

9316 金属イオン分離濃縮のための無機-有機複合ホスト化合物の開発

助成研究者:町田 正人(宮崎大学 工学部)

共同研究者:木島 剛(宮崎大学)

海水中のウラン、リチウム資源は将来のエネルギー開発に欠くことのできないがきわめて希薄であるために選択吸着剤を用いた分離濃縮技術の開発が注目されている。有機ホスト化合物として知られるカリックスアレーンやクラウンエーテルはそれぞれ UO_2^{2+} および Li^+ と選択的に錯形成し、同位体認識能をも有する誘導體も開発されている。これら有機ホスト分子はイオン認識能の点では無機イオン交換体に比べてきわめて優れているが、実用的には適当な固体の担体に固定化することによって有用性はさらに高まると考えられる。本研究ではクラウンエーテルとして1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane(TDCO)をリン酸ジルコニウム(ZrP)層間に包接、固定化し、そのイオン捕捉能を検討した。また、無機-有機複合ホスト化合物を素子化する上で重要になる膜化技術に関する基礎的知見を得るために無機層状化合物の成膜法および膜微細構造の制御法について検討した。

クラウンエーテル分子はそれ自身疎水性が強く単独では無機層間に取り込むことが困難であったがTDCOを用いることによって容易に複合体を得ることができた。 γ -ZrPと α -ZrPではTDCOに対する反応性、包接量のいずれにおいても γ -ZrPの方が優れていることが分かった。XRD測定結果より γ -ZrP-TDCO系1~2mol/molの複合体ではTDCOはその分子面をZrP層に対して平行に向けた二分子層を形成しているものと思われる。また、この複合体を水中に長時間分散させると層間距離は1.84nmから1.67nmへ減少し、単分子層型に変換されたことが推定される。複合体のLiイオン交換能は無機ホストであるZrPのイオン交換容量にほぼ一致するが、一部のTDCOの溶出もまた確認された。TDCOを層間に固定し、繰返しのイオン交換に耐え得る構造にするには、層間での化学結合形成が必要となる。例えば無機ホストとしてZrPのカルボキシルエチル誘導體をTDCOとアミド結合によって固定化するなどの手法を今後検討する必要がある。また、複合体のイオン交換能、交換部位、選択能などより詳細な分析が必要になる。

一方、層状無機ホストの成膜は膨潤性のMontの場合、分散ゾルを用いて比較的容易にディップコーティングが可能なが分かった。この手法を利用して多孔質アルミナ基板上に約1nmのスリット状細孔を有する Al_2O_3 架橋型Mont膜の調製が可能になった。 Al_2O_3 架橋を部分的に行い、イオン交換部位を残したまま多孔質化した無機-有機複合ホストの合成法について今後検討する必要がある。

9316 金属イオン分離濃縮のための無機-有機複合ホスト化合物の開発

助成研究者: 町田 正人(宮崎大学 工学部)

共同研究者: 木島 剛(宮崎大学)

1. 研究目的

海水エネルギー資源として注目されるリチウムやウランなどの微量金属成分を効率良く分離濃縮するプロセスの開発は将来的にきわめて重要性の高い課題である。本研究は特定の金属イオンと特異的に錯形成する有機ホスト分子をインターカレートした無機層状化合物の合成法、構造およびイオン交換能を検討した。また、無機-有機複合ホスト化合物を素子化する上で重要になる膜化技術に関する基礎的知見を得るために無機層状化合物の成膜法および膜微細構造の制御法について検討した。

海水中のウラン、リチウム資源は将来のエネルギー開発に欠くことのできないがきわめて希薄であるために選択吸着剤を用いた分離濃縮技術の開発が注目されている。有機ホスト化合物として知られるカリックスアレーンやクラウンエーテルはそれぞれ UO_2^{2+} および Li^+ と選択的に錯形成し、同位体認識能をも有する誘導体も開発されている。これら有機ホスト分子はイオン認識能の点では無機イオン交換体に比べてきわめて優れているが、実用的には適当な固体の担体に固定化することによって有用性はさらに高まると考えられる。

