

アルカリデカモリブデン酸塩分解時における熱力学的考察

鈴木 隆

Calorimetric Study of Decomposition of Alkali Decamolybdate

Takashi SUZUKI

The alkali metal decamolybdate of ideal formula, $A_2O \cdot 10MoO_3 \cdot nH_2O$, form a structurally related family. [1] The complete crystal structures of two members of which, $A = K, Na$, have been determined. [2, 3] For both, the framework structure consists of double chains of edge-sharing MoO_6 octahedra linked by common corners which form wide (0.29 nm diameter) tunnels occupied by the alkali metal ion (Fig. 1). For all these compounds the presence of wide one-dimensional tunnels suggest that there should be a rich intercalation chemistry and related properties to investigate.

In this report, There are no published quantitative active energy data of decomposition available for Li and Na -decamolybdates and we present the determination of their active energies of decomposition here.

Keyword alkaline decamolybdate, active energy of decomposition

1. はじめに

アルカリデカモリブデン酸塩（一般式： $A_2O \cdot 10MoO_3 \cdot nH_2O$ ）はモリブデン原子と酸素原子より構成された MoO_6 八面体が稜共有と頂点共有で連なってトンネル状の構造を形成し、そのトンネル内にアルカリ金属イオンを取り込んだ構造を持つ化合物である (Fig. 1)。この化合物はその構造から新しい機能性の発現が期待されている。たとえば、水素吸蔵性といったエネルギー関連や、環境などへの応用が期待される。この化合物のトンネル空間には多種の金属カチオンが挿入され、安定化される。カチオンの大きさに応じて、トンネルの大きさを自在に変化させる特徴を備えている。著者等は、この点に注目して、イオン半径の一番小さなリチウムイオンから比較的大きなイオン半径をもつセシウムイオンまでの挿入を行い、構造に与える影響をイオン挿入と熱力学量から考察し、その関係について明らかにした。[4] その結果、デカモリブデン酸ナトリウムが熱力学的に最も安定であることを明らかにした。さらに、カチオンの挿入が水和水を伴うリチウム、ナトリウムのグループと水和水を伴わないカリウム、ルビジウム、セシウムのグループに分けられることも同時に示した。本報告では、水和水を伴うリチウム、ナトリウムの挿入されたデカモリブデン酸が融解前に分解反応が起こることに着目し、その分解の活性化エネルギーを求めること

により、イオン挿入の違いが構造に与える影響を現在までに得られた結果より熱力学的に考察した。

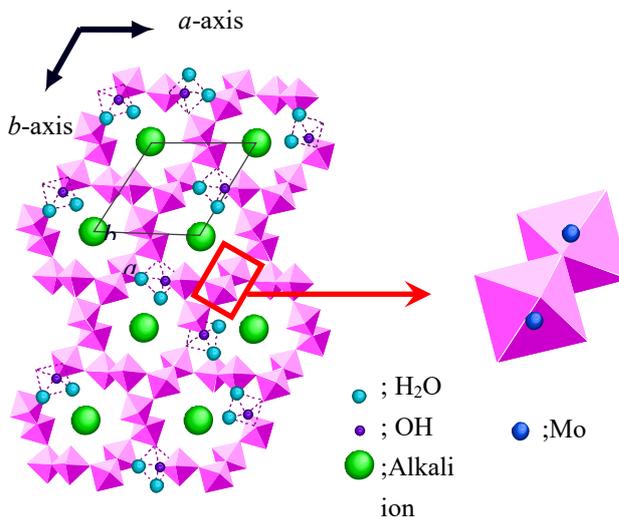


Fig. 1 The crystal structure of alkali-metal decamolybdate (after B. Krebs and I. Paulat-Böchen, reference 2 in the text).

