

層状ニオブ酸塩 $\text{Cs}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の合成とイオン交換

大橋 正夫*

Preparation and Ion Exchange of Layer Structured Niobate $\text{Cs}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Masao OHASHI*

Abstract

A layer structured niobate $\text{Cs}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ has been prepared by a solid state reaction using Cs_2CO_3 and Nb_2O_5 at 800°C . The ion exchange reactions of Cs^+ in the interlayer space with the alkali and hydrogen ions were studied in aqueous solutions. The single phases of lithium, sodium and hydrogen ion exchange products were obtained and the host layers were retained on the ion exchanges. $\text{Cs}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ has interlayer I (hydrated) and interlayer II (not hydrated). All of interlayer spaces were hydrated in the lithium and sodium ion exchange products whereas two types of interlayer space were remained in the hydrogen ion exchange product.

Key Words : layer structure, niobate, cesium, alkali ion, hydrogen ion, ion exchange

1. 緒言

我々はこれまでに、*lepidocrocite* ($\gamma\text{-FeOOH}$) 型の層状構造を持つ一連のチタン酸塩の性質について調べてきた。

その結果、この層状チタン酸塩はイオン伝導体、エレクトロクロミック表示素子およびリチウム二次電池正極材料などへの応用が可能であることを明らかにしてきた。

¹⁻¹⁸⁾ その後、チタン酸塩の積み重なる単位の層を構成するチタンサイトの一部を、5価のニオブイオンが占めると考えることのできる層状チタンニオブ酸塩である CsTiNbO_5 や $\text{CsTi}_2\text{NbO}_7$ について調べたところ、これら化合物もまた、リチウム二次電池正極材料への応用が可能であることを見いだした。^{19,20)} 以上のことから、層状構造をもつニオブ酸塩もリチウム二次電池正極材料への応用が可能であると考えられるが、これまでに層状の結晶構造をもつニオブ酸塩をリチウム二次電池の正極材料に応用した研究は行われていない。本研究では、層状ニオブ酸塩 $\text{Cs}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を取り上げ、ニオブ酸塩の正極材料への応用の前段階として、層間に存在する Cs^+ と、 Li^+ 、 Na^+ および H^+ とのイオン交換生成物について調べた。得られたイオン交換生成物は、今後リチウム二次電池正極材料への応用が期待される。

$\text{Cs}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の構造を図1に示す。これは、 $\text{Rb}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の単結晶構造解析データ²¹⁾ から導いたものである。 NbO_6 八面体が稜および頂点を共有して連なったものが、積み重なる単位となるニオブと酸素による層を作っている。この層は負に帯電しているが、層と層の間（層間）に存在する1価のセシウムイオン Cs^+ によってこの電荷が補償されている。他の層状構造と異なり、この構造では、2種類の層間が交互に現れる。図1において層間水が存在するほうを層間 I、層間水が存在しないほうを層間 II と呼ぶこととする。

層状結晶の層間に存在する Cs^+ は、他のアルカリ金属イオンや水素イオンと容易にイオン交換することが知られている。これは、イオン半径の大きな Cs^+ が層と層の間に存在することにより、層を押し広げた状態になっていることによるものと考えられる。 $\text{Cs}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ と同様の構造をもつ $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ についてはイオン交換生成物についての報告があるが、 $\text{Cs}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ については調べられていない。本研究では、層間の Cs^+ のイオン交換を水溶液中で試みた。得られた生成物の組成と構造について明らかにした。

* 一般科目（化学）

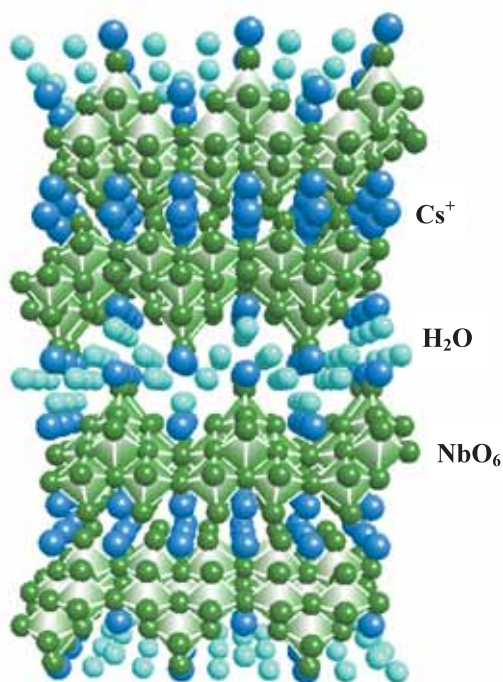


図1 $\text{Cs}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の構造

2. 実験

$\text{Cs}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の合成には炭酸セシウム(Cs_2CO_3)と酸化ニオブ(V) (Nb_2O_5)を用いた。所定比の混合物を 800°C で 20 時間加熱後、粉碎混合した。これを再び 800°C で 20 時間加熱して試料を得た。生成物は粉末 X 線回折(XRD)により調べた。測定には理学電機製 RINT-Ultima⁺を用いた。

