

# 層状結晶 $\text{Rb}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_5$ ( $0 \leq x \leq 0.20$ )の 合成と水素イオン交換生成物

大橋 正夫 \*

## Preparation of Layer Structured Crystal $\text{Rb}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_5$ ( $0 \leq x \leq 0.20$ ) and Hydrogen Ion Exchange Products

Masao OHASHI \*

### Abstract

The layer-structured crystals of  $\text{Rb}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_5$  ( $0 \leq x \leq 0.20$ ) have been prepared in a solid-state reaction using  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  at  $1100^\circ\text{C}$ . At  $900^\circ\text{C}$ , the nonstoichiometric crystal of  $\text{Rb}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_5$  ( $x > 0$ ) was not prepared, whereas stoichiometric  $\text{RbTiNbO}_5$  was obtained. Hydrogen ion exchange reactions of  $\text{Rb}^+$  in the interlayer space of  $\text{RbTiNbO}_5$  were studied in aqueous solutions. Two types of hydrogen ion exchange products were obtained from  $\text{RbTiNbO}_5$  crystals prepared at  $1100^\circ\text{C}$  and  $900^\circ\text{C}$ . The former did not have interlayer water, but the latter did have interlayer water. The ion exchange products were characterized by atomic absorption analysis, XRD, and TG-DTA.

**Key Words :** layer structure, rubidium, titanium, niobium, hydrogen 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合成と利用について研究を進めてきた。層状チタン酸塩については、4価のチタンイオン( $\text{Ti}^{4+}$ )が酸化水素イオン $\text{O}^{2-}$ に六配位されてできる $\text{TiO}_6$ 八面体が、稜を共有して連なることによりできるlepidocrocite ( $\gamma\text{-FeOOH}$ )型構造をもつ一連の化合物について調べた。これら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てきた<sup>1-20</sup>。また、チタン酸塩中の $\text{TiO}_6$ 八面体の一部を、5価のニオブイオン ( $\text{Nb}^{5+}$ ) を含む $\text{NbO}_6$ 八面体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である $\text{CsTiNbO}_5$ <sup>21, 22</sup>、 $\text{CsTi}_2\text{NbO}_7$ <sup>23</sup>、 $\text{Rb}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ <sup>24</sup> や、 $\text{NbO}_6$ 八面体のみからできている層状ニオブ酸塩 $\text{Cs}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <sup>25, 26</sup>、 $\text{TiO}_6$ 八面体の一部を5価のタンタルイオン( $\text{Ta}^{5+}$ )を含む $\text{TaO}_6$ 八面体に置き換えた構造の層状チタンタンタル

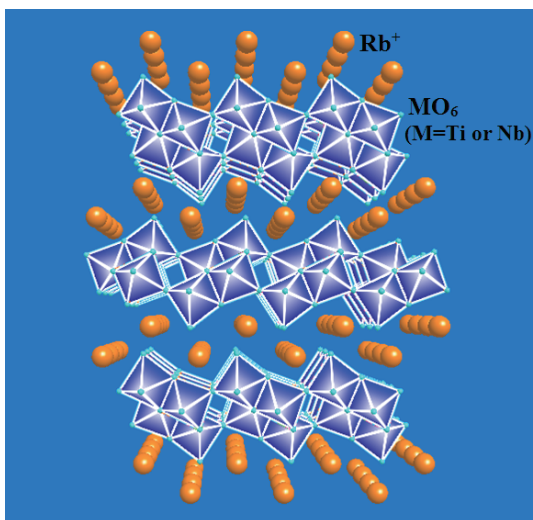


図1  $\text{RbTiNbO}_5$ の構造

\* 一般科目 (化学)

酸塩 $\text{RbTiTaO}_5$ <sup>27)</sup>について調べ、これら化合物から誘導される化合物も、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。さらに、6価のモリブデンイオン( $\text{Mo}^{6+}$ )を含む $\text{MoO}_6$ 八面体が稜や頂点を共有して層状構造をつくる層状モリブデン酸塩 $\text{Cs}_2\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ および $\text{Cs}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$ について調べ、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<sup>28,29)</sup>。

