

層状結晶 $\text{Rb}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ の合成とイオン交換

大橋 正夫^{*1} 加藤 摩耶^{*2}

Preparation and Ion Exchange of Layer Structured Crystal $\text{Rb}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$

Masao OHASHI ^{*1} and Maya KATOH ^{*2}

Abstract

A layer structured crystal $\text{Rb}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ has been prepared by a solid state reaction using Rb_2CO_3 , TiO_2 and Nb_2O_5 at 1100°C . The ion exchange reactions of Rb^+ in the interlayer space with the alkali and hydrogen ions were studied in aqueous solutions. The products were characterized by chemical analysis, TG-DTA and XRD. The single phases of lithium, sodium and hydrogen ion exchange products were obtained. They contained interlayer water and the host layers were retained on the ion exchanges. The compositions of the single phases were estimated.

Key Words : layer structure, titanate, niobium, rubidium, ion exchange

1. 緒言

層状の結晶構造をもつチタン酸塩のうち、 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ や $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ は、古くからイオン交換体やインターカレーションのホストとして多くの研究がなされてきた。また、最近では、光触媒等の新しい機能材料としての研究例も増えてきている。これに対して、我々は研究例の比較적少なかつた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、これら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の単位の層を構成するチタンサイトの一部を、5価のニオブが占めると考えることのできる層状チタンニオブ酸塩の $\text{Cs}_4\text{TiNbO}_5$ や $\text{Cs}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_7$ 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, 22)} さらに、チタンを含まない層状ニオブ酸塩である $\text{Cs}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ について調べ、この場合も、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イオン交換体を得ることが出来た。²¹⁾ 本研究では、研究例のいまだ少ない層状チタンニオブ酸塩として、4価のチタン

の占めるチタンサイトの6分の1を5価のニオブに置き換えた構造をもつ層状結晶 $\text{Rb}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ を取り上げた。この化合物のリチウム二次電池正極や光触媒等への応用の前段階として、層間に存在する Rb^+ と、 Li^+ 、 Na^+ および H^+ とのイオン交換生成物について調べた。

$\text{Rb}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ の構造を図1に示す。²³⁾ TiO_6 および NbO_6 八面体が稜を共有して3個連なったものが構造の単位となつて、4価のチタン、5価のニオブおよび酸化物イオンからなる積み重なるの単位となる層を作っている。この層は、 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ や $\text{Cs}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_7$ の層と構造的に同等であるが、積み重なるの方法に若干の違いがある。また、層と層の間(層間)に存在するアルカリ金属の量が異なる。各層は負に帯電しており、これは層間に存在する1価のルビジウムイオン Rb^+ により補償されている。このような層間に存在するアルカリ金属イオンなどは、イオン交換反応により他のアルカリ金属イオンや水素イオンと容易に交換することが知られている。本研究では、層間の Rb^+ のイオン交換を水溶液中で試みた。原子吸光分析、熱量示差熱分析および粉末X線回折測定により、得られた生成物の構造と組成について明らかにした。

^{*1} 一般科目(化学)

^{*2} 土木建築工学科

図1 $\text{Rb}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ の構造

2. 実験

$\text{Rb}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ の合成は Hervieu ら²³⁾の報告に従った。炭酸ルビジウム(Rb_2CO_3)、酸化チタン(IV)(TiO_2)および酸化ニオブ(V) (Nb_2O_5)を用いた。所定比の混合物を 1100°C で20時間加熱後、粉碎混合した。これを再び 1100°C で20時間加熱して試料を得た。 800°C で20時間加熱後すぐに、粉末X線回折測定(XRD)を行った。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 の LiNO_3 と 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 水溶液を用いた。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 1.5 g 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 Rb , Li および Na 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分析(TG-DTA)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°C/min とし、 800°C まで加熱した。

