

学位論文要旨 (Summary of the Doctoral Dissertation)	
学位論文題目 (Dissertation Title)	吸着剤としてのマイクロポーラス結晶の材料化学的研究
氏名(Name)	藤原 恵子
<p>ゼオライトに代表されるマイクロポーラス（多孔性）結晶は、吸着剤・イオン交換剤・蓄熱剤など実用材料として広く用いられている。例えば、細孔内の水分子の吸脱着に伴う熱収支を利用し、マイクロポーラス結晶を蓄熱剤として用いたヒートポンプが、低温熱源の有効利用を目指した新たな省エネルギーシステムとして注目され、その開発と実用化に大きな期待が寄せられている。また、福島第一原発事故による汚染水に含まれる種々の放射性元素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・開発が切望されている。本研究では、種々のゼオライト化合物と多孔性珪チタン酸塩を取り上げ、各種イオン交換実験・化学分析・熱測定・X線回折法による結晶構造評価を主な研究手法として、これらマイクロポーラス結晶の蓄熱剤や放射性元素除去剤としての性能評価とその結晶構造的要因を検討した。本論文は、全七章から構成されており、各章の詳細を以下に記す。</p> <p><b>第一章</b>では、序章として、本研究で取り上げるマイクロポーラス結晶の結晶構造的特徴と機能性について概観し、本研究の背景を踏まえて、研究の目的と意義を明らかにした。</p> <p><b>第二章</b>では、原子吸光法および蛍光法を用いたマイクロポーラス結晶の化学分析精度向上に関する研究を行った。種々のマイクロポーラス結晶がもつ様々な特性は、イオン交換量に大きく依存するため、精密な組成分析が必要である。そのため、本章では、上記湿式分析を用いた。しかし、分析結果から求めた電荷バランスが満足されないなどの問題を克服すべく、試料の構成元素に応じて測定溶液濃度、試料の溶解に用いた酸濃度および干渉抑制剤の検討を行い、高精度で信頼性の高い分析値を得るための分析手法の高度化に成功した。この分析手法に基づいて、以降の章で述べる研究を遂行した。</p> <p><b>第三章</b>では、ゼオライトの新たな用途として、それを蓄熱剤（熱交換剤）に用いたヒートポンプシステムの実用化に向けて、A型ゼオライト、チャバサイトやクリノプチロライトなどを取り上げ、これらの各種陽イオン交換実験から蓄熱剤として最適な陽イオン交換体の探索とその特性評価を行った。ゼオライトの熱交換能力に相当する熱交換容量は加熱時の水和量と水和エンタルピーに依存するので、両者の測定から熱交換容量を見積った。その結果、<math>Mg^{2+}</math>交換A型ゼオライト（Mg-A）のうち89%の<math>Mg^{2+}</math>交換率を持つ試料（Mg0.89-A）が他のゼオライトと比べてかなり高い性能をもつことを明らかにした。</p> <p><b>第四章</b>では、GTS型多孔性珪チタン酸塩（GTS）を取り上げ、その合成条件と蓄熱剤への応用の可能性について検討した。本章では、細孔内の交換性陽イオンがNaの場合（Na-GTS）、Kの場合（K-GTS）、Na・K・Hの混合型（Na, K, H-GTS）の場合を取り上げ、各試料の単一相を合成するための最適条件を見出した。これら合成粉末試料のTG測定の結果、Na-GTS粉末試料1式量中には約14.3分子の水分子が含まれ、高い含水率を示したことから、Na-GTSが高い熱交換能力をもつ可能性があると考え、その水和熱測定を行った。求めた水和量と水和熱から実質的な熱交換容量を計算すると、Na-GTSはMg0.89-Aよりも蓄熱能力がかなり低く、Na-GTSは蓄熱剤として最適とは言えないことがわかった。</p> <p><b>第五章</b>では、1～3価の12種類の陽イオンに対するNa-GTSの陽イオン交換特性とそれに伴う含水量および結晶構造的変化について調べた。その結果、放射性元素として問題になっている<math>Cs^+</math>と<math>Sr^{2+}</math>に関して、最大でそれぞれ100%と84%という高い交換率を示したことから、Na-GTSは<math>Cs^+</math>と<math>Sr^{2+}</math>の両者に極めて有効な放射性元素除去剤となり得ることを見出した。さらに、ここで検討した他のほとんどの陽イオンについても最大で約80～100%程度の極めて高い交換率を示した。このように、Na-GTSは様々な陽イオンを吸着できることから、多様な機能性材料としての可能性を秘めている。</p> <p>陽イオン交換に伴う結晶構造的変化について、一部若干の例外は見られるものの、概ね次のようにまとめられる。1価と2価の陽イオンでは、陽イオン交換に伴って細孔内における交換性陽イオンの占有スペースが減少するにつれて、含水量と単位格子体積はともに増加傾向を示した。これは、交換性陽イオンの占有スペースの減少によって細孔内に水分子が入る空きスペースが増加し、その結果もたらされた含水量の増加が単位格子体積の増加をもたらしたと考えられる。一方、3価の陽イオンでは、交換性</p>	

