

層状ニオブ酸塩 KNb_3O_8 の合成と イオン交換生成物

大橋 正夫 *

Preparation of Layer Structured Niobate KNb_3O_8 and Ion Exchange Products

Masao OHASHI *

Abstract

A layer structured niobate KNb_3O_8 has been prepared in a solid state reaction from K_2CO_3 and Nb_2O_5 at 800 °C. Ion-exchange reactions of potassium ion (K^+) in the interlayer space were studied in aqueous solutions. The single phases of hydrogen ion(H^+), lithium ion(Li^+) and sodium ion(Na^+) exchange products were obtained, and these were found to contain the interlayer water. The host layers were retained on the ion exchanges. The compositions and orthorhombic lattice constants of the resulting products were revealed by chemical analysis, TG-DTA and XRD measurements.

Key Words : niobate, layer structure, potassium, ion exchange

1. 緒言

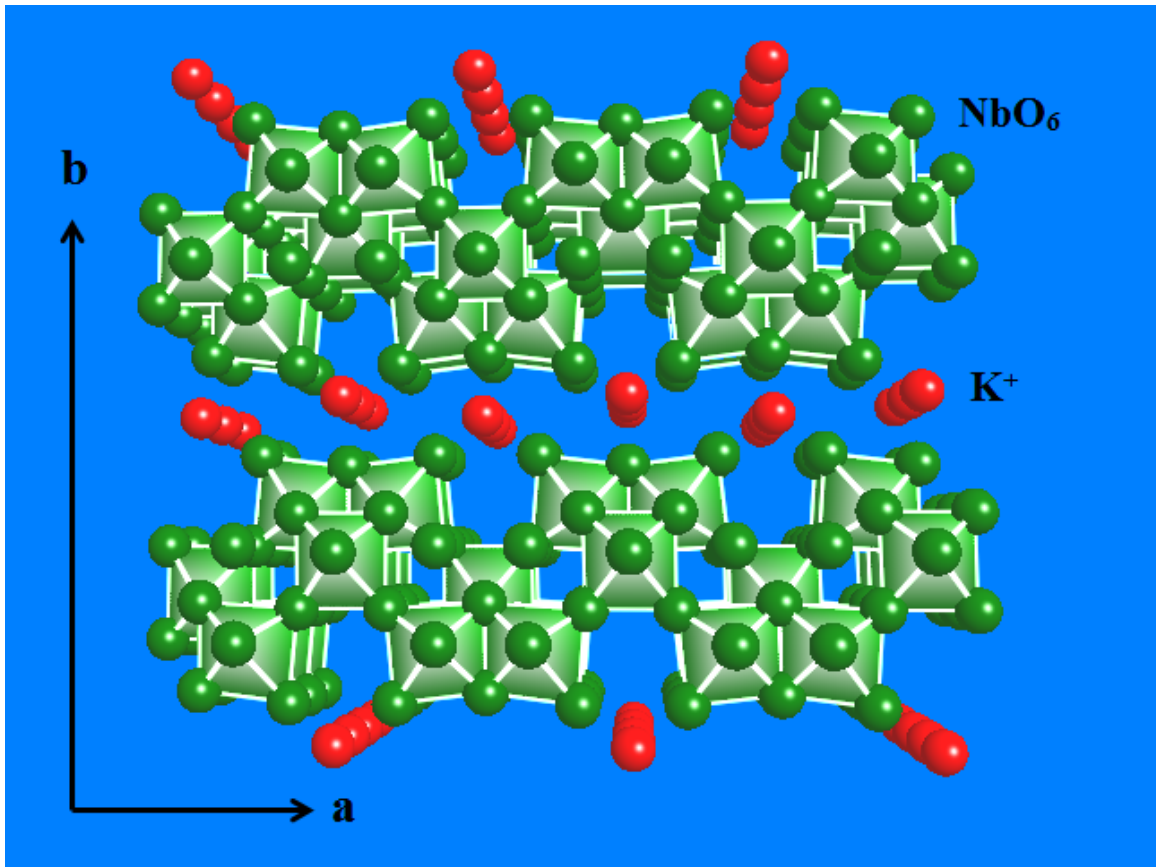
層状の結晶構造をもつ遷移金属酸素酸塩の合成とイオン交換生成物の研究を進めている。既に、層状チタン酸塩について、もとのチタン酸塩から誘導されるイオン交換生成物は、イオン伝導体、エレクトロクロミック表示素子およびリチウム二次電池正極材料などへの応用が可能であることを明らかにしている^{1,23)}。ニオブを含む層状酸素酸塩については、層状チタンニオブ酸塩 (CsTiNbO_5 ^{24,26)}, $\text{CsTi}_2\text{NbO}_7$ ²⁷⁾および $\text{Rb}_3\text{Ti}_3\text{NbO}_{14}$ ²⁸⁾)のイオン交換反応やリチウム二次電池正極材料への応用について報告した。層状ニオブ酸塩については、 $\text{Cs}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^{29,30)}から誘導されるイオン交換生成物が、リチウム二次電池正極材料として応用が可能であることを報告した。

