

# 層状モリブデン酸塩Cs<sub>2</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>16</sub>および 関連化合物の合成

大橋 正夫<sup>\*1</sup> 村田 奈津子<sup>\*2</sup>

## Preparation of Layer Structured Molybdate Cs<sub>2</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>16</sub> and Related Compounds

Masao OHASHI <sup>\*1</sup> and Natsuko MURATA <sup>\*2</sup>

### Abstract

A layer structured molybdate of Cs<sub>2</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>16</sub> has been prepared by a solid state reaction using Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> and MoO<sub>3</sub> at 500° C. Another layered molybdate of piperazine pentamolybdate (C<sub>2</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>)Mo<sub>5</sub>O<sub>16</sub> with a related structure has been prepared by a hydrothermal reaction. Ion exchange reactions of the interlayer piperazine ions with ammonium ions and methylammonium ions were studied in aqueous solutions. The products were characterized by TG-DTA and XRD. The single phases of ion exchange products were obtained. Their host layers were retained on the ion exchanges. The compositions and the monoclinic lattice parameters of the single phases were determined.

**Key Words :** Molybdate, Layer structure, Cesium, Ammonium ion, Ion exchange

### 1. 緒言

我々はこれまでに、層状の結晶構造をもつ遷移金属酸素酸塩のうち、lepidocrocite (γ-FeOOH) 型構造を持つ一連のチタン酸塩の性質について調べてきた。その結果、これら層状チタン酸塩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>。さらに、チタン酸塩中の4価陽イオンのチタンイオンの一部を、5価陽イオンであるニオブイオン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>およびすべてをニオブイオンに置き換えたと考えことのできる層状ニオブ酸塩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。

層状構造をもつ遷移金属酸素酸塩には、上述したチタ

ン酸塩、チタンニオブ酸塩、ニオブ酸塩のほか、モリブデン酸塩、バナジウム酸塩、タングステン酸塩やウラン酸塩などが知られている。本研究では、これまでに研究例の少ない層状モリブデン酸塩Cs<sub>2</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>16</sub> (図1)を取

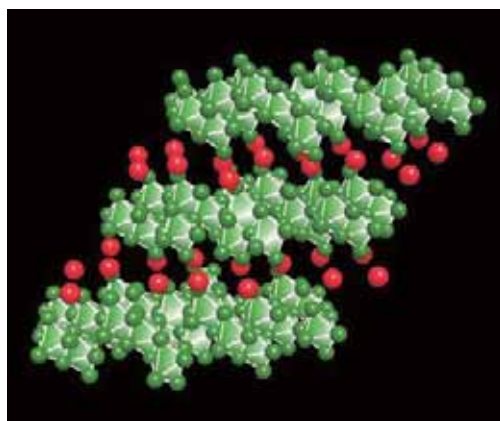


図1 Cs<sub>2</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>16</sub>の構造

<sup>\*1</sup> 一般科目 (化学)

<sup>\*2</sup> 土木建築工学科

り上げた。さらに、これら層状モリブデン酸塩のリチウム二次電池正極や光触媒等への応用の前段階として、層間のセシウムイオンが各種アミンイオンとイオン交換されたと考えられることのできる構造をもつモリブデン酸塩を、関連化合物として合成し、その組成と構造を調べた。

図1に示すように、 $\text{Cs}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$  においては、 $\text{MoO}_6$ 八面体が稜を共有して連なったものが構造の単位となっている<sup>27)</sup>。これらが連結されて、積み重なるの単位となる一枚の層を作っている。個々の層は $[\text{Mo}_5\text{O}_{16}]^{2-}$ と表すことができ、負に帯電している。この電荷は、この層と層の間(層間)に存在する1価の $\text{Cs}^+$ の正電荷により補償されることにより、化合物は電気的な中性を保っている。

本研究では、既報に従って、 $\text{Cs}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ および $\text{Cs}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ 層間に存在する $\text{Cs}^+$ を2価の環状アミンであるピペラジン  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2$  (図2) からできるピペラジンイオン  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2^{2+}$  と交換した構造をもつ層状モリブデン酸塩 ( $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2$ ) $\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ <sup>28)</sup>を合成した。

