層状チタン酸塩 $H_2Ti_3O_7$ のリチウムイオン交換体としての性質

井沢 一*・吉川 信一・小泉 光恵

(大阪大学産業科学研究所)
 (* 大阪セメント(株)研究所)

Properties of Layered Titanate, $H_2Ti_3O_7$, as an Inorganic Ion-Exchanger for Lithium

Hajime IZAWA*, Shinichi KIKKAWA and Mitsue KOIZUMI

(The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University)
 8-1, Mihogaoka, Ibaraki-shi 567
 * Research Laboratory, Osaka Cement Co., Ltd.

Cation exchange properties of layered titanate, $H_2Ti_3O_7$, were examined in LiOH aqueous solutions of various concentrations. Three phases of exchanged products were observed; L-1 phase having interlayered water, L-2 and L-3 phases having approximate compositions of $Li_xH_{2-x}(Ti_3O_7)$ where $x=0.8-1.0$ and $Li_2Ti_3O_7$ respectively. These phases could be converted to the original $H_2Ti_3O_7$ by the treatment in 0.5 M HCl solution, i. e. the ion exchange occurred without causing any change in the host (Ti_3O_7) layer structure. Cation exchange for lithium ions was performed under hydrothermal conditions in the temperature range of 100° to 300°C in an autoclave. The cation exchange for lithium ions was observed up to 190°C but TiO_2 (anatase) was additionally formed above 150°C. The contents of TiO_2 increased with increasing temperature, and finally the cation exchanged products disappeared at 200°C. $H_2Ti_3O_7$ acted as an ion-exchanger even after 30 cycles of reversible ion-exchange reactions in 0.2 M LiOH aqueous solution and 0.5 M HCl solution. Only 0.09% and 0.18% of titanium in $H_2Ti_3O_7$ eluted into 0.1 M and 0.5 M HCl solutions at room temperature over a period of 3 days respectively.

[Received July 22, 1985]

Key-words : Layered titanate, $H_2Ti_3O_7$, Inorganic ion-exchanger, Lithium, Interlayer

1. 緒 言

チタン酸アルカリ化合物群のうち、一般式 $A_2Ti_nO_{2n+1}$ (A: アルカリ金属) で表される化合物は n の値によって層状及びトンネル状の空洞をもつ結晶構造をとる^{1)~4)}。 $2 \leq n \leq 4$ のチタン酸アルカリは層状の結晶構造をもち、その層間陽イオンには陽イオン交換性があり、高温下や放射線下でも使用可能な無機質のイオン交換体としての応用が考えられている。

これらの中で、層間水をもつ $K_2Ti_2O_5$ 及び $K_2Ti_4O_{11}$ の脱アルカリ反応生成物を利用して放射性廃棄物中の Cs^+ や Sr^{2+} の回収と固定化の模擬実験や海水中のウランの吸着等の研究が行われている^{5)~7)}。一方、 $Na_2Ti_3O_7$ を酸処理して層間ナトリウムイオンをプロトン置換した化合物 $H_2Ti_3O_7$ は層間水をもたない⁸⁾。 $H_2Ti_3O_7$ における各種アルカリ金属イオンへの交換反応速度差を利用して水溶液中のリチウムイオンを濃縮できる可能性が示されている⁹⁾。なおリチウムは核融合炉材料やリチウム電池材料等としてますます需要が増えると予想される元素である。しかし、このチタン酸塩のリチウム置換体について、交換反応に用いた水溶液の濃度差による生成物の差異及び耐熱性や耐酸性等の特性付けはまだ報告されていない。

本研究では、 $H_2Ti_3O_7$ を、まず濃度の異なる水酸化リチウム水溶液中でリチウムイオンとイオン交換反応させてその反応生成物について調べた。次に高温下での使用を想定し、100°~300°C の水熱条件下における $H_2Ti_3O_7$ のイオン交換反応を 0.2 M の水酸化リチウム水溶液中で行い耐熱性を調べた。最後に、繰り返し使用してリチウムを順次濃縮することを想定し、 $H_2Ti_3O_7$ を 0.2 M の水酸化リチウム水溶液と 0.5 M の塩酸で繰り返し処理して、その反応生成物とイオン交換量を調べ、イオン交換体としての耐久性を検討した。

