

論文内容の要旨

論文題目

炭酸カルシウムおよび ZSM-5 ゼオライトの結晶成長に及ぼす共存イオンの影響

(Effects of coexisting ions on crystal growth of
calcium carbonate and ZSM-5 zeolite)

氏名 神谷 奈津美

炭酸カルシウムは堆積岩や海洋堆積物中に多く存在し、貝殻や有孔虫などの生体鉱物としても広く知られている。炭酸カルシウムには常温常圧下で安定領域を持つカルサイトと準安定相であるアラゴナイト、ファーテライトの 3 つの多形が存在する。現在、表層海水はカルサイトに対して 5 倍程度過飽和状態であることがわかっており、それは不純物の存在によって炭酸カルシウムの生成および溶解に影響を与えているためだと考えられている。本研究では不純物効果を及ぼす物質の 1 つとして、 La^{3+} に着目した。なぜなら La^{3+} の添加によりカルサイトの溶解度が上昇することが報告されており (Akagi and Kono, 1995)、 La^{3+} を含む過飽和溶液からの炭酸カルシウムの析出に際して、準安定であるファーテライトが安定に存在することが知られているためである (Tsuno et al., 2001)。

一方、環境触媒として知られているゼオライトの結晶骨格内における、触媒反応機構に関して盛んに議論が行われており、特に ZSM-5 ゼオライトは高活性触媒として着目されている。しかし、従来の方法では ZSM-5 単結晶を合成する際には多量の副生成物が得られるため、目的物の収率向上のために合理的な合成法の改良が期待されている。

以上より、①炭酸カルシウムの結晶成長および溶解過程において La^{3+} が結晶表面上で与える影響および各多形に対する影響を検討し、結晶成長で La^{3+} による不純物効果が表れるタイミングを明らかにすること、②従来の ZSM-5 合成法で多量に生じる副生成物、アナルサイムの生成を抑制するような合成法の改良を行うこと、を目的として研究を進め、以下に述べる成果を得た。

1. 蛍光分光法を用いた炭酸カルシウムの溶解過程における pH 変化の観測

炭酸カルシウムの溶解過程において SNARF-1[®] (seminaphthorhodafuors)を添加し、その蛍光スペクトルを 3 ms ごとに得ることで、溶液内の pH 変化を高時間分解能で測定した。その結果、5 μM の La^{3+} 添加条件ではカルサイトのみに対して溶解阻害効果が見られ、ファーテライトには不純物効果は確認されなかった(Kamiya et al., 2004)。

2. 原子間力顕微鏡(AFM)を用いたカルサイト単結晶の溶解及び結晶成長過程の観察

AFMによるカルサイト単結晶溶解観察において、5 μM の La^{3+} 添加溶液中でステップエッジに微小な析出物が生じ、その部分におけるステップの進行が停止することがわかった。水溶液中に存在するイオン種からイオン活量積(IAP)を計算したところ、観察された析出物は難溶性物質である $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ である可能性が示唆された。

La^{3+} 添加過飽和溶液中($Q=1.2$)におけるカルサイト単結晶の成長過程を図 1-a に示す。 La^{3+} 無添加条件下ではエッチピットの消失およびステップの進行が見られたのに対し、開始から 180 分経過しても見掛け上結晶成長は起こらなかった(図 1-a-3)。そこで、成長後 180 分の状態から La^{3+} 溶液を抜き取り、そこへ純水を流して観察を行ったところ、結晶表面に析出物が残った状態で他の部分だけが溶解を開始した(図 1-b-2)。以上より、結晶成長過程においても $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ と見られる難溶性塩が析出することで結晶成長阻害を引き起こしていることが示唆された(Kamiya et al., 2004)。

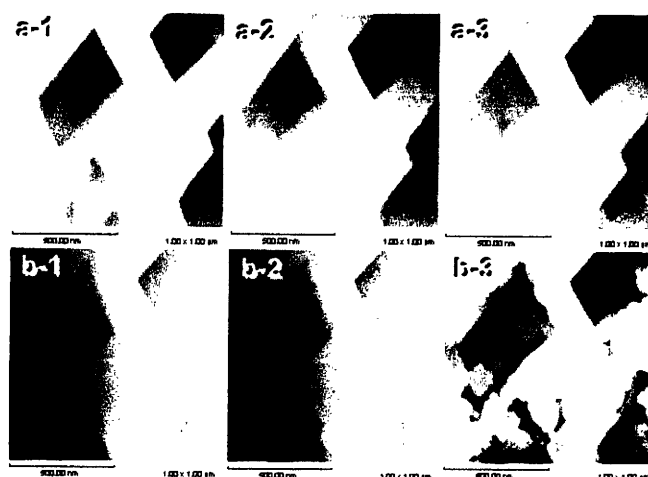


図 1. カルサイト単結晶の結晶成長—溶解過程の連続観察結果

- a-1) 5 μM La^{3+} 添加過飽和溶液における成長開始時
- a-2) 30 分後
- a-3) 180 分後
- b-1) 純水注入による溶解開始時
- b-2) 10 分後
- b-3) 15 分後

