

層状チタン酸塩 $\text{Cs}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ ($x = 0.70$)の 合成とイオン交換

大橋正夫 *

Preparation and Ion Exchange of Layer Structured Titanate $\text{Cs}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ ($x = 0.70$)

Masao OHASHI *

Abstract

A layer structured titanate $\text{Cs}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ ($x = 0.70$) with a lepidocrocite-related structure has been prepared by a solid state reaction using Cs_2CO_3 , anatase type TiO_2 and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ at 800°C . Ion exchange reactions have been studied in aqueous solutions. The single phases of lithium, sodium and hydrogen ion exchange products were obtained from $\text{Cs}_{0.70}\text{Ti}_{1.30}\text{Fe}_{0.70}\text{O}_4$. They contain interlayer water and the host layer was retained on the reactions. Cs^+ in the interlayer space was ion exchanged up to 99%. The products were characterized by chemical analysis, TG-DTA, XRD and UV-VIS-NIR.

Key Words : synthesis, layer structured titanate, iron, ion exchange

1. 緒言

我々は、lepidocrocite($\text{FeO}(\text{OH})$) 類似の層状構造を持つ一連のチタン酸塩について研究を進めている。先に、 $\text{Cs}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ について、エレクトロクロミック表示電極材料として有望であることを見いだした。^{1,2)} この層間の Cs^+ はイオン交換が容易に進行し、イオン交換生成物は層間水を含むようになり、粘土鉱物と同程度のイオン伝導度を示した。^{3,4)} また、 $\text{Cs}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ の層間に遷移金属イオンである Ni^{2+} を導入した層間化合物を合成した。⁵⁾ さらに、同様の層状構造を持つ $\text{K}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ や $\text{Cs}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ について調べ、その誘導体がリチウム二次電池正極材料として応用可能であることを明らかにした。⁶⁻⁹⁾ 層間ではなく層内に遷移金属イオンを含む層状チタン酸塩 $\text{Cs}_x\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($x = \text{Co, Ni, Cu}$) を合成し、その性質についても調べてい

る。¹⁰⁾ これらの層内に遷移金属イオンを含む化合物は、いずれも遷移金属イオンに起因する可視部の吸収帯をもち、光機能材料への応用が期待できる。最近、これまでに合成の報告のない、同様の構造をもつチタン酸塩 $\text{Cs}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ($x = 0.70$) を、アルゴン雰囲気で合成することに成功した。¹¹⁾ これら一連の層状チタン酸塩は新たな機能性材料と考えることができる。

本研究では、以上述べたチタン酸塩と同じ構造をもち、層内に遷移金属イオン Fe^{3+} を含む標題の化合物を合成した。この化合物は Reidら¹²⁾ による合成に関する報告があるが、その性質についてはほとんど調べられていない。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を行い、生成物の組成、構造および光吸収スペクトル等について調べた。

* 一般科目 (化学)

2. 実験

$\text{Cs}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ ($x = 0.70$) の合成には炭酸セシウム (Cs_2CO_3) と酸化チタン(IV) (anatase 型 TiO_2) および $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 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 時間加熱して試料とした. 生成物は粉末 X 線回折測定 (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 水溶液を用いた. 9 日間反応させ、水溶液は 3 日ごとに換えた. H^+ とのイオン交換には $0.05\text{M H}_2\text{SO}_4$ 水溶液を用いた. 3 日間反応させ、水溶液は毎日換えた. 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、リチウムおよび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 0.1g を塩酸を含む希硫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) に小型積分装置 (ISN-470 型) を取り付け、拡散反射法により行った.