2. 実験方法

特級試薬の二酸化チタンと炭酸ナトリウムを 2.9:1 のモル比で混合し、これを磁製のつばに入れ、800°C で 24 時間焼成した。生成物を粉碎・混合したのち、更に 24 時間焼成して白色粉末状の $Na_2Ti_3O_7$ を合成した。この $Na_2Ti_3O_7$ 10 g を 0.5 M の塩酸 400 ml に浸し、30°C で脱アルカリを行った。脱アルカリ反応を充分進行させるために塩酸は 1 日に 2 回ずつ新しいものと交換した。反応は 3 日間で平衡に達し、6 日間まで酸処理反応を継続しても反応生成物の組成に変化はなかった。得られた反応生成物は $Na_{0.10}H_{1.90}(Ti_3O_7)$ の組成式で表される程

度に少量のナトリウムが残存していた。この物質は既に報告した $\text{Na}_{0.06}\text{H}_{1.94}(\text{Ti}_3\text{O}_7)$ と同じ X 線回折図を与えたので⁸⁾、以下この脱アルカリ反応生成物を $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ と表す。

リチウムイオンとのイオン交換反応をこの $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ について調べた。平均粒径 $1.3\ \mu\text{m}$ の $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 500 mg を 0.01 M, 0.1 M 及び 1.0 M の水酸化リチウム水溶液 400 ml, 40 ml 及び 40 ml とそれぞれ 60°C で 3 日間反応させた。大気中の炭酸ガスによる影響を避けるために、反応はポリエチレン製の密封容器の中で行った。水溶液は脱炭酸したイオン交換水を使用して調製し、空気相は窒素ガスで置換した。反応を均質に進行させるために、容器は振盪式の恒温槽に入れた。反応生成物は室温でイオン交換水による洗浄と遠心分離を 3 回繰り返したのち室温で 5 時間真空乾燥した。反応生成物は X 線回折法で調べ、その脱水過程と層間水の定量は示差熱分析法で調べた。反応生成物を 15 倍量の硫酸アンモニウム及び 55 倍量の硫酸と加熱溶解したのち希釈して分析用水溶液とした。反応生成物中のリチウムは原子吸光法（標準添加法）で、チタンはジアンチピリルメタンによる比色分析法でそれぞれ定量した。

高温下でのイオン交換反応は、 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 1.0 g と 0.2 M の水酸化リチウム水溶液 40 ml を内容積 200 ml の静置式オートクレーブに入れ、 $100^\circ\sim 300^\circ\text{C}$ の温度下で 3 日間反応させて調べた。酸とアルカリの繰り返し処理に対する耐久性は、0.5 M の塩酸と 0.2 M の水酸化リチウム水溶液を使用して調べた。 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 10.0 g を 0.2 M の水酸化リチウム水溶液 400 ml と 60°C で 3 日間反応させた。次に反応生成物を 0.5 M の塩酸 200 ml に浸し、室温でかくはんしながら 3 日間反応させて可逆的に $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ が得られるかを調べた。塩酸は 1 日に 2 回の割合で新しいものと交換した。これを 1 サイクルとして 5 サイクルまで繰り返した。また、繰り返し処理に対する耐久性の促進試験として、 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 5.0 g を 200 ml の 0.2 M の水酸化リチウム水溶液と 0.5 M の塩酸に 60°C で半日ずつ浸漬・振盪する操作を、30 サイクルまで行った。10 サイクルごとにそれぞれの反応生成物の X 線回折図の変化を調べた。

3. 実験結果と考察

3.1 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ のリチウムイオン交換反応生成物における水酸化リチウム水溶液濃度依存性

リチウムイオンへのイオン交換反応を行う際に反応時間を一定とすると、用いる水酸化リチウム水溶液の濃度によって交換反応率の異なることが考えられる。

$\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ と 0.01 M, 0.1 M 及び 1.0 M の水酸化リチウム水溶液との各反応生成物とその相互関係を図 1 に示し、以下に説明する。

Fig. 1. Relationship between the phases observed on the ion-exchange for lithium of $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

