

層状チタン酸塩 $Cs_xTi_{2-x/2}Mg_{x/2}O_4$ ($x = 0.70$)の 合成とイオン交換

大橋 正夫 *

Preparation and Ion Exchange of Layer Structured Titanate $Cs_xTi_{2-x/2}Mg_{x/2}O_4$ ($x = 0.70$)

Masao OHASHI *

Abstract

A layer structured titanate $Cs_xTi_{2-x/2}Mg_{x/2}O_4$ ($x = 0.70$) with the lepidocrocite structure has been prepared by a solid state reaction using Cs_2CO_3 , anatase type TiO_2 and MgO at $800^\circ C$. Ion exchange reactions have been studied in aqueous solutions. The single phases of lithium, sodium and hydrogen ion exchange products were obtained from $Cs_{0.70}Ti_{1.65}Mg_{0.35}O_4$. They contained interlayer water and the host layer was retained on the reactions. Cs^+ in the interlayer space was ion exchanged up to 100 %. A part of Mg^{2+} in the intralayer was also ion exchanged in $LiNO_3$ and H_2SO_4 solutions. The products were characterized by chemical analysis, TG-DTA, XRD and UV-VIS-NIR.

Key Words : layer structure, titanate, cesium, magnesium, ion exchange

1. 緒言

層状構造を持つチタン酸塩としては、三チタン酸塩の $Na_2Ti_3O_7$ と四チタン酸塩の $K_2Ti_4O_9$ がよく知られており、古くから現在にいたるまで、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。^{1, 2)} これに対して、lepidocrocite ($\gamma-FeO(OH)$) 型の層状構造を持つチタン酸塩については、1968年のReidら³⁾の報告以来、研究例は少ない。しかし、我々は、この一連の層状チタン酸塩について研究を進めてきた。これらチタン酸塩は、新たな機能性材料と考えることができる。⁴⁻¹⁷⁾ lepidocrocite型層状チタン酸塩は、4価のチタンを含む TiO_6 八面体が連なって層状構造を形作っている点が、三チタン酸塩や四チタン酸塩と似ている。しかしながら、lepidocrocite型層状チタン酸塩において、層内のチタンサイトの一部を、より価数の小さい金属イオンが占めている点が、三チ

タン酸塩や四チタン酸塩と大きく異なっている。チタンのサイトの一部が2価金属のM(II)で置き換わっている場合、 $A_xTi_{2-x/2}M(II)_{x/2}O_4$ の組成式で表される。また、3価金属M(III)の場合は $A_xTi_{2-x}M(III)_xO_4$ となる。ここでAはK、Rb、Csのアルカリ金属で、結晶中では1価の陽イオンとして層間に存在する。M(II)としては、Co、Ni、Cu、Zn、Mg等が知られている。M(III)としては、Sc、Cr、Mn、Fe、Al等が知られている。また、チタンのサイトの一部が空孔である $Cs_xTi_{2-x/4}O_4$ が知られており、空孔を□で表すと、この化合物は $Cs_xTi_{2-x/4}\square_{x/4}O_4$ と表される。^{18, 19)}

本研究では、チタンのサイトの一部を Mg^{2+} に置き換えた標題の化合物を合成した。この化合物の層間のセシウムについて、リチウム、ナトリウムおよび水素のイオン交換を試み、生成物の組成、構造および光吸収スペクトルについて調べた。

* 一般科目 (化学)

2. 実験

$\text{Cs}_x\text{Ti}_{2-x/2}\text{Mg}_{x/2}\text{O}_4$ ($x = 0.70$) の合成には炭酸セシウム (Cs_2CO_3)、酸化チタン(IV) (anatase 型 TiO_2) および酸化マグネシウム (MgO) を用いた。所定の組成比混合物を 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 1.0M LiNO_3 および NaNO_3 溶液を用いた。 60°C で 9 日間反応させ、水溶液は 3 日ごとに交換した。 H^+ のイオン交換には $0.05\text{M H}_2\text{SO}_4$ 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 1l 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。

試料中のチタン含量は、クペロンを用いる重量分析により調べた。セシウム、リチウム、ナトリウムおよびマグネシ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。いずれも、試料約 0.1g を希塩酸に溶解後分析した。

