

## 原著論文

### 層状 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 結晶の $\text{NaNO}_3$ フラックス育成と浄水特性

鈴木清香<sup>1</sup>, 手嶋勝弥<sup>2,\*</sup>, 清原瑞穂<sup>2</sup>, 上川秀哉<sup>3</sup>, 大石修治<sup>2</sup>

<sup>1</sup>信州大学大学院総合工学系研究科物質創成科学専攻, 380-8553 長野県長野市若里 4-17-1

<sup>2</sup>信州大学工学部環境機能工学科, 380-8553 長野県長野市若里 4-17-1

<sup>3</sup>ヤマハリビングテック株式会社事業企画推進部アクア事業推進グループ, 432-8001 静岡県浜松市西区西山町 1370

#### NaNO<sub>3</sub> Flux Growth and Water Purification Properties of Layered Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> Crystals

Sayaka SUZUKI<sup>1</sup>, Katsuya TESHIMA<sup>2,\*</sup>, Mizuho KIYOHARA<sup>2</sup>, Hideya KAMIKAWA<sup>3</sup>, Shuji OISHI<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Materials Science and Engineering, Interdisciplinary Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553

<sup>2</sup>Department of Environmental Science and Technology, Faculty of Engineering, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553

<sup>3</sup>Aqua Business Group, Business Planning Division, Yamaha Livingtec Corporation, 1370 Nishiyama-cho, Nishi-ku, Hamamatsu 432-8001

Received March 11, 2011; E-mail: teshima@shinshu-u.ac.jp

$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  crystals with layered structure were successfully grown from  $\text{NaNO}_3$  flux at 600 °C. The grown crystals were transparent and colorless, and had a plate-like form. The obtained crystal phases and forms clearly depended on the weight loss during heating. The weight loss mainly originated in generation of  $\text{CO}_2$  and thermal decomposition of  $\text{NaNO}_3$ . When the weight loss was small,  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  crystals were grown. By contrast, when the weight loss increased,  $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  crystals were preferentially grown. The ion exchange properties depended on the obtained crystal phases.  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  crystals exhibited good ion exchange properties for various metal ions. Furthermore, they maintained  $\text{Pb}^{2+}$  ion removal rate exceeding 80 % after 5,000 l of continuous filtration.

Key Words:  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , Layered Structure, Flux Growth, Ion Exchange, Water Purification

#### 1. 緒言

半導体製造, 自動車製造あるいは火力発電所などでは, 多種多様な無機イオンを含む水が排出される。日本では, 1970年に水質汚濁防止法が制定され, 工場および事業場から公共用水域へ排出される水質が規制されている。2006年には亜鉛の排水基準を強化する法改正があり, 現在でも基準値の強化や対象の拡大などが検討されている。また, 開発途上国では急激な経済成長に伴い, 水質汚染が深刻化している。現在はイオン交換樹脂やゼオライト系の材料が一般的に使用されているが, より安価で高性能な水処理材料が求められる。ただし, 水処理材料およびその製造プロセスが, 安全, 安価および低環境負荷であることが重要である。

三チタン酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) は単斜晶系 ( $P2_1/m$ ) に属し, 層状構造をもつ物質である (Fig.1) [1]。その格子定数は  $a = 9.1279$ ,  $b = 3.8032$  および  $c = 8.5621$  Å,  $\beta = 101.6^\circ$  である [2]。 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  の結晶構造は, 稜を共有して直線的に結合した 3 個の  $\text{TiO}_6$  八面体が基本単位となり, この基本単位が稜および頂点を共有して層状構造を形成する。各層は負に帯電し, その負電荷は層間の  $\text{Na}^+$  イオンにより中和される。 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  は陽イオン交換特性および光触媒特性をもつ。酸性水溶液処理により, 層間の  $\text{Na}^+$  イオンが  $\text{H}^+$  イオンで置換され,  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  になる [3]。 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  および  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  では, 層間の  $\text{Na}^+$  イオンあるいは  $\text{H}^+$  イオンが他のイオンと交換されることが知られている [4-6]。また, 光触媒特性の研究において, Pt 粒子を担

持した  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7(\text{Pt}/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7)$  の紫外光照射下での水の光分解が報告されている [7]。

