

トンネル構造タングステン酸塩 $K_2W_4O_{13}$ の合成とイオン交換生成物

大橋 正夫 *

Preparation of Tungstate $K_2W_4O_{13}$ with a Tunnel Structure and Ion Exchange Products

Masao OHASHI *

Abstract

Tungstate of $K_2W_4O_{13}$ with a tunnel structure of its framework has been prepared using K_2CO_3 and WO_3 at 750 °C. The ion exchange reactions of potassium ion (K^+) in the tunnel structure with lithium ion (Li^+), sodium ion (Na^+), rubidium (Rb^+) and cesium ion (Cs^+) were studied. The sodium ion exchange products of $Na_{1.4}K_{0.6}W_4O_{13}$ and rubidium ion exchange product of $Rb_{0.15}K_{3.85}W_4O_{13}$ were obtained. The host structure of these products was retained on the ion exchange reactions. Neither ion exchange product of Li^+ nor Cs^+ was obtained. The reaction products were characterized by chemical analysis and XRD. The resulting sodium ion exchange product of $Na_{1.4}K_{0.6}W_4O_{13}$ was evaluated for use as the cathode in a lithium cell.

Key Words : tungstate, tunnel structure, potassium, ion exchange

1. 緒言

層状の結晶構造をもつ遷移金属酸素酸塩の合成とイオン交換生成物について研究を進めている。先に、層状チタン酸塩について調べ、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¹⁻²²⁾。これら層状チタン酸塩中のチタン原子は4価の陽イオン (Ti^{4+}) として存在し、6個の酸化物イオン (O^{2-}) に配位されて、 TiO_6 八面体を形成している。これらが頂点や稜を共有して積み重なる単位となる層を形成し、層状結晶を形成している。層状チタン酸塩中の Ti^{4+} 一部を、5価のニオブイオン (Nb^{5+}) に置き換えたときのことのできる層状チタンニオブ酸塩 ($CsTiNbO_5$ ²³⁻²⁵⁾, $CsTi_2NbO_7$ ²⁶⁾, $Rb_3Ti_5NbO_{14}$ ²⁷⁾) や、チタンイオンすべてをニオブイオンに置き換えた層状ニオブ酸塩 $Cs_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ ^{28,29)} についても研究を行っている。また、チタンイオンの一部を5価のタンタルイオン (Ta^{5+}) に置き換えた構造をもつ、層状チタンタンタル酸

塩の $RbTiTaO_5$ ³⁰⁾ や $Rb_4Ta_6O_{17} \cdot 3H_2O$ ³¹⁾ についても調べ、これら化合物からイオン交換により誘導される化合物もまた、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、6価のモリブデンイオン (Mo^{6+}) を含む MoO_6 八面体が稜や頂点を共有して層状構造をつくる層状モリブデン酸塩の $Cs_2Mo_5O_{16}$ および $Cs_2Mo_7O_{22}$ 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^{32,33)}。層状バナジウム酸塩と層状タングステン酸塩については、 $Rb_3V_5O_{14}$ と $Cs_4W_{11}O_{35}$ について、そのイオン交換生成物について明らかにしている^{34,35)}。

本研究では、アルカリイオンのサイトの連なりが、トンネル状のフレームワーク構造となっているタングステン酸塩 $K_2W_4O_{13}$ ³⁶⁾ を取り上げた。一般にタングステン酸塩は、その電気化学的および電気的性質について古くから興味をもたれ、多くの研究がなされているが、ここで取り上げた化合物については、結晶構造解析³⁶⁾ とイオン交換反応についての報告³⁷⁾ はあるが、電池正極材料等への応用についての報告はない。

* 一般科目 (化学)

