

9808 イオン交換性層状無機固体のナノ層空間アルカリ金属イオン濃度と構造・物性相関

助成研究者：町田 正人 (宮崎大学 工学部)

本研究では、チタン酸塩およびタンタル酸塩を中心に、層状結晶構造を有する複合酸化物のナノ層空間のアルカリ金属イオンの交換挙動と結晶構造、さらには光触媒特性との相互関係に関する知見を得ることを目的とした。これらの層状物質において、層は基本的に Ti-O あるいは Ta-O 配位多面体から構成されるため、半導体的特性を示す。これに加えて、層状構造に特徴的なイオン交換やインターカレーションなどの反応性を利用すれば、層間を容易に化学修飾できるため、新しい半導体光触媒を開発する手法として有望である。層間イオン組成と結晶構造、光吸収特性さらには光触媒特性との関係を調べた。

層状チタン酸塩($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$)および層状タンタル酸塩、 $\text{RbLnTa}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}$)を固相反応法によって合成し、層間アルカリ金属イオンの交換を試みた。イオン交換に伴う結晶構造、微細構造および組成の変化をX線回折(XRD), UV-vis, FT-IR, SEM/EDX, TG/DTA を用いて調べた。各試料についてパイレックス製あるいは石英製内部照射型反応器を用い、4M メタノール水溶液または純水からの H_2 発生に対する光触媒活性を測定した。また、4 チタン酸塩($\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$)の光照射に伴う構造・組成の変化を調べた。

層間水を含まない試料の層状構造の積層周期は、層間アルカリ金属イオンの半径に依存して変化した。いずれの場合も、アルカリ金属イオンの種類に関係なく、層状構造が保たれた。タンタル酸塩の場合、層状ペロブスカイト構造の形成は希土類イオンの半径に強く依存し、 Sm^{3+} より大きいイオンの場合にのみ単一相が得られた。UV-vis 反射スペクトルで観測される吸収端は、対応する単独酸化物(TiO_2 , Ta_2O_5)に比べて短波長側に位置し、大きい光学バンドギャップを与えた。チタン酸塩の場合、プロトン化によって吸収端はレッドシフトし、バンドギャップが減少することが明らかになった。試料のメタノール水溶液からの水素発生に対する光触媒活性は、プロトン化に伴って向上する傾向を示した。また、本研究で合成した層状タンタル酸塩は、チタン酸塩に比べて大きいバンドギャップを有するため、水の H_2/O_2 への完全分解に対して活性を示すことが明らかになった。一方、光照射がチタン酸塩の結晶構造および層間イオン組成に与える影響についても調べたところ、短時間の照射で、層間水が減少し、K型からH型への構造・組成変換が進行することが明らかになった。

9808 イオン交換性層状無機固体のナノ層空間アルカリ金属イオン濃度と構造・物性相関

助成研究者：町田 正人 (宮崎大学 工学部)

1. 研究目的

海水に微量に含まれるリチウムやルビジウムなどの有用微量成分の分離抽出に有効なイオン交換体の開発は、新たな資源開発技術の観点から重要な研究テーマである。これら微量成分の繰り返し分離濃縮には、化学的に安定な無機イオン交換体が有望である。無機固体のイオン交換能および選択性は、その結晶構造に非常に敏感であることが知られている。逆に、ゲストイオンに応じて、ホスト物質の結晶構造自体も変化する。本研究では、チタン酸塩およびタンタル酸塩を中心に層状結晶構造を有する複合酸化物のナノ層空間のアルカリ金属イオンの交換挙動と結晶構造、さらには物性変化との相互関係に関する知見を得ることを目的とした。特にこれらの層状物質において、層は基本的にTi-OあるいはTa-O配位多面体から構成されるため、半導体的特性を示す。これに加えて、層状構造に特徴的なイオン交換やインターカレーションなどの反応性を利用すれば、層間を容易に化学修飾できるため、新しい半導体光触媒を開発する手法として有望である。これまで、層間アルカリ金属イオンと結晶構造との関係については詳細に調べられているが、光触媒作用との相互関係はほとんど知られていない。そこで、層間イオン組成と結晶構造、光吸収特性さらには光触媒特性との関係を調べた。また、光照射がイオン交換特性に与える影響についても検討を加えたので、合わせて報告する。

2. 研究方法

2.1 試料合成およびイオン交換

層状チタン酸塩($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$)は、出発原料として炭酸塩(K_2CO_3 , Na_2CO_3)と TiO_2 との粉末混合物を空气中、 800°C で30時間焼成して得た。これらの試料を1M HCl溶液中に分散し、室温で1週間攪拌して、H型試料に変換した。

