

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 16 日現在

機関番号：13601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2014～2015

課題番号：26888006

研究課題名(和文) Ti, Nb系窒化物ナノシートの作製とその電池電極への応用

研究課題名(英文) Preparation of Ti-, Nb-based nitrides and oxides for electrochemical applications

研究代表者

林 文隆 (HAYASHI, Fumitaka)

信州大学・学術研究院工学系・助教

研究者番号：20739536

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,800,000円

研究成果の概要(和文)：窒化・炭化物系層状化合物，MAX相化合物や酸化物系層状化合物は，無機イオン交換体として有望な物質群である。本研究では，これらの材料のイオン交換特性を調べた。はじめにMXene系吸着材のイオン交換特性を調べた。いずれもイオン交換容量は，0.1-0.3 mmol/gであった。また，特定の金属イオンに対して選択性を示さなかった。一方，チタン酸塩系イオン交換体 $\text{KTiNbO}_5 \cdot \text{H}_2\text{TiO}_3$ は特定のイオンに対して高い選択性を示すことが分かった。

研究成果の概要(英文)：Layered compounds including layered nitrides, MAX-phase derived compounds, and oxide-based layered metalates, have attracted much attention as efficient ion exchangers. In this study, we prepared various adsorbents including MXene and titanate-based crystals and applied to selective ion exchange reactions. The cation exchange capacities of MXene-based adsorbents were 0.1-0.3 mmol/g, and the selective adsorption properties were not observed. We found that  $\text{KTiNbO}_5$  and  $\text{H}_2\text{TiO}_3$  are selective adsorbents for strontium and lithium ions, respectively.

研究分野：材料科学・コロイド界面科学

キーワード：イオン交換 層状化合物

### 1. 研究開始当初の背景

無機イオン交換体は固体内部や表面にイオン交換サイトを持つ無機化合物である。イオン交換樹脂に比べて熱・放射線耐性が高いことを特徴とし、強固な基本骨格と多様な二次元/三次元ナノ空間構造を持つため、しばしば有機樹脂には見られない特異なイオン交換特性を示す。そのため、高度なイオン分離を可能とする。近年、吸着材料を用いて有用な Li イオンや有害な Sr イオンを回収/除去する技術が必要とされている。前者では、Li は携帯電話やパソコンの二次電池材料として必須であるが、従来の製造法 (= 蒸発乾固法や鉱石溶解法) は偏在性・コスト・安全性の観点で問題を抱えている。もし、海水や湖水から選択的に Li イオンを回収できれば、安価に Li 電池等を作製でき、エネルギー問題の解決につながる。一方、後者の  $^{90}\text{Sr}$  イオンは放射性元素として知られ、福島第一原子力発電所の事故以来、多核種除去設備 (ALPS) に搭載可能な吸着材の開発が喫緊の課題となっている。同じ放射性元素の Cs イオンを吸着する材料としてフェロシアン化物・チタノシリケート等が選択吸着材として機能することが報告されているが、Sr イオンを選択的に吸着する材料は未だ見つかっていない。この理由として妨害イオンとして働く  $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{Sr}^{2+}$  のイオン半径が近いことが挙げられる。

### 2. 研究の目的

MAX 相化合物 ( $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ ;  $n=1\sim 3$ ;  $\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}$ ;  $\text{A}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ;  $\text{X}=\text{C}, \text{N}$ ) から、フッ酸処理 + 液相還元法を用いて、炭化物・窒化物二次元超薄膜を作製する。また、フラックス法を用いて多様な一、二、三次元ナノ構造をもつ無機イオン交換体を作製し、イオン交換体として用いて水溶液から稀金属イオンを選択的に回収する。

例えば、チタンケイ酸塩 ( $\text{H-CST}$ ;  $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{SiO}_7 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ) は一次元のトンネル構造をもつため、Cs イオン等の放射性元素を選択的に吸着することがよく知られている (A. Celestian et al., J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 11689)。また、二次元層状構造をもつ  $\text{H}_2\text{TiO}_3$  や三次元籠型構造をもつ  $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  は選択的に Li イオンを吸着することも報告されている (R. Chitrakar et al., Dalton Trans. 2014, 43, 8933; R. Chitrakar et al., Chem. Mater. 2000, 12, 3151)。これらの結果は、無機イオン交換体がある特定の金属イオンを高選択的に吸着できることを示している。酸化物骨格の元素を最適化すれば、吸着サイトのサイズ、親疎水性、および酸塩基性が調節することができ、目的の金属イオンを選択的に回収できる可能性は十分にある。そこで、以下の吸着材設計指針を軸にして、金属イオンを回収することを目指した：1) 吸着サイトのサイズの制御、2) 親疎水性の調節、3) 酸塩基性の強度調節。