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。

光吸収スペクトルの測定は、紫外可視近赤外分光光度計 (日本分光製、Ubest V-570DS) に小型積分球装置 (ISN-470 型) を取り付け、拡散反射法により行なった。

3. 結果と考察

3. 1 合成

層間に Cs^+ を含む lepidocrocite 型層状チタン酸塩においては、その Cs 量は組成式あたりほぼ 0.7 で、ほとんど変化しないことが知られている。³⁵⁾ また、層状チタン酸塩 $\text{Cs}_x\text{Ti}_{2-x/2}\text{Mg}_{x/2}\text{O}_4$ の合成については、Reid ら³⁾ および England ら²⁰⁾ の報告があり、いずれも Cs 量に相当する x の値が 0.70 の試料を合成している。本研究においても組成が $x = 0.70$ の化合物である $\text{Cs}_{0.70}\text{Ti}_{1.65}\text{Mg}_{0.35}\text{O}_4$ の合成について検討した。得られた試料の XRD パターンを図 1(a) に示す。図に示すように、XRD パターンは、ほぼ単一相として指数付けすることができた。Reid らは $\text{Cs}_{0.70}\text{Ti}_{1.65}\text{Mg}_{0.35}\text{O}_4$

の斜方晶の格子定数を、 $a = 0.3821\text{ nm}$ 、 $b = 1.6350\text{ nm}$ 、 $c = 0.2981\text{ nm}$ と報告している。また、England らは、 $a = 0.3827(2)\text{ nm}$ 、 $b = 1.703(1)\text{ nm}$ 、 $c = 0.2981(3)\text{ nm}$ 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 $a = 0.3824(2)\text{ nm}$ 、 $b = 1.704(3)\text{ nm}$ 、 $c = 0.2929(1)\text{ nm}$ であり、上記の格子定数と比較的近い値を示した。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 1(b) に示す。図に示すようにほぼ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 2(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始まり、 200°C 付近まで続いた。化学分析と熱重量分析の結果より、この生成物の組成は $\text{Li}_{0.53}\text{H}_{0.13}\text{Cs}_{0.14}\text{Ti}_{1.65}\text{Mg}_{0.30}\text{O}_4 \cdot 0.92\text{H}_2\text{O}$ と見積もることができた。層間の Cs^+ はその 80% が溶出し、76% が Li^+ に交換された。また、層内の Mg の一部 (14%) は溶出した。表 1 にこの生成物の斜方晶の格子定数を示す。a 軸と c 軸の格子定数はもとの試料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。b 軸の 1/2 に相当する層間距離は、イオン交換後層間水を含むようになり、 0.852 nm から 0.860 nm に増加した。

England ら²⁰⁾ は $\text{Cs}_{0.70}\text{Ti}_{1.65}\text{Mg}_{0.35}\text{O}_4$ を、 3.5 M LiNO_3 溶液中、 80°C で 4 日間処理し、47% のセシウムがリチウムとイオン交換して、 $\text{Li}_{0.33}\text{Cs}_{0.37}\text{Ti}_{1.65}\text{Mg}_{0.35}\text{O}_4 \cdot 0.72\text{H}_2\text{O}$ が生成したと報告している。彼らの報告では、生成物中のセシウム、チタン、マグネシウムの分析は行わず、溶液中に溶出したセシウム量を定量し、熱重量分析の結果とあわせて、組成を見積もっている。我々の結果にくらべ、リチウムとイオン交換したセシウム量が少ないが、その理由は、現在のところ不明である。

リチウムイオン交換生成物を真空中 180°C で 1 時間加熱した。生成物の XRD パターンを図 1(e) に示す。結晶性は悪くなったが、斜方晶として指数付けすることができた。格子定数を表 1 に示す。この試料では、層間距離をそのまま b 軸の格子定数として指数付けすることができた。層間距離は 0.860 nm から 0.662 nm に減少した。これは、層間水の脱離によるものと考えられる。

