博士論文

吸着剤としてのマイクロポーラス結晶の材料化学的研究

(Material-chemical study on microporous crystals as adsorbents)

2025年9月

藤 原 惠 子

山口大学大学院創成科学研究科

目　次

第一章

緒　言

第一章　　緒言

1–1　本研究の背景

マイクロポーラス結晶とは、三次元的フレームワーク構造中に原子レベルの大きな細孔をもつ化合物群を指し、一般に細孔内には水分子や交換性陽イオンが分布している。その代表例として、所謂「ゼオライト」と呼ばれる多孔性含水アルミノ珪酸塩やゼオライト類似構造をもつ多孔性含水チタン珪酸塩などが挙げられる。これらは、分子ふるい膜・触媒・吸着剤・イオン交換剤・蓄熱剤など多岐にわたる実用材料として広く用いられている。例えば、細孔内に分布する水分子の吸脱着に伴う熱収支を利用し、マイクロポーラス結晶を蓄熱剤として用いたヒートポンプが、工場排熱や太陽熱などの低温熱源の有効利用を目指した新たな省エネルギーシステムとして注目され、その開発と実用化に大きな期待が寄せられている（鎌田ら, 2020）。一方、マイクロポーラス結晶がもつイオン交換特性を利用し、その放射性元素除去剤への応用が福島第一原発事故以来注目されてきた。原発事故による放出量が多く半減期が長い Cs と Sr をはじめ汚染水に含まれる種々の放射性元素をより高効率に回収・除去するためのイオン交換剤の探索・開発が切望されており、将来の予測不能な原発事故に備えるためにも不可欠である。マイクロポーラス結晶で見られる蓄熱能力やイオン交換能力などの優れた特性の多くは、フレームワーク原子・交換性陽イオン・水分子の相互作用と密接に関係していると考えられることから、イオン交換によって細孔内の結晶学的環境を変えることがそれら特性を向上させるための有効な手段の一つである。そのような結晶学的重要性のため、マイクロポーラス結晶の特性の発現原因を理解する上で、詳細な結晶構造の理解が不可欠である。まずは、本研究で取り上げる各種マイクロポーラス結晶の結晶構造について概観する。

1–2　本研究で検討したマイクロポーラス結晶の結晶構造

「ゼオライト」とは、狭義には、後述の構造的特徴をもつ多孔性含水アルミノ珪酸塩に対する総称である。その一般式は$M_{x/n}[Al_xSi_yO_{2(x+y)}]\cdot mH_2O$（$n$：交換性陽イオン$M$の価数）と表される。構造的には、Si/$AlO_4$四面体がすべての頂点を共有して結合した三次元フレームワーク構造を形成し、そのフレームワーク構造中にナノスケールの大きな細孔をもつのが特徴である。ゼオライトのフレームワーク構造は、一般に、酸素を介して隣接したSi/Al原子を線で結び、その線分上に位置する酸素原子を省略して表記されることが多い。その表記法で図示してできた多角形を「員環」と呼ぶ。幾つかの員環で形成された多面体がフレームワーク構造の構成単位となり、フレームワーク構造は幾つかの構成単位の組合せで構築されることになる。その構成単位は、例えば$[4^{12}6^28^6]$などと表記される。この場合、構成単位が、12個の4員環、2個の6員環、6個の8員環から構成された多面体であることを示している。

細孔内には、水分子や交換可能な陽イオンが分布している。フレームワーク中のSiO_4四面体は局所的に電気的中性を保っているが、AlO_4四面体においてはAl原子1つに対して電子が1つ余計に分布する。そのためフレームワーク構造は負に帯電しているが、交換性陽イオンが細孔内を占有することによって電荷補償されている。この際、交換性陽イオンは、フレームワーク酸素と水分子の両方あるいはそのどちらか一方によって配位され、フレームワーク酸素と直接結合するか、配位した水分子とフレームワーク酸素との水素結合を介して細孔内で吸着されている。さらに、水素結合は水分子間でも形成されうる。このように、細孔内での交換性陽イオンと水分子の吸着は静電相互作用に起因しており、その結合力は比較的弱い。そのため、交換性陽イオンは他の陽イオンと容易にイオン交換可能であると同時に、水分子は容易に吸脱着可能であるという特徴をもつ。近年、「ゼオライト」という名称が広義に解釈され、アルミノ珪酸塩以外の組成でもゼオライト類似構造をもつ多孔性化合物（マイクロポーラス結晶）であれば、「ゼオライト」と呼ばれることも多い。しかし、本論文では、狭義に「ゼオライト」と称することとする。

ゼオライトに限らず、マイクロポーラス結晶全般に言えることだが、細孔内に分布している水分子と交換性陽イオンには、通常、複数の占有席が存在している。それらは、通常、各占有席を部分占有（席占有率が1未満）しており、両者はそれぞれの占有席の等価位置を統計分布している。詳細は中塚（2008）の解説に委ねるが、このため、X線結晶構造解析の原理的限界から、多くのマイクロポーラス結晶において、水分子と交換性陽イオンの正確な位置決定はされておらず、細孔内での両者の配置に関する統一的見解が得られていない。このような事情から、細孔内で生じている相互作用の詳細と物性発現の原因との関連に関して、ほとんど解明されていないのが現状である。特に、そのような相互作用の結果生じる交換性陽イオンの席選択性と占有率などの構造情報は、イオン交換特性や吸着特性などの物性発現について考える上で重要である。このように、マイクロポーラス結晶の物性を議論する上で、結晶構造の正確な理解が不可欠である。

ここでは、本研究で取り上げるゼオライトとしてA型ゼオライト・チャバサイト（菱沸石）・クリノプチロライト、その他のマイクロポーラス結晶としてCST型およびGTS型多孔性含水珪チタン酸塩の結晶構造について概説する。

1-2-1　A型ゼオライト（$M_{96/n}[Al_{96}Si_{96}O_{384}]\,mH_2O$）

A 型ゼオライトの結晶構造（立方晶系，空間群 $Pm\bar{3}m$）を Figure 1-1a に示す。このフレームワーク構造は、$[4^6]$，$[4^66^8]$，$[4^{12}6^88^6]$の 3 種類の構造単位で構成されている。このうち$[4^66^8]$は鉱物のソーダライト（sodalite）の基本構造であることから、sodalite cage あるいはβ-cage（Figure 1-1b）とも呼ばれ、この小細孔が単位格子の 8 個の頂点にある。β-cage どうしは、cage を構成している Si/AlO_4 四面体の頂点酸素の共有によって連結されているが、Figure1-1 では四角柱で表されている$[4^6]$（D4R あるいは double 4-ring ともいう）を介した連結として描写されている。その結果、大細孔である$[4^{12}6^88^6]$（α-cage ともいう）（Figure 1-1c）が単位格子中に

1つ形成され、その中に水分子が27～30個分布している。A型ゼオライトの主細孔（大細孔）の入口に相当するα-cageの八員環窓の窓径は約4Å（Figure 1-1b)、そのcageの内径は約11Åである（Figure 1-1c)。交換性陽イオンや水分子など吸着化学種はα-cageとβ-cageの両方に分布していると報告されている（輿水ら、1994)。

1-2-2 チャバサイト（$M_{4/n}[Al_4Si_8O_{24}]\,mH_2O$)

チャバサイト（菱沸石）のフレームワーク構造（Figure 1-2）は、小細孔の$[4^6 6^2]$（D6Rあるいはdouble 6-ringともいう）で構築されており、その結果、単位格子あたり1つの大細孔$[4^{12}6^2 8^6]$を形成する。各$[4^{12}6^2 8^6]$は、その8員環窓を共有することによって，隣接する他の6つの$[4^{12}6^2 8^6]$と結合している。これらの2種類の細孔内に水分子と交換性陽イオンが分布している。我々のグループ（Nakatsuka et al., 2007）は、チャバサイトにおいてこれまで不確かであった細孔内での両者の合理的な結晶学的配置の決定に成功した。その結果によると、室温構造において、4つの交換性陽イオン席（Ca1–Ca4）および5つの水分子席（OW1–OW5）の存在とそれらの可能な配位環境を明らかにするとともに、水素結合はフレームワーク酸素－水分子間では非常に弱いが、水分子－水分子間では比較的強いなど、細孔内での水素結合状態も明らかにした。さらに最近の我々の研究（Nakatsuka et al., 2021）では、細孔内における水分子の脱離とそれに伴う陽イオン移動のダイナミックな運動プロセスを明らかにした。詳細は既報の論文（Nakatsuka et al., 2007；Nakatsuka et al., 2021）に委ねるが、このように、チャバサイトに関しては、細孔内での原子間相互作用の様相はかなり明らかになってきた。

1-2-3 クリノプチロライト（$M_{x/n}[Al_xSi_{36-x}O_{72}]\,mH_2O$, $0 < x \leq 7.2$)

クリノプチロライトの結晶構造（単斜晶系，空間群 $C2/m$）をFigure 1-3に示す。このフレームワーク構造は、ヒューランダイトと同構造のHEU

型に属し、$[4^25^4]$, $[5^88^210^2]$, $[4^85^88^4]$の 3 種類の構造単位で構成されている。その構造において、$[4^25^4]$どうしが連結することで *ac* 面に沿って$[4^25^4]$層を形成している。$[4^25^4]$層どうしが Si/AlO_4 四面体の頂点酸素を共有して連結することによって、$[4^85^88^4]$が相互接続した 8 員環チャンネルと$[5^88^210^2]$が相互接続した 10 員環チャンネルとが *c* 軸に平行に走り、両者は共通の 8 員環窓を共有して連結している。その結果、*a* 軸に平行な 8 員環チャンネルが形成され、*ac* 面に平行に広がった 2 次元チャンネルシステムが形成される。交換性陽イオンと水分子は、これらチャンネル内に分布している（中塚, 2008）。天然に産出する HEU 型ゼオライトのうち、Si/Al 比が 4.0 未満の低シリカ質ものはヒューランダイト（輝沸石）、4.0 以上の高シリカ質のものはクリノプチロライトと呼ばれている。前者は 150 °C 程度で崩壊相へ相転移し熱的安定性が低いことが知られている（中塚, 2008）。一方、Si/Al 比の大きな後者は熱的安定性が高く、吸着剤や触媒としての応用が期待されている。

1-2-4 多孔性珪チタン酸塩

- この物質群の構造的特徴は、TiO_6 八面体と SiO_4 四面体がゼオライト類似のフレームワーク構造を形成していることである。ゼオライトと同様、フレームワーク構造中のナノスケールの細孔やチャンネル内には水分子や交換性陽イオンが分布している。それによって負に帯電したフレームワーク構造の電荷補償がなされている。両配位多面体の結合様式の相違に依存して、フレームワーク構造の負電荷量は異なるので、それを補償する交換性陽イオンの価数と数も異なることになる。多孔性珪チタン酸塩は、TiO_6 八面体と SiO_4 四面体の連結様式によって分類されており、これまで CST 型（Celestian et al., 2005）、GTS 型（Dadachov et al., 1997）、AM2 型（Bortun et al., 2000）、ETS 型（Nair et al., 2001）など数種類の構造タイプが報告されている。ここでは、本研究で取り上げ

る CST 型と GTS 型に焦点を当て、両者の構造的特徴について述べる。

（1）CST 型（$M_{2/n}[(Ti_2O_3)(SiO_4)]\ mH_2O$）

多孔性珪チタン酸塩は、核廃棄物溶液を処理するための新しい材料として、多くの注目を集めてきた。特に、CST 型珪チタン酸塩（crystalline silicotitanate）（以下、CST）は、1 次元トンネル構造を有し、その細孔内には交換性陽イオンと水分子が存在する（Figure 1-4）。CST は、汚染水から Cs を選択的かつ最も高効率に除去できるイオン交換体として現在福島第一原発の汚染水処理で使用されている。代表的な CST として交換性陽イオン Na^+が細孔内を占有した Na-CST を挙げることができる。その組成式は $Na_2[(Ti_2O_3)(SiO_4)]\cdot 2H_2O$ と表わされ、結晶構造は正方晶系［空間群 $P4_2/mcm$, $a = 7.808$ Å, $c = 11.973$ Å］に属する（Celestian et al., 2005）。Na-CST のフレームワーク構造の特徴について、次のように説明できる。*ab* 面内で 4 つの TiO_6 八面体が稜共有して 1 つのクラスターを形成している。そのクラスターどうしは *c* 軸方向に頂点共有して一次元鎖状に連結し、その一次元鎖どうしは SiO_4 四面体と頂点共有して連結している（Figure 1-4b）。Figure 1-4b に示されるように、*c* 軸に垂直な方向（[100]および[010]方向）には小さな 6 員環窓のトンネルが、*c* 軸方向には大きな 8 員環窓のトンネルが走っている。高効率にイオン交換されるには、交換されるイオンがスムーズに固体内拡散される必要があり、そのためにはフレームワーク構造に拡散パスが確保されている必要がある。かなり大きなサイズをもつ Cs^+イオン（イオン直径：$^{VIII}Cs^+ = 3.48$ Å）で交換する場合、大きな Cs^+イオンが細孔窓を通り抜けて結晶内部全体にわたり拡散する必要があり、そのためには 8 員環窓（窓径：約 4.7 Å）以上の十分大きな窓径をもつ細孔窓の存在が必要である。イオン半径の観点から、CST では、Cs^+イオンが拡散できるのは *c* 軸方向に走る 8 員環窓のトンネルに限られる。これが、「CST は一次元トンネル構造をもつ」と言われる所以である。

（2）GTS型（$M_{4/n}[(TiO)_4(SiO_4)_3]\,mH_2O$）

一方、Grace titanium silicate（以下、GTS）は、立方晶系に属する天然鉱物ファーマコシデライト $KFe_4(OH)_4(AsO_4)_3{\cdot}6H_2O$ の類縁構造体である。その結晶構造を、交換性陽イオンとして Na^+イオンが細孔内を占有したGTS 型 Na 珪チタン酸塩 $Na_4[(TiO)_4(SiO_4)_3]{\cdot}6H_2O$（以下、Na-GTS）を例にして、Figure 1-5 に示す。4 つの TiO_6 八面体が稜共有することによって 1 つのクラスターを形成し、そのクラスターどうしが SiO_4 四面体と頂点共有によって連結しているという点では、GTS のフレームワーク構造の構成様式は上記 CST の場合と酷似している。しかし、SiO_4 四面体を介したクラスターどうしの連結が、CST では[100]と[010]の 2 方向に存在していたのに対して、GTS では[100]、[010]、[001]の 3 方向に存在している点で異なる。その結果、CST では[001]方向にのみ 8 員環窓のトンネルが走るのに対し、GTS では[100]、[010]、[001]の 3 方向とも 8 員環窓のトンネルが走ることになる。このように、一次元トンネル構造の CST とは対照的に、GTS は三次元トンネル構造をもつことから、CST よりも高効率で有望な Cs 吸着剤になり得る可能性を秘めている。

GTS の細孔内には、ゼオライトと同様、水分子と Na^+や K^+など種々の交換性陽イオンが分布しうるが、交換性陽イオンの種類によって対称性が異なることが報告されている（Behrens et al., 1996 ; Dadachov et al., 1997）。例えば、Na-GTS は三方晶系［空間群 $R3m$, a = 7.8123(6) Å, α = 88.794(9)°］に属すると報告されているが（Dadachov et al., 1997）、その結晶構造は立方晶系に非常に近く、しばしば擬立方晶系として記載されることも多い。一方、K-GTS［$K_3H[(TiO)_4(SiO_4)_3]{\cdot}4H_2O$］では、交換性イオンとして K^+とともにプロトン（H^+イオン）が占有するのが特徴である。その結晶構造は、Na-GTS とは異なり、立方晶系［空間群 $P\bar{4}3m$, a = 7.7644(3) Å］に属すると報告されている（Behrens et al., 1996）。

Na-GTS（Dadachov et al., 1997）、Sr-GTS（Spiridonova et al., 2011）、K-GTS（Behrens et al., 1996）、Cs-GTS（William et al., 1995）については、

単結晶法あるいは粉末法（リートベルト法）による X 線結晶構造解析が行われており、それら詳細な結晶構造が報告されている。それらの報告によると、Na-GTS や Sr-GTS では、単位格子の体対角線上（<111>上）に位置する陽イオン席と 8 員環窓のほぼ中心に位置する陽イオン席の 2 つの席にわたって交換性陽イオン（Na^{+}, Sr^{2+}）が分布していると報告されている。一方、K-GTS や Cs-GTS では、それぞれ K^{+}イオンと Cs^{+}イオンは 8 員環窓の中心に近い陽イオン席のみを占有するという構造モデルで解析されている。

1-3 蓄熱剤（熱交換剤）としてのマイクロポーラス結晶

上記の構造的特徴をもつマイクロポーラス結晶において、冒頭でも述べたように、細孔内の吸着化学種とフレームワーク原子との間および細孔内の吸着化学種どうしの相互作用が、マイクロポーラス結晶の様々な物性の発現に大きく関っている。身近な例として、洗剤ビルダーとしてよく知られている Na-A 型ゼオライト $Na_4Al_4Si_4O_{16}\cdot yH_2O$ は、$2Na^{+} \rightarrow Ca^{2+}$のイオン交換による洗濯水中の Ca^{2+}イオン除去により、界面活性剤の失活を防ぐ働きをしている。また、A 型ゼオライトとそのイオン交換体は、それらの分子ふるい作用を利用して、工業的には石油分解ガス・天然ガスなどの乾燥工程のような工業的用途に使用されている(輿水ら、1994)。近年では、細孔内への様々なゲスト物質の導入などによる新機能発現を目指した研究も精力的に行われており、ゼオライトをはじめマイクロポーラス結晶の物質化学研究が日々進化し続けている。その一方で、細孔内に存在する水分子自身が直接関係した機能性については、乾燥剤や脱水剤としての利用を除いて、これまであまり検討されてこなかった。そこで、我々は、ゼオライトの新しい用途として、ヒートポンプ蓄熱剤に利用する材料化学研究を行ってきた。ゼオライト－水系ヒートポンプ(以下ヒートポンプと呼ぶ）は、ゼオライトを水蒸気の吸着剤として用い、水蒸気の吸脱着エネルギーを利用して熱の回収・利用を行う装置である（Tcliernev, 1978)。Figure 1-6 に吸着剤を用いたヒートポンプの概念図

（溝田、2007）を示す。吸着剤ベッドは高温（70~300 ℃）下に置かれ、吸着剤は脱水し水蒸気を吐き出す。この脱水を十分行なうため、水蒸気圧を低める凝縮器（室温程度）を設置する。脱水のために、実験的には真空ポンプ等で減圧・吸引する場合もある。脱水後、水蒸気が戻らないように、バルブを閉め、ベッドを室温に冷却する（熱を回収）。冷却すると、ベッド内の水蒸気圧は極めて低くなる。バルブを開けると水溜からの蒸発を誘起しながら吸着剤は吸着（水和）を始める。水留は蒸発熱で冷却し(冷熱の回収)、ベッドは吸着熱で加熱される（吸着熱の回収）。即ち、冷熱(水の蒸発熱)と温熱(ゼオライトの冷却熱十吸着熱)はこのような過程で、ヒートポンプから回収される（溝田ら, 2004）。人工ゼオライトの Na-A 型ゼオライトのように、含水量が多く、高い水和エンタルピーをもつゼオライトは蓄熱能力（熱交換能力）が大きく、100 ℃程度の低温熱源（例えば工場排熱、太陽熱）を有効利用するヒートポンプ用蓄熱剤とし有望視され、特に Mg^{2+}イオン交換 Na-A 型ゼオライトは高い蓄熱能力を持つことが報告された（Kasai et al., 1994, Mizota et al., 1995）。しかしながら、最適な Mg^{2+}交換率の検討は行われなかった。さらに、その他のマイクロポーラス結晶にも対象を広げ、それらの各種陽イオン交換体のイオン交換特性と蓄熱能力との関係を調べることは、蓄熱剤として有望な材料探索を行う上で大きな意義がある。

1-3-1 マイクロポーラス結晶の水和熱測定

我々は、水の吸脱着に起因したゼオライトの蓄熱能力（熱交換能力）の評価は従来から水和熱測定によって行い、その測定装置として「断熱型水蒸気水和熱量計」を用いてきた（Figure 1-7）。この装置によって、脱水したゼオライトに水蒸気を供給し、発熱量を測定する。ここで、室温におけるゼオライト 1 kg 当りの蓄熱可能量を熱交換容量 Q として定義した（溝田, 2001）。この Q は、ゼオライトの蓄熱能力を表す指標であり、含水量と水和エンタルピーに依存する［式（2)］。以下に、断熱型水蒸気吸着熱量計を用いた水和熱測定の実際について述べる。

(1) ゼオライトの水和熱と標準状態について

ゼオライトをはじめマイクロポーラス結晶の特殊性から、まず「水和熱」を定義しておく必要がある。ここでは、高温のある温度で脱水したマイクロポーラス結晶を、25 ℃（室温）まで冷却し、水蒸気から吸水（水和）させたときの熱量を 25 ℃における水和熱とする。断熱型水蒸気水和熱熱量計を用いて直接水和熱を測定する方法については後述するが、測定した水和熱から「積分水和エンタルピー」を算出する際に水の含有量を正確に求めることが重要であり、データの一般性を保つためには、実験過程での脱水と水和の量を明確にすることが不可欠である。

さらに、マイクロポーラス結晶は、含水量が変化しやすいので基準となる標準状態についても明確にする必要がある。飽和塩化アンモニウム水溶液を入れたシャーレー等を中に置いた密閉容器を 25 ℃の一定温度に保ち（水溶液自由表面の存在により相対湿度 79.3 %、水蒸気分圧 18.7 Torr で一定)、ゼオライトをその水溶液の上方に置き、 時間をおいて秤量を繰り返し、重さが一定（平衡状態） となったことを確認し、分取して実験に用いる。このような処理を行ったゼオライトは最大の含水率となっている。この状態を標準状態と定義する。

(2) 断熱型水蒸気水和熱測定における試料の脱水処理と脱水量の算出

断熱型水蒸気水和熱量計の概略図を Figure 1-7 に示す。その試料部を Figure 1-8a および 1-8b に示す。試料は, 熱量計のガラス製試料フラスコ（Figure 1-8a）中に、約 0.25g を精秤し、 グリスレスジョイント（以下ジョイントと略す）により真空ニードルバルブ（Figure 1-8b）と接続し、精秤する。油回転真空ポンプによる排気システムにジョイントで接続し、試料の飛散に注意して排気し、試料部を電気炉に挿入（Figure 1-8c）する。あらかじめ設定したプログラムにより温度を上げ脱水する。時間経過後、バルブを閉じ、電気炉から取り出し、冷却、秤量する。取り扱い

には手袋を用い物質の付着による秤量誤差を少なくするなど、細心の注意を払う。秤量対象は、コック付きの長さの長いものとなるので、セミミクロ天秤の秤量皿のフックにナイロン糸などで吊り下げて秤量する。このようにしないと、秤量ごとの重心が変化し、秤量誤差が生じる。真空排気された空気の重さ（あらかじめ測定）を考慮して試料の脱水量を算出する。

(3) 水和熱測定手順

試料フラスコ等は、断熱型水蒸気水和熱量計（Figure 1-7）にジョイントにより装着し、真空排気する。同時に水溜部（Water Reservoir）も排気して、水に溶解したガスを除いておく。熱量計の中心部は、試料フラスコ（Sample）、マンガニン線基準熱ヒーター（Heater）、サーミスター（Thermometer）および攪拌子（Impellor）をいつも同じ位置になるように装着し、デュアー瓶中に 400 cm^3 の水とともにセットし、攪拌を開始する。コンピュータプログラムにより、基準熱を入れるタイミング・回数・入力電力の大きさ・平衡時間等をセットし、測定を開始する。

ここで、測定時の時間と温度の関係の一例を Figure 1-9a に示す。1 回目の基準熱の測定が終わった後ベースラインが安定した所で、ニードルバルブを開き、水蒸気を導入してゼオライトを水和させる。5～15 分の水和時間経過後、バルブを閉じる。水和による温度上昇は Figure 1-9a の 2 段目（Hydration）に示されている。続いて 2 回目、3 回目の基準熱の入力が行われ、温度平衡を得た時点で各温度での測定が終わる。時刻と温度のデータは、例えば 20 秒おきにフロッピーディスク等の記録媒体に記録される。バルブを閉じてフラスコ部を取り外して直ちに秤量し、吸水量を求める。

(4) 脱水量と水和量

脱水・水和の量は処理方法に依存し、特に吸着剤の再生能力を保持す

る必要性から、脱水は完全には行なわない。理由は、ある限度以上脱水すると、大方の吸着剤は構造が破壊し、再吸着量が減少するか、吸着自体が不可能になる場合があることによる。ここで、含水量 W_d（%）とは、熱重量分析(TG) 等で十分高温（通常 800 ℃以上）で、完全に脱水した時の減量を、飽和合水状態（25 ℃飽和塩化アンモニウム水溶液上で十分放置し水分の飽和状態とする）の試料の質量 m（g）に対するパーセントで表したものである。この吸着剤においては、飽和含水状態をベースに表現した。その理由は、これらの吸着剤では、水が主役であり実際に殆どの吸着剤において飽和含水状態のみが安定に秤量可能だからである。従って、各脱水温度における脱水量 W_d（%）、水和量 W_h（%）は、脱水時の質量 m_h（g）と水和時の質量 m_h（g）として、(1) で表す。

$\Delta W_d = (m_s - m_d) \times 100 / m_s$、$\Delta W_h = (m_h - m_d) \times 100 / m_s$　　(1)

注意すべきは m_h と m_s は、実験上は、必ずしも一致せず。一般に $m_h < m_s$ である。特に結合力の弱い水では、測定時間の範囲内では、脱水した量が必ずしも完全には水和しない（溝田ら, 2004）。

(5) 発熱量・水和エンタルピー・熱交換容量の算出

3 回の基準熱量とそれによる上昇温度（Figure 1-9a）から検量線を描く（Figure 1-9b）。400 cm^3 の水を用い全体の温度上昇が、0.4 K 程度の時には、十分良い直線近似ができる。これを用いて水和時の温度上昇より水和熱量が求まる。実際には、生データを記録媒体（フロッピーディスク）に格納し、データ解析プログラムを用いてこの処理を行う。積分水和エンタルピーの値を求めるときは、脱水温度・時間・脱水量・水和量等を明確に示しておく必要がある。

ここでいう水和エンタルピー ΔH_h（$kJmol^{-1}$）とは、各温度で脱水した試料について、熱量計で水和させたときの発熱量 q（J）をそのときの水和量 Δm_h（mol）$\{(m_h - m_d)\ g / 18.016\ g \cdot mol^{-1}\}$ で割った値、すなわち積分モル水和エンタルピーである。水の分子量を 18.016 g/mol とした。

$$\Delta H_{\mathrm{h}} = \frac{q}{\Delta m_{\mathrm{h}}} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

これは、脱水されたゼオライトへ水が 1 mol 水和したときの平均の発熱量を表す。発熱は系から出て行くエネルギーとして負で表すので、ΔH_{h} と q はともに負の値をとる。

このようにして求めた脱水量 W_d と水和エンタルピーΔH_{h} を用いて、ゼオライトの熱交換能力を表す指標として、含水ゼオライト試料 1 kg 当たりの熱交換容量 Q（kJ/kg）を次式（2）のように定義する。

$$Q = \Delta H_{\mathrm{h}} \times \frac{10 \times W_d}{18} \cdots\cdots\cdots\cdots (2)$$

ここで、W_d は脱水量（%）である。水和は一般に 5 分などの短い時間では完全に行われないが、脱水した量が可逆的に完全に復水（水和）すると仮定したときの値に換算した発熱量の値を Q と定義した（橋口ら，2001）。この熱交換容量 Q （kJ/kg）を用いて、マイクロポーラス結晶の蓄熱剤としての能力を評価した。

1-4 マイクロポーラス結晶の化学分析の問題点

A 型ゼオライトをはじめ種々のマイクロポーラス結晶がもつ様々な特性は、イオン交換量に大きく依存するため、精密な組成分析が必要である。無機化合物の組成分析には、電子線プローブマイクロアナライザー（EPMA）による非破壊分析が一般的であるが、マイクロポーラス結晶の場合、EPMA では電子線照射によって測定試料が大きなダメージを受けて正確な分析が困難である（Figure 1-10）。そのため、本研究では、原子吸光法および炎光法による湿式分析を用いた。特に、ゼオライトなど天然のマイクロポーラス結晶のように多種元素が共存する系の分析には、原子吸光法が極めて有効である。しかし、分析結果から求めた電荷バランスが満足されないなど、共存する元素間の干渉効果が問題となる場合が多い。

1-5 福島第一原子力発電所の汚染水の現状

福島第一原発事故から 13 年経過した現在、原発構内で増え続ける汚染水を浄化処理した水（処理水）の 1 日当たりの発生量が、2022 年は約 94 トンとなり、事故直後から初めて 100 トンを切った（小川, 東京新聞, 2024-01-14）。しかし、汚染水の発生量が減ったとはいえ日々約 90 トン増え続けている。さらに、原発構内にある 1066 基のタンク内に貯蔵されている処理水（約 132 万トン）の 7 割は、国の排出基準を上回る放射性物質を含む「処理途上水」であることが 2021 年 5 月に判明し（東京新聞, 2021-05-10）、今なお汚染水処理の問題は未解決のままである。汚染水に含まれる除染対象核種である 62 種の放射性物質（Table 1-1）の中でも、特に問題となる 4 種の放射性物質は、^{131}I、^{134}Cs、^{137}Cs および ^{90}Sr である。そのほかの放射性物質は、いずれもこの 4 種に比べると半減期が短いか、放出量が小さいが、多くの放射性物質が含まれていることは大きな問題である。現在、汚染水は、チャバサイト、クリノプチロライト、モルデナイト、A 型ゼオライト、CST 型珪チタン酸塩、フェロシアン化物などの吸着剤を用いて汚染水から放射性物質を取り除いている。
原発事故による放出量が多く半減期が長い Cs と Sr をはじめ新たに生成した汚染水や処理途上水に含まれる種々の放射性物質をより高効率に回収・除去するためのイオン交換剤の探索・開発が切望されている。

1-6 本研究の目的・意義と本論文の構成

マイクロポーラス結晶で見られる蓄熱能力やイオン交換能力などの優れた特性の多くは、フレームワーク原子・交換性陽イオン・水分子の相互作用と密接に関係していると考えられることから、イオン交換によって細孔内の結晶学的環境を変えることがそれら特性を向上させるための有効な手段の一つである。本研究では、マイクロポーラス結晶として種々のゼオライト化合物と多孔性珪チタン酸塩を取り上げ、各種イオン交換実験・化学分析・熱測定・X 線回折を主な研究手法として、これらマイクロポーラス結晶の蓄熱剤や放射性元素除去剤としての性能評価とその

結晶構造的要因を検討することを目的とした。本論文は、全七章から構成されており、次章以降の概要を以下に記す。

- 第二章では、原子吸光法および炎光法を用いたマイクロポーラス結晶の化学分析精度向上に関する研究を行った。
- 第三章では、ゼオライトの新たな用途として、それを蓄熱剤（熱交換剤）に用いたヒートポンプシステムの実用化に向けて、Na-A 型ゼオライト（$Na_4Al_4Si_4O_{16}\cdot 9H_2O$）・チャバサイト・クリノプチロライトを取り上げ、これらゼオライト化合物の各種陽イオン交換実験から蓄熱剤として最適な陽イオン交換体の探索とその特性評価を行った。
- 第四章では、ゼオライト類似構造をもつ Na-GTS を取り上げ、その合成条件と蓄熱剤への応用の可能性を検討した。
- 第五章では、下記の各陽イオンに対する Na-GTS の陽イオン交換特性とそれに伴う含水量および結晶構造的変化を調べた。

  1 価の陽イオン：Li^+，K^+，Ag^+，Cs^+

  2 価の陽イオン：Mg^{2+}，Sr^{2+}，Ba^{2+}，Co^{2+}，Ni^{2+}

  3 価の陽イオン：Sm^{3+}，Er^{3+}，Eu^{3+}，La^{3+}，Yb^{3+}
- 第六章では、細孔内における陽イオンのいくつかの占有モデルを仮定してシミュレーションした粉末 X 線回折（XRD）パターンと実測の XRD パターンとの比較から、Na-GTS の各種陽イオン交換体における細孔内での陽イオン分布について検討した。
- 第七章では、本研究の結論として、第二章～第六章で得られた各章の研究成果を要約した。

第一章の参考文献

1. Gramlich, V., Meier, W.M. (1971) The crystal structure of hydrated Na N: A detailed refinement of a pseudosymmetric zeolite. Zeitschrift fuer Kristallographie, 133, 134-149.
2. Tchernev, D. I. (1978) : SOLAR ENERGY APPLICATION OF NATURAL ZEOLITES. Natural Zeolites-Occurrence, Properties, Use-", L. B. Sand and Mumpton, F. A.(eds), 479-485, Pergamon Press.
3. Smyth, J.R., Spaid, A.T., Bish, D.L. (1990) Crystal structures of a natural and a Cs-exchanged clinoptilolite. American Mineralogist, 1990, 75, 522-528.
4. Kasai, T., Maeda, H., Matsui, K., Kurnia, D. F. , Nakayama, N., and Mizota, T. (1994) Hydration enthalpy for synthetic and cation exchanged A-type zeolites with special reference to zeolite heat pump media. Mineralogical Journal, Vol. 17, No. 4, 170-180.
5. 輿水仁, 坂本尚史(1994) A型ゼオライトのイオン交換特性とその応用. J. ION EXCHANGE, 52-30.
6. Mizota, T., Matsui, K., Kasai, T. and Nakayama, N. (1995) Hydration enthalpies of synthetic Na-A, cation-exchanged-A and some natural zeolites for evaluating as heat exchange absorbents. Thermochimica Acta Vol. 266, 331-341.
7. William T.A. Harrison, Thurman E. Gier and Galen D. Stucky (1995) Single-crystal structure of $Cs_3HTi_4O_4(SiO_4)_3 \cdot 4H_2O$, a titanosilicate pharmacosiderite analog. Zeolites, 15, 408-412.
8. Behrens, E.A., Poojary, D.M.,Clearfield, A. (1996) Syntheses, crystal structures, and ion-exchange properties of porous titanosilicates, $HM_3Ti_4O_4(SiO_4)_3 \cdot 4(H_2O)$ ($M = H^+, K^+, Cs^+$), structural analogues of the mineral pharmacosiderite. Chemistry of Materials, 8, 1236-1244.
9. Mike S. Dadachov and William T. A. Harrison (1997) Synthesis and Crystal Structure of $Na_4[(TiO)_4(SiO_4)_3] \cdot 6H_2O$, a Rhombohedrally

Distorted Sodium Titanium Silicate Pharmacosiderite Analogue. JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY 134, 409-415.

10. 溝田忠人, 中山則昭(1998) ゼオライトの水和熱測定のための 2 つの装置および平衡水蒸気圧測定装置. Netsu Sokutei, 25, (3), 67-72.

11. 溝田忠人, 石川征記, 佐藤隆介, 田中一成（1999）ゼオライトヒートポンプの試作と継手. Netsu Sokutei, 26, (2), 35-37

12. Anatoly I. Bortun, Lyudmila N. Bortun, Damodara M. Poojary, Ouyang Xiang, and Abraham Clearfield (2000) Synthesis, Characterization, and Ion Exchange Behaviorof a Framework Potassium Titanium Trisilicate $K_2TiSi_3O_9 \cdot H_2O$ and Its Protonated Phases. Chem. Mater., 12, 294-305.

13. Sankar Nair, Hae-Kwon Jeong, Annamalai Chandrasekaran, Carola M. Braunbarth, Michael Tsapatsis and Steven M. Kuznicki (2001) Synthesis and structure determination of ETS-4 single crystals. *Chemistry of Materials*, *13*, 4247–4254.

14. 溝田忠人(2001)ゼオライトヒートポンプ. 日本エネルギー学会誌, 916-923.

15. 溝田忠人、中山則昭（2004）固体吸着材ヒートポンプ用ナノポーラス一水系吸着材.日本冷凍空調学会論文集、21 巻 2 号、85-96.

16. T. Mizota, Y. Kashiwagi, T. Komeda, K. Hashiguchi, K. Fujiwara and N. Nakayama(2005) Development of absorbents for solid-absorbent-type heat-pump system. Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 30, 457-460.

17. A.J. Celestian, D.G. Medvedev, A.Tripathi, J.B. Parise, A.Clearfield (2005) Optimizing synthesis of $Na_2Ti_2SiO_7 \cdot 2H_2O$ (Na-CST) and ion exchange pathways for $Cs_{0.4}H_{1.6}Ti_2SiO_7 \cdot H_2O$ (Cs-CST) determined from in situ synchrotron X-ray powder diffraction. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 238, 61–69.

18. 溝田忠人(2007)マイクロポーラス物質の熱現象と応用. Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan 14, 369-375.

19. Akihiko Nakatsuka, Hironao Okada, Keiko Fujiwara, Noriaki Nakayama and Tadato Mizota (2007) Crystallographic configurations of water

molecules and exchangeable cations in a hydrated natural CHA-zeolite (chabazite). Microporous and Mesoporous Materials, 102, 188-195.

20. 中塚晃彦(2008)菱沸石の結晶構造精密化—水分子と交換性陽イオンの結晶学的配置—. 日本結晶学会誌 50, 130-137.

21. Spiridonova, D.V., Krivovichev, S.V., Yakovenchuk, V.N. and Pakhomovsky, Ya.A. (2011) Crystal structures of the Rb- and Sr-exchanged forms of ivanyukite-Na-*T*. Geology of Ore Deposits, 53, 670–677.

22. 鎌田美志、川上理亮、大山孝政、松田聡、鈴木正哉、丸毛謙次、山内一正、宮原英隆、松永克也、谷野正幸（2020）ハスクレイを用いた開放系の吸着材蓄熱ヒートポンプシステムの開発 第 1 報−小型装置の実験結果と吸着材蓄熱槽の計算モデル. 空気調和・衛生工学会 論文集、45 巻 281 号 p. 9-17

23. Akihiko Nakatsuka, Naomi Kawata, Keiko Fujiwara (2021) Dehydration behavior of a natural hydrated Ca-chabazite studied by *in-situ* high-temperature single-crystal X-ray diffraction. Microporous and Mesoporous Materials. 311, 110648

24. 多核種除去設備(ALPS). 東京電力ホールディングス株式会社 https://www. tepco. co. jp/nu/fukushima-np/f1/genkyo/fp_cc/fp_alps/ (閲覧日 2023-04-21)

25. 処理水定義見直し 7 割が「処理途上水」. 東京新聞(2021-05-10) https://www. tokyo-np. co. jp/article/236925 (閲覧日 2022-05-10)

26. 小川慎一, 福島原発の処理水発生量が 1 日当たり 100 トンを下回ったことが判明 2022 年,事故後初めて. 東京新聞(2024-01-14) https://www. tokyo-np. co. jp/article/225159 (閲覧日 2024-03-25)

27. Ch. Baelocher, Darren Brouwer, Bernd Marler and L.B. McCusker, Database of Zeolite Structures. https://www.iza-structure.org/databases/ (8th May 2024)

第一章の Tableおよび Figure

Table 1-1. Nuclides to be decontaminated from the radioactive waste water.

	核種	半減期		核種	半減期
1	ルビジウム(Rb)-86	約19日	32	バリウム(Ba)-140	約13日
2	ストロンチウム(Sr)-89	約51日	33	セリウム(Ce)-141	約32日
3	ストロンチウム(Sr)-90	約29年	34	セリウム(Ce)-144	約280日
4	イットリウム(Y)-90	約64時間	35	プラセオジム(Pr)-144	約17分
5	イットリウム(Y)-91	約59日	36	プラセオジム(Pr)-144m	約7分
6	ニオブ(Nb)-95	約35日	37	プロメチウム(Pm)-146	約6年
7	テクネチウム(Tc)-99	約210,000年	38	プロメチウム(Pm)-147	約3年
8	ルテニウム(Ru)-103	約40日	39	プロメチウム(Pm)-148	約5日
9	ルテニウム(Ru)-106	約370日	40	プロメチウム(Pm)-148m	約41日
10	ロジウム(Rh)-103m	約56分	41	サマリウム(Sm)-151	約87年
11	ロジウム(Rh)-106	約30秒	42	ユウロピウム(Eu)-152	約13年
12	銀(Ag)-110m	約250日	43	ユウロピウム(Eu)-154	約9年
13	カドミウム(Cd)-113m	約15年	44	ユウロピウム(Eu)-155	約5年
14	カドミウム(Cd)-115m	約45日	45	ガドリニウム(Gd)-153	約240日
15	スズ(Sn)-119m	約290日	46	テルビウム(Tb)-160	約72日
16	スズ(Sn)-123	約130日	47	プルトニウム(Pu)-238	約88年
17	スズ(Sn)-126	約100,000年	48	プルトニウム(Pu)-239	約24,000年
18	アンチモン(Sb)-124	約60日	49	プルトニウム(Pu)-240	約6,600年
19	アンチモン(Sb)-125	約3年	50	プルトニウム(Pu)-241	約14年
20	テルル(Te)-123m	約120日	51	アメリシウム(Am)-241	約430年
21	テルル(Te)-125m	約58日	52	アメリシウム(Am)-242m	約150年
22	テルル(Te)-127	約9時間	53	アメリシウム(Am)-243	約7400年
23	テルル(Te)-127m	約110日	54	キュリウム(Cm)-242	約160日
24	テルル(Te)-129	約70分	55	キュリウム(Cm)-243	約29年
25	テルル(Te)-129m	約34日	56	キュリウム(Cm)-244	約18年
26	ヨウ素(I)-129	約16,000,000年	57	マンガン(Mn)-54	約310日
27	セシウム(Cs)-134	約2年	58	鉄(Fe)-59	約45日
28	セシウム(Cs)-135	約3,000,000年	59	コバルト(Co)-58	約71日
29	セシウム(Cs)-136	約13日	60	コバルト(Co)-60	約5年
30	セシウム(Cs)-137	約30年	61	ニッケル(Ni)-63	約100年
31	バリウム(Ba)-137m	約3分	62	亜鉛(Zn)-65	約240日

References：Tokyo Electric Power Company Holdings（viewed date 2024-04-21）

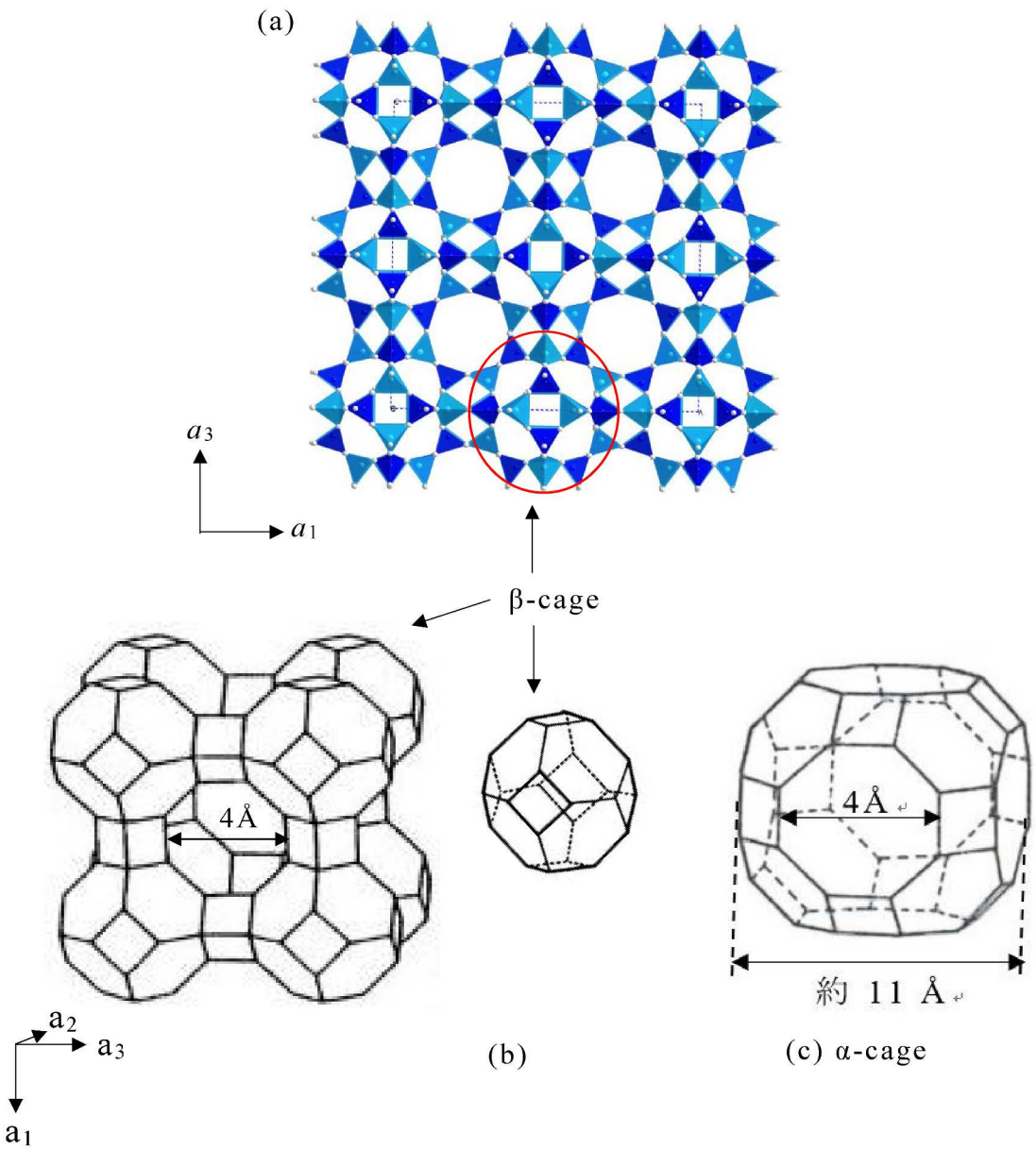


Figure 1-1. Three-dimensional structure of A-type zeolite projected along [[010] (a) and the truncated octahedron (b) and form of cavities in the structure (c).

Idealized cell data: Cubic, $Fm\bar{3}c$, 24.610(10) Å (Gramlich et al., 1971) .

Chemical formula: $Na_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48} \cdot 27H_2O$.

Gramlich, V., Meier, W.M. (1971) The crystal structure of hydrated Na N: A detailed refinement of a pseudosymmetric zeolite. Zeitschrift fuer Kristallographie, 133, 134-149.

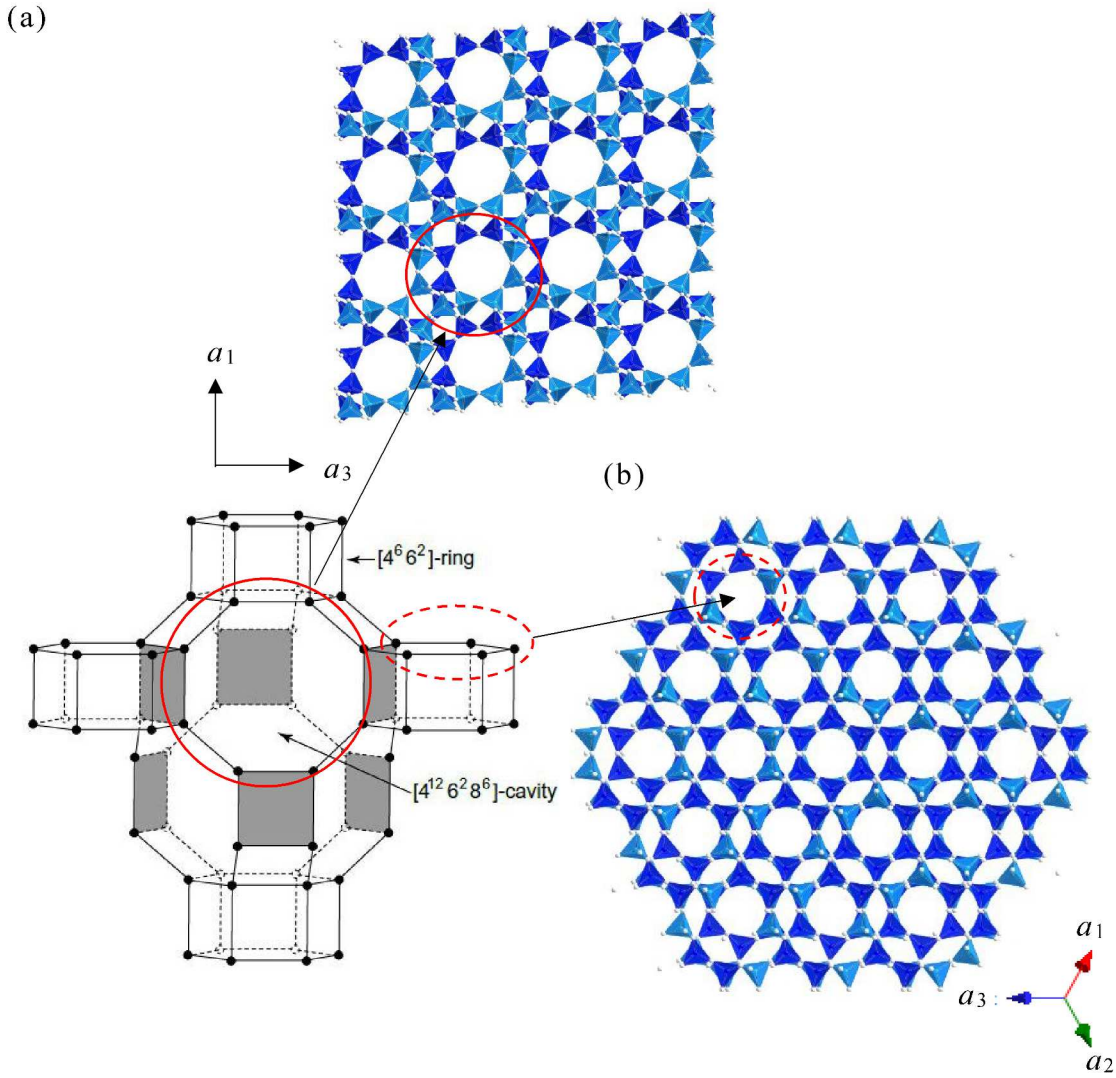


Figure 1-2. Framework structure of chabazite projected along [010] (a) and [111] (b).

Idealized cell data: rhombohedral, $R\bar{3}m$, a = 9.3943(8) Å, α = 94.369(7)°

Chemical formula: $Ca_{1.57}Na_{0.49}[Al_{3.39}Si_{8.55}O_{24}]\cdot 12.47H_2O$ (Nakatsuka et al., 2007).

Akihiko Nakatsuka, Hironao Okada, Keiko Fujiwara, Noriaki Nakayama and Tadato Mizota (2007) Crystallographic configurations of water molecules and exchangeable cations in a hydrated natural CHA-zeolite (chabazite). Microporous and Mesoporous Materials, 102, 188-195.

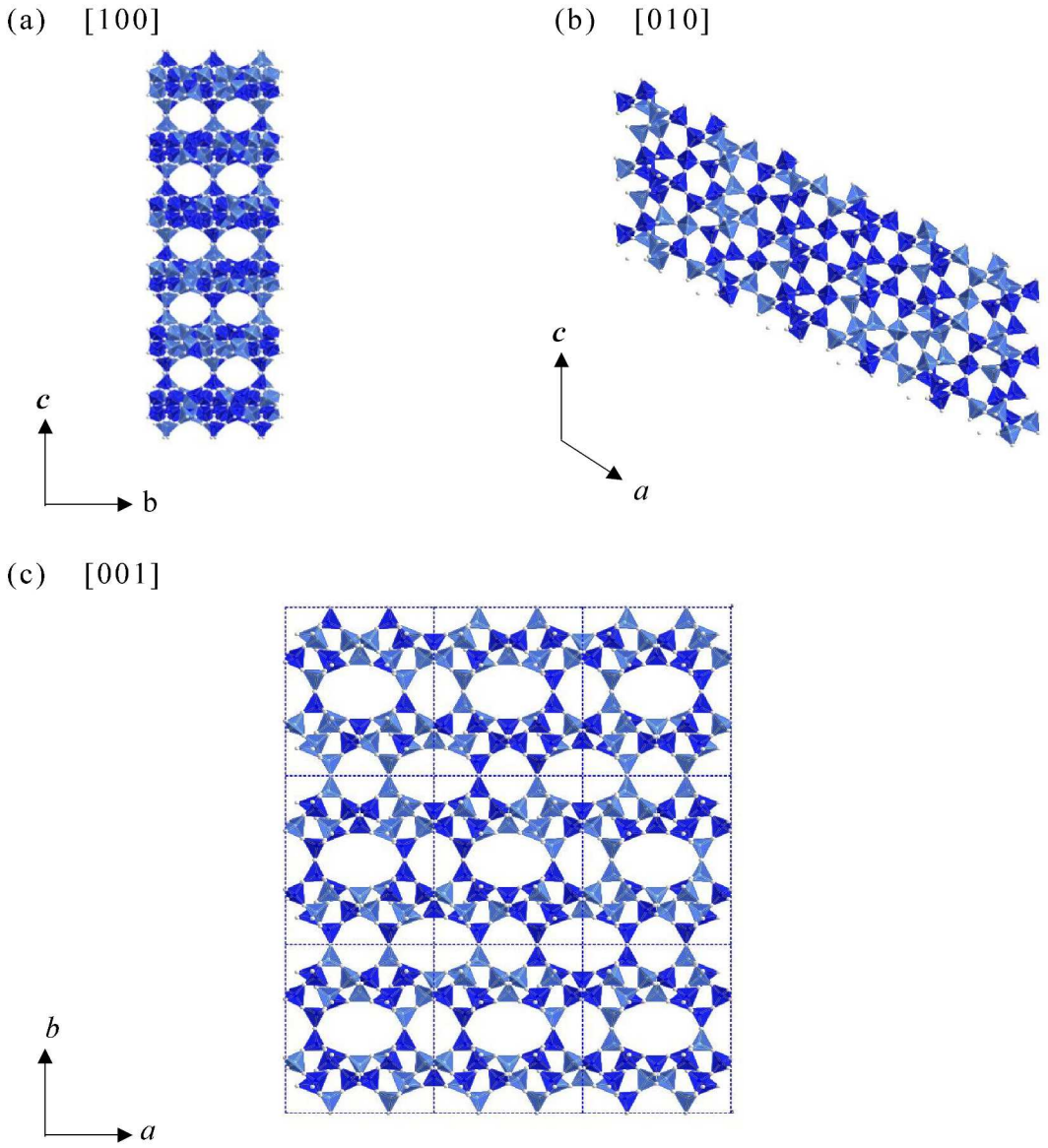


Figure 1-3. Framework structure of clinoptilolite projected along [100] (a), [010] (b) and [001] (c).

Idealized cell data: monoclinic, $C2/m$, a = 17.633(8) Å, b = 17.9410(80) Å, c = 7.400(4) Å, β = 116.39(3)°

Chemical formula: $Na_{1.66}K_{2.56}Ca_{1.9}(Al_{5.48}Si_{30.52}O_{72}) \cdot 19.16H_2O$.

Smyth, J.R., Spaid, A.T., Bish, D.L. (1990) Crystal structures of a natural and a Cs-exchanged clinoptilolite. American Mineralogist, 1990, 75, 522-528.

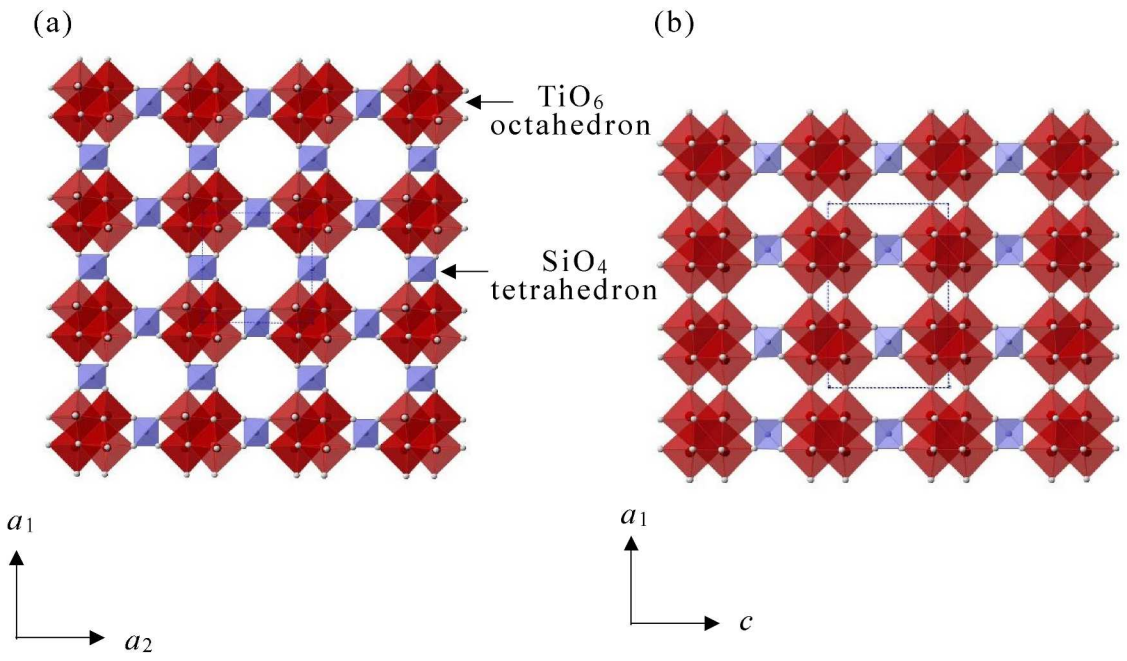


Figure 1-4. Framework structure of Na-CST projected along [010] (a) and [001] (b).

Idealized cell data: tetragonal, $P4_2/mcm$, a = 7.8082 (2) Å, c = 11.9735 (4) Å.

Chemical formula: $Na_2[(Ti_2O_3)(SiO_4)] \cdot 2H_2O$ (Celestian et al., 2005).

A.J. Celestian, D.G. Medvedev, A.Tripathi, J.B. Parise, A.Clearfield (2005) Optimizing synthesis of $Na_2Ti_2SiO_7 \cdot 2H_2O$ (Na-CST) and ion exchange pathways for $Cs_{0.4}H_{1.6}Ti_2SiO_7 \cdot H_2O$ (Cs-CST) determined from in situ synchrotron X-ray powder diffraction. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 238, 61–69.

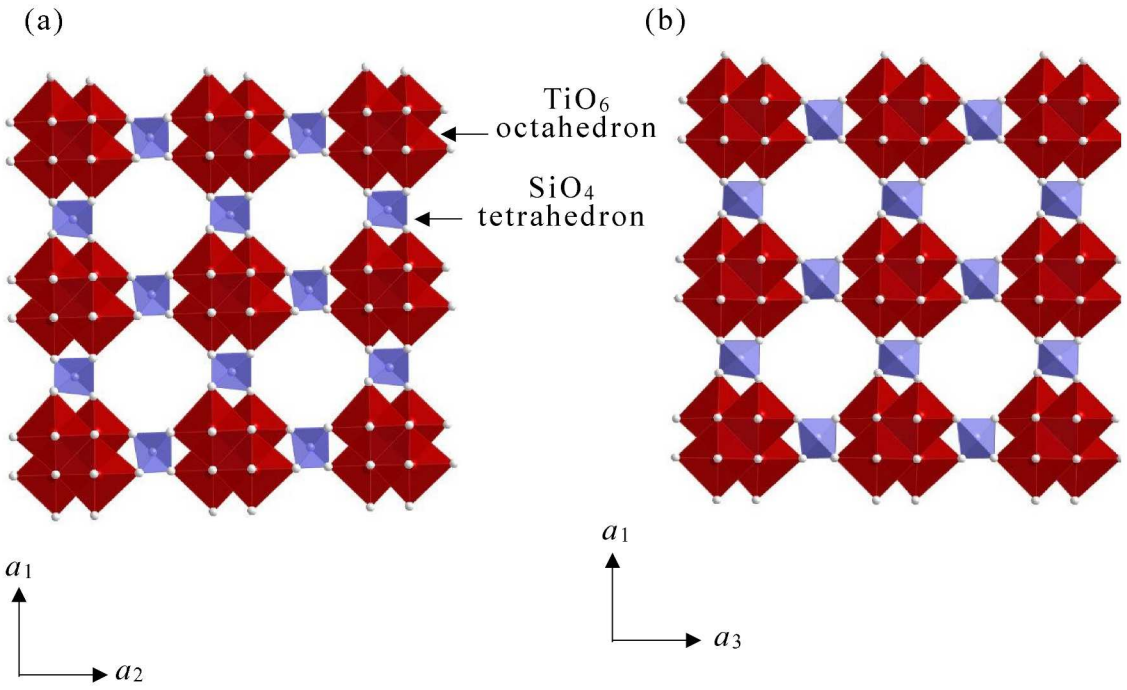


Figure 1-5. Framework structure of Na-GTS projected along [010] (a) and [001] (b).

Idealized cell data: rhombohedral, $R\bar{3}m$, a = 7.8123 (6) Å, α = 88.794 (9)°

Chemical formula: $Na_4[(TiO)_4(SiO_4)_3]\cdot 6H_2O$ (Dadachov and Harrison, 1997).

Mike S. Dadachov and William T. A. Harrison (1997) Synthesis and Crystal Structure of $Na_4[(TiO)_4(SiO_4)_3]\cdot 6H_2O$, a Rhombohedrally Distorted Sodium Titanium Silicate Pharmacosiderite Analogue. JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY 134, 409-415.

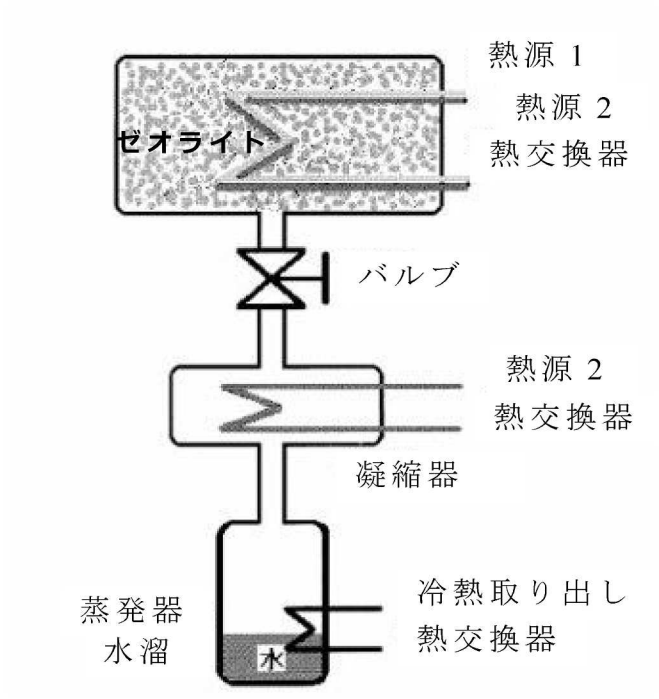


Figure 1-6. Schematic diagram of zeolite heat pump.

溝田忠人（2007）マイクロポーラス物質の熱現象と応用. Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan, 14, 369-375.

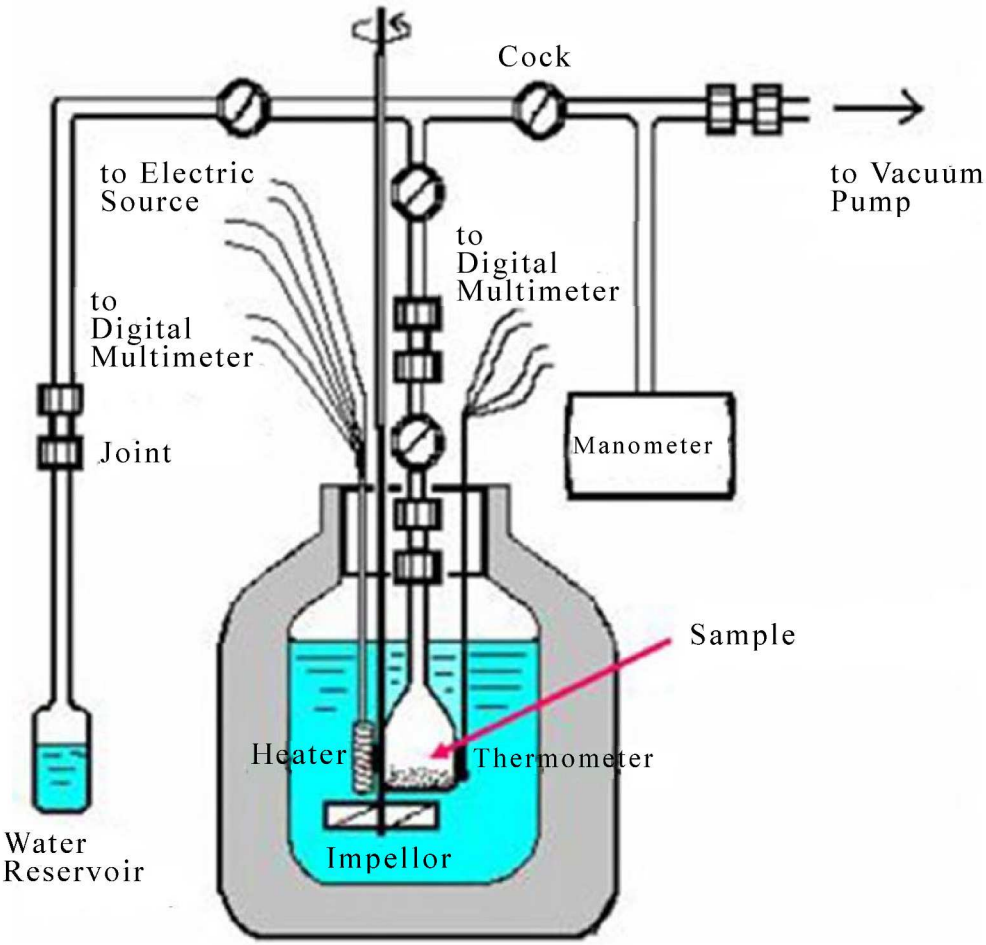


Figure 1-7. Adiabatic vapor-hydration calorimeter.

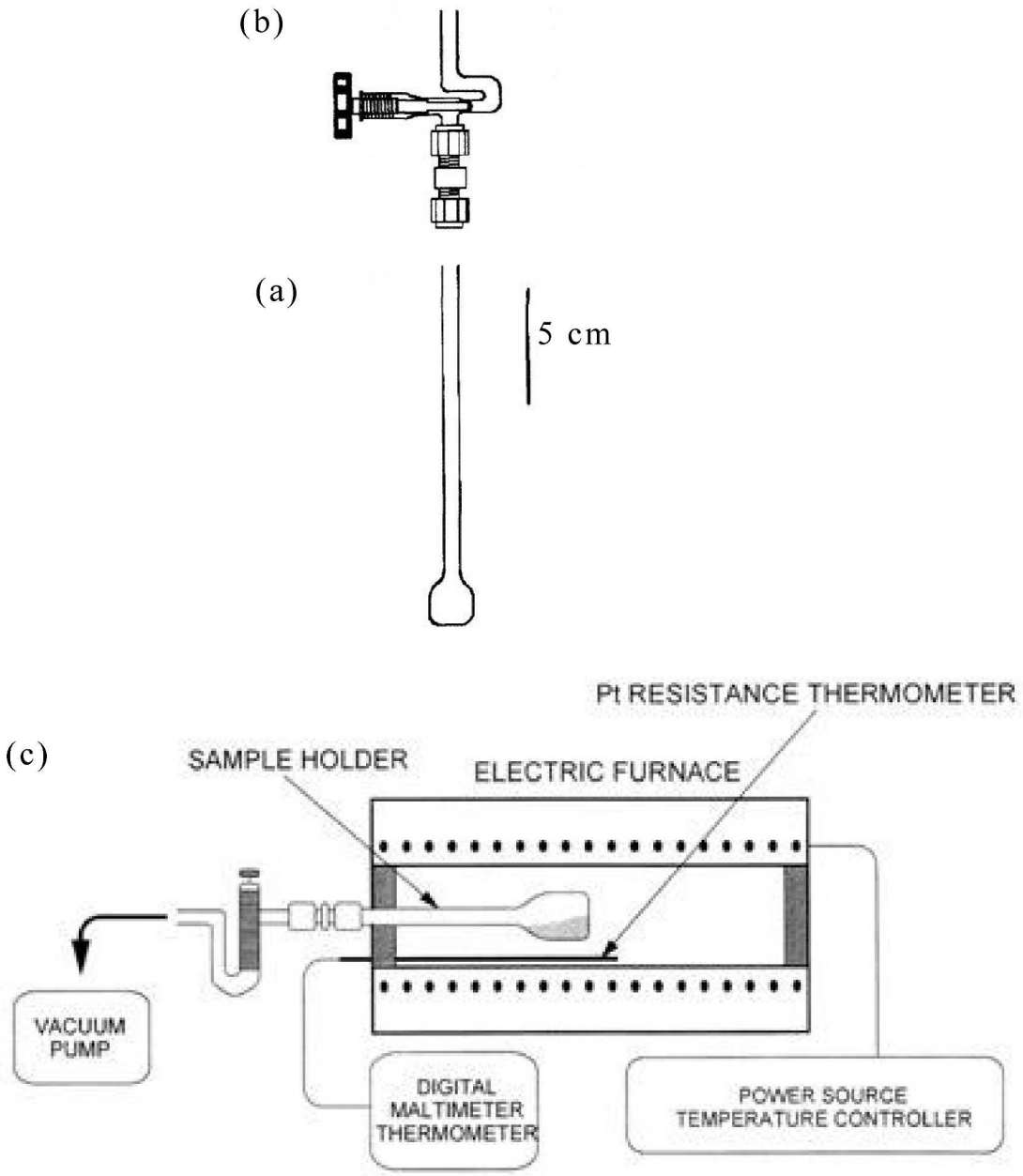
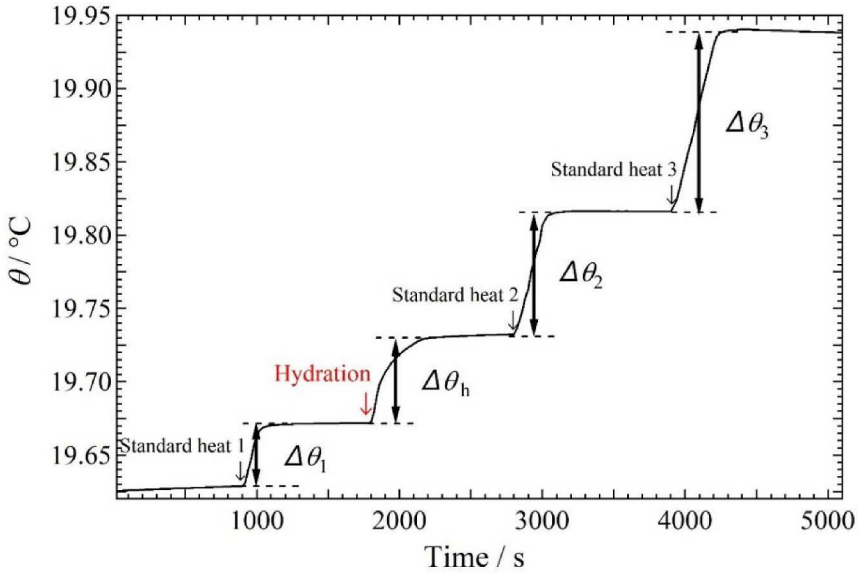


Figure 1-8. Sample flask (a) with zeolite powder and a needle valve (b) are connected to evacuate the sample. The assembly (c) in evacuation is set in an electric furnace to dehydrate the zeolite sample.

(a)



(b)

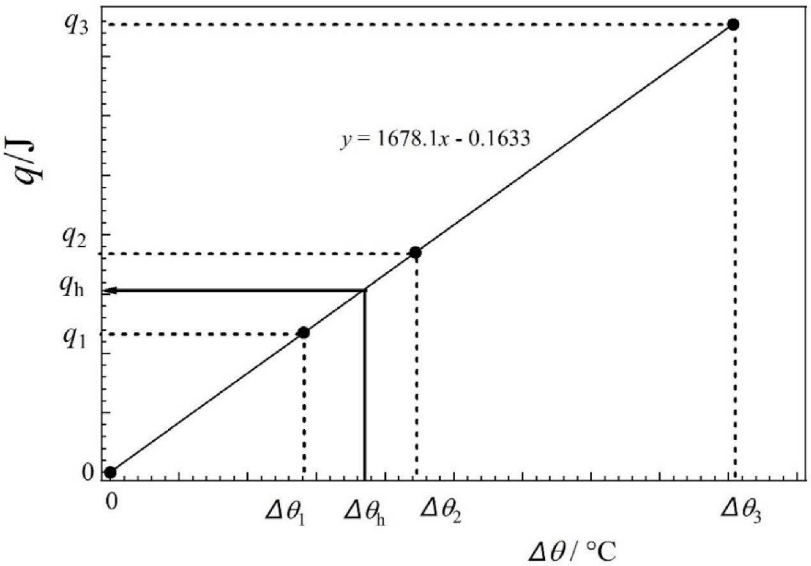


Figure 1-9. (a) A trace of temperature-time relations for a measurement by means of the adiabatic vapor-hydration calorimeter (a). The second step indicated as "Hydration" is that by vapor-hydration, and other three steps are those from electric inputs for calibrating heat values. (b) Calibration line obtained from the measurement shown in the figure (a).

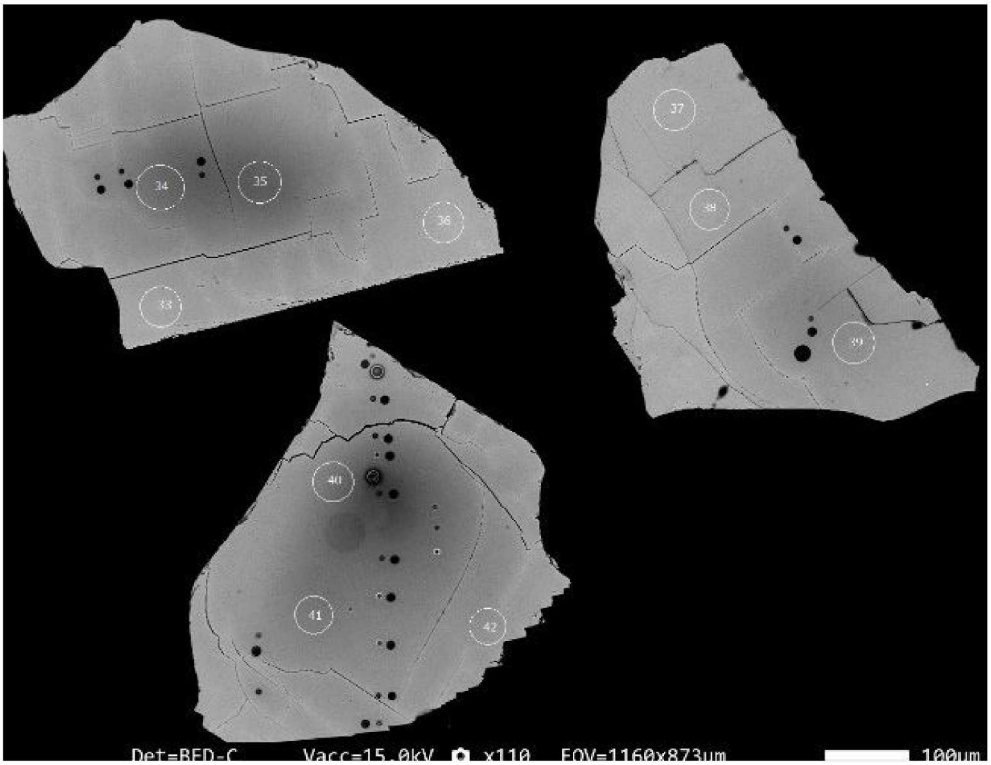


Figure 1-10. EPMA image of microporous crystal.

第二章

マイクロポーラス結晶の化学分析精度向上に関する研究

+第二章　マイクロポーラス結晶の化学分析精度向上に関する研究

2-1　研究の背景

マクロポーラス結晶の１つであるＡ型ゼオライトは、フレームワーク中に細孔をもつ多孔性アルミノケイ酸塩である（Figure 1-1）。その細孔内には一般には水分子と交換性陽イオンが占有している。Ａ型ゼオライトは、イオン交換特性や吸着特性などの特徴的な性質を利用して、広く用いられている。また、現在、福島第一原発事故で発生する汚染水に含まれる放射性物質の吸着剤としても使用されている。マイクロポーラス結晶の優れた特性を知るためには、イオン交換によって特性を向上させるのが手法の一つである。そのためには、イオン交換量といった化学組成に関する情報が必須であり、精密な化学分析が必要となる。

無機化合物の化学分析を行う上で、大きく分けてEPMAなどの非破壊分析と原子吸光法・炎光法などの湿式分析がある。一つの例として、EPMA画像　（Figure 1-10）より、穴が開いたところが電子線を当てた箇所で、マイクロポーラス結晶は電子線によるダメージを受けて、正確な分析が困難である。そこで、その欠点を避けるために本研究では、原子吸光法および炎光法による湿式分析を用いた。特に、ゼオライトなど天然のマイクロポーラス結晶のように多種元素が共存する系の分析には、原子吸光法が極めて有効である。分析値の正確さの目安としては、H_2Oを含めた全金属酸化物のトータルが、100± 0.5 %に入ることがよく用いられる。しかし、このトータルは、各金属の定量に正負の誤差が混在していても一致する場合もある。もう一つの目安としては電荷バランスの一致がある。ゼオライト構造は$[SiO_4]^{4-}$同志または$[AlO_4]^{5-}$が縮合して三次元の骨格を形成し，その骨格構造は$[Al_ySi_zO_{2(y+z)}]^{y-}$と表わすことができる。Ａ型ゼオライトにおいては$y=z$である。一般に、ゼオライトでは骨格の負電荷が交換性陽イオンによって中和されるので、交換性陽イオンの負電荷の和とAlの原子数とが一致する必要がある。したがって、骨格の負電荷の絶対値はAlの個数に等しい。電荷バランス（n_b）はゼオライトの

組成式を（$M^{n+}{}_x$）$Al_ySi_zO_{2\,(y+z)}\cdot mH_2O$（$n$：交換性陽イオン M の価数）と書くと、$n_b = nx/y$ と定義され、理想的には $n_b = 1$ である。しかし、イオン交換体の化学分析結果において、しばしば電荷バランスからずれることがある。その原因が主として原子吸光および炎光分析の分析上の問題点とゼオライトの組成の特殊性にあると思われたので、本研究ではその原因を究明した。原子吸光分析では共存物質の干渉が問題となる場合も多く、例えば、化学干渉では、フレーム中で分析元素が試料中に共存する元素や分子と難解離化合物を生成することにより原子化が抑制される。その結果、吸光度が低下するという現象が発生する。また、イオン化干渉では、試料中に大量のアルカリ金属元素（Na^+, K^+など）が含まれている場合、目的元素の吸光度が高くなる。

2-2 研究の目的

（Na, Mg）-A 型ゼオライトの蓄熱剤としての能力の変化が示すように（Mizota et al., 1995）、陽イオン交換が極めて重要であり、陽イオン交換量およびゼオライトの組成を正確に求めることが必要となる。そこで、本研究の目的は、A 型ゼオライトの陽イオン交換と原子吸光および炎光分析における高精度で信頼性の高い分析値を得るための実験手法について、共存する陽イオンおよび陰イオンすべてについて検討を行った。Na^+ および K^+については、原子吸光分析より炎光分析の感度が良かったので、炎光分析を適用した。他の元素については原子吸光分析を行った。

2-3 実験方法

2-3-1 A型ゼオライトの合成

通常の水熱合成により生成される Na-A 型ゼオライト（以下 Na-A）の結晶粒径は、一般的に 10 μm 以下と小さい。本実験では、マイクロフィルタおよびマスキング剤を使用する方法（Charnell, 1971）を用いて、で

きるだけ大きな粒径の Na-A の合成を試みた。用いた試薬は、アルミン酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、トリエノールアミン（ナカライテスク製，試薬一級）である。アルミン酸ナトリウム 8 g とメタケイ酸ナトリウム 10 g を、それぞれトリエタノールアミン 10 mL および超純水（Milli-Q プラスシステム製）70 mL に溶解し，浮遊不純物等を取り除くため 0.2 μm のフィルタ（日本ミリポアー社製）でろ過した。各々100 mL をテフロン製容器に入れ，ホットスターラで 65 °C、2 時間撹拌してゼオライト前駆体となる非晶質物質を生成させた後、ステンレス製の簡易耐圧容器の中にテフロン製容器とともに水を入れてフタをし、80 °C で 1 週間加熱処理した。生成物を 5B のろ紙でろ過した後、超純水で洗浄し、40 °C で 24 時間乾燥した。ゼオライト試料の含水量を一定にするために、25 °C 飽和塩化アンモニウム水溶液を入れて水蒸気圧一定とした密閉容器内で重量変化がなくなるまで試料を放置した。この状態を、ゼオライト試料の水和状態の標準とした（藤原ら, 1998）。

2-3-2 A型ゼオライトの陽イオン交換

合成した Na-A の陽イオン交換実験に用いた試薬は、$MgCl_2 \cdot 6H_2O$, KCl, $CaCl_2 \cdot 2\ H_2O$, $CoSO_4 \cdot 5H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6\ H_2O$, $CuSO \cdot 5H_2O$, $AgNO_3$（それぞれ片山化学製，試薬特級）である。陽イオン水溶液の初期濃度 C_M（ただし M は Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}および Ag^+）は、$CaCl_2$ 水溶液は 0.001～2.0 mol/L、$MgCl_2$, $CoCl_2$ および $NiCl_2$ 水溶液は 0.05～2.0 mol/L、KCl, $CuCl_2$ および $AgNO_3$ 水溶液は 0.1 mol/L とした。各陽イオン交換水溶液 100 mL に Na-A 2.0 g を加え 40 °C で 3 時間振とうした。次に、遠心分離－洗浄を超純水により 3 回繰り返した後、Na-A と同様の処理により各陽イオン交換体の水和標準状態を得た。交換率 x が低い場合には上記の操作をさらに繰り返して行った。また、Mg, Co, Ni など高い交換率が得られなかったものについては、イオン濃度を変化させて交換を試みた。Na-A を M^{n+}イオンで交換した場合の組成式を $Na^+_{4\ (1-x)}\ M^{n+}_{\ (x/n)}\ Al_4Si_4O_{16} \cdot mH_2O$ と表すとき、この組成式の x を交換率と定義した。

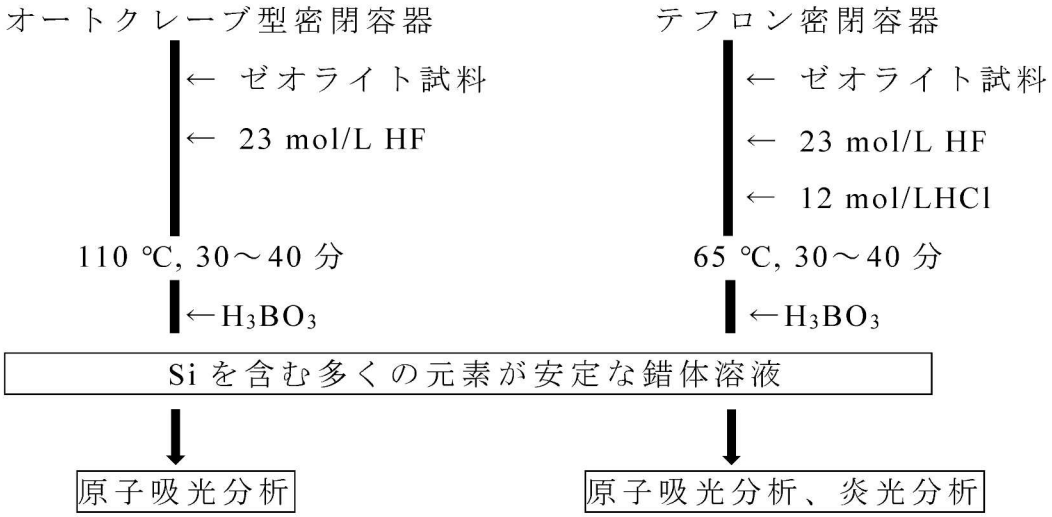
2-3-3 化学分析

合成した Na-A および各陽イオン交換体（以下ゼオライト試料）の溶解には、HF, HCl または HNO_3 等を使用した。陽イオン実験等を含め使用した化学物質を Table 2-1 に示す。Table 2-2 に原子吸光法または炎光法による金属元素の定量分析条件を示す。

フッ酸—塩酸溶解：ケイ酸塩の原子吸光分析において、Bernas （1968）は一種のオートクレーブ型密閉容器を用い、110 °C で 30～40 分間 HF 処理することにより試料を溶解し、次に H_3BO_3 を加えて、Si を含む多くの元素を安定な錯体溶液とし、この溶液から簡便に各元素を原子吸光分析する方法を提案している。ゼオライト試料についてこの方法を検討した結果、オートクレーブを用いず，テフロン密閉容器中 65 °C で 2 時間加熱処理することにより、十分に溶解するという結果を得た。すなわち、ゼオライト試料 0.1 g をテフロン製容器に入れ、少量の超純水、HF 5 mL および HCl 2 mL を加えた後、密閉して 65 °C 温水バス上で加温、さらに超純水 25 mL および H_3BO_3 2.8 g を加えて湯煎した後、ポリエチレン製メスフラスコを用いて 100 mL とした。

塩酸による溶解:Ca^{2+}は中性溶液において HF と反応し CaF_2 として沈殿する可能性があるため、HCl による溶解も試みた。他の交換性陽イオンと Al の分析においても HCl 溶解を検討した。各ゼオライト試料 0.1 g を 6 mol/L HCl で加熱溶解した後,ろ過洗浄し、分析液とした。硝酸による溶解:Ag^+は Cl^-の存在で沈殿するため、Ag^+交換した試料については，7 mol/L HNO_3 で溶解ろ過し、溶液中の Ag^+, Al^{3+}および Na^+を分析した。

<フッ酸-ホウフッ酸溶解法, Bernas （1968） > <フッ酸-塩酸溶解法>



2-3-4 標準液

各金属の原子吸光分析用標準溶液は、Table 2-1 に示す原子吸光分析用標準液（濃度 1000 ppm）を Lambert-Beer 則（阿部光雄 1991;以下 LB 則と略記する）限界以下の濃度に希釈して調製した。炎光分析の検量線法を用いた Na および K の濃度範囲は 5～40 ppm とした。フッ酸―塩酸による溶解法では、HF, HCl, H_3BO_3 を用いるため、標準液の希釈には 3 つの酸の濃度を考慮して行った。

2-3-5 TG-DTAおよび粉末 X線回折

ゼオライト試料の含水量を、TG-DTA 測定（マックサイエンス TG-DTA2020 S）を用いて測定した。試料の量は 10～23 mg とし、白金製試料容器、昇温速度 10K/min、サンプリング間隔 3s、測定温度範囲室温～800°C とした。試料の同定には、マックサイエンス MPX^3 全自動粉末X線回折装置を用いた。Cu Kα 線（λ = 1.5418 Å）、グラファイトカウンタモノクロメータを使用した。

2-4 実験結果と考察

2-4-1 A型ゼオライトの合成

Figure 2-1 の走査電子顕微鏡像より、立方体の A 型ゼオライトのナノ結晶（10～15 μm）が合成できていることがわかった。また、Figure 2-4 の XRD パターンより、Na-A は立方晶系の単一相として指数付けできた。

2-4-2 A型ゼオライトの陽イオン交換

a) Mg^{2+}, Ca^{2+}, Co^{2+}および Ni^{2+}イオン交換における各陽イオン水溶液濃度の影響

2 価の Mg^{2+}, Ca^{2+}, Co^{2+}および Ni^{2+}イオン水溶液の初期濃度（C_M）を変化させて、40 °C で 3 時間振とう処理した結果を Figure 2-2 に示す。C_{Mg} が 0.1 mol/L までは Mg^{2+}イオン交換率 x が急激に増加した。C_{Mg} が 1.0mol/L の時、最大 x 値 0.48 を示した。C_{Ca} が 0.1 mol/L までは Ca^{2+}イオン交換率 x が急激に増加し、それ以上では x 値は約 0.79 でほぼ一定となった。C_{Co} が 0.05 mol/L において Co^{2+}イオン交換率 x が急激に増加し、それ以上では x 値は約 0.48 でほぼ一定となった。C_{Ni} が 0.05 mol/L で Ni^{2+}イオン交換率 x が 0.33 を示したが、C_{Ni} が増加すると x 値が減少し、C_{Ni} が 2.0 mol/L で x 値が 0.11 を示した。ここで、$x = 1$ は、陽イオン交換の最大許容量である。Mg^{2+}, Ca^{2+}および Co^{2+}イオン交換では、C_M が増加するとともに陽イオン交換率 x も増加したが、Ni^{2+}イオン交換では、C_{Ni} が増加すると逆に Ni^{2+}イオン交換率 x が減少した。そこで、Ni^{2+}イオン水溶液の各濃度の pH を調べた。Table 2-3 より、$NiCl_2$ 水溶液の pH は、C_{Ni} が高濃度になるに従って低下したため、Ni^{2+}イオン交換において H^+との競合が生じている可能性が考えられる。

b) 陽イオン交換における繰返し交換処理の影響

Mg^{2+}およびCo^{2+}イオン交換率 x は 0.50 に満たなかった。Mg^{2+}およびCo^{2+}イオン交換においては、1 回のみの交換処理では、交換率が十分増加しなかった。また、Ni^{2+}イオン交換では、必ずしも高濃度の水溶液による振とう処理でも効果がないため、0.1 mol/L の各陽イオン水溶液を用いて、40 °C で 3 時間振とうし、さらに交換率を増加させる目的で、同じ操作を 2 回繰り返した。Mg^{2+}, Ca^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}およびAg^{+}イオン交換体の 1 回目と 2 回目の各陽イオン交換率 x を Figure 2-3 に示した。これらの陽イオン交換体において x 値は 1 回目より 2 回目が増加した。Mg^{2+}イオン交換体の x 値は 0.46 から 0.51、K^{+}イオン交換体の x 値は 0.42 から 0.66、Ca^{2+}イオン交換体の x 値は 0.71 から 0.83、Co^{2+}イオン交換体の x 値は 0.52 から 0.58、Ni^{2+}イオン交換体の x 値は 0.18 から 0.32、Ag^{+}イオン交換体の x 値は 0.84 から 0.88 となった。特に、Mg^{2+}, Ca^{2+}, Co^{2+}およびNi^{2+}イオン交換率 x は、2 mol/L の陽イオン水溶液を用いて 1 回交換処理した時より x 値は高くなった。本実験で得られた各陽イオンの最大交換率 x は K^{+}は 0.86、Ag^{+}は 1.0（1.0 mol/L の各陽イオン溶液を用いて 1 回交換処理を行った場合）、Ni^{2+}は 0.33 （0.05 mol/L の $NiCl_2$ 水溶液を用いて 1 回交換処理を行った場合）、Mg^{2+}は 0.51、Ca^{2+}は 0.83、Co^{2+}は 0.58（0.1 mol/L の各陽イオン溶液により繰り返し交換処理を行った場合）となった。Na-A では、一般に pH 5 以下では骨格構造が破壊される可能性があるといわれているが、0.1 mol/L の各 Mg^{2+}, Ca^{2+}およびCo^{2+}イオン水溶液の pH は 5 以上であるため、Na-A の結晶性は安定に保たれ、Co^{2+}の x 値は 0.58 まで上昇した。$NiCl_2$ の 0.1 mol/L 水溶液の pH は 4.67 であったが、2 回の処理により交換率は上昇している。$CuSO_4$ の 0.1 mol/L 水溶液の pH は 4.15 で、交換後の固相の化学分析結果から見かけの Cu^{2+}イオン交換率 x は 0.89 を得た。しかし、この物質の粉末 X 線回折は非晶質パターンを示し、ゼオライト構造は破壊されていることがわかった（Figure2 - 4 Cu 交換）。Na-A の結晶性が安定に保たれる pH は 5 以上といわれているが、本実験では、骨格構造を破壊する pH は 4.67 と 4.15 の

間に見られた。Figure 2-4 より、各陽イオン交換体の XRD パターンは、Cu^{2+}イオン交換体を除き、イオン交換処理後も A 型ゼオライトの結晶構造が保たれているがわかった。

2-4-3 原子吸光分析および炎光法によるフッ酸-ホウフッ酸法と分析上の問題点

Bernas（1968）のフッ酸－ホウフッ酸法による原子吸光および炎光分析は、ケイ酸塩中の多元素を 1 度の溶解処理により定量できるため、地球科学関連物質などの多種元素が共存する系の分析には極めて有効な方法である。しかし、ゼオライトの分析結果を詳細に検討したところ、電荷バランスが満足されていない場合が見られ、干渉の影響があると思われたので、共存する陽イオンおよび陰イオンすべてについてその検討を行った。Na^{+}および K^{+}については炎光分析の方が感度は良いので炎光分析を適用し,他の元素については原子吸光法で分析を行った。その結果、主として AI および Si の吸光度に対する HF の負の干渉、K の炎光分析に関しては一般に言われている Na（Willard et al., 1965）のみならず Si の増感作用が問題であった。

2-4-4 Alおよび Siの定量における酸濃度の影響

Al と Si が共存したフッ酸－ホウフッ酸標準液を調製し、Al および Si の定量における HF, HCl および H_3BO_3 濃度の影響を調べた。Figure 2-5 に、分析液中の HF 濃度（C_{HF}）が 0.64 mol/L および 3.21 mol/L の場合における Al または Si 濃度と吸光度の関係を示した。Figure 2-5（a）より、Al の場合、C_{HF} が増加すると吸光度が低下し、LB 則適用範囲も狭くなっている。Figure 2-5（b）より、Si に関しても C_{HF} の増加は吸光度を低下させるが、Al に比べて影響は小さい。次に、Al, Si, HF, HCl および H_3BO_3 濃度を一定とした混合標準液において HF, HCl および H_3BO_3 をさらに添加し、それぞれの濃度を変化させることによってどの酸が干渉に大きな

影響を及ぼしているかを検討した。Table2-4～2-6 に示したとおり、Al 2.96 mmol/L（80 ppm）; Si 3.56 mmol/L（100 ppm）一定とした混合標準液において、HF 濃度（C_{HF} = 0.26～3.44 mol/L）、HCl 濃度（C_{HCl} = 0.12～1.27 mol/L）、H_3BO_3 濃度（$C_{H_3BO_3}$ = 0.45～0.61 mol/L）を変化させて吸光度を比較した。相対吸光度は A/A_0 と定義され、C_{HF} を変化させた場合、A_0 は C_{HF} が 0.26 mol/L の時の Al または Si 標準液の吸光度、A は C_{HF} が 0.26～3.44 mol/L の時の Al または Si 標準液の吸光度である。これらの結果を Figure 2-8 に示す。Figure 2-6（a）と（b）より、C_{HF} の増加に伴い、Al および Si の相対吸光度は両者とも減少するが、Al の相対吸光度の減少が顕著である。相対吸光度の減少率は HF 濃度と直線関係にあり、C_{HF} 0.1 mol/L 増加すると、Al の吸光度は 2%減少するのに対し、Si の吸光度は 0.5%の減少にとどまった。Figure 2-6（c）～（f）より、HCl および H_3BO_3 についても C_{HCl} および $C_{H_3BO_3}$ 濃度と Al または Si の相対吸光度との関係を調べたが，塩酸および H_3BO_3 濃度の影響はほとんど見られなかった。以上の結果より，標準液と試料水溶液中の HF 濃度が異なると、Al の分析値に大きな誤差が生じることが分かった。一般にケイ酸塩試料について HF-HCl 溶解法により原子吸光用分析溶液を調製する場合，HF は蒸発しやすく濃度を一定に保つことが比較的難しい。したがって、試料溶液と標準液の HF 濃度に差がある場合も多い。例えば、Na-A の分析において、試料溶液と標準液の濃度がいずれも 0.64 mol/L とした場合、電荷バランス n_b = 1.01 であったが，標準液の C_{HF} を 0.64 mol/L、試料溶液の C_{HF} を 2.32 mol/L とした場合の分析では n_b = 1.44 となった。ゼオライトの原子吸光分析においては Δn_b = 0.02 以内なる必要がある。n_b 値が 1 から大きく離れているときには、Al の分析方法、特に HF 濃度に注意が必要である。Table2-4 には、HF-HCl 溶解法を用い分析液および標準溶液中の C_{HF} を 0.64 mol/L に一致させて分析した場合、HCl 溶解法による場合、および、Ag 交換 A 型試料について HNO_3 溶解法を用いて分析した場合，それぞれについての分析結果および得られた n_b の値を示した。Na, Ni, Co および Mg = 0.90 となった（Table 2-9）。これは CaF_2 の生成の影響があるためと考えられるので、Ca については HCl 溶解法を用いるべ

きである。しかし、このような問題点を考慮すれば1つの溶解操作によりSiを含む多くの元素を分析できるBernas法は有用である。溶解時の酸濃度 上段HF-HCl溶解; HF = 0.64 mol/L, HCl = 0.12 mol/L, H_3BO_3 = 0.23 mol/L、下段HCl溶解 ; HCl = 1.67 mol/L、HCl溶解法におけるSiの値は、Si以外の各金属酸化物と水の合計を100から差し引いて求めた。

2-4-5 炎光法によるKの定量における干渉

HF-HCl溶解法を用いた場合のK^+イオン交換A型ゼオライト試料のn_b = 1.15という大きな値となっている（Table 2-9）。分析液にSiを含まないHCl溶解法を用いた場合には、n_b = 1.00を示すことにより、HF-HCl溶解法によるKの炎光分析においては、Siの存在がKに正の干渉が生じていると思われた。そこで，炎光法におけるKの分析値と共存元素の関係を調べるため、K標準液においてSi, Na濃度を変化させてKの輝度を比較した。種々の検討を行った結果、NaとSiの両方が影響することが分かった。一般にNaとKの炎光分析においては、NaとKの共存溶液として分析を行いNaがKの輝度に正の影響を与えることはよく知られている（Willard el al.,1965）。Kの輝度に対するNaとSiの共存の影響では、K標準液の濃度0.77 mmol/L（30 ppm）に対してNa濃度0～29 mmol/L（0～843 ppm）と変化させて影響を見た。Figure 2-7（a）より、Na濃度に対して増感していることがわかった。次にSiの影響を調べるため、市販のSi 1000 ppm標準液を用いてSi濃度0～3.56 mmol/L（0～100 ppm）を調製した。Kの輝度の変化はNa単独の場合とよく似た曲線が得られた。しかし、このSi標準液は炭酸ナトリウム溶液であるため、NaがFigure 2-7（a）の場合と同じ量含まれる。次にNaを含まないSi共存溶液を作成するためSiO_2をHFに溶解してSi濃度0～2.9 mmol/Lが共存したK標準液の濃度0.77 mmol/L（30 ppm）の水溶液を調製した（Table 2-8）。Figure 2-7（b）より、この水溶液ではSi濃度2 mmol/L以上ではKの輝度に対する増感作用が顕著になった。この曲線からHF-HCl溶解した試料溶液中には、約2.8 mmol/L（80 ppm）のSiを含むので、Kは約5 %増

感することを示している。したがってKの炎光分析においては、Si濃度2 mmol/L（57 ppm）以下に調製することで、共存元素のSiの干渉を抑制できることがわかった。

2-5 まとめ

1） A型ゼオライトの陽イオン交換に対する濃度および交換処理回数の効果を調べた。Mg^{2+}, Ca^{2+}, Co^{2+}および Ni^{2+}のイオン交換において、2 mol/Lの陽イオン水溶液を用いて1回処理した場合に比べ、0.1 mol/L水溶液を用いて繰り返し交換する方が各陽イオン交換率 x は高くなった。高濃度の金属塩溶液が pH = 4.7 以下の酸性を示す場合には、Na-Aの骨格構造が破壊される可能性がある。高濃度塩溶液の高い水素イオン濃度により H^+との競合が生じ，交換率 x が低下する可能性がある。本実験で得た各陽イオンの最大交換率 x は、Mg^{2+}は 0.51、K^+は 0.86、Ca^{2+}は 0.83、Co^{2+}は 0.58、Ni^{2+}は 0.33、Ag^+は 0.996 であった。

2） ゼオライトの電荷バランスの値を求めるために重要なAlの原子吸光分析においては，共存する HF の影響が大きい。Al の吸光度は HF 濃度に対し直線的に減少し，相対吸光度を（A/A_0）、HF 濃度を C_{HF}（mol/L）とすると、（A/A_0）$-0.189\,C_{HF}+0.999$ となった。Siの吸光度に対する HF 濃度の影響は Al の約 1/4 であった。

3） Kの炎光分析においては、NaとともにSiの増感作用がある。Kの相対輝度（E/E_0）とし、Si濃度を C_{Si}（mol/L）とすると、（E/E_0）$= 0.254\,C_{Si}^3 - 0.602\,C_{Si}^2 + 0.589\,C_{Si} + 0.999$ という関係が得られた。上記の干渉を考慮することにより、種々のイオン交換A型ゼオライトの分析結果において，電荷バランスの誤差を±2%以内にすることができた。

第二章の参考文献

1. Willard, H. H., Merritt, Jr. L. L., and Dean, J. A. (1965) 改訂 4 版機器による化学分析，日本分析化学会訳編（1982），p. 274.
2. Bedrich Bernas (1968) A New Method for decomposition and Comprehensive Analysis of Silicates by Atomic Absorption Spectrometry. Analytical Chemistry, Vol. 40, No. 11, 1682-1686.
3. Charnell, J. F. (1971) Gel growth of large crystals of sodium A and sodium X zeolites. Journal of Crystal Growth, Vol. 8, 291-294.
4. 阿部光雄（1991）分析化学実験，第 9 章光分析法，裳華房, p. 188.
5. Mizota, T., Matsui, K., Kasai, T. and Nakayama, N. (1995) Hydration enthalpies of synthetic Na-A, cation-exchanged-A and some natural zeolites for evaluating as heat exchange absorbents. Thermochimica Acta Vol. 266, 331-341.
6. 藤原惠子，溝田忠人，中山則昭（1998）A 型ゼオライトの陽イオン交換特性および原子吸光，炎光分析による電荷バランス．資源と素材，114, 561-566.

第二章の Tableおよび Figure

Table 2-1. Reagents used for atomic absorption and flame photometric analyses.

Reagent Standard solution, 1000ppm	Salt / solvent concentration	Maker
Na	$NaCl/ H_2O$	Wako
Mg	$MgCl_2/HCl$, 1 mol/L	〃
Al	$Al(NO_3)_3/HNO_3$, 0.5 mol/L	〃
Si	Na_2SiO_3/Na_2CO_3, 0.2 mol/L	〃
K	KCl/ H_2O	〃
Ca	$CaCl_2/HNO_3$, 0.1 mol/L	Katayama Chemical Industries
Co	$Co(NO_3)_2/HNO_3$, 0.1 mol/L	〃
Ni	$Ni(NO_3)_2/HNO_3$, 0.1 mol/L	〃
Cu	$Cu(SO)_4/HNO_3$, 0.1 mol/L	〃
Ag	$Ag(NO_3)/HNO_3$, 0.1 mol/L	〃
Acid	**Grade / solvent concentration**	**Maker**
H_3BO_3	S. G. /100% (crystal)	Katayama Chemical Industries
HNO_3	S. G. /61%	〃
HF	S. G. /46%	Morita Chemical Industries
HCl	S. G. /36%	Wako

Table 2-2. Measurement wavelength, gas pressure and burner type in the atomic absorption spectrophotometry and the flame photometry.

Element	Measurement wavelength nm	Gas pressure (kg/cm^2) Air	C_2H_2	N_2O	Burner type
Al	309.6		0.45	2.8	high temperature
Si	252.1	0.50	2.8		〃
Ca	423.5	0.35	2.8		〃
Na*	598.8	1.6	0.30		standard
Mg	286.0	1.6	0.30		〃
K*	767.2	1.6	0.30		〃
Co	240.7	1.6	0.30		〃
Ni	232.5	1.6	0.30		〃
Cu	325.4	1.6	0.30		〃
Ag	328.1	1.6	0.30		〃

* ; Na and K were quantified by flame analysis.

Table 2-3. *p*H of $NiCl_2$ aqueous solution.

$NiCl_2$ aqueous solution, mol/L	*p*H
0.050	4.60
0.10	4.24
0.25	4.15
0.50	3.71
1.0	2.84
2.0	2.42

Table 2-4. The concentrations of HF (C_{HF}) in the Al (2.96 mol/L), Si (3.56 mol/L), HCl (0.23 mol/L) and H_3BO_3 (0.45 mol/L) standard solutions were varied between 0.26 and 3.44 mol/L.

standard solutions Al and Si	Standard solutions mol/L Al	Si	HF mol/L	HCl mol/L	H_3BO_3 mol/L
A_0			0.26		
A_1			0.53		
A_2			0.79		
A_3	2.96	3.56	1.85	0.23	0.45
A_4			2.38		
A_5			3.44		

Table 2-5. The concentrations of HCl (C_{HCl}) in the Al (2.96 mol/L), Si (3.56 mol/L), HF (0.26 mol/L) and H_3BO_3 (0.45 mol/L) standard solutions were varied between 0.12 and 1.27 mol/L.

standard solutions Al and Si	Standard solutions mol/L Al	Si	HF mol/L	HCl mol/L	H_3BO_3 mol/L
A_0				0.12	
A_1				0.33	
A_2				0.58	
A_3	2.96	3.56	0.26	0.81	0.45
A_4				1.04	
A_5				1.27	

Table 2-6. The concentrations of HCl ($C_{H_3BO_3}$) in the Al (2.96 mol/L), Si (3.56 mol/L), HF (0.26 mol/L) and HCl (0.23 mol/L) standard solutions were varied between 0.45 and 0.61 mol/L).

standard solutions Al and Si	Standard solutions mol/L Al	Si	HF mol/L	HCl mol/L	H_3BO_3 mol/L
A_0					0.45
A_1					0.49
A_2	2.96	3.56	0.26	0.23	0.52
A_3					0.55
A_4					0.58
A_5					0.61

Table 2-7. The concentrations of Na in the K standard solutions (0.77 mmol/L) were varied between 0 and 29 mmol/L.

K standard solutions	K, mmol/L	Na, mmol/L
E_0		0.0
E_1		0.37
E_2	0.77	3.7
E_3		7.3
E_4		22
E_5		29

Table 2-8. The concentrations of Si in the K standard solutions (0.77 mmol/L) were varied between 0 and 2.9 mmol/L.

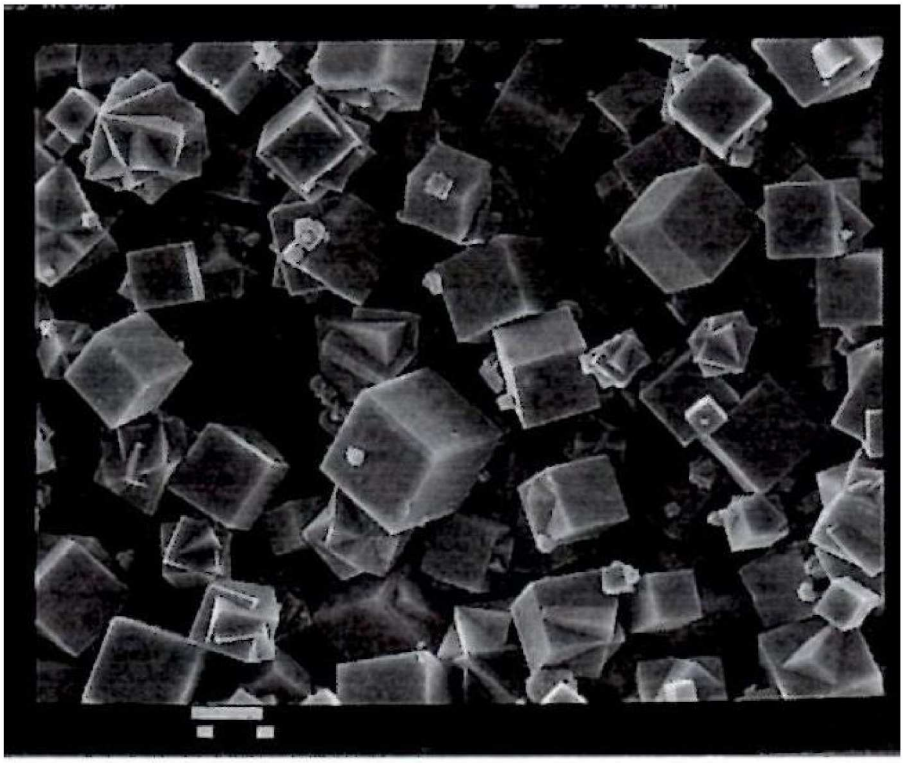
K standard solutions	K, mmol/L	Si, mmol/L
E_0		0.0
E_1		0.36
E_2	0.77	0.71
E_3		1.4
E_4		2.1
E_5		2.9

Table 2-9. Compositional formula and charge balance of each cation-exchanged zeolites obtained from two different dissolution methods using HF and HCl (HNO_3 for silver-exchanged zeolite).

Compositional formula (O = 16)	Charge balances n_b
$Na_{3.90}(Al_{3.88}Si_{4.12})O_{16}\cdot 8.42H_2O$	1.01
$Na_{3.90}(Al_{3.96}Si_{4.06})O_{16}\cdot 8.48H_2O$	0.99
$(Mg_{0.96}Na_{2.02})(Al_{3.86}Si_{4.12})O_{16}\cdot 10.68H_2O$	1.02
$(Mg_{0.92}Na_{2.06})(Al_{3.92}Si_{4.10})O_{16}\cdot 10.70H_2O$	0.99
$(K_{3.10}Na_{1.28})(Al_{3.82}Si_{4.04})O_{16}\cdot 7.38H_2O$	1.15*
$(K_{2.60}Na_{1.40})(Al_{3.98}Si_{4.02})O_{16}\cdot 7.46H_2O$	1.00
$(Ca_{1.58}Na_{0.40})(Al_{3.92}Si_{4.18})O_{16}\cdot 9.42H_2O$	0.90**
$(Ca_{1.88}Na_{0.42})(Al_{4.04}Si_{3.92})O_{16}\cdot 9.24H_2O$	1.03
$(Co_{1.26}Na_{1.38})(Al_{3.92}Si_{4.08})O_{16}\cdot 11.8H_2O$	1.00
$(Co_{1.32}Na_{1.54})(Al_{4.12}Si_{3.86})O_{16}\cdot 12.0H_2O$	1.02
$(Ni_{0.57}Na_{2.74})(Al_{3.94}Si_{2.10})O_{16}\cdot 10.5H_2O$	0.97
$(Ni_{0.57}Na_{2.98})(Al_{4.06}Si_{3.92})O_{16}\cdot 10.3H_2O$	1.00
***$(Ag_{3.88}Na_{0.52})(Al_{4.38}Si_{3.62})O_{16}\cdot 8.22H_2O$	1.01

* Values analyzed without considering the concentration of Si in the sample solution.

* * Affected by CaF_2 precipitation, * * * Ag-A was dissolved by HNO_3 aqueous solution in the concentration of 1.10 mol/L.



10 μm

Figure 2-1. SEM images of as-synthesized Na-A. Synthesis condition: 7 days, 80 °C.

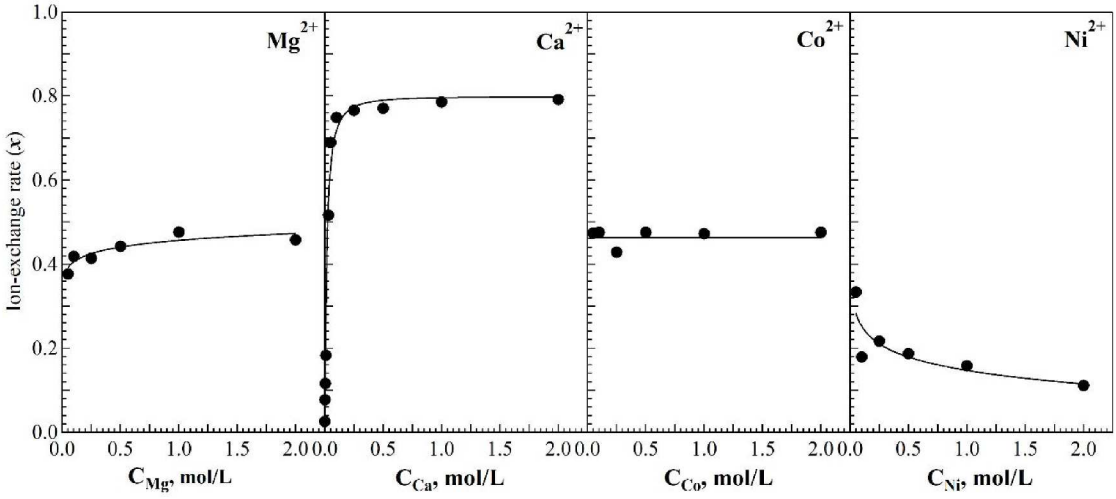


Figure 2-2. The ion-exchange rates (x) of the Cation-exchanged forms prepared at 40 °C for 3 hours as functions of C_M (M: Mg^{2+}, Ca^{2+}, Co^{2+} and Ni^{2+}).

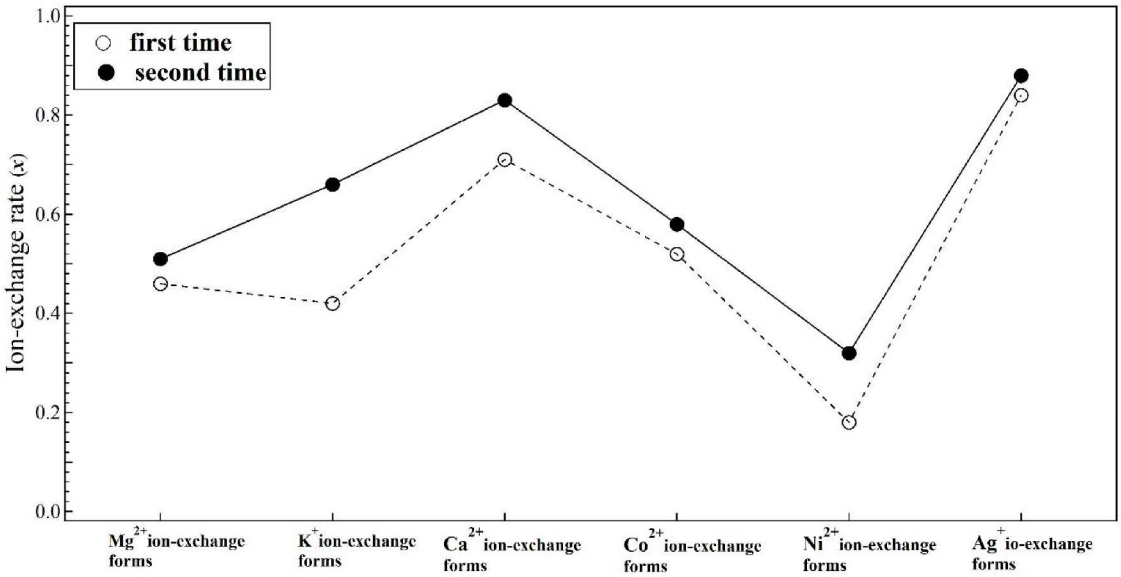


Figure 2-3. Effect of number of treatments for cation exchange.

Initial cation concentration, 0.1mol/L; Exchange treatment temperature, 40 ℃; Exchange treatment time, 3 hours.

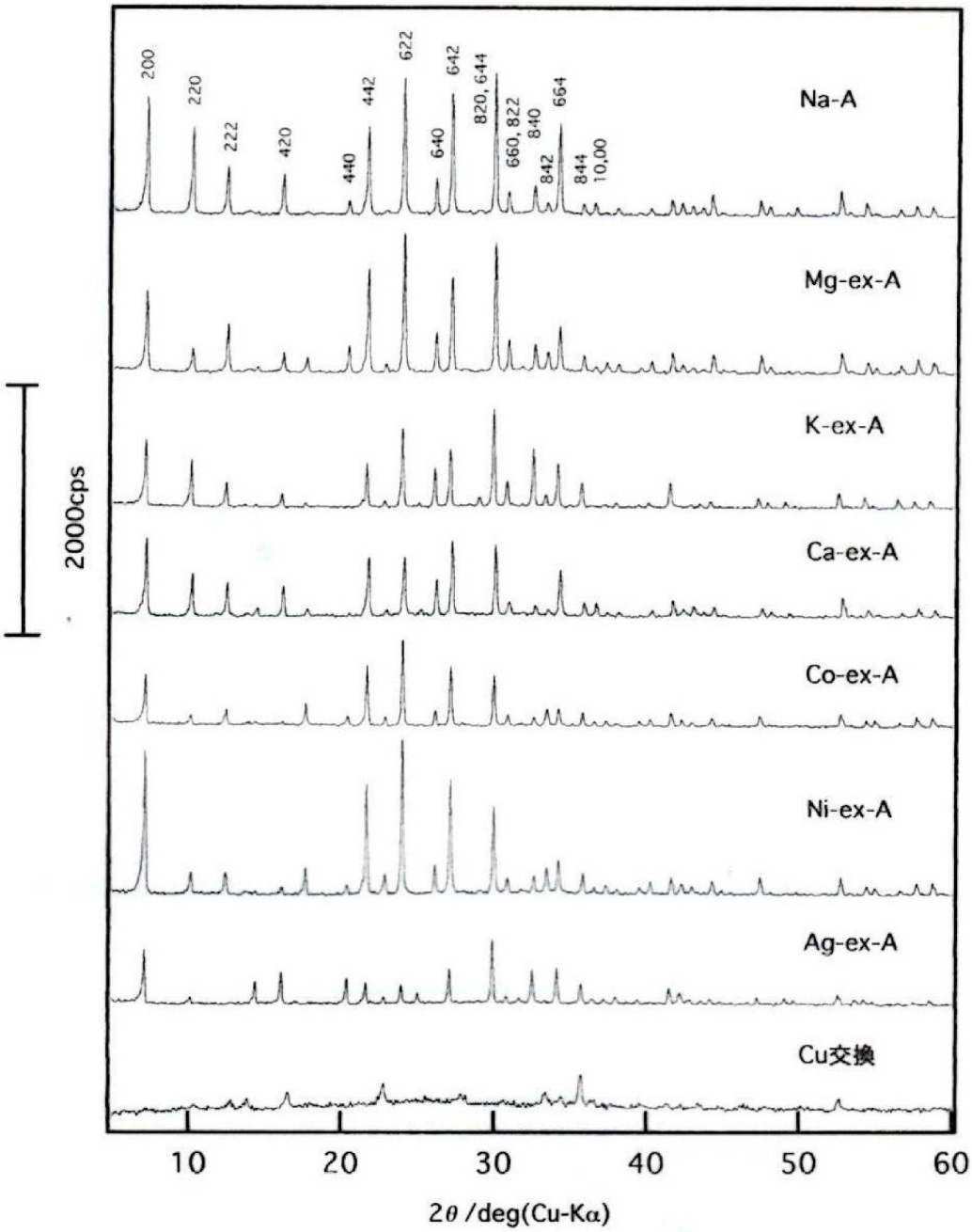


Figure 2-4. X-ray diffraction patterns for ion-exchanged-A zeolites and Na-A.