本研究では、比較的広い範囲の非化学量論組成をもつことが報告されている層状チタンニオブ酸塩である、 $\text{RbTiNbO}_5$ を取り上げた<sup>30)</sup>。非化学量論組成をもつ遷移金属酸素酸塩は報告例が少ない。この化合物もまた、二次電池正極材料への応用が考えられる。この化合物の構造を図1に示す<sup>30,31)</sup>。 $\text{TiO}_6$ および $\text{NbO}_6$ 八面体が稜や頂点を共有してジグザグに連なって層を形成している。この $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Nb}^{5+}$ および $\text{O}^{2-}$ によって構成される層が、積み重なるの単位の層となり、層状結晶を形作っている。個々の層は $[\text{M}_2\text{O}_5]^-$  ( $\text{M}=\text{Ti}$  or  $\text{Nb}$ ) と表すことができ、負に帯電している。この負電荷は、層と層の間(層間)に存在する1価のルビジウムイオン( $\text{Rb}^+$ )の正電荷により補償され、電気的な中性を保っている。一般式が $\text{Rb}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_5$ と表すことができる非化学量論組成の化合物においては、この層間に存在する $\text{Rb}^+$ が組成式に対して1よりも少なくなり、その少なくなった正電荷を、 $\text{Ti}^{4+}$ を少なくして $\text{Nb}^{5+}$ を多くすることで補償する。

本研究では、まず、 $1100^\circ\text{C}$ で $\text{Rb}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_5$ の合成を試みた。その結果、従来の報告<sup>31)</sup>よりも広い範囲で非化学量論組成の化合物を得ることができた。その後、合成温度を $900^\circ\text{C}$ に下げたところ、非化学量論組成の化合物は得ることができず、量論組成である $x=0$ の $\text{RbTiNbO}_5$ のみを得ることができた。ついで、 $1100^\circ\text{C}$ と $900^\circ\text{C}$ において得られた2種の $\text{RbTiNbO}_5$ について、層間に存在するルビジウムイオンと水素イオン( $\text{H}^+$ )とのイオン交換を試みた。その結果いずれも水素型のイオン交換試料が得られたが、 $1100^\circ\text{C}$ で合成した試料からの生成物はほとんど層間水を含まず、 $900^\circ\text{C}$ で合成した試料からの生成物は層間水を含むことが明らかとなった。得られた水素イオン交換生成物の組成と構造について調べた。

## 2. 実験

$\text{Rb}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_5$ の合成では原料として、炭酸ルビジウム( $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ )、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )および酸化ニオブ(V) ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )を用いた。所定比の混合物を $900^\circ\text{C}$ で20時間加熱後、粉砕混合した。これを再び $1100^\circ\text{C}$ あるいは $900^\circ\text{C}$ で20時間加熱して試料を得た。

$\text{H}^+$ のイオン交換は $0.5\text{M}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液を用いて、室温で20時間反応させた。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 $\text{Rb}$ は原子吸光分光光度計(日立製作所製、ZA3300)を用いて炎光分析により定量した。試料約 $0.05\text{g}$ を $1\text{mL}$ のフッ化水素酸を含む $2\text{mol/L}$  硫酸 $20\text{mL}$ に溶解後分析を行った。

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Rigaku製TG8121を用いた。昇温速度は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ とし、 $800^\circ\text{C}$ まで加熱した。粉末X線回折測定(XRD)にはRigaku製Ultima IVを用いた。結晶子サイズと格子歪は、Rigaku製統合粉末X線回折ソフトウェアPDXL 2.1を用いた。

