

三次元網目構造プロトン型リン酸ジルコニウム のアルカリ金属イオン交換挙動

中山 亨* 小武 香苗*,a 河野 晴奈*,b 辻 久巳**

塩見 正樹** 朝日 太郎*** 中島 靖****

Alkali Metallic Ion Exchange Behavior of Proton-type Zirconium Phosphate
with Three-dimensional Network Structure

Susumu NAKAYAMA* Kanae KOTAKE*,a Haruna KOHNO*,b Hisami TSUJI**

Masaki SHIOMI** Taro ASAHI*** Yasushi NAKAJIMA****

HZr₂(PO₄)₃ was prepared by the thermal decomposition of NH₄Zr₂(PO₄)₃, which was synthesized in advance by a hydrothermal reaction from a stirred solution of ZrOCl₂, H₃PO₄ and H₂C₂O₄. The ion exchange behavior of H⁺ in HZr₂(PO₄)₃ and alkali metallic ions (Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺) was examined in solution. The pH titration was carried out using the 0.1 mol·L⁻¹-MOH solution (M=Li, Na, K, Rb, Cs) while stirring and distributing HZr₂(PO₄)₃ in deionized water. In K, Rb, and Cs with the larger ionic radius, the pH value rose to ten or more at once after the addition of MOH solution. From this results, it was thought that the ionic exchange with H⁺ in HZr₂(PO₄)₃ had not advanced. On the other hand, the ion exchange behavior has changed depending on the condition of thermal decomposition of NH₄Zr₂(PO₄)₃ in Li and Na that the ionic exchange with H⁺ in HZr₂(PO₄)₃ is observed from the pH titration results.

1. 緒 言

リチウム(Li)イオン電池の急激な需要拡大に伴って、Li イオン電池に使われている希少金属のリサイクルが強く求められている。その中で、Li イオン電池の正極材料に使われているコバルト(Co)、マンガン(Mn)、ニッケル(Ni)などのリサイクル技術については、活発な研究開発が行われており、国内の企業数社ではすでに一部事業化に至っている。しかしながら、Li についてのリサイクルの取り組みはほとんど行われていない。Li イオン電池需要の急速な拡大で Li 原料の確保が注目されてきているが、

その他にも核融合燃料や軽合金材料にとって Li は大切な元素である。Li の国内自給が可能となる海水中及び地熱熱水中に含まれる Li の吸着・採取技術については、北九州市立大学や産総研・四国センターなどの国内のグループや韓国のグループなどで開発が進んでいる。その Li の吸着・採取技術では、Li 吸着材料として主にスピネル型リチウムマンガン酸化物 LiMn₂O₄ が用いられている。この LiMn₂O₄ は溶液中の Li イオンのみを選択して可逆的に出し入れすることができる優れた特性を有している。[1] しかしながら、必要とする結晶構造が製造中に崩れ易い、主構成元素の Mn が有害であるなどの問題も抱えている。

平成 26 年 10 月 6 日受付 (Received Oct6, 2014)

* 新居浜工業高等専門学校生物応用化学科 (Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Niihama National College of Technology, Niihama, 792-8580, Japan)

a 現所属：森実運輸(株)、新居浜市 (Present address : Morizane Transportation Co., Ltd., Niihama, 792-8505, Japan)

b 現所属：日本サード・パーティ(株)、品川区 (Present address : Japan Third Party Co., Ltd., Shinagawa, 140-0001, Japan)

** 新居浜工業高等専門学校ものづくり教育支援センター (Manufacturing Education Support Center, Niihama National College of Technology, Niihama, 792-8580, Japan)

*** 新居浜工業高等専門学校環境材料工学科 (Department of Environmental Materials Engineering, Niihama National College of Technology, Niihama, 792-8580, Japan)

