

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 31 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25550087

研究課題名(和文)水環境保全・資源回収のための多孔性吸着材開発と完全可逆吸脱着システム構築

研究課題名(英文)The study of developing the porous adsorbent materials for reversible adsorption-desorption process to remove hazardous chemical species and recover resources

研究代表者

篠田 弘造 (SHINODA, Kozo)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：10311549

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：大比表面積かつ大粒径の多孔質磁性酸化鉄粒子を用いた、水環境中の化学種吸着・分離回収システム構築を目指して研究を進めた。酸化鉄の磁性を利用し、吸着特性向上に加え、外部磁場印加による発熱で物理的脱着を促進、濃縮分離を実現することが最終目標である。本研究で用いる粒子では、常温で磁性を持たせるための粒径制御が必要である。そこで、還元熱処理による多孔質構造の維持と粒径最適化を試みた。結果、交流磁場により発熱する粒子が得られた。カラム流通式脱着系を用いて、砒素吸着粒子からの脱着量を調べ、磁場印加による約2倍の脱着促進効果を確認した。吸着量に対する脱着効率は不十分だが、今後につながる一定の成果を得た。

研究成果の概要(英文)：The porous iron oxide particles developed by novel liquid phase reaction process were applied to the hazardous chemical species removing and useful chemical species recovering from environmental or industrial water using adsorption-desorption system. As synthesized porous iron oxide particles did not have enough magnetic property for increasing the desorption efficiency due to the quite small particle size. We found out the effect of after heat treatment under reductive atmosphere on growth of the particle size and transition of iron oxide phase from maghemite to magnetite. It was confirmed that the heat treated particles generate heat and increase the water temperature. The adsorbent particles showed significant difference in the desorption efficiency of arsenic between under with and without applying an alternating magnetic field.

研究分野：物質科学

キーワード：水処理 粒子状吸着材 多孔質素材 液相反応プロセス 液相中吸脱着 水環境浄化 有害化学種除去

1. 研究開始当初の背景

水環境保全是重要な課題であり、水中有害化学種除去による水浄化用吸着材開発が内外で検討されている。回収化学種が有用ならば資源回収材としての一面も期待できる。Fe や Al 酸化物粒子が様々なアニオン種に吸着能を示すことはよく知られており、研究報告例は多い。しかし使用後における吸着化学種の分離回収、吸着材再利用は困難で、膨大な廃棄物対策が大きな課題である。

2. 研究の目的

近年開発された、新しい液相反応プロセスを用いて多孔質酸化鉄粒子を作製し、その水処理用吸着剤への応用を目指す。多孔質酸化鉄粒子の作製条件と磁気特性等物性との関係、温度差あるいは外部磁場印加による吸脱着プロセスの評価、そして当該プロセスを利用した水浄化システム構築の可能性検討を目的とした。

3. 研究の方法

多孔質酸化鉄粒子の出発原料となるリン酸鉄水和物粒子を液相法により作製し、これを強塩基性水溶液中に溶解・再析出させることにより得る。

得られた多孔質酸化鉄粒子に対して、粉末 X 線回折による結晶相同定、X 線吸収分光による局所構造解析、N₂ ガス吸着による比表面積と細孔径分布評価を行い、水溶液中の砒酸イオン吸着および脱着試験を実施する。

酸化鉄の磁性を活用した交流磁場印加による脱着促進が見られるかどうかを調べる。予め砒酸イオンを吸着させた多孔質粒子を充填したカラムに脱利用の水を流通し、外部から交流磁場を印加する。吸着量、脱着量を ICP-AES で定量評価する。

4. 研究成果

【多孔質酸化鉄粒子の原料となるリン酸鉄水和物粒子の作製条件最適化】

Fe(II)のリン酸水溶液を、95℃まで昇温後保持しながら O₂ ガス吹き込みにより酸化、析出させる。得られるリン酸鉄水和物の結晶性、粒子形態制御には反応溶液の pH 条件が重要であることを見いだした。最適条件で作製されたリン酸鉄二水和物粒子の形態を図 1 に示す。結晶性がきわめて高く、粒径 10 μm 前後の粒子が得られ、strengite FePO₄·2H₂O の結晶構造を有することが確認された。

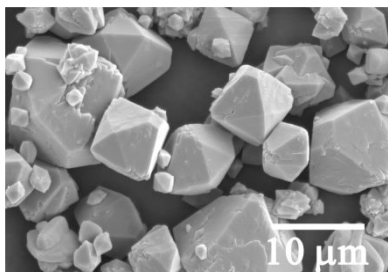


図 1. リン酸鉄二水和物粒子の SEM 像

リン酸鉄水和物粒子を原料とし、強塩基性水溶液に浸漬し、溶解・再析出させることにより得られた粒子は、外形は原料粒子と同様であるが内部はナノ粒子集合体により構築された多孔質構造であることが図 2 に示す SEM 画像から確認される。

