

学 位 論 文 要 旨	
(Summary of the Doctoral Dissertation)	
学位論文題目 (Dissertation Title)	単結晶 X 線回折法によるチャバサイトの結晶学的研究：吸着化学種の動的プロセスと Cs 交換特性に与える結晶化学的要因
氏 名 (Name)	河田 尚美
<p>2011 年 3 月 11 日に発生した東日本大震災による福島第一原子力発電所の事故で生じた多量の放射性物質を含む汚染水は、事故から 13 年以上が経過した現在でも増え続け、深刻な問題となっている。汚染水に含まれる放射性核種のうちで特に問題となるのは、原発事故による放出量が多く半減期が長い <math>^{137}\text{Cs}</math> (30.1 年) と <math>^{90}\text{Sr}</math> (28.8 年) である。これらのうち Cs の除去にはゼオライトのイオン交換特性を利用した吸着剤としてチャバサイト型のゼオライトが実際に使用されている。ゼオライトとは狭義にはフレームワーク構造中に原子レベルの大きな細孔をもつ多孔性アルミノ珪酸塩のことを指し、その細孔内には一般に水分子と陽イオンが分布している。その陽イオンは容易に他の陽イオンと交換可能なため交換性陽イオンと呼ばれる。ゼオライトの陽イオン交換プロセスは、フレームワーク原子と細孔内の吸着化学種（水分子や交換性陽イオン等）との間および細孔内の吸着化学種間の相互作用と密接に関係している。この各化学種間の相互作用は、それぞれの結晶学的配置と密接に関係している。上述のようにチャバサイトは重要な Cs 吸着剤であるにも関わらず、その Cs 交換体の結晶構造を議論した研究はほとんどない。そこで本研究では、天然 Ca チャバサイトの Cs 交換特性を調べ、Cs 交換前後での室温および温度を変数とした単結晶 X 線構造解析を行うことによって、昇温に伴う各吸着化学種の動的プロセスと Cs 交換特性に与える結晶化学的要因を解明し、高効率な Cs 除去剤を開発するための結晶学的材料設計指針構築の一助とすることを目的とした。本論文は全五章からなり、その概要を以下に記す。</p> <p>第一章では、優れた吸着能力・イオン交換能力をもつゼオライト化合物の一般的な結晶構造的特徴を概観するとともに、本研究で取り上げる主要な研究対象物質であり、放射性 Cs 除去剤として実際に福島第一原発で使用されているチャバサイトの結晶構造とその構造決定に関する問題点について言及する。その上で、本研究を遂行するために必要な基礎知識として、単結晶 X 線構造解析の原理とその手法による構造研究の有意性について示すとともに、既に詳細が報告されている天然 Ca チャバサイトの室温における細孔内の水分子と交換性陽イオンの構造情報について述べる。これらの背景を踏まえて、本研究の目的と意義を明らかにする。</p> <p>第二章では、天然 Ca チャバサイトのその場高温単結晶 X 線構造解析を 100, 200, 250 °C の各温度で行い、細孔内に分布する吸着化学種の温度上昇に伴うダイナミックな動的プロセス（水分子の脱離とそれに伴う陽イオン移動のプロセス）を検討した。その結果、昇温に伴って、優先的に脱離する水分子席を明らかにし、その脱水に伴い、配位子である多量の水分子を失った陽イオンは不安定になり、より多くの配位子に囲まれた隣接陽イオン席に移動することが明らかになった。</p> <p>第三章では、天然 Ca チャバサイト単結晶の Cs 交換実験を行い、その Cs 交換特性を調べた。さらに交換率 72% の Cs 交換体について室温下での単結晶 X 線構造解析を実施し、Cs 交換前後における吸着化学種の結晶学的配置の変化を比較し、フレームワーク原子と細孔内の化学種との間および細孔内の化学種間の相互作用について検討した。その結果、本質的に二つの Cs 席（Cs1/Cs1' および Cs2）の存在を見</p>	