陽イオンの占有スペースの減少に伴って、含水量は大きくは変化しないが、単位格子体積は減少した。この場合、 $3\text{Na}^+ \rightarrow \text{M}^{3+}$  の置換により陽イオン数がさらに大きく減少するため、細孔内の空きスペースのさらなる増大を生み、そこに導入されうる水分子数はさらに増加すると予想されるが、逆に陽イオンに配位しうる水分子数はより大きく減少すると予想される。この両者の競合が、陽イオン交換に伴う含水量および単位格子体積の変化と密接に関係していると考えられるが、3 価の陽イオンで見られる変化は、後者がより効果的に効いた結果であると考えられる。

第六章では、Na-GTS の各種陽イオン交換体における細孔内での陽イオン分布について検討した。(Sr, H)-GTS の単結晶 X 線構造解析で報告された陽イオン席に基づいたいくつかの占有モデルを仮定してシミュレーションした粉末 X 線回折 (XRD) パターンを実測の XRD パターンと比較した。本章で検討した交換性陽イオンは、単位格子の体対角線上にあり細孔内部に位置する占有席と細孔の八員環窓の中心付近に位置する占有席の両方に分布することがわかった。(Cs, H)-GTS における既報の構造解析によれば、八員環窓を形成する酸素と Cs との平均結合距離は  $\text{Cs}-\text{O} = 3.285 \text{ \AA}$  である。含水量の詳細な検討から、Cs の配位数は最大で 10 配位 (8 個のフレームワーク O 原子と 2 個の水分子) であると考えられたので、この平均結合距離は有効イオン半径からの期待値 ( $^{\text{x}}\text{Cs}-\text{O} = 3.22 \text{ \AA}$ ) に近いが、厳密に言えば、それは期待値よりも幾分長い。これは、GTS の八員環の窓径が  $\text{Cs}^+$  のサイズと適度にフィットしていることを示している。このように、適度な (弱すぎず強すぎない) 結合力をもって陽イオンを固定化できる占有席の存在が、優れた陽イオン吸着剤 (例えば、放射性元素除去剤) を設計・開発するための重要な因子の一つであると考えられる。また、前章で見られた他の 1 価の陽イオンの場合とは対照的に、 $\text{Cs}^+$  の占有スペースが減少するにつれて単位格子体積が減少するのは、そのような Cs-O 間の適度な結合力がフレームワーク構造に直接影響を及ぼしているためだと考えられる。