Li^+ および Na^+ のイオン交換には 1.0 mol/L LiNO_3 および NaNO_3 水溶液を用いた。 60°C で 9 日間反応させ、水溶液は 3 日ごとに新しい溶液に代えた。 H^+ のイオン交換には 0.05 mol/L H_2SO_4 溶液を用いた。室温で 3 日間反応させ、水溶液は毎日交換した。いずれの場合も、試料約 2g に対して 1 L の水溶液を用いた。生成物はテフロンフィルターを用いて吸引ろ過し、イオン交換水で洗浄した。

試料中のセシウム、リチウム、ナトリウムは原子吸光分光光度計(日立製作所製、Z-8000)を用いて定量した。試料約 0.05 g を 2 mL のフッ化水素酸を含む 2 mol/L 硫酸 20 mL に溶解後分析を行った。

試料の脱水過程を熱重量・示差熱(TG-DTA)測定により調べた。測定にはセイコー電子工業製 TG/DTA32 を

用いた。昇温速度は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ とし、 800°C まで加熱した。

3. 結果と考察

3.1 合成

Cs_2CO_3 と Nb_2O_5 の所定比の混合物を 800°C で加熱後放冷する過程で、大気中の水分を定量的に層間に吸収すると考えられる。得られた試料の熱重量分析の結果を図 3(a)に示す。この結果より、層間水は組成式あたり 3.0 存在することが確認された。 $\text{Cs}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の XRD パターンを図 2(a)に示す。XRD パターンは、単一相として指数付けすることができた。Gasperin ら²⁰ は 1150°C の加熱により合成した $\text{Cs}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の斜方晶の格子定数を、 $a = 0.790\text{ nm}$, $b = 4.105\text{ nm}$, $c = 0.655\text{ nm}$ と報告している。本研究において 800°C で合成した試料の格子定数は $a = 0.7999(3)\text{ nm}$, $b = 4.035(7)\text{ nm}$, $c = 0.6547(2)\text{ nm}$ であり、報告値と近い値を示した。格子定数を表 1 に示す。

3.2 イオン交換

3.2.1 リチウムイオン交換

リチウムイオン交換生成物の XRD パターンを図 2(b)に示す。単一相として指数付けすることができた。この試料の熱重量分析の測定結果を図 3(b)に示す。層間水の脱離によると考えられる減量が室温から 250°C 付近までにはほぼ 3 段階で見られた。化学分析と熱重量分析の測定結果より、組成は $\text{Cs}_{0.26}\text{Li}_{3.01}\text{H}_{0.73}\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 7.8\text{H}_2\text{O}$ と見積もることができた。層間の Cs^+ の 75% が Li^+ に、18% が H^+ にイオン交換された試料が得られた。

表 1 にこの生成物の斜方晶の格子定数を示す。 a 軸と c 軸の格子定数は $\text{Cs}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の格子定数と比較してほとんど変化していないので、試料の層構造はイオン交換後も保たれているものと考えられる。Kinomura ら²⁰ は $\text{Cs}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ と同様の構造をもつ $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ について、 90°C において層間の K^+ と水溶液中の Li^+ とのイオン交換生成物について報告している。一部試料の分解が進行しつつ、最終的には $b = 4.09\text{ nm}$ の相が得られたと述べている。本研究では、 b 軸の格子定数は、 4.035 nm から 4.35 nm に大きく拡大した。 b 軸の拡大は、層間水が 3.0 から 7.8 に増加したことによると考えられる。増加した層間水は Kinomura らの報告と同様に、層間 I と層間 II のどちらにも存在すると考えられる。

