

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：15201

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K12293

研究課題名（和文）三元素系複合含水酸化物の結晶性制御による陰イオン吸着量の向上

研究課題名（英文）Improvement of anion adsorption capacity by controlling the crystallinity of the ternary mixed hydrous oxides

研究代表者

桑原 智之（Kuwabara, Tomoyuki）

島根大学・学術研究院環境システム科学系・教授

研究者番号：10397854

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：Si, Al, Mgが1:1:8で構成される複合含水酸化物（SAM118）の陰イオン吸着量を向上させることを目的に、結晶性の異なるSAM118試料を合成してフッ化物イオン吸着量を評価した。含水酸化物スラリーのエイジング温度を変えると、60℃以上で水酸化マグネシウムが結晶化し、高温ほどフッ化物イオン吸着量が減少した。したがって、SAM118のフッ化物イオン吸着には非晶質水酸化マグネシウムの存在が重要であることが明らかとなった。一方、SAM118試料を構成するハイドロタルサイト様化合物の層間への塩化物イオンとのイオン交換はフッ化物イオン吸着の吸着機構ではないことが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ありふれた元素を組み合わせることによって、安価で高性能な水処理用の吸着剤を開発することが本研究の目的です。研究対象のケイ素とアルミニウムとマグネシウムの複合含水酸化物は結晶質と不規則な非晶質を含んでおり、今回の研究でフッ化物イオンの吸着には非晶質な水酸化マグネシウムが重要な働きをすることが明らかになりました。今後、非晶質の金属含有量を増加させることで、現状以上に吸着量を増加させた吸着剤に改良できる可能性が示されました。

研究成果の概要（英文）：In order to improve the anion adsorption capacity of a Ternary Mixed Hydrous Oxide composed of silicon, aluminum and magnesium in a 1:1:8 ratio (SAM118), SAM118 samples with different crystallinity were synthesized and the fluoride ion adsorption capacity was evaluated. When the aging temperature of the hydrous oxide slurry was changed, magnesium hydroxide crystallized at 60°C or higher, and the fluoride ion adsorption capacity decreased at higher temperatures. In addition, fluoride ion adsorption by ion exchange with chloride ions between the layers of the hydrotalcite-like compound that constitutes the SAM118 sample was investigated. As a result, it was shown that ion exchange between the layers is not the adsorption mechanism for fluoride. Finally, it was revealed that amorphous magnesium hydroxide is important for fluoride ion adsorption by SAM118.

研究分野：環境生態工学

キーワード：含水酸化物 吸着 フッ化物イオン

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

自然由来の水中有害イオンを効率的に除去するためには、稀薄濃度の対象イオンを多種の共存イオンの中から選択的に吸着する材料が必要になる。現状では、希少金属である希土類(ジルコニウムやセリウム)を原料とする吸着剤の性能が非常に高いことが知られており、製品化されている。しかし、これらの吸着剤は優れた吸着性能を有するが、様々な種類のイオンを含む地下水の処理では目的外のイオンを同時に吸着してしまうため、対象である有害イオンの吸着量が想定より低下することが大きな課題となる。

一般的に、吸着剤は目的物質への吸着能力を維持したまま、共存する目的外の物質に対する選択性を低下させたり、目的物質の吸着量を向上させたりすることができる。例えば、セリウムの含水酸化物において、構造中の水酸基(OH基)に由来する水酸化物イオン(OH⁻)と水中の陰イオンが交換することが示されている。したがって、OH基の量を制御することで吸着能力を向上させることができる。しかし、単一元素を使用した含水酸化物は構造が単純であるため構造や物性の変更・改良などの改質が難しく、基本的には使用する元素の特性と比表面積に吸着性能が依存し、現状以上に劇的な吸着能力の向上することは難しい。これに対して、複数の金属元素を使用した複合含水酸化物であれば、元素種や組成比などの組み合わせにより改質の選択肢を広げることでき、吸着性能の向上を達成できると考えられる。

