

階層構造をもつ 海苔様チタン酸 ナトリウムの創製

Seaweed-like Sodium Titanate Mats with Hierarchical Structure
Key-words : Sodium titanate, Morphology, Hydrothermal synthesis, Cation-exchange

後藤 知代・近藤 吉史・
関野 徹

Tomoyo GOTO^{*1,*2}, Yoshifumi KONDO^{*1} and Tohru SEKINO^{*1}
 (*¹SANKEN, Osaka University, *²Institute for Advanced Co-Creation Studies, Osaka University)

1. はじめに

チタン酸アルカリ金属は、一般に $M_2O \cdot nTiO_2$ に示される組成を有し、MとしてはNa, K, Rb, Csなどのアルカリ金属イオンが含まれる。組成中の n の数によりTiの配位構造は異なり、 $1 \leq n \leq 2$ においては5配位の三方両錐体型やピラミッド型 TiO_5 構造をとり $n=2$ では層状構造の形成がみられる。一方、6配位の TiO_6 である八面体構造は、 $n \geq 2$ の条件でみられ、層状構造やトンネル構造を形成する。この層状構造やトンネル構造中のアルカリ金属イオンは、イオン交換反応を示し外部陽イオンの取込みが可能である。特に層状構造はイオン交換特性のみならず有機分子の修飾や剥離、複合化やナノシート化など多彩な構造設計がこれまで報告されている。筆者らは、溶液プロセスにより層状チタン酸アルカリ金属が多様な結晶形態を示すことに着目し、水環境の浄化や資源回収を目的とする吸着材料としての応用を目指してナノ～マクロのユニークな階層構造をもつ層状チタン酸塩を合成し、そのイオン交換特性について研究を進めている。

本稿では、最近得られた海苔様チタン酸ナトリウム (Seaweed-like Sodium Titanate: SST) の構造とイオン交換特性の研究を中心に、筆者らの最近のチタン酸塩の研究成果について紹介する。

2. 海苔様チタン酸ナトリウム (SST)

層状チタン酸塩は、アルカリ水熱法で合成することができ、合成条件や合成後の洗浄や乾燥工程を変えることでロッド状¹⁾、チューブ状^{2),3)}などのユニークな形態を得ることができる。筆者らは、界面活性剤等の添加物を用いないシンプルな水熱合成法と凍結乾燥工

程により、図1に示すようなチタン酸ナトリウムの繊維状結晶が2次的に複合化されたシート状の海苔様構造体 (SST) の合成に成功した^{4),5)}。繊維状結晶の構造は二チタン酸ナトリウム ($Na_{2-x}H_xTi_2O_5 \cdot nH_2O$) と推定され、直線的なラメラ構造の層状構造を持つと考えられる。繊維状結晶から構成される海苔様構造は、比較的強固に結合されており超音波処理でも容易に崩れない。この特異な SST の繊維状結晶は水熱合成の早い段階で生成することが明らかとなっている。SST はチタン酸原料である硫酸チタン水溶液を水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液に添加して混合後、200℃の水熱処理により合成される。水熱反応の各時間での生成物の組成と形態変化をみると、水熱処理前では微細なナノ粒子が生成している様子が見られ、水熱処理1時間でこれらの結晶が溶解・再析出することで不定形な形態となり、2時間以降では繊維状結晶が生成する様子が観察された (図2)。X線回折の分析結果から、水熱処理1時間の時点で二チタン酸ナトリウムとみられるブロードな結晶相の生成が見られており、水熱処理時間が長くなるほど積層方向に由来する200回折ピークの強度が向上するとともに、高角度側にシフトし格子定数が8.9Å程度まで低下する。すなわち、2時間程度の水熱処理で既に二チタン酸ナトリウムの繊維状結晶の構造が生成しており、その後の水熱処理により結晶性が向上すると考えられる⁴⁾。

