

新しい陰イオン交換性ナノ材料

近年、界面活性剤のミセル（分子集合体）を鋳型にした新しい無機材料の合成が活発に研究されている。その代表例である MCM-41 は、細孔径が約 3 ナノメートル ( $\text{nm} : n=10^9$ ) で、ヘキサゴナル状（六角柱状）に連なった一次元の細孔を持つシリカである。この化合物に他の金属を加えることにより、陽イオン交換能（酸点等）を持たすことができる。しかし、陰イオン交換能を持つ固体としては陰イオン交換樹脂があるが、無機固体では例は少ない。今回、当特別研究体では、リン酸に多価の金属であるスズ、ニオブを加え、同時に界面活性剤を共存させることにより、ヘキサゴナル状の規則正しい細孔を持った、陰イオン交換能を有するリン酸スズおよびリン酸ニオブを合成することに成功した。

原料としてリン酸と金属の塩化物を用い、界面活性剤としては、リン酸スズの場合は臭化  $n$ -ヘキサデシルトリメチルアンモニウム ( $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{NM}_3\text{Br}$ ) 等を、リン酸ニオブの場合はヘキサデシルアミン ( $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2$ ) 等を用いることにより、それぞれのリン酸塩を合成することができた。得られたヘキサゴナル・リン酸ニオブの窒素の吸脱着等温線と、BJH法で算出された細孔分布を図 1 に示す。1.66 nm をピークとした直径のよく揃った細孔が形成

されていることがわかる。また、このリン酸ニオブの透過型電子顕微鏡 (TEM) 像より、規則正しく細孔が配置していることも明らかとなった (図 2)。

こうして得られたリン酸塩は高い陰イオン交換能を持ち、リン酸ニオブの場合はその変換量は 1g 当たり 6.3mmol (6.3mmol-eq/g) であった。通常の陰イオン交換樹脂の陰イオン交換量は 3~4mmol-eq/g 程度であり、このリン酸ニオブの単位重量あたりの陰イオン交換量は世界最高レベルである。これは、ニオブが 5価であり、リンおよびニオブ上にそれぞれ陽イオンの電荷が乗り、そのバランスを取るため二つの陰イオンを必要とするためである。さらに、細孔径が 1.7 nm 程度の一次元細孔を有しており、構造の規則性の乏しい陰イオン交換樹脂とは異なる高度な機能化が期待できる。中性あるいは陽イオン交換性ヘキサゴナル・メソポーラス体 (MCM-41 等) は、触媒担体、分離剤、重合の反応場等として新たなナノテクノロジーの素材として注目されているが、今回新たに合成された陰イオン交換性のヘキサゴナル細孔を持つリン酸スズおよびリン酸ニオブは、従来は困難であった陰イオン性化合物の細孔内への取り込みが容易なため、新たなナノ機能材料としても期待できる。

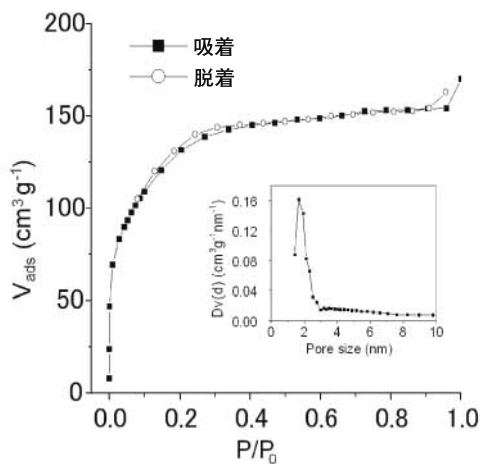


図 1 リン酸ニオブの窒素の吸脱着等温線（横軸のPは圧力を表す）と、BJH法で算出された細孔分布（差込図）

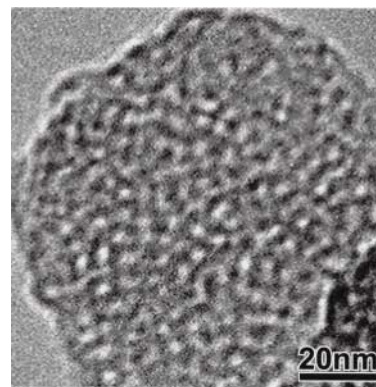


図 2 焼成後のリン酸ニオブの透過型電子顕微鏡 (TEM) 像



ナワール キショール マル  
Nawal Kishor Mal  
nk-mal@aist.go.jp  
人間系特別研究体

関連情報

- N. K. Mal, S. Ichikawa and M. Fujiwara, Chem. Comm., 212-213 (2002).
- N. K. Mal and M. Fujiwara, Chem. Comm., 2702-2703 (2002).
- 特願 2001-377459 「多孔性リン酸スズおよびその調製方法」
- 特願 2002-134614 「メソポーラスリン酸ニオブ、界面活性剤-リン酸ニオブ複合体およびそれらの製造方法」