

# 層状結晶RbTiTaO<sub>5</sub>の合成とイオン交換生成物

大橋 正夫 \*

## Preparation of Layer Structured Crystal RbTiTaO<sub>5</sub> and Ion Exchange Products

Masao OHASHI \*

### Abstract

The layer structured crystal RbTiTaO<sub>5</sub> has been prepared in a solid state reaction using Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> at 900° C. Ion exchange reactions of Rb<sup>+</sup> in the interlayer space were studied in aqueous solutions. The single phases of lithium, sodium and hydrogen ion exchange products were obtained and they contained interlayer water. The ion exchange products were characterized by chemical analysis, XRD and TG-DTA. The interlayer water of the lithium ion exchange product was removed by heating at 160° C in a vacuum. The resulting product was evaluated for use as the cathode in a lithium battery.

**Key Words :** layer structure, rubidium, titanium, tantalum, ion exchange, cathode material

### 1. 緒言

層状の結晶構造をもつ遷移金属酸素酸塩には、チタン酸塩、バナジウム酸塩、マンガン酸塩、コバルト酸塩、ニオブ酸塩、モリブデン酸塩、タンタル酸塩、タングステン塩酸、ウラン酸塩など多くの化合物が知られている。我々はこれまでに、層状構造をもつ遷移金属酸素酸塩の合成と利用について研究を進めてきた。層状チタン酸塩については、lepidocrocite (γ-FeOOH) 型構造をもつ一連の化合物について調べ、これらから誘導されるイオン交換生成物は、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た<sup>1-20)</sup>。また、チタン酸塩中のチタンイオン (Ti<sup>4+</sup>) の一部を、ニオブイオン (Nb<sup>5+</sup>) に置き換えたと考えることのできる、層状チタンニオブ酸塩のCsTiNbO<sub>5</sub><sup>21,22)</sup>、CsTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub><sup>23)</sup>、Rb<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>NbO<sub>14</sub><sup>24)</sup> や、層状ニオブ酸塩Cs<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>·3H<sub>2</sub>O<sup>25,26)</sup> についても調べ、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報告した。さらに、層状モリブデン酸塩Cs<sub>2</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>16</sub>およびCs<sub>2</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>22</sub>について調べ、イオン交換法を用いて、その関連化合物の合成に成功している<sup>27,28)</sup>。

本研究では、チタン酸塩中のチタンイオン (Ti<sup>4+</sup>) の一

部を、タンタルイオン (Ta<sup>5+</sup>) に置き換えたと考えることのできる、層状チタンタンタル酸塩である、RbTiTaO<sub>5</sub>を取り上げた。この化合物に関する研究は少ない。二次電池正極材料や光触媒等への応用が考えられる。この化合物の構造を図1に示す<sup>29,30)</sup>。TiO<sub>6</sub>およびTaO<sub>6</sub>八面体が稜や頂点を共有してジグザグに連なって層を形成している。このTi<sup>4+</sup>、Ta<sup>5+</sup>およびO<sup>2-</sup>によって構成される層が、積み重なるの単位の層となり、層状結晶を形作っている。個々の層は[M<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]<sup>-</sup> (M = Ti or Ta) と表すことができ、負に

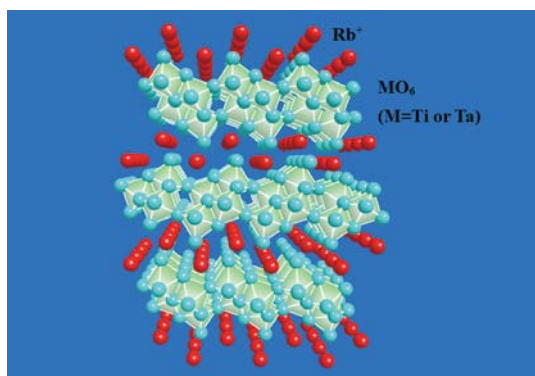


図1 RbTiTaO<sub>5</sub>の構造

\* 一般科目 (化学)

帯電している。この負電荷は、層と層の間（層間）に存在する1価のルビジウムイオン ( $\text{Rb}^+$ ) の正電荷により補償され、電気的の中性を保っている。