3. 動的光散乱法(DLS)を用いた炭酸カルシウム結晶成長過程における粒径成長の観測

炭酸カルシウムが過飽和溶液($Q=18$)から核発生、結晶成長する過程における粒径分布の時間変化を測定した。過飽和溶液は NaHCO_3 溶液と CaCl_2 溶液の混合により作製し、 La^{3+} 添加の影響を見る際は LaCl_3 溶液を CaCl_2 溶液に添加した上で NaHCO_3 溶液と混合した。溶液混合後、一定時間ごとにシリンジにて溶液を採取して DLS 測定を行い、相関計を用いて得られた自己相関関数とアインシュタインストーク

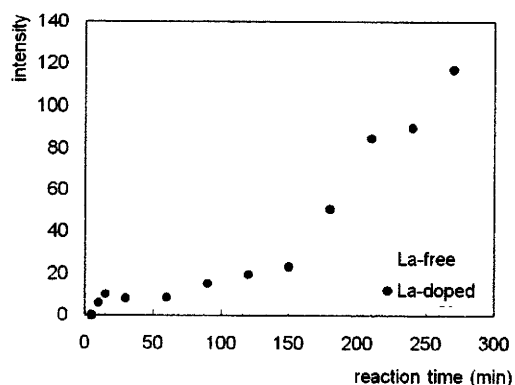


図 2. 強度積算値の時間変化

ス式より溶液内に存在する粒子の粒径分布を求めた。なお、粒径 1 μm 以上の炭酸カルシウム粒子は重力効果により正確な粒径を求めることができないため、本装置では検出できなかった。DLS 測定によって得られた自己相関関数における強度の積算値(測定で得られた全散乱体積に相当する)の時間変化を図 2 に示す。両条件ともに測定開始から 10 分後において積算値の増加が見られているが、 La^{3+} 添加条件では無添加条件より積算値の値が低かった。積算値は粒子の総体積を示しているため、 La^{3+} 存在下では核発生段階において阻害効果を受けたことを示している。本装置における全散乱体積の測定可能限界を 100 とすると、 La^{3+} 無添加条件では結晶成長開始より 25 分で積算値が 100 まで達しているが、 La^{3+} 添加条件下では約 10 倍である 270 分の反応時間を必要とした。これより La^{3+} 存在下では結晶成長の段階でも阻害の影響を受けていることがわかった。図 3 には結晶成長過程における粒径分布の時間変化を示した。 La^{3+} 無添加条件では時間とともに粒子が成長し、開始 23 分後における粒径は 200-500 nm であった。 La^{3+} 添加条件においても時間とともに粒子の成長は見られるが、 La^{3+} 無添加条件と比べると粒径が 200 nm に達するのに約 5 倍の時間を要している。反応終了後の試料を採取して SEM 観察と XRD 測定を行った。 La^{3+} 無添加条件の SEM 写真では DLS 測定結果と一致する 200-500 nm の粒子が観察された。また、XRD 測定結果ではファーテライトに対応する回折線が得られ、カルサイトに関しては(104)面に相当する最強線のみが観測された。 La^{3+} 添加条件においても SEM 写真からは DLS 測定結果と一致する 200-500 nm の粒子が観察された。本実験の条件下で IAP を計算したところ、水酸化ランタンが生成することがわかったため、水酸化ランタンの存在により核発生および結晶成長が阻害されたと考えられる。また、ファーテライトが析出すると考えられる結晶成長初期の段階からランタンイオンによる影響が出ていることから、ランタンイオンはカルサイトだけでなくファーテライトの結晶成長にも抑制効果を示すことがわかった。