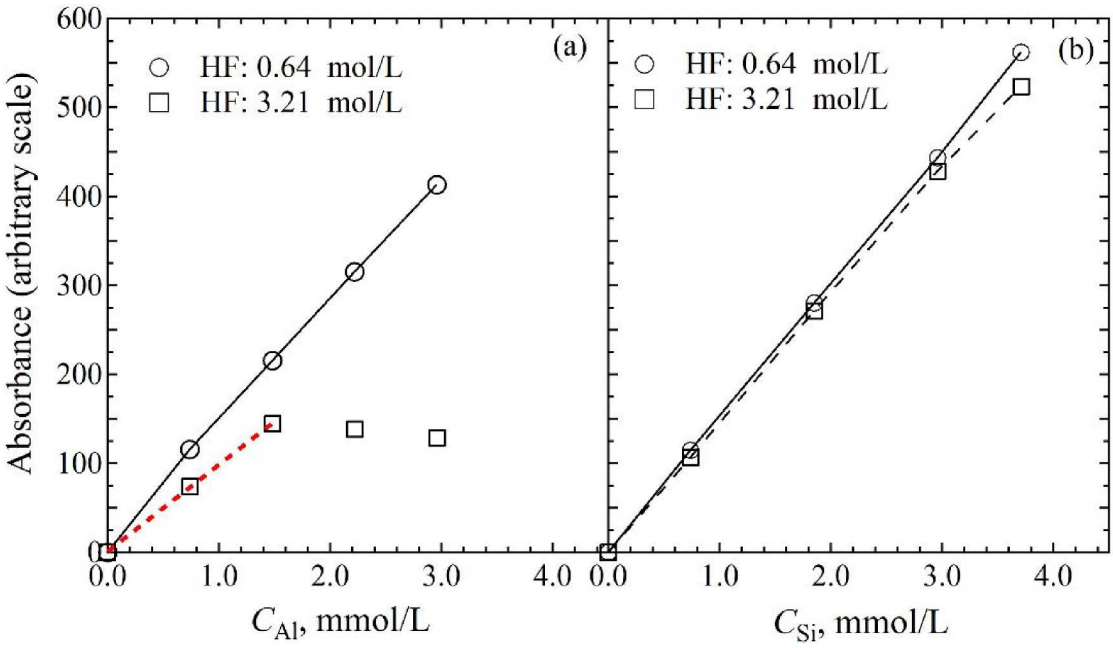


Figure 2-5. Effect of hydrofluoric acid concentration on the absorbance of Al and Si aqueous solution concentrations in atomic absorption spectrometry.

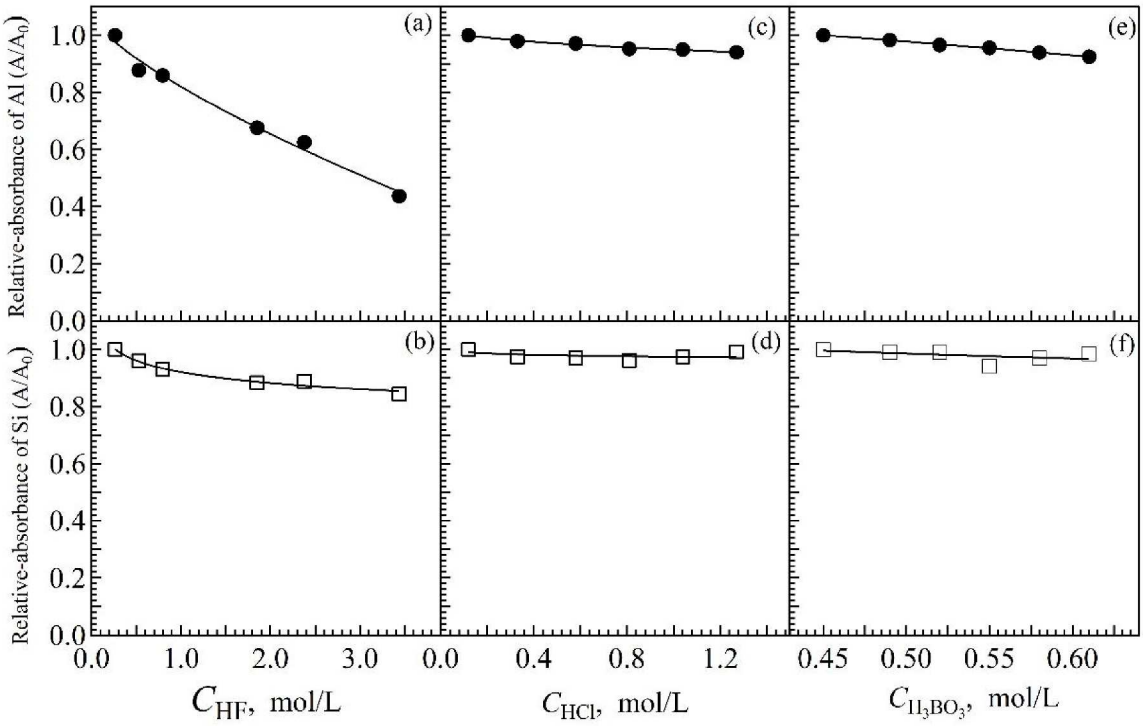


Figure 2-6. Effect of C_{HF}, C_{HCl} and $C_{H_3BO_3}$ on the relative absorbance of Al and Si.

Concentration of Al and Si aqueous standard solution ; Al 2.96 mmol/L (80 ppm), Si 3.56 mmol/L (100 ppm).

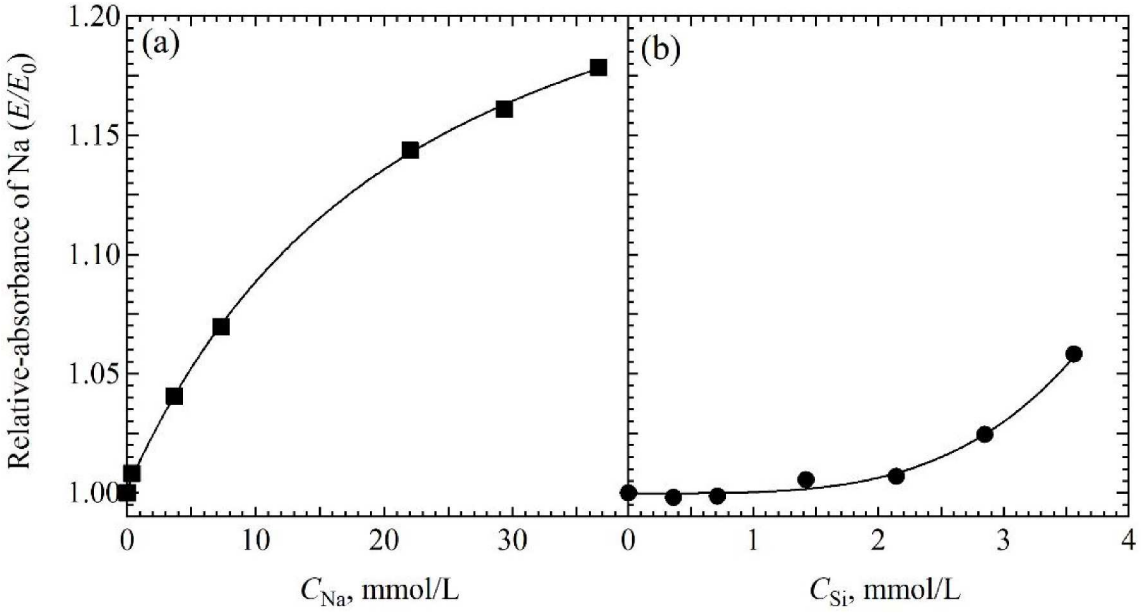


Figure 2-7. Effect of C_{Na} and C_{Si} on the relative flame intensity of K in flame spectrochemical analysis.

Concentration of K aqueous standard solution: 0.77 mmol/L = 30 ppm、(a) Concentration of Na aqueous solution: 0～29 mmol/L, (b) Concentration of Si aqueous solution: 0～2.9 mmol/L.

第三章

A型ゼオライト、チャバサイトおよびクリノプチロライトの陽イオン交換特性

第三章　A型ゼオライト、チャバサイトおよびクリノプチロライトの陽イオン交換特性

3-1　研究の背景

我々の研究室ではゼオライトの新しい用途として、ヒートポンプ蓄熱剤に利用する研究開発を行っていた。ゼオライト—水系ヒートポンプ(以下ヒートポンプと呼ぶ）は、ゼオライトを水蒸気の吸着剤として用い、水蒸気の吸脱着エネルギーを利用して熱の回収・利用を行う装置である（Tchernev, 1978, 1980）。Kasai et al.（1994）および Mizota et al.（1995）は、断熱型水和熱量計（溝田・中山，1998）を用いて 15%脱水レベルの Mg^{2+}イオン交換 A 型ゼオライト（以下 Mg-A と表す）の熱交換能力が、約 530 kJ/mol（水 1 mol 当たり）であることを見い出し、天然ゼオライト（クリノプチロライト，モルデナイト）の 2 倍の能力があると報告している（溝田, 1997）。これまでの知見（Mizota et al., 1995）によると、100～200 ℃で脱水したゼオライトに対する水和エンタルピーは-65 kJ/mol 付近のほぼ一定である。従って熱交換能力は含む水の量に依存する。すなわち、ゼオライト 1 kg 当たりの熱交換容量 Q（kJ/kg）は、次式によって示される。$Q = \Delta H_h \times (10 \cdot W_d/18)$ここに W_d は脱・吸着可能水分重量パーセントである。2 個の Na^+イオンが 1 個の Mg^{2+}イオンと交換するとゼオライト中に隙間が生まれ水の含水量が多くなる。このため、Mg^{2+}イオン交換量を増すと、蓄熱剤として高性能なものを得られる可能性がある。一般に Mg^{2+}イオンは水和イオン半径が大きいためゼオライトのイオン交換が困難なイオンと考えられている。塩化物水溶液の pH が 4.7 以下の酸性を示す場合には、Na-A の骨格構造が破壊される可能性がある（藤原ら, 1998）。Na-A の Mg^{2+}イオン交換率を上げるための研究で、これまで我々の得ていた Mg^{2+}イオン交換率 x の最高値は、0.68 であった。また、Co^{2+}イオン交換 A 型ゼオライト（以下 Co-A と表す）が Mg-A と同様に熱交換能力が高いことが報告されている（Mizota et al., 2000）。天然にも産するチャバサイトは、Na-A と同様に、含水量が多い。さらに、

天然に豊富に存在するゼオライトの、この分野への応用と、より低い温度で脱水するゼオライトの探索を試みた。

3-2 研究の目的

ゼオライトの新たな用途として、それを蓄熱剤（熱交換剤）に用いたヒートポンプシステムの実用化に向けて、人工ゼオライトの一種であるA型ゼオライト（$Na_4Al_4Si_4O_{16}\cdot 9H_2O$）や天然ゼオライトのチャバサイトやクリノプチロライトなどを取り上げ、これらの各種陽イオン交換実験から蓄熱剤として最適な陽イオン交換体の探索とその特性評価を行った。

3-3 実験方法

3-3-1 原料

陽イオン交換のための原料には，A型ゼオライトNa-A（日本化学工業（株）製NA-100P）およびMg^{2+}イオン交換率xが 0.53のA型ゼオライト （同GA-100P)を用いた。これらのゼオライトは平均粒径2～3 μmの比較的粒径の小さいものである。また、笠井（Kasai et al., 1994）の合成したNa-A[1]）型試料とCharnell法（Charnell, 1971）で合成したNa-A[2]）型試料も一部比較のために用いた。これらのNa-Aは、粒径約8 μmの比較的大きなサイズのものである。これらの試料の化学分析結果をTable 3-1に示す。さらに、東ソー（株）製合成チャバサイト（K-CHA)、二ツ井産クリノタイロライト（Fut）およびブルガリア産クリノタイロライト（Bul)を用いた。これらの試料の化学分析結果をTable 3-2に示す。分析方法は、フッ酸-塩酸法（藤原ら, 1998）を用いた。使用した試薬等をTable 3-3に示す。

3-3-2 ゼオライト試料における水和状態の標準

ゼオライト試料の含水量を一定にするために、25 ℃飽和塩化アンモニウム水溶液を入れて水蒸気圧一定とした密閉容器内で重量変化がなくなるまで試料を放置した。この状態を、ゼオライト試料の水和状態の標準とした（藤原ら，1998）。

3-3-3　A型ゼオライトの Mg^{2+}イオン交換

Mg^{2+}イオン交換を行うため、Mg^{2+}イオン水溶液濃度、交換処理温度、交換処理時間、交換処理回数（繰返して処理する回数）の影響について実験を行った。用いた水溶液の Mg^{2+}イオン濃度は、0.05～2.0 mol/L（$MgCl_2$ 水溶液）である。交換処理温度は 25～80 ℃、交換処理回数は 1～3 回、振とうは振とう機（トーマス化学機器㈱、広帯域用恒温振とう培養器ロータリー方式 TAL-RS12 形）により、100 回/min、交換処理時間 0.5～7 時間などの条件で行った。固液比は 2.0 g/100 mL を主として用い、場合によって 2.0 g/200 mL、5.0 g/50 mL、15 g/150 mL なども試みた。$MgSO_4$ を用いた場合は水溶液濃度 0.01 または 0.1 mol/L、固液比 2.0 g/200 mL、交換処理温度 80 ℃、交換処理時間 5 時間、交換処理回数 3 回の条件で行った。さらに、原子吸光分析により Mg^{2+}イオン交換体の組成式を決定した。この組成式を $Na_{4(1-x)}Mg_{2x}Al_4Si_4O_{16}\cdot yH_2O$ と表すとき、この組成式の x を Mg^{2+}イオン交換率と定義した。ここで、$x = 1$ は、Mg^{2+}イオン交換の最大許容量である。

3-3-4　Na-Aの Co^{2+}イオン交換

ゼオライトの陽イオン交換実験に用いた試薬および初期濃度は、$CoSO_4\cdot 5H_2O$（0.5 mol/L）、$CoCl_2\cdot 6H_2O$（0.5 および 0.05 mol/L）である。Co^{2+}イオン交換では、NA-100P 5.0 g に 0.5 mol/L $CoSO_4$ 水溶液 50 mL、0.5 mol/L $CoCl_2$ 水溶液 50 mL または 0.05 mol/L $CoCl_2$ 水溶液 400 mL を加え、25～80 ℃で 3 時間浸とう処理した。これらの操作を 3 回繰り返し、固液分離-洗浄後、40 ℃で 24 時間乾燥した。得られた Co^{2+}イオン交換体

については、粉末 XRD および TG-DTA により評価した。さらに、原子吸光分析により Co^{2+}イオン交換体の組成式を決定した。この組成式を $Na_{4(1-x)}Co_{2x}Al_4Si_4O_{16}\cdot yH_2O$ と表すとき、この組成式の x を Co^{2+}イオン交換率と定義した。ここで、$x = 1$ は、Co^{2+}イオン交換の最大許容量である。

3-3-5 合成 Chabazite（K-CHA）の Mg^{2+}イオン交換

合成 Chabazite（K-CHA）の Mg^{2+}イオン交換に関して、交換処理温度および交換処理時間の影響について調べた。0.1 mol/L $MgCl_2$ 水溶液 100 mL に K-CHA 各 1 g を加え、40 ℃で 3 時間と 6 時間で浸とう処理した。60 ℃では 3～48 時間浸とう処理した。固液分離－洗浄後、40 ℃で 24 時間乾燥した。得られた Mg^{2+}イオン交換体については、粉末 XRD および TG-DTA により評価した。さらに、原子吸光分析により Mg^{2+}イオン交換体の組成式を決定した。この組成式を $K_{12(1-x)}Mg_{6x}(Al_{12}Si_{24}O_{72})\cdot yH_2O$ と表すとき、この組成式の x を Mg^{2+}イオン交換率と定義した。ここで、$x = 1$ は、Mg^{2+}イオン交換の最大許容量である。

3-3-6 二ツ井産およびブルガリア産 Clinoptiliteの NH_4^+イオン交換

ブルガリア産 Clinoptilolite（以下 Bul)および二ツ井産 Clinoptilolite (以下 Fut）を NH_4^+でイオン交換し、その試料を熱分解することによって H^+イオン交換 Clinoptilolite にすることを試みた。まず、最初に Clinoptilolite 試料の NH_4^+イオン交換を行った。NH_4^+イオン交換は、1.0 mol/L NH_4Cl 水溶液 200 mL に、Clinoptilolite 試料（Bul および Fut）各 2 g を加え 40 ℃で 20 時間振とう処理した。固液分離－洗浄後、40 ℃で 24 時間乾燥した。得られた NH_4^+イオン交換体については、粉末 XRD および TG-DTA により評価した。さらに、原子吸光分析により NH_4^+イオン交換体の組成式を決定した。この組成式を $(Na,K,Mg,Ca)_{6(1-x)}(NH_4)_{6x}(Al_6Si_{30}O_{72})\cdot yH_2O$ と表すとき、この組成式の x を NH_4^+イオン交換率と定義した。

3-3-7　H^+イオン交換 Clinoptiblite の調製

NH_4^+イオン交換 Clinoptilolite（NH_4-Bul および NH_4-Fut）を用いて、H^+イオン交換体にするため焼成温度を検討した。NH_4^+イオン交換体について、昇温速度 10 ℃/min、室温～800 ℃で TG-DTA を行った。調製した試料の結晶性については粉末 XRD で評価した。
NH_4^+イオン交換体（NH_4-Bul および NH_4-Fut）の TG-DTA を行った結果より、H 型にするための焼成処理温度を検討した。また、焼成処理した試料にアンモニアが残っていないかを確認するため、FT-IR（堀場 FT-730）測定を行った。

3-3-8　H^+イオン交換 Clinoptiblite の Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}および Sr^{2+} イオン交換

H^+イオン交換 Clinoptilolite （H-Fut）の陽イオン交換実験に用いた試薬は、NaCl, KCl, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ および $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ である。各塩化物水溶液の初期濃度は、0.1 mol/L とした。各塩化物水溶液 200 mL に H-Fut 2 g を加え、60 ℃で 24 時間振とう処理し、固液分離－洗浄後、40 ℃で 24 時間乾燥した。以下、陽イオン交換体は H-M-Fut（ただし M は Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}および Sr^{2+}イオンである）と表す。陽イオン交換体は粉末 XRD および TG-DTA により評価した。さらに、原子吸光分析により各陽イオン交換体の組成式を決定した。この組成式を $H_{6(1-x)}M^{m+}{}_{(6/m)x}(Al_6Si_{30}O_{72}) \cdot yH_2O$ （ただし M は Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}および Sr^{2+} イオンである)と表すとき、この組成式の x を M^{m+}イオン交換率と定義した。ここで、$x = 1$ は、M^{m+}イオン交換の最大許容量である。

3-3-9　TG-DTA および粉末 X 線回折

ゼオライト試料の含水量を、TG-DTA 装置（マックサイエンス TG-

DTA2020S）を用いて測定した。試料の量は 10～23 mg とし、白金製試料容器、昇温速度 10 ℃/min、サンプリング間隔 3s、測定温度範囲 室温～800 ℃とした。試料ゼオライトの蓄熱剤としての評価を行なうため、以下の条件で TG-DTA 測定を行なった（橋口ら、2001）。試料の量は 15～20 mg とし、白金製試料容器、昇温速度 3 ℃/min、サンプリング間隔 3s、測定温度範囲 室温～400 ℃。試料の同定には、マックサイエンス MPX3 全自動粉末 X 線回折装置を用いた。

3-3-10 Mg^{2+}イオン交換 A型ゼオライトの水和熱測定

水和熱測定は、Figure1-7 に示した断熱型水蒸気水和熱量計（Kasai et al., 1994; 溝田・中山, 1998）を用い、以下の手順で行った。試料ゼオライト約 0.25 g を熱量計の試料フラスコ中に精秤；グリスレスジョイントを用いてニードルバルブを接続;秤量；ロータリーポンプで真空引きをしながら所定温度（脱水温度）で 1 時間加熱脱水；バルブを閉めて真空を保持したまま室温に冷却；秤量した後，熱量計に装着した。脱水処理前後の重さと、前もって測定した空気の重さを考慮して、脱水量を求め、これを試料重量で割り脱水率 W_d（%）を求めた。水和量は、水和熱測定前後おいて試料の入ったフラスコにニードルバルブとジョイントを連結した重さを測定し、差を算出し求めた。秤量は、0.01 mg まで測定した。熱量測定の詳細は別報に示した（溝田・中山, 1998）。熱量測定の際の水和は、室温の水溜から蒸発した水蒸気を供給して行い、水和時間（バルブを開けて水和させる時間）は通常 5 min とした。水和量が大きく水和時間が不足する場合があったので、適宜水和時間を 10 min, 15 min などに伸ばして測定した（橋口ら, 2001）。

水和エンタルピー:各温度で脱水した試料について、熱量計で水和させたときの発熱量 q（J）をそのときの水和量 Δm_h（mol）で割った値、すなわち積分モル水和エンタルピー（ΔH_h）である。

$$\Delta H_h = q/\Delta m_h$$

これは、脱水されたゼオライトへ、水が 1 mol 水和したときの平均の発

熱量を表す。発熱は系から出て行くエネルギーとして負で表すので、ΔH_h と q はともに負である。

熱交換容量：ゼオライトの熱交換能力を示すために、含水ゼオライト試料 1 kg 当たりの熱交換容量 Q（kJ/kg）は、$Q = \Delta H_h \times (10 \times W_d/18)$ より求めた。ここに W_d は脱水量（%）である。前述のように、水和は一般に 5 min などの短い時間では完全に行われないが、脱水した量が可逆的に完全に復水（水和）すると仮定したときの値に換算した発熱量の値を Q と定義した（橋口ら，2001）。

3-4 実験結果

3-4-1 Na-A の Mg^{2+} イオン交換における $MgCl_2$ 水溶液濃度の影響

Mg^{2+} イオン交換率（x）における $MgCl_2$ 水溶液濃度（C_{Mg}）の依存性を Figure 3-1 に示す。用いた水溶液の Mg^{2+} イオン濃度は 0.05～2.0 mol/L（$MgCl_2$ 水溶液）である。Mg^{2+} イオン交換水溶液中の Mg^{2+} イオン量は、0.05 mol/mL において Na-A に含まれる全 Na^+ イオンを交換できる Mg^{2+} イオン量より 30%多く含まれている。交換処理時間は 3 時間、交換処理温度は 40 ℃において、C_{Mg} が 0.1 mol/L までは x 値が急激に増加し、それ以上では x は約 0.44 でほぼ一定となった。

3-4-2 Na-A の Mg^{2+} イオン交換における繰返し回数の影響

0.1 mol/mL Mg^{2+} イオン水溶液 100 mL に Na - A 2.0 g を加え、40 ℃で 3 時間の振とう処理を 2 回繰返した。Mg^{2+} イオン交換率において、1 回目と 2 回目の x 値はそれぞれ 0.46 と 0.51 を示した。

3-4-3 GA-100P の Mg^{2+} イオン交換における交換処理時間の影響

Mg^{2+} イオン交換における交換処理時間を検討するため、0.5 mol/L

$MgCl_2$ 水溶液 50 mL に GA-100P 5 g を加え、80 ℃で振とう処理した。0.5, 1 , 2, 3, 4, 5, 6 および 7 時間において、GA-100P から Na^+イオンが溶出した $MgCl_2$ 水溶液を各 5 mL 分取した。この水溶液中の Na^+から Mg^{2+}イオン交換率 x 求めた。この結果を Figure 3-2 に示す。最初の 0.5 時間で x 値が急速に増加し、1 時間以上では Mg^{2+}イオン交換率 x は約 0.67 でほぼ一定となった。

3-4-4　GA-100P の Mg^{2+}イオン交換における交換処置温度の影響

Mg^{2+}イオン交換を行うため、交換処理温度の影響について実験を行った。pH が 5.1 を示す 0.5 mol/L $MgCl_2$ 水溶液 50 mL に GA-100P 2.0 g を加え、振とう処理温度 25～80 ℃で、3 時間の振とう処理を 2 回繰返した。Mg^{2+}イオン交換率 x は交換処理温度 80 ℃において最も高く、x 値は 0.68 を示した。

3-4-5　GA-100P の Mg^{2+}イオン交換における Mg^{2+}イオン交換水溶液の pH 依存性

浜田ら（1982）は、Na-A に対して 1.0 mol/mL $MgCl_2$ 水溶液により 80 ℃で 3 時間の振とう処理を 7 回繰返した交換実験を行った結果、Mg^{2+}イオン交換率 0.89 を得ている。Na-A は、イオン交換溶液の pH が 4.7 以下では、構造が壊れることを示した（藤原ら、1998）。Table 3-4 に示したとおり、各 $MgCl_2$ 水溶液の濃度（C_{Mg}）が高くなると、pH は低くなった。これらの結果をふまえて、我々は、さらに Mg^{2+}イオン交換率を上げるため、$MgCl_2$ 水溶液のなかでも比較的 pH が高い 0.01 mol/mL および 0.1 mol/mL の $MgCl_2$ 水溶液を用いて、Mg^{2+}イオン交換を行った。GA-100P 2 g に対して 0.01 mol/mL $MgCl_2$ 水溶液（pH 6.1）および 0.1mol/mL $MgCl_2$ 水溶液（pH 5.6）　各 200 mL を用いて、交換処理温度 80 ℃, 交換処理時間 5 時間を 3 回繰返した。また、0.01 mol/mL および 0.1mol/mL $MgSO_4$ 水溶液各 200 mL を用いて、同様の操作を行った。これらの結果を Figure

3-4 に示す。最大 x 値は 0.89 を示した。これらの実験の過程で得られたゼオライトの化学分析により求めた組成式、Mg^{2+}イオン交換率および含水率を table 3-5 に示す。また、Mg^{2+}イオン交換 A 型ゼオライト試料の走査電子顕微鏡像を、Figure 3-5 に示す。x 値が 0.89 の Mg^{2+}イオン交換体については、粒径に変化は無いが、僅かに結晶表面にざらつきが見られる。しかし、Figure 3-6 に示した XRD パターンより、いずれも結晶性が保たれていることがわかった。

3-4-6 Na-A の Co^{2+}イオン交換

Figure 3-7 より、0.5 mol/L $CoSO_4$ 水溶液を用いて交換した時、交換処理温度 80 ℃で、Co^{2+}イオン交換率 x は 0.88 であったが、Figure 3-8 に示した粉末 XRD パターンより、結晶性が悪くなっていることがわかった。Co^{2+}イオン交換に $CoSO_4$ 水溶液を用いた場合、SO_4^{2-}の存在がゼオライトの構造破壊に影響していると考えられたので、0.5 mol/L $CoCl_2$ 水溶液を用いて Co^{2+}イオン交換実験を行った。交換処理温度 80 ℃において、x 値は 0.99 であった（Figure 3-7）。Figure 3-8 に示した粉末 XRD パターンより、この Co^{2+}イオン交換体においても結晶性が悪くなっていることがわかった。ゼオライトの骨格構造を破壊する pH は、4.7 と 4.2 の間と見られる（藤原ら，1998）。0.5 mol/L $CoCl_2$ 水溶液の pH を測定したところ、4.2 を示した。そこで、pH が 4.8 の 0.05 mol/L $CoCl_2$ 水溶液で Co^{2+}イオン交換を行った。交換処理温度 80 ℃において、x 値は 0.98 であった。Figure 3-8 に示した粉末 XRD パターンより、この Co^{2+}イオン交換体の結晶性は保たれていることがわかった。

Na-100P および各 Co^{2+}イオン交換体の走査電子顕微鏡像を、Figure 3-9 に示す。40, 60 および 80 ℃で Co^{2+}イオン交換した試料の SEM 画像には、結晶表面に多数の穴が見られた。この結果より、Co^{2+}については交換処理温度が高くなると Co^{2+}イオン交換率は増加するが、結晶性が悪くなることがわかった。

3-4-7　合成 Chabazite（K-CHA）の Mg^{2+}イオン交換

Figure 3-10 より、K-CHA の Mg^{2+}イオン交換において、交換処理時間 3～6 時間では、交換処理温度 40 ℃より 60 ℃の方が Mg^{2+}イオン交換率 x が増加した。次に、交換処理温度 60 ℃において、K-CHA の Mg^{2+}イオンにおいては、6 時間まで x 値が急速に増加し 6 時間以上では x 値は約 0.49 でほぼ一定となった。Figure 3-11 に示した粉末 XRD パターンより、いずれの Mg^{2+}イオン交換体においても結晶性は保たれていた。

3-4-8　二ツ井産およびブルガリア産 Clinoptiliteの NH_4^+イオン交換

Clinoptilolite 試料の組成式を Table 3-2 に示す。NH_4^+イオン交換体の NH_4^+イオン交換率 x は、NH_4-Bul が 0.85、NH_4-Fut が 0.80 であった。

3-4-9　H^+イオン交換 Clinoptiliteの調製

Figure 3-12 の NH_4^+イオン交換 Clinoptilolite（NH_4-Bul および NH_4-Fut）における TG-DTA の結果より、いずれの NH_4^+イオン交換体においてもおおよそ 60 ℃、400 ℃および 700 ℃付近に DTG ピークを示した。この結果から、NH_4^+イオン交換体を H^+イオン交換体にする目的で、NH_4^+イオン交換体を 500, 550 および 600 ℃で 1 時間焼成処理を行なった。次に、500, 550 および 600 ℃で焼成処理した試料を、昇温速度 10 ℃/min で TG-DTA 測定を行なった結果を Figure 3-13 に示す。500 ℃で焼成した NH_4-Fut および NH_4-Bul では、僅かに 450 ℃付近に DTG ピークが認められるが、550 または 600 ℃で焼成した NH_4-Bul および NH_4-Fut では DTG ピークが消失した。次に、焼成処理した NH_4-Bul および NH_4-Fut が、H+イオン交換体になっていることを確認するため、FT-IR 測定を行った。NH_4^+によるピークは、3335～3030 および 1485～1390 cm^{-1} であるが、Figure 3-14 の 500 ℃で焼成した試料では、僅かに NH_4^+の吸収（1485～1390 cm-1）

が認められるが、550 または 600 ℃で焼成した試料では、NH_4^+の吸収は観測されなかった。これより、NH_4-Bul および NH_4-Fut は、550 ℃以上でアンモニアが脱離し、H^+イオン交換クリノタイロライト（H-Bul および H-Fut）になることがわかった。Figure 3-15 に示した粉末 XRD パターンより、いずれの温度で焼成した試料についても結晶性が保たれていることがわかった。

3-4-10　H^+イオン交換 Clinoptilite の Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}および Sr^{2+}イオン交換

H^+イオン交換体（H-Fut）および H^+イオン交換体（H-Fut）を用いて各陽イオン交換を行った試料の組成式と陽イオン交換率（x）を Table 3-7 に示す。H-Fut を M^{m+}イオンで交換した場合の組成式を $H_{6(1-x)}M^{m+}{}_{(6/m)x}(Al_6Si_{30}O_{72})\cdot yH_2O$（M: Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}および Sr^{2+}）と表すとき、この組成式の x を M^{m+}イオン交換率と定義した。Na^+イオン交換率 x は 0.36、K^+イオン交換率 x は 0.35、Mg^{2+}イオン交換率 x は 0.11、Ca^{2+}イオン交換率 x は 0.10 および Sr^{2+}イオン交換率 x は 0.13 を示した。

3-5　TG-DTA による評価

3 ℃/min の昇温速度による TG が，実際のヒートポンプの脱水温度におけるゼオライトの脱水率とほぼ一致するので、ヒートポンプに用いた場合のゼオライトの熱交換能力を TG-DTA（マックサイエンス TG-DTA2020S）による脱水量測定により、簡便に評価できる。TG より DTG 曲線を求め，ゼオライト水の状態の推定に用いた（橋口ら, 2001）。DTG 曲線のピークは、脱水速度の極値を表し、DTA 曲線と類似し、ゼオライト水のエネルギー状態を示す。

3-5-1　A 型ゼオライトの Mg^{2+}イオン交換体

各 Mg - A について、実際のヒートポンプの脱水量とよい相関のある（橋口他, 2001）昇温速度 3 ℃/min で測定した TG, DTA および DTG には、際立った特徴が認められた。特に、DTG にそれがよく表れている。Figure 3-16 に示したとおり、Na-A は、100 ℃近くに肩をもつが、主に 200 ℃にピーク 1 つで特徴づけられる。Mg^{2+}イオン交換率 x が 0.38～0.68 では、100 ℃および 200 ℃付近にピークを持つ 2 段の脱水に明確に分かれているが、x 値が 0.89 では、200 ℃以下で脱水する水のピークのうち高温側のピークが相対的に大きくなった。Figure 3-17 には, TG から求めた含水量（y）および DTA の吸熱ピーク温度と Mg^{2+}イオン交換率（x）の関係を示す。Mg^{2+}イオン交換率 x の増加に伴って含水量 y が増加した。これは Na+イオンよりイオン半径の小さな Mg^{2+}イオンが交換したため、細孔内で水分子が占有するスペースが増加したことが原因と考えられる。また、DTA 曲線より Mg^{2+}イオン交換率の増加に伴い、100 ℃と 200 ℃近くに肩を持つピークの温度が高くなる傾向を示した。

Figure 3-18 に異なる Mg^{2+}イオン交換率（x = 0.05～0.89）の Mg^{2+}イオン交換体について、脱水温度と脱水率を比較した。90 ℃の脱水温度では、Mg^{2+}イオン交換率 x = 0.17、150 ℃の脱水温度では、Mg^{2+}イオン交換率 x = 0.44 が最も大きい脱水率を示し、200 ℃および 300 ℃の脱水温度では、Mg^{2+}イオン交換率 x は 0.89 が最も大きい脱水率を示した。

3-5-2 合成 Chabasite（K-CHA）の Mg^{2+}イオン交換体

Figure 3-19 の DTG 曲線より、CHA の Mg^{2+}イオン交換体は、200 ℃付近にピークが現われ、Mg^{2+}イオン交換率 x が 0.49 の Mg^{2+}イオン交換体では、高温側の脱水ピークが発達した。従って、CHA においても Mg^{2+}イオン交換率 x が増加すると、2 つの吸着サイトに分裂することがわかった。K-CHA の DTG パターンは、50～250 ℃の間で広く浅い脱水領域を示し、230 ℃に鋭いピークを持ちます。

Figure 3-20 に、Mg^{2+}イオン交換率 x が異なる Mg^{2+}イオン交換体（x = 0～0.49）について、脱水温度と脱水率を比較した。100 ℃の脱水温度では、

CHA（$x = 0$）が最も大きい脱水率を示した。150 ℃および 200 ℃の脱水温度では、x 値が 0.21 の Mg^{2+}イオン交換体が最も大きい脱水率を示した。300 ℃および 800 ℃の脱水温度では、x 値が 0.46 の Mg^{2+}イオン交換体が最も大きい脱水率を示した。以上の結果より、Mg-CHA においてもヒートポンプの脱水過程の熱源温度によって、ゼオライト組成の最適なものを選ぶ必要があることがわかった。

3-5-3　H^{+}イオン交換 Clinoptiblite の各陽イオン交換体

H-Fut および H-Fut の各陽イオン交換体について、昇温速度 10 ℃/min で測定した TG の結果を Figure 3-21 に示した。800 ℃における脱水率は、H^{+}イオン交換体（H-Fut）が 13.5%、Na^{+}イオン交換体（H-Na0.36-Fut）が 11.8%、K^{+}イオン交換体（H-K0.35-Fut）が 11.3%、Mg^{2+}イオン交換体（H-Mg0.11-Fut）が 13.9%、Ca^{2+}イオン交換体（H-Ca0.10-Fut）が 14.1%、Sr^{2+}イオン交換体（H-Sr0.13-Fut）が 13.6%を示した。陽イオン交換率は、2 価より 1 価の陽イオン交換体の方が大きいが、800 ℃における脱水率は 1 価より 2 価の陽イオン交換体の方が大きくなった。Table 3-8 に各 0.1 mol/L 塩化物水溶液の pH と H-Fut の陽イオン交換後の上澄み水溶液の pH を示した。各陽イオン交換後の上澄み水溶液は、pH 2.4～3.5 を示した。これは、H-Fut が固体酸として働いていることを示唆している。
次に、Figure 3-22 は昇温速度 10 ℃/min で測定した TG の DTG 曲線を示す。H-Fut, H-Mg-Fut, H-Ca-Fut および H-Sr-Fut では、僅かに 600～800 ℃付近に DTG ピークが認められるが、Fut, H-Na-Fut および H-K-Fut の DTG 曲線では、600～800 ℃付近の DTG ピークは見られない。これは、H-Fut, H-Mg-Fut, H-Ca-Fut および H-Sr-Fut の 800 ℃における脱水率が 13.5～14.1%をしめすが、Fut, H-Na-Fut および H-K-Fut の 800 ℃における脱水率は、10.5～11.8%であることから、600～800 ℃付近の DTG ピークは脱水率が大きくなると現れることが示唆する。

3-6　各 Mg^{2+}イオン交換 A型ゼオライトにおける Mg交換量の変化と熱交換能力

Mg^{2+}イオン交換 A 型ゼオライトは、極めて大きな熱交換能力をもつ（Mizota et al., 1995）が、Mg 交換量によって、その性質が変化する。そこで、Mg0.38-A, Mg0.53-A, Mg0.68-A および Mg0.89-A について脱水温度を変えて水和熱測定を行った。

3-6-1　脱水量（w_d）と脱水温度の関係

脱水量と脱水温度の関係を Figure 3-23（a）に示す。差は小さいが、低い温度、特に脱水温度 100 ℃では Mg0.38-A の脱水率が大きい。しかし、より高温になると Mg^{2+}イオン交換率の高いものほど脱水率が増加した。DTG 曲線のピークは、脱水速度の極値を示し、DTA 曲線と類似し、したがって、ゼオライト水のエネルギー状態を示す。Na-A の DTG 曲線（Figure 3-16）においては、144 ℃付近の単一ピークを持つが、Mg^{2+}イオン交換率が増加すると、90 ℃付近にピークが現れ、Mg^{2+}イオン交換率がさらに増えると高温側の脱水ピークが僅かずつ相対的に発達し（Figure 3-16, Mg0.53-A に例示）、Mg0.89-A では、151 ℃付近の単一ピークに近くなる。したがって、Mg 交換量が増すと、まず吸着に関して弱いサイトと強いサイトにはっきり分裂し、次いで，強い吸着サイトが増すと考えられる。このような脱水挙動は、脱水の進行とともに現れたもので、ゼオライトが十分水和しているときに、必ずしも水のエネルギー状態が 2 種あることを意味せず、脱水に伴って残った水分子や交換性陽イオンが再配置して行く過程ででき上がったものである（橋口ら, 2001）。

3-6-2　積分水和エンタルピー（ΔH_h）と脱水温度との関係

Figure 3-23（b）によると、Mg0.89-A の 160 ℃以上の脱水を除いて、相互のエンタルピーの差はかなり小さく、±1.5 kJ/mol の範囲にすべて

が入る。しかし、このMg組成による差は前述のMg0.53-Aの各脱水温度における測定のばらつきの範囲（±1.5 kJ/mol）より2倍程度大きく有意な差である。一方、Mg0.89-Aの160～200 ℃脱水試料においては水和エンタルピーがMg交換率の低いものより大きくなり、200 ℃脱水では73 kJ/molに達する。これは、DTG曲線（Figure 3-16）において、Mg0.89-Aでは、高温側（151 ℃以上）のピークが相対的に大きくなっていることに対応する（橋口ら, 2001）。

3-6-3 熱交換容量（Q）と脱水温度との関係

ゼオライト—水系ヒートポンプの蓄熱剤としてMg-Aの大きな蓄熱能力は魅力的である。$Q = \Delta H_h \times (10 \times W_d/18)$ [ΔH_h：積分モル水和エンタルピー、W_d：脱水量（%）]によって求めた熱交換容量Q値を各Mg交換組成の試料について脱水温度に対するプロットをFigure 3-23（c）に示す。100 ℃では、Mg0.89-AよりMg交換率の低いもののQ値が大きい。160 ℃以上の温度の脱水ではMg0.89-Aが大きくなり、200 ℃脱水で1 MJ/kgを超え、現在までに調べたゼオライトの中で最大のQ値を示した（橋口ら, 2001）。

3-7 まとめ

A型ゼオライトのMg^{2+}イオン交換に対する塩化物水溶液の濃度、繰返し回数、交換処理温度および交換処理時間の効果について調べた。Mg^{2+}イオン交換において、2.0 mol/mLのMg^{2+}イオン溶液を用いて1回処理した場合に比べ、0.1 mol/mL溶液を用いて繰返し交換した方が交換率は高くなった。0.1 mol/L $MgCl_2$溶液、交換処理時間5時間、繰返し回数3回、交換処理温度80 ℃の交換条件において、最大のMg^{2+}交換率$x = 0.89$を得た。$MgCl_2$溶液のpHが5以上と高かったことが、高温下でも構造を破壊せず結果として、交換率向上に影響したと思われる。また、80 ℃という高い温度では水溶液中の大きなMg^{2+}水和イオンの構造が不安定と

なりA型ゼオライト中への侵入を容易にしたと考えられる。Mg^{2+}イオン交換率 $x = 0.89$ の Mg^{2+}イオン交換体（以下 Mg0.89-A）の含水率（800 ℃における脱水率）は 30%を示したが、90～150 ℃においては Mg^{2+}イオン交換率 $x = 0.44$ の Mg^{2+}イオン交換体の脱水率がもっとも大きくなった。Mg0.89-A の含水量は大きいが、脱水するにはより高い温度が必要である。以上のことより、ヒートポンプの脱水過程の熱源温度によって、Mg-A においてもゼオライト組成の最適なものを選ぶ必要があることが明らかとなった。

二ツ井産クリノプチロライト（Fut）は、1.0 mol/L NH_4Cl 水溶液、交換処理温度 60 ℃、交換処理時間 24 時間の条件においてアンモニウムイオン交換後，焼成処理 550 ℃において、H 交換率 x が約 0.89 の H 交換体を得た。H 型二ツ井産クリノプチロライト（H-Fut）で陽イオン交換を行なった結果、K^+交換率 x が 0.36 を示し、もっとも高い x 値を示した。脱水温度 800 ℃の脱水率は、H-Ca-Fut の 14.1%が最も大きいが、100～300 ℃においては、H-Mg-Fut が最も大きな脱水率を示した。二ツ井産クリノプチロライトにおいても A 型ゼオライトと同様に、1 価より 2 価の陽イオンで交換したほうがゼオライト中に隙間が生まれ水の含水量が多くなることがわかった。ゼオライトの熱交換能力に相当する熱交換容量は加熱時の脱水量と水和エンタルピーに依存する。両者の測定から熱交換容量を見積った結果、Mg-A のうち Mg^{2+}交換率 $x = 0.89$ の試料（Mg0.89-A）が他のゼオライトと比べてかなり高い性能をもつことを明らかにした。特に、150～200 ℃では極めて高い熱交換容量（約 1 MJ/kg）を示すことから、Mg0.89-A を蓄熱剤として用いたヒートポンプシステムを構築できれば、現在ほとんど利用されることなく廃棄されている工場排熱や太陽熱のような 200 ℃以下の比較的低温の熱源を有効利用できる可能性を示した。

第三章の参考文献

1. 鳥居一雄（1978）ゼオライトの特性と利用. 浮選, 69 号, 184-191.
2. Charnell, J. F. (1971) Gel growth of large crystals of sodium A and sodium X zeolites. Journal of Crystal Growth, Vol. 8, 291-294.
3. Tchernev, D. I. (1978) : SOLAR ENERGY APPLICATION OF NATURAL ZEOLITES. Natural Zeolites-Occurrence, Properties, Use-", L. B. Sand and Mumpton, F. A.(eds), 479-485, Pergamon Press.
4. Tchernev, D. I. (1980)THE USE OF ZEOLITES FOR SOLAR COOLING. Proc. 5th Int. Conf. On Zeolite, Rees, L. V. C. ed., 788-794.
5. 浜田秀昭, 伊藤建彦, 佐々木基（1982）：炭化水素の新合成法, 委託研究成果報告書, 第 4 分冊.
6. Kasai, T., Maeda, H., Matsui, K., Kurnia, D. F. , Nakayama, N., and Mizota, T. (1994) Hydration enthalpy for synthetic and cation exchanged A-type zeolites with special reference to zeolite heat pump media. Mineralogical Journal, Vol. 17, No. 4, 170-180.
7. Mizota, T., Matsui, K., Kasai, T. and Nakayama, N. (1995) Hydration enthalpies of synthetic Na-A, cation-exchanged-A and some natural zeolites for evaluating as heat exchange absorbents. Thermochimica Acta Vol. 266, 331-341.
8. 溝田忠人（1997）ゼオライトの水和熱とそのヒートポンプ・蓄熱への応用. Netsu Sokutei, 24,（2）, 79-89.
9. 溝田忠人, 中山則昭（1998）ゼオライトの水和熱測定のための 2 つの装置および平衡水蒸気圧測定装置. Netsu Sokutei, 25,（3）, 67-72.
10. 藤原惠子, 溝田忠人, 中山則昭（1998）A 型ゼオライトの陽イオン交換特性および原子吸光, 炎光分析による電荷バランス. 資源と素材, 114, 561-566.
11. Tadato Mizota, Norikazu Satake, Keiko Fujiwara, and Noriaki Nakayama (2000) ZEOLITE-WATER HEAT-PUMP SYSTEM FOR EFFECTIVE USE OF WASTE HEAT. STEAM, WATER, AND HYDROTHERMAL

SYSTEMS: Physics and Chemistry Meeting the Needs of Industry, Proceedings of the 13th International Conference on the Properties of Water and Steam, Edited by Peter R. Tremaine, Philip G. Hill, Donald E. Irish, Poyilath V. Balakrishnan, 623-630.

12. 溝田忠人（2000）ゼオライト資源の有効利用の調査研究. 財団法人日本鉱業振興会, 39-42.

13. 藤原惠子, 溝田忠人（2001） A 型ゼオライトの Mg^{2+}イオン交換率の向上, 資源と素材. 117, 743-746.

14. 橋口賢治, 中村洋一郎, 藤原恵子, 中山則昭, 溝田忠人（2001）ヒートポンプ蓄熱材としてのマグネシウム交換 A 型ゼオライト. 資源と素材, 117（11）, 875-879.

第三章の Tableおよび Figure

Table 3-1. Structural formula, water content ratio and Mg^{2+}-exchange ratio of A－zeolites such as Na-A[1)], Na-A[2)], NA-100P and GA-100P, used as starting materials of the Mg^{2+}-exchange.

Zeolite sample	Structural formula	Water contents, %	Mg^{2+}-exchange rate (x)
Na-A[1)]	$Na_{3.98}(Al_{4.12}Si_{3.92})O_{16}\cdot 9.46H_2O$	23	0.00
Na-A[1)]	$Na_{3.90}(Al_{3.90}Si_{4.10})O_{16}\cdot 8.42H_2O$	21	0.00
NA-100P	$Na_{4.14}(Al_{3.96}Si_{4.00})O_{16}\cdot 8.74H_2O$	22	0.00
GA-100P	$Na_{2.02}Mg_{1.12}(Al_{3.88}Si_{4.02})O_{16}\cdot 10.9H_2O$	27	0.53

Na-A[1)] : synthetic sample by Kasai et al. (1994) ; Na-A[2)] : synthetic sample prepared from Charnell's method ; NA-100P and GA-100P : nippon chemical Industrial Co. Ltd.

Table 3-2. Structural formula, water content ratio of zeolites such as K-CHA and Clinoptilolite used as starting materials of cation-exchange.

Zeolite sample	Production area	Structural formula	Water contents (%)
K-CHA		$K_{10.63}(Al_{10.69}Si_{25.32})O_{72}\cdot 30.39H_2O$	17.3
Clinoptilolite	Bulgaria	$(Na_{0.32}K_{1.82}Mg_{0.42}Ca_{1.23}Sr_{0.01})$ $(Al_{6.12}Fe_{0.26}Si_{29.84})O_{72}\cdot 20.29H_2O$	20.3
Clinoptilolite	Futatsui	$(Na_{2.76}K_{2.03}Mg_{0.12}Ca_{0.28})$ $(Al_{5.42}Si_{30.53})O_{72}\cdot 16.75H_2O$	13.7

Table 3-3. Reagents used for atomic absorption and flame photometric analyses.

Reagent Standard solution, 1000ppm		Salt / solvent concentration		Maker
Na		$NaCl/ H_2O$		Wako
Mg		$Mg(NO_3)_2/HNO_3$	0.1 mol/L	〃
K		KCl/ H_2O		
Ca		$Ca(NO_3)_2/HNO_3$	0.1 mol/L	
Co		$Co(NO_3)_2/HNO_3$	0.1 mol/L	
Sr		$Sr(NO_3)_2/HNO_3$	0.1 mol/L	
Al		$Al(NO_3)_3 / HNO_3$	0.5 mol/L	〃
Si		Na_2SiO_3 / Na_2CO_3	0.2 mol/L	〃
Acid		**Grade / solvent concentration**		**Maker**
Boric acid	H_3BO_3	S.G. / 100% (crystal)		Wako
Hydrofluoric acid	HF	S.G. / 46%		〃
Hydrochloric acid	HCl	S.G. / 36%		〃

Table 3-4. *p*H of $MgCl_2$ aqueous solutions

$MgCl_2$ aqueous solution, mol/L	*p*H
0.10	5.6
0.50	5.1
1.0	4.9
2.0	4.4

Table 3-5. Chemical compositions, Mg^{2+}-exchange rate (x) and water contents of various Mg^{2+}-exchanged A-zeolites.

Structural formula	Mg^{2+}-exchange rate(x)	Water contents, %
$Na_{2.54}Mg_{0.78}(Al_{3.94}Si_{4.02})O_{16}\cdot 10.06H_2O$	0.38	24.7
$Na_{2.14}Mg_{0.84}(Al_{4.00}Si_{4.04})O_{16}\cdot 10.46H_2O$	0.44	25.6
$Na_{2.02}Mg_{1.12}(Al_{3.88}Si_{4.02})O_{16}\cdot 10.88H_2O$	0.53	26.7
$Na_{1.44}Mg_{1.52}(Al_{4.24}Si_{4.08})O_{16}\cdot 11.40H_2O$	0.68	26.9
$Na_{0.44}Mg_{1.88}(Al_{3.90}Si_{4.02})O_{16}\cdot 12.84H_2O$	0.89	30.1

GA-100P : nippon chemical Industrial Co. Ltd.

Mg^{2+}-exchange rate : charge exchange ratio on $2Na^{+}\rightarrow Mg^{2+}$ exchange

Table 3-6. Structural formula of Clinoptilolite and H-exchange Clinoptilolite.

Sample	Structural formula
Bul	$(Na_{0.35}K_{1.82}\ Mg_{0.42}Ca_{1.23}Sr_{0.01})\ (Al_{6.12}Fe_{0.27}\ Si_{29.84})O_{72}\cdot 20.29H_2O$
Fut	$(Na_{2.76}K_{2.03}Mg_{0.12}Ca_{0.28})\ (Al_{5.42}Si_{30.53})O_{72}\cdot 17.12H_2O$
H-Bul	$(H_{4.74}K_{0.25}Mg_{0.30})\ (Al_{6.12}Fe_{0.27}Si_{29.84})O_{72}\cdot 16.23H_2O$
H-Fut	$(H_{5.00}\ K_{0.27}Mg_{0.08}Ca_{0.08})\ (Al_{5.42}Si_{30.53})O_{72}\cdot 15.98H_2O$

Bul: made in Bulgaria, Fut: made in Futatsui, calcination temperature : 550 ℃

Table 3-7. Structural formula of Clinoptilolite, H-exchange Clinoptilolite and its cation exchanges.

Sample	Structural formula	Cation-exchange rate (x)
Fut	$(Na_{2.76}K_{2.03}Mg_{0.12}Ca_{0.28})(Al_{5.42}Si_{30.53})O_{72}\cdot 17.12H_2O$	
H-Fut	$(H_{4.74}K_{0.25}Mg_{0.30})(Al_{6.12}Fe_{0.27}Si_{29.84})O_{72}\cdot 15.98H_2O$	
H-Na-Fut	$(H_{3.02}Na_{1.92}K_{0.23}Mg_{0.11}Ca_{0.08})(Al_{5.56}Si_{30.44})O_{72}\cdot 16.51H_2O$	0.36
H-K-Fut	$(H_{3.11}K_{2.00}Mg_{0.15}Ca_{0.09})(Al_{5.60}Si_{30.40})O_{72}\cdot 15.25H_2O$	0.35
H-Mg-Fut	$(H_{4.41}K_{0.33}Mg_{0.30}Ca_{0.08})(Al_{5.50}Si_{30.50})O_{72}\cdot 17.96H_2O$	0.11
H-Ca-Fut	$(H_{4.33}K_{0.26}Mg_{0.16}Ca_{0.27})(Al_{5.45}Si_{30.55})O_{72}\cdot 18.16H_2O$	0.10
H-Sr-Fut	$(H_{4.04}K_{0.26}Mg_{0.10}Ca_{0.09}Sr_{0.36})(Al_{5.39}Si_{30.61})O_{72}\cdot 18.30H_2O$	0.13

Table 3-8. pH of 0.1 mol/L chloride aqueous solutions and the chloride aqueous solutions after cation exchanges for H-Fut

Salt	pH	
	0.1 mol/L chloride aqueous solution	after cation exchange
NaCl	6.3	2.6
KCl	6.4	2.4
$MgCl_2$	6.1	3.5
$CaCl_2$	6.4	3.0
$SrCl_2$	6.3	2.8

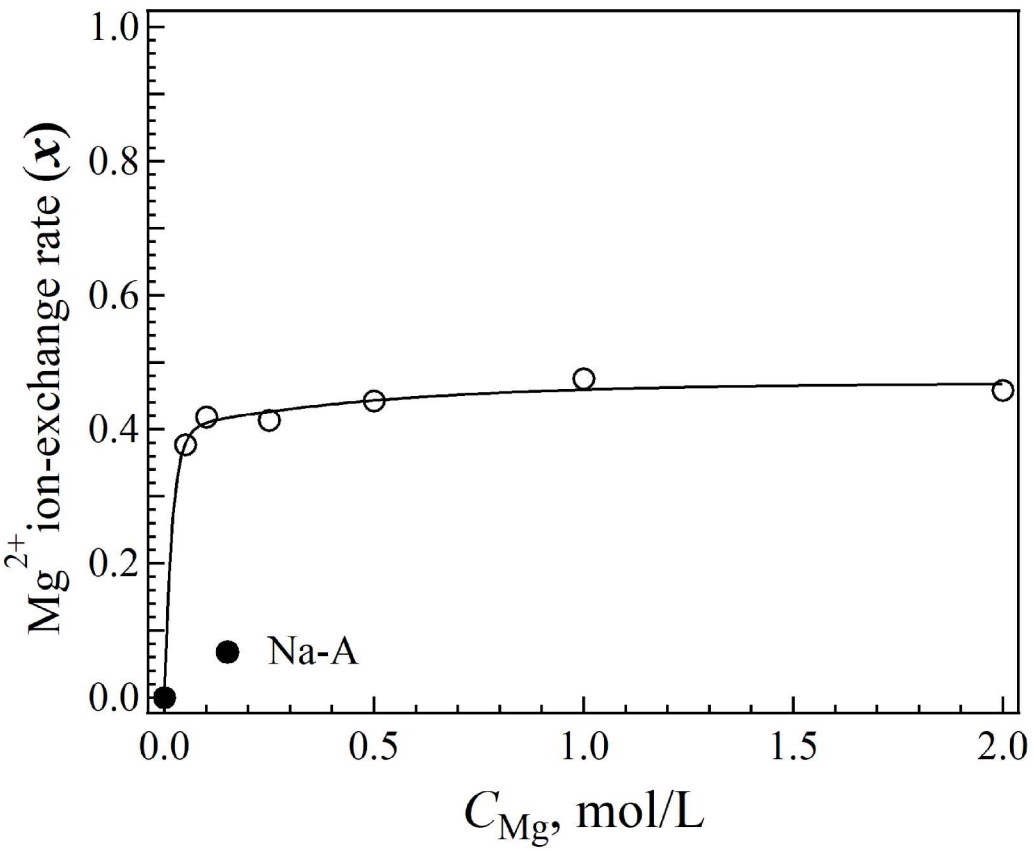


Figure 3-1. Relations between Mg^{2+}-exchange rate (x) in initial concentration of Mg^{2+} of the exchange solution.

Sample : Na-A[1)], duration : 3 hours, temperature : 40 ℃

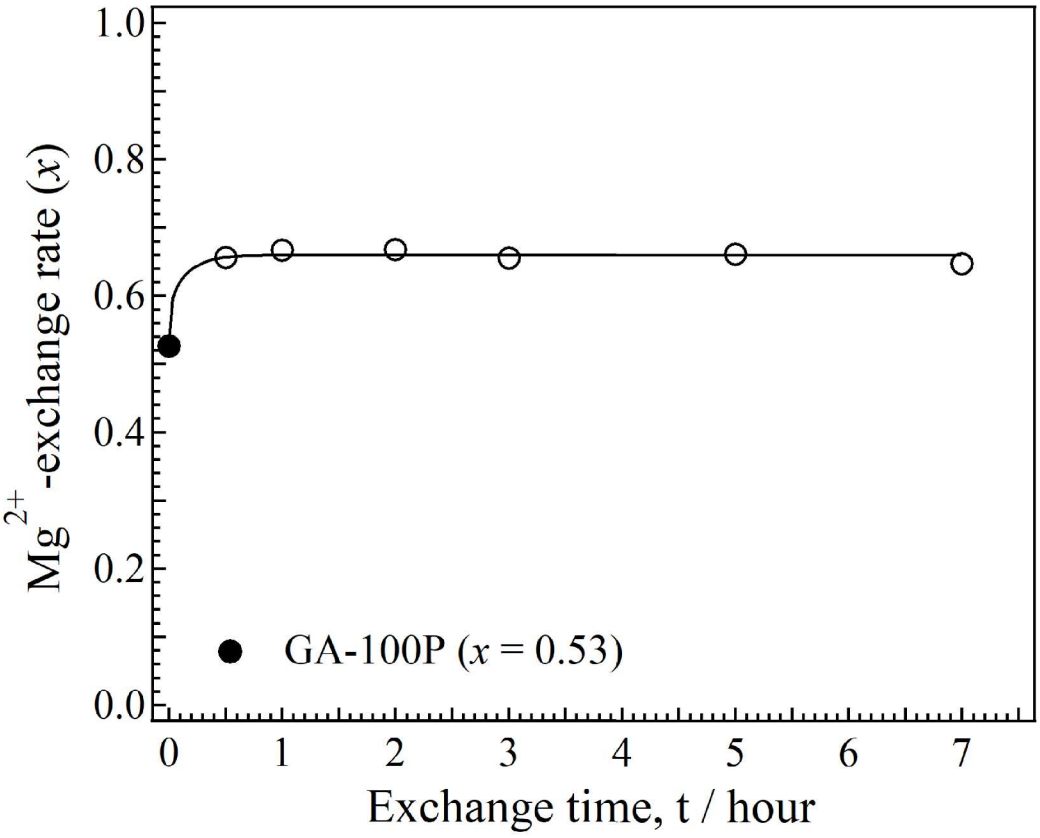


Figure 3-2. Change in Na^+ concentrations at various exchange time.
Sample zeolite : GA-100P, 5g ; exchange solution : 0.5mol/mL $MgCl_2$, 50 mL ; temperature : 80 ℃

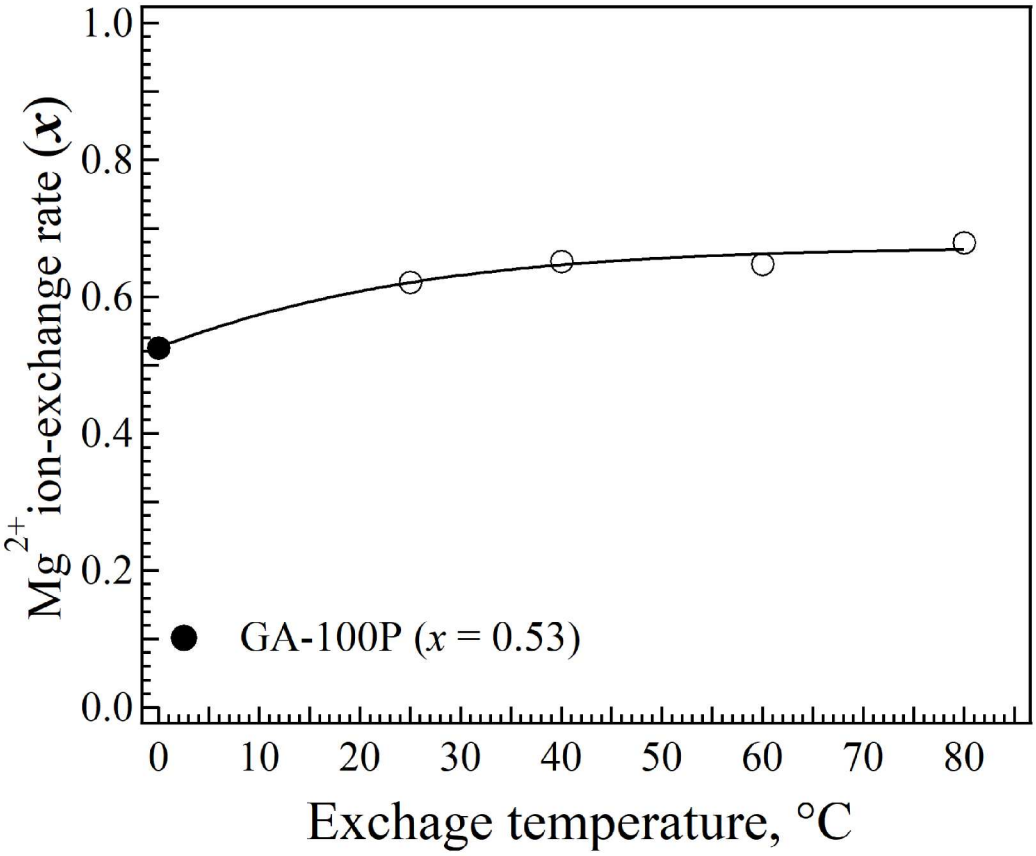


Figure 3-3. Effect of exchange temperature in Mg^{2+}-exchange rate (x).
Exchange : 0.5 mol/mL $MgCl_2$ 50 mL, for 3hour, repeated two times ; sample : GA-100P, 2 g

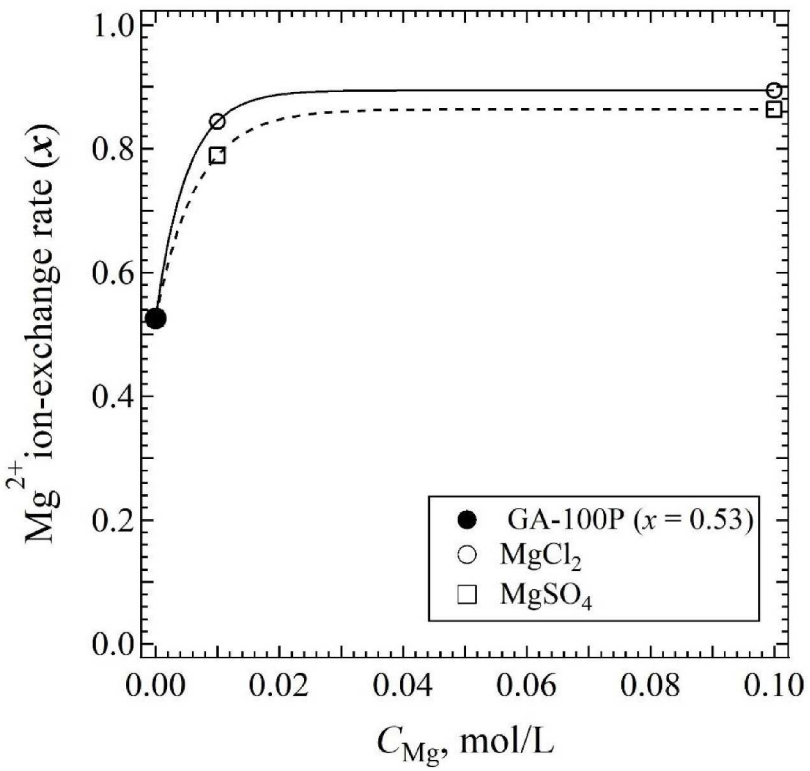
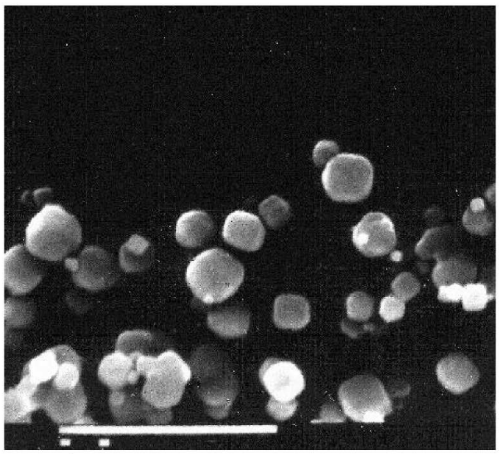


Figure 3-4. Further increment of Mg^{2+}-exchange rate (x) of A-zeolite by repeating the exchange three times with two kinds of Mg^{2+}- aqueous solutions prepared from $MgCl_2$ or $MgSO_4$ reagent.

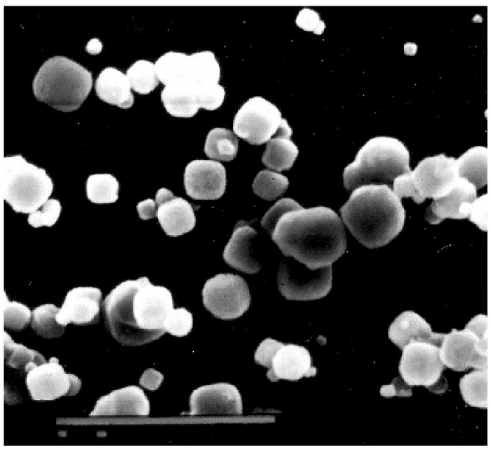
Sample zeolite : GA-100P 2 g / 200 mL ; exchange conditions: 80 ℃ ; for 5 hour for each exchange.

GA-100P (x = 0.53)



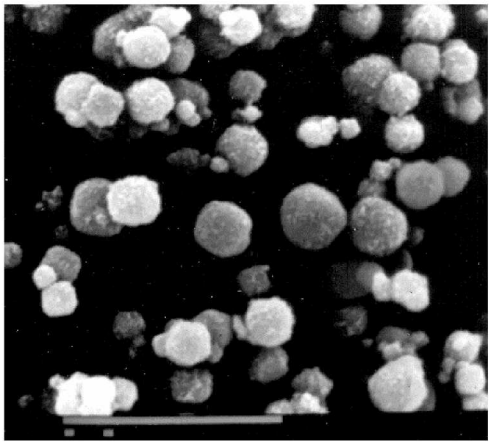
10 μm

Mg-A (x = 0.68)



10 μm

Mg-A (x = 0.89)



10 μm

Figure 3-5. SEM photographs for Mg^{2+}-exchanged A-zeolites.

Particle size was not changed, but some surface roughness is seen for Mg-A(x = 0.89).

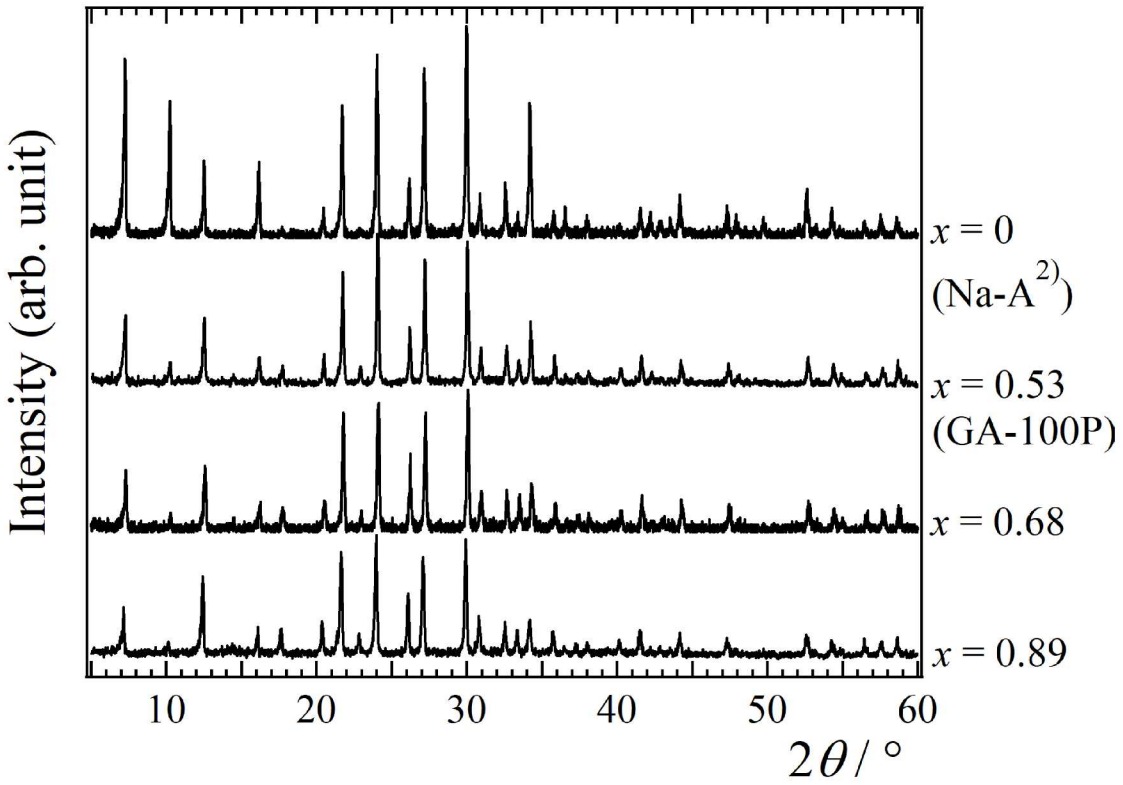


Figure 3-6. X-ray diffraction patterns for Mg^{2+}-exchanged-A zeolites and Na-A.

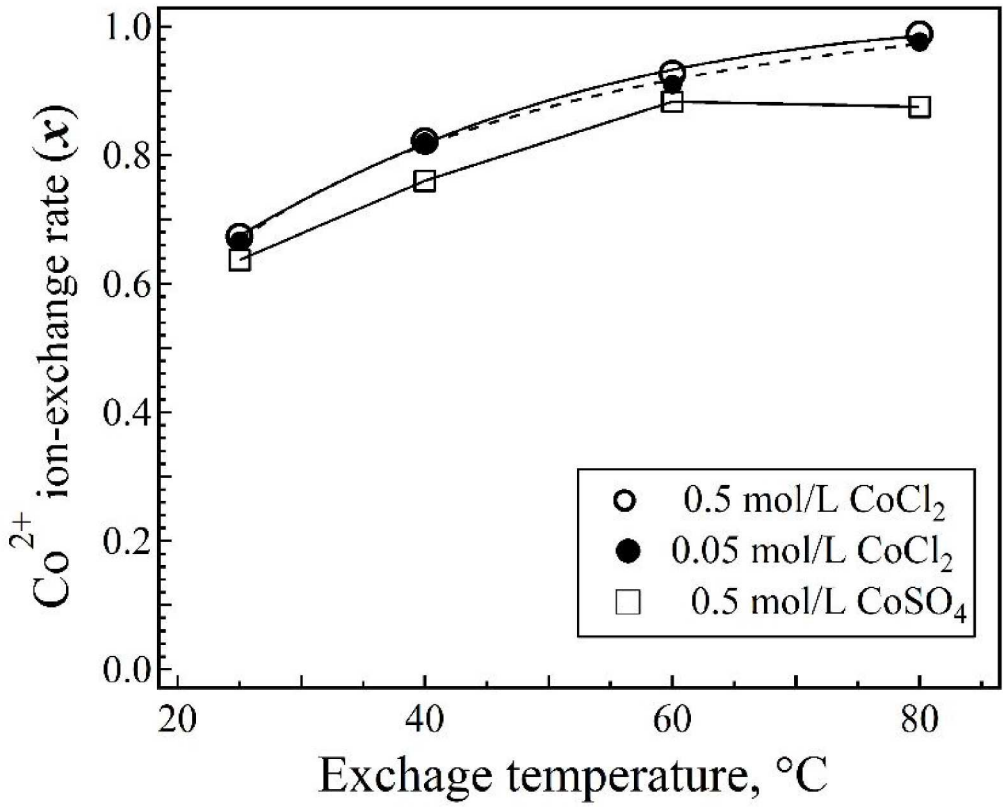


Figure 3-7. Effect of exchange temperature and initial concentration of Co^{2+} of the exchange solutions in Co^{2+}-exchange ratio. Exchange : 0.5 mol/L $CoCl_2$ 400 mL, 0.05 mol/L $CoCl_2$ 400 mL, 0.5 mol/L $CoSO_4$ 400 mL for 3hour Sample zeolite :NA-100P

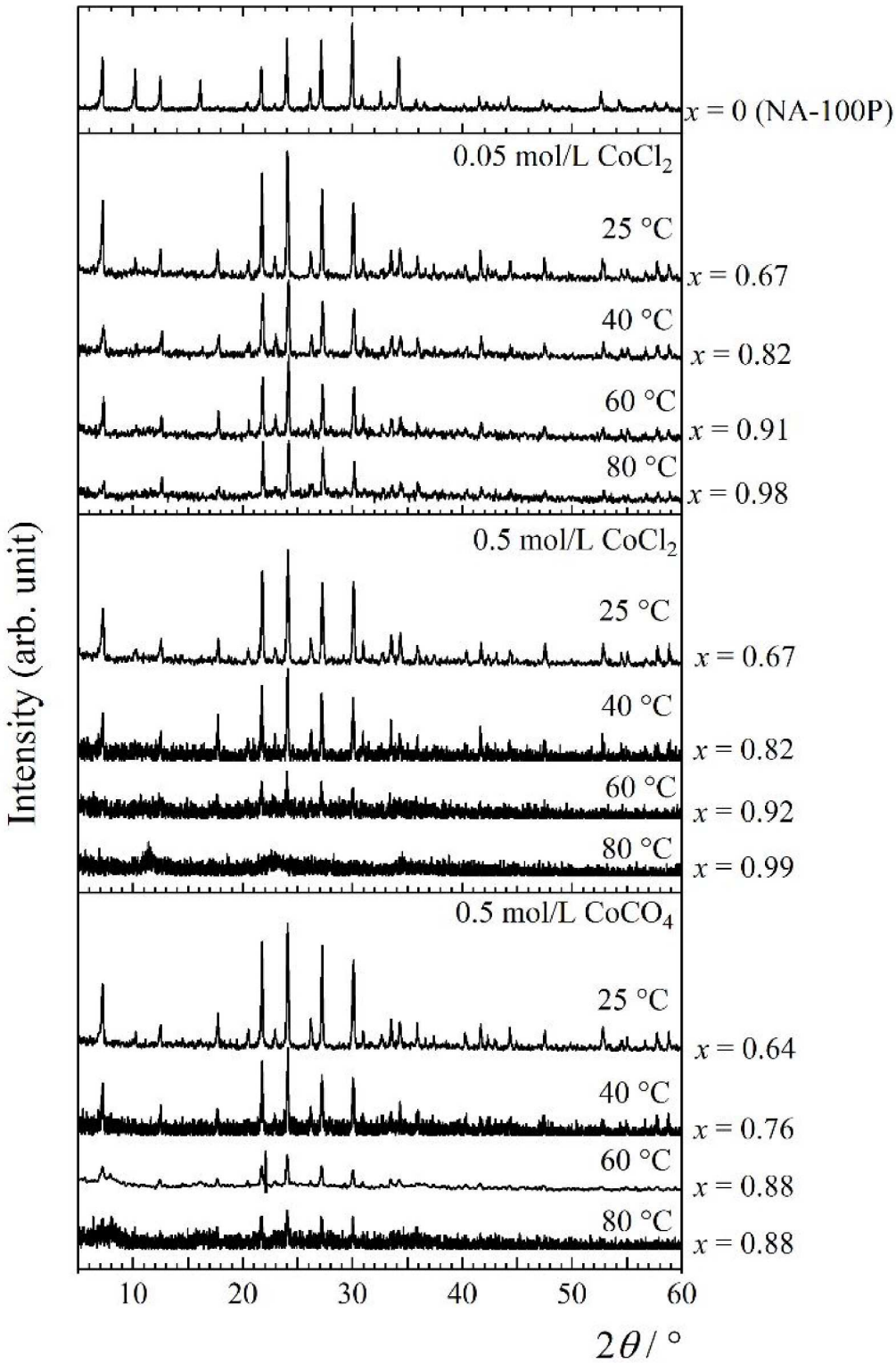
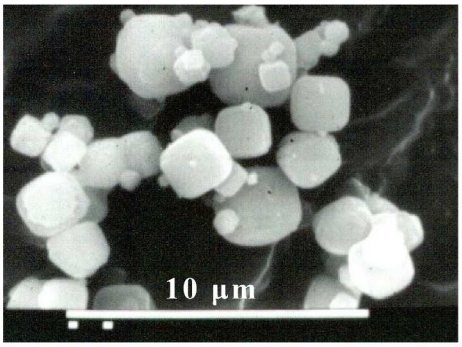
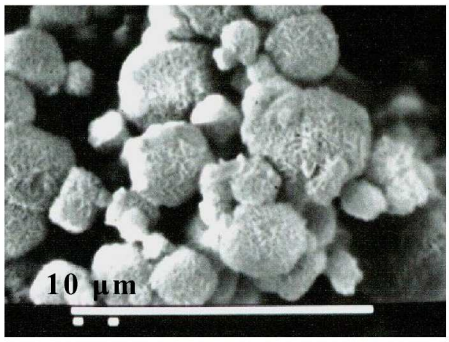


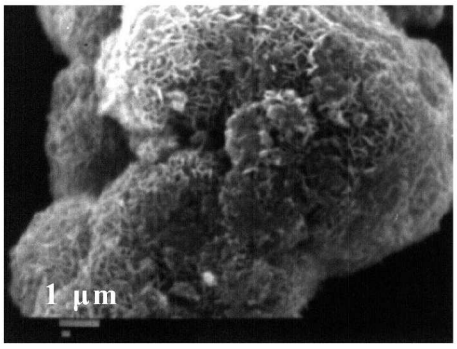
Figure 3-8. X-ray diffraction patterns of Na-A and its Co^{2+}-exchanged forms.



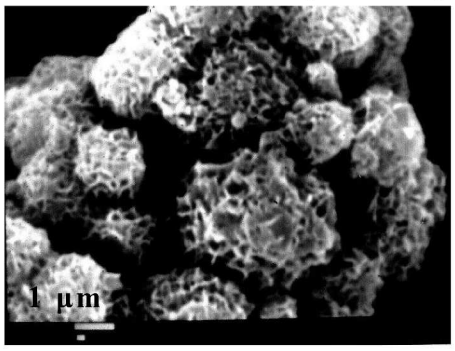
Na-A (NA-100P)



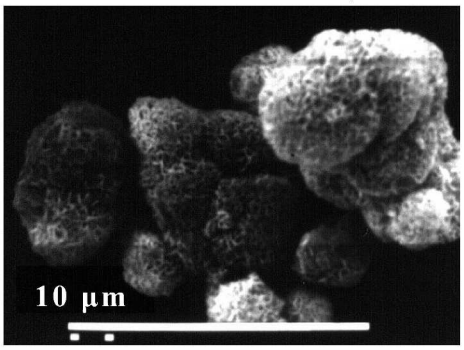
0.05 mol/L $CoCl_2$, 25 ℃ (x = 0.67)



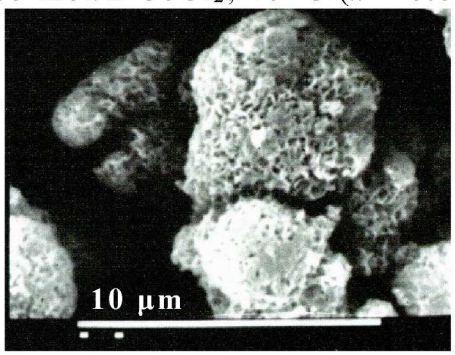
0.5 mol/L $CoCl_2$, 80 ℃ (x = 0.99)



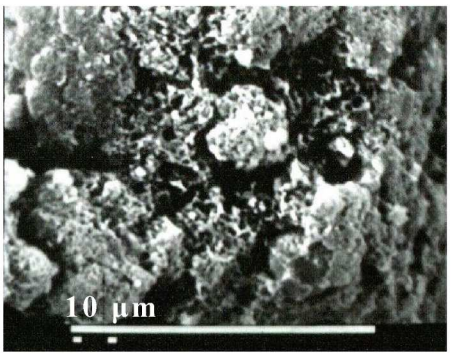
0.05 mol/L $CoCl_2$, 40 ℃ (x = 0.82)



0.5 mol/L $CoSO_4$, 80 ℃ (x = 0.88)



0.05 mol/L $CoCl_2$, 60 ℃ (x = 0.91)



0.05 mol/L $CoCl_2$, 80 ℃ (x = 0.98)

Figure 3-9. SEM photograph in Na-A (NA-100P) and its Co^{2+}-exchanged forms

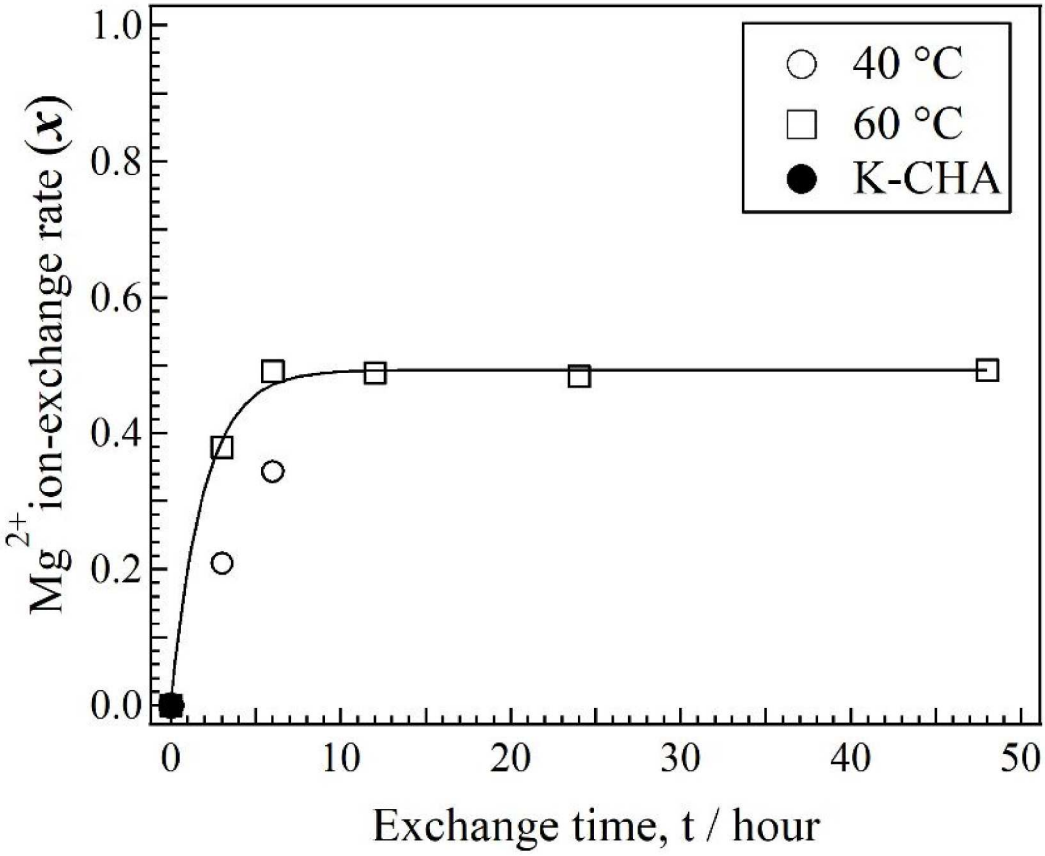


Figure 3-10. Effect of exchange time in Mg^{2+}-exchange ratio.

Sample zeolite : K-CHA, 1g ; exchange solution : 0.1 mol/mL $MgCl_2$, 100 mL ; temperature : 40 and 60 ℃

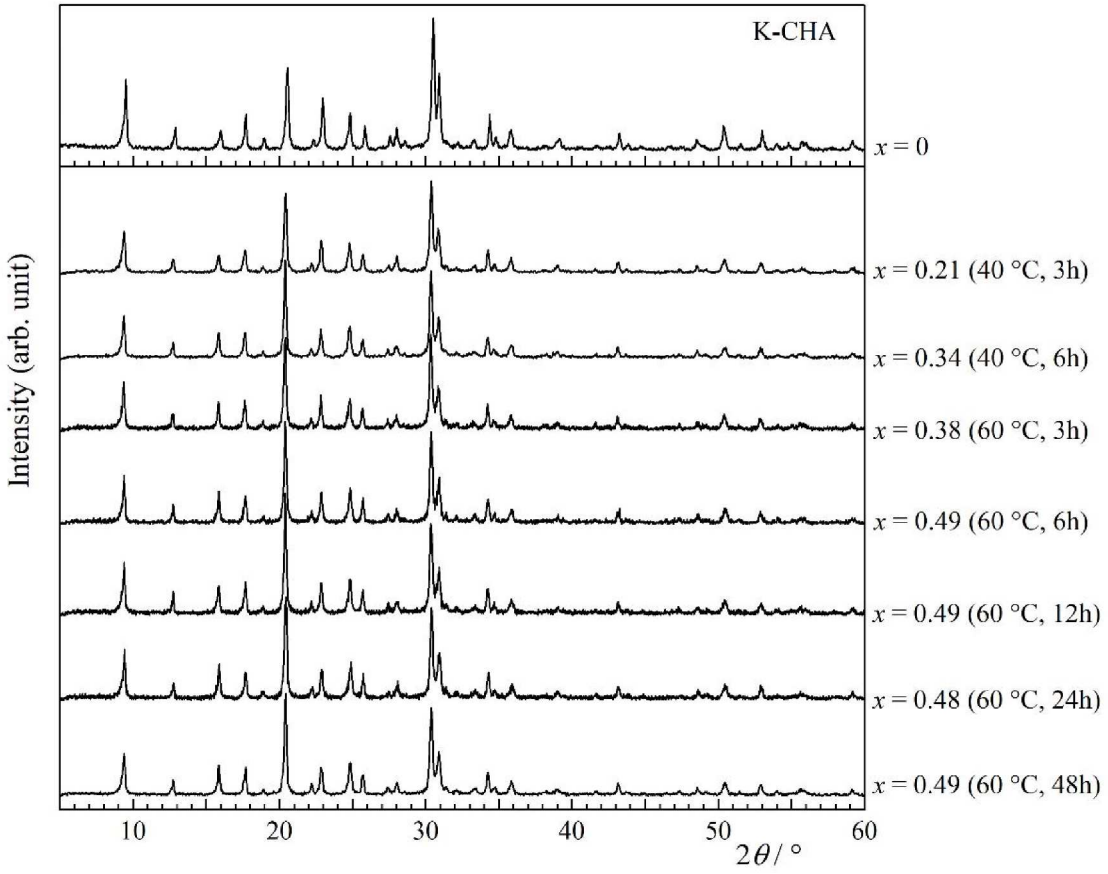


Figure 3-11. Observed XRD patterns of K-CHA and its Mg^{2+}-exchanged forms prepared at 40 and 60 °C.

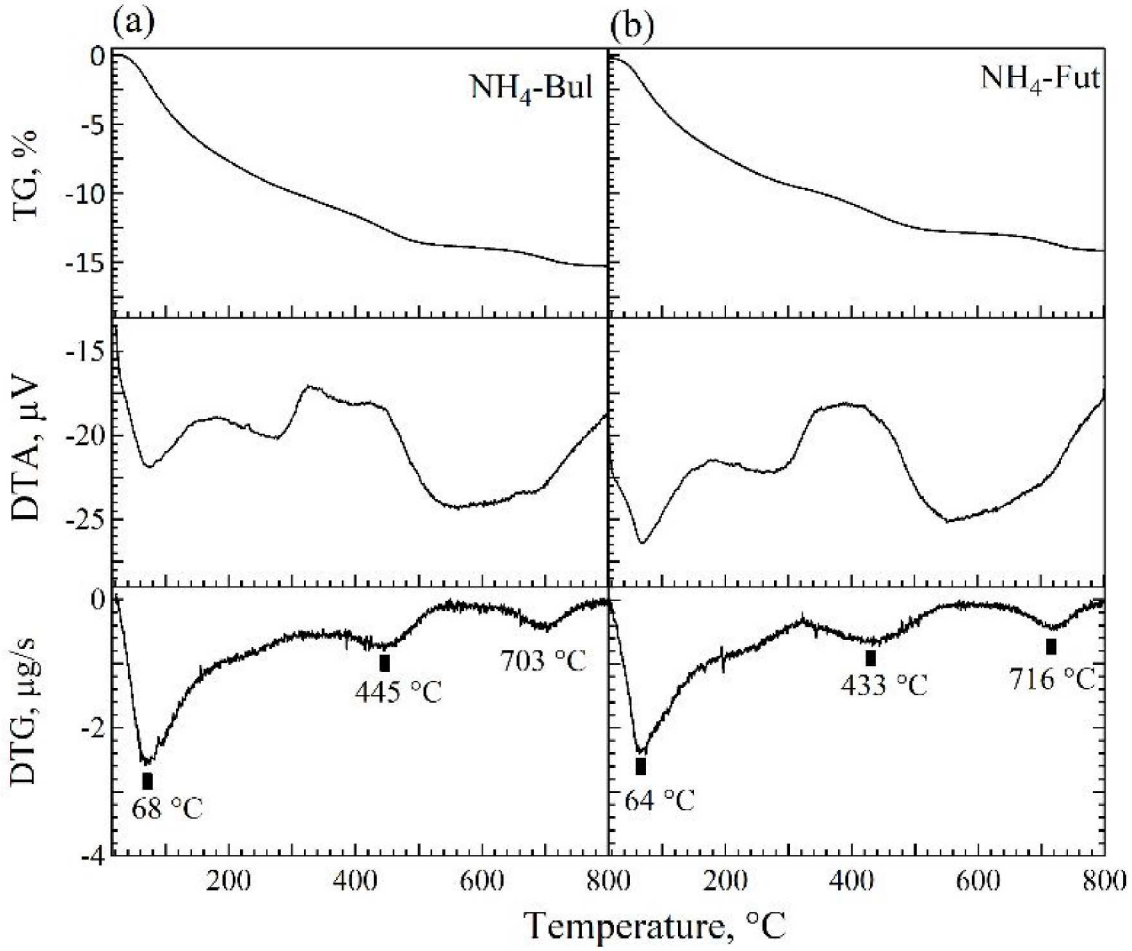


Figure 3-12. TG, DTA and DTG curves of NH_4^+-exchanged forms.

Heating rate 10 ℃/min.

Sample zeolite : (a) NH_4-Bul, (b) NH_4-Fut

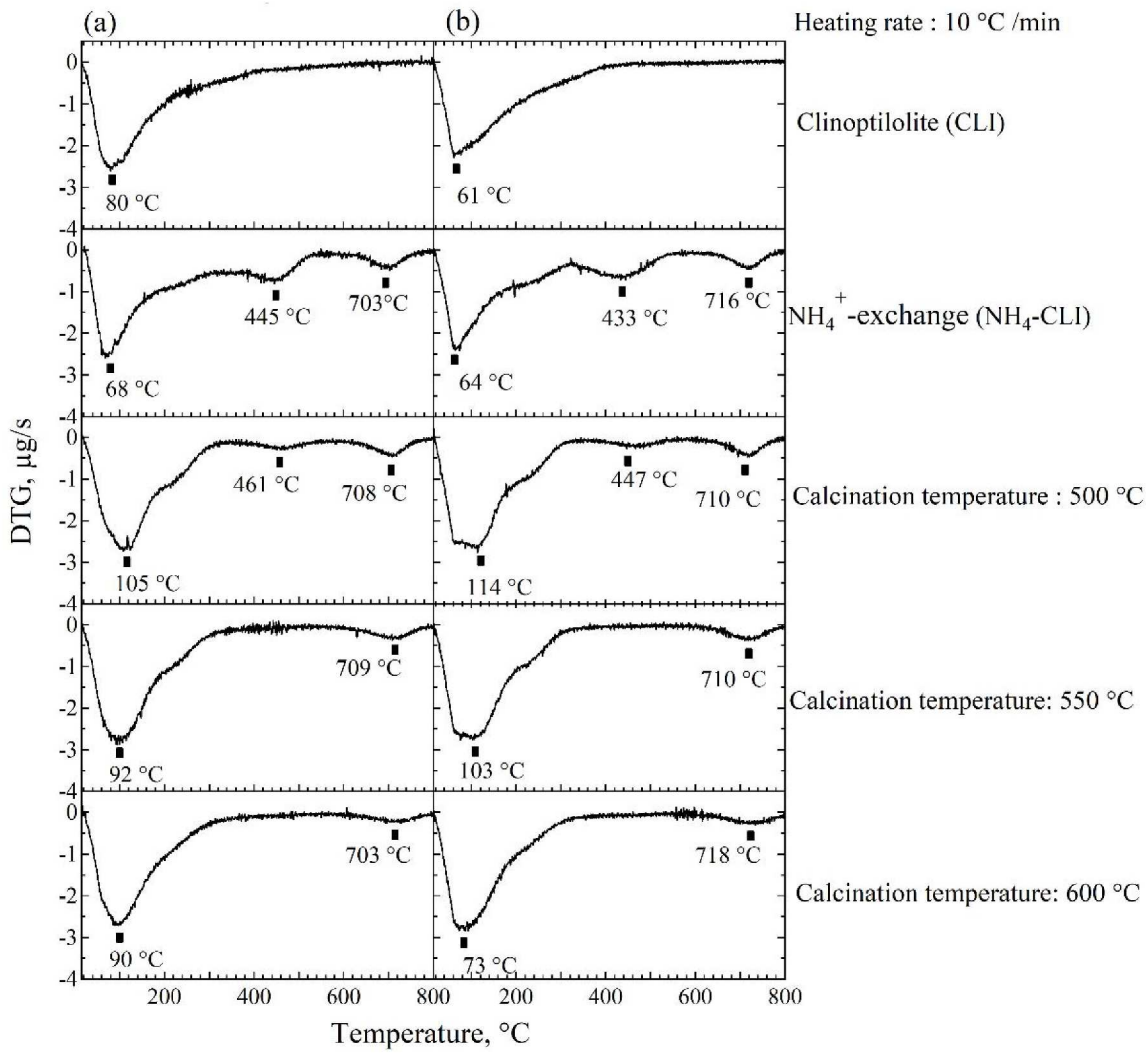


Figure 3-13. DTG curves of Clinoptilolite made in Bulgaria or Futatsui, its NH_4^+-exchanged forms and NH_4^+-exchanged forms at various calcination temperatures. Sample zeolite : (a) made in Bulgaria, (b) made in Futasui

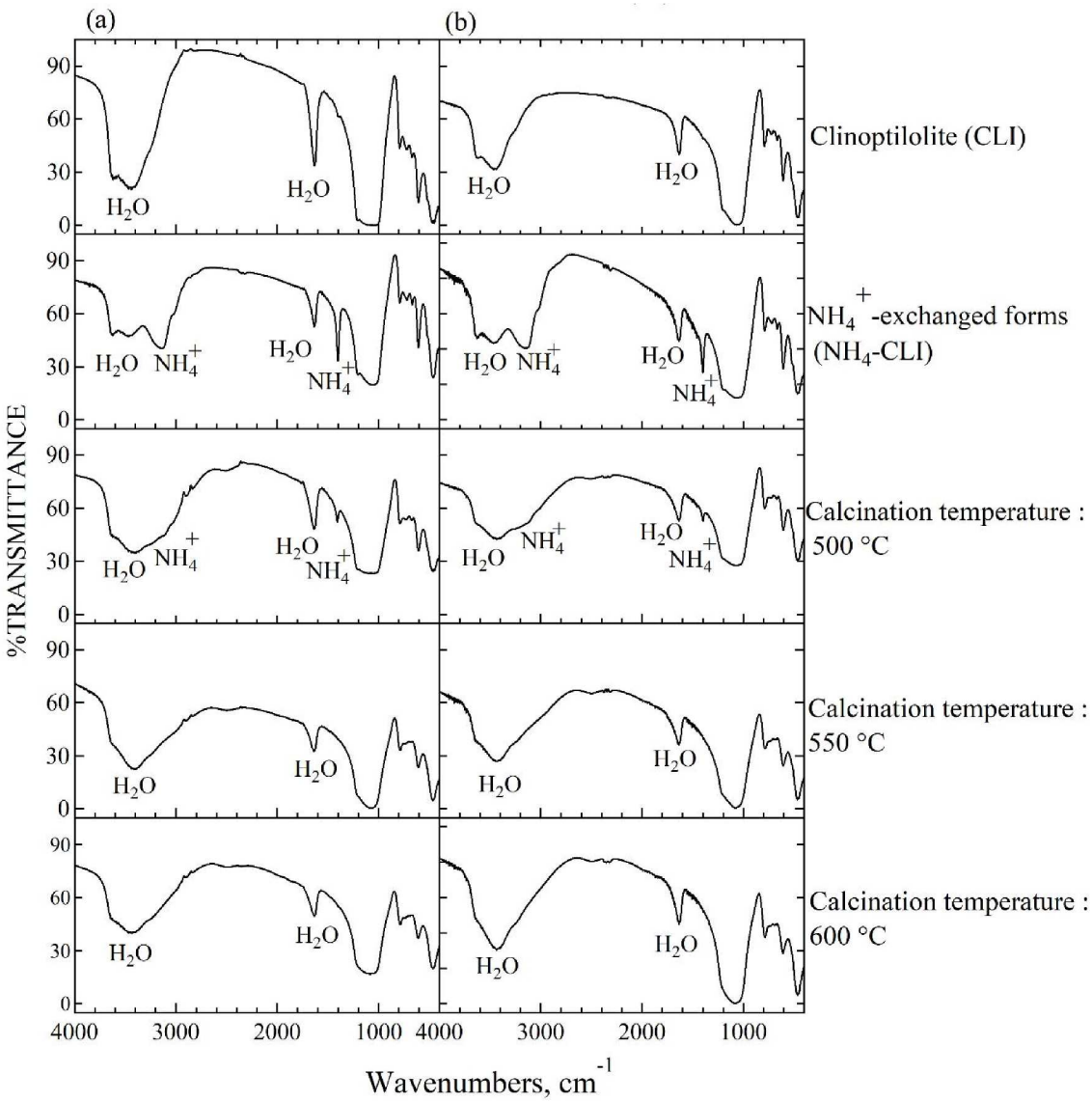


Figure 3-14. FT-IR transmission spectra of Clinoptilolite from Bulgaria or Futatsui, its NH_4^+-exchanged forms and NH_4^+-exchanged forms at various calcination temperatures. Sample zeolite : (a) made in Bulgaria, (b) made in Futasui

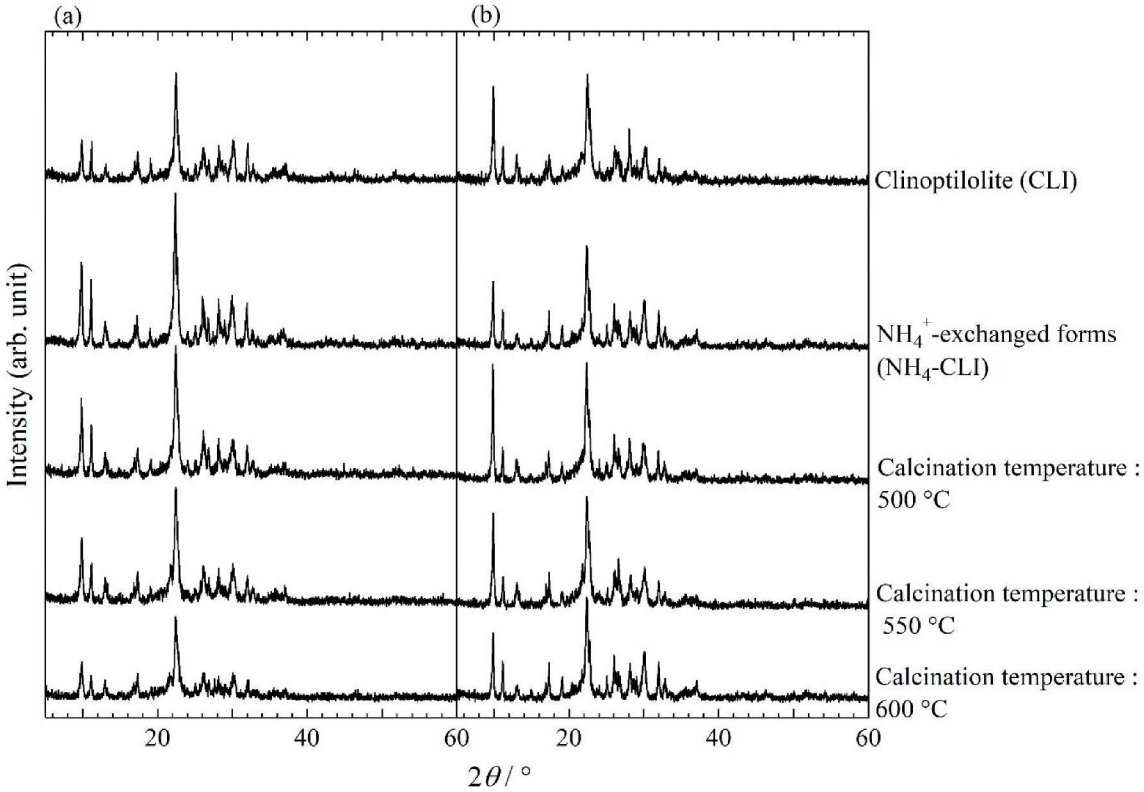


Figure 3-15. XRD of Clinoptilolite made in Bulgaria or Futatsui and its NH_4^+-exchanged forms, NH_4^+-exchanged forms at various calcination temperatures. Sample zeolite : (a) made in Bulgaria, (b) made in Futasui

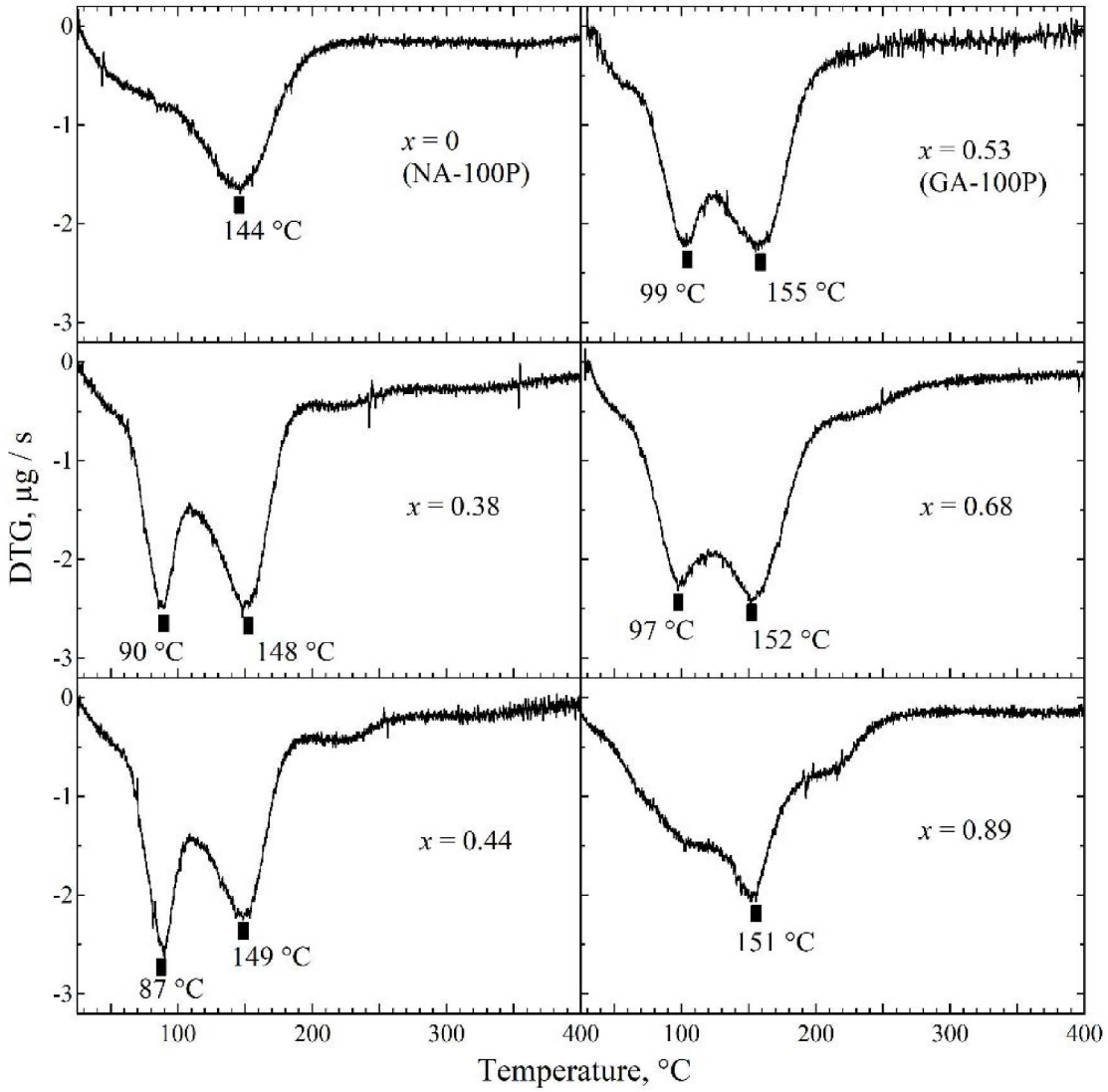


Figure 3-16. DTG curves of Na-A and variously Mg^{2+}-exchanged-A zeolites. Temperature and dehydration percent are shown in each square bracket of the DTG-peak. Heating rate : 3 °C/min

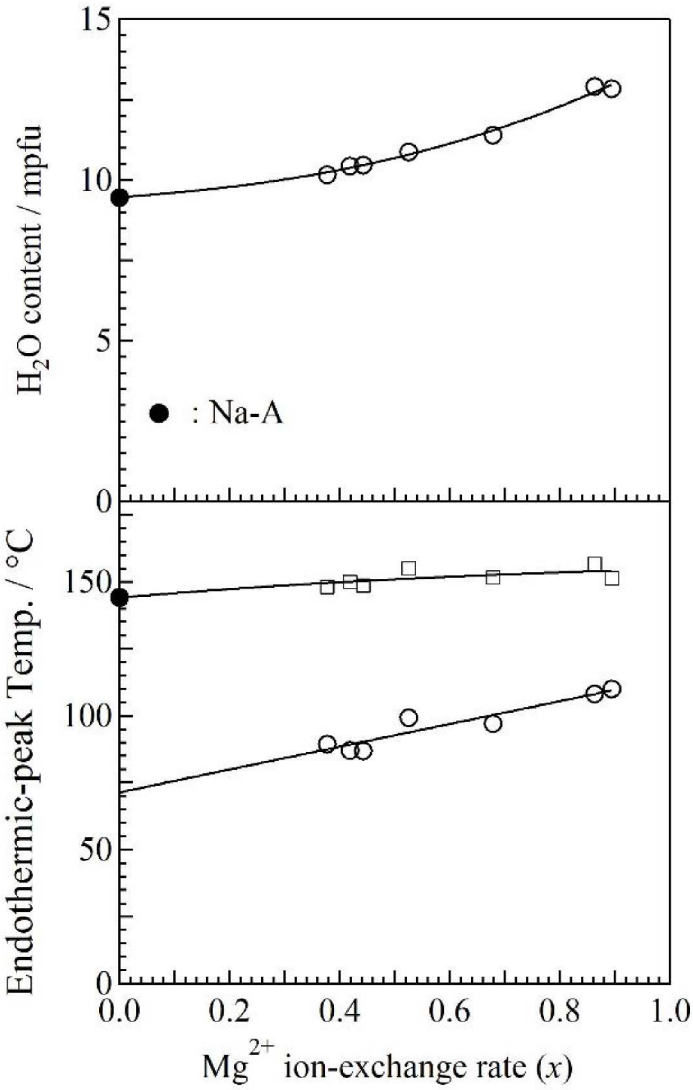


Figure 3-17. Comparison of dehydration peak temperature of DTG curves and dehydration ratio among variously Mg^{2+}-exchanged A-zeolites.

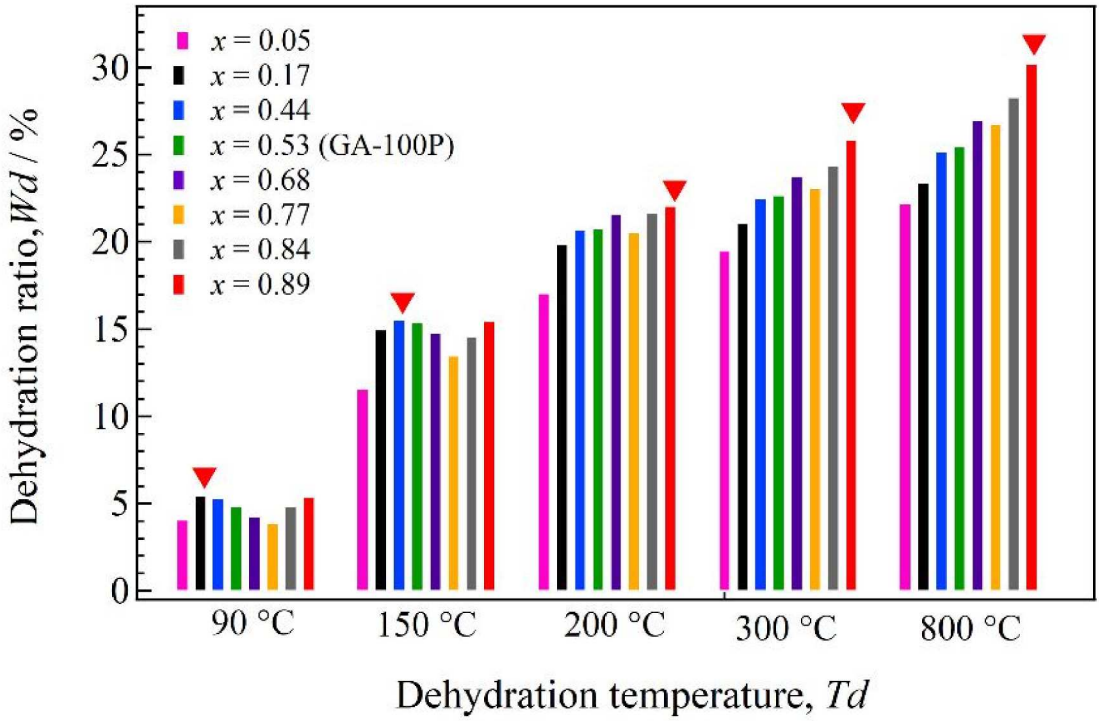


Figure 3-18. Comparison of dehydration temperature and dehydration ratio among variously Mg^{2+}-exchanged A-zeolites.

The dehydration ratio at 800 ℃ shows almost perfect dehydration for each Mg^{2+}-exchange A-zeolite.

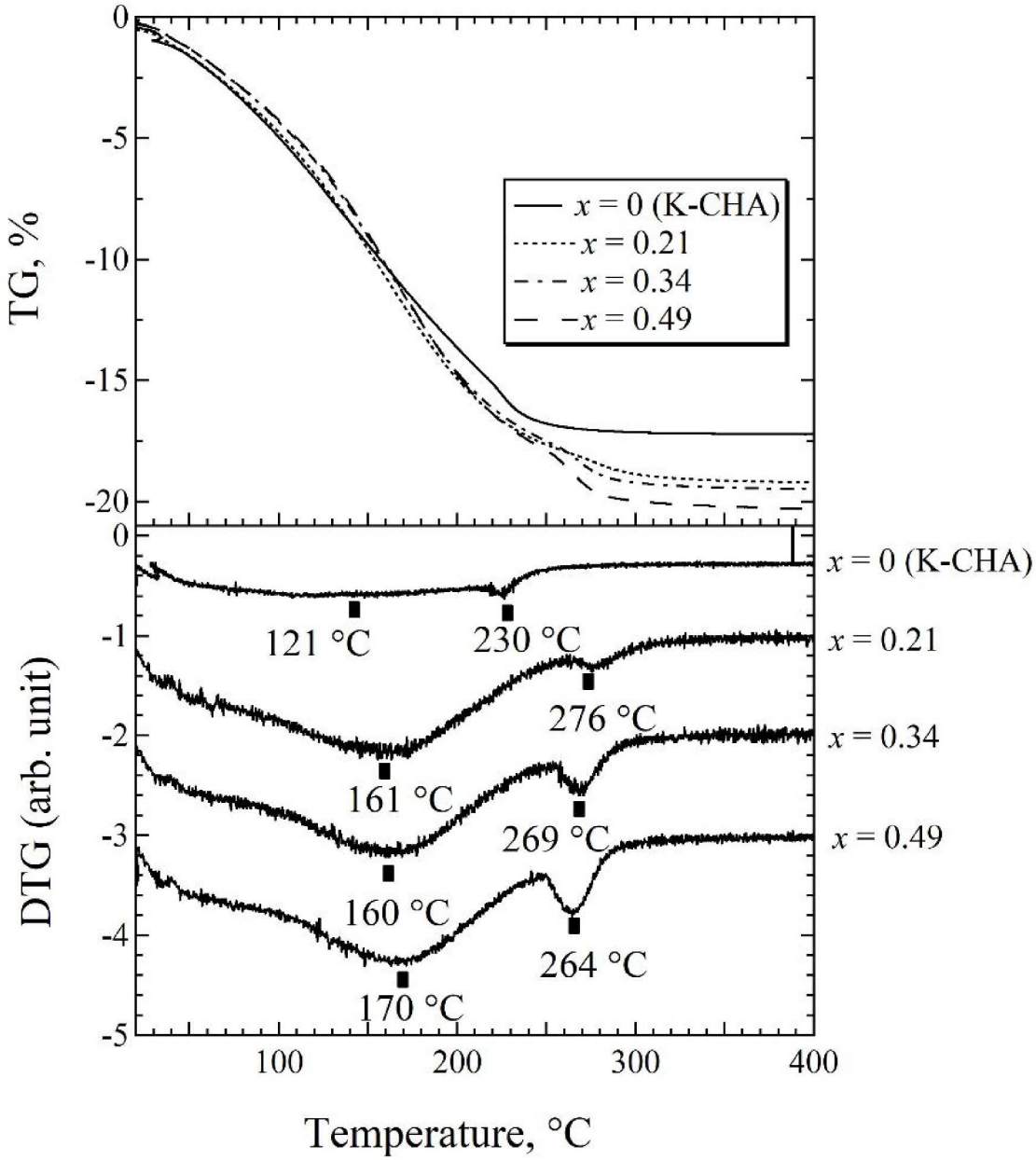


Figure 3-19. TG and DTG curves of K-CHA and its Mg^{2+}-exchanged forms. Heating rate 3 °C/min

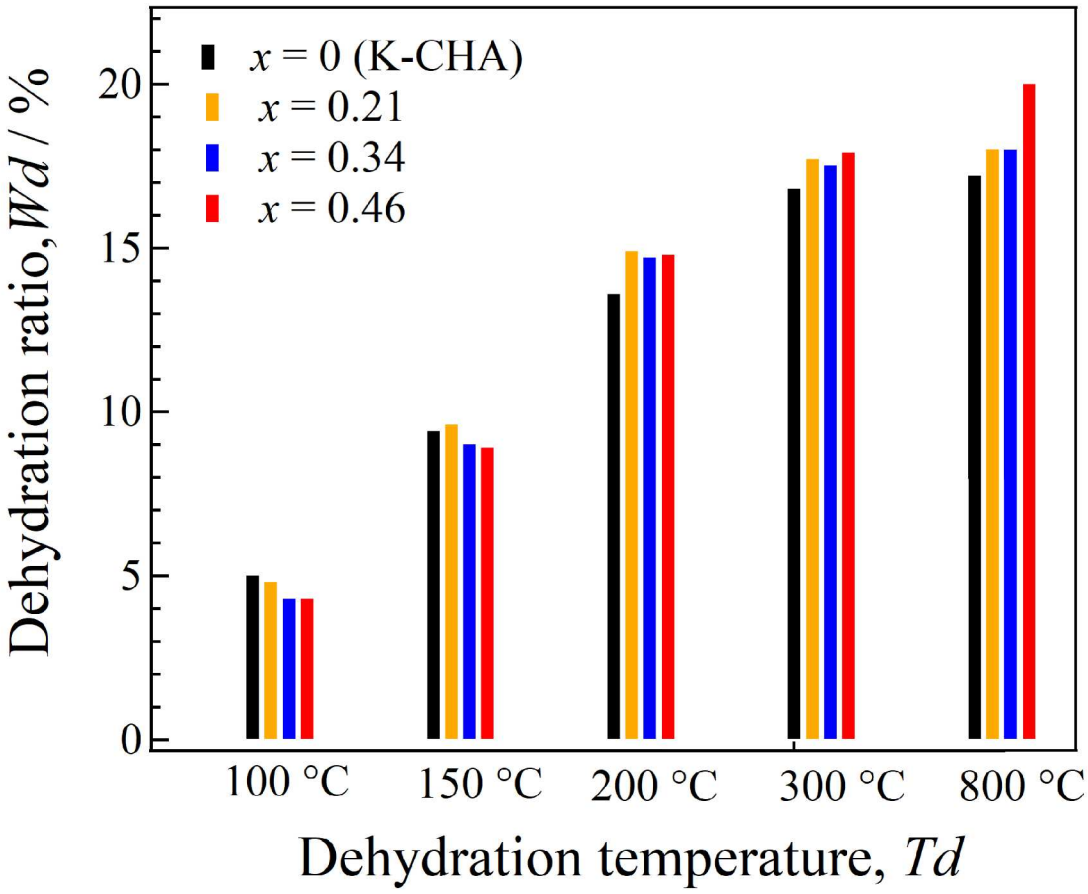


Figure 3-20. Comparison of dehydration temperature and dehydration ratio among variously Mg^{2+}-exchanged CHA.

The dehydration ratio at 800 ℃ shows almost perfect dehydration for each Mg^{2+}-exchanged CHA and K-CHA.