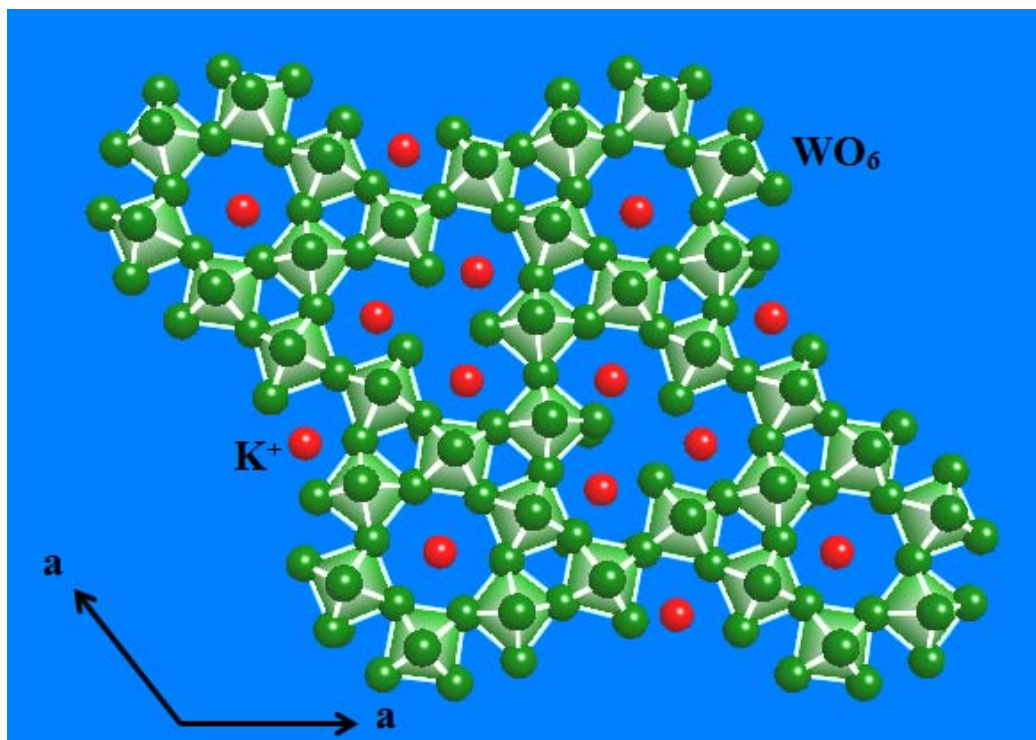
図1 $K_2W_4O_{13}$ の構造

図1に $K_2W_4O_{13}$ の三方晶の結晶構造³⁰⁾をb軸に垂直な方向から見た図を示す。WO₆八面体が頂点を共有して連結し、[W₄O₁₃]²⁻の組成からなるフレームワークを作っている。負電荷は、トンネル内に存在するカリウムイオン(K⁺)の正電荷により補償され、電気的な中性を保っている。Miyakeら³⁷⁾は、硝酸塩の溶融塩を用いることにより、トンネル中のK⁺の一部が、Li⁺、Na⁺、Rb⁺とイオン交換可能であると報告している。本研究においては、同様のNa⁺交換生成物を得たが、Li⁺とRb⁺のイオン交換においては、異なった結果が得られた。得られたナトリウムイオン交換生成物について、リチウム電池正極材料への応用について検討した。

2. 実験

$K_2W_4O_{13}$ の合成は、原料として、炭酸カリウム(K₂CO₃)と三酸化タングステン(WO₃)を用いた。所定比の混合物を750℃で20時間加熱後、粉碎混合し、さらに20時間加熱した。上記により合成した $K_2W_4O_{13}$ の結晶中のカリウムイオン(K⁺)のイオン交換反応を、LiNO₃、NaNO₃、RbNO₃およびCsNO₃の各溶融塩を用いて調べた。5gの硝酸塩にたいして、約1gの $K_2W_4O_{13}$ を用いた。イオン交換生成物中のNaおよびRb量は原子吸光分光光度計(日立製作所製、ZA3300)を用いて求めた。試料約0.05gを10mLの2mol/L NaOH水溶液に溶解後分析を行った。本研究で得