3. 結果と考察

3. 1 合成

層間にセシウムイオンを含む lepidocrocite 類似層状チタン酸塩においては、そのセシウム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.^{1,2,7,8,10,11)} そのため、本研究では、 $x=0.70$ の組成の化合物である $\text{Cs}_{0.70}\text{Ti}_{1.30}\text{Fe}_{0.70}\text{O}_4$ の合成について検討した. 合成した試料は XRD 測定により調べた. その XRD パターンは単一相として指数付けすることができた. 得られた試料の XRD パターンを図 1 (a) に示す. Reid ら¹²⁾ は、 $x=0.67$ の試料である $\text{Cs}_{0.67}\text{Ti}_{1.33}\text{Fe}_{0.67}\text{O}_4$ を CsNO_3 、 TiO_2 および Fe_2O_3 から 1000°C の加熱で合成している. その斜方晶の格子定数は、 $a = 0.3805\text{ nm}$ 、 $b = 1.7102\text{ nm}$ 、 $c = 0.2972\text{ nm}$ であると報告している. 本研究において、

従来の報告よりも 200°C 低い加熱温度の 800°C で単一相が得られた. 単一相の格子定数は $a = 0.3804(1)\text{ nm}$ 、 $b = 1.688(4)\text{ nm}$ 、 $c = 0.2866\text{ nm}$ であり、Reid らの報告したもの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 図には、低角度に $d=1.0\text{ nm}$ と $d=0.85\text{ nm}$ 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 90°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 (b) に示す. この単一相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、吸熱を伴う減量が、室温から始まり 250°C 付近で完了した. 化学分析と TG-DTA 測定の結果より、単一相の組成は $\text{Li}_{0.60}\text{H}_{0.04}\text{Cs}_{0.06}\text{Ti}_{1.30}\text{Fe}_{0.70}\text{O}_4 \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$ と見積もることができた. 層間の Cs^+ イオンはその 91% が溶出し、 86% が Li^+ に交換された. 加熱前の試料では、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. 90°C の加熱によって単分子層の単一相に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. 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、層間水が導入されても、 0.844 nm から 0.84 nm とほとんど変化していないが、これは、もとの試料において、層間の Cs^+ によってすでに層間がかなり広がっているためであると考えられる.

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 図にも、低角度に $d=1.14\text{ nm}$ と $d=0.86\text{ nm}$ のピークが確認された. 同様に、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 90°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

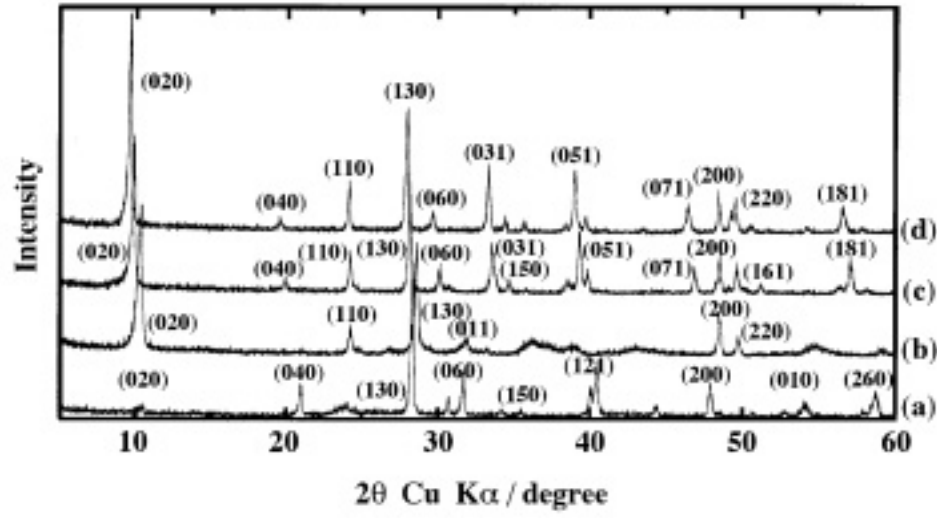


図1 生成物のXRDパターン (a) $Cs_{0.70}Ti_{1.30}Fe_{0.70}O_4$ (b) $Li_{0.60}H_{0.04}Cs_{0.06}Ti_{1.30}Fe_{0.70}O_4 \cdot 1.1H_2O$
(c) $Na_{0.52}H_{0.17}Cs_{0.01}Ti_{1.30}Fe_{0.70}O_4 \cdot 1.3H_2O$ (d) $H_{0.60}Cs_{0.10}Ti_{1.30}Fe_{0.70}O_4 \cdot 1.2H_2O$

