

(第5号様式)

## 学位論文審査の結果の要旨

氏名	久門 麻実
審査委員	主査 松枝 直人 副査 川嶋 文人 副査 康 峪梅 副査 野村 美加 副査 光延 聖

論文名

鉄含有ゼオライトの合成と特性評価に関する研究

審査結果の要旨

ゼオライトは天然に産し合成も可能な、3次元網目状構造を有するアルミノケイ酸塩であり、陽イオン交換能、吸着能、触媒能、分子ふるい能などの物理化学的特性を有することから、農業、環境保全、工業などの各種分野で使用されている。一般的なゼオライトの骨格部分は負に帯電しているが、これは、O-Si-O結合から成るゼオライトの骨格構造において、4価のケイ素の一部を3価のアルミニウムが同型置換しているためであり、この負電荷はアルミニウムの近傍に陽イオンを担持することで中和されている。この陽イオンは、水中などで他の陽イオンとの交換が可能のため、ゼオライトは水などの中の種々の陽イオンを吸着、除去する能力を有する。最近、遷移金属陽イオンを担持させたゼオライトや、アルミニウムの代わりに遷移金属を同型置換して骨格構造に組み込んだゼオライトが注目を集めている。ある種の遷移金属は触媒能や吸着能に優れることから、これらを担持させたり同型置換することによって、ゼオライトへ新規な性能を付与することができる。

本研究では、遷移金属の一つであり、触媒能や吸着能を有し植物やプランクトンなどの栄養素でもある鉄に注目し、鉄含有ゼオライト（鉄の陽イオン種を担持させた鉄担持ゼオライトおよび鉄を同型置換した鉄置換ゼオライト）を合成すること、さらには、それらの特性評価を行うことを目的としている。

鉄担持ゼオライトの合成に際しては、従来から、鉄水酸化物の沈殿が生成しゼオライト結晶の表面に沈着してしまうという課題が指摘されていた。これは、特に3価の鉄イオンは水酸化物

イオンとの錯体生成定数が大きいいため、酸性領域でも水酸化鉄の高重合度沈殿が生じてしまうためであり、一方、このような水酸化鉄は触媒能や吸着能などの反応性が低い。この課題を克服し、より反応性に富む低重合度の鉄イオン種をゼオライトへ担持させるために、申請者は合成に際して配位子（クエン酸イオン）を導入することを試みた。すなわち、水溶液中で鉄イオンとクエン酸イオンとの錯体を形成させて鉄イオン同士の重合反応を抑制し、錯体中の単量体鉄イオンをゼオライトと反応させることで、より低重合度の鉄イオン種を担持させようとするものである。母体となるゼオライト種として、石炭灰などの廃棄物から容易に合成可能な Na-P1 型を用いた。その結果、主としてモノマー態の鉄イオンをゼオライトへ担持させることに成功した。このとき担持された鉄の 2/3 以上が 1 M 酢酸アンモニウム水溶液で陽イオン交換抽出可能であり、合成した鉄担持ゼオライトが植物やプランクトンなどへの鉄供給源となり得ることが示された。また、担持された低重合度の鉄イオン種は化学的に活性な Fe-OH 基などに富むことから、これらの基への特異吸着反応を利用したヒ酸イオンやリン酸イオンなどの吸着能が期待される。

一方、鉄置換ゼオライトの合成は、MFI 型などの Si/Al 比が大きい（Al 同型置換量が少なく陽イオン交換容量が小さい）ゼオライト種については報告例がある。しかし、Si/Al 比が小さい（Al 同型置換量が多く陽イオン交換容量が大きい）ゼオライト種を用いて鉄の同型置換量を増大させることは困難であるとされてきた。これは、先述のように、鉄が水酸化物として重合し沈殿しやすいため、単量体の鉄をゼオライトの骨格構造に同型置換して取り込むことが困難だからである。そこで申請者は、鉄担持ゼオライト合成の場合と同様に、鉄置換ゼオライトの合成時に配位子を共存させることで、鉄の重合反応を抑制しようとした。予備実験の結果、鉄と共存させる配位子としてシュウ酸イオンを選択した。また、ゼオライト種として P 型を選択した。これは、Si/Al 比が小さいことに加え、その合成時に Si/Al 比すなわちアルミニウム同型置換量の制御が容易なゼオライト種であるため、アルミニウムから鉄への同型置換元素の変更も容易と判断したからである。そこで、P 型ゼオライトの合成時に Si 源、Al 源に加えて Fe 源（シュウ酸鉄）を種々の割合で添加したところ、得られた合成物の Si/(Al+Fe) 比は 2.7 で、鉄の含量を  $0.9 \text{ mol kg}^{-1}$  {Fe/(Al+Fe) = 0.27} まで増大させることができた。得られた合成物中の鉄はほぼすべて同型置換態であることが、X 線構造解析、FT-IR 測定、SEM 観察、熱分析および元素分析の結果から示された。

以上のように、申請者は、これまで困難とされてきた、低重合度の鉄イオンを担持したゼオライトの合成、および、低 Si/Al 比ゼオライト種への鉄の同型置換による組み込みに成功した。得られた合成物は、通常のゼオライトが有しない触媒能、吸着能、鉄養分供給能を有する。本学位論文の公開審査会は平成 30 年 2 月 3 日に愛媛大学農学部で実施され、口頭発表と質疑応答が行われた。引き続いて行われた学位論文審査委員会で本学位論文の内容を慎重に審査した。その結果、本学位論文は工学ならびに理学におよぶ学際的な内容を含むことから、審査員全員一致して、博士（学術）の学位を授与するに値すると判定した。