

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17788

研究課題名(和文) ナノ間隙表面におけるイオン吸着特性の評価

研究課題名(英文) Evaluation of adsorptive properties of nano pores

研究代表者

西山 直毅 (Nishiyama, Naoki)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・外来研究者

研究者番号：30746334

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)： 間隙サイズとイオン吸着特性の関係を調べるために、間隙サイズの異なる多孔質シリカ粉末を用いてNaCl溶液(1, 100 mM)中で酸-塩基滴定実験を行い、間隙サイズと表面電荷密度の関係を調べた。試料には、平均間隙直径が1.2, 50 nmの2種類の多孔質シリカ粉末を用いた。滴定実験の結果、100 mMでは、間隙サイズに依らずほぼ同じ表面電荷であるのに対して、1 mMでは間隙サイズが小さくなるほど表面電荷がゼロに近づくことが分かった。この結果は、間隙サイズが小さくなるほど、シリカ表面のシラノール基が解離しにくいことを示している。

研究成果の概要(英文)： To study the effect of pore size on ion adsorptive properties, we conducted acid/base titration experiments using nanoporous silica powders of different pore sizes. Ionic strengths in the titration experiments were adjusted to be 1 and 100 mM using NaCl. The nanoporous silica powders having average pore diameters of 1.2 nm and 50 nm were used. It was found that the silica surfaces of nanopores were less negatively charged with decreasing the pore size. Because the formation of  $>Si-O^-$  and  $>Si-O^-Na^+$  sites results in the negative charges, the finding suggests that as the pore size decreases the sum of  $>Si-O^-$  and  $>Si-O^-Na^+$  sites decreases and alternatively  $>Si-OH$  site increases.

研究分野：岩石-水反応

キーワード：吸着 電気二重層 表面電荷密度 ナノ間隙 鉱物/水界面

### 1. 研究開始当初の背景

溶存イオンの鉱物表面への吸着は、地下水中の有害元素や資源の移動・濃集における重要な素過程である。土壌や岩石中には、ナノ～サブミクロンサイズの間隙（ナノ間隙）がしばしば見られる。その一例には、風化や熱水変質作用により生成したエッチピットや、微細な粘土鉱物・鉄酸化物の集合体が挙げられる。ナノ間隙は大きな比表面積をもたらすため、イオンの吸着挙動を考える上で重要である。鉱物表面のイオン吸着特性を調べる研究には、水質（pH、イオン強度、イオンの種類）や鉱物の種類に注目したものは非常に多い。吸着挙動において、鉱物/水界面に発達する電気二重層が重要な役割を担う。ナノ間隙では、電気二重層が重なり合い、十分に発達できない。よって、サイズが異なるナノ間隙では、電気二重層の重なり度合いやイオン吸着挙動が異なる可能性がある。しかしながら、間隙サイズが吸着挙動に及ぼす影響はほとんど調べられていない。

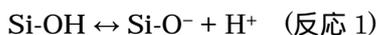
### 2. 研究の目的

本研究は、間隙サイズ-電気二重層の重なり度合い-吸着特性の関係を、実験と理論の両面から定量的に明らかにすることを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 表面電荷密度の測定

表面電荷は、イオンの吸着しやすさを支配する重要な性質である。間隙サイズの違いが表面電荷に与える影響を調べるために、間隙サイズの異なる多孔質シリカ粉末を用いて酸/塩基滴定実験を行い、表面電荷を測定した。図1に滴定実験に用いた装置の概略図を示す。滴定実験では、まず、電解質濃度を調整した水溶液に、多孔質シリカ粉末を分散させる。次に、系に存在する二酸化炭素を除去するために、pH がほとんど変動しなくなるまで窒素ガスでバブリングを行う。その後、塩基もしくは酸を加え、pH を測定する（図1）。このとき、添加された塩基や酸を中和するために、シリカ表面の Si-OH において H<sup>+</sup> の吸着・脱離反応が起こる。例えば、NaOH を加えた場合、



で表される反応 1、2 が右に進み、添加した NaOH は、表面 Si-OH から脱離した H<sup>+</sup> の分だけ中和される。つまり、

$$(\text{添加した NaOH により加えられた OH}^-) = (\text{溶液に増加した OH}^-) + (\text{Si-OH の脱 H}^+)$$

