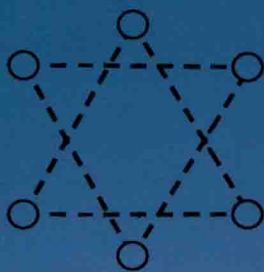


[日] 大井健太 著 | 刘红妮 汤卫平 译

无机离子 交换材料

——选择性分离性能的
解析和应用



上海科学技术出版社

无机离子交换材料

——选择性分离性能的解析和应用

[日] 大井健太 著
刘红妮 汤卫平 译



上海科学技术出版社

图书在版编目(CIP)数据

无机离子交换材料：选择性分离性能的解析和应用 /
(日) 大井健太著；刘红妮，汤卫平译. —上海：上海
科学技术出版社，2015. 6

ISBN 978 - 7 - 5478 - 2596 - 9

I. ①无… II. ①大… ②刘… ③汤… III. ①无机材
料—离子交换树脂—研究 IV. ①TQ425. 23

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 060801 号

Original title: 「無機イオン交換体—選択的分離機能の発現と応用—」 by 大井 健太
MUKI ION KOUKANTAI

© KENTA OOI

Originally published in 2010 by NTS CO., LTD., TOKYO, JAPAN

无机离子交换材料——选择性分离性能的解析和应用

[日] 大井健太 著

刘红妮 汤卫平 译

上海世纪出版股份有限公司 出版
上海科学技术出版社

(上海钦州南路 71 号 邮政编码 200235)

上海世纪出版股份有限公司发行中心发行

200001 上海福建中路 193 号 www.ewen.co

上海中华商务联合印刷有限公司印刷

开本 787×1092 1/16 印张 16.5 插页 4

字数 340 千字

2015 年 6 月第 1 版 2015 年 6 月第 1 次印刷

ISBN 978 - 7 - 5478 - 2596 - 9/TQ · 7

定价：68.00 元

本书如有缺页、错装或坏损等严重质量问题，请向工厂联系调换

内 容 提 要

本书聚焦目前环境和资源科学领域微量元素的分离和提取问题,叙述了从水溶液中选择性地分离提取微量成分的无机离子交换材料的合成方法、分离原理和应用。本书在第1章至第5章详细叙述了无机离子交换材料的合成和表征方法,以及离子交换反应机理及其解析方法。在第6章和第7章,介绍了无机离子交换材料在环境、资源、化工、生物和同位素分离方面的应用实例。全书为读者提供了翔实的无机离子交换体的基础理论知识和整体应用情况。

本书的特点是尽可能详细描述具体的研究和实验方法,如无机离子交换材料的合成方法、离子交换反应评测方法等,为从事无机离子交换材料的科技研发工作者提供实用性的参考。

著者简历

大井健太

独立行政法人,产业技术综合研究所评价部次长/理学博士

1977年,日本名古屋大学大学院理学博士,同年进入日本工业技术院四国工业技术研究所[现(独)产业技术综合研究所四国中心]。1995年,研究所海洋资源部分离工学研究室长。2001年,产业技术综合研究所海洋资源环境研究部门总括研究员。2005年,研究所产学研連携推进部门产学研連携联络官。2008年担任现职。专业为无机化学、分离化学、海洋资源工学。长期从事利用无机离子交换和吸附材料分离回收有价值物质的研究工作。

译者简历

刘红妮

上海空间电源研究所工程师/理学硕士

1996年,日本冈山大学大学院硕士课程毕业,获理学硕士学位。同年进入日本香川县教育委员会任职。2003年起,先后在日本(独)产业技术综合研究所四国中心、日本香川县环境卫生保健研究中心、日本香川县水道局从事研究开发和水质监测方面的工作。2011年回国,进入上海空间电源研究所任职。专业为无机化学、分析化学,长期从事分析检测方面的工作。

汤卫平

上海空间电源研究所副总工程师/工学博士

1995年,日本冈山大学大学院博士课程毕业,获工学博士学位。同年进入日本工业技术院四国工业技术研究所[现(独)产业技术综合研究所四国中心]。1998年,进入日本(财)高温高压流体技术研究所工作,主任研究员。2010年回国,进入上海空间电源研究所任职。获第六届中组部千人计划特聘专家、第一届上海千人计划特聘专家称号。专业为无机材料化学、电化学,长期从事锰系多孔材料的制备及其在分离材料、锂电池正极材料的应用方面的基础研究工作。