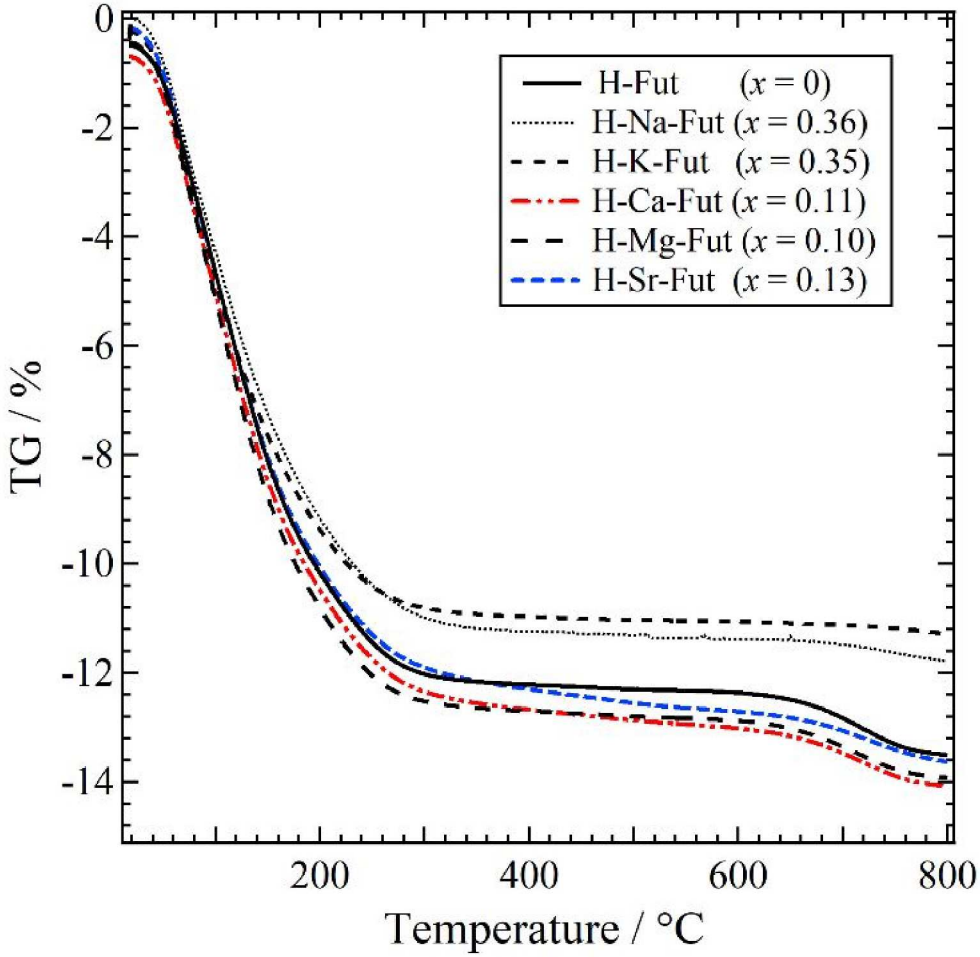


Figure 3-21. TG curves of H-Fut and its M-exchanged forms(M: Na^{+}, K^{+}, Ca^{2+}, Mg^{2+} and Sr^{2+}). Heating rate 10 ℃/min.

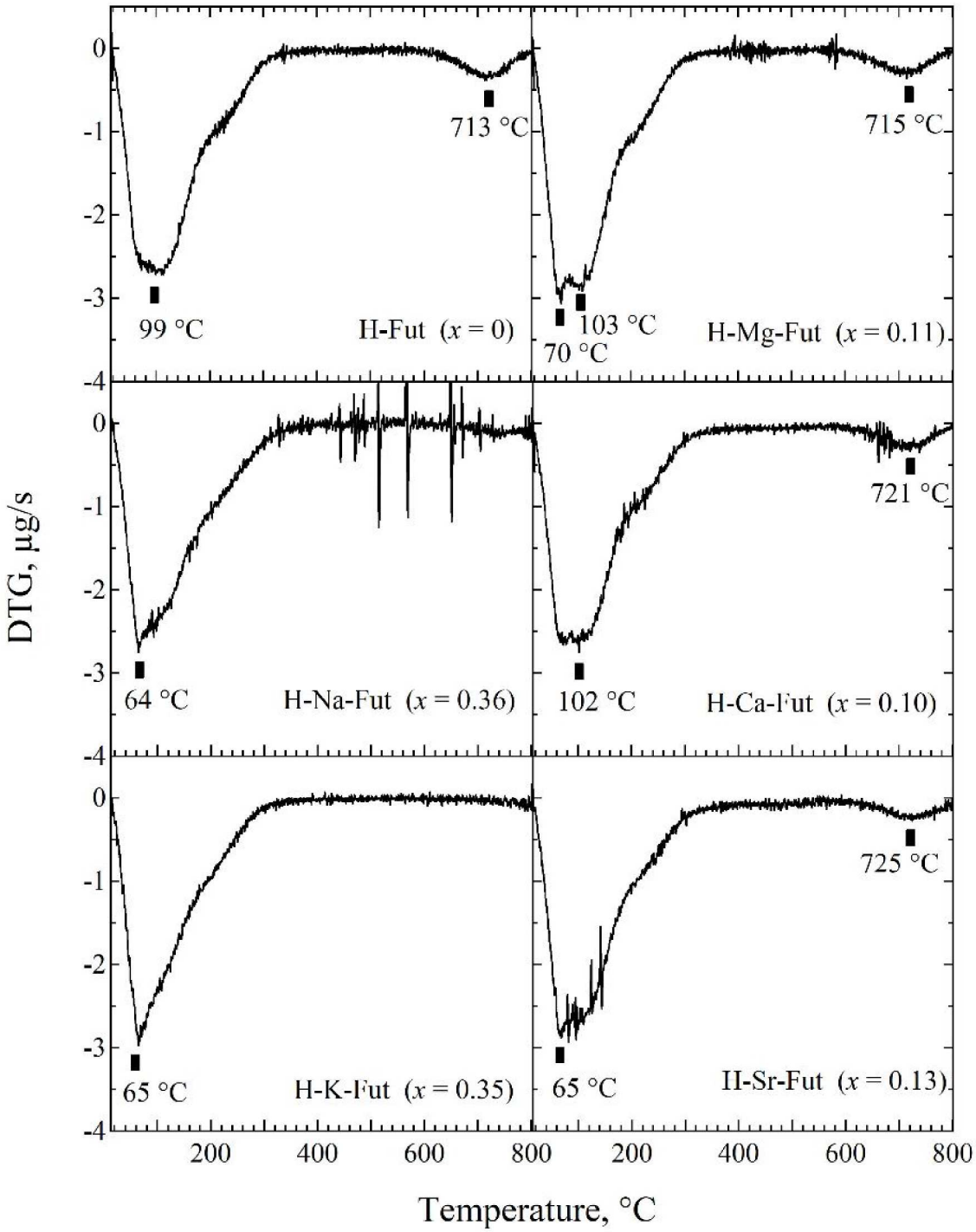


Figure 3-22. DTG curves of H-Fut and its cation exchanged forms. Heating rate 10 °C/min

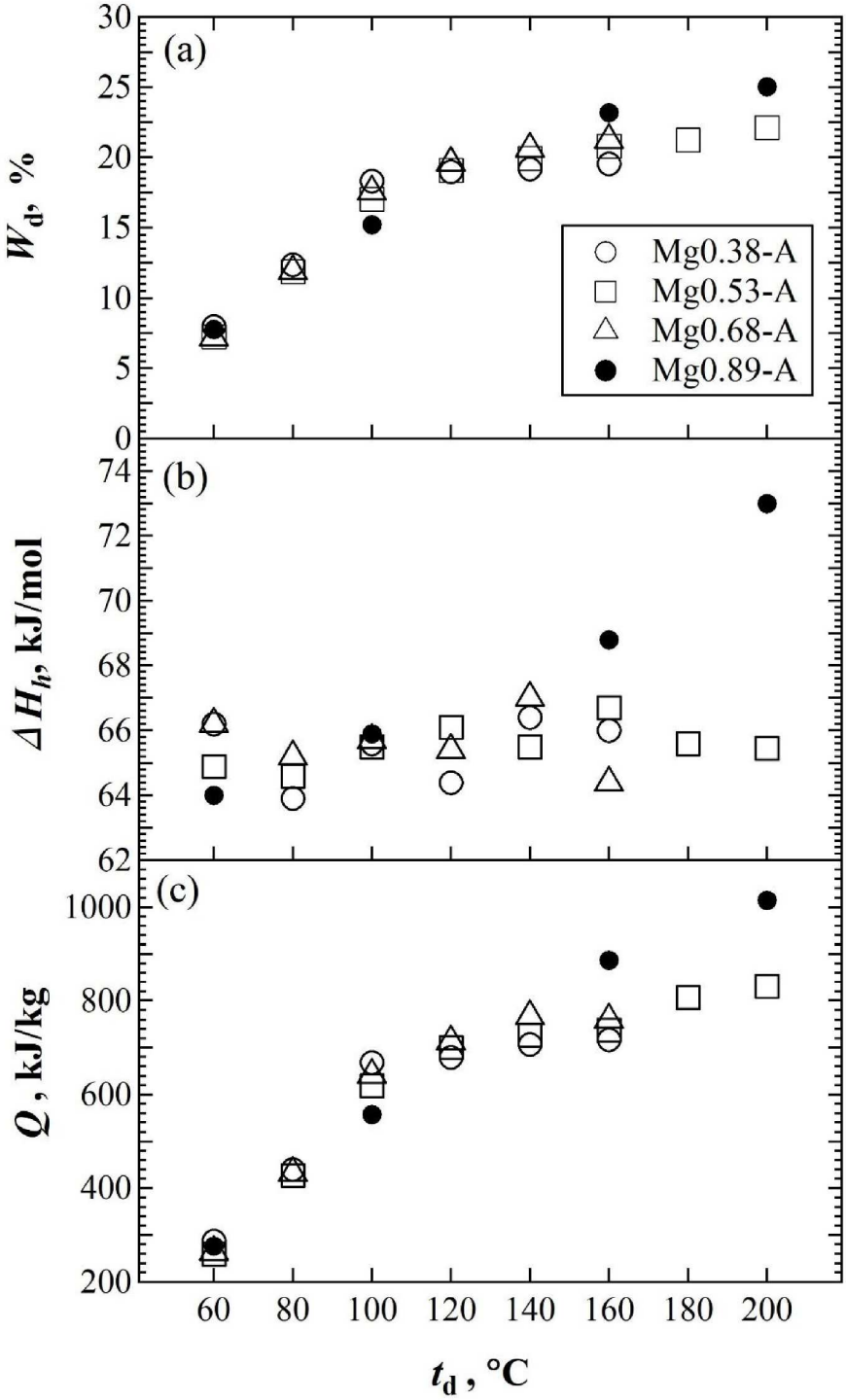


Figure 3-23. Dehydrated amounts (a), hydration enthalpies (b) and heat exchange capacities (c) of Mg-exchanged A zeolites at various temperatures.

第四章

GTS型多孔性珪チタン酸塩における合成条件の探索と蓄熱剤としての検討～熱測定～

第四章　GTS 型多孔性珪チタン酸塩における合成条件の探索と蓄熱剤としての検討～熱測定～

4-1　研究の背景

エネルギー問題の解決法の 1 つとして、200 ℃以下の排熱を利用するヒートポンプシステムに注目が集まっており、水吸着式ヒートポンプ用の吸着材に対する需要が高まっている。ゼオライトに代表されるマイクロポーラス結晶として、多くの材料が研究されているが、触媒特性やイオン交換能に関するものが多く、水吸着に関する研究は少ない。ドイツやベルギーなどの欧州圏では、ゼオライト-水系吸着式ヒートポンプが実用化されつつある。実用化システムの吸着剤としては A 型ゼオライトなどが使用されている。また、欧州では地域暖房システムの排熱利用のため、100 ℃以下の排熱が利用出来るシステムの検討も行なわれている。マイクロポーラス結晶である GTS 型多孔性珪チタン酸塩は、A 型ゼオライトと類似した三次元的なトンネル構造を有し、立方晶系鉱物ファーマコシデライト $KFe_4(OH)_4(AsO_4)_3 \cdot 6H_2O$（FERDOV et al., 2004）の構造類似体である。Na-GTS 型多孔性珪チタン酸塩（$Na_4[(TiO)_4(SiO_4)_3] \cdot 6H_2O$）は、4 つの TiO_6 八面体が稜共有することによって 1 つのクラスターを形成し、そのクラスター同士が SiO_4 四面体と頂点共有によって結合することで骨格構造を形成している。8 員環の窓 6 個からなる細孔を有し、この細孔径は約 5 Å である。1 つの細孔内に交換性陽イオンである 4 つの Na^+ イオンと 6 つの H_2O 分子が占有していると報告されている（Figure 1-5）。結晶構造は立方晶系から少し歪んだ三方晶系[空間群 $R3m$; 格子定数 a = 7.8123(6) Å, α = 88.794(9)°]（Dadachov et al., 1997）に属する。K-GTS 型多孔性珪チタン酸塩（$K_3H[(TiO)_4(SiO_4)_3] \cdot 4H_2O$）の結晶構造は立方晶系（空間群 $P\bar{4}3m$, a = 7.7644(3); Behrens et al., 1996）に属する。ゼオライトなどの微多孔質結晶は、モレキュラーシーブ、触媒、吸収剤、イオン交換剤熱交換体として優れた能力を持っているため、さまざまな用途に広く使用されている。

4-2 研究の目的

益々深刻になる地球規模のエネルギー・環境問題に直面し、現在ほとんど廃棄されている低温排熱や太陽熱の有効利用が重要になっている。エネルギー利用の高効率化を実現するためには、低温（50～200 ℃）の熱源を有効利用できるシステムが必要である。ゼオライト-水系ヒートポンプは、その最有力候補であり、実用化のためにはより低温で有効に働く水吸着式ヒートポンプ用の吸着剤の開発が必要である。我々の研究室では、Mg^{+}イオン交換 A 型ゼオライトが、高い能力を持つことを明らかにした（橋口ら, 2001）。そこで、A 型ゼオライトに類似した細孔構造を有する Na-GTS 型多孔性珪チタン酸塩（以下 Na-GTS と記す）について、TG 測定の結果より、A 型ゼオライトと同程度の含水率を持つことが分かった。水熱法により合成した GTS において、Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}などのアルカリ土類金属および Cs^{+}, Sr^{2+}などの放射性同位体の吸着特性やイオン交換特性は調べられているが、結晶構造、脱水温度や含水状態についての報告はない。そこで、Na-GTS の TG-DTA 測定及び水和熱の測定を行い、含水量、脱水温度特性、水和熱、熱的安定性などヒートポンプ吸着剤としての基本特性について評価を行い、さらに、粉末 X 線回折法および透過電子顕微鏡法を用いて構造評価し、良質で均質な試料の調製法の検討を行なうことを目的とした。

4-3 実験方法

4-3-1 Na-K 混合 GTS 型多孔性珪チタン酸塩 [$(Na,K,H)_4Ti_4Si_3O_{16}\cdot yH_2O$]の合成

a) 仕込み組成比：$(Na_z+K_{1-z})_2O$：TiO_2：SiO_2：H_2O ＝ 18：0.75：10：675、{$(Na_z+K_{1-z})_2O/TiO_2$ ＝ 24, TiO_2/SiO_2 ＝ 0.075}の場合

Na-GTS のナノ結晶が生成されるという Ferdov らの報告（2004）に従

って、Table 4-1（a）に示した仕込組成比に従って、以下の通り合成を行った。高分散 SiO_2 粉末（Merck113126）0.99 g に NaOH-KOH 混合水溶液 13.3 mL を加え溶解するまで撹拌した（溶液 A）。次に、$TiCl_4$ 水溶液（東邦チタニウム 1838）0.23 mL と H_2O 6.67 mL を加え、35 ℃で 15 分間撹拌した（溶液 B）。次に、溶液 A と溶液 B を混合して 25 ℃で 40 分間撹拌後、この懸濁水溶液を 25 mL の耐圧容器に移し、200 ℃で 24 時間水熱処理を行なった。仕込み組成比: $(Na_z+K_{1-z})_2O$: TiO_2: SiO_2: H_2O = 18: 0.75: 10: 675、{$(Na_z+K_{1-z})_2O/TiO_2$ = 24, TiO_2/SiO_2 = 0.075}、各々アルカリ組成比は Na/(Na+K) = 0, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0 で合成した。得られた沈殿を分離、洗浄し、40 ℃で 48 時間乾燥させた。

b) 仕込み組成比：$(Na_z+K_{1-z})_2O$：TiO_2：SiO_2：H_2O = 18：3.2：10：675、{$(Na_z+K_{1-z})_2O/TiO_2$ = 5.63, TiO_2/SiO_2 = 0.32} の場合

Table 4-1 (b)に示した仕込組成比に従って、以下の通り合成を行った。高分散 SiO_2 粉末(Merck113126）に NaOH-KOH 混合水溶液を加え撹拌した後、$TiCl_4$ 水溶液(東邦チタニウム 1838）を加え、25 ℃で 40 分間撹拌した。この懸濁水溶液を 25 mL の耐圧容器に移し、100 ℃または 200 ℃で 24 時間水熱処理を行なった。仕込み組成比は $(Na_z+K_{1-z})_2O$: TiO_2: SiO_2: H_2O = 18: 3.2: 10: 675 {$(Na_z+K_{1-z})_2O/TiO_2$ = 5.63, TiO_2/SiO_2 = 0.32} 、各々アルカリ組成比は Na/(Na+K) = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0 で合成した。

4-3-2　Na-GTS型多孔性珪チタン酸塩の合成

a) 仕込み組成比：Na_2O：TiO_2：SiO_2：H_2O = 12.8～44.8：3.2：10：675 (Na_2O/TiO_2 = 4～14, TiO_2/SiO_2 = 0.32)の場合

Kostov-Kytin ら（2007）の報告より、単相の Na-GTS は、仕込み組成比 Na_2O: TiO_2: SiO_2: H_2O = 18: 3.2: 10: 675（TiO_2/SiO_2 = 0.32, Na_2O/TiO_2 = 5.6）において、100 ℃で 24 時間水熱処理を行なうことで合成できる。さ

らに大きい粒径の Na-GTS を得るため、温度および仕込み組成比を変化させて実験を試みた。Table 4-2（a）に示した仕込組成比に従って、以下の通り合成を行った。NaOH 水溶液（NaOH 2.4 g + H_2O 13.35 g）に高分散 SiO_2 粉末（Merck113126）1.0 g を加え撹拌し、完全に溶解させた（溶液 A）。次に、$TiCl_4$ 水溶液（東邦チタニウム 1838）1.00 mL（1.55 g）と H_2O 6.67 mL を加え 15 分間撹拌した（溶液 B）。次に、溶液 A と溶液 B を混合して 25 ℃で 60 分間撹拌した懸濁水溶液を 25 mL の耐圧容器に移し、100, 120, 150 および 200 ℃で 24 時間水熱処理を行なった。得られた沈殿を分離、洗浄し、40 ℃で 48 時間乾燥させた。仕込み組成比は、Na_2O: TiO_2: SiO_2: H_2O = 12.8～44.8: 3.2: 10: 675（Na_2O/TiO_2 = 4～14, TiO_2/SiO_2 = 0.32）で合成した。

b) 仕込み組成比：Na_2O：TiO_2：SiO_2：H_2O ＝ 15.4～25.1：0.6～8.1：10：675 （Na_2O/TiO_2＝3.1～25.7，TiO_2/SiO_2＝0.06～0.81）の場合

Table 4-2(b)に示した仕込組成比に従って、以下の通り合成を行った。高分散 SiO_2 粉末（Merck113126）に NaOH 水溶液を加え撹拌し、完全に溶解させた溶液 A と $TiCl_4$ 水溶液と H_2O を加え 15 分間撹拌した後、25 ℃で 60 分間撹拌した溶液 B を混合した懸濁水溶液を 25 mL の耐圧容器に移し、100 ℃で 24 時間水熱処理を行なった。仕込み組成比は、Na_2O: TiO_2: SiO_2: H_2O = 15.4～25.1: 0.6～8.1: 10: 675（Na_2O/TiO_2 = 3.1～25.7, TiO_2/SiO_2 = 0.06～0.81）で合成した。

4-3-3　K-GTS 型多孔性珪チタン酸塩 [$(Na,K,H)_4Ti_4Si_3O_{16}\cdot yH_2O$]の合成

高分散 SiO_2 粉末（Merck113126）に KOH 水溶液を加え撹拌した後、$TiCl_4$ 水溶液（東邦チタニウム 1838）を加え、25 ℃で 40 分間撹拌した。この混合溶液を 25 mL の耐圧容器に移し、200 ℃で 24 時間水熱処理を行なった。得られた沈殿を分離、洗浄し、40 ℃で 24 時間乾燥させた。仕

込み組成比は、Table 4-3（a）～（d）に示した仕込組成比に従って、合成を行った。（a）K_2O TiO_2: SiO_2: H_2O = 7.5～20 2.5 10 675（K_2O/TiO_2=3～8, TiO_2/SiO_2=0.25），（b）K_2O TiO_2: SiO_2: H_2O= 6.4～41.6 3.2 10 675（K_2O/TiO_2=5, TiO_2/SiO_2=0.1～0.32），（c）K_2O TiO_2: SiO_2: H_2O= 16 3.2 10～32 675の場合（K_2O/TiO_2=5および TiO_2/SiO_2=0.1～0.32）および（d）K_2O TiO_2: SiO_2: H_2O=16 8 0.7 10 675の場合（K_2O/TiO_2=24および TiO_2/SiO_2=0.07）

4-3-4 粉末 X線回折および TEM

a) 粉末 X線回折

合成した試料の構造解析および同定には、RINT2000 X線粉末回折装置（RIGAKU社製）を用いた｛条件：線源 Cu（λ=1.54056Å），電圧 40.0 kV, 電圧 200 mA, サンプリング間隔 0.02 deg, スキャン速度 2.0 deg/min｝。

b) 透過型電子顕微鏡（TEM）

TEMを用いた構造評価を行なった。TEM画像による粒径及び粒形の評価、電子回折による結晶性の評価、EDXによる局所的な組成分析、格子象による局所構造の評価を行なった。

4-3-5 化学分析

合成した GTS試料をフッ酸-塩酸（HF-HCl混酸）で分解して原子吸光法（偏光ゼーマン原子吸光分光光度計）を用いて、各金属を定量した（藤原ら, 1998）

4-3-6 GTS型多孔性珪チタン酸塩における水和状態の標準

ゼオライト試料の含水量を一定にするために、25°C飽和塩化アンモニウム水溶液を入れて水蒸気圧一定とした密閉容器内で重量変化がなくなるまで試料を放置した。この状態を、ゼオライト試料の水和状態の標準とした（藤原ら, 1998）。

4-3-7 TG-DTA

a) 含水量、脱水温度の測定

TG-DTA（マックサイエンス TG-DTA2020S）を用いて試料の含水量、脱水温度を測定した。試料の量は約 20 mg とし、白金製試料容器、昇温速度 10 ℃/min、降温速度 20 ℃/min、サンプリング間隔 3s、測定温度範囲 室温～800 ℃とした。

b) 200 ℃以下で脱離する水における脱水－吸水挙動

200 ℃以下で脱水する水における脱水-吸水挙動を調べるため、室温から 200 ℃まで TG-DTA 測定を行った。試料の量は約 20 mg とし、白金製試料容器、昇温速度 3 ℃/min、降温速度 20 ℃/min、サンプリング間隔 3s、測定温度範囲 室温～200 ℃とした。この試料を加熱前の質量に回復するまで 25 ℃飽和塩化アンモニウム水溶液を入れて水蒸気圧一定とした密閉容器内で保持した。この操作を 7 回繰り返した。

4-3-8 水和熱測定

Figure 1-7 に示した断熱型水蒸気水和熱量計（Kasai et al., 1994; 溝田・中山, 1998; Fujiwara et al., 2010）を用い、水和熱測定を行なった。水和エンタルピーの温度変化を測定し、ヒートポンプ吸着剤としての性能を

調べた。温度測定には 10^{-4} K の温度分解能を持つサーミスタ温度計を用いた。脱水は Figure 1-8 の装置を用いた。グリスレスコック付きの試料管（SAMPLE HOLDER）に入れた GTS 試料約 0.25 g を、真空ポンプで排気しながら 40、60、80、100 および 120 ℃で 1 時間加熱し行った。脱水後、試料の入った試料管を熱量計に移した。最初に熱量計システムを排気して、残った空気を除去した。15 分間に水溜めからガラス管を通して GTS 試料に水蒸気を導入し、水和による温度上昇を測定した。温度上昇と供給電力量との関係を利用して、熱量測定のための吸水エネルギーを校正した（Figure 1-9）量は脱水前後の差から排気した空気重量を補正して求めた。水和前後の重量差から水和量を求めた。水和熱 q（J）は、水和の熱量測定から直接得られた。その値は水和熱の発生に応じて一般にマイナスで表現される。水和量 Δm_{w}（g）は、水和前後の試料を試料管ごと秤量して求めた。したがって、積分モル水和エンタルピー （以下、水和エンタルピー,（ΔH_{h}）は次のように計算される。

$$\Delta H = \frac{q \times 18.016}{1000 \times \Delta m_{\mathrm{h}}} \ (\mathrm{kJ\ mol})$$

熱交換容量：GTS 型珪チタン酸塩の熱交換能力を示すために、含水 GTS 型珪チタン酸塩試料 1 kg 当たりの熱交換容量 Q（kJ/kg）は、

$$Q = \Delta H_{\mathrm{h}} \times (10 \times W_{\mathrm{h}} / 18)$$

ここに W_{h} は水和量（%）である。

4-4　実験結果と考察

4-4-1　Na-K 混合 GTS 型多孔性珪チタン酸塩 [$(Na,K,H)_4Ti_4Si_3O_{16}\cdot yH_2O$]の合成

a)　込み組成比：$Na_2O : TiO_2 : SiO_2 : H_2O$ = 12.8～44.8 : 3.2 : 10 : 675 (Na_2O/TiO_2 = 4～14, TiO_2/SiO_2 = 0.32) の場合

Figure 4-1 に、Na/K 組成が異なるサンプルの XRD パターンを示す。単相の GTS は、Na 仕込組成 z = 0.6（Na: 60%）についてのみ得られた。Na

仕込組成（z）が 0.8 および 1.0 の場合、第 2 相として ETS-4 相が現れた。Na 仕込組成（z）が 0 および 0.5 の場合、GTS 相のピークは観察されず、AM-2 相が得られた。Na 仕込組成 z = 0.6（Na: 60%）の GTS 相の格子定数は、a = 7.77 Å および α =88.9°であった。シェラーの式を用いて 100 ピーク幅から求めた粒子サイズは 10.2 nm であり、さらに、Figure 4-2 の TEM 観察においても平均粒径サイズは約 10 nm のナノ粒子集合体が生成されていることがわかった。原子吸光分析により化学組成を評価したところ、Na 仕込組成 z = 0.6（Na: 60%）の試料は $Na_{2.7}K_{1.4}Ti_{3.5}Si_{3.5}O_{16}\cdot yH_2O$ であった。組成式の Na と K の物質量比と Na と K の仕込組成比はほぼ一致している。ただし、Ti に比べてアルカリ金属がわずかに欠乏している場合は、H^+イオンが取り込まれていることを示す。

b) 仕込み組成比：$(Na_z+K_{1-z})_2O:TiO_2:SiO_2:H_2O$ = 18：3.2：10：675, {$(Na_z+K_{1-z})_2O/TiO_2$ = 5.63, TiO_2/SiO_2 = 0.32} の場合

Figure 4-3 に Na 仕込組成 z = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0（Na: 0～100%）で合成した試料の XRD パターンを示す。すべての試料について GTS 単相として指数付け出来た。三方晶系として求めた格子定数 a および単位格子体積 V は、Na 仕込組成（z）の増加とともに増大した。α の値は約 89°であるが、Na 仕込組成 z = 0.5 の時、最も小さくなった（Figure 4-4）。シェラーの式から求めた粒径は、Na 仕込組成 z = 0（K: 100%）の試料では粒径約 8 nm を示し、Na 仕込組成（z）の増加に伴いほぼ単調に増加し、Na 仕込組成 z = 1（Na: 100%）の試料では粒径約 13 nm を示した（Figure 4-4）。Na 仕込組成 z = 0～1 の試料について、原子吸光分析より求めた組成式を Table 4-4 に示す。いずれの試料においても Si が過剰に含まれていた。そこで、試料の均一性を調べるため、^{29}Si-NMR を測定した。Figure 4-5 は、Na 仕込組成（z）= 0（Na: 0%）, 0.5（Na: 50%）および 1.0 （Na: 100%）の試料における ^{29}Si-NMR スペクトルを示す。化学シフトの基準として Si ゴムを用いた。いずれの試料において、-85 ppm 付近にピークが見られた。Figure 4-6 の論文（Mari Lou Balmer et al., 1997）を参照し

た結果、これらの値は、Ti が 4 配位した Si の化学シフトとほぼ対応している。また-78 ppm 付近に非常に弱いピークを示した。Na 組成比（z）の増加に伴い、化学シフトが低磁場側にシフトしている事がわかった。なお、未反応の非晶質 SiO_2 が残っている場合、-100～-110 ppm 付近にピークが見られるが、いずれも合成した試料には未反応の SiO_2 によるピークは見られなかった（Figure 4-5）。参考として、Figure 4-7 はブルガリア科学アカデミーで合成された Na 仕込組成比（z） ＝0 （Na: 0%）および 1.0（Na: 100%）の試料の ^{29}Si-NMR スペクトルである。これらの試料では、-73.87 と-81.82 ppm にそれぞれピークが見られた。

4-4-2 Na-GTS型多孔性珪チタン酸塩の合成

（a） 仕込み組成比：Na_2O：TiO_2：SiO_2：H_2O ＝ 12.8～44.8：3.2：10：675の場合

Figure 4-8 に合成した試料の XRD パターンを示す。合成処理温度 100 ℃の時、Na_2O/TiO_2 = 4 および 5.6 において単相の Na-GTS が合成できた。Na_2O/TiO_2 = 8 および 9 では、AM-2 のピークが見られた。合成処理温度 120 ℃の時 Na_2O/TiO_2 = 4～5.6 において Na-GTS のピークおよび他の珪チタン酸塩のピークが混在しているが、ピークがブロードなため、決定が困難であった。Na_2O/TiO_2 = 8 では AM-2 のピーク、Na_2O/TiO_2 = 10 では CST のピークが見られた。合成処理温度 150 ℃の時 Na_2O/TiO_2 = 5.6～8 では Na-GTS のピークは見られたがブロードなピークを示した。Na_2O/TiO_2 = 11 および 14 では AM-2 のピークが見られた。合成処理温度 200 ℃の時、Na_2O/TiO_2 = 5.6～8 では CST のピークが見られた。Na_2O/TiO_2 = 10～14 では CST および natisite のピークが見られた。

（b） 仕込み組成比：Na_2O：TiO_2：SiO_2：H_2O ＝ 15.4～25.1：0.6～8.1：10：675 （Na_2O/TiO_2 ＝ 3.1～25.7，TiO_2/SiO_2 ＝ 0.06～0.81）

の場合

Figure 4-9 より、合成処理温度 100 ℃において、Na_2O/TiO_2 および TiO_2/SiO_2 を変化させて実験を行った。TiO_2/SiO_2 = 0.06, 0.18, 0.53 および 0.81 の試料では Na-GTS と AM-2 のピークが見られた。Figure 4-10(a) に Na_2O/TiO_2 仕込組成比における温度依存性、Figure 4-10(b) に Na_2O/TiO_2 仕込組成比における TiO_2/SiO_2 仕込組成比依存性の生成図を示す。単相の Na-GTS は、合成処理温度 100 ℃、Na_2O/TiO_2 = 4～5.6 および TiO_2/SiO_2 = 3.2 の狭い領域で合成することがわかった。

4-4-3 K-GTS型多孔性チタン酸塩 $\{K_3H[(TiO)_4(SiO_4)_3]\cdot 3H_2O\}$の合成

Figure 4-11, 4-12 および 4-13 に、4-3-3（a）～（d）の仕込組成比で合成した試料の XRD パターンを示す。仕込組成比 TiO_2/SiO_2 = 0.25 において、K_2O/TiO_2 = 3 では非晶質を示し、K_2O/TiO_2 = 3.5～8 ではほぼ AM-2 相となった(Figure 4-11)。仕込組成比 TiO_2/SiO_2 = 0.32 において、K_2O/TiO_2 = 2, 3 および 13 では非晶質を示し、K_2O/TiO_2 = 4～6 ではほぼ AM-2 相、K_2O/TiO_2 = 7～10 では単相の K-GTS を示した。K_2O/TiO_2 = 11 および 12 では K-GTS 以外のピークが観察された（Figure 4-12）。仕込組成比 K_2O/TiO_2 = 5 および 24、TiO_2/SiO_2 =0.07～0.32 では、AM-2 相と GTS 相が混在して観察された(Figure 4-13)。Figure 4-14 に仕込組成比 K_2O/TiO_2 における仕込組成比 TiO_2/SiO_2 の依存性を示す。単相の K-GTS についても、TiO_2/SiO_2 = 0.32, K_2O/TiO_2 = 7～10 の狭い領域でしか合成できない事がわかった。

4-4-4 GTS型 $Na_{2.7}K_{1.4}Ti_{3.5}Si_{3.5}O_{16}\cdot yH_2O$ の TG-DTA

TG-DTA: Figure 4-15 は、$Na_{2.7}K_{1.4}Ti_{3.5}Si_{3.5}O_{16}\cdot yH_2O$（$z$ = 0.6）の TG-DTA および DTG 曲線を示す。13.7 mmHg の水蒸気圧下（25 ℃）で保存した試料の DTA 曲線は、90, 210 および 270 ℃付近に吸熱ピークを示した。

TG 曲線は 600 ℃まで重量減少し、600 ℃以降はほぼ一定になった。TG-DTA から見積もった式量当たりの水は、14 分子であった。次に、$Na_{2.7}K_{1.4}Ti_{3.5}Si_{3.5}O_{16}\cdot 14H_2O$ の熱安定性を調べるため、それぞれ 100, 200, 300 および 400 ℃まで TG-DTA 測定（昇温速度 3 ℃/min）を行ない、TG-DTA 測定後に回収した試料の XRD パターンを Figure 4-16 に示す。100, 200 および 300 ℃で熱処理した試料は結晶性が保たれているが、400 ℃で熱処置した試料については非晶質になることが分かった。

脱水－吸水挙動：200 ℃以下の工場排熱などが無駄に捨てていることから、これを有効利用するための蓄熱剤として使えるかどうかを検討するため、200 ℃以下で脱離する水について調べた。Figure 4-17 は $Na_{2.7}K_{1.4}Ti_{3.5}Si_{3.5}O_{16}\cdot 14H_2O$（$z = 0.6$）の試料における室温～200 ℃までの TG-DTA 曲線（昇温および降温速度は 3 ℃/min）を示す。TG 曲線は 200 ℃まで約 20 %の重量減少を示し、DTA 曲線は 78 ℃でブロードなピークを示した。次に、この TG-DTA 測定後の試料を加熱前の質量に回復するまで水蒸気圧一定（13.7mmHg）とした密閉容器内で保持した時の質量変化を Figure 4-18 に示す。重量は数時間以内に急激に増加し、約 20 時間で加熱前の質量に回復した。同様に TG-DTA 測定および水和処理を 7 回繰り返した時の TG-DTA 曲線を Figure 4-19 に示す。TG 曲線は、サイクルのプロセスでほぼ同じ脱水挙動を示した。また、7 回の脱水－水和のサイクルを繰り返した試料の XRD パターンには明らかな違いは見られなかった（Figure 4-20）。結晶性を保った可逆的な水和－脱水サイクルが確認された。

4-4-5　GTS 型 $Na_{2.5}K_{1.4}Ti_{3.9}Si_{3.2}O_{16}\cdot yH_2O$ および $Na_{4.3}Ti_{3.8}Si_{3.1}O_{16}\cdot yH_2O$ の TG-DTA と水和熱測定

TG-DTA: Na 仕込組成 $z = 0.5$（Na: 50%）および Na 仕込組成 $z = 1.0$（Na: 100%）の試料について、TG-DTA 測定（昇温および降温速度 10 ℃/min）を行なった結果を Figure 4-21 に示す。Na 仕込組成 $z = 0.5$（Na: 50%）の

試料では、100 ℃付近および 200 ℃付近に急激な質量減少が見られる。600 ℃以上でほぼ一定の値（含水率 26wt.%）を示した。600 ℃までの重量減少を全て水和水によるものであると仮定すると水 11.4 分子に相当する。DTG 曲線は 89 ℃および 215 ℃、DTA 曲線は 97 ℃および 219 ℃にピークを示した。666 ℃付近のピークは、脱水により生成した非晶質相の結晶化によると考えられる。Na 仕込組成 $z = 1.0$（Na: 100%）の試料においても、100 ℃と 200 ℃付近に急激な質量減少がみられた。600 ℃以上でほぼ一定の値（含水率 32 wt.%）となった。600 ℃までの重量減少を全て水和水によるものであると仮定すると水 14.3 分子に相当する。DTG 曲線は 95 ℃および 240 ℃、DTA 曲線は 101 ℃および 243 ℃にピークを示した。668 ℃付近のピークは、脱水により生成した非晶質相の結晶化によると考えられる。

脱水-水和：40 ℃から 120 ℃まで 20 ℃間隔で脱水温度を変化させ、各脱水温度における水和熱測定を行った（Figure 1-7, 1-8）。測定前に、試料を 25 ℃の飽和 NH_4Cl 水溶液で平衡化した 13.7mmHg の水蒸気圧下に保持した。（1）試料を各脱水温度で脱水した後、（2）水和熱測定で試料を水和させた後、（3）密閉容器に保存し、試料を飽和状態にする、というサイクルを 2 回繰り返した場合の試料の脱水－水和による質量変化を示す（Figure 4-26）。測定前の質量を 100%として、脱水後の質量を「○」、水和後の質量を「□」でプロットした。水和後の質量は水和開始後、約 1 時間後の値である。脱水後の質量と水和後の質量の差を水和量とした。脱水量はサイクルの 1 回目と 2 回目についても温度上昇に伴い単調に増加した。各脱水温度において水和量は、Na 仕込組成 $z = 0.5$（Na: 50%）の試料では約 10%、Na 仕込組成 $z = 1.0$（Na: 100%）の試料は約 12～13%程度であった（Figure 4-22）。Figure 4-22 に示す大気中の水和過程と比較すると、2 種類の水和水が存在することが示唆された。水和する水には、真空中で 15 分以内に急速に水和されるものと、24 時間かけてゆっくりと水和されるものである。

水和エンタルピー：Figure 4-23 に脱水温度 t_d（℃）と水和エンタルピーの関係を示す。ここでいう水和エンタルピーとは、各温度で脱水した試料について、熱量計で水和させたときの積分モル水和エンタルピーである。これは、脱水させた試料へ、水が 1 mol 水和したときの平均の発熱量を表す。Na 仕込組成 z = 0.5（Na: 50%）および z = 1.0（Na: 100%）の試料は、80 ℃以上で真空排気すると、約 55 kJ/mol の水和エンタルピーを示した。Na-A 型ゼオライトは、80 ℃以上で脱水すると、約 63 kJ/mol の水和エンタルピーを示すことが報告されている（Mizota et al., 2000）。本試料の水和エンタルピーは A 型ゼオライトよりも低い値を示すが、25 ℃における自由水の蒸発エンタルピー、44 kJ/mol よりは高い値を示すことがわかった。以上の結果から水蒸気圧一定とした密閉容器内で保持した Na-GTS 中には 3 種類の水が存在し、真空排気 120 ℃以下で脱水した水には、水和した水と水和しなかった水の 2 種類が存在すると考えられる。Na 仕込組成 z = 1.0（Na: 100%）の試料の TG 測定した結果から求めた水 14.3 分子のうち相対質量変化から計算すると、水和した水 6.1 分子は 55 kJ/mol 程度の水和エンタルピーを示す水なので、GTS 骨格構造に吸着した水ではないかと考えらる。また、水和しなかった水 4.2 分子については、試料の TEM 画像（Figure 4-2）より、微粒子の隙間に穴らしきものがあることが確認されたので、ナノ粒子間に毛管凝縮した水、または表面吸着した水ではないかと考えられる。真空排気 120 ℃以上で脱水する水 4 分子は、交換性陽イオンに配位した水と考えられます。この値は、構造解析より、Na^+ に配位している H_2O 分子の最大数が、6 分子なので、妥当な値と思われる。

熱交換容量：Figure 4-24 に脱水温度 t_d（℃）と熱交換容量 Q（kJ/kg）の関係を示す。GTS 型珪チタン酸塩試料の熱交換容量は式（2）によって求めた。Q 値を Na 仕込組成 z = 0.5（Na: 50%）および z = 1.0（Na: 100%）の試料と Na-A について示した。いずれの試料においても、脱水温度の上昇に伴い熱交換容量が大きくなった。脱水温度（t_d）100 ℃では、Na 仕込組成 z = 0.5（Na: 50%）の Q 値は、約 300 kJ/kg 程度をしめし、Na 仕

込組成 z = 1.0（Na: 100%）の Q 値は、約 380 kJ/kg 程度を示した。脱水温度（t_d）100 ℃における Na-A の Q 値は、475 kJ/kg であり、前者は後者よりも蓄熱能力がかなり低いことがわかった。

4-5 まとめ

単相の Na-GTS は、合成処理温度 100 ℃, 仕込組成比 TiO_2/SiO_2 = 0.32, Na_2O/TiO_2 = 4 および 5.6 の条件で合成できた。また、単相の K-GTS は、合成処理温度 200 ℃の時、仕込組成比 TiO_2/SiO_2 = 0.32, K_2O/TiO_2 = 7～10 の条件で合成できた。これより、Na-GTS および K-GTS は狭い領域でしか合成できないことがわかった。直径約 10 nm の GTS 型 $Na_{2.7}K_{1.4}Ti_{3.5}Si_{3.5}O_{16}\cdot 14H_2O$ を大気中、相対湿度 79%で、25～200 ℃の熱サイクルにおける可逆的な脱水と水和が観察された。GTS 型 $Na_{2.5}K_{1.4}Ti_{3.9}Si_{3.2}O_{16}\cdot 11.4H_2O$（Na 仕込組成 z = 0.5）および $Na_{4.3}Ti_{3.8}Si_{3.1}O_{16}\cdot 14.3H_2O$（Na 仕込組成 z = 1.0）について、40～120 ℃で真空排気して脱水した試料の水和熱を測定した。その結果、$Na_{4.3}Ti_{3.8}Si_{3.1}O_{16}\cdot 14.3H_2O$（Na 仕込組成 z = 1.0）の試料では、含有する約 14.3 分子のうち約 10.3 分子の水分子が真空排気中 120 ℃で脱離し、水和熱測定の過程でその試料を水和処理した結果、約 6.1 分子の水分子しか復水できず、一旦脱離した水分子は水和後に完全には試料中に復水しないことが分かった。交換性陽イオン Na^+1 個には水 6 分子が配位していることを考慮すると、次の 3 種類の状態の水が存在することを示唆している:①真空排気中 120 ℃以上で脱離した結合力の比較的強い水分子で、交換性陽イオン Na^+に配位している水約 4 分子；②真空排気中 120 ℃以下で脱離した結合力の比較的弱い水で、Na^+に配位している水約 2 分子に加え、Na^+に配位せずに細孔内でフレームワーク酸素と水素結合した水約 4.1 分子；③同じく真空排気中 120 ℃以下で脱離した水で、ナノ結晶粒子間に毛管凝縮あるいは表面吸着した水約 4.2 分子。真空排気 120 ℃まで細孔内に吸着していた水（上記②に対応する水）の水和エンタルピーは約 55 kJ/mol であり、粉末試料中に含まれている水のすべてが細孔

内に吸着されているA型ゼオライトの値（約63 kJ/mol）と同程度であった。これは、Na-GTS粉末試料において上記③に対応する水の存在の妥当性を示している。このように細孔内に吸着されていない水が約30%含まれているNa-GTS粉末試料は、A型ゼオライトと比較して実質的な含水率が低いことがわかった。求めた水和量と水和熱から実質的な熱交換容量を計算すると、脱水温度100 ℃における熱交換容量は、Na-GTSでは382 kJ/kg、Mg0.89-Aでは557 kJ/kgであり、前者は後者よりも蓄熱能力がかなり低いことがわかった。このように、Na-GTSは蓄熱剤として最適とは言えないことがわかった。

第四章の参考文献

1. Kasai, H. Maeda, K. Matsui, D. Kurnia, N. Nakayama and T. Mizota (1994) Hydration enthalpy for synthetic and cation exchanged A-type zeolites with special reference to zeolite heat pump media. Mineral. J., 17, 170-180.
2. A.Behrens, E.A., Poojary, D.M. and Clearfield, A. (1996) Syntheses, crystal structures, and ion exchange properties of porous titanosilicates, $HM_3Ti_4O_4(SiO_4)_3 \cdot 4H_2O$ ($M = H^+, K^+, Cs^+$), structural analogues of the mineral pharmacosiderite. American Chemical Society, 8, 1236–1244.
3. Dadachov, M.S. and Harrison, W.T.A. (1997) Synthesis and crystal structure of $Na_4[(TiO)_4(SiO_4)_3] \cdot 6H_2O$, a rhombohedrally distorted sodium titanium silicate pharmacosiderite analogue. Journal of Solid State Chemistry, 134, 409–415.
4. Behrens, E.A. and Clearfield, A. (1997) Titanium silicates, $M_3HTi_4O_4(SiO_4)_3 \cdot 4H_2O$ ($M = Na^+, K^+$), with three-dimensional tunnel structures for the selective removal of strontium and cesium from wastewater solutions. Microporous Materials. 11, 65–75.
5. Mari Lou Balmer, Bruce C. Bunker, Li Qiong Wang, C. H. F. Peden, and Yali Su (1997) Solid-State ^{29}Si MAS NMR Study of Titanosilicates. J. Phys. Chem. B 1997, 101, 45, 9170–9179.
6. 藤原惠子，溝田忠人，中山則昭（1998）A 型ゼオライトの陽イオン交換特性および原子吸光・炎光分析における電荷バランス. 資源と素材, 114 （8), 561-566.
7. 溝田忠人，中山則昭（1998）ゼオライトの水和熱測定のための 2 つの装置および平衡水蒸気圧測定装置. Netsu Sokutei, 25,（3), 67-72.
8. T. Mizota, N. Satake, K. Fujiwara, N. Nakayama (2000) Zeolite-Water Heat-Pump System for Effective Use of Waste Heat. *Proc. of the 13th ICPWS, NRC Res. Press*, 623-630.

9. 橋口賢治, 中村洋一郎, 藤原恵子, 中山則昭, 溝田忠人（2001）ヒートポンプ蓄熱材としてのマグネシウム交換 A 型ゼオライト. 資源と素材, 117（11）, 875-879.
10. FERDOV, O. PETROV, C. LENGAUER, V. KOSTOV-KYTIN (2004) A rapid method for low-temperature synthesis of the Na analogue of the microporous titanosilicate GTS-1. J. Mater. Sci. 39, 4343-4344.
11. Kostov-Kytin, V., Ferdov, S., Kalvachev, Yu., Mihailova, B. and Petrov, O. (2007) Hydrothermal synthesis of microporous titanosilicates. Microporous and Mesoporous Materials, 105, 232–238.
12. K. Fujiwara, T. Shiode, H. Sugimoto, A. Nakatsuka, N. Nakayama, R. P. Nikolova, V. Kostov-Kytin (2010) Hydration State of GTS-type Titanosilicate $(K,Na,H)_4Ti_4Si_3O_{16}\cdot nH_2O$ Fine Particles. TOPICS IN CHEMISTRY AND MATERIAL SCIENCE, Advanced Micro- and Mesoporous Materials – 09, eds. K. Hadjiivanov, V. Valtchev, S. Mintova, G. Vayssilov, Vol. 4, 184-190.

第四章の Tableおよび Figure

Table 4-1. Preparation composition ratio of Na, K-GTS.

Composition ratio	(a)	(b)
$(Na_z+K_{1-z})_2O$	18	18
TiO_2	0.75	3.2
SiO_2	10	10
H_2O	675	675

Table 4-2. Preparation composition ratio of Na-GTS.

composition ratio	(a)	(b)
Na_2O	12.8～44.8	15.4～25.1
TiO_2	3.2	0.6～8.1
SiO_2	10	10
H_2O	675	675

composition ratio	(a)	(b)	(c)	(d)
K_2O	7.5～20.0	6.4～41.6	16	16.8
TiO_2	2.5	3.2	3.2	0.7
SiO_2	10	10	10～32	10
H_2O	675	675	675	675

Table 4-3. Preparation composition ratio of K-GTS.

Table 4-4. Composition formula of as-synthesized samples [Na atomic ratio (z) = 0～1.0].

Na atomic ratio (z)	Composition formula
0	$K_{4.4}H_{1.0}Ti_{3.1}Si_{3.5}O_{16}\cdot yH_2O$
0.25	$Na_{2.3}K_{3.1}Ti_{3.4}Si_{3.3}O_{16}\cdot yH_2O$
0.5	$Na_{2.5}K_{1.4}Ti_{3.6}Si_{3.2}O_{16}\cdot yH_2O$
0.6	$Na_{2.7}K_{1.4}Ti_{3.6}Si_{3.5}O_{16}\cdot yH_2O$
0.75	$Na_{4.0}K_{1.2}Ti_{3.7}Si_{3.0}O_{16}\cdot yH_2O$
1.0	$Na_{4.3}Ti_{3.8}Si_{3.1}O_{16}\cdot yH_2O$

Ideal composition: $A_4Ti_4Si_3O_{16}\cdot yH_2O$ (A: Na, K, H)

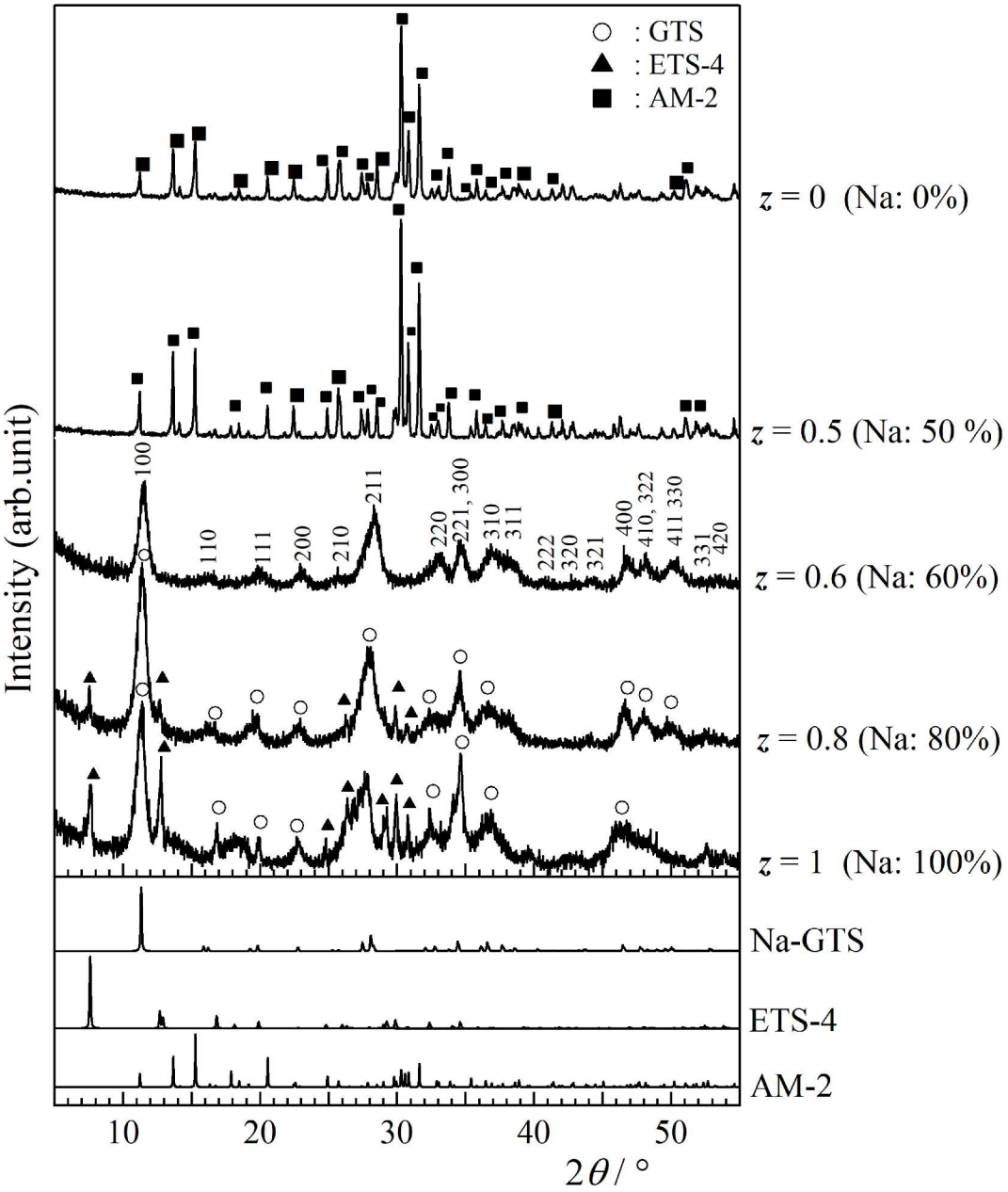


Figure 4-1. XRD patterns of as-synthesized samples (z = 0～1.0).

○ : GTS ($A_4[(TiO)_4(SiO_4)_3]\cdot 6H_2O$, A = Na, K), ▲: ETS-4 ($Na_8H_2Ti_5Si_{12}O_{38}\cdot 8.5H_2O$), ■: AM-2 ($K_2TiSi_3O_9\cdot H_2O$)

Synthesis conditions: TiO_2/SiO_2 = 0.07, $(Na_z + K_{1-z})_2O/TiO_2$ = 24, z = 0, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0, T_{Hy} = 200 ℃. The diffraction indices are labeled assuming the pseudocubic structure.

(a) (b)

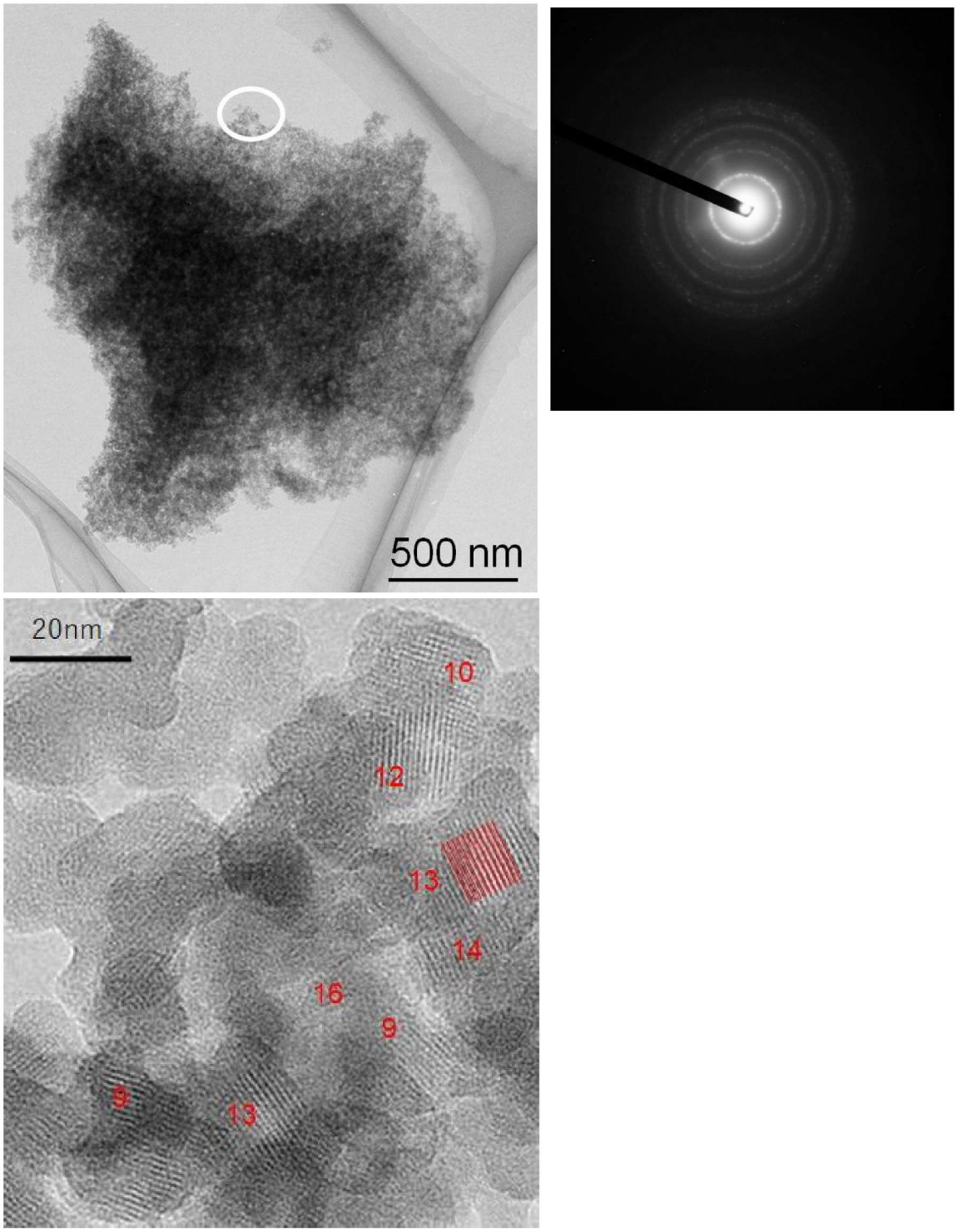


Figure 4-2. A bright field TEM image (a) and an ED pattern (b) as-synthesized sample (z = 0.6).

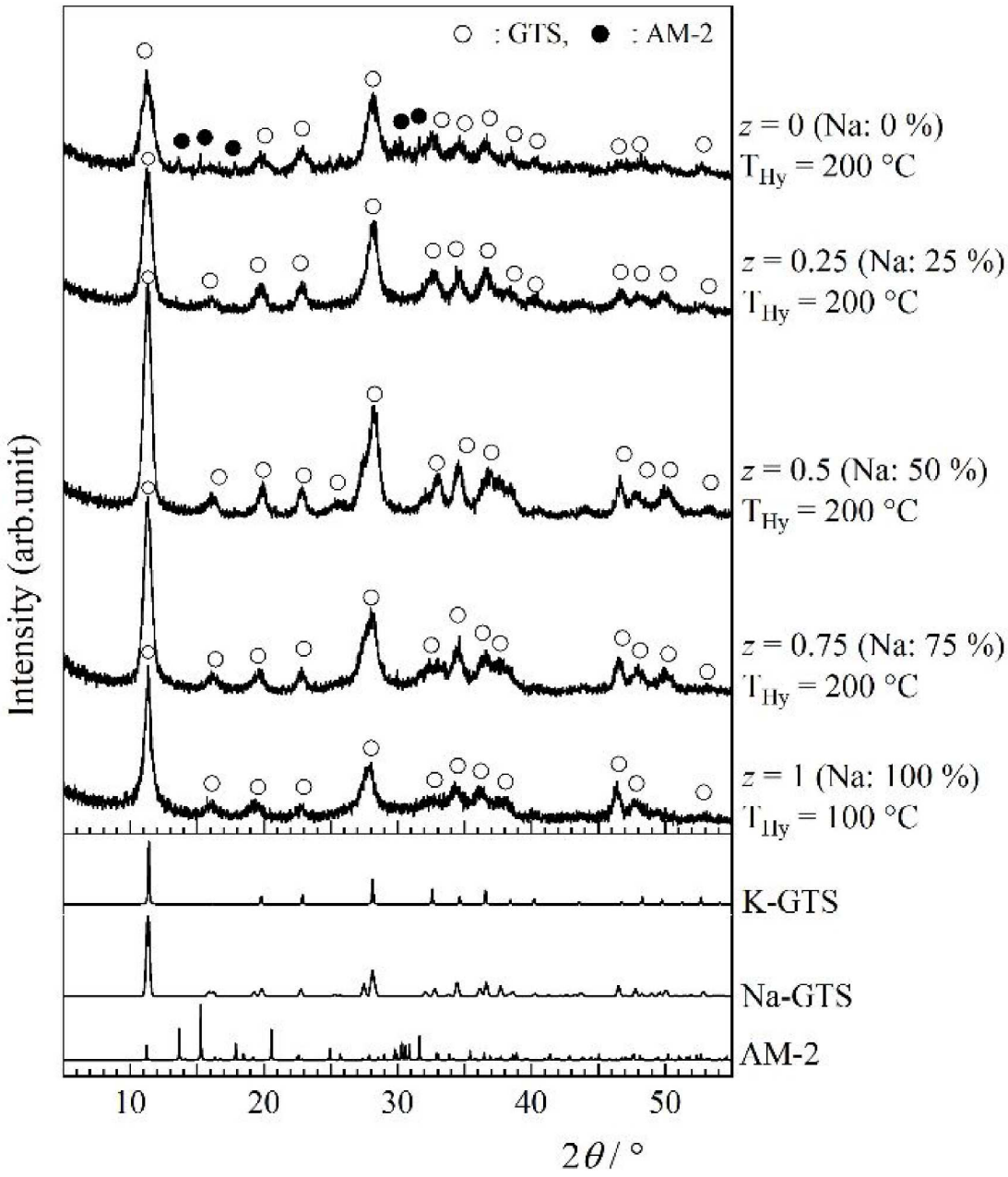


Figure 4-3. XRD patterns of as-synthesized samples.

Synthesis conditions: TiO_2/SiO_2 = 0.32, $(Na_z + K_{1-z})_2O/TiO_2$ = 5.6, z = 0, 0.25, 0.5, 1.0, T_{Hy} = 100, 200 ℃

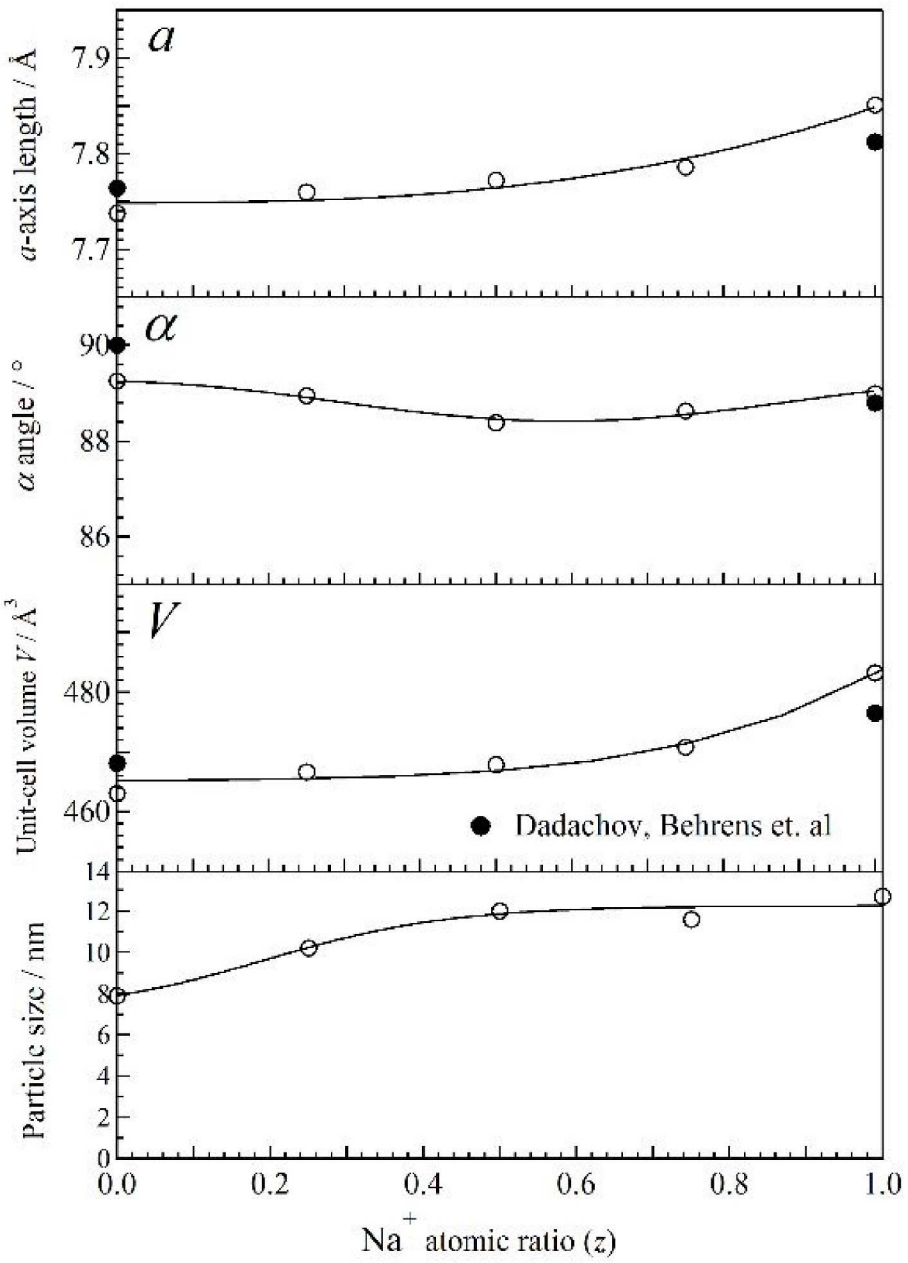


Figure 4-4. Unit-cell parameters (a, α), unit-cell volumes (V) and particle sizes as Na^+ atomic ratio (z).

Synthesis conditions: TiO_2/SiO_2 = 0.32, $(Na_z+K_{1-z})_2O/TiO_2$ = 5.6, z = 0, 0.25, 0.5, 1.0, T_{Hy} = 100, 200 ℃.

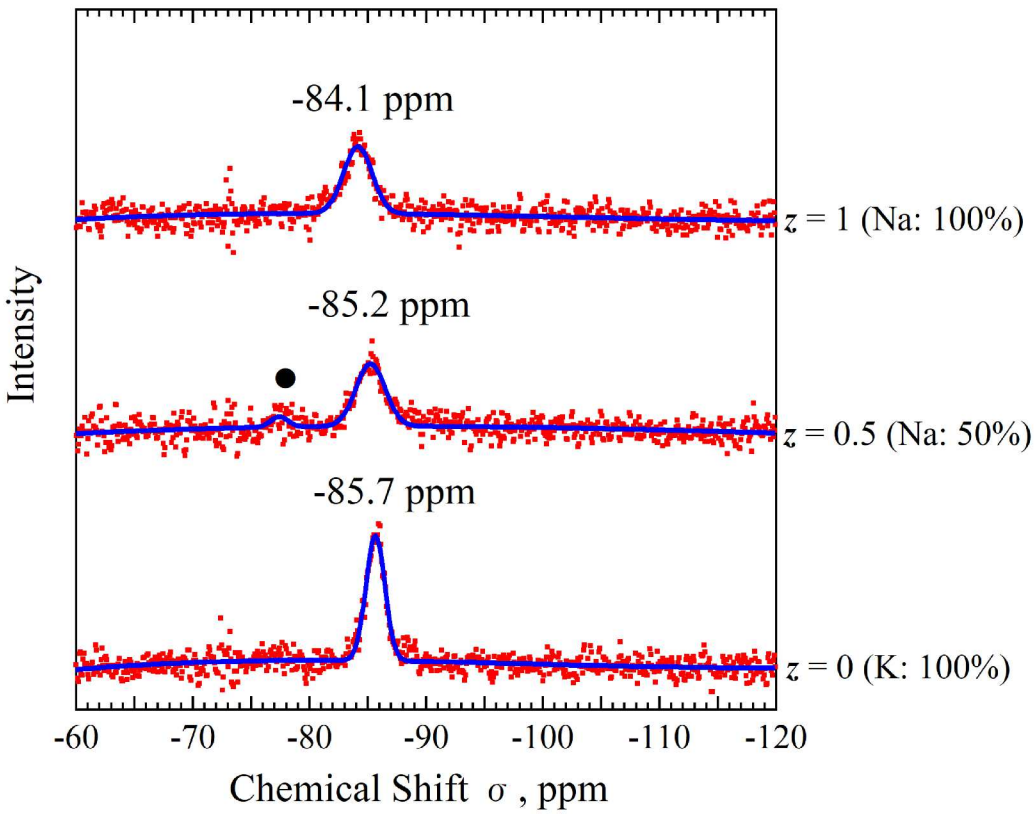


Figure 4-5. ^{29}Si-NMR spectrum of samples as Na^+ atomic ratio (z).

Na^+ atomic ratio of samples: z =0, 0.5 and 1.0.

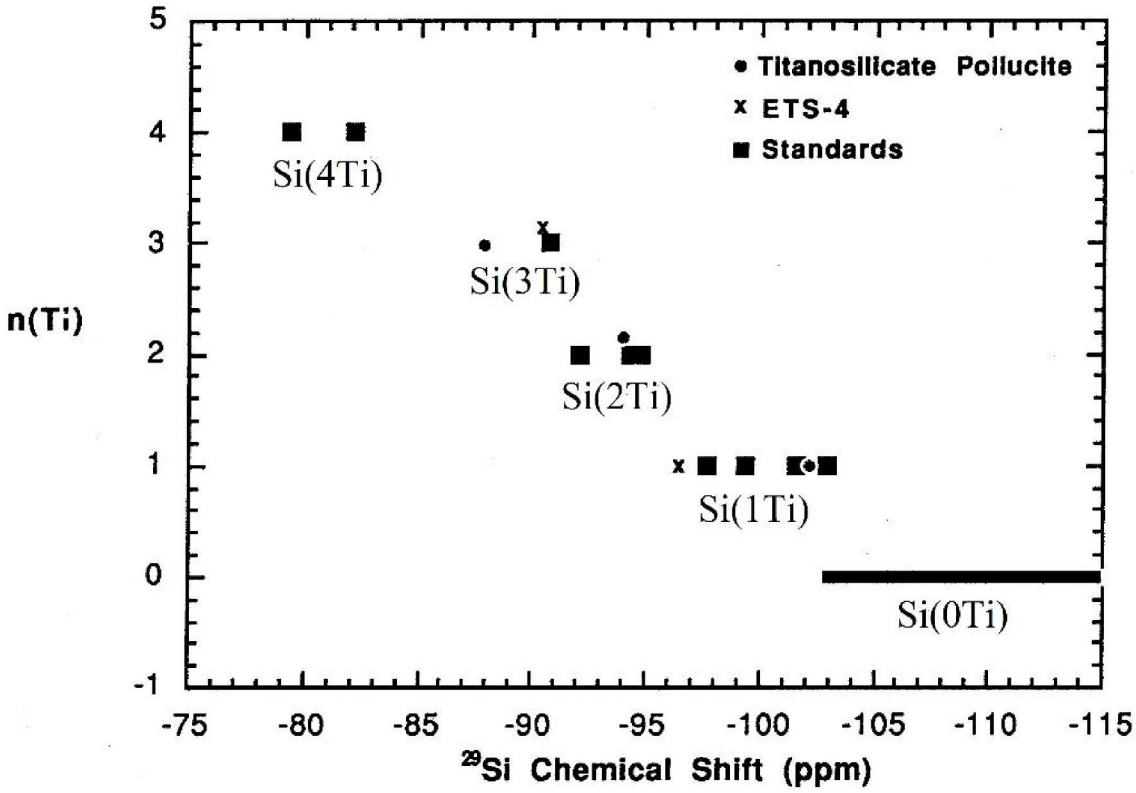
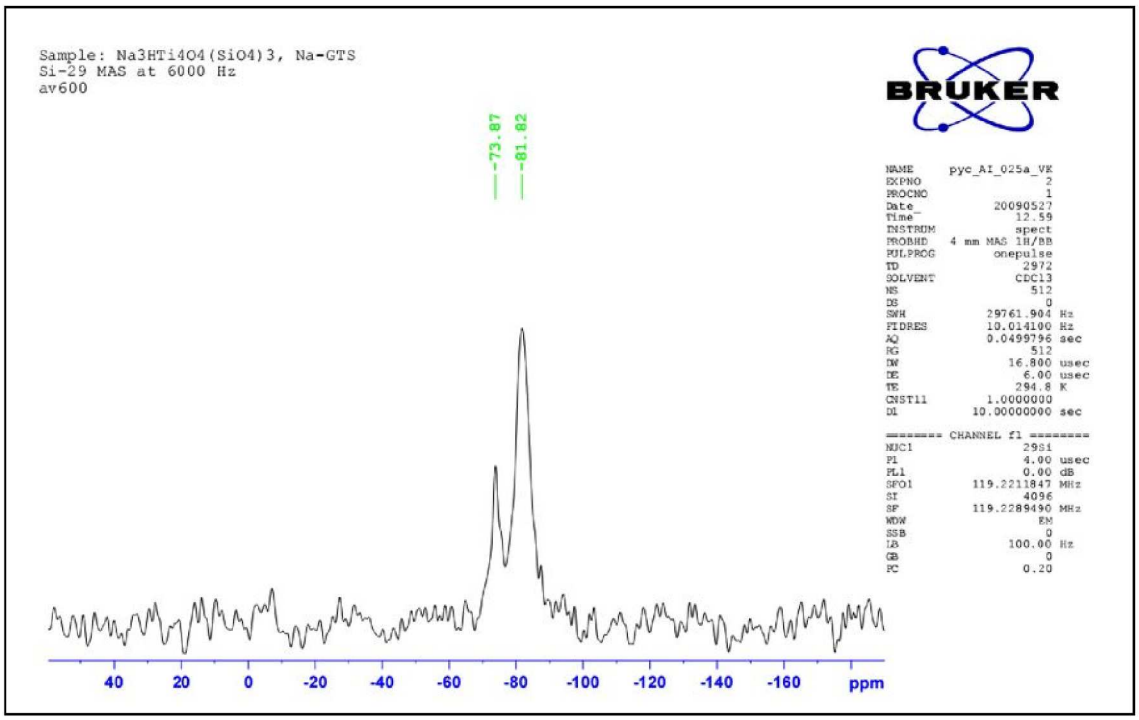


Figure 4-6. Experimental ^{29}Si NMR chemical shift as a function of the number of titanium neighbors surrounding each Si tetrahedron for titanosilicate standards, $CsTiSi_2O_{6.5}$ and ETS-4 (Engelhard formulation) (Mari Lou Balmer et al., J. Phys. Chem. B 1997, 101, 45, 9170-9179).

(a)



(b)

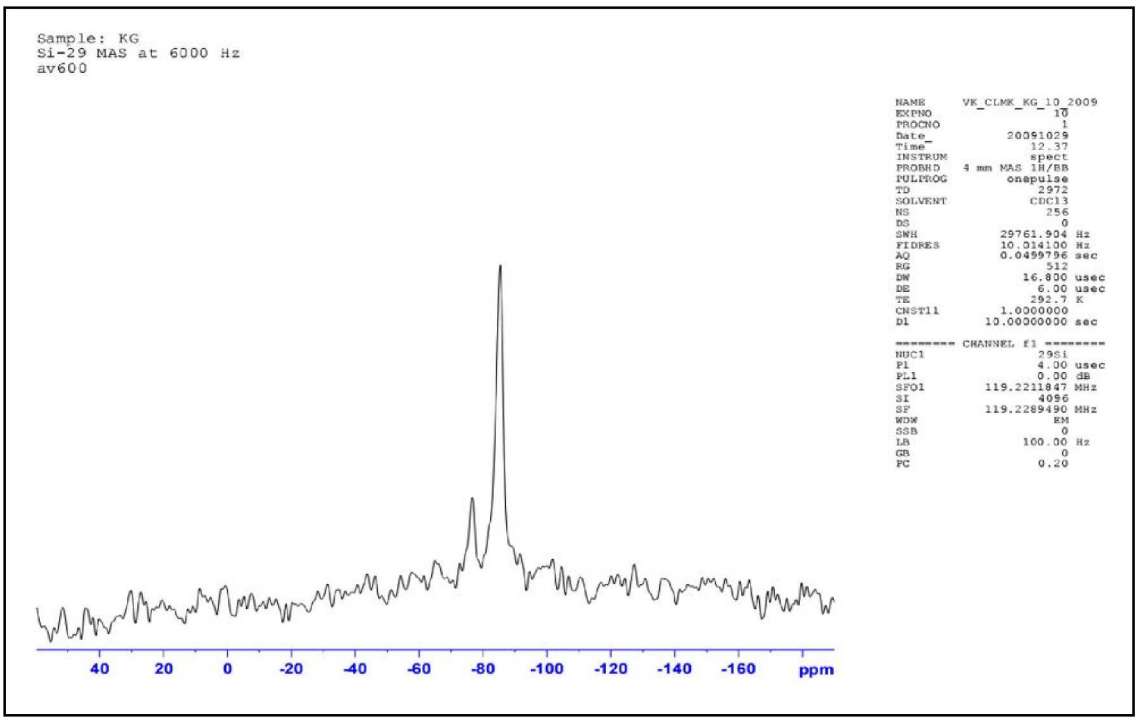


Figure 4-7. ^{29}Si-NMR spectrum of samples measured at the Bulgarian Academy of Sciences. Samples: z = 1 (a), and z = 0 (b)

Na^+ atomic ratio of samples: z =0, 0.5 and 1.0

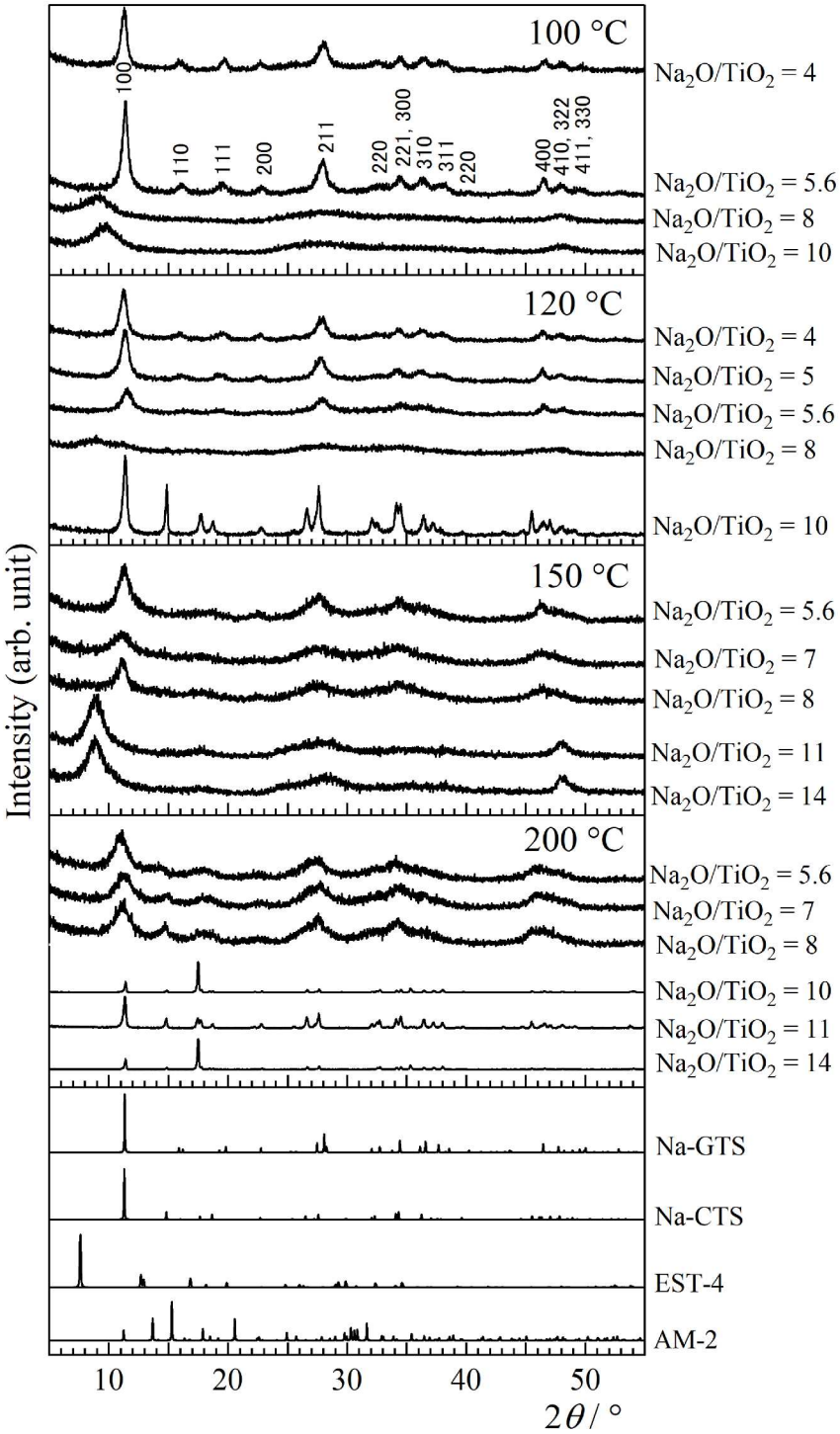


Figure 4-8. XRD patterns of as-synthesized samples.

Synthesis conditions: TiO_2/SiO_2 = 0.32, Na_2O/TiO_2 = 4～14, T_{Hy} = 100, 120, 150 and 200 ℃. The diffraction indices are labeled assuming the pseudocubic structure.

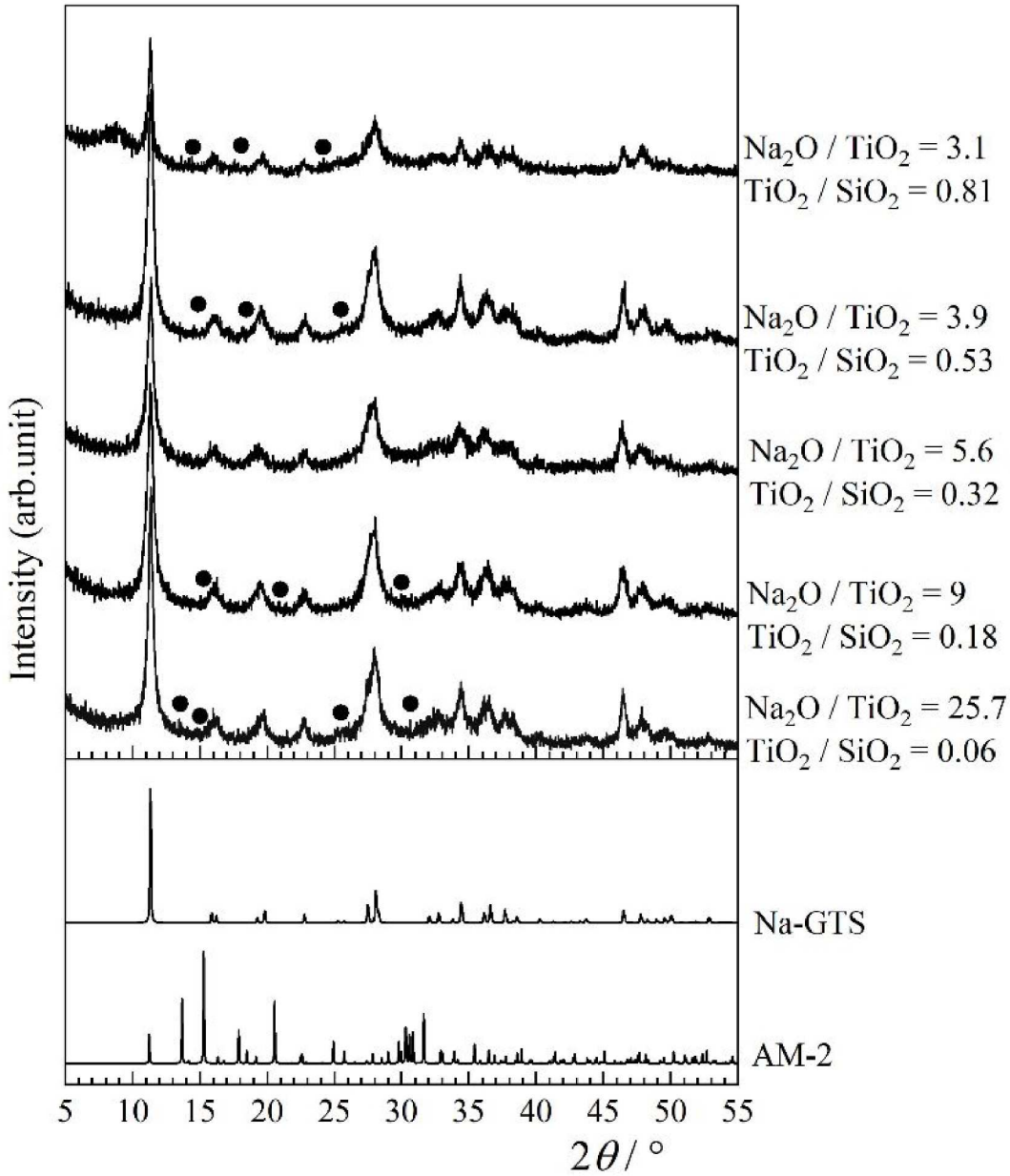


Figure 4-9. XRD patterns of as-synthesized samples.

Synthesis conditions: TiO_2/SiO_2 = 0.06～0.81, Na_2O/TiO_2 = 3.1～25.7, T_{Hy} = 100 ℃

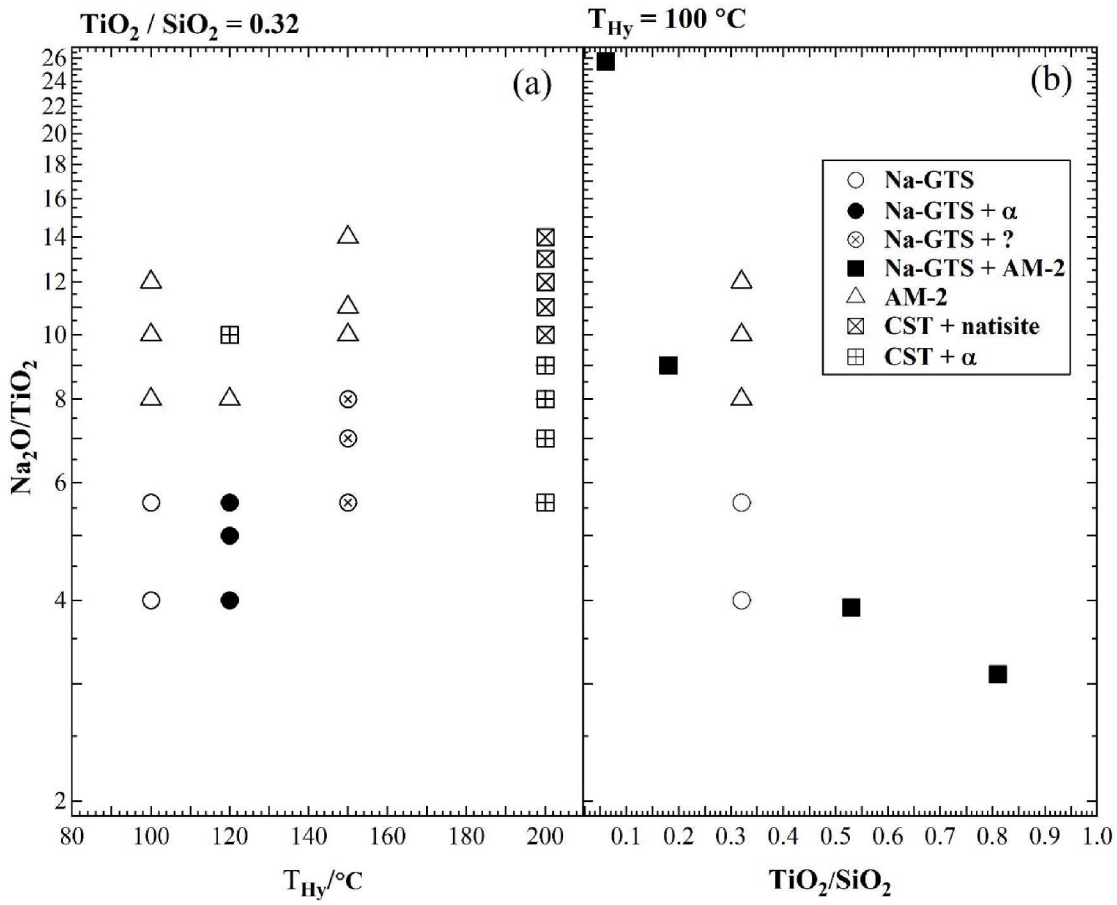


Figure 4-10. Fields of crystallization of the as-synthesized titano-silicate phases. The ordinates in (a) and (b) for Na-GTS shows Na_2O/TiO_2 atomic ratio, respectively. The abscissas for (a) and (b) show hydrothermal temperature (T_{Hy}) and TiO_2/SiO_2 atomic ratio, respectively.

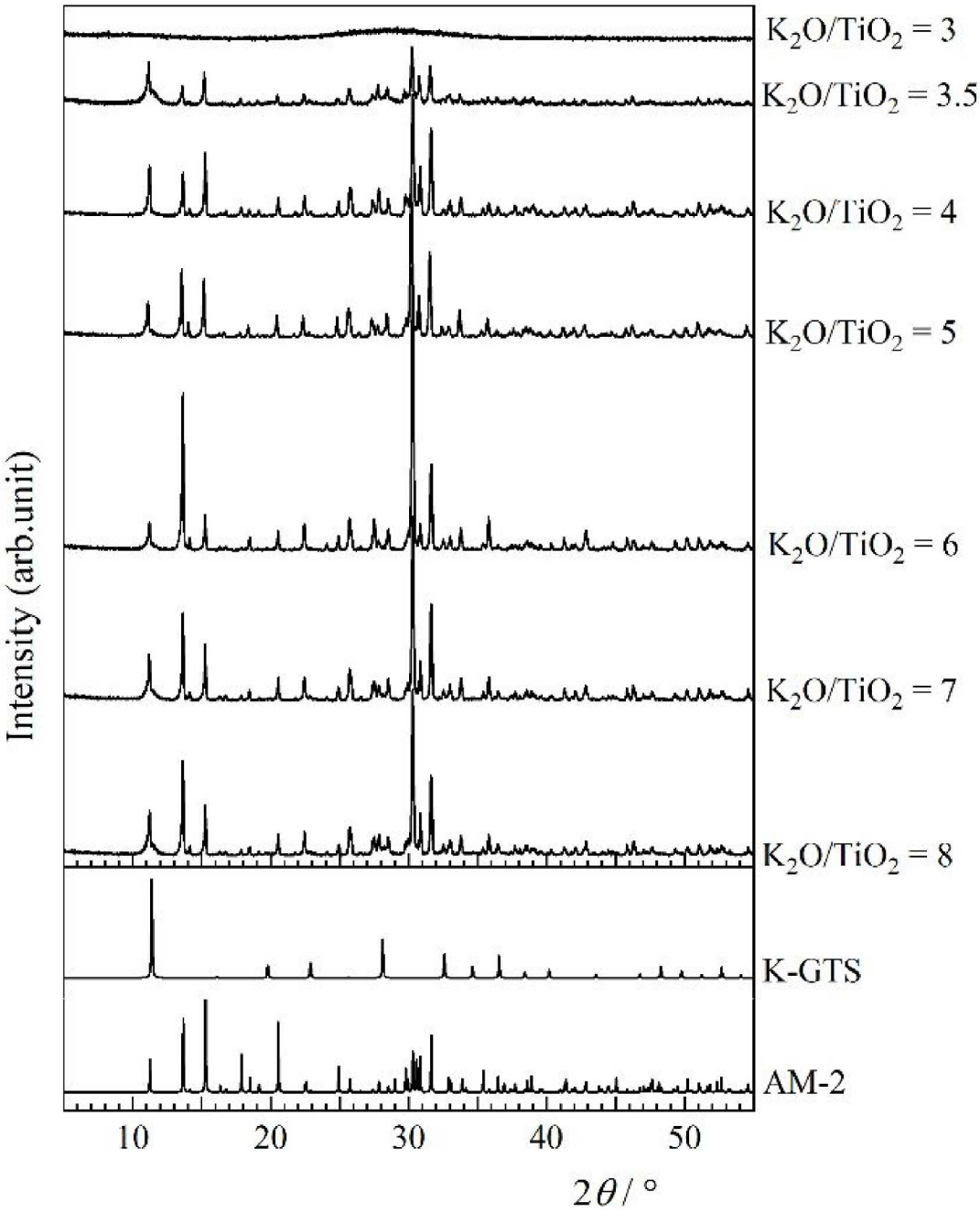


Figure 4-11. XRD patterns of as-synthesized samples.

Synthesis conditions: TiO_2/SiO_2 = 0.25, K_2O/TiO_2 = 3～24, T_{Hy} = 200 ℃

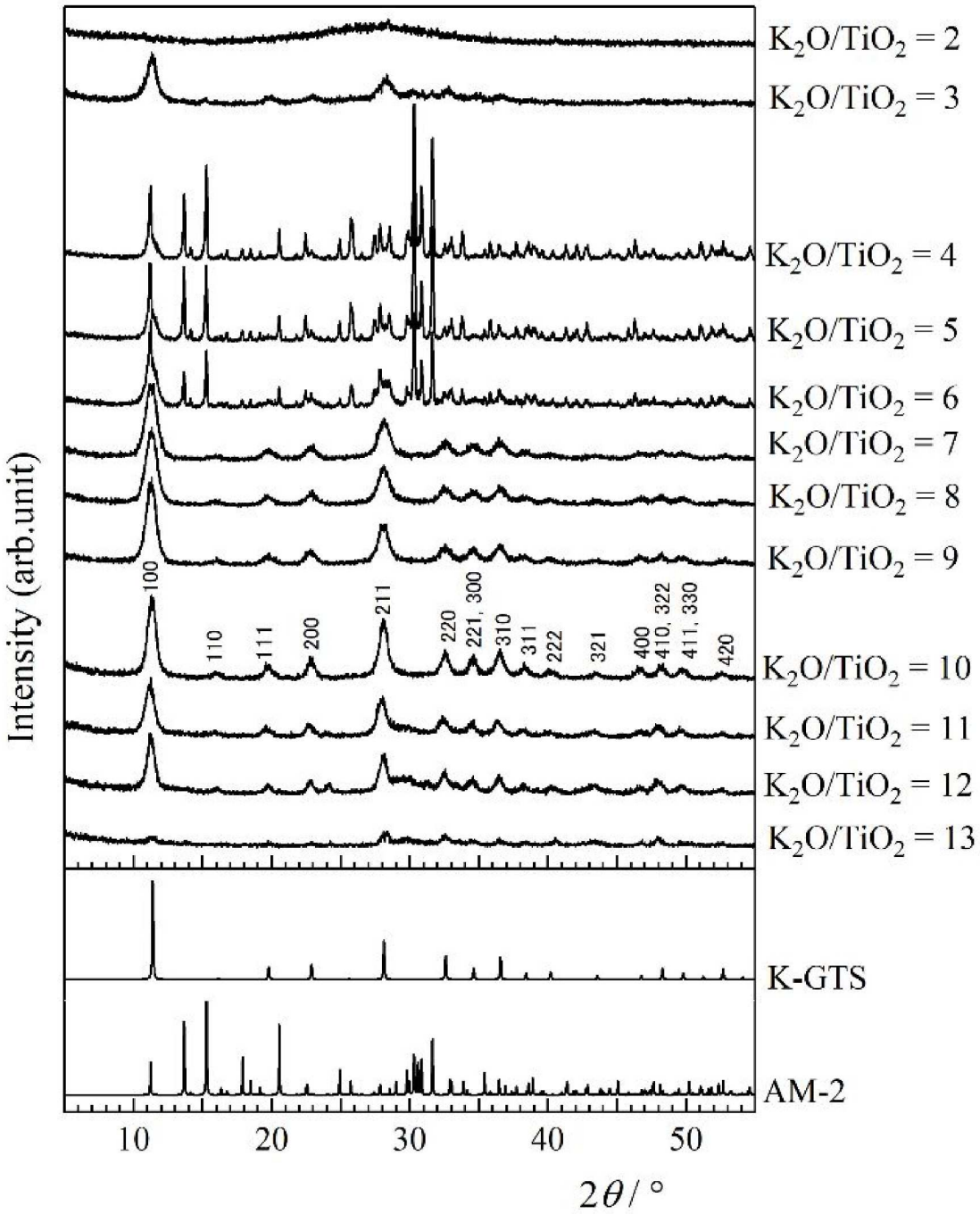


Figure 4-12. XRD patterns of as-synthesized samples.

Synthesis conditions: TiO_2/SiO_2 = 0.32, K_2O/TiO_2 = 2～13, T_{Hy} = 200 ℃

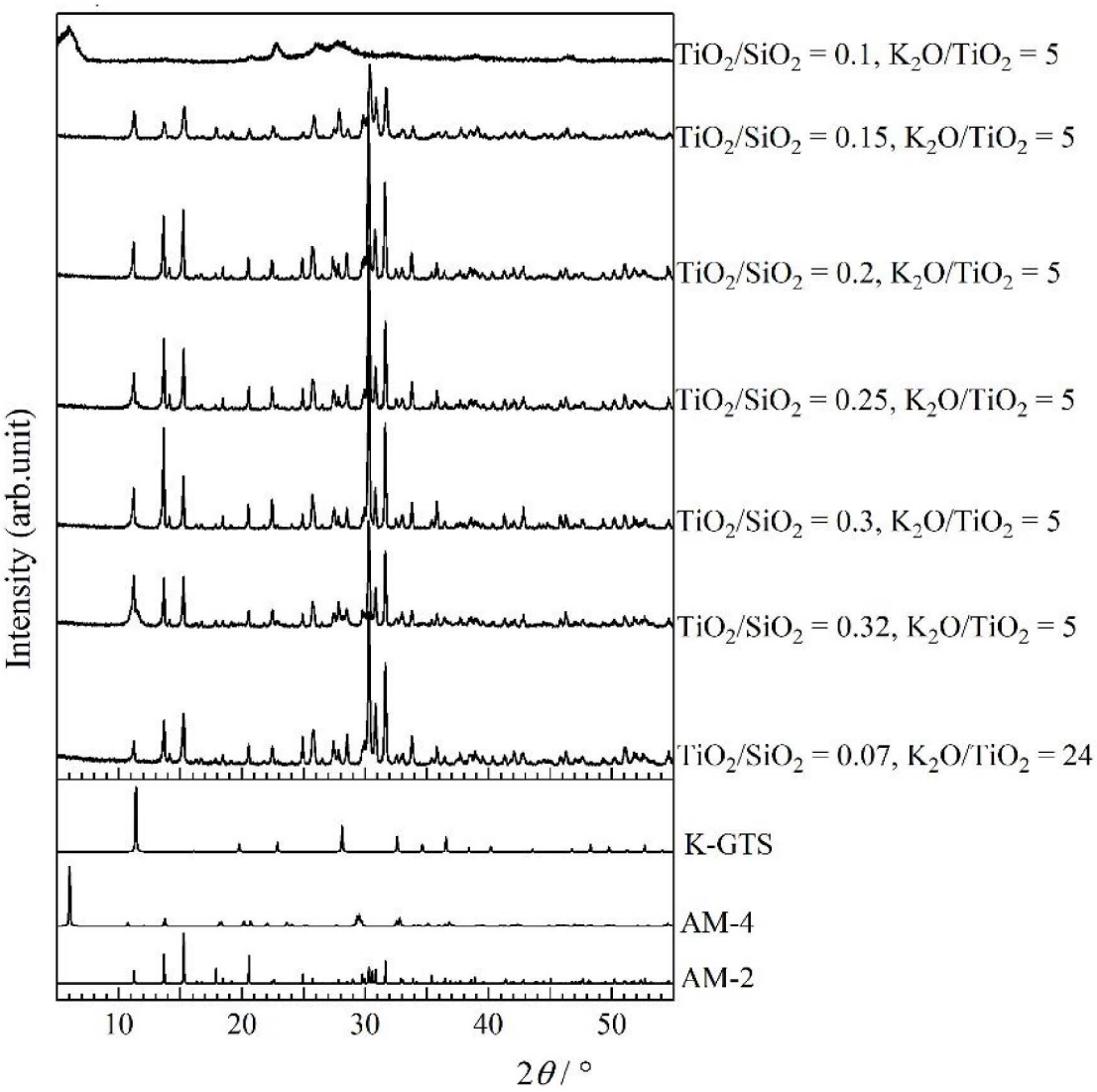


Figure 4-13. XRD patterns of as-synthesized samples.

Synthesis conditions: TiO_2/SiO_2 = 0.1～0.32, K_2O/TiO_2 = 5 および TiO_2/SiO_2 = 0.07, K_2O/TiO_2 = 24, T_{Hy} =200 ℃

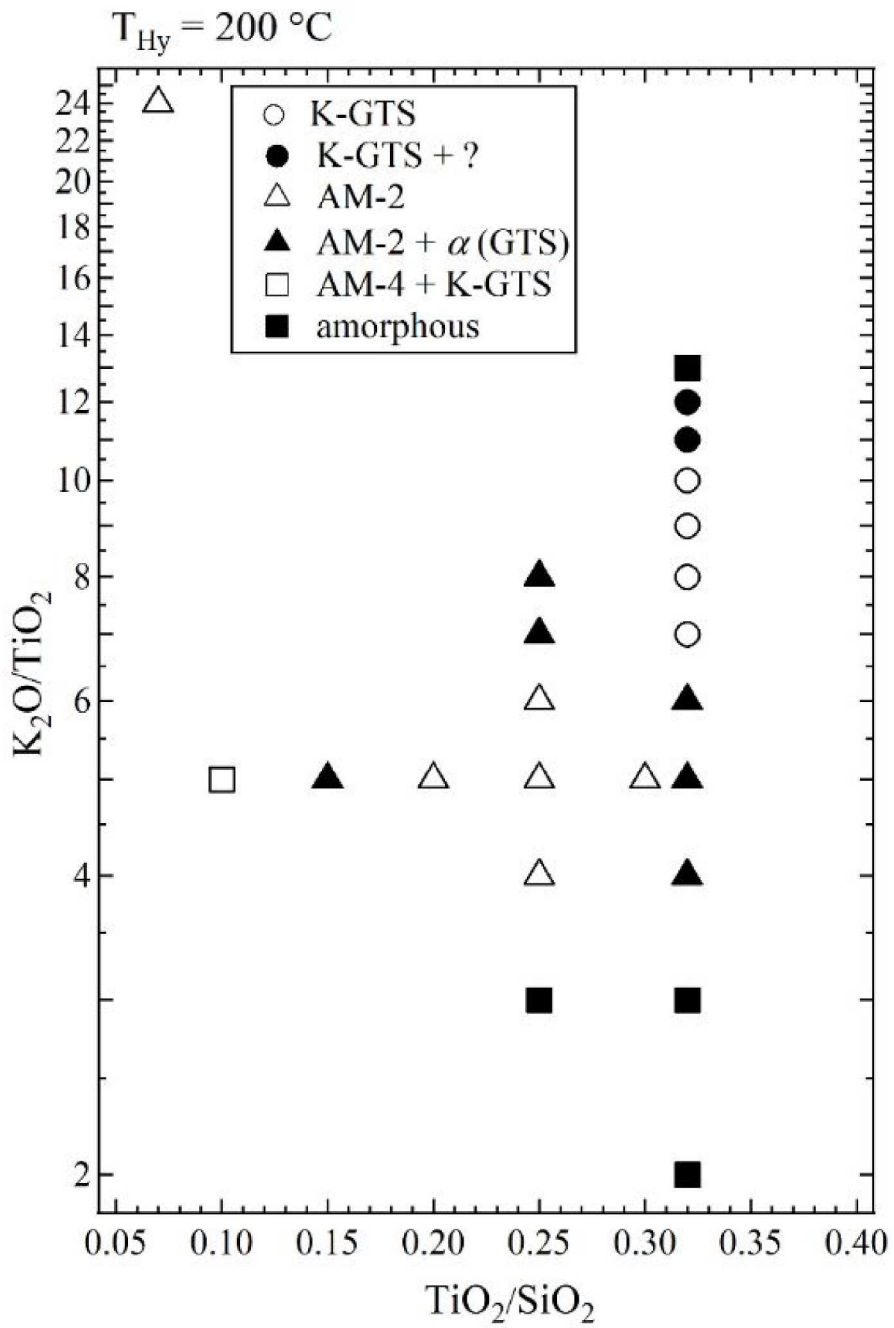


Figure 4-14. Fields of crystallization of the as-synthesized titano-silicate phases. The ordinate show K_2O/TiO_2 atomic ratio. The abscissa shows TiO_2/SiO_2 atomic ratio.

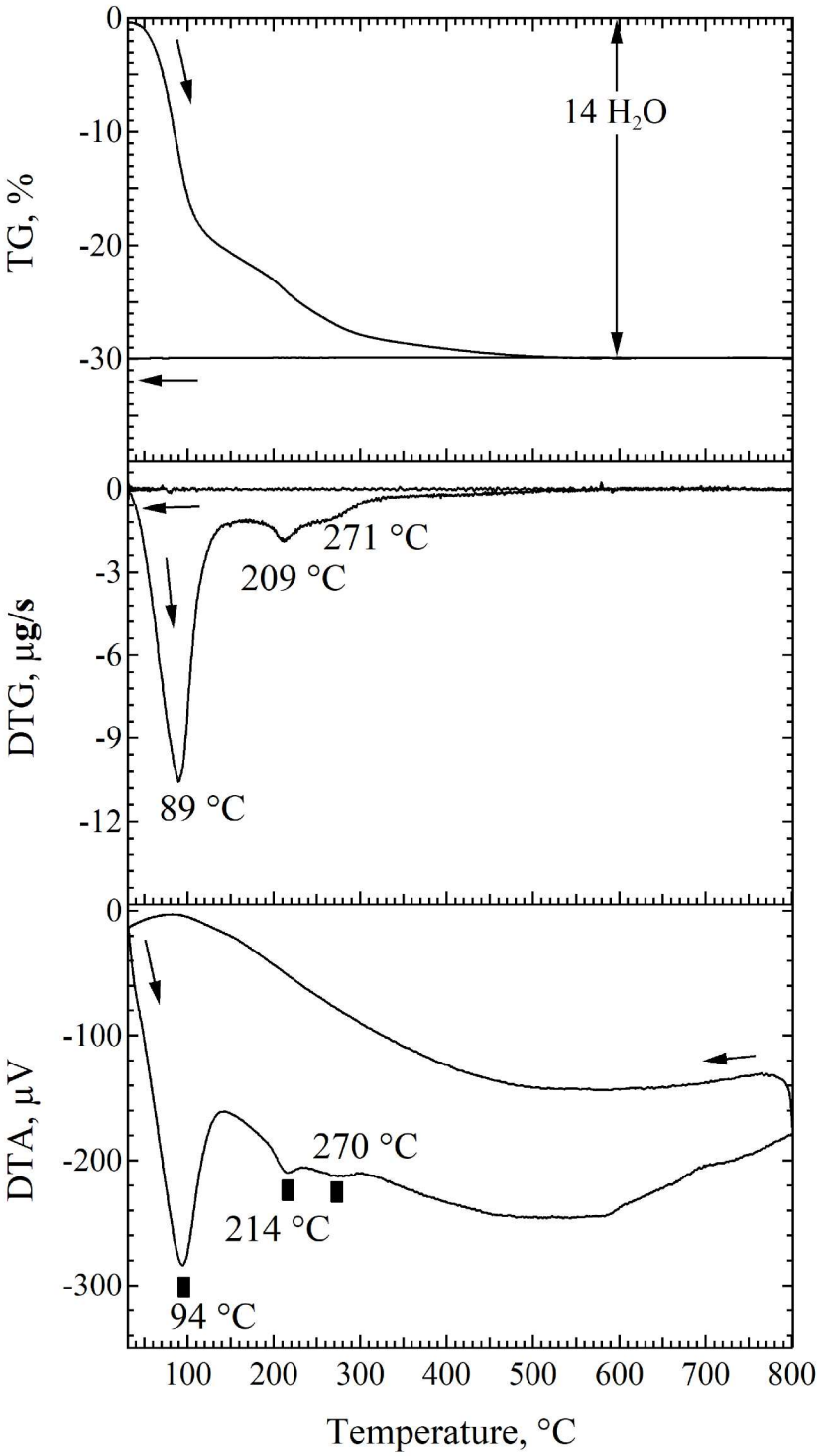


Figure 4-15. TG, DTG and DTA of GTS-type $Na_{2.7}K_{1.4}Ti_{3.5}Si_{3.5}O_{16}\cdot y\ H_2O$ (z = 0.6). The heating rate of 10°C/min and the cooling rate of 20°C/min were employed.

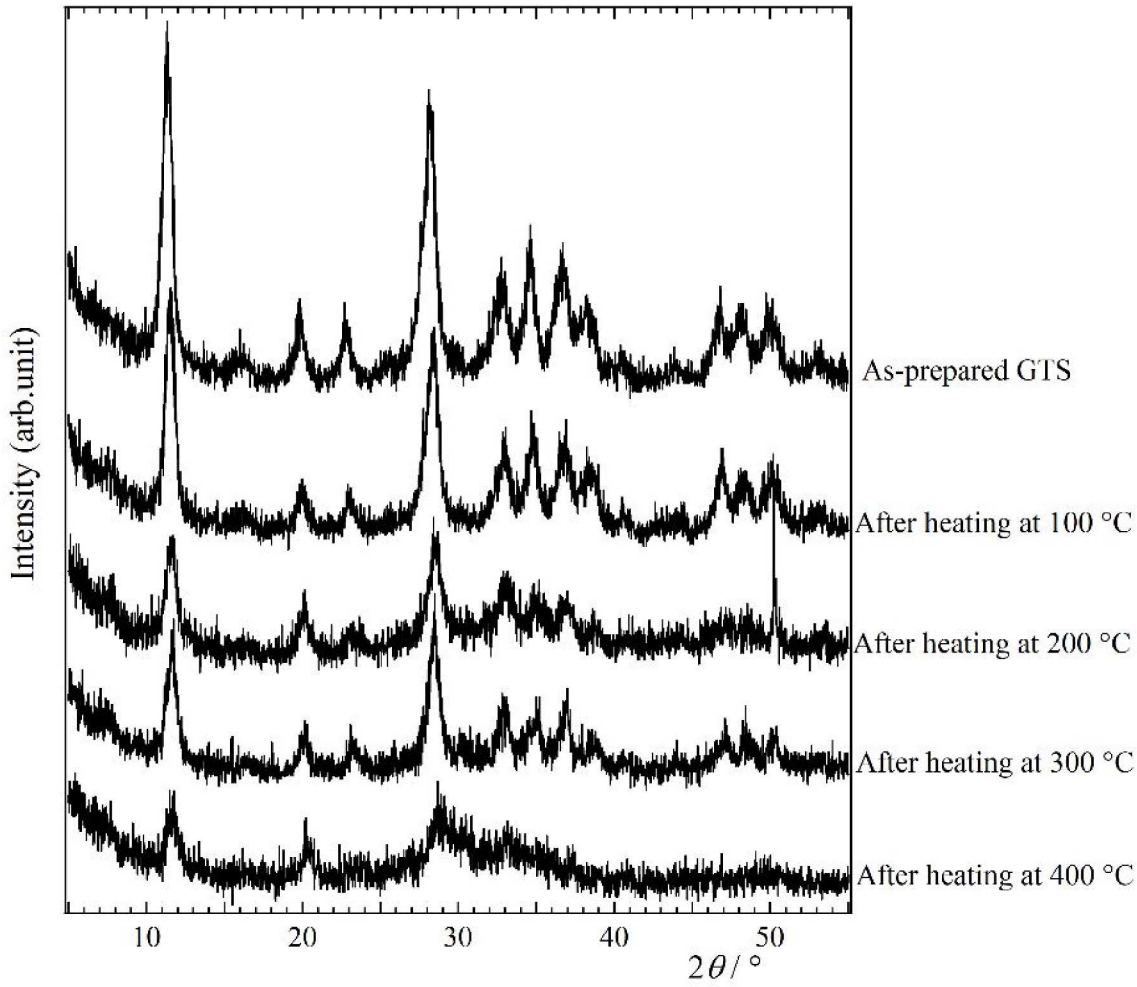


Figure 4-16. XRD patterns of the samples heat-treated at 100, 200, 300 and 400℃ in GTS type $Na_{2.7}K_{1.4}Ti_{3.5}Si_{3.5}O_{16}\cdot 14H_2O$ (z = 0.6).

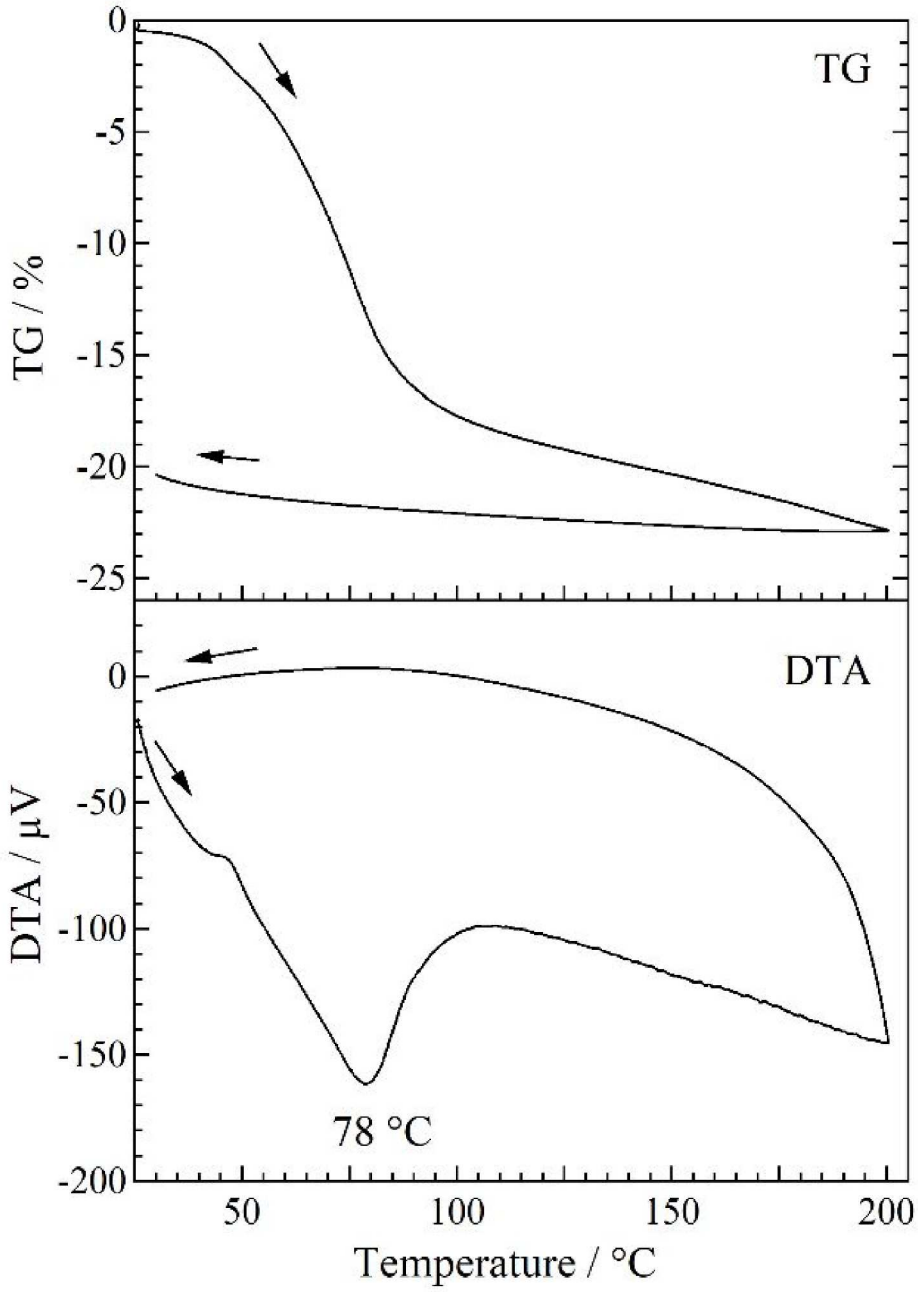


Figure 4-17. TG-DTA of GTS-type $Na_{2.7}K_{1.4}Ti_{3.5}Si_{3.5}O_{16}\cdot 14H_2O$ (z = 0.6). The heating and the cooling rate of 3 °C/min and the cooling rate of 3 °C/min were employed.

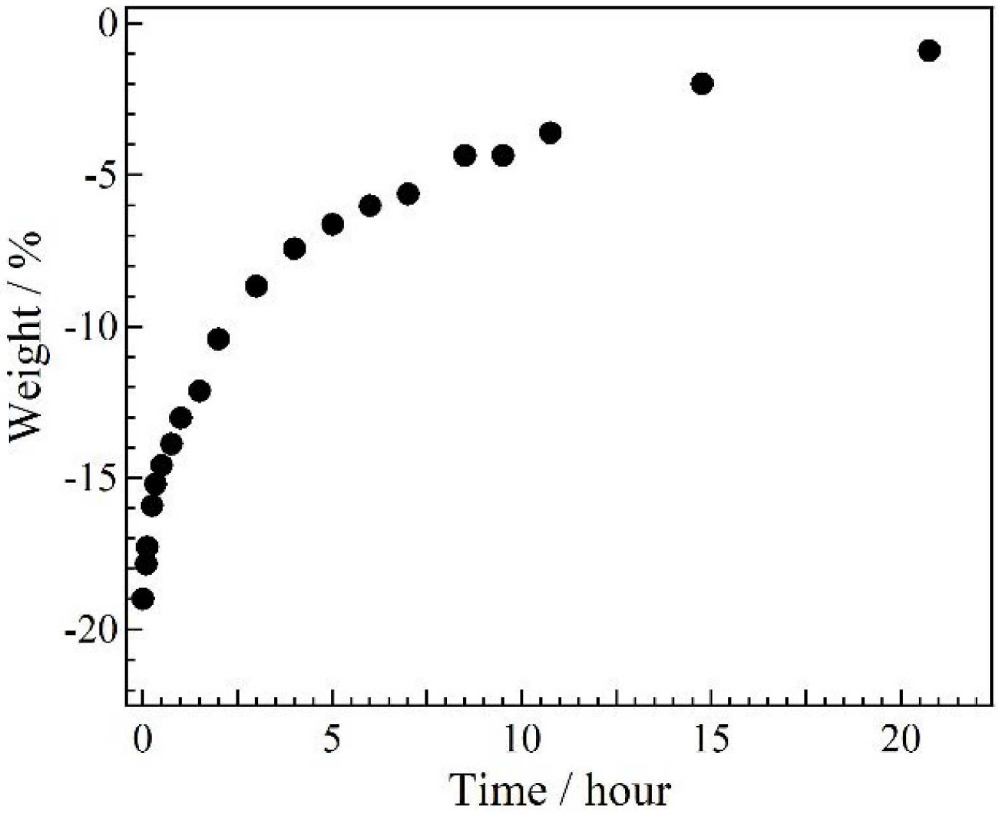


Figure 4-18. The sample heated up to 200℃ in air kept within 20 hours under the humidity of 13.7 mmHg at 25 ℃. Sample: GTS type $Na_{2.7}K_{1.4}Ti_{3.5}Si_{3.5}O_{16}\cdot 14H_2O$ (z = 0.6).

