

機関番号：17601

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20510078

研究課題名（和文） 溶媒和効果による自己組織化を利用したナノ粒子の調製と砒素除去技術への応用

研究課題名（英文） Synthesis of nanoparticles for self-organization by the effect of solvation and its arsenic removal

研究代表者

大榮 薫（OHE KAORU）

宮崎大学・工学部・助教

研究者番号：00315350

研究成果の概要（和文）：地下水などの環境水汚染の拡大が世界中で懸念されている砒素に対して効率的に除去できるナノ粒子を開発することを目的として以下の研究を行った。鉄イオン(II, III)を水と極性溶媒との混合溶媒中で溶媒和させた溶液を出発原料としてマグネタイトナノ粒子を調製した。砒素除去性能を向上するための合成条件を検討して粒度分布の鋭いナノ粒子が得られた。これは高い比表面積を有し、砒素の吸着性能が向上したので砒素除去技術に応用する。

研究成果の概要（英文）：From the viewpoint of the environmental protection in order to remove arsenic from environmental water such as groundwater, magnetite nanoparticles were synthesized from Fe(II, III) ions solvated in a mixed polar solvent/water solution. Nanoparticles with sharp particle size distribution were synthesized and the nanoparticles have high surface area and the adsorptive performance was enhanced.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：分離分析化学

科研費の分科・細目：環境技術・環境材料

キーワード：砒素除去、吸着、ナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

環境問題は地球規模で広がっており、地球温暖化、森林破壊、水資源の危機などが挙げられる。特にこの21世紀は「水の危機の時代」と言われており、水資源の汚染によって安全な水の確保はとても重要である。WHOの報告によればバングラデシュ、インドや中国などのアジア諸国をはじめとして世界中で環境基準値（0.01mg/L）をはるかに超えるヒ素濃度が検出され、大きな社会問題になっている。汚染源は金属鉱山や地熱発電所、地下水・井戸水などであり、自然現象だけでなく人間の生活や生産活動に起因するところ

が多い。水圏中の砒素は多くの化学形態をとるがとりわけ無機態は有機態よりもはるかに高い毒性をもつことが知られている。ここに示した汚染は主に無機態の砒素が原因であるためこれら砒素除去材の開発が求められている。従来、無機砒素の除去には、鉄塩やアルミニウム塩による凝集・沈殿法、イオン交換樹脂、キレート樹脂、活性アルミナ、セリウム系薬剤等による吸着法、逆浸透による分離法、あるいはこれらの組み合わせからなっているものが多い。凝集沈殿法や逆浸透法は塩濃度、発生汚泥（スラッジ）の処理、コストなどの観点から合理的で安価な決定的

方法はまだない。その点、自然への影響などを考えて吸着法に着目した。吸着材には環境面への配慮から鉄系酸化物がよいとされ、本研究では磁石によって容易に固液分離が可能なマグネタイトを吸着材とした。マグネタイトは As(V)だけでなく、As(III)も吸着除去でき、砒素除去材として優れている。砒素に対する吸着性能をさらに向上するためには吸着材の表面積を拡大することが重要なポイントである。本研究ではマグネタイトのナノ粒子化による表面積の拡大を目指し、砒素の除去技術へ応用する。

2. 研究の目的

金属酸化物の調製法の一つである沈殿法は一般的に溶媒として水を用いている。酸化鉄のように結晶成長の速い金属酸化物はアルカリ水溶液を加えることにより、水溶液中に素早く微結晶核を形成し、脱水縮合反応を行いながら、結晶がどんどん大きく成長していくため、形態制御は非常に難しい。一般的に粒子径のそろった単分散金属微粒子を調製する条件として、結晶核生成反応と結晶成長反応を分離して行うことが挙げられる。これは素早く大量の結晶核が生成し、結晶成長反応がゆっくり進行させればよい。通常、溶液中の金属イオン濃度を下げて結晶核生成後の結晶成長を抑制される方法が行われているが、このような条件ではマグネタイトの結晶性が低くなることが報告されている。そこで本研究では水と極性溶媒の混合溶液中に金属イオンを溶媒和させ、ナノ粒子を生成しやすい過飽和度に調整することによって結晶核生成速度、結晶成長速度をコントロールし、金属イオンの加水分解反応及び重合反応を同時ではなく独立して行う簡便なナノ粒子の調製方法を確立し、砒素除去材として高効率に機能する除去技術を開発することが目的である。

