

# 共沈法による非晶質アルミノシリケートの調製と そのイオン交換特性

1 東京大学 大学院工学系研究科 化学システム工学専攻

2 東京大学 大学院工学系研究科 総合研究機構

伊與木 健太<sup>1</sup>・引地 直道<sup>1</sup>・脇原 徹<sup>1,2</sup>

## Preparation of amorphous aluminosilicates by a co-precipitation method and their ion-exchange property

Kenta Iyoki<sup>1</sup>, Naomichi Hikichi<sup>1</sup>, Toru Wakihara<sup>2</sup>

1 Department of Chemical System Engineering, The University of Tokyo

2 Institute of Engineering Innovation, The University of Tokyo

### 1. はじめに

イオン交換は固相（イオン交換体）と溶液相との間のイオンの可逆的交換として定義され、純水の製造や汚染水の浄化、希元素の捕集や濃縮など、幅広い分野で利用されている<sup>[1, 2]</sup>。高耐熱性・高選択性・高耐放射線性が特徴として挙げられる無機イオン交換体の中でも、シリケート系材料は低環境負荷、低コストといった観点から注目を集めている。シリカ（SiO<sub>2</sub>）中のSi（IV）をAl（III）へ同型置換すると、骨格が負電荷を帯びるとともに、骨格外に交換可能なカチオンを有することができるようになる。このような材料として、結晶性のアルミノシリケートであるゼオライトがよく知られており、洗剤のビルダーや放射能汚染水の除染、有害重

金属の除去などに利用されている<sup>[1, 3, 4]</sup>。一方で、非晶質アルミノシリケートについての研究例は少ない。我々は、触媒調製法の一つである共沈法をアルミノシリケートの調製に応用することにより、ゼオライトのように塩基性条件下で加熱せずともシリコンとアルミニウムが酸素を介して結合した均一な非晶質アルミノシリケートを得ることができることを見出している<sup>[5, 6]</sup>。既往の研究ではこの非晶質アルミノシリケートはゼオライト合成の前駆体として利用されているのみであるが、アルミニウムと電荷補償カチオンがシリカマトリックス中に均一に存在することから、それ自身が良好かつ安価なイオン交換体となり得ると期待される。本稿では、非晶質アルミノシリケートの調製とそのイオン交換体としての応用、局所構造解析の結果を述べる。

### 2. 非晶質アルミノシリケートの調製

塩基性のNa<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>水溶液と酸性のAl<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>水溶液をSi/Al比が3となるように調製し、そ

〒113-8656

東京都文京区本郷7-3-1

TEL 03-5841-7368

FAX 03-5800-3806

E-mail: k\_iyoki@chemsys.t.u.tokyo.ac.jp

これらの水溶液を混合して中和反応を起こすことで非晶質アルミノシリケートを得た。Fig. 1 (a) に示す通りペリスタリックポンプを用いて一定の流量で供給する方法 (slow mixing) と Fig. 1 (b) に示す通り一気に混合する方法 (rapid mixing) で比較を行った。また, slow mixing では Si/Al 比が 1 および 5 の水溶液を用いた非晶質アルミノシリケートの調製も行った。得られた固体は遠心分離によって洗浄・回収した後に 80 °C オープンで乾燥させた。生成物評価は, XRD, SEM, ICP-AES,  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR, 高エネルギー X 線全散乱などにより行った。

原料 Si/Al 比を 3 とし, 異なる混合方法により得られた非晶質アルミノシリケートの SEM 像と  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR スペクトルを Fig. 2 に示す。SEM 像には Si/Al 比と Na/Al 比も表記している。Fig. 2 (a) の SEM 像によると, どちらも粒径 50 nm 以下の粒子の凝集体であり, 大きな差異はないことが明らかとなった。組成を比較すると, slow mixing で得られた試料は Na/Al 比が 1 に近くチャージバランスが取れているのに対し rapid mixing で得られた試料は 1 より著しく低いことが明らかとなった。Fig. 2 (b) の  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR スペクトルを比較すると, slow mixing は 54 ppm 付近に 4 配位アルミニウムに由来するシグナルのみが見られるが, rapid mixing は 0 ppm 付近に 6 配位アルミ

ニウムに由来するシグナルも見られる。また, 4 配位アルミニウムのシグナルの半値幅を比較すると slow mixing の半値幅の方が狭い。これらの結果から, slow mixing で調製した試料には全てのアルミニウムがシリカマトリックス中に 4 配位で比較的均一に組み込まれていることが明らかとなった。一方で, rapid mixing で調製した場合にはシリカマトリックス中に組み込まれずイオン交換サイトを形成しない 6 配位アルミニウムが存在し, Na/Al 比も大きく 1 を下回ったものと考えられる。これらのアルミノシリケートはどちらも XRD においてブロードなピークのみが見られ, 非晶質であることが確認された。高エネルギー X 線全散乱による二体分布関数から, アルミノシリケート 4 員環のリング構造に帰属されるピークが, slow mixing の場合により強調されており, 4 員環の形成が示唆された。また, rapid mixing サンプルにおいて水酸化アルミニウムの Al-O 結合に起因するショルダーピークが見られた。ラマン分光測定においても同様の結果が示唆されたことから, slow mixing の場合に, より均一にアルミニウムが導入されたと考えられる。