表1 組成と斜方晶格子定数

Compositions	a / nm	b / nm	c / nm
$Cs_{0.70}Ti_{1.30}Fe_{0.70}O_4$	0.3804(1)	1.688(4)	0.2866(4)
$Li_{0.60}H_{0.04}Cs_{0.06}Ti_{1.30}Fe_{0.70}O_4 \cdot 1.1H_2O$	0.376	1.68	0.285
$Na_{0.52}H_{0.17}Cs_{0.01}Ti_{1.30}Fe_{0.70}O_4 \cdot 1.3H_2O$	0.376	1.78	0.299
$H_{0.60}Cs_{0.10}Ti_{1.30}Fe_{0.70}O_4 \cdot 1.2H_2O$	0.376	1.81	0.300

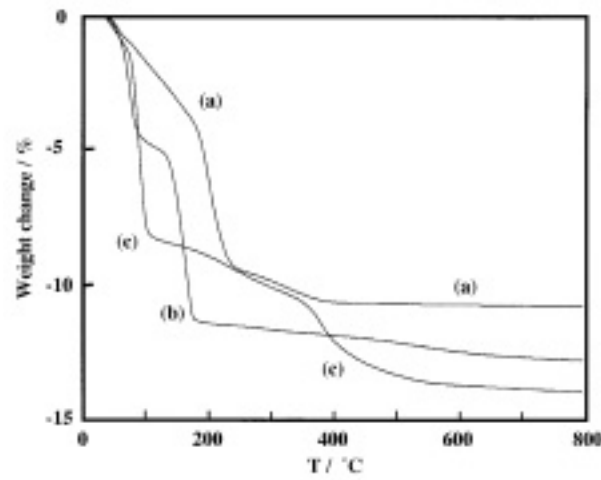


図2 熱重量分析結果 (a) $Li_{0.60}H_{0.04}Cs_{0.06}Ti_{1.30}Fe_{0.70}O_4 \cdot 1.1H_2O$ (b) $Na_{0.52}H_{0.17}Cs_{0.01}Ti_{1.30}Fe_{0.70}O_4 \cdot 1.3H_2O$
(c) $H_{0.60}Cs_{0.10}Ti_{1.30}Fe_{0.70}O_4 \cdot 1.2H_2O$

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200℃付近で完了した。化学分析とTG-DTA測定の結果より、単一相の組成は $\text{Na}_{0.52}\text{H}_{0.17}\text{Cs}_{0.01}\text{Ti}_{1.30}\text{Fe}_{0.70}\text{O}_4 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ と見積もることができた。層間の Cs^+ イオンはその99%が溶出し、74%が Na^+ に交換された。この場合も加熱前の試料では、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。

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、0.844nmから0.89nmと若干増加した。これは、前述のリチウムのイオン交換生成物と比べると、層間水が少し多いことと、 Na^+ のイオン半径が Li^+ と比べると大きいことによると考えられる。

3. 2. 3 水素イオン交換

水素イオン交換生成物のXRD図を図1(d)に示す。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℃付近までに見られ、さらに400℃付近までには層間の 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TG-DTA測定の結果より、組成は

$\text{H}_{0.60}\text{Cs}_{0.10}\text{Ti}_{1.30}\text{Fe}_{0.70}\text{O}_4 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$ と見積もることができた。層間の Cs^+ イオンはその86%が 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、0.844nmから0.89nmと若干増加した。リチウムのイオン交換生成物よりも層間距離が若干大きいのが、これは、やはり層間水が少し多いためであると考えられる。

