

令和 5 年 4 月 27 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05586

研究課題名（和文）陰イオン交換能力を付加したハイブリッドゼオライトの開発

研究課題名（英文）Development of hybrid zeolite with added anion exchange ability

研究代表者

青野 宏通（Aono, Hiromichi）

愛媛大学・理工学研究科（工学系）・教授

研究者番号：00184052

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：Fe修飾Na-P1型人工ゼオライト(Fe-P1)は、試薬より合成したNa-P1ゼオライト粉末と塩化第二鉄溶液を混合することにより調製した。陰イオン交換能力は、表面の鉄水酸基によって生成される。ゼオライト相の XRD ピークの強度は混合 塩化第二鉄溶液の濃度の増加とともに減少したが、リン酸塩の陰イオン交換能は表面積の増加により増大した。Fe-P1ゼオライトはリン酸とヒ酸の陰イオンに対して高い選択性を示した。陰イオン吸着容量は、溶液の酸性条件下（pH 5）で大幅に増加した。Fe-P1ゼオライトの酸性処理は陰イオン吸着に有効であった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、陽イオンだけでなく、陰イオンも吸着除去できるハイブリッドゼオライトを開発した。本研究のFe修飾Na-P1ゼオライトは、リン酸およびヒ酸を選択的に吸着除去することができ他の陰イオンはほとんど吸着しないことから、選択性が非常に優れている。これにより、鉄鋼製造時に不純物として含まれるリン酸およびヒ酸を除去することができ、さらには汚染水や地下水に含まれる汚染イオンの吸着除去剤としての使用など、様々な応用が期待できる。一方、陽イオンを吸着したのちに、焼成することにより、修飾したFeと陽イオンとの反応により固定化相を形成することから、原発の廃炉後の放射性核種固定化にも応用できる。

研究成果の概要（英文）：A Fe-modified Na-P1 type artificial zeolite (Fe-P1) was prepared by mixing with the synthesized zeolite powder using chemical reagents and FeCl₃ solution. The anion exchange capacity was generated by the iron hydroxyl group on the surface. Although the intensity of the XRD peaks for the zeolite phase decreased with an increase in the concentration of the mixed FeCl₃ solution, the anion exchange ability for the phosphate was improved due to the increase in the surface area. The Fe-P1 zeolite showed a high selectivity for the anions of phosphoric acid and arsenic acid. The anion adsorption capacity was significantly increased under the acidic condition (pH 5) of the solution. Acidic treatment on the Fe-P1 zeolite was also effective for the anion adsorption.

研究分野：無機材料化学

キーワード：ゼオライト 環境浄化 陰イオン リン酸 ヒ酸

1. 研究開始当初の背景

福島除染、各地の原発の廃炉に伴う放射性同位体の除染、国内外の廃鉱山の重金属汚染に伴う汚染水の浄化など、陽イオンの大規模な浄化の方法として、最も安価で簡便に用いられているのが「ゼオライト」である。福島第一原発の事故で発生した放射性CsやSrなどの吸着剤として国内で産出するモルデナイトやクリノプチロライト、国外で産出するチャバサイトなどの安価な天然ゼオライトや、選択吸着性能の高い人工ゼオライト等が用いられている。

申請者らは、これまでにCsやSrに対して選択吸着性能の高いゼオライトの探索および人工合成法の確立について研究を進めてきている。特に、ゼオライト-マグネタイト複合酸化物（磁性化ゼオライトとよぶ）を発明し、合成法を確立した。同時に磁石選別装置の開発も行ない、これにより水田等に散布した磁性化ゼオライトに放射性Csを吸着させた後に磁場により回収することが可能となった。この磁性化ゼオライトに関しては、3件の特許出願（PCT国際出願2件含む）を行なっている。さらに日本各地の原子力発電所では、運転開始から40年以上が経過し廃炉を選択するケースが増加し、この数十年に渡る廃炉作業で発生する放射性核種を含む廃液の除染は大量のゼオライト等の吸着剤が必要である。申請者らは、国の告示により原発からの排出濃度限度が定められている比較的半減期の長い¹³⁷Cs, ⁸⁹Sr, ⁹¹Sr, ⁹²Sr, ⁵⁴Mn, ⁶⁵Zn, ⁵⁸Co, ⁶⁰Co, ⁵⁹Feの全てを吸着除去できるゼオライトの選定、および候補となるゼオライトの人工合成方法の確立等について、非放射性同位体を用いた研究を行なってきた。

