

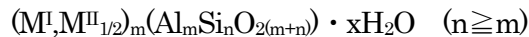
学位論文全文に代わる要約 Extended Summary in Lieu of Dissertation

氏名： 久門 麻実
Name

学位論文題目： 鉄含有ゼオライトの合成と特性評価に関する研究
Title of Dissertation

学位論文要約：
Dissertation Summary

ゼオライト（沸石）は多孔質のアルミノケイ酸塩であり、3次元網目状構造をもつ。ゼオライトの骨格構造は4面体(SiO_4)⁴⁻と(AlO_4)⁵⁻から成り立っており、 Si^{4+} と Al^{3+} の電荷の差により生じる負電荷を補うため、陽イオンが保持される。また、細孔内に主成分として水を含んでいるものが多い。一般的なゼオライトの化学構造式は以下のように表される。



このとき、 M^I は1価の陽イオン (Li^+ , Na^+ , K^+ など)、 M^{II} は2価の陽イオン (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} など)を示す。ゼオライトの骨格構造は、 Si^{4+} や Al^{3+} 以外の3価および4価の元素 (Fe^{3+} , Ga^{3+} , Ge^{4+} など) または P^{5+} が骨格内で同形置換した場合においても形成されることがある。

ゼオライトは、様々な骨格の幾何構造と成分の構成比 (Si/Al) をもつ。これらの違いは、それぞれのゼオライトにおけるユニークな性質を生む。例えば骨格の幾何学構造の違いは、細孔内に浸入できる分子の大きさを制御する分子ふるい機能に、また成分の構成比の違いは、負電荷部位の数、静電相互作用の大きさから陽イオン交換機能や吸着機能、触媒能に影響を与える。ゼオライトの特性は様々な分野に活用され、農業分野では土壌の保肥力向上のための土壌改良材や放射性Csイオンの選択的吸着剤、工業分野では石油精製のための触媒（流動接触分解触媒）や汚染水または排ガス浄化のための吸着剤などに用いられる。

ゼオライトの骨格構造内外に遷移金属イオンを導入することで、ゼオライト骨格や導入した遷移金属イオン由来の新規性能をもつ資材が望めることから、様々な遷移金属イオンを用いた研究が行われている。その中で、ゼオライト負電荷部位に鉄(Fe)イオン種を保持させたFe担持ゼオライトは、ゼオライトの分子ふるい機能とFeイオンの酸化還元作用を期待して、触媒性能に関する研究が進められている。本研究室では、ゼオライトの高い陽イオン交換容量(CEC)と、保持されたFeイオン種のFe-OH基に着目し、ヒ酸イオンや有機リン系薬剤などの有害性物質の吸着除去に関する研究が行われてきた。また、Fe担持ゼオライトを混和した護岸コンクリート資材による藻場形成の実証実験では、Fe担持ゼオライト混在資材で海藻の着生がみられたことから、Fe担持ゼオライトによる保持Feイオンの植物への供給する機能が注目された。

一方、高いCECをもつゼオライトを用いたFe担持ゼオライトの調製には課題があり、一般的な無機鉄塩を用いた液相イオン交換法では、ゼオライト混合時に水溶液中のpHが上昇し、水酸化鉄イオンの凝集体がゼオライト外表面沈着しやすいためである。保持されるFeイオン種の形態はFeイオンの植物への供給する機能に影響を及ぼすと推測される。保持されるFeイオン種の単離および凝集程度を制御できれば、Fe供給速度の制御につながるかもしれない。

調製時の単離(isolated)Feイオンの導入の課題は、ゼオライト骨格構造に Fe^{3+} を同形置換したFe置換ゼオライトの合成にも当てはまる。ゼオライトは一般的に反応性の高い非晶質のヒドロゲルを調製し、これをオートクレーブに入れて所定温度で加熱することで合成される。ゼオライトの合成はア

ルカリ条件下で行われる。そのため、鉄置換ゼオライトの合成時において、反応溶液中で Fe イオンの加水分解反応による Fe-O-Fe の形成を抑制し、4つの四面体(SiO₄)⁴⁻と O²⁻を共有した四面体(FeO₄)⁶⁻を形成することが重要となる。

Fe 担持ゼオライトおよび Fe 置換ゼオライトの合成における課題の解決策として、合成時に有機キレートイオンにより Fe 錯イオン形成させることで、Fe イオンの加水分解反応を抑制することが考案された。本論文は、『異なる鉄放出性をもつ鉄担持 Na-P1 ゼオライトの調製』にて鉄担持ゼオライトに関する研究を、『鉄置換 P 型ゼオライトの合成と特性評価』にて鉄置換ゼオライトに関する研究を報告する。

