

層状チタン酸塩 $\text{Cs}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}\cdot(1+x)\text{H}_2\text{O}$ の合成とイオン交換

大橋 正夫^{*1} 片山 美乃里^{*2}

Preparation and Ion Exchange of Layer Structured Titanate $\text{Cs}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}\cdot(1+x)\text{H}_2\text{O}$

Masao OHASHI^{*1} and Minori KATAYAMA^{*2}

Abstract

A layer structured crystal $\text{Cs}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}\cdot(1+x)\text{H}_2\text{O}$ ($x=0.7$, $\text{Cs}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}\cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$) has been prepared by a solid state reaction using Cs_2CO_3 and TiO_2 at 900°C . The ion exchange reactions of cesium ions in the interlayer space with lithium, sodium and hydrogen ions were studied in aqueous solutions. The products were characterized by chemical analysis, TG-DTA and XRD. The single phases of lithium, sodium and hydrogen ion exchange products were obtained. They also contained interlayer water and the host layers were retained on the ion exchanges. Almost all of the cesium ions (over 99.6 %) were ion exchanged. The compositions of the single phases were estimated.

Key Words : titanate, layer structure, alkali, hydrogen, ion exchange

1. 緒言

Aをアルカリ金属とすると、その酸化物は A_2O と表される。このとき、酸化チタン TiO_2 と A_2O の組成比を3から5まで変化させた、一般式が $\text{A}_2\text{O}\cdot n\text{TiO}_2$ ($n=3,4,5$)と表される一連の層状チタン酸塩が知られている。これらのチタン酸塩のなかで、 $n=3$ の $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ や $n=4$ の $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ は、古くからイオン交換体やインターカレーションのホストとして多くの研究がなされてきた。¹⁾ これに対して、 $n=5$ の $\text{Cs}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ については、研究例が比較的少なく、そのイオン交換生成物や特性については十分明らかになっていないとは言えない。

我々は先に、lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) 型の層状構造を持つ一連のチタン酸塩の性質について調べてきた。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てきた。²⁾¹⁹⁾ さらに、チタン酸塩の積み重なるの単位の層を構成するチタンサイトの一部

を、5価のニオブイオンが占めると考えることのできる層状チタンニオブ酸塩である CsTiNbO_5 、^{20, 21)} $\text{CsTi}_2\text{NbO}_7$ 、²²⁾ $\text{Rb}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ ²³⁾ やチタンを含まない層状ニオブ酸塩である $\text{Cs}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^{24, 25)} 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見いだした。

本研究では、研究例の少ない層状チタン酸塩 $\text{Cs}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}\cdot(1+x)\text{H}_2\text{O}$ を取り上げた。この化合物のリチウム二次電池正極や光触媒等への応用の前段階として、層間に存在するセシウムイオン (Cs^+) と、アルカリ金属イオン (Li^+ , Na^+) および水素イオン (H^+) とのイオン交換生成物について調べた。

$\text{Cs}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ の構造を図1に示す。²⁶⁾ TiO_6 八面体が稜を共有して5個連なったものが構造の単位となっている。これらが連結されて、積み重なるの単位となる一枚の層を作っている。個々の層は負に帯電しており、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て、この化合物の電気的な中性を保っている。

^{*1} 一般科目(化学)

^{*2} 土木建築工学科5年

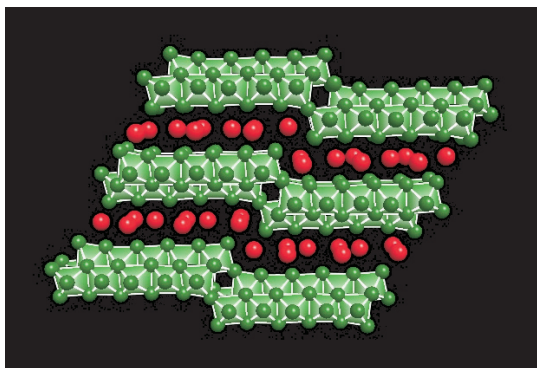


図1 $\text{Cs}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ の構造

る。このチタン酸塩は、合成後、冷却する過程で、層間に大気中の水分を吸収し、組成式が $\text{Cs}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}\cdot(1+x)\text{H}_2\text{O}$ ($0.5 < x < 1$)の化合物となる。²⁶⁾ 層間には、 Cs^+ と水分子が共存することとなる。一般に、層間に存在するアルカリ金属イオンは、層間水の存在の有無にかかわらず、イオン交換反応により他のアルカリ金属イオンや水素イオンと容易に交換することが知られている。¹⁾