出し、Cs イオンは八員環窓の中心に位置する Cs1/Cs1' 席を強く優先的に占有することがわかった。これは、八員環の窓径が Cs のイオンサイズに対して適度にフィットしているためであり、Cs と八員環窓を構成する酸素原子との間で適度な（強すぎず弱すぎない）結合力をもって結合している結果と考えられた。この適度な結合力が Cs の固定化と拡散の進行の平衡を保つために必要であると考えられた。さらに、結晶構造の観察とイオン半径の観点から、八員環窓を介した細孔どうしの連結が Cs の固体内拡散にとって都合の良い三次元網状の拡散パスを形成しうると考えられた。さらに、その結晶構造は Cs 交換前後でも対称性が維持されており、Cs 交換に対するフレームワーク構造の剛性の高さが伺えた。したがって、チャバサイトの高い Cs 吸着特性は、「Cs 優先席の存在」、「三次元網状の Cs 拡散パス」、「フレームワーク構造の高い剛性」という三つの要因に起因すると考えられる。

第四章では、前章で用いた Cs 交換体単結晶について、フレームワーク原子と細孔内の化学種との間および細孔内の化学種間の相互作用に関する知見を得るために、その場高温単結晶 X 線構造解析を 50, 100, 150, 200 °C の各温度で行い、吸着化学種の温度上昇に伴う動的プロセスを検討した。Cs イオンの拡散や水分子の脱離には、両者が八員環窓を通過する必要がある。そのため八員環窓の中心あるいはその付近に位置する Cs1/Cs1' 席を Cs イオンが強く優先するにも関わらず、脱水プロセスにおいて水分子が八員環窓を通過するためには、Cs イオンが Cs1/Cs1' 席から脱離する必要がある。構造解析の結果、室温から 50 °C までの昇温過程において、Cs1/Cs1' 席の占有率は減少するが、一方、それに隣接する Cs2 席の占有率は増加することがわかった。これは、Cs イオンが Cs1/Cs1' から Cs2 席へ移動したことを示しており、上記の予想を裏付けるものである。Cs 席の占有率に関する同様の議論から、100 °C 以上では、結晶内の水分子のほとんどが脱離し、それに伴って Cs2 席へ移動した Cs イオンが再び元の Cs1/Cs1' 席に戻ることも明らかになった。さらに、Cs 交換の際に交換されずに残存した Ca イオンの動的プロセスを電子密度解析から検討し、その動的プロセスの可視化にも成功した。

第五章では、各章の結論を要約するとともに、それらの結論に対して他のゼオライトとの類似点・相違点を比較することで発展的な議論を加え、結晶化学的視点から Cs 除去剤の探索・開発に有効と考えられる条件について横断的かつ総括的な議論を行った。

学 位 論 文 要 旨 (Summary of the Doctoral Dissertation)	
学位論文題目 (Dissertation Title)	Single-crystal X-ray diffraction study of chabazite: dynamic process of adsorbed chemical species and crystal-chemical factors for Cs-exchange property
氏 名 (Name)	KAWATA Naomi
<p>The amount of contaminated water including radioactive elements generated by the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident, caused by the Great East Japan Earthquake (March 11, 2011), continues to increase and has become a serious problem even in 2025. Among the radioactive elements contained in contaminated water, <math>^{137}\text{Cs}</math> and <math>^{90}\text{Sr}</math> with a long half-life, 30.1 years and 28.8 years respectively, were released in large quantities. The search and development of highly efficient radioactive element removers are eagerly desired. Currently, chabazite a kind of zeolite is practically utilized at the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant as the radioactive Cs ion remover. Zeolite, in a narrow sense, is a group of aluminosilicates composed of porous framework structure with structural voids, which are usually filled with water molecules and exchangeable cations. Interactions among water molecules, exchangeable cations and framework atoms are significantly responsible for its excellent abilities as the Cs ion remover. However, there is only one report on the crystal structure of Cs-exchanged chabazite to our knowledge. Here we investigated the Cs-exchange properties of natural Ca-chabazite and performed single crystal X-ray diffraction studies of the sample before and after Cs-exchange treatment at room temperature and as a function of temperature. For this investigation, we aim to establish the guideline of crystallographic material design for highly efficient Cs ion removers. This dissertation consists of five chapters. Overview of these chapters are as below.</p> <p>The first chapter provides overviews of the general crystallographic features of the microporous materials with the excellent abilities of adsorption and ion exchange, and discusses the crystal structure of chabazite which is the key material of this dissertation and practically used in the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant as one of the radioactive Cs ion removers. Moreover, the principle of single crystal X-ray structure analysis, and the knowledge of room-temperature structure of natural Ca-chabazite reported previously, are described as basic information of this research. On the basis of this background, the purpose and significance of this study were clarified.</p> <p>In the second chapter, <i>in-situ</i> high temperature single-crystal X-ray structure analysis of natural Ca-chabazite, was carried out at 100, 200 and 250 °C. The dynamic process (desorption of water molecules and the cation migration process) of adsorbed chemical species in the cavities with increasing temperature was investigated. Consequently, the water sites that water molecules are preferentially desorbed with heating were revealed. From this dehydration, it was described that the cations migrate losing many water molecules as the ligands, become unstable, and migrate to adjacent cation sites surrounded by more ligands.</p>	

