

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

大橋正夫 \*

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

Masao OHASHI \*

### Abstract

A layer structured titanate  $Cs_xTi_{2-x/2}Zn_{x/2}O_4$  ( $x = 0.70$ ) with a lepidocrocite-related structure has been prepared by a solid state reaction using  $Cs_2CO_3$ , anatase type  $TiO_2$  and  $ZnO$  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  $Cs_{0.70}Ti_{1.65}Zn_{0.35}O_4$ . They contain interlayer water and the host layer was retained on the reactions.  $Cs^+$  in the interlayer space was ion exchanged up to 100%.  $Zn^{2+}$  in the intralayer was also ion exchanged with  $H^+$  in  $H_2SO_4$  solution. The  $Li^+$  exchange product was electrochemically active in a lithium battery.

**Key Words:** layer structure, titanate, zinc, ion exchange, lithium battery

### 1. 緒言

lepidocrocite ( $\gamma$ - $FeO(OH)$ ) 類似の層状構造を持つ一連のチタン酸塩が知られている。<sup>1,2)</sup> これらは  $A_xTi_{2-x}M(III)_xO_4$  や  $A_xTi_{2-x/2}M(II)_{x/2}O_4$  と表される組成式を持つ。ここで A は K, Rb, Cs のアルカリ金属で、結晶中では 1 価の陽イオンである。M(III) は結晶中で 3 価の陽イオンとして存在する金属で、Sc, Cr, Mn, Fe, Al が知られている。M(II) は 2 価の陽イオンで、Co, Ni, Cu, Mg, Zn が知られている。これらのチタン酸塩中では、 $TiO_6$  八面体が稜を共有して積み重なるの単位となる層を形成している。すべてのチタンのサイトが占められている構造を考えると、この単位の層は  $TiO_2$  の組成で表され、電気的に中性となる。実際にはこのような構造を持つ  $TiO_2$  は存在せず、チタンのサイトの一部が M(III) や M(II) で置換されたものが存在す

る。4 価のチタンが低価数の金属イオンによって置換されたことによって足りなくなる陽電荷は、層間のアルカリ金属イオンによって補償される。この層間のアルカリ金属イオンの量は、化合物の種類により組成式あたり、0.7 から 0.9 まで変化するが、アルカリ金属が Cs の場合は 0.7 程度でほとんど変化しない。チタンのサイトが空孔である  $Cs_xTi_{2-x/4}O_4$  が知られており、空孔を  $\square$  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。<sup>3,5)</sup>

我々は、これら一連のチタン酸塩の合成と性質について調べ、これら化合物は新たな機能性材料と考えることができることを報告している。<sup>6,17)</sup> 本研究では、同様の層状構造を持ち、層内に  $Zn^{2+}$  を含む標題の化合物を合成した。この化合物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

\* 一般科目 (化学)

造について調べた。また、リチウムイオン交換生成物については、リチウム二次電池の正極としての性質についても調べた。

## 2. 実験

$\text{Cs}_x\text{Ti}_{2-x/2}\text{Zn}_{x/2}\text{O}_4$  ( $x = 0.70$ ) の合成には炭酸セシウム ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ )、酸化チタン(IV) (anatase 型  $\text{TiO}_2$ ) および酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ ) を用いた。所定の組成比混合物を  $800^\circ\text{C}$  で 20 時間加熱後、粉碎混合した。これを再び  $800^\circ\text{C}$  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<sup>+</sup> を用いた。

$\text{Li}^+$  および  $\text{Na}^+$  のイオン交換には  $1.0\text{ M LiNO}_3$  および  $\text{NaNO}_3$  溶液を用いた。9 日間反応させ、水溶液は 3 日ごとに交換した。 $\text{H}^+$  とのイオン交換には  $0.05\text{ M H}_2\text{SO}_4$  溶液を用いた。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  $2\text{ g}$  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。

試料中のセシウム、リチウム、ナトリウムおよび亜鉛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  $0.1\text{ g}$  を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  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  とし、 $800^\circ\text{C}$  まで加熱した。

リチウム電池の正極は、試料にアセチレンブラックが 7%、テフロン粉末が 3% となるように加えて作成した。この正極混合物を真空中  $150^\circ\text{C}$  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、電解質溶液にはジメトキシエタン (1,2-Dimethoxyethane, DME) と炭酸エチレン (Ethylene Carbonate, EC) をそれぞれ等体積混合した溶媒を用いた。 $\text{LiClO}_4$  を  $1.0\text{ M}$  となるように溶解した。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。酸素と水分量は常に  $1\text{ ppm}$  以下となるようにした。

