

2P124 イオン交換可能な層状化合物 KTiNbO_5 における層間分子・イオンの挙動

(広島大院理) ○河口 誉元, 脇本 直樹, 大木 寛, 山田 康治

【序】イオン交換性層状化合物は層間にさまざまなイオンを可逆的に挿入することができる。このような化合物はイオン交換体としての興味だけではなく、新しい機能を持つ化合物として期待されている。すなわち、挿入されたイオンはシートにより配向や運動が制限されるため、形状選択性や二次元イオン伝導体などの物性が期待される。

ここで、標題化合物のような層状ニオブ酸、またはチタン酸は単純に二次元空間を提供する場としてのみではなく、層自身が半導体であるため、イオン交換によりその特性が変化する可能性がある。このような性質はシートと交換イオン、さらには交換イオン同士の相互作用に依存すると考えられる。そこで、いくつかのイオン交換体を合成し、そのシートとイオンの挙動をもとに、層間イオンのサイトの物性を考察し、どのような相互作用があるか見積もった。

標題化合物 KTiNbO_5 は図1のような TiO_6 と NbO_6 の八面体が屏風型につらなったシート間に K イオンが存在する構造をしている。イオン交換体はまず、K イオンを酸処理により H 交換し、それを出発物質としてさまざまなイオン交換体を合成することができる。今回は二価金属イオンのアルカリ土類金属をイオン交換体に用いた。

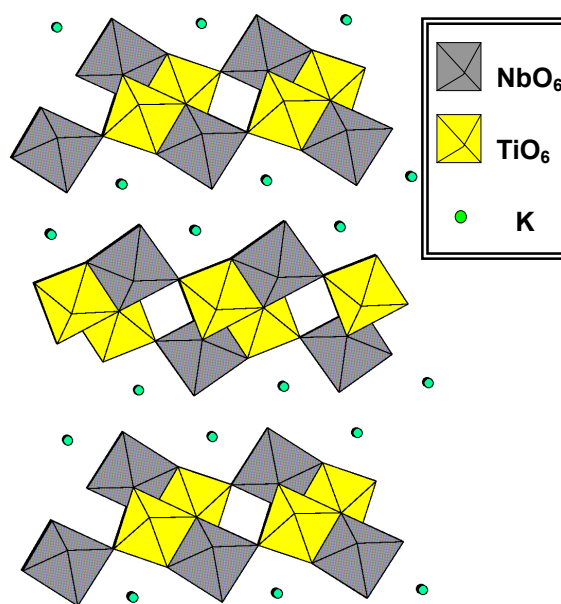


図 1. KTiNbO_5 の結晶構造.

【実験】 KTiNbO_5 は化学量論比の K_2CO_3 と Nb_2O_5 , TiO_2 を混合し、電気炉で 900 度 2 日間加熱して得た。プロトン置換体は KTiNbO_5 を 6M HCl 溶液中で攪拌して得た。また、各陽イオン交換体は 5 当量の各イオンの塩化物水溶液中でプロトン置換体を攪拌して得た。すべての化合物は粉末 XRD により生成を確認した。

【実験】 KTiNbO_5 は化学量論比の K_2CO_3 と Nb_2O_5 , TiO_2 を混合し、電気炉で 900 度 2 日間加熱して得た。プロトン置換体は KTiNbO_5 を 6M HCl 溶液中で攪拌して得た。また、各陽イオン交換体は 5 当量の各イオンの塩化物水溶液中でプロトン置換体を攪拌して得た。すべての化合物は粉末 XRD により生成を確認した。

【結果と考察】ここでは主にプロトン置換体と Ca 置換体について述べる。すべての化合物は白色粉末であった。それぞれの化合物について粉末 XRD 測定から空間群はすべて $Pnma$ で、格子定数 a と b はほとんど変わらないものの、 c が層間イオンに応じて変化した。その値はそれぞれ報告にあるイオン交換体 HTiNbO_5 , および $\text{Ca}_{0.5}\text{H}(\text{TiNbO}_5)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の値にほぼ一致していることから、イオン交換体が合成できていると判断した。また、熱分析によって Ca 置換体は水の脱水が段階的に起こることを確認した。