In the third chapter, the Cs-exchange experiment on natural Ca-chabazite was carried out to investigate its Cs-exchange properties. Furthermore, the single crystal X-ray structure analysis at room temperature for the Cs-exchanged form was conducted to reveal the interactions between adsorbed chemical species and framework atoms and between adsorbed chemical species before and after the Cs-exchange treatment. Consequently, the essential two sites (Cs1/Cs1' and Cs2) were found, and it was revealed that Cs ions strongly prefer the Cs1/Cs1' site, located at the center of the 8-membered ring window. This is because the diameter of the 8-membered ring window is moderately fitted for the cation size of Cs, bringing about moderate (not too strong but not too weak) bonding strength. This moderate bonding strength is necessary to maintain the equilibrium between the fixing of Cs ions and the progress of Cs diffusion. Moreover, in terms of the crystal structure and ionic radii observation, the connections between the cavities via 8-membered ring window could form a three-dimensional multi-branch network channel favorable for the diffusion of Cs ions in solid. Additionally, the framework structure maintained its symmetry before and after Cs-exchange treatment, indicating the high rigidity against Cs-exchange. Therefore, the excellent Cs-exchange ability of chabazite as a highly efficient radioactive element remover can be due to the following three crystal-chemical factors: (1) there is the crystallographic site having the strong preference for Cs<sup>+</sup> ions and fixing Cs<sup>+</sup> ions by moderate bonding force; (2) the framework structure is composed of a three-dimensional multi-branch network channel; (3) the framework structure is rigid.

In the fourth chapter, *in-situ* high temperature single-crystal X-ray structure analysis of the Cs-exchanged form at 50, 100, 150 and 200 °C, was carried out to reveal the interactions between adsorbed chemical species and framework atoms and between adsorbed chemical species with increasing temperature. For dehydration, water molecules must pass through the 8-membered ring window as in Cs ions. Therefore, it is expected that Cs1/Cs1' ions migrate to other sites when water molecules pass through the 8-membered ring window during dehydration process, although Cs ions have a strong preference for the Cs/Cs1' site. The present X-ray crystal structure analyses show that the occupancy of the Cs1/Cs1' site decreases while the occupancy of the adjacent Cs2 site increases during the heating process from room temperature to 50 °C. This indicates that Cs ions moved from the Cs1/Cs1' sites to the Cs2 sites, supporting the above expectation. Above 100 °C, it was also revealed that the Cs ions which had moved to the Cs2 sites returned to the Cs1/Cs1' sites, from similar discussion on the occupancies of the Cs sites. Furthermore, the dynamic process of Ca ions remaining in the cavities after the Cs-exchange treatment was examined from electron density analyses, and the dynamic process was successfully visualized.

In the fifth chapter, the conclusions of each chapter were summarized. A developmental discussion of these conclusions is added by comparing the similarities and differences with another zeolite. Cross-sectional and comprehensive discussions on crystallographic material design guideline for searching and developing highly efficient Cs ion removers was provided in terms of crystal chemistry.



