

層状タングステン酸塩 $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ の合成と イオン交換生成物

大橋 正夫 *

Preparation of Layer Structured Tungstate $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ and Ion Exchange Products

Masao OHASHI *

Abstract

The layer structured tungstate of $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ has been prepared using Cs_2CO_3 and WO_3 at 850°C . The ion exchange reactions of Cs ion (Cs^+) in the crystal with lithium ion (Li^+), sodium ion (Na^+), potassium (K^+) or hydrogen ion (H^+) were studied. The ion exchange products of $\text{Cs}_{2.0}\text{Li}_{2.0}\text{W}_{11}\text{O}_{35}$, $\text{Cs}_{2.7}\text{Na}_{1.3}\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ and $\text{Cs}_{2.3}\text{K}_{1.7}\text{W}_{11}\text{O}_{35}$, were obtained. The host structure of the crystal was retained on these ion exchange reactions. In contrast, an ion exchange product of H^+ was not obtained. The reaction products were characterized by chemical analysis and XRD.

Key Words : tungstate, layer structure, cesium, ion exchange

1. 緒言

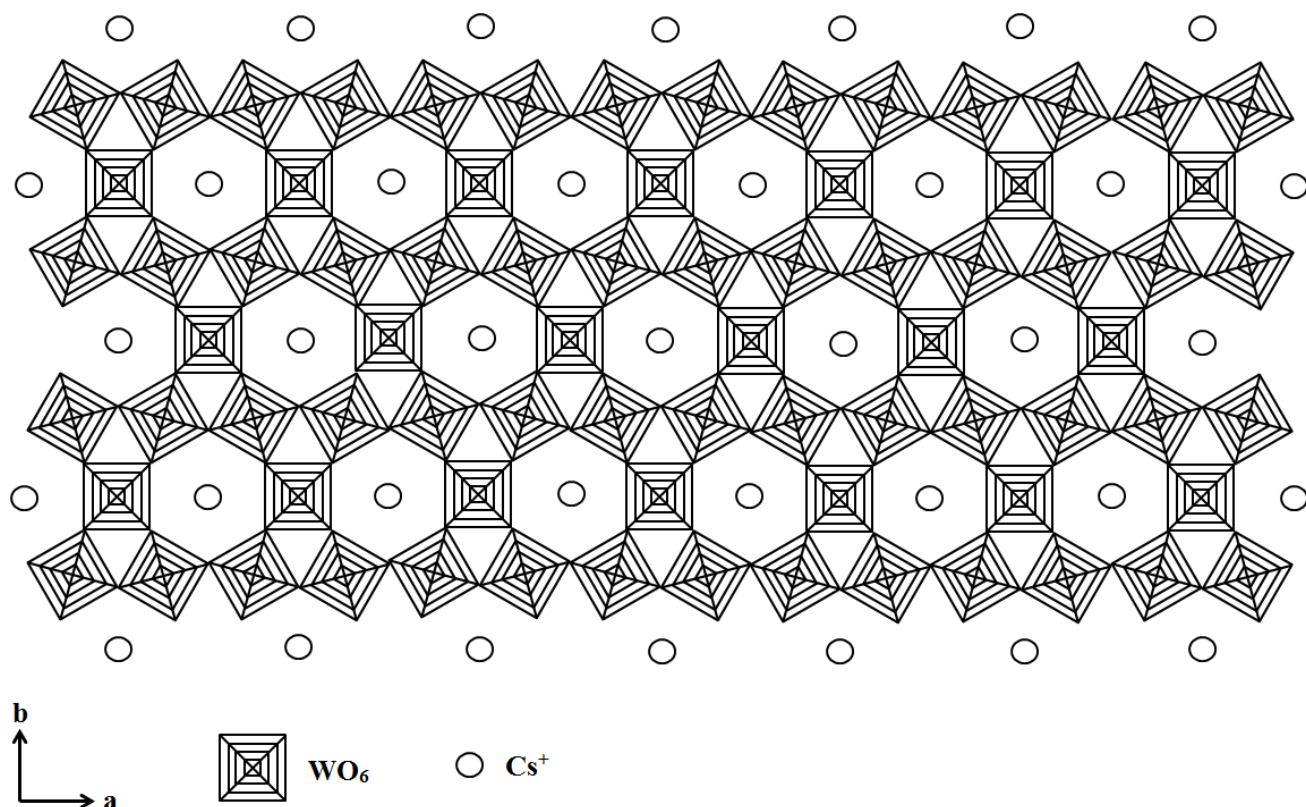
層状の結晶構造をもつ遷移金属酸素酸塩の合成と性質について研究を進めている。先に, lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) 型構造をもつ一連の層状チタン酸塩について調べ, これらから誘導されるイオン交換生成物は, イオン伝導体, エレクトロクロミック表示素子およびリチウム二次電池正極材料などへの応用が可能であることを明らかにしている¹⁻²⁰。これら層状チタン酸塩中のチタン原子は4価の陽イオン (Ti^{4+}) として存在し, 6個の酸化物イオン (O^{2-}) に配位されて, TiO_6 八面体を形成している。これらが頂点や稜を共有して積み重なるの単位となる層を形成し, 層状結晶を形成している。層状チタン酸塩に加えて, 積み重なるの層構造の一部のチタンイオンを, 5価のニオブイオン (Nb^{5+}) 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, チタンイオンすべてをニオブイオンに置き換えた層状ニオブ酸塩 $\text{Cs}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^{26,27}) についても研究を行っている。さらに, チタンイオンの一部を5価のタンタルイオン (Ta^{5+}) に置き換えた構造をもつ, 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。また, 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}。層状バナジウム酸塩については, $\text{Rb}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ について, そのイオン交換生成物について明らかにしている³²。

