

層状モリブデン酸塩Cs₂Mo₇O₂₂および 関連化合物の合成

大橋 正夫 *

Preparation of Layer Structured Molybdate Cs₂Mo₇O₂₂ and Related Compounds

Masao OHASHI *

Abstract

A layer structured molybdate of Cs₂Mo₇O₂₂ has been prepared by a solid state reaction using Cs₂CO₃ and MoO₃ at 480° C. Ion exchange reactions of the interlayer cesium ions (Cs⁺) with ammonium (NH₄⁺), methylammonium (CH₃NH₃⁺) or ethylenediammonium(C₂H₁₀N₂²⁺) ions were studied in aqueous solutions. The resulting products were characterized by XRD and TG-DTA. Three single phases of the ion exchange products were obtained using each of the ammonium ion solutions. The host layers were retained on the ion exchanges. The compositions and 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、層状の結晶構造をもつ遷移金属酸素酸塩の合成と利用について研究を進めてきた。層状構造をもつ酸素酸塩には、チタン酸塩、バナジウム酸塩、マンガン酸塩、コバルト酸塩、ニオブ酸塩、モリブデン酸塩、タンタル酸塩、タングステン塩酸、ウラン酸塩などが知られている。これらのうち、我々は先に、epidocrocite (γ-FeOOH) 型構造を持つ一連の層状チタン酸塩の性質について調べた。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¹⁻²⁰⁾。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られることのできる、層状チタンニオブ酸塩のCsTiNbO₅^{21,22)}、CsTi₂NbO₇²³⁾、Rb₃Ti₃NbO₁₄²⁴⁾ およびすべてをニオブイオンに置き換えたと考えられる層状ニオブ酸塩Cs₄Nb₆O₁₇・3H₂O^{25,26)} 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。最近、層状モリブデン酸塩Cs₂Mo₅O₁₆および(C₄H₁₂N₂)Mo₅O₁₆を合成し、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²⁷⁾。

本研究では、Cs₂Mo₅O₁₆と比べても研究例の少ない、層状モリブデン酸塩Cs₂Mo₇O₂₂ (図1) およびその関連化合物を取り上げた。これらの化合物は、光触媒や二次電池

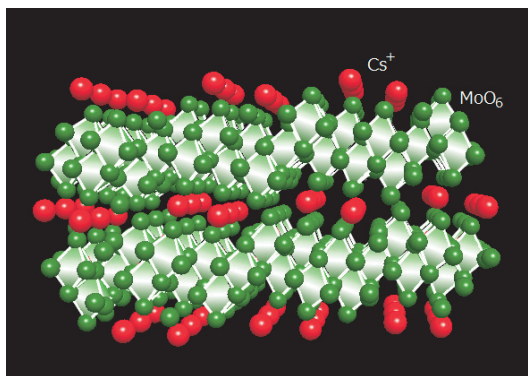


図1 Cs₂Mo₇O₂₂の構造

* 一般科目 (化学)

正極材料への応用^{28,29)}が考えられる。図1に示すように、 $\text{Cs}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$ においては、 MoO_6 八面体が稜を共有してジグザグに連なっている。この Mo^{6+} と O^{2-} によって構成される層が、積み重なるの単位となり、層状結晶を形作っている³⁰⁾。個々の層は $[\text{Mo}_7\text{O}_{22}]^{2-}$ 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 Cs^+ の正電荷により補償されることにより、電気的な中性を保つ。

本研究では、まず、 $\text{Cs}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$ を合成した。その後、この層間に存在するセシウムイオン(Cs^+)をアンモニウムイオン(NH_4^+)、メチルアンモニウムイオン(CH_3NH_3^+)およびエチレンジアンモニウムイオン($\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2^{2+}$)と水溶液中でイオン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、その組成を見積もり、単斜晶の格子定数を決定した。