『異なる鉄放出性をもつ鉄担持 Na-P1 ゼオライトの調製』に関する研究は以下の通りである。

ゼオライトの負電荷部位に Fe(II)または Fe(III)種イオンが保持された Fe 担持ゼオライトは、触媒 (NO_x還元、有機物の分解) や吸着材 (ヒ酸イオンやリン酸イオンなど陰イオン吸着)、植物への鉄供給材料としての利用が期待されている。植物への鉄供給材料としての利用について、Fe 担持人工ゼオライトをセメント混和剤として配合したポーラスコンクリートでは、海水域に設置した際の藻の繁殖が確認されており、これはゼオライトの保持する徐放出性 Fe イオンの供給効果と推察されている。

Fe 担持ゼオライトの調製法の一つである液相からのイオン交換法は、一般的に特殊な装置を必要とせず、簡易的で多量に調製することが可能なことから、広く用いられる。一方で、液相イオン交換法の問題点は、水溶液中での Fe イオンの加水分解反応により Fe イオン形態の制御が困難なことである。この反応は pH の上昇に伴い促進することから、高い CEC をもつゼオライトでは Fe 水溶液と混合する時、水溶液中 H⁺とのイオン交換により生じる pH の上昇により、水酸化鉄イオンの凝集体が形成され、ゼオライト粒子表面に沈着されやすい。この反応を抑制する手法として、従来の無機鉄塩ではなく有機キレート態鉄イオンとして存在する有機鉄塩を用いることが提案された。Fe 担持ゼオライトでは保持される Fe イオンの形態が触媒作用に影響を与えることが報告されている。植物への鉄供給として利用する場合においても、保持 Fe の形態の違いが Fe の供給速度に影響を与える可能性がある。

本研究では、植物への効果的な鉄供給が可能な資材の開発を目的に、無機鉄塩として塩化鉄(III)、有機鉄塩としてクエン酸鉄(III)を用いて液相イオン交換法により鉄担持 Na-P1 ゼオライトを調製し、保持鉄の形態や放出性を調べた。母体となるゼオライトとして Na-P1 ゼオライトを選択した理由は、Na-P1 ゼオライトは比較的高い CEC をもつこと、試薬以外にも石炭灰や製紙スラッジなどの産業廃棄物からも合成可能なゼオライトであることから、安価で、資源の再利用という点で循環型社会に適した資材に適用できると考えたためである。

母体となる Na-P1 ゼオライトは、Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O 系により、ケイ酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム、水酸化ナトリウムを用いて調製した反応ゲルを 100 °C で 6 時間加熱することで合成した。

鉄担持 Na-P1 ゼオライトの調製では、pH 2 程度に調整した 0.25 M 塩化鉄(III)溶液およびクエン酸鉄(III)溶液と Na-P1 型ゼオライトを固液比 1 : 100 で混合し、2 時間室温で振とうした。余分な Fe イオンを除去するため蒸留水で洗い、それから 40 °C で乾燥した。以降、得られた生成物について塩化鉄(III)溶液を用いたものを FeChl-Z、クエン酸鉄(III)溶液を用いたものを FeCit-Z と呼ぶ。

試料中の非晶質を溶解するため、水酸化ナトリウム溶液による洗浄(NaOH 処理)を行った。供試試料と 0.5 M NaOH 溶液を固液比 1 : 100 で混合し、30 分間湯煎した。処理後の生成物を蒸留水で洗った後、40 °C で 24 時間乾燥した。

ゼオライト及び保有鉄イオンの特性評価として X 線回折 (XRD) 法、元素分析、CEC 測定、示差熱分析 (DTA)、フーリエ変換赤外分光分析(FT-IR)、紫外可視拡散反射法を行った。

FeChl-Z と FeCit-Z 中の Fe 種の放出性を評価するため、Citrate-Bicarbonate-Dithionite (CBD)