アルカリ水熱処理によるチタン酸塩の合成では、反応時のアルカリ濃度 (溶液 pH および Na 濃度) が大きく結晶相に影響することが知られている⁶⁾。SST の合成における NaOH 濃度の最適化は行っていないものの、NaOH 濃度に対する生成物の結晶相と形態の関係は報告している⁵⁾。Ti 原料に対して NaOH 水溶液濃度を 1 mol/L, 5 mol/L, 10 mol/L, 15 mol/L に変

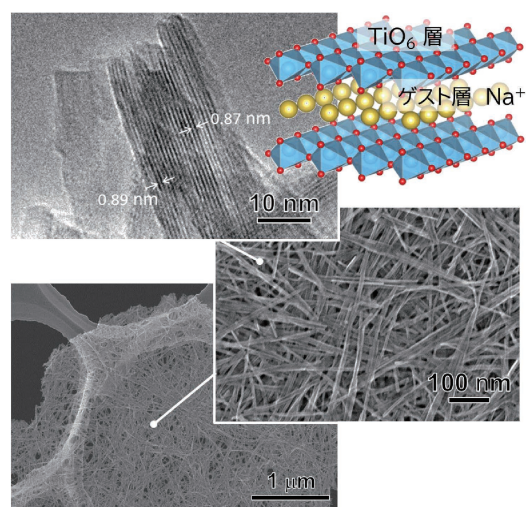


図1 海苔様チタン酸ナトリウム (SST) の階層構造^{4),5)}

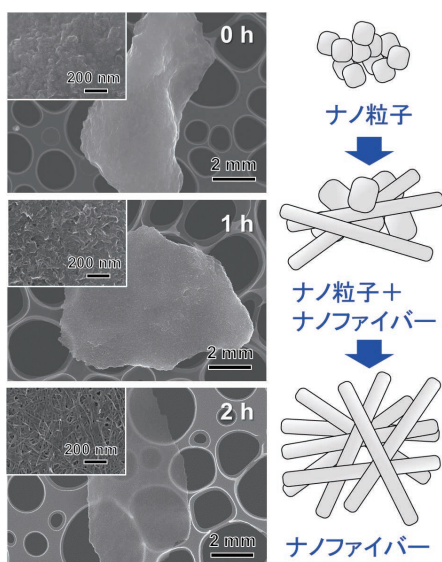


図2 水熱処理時間 (0~2時間) に対する SST の形成過程の走査電子顕微鏡 (SEM) 観察画像と結晶イメージ図⁴⁾

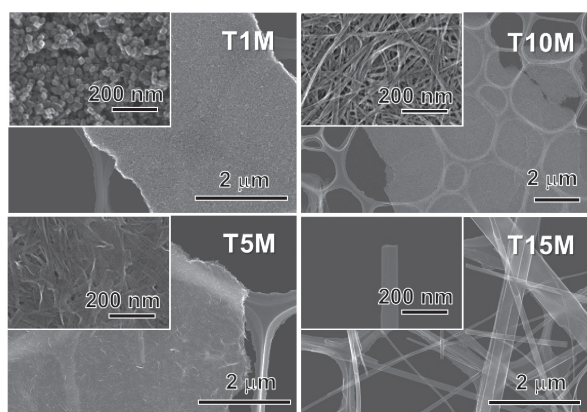


図3 各 NaOH 濃度 (T1M: 1 mol/L, T5M: 5 mol/L, T10M: 10 mol/L, T15M: 15 mol/L) で合成した試料の SEM 画像⁵⁾

化させて合成した場合、1 mol/L では数十 nm サイズのアナターゼ (TiO_2) が生成し、5 および 10 mol/L では不定形からナノサイズの繊維状結晶の二チタン酸ナトリウムが、15 mol/L ではマイクロオーダーのよく分散したマイクロサイズの繊維状三チタン酸ナトリウム ($\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7$) が生成する (図3)。本結果から、高濃度であれば粗大な三チタン酸結晶が優位となるとともに、ナノ繊維結晶の二チタン酸ナトリウム相が生成することで海苔様構造が形成できることが示された。

