

## 《 解 説 》

## 層状バナジウム・リン酸化物のインターカレーションと剥離

中戸晃之<sup>\*,\*\*</sup>, 山本尚毅<sup>\*\*\*</sup>, 奥原敏夫<sup>\*\*\*</sup>

\*東京農工大学農学部環境資源科学科, \*\*科学技術振興事業団さきがけ研究21,

\*\*\*北海道大学大学院地球環境科学研究科物質環境科学専攻

層状リン酸バナジルVOPO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>Oのインターカレーションと層の剥離について、著者らの結果を中心に解説する。バナジウム・リン酸化物は触媒やその前駆体として重要な物質群である。その中でVOPO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>Oは、層状構造を有し、層間に様々な有機分子を挿入(インターカレート)する。ただし、VOPO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>Oの層構造はそれほど頑丈ではなく、極性の高い有機分子との反応によって崩壊する。一方最近、極性有機分子をインターカレートさせたVOPO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>Oを極性有機溶媒に分散させることで、層を剥離させられることが分かってきた。得られた剥離層から、元のVOPO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>Oとは異なる形態でVOPO<sub>4</sub>の層状構造を再構築させることも可能である。これらの性質はバナジウム・リン酸化物のナノ構造修飾に有用である。

## 1. はじめに

ある種の無機層状物質がその層間に他の分子・イオンをインターカレートして層間化合物を形成する現象はよく知られている。最近では、層状ホストとゲストの単なる組み合わせから、ナノレベルでの異方的構造規制によって特異な機能を引き出すことを明確に意識する方向へ、研究が進展している。

インターカレーション反応性を示す層状酸化物の一種に、層状リン酸バナジル二水合物VOPO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>O<sup>1)</sup>がある。VOPO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>Oはアルコール還元によってVOPO<sub>4</sub>・0.5H<sub>2</sub>Oを生じ、この物質は*n*-ブタンの選択酸化による無水マレイン酸製造の工業触媒の前駆体として知られている<sup>2)</sup>。

著者らは、VOPO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>Oからの新規高性能触媒の開発を研究する過程で、VOPO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>Oのインターカレーション化学に関するいくつかの新しい性質、特にVOPO<sub>4</sub>-有機層間化合物の剥離を明らかにした。この知見は、層状バナジウム・リン酸化物のnanofabricationの手法として触媒調製に限らず広く応用可能と思われる。本稿では、層状バナジウム・リン酸化物の中でVOPO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>Oに焦点を絞り、インタ

ーカレーション反応と剥離の特徴について著者らの結果を中心に紹介する。既往研究の網羅は意図していないので、文献<sup>3)</sup>を参照していただきたい。

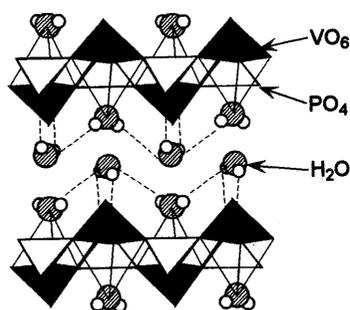
## 2. 層状物質の剥離

剥離とは、層状結晶の層間が媒質中で無限に拡大し、(理想的には)各層が均一に分散した状態になることである。これは新しい現象ではない。スメクタイト族粘土鉱物が水中で無限膨潤することは古くから知られていた。また1970年代以後、層状遷移金属カルコゲン化合物<sup>4)</sup>、リン酸ジルコニウム<sup>5)</sup>、ペロプスカイト型層状ニオブ酸<sup>6)</sup>の剥離が報告されたが、特段の注目は集めなかった。

しかし最近、層状酸化物の剥離層を使った無機-有機ナノ交互積層膜の調製が報告され<sup>7,8)</sup>、状況が一変した。これらの研究で剥離層は、無機単分子層と位置づけられ、新規なnanoassemblyを構築するためのモジュールとして用いられている。層状物質の剥離・再構築を利用するnanochemistryの概念である。以来、剥離の研究が盛んになっている。