一方、層状タンタル酸塩、 $\text{RbLnTa}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb}$)は炭酸塩/酸化物混合物を空气中 1100°C で10時間焼成して合成した。得られた生成物(Rb型)粉末を NaNO_3 融体中 400°C で24時間加熱後、イオン交換水で十分に洗浄した(Na型)。さらにNa型試料を1M HCl溶液中に分散し、室温で1週間攪拌して、H型への変換を試みた。イオン交換に伴う結晶構造、微細構造および組成の変化をX線回折(XRD)、UV-vis、FT-IR、SEM/EDX、TG/DTAを用いて調べた。

2.2 光触媒活性の測定

調製した層状チタン酸塩および層状タンタル酸塩についてパイレックス製あるいは石英製内部照射型反応器を用い、4M メタノール水溶液または純水からの H_2 発生に対する光触媒活性を測定した(Fig.1)。粉体試料(0.2g)を分散したメタノール水溶液または純水を入れた反応器を閉鎖ガス循環系に接続し、十分排気した。Ar ガス 150torr を導入後、400W 高圧水銀灯照射下において反応を開始した。発生したガスの分析はオンラインガスクロマトグラフ(TCD、Ar キャリア、MS-5A および Porapak-Q カラム)を用いた。

2.3 試料の光照射処理

4 チタン酸塩試料として、大塚化学製の繊維状 $K_2Ti_4O_9$ を用いた。試料 0.2g を石英ビーカー中、イオン交換水(50ml)に分散し、攪拌しながら、500W Xe ランプを用いて光照射した(Fig.2)。所定時間の光照射試料について、X線回折(XRD)、SEM/EDX、TG/DTA を用いて構造・組成の変化を調べた。

3.研究結果および考察

3.1 イオン交換に伴う構造変化

$NaTi_3O_7$ および $K_2Ti_4O_9$ のプロトンによるイオン交換に伴う構造変化を XRD によって調べた(Fig.3)。これらの層状構造は Fig.4 に示すようにいずれも、 TiO_6 シートの積層によって構築されており、層電荷を中和するように層間にアルカリ金属イオンが位置する。TG 分析によるといずれの試料からも水の脱離は認められないため、層間は水和していないと推定される。層の積層周期は、 $NaTi_3O_7$ および $K_2Ti_4O_9$ のそれぞれ(100)、(200)回折線の d 値に対応する。イオン交換によって、層間距離は $Na_2Ti_3O_7$ では、0.84 から 0.79nm、 $K_2Ti_4O_9$ では 0.88 から 0.86nm へと減少した。この変化は、アルカリ金属イオンとプロトンとのイオン半径の差を反映すると考えられる。

一方、種々の希土類元素を含む Rb 型試料($RbLnTa_2O_7$)の XRD パターン(Fig.5)の指数付けの結果、 $Ln=La, Pr, Nd, Sm$ の場合に、Dion-Jacobson 相 $M[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$ ($n=2$) に相当する層状ペロブスカイト相(Fig.6)の生成を確認した。これに対して、 $Ln=Ce, Eu, Tb$ では、 $CeO_2, Eu_2O_3, Tb_2O_3, Ta_2O_5$ などの混合物が生成した。以上の結果は、酸化状態が異なる $Ce(Ce^{4+}$ 、他は Ln^{3+})を除いて、層状ペロブスカイト構造の形成が希土類元素のイオン半径に強く依存することを示唆している。一般にペロブスカイト構造の安定性は構成イオンの半径と幾何学的配置をもとに tolerance 因子 t_p で評価できる。本研究の層状構造に適用すると次式のようになる。

$$t_p = (r_A + r_O) / \sqrt{2(r_B + r_O)} \quad r_A, r_B, r_O : Ln^{3+}, Ta^{5+}, O^{2-} \text{のイオン半径}$$

Ln のイオン半径の増加とともに tolerance 因子は単調に増加し、理想値($t_p=1$)に近づく。層状ペロブスカイト構造の形成には 0.9 以上の値が必要である。Fig.5 に示すように層間アルカリ金属イオンについては Rb を Na、H で交換しても層状構造が保たれるため、そのイオン半径が構造に与える影響は小さいと推定される。いずれの系においても層状構造を保ったま