3. SST の陽イオン交換特性

層状チタン酸ナトリウムは優れた陽イオン交換体として知られており、二チタン酸ナトリウム相で構成される SST も同様の特性を有する。前述の方法により合成した、各 NaOH 水溶液濃度により得られた SST (10

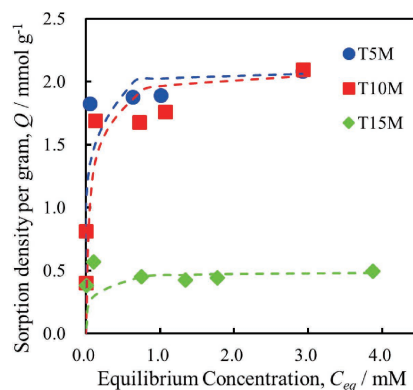


図4 各 NaOH 濃度 (T5M: 5 mol/L, T10M (SST): 10 mol/L, T15M: 15 mol/L) で合成した試料の Sr^{2+} 吸着等温線⁵⁾

mol/L 濃度処理) を含む、3 試料について塩化ストロンチウム (SrCl_2) 水溶液からの Sr^{2+} 吸着特性を比較した⁵⁾。図4に、試験後の SrCl_2 溶液の平衡濃度と Sr^{2+} 吸着量の関係を示す。いずれの試料においても Langmuir タイプの等温線を示し、平衡濃度に対する Sr^{2+} 吸着量は三チタン酸ナトリウムである T15M 試料と比較して、二チタン酸ナトリウム組成の2試料 (T10M, T5M) の方が高い特性を示した。吸着等温線より Langmuir 式から算出した T5M, T10M, T15M の Sr^{2+} 最大吸着量は、2.08 mmol/g, 2.09 mmol/g, 0.49 mmol/g であり、SST は高い吸着量を示すことがわかる。各原料組成中の Na 濃度から、2 mol の Na^+ に対して 1 mol の Sr^{2+} が交換すると仮定すると、T5M, T10M, T15M の推定されるイオン交換容量は、1.64 mmol/g, 1.82 mmol/g, 2.76 mmol/g である。上述の試験から得た Sr^{2+} 最大吸着量と比較すると、SST は推定イオン交換容量よりも多く吸着していることがわかった。一般にイオン交換体は、イオン交換反応のみにより外部イオンを取り込むと想像される。しかし実際は、イオン交換反応だけでなく、表面吸着や、析出反応を誘起して外部イオンを表面析出や沈殿反応により捕捉する場合も多い。そのため、イオン交換体や吸着材料の研究においては、どのように外部イオンが結晶構造内部へ取り込まれているかを詳細に把握する必要がある。筆者らは SST を構成する二チタン酸ナトリウムと三チタン酸ナトリウムがどのような反応機構で Sr^{2+} を捕捉しているのか、試験溶液および残渣の分析により調査した。

興味深いことに、試験後の残渣の結晶相および形態に対する分析の結果から、三チタン酸ナトリウム相である T15M では、試料表面で炭酸ストロンチウム (SrCO_3) の析出がみられた一方、SST (T10M) ではそれらの析出は観察されなかった (図5)。この吸着挙動の違いを考察するため、吸着試験前後の溶液 pH

