

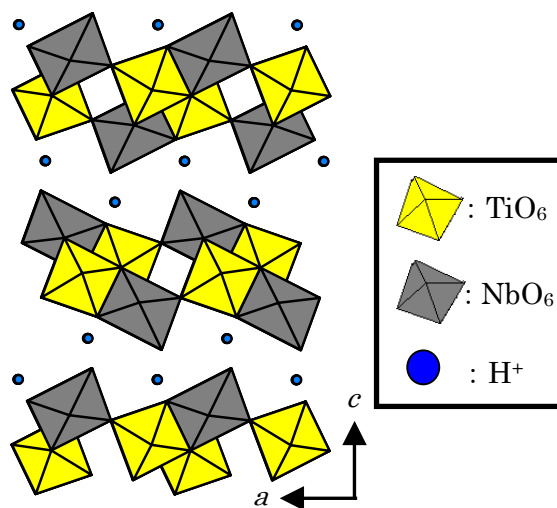
(広島大院理・信州大理†)

○脇本 直樹, 河口 誉元, 大木 寛†, 山田 康治, 井上 克也

【序】層状化合物にはその層間にさまざまなイオン、および分子を可逆的に挿入することができるものがある。このとき、挿入されたゲストは配向や運動が二次元空間に制限されるために元の化合物とは異なる物性を示すことが期待される。

このような化合物の一つである  $\text{HTiNbO}_5$  は図 1 のように  $\text{TiO}_6$  と  $\text{NbO}_6$  の八面体が頂点と稜を共有して  $ab$  平面上に広がる層構造をしており、その層間にイオン交換可能な  $\text{H}^+$  がある。このため二次元プロトン伝導性がみられるが、プロトンが層に強く束縛されているために伝導性はかなり低い。しかし、イオン交換によって層間距離を広げると層の束縛が弱まり、高い伝導度を示す可能性がある。また、ゲスト同士の相互作用によってそれ以外の新たな物性発現も期待される。

そこでゲストとして層間距離を調節し易く、また二次的な分子間水素結合の形成が期待できるアルキルアンモニウムを導入した。今回は  $\text{NH}_4^+$  と  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  を選び、主に  $^1\text{H}$  NMR と  $^2\text{H}$  NMR によって層間分子の運動を検討した。

図 1.  $\text{HTiNbO}_5$  の結晶構造

【実験】 $\text{HTiNbO}_5$  はまず  $\text{KTiNbO}_5$  を合成し、これを 6M HCl 溶液中で 1 週間加温攪拌することでプロトン置換体とした。各置換体は過剰の各アミン水溶液中で  $\text{HTiNbO}_5$  を一週間ほど加温攪拌して合成した。これより、それぞれの化合物の呼称を  $\text{NH}_4$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3$  置換体とする。全ての化合物は粉末 XRD 測定で同定を行なった。また、各置換体をそれぞれ  $\text{D}_2\text{O}$  中で 2 週間ほど静置して N 上のプロトンを重水素化させた。

【結果と考察】得られた化合物はすべて白色粉末であった。各化合物についての粉末 X 線回折パターンから空間群はいずれも  $P_{nma}$  でカチオンの置換に伴う変化はなかった。また、格子定数  $a$  と  $b$  は原料である  $\text{HTiNbO}_5$  とほぼ同じであったが、層の積み重なる方向である  $c$  はゲストのサイズに応じて増加したことから、層間にゲストが導入されたと判断した。ここからは  $\text{NH}_4$  置換体について述べる。 $\text{NH}_4$  置換体の組成は元素分析の結果から  $(\text{NH}_4)_{0.4}(\text{H})_{0.6}\text{TiNbO}_5 \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$  と決定した。