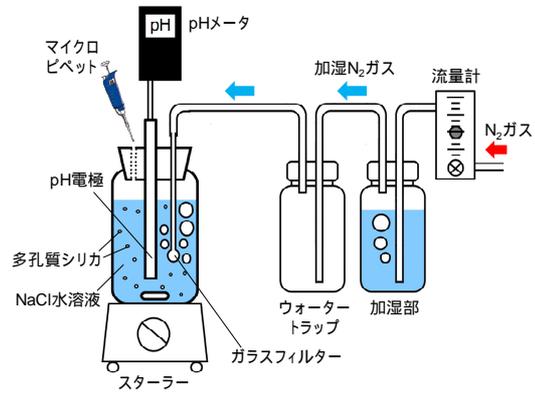


図1 酸/塩基滴定実験に用いた装置の概略図。

反応により中和された OH<sup>-</sup>

の関係が成り立つ。は既知であり、は測定した pH から分かるので、とから分かる。は、負電荷をもたらす Si-O<sup>-</sup> サイトと Si-O<sup>-</sup>...Na<sup>+</sup> サイトの総量に相当し、表面電荷が分かる。NaOH を段階的に添加し、その都度、pH を測定することで、pH と表面電荷の関係を得ることができる。滴定実験中は窒素バブリングを行い、二酸化炭素の溶解による pH 変化の影響を除いた。支持電解質には、NaCl 1, 100 mmol/L を用いた。また、滴定には、水酸化ナトリウムと塩酸を塩基と酸として用いた。滴定実験で用いる多孔質シリカの量は、表面積/水溶液 = 330 m<sup>2</sup>/L となるように調整した。

試料には、粒径 75-150 μm、間隙直径が異なる 2 種類の多孔質アモルファスシリカ粉末（Fuji Silysia Chemical LTD.）を用いた。窒素ガス吸着法（BELSORP-max, 日本ベル）を用いて、試料の比表面積、間隙率、間隙径分布を測定した。図2は、2 種類の多孔質シリカの間隙径分布である。平均の間隙直径は 1.2 nm と 50 nm であった。以下では、間隙直径 1.2 nm と 50 nm の試料をそれぞれ S1.2、S50 と呼ぶ。S1.2 の間隙率と比表面積は、52%、660 m<sup>2</sup>/g、S50 は、75%、72 m<sup>2</sup>/g であった。

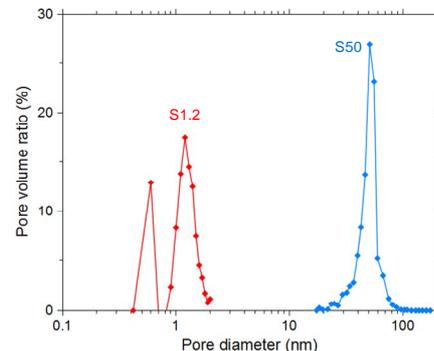


図2 多孔質シリカの間隙径分布。

### 4. 研究成果

#### (1) pH と表面電荷密度の関係

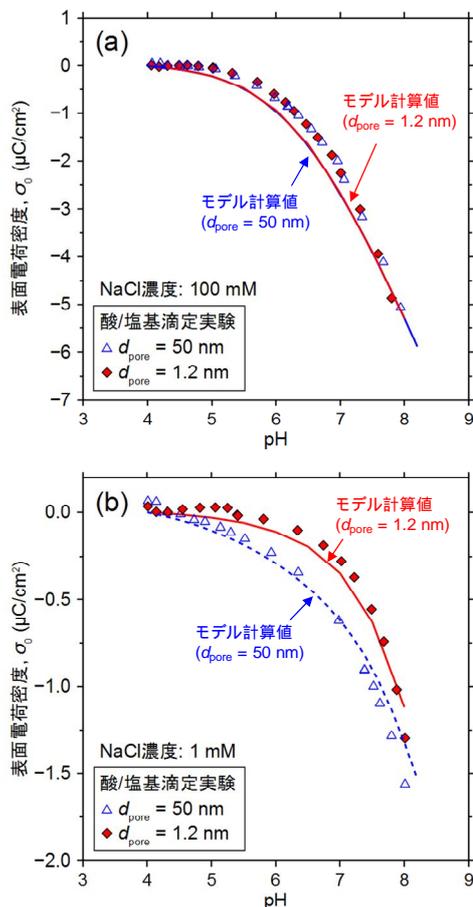


図3 間隙直径 1.2 nm と 50 nm の多孔質シリカの表面電荷密度。(a)NaCl 濃度 100 mM, (b)NaCl 濃度 1 mM.