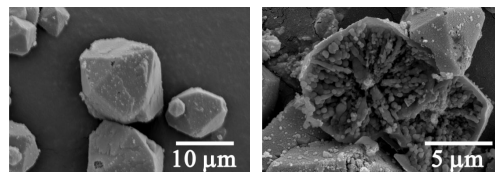


図 2. 多孔質粒子の外観と内部断面形態

リン酸イオンは完全に溶出し、酸化鉄のみが残留する。粉末 X 線回折により、ナノオーダーの結晶子サイズのスピネル構造であることが判明し、X 線吸収分光測定から γ-Fe₂O₃ maghemite であることが確認された。また、比表面積は 300 m²/g 以上で、多孔質構造を構成する酸化鉄粒子の平均粒径は数 nm ということになる。弱酸性条件において、砒酸イオン AsO₄³⁻ イオンの吸着量は As 換算で 10 mass% 以上ときわめて高い。ただし、一度吸着した砒素の脱着は容易でなく、吸着量に対する脱着率は数%程度にとどまる。

多孔質粒子の磁気特性評価の結果から、粒径がきわめて小さいために、約 60K という極低温のプロッキング温度より高温では超常磁性を示し、外部磁場に応答して発熱することが期待できない。

多孔質粒子においては、構成微粒子は互いに動きが拘束されるので、水中で外部から印加される交流磁場によって発熱する場合は、粒子自体の運動による緩和(ブラウン緩和)ではなく、粒子内の磁気モーメントの運動による緩和(ネール緩和)によるものと考えられる。そのとき、交流磁場に対する発熱量の粒径依存性を計算すると、図 3 のように多孔質粒子を構成する maghemite では粒径を 20nm 以上に調整する必要があることがわかった。

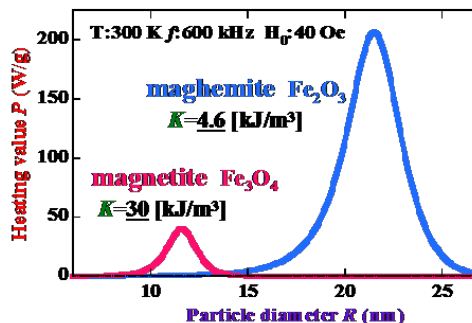


図 3. 交流磁場に対する発熱量の粒径依存性計算値

熱処理によって焼結、結晶成長させることを考えたが、ナノ結晶 maghemite は低温で容易に α-Fe₂O₃ hematite へと変化してしまい、磁気

応答発熱を起こさなくなる。図3に示すように、 Fe_3O_4 magnetiteであれば最適粒径は十数nmとなり、より現実的に最適化が可能と期待された。そこで、 H_2 ガス雰囲気下での還元熱処理を行った。結果、図4に示すように、スピネル構造を維持しながら結晶子が成長していることを確認した。

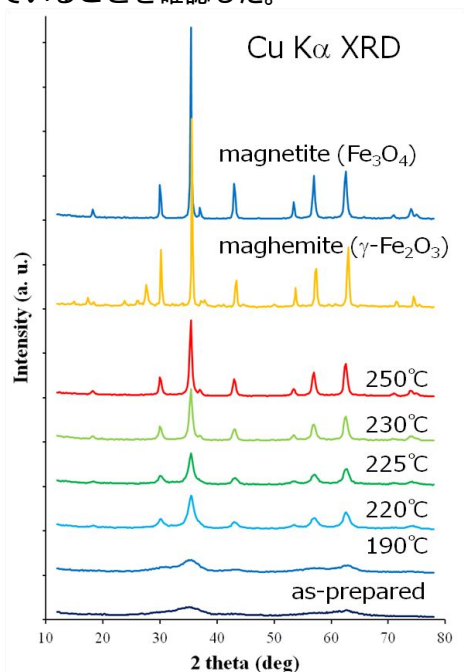


図4. 多孔質酸化鉄粒子の熱処理温度と結晶性の関係

20mgの多孔質酸化鉄粒子を0.5mLの純水に投入し、周波数600Hz、強度400eの交流磁場を印加したときの水温変化を測定した結果、図5に示すように熱処理前および高温で熱処理したものは発熱が認められず、225の熱処理条件のときに最も高い水温上昇を観測した。

