新規層状ペロブスカイト"$A_2SrTa_2O_7$"層間への異種化学種の挿入

環境工学技術系　籏町（はたまち）　剛（つよし）

近年、水の光分解活性を有する触媒について多数の報告があり、次世代エネルギーと見込まれる水素燃料の供給源として期待されている。われわれの研究室では、Ruddlesden-Popper 型ペロブスカイト型構造層状化合物 $A_2SrTa_2O_7$ (A ; H, Li, K, ・・・)が、比表面積 1～5 m^2/g 程度と小さな値であるにも拘らず、きわめて良好な水の光分解触媒であることを見いだした[1)]。

触媒活性は、その表面に存在する活性点の数に依存するので、本触媒の比表面積を大きくすることにより更なる活性の向上が期待できる。前述のとおり $A_2SrTa_2O_7$ は、層が積み重なった構造をしている。そこで、層間に他の物質を挿入したり、層をバラバラに重ね合わせた状態で安定化できれば、それまで隠されていた内部の層が外部に晒されるため比表面積の増大につながるはずである。

ストロンチウム-タンタル酸化物層は負に帯電しており、層間の陽イオン A^+は静電力によって束縛されているだけで、比較的容易に他のイオンとの交換が可能である。その性質を利用し、高い光触媒活性を有するストロンチウム-タンタル酸化物層の構造を保持しつつ、層間に嵩高い化学種を導入することで高比表面積化を図った経緯を報告する。

[実験]

($K_2SrTa_2O_7$ の合成)

交換性陽イオンがカリウムとなっている層状化合物 $K_2SrTa_2O_7$ は、戸田らの方法[2)]に従って合成した。酸化タンタル(Ta_2O_5)，炭酸ストロンチウム($SrCO_3$)および炭酸カリウム(K_2CO_3)をメノウ製乳鉢でじゅうぶん粉砕後、それぞれ量論比で混合し(ただし K_2CO_3 のみ揮発性であるため 2.5 倍量と過剰に使用)、固形分が浸漬する程度のアセトンで分散乾燥後、素焼きのアルミナ製坩堝に入れ、900℃で 18 時間加熱処理した。空冷後、得られた固形分を粉砕し、イオン交換水に分散させ遠心分離(r=14～17 cm，約 3,800rpm)により固形分を回収する作業を繰り返し行い、減圧乾燥して $K_2SrTa_2O_7$ を得た。

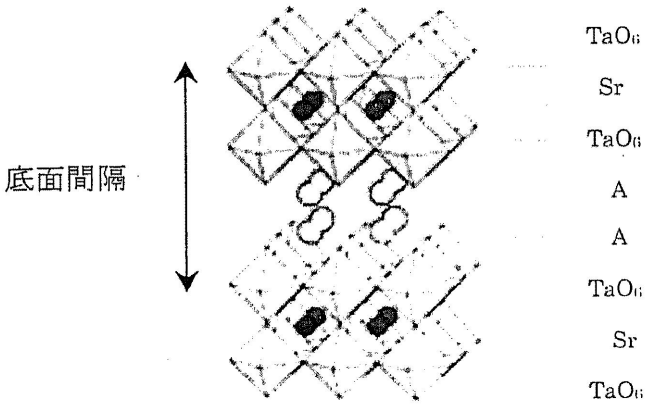

図 1　$A_2SrTa_2O_7$ の構造

($H_2SrTa_2O_7$の合成)

上記の方法で得られた$K_2SrTa_2O_7$を約0.1Nの硝酸水溶液中に1昼夜懸濁したものを濾別洗浄後、減圧乾燥して層間のKをHと置換した$H_2SrTa_2O_7$を得た。なお、このときの硝酸量は原料の炭酸カリウムのグラム当量以上で行った。

(アミン挿入 ～層間疎水化処理～)

これらの層間に無機物を挿入して層間を拡張するにあたり、得られた$H_2SrTa_2O_7$では層間が狭いうえに層間の親水性が強すぎるため、それら無機物の前駆体(有機物と結合していることが多い)が入りづらい。そこで、前駆体が入り易いよう、予め前駆体との親和性の大きい有機物を"呼び水"として挿入して層間を拡張かつ疎水化処理を試みた。

層間の化学種Aと交換可能な有機化合物としては、1価のアルキルアミン(RNH_3, Rはアルキル基)や4級アルキルアンモニウム塩(R_4NOH 等)がある。本研究では、n-ブチルアミン($n\text{-}C_4H_9NH_2$)あるいはn-オクチルアミン($n\text{-}C_8H_{17}NH_2$)液中に$H_2SrTa_2O_7$を分散させ、約1日間60℃で攪拌後、水洗，減圧乾燥して得た。