$\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 0.5 g を 0.1 M の水酸化リチウム水溶液 40 ml と 60°C で 3 日間反応させて、所定の水洗、遠心分離及び真空乾燥を行った。生成物は層間水をもたず一般式 $\text{Li}_x\text{H}_{2-x}(\text{Ti}_3\text{O}_7)$ ($x=0.8\sim 1.0$) で表される L-2 相の単一相であることが多かった。しかし層間水をもつ L-1 相をわずかに含む場合がみられた。同様に 0.01 M の水酸化リチウム水溶液と反応させると、生成物は主として L-1 及び L-2 両相の混合物であった。そのうち L-1 相が単一相として生成していると思われる試料について、見積もった組成式は $\text{Li}_x\text{H}_{2-x}(\text{Ti}_3\text{O}_7) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x=0.8\sim 1.0$, $n=0.3\sim 0.8$) となった。しかしこの L-1 相を単離することは容易ではなく、単一相が生成した回数も少ないため、上記の組成式における x 及び n の値にはかなりの任意性があると考えている。L-1 相について 800°C まで示差熱分析を行うと、 $50^\circ\sim 160^\circ\text{C}$ と $260^\circ\sim 450^\circ\text{C}$ にそれぞれ $0.3\sim 0.8\ \text{H}_2\text{O}$ と $0.5\sim 0.6\ \text{H}_2\text{O}$ に相当する重量減少を伴う吸熱ピークが認められた。L-1 相を 260°C まで加熱したのち X 線回折を測定すると、L-2 相のものと一致した。このため、前者の重量減少は層間水（自由水）の脱離に、また後者は層間のプロトン（構造水）の脱離にそれぞれ対応すると考えられる。

完全にリチウムに交換した物質を得る目的で、高濃度の 1.0 M の水酸化リチウム水溶液 40 ml 中に $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 0.5 g を浸し、 60°C で 3 日間反応させた。生成物を水洗せずに X 線回折法によって調べたところ、熔融硝酸リチウム中にて直接 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ から完全にイオン交換させて得られた $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ¹⁰⁾ の回折図と一致した（以後この相を L-3 相と呼ぶ）。このように $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ を酸処理し

て得た $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ を經由することにより、1.0 M の水溶液中で 60°C という溶融塩中よりもはるかに緩やかな条件下においても、完全にリチウムに交換した L-3 相が得られることが分かった。このことからリチウムイオンを水溶液中から回収する場合にも、従来から考えられていた交換量⁹⁾の倍量の交換が可能であることが明らかになった。なお L-3 相を室温で水洗し、遠心分離するという操作を 3 回繰り返したところ、上記の L-2 相が混入するようになった。

L-3 相の粉末 X 線回折図については、既に $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ と同じ空間群に属するものとして単斜晶系で指数付けがされており、その格子定数は $a=7.506\text{ \AA}$, $b=3.738\text{ \AA}$, $c=9.313\text{ \AA}$, $\beta=98.21^\circ$ である¹⁰⁾。一方、L-2 相の X 線回折図についても、今回同じく単斜晶系で指数付けをすることができた。表 1 に $\text{Li}_{0.95}\text{H}_{1.05}(\text{Ti}_3\text{O}_7)$ の組成式をもつ L-2 相の各回折線に対する指数と回折強度を示す。L-2 相の格子定数は、大阪大学蛋白質研究所結晶解析センターのプログラム LCLSQ を用いた最小二乗法により、 $a=7.803\text{ \AA}$, $b=3.758\text{ \AA}$, $c=9.146\text{ \AA}$, $\beta=102.29^\circ$ と計算された。 $\text{Li}_{0.77}\text{H}_{1.23}(\text{Ti}_3\text{O}_7)\cdot 0.3\text{ H}_2\text{O}$ の組成式をもつ L-1 相の各回折線の d 値と回折強度を表 2 に示す。層間距離の影響が最も大きい 100 回折線の d 値は $8.39\text{ \AA}$ であり、この値は試料を室温で更に 3 時間真空乾燥しても変化しなかった。またこの L-1 相を 0.5 M の塩酸で脱リチウムした物質の X 線回折図は完全に $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ のものと一致した。

$\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{Li}_{0.77}\text{H}_{1.23}(\text{Ti}_3\text{O}_7)\cdot 0.3\text{ H}_2\text{O}$ (L-1 相), $\text{Li}_{0.95}\text{H}_{1.05}$

Table 1. X-ray powder diffraction data for $\text{Li}_{0.95}\text{H}_{1.05}(\text{Ti}_3\text{O}_7)$ belonging to L-2 phase.

