

層状アルカリ金属ランタン・ニオブ酸化物の物性に関する基礎的研究

Basic studies of properties of the layered alkaline metal-lanthanum niobium oxides

代表研究者	埼玉大学工学部教授 Prof., Fac. of Eng., Saitama Univ. Tsuneo MATSUDA	松田 常雄
協同研究者	埼玉大学工学部教授 Prof., Fac. of Eng., Saitama Univ. Koji YAMADA	山田 興治
	埼玉大学工学部大学院生 Grad. Stud., Grad. School of Engng., Univ. of Saitama Tetsuya FUJITA	藤田 哲也
	埼玉大学工学部大学院生 Grad. Stud., Grad. School of Engng., Univ. of Saitama Masahiko KOJIMA	小島 昌彦

Aiming to examine the catalytic and electric properties of the layered parent materials, which are composed of the perovskites structure corresponding to the general formula, $ALaNb_2O_7$ ($A =$ alkaline metals, H, NH_4 and *etc.*) and those of the new compounds prepared from the parent materials this study was performed.

At first the preparation of the new compounds intercalated with silver, copper and nickel in the interlayer on the layered parent materials was attempted. The intercalation of silver ion by the exchange between isovalent ions occurred readily by the reaction of silver nitrate aqueous solution with the parent materials ($A = H$ and K). Copper(II) was intercalated by the reaction of copper(II) nitrate aqueous solution with $n-C_8H_{17}NH_3LaNb_2O_7$, having the basal spacing enlarged by the intercalation with *n*-octylamine. Similarly nickel was also intercalated by the same way as in the case of copper, using nickel salts in place of copper ones. However, the direct ion exchange by the reaction of copper or nickel salts with the parent materials in aqueous solution did not proceed well. The direct preparation of $NaLaNb_2O_7$ (Na-salt) from the corresponding various materials was attempted, but the expected result could not be obtained. However, by the simple ion exchange method treating $HLaNb_2O_7$ (H-salt) with sodium hydroxide solution at room temperature the expected sodium intercalated compound could be obtained.

The lattice parameters of silver and sodium intercalated compounds were estimated, from which the same crystal structure as the parent materials was found to be held. The intercalated copper and nickel compounds did not exhibit good crystallinity to estimate the precise lattice parameters. The intercalated state of copper was especially examined. Rather complicated states of Cu^{2+} combining with NO_3^- and (or) OH^- and Cu^+ were observed by the preparation condition.

The intercalated compound with silver was stable to around $750^\circ C$ in air without oxidations of silver, but at $760^\circ C$ decomposed. On the other hand, the copper, nickel and sodium intercalated compounds decomposed at *ca.* 700, 800 and $680^\circ C$, respectively. Sodium intercalated compound was relatively unstable. This fact will cause the difficulty of the direct synthesis of Na-salt from the corresponding compounds.

Whether the compounds in this study will exhibit the acidic or basic properties are necessary

as catalyst. Rather weak Broensted acid strength of $pK_a=3.3$ was detected in H-salt. The acid amount attained to maximum by the heat-treatment at 100~150°C under evacuation. At 400°C the acidity disappeared, indicating that water in the interlayer related with the appearance of the acidity.

The electric conductivity measurement of the parent materials, $CsBiNb_2O_7$ and $CsPb_2Nb_3O_{10}$ was performed by complex impedance measurements. All the samples examined rapidly showed the increase of the conductivity at ca. 200°C more, indicating the property like a semi-conductor.

These studies will be continued for several years hereafter.

研究目的

二重ペロブスカイト構造の層と層の間に A (主としてアルカリ金属イオン) を挿入した新しい層状化合物が数年程前に発表された。自動車の排気ガス浄化用の触媒としての応用が考えられるランタン・コバルト酸化物, 最近の高温超伝導体として知られている銅ランタン酸化物などすべてペロブスカイトの結晶構造をもっている。このようにペロブスカイト構造の化合物は触媒に, 超伝導体に, その他種々のセラミックス材料への応用が考えられ, 内外とも注目されている化合物である。ランタンをはじめとする希土類元素は前述の超伝導体をはじめ, サマリウム・コバルト (1919年に本多光太郎によって見いだされた当時驚異的な強力磁石と言われていた物の 40 倍も強力な磁石) などを代表とする興味ある新材料に使われるようになってきた。酸化ニオブは通常の固体酸触媒とは異なった挙動を示すやや特異な性質を有する。またニオブを含む合金も超伝導体になることが知られている。層状を示す化合物は天然に粘土鉱物として豊富に産出し, モンモリロナイトをはじめ多くの研究が見られる。触媒への応用においては均一な質的なものを求める目的で合成された層状粘土が使われ, 選択性に優れた触媒作用を示し注目されている。

