

層状バナジウム酸塩 $\text{Rb}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ の合成と イオン交換反応

大橋 正夫 *

Preparation of Layer Structured Vanadate $\text{Rb}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ and Ion Exchange Reaction

Masao OHASHI *

Abstract

The layer structured vanadate of $\text{Rb}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ has been prepared using Rb_2CO_3 and V_2O_5 at 500°C . The ion exchange reactions of rubidium ion (Rb^+) in the interlayer space with sodium ion (Na^+), hydrogen ion (H^+) or lithium ion (Li^+) were studied in aqueous solutions. The sodium ion (Na^+) exchange product of $\text{Na}_{2.00}\text{H}_{0.92}\text{Rb}_{0.08}\text{V}_5\text{O}_{14}\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ was obtained. The host layers were retained on this ion exchange reaction. In contrast, any of ion exchange product of H^+ or Li^+ was not obtained. The reaction products were characterized by atomic absorption or flame analysis, TG-DTA and XRD.

Key Words : layer structure, rubidium, vanadium, sodium, ion exchange

1. 緒言

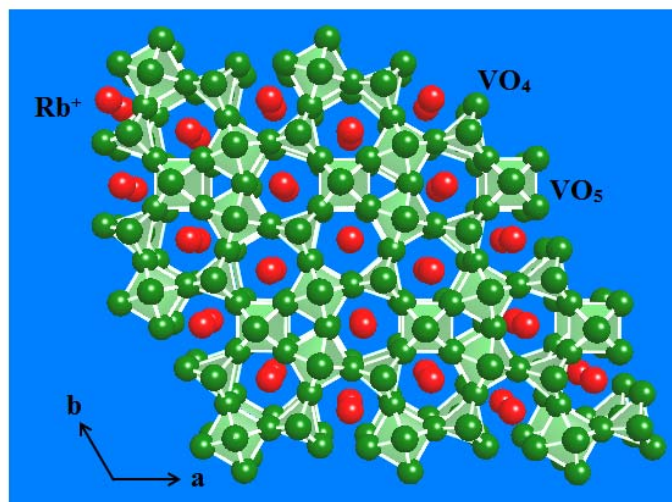
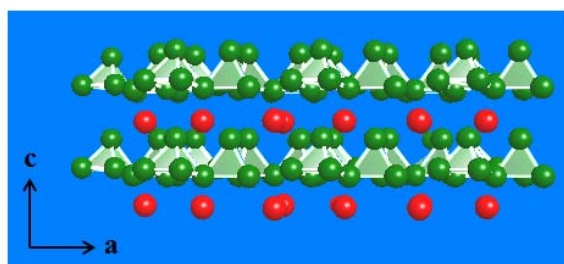
層状の結晶構造をもつ遷移金属酸素酸塩の合成と利用について研究を進めている。先に, lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) 型構造をもつ一連の層状チタン酸塩について調べ, これらから誘導されるイオン交換生成物は, イオン伝導体, エレクトロクロミック表示素子およびリチウム二次電池正極材料などへの応用が可能であることを明らかにしている¹⁻²⁰。これら層状チタン酸塩中のチタン原子は4価の陽イオン (Ti^{4+}) として存在し, 6個の酸化物イオン (O^{2-}) に配位されて, TiO_6 八面体を形成している。これらが頂点や稜を共有して積み重なるの単位となる層を形成している。この結晶構造の一部を, 5価のニオブイオン (Nb^{5+}) を含む NbO_6 八面体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 (CsTiNbO_5 ²¹⁻²³), $\text{CsTi}_2\text{NbO}_7$ ²⁴, $\text{Rb}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ ²⁵) や, NbO_6 八面体のみからできている層状ニオブ酸塩 $\text{Cs}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^{26,27}), TiO_6 八面体の一部を5価のタンタルイオン (Ta^{5+}) を含む TaO_6 八面体に置き換えた構造の層状チタンタンタル酸塩の RbTiTaO_5 ²⁸) や $\text{Rb}_4\text{Ta}_6\text{O}_{17}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ²⁹) についても調べ, 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 (Mo^{6+}) を含む 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の $\text{Cs}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ 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^{30,31}。

本研究では, これまでにイオン交換反応についての報告がない層状バナジウム酸塩 $\text{Rb}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ ³²) を取り上げた。この化合物は非線形光学結晶としての利用について研究がなされている。また, KV_3O_8 などの層状バナジウム酸塩は, リチウム二次電池の正極材料としての利用が期待されており³³), $\text{Rb}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ やその誘導体についても, 同様の正極材料への応用について興味もたれる。