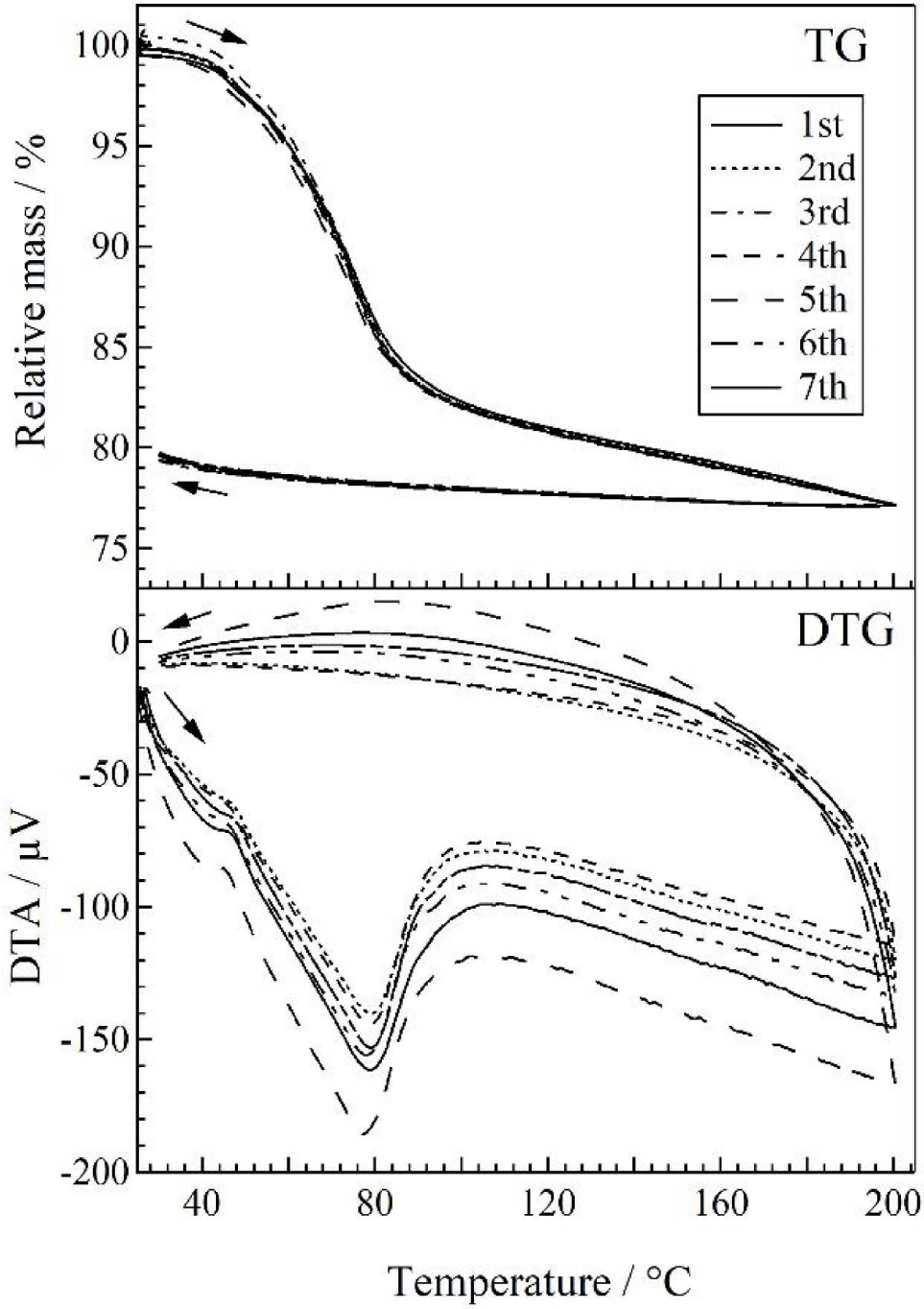


Figure 4-19. TG-DTA of GTS-type $Na_{2.7}K_{1.4}Ti_{3.5}Si_{3.5}O_{16}\cdot 14H_2O$ (z = 0.6). The heating and the cooling rate of 3 °C/min were employed. As to the sample heated up to 200 °C shows reversible water absorption within 20 hours under the humidity of 14 mmHg at 25 °C, this process was repeated 7 times. Sample: GTS type $Na_{2.7}K_{1.4}Ti_{3.5}Si_{3.5}O_{16}\cdot 14H_2O$ (z = 0.6).

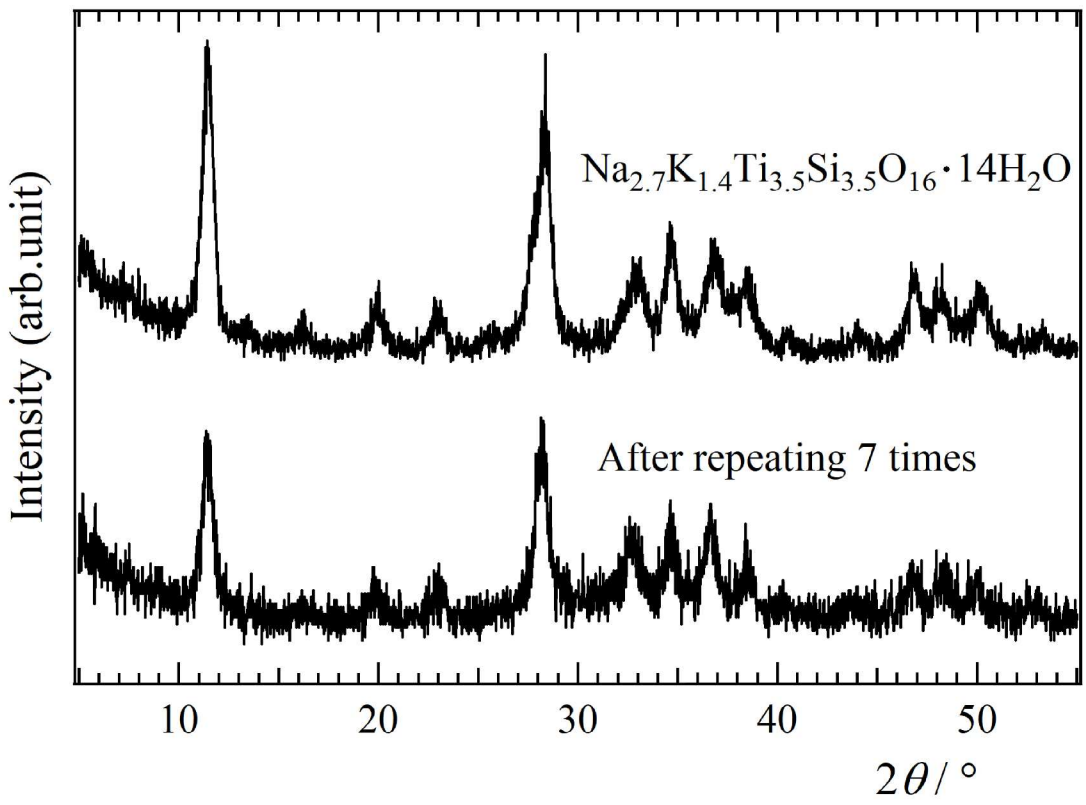


Figure 4-20. XRD patterns of the samples heat-treated in the range 200°C which repeated 7times dehydration-hydration processes and as-prepared. Sample: GTS type $Na_{2.7}K_{1.4}Ti_{3.5}Si_{3.5}O_{16}\cdot 14H_2O$ (z = 0.6).

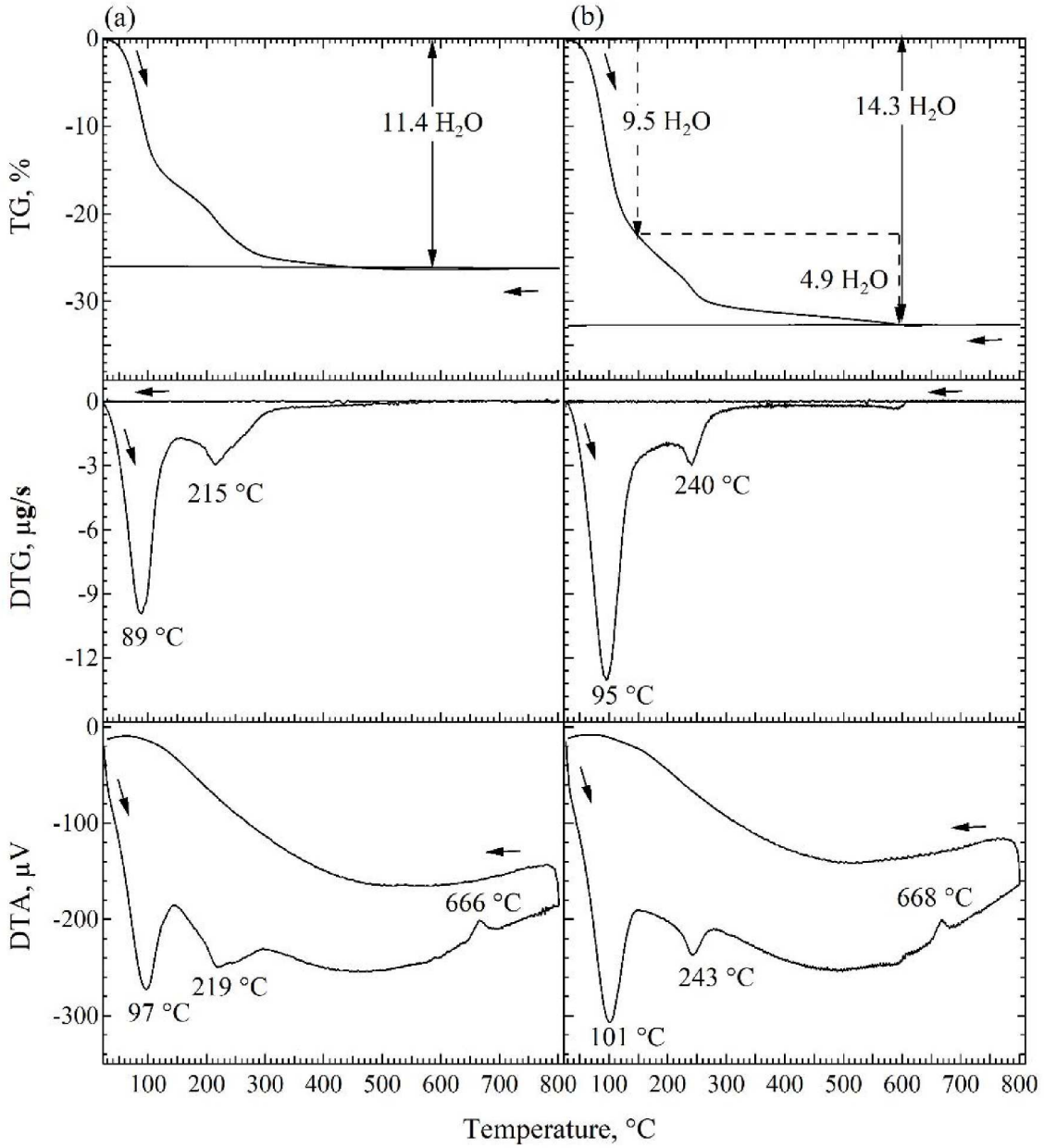


Figure 4-21. TG-DTA of GTS-type $Na_{2.5}K_{1.4}Ti_{3.6}Si_{3.2}O_{16}\cdot 11.4H_2O$ (z = 0.5) (a) and $Na_{4.3}Ti_{3.8}Si_{3.1}O_{16}\cdot 14.3H_2O$ (z = 1.0) (b). The heating and the cooling rate of 10 °C/min were employed.

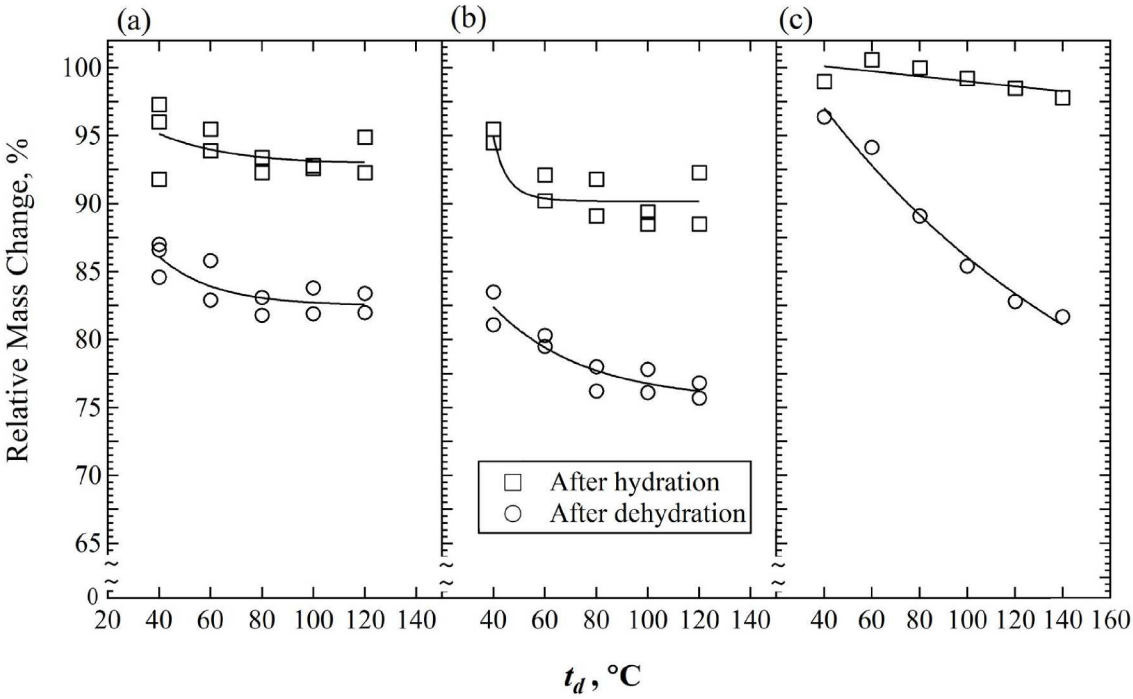


Figure 4-22. Relations between relative mass and dehydration temperature of GTS-type $Na_{2.5}K_{1.4}Ti_{3.6}Si_{3.2}O_{16}\cdot 11.4H_2O$ (z = 0.5) (a) $Na_{4.3}Ti_{3.8}Si_{3.1}O_{16}\cdot 14.3H_2O$ (z = 1.0) (b) and Na-A (c) dehydrated at various temperatures.

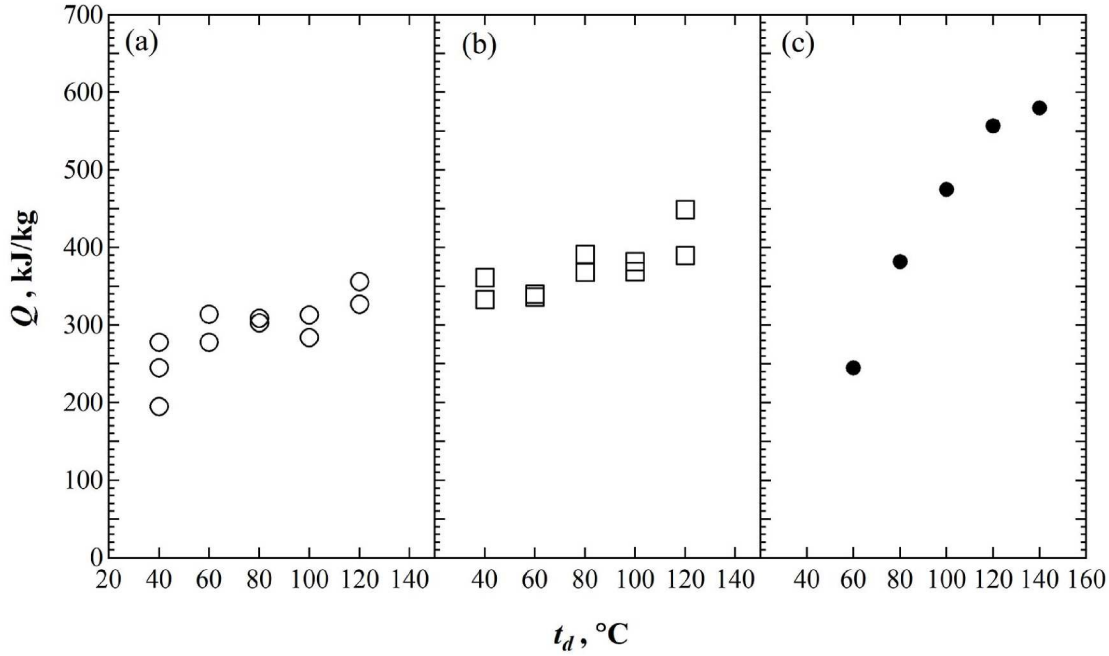


Figure 4-23. Total heat of hydration and dehydration temperature of GTS-type $Na_{2.5}K_{1.4}Ti_{3.6}Si_{3.2}O_{16}\cdot 11.4H_2O$ (z = 0.5) (a), $Na_{4.3}Ti_{3.8}Si_{3.1}O_{16}\cdot 14.3H_2O$ (z = 1.0) (b) and Na-A (c) dehydrated at various temperatures.

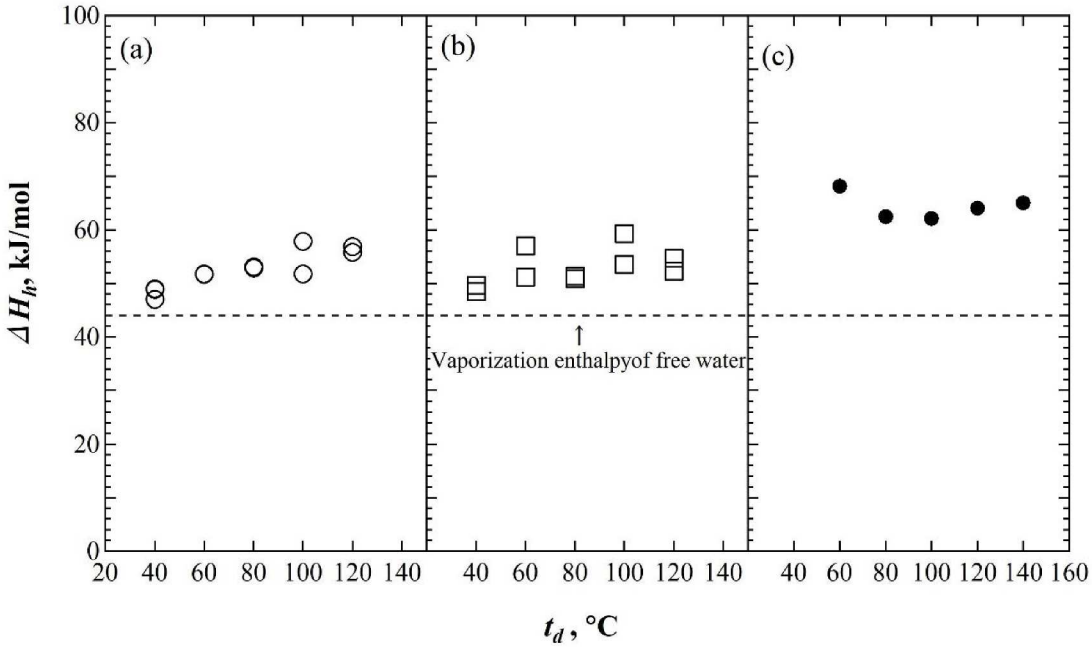


Figure 4-24. Heat exchange capacities for GTS-type $Na_{2.5}K_{1.4}Ti_{3.6}Si_{3.2}O_{16}\cdot 11.4H_2O$ (z = 0.5) (a), $Na_{4.3}Ti_{3.8}Si_{3.1}O_{16}\cdot 14.3H_2O$ (z = 1.0) (b) and Na-A (c).

Na-GTS型多孔性珪チタン酸塩における合成手順の詳細

仕込み組成比:TiO_2/SiO_2 = 0.32, Na_2O/TiO_2 = 5.6、水熱合成温度:100 ℃

① 100 mL のビーカーに SiO_2 1.00 g を正確に秤取る。

② 別の 100 mL のビーカーに NaOH 2.40 g を秤取り、超純水 13.35 g 加えて完全に溶かす。

③ ②に①を 5 回に分けて少しずつ加えた後、約 30 分間撹拌する。この時、NaOH と SiO_2 を完全に溶かすため、Heater は ON にする。

④ 50 mL のビーカーに $TiCl_4$ 水溶液 1.55 g(1.00 mL)を測りとり超純水 6.68 mL(6.68 g)加えて撹拌する。

⑤ 出来る限り固まりを作らないように、③に④を 5 回に分けて加え、さらに 60 分間撹拌する。この時、Heater は OFF にする。

⑥ 耐圧容器の中の 25 mL テフロン容器に⑤の懸濁溶液を移す。

⑦ オートクレーブを 100 ℃、24 時間にプログラムを設定し、水熱合成を行う。

⑧ 電気炉が 100 ℃になったことを確認してから電気炉のそばを離れる。時々、温度に変化がないか監視する。

第五章

Na-GTS型多孔性珪チタン酸塩の陽イオン交換特性

第五章　Na-GTS型多孔性珪チタン酸塩の陽イオン交換特性

5-1　研究の背景

我々は、A 型ゼオライト、二ツ井産クリノプチロライトおよび GTS 型多孔性珪チタン酸塩について、Co^{2+}や Sr^{2+}の吸着性の指標とみなせるイオン交換実験を行ない、蓄熱剤や陽イオン交換剤として高い性能を示す材料の開発研究に取り組んできた（藤原ら, 1998; Mizota et al., 2000; 藤原ら, 2001; 橋口ら, 2001; Fujiwara et al., 2010）。また、東日本大震災で起こった地震と津波により福島第一原子力発電所の全電源を喪失した結果、原子炉の核燃料が自らの熱で溶け落ちてしまった。これを冷却するため注がれた水が、高濃度の汚染水となって建屋の地下にたまっている。そこに地下水が流れ込んでいるため、当初、建屋内の汚染水は毎日 400 トンずつ増え続けた。2011 年 4 月 13 日分析時点の福島第一原発事故の 2 号機で発生した汚染水には、^{134}Cs の放射能濃度が ^{137}Cs と同程度であること、^{90}Sr の濃度が ^{137}Cs の 1/20 程度であることが推定された。この汚染水を 50000 m^3 処理した場合の放射性セシウム量を試算すると、約 46 kg となる。この量は、スリーマイル島原子力発電所の冷却水喪失事故で発生して、ゼオライトによって処理された汚染水中の放射性セシウム量（すべて ^{137}Cs として約 4 kg 弱）と比べて極めて大きい（永石, 2011）。そのため、東京電力は建屋への地下水の流入を抑える対策として、地下水バイパスおよび建屋近傍の井戸での地下水くみ上げ、さらに 2017 年 11 月に「凍土遮水壁」による対策を行ったが、建屋に流れ込む地下水を完全に止めることはできなかった。福島第一原発事故から 13 年経過した現在、原発構内で増え続ける汚染水を浄化処理した水（処理水）の 1 日当たりの発生量が、2022 年は約 94 トンとなり、事故直後から初めて 100 トンを切った（東京新聞, TOKYOU web, 2024-01-14）。しかし、汚染水の発生量が減ったとはいえ日々約 90 トン増え続けている。さらに、原発構内にある 1066 基のタンク内に貯蔵されている処理水の 7 割は、国の排出基準を上回る放射性物質を含む「処理途上水」である。新たに生

成した汚染水や処理途上水に含まれる放射性物質を効率よく吸着する材料の探索・開発が今なお切望されている。福島第一原発事故で発生する汚染水に含まれる除染対象核種である 62 種の放射性物質（Table 1-1）の中でも放出量が多く、半減期が長い ^{137}Cs および ^{90}Sr の回収に貢献できる吸着剤の開発が急務である。これらの放射性元素は、汚染水から微多孔質結晶を吸着剤として用いて除去される。その代表例は、チャバザイト、クリノプチロライト、モルデナイト、A 型ゼオライト、結晶性シリコチタネート（CST）などである。特に、一次元トンネル構造を持つ CST は、Cs^+に対して高いイオン交換選択性を持つことがよく知られており、現在のところ、Cs^+除去に最も効果的なマイクロポーラス結晶であると考えられている（Figure 1-4）。

我々の最近の研究(Kawata et al., 2024)では、Cs^+交換 Ca-チャバザイトの単結晶 X 線回折実験から、高効率 Cs^+除去剤に必要な結晶化学的要因として、(1) 骨格構造が 3 次元の多枝ネットワークチャネルで構成されていること、(2) Cs^+を強く選好し、適度な結合力で Cs^+を固定する結晶学的サイトが存在すること、(3) 骨格構造が剛直であること、の 3 点を提唱した。特に（1）の観点から、1 次元トンネル構造の CST よりも、3 次元トンネル構造のグレースチタノシリケート（GTS）の方が、Cs^+の吸着（交換）に有効であると期待される。GTS はファーマコシデライト（pharmacosiderite）$KFe_4(OH)_4(AsO_4)_3 \cdot 6H_2O$ の構造類似体であり、立方晶系（空間群 $P\bar{4}3m$）で、その一般式は $M_{4/m}Ti_4O_4(SiO_4)_3 \cdot yH_2O$（$m$：フレームワーク外陽イオン M の原子価）で表される。Figure 5-1a および Figure 5-1b に示すように、GTS フレームワークは、4 つの TiO_6 八面体が稜共有することによって 1 つのクラスターを形成し、そのクラスターどうしが SiO_4 四面体と頂点共有によって連結しているという構造的特徴を有し、その結果、8 員環チャネルの空洞を含む相互連結細孔系として表現される 3 次元トンネル構造が形成される。空洞は H_2O 分子と交換可能なフレームワーク外カチオンが分布している。骨格の負電荷は、後者の存在によって補われる。GTS の結晶対称性は、フレームワーク外のカチオン種によって異なる。例えば、$SrH_2Ti_4O_4(SiO_4)_3 \cdot 7H_2O$（Spiridonova et. al., 2011）

という簡略化された組成を持つ天然由来の（Sr, H）含有 GTS [(Sr, H)-GTS]は、立方晶系、空間群$P\bar{4}3m$ [a = 7.834(5) Å]と報告されている。$Cs_3HTi_4O_4(SiO_4)_3 \cdot 4H_2O$ の組成を持つ（Cs, H）含有 GTS [(Cs, H)-GTS] (Harrison et al., 1995)および $K_3HTi_4O_4(SiO_4)_3 \cdot 4H_2O$ の組成を持つ（K, H）含有 GTS [(K, H)-GTS] (Behrens et al., 1996) は、同じ立方晶系、空間群［(Cs, H)-GTS では a = 7.8301(9) Å、(K, H)-GTS では a = 7.7644(3) Å］と報告されている。一方、Na 含有 GTS（Na-GTS）は $Na_4Ti_4O_4(SiO_4)_3 \cdot 6H_2O$ (Dadachov and Harrison, 1997) の組成を持ち、三方晶系、空間群$R3m$[a = 7.8123(6) Å, α = 88.794(9)°]と報告されている。この単位胞は立方晶系に非常に近く、Na-GTS の結晶構造はしばしば擬立方晶系と表現される。比較のため、Na-GTS を三方晶系の例として、(Sr, H)-GTS を立方晶系の例として、それぞれ Figure 5-1a と Figure 5-1b に骨格構造と交換性陽イオンと水分子を示す。

様々な陽イオンに対する GTS のイオン交換特性を調べることは、放射性元素除去剤の探索と開発に重要である（Behrens et. al., 1996 ; Behrens and Clearfield, 1997 ; Fujiwara et. al., 2013）。特に、^{137}Cs は原発事故によって大量に放出され、その半減期（30.1 年）はかなり長いため、より効率の高い Cs^+イオン交換体の探索と開発が切望されている。
したがって、代表的な GTS 化合物である Na-GTS の Cs^+交換特性を調べることは、放射性元素除去剤としての価値を明らかにするために不可欠である。さらに、汚染水に含まれるトリチウム以外の 62 種の放射性物質の中でも、2 価の ^{63}Ni（半減期約 100 年）や 3 価の希土類イオンの ^{151}Sm（半減期約 87 年）や ^{152}Eu（半減期約 13 年）などに対しても、高い有効性を示すことが期待されると考えた。

5-2 研究の目的

放射性元素除去剤としての機能はマイクロポーラス結晶のイオン交換特性を利用しているため、種々の陽イオンに対するイオン交換特性を調べることは、放射性元素除去剤の探索・開発にとって非常に重要である。

本研究では、合成した単相の Na-GTS を用いて、福島第一原発で発生する汚染水に含まれる除染対象核種である 62 種の放射性物質の中でも放出量が多く、半減期が長い ^{137}Cs および ^{90}Sr の回収に貢献できる吸着剤になりうるか解明する。さらに、汚染水に含まれる除染対象核種である 62 種の放射性物質の中でも半減期の長い物質（Ni^{2+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}）のほか、価数と有効イオン半径が異なる下記の陽イオンを取り上げ、Na-GTS のイオン交換特性を調べた。

- 1 価の陽イオン：Li^{+}, K^{+}, Ag^{+}, Cs^{+}
- 2 価の陽イオン：Mg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}
- 3 価の陽イオン：Sm^{3+}, Er^{3+}, Eu^{3+}, La^{3+}, Yb^{3+}

5-3 実験方法

5-3-1 Na-GTS型多孔性珪チタン酸塩の合成

Na-GTS は、第四章の「Na-GTS 型多孔性珪チタン酸塩の合成手順」に従って水熱法により合成した。出発物質は、NaOH、非晶質 SiO_2 微粉末、$TiCl_4$ 水溶液であった。仕込み組成比 Na_2O: TiO_2: SiO_2: H_2O = 18: 3.2: 10: 675（TiO_2/SiO_2 = 0.32, Na_2O/TiO_2 = 5.6）の混合物を密閉耐圧容器中で 100 ℃で 24 時間水熱処理した。固液分離-洗浄後 40 ℃又は 80 ℃で 48 時間乾燥させて Na-GTS を得た。

合成した Na-GTS をフッ酸-塩酸（HF-HCl 混酸）で分解して原子吸光法{偏光ゼーマン原子吸光分光光度計（HITACHI 社製 Z-5310）}を用いて、各金属を定量した（藤原ら, 1998）。以下に、2015 年と 2020 年に分析した結果から組成式を求めた。2015 年：$Na_{4.4}Ti_{4.0}Si_{3.0}O_{16}\cdot 8.2H_2O$（$T_{dry}$ = 80 ℃; 80 °C で乾燥した試料）、2020 年：$Na_{3.7}Ti_{4.1}Si_{3.0}O_{16}\cdot 8.4H_2O$（$T_{dry}$ = 40 ℃; 40 °C で乾燥した試料）。

5-3-2 Na-GTS型多孔性珪チタン酸塩の陽イオン交換

合成した単相の Na-GTS の各陽イオン交換に用いた試薬を Table 5-1 に示す。これらの試薬を用いて Table 5-2 の条件で各陽イオン交換を行った。 詳細は以下の a）～c）に示す。

a） １価の Cs^+, Li^+, K^+および Ag^+イオン交換

Cs^+イオン水溶液濃度および温度の影響について実験を行った。水溶液中の Cs^+（C_{Cs}）濃度は 0.01～1.0 mol/L の間で変化させた。Na-GTS 粉末（0.5 g）を CsCl 水溶液（25 mL）中、25, 40, 60, 80 ℃の温度で 24 時間振とうすることにより、Cs^+イオン交換体を調製した。得られたサンプルを濾過し、超純水で洗浄した。その後、25 ℃、40 ℃、60 ℃で Cs^+イオン交換処理を行った試料は 80 ℃で 24 時間乾燥させた。また、80 ℃で交換処理を行った試料は 40 ℃で 48 時間乾燥させた。後述するように、この乾燥温度の違いは、GTS 化合物中の含水量 y に関する重要な知見を示す（Fujiwara et. al., 2024）。Li^+イオン交換を行うため、Li^+イオン水溶液濃度および温度の影響について実験を行った。用いた水溶液の Li^+イオン濃度は、0.01～4.0 mol/L（LiCl 水溶液）である。振とう処理温度は 25 ℃（T_{ex} = 25 °C）および 80 ℃（T_{ex} = 80 °C）で処理した。K^+イオン交換を行うため、K^+イオン水溶液濃度および温度の影響について実験を行った。用いた水溶液の Li^+イオン濃度は、0.01～3.0 mol/L（KCl 水溶液）である。振とう処理温度は 25 ℃および 80 ℃で処理した。Ag^+イオン交換を行うため、Ag^+イオン水溶液濃度の影響について実験を行った。用いた水溶液の Ag^+イオン濃度は、0.01～1.5 mol/L（$AgNO_3$ 水溶液）である。振とう処理温度は 25 ℃で処理した。すべての陽イオン交換の振とうでは、シェイキングインキュベータ（ヤマト科学株式会社、往復水平振とう、ポンプによる撹拌方式 BT-101）により、100 回/min、24 時間の条件で行った。

b） ２価の Mg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Sr^{2+}および Ba^{2+}イオン交換

Mg^{2+}, Ni^{2+}および Ba^{2+}イオン交換を行うため、Mg^{2+}, Ni^{2+}および Ba^{2+}イ

オン水溶液濃度の影響について実験を行った。用いた水溶液の Mg^{2+}イオン濃度は 0.01～7.87 mol/L（$MgCl_2$ 水溶液）、Ni^{2+}イオン濃度は 0.01～0.5 mol/L（$NiCl_2$ 水溶液）および Ba^{2+}イオン濃度は 0.01～1.0 mol/L（$BaCl_2$ 水溶液）である。振とう処理温度は 25 ℃（T_{ex} = 25 °C）で処理した。固液比は 0.5 g/25 mL で試みた。固液分離-洗浄後 40 ℃で 48 時間乾燥させて各陽イオン交換体を得た。Co^{2+}イオン溶液濃度の影響について実験を行った。用いた水溶液の Co^{2+}イオン濃度は 0.01～1.0 mol/L（$CoCl_2$ 水溶液）である。振とう処理温度は 40 ℃（T_{ex} = 40 °C）で処理した。固液比は 1.0 g/25 mL で試みた。固液分離-洗浄後 40 ℃で 48 時間乾燥後、Co^{2+}イオン交換体を得た。これらの試料は、25°C飽和塩化アンモニウム水溶液を入れて水蒸気圧一定とした密閉容器内で重量変化がなくなるまで試料を放置した（Fujiwara et al., 2013）。Sr^{2+}イオン交換を行うため、Sr^{2+}イオン溶液濃度および振とう処理温度の影響について実験を行った。用いた水溶液の Sr^{2+}イオン濃度は、0.01～1.0 mol/L（$SrCl_2$ 水溶液）である。振とう処理温度は 25 ℃（T_{ex} = 25 °C）および 80 ℃（T_{ex} = 80 °C）で処理した。

d) 3価の La^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Er^{3+}および Yb^{3+}イオン交換

Sm^{3+}, Eu^{3+}および Er^{3+}イオン交換を行うため、Sm^{3+}, Eu^{3+}および Er^{3+}イオン水溶液濃度および振とう処理温度の影響について実験を行った。用いた溶液の Sm^{3+}イオン濃度は 0.01～0.5 mol/L（$SmCl_3$ 水溶液）、Eu^{3+}イオン濃度は 0.01～0.1 mol/L（$EuCl_3$ 水溶液）および Er^{3+}イオン濃度は 0.01～1.0 mol/L（$ErCl_3$ 水溶液）である。振とう処理温度は、Sm^{3+}イオン交換では 25 ℃（T_{ex} = 25 °C）および 80 ℃（T_{ex} = 80 °C）、Eu^{3+}および Er^{3+}イオン交換では 25 ℃（T_{ex} = 25 °C）および 60 ℃（T_{ex} = 60 °C）で処理した。固液比は 0.5 g/25 mL で試みた。固液分離-洗浄後 40 ℃で 48 時間又は 80 ℃で 24 時間乾燥後、各陽イオン交換体を得た（Fujiwara et al., 2017, 2020）。La^{3+}および Yb^{3+}イオン交換を行うため、La^{3+}および Yb^{3+}イオン水溶液濃度および振とう処理時間の影響について実験を行った。用いた

溶液の La^{3+}および Yb^{3+}イオン濃度は 0.01～0.1 mol/L（$LaCl_3$および $YbCl_3$水溶液）である。振とう処理温度は 40 ℃、振とう処理時間は 1, 6 および 24 時間で処理した。固液比は 0.5 g/25 mL で試みた。固液分離-洗浄後 40 ℃で 48 時間乾燥させて La^{3+}および Yb^{3+}イオン交換体を得た

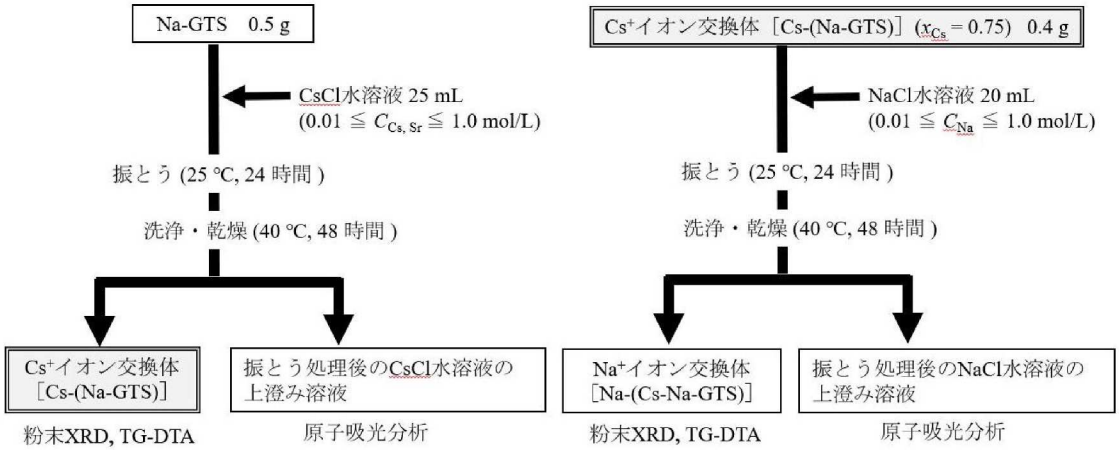
d) Na-GTS 型多孔性珪チタン酸塩の Cs^+，Sr^{2+}混合水溶液中でのイオン交換選択性

Cs^+, Sr^{2+}イオン交換：用いた溶液の Cs^+イオン濃度と Sr^{2+}イオン濃度は 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1.0 mol/L である。合成した単相の Na-GTS 0.6 g に各濃度に調製した CsCl 水溶液 20 mL と $SrCl_2$ 水溶液 10 mL の計 30 mL を加えたのち、25 ℃で 24 時間振とう処理した。固液分離-超純水で洗浄後 40 ℃で 48 時間乾燥して Cs^+, Sr^{2+}イオン交換体を得た。Cs^+, Sr^{2+}イオン交換体の分析：試薬の溶解には HF、HCl、H_3BO_3 を用いた。原子吸光分析{偏光ゼーマン原子吸光分光光度計（HITACHI 社製 ZA3000）}によって Na^+, Cs^+, Sr^{2+}, Ti^{4+}, Si^{4+}の定量分析を行い、Cs^+, Sr^{2+}イオン交換体{$Na_{4(1-z-x)}Cs_{4x}Sr_{2z}Ti_4O_4(SiO_4)_3 \cdot yH_2O$}の組成を決定した。この組成式の x を Cs^+イオン交換率、z を Sr^{2+}イオン交換率と定義した。Figure 5-93 の粉末 XRD パターンより $SrCO_3$ が生成されてることがわかった。これは Na-GTS に取り込まれなかった Sr^{2+}が空気中の CO_2 と反応し、$SrCO_3$ になったためである。そのため、原子吸光分析より求めた Sr^{2+}イオンの物質量は Na-GTS に取り込まれた Sr^{2+}イオンに $SrCO_3$ の値が加算された値であることが分かったので、Sr^{2+}イオンの交換率（z）は Na^+イオンと Cs^+イオンの値から決定した。Na^+イオン交換率は $1-z-x = n(Na)/4\,n(Na\text{-}GTS)$、$Cs^+$イオン交換率は $x = n(Cs)/4n(Na\text{-}GTS)$、$Sr^{2+}$イオン交換率は $z = 1-[\{n(Na)+n(Na)\}/4nNa\text{-}GTS]$ と定義される。nNa-GTS はイオン交換実験に用いた Na-GTS の物質量、$n(Na)$および $n(Cs)$は Cs^+, Sr^{2+}イオン交換体の取り込まれた Na^+イオンおよび Cs^+イオンの物質量である。

e) Cs^+イオン交換 Na-GTS型多孔性珪チタン酸塩の Na^+イオン交換特性

Na-GTS の Cs^+イオン交換：単相の Na-GTS 0.5 g に 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1.0 mol/L の濃度に調製した CsCl 水溶液を 25 mL 加え、25 ℃で 24 時間振とう処理を行なった。固液分離-洗浄後 40 ℃で 48 時間乾燥後、Na-GTS の Cs^+イオン交換体[Cs-（Na-GTS）]を作成した。

Cs^+イオン交換処理後に Na-GTS から上澄み液に溶出した Na^+イオンを原子吸光分析法（AAS）で分析した。組成式 $Na_{4(1-x_{Cs})}Cs_{4x_{Cs}}[(TiO)_4(SiO_4)_3]\cdot yH_2O$ ($0 \leq x_{Cs} \leq 1$)の変数 x_{Cs} を Cs^+イオン交換率（x_{Cs}）と定義した。実際には、$4x_{Cs}Cs^+ + Na_4Ti_4O_4(SiO_4)_3 \rightarrow Na_{4(1-x_{Cs})}Cs_{4x_{Cs}}Ti_4O_4(SiO_4)_3 + 4x_{Cs}Na^+$のイオン交換反応に基づき、$n$(Na)/4$n$(Na-GTS)から x_{Cs} 値を求めた。ここで、n(Na-GTS)はイオン交換処理に使用した調製したままの Na-GTS の物質量を表し、n(Na)はイオン交換処理後の上澄み液中に存在する Na^+イオンの物質量を表す。得られた試料の同定には粉末 XRD、含水量の決定と脱水プロセスの検討には TG-DTA を用いた。



5-3-3 粉末 X線回折および TEM

a) 粉末 X線回折

各陽イオン交換体の構造解析および同定には、RINT2000 X 線粉末回

折装置（RIGAKU 社製）を用いた｛条件：線源 Cu（λ = 1.54056 Å），電圧 40.0 kV,電圧 20.0 mA, サンプリング間隔 0.02 deg, スキャン速度 2.0 deg/min｝。XRD パターンの指数は、擬立方格子を仮定した場合の反射指数で表記した。単位格子パラメータは、三方晶系単位格子を仮定したプロファイルフィッティング法により評価した。

b) 透過型電子顕微鏡（TEM）

TEM を用いた構造評価を行なった。TEM 画像による粒径及び粒形の評価、電子回折による結晶性の評価、格子象による局所構造の評価を行った。また、EDX により局所的な組成分析を行ない陽イオン交換体 $\{Na_{4(1-x)}M^{m+}{}_{4x/m}Ti_4O_4(SiO_4)_3 \cdot yH_2O$ (M: Co^{2+}, Sr^{2+}, La^{3+}, Yb^{3+})}および組成を決定した。この組成式の x を交換率と定義した。ここで、$x = 1$ は、M^{m+}イオン交換の最大許容量である。

5-3-4 化学分析

a) 原子吸光分析

Cs^+, Ag^+, Mg^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}および Er^{3+}交換体の分析: 陽イオン交換処理後に Na-GTS から上澄み液に溶出した Na^+イオンの物質量を原子吸光分析法（AAS）で分析し、組成式 $\{Na_{4(1-x)}M^{m+}{}_{4x/m}Ti_4O_4(SiO_4)_3 \cdot yH_2O$ (M: Cs^+, Ag^+, Mg^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Er^{3+})} ($0 \leq x \leq 1$)の x を M^{m+}イオン交換率と定義した。実際には、$4x/mM^{m+} + Na_4[(TiO)_4(SiO_4)_3] \rightarrow Na_{4(1-x)}M^{m+}{}_{4x/m}Ti_4O_4(SiO_4)_3 + 4xNa^+$のイオン交換反応に基づき、$n$(Na)/4$n$(Na-GTS)から x 値を求めた。ここで、n(Na-GTS)はイオン交換処理に使用した調製したままの Na-GTS の物質量を表し、n(Na)はイオン交換処理後の上澄み液中に存在する Na^+イオンの物質量を表す。

Ni^{2+}交換体の分析:振とう処理後の上澄み溶液中に残った Ni^{2+}の原子吸

光分析により Ni^{2+}イオン交換体{$Na_{4(1-x)}Ni_{2x}Ti_4O_4(SiO_4)_3 \cdot yH_2O$}の組成を決定した。この組成式の x を交換率と定義した。Ni^{2+}イオン交換率 x は $x = 2(N_0-N)/4n$(Na-GTS)と定義され、n(Na-GTS)はイオン交換実験に用いた Na-GTS の物質量、N_0 はイオン交換前の溶液に含まれる Ni の物質量、N は振とう処理後の上澄み溶液に残存する Ni の物質量である。

Co^{2+}交換体の分析: 試薬の溶解には HF、HCl、H_3BO_3 を用いた。原子吸光分析によって Na^+, Co^{2+}, Ti^{4+}, Si^{4+}の定量分析を行った(藤原ら, 1998)。測定には偏光ゼーマン原子吸光分光光度計（HITACHI 社製 Z-5310）を用いた。化学天秤で 0.1 g 精秤し、100 mL テフロン細口ビンに入れた。超純水を約 5 mL 加えた後、ポリエチレン製のメスピペットを用いてフッ化水素酸（46～48 wt.%）5 mL 及びガラス製のメスピペットを用いて塩酸（36 wt.%）2 mL を加え、65 ℃で 2 時間、温水バス上で完全に溶解させた。テフロン瓶を冷やした後、超純水約 25 mL およびホウ酸 2.8 g を加え 2.と同様に湯煎し完全に溶かした。100 mL ポリエチレンメスフラスコに移し、超純水で 100 mL にした。これを分析溶液とし各元素の定量限界濃度内に希釈した。ブランク液にフッ酸-ホウフッ酸溶液を用い、原子吸光光度計で分析を行った。Na^+, Cs^+, Co^{2+}および Sr^{2+}の分析には空気-アセチレンフレーム、Ti^{4+}と Si^{4+}の分析には亜酸化窒素-アセチレンフレームを用いた。

Cs^+, Sr^{2+}イオン交換体の分析：前述の Co^{2+}交換体の分析と同様に試薬の溶解には HF、HCl、H_3BO_3 を用いた。原子吸光分析によって Na^+, Cs^+, Sr^{2+}, Ti^{4+}, Si^{4+} の定量分析を行い、Cs^+, Sr^{2+} イオン交換体 {$Na_{4(1-z-x)}Cs_{4x}Sr_{2z}[(TiO)_4(SiO_4)_3] \cdot yH_2O$} の組成を決定した。この組成式の x を Cs^+ イオン交換率、z を Sr^{2+}イオン交換率と定義した。Figure 5-95 の粉末 XRD パターンより $SrCO_3$ が生成されてることがわかった。これは Na-GTS に取り込まれなかった Sr^{2+}が空気中の CO_2 と反応し、$SrCO_3$ になったためである。そのため、原子吸光分析より求めた Sr^{2+}イオンの物質量は Na-GTS に取り込まれた Sr^{2+}イオンに $SrCO_3$ の値が加算された値であること

が分かったので、Sr^{2+}イオンの交換率（z）はNa^+イオンとCs^+イオンの値から決定した。Na^+イオン交換率は $1-z-x = N_{Na}/4n$(Na-GTS)、Cs^+イオン交換率は $x = N_{Cs}/4n$(Na-GTS)、Sr^{2+}イオン交換率は $z = 1-\{(N_{Na}+N_{Cs})/4n$(Na-GTS)$\}$と定義され、$n$(Na-GTS)はイオン交換実験に用いた Na-GTS の物質量、N_{Na}およびN_{Cs}はCs^+, Sr^{2+}イオン交換体の取り込まれたNa^+イオンおよびCs^+イオンの物質量である。

Cs^+イオン交換体[Cs-(Na-GTS)]の Na^+イオン交換：Na-GTS のCs^+イオン交換で得られた Cs 交換率 75%（$x_{Cs} = 0.75$）の Cs-(Na-GTS) 0.4 g に 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1.0 mol/L の各濃度に調製した NaCl 水溶液 20 mL を加え、25 ℃で 24 時間振とう処理を行なった。固液分離-洗浄後 40 ℃で 48 時間乾燥後、Cs-(Na-GTS)のNa^+イオン交換体[Na-(Cs-Na-GTS)]を得た。

Na^+イオン交換処理後に Cs^+イオン交換体[Cs-(Na-GTS)]から上澄み液に溶出した Cs^+イオンを原子吸光分析法（AAS）で分析した。組成式 $Na_{3x_{Na}}Cs_{3(1-x_{Na})}Na[(TiO)_4(SiO_4)_3]\cdot yH_2O$ $(0 \le x_{Na} \le 1)$の変数をNa^+イオン交換率（x_{Na}）と定義した。実際には、$3x_{Na}Na^+ + Cs_3Na[(TiO)_4(SiO_4)_3] \rightarrow Na_{3x_{Na}}Cs_{3(1-x_{Na})}NaTi_4O_4(SiO_4)_3 + 3x_{Na}Cs^+$のイオン交換反応に基づき、$n$(Cs)/3$n$Cs-(Na-GTS)から x_{Na} 値を求めた。ここで、nCs-(Na-GTS)はイオン交換処理に使用した調製したままの Cs-(Na-GTS)の物質量を表し、n(Cs)はイオン交換処理後の上澄み液中に存在する Cs^+イオンの物質量を表す。得られた試料の同定には粉末 XRD、含水量の決定と脱水プロセスの検討には TG-DTA を用いた。

b) EDTAキレート滴定による分析

Co^{2+}および Eu^{3+}交換体の分析：上澄み溶液はメスフラスコを用いて一定量に希釈した。希釈した上澄み液からホールピペットを用いて 20 mL 分取し、試料溶液とした。試料溶液にアスコルビン酸溶液を 0.7 mL, HT 溶液 3.3 mL 加えた。pH メーターを用いて、pH が 5~6 になるように調製し

た。そこに指示薬として 0.1%XO 溶液を加え、EDTA 水溶液（9.9× 10^{-3} mol/L）を用いて滴定を行った。溶液の色が赤紫から黄色に変色した点を終点とした（Fujiwara et al., 2013）。振とう処理後の上澄み溶液中に残った M^{m+}（M: Co^{2+}, Eu^{3+}）の分析により M^{m+}イオン交換体$\{Na_{4(1-x)}M^{m+}{}_{4x/m}Ti_4O_4(SiO_4)_3 \cdot yH_2O$ の組成を決定した。この組成式の x を M^{m+}の交換率と定義した。M^{m+}イオン交換率 x は $x = m(N_0\text{-}N)/4n$(Na-GTS)と定義され、n(Na-GTS)はイオン交換実験に用いた Na-GTS の物質量、N_0 はイオン交換前の溶液に含まれる M^{m+}の物質量、N は振とう処理後の上澄み溶液に残存する M^{m+}の物質量である。

5-3-5 TG-DTA

TG-DTA（マックサイエンス TG-DTA2020S）を用いて試料の含水量、脱水温度を測定した。試料の量は約 20 mg とし、白金製試料容器、昇温速度 10 ℃/min、降温速度 20 ℃/min、サンプリング間隔 3s、測定温度範囲 室温～800 ℃とした。ただし、Li^+、K^+および Eu^{3+}イオン交換体については、試料の量は約 13～15 mg とし、白金製試料容器、昇温速度 10 ℃/min、降温速度 50 ℃/min、サンプリング間隔 3s、測定温度範囲 室温～800 ℃とした。

5-4 実験結果と考察

5-4-1 1価の Cs^+, Li^+, K^+および Ag^+イオン交換

Cs^+イオン交換：Figure 5-2 は、各温度で調製した Cs^+イオン交換 Na-GTS[$Na_{4(1-x)}Cs_{4x}Ti_4O_4(SiO_4)_3 \cdot yH_2O$ ($0 \leq x \leq 1$)]における Cs^+イオン交換率(x)の変化を、CsCl 水溶液中の Cs^+濃度（C_{Cs}）の関数として示したものである。Figure 5-2 に示すように、各温度における Cs^+イオン交換率（x）は、0.1 mol/L までは Cs^+イオンの増加とともに急激に増加し、その後はほぼ一定になった。一方、25 ℃～60 ℃の範囲では、x 値は処理温度に大

きく依存せず、最大でも 0.8 にしか達しないが、80 ℃では 1 まで劇的に増加した。この値は完全な Cs^+イオン交換に相当する。したがって、少なくとも 80 ℃以上では、処理温度の上昇は、C_{Cs}の増大と同様に、イオン交換の促進にかなり有効である。今回の Cs^+イオン交換処理では、水溶液濃度と処理温度が同じ条件下で比較すると、C_{Cs}を 0.5 mol/L まで増加させた場合、x 値は 25 ℃で 0.67 までしか増加せず、60 ℃では 0.72 までしか増加しなかった（Fujiwara et. al., 2024）。

Figure 5-3 は、合成した単相の Na-GTS および各条件下で調製した Cs^+交換体の TG 曲線と示差熱分析（DTA）曲線を示している。TG 曲線は、試料が 300 ℃まで急激に重量減少し、その後 700 ℃まで徐々に重量減少していることを示している。800 ℃までの重量減少率は、各試料とも 11～22%の範囲であった。これらの重量減少は、300 °C までの各試料の DTA 曲線に吸熱ピークが存在することから明らかなように、試料からの脱水に起因すると考えられる。Figure 5-4a, b に示すように、Na-GTS 中の Na^+イオンが Cs^+イオンと交換されると、一般に重量減少率から計算される含水量 y が減少する。Dadachov と Harrison (1997)は、粉末 X 線回折データを用いたリートベルト解析から、Na-GTS では、Na^+に配位する H_2O 分子の数は、1 式量(mpfu)あたり 6 分子であると報告されている。一方、本研究では、重量減少率から計算した調製後の Na-GTS 粉末試料の含水量 y は 8.64 分子となり、予想される含水量 6 分子よりもはるかに大きな値となった。同様の現象は、我々の以前の研究でも確認されている（Fujiwara et al, 2010 and 2020）。藤原（2010）は、GTS 型$(K, Na, H)_4Ti_4O_4(SiO_4)_3 \cdot yH_2O$ の粉末試料中の水和発熱測定から、以下の 2 種類の過剰水を同定した：(1) 粒子表面に吸着した水、または粒間の毛管凝縮水 (2) 骨格外の陽イオンに配位することなく骨格に吸着した水。今回調製した Na-GTS で観測された含水量（8.64mpfu）と期待値（6mpfu）との不一致は、このような過剰な水の存在に起因すると考えられる。同様に、過剰な水分が Cs^+イオン交換体にも存在することが示唆される。過剰水が存在する証拠、特に余分な水分 (1)は、Figure 5-3 では、DTA 曲線における 100 °C 以下の吸熱ピークは、40 °C で乾燥した試料（T_{ex} = 80 °C

で Cs^+イオン交換した試料）では明瞭に観察されるが、80 °C で乾燥した試料（T_{ex} = 25、40、60 °C で Cs^+イオン交換した試料）ではあまり明瞭ではない。さらに、Figure 5-4a では、室温（20 ℃）から 800 ℃までの重量減少率から計算される含水量 y の Cs^+イオン交換率（x）依存性が、40 ℃で乾燥した試料と 80 ℃で乾燥した試料とで大きく異なっており、前者の試料の含水量は後者の試料の含水量よりも著しく過大評価されている。ここで注目すべきは、本研究のために調製されたすべての試料が、乾燥処理の終了から TG-DTA 測定の開始までのわずか数時間、密閉された試料容器に常温保存されていたことである。藤原ら（2010）は、上記(K, Na, H)-GTS 粉末試料の水和発熱測定から、過剰水（2）とは対照的に、一旦脱離した過剰水（1）は高湿度下でもすぐには再吸着しないことを報告した。これらの観察と状況から、40 ℃という低い温度で乾燥させた試料には、多量の過剰な水分（1）が存在していたことがわかるが、80 ℃の高温で乾燥させた試料では、そのほとんどが脱離し、密閉された試料容器に常温で試料を短期間保管する間に再収着することはなかった。したがって、調査したすべての試料において、100 ℃以下で観察された吸熱ピークのおおよその終了温度に相当する 120 ℃までの重量減少率は、過剰水（1）の脱離によるものであると考えることができる。実際、Figure 5-4a と Figure 5-4b を比較すると、120 ℃までの重量減少率を除いたことによる H_2O 分子の減少の影響は、80 ℃で乾燥させた試料よりも 40 ℃で乾燥させた試料の方が顕著であることがわかる。この時、x = 0（Na-GTS）と x = 1.0 [Cs を含む GTS（Cs-GTS）]の試料中の H_2O 分子数は、それぞれ 8.64 から 6.11 mpfu と 9.00 から 4.81 mpfu に減少した。減少した H_2O 分子数は、構造解析で報告された $Na_4Ti_4O_4(SiO_4)_3 \cdot 6H_2O$ 組成の Na-GTS (Dadachov and Harrison, 1997)の Na^+に配位する H_2O 分子数（6mpfu）と、$Cs_3HTi_4O_4(SiO_4)_3 \cdot 4H_2O$ 組成の(Cs, H)-GTS（Harrison et al., 1995; Behrens et al., 1996）の Cs^+に配位する H_2O 分子数（4mpfu）にかなり近い。また、減少した H_2O 分子数は、Cs^+イオン交換率（x）の増加とともにほぼ直線的に減少することも注目に値する（Figure 5-4b）。以上の結果より、合成した Na-GTS および各陽イオン交換体の含水量 y は、TG の 120 ℃～

800 ℃の重量減少率を含水率と定義し、含水量 y を求めた。

Cs^+イオン交換体では、小さい Na^+イオンと大きい Cs^+イオン［イオン半径：${}^{VIII}r(Na^+)$ = 1.18Å、${}^{VIII}r(Cs^+)$ = 1.74Å ; Shannon, 1976］の交換は、$Na^+ \rightarrow Cs^+$の置換に基づいている。この置換は陽イオンの数は変わらないが、交換性陽イオンの占有スペースが著しく増大するため、H_2O 分子を取り込むための空洞内の利用可能な空隙が著しく減少する可能性がある。従って、イオン交換による H_2O 分子数の変化は、フレームワーク外陽イオンの価数と有効イオン半径に依存する利用可能な空隙の変化に関連すると考えられる。交換性陽イオンの占有スペースについては、5 章の 5-4 で詳しく述べる（Fujiwara et. al., 2024）。

Figure 5-5 は、調製したままの Na-GTS と、各条件下で調製した Cs^+イオン交換体の粉末 X 線回折（XRD）パターンを示している。プロファイルフィッティング法により、三方晶系の菱面体セルセッティングを仮定した単位胞パラメータを評価した。今回の Cs^+イオン交換体における格子定数（a, α）と単位格子体積（V）の x の関数としての変化を示す。

Cs^+イオン交換体では、x の増加に伴ない空洞内の H_2O 分子数は大きく減少するが（Figure 5-4b）、格子定数 a と α は増加し、その結果、単位格子体積 V が増加した（Figure 5-6）。これは、H_2O 分子数の減少よりも、フレームワーク外陽イオンの占有スペースの増大の方が、V への影響が大きいことを示唆している。α は 88.82°から 89.53°の範囲にあり、90°に近いことを示し、立方晶系の結晶構造に相当する。Figure 5-5 に示した XRD パターンの積分ピーク強度から求めた相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ を Figure 5-7 に示す。相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ は各振とう処理温度とも x 値の増加に伴い、111, 200, 210, 211, 220, 221+300, 310 および 311 ピークの相対強度比は増加したが、400 ピークの相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ は減少した。このように x 値の増加に伴いピーク強度は系統的な変化を示した。

Li^+イオン交換：Li^+イオン交換率（x）の LiCl 水溶液濃度（C_{Li}）および交換処理温度の依存性を Figure 5-8 に示す。振とう処理温度が 25 °C お

よび 80 °C においては、C_{Li} が 1.0 mol/L までは Li^+イオン交換率（x）が急激に増加するが、それ以上では x 値は約 0.77 でほぼ一定となった。Figure 5-9 に各 Li^+イオン交換体の粉末 XRD パターンを示す。すべての Li^+イオン交換体について、擬立方晶系の単一相として指数付けできた。Figure 5-9 に示した XRD パターンの積分ピーク強度から求めた相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ を Figure 5-10 に示す。相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ は x 値の増加に伴い、200, 210, 211, 221+300, 310, 311 および 400 ピークの相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ は減少した。このように x 値の増加に伴いピーク強度は系統的な変化を示した。格子定数を Na-GTS{a = 7.8123(6) Å, α = 88.794(9)°}と比較すると、粉末 XRD パターンから求めた格子定数（a, α）および単位格子体積 V は x の増加に伴ってわずかに増加傾向を示した（Figure 5-11）。Figure 5-12 に示した TG 曲線は、試料が 300 ℃まで急激に重量減少し、その後 700 ℃まで徐々に重量減少していることを示している。800 ℃までの重量減少率は、各試料とも 21～25%の範囲であった。Figure 5-12 に示した TG の 120～800 °C までの重量減少率を含水率と定義し、含水量 y を求めた。Figure 5-13 に示すように、Li^+イオン交換率 x が高くなるにつれて、含水量 y はわずかに増加した。単位格子体積 V が増加すると、含水量 y は増加傾向を示すことがわかった。この変化は、有効イオン半径の小さな Li^+（例えば ^{VI}r= 0.76 Å）が大きな Na^+（例えば ^{VI}r= 1.02 Å）と交換することにより、水分子が入るための細孔内の空きスペースが増加したためであると考えられる。

K^+イオン交換：K^+イオン交換率（x）の KCl 水溶液濃度（C_K）および交換処理温度の依存性を Figure 5-14 に示す。振とう処理温度が 25 °C および 80 °C においては、C_K が 3.0 mol/L までは K^+イオン交換率（x）が増加し続け、80 ℃では x 値が最大で 0.88 を示した。Figure 5-15 に各 K^+イオン交換体の粉末 XRD パターンを示す。すべての K^+イオン交換体について、擬立方晶系の単一相として指数付けできた。Figure 5-15 に示した XRD パターンの積分ピーク強度から求めた相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ を Figure 5-16 に示す。相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ は x 値の増加に伴い、200,

211 および 220 ピークの相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ が増加したが、110, 111,311 および 400 ピークの相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ は減少した。このように x 値の増加に伴いピーク強度は系統的な変化を示した。格子定数を Na-GTS{a = 7.8123(6) Å, α = 88.794(9)°}と比較すると、粉末 XRD パターンから求めた格子定数（a, α）および単位格子体積 V は x の増加に伴って a および V は減少し、α は増加傾向にあることがわかった（Figure 5-17）。Figure 5-18 に示した TG 曲線は、試料が 300 ℃まで急激に重量減少し、その後 700 ℃まで徐々に重量減少していることを示している。800 ℃までの重量減少率は、各試料とも 23～16%の範囲であった。Figure 5-18 に示した TG 曲線の 120～800 °C までの重量減少率を含水率と定義し、含水量 y を求めた。Figure 5-19 に示すように、K^+イオン交換率 x が増加するにつれて、含水量 y は減少した。単位格子体積 V の減少は、含水量 y の減少傾向を示すことがわかった。この変化は、有効イオン半径の大きな K^+（例えば ^{VI}r= 1.38 Å）が小さな Na^+（例えば ^{VI}r = 1.02 Å）と交換することにより、水分子が入るための細孔内の空きスペースが減少したためであると考えられる。

Ag^+イオン交換：Ag^+イオン交換率（x）の $AgNO_3$ 水溶液濃度（C_{Ag}）依存性を Figure 5-20 に示す。$AgNO_3$ 水溶液濃度（C_{Ag}）が 0.18 mol/L までは C_{Ag} の増加に伴って交換率 x は急激に増加するが、0.18 mol/L 以上では交換率 x は約 0.81 でほぼ一定となった。Figure 5-21 に示した XRD パターンより、すべての Ag^+イオン交換体について、擬立方晶系の単一相として指数付けできた。Figure 5-21 に示した XRD パターンの積分ピーク強度から求めた相対強度比 $I(hkl)/I(100)$を Figure 5-22 に示す。相対強度比 $I(hkl)/I(100)$は x の増加に伴い 110, 111, 200, 211, 220, 221+300, 310, 311 および 400 ピークの相対強度比 $I(hkl)/I(100)$は増大し、210 ピークの相対強度比 $I(hkl)/I(100)$は減少した。特に、100 反射の強度は x の増大に伴って著しく減少することがわかった。Figure 5-23 に示した格子定数 a および単位格子体積 V は x の増加に伴って減少傾向を示したが、x の増大が α に影響をもたらすとはいえない結果であった。Figure 5-24 に

示したTG曲線は、x値が0～0.42の試料では300 ℃まで急激に重量減少し、その後700 ℃まで徐々に重量減少していることを示している。x値が0.75～0.87の試料では200 ℃まで急激に重量減少し、その後600 ℃まで徐々に重量減少し、700 ℃で重量減少していることを示している。TGの重量減少率は、各試料とも14～20 %の範囲であった。Figure 5-24に示したTGの120～800 °Cまでの重量減少率から含水量yを求めた。Figure 5-25に示すように、交換率xが高くなるにつれて、含水量yは減少した。x値の増加に伴うAg^+イオン交換体の単位格子体積Vの減少は、含水量yの減少によるものである可能性が考えられる。これは、有効イオン半径がより大きなAg^+（例えば${}^{VI}r$ = 1.15 Å）とより小さなNa^+（例えば${}^{VI}r$ = 1.02 Å）の交換により細孔内の空きスペースの減少によって引き起こされた可能性が考えられる。

5-4-2　2価のMg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Sr^{2+}およびBa^{2+}イオン交換

Mg^{2+}イオン交換：Mg^{2+}イオン交換率（x）の$MgCl_2$水溶液濃度（C_{Mg}）依存性をFigure 5-26に示す。C_{Mg}が3.0 mol/LまでMg^{2+}イオン交換率xが増加し続け、x値は最大で0.76であった。Figure 5-27に示したXRDパターンより、すべてのMg^{2+}イオン交換体について、擬立方晶系の単一相として指数付けできた。Figure 5-27に示したXRDパターンの積分ピーク強度から求めた相対強度比$I(hkl)/I(100)$をFigure 5-28に示す。相対強度比$I(hkl)/I(100)$はx値の増加に伴い111, 311および400ピークの相対強度比$I(hkl)/I(100)$は増加したが、200, 211, 220および310ピークの相対強度比$I(hkl)/I(100)$は減少した。Figure 5-29に示した格子定数aおよび単位格子体積Vは、xの増加に伴い格子定数（a, α）および単位格子体積Vは増加傾向を示した。Figure 5-30に示したTG曲線は、試料が300 ℃まで急激に重量減少し、その後700 ℃まで徐々に重量減少していることを示している。800 ℃までの重量減少率は、各試料とも21～24%の範囲であった。Figure 5-30に示したTGの120～800 °Cまでの重量減

少率から含水量 y を求めた。Figure 5-31 に示すように、x 値が高くなるにつれて、含水量 y は増加した。Mg^{2+}イオン交換体の単位格子体積 V の増加は、含水量 y 値の増加によるものであると考えられる。2 価の陽イオンの場合、$2Na^{+} \rightarrow Mg^{2+}$の置換による陽イオン数減少のため陽イオンに配位する水分子数の減少が予想される。しかし、2 価の Mg^{2+}イオンでも 1 価の Li^{+}イオンと同様の傾向を示したのは、この陽イオン数減少の効果よりも有効イオン半径がより小さな 2 価の Mg^{2+}（例えば ${}^{VI}r$ = 0.72 Å）とより大きな 1 価の Na^{+}（例えば ${}^{VI}r$ = 1.02 Å）の交換により細孔内の空きスペースが増加した効果の方が、水分子数の増加に効果的であったと考えられる。

Co^{2+}イオン交換：EDTA キレート滴定による上澄みの分析、原子吸光分析法及び TEM-EDX 法による沈殿の組成分析を行った。上澄み溶液の EDTA 滴定の結果より求めた Co^{2+}イオン交換率（x）の $CoCl_2$ 水溶液濃度（C_{Co}）依存性の値を Figure 5-32 示す。C_{Co} 1.0 mol/L まで Co^{2+}イオン交換率 x が増加し続け、x 値は最大で 0.95 であった。Figure 5-33（a）および（b）は、0.5 mol/L $CoCl_2$ 水溶液（C_{Co} = 0.5）で振とう処理した Na-GTS の TEM 画像および対応する電子回折（ED）パターンを示す。リング型 ED パターンと画像から、Co^{2+}イオン交換体は平均粒径 20 nm の多結晶微粒子で構成されていることがわかった。Co^{2+}イオン交換体の組成式 $\{Na_{4(1-x)}Co_{2x}[Ti_4Si_3O_{16}]\cdot yH_2O\}$ の x を交換率と定義し、6 つの粒子の平均値のモル比（Na:Co:Ti:Si =3:18:37:43）より Co^{2+}イオン交換率 x を求めた。Figure 5-33（c）は、Figure 5-33（a）粒子の EDX スペクトルを示す。Co-K 線と Ti-K 線のピーク強度比から求めた Co/Ti 原子比は、$Na_{4(1-x)}Co_{2x}Ti_4O_4(SiO_4)_3\cdot yH_2O$ では Co^{2+}イオン交換率 x = 0.85 を示した。また、イオン交換実験後の濾液中の Co^{2+}イオンの EDTA 滴定から求めた Co^{2+}イオン交換率（x）は 0.88、AAS から求めた x 値は 0.86 を示した。これらの値は互いによく一致している。Figure 5-34 に示した XRD パターンより、すべての Co^{2+}イオン交換体について、擬立方晶系の単一相として指数付けできた。Figure 5-34 に示した XRD パターンの積分ピーク強度

から求めた相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ を Figure 5-35 に示す。相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ は x 値の増加に伴い、110, 111, 311 および 400 ピークの相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ が増大し、220 ピークの相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ が減少傾向を示した。Figure 5-36 より x 値の増加に伴い、格子定数（a, α）および単位格子体積 V は増加傾向を示した。Figure 5-37 に示した TG 曲線は、試料が 300 ℃まで急激に重量減少し、その後 700 ℃まで徐々に重量減少していることを示している。800 ℃までの重量減少率は、各試料とも 23～27 %の範囲であった。Figure 5-37 に示した TG-DTA の 120～800 °C までの重量減少率から含水量 y を求めた。Figure 5-38 に示すように、x 値が増加するにつれて、含水量 y は増加した。Co^{2+}イオン交換体の単位格子体積 V の増加は、含水量 y の増加によるものであると考えられる。Mg^{2+}イオンと同様に、$2Na^{+} \rightarrow Co^{2+}$の置換による陽イオン数減少のため陽イオンに配位する水分子数の減少が予想される。しかし、2 価の Co^{2+} イオンでも 1 価の Li^{+}イオンと同様の傾向を示したのは、この陽イオン数減少の効果よりも有効イオン半径がより小さな 2 価の Co^{2+}（例えば ${}^{VI}r$ = 0.754 Å）とより大きな 1 価の Na^{+}（例えば ${}^{VI}r$ = 1.02 Å）の交換により細孔内の空きスペースが増加した効果の方が、水分子数の増加に効果的であったと考えられる。

Ni^{2+}イオン交換：Ni^{2+}イオン交換率（x）の $NiCl_2$ 水溶液濃度（C_{Ni}）依存性を Figure 5-39 に示す。C_{Ni} が 0.5 mol/L まで Ni^{2+}イオン交換率（x）が増加し続け、x 値が最大で 0.85 であった。Figure 5-40 に示した XRD パターンより、すべての Ni^{2+}イオン交換体について、擬立方晶系の単一相として指数付けできた。Figure 5-40 に示した XRD パターンの積分ピーク強度から求めた相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ を Figure 5-41 に示す。相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ は x 値の増加に伴い 111, 221+300, 311 および 400 ピークの相対強度比が増大し、111 および 220 ピークの相対強度比が減少傾向を示した。Figure 5-42 より x 値の増加に伴い、格子定数（a, α）および単位格子体積 V は増加傾向を示した。Figure 5-43 に示した TG 曲線は、試料が 300 ℃まで急激に重量減少し、その後 700 ℃まで徐々に重量減少

していることを示している。800 ℃までの重量減少率は、各試料とも 18～21%の範囲であった。Figure 5-43 に示した TG-DTA の 120～800 °C までの重量減少率から含水量 y を求めた。Figure 5-44 に示すように、x 値の増加に伴い、含水量 y も増加した。Ni^{2+}交換体の単位格子体積 V の増加は、含水量 y の増加によるものであると考えられる。Mg^{2+}や Co^{2+}イオンと同様に、$2Na^{+} \rightarrow Ni^{2+}$の置換による陽イオン数減少のため陽イオンに配位する水分子数の減少が予想される。しかし、2 価の Ni^{2+}イオンでも 1 価の Li^{+}イオンと同様の傾向を示したのは、この陽イオン数減少の効果よりも有効イオン半径がより小さな 2 価の Ni^{2+}（例えば${}^{VI}r = 0.69$ Å）とより大きな 1 価の Na^{+}（例えば${}^{VI}r = 1.02$ Å）の交換により細孔内の空きスペースが増加した効果の方が、水分子数の増加に効果的であったと考えられる。

Sr^{2+}イオン交換：Sr^{2+}イオン交換率（x）の $SrCl_2$ 水溶液濃度（C_{Sr}）の依存性を Figure 5-45 に示す。振とう処理温度が 40 °C においては、C_{Sr} が 0.1 mol/L までは Sr^{2+}イオン交換率 x が急激に増加した。Figure 5-46 に示した粉末 XRD より、すべての Sr^{2+}イオン交換体について、擬立方晶系として指数付けできたが、$C_{Sr} = 0.02$ mol/L 以上で交換した Sr^{2+}イオン交換体の XRD パターンには、$SrCO_3$ の強いピークが現れた。Figure 5-47（a）は、0.2 mol/L $SrCl_2$ 水溶液（$C_{Sr} = 0.2$）で振とう処理した Na-GTS の TEM 画像を示す。TEM 像より直径約 3～5μm の結晶の集合体になっていることが確認された。Figure 5-47（b）は、Figure 5-47（a）の S あたりの粒子の EDX スペクトルを示す。Sr-K 線と Ti-K 線のピーク強度比から求めた Sr/Ti 原子比は、$Na_{4(1-x)}Sr_{2x}Ti_4O_4(SiO_4)_3 \cdot yH_2O$ では Sr^{2+}イオン交換率 $x = 0.91$ を示した。Figure 5-47（c）は、Figure 5-47（a）の T あたりの EDX スペクトルを示す。Sr-K 線のピーク強度ははっきり見られるが、Ti-K 線のピーク強度はほとんど見られないことから TEM 像からも $SrCO_3$ が生成されてることがわかった。これは Na-GTS に取り込まれなかった Sr^{2+}が空気中の CO_2 と反応し、$SrCO_3$ になったためである。Figure 5-48 より x 値の増加に伴い、格子定数 a および単位格子体積 V は減少傾向を示し

たが、格子定数 α は増加傾向を示した。Sr^{2+}イオン交換率（x）の $SrCl_2$ 水溶液濃度（C_{Sr}）および交換処理温度の依存性を Figure 5-49 に示す。C_{Sr} が 0.1 mol/L までは Sr^{2+}イオン交換率 x が急激に増加するが、それ以上では x の値は約 0.6 でほぼ一定となった。振とう処理温度が 25 °C では、C_{Sr} が 0.1 mol/L までは交換率 x が急激に増加するが、それ以上では x の値は約 0.6 でほぼ一定となった。振とう処理温度が 80 °C では、C_{Sr} が 0.1 mol/L までは x 値が急激に増加し、それ以上では x の値は約 0.8 でほぼ一定となった。

Figure 5-50 に示した粉末 XRD の結果、C_{Sr} = 0.02 mol/L 以上で Sr^{2+}イオン交換体の XRD パターンには、$SrCO_3$ の強いピークが現れた。Figure 5-50 に示した XRD パターンの積分ピーク強度から求めた相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ を Figure 5-51 に示す。相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ は x 値の増加に伴い 110, 210, 211, 220, 221+300, 310 および 400 ピークの相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ は増大し、111, 200 および 311 ピークの相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ は減少した。Figure 5-52 より、x 値の増加に伴い、格子定数 a および単位格子体積 V は系統的に減少し、格子定数 α は増加し 90° に近づいた。Figure 5-53 に示した TG 曲線は、試料が 300 ℃まで急激に重量減少し、その後 700 ℃まで徐々に重量減少していることを示している。800 ℃までの重量減少率は、各試料とも 18～22%の範囲であった。Figure 5-53 に示した TG の 120～800 °C までの重量減少率から含水量 y を求めた。Figure 5-54 に示すように、Sr^{2+}イオン交換率 x の増加に伴って、含水量 y は大きく変化しなかった。単位格子体積 V と含水量 y は減少傾向を示すことがわかった。この変化は、2 価の Sr^{2+}が 1 価の Na^+と交換することにより、陽イオン数が減少し、配位する水分子が減少した効果と有効イオン半径がより大きな 2 価の Sr^{2+}（例えば ${}^{VI}r$ = 1.18 Å）とより小さな 1 価の Na^+（例えば ${}^{VI}r$ = 1.02 Å）の交換により細孔内の空きスペースが減少した両方の効果が、水分子数を減少させた。その結果、単位格子体積 V が減少したと考えられる。

Ba^{2+}の陽イオン交換：Ba^{2+}イオン交換率（x）の $BaCl_2$ 水溶液濃度（C_{Ba}）

依存性を Figure 5-55 に示す。C_{Ba} が 0.05 mol/L までは C_{Ba} の増加に伴って Ba^{2+}イオン交換率 x は急激に増加するが、0.05 mol/L 以上では x 値は約 0.82 でほぼ一定となった。Figure 5-56 に示した XRD パターンより、すべての Ba^{2+}イオン交換体について、擬立方晶系の単一相として指数付けできた。Figure 5-56 に示した XRD パターンの積分ピーク強度から求めた相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ を Figure 5-57 に示す。相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ は、x 値の増加に伴い 111, 200, 210, 211, 220, 221+300, 310 および 311 ピークの相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ は増大し、110 および 400 ピークの相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ は減少した。特に、100 反射の強度は x の増大に伴って著しく減少することがわかった。Figure 5-58 より x 値が増加すると、格子定数 a および格子定数から求めた単位格子体積 V が系統的に減少し、格子定数 α は増加した。Figure 5-59 に示した TG 曲線は、試料が 300 ℃まで急激に重量減少し、その後 700 ℃まで徐々に重量減少していることを示している。800 ℃までの重量減少率は、各試料とも 15～21 %の範囲であった。Figure 5-59 に示した TG の 120～800 °C までの重量減少率から含水量 y を求めた。Figure 5-60 に示すように、x 値が増加するにつれて、含水量 y は減少した。この変化は、2 価の Ba^{2+}が 1 価の Na^{+}と交換することにより、陽イオン数が減少し、配位する水分子が減少した効果と有効イオン半径がより大きな 2 価の Ba^{2+}（例えば ${}^{VI}r$ = 1.35 Å）とより小さな 1 価の Na^{+}（例えば ${}^{VI}r$ = 1.02 Å）の交換により細孔内の空きスペースが減少した両方の効果が、水分子数を減少させた。その結果、単位格子体積 V が減少したと考えられる。Figure 5-61 に Ba^{2+}イオン交換体の XRD パターンを示す。ピーク強度は系統的な変化を示した。すべて Ba^{2+}イオン交換体について、擬立方晶系として指数付けできたが、C_{Ba} = 0.05 mol/L 以上で交換した Ba^{2+}イオン交換体の XRD パターンには、$BaCO_3$ の強いピークが現れた。

5-4-3　3価の Sm^{3+}, Eu^{3+}, Er^{3+}, La^{3+}および Yb^{3+}イオン交換

Sm^{3+}イオン交換：Sm^{3+}イオン交換率（x）の $SmCl_3$ 水溶液濃度（C_{Sm}）および交換処理温度の依存性を Figure 5-62 に示す。25 ℃ ～ 80 ℃の範囲では、x 値は処理温度に大きく依存しない。この値は完全な Cs^+イオン交換に相当する。振とう処理温度が 25 °C および 80 °C において、C_{Sm} が 0.05 mol/L までは Sm^{3+}イオン交換率 x が急激に増加するが、それ以上では x の値は約 0.9 でほぼ一定となった。振とう処理温度が 60 °C において C_{Sm} が 0.1 mol/L で、x の値は 1.0 を示した。この値は完全な Sm^{3+}イオン交換に相当する。Figure 5-63 に示した XRD パターンより、すべての Sm^{3+}イオン交換体について、擬立方晶系の単一相として指数付けできた。Figure 5-63 に示した XRD パターンの積分ピーク強度から求めた相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ を Figure 5-64 に示す。相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ は各振とう処理温度とも、x 値が高くなるにつれて、110, 111, 210, 220, 221+300, 310 および 400 ピークの相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ が増大し、200 および 211 ピークの相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ は減少した。Figure 5-65 より、x 値が増大するにつれて、格子定数（a, α）および格子定数から求めた単位格子体積 V が系統的に減少した。Figure 5-66 に示した TG 曲線は、試料が 300 ℃まで急激に重量減少し、その後 700 ℃まで徐々に重量減少していることを示している。800 ℃までの重量減少率は、各試料とも 18 ～21 %の範囲であった。

Figure 5-66 に示した TG 曲線の 120～800 °C までの重量減少率を含水率と定義し、含水量 y を求めた。Figure 5-67 に示すように、x 値が増加に伴ない、含水量 y はわずかに増加傾向を示した。この場合、2 価の陽イオンへイオン交換の場合よりも、$3Na^+ \rightarrow Sm^{3+}$の置換により陽イオン数がさらに大きく減少するため、細孔内の空きスペースのさらなる増大を生み、そこに導入されうる水分子数はさらに増加すると予想されるが、逆に Sm^{3+}イオンに配位しうる水分子数はより大きく減少すると予想される。この両者の競合が、Sm^{3+}イオン交換に伴う含水量と単位格子体積の変化と密接に関係していると考えられるが、3 価の Sm^{3+}イオンで見られる変化は、後者がより効果的に効いた結果であると考えられる。

Eu^{3+}イオン交換：Eu^{3+}イオン交換率（x）の $EuCl_3$ 水溶液濃度（C_{Eu}）および交換処理温度の依存性を Figure 5-68 に示す。振とう処理温度が 25 °C では、C_{Eu} が 0.05 mol/L まで Eu^{3+}イオン交換率 x が増加し続け、それ以上では x の値は約 0.69 でほぼ一定となった。振とう処理温度が 60 °C では、C_{Eu} が 0.1 mol/L まで x 値が増加し続け、x の値が最大で 1.0 を示した。Figure 5-69（a）および（b）は、0.05 mol/L $EuCl_3$ 水溶液（C_{Eu} = 0.05）で振とう処理した Na-GTS の TEM 画像を示す。Eu^{3+}イオン交換体は平均粒径 20 nm の多結晶微粒子で構成されていることがわかった。Figure 5-65（c）は、Figure 5-69（b）の粒子の EDX スペクトルを示す。モル比は 6 粒子の平均値を示す。Eu-K 線と Ti-K 線のピーク強度比から求めた Eu/Ti 原子比は、$Na_{4(1-x)}Eu_{4x/3}Ti_4O_4(SiO_4)_3 \cdot yH_2O$ では Eu^{3+}イオン交換率 x = 1.0 を示した。また、イオン交換実験後の濾液中の AAS から求めた x 値は 0.88 を示した。Figure 5-70 に示した XRD パターンより、すべての Eu^{3+}イオン交換体について、擬立方晶系の単一相として指数付けできた。Figure 5-70 に示した XRD パターンの積分ピーク強度から求めた相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ を Figure 5-71 に示す。相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ は x 値の増加に伴い、110, 111, 210, 220, 221+300, 310 および 400 ピークの相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ が増大し、200, 211 および 311 ピークの相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ が減少傾向を示した。Figure 5-72 より、x 値の増加に伴い、格子定数（a, α）および格子定数から求めた単位格子体積 V が系統的に減少した。Figure 5-73 した TG 曲線は、試料が 300 ℃まで急激に重量減少し、その後 700 ℃まで徐々に重量減少していることを示している。800 ℃までの重量減少率は、各試料とも 19～21%の範囲であった。

Figure 5-73 に示した TG-DTA の 120～800 °C までの重量減少率を含水率と定義し、含水量 y を求めた。Figure 5-74 に示すように、x 値の増加に伴って、含水量は増加傾向を示した。この場合、2 価の陽イオンへイオン交換の場合よりも、$3Na^+ \rightarrow Eu^{3+}$の置換により陽イオン数がさらに大きく減少するため、細孔内の空きスペースのさらなる増大を生み、そこに導入されうる水分子数はさらに増加すると予想されるが、逆に Eu^{3+}イオンに配位しうる水分子数はより大きく減少すると予想される。この両者

の競合が、Eu^{3+}イオン交換に伴う含水量と単位格子体積の変化と密接に関係していると考えられるが、3 価の Eu^{3+}イオンの変化は、後者がより効果的に効いた結果であると考えられる。

Er^{3+}イオン交換：Er^{3+}イオン交換率（x）の $ErCl_3$ 水溶液濃度（C_{Er}）および交換処理温度の依存性を Figure 5-75 に示す。C_{Er} の増加に伴って、各振とう温度とも Er^{3+}イオン交換率 x は増加した。60 °C における振とう処理によって、C_{Er} = 0.5 mol/L のとき x = 0.96 を得た。この値は Er^{3+}イオン交換の最大許容量である x = 1 にほぼ近い値を持つ Er^{3+}交換体の作成に成功した。Figure 5-76 に示した XRD パターンより、すべての Er^{3+}イオン交換体について、擬立方晶系の単一相として指数付けできた。Figure 5-76 に示した XRD パターンの積分ピーク強度から求めた相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ を Figure 5-77 に示す。相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ は交換率 x が高くなるにつれて、110, 111, 210, 211, 220, 221+300, 310 および 400 ピークの相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ が増大し、200, 211 および 311 ピークの相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ が減少傾向を示した。Figure 5-78 に示した格子定数 a および格子定数から求めた単位格子体積 V が系統的に減少し、格子定数 α は増加した。Figure 5-79 に示した TG 曲線は、試料が 300 ℃まで急激に重量減少し、その後 700 ℃まで徐々に重量減少していることを示している。800 ℃までの重量減少率は、各試料とも 17～19% の範囲であった。Figure 5-79 に示した TG の 120～800 °C までの重量減少率から含水量 y を求めた。Figure 5-80 に示すように、x 値の増加に伴い、含水量 y はわずかな増加傾向を示した。この場合、2 価の陽イオンへイオン交換の場合よりも、$3Na^+ \rightarrow Er^{3+}$の置換により陽イオン数がさらに大きく減少するため、細孔内の空きスペースのさらなる増大を生み、そこに導入されうる水分子数はさらに増加すると予想されるが、逆に Er^{3+}イオンに配位しうる水分子数はより大きく減少すると予想される。この両者の競合が、Er^{3+}イオン交換に伴う含水量と単位格子体積の変化と密接に関係していると考えられるが、3 価の Er^{3+}イオンの変化は、後者がより効果的に効いた結果であると考えられる。

La^{3+}イオン交換：Figure 5-81 に La^{3+}イオン交換体の XRD パターンを示す。ピーク強度は系統的な変化を示した。Figure 5-81 に示した XRD パターンの積分ピーク強度から求めた相対強度 $I(hkl)/I(100)$ を Figure 5-82 に示す。相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ は C_{La} が高くなるにつれて、110, 111, 200, 210, 220, 221+300, 310, 311 および 400 ピークの相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ が増大し、211 ピークの相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ はほとんど変化しなかった。Figure 5-83 より、C_{La} が増加すると、格子定数 a および格子定数から求めた単位格子体積 V が系統的に減少し、格子定数 α は増加した。Figure 5-84（a）および（b）は、0.2 mol/L $LaCl_3$ 水溶液（C_{La} = 0.2）を用いて室温で 3 時間振とう処理した Na-GTS の TEM 画像および対応する電子回折（ED）パターンを示す。リング型 ED パターンと画像から、La^{3+}イオン交換体についても平均粒径 2μm の多結晶微粒子で構成されていることがわかった。Figure 5-84（c）は、Figure 5-84（a）の粒子の EDX スペクトルを示す。La^{3+}イオン交換体の組成式｛$Na_{4(1-x)}a_{4x/3}Ti_4O_4(SiO_4)_3 \cdot yH_2O$｝の x を交換率と定義し、5 つの粒子の平均値のモル比(Na:La:Ti:Si =20.5:6.2:32.0:41.7）より La^{3+}イオン交換率 x を求めた。La-K 線と Ti-K 線のピーク強度比から求めた La/Ti 原子比は、La^{3+}イオン交換率 x = 0.58、 La-K 線と Si-K 線のピーク強度比から求めた La/Si 原子比では x = 0.34、Na-K 線と Ti-K 線のピーク強度比から求めた Na/Ti 原子比は x = 0.36 を示した。Figure 5-84（d）より共沈した $La_2(CO_3)_3$ が確認された。Figure 5-81 の XRD パターンからも、C_{La} が 0.02 mol/L 以上の La^{3+}イオン交換体に $La_2(CO_3)_3$ のピークが確認された。

Yb^{3+}イオン交換：Figure 5-85 に示した XRD パターンより、すべての Yb^{3+}イオン交換体について、擬立方晶系の単一相として指数付けできた。また、ピーク強度は系統的な変化を示した。Figure 5-86（a），（b）および（c）は、0.05 mol/L $YbCl_3$ 水溶液（C_{Yb} = 0.05）を用いて室温で 6 時間振とう処理した Na-GTS の TEM 画像および対応する電子回折（ED）パターンを示す。リング型 ED パターンと画像から、Yb^{3+}イオン交換体につ

いても平均粒径 2 μm の多結晶微粒子で構成されていることがわかった。Figure 5-86（d）は、Figure 5-86（b）の粒子の EDX スペクトルを示す。Yb^{3+}イオン交換体の組成式 $\{Na_{4(1-x)}Yb_{4x/3}Ti_4O_4(SiO_4)_3 \cdot yH_2O\}$ の x を交換率と定義し、7 つの粒子の平均値のモル比（Na: Yb: Ti: Si =11.2: 14.7: 40.4: 36.9）より Yb^{3+}イオン交換率 x を求めた。Yb-K 線と Ti-K 線のピーク強度比から求めた Yb/Ti 原子比は、Yb^{3+}イオン交換率 x = 1.09、Na-K 線と Ti-K 線のピーク強度比から求めた Na/Ti 原子比は x = 0.72 を示した。交換率 x が 1 より大きくなることはないので、Yb^{3+}イオン交換率 x は 0.72 である。Figure 5-85 示した XRD パターンの積分ピーク強度から求めた相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ を Figure 5-87 に示す。相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ は振とう処理時間 6 時間（t_s = 6 h）において C_{Yb} が増加すると、110, 111, 210, 211, 220, 221+300, 310 および 400 ピークの相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ が増大し、200 および 311 ピークの相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ はほとんど変化しなかった。Figure 5-88 より、C_{Yb} が増加すると、格子定数 a および格子定数から求めた単位格子体積 V が系統的に減少し、格子定数 α は増加傾向を示した。Yb^{3+}イオン交換体の単位格子体積 V の減少は、3 価の Yb^{3+}イオンが 1 価の Na^+イオンと交換することにより、陽イオン数が減少したためであると考えられる。

5–4–4　細孔内の交換性陽イオンの占有スペースに対する含水量および単位格子体積の変化に関する解釈の論理的妥当性について

Figure 5-89, 5-90 および 5-91 では、1～3 価の陽イオン交換体における含水量(y)と単位格子体積(V)の交換性陽イオンの占有スペース依存性を検討した。横軸が交換性陽イオンの占有スペース、縦軸が含水量 (y)と単位格子体積 (V) を示す。含水量(y)の変化は、検討したすべての陽イオンに対するイオン交換において、交換性陽イオンの占有スペースの増加に伴って、含水量(y)は減少した。次に、単位格子体積(V)の変化は、交換性陽イオンの占有スペースの増加に伴って、単位格子体積(V)が減少した陽イオンは、Cs^+以外の 1 価の陽イオン（Li^+, Ag^+, K^+）と Na^+より有効イオ

ンが小さい2価の陽イオン（Ni^{2+}，Mg^{2+}，Co^{2+}）およびNa^{+}より有効イオンが大きいBa^{2+}であった。一方、交換性陽イオンの占有スペースの増加に伴って、単位格子体積(V)が増加した陽イオンは、1価のCs^{+}、2価のSr^{2+}および3価の陽イオン（Er^{3+}，Eu^{3+}，Sm^{3+}）であった。
この件の解釈について、単位格子体積の変化に関しては、以下に示したいくつかの要因があり、これらが複雑に関係し合った結果として表れると考えられる。以下に、交換する陽イオンの価数・数・分布状態・イオン半径に基づいて、その解釈をできるだけ端的に整理してまとめた。

A) 含水量

検討したすべての陽イオンに対するイオン交換において、交換性陽イオンの占有スペースの増大に伴って、含水量(y)は減少した。これは、含水量(y)の減少が交換性陽イオンの占有スペースの増大に伴う空きスペースの減少に起因すると考えられる。

B) 単位格子体積

1) 単位格子体積の変化に与えうる要因について

・含水量
・交換性陽イオンの占有スペース → 交換性陽イオンのイオン半径と数に関係
・交換性陽イオンに配位しうる水分子間の相互作用（斥力）→ 交換性陽イオンの数に関係
・交換性陽イオンと水分子の分布状態
（水の分布状態は分からない：中性子回折あるいは単結晶X線回折による構造解析が必要）

2) 本研究で得た交換性陽イオンの分布状態について

この件については、第6章で詳細に説明するが、交換した陽イオンの分布状態が単位格子体積の変化に関係するため本章においても一部

記載した。粉末 XRD の実測とシミュレーションの比較から、価数を問わず Cs^+以外の陽イオンはすべて、八員環窓の中心付近に位置する 6*g* 席と単位格子の体対角線上にある 4*e* 席の両席間で均等分配に近い状態にあるが、Cs^+のみ 6*g* 席を優先占有していることが分かった。

3) 単位格子体積の変化の解釈について

・含水量の減少→単位格子体積の減少
・交換性陽イオンの占有スペースの増加→単位格子体積の増加
・交換性陽イオンのサイズと数の増加／減少→交換性陽イオンに配位しうる水分子間の相互作用（斥力）の増加／減少
・交換性陽イオンの 6*g* 席への優先占有→単位格子体積の増加
（陽イオンサイズが八員環窓のサイズにフィットしていれば、より効果的である）

上記の一般的関係に基づいて、各陽イオン交換に伴う単位格子体積の変化に関する解釈を以下に記す。

① 1 価陽イオンの場合

<u>Cs^+以外の陽イオン</u>：

（観察結果）

交換性陽イオンの占有スペースの増加にもかかわらず、単位格子体積は減少する（Figure 5-89 の Li^+, Ag^+, K^+）。

↓

（解釈）

八員環窓の中心付近に位置する 6g 席の陽イオンは、八員環窓のサイズと比較してかなり小さく、その結合力はかなり弱いため、フレームワーク構造に大きな影響を与えないと考えられる。よって、この単位格子体積の減少は、交換性陽イオンの占有スペースの増大による効果と含水量の減少による効果の競合の結果、後者の効果がより優勢であったためと考えられる。

Cs^+の場合：

（観察結果）

交換性陽イオンの占有スペースの増加に伴って、単位格子体積は増加する（Figure 5-89 の Cs^+）。

↓

（解釈）

これは、八員環窓の中心付近に位置する 6g 席の陽イオンは、八員環窓のサイズと適度にフィットしており、弱すぎず強すぎない適度な結合力によってフレームワーク構造に直接影響を与えていると考えられる。しかも、Cs は 6g 席を優先的に占有している。よって、交換性陽イオンの占有スペースの増大による効果と含水量の減少による効果の競合の結果、前者の効果がより優勢であったためと考えられる。

② 3 価陽イオンの場合（Er^{3+}, Eu^{3+}, Sm^{3+}）

（観察結果）

検討した Cs^+以外の 1 価陽イオンと同様の陽イオン分布をもち、イオン半径も八員環窓のサイズよりもかなり小さいにもかかわらず、交換性陽イオンの占有スペースの増加に伴って、単位格子体積は増加する（Figure 5-91）。

↓

（解釈）

これは、陽イオン交換 $M^{3+} \rightarrow 3Na^+$に伴って陽イオン数は急激に増加するため、交換性陽イオンに配位しうる水分子数が増加し、水分子間相互作用の増大を避けた結果である。

③ 2 価陽イオンの場合：Na^+のイオン半径より大きいか小さいかで分類する必要がある。

Na^+より小さい場合（Ni^{2+}, Mg^{2+}, Co^{2+}）

（観察結果）交換性陽イオンの占有スペースの増加に伴って、陽イオン交換 $M^{2+} \rightarrow 2Na^+$により陽イオン数が増加する。そのため交換性陽イオ

ンに配位しうる水分子数が増加し、水分子間相互作用が増大する可能性がある。しかし、3 価陽イオンの場合とは対照的に、交換性陽イオンの占有スペースの増加に伴って単位格子体積は減少する（Figure 5-90 の Ni^{2+}，Mg^{2+}，Co^{2+}）。

↓

（解釈）

検討した Cs^{+}以外の他の陽イオンと同様の陽イオン分布をもち、イオン半径も八員環窓のサイズよりもかなり小さい。さらに、陽イオン数が増加したとしても、小さな陽イオンサイズのため、陽イオンに配位している水分子間相互作用も大きくなく、含水量の減少による単位格子体積減少の効果の方がより効いているためと考えられる。

<u>Na^{+}のサイズに近い場合（Sr^{2+}）</u>

（観察結果）

Na^{+}より小さい陽イオンの場合とは対照的に、交換性陽イオンの占有スペースの増加に伴って単位格子体積は増加する（Figure 5-90 の Sr^{2+}）。

↓

（解釈）

この場合も、交換性陽イオンの占有スペースの増加に伴って、陽イオン交換 $M^{2+} \rightarrow 2Na^{+}$により陽イオン数が増加する。そのため交換性陽イオンに配位しうる水分子数が増加し、水分子間相互作用が増大する可能性がある。この場合、Na^{+}より小さい陽イオンの場合とは異なり、交換性陽イオンはある程度の大きさがあるため、それに配位する水分子間の相互作用がより大きく効き、その結果、この効果が含水量減少による単位格子体積を減少させる効果よりも優勢であったためと考えられる。

<u>Na^{+}より大きい場合（Ba^{2+}）</u>

（観察結果）

交換性陽イオンの占有スペースの増加に伴って、単位格子体積が急激に減少する（Figure 5-90 の Ba^{2+}）。

↓

（解釈）

交換性陽イオンの占有スペースの増加に伴って、陽イオン交換 $2Na^+ \rightarrow M^{2+}$により陽イオン数が減少する。交換する陽イオンのサイズが大きくなったとしても、陽イオン数減少の効果が勝り、そのため交換性陽イオンに配位しうる水分子数が減少し、全体的に水分子間相互作用が減少する可能性がある。それに加えて、含水量の急激な減少の効果が効いたためだと考えられる。

5-4-5 Na-GTS 型多孔性珪チタン酸塩の Cs^+, Sr^{2+}混合水溶液中でのイオン交換選択性

CsCl 水溶液 20 mL と $SrCl_2$ 水溶液 10 mL を同じ濃度で調製し混合した水溶液の濃度を Cs^+イオンと Sr^{2+}イオンの混合水溶液濃度（$C_{Cs,Sr} = C_{Cs} + C_{Sr}$）と定義した。Figure 5-92 に、振とう処理温度 25 ℃における Cs^+, Sr^{2+} および Na^+イオン交換率の混合水溶液濃度（$C_{Cs,Sr}$）依存性を示した。$C_{Cs,Sr}$ が 0.1 mol/L までは、Cs^+イオン交換率（x）および Sr^{2+}イオン交換率（z）は急激に増加し、$C_{Cs,Sr}$ = 0.5 mol/L 以上で Sr^{2+}イオン交換率（z）は最大値 0.63、Cs^+イオン交換率（x）は最大値 0.36 となった。Sr^{2+}イオンや Cs^+イオン交換率とは逆に、Na^+イオン残存率（$1-x-z$）は $C_{Cs,Sr}$ が 0.1 mol/L まで急激に減少し、0.25 mol/L 以上ではほぼ一定となり、1.0 mol/L で最小値 0.05 を示した。この結果からも約 95%の Na^+イオンが交換できていることが確認できた。Figure 5-93 に各 Cs^+, Sr^{2+}イオン交換体の粉末 XRD パターンを示した。すべての Cs^+, Sr^{2+}イオン交換体について、擬立方晶系として指数付けできたが、$C_{Cs,Sr}$ = 0.05 mol/L 以上で交換した Cs^+, Sr^{2+} イオン交換体の XRD パターンには、$SrCO_3$ のピークが現れた。

Figure 5-93 に示した XRD パターンの積分ピーク強度から求めた相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ を Figure 5-94 に示す。相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ は細孔内の交換性陽イオンの占有スペースの増加に伴い、明らかに 111, 200, 210, 211, 220, 221+300, 310 および 311 ピークの相対強度比は増加した

が、400 ピークの相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ は減少した。このように交換性陽イオンの占有スペースの増加に伴いピーク強度は系統的な変化を示した。格子定数を Na-GTS{a = 7.8123(6) Å, α = 88.794(9)°}と比較すると、交換性陽イオンの占有スペースが高くなるにつれて、粉末 XRD パターンのピーク位置から求めた格子定数（a, α）および単位格子体積 V はわずかに増加した（Figure 5-95）。

Figure 5-96 に示した TG 曲線は、試料が 300 ℃まで急激に重量減少し、その後 700 ℃まで徐々に重量減少していることを示している。800 ℃までの重量減少率は、各試料とも 13～21%の範囲であった。Figure 5-96 に示した TG-DTA の 120～800 °C までの重量減少率を含水率と定義し、含水量 y を求めた。Figure 5-97 に示すように、交換性陽イオンの占有スペースの増加に伴なって、単位格子体積(V)は増加し、含水量(y)は減少した。交換性陽イオンの占有スペースの増加に伴って単位格子体積(V)が増加した原因は、有効イオン半径が大きな Cs^+イオンが占有スペースを大幅に増加させたことが、単位格子体積(V)の増加をもたらしたと考えられる。また、含水量が減少した原因は、1 価の Na^+イオンを 2 価の Sr^{2+}イオンで交換することにより、陽イオン数が減少し、それに伴って配位する水分子が減少したことと Na^+イオンの有効イオン半径より Cs^+および Sr^{2+}イオンの有効イオン半径がかなり大きいため、占有スペースが大幅に増加した。その結果、細孔内の空きスペースが減少したためであると考えられる。

5-4-6 Cs^+イオン交換 Na-GTS 型多孔性珪チタン酸塩の Na^+イオン交換特性

Na-GTS の Cs^+イオン交換：振とう処理温度 25 ℃における Cs^+イオン交換率（x_{Cs}）の CsCl 水溶液濃度（C_{Cs}）依存性を Figure 5-98 に示す。Cs^+イオン交換率（x_{Cs}）の最大値は CsCl 水溶液濃度（C_{Cs}）= 1.0 mol/L で約 75%（x_{Cs} = 0.75）であった。Figure 5-99 に合成した Na-GTS および各 Cs^+イオン交換体の粉末 XRD パターンを示す。すべての Cs^+イオン交換体に

ついて、擬立方晶系の単一相として指数付けできた。Figure 5-99 に示した XRD パターンの積分ピーク強度から求めた相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ を Figure 5-100 に示す。Figure 5-100 に示した相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ より、x_{Cs} 値の増加に伴い、111, 200, 210, 211, 220, 221+300, 310 および 311 ピークの相対強度比は増加したが、110 および 400 ピークの相対強度比 $I(hkl)/I(100)$は減少した。このように x_{Cs} 値の増加に伴いピーク強度は系統的な変化を示した。格子定数を Na-GTS{a = 7.8123(6) Å, α = 88.794(9)°}と比較すると、粉末 XRD パターンから求めた格子定数(a, α)および単位格子体積(V)は x_{Cs} 値の増加に伴って増加した(Figure 5-101)。Figure 5-102 に示した TG 曲線は、試料が 300 ℃まで急激に重量減少し、その後 700 ℃まで徐々に重量減少していることを示している。800 ℃までの重量減少率は、各試料とも 11～23%の範囲であった。Figure 5-102 に示した TG の 120～800 °C までの重量減少率を含水率と定義し、含水量 y を求めた（Figure 5-103）。Cs^+イオン交換率（x_{Cs}）の増加に伴なって、含水量(y)は大きく減少した。これらの実験結果は、前述の Cs^+イオン交換実験と同じ結果を示した。Figure 5-104 が示すように、Cs^+イオン交換に伴って細孔内における Cs^+イオンの占有スペースが増加するにつれて、含水量 y は減少したが、単位格子体積(V)は増加した。含水量が減少したのは、Na^+イオンの有効イオン半径より Cs^+イオンの有効イオン半径がかなり大きいため、交換性陽イオンの占有スペースが大幅に増加し、細孔内の空きスペースが減少したためだと考えられる。

Cs^+イオン交換体[Cs-(Na-GTS)]の Na^+イオン交換: 次に、Cs^+イオンを Na-GTS に固定化する能力の大きさを検討するため、Cs^+イオン交換率 75 % の Cs^+イオン交換体（x_{Cs} = 0.75）を用いて、NaCl 水溶液中 25 ℃で振とう処理した。Figure 5-105 に Na^+イオン交換率（x_{Na}）の NaCl 水溶液濃度(C_{Na}）依存性を示す。NaCl 水溶液濃度（C_{Na}）が高くなるにつれ Na^+イオン交換率（x_{Na}）は高くなり、C_{Na} = 1.0 mol/L で約 35%（x_{Na} = 0.35）を示した。Figure 5-106 に Cs^+イオン交換体[Cs-(Na-GTS)]（x_{Cs} = 0.75）および各 Na^+イオン交換体[Na-(Cs-Na-GTS)]の粉末 XRD パターンを示す。す

べての Na^+イオン交換体[Na-(Cs-Na-GTS)]について、擬立方晶系として指数付けできた。Figure 5-106 に示した XRD パターンの積分ピーク強度から求めた相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ を Figure 5-107 に示す。相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ は x_{Na} 値の増加に伴い、110 ピークの相対強度比は増加したが、111, 200, 210, 211, 220, 221+300, 310, 311 および 400 ピークの相対強度比 $I(hkl)/I(100)$ は減少した。格子定数を Cs^+イオン交換体[Cs-(Na-GTS) (x_{Cs} = 0.75)]と比較すると、粉末 XRD パターンから求めた格子定数 a および単位格子体積(V)は Na^+イオン交換率 x_{Na} の増加に伴って減少傾向であることがわかった（Figure 5-108）。Figure 5-109 に示した TG 曲線は、試料が 300 ℃まで急激に重量減少し、その後 700 ℃まで徐々に重量減少していることを示している。800 ℃までの重量減少率は、各試料とも 12～15%の範囲であった。Figure 5-109 に示した TG の 120～800 °C までの重量減少率を含水率と定義し、含水量(y)を求めた。Figure 5-110 に示すように、Na^+イオン交換率（x_{Na}）が増加するにつれて、含水量 y は増加した。

Figure 5-111 より、Na^+イオン交換に伴って細孔内における陽イオンの占有スペースが減少するにつれて、含水量は増加したが、単位格子体積は減少した。含水量が増加したのは、有効イオン半径が Cs^+イオンより小さな Na^+イオンと交換したため、交換性陽イオンの占有スペースが減少し、細孔内の空きスペースが増加したためだと考えられる。単位格子体積(V)が減少したにもかかわらず含水量(y)が増加した原因は、6 配位の有効イオン半径の大きな Cs^+（^{VI}r= 1.67 Å）が小さな Na^+（^{VI}r= 1.02 Å）と交換することにより、交換性陽イオンの占有スペースは減少し、細孔内の空きスペースが増加したためであると考えられる。

5-5 まとめ

下記の各陽イオンに対する Na-GTS の陽イオン交換特性とそれに伴う含水量および結晶構造的変化について調べた。

1 価の陽イオン：Li^+，K^+，Cs^+，Ag^+

2 価の陽イオン：Mg^{2+}，Sr^{2+}，Ba^{2+}，Co^{2+}，Ni^{2+}

3 価の陽イオン：Sm^{3+}，Er^{3+}，Eu^{3+}，La^{3+}

Ag^+交換においては $AgNO_3$ 水溶液中、他の陽イオンにおいてはその塩化物水溶液中振とう処理を行うことで陽イオン交換を行った。陽イオン交換実験は、25 °C～80 °C の各振とう処理温度のもとで行われ、0.01～7.87 mol/L の各水溶液濃度におけるイオン交換率の変化を調べた。その結果、放射性元素として問題になっている Cs^+と Sr^{2+}に関しても、最大でそれぞれ 100%と 84%という高い交換率を示したことから、Na-GTS は Cs^+と Sr^{2+}の両者に極めて有効な放射性元素除去剤となり得ることを見出した。さらに、ここで検討した他のほとんどの陽イオンについても最大で約 80%以上の高い交換率を示し、特に 3 価の希土類イオンについては最大でほぼ 100%に近い極めて高い交換率を示すことがわかった。このように、Na-GTS はアルカリ金属・アルカリ土類金属・遷移金属・希土類金属など様々な陽イオンを吸着できることから、様々な機能性材料としての可能性を秘めている。特に、Ag^+イオンについては最大で約 80%、Eu^{3+}など希土類イオンについては 100%の高い交換率を示すことから、抗菌剤や蛍光材料への応用も期待できる。また、Ag^+イオン交換ゼオライトに関し，イオン交換で導入した Ag^+イオンが I^+イオンと反応して、I^+イオンをゼオライト内に固定化することが確認できている（松倉ら, 2017）ことから、Ag-GTS についてもヨウ素吸着剤としての可能性が期待できる。

細孔内の交換性陽イオンの占有スペースに対する含水量および単位格子体積の変化に関する解釈の論理的妥当性について、次のようにまとめることができた。検討したすべての陽イオンに対するイオン交換において、交換性陽イオンの占有スペースの増大に伴って、含水量は減少する。これは、含水量の減少が交換性陽イオンの占有スペースの増大に伴う空きスペースの減少に起因すると考えられる。次に、単位格子体積の変化に関しては、以下に示したいくつかの要因があり、これらが複雑に関係し合った結果として表れると考えられる。以下に、交換する陽イオンの

価数・数・分布状態・イオン半径に基づいて、その解釈をできるだけ端的に整理してまとめた。

単位格子体積の変化に与える要因

①含水量
②交換性陽イオンの占有スペース→交換性陽イオンのイオン半径と数
③交換性陽イオンに配位しうる水分子の相互作用（斥力）→交換性陽イオンの数
④交換性陽イオン（と水分子）の分布状態

単位格子体積の変化の解釈

①含水量の減少→単位格子体積の減少
②交換性陽イオンの占有スペースの増加→単位格子体積の増加
③交換性陽イオンのサイズと数の増加／減少→交換性陽イオンに配位しうる水分子間の相互作用（斥力）の増加／減少
④交換性陽イオンの 6*g* 席への優先占有→単位格子体積の増加（陽イオンサイズが八員環窓のサイズにフィットしていれば、より効果的）

汚染水には Cs^+イオンと Sr^{2+}イオンが共存している状態である。そこで、Na-GTS に対する Cs^+と Sr^{2+}のイオン交換特性の相違を調べるため、Na-GTS の Cs^+, Sr^{2+}混合水溶液中でのイオン交換選択性について検討した。$C_{Cs,Sr}$ = 0.1 mol/L 以上になると Cs^+イオン交換率（x）より Sr^{2+}イオン交換率（z）の方が高くなった。これは、有効イオン半径が Cs^+イオンより Sr^{2+}イオンの方が小さいため、細孔内に入りやすいと考えられる。Cs^+および Sr^{2+}イオン交換率（x, z）の増加に伴い、単位格子体積 V が増加した原因は、Na^+イオンよりも有効イオン半径が大きな Cs^+イオンが交換したためであると考えられる。

Na-GTS の $Cs^+ \Leftrightarrow Na^+$交換の可逆性を調べ、$Cs^+$イオンを固定化する能力の大きさを検討することが、$Cs^+$イオン除去剤としての性能評価にとって必要である。そこで、Cs^+イオン交換体[Cs-(Na-GTS) (x_{Cs} = 0.75)]の NaCl 水溶液を用いた Na^+イオン交換実験を行った結果、Na^+イオン交換率（x_{Na}）

は C_{Na} = 1.0 mol/L の時、最大で約 35%（x_{Na} = 0.35）であった。このことからイオン交換された Cs^+イオンは細孔内で周囲の化学種と強く結合し、固定化されていることがわかった。Na-GTS は、Cs^+イオン除去剤として大いに期待される。

Li^+, K^+, Cs^+, Sr^{2+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}および Er^{3+}イオンについては、陽イオン交換率における振とう処理温度依存性を検討した。その結果、Li^+と Sm^{3+}イオンでは各振とう処理温度による交換率の違いがほとんど見られなかったので、その原因を水和イオン半径と有効イオン半径から検討した。

陽イオンの水和イオン半径とは、陽イオンが水分子と相互作用して水和した状態でのイオンの半径を指す。陽イオンが水分子と結び付くことで、水和イオンが形成され、その結果、イオンのサイズが増大する。イオンと直接結合している水分子を第一水和圏の水分子と呼ぶが、水溶液中のイオンは第一水和圏の水分子のみでなく、さらにその外側に存在する水分子（第二水和圏、あるいは第三水和圏の水分子）とも相互作用を持つ。イオン半径が小さいほど、またイオンの電荷が大きいほど第二水和圏の水分子にまで及ぼすイオンの静電場の影響が強くなるので、小さいイオンほど、また電荷の大きなイオンほど、全体としてはより多くの水分子と水和しているような結果になる（大瀧、1993）。この報告から、Li^+イオン交換では、振とう処理温度 25 °C と 80 °C において C_{Li} が 0.5 mol/L 以上では x 値がほぼ同じ値を示したのは、Table 5-3 に示したとおり、他の陽イオンと比べて Li^+（3.7 Å）と Na^+（3.3 Å）の水和イオン半径がかなり近いため、振とう処理温度による Li^+イオン交換率の違いが生じなかったのだと考えられる。また、Sm^{3+}イオン交換では、振とう処理温度 25, 60, 80 °C の C_{Sm} において x 値がほぼ同じ値を示した。イオン半径が大きくなるとイオンの表面積が大きくなり、したがってイオンに近寄れる水分子が増える。しかし一方、イオンと水分子相互作用は弱くなる。そのため、しばしばイオンの水和数はイオン半径が大きくなるほど小さくなるように観測される（大瀧、1993）。この報告より、Sm^{3+}イオンは水和イオン半径よりも有効イオン半径の影響が大きいと考えられ

る。さらに、吸着されるイオンの大きさとイオン交換サイトの大きさがほぼ同じであれば選択性は高いと推測できる（神崎ら、2001）。これらの報告より、Eu^{3+}（^{VI}r = 0.947 Å）や Er^{3+}（^{VI}r = 0.89 Å）と比べて Sm^{3+}（^{VI}r = 0.958 Å）は Na^{+}（^{VI}r = 1.02 Å）の有効イオン半径にかなり近いため、振とう処理温度による Sm^{3+}交換率の違いが生じなかったのだと考えられる。

第五章の参考文献

1. 大瀧仁志（1993）水の中の分子を見る．化学と教育, 41 巻 7 号, 444-448.
2. 藤原惠子, 溝田忠人, 中山則昭（1998）A 型ゼオライトの陽イオン交換特性および原子吸光・炎光分析における電荷バランス．*資源と素材*, 114（8）, 561-566.
3. T. Mizota, N. Satake, K. Fujiwara, N. Nakayama (2000) Zeolite-Water Heat-Pump System for Effective Use of Waste Heat. *Proc. of the 13th ICPWS, NRC Res. Press*, 623-630.
4. 神崎榿, 鈴木憲子（2001）イオン交換反応の選択性はどの様にして決まるか*―固体内水和反応が選択性を決める―．日本イオン交換学会誌, 12 巻, 12 巻, 2-3 号, p. 57-66.
5. 藤原惠子, 溝田忠人（2001）A 型ゼオライトの Mg^{2+}イオン交換率の向上，資源と素材. 117, 743-746.
6. 橋口賢治, 中村洋一郎, 藤原恵子, 中山則昭, 溝田忠人（2001）ヒートポンプ蓄熱材としてのマグネシウム交換 A 型ゼオライト．資源と素材, 117（11）, 875-879.
7. A. J. Celestian, D. G. Medvedev, A. Tripathi, J.B. Parise, A. Clearfield (2005) Optimizing synthesis of $Na_2Ti_2SiO_7 \cdot 2H_2O$ (Na-CST) and ion exchange pathways for $Cs_{0.4}H_{1.6}Ti_2SiO_7 \cdot H_2O$ (Cs-CST) determined from in situ synchrotron X-ray powder diffraction. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 238, 61–69.
8. Kostov-Kytin, V., Ferdov, S., Kalvachev, Yu., Mihailova, B. and Petrov, O. (2007） Hydrothermal synthesis of microporous titanosilicates. *Microporous and Mesoporous Materials*, 105, 232–238.
9. K. Fujiwara, T. Shiode, H. Sugimoto, A. Nakatsuka, N. Nakayama, R. P. Nikolova, V. Kostov-Kytin (2010) Hydration State of GTS-type Titanosilicate $(K,Na,H)Ti_4Si_3O_{16} \cdot nH_2O$ Fine Particles. TOPICS IN CHEMISTRY AND MATERIAL SCIENCE, Advanced Micro- and

Mesoporous Materials – 09, eds. K. Hadjiivanov, V. Valtchev, S. Mintova, G. Vayssilov, Vol. 4, 184-190.

10. 永石隆二（2012）特集記事「放射線化学と原発事故」：ゼオライトによる汚染水処理での放射線効果の検討. 放射線化学, 第 92 号, 15-21,

11. K. Fujiwara, T. Tamaki, C. Kishimori, R. Titorenkova, A. Nakatsuka, N. Nakayama (2013) Crystal Structures of Cobalt-Exchanged Sodium GTS-type Titanosilicates and the Elution Test by Acid Solution. *Trans. Mat. Res. Soc. Japan,* 38[3] 455-458.

12. 松倉実, 黒崎文雄（2017）ゼオライトを主体とした高汚染水処理用吸着剤の開発. 日本イオン交換学会誌, 28 巻, 3 号, 7-13.

13. Keiko Fujiwara, Kae Shinohara and Akihiko Nakatsuka(2017) Hydrothermal synthesis and Er^{3+} ion exchange of sodium GTS-type titanosilicate. Journal of Physics: Conf. Series, 950, 042048.

14. Keiko FUJIWARA, Naomi KAWATA and Akihiko NAKATSUKA(2020) Preparation and crystal structural properties of Er^{3+}-exchanged GTS-type sodium titanosilicate. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences,* Volume 115, 59-64.

15. 多核種除去設備（ALPS）.東京電力ホールディングス株式会社 https://www.tepco.co.jp/nu/fukushima-np/f1/genkyo/fp_cc/fp_alps/（閲覧日 2023-04-21）.

16. 処理水定義見直し 7 割が「処理途上水」. 東京新聞（2021-05-10）. https://www.tokyo-np.co.jp/article/236925 （閲覧日 2022-05-12）.

17. 小川慎一, 福島原発の処理水発生量が 1 日当たり 100 トンを下回ったことが判明　2022 年、事故後初めて. 東京新聞（2024-01-14） https://www.tokyo-np.co.jp/article/225159

18. Naomi Kawata, Ryo Furuhashi, Keiko Fujiwara, Makio Ohkawa, Akihiko Nakatsuka (2024) Single-crystal X-ray diffraction study of a largely Cs-exchanged natural Ca-chabazite: Crystal-chemical factors for its excellent Cs-exchange ability, Microporous and Mesoporous Materials,

Volume 379, November 2024, 113262,
https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2024.113262.

19. Keiko Fujiwara, Naomi Kawata, Makio Ohkawa and Akihiko Nakatsuka (2025) Cs^+-exchange property of Na-bearing GTS-type titanosilicate and possible distribution of Cs^+ ion in its Cs^+-exchanged form. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciencest*, 120 巻 1 号, 論文 ID: 241015a, https://doi.org/10.2465/jmps.241015a.

第五章の Tableおよび Figure

Table 5-1. Reagents used for atomic absorption and flame photometric analyses.