法と 1M 酢酸アンモニウム法による抽出鉄量の測定を行った。CBD 法は土壤中の鉄分析において、土壤粒子間の遊離酸化鉄の定量に用いられる。ここで、亜ジチオン酸ナトリウムは還元剤、クエン酸は鉄イオンとの錯体を形成するキレート剤、炭酸水素ナトリウムは緩衝剤としての役割がある。1 M 酢酸アンモニウム法は土壤試料中の可給態鉄イオン（イオン交換性鉄）の定量に用いられる。pH3~5の弱酸性下における陽イオン（アンモニウムイオンなど）との交換量を測定する。今回 pH4.5 に調整した酢酸アンモニウム水溶液を用いた。

合成した Na-P1 ゼオライト試料の XRD パターンは、国際ゼオライト学会が提供する Na-P1 型ゼオライトのものと一致した。生成物の CEC は $4.526 \text{ mol kg}^{-1}$ だった。NaOH 処理前後にて、生成物中の Na/Al 比が 0.97 で、1.0 に近い値だったことから、生成物中のほとんどの Al が骨格構造に存在することが示された。NaOH 処理後の生成物の Si/Al 比は 1.96 だった。

鉄担持 Na-P1 ゼオライト試料の色は FeChl-Z では褐色、FeCit-Z では薄い黄褐色だった。生成物中の Fe 含有量は、FeChl-Z で 199 mmol kg^{-1} (1.11 wt%)、FeCit-Z で 225 mmol kg^{-1} (1.26 wt%) だった。生成物中の Fe/Al 比は 0.05 程度だった。生成物中の Al に対するイオン交換性陽イオンのモル比 ((Na+Fe)/Al) は、FeChl-Z で 0.52、FeCit-Z で 0.57 だった。以上の結果から、FeCit-Z の方が FeChl-Z よりもわずかに鉄含有量が多いことが分かった。合わせて、Fe 含有量の差に対して生成物の色が明確に異なることは、存在する鉄の形態の違いを示唆した。一方で、(Na+Fe)/Al 比が低かった原因として、調製時の鉄溶液が酸性だったことから、Na-P1 ゼオライト担体の Na⁺が溶液中の H⁺とイオン交換をしたこと、そして H⁺とのイオン交換に伴うゼオライトの溶解が考えられた。今後は鉄沈降物の形成を抑制と同時に、ゼオライトの溶解を抑制する条件を検討する必要がある。

保持されている Fe イオンの形態を調べるため、DTA と FT-IR、紫外可視拡散反射測定を行った。DTA と FT-IR は、FeCit-Z 中のクエン酸イオンを観測するため行われた。DTA では、FeCit-Z と同等の Fe 含有量を含むクエン酸鉄と Na-P1 ゼオライトの混合試料(クエン酸鉄(III) : 5wt%)とより Fe 含有量の少ない混合試料(クエン酸鉄(III):1wt%)の DTA 曲線において、200~300 °C でクエン酸由来の発熱ピークが観測された。一方で、FeCit-Z の DTA 曲線から 200~300 °C における発熱ピークは確認されなかった。FT-IR による同試料の測定においても、1200~1600 cm^{-1} の波数領域において、混合試料(クエン酸鉄(III) : 5wt%)の FT-IR スペクトルでは 1440 cm^{-1} 付近でクエン酸由来の緩やかな吸収帯が確認されたが、FeCit-Z の FT-IR スペクトルからはクエン酸由来の吸収帯が観測されなかった。これらの結果は、FeCit-Z 中にはクエン酸イオンはほとんど存在せず、また FeCit-Z が保持する主な Fe 種がクエン酸鉄の形態ではないことを示唆した。紫外可視拡散反射測定より、FeCit-Z と FeChl-Z では 200~700 nm の波長領域で吸収帯が観測された。FeChl-Z は FeCit-Z と比べて Fe₂O₃ 粒子で観測される 400 nm 以上の吸収帯の吸光度が高く、また FeCit-Z は isolated Fe(III)種で観測される 200~300 nm 域の吸収帯の吸光度が高かった。以上の結果から、FeChl-Z が oligometric Fe(III)_xO_y クラスタや Fe₂O₃ 粒子を保持しているのに対して、FeCit-Z は isolated Fe(III)種を多く保持していることが推測された。

