

令和 6 年 6 月 26 日現在

機関番号：32525

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2023

課題番号：18K11714

研究課題名(和文)ハロゲン元素を選択的に分離する材料の設計とリサイクル技術の構築

研究課題名(英文) Design of materials for selective separation of halogen elements and construction of recycling technology

研究代表者

手束 聡子 (Tezuka, Stoko)

千葉科学大学・危機管理学部・准教授

研究者番号：70435759

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：ハロゲンは必須元素として私達に必要な元素であり、殺菌剤や医薬品などの原料として利用されている。そのため、有価資源として天然の水環境や廃水からの分離や回収が望まれている。本研究は、無機の陰イオン交換体である層状複水酸化物(LDH)に着目し、ハロゲン化物イオンの吸着材としての可能性について検討した。その結果、単斜晶系LDHの簡単かつ安価な合成手法の開発に成功した。また、多様なLDHによるヨウ化物イオンの吸着性能について情報が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

無機系吸着材に対する陰イオン吸着は陽イオンと同様の吸着メカニズムが存在していると考えられているが、実用可能な吸着容量を持つ無機系陰イオン吸着材はLDHのみであり、未だ明確にはなっていない点が多い。そのため、本研究で報告した単斜晶系LDHの簡易合成手法、共存イオンが多量に存在する中からフッ素を回収できるLDH、ヨウ素吸着量が高いLDHは、学術的にも産業的にも有意義であるといえる。

研究成果の概要(英文)：Halogen, as an essential element, is indispensable to us and is used as a raw material for disinfectants and pharmaceuticals. Therefore, it is desirable to separate and recover them from natural aquatic environments and wastewater as valuable resources. This study focused on layered double hydroxide (LDH), an inorganic anion exchanger, and investigated its potential as an adsorbent for halide ions. As a result, a simple and inexpensive synthetic method for monoclinic LDH was successfully developed. In addition, information on the adsorption performance of iodide ions by various LDHs was obtained.

研究分野：材料化学

キーワード：層状複水酸化物 イオン交換 ハロゲン

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ハロゲン(フッ素, 塩素, 臭素, ヨウ素)は、有価資源として分離・回収が望まれている元素である。水環境や廃液に溶存するハロゲンは、主にマイナス電荷を持つハロゲン化物イオンとして存在しているため、吸着法による分離・回収が可能であると考えられる。その一方で、既存の吸着材は共存イオンが存在する溶液において吸着能力が低下する問題がある。一般に、無機系の吸着材は有機系の吸着材と比べて特定のイオンに対して高いイオン選択吸着性を発現できる利点がある。そこで本研究は、層を構成する金属や、層間の陰イオンを変えることで異なるイオン吸着性を発現することができる層状複水酸化物(LDH)に着目し、新たなハロゲン化物イオン吸着材の開発を試みた。

2. 研究の目的

本研究は、異なる結晶系や異なる金属種の LDH の合成、これらの LDH が分散した吸着材の合成、およびそれらのハロゲン化物イオン吸着メカニズムの解明を行ない、ハロゲン化物イオンに対して選択吸着性が高い吸着材を開発することを目的とした。

3. 研究の方法

LDH の結晶系には六方晶系と単斜晶系が存在し、多くの LDH は六方晶系をとることが知られている。また、市販の LDH である Mg-Al LDH は六方晶系であり、ハロゲン化物イオンに対する選択性が低い傾向にある。その一方で、LDH の主な合成法である共沈法は六方晶系を安定に生成するため、単斜晶系 LDH の合成例は少なく、そのアニオン吸着性についての報告はほとんど存在していないのが現状である。そこで本研究では、(1) 単斜晶系の bayerite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) を Al 源とする固液法および蒸発法により LDH の合成を行い、生成物の陰イオン吸着特性について評価した。また、(2) 様々な金属からなる LDH を合成し、ヨウ化物イオンに対する吸着特性について評価した。

生成物の評価は、走査電子顕微鏡 (SEM) による表面観察、X 線回折 (XRD) 測定による結晶構造の同定により行った。また、陰イオンおよび陽イオンの定量はイオンクロマトグラフィーおよび ICP 発光分光 (ICP-OES) 分析により行った。さらに、フーリエ変換赤外分光光度 (FT-IR) 測定により生成物への陰イオンの吸着状態を確認した。

4. 研究成果

(1) 単斜晶系 LDH の合成手法の開発および生成物の陰イオン吸着特性

バイヤライト ($\text{Al}(\text{OH})_3$) を出発原料とし、臭化物イオン (Br^-) および塩化物イオン (Cl^-) を層間にインターカレートした Li-Al-Br LDH および Li-Al-Cl LDH を、固液法および蒸発法により合成した。生成物は単斜晶系 Li-Al-Br LDH の回折パターンに帰属され、面間隔値 (d_{001}) は 0.74 - 0.74 nm であった。生成物はいずれも二価の陰イオンに対して高い選択性