Valence	Cation exchange ion	Salt / solvent concentration		Maker
Monovalent ion	Li^{+}	LiCl	GR, 99.0%	FUJIFILM Wako
	K^{+}	KCl	GR, 99.0%	FUJIFILM Wako
	Ag^{+}	$AgNO_3$	GR, 99.8%	ISIZU SEIYAKU
	Cs^{+}	CsCl	GR, 99.0%	FUJIFILM Wako
Divalent ion	Mg^{2+}	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	98%	Wako
	Co^{2+}	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	GR, 99.0%	〃
	Ni^{2+}	$NiCl_2$	EP, 95.0%	〃
	Sr^{2+}	$SrCl_2 \cdot 6H_2O$	GR, 99.0%	FUJIFILM Wako
	Ba^{2+}	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	99 %	〃
Trivalent ion	La^{3+}	$LaCl_3 \cdot 7H_2O$	GR, 97.0%	〃
	Sm^{3+}	$SmCl_3 \cdot 6H_2O$	GR, 99.5%	〃
	Eu^{3+}	$EuCl_3 \cdot xH_2O$	96.0%	TOKYO CHEMIKAL
	Er^{3+}	$ErCl_3 \cdot xH_2O$	3N	RARE METALLIC
	Yb^{3+}	$YbCl_3 \cdot 6H_2O$	99.9%	Wako

Table 5-2. The conditions of ion-exchange experiments.

Cation exchange ion	Concentration, mol/L	Temperature, °C	Duration
Li^{+}	0.01～4.0	25, 80	24 h
K^{+}	0.01～3.0	25, 80	24 h
Ag^{+}	0.01～1.5	25	24 h
Cs^{+}	0.01～1.0	25, 40, 60, 80	24 h
Mg^{2+}	0.01～7.87	25	24 h
Co^{2+}	0.01～1.0	40	24 h
Ni^{2+}	0.01～0.5	25	24 h
Sr^{2+}	0.01～1.0	25, 40, 80	24 h
Ba^{2+}	0.01～1.0	25	24 h
La^{3+}	0.01～0.1	40	3, 6, 24 h
Sm^{3+}	0.01～0.5	25, 60, 80	24 h
Eu^{3+}	0.01～0.1	25, 60	24 h
Er^{3+}	0.01～1.0	25, 60	24 h
Yb^{3+}	0.01～0.1	40	1, 6, 24 h

Table 5-3. Effective ionic radius, Hydrated ionic radius and Hydration number of as-prepared Na-GTS, monovalent, divalent and trivalent ion-exchanged forms, respectively.

Valence	Cation exchange ion	*Effective ionic radius, Å	Hydrated ionic radius, Å	Hydration number
Monovalent ion	Li^{+}	0.76	3.7	7
	** Na^{+}	1.02	3.3	5
	Ag^{+}	1.15		
	K^{+}	1.38	2.5	4
	Cs^{+}	1.67	2.4	3.5
Divalent ion	Ni^{2+}	0.69		
	Mg^{2+}	0.72	4.4	11
	Co^{2+}	0.745		
	Sr^{2+}	1.18		
	Ba^{2+}	1.35	4.1	9
Trivalent ion	Er^{3+}	0.89		
	Eu^{3+}	0.947		
	Sm^{3+}	0.958		
	Yb^{3+}	0.972		
	La^{3+}	1.032		

*Effective ionic radius : six-coordinated, ** Na^{+}: As-prepared Na-GTS

Reference of Hydrated ionic radius and Hydration number: 神崎榿, 鈴木憲子（2001）イオン交換反応の選択性はどの様にして決まるか*—固体内水和反応が選択性を決める—. 日本イオン交換学会誌, 12 巻, 12 巻, 2-3 号, p. 57-66.

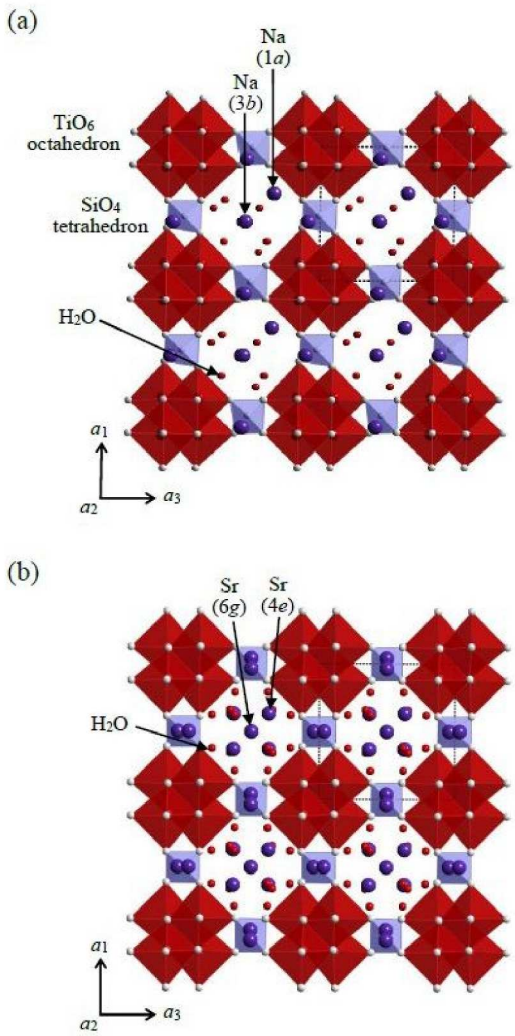


Figure 5-1. Framework structure and extra-framework chemical species of (a) Na-GTS (Dadachov and Harrison, 1997) and (b) (Sr, H)-GTS (Spiridonova et. al., 2011) projected along [010]. In (a), Na(1*a*) and Na(3*b*) represent the 1*a* site (coordinates: 0.65, 0.65, 0.65) and the 3*b* site (coordinates: 0.91, 0.44, 0.44) in the trigonal space group *R*3*m*, respectively. In (b), Sr(4*e*) and Sr(6*g*) represent the 4*e* site (coordinates: 0.63, 0.63, 0.63) and the 6*g* site (coordinates: 0.96, 0.5, 0.5) in the cubic space group $P\bar{4}3m$, respectively. The 1*a* and 3*b* sites in the trigonal space group *R*3*m* are associated with one of four equivalent positions on the 4*e* site and three of six equivalent positions on the 6*g* site in the cubic space group $P\bar{4}3m$, respectively. The squares drawn by the dotted lines represent unit cells.

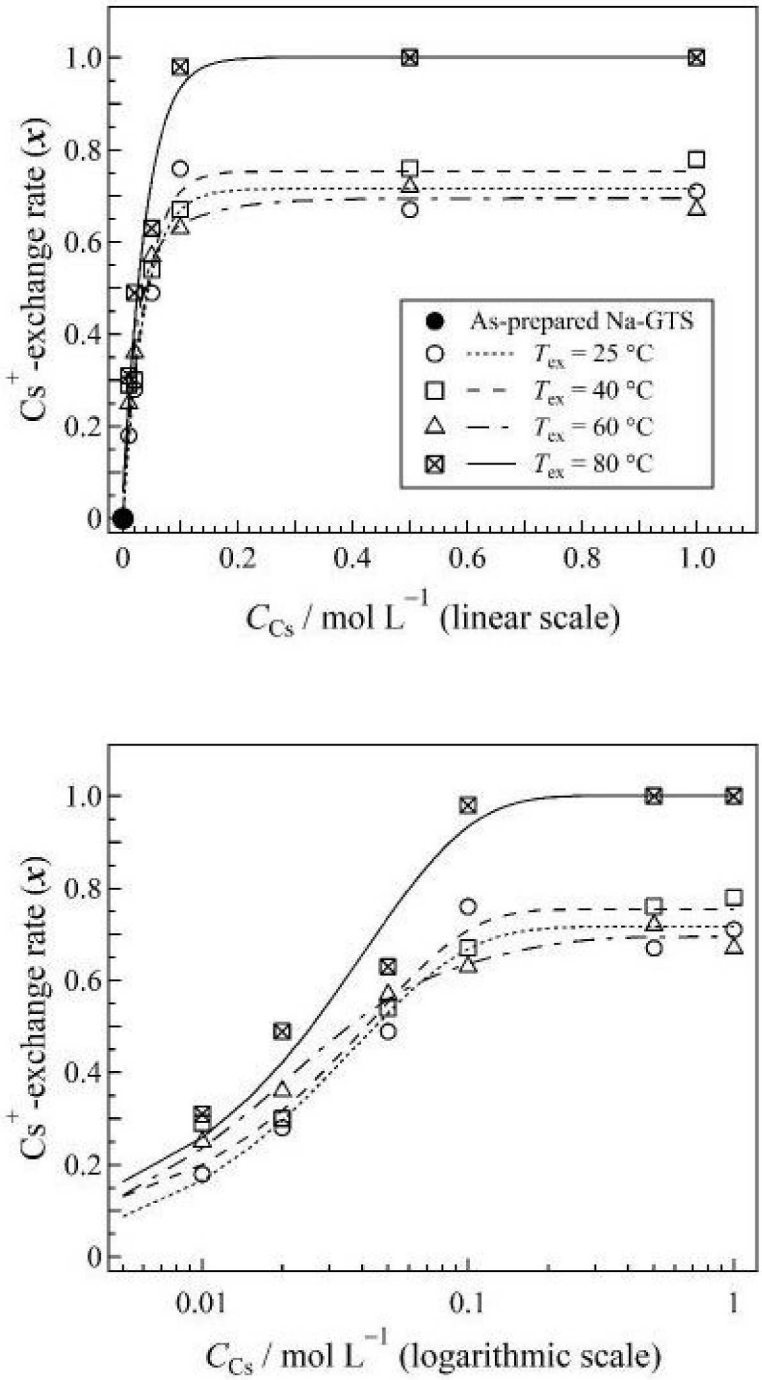


Figure 5-2. Variations of Cs^+-exchange rates (x) in the Cs^+-exchanged forms prepared at each temperature of T_{ex} = 25, 40, 60 and 80 °C as a function of C_{Cs}. T_{ex} represents temperatures at the Cs^+-exchange treatments. The upper and lower figures are presented using a linear scale and a logarithmic scale for the horizontal axis, respectively.

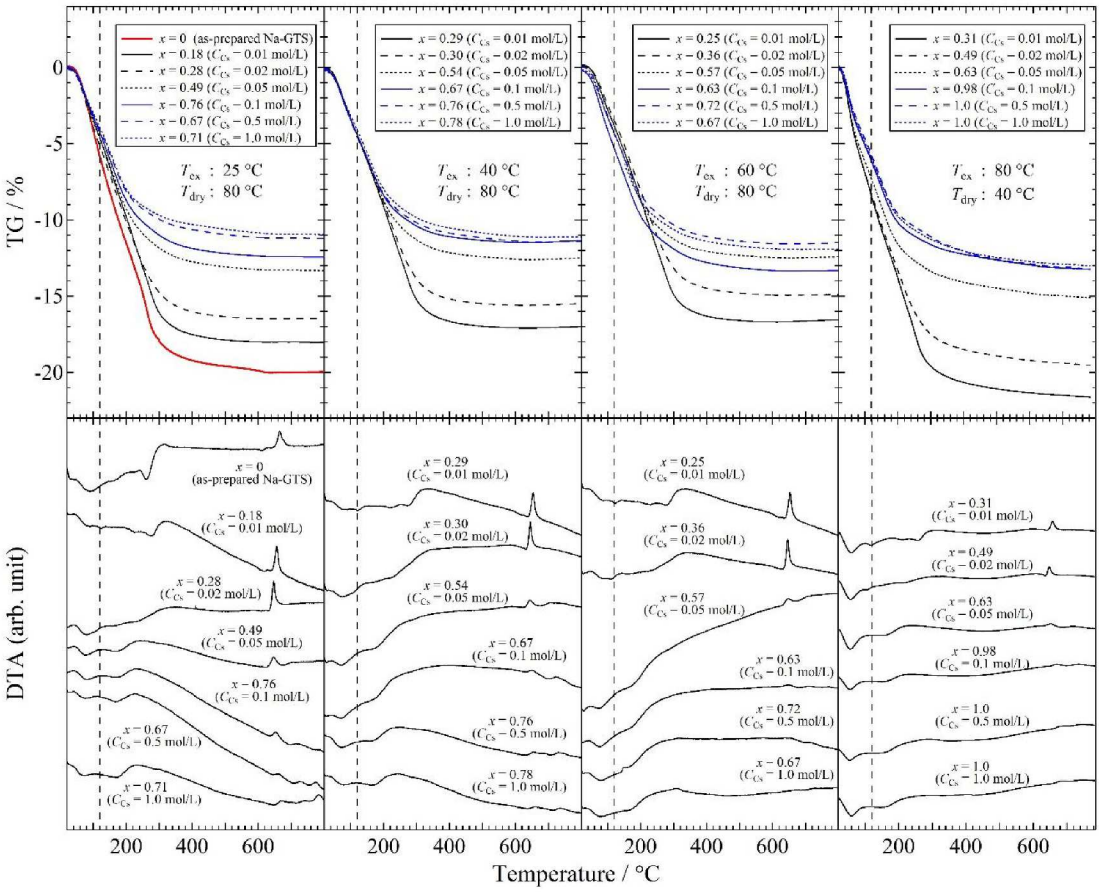


Figure 5-3. TG and DTA curves of as-prepared Na-GTS and of its Cs^+-exchanged forms prepared at each temperature of T_{ex} = 25, 40, 60 and 80 °C. T_{ex} is as in Figure 5-2. T_{dry} represents temperatures at the dry treatments carried out after the hydrothermal synthesis for the Na-GTS and after the Cs^+-exchange treatments for the Cs^+-exchange forms. The vertical dotted lines represent 120 °C, at which the desorption of the excess water (1) (adsorbed water on grain surface or capillary-condensed water between grains) is expected to be completed.

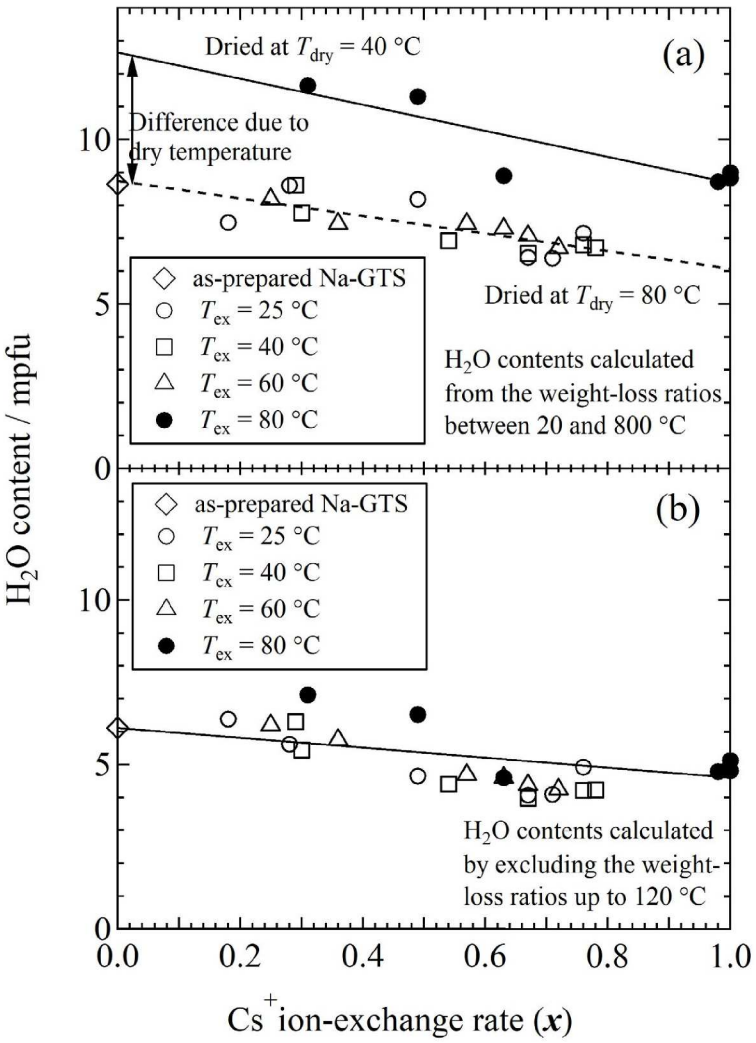


Figure 5-4. Variations of H_2O contents calculated from the weight-loss ratios in TG as a function of ion-exchange rate (x): (a) the case in the present Cs^+-exchanged forms calculated from the weight-loss ratios between 20 and 800 °C; (b) the case in the present Cs^+-exchanged forms calculated from the weight-loss ratios between 120 and 800 °C (calculated by excluding the weight-loss ratios up to 120 °C); In (a), the samples Cs^+-exchanged at T_{ex} = 80 °C (solid symbols) were dried at T_{dry} = 40 °C after the sample preparation, and the remaining samples (open symbols) were dried at T_{dry} = 80 °C after the sample preparation; the solid line and the dotted line are the regression lines for the former samples and the latter samples, respectively. In (b), the solid line is the regression line for all the investigated samples.

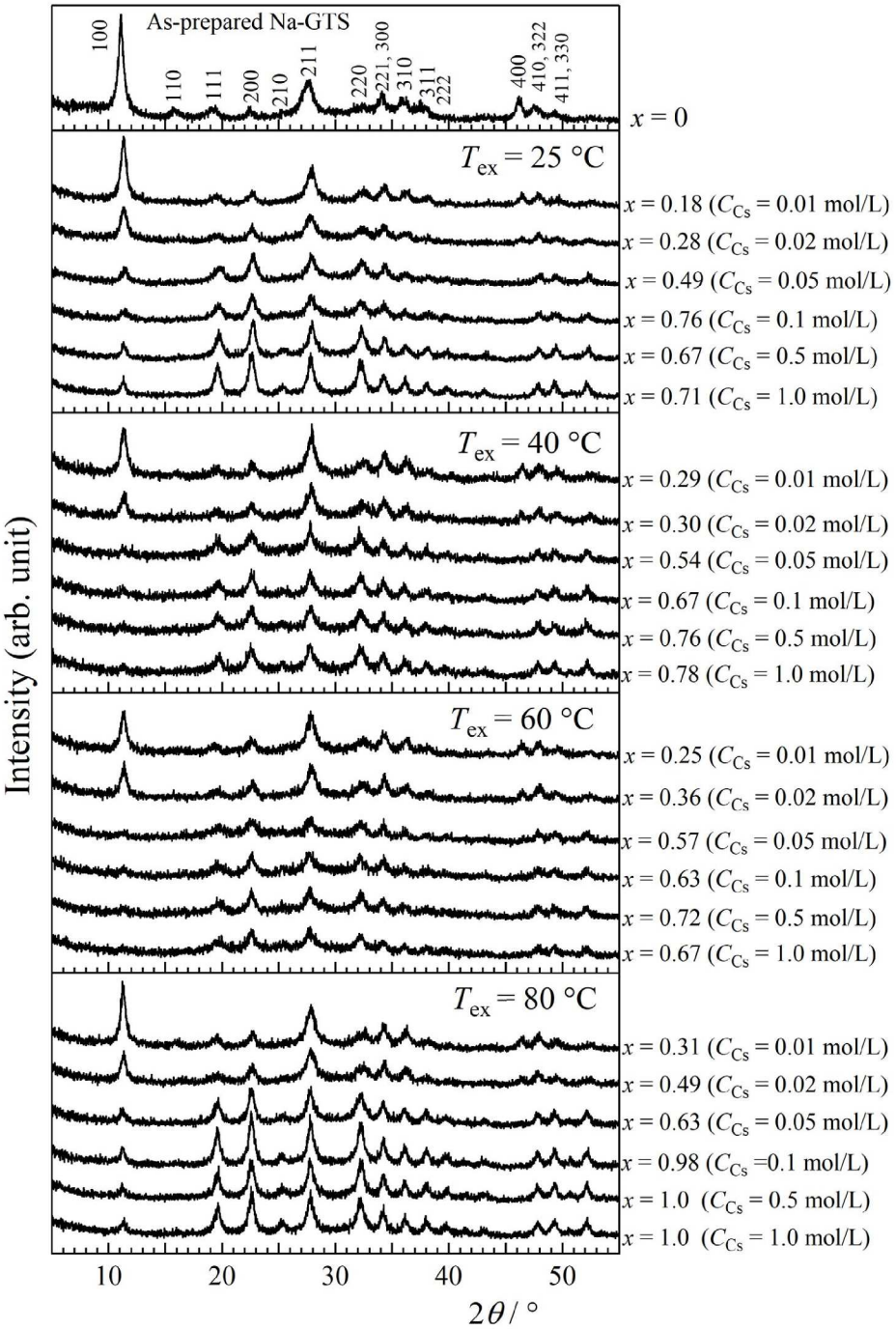


Figure 5-5. Observed XRD patterns of as-prepared Na-GTS and of its Cs^+-exchanged forms prepared at each temperature of T_{ex} = 25, 40, 60 and 80 °C. T_{ex} is as in Figure 5-2. The diffraction indices in the XRD patterns are labeled assuming the pseudocubic structure.

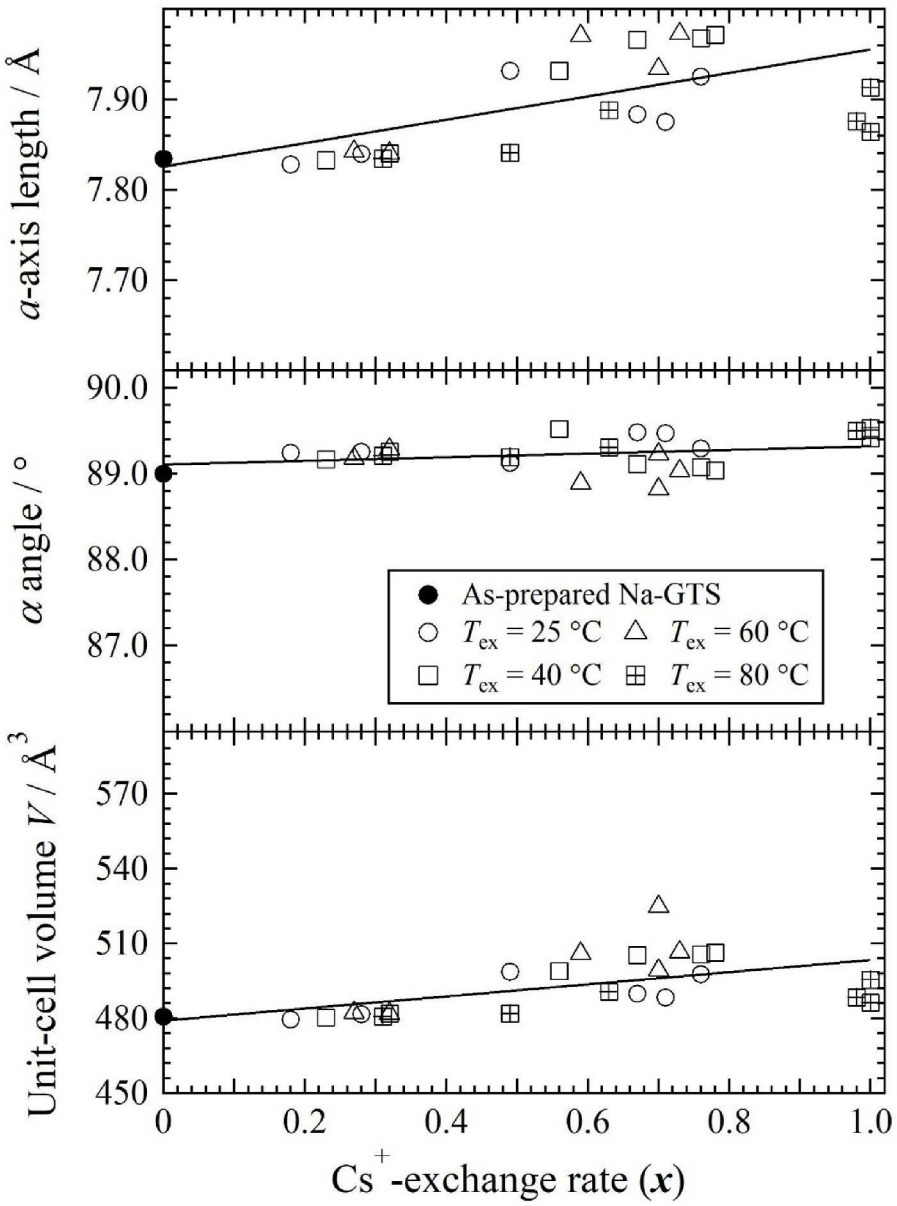


Figure 5-6. Variations of unit-cell parameters (a, α) and unit-cell volume (V) of the present Cs+-exchanged forms as a function of ion-exchange rate (x).

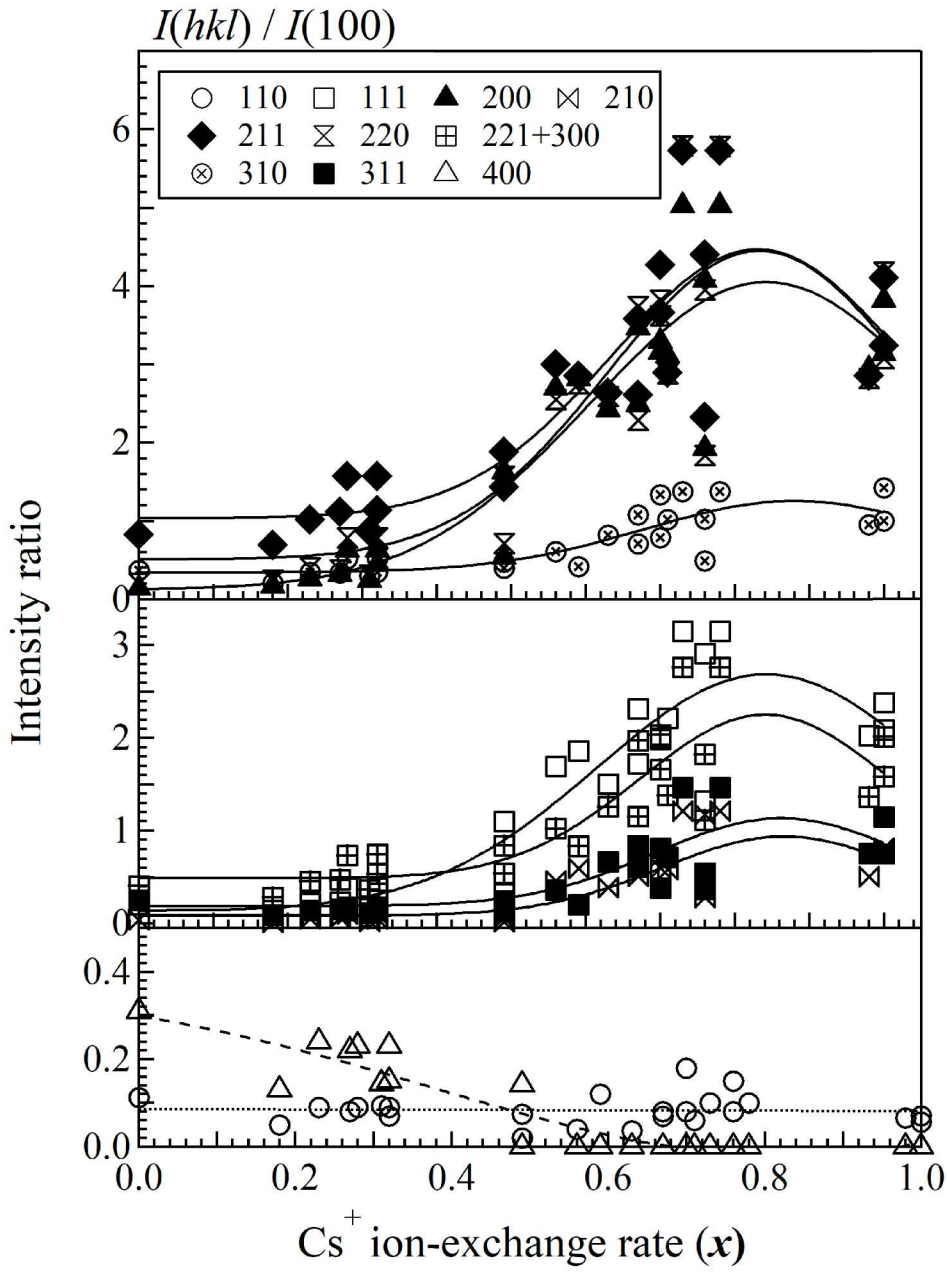


Figure 5-7. Variations of the integrated-intensity ratios $I(hkl)/I(211)$ of observed XRD peaks as functions of Cs^+ ion-exchange rate(x).

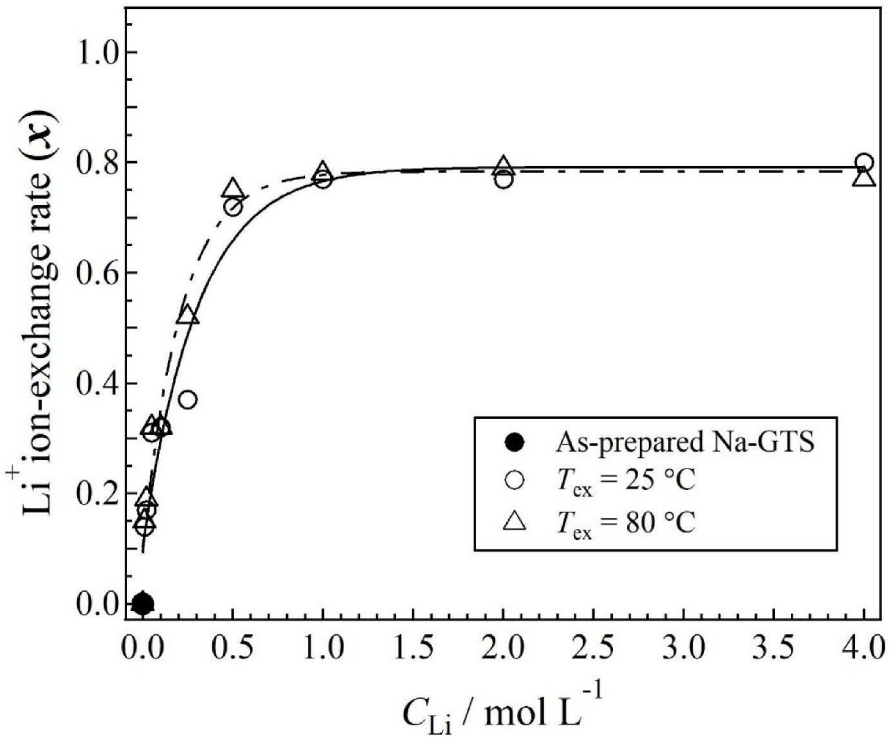


Figure 5-8. Li^+ ion-exchange rates (x) of the Li^+-exchanged forms prepared at each temperature of 25 and 80 °C as functions of C_{Li}.

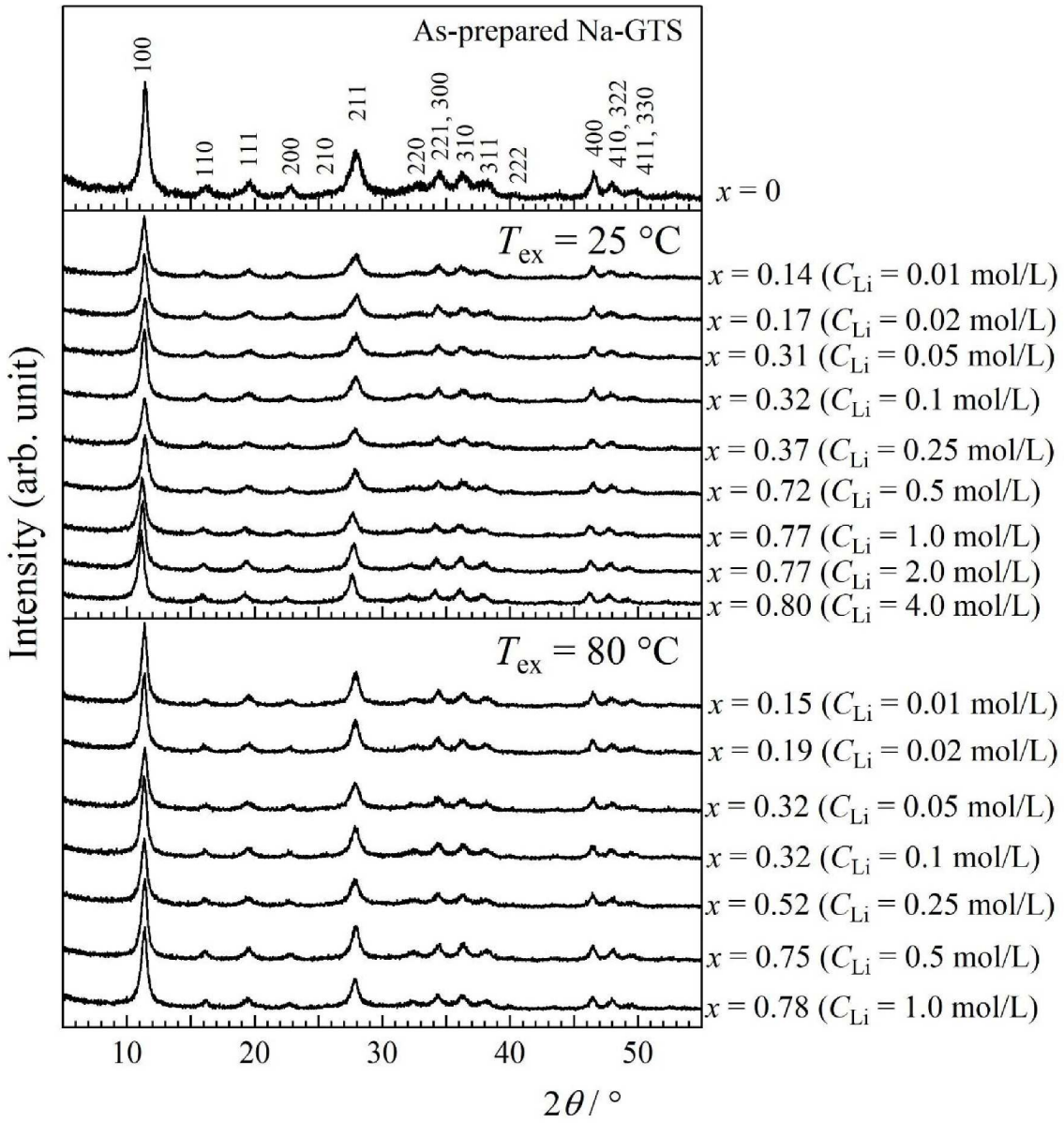


Figure 5-9. Observed XRD patterns of as-prepared Na-GTS and its Li^+-exchanged forms prepared at each temperature of 25 and 80 °C. The diffraction indices in the XRD patterns are labeled assuming the pseudocubic structure.

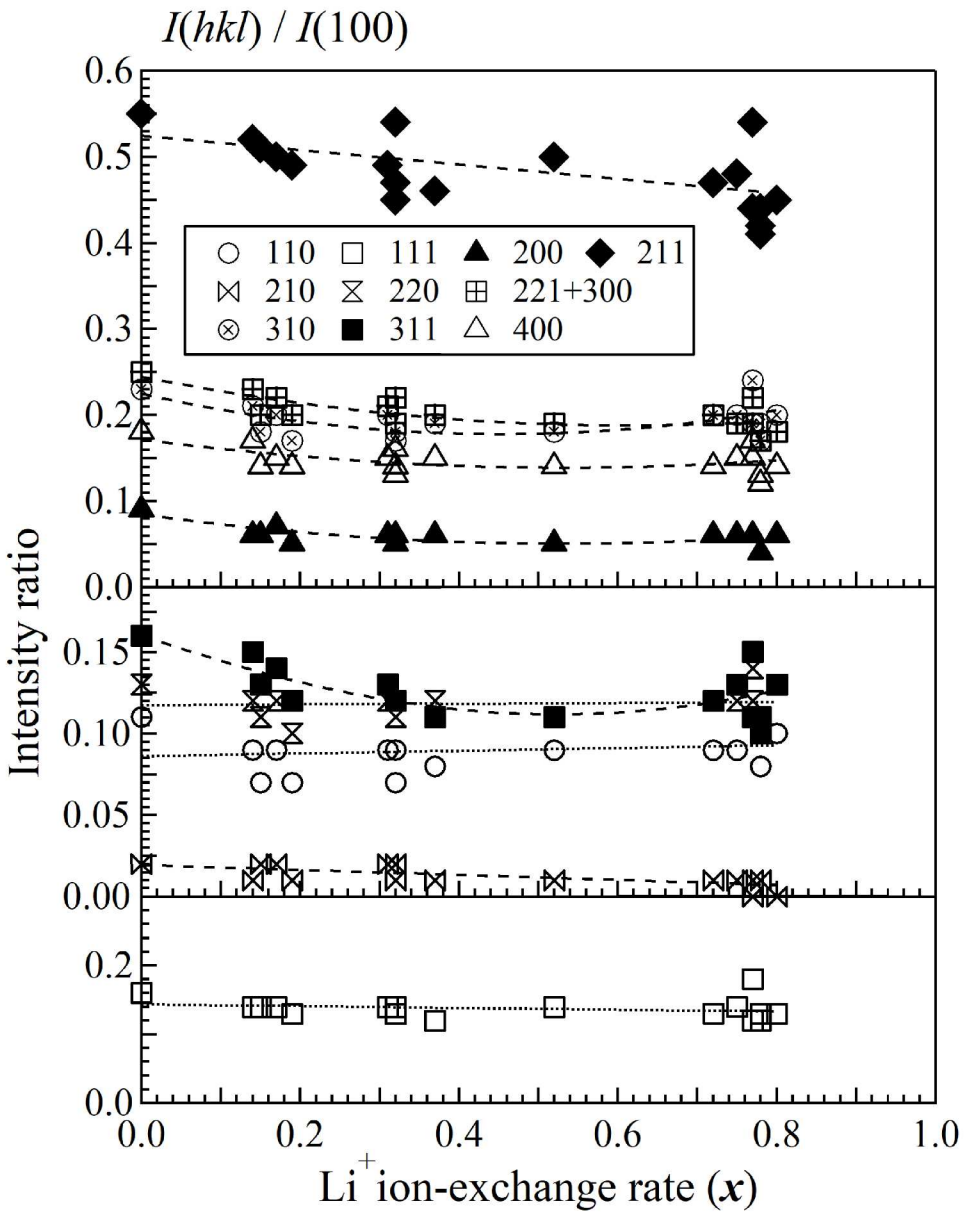


Figure 5-10. Variations of the integrated-intensity ratios $I(hkl)/I(100)$ of observed XRD peaks as functions of Li^+ ion-exchange rate(x).

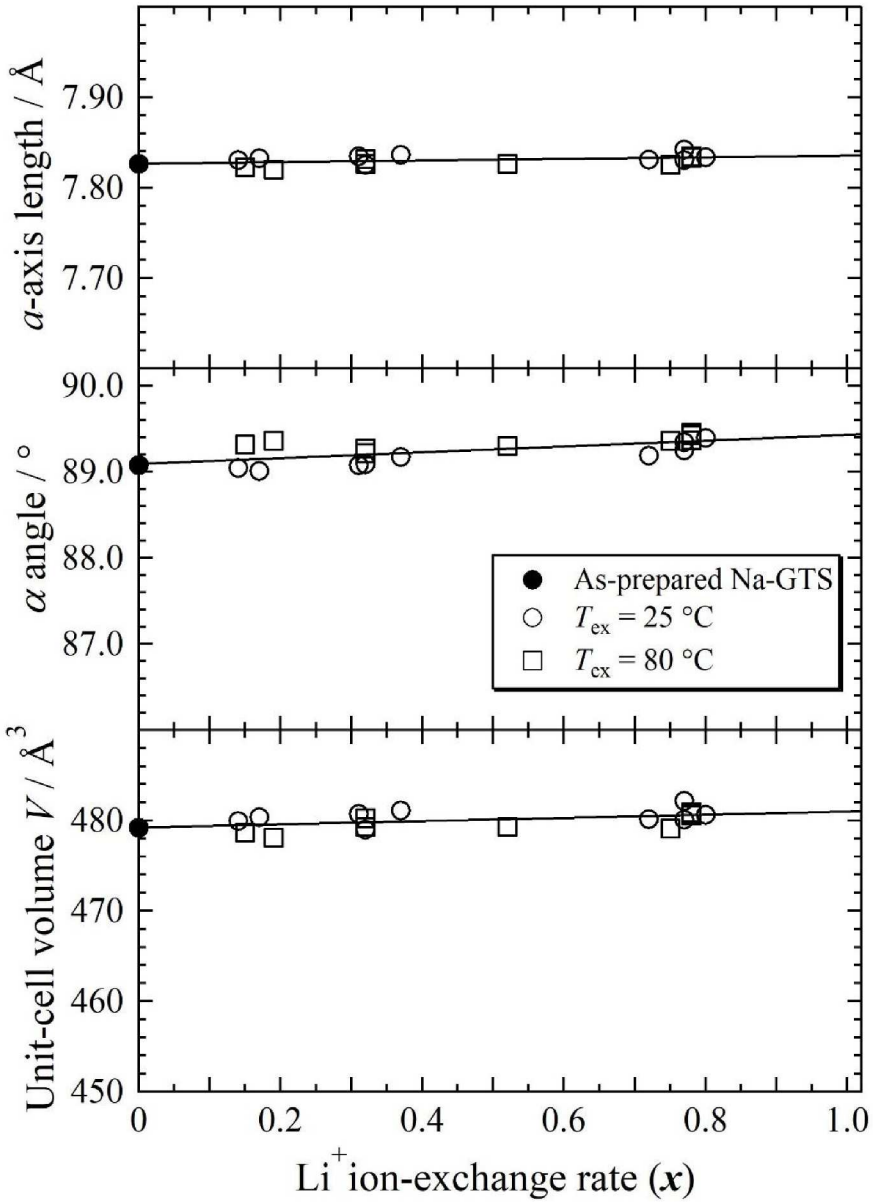


Figure 5-11. Unit-cell parameters (a, α) and unit-cell volumes (V) as functions of Li^+ ion-exchange rates (x).

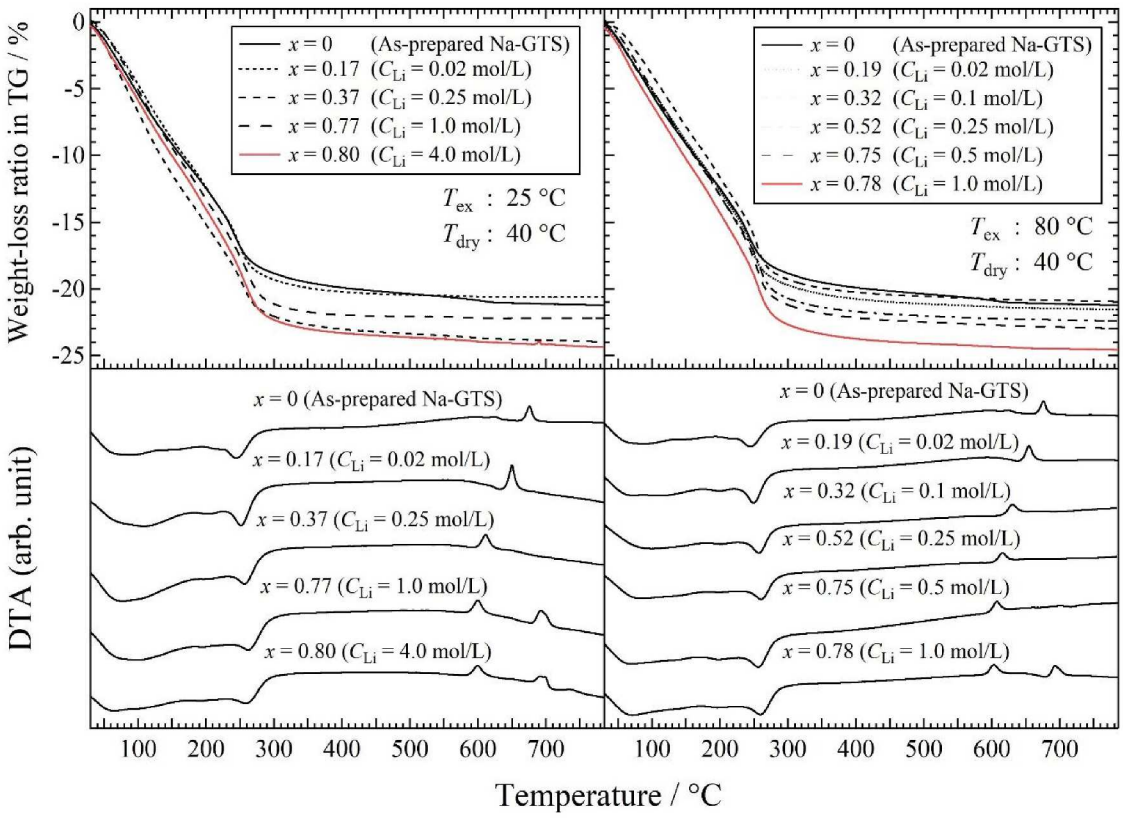


Figure 5-12. TG and DTA curves of as-prepared Na-GTS and its Li^+-exchanged forms prepared at each temperature of 25 and 80 °C.

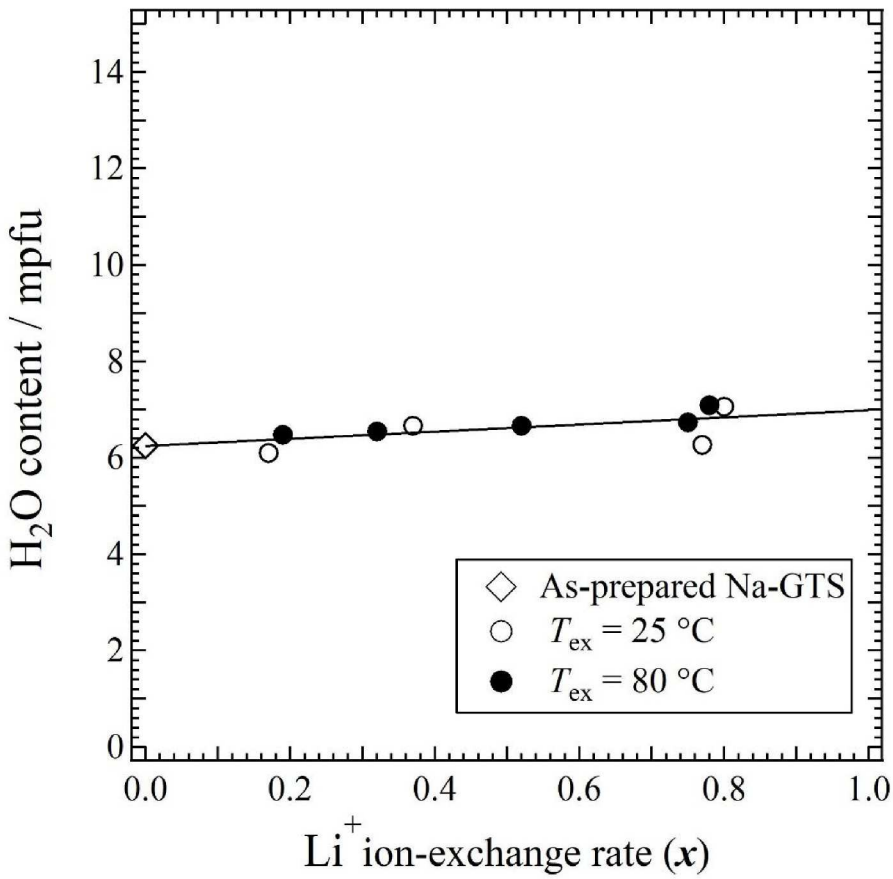


Figure 5-13. The H_2O contents calculated from the weight-loss ratios in TG as a function of Li^+ ion-exchange rates (x).

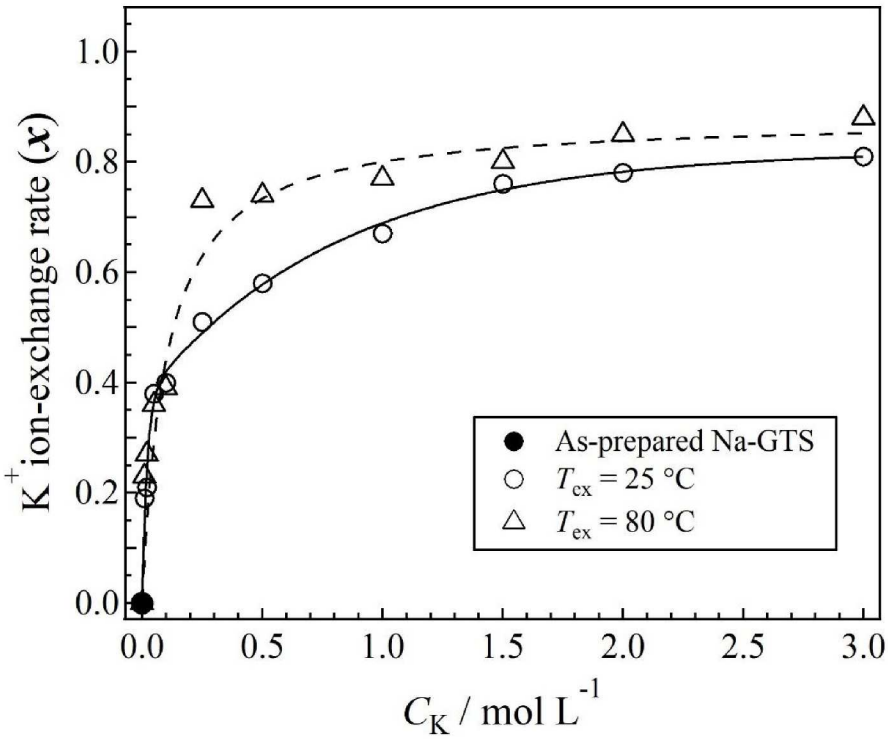


Figure 5-14. K^+ ion-exchange rates (x) of the K^+-exchanged forms prepared at each temperature of 25 and 80 °C as functions of C_K.

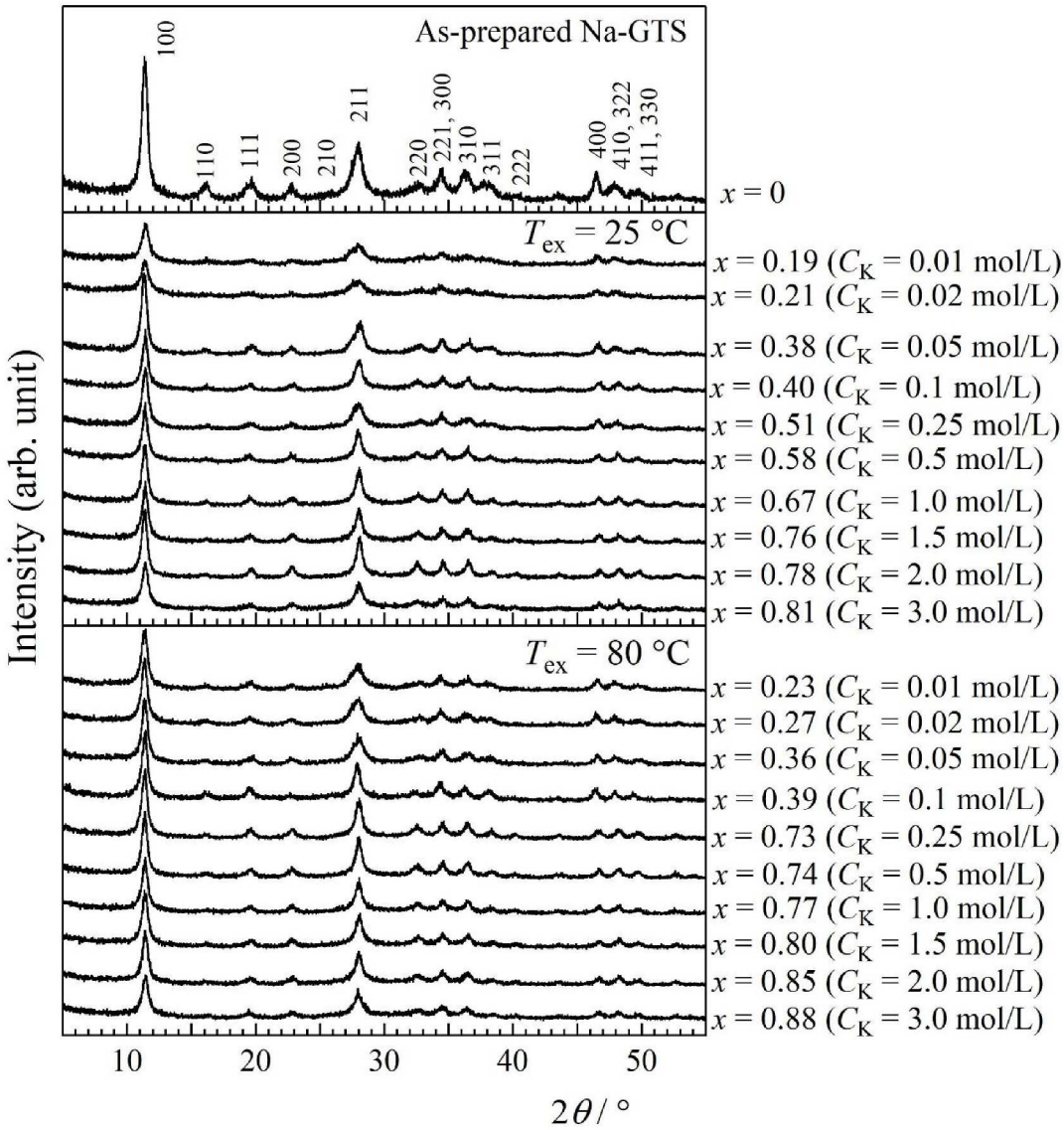


Figure 5-15. Observed XRD patterns of as-prepared Na-GTS and its K^+-exchanged forms prepared at each temperature of 25 and 80 °C. The diffraction indices in the XRD patterns are labeled assuming the pseudocubic structure.

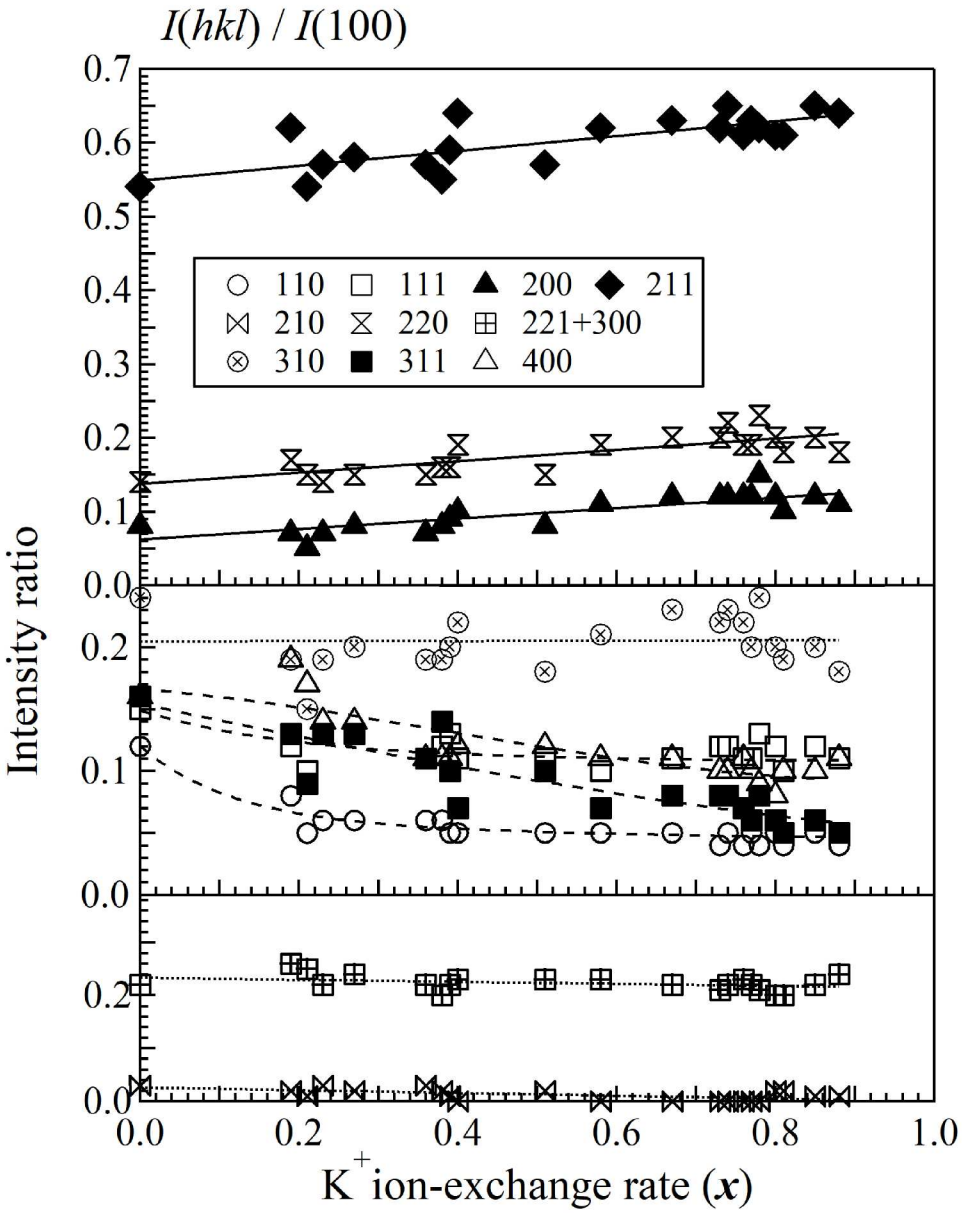


Figure 5-16. Variations of the integrated-intensity ratios $I(hkl)/I(100)$ of observed XRD peaks as functions of K^+ ion-exchange rate(x).

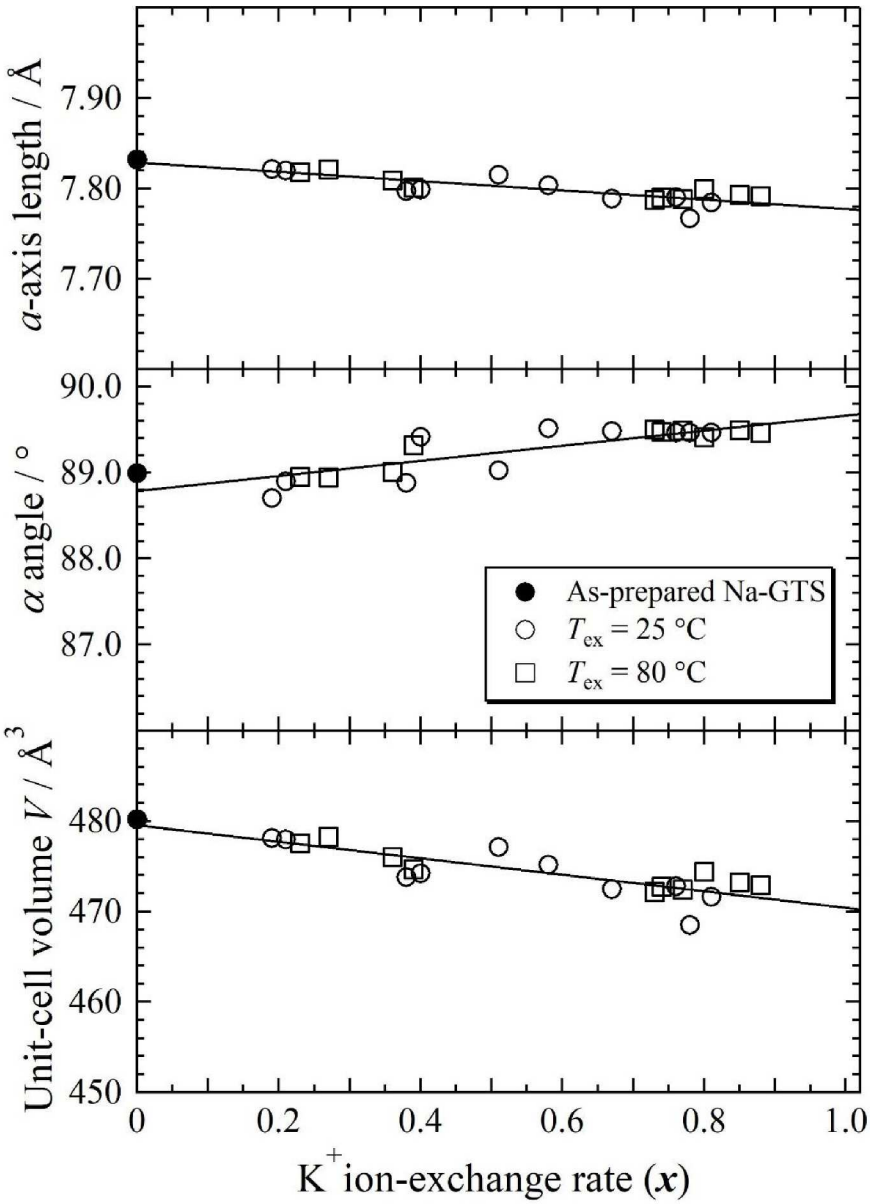


Figure 5-17. Unit-cell parameters (a, α) and unit-cell volumes (V) as functions of K^+ ion-exchange rates (x).

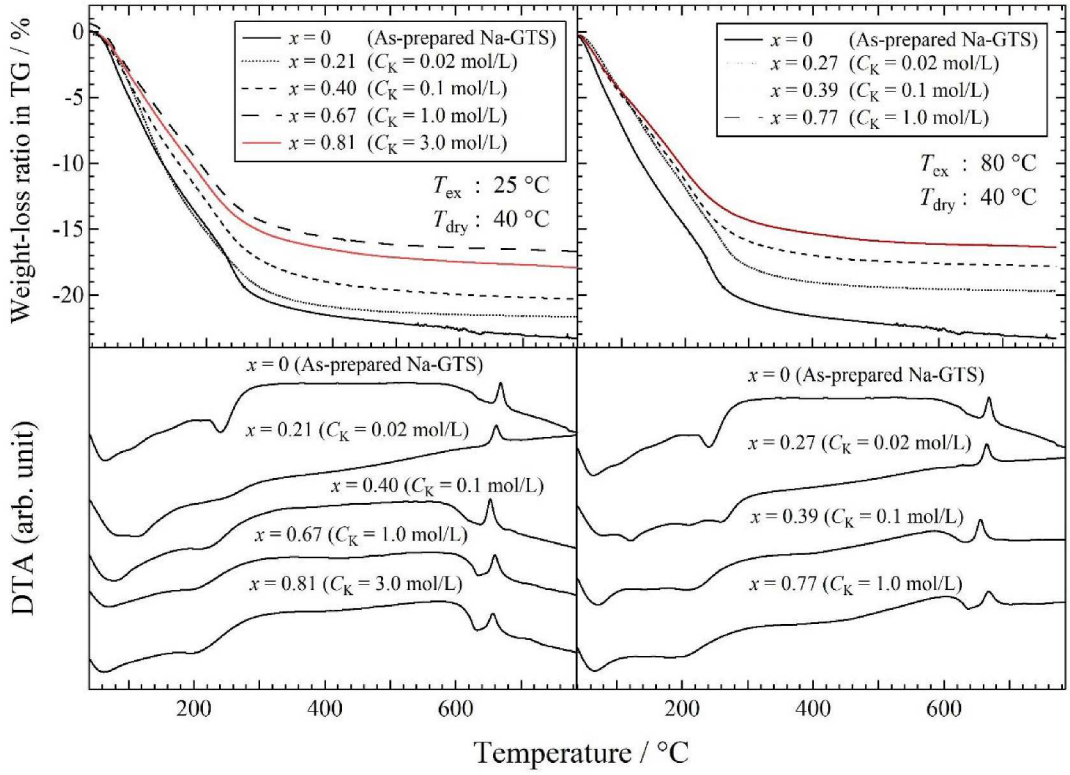


Figure 5-18. TG and DTA curves of as-prepared Na-GTS and its K^+-exchanged forms prepared at each temperature of 25 and 80 °C.

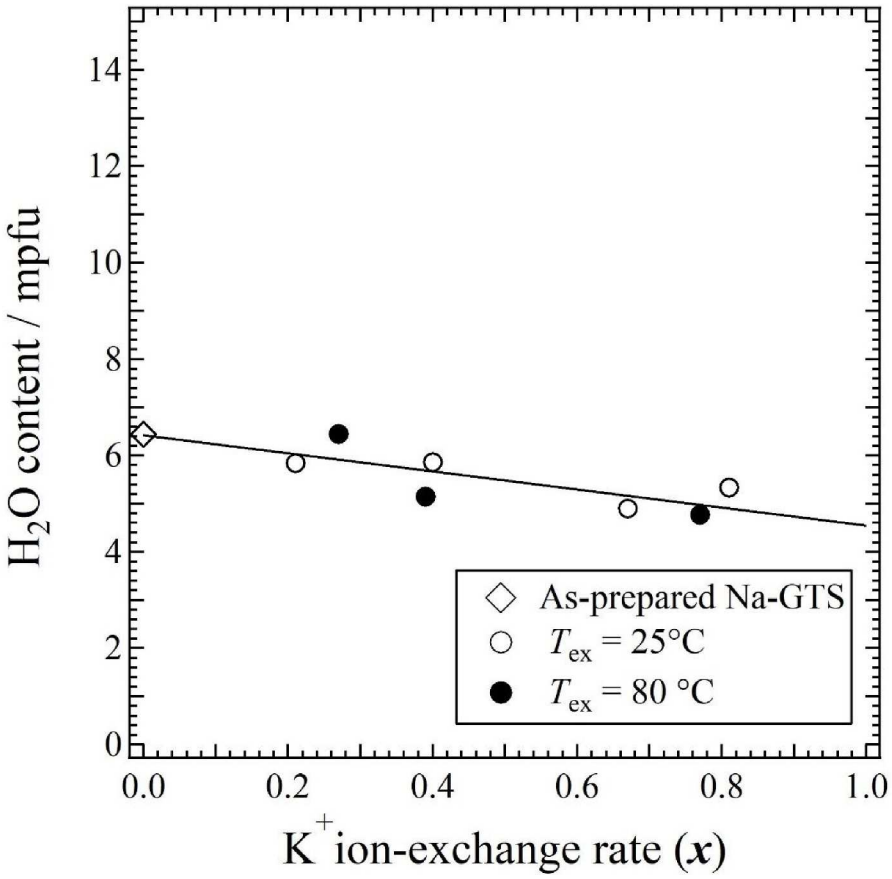


Figure 5-19. The H_2O contents calculated from the weight-loss ratios in TG as a function of K^+ ion-exchange rates (x).

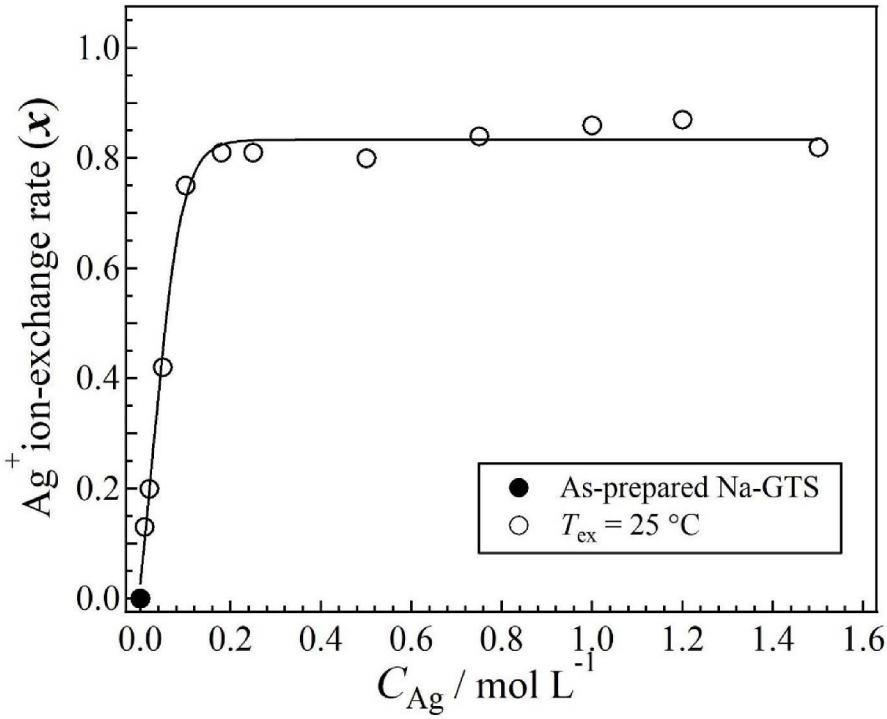


Figure 5-20. Ag^+ ion-exchange rates (x) of the Ag^+-exchanged forms prepared at each temperature of 25 °C as a function of C_{Ag}.

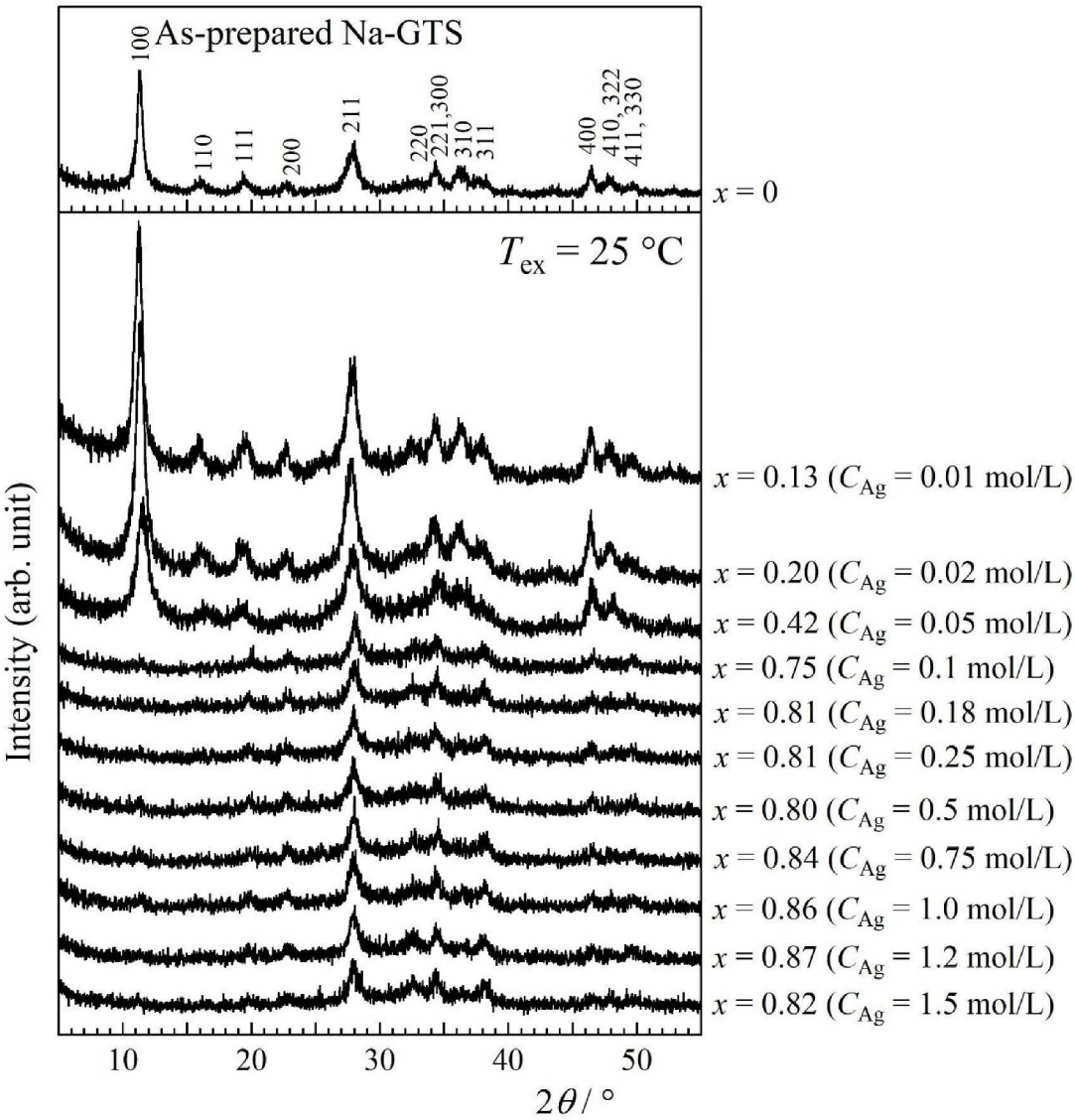


Figure 5-21. Observed XRD patterns of as-prepared Na-GTS and its Ag^+-exchanged forms prepared at 25 °C. The diffraction indices in the XRD patterns are labeled assuming the pseudocubic structure.

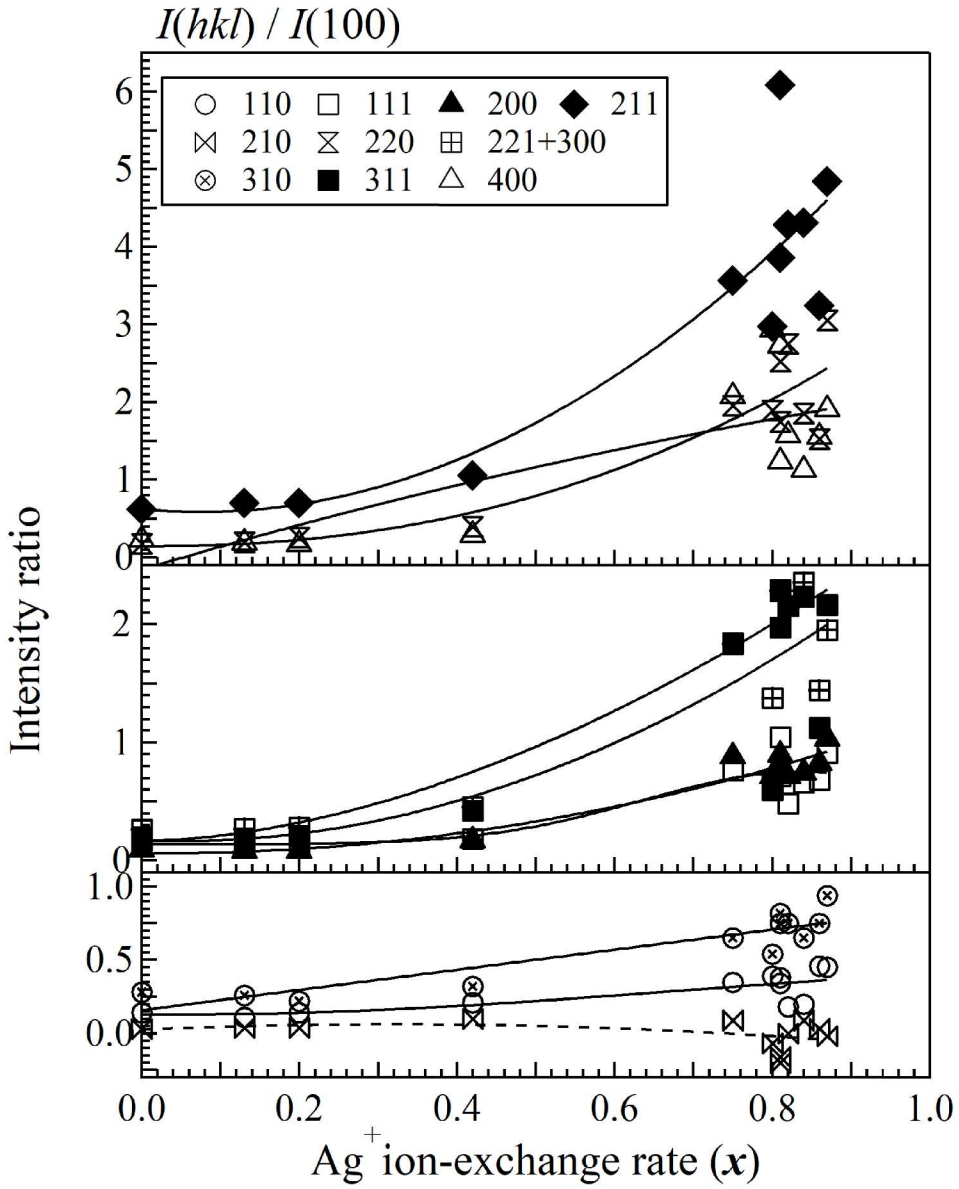


Figure 5-22. Variations of the integrated-intensity ratios $I(hkl)/I(211)$ of observed XRD peaks as a function of Ag^+ ion-exchange rate (x).

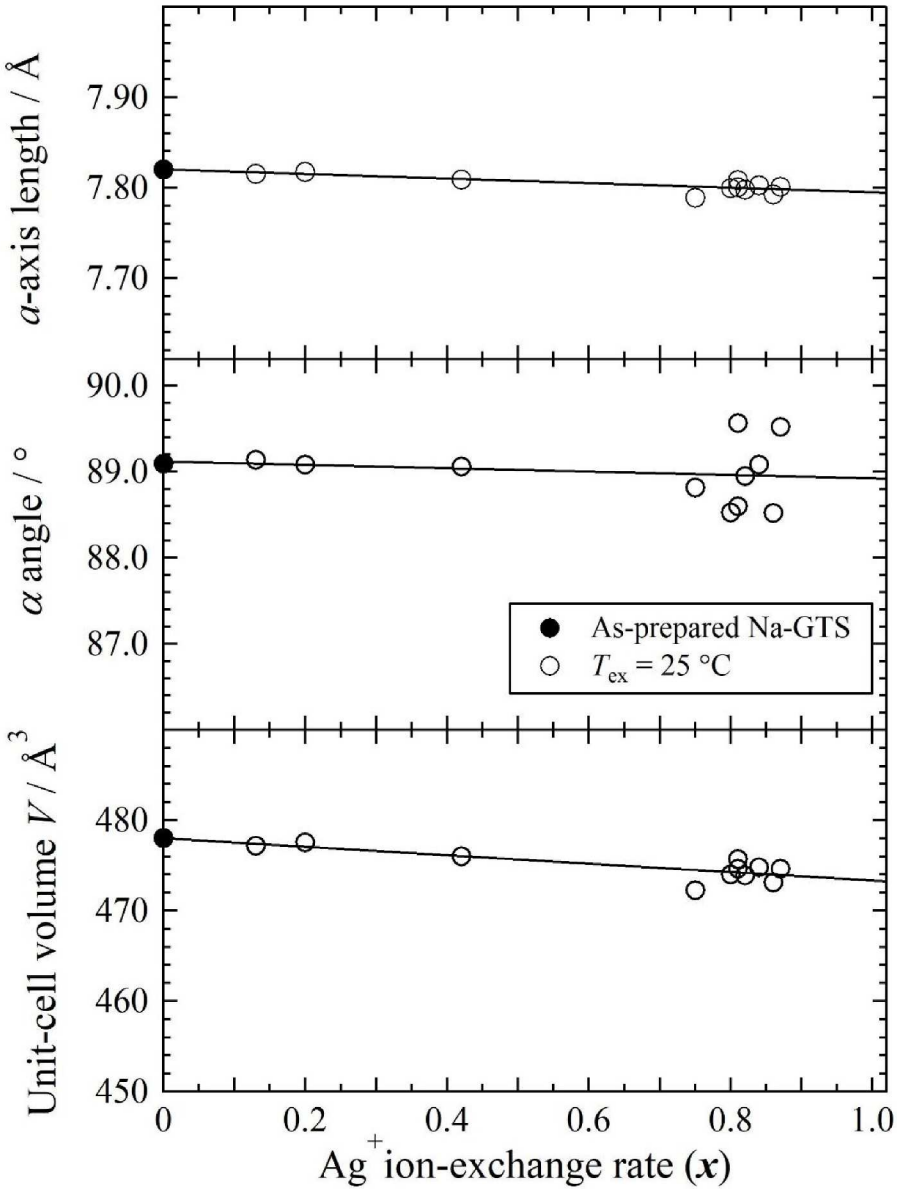


Figure 5-23. Unit-cell parameters (a, α) and unit-cell volumes (V) as function of Ag^+ ion-exchange rates (x).

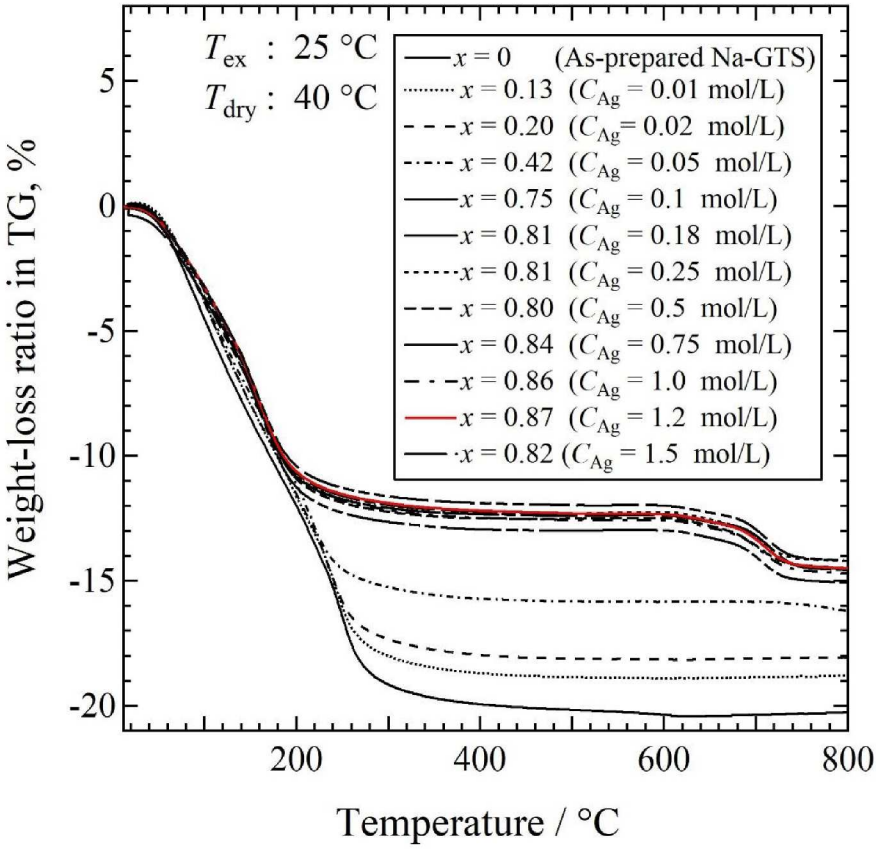


Figure 5-24. TG curves of as-prepared Na-GTS and its Ag^{+}-exchanged forms prepared at 25 °C.

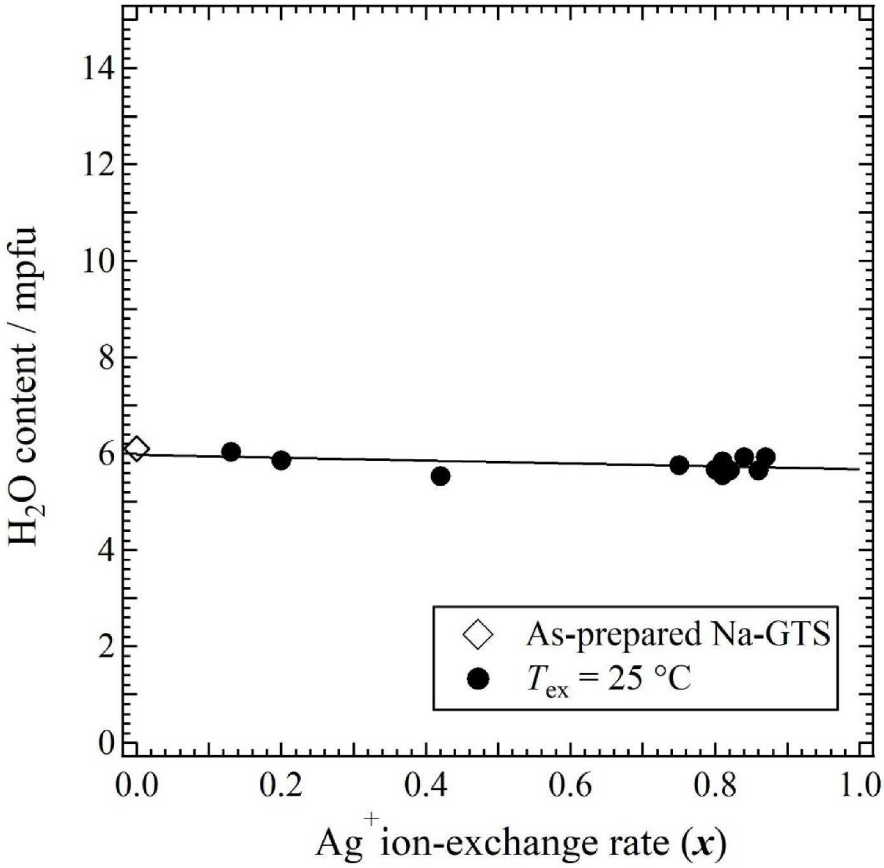


Figure 5-25. The H_2O contents calculated from the weight-loss ratios in TG as functions of Ag^+ ion-exchange rates (x).

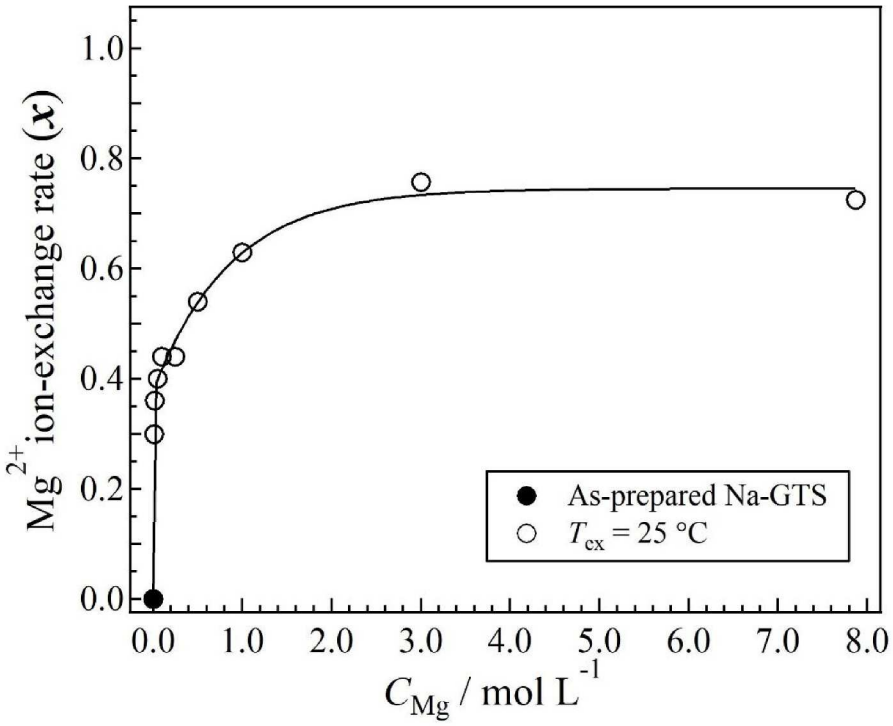


Figure 5-26. Mg^{2+} ion-exchange rates (x) of the Mg^{2+}-exchanged forms prepared at 25 °C as functions of C_{Mg}.

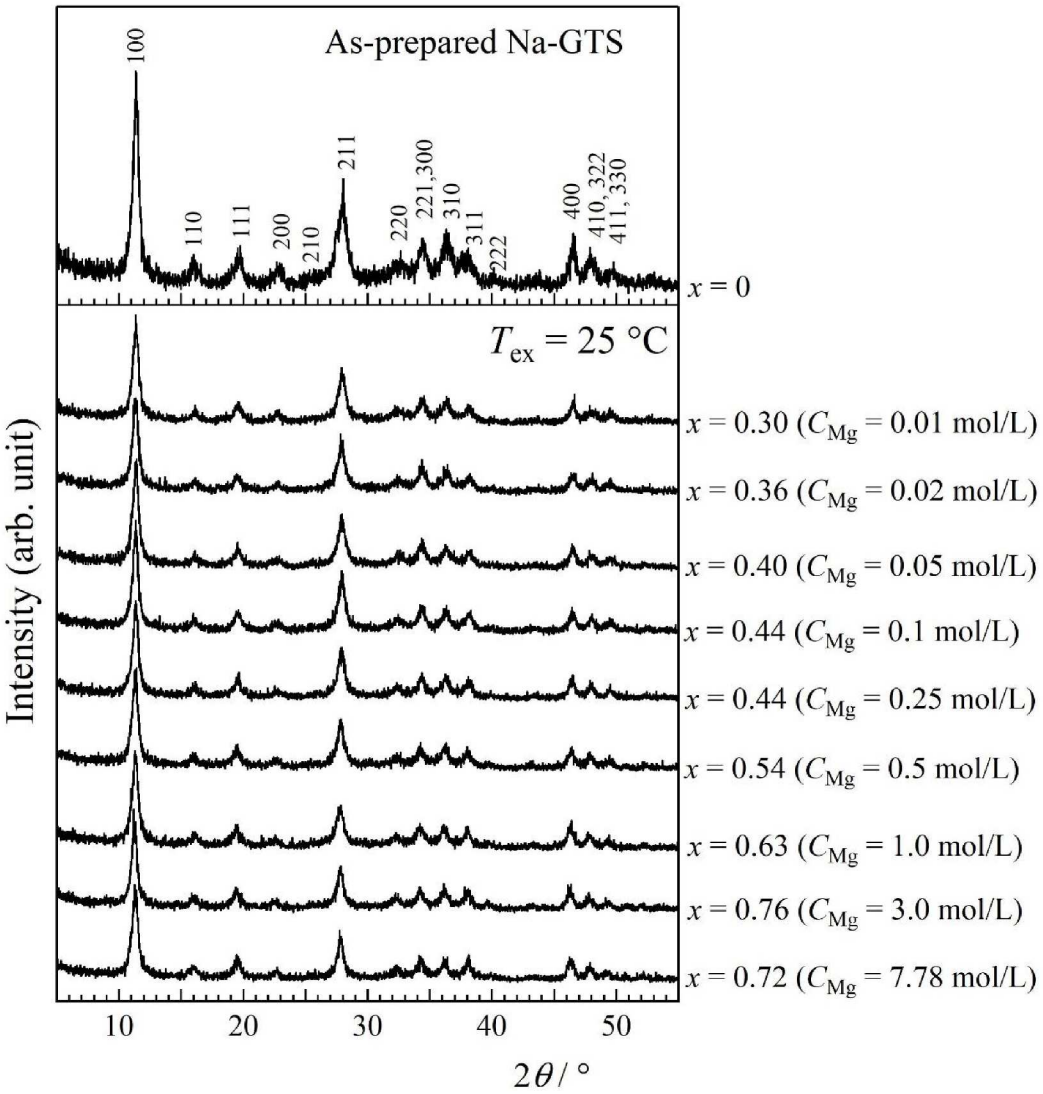


Figure 5-27. Observed XRD patterns of as-prepared Na-GTS and its Mg^{2+}-exchanged forms prepared at 25 °C. The diffraction indices in the XRD patterns are labeled assuming the pseudocubic structure.

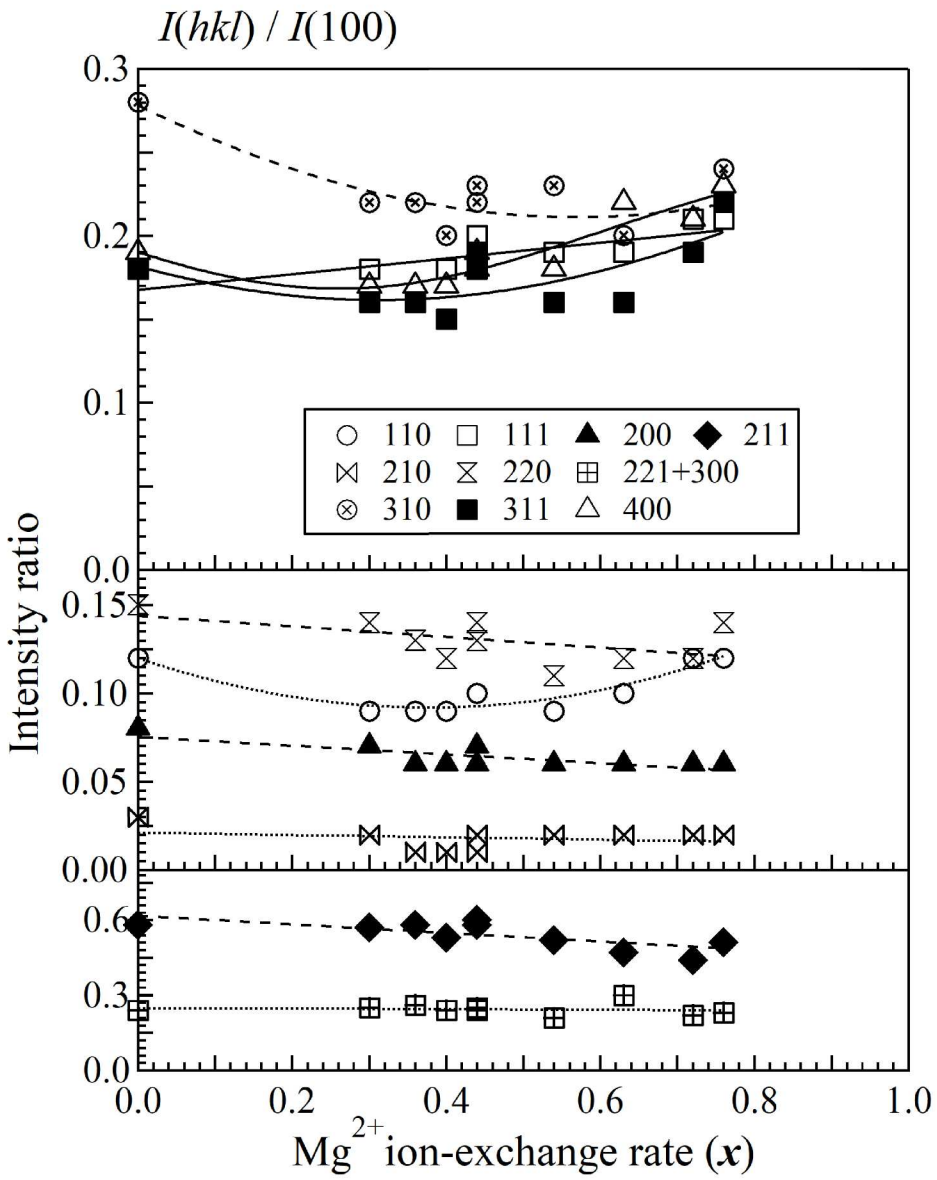


Figure 5-28. Variations of the integrated-intensity ratios $I(hkl)/I(100)$ of observed XRD peaks as functions of Mg^{2+}ion-exchanege rate(x).

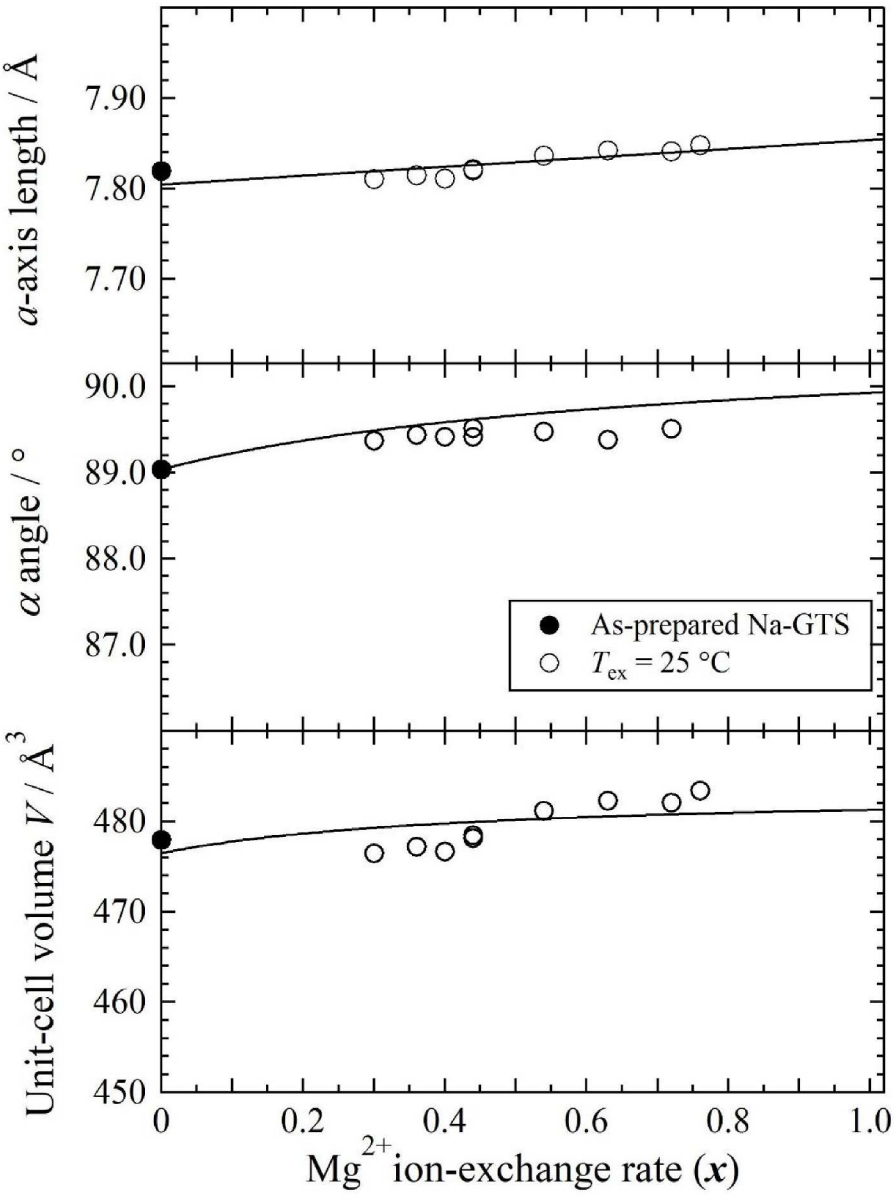


Figure 5-29. Unit-cell parameters (a, α) and unit-cell volumes (V) as a function of Mg^{2+} ion-exchange rates (x).

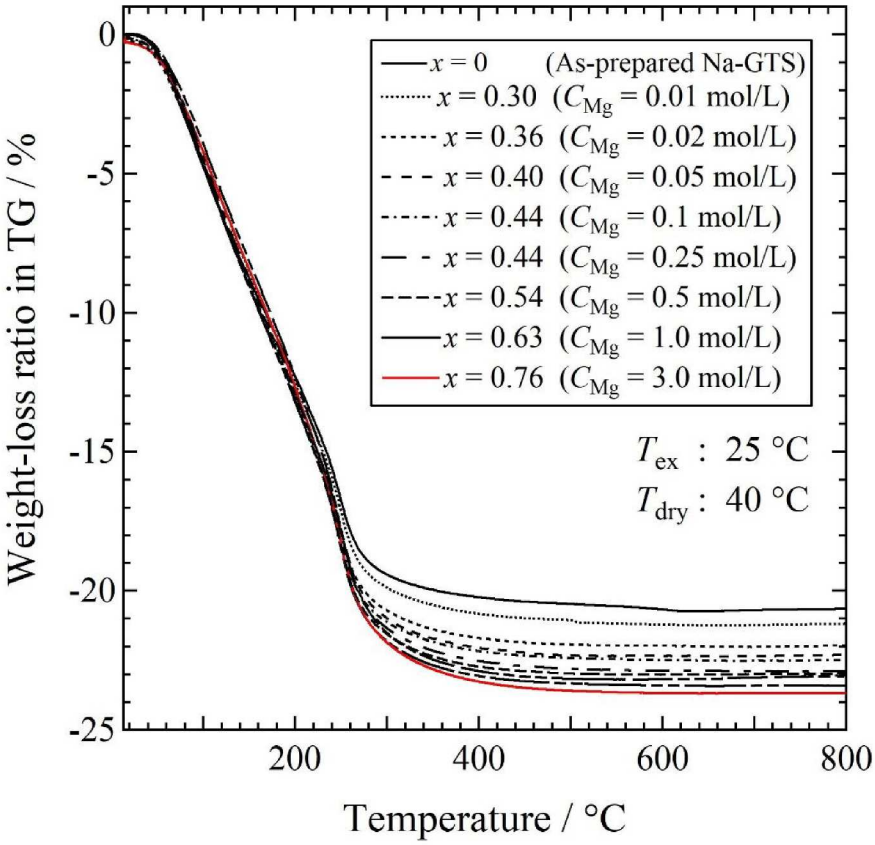


Figure 5-30. TG curves of as-prepared Na-GTS and its Mg^{2+}-exchanged forms prepared at 25 °C.

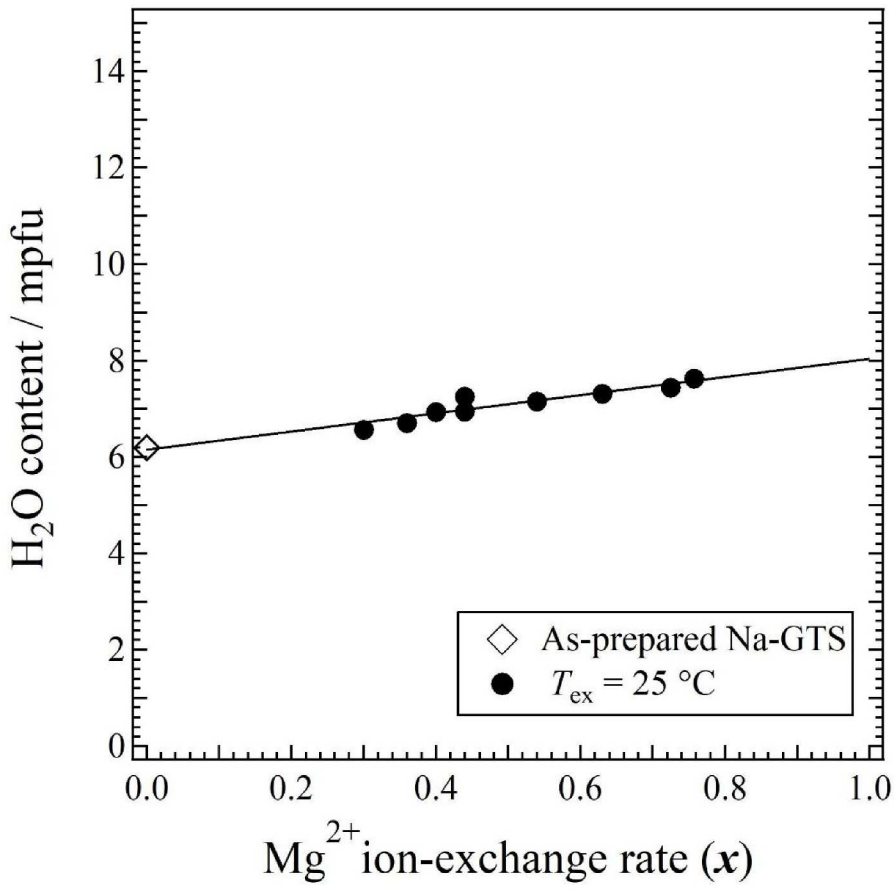


Figure 5-31. The H_2O contents calculated from the weight-loss ratios in TG as functions of Mg^{2+} ion-exchange rates (x).

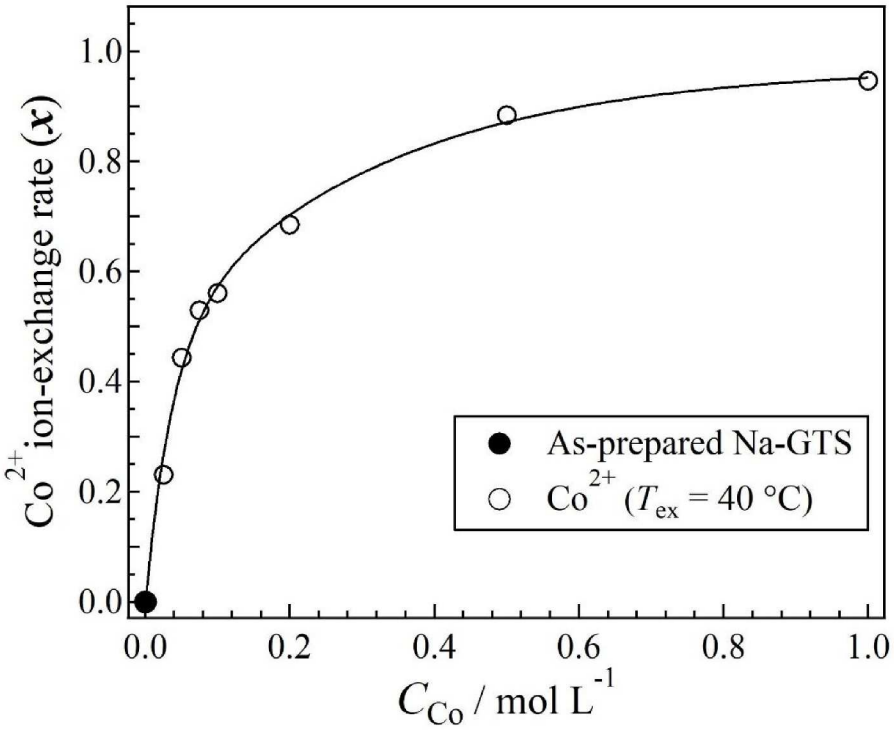


Figure 5-32. Co^{2+}ion-exchange rates (x) of the Co^{2+}-exchanged forms prepared at 40 °C as functions of C_{Co}.

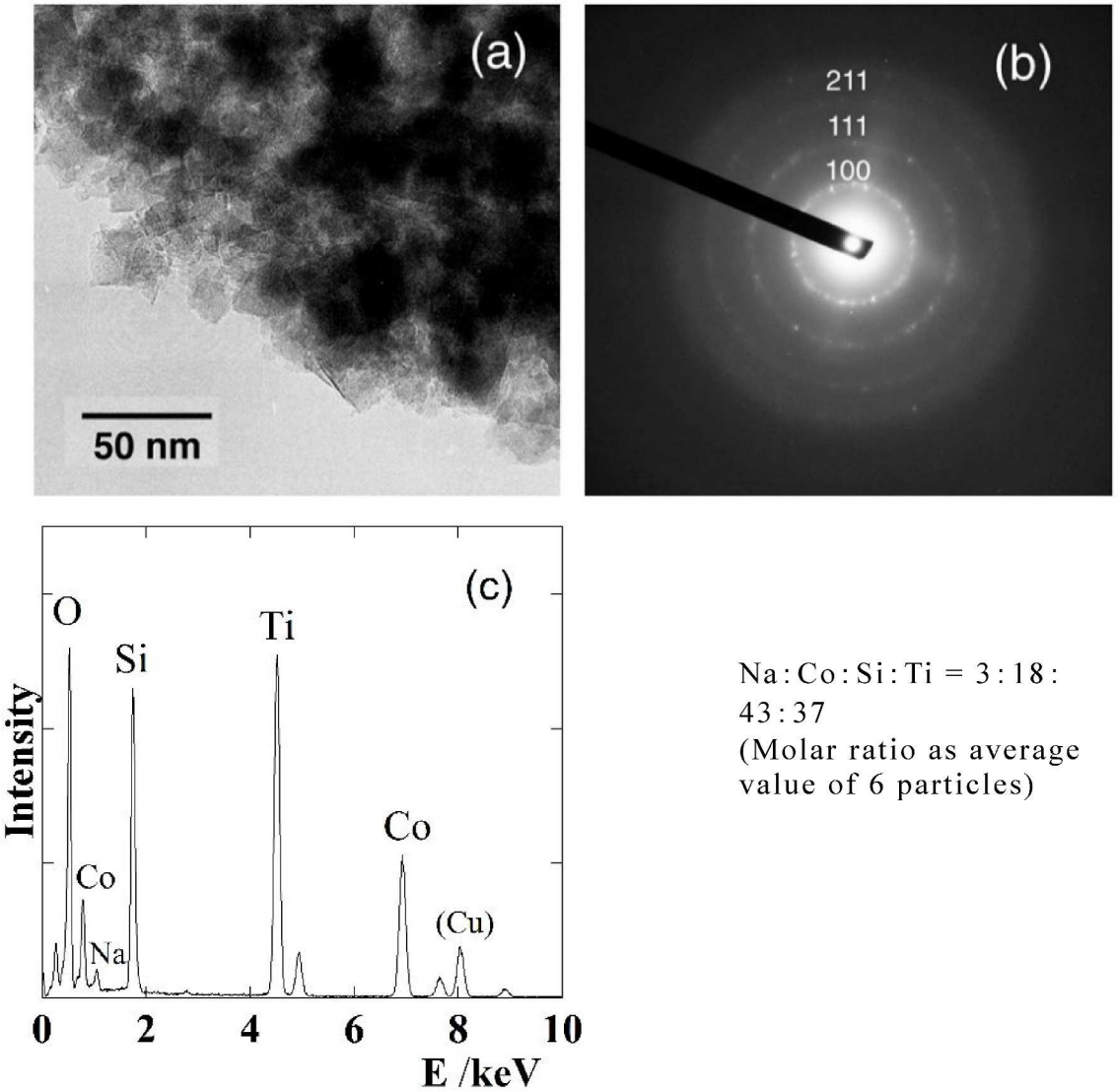


Figure 5-33. TEM image of the sample shaken in 0.5 mol/L $CoCl_2$ aqueous solution. A bright field TEM image (a), an ED pattern (b) and an EDX spectrum(c) of as-prepared sample.

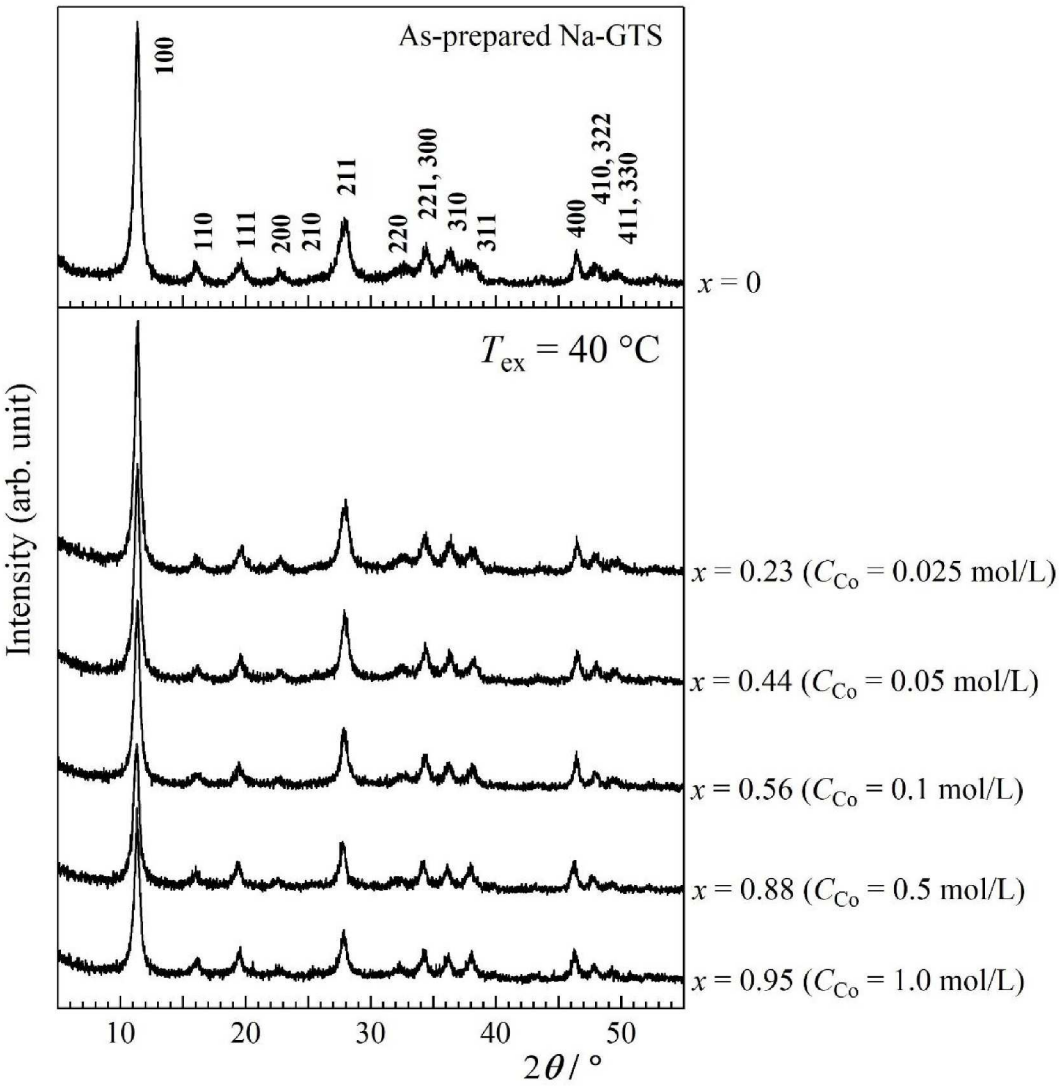


Figure 5-34. Observed XRD patterns of as-prepared Na-GTS and its Co^{2+}-exchanged forms prepared at 40 °C. The diffraction indices in the XRD patterns are labeled assuming the pseudocubic structure.

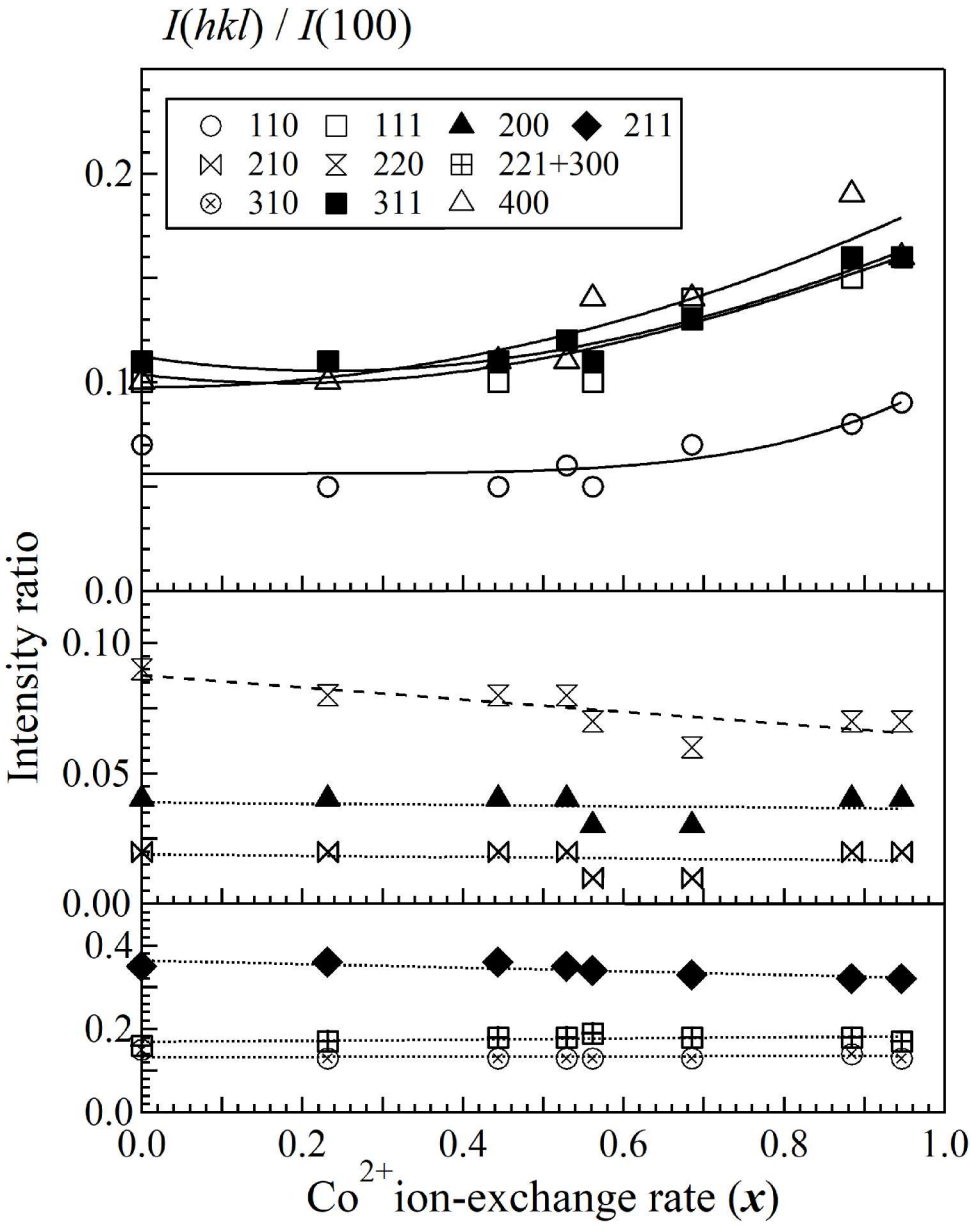


Figure 5-35. Variations of the integrated-intensity ratios $I(hkl)/I(100)$ of observed XRD peaks as functions of Co^{2+}ion-exchanege rates (x).

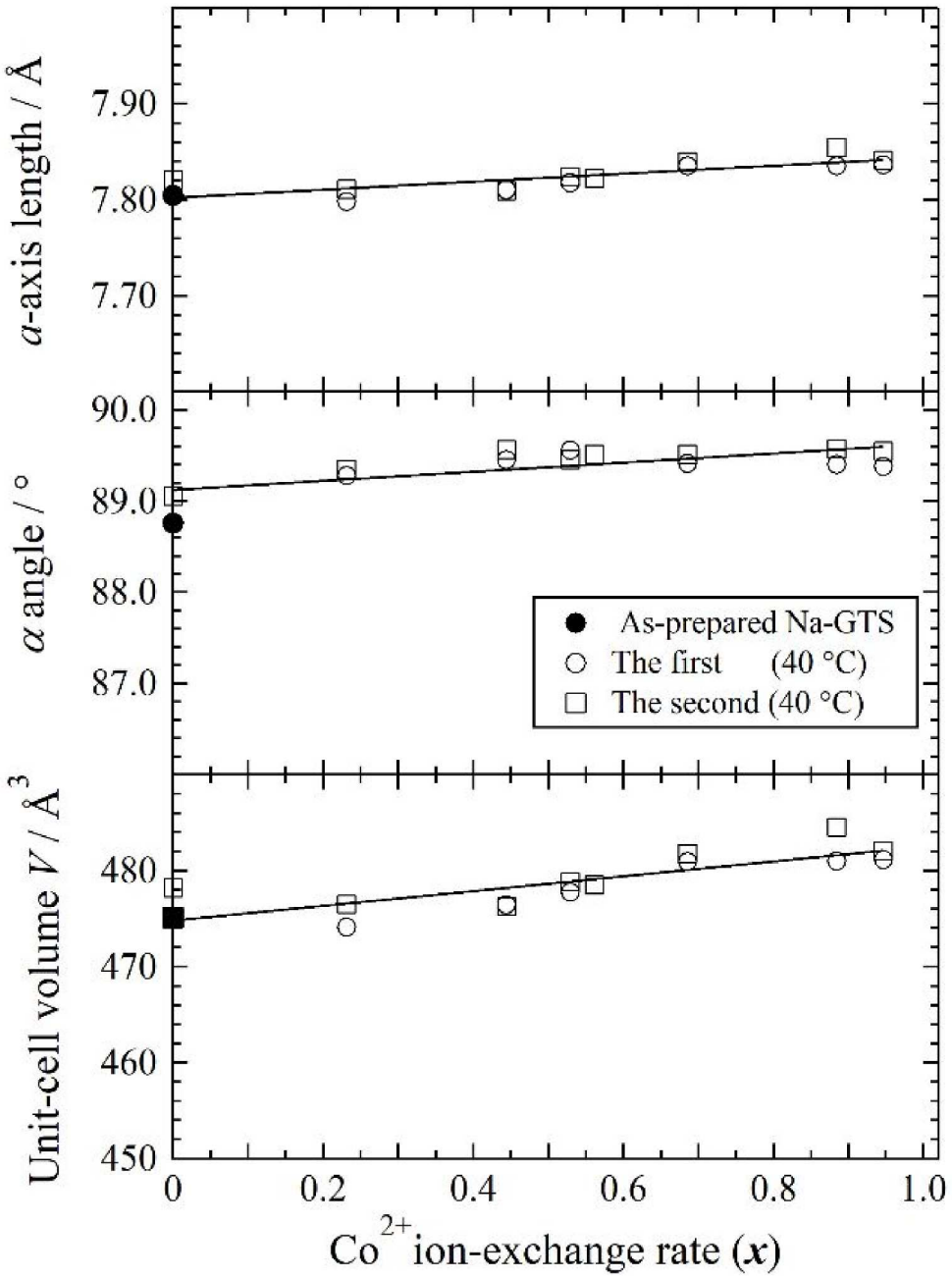


Figure 5-36. Unit-cell parameters (a, α) and unit-cell volumes (V) as a function of Co^{2+} ion-exchange rates (x).

