

# 層状構造リン酸ジルコニウム中へのアルカリ土類金属の固定化 (その 1)

## - ZrCa(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O の調製 -

中山 享\* 大久保 捺美\*\* 辻 久巳\*\*\*

塩見 正樹\*\*\* 朝日 太郎\*\*\*\* 中島 靖\*\*\*\*\*

Immobilization of alkaline earth metals in zirconium phosphate with layer structure (Part 1)  
- Preparation of ZrCa(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O -

Susumu NAKAYAMA\* Natsumi OKUBO\*\* Hisami TSUJI\*\*\*

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

The Immobilization of alkaline earth metals in zirconium phosphates,  $\alpha$ -Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O and  $\gamma$ -Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, with the layer structure were examined. Calcium was chosen from the alkaline-earth metal, and the preparation of ZrCa(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O that kept the layer structure was tried. In the  $\alpha$ - and the  $\gamma$ -type, the difference of the Ca immobilization was observed, and the  $\gamma$ -type was excellent on the Ca immobilization. An excellent Ca immobilization was confirmed with the solution of calcium acetate compared with the solution of calcium nitrate for  $\gamma$ -Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O at the same reactive temperature and time.

## 1. 緒言

三次元網目構造を有するプロトン型リン酸ジルコニウム (HZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) 中の H<sup>+</sup>は、HZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> と各種金属硝酸塩との混合物を 700°C で熱処理することにより三次元網目構造を維持したままで容易に他の金属元素にイオン置換することができ、1 価のアルカリ金属元素をイオン置換したリン酸ジルコニウム (M<sup>I</sup>Zr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)、M<sup>I</sup>=Li、Na、K、Rb、Cs)、2 価のアルカリ土類金属元素をイオン置換したリン酸ジルコニウム

(M<sup>II</sup>Zr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)、M<sup>II</sup>=Mg、Ca、Sr、Ba) 及び 3 価の希土類金属元素をイオン置換したリン酸ジルコニウム (M<sup>III</sup>Zr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)、M<sup>III</sup>=La、Pr、Nd、Sm、Gd、Dy、Ho、Y、Er、Yb) について、これまでに報告してきた。[1、2] プロトン型リン酸ジルコニウムには、三次元網目構造の他に二次元層状構造を有するものがある。二次元層状構造を有するリン酸ジルコニウムは、Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O ( $\alpha$ -ZrP) や Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O ( $\gamma$ -ZrP) の組成式で表される。[5] その電子顕微鏡写真と提案された結晶構造図を、それぞれ Fig. 1 と Fig. 2 に示す。二次元層状構造リン

平成 28 年 9 月 20 日受付 (Received Sept. 14, 2016)

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

\*\*新居浜工業高等専門学校専攻科生物応用化学専攻 (Applied Chemistry and Biotechnology Program, Advanced Engineering Course, National Institute of Technology, Niihama College, Niihama, 792-8580, 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 (Educational Support Center for Creative Activity, National Institute of Technology, Niihama College, 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, National Institute of Technology, Niihama College, 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)

酸ジルコニウム中の  $H^+$  は、水溶液中で 1 価のアルカリ金属元素 ( $M^I$ ) とは容易にイオン置換でき、二次元層状構造  $Zr(M^I PO_4)_2 \cdot nH_2O$  が作製されている。一方、2 価以上の金属元素とのイオン置換は難しい。2 価のアルカリ土類金属元素 ( $M^{II}$ ) を含むリン酸ジルコニウムでは、二次元層状構造でない  $ZrM^{II}(PO_4)_2$  の報告例はあるもの[6, 7, 8]も、二次元層状構造  $ZrM^{II}(PO_4)_2 \cdot nH_2O$  の報告は見当たらない。そこで、本研究では水溶液中において、二次元層状構造リン酸ジルコニウム  $Zr(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$  中の  $H^+$  を 2 価のアルカリ土類金属元素 ( $M^{II}$ ) とイオン置換する方法で二次元層状構造  $ZrM^{II}(PO_4)_2 \cdot nH_2O$  を作製することについて検討した。