られた生成物の結晶構造は、粉末X線回折測定(XRD)により調べた。測定にはRigaku製Ultima IV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200℃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、ジメトキシエタン(1,2-Dimethoxyethane, DMC)と炭酸エチレン(Ethylene Carbonate, EC)をそれぞれ等体積混合した溶媒の1.0M LiPF₆溶液を用いた。放電の電流密度は0.10mA/cm²とした。電池の組立および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。酸素と水分量は常に1ppm以下であった。

3. 結果と考察

3.1 $K_2W_4O_{13}$ の合成

合成した $K_2W_4O_{13}$ のXRDパターンを図2(a)に示す。このXRDパターンは、三方晶系として指数付けすることができた。Okadaら³⁰⁾は $K_2W_4O_{13}$ の格子定数を、 $a = 1.5566(1)$ nm、 $c = 0.3846(1)$ nm、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 $a = 1.5541(3)$ nm、 $c = 0.3731(2)$ nm、であり、報告された値に近いことから、目的の化合物が得られたものと判断した。

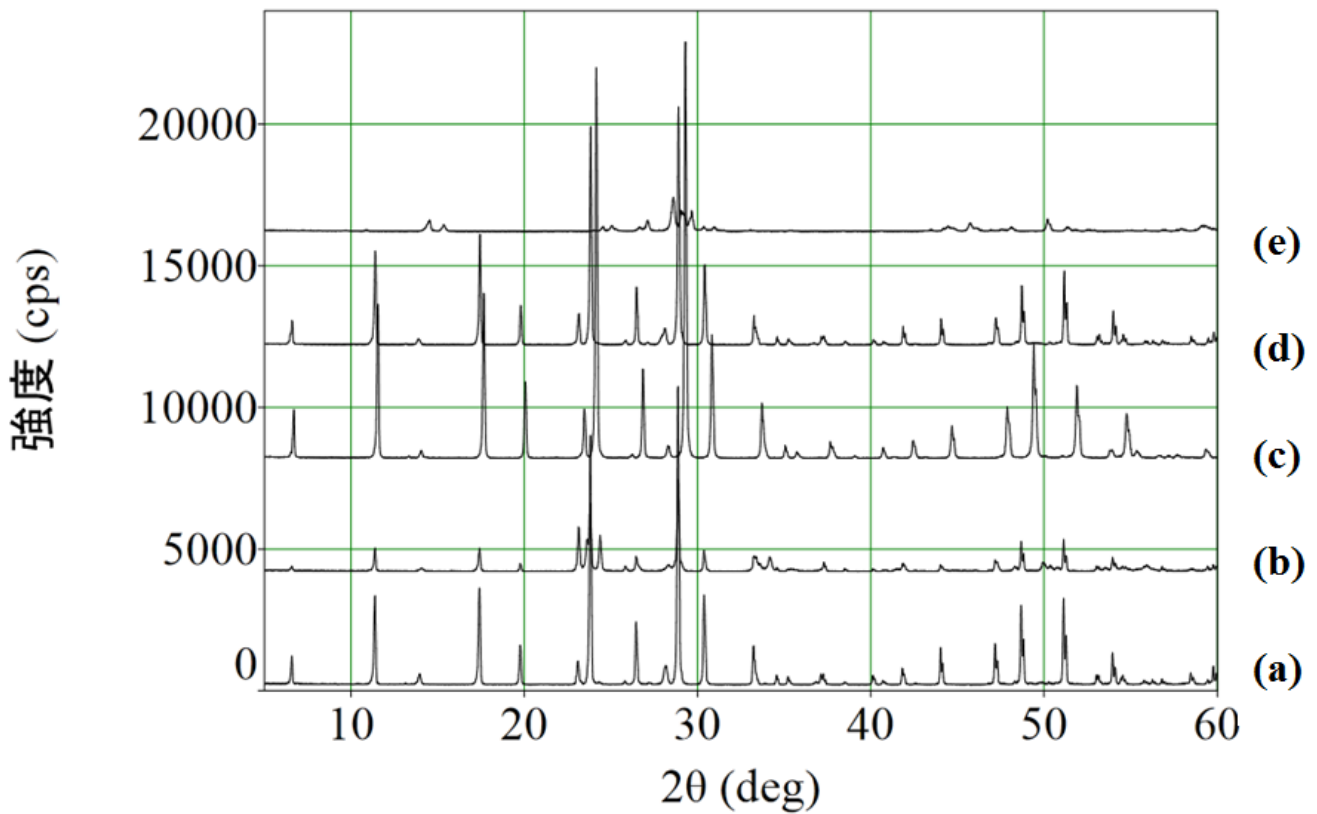


図2 生成物の XRD パターン (a) $K_2W_4O_{13}$ (b) $LiNO_3$ 融解塩との反応生成物 (c) ナトリウムイオン (Na^+) 交換生成物 (d) ルビジウムイオン (Rb^+) 交換生成物 (e) $CsNO_3$ 融解塩との反応生成物

表1 $K_2W_4O_{13}$ およびイオン交換生成物の組成と三方晶の格子定数

Sample	a / nm	c / nm
$K_2W_4O_{13}$	1.5541(3)	0.3731(2)
$Na_{1.40}K_{0.60}W_4O_{13}$	1.5329(4)	0.3675(6)
$Rb_{0.15}K_{1.85}W_4O_{13}$	1.5551(2)	0.3735(2)

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 (Li^+) 交換

