

二価金属イオンを挿入した層間化合物における層間分子・イオンの挙動

(広島大院理¹・信州大理²) ○河口誉元¹・脇本直樹¹・大木寛²・山田康治¹・井上克也¹

【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興味もたれるだけでなく、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、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。したがって、特異な物性を持つ層状化合物を設計するためには、層間のゲスト分子の挙動を詳しく解析する必要がある。

このような層状化合物は粘土を代表として数多く知られているが、その中でも層状ニオブ酸、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。

図1に今回ホストとして用いたHTiNbO₅の結晶構造を示す。この化合物はTiO₆とNbO₆の八面体が屏風型につらなり、*ab*平面に層を形成している。層間にはH⁺が存在し固体酸として働く。これに二価金属イオンを挿入すると、同時に溶媒であるH₂Oも挿入される。今回はアルカリ土類金属を用いたイオン交換体を合成し、主に固体NMRにより層間のゲスト分子およびイオンの挙動を観測した。

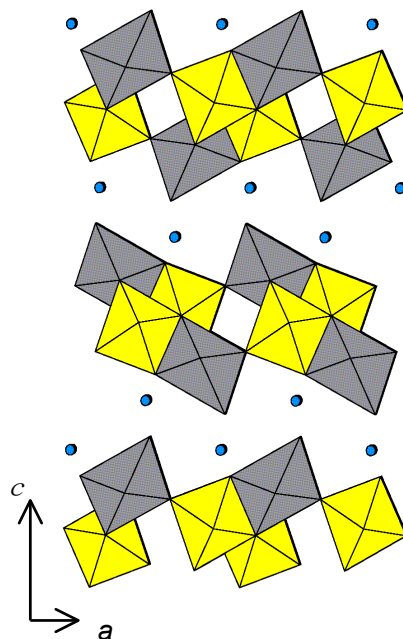
【実験】

化合物はHTiNbO₅に対して約5当量のMCl₂を加え水中で加温攪拌した。イオン交換体生成の確認は粉末XRDにより行ない、反応が完了していなければ同様の操作を繰り返した。また、ICP、TGにより組成を決定し、固体NMRによりゲスト分子の運動を観測した。

【結果と考察】

ここではCa置換化合物とBa置換化合物に関して述べる。粉末XRD測定からイオン交換体はどちらもイオンと水の挿入により出発物質であるHTiNbO₅に較べて*c*軸が伸びていることがわかった。また、この伸びはより大きい半径をもつBaイオンを置換したほうがやや大きくなっているが、それほど大きな違いはない。

図2に各化合物の¹H NMRスペクトルの温度変化を示す。どちらの化合物もほぼ同じ温度依存性を示す。その中でも低温では特に特徴的なスペクトルを示している。図

図1.HTiNbO₅の結晶構造

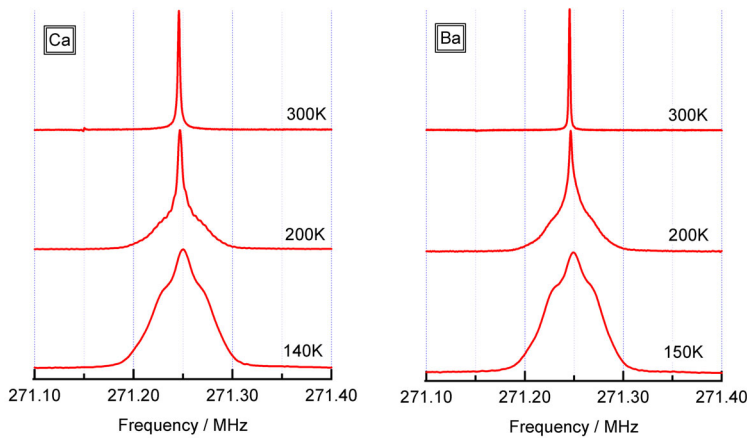


図2.各化合物の¹H NMRスペクトル.

る。線幅を考慮すると層間の H₂O 及び H⁺は完全に凍結していると考えられる。このスペクトルは温度上昇によって尖鋭化がはじまり、室温では完全にシャープな一成分になる。200K においてスペクトルにまだ Pake Doublet が存在することから、Gauss 成分が徐々に尖鋭化していると考えられる。これは、層間でホストの H⁺が拡散していることを示している。また、室温のスペクトルを各化合物で比較すると、Ba 化合物のほうがシャープになっている。つまり、より運動の激しいのは Ba 化合物であると考えられる。

層間の H₂O 分子の詳しい挙動を観測するために、重水素化した試料を用いて ²H NMR スペクトルを測定した。図 4 に Ca 置換体のスペクトルを示す。スペクトルは 100K で

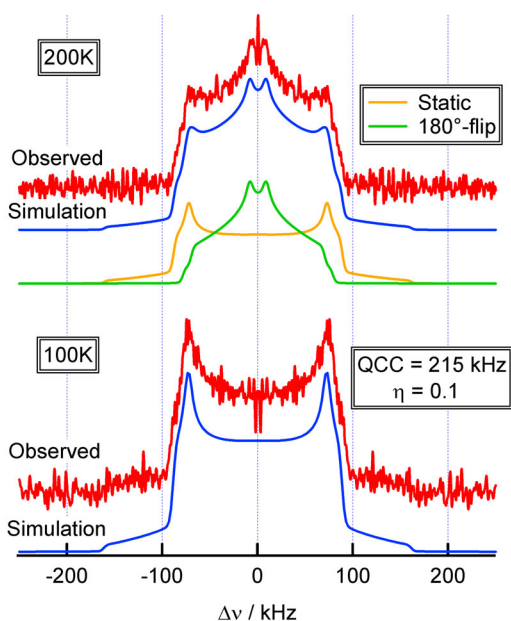


図4.Ca化合物の²H NMRスペクトル.

3 に例として Ca 化合物の 100K におけるシミュレーションを示す。スペクトルは Pake Doublet と Gauss 成分の二成分の重ねあわせで再現することができる。この各成分は化合物の組成を考えると、Pake Doublet が典型的な H₂O、単一の Gauss 成分がホストの H⁺に帰属でき

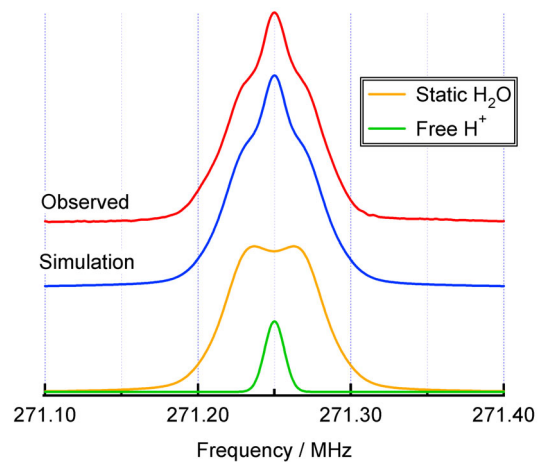


図3.Ca化合物のスペクトルシミュレーション.

典型的な Pake Doublet を示す。このときの QCC と η の値はそれぞれ 215kHz と 0.1 で静止した D₂O の文献値と同じであった。つまり、この温度ではすべての D₂O は凍結していると考えられる。温度上昇に伴って、スペクトルは中心部分が盛り上がってくる。線形のシミュレーションすると二成分の重ねあわせで再現できた。したがって、この温度で運動性の異なる二種類の D₂O が存在することがわかった。この運動は QCC と η の値から凍結と 180 度フリップと帰属できた。また、180 度フリップの活性化エネルギーは約 19kJmol⁻¹ と見積もることができた。