2. 実験方法

2. 1 アルカリデカモリブデン酸塩の合成

アルカリ金属デカモリブデン酸塩の合成は、溶液中のア

ルカリ金属イオン A^+ とモリブデン酸イオン MoO_4^{2-} の二種類の化学種の適度な存在が非常に重要である。デカモリブデン酸ナトリウムの合成では、 Na^+ と MoO_4^{2-} の化学種を含む溶液の調製はモリブデン酸ナトリウムニ水和物 $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ を精製水に溶解することで行った。デカモリブデン酸リチウムの合成は、宮崎等によって開発された方法を用いて行った。[5] 宮崎等は化学量論的に混合された炭酸リチウム $LiCO_3$ と三酸化モリブデン MoO_3 を精製水中で反応させて調製した ($A^+ + CO_3^{2-} + MoO_3 \rightarrow 2A^+ + MoO_4^{2-} + CO_2 \uparrow$)。その後、硝酸を用いて溶液を $HNO_3/Mo = 2$ 程度に酸性にし、343 K で 2 時間加熱した。これにより沈殿が徐々に生成するので、この沈殿をろ過法により集め、精製水により洗浄し、風乾した。

2. 2 構造と組成の確認

試料の水含量は TG-DTA を用いて重量変化から決定した。この測定は Mac Science TG-DTA 2010S システムを用いて、空気雰囲気中昇温速度 $10 \text{ K} / \text{min}$ の条件で室温から 773 K まで行った。アルカリ金属とモリブデンの含量は Hitachi 180-80 atomic absorption spectrometer を用いて決定した。各原子の吸収波長をリチウムは 670.78 nm、ナトリウムは 589.00 nm、モリブデンについては 313.26 nm に設定し、測定を行った。各試料の同定は Mac Science XMP3 X-Ray diffractometer を用い、Cu-K α 放射線を照射して得た回折パターンと、JCPDS カードとの比較により確認した。

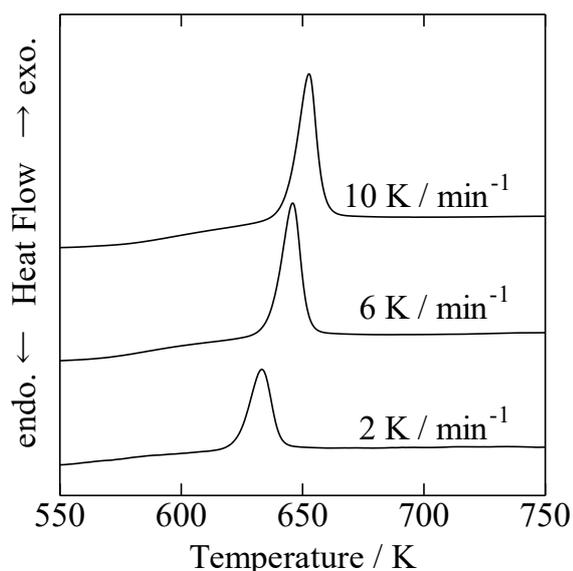


Fig. 2 DSC curves of Na-decamolybdate by change in the scanning rate.

2. 3 分解の活性化エネルギーの決定

デカモリブデン酸リチウムおよびナトリウムの分解の活性化エネルギーは Rigaku TAS-300 システムの DSC8420D 超高感度示差走査熱量計を用いて行った。各試料は室温から 773 K まで昇温速度を 2、4、6、8、10 K/min に変えて測定を行った。分解の活性化エネルギーは小沢の式 [6]

$$\log \phi + 0.4567E / RT = \text{const.} \quad (1)$$

を用いて求めた。ここで、 ϕ は昇温速度である。式 (1) より、 $\log \phi$ と T^{-1} プロットをし、その傾きより活性化エネルギー E を決定した。

3. 結果および考察

DSC 曲線のうち、Fig. 2 に昇温速度を変えたデカモリブデン酸ナトリウムの主な DSC 曲線を示した。この発熱ピークは (2) 式に示す分解反応によるものである。同様にデカモリブデン酸リチウムの分解反応は (3) 式である。



Fig. 2 より、分解により生じる発熱ピークが昇温速度の増加に伴い高温側にシフトすることが明らかになった。Table 1 に昇温速度ごとの分解開始温度を示す。

Table 1 Change in the temperature of decomposition.