本研究では, 層状タングステン酸塩 $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ ³³) を取り上げた。一般にタングステン酸塩は, その電気化学的および電気的性質について古くから興味もたれ, 多くの研究がなされている³⁴。しかしながら, ここで取り上げた化合物については, イオン交換反応についての報告はなく, また, その単結晶構造解析の報告も無い。

Solodovnikov³³) らが提案している $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ の積み重なるの単位となる層構造を図1に示す。ここで, **b** 軸は層の積み重なる方向を示し, **a** 軸は層に平行な方向を示す。

* 一般科目 (化学)

図1 Cs₄W₁₁O₃₅の構造

6 個のタングステンイオン (W^{6+}) を含む 6 配位 WO_6 八面体が、頂点を共有して積み重なるの単位となる層を形成している。この層中の、 WO_6 八面体 6 個でつくられる六角形が c 軸に平行に並ぶカラム中にセシウムイオン (Cs^+) が存在している。この層は $[Cs_3W_{11}O_{35}]_n^{3-}$ と表すことができ、負に帯電している。この層の負電荷は層間に存在する (Cs^+) により補償され、電気的な中性を保っている。本研究において、結晶層内および層間に存在する Cs^+ とアルカリ金属イオン (Li^+ , Na^+ , K^+) との交換を、熔融塩中で試みたところ、元の層構造を保ったまま、一部、イオン交換反応が進行した。また、水素イオン (H^+) 交換を酸水溶液中で試みたが、イオン交換反応は進行しなかった。本研究で得られたイオン交換試料は、炎光分析により Cs の含有量を確認した。また、粉末 X 線回折測定により、構造を確認した。

2. 実験

Cs₄W₁₁O₃₅ の合成では、原料として、炭酸セシウム (Cs_2CO_3) と三酸化タングステン (WO_3) を用いた。所定比の混合物を 850 °C で 20 時間加熱後、粉碎混合し、さらに 20 時間加熱した。

上記により合成した Cs₄W₁₁O₃₅ 結晶中のセシウムイオ

ン (Cs^+) のイオン交換を、リチウムイオン (Li^+)、ナトリウムイオン (Na^+)、カリウムイオン (K^+) および水素イオン (H^+) について試みた。 Li^+ , Na^+ および K^+ イオン交換においては、それぞれの硝酸塩の熔融塩を用いた。約 10 g の硝酸塩にたいして、約 1 g の Cs₄W₁₁O₃₅ を用いた。 H^+ のイオン交換には 3 mol/L H_2SO_4 水溶液を用いた。生成物は水洗後、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 Cs 量は原子吸光分光光度計 (日立製作所製, ZA3300) を用いて、炎光分析により求めた。試料約 0.05 g を 10 mL の 2 mol/L NaOH 水溶液に溶解後分析を行った。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 Cs₄W₁₁O₃₅ の合成

合成した Cs₄W₁₁O₃₅ の XRD パターンを図 2 (a) に示す。この XRD パターンは、斜方晶系として指数付けすることができた。 I. Lisoivanha は ICDDPDF-2 Release 2013 のカード番号 00-051-1891 において、Cs₄W₁₁O₃₅