$\text{Rb}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ の構造を図1に示す。5価のバナジウムイオン (V^{5+}) を含む4配位 VO_4 四面体と、五配位 VO_5 四角錐が, いずれも頂点を共有して連なり, 層を形成している。この V^{5+} と 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, 層状結晶となっている。この層は $[\text{V}_5\text{O}_{14}]_n^{3-}$ と表すことができ負に帯電している。この負電荷は, 層

* 一般科目 (化学)

図1 $\text{Rb}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ の構造

と層の間（層間）に存在する1価のルビジウムイオン (Rb^+) の正電荷により補償され、電気的な中性を保っている。この層内では、二つの四面体と三つの四角錐のそれぞれの稜によって作られる五員環が連結した構造が特徴的である。上下の層の五員環の間にルビジウムイオンが存在する。これまでに報告した層状チタン酸塩や層状ニオブ酸塩のイオン交換挙動に照らし合わせると、この層間に存在する Rb^+ は、他のアルカリ金属イオンや水素イオンと容易にイオン交換することが予想される。しかしながら、本研究において、層間の Rb^+ のイオン交換を水溶液中で試みたところ、元の層構造を保ったままイオン交換反応が進行したのは、ナトリウムイオン (Na^+) の場合のみであった。本研究で得られた試料は、原子吸光分析または蛍光分析、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

$\text{Rb}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ の合成では原料として、炭酸ルビジウム (Rb_2CO_3) と五酸化二バナジウム (V_2O_5) を用いた。所定比の混合物を 500°C で 20 時間加熱後、粉碎混合した。

上記により合成した $\text{Rb}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ の層間のルビジウムイオン (Rb^+) のイオン交換を、ナトリウムイオン (Na^+)、水素イオン (H^+) およびリチウムイオン (Li^+) について試みた。 Li^+ および Na^+ のイオン交換反応にはいずれも 1.0 mol/L の濃度の LiNO_3 および NaNO_3 水溶液を用いた。 60°C で 2 日間反応させた。水溶液は 24 時間ごとに新しい溶液に代えた。 H^+ のイオン交換には

$0.05\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 水溶液を用い、室温で 1 日反応させた。いずれの場合も、試料約 2 g 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 Rb 、 Li および Na は原子吸光分光光度計 (日立製作所製, ZA3300) を用いて、 Rb は蛍光分析により、 Li と Na 原子吸光分析により定量した。試料約 0.05 g を 2 mL の濃硫酸を含む 20 mL の希硫酸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°C/min とし、 400°C まで加熱した。本研究で得られた生成物の結晶構造は、粉末 X 線回折測定 (XRD) により調べた。測定には Rigaku 製 Ultima IV を用いた。

3. 結果と考察

3.1 $\text{Rb}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$

合成した $\text{Rb}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ の XRD パターンを図 2(a) に示す。この XRD パターンは、三方晶系として指数付けすることができた。J. Pan³¹⁾ は単結晶構造解析より、 $\text{Rb}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ の格子定数を、 $a=0.87134(12)\text{ nm}$ 、 $c=0.52707(11)\text{ nm}$ 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 $a=0.8700(2)\text{ nm}$ 、 $c=0.5267(2)\text{ nm}$ であり、報告された値に非常に近いことから、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 にまとめて示す。

