

4. K^+ , Br^- イオン記憶イオン交換体の開発 (No.8907)

鈴木 喬 (山梨大学)

1. 一般に海水のように多量に存在するイオン (Na^+ , Cl^-) 系から価数の等しい同符号微量イオン (K^+ , Br^-) を選択的に分離採取することは容易ではない。そこで本研究において我々は K^+ あるいは Br^- を選択的に採取するために、これら両イオンだけを記憶させた無機系イオン交換体を開発することを目的とした。今回は K^+ イオン記憶イオン交換体に関する現在までの検討結果を報告する。

2. K^+ を格子イオンとしてトンネル構造中に保持できる $K_2W_4O_{13}$ および $KNbWO_6$ を、前者は K_2CO_3 と WO_3 とを 1 : 4 のバジ組成比で混合後 750℃、72時間の固相反応により、後者は K_2CO_3 、 Nb_2O_5 、 WO_3 を 1 : 1 : 2 のバジ組成比で混合し 900℃、1時間の固相反応によりそれぞれ合成した。合成試料中の K^+ を $NaCl$ 水溶液、 $NaNO_3$ 熔融塩、 HNO_3 水溶液中で Na^+ 、 H^+ とイオン交換させ $Na_xK_{2-x}W_4O_{13}$ 、 $H_xK_{2-x}W_4O_{13}$ 、 $H_xK_{1-x}NbWO_6$ 等の「 K^+ イオン記憶イオン交換体」を創製しそれら創製物の K^+ 記憶能を種々検討した。

3. 2. で創製した種々の試料の K^+ 記憶を種々検討した結果、特に $H_xK_{1-x}NbWO_6$ に優れた特性のあることが判明した。すなわち、表に示す如く $H_{0.17}K_{0.83}NbWO_6$ 0.1g を K^+ 、 Na^+ 共存水溶液 40cm³ に加え 25℃で 24時間反応させた結果、液中に共存する Na^+ の量が増加しても、ほぼ一定量 0.1 mol/l の K^+ がイオン交換除去されること、すなわち、 $H_xK_{1-x}NbWO_6$ には目的とする K^+ 記憶能という優れた特性が秘められていることが判明した。

Table Ion-exchange removal of K^+ in ($KCl + NaCl$) aqueous solutions by T- $H_xK_{1-x}NbWO_6$ samples

$K^+ : Na^+$ (μmol)	K^+		Na^+		pH change
	original concentration (mmol/l)	removal amount (mmol/l)	original concentration (mmol/l)	removal amount (mmol/l)	
40 : 0	1.10	0.15	0	-	5.6→5.6
40 : 40	1.05	0.10	1.78	0.05	5.8→3.9
40 : 80	0.93	0.08	3.83	0.05	5.8→3.9
40 : 160	1.08	0.10	-	-	5.8→3.9

4. K^+ , Br^- イオン記憶イオン交換体の開発 (No.8907)

鈴木 喬 (山梨大学)

1. 研究目的

海中の最大資源である塩化ナトリウム (Na^+Cl^-) をイオン交換膜電気透析法により採取する場合、その Na^+ および Cl^- と化学的特性の類似している K^+ および Br^- は同時に濃縮され、 $NaCl$ の品質に悪影響を与えることはよく知られている。一般に海水のように多量に存在するイオン (Na^+ , Cl^-) 系から価数の等しい同符号微量イオン (K^+ , Br^-) を選択的に分離採取することは容易ではない。そこで本研究において我々は K^+ あるいは Br^- を選択的に採取するために、これら両イオンだけを記憶させた無機系イオン交換体を開発することを目的とした。すなわち、 K^+ あるいは Br^- を格子イオンとして安定に保持できる本研究の代表者である鈴木が提案している「格子イオン交換体」に分類できる特殊な構造の無機系イオン交換体を先ず合成し、その中の K^+ , Br^- を Na^+ , H^+ , Cl^- 等で強引に、しかし構造を変える事無くイオン交換させた“物”を創製できれば、その“物”の中で Na^+ , H^+ , Cl^- は居心地が悪く不安定であり、 K^+ , Br^- と選択的に容易にイオン交換し元の安定構造である K^+ , Br^- 含有格子イオン交換体にもどるであろうと考えた。つまり、この“物”が K^+ , Br^- イオン記憶イオン交換体としての特性を有するであろうと考えた訳である。