**** 第一稀元素化学工業株式会社、大阪市 (Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd., Osaka, 559-0025, Japan)

著者らは、これまでに「直接結晶析出法」によって調製した三次元網目構造プロトン型リン酸ジルコニウム $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ を用いて高レベル放射性セシウム (Cs) やストロンチウム (Sr) 及び有害金属元素の永久固定化技術の確立を検討してきた。[2、3] その $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ の電子顕微鏡写真を Fig.1 に、 $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ に提案された結晶構造図を Fig.2 に示す。原子力発電所の核燃料サイクルから

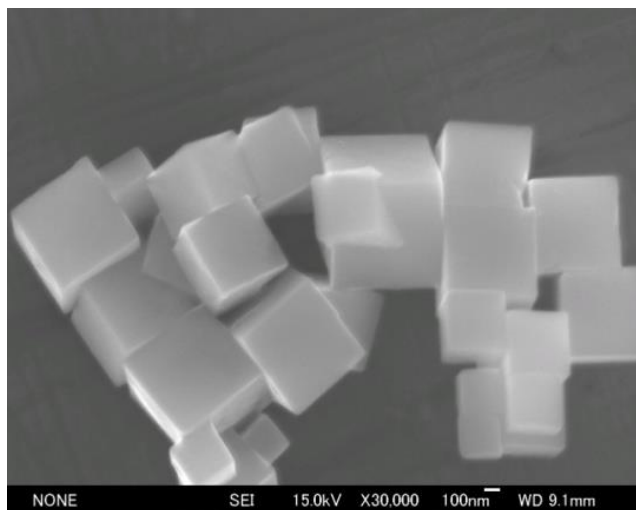


Fig.1 $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ の電子顕微鏡写真

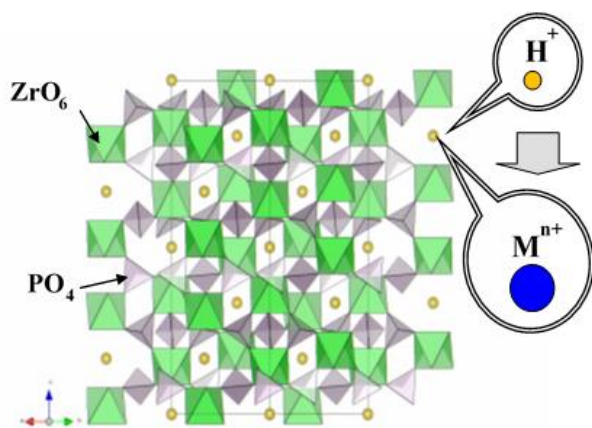


Fig.2 $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ の結晶構造図.

は、リサイクルに努めても高レベル放射性廃棄物が残し、中でも特に長い半減期を有する Cs137 及び Sr90 は、より安全に、確実に処分されることが望まれている。それらの高レベル放射性廃棄物の処分方法として、ホウケイ酸ガラスによる固定化法が実用段階に入っているが、ホウケイ酸ガラス固定化体は Cs137 及び Sr90 の崩壊熱によって構造変化し、耐熱性、耐久性などに劣る問題点を抱えている。それら問題点を解決する 1 つの方法が、上述の $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ による Cs 及び Sr の固定化法である。その固定化法は、ターゲットの金属元素硝酸塩と共に 500~700℃で熱処理することで、各種溶媒に対する浸出率がほぼゼロである固定ができるものである。また、固