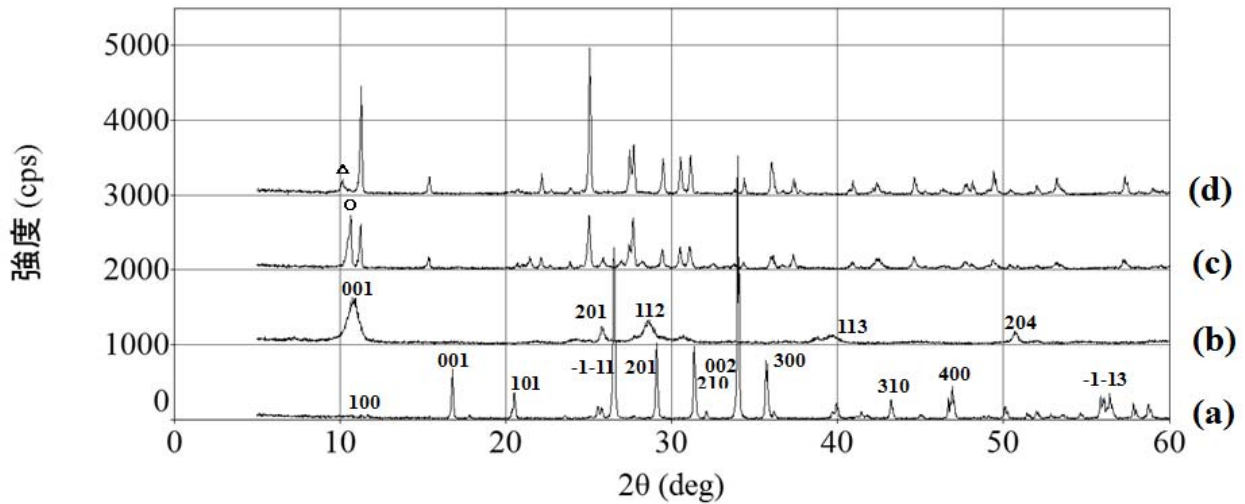


図2 生成物のXRDパターン (a) $\text{Rb}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ (b) ナトリウムイオン (Na^+) 交換生成物 (c) 水素イオン (H^+) 交換生成物 (○は $\text{Rb}_2\text{V}_6\text{O}_{16} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$) (d) リチウムイオン (Li^+) 交換生成物 (△は $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$)

表1 生成物の組成と格子定数

Compositions	a / nm	c / nm
$\text{Rb}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$	0.8700(2)	0.5267(2)
$\text{Na}_{2.00}\text{H}_{0.92}\text{Rb}_{0.08}\text{V}_5\text{O}_{14} \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$	0.891	0.810

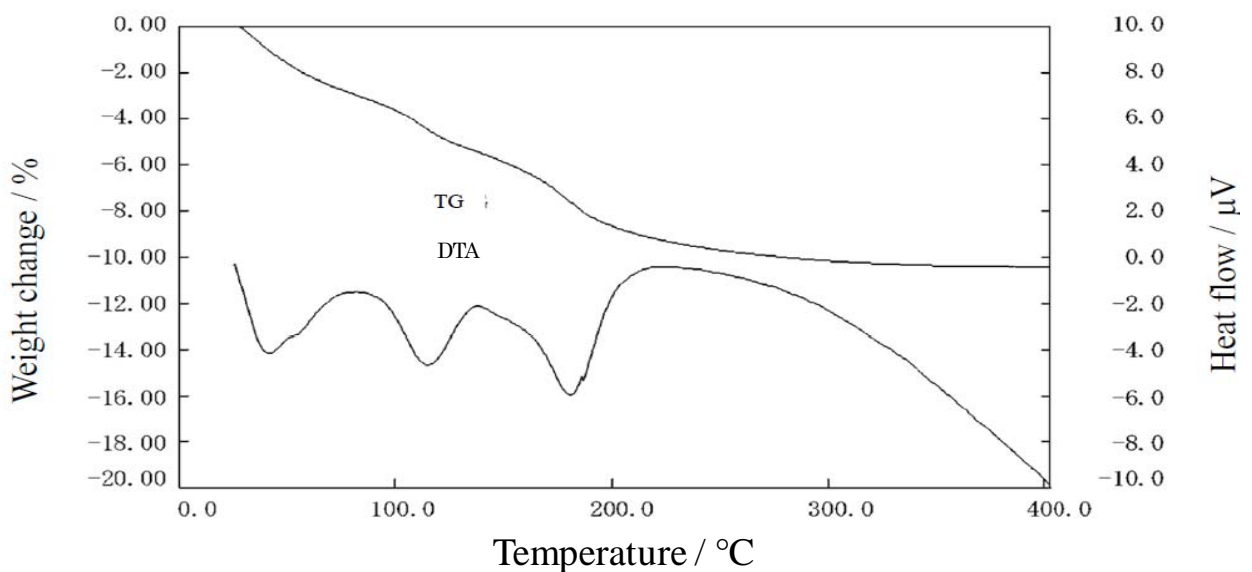


図3 ナトリウムイオン (Na^+) 交換生成物の熱重量/示差熱分析 (TG-DTA) 結果

3.2 ナトリウムイオン (Na⁺) 交換

ナトリウムイオン交換生成物の XRD パターンを図 2 (b) 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/示差熱分析 (TG-DTA) の測定結果を図 3 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、三段階で認められた。室温から 220°C までで、全体の約 9.5% が減量し、さらに 400°C までに 10.4% の減量を示した。Na の原子吸光分析および Rb の蛍光分析より、97% の Rb⁺ が、Na⁺ (67%) あるいは H⁺ (30%) とイオン交換された試料が得られたことがわかった。熱重量分析の測定結果と合わせて、この生成物の組成は Na_{2.00}H_{50.92}Rb_{0.08}V₅O₁₄·3.5H₂O と見積もることができた。ここで、H₂O はイオン交換反応に伴い、層間に導入されたものである。