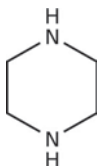


図2 ピペラジン  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2$  の構造式

さらに層間のピペラジンイオンをアンモニウムイオン  $\text{NH}_4^+$  およびメチルアンモニウムイオン  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  と水溶液中で交換することを試みた。得られた試料は、熱重量示差熱分析および粉末X線回折測定により、その組成と構造を明らかにした。

## 2 実験

$\text{Cs}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$  の合成は、Gatehouse と Miskin の報告<sup>27)</sup> に従った。原料には  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  と酸化モリブデン(VI) ( $\text{MoO}_3$ )を用いた。所定比の混合物を  $500^\circ\text{C}$  で20時間加熱後、粉碎混合した。これを再び  $500^\circ\text{C}$  で20時間加熱して試料を得た。

( $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2$ ) $\text{Mo}_5\text{O}_{16}$  の合成は、Guillou と Ferey の報告<sup>28)</sup> に従って行った。 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、piperazin( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2$ ) および  $\text{H}_2\text{O}$  を 1:1:0.2:80 の比でよく混合した後、 $180^\circ\text{C}$  で24時間、水熱処理した。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。

( $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2$ ) $\text{Mo}_5\text{O}_{16}$  の層間のピペラジンイオン  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2^{2+}$  のイオン交換を、アンモニウムイオン  $\text{NH}_4^+$  とメチルアンモニウムイオン  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  について

試みた。 $\text{NH}_4^+$  イオン交換の場合は  $\text{NH}_4\text{Cl}$  水溶液、 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  イオン交換の場合は  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$  水溶液を用いた。いずれの場合も、濃度は  $3.0\text{ mol/L}$  とし、水溶液の体積を  $100\text{ mL}$ 、反応温度を  $80^\circ\text{C}$  とした。約  $1.0\text{ g}$  の( $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2$ ) $\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ を用いて、24h 攪拌した。

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。

## 3. 結果と考察

### 3.1 $\text{Cs}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$

合成した  $\text{Cs}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$  の XRD パターンを図3(a)に示す。XRD パターンは、単斜晶の単一相として指数付けすることができた。Gatehouse と Miskin<sup>27)</sup> は  $\text{Cs}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$  の単斜晶の格子定数を、 $a = 2.144(1)\text{ nm}$ 、 $b = 0.5559(3)\text{ nm}$ 、 $c = 1.4338(7)\text{ nm}$ 、 $\beta = 122.74(4)^\circ$  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  $a = 2.146(1)\text{ nm}$ 、 $b = 0.5567(3)\text{ nm}$ 、 $c = 1.436(1)\text{ nm}$ 、 $\beta = 122.7(1)^\circ$  であり、いずれの格子定数も非常に近い値を示したことから、目的の化合物が得られたものと判断した。

本研究で得られた試料の格子定数を表1にまとめて記した。

### 3.2 ( $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2$ ) $\text{Mo}_5\text{O}_{16}$

合成した( $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2$ ) $\text{Mo}_5\text{O}_{16}$  の XRD パターンを図3(b)に示す。XRD パターンは、単斜晶の単一相として指数付けすることができた。Guillou と Ferey<sup>28)</sup> は( $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2$ ) $\text{Mo}_5\text{O}_{16}$  の単斜晶の格子定数を、 $a = 2.33997(3)\text{ nm}$ 、 $b = 0.56222(1)\text{ nm}$ 、 $c = 1.44131(2)\text{ nm}$ 、 $\beta = 115.960(1)^\circ$  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  $a = 2.310(3)\text{ nm}$ 、 $b = 0.5654(2)\text{ nm}$ 、 $c = 1.442(1)\text{ nm}$ 、 $\beta = 116.1(1)^\circ$  であり、いずれの格子定数も非常に近い値を示した。

この試料の熱重量分析の測定結果を図4(a)に示す。ピペラジンの燃焼による発熱を伴う減量が  $300^\circ\text{C}$  付近からはじまり、 $370^\circ\text{C}$  までで完了した。なお、層間で  $\text{H}^+$  が構造中の酸化イオンと結合して  $\text{H}_2\text{O}$  となって脱離することによる減量も同時に進行していると考えられる。この減量の値から、このモリブデン酸塩中のピペラジンイオンの量は、Guillou と Ferey<sup>27)</sup> が報告したように、組成式あたり1であり、( $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2$ ) $\text{Mo}_5\text{O}_{16}$  と表すことができる。測定終了後の試料は、XRD 測定より酸化モリブデン  $\text{MoO}_3$  であることが確認された。