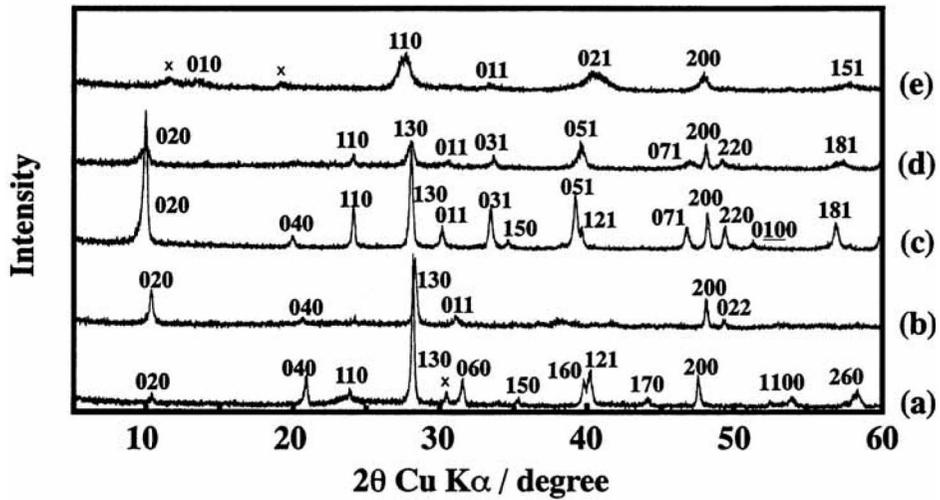


図1 生成物のXRDパターン (a) $Cs_{0.70}Ti_{1.65}Mg_{0.35}O_4$ (b) $Li_{0.53}H_{0.13}Cs_{0.14}Ti_{1.65}Mg_{0.30}O_4 \cdot 0.92H_2O$
 (c) $Na_{0.56}H_{0.14}Ti_{1.65}Mg_{0.35}O_4 \cdot 1.1H_2O$ (d) $H_{0.99}Cs_{0.07}Ti_{1.65}Mg_{0.17}O_4 \cdot 1.2H_2O$ (e) $Li_{0.53}H_{0.13}Cs_{0.14}Ti_{1.65}Mg_{0.30}O_4$
 (×: 未知ピーク)

表1 組成と斜方晶格子定数

| Compositions | a / nm | b / nm | c / nm |
|--|-----------|----------|-----------|
| $Cs_{0.70}Ti_{1.65}Mg_{0.35}O_4$ | 0.3824(2) | 1.704(3) | 0.2929(1) |
| $Li_{0.53}H_{0.13}Cs_{0.14}Ti_{1.65}Mg_{0.30}O_4 \cdot 0.92H_2O$ | 0.378 | 1.72 | 0.292 |
| $Na_{0.56}H_{0.14}Ti_{1.65}Mg_{0.35}O_4 \cdot 1.1H_2O$ | 0.378 | 1.78 | 0.301 |
| $H_{0.99}Cs_{0.07}Ti_{1.65}Mg_{0.17}O_4 \cdot 1.2H_2O$ | 0.379 | 1.77 | 0.298 |
| $Li_{0.53}H_{0.13}Cs_{0.14}Ti_{1.65}Mg_{0.30}O_4$ | 0.371 | 0.662 | 0.300 |

