

## 添加物を用いたポーラスリン酸塩の調製

(材料設計) 浅井 啓一郎

## 1. 緒言

リン酸塩は、肥料、食品添加物、生体材料、顔料、触媒、吸着剤等、様々な分野で用いられている。この中で吸着剤、あるいは触媒として利用するためには大きい比表面積を持つことが重要である。その為には、粒子サイズを小さくするか、粒子を多孔質化することが挙げられるが、本研究では多孔質化することを考える。

過去の研究でリン酸ランタンに、共沈法を用いて、マロン酸、プロピオン酸、グリシン、ブチルアミン、尿素を添加し、各々の添加物による影響が調べられた。その中で、ブチルアミンを添加した試料が大きい比表面積を示した。本研究では、ブチルアミンを添加する際に溶媒として用いられたエタノールによる比表面積への影響を調べた。また、アミンの濃度や種類を変えることによる影響についても調べた。さらに、リン酸ニッケルについてもマロン酸、プロピオン酸、グリシン、ブチルアミン、尿素を各々添加した試料を調製し、それらの添加物による影響について調べたが、本稿では、リン酸ランタンの研究について報告する。

## 2. 実験

0.1 mol/l のリン酸に 0.1 mol/l の硝酸ランタン水溶液を等量混合させた。このとき、溶媒組成、アミンの種類・濃度を変えて調製した。各々の条件で生成した沈殿を吸引ろ過し、乾燥させた。

調製した試料及びその加熱試料の組成、粒子性、機能性の評価を行った。組成評価の手段として高周波結合プラズマ発光分析 (ICP)、粉末 X 線回折 (XRD) ならびに示差熱重量分析 (TG-DTA) を用いた。粒子性を評価するために、BET 法を用いた比表面積測定、レーザー回折/散乱式法による粒度分布測定及び走査型電子顕微鏡 (SEM) による試料形状の観察を行った。また、機能性評価のために塩基性ガス吸着を行った。

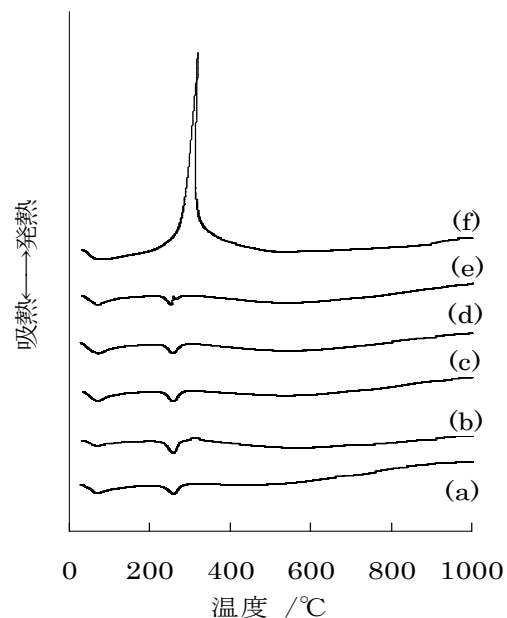


Fig.1 リン酸ランタンの DTA 結果、  
(a)無添加 (b) $C_2H_5OH/H_2O=1/2$ , (c) $C_2H_5OH/H_2O=1/1$ ,  
(d)ブチルアミン 0.02 mol/l, (e)オクチルアミン 0.02 mol/l, (f)ブチルアミン 0.5 mol/l

## 3. 結果及び考察

調製した条件の中でアミン濃度が 0.1 mol/l の条件では、吸引ろ過によって試料を得られなかった。ICP の結果より得られた沈殿試料中の

La/P 比は全てほぼ 1 になっていることがわかった。XRD の結果より、ピークパターンを JCPDS カードと比較すると得られた試料は全て  $\text{LaPO}_4$  であると判明した。次に DTA の結果を Fig.1 に示す。80°C 付近で付着水の揮発、250°C 付近で結晶水の揮発による吸熱ピークが見られた。また、ブチルアミンを 0.5 mol/l になるように添加して得られた試料では、300°C 付近にブチルアミンの分解によると考えられる発熱ピークがみられた。

BET 法による比表面積の測定結果を Table 1 に示す。最も大きい比表面積を示したのはブチルアミンを 0.5 mol/l とするよう添加した試料であった。また、溶媒としてエタノールを用いた試料でも無添加の試料に比べて比表面積が増加していた。粒度分布の結果では、無添加の試料では粒子のサイズが揃っていたが、他の試料では分散していた。SEM 像を見ると、エタノールやアミンを用いて得られた試料は、粒子の形状とサイズが多様で粒度分布の結果を裏付けていた。

Table 1 リン酸ランタンの比表面積結果/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$	アミンの種類	アミンの濃度/ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	加熱温度/ $^\circ\text{C}$		
			100	200	400
0/1	—	—	7.18	13.59	12.95
1/2	—	—	23.97	47.01	48.76
1/1	—	—	56.50	69.95	71.70
1/1	ブチルアミン	0.02	18.43	53.43	54.90
1/1	オクチルアミン	0.02	23.26	61.93	62.35
1/1	ブチルアミン	0.5	190.55	195.31	209.95

吸着実験の結果において、無添加の試料の吸着割合が低かったのに対して、エタノール/水=1/2の溶媒を用いた条件で調製した試料とオクチルアミン 0.02 mol/l を添加した試料を各々 200°C で加熱したものが、アンモニアガスの高い吸着割合を示した。また、上記の 2 つを各々 100°C で加熱した試料がトリメチルアミンガスの高い吸着割合を示した (Fig.2)。

これらのことより、溶媒としてエタノールを用いることにより比表面積の増加や吸着能の向上が見込めることが分かった。また、ブチルアミン濃度が 0.5 mol/l の条件で調製した試料が最も大きい比表面積を示すことが分かった。

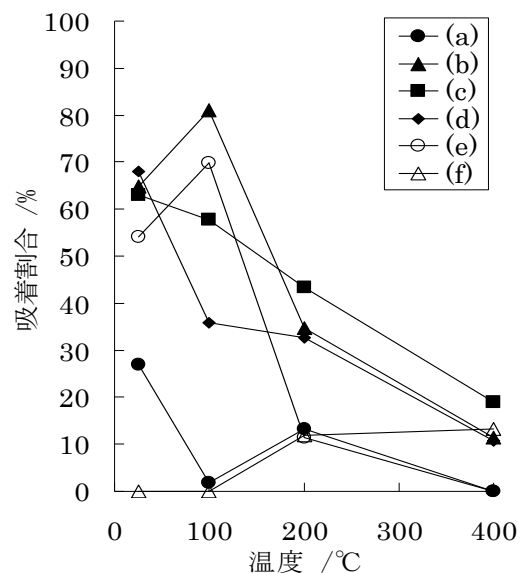


Fig.2 リン酸ランタンのトリメチルアミン吸着、(a)無添加 (b) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}=1/2$ , (c) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}=1/1$ , (d)ブチルアミン 0.02 mol/l, (e)オクチルアミン 0.02 mol/l, (f)ブチルアミン 0.5 mol/l.