鉄担持 Na-P1 ゼオライトの鉄徐放出性の評価について、FeChl-Z と FeCit-Z の Fe 含有量(Total-Fe) と CBD 法および 1 M 酢酸アンモニウム法により抽出された Fe 量 (CBD-Fe および NH₄-Fe) を図 1 に示す。FeChl-Z の場合、Total-Fe に対して CBD-Fe の占める割合は 97%で、NH₄-Fe の占める割合は 17%だった。一方で、FeCit-Z の場合、Total-Fe に対して CBD-Fe と NH₄-Fe が占める割合は 68%だった。このことから、FeCit-Z と比べて FeChl-Z が保持する Fe 種の 8 割以上がイオン交換されにくい形態であることが分かった。また、FeChl-Z と FeCit-Z の CBD-Fe が Total-Fe と一致しなかったことから、ゼオライト細孔内の isolated Fe 種の存在が推察された。6 配位 Fe³⁺イオン(0.069 nm)は Na-P1 型ゼオライトの細孔径(0.31 nm×0.45 nm [100], 0.28 nm×0.48 nm [010])に進入できる程度の大きさであること、また、CBD 抽出処理後の FeChl-Z が白色なのに対して FeCit-Z が淡黄色だったことは、細孔内の isolated Fe 種の存在を示唆した。

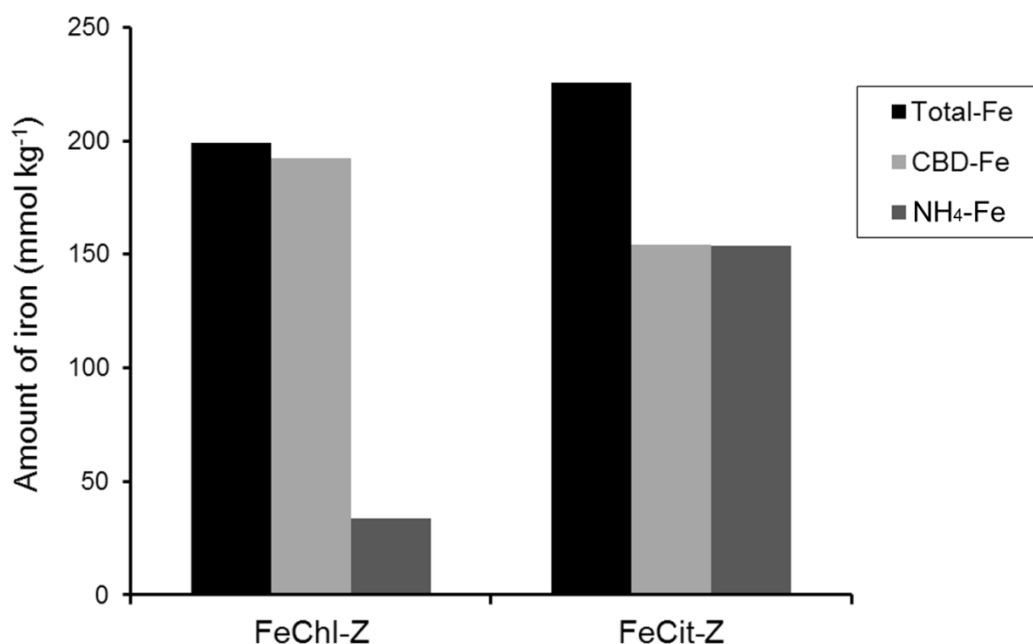


図1. 各生成物の Fe 含有量と CBD 溶液及び酢酸アンモニウム溶液で抽出された Fe 量 (Total-Fe: 生成物中の鉄含有量、CBD-Fe: CBD 溶液により抽出された鉄量、NH₄-Fe: 酢酸アンモニウム溶液により抽出された鉄量)

以上の結果から、FeChl-Z はゼオライト粒子外表面に oligometric Fe(III)xOy クラスタや Fe₂O₃ 粒子を主に保持すること、FeCit-Z はゼオライト粒子内及び外表面に isolated Fe 種を多く保持していることが推測された。これらのゼオライト外表面に保持された Fe 種は暴露されているため外環境の影響を受けやすいが、凝集した Fe(III)xOy クラスタや Fe₂O₃ 粒子の溶解度は小さいため、イオン交換性は持たない。一方で内部に浸入した isolated Fe 種の取り出しは困難だが、外表面に保持されている isolated Fe 種は pH4.5 の条件下でイオン交換性を持つ。調製の過程で保持させる Fe 種の形態は、ゼオライトの Fe イオンの分布と Fe イオンの放出性に影響を与えることが確認された。