金属の陽イオンだけでなく、半減期の長い陰イオンも問題であり、例えば福島原発事故で大量に発生したヨウ素¹³¹Iは半減期が8日と短い、同時に発生したヨウ素¹²⁹Iは半減期が長く、土壌に残存しており、福島第一原発の汚染水に¹²⁹Iの陰イオンが法定基準値以上に残存し問題となっていることがメディアでも報じられている。このような事故の際には吸着除去すべき陰イオン核種も多く存在するが放置されているのが現状である。また、放射性核種以外にもリン酸(H₂PO₄⁻)やヒ酸(H₂AsO₄⁻)は鉄鋼製造の不純物等にも関わる無機酸であり、溶液中では陰イオンとして存在する。このように、陰イオン交換材料の必要性は高く、廃炉時に発生する廃液の浄化には陽イオン吸着のためのゼオライトと陰イオンを除去するために陰イオン交換樹脂が併用されている。しかし陰イオン交換樹脂は比較的高価であり、陰イオンの種類に対する選択性が乏しいという問題点がある。その他、陰イオン交換可能な材料として粘土鉱物である層状複水酸化物(LDH)がある。LDHについては、一般的に炭酸イオン(CO₃²⁻)などが層間で安定に存在するため、イオン交換性能そのものが乏しい。従って、もし安価な陰イオン交換材料が開発されれば、様々な溶液の浄化に関する応用が考えられる。開発しようとしているゼオライトは陽イオンおよび陰イオンに対してイオン交換能力を有するハイブリッドゼオライトであるが、簡便かつ安価に合成が可能であるため、陰イオン交換材料としての性能のみを期待した応用をすることもできる。既にリン酸(H₂PO₄⁻)およびヒ酸(H₂AsO₄⁻)に対して他のイオンよりも選択吸着性能が高いことを確認している。

このように、陰イオンを吸着する本研究のゼオライトは、陰イオンの除染ができるという実用面で期待できるだけでなく、学術的にも萌芽性の高い材料である。

2. 研究の目的

ゼオライトは有害な陽イオンを環境から吸着除去できる材料であり、通常のイオン交換は図1のように負電荷に帯電したゼオライト骨格の細孔中の陽イオンとイオン交換する。申請者らは第二鉄塩の溶液にゼオライト粉末を入れ振とうし、ゼオライト骨格表面に鉄イオンを吸着させることにより、得られたFe処理ゼオライト粉末が陰イオン交換能力を有するようになり、かつ従来のCsイオンなどの陽イオン交換能力も向上することを明らかにしている。これは、水酸化第二鉄の溶解度積がきわめて小さいため理論的にpH7の硝酸第二鉄溶液でも水酸化第二鉄を溶液中に形成し、図1で示した通常の陽イオン交換ではなくゼオライト表面の水素とイオン交換することにより水酸化鉄（おそらくオキシ水酸化鉄として）がゼオライト骨格の格子酸素に強固に吸着し、この水酸化鉄イオンが陰イオン交換能力を有する（図2）。この陰イオン交換容量はゼオライト表面の水酸化鉄の表面積に依存し、表面積が大きいゼオライトが母体となることにより、より高い陰イオン交換容量を生み出すことが可能とな

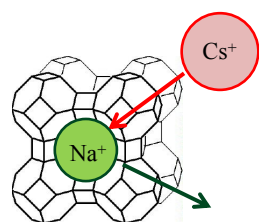


図1 ゼオライトの陽イオン交換（ゼオライトの種類によってはCs⁺などに対するイオン選択性が優れており、通常はこのイオン交換により有害イオンの除去を行うことができる）