木島らによってこれまで報告されているようにシクロデキストリン、カリックスアレーンなどの有機ホスト分子は無機層状化合物の層間にインターカレートされ、無機-有機複合ホスト化合物を形成する[1-5]。シクロデキストリン(CD)との複合体を例に挙げるとその構造的特徴としてCu-モンモリロナイト(Mont)系の場合、CD分子の空洞軸が無機シートと垂直に配向した垂直単分子層あるいは二分子層型をとる。これに対してリン酸ジルコニウム(ZrP)系では平行二分子層型の配置をとる(図1,2)。この傾向はCD分子の空洞開口部が親水性、外表面部が疎水性で、その上ZrPよりもMontの方が層間表面または層間陽イオンを含む表面近傍層の親水性がはるかに大きいことに起因している。すなわち、層間の幾何学的配列は有機ホスト分子間および有機ホスト分子-無機層間の親水的あるいは疎水的相互作用の影響を強く受けるため、多様な構造制御が可能になる。有機ホスト分子の配列をゲスト分子が内部まで拡散可能な多孔性を持たせるように最適化すれば無機層状化合物の層空間へのインターカレーションと有機ホスト分子との錯形成という二段階のホスト-ゲスト反応により、優れたイオン認識能の発現が期待される。また、層空間での有機ホスト分子との錯形成によって金属イオンのインターカレーションの駆動力を増加できる。

2. 研究方法

2.1 無機層状化合物のアルカリ金属イオン交換能の測定

典型的なイオン交換性無機層状化合物Na-Mont、 α -ZrP、 γ -ZrPおよびそのカルボキシルエチル誘導体($\text{Zr}(\text{PO}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{COOH})_{1.64}(\text{HPO}_4)_{0.36}$, 以下ZrP·EtCOOH)のLi、Naイオン交換能を測定した。Na-Montは1N HNO_3 で処理し、H-型として用いた。 $[\text{Li}^+] = [\text{Na}^+] = 5 \text{ mM}$ の水溶液50 mlに各試料0.15 gを加えて室温で24時間攪拌した。溶液中のLiおよびNaイオン濃度は原子吸光法によって調べた。

2.2 無機層状化合物-クラウンエーテル複合体の合成とイオン交換能の評価

クラウンエーテルはアルカリ金属イオンなどを選択的に取り込むホスト分子として知られている。このホスト分子を層状化合物の層間に固定すると、分子内空洞と分子間隙の包接・分離機能が相乗的に働き、特異的なイオン認識能をもつ材料となることが期待される。そこで本研究では1,4,10,13-Tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane(TDCO)をリン酸ジルコニウム層間に包接、固定化し、そのイオン捕捉能を検討することを目的とした。 α -および γ -ジルコニウムと種々の濃度のTDCOを水溶液中で5日間振とうした。反応生成物を遠心分離後5回洗浄し、固相を真空乾燥した後、X線回折(XRD)測定およびTG測定を行った。種々の濃度のLiCl水溶液中に分散させ、2日間反応させた。反応後、固相と液相に分け、液相については原子吸光法により、Liイオン残存量を測定し、固相については真空乾燥後、XRD測定を行った。

2.3 イオン交換性層状粘土鉱物の成膜

無機層状化合物は層間に種々の化学種を取り込むことによって多様な構造変換が可能になる。本研究では無機層状化合物の構造変換を利用した機能性多孔質膜の開発を目的として、膨潤性粘土の成膜および微細構造制御法を検討した。Mont、フッ素粘土などの膨潤性層状化合物の分散ゾルを多孔質アルミナ基板上にディップコーティング、乾燥、熱処理する操作を繰り返して成膜した。試料の層間陽イオンを多核水酸化アルミニウムイオン($[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$, PAH)でイオン交換した後、加熱処理して得られるアルミナ架橋型層状化合物についても同様に成膜を試みた。膜の結晶構造および微細構造をそれぞれXRDおよび走査型電子顕微鏡によって調べた。

3. 研究結果および考察

3.1 モンモリロナイト、リン酸ジルコニウムおよびその誘導体のアルカリ金属交換能

H-Mont、 α -および γ -ZrPおよびZrPEtCOOHのLi/Naイオン交換能を測定したと

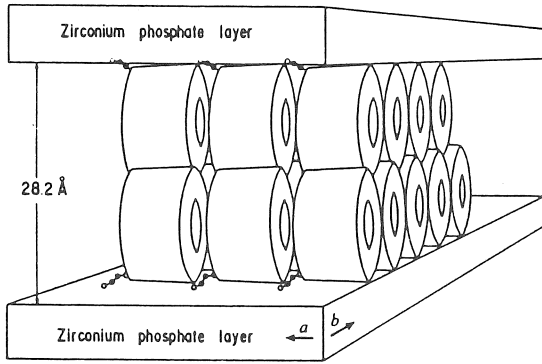


図1 α -ZrP-シクロデキストリン (CDen) 複合体の結晶構造.