ま、90%以上のイオン交換率を達成した。

3.2 光吸収特性およびバンドギャップ

得られた試料のイオン交換に伴う UV-vis 反射スペクトルを Fig.7 に示す。Na₂Ti₃O₇ および K₂Ti₄O₉ はそれぞれ 320nm、350nm 付近に吸収端を示し、光学バンドギャップはそれぞれ 3.6eV、3.3eV に相当する。すなわち、これら層状チタン酸塩は、TiO₂(3.1eV) に比べて大きいバンドギャップを有することが分かる。層間のアルカリ金属イオンをプロトンに交換した場合、吸収端は 30~50nm もレッドシフトし、バンドギャップは、TiO₂ とほぼ同等の 3.0eV(H₂Ti₃O₇) および 3.2eV(H₂Ti₄O₉) となった。Fig.7 には SiO₂ で架橋したチタン酸塩のスペクトルについても示しているがいずれもプロトン化物とほぼ等しい吸収端を示した。

一方、層状タンタル酸塩、RbLaTa₂O₇ は 300nm 付近に吸収端を示し、そのバンドギャップは 3.8eV とチタン酸塩系に比べてきわめて大きいことが分かった。また、Ta₂O₅ のバンドギャップは 3.7eV であるため、チタン酸塩の結果と合わせ考えると、単独酸化物に比べて対応する層状酸化物の方が、大きいバンドギャップを示す傾向が認められる。しかしながらチタン酸塩系とは対照的に、RbLaTa₂O₇ の場合、層間 Rb イオンを Na⁺あるいは H⁺に交換しても、吸収端の変化はわずかでバンドギャップ値も約 3.8eV で一定であった。この他、層状ペロブスカイト構造が得られた試料の中で Ln=Pr, Nd, Sm 系は 4f バンドに起因する複雑な吸収帯を可視域に示したが、吸収バンドの形状から、これらの吸収は孤立した準位への電子励起に伴うもので、伝導帯あるいは価電子帯の電子・ホール濃度に影響を及ぼすものではないと推定される。これら全ての希土類タンタル酸塩において吸収端位置は La 系とほぼ等しく、電子あるいはホール生成過程に大きな違いはないと考えられる。

3.3 メタノール水溶液および純水からの水素発生に対する光触媒活性

パイレックス製内部照射型反応器を用いて、高圧水銀ランプ照射下、メタノール水溶液からの H₂ 発生に対する触媒活性を測定した。結果を Fig.8a に比較して示す。Na₂Ti₃O₇ および K₂Ti₄O₉ の活性は非常に低い (アナターゼ型 TiO₂ に比べて 2 桁小さい程度)。プロトン化に伴って活性は向上するが、特にその効果は試料に 1wt%Pt を光電着した後に顕著に認められた。チタン酸塩系試料では純水からの H₂ 発生はほとんど認められなかった。Fig.8b にメタノール水溶液からの H₂ 発生に対するタンタル酸塩(Ln=La)の光触媒活性を比較して示す。各試料を単独で用いた場合、タンタル酸塩は Ta₂O₅ に比べて高い活性を示し、特に H 型が最も優れた活性を示した。また H 型の試料の活性は Pt 担持量に強く依存し、0.1wt%で極大値を示す点において、他のタンタル酸塩とは異なることが明らかになった。

次に石英製内部照射型反応器を用いて、純水からの H₂ 生成に対する RbLaTa₂O₇ の光触媒活性を測定した。光照射を開始した直後から、H₂ および O₂ 発生量は時間とともに増加し、その比は化学量論比(2 : 1)に近いことが分かる。また、H₂ の発生源が水であることを確かめるため、D₂O を用いて反応を試みたところ、D₂ の発生を確認した。以上の結果より、本研究で得られた層状タンタル酸塩が、水の完全分解に対して活性を示すことが明らかになった。

前述のように、層状タンタル酸塩は、約 3.8eV の光学バンドギャップを示し、これは代表的な光触媒 TiO_2 (3.1eV) に比べると大きい。このようなバンドギャップの大きさが H_2 発生速度に与える影響を調べるため、石英およびパイレックス反応器を用いた場合の活性の違いを検討した。パイレックス反応器では波長 300nm 以下の光は、大半が遮断される。このため、300nm 付近に吸収端を有するタンタル酸塩では、反応器の違いによって顕著な活性の違いが認められた。一方、350nm 付近に吸収端を持つ TiO_2 では、 H_2 発生速度は反応器の違いに関係なく非常に小さい。これは TiO_2 の伝導体の下端が H_2 発生電位と非常に近いこととよく対応する。 Ta_2O_5 では TiO_2 に比べ、伝導体は負側、価電子帯は正側にシフトしている。バンドギャップ値は $\text{RbLaTa}_2\text{O}_7$ の場合、伝導体の下端が Ta_2O_5 よりさらに負側に位置することを示唆している。このため、光励起によって生成する電子はより大きい還元力を有し、高い H_2 発生速度を示すものと推定される。