本研究では、まず、 $\text{RbTiTaO}_5$  を合成した。その後、層間のルビジウムイオンについて、リチウムイオン ( $\text{Li}^+$ )、ナトリウムイオン ( $\text{Na}^+$ ) および水素イオン ( $\text{H}^+$ ) とのイオン交換を試み、生成物の組成、構造について調べた。通常、化合物中のアルカリ金属イオンを他のアルカリ金属イオンと水溶液中でイオン交換する場合は、いったん酸水溶液を用いて、水素イオンで交換し、水素型試料を得る。この中の水素イオンを、他のアルカリ金属イオンを含む水溶液を用いて、2段階目のイオン交換を行うという方法が多く行われている<sup>30)</sup>。これまでの我々の層状チタン酸塩の研究においては、層間にセシウムイオンやルビジウムイオンを含む場合は、水素型を経由せずに直接アルカリ金属イオンとイオン交換可能であることを見出している。これは、セシウムイオンやルビジウムイオンが比較的大きいイオン半径を持ち、あらかじめ層間を押し広げている効果を持つことによると考えられる。本研究においても、同様に直接アルカリ金属イオンとのイオン交換を試みた。また、リチウムイオン交換生成物については、リチウム電池の正極材料への応用について検討した。

## 2. 実験

$\text{RbTiTaO}_5$  の合成では原料として、炭酸ルビジウム ( $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ )、二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) および酸化タンタル (V) ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) を用いた。所定比の混合物を  $900^\circ\text{C}$  で 20 時間加熱後、粉砕混合した。これを再び  $900^\circ\text{C}$  で 20 時間加熱して試料を得た。

$\text{Li}^+$  および  $\text{Na}^+$  のイオン交換には  $1.0\text{ M LiNO}_3$  および  $\text{NaNO}_3$  水溶液を用いた。 $60^\circ\text{C}$  で 3 日間反応させ、水溶液は毎日新しいものに代えた。 $\text{H}^+$  のイオン交換は  $0.05\text{ M H}_2\text{SO}_4$  溶液を用いて、室温で行った。いずれの場合も、試料約  $2\text{ g}$  に対して  $1\text{ L}$  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  $\text{Rb}$ 、 $\text{Li}$  および  $\text{Na}$  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  $0.05\text{ g}$  を  $1\text{ mL}$  のフッ化水素酸を含む  $2\text{ mol/L}$  硫酸  $20\text{ mL}$  に溶解後分析を行った。 $\text{Rb}$  は蛍光分析により行った。

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  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  とし、 $600^\circ\text{C}$  まで加熱した。粉末 X 線回折測定 (XRD) には理学電機製 RINT-Ultima<sup>+</sup> を用いた。

リチウム電池の正極は、試料にアセチレンブラックおよびテフロン粉末が各  $10\%$  となるように加えて作成した。この正極混合物を真空中  $160^\circ\text{C}$  で 1 時間加熱して乾燥した。対極にはリチウム金属を用い、電解質溶液にはプロピレンカーボネイト (propylene carbonate, PC) の  $1.0\text{ M LiClO}_4$  溶液を用いた。電流密度は  $0.10\text{ mA}/\text{cm}^2$  とし、定電流で放電を行った。電池の組立ておよび充放電はすべてアルゴンガスを満たしたドライボックス (美和製作所製、DBO-1K 型) 中で行った。酸素と水分量は  $1\text{ ppm}$  以下に保った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 $\text{RbTiTaO}_5$ の合成

合成した  $\text{RbTiTaO}_5$  の XRD パターンを図 2 (a) に示す。XRD パターンは、斜方晶の単一相として指数付けすることができた。Rebbah ら<sup>30)</sup> は  $1200^\circ\text{C}$  の加熱により合成した  $\text{RbTiTaO}_5$  の斜方晶の格子定数を、 $a = 0.6451\text{ nm}$ 、 $b = 0.3812\text{ nm}$ 、 $c = 1.9000\text{ nm}$  と報告している。本研究ではより低温の  $900^\circ\text{C}$  で合成することができた。合成には、 $1200^\circ\text{C}$  という高温は必ずしも必要ではないことがわかった。試料の格子定数は  $a = 0.6453(5)\text{ nm}$ 、 $b = 0.3810(2)\text{ nm}$ 、 $c = 1.891(2)\text{ nm}$  であり、Rebbah らの報告値とほぼ同様の値を示した。

