

HZr₂(PO₄)₃ 中への過剰 Rb イオン置換の検討

塩見 正樹* 松原 花波** 山下 真依** 中山 享**

Examination of excess Rb ion substitution into HZr₂(PO₄)₃

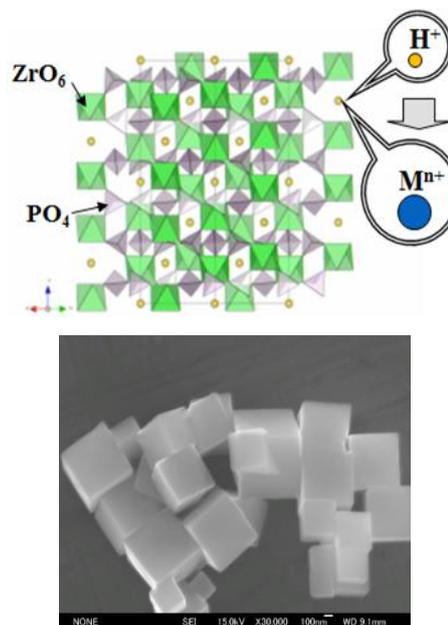
Masaki SHIOMI* Kanami MATSUBARA** Mai YAMASHITA** Susumu NAKAYAMA**

Substitution of excessive Rb ions into HZr₂(PO₄)₃ was attempted by heat-treating starting materials mixed at molar ratios of RbNO₃ / HZr₂(PO₄)₃ = 1.0, 1.5, 2.0, and 3.0 at 700°C for 5 hours. Almost all Rb in the starting material remains in the final material obtained by washing the thermal-treated product with a deionized water, and the final material is considered to be a mixture of RbZr₂(PO₄)₃, Rb₂CO₃, and RbO₂

1. 緒言

プロトン型リン酸ジルコニウムと呼ばれるものには、二次元層状構造をとるものや三次元網目構造をとるものが知られている^[1]。そのうち、**Fig.1**に提案されている構造および電子顕微鏡写真を示す三次元網目構造をとるものでは、プロトンは ZrO₆ 八面体と PO₄ 四面体で形成される網目骨格構造中に存在する空隙に存在する。これらのプロトン型リン酸ジルコニウムは、特異な細孔構造を有する素材として注目されて、古くから吸着剤、イオン交換体、触媒などへの応用が検討され、実用化されているものもある。**Fig.2**は三次元網目構造をとるプロトン型リン酸ジルコニウム HZr₂(PO₄)₃の結晶構造図で、この結晶構造は NASICON 型構造と呼ばれており、有名な結晶構造の一つである。プロトンが位置するサイトとしては H1 サイトと H2 サイトと呼ばれるものがあり、H1 サイトには1つ、H2 サイトには2つ、最大で3つのプロトンが存在することが可能である。HZr₂(PO₄)₃は、各種アルカリ金属の硝酸塩と混合した後、硝酸塩が熔融状態になる 700°C付近の温度で維持すると、このようなイオン置換反応が容易に起こり、アルカリ金属は HZr₂(PO₄)₃ 中に取り込まれる。1モルの HZr₂(PO₄)₃には1モルのアルカリ金属しか置換されないはずだが、例えばセシウムの場合に1モル以上の硝酸セシウム CsNO₃を混合した時に、1モル以上のセシウムが取り込まれ

るという実験結果が過去に得られている^[2]。本研究では、アルカリ金属の一つであるルビジウムの硝酸塩 RbNO₃を1モルの HZr₂(PO₄)₃に1~3モル混合した後、700°Cで熱処理し得られた物質を、蛍光 X 線、X 線回折、分析走査型電子顕微鏡を用いて、組成、結晶相、微細組織などについて調べた。

Fig.1 HZr₂(PO₄)₃の三次元網目構造.

令和4年8月22日受付 (Received Aug. 22, 2022)

*新居浜工業高等専門学校エンジニアリングデザイン教育センター (Engineering design education center, National Institute of Technology (KOSEN), Niihama College, Niihama, 792-8580, Japan)