本研究では、新たな化合物として、層状ニオブ酸塩 KNb_3O_8 を取り上げた。この結晶構造は1982年にはじめてGasparinにより報告がなされた³¹⁾。第5周期の遷移金属であるニオブは、酸化物中では、4d電子をすべて失った5価の陽イオンとして存在する場合が多い。 KNb_3O_8 におい

ても Nb^{5+} として結晶中に含まれることが示された。結晶構造が報告された後、1985年にNedjarらにより、結晶層間に存在するカリウムイオン(K^+)をヒドロニウムイオン(H_3O^+)と交換した試料が合成された³²⁾。さらに、彼らにより、このイオン交換生成物の層間の H_3O^+ を、ナトリウムイオン(Na^+)と交換した化合物についても報告された。また、 KNb_3O_8 結晶そのものが、層間に Na^+ をインターカレーション、デインターカレーションさせることにより、ナトリウムイオン二次電池の正極材料として応用可能であることが報告されている³³⁾。最近、リチウムイオン二次電池^{34, 35)}の正極材料として用いることも可能であることが報告されており、 KNb_3O_8 やそれから誘導される関連化合物の二次電池電池正極材料への応用が強く期待されている。

図1に KNb_3O_8 の斜方晶の結晶構造³¹⁾をc軸に垂直な方向から見た図を示す。 NbO_6 八面体が稜を共有して連結し、 $[\text{Nb}_3\text{O}_8]^-$ の組成からなる1枚の結晶層を作っている。この層が積み重なることにより結晶を形作っている。層が持っている負電荷は、この層間(結晶層の層と層の間)

* 一般科目 (化学)

図1 KNb_3O_8 の構造

に存在するカリウムイオン (K^+) の正電荷により補償され、電気的な中性を保っている。結晶構造解析から、 b 軸の長さはこの層2枚分に相当することがわかっている。

2. 実験

KNb_3O_8 の合成は、原料として、炭酸カリウム (K_2CO_3) と酸化ニオブ(V) (Nb_2O_5) を用いた。所定比の混合物を 800°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 KNb_3O_8 の層間のカリウムイオン (K^+) のイオン交換を、水素イオン (H^+)、リチウムイオン (Li^+) およびナトリウムイオン (Na^+) について試みた。 H^+ のイオン交換には 1.0 mol/L H_2SO_4 水溶液を用い、室温で 3 日反応させた。水溶液は 24 時間ごとに新しい溶液に代えた。 Li^+ のイオン交換反応では、上記の方法により得られた水素イオン交換生成物を用いて、さらに 1.0 mol/L の濃度の LiNO_3 水溶液と反応させることにより行った。 LiNO_3 水溶液とは、 60°C で 3 日間反応させ、水溶液は 24 時間ごとに新しい溶液に代えた。 Na^+ のイオン交換には 1.0 mol/L NaNO_3 水溶液を用い、 60°C で 3 日間反応させ、水溶液は 24

時間ごとに新しい溶液に代えた。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。

上記により得られたイオン交換生成物中の K 、 Li および Na 量は原子吸光分光光度計 (日立製作所製, ZA3300) を用いて求めた。試料約 0.05 g を、各々 2 mL の H_2SO_4 とフッ化水素酸を含む 20 mL の溶液に溶解後、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。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 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ とし、 600°C まで加熱した。

3. 結果と考察

3.1 KNb_3O_8 の合成

合成した KNb_3O_8 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。Gasperin ら³¹⁾ は KNb_3O_8 の格子定数を、 $a = 0.8903(3)$ 、 $b = 2.116(2) \text{ nm}$ 、 $c = 0.3799(2) \text{ nm}$ 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