3. VOPO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>Oの構造<sup>9,10)</sup>

VOPO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>Oの層状構造は、VO<sub>6</sub>八面体とPO<sub>4</sub>四面体が頂点共有で連結してできるVOPO<sub>4</sub>層と層間H<sub>2</sub>O分子とから成り立っている(図1)。層間に交

図1 VOPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>Oの構造

換性のイオンは存在しない。VO<sub>6</sub>八面体の頂点の1個は層間H<sub>2</sub>O分子のOが占めており、H<sub>2</sub>Oと反対側の位置のOはV=O結合を形成している。一方VOPO<sub>4</sub>層は、配位多面体が頂点共有で連結したsingle layerであり、Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>など他の層状金属リン酸化物の結晶層よりも薄くflexibleである。これらより、VOPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>Oの層構造はさほど頑丈ではないと予想される。

#### 4. VOPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>Oのインターカレーション化学

##### 4.1 インターカレーションの機構

VOPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>Oのインターカレーション反応には二つの機構がある。極性中性分子の層間への吸着と、ゲストからホスト層への電子移動を伴う層間固定化とである。表1にVOPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>Oへのインターカレーションが報告されている主なゲスト種を示す。

VOPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>Oが中性分子をインターカレートするには、ホスト層とゲストとの間に何らかの相互作用が働く必要がある。相互作用が何かについての決定的な見解はまだないが、CasãらはVOPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>Oがブレンステッド酸性を有する（層間水がH<sub>3</sub>O<sup>+</sup>になる）と主張しており<sup>24</sup>、Kalousováらはルイス塩基性中性分子がインターカレートすると考えている<sup>3</sup>。一方、表1に示した分子は粘土鉱物のカオリナイトにインターカレートされる分子と共通性が高い。カオリナイトではホスト層との水素結合によってゲストが層間に固定される<sup>25</sup>。Benešらは最近、VOPO<sub>4</sub>層間へのアルコールの固定化にホスト-ゲスト間の水素結合が関与していると推定している<sup>12</sup>。

VOPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>Oのインターカレーション反応性は、層間水の有無によっても左右される。VOPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>Oの層構造は水分子をホスト層のVO<sub>6</sub>八面体に組み込

表1 VOPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>Oにインターカレートする（とされている）主なゲスト種

ゲスト種	特徴	文献
1-アルコール	無水VOPO <sub>4</sub> との反応	11, 12
1, ω-アルカンジオール	マイクロ波照射下でVOPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> Oと反応	12
ポリエチレングリコール	マイクロ波照射下で反応	13
アルキルアミン	層構造崩壊（本文参照）	14, 15
ピリジン	ゲストのN原子がホストのVに直接配位？	16
アニリン	層間でアニリニウムイオンとして存在	17
ピロール誘導体	層間重合を起こす	18
アミド		19
カルボン酸		20
アルデヒド		21
メタロセン	レドックス機構	22
金属イオン	レドックス機構	23

むことで成立しており、層と層間水との相互作用はかなり強い。VOPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>Oとの直接反応で層間化合物を形成するゲストは、この相互作用を断ち切れる極性の高い分子に限られる。極性の低い分子との層間化合物も、無水VOPO<sub>4</sub>との反応によって合成できるが、多くは不安定で空気中に放置するとゲスト分子とH<sub>2</sub>Oとの置換が起こる。以下、代表的なゲストについて若干説明する。

##### 4.2 アルコール

アルコールは、VOPO<sub>4</sub>のインターカレーション化学で最も広く検討されているゲストの一つである。極性が低いので通常はVOPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>Oを脱水してからでないにインターカレートせず、層間化合物を空気にさらすと容易にVOPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>Oに戻る<sup>11</sup>。ただしエタノールについては、VOPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>Oとの直接反応によって水とエタノールがcointercalateされた層間化合物が生成するとの報告<sup>26</sup>がある（否定的な報告<sup>27</sup>もある）。