本研究で得られた試料の格子定数を表 1 にまとめて示す。

### 3.2 リチウムイオン交換生成物

リチウムイオン交換生成物の XRD パターンには、低角側に  $d = 1.23\text{ nm}$  と  $d = 1.19\text{ nm}$  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  $80^\circ\text{C}$  で 1 時間加熱すると、 $d = 0.98\text{ nm}$  の単一相となった。この単一相の XRD パターンを図 2 (b) に示す。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  $200^\circ\text{C}$  付近まで 2 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  $\text{Rb}_{0.1}\text{Li}_{0.73}\text{H}_{0.10}\text{TiTaO}_5 \cdot 1.0\text{H}_2\text{O}$  と見積もることができた。層間の  $\text{Rb}^+$  の  $73\%$  が  $\text{Li}^+$  に、 $10\%$  が  $\text{H}^+$  にイオン交換された試料が得られた。XRD パターンは斜方晶ではなく、単斜晶で指数付けすることができた。表 1 にこの生成物の格子定数を示す。層に平行な向きの  $a$  軸と  $b$  軸の格子定数はもとの  $\text{RbTiNbO}_5$  の格子定数と比較してほとんど変化していないことより、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。層間距離 ( $c$  軸長  $\times \sin \beta$  の  $1/2$  に相当

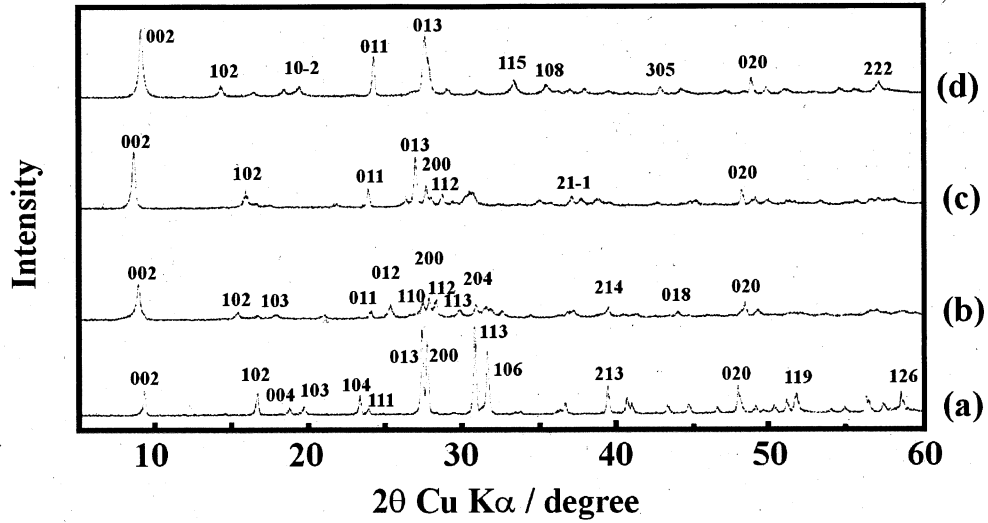


図2 生成物のXRDパターン (a) RbTiTaO<sub>5</sub> (b) Rb<sub>0.17</sub>Li<sub>0.73</sub>H<sub>0.10</sub>TiTaO<sub>5</sub>·1.0H<sub>2</sub>O (c) Rb<sub>0.04</sub>Na<sub>0.96</sub>TiTaO<sub>5</sub>·1.1H<sub>2</sub>O (d) Rb<sub>0.03</sub>H<sub>0.97</sub>TiTaO<sub>5</sub>·0.73H<sub>2</sub>O