Fig. 3 に slow mixing で調製し, 異なる原料 Si/Al 比で得られた非晶質アルミノシリケートの SEM 像と  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 測定結果を示す。なお, Fig. 3 (b) の“原料 Si/Al = 3”のスペク

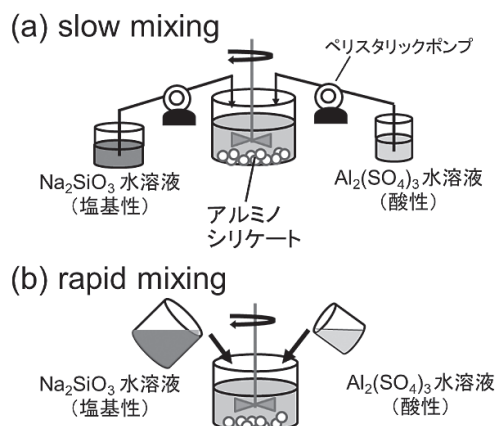


Fig. 1 共沈法による非晶質アルミノシリケートの調製

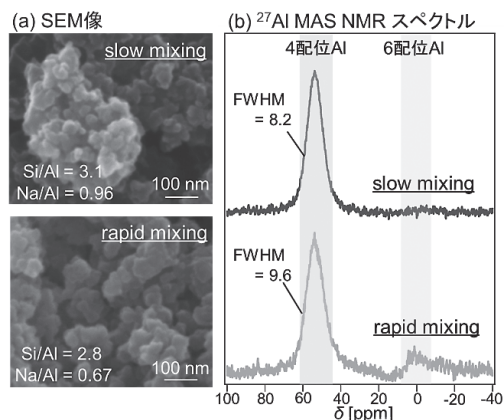


Fig. 2 原料 Si/Al = 3 で調製した試料の (a) SEM 像, (b)  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR スペクトル

トルは Fig. 2 (b) に示した“slow mixing”のスペクトルと同じである。Fig. 3 (a) の SEM 像より、原料 Si/Al 比が異なる場合でも morphology に大きな差異は見られなかった。Fig. 3 (b) の  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR スペクトルを比較すると、原料 Si/Al = 1 では 6 配位アルミニウムのシグナルが観測され、Na/Al 比も 0.64 と 1 を大きく下回った。これは原料水溶液の Si/Al 比が低く、シリケート種と反応できないアルミニウムが存在したためだと考えられる。原料 Si/Al = 3 以上では、アルミニウムが全てシリカマトリックス中に均一に組み込まれていることがわかる。以降のイオン交換実験は、アルミニウムが全て 4 配位でシリカマトリックス中に組み込まれており、イオン交換容量の高い slow mixing, 原料 Si/Al = 3 で得られた非晶質アルミノシリケートを用いて行った。

### 3. 無機イオン交換実験

非晶質アルミノシリケート中の電荷補償カチオンと同じカチオンの硝酸塩と交換したいカチオンの硝酸塩または臭化物塩を任意の比で、0.1 mol equiv. per L となるように純水に溶解させ、イオン交換水溶液を調製した。そこに調製したアルミノシリケートを固液重量比 3:2500 となるように投入し、29 °C、24 時間以上振とうさせ、イオン交換を行った。このイオン交換

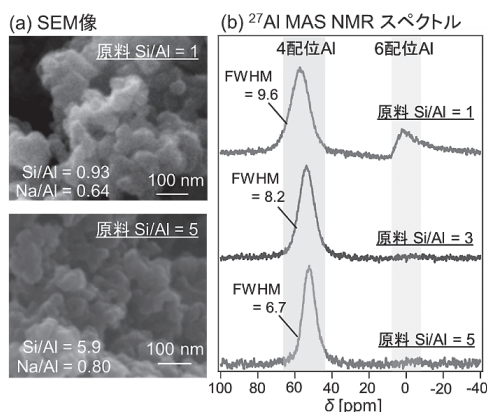


Fig. 3 slow mixing で調製した試料の (a) SEM 像, (b)  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR スペクトル

