

# 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2) - $ZrM^{II}(PO_4)_2 \cdot nH_2O$ ( $M^{II}=Sr, Ba$ ) の調製 -

中山 享\* 西島 孝一\*\* 辻 久巳\*\*\* 塩見 正樹\*\*\*

朝日 太郎\*\*\*\* 二谷 一生\*\*\*\*\* 中島 靖\*\*\*\*\*

Immobilization of alkaline earth metals in zirconium phosphate with layer structure (Part 2)  
- Preparation of  $ZrM^{II}(PO_4)_2 \cdot nH_2O$  ( $M^{II}=Sr$  and  $Ba$ )-

Susumu NAKAYAMA\* Koichi Nishijima\*\* Hisami TSUJI\*\*\* Masaki SHIOMI\*\*\*

Taro ASAHI\*\*\*\* Issei NITANI\*\*\*\*\* Yasushi NAKAJIMA\*\*\*\*\*

The Immobilization of alkaline earth metals in zirconium phosphates,  $\gamma$ - $Zr(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$ , with the layer structure were examined. Strontium and barium were chosen from the alkaline-earth metal, and the preparation of  $ZrSr(PO_4)_2 \cdot nH_2O$  and  $ZrBa(PO_4)_2 \cdot nH_2O$  that kept the layer structure was tried. It succeeded in the preparation of  $ZrSr(PO_4)_2 \cdot nH_2O$  with the layer structure. On the other hand,  $ZrBa(PO_4)_2 \cdot nH_2O$  with the layer structure was not able to be prepared.

## 1. 緒言

プロトン型リン酸ジルコニウムには、二次元層状構造を有するものと三次元網目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では、 $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$  ( $\alpha$ -ZrP) と  $Zr(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$  ( $\gamma$ -ZrP) がよく知られている[1]。二次元層状構造リン酸ジルコニウムの中の  $H^+$  は、水溶液中で 1 価のアルカリ土類金属元素 ( $M^I$ ) 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[2-4]はあるものの、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。前報[5]では、 $Zr(HPO_4)_2 \cdot 2HO$  を分散させた水溶液中に  $Ca(CH_3COO)_2$  水溶液を加える手法にて、 $Zr(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$  中の  $H^+$  を 2 価のアルカリ土類金属元素の 1 つである  $Ca^{2+}$  とイオン置換する方法で二次元層状構造を維持した  $ZrCa(PO_4)_2 \cdot 2.43H_2O$  を作製できることを報告した。本研究では、同じくアルカリ土類金属元素

平成 29 年 11 月 1 日受付 (Received Nov. 1, 2017)

\*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エンジニアデザイン教育センター (Engineering design education center, 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 (Daichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd., Osaka, 559-0025, Japan)

で  $\text{Ca}^{2+}$  よりイオン半径の大きな  $\text{Sr}^{2+}$  及び  $\text{Ba}^{2+}$  を  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  中の  $\text{H}^+$  とイオン置換することによっても二次元層状構造を維持した  $\text{ZrSr}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  及び  $\text{ZrBa}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  を作製することが可能かについて検討した。

## 2. 実験

### 2-1 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ への Sr 及び Ba 固定化特性

$\gamma$  型の二次元層状構造リン酸ジルコニウム  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (製品名: CZP-200) は、第一稀元素化学工業㈱から供給を受けた。アルカリ土類金属塩として、酢酸ストロンチウム ( $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) 及び酢酸バリウム ( $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) を用いた。1.0 g の CZP-200 をそれぞれビーカー中に入れ、CZP-200 の  $\text{H}^+$  をすべて置換できる  $\text{Sr}^{2+}$  量及び  $\text{Ba}^{2+}$  量の 1.5 倍になるように (1.5 倍量の濃度条件)、 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ - $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  水溶液及び  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ - $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  水溶液を加えた[5]。反応温度  $80^\circ\text{C}$  については、マグネチックスターラーを用い固定化時間を 15 hour とした。一方、反応温度  $150^\circ\text{C}$  と  $180^\circ\text{C}$  については、テフロン容器を用いたオートクレーブ法にて固定化時間を 20 hour とした。また、Sr 固定化では CZP-200 の  $\text{H}^+$  をすべて置換できる  $\text{Sr}^{2+}$  量の 3 倍になるように (3 倍量の濃度条件)、CZP-200 に  $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  水溶液を加え、反応温度  $180^\circ\text{C}$  にて固定化時間 20 hour の条件も実施した。

### 2-2 固相反応法で作製した $\text{ZrSr}(\text{PO}_4)_2$ を用いた Sr 固定化量の検討

2-1 で良好な結果が得られた Sr 固定化サンプルと、固相反応法 ( $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SrCO}_3$  及び  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  の混合物を  $800^\circ\text{C}$  にて 2 hour 熱処理した) で作製した  $\text{ZrSr}(\text{PO}_4)_2$  との化学組成を比較検討した。