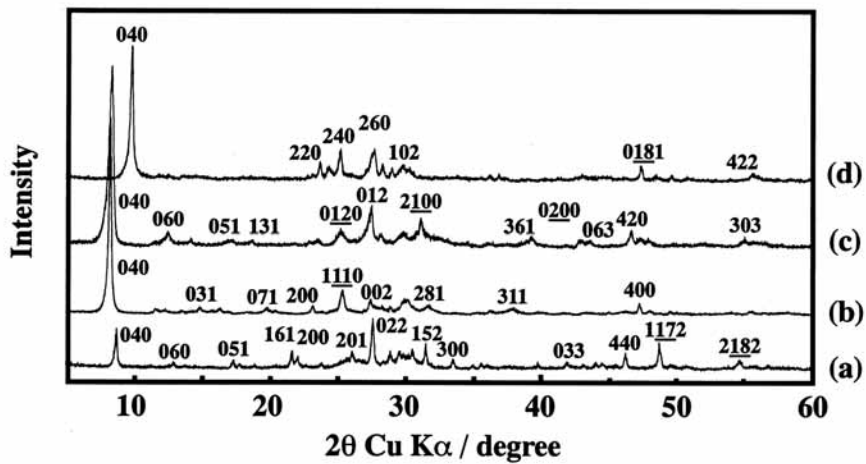


図2 生成物のXRDパターン (a) $\text{Cs}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (b) $\text{Cs}_{0.26}\text{Li}_{3.01}\text{H}_{0.73}\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 7.8\text{H}_2\text{O}$ (c) $\text{Cs}_{0.04}\text{Na}_{3.96}\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 7.0\text{H}_2\text{O}$ (d) $\text{Cs}_{0.68}\text{H}_{3.32}\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 4.0\text{H}_2\text{O}$

表1 組成と斜方晶格子定数

Compositions	a / nm	b / nm	c / nm
$\text{Cs}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3.0\text{H}_2\text{O}$	0.7999(3)	4.035(7)	0.6547(2)
$\text{Cs}_{0.26}\text{Li}_{3.01}\text{H}_{0.73}\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 7.8\text{H}_2\text{O}$	0.773	4.35	0.652
$\text{Cs}_{0.04}\text{Na}_{3.96}\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 7.0\text{H}_2\text{O}$	0.784	4.21	0.651
$\text{Cs}_{0.68}\text{H}_{3.32}\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 4.0\text{H}_2\text{O}$	0.765	3.62	0.655

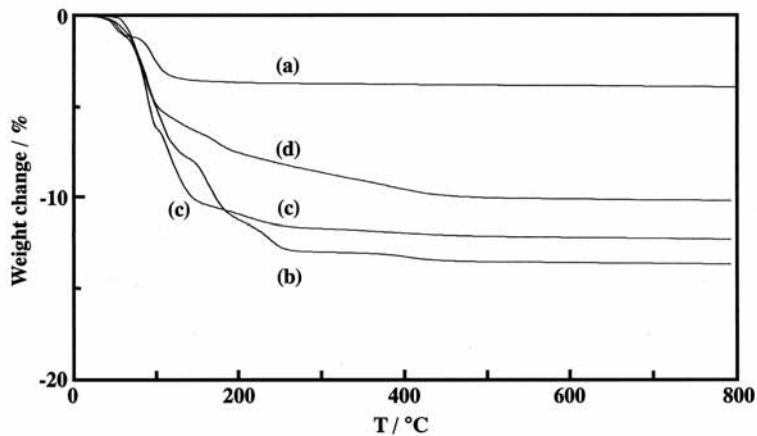


図3 熱重量分析結果 (a) $\text{Cs}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (b) $\text{Cs}_{0.26}\text{Li}_{3.01}\text{H}_{0.73}\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 7.8\text{H}_2\text{O}$ (c) $\text{Cs}_{0.04}\text{Na}_{3.96}\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 7.0\text{H}_2\text{O}$ (d) $\text{Cs}_{0.68}\text{H}_{3.32}\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 4.0\text{H}_2\text{O}$

3.2.2 ナトリウムイオン交換

ナトリウムイオン交換生成物の XRD パターンには、低角側に $d=1.11\text{ nm}$ と $d=1.05\text{ nm}$ のピークが確認された。これらのピークは、試料中に存在する層間距離の異なるふたつの相に対応するものと考えられる。この試料を 40°C で 1 時間加熱すると、層間距離の大きい相は消失し、層間距離の小さいものの単一相となった。XRD パターンを図 2(c) に示す。この試料の熱重量分析の測定結果を図 3(c) に示す。層間水の脱離によって考えられる減量が室温から 250°C 付近まで 3 段階で見られた。化学分析と熱重量分析の測定結果より、組成は $\text{Cs}_{0.04}\text{Na}_{3.96}\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 7.0\text{H}_2\text{O}$ と見積もることができた。層間の Cs^+ の 99% が Na^+ にイオン交換された試料が得られた。表 1 にこの生成物の斜方晶の格子定数を示す。a 軸と c 軸の格子定数は $\text{Cs}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の格子定数と比較してほとんど変化していないので、この場合も試料の層構造はイオン交換後も保たれているものと考えられる。Kinomura ら²³⁾ は $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ について、 90°C における Na^+ とのイオン交換生成物について調べており、 $b=4.23\text{ nm}$ の相が得られたと報告している。本研究で得られた試料の b 軸の格子定数は、 4.21 nm であり、報告値に近い。また、層間水の量も組成式あたり 7.0 と一致している。本研究で我々が得た Na^+ イオン交換生成物は、Kinomura らが $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ から得た生成物と同じ構造と組成を持つと考えられる。従って、層間水は層間 I と層間 II のどちらにも存在するようになると考えられる。