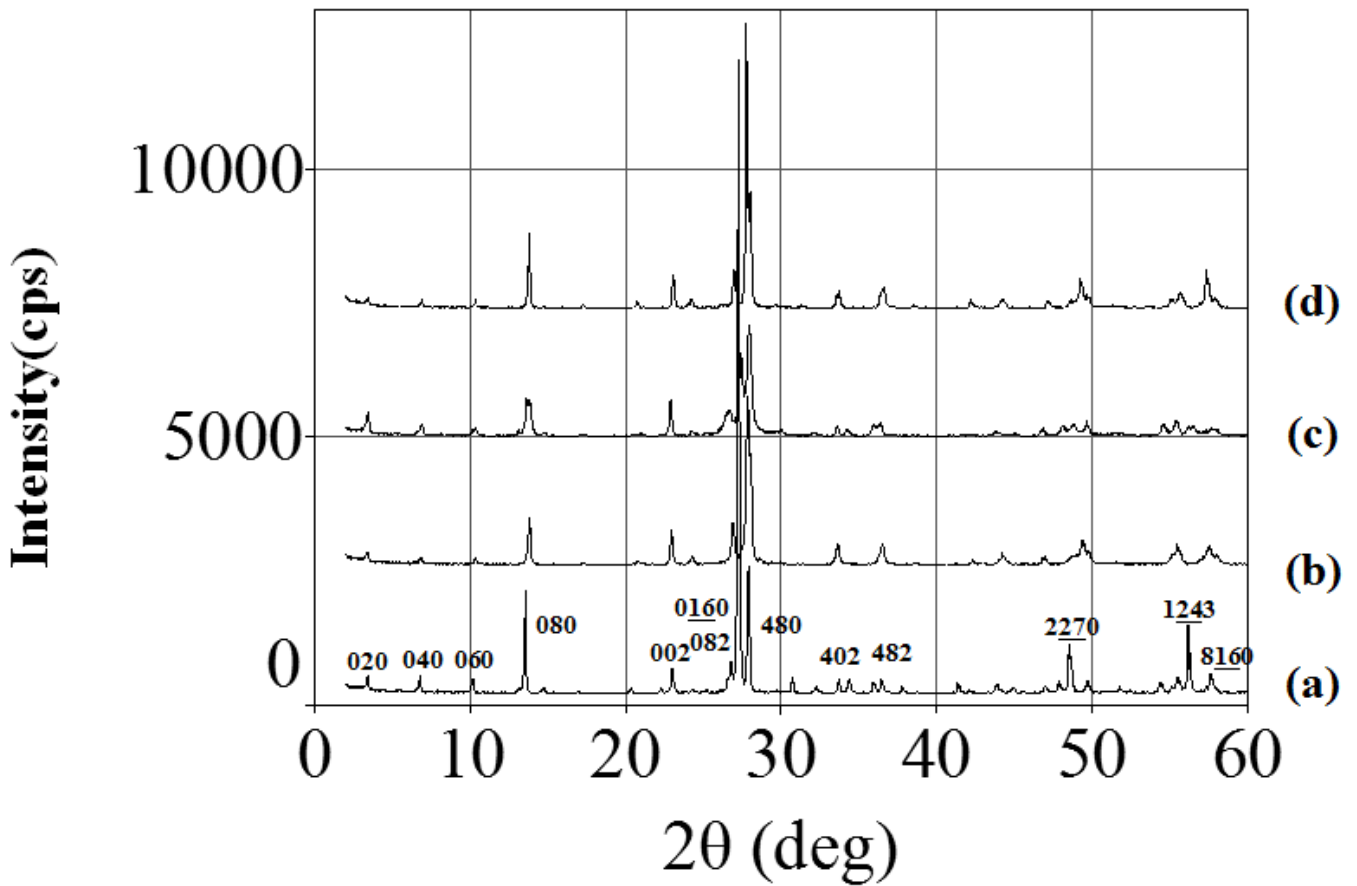


図2 生成物の XRD パターン (a) Cs₄W₁₁O₃₅ (b) リチウムイオン (Li⁺) 交換生成物 (c) ナトリウムイオン (Na⁺) 交換生成物 (d) カリウムイオン (K⁺) 交換生成物

表 1 生成物の組成と格子定数

Compositions	a / nm	b / nm	c / nm
Cs ₄ W ₁₁ O ₃₅	1.465(1)	5.232(2)	0.772(1)
Cs _{2.0} Li _{2.0} W ₁₁ O ₃₅	1.468(5)	5.128(8)	0.764(6)
Cs _{2.7} Na _{1.3} W ₁₁ O ₃₅	1.466(5)	5.11(2)	0.774(7)
Cs _{2.3} K _{1.7} W ₁₁ O ₃₅	1.466(3)	5.147(6)	0.762(2)

の格子定数を, $a = 1.46686 \text{ nm}$, $b = 5.23971 \text{ nm}$, $c = 0.77356 \text{ nm}$ 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 $a = 1.465(1) \text{ nm}$, $b = 5.232(2) \text{ nm}$, $c = 0.772(1) \text{ nm}$ 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.

3.2 リチウムイオン (Li^+) 交換

$\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ 結晶中のセシウムイオンとリチウムイオンの交換反応は, LiNO_3 を 270°C に加熱した熔融塩中で, 5 日間保つことにより行った. 得られたリチウムイオン交換生成物の XRD パターンを図 2(b) に示す. 斜方晶の単一相として指数付けすることができた. Cs の蛍光分析より, 50% の Cs^+ が Li^+ とイオン交換された試料が得られたことがわかった. この生成物の組成は $\text{Cs}_{20}\text{Li}_{20}\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ と見積もることができる.