**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 (KOSEN), Niihama College, Niihama, 792-8580, Japan)

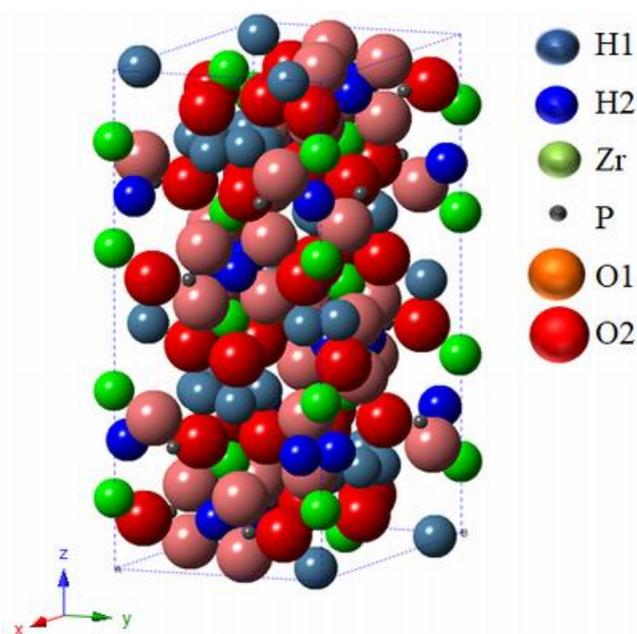


Fig.2 $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ の結晶構造図 (NASICON 構造、空間群: $R-3c$) .

2. 実験

2-1 試料作製

(1) プロトン型リン酸ジルコニウム

$\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ は「直接結晶析出法」と呼ばれる水熱反応法にて合成した前駆体のアンモニウム型リン酸ジルコニウム $(\text{NH}_4)\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ を 600°C で熱分解して得る。 $(\text{NH}_4)\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ は、第一稀元素化学工業株式会社から供給を受けた。ヒドロニウム型リン酸ジルコニウム $(\text{H}_3\text{O})\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ は、 $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ は水中に 150°C で 15 時間オートクレーブ処理することにより得た。 $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ は、大気中に長時間放置すると一部が $(\text{H}_3\text{O})\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ に変化することが知られており、本研究では大気中で安定な $(\text{H}_3\text{O})\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ を出発物質として用いることにした。

(2) プロトンとルビジウムイオン置換

$(\text{H}_3\text{O})\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ に対して RbNO_3 を 1.0、1.5、2.0、3.0 の所定どおり配合した後、蒸発皿にて適量の水を加え、攪拌棒で混練を行った。混練後、 100°C で乾燥し、乳鉢で粉碎した。再度、蒸発皿に移して同様に混練、乾燥、粉碎を行った後、アルミナ坩堝 (株式会社 ニッカトール、SSA-H) に詰め、大気雰囲気下 700°C にて 5 時間熱処理を行った。熱処理後の試料をビーカーに移し、マグネティックスターラーを用いて 300 rpm で 1 時間イオン交換水にて洗浄を行い、吸引濾過した後、 100°C で乾燥した。

2-2 分析

2-1 (2) の操作で得られたイオン置換体中の Rb 量は、波長分散型蛍光 X 線装置 (株式会社リガク、Supermini 200) を用いて求めた。得られたイオン置換体は、X 線回折装置 (株式会社リガク、MiniFlex II) により、 $\text{CuK}\alpha_1$ 線を用いて $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ の速度で $2\theta = 10^\circ \sim 40^\circ$ の範囲で室温にて測定した。また、電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM、日本電子株式会社、JSM-JSM-7500F) にて微細構造を観察し、さらに FE-SEM に取り付けられているエネルギー分散型 X 線解析装置 (EDS、日本電子株式会社 JED-2300) にて元素分析を行った。測定条件は、観察時の加速電圧は 5 kV、元素分析時の加速電圧は 20 kV、照射電流は 1.0 nA とした。

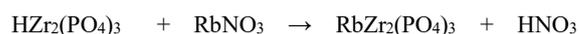
3. 結果及び考察

3-1 イオン置換反応

$(\text{H}_3\text{O})\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ は、 147°C 付近で 1 分子の H_2O が脱離して $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ となる^[3]。



その後、 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ 付近でプロトン型リン酸ジルコニウム中の Rb のイオン置換は起こる。



得られた各イオン置換体は、添加した Rb 量により、Rb1.0、Rb 1.5、Rb 2.0、Rb 3.0 と表記する。

3-2 波長分散型蛍光 X 線分析^[4, 5]

一方、イオン置換体中の Rb については蛍光 X 線分析の結果を **Table 1** に示す。 RbNO_3 添加量が増えると、リン酸ジルコニウム中の Rb 量は増えている。検量線を用いた定量分析ができておらず、この蛍光 X 線分析の結果から Rb 絶対量はわかっていないが、1 モルのリン酸ジルコニウム (イオン置換体) 中に、1 モル以上の Rb が取り込まれていると考えられる。

Table 1 RbNO_3 によるリン酸ジルコニウムイオン置換体の蛍光 X 線分析結果

試料	$\text{Rb}_2\text{O}/\text{ZrO}_2$ (質量%比)
1.0Rb	0.163
1.5Rb	0.535
2.0Rb	0.796
3.0Rb	0.823