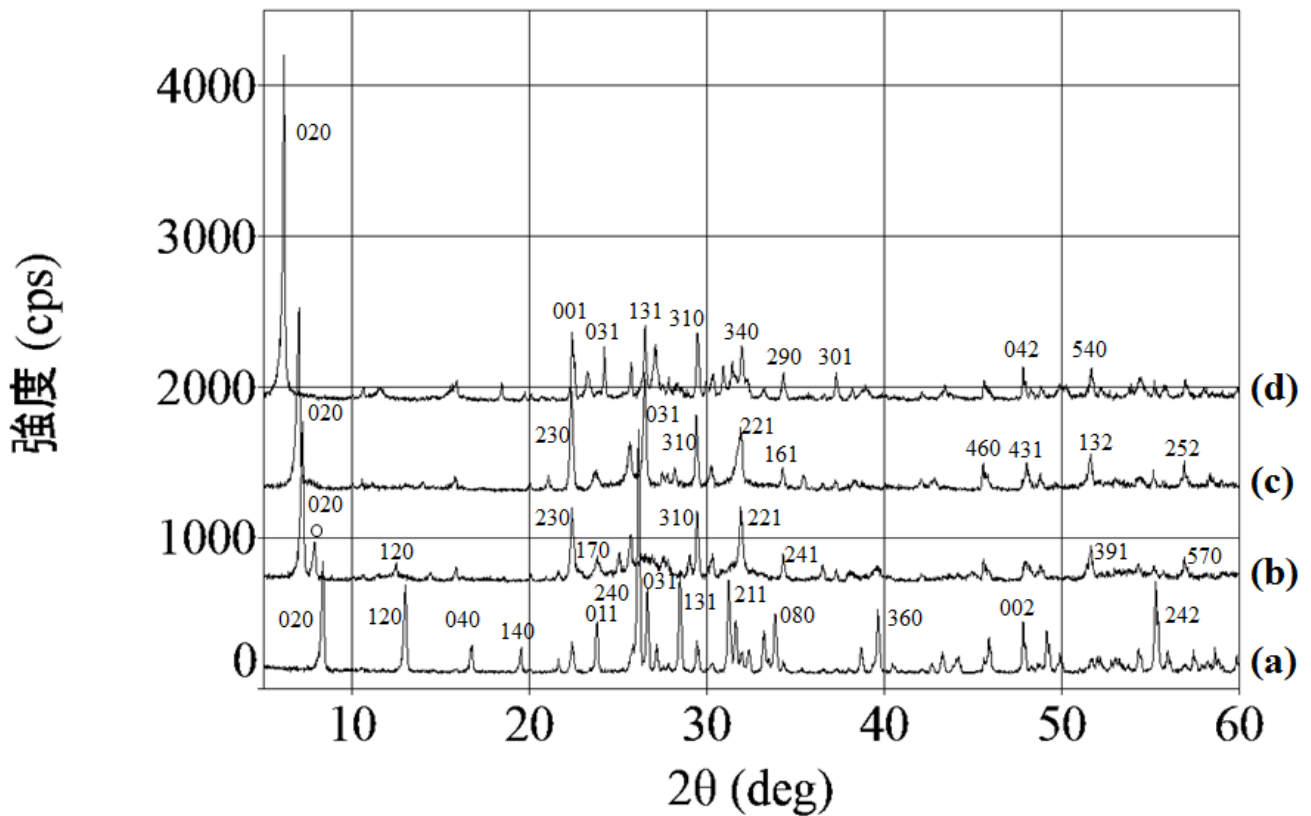


図2 生成物のXRDパターン (a) KNb_3O_8 (b) 水素イオン(H^+)交換生成物、 $\text{H}_{0.63}\text{K}_{0.37}\text{Nb}_3\text{O}_8 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$, ○は不純物としての $\text{H}_{0.63}\text{K}_{0.37}\text{Nb}_3\text{O}_8 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ (c) リチウムイオン(Li^+)交換生成物、 $\text{Li}_{0.54}\text{H}_{0.14}\text{K}_{0.32}\text{Nb}_3\text{O}_8 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ (d) ナトリウムイオン(Na^+)交換生成物、 $\text{Na}_{0.65}\text{K}_{0.35}\text{Nb}_3\text{O}_8 \cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$