# 学位論文審査の結果及び最終試験の結果報告書

山口大学大学院創成科学研究科

氏 名	河田 尚美
審 査 委 員	主 査： 中塚 晃彦
	副 査： 中山 雅晴
	副 査： 重松 宏武
	副 査： 永嶌 真理子
	副 査： 藤森 宏高
論 文 題 目	<p>単結晶X線回折法によるチャバサイトの結晶学的研究：吸着化学種の動的プロセスとCs交換特性に与える結晶化学的要因</p> <p>(Single-crystal X-ray diffraction study of chabazite: dynamic process of adsorbed chemical species and crystal-chemical factors for Cs-exchange property)</p>
<p>【論文審査の結果及び最終試験の結果】</p> <p>福島第一原発事故で生じた汚染水は現在でも増え続け、放射性物質の除去処理を施した汚染水のうち70%は未だ「処理途上水」とされ、汚染水処理問題は未解決のままである。汚染水に含まれる放射性核種のうちで特に問題となるのは原発事故による放出量が多く半減期が長い <math>^{137}\text{Cs}</math> (30.1 年) である。その主要な除去剤としてゼオライト化合物が用いられている。ゼオライトとは、狭義には結晶構造中に原子レベルの大きな細孔をもつ多孔性アルミノ珪酸塩の総称である。その細孔中には水分子や交換性陽イオンなどの吸着化学種が分布し、その陽イオンが容易に他の陽イオンとイオン交換するのが特徴である。ゼオライトは、その種類によって交換しやすい陽イオン種が異なるため、特定の陽イオン吸着剤(除去剤)として使用されている。本研究の対象物質であるチャバサイトは、Cs 交換能力に優れていることが知られており、その性能を利用して、福島原発で実際に使用されているゼオライトの一種である。そのような重要性にも拘わらず、イオン交換特性と密接に関係している細孔内での吸着化学種の配置は非常に複雑であるため、その統一的な見解が得られていなかった。特に Cs 交換後の試料については、細孔内の吸着化学種の配置に関してほとんど報告例がない。そのような背景のもと、本研究では、放射性元素除去剤としての材料設計指針構築の一助とすべく、Cs 交換前後のチャバサイトについて温度を変数としたその場合高温単結晶 X 線構造解析を行い、得られた精密構造と各化学種間の動的相互作用の詳細から、チャバサイトの Cs 除去剤としての特性発現メカニズムの詳細を明らかにした。その具体的な研究成果は下記の通りである。</p> <p>① 天然 Ca チャバサイト(Cs 交換前)の試料において、その場合高温単結晶 X 線構造解析を 100, 200, 250 °C の各温度で行った。その結果、昇温に伴う水分子の脱離プロセスを明らかにするとともに、その脱水に伴って配位子である多量の水分子を失った陽イオンは不安定になり、より多くの配位子に囲まれた隣接陽イオン席に移動することを明らかにした。このように、細孔内吸着化学種の温度上昇に伴うダイナミックな運動プロセスの描写から、それらに作用する相互作用の詳細を捕らえることに成功した。</p>	