2. 研究方法

2. 1 タングステン酸カリウム ($K_2W_4O_{13}$) の合成

K_2CO_3 と WO_3 (和光純薬 K. K 試薬特級) とを 1 対 4 のバッチ組成比で混合後、 $750^\circ C$ 、72 時間の固相反応により合成した。得られたタングステン酸カリウム ($K_2W_4O_{13}$) 結晶は黄色針状であった。合成試料を粉末 X 線回折法により同定し、洗浄、乾燥後、実験に使用した。合成物の結晶構造を Fig. 1 に示す。構造は正方形タングステンブロンズに類似し、歪んだ WO_6 八面体と KO_{14} と KO_{18} の配位多面体からなる。構造中には c 軸に沿って 2 種類のトンネル、即ち 6 個の WO_6 八面体より作られる六角形のトンネルと、六角形のトンネル内を結ぶ WO_6 八面体より作られる五角形のトンネルが存在する。両トンネル内に K^+ が存在するため、 K^+ はイオン交換可能であると考えられる。

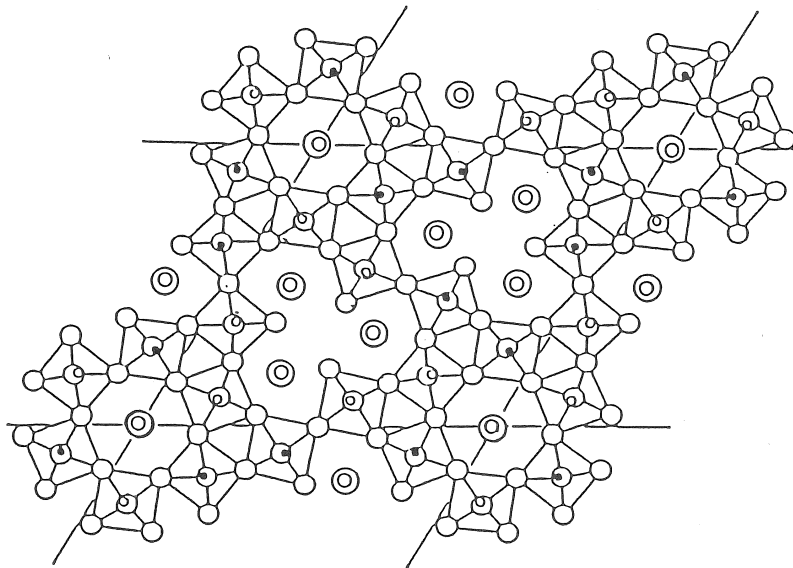


Fig. 1 Crystal structure of synthetic $K_2W_4O_{13}$

◎ K^+

2. 2 $KNbWO_6$ の合成

タングステンブロンズ型構造の $KNbWO_6$ (以下 T- $KNbWO_6$) 試料は K_2CO_3 、 Nb_2O_5 、 WO_3 (和光純薬K, K製試薬特級) を1対1対2のバッチ組成比で混合し、 $1000^\circ C$ で熔融反応により合成した。得られた T- $KNbWO_6$ 結晶は淡緑色であった。パイロクロア型構造の $KNbWO_6$ (以下 P- $KNbWO_6$) は K_2CO_3 、 Nb_2O_5 、 WO_3 を1対1対2のバッチ組成比で混合し、 $900^\circ C$ で1時間の固相反応により合成した。得られた P- $KNbWO_6 \cdot H_2O$ 結晶は無色で、粉末X線回折法により同定し、洗浄、乾燥後実験に使用した。

2. 3 ブロム含有アパタイト [$Ca_{10}(PO_4)_6Br_2$ 、 $Pb_{10}(PO_4)_6Br_2$] の合成

ブロムアパタイト [$Ca_{10}(PO_4)_6Br_2$] (BrAp) の合成は、熔融法、水熱法及び湿式法により試みた。熔融法は、 $Ca(OH)_2$ 、 $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ 、過剰の $CaBr_2 \cdot 2H_2O$ を出発原料とし、密封された白金のつぼ内で $800^\circ C$ 2日間反応させた。水熱法は、 $(NH_4)_2HPO_4$ 、過剰の $CaBr_2 \cdot 2H_2O$ を出発原料とし、初期pH値を調整し、 $200^\circ C$ の飽和水蒸気下で4日間反応させた。湿式法は約 $100^\circ C$ の $CaBr_2 \cdot 2H_2O$ と HN_4Br の混合溶液中に $(NH_4)_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ 水溶液を1時間で滴下して行った(湿式1)。尚反応中のpHは種々の値に調整した。鉛ブロムアパタイト [$Pb_{10}(PO_4)_6Br_2$] (PbBrAp) の合成は、約 $100^\circ C$ の