## 3. 結果と考察

### 3.1 $\text{Rb}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_5(0 \leq x \leq 0.20)$ の合成

$1100^\circ\text{C}$ で合成した化学量論組成( $x=0$ )の $\text{RbTiNbO}_5$ のXRDパターンを図2(a)に示す。XRDパターンは、斜方晶の単一相として指数付けすることができた。格子定数は $a=0.6471(2)\text{nm}$ 、 $b=0.3813(1)\text{nm}$ 、 $c=1.892(1)\text{nm}$ であった。Rebbahら<sup>30)</sup>は同じ合成温度の試料について、その格子定数を、 $a=0.6472\text{nm}$ 、 $b=0.3814\text{nm}$ 、 $c=1.8943\text{nm}$ と報告しており、本研究で得られた値と非常に近い。彼らの報告によれば、この化合物は $\text{Rb}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_5$ の組成式で表したとき、 $0 \leq x \leq 0.15$ の範囲で同じ層構造の化合物が得られると報告している。本研究において、同じ合成温度で同様の化合物を合成したところ、この組成範囲よりも広い範囲である $0 \leq x \leq 0.20$ で単一相の結晶が得られることが分かった。 $\text{Rb}_{0.80}\text{Ti}_{0.80}\text{Nb}_{1.20}\text{O}_5(x=0.20)$ のRDパターンを図2(b)に示す。試料の格子定数は $a=0.6508(7)\text{nm}$ 、 $b=0.3797(4)\text{nm}$ 、 $c=1.901(2)\text{nm}$ であった。Rebbahの報告している $\text{Rb}_{0.85}\text{Ti}_{0.85}\text{Nb}_{1.15}\text{O}_5(x=0.15)$ の試料の格子定数は $a=0.6499\text{nm}$ 、 $b=0.3812\text{nm}$ 、 $c=1.9360\text{nm}$ であり、ほとんど違いがない。合成温度を $900^\circ\text{C}$ として、同様の化合物の合成を試みたところ、 $x=0$ の $\text{RbTiNbO}_5$ のみが合成でき、非化学量論組成の化合物を合成することはできなかった。

$900^\circ\text{C}$ で合成した $\text{RbTiNbO}_5$ のXRDパターンを図2(c)に示す。格子定数は $a=0.6460(2)\text{nm}$ 、 $b=0.3810(2)\text{nm}$ 、 $c=1.892(1)\text{nm}$ であり、 $1100^\circ\text{C}$ で合成した $\text{RbTiNbO}_5$ との違いはなかった。 $900^\circ\text{C}$ で合成した試料の結晶子径を見積もったところ、 $0.08 \pm 0.01\mu\text{m}$ で、格子歪は $0.0\%$ であった。 $1100^\circ\text{C}$ で合成した試料の結晶子径は測定限界の $0.2\mu\text{m}$ 以上であると考えら