3. 結果と考察

3.1 合成

合成した $\text{Rb}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ 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。Hervieu ら²³⁾ は本研究と同じく 1100°C の加熱により合成した試料の単斜晶の格子定数を、 $a = 1.9073(7)\text{ nm}$, $b = 0.3814(1)\text{ nm}$, $c = 0.9223(4)\text{ nm}$, $\beta = 100.93(4)^\circ$ と報告している。本研究において合成した試料の格子定数は $a = 1.940(6)\text{ nm}$, $b = 0.3801(2)\text{ nm}$, $c = 0.9535(14)\text{ nm}$, $\beta = 102.6(1)^\circ$ であり、いずれの格子定数も報告値と近い値を示した。本研究で得られた試料の格子定数を表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(a)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 500°C を少し過ぎるまで見られた。化学分析と熱重量分析の測定結果より、組成は $\text{Rb}_{0.30}\text{Li}_{2.40}\text{H}_{0.30}\text{Ti}_5\text{NbO}_{14} \cdot 4.4\text{H}_2\text{O}$ と見積もることができた。層間の Rb^+ の 80% が Li^+ に、 10% が H^+ に、合わせて 90% がイオン交換された試料が得られた。別にイオン交換反応を3日間行ったところ、 Rb^+ の 45% が Li^+ に、 16% が H^+ に、合わせて 61% がイオン交換された試料が得られた。イオン交換の反応時間を長くすることにより、イオン交換される Rb^+ の割合が多くなることがわかった。

表1に9日間イオン交換を行った試料の単斜晶の格子定数を示す。 b 軸と c 軸の格子定数はもとの $\text{Rb}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ 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。 a 軸の格子定数は、 1.940 nm から 2.03 nm に拡大した。これは、イオン交換にともなう層間水が導入されたことによると考えられる。

Grandin ら²⁴⁾ は $\text{Rb}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ と同じ層状構造をもち、層間に K^+ が存在する $\text{K}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ のイオン交換生成物について報告している。彼らは、まず層間の K^+ をすべて H^+ とイオン交換した試料 $\text{H}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を得た後、 Li^+ とのイオン交換により、 $\text{HLi}_2\text{Ti}_5\text{NbO}_{14} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を得ている。単斜晶の格子定数は、 $a = 2.0095\text{ nm}$, $b = 0.3772\text{ nm}$, $c = 0.9201\text{ nm}$, $\beta = 90.82^\circ$ と報告されている。表1に示す結果と比較すると、本研究で得られた試料では、若干 c 軸と β が大きい、ほぼ同様の格子定数と言える。