3. 研究の方法

本研究では水と極性有機溶媒との混合溶液中でマグネタイトナノ粒子を調製し、砒素に対する吸着特性を評価することによりナノ粒子の最適化を行った。

塩化第一鉄と塩化第二鉄を水と極性有機溶媒を所定の割合で混合した溶液中に溶解した。これに沈殿剤としてアミン類を加えて溶液の pH をコントロールして過飽和度を増加させ、マグネタイトナノ粒子を得た。このようにして得られたナノ粒子を用いた砒素の吸着実験を行い、pH、濃度、温度、塩濃度の影響を調べることにより砒素に対する吸着特性を評価した。

4. 研究成果

(1) マグネタイトナノ粒子の合成法の確立

有機溶媒の検討

塩化第一鉄と塩化第二鉄を水と極性有機溶媒の混合溶液中に溶解した。極性有機溶媒にはアルコール、アセトン、1,4-ジオキサンを用いた。これにアミン系沈殿剤を加えて溶液の pH をコントロールし過飽和度を増加させマグネタイトナノ粒子を得た。マグネタイトの XRD パターンからいずれの混合溶液からもマグネタイトが得られることが示された。窒素の吸脱着等温線から得られた比表面積は溶媒がエタノールの時に高い値を示すことがわかった。これらの結果から、エタノールを極性溶媒として用い調製条件を詳細に検討した。

沈殿剤の検討

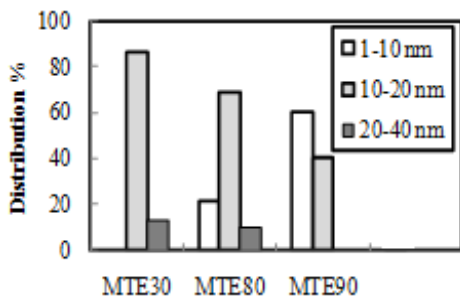
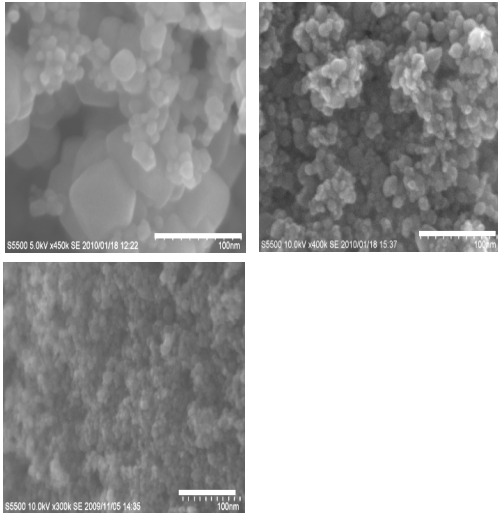
沈殿剤の影響を調べたところ、アミン類を用いると高い比表面積のマグネタイトを調製することができた。トリエチレンテトラミンを用いるとエチレンジアミンほどの高い比表面積は示されなかったが、FE-SEM 観察により得られた粒度分布がシャープであったことから、より均一なナノ粒子 (MTEy, y=ethanol concentration (%)) を得ることができた。

調製温度の検討

調製温度を変化させてマグネタイトを調製した。温度上昇に伴い比表面積が低下した。高温下では溶質の過飽和度は低下するために、核生成よりも結晶成長のほうが進行やすくなり、粒子サイズが大きくなると考えられる。一方低温で調製したところ、マグネタイトは得られずアモルファスの鉄化合物が得られた。したがって、ナノ粒子の調製温度は室温 ~ 60 が最適であった。

エタノール濃度の検討

溶媒のエタノール濃度を固定し、混合溶液中のエタノール濃度を検討した。エタノールを添加しないで得られたマグネタイト (MTE0) と比較してエタノール濃度添加により粒子サイズは小さく粒度分布もシャープになることが示された (Fig.1)。またエタノール濃度の増加に伴い、粒度分布のシャープさを保ちながら粒子サイズは小さくなることが示された (Fig.2)。XRD 回折データから Scherrer の式によ