3.4 層状チタン酸塩のイオン交換に及ぼす光照射の影響

上述のように、層状チタン酸塩およびタンタル酸塩では、光吸収特性や光触媒特性が層間のアルカリ金属イオンの交換によって著しい影響を受けることが明らかになった。いずれの系においても、アルカリ金属イオン ($\text{Rb}, \text{K}, \text{Na}$) のプロトンへの交換によって光触媒活性は向上した。そこで次に、層状チタン酸塩繊維 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を例に取り、光照射が結晶構造および層間イオン組成に与える影響について調べた。石英ビーカーに純水 50ml と試料 0.2g を入れ、攪拌しながら、500W キセノンランプより光照射した。光照射に伴う XRD の変化を Fig.9 に示す。未処理試料は、層間に水分子 (1.13mol/mol) を含み、層間距離 $d=1.11\text{nm}$ に相当する (200) 回折線を示すが、光照射開始 1 時間後には回折パターンが著しく変化した。回折線は全体的にブロードになり、層間距離は $d_{200}=0.93\text{nm}$ にまで減少した。この値は、 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ を HCl 水溶液でプロトン化した場合に得られる生成物の値にはほぼ等しい。さらに照射時間を延長した場合の XRD パターンの変化はわずかであるが、徐々に (200) 回折線が先鋭化する傾向が確認できる。一方、各試料の TG 曲線を Fig.10 に比較して示す。未照射試料に認められる約 100°C の急激な重量減少は層間水の脱離によるものである。照射試料ではこの脱水量は減り、代わって 300~400°C に新たな重量減少を生じた。同様の重量減少は酸処理によって調製したプロトン化物において明確に認められるため、層間プロトンに起因する脱水縮合に起因すると推定される。すなわち、層間水が減少し、代わって K 型から H 型への構造変換が進行するものと考えられる。そこで、各試料中の K/Ti 比を EDX 分析によって求め、光照射時間に対してプロットした (Fig.11)。光照射開始とともに K/Ti 比は急激に減少し、XRD および TG の結果と良く一致する挙動を示した。2 時間以上経過後ではほぼ一定値に達し、約 25% の K イオンがプロトンによって交換されたことが分かる。水に分散した場合の XRD パターンの変化や K/Ti 比の減少は暗状態の実験ではより緩やかに進行するため、光照射が構造・組成変化を促進する効果を持つことが明らかになった。

4. 今後の課題

本研究の結果、チタン酸塩およびタンタル酸塩系層状酸化物半導体では、層間イオンの種類によってその光吸収特性、バンドギャップ、および光触媒特性が著しい影響を受けることが明らかとなった。層間のアルカリ金属イオンの存在が層を構成する Ti-O あるいは Ta-O ネットワークの電子状態に与える影響に関する情報が必要である。水素発生の反応ルートとしては、触媒外表面と層空間が考えられる。特に、ナノスケールの層間に取りこまれたプロトン (ヒドロニウムイオン) や水分子の触媒反応への関与の可能性についてはより詳細に検討する必要がある。一方、本研究で行った予備的検討から光照射は、イオン交換特性に対しても影響を及ぼすと推定されるが、そのメカニズムについては明らかでない。暗状態との比較実験、光照射生成物の分析など系統的データをさらに検討し、反応の全体像を解明する必要がある。

5. 発表論文

- 1) M.Machida, J.Yabunaka, H.Taniguchi, T.Kijima, "Preparation and Nano-structure of Pillared Layered Titanates and Tantalates", Preparation of Catalysts VII, ed by B.Delmon et al, Elsevier, 951-958 (1998)
- 2) M.Machida, X.W.Ma, H.Taniguchi, J.Yabunaka, T.Kijima, "Pillaring and Photocatalytic Property of Partially-Substituted Layered Titanates, $\text{Na}_2\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_7$ and $\text{K}_2\text{Ti}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_9$ ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$)", Journal of Molecular Catalysis, in print.
- 3) M.Machida, J.Yabunaka, T.Kijima, "Intercalation and Pillaring of Layered Tantalate Photocatalysts", Molecular Crystals and Liquid Crystals, in print.