- ② 天然 Ca チャバサイト単結晶の Cs 交換実験を行い、優れた Cs 交換特性をもつことを確認した。交換率 72% の Cs 交換体について、室温での単結晶 X 線構造解析を行い、本質的に 2 つの Cs 席、4 つの Ca 席および 4 つの水分子席の存在を明らかにした。その結果に基づく結晶学的観察から、高効率な Cs 交換特性に与える 3 つの結晶化学的要因として、(1) フレームワーク構造が Cs 拡散パスとなる 3 次元網状チャネルをもつこと、(2) Cs イオンに対する強い選択性をもち適度な結合力によって Cs イオンを固定する結晶学的占有席が存在すること、(3) フレームワーク構造が剛直であることを提案した。
- ③ 上記 Cs 交換体単結晶において、その場高温単結晶 X 線構造解析を 50, 100, 150, 200 °C の各温度で行った。水分子の脱離には、水分子が八員環窓を通過する必要がある。その際には、八員環窓の中心あるいはその付近に位置する Cs 優先席を占有している Cs イオンが他方の Cs 席に移動することによって、水分子の通過経路を確保していることを明らかにした。一方で、細孔内の水分子のほぼすべてが脱離した後は、他方の Cs 席に移動した Cs イオンが再び元の Cs 優先席に戻ることを明らかにした。このように、Cs 交換前後の比較から、Cs 交換前の試料では Ca イオンの移動が配位子である水分子の減少に起因しているのに対し、Cs 交換体での Cs イオンの移動は水分子の脱離経路と 2 種類ある Cs 席の位置との関係性に起因することを明らかにした。また、Cs 交換の際に交換されずに残存した Ca イオンの動的プロセスを電子密度解析から検討し、その動的プロセスの可視化にも成功した。
- ④ Cs 交換特性と結晶構造との関係について、他のゼオライト (A 型ゼオライト, ANA 型ゼオライト, スティルバイト) との類似点・相違点を比較することで発展的な議論を加え、上記「高効率な Cs 交換特性に与える 3 つの結晶化学的要因」の一般性を示した。このことから、これら結晶化学的要因が高効率な Cs 除去剤を開発するための材料設計指針として有効であることを示した。

原発事故において最も懸念される放射性元素の一つである Cs をより高効率に回収・除去するためのイオン交換剤の探索・開発が社会的に要請されている中、本研究成果は、高効率な Cs 除去剤を開発するための結晶学的材料設計指針を示した点において大きな社会的波及効果をもつ。さらに、この材料設計指針はフレームワーク構造と吸着 (交換性) 陽イオンの化学結合性との関係に基づいた一般則としての有効性をもち、各種ゼオライト化合物に対する種々の化学種の吸着特性に広く応用できる点で意義が大きい。これは、放射性元素除去剤への応用に限らず、例えば希土類イオンを選択的に吸着させた蛍光材料など、新規材料開発への応用も期待できる。

本審査会において、予備審査会で指摘された点すべてが改善されおり、学位申請者からの的確な説明がなされた。審査委員から多彩な質疑があったが、学位申請者は的確に回答した。主な指摘事項として、①本研究の基礎的知見と工学的応用との関連付け、②その場高温構造解析を行う必然性、③構造解析と化学分析で求めた組成の差異と残差電子密度の関係、④他の陽イオン交換体との構造比較、⑤昇温と降温での構造変化プロセス、⑥Cs イオンのサイト間移動の根拠、⑦重要な数値データの記載ミスなどについての説明や修正が要請されたが、公聴会においては、これら指摘された点すべてが改善されていた。

公聴会はオンラインのみで開催され、計 23 名の出席者があり、活発な議論がなされた。主要な質問内容は、①脱水に伴う Cs イオンの移動時における Cs イオンの溶出の可能性、②高効率な Cs 交換特性に与える 3 つの結晶化学的要因は他のゼオライト (モルデナイト) へ適用可能か、③熱に対する陽イオン移動の可逆性、④「Cs 優先席」の「優先」という用語の定義、⑤吸着・脱着現象のカイネティクス、⑥構造解析と化学分析から求めた Ca イオン数の差異の原因、⑦Ca イオンの 6 員環窓通過プロセスと 6 員環窓の構造変化との関係などに関してであった。これらの質問に対して、申請者は的確に回答した。

以上より本研究は独創性、信頼性、有効性、実用性ともに優れ、博士 (工学) の論文に十分値するものと判断した。



論文内容及び審査会、公聴会での質問に対する応答などから、最終試験は合格とした。

なお、主要な査読付き関連論文の発表状況は下記のとおりである。(関連論文 計2編, 参考論文 計10編)

【関連論文】

- (1) Akihiko Nakatsuka, **Naomi Kawata**, Keiko Fujiwara, “Dehydration behavior of a natural hydrated Ca-chabazite studied by in-situ high-temperature single-crystal X-ray diffraction”, *Microporous and Mesoporous Materials*, **311**, 110648, 2021.
- (2) **Naomi Kawata**, Ryo Furuhashi, Keiko Fujiwara, Makio Ohkawa, Akihiko Nakatsuka, “Single-crystal X-ray diffraction study of a largely Cs-exchanged natural Ca-chabazite: Crystal-chemical factors for its excellent Cs-exchange ability”, *Microporous and Mesoporous Materials*, **379**, 113262, 2024.