最近、VOPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>Oとアルコールとの混合物をマイクロ波照射することでインターカレーションが起こることが報告された<sup>12</sup>。また、VOPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>Oをアルコール中で攪拌しながら徐々に加熱する方法でも、インターカレーション（と剥離）が起こることが分かりつつある<sup>28</sup>。これらより、VOPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>Oとの直接反応によってアルコール分子がインターカ

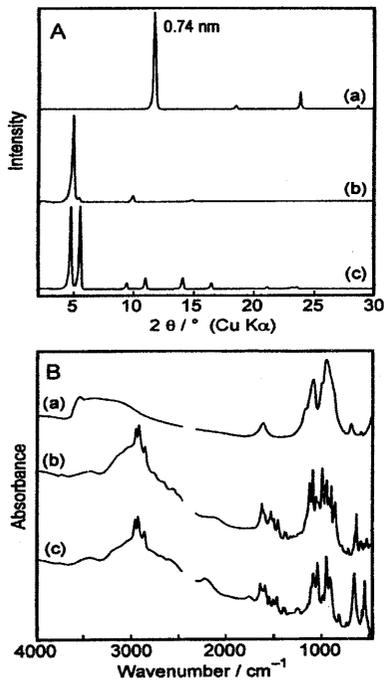


図2 VOPO<sub>4</sub>-ヘキシルアミン系の粉末X線回折パターン (A) と赤外吸収スペクトル (B) : (a) VOPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, (b) VOPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O とヘキシルアミンとの室温10分の反応による生成物, (c)室温24時間の反応による生成物

レートする場合があるのは確実と言える。しかし、反応条件の何が鍵かなど、未解明なことがらも多い。

#### 4.3 アミン

層状物質とアミン (特にアルキルアミン) との反応は、インターカレーションの指標として様々な系で研究されてきた。VOPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O とアルキルアミンとの反応も早くから検討されており、生成物の基本面間隔などのデータから、VOPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O へアルキルアミンがインターカレートすることは疑いなさそうに思える<sup>14,15)</sup>。しかし著者らの追試の結果は、層間化合物の形成を否定するものであった<sup>29)</sup>。

VOPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O とヘキシルアミンとの反応をX線回折で追跡すると、VOPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O の基本面間隔が増大したと考えられる物質が短時間で生成する。ところが反応時間を延長すると、基本面間隔に対応するらしきピークが複数現れ、単純に層間化合物が生成したとは考えにくい (図2A)。またIR スペクトルでは、VOPO<sub>4</sub> 層の骨格振動領域の吸収プロファイルが大きく変化しており、V-P-O の結合様式が保た

れていないことを示唆している (図2B)。さらにSEM観察の結果、生成物の形態はVOPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>Oのそれとは全く異なっていた。生成物の収率も低い。

これらより、VOPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O とアルキルアミンとの反応では、VOPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O が溶解して何らかの結晶性有機バナジウム・リン酸化物が析出すると考えられる。トポタクティクな反応ではなく、バナジウム・リン酸化物“メソ構造体”の生成と考えた方が適切である。アルキルアミンの極性が高いため、層の骨格構造を破壊するのであろう。同様の例は、インターカレーションであると報告されている他の層状物質-アルキルアミン系の反応にも存在すると思われるが、表に出にくい類の話ではある。

一方、アニリン<sup>17)</sup> やピロロール<sup>18)</sup> などの芳香族アミンは、アルキルアミンよりも極性が低いため、VOPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O の層構造を破壊せずにインターカレートする。しかし著者らがVOPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O と4-ブチルアニリンとの反応を調べたところ<sup>29,30)</sup>、短時間の反応では層間化合物が生成するものの、反応時間の延長によって徐々に層構造が破壊されることが分かった。このようなアミンとの反応性は、VOPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O の層構造が頑丈でないことを裏付けている。リン酸ジルコニウムなどではアミンとの反応による層構造の破壊は起こらない。