図 3a, b に S50 の pH と単位面積あたりの表面電荷（表面電荷密度）の関係を示す。pH が増加するにつれて、表面はより負に帯電した。これは pH の増加（OH<sup>-</sup>の増加）によって反応 1, 2 が右側へ進んだ結果、シリカ表面に Si-O<sup>-</sup>サイトと Si-O<sup>-</sup>...Na<sup>+</sup>サイトが増えたためと解釈できる。また、支持電解質濃度が大きいほど、表面はより負に帯電する（図 3a, b）。これは支持電解質濃度が大きい（Na<sup>+</sup>が多い）ことで反応 2 が右へ進みやすくなった結果、表面電荷密度がより負になったと考えられる。

## (2) 間隙サイズと表面電荷密度の関係

支持電解質濃度が 100 mM のとき、S1.2 と S50 の表面電荷密度はほぼ同じであった（図 3a）。一方、支持電解質濃度 1 mM では、間隙サイズによる表面電荷密度の違いが見られ、間隙サイズが小さいほど表面電荷がゼロに近かった（図 3b）。従来、シリカ表面の Si-OH 基の H<sup>+</sup>脱吸着反応の起こりやすさは、pH やイオン強度に依存すると考えられてきたが、それらに加えて間隙サイズも表面電荷に影響を与える因子であることが示唆され

た。

間隙サイズによって表面電荷密度が変化した原因として、電気二重層の重なりの影響が考えられる。水溶液中に主に存在するイオンが Na<sup>+</sup>と Cl<sup>-</sup>である場合、電気二重層の厚さ（Debye 長,  $1/\kappa$  (m)）は、

$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{2ne^2}} \quad (1)$$

と表される。ここで、 $\epsilon_0 \epsilon_r$  は水の誘電率 ( $C^2 J^{-1} m^{-1}$ ),  $k_B$  はボルツマン定数 ( $1.38 \times 10^{-23} J K^{-1}$ ),  $T$  は絶対温度 (K),  $n$  はイオンの数密度 ( $m^{-3}$ ),  $e$  は素電荷 ( $1.60 \times 10^{-19} C$ ) である。式(1)より、支持電解質濃度 1 mM と 100 mM における Debye 長は約 10 nm と 1 nm と計算される。したがって、支持電解質濃度 1 mM では、S50 は（間隙サイズ）>（Debye 長）であるから間隙中を十分に電気二重層が発達できるが、S1.2 では（間隙サイズ）<（Debye 長）となり、間隙中で電気二重層が大きく重なり合う。二重層が大きく重なり合う場合、二重層中の H<sup>+</sup>や Na<sup>+</sup>といったイオンの濃度が増加する。イオン濃度の増加を和らげるために、一部のイオンはシリカ表面へと吸着するため（反応 1, 2）、表面電荷が変化する。これが、支持電解質濃度 1 mM において間隙サイズに応じて表面電荷密度が変化した原因として考えられる。一方、支持電解質濃度 100 mM では、S50 では電気二重層は重ならず、S1.2 も重なりは弱いため、表面電荷密度に差異が見られなかったのかもしれない。

## (3) 電気二重層の重なりを考慮した表面錯体モデル

間隙サイズによる表面電荷密度の変化が、電気二重層の重なりによって定量的に説明できるかを検証した。従来、鉱物の表面電荷やイオンの吸着挙動は、表面錯体モデル（例えば、triple layer モデル）が広く用いられてきた。triple layer モデルでは鉱物/水界面を、表面水酸基が存在する 0 面、対イオンの吸着が生じる β 面、拡散層の 3 層で構成されるとし（図 4a）、鉱物表面とイオンとの相互作用を錯体生成反応として捉える。triple layer モデルは、水質（pH やイオン強度）の変化による吸着挙動の変化を定量的に予測することができるが、電気二重層が十分に広がった系（鉱物表面が無遠の厚さの水と接した系）を仮定しており（図 4a）、本研究で得られた間隙サイズと表面電荷密度の関係（図 3）を説明することはできない。そこで本研究では、triple layer モデルを電気二重層が重なり合う系へと拡張し（図 4b）、間隙サイズ（電気二重層の重なり度合い）と表面電荷密度の関係を理論的に調べた。拡散層中の電位分布は Poisson-Boltzmann 式によって記述される。