本研究では、層間の Cs^+ のイオン交換を水溶液中で試みた。原子吸光分析、熱重量示差熱分析および粉末X線回折測定により、得られたイオン交換生成物の構造と組成について明らかにした。

2 実験

$\text{Cs}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}\cdot(1+x)\text{H}_2\text{O}$ の合成はGreyらの報告²⁷⁾に従った。炭酸セシウム(Cs_2CO_3)および酸化チタン(IV) (TiO_2)を用いた。所定比の混合物を 900°C で20時間加熱後、粉碎混合した。これを再び 900°C で20時間加熱して試料を得た。粉末X線回折測定(XRD)には理学電機製RINT-Ultima⁺を用いた。

Li^+ および Na^+ のイオン交換には1.0 mol/Lの LiNO_3 と NaNO_3 水溶液を用いた。 60°C で9日間反応させ、水溶液は3日ごとに新しい溶液に代えた。 H^+ のイオン交換には0.05 mol/L H_2SO_4 水溶液を用いた。室温で3日間反応させ、水溶液は毎日交換した。いずれの場合も、 $\text{Cs}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}\cdot(1+x)\text{H}_2\text{O}$ 約1.5 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Cs, LiおよびNaは原子吸光分光光度計(日立製作所製, Z-8000)を用いて定量した。試料約0.05 gを2 mLのフッ化水素酸を含む2 mol/L 硫酸20 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。測定にはセイコー電子工業製TG/DTA32を

用いた。昇温速度は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ とし、 800°C まで加熱した。

3. 結果と考察

3.1 合成

合成した $\text{Cs}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}\cdot(1+x)\text{H}_2\text{O}$ のXRDパターンを図2(a)に示す。XRDパターンは、単一相として指数付けすることができた。Greyら²⁷⁾は $\text{Cs}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}\cdot(1+x)\text{H}_2\text{O}$ ($0.5 < x < 1$)の格子定数を、 $a = 2.3849(8)\text{ nm}$, $b = 0.3800(1)\text{ nm}$, $c = 1.4918(6)\text{ nm}$, $\beta = 121.27(3)^\circ$ 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 $a = 2.470(3)\text{ nm}$, $b = 0.3785(4)\text{ nm}$, $c = 1.573(2)\text{ nm}$, $\beta = 123.7(1)^\circ$ であり、いずれの格子定数もおおよそ同様の値を示したが、 a 軸と c 軸の格子定数が少し大きい。これは、Greyらの得た試料とくらべ、含まれる層間水の量が若干多いためであると考えられる。熱重量分析の測定結果を図3(a)に示す。試料は、合成温度である 900°C からの冷却途中に、大気中の水分から導入されたと考えられる層間水を含む。この層間水の脱離によると考えられる減量が、室温から 170°C 過ぎまで見られた。この減量より、得られた試料の組成は、 $\text{Cs}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}\cdot(1+x)\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.7$, $\text{Cs}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}\cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$)と見積もることができた。本研究で得られた試料の格子定数を表1にまとめて記した。

3.2 イオン交換

3.2.1 リチウムイオン交換

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。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、二段階でみられた。室温から 170°C までで、全体の約70%が減量し、さらに 450°C までで残りの30%が減量した。LiとCsの原子吸光分析結果より、99.9%以上の Cs^+ が Li^+ とイオン交換されており、ほぼすべての Cs^+ がイオン交換された試料が得られた。熱重量分析の測定結果と合わせて、組成は $\text{Li}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}\cdot 3.6\text{H}_2\text{O}$ と見積もることができた。 150°C までの第一段目の減量では、 $\text{Li}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}\cdot 1.0\text{H}_2\text{O}$ の組成となっていると考えられる。

表1にリチウムイオン交換生成物の単斜晶の格子定数を示す。格子定数は、 $\text{Cs}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}\cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$ 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。 c 軸の格子定数が若干大きい理由は、層間水の増加によるものと考えられる。