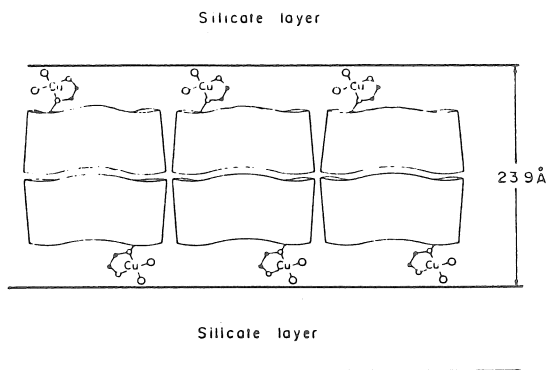
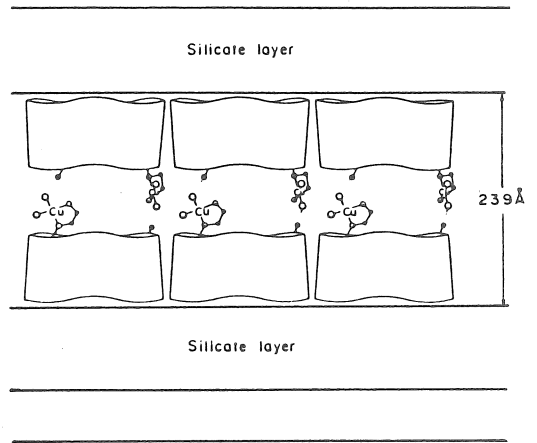


図2 Cu-Mont-シクロデキストリン (CDen)複合体の結晶構造.

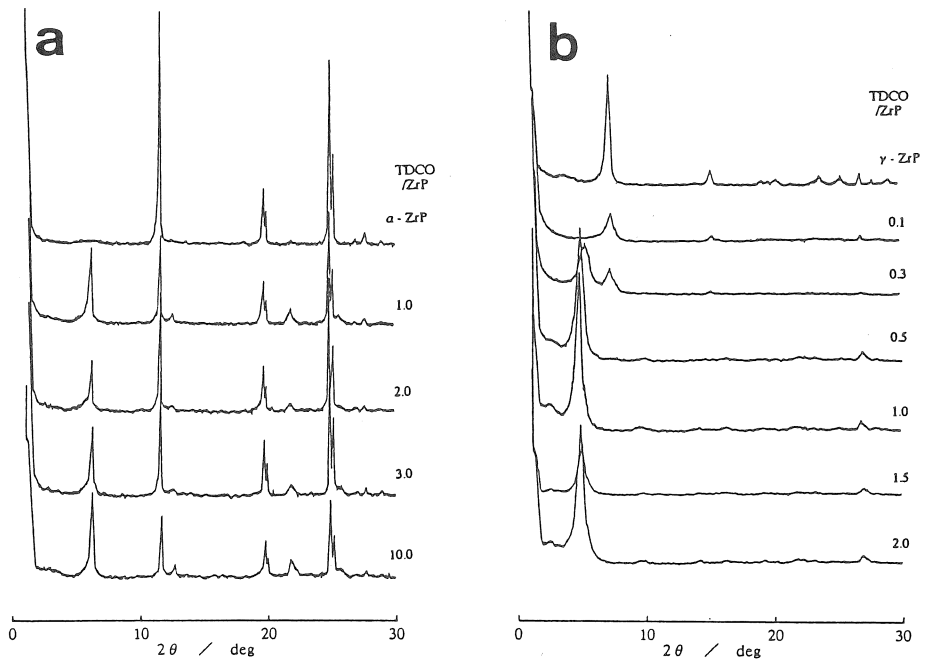


図3 a) α -ZrP-TDCOおよびb) γ -ZrP-TDCO複合体のXRDパターン.
TDCO/ZrP : TDCOとZrPの混合モル比

ころ、H-Montで最大約0.7mol/molのイオン交換容量が確認されたが顕著なLi選択性は認められなかった。これらの化合物の層間距離はゲストイオンのサイズによって比較的容易に変化するため、特定イオン取込みのためには層間修飾が必要と言える。そこで以下では、そのモデル系としてクラウンエーテル類似分子とリン酸ジルコニウムとの複合体の合成について検討した。