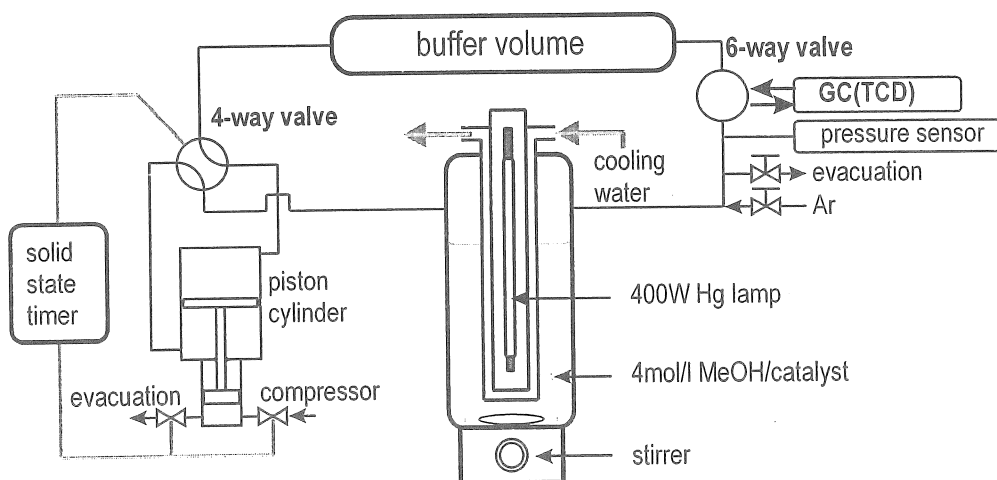


Fig. 1 A circulation system for measuring photocatalytic activity.

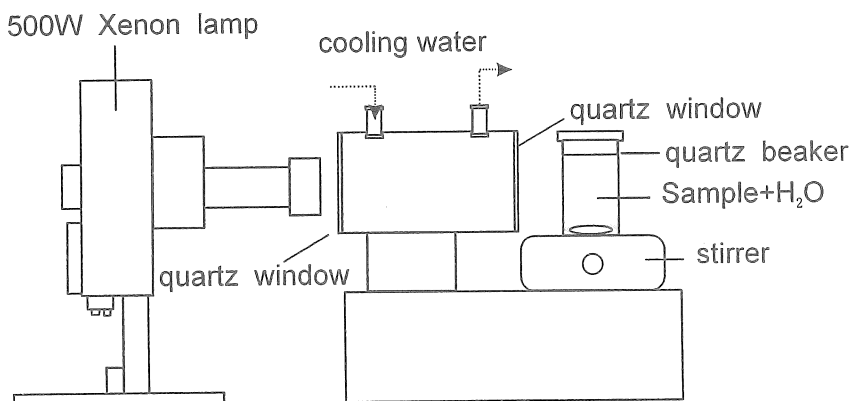


Fig. 2 Apparatus for photo-irradiation of powdered samples.

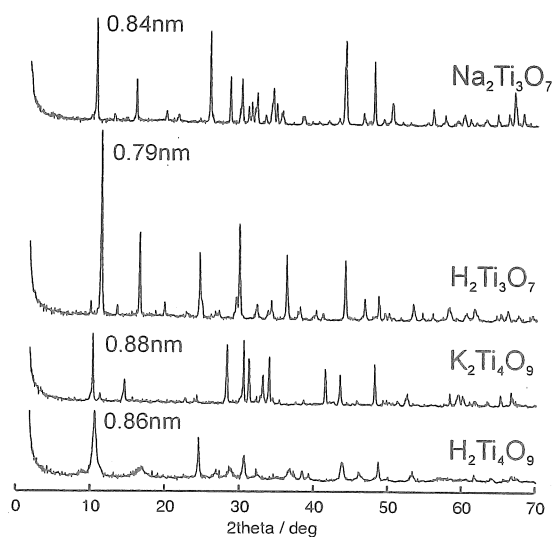


Fig. 3 Change of powder XRD patterns of layered titanates in ion-exchange process.

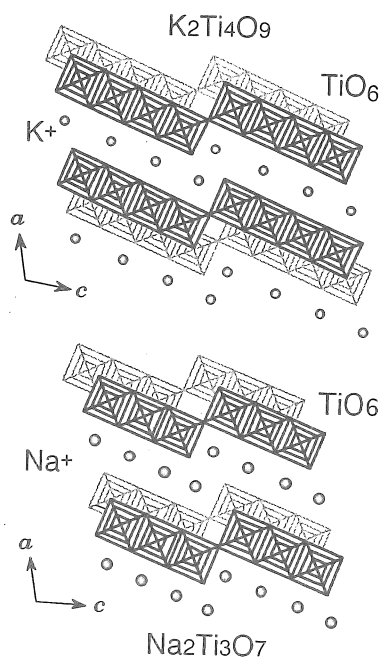


Fig. 4 Crystal structure of layered titanates.