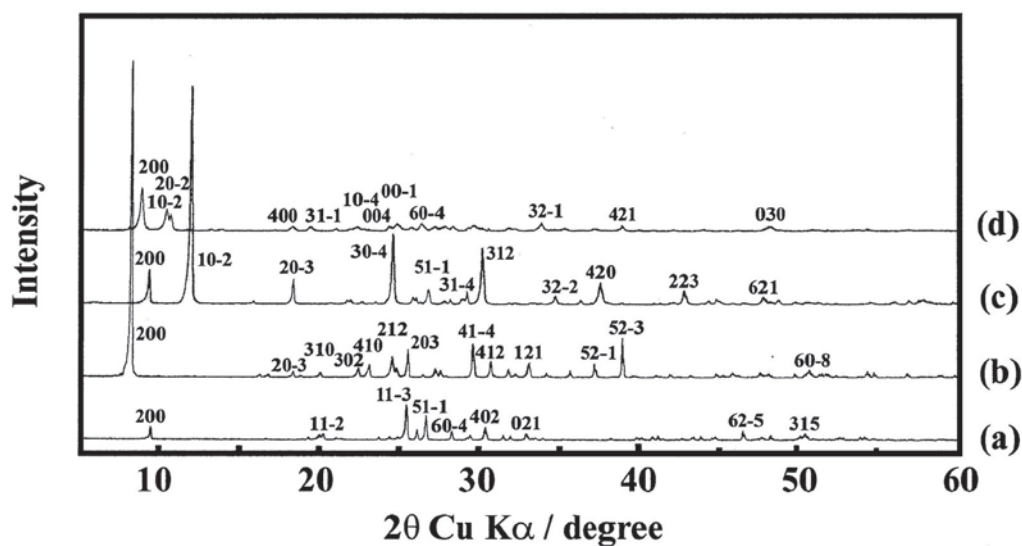


図3 生成物の XRD パターン (a) Cs<sub>2</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>16</sub> (b) (C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>)Mo<sub>5</sub>O<sub>16</sub> (c) (NH<sub>3</sub>)<sub>0.5</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>16</sub> (d) (CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3.0</sub>(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>16</sub>

表1 組成と単斜晶格子定数

Compositions	a / nm	b / nm	c / nm	β / °
Cs <sub>2</sub> Mo <sub>5</sub> O <sub>16</sub>	2.146(1)	0.5567(3)	1.436(1)	122.7(1)
(C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> )Mo <sub>5</sub> O <sub>16</sub>	2.310(3)	0.5654(2)	1.442(1)	116.1(1)
(NH <sub>3</sub> ) <sub>0.5</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Mo <sub>5</sub> O <sub>16</sub>	2.06	0.567	1.43	121
(CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>3.0</sub> (CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Mo <sub>5</sub> O <sub>16</sub>	2.20	0.566	1.66	120

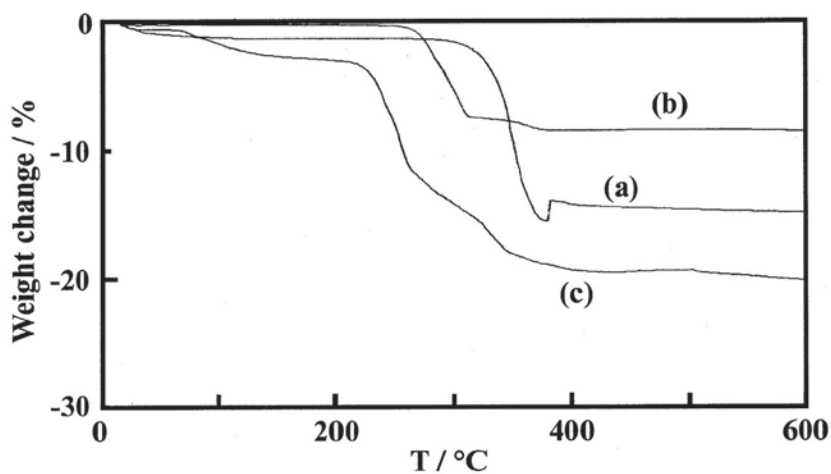


図4 熱重量分析結果 (a) (C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>)Mo<sub>5</sub>O<sub>16</sub> (b) (NH<sub>3</sub>)<sub>0.5</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>16</sub> (c) (CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3.0</sub>(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>16</sub>