## 3. 結果と考察

### 3. 1 合成

層間に  $\text{Cs}^+$  を含む lepidocrocite 類似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。<sup>1,6,7</sup> 本研究では、組成が  $x = 0.70$  の化合物である  $\text{Cs}_{0.70}\text{Ti}_{1.65}\text{Zn}_{0.35}\text{O}_4$  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 パターンは単一相として指数付けすることができた。Reid ら<sup>1)</sup> は  $\text{Cs}_{0.70}\text{Ti}_{1.65}\text{Zn}_{0.35}\text{O}_4$  が合成可能であると報告しているが、その格子定数の記述はない。Zn を Mg に変えた試料については、そ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。本研究において合成した  $\text{Cs}_{0.70}\text{Ti}_{1.65}\text{Zn}_{0.35}\text{O}_4$  の格子定数は  $a = 0.3806(3)\text{ nm}$ 、 $b = 1.700(3)\text{ nm}$ 、 $c = 0.2939(6)\text{ nm}$  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、 $200^\circ\text{C}$  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  $\text{Li}_{0.53}\text{H}_{0.10}\text{Cs}_{0.07}\text{Ti}_{1.65}\text{Zn}_{0.35}\text{O}_4 \cdot 1.0\text{H}_2\text{O}$  と見積もることができた。層間の  $\text{Cs}^+$  はその 90% が溶出し、76% が  $\text{Li}^+$  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。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、 $0.850\text{ nm}$  から  $0.86\text{ nm}$  に増加した。

### 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  $d = 0.88\text{ nm}$  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  $100^\circ\text{C}$  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)

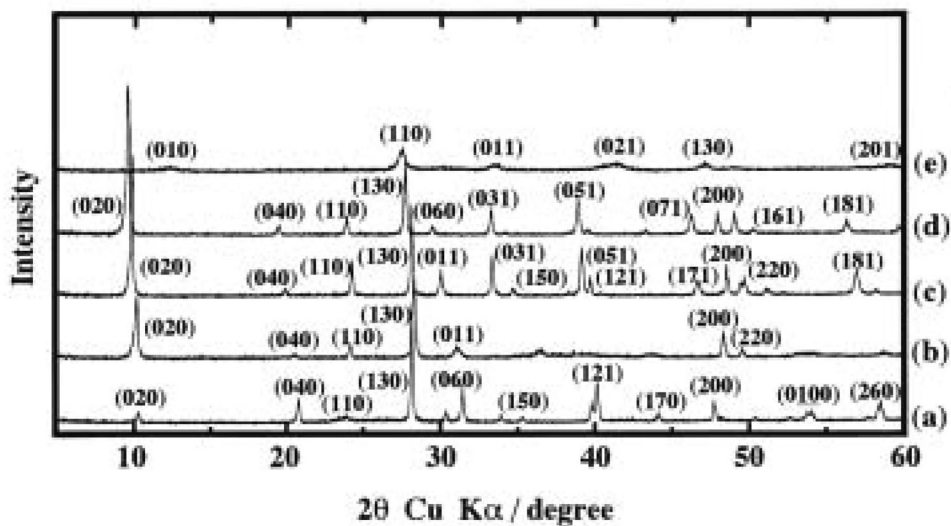


図1 生成物のXRDパターン (a) Cs<sub>0.70</sub>Ti<sub>1.65</sub>Zn<sub>0.35</sub>O<sub>4</sub> (b) Li<sub>0.53</sub>H<sub>0.10</sub>Cs<sub>0.07</sub>Ti<sub>1.65</sub>Zn<sub>0.35</sub>O<sub>4</sub> · 1.0H<sub>2</sub>O  
(c) Na<sub>0.53</sub>H<sub>0.17</sub>Ti<sub>1.65</sub>Zn<sub>0.35</sub>O<sub>4</sub> · 1.1H<sub>2</sub>O (d) H<sub>1.39</sub>Cs<sub>0.01</sub>Ti<sub>1.65</sub>O<sub>4</sub> · 1.0H<sub>2</sub>O (e) Li<sub>0.53</sub>H<sub>0.10</sub>Cs<sub>0.07</sub>Ti<sub>1.65</sub>Zn<sub>0.35</sub>O<sub>4</sub>