$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中に $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ と過剰の NH_4Br の混合溶液を1時間で滴下して行った(湿式2)。合成物の同定は赤外分光、粉末X線回折法により行い、その組成はICP発光分析、イオンクロマトグラフ法により決定した。

2.4 2.1、2.2、2.3で合成した K^+ および Br^- 含有化合物中の K^+ 、 Br^- を NaCl 水溶液、 NaNO_3 熔融塩、 HNO_3 水溶液中で Na^+ 、 H^+ あるいは Cl^- とイオン交換させ、 $\text{Na}_x\text{K}_{2-x}\text{W}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{H}_x\text{K}_{2-x}\text{W}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_x\text{Br}_{2-x}$ 等の「 K^+ 記憶イオン交換体」、「 Br^- 記憶イオン交換体」を創製し、それら創製物の K^+ 、 Br^- に対する記憶機能を種々検討した。

3. 研究結果および考察

3.1 タングステン酸カリウム系の K^+ 記憶能

Fig. 2 に2.1で合成した $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ 中の K^+ の NaNO_3 、 LiNO_3 、 RbNO_3 熔融塩中での陽イオン交換挙動を示した。 Na^+ との交換反応では5時間で試料中の K^+ の約60%が交換し

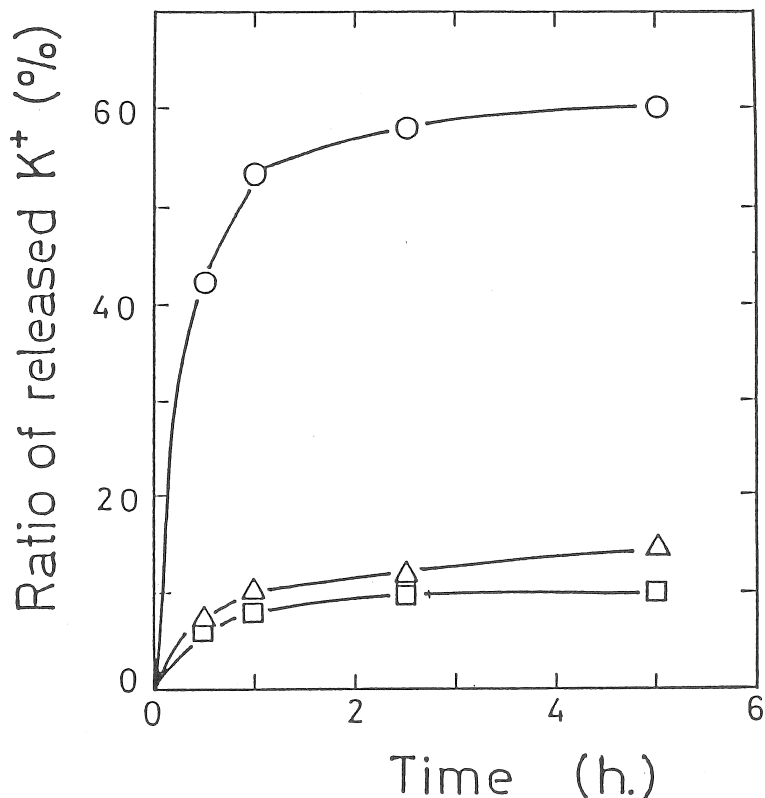


Fig. 2 Time-course of the ion-exchange removal behaviors of Na^+ , Li^+ and Rb^+ in molten nitrate solutions by K^+ in the $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ samples