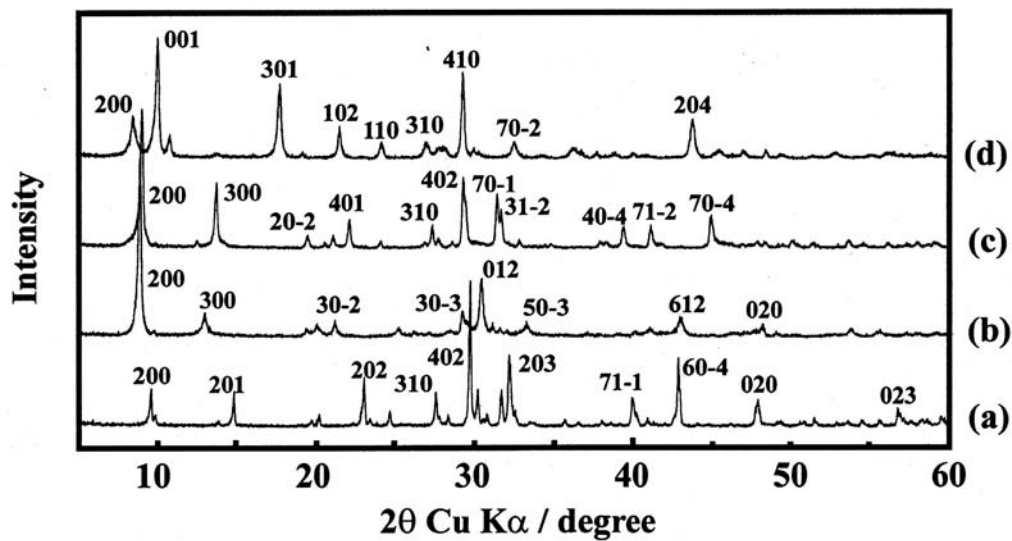


図2 生成物のXRDパターン (a) $\text{Rb}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ (b) $\text{Rb}_{0.30}\text{Li}_{2.40}\text{H}_{0.30}\text{Ti}_5\text{NbO}_{14} \cdot 4.4\text{H}_2\text{O}$ (c) $\text{Rb}_{0.18}\text{Na}_{2.75}\text{H}_{0.07}\text{Ti}_5\text{NbO}_{14} \cdot 4.2\text{H}_2\text{O}$ (d) $\text{Rb}_{0.33}\text{H}_{2.67}\text{Ti}_5\text{NbO}_{14} \cdot 1.9\text{H}_2\text{O}$

表1 組成と単斜晶格子定数

Compositions	a / nm	b / nm	c / nm	$\beta / ^\circ$
$\text{Rb}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$	1.940(6)	0.3801(2)	0.9535(14)	102.6(1)
$\text{Rb}_{0.30}\text{Li}_{2.40}\text{H}_{0.30}\text{Ti}_5\text{NbO}_{14} \cdot 4.4\text{H}_2\text{O}$	2.03	0.377	0.955	99.6
$\text{Rb}_{0.18}\text{Na}_{2.75}\text{H}_{0.07}\text{Ti}_5\text{NbO}_{14} \cdot 4.2\text{H}_2\text{O}$	2.03	0.376	0.942	103
$\text{Rb}_{0.33}\text{H}_{2.67}\text{Ti}_5\text{NbO}_{14} \cdot 1.9\text{H}_2\text{O}$	2.14	0.376	0.895	101

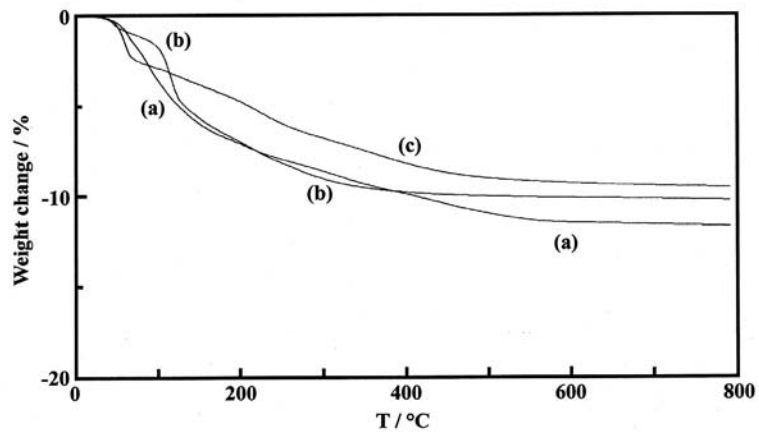


図3 熱重量分析結果 (a) $\text{Rb}_{0.30}\text{Li}_{2.40}\text{H}_{0.30}\text{Ti}_5\text{NbO}_{14} \cdot 4.4\text{H}_2\text{O}$ (b) $\text{Rb}_{0.18}\text{Na}_{2.75}\text{H}_{0.07}\text{Ti}_5\text{NbO}_{14} \cdot 4.2\text{H}_2\text{O}$ (c) $\text{Rb}_{0.33}\text{H}_{2.67}\text{Ti}_5\text{NbO}_{14} \cdot 1.9\text{H}_2\text{O}$

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 $d=1.10\text{ nm}$ のピークが確認されたが、このピークは、試料を 40°C で 1 時間加熱すると消失し、単一相として指数付けすることができた。