3-3 X 線回折

Rb イオン置換体の X 線回折結果を **Fig.3** に示す。リン酸ジルコニウム ($\text{RbZr}_2(\text{PO}_4)_3$ および/または $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$) に帰属されるピークを●印で示す。2.0Rb および 3.0Rb においてリン酸ジルコニウムのピーク (●印) 以外のピークが観測された。▲印のピークは炭酸塩 (RbCO_3)、■印のピークは酸化物 (RbO_2) の可能性が高いと考えられる。その他に、 $2\theta = 21.5^\circ$ 、 27.5° 、 33.6° 付近にもピーク (▽印) が観測されるが不明であ

る。過剰な Rb がイオン置換の 700°C 処理中に酸化物 (RbO_2) となり、降温時に大気中の炭酸ガスと水分と反応して炭酸塩が生成したと思われる。また、 $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 中のプロトン H^+ のサイトにヒドロニウム H_3O^+ のような大きなサイズのイオンが置換しリン酸ジルコニウム中に存在すると X 線回折の $2\theta=20^\circ$ 付近に観測される 2 本のピーク間隔が広がるが、1.0~3.0Rb イオン置換体では広がりが観測できなかったことから Rb-O クラスター (Rb_3O^+ など) の存在の可能性は低いと考えられる。

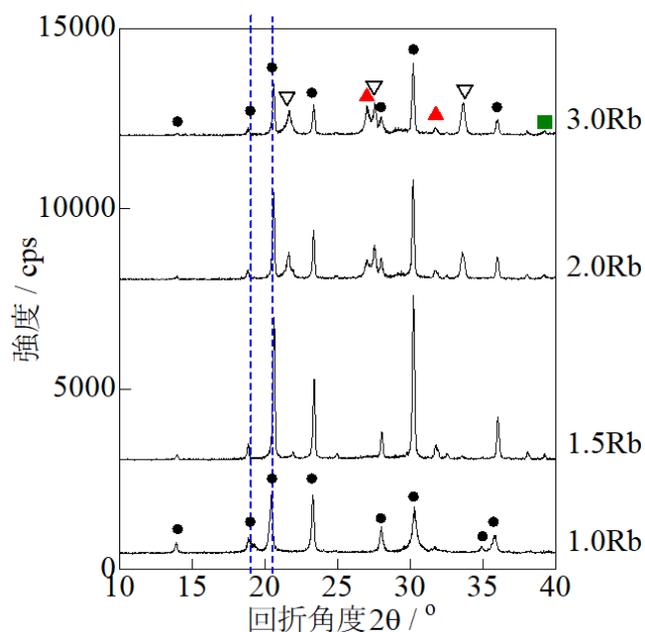


Fig.3 Rb イオン置換体 (1.0~3.0Rb) の X 線回折結果. ● : $\text{RbZr}_2(\text{PO}_4)_3$ /ICDD No.44-9、▲ : RbCO_3 /ICDD No.35-972、■ : RbO_2 /ICDD No.10-270、▽ : 不明.

3-4 エネルギー分散型検出器付き分析電子顕微鏡^[4]

1.0Rb について、FE-SEM により観察した反射電子像および FE-SEM に取り付けられているエネルギー分散型 X 線分析検出器 EDS (Energy dispersive X-ray spectrometry) により実施した点元素分析結果 (質量%) を、Fig.4 に示す。同じく、1.5、2.0、3.0Rb の FE-SEM 反射電子像および EDS 元素分析結果を、それぞれ Fig.5、6、7 に示す。EDS は、電子線照射により発生する特性 X 線 (蛍光 X 線) をエネルギーにより分光、検出する。特性 X 線のエネルギーは元素に固有なので、試料を構成する元素の分析を行うことができる。

1.0Rb の反射電子像には、Fig.1 の $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ と一致した外観をしており、一辺が 1 μm 程度の立方体の結晶粒子のみが観察される。この立方体の結晶粒子は、リン酸ジルコニウム ($\text{RbZr}_2(\text{PO}_4)_3$) および/または $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ と考えられる。一方、1.5Rb の反射電子像には、リン酸ジルコニウムと考えられる立方体の結晶粒子とは明らかに異なる薄片状 (もしくは羽状) の結晶が観察される。この薄片状の結晶は、1.5Rb <