どのイオン交換体も層間にHをもっているのので、層間イオンまたは分子の挙動を見るには ^1H NMRが有効である。

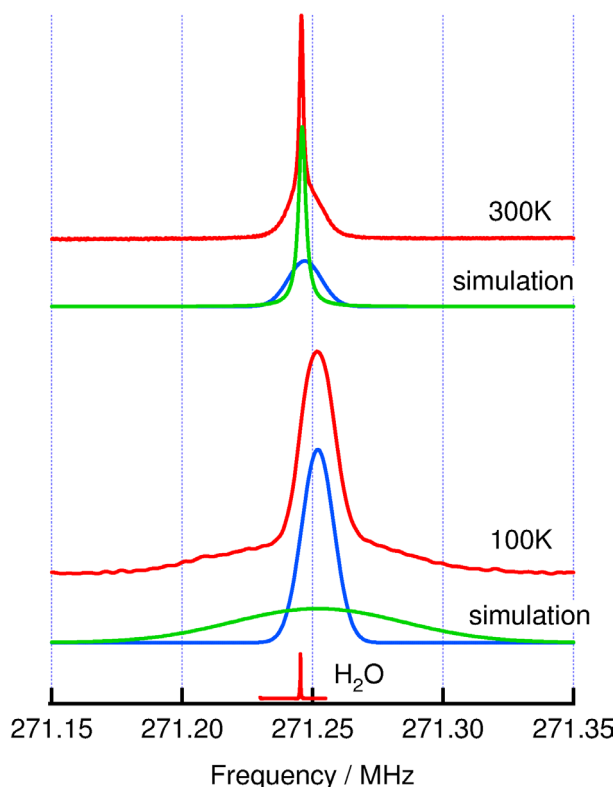


図2.HTiNbO₅の ^1H NMRスペクトル。

認できないことから、合成した化合物のプロトンサイトはわずかな条件の違いのために報告とは異なったサイトにも挿入されたと考えられる。

続いて、図3にCa交換体のスペクトルを示す。この化合物はプロトンのほかに四分子の水を層間に持っている。しかし、室温のスペクトルは半値幅約1.5kHzの単一成分しか存在しない。これは等方回転する成分のために静止成分が隠れてしまっている。そこで、一度加熱脱水したあとにスペクトルを測定した(図3上)。ここで、シャープな成分は再吸着した等方回転をする水を、最もブロードな成分は過熱しても脱水しない強く束縛された水によると考えられる。半値幅約15kHzの成分はスペクトルの形状や中心周波数から、プロトン交換体と同じサイトにあるプロトンを示していると考えられる。

以上のことから、この化合物の層間には複数のサイトが存在し、それぞれ束縛の強さが異なると考えられる。

図2にプロトン交換体の ^1H NMRスペクトルの測定結果を示す。低温ではスペクトルは二つのブロードな成分の重ねあわせで再現できる。それぞれの半値幅は約70kHzと約15kHzであった。室温では半値幅15kHzの成分は室温でもそのまま存在するが、かなりブロードであった70kHzの成分は尖鋭化し、半値幅が1kHz程度まで減少した。つまり、層間には二種類のプロトンがあり、低温ではどちらも静止しているが、室温まで温度上昇するとシートからの束縛が弱い成分は拡散し、シートから強く束縛されている成分はほとんど運動することができず静止したままである。しかし、報告されている結晶構造によると、この化合物のプロトンのサイトは一種類である。さらに、熱分析では脱水などが確認

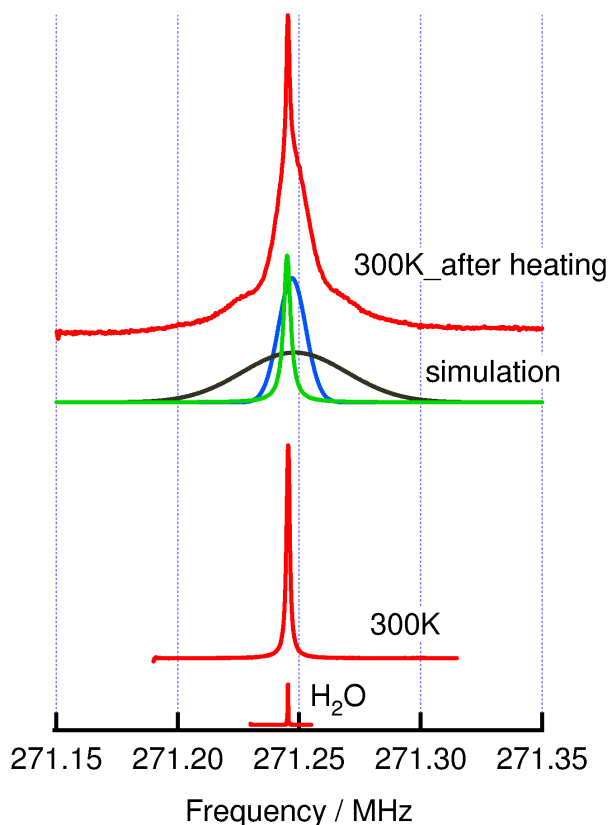


図3.Ca交換体の ^1H NMRスペクトル。