3.2.3 水素イオン交換

水素イオン交換生成物の XRD パターンを図 2(d) に示す。図に示すように単一相として指数付けすることができた。この試料の熱重量分析の測定結果を図 3(d) に示す。層間水の脱離によって考えられる減量が室温から始まり、 200°C 付近まで続いた。さらに 400°C 付近まで、層間の H^+ が構造の酸素と結合して H_2O となって脱離することによる減量が見られた。化学分析と熱重量分析の結果より、この生成物の組成は $\text{Cs}_{0.08}\text{H}_{3.32}\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 4.0\text{H}_2\text{O}$ と見積もることができた。層間の Cs^+ はその 83% が溶出し H^+ に交換された。表 1 にこの生成物の斜方晶の格子定数を示す。この場合も、a 軸と c 軸の格子定数はほとんど変化していない。b 軸の格子定数は 4.035 nm から 3.62 nm に減少した。これは、層間水が 3.0 から 4.0 に若干増加したものの、イオン半径の大きいセシウムイオンが水素イオンにイオン交換されたことによるものと考えられる。 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の b 軸の格子定数が 3.76 nm と 3.62 nm に近いことより、

層間水はもとの $\text{Cs}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ と同様に層間 I のみに存在すると考えられる。

4. まとめ

層状ニオブ酸塩 $\text{Cs}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を合成した。この化合物の層間に存在する Cs^+ と、 Li^+ 、 Na^+ および H^+ のイオン交換について調べた。 Li^+ イオン交換では、 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ から得られたとする報告と比べ大きな層間距離の生成物が得られた。 Cs^+ の 75% が Li^+ に、18% が H^+ にイオン交換された。層間水は 3.0 から 7.8 に増加し、層間 I と層間 II のどちらにも存在するようになったと考えられる。 Na^+ イオン交換では、 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ から得られたとする報告と同様の試料が得られた。 Cs^+ の 99% が Na^+ にイオン交換された。層間水は 3.0 から 7.0 に増加し、層間 I と層間 II のどちらにも存在するようになった。 H^+ イオン交換では、 Cs^+ の 83% が H^+ にイオン交換された試料が得られた。層間水は 3.0 から 4.0 に増加したが、 $\text{Cs}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ と同様に層間 I のみに存在すると考えられる。本研究で得られたイオン交換試料は、リチウム二次電池の正極材料への応用が期待される。

文献

- 1) 大橋正夫、植田義文、徳山工業高等専門学校研究紀要、第 19 号、41(1995).
- 2) 大橋正夫、徳山工業高等専門学校研究紀要、第 20 号、7(1996).
- 3) 大橋正夫、徳山工業高等専門学校研究紀要、第 21 号、87(1997).
- 4) M. Ohashi, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **311**, 51(1998).
- 5) 大橋正夫、徳山工業高等専門学校研究紀要、第 22 号、61(1998).
- 6) 大橋正夫、徳山工業高等専門学校研究紀要、第 23 号、61(1998).
- 7) M. Ohashi, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **341**, 265(2000).
- 8) 大橋正夫、徳山工業高等専門学校研究紀要、第 24 号、37(2000).
- 9) 大橋正夫、徳山工業高等専門学校研究紀要、第 25 号、31(2001).
- 10) M. Ohashi, Key Engineering Materials, **216**, 119 (2002).
- 11) M. Ohashi, Key Engineering Materials, **228-229**, 289(2002).
- 12) 大橋正夫、徳山工業高等専門学校研究紀要、第 26 号、49(2002).

- 13) 大橋正夫、徳山工業高等専門学校研究紀要、第 27 号、23(2003).
- 14) M. Ohashi, J. Ceram. Soc. Japan, **112**, S114(2004).
- 15) M. Ohashi, Solid State Ionics, **172**, 31(2004).
- 16) 大橋正夫、徳山工業高等専門学校研究紀要、第 28 号、37(2004).
- 17) 大橋正夫、徳山工業高等専門学校研究紀要、第 29 号、29(2005).
- 18) M. Ohashi, Key Engineering Materials, **388**, 289(2009) in press.
- 19) 大橋正夫、徳山工業高等専門学校研究紀要、第 30 号、27(2006).
- 20) 大橋正夫、徳山工業高等専門学校研究紀要、第 31 号、37(2007).
- 21) M. Gasperin and M. T. L. Bihan, J. Solid State Chem., **33**, 83(1980).
- 22) M. Gasperin and M. T. L. Bihan, J. Solid State Chem., **43**, 346(1982).
- 23) N. Kinomura, N. Kumada and F. Muto, J. Chem. Soc. Dalton Trans. , 2349(1985).

(2008. 9. 16 受理)