中文版序言

无机离子交换材料最大的特点是可以选择性分离水溶液中的微量成分。近年来,由于水、土壤、大气等的环境污染已发展为严重的社会问题,所以能够选择性去除微量成分的无机离子交换材料备受关注,研究活动非常活跃。从材料化学的角度而言,无机化合物的离子交换反应是制造工业触媒、电池材料等的关键技术。正确地理解离子交换反应是开发高性能材料的前提。本书在尽可能系统地介绍无机离子交换材料的合成、结构、反应的同时,也努力网罗了相关的应用。衷心希望这本书能成为从事环境化学、材料化学研究人员的参考书籍。另外,也期待通过本书进一步促进在该领域的研究交流。

我在无机离子交换材料方面的研究工作始终没有离开过来自中国的研究人员的支持和交流。离子筛无机离子交换材料的开发,层状无机离子交换材料的剥离、再排列反应,利用离子交换反应制备新型功能材料等一系列的成果是与来自中国的研究人员共同研究的结晶。今天,我非常高兴地看到他们活跃在各自的大学、研究所,进一步拓展无机离子交换材料研究领域。

我研究无机离子交换材料的契机,始于1977年进入四国工业技术研究所从事回收海水中铀、锂的研究工作。由此机缘涉足从盐湖卤水中回收锂的研究工作,并在1990年初次访问了中国。从兰州乘汽车进入西宁,再乘车到柴达木盆地的大柴旦湖开展前期吸附实验时的情景至今难以忘怀。在那以后,又访问了咸阳、西安等地,有机会接触了很多中国学者和学生,为他们扎实的基础知识水平而感叹。我相信高教育水平是成就今天中国经济发展的重要因素。

最后,向策划出版本书的中文版,并挤出宝贵时间翻译的汤卫平博士、刘红妮女士表示衷心的感谢。汤卫平博士在日本生活、工作20年,期间我们一起共同研究开发锂电池材料、锂吸附回收技术,取得了丰硕的成果。汤卫平博士回到中国后继续活跃在研究一线,期待今后进一步加深交流合作。

大井健太
2015年2月

原著前言

进入 21 世纪,随着环境、资源问题的恶化,研发从溶液中分离微量有害元素或有用元素的功能材料变得越来越重要。无机离子交换材料表现出对特定离子有非常高的选择吸附性特征,因此被期待能成为改善水环境的吸附剂以及分离有用成分的吸附材料。

本书的特点是尽可能详细描述无机离子交换材料的合成方法、离子交换反应评测方法等具体的研究和实验方法,其目的在于给从事无机离子交换材料的科技研发工作者提供实用性的参考。作者在自身的研究经历中感悟到,离子交换反应的表征解析方法等基础研究知识及技术是走向成功的关键因素。书中第 1 章主要介绍无机离子交换材料的分类和特征;第 2 章主要介绍无机离子交换材料的合成和表征手法;第 3 章主要介绍离子交换反应的物理化学解析法;第 4 章介绍氧化物系无机离子交换材料的分离机理特征;在第 5 章专门介绍了作者长期从事研究的锰氧化物多孔性结晶的离子交换反应特性。

本书的后半部分尽可能广泛地介绍无机离子交换材料的应用实例,为读者把握无机离子交换材料的整体应用情况提供资料。第 6 章介绍了无机离子交换材料在资源、环境领域的应用实例;第 7 章主要介绍在化学工业领域、生物领域、同位素工学领域方面的应用实例。

作者从事研究无机离子交换材料,是从 1977 年进入日本工业技术院四国工业技术研究所(现在的产业技术综合研究所四国中心)工作、担任从海水中提取锂的研究项目时开始的。从此,在离子筛无机离子交换材料的系统化、环境吸附剂的开发等领域,在从基础到应用的非常广泛的范围内发展和扩宽了无机离子交换材料的研究内容。书中多处引用了作者自身的研究工作,所以也是作者对自己 30 多年来的研究历程的总结。另外,本书对于比较典型的无机离子交换材料如硅酸铝盐化合物(沸石、黏土矿物)及硅化合物、色谱柱载体等的应用叙述较少,这些内容的成书很多,请参考其他书籍。

最后,对东京工业大学名誉教授阿部光雄自始至终的指导表示深深的感谢!另外,对在四国高松长期一起共同进行无机离子交换材料研究的原四国工业技术研究所分离工学研究室的各位研究人员表示深深的感谢!