表 1 にこのナトリウムイオン交換生成物の三方晶の格子定数を示す。a 軸の格子定数はもとの Rb₃V₅O₁₄ とほとんど変化していないことから、試料の層構造はイオン交換後も保たれていることがわかった。c 軸の格子定数は、層間水が導入されることにより、拡大したものである。

3.2 水素イオン (H⁺) 交換

水素イオン交換を試みた後の試料の質量は、2g から 0.1g に著しく減少し、その多くが溶解することがわかった。残った固体の XRD パターンを図 2 (c) に示す。○を付した d = 0.831 のピークは、Rb₂V₆O₁₆·1.5H₂O に対応すると推定される。これ以外のすべてのピークは、RbV₃O₈ に対応した。これらのことから、Rb₃V₅O₁₄ の層間のルビジウムイオン (Rb⁺) を水素イオン (H⁺) で交換することを試みたが、その多くは溶解し、残った固体の元の層は変化し、その多くは RbV₃O₈ となることがわかった。水素イオン交換反応は進行しないことが明らかとなった。

3.3 リチウムイオン (Li⁺) 交換

リチウムイオン交換を試みた後の試料の XRD パターンを図 2 (d) に示す。△を付した d = 0.871 のピークは、V₂O₅·0.5H₂O に対応すると推定される。これ以外のすべてのピークは、RbV₃O₈ に対応した。これらのことから、Rb₃V₅O₁₄ の層間のルビジウムイオン (Rb⁺) をリチウムイオン (Li⁺) で交換することを試みたが、元の層は変化し、その多くは RbV₃O₈ となることがわかった。リチウムイオン交換反応は進行しないことが明らかとなった。

水素イオン交換とリチウムイオン交換においては、いずれも主成分として RbV₃O₈ が生成した。このバナジ

ウム酸塩も層状構造をもち、バナジウムは 5 価の陽イオン (V⁵⁺) として存在する^{33,34)}。6 配位 VO₆ 八面体と 5 配位 VO₅ 四角錐が稜を共有しながら、ジグザグの層である [V₅O₈]_n³ⁿ⁻ を形成している。この層の化学的安定性が Rb₃V₅O₁₄ のものよりも高いため、水素イオン交換反応とリチウムイオン交換反応において、RbV₃O₈ に変化したものと考えられる。ナトリウムイオン交換が可能であった理由は、水分子によって水和されたナトリウムイオンが、テンプレートとしての役割をになって、[V₅O₁₄]_n³ⁿ⁻ 構造の安定化に寄与するためであると考えられる。

4. まとめ

層状バナジウム酸塩 Rb₃V₅O₁₄ を 500°C の加熱により合成した。この化合物の層間に存在する Rb⁺ と、Na⁺、H⁺ および Li⁺ とのイオン交換を水溶液中で試み、それぞれの生成物について調べた。その結果 Na⁺ の場合のみ、イオン交換反応が進行し、Rb⁺ はその 97% 以上が水溶液中に溶出した。得られた試料は層間水を含むようになり、元の層構造は保たれていた。これに対して、H⁺ および Li⁺ の場合は、目的のイオン交換反応は進行しなかった。本研究で得られたナトリウムイオン交換生成物は、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 38 号, 57(2014).
- 24) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 31 号, 37(2007).
- 25) 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).
- 26) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 32 号, 29(2008).
- 27) M. Ohashi, Key Engineering Materials, **445**, 65(2010).
- 28) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 37 号, 25(2013).
- 29) 大橋正夫, 八塚亮平, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 39 号, 33(2015).
- 30) 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).
- 31) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 36 号, 31(2013).
- 32) J. Pan, Y. Li, Y. Cui, L. Zhao, X. Li, and L. Han, J. Solid State Chem., **183**, 2759(2010).
- 33) K. West, B. Zachau-Christiansen, T. Jacobsen and S. Skaarup, Solid State Ionics, **40-40, Part2**, 585(1990).
- 34) Y. Oka, T. Yao and N. Yamamoto, Mater. Res. Bull., **32**, 1201(1997).
- 35) Y.-P. Tong, G.-T. Luo, W. Zhou and S. W. Ng, Inorg. Chem. Comm., **13**, 1281(2010).

(2016. 9. 5 受理)