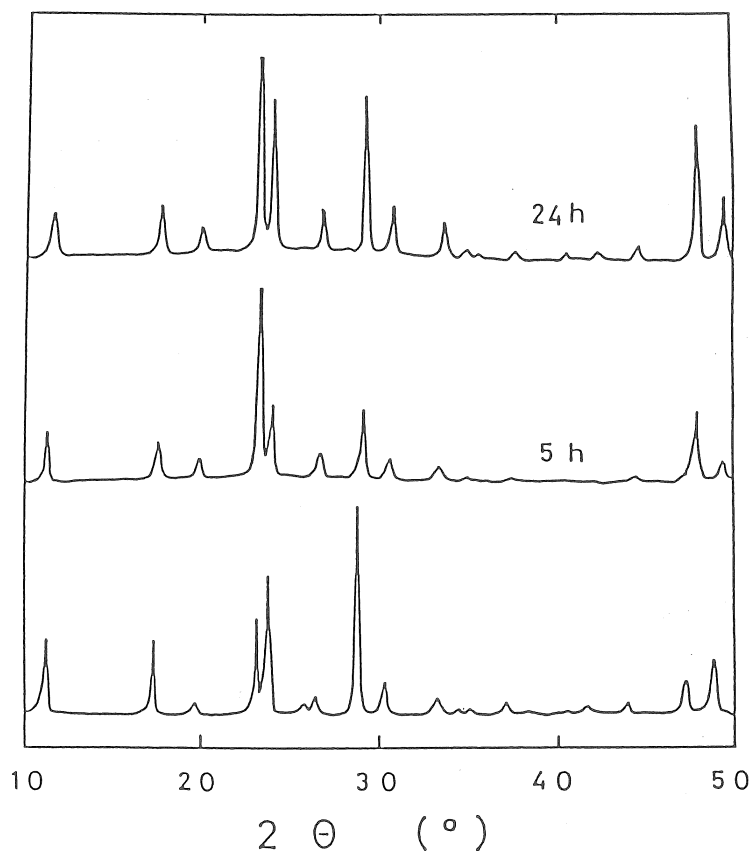


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the $K_2W_4O_{13}$ samples before and after the uptakes of Na^+

12時間反応後で交換率が68%とほぼ一定になる結果より、比較のために示した Li^+ 、 Rb^+ との交換率より大きい事が判明した。Fig. 3 に経時変化に伴う粉末X線回折図形を示した。24時間イオン交換反応後も構造破壊は認められず、格子の収縮に伴いピーク的位置が高角側に移動したのみであった。Fig. 4 に種々の交換率に対する格子定数変化を示した。交換率の増加に伴い a 軸は急激に収縮したのに対し、c 軸の収縮率は僅かであり、24時間反応後で $a=15.301(2)\text{Å}$ 、 $c=3.786(1)\text{Å}$ と指数づけが可能であった。このことは、トンネルが c 軸に平行であることと符合する。これらの結果より生成物中で Na^+ の含有量の多いタングステン酸カリウム ($Na_{1.36}K_{0.64}W_4O_{13}$) でも初期のトンネル構造を維持している事が判明した。一般に完全なナトリウム塩であるタングステン酸ナトリウム ($Na_2W_4O_{13}$) の安定型は層状構造を有する事が知られている。したがって、 Na^+ 含有量の多いトンネル構造である $Na_{1.36}K_{0.64}W_4O_{13}$ 中の Na^+ は不安定であり、水溶液中の K^+ を選