2. 実験

$\text{Cs}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$ の合成では原料として、炭酸セシウム(Cs_2CO_3)と酸化モリブデン(VI)(MoO_3)を用いた。所定比の混合物を 480°C で20時間加熱後、粉碎混合した。これを再び 480°C で20時間加熱して試料を得た。

上記により合成した $\text{Cs}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$ の層間のセシウムイオン(Cs^+)のイオン交換を、アンモニウムイオン(NH_4^+)、メチルアンモニウムイオン(CH_3NH_3^+)およびエチレンジアンモニウムイオン($\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2^{2+}$)について試みた。 NH_4^+ イオン交換の場合は3M NH_4Cl 水溶液を用いて、 60°C に加熱しながら、20時間攪拌した。 CH_3NH_3^+ イオンの場合は2M $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 水溶液を用いて、 70°C に加熱しながら、20時間攪拌した。 $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2^{2+}$ イオンの場合は、1M $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}_2$ 水溶液を用いて、 50°C に加熱しながら、8時間攪拌した。

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°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⁺を用いた。

3. 結果と考察

3.1 $\text{Cs}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$

合成した $\text{Cs}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$ のXRDパターンを図2(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Miskin³⁰⁾は単結晶構造

解析より、 $\text{Cs}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$ の単斜晶の格子定数を、 $a = 2.154(1)\text{nm}$, $b = 0.5537(3)\text{nm}$, $c = 1.891(1)\text{nm}$, $\beta = 122.71(3)^\circ$ 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 $a = 2.147(9)\text{nm}$, $b = 0.5528(5)\text{nm}$, $c = 1.889(7)\text{nm}$, $\beta = 122.8(3)^\circ$ 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にまとめて示した。

3.2 NH_4^+ 交換生成物

NH_4^+ 交換生成物のXRDパターンを図2(b)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。この試料の格子定数は $a = 2.32\text{nm}$, $b = 0.547\text{nm}$, $c = 2.08\text{nm}$, $\beta = 121^\circ$ であった。

熱重量分析の測定結果を図3(a)に示す。 NH_3 の脱離によると考えられる、吸熱を伴う減量が 270°C から 310°C にかけて進行した。その後、層間に残った H^+ と構造中の酸化物イオンとが結合して H_2O となって脱離することによるものと考えられる非常にわずかな減量が 350°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_3 であることが確認された。熱重量分析から求めた減量は、組成式あたり NH_3 分子5個に相当する。電荷バランスを考慮すると、このうち2分子がアンモニウムイオンであると考えられる。このイオン交換生成物の組成は、 $(\text{NH}_3)_3(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$ と見積もることができる。

表1に NH_4^+ イオン交換生成物の組成と単斜晶の格子定数を示す。 a 軸と c 軸の格子定数はもとの $\text{Cs}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$ と比べて8~10%大きくなっており、 b 軸と β はほとんど変化はなかった。 a 軸と c 軸の格子定数の増加は、層間に存在した組成式あたり2個の Cs^+ イオンが、アンモニウムイオン2個およびアンモニア分子3個と置き換えられたことによって、層間距離が大きくなったことに対応する。もと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。

3.3 CH_3NH_3^+ 交換生成物

CH_3NH_3^+ 交換生成物のXRDパターンを図2(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。ZavalijとWhittingham³¹⁾は $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ と H_2MoO_4 を原料とする 200°C での水熱合成により、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$ 粉末を合成し、その単斜晶の格子定数を $a = 2.308\text{nm}$, $b = 0.5517\text{nm}$, $c = 1.957\text{nm}$, $\beta = 122.9^\circ$ と報告している。本研究において合成した試料の斜方晶の格子定数は $a = 2.32\text{nm}$, $b = 0.544\text{nm}$, $c = 2.16\text{nm}$,