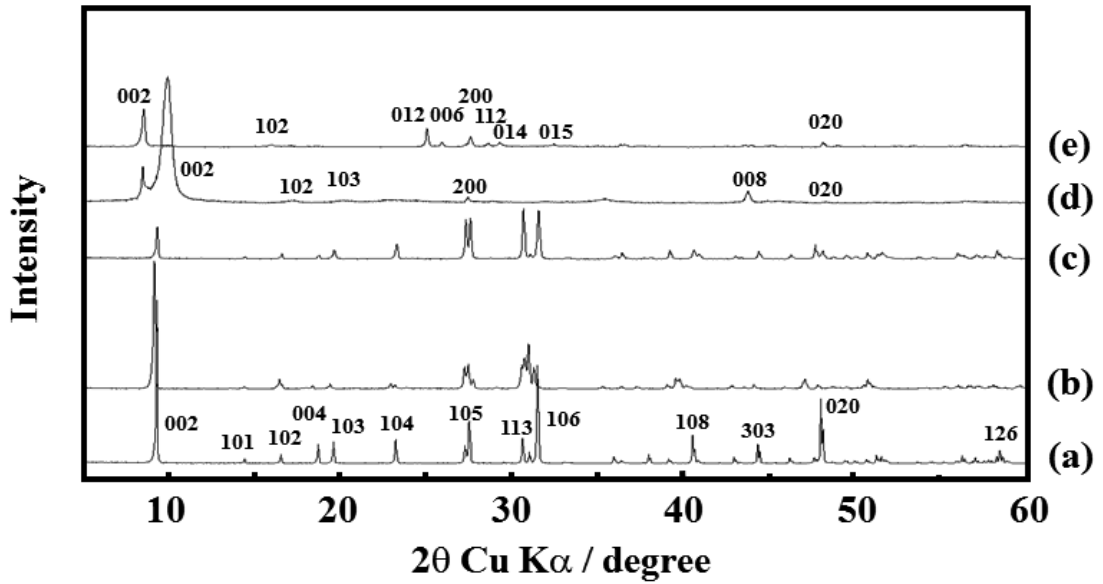


図2 生成物のXRDパターン (a)  $\text{RbTiNbO}_5$  (1100°C 合成) (b)  $\text{Rb}_{0.80}\text{Ti}_{0.80}\text{Nb}_{1.20}\text{O}_5$  (1100°C 合成)  
(c)  $\text{RbTiNbO}_5$  (900°C 合成) (d)  $\text{Rb}_{0.06}\text{H}_{0.94}\text{TiNbO}_5 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$  (e)  $\text{Rb}_{0.09}\text{H}_{0.91}\text{TiNbO}_5 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$

表1 生成物の組成と格子定数

Compositions	a / nm	b / nm	c / nm
$\text{RbTiNbO}_5$ (1100°C)	0.6471(2)	0.3813(1)	1.892(1)
$\text{Rb}_{0.80}\text{Ti}_{0.80}\text{Nb}_{1.20}\text{O}_5$ (1100°C)	0.6508(7)	0.3797(4)	1.901(2)
$\text{RbTiNbO}_5$ (900°C)	0.6460(2)	0.3810(2)	1.892(1)
$\text{Rb}_{0.06}\text{H}_{0.94}\text{TiNbO}_5 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ (1100°C)	0.651	0.377	1.66
$\text{Rb}_{0.09}\text{H}_{0.91}\text{TiNbO}_5 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (900°C)	0.648	0.378	2.07

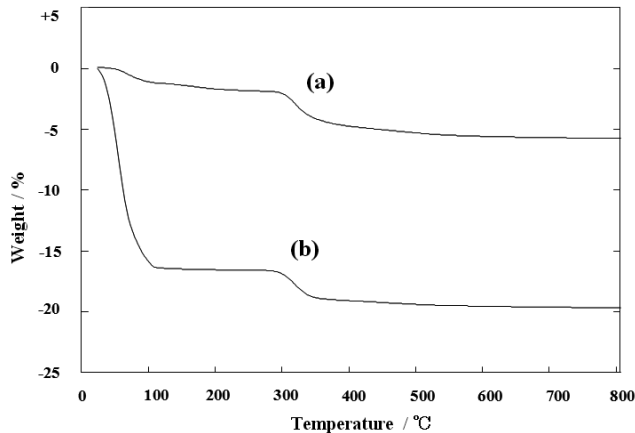


図3 熱重量分析結果 (a)  $\text{Rb}_{0.06}\text{H}_{0.94}\text{TiNbO}_5 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$  (b)  $\text{Rb}_{0.09}\text{H}_{0.91}\text{TiNbO}_5 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$