多価金属元素の複合含水酸化物であっても、イオン選択性を維持したまま吸着量を向上することは難しい。例えば、構成金属元素の種類や比率を変更すると選択性そのものが変わってしまうことがあり^{1),2)}、吸着容量が増大しても目的の有害イオンは除去できなくなる。含水酸化物の吸着サイトの一つであり、イオン交換基であるOH基の増加は、吸着量の向上に直結する有効な改質の方向性と考えられる。また、層構造を有する複合含水酸化物であれば、層間への吸着や層間イオンとのイオン交換が期待できることから、層間容積の増大も吸着量の向上に寄与する。一方、OH基は含水酸化物の構造を維持する骨格でもあることから、構造を維持しつつ吸着量を向上できるOH基量の増大について検討する必要がある。また、含水酸化物の層構造を堅持するために結晶性を上げることは、層間での吸着容量の向上に繋がる可能性があるが、一方で、非晶質含水酸化物の減少が吸着性能に対してどのような影響を及ぼすかについては不明な点がある。

本研究では“三元系複合含水酸化物(Ternary Mixed Hydrated Oxides, 以下、TMHOsとする。)”を用いて多種のイオンが共存する地下水や温泉水からふっ素やほう素、砒素などの有害陰イオンを効率的に除去する吸着剤を開発する。そこで、結晶性の異なるTMHOsによる陰イオン吸着特性からOH基が吸着に果たす役割を明らかにすることとした。構成金属元素がケイ素(Si)、アルミニウム(Al)、マグネシウム(Mg)でこれらのモル比が0.1:0.1:0.8であるTMHOs(以下、SAM118とする。)はヒドロタルサイトに類似の粉末X線回折(XRD)のピークパターンを有し、熱重量-示唆熱分析(TG-DTA)の重量減少の傾向が一致することから、層状構造を有していることが示されている²⁾。しかし、一般的にヒドロタルサイトの理想的な金属元素の三価/(二価+三価)の比率は0.22~0.33とされている³⁾。SAM118の同比率は約0.1であることから、理想的なLDHの合成条件を満たしていないため、Mgが余剰に存在することになる。余剰のMgは合成条件からMg(OH)₂として存在すると推察されるが、XRDではピークが観察されないことから、非晶質Mg(OH)₂として存在すると考えられる。したがって、SAM118には層構造の一部として結晶性のAl(OH)₃とMg(OH)₂、非晶質のMg(OH)₂が混在する状態となっている。このとき、層構造に取り込まれているOHと非晶質のOHではイオン交換や化学吸着への寄与が異なると予想する。そこで、非晶質のMg(OH)₂を結晶性のMg(OH)₂に変えて合成したSAM118の吸着能力を評価することにより、OH基が吸着に果たす役割について検討した。

2. 研究の目的

TMHOsが非晶質から結晶質へ移行するときにOH基の役割が変化することを利用して、個別の陰イオン吸着に対するOH基の寄与について解明し、OH基含有量と陰イオン吸着量の関係から結晶性の制御による吸着量向上の手法を明らかにする。

3. 研究の方法

3.1 SAM118の合成方法

SAM118の標準的な合成手順を示す。すなわち、金属元素の混合酸性水溶液と6 mol・kg⁻¹ NaOH水溶液を所定のpHで同時滴下してスラリーを作成し、40℃で静置・熟成(エージング)する。24時間後、遠心分離(8000 rpm, 15分間)により得られたスラリー沈殿物をガラスシャーレに移し80℃で24時間乾燥させる。乾燥物を粉碎し、標準ふるい(目開き150 μm)で分級する。この乾燥物をスラリーの等倍容量の精製水を用いて吸引ろ過洗浄を5回行い、定量ろ紙5種C上に捕集し、再び80℃で24時間乾燥させる。乾燥後、粉碎(メノウ乳鉢)後、標準ふるい(目開き150 μm)で分級する。