3.2 リン酸ジルコニウム-クラウンエーテル複合体の合成とイオン交換能の評価

α -および γ -ZrP-TDCO系のXRDパターンを図3に示す。 α -ZrP-TDCO系ではTDCO添加量1~10mol/molにおいて層間距離1.42nmの複合体が、 γ -ZrP-TDCOでは添加量0.5~2mol/molの試料において層間距離1.84nmの複合体が生成したことを示している。 γ 系ではZrPが全て複合体に変換されているのに対して、 α 系ではホスト層と複合対が共存している。また、これらの複合対のTG測定より求めた包接量の変化を図4に示す。 α 系では1~10mol/molの広い範囲にわたって包接量は $x=0.11$ で一定であるのに対して、 γ 系においては添加量の増加にともない包接量も急激に増加して $x=0.37$ で平衡に達している。

以上のことから、 γ -ZrPと α -ZrPではTDCOに対する反応性、包接量のいずれにおいても γ -ZrPの方が優れていることが分かった。 γ -ZrP-TDCO系1~2mol/molの複合体ではTDCOはその分子面をZrP層に対して平行に向けた二分子層を形成しているものと思われる。また、この複合体を水中に長時間分散させると層間距離は1.84nmから1.67nmへ減少し、単分子層型に変換されたことが推定される。

γ -ZrP-TDCO複合体に対するLiイオンの包接量と包接層の厚さ Δ との関係を図5に示す。 γ -ZrP-TDCO複合体は γ -ZrP単体に比べて、水溶液中のLiイオンを容易に交換吸着し、その最大吸着量は γ -ZrPの交換容量に相当する2mol/molに達した。この反応はTDCOの溶出を伴うが、複合体の Δ はLiイオンの最大吸着時においてもなお単分子層型に相当する0.51nmに保持されている。現在、TDCOの溶出を防ぐ目的で、単にインターカレートするだけでなく、化学結合形成により、TDCO分子を層間に固定化する方法について検討中である。例えば木島らはZrPのエチルカルボキシル誘導体とアミンを層間で反応させる層間アミド化法を見いだしており[6,7]、本反応系においても有望な固定化法として期待できる。

3.3 イオン交換性層状粘土鉱物の成膜と膜の微細構造制御

無機-有機複合ホスト膜を作成する上での知見を得るために種々の無機層状化合物の成膜法についても検討を進めた。このうち最も成膜性に優れたNa-Montの原料粉体および多孔質基板上に形成した膜表面のSEM写真をアルミナ多孔質基板とともに図6に示す。原料粉体は数 μ mの板状粒子から構成されており、その多くは10 μ m

