

令和 5 年 6 月 28 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05074

研究課題名(和文)5配位チタン化合物の結晶育成と機能開拓

研究課題名(英文)Flux Crystal Growth and Functionalization of Five-Coordinate Layered Titanate K₂Ti₂O₅

研究代表者

林 文隆 (Hayashi, Fumitaka)

信州大学・学術研究院工学系・准教授

研究者番号：20739536

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：環境浄化・資源回収の観点から、選択的にイオンを吸着・分離する材料の必要性が高まっている。しかし、選択性の起源や支配因子にかかわる基礎的知見が不十分なため、選択性をもつ無機イオン交換体の設計指針は確立されていない。本研究では、5配位チタン化合物のK₂Ti₂O₅(KTO)に着目し、そのイオン交換特性を明らかにした。また、無機ナノシートのなかでも、酸化チタンナノシートは半導体性・(光)触媒特性を示し、その機能を活かしてエネルギー変換・環境浄化デバイスへの応用研究が展開されている。本研究では、5配位KTOから、簡便にナノシートを作製した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

環境浄化・資源回収の観点から、選択的にイオンを吸着・分離する材料の必要性が高まっている。なかでも、無機イオン交換体は多様なナノ空間構造をもつため、イオン交換樹脂には見られない特異なイオン選択性をしばしば示す。今回、5配位チタン酸塩結晶の水和ナノ空間の局所構造が負の離液順列の起源であることを明らかにした。この知見は、新たな選択イオン交換体の設計につながると期待する

研究成果の概要(英文)：Selectivity of ion exchangers is an important topic in adsorption science owing to its specific application in resource recovery and environmental remediation. In this study, the cation exchange property of the submillimeter sized five-coordinate K₂Ti₂O₅ (KTO) crystals is demonstrated. Liquid exfoliation is a scalable and effective technique for preparing two-dimensional materials but suffers from several issues, including low yields and lack of control over the lateral size of the nanosheets. Herein, we report the flux-evaporation-assisted growth of millimeter-sized KTO single crystals and their liquid-phase hydrothermal exfoliation to form nanosheet colloids in water. X-ray absorption near edge structure (XANES) measurements of the KTO nanosheet colloid provide evidence that the KTO crystals undergo partial hydrolysis in water to generate hydroxyl groups on the surface, which weaken the interactions between the anionic frameworks and interlayer cations and accelerate exfoliation.

研究分野：材料化学

キーワード：チタン酸塩 イオン交換 選択吸着 フラックス育成

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

Ti 含有化合物は、環境調和性・埋蔵量(コスト)の観点で優れ、工業材料として広く使われている。Ti 含有酸化物材料の機能(イオン交換、触媒、電池特性等)と結晶構造は密に関連している。Ti 配位数は結晶構造と関係するため、表1に代表的な Ti 含有酸化物をまとめた。チタンは d^0 電子系の Ti^{4+} となり、6 配位をとることが多い。4 配位 Ti^{4+} は通常不安定であるが、TS-1(MFI 型ゼオライト)骨格中で安定に存在し、酸化剤と反応してチタンペルオキシ種($Ti\text{-OOH}$)を生成し活性点として働く。6 配位 Ti 含有酸化物として、層状構造をもつ $Na_2Ti_3O_7$ が知られ、重金属・放射性核種等のイオン交換体として利用されている。一方、5 配位 Ti 含有酸化物に関する研究は、上記2つの化合物群に比べて、圧倒的に少ない。

申請者は、ナノ空間の構造制御をキーワードに、フラックス法を駆使してサイズ・形状・露出面を制御した機能性層状結晶を育成し、イオン交換体や固体電解質としての応用を目指してきた。具体的には、 $KTiNbO_5$ 、 $Li_3La_3Ta_2O_{12}$ 、 Li_2TiO_3 等の単結晶性粒子を作製し、イオン交換特性を調べてきた^{1),2)}。このような背景の中、後述するように、5 配位 Ti 化合物 $K_2Ti_2O_5$ は従来のイオン交換体やイオン交換樹脂と正反対の選択性を示すことを見出した。本結果は、イオン交換体の選択性制御に新たな指針を与える可能性を秘め、本研究計画を着想した。

無機イオン交換体は、多様なナノ空間構造をもつため、イオン交換樹脂には見られない特異なイオン交換特性をしばしば示す。また、イオン交換樹脂に比べて、化学的・放射線耐性が高い。近年、放射性核種 ^{90}Sr 除去や選択 Li 回収に係る研究が注目を集め、 Ca^{2+} や Na^+ 等に妨害されずに対象イオンのみを選択的に吸着することがイオン交換体に強く求められている。

一般に、層状チタン酸塩やイオン交換樹脂の選択性は、正の離液順列に従う。すなわち、アルカリ(土類)金属イオンに対する選択性序列は $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$ および $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$ となる。水和イオンの静電的な相互作用や吸着剤の立体効果等が選択性に影響し、上記吸着剤では水和されにくく大きな Cs^+ や Ba^{2+} に対する選択性が高くなる。本研究では、5 配位 Ti 化合物のイオン交換特性の解明と高機能化について取り組んだ。

2. 研究の目的

選択性の起源や支配因子にかかわる基礎的知見が不十分なため、選択性をもつ無機イオン交換体の設計指針は確立されていない。本研究では、5 配位チタン化合物の $K_2Ti_2O_5$ (KTO)に着目した。本研究の目的は、5 配位 Ti 化合物のイオン選択性を理解すること、酸や塩基を使用せずにナノシートを調製することである。無機ナノシートは、無機層状結晶を剥離することにより得られる二次元ナノ結晶であり、 10^4 を超える大きな異方性比と最大 $100\ \mu\text{m}$ に達する大きな横方向サイズを特徴とする。無機ナノシートのなかでも、酸化チタンナノシートは半導体性・(光)触媒特性を示し、その機能を活かしてエネルギー変換・環境浄化デバイスへの応用研究が展開できる。

3. 研究の方法

KTO 結晶の育成には、溶質として和光純薬工業製の K_2CO_3 および TiO_2 を、フラックスとして $KCl\text{-}KOH$ (モル比 3:7)混合物をそれぞれ用いた。高温用管状炉を用い、保持温度 900°C 、溶質濃度 50 mol% としてフラックス蒸発法で結晶を育成した。原料混合物(約 10 g)を 10 min 乾式混合し、アルミナボート(容量 30 mL、純度 99.6%)に充填した後、アルミナボートを高温管状炉内に設置した。温度プログラムは昇温速度を $300^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 、保持温度を 900°C 、保持時間を 12 h とし、冷却速度を $200^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ および停止温度を 500°C とした。

ナノシートの作製には、各溶液 20 mL に KTO 結晶 10 mg を室温にて 3 日間浸漬させることによりナノシートを作製した。その後、チンダル現象を確認した溶液での 2 次元無機ナノシートの回収率を上げることを期待し、各条件で超音波処理(US-600T、日本精機製作所)を行った。超音波処理後の溶液をさらに、遠心分離機(CF15RN、日立製作所)を用いて遠心分離処理を行い、上澄み液を回収した。この作業を 2 回繰り返すことにより、KTO 結晶から 2 次元無機ナノシートを作製し、回収した。ナノシートを電界放射型走査型電子顕微鏡(FE-SEM, JSM-7600F、日本電子)により形状を観察し、透過電子顕微鏡(STEM, JSM-7600F、日本電子)により結晶を観察した。ナノ粒子径分布測定装置(SALD-7100、島津製作所)により溶液中に分散している粒子のサイズを測定した。X 線吸収微細構造(XAFS, BL55S1)によって剥離前後での結晶の配位環境を測定した。また、第一原理擬ポテンシャル法である CASTEP を用いて、XANES の第一原理計算を行い、ナノシート化前後での結晶構造の変化を計算により推定した。

表1 配位数の異なる Ti 含有酸化物の例

配位数	チタン化合物
4	TS-1(MFI型チタノシリケート)
5	$K_2Ti_2O_5$
	$Rb_2Ti_2O_5$
	$NaRbTiO_3$
6	$Na_2Ti_3O_7$

4. 研究成果

(1) KTO 結晶の選択イオン交換特性

KTO 結晶のアルカリ金属イオンに対するイオン交換特性を評価した。Li⁺, Na⁺, Rb⁺, および Cs⁺ の吸着等温線の結果を図 1 に示す。各イオンに対する吸着量は, Li⁺ で 2.71 mmol·g⁻¹, Na⁺ で 1.14 mmol·g⁻¹, Rb⁺ で 0.72 mmol·g⁻¹, Cs⁺ で 0.58 mmol·g⁻¹, となり, Li が最も高い吸着量を示した。アルカリ金属イオンに対する選択性序列は Li⁺ > Na⁺ > Rb⁺ > Cs⁺ となり, 負の離液順列に従う選択性を示した³⁾。この選択性序列は, イオン交換樹脂等のイオン交換体の選択性序列と真逆であった。

次に, イオン強度を一定にした試験液を用いて吸着試験を行い, Li と Cs の吸着結果について Kielland plot を作成した。図 2 にキーランドプロットの結果を示す。Kielland plot から熱力学的平衡定数および反応における ΔG^0 を算出した。切片の値から, イオン交換反応の平衡定数を見積もり, イオン交換反応の自由エネルギーを表 2 にまとめた。それぞれの値から, KTO は Cs より Li に対してより選択的に吸着することがわかった。最後に, Li⁺, Na⁺, Rb⁺, および Cs⁺ の吸着における分配係数 K_d 値の pH 依存性を評価した。全てのイオンで pH が高くなるほど高い K_d 値を示した。また, どの pH 条件でも, KTO は Li に対して高い親和性を示した。

KTO 結晶のイオン交換の選択性が, 結晶のどのような構造に由来するのかを調べた。はじめに, イオン交換試験の前後の結晶に対してキャラクタリゼーションを行い, イオン交換反応の前後および吸着イオンにより結晶構造に違いが見られるかどうかを調べた。各種キャラクタリゼーションの結果より, (1) Li は水和イオンとして交換されている, (2) 水和物の構造中でイオン交換が起きている, (3) 構造中に取り込まれた水分子は H₂O → H⁺ + OH⁻ と解離し, 酸化チタン層表面に水酸基を形成している, ということが推測された。

(2) KTO 結晶の剥離

初めに, 各種溶媒に浸漬することでフラックス育成した層状チタン酸カリウム結晶からのナノシート作製条件を検討した。プロトン性, 非プロトン性, 極性の有無によって使用する溶媒を選択した。水またはアセトンを用いると溶液中にナノシートが分散し, チンダル現象を確認することができた。一方, その他の溶媒ではナノシートを作製することができず, チンダル現象を確認することができなかった。次に, ナノシート分散液の濃度を上げることを狙い, 超音波処理, 遠心分離処理を行った。超音波処理時間 3 分の条件ではナノシートが凝集している様子が観察されたが, 処理時間を延ばすとナノシートは破れていた。遠心分離によって凝集しているナノシートを単離させた結果, ナノシートのサイズは横約 3 μm × 縦 1 μm であった。次に, 水熱処理によるナノシート作製への影響を 80 °C および 120 °C で水, アセトン, プロピルアミンを用いて調べた。120 °C の条件では溶媒に依存することなくナノシートを作製することができた⁴⁾。ナノシートサイズにも変わりはなく, 横約 20 μm × 縦 10 μm のナノシートを観察することができた。AFM 測定より作製したナノシートの厚さは約 10 nm であった。AFM による観察で確認されたナノシートのサイズは STEM 観察で確認されたサイズと一致しなかった。XANES 測定および DFT 計算により, 出発原料である 5 配位層状チタン酸カリウム結晶が水に浸漬することにより水和し, 6 配位構造になることが示唆された。このことから, 6 配位構造を作るために層間に水分子が入り込み, 層間隔が拡大され, 結晶が剥離したと考えた。

< 引用文献 >

Xiao, X.; Hayashi, F.; Shiiba, H.; Selcuk, S.; Ishihara, K.; Namiki, K.; Shao, L.; Nishikiori, H.; Selloni, A.; Teshima, K. Platy KTiNbO₅ as a Selective Sr Ion Adsorbent: Crystal Growth,

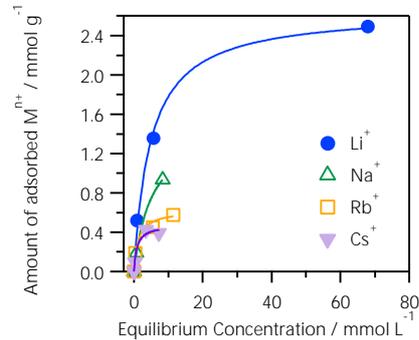


図 1 KTO 結晶のイオン交換等温線

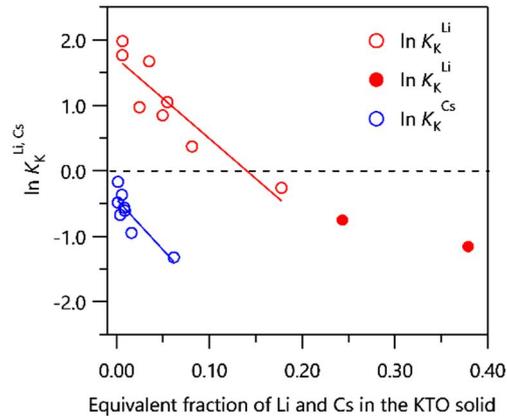


図 2 KTO 結晶のイオン交換反応のキーランドプロット. 条件: pH: 11.2–12.0; Solid/volume: 1 g/L; Time: 20 h; Temp.: 25 °C; total molarity, 8 (open circles) or 72 (closed circles) mmol L⁻¹.

表 2 キーランドプロットの結果

Adsorbate	C	ln K_{hyp}	ΔG^0_{hyp} / kJ mol ⁻¹
Li ⁺	-2.66	+1.74	-4.32
Cs ⁺	-3.35	-0.44	+1.09

Adsorption Experiments, and DFT Calculations. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 11984–11992.

Hayashi, F.; Ogawa, K.; Moriya, Y.; Sudare, T.; Teshima, K. Growth of β -Li₂TiO₃ nanocrystals from LiCl and LiOH fluxes. *Cryst. Growth Des.* **2019**, 19, 1377–1383.

Hayashi, F.; Furui, K.; Tatewaki, N.; Sudare, T.; Terashima, C.; Teshima, K. High Li-Ion Selectivity of Five-Coordinate Layered Titanate K₂Ti₂O₅, *Langmuir* 38, 13288-13295.

Hayashi, F.; Furui, K.; Tatewaki, N.; Sudare, T.; Kashiwazaki, M.; Shiiba, H.; Tanaka, H.; Koyama, M.; Terashima, C.; Teshima, K. *CrystEngComm* **2022**, 24, 5112-5119.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hayashi Fumitaka, Furui Kenta, Tatewaki Nanako, Sudare Tomohito, Kashiwazaki Maru, Shiiba Hiromasa, Tanaka Hideki, Koyama Michihisa, Terashima Chiaki, Teshima Katsuya	4. 巻 24
2. 論文標題 Liquid exfoliation of five-coordinate layered titanate K ₂ Ti ₂ O ₅ single crystals in water	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 5112 ~ 5119
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D2CE00512C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hayashi Fumitaka, Tatewaki Nanako, Sudare Tomohito, Terashima Chiaki, Teshima Katsuya	4. 巻 38
2. 論文標題 High Li-Ion Selectivity of Five-Coordinate Layered Titanate K ₂ Ti ₂ O ₅	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 13288 ~ 13295
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.langmuir.2c02443	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 F. Hayashi, N. Tatewaki, M. Kashiwazaki, T. Sudare, H. Shiiba, K. Teshima
2. 発表標題 Five-Coordinated Layered Titanate K ₂ Ti ₂ O ₅ Crystal for Water Resource Recovery
3. 学会等名 MRM2021 Materials Research Meeting（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年 ~ 2022年

1. 発表者名 深石航平・林文隆・山田哲也・簾智仁・金子弘昌・手嶋勝弥
2. 発表標題 チタン酸塩結晶のフラックス成長のその場観察と支配因子の統計解析
3. 学会等名 日本フラックス成長研究会
4. 発表年 2021年 ~ 2022年

1. 発表者名 林 文隆・梅原 翔・帯刀 菜奈子・古井 健太・簾 智仁・柏崎 真瑠・椎葉 寛将・藤澤 一範・手嶋 勝弥
2. 発表標題 層状チタン酸・ニオブ酸塩結晶のフラックス育成とその高効率剥離
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2021年～2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------