本研究では、得られたスラリーをPP製容器に分注し、エージング条件を変更して合成した。すなわち、条件4つに分注し、6, 12, 24, 48時間エージング、条件3つに分注し、0, 12, 24時間エージング、条件3つに分注し、40, 60, 80℃で24時間エージング、条件3つ

に分注し, 5, 15, 25 で 24 時間エージング, 条件 試料分解容器(HU-100 三愛科学株式会社) 3つに分注し, 100, 140, 180 で 24 時間エージングした。

3.2 吸着試験方法

得られた SAM 試料のフッ化物イオン吸着量をバッチ法で評価した。500 で 1 時間乾燥させたフッ化ナトリウム (NaF) を初期濃度 15 mg/L となるように精製水に溶解させ, 0.1 mol/kg HCl と 0.1 mol/kg NaOH 水溶液を用いて pH7.0 に調整した NaF 水溶液を試料水とした。SAM118 試料を 0.1(w/v)% となるように添加し, 振とう機を用いて定速円形攪拌(190 rpm)を行った。SAM118 試料添加直前を 0 時間とし, 添加後に経時的に試料水を採取し, 孔径 0.45 μm のメンブランフィルター (NIHON MILLIPORRE, JHWP02500) を用いてろ過したろ液の pH およびフッ化物イオン濃度を測定した。pH の測定には簡易 pH メーター (HORIBA COMPACT pH METER B-212) を, フッ化物イオン濃度の測定にはイオンクロマトグラフ法 (日本ダイオネクス, ICS-1600) を用いた。

フッ化物イオン吸着量は, 初期濃度と各採水時間におけるフッ化物イオン濃度の差から (1) 式を用いて算出した。

$$W = V(C_0 - C_x) / w \quad \dots (1)$$

ここで, W ; SAM118 1g あたりのフッ化物イオン吸着量 (mg/g), V ; 試料水体積 (L), C_0 ; 振とう 0 時間の試料水中のフッ化物イオン濃度 (mg/L), C_x ; 振とう x 時間後の試料水中のフッ化物イオン濃度 (mg/L), w ; SAM118 系試料の添加量 (g) である。

4. 研究成果

まず, 実験方法で示した条件 ~ のうち, と は同一のスラリーを使用しており, と と が同一のスラリーを使用した。そのため, 吸着量について条件 と の比較, あるいは条件 と と の比較は可能であるが, 例えば条件 と と の比較はできないため注意が必要である。Fig.1 に同じスラリーを分割してエージング時間を 6, 12, 24, 48 時間に変えて合成した SAM118 試料のフッ化物イオン吸着量 (条件) の経時変化を示す。吸着曲線は概ね一致し, 吸着速度および吸着量に影響がないことが示された。Fig.2 にエージング時間を 0 (エージング無し), 12, 24 時間に変えて合成した SAM118 試料のフッ化物イオン吸着量 (条件) の経時変化を示す。エージング無しは 12 および 24 時間エージングの SAM118 試料の吸着曲線とほぼ一致した。条件 と の吸着量はスラリーが異なるため比較はできないが, Fig.1 および Fig.2 それぞれのグラフ内の曲線は標準的な合成条件である 40 24 時間と概ね重なっていることが示されたことから, エージング時間はフッ化物イオン吸着量に影響を及ぼさないことがわかった。

Fig.3 にエージング温度を 40, 60, 80 に変えて合成した SAM118 試料 (条件) のフッ化物イオン吸着量の経時変化を示す。また, Fig.5 にエージング温度を 5, 15, 25, 40 に変えて合成した SAM118 試料 (条件) のフッ化物イオン吸着量の経時変化を示す。Fig.4 より, 40, 60, 80 での吸着量を比較すると, かくはん 5 時間までの初期吸着では 40, 80, 60 の順に高かったが, 24 時間後の吸着量は 40, 60, 80 の順で高くなった。また, Fig.4 より 5, 15, 25, 40 での吸着量を比較すると, 40 と 5 が同程度で 15 と 25 よりもやや高く, 24 時間後の吸着量において約 0.7 mg/g の差であった。40 よりも低い温度でエージングした場合, 温度と吸着量の差はほとんど無く, 明確な傾向は認められなかったが, 40 よりも高い条件でエージングをした場合は, 温度が高くなるほどフッ化物イオン吸着量が減少する傾向が確認された。