表 1 にこのリチウムイオン交換生成物の斜方晶の格子定数を示す. $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ の格子定数とほぼ同様の値を示すことがわかったが, b 軸が若干小さくなることがわかった. 図 1 に示す $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ の構造において, この値は, この積み重なるの単位の層の 1 層あたりの値の 4 倍の値となっている. 試料の結晶構造はイオン交換後もよく保たれていることがわかった.

なお, LiNO_3 の加熱温度を 350°C とし, 10 日間反応を行うと, イオン交換生成物は得られず, 層状結晶のリチウムタングステン酸塩 $\text{Li}_6\text{W}_2\text{O}_9$ が生成することが, XRD 測定よりわかった.

3.3 ナトリウムイオン (Na^+) 交換

ナトリウムのイオン交換においては, NaNO_3 を 350°C に加熱した熔融塩中で, 5 日間保つことにより行った. 得られたナトリウムイオン交換生成物の XRD パターンを図 2(c) に示す. 斜方晶の単一相として指数付けすることができた. Cs の蛍光分析より, 32.5% の Cs^+ が, Na^+ とイオン交換された試料が得られたことがわかった. この生成物の組成は $\text{Cs}_{2.7}\text{Na}_{1.3}\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ と見積もることができた.

表 1 にこのナトリウムイオン交換生成物の斜方晶の格子定数を示す. この場合も $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ の格子定数とほぼ同様の値を示すことがわかったが, やはり b 軸が若干小さくなった. 試料の結晶構造はイオン交換後もよく保たれていることがわかった.

なお, 反応時間を 10 日, 18 日と長くしても, ほぼ同様の組成の生成物が得られたことから, イオン交換反応は, 反応時間を長くしても, これ以上進行しない

ことがわかった.

3.4 カリウムイオン (K^+) 交換

カリウムのイオン交換の反応温度はナトリウムの場合と同じとした. KNO_3 を 350°C に加熱した熔融塩で, 5 日間保つことにより行った. 得られたカリウムイオン交換生成物の XRD パターンを図 2(d) に示す. 斜方晶の単一相として指数付けすることができた. Cs の蛍光分析より, 42.5% の Cs^+ が, K^+ とイオン交換された試料が得られたことがわかった. この生成物の組成は $\text{Cs}_{2.3}\text{K}_{1.7}\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ と見積もることができた.

表 1 にカリウムイオン交換生成物の斜方晶の格子定数を示す. この場合も $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ の格子定数とほぼ同様の値を示すことがわかったが, やはり b 軸が若干小さくなった. 試料の結晶構造はイオン交換後もよく保たれていることがわかった.

なお, この場合も, 反応時間を 10 日, 18 日と長くしても, ほぼ同様の組成の生成物が得られたことから, 反応時間を長くしても, イオン交換反応はこれ以上進行しないことがわかった.

3.5 水素イオン (H^+) 交換

$\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ 結晶中の Cs^+ を水素イオン (H^+) と交換することを試みた. 試料を室温で $3 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中で 2 日間攪拌した. 生成物中の Cs 含有量は反応後も全く変化せず, XRD 図においても変化が認められないことから, このイオン交換反応は進行しないことがわかった. また, リチウムイオン交換により得られた $\text{Cs}_{20}\text{Li}_{20}\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ を, 室温で $3 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中で 2 日間攪拌後の生成物を XRD 測定により調べたところ, 層間に水と水が含まれる生成物は生じなかった.

4. まとめ

層状タングステン酸塩 $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ を 850°C の加熱により合成した. この化合物の層内および層間に存在する Cs^+ と, Li^+ , Na^+ および K^+ とのイオン交換を熔融塩中で試み, それぞれの生成物について調べた. その結果, いずれの場合も一部の Cs^+ がそれぞれのアルカリ金属イオンと, 32.5% から 50% までイオン交換することがわかった. 得られた試料の格子定数は, b 軸が若干小さくなる傾向がみられたが, ほぼ変化がなく, 元の結晶構造は保たれていることがわかった. これに対して, 室温で行った H^+ のイオン交換反応は進行しなかった. 本研究で得られたイオン交換生成物は, 二次電池正極材料, 光触媒およびエレクトロクロミック表示素子等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) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 40 号, 19(2016).
- 33) S. F. Solodovnikov, N. V. Ivannikova, Z. A. Solodovnikova and E. S. Zolotova, Inorganic Materials, **34**, 845(1998). Translated from Neorganicheskie Materialy, **34**, 1011(1998).
- 34) K. P. Reis, A. Ramanan and M. Stanley Whittingham, J. Solid State Chem., **96**, 31(1992).

(2017.9.5 受理)