d obsd./ $\text{\AA}$	d calcd./ $\text{\AA}$	hkl	I
8.97	8.94	001	w
7.68	7.62	100	vs
5.30	5.27	101	s
4.475	4.468	002	w
3.542	3.540	102	w
3.375	3.371	110	vs
3.260	{ 3.257 3.263	{ 11 $\bar{1}$ 20 $\bar{2}$	{ m m
3.059	3.060	111	m
2.978	2.979	003	vs
2.822	2.822	11 $\bar{2}$	w
2.465	2.465	21 $\bar{2}$	w
2.444	2.444	30 $\bar{2}$	s
	{ 2.344 2.334 2.318	{ 11 $\bar{3}$ 013 301	{ w w w
2.234	2.234	004	w
2.031	{ 2.031 2.031	{ 104 302	{ s s
1.906	{ 1.906 1.906	{ 400 40 $\bar{2}$	{ w w
1.878	1.879	020	s

* This diffraction line is extremely broad.
Monoclinic $a=7.803\text{ \AA}$, $b=3.758\text{ \AA}$, $c=9.146\text{ \AA}$,
 $\beta=102.29^\circ$

Table 2. X-ray powder diffraction data for L-1 phase.

d obsd./ $\text{\AA}$	I
8.39	vs
3.384	m
3.268	m
3.045	w
2.975	vs
2.822	w
2.497	m
2.464	w
2.349	w
2.235	w
2.027	m
1.881	s

(Ti_3O_7) (L-2 相) 及び $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (L-3 相) の 100 回折線の d 値はそれぞれ、 $7.86\text{ \AA}$, $8.39\text{ \AA}$, $7.68\text{ \AA}$ 及び $7.46\text{ \AA}$ であった。層間距離の影響を最も大きく受ける 100 回折線の d 値は、L-1 相では層間水をもつためか $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ より大きくなっている。一方、L-2 相及び L-3 相では、 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ の層間のプロトンがイオン半径の大きなリチウムイオンに交換されたにもかかわらず、リチウムイオンへの交換量とともに d 値は減少している。L-2 相及び L-3 相が $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ よりも小さな層間距離をもつ理由は現在のところ明らかではない。しかし、層状物質である β -アルミナにおいて、水素型に置換した β -アルミナがナトリウム型よりも大きな層間距離をもつことが知られている¹¹⁾。

リチウムイオンとのイオン交換反応によって、リチウムイオン及び層間水の量が異なる L-1, L-2 及び L-3 相の 3 相が得られた。また図 1 に示すように、これらの相はすべて過剰の 0.5 M の塩酸と室温で 3 日間反応することにより、可逆的に $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ となることが確認できた。以上の実験結果より、三チタン酸アルカリにおいては、ホスト層の基本構造を保ったまま可逆的にイオン交換反応を行うことができると考えられる。

3.2 高温下におけるリチウムイオンへのイオン交換反応

$\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 1.0 g を 0.2 M の水酸化リチウム水溶液 40 ml に浸し、静置式オートクレーブ (内容積 200 ml) 中にて $100^\circ\sim 300^\circ\text{C}$ の温度範囲における反応生成物を調べた。表 3 に示すように $100^\circ\sim 190^\circ\text{C}$ の温度範囲でイオン交換が認められ、水洗後の反応生成物は L-1, L-2 及び L-3 相であった。 100°C の反応生成物について、水洗しないで X 線回折を測定したところ、L-3 相であった。3.1 節でも述べたが、水洗により L-3 相から L-2 相に変化したものと考えられる。他の温度においても、観察

Table 3. Reaction products after the reactions of $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ in LiOH aqueous solution above 100°C and their HCl treated materials. A and H in the table denote TiO_2 (anatase) and $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

Reaction conditions		Reaction products	HCl treated materials
T / $^\circ\text{C}$	P / MPa		
100	0	L-2	H
110	0	L-2, L-3	H
120	0	L-2, L-3	H
130	0	L-2	H
140	0	L-2, L-3	H
150	0	L-2, L-3, A	H, A
160	0.1	L-2, A	H, A
170	0.5	L-1, L-2, L-3, A	H, A
180	0.7	L-2, A	H, A
190	0.9	L-2, A	H, A
200	0.5	A	A
300	3.0	A	A