Fig.5 にスラリーを密閉容器に入れ 100, 140, 180 でエージングした SAM118 試料のフッ化物

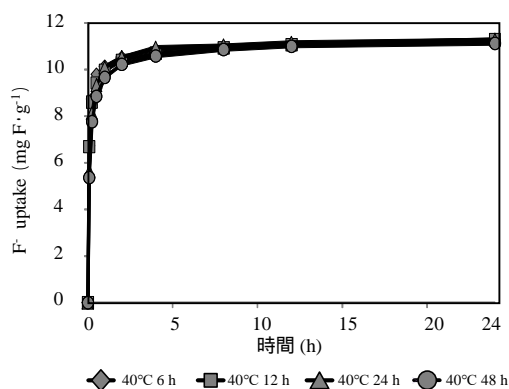


Fig.1 エージング時間を変えて合成した SAM118 のフッ化物イオン吸着量の経時変化 (条件)

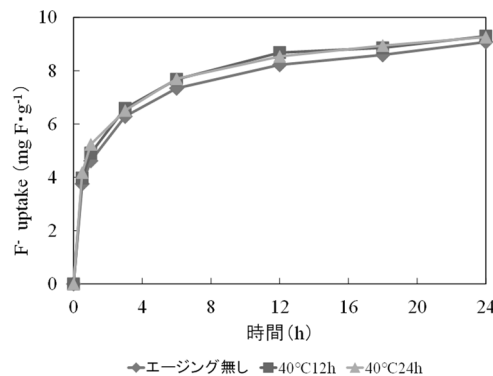


Fig.2 エージング時間を変えて合成した SAM118 のフッ化物イオン吸着量の経時変化 (条件)

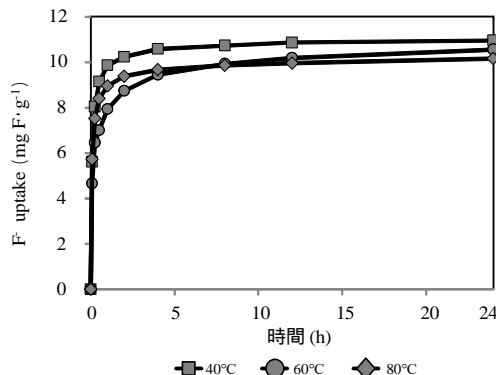


Fig.3 エージング温度を変えて合成した SAM118 のフッ化物イオン吸着量の経時変化 (条件)

イオン吸着量の経時変化を示す。100, 140, 180 の順で吸着量は高く、温度が上がるほど明確に吸着量は低下することが示された。Fig.4 および Fig.5 より、スラリーのエージング温度はフッ化物イオン吸着量に対して影響を与え、温度が上がるほど吸着量は低下することが示された。以上のことから、エージングの時間については、40 の条件では48時間まではフッ化物イオン吸着量に影響を与えず、エージングを行わなくても吸着量はほとんど低下しないが、温度は高くなるほど吸着量が低下することが明らかになった。