表1 組成と斜方晶格子定数

Compositions	a / nm	b / nm	c / nm
Cs <sub>0.70</sub> Ti <sub>1.65</sub> Zn <sub>0.35</sub> O <sub>4</sub>	0.3806(3)	1.700(3)	0.2939(6)
Li <sub>0.53</sub> H <sub>0.10</sub> Cs <sub>0.07</sub> Ti <sub>1.65</sub> Zn <sub>0.35</sub> O <sub>4</sub> · 1.0H <sub>2</sub> O	0.376	1.72	0.291
Na <sub>0.53</sub> H <sub>0.17</sub> Ti <sub>1.65</sub> Zn <sub>0.35</sub> O <sub>4</sub> · 1.1H <sub>2</sub> O	0.375	1.78	0.301
H <sub>1.39</sub> Cs <sub>0.01</sub> Ti <sub>1.65</sub> O <sub>4</sub> · 1.0H <sub>2</sub> O	0.379	1.81	0.300
Li <sub>0.53</sub> H <sub>0.10</sub> Cs <sub>0.07</sub> Ti <sub>1.65</sub> Zn <sub>0.35</sub> O <sub>4</sub>	0.369	0.671	0.289

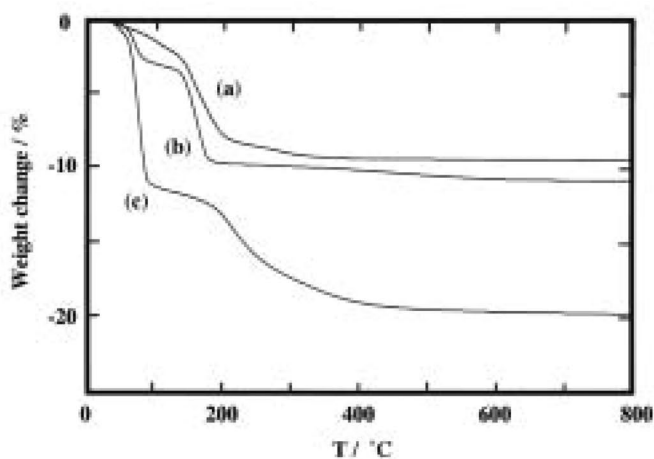


図2 熱重量分析結果 (a) Li<sub>0.53</sub>H<sub>0.10</sub>Cs<sub>0.07</sub>Ti<sub>1.65</sub>Zn<sub>0.35</sub>O<sub>4</sub> · 1.0H<sub>2</sub>O (b) Na<sub>0.53</sub>H<sub>0.17</sub>Ti<sub>1.65</sub>Zn<sub>0.35</sub>O<sub>4</sub> · 1.1H<sub>2</sub>O  
(c) H<sub>1.39</sub>Cs<sub>0.01</sub>Ti<sub>1.65</sub>O<sub>4</sub> · 1.0H<sub>2</sub>O

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  $\text{Na}_{0.53}\text{H}_{0.17}\text{Ti}_{1.65}\text{Zn}_{0.35}\text{O}_4 \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$  と見積もることができた。層間の  $\text{Cs}^+$  は 100% が溶出し、76% が  $\text{Na}^+$  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。100°C の加熱によって、層間水が一部脱離して単一相が生成し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、0.850nm から 0.89nm 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、 $\text{Na}^+$  のイオン半径が  $\text{Li}^+$  よりも大きいためであると考えられる。

### 3. 2. 3 水素イオン交換

水素イオン交換生成物の XRD 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  $\text{H}^+$  の  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{H}_{1.39}\text{Cs}_{0.01}\text{Ti}_{1.65}\text{O}_4 \cdot 1.0\text{H}_2\text{O}$  と見積もるこ

とができた。層間の  $\text{Cs}^+$  はその 99% が  $\text{H}^+$  に交換された。また、層内の  $\text{Zn}$  はすべて溶出し、試料中には確認されなかった。これは、層間の  $\text{Cs}^+$  のイオン交換と同時に、層内の  $\text{Zn}^{2+}$  も  $\text{H}^+$  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  $\text{Cu}^{2+}$  が一部 (54%)、 $\text{H}^+$  とイオン交換することが知られている。<sup>15)</sup>

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、0.850nm から 0.91nm に増加した。

### 3. 3 リチウム電池放電特性

本研究で新たに得られたリチウムイオン交換生成物はリチウム電池の正極として充放電可能であると考えられる。生成物は層間水を含むため 200°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、斜方晶の単一相として指数付けすることができた。その格子定数は  $a = 0.369\text{nm}$ 、 $b = 0.671\text{nm}$ 、 $c = 0.289\text{nm}$  であった。a 軸と c 軸の格子定数は若干小さくなったが、ほとんど変化がなく、もとの層構造は保たれているものと考えられる。これまでの試料では、すべて b 軸は層間距離の 2 倍で指数付けできたが、この 200°C 加熱試料では、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。層間水の脱離によ

