

## 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

(提出先：東京大学大学院理学系研究科，2010年3月)

神谷奈津美 (Natsumi Kamiya)

所属：防衛大学校応用化学科

E-mail: E-mail:natsumi@nda.ac.jp

地球上には様々な鉱物が存在し、自然の営みの中で発生、成成、溶解、転移などを繰り返している。それらの反応において共存する物質が与える影響は大きく、結晶成長の促進や阻害、核発生の抑制など、これまで多くの研究が報告されてきた。本研究は、現在深刻な状況にある地球環境問題に関わりが大きいと考えられる2つの実験対象に着目した。まず生成および溶解反応において二酸化炭素と密接に関係する炭酸カルシウム、もう1つは大気汚染物質を吸着する性能を持つゼオライトである。

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、ファエライトの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、こ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。本研究では影響を及ぼす物質の1つとして、炭酸カルシウムの溶解度の上昇や準安定相の安定化などの不純物効果が報告されているランタンイオン ( $\text{La}^{3+}$ ) の影響について詳しく調べることにした。

一方、環境触媒として知られているゼオライトは、そ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 (Zeolite of Scony Mobil-five,  $\text{Na}_n[\text{Al}_n\text{Si}_{36-n}\text{O}_{192}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) 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善が期待されている。本研究では副生成物の構造の特徴を調べた上で、その生成を抑制する合成法の確立を目指した。

本編前半では炭酸カルシウムに与える  $\text{La}^{3+}$  の影響について述べた。炭酸カルシウムの溶解過程における溶液の pH 変化を高時間分解能で測定するため、溶液の pH によって分子構造が変化する蛍光試薬、SNARF-1® (seminaphthorhodafluors) を用いた。測定の結果、5  $\mu\text{M}$  の  $\text{La}^{3+}$  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、ファエライトに対しては不純物効果は確認されなかった。また、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いてカルサイト単結晶の溶解過程を観察したところ、5  $\mu\text{M}$  の  $\text{La}^{3+}$  添加溶液中では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。次に、カルサイト単結晶の成長過程を過飽和度  $\Omega = 1.2$  の溶液中で観察したところ、 $\text{La}^{3+}$  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成長が見られるのに対し、 $\text{La}^{3+}$  添加条件下では開始から180分経過しても見掛け上結晶成長は起こらなかった。そこで、成長後180分の状態から  $\text{La}^{3+}$  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。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。

これらの結果を受けて、核発生した後の結晶成長初期における  $\text{La}^{3+}$  の影響を調べるため、動的光散乱法 (DLS) を用いた粒径成長の観測を行った。結晶成長は  $\text{NaHCO}_3$  溶液と  $\text{CaCl}_2$  溶液の混合 ( $\Omega = 18$ ) で行い、 $\text{La}^{3+}$  添加実験はあらかじめ  $\text{LaCl}_3$  溶液を  $\text{CaCl}_2$  溶液に添加した上で  $\text{NaHCO}_3$  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ーストック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  $\mu\text{m}$  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。測定によって得られた自己相関関数の強度の積算値は、検出された粒子の全散乱体積に相当するが、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た。また、この時の粒径分布は約2~3 nm と、炭酸カルシウムの臨界核半径と近い大きさを示すことがわかった。しかし、積算値を比較すると  $\text{La}^{3+}$  添加条件下では無添加条件の約4分の1程度にとどまっている。すなわちこれは、測定開始10分後には両条件において溶液中で核形成が起こったが、 $\text{La}^{3+}$  添加によって核発生もしくは初期の結晶成長が抑制され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、 $\text{La}^{3+}$  無添加条件下では結晶成長開始より25分で積算値が100まで到達したが、 $\text{La}^{3+}$  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  $\text{La}^{3+}$  存在下では初期以降の結晶成長段階でも阻害の影響を受けていることがわかった。 $\text{La}^{3+}$  無添加条件下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。 $\text{La}^{3+}$  添加条件下においても粒子の成長は見られたが、無添加時と比べると粒径が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 観察を行ったところ、両条件ともに

DLS 測定結果と一致する200~500 nm の粒子が観察された。

つづいて本編後半では、高活性ゼオライト、ZSM-5合成時に副生成物として得られるアナルサイム ( $\text{Na}_5[\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) の構造と、その抑制法に関する考察を行った。アナルサイムの構造に関しては従来から報告されているが、本研究では同じトポロジーを持つポルサイトの結晶構造を理解することで、同じ構造を持ちながら組成が異なる原因について調べた。パキスタン産ポルサイトの単結晶 XRD 解析結果より、空間群は  $C2/c$ 、R 値は4.02%、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ムと比べて  $\text{Na}^+$  の含有量が少なく、Sodium サイト (S サイト) は殆ど空いていた。一方で、 $\text{Cs}^+$  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。ここで、ポルサイトは通常の水熱反応 ( $100^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ ) では合成することができず、同じく水熱合成不可であるリューサイト ( $16([\text{K}_{0.94}\text{Na}_{0.05}\text{Ca}_{0.01}][\text{Fe}^{3+}_{0.01}\text{Al}_{0.96}]\text{Si}_{2.02}\text{O}_6)$ ) の構造を見ても、S サイトが空のままアナルサイム型の骨格を形成するにはさらなる高温条件が必要であることがわかる。以上の結果から、アナルサイムは  $\text{Na}^+$  の存在によって安定に生成し、 $\text{Na}^+$  よりもイオン半径の大きい  $\text{K}^+$  を用いると構造が不安定となる可能性が示唆された。そこで、ZSM-5の合成時に鉱化剤として従来用いていた  $\text{NaOH}$  の代わりとして  $\text{KOH}$  を用いることとした。XRD 測定により得られ

た試料の同定を行ったところ、アナルサイムは一切生成せず、代わりにゼオライト W ( $1.2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8.5\text{SiO}_2$ ) 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ム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  $\mu\text{m}$  の良質な単結晶が得られ、収率は  $\text{NaOH}$  を用いた時の3倍以上となった。

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、カルサイトにのみ  $\text{La}^{3+}$  の不純物効果が確認された。また、 $\text{La}^{3+}$  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  $\text{La}^{3+}$  による生成抑制効果が見られ、結晶成長初期の段階でもさらに影響を受けることが明らかとなった。2) ポルサイトの結晶構造解析結果より、 $\text{Na}^+$  が存在することで副生成物であるアナルサイムの安定化を招いていることが明らかとなった。このことから鉱化剤として  $\text{NaOH}$  の代わりに  $\text{KOH}$  を合成に用いたところ、ZSM-5の収率が大幅に上がった。以上の結果より、本研究では炭酸カルシウムおよび ZSM-5ゼオライトの核発生および結晶成長における共存イオン効果について解明し、地球上の鉱物の生成、溶解反応における重要な知見を得ることができたといえる。