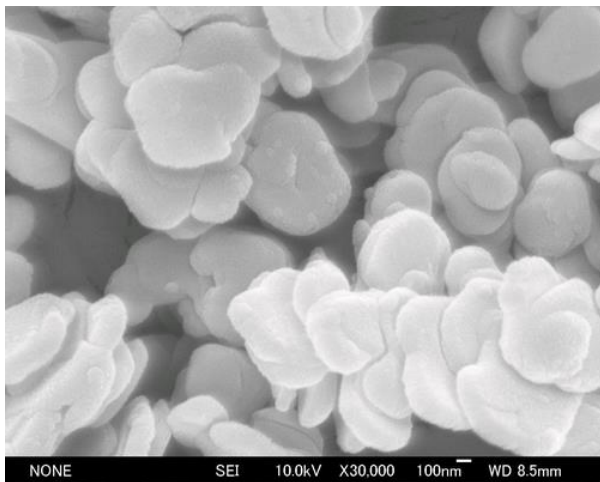


Fig.1  $Zr(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$  の電子顕微鏡写真

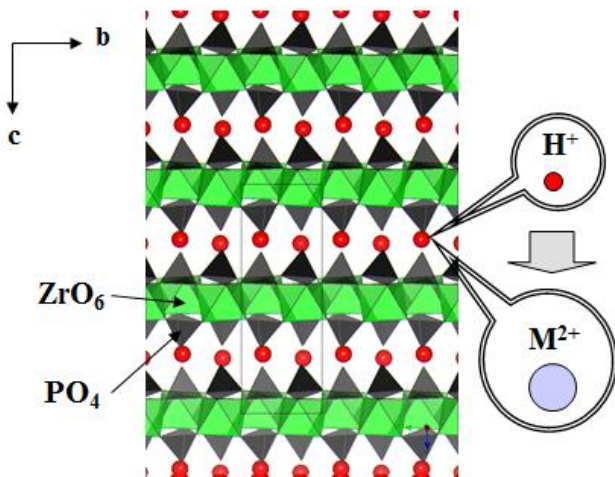


Fig.2  $Zr(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$  の結晶構造図

## 2. 実験

### 2-1 $Zr(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$ への Ca 固定特性

二次元層状構造リン酸ジルコニウム  $Zr(HPO_4)_2$  は、第一稀元素化学工業(株)から供給を受けた商品名 CZP を用いた。CZP

には 2 つの種類があり、1 つは CZP-100 (組成式:  $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ ) で、もう 1 つは CZP-200 (組成式:  $Zr(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ) である。CZP-100 と CZP-200 の層間距離は、それぞれ 0.755 nm と 1.22 nm で、組成式から予想できるように CZP-200 の層間距離の方が広がっている。そこで、その層間距離の違いがアルカリ土類金属置換量(固定化量)の差を与えるかを確認した。アルカリ土類金属塩として、酢酸カルシウム ( $Ca(CH_3COO)_2$ ) を用いた。

1.0 g の CZP-100 及び CZP-200 をそれぞれビーカー中に入れ、 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot Ca(CH_3COO)_2$  水溶液を加え、反応温度は  $30^\circ\text{C}$  にてマグネチックスターラーにて攪拌した。反応時間は、15 min. と 3 day とし、CZP 及び反応時間の差による Ca 固定量を検討した。さらに、水溶液中の Ca モル数は CZP 1 モルに対して、その 1 倍及び 2 倍とし、水溶液中の Ca 存在量と Ca 固定化量の関係も検討した。

### 2-2 水溶液調製に用いる Ca 塩の影響

溶解度の高い酢酸カルシウム ( $37.4 \text{ g}/100 \text{ ml}$  水) と硝酸カルシウム ( $Ca(NO_3)_2$ ,  $121.2 \text{ g}/100 \text{ ml}$  水) を用いた。1 g の CZP-200 をビーカー中に入れ、 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot Ca(CH_3COO)_2$  水溶液又は  $Ca(NO_3)_2$  水溶液を加えた。1 モルの CZP-200 に対し、その 1.5 倍の Ca イオンを存在させた。反応温度は、 $30$ 、 $50$ 、 $80^\circ\text{C}$  に設定してそれぞれ 1 hour 攪拌した。また、 $Ca(CH_3COO)_2$  水溶液についてはオートクレーブ法を用いて反応温度  $150^\circ\text{C}$  も実施した。