$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  は固相反応法 [3], 水熱合成法 [8,9], ゼルゲル法 [10] およびフラックス法 [11] などにより合成されている。当研究室では, 環境調和型フラックスである  $\text{NaCl}$  フラックスから  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  ウィスカーの育成に成功している。ただし, その育成温度は 800~1100 °C と比較的高温であった [11]。結晶育成温度を低くすることで, より環境負荷を低減できる。ま

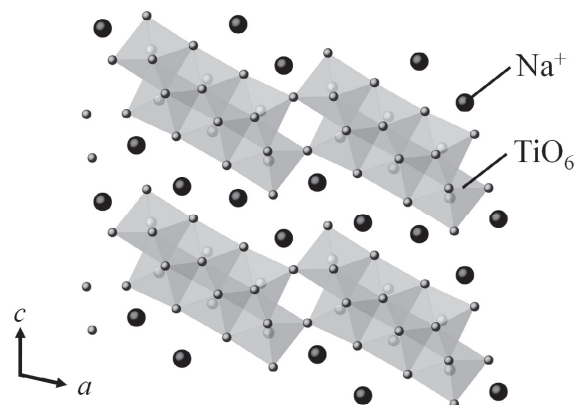


Fig.1 Schematic representation of  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  crystal structure.

た、金属イオン除去特性をもつ結晶を樹脂膜や活性炭などへ直接形成できれば、幅広い用途展開が拓けるため、結晶育成の低温化はきわめて重要なキーワードとなる。

本研究では、 $\text{NaNO}_3$  フラックスから  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  結晶を育成することを目的とした。 $\text{NaNO}_3$  は融点が約  $306^\circ\text{C}$  と低く、育成温度の低温化を期待できる。さらに、新しい水処理材料としての応用を見据え、育成した  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  結晶の金属イオン除去特性および材料安全性を評価した。

## 2. 実験方法

### 2.1 結晶育成

$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  結晶の育成には、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (和光純薬工業製、特級試薬, 2.406 g),  $\text{TiO}_2$  (アナターゼ, 和光純薬工業製, 化学用, 10.878 g) および  $\text{NaNO}_3$  (和光純薬工業製, 特級試薬, 7.716 g) の各粉末試薬を用いた。非化学量論組成の溶質 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{TiO}_2 = 1 : 6$ ) およびフラックス ( $\text{NaNO}_3$ ) を溶質濃度 20 mol% となるように秤量した。乾式混合した調合物 (計 21.000 g) を容量約  $30\text{ cm}^3$  のアルミナるつぼ (純度 99.6%) に充填し、アルミナ製のふたをした。加熱時の重量損失を制御するため、Fig.2(a) に示す 2 つの条件で磁器るつぼ内にアルミナるつぼを設置した。磁器るつぼを電気炉内の奥と手前にそれぞれ設置し [Fig.2(b)], 約  $45^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$  で  $600^\circ\text{C}$  まで加熱した。その温度で 10 h 保持した後、 $5^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$  で  $500^\circ\text{C}$  まで徐冷した。その後、電気炉の電源を切り、室温まで放冷した。アルミナるつぼを温水に浸して、残存するフラックスを溶解除去し、生成した結晶を取り出した。

生成した結晶を走査型電子顕微鏡 (SEM, 日本電子製, JCM-5700) で観察した。また、粉末 X 線回折装置 (XRD, X 線源:  $\text{Cu K}\alpha$  線, リガク製, MiniFlex II) を用いて結晶相を同定した。一部の測定には、内部標準物質として Si 粉末を使用した。

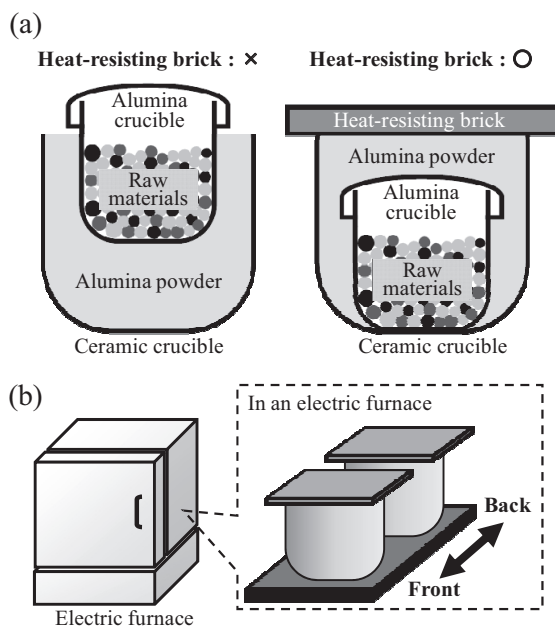


Fig.2 Schematic diagrams of installation conditions for controlling weight loss. (a) The filling condition of alumina crucibles and (b) the position of ceramic crucibles in an electric furnace.