$K_2W_4O_{13}$ 結晶中の K^+ と Li^+ の交換反応を、 $LiNO_3$ を $260^\circ C$ に加熱した熔融塩中で、20 時間間保つことにより試みた。得られた生成物の XRD パターンを図 2 (b) に示す。元の $K_2W_4O_{13}$ のピークに加えて、 $2\theta = 24.4^\circ$

($d = 3.65$) 付近にその最強強度を示す Li_6WO_6 の小さいピークが確認された。イオン交換反応は進行せず、分解反応が進行しているものと考えられる。Miyake ら³⁷⁾ は、同様に熔融塩を用いた Li^+ 交換を行い、もとの K^+ の 49% がリチウムにイオン交換した試料を得たと報告している。本研究においてリチウムイオン交換生成物を得ることができなかった理由は不明である。

3.3 ナトリウムイオン (Na^+) 交換

ナトリウムのイオン交換においては、 $NaNO_3$ を $315^\circ C$ に加熱した熔融塩中で、20 時間間保つことにより行った。得られたナトリウムイオン交換生成物の XRD パターンを図 2 (c) に示す。三方晶の単一相として指数付けすることができた。Na の原子吸光分析より、70% の K^+ が、 Na^+ とイオン交換された試料が得られたことがわかった。この生成物の組成は $Na_{1.4}K_{0.6}W_4O_{13}$ と見積もることができた。

表 1 にこのナトリウムイオン交換生成物の三方晶の格子定数を示す。イオン交換前の $K_2W_4O_{13}$ の格子定数とはほぼ同様の値を示すことから、試料の結晶構造はイオン交換後もよく保たれていることがわかった。Miyake ら³⁷⁾ は、同様に熔融塩を用いた Na^+ 交換を行い、もとの K^+ の 68% リチウムイオン交換した試料を得たと報告している。本研究において、同様のナトリウムイオン交換生成物が得られたものと考えられる。

3.4 ルビジウムイオン (Rb^+) 交換

ルビジウムのイオン交換においては、 $RbNO_3$ を $310^\circ C$ に加熱した熔融塩中で、20 時間間保つことにより行った。得られたルビジウムイオン交換生成物の XRD パターンを図 2 (d) に示す。三方晶の単一相として指数付けすることができた。Rb の原子吸光分析より、3.8% の Rb^+ が、 K^+ とイオン交換された試料が得られたことがわかった。この生成物の組成は $Rb_{0.15}K_{1.85}W_4O_{13}$ と見積もることができた。