れる。

本研究で得られた試料の斜方晶の格子定数を表1にまとめて示す。

### 3.2 水素イオン交換生成物

合成温度が1100°CであるRbTiNbO<sub>5</sub>から得られた水素イオン交換生成物のXRDパターンを図2(d)に示す。図に示すように低角度に強度の小さい $d = 1.05 \text{ nm}$  ( $2\theta = 8.43^\circ$ )のピークと強度の大きい $d = 0.888 \text{ nm}$  ( $2\theta = 9.95^\circ$ )の二つのピークが確認された。 $d = 1.05 \text{ nm}$ のピークを除いたすべてのピークは単斜相で指数付けすることができ、その格子定数は $a = 0.651 \text{ nm}$ 、 $b = 0.377 \text{ nm}$ 、 $c = 1.66 \text{ nm}$ であった。層に平行な向きの $a$ 軸と $b$ 軸の格子定数はもとのRbTiNbO<sub>5</sub>の格子定数と比較してほとんど変化していないことより、この指数付けできた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。熱重量分析の測定結果を図3(a)に示す。層間水の脱離によると考えられる吸熱を伴う少ない減量が室温から始まり100°C付近まで続いた。その後、層間のH<sup>+</sup>と構造中の酸化物イオン(O<sup>2-</sup>)が結合し水分子として離脱することによる減量が300°Cまで続いた。炎光分析によるRbの定量分析と熱重量分析の結果より、生成物の組成は見かけ上Rb<sub>0.06</sub>H<sub>0.97</sub>TiNbO<sub>5</sub>・0.6H<sub>2</sub>Oと書くことができる。層間のRb<sup>+</sup>はその94%が溶出しH<sup>+</sup>に交換された。この試料を100°Cで1時間加熱後ただちにXRD測定を行ったところ、最も低角の $d = 1.05 \text{ nm}$ のピークが認められなくなったことから、得られた試料は、層間水を含まず、層間距離が小さな相( $d = 0.888 \text{ nm}$ の相)に層間水を含む層間距離が大きい相( $d = 1.05 \text{ nm}$ の相)が少量混ざった混合物であると考えられる。なお、層間水を含む相のピーク位置は、次に述べる、900°C合成試料から得られる、層間水を含む水素イオン交換生成物の最も低角のピーク位置と一致している。

Rebbah<sup>32)</sup>は水素イオン交換生成物のHTiNbO<sub>5</sub>の斜方晶の格子定数を $a = 0.6531(1) \text{ nm}$ 、 $b = 0.3781(2) \text{ nm}$ 、 $c = 1.6704(6) \text{ nm}$ と報告している。また、Kikkawaら<sup>33)</sup>はRbTiNbO<sub>5</sub>と同じ層状構造をもつKTiNbO<sub>5</sub>を、60°Cで2 mol/Lの塩酸と1時間反応させることにより、層間水を含まない単一相の水素イオン交換生成物HTiNbO<sub>5</sub>を得ることができたと報告している。その格子定数は $a = 0.654 \text{ nm}$ 、 $b = 0.378 \text{ nm}$ 、 $c = 1.752 \text{ nm}$ と報告されている。いずれも本研究で得られた層間水を含まない相と近い格子定数の値をもつが、Rebbah<sup>32)</sup>らの試料の格子定数により近い。また、いずれの報告においても、層間水を含む相が生成することは述べら

れていない。

合成温度が900°CのRbTiNbO<sub>5</sub>から得られた水素イオン交換生成物のXRDパターンを図2(e)に示す。XRDパターンは、斜方晶の単一相として指数付けすることができた。格子定数は $a = 0.648 \text{ nm}$ 、 $b = 0.378 \text{ nm}$ 、 $c = 2.07 \text{ nm}$ であった。熱重量分析の測定結果を図3(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100°C付近まで続いた。その後、層間のH<sup>+</sup>と構造中の酸化物イオン(O<sup>2-</sup>)が結合し水分子として離脱することによる減量が300°Cまで続いた。Rbの定量分析と熱重量分析の結果より、この生成物の組成はRb<sub>0.09</sub>H<sub>0.91</sub>TiNbO<sub>5</sub>・2.5H<sub>2</sub>Oと見積もることができた。ここで、大部分の水素イオンはすべて水分子と結合して、H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>として存在しているものと考えられる。層間のRb<sup>+</sup>はその91%が溶出しH<sup>+</sup>に交換された試料が得られた。層に平行な向きの $a$ 軸と $b$ 軸の格子定数はもとのRbTiNbO<sub>5</sub>の格子定数と比較してほとんど変化していないことより、この試料の場合も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。RbTiNbO<sub>5</sub>の水素イオン交換化合物について、ここで得られたような層間水を含む生成物の報告は知られていない。この試料を100°Cで1時間加熱後ただちにXRD測定を行ったところ、層間水を含まない水素イオン交換生成物のXRDパターンが得られた。