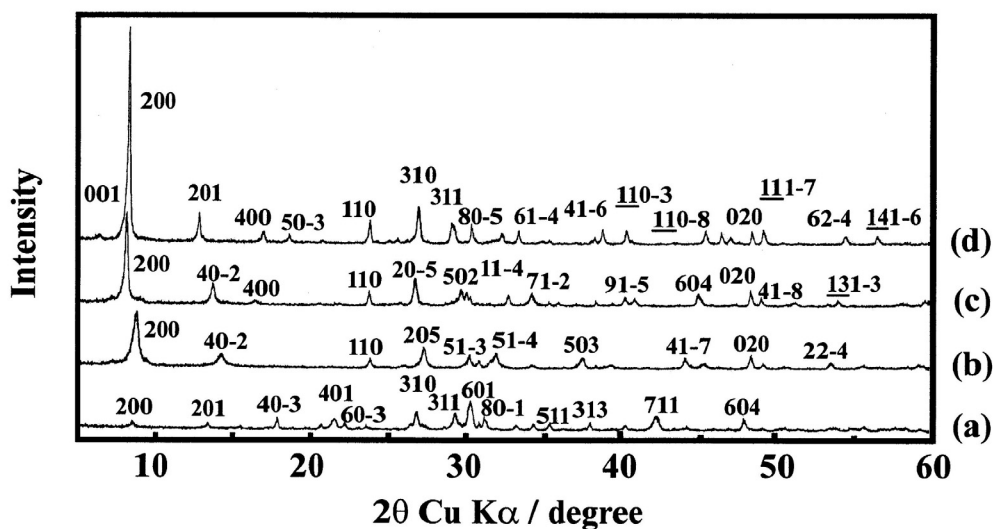


図2 生成物のXRDパターン (a) $\text{Cs}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$ (b) $\text{Li}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot 3.6\text{H}_2\text{O}$ (c) $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot 4.1\text{H}_2\text{O}$ (d) $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot 3.3\text{H}_2\text{O}$

表1 組成と単斜晶格子定数

Compositions	a / nm	b / nm	c / nm	$\beta / ^\circ$
$\text{Cs}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$	2.470(3)	0.3785(4)	1.573(2)	123.7(1)
$\text{Li}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot 3.6\text{H}_2\text{O}$	2.48	0.376	1.76	127
$\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot 4.1\text{H}_2\text{O}$	2.58	0.375	1.77	125
$\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot 3.3\text{H}_2\text{O}$	2.53	0.375	1.76	125

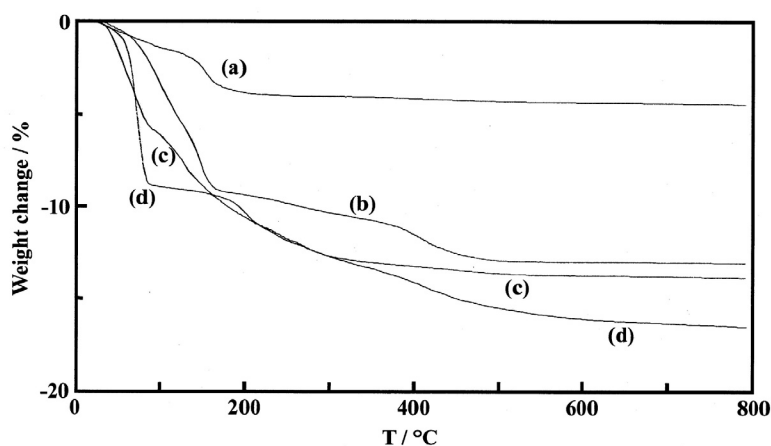


図3 熱重量分析結果 (a) $\text{Cs}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$ (b) $\text{Li}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot 3.6\text{H}_2\text{O}$ (c) $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot 4.1\text{H}_2\text{O}$ (d) $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot 3.3\text{H}_2\text{O}$

3.2.2 ナトリウムイオン交換

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。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なだらかに、400°C 付近まで続いた。Na と Cs の原子吸光分析結果より、99.8%以上の Cs⁺が Na⁺とイオン交換されていることがわかった。熱重量分析の測定結果と合わせて、組成は Na₂Ti₅O₁₁・4.1H₂O と見積もることができた。

表 1 にナトリウムイオン交換生成物の単斜晶の格子定数を示す。格子定数は Cs₂Ti₅O₁₁・1.7H₂O 格子定数と比較してほとんど変化していないので、この場合も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。a 軸の格子定数がすこし大きい理由は、リチウムイオン交換生成物よりもさらに多くの層間水を含むことによると考えられる。