『鉄置換 P 型ゼオライトの合成と特性評価』に関する研究は以下の通りである。

ゼオライトの骨格内に鉄(Fe)イオンを同形置換した Fe 置換ゼオライトは、Fe 担持ゼオライトやアルミノケイ酸塩とは異なる触媒作用が期待され、合成法および特性評価に関する研究が進められてきた。例えば、Fe 置換 MFI 型ゼオライトにおいて、骨格中の単離(isolated)Fe が炭化水素の酸化作用や NO_x の還元作用に寄与することが報告されている。また、Fe 置換ゼオライトはアルミノケイ酸塩と同様に負電荷をもち、陽イオン交換能をもつ。そのため、Fe 置換ゼオライトの Fe 含有量の増加は、触媒作用、陽イオン交換作用および吸着作用の向上が見込まれる。一方で、Fe 置換ゼオライトの研究において、Si 含有量の低い(Si/Al 比の低い)ゼオライトにおける合成の報告例は少ない。その理由の一つとして、合成時に反応溶液(ゲル)中で難溶性の水酸化鉄凝集体が形成されやすく、isolated Fe を骨格内に導入することが困難であることが挙げられる。

本研究は、Fe 含有量の多い Fe 置換 P 型ゼオライトの合成を目的とし、合成時にキレート剤としてシュウ酸を Fe と同時に添加することで、瞬間的な水酸化鉄凝集体の形成を抑制することを試みた。P 型ゼオライトを選択した理由として、P 型ゼオライトは比較的 CEC が大きいこと、合成条件により構造中の Al 含有量を制御できることが挙げられる。また、P 型ゼオライトの合成条件は、より CEC の大きい Linde type A や faujasite X と類似していることから、将来的にこれらの Fe 置換ゼオライ

トの合成研究に貢献できると考えたためである。

Fe 置換 P 型ゼオライトの合成手順は以下の通りである。ポリプロピレン製ボトルにケイ酸ナトリウム 12 g と蒸留水 13 mL を入れ攪拌した。蒸留水 13 mL に溶解したアルミン酸ナトリウム 1.3 g をゆっくりと加えて、均一な混合液となるよう十分に攪拌した。この混合液を激しく攪拌しながら、0.8 M シュウ酸溶液と 0.6 M 硝酸アルミニウム溶液および硝酸鉄(III)溶液の混合溶液 (Fe/(Al+Fe)モル比 : 0~1, (oxalate acid)/(Al+Fe)モル比 : 1.3) 15 mL をゆっくりと添加し、さらに 2 時間程度室温で攪拌した。得られた混合ゲルの Si/(Al+Fe)モル比は 3.4、Fe/(Al+Fe)モル比は 0、0.10、0.15、0.20、0.25、また Na/(Al+Fe)モル比は 3.1 だった。混合ゲルを耐圧反応容器に入れ、170 °C で 24 時間加熱した。冷却後、蒸留水で十分に洗浄し、105 °C で乾燥した。以降、Fe/(Al+Fe)モル比 0 で得られた生成物を Al-P、Fe/(Al+Fe)モル比 0.1~0.25 で得られた生成物を Fe-P(0.10)~Fe-P(0.25)と呼ぶ。

生成物に混在する酸化鉄および水酸化鉄の沈降物を除去するため、CBD 処理を行った。CBD 処理前後の生成物の変化を比較することで、生成物中のゼオライト粒子外の Fe 種の存在を評価した。

得られた生成物の特性評価は、XRD 法、SEM 観察、元素分析、CEC 測定、紫外可視拡散反射法、FT-IR、熱重量測定と示差熱分析(TG-DTA)により行われた。

得られた生成物の色は白色から淡黄色で、反応液中の Fe 含有量の増加に伴い黄色は濃くなった。CBD 処理後も生成物の色に顕著な変化が見られないことから、色に影響を与えている Fe 種が生成物の粒子外に混在しないことが推察された。

生成物の XRD パターンより、すべての生成物から Na-P1 ゼオライトに由来するピークのみが確認された。各ピークの d 値から算出した各生成物の格子定数と体積を比較すると、Al-P の格子定数と比べて Fe 含有生成物の格子定数はわずかに大きく、さらに生成物中の Fe 含有量の増加に伴い格子定数は増加した。このような傾向は、原子サイズの異なる Fe(4 配位 Fe³⁺:0.063 nm)と Al (4 配位 Al³⁺: 0.053 nm)の置換に起因すると考えられる。

SEM 観察から、すべての生成物は約 5~8 μm の粒径をもつ粒子の凝集体で、粒子の形状は歪んだ球形または八面体だった。また、粒子外の結晶性鉄の存在は確認されなかった。これは XRD と CBD 処理前後の色の変化の推測と一致した。