って得られた結晶子サイズはエタノール濃度の増加に伴い減少した。エタノール濃度が80%以上のとき、粒子サイズと結晶子サイズがほぼ一致したことから、結晶性ナノ粒子が生成していると考えられる。窒素ガス吸脱着等温線からBET法により得られた比表面積はエタノールの濃度の増加に伴い増大し、粒子径と比例関係を示した。同様に高エタノール濃度のときに得られた結晶性ナノ粒子を球状体と考えて平均粒子径とマグネタイトの真密度から比表面積を計算したところ、BET法により得られた比表面積とほぼ一致した。つまり生成したマグネタイトがすべてナノ粒子であることが示された。

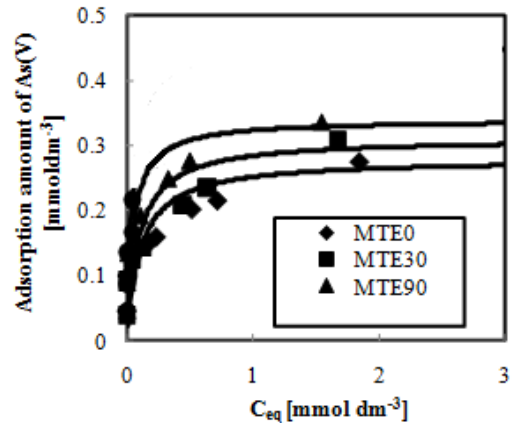
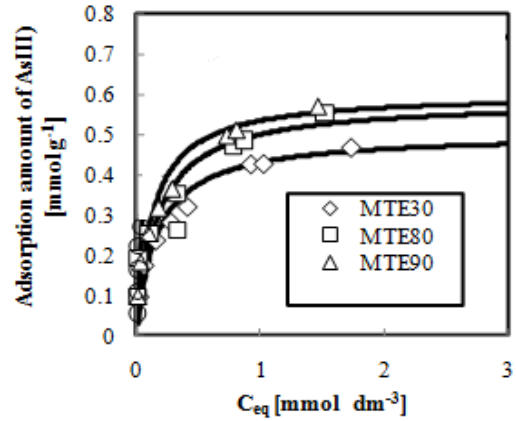
次に砒素の吸着サイトであるナノ粒子の表面水酸基量をZIA法(pHが一定の溶液中で亜鉛が吸着された際に表面水酸基から放出された水素イオン量を表面水酸基量とみなすことで表面水酸基を定量する方法)で定量した。比表面積と表面水酸基量との間に相関が見られ、MTE90は1.7 mmol/gの表面水酸基量

を示し、大きな値を示した。

以上の結果から本法により均一なマグネタイトナノ粒子を調製することができ、砒素の吸着サイトである表面水酸基量も増加することができた。

(2) マグネタイトナノ粒子(MTEy)の砒素吸着特性

得られたマグネタイトナノ粒子(MTEy)を用いて30におけるAs(III)およびAs(V)の吸着等温線を調べた結果をFigs.3-4に示す。いずれの吸着も



Langmuir型を示した。As(III)およびAs(V)の飽和吸着量はエタノールの濃度の増加に伴い増加し、エタノール濃度90%中で調製したMTE90がもっとも高い吸着量を示した。MTE90のAs(III)およびAs(V)の飽和吸着量はそれぞれ0.60, 0.34 mmol/gであったことから、MTE90のもつ表面水酸基を吸着サイトとして使われていないことが示唆される。この吸着実験はマグネタイトの等電点付近のpH7で行っているため、ナノ粒子が凝集しやすく、表面水酸基が有効に吸着サイトとして使われていないことが考えられる。この点は砒素除去の

効率化を目指す上でとても重要であるので、今後さらに検討する必要がある。砒素吸着における吸着温度の影響を調べた。温度に関係なく吸着等温線はほぼ一致した。15 - 55 の範囲内で高い飽和吸着量は維持されたので、地熱排水への応用が期待される。またpH6-8領域でのAs(III)およびAs(V)の吸着は0.1mM-NaCl溶液から十分に砒素を除去できることが示された。次に砒素の吸着速度実験を行った。マグネタイトナノ粒子と砒素との錯生成反応は非常に早く、開始10分後には平衡時の吸着量の90%以上が吸着された。その後粒子表面の拡散反応がゆっくり進むことが示された。