大井健太
2010 年 11 月

目 录

第 1 章 离子交换反应和无机离子交换材料简介	1
1.1 离子交换现象研发历史	3
1.2 离子交换反应	4
1.2.1 离子交换反应的定义	4
1.2.2 离子交换反应以外的吸附反应	5
1.3 无机离子交换材料的分类	7
1.3.1 无机离子交换材料的化合物分类	7
1.3.2 无机离子交换材料的结构分类	8
1.4 离子交换位点的特点	9
第 2 章 无机离子交换材料的合成及表征	13
2.1 无机离子交换材料的合成法	15
2.1.1 液相合成法	15
2.1.2 固相合成法	16
2.1.3 气相合成法	16
2.1.4 其他合成法	17
2.2 无机离子交换材料的表征	17
2.2.1 组成分析	17
2.2.2 物理化学特性	20
2.3 硅酸铝盐	27
2.3.1 沸石	27
2.3.2 黏土矿物	28
2.4 水合金属氧化物	30
2.4.1 非结晶及微结晶性水合氧化物	30
2.4.2 结晶性水合氧化物	32
2.4.3 离子交换特性	33
2.5 酸性盐	33
2.6 复合氢氧化物、碱性盐	35

2.7 其他无机离子交换材料	37
2.7.1 杂多酸盐	37
2.7.2 六氰铁酸盐	37
2.7.3 其他	38
第3章 离子交换反应的物理化学	43
3.1 离子交换平衡	45
3.1.1 质量作用模型	45
3.1.2 离子交换等温线	46
3.1.3 离子交换平衡的测定	48
3.1.4 实例	50
3.2 分配系数	52
3.2.1 分配系数的物理化学	52
3.2.2 离子选择系列和分离系数	53
3.2.3 分配系数的测定	54
3.2.4 实例	55
3.3 pH 滴定	56
3.3.1 pH 滴定的物理化学	56
3.3.2 pH 滴定的测定	57
3.3.3 实例	59
3.4 离子交换速度	61
3.4.1 交换速度的物理化学	61
3.4.2 离子交换速度的测定	64
3.4.3 实例	65
第4章 氧化物系无机离子交换材料的特征	71
4.1 离子交换位点的特征	73
4.1.1 表面 OH 基的生成和离子交换反应	73
4.1.2 酸碱性形成因素	73
4.2 水合氧化物的离子选择性	74
4.2.1 阳离子交换选择性	75
4.2.2 阴离子交换选择性	78
4.3 离子选择性的起源	80
4.3.1 固相中的静电相互作用和碱金属离子选择性	80
4.3.2 化学相互作用和过渡金属离子选择性	83
4.3.3 阴离子交换反应的机理	84
4.3.4 阴离子交换反应的络合反应解析法	86