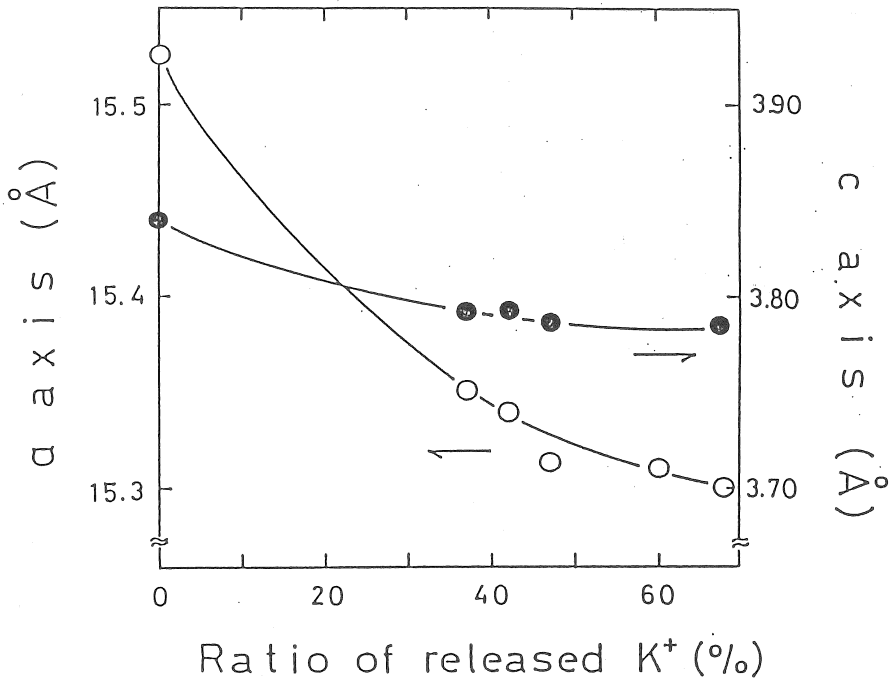


Fig. 4 Lattice constants of the Na⁺-exchanged potassium tungstates

○ : a axis ● : c axis

択的にイオン交換採取し、安定なトンネル構造の完全カリウム系タングステン酸カリウム ($K_2W_4O_{13}$) に変化するであろうと期待され、本研究の目的である K⁺記憶イオン交換体としての可能性を有している。ところが、25~80℃の KCl 水溶液中ではほとんどイオン交換反応は起らなかった。すなわち、トンネル構造中で Na⁺は予想外に安定であり、容易に水溶液中の K⁺とイオン交換しない事が判明した。そこで交換体中の Na⁺をより不安定にするためにタングステン酸カリウムを330℃の硝酸ナトリウム浴中で短時間(5~10分)処理する手法を試みた。Na⁺とのイオン交換の結果生成したナトリウム含有タングステン酸カリウム ($Na_{0.52}K_{1.48}W_4O_{13}$) のX線図 Fig. 5 (b) には原試料の Fig. 5 (a)と異なりピークが2つに割れる現象が生じた。この生成物試料には前述の長時間処理して生成させた試料と異なり1.1mmol・dm⁻³の KCl 水溶液中から60℃で24時間後にこの試料1gあたり0.3mmol のカリウムがイオン交換除去された。すなわち、この短時間処理した試料には60℃の KCl 水溶液中の K⁺をイオン交換除去する機能のある事が見出さ

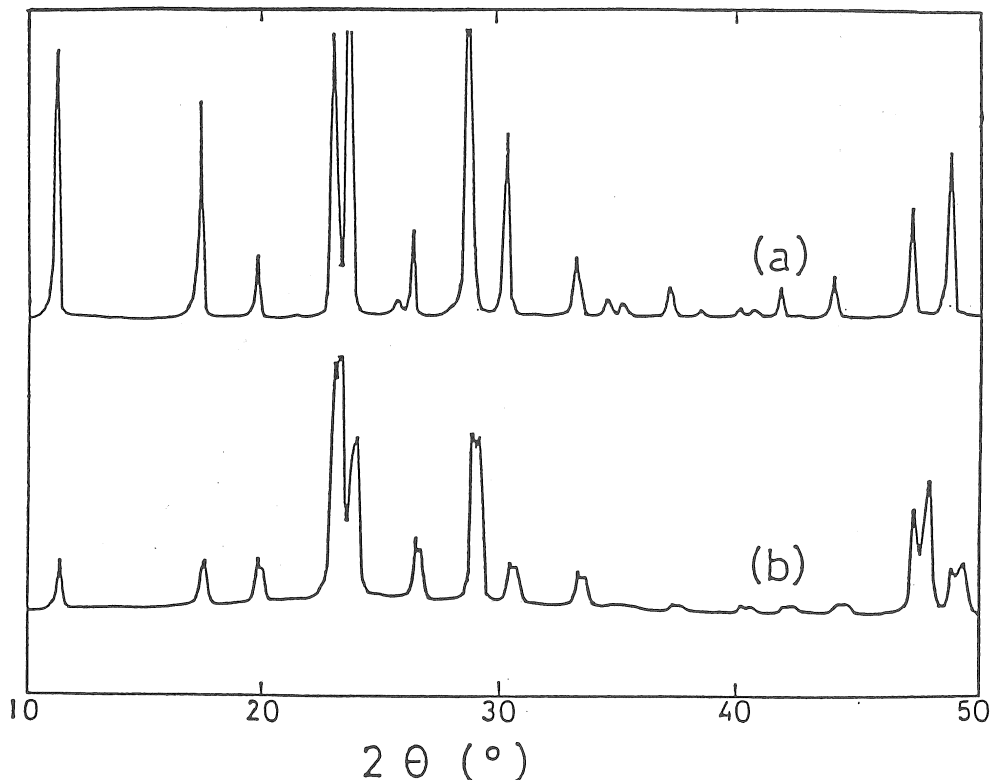


Fig. 5 X-ray powder patterns
 (a) original $K_2W_4O_{13}$
 (b) $Na_{0.52}K_{1.48}W_4O_{13}$