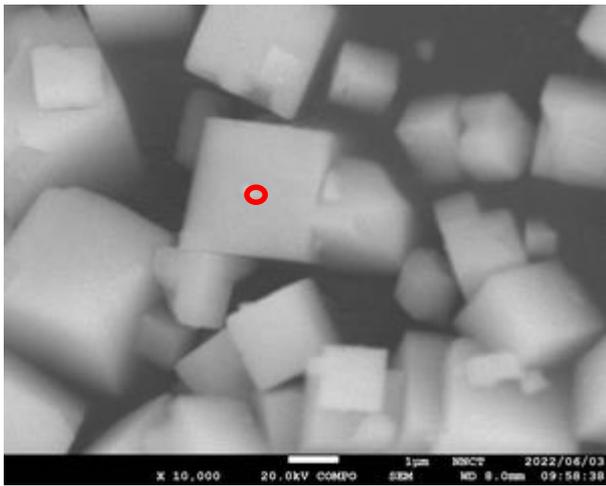
2.0Rb < 3.0Rb の順に増えていることがわかる。3.0Rb では、立方体の結晶粒子表面をほぼ完全に、この薄片状の結晶が覆われていた。

次に、立方体の結晶粒子および薄片状の結晶の点元素分析を EDS により実施した。立方体の結晶粒子の分析箇所を○印で、薄片状の結晶の分析箇所を△印で示す。ZAF 法による元素の簡易定量分析を行った結果、元素の質量%でまとめた。EDS 点元素分析では、Rb、Zr、P、O の他に、炭素 C も検出された。この検出された C は、炭酸塩に由来する他に、観察試料を保持するカーボンテープにも由来する。立方体の結晶粒子の Rb/Zr 比は、1.0Rb が 0.110、1.5Rb が 0.452、2.0Rb が 0.545、3.0Rb が 0.639 であり、1.0Rb < 1.5Rb < 2.0Rb < 3.0Rb の順に増えている。また Rb/P 比も 1.0Rb が 0.419、1.5Rb が 1.721、2.0Rb が 2.223、3.0Rb が 2.672 で、1.0Rb < 1.5Rb < 2.0Rb < 3.0Rb の順に増えている。分析箇所は、できるだけ薄片状の結晶が存在しない立方体の結晶粒子表面位置を選んでいるが、観察位置近くの薄片状の結晶が影響を与えているか、立方体の結晶粒子表面に反射電子像では観察できないリン酸ジルコニウムとは異なる Rb リッチな生成物の薄膜などが形成されていることが考えられる。一方、薄片状の結晶の Rb/Zr 比は、1.5Rb が 0.455、2.0Rb が 0.839、3.0Rb が 0.672 であり、立方体の結晶粒子の Rb/Zr 比に近い結果となった。また、Rb/P 比は、1.5Rb が 1.772、2.0Rb が 3.222、3.0Rb が 2.786 であった。この理由も観察位置近くの立方体の結晶粒子が影響を与えている可能性がある。また、EDS を用いた元素分析では試料表面から数 μm の深さから発生する特性 X 線を検出する。反射電子像で観察される薄片状結晶の厚みは数 nm~数十 nm であるため、薄片状の結晶の下にある物質の元素分析情報に含まれていると思われる。

4. 結 言

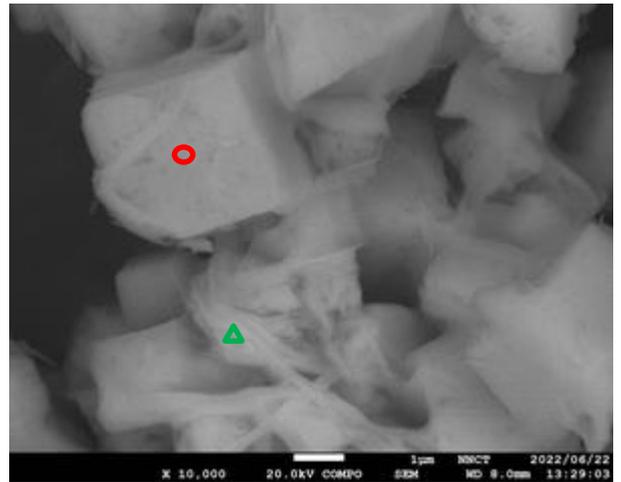
1 モルのプロトン型リン酸ジルコニウム $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ に対して、1~3 モルのルビジウム Rb をイオン置換 ($\text{H}^+ \rightarrow \text{Rb}^+$) できるかについて検討を行った。