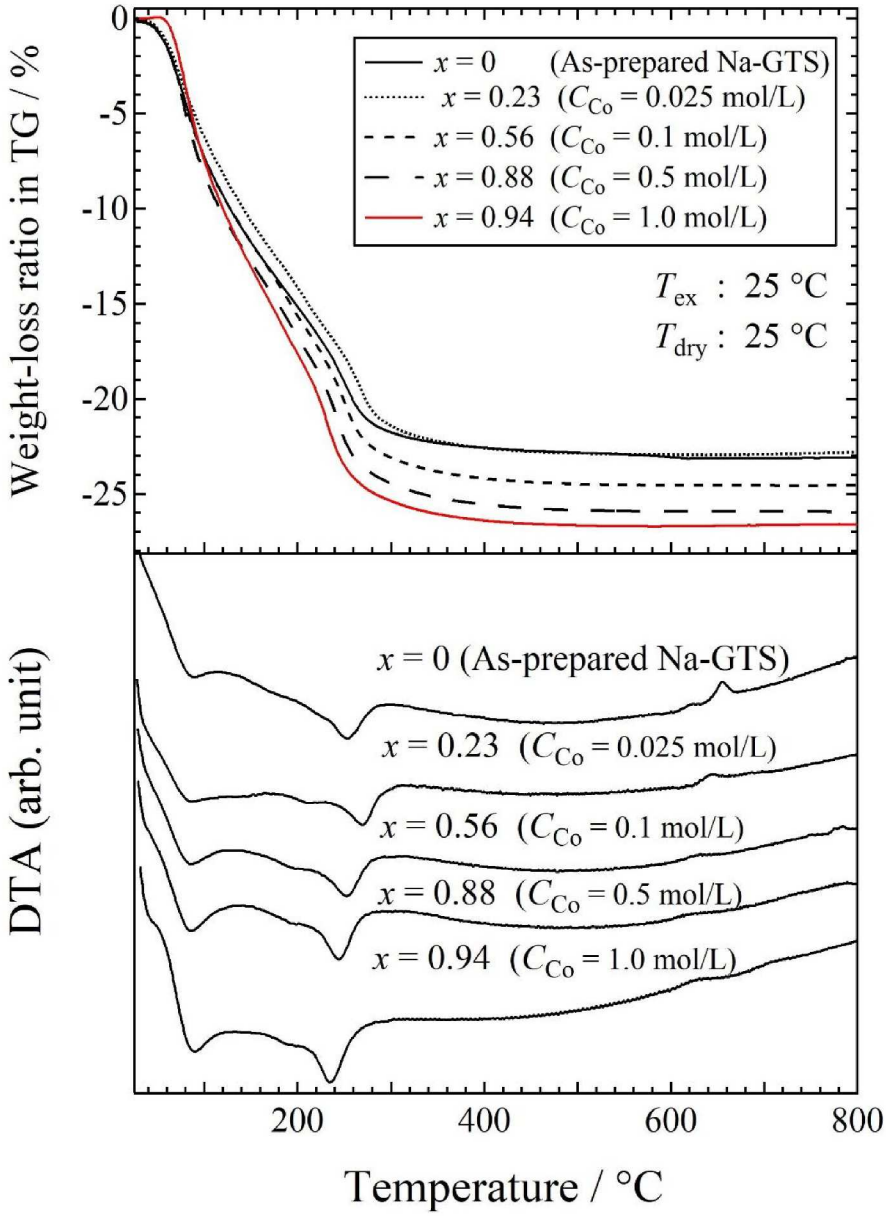


Figure 5-37. TG and DTA curves of as-prepared Na-GTS and its Co^{2+}-exchanged forms prepared at 40 °C.

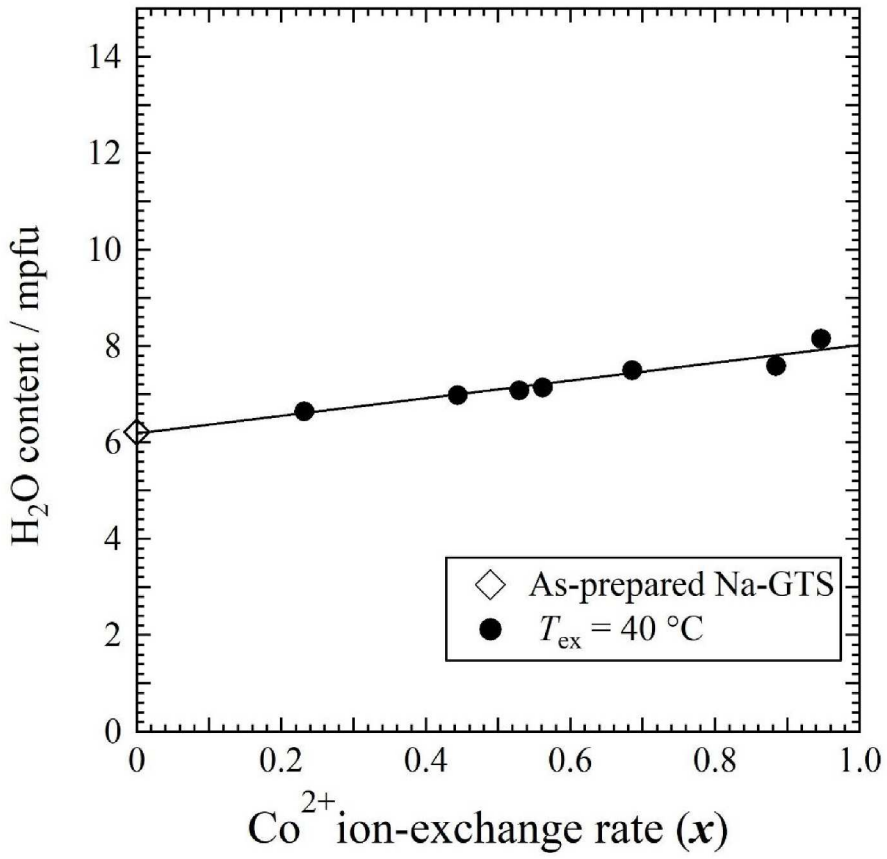


Figure 5-38. The H_2O contents calculated from the weight-loss ratios in TG as functions of Co^{2+} ion-exchange rates (x).

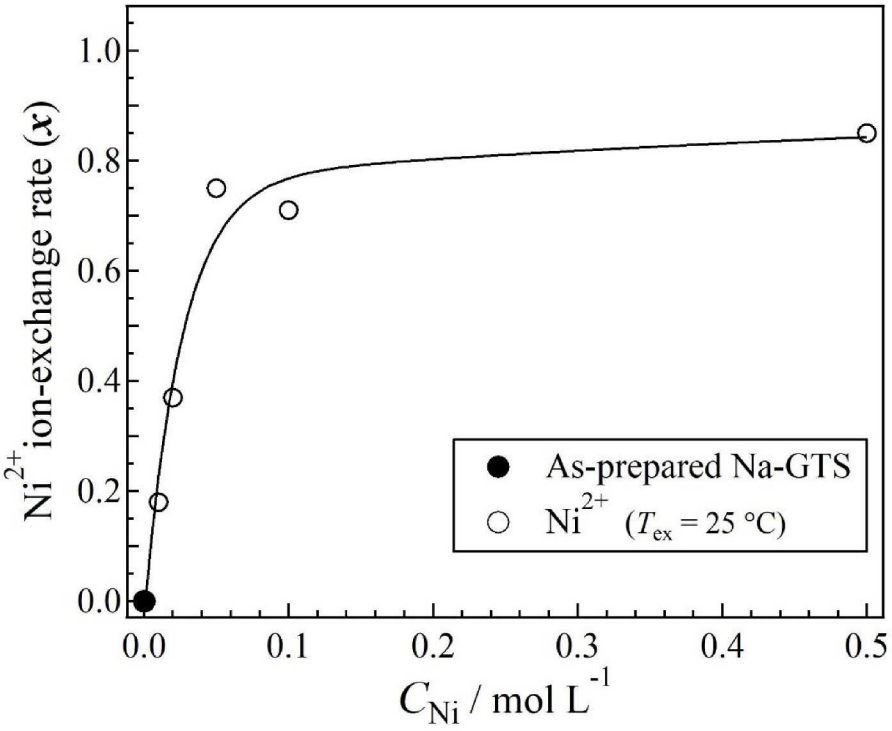


Figure 5-39. Ni^{2+} ion-exchange rates (x) of the Ni^{2+}-exchanged forms prepared at 25 °C as functions of C_{Ni}.

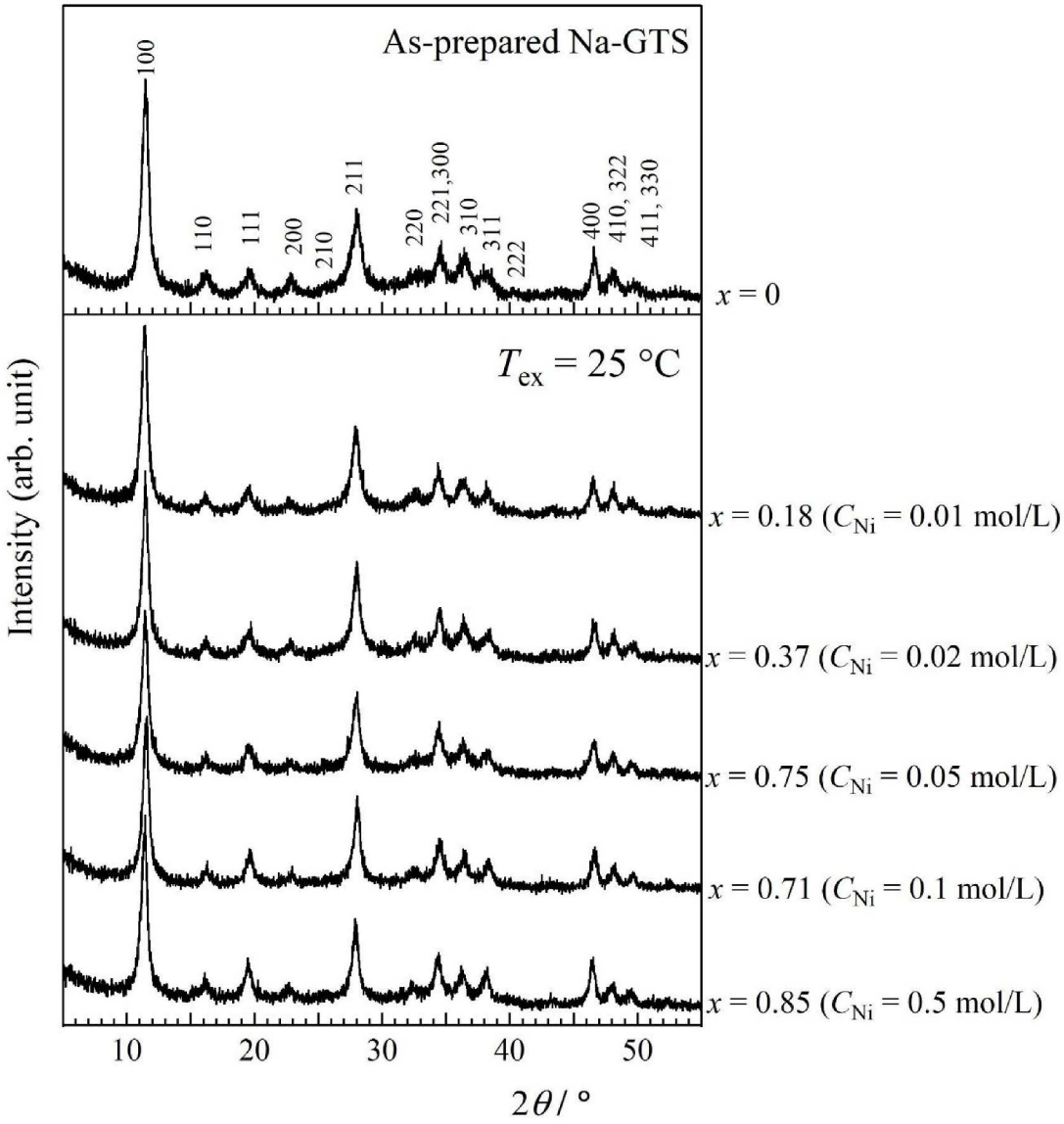


Figure 5-40. Observed XRD patterns of as-prepared Na-GTS and its Ni^{2+} and Ba^{2+}-exchanged forms prepared at 25 °C. The diffraction indices in the XRD patterns are labeled assuming the pseudocubic structure.

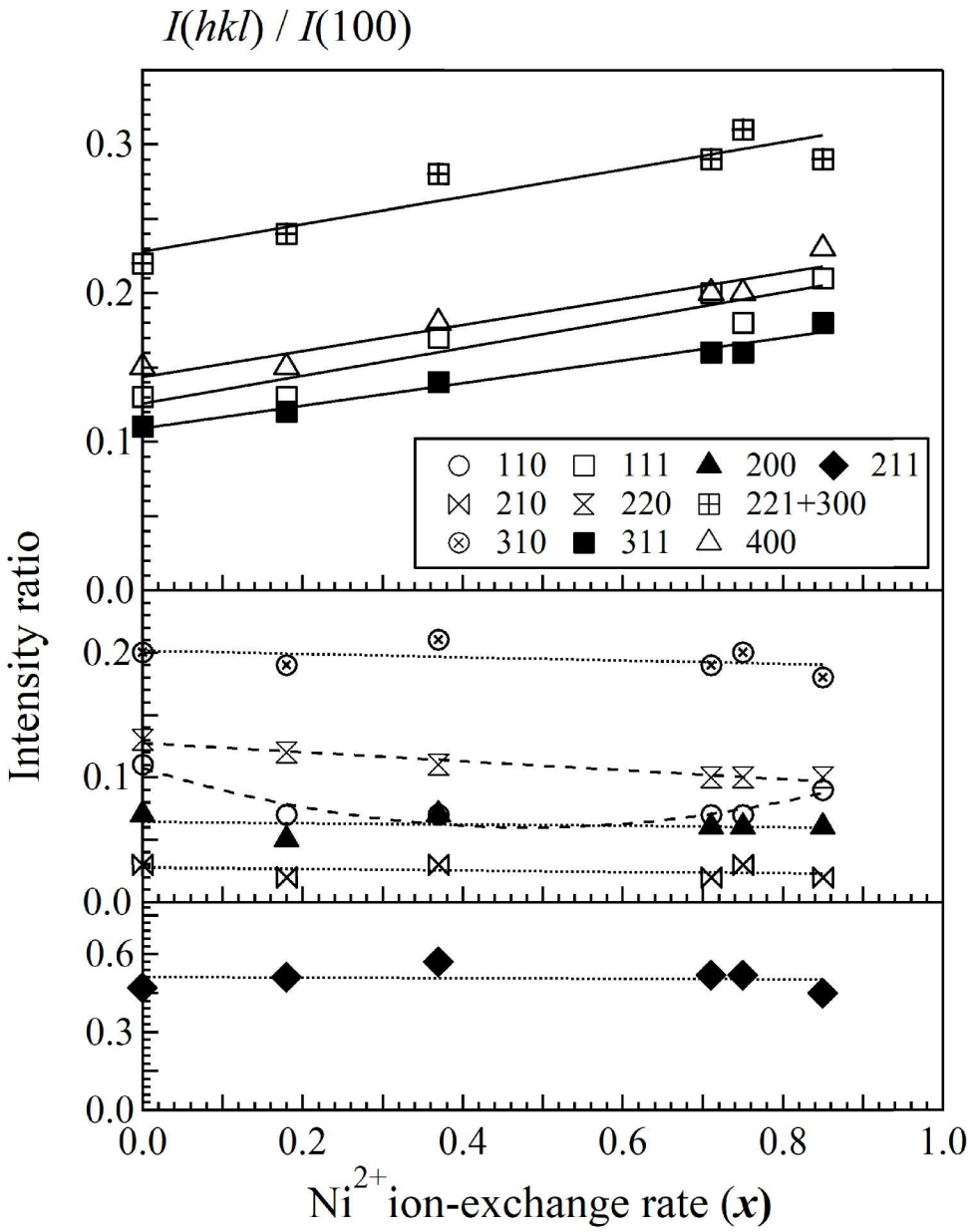


Figure 5-41. Variations of the integrated-intensity ratios $I(hkl)/I(100)$ of observed XRD peaks as functions of Ni^{2+} ion-exchange rate(x).

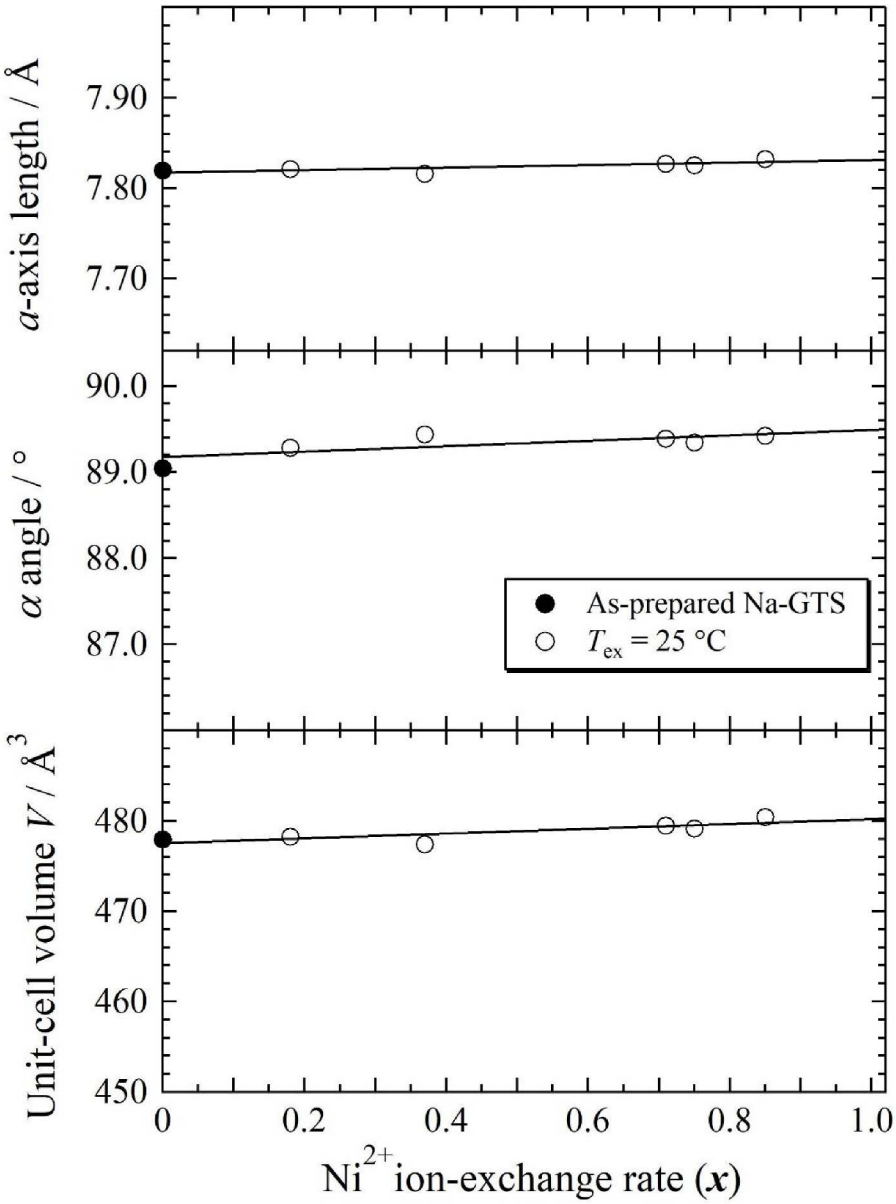


Figure 5-42. Unit-cell parameters (a, α) and unit-cell volumes (V) as a function of Ni^{2+} ion-exchange rates (x).

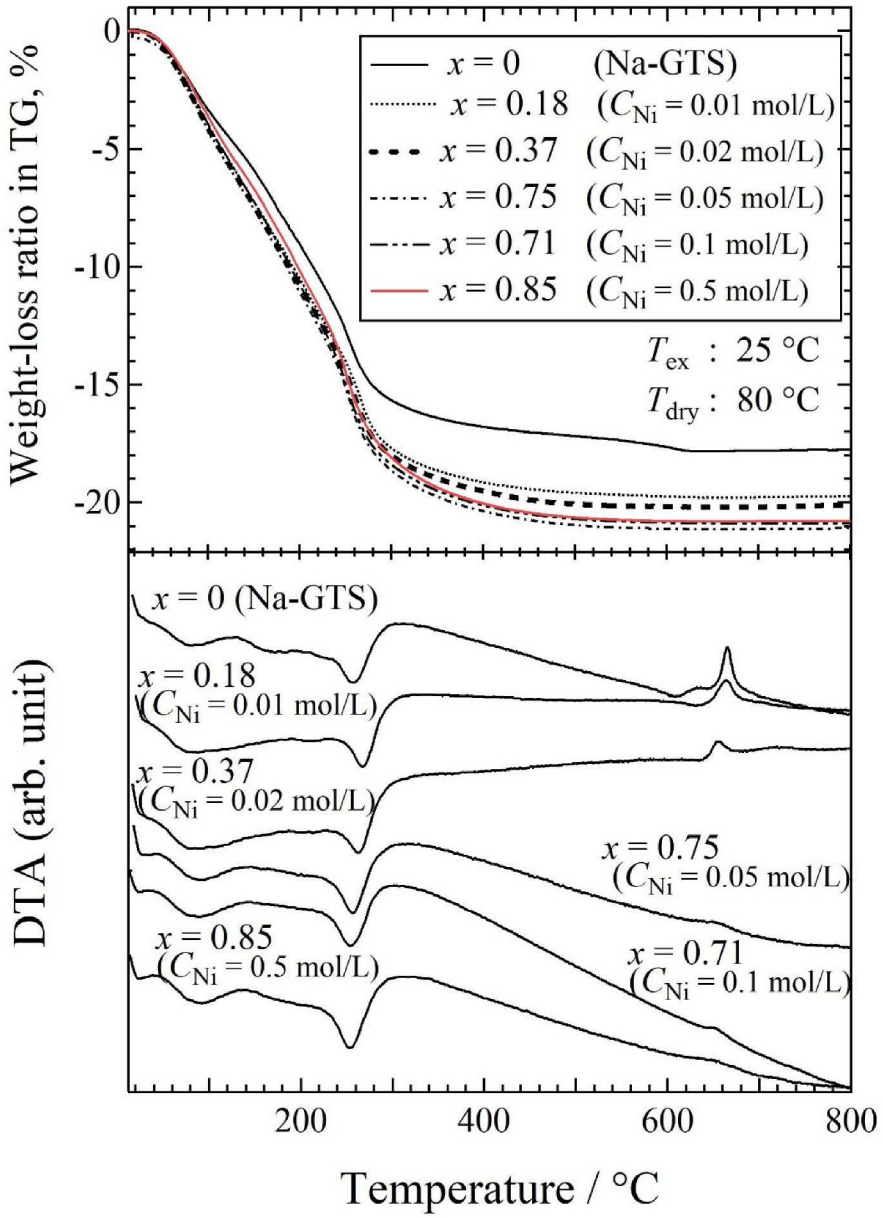


Figure 5-43. TG and DTA curves of as-prepared Na-GTS and its Ni^{2+}-exchanged forms prepared at 25 °C.

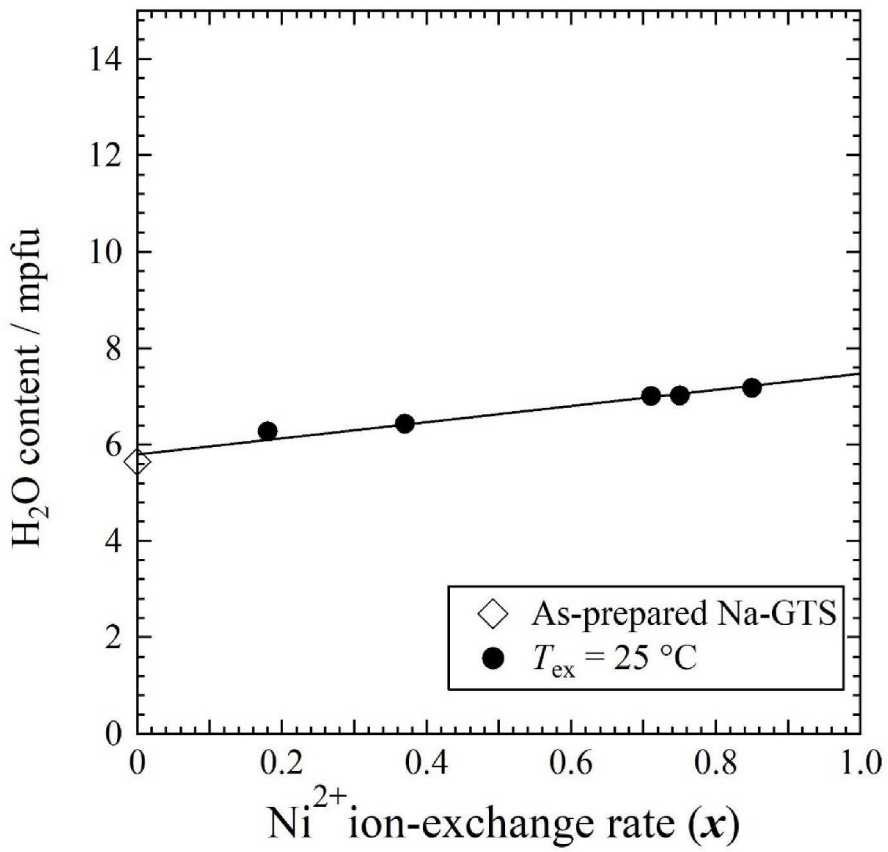


Figure 5-44. The H_2O contents calculated from the weight-loss ratios in TG as functions of Ni^{2+} ion-exchange rates (x).

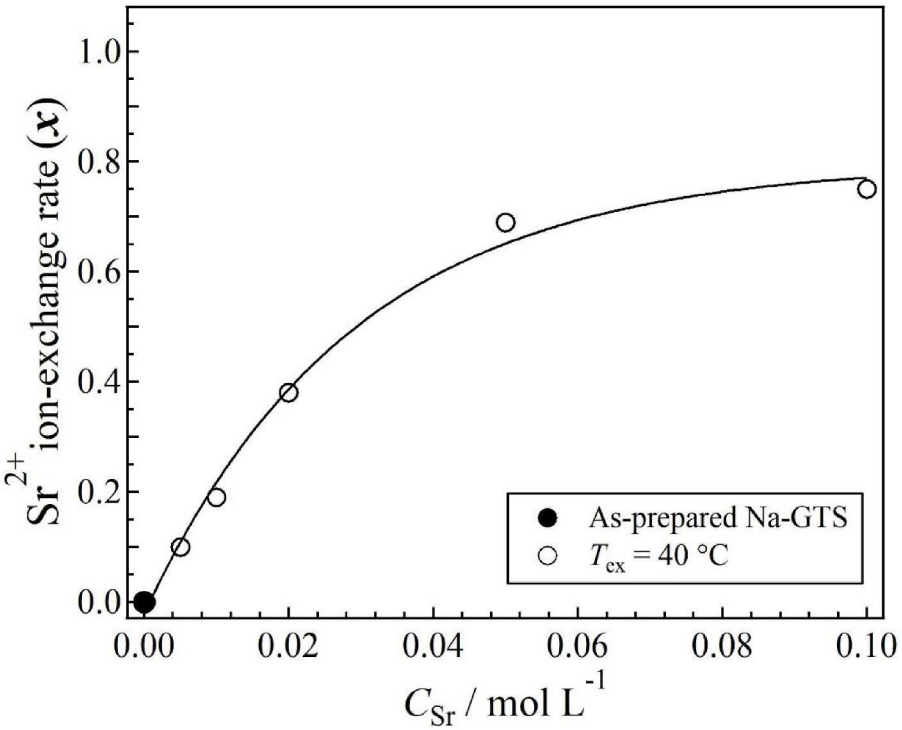


Figure 5-45. Sr^{2+}ion-exchange rates (x) of the Sr^{2+}-exchanged forms prepared at 40 °C as functions of C_{Sr}.

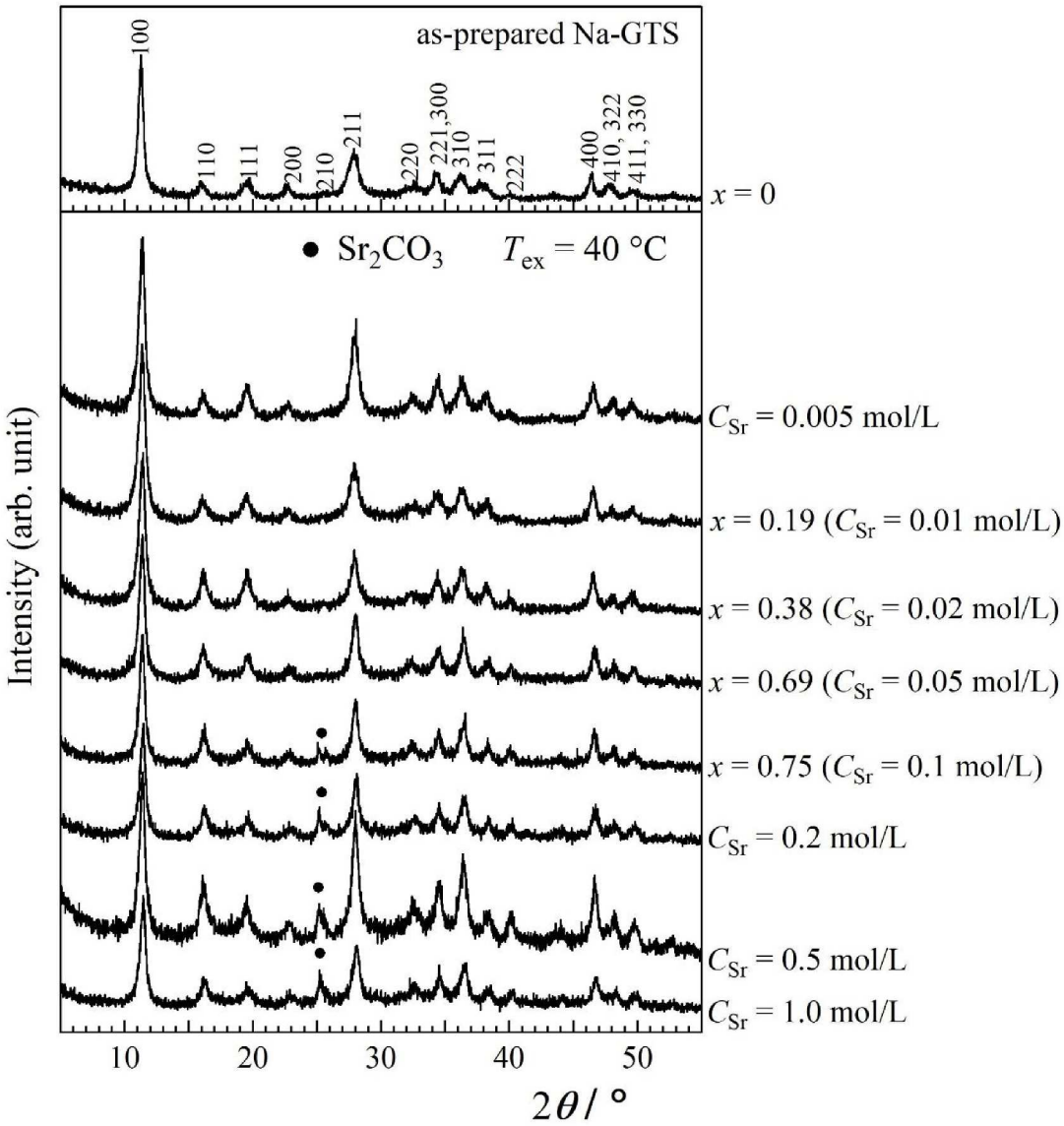
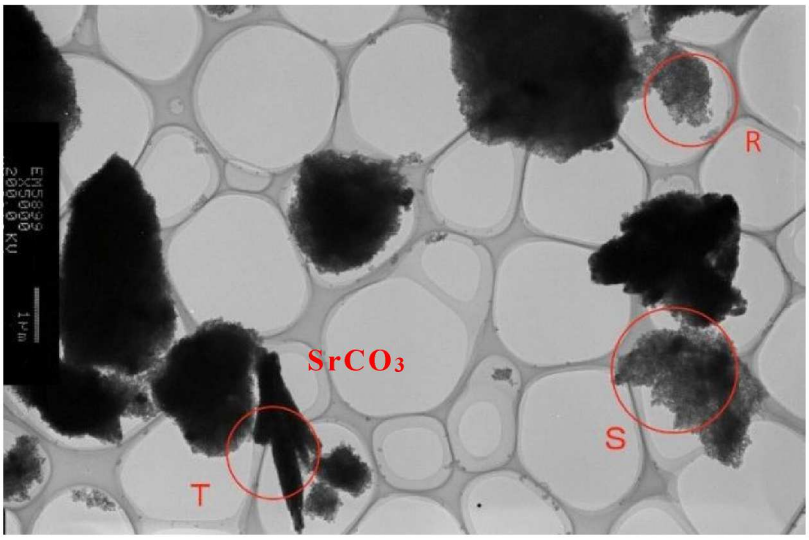
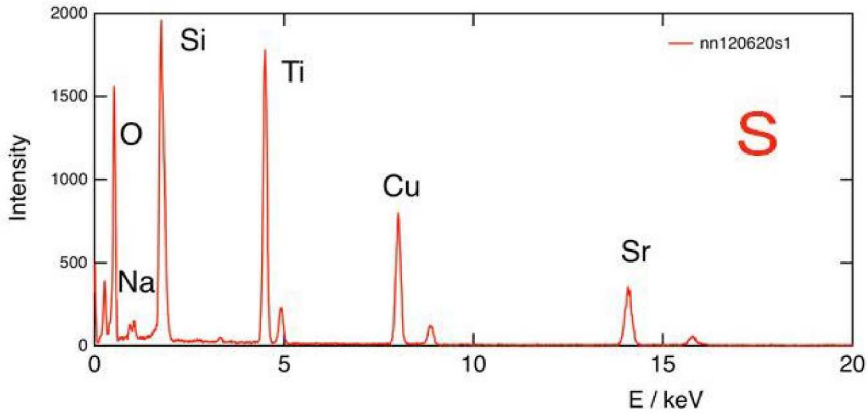


Figure 5-46. Observed XRD patterns of as-prepared Na-GTS and its Sr^{2+}-exchanged forms prepared at 40 °C. The diffraction indices in the XRD patterns are labeled assuming the pseudocubic structure.

(a)



(b) Na : Si : Sr : Ti = 2 : 45 : 17 : 37



(c) Na : Si : Sr : Ti = 0 : 7.0 : 86 : 6.7

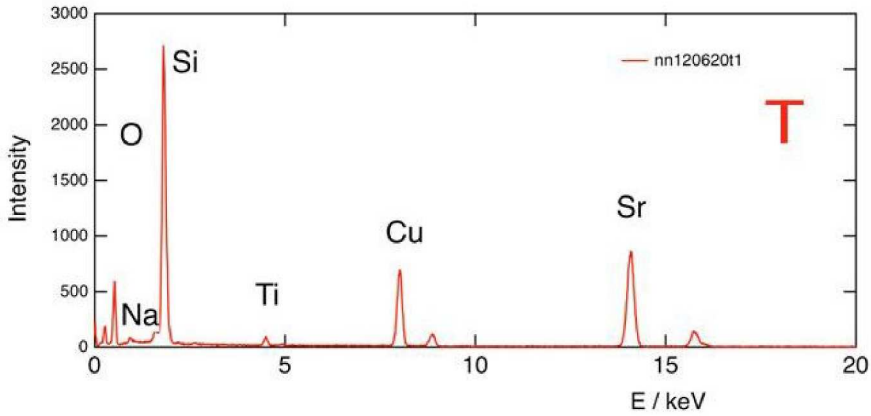


Figure 5-47. TEM image (a) and EDX spectra (b) and (c) of Na-GTS treated with 0.2 mol/L $SrCl_2$ aqueous solution at 40 °C for 24 hours

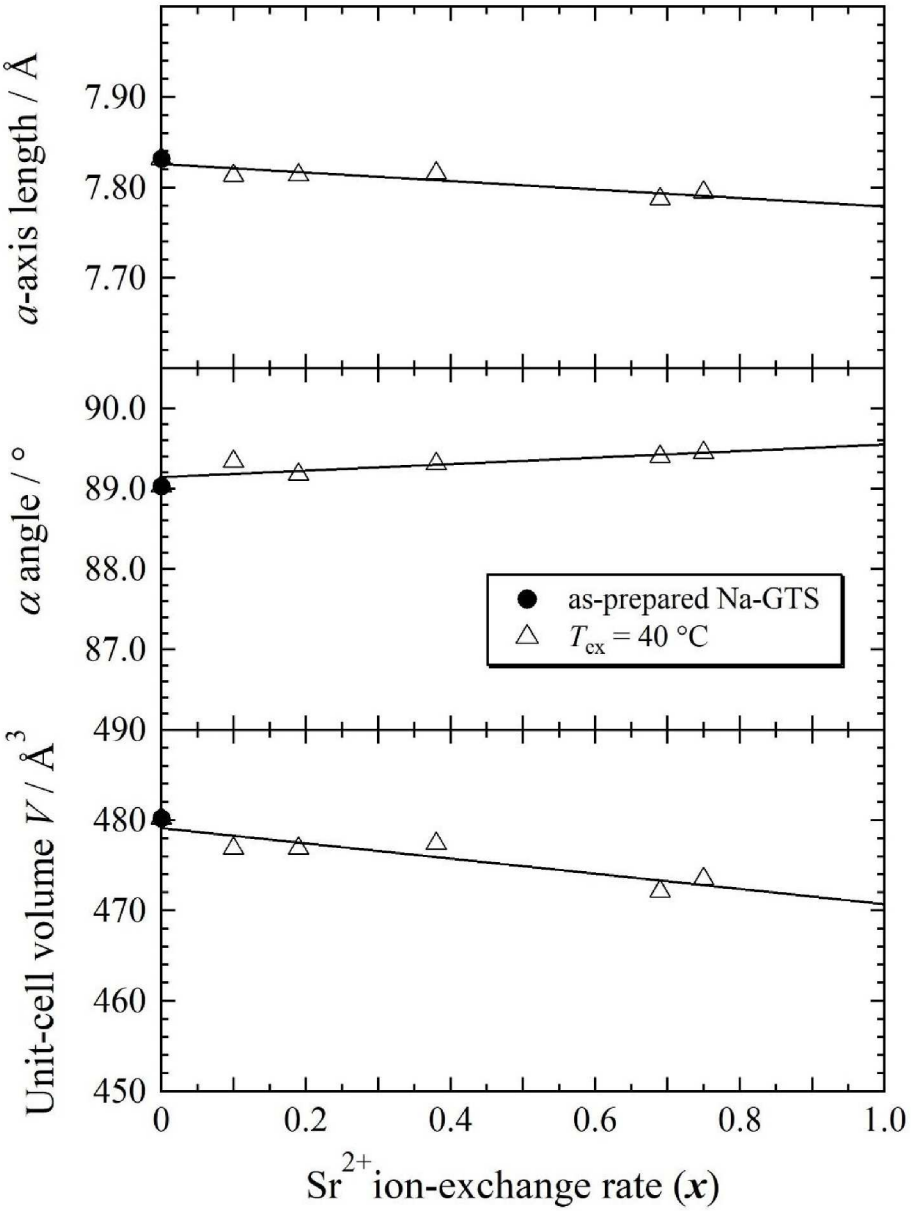


Figure 5-48. Unit-cell parameters (a, α) and unit-cell volumes (V) as a function of Sr^{2+}ion-exchange rates (x).

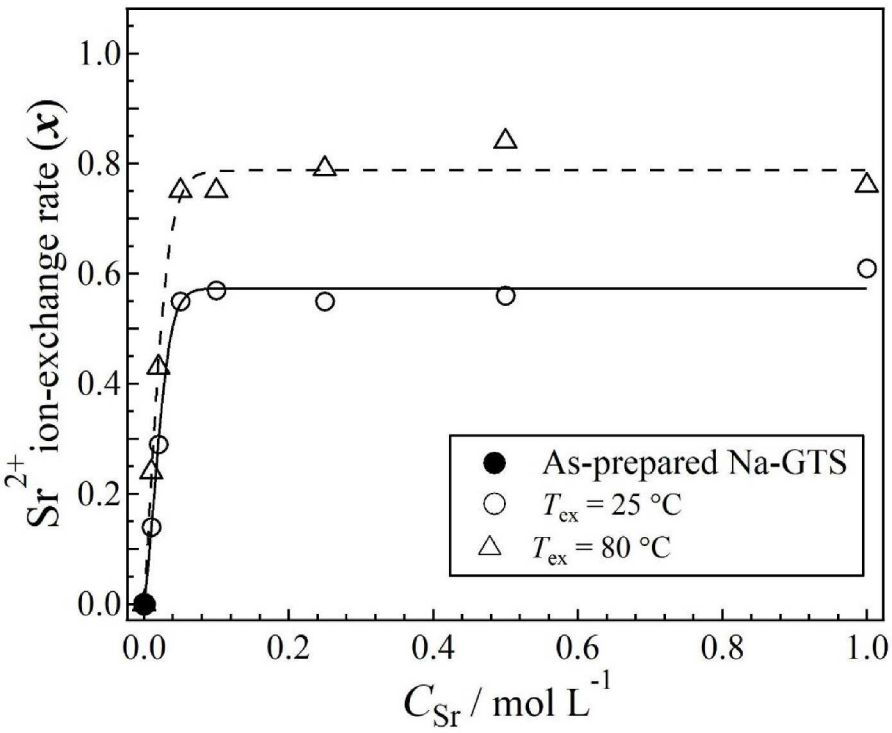


Figure 5-49. Sr^{2+}ion-exchange rates (x) of the Sr^{2+}-exchanged forms prepared at 25, 40 and 80 °C as functions of C_{Sr}.

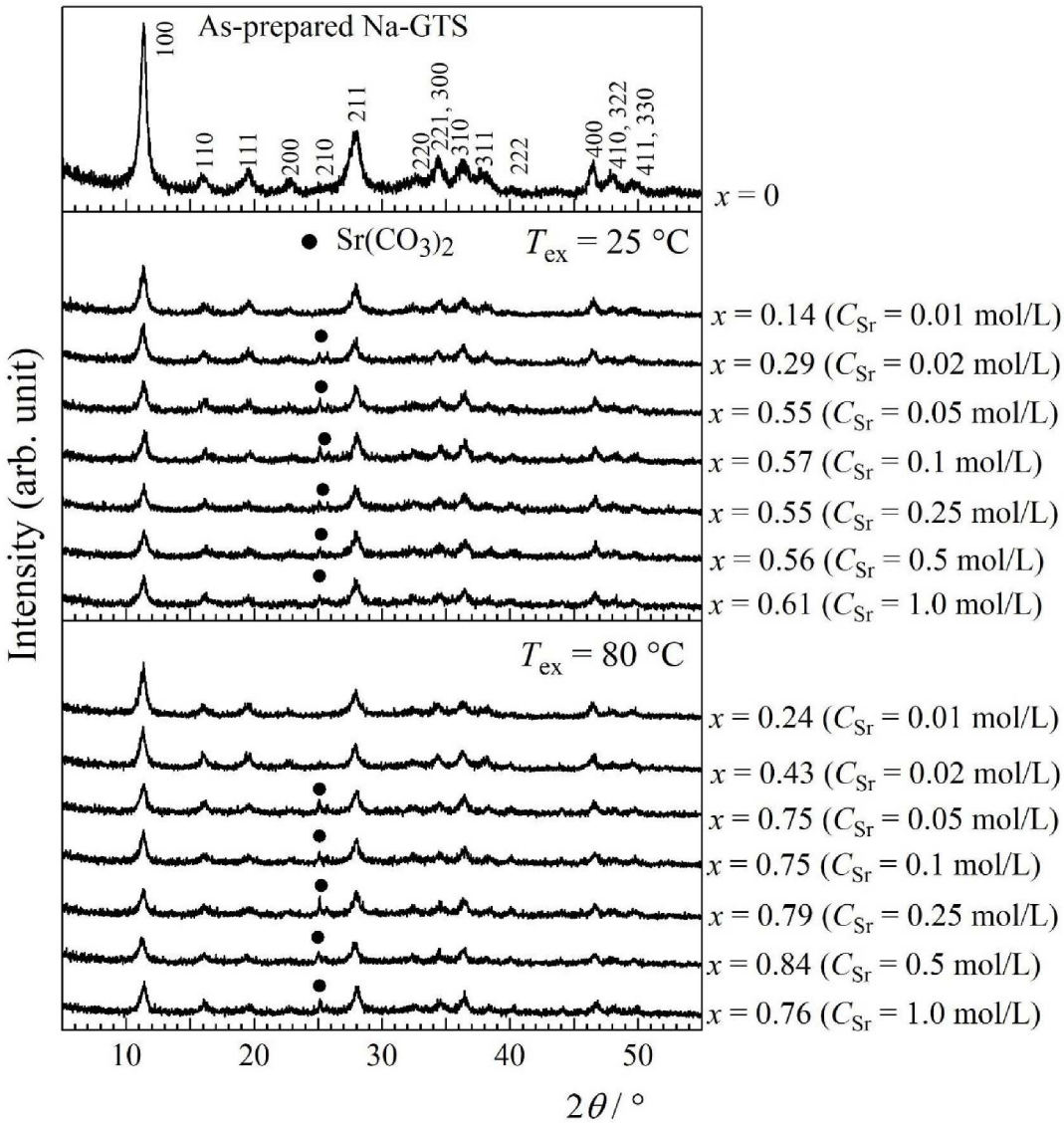


Figure 5-50. Observed XRD patterns of as-prepared Na-GTS and its Sr^{2+}-exchanged forms prepared at 25 and 80 °C. The diffraction indices in the XRD patterns are labeled assuming the pseudocubic structure.

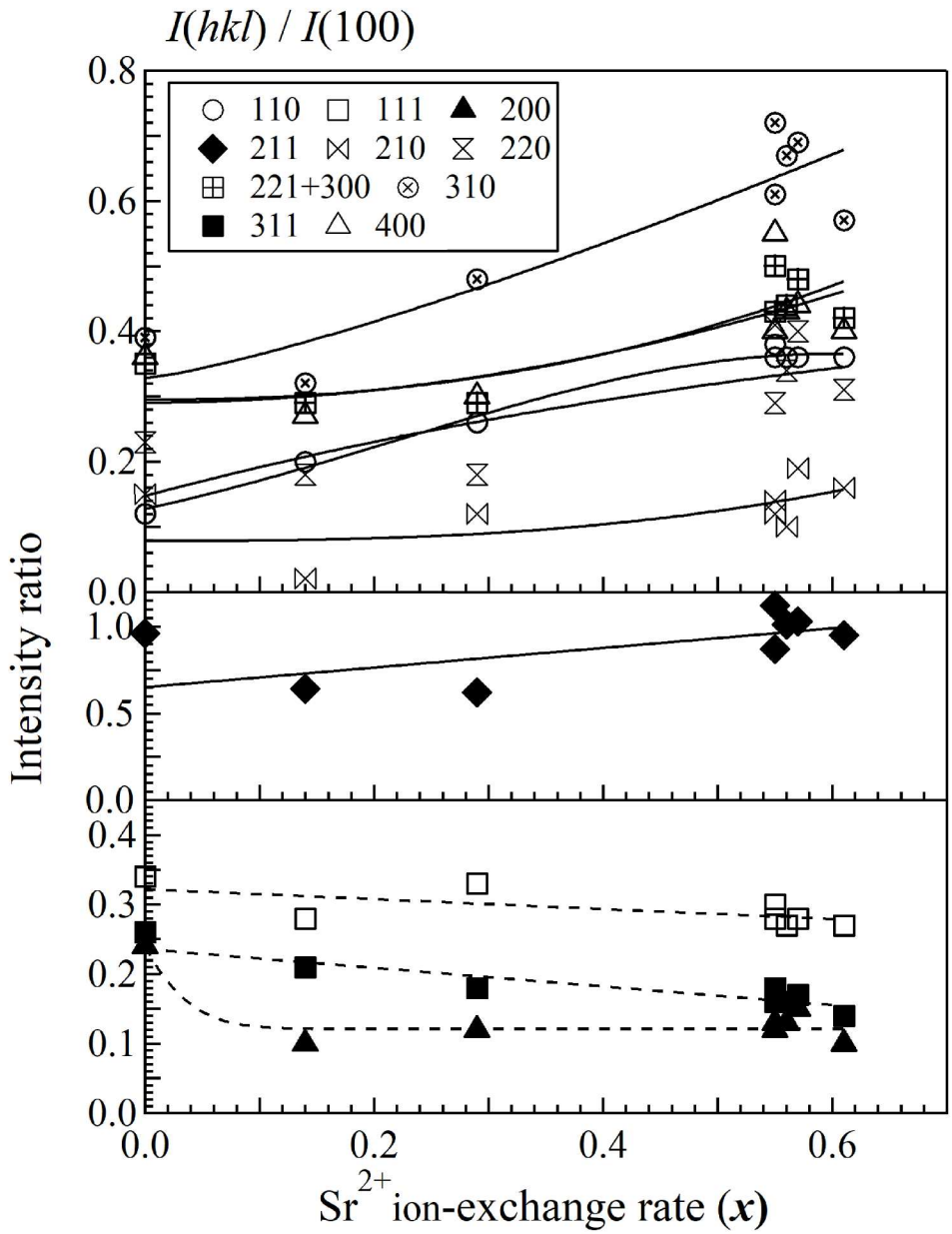


Figure 5-51. Variations of the integrated-intensity ratios $I(hkl)/I(100)$ of observed XRD peaks as functions of Sr^{2+}ion-exchanege rates (x).

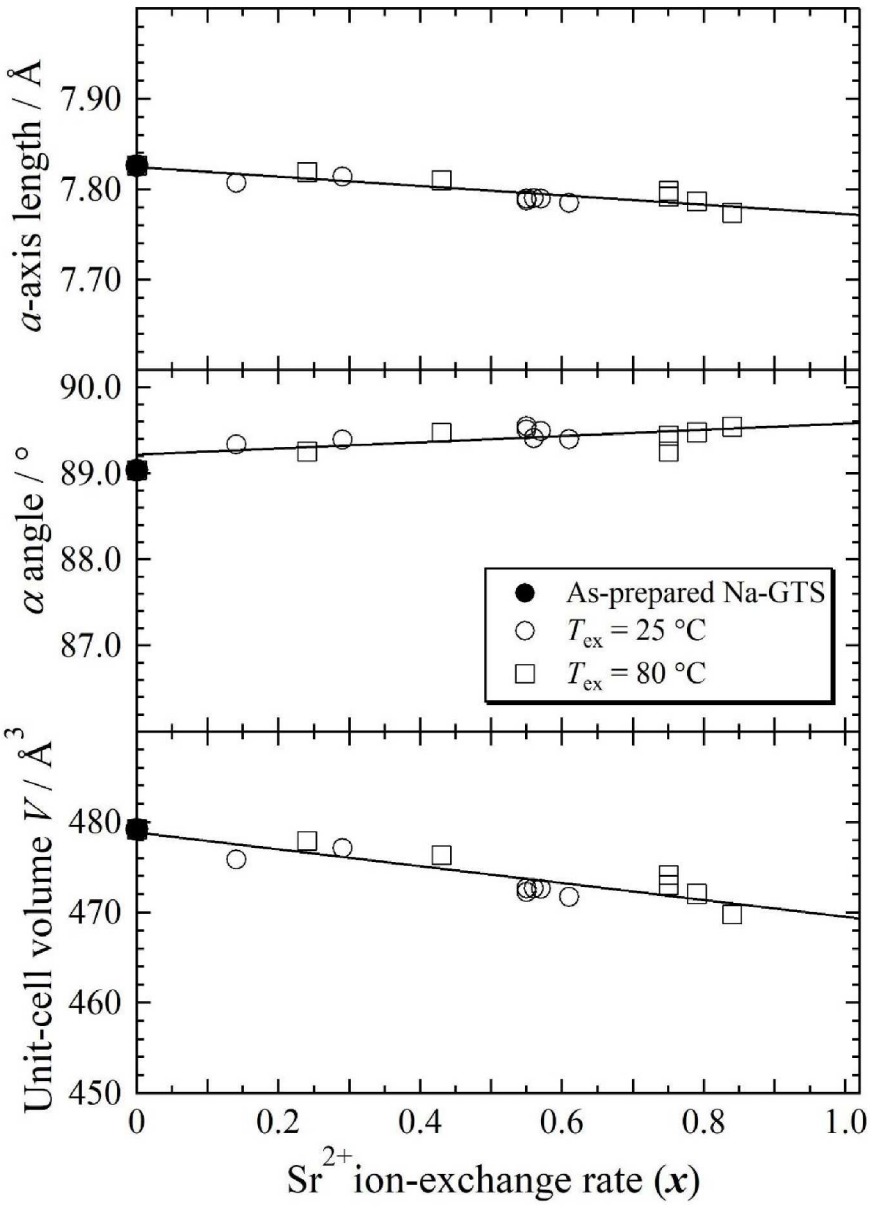


Figure 5-52. Unit-cell parameters (a, α) and unit-cell volume (V) as functions of Sr^{2+}ion-exchange rates (x).

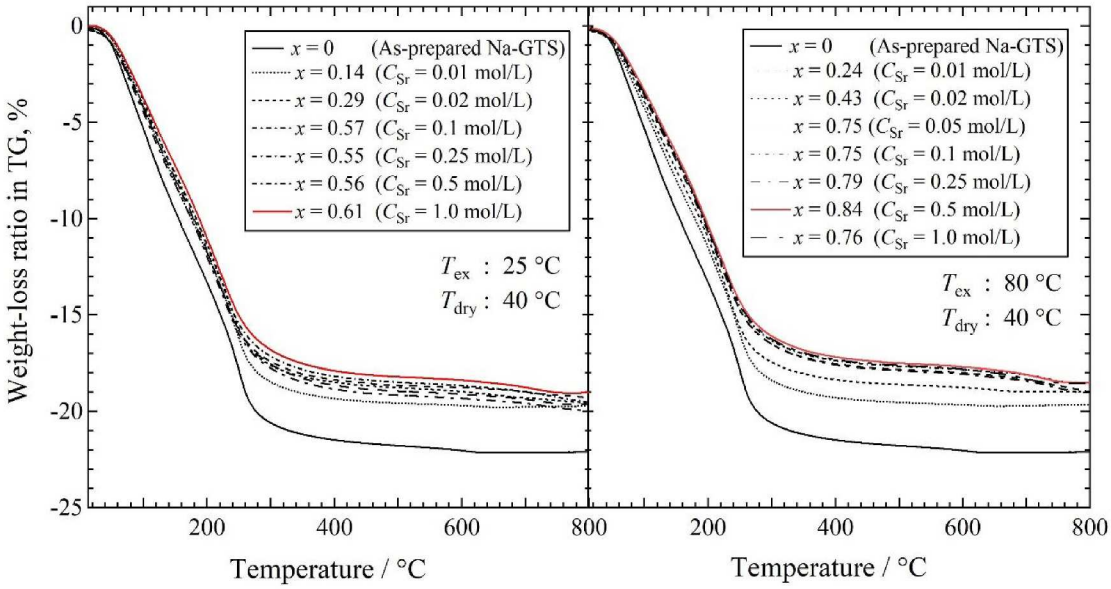


Figure 5-53. TG curves of as-prepared Na-GTS and its Sr^{2+}-exchanged forms prepared at 25 and 80 °C.

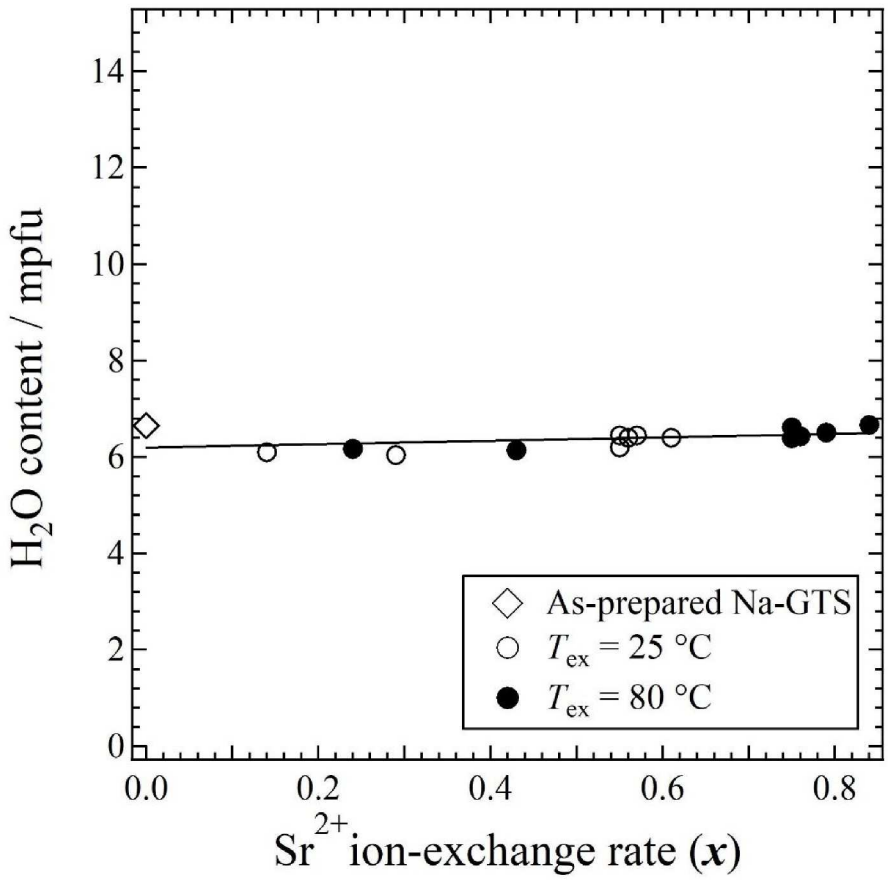


Figure 5-54. The H_2O contents calculated from the weight-loss ratios in TG as a function of Sr^{2+} ion-exchange rates (x).

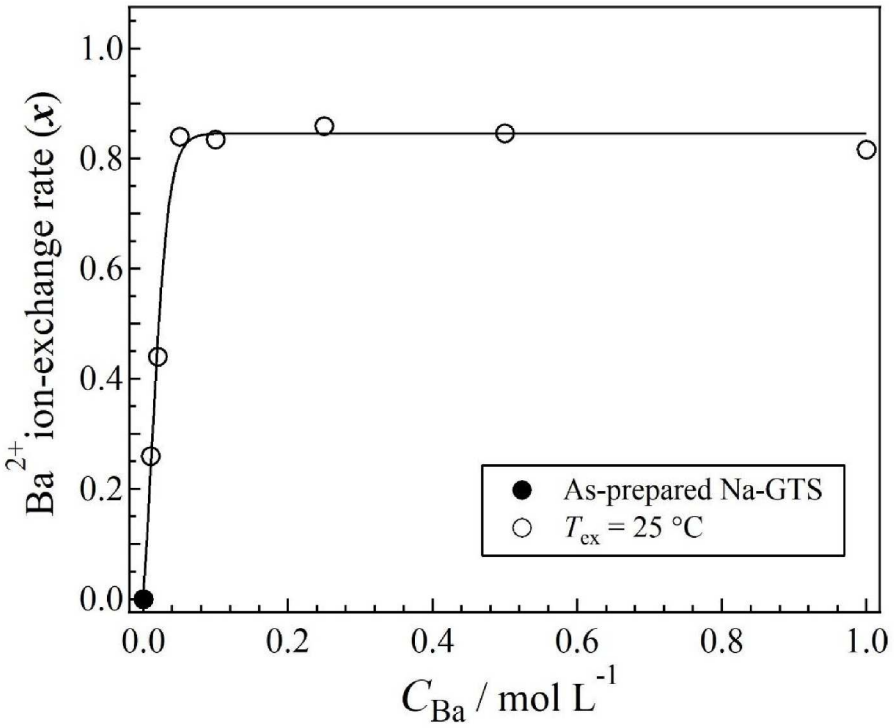


Figure 5-55. Ba^{2+} ion-exchange rates (x) of the Ba^{2+}-exchanged forms prepared at 25 °C as functions of C_{Ba}.

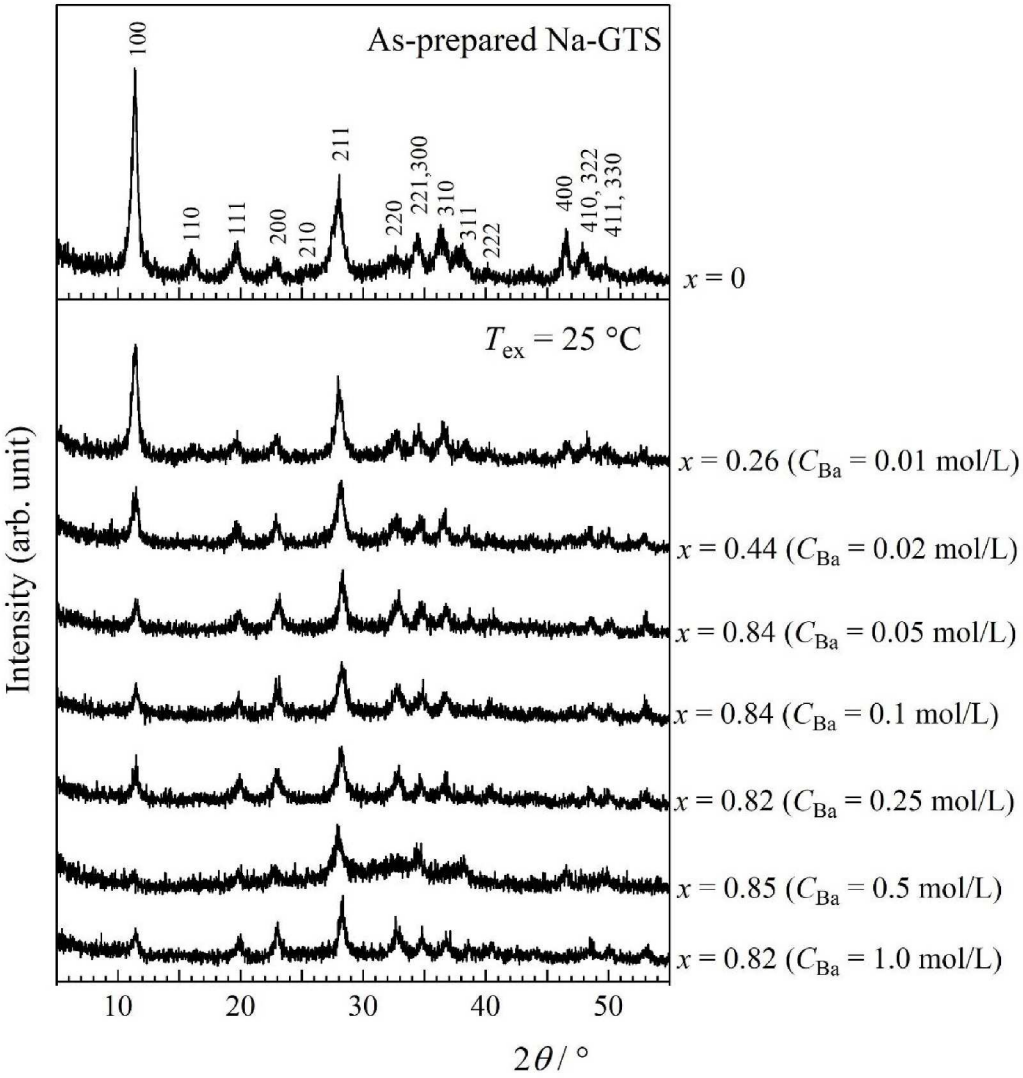


Figure 5-56. Observed XRD patterns of as-prepared Na-GTS and its Ba^{2+}-exchanged forms prepared at 25 °C. The diffraction indices in the XRD patterns are labeled assuming the pseudocubic structure.

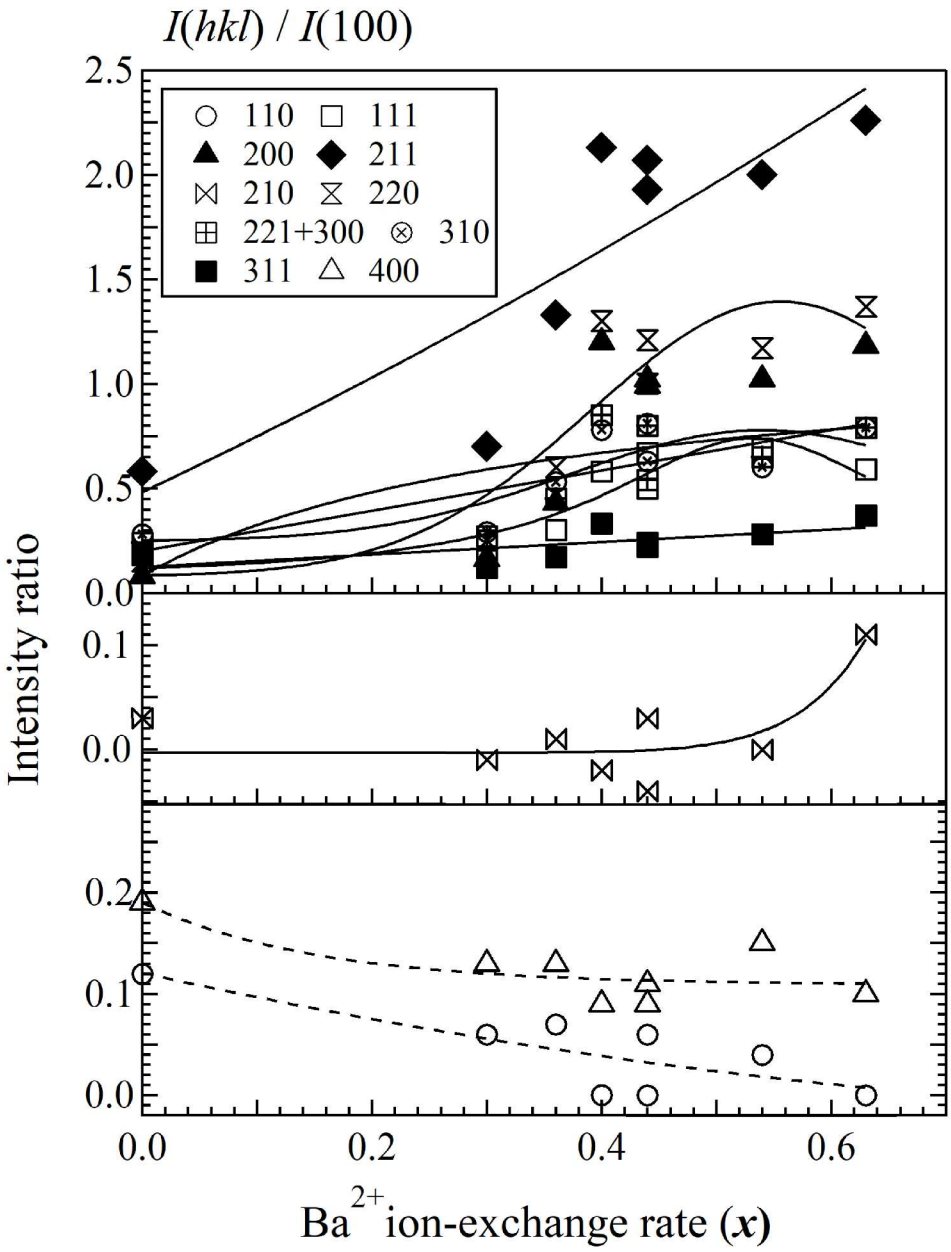


Figure 5-57. Variations of the integrated-intensity ratios $I(hkl)/I(100)$ of observed XRD peaks as functions of Ba^{2+}ion-exchanege rates (x).

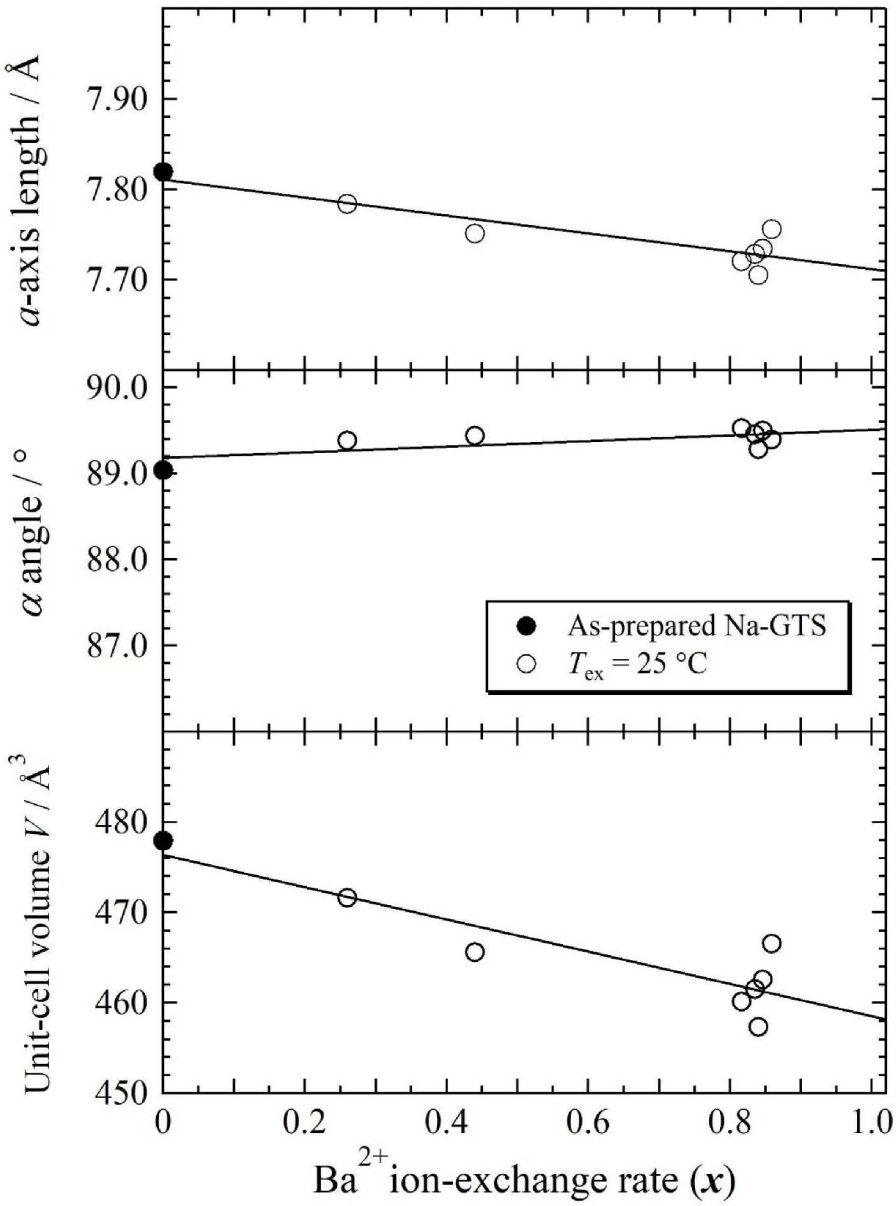


Figure 5-58. Unit-cell parameters (a, α) and unit-cell volumes (V) as functions of Ba^{2+}ion-exchange rates (x).

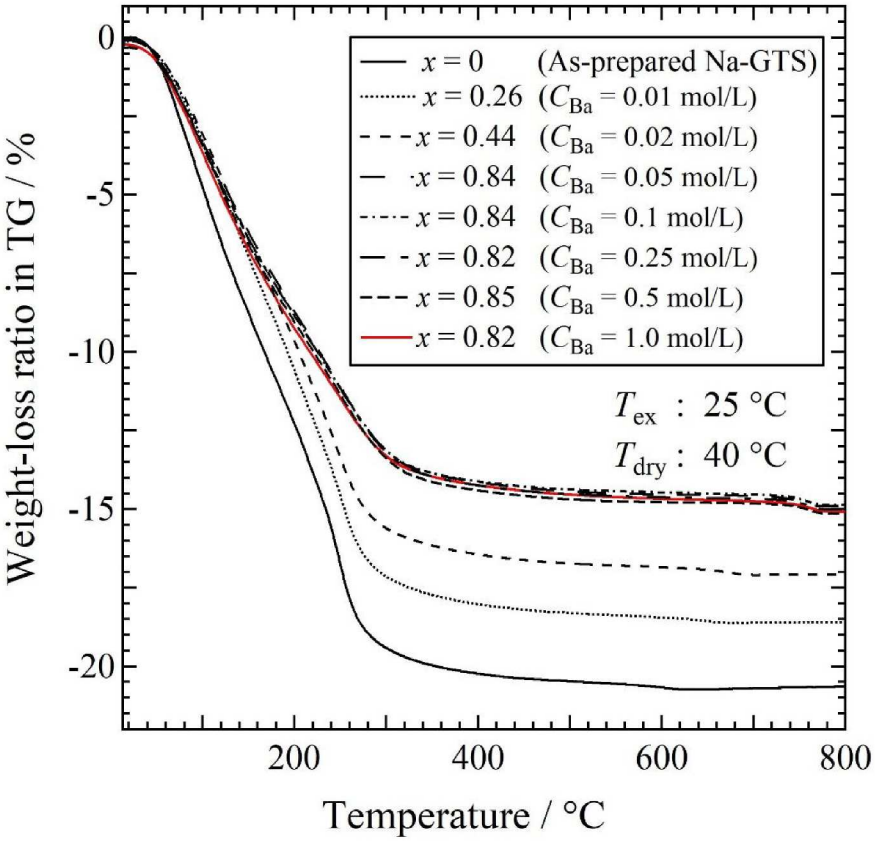


Figure 5-59. TG curves of as-prepared Na-GTS and its Ba^{2+}-exchanged forms prepared at 25 °C.

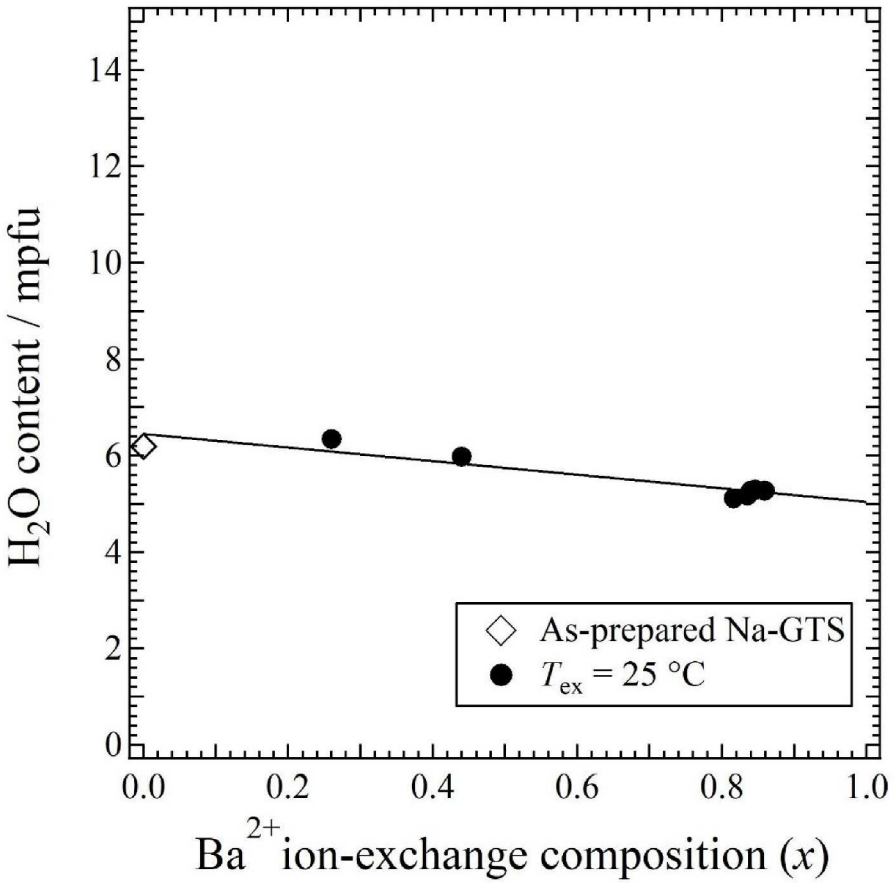


Figure 5-60. The H_2O contents calculated from the weight-loss ratios in TG as a function of Ba^{2+} ion-exchange rates (x).

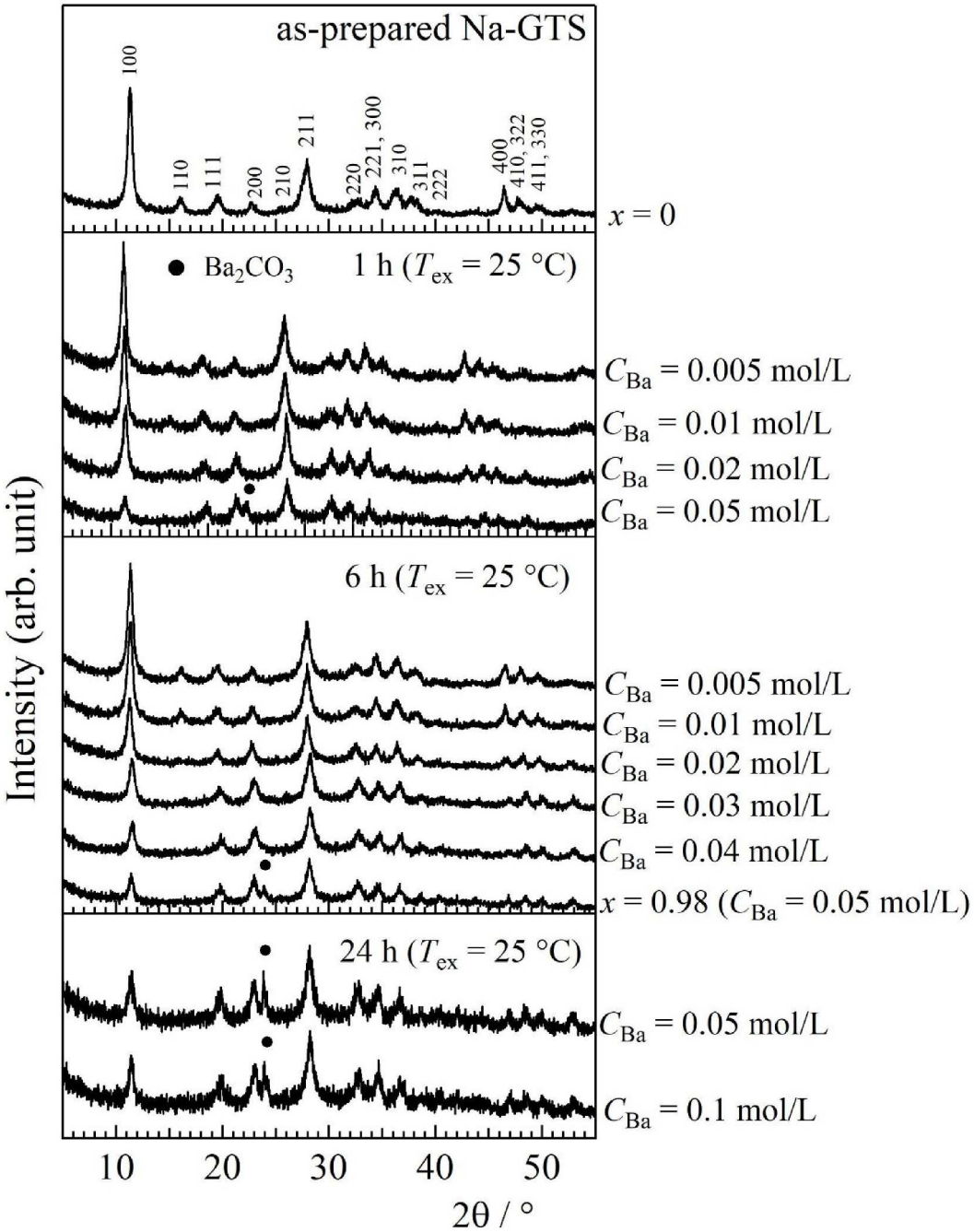


Figure 5-61. Observed XRD patterns of as-prepared Na-GTS and its Ba^{2+}-exchanged forms prepared at each time of 1 hour, 6 hours and 24 hours. The diffraction indices in the XRD patterns are labeled assuming the pseudocubic structure.

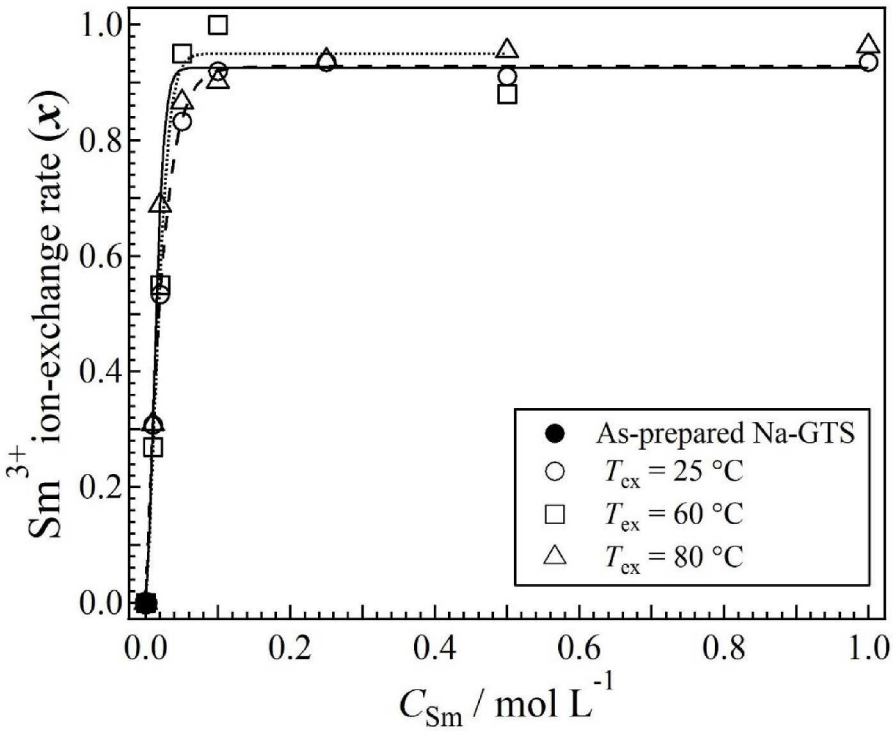


Figure 5-62. Sm^{3+} ion-exchange rates (x) of the Sm^{3+}-exchanged forms prepared at 25, 60 and 80 °C as functions of C_{Sm}.

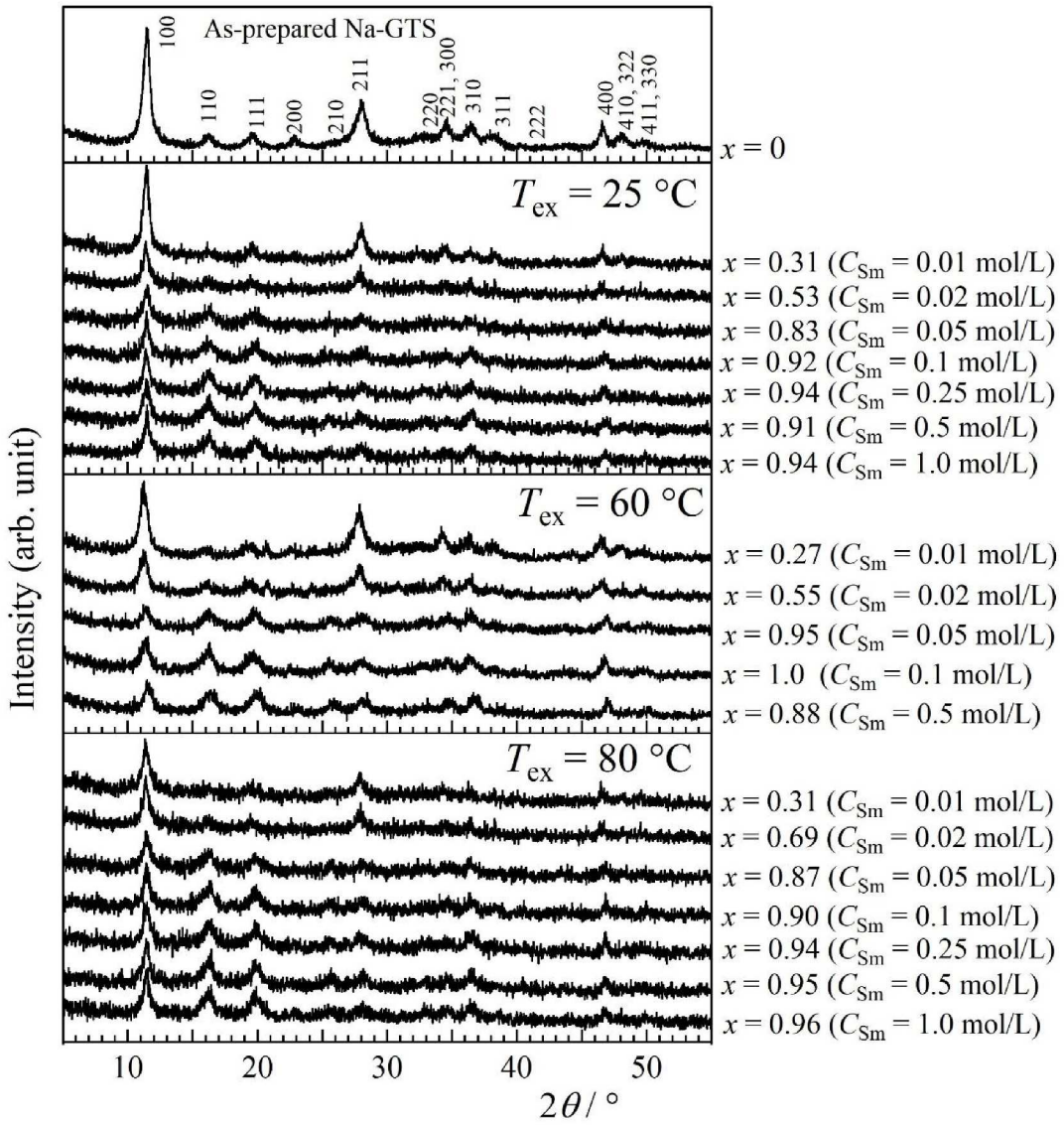


Figure 5-63. Observed XRD patterns of as-prepared Na-GTS and its Sm^{3+}-exchanged forms prepared at 25, 60 and 80 °C. The diffraction indices in the XRD patterns are labeled assuming the pseudocubic structure.

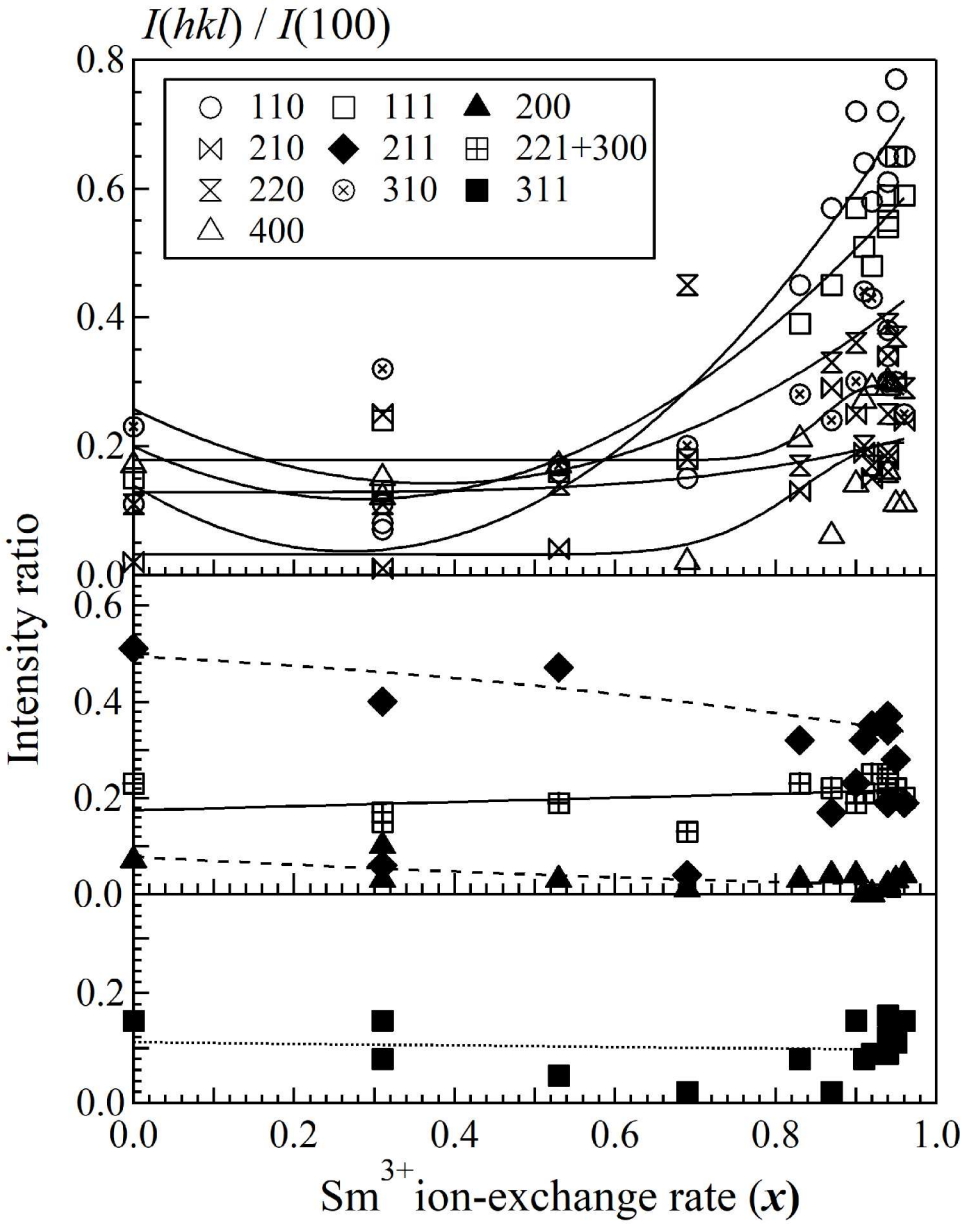


Figure 5-64. Variations of the integrated-intensity ratios $I(hkl)/I(100)$ of observed XRD peaks as functions of Sm^{3+}ion-exchanege rate(x).

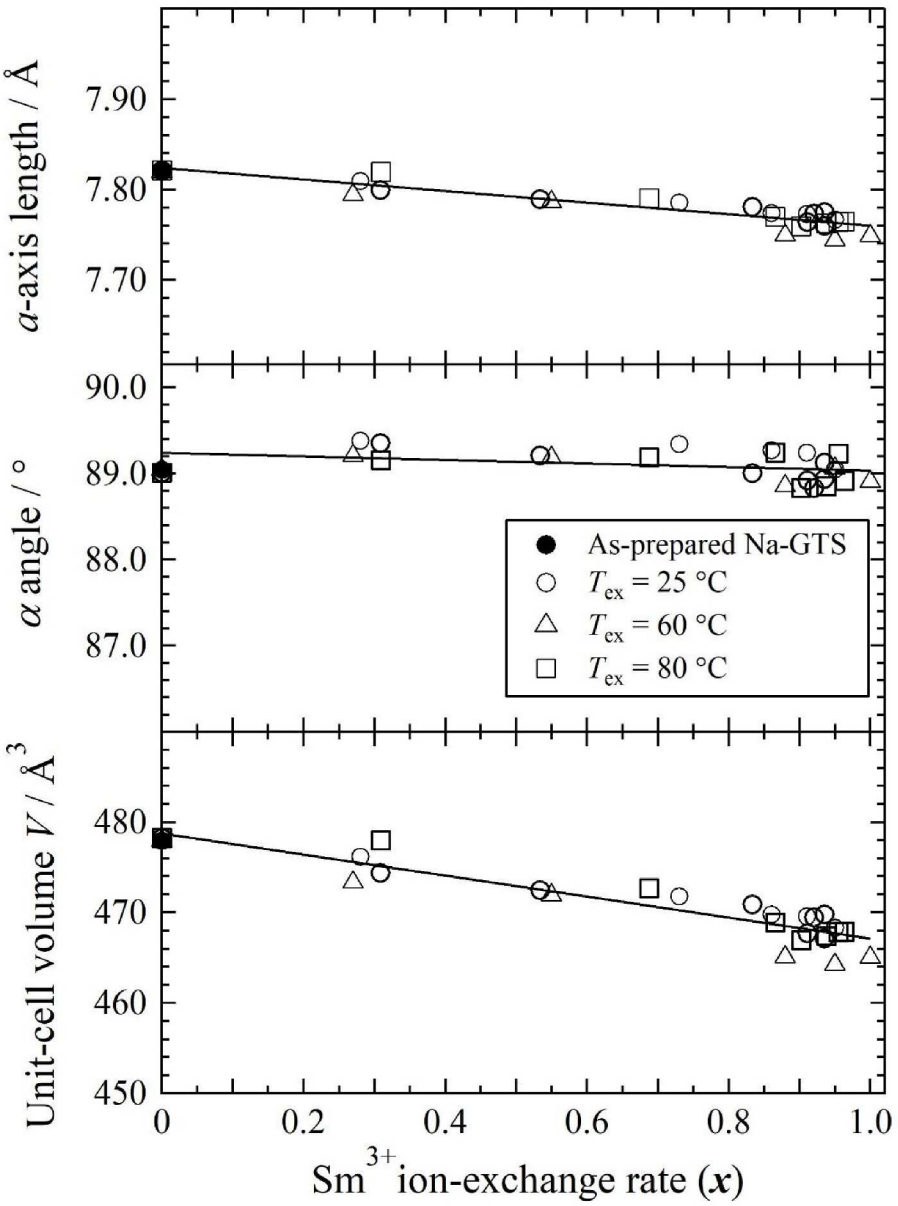


Figure 5-65. Unit-cell parameters (a, α) and unit-cell volumes (V) as functions of Sm^{3+} ion-exchange rates (x).

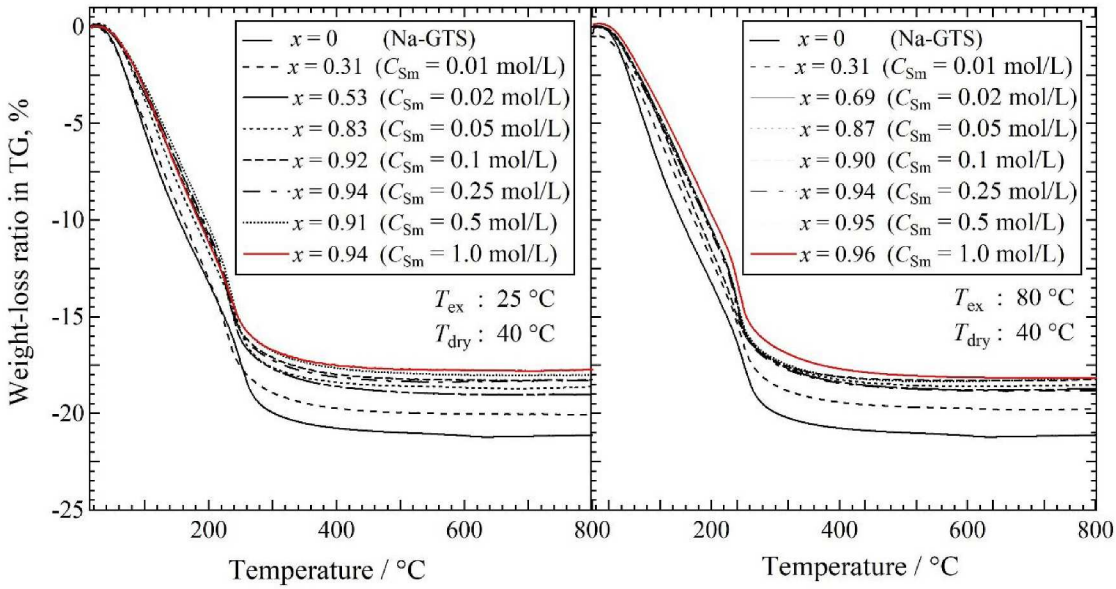


Figure 5-66. TG curves of as-prepared Na-GTS and its Sm^{3+}-exchanged forms prepared at 25 and 80 °C.

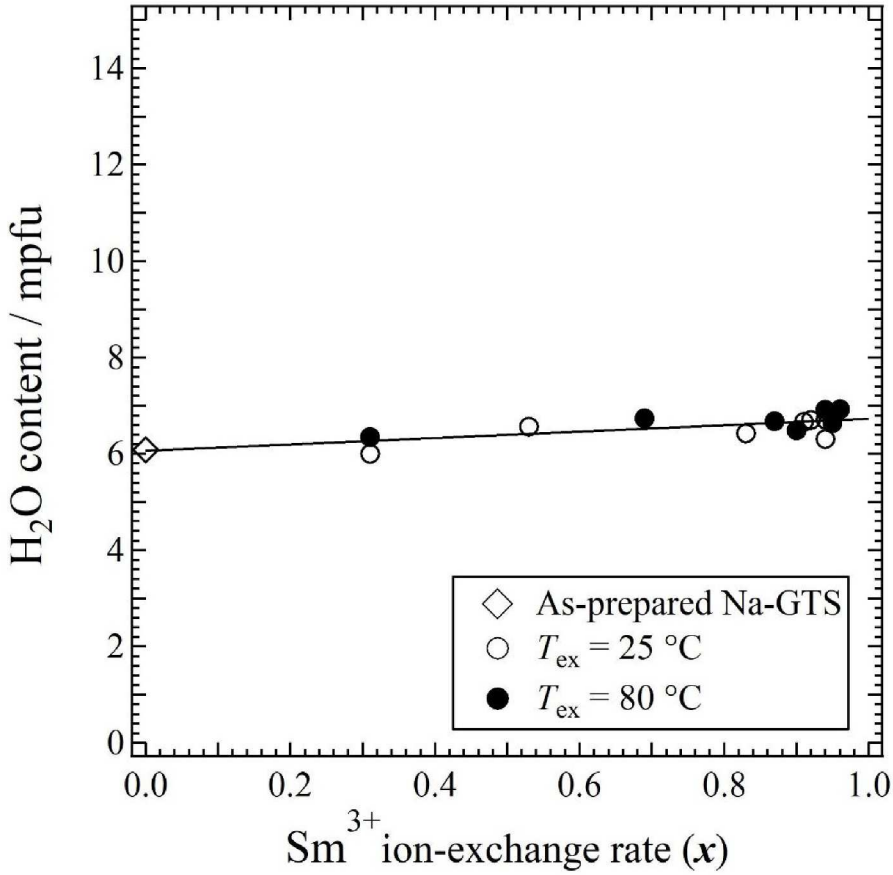


Figure 5-67. The H_2O contents calculated from the weight-loss ratios in TG as functions of Sm^{3+} ion-exchange rates (x).

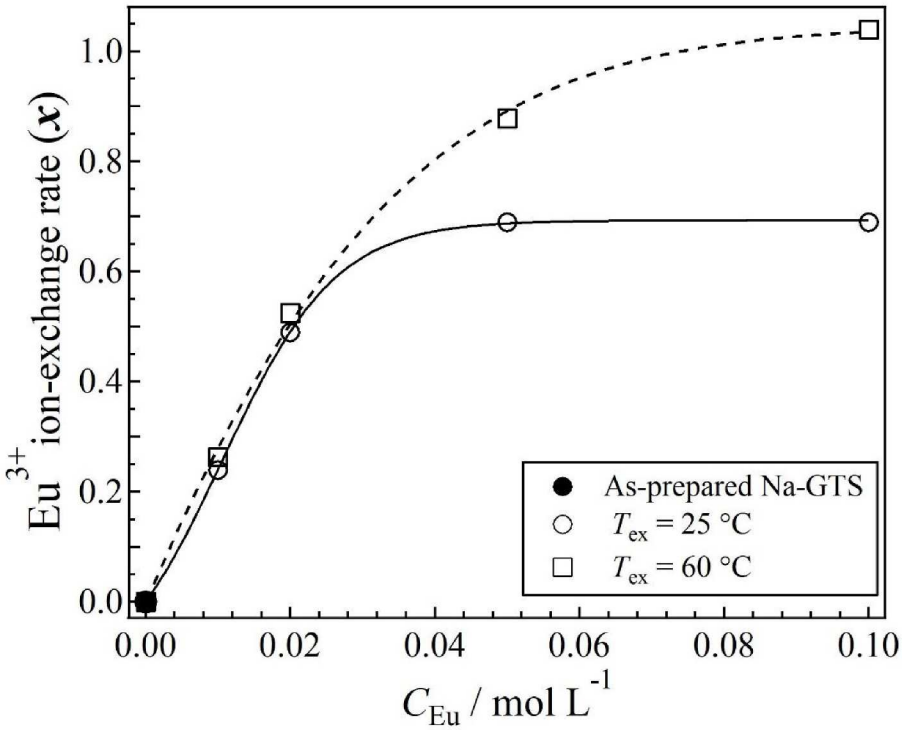
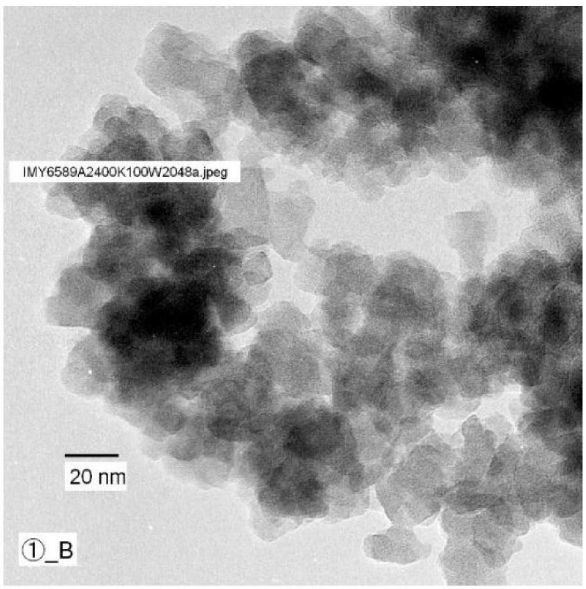
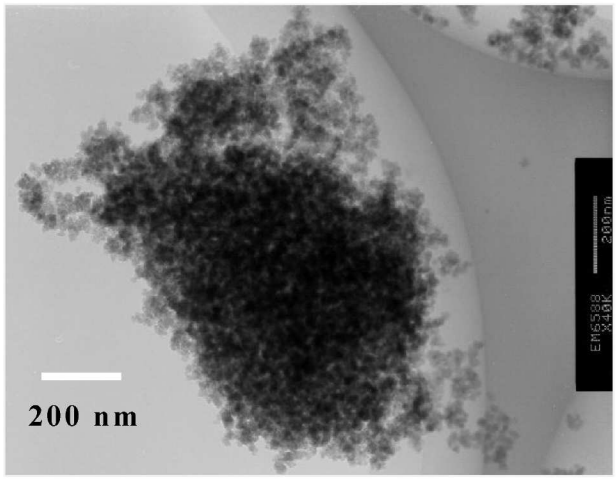


Figure 5-68. Eu^{3+} ion-exchange rates (x) of the Eu^{3+}-exchanged forms prepared at 25 and 60 °C as functions of C_{Eu}

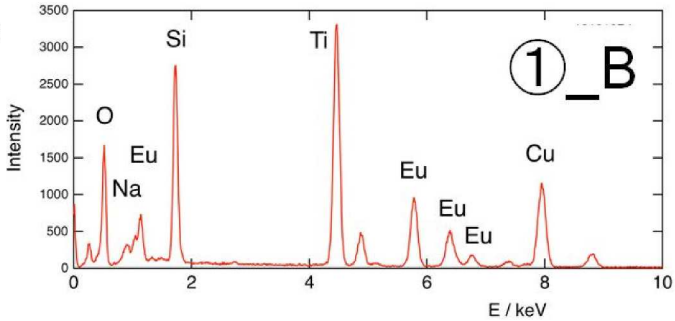
(a)



(b)



(c)



Na : Si : Eu : Ti = 0 : 44 : 14 : 42
(Molar ratio as average value of 6 particles)

Figure 5-69. TEM images (a, b) and EDX spectra (c) of Na-GTS treated with 0.05 mol/L $EuCl_3$ aqueous solution at 60 °C.

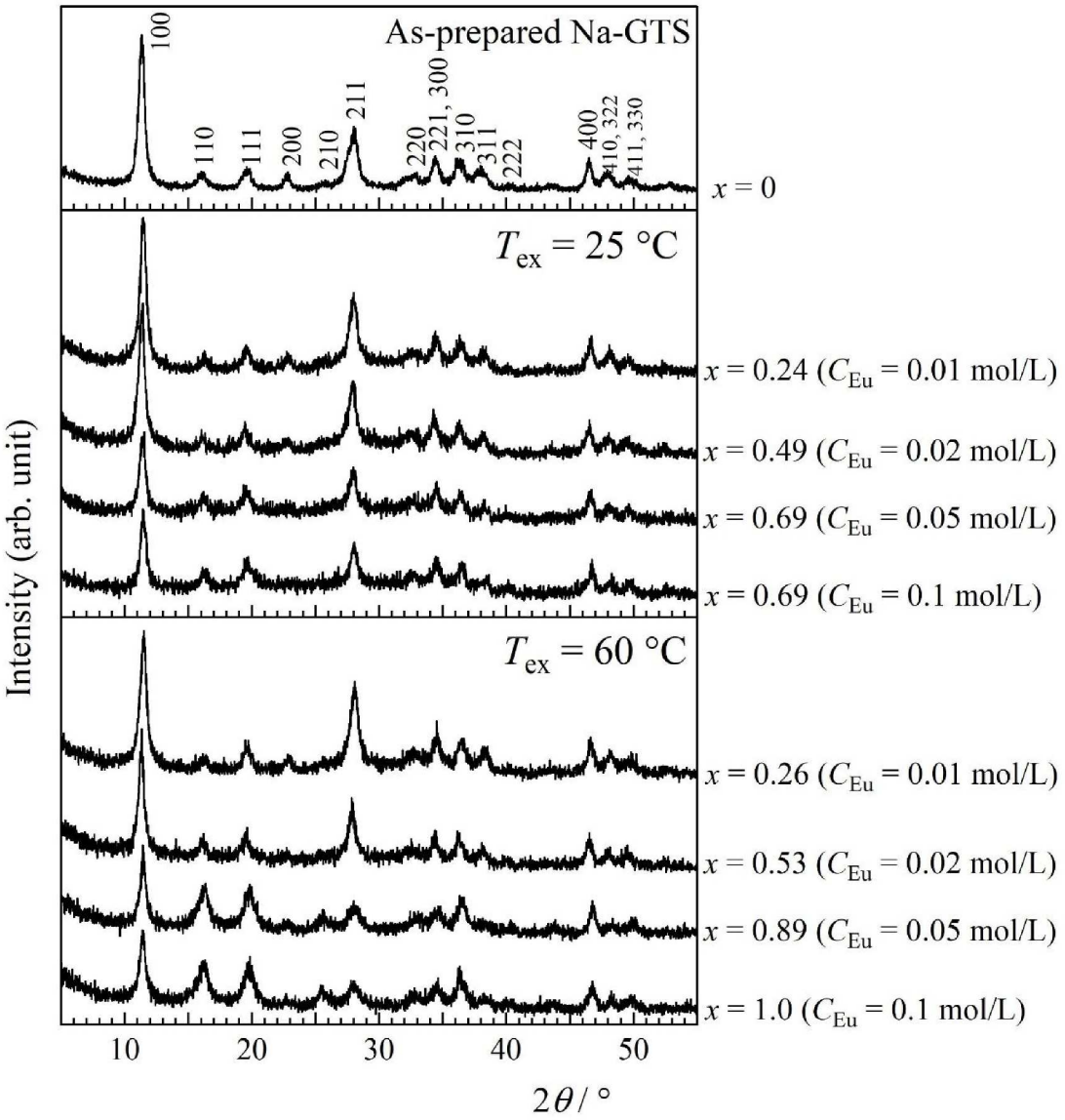


Figure 5-70. Observed XRD patterns of as-prepared Na-GTS and its Eu^{3+}-exchanged forms prepared at 25 and 60 °C. The diffraction indices in the XRD patterns are labeled assuming the pseudocubic structure.

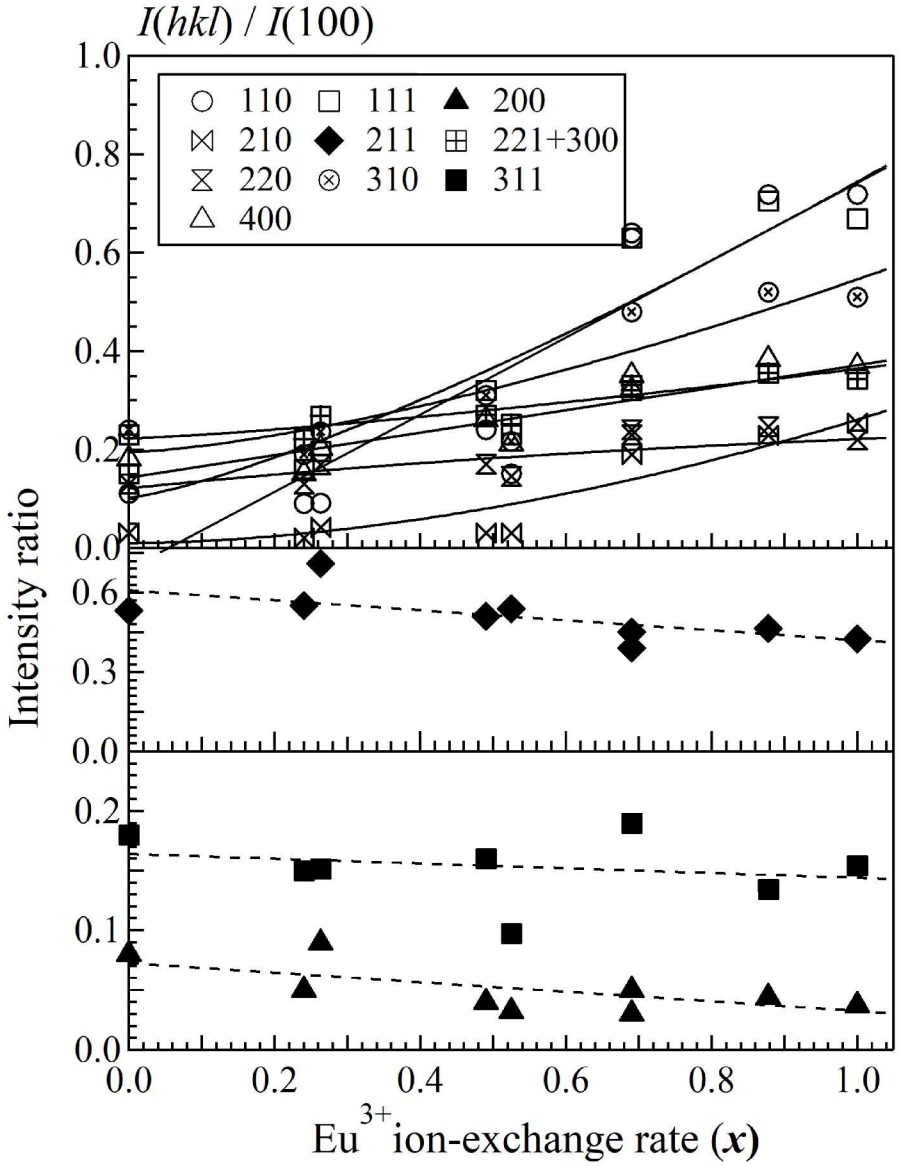


Figure 5-71. Variations of the integrated-intensity ratios $I(hkl)/I(100)$ of observed XRD peaks as functions of Eu^{3+} ion-exchanege rate(x).

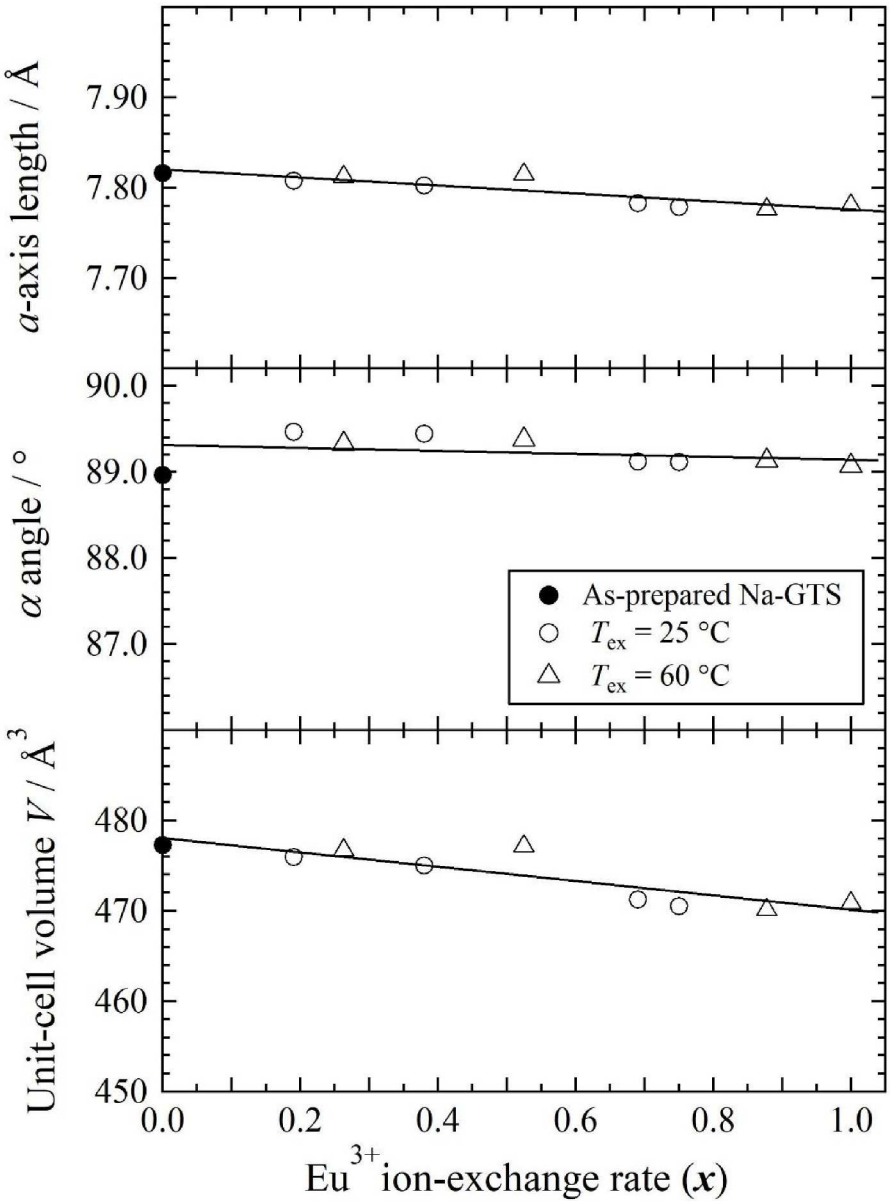


Figure 5-72. Unit-cell parameters (a, α) and unit-cell volume (V) as functions of Eu^{3+} ion-exchange rates (x).

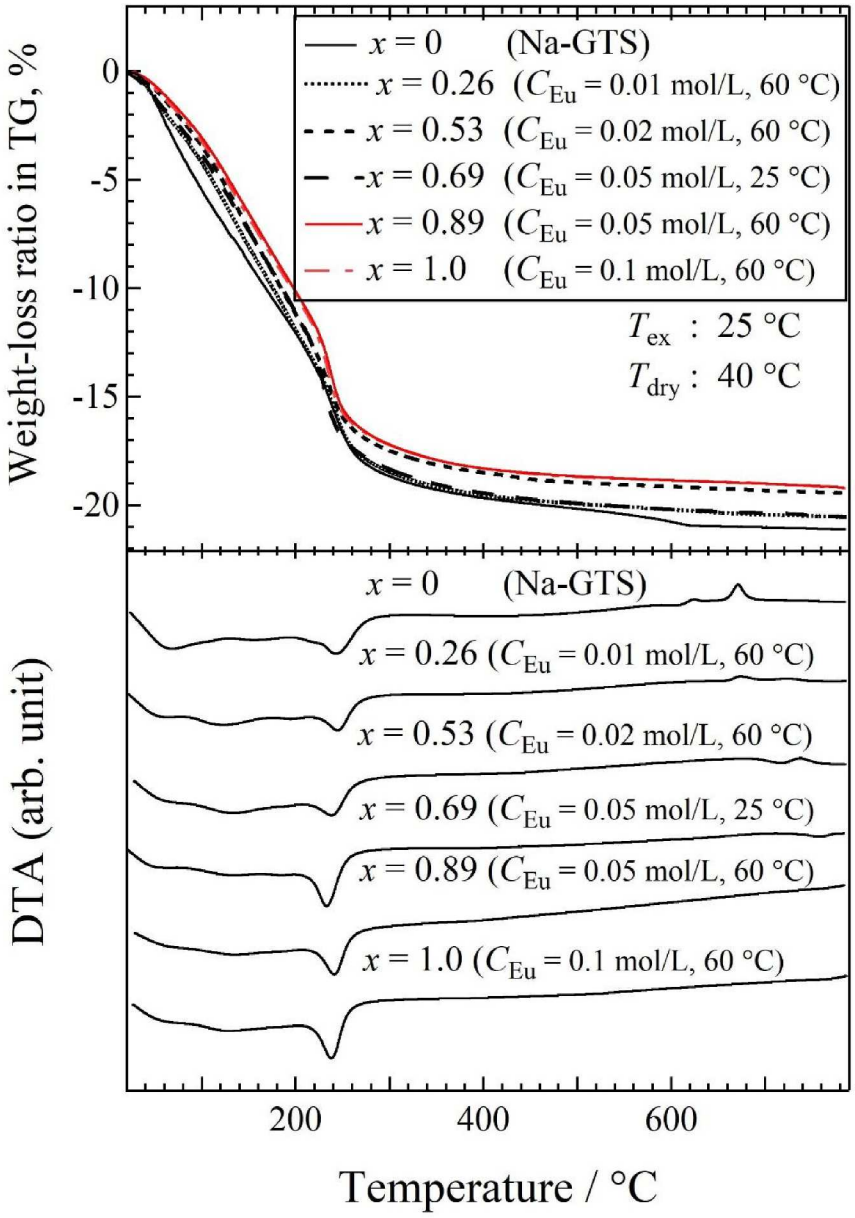


Figure 5-73. TG and DTA curves of as-prepared Na-GTS and its Eu^{3+}-exchanged forms prepared at each temperature of 25 and 60 °C.