第七章では、本研究で得られた各章の結論を要約した。

学 位 論 文 要 旨 (Summary of the Doctoral Dissertation)	
学位論文題目 (Dissertation Title)	Material-chemical study on microporous crystals as adsorbents
氏 名 (Name)	FUJIWARA Keiko
<p>Microporous crystals such as zeolite are widely used as practical materials such as adsorbents, ion-exchange materials and heat-storage materials. For example, a heat pump that uses microporous crystals as the heat storage material utilizing the heat balance associated with the adsorption and desorption of water molecules in the cavities have attracted attention as a new energy-saving system for effective use of low-temperature heat sources, and there are great expectations for its development and practical application. In addition, the search and development of ion-exchange materials for more efficient recovery and removal of various radioactive elements contained in contaminated water due to the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident is eagerly awaited. In the present study, various zeolite compounds and microporous titanosilicates were taken up. The performance evaluation of these microporous crystals as heat-storage materials and radiolytic element removers and their crystal structural factors were investigated using ion-exchange experiments, chemical analysis, thermal measurements and crystal structural characterization by X-ray diffraction as main research methods. This doctoral dissertation consists of seven chapters, whose summaries are described below.</p> <p><b>In Chapter 1</b>, as an introduction, the crystal structural features and functionalities of the microporous crystals taken up in this study are overviewed, and the purpose and significance of the present study were clarified based on the background of the study.</p> <p><b>In Chapter 2</b>, The research on improving the accuracy of chemical analyses in microporous crystals using atomic absorption and flame photometry were conducted. The various properties of various microporous crystals are dependent highly on the amount of ion exchange, and hence the precise compositional analyses for them are necessary. Therefore, the above wet analyses were used in this chapter. However, in order to overcome problems such as the charge balances obtained from the analytical results not being satisfied, the concentration of the measured solution, the acid concentration used to dissolve the samples, and the interference suppressant were examined depending on the constituent elements of the sample, and an advanced analytical method was successfully developed to obtain highly accurate and reliable analytical results. On the basis of this analytical method, the researches described in the following chapters were carried out.</p> <p><b>In Chapter 3</b>, A-type zeolite, chabazite, and clinoptilolite were examined for the practical application to heat pump systems using them as heat-storage (heat-exchange) materials for a new application of zeolites. To search the best ion-exchange form as a heat-storage material, various ion-exchange experiments were conducted for these zeolites and the properties of the resulting ion-exchanged forms were characterized. As the heat-exchange capacity, corresponding to the heat-storage abilities, of the zeolite depends on the amounts of hydration and the hydration enthalpy, the heat-exchange capacities were estimated from both measurements. The results revealed that among the <math>Mg^{2+}</math>-exchange A-type zeolites (Mg-A), the sample with a <math>Mg^{2+}</math> exchange rate of 89% (Mg0.89-A) had much higher performance than other zeolites.</p> <p><b>In Chapter 4</b>, grace titanosilicate (GTS), a microporous crystal, was taken up, and its synthesis conditions and its potential of application to as a heat-storage material were examined. In this chapter, the GTS compounds with Na (Na-GTS), K (K-GTS) and a mixture of Na, K and H [(Na, K, H)-GTS] as the exchangeable cations in the cavities were investigated, and the optimal conditions for synthesizing single phases for these compounds were successfully determined. The TG measurements of these synthesized powder samples showed that Na-GTS powder sample had a high <math>H_2O</math> content of about 14.3 molecules per formula unit (mpfu). Therefore, from the consideration that Na-GTS may have a high-heat exchange capacity and its hydration heats were measured. From the calculation of the real heat-exchange capacity from the obtained amounts of hydration and hydration heats, it was found that Na-GTS has much lower heat-storage capacity than Mg0.89-A. This indicates that Na-GTS is not the best heat-storage material.</p> <p><b>In Chapter 5</b>, the ion-exchange properties of Na-GTS for 12 different mono-/di/tri-valent cations and the associated variations of the <math>H_2O</math> content and crystal structure were investigated. Consequently, Na-GTS showed high ion-exchange rates up to 100 % and 84 % for <math>Cs^+</math> and <math>Sr^{2+}</math>, respectively, which are radioactive elements of</p>	

particular concern. This indicates that Na-GTS can be the highly effective radioactive-element removers for both  $\text{Cs}^+$  and  $\text{Sr}^{2+}$ . In addition, most of other cations examined here also showed considerably high exchange rates up to about 80–100 %. Thus, Na-GTS has potential as a diverse functional material because it can adsorb various cations.

The crystal structural variations associated with ion-exchange can be generally summarized as follows, with some exceptions. For monovalent and divalent cations, both water content and unit-cell volume showed an increasing trend as the occupied space of the exchangeable cations within the cavities decreased with ion-exchange. This suggests that the decrease in the occupied space of exchangeable cations increases the available void-space for incorporating water molecules into the cavities and the resulting increase in the  $\text{H}_2\text{O}$  content leads to the increase in the unit-cell volume. On the other hand, for trivalent cations, the  $\text{H}_2\text{O}$  contents did not depend significantly on the occupied space of the exchangeable cations, but the unit-cell volume decreased with decreasing it. In this case, the substitution of  $3\text{Na}^+ \rightarrow \text{M}^{3+}$  further greatly reduces the number of cations, which can result in a further increase in the available void-space within the cavities. Consequently, this is expected to further increase the number of  $\text{H}_2\text{O}$  molecules that can be incorporated into the available void-space. Meanwhile, the number of water molecules that can be coordinated to the cations is expected to decrease more significantly. The competition between the two can be closely related to the variations of the  $\text{H}_2\text{O}$  contents and unit-cell volumes accompanying cation exchange, the variations observed for trivalent cations may be a consequence that the effect of the latter is more effective.