### 2.2 生成結晶の特性評価

生成結晶の特性を以下の方法で評価した。

金属イオン除去特性: 金属イオンの吸着により、生成結晶の金属イオン除去特性を評価した。 $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  および  $\text{Ni}^{2+}$  イオンを含む多元素混合標準液 W-V (和光純薬工業製, ICP 分析用) を用い、各金属イオン濃度が  $100\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  になるよう調製した。この試験水  $100\text{ ml}$  に生成結晶  $0.1\text{ g}$  を添加し、 $24\text{ h}$  振盪した。その後、ろ過および遠心分離により結晶と試験水を分離し、試験水中の各金属イオンの残留イオン濃度を誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析法にて測定した。

通水試験: 生成結晶  $3.0\text{ g}$  を中空糸膜にプリコートし、 $50\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  (水道水基準の上限濃度) に調製した  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  水溶液を通水した。通水試験後、浄水中の  $\text{Pb}^{2+}$  イオン濃度を ICP 発光分析法にて測定した。また、イオン交換繊維 (ユニチカ製, B10J カートリッジ)  $1.5\text{ g}$  を用いて同試験を実施し、 $\text{Pb}^{2+}$  イオン除去能力を比較した。

安全性試験: 生成結晶をラットに経口投与し、急性経口毒性を調査した。試験は、化学物質検査のための経済協力開発機構 (OECD) テストガイドライン (No. 423) に則った。まず、生成結晶を  $0.5\text{ w/v}\%$  カルボキシメチルセルロースナトリウム (CMC-Na) 溶液に懸濁し、 $200\text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$  の投与液を調製した。この投与液を磁気攪拌機を用いて攪拌後、投与前約  $18\text{ h}$  絶食させた雌性 SD [CrI:CD (SD)] ラットに  $10\text{ ml}\cdot\text{kg}^{-1}$  ( $2000\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  に相当) となるよう投与し、投与後  $3\text{ h}$  絶食させた。ラットは、9 週齢、 $185.7\sim 198.3\text{ g}$  である。

## 3. 結果と考察

Table 1 に、各育成条件における加熱時の重量損失をまとめる。重量損失は、溶質として使用した  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  から生成する  $\text{CO}_2$  およびフラックスとして使用した  $\text{NaNO}_3$  から生成する  $\text{NO}_x$  などに由来する。本研究では、アルミナるつぼの設置条件により、主に  $\text{NaNO}_3$  の熱分解量が制御されると考えた。電気炉の奥で加熱した場合、手前で加熱した場合に比べて重量損失は大きかった。これは、電気炉の奥側は熱が逃げにくく、 $\text{NaNO}_3$  が分解しやすいためと考えられる。また、出発原料を充填したアルミナるつぼを完全にアルミナ粉末に埋めて加熱した場合 [Fig.2(a), 右], アルミナるつぼ下部を埋めた場合 [Fig.2(a), 左] より重量損失が大きかった。これは、アルミナ粉末および耐熱レンガを用いて物理的に密閉性を向上させたことで、飽和蒸気圧に達しやすい環境が得られたためと考えられる。

Table 1 Weight loss under each crystal growth condition.