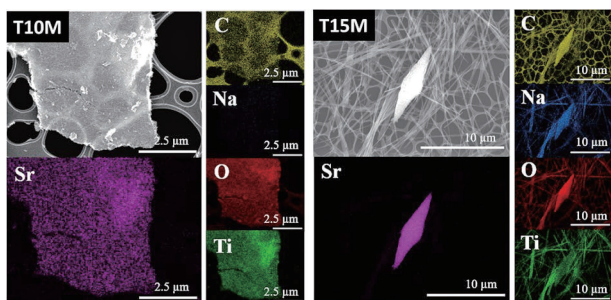


図5 Sr²⁺ 収着試験後の T10M (10 mol/L) および T15M (15 mol/L) 試料の SEM および蛍光 X 線分析による観察画像⁵⁾

を比較した。収着試験前の pH は 5 程度であり、試験後は T10M や T5M では pH=8 程度まで高くなり、T15M では pH=10 以上の大きな上昇がみられた。このような pH 変化挙動がイオン交換反応によるものだと考え、Sr²⁺ に対するイオン交換反応時に試料中から放出される Na⁺ 濃度を比較した。T10M および T5M では試験溶液の Sr²⁺ 濃度が高いほど Na⁺ 濃度も増加する傾向があるのに対し、T15M は試験溶液の Sr²⁺ 濃度に関係なく放出される Na⁺ 濃度は 2 mmol/g 程度と一定であった。以上の結果から、推定される二チタン酸ナトリウムと三チタン酸ナトリウムの Sr²⁺ 収着挙動の違いを図6に示す。二チタン酸ナトリウム (SST) は直線状の層状構造をもつ一方、三チタン酸ナトリウムはジグザグの階段状層状構造で構成されており、層間距離は二チタン酸ナトリウムの方が大きい。二チタン酸ナトリウムの Na⁺ 放出濃度は、Sr²⁺ 試験溶液濃度および収着量の増加と一致して増加しており、試験後の析出物が見られなかったことから Sr²⁺ をイオン交換反応により収着したと考えられる。一方、三チタン酸ナトリウムは試験溶液の Sr²⁺ 濃度に関係なく、放出 Na 濃度および pH が高い傾向を示し、SrCO₃ の析出が認められた。すなわち、三チタン酸ナトリウムは Sr²⁺ よりも H⁺ (H₃O⁺) とのイオン交換を生じやすく、それに起因する pH 上昇により析出が誘起されたことがわかる。三チタン酸ナトリウムは、結晶構造の段差部にあたる edge site と、中央部の layer site をもち、edge site の方がイオン交換しやすいと報告されている⁷⁾。筆者らの研究でも、T15M では一部の Na⁺ のみがイオン交換反応に寄与する傾向がみられており、構造的な障害により Sr²⁺ が取り込まれにくく推定イオン交換容量よりも収着量が低下したと推定された。一方、SST (T10M) は、ほとんどの Na⁺ が放出されて反応に寄与していた。同様の傾向は、中性 pH の Co 試験溶液の実験においても確認されており⁴⁾、SST は水酸化物の析出を伴わず Co²⁺ をイオン交換により捕捉し、析出を誘起しにくいことが明らかとなっ

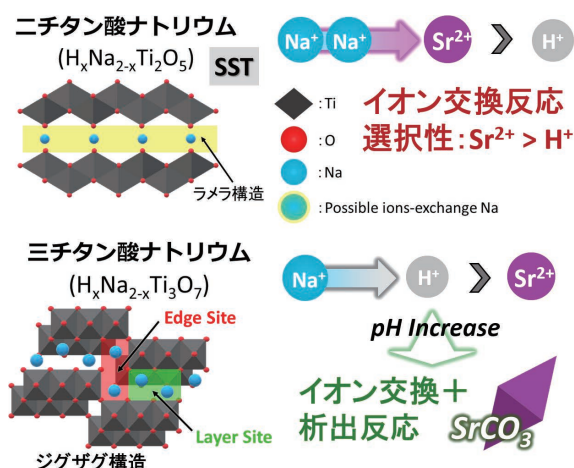


図6 チタン酸ナトリウム結晶の構造の違いによる Sr²⁺ の収着挙動の比較⁵⁾

ている。以上から、二チタン酸ナトリウム相で構成される SST は、Sr²⁺ や Co²⁺ との高いイオン交換反応性により、三チタン酸ナトリウムよりも高い収着量を示すと考えられる。