4.3.5 其他因素	90
4.3.6 表面化学吸附对选择性的影响	93
4.4 离子筛作用和模板反应	93
4.4.1 沸石	93
4.4.2 层状多价金属酸性盐	94
4.4.3 水合金属氧化物	95
4.4.4 离子筛型交换材料的模板反应合成法	95
4.4.5 细孔结构的评价——根据离子筛半径进行讨论	98
4.4.6 阴离子筛作用	99
4.5 层状材料的离子交换反应	100
4.5.1 嵌入反应	100
4.5.2 层状化合物的膨润、剥离反应	102
4.5.3 表面电荷密度的影响	104
4.5.4 黏土以外的层状化合物的膨润、剥离现象	105
第5章 锰氧化物多孔性结晶	115
5.1 锰氧化物多孔性结晶的分类	117
5.2 模板反应结构控制	118
5.3 模板离子抽取反应	120
5.4 离子筛作用	122
5.4.1 pH 滴定曲线	122
5.4.2 分配系数	124
5.5 尖晶石型锰氧化物	125
5.5.1 尖晶石型锂锰氧化物的合成法	126
5.5.2 氧化还原型尖晶石(LiMn_2O_4)的结构和反应	127
5.5.3 电化学解析	128
5.5.4 基于 $\text{Pt}/\lambda\text{-MnO}_2$ 电极的 Li^+ 电化学嵌入、抽出反应	131
5.5.5 $\lambda\text{-MnO}_2$ 的 pH 滴定和氧化还原反应模型解析	133
5.5.6 离子交换型尖晶石($\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$)的结构和反应	136
5.5.7 $\text{H}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ 和 $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 的 pH 滴定曲线	137
5.5.8 尖晶石型锰氧化物的结构解析	139
5.5.9 框架结构中导入其他金属的方法	141
5.5.10 从镁锰氧化物前驱体制备的尖晶石型锰氧化物	142
5.6 隧道状锰氧化物	143
5.6.1 锰钨矿型锰氧化物($[2\times 2]$ 型隧道化合物)	143
5.6.2 其他隧道状锰氧化物	145
5.7 层状锰氧化物	148

5.7.1	水钠锰矿型锰氧化合物	148
5.7.2	其他层状锰氧化合物	150
5.7.3	嵌入反应和软化学过程	151
5.7.4	电化学嵌入/抽出反应	153
5.8	水钠锰矿的剥离、再叠层反应	155
5.8.1	4级胺离子的嵌入反应及其膨润过程	155
5.8.2	水钠锰矿的水洗剥离	156
5.8.3	单晶水钠锰矿型锰氧化合物的剥离、再叠层反应	158
5.8.4	其他层状锰氧化合物的剥离反应	160
5.8.5	剥离纳米片的再叠层反应	161
5.9	自然界中锰氧化合物的生成	162
第6章	无机离子交换材料在环境、资源领域的应用	167
6.1	环境吸附剂的应用	169
6.1.1	含氧阴离子的去除	169
6.1.2	其他有害成分的去除	176
6.2	海水中微量成分锂的吸附	181
6.2.1	海水锂吸附剂的开发	182
6.2.2	交换柱海水锂吸附	186
6.2.3	流体力学解析	188
6.2.4	脱附、分离、浓缩、晶析程序	189
6.2.5	规模化回收技术的开发	192
6.2.6	膜状吸附剂的开发	195
6.3	海水中其他微量成分的吸附	196
6.3.1	钼、钒吸附	198
6.3.2	铀吸附	200
6.3.3	硝酸、磷酸、硼酸吸附	202
6.3.4	其他离子吸附	206
第7章	无机离子交换材料在其他领域的应用	215
7.1	在生物领域的应用	217
7.1.1	生物成分用吸附剂	217
7.1.2	在抗菌剂上的应用	218
7.2	在高纯度化领域的应用	219
7.3	非水系离子交换反应	221
7.3.1	熔盐中的离子交换反应	221
7.3.2	有机溶剂、混合溶剂系中的离子交换反应	223

7.4 轻元素同位素分离	223
7.4.1 离子筛无机离子交换材料的锂同位素分离效应	224
7.4.2 多价金属磷酸盐的锂同位素分离效应	227
第8章 展望	233
附字	236
使用符号	236
索引	240

第1章

离子交换反应和无机离子交换材料简介

离子交换的研究起源于 160 年前在土壤中发现的离子交换现象。在经历了天然化合物的离子交换研究、离子交换树脂的开发、人工合成无机离子交换材料的研发进程后,现在的离子交换技术得到了进一步的发展。本章先概述离子交换反应,然后对可用于离子交换的化合物进行分类,并介绍其特点。