実験は 24 時間で十分に平衡に達することを確認している。また、 $\text{Sr}^{2+}$  除去実験は純水に硝酸ストロンチウムを任意の濃度で溶かし、固液重量比 3:2500 となるようにアルミノシリケートを投入し 24 時間以上振とうさせて行った。イオン交換終了後は遠心分離により洗浄・回収した。イオン交換の評価は ICP-AES 測定, CHN 元素分析測定によって固体非晶質アルミノシリケート中の各元素を定量することにより行った。 $\text{Sr}^{2+}$  除去実験は分配係数  $K_d$  値により評価した。下記に算出式を示す。

$$K_d = \frac{C_0 - C}{C} \times \frac{V}{m}$$

$K_d$  [mL g $^{-1}$ ],  $C$ : 平衡濃度 [mol L $^{-1}$ ],  $C_0$ : 初期濃度 [mol L $^{-1}$ ],  $V$ : 水溶液体積 [mL],  $m$ : 交換体重量 [g]。

Fig. 4 に種々のカチオンへイオン交換実験を行うことにより得られたイオン交換等温線を示す。Fig. 4 (a) より、アルカリ金属カチオン間のイオン交換選択性は  $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ , Fig. 4 (b) より二価金属カチオン間のイオン交換選択性は  $\text{Sr}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$  の順であることが明らかとなった。この序列から、イオン交換選択性は水和エネルギーと水和イオン半径に影響されると考察された。Table 1 に各カチオンの水和エネルギーと水和イオン半径を示す<sup>[7,8]</sup>。水和エネルギーの絶対値が小さいカチオンは脱水和により水和水の分だけサイズを小さくしやすいため、バルク内のイオン交換サイトへ入り込みやすく選択性が高くなると考えられる。ま

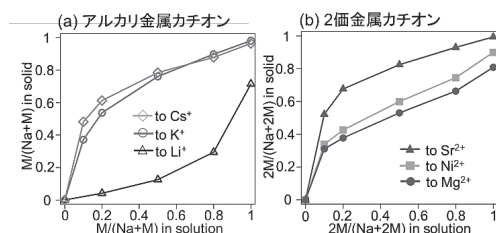


Fig. 4 (a) アルカリ金属カチオン, (b) 二価金属カチオンへのイオン交換等温線

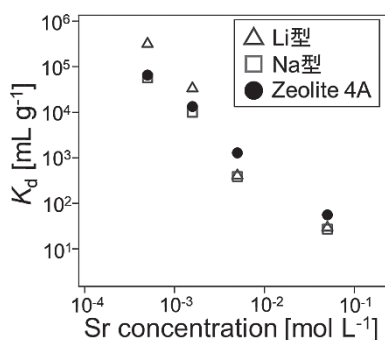
Table 1 イオン交換に用いたカチオンの水和エネルギー<sup>[7]</sup>, 水和イオン半径<sup>[8]</sup>, イオン半径<sup>[8]</sup>

	水和エネルギー/kJ mol <sup>-1</sup>	水和イオン半径/Å	イオン半径/Å
Li <sup>+</sup>	-475	3.82	0.94
Na <sup>+</sup>	-365	3.58	1.17
K <sup>+</sup>	-295	3.31	1.49
Cs <sup>+</sup>	-250	3.29	1.69
Mg <sup>2+</sup>	-1830	4.28	0.65
Ni <sup>2+</sup>	-1980	4.04	0.70
Sr <sup>2+</sup>	-1380	4.12	1.13
*TMA <sup>+</sup>	-	3.67	3.47
*TEA <sup>+</sup>	-	4.00	4.00
*TPA <sup>+</sup>	-	4.52	4.52

\*TMA = tetramethylammonium, TEA = tetraethylammonium, TPA = tetrapropylammonium

た, 水和イオン半径が小さいカチオンほど電荷密度が高く, 負に帯電したイオン交換サイトへ引き付けられやすくなるため, 小さい水和イオン半径もイオン交換選択性に有利に働くと考えられる。

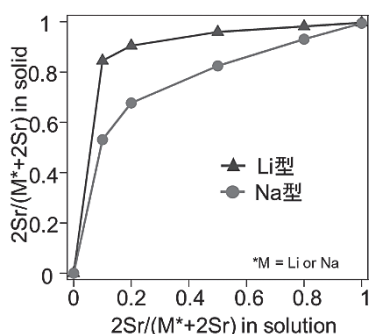
選択性の高かった Sr<sup>2+</sup> について, 希薄水溶液からの除去実験結果を Fig. 5 に示す。共沈法非晶質アルミノシリケートの他に, 放射性 Sr<sup>2+</sup> 除去に利用されているゼオライト 4A, また, 共沈法非晶質アルミノシリケートからイオン交換により調製した Li 型の非晶質アルミノシリケートを用いて実験を行った。その結果, Na 型の共沈法非晶質アルミノシリケートではゼオライト 4A と同等の K<sub>d</sub> 値が, Li 型の非晶質アルミノシリケートではゼオライト 4A を上回る K<sub>d</sub> 値が得られた。これは Li<sup>+</sup> の非晶質アルミノシリケートに対する親和性が低く, Fig. 6 に示す通り Na<sup>+</sup> よりも Sr<sup>2+</sup> へと交換されやすかつ