単一相の 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(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 300°C 付近まで 2 段階にわたって見られた。化学分析と熱重量分析の測定結果より、組成は $\text{Rb}_{0.18}\text{Na}_{2.75}\text{H}_{0.07}\text{Ti}_5\text{NbO}_{14} \cdot 4.2\text{H}_2\text{O}$ と見積もることができた。層間の Rb^+ の 92% が Na^+ に、2% が H^+ に、合わせて 94% がイオン交換された試料が得られた。別にイオン交換反応を 3 日間行ったところ、 Rb^+ の 67% が Na^+ に、15% が H^+ に、合わせて 82% がイオン交換された試料が得られた。この場合も Li^+ のイオン交換と同様に、イオン交換の反応時間を長くすることにより、イオン交換される Rb^+ の割合が多くなることがわかった。

表 1 に 9 日間イオン交換を行った試料の単斜晶の格子定数を示す。b 軸と c 軸の格子定数は $\text{Rb}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ 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。a 軸の格子定数は、 1.940 nm から 2.03 nm に拡大した。イオン交換にともなう層間水が導入されたことによると考えられる。

Grandin ら²⁴⁾ は $\text{H}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14} \cdot \text{H}_2\text{O}$ と Na^+ とのイオン交換により、 $\text{HNa}_2\text{Ti}_5\text{NbO}_{14} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を得ている。単斜晶の格子定数は、 $a=2.0152\text{ nm}$, $b=0.3768\text{ nm}$, $c=0.9217\text{ nm}$, $\beta=95.53^\circ$ と報告されている。表 1 に示す結果と比較すると、本研究において合成した試料は、若干 c 軸と β が大きい、ほぼ同様の格子定数を示している。

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(c) 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始まり、 300°C 付近まで続いた。さらに 500°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 $\text{Rb}_{0.33}\text{H}_{2.67}\text{Ti}_5\text{NbO}_{14} \cdot 1.9\text{H}_2\text{O}$ と見積もることができた。層間の Rb^+ はその 89% が溶出し、 H^+ に交換された。

表 1 にこの生成物の単斜晶の格子定数を示す。この場合も、b 軸と c 軸の格子定数はほとんど変化していない。a 軸の格子定数は 1.940 nm から 2.14 nm に拡大した。

イオン交換にともなう層間水が導入されたことによると考えられる。

Grandin ら²⁴⁾ が得た $\text{H}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14} \cdot \text{H}_2\text{O}$ の格子定数は $a=2.024\text{ nm}$, $b=0.3764\text{ nm}$, $c=0.927\text{ nm}$, $\beta=117.75^\circ$ と報告されている。表 1 に示す結果と比較すると、本研究において合成した試料は、a 軸が大きく、c 軸と β が小さくなっているが、これは含まれる層間水の違いによるものと考えられる。

4. まとめ

層状結晶 $\text{Rb}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ を合成した。この化合物の層間に存在する Rb^+ と、 Li^+ , Na^+ および H^+ のイオン交換について調べた。イオン交換生成物はいずれも層間水を含んだ。 Li^+ イオン交換では、 Rb^+ の 80% が Li^+ に、10% が H^+ に、合わせて 90% がイオン交換された試料が得られた。 Na^+ イオン交換では、 Rb^+ の 92% が Na^+ に、2% が H^+ に、合わせて 94% がイオン交換された試料が得られた。 H^+ イオン交換では、 Rb^+ の 89% が H^+ にイオン交換された試料が得られた。本研究で得られたイオン交換生成物は、リチウム二次電池正極材料や光触媒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(1999).
- 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**, 97(2009).
- 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) 大橋正夫、徳山工業高等専門学校研究紀要、第 32 号、29(2008).
- 22) M. Ohashi, Key Engineering Materials, **421-422**, 455(2010), in press
- 23) M. Hervieu, H. Rebbah, G. Desgardin and B. Raveau, J. Solid State Chem., **35**, 200(1980).
- 24) A. Grandin, M-M. Borel, G. Desgardin and B. Raveau, Rev. Chim. Min., **18**, 322(1981).

(2009. 9. 28 受理)