

## 原著論文

### NaNO<sub>3</sub> フラックスからの水処理材料用 Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 結晶の大バッチ育成

鈴木清香<sup>1</sup>, 清原瑞穂<sup>2</sup>, 白崎明美<sup>2</sup>, 我田 元<sup>2</sup>, 高見澤美穂<sup>3</sup>, 上川秀哉<sup>3</sup>  
手嶋勝弥<sup>2,\*</sup>, 大石修治<sup>2</sup>

<sup>1</sup>信州大学大学院総合工学系研究科物質創成科学専攻, 380-8553 長野県長野市若里 4-17-1

<sup>2</sup>信州大学工学部環境機能工学科, 380-8553 長野県長野市若里 4-17-1

<sup>3</sup>ヤマハリビングテック株式会社事業企画推進部アクア事業推進グループ, 432-8001 静岡県浜松市西区西山町 1370

### Large Scale Growth of Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> Crystals for Water Purification Material from NaNO<sub>3</sub> Flux

Sayaka SUZUKI<sup>1</sup>, Mizuho KIYOHARA<sup>2</sup>, Akemi SHIRASAKI<sup>2</sup>, Hajime WAGATA<sup>2</sup>, Miho TAKAMIZAWA<sup>3</sup>,  
Hideya KAMIKAWA<sup>3</sup>, Katsuya TESHIMA<sup>2,\*</sup>, Shuji OISHI<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Materials Science and Engineering, Interdisciplinary Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553

<sup>2</sup>Department of Environmental Science and Technology, Faculty of Engineering, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553

<sup>3</sup>Aqua Business Group, Business Planning Division, Yamaha Livingtec Corporation, 1370 Nishiyama-cho, Nishi-ku, Hamamatsu, Shizuoka 432-8001

Received April 24, 2012; E-mail: teshima@shinshu-u.ac.jp

Plate-like Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> crystals were successfully grown from a NaNO<sub>3</sub> flux at large scale growth. NaNO<sub>3</sub> acted as the solute (*i.e.*, Na source) as well as the flux for the growth of Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> crystals. The grown crystals were ordinarily obtained as aggregates having layered structure. The crystal phase and size uniformity were dependent on the growth conditions such as the milling time of raw materials, heating time and crystal growth area in a crucible. In addition, washing methods and ion removal abilities of the grown Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> crystals were discussed due to satisfy water standards for application in industrial fields. The large scale-grown Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> crystals exhibited better ion removal abilities than various commercial filtering mediums.

Key Words: Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, Flux Growth, Large Scale Growth, Ion Exchange, Water Purification

#### 1. 緒言

イオン交換反応とは、「電解質溶液中に含まれるイオン種を固体中に取り込み、相当量の固体中のイオン種を溶液中に放出する反応」である[1]。つまり、固相-液相間における可逆的なイオン交換を指す。このとき、構造変化を伴わず組成変換する固体をイオン交換体と呼ぶ。イオン交換体は、無機イオン交換体と有機イオン交換体に大別される[1]。イオン交換樹脂に代表される有機イオン交換体は、半導体産業における超純水製造あるいは医薬品としての使用など、さまざまな分野で利用されている[1,2]。一方、無機イオン交換体は、イオン選択性、耐熱性、耐酸性および耐放射線性などに優れる。これらの特長を活かし、海水中の微量成分(Li, U および Mo など)の吸着および放射性廃液からの核種(Cs および Sr など)の選択的分離などへの応用が研究されている[3-7]。さらに近年は、イオン交換反応を利用した新規無機複合体あるいはナノ材料の合成研究が盛んである[8-10]。

三チタン酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>)は単斜晶系(P2<sub>1</sub>/m)に属し、層状構造をもつ[11]。その格子定数は  $a = 9.1279$ ,  $b = 3.8032$  および  $c = 8.5621$  Å,  $\beta = 101.6^\circ$  である[12]。Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>の結晶構造は、稜を共有した3個のTiO<sub>6</sub>八面体が基本単位となる。この基本単位が頂点や稜を共有し、連なることで1枚のシート(層)となる。この層が積み重なり、層状構造を形成する。

各層は負に帯電し、その負電荷は層間のNa<sup>+</sup>により中和される。このNa<sup>+</sup>が他のカチオンと交換される[13]。

以前の研究で、比較的低温の600 °Cにて、NaNO<sub>3</sub> フラックスからのNa<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>結晶の育成に成功している[14]。また、育成したNa<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>結晶が良好な金属イオン吸着性能および材料安全性をもつことを示した。産業応用を見据えると、量産性に優れた製造方法であることが望まれる。本研究では、NaNO<sub>3</sub> フラックス冷却法によるNa<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>結晶の大バッチ育成を目的とした。特に、大容量のろつぼ全体にわたって、均一な結晶相を得ることをめざし、ボールミルによる出発原料の粉碎・混合時間あるいは加熱保持時間の生成結晶相への影響を調査した。また、育成した結晶を通水した水のpHはとても重要である。水道法第4条に基づく水道水質基準に適合するように、育成した結晶の洗浄方法を検討し、pH調整方法を最適化した。さらに、大バッチ育成したNa<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>結晶の金属イオン吸着性能を評価した。