1.1 离子交换现象研发历史

关于离子交换反应的记载以及技术开发的历史归纳于表 1-1,其中的内容参考了 Helfferich^[1] 的著作以及其他相关书籍^[2,3]。

离子交换技术的开发经历三个阶段:从最初发现天然化合物的离子交换现象,到利用无机天然化合物进行水处理,最后进一步发展到研究开发人工合成无机离子交换材料。随着有机化学、高分子化学的发展,研发了有机离子交换树脂。1944 年发明了以苯乙烯系列高分子为框架的离子交换树脂,经过改良完成了化学稳定性良好的球状离子交换树脂^[4]。现在的水处理市场上使用的离子交换材料几乎都是离子交换树脂。另外,无机离子交换材料只限于作为除去放射性物质的吸附剂、洗涤用的洗净促进剂等。同时,在催化剂、电子材料等领域,利用离子交换反应开发新型功能材料的研发得到了进一步的发展。

表 1-1 关于离子交换的记述、研发历史

年 代	著 者	记 述 内 容
	新约全书 (出埃及记)	用某种树木进行水处理制造饮用水
公元前 330	Aristotle	海水通过某种沙子后会减少其中的盐分浓度
公元 1850	H. S. Thompson	发现黏土的碱交换现象(阳离子交换反应)。报告了硫酸铵通过土壤溶出硫酸钙现象
1850	J. T. Way	
1858	E. Eichorn	发现离子交换的可逆性
1876	J. Z. Lemberg	
1903	F. Harm A. Rumppler	制造工业用无机离子交换材料
1905	R. Gans	合成类似沸石物质,用 Permutit 商品名销售,开始在硬水软化及蔗糖溶液处理等领域的工业化应用
1926	J. W. McBain	发现沸石的分子筛作用
1935	B. A. Adams E. L. Holmes	用重缩合法合成阴离子交换树脂、强酸性离子交换树脂并进行商业销售,用于水处理、从工业废水中回收铜、分离稀土元素等领域
1944	G. H. D'Alerio	开发了苯乙烯离子交换树脂、强碱性阴离子交换树脂
1948	Rohm & Haas Co.	强碱性离子交换树脂的生产和销售
1948	R. M. Barrer	合成沸石(mordenite),此后很多种类沸石被人工合成
1955	K. A. Kraus	开发了具有耐酸性、耐热性、耐放射性的磷酸锆

在开展离子交换材料开发和利用的工学研究的同时,在以地壳、岩石等为研究对象的地球化学领域,离子交换研究工作也被不断推进^[5]。显然,就像从土壤中发现离子交换现象那

样,离子交换现象是影响地圈、水圈的元素分布、循环以及岩石风化的重要原因。

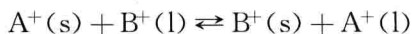
关于日本的离子交换的历史没有相关书籍可以参考。1941年前后,京都大学的小田开始离子交换树脂的研究工作,拉开了日本离子交换研究的序幕^[3]。1943年,海军技师中山为首的山田化学研究所正式开始了“Orugatitto”的实用化研究,另外三菱化学也开始了“Daiyaion”的研究工作^[6]。第二次世界大战以后,东京大学的垣花、本田、吉野等积极推进离子交换树脂在分析化学上的应用研究^[7],但并未发现记载日本的氧化物无机离子交换材料研究历史的论文和书籍,推测是受到Kraus等的磷酸锆研究工作的启发。氧化物无机化合物作为分离材料的系统研究始于东京大学的阿部等从事的水合金属氧化物的离子交换特性以及立方晶系铈酸盐的高 Na^+ 离子选择吸附的研究工作。此后,具有耐放射性、耐热性等特性的无机离子交换材料在分离、处理原子能发电时的放射性核废料的应用研究得到重视,从而使得研究活动更加活跃。另外,利用对特定元素的高选择性吸附特性,在除去微量有害元素、回收有用元素的应用研究方向得到快速发展。除了上述以分离、分析为目的的研究以外,利用离子交换反应的软化学过程研究开发新型功能无机材料以及复合材料的研究活动也非常活跃。

作为离子交换研究的学会组织,在1985年成立了日本离子交换研究会,在此基础上,1995年正式发展成为日本离子交换学会。除了组织分享离子交换研究信息外,还积极开展国际合作,在日本离子交换研究中起到先导作用。