実際の汚染水中には競合する陽イオンが多く存在しており、除去材料には目的のイオンを効率的かつ選択的に除去できることが求められる。そのため、多くのイオンが共存する条件での目的除去イオンの選択性の理解も重要である。SST を用いて、海水や河川によく含まれる Ca²⁺ や Mg²⁺、Na⁺ を 1 mmol/L ずつ共存させた条件における Co²⁺ の収着試験を実施した⁴⁾。試料への各イオンの収着量を比較すると、SST は Co²⁺ > Ca²⁺ > Mg²⁺ の順に収着量が多い傾向を示し、収着したイオンの合計量は 1.67 mmol/g であった。共存陽イオンを含まない 1 mmol/L の Co²⁺ 溶液条件における Co²⁺ の収着量は、約 1.75 mmol/g であることから、共存イオンは SST のイオン交換サイト (Na⁺) 位置を分け合っており取り込まれることがわかる。収着試験後の残渣に析出物がみられなかったことも踏まえると、上記の陽イオンはイオン交換により捕捉されたと推定される。以上より、共存イオン種による影響をさらに調査する必要はあるものの、SST は優れたイオン交換体として吸着材などへ応用可能と期待される。

4. チタニアナノチューブのイオン交換特性

筆者らは、SST 以外にもチタン酸塩やリン酸塩などのイオン交換体としての特性評価を進めており、チタニアナノチューブ (TNT) も、その一つである。TNT は、Kasuga ら^{2),3)} により見出されたチューブ状の層状チタン酸塩の一種であり、層状チタン酸ナトリウムの酸洗浄時に剥離したナノシートがローリングすることで形成されると推定されている。TNT は特

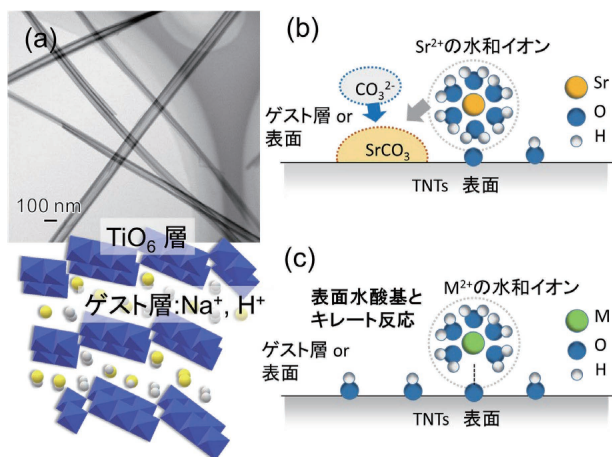


図7 (a) TNTの透過電子顕微鏡 (TEM) 画像と結晶構造のイメージ図, および実験から推定された TNT における (b) イオン交換と析出による Sr²⁺ 収着と, (c) キレート反応を介したイオン交換による Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ 収着のイメージ図¹¹⁾

に光触媒特性が注目され, 多くの研究報告がなされている。筆者らの研究グループにおいても, 合成プロセスの改変や光触媒特性⁸⁾, 異種材料との複合化⁹⁾などの研究を報告している。筆者らは, TNTの有する興味深い特性の一つであるイオン交換反応にも着目し, これまでに Cs⁺¹⁰⁾や二価陽イオン¹¹⁾についてのイオン交換特性を報告している。例えば, TNTにおける Sr²⁺ 収着は, イオン交換反応とわずかな SrCO₃の析出により生じ, Co²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺は TNT表面に存在する水酸基とのキレート化反応を介したイオン交換により捕捉されていると推定している (図7)。TNTは, 合成プロセスの洗浄過程において Na⁺の多くは除去されるため, SSTなどのチタン酸ナトリウムと比較すると, 層間における Na⁺存在量が少なく湾曲した結晶構造と推定される。そのため, TNTは中性環境下での収着量はやや低くなる傾向はあるものの, 特異なチューブ形状や層間の H⁺の寄与を生かした材料設計が可能と考えられる。