定化剤の $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ は、耐熱性、耐化学浸食性、耐放射線性に非常に優れており、製造工程も簡易であり、大量生産が可能という特徴を有している。硝酸塩を熱処理する固定化法の場合とは違い、室温の水溶液中では $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ はイオン半径の小さい Li イオンは LiMn_2O_4 と同じく可逆的に出し入れすることができる特性を有しており、上智大学のグループは Li の同位体分離の検討に $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ を用いている。[4] さらに、リン酸ジルコニウムによる海水からの Li 回収を大分大学のグループが 1990 年代に取り組んでいる。[5] この取り組みは、 Li_2CO_3 、 H_3PO_4 、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ の固相反応法で作製した $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ を酸処理することで $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ を調製している。しかしながら、この調製法では 1000℃以上の熱処理を必要とし格子が縮んでしまい、 $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ の H サイトに多くの Li が残存してしまう問題点がある。また、Zr を他元素に一部置換することで Li 選択性の向上も報告されているが、Na 置換を 100%抑えることはできていない。一方、著者らは「直接結晶析出法」にて調製した $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ を用いることによって、アルカリ金属元素中で Li のみがアルカリ処理・酸処理によって水溶液中から可逆的にほぼ 100%イオン置換・脱離できるのではと予想し、Li イオン電池に関する Li リサイクル技術 (Li 回収用吸着剤) に応用が可能であると考えている。そこで、本研究で $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ への Na イオン置換を 100%抑えた Li 回収用吸着剤の実現性についての検討を行った。

2. 実験

2-1 リン酸ジルコニウム中へのアルカリ金属元素固定挙動

2-1-1 $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ への pH 滴定法を用いたアルカリ金属元素固定

ZrOCl_2 、 H_3PO_4 及び $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ の混合溶液を用いて「直接結晶析出法」(水熱合成) によって調製した $\text{NH}_4\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ を熱処理することで得た三次元網目構造リン酸ジルコニウム $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ は、第一稀元素化学工業株から供給を受けた商品名 NZP-100 を用いた。1.0g の NZP-100 を純水 40 mL と共にビーカー中に入れ、マグネチックスターラーにて攪拌・分散しながら、市販のシリンジ (アズワン、シリンジポンプエコノミ) を用いて 0.1 mol・L⁻¹ アルカリ金属 (以下 M (M=Li、Na、K、Rb、Cs) とする) 水酸化物の水溶液 (MOH 水溶液) を 343 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ で滴下した。この操作によって、NZP-100 中の H⁺ との M⁺ のイオン置換により NZP-100 中に M⁺ は固定化されると考えた。その室温での挙動を、pH 変化で観察した。pH 変化は、pH メーター (ザリトウス㈱、Docu Meter pH) によって測定した。得られたアルカリ金属固定化体を M-NZP と表記する。

2-1-2 各温度で熱処理した $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ への pH 滴定法を用いた Li 及び Na 固定

NZP-100 は、水熱合成によって調製した $\text{NH}_4\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ を大気中に 600℃付近で熱処理を行い $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ を作製している。その熱処理反応式は以下である。



第一稀元素化学工業㈱から供給を受けた NZP-100 の前駆体である $\text{NH}_4\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ を $500\sim 650^\circ\text{C}$ で熱処理したサンプルを用いて、2-1-1 の手順に従って Li 及び Na の固定化実験を行った。

2-2 $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ への Li 及び Na 固定・脱離量

2-2-1 $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ への Li 及び Na 固定量

$\text{NH}_4\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ を大気中にて 550°C と 650°C で熱処理した $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ を用いて、Li 及び Na 固定化実験を行った。1 g の $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ をビーカーに入れ、 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ -LiOH、NaOH、(Li,Na)OH を、プロトンに対するイオン置換モル比が 1:1 となるように $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ -LiOH、NaOH、(Li,Na)OH 水溶液を加えて、マグネチックスターラーで 1 時間攪拌した。得られた固定化体を Li-NZP、Na-NZP、(Li,Na)-NZP と表記する。自然濾過の後、純水 100 mL で濾紙に含まれている溶液を洗い落とし、濾液を 200 mL のメスフラスコに入れ、純水にて希釈した。これをアルカリ金属元素分析用の供試液とした。

2-2-2 固定化体から Li 及び Na 脱離量

2-2-1 で得られた Li-NZP、Na-NZP、(Li,Na)-NZP をそれぞれ 0.5g、ビーカーに入れ、 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ -HCl を加え、固定化体中からの Li 及び Na 脱離させた。自然濾過の後、純水 100 mL で濾紙に含まれている溶液を洗い落とし、濾液を 200 mL のメスフラスコに入れ、純水にて希釈した。これをアルカリ金属元素分析用の供試液とした。