Scanning rate / K min ⁻¹	Temperature of decomposition / K	
	Li-decamolybdate	Na-decamolybdate
2	316	334
4	320	337
6	325	344
8	330	345
10	338	347

これより、ナトリウムイオンをトンネル内に有するデカモリブデン酸ナトリウムの方が、デカモリブデン酸リチウムの分解開始温度よりも高いことが分かった。このことはデカモリブデン酸ナトリウムの構造がデカモリブデン酸リチウムの構造よりも高温に対して構造を保持していることを示している。これは以前報告したアルカリデカモリブデン酸塩の標準生成エンタルピー [4] で示したリチウムよりナトリウムをトンネル内に保有した方がエンタルピー的に有利であることと同じ結果であり、分解までの温

度領域では、トンネル内にナトリウムが存在する方が構造的には有利であることを示している。

Table 1 に示した各昇温速度における分解開始温度に基づき、デカモリブデン酸ナトリウムについて反応完了温度までに測定した発熱量を 100 とし、それを 10 ごとに分けた時(反応率)の $\log \phi$ 対 T^{-1} をプロットした図を Fig 3 に示す。

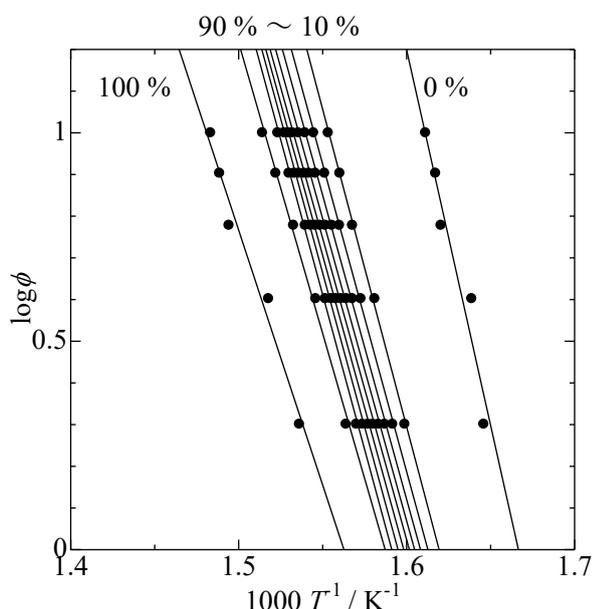


Fig. 3 Analysis of Ozawa method of Na-decamolybdate.

Fig. 3 に示したプロットを一次近似した時、反応率 0% と 100% の一次近似の相関係数が他と比べて低いことが確認できたので、相関係数が大きな反応率のプロットの傾きから活性化エネルギーを算出し、平均化した。導いた活性化エネルギーを Table 2 に示す。

Table 2 Active energies of decomposition of Li- and Na-decamolybdate.

Active energy / J mol ⁻¹	
Li-decamolybdate	Na-decamolybdate
193.9 ± 5.7	268.2 ± 1.7

Table 2 に示した活性化エネルギーより、デカモリブデン酸リチウムの分解反応の活性化エネルギーがデカモリブデン酸ナトリウムの活性化エネルギーよりも小さいことが明らかになった。これより、トンネル内にリチウムを挿入する場合より、ナトリウムを挿入する方がデカモリブデン酸塩のトンネル構造がしっかりと保持される可能性があることを示した。この研究より新機能性物質の設計において、イオン種選択の大きな手がかりとなる可能性を示した。このことは熱力学量が新機能性物質設計において重

要なファクターになることを示した。

参考文献

- 1) "Gmelin Handbook, Mo," vol. B4, Springer-Verlag, Berlin 1985, p. 21.
- 2) B. Krebs and I. Paulat-Bösch, *Acta Cryst.*, 1976, Sect. **B32**, 1697.
- 3) E. M. McCarron III, D. M. Thomas and J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 370.
- 4) T. Suzuki, T. Miyazaki, K. Eda, N. Sotani and P. G. Dickens, "Calorimetric study of alkali-metal decamolybdates", *J. Mater. Chem.*, **9**, 529 (1999).
- 5) T. Miyazaki, Master's thesis, Kobe University, 1996.
- 6) 神戸博太郎, 小澤丈夫, "新版 熱分析", 第 4 章, 講談社 (1992).