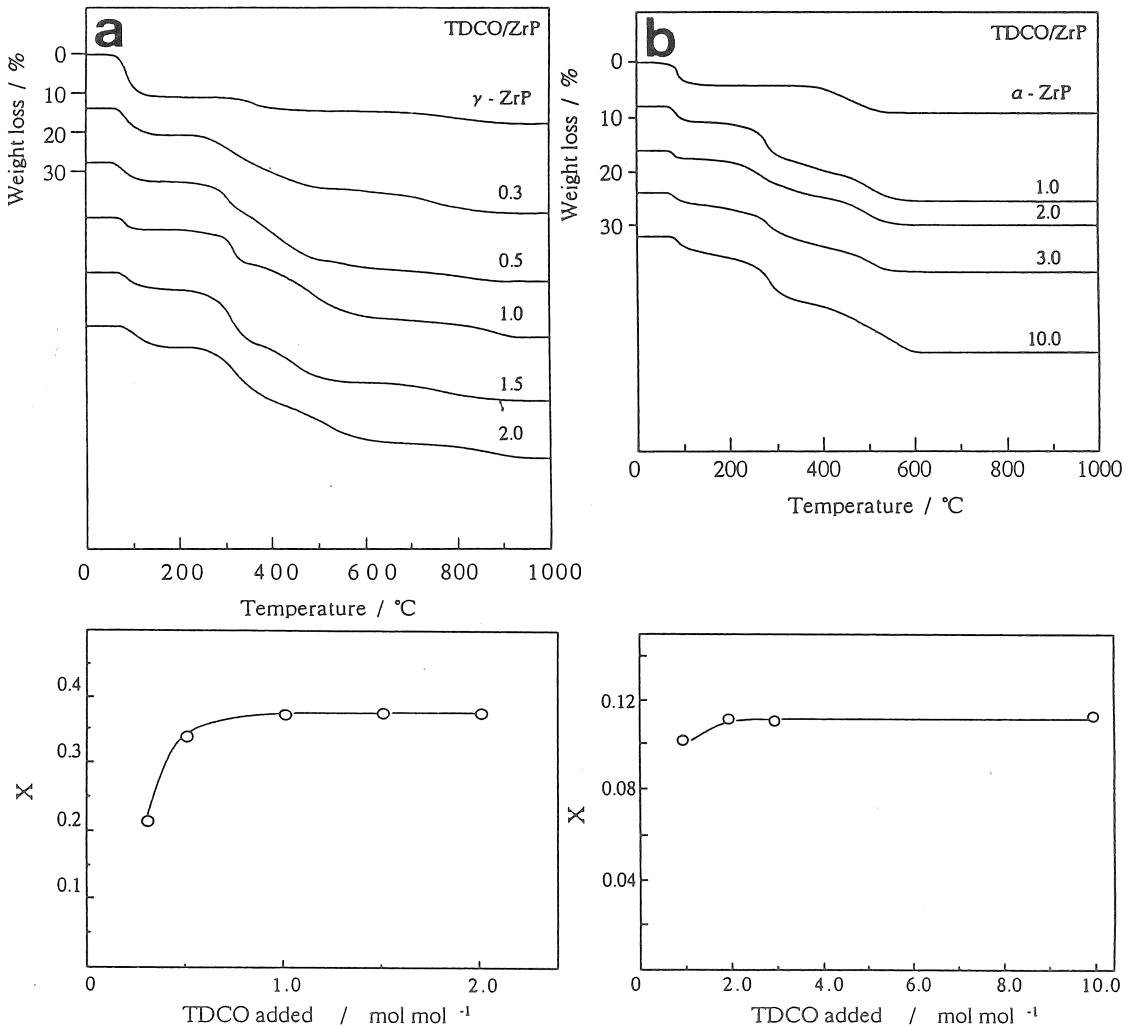


図4 a) α -ZrP-TDCOおよびb) γ -ZrP-TDCO複合体のTG曲線およびTDCO包接量.TDCO/ZrP : TDCOとZrPの混合モル比 (xは式量当たりの包接モル数)

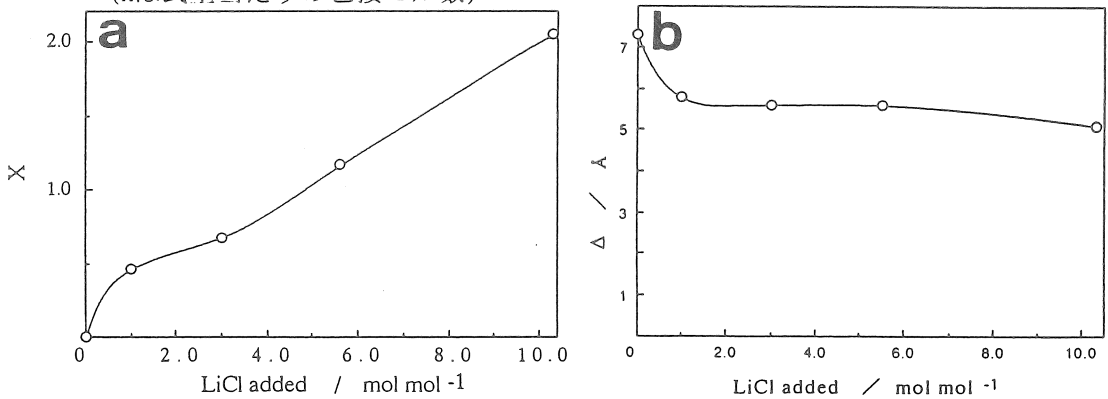


図5 a) γ -ZrP-TDCO複合体のLi交換量(xは式量当たりのLiモル数)および b) Liイオン交換後の包接層の厚さ.