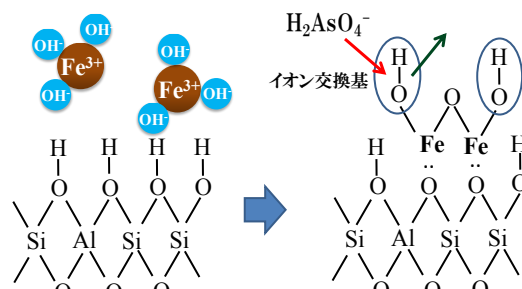


図2 ゼオライト表面における水酸化鉄の結合（推測図）（中性の溶液ではFe³⁺は水酸化第二鉄となり、図1で示した陽イオン交換ではなくゼオライト表面の格子酸素に結合し、Fe³⁺上の水酸基が陰イオン交換能力を有している）

る。さらに、水酸化鉄の吸着によりゼオライト骨格の負電荷が大きくなる効果により陽イオン交換能力が増大すると考えられる。従って、簡便なFe処理をゼオライトに施すことにより、陽イオンおよび陰イオンを吸着除去できるハイブリッドゼオライトとなる。陽イオンの吸着選択性能は母体となるゼオライトの種類に依存しているが、陰イオン交換についてはよくわかっていないため詳しく研究する必要がある。特に、本研究のFe処理したゼオライトは、鉄鋼製造の不純物等にも関わる無機酸であるリン酸(H_2PO_4^-)やヒ酸(H_2AsO_4^-)に対して優れた吸着能力を有することを確認しており、汚染水や地下水に含まれる汚染イオンの吸着除去剤としての使用など、様々な応用が期待できる。

3. 研究の方法

本研究では、陽イオンおよび陰イオン交換可能なハイブリッドゼオライトの開発であり、特に陰イオン交換能力を主に研究を行う。その研究内容を以下に示す。

(1) 母体となるゼオライトの種類の検討

母体となるゼオライトは天然および人工のものを合わせて200種類以上あるため、選定が困難であるが、申請者は入手が容易なゼオライトを中心に研究を行い、すでに各種陽イオン吸着能の基にゼオライトの種類を「モルデナイト」と「Na-P1型人工ゼオライト」の2種に絞っている。前者のモルデナイトについては、濃厚な混合イオン溶液である海水中でも高いCs選択吸着除去能力を有している。ゼオライトの中でも日本で天然に多く産出する2種のうちの1種であり、きわめて安価に入手でき、申請者らは試薬を原料とした純度が高くCs吸着性能がより優れたモルデナイトの合成方法も確立している。一方、後者のNa-P1型人工ゼオライトについては、廃炉で排出が懸念されるCs, Sr, Mn, Zn, Co, Feの放射性同位体についての優れた吸着性能を確認しており、石炭焼却灰や製紙スラッジなどの廃棄物からも安価かつ簡便に合成することが可能である。

(2) Feイオン吸着条件の検討

この陰イオン交換容量は水酸化鉄の表面積に依存するため、表面積の大きいゼオライト表面に形成することにより、より優れた性能を発揮することができる。ゼオライトへのFe吸着は、第二鉄塩を水に溶解すると水酸化第二鉄が自然に形成し、ゼオライト粉末を入れて攪拌することのみで完了し、遠心分離および乾燥によりFe吸着ゼオライト粉末を得ることができる。このFe量に対する陽イオンおよび陰イオン交換ゼオライトとしての性能を検討する。さらには、陰イオン交換能力のみを期待するFe過剰で陰イオン交換容量の高いゼオライトについても開発を行う。この水酸化鉄の吸着条件について、pHの影響も重要であり、FT-IR, FE-SEM, BET表面積, XPSなどにより検証する。

(3) 陰イオン選択性および吸着能力の検討

陰イオンの定量分析は既存のイオンクロマトグラフを用いる。鉄の水酸基はリン酸(H_2PO_4^-)やヒ酸(H_2AsO_4^-)に対して優れた吸着能力を有することを確認しており、 Cl^- や NO_3^- などはほとんど吸着しない。従って、一般的に使用される陰イオン交換樹脂のように不要なイオンまで吸着してしまい、すぐ飽和することはない。この陰イオンに対する選択吸着性能について明確にする。そして、本研究のFe修飾ゼオライトの陰イオン交換能力を明確にする。これらの陰イオンはpHにより、例えばヒ酸は H_2AsO_4^- , HASO_4^{2-} , AsO_4^{3-} といった変化をするため、この影響についても調べる必要がある。