層間ゲストの運動を検討するために  $^1\text{H}$ 、 $^2\text{H}$  NMR 測定を行なった。図 2 に 77K で

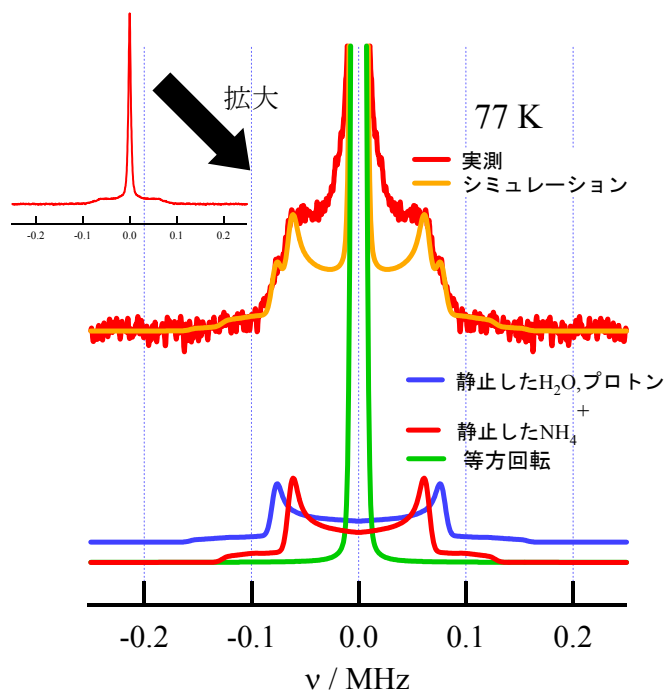


図 2.  $\text{NH}_4$  置換体の  $^2\text{H}$  NMR スペクトル

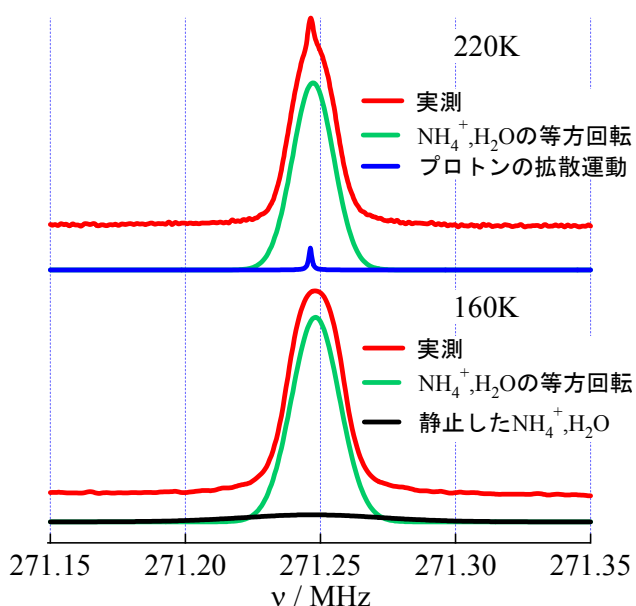


図 3.  $\text{NH}_4$  置換体の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル

測定した  $^2\text{H}$  NMR スペクトルを示す。スペクトルはシャープで大きい成分(緑)とブロードな二成分(青、赤)の計三成分の重ね合わせでフィッティングした。それぞれの核四極結合定数  $QCC$  と非対称定数  $\eta$  から青い成分を静止した  $\text{D}_2\text{O}$  に、赤色の成分を静止した  $\text{ND}_4^+$  に、緑色の成分を等方回転している  $\text{ND}_4^+$  と  $\text{D}_2\text{O}$  に帰属した。この結果より、77Kにおいて層間のほとんどの  $\text{ND}_4^+$ ,  $\text{D}_2\text{O}$  は等方回転運動をしているが、一部は静止したままであることがわかった。

続いて図 3 に  $^1\text{H}$  NMR スペクトルの温度変化を示す。160K では黒と緑の二成分が現れ、220K からは黒の成分が消えて中央に新しく半値幅が数 kHz の青の成分が現れた。黒の成分は半値幅がかなり広く静止しているゲスト分子によるものだと考えられる。また、緑の成分は  $^2\text{H}$  NMR の結果から  $\text{NH}_4^+$  と  $\text{H}_2\text{O}$  の等方回転であると帰属できるが線幅がかなり広がっている。これは、等方回転しているゲストと比較的近い距離に存在する他のゲスト分子との分子間双極子相互作用のためにブロードになっていると考えられる。このことから、220K から現れた青の成分はゲストの等方回

転ではなく層間のプロトン拡散であると考えられる。

以上のことから  $\text{NH}_4$  置換体は低温からほとんどの  $\text{NH}_4^+$  と  $\text{H}_2\text{O}$  が等方回転をしており、さらに 220K 付近からはプロトンが拡散運動を始めると考えられる。

$\text{CH}_3\text{NH}_3$  置換体については当日報告する。