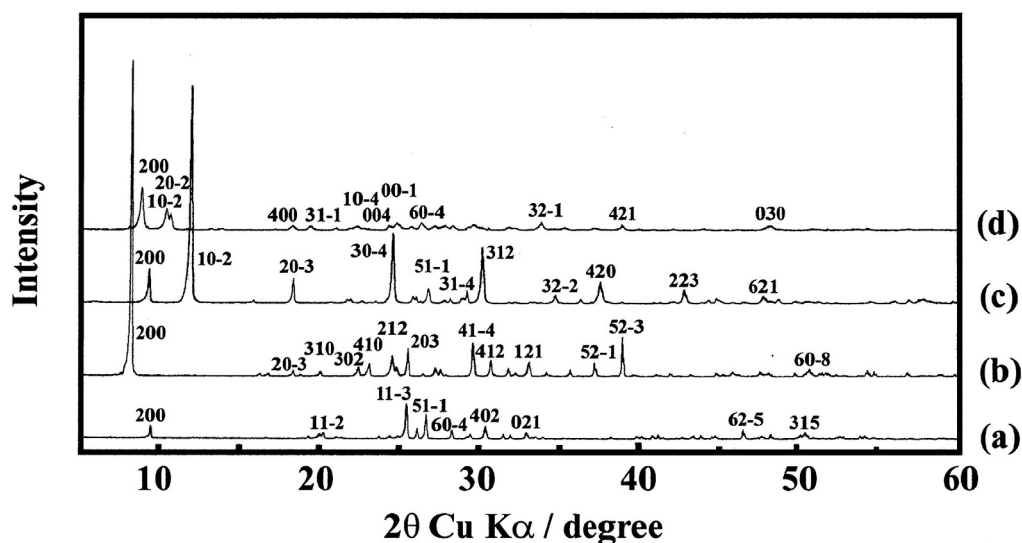


図2 生成物のXRDパターン (a) Cs₂Mo₇O₂₂ (b) (NH₃)₃(NH₄)₂Mo₇O₂₂ (c) (CH₃NH₃)₂Mo₇O₂₂ (d) (C₂H₁₀N₂)(H₂O)Mo₇O₂₂

表1 組成と単斜晶格子定数

Compositions	a / nm	b / nm	c / nm	β / °
Cs ₂ Mo ₇ O ₂₂	2.147(9)	0.5528(5)	1.889(7)	122.8(3)
(NH ₃) ₃ (NH ₄) ₂ Mo ₇ O ₂₂	2.32	0.547	2.08	121
(CH ₃ NH ₃) ₂ Mo ₇ O ₂₂	2.32	0.544	2.16	119
(C ₂ H ₁₀ N ₂)(H ₂ O)Mo ₇ O ₂₂	2.13	0.560	1.86	124