### 2-3 $Zr(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$ への Ca 固定化

#### 2-3-1 Ca 固定化における固定時間の影響

2-2 で良好な Ca 固定が確認された  $Ca(CH_3COO)_2$  水溶液を用いて、反応温度  $80^\circ\text{C}$  にて攪拌時間を変えて実験を行った。1 g の CZP-200 をビーカー中に入れ、 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot Ca(CH_3COO)_2$  水溶液を 1 モルの CZP-200 に対しその 1.5 倍の Ca イオンが存在するように加えた。攪拌時間は、1、3、5、10、15 hour に設定した。

#### 2-3-2 固相反応法で作製した $ZrCa(PO_4)_2$ を用いた Ca 固定化量の検討

2-3-1 で良好な結果が得られた反応温度  $80^\circ\text{C}$  にて 10 hour 攪拌させたサンプルと、固相反応法 ( $ZrO_2$ 、 $CaCO_3$  及び  $P_2O_5$  の混合物を  $800^\circ\text{C}$  で熱処理したもの) で作製した  $ZrCa(PO_4)_2$  と化学組成を比較検討した。

### 2-4 各種測定

$Zr(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$  に Ca 固定化したサンプル及び固相反応法  $ZrCa(PO_4)_2$  の X 線回折測定は(株)リガクの MiniFlexII にて、波長分散式蛍光 X 線分析測定は(株)リガクの Supermini200 にて行った。

### 3. 結果及び考察

#### 3-1 Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O への Ca 固定化特性

Table 1 の蛍光 X 線分析 (XRF) 結果から、反応温度 30°C においては攪拌時間 15 min. も 3 day も CZP-200 で Ca 固定化量が高かった。また、Fig.3 と Fig.4 の X 線回折 (XRD) 結果から、攪拌時間 3 day のサンプルは攪拌時間が長かったためか、CZP の結晶構造が壊れており、Ca 固定化量の増加も認められず、Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O への 100%Ca 固定化 (H<sup>+</sup>と Ca<sup>2+</sup>の 100%置換) は不可能と考えられる。

Table 1 CZP-100 と Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 水溶液から得られたサンプルの XRF 結果

攪拌時間	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [mol]	ZrO <sub>2</sub> [mol]	CaO [mol]	Ca/total [mol%]
15 min.	0.13	0.48	0.05	6.9
3 day	0.12	0.42	0.22	28.8

Table 2 CZP-200 と Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 水溶液から得られたサンプルの XRF 結果

攪拌時間	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [mol]	ZrO <sub>2</sub> [mol]	CaO [mol]	Ca/total [mol%]
15 min.	0.13	0.42	0.16	22.9
3 day	0.12	0.42	0.24	30.5

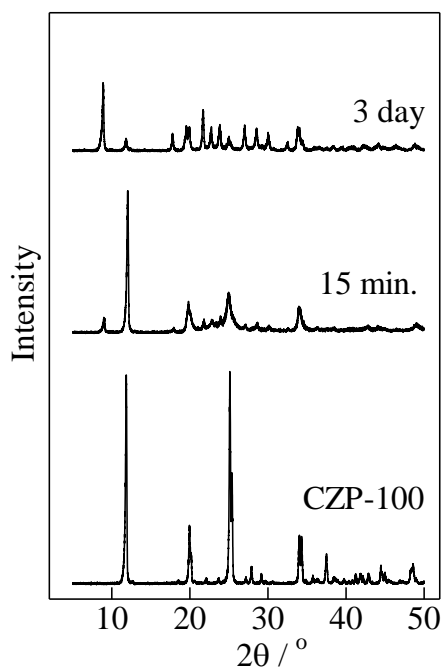


Fig.3 CZP-100 と Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 水溶液から得られたサンプルの XRD 結果