以上の凝集体を形成している。一方、7回コーティングを繰り返して得られたNa-Mont膜はフッ素粘土系に比べて、より均一かつ緻密な表面構造を有し、粒界やクラックなどはないものの、 $1\mu\text{m}$ 以下の微小なピンホールが確認された。アルミナ基板の微細構造との比較から明らかなように、基板表面はMont膜で均一に被覆されており、基板細孔は全く観察できない。

得られたNa-Mont膜のXRDパターンを粉体試料と比較して図7a, bに示す。 $2\theta = 7.4\text{deg}$ に認められる層間方向の周期性を反映する回折線の相対強度は、粉体試料に比べて膜の方が大きい。すなわち、ディップコーティングによって調製したNa-Mont膜においてはシリケート層が基板面に水平になるように配向した構造を有することが推定される。

層空間におけるイオンの拡散速度を高めるには膜の細孔構造制御が必要になる。このためには例えば、層間を部分的に金属酸化物で架橋、多孔質化することが望まれる。そこで次にNa-MontをPHAでイオン交換後、熱処理によって層間内でのアルミナ支柱の形成を試みた。調製した架橋体のXRDパターンを図7cに示す。層間距離に対応する回折線はNa-Montに比べて低角度側にシフトし、 Al_2O_3 支柱の形成によって層空間の幅は 0.28nm から 0.89nm へと変化した。窒素吸着法によって試料の細孔分布を求めたところ、約 1nm 以下の細孔が多く認められ、XRDの結果と良く対応している。

Al_2O_3 架橋型Montの成膜法としてi)Na-MontのPHAイオン交換体の分散ゾルをディップコーティングおよびii)成膜したNa-MontをPHA溶液で処理する方法を検討した。i)の方法ではPAHのイオン交換とともにMontは分散性を失うために成膜は不可能であった。一方、ii)の方法では膜化したNa-MontとPAHとのイオン交換は比較的にスムーズに進行し、 200°C 加熱処理によって図7dに示すような Al_2O_3 架橋型Mont膜が得られた。 Al_2O_3 架橋型膜のSEM写真(図8)から明らかなように、膜表面は膨潤、乾燥時の収縮に伴う編目状の起伏が観察されるがクラックの形成はなく、緻密な構造は維持されている。膜の透過性をHeガス透過法によって評価したところ Al_2O_3 架橋型MontではNa-Mont膜に比べて細孔の増加によってガス透過速度は向上した。

5. 今後の課題

Liイオン交換能を有する無機-有機複合ホスト化合物の合成および無機ホストの成膜法、微細構造制御法について検討した。クラウンエーテル分子はそれ自身疎水性が強く単独では無機層間に取り込むことが困難であったがTDCOを用いることによって容易に複合体を得ることができた。複合体のLiイオン交換能は無機ホストであるZrPのイオン交換容量にほぼ一致するが、一部のTDCOの溶出もまた確認された。TDCOを層間に固定し、繰り返しのイオン交換に耐え得る構造にするには、層間での