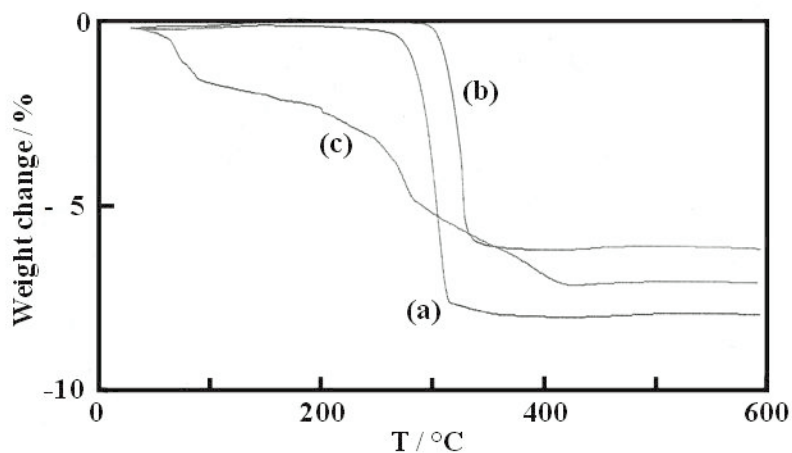


図3 熱重量分析結果 (a) (NH₃)₃(NH₄)₂Mo₇O₂₂ (b) (CH₃NH₃)₂Mo₇O₂₂ (c) (C₂H₁₀N₂)(H₂O)Mo₇O₂₂

$\beta = 119^\circ$ と近い値を示したことから、水熱合成法を用いずに、イオン交換法によっても同様の試料を得ることができることが明らかとなった。

熱重量分析の測定結果を図3(b)に示す。CH₃NH₂の燃焼によると考えられる減量が300°C付近から始まり、330°Cまで続いた。この減量には、H⁺と構造中の酸化物イオンとが結合してH₂Oとなって脱離することによる減量もこれに含まれていると考えられる。測定終了後の試料は、XRD測定より酸化モリブデンMoO₃であることが確認された。熱重量分析から求めた減量は、組成式あたりCH₃NH₂分子2個分に相当する。電荷バランスを考慮して、このイオン交換生成物の組成は、(CH₃NH₂)₂Mo₃O₁₆と見積もることができる。

表1にCH₃NH₃⁺イオン交換生成物の組成と単斜晶の格子定数を示す。a軸とc軸の格子定数はもとのCs₂Mo₇O₂₂と比べて8~14%大きくなっており、b軸とβはほとんど変化はなかった。a軸とc軸の格子定数の増加は、層間に存在した組成式あたり2個のCs⁺イオンが、メチルアンモニウムイオンCH₃NH₃⁺2個と置き換えられたことによって、層間距離が大きくなったことに対応する。もと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。

3.4 C₂H₁₀N₂²⁺ 交換生成物

C₂H₁₀N₂²⁺交換生成物のXRDパターンを図2(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。この試料の格子定数はa = 2.13 nm, b = 0.560 nm, c = 1.86 nm, β = 124°であった。

熱重量分析の測定結果を図4(c)に示す。層間水と考えられる減量が室温から始まり、100°C付近まで続いた。その後エチレンジアミンC₂H₈N₂の燃焼によると考えられる減量が始まり、400°C過ぎまで続いた。この燃焼による減量には、H⁺と構造中の酸化物イオンとが結合してH₂Oとなって脱離することによる減量もこれに含まれていると考えられる。測定終了後の試料は、XRD測定より酸化モリブデンMoO₃であることが確認された。熱重量分析から求めた減量は、組成式あたり水分子1個とエチレンジアミンC₂H₈N₂分子1個に相当した。電荷バランスを考慮して、このイオン交換生成物の組成は、(C₂H₁₀N₂)(H₂O)Mo₃O₁₆と見積もることができた。

表1にC₂H₁₀N₂²⁺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Cs₂Mo₇O₂₂の格子定数と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。また、単位格子の体積がほとんど変化していないことから、

C₂H₁₀N₂²⁺イオンは、層間に充填されやすい形をしているものと考えられる。

4. まとめ

層状構造をもつモリブデン酸塩の一種であるCs₂Mo₇O₂₂を、大気中における480°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、セシウムイオン(Cs⁺)が存在する。このセシウムイオンを、アンモニウムイオン(NH₄⁺)、メチルアンモニウムイオン(CH₃NH₃⁺)およびエチレンジアミンイオン(C₂H₁₀N₂²⁺)と水溶液中でイオン交換することを試みた。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た。

本研究で得られたモリブデン酸塩Cs₂Mo₇O₂₂およびそれから誘導することのできた3種の関連連化合物は、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) 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).
- 28) M. E. Spahr, P. Novak, O. Hass and R. Nesper, *J. Power Sources*, **54**, 346(1995).
- 29) W. Liu, M. Ji and S. Chen, *J. Hazard. Mater.*, **186**, 2001(2011).
- 30) B. M. Gatehouse and B. K. Miskin, *Acta Cryst.*, **B31**, 1293(1975).
- 31) P. Y. Zavalij and M. S. Whittingham, *Acta Cryst.* **C53**, 1374(1997).

(2012. 9. 21 受理)