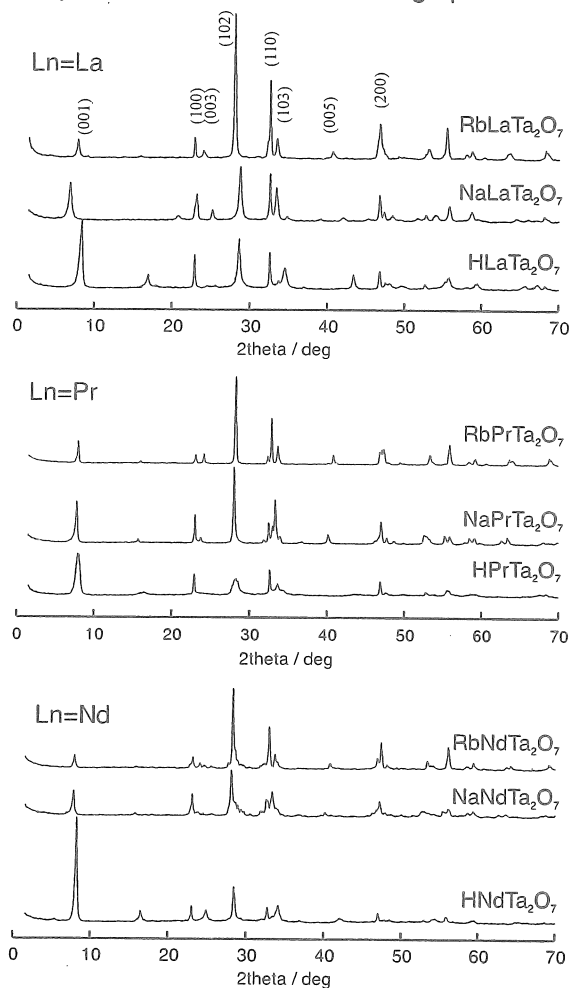


Fig. 5 Change of powder XRD patterns of layered tantalates in ion-exchange process.

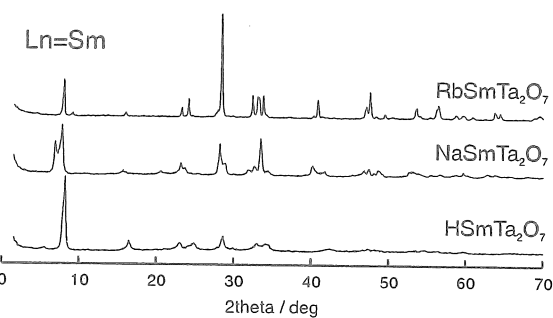


Fig. 6 Crystal structure of layered tantalates.

