

リン酸アルミニウム触媒へ及ぼす希土類添加効果

(材料設計) 藤田 雅之

1. 緒言

リン酸塩は、親水性、高温揮発性等の特色を持ち、微粒子、薄膜状などの材料形状をとることから、化学活性材料、強化材料の素材として重要であると考えられており、吸着剤、触媒、肥料、生体材料、顔料等、様々な分野に使用されている。この中で、触媒あるいは吸着剤として利用する為には大きな表面積を有する事が重要とされている。これは表面現象であり、表面積あたりの活性点の量で議論するのが一般的とされているからである。金属リン酸塩の中でもリン酸アルミニウムは大きな表面積を有すると言われており、1000℃の焼結体においても130m²/gもの大きさを保つ。さらに触媒活性を高めるために、助触媒として希土類元素(RE)を添加することは、注目されている。希土類元素を添加するにあたり本研究では、最も簡便かつ一般的に用いられる粉体作成法の一つであり、比較的均質性の高い粉体が得られるとされている共沈法を用いた。また、添加する希土類として、リン酸塩がモナザイト型であり、イオンは三価が安定に存在するランタン、地殻中に最も多く存在する希土類元素であり、イオンは三価と四価で安定であるセリウム、周期表上では、ランタノイドから一つ上の周期に存在し、リン酸塩の結晶型がゼノタイム型となるイットリウムを使用する。

本研究では、リン酸アルミニウムに助触媒として希土類元素を添加し、その効果が触媒活性などに及ぼす影響を報告する。

2. 実験

リン酸、硝酸アルミニウム、希土類硝酸塩(RE=La,Ce,Y)をAl/RE=10/0,9/1,8/2かつP/(Al+RE)=1の比になるように調製、混合した。アンモニア水を加えpH7にし、生成した沈殿をろ過、乾燥した。その後、200℃、400℃、600℃、800℃に焼成し、加熱試料とした。

調製した試料及び加熱試料の組成、粒子性、機能性の評価を行った。組成評価としてICP、XRD、FT-IR、TG-DTAを用いた。粒子性状評価としてBET法を用いた比表面積測定、粒度分布測定、SEMを用いて粒子形状観察を行った。機能性評価として塩基性ガス吸着実験、アンモニア昇温脱離法による酸性質評価を行い、さらに触媒活性評価としてフルオレセインの合成実験を行った。

3. 結果と考察

ICPの結果をTable 1に示す。希土類イオンの種類によって、取り込まれる量に違いはあるものの、添加した全ての試料で希土類イオンは取り込まれたことが分かる。さらに、XRDの結果からは、どの試料も800℃に加熱しても明確な回折ピークは見られなかったことから、アモルファスであることが分かった。DTA曲線からも結晶化に関する熱的变化は見られなかった。FT-IRの測定によると1400cm⁻¹付近にピークがあり、原料の硝酸塩の硝酸イオン、反応途中に添加したア

ンモニアの存在が確認できる。これは温度を上げていくことで消失する。DTA 曲線からも 80°C~200°Cに吸熱ピークが存在し、TG 曲線において、重量減少が観察されることから、アンモニア、結晶水の消失が見て取れる。

BET 法による比表面積測定の結果を Table2 に示す。希土類元素を添加したどの試料もアルミニウムのみ試料より比表面積が向上した。また、SEM 測定より、試料には特定の形状は無く、同じような粒子径をしていることが分かった。さらに、粒度分布測定の結果、粒子のサイズは変化していないことが分かった。これらの結果から、粒子は非常に小さな細孔が生成され多孔質化したことにより表面積が向上したと推測できる。しかし、TPD の結果を見ると、表面積が増加しても希土類元素添加試料、無添加試料共に酸点の量、酸強度には変化が見られないことが判明した。

塩基性ガス吸着実験の結果を Fig.1 に示す。本実験では吸着ガスとして、生活四大悪臭であるトリメチルアミン 14ppm を使用し、におい袋に各試料を投入、ガスをいれ、10 分後検知管にてガスの濃度を測定した。未加熱試料においてはあまり吸着率がよくない。しかし、加熱試料は多くの試料で 80%を超える高い吸着率が得られた。また、触媒活性を評価するためフルオレセインの合成を行った。これは無水フタル酸とレソルシノールを 110°Cで反応させる際に触媒として試料を加える事で固体酸触媒として機能するか調べるための実験である。生成物の蛍光強度を吸光光度計で測定した。その結果、触媒として試料を加える事で、反応を促進することに成功した。

以上より、リン酸アルミニウムに希土類イオンを添加することで、希土類イオンが調製比に近い割合で取り込まれた。また粒子径を変化させることなく、表面積を向上させることに成功した。さらに、本研究で作製した試料は、固体酸触媒として機能することが確認された。

Table 1 Composition of precipitates, $\text{Al}_x\text{RE}_y\text{PO}_4(\text{OH})_z$ from ICP results and $\text{P}/(\text{Al}+\text{RE})=1/1$, R. T.

RE^{3+}	$\text{Al}^{3+}/\text{RE}^{3+}$	x	y	z	x/y
ref.	10/0	1.12	0	0.36	10/0
Ce^{3+}	9/1	1.01	0.11	0.36	9/0.98
	8/2	0.90	0.21	0.33	8/1.87
La^{3+}	9/1	1.02	0.14	0.48	9/1.24
	8/2	0.90	0.26	0.48	8/2.31
Y^{3+}	9/1	1.01	0.08	0.27	9/0.71
	8/2	0.91	0.15	0.18	8/1.32

Table 2 Specific surface area of samples $/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

RE^{3+}	$\text{Al}^{3+}/\text{RE}^{3+}$	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$			
		200	400	600	800
ref.	10/0	119.15	109.08	110.76	112.03
Ce^{3+}	9/1	139.15	202.47	177.97	182.10
	8/2	174.00	179.96	209.34	175.32
La^{3+}	9/1	175.10	184.59	188.28	167.36
	8/2	178.48	163.99	184.55	206.91
Y^{3+}	9/1	242.27	187.52	173.68	134.69
	8/2	216.58	203.54	202.97	178.93

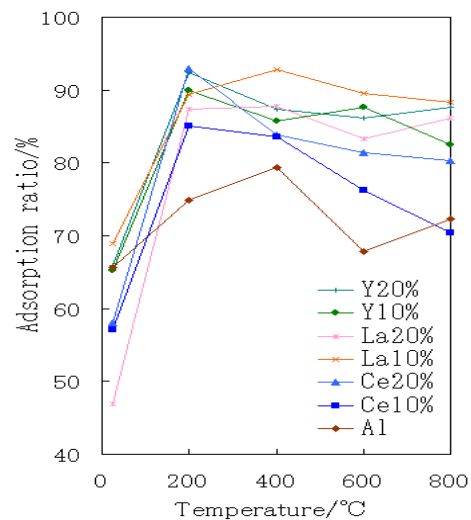


Fig. 1 Adsorption of trimethyl amine on various heated samples.