#### 2. 実験方法

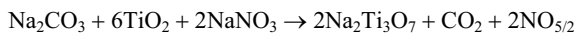
##### 2.1 結晶育成

Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>結晶の育成には、市販試薬のNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(和光純薬工業製, 試薬特級), TiO<sub>2</sub>(アナターゼ, 和光純薬工業製, 化学

Table1 Growth conditions of Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> crystals.

Run	Solute conc. (mol%)	Solute		Flux	Milling time /h	Holding time /h	Washing
		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /g	TiO <sub>2</sub> /g	NaNO <sub>3</sub> /g			
1	20	96.24	435.12	308.64	24	20	-
2	20	96.24	435.12	308.64	24	30	-
3	20	96.24	435.12	308.64	72	20	-
4	20	96.24	435.12	308.64	120	20	-
5	20	96.24	435.12	308.64	120	20	tap water
6	20	96.24	435.12	308.64	120	20	warm water
7	20	96.24	435.12	308.64	120	20	HCl

用)および NaNO<sub>3</sub>(和光純薬工業製, 試薬特級)を用いた。以前の 30 cm<sup>3</sup> のアルミナるつぼを用いた小バッチ育成[14]と同様に, 本実験では, 次の反応をもとに溶質を調製した。



この化学反応では溶質およびフラックスという表現は正しくないが, 本実験では便宜上, 溶質を Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> および TiO<sub>2</sub>, フラックスを NaNO<sub>3</sub> として取り扱う。溶質の出発原料組成比を目的組成より Na が不足した非化学量論組成の Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : TiO<sub>2</sub> = 1 : 6 (Na/Ti 比 = 1/3) とした。NaNO<sub>3</sub> の熱分解により Na<sub>2</sub>O が生じ, 系の Na/Ti 比が 2/3 となったとき, 目的組成の Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> が生成することを期待した。溶質濃度が 20 mol% となるよう秤量した調合物(約 840 g)をボールミルにより乾式粉碎および混合した。調合物とアルミナボール(約 2 kg, 直径 3φ および 5φ, 純度 93%)をアルミナ粉碎ポット(容量 3.6 L, 純度 93%)に入れ, 約 80 min<sup>-1</sup> で 24~120 h 回転させた。ポットから試料を取り出し, アルミナるつぼ(容量 1 L, 純度 99.6%)に充填した。るつぼを電気炉に設置し, 約 45 °C・h<sup>-1</sup> で 600 °C まで加熱し, その温度で 20~30 h 保持した。Table 1 に育成条件をまとめる。保持終了後, 約 5 °C・h<sup>-1</sup> で 500 °C まで冷却し, その後さらに, 約 150 °C・h<sup>-1</sup> で室温まで冷却した。電気炉からるつぼを取り出した後, りつぼ内の固化物を 6 箇所に分け, 各場所から生成物を回収した(Fig.1)。固化したフラックスを温水で溶解除去し, 結晶を分離した。また, 結晶を蒸留水に浸漬したとき, 上澄み液の pH が 8.0 以下となるように結晶を洗浄した。結晶の洗浄には, 室温の水道水, 温水あるいは濃度 0.5 M の HCl を用いた。その後, 回収した結晶を 150 °C で乾燥した。

生成結晶を走査型電子顕微鏡(SEM, 日本電子製, JCM-5700)で観察し, 粉末 X 線回折装置(XRD, X 線源: Cu Kα 線, リガク製, MiniFlex II)を用いて結晶相を同定した。また, 生

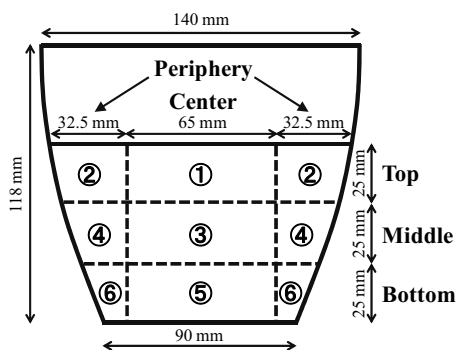


Fig.1 Schematic illustration of crystal growth areas in an alumina crucible.