【参考論文】

- (1) A. Nakatsuka, **N. Iwasa**, K. Fujiwara, N. Nakayama, M. Ohkawa, T. Mizota, “Locations of Extra-Framework Cations and Water Molecules in a Natural Hydrated Heulandite  $\text{Ca}_{2.94}\text{Sr}_{0.45}\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.24}\text{Al}_{8.80}\text{Si}_{27.42}\text{O}_{72} \cdot 24.50\text{H}_2\text{O}$ ”, *Topics In Chemistry And Material Science: Advanced Micro- and Mesoporous Materials-09*, **4**, 40–50, 2010. (旧姓: 岩佐 尚美)
- (2) Shin-ichi Fuku-en, Junki Yamamoto, Ko Furukawa, Daisuke Hashizume, **Naomi Kawata**, Yohsuke Yamamoto, “Oxidation of allenes bearing 1,8-diphenoxy or diaryloxyacridene moieties”, *Journal of Physical Organic Chemistry*, **30**, 4, e3665, 2017.
- (3) Banri Horiguchi, Toshimi Nakaya, Masafumi Ueda, Kouta Sugikawa, Tsutomu Mizuta, Takeharu Haino, **Naomi Kawata**, Atsushi Ikeda, “Controllable Direction of Porphyrin Derivatives in Two Cyclodextrin Cavities”, *European Journal of Organic Chemistry*, **2018**, 18, 2138–2143, 2018.
- (4) Masahiro Mikuriya, Chihiro Yamakawa, Naoyuki Masuda, Daisuke Yoshioka, Sayuri Yamaguchi, Hidetoshi Yamada, Tsutomu Mizuta, **Naomi Kawata**, Hidekazu Tanaka, Makoto Handa, “Dinuclear Copper(II) 3,4,5-Tri-O-benzylgallate”, *Open Chemistry Journal*, **6**, 19–26, 2019.
- (5) Yuka Kusanose, Takahiro Onimaru, Gyeong-Bae Park, Yu Yamane, Kazunori Umeo, Toshiro Takabatake, **Naomi Kawata**, Tsutomu Mizuta, “Hindered Quadrupole Order in  $\text{PrMgNi}_4$  with a Nonmagnetic Doublet Ground State”, *Journal of the Physical Society of Japan*, **88**, 8, 083703, 2019.
- (6) Keiko Fujiwara, **Naomi Kawata**, Akihiko Nakatsuka, “Preparation and crystal structural properties of  $\text{Er}^{3+}$ -exchanged GTS-type sodium titanosilicate”, *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, **115**, 1, 59–64, 2020.
- (7) Takehiro Hirao, Yudai Ono, **Naomi Kawata**, and Takeharu Haino, “Columnar Organization of Carbo[5]helicene Directed by Peripheral Steric Perturbation”, *Organic Letters*, **22**, 14, 5294–5298, 2020.
- (8) Hiroshi Fukuoka, **Naomi Kawata**, Masahiro Furuta, Yuta Katakami, Sota Kimura, Kei Inumaru, “High-Pressure Synthesis and Crystal Structure of the Sulfur-Richest Chromium Sulfide  $\text{CrS}_3$  Composed of Cr(III) and Disulfide Ions”, *Inorganic Chemistry*, **59**, 18, 13320–13325, 2020.
- (9) Haruna Fujimoto, Daisuke Shimoyama, Katsuo Katayanagi, **Naomi Kawata**, Takehiro Hirao, Takeharu Haino, “Negative Cooperativity in Guest Binding of a Ditopic Self-Folding Biscavitand”, *Organic Letters*, **23**, 16, 6217–6221, 2021.
- (10) Yudai Ono, Takehiro Hirao, **Naomi Kawata**, Takeharu Haino, “Latent porosity of planar tris(phenylisoxazolyl)benzene”, *Nature Communications*, **15**, 8314, 2024.