表1 生成物の組成と格子定数

Compositions	a / nm	b / nm	c / nm	β / °
RbTiTaO <sub>5</sub>	0.6453(3)	0.3810(2)	1.891(2)	90
Rb <sub>0.17</sub> Li <sub>0.73</sub> H <sub>0.10</sub> TiTaO <sub>5</sub> ·1.0H <sub>2</sub> O	0.649	0.377	1.98	81.6
Rb <sub>0.04</sub> Na <sub>0.96</sub> TiTaO <sub>5</sub> ·1.1H <sub>2</sub> O	0.645	0.379	2.02	89.3
Rb <sub>0.03</sub> H <sub>0.97</sub> TiTaO <sub>5</sub> ·0.73H <sub>2</sub> O	0.646	0.374	2.03	70.9

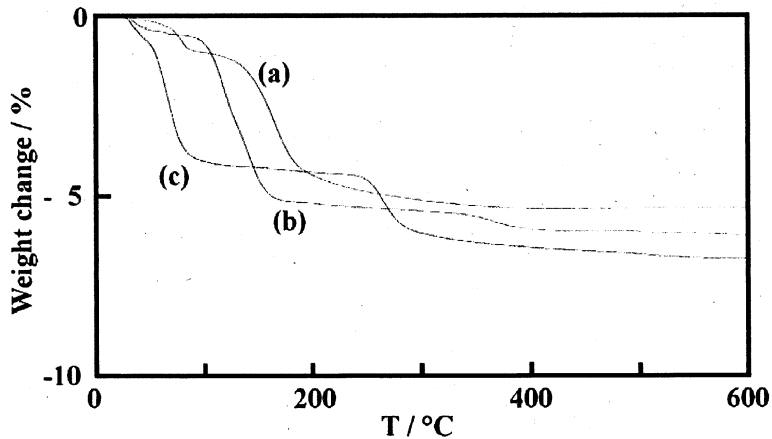


図3 熱重量分析結果 (a) Rb<sub>0.17</sub>Li<sub>0.73</sub>H<sub>0.10</sub>TiTaO<sub>5</sub>·1.0H<sub>2</sub>O (b) Rb<sub>0.04</sub>Na<sub>0.96</sub>TiTaO<sub>5</sub>·1.1H<sub>2</sub>O (c) Rb<sub>0.03</sub>H<sub>0.97</sub>TiTaO<sub>5</sub>·0.73H<sub>2</sub>O

する)は、0.946nm から 0.980nm に増加した。これは、イオン交換に伴って、層間水が導入されたことによるものと考えられる。Rebbah<sup>32)</sup>らは、いったん層間のアルカリ金属イオンを水素イオンに交酸した後、さらに LiCl 水溶液で処理することによりリチウムイオン交換生成物である  $\text{Li}_{2/3}(\text{H}_2\text{O})_{1/3}\text{TiTaO}_5 \cdot (4/3)\text{H}_2\text{O}$  を合成したと報告している。本研究で得られた試料と比べ、リチウムイオンの含有量が少なく、水素イオンの含有量が多い。また、層間水の量が多い。これは、生成する経路が異なるためであると考えられる。斜方晶の格子定数は  $a = 0.6464 \text{ nm}$ 、 $b = 0.3787 \text{ nm}$ 、 $c = 2.237 \text{ nm}$  と報告しており、本研究で得られた値に比べると、 $a$  軸と  $b$  軸の値はほぼ等しく、層構造はやはり保たれている。層間距離が 1.12nm とかなり大きい理由は、層間水が多く含まれるためであると考えられる。

