

新規低原子価遷移金属酸化物の合成と物性評価

山梨大学大学院 熊田伸弘 東北大学 金研 後藤 孝

1. はじめに

ニオブあるいはモリブデンの酸化物では通常の原子価より低い原子価を取ることができ、それらの中には超伝導体を示す化合物もある。これまでに新しい低原子価遷移金属酸化物の探査を行い、その結晶構造や性質を明らかにしてきた。特にニオブ酸化物については $Rb_{1.51}Nb_{10}O_{17}$ 、 $K_2YNb_5O_{15.8}$ および $CaNb_2O_4$ 等の新しい化合物を見出し、その結晶構造を明らかにした。また、 $Rb_{1.51}Nb_{10}O_{17}$ および $LiNbO_2$ についてはアルカリ金属イオンのディインターカレーションなどのソフト化学的な反応も試みた。今回は低原子価モリブデンを含み層状構造を持つ $NaMo_2O_4$ の Na^+ イオンのイオン交換反応を試みた。

2. 研究経過

$NaMo_2O_4$ の単一相を合成することができ、 Na^+ イオンとプロトン、アルカリ金属およびアルカリ土類金属イオンとのイオン交換を行い、イオン交換体の構造の検討および電気伝導度の測定を行った。

3. 研究成果

層状構造を持つ $Na_{0.95}Mo_2O_4$ の Na^+ イオンとプロトン、アルカリ金属およびアルカリ土類金属イオンとのイオン交換を試みた。 $Na_{0.95}Mo_2O_4$ の Na^+ イオンは Li^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ および Mg^{2+} イオンとイオン交換し $(A, Na, H)_{0.95}Mo_2O_4 \cdot nH_2O$ ($A=Li, K, Rb, Cs, Mg$) が得られた。 Rb^+ および Cs^+ イオンとのイオン交換生成物中には Na^+ イオンは認められなかったが、 Li^+ 、 K^+ 、 H^+ および Mg^{2+} イオンの場合には Na^+ イオンが残っていた。プロトンとのイオン交換では $H_{0.92}Na_{0.03}Mo_2O_4 \cdot 0.79H_2O$ が得られた。 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} および Ba^{2+} イオンとのイオン交換では AMo_4 ($A=Ca, Sr, Ba$) が生成した。図1に示すようにすべてのイオン交換体の電気抵抗は半導体的な温度依存性を示し、 H 、 K 、 Rb および Cs 交換体の電気抵抗は脱水相の方が水和相よりも小さかった。

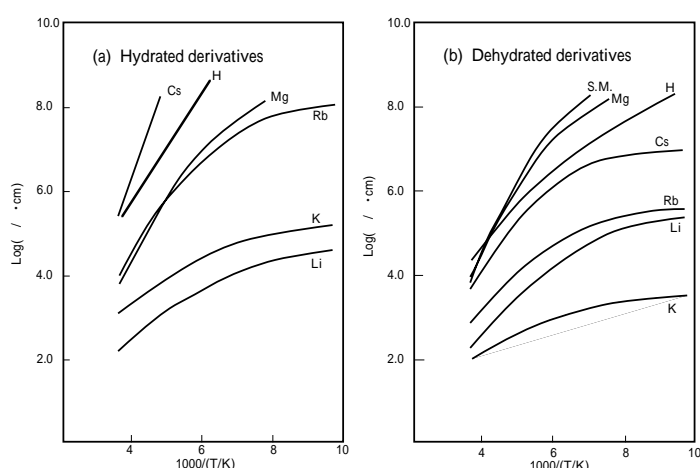


Fig.1 Temperature dependence of electric resistivity for hydrated (a) and dehydrated (b) derivatives

4. まとめ

層状構造を持つ $NaMo_2O_4$ の Na^+ イオンはイオン交換可能であることがわかった。これと同形であると思われる $CaMo_2O_4$ の合成にも成功しており、今後その詳細な結晶構造の決定および性質の検討を行う予定である。

5. 発表 (投稿) 論文

“Ion-exchange of Na^+ ion in $Na_{0.95}Mo_2O_4$ ”

N. Kumada, Y. Yonesaki, T. Takei and N. Kinomura, J. Ion-exchange, 16 (2005) 55-59