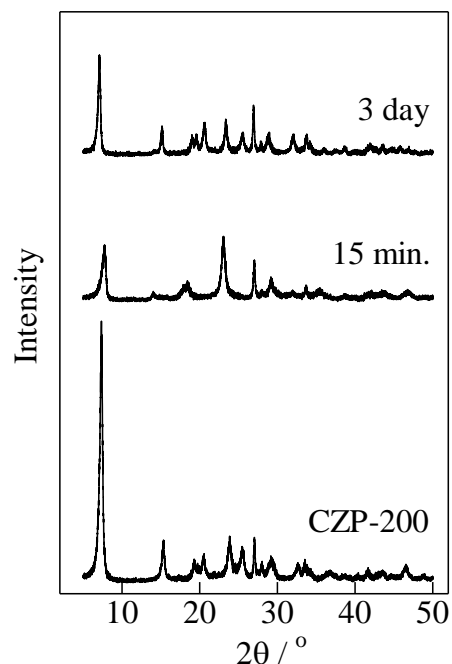


Fig.4 CZP-200 と Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 水溶液から得られたサンプルの XRD 結果

#### 3-2 Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O への Ca 固定化における水溶液調製に用いる Ca 塩の影響

Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 水溶液、又は Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水溶液を用いた場合の Ca 固定化量について比較すると、Table 3 と Table 4 からわかるように、同じ反応温度及び同じ固定化時間では Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 水溶液で Ca 固定化量が多かった。また、Fig.5 と Fig.6 の XRD 結果から、CZP-200 の構造はほぼ維持されており、大きな変化は観測されなかった。CZP-200 と Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 水溶液から得られたサンプルの Ca 固定化量は反応温度 80°C が一番高い結果となったため、これ以降では反応温度 80°C にて Ca 固定化量について検討した。

Table 3 各反応温度で 1 hour 固定化における CZP-200 と Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 水溶液から得られたサンプルの XRF 結果

温度	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [mol]	ZrO <sub>2</sub> [mol]	CaO [mol]	Ca/total [mol%]
30°C	0.12	0.41	0.24	31.4
50°C	0.12	0.42	0.21	28.2
80°C	0.13	0.38	0.29	36.4
150°C	0.12	0.40	0.28	35.0

Table 4 各反応温度で 1 hour 固定化における CZP-200 と  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  水溶液から得られたサンプルの XRF 結果

温度	$\text{P}_2\text{O}_5$ [mol]	$\text{ZrO}_2$ [mol]	$\text{CaO}$ [mol]	$\text{Ca}/\text{total}$ [mol%]
30°C	0.13	0.44	0.14	19.7
50°C	0.13	0.44	0.15	20.8
80°C	0.13	0.45	0.12	17.1

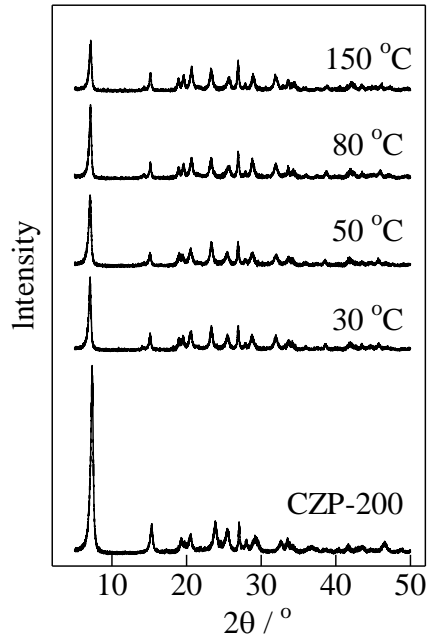


Fig.5 各反応温度で 1 hour 固定化における CZP-200 と  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  水溶液から得られたサンプルの XRD 結果

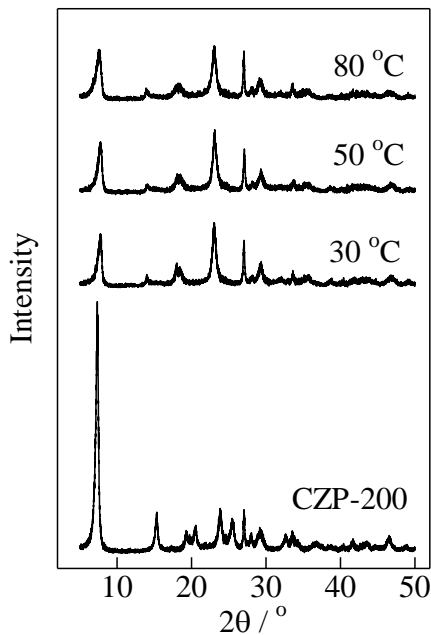


Fig.6 各反応温度で 1 hour 固定化における CZP-200 と  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  水溶液から得られたサンプルの XRD 結果