### 2-3 各種測定

CZP-2000 に Sr 及び Ba 固定化したサンプルと固相反応法で作製した  $\text{ZrSr}(\text{PO}_4)_2$  及び  $\text{ZrBa}(\text{PO}_4)_2$  サンプルの X 線回折測定は、縞リガクの MiniFlexII にて、蛍光 X 線分析 (波長分散式) 測定は、縞リガクの Supermini200 にて行った。

## 3. 結果及び考察

### 3-1 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CZP-200) への Sr 固定化特性

CZP-200 の  $\text{H}^+$  をすべて置換できる  $\text{Sr}^{2+}$  量を 1.5 倍含む  $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  水溶液 (1.5 倍量の濃度条件) から得られたサンプルの蛍光 X 線分析 (XRF) 結果を Table 1 にまとめた。反応温度  $180^\circ\text{C}$  においては CZP-200 中への Sr 固定化量が最も高かった。また、Fig.1 の X 線回折 (XRD) 結果からすべての反応温度にて CZP-200 の二次元層状構造が維持できていると考えられる。

Table 1  $80^\circ\text{C}$ -15 hour、 $150^\circ\text{C}$ -20 hour、 $180^\circ\text{C}$ -20 hour 固定化における CZP-200 と  $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  水溶液から得られたサンプルの XRF 結果

反応温度	$\text{P}_2\text{O}_5$ [mol]	$\text{ZrO}_2$ [mol]	$\text{SrO}$ [mol]	Sr/total [mol%]
$80^\circ\text{C}$	0.14	0.31	0.20	31.4
$150^\circ\text{C}$	0.11	0.33	0.26	37.8
$180^\circ\text{C}$	0.09	0.33	0.30	41.3

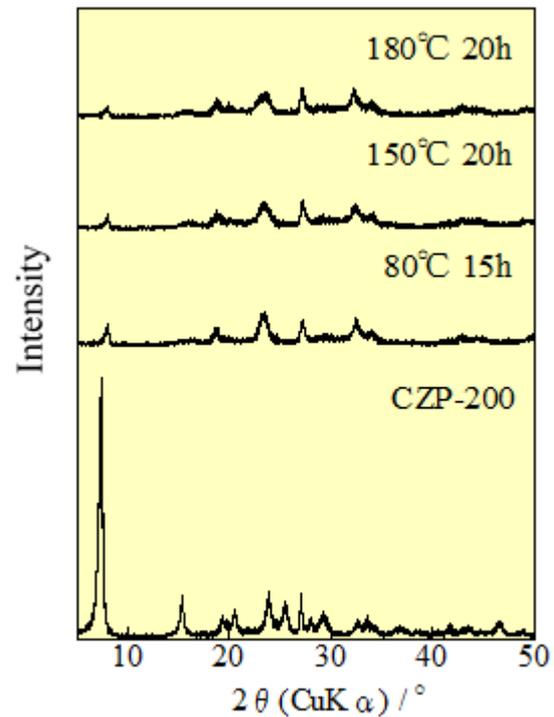


Fig.1 CZP-200 と  $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  水溶液から得られたサンプルの XRD 結果。

1.5 倍量の濃度条件において最も Sr 固定化量が高かった反応温度  $180^\circ\text{C}$  にて、濃度条件を 3 倍量に変え Sr 固定化量を比較した。Table 2 の XRF 結果から分かるように、3 倍量の方で Sr 固定化量が高かった。CZP-200 の二次元層状構造は、Fig.2 の XRD 結果から 3 倍量の濃度条件において維持できていると考えられる。

Table 2  $180^\circ\text{C}$ -20 hour 固定化における CZP-200 と  $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  水溶液から得られたサンプルの XRF 結果

Sr 量	$\text{P}_2\text{O}_5$ [mol]	$\text{ZrO}_2$ [mol]	$\text{SrO}$ [mol]	Sr/total [mol%]
1.5 倍量	0.09	0.33	0.30	41.3
3 倍量	0.09	0.32	0.32	43.8