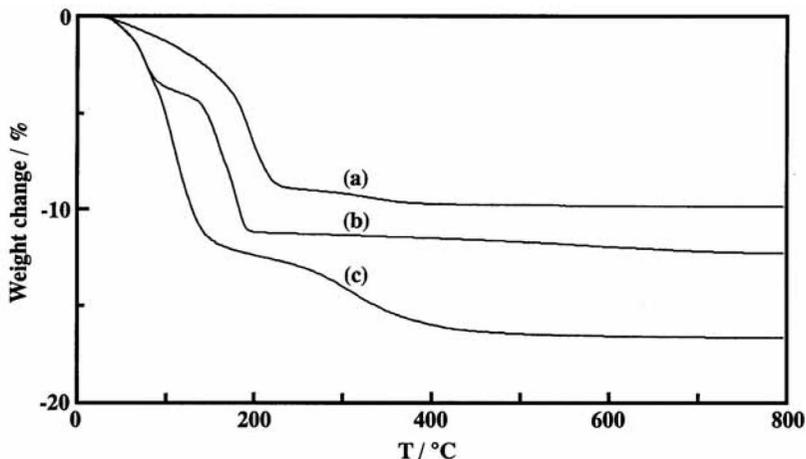


図2 熱重量分析結果 (a) $Li_{0.53}H_{0.13}Cs_{0.14}Ti_{1.65}Mg_{0.30}O_4 \cdot 0.92H_2O$ (b) $Na_{0.56}H_{0.14}Ti_{1.65}Mg_{0.35}O_4 \cdot 1.1H_2O$
 (c) $H_{0.99}Cs_{0.07}Ti_{1.65}Mg_{0.17}O_4 \cdot 1.2H_2O$

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、低角度に $d=1.14\text{ nm}$ と $d=0.89\text{ nm}$ 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 110°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 1 (c) に示す。この単一相試料の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、吸熱を伴う減量が、室温から始まり 180°C 付近で完了した。化学分析と熱重量分析の結果より、単一相の組成は $\text{Na}_{0.35}\text{H}_{0.14}\text{Ti}_{1.65}\text{Mg}_{0.35}\text{O}_4 \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$ と見積もることができた。層間の Cs^+ は 100% が溶出し、80% が Na^+ に交換された。加熱前の試料には、層間水が 2 分子層を形成した層間距離の大きな相が混在していたものと考えられる。 110°C の加熱によって、層間水が一部脱離して、層間距離の小さいものの単一相となったものと考えられる。

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 軸の格子定数はもとの試料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、 0.852 nm から 0.885 nm に増加した。前述のリチウムのイオン交換生成物と比べると、層間距離の増加量が若干大きいのは、 Na^+ のイオン半径が Li^+ よりも大きいためであると考えられる。

England ら²⁰⁾は $\text{Cs}_{0.70}\text{Ti}_{1.65}\text{Mg}_{0.35}\text{O}_4$ を、 4.0 M NaCl 溶液中、 80°C で 4 日間処理し、すべてのセシウムがリチウムとイオン交換して、 $\text{Na}_{0.70}\text{Ti}_{1.65}\text{Mg}_{0.35}\text{O}_4 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ が生成したと報告している。すべてのセシウムが溶出する点は、本研究の結果と一致する。なお、彼らは、溶出したセシウム量および熱重量分析結果から試料の組成を見積もっている。

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 1 (d) に示す。この場合もほぼ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 2 (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 100°C 付近まで見られ、さらに 400°C 付近まで、層間の H^+ の H_2O としての脱離に伴う減量が確認された。化学分析と熱重量分析の測定結果より、組成は $\text{H}_{0.95}\text{Cs}_{0.07}\text{Ti}_{1.65}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_4 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$ と見積

ることができた。層間の Cs^+ はその 90% が H^+ に交換された。また、層内の Mg はその 51% が溶出した。これは、層間の Cs^+ のイオン交換と同時に、層内の Mg^{2+} も H^+ とイオン交換したことを示している。このような例は少ないが、 $\text{Cs}_{0.70}\text{Ti}_{1.65}\text{Cu}_{0.35}\text{O}_4$ の場合、層内の Cu^{2+} が一部 (54%)、 H^+ とイオン交換することが知られている。¹³⁾

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 軸の格子定数はもとの試料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、 0.852 nm から 0.885 nm に増加した。

England ら²⁰⁾は $\text{Cs}_{0.70}\text{Ti}_{1.65}\text{Mg}_{0.35}\text{O}_4$ を、10% 塩酸中、 20°C で一晩処理し、 $\text{H}_{0.65}\text{Cs}_{0.05}\text{Ti}_{1.65}\text{Mg}_{0.35}\text{O}_4 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ が生成したと報告している。セシウムの溶出量は本研究とほぼ一致する。なお、彼らは試料中のマグネシウムの定量は行っていない。