1.2 离子交换反应

1.2.1 离子交换反应的定义

离子交换反应是指水溶液中的离子同别的相(如固相)中的离子进行交换的现象。如水溶液中的1价阳离子和固相中的1价阳离子进行交换时,其反应可以表示如下



这里,(s)表示固相中的离子,(l)表示液相中的离子。阴离子也会发生同样的离子交换反应。另外,在本书中,从固相中的离子种类变化的角度,把上述离子交换反应称为“ A^+/B^+ 离子交换”。在这里还需要注意,在本书中相同的表述也包含了逆相的离子交换反应。

离子交换反应式是非常简单的,表观上是一个单纯的现象,实际上关系到很多的水/固界面反应,适用范围很广。如果离子交换材料是一些微粒子,在溶液中形成悬浮的胶体粒子组成胶体分散系。胶体粒子表面的离子交换也称为离子交换反应,但是随着离子交换反应的进行,同时会发生粒子自身的解离、团聚、分散等复杂的现象。

固相、胶体分散系的反应特征归纳于表1-2。有机胶体体系的离子交换反应与脂质膜的稳定性和离子透过性、蛋白质和多糖类等的生物机能密切相关,属于生物物理中重要的学术领域。另外,无机胶体中的离子交换反应是控制粉体分散性的重要因素,在颜料、化妆品等生活科学领域中极为重要。最近,在利用量子点阵等量子效果的分光学领域,胶体的分散稳定性也已成为重要课题,研究工作非常活跃。此外,有效地利用无机离子交换材料的胶体分

散现象制备新材料的研究工作也异常活跃,比如,层状的无机离子交换材料的剥离现象成为研究的亮点。在这个现象中,随着离子交换反应的进行,固相系向胶体系发生转变。

表 1-2 离子交换反应的分类

	大←离子交换材料的体积→小		
	bulk 固体系	胶体分散系	均匀溶液系
有机系列材料	离子交换树脂、离子交换膜等 (树脂的膨润、选择性的变化等)	高分子电解质、蛋白质、糖链、胶束、脂类等 (解离聚合反应、高次结构变化、依数性变化等)	一般不称为离子交换 螯合剂、酸、碱等 (配位体交换反应、中和反应等)
无机系列材料	无机离子交换材料 (离子选择性、立体效应等)	无机胶体、量子点、纳米晶体、纳米层等 (分散稳定性的变化、双电层的重要性)	

胶体领域的离子交换现象受到粉体表面的静电相互作用的影响很大。另外,对属于固体系的无机离子交换材料,在固体内部的离子交换位点的数目远远大于粉体表面的数目,成为离子交换反应的主体。一般来说,离子交换位点是在数纳米以下的细孔内形成的,在细孔内不能形成双电层^[8],大部分情况是由交换基和交换离子形成离子对。所以,对离子交换材料,通常立体和化学的相互作用比静电效果发挥更大的作用。

本书重点介绍无机离子交换材料的选择特性及其应用,不涉及胶体系离子交换反应(包含一小部分层状化合物的剥离内容)。在本书以后的叙述和讨论中,离子交换反应的用语单指固相系的离子交换反应。

离子交换反应可以通过反应离子的种类按如下进行分类。

- (1) 阳离子交换反应 阳离子之间产生交换的反应。
- (2) 阴离子交换反应 阴离子之间产生交换的反应。

离子交换反应的选择性取决于离子交换位点和离子的相互作用的强弱,一般来说,静电相互作用和立体效应起着关键的作用。对过渡金属离子和碱土金属离子等,配位键的相互作用也很重要,这类由配位键参与的离子交换反应被称为表面螯合化反应。

- (3) 表面螯合化反应 同表面 OH 基团配位结合的离子交换反应。

表面螯合化反应有阳离子交换型和阴离子交换型两种类型的反应^[9]。阳离子交换型螯合反应的例子如图 1-1 所示^[10]。表观上好像离子交换反应,实际上在表面有配位键结合是这个反应的特点。详细内容将在第 3 章叙述。

1.2.2 离子交换反应以外的吸附反应

除了上面所述的离子交换反应外,溶液中的离子被固体吸收(或者说溶液中的离子浓度降低)的过程还有如下情况。

- (1) 溶解/再沉淀反应 固体溶解后,与溶液中的离子反应再生成沉淀反应(再结晶)。