成結晶の粒度分布をナノ粒子径分布測定装置(島津製作所製, SALD-7100)で測定した。さらに, BET 比表面積を自動比表面積/細孔分布測定装置(日本バル製, BELSORP-mini)により測定した。

## 2.2 生成結晶の性能評価

生成結晶の性能を以下の 2 つの方法で評価した。

バッチ式金属イオン吸着試験: 金属イオン(Al, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd および Pb)の吸着により, 育成した結晶の金属イオン吸着性能を評価した。試験水の調製には, 市販試薬の多元素混合標準液(Al・Cr・Mn・Fe・Ni・Cu・Zn・Cd・Pb・Na・B・Mo 各 100 mg・L<sup>-1</sup>, 1 mol・L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> 溶液, 和光純薬工業製, ICP 分析用)および蒸留水を使用した。水道水質基準の健康に関連する項目に該当する有害金属イオン種のうち, 最も高濃度に定められているイオン種は, Cr<sup>6+</sup> の 50 μg・L<sup>-1</sup> である[15]。試験水の金属イオン濃度を Cr<sup>6+</sup> の水道水基準上限値の 2 倍である 100 μg・L<sup>-1</sup> に定め, 各金属イオン濃度が 100 μg・L<sup>-1</sup> となるよう試験水を調製した。この試験水 100 mL に生成結晶 0.1 g を添加し, 24 h 振盪した。ろ過および遠心分離により, 試験水から結晶を分離した後, 多元素同時型誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析装置(エスアイアナテクノロジー製, SPS5510)を用いて試験水中の各金属イオンの残留イオン濃度を測定した。

バッチ式金属イオン吸着速度試験: Pb<sup>2+</sup> の吸着量を経時的に測定し, Pb<sup>2+</sup> に対する生成結晶の吸着速度を評価した。また, 市販 Pb 除去ろ材と性能を比較した。まず, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> および蒸留水を用いて, Pb<sup>2+</sup> 濃度 100 μg・L<sup>-1</sup> の試験水を調製した。この試験水 2 L に生成結晶 0.1 g あるいは市販 Pb 除去ろ材(BASF 製, MAP60/120T) 0.1 g を添加し, 振盪した。所定の時間毎に上澄み液を 10 mL 採水した。ろ過および遠心分離により, 試験水から結晶を分離した後, ICP 発光分光分析装置にて, 試験水中の金属イオンの残留イオン濃度を測定した。

## 3. 結果と考察

はじめに, 結晶育成時間について検討した。溶質が全て反応するためには, 小バッチ育成に比べて, 多くの熱量が必要であると考えられる。ボールミル混合時間を 24 h とし, 保持時間を 20 h および 30 h とし結晶を育成した(Run No.1 および 2)。XRD 分析より, いずれの保持時間でも, Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 結晶が生成することを確認した(Fig.2)。保持時間 20 h (Run No.1) で育成したとき, 主に Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> が生成した[Fig.2(a-f)] [12]。このとき, りつぼ内 6 箇所から回収した結晶の XRD パターンは完全には一致しなかった。外周部で生成した結晶の XRD パターンからは, りつぼ中心部と比べて, より強い Na<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> の回折線[Fig.2(c) および (d)], およびより

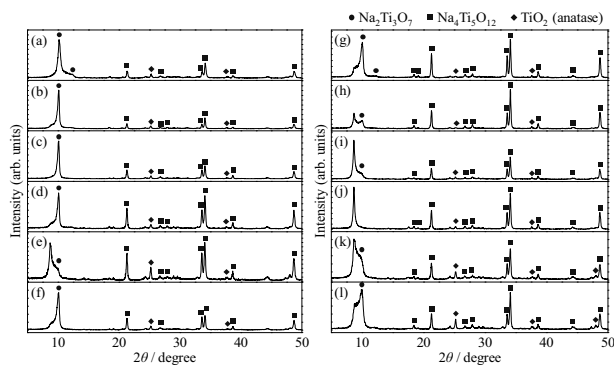


Fig.2 XRD patterns (Cu K $\alpha$ ) of typical crystals grown at the milling time of 24 h and the holding times of (a-f) 20 h (Run No. 1) and (g-l) 30 h (Run No. 2). The crystals were obtained at (a,g) the top center, (b,h) the top periphery, (c,i) the middle center, (d,j) the middle periphery, (e,k) the bottom center and (f,l) the bottom periphery.