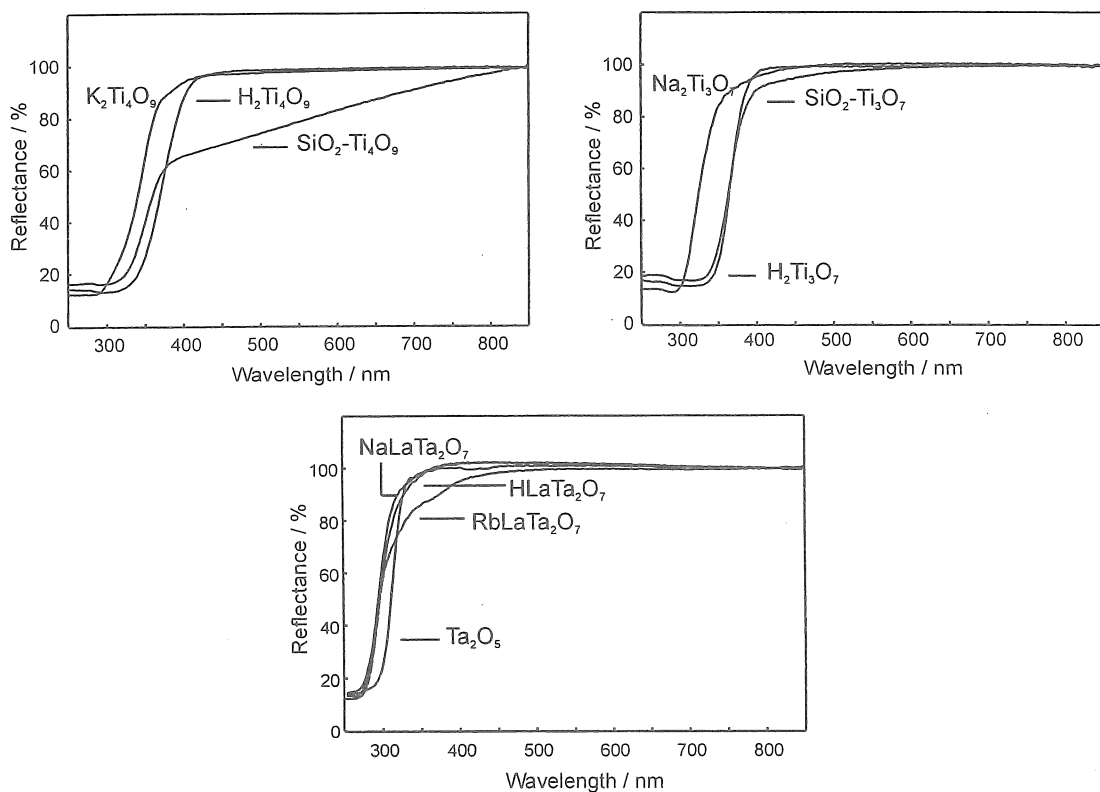


Fig. 7 UV-vis reflectance spectra.

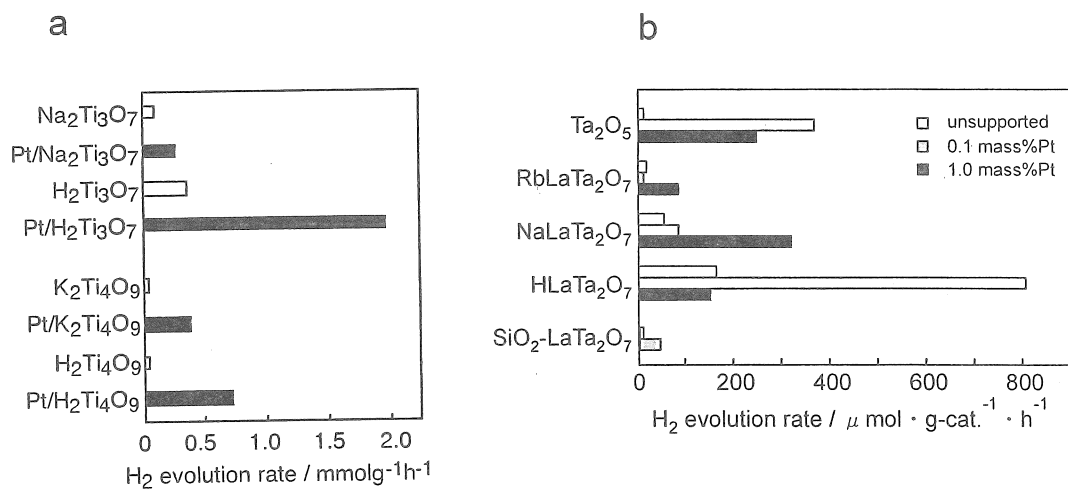


Fig. 8 Photocatalytic property of layered titanate (a) and layered tantalates (b).

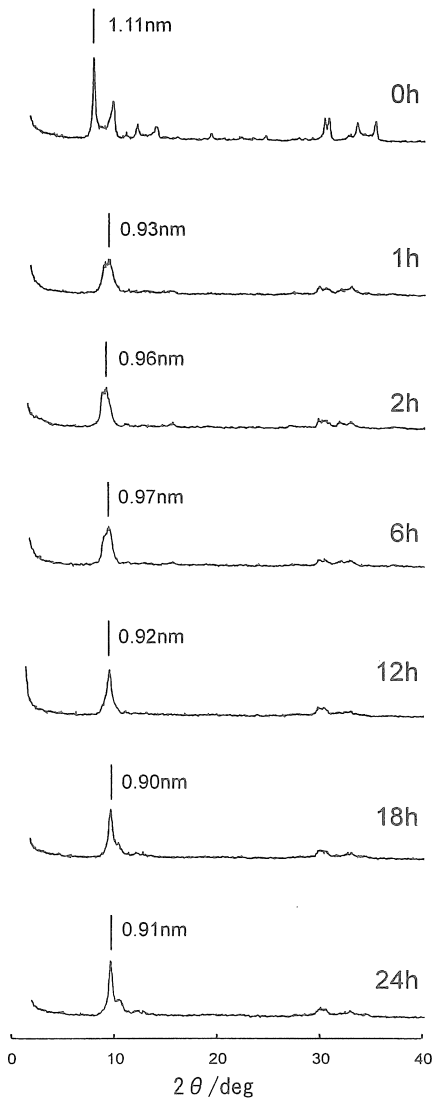


Fig. 9 XRD patterns of $K_2Ti_4O_9$ after photo-irradiation.