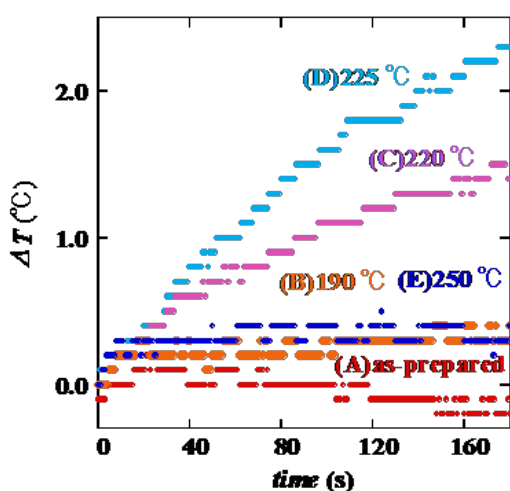


図5. 多孔質酸化鉄粒子の熱処理温度と発熱特性の関係

固体粒子表面に吸着された化学種の脱着には、表面に接する領域の水が加熱されれば十分であり、その意味ではこの多孔質酸化鉄粒

子は外部磁場に応答して発熱し、吸着化学種の脱着を促進するに十分な能力を備えているといえる。

続いて、熱処理条件の異なる多孔質酸化鉄粒子を用いた、砒素吸着試験および交流磁場印加条件の異なる脱着試験を行い、磁場印加による脱着促進効果の可能性を調査した。結果を図6に示す。

熱処理による比表面積減少にともない、吸着量も減少する。そして砒素吸着粒子を充填したカラムに純水を流通させることにより砒素の脱着および回収を試みた結果は、磁場誘起発熱が最も顕著に観測された、熱処理温度225のもの、磁場印加なしのときの脱着率が10%程度だったのに対し、磁場を印加したときは約2倍の21.6%まで増加した。この結果は、磁性体を水中からの化学種吸着・回収用吸着材として利用し、外部からの交流磁場印加による脱着促進に対する効果を確認したという点で意義は大きい。

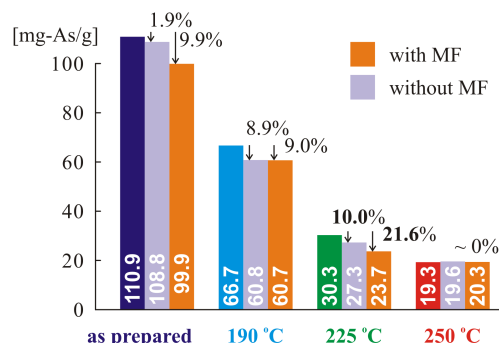


図6. 各吸着材の砒素吸着量と、脱着に対する磁場印加有無の影響

熱処理を施し比表面積が減少することによる吸着量の減少と、十分とはいえない脱着回収率が課題として残るが、それらの点についてはまだ改善の余地がある。多孔質酸化鉄粒子の原料となるリン酸鉄水和物を塩基性水溶液で溶解・再析出させるプロセスにおいて、原料粒子の溶解速度と酸化鉄の析出速度のバランスを調整して、最終的に得られる多孔質粒子内の基本粒子径や粒子感空隙の形状などを、後処理としての還元雰囲気下での加熱プロセス条件と併せて最適化が必要である。本研究課題は本年度で終了するが、さらなる研究推進のための重要な知見が得られた。

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)

S. Suzuki, S. Fujieda, K. Shinoda, E. Shibata, T. Nakamura, T. Inanaga, M. Abumiya, Characterization of Large Scorodite Particles Synthesized from Fe(II) and As(V) Solution, Ceramic Transactions(査読あり), Vol.250, 2014,

pp.99-107

S. Fujieda, K. Shinoda, S. Suzuki、Large porous iron oxide particles synthesized from hydrated iron phosphate particles of strengite、Ceramic Transactions(査読あり), Vol.250, 2014, pp.35-41

〔学会発表〕(計 5 件)

中田有紀, 藤枝 俊, 篠田弘造, 鈴木 茂、リン酸鉄粒子を出発原料とした多孔質磁性酸化鉄粒子の形態評価および制御、資源・素材学会 平成 26 年度秋季大会(熊本) 2014.9.15-17

篠田弘造, 中田有紀, 藤枝 俊, 坂田和夫, 鈴木 茂、多孔質磁性酸化鉄吸着材の砒素吸脱着特性評価、資源・素材学会 平成 26 年度秋季大会(熊本) 2014.9.15-17

篠田弘造, 藤枝俊, 坂田和夫, 鈴木茂、多孔質酸化鉄粒子の砒素吸脱着特性評価、資源・素材学会 平成 26 年度春季大会(東京) 2014.3.26-28

中田有紀, 藤枝 俊, 篠田弘造, 鈴木 茂、多孔質磁性酸化鉄粒子の形態評価および制御、日本鉄鋼協会 第 167 回春季講演大会(東京) 2014.3.21-23

神谷 忠弘, 藤枝俊, 篠田弘造, 鈴木茂、珪酸イオンを吸着した異なる酸化鉄粒子の熱処理による maghemite-hematite 結晶構造変化、資源・素材学会 平成 25 年度秋季大会(札幌) 2013.9.3-5

〔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 :

出願年月日 :

取得年月日 :

国内外の別 :

〔その他〕

ホームページ等

6 . 研究組織

(1)研究代表者

篠田 弘造 (SHINODA, Kozo)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号 : 10311549

(2)研究分担者

()

研究者番号 :

(3)連携研究者

藤枝 俊 (FUJIEDA, Shun)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号 : 60551893