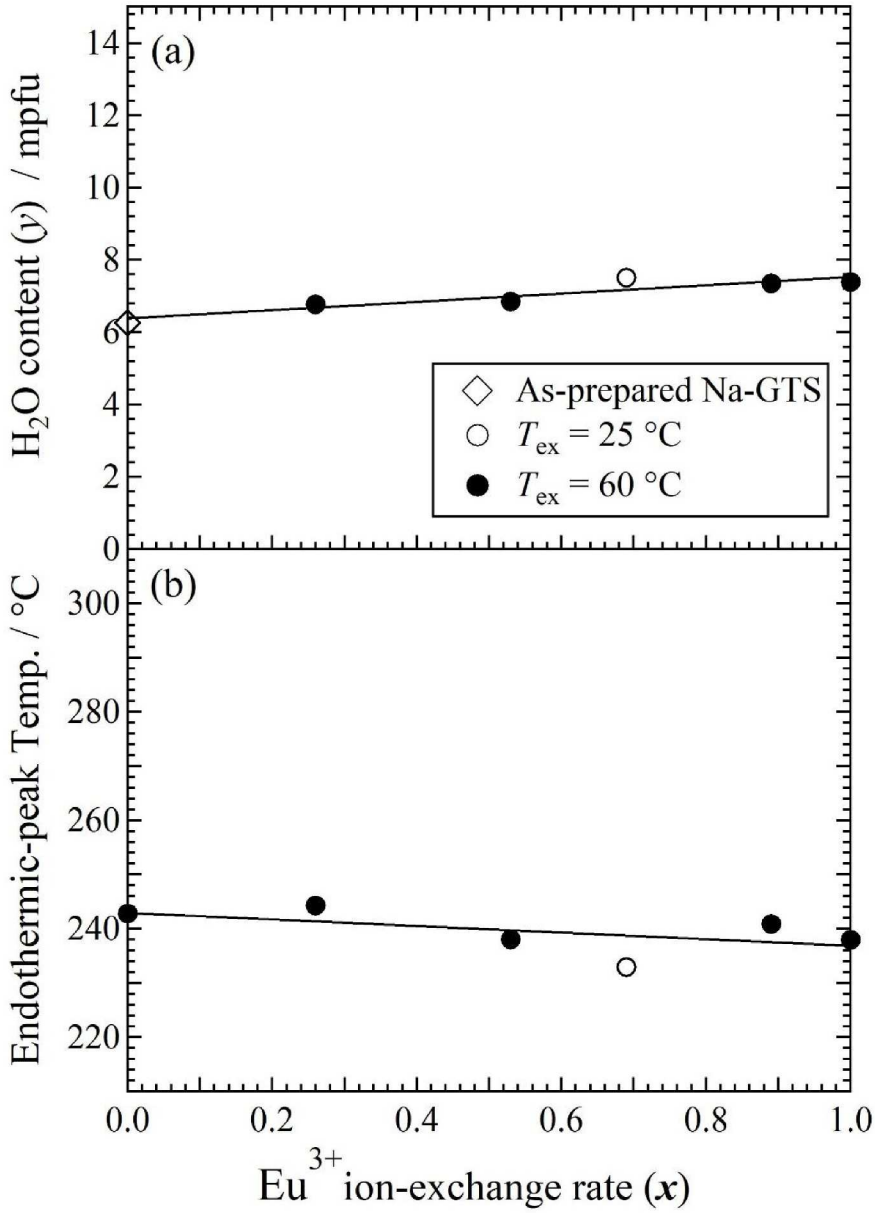


Figure 5-74. Eu^{3+}-exchanged forms dependence of (a) the H_2O contents calculated from the weight-loss ratios in TG as functions of Eu^{3+} ion-exchange rates (x) and (b) the endothermic-peak temperatures in DTA.

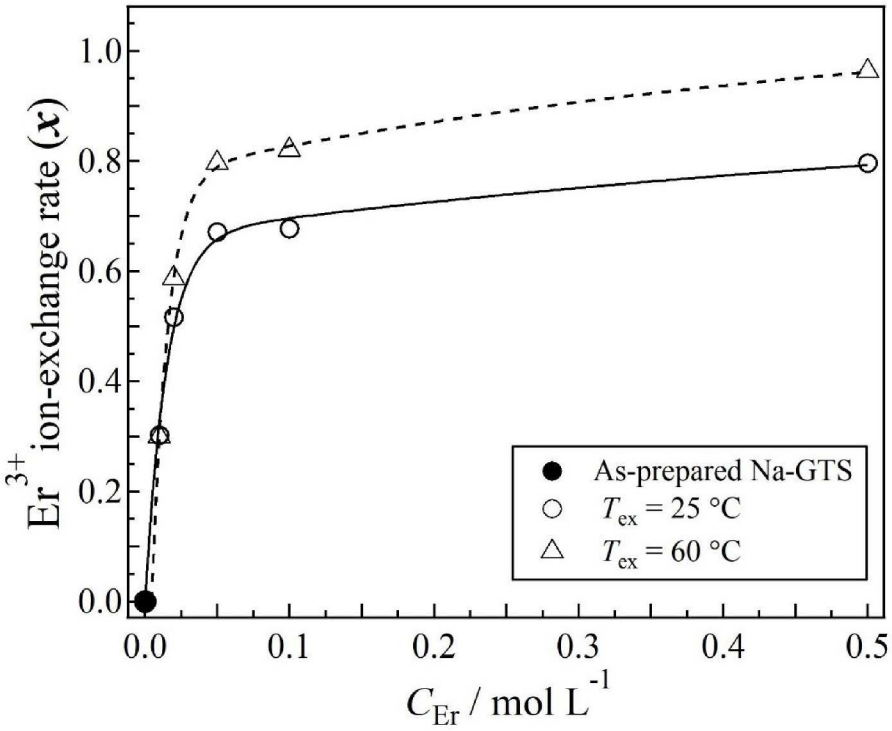


Figure 5-75. Er^{3+}ion-exchange rates (x) of the Er^{3+}-exchanged forms prepared at 25 and 60 °C as functions of C_{Er}.

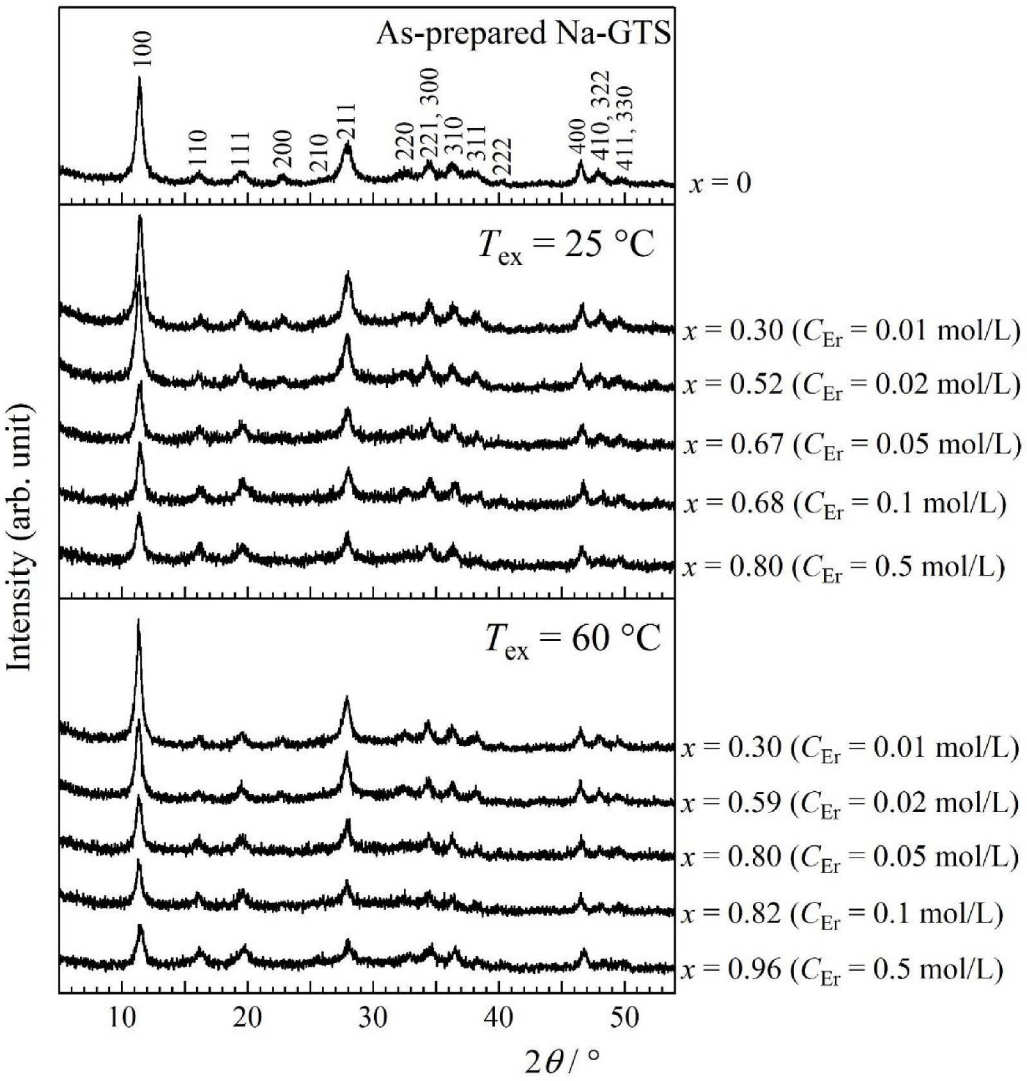


Figure 5-76. Observed XRD patterns of as-prepared Na-GTS and its Er^{3+}-exchanged forms prepared at 25 and 60 °C. The diffraction indices in the XRD patterns are labeled assuming the pseudocubic structure.

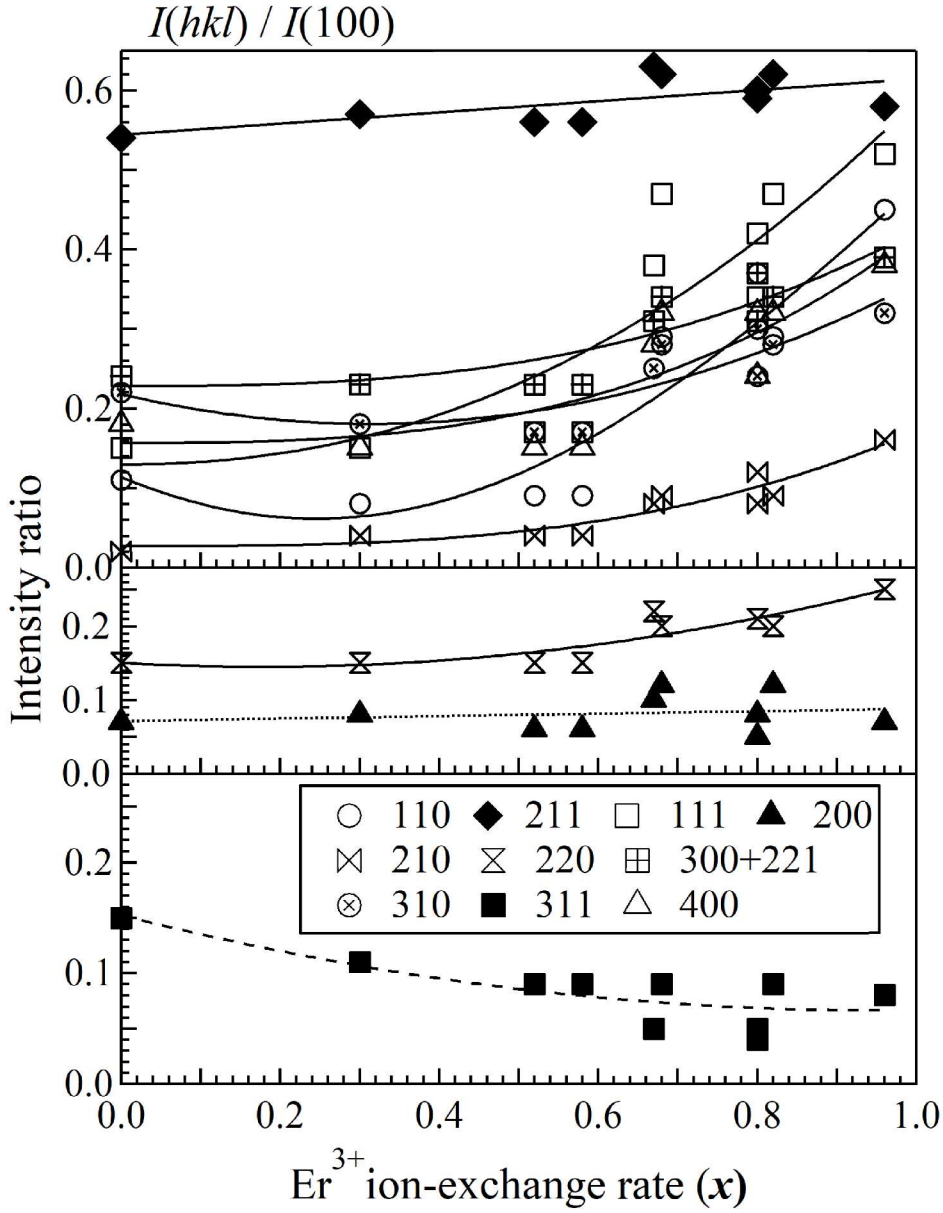


Figure 5-77. Variations of the integrated-intensity ratios $I(hkl)/I(100)$ of observed XRD peaks as functions of Er^{3+} ion-exchanege rate(x).

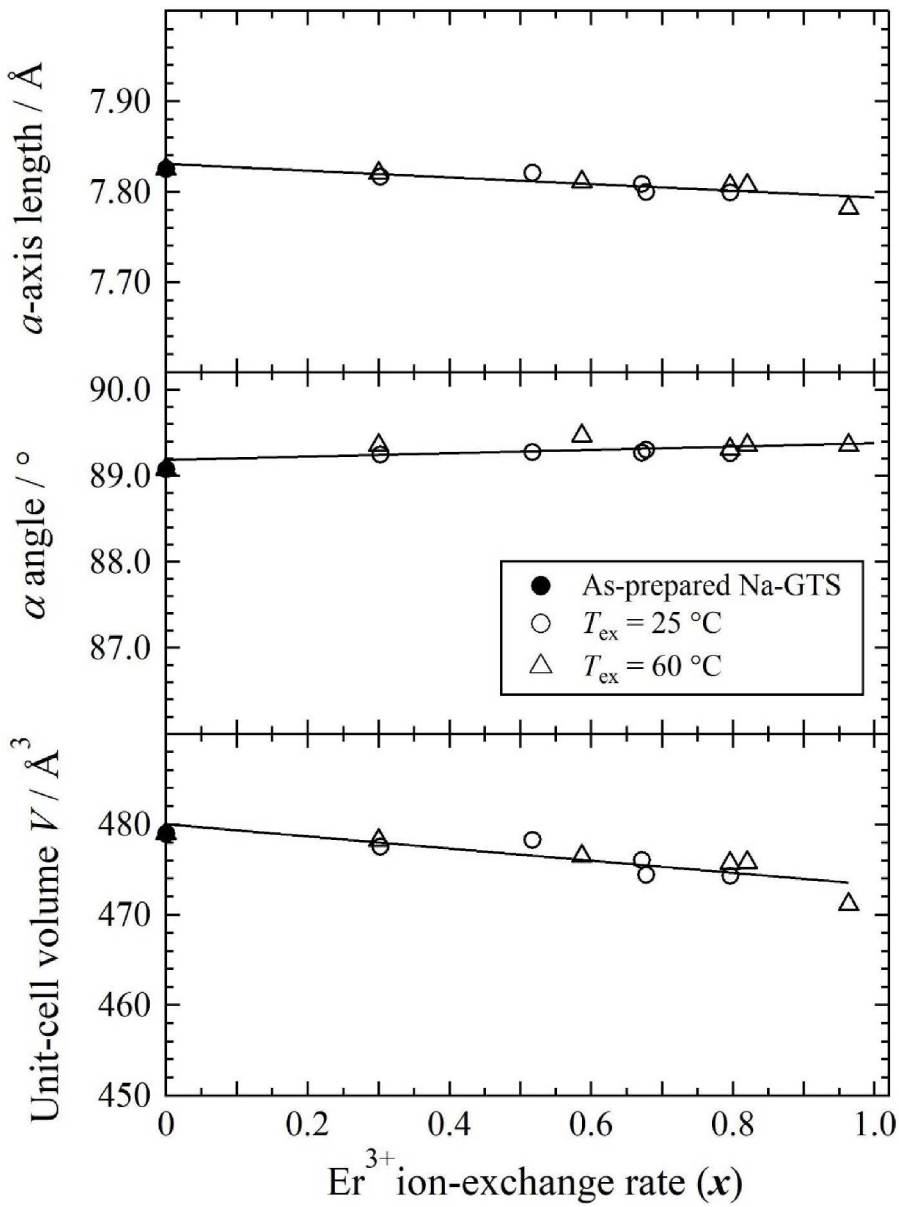


Figure 5-78. Unit-cell parameters (a, α) and unit-cell volume (V) as a function of Er^{3+} ion-exchange rates (x).

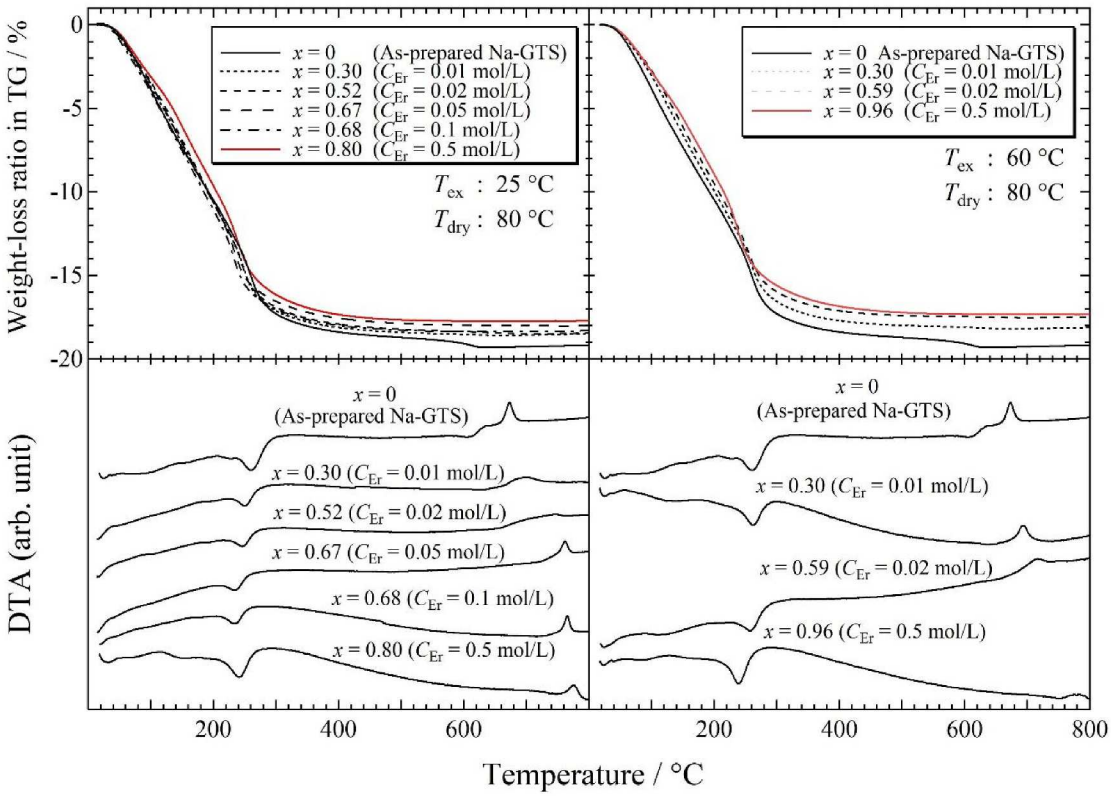


Figure 5-79. TG and DTA curves of as-prepared Na-GTS and Er^{3+}-exchanged forms operated at a heating rate of 10 °C/min. TG curves: (a) and (b). DTA curves: (c) and (d). Treatment temperature: (a) and (c) were 25 °C. (b) and (d) were 60 °C.

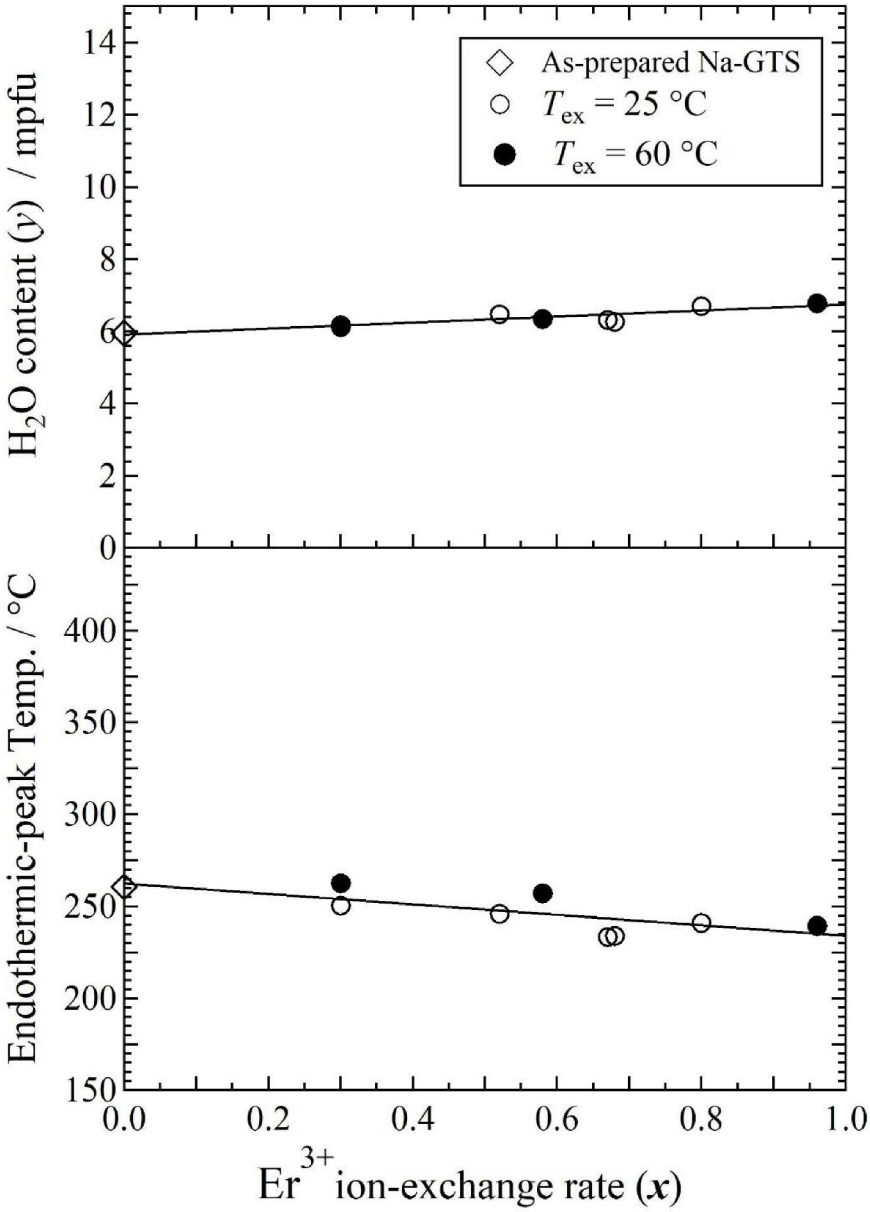


Figure 5-80. Er^{3+}-exchanged forms dependence of (a) the H_2O contents calculated from the weight-loss ratios in TG as functions of Er^{3+} ion-exchange rates (x) and (b) the endothermic-peak temperatures in DTA.

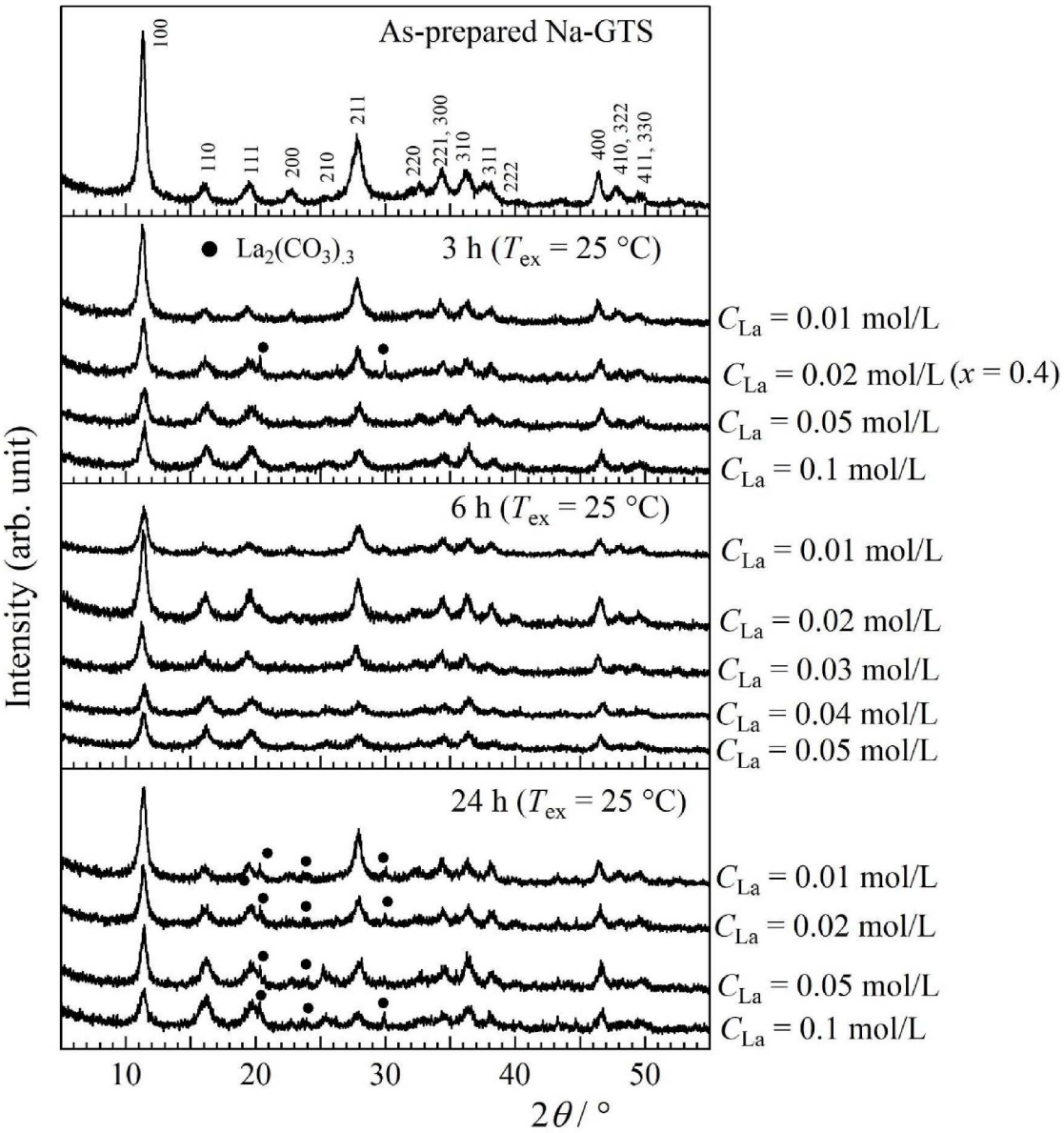


Figure 5-81. Observed XRD patterns of as-prepared Na-GTS and its La^{3+}-exchanged forms prepared at its time of 1 hour, 6hours and 24 hours. The diffraction indices in the XRD patterns are labeled assuming the pseudocubic structure.

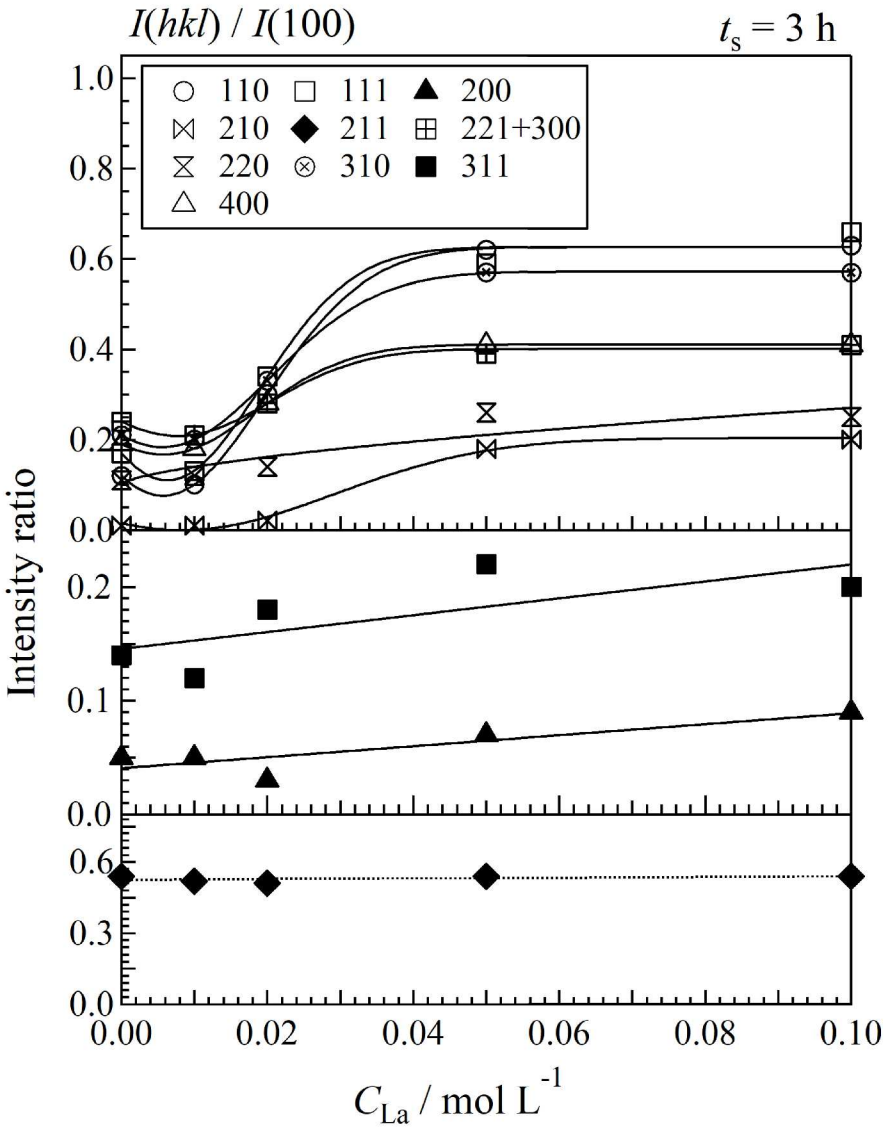


Figure 5-82. Variations of the integrated-intensity ratios $I(hkl)/I(100)$ of observed XRD peaks as functions of C_{La}.

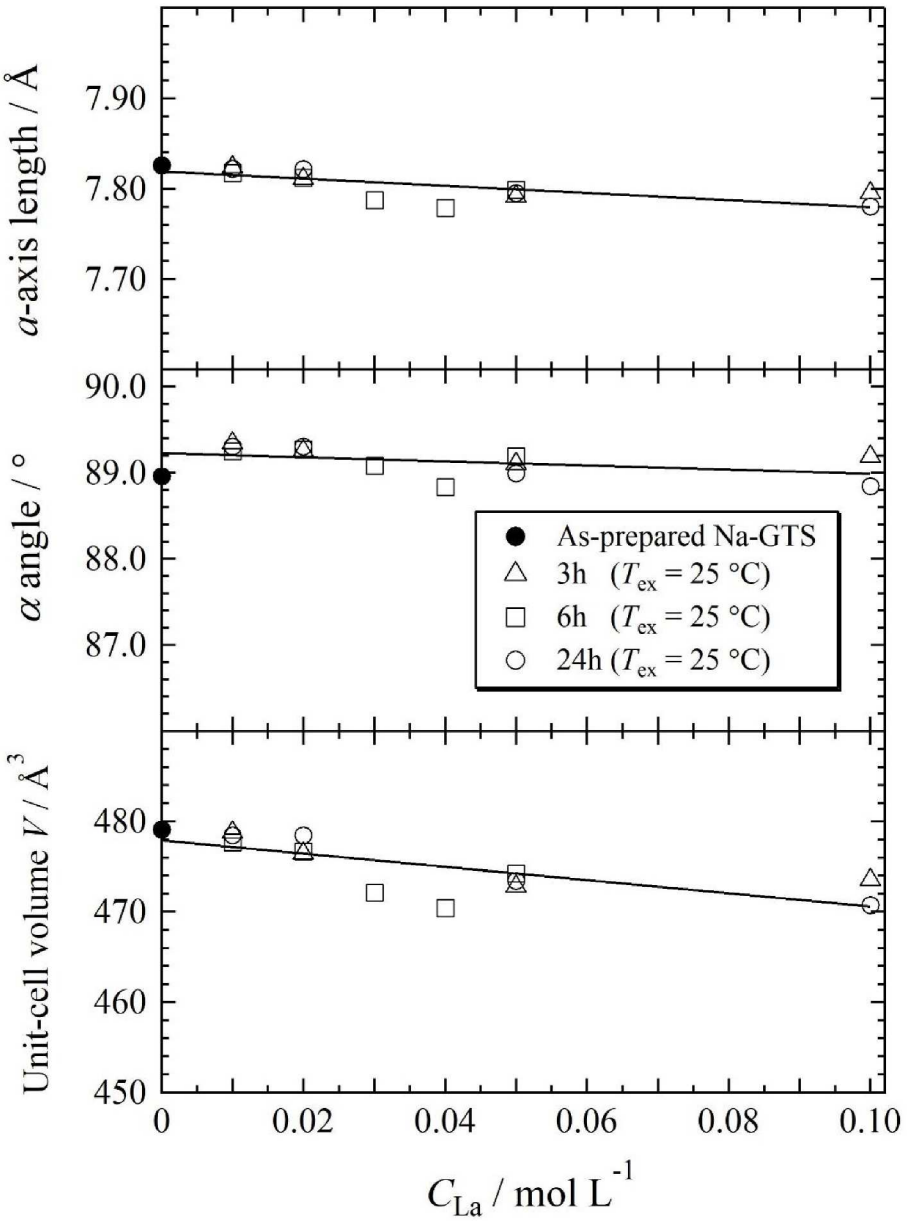
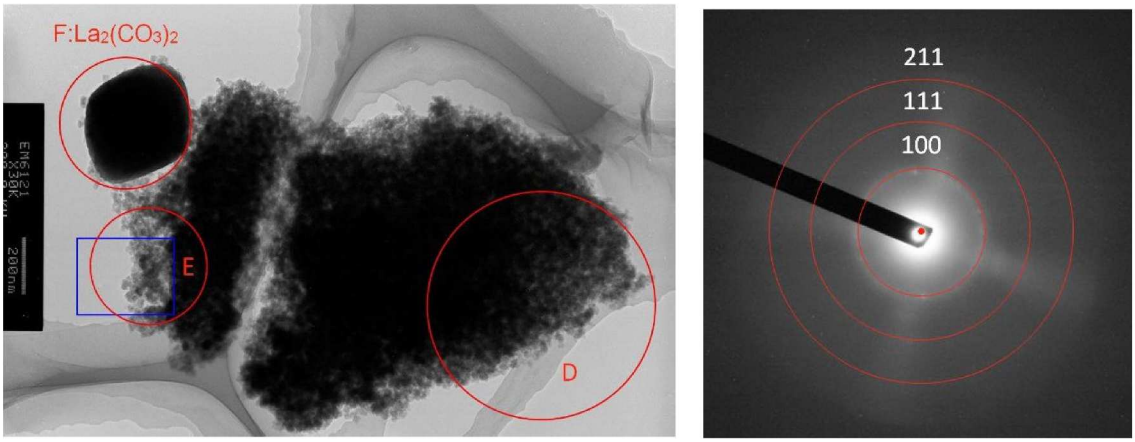
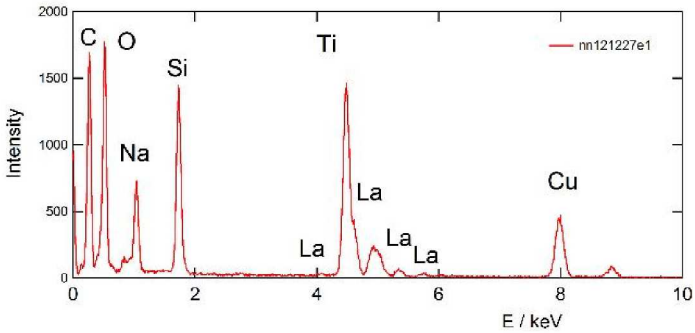


Figure 5-83. Unit-cell parameters (a, α) and unit-cell volume (V) as functions of C_{La}.

(a) (b)



(c) Na:La:Ti:Si =20.5:6.2:32.0:41.7
(Molar ratio as average value of 5 particles)



(d) Na:La:Ti:Si = 7:86:0.1:6

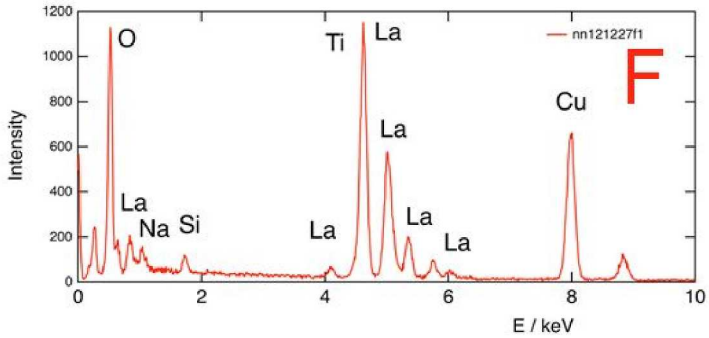


Figure 5-84. TEM image (a), ED pattern (b) and EDX spectra's (c, d) of Na-GTS treated with 0.025 mol/L $LaCl_3$ aqueous solution at room temperature for 3 hours.

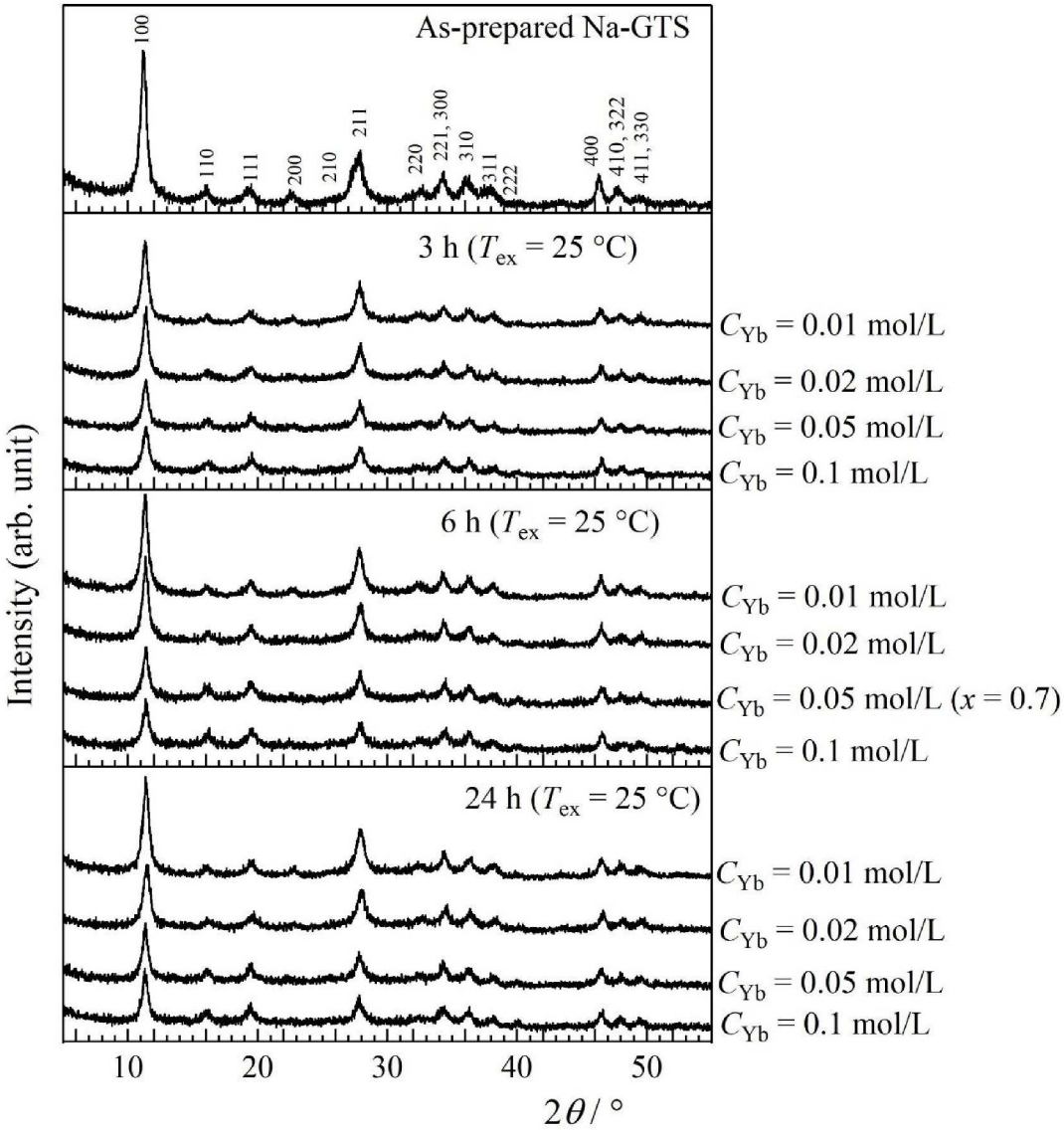


Figure 5-85. Observed XRD patterns of as-prepared Na-GTS and its Yb^{3+}-exchanged forms prepared at each time of 1, 6 and 24 hours. The diffraction indices in the XRD patterns are labeled assuming the pseudocubic structure.

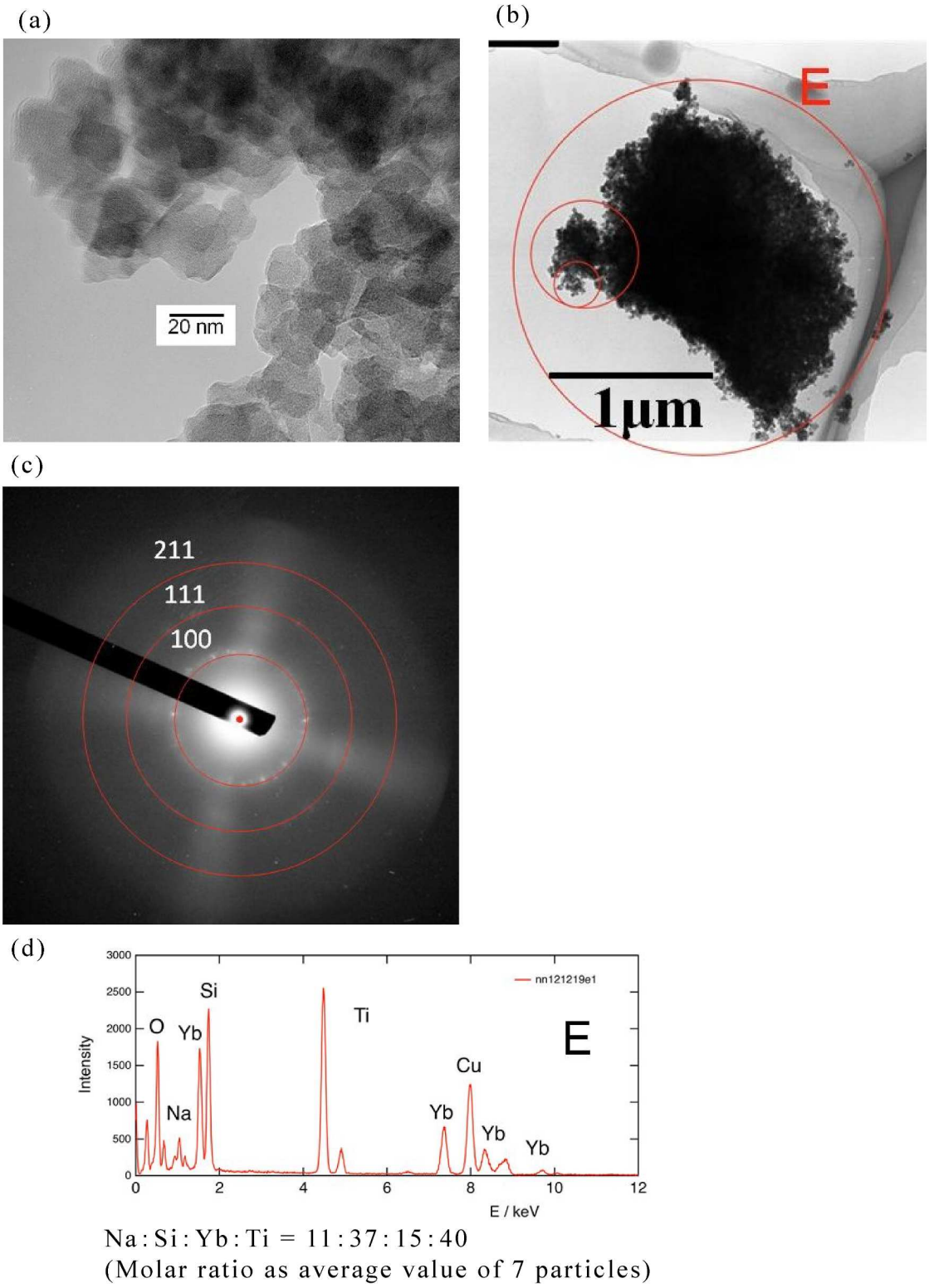


Figure 5-86. TEM images (a, b), a pattern ED (c) and EDX spectra (d) of Na-GTS treated with 0.05 mol/L $YbCl_3$ aqueous solution at room temperature for 6 hours.

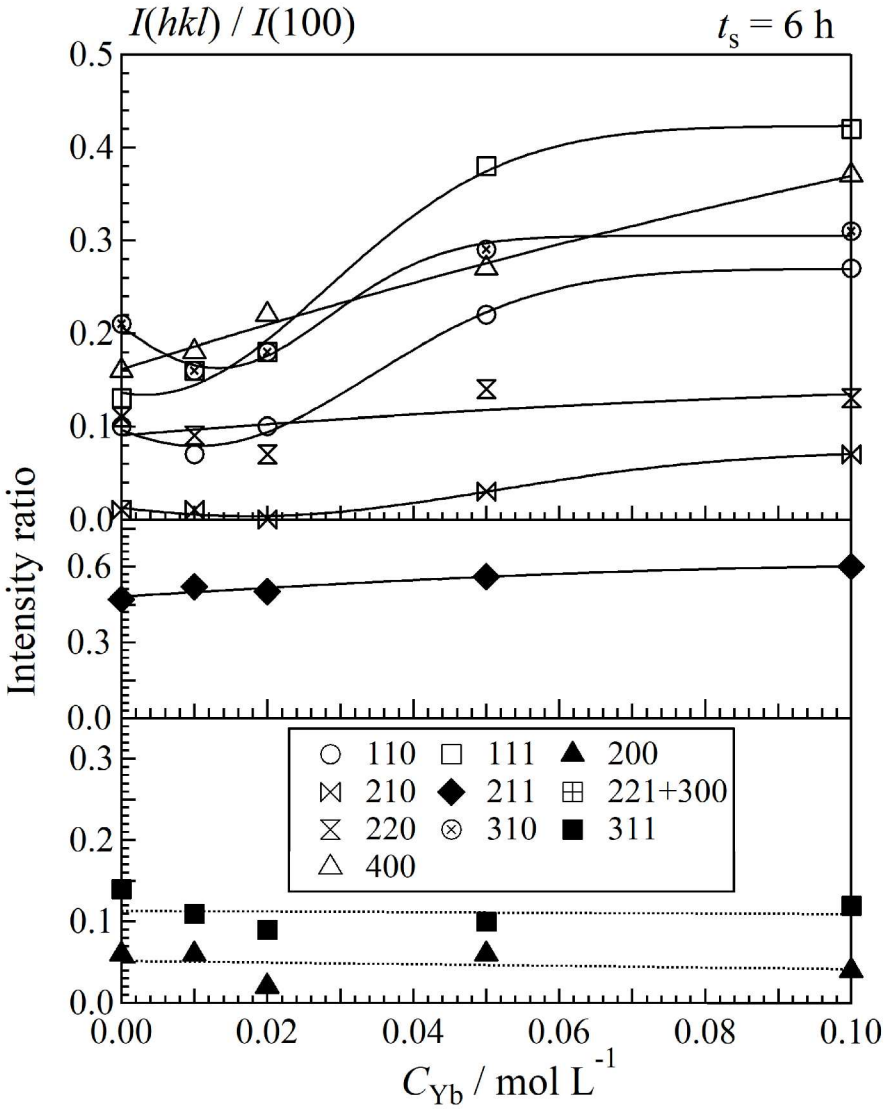


Figure 5-87. Variations of the integrated-intensity ratios $I(hkl)/I(100)$ of observed XRD peaks as functions of C_{Yb}.

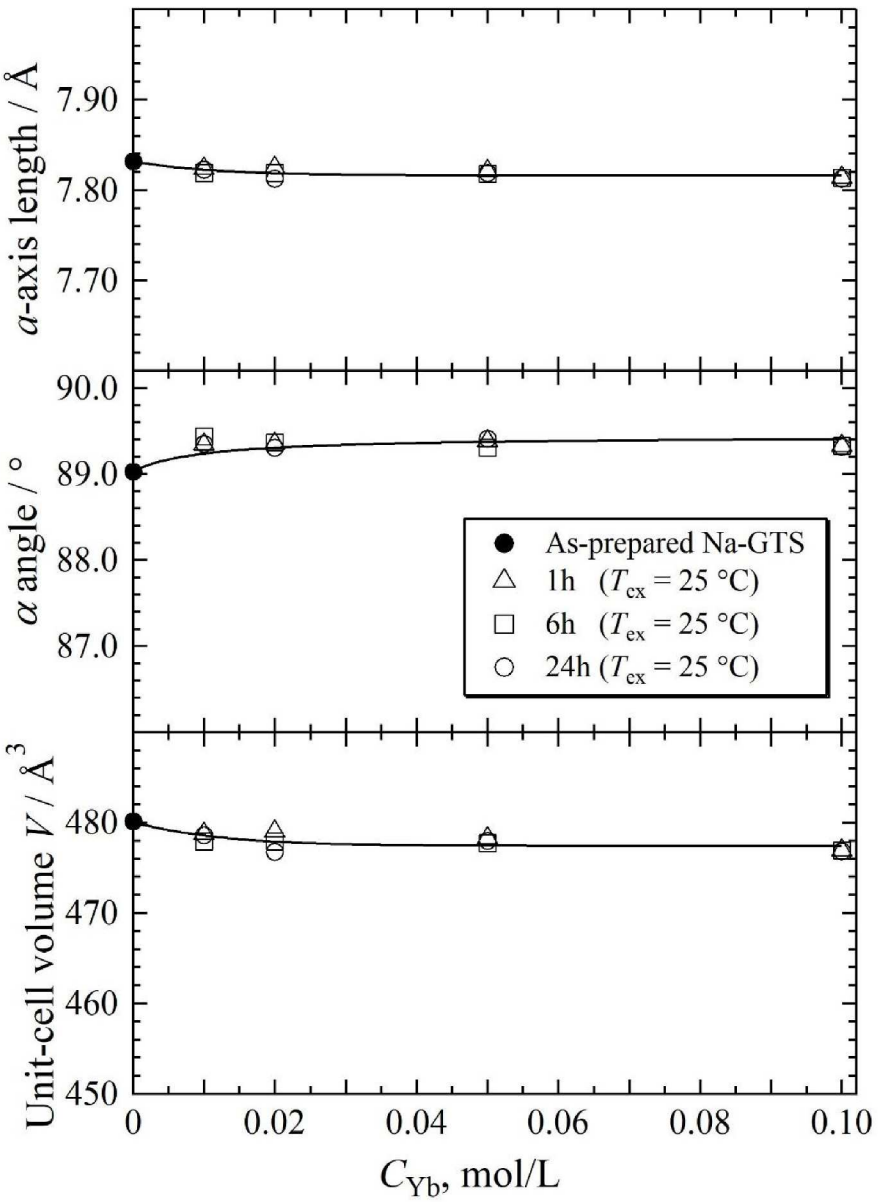


Figure 5-88. Unit-cell parameters (a, α) and unit-cell volume (V) as functions of C_{Yb}.

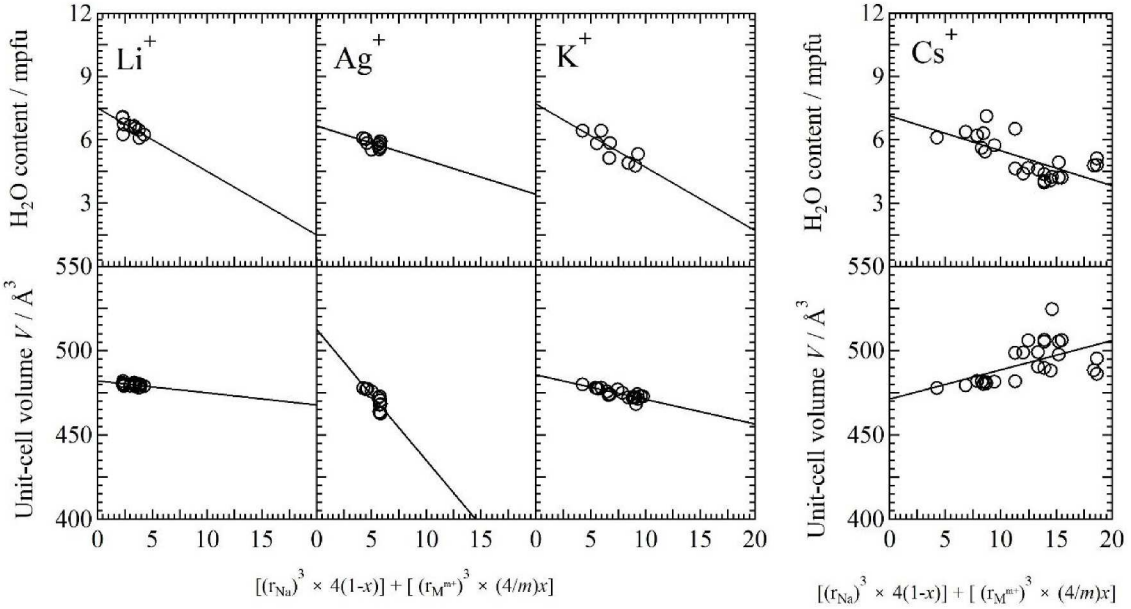


Figure 5-89. Dependence of the occupied space of the exchangeable cations on H_2O content (y) and Unit-cell volume (V) in monovalent-exchanged forms. The occupied space: $[(r_{Na})^3 \times 4(1-x)]+[(r_M{}^{m+})^3 \times (4/m)x]$ (x: ion-exchange rates, r_{Na}: effective ionic radius of Na^+, $r_M{}^{m+}$: effective ionic radius of Li^+, Ag^+, K^+ and Cs^+).

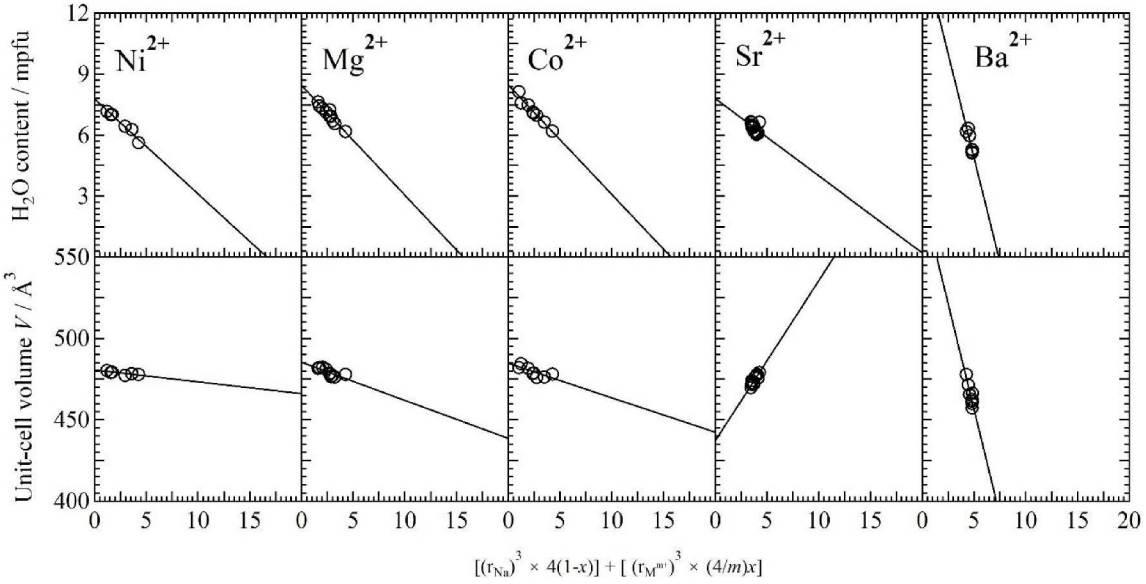


Figure 5-90. Dependence of the occupied space of the exchangeable cations on H_2O content (y) and Unit-cell volume (V) in divalent-exchanged forms. The occupied space: $[(r_{Na})^3 \times 4(1-x)]+[(r_M{}^{m+})^3 \times (4/m)x]$ (x: ion-exchange rates, r_{Na}: effective ionic radius of Na^+, $r_M{}^{m+}$: effective ionic radius of Ni^{2+}, Mg^{2+}, Co^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+}).

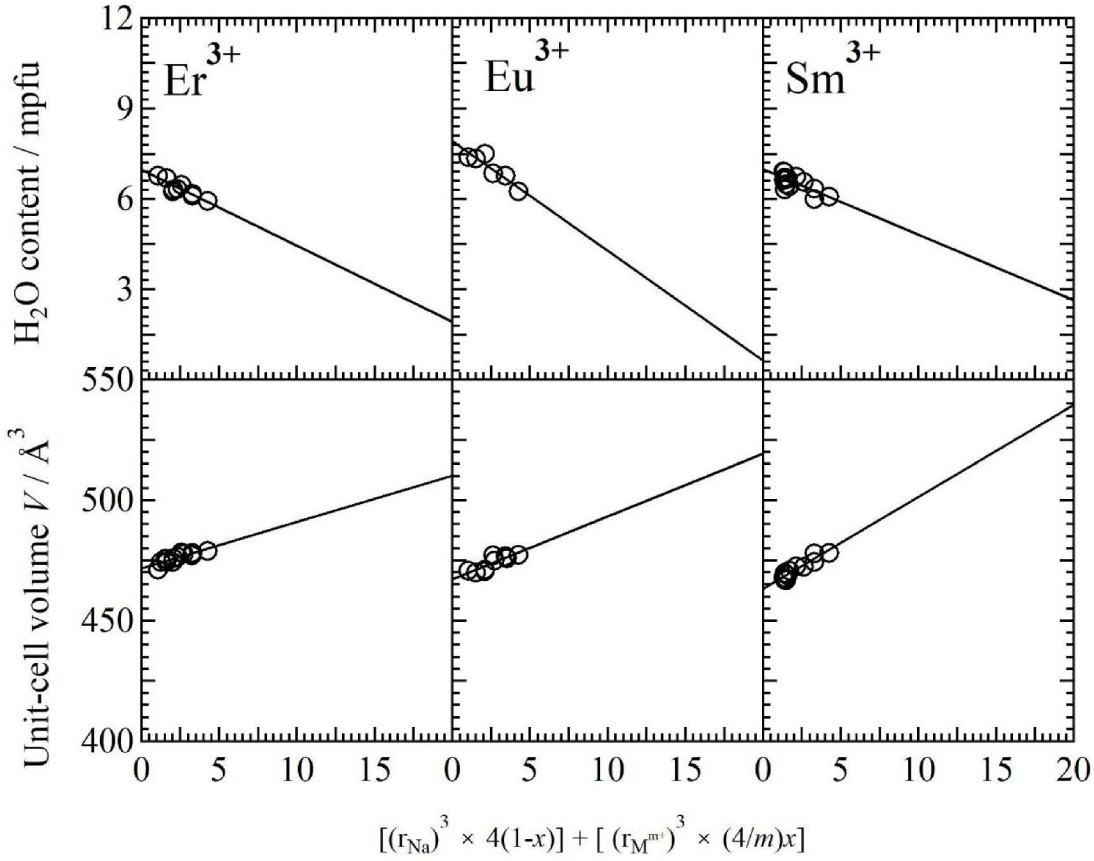


Figure 5-91. Dependence of the occupied space of the exchangeable cations on H_2O content (y) and Unit-cell volume (V) in tvilent-exchanged forms. The occupied space: $[(r_{Na})^3 \times 4(1-x)]+[(r_M{}^{m+})^3 \times (4/m)x]$ (x: ion-exchange rates, r_{Na}: effective ionic radius of Na^+, $r_M{}^{m+}$: effective ionic radius of Er^{3+}, Eu^{3+} and Sm^{3+}).

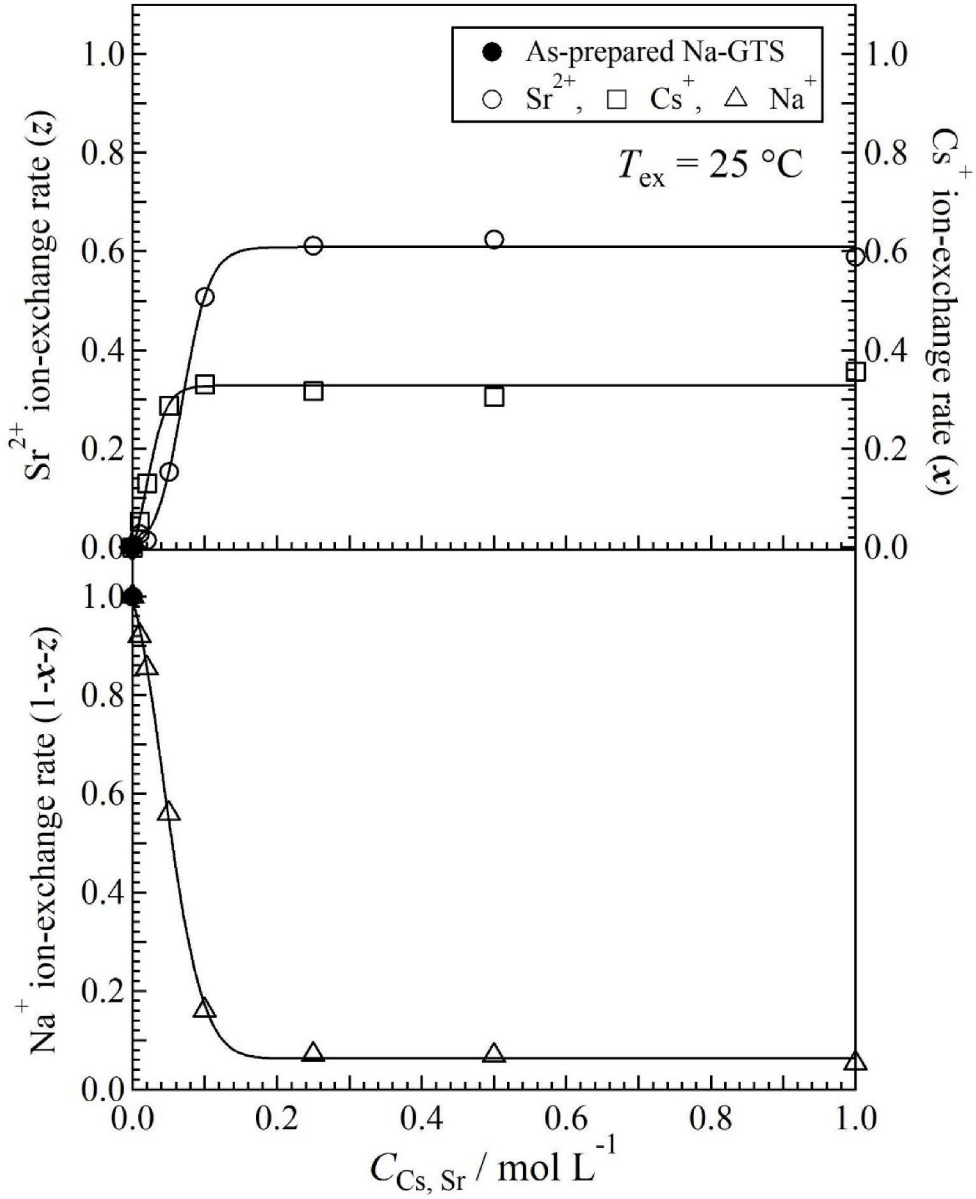


Figure 5-92. Cs^+ ion-exchange rates (x), Sr^{2+} ion-exchange rates (z) and Na^+ ion-exchange rates ($1-x-z$) of the Cs^+, Sr^{2+}-exchanged forms prepared at 25 °C as functions of $C_{Cs,\ Sr}$.

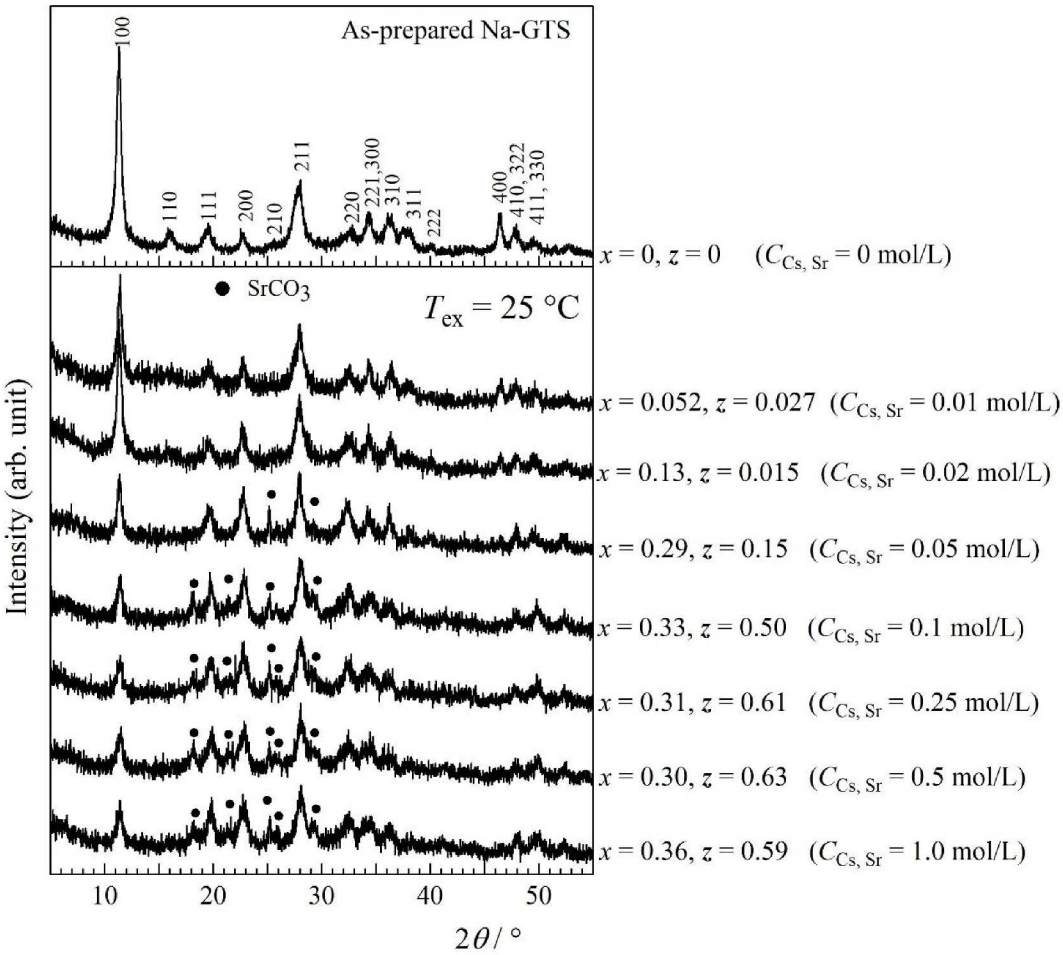


Figure 5-93. Observed XRD patterns of as-prepared Na-GTS and its Cs^{+}, Sr^{2+}-exchanged forms prepared at 25 °C. The diffraction indices in the XRD patterns are labeled assuming the pseudocubic structure.

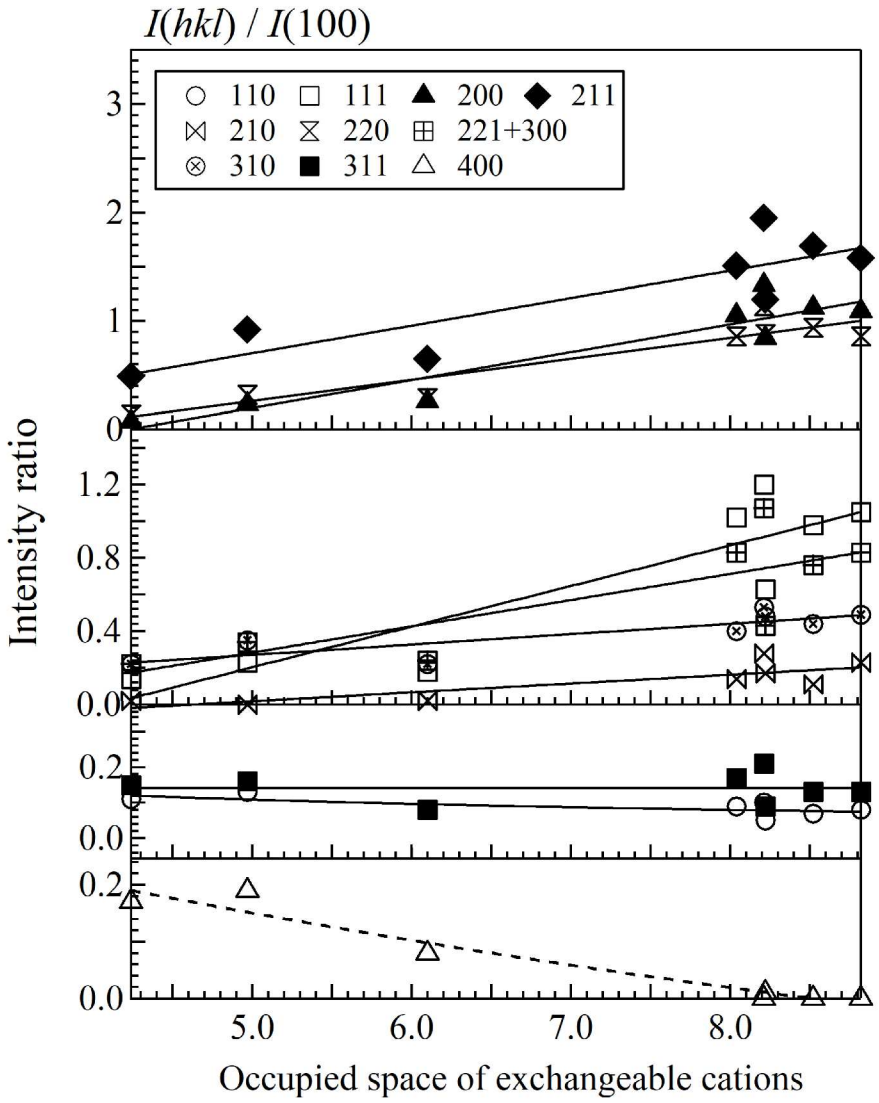


Figure 5-94. Variations of the integrated-intensity ratios $I(hkl)/I(100)$ of observed XRD peaks as functions of Average ionic radius (r). Occupied space of exchangeable cations within cavities: $[(r_{Na})^3\times4(1-x-z)]+[(r_{Cs})^3\times4x]+[(r_{Sr})^3\times2z]$ (r_{Na}: effective ionic radius of Na^+, r_{Cs}: effective ionic radius of Cs^+, r_{Sr}: effective ionic radius of Sr^{2+}).

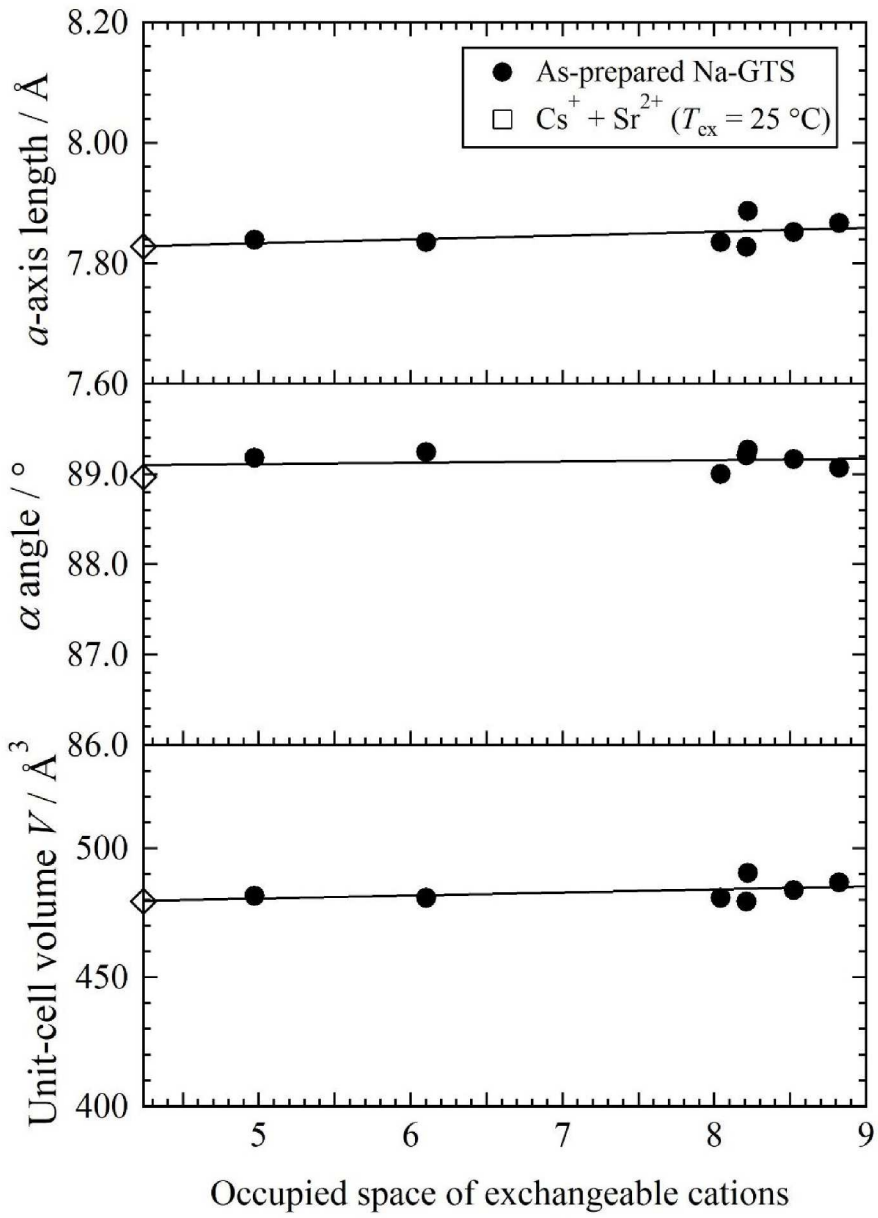


Figure 5-95. Unit-cell parameters (a, α) and unit-cell volumes (V) as functions of Average ionic radius (r). Occupied space of exchangeable cations within cavities: $[(r_{Na})^3\times4(1\text{-}x\text{-}z)]+[(r_{Cs})^3\times4x]+[(r_{Sr})^3\times2z]$ (r_{Na}: effective ionic radius of Na^+, r_{Cs}: effective ionic radius of Cs^+, r_{Sr}: effective ionic radius of Sr^{2+}).

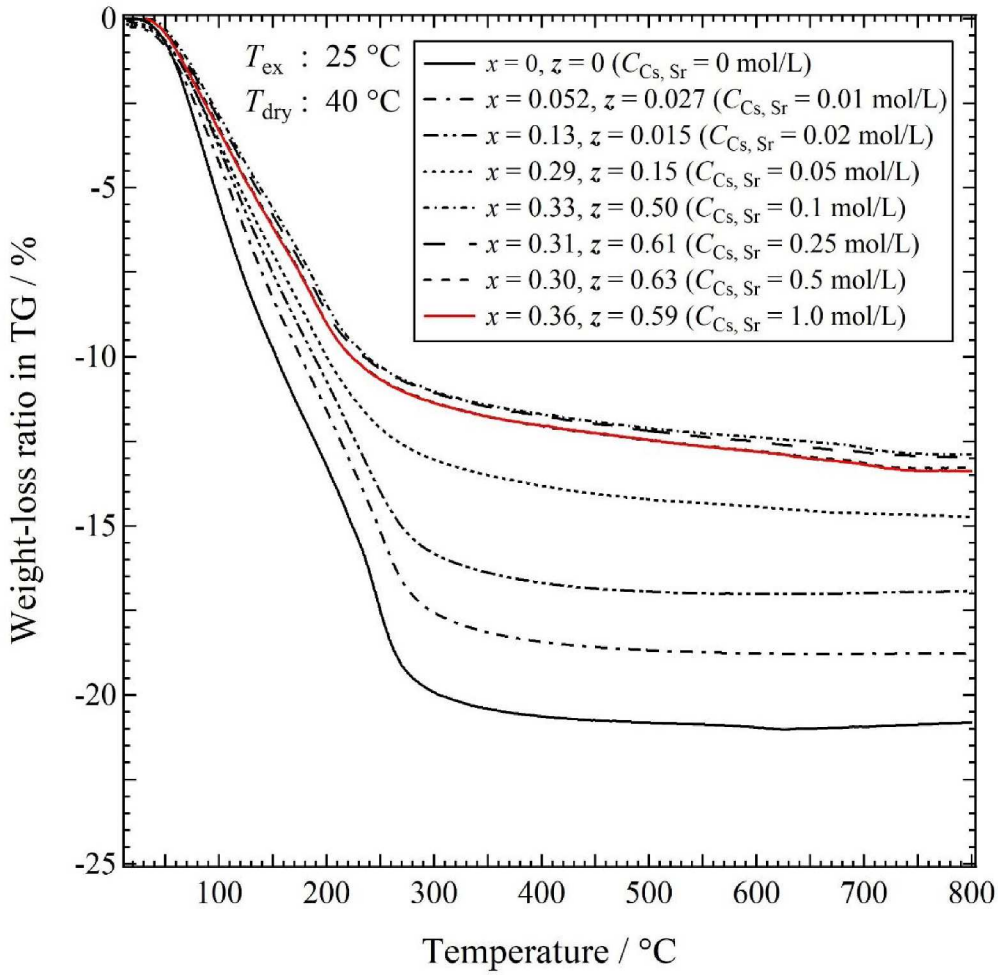


Figure 5-96. TG curves of as-prepared Na-GTS and its Cs^{+}, Sr^{2+}-exchanged forms prepared at 25 °C.

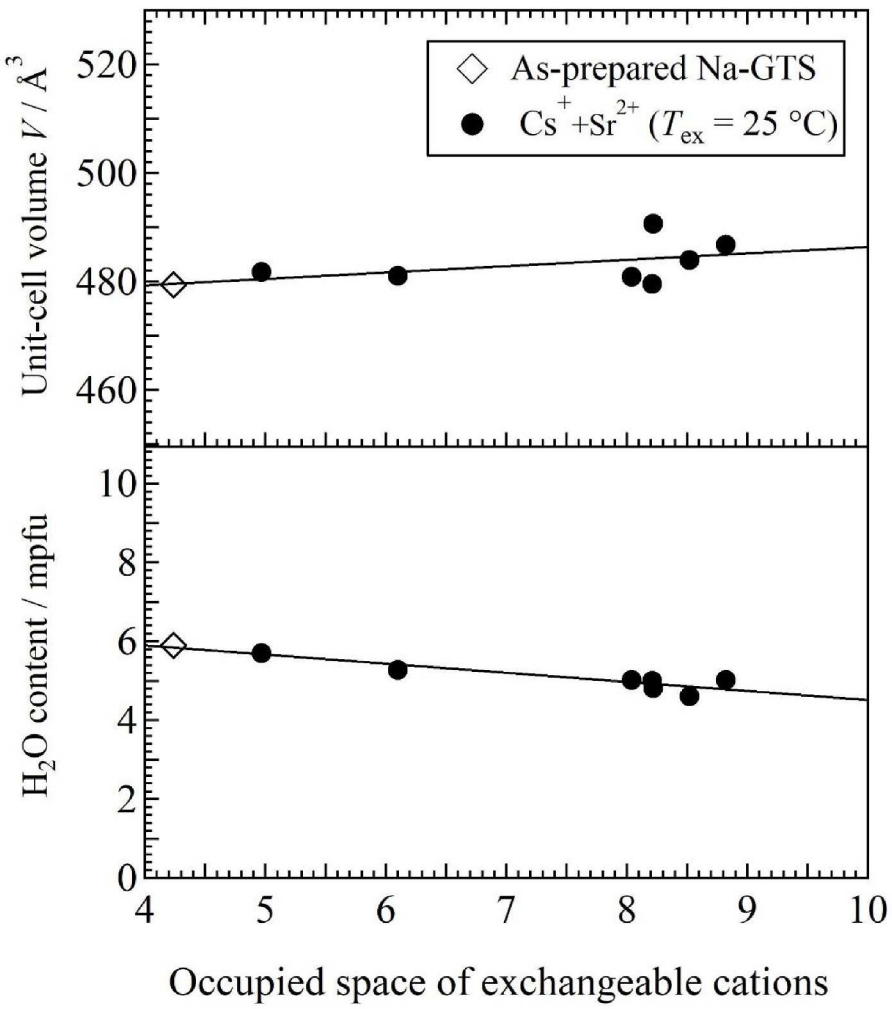


Figure 5-97. Effective occupancy space of cations of Unit-cell volume (V) and H_2O content (y) in $Na_{4(1-x-z)}Cs_{4x}Sr_{2z}$ $[(TiO)_4(SiO_4)_3]\cdot yH_2O$. Occupied space of exchangeable cations within cavities: $[(r_{Na})^3\times4(1-x-z)]+[(r_{Cs})^3\times4x]+[(r_{Sr})^3\times2z]$ (r_{Na}: effective ionic radius of Na^+, r_{Cs}: effective ionic radius of Cs^+, r_{Sr}: effective ionic radius of Sr^{2+}).

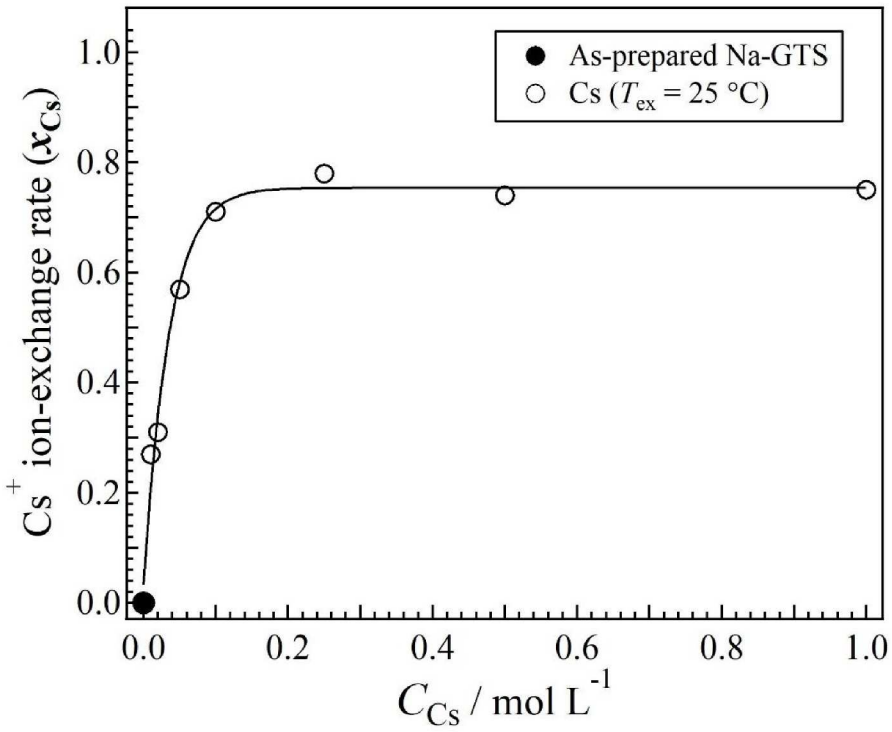


Figure 5-98. Cs^+ ion-exchange rates (x_{Cs}) of the Cs^+-exchanged forms prepared at 25 °C as functions of C_{Cs}.

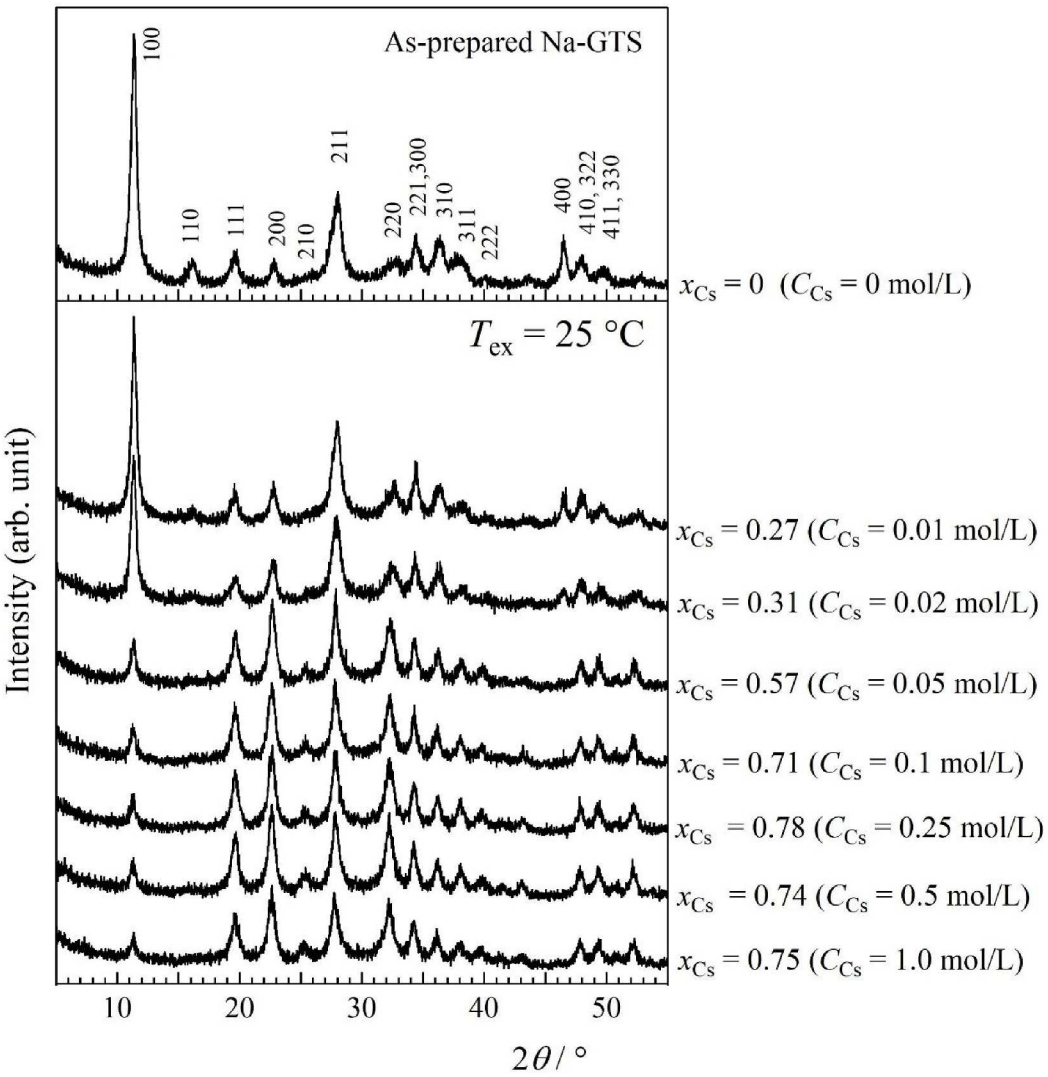


Figure 5-99. Observed XRD patterns of as-prepared Na-GTS and its Cs^+-exchanged forms prepared at 25 °C. The diffraction indices in the XRD patterns are labeled assuming the pseudocubic structure.

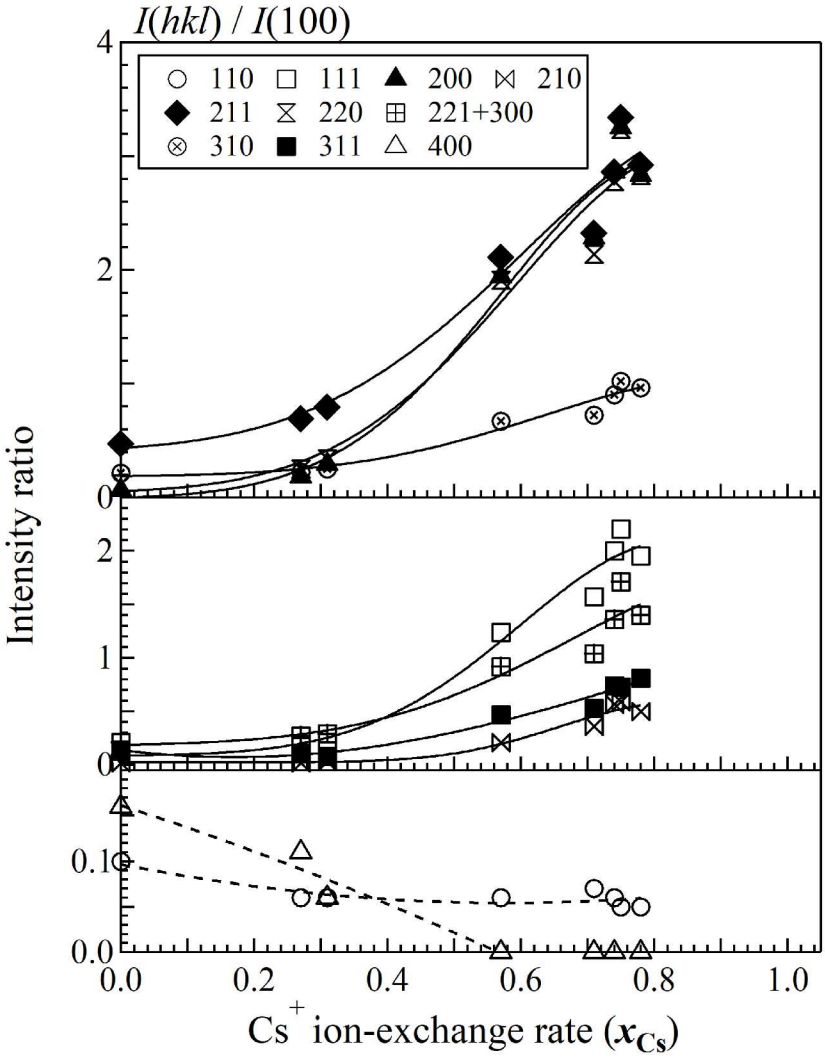


Figure 5-100. Variations of the integrated-intensity ratios $I(hkl)/I(100)$ of observed XRD peaks as a function of Cs^+ ion-exchange rate (x_{Cs}).

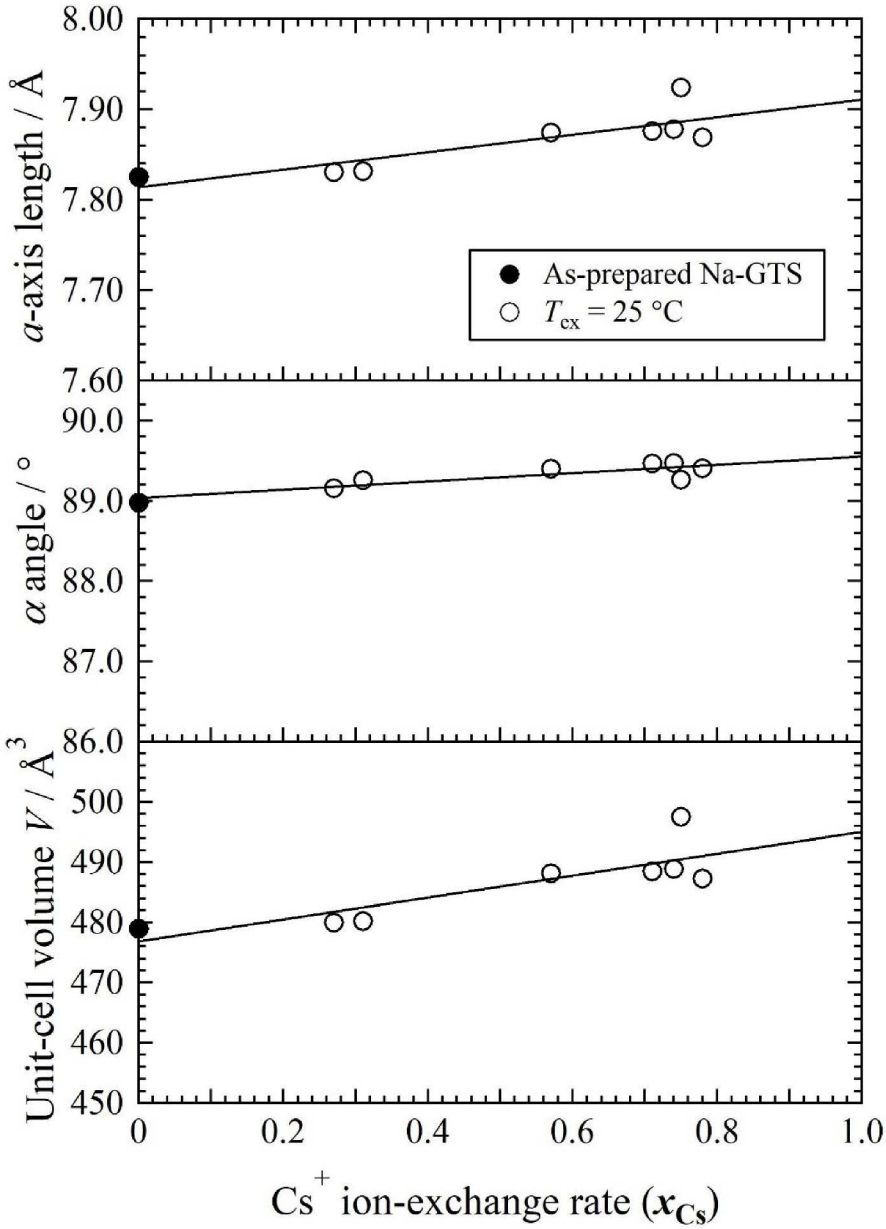


Figure 5-101. Unit-cell parameters (a, α) and unit-cell volumes (V) as function of Cs^+ ion-exchange rates (x_{Cs}).

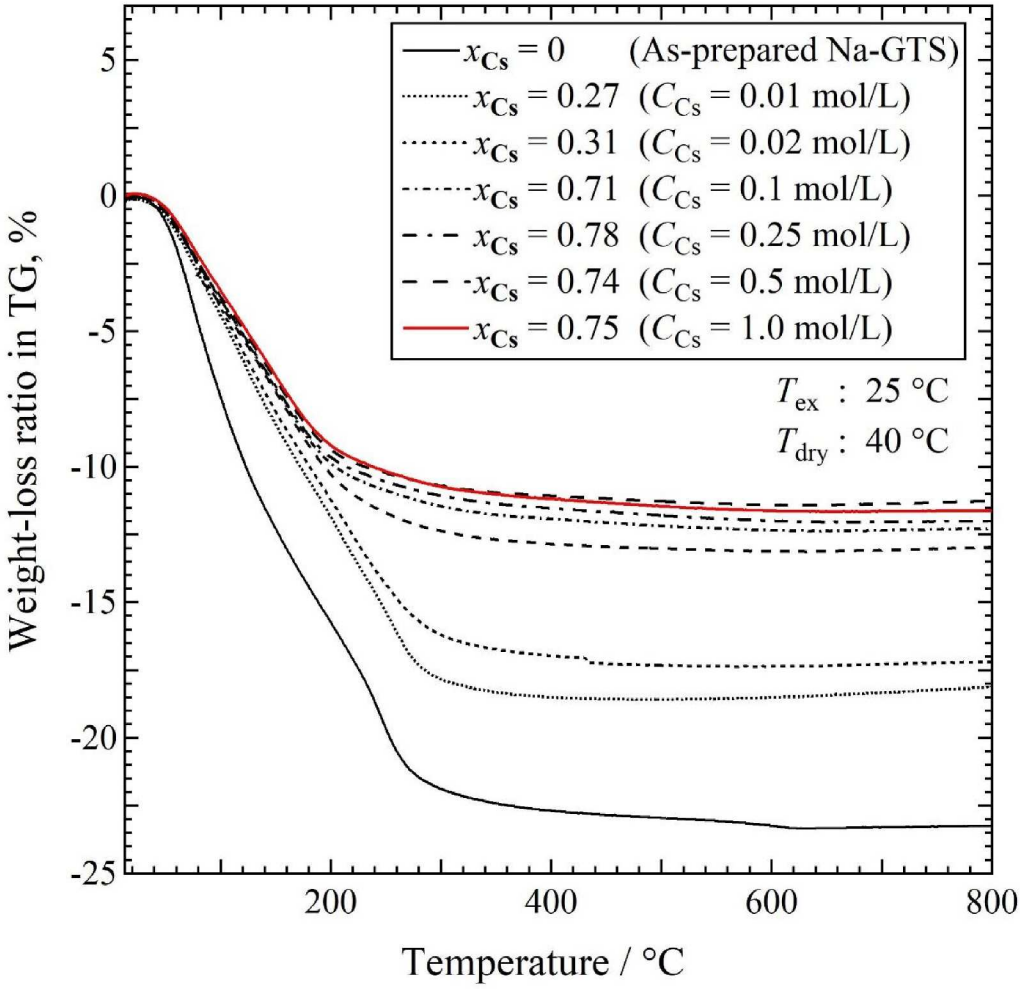


Figure 5-102. TG curves of as-prepared Na-GTS and its Cs^+-exchanged forms prepared at 25 °C.

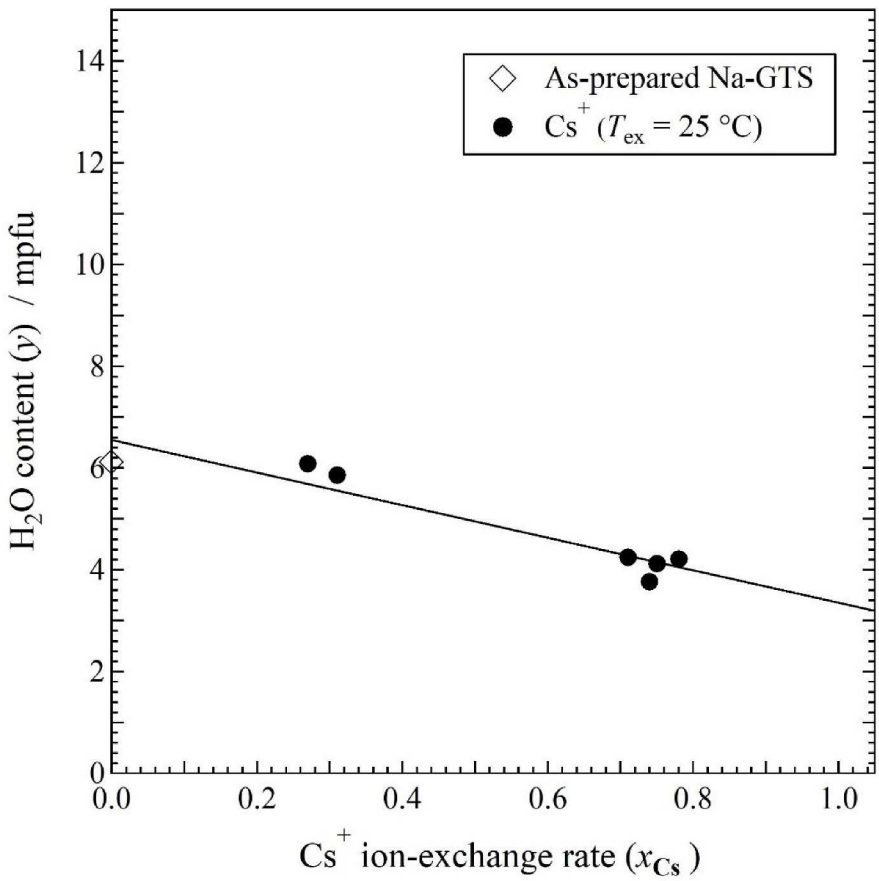


Figure 5-103. The H_2O contents calculated from the weight-loss ratios in TG as functions of Cs^+ ion-exchange rates (x_{Cs}).

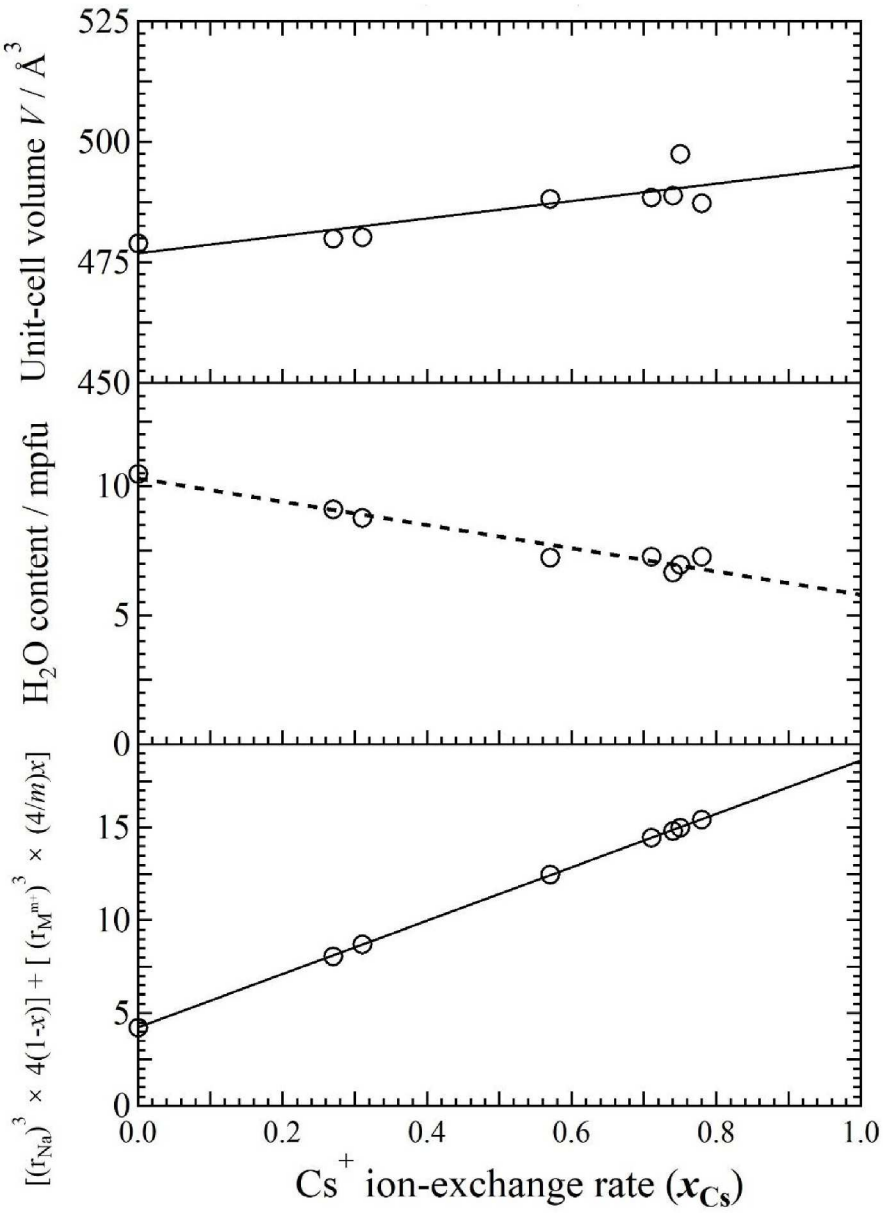


Figure 5-104. Effective ionic radius dependence of Unit-cell volume (V), H_2O content (y) and occupancy space of cations in $Na_{4(1-x)}Cs_{4x}[(TiO)_4(SiO_4)_3]\cdot yH_2O$.

Occupancy space of cations: $[(r_{Na})^3\times4(1-x)]+[(r_{Cs})^3\times4x]$ (r_{Na}: effective ionic radius of Na^+, r_{Cs}: effective ionic radius of Cs^+).

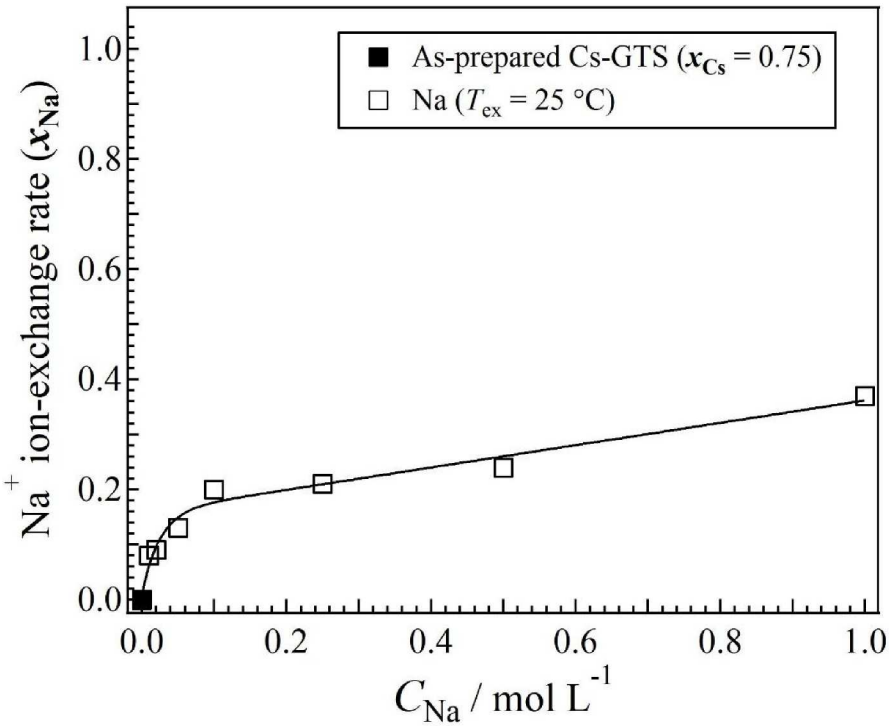


Figure 5-105 Cs^+ ion-exchange rates (x_{Na}) of the Na^+-exchanged forms prepared at 25 °C as functions of C_{Na}.

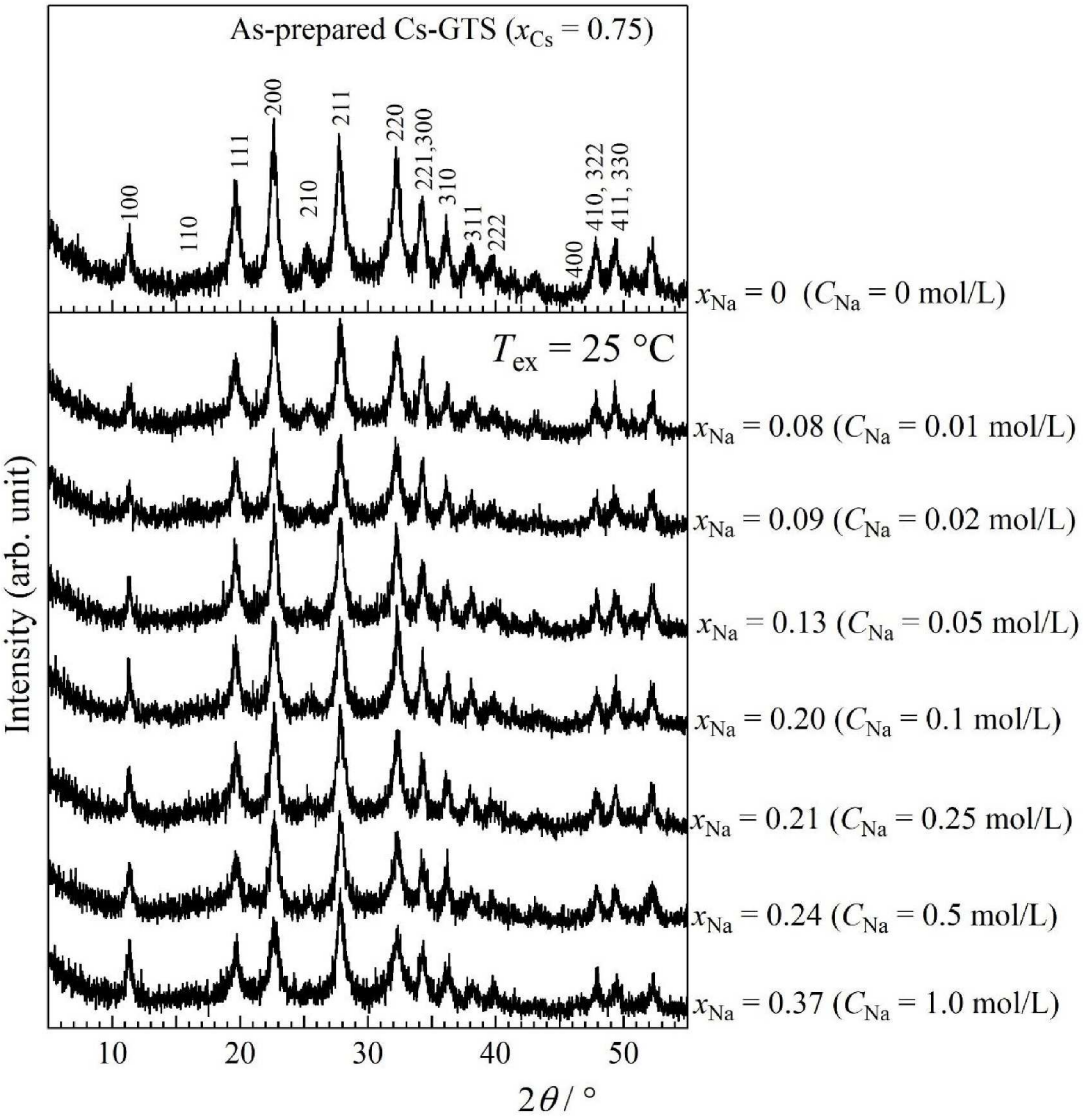


Figure 5-106. Observed XRD patterns of as-prepared Cs-Na-GTS (x_{Cs} = 0.75) and its Na^+-exchanged forms prepared at 25 °C. The diffraction indices in the XRD patterns are labeled assuming the pseudocubic structure.

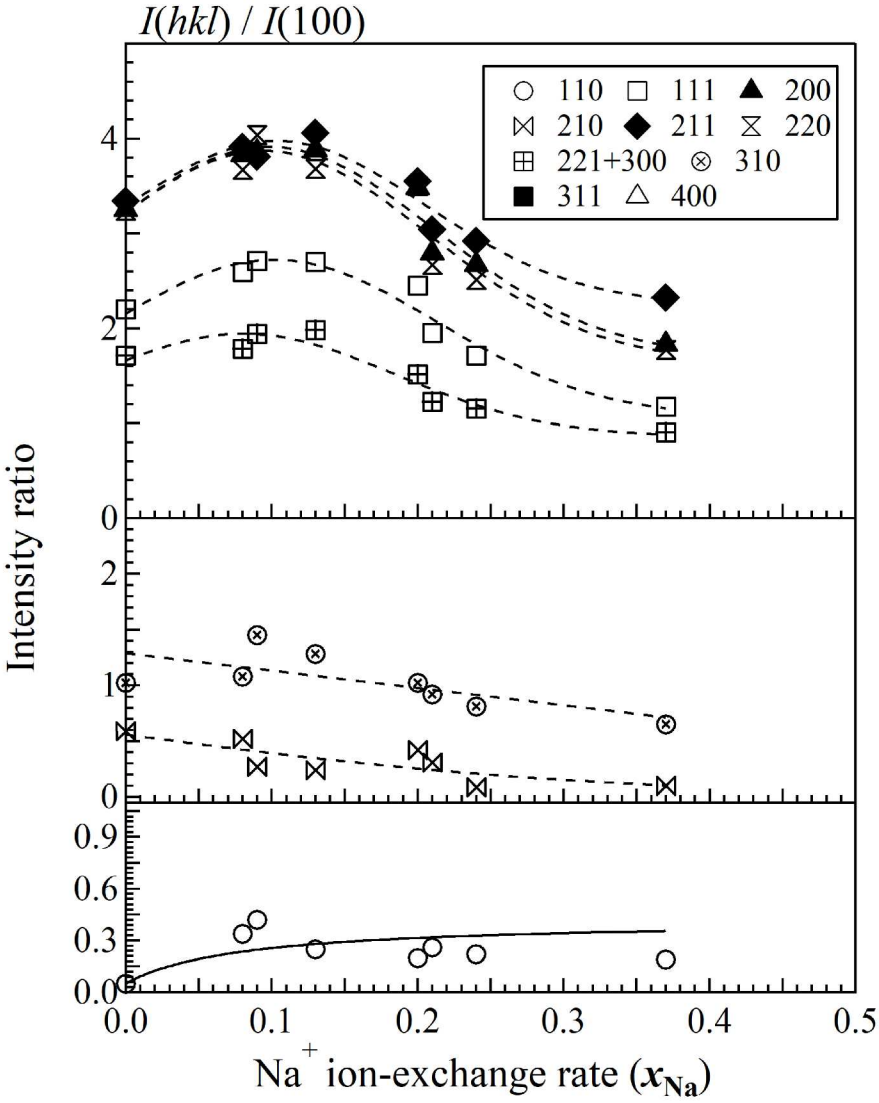


Figure 5-107. Variations of the integrated-intensity ratios $I(hkl)/I(100)$ of observed XRD peaks as a function of Na^+ ion-exchange rate(x_{Na}).

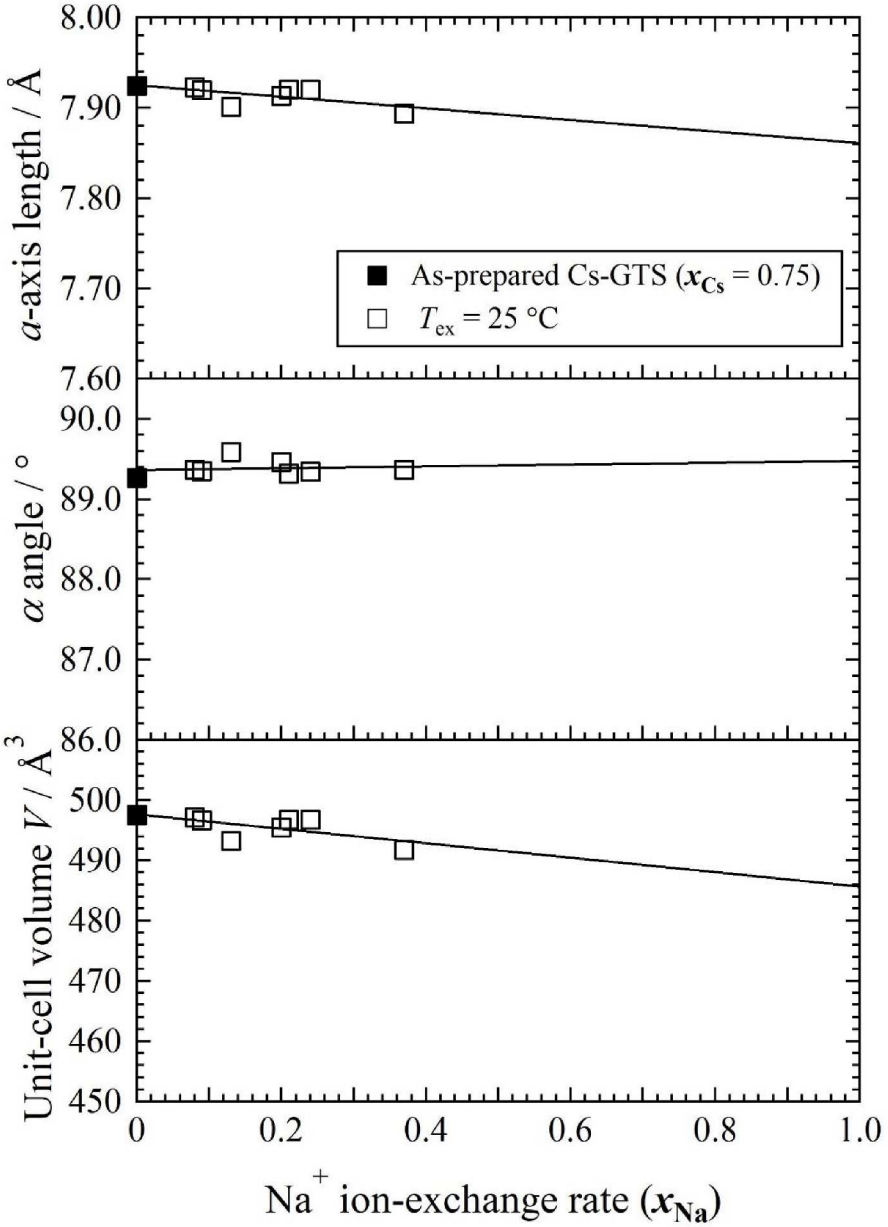


Figure 5-108. Unit-cell parameters (a, α) and unit-cell volumes (V) as function of Na^+ ion-exchange rates (x_{Na}).

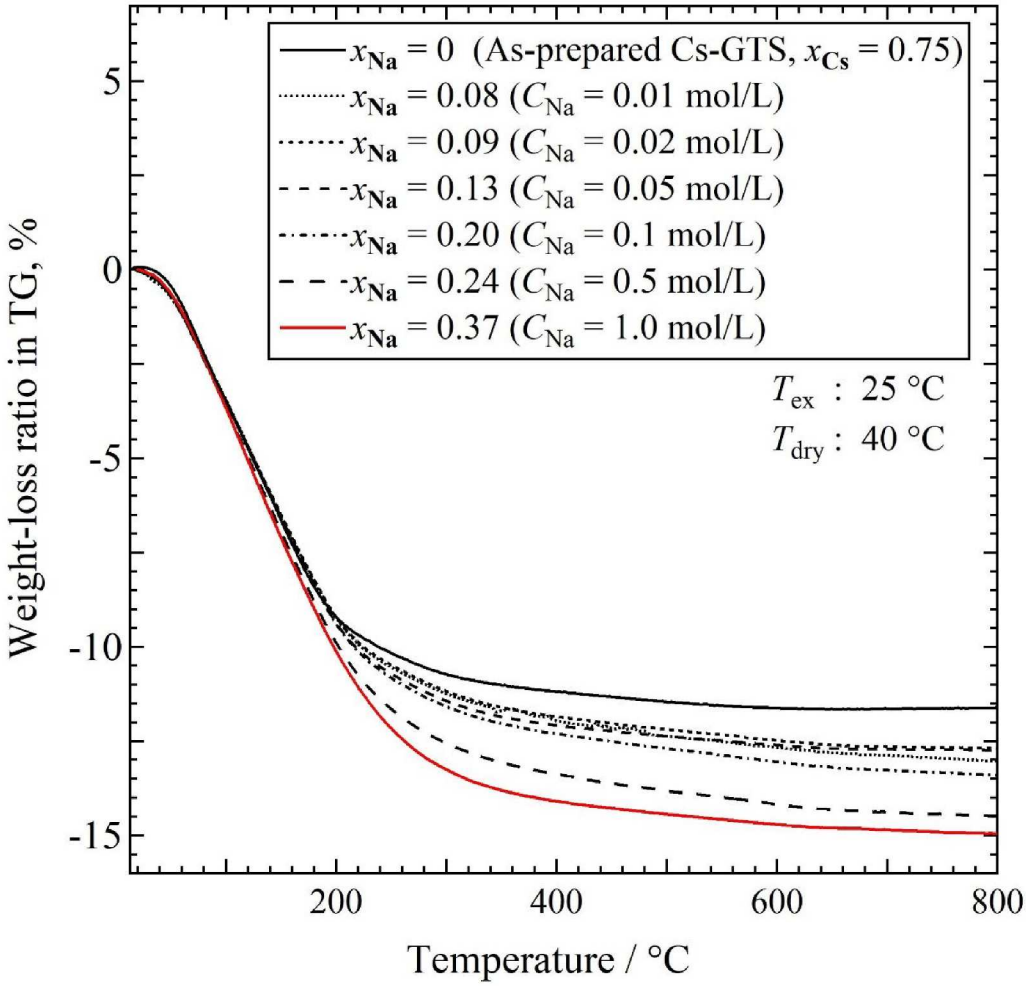


Figure 5-109. TG curves of as-prepared Na-GTS and its Na^+-exchanged forms prepared at 25 °C.

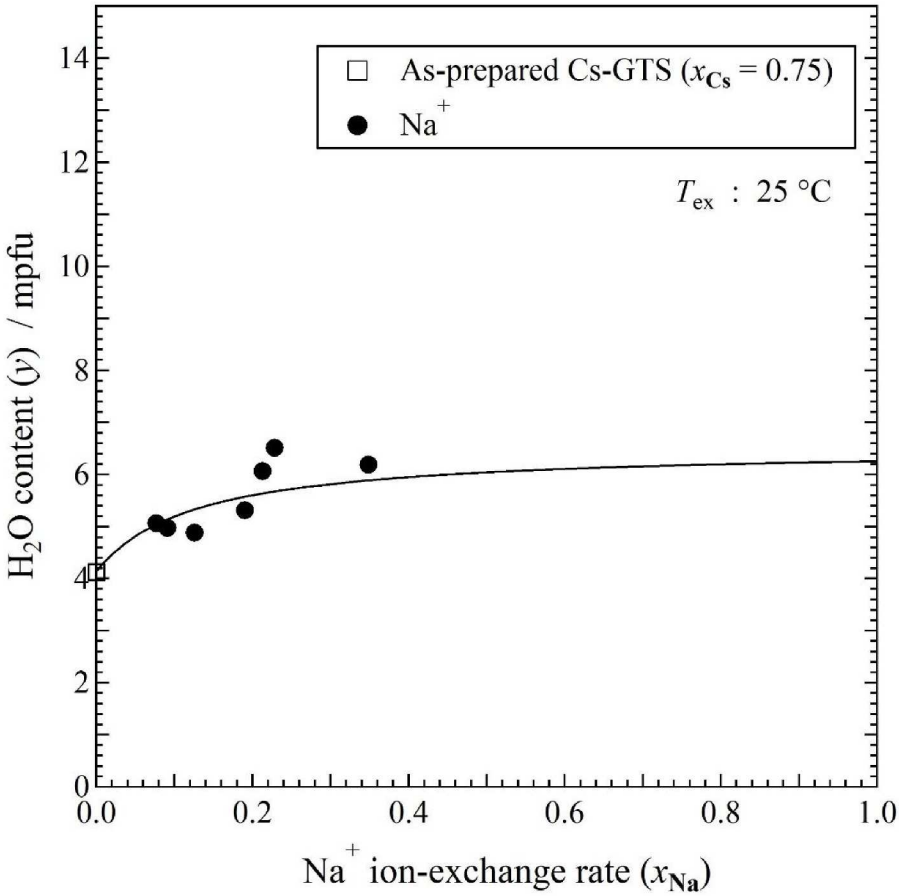


Figure 5-110. The H_2O contents calculated from the weight-loss ratios in TG as functions of Na^+ ion-exchange rates (x_{Na}).

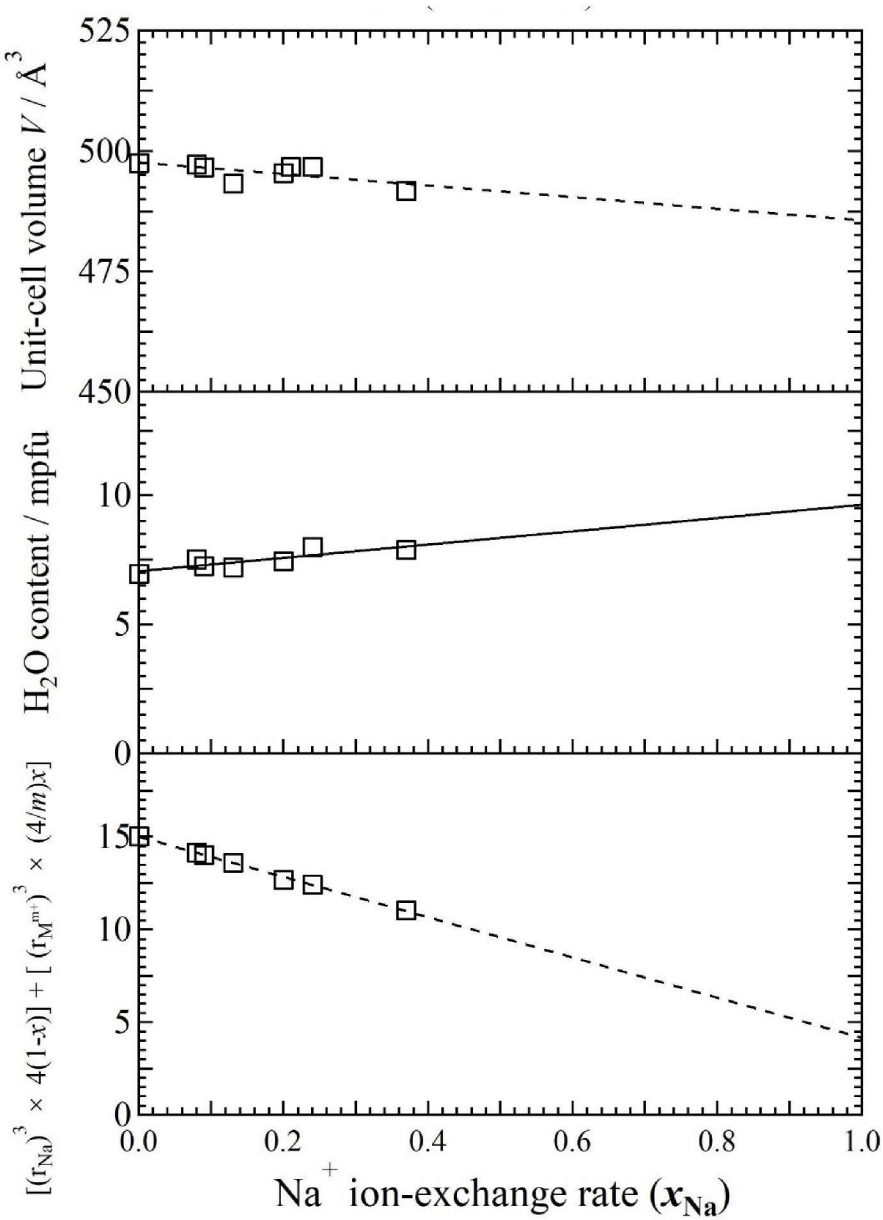


Figure 5-111. Effective ionic radius dependence of Unit-cell volume (V), H_2O content (y) and occupancy space of cations in $Na_{(1+3xNa)}Cs_{3(1-xNa)}[(TiO)_4(SiO_4)_3]\cdot yH_2O$.

Occupancy space of cations: $[(r_{Na})^3\times(1+3x_{Na})]+[(r_{Cs})^3\times3(1-x_{Na})]$ (r_{Na}: effective ionic radius of Na^+, r_{Cs}: effective ionic radius of Cs^+).

第六章

Na-GIS型多孔性珪チタン酸塩の陽イオン分布

第六章　Na-GTS型多孔性珪チタン酸塩の陽イオン分布

6-1　研究の背景

第五章では、福島原発事故で生じた汚染水に存在する除染対象核種である62種の放射性物質の中でも放出量が多く、半減期が長い ^{137}Cs, ^{90}Sr および放出量が少ないが半減期が長い ^{63}Ni, ^{60}Co, ^{151}Sm および ^{152}Eu について、交換処理温度25～80 ℃で陽イオン交換実験を行った結果、各陽イオン交換率は約60～95 %を示した。また、結晶性も維持されていた。これらの結果より Na-GTS 型多孔性珪チタン酸塩は、汚染水に存在する放射性物質の Cs^{+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Sr^{2+}, Sm^{3+}および Eu^{3+}に対してイオン交換能の高い材料であることがわかった。さらに、汚染水に含まれる放射性元素(Cs^{+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Sr^{2+}, Sm^{3+}および Eu^{3+})と同じ価数をもち、有効イオン半径の異なる Li^{+}, K^{+}, Ag^{+}, Mg^{2+}, Ba^{2+}, La^{3+}, Er^{3+}および Yb^{3+}に着目し、交換処理温度 25～80 ℃で陽イオン実験を行った。これらの陽イオン交換率は約70～90 %を示し、結晶性も維持されていた。以上の結果より、Na-GTS 型多孔性珪チタン酸塩は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、希土類金属の陽イオンにおいて、高い吸着性を示すことがわかった。これより、Na-GTS 型多孔性珪チタン酸塩を用いた放射性元素除去剤としての実用性が期待される。さらに、Eu^{3+}がドープされた微多孔質チタンシリケートモレキュラーシーブ(ETS-10)が、光学活性成分を保持する材料として有用であることが証明されました(Z,Lin et al., 2005)。そこで、Na-GTS の Eu^{3+}イオン交換体についても、蛍光材料として期待できる。また、Ag^{+}は抗菌性機能をもつイオンであるため、Na-GTS の Ag^{+}イオン交換体は、金属化合物抗菌剤としての機能も期待できる。

6-2　研究の目的

本研究では、第五章で作成した Na-GTS 型多孔性珪チタン酸塩の各種陽イオン交換体における細孔内での陽イオン分布について検討し、高性

能な放射性元素除去剤を開発するための結晶学的な材料設計指針の構築を試みた。

6-3 交換した陽イオンにおける分布の可能性

Table 6-1 に示したとおり、(Sr, H)-GTS（立方晶系；空間群 $P\bar{4}3m$）の単結晶 X 線構造解析で過去に報告された 2 種類の Sr^{2+}席（4*e* 席、6*g* 席）が、Na-GTS の各種陽イオン交換体における陽イオンの可能な占有席とし、Table 6-2 に示した 3 つの占有モデル（4*e* 席のみに占有するモデル、6*g* 席のみに占有するモデル、4*e* と 6*g* 席を均等に占有するモデル）を仮定してシミュレーションした XRD パターンを実測の XRD パターンと比較した。各種陽イオンにおける詳細な分布モデルは、Table 6-3～6-15 に示す。 XRD パターンのシミュレーションは、プログラム Powder Cell (Kraus and Nolze, 1996) を用いて作成した。 また、回折指数は擬立方構造を仮定して指数付けした。

6-3-1 1価の Li^+, K^+, Ag^+および Cs^+イオンの分布

Li^+イオンの分布：Figure 6-1 は、$x = 0.80$ の Li^+イオン交換体の XRD パターンと Table 6-3 に示した分布モデルをもとにシミュレーションした XRD パターンの比較を示した。ここで、Model（B）は Li^+イオンが最大許容量まで 6*g* 席を占有し、残りが 4*e* 席を占有すると仮定した。6*g* 席の位置[たとえば、座標（0.96, 0.5, 0.5）]とその最も近い隣接等価位置[たとえば、対応する座標（1.04, 0.5, 0.5）]への Li^+イオンの同時取り込みは、2 つの位置間の距離（約 0.6 Å）が短すぎるため、排除する必要がある。したがって、6*g* 席の占有の最大許容値は 0.5 で、これは単位式あたり 3 イオンに相当する。

いずれもシミュレーションモデルに顕著な違いがなかったので、Li^+イオンの分布については、この方法では、議論することができなかった。これは、原子番号 3 の Li^+イオンは、原子散乱因子（X 線の散乱する能

力）が小さいためである。

K^+イオンの分布：Figure 6-2 は、$x = 0.85$ の K^+イオン交換体の XRD パターンと Table 6-4 に示した分布モデルをもとにシミュレーションした XRD パターンの比較を示した。ここで、Model（B）は K^+イオンが最大許容量まで 6*g* 席を占有し、残りが 4*e* 席を占有すると仮定した。6*g* 席の位置[たとえば、座標（0.96, 0.5, 0.5）]とその最も近い隣接等価位置[たとえば、対応する座標（1.04, 0.5, 0.5）]への K^+イオンの同時取り込みは、2 つの位置間の距離（約 0.6 Å）が短すぎるため、排除する必要がある。したがって、6*g* 席の占有の最大許容値は 0.5 で、これは単位式あたり 3 イオンに相当する。

K^+イオンが、4*e* 席だけを占有する Model （A）では、110 および 111 のピーク強度が実測値の強度より大きくなり、100 および 211 のピーク強度が実測値の強度より小さくなった。K^+イオンが 4*e* および 6*g* 席に均等に占有する Model（B）では、110 のピーク強度がほとんど観測できない。Model（C）が、Figure 6-2 に示した指数の強度が実測値の XRD パターンに最も近いと思われる。

Ag^+イオンの分布：Figure 6-3 は、$x = 0.86$ の Ag^+イオン交換体の XRD パターンと Table 6-5 に示した分布モデルをもとにシミュレーションした XRD パターンの比較を示した。ここで、Model（B）は Ag^+イオンが最大許容量まで 6*g* 席を占有し、残りが 4*e* 席を占有すると仮定した。6*g* 席の位置[たとえば、座標（0.96, 0.5, 0.5）]とその最も近い隣接等価位置[たとえば、対応する座標（1.04, 0.5, 0.5）]への Ag^+イオンの同時取り込みは、2 つの位置間の距離（約 0.6 Å）が短すぎるため、排除する必要がある。したがって、6*g* 席の占有の最大許容値は 0.5 で、これは単位式あたり 3 イオンに相当する。いずれの Model の XRD パターンの各ピーク強度も、実測値の XRD パターンの強度とはあわなかったことから、Ag^+イオンは 4*e* 席と 6*g* 席以外の占有席が存在する可能性が示唆される。

Cs^+イオンの分布：Figure 6-4 は、x = 1.0 の Cs^+イオン交換体の XRD パターンと Table 6-6 に示した分布モデルをもとにシミュレーションした XRD パターンの比較を示した。ここで、Model（B）は Cs^+イオンが最大許容量まで 6*g* 席を占有し、残りが 4*e* 席を占有すると仮定した。6*g* 席の位置[たとえば、座標（0.96, 0.5, 0.5）]とその最も近い隣接等価位置[たとえば、対応する座標（1.04, 0.5, 0.5）]への Cs^+イオンの同時取り込みは、2 つの位置間の距離（約 0.6 Å）が短すぎるため、排除する必要がある。したがって、6*g* 席の占有の最大許容値は 0.5 で、これは単位式あたり 3 イオンに相当する。

Model（A）でシミュレートした XRD パターンは、実測値のものとは明らかに異なるピーク強度分布を示した。特に、200 と 220 のピークはシミュレートした XRD パターンでは無視できるほど小さいのに対し、実測値のパターンでは最大強度で観測された。110 と 400 のピーク強度は、シミュレートした XRD パターンではそれぞれ最大強度と中程度の強度であったが、実測値のパターンでは無視できるほど小さい。したがって、Model（A） は除外する必要があると結論付けることができる。一方、観測された XRD パターンが Model（B）と（C）のどちらに近いかを確認するのはやや困難である。ただし、2 つのモデル間の違いは、110 と 400 のピーク強度が観測された XRD パターンと Model （B） から得られたシミュレートされたパターンの両方で無視できるほど弱い強度で観測されるのに対し、Model（C）から得られたシミュレートされたパターンでは、ある程度の強度で明らかに存在しているという事実に起因すると考えられる。この観察から、Cs^+イオンが擬立方構造中の 6*g* 席を 4*e* 席よりも好むと仮定した Model（B）が最も可能性が高いことが示唆される。

6-3-2　2価の Mg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Sr^{2+}および Ba^{2+}イオンの分布

Mg^{2+}イオンの分布：Figure 6-5 は、x = 0.76 の Mg^{2+}イオン交換体の XRD パターンと Table 6-7 に示した分布モデルをもとにシミュレーショ

ンした XRD パターンの比較を示した。いずれもシミュレーションモデルに顕著な違いがなかったので、Mg^{2+}イオンの分布については、この方法では、議論することができなかった。これは、Mg^{2+}イオンと Na^{+}イオンの原子番号が 1 つしか違わないので、原子散乱因子がほぼ同じであるためだと思われる。

Co^{2+}イオンの分布：Figure 6-6 は、$x = 0.95$ の Co^{2+}イオン交換体の XRD パターンと Table 6-8 に示した分布モデルをもとにシミュレーションした XRD パターンの比較を示した。Co^{2+}イオンが、4*e* 席だけを占有する Model（A）では、110, 111 のピーク強度が実測値の強度より大きくなった。Co^{2+}イオンが、6*g* 席だけを占有する Model（B）では、200 および 220 のピーク強度が実測値の強度より大きくなり、110 のピーク強度は実測値の強度より小さくなっていた。Co^{2+}イオンが、4*e*, 6*g* 席を均等に占有する Model （C）では、Figure 6-6 に示した指数の強度が実測値の XRD パターンに最も近いと思われる（Fujiwara et al., 2013）。

Ni^{2+}イオンの分布：Figure 6-7 は、$x = 0.85$ の Ni^{2+}イオン交換体の XRD パターンと Table 6-9 に示した分布モデルをもとにシミュレーションした XRD パターンの比較を示した。Ni^{2+}イオンが、4*e* 席だけを占有する Model（A）では、110, 111 のピーク強度が実測値の強度より大きくなり、211 のピーク強度が実測値の強度より小さくなっていた。Ni^{2+}イオンが、6*g* 席だけを占有する Model（B）では、200 および 220 のピーク強度が実測値の強度より大きく、110 および 400 のピーク強度が実測値の強度より小さくなった。Ni^{2+}イオンが、4*e*, 6*g* 席に均等に占有する Model（C）では、Figure 6-7 に示した指数の強度が実測値の XRD パターンに最も近いと思われる。

Sr^{2+}イオンの分布：Figure 6-8 は、$x = 0.84$ の Sr^{2+}イオン交換体の XRD パターンと Table 6-10 に示した分布モデルをもとにシミュレーションした XRD パターンの比較を示した。Sr^{2+}が、4*e* 席だけを占有する Model（A）では、

110 および 111 のピーク強度が実測値の強度より大きくなり、211 のピーク強度が実測値の強度より小さくなっていた。Sr^{2+}が、6*g* 席だけを占有する Model(B)では、200 および 220 のピーク強度が実測値の強度より大きく、110 のピーク強度が実測値の強度より小さくなった。Sr^{2+}が、4*e*, 6*g* 席に均等に占有する Model(C)では、figure 6-8 に示した指数の強度が実測値の XRD パターンに最も近いと思われる。この結果は、Spiridonova ら（2011）と同じであった。

Ba^{2+}イオンの分布：Figure 6-9 は、$x = 0.86$ の Ba^{2+}イオン交換体の XRD パターンと Table 6-11 に示した分布モデルをもとにシミュレーションした XRD パターンの比較を示した。Ba^{2+}イオンが、4*e* 席だけを占有する Model（A）では、110, 111 および 400 のピーク強度が実測値の強度より大きくなり、200、211 および 220 のピーク強度が実測値の強度より小さくなっていた。Ba^{2+}イオンが、6*g* 席だけを占有する Model（B）では、200 および 220 のピーク強度が実測値の強度より大きく、200 および 211 のピーク強度が実測値の強度より小さくなった。したがって、Model（A）は除外する必要があると結論付けることができる。一方、観測された XRD パターンが Model（B）と（C）のどちらに近いかを確認するのはやや困難であることから、Ba^{2+}イオンは 4*e* 席と 6*g* 席以外を占有していることが示唆される。

6-3-3　3価の Sm^{3+}, Eu^{3+}, Er^{3+}, Yb^{3+}および La^{3+}イオンの分布

Sm^{3+}イオンの分布：Figure 6-10 は、$x = 1.0$ の Sm^{3+}イオン交換体の XRD パターンと Table 6-12 に示した分布モデルをもとにシミュレーションした XRD パターンの比較を示した。Sm^{3+}イオンが、4*e* 席だけを占有する Model（A）では、110 および 111 のピーク強度が実測値の強度より大きく，100 のピーク強度が実測値の強度より小さくなった。Sm^{3+}イオンが、6*g* 席だけを占有する Model（B）では、200 および 211 のピーク強度が実測値の強度より大きくなり、110 および 400 のピーク強度が実測値の強度より小さくなった。Sm^{3+}イオンが、4*e*, 6*g* 席に均等に占有する Model

（C）では、Figure 6-10 に示したとおり指数の強度が実測値の XRD パターンに最も近いと思われる。

Eu^{3+}イオンの分布：Figure 6-11 は、$x = 1.0$ の Eu^{3+}イオン交換体の XRD パターンと Table 6-12 に示した分布モデルをもとにシミュレーションした XRD パターンの比較を示した。Eu^{3+}イオンが、4*e* 席だけを占有する Model（A）では、110 および 111 のピーク強度が実測値の強度より大きく、100 のピーク強度が実測値の強度より小さくなった。Eu^{3+}イオンが、6*g* 席だけを占有する Model（B）では、200 および 211 のピーク強度が実測値の強度より大きくなり、110 および 400 のピーク強度が実測値の強度より小さくなった。Eu^{3+}イオンが、4*e*, 6*g* 席に均等に占有する Model（C）では、Figure 6-11 に示したとおり指数の強度が実測値の XRD パターンに最も近いと思われる。

Er^{3+}イオンの分布：Figure 6-12 は、$x = 0.96$ の Er^{3+}イオン交換体の XRD パターンと Table 6-13 に示した分布モデルをもとにシミュレーションした XRD パターンの比較を示した。Er^{3+}イオンが、4*e* 席だけを占有する Model（A）では、110 および 111 のピーク強度が実測値の強度より大きくなり、100 および 211 のピーク強度が実測値の強度より小さくなった。Er^{3+}イオンが、6*g* 席だけを占有する Model（B）では、200 および 220 のピーク強度が実測値の強度より大きくなり、110, 400 のピーク強度が実測値の強度より小さくなった。Er^{3+}イオンが、4*e*, 6*g* 席に均等に占有する Model（C）では、Figure 6-12 に示したとおり指数の強度が実測値の XRD パターンに最も近いと思われる（Fujiwara et al., 2017 and Fujiwara et al., 2020）。

Yb^{3+}イオンの分布：Figure 6-13 は、$x = 0.7$ の Yb^{3+}イオン交換体の XRD パターンと Table 6-14 に示した分布モデルをもとにシミュレーションした XRD パターンの比較を示した。Yb^{3+}イオンが、4*e* 席だけを占有する Model （A）では、110 および 111 のピーク強度が実測値の強度より大き

くなり、211 のピーク強度が実測値の強度より小さくなった。Yb^{3+}イオンが、6*g* 席だけを占有する Model（B）では、200 および 220 のピーク強度が実測値の強度より大きくなり、110 のピーク強度が実測値の強度より小さくなった。Yb^{3+}イオンが、4*e*, 6*g* 席に均等に占有する Model （C）では、Figure 6-13 に示した指数の強度が実測値の XRD パターンに最も近いと思われる。

La^{3+}イオンの分布：Figure 6-14 は、$x = 0.34$ の Yb^{3+}イオン交換体の XRD パターンと Table 6-15 に示した分布モデルをもとにシミュレーションした XRD パターンの比較を示した。La^{3+}イオンが、6*g* 席だけを占有する Model（B）では、110, 200 および 220 のピーク強度が実測値の強度より大きくなった。La^{3+}イオンが、4*e*, 6*g* 席に均等に占有する Model（C）では、200 および 220 のピーク強度が実測値の強度より大きくなった。La^{3+}イオンが、4*e* 席だけを占有する Model（A）では、Figure 6-14 に示した指数の強度が実測値の XRD パターンに最も近いと思われる。

6-3-4　Cs^{+}および Sr^{2+}イオンが共存している時の Cs^{+}と Sr^{2+}イオンの分布

Figure 6-15 は、$x = 0.36$, $z = 0.59$ の Cs^{+}, Sr^{2+}イオン交換体の XRD パターンと Table 6-16 に示した分布モデルをもとにシミュレーションした XRD パターンの比較を示した。Cs^{+}イオンが 4*e* 席だけを占有し、かつ Sr^{2+}イオンが 4*e* 席、6*g* 席、4*e* と 6*g* 席を均等に占有する Model（A-1）～（A-3）では、110 および 400 のピーク強度が実測値の強度より大きくなった。Figure 6-16 は、$x = 0.36$, $z = 0.59$ の Cs^{+}, Sr^{2+}イオン交換体の XRD パターンと Table 6-17 に示した分布モデルをもとにシミュレーションした XRD パターンの比較を示した。Cs^{+}イオンが 6*g* 席だけを占有し、かつ Sr^{2+}イオンが 4*e* 席、6*g* 席および 4*e* と 6*g* 席を均等に占有する Model（B-1）～（B-3）において、Model（B-1）は 110 および 400 のピーク強度が実測値の強度より大きくなった。さらに Model （B-2）は 110 のピーク

強度が実測値の強度より大きくなった。Figure 6-17 は、$x = 0.36, z = 0.59$ の Cs^+, Sr^{2+}イオン交換体の XRD パターンと Table 6-18 に示した分布モデルをもとにシミュレーションした XRD パターンの比較を示した。Cs^+イオンが 4*e* と 6*g* 席を均等に占有し、かつ Sr^{2+}イオンは 4*e* 席、6*g* 席および 4*e* と 6*g* 席を均等に占有する Model（C-1）～（C-3）において、Model（C-1）と（C-3）は、110 のピーク強度が実測値の強度より大きくなった。Cs^+, Sr^{2+}イオンの Cs^+イオンが 6*g* 席を占有し、かつ Sr^{2+}イオンが 4*e* と 6*g* 席を均等に占有する Model（B-3）および Cs^+イオンが 4*e* と 6*g* 席を均等に占有し、かつ Sr^{2+}イオンが 6*g* 席だけを占有する Model（C-2）において、Figure 6-16、6-17 に示した指数の強度が実測値の XRD パターンに近いと思われる。この結果から、Cs^+イオンと Sr^{2+}イオンが共存する場合は、4*e* 席だけの占有はないことが分かった。さらに、Cs^+イオンと Sr^{2+}イオンは 6*g* 席を好むことが示唆された。

6-4 まとめ

Na-GTS 型多孔性珪チタン酸塩における各種陽イオン交換体の交換性陽イオンのうち、Li^+, Ag^+, Mg^{2+}および Ba^{2+}は、今回のシュミュレーションでは細孔内での陽イオン分布を結論づけることはできなかったが、Cs^+を除くその他の陽イオンについては、単位格子の体対角線上にあり細孔内部に位置する 4*e* 席と細孔の八員環窓の中心付近に位置する 6*g* 席の両方に分布することがわかった。一方、有効イオン半径（8 配位）が非常に大きな Cs^+イオン（${}^{VIII}r = 1.74$ Å）は、単位格子の体対角線上にあり細孔内部に位置する占有席（4*e* 席）よりも細孔の八員環窓の中心付近に位置する占有席（6*g* 席）を優先的に占有することがわかった。(Cs, H)-GTS における既報のリートベルト解析（William et al., 1995）によれば、八員環窓を形成する酸素と Cs との平均結合距離は Cs–O = 3.285 Å である。含水量の詳細な検討から、Cs の配位数は最大で 10 配位（8 個のフレームワーク O 原子と 2 個の水分子）であると考えられたので、この平均結合距離は有効イオン半径からの期待値（${}^{X}Cs–O = 3.22$ Å）に近いが、厳密

に言えば、それは期待値よりも幾分長い。これは、八員環の窓径が Cs のサイズと適度にフィットしていることを示している。同様の現象は、Kawata et al.（2024）が研究した Cs^+交換 Ca-チャバザイトでも確認されている。彼らは、このような適度な結合力、つまり適度な窓径が、Cs^+交換の効率を高めるための重要な要素であり、そのためには、Cs^+イオン交換中にチャバザイト結晶内での Cs^+イオンの漸進的な拡散と固定との間の平衡が必要であると提案している。このように、適度な（弱すぎず強すぎない）結合力をもって陽イオンを固定化できる占有席の存在が、優れた陽イオン吸着剤（例えば、放射性元素除去剤）を設計・開発するための重要な因子の一つであると考えられる。また、前章で見られた他の 1 価の陽イオンの場合とは対照的に、Cs^+の占有スペースが減少するにつれて単位格子体積が減少するのは、そのような Cs–O 間の適度な結合力がフレームワーム構造に直接影響を及ぼしているためだと考えられる。

第六章の参考文献

1. William T.A. Harrison, Thurman E. Gier and Galen D. Stucky (1995) Single-crystal structure of $Cs_3HTi_4O_4(SiO_4)_3 \cdot 4H_2O$, a titanosilicate pharmacosiderite analog. Zeolites, 15, 408-412.
2. Kraus, W. and Nolze, G. (1996) POWDER CELL — a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. Journal of Applied Crystallography, 29, 301–303.
3. Z. Lin, J.P. Rainho,J. Domingues, L.D. Carlos, J. Rocha (2005) Photoluminescent films of microporous titanosilicate ETS-10 doped with europium(III). Microporous and Mesoporous Materials, 79, 13–19.
4. Spiridonova, D.V., Krivovichev, S.V., Yakovenchuk, V.N. and Pakhomovsky, Ya.A. (2011) Crystal structures of the Rb- and Sr-exchanged forms of ivanyukite-Na-*T*. Geology of Ore Deposits, 53, 670–677.
5. K. Fujiwara, T. Tamaki, C. Kishimori, R. Titorenkova, A. Nakatsuka, N. Nakayama(2013) Crystal Structures of Cobalt-Exchanged Sodium GTS-type Titanosilicates and the Elution Test by Acid Solution. Trans. Mat. Res. Soc. Japan, 38[3] 455-458.
6. Fujiwara, K., Shinohara, K. and Nakatsuka, A. (2017) Hydrothermal synthesis and Er^{3+} ion exchange of sodium GTS-type titanosilicate. Journal of Physics: Conference Series, 950, 042048.
7. K. Fujiwara, N. Kawata, A. Nakatsuka (2020) Hydrothermal synthesis and Er^{3+} ion exchange of sodium GTS-type titanosilicate. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, Vol. 115, 59–64.
8. Naomi Kawata, Ryo Furuhashi, Keiko Fujiwara, Makio Ohkawa and Akihiko Nakatsuka (2024) Single-crystal X-ray diffraction study of a largely Cs-exchanged natural Ca-chabazite: crystal chemical factors for its excellent Cs-exchange ability, Microporous and Mesoporous Materials,

Volume 379, https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2024.113262.

9. Keiko Fujiwara, Naomi Kawata, Makio Ohkawa and Akihiko Nakatsuka (2025) Cs^+-exchange property of Na-bearing GTS-type titanosilicate and possible distribution of Cs^+ ion in its Cs^+-exchanged form. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciencest*, 120 巻 1 号, 論文 ID: 241015a, https://doi.org/10.2465/jmps.241015a.

第六章の Tableおよび Figure

Table 6-1. The Sr^{2+} sites (4*e*, 6*g*) and framework structure of (Sr, H)-GTS (Spiridonova et al., 2011).

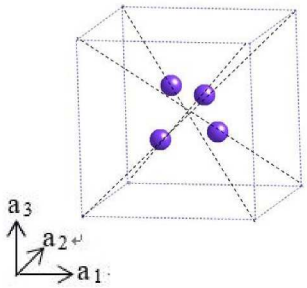
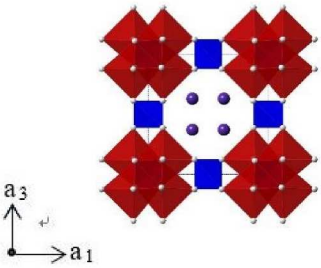
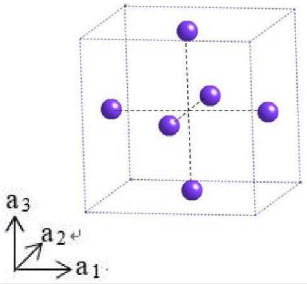
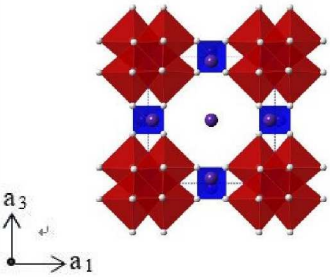
Site	Crystal coordinates (*x*, *y*, *z*)	Sr^{2+} ion position of Unit cell	Framework structure of Sr-GTS projected along [010]
4*e*	0.63, 0.63, 0.63		
6*g*	0.96, 0.50, 0.50		

Table 6-2. Cation-distribution models

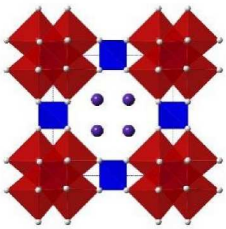
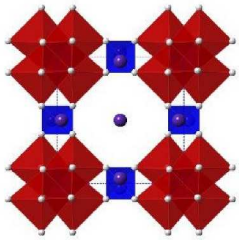
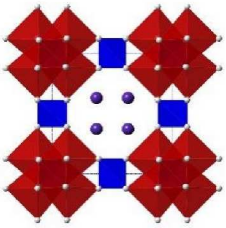
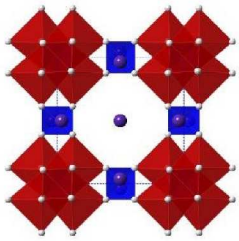
Models	Site	
	4*e*	6*g*
A		
B		
C		

Table 6-3. Cation-distribution models of Li^+-exchanged Na-GTS (x = 0.80).

Models	Site occupancy factors of Li^+			
	4*e* site*	6*g* site*	4*e* site*	6*g* site*
	Li^+		Na^+	
A	0.80	0	0.08	0.08
B	0.05	0.50	0.08	0.08
C	0.32	0.32	0.08	0.08

*The Sr^{2+} sites (4*e*, 6*g*) in (Sr, H)-GTS with the cubic $\boldsymbol{P\bar{4}3m}$ structure determined from the single-crystal X-ray structural analysis (Spiridonova et al., 2011) were assumed as possible occupied sites of Li^+ in Li^+-exchanged Na-GTS (x = 0.80) with the psuedocubic structure.

Table 6-4. Cation-distribution models of K^+-exchanged Na-GTS (x = 0.85).

Models	Site occupancy factors of K^+			
	4*e* site*	6*g* site*	4*e* site*	6*g* site*
	K^+		Na^+	
A	0.85	0	0.06	0.06
B	0.1	0.50	0.06	0.06
C	0.34	0.34	0.06	0.06

*The Sr^{2+} sites (4*e*, 6*g*) in (Sr, H)-GTS with the cubic $\boldsymbol{P\bar{4}3m}$ structure determined from the single-crystal X-ray structural analysis (Spiridonova et al., 2011) were assumed as possible occupied sites of K^+ in K^+-exchanged Na-GTS (x = 0.85) with the psuedocubic structure.

Table 6-5. Cation-distribution models of Ag^+-exchanged Na-GTS (x = 0.87).

Models	Site occupancy factors of Ag^+			
	4*e* site*	6*g* site*	4*e* site*	6*g* site*
	Ag^+		Na^+	
A	0.87	0	0.052	0.052
B	0.11	0.50	0.052	0.052
C	0.348	0.348	0.052	0.052

*The Sr^{2+} sites (4*e*, 6*g*) in (Sr, H)-GTS with the cubic $\boldsymbol{P\bar{4}3m}$ structure determined from the single-crystal X-ray structural analysis (Spiridonova et al., 2011) were assumed as possible occupied sites of Ag^+ in Ag^+-exchanged Na-GTS (x = 0.87) with the psuedocubic structure.

Table 6-6. Cation-distribution models of Cs^+-exchanged Na-GTS (x = 1.0).

Models	Site occupancy factors of Cs^+	
	4*e* site*	6*g* site*
A	1.00	0
B	0.25	0.50
C	0.400	0.400

*The Sr^{2+} sites (4*e*, 6*g*) in (Sr, H)-GTS with the cubic $\boldsymbol{P\bar{4}3m}$ structure determined from the single-crystal X-ray structural analysis (Spiridonova et al., 2011) were assumed as possible occupied sites of Cs^+ in Cs^+-exchanged Na-GTS (x = 1.0) with the psuedocubic structure.

Table 6-7. Cation-distribution models of Mg^{2+}-exchanged Na-GTS (x = 0.76)

Models	Site occupancy factors of Mg^{2+}			
	4*e* site*	6*g* site*	4*e* site*	6*g* site*
	Mg^{2+}		Na^{+}	
A	0.380	0	0.096	0.096
B	0	0.253	0.096	0.096
C	0.152	0.152	0.096	0.096

*The Sr^{2+} sites (4*e*, 6*g*) in (Sr, H)-GTS with the cubic $\boldsymbol{P\bar{4}3m}$ structure determined from the single-crystal X-ray structural analysis (Spiridonova et al., 2011) were assumed as possible occupied sites of Mg^{2+} in Mg^{2+}-exchanged Na-GTS (x = 0.76) with the psuedocubic structure.

Table 6-8. Cation-distribution models of Co^{2+}-exchanged Na-GTS (x = 0.95).

Models	Site occupancy factors of Co^{2+}			
	4*e* site*	6*g* site*	4*e* site*	6*g* site*
	Co^{2+}		Na^{+}	
A	0.475	0	0.02	0.02
B	0	0.253	0.02	0.02
C	0.152	0.152	0.02	0.02

*The Sr^{2+} sites (4*e*, 6*g*) in (Sr, H)-GTS with the cubic $\boldsymbol{P\bar{4}3m}$ structure determined from the single-crystal X-ray structural analysis (Spiridonova et al., 2011) were assumed as possible occupied sites of Co^{2+} in Co^{2+}-exchanged Na-GTS (x = 0.95) with the psuedocubic structure.

Table 6-9. Cation-distribution models of Ni^{2+}-exchanged Na-GTS (x = 0.85).

Models	Site occupancy factors of Ni^{2+}			
	4*e* site*	6*g* site*	4*e* site*	6*g* site*
	Ni^{2+}		Na^{+}	
A	0.380	0	0.06	0.06
B	0	0.253	0.06	0.06
C	0.152	0.152	0.06	0.06

*The Sr^{2+} sites (4*e*, 6*g*) in (Sr, H)-GTS with the cubic $\boldsymbol{P\bar{4}3m}$ structure determined from the single-crystal X-ray structural analysis (Spiridonova et al., 2011) were assumed as possible occupied sites of Ni^{2+} in Ni^{2+}-exchanged Na-GTS (x = 0.85) with the psuedocubic structure.

Table 6-10. Cation-distribution models of Sr^{2+}-exchanged Na-GTS (x = 0.84).

Models	Site occupancy factors of Sr^{2+}			
	4*e* site*	6*g* site*	4*e* site*	6*g* site*
	Sr^{2+}		Na^{+}	
A	0.420	0	0.0640	0.0640
B	0	0.280	0.0640	0.0640
C	0.168	0.168	0.0640	0.0640

*The Sr^{2+} sites (4*e*, 6*g*) in (Sr, H)-GTS with the cubic $\boldsymbol{P\bar{4}3m}$ structure determined from the single-crystal X-ray structural analysis (Spiridonova et al., 2011) were assumed as possible occupied sites of Sr^{2+} in Sr^{2+}-exchanged Na-GTS (x = 0.84) with the psuedocubic structure.

Table 6-11.Cation-distribution models of Ba^{2+}-exchanged Na-GTS (x = 0.86).

Models	Site occupancy factors of Ba^{2+}			
	4*e* site*	6*g* site*	4*e* site*	6*g* site*
	Ba^{2+}		Na^{+}	
A	0.430	0	0.0560	0.0560
B	0	0.287	0.0560	0.0560
C	0.172	0.172	0.0560	0.0560

*The Sr^{2+} sites (4*e*, 6*g*) in (Sr, H)-GTS with the cubic $\boldsymbol{P\bar{4}3m}$ structure determined from the single-crystal X-ray structural analysis (Spiridonova et al., 2011) were assumed as possible occupied sites of Ba^{2+} in Ba^{2+}-exchanged Na-GTS (x = 0.86) with the psuedocubic structure.

Table 6-12. Cation-distribution models of Sm^{3+}- and Eu^{3+}-exchanged Na-GTS (x = 1.0 and x = 1.0).

Models	Site occupancy factors of Sm^{3+} and Eu^{3+}	
	4*e* site*	6*g* site*
A	0.333	0
B	0	0.222
C	0.133	0.133

*The Sr^{2+} sites (4*e*, 6*g*) in (Sr, H)-GTS with the cubic $\boldsymbol{P\bar{4}3m}$ structure determined from the single-crystal X-ray structural analysis (Spiridonova et al., 2011) were assumed as possible occupied sites of Sm^{3+} and Eu^{3+} in Sm^{3+}- and Eu^{3+}-exchanged Na-GTS (x = 1.0 and x = 1.0) with the psuedocubic structure.

Table 6-13. Cation-distribution models of Er^{3+}-exchanged Na-GTS (x = 0.96).

Models	Site occupancy factors of Er^{3+}			
	4*e* site*	6*g* site*	4*e* site*	6*g* site*
	Er^{3+}		Na^{+}	
A	0.320	0	0.016	0.016
B	0	0.213	0.016	0.016
C	0.128	0.128	0.016	0.016

*The Sr^{2+} sites (4*e*, 6*g*) in (Sr, H)-GTS with the cubic $\boldsymbol{P\bar{4}3m}$ structure determined from the single-crystal X-ray structural analysis (Spiridonova et al., 2011) were assumed as possible occupied sites of Er^{3+} in Er^{3+}-exchanged Na-GTS (x = 0.96) with the psuedocubic structure.

Table 6-14. Cation-distribution models of Yb^{3+}-exchanged Na-GTS (x = 0.7).

Models	Site occupancy factors of Yb^{3+}			
	4*e* site*	6*g* site*	4*e* site*	6*g* site*
	Yb^{3+}		Na^{+}	
A	0.233	0	0.12	0.12
B	0	0.156	0.12	0.12
C	0.093	0.093	0.12	0.12

*The Sr^{2+} sites (4*e*, 6*g*) in (Sr, H)-GTS with the cubic $\boldsymbol{P\bar{4}3m}$ structure determined from the single-crystal X-ray structural analysis (Spiridonova et al., 2011) were assumed as possible occupied sites of Yb^{3+} in Yb^{3+}-exchanged Na-GTS (x = 0.7) with the psuedocubic structure.

Table 6-15. Cation-distribution models of La^{3+}-exchanged Na-GTS (x = 0.34).

Models	Site occupancy factors of La^{3+}			
	4*e* site*	6*g* site*	4*e* site*	6*g* site*
	La^{3+}		Na^{+}	
A	0.113	0	0.264	0.264
B	0	0.076	0.264	0.264
C	0.045	0.045	0.264	0.264

*The Sr^{2+} sites (4*e*, 6*g*) in (Sr, H)-GTS with the cubic $\boldsymbol{P\bar{4}3m}$ structure determined from the single-crystal X-ray structural analysis (Spiridonova et al., 2011) were assumed as possible occupied sites of La^{3+} in La^{3+}-exchanged Na-GTS (x = 0.34) with the psuedocubic structure.

Table 6-16. Cation-distribution models of Cs^{+}, Sr^{2+}-exchanged Na-GTS (x = 0.36, z = 0.59).

Models	Site occupancy factors of Cs^{+}, Sr^{2+}					
	4*e* site*	6*g* site*	4*e* site*	6*g* site*	4*e* site*	6*g* site*
	Cs^{+}		Sr^{2+}		Na^{+}	
A-1	0.357	0	0.295	0	0.0212	0.0212
A-2	0.357	0	0	0.197	0.0212	0.0212
A-3	0.357	0	0.118	0.118	0.0212	0.0212

*The Sr^{2+} sites (4*e*, 6*g*) in (Sr, H)-GTS with the cubic $\boldsymbol{P\bar{4}3m}$ structure determined from the single-crystal X-ray structural analysis (Spiridonova et al., 2011) were assumed as possible occupied sites of Cs^{+}, Sr^{2+} in Cs^{+}, Sr^{2+}-exchanged Na-GTS (x = 0.36, z = 0.59) with the psuedocubic structure.

Table 6-17. Cation-distribution models of Cs^+, Sr^{2+}-exchanged Na-GTS (x = 0.36, z = 0.59).

Models	Site occupancy factors of Cs^+, Sr^{2+}					
	4*e* site*	6*g* site*	4*e* site*	6*g* site*	4*e* site*	6*g* site*
	Cs^+		Sr^{2+}		Na^+	
B-1	0	0.238	0.295	0	0.0212	0.0212
B-2	0	0.238	0	0.197	0.0212	0.0212
B-3	0	0.238	0.118	0.118	0.0212	0.0212

*The Sr^{2+} sites (4*e*, 6*g*) in (Sr, H)-GTS with the cubic $\boldsymbol{P\bar{4}3m}$ structure determined from the single-crystal X-ray structural analysis (Spiridonova et al., 2011) were assumed as possible occupied sites of Cs^+, Sr^{2+} in Cs^+, Sr^{2+}-exchanged Na-GTS (x = 0.36, z = 0.59) with the psuedocubic structure.

Table 6-18. Cation-distribution models of Cs^+, Sr^{2+}-exchanged Na-GTS (x = 0.36, z = 0.59).

Models	Site occupancy factors of Cs^+, Sr^{2+}					
	4*e* site*	6*g* site*	4*e* site*	6*g* site*	4*e* site*	6*g* site*
	Cs^+		Sr^{2+}		Na^+	
C-1	0.1428	0.1428	0.295	0	0.0212	0.0212
C-2	0.1428	0.1428	0	0.197	0.0212	0.0212
C-3	0.1428	0.1428	0.118	0.118	0.0212	0.0212

*The Sr^{2+} sites (4*e*, 6*g*) in (Sr, H)-GTS with the cubic $\boldsymbol{P\bar{4}3m}$ structure determined from the single-crystal X-ray structural analysis (Spiridonova et al., 2011) were assumed as possible occupied sites of Cs^+, Sr^{2+} in Cs^+, Sr^{2+}-exchanged Na-GTS (x = 0.36, z = 0.59) with the psuedocubic structure.

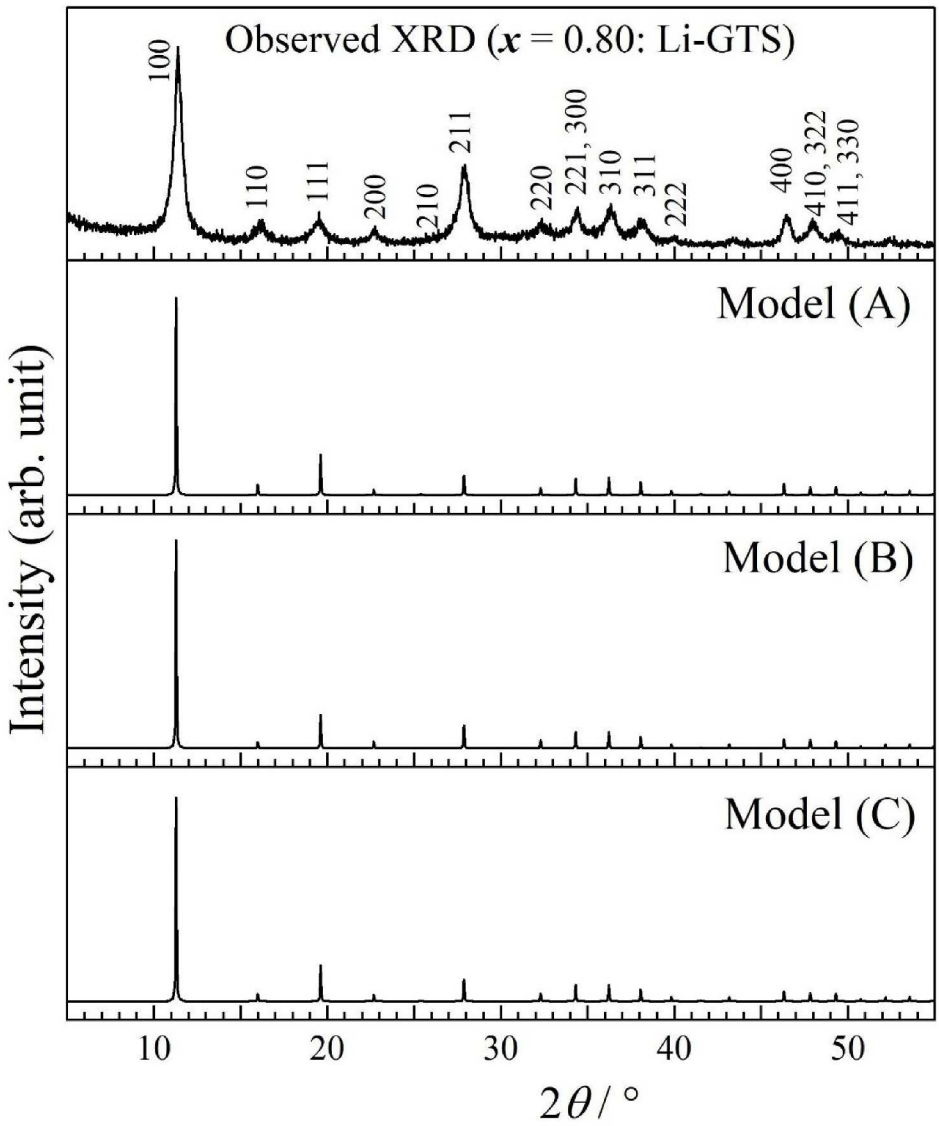


Figure 6-1. Comparison of the observed XRD patterns of the present Li^+-exchanged Na-GTS (x = 0.80) with their simulated ones from the cation-distribution models (A), (B) and (C) in table 6-3. The simulations of XRD patterns were performed using the program Powder Cell (Kraus and Nolze, 1996). The diffraction indices are labeled assuming the pseudocubic structure.

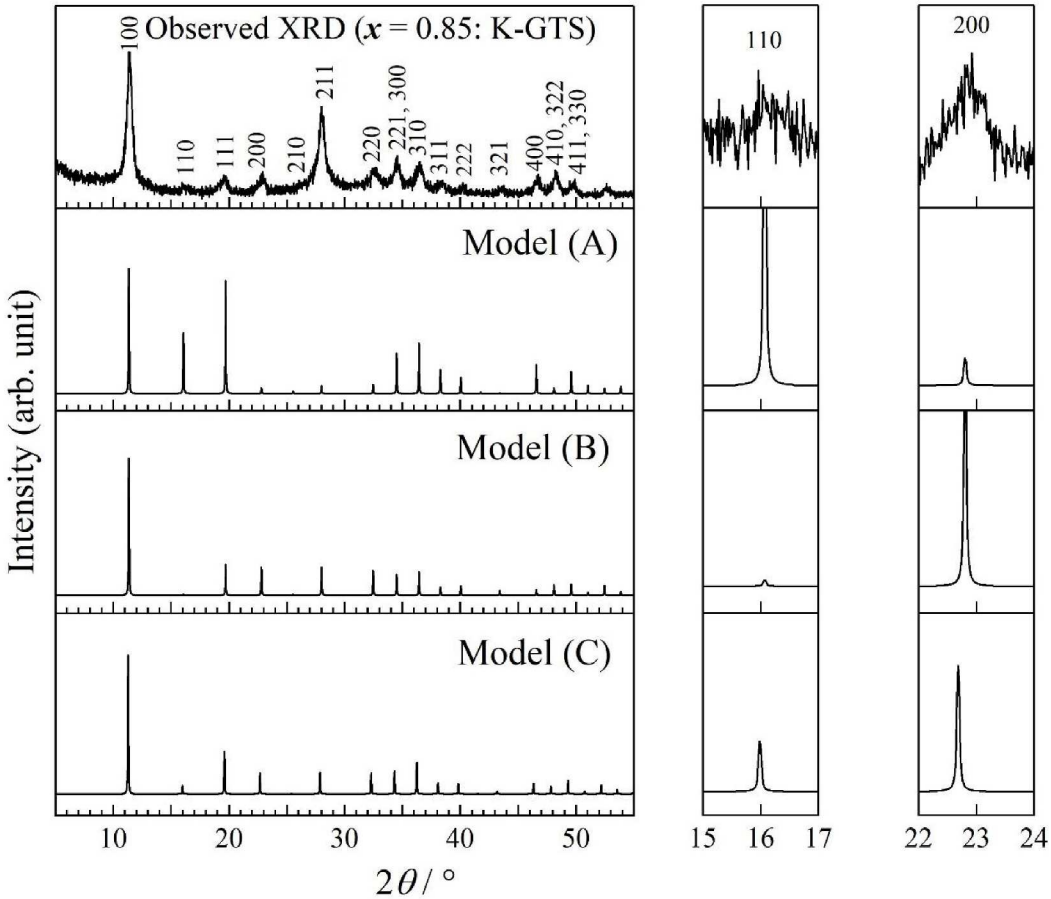


Figure 6-2. Comparison of the observed XRD patterns of the present K^+-exchanged Na-GTS (x = 0.85) with their simulated ones from the cation-distribution models (A), (B) and (C) in table 6-4. The simulations of XRD patterns were performed using the program Powder Cell (Kraus and Nolze, 1996). The diffraction indices are labeled assuming the pseudocubic structure.

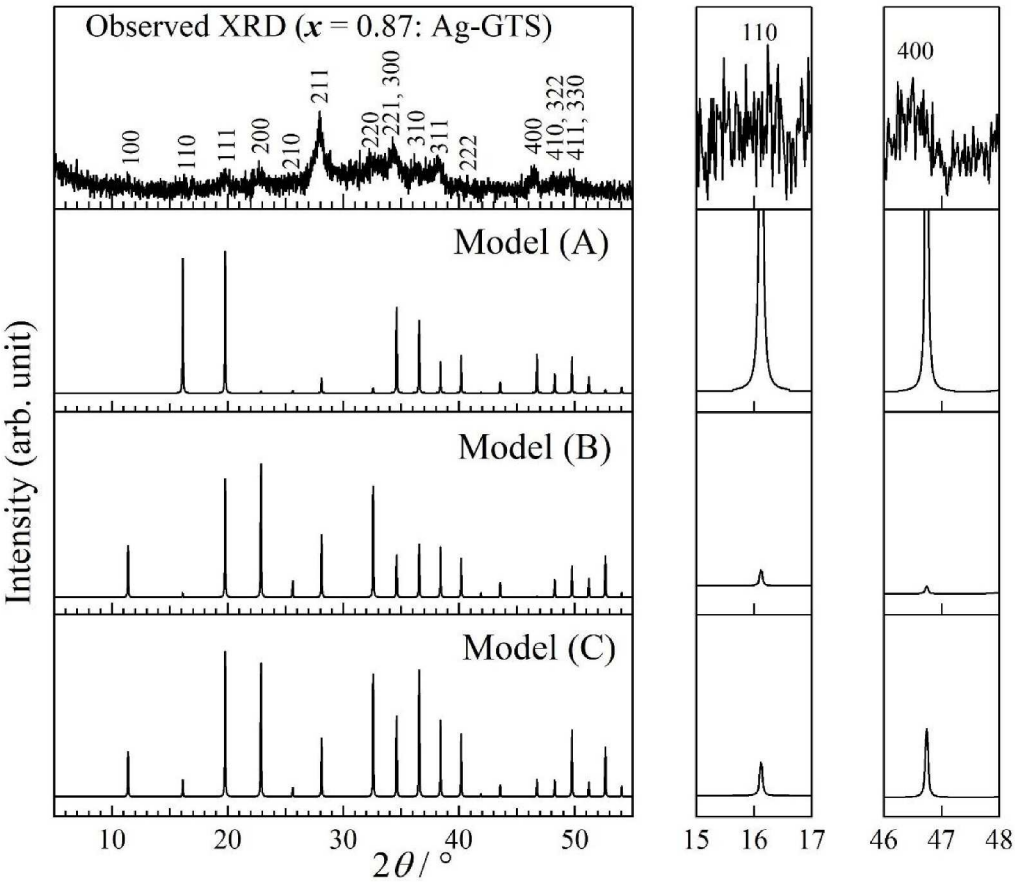


Figure 6-3. Comparison of the observed XRD patterns of the present Ag^+ -exchanged Na-GTS (x = 0.87) with their simulated ones from the cation-distribution models (A), (B) and (C) in table 6-5. The simulations of XRD patterns were performed using the program Powder Cell (Kraus and Nolze, 1996). The diffraction indices are labeled assuming the pseudocubic structure.

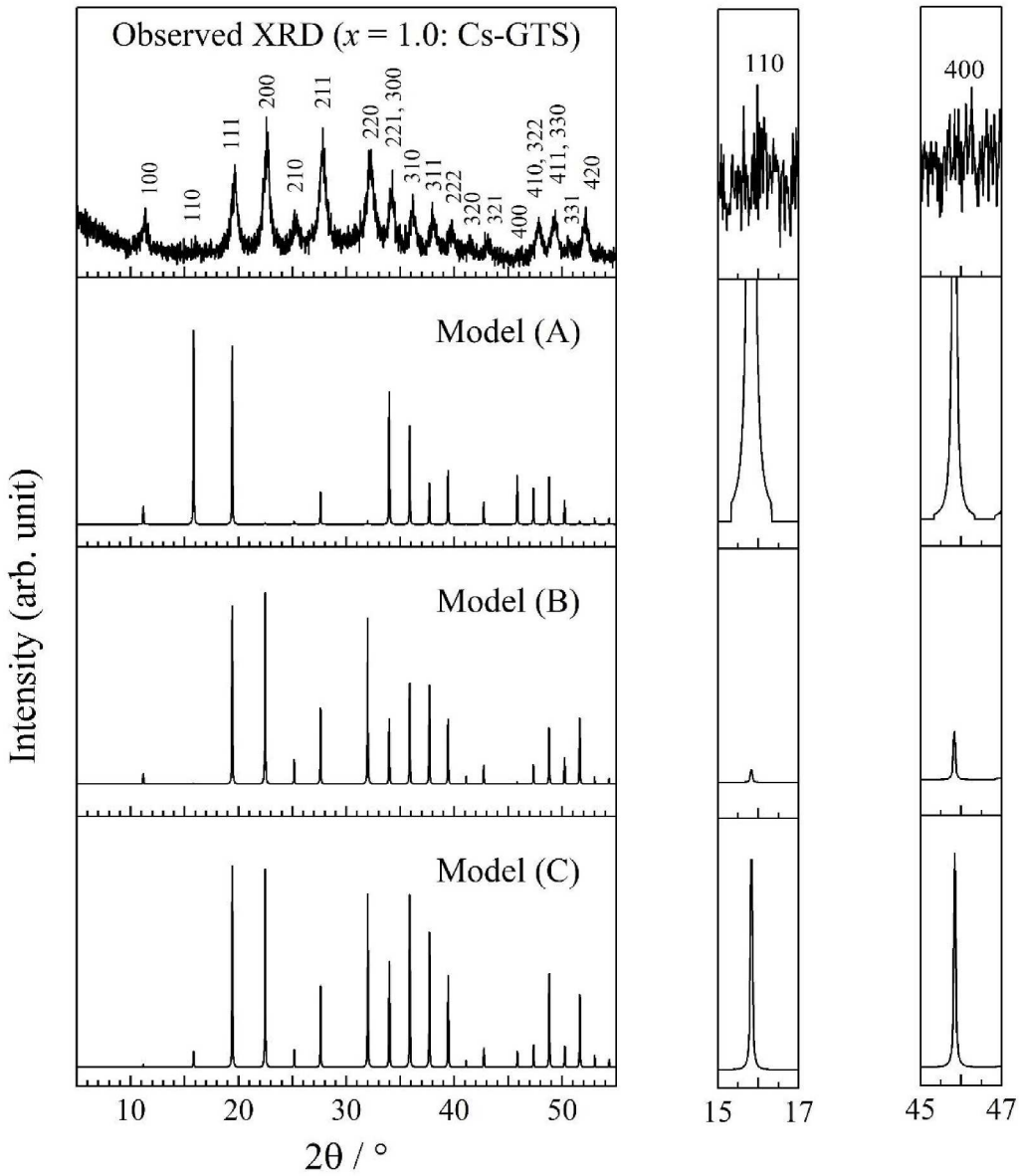


Figure 6-4. Comparison of the observed XRD patterns of the present Cs^+-exchanged Na-GTS (x = 1.0) with their simulated ones from the cation-distribution models (A), (B) and (C) in table 6-6. The simulations of XRD patterns were performed using the program Powder Cell (Kraus and Nolze, 1996). The diffraction indices are labeled assuming the pseudocubic structure.

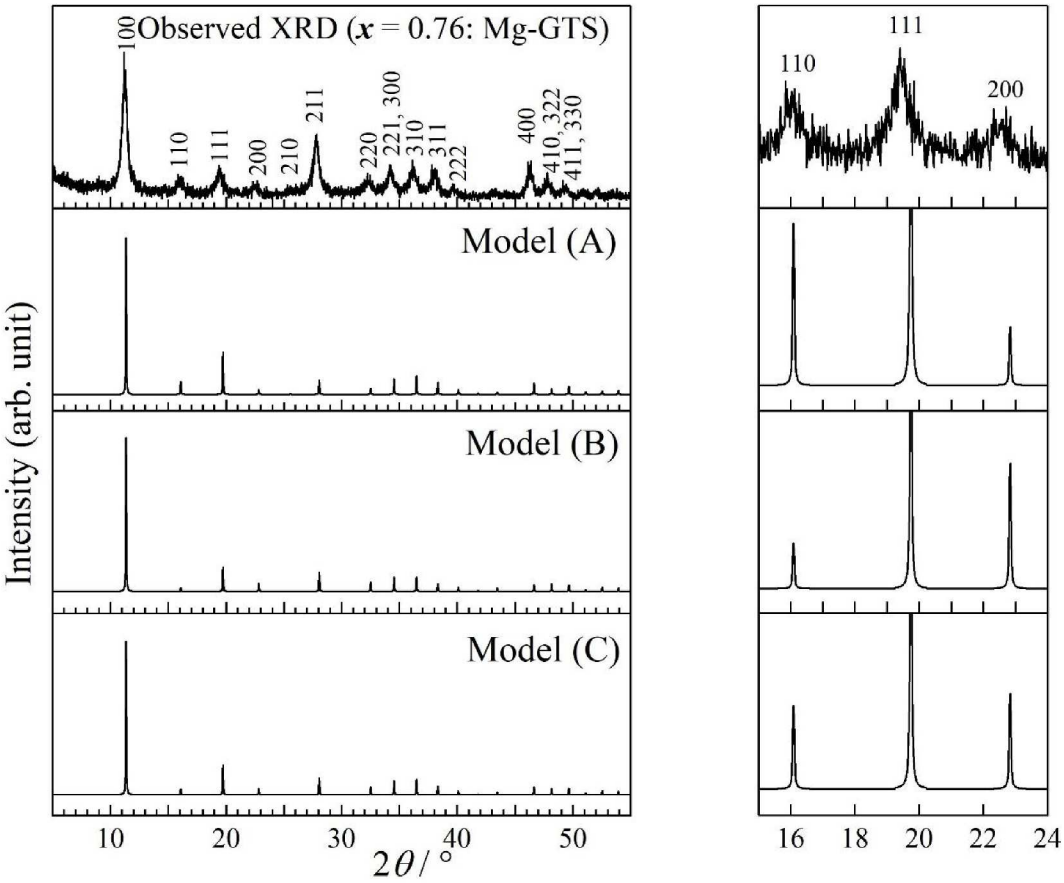


Figure 6-5. Comparison of the observed XRD patterns of the present Mg^{2+}-exchanged Na-GTS (x =0.76) with their simulated ones from the cation-distribution models (A), (B) and (C) in table 6-7. The simulations of XRD patterns were performed using the program Powder Cell (Kraus and Nolze, 1996). The diffraction indices are labeled assuming the pseudocubic structure.

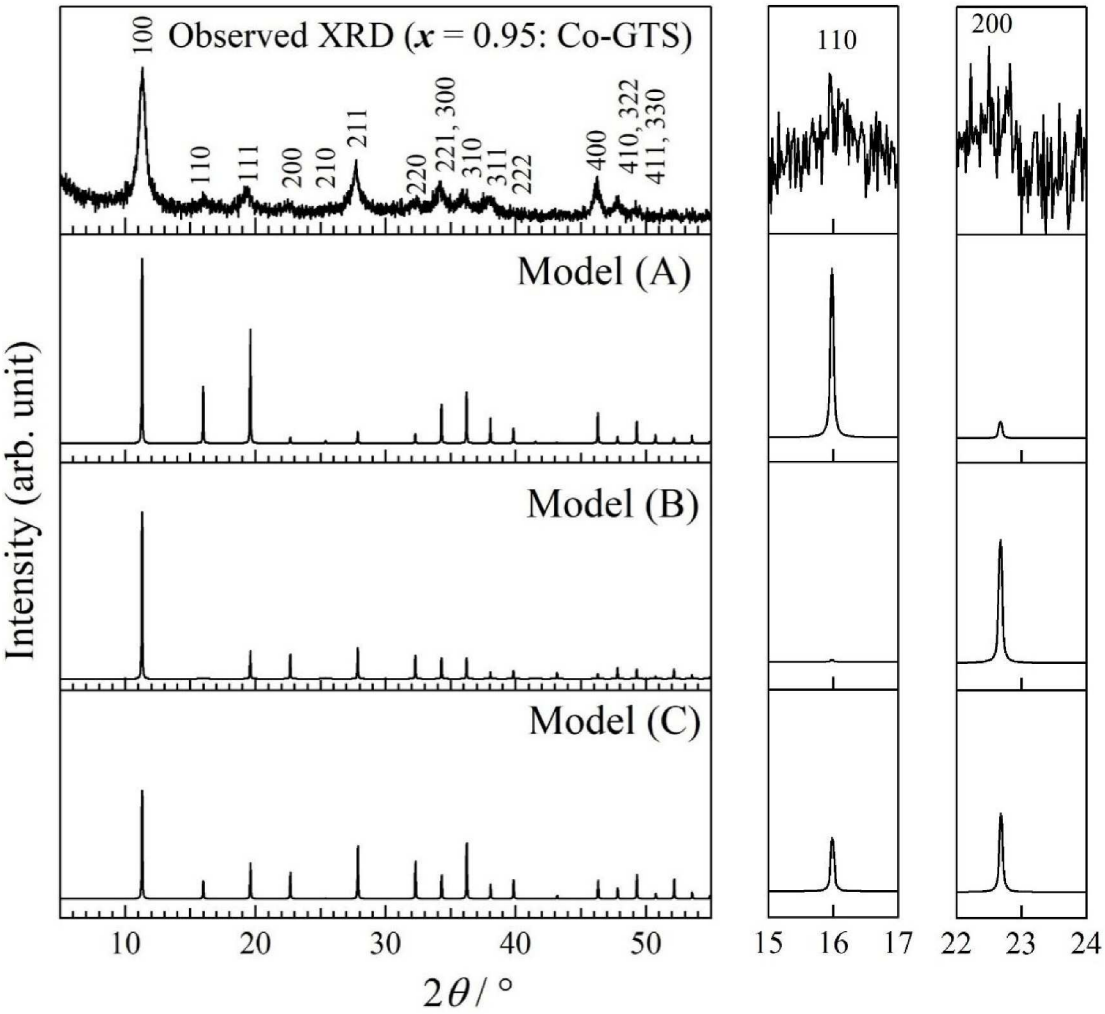


Figure 6-6. Comparison of the observed XRD patterns of the present Ni^{2+}-exchanged Na-GTS (x = 0.95) with their simulated ones from the cation-distribution models (A), (B) and (C) in table 6-8. The simulations of XRD patterns were performed using the program Powder Cell (Kraus and Nolze, 1996). The diffraction indices are labeled assuming the pseudocubic structure.

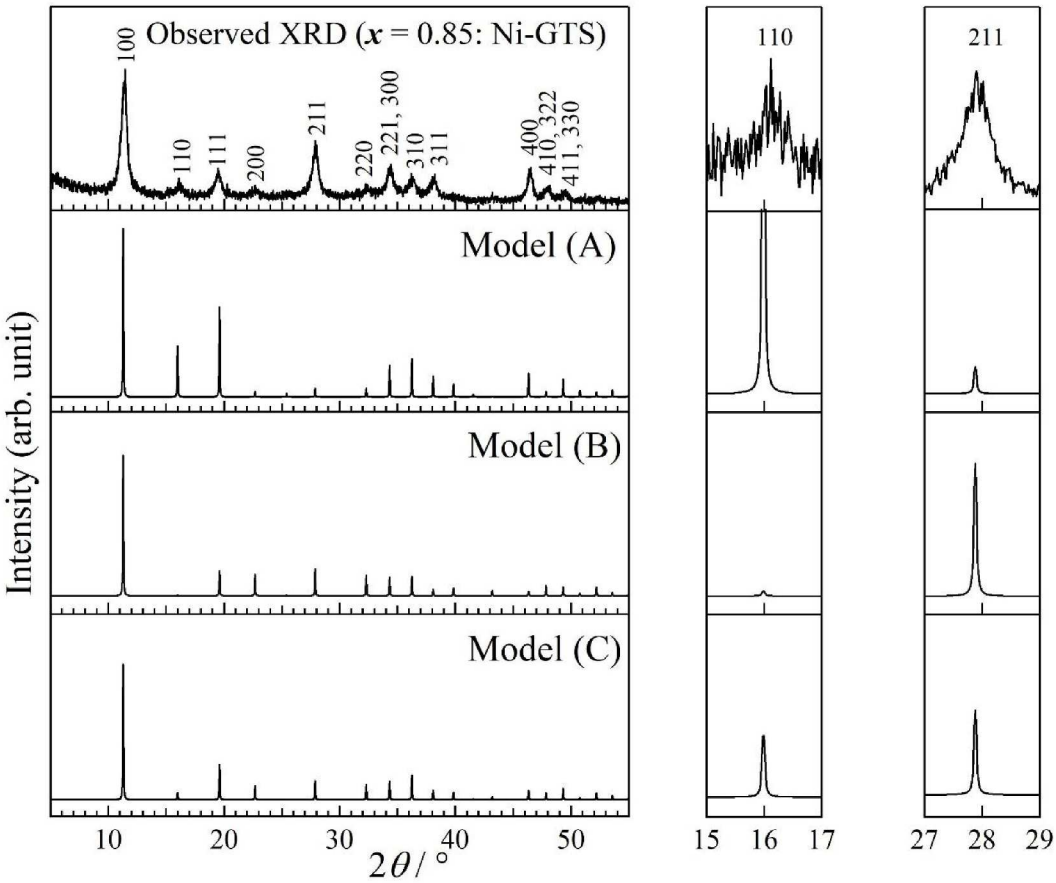


Figure 6-7. Comparison of the observed XRD patterns of the present Ni^{2+}-exchanged Na-GTS (x =0.85) with their simulated ones from the cation-distribution models (A), (B) and (C) in table 6-9. The simulations of XRD patterns were performed using the program Powder Cell (Kraus and Nolze, 1996). The diffraction indices are labeled assuming the pseudocubic structure.

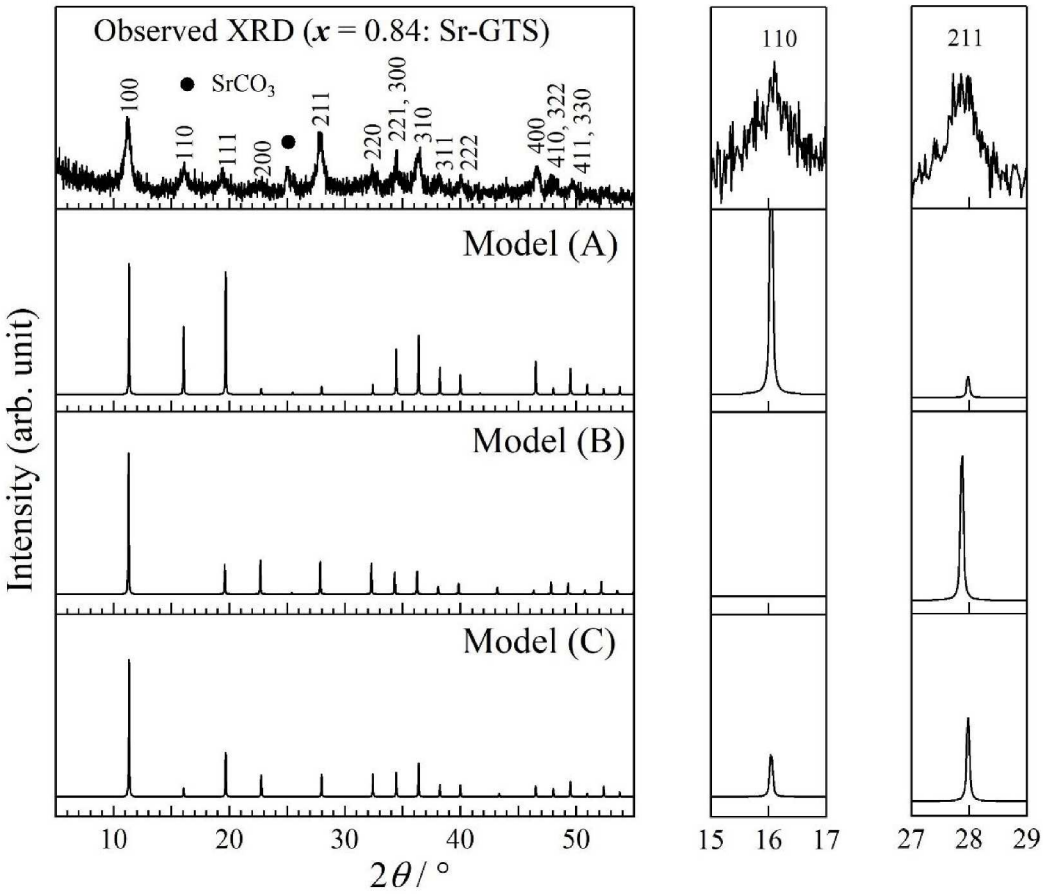


Figure 6-8. Comparison of the observed XRD patterns of the present Sr^{2+}-exchanged Na-GTS (x = 0.84) with their simulated ones from the cation-distribution models (A), (B) and (C) in table 6-10. The simulations of XRD patterns were performed using the program Powder Cell (Kraus and Nolze, 1996). The diffraction indices are labeled assuming the pseudocubic structure.

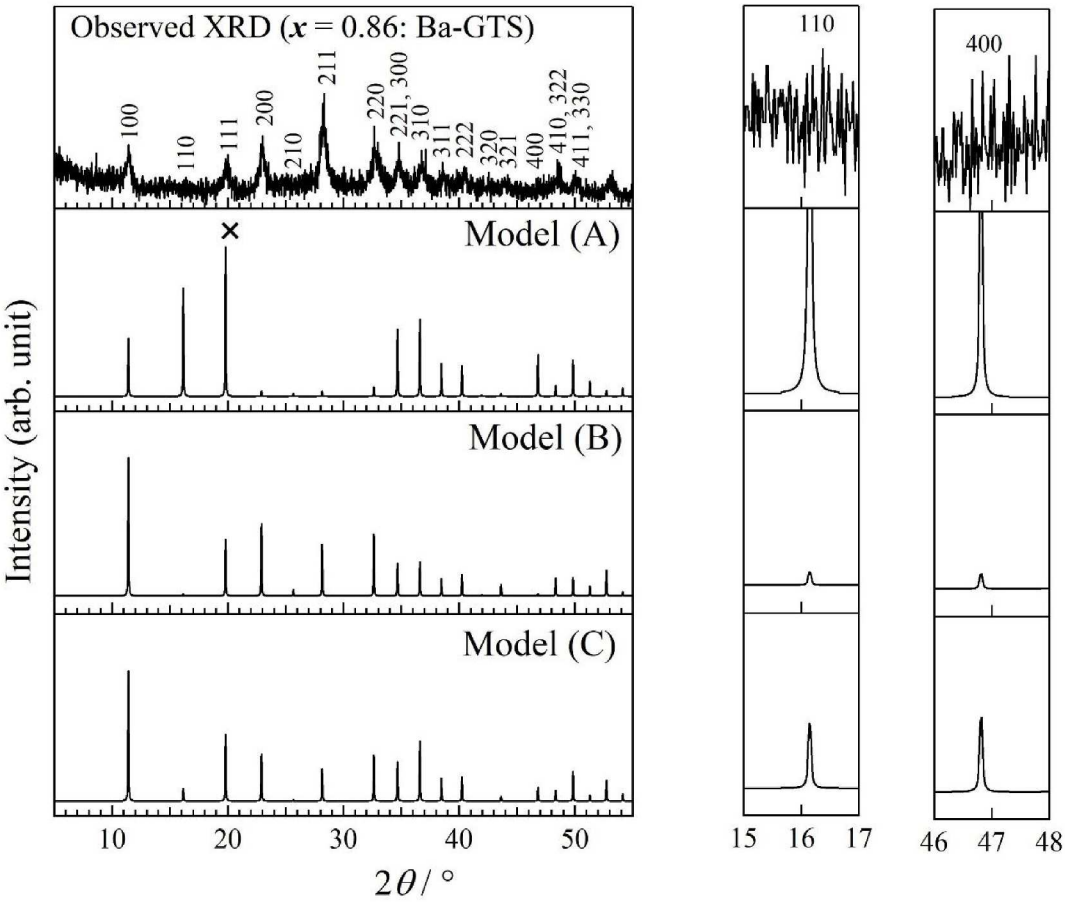


Figure 6-9. Comparison of the observed XRD patterns of the present Ba^{2+}-exchanged Na-GTS (x = 0.86) with their simulated ones from the cation-distribution models (A), (B) and (C) in table 6-11. The simulations of XRD patterns were performed using the program Powder Cell (Kraus and Nolze, 1996). The diffraction indices are labeled assuming the pseudocubic structure.

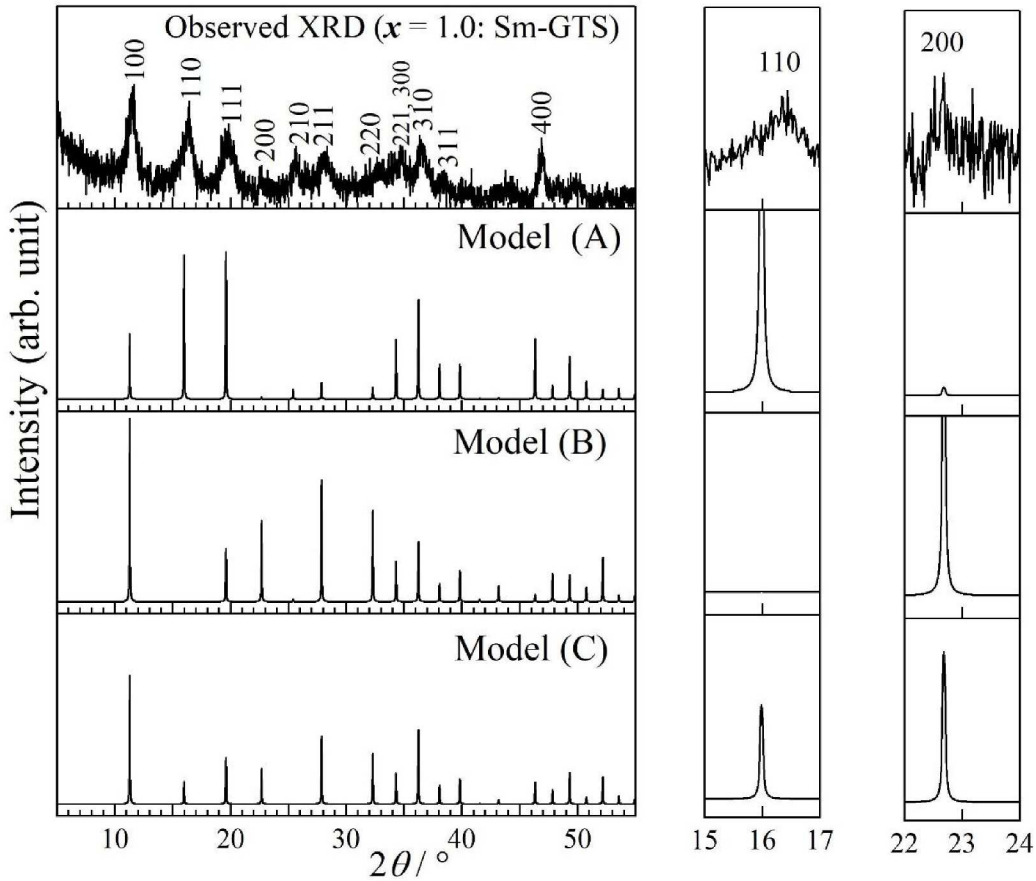


Figure 6-10. Comparison of the observed XRD patterns of the present Sm^{3+}-exchanged Na-GTS (x = 1.0) with their simulated ones from the cation-distribution models (A), (B) and (C) in table 6-12. The simulations of XRD patterns were performed using the program Powder Cell (Kraus and Nolze, 1996). The diffraction indices are labeled assuming the pseudocubic structure.

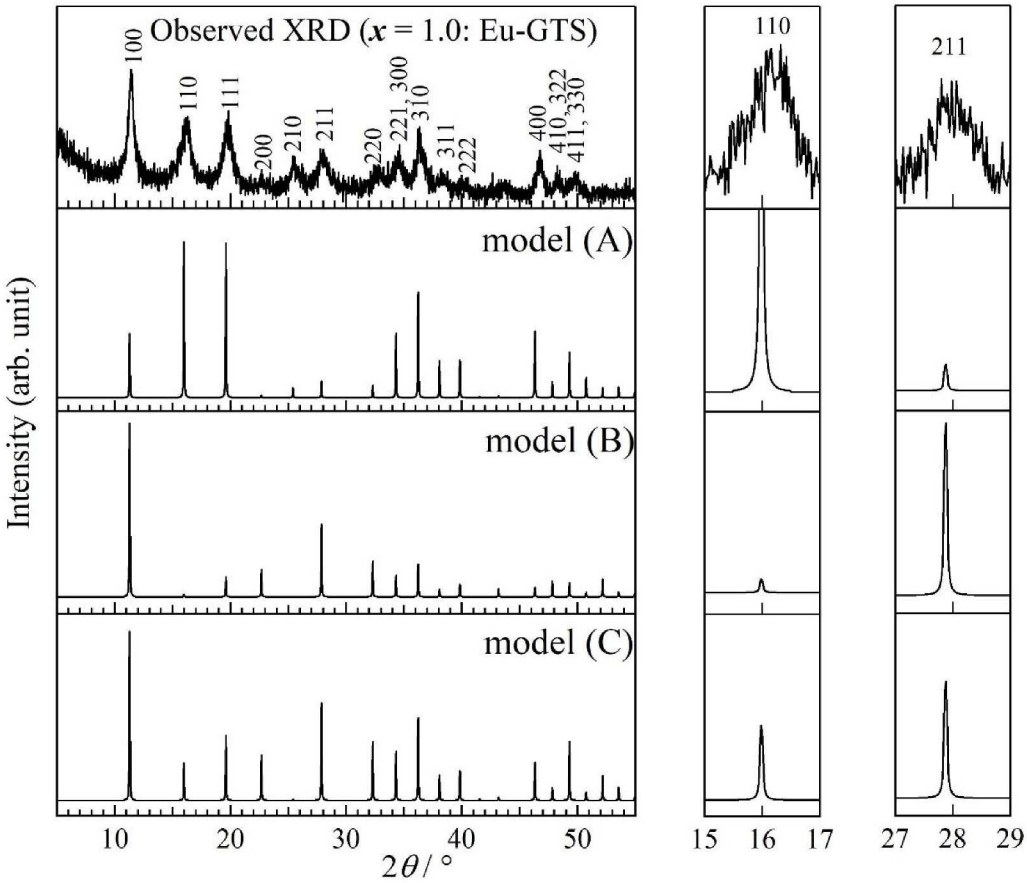


Figure 6-11. Comparison of the observed XRD patterns of the present Eu^{3+}-exchanged Na-GTS (x = 1.0) with their simulated ones from the cation-distribution models (A), (B) and (C) in table 6-12. The simulations of XRD patterns were performed using the program Powder Cell (Kraus and Nolze, 1996). The diffraction indices are labeled assuming the pseudocubic structure.

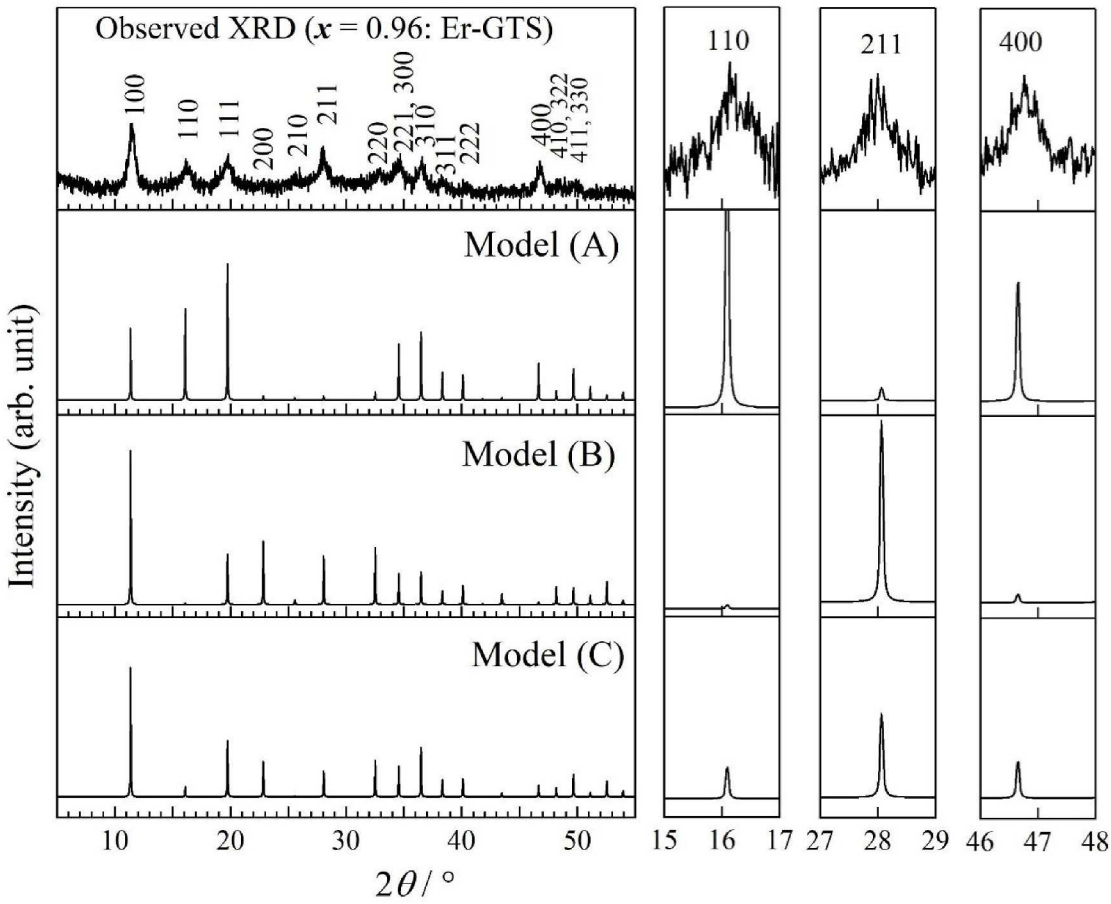


Figure 6-12. Comparison of the observed XRD patterns of the present Er^{3+}-exchanged Na-GTS (x = 0.96) with their simulated ones from the cation-distribution models (A), (B) and (C) in table 6-13. The simulations of XRD patterns were performed using the program Powder Cell (Kraus and Nolze, 1996). The diffraction indices are labeled assuming the pseudocubic structure.

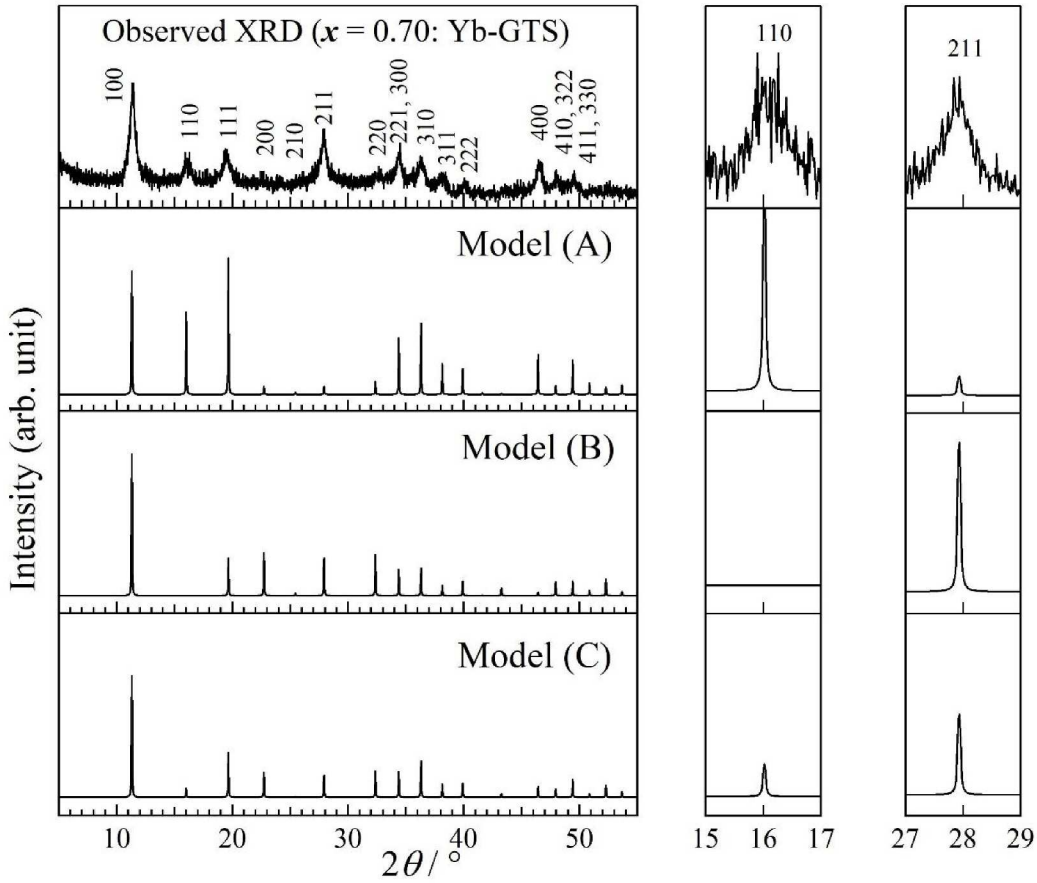


Figure 6-13. Comparison of the observed XRD patterns of the present Yb^{3+}-exchanged Na-GTS (x = 0.7) with their simulated ones from the cation-distribution models (A), (B) and (C) in table 6-14. The simulations of XRD patterns were performed using the program Powder Cell (Kraus and Nolze, 1996). The diffraction indices are labeled assuming the pseudocubic structure.

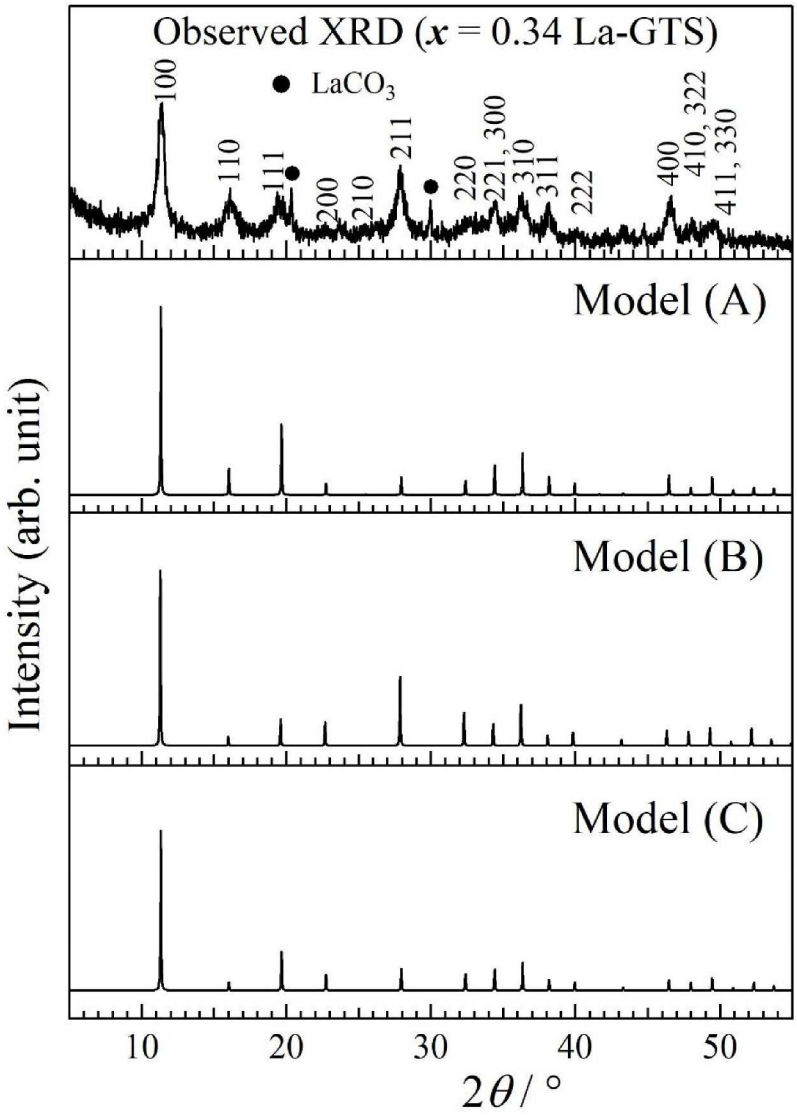


Figure 6-14. Comparison of the observed XRD patterns of the present La^{3+}-exchanged Na-GTS (x = 0.34) with their simulated ones from the cation-distribution models (A), (B) and (C) in table 6-15. The simulations of XRD patterns were performed using the program Powder Cell (Kraus and Nolze, 1996). The diffraction indices are labeled assuming the pseudocubic structure. d assuming the pseudocubic structure.

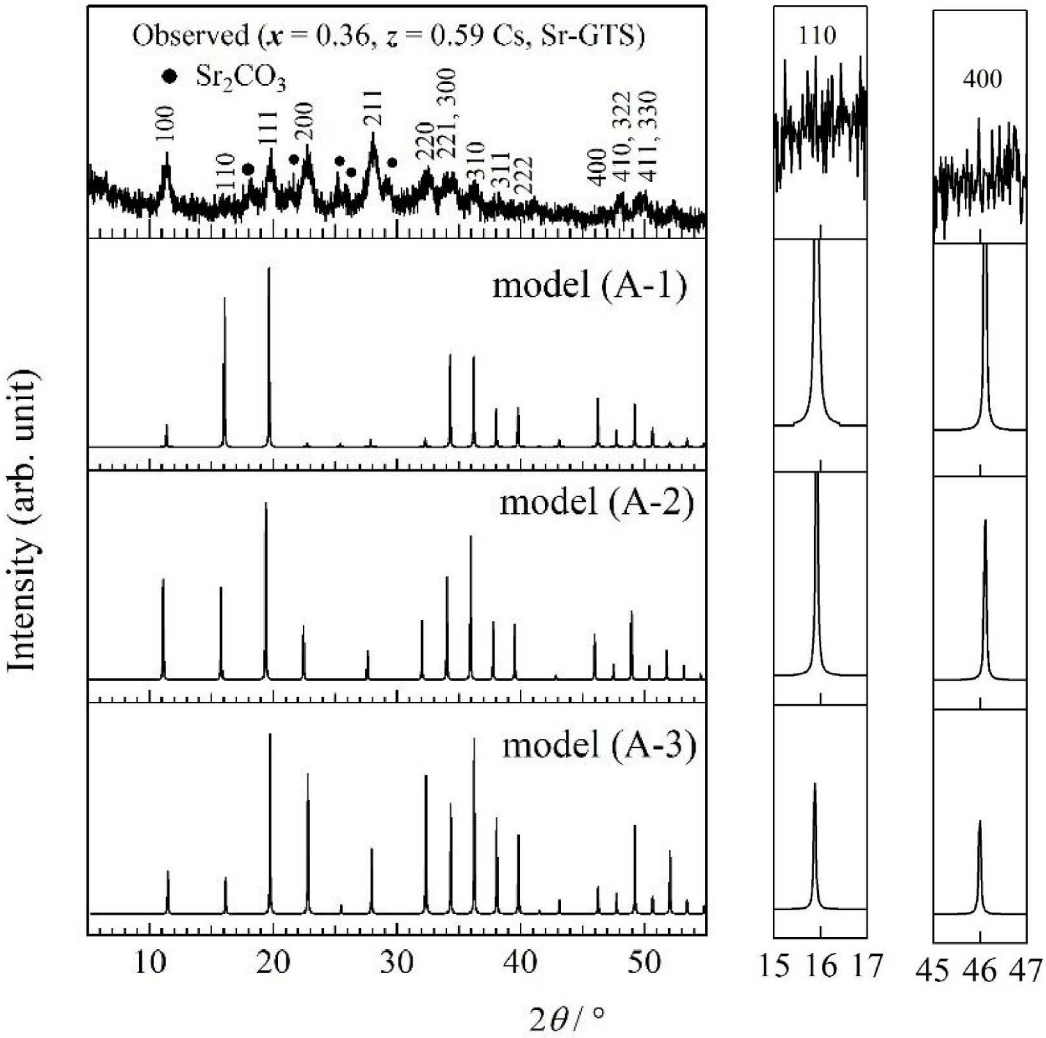


Figure 6-15. Comparison of the observed XRD patterns of the present Cs^{3+}, Sr^{2+}-exchanged Na-GTS (x = 0.36, z = 0.59) with their simulated ones from the cation-distribution models (A-1), (A-2) and (A-3) in Table 6-16. The simulations of XRD patterns were performed using the program Powder Cell (Kraus and Nolze, 1996). The diffraction indices are labeled assuming the pseudocubic structure.

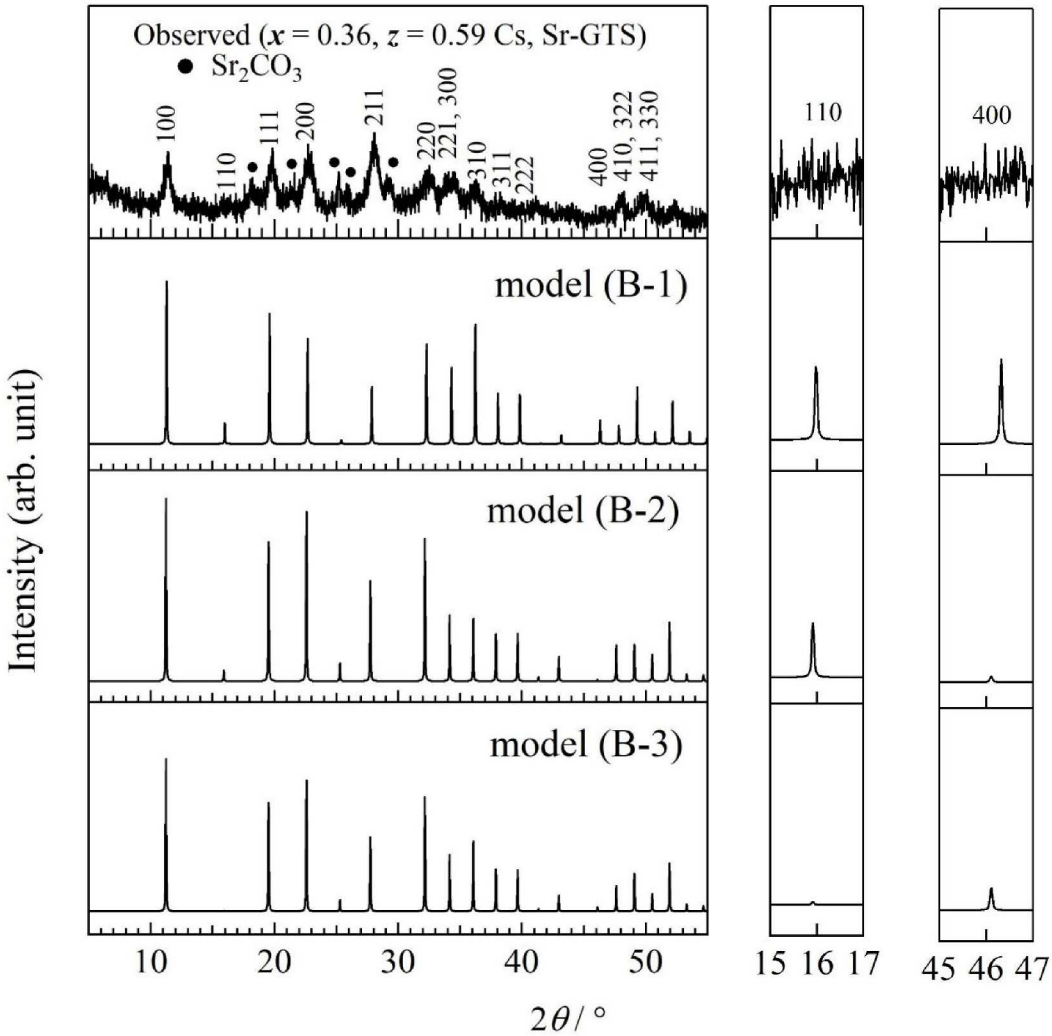


Figure 6-16. Comparison of the observed XRD patterns of the present Cs^{3+}, Sr^{2+}-exchanged Na-GTS (x = 0.36, z = 0.59) with their simulated ones from the cation-distribution models (B-1), (B-2) and (B-3) in Table 6-17. The simulations of XRD patterns were performed using the program Powder Cell (Kraus and Nolze, 1996). The diffraction indices are labeled assuming the pseudocubic structure.

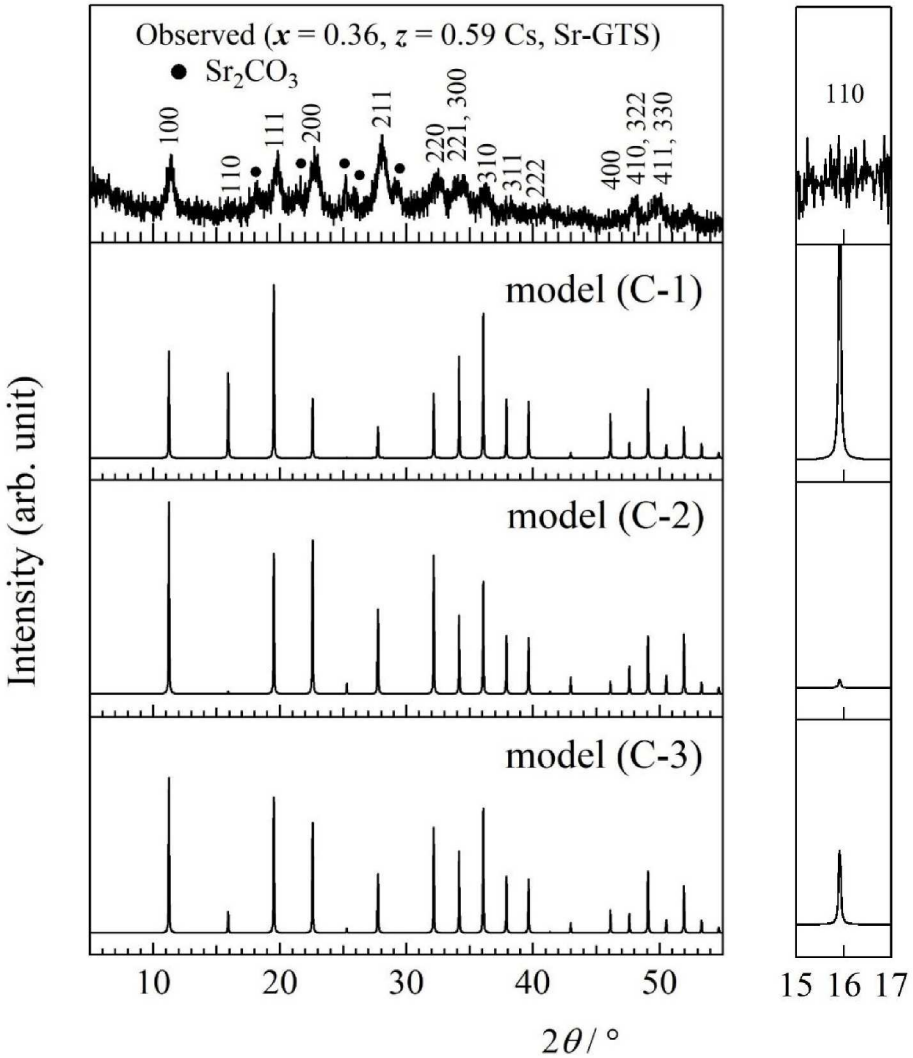


Figure 6-17. Comparison of the observed XRD patterns of the present Cs^{3+}, Sr^{2+}-exchanged Na-GTS (x = 0.36, z = 0.59) with their simulated ones from the cation-distribution models (C-1), (C-2) and (C-3) in Table 6-18. The simulations of XRD patterns were performed using the program Powder Cell (Kraus and Nolze, 1996). The diffraction indices are labeled assuming the pseudocubic structure.

第七章

総　括

第七章　総括

本研究では、マイクロポーラス結晶として種々のゼオライト化合物と多孔性珪チタン酸塩を取り上げ、各種イオン交換実験・化学分析・熱測定・X 線回折法による結晶構造評価を主な研究手法として、これらマイクロポーラス結晶の蓄熱剤や放射性元素除去剤としての性能評価とその結晶構造的要因を目的として研究を遂行した。本研究で得られた成果の要約を各章ごとに以下にまとめる。

- **第一章**では、序章として、本研究で取り上げたゼオライトや多孔性珪チタン酸塩を例として、マイクロポーラス結晶の結晶構造的特徴と機能性について概観し、本研究の背景を踏まえて、研究の目的と意義を明らかにした。

- **第二章**では、原子吸光法および炎光法を用いたマイクロポーラス結晶の化学分析精度向上に関する研究を行った。A 型ゼオライトをはじめ種々のマイクロポーラス結晶がもつ様々な特性は、イオン交換量に大きく依存するため、精密な組成分析が必要である。無機化合物の組成分析には、電子線プローブマイクロアナライザー（EPMA）による非破壊分析が一般的であるが、マイクロポーラス結晶の場合、EPMA では電子線照射によって測定試料が大きなダメージを受けて正確な分析が困難である。そのため、本研究では、原子吸光法および炎光法による湿式分析を用いた。特に、ゼオライトなど天然のマイクロポーラス結晶のように多種元素が共存する系の分析には、原子吸光法が極めて有効である。しかし、分析結果から求めた電荷バランスが満足されないなど、共存する元素間の干渉効果が問題となる場合も多い。この問題を克服すべく、試料の構成元素に応じて測定溶液濃度、試料の溶解に用いた酸濃度および干渉抑制剤の検討を行った。その結果、原子吸光法における Al と Si の分析では、標準液と試料水溶液中のフッ化水素酸（HF）濃度を等しくする必要があった。炎光法における K の

分析では、試料溶液と標準液の Si 濃度を等しくする必要があった。これらを考慮した結果、高精度で信頼性の高い分析値を得るための分析手法の確立に成功した。この分析手法の確立により、次章以降の研究成果につながった。

- **第三章**では、ゼオライトの新たな用途として、それを蓄熱剤（熱交換剤）に用いたヒートポンプシステムの実用化に向けて、Na-A 型ゼオライト（$Na_4Al_4Si_4O_{16}\cdot 9H_2O$）やチャバサイト（$K_{12}Al_{12}Si_{24}O_{72}\cdot yH_2O$）、さらに日本で多く産出し安価な天然ゼオライトのクリノプチロライト［$(Na, K, Mg, Ca)_6Al_6Si_{30}O_{72}\cdot yH_2O$］などを取り上げ、これらの各種陽イオン交換実験から蓄熱剤として最適な陽イオン交換体の探索とその特性評価を行った。ゼオライトの蓄熱能力に相当する熱交換容量は水和量と水和エンタルピーに依存するので、両者の測定から熱交換容量を見積った。その結果、Mg^{2+}交換 Na-A 型ゼオライト（$Na_{4(1-x)}Mg_{2x}Al_4Si_4O_{16}\cdot yH_2O$）のうち Mg^{2+}交換率 $x = 0.89$ の試料（Mg0.89-A）が他のゼオライトと比べてかなり高い性能をもつことを明らかにした。特に、150～200 ℃では極めて高い熱交換容量を示すことから、Mg0.89-A を蓄熱剤として用いたヒートポンプシステムを構築できれば、現在ほとんど利用されることなく廃棄されている工場排熱や太陽熱のような 200 ℃以下の比較的低温の熱源を有効利用できる可能性を示した。

- **第四章**では、ゼオライト類似構造をもつ GTS 型多孔性珪チタン酸塩を取り上げ、その合成条件と蓄熱剤への応用の可能性について検討した。本章では、細孔内の交換性陽イオンが Na^+の場合（Na-GTS）、K^+の場合（K-GTS）、Na^+・K^+・H^+の混合型（Na, K, H-GTS）の場合を取り上げ、各試料の単一相を合成するための最適条件を見出した。これら合成粉末試料の TG 測定を行った結果、Na-GTS 粉末試料 1 式量中には約 14.3 分子の水分子が含まれており、A 型ゼオライトと匹敵する高い含水率を示したことから、Na-GTS が高い熱交換能力をもつ

可能性があると考え、その水和熱測定を行った。Na-GTS に含有する約 14.3 分子のうち約 10.3 分子の水分子が真空排気中 120 ℃で脱離し、水和熱測定の過程でその試料を水和処理した結果、約 6.1 分子の水分子しか復水できず、一旦脱離した水分子は水和後に完全には試料中に復水しないことが分かった。交換性陽イオン Na^+1 個には水 6 分子が配位しているという既報の結果を考慮すると、この結果は、合成した Na-GTS 粉末試料には次の 3 種類の状態の水が存在することを示唆している：①真空排気中 120 ℃以上で脱離した結合力の比較的強い水分子で、交換性陽イオン Na^+に配位している水約 4 分子；②真空排気中 120 ℃以下で脱離した結合力の比較的弱い水で、Na^+に配位している水約 2 分子に加え、Na^+に配位せずに細孔内でフレームワーク酸素と水素結合した水約 4.1 分子；③同じく真空排気中 120 ℃以下で脱離した水で、ナノ結晶粒子間に毛管凝縮あるいは表面吸着した水約 4.2 分子。真空排気 120 ℃まで細孔内に吸着していた水（上記②に対応する水）の水和エンタルピーは約 55 kJ/mol であり、粉末試料中に含まれている水のすべてが細孔内に吸着されている Na-A 型ゼオライトの値（約 63 kJ/mol）と同程度であった。これは、Na-GTS 粉末試料において上記③に対応する水の存在の妥当性を示している。このように細孔内に吸着されていない水が約 30%含まれている Na-GTS 粉末試料は、Na-A 型ゼオライトと比較して実質的な含水率が低いことがわかった。求めた水和量と水和熱から実質的な熱交換容量を計算すると、脱水温度 100 ℃における熱交換容量は、Na-GTS では 382 kJ/kg、Mg0.89-A では 557 kJ/kg であり、前者は後者よりも蓄熱能力がかなり低いことがわかった。このように、Na-GTS は蓄熱剤として最適とは言えないことがわかった。

- **第五章**では、下記の各陽イオンに対する Na-GTS の陽イオン交換特性とそれに伴う含水量および結晶構造的変化について調べた。

  1 価の陽イオン：Li^+，K^+，Ag^+，Cs^+

  2 価の陽イオン：Mg^{2+}，Co^{2+}，Ni^{2+}，Sr^{2+}，Ba^{2+}

3 価の陽イオン：Sm^{3+}，Er^{3+}，Eu^{3+}，La^{3+}，Yb^{3+}

Ag^{+}交換においては $AgNO_3$ 水溶液中、他の陽イオンにおいてはその塩化物水溶液中で振とう処理を行うことによって陽イオン交換を行った。陽イオン交換実験は、25～80 °C の各振とう処理温度のもとで行われ、0.01～7.87 mol/L の各水溶液濃度におけるイオン交換率の変化を調べた。その結果、放射性元素として問題になっている Cs^{+}と Sr^{2+}に関しても、最大でそれぞれ 100%と 84%という高い交換率を示したことから、Na-GTS は Cs^{+}と Sr^{2+}の両者に極めて有効な放射性元素除去剤となり得ることを見出した。さらに、ここで検討した他のほとんどの陽イオンについても最大で約 80%以上の高い交換率を示し、特に 3 価の希土類イオンについては最大でほぼ 100%に近い極めて高い交換率を示すことがわかった。このように、Na-GTS はアルカリ金属・アルカリ土類金属・遷移金属・希土類金属など様々な陽イオンで高効率にイオン交換できることから、様々な機能性材料としての可能性を秘めている。特に、Ag^{+}については最大で約 80%、Eu^{3+}など希土類イオンについては 100%の高い交換率を示すことから、Ag-GTS のヨウ素吸着剤や抗菌剤への応用、希土類イオン交換 GTS の蛍光材料への応用も期待できる。

細孔内の交換性陽イオンの占有スペースに対する含水量および単位格子体積の変化に関する解釈の論理的妥当性について、次のようにまとめることができた。検討したすべての陽イオンに対するイオン交換において、交換性陽イオンの占有スペースの増大に伴って、含水量は減少した。これは、含水量の減少が交換性陽イオンの占有スペースの増大に伴う空きスペースの減少に起因すると考えられる。次に、単位格子体積の変化に関しては、以下に示したいくつかの要因があり、これらが複雑に関係し合った結果として表れると考えられる。以下に、交換する陽イオンの価数・数・分布状態・イオン半径に基づいて、その解釈をできるだけ端的に整理してまとめた。

単位格子体積の変化に与える要因

①含水量
②交換性陽イオンの占有スペース→交換性陽イオンのイオン半径と数
③交換性陽イオンに配位しうる水分子の相互作用（斥力）→交換性陽イオンの数
④交換性陽イオン（と水分子）の分布状態

単位格子体積の変化の解釈

①含水量の減少→単位格子体積の減少
②交換性陽イオンの占有スペースの増加→単位格子体積の増加
③交換性陽イオンのサイズと数の増加／減少→交換性陽イオンに配位しうる水分子間の相互作用（斥力）の増加／減少
④交換性陽イオンの 6*g* 席への優先占有→単位格子体積の増加（陽イオンサイズが八員環窓のサイズにフィットしていれば、より効果的）

- **第六章**では、Na-GTS の各種陽イオン交換体における細孔内での陽イオン分布について検討した。(Sr, H)-GTS（立方晶系；空間群 $P\bar{4}3m$）の単結晶 X 線構造解析で過去に報告された 2 種類の Sr^{2+}席（4*e* 席，6*g* 席）が、Na-GTS の各種陽イオン交換体における陽イオンの可能な占有席とし、いくつかの占有モデルを仮定してシミュレーションした粉末 X 線回折（XRD）パターンを実測の XRD パターンと比較した。本章で検討した交換性陽イオンのうち、Li^{+}, Ag^{+}, Mg^{2+}および Ba^{2+}は、今回のシュミュレーションでは細孔内での陽イオン分布を結論づけることはできなかったが、Cs^{+}を除くその他の陽イオンについては、単位格子の体対角線上にあり細孔内部に位置する 4*e* 席と細孔の八員環窓の中心付近に位置する 6*g* 席の両方に分布することがわかった。一方、有効イオン半径が非常に大きな Cs^{+}イオン（${}^{VIII}r = 1.74$ Å）については、最大許容量まで 6*g* 席を優先的に占有し、残りは 4*e* 席を占有するモデルが最も可能な陽イオン分布モデルであると考えられた。(Cs, H)-GTS における既報の構造解析によれば、Cs^{+}と八員環窓を形成

するO原子との平均結合距離はCs–O = 3.285 Åである。含水量の詳細な検討から、Csの配位数は最大で10配位（8個のフレームワークO原子と2個の水分子）であると考えられたので、この平均結合距離は有効イオン半径からの期待値（^{X}Cs–O = 3.19–3.23 Å）に近いが、厳密に言えば、それは期待値よりも幾分長い。これは、GTSの八員環の窓径がCs^{+}のサイズと適度にフィットしていることを示している。このように、適度な（弱すぎず強すぎない）結合力をもって陽イオンを固定化できる占有席の存在が、優れた陽イオン吸着剤（例えば、放射性元素除去剤）を設計・開発するための重要な因子の一つであると考えられる。また、前章で見られた他の1価の陽イオンの場合とは対照的に、Cs^{+}の占有スペースが減少するにつれて単位格子体積が減少するのは、そのようなCs–O間の適度な結合力がフレームワーム構造に直接影響を及ぼしているためだと考えられる。

謝辞

本論文を結ぶにあたり、本研究を遂行する上でご指導、ご鞭撻とご援助をいただいた方々に感謝の意を表します。

山口大学大学院創成科学研究科・中塚晃彦教授には、本研究の遂行および博士論文の作成にあたり、終始一貫して暖かいご指導とご鞭撻を頂きました。甚大なる感謝の意を表します。また、本論文を纏めるに当たり、幅広い見知から貴重なご意見を賜りました。山口大学大学院創成科学研究科・中山雅晴教授、酒多喜久教授、田中一宏教授、吉田真明准教授に厚くお礼申し上げます。

また、溝田忠人山口大学名誉教授、中山則昭山口大学名誉教授には、筆者が研究室に配属されて以降、研究に取り組む姿勢や研究の方向性等について様々なご指導、ご助言を頂きました事深く感謝申し上げます。

さらに、研究でともに過ごしてきた多くの同窓生の皆様、研究室のメンバーに心より感謝いたします。本研究は、多くの方々のご指導、御支援の結果、達成されたものであり、改めて心より感謝の意を表す次第です。

最後に、私の研究生活を様々な面で支えてくれた私の家族に心より感謝します。

2025 年 9 月