2-3 各種測定

2-1-2 で熱処理した $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ は $\text{CuK}\alpha$ 線にて $2\theta=10\sim 40^\circ$ の範囲にて粉末 X 線回折測定 (XRD、(株)リガク、MiniFlex II) を行った。また、2-2-1 と 2-2-2 の操作後の水溶液中に存在するアルカリ金属元素量を、原子吸光分光光度法 (島津製作所㈱: AA-7000) によって求めた。

3. 結果及び考察

3-1 $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ への各種アルカリ金属元素の固定挙動

Fig.3 に、 $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP-100) 分散水溶液の各 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ -MOH 水溶液 ($M=\text{Li}$ 、Na、K、Rb、Cs) による pH 滴定曲線をまとめた。アルカリ金属として小さなイオン半径 (6 配位[6]) を有する $M=\text{Li}$ (0.074 nm)、Na (0.102 nm) 以外の $M=\text{K}$ (0.138 nm)、Rb (0.149 nm)、Cs (0.170 nm) では、Fig.3 の pH 滴定曲線から明らかなように滴定開始すぐに pH が 10 以上に上昇しており、 $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 中の H^+ とのイオン置換が起こっていないものと考えられる。

3-2 各温度で熱処理した $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ への Li 及び Na の固定挙動

$\text{NH}_4\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ を大気中にて $500\sim 650^\circ\text{C}$ で熱処理された $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ を $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ -LiOH で滴定した場合の pH 滴定曲線を Fig.4 に、 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ -NaOH で滴定した場合の pH 滴定曲線を Fig.5 にまとめた。 $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 中への Li の固定挙動は、Fig.4 に示す結果から分かるように $500\sim 650^\circ\text{C}$ で熱処理された $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ すべてで観測されたが、 500 、 650°C で熱処理された $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 中への Li の固定化 (H^+

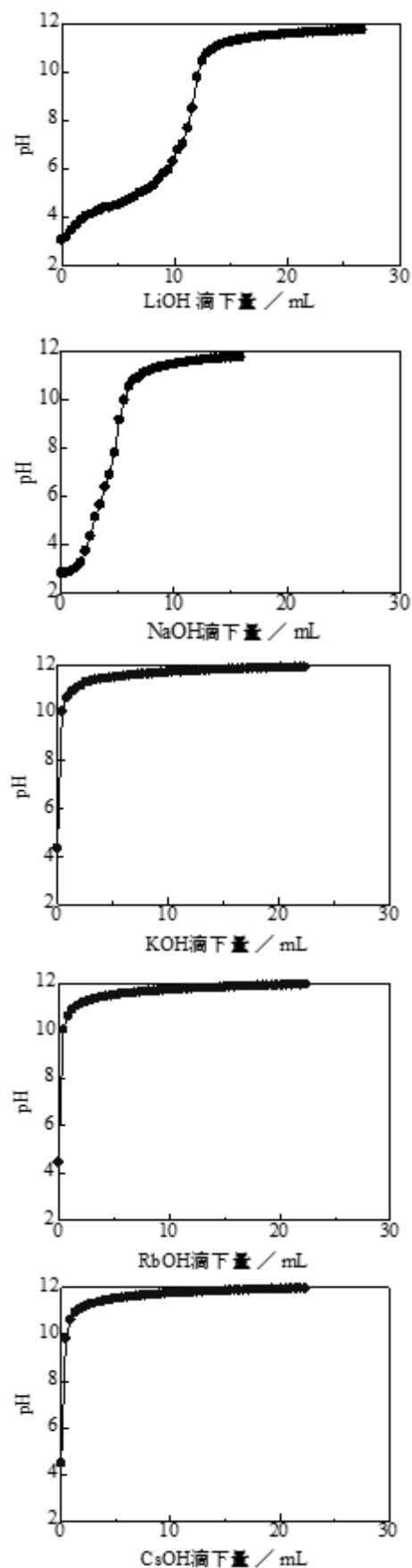


Fig.3 NZP-100 を $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ -MOH ($M=\text{Li}$ 、Na、K、Rb、Cs) で滴定した場合の pH 滴定曲線