Fig. 5 Sr<sup>2+</sup> 除去実験における K<sub>d</sub> 値

たためと考えられる。この結果から, 電荷補償カチオンを変えることで, 共沈法で調製した非晶質アルミノシリケートのイオン交換特性を調整できることが示唆された。

#### 4. 嵩高い有機カチオンへのイオン交換実験

Na 型の共沈法非晶質アルミノシリケート及び比較対象として X 型ゼオライト (Si/Al = 1.25, Na/Al = 1) において, 0.1M の臭化テトラメチルアンモニウム (TMA) 水溶液, 臭化テトラエチルアンモニウム (TEA) 水溶液, 臭化テトラプロピルアンモニウム (TPA) 水溶液を用いてそれぞれ 29°C, 60°C, 90°C, 150°C でイオン交換実験を行った結果を Fig. 7 に示す。その結果, X 型ゼオライトと比べ共沈法非晶質アルミノシリケートには嵩高い 4 級アルキルアンモニウムカチオンがより導入されることが確認された。また, 温度を上げることで 4 級アルキルアンモニウムカチオンが共沈法非晶質アルミノシリケートにより導入されることが明らかになった。これは頑強な骨格構造を有するゼオライトでは細孔径以上のサイズのカチオンは内部のイオン交換サイトに進入できないのに対し, 非晶質アルミノシリケートは構造がよりフレキシブルであるため, 嵩高い有機カチオンのイオン交換が実現したものと考えられる。

Fig. 6 Na 型, Li 型の共沈法非晶質アルミノシリケートを用いた Sr<sup>2+</sup> へのイオン交換等温線

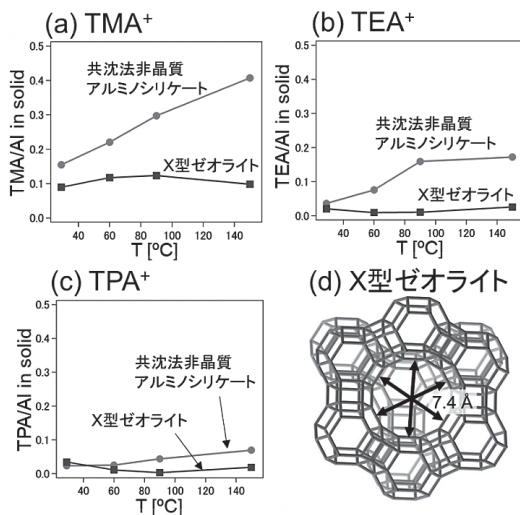


Fig. 7 (a) TMA<sup>+</sup>, (b) TEA<sup>+</sup>, (c) TPA<sup>+</sup> へのイオン交換実験結果, (d) X型ゼオライトの構造

## 5. おわりに

共沈法において、原料を一定の流量で混合することで得た非晶質アルミノシリケートは、一気に混合して調製したサンプルよりも均一なアルミニウム環境を有する構造であると考えられる。そのイオン交換特性においては、(1) 水和エネルギーの絶対値が小さい、(2) 水和イオン半径が小さいカチオンほど選択性が高いと考察された。それを応用して電荷補償カチオンをLi<sup>+</sup>に変えることでSr<sup>2+</sup>除去におけるK<sub>d</sub>値の向上を達成した。また、ゼオライトでは難しい嵩高いカチオンを捕集・イオン交換可能であることが明らかになった。本研究の一部はSPring-8のBL04B2ビームラインにおいて実験を行い(プロポーザルNo. 2018B0155, 2019A0155, 2019B0155)、文科省プロセスサイエンスプロジェクト(JPMXP0219192801.)の助成を受けたものである。

## 引用文献

- [1] イオン交換 高度分離技術の基礎 妹尾学ら 講談社サイエンティフィク (1991).
- [2] R. W. Grimshaw *et al.* (黒田六郎, 渋川雅美 訳), Ion-exchange: Introduction to Theory and Practice 丸善株式会社 (1981).
- [3] S. Wang *et al.*, *Chem. Eng. J.* 156 (2010) 11–24.
- [4] Y. Watanabe *et al.*, *J. Ion Exchange* 24 (2013) 75–81.
- [5] N. Koike *et al.*, *Dalton Trans.* 46 (2017) 10837–10846.
- [6] N. Koike *et al.*, *Chem. Lett.* 47 (2018) 897–900.
- [7] Y. Marcus *et al.*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87 (1991) 2995–2999.
- [8] E. Nightingale *et al.*, *J. Phys. Chem.* 63 (1959) 1381–1387.