(4) 合成方法の検討

この水酸基を有するFe化合物として、鉄オキシ水酸化物(ゲーサイト, $\text{FeO}(\text{OH})$)があり、これについても陰イオン交換能を有することを確認している。陰イオン交換容量は、その表面積と比例関係にあると考えられるため、化学的合成法や物理的粉碎によりナノ微粒子を作成し、陰イオン吸着能力について検討を行う。

(5) 陽イオン交換能力および焼成による固定化の検討

Na-P1型ゼオライトは様々な金属イオンに対し、優れた吸着性能を有しており、原子力発電所の廃炉に伴い排出された低レベルの放射性同位体を吸着除去するのに有効であるため、吸着させた後に焼成により固定化する研究を行ってきた。その結果、Na-P1型ゼオライトの陽イオン交換能力について検討していくうち、吸着した陽イオンと石炭焼却灰に不純物として含まれる Fe_2O_3 が焼成により反応し、安定な固定化相を形成することが明らかになった。これは、本研究のFe修飾ゼオライトが金属イオンの固定化に有効であることを示すものであり、Na-P1ゼオライトに含まれるFe成分と吸着陽イオンとの反応によりどのような相が形成されるか検討を行った。

以上の研究により、陰イオン交換可能な万能ゼオライトの合成方法の確立およびメカニズムや機能性を明確にし、有害な陰イオンに着目して陰イオン選択吸着特性の研究を進めた。

4. 研究成果

本研究の成果を、3の研究手法の記述に従って述べる。

(1) 母体となるゼオライトの種類の検討 Fe 修飾を行うためのゼオライトとして、申請者がこれまで研究を行ってきた、「モルデナイト」と「Na-P1 型人工ゼオライト」の2種に絞り検討を行った。その結果、モルデナイトはほとんど Fe³⁺イオンを吸着せず Fe 修飾は非常に困難であることがわかった。一方、Na-P1 型人工ゼオライトについては十分な Fe³⁺吸着能力を有しており、本研究では Na-P1 型人工ゼオライトを研究室で試薬、NaOH, NaAlO₂, 3号水ガラス(大阪硅曹株式会社製)を用いて 100 °C, 24 時間の熱還流により合成したものを利用した。

(2) Fe イオン吸着条件の検討

このゼオライト (5.0g) に各濃度 (0.01M, 0.05M, 0.10M) の FeCl₃ 溶液 100mL を加え 1 時間振とう、遠心分離を行った。再度 FeCl₃ 溶液を加え同様の動作を二度繰り返し、洗浄、乾燥、粉碎を行い鉄修飾ゼオライト (Fe-P1) を合成した。この Fe-P1 ゼオライトの XRD 結果を図 3 に示す。低濃度の FeCl₃ により Fe 修飾させた Fe-P1 のピークは Na-P1 型ゼオライトと一致しているが、FeCl₃ が高濃度になるにつれてピーク強度は小さくなり、0.10 M FeCl₃ 溶液を加えたゼオライトにおいてはピークが消失しており、ゼオライト構造が崩壊していることがわかった。また比表面積は、ゼオライトの細孔内を考慮せず測定した場合、0.10M Fe-P1 が最も大きくなった。

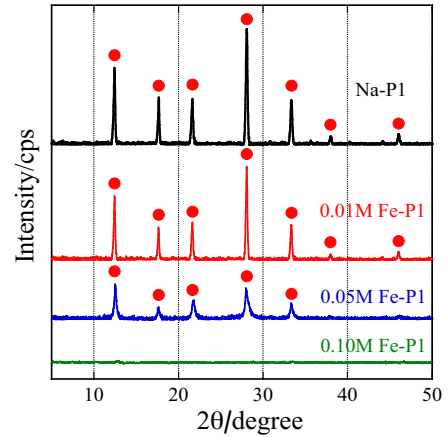


図 3 Na-P1 および Fe-P1 の XRD 結

(3) 陰イオン選択性および吸着能力の検討

実験条件は 0.05M Fe-P1 が 0.05g に対し、2 ppm の競合陰イオン水溶液 100 mL (硝酸, 塩化物, 硫酸, リン酸, ヒ酸イオン) で、24 時間振とうを行った。それらの結果を表 1 に示す。Fe-P1 における陰イオンの吸着には選択性があり、リン酸、ヒ酸イオン以外はほとんど吸着が発生しないことがわかった。陰イオンの吸着は、縮合反応 (Fe 側の OH とリン酸側の H⁺ による) によって発生するため、硝酸イオン等の吸着率が低いのは縮合反応が発生しないことが原因と考えられる。