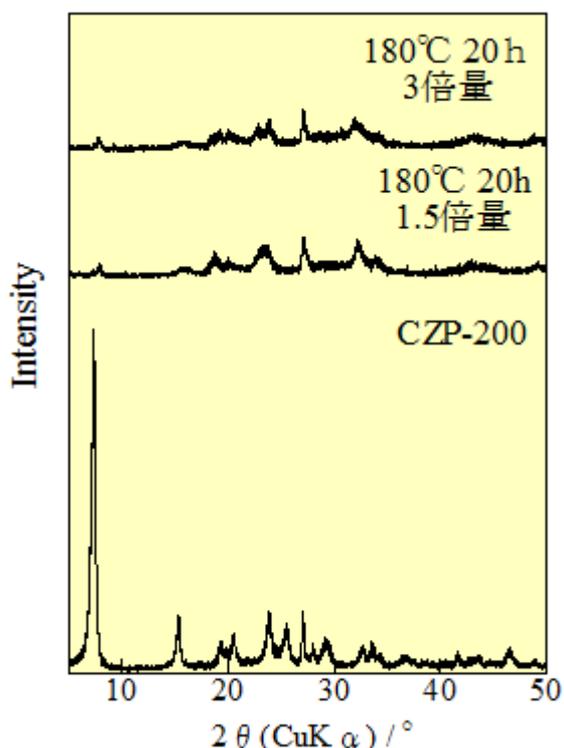


Fig.2 CZP-200 と  $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  水溶液から得られたサンプルの XRD 結果.

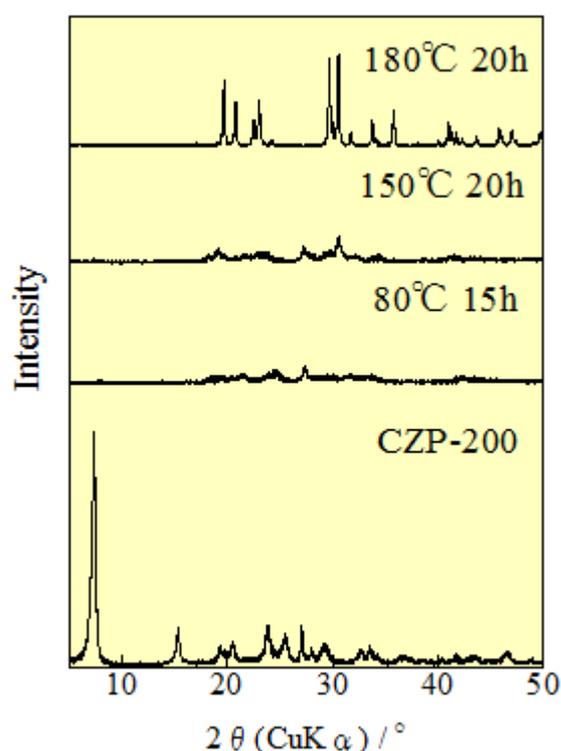


Fig.3 CZP-200 と  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  水溶液から得られたサンプルの XRD 結果.

### 3-2 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CZP-200) への Ba 固定化特性

1.5 倍量の濃度条件において CZP-200 と  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  水溶液から得られたサンプルの XRF 結果を Table 3 にまとめた。反応温度 150°C においては CZP-200 中への Ba 固定化量が最も高かった。しかしながら、Fig.3 の XRD 結果から分かるように、Ba 固定化サンプルには CZP-200 に観測される  $2\theta=8^\circ$  付近の層間距離を示す XRD 回折ピークが観測されないこと、その他の XRD 回折ピーク位置も CZP-200 と一致しないことから、すべての反応温度にて CZP-200 の二次元層状構造が維持できていないと考えられる。

Table 3 80°C-15 hour、150°C-20 hour、180°C-20 hour 固定化における CZP-200 と  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  水溶液から得られたサンプルの XRF 結果

反応温度	$\text{P}_2\text{O}_5$ [mol]	$\text{ZrO}_2$ [mol]	$\text{BaO}$ [mol]	Ba/total [mol%]
80°C	0.10	0.28	0.243	39.3
150°C	0.09	0.26	0.258	41.9
180°C	0.08	0.29	0.260	41.1

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

3-1 において 3 倍量の濃度条件にて CZP-200 と  $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  水溶液から反応温度 180°C にて固定化時間 20 hour で得たサンプルと、固相反応法で作製した  $\text{ZrSr}(\text{PO}_4)_2$  の XRF 結果と XRD 結果を、それぞれ Table 4 と Fig.4 に示す。CZP-200 と  $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  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  $\text{ZrSr}(\text{PO}_4)_2$  の化学組成とよく一致していると考えられる。また、熱重量分析 TG で 300°C までの重量減少から結晶水量を求めると、化学組成は  $\text{ZrSr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 1.54\text{H}_2\text{O}$  となる。さらに、CZP-200 と  $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  水溶液から得たサンプルの XRD パターンは、固相反応法で作製した  $\text{ZrSr}(\text{PO}_4)_2$  の XRD パターンとは異なり、二次元層状構造 CZP-200 の XRD パターンに近いと考えられる。