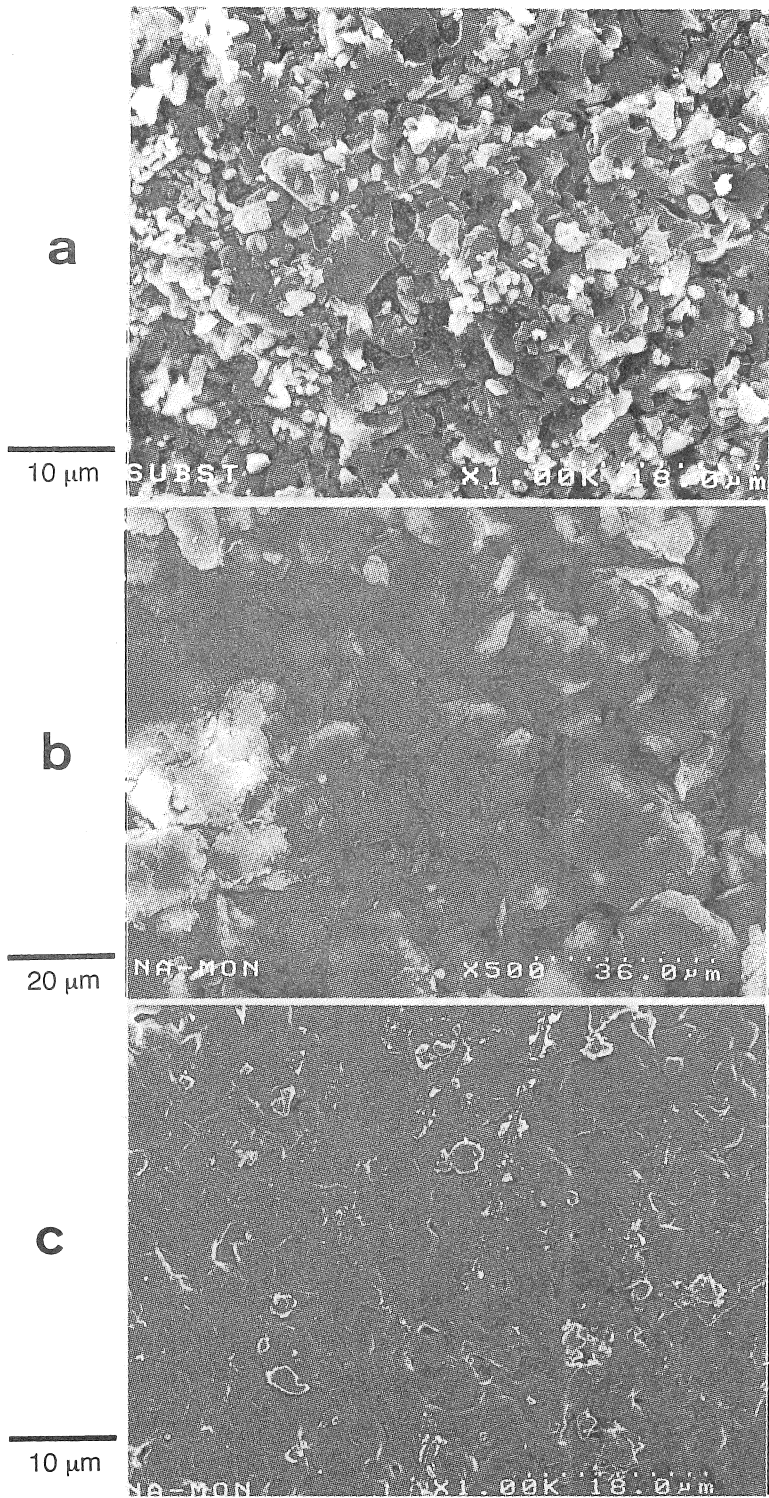


図6 a)多孔質アルミナ基板、b)Na-Mont粉体およびc)Na-Montコーティング膜のSEM写真。

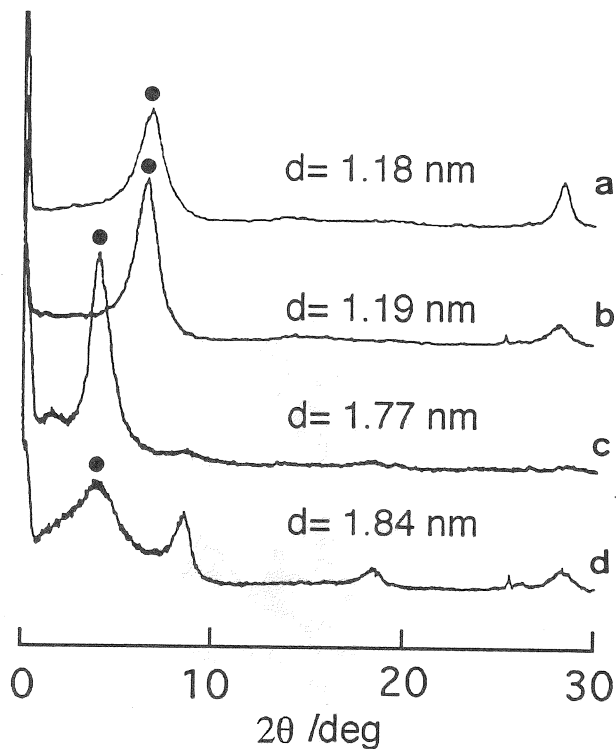
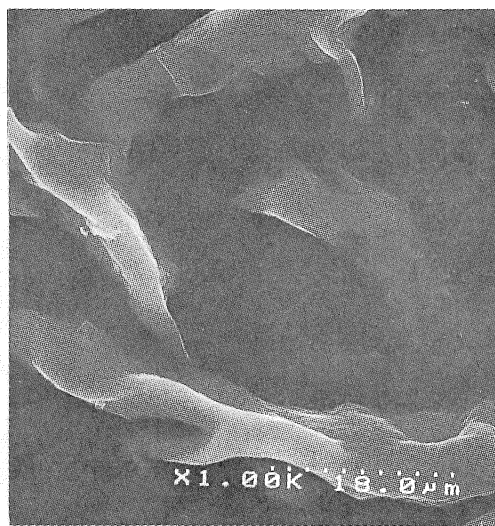
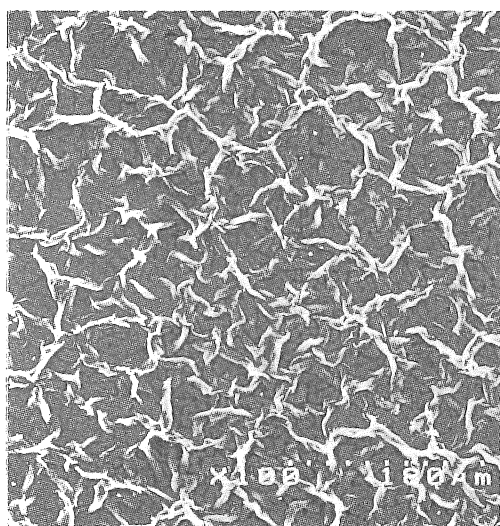