#### 4.4 アミド

アルコールやアミンとVOPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O との反応結果から、層構造を破壊せずに安定な層間化合物を形成するためのゲストの条件は、ある程度の極性があるが高すぎないことであると分かる。この条件に合う有機分子としてアミドが考えられる。Laraらは各種のアミドとVOPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O とを反応を報告している<sup>19)</sup>。著者らは、VOPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O とアクリルアミドとの反応を調べた<sup>31)</sup>。その結果、層間でアクリルアミドが単分子層で存在するものと2分子層で存在するものの、2種類の層間化合物を得 (以下2分子層型、単分子層型の層間化合物と表記する)、層構造の破壊は認められなかった。配向の違いは、反応後の洗浄溶媒を変えることでもたらされる。ゲストの極性がそれほど強くないため、VOPO<sub>4</sub> 層との相互作用も (層間化合物を形成するには十分ではあるが) あまり強くないことを示している。以上より、アミド類は概ねVOPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O と安定な層間化合物を形成すると言える。

## 5. VOPO<sub>4</sub>-有機層間化合物の剥離と再構築

### 5.1 インターカレーションから剥離へ

2で述べたように、層状物質が剥離するとは媒質中で層間が無限に拡大することである。そのためには、層間に大量の媒質分子が入り込む必要がある。粘土鉱物の場合、層間カチオンの水和によって水分子が層間に取り込まれる。層の電荷密度が低いと層間カチオンと層との静電引力が弱く、大量の水分子が容易に層間に侵入する。これに対して層電荷密度の高いリン酸ジルコニウムや層状ニオブ酸塩は、層間カチオンをテトラメチルアンモニウムイオンに代えて初めて水中で剥離する<sup>8)</sup>。かさ高いイオンを層間に導入することでホスト-ゲスト間の静電引力が弱まり、水和が可能になるものと思われる。

著者らは、任意の層間化合物でゲストが溶媒和する条件（ゲストの層間密度や親和性の高い溶媒）を見つけられればその層間化合物を剥離させられるものと考え、VOPO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>Oやその層間化合物の剥離をめざした。VOPO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>Oは水に溶解するため、有機分子との層間化合物を有機溶媒で剥離させる方針で検討を行った。以下にその概要を述べる。

### 5.2 VOPO<sub>4</sub>-4-ブチルアニリン層間化合物の剥離<sup>29,30)</sup>

この層間化合物は、ゲストの高い極性によりホスト-ゲスト間の相互作用が強い。そのため、剥離にはかなり極性の高い有機溶媒が必要であると考え、テトラヒドロフラン (THF) を用いた。層間化合物をTHF中で攪拌した後静置すると、茶色（層間化合物の色）透明の上澄液と沈降した粉末とに分かれる。粉末を分離した上澄液は長期間安定に保たれる。VOPO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>OはTHFに溶解しないので、THF中で層構造が崩壊することは考えにくい。よって、剥離が起こったのではないかと推定できる。

THF処理後の溶液が層間化合物の剥離層を含むなら、適切な溶媒除去によって層状構造が再構築されるはずである。実際、基板へのコーティングや溶媒の乾燥除去を行うと、層間化合物の構造が再生された。基板にコートして再構築させる方が結晶性（積層性）のよい試料が得られる。剥離層は溶媒の蒸発に伴って徐々に積み重なってゆくと考えられるので、平板上で溶液を乾燥させることで規則性の高い積層構造が再構築されるのだろう。

再構築物の形態を変化させることも可能である。剥離層溶液を $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>微粒子上に滴下して乾燥させ