(無機化合物の挿入)

二酸化チタンの層間への挿入を、以下の方法で試みた。チタニウムテトライソプロポキシド($Ti(OC_3H_7^i)_4$)を適当な溶媒に溶解し、必要に応じて室温で熟成し、その後所定量の$A_2SrTa_2O_7$を懸濁させた。その後水洗，乾燥し、ポンプで送気しながら500℃で加熱してチタン化合物を酸化物にすると同時に、残存有機物を除去した。

[結果と考察]

(母体の調製)

生成物の粉末X線回折(XRD)パターンより、層状化合物$_2SrTa_2O_7$および$H_2SrTa_2O_7$の合成が成功していることを確認した。得られた結晶はともに正方晶系で、層1周期ぶんの厚みである底面間隔はそれぞれ、12.8Å(層間水和状態)，9.8Åであった。

得られた$H_2SrTa_2O_7$のアルキルアミン処理後のXRDパターンは、図2に示すように、その濃度により変化した。このときの2θが10°以下のピークは層の底面間隔に帰属するものである。アミン濃度が低い場合は条件によってはわずかに底面間隔が拡がる部分も認められたものの、水が無い系では層間隔が拡張しないことから、層間イオン交換の機構は以下のように進行しているものと考えられる。

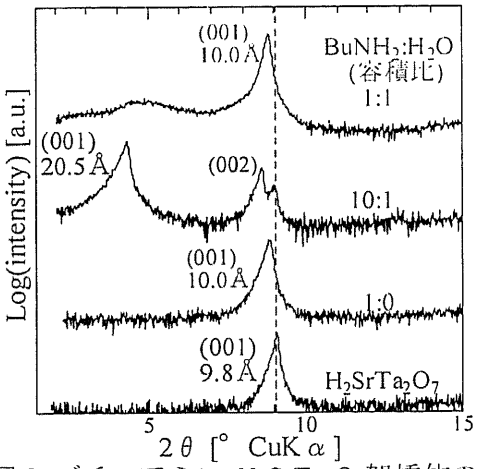

図2 ブチルアミン-$H_2SrTa_2O_7$架橋体のXRDパターン

Å単位の数字は底面間隔

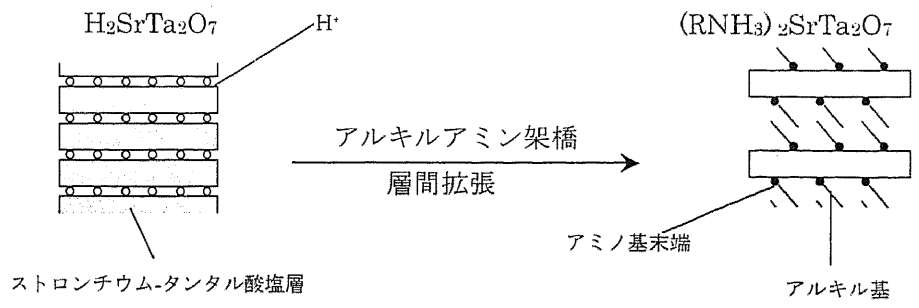

図3　アルキルアミンが $H_2SrTa_2O_7$ 層間へ進入する様子

$$RNH_2 + H_2O \longrightarrow RNH_3^+ + OH^-$$

$$H_2SrTa_2O_7 + 2RNH_3^+ \longrightarrow (RNH_3)_2SrTa_2O_7 + 2H^+$$

アミン/水＝10(容積比)と反応場のアミン濃度を高く設定して処理したところ、ほとんどの層が拡張した。同じ条件で、ブチルアミンのみでなくオクチルアミンでも層間が拡張した(底面間隔 30.2 Å)。そこで、以下この条件でアミンの導入を行うものとした。

なお、元素分析の結果、ブチルアミンで処理した試料はグラムあたり約 1mmol のブチルアミンが含まれていることが判明した。これは、全交換サイトのうち約 30% が H^+から RNH_3^+に置換していることを示す。この値はオクチルアミンで置換を試みた場合もほぼ同程度であった。アルキルアミン導入後の層間隔の増加は、もとのアミンの長さ(ブチルアミンで約 7Å，オクチルアミンで約 12 Å)より大きく、ブチルアミンの場合で約 11Å，オクチルアミンで約 20Åであった。導入したアミンのアミノ基末端は正に帯電するためタンタル酸化物層に付き、アルキル基が層の内側に伸びて向かいのアルキル基と面する状態になっているものと考えられる(図 3 参照)。

(チタニア架橋層状化合物の合成)