弱い TiO<sub>2</sub>(アナターゼ)の回折線[Fig.2(e)および(f)]が観察された。これは、実験に用いたるつぼのサイズが大きい(外径 140 mm, 高さ 118 mm)ため、発熱体に近い外周部と、発熱体から遠い中心部の間で熱分布に大きな差が生じたためと考えられる。外周部は十分に加熱され、溶質の反応および NaNO<sub>3</sub> の熱分解が進みやすいと考えられる。また、未反応の TiO<sub>2</sub>(アナターゼ)の回折線に注目すると、るつぼ上部よりも、底部で生成した結晶から、より強い TiO<sub>2</sub>(アナターゼ)の回折線が検出された[Fig.2(a)および(e)]。この原因の 1 つとして、るつぼ底部はその上に充填された大量の試料により物理的に密閉された状態であることが挙げられる。そのため、るつぼ上部と比べ、底部では NaNO<sub>3</sub> の熱分解が進みにくいとされる。その結果、Na 源が不足し、未反応の TiO<sub>2</sub>(アナターゼ)が残存しやすくなったと考えられる。もう 1 つの原因として、TiO<sub>2</sub>(アナターゼ)と NaNO<sub>3</sub> の比重差が挙げられる。TiO<sub>2</sub>(アナターゼ)および NaNO<sub>3</sub> の比重は、それぞれ 3.90 g·cm<sup>-3</sup> および 2.26 g·cm<sup>-3</sup> である[16,17]。比重の大きい TiO<sub>2</sub>(アナターゼ)が NaNO<sub>3</sub> フラックス中を沈降し、るつぼ底部は Ti リッチな原料組成になりやすいとも考えられる。また、Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> の最強線の低角シフト[Fig.2(e)]は、生成結晶を 150 °C 以上で加熱すると見られなくなるため、水の吸着による層間の膨潤に起因すると考えられる。保持時間 30 h (Run No.2) で育成したとき、副生成物の Na<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> の回折線強度が、Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> と同等あるいはそれ以上であった[Fig.2(g-l)]。保持時間が長いと、NaNO<sub>3</sub> の熱分解が進み、Na/Ti 比が大きな組成が生成しやすくなったと考えられる。

次に、ボールミルによる粉碎・混合時間を検討した。粉碎・混合時間の増加により、出発原料の微細化および混合が進み、るつぼ全体でより小さな結晶および均一な結晶相が生成することを期待した。保持時間を 20 h として、ミルによる混合時間を 24 h (Run No.1) から 72 h (Run No.3) および 120 h (Run No.4) に変更して、結晶育成を試みた。XRD 分析より、いずれの混合時間においても、Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> が主相として生成した (Fig.3)。また、粉碎・混合時間の増加とともに、るつぼ内 6 箇所より均一な結晶相が生成した。これは、粉碎・混合時間の増加により、出発原料サイズが十分に小さくなり、均一に混合されたためと考えられる。その結果、るつぼ内全体で溶質の反応が進んだと考えられる。ボールミルによる粉碎・混合時間を 120 h として、保持時間 20 h で生成した

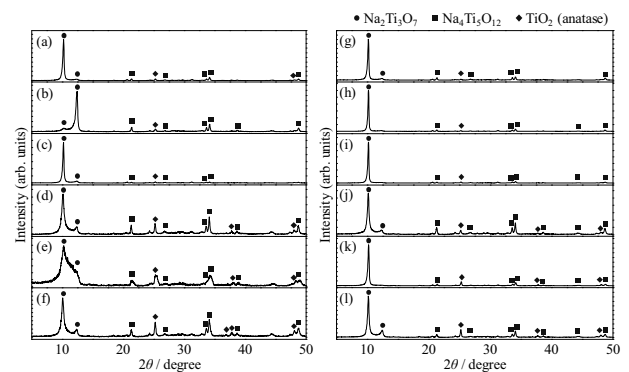


Fig.3 XRD patterns (Cu K $\alpha$ ) of typical crystals grown at the holding time of 20 h and the milling times of (a-f) 72 h (Run No.3) and (g-l) 120 h (Run No.4). The crystals were obtained at (a,g) the top center, (b,h) the top periphery, (c,i) the middle center, (d,j) the middle periphery, (e,k) the bottom center and (f,l) the bottom periphery.