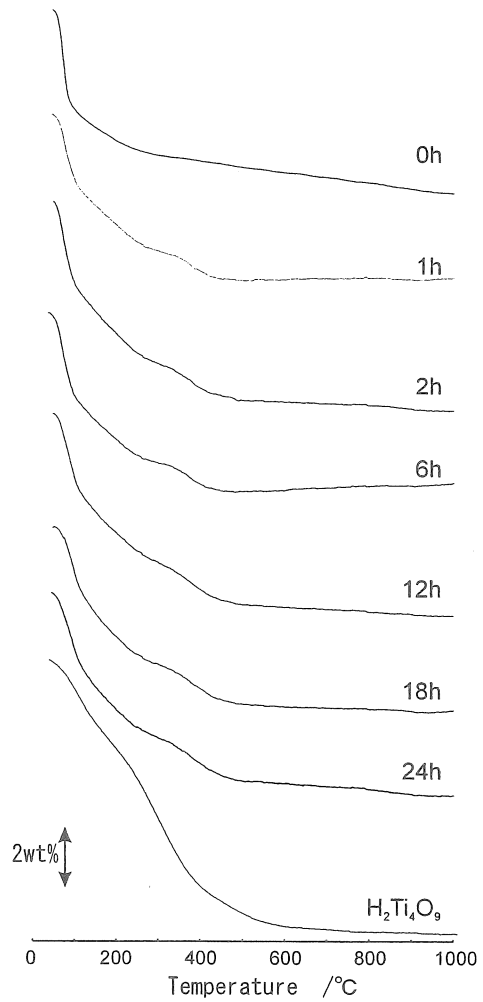


Fig. 10 TG curves of $K_2Ti_4O_9$ after photo-irradiation.

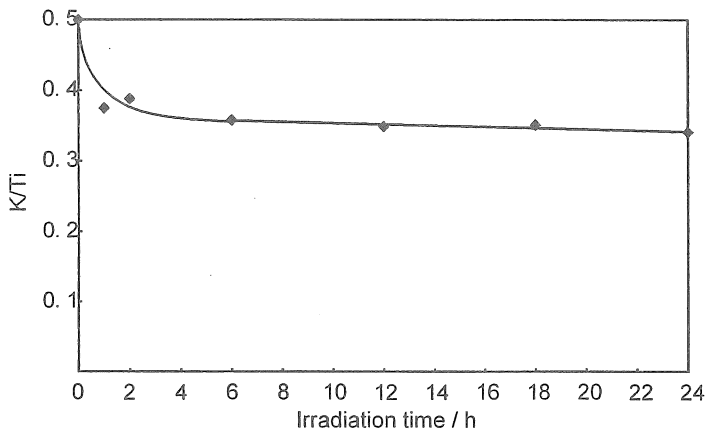


Fig. 11 Change of K/Ti ratio of $K_2Ti_4O_9$ after photo-irradiation.

Structure-Property Relationship and Effect of Interlayer Alkaline Metal Ions
in Ion-exchangeable Layered Inorganic Materials

Masato MACHIDA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Miyazaki University

Summary

The effect of ion exchange on crystal structure, photoabsorption, and photocatalytic activity of layered titanates and tantalates was studied to elucidate their structure-property relationship. The interlayer distance of the dehydrated phases of these materials was strongly influenced by ionic radius of interlayer alkaline metal ions. The photocatalytic activity of layered titanates for H₂ evolution from CH₃OH/H₂O mixtures under UV-irradiation was enhanced by protonation in accord with a red shift of absorption edges and corresponding decrease of band gap energy. The similar effect was also observed in tantalates with layered perovskite type structure. The layered tantalates developed in this study showed larger band gap energy and the high catalytic activity for decomposition of H₂O to produce stoichiometric mixtures of H₂ and O₂ in the absence of sacrificial agents. These results suggest that alkaline metal ions in the interlayer play a key role in controlling the photoabsorption and photocatalytic activity. Alternatively, it was also found that the ion exchange of the alkaline metal titanate could be promoted under photo irradiation.