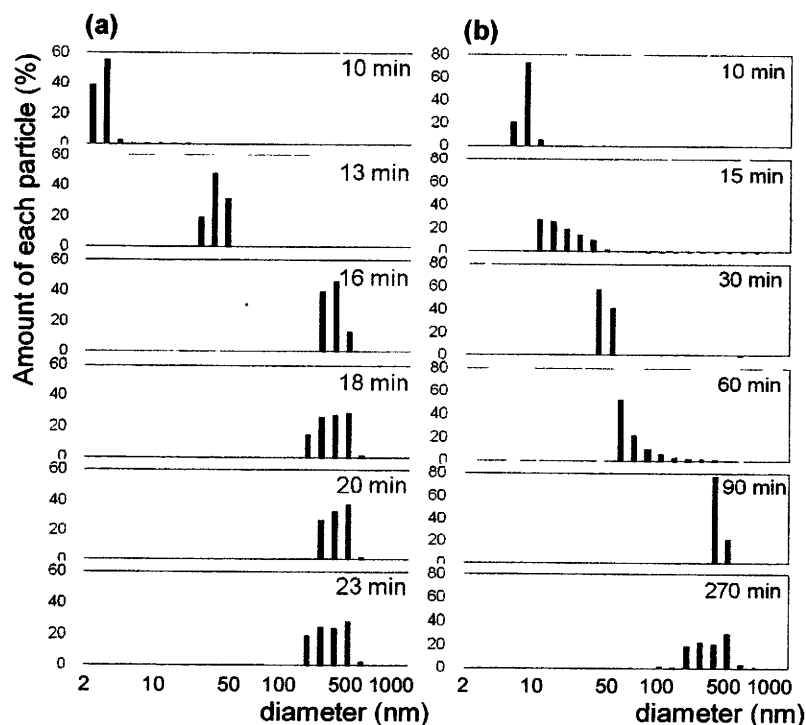


図 3 各反応時間における粒径分布 (a) La^{3+} 無添加、(b) 5 μM La^{3+} 添加

4. ポルサイトの結晶構造解析および水酸化カリウムを用いた ZSM-5 単結晶の合成

従来の ZSM-5 の合成法における副生成物のアナルサイトと同じポロジューを持つポルサイトの結晶構造を理解し、アナルサイトの生成を抑制する合成法について検討を行った。ポルサイトの単結晶 XRD 解析結果より、空間群は C2/c、組成式は $\text{Cs}_{11.5}\text{Na}_{2.5}\text{Al}_{14.3}\text{Si}_{33.7}\text{O}_{96} \cdot 4.6\text{H}_2\text{O}$ であった。ポルサイトではアナルサイトと比べて Na^+ の含有量が少なく、Sodium サイト(S サイト)は殆ど空であることがわかった。また、 Cs^+ と水分子は Water サイト(W サイト)を占有していることがわかった(Kamiya et al., 2008)。200°C までの水熱合成条件下においては Na^+ 以下のイオン半径を持つイオンが S サイトを占有しなければアナルサイトファミリーのゼオライトは生成しない。従ってアナルサイトは Na^+ の存在によって安定に生成し、 Na^+ よりもイオン半径の大きい K^+ を用いると構造が不安定となる可能性が示唆されたため、NaOH の代わりに KOH を用いて ZSM-5 の合成を行った。XRD 測定により得られた試料の同定を行ったところ、アナルサイトは一切生成せず、代わりにゼオライト W が得られた。しかしゼオライト W は熱力学的にアナルサイトよりも準安定であり、ZSM-5 単結晶が生成するとともに溶解し、ZSM-5 が結晶成長に必要なシリカ源を供給する働きをしていることがわかった。合成開始より 120 時間で約 100 μm の良質な ZSM-5 単結晶が得られ、収率は NaOH を用いた時の 3 倍以上となった。NaOH、KOH を用いた合成における結晶成長プロセスの比較を図 4 に示す(Kamiya et al., 2007)。

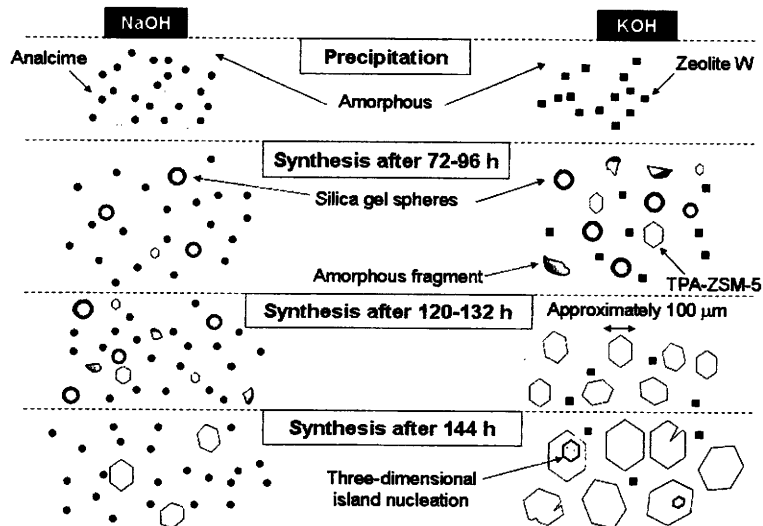


図 4 NaOH と KOH を用いた合成プロセスの比較

以上の結果から、本研究では以下の 2 つの結論を得た。①蛍光分光法を用いた高時間分解能 pH 測定より、カルサイトのみ La^{3+} の不純物効果が確認された。また、5 μM の La^{3+} 存在下においては $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ のカルサイト結晶表面への析出により溶解、結晶成長の阻害が起こることが AFM 観察よりわかった。さらに DLS 測定結果より、核発生の段階から La^{3+} による阻害効果が生じ、結晶成長過程でも影響を受けることが明らかとなった。また、ファーテライトの結晶成長においても La^{3+} は阻害剤として働くことがわかった。②ポルサイトの結晶構造解析結果より、 Na^+ が存在することで副生成物であるアナルサイトの安定化を招いていることが明らかとなった。この結果より NaOH の代わりに KOH を合成に用いたところ、ZSM-5 の収率が大幅に上がった。