### 3.3 ナトリウムイオン交換生成物

ナトリウムイオン交換生成物の XRD パターンにおいても、リチウムイオン交換生成物の XRD パターンと同様に、低角側に  $d = 1.22 \text{ nm}$  と  $d = 1.04 \text{ nm}$  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  $80^\circ\text{C}$  で 1 時間加熱すると、 $d = 1.01 \text{ nm}$  の単一相となった。この単一相の XRD パターンを図 2 (b) に示す。熱重量分析の測定結果を図 2 (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  $160^\circ\text{C}$  付近まで見られた。化学分析と熱重量分析の測定結果より、組成は  $\text{Rb}_{0.04}\text{Na}_{0.96}\text{TiTaO}_5 \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$  と見積もることができた。層間の  $\text{Rb}^+$  の 96% が  $\text{Na}^+$  にイオン交換された試料が得られた。リチウムイオン交換生成物の場合と同じく、XRD パターンは斜方晶ではなく、単斜晶で指数付けすることができた。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、層に平行な向きの  $a$  軸と  $b$  軸の格子定数はもとの  $\text{RbTiNbO}_5$  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。層間距離は、0.946 nm から 1.01 nm に増加した。イオン交換に伴って、層間水が導入されたことによるものと考えられる。Rebbah<sup>32)</sup>らはリチウムイオン交換生成物の場合と同様に、水素型を経て  $\text{Na}_{2/3}(\text{H}_2\text{O})_{1/3}\text{TiTaO}_5 \cdot (4/3)\text{H}_2\text{O}$  を合成したと報告している。本研究で得られた試料と比べ、ナトリウムイオンの含有量が少なく、水素イオンが多く残っている。また、層間水の量が多い。斜方晶の格子定数は  $a = 0.6464 \text{ nm}$ 、 $b = 0.3787 \text{ nm}$ 、 $c = 2.237 \text{ nm}$  と報告している。本研究で得られた値に比べると、 $a$  軸と  $b$  軸の値はほぼ等しいことから、層構造

は保たれていることがわかる。層間距離は 1.12nm とかなり大きく、これは、層間水が多いためであると考えられる。

### 3.4 水素イオン交換生成物

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、 $100^\circ\text{C}$  付近まで続いた。その後、層間の  $\text{H}^+$  と構造中の酸化物イオン ( $\text{O}^{2-}$ ) が結合し水分子として離脱することによる減量が  $270^\circ\text{C}$  まで続いた。化学分析と熱重量分析の結果より、この生成物の組成は  $\text{Rb}_{0.03}\text{H}_{0.97}\text{TiTaO}_5 \cdot 0.73\text{H}_2\text{O}$  と見積もることができた。層間の  $\text{Rb}^+$  はその 97% が溶出し  $\text{H}^+$  に交換された。この場合も XRD パターンは斜方晶ではなく、単斜晶で指数付けすることができた。表 1 にこの生成物の斜方晶の格子定数を示す。 $a$  軸と  $b$  軸の格子定数は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。層間距離は、0.946 nm から 0.96 nm に極めてわずかに増加した。これは、リチウムイオン交換生成物やナトリウムイオン交換生成物に比べ、層間水の導入量が少ないためであると考えられる。Rebbah<sup>32)</sup>らは、 $\text{RbTiTaO}_5$  と同様の構造を持ち、層間にカリウムイオンが存在する結晶  $\text{KTiTaO}_5$  を塩酸で処理することにより、層間水を含まない水素型の  $\text{HTiTaO}_5$  を得ている。斜方晶の格子定数は  $a = 0.6478 \text{ nm}$ 、 $b = 0.3776 \text{ nm}$ 、 $c = 1.6651 \text{ nm}$  と報告している。本研究で得られた値に比べると、 $a$  軸と  $b$  軸の値はほぼ等しい。層間距離が本研究で得られた試料と比べ、0.83nm と小さい。これは、彼らが得た水素型試料には層間水が含まれないためであると考えられる。水素イオン交換においては、出発物質の違いにより、層間水の有無に違いが生ずることが分かった。

### 3.5 リチウム電池特性

リチウムイオン交換生成物を真空中  $160^\circ\text{C}$  で加熱し、層間水を取り除いた試料は、リチウム二次電池の正極材料として利用可能であると考えられる。図 4 にその放電曲線を示す。レストポテンシャルは 3.0V であった。放電はリチウムイオンの層間へのインターカレーションに対応し還元過程である。この放電により、 $\text{Ti}^{4+}$  および  $\text{Ta}^{5+}$  の還元が進行しているものと考えられる。放電容量はおおよそ  $380 \text{ mAhg}^{-1}$  と非常に大きな値を示した。これは、組成式あたり 4.7 の  $\text{Li}^+$  がインターカレーションしたことに相当する。組成式あたり 2 のリチウ