1. イオン置換後の Rb の元素分析から、1 モル以上の RbNO_3 を混合した場合で、ほぼすべての Rb がリン酸ジルコニウム中に取り込まれていた。
2. リン酸ジルコニウム以外の生成物として、過剰な Rb がイオン置換の 700°C 処理中に酸化リチウム (RbO_2) となり、降温時に大気中の炭酸ガスと水分と反応した炭酸リチウム (Rb_2CO_3) が考えられる。
3. リン酸ジルコニウムに帰属する $2\theta=20^\circ$ 付近に観測される 2 本のピーク位置およびピーク間隔は、1.0、1.5、2.0、3.0Rb イオン置換体で変化が観測されないことより、Rb-O クラスター (Rb_3O^+) の存在の可能性は低いと考えられる。



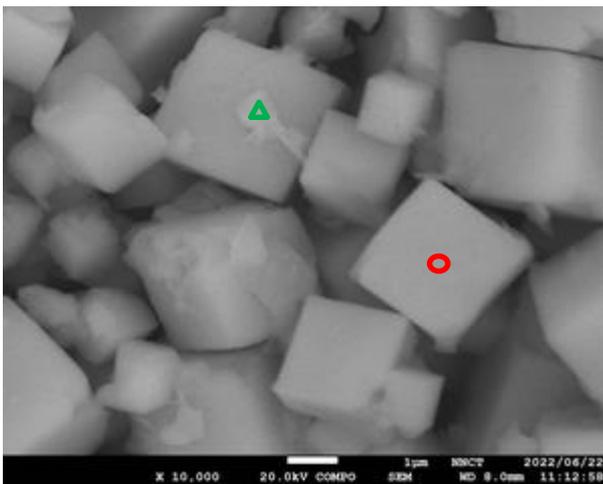
	C	O	P	Rb	Zr
○	30.89	39.91	5.58	2.34	21.28

Fig.4 1.0Rb の FE-SEM 観察反射電子像 (倍率 : 10,000) および EDS 元素分析結果 (質量%).



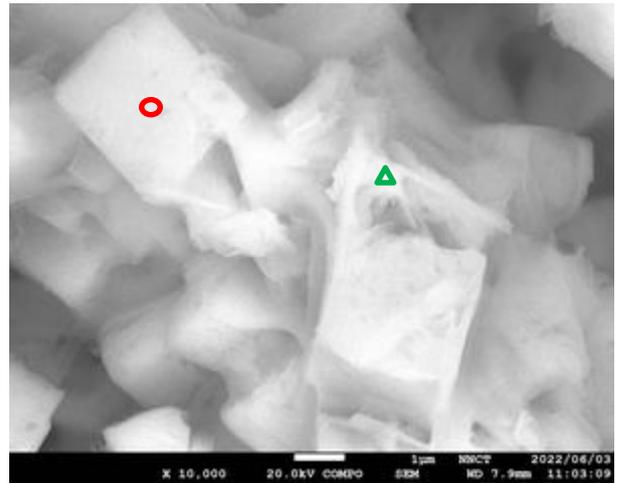
	C	O	P	Rb	Zr
○	17.13	32.41	6.91	15.36	28.19
△	23.37	25.12	6.39	20.59	24.53

Fig.6 2.0Rb の FE-SEM 観察反射電子像 (倍率 : 10,000) および EDS 元素分析結果 (質量%).



	C	O	P	Rb	Zr
○	12.56	28.59	9.02	15.52	34.32
△	9.82	44.51	6.85	12.14	26.68

Fig.5 1.5Rb の FE-SEM 観察反射電子像 (倍率 : 10,000) および EDS 元素分析結果 (質量%).



	C	O	P	Rb	Zr
○	18.04	33.80	6.13	16.38	25.66
△	19.44	38.30	5.33	14.85	22.09

Fig.7 3.0Rb の FE-SEM 観察反射電子像 (倍率 : 10,000) および EDS 元素分析結果 (質量%).

謝 辞

本報告で使用したアンモニウム型リン酸ジルコニウム $(\text{NH}_4)\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ は第一稀元素化学工業株式会社から供給を受けたものあり、感謝申し上げます。

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] K. Itoh, S. Nakayama, “Immobilization of Cesium by Crystalline Zirconium Phosphate”, *Journal of Materials Science*, **37**, 1701-1704 (2002).
- [3] S. Nakayama, “Effects of preparation molar ratio on immobilization of Cs and Sr in $(\text{H}_3\text{O})\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ through heating in an aqueous solution”, *Journal of Materials Research and Technology*, **14**, 2464-2470 (2021).
- [4] 「セラミックスのキャラクタリゼーション技術」、窯業協会編集委員会講座小委員会 編 (窯業協会).
- [5] 「セラミックス材料の蛍光 X 線分析—基礎と応用—」、原料部会分析化学分科会蛍光 X 線分析 WG 編 (日本セラミックス協会).