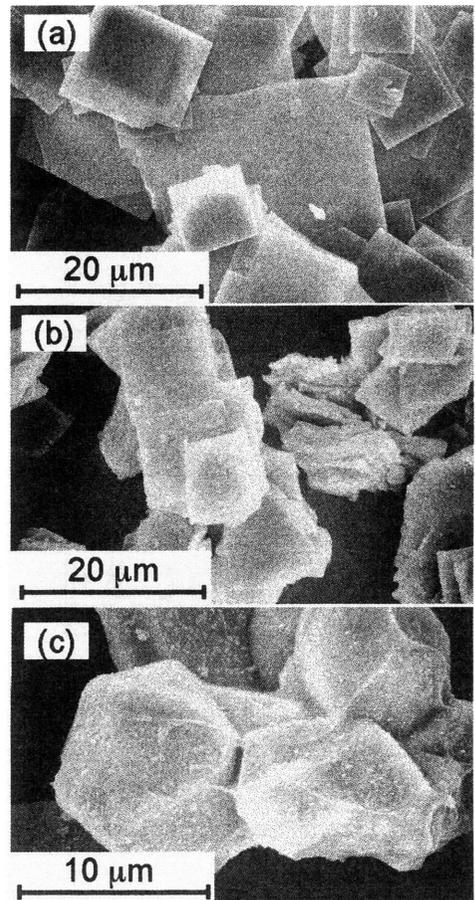


図3 走査電子顕微鏡写真：(a) VOPO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>O, (b) VOPO<sub>4</sub>-4-ブチルアニリン層間化合物, (c) 層間化合物の剥離層溶液を $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子に滴下、乾燥させて得た再構築物。10  $\mu$ m程度の多面体粒子は $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

ると、粒子を覆う薄衣のような再構築物が得られる(図3)。単にビーカー中で溶媒除去したときの再構築物は、元の層間化合物の板状粒子よりも細かな粒子の集合体である。これらより、形態変化の要因など不明の点も多いものの、剥離・再構築によって通常法では得られない形態の層状バナジウム・リン酸化合物を調製できる可能性が示されたと言える。

ただし、VOPO<sub>4</sub>-4-ブチルアニリン層間化合物はホスト-ゲストの結合が強く有機成分を完全に除去することが難しい。そのため触媒素材への応用には限界があると考え、次にホスト-ゲスト相互作用のより弱いVOPO<sub>4</sub>-アクリルアミド層間化合物の剥離を検討した。

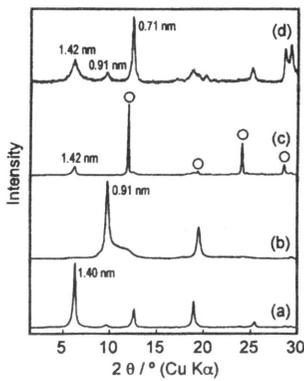


図4 粉末X線回折パターン：(a) 2分子層型VOPO<sub>4</sub>-アクリルアミド層間化合物（剥離前），(b) 単分子層型VOPO<sub>4</sub>-アクリルアミド層間化合物（剥離前），(c) 2分子層型層間化合物を1-ブタノール中で剥離・再構築させた試料（未洗浄，○はアクリルアミド結晶の回折線），(d) 単分子層型層間化合物を1-ブタノール中で剥離・再構築させた試料（ヘプタン洗浄後）

5.3 VOPO<sub>4</sub>-アクリルアミド層間化合物の剥離<sup>31)</sup>

この層間化合物をよく分散させられる有機溶媒を探索したところ，1-および2-ブタノールが有効であった。前述のように，VOPO<sub>4</sub>-アクリルアミド層間化合物には2分子層型，単分子層型の2種類が存在し，両者ともこれらのアルコールに高い分散性を示す。層間化合物の色（緑）のついた透明な上澄液が得られ，長期間保持される。上澄液を沈降物と分離した後，溶媒を蒸発乾固させてX線回折を行うと，VOPO<sub>4</sub>の層状構造の再生が確認され，上澄液中が剥離層を含んでいることが分かる。