れた。現在 K^+ に対する選択性を検討中である。次に Na^+ ではなくてプロトン (H^+) でイオン交換する手法を試みた。Fig. 6 に 1 g の $K_2W_4O_{13}$ 中の K^+ と $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の HNO_3 水溶液中の H^+ との 25°C における反応の経時変化を示した。反応は 12 時間でほぼ平衡に達し、最終的に K^+ の約 13% が除去された。 K^+ と H^+ の反応モル比はほぼ 1 : 1 である事、反応平衡に達した試料の格子定数は $a = 15.588(3) \text{ \AA}$ 、 $c = 3.852(1) \text{ \AA}$ となり反応前の格子定数 $a = 15.526(4) \text{ \AA}$ 、 $c = 3.840(1) \text{ \AA}$ よりも膨張した事、TG-DTAの結果より 200°C 付近に脱水によるとみられる重量減少があった事等によりトンネル内の K^+ と交換したイオンは H_3O^+ であると考えられる。すなわち、反応後においても骨格構造は保持されておりこの反応は K^+ と H_3O^+ のイオン交換反応によって進行する事が判明した。このような反応物の 1 例としてプロトン含有タングステン酸カリウム ($H_{0.25}K_{1.75}W_4O_{13}$) を取り上げ、その K^+ 、 Na^+ 共存水溶液中の K^+ に対する選択性を検討した結果を Table 1 に示した。表より Na^+ の含有率の増加に伴い、 K^+ のイオン交換取り込み量は減少するが Na^+

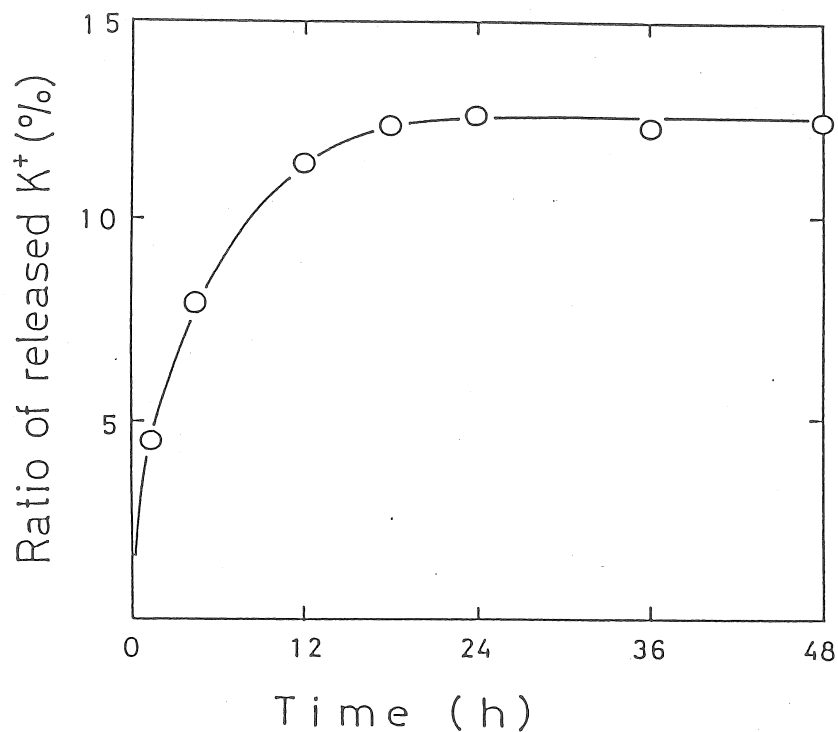


Fig. 6 Time dependence of cation-exchange reactions of $K_2W_4O_{13}$ with H^+ in 1M HNO_3 solution

Table 1 K^+ -exchange removal behaviors in (KCl + NaCl) aqueous solutions by $H_{0.25}K_{1.75}W_4O_{13}$ samples

Na ⁺ : K ⁺ (ppm)	Na ⁺		K ⁺		pH change
	original concentration (mmol/l)	removal amount (mmol/l)	original concentration (mmol/l)	removal amount (mmol/l)	
0 : 40	0		1.10	0.61	5.6 → 3.3
40 : 40	1.08	0.35	1.05	0.31	5.6 → 3.2
80 : 40	3.62	0.33	1.06	0.32	5.6 → 3.2