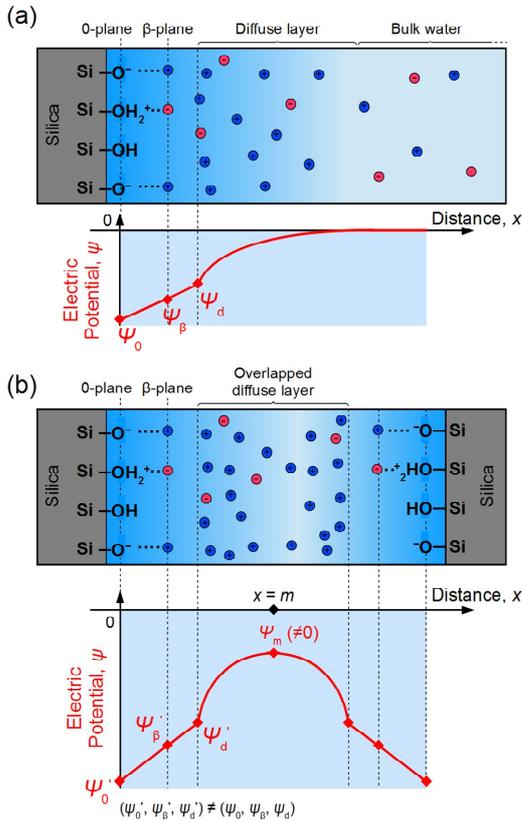


図 4 (a)十分に発達できる場合 ( $d_{\text{pore}} > 1/\kappa$ ) の電気二重層の構造．(b)重なり合った場合 ( $d_{\text{pore}} < 1/\kappa$ ) の電気二重層の構造．

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{e}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \sum_i z_i n_i^\infty \exp\left[-\frac{z_i e}{k_B T} \psi(x)\right] \quad (2)$$

$\psi$  は電位 (V),  $x$  は鉱物表面からの距離 (m),  $z_i$  はイオン  $i$  の価数である．電位分布から, 拡散層中のイオン濃度が分かる．

$$n_i(x) = n_i^\infty \exp\left[-\frac{z_i e}{k_B T} \psi(x)\right] \quad (3)$$

$n_i$  はイオン  $i$  の拡散層中の位置  $x$  における数密度 ( $\text{m}^{-3}$ ),  $n_i^\infty$  はイオン  $i$  のバルク水中の数密度 ( $\text{m}^{-3}$ ) である．式(2)を解く上で必要となる, 電気二重層が重なった状態における境界条件は:

$$\psi(0) = \psi_m \quad (4)$$

$$\left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=m} = 0 \quad (5)$$

となる  $\psi_m$  は重なった拡散層の中心部の電位 (V) を表す (図 4b)．シリカ表面が負に帯電している場合, 式(2), (4), (5)より, 重なり合った電気二重層における拡散層中の総電荷量  $\sigma_d$  ( $\text{C m}^{-2}$ ) は,

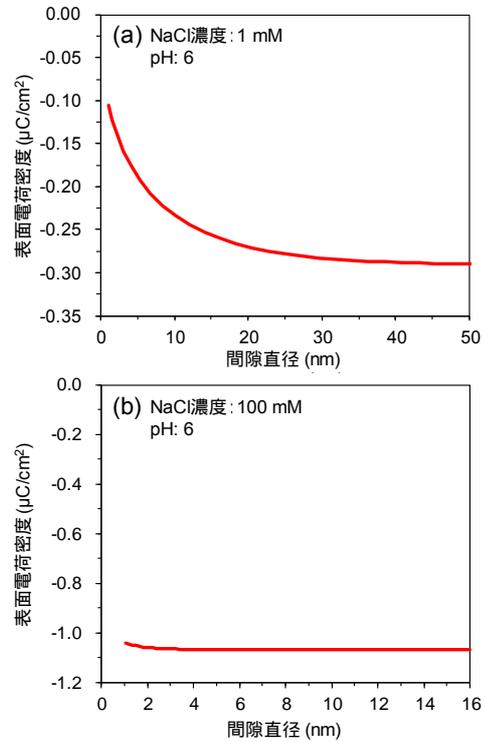


図 5 間隙直径と表面電荷密度の関係．(a)NaCl 濃度 100 mM, (b)NaCl 濃度 1 mM．

$$\sigma_d = \sqrt{4n\varepsilon_0\varepsilon_r k_B T} \left\{ \cosh\left(\frac{e\psi_d}{k_B T}\right) - \cosh\left(\frac{e\psi_m}{k_B T}\right) \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