### 3. 研究の方法

本研究では、フラックス法や水熱・安熱・超臨界溶液法などの無機結晶育成技術を駆使して機能性吸着材を作製し、イオン交換特性を評価する。特に前者のフラックス法を用いると、通常は無機合成法 (固相反応・ゾルゲル法・ソルボサーマル法) では実現困難な結晶性・寸法・最表面原子配列・配向・形態を兼ね備えた結晶粒子・結晶層を作製できる。無機結晶が本来持つ性能を最大限に引き出すことが可能であり、機能性無機結晶の内部超空間を有効に利用できる。

以下に、本研究各テーマの期間内の研究方針と目標を具体的にまとめた。

#### (1) MXene 系の炭化物・窒化物の作製と特性評価

層状物質のホストとして MAX 相化合物 ( $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ ;  $n=1\sim 3$ ;  $\text{M}=\text{Zr}, \text{Nb}, \text{Ti}, \text{Ta}$ ;  $\text{A}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Sn}$ ;  $\text{X}=\text{C}, \text{N}$ ) の一つである  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  に着目した。MAX 相化合物の A サイトは酸化数が負のイオンで構成され、M-X 結合に比べて M-A 結合は著しく弱い。そのため、濃度の高いフッ酸に浸漬すると溶解剥離して MXene と呼ばれるカーバイドナノシートが得られる。我々は、たとえ剥離されなくても、A サイトが一部溶解すれば新たなアニオン吸着サイトが創製され、新イオン交換体として利用できると考えている。そこで、本研究では酸処理条件を検討して吸着材を作製し、そのイオン交換特性を評価した。

#### (2) 層状ニオブ酸カリウムのフラックス育成と選択ストロンチウムイオン吸着特性評価

本研究では、低温硝酸塩フラックス法を用いて  $\text{KTiNbO}_5$  結晶を育成し、その Sr 吸着特性を調べた。また、低い pH 条件下の吸着特性や化学的安定性も調べた。カリウム、チタン、およびニオブ源に、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  (アナターゼ型)、および  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  をそれぞれ用いた。また、フラックスとして  $\text{KNO}_3$  を用いた。 $\text{KTiNbO}_5$  結晶は以下の条件で育成した：加熱速度、 $45^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ ；保持温度、 $500\sim 700^\circ\text{C}$ ；保持時間、10 時間；溶質濃度、20 mol%。得られた結晶はそれぞれ  $\text{KTN}_{\text{flux}}-500, -600, -700$  と表記する。育成後、残存するフラックスを温水で除去した。試料は XRD, Raman, FE-SEM, および窒素吸着等温線分析により評価した。

$\text{KTiNbO}_5$  結晶の吸着特性は次の手順で評価した。1 L の Sr(II) 水溶液 (25-500 ppm) に 1 g の  $\text{KTiNbO}_5$  結晶を分散させて、振とうした。また、pH や共存イオンの効果を調べた。吸着試験後の上澄み液を回収し、ICP を用いて分析し、Sr 吸着量を決定した。Sr(II) 吸着等温線は Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich モデルで解析した。

#### (3) 酸化水酸化チタン酸塩による選択 Li 吸着回収

無機イオン交換体を用いて海水・かん水からリチウムイオンを回収する法が注目を集めている。特に、チタン酸塩結晶  $\text{H}_2\text{TiO}_3$  は化学的安定性、選択  $\text{Li}$  吸着特性、およびコストに優れるため、マンガン酸塩系吸着材に比べて有望視されている。しかし、従来の合成法で得られる  $\text{H}_2\text{TiO}_3$  結晶粒子は小さい (~100 nm)。そのため、イオン交換体粒子が容易に流出してしまい、繰り返し使用することができない。そこで、本研究では、フラックス法を用いて選択  $\text{Li}$  吸着能をもつミクロメートル級の高結晶性  $\text{H}_2\text{TiO}_3$  粒子を育成することを目的とした。得られたチタン酸塩結晶のリチウム吸着特性は吸着試験により評価した。

リチウム源およびフラックスに  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  および  $\text{LiCl}$  を、チタン源に  $\text{TiO}_2$  (アナターゼ型) をそれぞれ用いた。前駆体  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  結晶は以下の条件で育成した：加熱速度,  $300\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ ; 保持温度,  $800\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ ; 保持時間, 10 時間。その後、残存するフラックスを熱水で除去した。 $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  結晶中の  $\text{Li}$  イオンをプロトンに置換するため、 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  の塩酸に浸漬した。プロトン交換率を定量するため、酸処理結晶をフッ酸で溶かし、その溶液を ICP で分析した。

$\text{H}_2\text{TiO}_3$  結晶の  $\text{Li}$  吸着特性は次の手順で評価した。100 ml のリチウム水溶液 ( $\text{Li(I)}$  1000 ppm) に 100 mg の  $\text{H}_2\text{TiO}_3$  結晶を分散させ、一晚振とうした。試験後の上澄み液を回収し、イオンクロマトグラフィーあるいは ICP で分析した。

#### 4. 研究成果

各研究テーマに関する詳細な成果を以下に記述する。

(1) MXene 系の炭化物・窒化物の作製と特性評価

XRD 分析から、10 wt% HF 水溶液に浸漬すると、Al 層が関係する (103) 面の回折ピークは消失し、さらに (002) 面の回折ピークは  $13^\circ$  から  $8.7^\circ$  付近へシフトした。本結果は  $d_{002}$  値が 0.69 nm から 1.02 nm へ拡大したことを意味する。SEM 像からも、フッ酸処理後に試料の層間隔が拡大したことが確認できる (図 1)。格子振動に関する Raman スペクトルは  $200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  の範囲で酸処理前後で変化しなかった。以上より、 $\text{Ti}_2\text{AlC}$  は単層剥離していないが、骨格構造が変化することなく Al 相は選択溶解したと結論できる。作製したチタン系炭化物吸着材のイオン吸着特性はいずれの層状化合物のイオン交換容量は、 $0.1\text{--}0.3\text{ mmol g}^{-1}$  であった。また、特定の金属イオンに対して選択性を示さなかった。

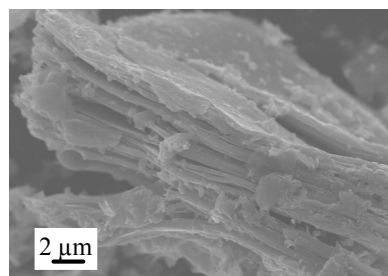


図 1 フッ酸処理した  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  の SEM 像。

(2) 層状ニオブ酸カリウムのフラックス育成と選択ストロンチウムイオン吸着特性評価

初めに、保持温度が  $\text{KTiNbO}_5$  結晶の成長に与える効果を調べた。図 2 に  $\text{KTiNbO}_5$  結晶の XRD パターンを示す。保持温度  $500\text{ }^\circ\text{C}$  のとき、目的の  $\text{KTiNbO}_5$  相に起因する回折ピークが観察されたが、原料の  $\text{TiO}_2$  に帰属されるピークも見られた。保持温度を  $600\text{ }^\circ\text{C}$  に上げると、不純物相は消失し、単一相の  $\text{KTiNbO}_5$  結晶が得られた。フラックス法を用いると、固相反応の保持温度よりも  $\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$  下げられることが分かった。一方、 $700\text{ }^\circ\text{C}$  に上げると  $\text{KTiNbO}_5$  の由来のピークは観察されなくなった。Raman 測定の結果、 $\text{KTN}_{\text{flux-600}}$  試料は  $233, 269, 872, 897\text{ cm}^{-1}$  に  $\text{NbO}_6/\text{TiO}_6$  の格子振動に由来するピークを示した。

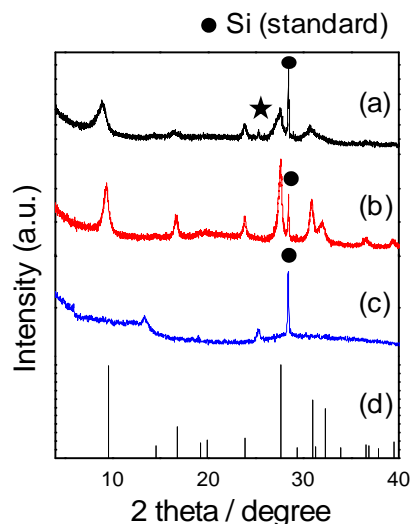


図 2 (a)  $500$ , (b)  $600$ , (c)  $700\text{ }^\circ\text{C}$  でそれぞれ  $\text{KNO}_3$  フラックス育成した  $\text{KTiNbO}_5$  結晶の XRD パターン, (d) International Centre for Diffraction Data (ICDD) に記載の  $\text{KTiNbO}_5$  結晶のカードデータ。

FE-SEM 観察の結果、 $\text{KTN}_{\text{flux-600}}$  は厚みが  $\sim 20\text{ nm}$  でサイズが  $\sim 500\text{ nm}$  の薄片状結晶が凝集した形態を示した。

図 3 に窒素吸着等温線測定の結果を示す。 $\text{KTN}_{\text{flux-500}}$ ,  $\text{flux-600}$  の BET 比表面積は  $86, 48\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  と見積もられた。 $\text{KTN}_{\text{flux}}$  の表面積は高温固相法で得られる  $\text{KTiNbO}_5$  結晶 ( $\text{KTN}_{\text{SSR}}$ ,

表面積  $\sim 1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) に比べて, およそ 50 倍大きくなること分かった。

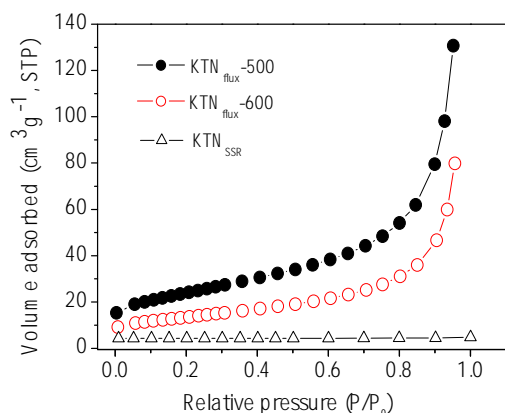


図3 KTN<sub>flux</sub>-500, -600 および KTN<sub>SSR</sub> の窒素吸着等温線。

KTN<sub>flux</sub>-600 の Sr 吸着特性を吸着試験より評価した。Giles の定義に基づく, 得られた吸着等温線は L 型に帰属できた。また, KTN<sub>flux</sub>-600 の Sr 吸着交換容量は  $\sim 1.0 \text{ mmol}_{\text{Sr}} \cdot \text{g}^{-1}$  と見積もられた。また, この容量は理論交換容量の 54% に相当した。各種吸着モデルでフィッティングした結果, Langmuir および Freundlich モデルの最小二乗誤差 ( $R^2$ ) は, 0.94 と 0.89 となった。一般に, 前者では吸着サイトが均一であるモデルとして, 後者は吸着サイトが不均一なモデルとしてそれぞれ受け入れられている。等温線の形およびフィッティングの結果から, KTN<sub>flux</sub>-600 の吸着サイトは均一性が高いと結論できる。

低い Sr 濃度の条件で KTN<sub>flux</sub>-600 のイオン交換速度を調べた。比較のため, 高温固相法で合成した KTN<sub>SSR</sub> を用いた。KTN<sub>flux</sub>-600 を用いると, 交換開始 1 時間以内に平衡に達した。一方, KTN<sub>SSR</sub> を用いると, 平衡に達するまでに 20 時間を要した。一般に, イオン交換速度は固体表面近傍の交換サイトの数に比例すると言われる。KTN<sub>flux</sub>-600 の高いイオン交換速度は, 高い表面積と薄片状の粒子形態に起因すると考えられた。

次に, KTN<sub>flux</sub>-600 の Sr 吸着特性の pH 依存性を調べた。pH = 3~10 の広い範囲で分配係数  $K_d$  は  $4 \times 10^4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  を超えた。pH の減少とともに  $K_d$  値は減少したが, pH = 1.9 でも  $1.8 \times 10^4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  を超えていた。この値は, 他の高性能な Sr 吸着材 (KMS-1 等) の結果と比べても二桁程度高い。この結果は, 低い pH 条件でも Sr イオンは KTN<sub>flux</sub>-600 の吸着サイトに強く束縛されることを意味している。また, 特筆すべきことに pH = 0.5 でも酸化物骨格の構成元素 (Nb, Ti) はほとんど溶出しないことが分かった (溶出 Nb, Ti < 0.05 mol)。また, 高濃度 Na(I) 存在条件 (Na(I) = 0.1 mol L<sup>-1</sup>) でも, Na(I) の分配係数は  $1.3 \times 10^4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  と十分に高かった。