Fig.6 にエージング温度を変えて合成した SAM118 試料の XRD パターンを示す。40 以下のエージングにより合成した SAM118 ではハイドロタルサイト様化合物の構造を示す回折パターンのみが確認できたが、60 以上でエージングした場合は加えて水酸化マグネシウム ($Mg(OH)_2$) の回折パターンの一部も確認できた。したがって、40 以下でエージングした SAM118 はハイドロタルサイト様化合物を主要構成成分相としており、60 以上でエージングした SAM118 はハイドロタルサイト様化合物と水酸化マグネシウムの複合体であると示された。また、エージング温度が 60, 80, 100, 140, 180 に上昇すると、水酸化マグネシウムの各回折ピークの相対強度は増大したが、ハイドロタルサイト様構造を示す回折ピークの強度は変化しなかった。このことから、結晶化した水酸化マグネシウムはハイドロタルサイト様化合物から分離したのではなく、非晶質で存在していた水酸化マグネシウムが結晶化したものと考えられる。なお、基底面間隔(003)は 0.780 ~ 0.809 nm であり、エージング条件の違いは層間幅に大きな影響は与えておらず、すなわち、層間へ吸着可能な分子サイズは変更されていないことが示された。

SAM118 は金属元素のモル比が $Si:Al:Mg = 0.1:0.1:0.8$ であるため、もともと非晶質 $Mg(OH)_2$ を多く含有し、一部にハイドロタルサイトを含む複合構造体である。一般的に結晶性 $Mg(OH)_2$ はブルーサイトと呼ばれる八面体の構造をしており、これが平面上に連なってシート状になる。このとき、 Al^{3+} は Mg^{2+} と同形置換してシートに取り込まれると、シート自体は正の電荷を帯び、それを保障する形でシートとシートの間に陰イオンが取り込まれて積層構造をなし、ハイドロタルサイト様化合物となる。SAM118 の吸着量の増大へのアプローチとして非晶質 $Mg(OH)_2$ をブルーサイトとして結晶成長させるか、あるいは $Mg(OH)_2$ と $Al(OH)_3$ を非晶質の状態に維持するか選択肢があり、今回は前者の非晶質 $Mg(OH)_2$ をブルーサイトとして結晶成長させる方法を試みた。その結果、エージング温度を上昇させるほど $Mg(OH)_2$ が結晶化することが示され、同時にフッ化物イオン吸着量が低下することが明らかになった。これらの結果から、フッ化物イオンはハイドロタルサイトの層間へ吸着されず、非晶質水酸化マグネシウムと強い親和性により吸着されている可能性が高くなった。

次に SAM118 のハイドロタルサイト様化合物の層間へのフッ化物イオンがイオン交換により吸着される可能性について検討した。塩化物イオンがイオン交換基としてフッ化物イオン吸着に寄与しているか確認するため、SAM118 を精製水により回分式に洗浄を 2 回行い、含有総量と脱離量を明らかにした。Fig.7 に 40 SAM118 と 100 SAM118 の洗浄前後における塩化物イオン含有量総量 (Mohr 法) と脱離量 (イオンクロマトグラフ法) を示す。洗浄 1 回目である Q1 の塩化物イオン脱離量はそれぞれ 0.7223, 0.7444 mmol/g であり、洗浄 2 回目である Q2 の塩化物イオン脱離量はそれぞれ 0.1695, 0.1803 mmol/g であった。試料中に過剰に含まれた塩化物イオン

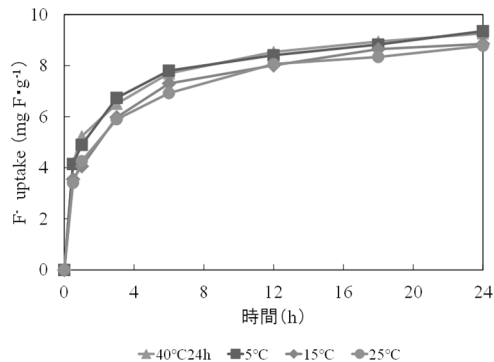


Fig.4 エージング温度を変えて合成した SAM118 のフッ化物イオン吸着量の経時変化 (条件)