と K^+ の原液の濃度比が 1 : 1 から 2 : 1 に増加しても K^+ の除去量に変化しないという優れた特性が得られており、酸処理タングステン酸カリウムは K^+ の選択的除去剤としての可能性を有する事が判明した。

3. 2 ニオブタングステン酸カリウム系の K^+ 記憶能

2. 2 で合成した T-KNbWO₆、P-KNbWO₆ 中の K^+ を Na^+ 、 H^+ でイオン交換した各種試料について K^+ 記憶能を種々検討した結果、T-H_xK_{1-x}NbWO₆ に優れた特性のある事が判明した。すなわち、Table 2 に示す如く T-H_{0.17}K_{0.83}NbWO₆ 0.1g を K^+ 、 Na^+ 共存水溶液 40 cm³ に加え 25℃ で 24 時間反応させた結果、液中に共存する Na^+ の量が増加しても、ほぼ一定量 0.1mmol/l の K^+ がイオン交換除去されること、換言すれば T-H_xK_{1-x}NbWO₆ には K^+ に対する高選択性、すなわち、目的とする K^+ 記憶能という特性が秘められている事が判明した。

Table 2 Ion-exchange removal of K^+ in (KCl + NaCl) aqueous solutions by T-H_xK_{1-x}NbWO₆ samples

$K^+ : Na^+$ (ppm)	K^+		Na^+		pH change
	original concentration (mmol/l)	removal amount (mmol/l)	original concentration (mmol/l)	removal amount (mmol/l)	
40 : 0	1.10	0.15	0	-	5.6→5.6
40 : 40	1.05	0.10	1.78	0.05	5.8→3.9
40 : 80	0.93	0.08	3.83	0.05	5.8→3.9
40 : 160	1.08	0.10	-	-	5.8→3.9

3. 3 ブロム含有アパタイト系の検討

2. 3 のそれぞれの手法を詳細に検討した結果、① 水熱法と湿式法では pH が 4.0 以下で CaHPO₄ が、pH が 4.0 以上で水酸アパタイト [Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂、HAp] が生成しており目的とするブロムアパタイト [Ca₁₀(PO₄)₆Br₂、BrAp] は合成不可能であった。② 熔融法では Fig. 7 の粉末 X 線図、Fig. 8 の赤外吸収スペクトル図から明らかなように BrAp の合成が可能であった。③ 2. 3 の湿式法(2) で鉛ブロムアパタイト [Pb₁₀(PO₄)₆Br₂、PbBrAp] の合成が可能であった (Fig. 7、Fig. 8 参照)。