表1 KNb_3O_8 およびイオン交換生成物の組成と斜方晶の格子定数

Compositions	a / nm	b / nm	c / nm
KNb_3O_8	0.8910(3)	2.120(1)	0.3802(2)
$\text{H}_{0.63}\text{K}_{0.37}\text{Nb}_3\text{O}_8 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$	0.916	2.42	0.373
$\text{Li}_{0.54}\text{H}_{0.14}\text{K}_{0.32}\text{Nb}_3\text{O}_8 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$	0.918	2.41	0.371
$\text{Na}_{0.65}\text{K}_{0.35}\text{Nb}_3\text{O}_8 \cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$	0.912	2.89	0.397

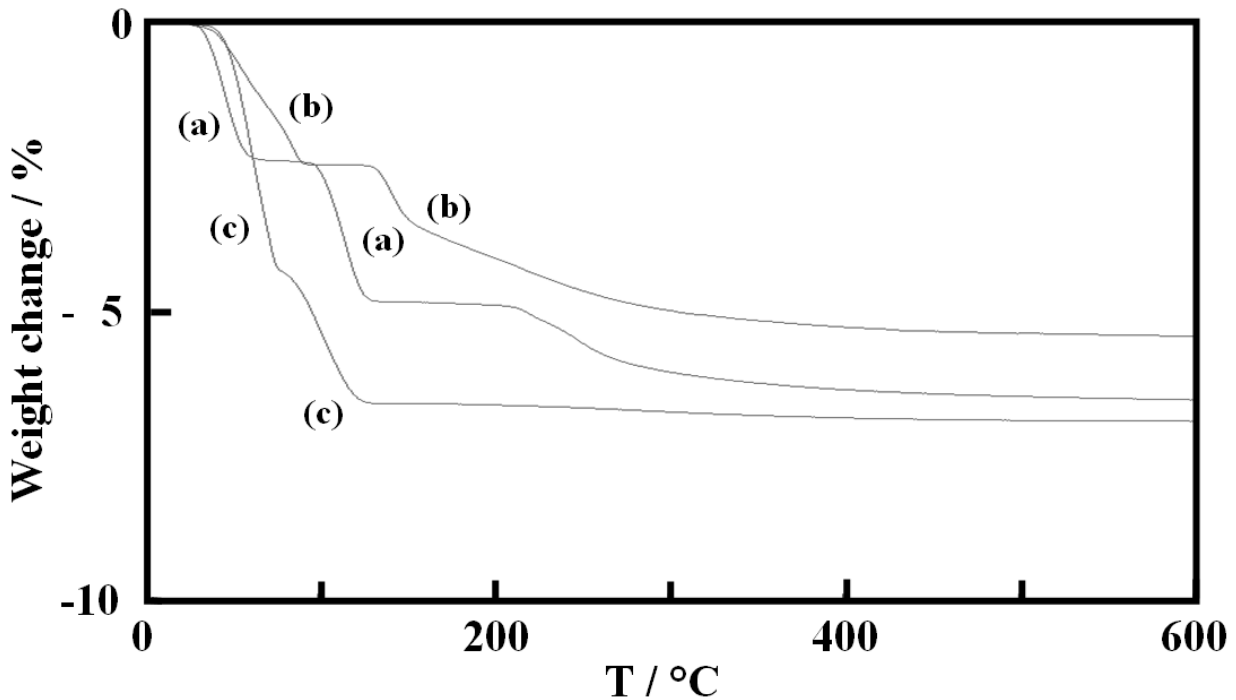


図3 熱重量分析結果 (a) 水素イオン(H⁺)交換生成物、H_{0.63}K_{0.37}Nb₃O₈・1.2H₂O (b) リチウムイオン(Li⁺)交換生成物、Li_{0.54}H_{0.14}K_{0.32}Nb₃O₈・1.3H₂O (c) ナトリウムイオン(Na⁺)交換生成物、Na_{0.65}K_{0.35}Nb₃O₈・1.7H₂O

a=0.8910(3) nm, b=2.120(1) nm, c=0.3802(2) nm であり、報告された値に近いことから、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 水素イオン (H⁺) 交換

KNb₃O₈ 結晶層間のカルシウムイオン(K⁺)と水素イオン交換生成物の XRD パターンを図2(b)に示す。この試料の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減量が室温から始まり、50°C付近まで続いた。さらに120°C付近までの二段階目の減量を示した。その後、層間のH⁺が構造の酸素と結合してH₂Oとなって脱離することによると考えられる減量が400°C付近まで続いた。化学分析と熱重量分析の測定結果より、組成はH_{0.63}K_{0.37}Nb₃O₈・1.2H₂Oと見積もることができた。層間のK⁺の約2/3である63%がH⁺にイオン交換された試料が得られた。