と Li^+ とのイオン置換) は他の熱処理温度に較べて進み難かった。一方、 $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 中への Na の固定挙動は、Fig5 に示す結果から分かるように 500、625、650℃で熱処理された $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ではほとんど進んでいないものと推測される。また、525～600℃で熱処理された $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ でも Na の固定化 (H^+ と Na^+ とのイオン置換) は Li の固定化に較べて進み難いことが分かる。Li の場合と Na の場合共に、550℃で熱処理された $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ への Li の固定化量と Na の固定化量が最も多い結果となった。

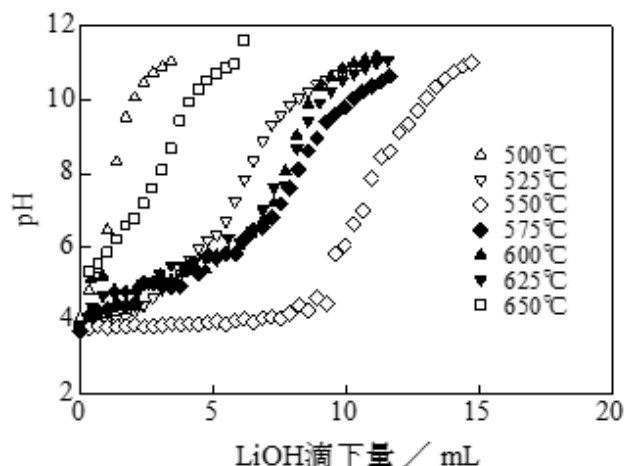


Fig.4 $\text{NH}_4\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ を大気中にて各温度で熱処理された $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ を $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{-LiOH}$ で滴定した場合の pH 滴定曲線

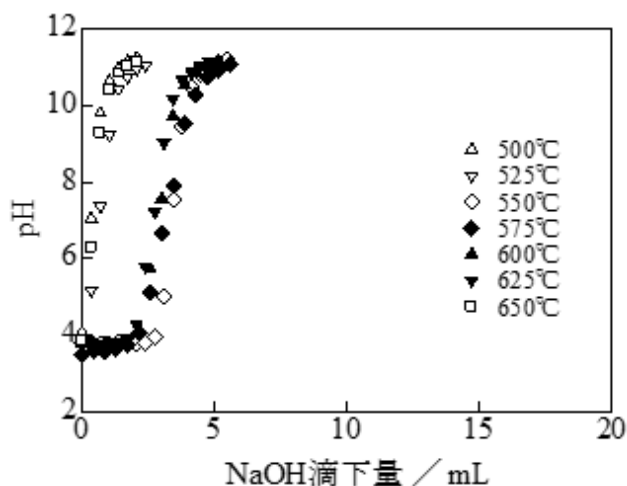


Fig.5 $\text{NH}_4\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ を大気中にて各温度で熱処理された $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ を $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{-NaOH}$ で滴定した場合の pH 滴定曲線

3-3 $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ への Li 又は Na 固定・脱離特性

原子吸光分光光度法により求めた 550℃及び 650℃で熱処理された $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ への Li 又は Na の単独での固定・脱離特性を、Table 1 及び Table 2 にまとめた。ここに示す XRD 測定により求めたセ

ル体積からリン酸ジルコニウム中のイオン置換サイトは、650℃熱処理品に較べ 550℃熱処理品が大きいことが予想される。しかしながら、Li 又は Na 単独の場合、固定・脱離特性には熱処理温度の差はそれほど影響がなく、550℃熱処理品も 650℃熱処理品も Li では固定され易く脱離され易く、Na では Li に較べて固定・脱離特性が劣った。