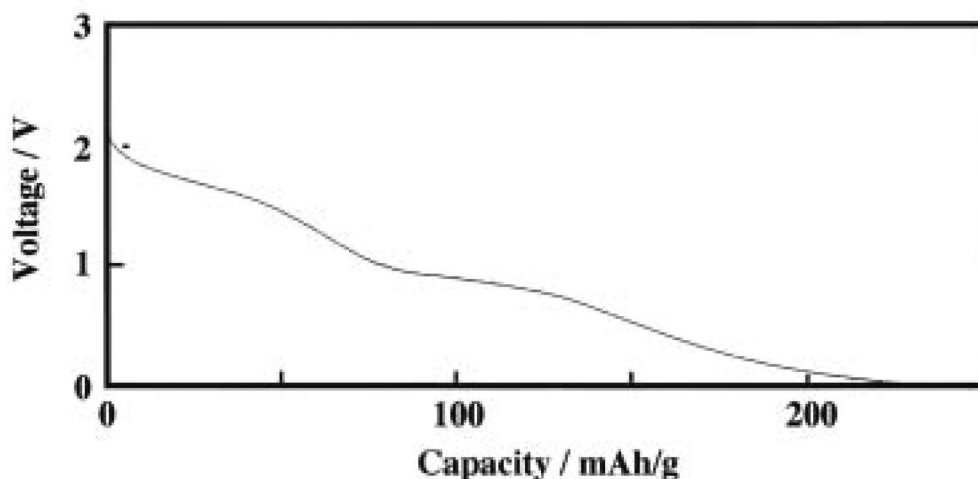


図 3  $\text{Li}_{0.53}\text{H}_{0.10}\text{Cs}_{0.07}\text{Ti}_{1.65}\text{Zn}_{0.35}\text{O}_4$  の放電曲線

て層間距離は 0.86nm から 0.671nm に減少した。格子定数を表 1 に示した。図 3 にリチウム電池の放電曲線を示す。レストポテンシャルは 3.1V であった。放電電位は低いが、200mAh/g 以上の放電容量を示し、リチウム電池の正極として電気化学的に活性であることがわかった。別に 1.0V–3.5V 間で充放電試験をしたところ、40 mAh/g 以上の充放電可能な容量を示すことがわかった。放電電位が比較的低いことから、負極活物質としての利用も可能であると考えられる。今後さらに詳しい充放電試験を行い、その特性について調べる必要がある。

#### 4. まとめ

層内に  $Zn^{2+}$  を含む層状チタン酸塩  $Cs_{0.70}Ti_{1.65}Zn_{0.35}O_4$  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、90% から 100% までイオン交換されることがわかった。また、水素イオン交換では、層間の  $Cs^+$  とともに、層内の  $Zn^{2+}$  もイオン交換され、溶出することがわかった。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充放電可能であることがわかった。正極活物質とともに、負極活物質への利用も可能であると考えられる。

#### 文献

- 1) A. F. Reid, W. G. Mumme and A. D. Wadsley, *Acta Cryst.*, **B24**, 1228(1968).
- 2) D. Groult, C. Mercey and B. Raveau., *J. Solid State Chem.*, **32**, 289(1980).
- 3) M. Hervieu and B. Raveau, *Rev. Chim. Min.*, **18**, 642(1981).
- 4) I. E. Grey, C. Li, I. C. Madsen, J. A. Watts, L. A. Bursill and J. Kwiatkowska, *J. Solid State Chem.*, **58**, 350(1985).
- 5) I. E. Grey, C. Li, I. C. Madsen and J. A. Watts, *J. Solid State Chem.*, **66**, 7(1987).
- 6) 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).
- 7) M. Ohashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **311**, 51(1998).
- 8) 大橋正夫、徳山工業高等専門学校研究紀要、第 20 号、7(1996).
- 9) M. Ohashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **341**, 265(2000).
- 10) 大橋正夫、徳山工業高等専門学校研究紀要、第 21 号、87(1997).
- 11) 大橋正夫、徳山工業高等専門学校研究紀要、第 22 号、61(1998).
- 12) 大橋正夫、徳山工業高等専門学校研究紀要、第 23 号、61(1999).
- 13) M. Ohashi, *Electroceramics in Japan IV*, **216**, 119 (2002).
- 14) M. Ohashi, *Key Engineering Materials*, **228-229**, 289 (2002).
- 15) 大橋正夫、徳山工業高等専門学校研究紀要、第 24 号、37(2000).
- 16) 大橋正夫、徳山工業高等専門学校研究紀要、第 25 号、31(2001).
- 17) 大橋正夫、徳山工業高等専門学校研究紀要、第 26 号、49(2002).

(2003. 9. 1 受理)