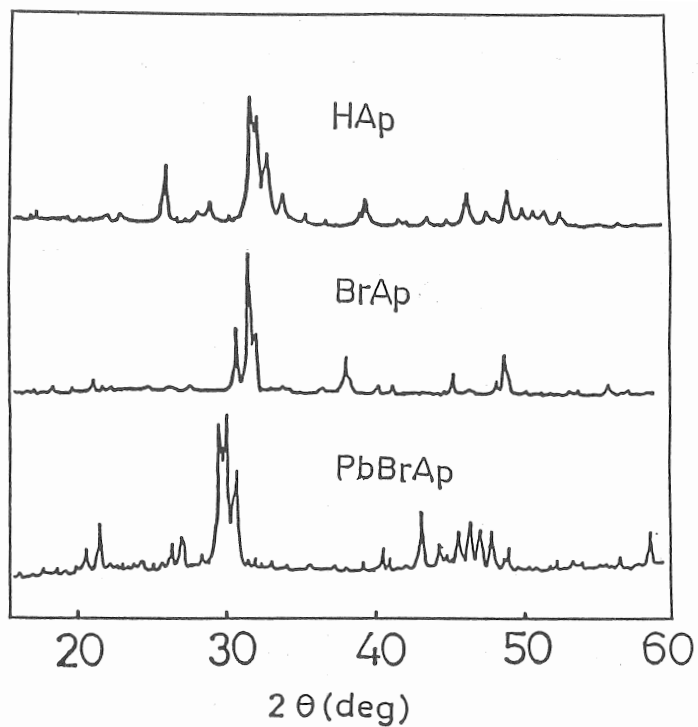


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of HAp, BrAp and PbBrAp

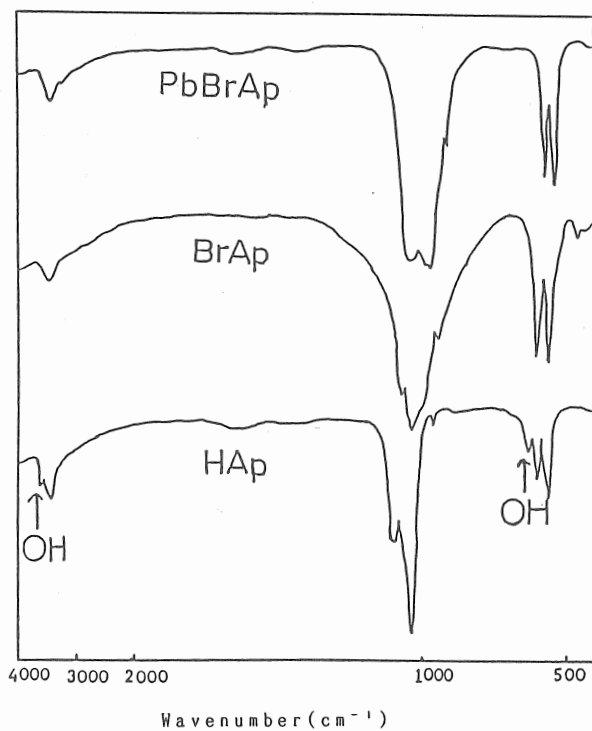


Fig. 8 IR spectra of HAp, BrAp and PbBrAp

④ ②、③で合成に成功した BrAp と PbBrAp 中の Br⁻ は KCl 水溶液中の Cl⁻ と Table 3 に示す如くほぼ 1 : 1 のモル比で陰イオン交換反応をすることが判明した。

Table 3 Ion-exchange behaviors of Cl⁻ in KCl aqueous solutions by BrAp and PbBrAp samples

	BrAp				PbBrAp			
original concentration of Cl ⁻ (mmol/l)	9.42				3.88			
reaction time (h)	2h	8h	24h	48h	2h	8h	24h	48h
removal amount of Cl ⁻ (mmol/l)	0.13	0.14	0.31	0.36	0.19	0.21	0.26	0.27
released amount of Br ⁻ (mmol/l)	0.13	0.15	0.31	0.48	0.19	0.23	0.30	0.32
molar ratio Cl ⁻ : Br ⁻	1:1.00	1:1.07	1:1.00	1:1.33	1:1.00	1:1.10	1:1.15	1:1.19

4. 今後の課題

以上 K⁺、Br⁻を格子イオンとして記憶させておきこれらイオンだけを選択的にイオン交換除去可能な新しい無機系イオン交換体の開発状況について述べてきた。現在 K⁺ に関しては 3. 2 の系が有望であることが明らかになりつつあるので、この系に関しては特に研究を進展させるつもりである。Br⁻ に関しては未だ初歩の段階であるがイオン記憶イオン交換体なる新しい概念に基づいて研究を進展させたいと考えている。

Development of Potassium and Bromide Ions Memorized Inorganic
Ion-exchangers

Head Investigator Takashi SUZUKI

Collaborator Michihiro MIYAKE

Collaborator Shizuo SUGITA

Department of Applied Chemistry and Biotechnology,
Faculty of Engineering, Yamanashi University

Summary

To develop potassium ion memorized inorganic ion-exchangers, potassium ions of specially selected synthetic $K_2W_4O_{13}$ and $KNbWO_6$ samples, which have tunnel crystal structures, have been ion-exchanged for sodium ions in molten sodium nitrate at 330 °C or for protons in aqueous nitric acid solutions at 25 °C.

Proton-exchanged potassium tungstates (for example, $H_{0.25}K_{1.75}W_4O_{13}$ and $H_{0.17}K_{0.83}NbWO_6$) were found to have the feasibility of the potassium memorized exchangers, but sodium-exchanged potassium tungstates ($Na_xK_{2-x}W_4O_{13}$) were not easily exchanged for potassium ions in aqueous solutions at room temperature, because of stabilized sodium ions in the exchanged samples.

To develop bromide ion memorized exchangers, $Ca_{10}(PO_4)_6Br_2$ and $Pb_{10}(PO_4)_6Br_2$ have been synthesized and the anion-exchange characteristics of Br^- in them for Cl^- in aqueous solutions have been investigated.

The development of bromide ion memorized exchangers is now the first stage and details will be discussed in following reports.