上記の方法で得られたアルキルアミン架橋層状化合物は、層間隔が拡張しており、比表面積

表　　二酸化チタン導入条件と生成物の構造

試料名	チタン前駆体の溶媒	底面間隔 [Å]	比表面積 [m²/g]
	$H_2SrTa_2O_7$	9.8	4
①	80vol% 酢酸 [a]	9.6	30
②	80vol% 酢酸，チタン濃度 1/80[a]	9.6	13
③	酢酸 ＋ エチレングリコール ＋ 水	10.4	47
④	$(CH_3)_4NOH$ 水溶液 [b]	10.2	4
⑤	アセチルアセトン	11.7	20
⑥	アセチルアセトン / 0.015M 硝酸	11.6	63
⑦	アセチルアセトン / 80vol%酢酸	10.4	13

a : 150℃水熱合成，ブチルアミン型より合成　b : 焼成温度 400℃

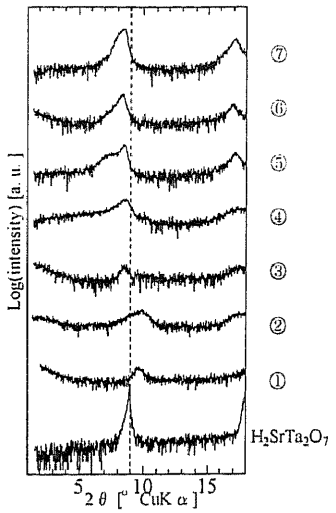

図4　チタン導入条件による生成物の
XRDパターンの違い

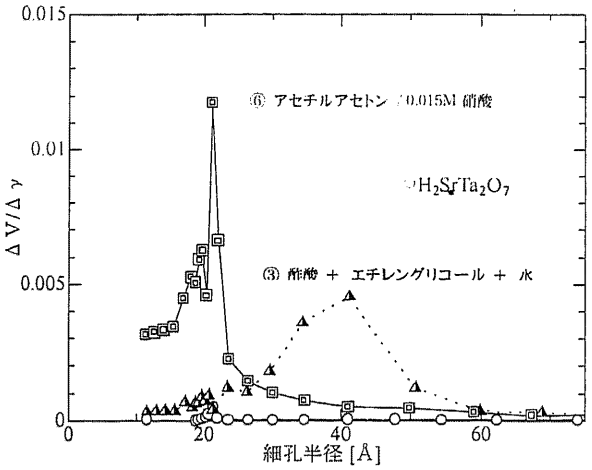

図５　二酸化チタン導入前後の
$H_2SrTa_2O_7$の細孔分布曲線

もブチルアミン型でもとの $H_2SrTa_2O_7$ の２倍程度に増大している。しかし、光触媒としての機能に着眼すれば、これは層間を有機物が固定しているために光や熱に不安定であり、使用に堪えない。そこで、層間物質を不安定な有機物から安定な無機化合物への置換を目標として実験を行った。本研究では、それ自体良好な光触媒活性を有する二酸化チタンの層間への導入を試みた。

層間へ二酸化チタンの前駆体となるチタン化合物が入り込もうとする力は、以下の２つである。

① 負に帯電したペロブスカイト構造層($SrTa_2O_7^{2-}$)とチタン含有陽イオンとの電気的引力

② $Ti(OC_3H_7^i)_4$ といった有機チタン化合物とアルキルアミンとの親和力

上記のうち少なくとも一方の力が働くよう、種々の条件で合成した二酸化チタン-$A_2SrTa_2O_7$ 複合物質の物性とＸＲＤパターンを、それぞれ表，図４に示す。なお、これらはオクチルアミン型の母体から合成した。どの方法で合成した試料も、層間距離が劇的に変化することはなかった。しかし、チタニウムテトライソプロポキシド溶媒にエチレングリコールやアセチルアセトン-硝酸水溶液を用いている試料については、わずかながら層間の拡張が認められた。なお、これらの細孔分布を図５に示した。アセチルアセトン-硝酸水溶液を用いたものは、もとの $H_2SrTa_2O_7$ と孔の大きさそのものは大きな変化が出ないものの孔そのものの割合が増している。一方、エチレングリコールを用いたものは孔径が大きく、そのサイズが広範囲に分布している。このように平易に比表面積を上げることができるので、これらを触媒として用いれば、単位重量あたりの活性の向上が見込まれる。また、今回用いた方法は、比表面積を増加させるのみでなく、調製時の環境により、孔の大きさの制御が可能であることが判明した。

[文献]

1. Shimizu K., Tsuji Y., Kawakami M., Toda K., Kodama T., Sato M., Kitayama Y., *Chemistry Letters* ,11 (2002), 1158
2. 戸田，野口，未発表データ