### 3.3 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 交換生成物

NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 交換生成物の XRD パターンを図 3(c)に示す。単斜晶の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 4(b)に示す。NH<sub>3</sub>の脱離によると考えられる、吸熱を伴う減量が 280°C から 310°C にかけて進行した。その後、層間に残った H<sup>+</sup>と構造中の酸化物イオンとが結合して H<sub>2</sub>O となって脱離することによるものと考えられるわずかな減量が 380°C まで続いた。測定終了後の試料は、XRD 測定より酸化モリブデン MoO<sub>3</sub> であることが確認された。熱重量分析の測定結果から、このイオン交換生成物の組成は、(NH<sub>3</sub>)<sub>0.5</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>16</sub> と見積もることができた。

表 1 に NH<sub>4</sub><sup>+</sup> イオン交換生成物の組成と単斜晶の格子定数を示す。b 軸、c 軸および β はもとの (C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>)Mo<sub>5</sub>O<sub>16</sub> の格子定数に近い値であることから、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。a 軸の格子定数がすこし小さくなる理由は、ピペラジンイオンよりも小さなアンモニアとアンモニウムイオンが層間を占めることによると考えられる。なお、C<sub>2</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>16</sub> の水溶液中のイオン交換反応によっても、同様のイオン交換生成物を得ることができた。

### 3.4 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> 交換生成物

CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> 交換生成物の XRD パターンを図 3(d)に示す。単斜晶の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 4(c)に示す。CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub> の蒸発によると考えられるわずかな減量が 220°C まで続いた後、CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub> の燃焼によると考えられる発熱を伴う減量が 340°C まで続いた。H<sup>+</sup>と構造中の酸化物イオンとが結合して H<sub>2</sub>O となって脱離することによるものと考えられる減量もこれに含まれていると考えられる。熱重量分析の測定結果から、このイオン交換生成物の組成は、(CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3.0</sub>(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>16</sub> と見積もることができた。この場合も、測定終了後の試料は、XRD 測定より酸化モリブデン MoO<sub>3</sub> であることが確認された。

表 1 に CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> イオン交換生成物の組成と単斜晶の格子定数を示す。この場合も NH<sub>4</sub><sup>+</sup> イオン交換生成物の場合と同様に、b 軸、c 軸および β はもとの (C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>)Mo<sub>5</sub>O<sub>16</sub> の格子定数に近い値であることから、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。a 軸の格子定数がすこし小さくなる理由は、ピペラジンイオン C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub><sup>2+</sup> よりも小さなメチルアミンとメチルアンモニウムイオンが層間を占めるためであると考えられる。

## 4. まとめ

報告に従って、層状構造をもつモリブデン酸塩の一種である C<sub>2</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>16</sub> を、大気中における 500°C の加熱により合成することができた。この層状化合物の層間には、嵩高いセシウムイオンが存在する。このセシウムイオンを、ピペラジンイオン C<sub>2</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub><sup>2+</sup> とイオン交換した構造を持ち、C<sub>2</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>16</sub> 関連化合物である (C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>)Mo<sub>5</sub>O<sub>16</sub> も、報告に従って合成することができた。さらに、(C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>)Mo<sub>5</sub>O<sub>16</sub> の層間に存在する C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub><sup>2+</sup> と、アンモニウムイオン NH<sub>4</sub><sup>+</sup> およびメチルアンモニウムイオン CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup> とのイオン交換反応を、水溶液中で試みた。その結果、それぞれのイオン交換生成物を単一相として得ることができた。そして、これらのイオン交換後もモリブデンと酸素からなる層構造は保たれていることを確認した。

本研究で得られたモリブデン酸塩 C<sub>2</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>16</sub> およびその関連化合物は、リチウム二次電池正極材料や光触媒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) 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) B. M. Gatehouse and B. K. Miski, *Acta Cryst.*, **B31**, 1293(1975).
- 28) N. Guillou and G. Ferey, *J. Solid State Chem.*, **147**, 240(1999).

**(2011. 9. 20 受理)**