3. 3 光吸収スペクトル

本研究で新たに得られた $\text{Cs}_{0.70}\text{Ti}_{1.30}\text{Fe}_{0.70}\text{O}_4$ および $\text{Li}_{0.60}\text{H}_{0.04}\text{Cs}_{0.06}\text{Ti}_{1.30}\text{Fe}_{0.70}\text{O}_4 \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$ の光吸収スペクトルの測定結果を、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のものと合わせて図3に示す。ナトリウムおよび水素のイオン交換生成物のスペクトルは $\text{Li}_{0.60}\text{H}_{0.04}\text{Cs}_{0.06}\text{Ti}_{1.30}\text{Fe}_{0.70}\text{O}_4 \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$ とほぼ同様であった。 $\text{Cs}_{0.70}\text{Ti}_{1.30}\text{Cr}_{0.70}\text{O}_4$ のスペクトルには850nm付近に吸収帯が確認された。これは、他の二つの試料にも弱いながら見られた。また、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に見られる750nm付近から短波長側への吸収の立ち上がりは、これも他の二つの試料に見られるが、立ち上がりが短波長側にシフトすることがわかった。

今後は本研究で得られた試料の光機能材料への応用に興味もたれる。

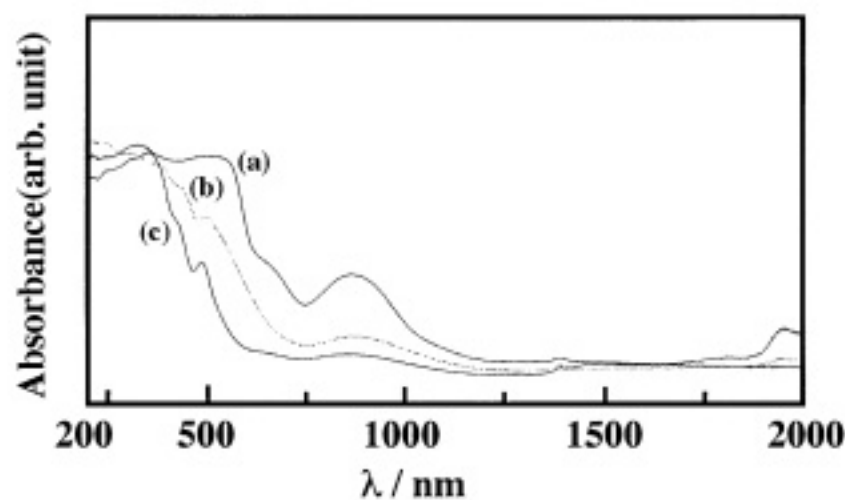


図3 光吸収スペクトル (a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (b) $\text{Cs}_{0.70}\text{Ti}_{1.30}\text{Fe}_{0.70}\text{O}_4$ (c) $\text{Li}_{0.60}\text{H}_{0.04}\text{Cs}_{0.06}\text{Ti}_{1.30}\text{Fe}_{0.70}\text{O}_4 \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$

4. まとめ

層内に3価の鉄イオンを含む層状チタン酸塩 $\text{Cs}_{0.70}\text{Ti}_{1.30}\text{Fe}_{0.70}\text{O}_4$ 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^+ の86%から99%がイオン交換された。生成物の光吸収スペクトルには、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と似た吸収帯が可視部および近赤外部に確認され、光機能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) M. Ohashi, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **311**, 51(1998).
- 3) 大橋正夫、徳山工業高等専門学校研究紀要、第20号、7(1996).
- 4) M. Ohashi, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **341**, 265(2000).
- 5) 大橋正夫、徳山工業高等専門学校研究紀要、第21号、87(1997).
- 6) 大橋正夫、徳山工業高等専門学校研究紀要、第22号、61(1998).
- 7) 大橋正夫、徳山工業高等専門学校研究紀要、第23号、61(1999).
- 8) M. Ohashi, Electroceramics in Japan IV, 119(2001).
- 9) M. Ohashi, Key Engineering Materials, **228-229**, 289(2002).
- 10) 大橋正夫、徳山工業高等専門学校研究紀要、第24号、37(2000).
- 11) 大橋正夫、徳山工業高等専門学校研究紀要、第25号、31(2001).
- 12) F. Reid, W. G. Mumme and A. D. Wadsley, Acta Cryst., **B24**, 1228(1968).

(2002.9.4 受理)