以上の結果からマグネタイトのナノ粒子化砒素に対する吸着性能を向上させることが見出された。

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2件)

K. Ohe, T. Oshima, Y. Baba, Adsorption of arsenic using high surface area magnetites, *Environ. Geochem. Health*, 32, 283-286 (2010). 査読有

K. Ohe, R. Tomimatsu, T. Oshima, Y. Baba, Adsorption of Arsenic(III) and Arsenic(V) on Magnetites Containing Zirconium and Cerium, *J. Ion Exch.*, 21, 89-94 (2010)査読有

[学会発表](計10件)

大榮 薫, マグネタイト吸着材による砒素吸着特性, 平成22年度関西大学先端化学技術推進機構 合同研究部門別発表会, 2010年11月5日関西大学(招待講演)

K. Ohe, T. Oshima, Y. Baba, Removal of Arsenic in Waste water from Closed old mine, 2010 APEC workshop on "Balancing Competing Demands of Mining, Community and Environment to Achieve Sustainable Development in Mining Sector" 2010年8月31日-9月2日, MIRECO (韓国 ソウル) (招待講演)

K. Ohe, Y. Katafuta, T. Oshima and Y. Baba, Preparation of Magnetites with

High Surface Area and Its Arsenic Adsorption Behavior, 5th International Conference on Ion Exchange, 2010年7月20日メルボルン大学(オーストラリアメルボルン)

K. Ohe, Y. Katafuta, H. Aogi, T. Oshima, Y. Baba, Preparation of Magnetite with High Surface Area for Arsenic Removal, 2nd International Symposium on Health Hazards of Arsenic Contamination of Groundwater and Its Countermeasures -Expansion of India Project to Asia Area-, 2010年5月23日宮崎観光ホテル

大榮 薫, 片蓋裕哉, 青儀浩幸, 大島達也, 馬場由成, マグネタイトナノ粒子を用いた砒素の吸着除去, 化学工学会第74年会, 2010年3月18日, 鹿児島大学

K. Ohe, H. Aogi, T. Oshima and Y. Baba, Arsenic removal using magnetite prepared in ethanol solution, The 7th Japan / Korea International Symposium on Resources Recycling and Materials Science, 2009年12月16日, 京都ガーデンパレス

K. Ohe, T. Oshima and Y. Baba, Adsorption of arsenic using magnetites with high surface area, 8th World Congress of Chemical Engineering (WCCE 8), 2009年8月25日 the Palais des congress(カナダ モントリオール)

K. Ohe, T. Oshima, Y. Baba, Arsenic Removal from Aqueous solution using magnetite, International congress on production of safe water 2009年1月22日, Izmir Art Center(トルコ イズミール) (招待講演)

大榮薫, 大島達也, 馬場由成, 高表面積マグネタイトの調製と砒素除去特性の評価, 化学工学会第74年会, 2009年3月18日, 横浜国立大学

大榮薫, 大島達也, 馬場由成, 高比表面積を有するマグネタイトを用いたAs(III)およびAs(V)の吸着, 第24回日本イオン交換研究発表会, 2008年10月12日, 上智大学

[図書](計1件)

K. Ohe, T.Oshima, Y.Baba,
Arsenic removal from water
using magnetite、Arsenic in
the Environment, The Global
Arsenic Problem: challenges
for safe water production,
The Netherlands, Vol. 2
(N.Kabay, J.Bundschuh,
B.Hendry, M.Bryjak,
K.Yoshizuka, P.Bhattacharya,
S.Anac, Eds), CRC
Press/Balkema, 2010 査読有

〔産業財産権〕

出願状況（計1件）

名称：マグネタイト微粒子の製造方法
発明者：大榮 薫
権利者：宮崎大学
種類：特願
番号：2009-206295
出願年月日：2010年9月7日
国内外の別：国内

取得状況（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：

〔その他〕

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大榮 薫 (OHE KAORU)
宮崎大学・工学部・助教
研究者番号：00315350

(2) 研究分担者

馬場 由成 (BABA YOSHINARI)
宮崎大学・工学部・教授
研究者番号：20039291

大島 達也 (OSHIMA TATSUYA)
宮崎大学・工学部・准教授
研究者番号：00343335

(3) 連携研究者