表 1 0.05 M Fe-P1 による硝酸, 塩化物, 硫酸, リン酸, ヒ酸イオンの選択性

試料名	硫酸イオン	塩化物イオン	硫酸イオン	リン酸イオン	ヒ酸イオン
	吸着容量 q _e	吸着容量 q _e	吸着容量 q _e	吸着容量 q _e	吸着容量 q _e
	μmol/g	μmol/g	μmol/g	μmol/g	μmol/g
0.05 M Fe-P1	0	0	3.2	42.1	28.8
吸着率(%)	0%	0%	8%	100%	100%

図 4 には一例として Fe-P1 における吸着後のリン酸溶液濃度 C_e に対する吸着容量 q_e の関係を示す。吸着容量 q_e は以下の式にて求めた。

$$q_e = [(C_0 - C_e)V] / M$$

q_e (μmol/g) : 吸着剤の吸着容量
 C₀ (μmol/L) : 初期溶液陰イオン濃度
 C_e (μmol/L) : 平衡溶液陰イオン濃度
 V (L) : 陰イオン水溶液量
 M (g) : 吸着剤の質量]

それぞれの吸着容量は一定の値で平衡になり、ゼオライト構造に関わりなく修飾した鉄濃度が上昇していくにつれて、吸着量が大きく上昇した。これはゼオライト表面に水酸化鉄が修飾され、陰イオン交換が行われていたため、鉄濃度が増えたことが吸着量上昇の原因となっている。また、図 4 にて導出した q_e から Langmuir 吸着等温線をプロットし、吸着剤の最大吸着容量 q_{max} を求めた。表 2 に示す通り q_{max} は 0.10M Fe-P1 が最も高い値を示したが、それぞれの Fe-P1 中に含まれている Fe 量あたりの吸着容量から考えると、0.05 M Fe-P1 が最も高い値となった。各 Fe-P1 に含まれている Fe 量は XRF の測定結果から導出した。したがって、0.05M Fe-P1 中に含まれている Fe が最も効率よく陰イオンの吸着に用いられていることがわかる。よって以降の吸着実験においては、

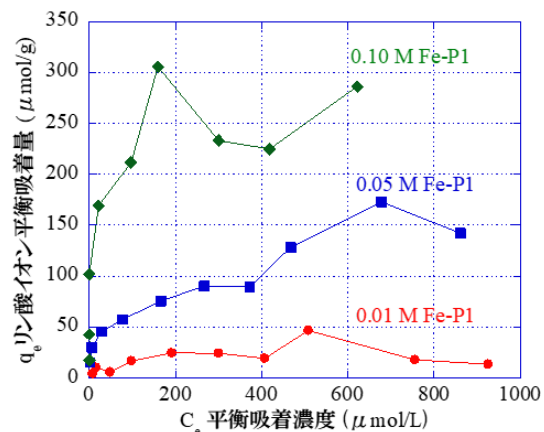


図 4 Fe-P1 によるリン酸イオンの吸着等温線

0.05 M Fe-P1 を用いて吸着実験を行った。

続いて、図5には酸(pH5.0)・塩基(pH10.0)処理を行った Fe-P1 における吸着後のリン酸溶液濃度 C_e に対する吸着容量 q_e の関係を示す。酸処理を行った Fe-P1 は未処理の Fe-P1 と比較すると吸着容量が大きく上昇していることがわかる。これは、酸処理を行うことによって 0.05M Fe-P1 の表面が正に帯電し、ファンデルワールス力による陰イオンの物理吸着が発生していることが原因であると考えられる。また、それに対して塩基処理を行うとほとんど吸着が発生しないことがわかる。これは、塩基処理を行ったことによって試料表面が負に帯電し、陰イオンの吸着を阻害したことが原因と考えられる。