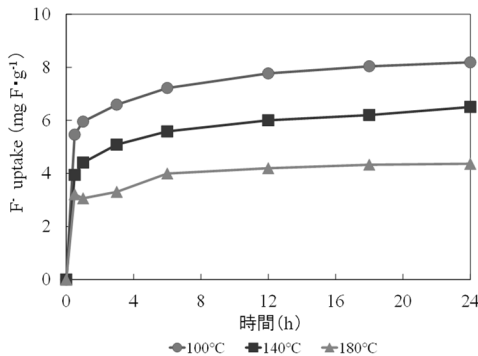


Fig.5 エージング温度を変えて合成した SAM118 のフッ化物イオン吸着量の経時変化 (条件)

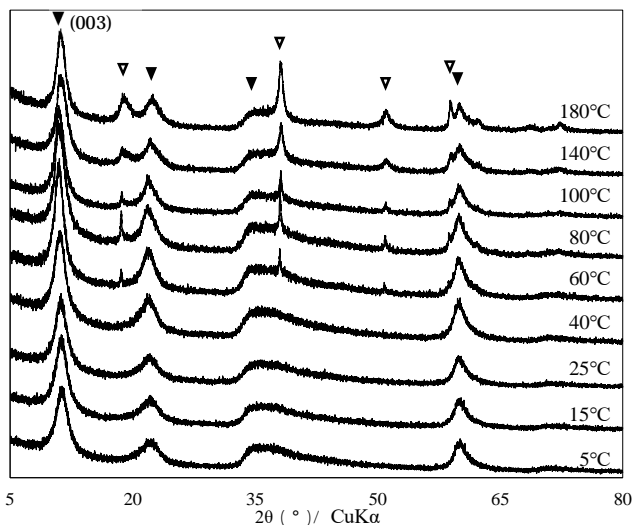


Fig.6 温度を変えて合成した SAM118 の XRD パターン
 : ハイドロタルサイト様化合物
 : 水酸化マグネシウム

は精製水洗浄により除去でき、概ね総量の60~70%が脱離した。

Fig.8 に洗浄前後の40 SAM118と100 SAM118のフッ化物イオン吸着量と塩化物イオン脱離量の経時変化を示す。SAM-Q2(40,100)の試料添加24時間後のフッ化物イオン吸着量は、それぞれ0.4409, 0.3815 mmol/gであり、試料添加72時間後のフッ化物イオン吸着量は、それぞれ0.4888, 0.4230 mmol/gであった。一方、試料添加24時間後の塩化物イオン脱離量は、それぞれ0.8357, 1.0243 mmol/g、試料添加72時間後の塩化物イオン脱離量は、それぞれ1.0877, 1.2943 mmol/gであった。洗浄前のSAMと比べて、フッ化物イオン吸着量は10%程度減少したが、塩化物イオン脱離量は95%以上減少した。洗浄前と同程度のフッ化物イオン吸着量であったにも関わらず、塩化物イオンがほとんど脱離していないことから、SAMの主要なフッ素吸着機構が層間におけるフッ化物イオンと塩化物イオンのイオン交換、つまり、ハイドロタルサイト様化合物層間へのイオン交換によるインターカレーションでは無いということが示された。このとき、基底面間隔(003)は、洗浄前 洗浄後 吸着後では、40 SAM118: 0.784 0.766 0.778 nm, 100 SAM118: 0.798 0.788 0.792 nmと変化しており、洗浄により塩化物イオンが層間から脱離して層間幅が狭まり、フッ化物イオン吸着後に再度広がったことから、層間へ吸着された可能性が示された。これは塩化物イオンとのイオン交換ではないが、層間に存在する水酸化物イオンとの交換や物理吸着により層間に吸着された可能性が考えられ、層間もフッ化物イオンの吸着サイトになり得ることを示している。