### 3-3 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ への Ca 固定化における固定化時間の影響

Table 5 の XRF 結果では固定化時間 15 hour で固定化量が一番高いが、Fig.7 の XRD 結果から固定化時間 1~10 hour の XRD パターンと異なっている。また、固定化時間 15 hour では、 $2\theta=10^\circ$ 以下の層間距離を示す回折ピークが CZP-200 よりも高角度側にシフトしていることから、層間距離が短くなっていることが考えられる。これらの結果から、固定化時間 15 hour では、CZP-200 の結晶構造が維持されていない可能性がある。

Table 5 反応温度 80°Cにおける CZP-200 と  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  水溶液から得られたサンプルの XRF 結果

攪拌時間	$\text{P}_2\text{O}_5$ [mol]	$\text{ZrO}_2$ [mol]	$\text{CaO}$ [mol]	$\text{Ca}/\text{total}$ [mol%]
1 hour	0.13	0.38	0.29	36.4
3 hour	0.12	0.39	0.29	36.5
5 hour	0.13	0.37	0.31	38.4
10 hour	0.13	0.35	0.31	39.0
15 hour	0.14	0.32	0.35	43.3

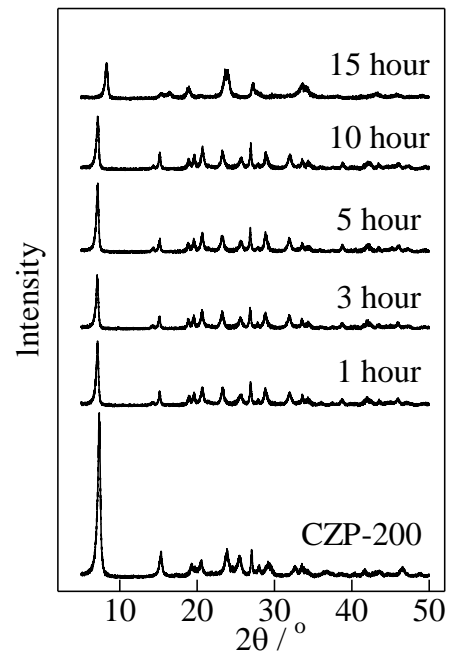


Fig.7 反応温度 80°Cにおける CZP-200 と  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  水溶液から得られたサンプルの XRD 結果

### 3-4 固相反応法で作製した $\text{ZrCa}(\text{PO}_4)_2$ を用いた Ca 固定化量の検討

3-3 において、CZP-200 と  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  水溶液から反応温度  $80^\circ\text{C}$  にて固定化時間 10 hour で得たサンプルと、固相反応法で作製した  $\text{ZrCa}(\text{PO}_4)_2$  の XRF 結果と XRD 結果を、それぞれ Table 6 と Fig.8 に示す。CZP-200 と  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  水溶液から得たサンプルの化学組成は、固相反応法で作製した  $\text{ZrCa}(\text{PO}_4)_2$  の化学組成とよく一致していると考えられる。さらに、CZP-200 と  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  水溶液から得たサンプルの XRD パターンは、CZP-200 の XRD パターンとよく一致しており、二次元層状構造が維持されていると考えられる。

Table 6 固相反応法で作製した  $\text{ZrCa}(\text{PO}_4)_2$  と  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  への Ca 固定化サンプルの XRF 結果

	$\text{P}_2\text{O}_5$ [mol]	$\text{ZrO}_2$ [mol]	$\text{CaO}$ [mol]	Ca/total [mol%]
$\text{ZrCa}(\text{PO}_4)_2$	0.12	0.36	0.33	40.7
固定化 サンプル	0.13	0.35	0.31	39.0