しかし剥離・再構築の挙動は，VOPO<sub>4</sub>-4-ブチルアニリン層間化合物とは少し異なっていた。2分子層型VOPO<sub>4</sub>-アクリルアミド層間化合物を剥離・再構築させた試料のX線回折パターン（図4）には，層間化合物を示す回折線とともに，アクリルアミド結晶に起因する回折線が現れる（洗浄によって除去できる）。再構築後の層間化合物のアクリルアミド含量は，剥離前の層間化合物中よりも少ない。また，単分子層型層間化合物の剥離・再構築後には，2分子層型，単分子層型の両層間化合物と，アクリルアミドがデインターカレートしたVOPO<sub>4</sub>・nH<sub>2</sub>Oとの，3種類の相が現れる（アクリルアミド結晶も析出する）。すなわち，剥離・再構築の際に層間アクリル

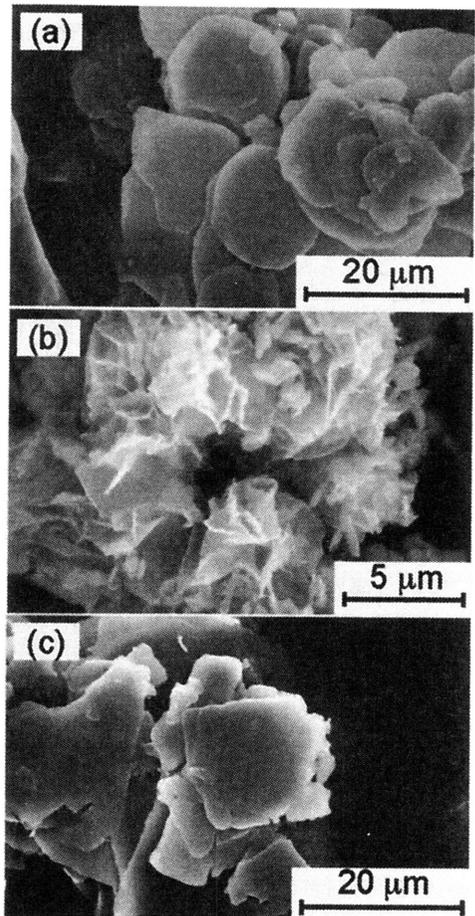


図5 走査電子顕微鏡写真：(a) 2分子層型VOPO<sub>4</sub>-アクリルアミド層間化合物（剥離前），(b) 2分子層型層間化合物を1-ブタノール中で剥離・再構築させて得られた粒子（ヘプタン洗浄後），(c) 層間化合物のうち剥離せず沈殿した粒子

アミドの再分配（デインターカレーションや再インターカレーション）が起こっている。層間化合物を溶媒中で攪拌するとゲストが再分配されることは，ゲストを完全に引き抜いたバナジウム・リン酸化合物の再構築体を調製できる可能性を示している。

5.4 剥離のメカニズム

これまでのVOPO<sub>4</sub>-有機層間化合物の特徴の一つに，部分的にしか剥離しないことがある。どのような部分が剥離するのであろうか。この問題に対する手がかりは，VOPO<sub>4</sub>-アクリルアミド層間化合物の形態観察を行うことで得られた。図5に示すように，剥離前の層間化合物は出発物質のVOPO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>Oに

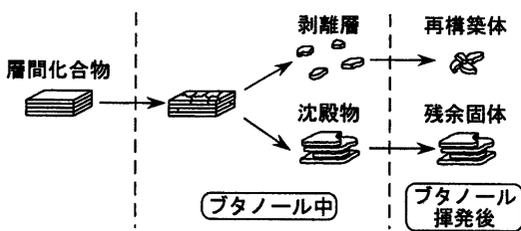


図6 VOPO<sub>4</sub>-アクリルアミド層間化合物の剥離・再構築過程のモデル

類似した板状粒子からなっている。これに対して、剥離・再構築後の試料は、小さく薄いフレック状粒子の凝集体である。一方剥離しなかった残留物は、破断したような部分も見えるものの、元の層間化合物の板状の形態を概ね保持している。VOPO<sub>4</sub>-4-ブチルアニリン層間化合物系でも、再構築物の粒子サイズは剥離前の層間化合物と比べて小さいことが観察されている。