を示し、一価の陰イオンについてはフッ化物イオンに対して高い選択性を示した。フッ化物イオンは、ハロゲン化物イオンの中で最も小さいイオンサイズ(0.24 nm)であることから、層入り口の立体障害が少ないLi-Al LDHに対して高い選択性を示したと推察する。また、固液法や蒸発法で合成したLi-Al-Cl LDHは、4.0 - 4.9 mmol/gと非常に高いフッ化物イオン交換容量を有し、イオン交換後も結晶構造を維持していた。さらに、本研究で試みた合成手法は、従来の単斜晶Li-Al LDHの合成法と比較し、固液法は1/5、蒸発法は1/30のLi源を削減することに成功した。

(2)各種金属からなるLDHのヨウ化物イオン吸着特性

層を構成する金属(Mg, Zn, Co, Al, Fe)が異なる六方晶系のLDHを合成した。合成したLDHは0.78 - 0.81nmの面間隔値(d_{003})を有していた。ヨウ化物イオン(I^-)およびヨウ素酸イオン(IO_3^-)吸着実験の結果、合成した全てのLDHに吸着することが分った(図1, 図2)。Mg-Al LDHへの吸着量が最も高く、ヨウ化物イオンは3.8 mmol/g、ヨウ素酸イオンは4.3 mmol/gであった。吸着実験後の溶液中の塩化物イオン溶出量は陰イオン性ヨウ素吸着量の半分以下であったことから、塩化物イオンとのイオン交換以外の吸着作用が存在している可能性が示唆された。

ヨウ化物イオンおよびヨウ素酸イオン吸着後のLDHの面間隔値が低角度側にシフトしたことから、これらの陰イオン性ヨウ素は層間に挿入されたと推察する。一方で、ヨウ素酸イオン吸着後のLDHのXRDピーク強度は著しく低下した。吸着前後の溶液のpHが変化していないことから、吸着後も層構造を維持していると考えられる。FT-IR測定の結果、ヨウ素酸イオン吸着後のLDHは基本層の構造に起因する 730 cm^{-1} のピークが現れ、層間水に起因する 1625 cm^{-1} のピークが弱くなった。このことから、LDHへのヨウ素酸イオンの吸着には基本層との強い相互作用が関係していることが推察された。

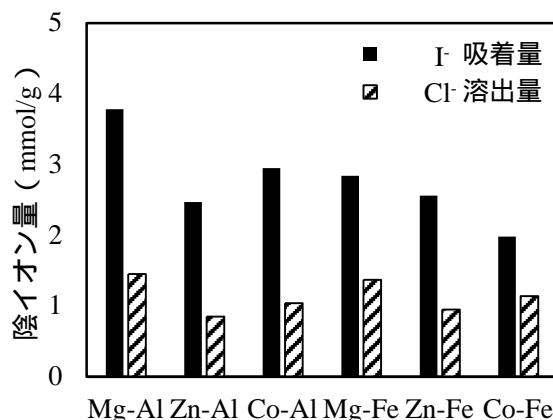


図1. 各LDHのI⁻吸着量およびCl⁻溶出量

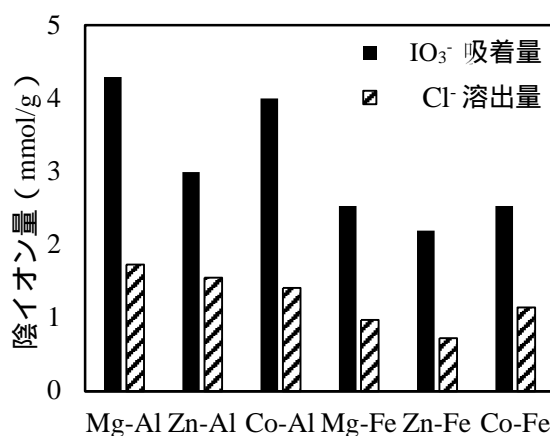


図2. 各LDHのIO₃⁻吸着量およびCl⁻溶出量

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 手束聡子	4. 巻 53
2. 論文標題 水資源の確保と保全に向けた浄化材料 高機能窒素除去材の開発と水環境修復技術への応用	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 セラミックス	6. 最初と最後の頁 70, 73
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Satoko Tezuka, Kouki Hoshi
2. 発表標題 Anion exchange properties of monoclinic lithium-aluminum layered double hydroxides synthesized by simplified method with bayerite.
3. 学会等名 Euroclay2019（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Satoko Tezuka
2. 発表標題 Anion exchange properties of magnesium aluminum layered double hydroxide based on bayerite.
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PacRim13)（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 手束聡子
2. 発表標題 水酸化アルミニウムを原料としたMg-Al層状複水酸化物の合成とアニオン吸着特性
3. 学会等名 第63回粘土科学討論会発表
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 星 光希、太田 希志乃、手束 聡子
2. 発表標題 Li-Ca-Al系層状複水酸化物のアニオン吸着特性
3. 学会等名 第62回粘土科学討論会発表
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 手束 聡子、星 光希、太田 希志乃
2. 発表標題 遷移金属を骨格に含む層状複水酸化物のヨウ化物およびヨウ素酸イオンの吸着特性
3. 学会等名 第62回粘土科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Li-Al 層状複水酸化物のアニオン吸着特性
2. 発表標題 星 光希、手束 聡子
3. 学会等名 公益社団法人日本セラミックス協会 2019年会
4. 発表年 2019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
---------	---------