生成物の元素組成と CEC 値を表 1 に示す。生成物中の Fe 含有量は合成ゲルの Fe 添加量の増加に伴い増加し、Fe-P(0.25)では 0.90 mmol g⁻¹だった。加えて、生成物の Fe/(Al+Fe)モル比は合成ゲルの比率とほぼ等しかった。CBD 処理前後の生成物の Fe 含有量がほぼ一致したことから、生成物中のゼオライト粒子外に鉄がほとんど存在しないことが明らかになった。各生成物の Na 含有量と CEC 値(CEC: Na⁺)が同等だったことから、生成物中の Na が交換性陽イオンとして保持されていることが示された。さらに、CEC 値は生成物中の Al と Fe の合計値とほぼ一致した(CEC: Na⁺/(Al+Fe)≒1)。この結果は、生成物中の Fe イオンの多くが Al と同様の役割をしていること、つまり四面体(FeO₄)³⁺として骨格内に組み込まれ、負電荷部位を形成していることを証明した。

表 1 生成物の元素組成と CEC 値

	Elemental compositions						CEC	
	Si	Al	Fe	Na	Si/(Al+Fe)	Fe/(Al+Fe)	Na ⁺ (mmol g ⁻¹)	Na ⁺ /(Al+Fe)
	(mmol g ⁻¹)							
Al-P	9.26	3.35	0.00	3.28	2.76	0.00	3.47	1.04
Fe-P(0.10)	9.08	3.01	0.36	3.35	2.70	0.11	3.43	1.02
Fe-P(0.15)	9.22	2.80	0.54	3.21	2.76	0.16	3.36	1.01
Fe-P(0.20)	8.62	2.58	0.72	3.09	2.61	0.22	3.30	1.00
Fe-P(0.25)	8.87	2.46	0.90	3.14	2.64	0.27	3.27	0.97

各生成物の紫外可視拡散反射スペクトルにおいて、200～340 nm 域で最も強い吸収帯と 378、418、440 nm 付近にピークをもつ吸収帯が観測された。200～300 nm の強い吸収帯は骨格内 isolated Fe³⁺ (O-Fe³⁺-O) の O 配位子から金属 Fe への電荷移動遷移、350～530 nm の吸収帯は四面体 Fe³⁺イオンの d-d 遷移に起因すると考えられている。後者の吸収帯は Fe 含有量の増加に伴い吸収強度が大きくなった。そのため、これらの吸収帯が観測されたことは、ゼオライト骨格中に Fe が置換されていることを示唆している。

各生成物の FT-IR スペクトルでは、Al-P では 985 cm⁻¹付近にみられる吸収帯が Fe 含有生成物では 940～960 cm⁻¹近くで確認された。さらに、生成物中の Fe 含有量の増加に伴い 730 cm⁻¹付近の吸収帯が低波数側にシフトした。これらの吸収帯はゼオライト骨格中の T-O-T 結合の非対称性および対称性振動に由来し、低波数側へのシフトは Si と Fe の原子質量差によって生じる。これらの変化が確認されたことから、FT-IR においてもゼオライト骨格中に Fe が置換されていることが示された。

TG-DTA は細孔内の骨格外 Fe 種、特に oligonuclear Fe³⁺_xO_y クラスターの存在を確認するため行われた。各生成物の DTA 曲線と TG 曲線より、ゼオライト細孔内の吸着水の脱離に由来する 145 °C 付近の吸熱ピークの温度及び 100～250 °C および 30～700 °C 昇温域での重量変化に顕著な差はみられなかった。遷移金属種をイオン交換および被覆したゼオライトでは吸熱ピーク温度の変化や重量変化の減少がみられることから、ゼオライト構造の細孔内に骨格外鉄種はほぼ存在しないこと示された。

以上の結果から、生成物中のほとんどの Fe 種は Na-P1 型ゼオライトの構造中で Al と置換した 4 面体(FeO₄)⁵⁻として存在していることが示唆された。今後、ESR や XAFS などによるより詳細な解析が望まれる。また、今回の研究において最大 Fe 含有量が 0.90 mmol g⁻¹だったことから、さらに多くの Fe 置換率を持つゼオライト種の合成法の開発が期待される。

(注) 要約の文量は、学位論文の文量の約 10分の1として下さい。図表や写真を含めても構いません。

(Note) The Summary should be about 10% of the entire dissertation and may include illustrations