表 1 にルビジウムイオン交換生成物の三方晶の格子定数を示す。この場合も $K_2W_4O_{13}$ の格子定数とはほぼ同

様の値を示すことがわかった。試料の結晶構造はイオン交換後も保たれていることがわかった。Miyake ら³⁷⁾ は、同様に熔融塩を用いた Rb^+ 交換を行い、本研究のイオン交換量よりかなり多い、ルビジウムイオンが 34% 交換した試料を得たと報告している。反応温度が $350^\circ C$ であり、本研究の $315^\circ C$ より高いことが、このイオン交換量の違いに影響している可能性が考えられる。

3.5 セシウムイオン (Cs^+) 交換

$K_2W_4O_{13}$ 結晶中の K^+ をセシウムイオン (Cs^+) と交換することを試みた。 $CsNO_3$ を $415^\circ C$ に加熱した熔融塩中に 20 時間保った。得られた生成物の XRD パターンを図 2 (e) に示す。元の $K_2W_4O_{13}$ 結晶のピークは完全に消失し、 $Cs_{8.5}W_{15}O_{48}$ と同定される回折ピークが確認された。イオン交換反応は進行せず、分解反応が進行しているものと考えられる。Miyake ら³⁷⁾ も、同様に熔融塩を用いた Cs^+ 交換を試み、生成物についての記述はないが、やはり分解反応が進行したと報告している。