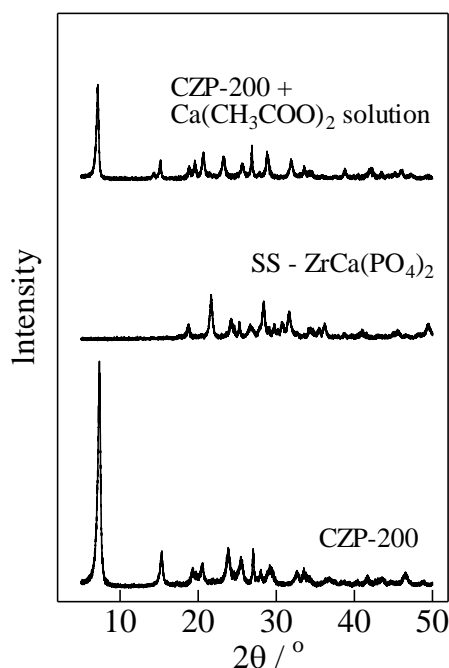


Fig.8 固相反応法 (SS) で作製した  $\text{ZrCa}(\text{PO}_4)_2$  と  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  への Ca 固定化サンプルの XRD 結果

## 4. 結 言

本研究では、二次元層状構造を有するリン酸ジルコニウム  $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  と  $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を固定化剤に用いてア

ルカリ土類金属の固定化について検討を行った。

1.  $\alpha$ 型と $\gamma$ 型の二次元層状構造リン酸ジルコニウムは層間距離の違いからアルカリ土類金属置換量 (固定化量) に差がみられた。反応時間、又は反応水溶液中のアルカリ土類存在量を変化させても、層間距離の広い $\gamma$ 型が高いアルカリ土類固定化量を示した。
2. 酢酸 Ca と硝酸 Ca をイオン置換水溶液に用いた場合、同じ反応温度・反応時間では酢酸 Ca 水溶液にて高い Ca 固定化量を確認した。
3. 酢酸 Ca 水溶液において、反応時間 1 hour において反応温度  $80^\circ\text{C}$  で最も高い Ca 固定化量を示した。また、X 線回折結果から二次元層状構造が維持されていた。
4. 反応温度  $80^\circ\text{C}$  において、反応時間 10 hour で二次元層状構造が維持した状態にて最も高い Ca 固定化量が確認され、得られたサンプルの層間距離は X 線回折結果からは $\gamma$ 型の層間距離よりも僅かに広がった。
5. 固相反応法で作製した  $\text{ZrCa}(\text{PO}_4)_2$  及び  $\gamma$ 型二次元層状構造リン酸ジルコニウムに  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  水溶液中で Ca 固定化させたサンプルを蛍光 X 線分析したところ、Ca 固定化サンプルの化学組成は  $\text{ZrCa}(\text{PO}_4)_2$  と考えられ、X 線回折結果から二次元層状構造も維持されていることが分かった。

## 参考文献

- [1] 中山享、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.
- [2] 中山享、「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、687-690 (2012).
- [3] 中田寛子、影山達也、伊藤克彦、中山享、「 $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$  によって固定化されたアルカリ及びアルカリ土類金属元素の浸出特性」、*Journal of the Ceramic Society of Japan*、111、366-368 (2003).
- [4] S.Nakayama, "Immobilization of alkali, alkaline-earth and rare-earth elements by crystalline zirconium phosphate  $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 120, 334-337 (2012).
- [5] 阿部光雄、「無機イオン交換体の秘密をさぐる」、*電気化学および工業物理化学*、48(6)、344-353 (1980).
- [6] 木下真喜雄、井上誠、「ニリン酸ジルコニウムと炭酸カルシウムとの反応」、*日本化学会誌*、1980(8)、1219-1223.
- [7] 木下真喜雄、井上誠、「ニリン酸ジルコニウムと炭酸バリウムとの反応」、*日本化学会誌*、1980(11)、1697-1702.
- [8] 木下真喜雄、井上誠、「ニリン酸ジルコニウムと炭酸ストロンチウムとの反応」、*日本化学会誌*、1982(9)、1473-1478.