このような形態変化から、著者らは、層間化合物の板状粒子が破断しつつ剥離するプロセス (図6) を提案する。VOPO<sub>4</sub>-アクリルアミド層間化合物にブタノールが入り込むと、VOPO<sub>4</sub>結晶層は応力を受け、結晶層が集まってできている板状粒子は破断する。小さく破断された粒子片は溶媒中にうまく分散して剥離するが、大きな粒子片は剥離せずに沈降すると考えられる。上澄液だけを取り出せば、ほぼ均一な剥離層のコロイド溶液が得られる。

このような剥離機構が成り立つと思われる系は、リン酸ジルコニウムや層状ニオブ・チタン酸など、かなり多いと考えられる。これらの物質の剥離では、溶媒処理後に懸濁液から非剥離粒子を沈降除去することが行われている。これに対してスメクタイト族粘土鉱物はほぼ完全に剥離する。これは粘土鉱物の粒径が小さいためであると考えられる。すなわち、剥離には層状結晶のlateral方向のサイズが大きな意味を持っていると考えられる。しかし現在までのところ、粒径と剥離挙動との関係に着目した研究はないようである。

## 6. おわりに

VOPO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>Oのインターカレーションと剥離の検討を通じて、剥離とは特殊な現象ではなくインターカレーションの延長と理解すべきものである、と

体感できた。ゲストと溶媒を工夫すれば、層間化合物を形成する層状物質のほとんどを剥離させられると予想される。そのためには、当然ながらその物質のインターカレーション反応を理解することが重要である。著者らが提起した、有機分子をインターカレートさせて有機溶媒で膨潤させる手法は、その後層状複水酸化物の剥離に利用されている<sup>32)</sup>。

今後の課題は再構築の制御であろう。VOPO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>Oでは、再構築物として薄衣状の試料やフレック状粒子のパラ状凝集体が得られたりしている。しかし、粘土鉱物のカードハウス構造を形成させるのと同様のレベルであり、新規な規則構造を組み立てるには至っていない。他の層状物質でも、積層体の構築に関しては研究が進んでいるが、剥離層から構築できるナノ構造はそれだけではないはずである。

## 文 献

- 1) G. Ladwig, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **338**, 266 (1965).
- 2) G. Centi, F. Trifirò, J. R. Ebner, and V. M. Franchetti, *Chem. Rev.*, **88**, 55 (1988).
- 3) J. Kalousová, J. Votinský, L. Beneš, K. Melánová, and V. Zima, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **63**, 1 (1998).
- 4) D. W. Murphy and G. W. Hull Jr., *J. Chem. Phys.*, **62**, 973 (1975).
- 5) G. Alberti, M. Casciola, and U. Costantino, *J. Colloid Interface Sci.*, **107**, 256 (1985).
- 6) M. M. Tracy, S. B. Rice, A. J. Jacobson, and J. T. Lewandowski, *Chem. Mater.*, **2**, 279 (1990).
- 7) E. R. Kleinfeld and G. S. Ferguson, *Science*, **265**, 370 (1994).
- 8) S. W. Keller, H.-N. Kim, and T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 8817 (1994).
- 9) H. R. Tietze, *Aust. J. Chem.*, **34**, 2035 (1984).
- 10) M. Tachez, F. Theobald, J. Bernard, and A. W. Hewat, *Rev. Chim. Mienr.*, **19**, 291 (1982).
- 11) L. Beneš, J. Votinský, J. Kalousová, and J. Klikorka, *Inorg. Chim. Acta*, **114**, 47 (1986).
- 12) L. Beneš, K. Melánová, V. Zima, J. Kalousová, and J. Votinský, *Inorg. Chem.*, **36**, 2850 (1997).
- 13) K. Melánová, L. Beneš, V. Zima, and R. Vahalová, *Chem. Mater.*, **11**, 2173 (1999).
- 14) K. Beneke and G. Lagaly, *Inorg. Chem.*, **22**, 1503 (1983).
- 15) L. Beneš, R. Hyklová, J. Kalousová, and J. Votinský, *Inorg. Chim. Acta*, **177**, 71 (1990).
- 16) J. W. Johnson, A. J. Jacobson, J. F. Brody, and S.