図7 Na-Montおよび Al_2O_3 架橋型Mont (300°C焼成)のXRDパターン.
a)Na-Mont粉体、b)Na-Mont膜、c) Al_2O_3 -架橋型Mont粉体、
d) Al_2O_3 -架橋型Mont膜
d値は層間距離を示す



100 μm

図8 Al_2O_3 -架橋型Mont膜のSEM写真.

10 μm

化学結合形成が必要となる。例えば無機ホストとしてZrPのカルボキシルエチル誘導体をTDCOとアミド結合によって固定化するなどの手法を今後検討する必要がある。また、複合体のイオン交換能、交換部位、選択能などより詳細な分析が必要になる。

一方、層状無機ホストの成膜は膨潤性のMontの場合、分散ゾルを用いて比較的容易にディップコーティングが可能なが分かった。ZrPなど分散性の低いホストについてもpH制御によって分散性をしめすことを利用し、成膜化できると考えられる。Al₂O₃架橋を部分的に行い、イオン交換部位を残したまま多孔質化した無機-有機複合ホストの合成法について今後検討する必要がある。

参考文献

- [1] T.Kijima, J.Tanaka, M.Goto, Y.Matsui, *Nature*, 310, 5972 (1984).
- [2] T.Kijima, Y.Matsui, *Nature*, 322, 6079 (1986).
- [3] T.Kijima, *J. Inclusion Phenom.*, 4, 333 (1986).
- [4] T.Kijima, K.Ohe, S.Shinkai, T.Nagasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 65, 2510 (1992).
- [5] T.Kijima, Y.Kato, K.Ohe, M.Machida, *Proc. Workshop on Calixarenes and Related Compounds* (1993).
- [6] T.Kijima, Y.Kawagoe, K.Mihara, M.Machida, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (24) 3827 (1993).
- [7] T.Kijima, S.Watanabe, M.Machida, *Inorg. Chem.*, in press

A Study on Inorganic-Organic Composite Host Materials
for Recovery of Metal Ions

Masato MACHIDA and Tsuyoshi KIJIMA
Department of Materials Science, Faculty of Engineering
Miyazaki University

Summary

Inorganic layer compounds exhibit high capacities as a cation exchanger, but they are generally less selective. Much attention has been devoted to new families of microporous materials which can be obtained by the pillaring of inorganic layered compounds with polynuclear complex ions or bulky organic molecules. In particular, the combination with organic host molecules, e.g., calixarenes, cyclodextrins, or crown ethers are quite interesting. In the present study, we attempted to develop a novel class of such organic and inorganic double-host materials, with the expectation that they would act as including agents with high selectivity. Calixarenes as well as cyclodextrin having cationic or hydrophilic character can be incorporated into montmorillonite or zirconium phosphate (*a*- and *g*-ZrP). The arrangement and the quantity of these interlayer organic hosts were deduced from X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetry (TG), respectively. The interlayer arrangement varied with depending on the interactions between organic hosts and those between organic hosts and inorganic layers. For the combination with crown ether compounds, 1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (TDCO) was used as an intercalant because the aza-groups of this organic host were expected to react easily with inorganic layers via hydrophilic interaction. The XRD studies during intercalation suggested that TDCO molecules were incorporated into the interlayer spacing of ZrP as bilayer configuration with their molecular plane parallel to the inorganic layer. The *g*-ZrP-TDCO complex showed Li-ion exchange property much more faster than neat *g*-ZrP.

Fabrication of membranes from inorganic layer compounds must be another problem for the practical application as an ion exchanger. This study revealed that dip-coating of sol obtained from swelling layer compounds (such as montmorillonite) can produce membranes with high quality. Also, the partial pillaring of interlayer spacing with aluminum oxide is effective to provide the porous membrane structure.