3. 3 光吸収スペクトル

本研究で得られた $\text{Cs}_{0.70}\text{Ti}_{1.65}\text{Mg}_{0.35}\text{O}_4$ の光吸収スペクトルを、層内に Fe^{3+} を含む同様の構造を持つ $\text{Cs}_{0.70}\text{Ti}_{1.30}\text{Fe}_{0.70}\text{O}_4$ のものとあわせて図 3 に示す。 $\text{Cs}_{0.70}\text{Ti}_{1.30}\text{Fe}_{0.70}\text{O}_4$ にみられる 850 nm 付近の吸収および 700 nm から短波長側にみられる吸収の立ちあがり、層内のチタンサイトの一部を占める Fe^{3+} の d-d 遷移に対応するものであると考えられる。これに対して、遷移金属を含まない $\text{Cs}_{0.70}\text{Ti}_{1.65}\text{Mg}_{0.35}\text{O}_4$ のスペクトルには、可視部から近赤外部にかけて、吸収は確認されなかった。 300 nm から短波長側にみられる吸収は、構造の吸収に対応すると考えられる。

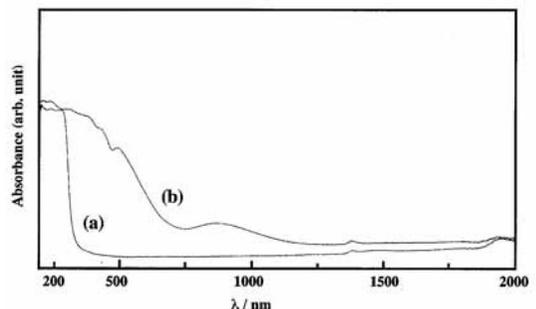


図 3 光吸収スペクトル (a) $\text{Cs}_{0.70}\text{Ti}_{1.65}\text{Mg}_{0.35}\text{O}_4$
(b) $\text{Cs}_{0.70}\text{Ti}_{1.30}\text{Fe}_{0.70}\text{O}_4$

4. まとめ

層内に Mg^{2+} を含む層状チタン酸塩 $Cs_{0.70}Ti_{1.65}Mg_{0.35}O_4$ を合成した。この化合物のリチウム、ナトリウムおよび水素のイオン交換について調べたところ、層間の Cs^+ は、80%から100%までイオン交換されることがわかった。また、リチウムおよび水素イオン交換では、層間の Cs^+ とともに、層内の Mg^{2+} も一部イオン交換され、溶出することがわかった。 $Cs_{0.70}Ti_{1.65}Mg_{0.35}O_4$ の光吸収スペクトルには、可視部から近赤外部にかけて、吸収は認められなかった。

文献

- 1) A. Clearfield, Chem. Rev., **88**, 125(1988).
- 2) M. Ogawa and K. Kuroda, Chem. Rev., **95**, 399(1995).
- 3) A. F. Reid, W. G. Mumme and A. D. Wadsley, Acta Cryst., **B24**, 1228(1968).
- 4) 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).
- 5) M. Ohashi, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **311**, 51(1998).
- 6) 大橋正夫、徳山工業高等専門学校研究紀要、第20号、7(1996).
- 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21号、87(1997).
- 9) 大橋正夫、徳山工業高等専門学校研究紀要、第22号、61(1998).
- 10) 大橋正夫、徳山工業高等専門学校研究紀要、第23号、61(1999).
- 11) M. Ohashi, Key Engineering Materials, **216**, 119 (2002).
- 12) M. Ohashi, Key Engineering Materials, **228-229**, 289(2002).
- 13) 大橋正夫、徳山工業高等専門学校研究紀要、第24号、37(2000).
- 14) 大橋正夫、徳山工業高等専門学校研究紀要、第25号、31(2001).
- 15) 大橋正夫、徳山工業高等専門学校研究紀要、第26号、49(2002).
- 16) 大橋正夫、徳山工業高等専門学校研究紀要、第27号、23(2003).
- 17) M. Ohashi, J. Ceram. Soc. Japan, **112**, S114(2004).
- 18) M. Hervieu and B. Raveau, Rev. Chim. Min., **18**, 642(1981).
- 19) I. E. Grey, I. C. Madsen and J. A. Watts, J. Solid State Chem., **66**, 7(1987).
- 20) W. A. England, J. E. Birkett, J. B. Goodenough and P. J. Wiseman, J. Solid State Chem., **49**, 300(1983).

(2004. 9. 6 受理)