以上の理由から本研究に用いた層状アルカリ金属ランタン・ニオブ酸化物 (一般式 $ALa Nb_2O_7$, 以後 $La NbO$ と略す) を選び, まず A イオンをまだ知られてない他のイオンと交換した新しい層状化合物を合成し, その合成方法を確立するとともに $La NbO$ も含めた触媒物性ならびに構造を調べることが目的とした。さらにそれらの電気伝導度

および雰囲気を変えた場合の電気伝導度はどう変わるかを調べることも目的とした。

研究経過

(i) 新規化合物の合成

まず文献にある $La NbO$ を合成することからはじめた。アルカリ金属の炭酸塩, ランタン, ニオブの酸化物をそれぞれ混合し, 1,100°C, 2日間焼成することにより目的物が容易に合成できることがわかった。 $ALa Nb_2O_7$ の A を Rb, Cs にした場合, 900°C, 1日間で合成できることも新たに見いだした。つぎに $La NbO$ と硝酸とを反応させ $HLa Nb_2O_7$ (H 塩と略す) を作り, これと硝酸銀水溶液とを 60°C, 2日間反応させ H と銀が交換した $AgLa Nb_2O_7$ を合成した。ただし $KLa Nb_2O_7$ とは容易には交換しないが, 硝酸を共存させると容易に交換反応が進行した。X線回析 (XRD) および赤外分光 (IR) より結晶構造は正方晶形に属し, ($a=b=3.879\text{\AA}$, $c=11.2\text{\AA}$) 銀イオンが層間に挿入された新規の化合物であることを確認した。

ついで銅イオンを層間に挿入した新規化合物の合成を行った。 n -オクチルアミンを層間に入れ, 層間隔を広げておいてから硝酸銅水溶液と反応させた。反応条件は 60°C と煮沸温度 (100°C 以上), 反応時間は 65 時間で行った。XRD および IR の測定からオクチルアミンと銅が入り代わった銅の挿入された化合物が得られたことがわかった。ただ, 60°C と煮沸温度下で得られた銅挿入化合物では, IR, XRD および光電子分光 (XPS) 分析の結果から, 前者では銅は $CuNO_3^+$ が, 後者では $CuOH^+$ の各イオンが主として挿入されていることがわかった。ニッケルの場合も銅のときと同様

に反応させることにより層間にニッケルイオンを挿入させることができた。銀イオン交換の場合のように硝酸銅および他の銅塩と LaNbO と温度を変えて反応させたが全くイオン交換は起こらなかった。その原因について一価のイオンは電荷との関係で層間化合物をつくりやすいためと考えた。層間に銅化合物が拡散によって入る過程が遅いためとも考えられるが反応時間 1 ヶ月でも目的物が得られなかったため、拡散律速とも考えにくい。銅およびニッケルを挿入した新規の化合物の格子定数を求めようとしたが XRD パターンの高角度領域が乱れているため正確な値は求められなかった。オクチルアミンを挿入して層間隔を広げることによって、結晶構造が乱れ銅およびニッケルイオンを挿入してもその乱れが回復しないためと考えた。

次にナトリウムイオンを層間に入れたナトリウム化合物 (Na 塩と略す) を直接前記のような K, Cs, Rb イオンを層間にいれた化合物 (以下 K, Cs, Rb 塩と略す) を作るような方法では純粋なものを作ることはできなかった。特にニオブ化合物を酸化物ではなくいま注目されているアルコラートを用いて直接合成を試みたが目的物を得ることができなかった。Na 塩は熱に弱く、後述するように 670°C 位で分解するので、通常のセラミックス法では合成できないと考えられる。文献では Cs, Rb 塩とナトリウム化合物 (炭酸ナトリウムなど) との溶融によって Na 塩を合成しているが、この方法は高価な Cs および Rb 化合物と安価なナトリウムとの交換であるばかりでなく、交換後の未反応のナトリウム化合物を除くのが面倒である。それで H 塩と NaOH 水溶液とを 60°C で約 24 時間反応させるだけで容易に Na 塩を合成できることがわかった。

(ii) LaNbO の酸性性質

触媒として上記化合物の表面酸性性質を知ることは重要である。H 塩についてアンモニア吸着より表面酸性性質を調べた。100 から 150°C に酸性度の最大がみられた。丁度層間の水が除去される温度範囲である。400°C では酸性性質は失われた。まだ層間に水が挿入されている 70°C では酸性性質は著

しく弱い。200°C で不活性ガス中で処理した H 塩を触媒として 1-ブテンの異性化、*n*-ブタノールの脱水反応を行った。両反応とも表面酸性性質に依存するので、表面酸性性質を知るのに便利な反応である。100°C の反応温度でも 1-ブテンは異性化せず、*n*-ブタノール (200°C 反応) は容易に脱水してブテンを生じた。これは 1-ブテンは層間に挿入されず、*n*-ブタノールは容易に層間に入るためである。この *n*-ブタノールの脱水反応においても 100 ~ 150°C の触媒を処理したとき最高活性がえられた。400°C 処理では活性は著しく低下した。また、これらの化合物特に $\text{MLa Nb}_2\text{O}_7$ (M = アルカリ金属) のとき、塩基性を示すのか否か、層間水との関係で現在調べている。