Table 4 固相反応法で作製した  $\text{ZrSr}(\text{PO}_4)_2$  と CZP-200 への Sr 固定化サンプルの XRF 結果

	$\text{P}_2\text{O}_5$ [mol]	$\text{ZrO}_2$ [mol]	$\text{SrO}$ [mol]	Sr/total [mol%]
$\text{ZrSr}(\text{PO}_4)_2$	0.09	0.32	0.33	44.9
Sr 固定化 サンプル	0.09	0.32	0.32	43.8

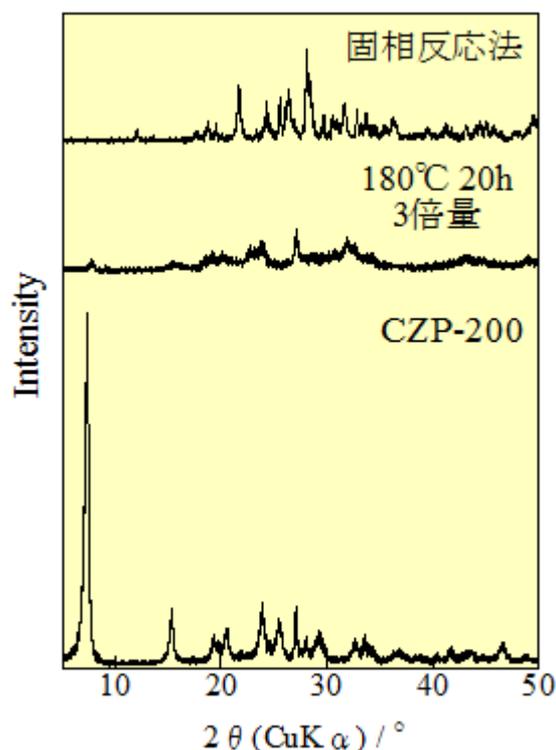


Fig.4 固相反応法 (SS) で作製した  $\text{ZrSr}(\text{PO}_4)_2$  と CZP-200 への Sr 固定化サンプルの XRD 結果.

Table 4 の Sr 固定化サンプルを第一稀元素化学工業㈱の分析センターにて、アルカリ溶融処理した後、XRF 法及び ICP 法により組成分析を行った。その分析結果は Zr: 22.22%、P: 15.09%、Sr: 18.66% であり、 $\text{Zr}_{1.00}\text{Sr}_{0.87}(\text{PO}_4)_{2.00}$  組成となった。先に述べた TG で求めた結晶水量を含め考えられる化学組成は、 $\text{Zr}_{1.00}\text{H}_{0.26}\text{Sr}_{0.87}(\text{PO}_4)_2 \cdot 1.54\text{H}_2\text{O}$  と考えられる。

#### 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  $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (CZP-200) 分散水溶液と  $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  水溶液及び  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  水溶液を各種条件にて反応させ Sr 及び Ba の固定化について検討を行った。

1. CZP-200 の  $\text{H}^+$  をすべて置換できる  $\text{Sr}^{2+}$  量を 1.5 倍及び 3 倍含む  $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  水溶液 (1.5 倍量及び 3 倍量の濃度条件) から 80°C、150°C、180°C の反応温度で得られた Sr 固定化サンプルのうち、3 倍量の濃度条件—反応温度 180°C にて得られたサンプルが CZP-200 中への Sr 固定化量が最も高かった。また、すべての条件で CZP-200 の二次元層状構造が維持できていた。
2. CZP-200 の  $\text{H}^+$  をすべて置換できる  $\text{Ba}^{2+}$  量を 1.5 倍含む  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  水溶液 (1.5 倍量の濃度条件) から 80°C、150°C、180°C の反応温度で得られた Ba 固定化サンプル

のうち、反応温度 150°C にて得られたサンプルが CZP-200 中への Ba 固定化量が最も高かった。しかしながら、すべての条件で CZP-200 の二次元層状構造が維持できていなかった。

3. CZP-200 と  $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  水溶液から得られた Sr 固定化サンプルの化学組成は、 $\text{Zr}_{1.00}\text{H}_{0.26}\text{Sr}_{0.87}(\text{PO}_4)_2 \cdot 1.54\text{H}_2\text{O}$  であった。また、CZP-200 と固相反応法で作製した  $\text{ZrSr}(\text{PO}_4)_2$  の X 線回折結果から Sr 固定化サンプルは CZP-200 の二次元層状構造も維持されていた。

#### 参考文献

- [1] 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).
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 中山享、大久保捺美、辻久巳、塩見正樹、朝日太郎、中島靖、「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) — $\text{ZrCa}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  の調製—」、*新居浜工業高等専門学校紀要*, **53**, 1-5 (2017).