3.2.3 水素イオン交換

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。この試料の熱重量分析の測定結果を図 3(d)に示す。水の脱離によると考えられる減量が、三段階でみられた。室温から 90°C までと、それに続く 250°C 付近までの減量は、層間水の脱離によるものと考えられる。さらに 600°C 付近まで続く減量は、層間に存在する H⁺が構造中の酸化物イオンと結合して H₂O となって脱離することによるものと考えられる。化学分析と熱重量分析の結果より、この生成物の組成は H₂Ti₅O₁₁・3.3H₂O と見積もることができた。Cs の原子吸光分析結果より、99.6%を超える Cs⁺が H⁺とイオン交換されていることがわかった。90°C までの第一段目の減量では、H₂Ti₅O₁₁・1.0H₂O の組成となっていると考えられる。

表 1 に水素イオン交換生成物の単斜晶の格子定数を示す。格子定数は、Cs₂Ti₅O₁₁・1.7H₂O の格子定数と比較してほとんど変化していないので、この場合もリチウムイオン交換およびナトリウムイオン交換と同様に、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。

Sasaki ら²⁸⁾は、水素イオン交換生成物として、H₂Ti₅O₁₁・3.0H₂O を得ている。格子定数は a = 2.3431(4) nm, b = 0.3808(1) nm, c = 1.5029 nm, β = 117.16° と報告している。表 1 に示す我々が得た結果と比較すると、a 軸と c 軸が少し小さいが、これは、含まれる層間水の違いによるものと考えられる。

4. まとめ

層状結晶 Cs₂Ti₅O₁₁・1.7H₂O を合成した。この化合物の層間に存在する Cs⁺と、Li⁺, Na⁺および H⁺のイオン交換を水溶液中で行い、それぞれの生成物について調べた。いずれのイオン交換生成物も、単一相として得ることができた。イオン交換後も層構造は保たれており、もとの試料と同様に、層間水を含んでいた。また、層間の Cs⁺のほぼ全量 (99.6%~99.9%) が Li⁺, Na⁺および H⁺にイオン交換した。リチウムイオン交換生成物では、150°C までの第一段目の減量で、組成式あたり 1 分子の水を含む、Li₂Ti₅O₁₁・1.0H₂O が生じた。水素イオン交換生成物では、90°C までの第一段目の減量で、組成式あたり 1 分子の水を含む、Na₂Ti₅O₁₁・1.0H₂O が生じた。ナトリウムイオン交換生成物では、加熱に伴い連続的ななだらかな減量を示した。

本研究で得られた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, チタン酸アルカリ, セラミックスの事典, 朝倉書店, p.370 (2009).
- 2) 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).
- 3) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 20 号, 7(1996).
- 4) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 21 号, 87(1997).
- 5) M. Ohashi, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **311**, 51(1998).
- 6) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 22 号, 61(1998).
- 7) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 23 号, 61(1999).
- 8) M. Ohashi, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **341**, 265(2000).
- 9) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 24 号, 37(2000).
- 10) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 25 号, 31(2001).
- 11) M. Ohashi, Key Engineering Materials, **216**, 119 (2002).
- 12) M. Ohashi, Key Engineering Materials, **228-229**, 289(2002).
- 13) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 26 号, 49(2002).
- 14) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 27 号, 23(2003).
- 15) M. Ohashi, J. Ceram. Soc. Japan, **112**, S114(2004).

- 16) M. Ohashi, *Solid State Ionics*, **172**, 31(2004).
- 17) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 28 号, 37(2004).
- 18) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 29 号, 29(2005).
- 19) M. Ohashi, *Key Engineering Materials*, **388**, 97(2009)
- 20) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 30 号, 27(2006).
- 21) M. Ohashi, *Key Engineering Materials*, **421-422**, 455(2010)
- 22) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 31 号, 37(2007).
- 23) 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).
- 24) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 32 号, 29(2008).
- 25) M. Ohashi, *Key Engineering Materials*, **445**, 65(2010).
- 26) J. Kwiatkowska, I. E. Grey, I. C. Madsem and L. A. Bursill, *Acta Cryst.*, **B43**, 258(1987).
- 27) I. E. Grey, I. C. Madsen, J. A. Watts, L. A. Bursill and J. Kwiatkowska, *J. Solid State Chem.*, **58**, 350(1985).
- 28) T. Sasaki, Y. Komatsu and Y. Fujiki, *Chem. Mater.*, **4** 894(1992).

(2010. 9. 21 受理)