**In Chapter 6**, the distributions of exchangeable cations in the cavities were examined in various ion-exchanged forms of Na-GTS. The simulated powder X-ray diffraction (XRD) patterns by assuming several cation-distribution models based on the cation sites reported in the single crystal X-ray structure analysis of (Sr, H)-GTS were compared with the observed XRD patterns. The exchangeable cations studied in this chapter were found to be distributed on the two sites: one is located on the body diagonal of the unit lattice and inside the cavity, and the other is located near the center of the eight-membered ring window of the cavity. According to the previously reported structure analysis in (Cs, H)-GTS, the mean bond length between Cs and O atoms forming the eight-membered ring window is  $\text{Cs}-\text{O} = 3.285 \text{ \AA}$ . From a detailed examination of the  $\text{H}_2\text{O}$  content in the present Cs-GTS sample, the coordination number of Cs was considered to be at most 10 (8 framework O atoms and 2  $\text{H}_2\text{O}$  molecules). The mean observed bond-length is close to the expected  $^{\text{x}}\text{Cs}-\text{O}$  bond length ( $3.22 \text{ \AA}$ ) from the effective ionic radii, strictly speaking, it is somewhat longer than the expected value. Thus, the presence of occupied sites having the strong preference for  $\text{Cs}^+$  ions and fixing  $\text{Cs}^+$  ions by moderate (neither too strong nor too weak) bonding force is considered to be one of the key factors for the design and development of excellent cation adsorbents (e.g., radioactive-element removers). In contrast to the case of other monovalent cations observed in the previous chapter, the decrease in unit-cell volumes with decreasing the occupied space of  $\text{Cs}^+$  can be because such moderate bonding forces acting between  $\text{Cs}^+$  ions and adjacent framework O atoms directly influence the framework structure.

**In Chapter 7**, the findings obtained in each chapter were summarized.



(様式 9 号)

## 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	藤原 恵子
審 査 委 員	主 査： 中塚 晃彦
	副 査： 中山 雅晴
	副 査： 酒多 喜久
	副 査： 田中 一宏
	副 査： 吉田 真明
論 文 題 目	吸着剤としてのマイクロポーラス結晶の材料化学的研究 (Material-chemical study on microporous crystals as adsorbents)
<p>【論文審査の結果及び最終試験の結果】</p> <p>ゼオライトに代表されるマイクロポーラス（多孔性）結晶は、吸着剤・イオン交換剤・蓄熱剤など実用材料として広く用いられている。例えば、細孔内の水分子の吸脱着に伴う熱収支を利用し、それらを蓄熱剤として用いたヒートポンプが、低温熱源の有効利用を目指した新たな省エネルギーシステムとして注目され、その開発と実用化に大きな期待が寄せられている。また、福島第一原発事故による汚染水に含まれる種々の放射性元素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・開発が切望されている。本研究では、Na-A 型ゼオライト（Na-A）など種々のゼオライト化合物や多孔性珪チタン酸塩を取り上げ、各種イオン交換実験・化学分析・熱測定・X線回折法を主な研究手法として、これらマイクロポーラス結晶の蓄熱剤や放射性元素除去剤としての性能評価とその結晶構造的要因を検討した。その結果、以下の研究成果を得た。</p> <p>① マイクロポーラス結晶の様々な特性に密接に関係する陽イオン交換量を高精度に決定するための分析手法を確立した。</p> <p>② Mg 交換率 89 % の A 型ゼオライト（Mg0.89-A）が他のゼオライトと比べてかなり高い蓄熱能力をもつことを明らかにした。</p> <p>③ 有望な蓄熱剤として期待された Na-GTS 型多孔性珪チタン酸塩（Na-GTS）は Mg0.89-A よりも蓄熱能力がかなり低いことがわかった。</p> <p>④ 一方で、Na-GTS は Cs と Sr の両者に極めて有効な放射性元素除去剤となり得ることを見出し、さらに、その他の多くの陽イオンについても極めて高い交換率を示したことから、多様な機能性材料としての可能性をもつことを示した。</p> <p>⑤ 陽イオン交換に伴う Na-GTS の含水量の変化は、細孔内の空きスペースの変化に起因すると考えられた。一方、単位格子体積の変化は、含水量に加えて、交換する陽イオンの価数・数・分布状態・イオン半径に基づいて説明されうること示した。特に、Cs 交換の場合、陽イオン交換に伴う単位格子体積の変化は、他の 1 価の陽イオン交換の場合と正反対の変化を示し</p>	



(様式 9 号)

た。これは、適度な結合力で Cs を固定化できる選択的吸着サイトの存在に関係している。そのような選択的吸着サイトの存在が優れた陽イオン吸着剤（例えば、放射性元素除去剤）を設計・開発するための重要な要因であることを示唆した。

本成果は、マイクロポーラス結晶のヒートポンプ蓄熱剤や放射性元素除去剤としての吸着機能の有効利用を提案した点において、材料化学的に極めて高い価値をもつと考えられる。