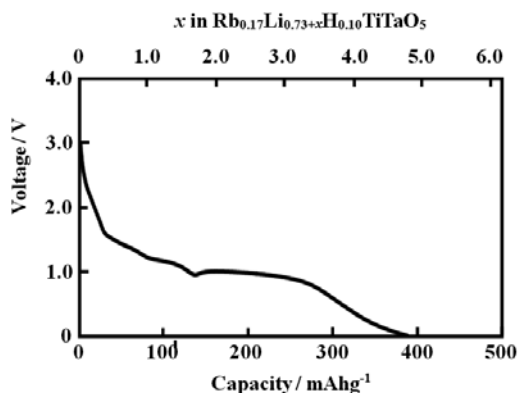


図 4 Rb<sub>0.17</sub>Li<sub>0.73</sub>H<sub>0.10</sub>TiNbO<sub>5</sub>の放電曲線

ムがインターカレーションすることは、Ti<sup>4+</sup>と Ta<sup>5+</sup>がすべて Ti<sup>3+</sup>と Ta<sup>4+</sup>に還元されることに相当する。Ti<sup>2+</sup>や Ta<sup>3+</sup>まで還元されている可能性も考えられる。しかしながら 1V 以下の低電位での放電では、溶媒であるプロピレンカーボネートの還元分解が一部進行している可能性が考えられ、定量的にこれらの金属イオンが還元されてはいない可能性がある<sup>39</sup>。今後は充電が可能かどうかを調べ、可能であれば、さらにその充放電特性を明らかにする。その過程で、金属イオンもどこまで還元されるか、明らかになるものと考えられる。また、先に報告した<sup>22)</sup>、同様の層状構造を持つ CsTiNbO<sub>5</sub>から層間のセシウムイオン (Cs<sup>+</sup>) とリチウムイオンとのイオン交換により得られた試料を用いた場合の充放電特性と比較し、特性の違いを明らかにする予定である。チタンやタンタルは毒性のある元素ではないことから、本研究で見いだした化合物は、高容量の環境調和型正極材料としての可能性を有するものと考えられる。

#### 4. まとめ

層状結晶 RbTiTaO<sub>5</sub> を合成した。この化合物の層間に存在するルビジウムイオン (Rb<sup>+</sup>) と、リチウム、ナトリウムおよび水素のイオン交換について調べた。イオンの種類により、Rb<sup>+</sup>は 83% から 97% までイオン交換され、交換後も層構造は保たれることがわかった。リチウムイオン交換生成物を加熱して層間水を除いた試料は、リチウム電池の正極として利用可能であることを見出した。380 mAhg<sup>-1</sup> の大きな放電容量を示した。今後、充電可能性とリチウム二次電池正極としての特性を調べる予定である。

#### 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, チタン酸アルカリ, セラミックスの事典, 朝倉書店, p. 370 (2009).
- 20) 大橋正夫, 片山美乃里, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 34 号, 43(2010).
- 21) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 30 号, 27(2006).
- 22) M. Ohashi, Key Engineering Materials, **421-422**, 455(2010).
- 23) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 31 号, 37(2007).
- 24) 大橋正夫, 加藤摩耶, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 33 号, 39(2009).
- 25) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 32 号, 29(2008).

- 26) M. Ohashi, *Key Engineering Materials*, **445**, 65(2010).
- 27) 大橋正夫, 村田奈津子, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 35 号, 43(2012).
- 28) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 36 号, 31(2013).
- 29) A. D. Wadsley, *Acta Cryst.* **17**, 623(1964).
- 30) H. Rebbah G. Desgardin and B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, **31**, 321(1980).
- 31) A. Clearfield, *Chem. Rev.*, **88**, 125(1988).
- 32) H. Rebbah G. Desgardin and B. Raveau, *Mat. Res. Bull.*, **14**, 1125(1979).
- 33) M. Ohashi, T. Shigeta, S. Yamanaka and M. Hattori, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 1086(1989).

(2013. 9. 4 受理)