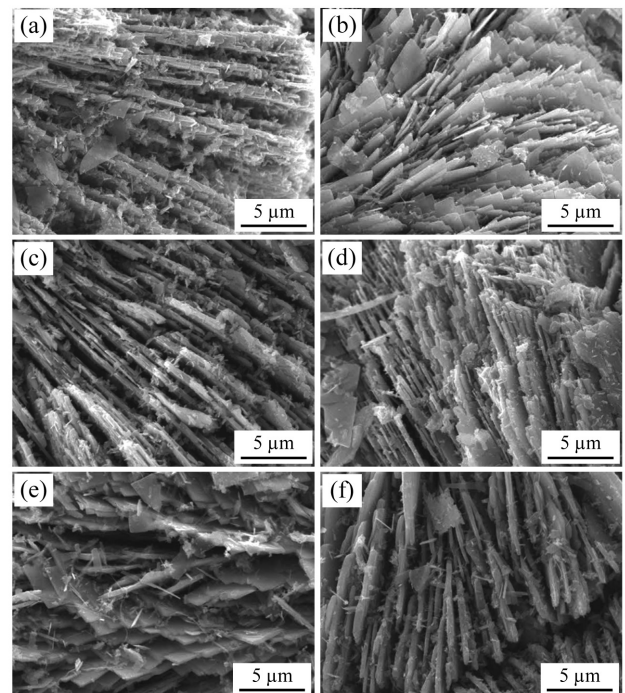


Fig.4 SEM images of typical crystals grown at the milling time of 120 h and the holding time of 20 h (Run No.4). The crystals were obtained at (a) the top center, (b) the top periphery, (c) the middle center, (d) the middle periphery, (e) the bottom center and (f) the bottom periphery.

結晶 (Run No.4) の SEM 像を Fig.4 に示す。るつぼ内 6 箇所、20~30  $\mu$ m の板状結晶が積層した凝集体が得られた。個々の板状結晶の表面には、より小さな板状結晶、針状結晶および粒子が多数付着していた。生成結晶 (Run No.4) をホモジナイザー処理し、沈殿物と上澄み液をそれぞれ乾燥した後、SEM 観察したところ、沈殿物では大型の板状結晶が観察され、その表面に付着した小さな板状結晶および粒子が減少している様子が観察された。一方、上澄み液では、1  $\mu$ m 以下の結晶や粒子が多数観察された。沈殿物の XRD パターンからは、主に Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> に一致する回折線が観察され、そのほかに



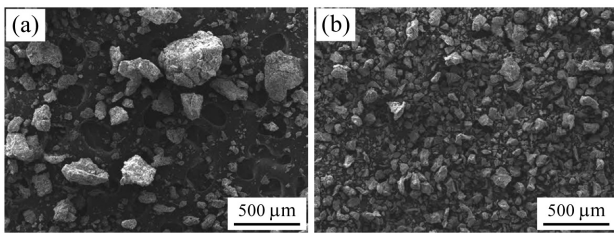


Fig.5 SEM images of typical crystals grown at the holding time of 20 h and the milling time of (a) 24 h (Run No.1) and (b) 120 h (Run No.4).

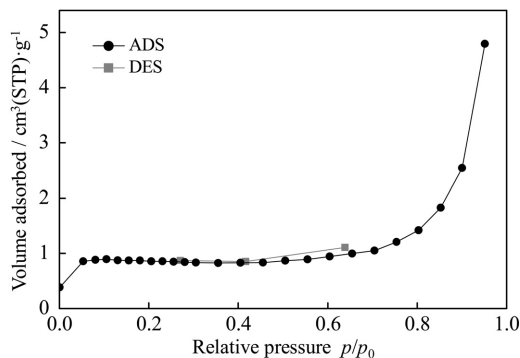


Fig.6 Adsorption and desorption isotherms of N<sub>2</sub> at -196 °C for Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> crystals (Run No.4).

Na<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> および TiO<sub>2</sub>(アナターゼ)の弱い回折線が観察された。一方、上澄み液では、TiO<sub>2</sub>(アナターゼ)の強い回折線および Na<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> の弱い回折線が観察された。以上のことから、板状結晶(Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>)に付着した小型結晶および粒子がTiO<sub>2</sub>(アナターゼ)および Na<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> である可能性が高いと判断できる。粉碎・混合時間 120 h(Run No.4)を 24 h(Run No.1)と比較すると、板状結晶がより緻密に積層した。また、凝集体サイズが小さくなり、均一化する様子が SEM 像からわかる(Fig.5)。このとき、生成した結晶の BET 比表面積および比重はそれぞれ 3.9 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>および 0.9 g·cm<sup>-3</sup>であった。一方、小バッチ(前報[14]: Run No.2 と同条件)にて育成した結晶の BET 比表面積および比重はそれぞれ 1.9 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>および 0.3 g·cm<sup>-3</sup>であった。バッチ量の増加により、比表面積および比重の大きな結晶を育成できた。これは、大型板状結晶表面に大量に付着した小型板状結晶、針状結晶および粒子が寄与したためと考えられる。また、その吸着等温線は、非多孔性の金属酸化物表面での典型的な多分子層吸着を示した(Fig.6)。