合成温度が900°Cの試料からは、層間水を含む水素イオン交換生成物が得られ、合成温度が1100°Cの試料からは、層間水を含まない水素イオン交換生成物が主成分として得られることが明らかとなった。出発物質の層状化合物が同じ組成をもちながら、その合成温度の違いにより、層間水を含むものと含まないイオン交換試料が得られる、本研究のような例は少ないと思われる。この理由は現在のところ明らかではないが、合成温度の違いによる結晶の粒子径あるいは結晶子径が層間に水分子が存在することによるエネルギー的な安定性に影響を与えている可能性が考えられる。層間水を含むようになるとその水分子の大きさにより層間隔が拡大される。層間距離を拡大するためには層を押し広げるためのエネルギーが必要である。通常この安定化のためのエネルギーは、層間に存在する陽イオンが水和されることによる水和エネルギーによって賄われると考えられる。900°Cで合成した試料の結晶子径は $0.08 \pm 0.01 \mu\text{m}$ と見積もられ、1100°Cで合成した試料の結晶子径は $0.2 \mu\text{m}$ 以上であると考えられることから、本研究の結果より、結晶子径が小さい方が、その層間隔の拡大に必要なエネルギーがより小さいものと結論付けすることが可能である。

#### 4. まとめ

1100°C の合成温度では、層状の結晶構造をもつ  $\text{Rb}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_5$  を  $0 \leq x \leq 0.20$  の範囲で合成することができることを明らかにした。また、900°C の合成温度では、 $x > 0$  の非化学量論組成の化合物は合成することはできず、 $x = 0$  の組成の  $\text{RbTiNbO}_5$  のみを合成することができた。1100°C および 900°C で得られた  $\text{RbTiNbO}_5$  の層間に存在するルビジウムイオン ( $\text{Rb}^+$ ) と水素イオン ( $\text{H}^+$ ) とのイオン交換を硫酸水溶液を用いて室温で行った。1100°C で得られた  $\text{RbTiNbO}_5$  からは層間水をほとんど含まない試料が得られ、900°C で得られた  $\text{RbTiNbO}_5$  からは層間水を含む試料が得られることがわかった。層間水を含む水素イオン交換試料についての報告はこれまでに無く、本研究ではじめて生成することを明らかにした。層間水を含まない試料については、これまでの報告と同様の化合物が得られたものと考えられる。大気中における 100°C の加熱により、層間水はすべて放出されることがわかった。水素イオン交換により、 $\text{Rb}^+$  は 91% から 96% までイオン交換され、交換後も層構造は保たれることがわかった。層間水を除いた試料は、リチウム電池の正極として利用可能であることが期待される。

#### 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, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 37 号, 25(2013).
- 28) 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).
- 29) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 36 号, 31(2013).
- 30) H. Rebbah G. Desgardin and B. Raveau, J. Solid State Chem., **31**, 321(1980).
- 31) A. D. Wadsley, Acta Cryst. **17**, 623(1964).
- 32) H. Rebbah G. Desgardin and B. Raveau, Mat. Res. Bull., **14**, 1125(1979).
- 33) S. Kikkawa and M. Koizumi, Mat. Res. Bull., **15**, 533(1980).

(2014. 9. 22 受理)