この生成物の XRD パターンは斜方晶として指数付けすることができた。その格子定数を表1に示す。a軸とc軸の格子定数は元のKNb₃O₈の格子定数と比較してほとんど変化していないので、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。この結晶

では、層間距離(層と層の間の距離)はb軸の格子定数の1/2である。従ってもとのKNb₃O₈の層間距離は1.06nmである。イオン交換に伴って、層間距離は1.21nmとなり、0.15nm増加した。これはイオン交換に伴う層間水の導入によるものと考えられる。

Nedjarら³²⁾は、濃硝酸を用いたH⁺イオン交換生成物について調べ、層間距離が1.12nmで、K⁺がすべて溶出した生成物H₃ONb₃O₈(またはHNb₃O₈・1.0H₂O)が得られたと報告している。本研究の生成物は、K⁺のほぼ1/3がイオン交換せずに残り、層間水が若干多い。層間距離が1.21nmと大きいのは、これを反映しているものと考えられる。この生成物を80°Cで1時間加熱すると、層間距離はNedjarらの報告したH₃ONb₃O₈のものと同しく1.12nmとなった。熱重量分析から、80°Cの加熱により本研究で得られた化合物の組成は、H_{0.63}K_{0.37}Nb₃O₈・0.7H₂Oと見積もることができる。なお、この試料の020のピークが、図2(b)のXRDパターンに不純物として含まれており、○印で示した。さらに130°Cで1時間加熱すると、層間距離は1.08nmとさらに縮んだ。化合物の組成は、層間水をすべて失ったH_{0.63}K_{0.37}Nb₃O₈と考えられる。Nedjarらは、150°Cで加熱することにより、層間水をすべて失った試料が得られたと報告している。その層間距離は0.93nmであり、

本研究で得られた試料の値よりも小さい。

3.3 リチウムイオン (Li⁺) 交換

リチウムイオン交換生成物の XRD パターンを図 2(c) に示す。この試料の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減量が室温から 100°C 付近までに見られた。その後やはり層間水の脱離と考えられる減量がなだらかに 400°C 付近まで続いた。化学分析と熱重量分析の測定結果より、組成は Li_{0.54}H_{0.14}K_{0.32}Nb₃O₈ · 1.3H₂O と見積もることができた。層間の K⁺ の 54% が Li⁺ に、14% が H⁺ に、あわせて 2/3 程度である 68% の K⁺ がイオン交換された試料が得られた。

この生成物の XRD パターンは斜方晶として指数付けすることができた。その格子定数を表 1 に示す。この場合も、a 軸と b 軸の格子定数は元の KNb₃O₈ の格子定数と比較してほとんど変化していないので、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。層間距離は 1.06nm から 1.21 nm にわずかに増加した。これは、イオン交換に伴って、層間水が導入されたためである。

KNb₃O₈ の Li⁺ 交換生成物についての報告はなく、本研究により初めて、層間のカリウムイオンはリチウムイオンとも交換可能であることを見出した。得られたイオン交換生成物を 100°C で 1 時間加熱すると、層間距離が 1.09 nm となった。熱重量分析からこの組成は H_{0.63}K_{0.37}Nb₃O₈ · 0.8H₂O と見積もることができる。

3.4 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(d) に示す。この試料の熱重量分析の測定結果を図 3(c) に示す。層間水の脱離によると考えられる減量が室温から始まり、60°C 付近まで続いた。さらに 120°C 付近までの二段階目の減量を示した。化学分析と熱重量分析の測定結果より、組成は Na_{0.65}K_{0.35}Nb₃O₈ · 1.7H₂O と見積もることができた。層間の K⁺ の約 2/3 である 65% が Na⁺ にイオン交換された試料が得られた。

この生成物の XRD パターンは斜方晶として指数付けすることができた。その格子定数を表 1 に示す。この場合も、a 軸と c 軸の格子定数は元の KNb₃O₈ の格子定数と比較してほとんど変化していないので、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。層間距離は 1.06nm から 1.45 nm に増加した。これは、イオン交換に伴って、層間水が導入されるためであると考えられる。