された L-2 相は水洗により L-3 相が脱リチウムして生成したものと考えられ、オートクレーブ中における反応で得られたのは L-3 及び L-1 相 (170°C のみ) と推定される。 170°C で L-2 相が共存した理由は不明である。表 3 に示すように、これらの反応生成物は、0.5 M の塩酸で処理することにより、可逆的に $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ となった。一方、 150°C 以上の温度範囲では TiO_2 (アナターゼ) の生成が観察された。しかし、 140°C では 10 日間反応させてもアナターゼは生成しなかった。アナターゼの生成量は温度とともに増加し、 200°C ではアナターゼの単一相となった。

3.3 酸-アルカリ繰り返し処理による特性の変化

$\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ について、0.2 M の水酸化リチウム水溶液と 0.5 M の塩酸を使用して繰り返し処理に対する耐久性を調べた。5 サイクルの処理を通じて、0.2 M の水酸化リチウム水溶液で処理して所定の水洗、遠心分離及び真空乾燥をしたあとの反応生成物はすべて L-2 及び L-3 相の混合相であった。リチウムイオンへのイオン交換率はサイクル数にかかわらず 62~85% であった。一方、塩酸処理後の反応生成物はすべて $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ と同じ X 線回折図をもった。促進試験についても、10 サイクルごとの塩酸処理反応生成物はすべて $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ と同じ X 線回折図をもち、水洗しない水酸化リチウム処理反応生成物はすべて L-3 相と同じ X 線回折図をもった。このように 30 サイクル経過後もイオン交換できることが確認さ

れた。30 サイクル後の塩酸処理反応生成物の X 線回折図の 100 回折線の半価幅は、最初の $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ のものと比較して 14% 増加した。そこで、0.1 M 及び 0.5 M の塩酸中に $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ を室温で 3 日間浸してかくはんしたところ、全チタンの 0.09% 及び 0.18% がそれぞれ溶出していた。

4. 総括

(1) $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ と水酸化リチウム水溶液とのイオン交換反応生成物には、層間水をもつ L-1 相と層間水をもたない L-2 相: $\text{Li}_x\text{H}_{2-x}(\text{Ti}_3\text{O}_7)$ ($x=0.8\sim 1.0$) 及び L-3 相: $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ の 3 相があり、多くの場合生成物はこれらの混合相であった。

(2) $100^\circ\sim 300^\circ\text{C}$ の水熱条件下で、 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ と 0.2 M の水酸化リチウム水溶液を反応させたところ、 190°C までイオン交換反応が観察された。 150°C 以上の温度下では TiO_2 (アナターゼ) も同時に生成し、 200°C 以上ではアナターゼの単一相となった。

(3) $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ を 0.2 M の水酸化リチウム水溶液と 0.5 M の塩酸で繰り返し処理したところ、アルカリ処理後のリチウムイオンへのイオン交換率ははじめと変わらず 62~85% で、酸処理後はすべて可逆的に $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ になった。

文 献

- 1) S. Andersson and A. D. Wadsley, *Acta Chem. Scand.*, **15**, 663-69 (1961).
- 2) S. Andersson and A. D. Wadsley, *Acta Cryst.*, **14**, 1245-49 (1961).
- 3) M. Dion, Y. Piffard and M. Tournoux, *J. inorg. nucl. Chem.*, **40**, 917-18 (1978).
- 4) S. Andersson and A. D. Wadsley, *Acta Cryst.*, **15**, 194-201 (1962).
- 5) 藤木良規, 小松 優, 佐々木高義, 太田進啓, 日化, 1656-63 (1981).
- 6) T. Sasaki, Y. Komatsu and Y. Fujiki, *Chem. Lett.*, 957-60 (1981).
- 7) 藤木良規, 小松 優, 佐々木高義, 加藤俊作, 宮崎秀甫, 窯協, **92**, 660-64 (1984).
- 8) H. Izawa, S. Kikkawa and M. Koizumi, *J. Phys. Chem.*, **86**, 5023-26 (1982).
- 9) H. Izawa, S. Kikkawa and M. Koizumi, *J. Solid State Chem.*, **60**, 264-67 (1985).
- 10) S. Kikkawa, F. Yasuda and M. Koizumi, *Mater. Res. Bull.*, **20**, 1211-27 (1985).
- 11) J. T. Kummer, *Prog. Solid State Chem.*, **7**, 141-75 (1972).