

【目的】 無機層状化合物の単層剥離微粒子は厚みが 1nm 程度、横のサイズがミクロン程度の大きさを持つ。この特異的な構造により新規な複合分子系の構築材料として利用が期待される。ここでは層状ペロブスカイト型複合酸化物である $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ の単層剥離を試み、その状態、構造などについて検討した。

【実験】 $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ を水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液に懸濁させ、これを激しく振盪しゾル溶液化した。このゾル溶液を用いて XRD, TEM 等により剥離状態を観測した。

【結果と考察】 ゾル溶液を遠心分離するとコロイド状固形物が得られ、これを湿度 95% の雰囲気下で XRD 測定したところもとの層状化合物とは大きく異なる回折図を得た。これはペロブスカイト単層の構造因子の計算結果と比較したところよく一致し、コロイド状固形物が単層剥離体の集合であることがわかった。また、ゾル溶液を TEM グリッド上に滴下して乾燥後に TEM で観察すると一様のコントラストを有する多数のサブミクロンの結晶子が確認できた。この結晶子はナノメートルレベルでの一様な厚みであることを反映して全域に渡って図に示すような格子像を呈した。この格子像は母結晶のペロブスカイト層の構造と良く対応しており、単層剥離微粒子がペロブスカイト構造を維持していることが TEM から確認された。

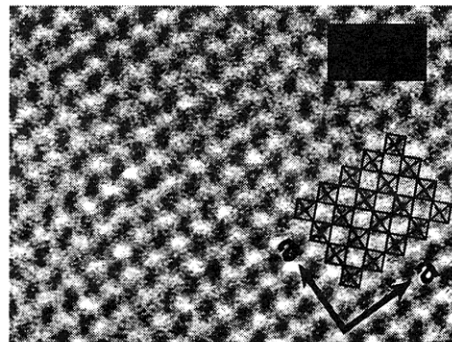


図. 単層剥離ペロブスカイト層の格子像

【目的】 水を分解し水素と酸素を安定に生成できる固体光触媒は、これまで遷移金属酸化物が主であり、中でも Ti, Nb, Ta を含む金属酸化物に限られている。新しい光触媒系を確立するため、p-ブロックの典型元素の金属酸化物である In, Ga, Sb をそれぞれ含む MIn_2O_4 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)、 $\text{M}'\text{Ga}_2\text{O}_4$ ($\text{M}' = \text{Ca}, \text{Zn}$) および $\text{A}\cdot\text{SbO}_3$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}$) について検討を行った。

【実験】 目的とする酸化物は、炭酸塩や酸化物の固相焼成法あるいは共沈粉末の焼成により作製した。助触媒として、これらの酸化物に THF 中で含浸法により $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ を取り付けた後、 400°C で酸化し RuO_2 担持光触媒とした。水の分解反応は、閉鎖循環系で光触媒を懸濁させた純水に Xe または、Hg-Xe ランプ光を照射させて行ない、生成物はガスクロマトグラフにより定量した。

【結果と考察】 $\text{RuO}_2/\text{CaIn}_2\text{O}_4$ において、水素と酸素は反応初期から生成し、照射時間に対しほぼ直線的に増加し、反応の繰り返しによってもその生成活性はほとんど変化しなかった。ターンオーバー数は 70 を越え、この系が光触媒的に反応を促進する機能を持つことが示された。 $\text{RuO}_2/\text{MIn}_2\text{O}_4$ において、図 1 に示すように光触媒活性は $\text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba}$ の順に増加した。 $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ と $\text{M} = \text{Ba}$ では、顕著な活性差がみられた。これらの酸化物の構造解析より、 InO_6 八面体の歪み構造が活性に関与することが示された。また、 $\text{M}'\text{Ga}_2\text{O}_4$ ($\text{M}' = \text{Ca}, \text{Zn}$) および $\text{A}\cdot\text{SbO}_3$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}$) においても、 RuO_2 担持により水素と酸素を与える光触媒作用を示した。Ti⁴⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺ を活性部とする従来の光触媒が d^0 電子状態をもつのにに対し、In³⁺, Ga³⁺, Sb⁵⁺ は d^{10} 電子状態をもつ。本研究において、 d^{10} 電子状態の金属酸化物が新しい固体光触媒系として発展できることが見出された。

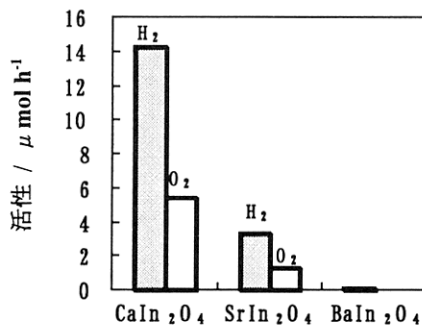


図1 $\text{RuO}_2/\text{MIn}_2\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) の光触媒活性