NaNO<sub>3</sub> フラックスを溶解除去するために温水へ浸漬したとき、その水溶液は pH11 以上の強アルカリ性を示した。これは、出発原料の NaNO<sub>3</sub> が加熱により Na<sub>2</sub>O となり、温水に浸漬することで NaOH に変化したためと考えられる。さらに、溶解除去後の結晶を蒸留水に浸したとき、その水溶液の pH 値は 9.5 であった。日本では、水道法第 4 条に基づいた水道水質基準として、pH 値は 5.8~8.6 であるように定められている[15]。飲料水用処理材料として応用する場合、pH 調整が必要である。そこで、pH 調整のための結晶洗浄方法について検討した(Run No.5~7)。使用した結晶の育成条件は、るつぼ内 6 箇所でもっと均一な結晶相が得られた条件(Run No.4)と同じである。結晶の洗浄には、常温の水道水、温水あるいは 0.5 M HCl を用いた。XRD 分析にて、いずれの洗浄

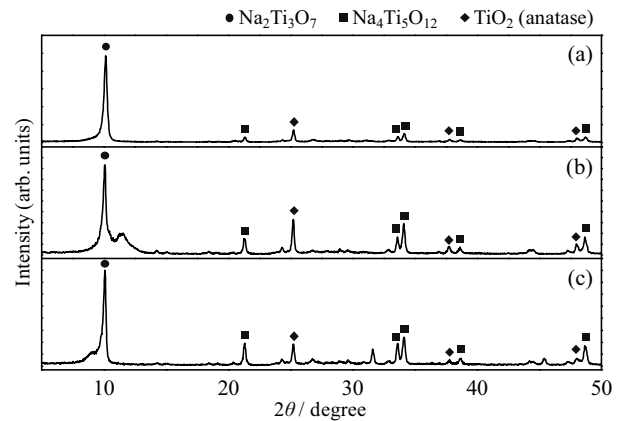


Fig.7 XRD patterns (Cu Kα) of typical crystals obtained after washing with (a) tap water (Run No.5), (b) warm water (Run No.6) and (c) HCl (Run No.7).

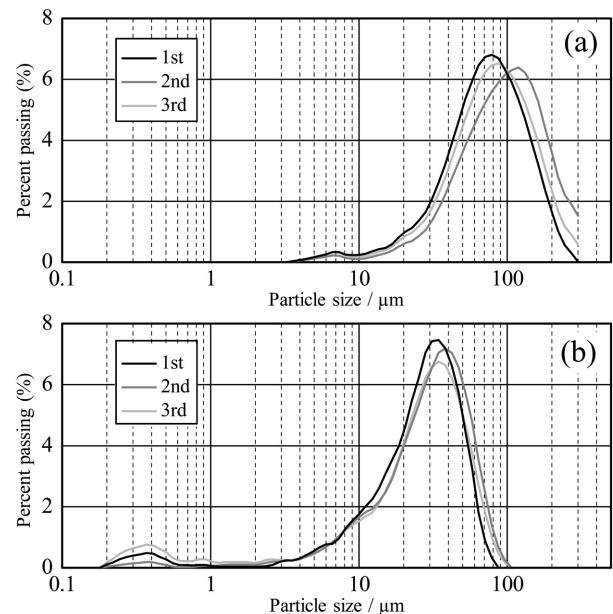


Fig.8 Particle grain size distributions of typical crystals obtained after washing with HCl (Run No.7); (a) before and (b) after sonication in aqueous suspension.

方法においても、Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 結晶が得られることがわかった(Fig.7)。結晶の洗浄に HCl を用いたとき(Run No.7)、結晶が溶解しないことを SEM 観察にて確認した。Fig.8 に、pH 調整のために HCl を用いて洗浄した結晶の粒度分布を示す。超音波照射による解粒前のメディアン径( $D_{50}$ )は 69~90 μm であり[Fig.8(a)], SEM 像より求めた凝集体サイズと一致した。超音波照射による解粒後、個々の板状結晶のサイズと一致する分布( $D_{50}$ =26~29 μm)および板状結晶表面の粒子に由来する分布(粒子径 0.5 μm 以下)を確認した[Fig.8(b)]。

水道水、温水あるいは HCl を用いて洗浄した結晶の金属イオン除去性能を Fig.9 に示す。比較として未洗浄の結晶も用いた。また、市販の金属イオン除去ろ材(ゼオライト、Pb 除去ろ材およびイオン交換樹脂)の金属イオン除去性能も併せて示す。各金属イオン濃度が 100 μg·L<sup>-1</sup> の試験水を使用し、