5. まとめ

本稿では, 特異な海苔様形態の階層構造をもつ SSTの形成過程および水環境下での吸着材料としての陽イオン交換特性を, 異なる結晶構造や形態をもつ層状チタン酸塩の事例とともに概説した。チタン酸塩は多様な組成と結晶構造を示す化合物の一つであり, ナノ~マクロの結晶形態制御の視点を組み合わせることで, 応用目的や実環境下に応じた多彩な材料設計が可能と期待される。これからも, チタン酸塩の水圏環境下での現象を丁寧に理解することを心がけて研究を続け, 社会実装を目指すとともに, 層状化合物の研究

分野の更なる発展と深化に少しでも貢献したいと考える。

謝辞 本研究を進めるにあたってご協力いただいた方々に深く感謝致します。本研究の一部は, 公益財団法人木下記念事業団および JSPS 科研費 (15H05715), 「物質・デバイス領域共同研究拠点」と「人・環境と物質をつなぐイノベーション創出ダイナミック・アライアンス」の助成を受けたものです。

文献

- 1) V. Štengl, S. Bakardjieva, J. Šubr, E. Večerníková, L. Szatmary, M. Klementová and V. Balek, *Appl. Catal. B*, **63**, 20 (2006).
- 2) T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino and K. Niihara, *Langmuir*, **14**, 3160 (1998).
- 3) T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino and K. Niihara, *Adv. Mater.*, **11**, 1307 (1999).
- 4) Y. Kondo, T. Goto and T. Sekino, *RSC Adv.*, **10**, 41032 (2020).
- 5) Y. Kondo, T. Goto and T. Sekino, *RSC Adv.*, **11**, 18676 (2021).
- 6) B. Zhao, L. Lin and D. He, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 1659 (2013).
- 7) D. Yang, Z. Zheng, H. Liu, H. Zhu, X. Ke, Y. Xu, D. Wu and Y. Sun, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 16275 (2008).
- 8) H. Park, T. Goto, D. H. Han, S. Cho, H. Nishida and T. Sekino, *ACS Appl. Nano Mater.*, **3**, 7795 (2020).
- 9) S. Eom, S. H. Cho, T. Goto, M. P. Chun and T. Sekino, *ACS Appl. Nano Mater.*, **2**, 6230 (2019).
- 10) T. Goto, S. H. Cho, S. W. Lee and T. Sekino, *J. Ceram. Soc. Japan*, **126**, 801 (2018).
- 11) T. Goto, Y. Kondo, S. H. Cho, S. Seino and T. Sekino, *Chem. Eng. J. Adv.*, **12**, 100388 (2022).

筆者紹介



後藤 知代 (ごとう ともよ)

2012年名古屋大学大学院工学研究科博士課程後期課程修了。博士 (工学)。名古屋大学研究員, 九州大学学術研究員, 産業技術総合研究所産総研特別研究員, 大阪大学助教を経て2021年より同大学高等共創研究院/産業科学研究所准教授 (現職)。専門は無機材料科学, 環境浄化材料, パイオセラミックス。

[連絡先] 〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 8-1 大阪大学産業科学研究所

E-mail: goto@sanken.osaka-u.ac.jp



近藤 吉史 (こんどう よしふみ)

2023年大阪大学大学院工学研究科博士後期課程修了。博士 (工学)。2021年~2023年まで日本学術振興会特別研究員 (DC2)。2023年4月より大阪大学産業科学研究所助教 (現職)。専門はナノ材料科学, 触媒科学, 多孔質材料, 金属有機構造体 (MOF)。

E-mail: y.kondo@sanken.osaka-u.ac.jp



関野 徹 (せきの とおる)

1990年東北大学大学院工学研究科修了。同年大阪大学産業科学研究所助手。2007年東北大学多元物質科学研究所准教授, 2014年大阪大学産業科学研究所教授 (現職), 2020年4月より同所長。専門はナノ材料科学, セラミックス材料工学, 複合材料科学。博士 (工学)。

E-mail: sekino@sanken.osaka-u.ac.jp