

GTS 型 Na チタノシリケートにおける Cs⁺ イオン交換の温度依存性と陽イオン分布

(山口大・院創成) ○藤原恵子、河田尚美、中塚晃彦

Temperature dependence of Cs⁺ ion exchange in GTS-type Na titanosilicate and its cation distribution. (*Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University*) ○Keiko Fujiwara, Naomi Kawata, Akihiko Nakatsuka

Investigation of the Cs⁺-exchange properties of microporous Na-GTS crystal is important for the application of GTS to the removal of Cs radioisotopes from the radioactive waste water. Cs⁺-exchanged forms [Na_{4(1-x)}Cs_{4x}[(TiO)₄(SiO₄)₃]·*n*H₂O] of the Na-GTS with the compositions up to *x* = 1.0 were obtained by shaking the single-phase sample of Na-GTS in the CsCl aqueous solutions (25 mL, 0.5 M) at 80 °C for 24 hours. In these samples, the cation distribution of Cs⁺ in the cavity will be discussed from the comparison of the observed and simulated XRD patterns.

Keywords : microporous crystal, hydrothermal synthesis, Cs⁺-exchange, cation distribution

マイクロポーラス結晶である GTS 型 Na チタノシリケート (Na-GTS : Na₄[(TiO)₄(SiO₄)₃]·6H₂O) は、4 つの TiO₆ 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 SiO₄ 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する。1 つの細孔内に 4 つの Na⁺ イオンと 6 つの H₂O 分子が占有している。結晶構造は立方晶系から僅かに歪んだ三方晶系 [*R3m*, *a* = 7.8123(6) Å, *α* = 88.794(9)°] に属する。東日本大震災による福島第一原発事故で生じた汚染水中の放射性元素のうち、放出量が多く半減期が長い Cs を効率よく回収・除去するための吸着剤の探索・開発が切望されている。本研究では、Na-GTS の Cs⁺ イオン交換体を作製し、それらの陽イオン分布について検討した。

水熱合成した単一相の Na-GTS を、CsCl 水溶液 (0.01~1.0 M) 中で 25, 40, 60, 80 °C の各温度で 24 時間振とう処理することでイオン交換を行った。粉末 XRD および TG-DTA により沈殿生成した Cs 交換体の評価を行ない、Na-GTS から上澄み溶液中に溶出した Na⁺ の原子吸光分析により Cs⁺ 交換体 [Na_{4(1-x)}Cs_{4x}[(TiO)₄(SiO₄)₃]·*n*H₂O] の交換率 *x* を決定した。交換率 *x* は $x = N_{\text{Na}} / 4N_{\text{Na-GTS}}$ 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} は上澄み溶液中に溶出した Na⁺ の物質量である。

25, 40, 60 °C の振とう温度において、CsCl 水溶液濃度 (*C*_{Cs}) が 0.1 M までは交換率 *x* が急激に増加するが、それ以上では *x* の各値は 0.6~0.8 の範囲内でほぼ一定となり、80 °C の浸とう温度では *x* の値は完全な Cs⁺ 交換に相当する 1.0 とほぼ一致した。粉末 XRD の結果、交換率 *x* が高くなるにつれて、格子定数と回折ピーク強度が系統的に変化した。そこで、Cs⁺ 交換体の Cs⁺ イオンが、細孔内において、どのように分布しているかを検討した。Sr-GTS (立方晶系; 空間群 *P4̄3m*) の単結晶 X 線構造解析 (Spiridonova et al., 2011) によって報告された Sr²⁺ 席 (4*e* と 6*g*) が、擬立方構造をもつ Cs⁺ 交換体の Cs⁺ 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 XRD パターンをシミュレーションした。実測の XRD パターンと比較した結果、Cs⁺ 交換体中の Cs⁺ は擬立方構造における 6*g* 席を優先的に占有することが示唆された。