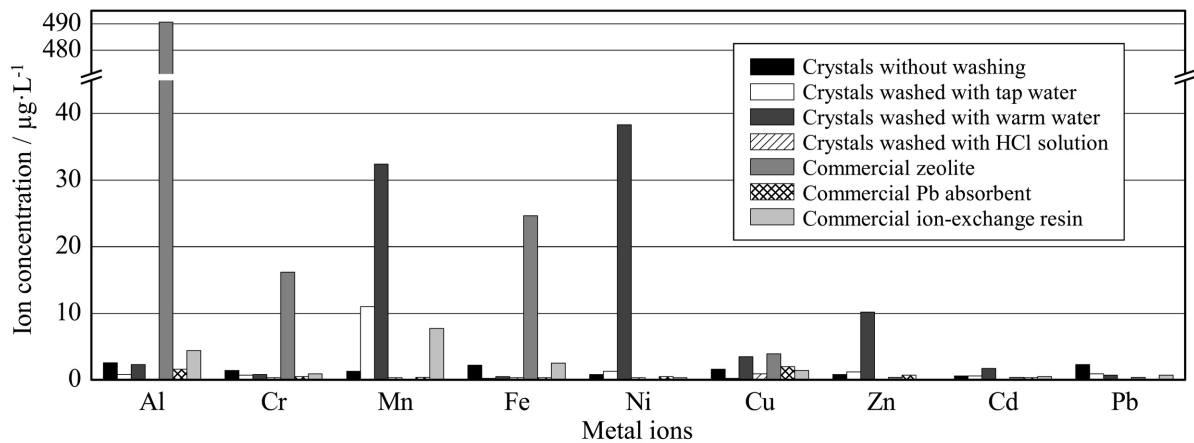


Fig.9 Residual metal ion concentrations after metal ion removal tests with various  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  crystals and commercial filtering medias.

その値が小さいほど結晶が金属イオンをよく吸着したことを表す。洗浄に水道水 (Run No.5) および温水 (Run No.6) を用いたとき、未洗浄の結晶 (Run No.4) と比べ、 $\text{Mn}^{2+}$  および  $\text{Ni}^{2+}$  の吸着性能が低下した。また、洗浄に HCl を用いた (Run No.7) とき、未洗浄の結晶 (Run No.4) と同等の吸着性能を示した。以上の原因として、洗浄時間の違いが挙げられる。結晶約 10 g を上澄み液の pH が 8.0 以下になるまで洗浄するとき、水道水および温水では 10~13 日を要したのに対し、HCl 溶液ではわずか 1 日であった。結晶中のアルカリ成分を水道水および温水で洗い流すより、HCl で中和することで短時間で pH を調整できた。洗浄時間が長いとき、洗浄中に  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  結晶中の  $\text{Na}^+$  と水中の  $\text{H}^+$  とのイオン交換が生じる可能性がある。その結果、 $\text{Mn}^{2+}$  および  $\text{Ni}^{2+}$  を吸着しにくい結晶構造に変化したと考えられる。また、ICP 発光分光分析により、洗浄に用いた水道水および温水中に高濃度の Fe, Zn および Cu が含まれることがわかった。結晶の洗浄中に  $\text{Na}^+$  がこれらの金属イオンと交換され、結晶構造が変化あるいはイオン交換容量が減少することが考えられる。以上のことから、金属吸着性能が低減しないように pH を調整するには、金属イオンを含まない水を用い、短時間で処理することが望ましい。なお、大バッチ育成した未洗浄の結晶 (Run No.4) と小バッチ育成した結晶 [前報 [14]: Run No.2, Fig.5(a)] の金属イオン吸着性能を比較すると、同程度の金属イオン吸着性能を示し、大バッチ

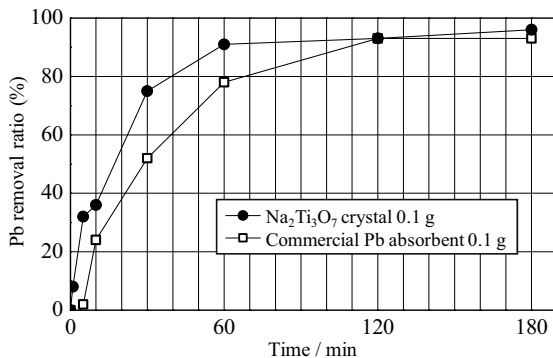


Fig.10 Absorption rates for  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  aqueous solution with  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  crystals (Run No.7) and commercial Pb absorbent.