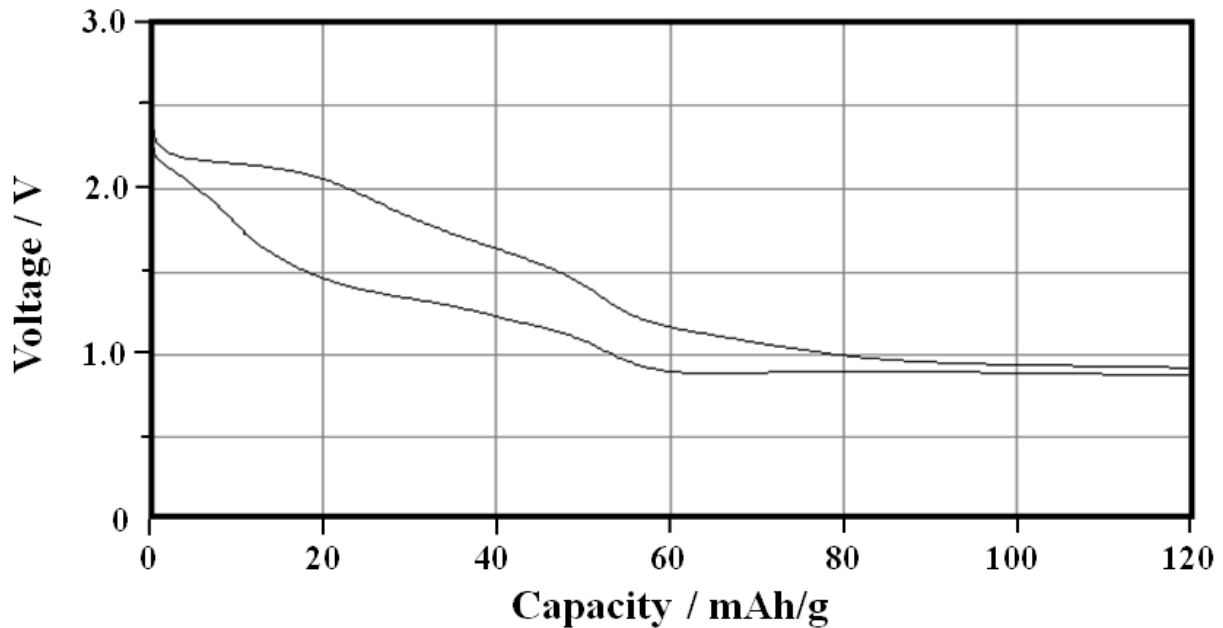
3.6 リチウム電池特性

イオン交換前の $K_2W_4O_{13}$ とナトリウムイオン交換生成物 $Na_{1.4}K_{0.6}W_4O_{13}$ を正極としたリチウム電池の放電曲線を図 4 に示す。レストポテンシャルはそれぞれ $3.0V$ と $2.9V$ であった。放電はリチウムイオンのトンネル構造中へのインターカレーションに対応し、同時に W^{6+} から W^{5+} への還元が進行しているものと考えられる。 $1.0V$ 以下の電圧では、溶媒の分解が進行していると考えられる。従ってリチウムイオンのインターカレーションに対応する放電容量は、 $K_2W_4O_{13}$ の 56 mAh/g から $Na_{1.4}K_{0.6}W_4O_{13}$ の 79 mAh/g に 43% 増加することがわかった。 K^+ のイオン半径よりも Na^+ のイオン半径が小さいことにより、インターカレーション可能な Li^+ 量が増えたことが理由であると考えられる。放電電位が $1.0V$ に達したときの $K_2W_4O_{13}$ と $Na_{1.4}K_{0.6}W_4O_{13}$ への Li^+ のインターカレーション量は、組成式当たりそれぞれ 2.1 および 2.9 と計算される。

今後、さらにイオン交換量を増やす方法を見出すことが出来れば、より容量の大きい正極活物質となる可能性があるものと考えられる。ナトリウムイオン交換生成物は、二次電池正極材料、光触媒およびエレクトロクロミック表示素子等への応用が期待される。

4. まとめ

トンネル状のフレームワーク構造をもつタングステン酸塩 $K_2W_4O_{13}$ を $750^\circ C$ の加熱により合成した。この

図3 リチウム電池の放電曲線 (a) $K_2W_4O_{13}$ (b) $Na_{1.4}K_{0.6}W_4O_{13}$

化合物のトンネル状のサイトに存在する K^+ と、 Li^+ 、 Na^+ 、 Rb^+ および Cs^+ のイオン交換を溶融塩中で試みた。その結果、 K^+ イオンの 70 % が Na^+ と、 K^+ イオンの 3.8 % が Rb^+ と交換した試料を得ることができた。これに対して、 $LiNO_3$ および $CsNO_3$ との反応においては、 $K_2W_4O_{13}$ の分解反応が進行した。ナトリウムイオン交換生成物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。本研究で得られたイオン交換生成物は、二次電池正極材料への応用に加えて、光触媒およびエレクトロクロミック表示素子等への応用についても期待される。

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, 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) 発明者 (大橋正夫), 特許「層状チタン酸塩及びそ

- れを用いた二次電池」特許第 6084740 号
- 22) M. Ohashi, *Materials Sciences and Applications*, **9**, 526(2018).
 - 23) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 30 号, 27(2006).
 - 24) M. Ohashi, *Key Engineering Materials*, **421-422**, 455(2010).
 - 25) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 38 号, 57(2014).
 - 26) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 31 号, 37(2007).
 - 27) 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).
 - 28) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 32 号, 29(2008).
 - 29) M. Ohashi, *Key Engineering Materials*, **445**, 65(2010).
 - 30) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 37 号, 25(2013).
 - 31) 大橋正夫, 八塚亮平, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 39 号, 33(2015).
 - 32) 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).
 - 33) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 36 号, 31(2013).
 - 34) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 40 号, 19(2016).
 - 35) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 41 号, 7(2017).
 - 36) K. Okada, F. Marumo and S. Iwai, *Acta Cryst.* **B34**, 3193(1978).
 - 37) M. Miyake, Y. Yoshikawa and T. Suzuki, *J. Solid State Chem.*, **93**, 510(1991).

(2018. 9. 5 受理)