### (3) 酸化水酸化チタン酸塩による選択 Li 吸着回収

初めに, 保持温度の Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> 結晶の成長に与える効果を調べた。Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> 結晶は保持温度に依存せず, いずれの場合も単一相で得られた。温度を高くすると, (002) 面の回折ピークは鋭くなり, その強度は増加した。800 °C で育成した Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> 結晶は直方体状の粒子形態を示し, その粒子サイズは  $\sim 1.2 \mu\text{m}$  だった。従来の固相法で得られる試料に比べて, およそ一桁大きくなること分かった。保持温度を 1000 °C に高くすると, さらに粒子サイズは  $\sim 10 \mu\text{m}$  まで増大した。一方, 溶質濃度を増減させても Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> 結晶の粒子サイズはほとんど変わらなかった。

Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> 結晶を塩酸に浸漬すると, (002) 面に起因するピークは 18.4 °から 18.7 °にシフトした。これは, TiO<sub>6</sub> 八面体から形成されるレイヤーの中心間距離が 0.96 nm から 0.95 nm へ縮んだことを示す。ICP 分析の結果から, Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> 結晶中の 76.4 % の Li イオンがプロトンに交換されていることが分かった。酸処理後の粒子は酸処理前と同様の粒子形態を示した。また, 粒子の平均サイズは  $\sim 1.0 \mu\text{m}$  だった。粒子の回収率は  $\sim 95\%$  と高いため, チタン酸塩結晶は塩酸にほとんど溶解していないと考えられた。

吸着試験の結果, H<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> 結晶は, Na イオン存在下でも選択的に Li イオンを吸着した。H<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> 結晶のリチウム交換容量は  $6.0 \text{ mmol}_{\text{Li}} \cdot \text{g}^{-1}$  と見積もられた。これは理論イオン交換容量 ( $18.8 \text{ mmol}_{\text{Li}} \cdot \text{g}^{-1}$ ) の 32% に相当する。H<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> 結晶の局所構造を TG-DTA および <sup>6</sup>Li 固体 NMR により評価した。TG 曲線より, 150-300 °C の間で 3.5 wt% の試料重量が減少した。また, この重量減少は吸熱反応によるものだった。そのため, 150-300 °C の重量減少は水分子の脱離によるものだと考えられる。Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> 結晶の単位格子中 (Z=8, Li<sub>16</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>24</sub>) の一レイヤーあたり  $\sim 0.9$  個の水分子が含まれることに相当する。

Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>, および Li 吸着試験後のチタン酸塩の <sup>6</sup>Li NMR 測定により評価した。1000 °C で育成した Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> 結晶は +0.2, -0.3 ppm に二つのピークを示した。Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> 結晶は 2 種類の交換サイトをもつため, 前者は Pure Li 層に, 後者は Li<sub>2</sub>Ti 層にそれぞれ帰属される。一方, 800 °C で育成した Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> 結晶は +0.2 ppm を中心にブロードなピークを示した。酸処理すると, このピークは消失した。この試料にリチウムを吸着させると, 再び +0.2 ppm を中心にブロードなピークが観察された。800 °C で育成した Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> 結晶のブロードなピークは, 厳密に規定されていない配位環境を示している。吸着試験前後の Li NMR スペクトルの変化から, 溶液中の Li イオンは Pure Li 層と Li<sub>2</sub>Ti 層の両レイヤー中に取り込まれたと考えられた。

5. 主な発表論文等  
(研究代表者, 研究分担者及び連携研究者には下線)

〔学会発表〕(計2件)

善財淳, 林文隆, 佐藤雄介, 手嶋勝弥; ニッケル酸塩結晶による重金属イオンの吸着回収; 平成 28 年度 日本材料科学会 学術講演大会, 2016 年 6 月 29 日, 産業技術総合研究所 臨海副都心センター別館(東京)

神谷雄人, 林文隆, 手嶋 勝弥; チタン系炭化物吸着材の作製とそのイオン吸着特性; 第 10 回日本フラックス成長研究発表会 2015 年 12 月 11 日, 信州大学長野(工学)キャンパス(長野)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

林 文隆 (HAYASHI, Fumitaka)  
信州大学・学術研究院工学系・助教  
研究者番号: 20739536