Run	Heat-resisting brick	Position in furnace	Weight loss / g
1	○	Front	2.0
2	×	Front	2.6
3	○	Back	3.9
4	×	Back	4.6

Fig.3 に、生成結晶の SEM 像を示す。すべての条件で板状結晶の凝集体が観察された。加熱時の重量損失が大きいかほど、結晶が凝集しやすく、個々の結晶の厚さが減少した。また、重量損失  $2.0\text{ g}$  (Run No. 1) のとき、板状結晶の表面に多数の粒状結晶が観察された。

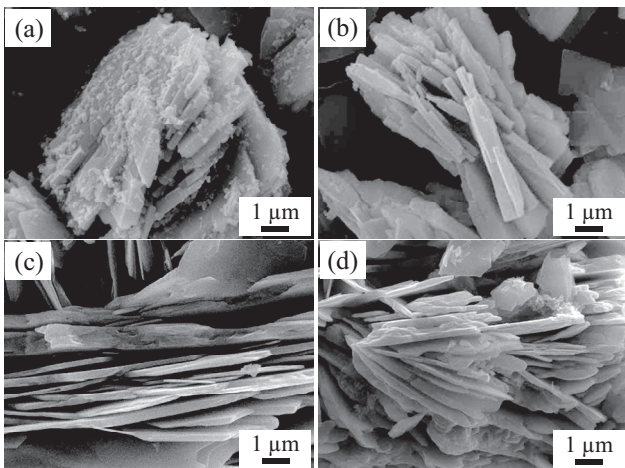


Fig.3 SEM images of grown crystals (a) with, (b) without heat-resisting brick at front in furnace and (c) with, (d) without heat-resisting brick at back in furnace.

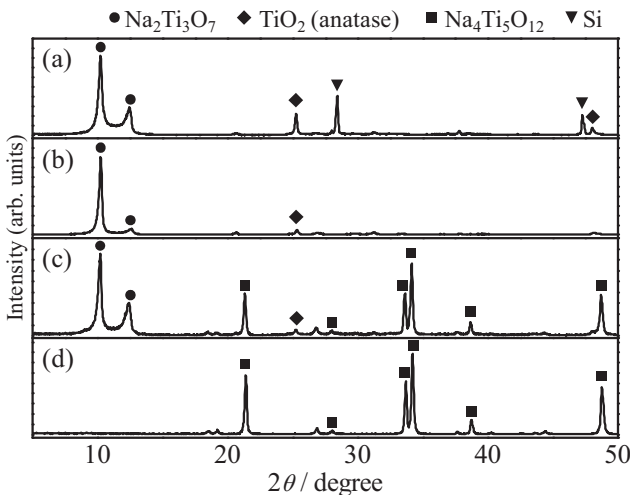


Fig.4 XRD patterns (Cu Kα) of grown crystals (a) with, (b) without heat-resisting brick at front in furnace and (c) with, (d) without heat-resisting brick at back in furnace.

Fig.4 に生成結晶の XRD パターンを示す。比較的低温の 600 °C で  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  結晶を育成できた。重量損失 2.0 g (Run No. 1), 2.6 g (Run No. 2) および 3.9 g (Run No. 3) のとき、 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  結晶が生成し、未反応の  $\text{TiO}_2$  (アナターゼ) が残存した[2,12]。特に、重量損失 2.0 g の場合、 $\text{TiO}_2$  (アナターゼ) の回折線強度が最も大きくなった。SEM にて観察された板状結晶に付着した粒状結晶は、 $\text{TiO}_2$  (アナターゼ) と考えられる。重量損失 3.9 g (Run No. 3) および 4.6 g (Run No. 4) のとき、 $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  結晶が生成した[13]。このように、重量損失が小さいほど  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  結晶が生成しやすく、 $\text{TiO}_2$  (アナターゼ) が残存する傾向が見られた。また、重量損失が大きいほど、 $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  結晶の生成量が増加する傾向が見られた。本研究で用いた溶質成分の  $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{TiO}_2$  混合組成比は、1 : 6 である。つまり、 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  結晶の育成を考えると、溶質の Na 源が不足している。一方、フラックスとして用いた  $\text{NaNO}_3$  は、360 °C で加熱すると  $\text{NaNO}_2$  と  $\text{O}_2$  に分解し、さらに強熱すると  $\text{Na}_2\text{O}$  と  $\text{NO}_x$  に分解する。したがって、600 °C で加熱すると、フラックスである  $\text{NaNO}_3$  の一部が分解し、生成した  $\text{Na}_2\text{O}$  が Na 源として働き、 $\text{Na} : \text{Ti} = 2 : 3$  の  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  結晶が生

成したと考えられる。さらに  $\text{NaNO}_3$  の熱分解量が多い(すなわち重量損失が多い)場合、 $\text{NaNO}_3$  から供給される Na 源が  $\text{TiO}_2$  とより多く反応するため、 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  よりも Na リッチな  $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  結晶が生成したと考えられる。

育成結晶の金属イオン除去特性の評価結果を Fig.5 に示す。特性評価には、XRD 分析 (Fig.4) より、 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  がほぼ単一相で得られた重量損失 2.6 g の場合 (Run No. 2) および  $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  がほぼ単一相で得られた重量損失 4.6 g の場合 (Run No. 4) の結晶を用いた。 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  結晶を用いた場合、9 種すべての金属イオンを 95 % 以上除去できた [Fig.5 (a)]。これは層状構造をもつ  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  の層間の  $\text{Na}^+$  イオンが 9 種の金属イオンと交換したためと考えられる。一方、 $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  結晶を用いた場合、 $\text{Pb}^{2+}$  および  $\text{Fe}^{3+}$  以外の金属イオンは除去されなかった [Fig.5 (b)]。 $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  は、層状構造およびイオン交換特性をもたないため、金属イオンをほとんど除去できないと考えられる。 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  結晶 (Run No. 2) を用いた  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  水溶液の通水試験の結果を Fig.6 に示す。5,000 l の  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  水溶液を通水した後も、80 % 以上の  $\text{Pb}^{2+}$  イオン除去率を維持した。本実験に使用した  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  結晶およびイオン交換樹脂の重量は、それぞれ 3.0 g および 1.5 g であり、 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  結晶のほうが大きい。しかし、これらの体積はそれぞれ 3.7 ml および 6.6 ml であり、 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  結晶のほうが小さい。浄水カートリッジに使用する際、重量よりも体積を小さくすることが重要である。したがって、同体積で比較した場合、育成した

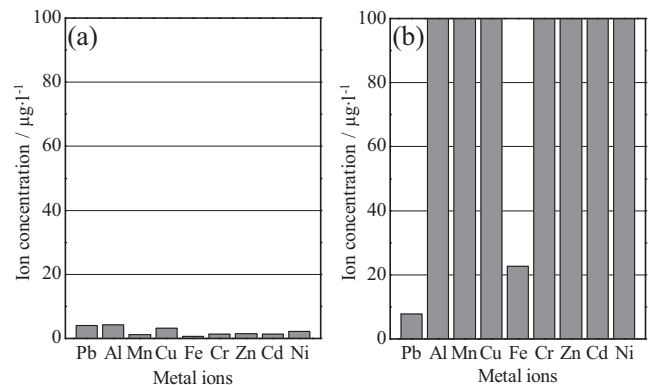


Fig.5 Residual metal ion concentrations after metal ion removal tests with (a)  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  crystals and (b)  $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  crystals.

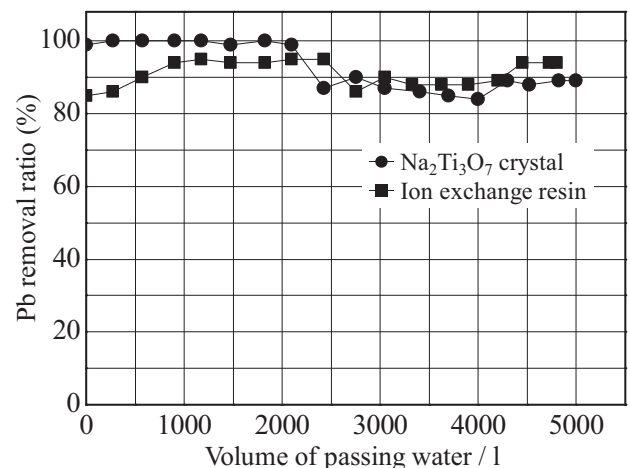


Fig.6 Continuous filtration test for  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  aqueous solution.



Table 2 Acute oral toxicity test of Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> in female rats.

Group and dose	Animal No.	Days																		
		1					2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
		Pre*	0.5 h	1 h	3 h	5 h														
Experiment 1 (2000 mg·kg <sup>-1</sup> )	11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	12	—	—	—	—	—	a	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Experiment 2 (2000 mg·kg <sup>-1</sup> )	21	—	—	—	—	—	b	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	22	—	—	—	—	—	b	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	23	—	—	—	—	—	b	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Clinical sign —: No abnormality, a: Defecation of whiteish substance, b: White stool

\*Pre: Before dosing

Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 結晶は、市販のイオン交換繊維と同等あるいはそれ以上の除去性能であるといえる。

安全性試験の結果を Table 2 に示す。ラットに 2000 mg·kg<sup>-1</sup> の Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 結晶を投与して 15 日後までに、いずれのラットにおいても死亡あるいは瀕死は観察されなかった。2 日目に観察された白色の排泄物は、その色から検体(Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 結晶)によるものと考えられる。本試験の結論として、本試験条件下で、Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 結晶の概算 50 %致死量(LD<sub>50</sub>)は 2000 mg·kg<sup>-1</sup> 以上と推定される。

#### 4. まとめ

NaNO<sub>3</sub> フラックスから比較的低温の 600 °C にて Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 結晶を育成できた。生成結晶は板状であり、重量損失が大きいほど結晶は凝集し、個々の結晶の厚さは薄かった。また、生成結晶相は、加熱時の重量損失に依存した。重量損失が小さいとき、Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> が生成し、TiO<sub>2</sub>(アナターゼ)が残存した。重量損失が大きくなると、Na<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> の生成量が増加した。これらの生成結晶相の変化は、アルミナるつぼの設置条件の違いにより、フラックスとして用いた NaNO<sub>3</sub> の分解量が異なり、結果として、TiO<sub>2</sub> と反応する Na 源の量が異なるためと考えられる。9 種の金属イオンを用いて金属イオン除去特性を評価したところ、Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 結晶により、すべての金属イオン種を 95 %以上除去できた。また、Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水溶液を用いた通水試験では、5,000 l 通水後も 80 %以上の Pb<sup>2+</sup>イオンを除去できた。さらに、ラットに対する急性経口毒性調査より、得られた Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 結晶が生物にとって安全な物質であることを確認した。このように、本研究では、環境調和型フラックス法にて、高い金属イオン除去特性および安全性をもつ水処理材料を作製できた。フラックス育成結晶の水処理への応用が期待される。

#### 謝辞

本研究の一部は、平成 21 年度 NEDO 産業技術研究助成(若手グラント)(09A18002a)の援助のもとに遂行された。ここに、記して感謝の意を表する。

#### References

- 1) O. V. Yakubovich, V. V. Kireev, *Crystallogr. Rep.*, **2003**, *48*, 24.
- 2) ICDD PDF 31-1329.
- 3) H. Izawa, S. Kikkawa, M. Koizumi, *J. Phys. Chem.*, **1982**, *86*, 5023.
- 4) L. M. Nunes, A. G. de Souza, R. F. de Farias, *J. Alloy. Compd.*, **2001**, *319*, 94.
- 5) K. Ikenaga, H. Kurokawa, M. Ohshima, K. Sugiyama, H. Miura, *J. Ion Exchange*, **2005**, *16*, 10 [In Japanese].
- 6) H. Izawa, S. Kikkawa, M. Koizumi, *Polyhedron*, **1983**, *2*, 741.
- 7) W. Shangguan, A. Yoshida, *Int. J. Hydrog. Energy*, **1999**, *24*, 425.
- 8) L. Wang, T. Zhang, Q. Qi, J. Hu, Y. Zeng, G. Lu, *Mater. Lett.*, **2009**, *63*, 903.
- 9) Y. Wang, G. Du, H. Liu, D. Liu, S. Qin, N. Wang, C. Hu, X. Tao, J. Jiao, J. Wang, Z. L. Wang, *Adv. Funct. Mater.*, **2008**, *18*, 1131.
- 10) A-L. Sauvet, S. Baliteau, C. Lopez, P. Fabry, *J. Solid State Chem.*, **2004**, *177*, 4508.
- 11) K. Teshima, S.H. Lee, S. Murakoshi, S. Suzuki, M. Kiyohara, K. Yubuta, T. Shishido, M. Endo, S. Oishi, *Cryst. Growth Des.*, **2010**, *10*, 2533.
- 12) ICDD PDF 21-1272.
- 13) ICDD PDF 52-1814.