Nedjar ら³³⁾ は、濃硝酸を用いて得られたイオン交換

生成物 H₃ONb₃O₈ を、水酸化ナトリウム水溶液と反応させ、層間距離が 1.44 nm の Na⁺ イオン交換生成物 NaNb₃O₈ · 2.5H₂O が得られたと報告している。本研究の生成物は、K⁺ のほぼ 1/3 がイオン交換せずに残り、層間水は若干少ない。層間水は少ないものであったが、層間距離は 1.45nm とほぼ同じであった。この生成物を 60°C で 1 時間加熱すると、Na_{0.65}K_{0.35}Nb₃O₈ · 0.7H₂O と見積もられる、層間距離が 1.11nm の化合物が得られた。Nedjar らは、50°C の加熱により、NaNb₃O₈ · H₂O の組成をもつ層間距離が 1.12nm の化合物が得られたと報告している。さらに、この生成物を 100°C で 1 時間加熱すると、Na_{0.65}K_{0.35}Nb₃O₈ と見積もられる、層間距離が 1.02nm の化合物が得られた。Nedjar らは、130°C で加熱することにより、層間水をすべて失った試料が得られ、その層間距離は 1.02 nm と報告しており、本研究で得られた試料と層間距離が同一である。

4. まとめ

層状の結晶構造をもつニオブ酸塩 KNb₃O₈ を 800° C の加熱により合成した。この結晶の層間に存在するカリウムイオン(K⁺)を、水素イオン(H⁺)、リチウムイオン(Li⁺)およびナトリウムイオン(Na⁺)と交換することを試みた。その結果、いずれの場合も、層間の K⁺ の約 2/3 がイオン交換され、単一相のイオン交換生成物を得ることができた。イオン交換後も層構造はすべて保たれており、層間水を含んだ生成物が得られた。水素イオン交換では、H_{0.63}K_{0.37}Nb₃O₈ · 1.2H₂O, H_{0.63}K_{0.37}Nb₃O₈ · 0.7H₂O および H_{0.63}K_{0.37}Nb₃O₈ の層間水の量の異なる 3 種の生成物が得られた。リチウムイオン交換では、Li_{0.54}H_{0.14}K_{0.32}Nb₃O₈ · 1.3H₂O と H_{0.63}K_{0.37}Nb₃O₈ · 0.8H₂O の層間水の量の異なる 2 種の生成物が得られた。これまでに、KNb₃O₈ の Li⁺ 交換生成物についての報告はなく、本研究により初めて、層間のカリウムイオンはリチウムイオンとも交換可能であることを見出した。ナトリウムイオン交換では、Na_{0.65}K_{0.35}Nb₃O₈ · 1.7H₂O, Na_{0.65}K_{0.35}Nb₃O₈ · 0.7H₂O および Na_{0.65}K_{0.35}Nb₃O₈ の層間水の量の異なる 3 種の生成物が得られた。本研究で得られたイオン交換生成物は、リチウムイオン二次電池およびナトリウムイオン二次電池の正極材料や光触媒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) 発明者 (大橋正夫), 特許「層状チタン酸塩及びそれを用いた二次電池」特許第 6084740 号
- 22) M. Ohashi, *Materials Sciences and Applications*, **9**, 526(2018).
- 23) M. Ohashi, *Materials Sciences and Applications*, **10**, 150(2019).
- 24) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 30 号, 27(2006).
- 25) M. Ohashi, *Key Engineering Materials*, **421-422**, 455(2010).
- 26) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 38 号, 57(2014).
- 27) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 31 号, 37(2007).
- 28) 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).
- 29) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 32 号, 29(2008).
- 30) M. Ohashi, *Key Engineering Materials*, **445**, 65(2010).
- 31) M. Gasperin, *Acta Cryst.* **B38**, 2024(1982).
- 32) R. Nedjar, M. M. Borel and B. Raveau, *Mat. Res. Bull.*, **20**, 1291(1985).
- 33) R. Nedjar, M. M. Borel, A. Leclaire and B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, **71**, 182(1987).
- 34) Z. Chen, X. Cheng, N. Long, H. Zhu, H. Yu, T. Liu, M. Shui and J. Shu, *Ceramics International*, **44**, 5699(2018).
- 35) H. Nakayama, M. Nose, S. Nakanishi and H. Iba, *J. Power Sources*, **287**, 158(2015).

(2019. 9. 4 受理)