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ており、学位申請者からの確かな説明がなされた。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。主な指摘事項は、Na-Aに関するものとして①優れた蓄熱特性の理由、②水分子の位置・エネルギー状態と蓄熱能力との関係、③Mg0.89-Aの蓄熱能力向上に関与した具体的な水分子サイトなど、Na-GTSに関するものとして④イオン交換実験に関する既往研究との比較、⑤Cs交換率が振とう処理温度 80℃以上で劇的に向上する理由、⑥交換性陽イオンの占有スペースに対する含水量と単位格子体積の変化に関する解釈の論理的妥当性、⑦粉末XRDパターンの拡大スケールのミスなどについての説明や修正が要請され、さらに⑧過剰な発表内容の大幅な整理も要請されたが、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。

公聴会は対面形式のみで開催され、計30名の参加者があり、活発な議論がなされた。主要な質問内容は、Na-Aに関するものとして①Mg交換率に及ぼすpHの影響など、Na-GTSに関するものとして②イオン交換実験に用いた水溶液濃度とイオン交換率の関係、③Naに配位している水、④イオン交換特性を支配する因子、⑤イオン交換特性に及ぼすイオン半径効果と水和半径効果の優位性、⑥細孔内での2つ陽イオン席（4e席・6g席）への陽イオン分配を支配する因子、⑦Naに配位する水分子間の反発を緩和する構造変化、⑧Cs-O結合の適度な結合力がCs交換特性に与えた影響、⑨Cs交換後の逆交換（Na交換）の可能性などに関してであった。これらの質問に対して、学位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 10 編，参考論文 計 26 編）

#### 【関連論文】

- (1) 藤原恵子，溝田忠人，中山則昭，“A 型ゼオライトの陽イオン交換特性および原子吸光・蛍光分析における電荷バランス”，*資源と素材*, **114**[8], 561–566, 1998.
- (2) Tadato Mizota, Norikazu Satake, Keiko Fujiwara, Noriaki Nakayama, “ZEOLITE-WATER HEAT-PUMP SYSTEM FOR EFFECTIVE USE OF WASTE HEAT, STEAM, WATER, AND HYDROTHERMAL SYSTEMS: Physics and Chemistry Meeting the Needs of Industry (Proceedings of the 13th International Conference on the Properties of Water and Steam)”, 623–630, 2000.
- (3) 藤原恵子，溝田忠人，“A 型ゼオライトの  $Mg^{2+}$ イオン交換率の向上”，*資源と素材*, **117**[9], 743–746, 2001.
- (4) 橋口賢治，中村洋一郎，藤原恵子，中山則昭，溝田忠人，ヒートポンプ蓄熱材としてのマグネシウム交換 A 型ゼオライト，*資源と素材*, **117**[11], 875–879, 2001.
- (5) Tadato Mizota, Youichi Kashiwagi, Taisuke Komeda, Kenji Hashiguchi, Keiko Fujiwara, Noriaki

- Nakayama, "Development of absorbents for solid-absorbent-type heat-pump system", *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **30**[2], 457–460, 2005.
- (6) K. Fujiwara, T. Shiode, H. Sugimoto, A. Nakatsuka, N. Nakayama, R. P. Nikolova, V. Kostov-Kytin, "Hydration State of GTS-type Titanosilicate  $(K,Na,H)_4Ti_4Si_3O_{16} \cdot nH_2O$  Fine Particles, *TOPICS IN CHEMISTRY AND MATERIAL SCIENCE, Advanced Micro- and Mesoporous Materials-09*, **4**, 184–190, 2010.
- (7) K. Fujiwara, T. Tamaki, C. Kishimori, R. Titorenkova, A. Nakatsuka, N. Nakayama, "Crystal Structures of Cobalt-Exchanged Sodium GTS-type Titanosilicates and the Elution Test by Acid Solution", *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, **38**[3], 455–458, 2013.
- (8) Keiko Fujiwara, Kae Shinohara, Akihiko Nakatsuka, "Hydrothermal synthesis and  $Er^{3+}$  ion exchange of sodium GTS-type titanosilicate", *Journal of Physics: Conf. Series*, **950**, 042048, 2017.
- (9) Keiko FUJIWARA, Naomi KAWATA, Akihiko NAKATSUKA, "Preparation and crystal structural properties of  $Er^{3+}$ -exchanged GTS-type sodium titanosilicate", *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, **115**, 59–64, 2020.
- (10) Keiko Fujiwara, Naomi Kawata, Makio Ohkawa, Akihiko Nakatsuka, " $Cs^+$ -exchange property of Na-bearing GTS-type titanosilicate and possible distribution of  $Cs^+$  ions in its  $Cs^+$ -exchanged form", *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, **120**, Article ID: 241015a, 2025.