- M. Rich, *Inorg. Chem.*, **21**, 3820 (1982).
- 17) H. Nakajima and G. Matsubayashi, *Chem. Lett.*, 423 (1993).
- 18) G. Matsubayashi and H. Nakajima, *Chem. Lett.*, 31 (1993).
- 19) M. M. Lara, L. M. Real, A. J. Lopez, S. B. Gamez, and A. R. Garcia, *Mater. Res. Bull.*, **21**, 13 (1986).
- 20) L. Beneš, J. Votinský, J. Kalousová, and K. Handlíř, *Inorg. Chim. Acta*, **176**, 255 (1990).
- 21) K. Melánová, L. Beneš, and V. Zima, *J. Solid State Chem.*, **157**, 55 (2001).
- 22) E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, M. Martínez-Lara, and L. Moreni-Real, *J. Incl. Phenom.*, **5**, 335 (1987).
- 23) J. W. Johnson and A. J. Jacobson, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **22**, 412 (1983).
- 24) N. Casán, P. Amorós, R. Ibañez, E. Martínez-Tamayo, A. Beltrán-Porter, and D. Beltrán-Porter, *J. Incl. Phenom.*, **6**, 193 (1988).
- 25) 黒田一幸, 表面, **27**, 77 (1989).
- 26) S. Okuno and G. Matsubayashi, *Chem. Lett.*, 799 (1993).
- 27) L. Beneš, K. Melánová, M. Trchová, P. Čapková, J. Kalousová, J. Votinský, and V. Zima, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2289 (1999).
- 28) 日吉範人, 山本尚毅, 奥原敏夫, 第86回触媒討論会A講演予稿集, 3E09 (2000).
- 29) T. Nakato, Y. Furumi, N. Terao, and T. Okuhara, *J. Mater. Chem.*, **10**, 737 (2000).
- 30) T. Nakato, Y. Furumi, and T. Okuhara, *Chem. Lett.*, 611 (1998).
- 31) N. Yamamoto, T. Okuhara, and T. Nakato, *J. Mater. Chem.*, **11**, 1858 (2001).
- 32) M. Adachi-Pagano, C. Foreno, and J.-P. Besse, *Chem. Commun.*, 91 (2000).

---

## Intercalation and Exfoliation of Layered Vanadium Phosphorus Oxides

Teruyuki Nakato<sup>\*,\*\*</sup>, Naoki Yamamoto<sup>\*\*\*</sup>, and Toshio Okuhara<sup>\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup>Dept. of Environmental and Natural Resource Science, Faculty of Agriculture,  
Tokyo Univ. of Agriculture and Technology

<sup>\*\*</sup>PRESTO, Japan Science and Technology Corp.

<sup>\*\*\*</sup>Div. of Materials Science,  
Graduate School of Environmental Earth Science,  
Hokkaido Univ.

This review summarizes recent studies, mainly ours, of the intercalating and exfoliating properties of layered vanadyl phosphate  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Vanadium phosphorus oxides are important materials as catalysts or their precursors, and  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  is a typical layered vanadium phosphorus oxide. This material is intercalated with various organic molecules, although the layered structure is not so rigid; the layered structure collapses by reactions with highly polar organic compounds. Exfoliation of  $\text{VOPO}_4$  nanosheets is a recent progress of the intercalation chemistry of this oxide. Intercalation compounds of  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  with polar organic molecules can be exfoliated by dispersion in polar organic solvents, and the exfoliated layers are reconstructed into the layered structure but with morphologies being different from that of original  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . These properties will be useful for nanostructural modification of vanadium phosphorus oxides.

Keywords: layered vanadium phosphorus oxides, intercalation, exfoliation, reconstruction, polarity of organic molecules.