本研究より、塩化物イオンはフッ化物イオンの吸着に関与していない可能性が高まったが、吸着能力再生には塩化物イオンが存在する必要があることも示されている⁴⁾ことから、今後、フッ化物イオン吸着と塩化物イオンの関係についてさらに詳細な検討が必要である。また、フッ化物イオン吸着には結晶性の水酸化マグネシウムよりも非晶質の水酸化マグネシウムにおいて吸着量が增大することが示された。したがって、構造の一部として存在するOH基よりもランダムに存在するOH基が吸着量を上昇されるために重要であると示されたことから、SAM118の構造を非晶質に近づけることで吸着量の増大が見込める。他方、フッ化物イオン以外の吸着質については検討が不十分であり、OH溶出(pH上昇)などを手がかりに吸着機構の解明と吸着量の増大について検討する必要がある。

参考文献

- 1) 桑原智之, 荒川浩輔, 佐藤利夫, 小野寺嘉郎 (2007) 有害イオン除去材料としてのSi-Fe-Mg系複合含水酸化物の合成とキャラクターゼーション, Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan, Vol.14, 104-113.
- 2) 桑原智之, 菊谷賢司, 佐藤利夫, 小野寺嘉郎 (2010) Si-Al-Mg系複合含水酸化物の合成および有害イオンの吸着特性, Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan, Vol.17, 81-88.
- 3) Shigeo Miyata (1980) Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcsites in relation to composition, Clays and Clay Minerals, Vol.28, No.1, 50-56.
- 4) 桑原智之, 福井 惇, 前野真一, 佐藤利夫 (2015) Si-Al-Mg系複合含水酸化物のフッ化物イオン吸着能力再生特性, Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan, Vol.22, 261-267.

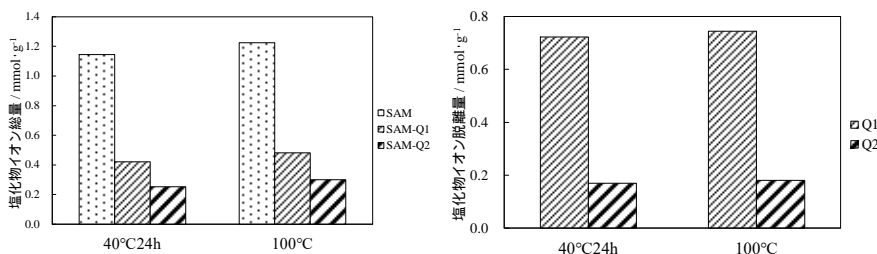


Fig.7 40 SAM118と100 SAM118の洗浄前後における塩化物イオン含有量総量(左)と洗浄により脱離した塩化物イオン量(右)

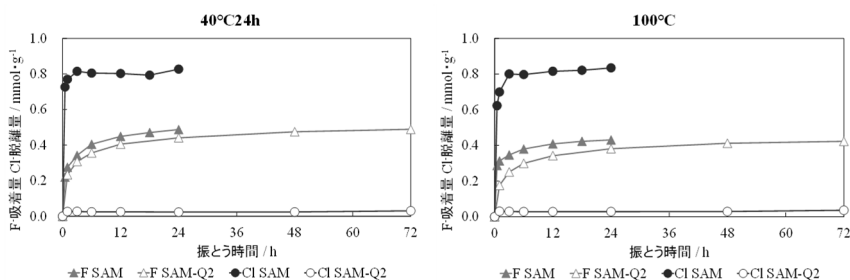


Fig.8 洗浄前後の40 SAM118(左)と100 SAM118(右)のフッ化物イオン吸着量と塩化物イオン脱離量の経時変化

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 Ahmed Marjjuk, Kuwabara Tomoyuki	4. 巻 12
2. 論文標題 Influence of Phosphate on Arsenic Adsorption Behavior of Si-Fe-Mg Mixed Hydrrous Oxide	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Toxics	6. 最初と最後の頁 280 ~ 280
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/toxics12040280	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 AHMED Marjjuk, KUWABARA Tomoyuki
2. 発表標題 Investigation on the Effects of Space Velocity on Fluorine Removal Ability by Using Granular Si-Al-Mg Mixed Hydrrous Oxides.
3. 学会等名 The Water and Environment Technology Conference Online 2022 (WET2022-online)（国際学会）
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
---------	---------