チ育成しても性能が低下しないことを確認した。また、市販の金属イオン除去ろ材と比較しても、育成した結晶は良好な吸着性能を示した (市販の Pb 除去ろ材と同等)。市販のゼオライト (東ソー製、ゼオラム F9) の場合、試験中に構成元素の Al が溶出した。また、市販のイオン交換樹脂は、Mn の吸着性能が低いことがわかった。

バッチ式金属イオン吸着試験において性能が同程度であった結晶 (Run No.7, HCl による pH 調整) および市販の Pb 除去ろ材の Pb イオン吸着速度を比較した。Fig.10 に  $\text{Pb}^{2+}$  吸着率の経時変化を示す。吸着率が 50 % に達した時間を比較すると、大バッチ育成した  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  結晶は 17 min であり、市販の Pb 除去ろ材が 28 min であった。この結果から、育成した  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  結晶が良好な吸着速度を示し、市販品より短時間で Pb イオンを除去できることがわかった。

#### 4. まとめ

保持温度 600 °C にて、 $\text{NaNO}_3$  フラックスから  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  結晶を大バッチ (840 g) 育成できた。ボールミル粉碎・混合時間 120 h、保持時間 20 h のとき、20~30  $\mu\text{m}$  の板状結晶が積層した凝集体が生成した。ボールミルによる粉碎・混合時間の増加とともに、ろつぼ内 6 箇所均一な結晶相が生成し、凝集体サイズが減少および均一化した。バッチ式吸着試験により、大バッチ育成した結晶が、小バッチ育成した結晶と同程度の金属イオン除去性能をもつことを確認した。また、育成結晶を通水した水の pH が水道水質基準に適合するように、生成結晶の洗浄方法を検討した。いずれの洗浄方法でも  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  が得られたことを XRD 分析にて確認した。しかし、金属イオン吸着試験において、水道水および温水を用いたとき、洗浄時間が長い (10 日以上)、洗浄過程において結晶構造が変化する可能性が示唆された。HCl を使用して 1 日で洗浄したとき、金属イオン吸着性能への悪影響は確認されなかった。市販品との比較により、育成した  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  結晶は、良好な金属イオン吸着性能および Pb 吸着速度をもつことを確認した。

#### 謝辞

本研究の一部は、平成 21 年度 NEDO 産業技術研究助成 (若手 Grant) (09A18002a) の援助のもとに遂行された。ここに、記して感謝の意を表す。

## References

- 1) Y. Kanzaki, *Recent Developments on Ion Exchange Technology*, ed. by Japan Association of Ion Exchange, Kogyo Chosakai Publishing, Tokyo, **2003** [in Japanese].
- 2) S. Sezaki, N. Yonekawa, T. Shimozaki, Y. Yamaki, *J. Ion Exchange*, **2005**, *16*, 157 [In Japanese].
- 3) K. Yoshizuka, M. Holba, T. Yasunaga, Y. Ikegami, *J. Ion Exchange*, **2007**, *18*, 450.
- 4) K. Ooi, *Muki Ion Koukantai –Sentakuteki Bunri Kinou no Hatsugen to Ouyou–*, NTS, Tokyo, **2010** [in Japanese].
- 5) Y. Fujiki, Y. Komatsu, T. Sasaki, N. Ohta, *Nippon Kagaku Kaishi*, **1981**, *10*, 1656 [in Japanese].
- 6) H. Mimura, *J. Ion Exchange*, **2010**, *21*, 2 [In Japanese].
- 7) R. Oda, T. Arai, K. Nagayama, S. Watanabe, Y. Sano, M. Myouchin, *J. Ion Exchange*, **2011**, *22*, 25 [In Japanese].
- 8) M. Osada, T. Sasaki, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 2503.
- 9) Y. Watanabe, *J. Ion Exchange*, **2008**, *19*, 166 [In Japanese].
- 10) Q. Feng, *J. Ion Exchange*, **2010**, *21*, 75 [In Japanese].
- 11) O. V. Yakubovich, V. V. Kireev, *Crystallogr. Rep.*, **2003**, *48*, 24.
- 12) ICDD PDF 31-1329.
- 13) K. Ikenaga, H. Kurokawa, M. Ohshima, K. Sugiyama, H. Miura, *J. Ion Exchange*, **2005**, *16*, 10 [In Japanese].
- 14) S. Suzuki, K. Teshima, M. Kiyohara, H. Kamikawa, S. Oishi, *J. Flux Growth*, **2011**, *6*, 8 [In Japanese].
- 15) Ministry of Health, Labour and Welfare, *Suishitsu Kijun ni Kansuru Shourei Dai 101 Gou*, May 30, **2003** [in Japanese].
- 16) Wako Pure Chemical Industries, Ltd., MSDS No. JW190254 [in Japanese].
- 17) Wako Pure Chemical Industries, Ltd., MSDS No. JW200171 [in Japanese].