(iii) 新規化合物の熱的性質

銀を挿入したものは DTA-TG (示差熱-重量分析) で約 0.7 mol の水が層間に入っていることがわかった。このものは 760°C で銀が酸化されることなく分解した。したがって銀挿入物は安全をみて 720 ~ 730°C 以下で使用するのがよいと思われる。銅を挿入したものは DTA-TG 分析で 100°C 付近の脱水にもとづく吸熱ピークにつづいて、200 ~ 500°C の間に幅広の発熱ピーク (はっきり区別しにくい) が見られ、層間に入った二つの銅イオン (CuNO_3^+ と CuOH^+)、特に前者が層間の水と反応して後者に変わっていると考えられた。したがって層間の水の量は正確には求められない。

この変化の挙動については後ほど詳しく調べる予定である。銅を挿入したものは 700°C 付近で分解した。ニッケルを挿入したのも銅を挿入したものと類似の挙動を示し、800°C 付近で分解した。

ナトリウムを層間で挿入した化合物 (Na 塩と略す) の熱的挙動は 670°C 付近で分解がはじまり、750°C 位より分解がはじまると言われている文献の結果より 80°C 近い低い温度で分解した。K, Cs および Rb 塩とも熱には強いが、Na 塩だけが (Li 塩も熱に弱いようだが) 熱に非常に弱い。層間のナトリウムイオンが層を構成している LaNb_2O_7 と反応しやすいために分解が起り、熱的に安定性をかけるものと考えられるが、詳細

はわからない。

(iv) 電気伝導性

LaNbOの電気伝導性についての報告は全くない。まず直流電気を流し抵抗を測定したが 10^{10} オーム以上の抵抗があり絶縁体のように思われたが、伝導機構がイオンまたはプロトン伝導の場合直流では測定できない。交流を用い、しかも周波数を変えて測定すべきであると後ほど気がつき測定装置をつくり測定し直した。まず類似化合物としてCsBiNb₂O₇やCspb₂Nb₃O₁₀などの伝導度の値が文献に示されていたので、これらの化合物を合成しトレースを行った。ほぼ文献のトレースができたのでHLaNb₂O₇、HBiNb₂O₇およびHPb₂Nb₃O₁₀について測定を行った。伝導度は $10^{-6}(\Omega)^{-1}(\text{cm})^{-1}$ 程度を示し、層間の水が電気伝導に関係していることを見出した。したがって、伝導機構はプロトン伝導と思われる。

今後の課題と発展

LaNbOの触媒としての機能を見いだすとともにその機構を増大させること、それらの化合物の電気的特性をさらに調べる。特に雰囲気を変えたり、温度を変えた場合の特性を調べることが今後の課題でもあり発展させるべき方向でもある。以上の課題について少々具体的に以下に述べる。

(i) ALaNb₂O₇のAイオンを2, 3, 4および5価などの他のイオンで交換した新しい層状化合物をつくること。その方法を見出し確立すること。また層と層の間に柱(例えばモンモリロナイトの層間にAl₂O₃やSiO₂などの柱を立てたものが知

られている)を立て、層間に一定の大きさの空間をつくり、ゼオライトのようなporousな物をつくる。これによって表面積を大きく増大させることもでき、これによって入口の径や空間の大きさなどを制御でき、特異な触媒特性も発現してくるであろう。

(ii) (i)との関連で(i)において合成された新規化合物の酸、塩基性について調べる。特に化合物が含水している場合(その量も関係する)と無水の場合(熱処理温度を変えて行うことになるが)について調べる。

(iii) 新規化合物はイオン伝導を示すと考えられるので、電子供与性あるいは電子受容性の元素または化合物を吸着させた場合、電気伝導性は当然変わると予想される。すなわち雰囲気の変化によって伝導性の変化はどのように現れるか、応答は速いのか遅いのかなどを調べることにより、電子供与および受容性物質との親和性が判明する。さらにイオン伝導の機構が明らかになる。

このような研究によって新規化合物の触媒またはセンサーなどへの応用の道が開かれることと思われる。この研究はさらに今後数年以上続ける予定である。

発表論文

前述のようにこの研究は始めたばかりなのでいまのところ次の一報だけである。

T. Matsuda, T. Fujita and M. Kojima: J. Materials Chemistry 投稿中。

Preparation of Novel Intercalation Compounds of Silver and Copper in the Layered Perovskites, ALaNb₂O₇.