表2 Fe-P1 によるリン酸イオン最大吸着容量と Fe 量当たりの吸着容量

試料名	Q_{max}	Fe 量	Fe 量あたりの
	最大吸着容量		吸着容量
	$\mu\text{mol/g}$	mmol/g	$\mu\text{mol/Fe mmol}$
0.01 M Fe-P1	16.4	0.407	40.3
0.05 M Fe-P1	161	2.43	66.2
0.10 M Fe-P1	268	7.07	37.9

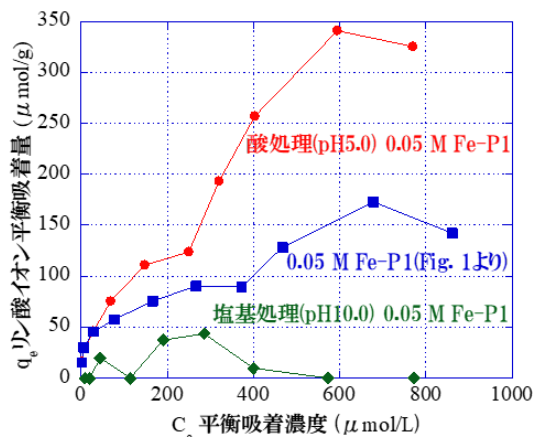


図5 酸・塩基処理 Fe-P1 によるリン酸イオン吸着等温線

また、ヒ酸イオンの吸着実験も 0.05M Fe-P1 を用いてリン酸イオンと同様の吸着実験を行ったところ、十分な吸着容量を確認することができた。

(4) 合成方法の検討

これまでは、ゼオライトをベースとして Fe 修飾により陰イオン吸着能力を付加するというものであるが、そのもので陰イオン吸着能力を有するゲーサイト $\text{FeO}(\text{OH})$ に注目し、これを化学的手法により微細化することにより吸着能力を高める試みを行った。合成方法は塩化第二鉄と水酸化ナトリウムを混合し、pH を 10.5-12 になるように調整した溶液を 45°C で熟成することで合成した。その結果、熟成時間が短い 8 時間のものの陰イオン吸着能力が最も高く、主に表面積に依存することがわかった。これ以外に、市販のゲーサイト粉末を用い、物理的にビーズミル粉砕にて微細化することでも同様の結果得られている。このように、単独の材料で優れた性能を得ることができるが、微粒子化した材料は取り扱いが困難であるという問題点があり、化学的合成時にゼオライトに担持することも今後検討したい。

(5) 陽イオン交換能力および焼成による固定化の検討

Na-P1 ゼオライトに Cs, Sr, Mn, Zn, Co, Fe を、廃炉により放出される比較的半減期の長い金属イオンを想定し吸着実験を行った。その結果、ほぼ全ての金属イオンに対して優れた吸着性能を示すことが明らかとなり、さらに焼成処理を行うと、Fe との複合酸化物を形成し、溶出しにくい MFe_2O_4 などの複合酸化物を形成することが示唆された。そこで、本研究の Fe 修飾ゼオライトについて試みたところ、Co 以外の金属イオンについては吸着性能には問題はなく、予想通り焼成試料は複合酸化物の形成により溶出しにくい固定化が達成できることが明らかになった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 松本康鷹・板垣吉晃・青野宏通
2. 発表標題 陰イオン交換能力を有するFe修飾Na-P1型ゼオライトの合成
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松本康鷹, 板垣吉晃, 青野宏通
2. 発表標題 Fe修飾Na-P1型ゼオライトの鉄水酸基による陰イオン交換能力
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高橋亜未, 板垣吉晃, 青野宏通
2. 発表標題 Na-P1型人工ゼオライトの焼成による金属イオンの固定化
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高橋亜未, 板垣吉晃, 青野宏通
2. 発表標題 放射性核種除染を目的としたNa-P1型人工ゼオライトの金属イオン吸着性能と焼成による固定化
3. 学会等名 日本原子力学会 2022年秋の大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------