また, 各間隙直径  $d_{\text{pore}}$  における表面電位は,

$$d_{\text{pore}} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0\varepsilon_r}{nk_B T}} \int_{\psi_d}^{\psi_m} \frac{d\psi}{\sqrt{\cosh\left(-\frac{e\psi}{k_B T}\right) - \cosh\left(-\frac{e\psi_m}{k_B T}\right)}} \quad (7)$$

電気二重層全体では電荷が中性に保たれるので, 鉱物表面の電荷密度  $\sigma_s$  ( $\text{C m}^{-2}$ ) と  $\sigma_d$  の間には以下の関係がある．

$$\sigma_s + \sigma_d = 0 \quad (8)$$

電気二重層が重なった状態での  $\sigma_s$  は, triple layer モデルによる表面錯体生成反応の記述と, 電気二重層の重なりを考慮した式(6), (7)を組み合わせることで, 計算することができる．pH が中性～アルカリ性の水質条件では, 反応 1, 2 がシリカ表面の主な錯体生成反応である．図 5 に間隙サイズの関数として計算したシリカの表面電荷密度を示す．支持電解質濃度 1 mM では, 間隙サイズが 20–30 nm 以下に減少すると, 表面電荷密度が減少しはじめることが分かる．これは, 二重層の重なりによって拡散層中の  $\text{H}^+$  濃度が増加し, 反応 1 ( $\text{Si-OH} \leftrightarrow \text{Si-O}^- + \text{H}^+$ ) が左へ進んだ結果,

負電荷をもたらす Si-O サイトが減少したためである。一方、支持電解質濃度が 100 mM では、間隙直径が減少しても、表面電荷密度はほぼ一定である。図 3 に、二重層の重なりを考慮した triple layer モデルによって計算した、間隙直径 1.2 nm と 50 nm におけるシリカ間隙の表面電荷密度を示す。支持電解質濃度 100 mM では、いずれの間隙サイズでも表面電荷密度はほぼ同じと計算され、滴定実験の結果と調和的であった (図 3a)。また、モデルによる計算値は、支持電解質濃度 1 mM における間隙直径 1.2 nm と 50 nm の表面電荷密度の違いを再現できている (図 3b)。以上から、間隙サイズによる表面電荷密度の変化は、電気二重層の重なり効果によって定量的に解釈できると言える。本研究の結果は、ナノ間隙壁面へのイオン吸着挙動を考える上で、間隙サイズの効果を考慮に入れる必要性を示唆している。

5. 主な発表論文等  
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 1 件)

西山 直毅, 横山 正, 岩石内部の水の分布-露頭スケールからナノスケールまで-, 地学雑誌, 126 巻, 2017, 査読有, in press

[学会発表](計 4 件)

Nishiyama N. and Yokoyama T., Effects of pore size, mineral type, and solution composition on water film thickness in rock pores. Goldschmidt conference 2016, Pacifico Yokohama (Kanagawa prefecture, Yokohama), Japan, 26 June-1 July, 2016

西山 直毅, 福士 圭介, シリカ/水界面における表面電荷: 間隙サイズの影響, 2016 年度日本地球化学会年会, 2016 年 9 月 14-16 日, 大阪市立大学 (大阪府大阪市)

Nishiyama N. and Yokoyama T., Pore Size Effect on Ion Adsorptive Properties of Silica, The 9th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-9), Tsukuba International Congress Center (Ibaraki prefecture, Tsukuba), Japan, 19-21 October, 2015

西山 直毅, 横山 正, ナノポーラスシリカへのイオン吸着に及ぼす間隙サイズの影響, 日本地球惑星連合大会 2015 年大会, 2015 年 5 月 24-28 日, 幕張メッセ (千葉県千葉市)

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況 (計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

取得状況 (計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

[その他]  
ホームページ等  
なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西山 直毅 (NISHIYAMA, Naoki)  
物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・外来研究者  
研究者番号: 30746334

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし