

層状無機結晶の層間を利用する

小 泉 光 恵* 吉 川 信 一**

1. はじめに

私どもが研究の対象としているセラミックスはその優れた耐熱性、化学的安定性、機能性を高く評価され、材料として近年積極的に利用されようとしている。一口にセラミック材料といっても非常に幅が広く、新しい材料も次々に開発され、実に多くの種類のセラミックスが利用されている。セラミック材料では一般に構成原子が互いに三次元的に強固に結合しており、それが材料の硬さや耐熱性の源となっている。ところが層状の結晶構造をもったセラミック材料においては、層間における結合が強固で、セラミック材料に特有の耐熱性や化学的安定性を備えながら、積層方向の結合が著しく弱く層間イオンがイオン交換性やイオン導電性を示す場合がある。またホスト層が互いにファンデルワールス力でごく弱く結合した層状物質では、図1に示すようにあとから層間へ可逆的にイオンや分子などを取り込むいわゆるインターカレーションをおこすものもある。

2. 層間イオン交換能の利用

無機イオン交換体は有機イオン交換樹脂に比べて耐放射線性や耐熱性にすぐれたものも多く、放射性元素および放射性元素存在下におけるイオンの分離や回収などへの応用が期待されている。

層状イオン交換体ではイオン交換反応の前後で層間隔が変化する。交換イオンのサイズによって反応速度が異なり、この速度のイオン種に

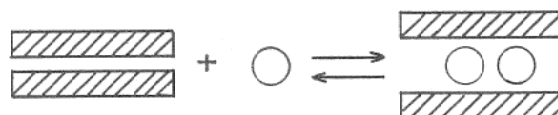


図1 インターカレーションの概念図

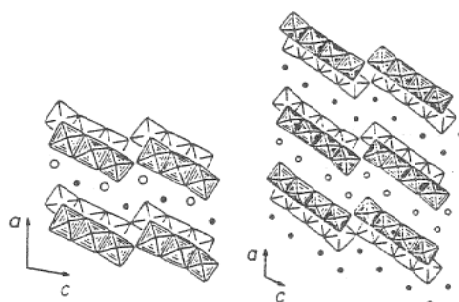


図2 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (左) および $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ (右) の結晶構造白マルは $y=1/4$, 黒マルは $y=3/4$

よる差を利用してイオン分離ができると考えた。 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ および $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ は図2に示すような結晶構造をもつ。塩酸処理によってホストチタン酸層の結晶構造を保ったままイオン交換し、 Na^+ 、 K^+ イオンをほぼ完全に脱アルカリできる。逆に $\text{pH} \geq 12$ の領域において、アルカリイオンへ変換する。これらのイオン交換反応生成物において層間イオンは三チタン酸塩中では H^+ や Na^+ のままで存在する。ところが四チタン酸塩中では水和イオンとして存在する。四チタン酸塩は0.1Mの水酸化物水溶液中から Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ イオンをいずれも数時間のうちに飽和量まで変換して取り込む。水和イオンのサイズ効果が顕著でないためか、はっきりしたイオン選択性はみられない。ところが三チタン酸塩では反応が遅く、層間でのイオン拡散に対するサイズが効果を反映して図3のようにイオン種によって交換速度は著しく異なる。イオン半径の小さなイオン層間を拡散しやすく交換反応は速い。イオン種による反応速度差に

*小泉光恵 (Mitsue KOIZUMI), 大阪大学, 産業科学研究所, 合成無機材料部門, 教授, 理博, セラミック科学

**吉川信一 (Shinichi KIKKAWA), 大阪大学, 産業化学研究所, 合成無機材料部門, 助手, 理博, 無機合成化学

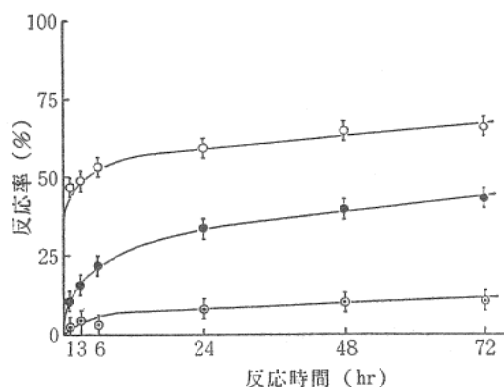


図3 三チタン酸 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ におけるイオン交換反応

- $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 + 0.1 \text{ M LiOH}$
- NaOH
- ◐ KOH

着目して LiOH , NaOH , KOH , CsOH の等モル混合水溶液からアルカリイオン取り込み量を調べ、 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ では $\text{Li}:\text{Na}:\text{K}:\text{Cs}=100:40:7:1$ とリチウムに対して大きな選択性のあることを見出した。リチウムは核融合炉材料やリチウム電池材料など今後ますます需要が増すと予想され、イオン交換による分離は重要である。四チタン酸塩は三チタン酸塩ほどイオン選択性はないが、イオン交換によりセシウムも比較的容易に取り込む。得られた Cs 交換体を TiO_2 と反応させて組成および結晶構造を変化させ、危険性の高い核種である ^{137}Cs の固化体とすることも検討されている。

3. インターカレーションの利用

TiS_2 などの層状物質の層間へのインターカレーション反応は、可逆的に進む。リチウムイオンのインターカレーションを行ってその反応熱を電気エネルギーとして取り出し、現在一次電池として売り出されているリチウム電池を二次電池化できると考えられている。インターカレーションが電池の放電過程であり、層間からリチウム電池が抜けるデインターカレーションが充電過程に相当する。これまで定比組成の TiS_2 が二次電池用電極材料として最適物質であるとされていた。

TiS_2 層間へリチウムがインターカレーションされる際の反応エネルギーは 206 kJ/mol と

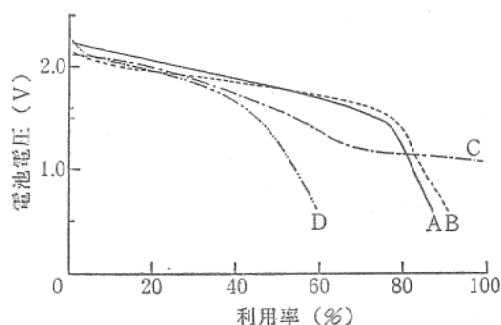


図4 リチウム/ TiS_2 電池の放電特性に及ぼす溶媒効果

電流密度 1.5 mA/cm^2

- A: テトラヒドロフラン
- B: ジメチルスルホキシド
- C: フォルムアミド
- D: プロピレンカーボネート

大きい。 LiTiS_2 までの広い組成領域においてリチウムを取り込み、さらにリチウムのインターカレーションに伴う体積変化は10%程度で小さいと考えられていた。しかしリチウム電池を組む際に用いる溶媒の種類と TiS_2 の化学組成によっては、リチウムイオンの溶媒和が問題になることがわかった。全く定比の $\text{Ti}_{11.00}\text{S}_{12}$ 組成の試料では、誘電率の小さなテトラヒドロフランを LiClO_4 電解質の溶媒として用いても、テトラヒドロフラン分子は Li とともに TiS_2 層間にインターカレートされる。 $\text{Ti}_{11.03}\text{S}_{12}$ 組成の試料では余剰 Ti がホスト TiS_2 層間を予めピン止めしており、誘電率の小さなテトラヒドロフランやジメチルスルホキシドを使うと、放電生成物はリチウムだけをインターカレートする。したがって図4 A, Bのように高い利用率を達成する放電曲線が得られた。ところが誘電率の大きなフォルムアミドやプロピレンカーボネート分子は Li に強く溶媒和し、 TiS_2 層間へ Li とともにインターカレートされる。このため TiS_2 層間表面をリチウムで埋めつくせず曲線C, Dのように利用率が小さい。また溶媒がインターカレートされると TiS_2 層間隔が $5.7 \text{ \AA}$ から $13 \sim 18 \text{ \AA}$ まで膨張するので充放電の繰り返し回数に悪い影響を与える。

LiCoO_2 などの層状酸化物も電極材料に用いられる。この場合まず LiCoO_2 中から Li を除く充電反応から出発する。4 V以上の高い起

電力が得られ、物質中におけるリチウムイオンの化学的拡散係数も $5 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$ と TiS_2 中におけるリチウム拡散係数に比肩する大きな値を示し注目されている。

ポリアセチレンなどの有機物質へのドーピング現象を用いたリチウム二次電池も試作されているようであるが、化学的安定性の点でセラミック系電極材料が優れている。

4. おわりに

イオン交換およびインターカレーションともに、層間における拡散が容易であることを利用している。結晶構造と対応付けた拡散係数の測定が必要である。しかしデータの集積を待つことなく、既に層状セラミック材料は上記の外、成形材料、多孔体、触媒担体など様々な用途に利用され始めている。