Table 1 550℃で熱処理した $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ への Li 又は Na 単独系の固定・脱離特性

	固定率(%)	脱離率(%)	回収率(%)
Li	50.0	100	50.0
Na	28.4	63.6	18.0

$\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ のセル体積： 1.5760 nm^3 ($a=0.8752\text{ nm}$, $c=2.3757\text{ nm}$)

Table 2 650℃で熱処理した $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ への Li 又は Na 単独系の固定・脱離特性

	固定率(%)	脱離率(%)	回収率(%)
Li	40.2	100	40.2
Na	34.2	29.9	10.2

$\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ のセル体積： 1.5617 nm^3 ($a=0.8748\text{ nm}$, $c=2.3563\text{ nm}$)

3-4 $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ への (Li+Na) 固定・脱離特性

原子吸光分光光度法により求めた 550℃及び 650℃で熱処理された $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ への (Li+Na) の固定・脱離特性を、Table 3 及び Table 4 にまとめた。Li 又は Na 単独溶液ではなく、(Li+Na) 混合溶液に

Table 3 550℃で熱処理した $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ への (Li+Na) 混合系の固定・脱離特性

	固定率(%)	脱離率(%)	回収率(%)
Li	26.3	5.8	1.5
Na	45.8	34.0	15.6

$\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ のセル体積： 1.5760 nm^3 ($a=0.8752\text{ nm}$, $c=2.3757\text{ nm}$)

Table 4 650℃で熱処理した $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ への (Li+Na) 混合系の固定・脱離特性

	固定率(%)	脱離率(%)	回収率(%)
Li	36.7	4.8	1.8
Na	46.8	20.5	9.6

$\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ のセル体積： 1.5617 nm^3 ($a=0.8748\text{ nm}$, $c=2.3563\text{ nm}$)

て固定・脱離を行った場合は、Li は Na の共存によって固定量が下がり脱離が非常にし難くなり、Na は Li の共存によって固定量が増えた。この理由としては、 $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 中のイオン置換で入った Li がイオン置換サイトを広げ、Na が入り易くなったためと考えられる。

4. 結 言

本研究では、三次元網目構造リン酸ジルコニウム $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ の Li 回収用の Li 吸着材料として可能性について検討を行った。

1. $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ の熱処理温度は、Li 及び Na のイオン置換特性に影響を与えた。
2. $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ に対する Li 又は Na 単独系の固定・脱離実験の結果、Li では固定・脱離され易く、Na では Li に比べ固定・脱離特性が劣った。
3. $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ に対する (Li+Na) 混合系の固定・脱離実験の結果、Li は Na の共存によって固定量が下がり脱離が非常にし難くなり、Na は Li の共存によって固定量が増えた。

参考文献

- [1] 吉塚和治、「ウユニ塩湖のリチウムをゲットせよ！ 資源確保に向けた国家プロジェクト」、*化学*, **65**(5)、52-55 (2010).
- [2] 中山亨、伊藤克彦、「放射性元素の簡易な固定化技術ーリン酸ジルコニウムを用いた取組みー」、*原子力eye*, **2005年2月号**、60-63.
- [3] 中山亨、「リン酸ジルコニウムによる放射性 Cs と Sr の永久固定化技術」、*環境技術*, **41**(11)、687-690 (2012).
- [4] T.Oi, Y.Uchiyama, M.Hosoe and K.Itoh, "Alkali metal ion and lithium isotope selectivity of $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ", *Journal of Nuclear Science and Technology*, **36**, 10641068 (1999).
- [5] 水原由加子、八村克俊、石原達己、羽野忠、瀧田祐作、「リチウムイオン導電体を用いた海水からのリチウム回収」、*日本海水学会誌*, **47**(5)、312-319 (1993).
- [6] R.D.Shannon, O.T.Prewitt, "Effective ionic radii in oxides and fluorides", *Acta Crystal*, **B25**, 925-946 (1969).

