

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 19 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13752

研究課題名(和文)水環境中有害化学種吸脱着特性に優れた多孔質酸化鉄粒子の開発

研究課題名(英文)The development of porous iron oxide particles with high performance in the adsorption/desorption properties of toxic chemical species in aqueous environment

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) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究においては、(1)超微粒子からなる大比表面積酸化鉄粒子の合成、(2)環境負荷化学種である砒酸イオンの水溶液中での高吸着特性の達成、(3)交流磁場印加による自発的発熱を利用した脱着促進による高効率回収の可能性調査を目的とした。結果、(1)と(2)は目標を達成し、高い比表面積、高い砒素吸着能を示す吸着材を得た。一方(3)においては、粒子内空隙内の滞留溶液に流れがなく、砒酸イオンが交流磁場で脱着しても外部に搬出されず、交流磁場印加の効果が脱着量促進に反映されない問題が明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：The objectives of this study were (1) to synthesize the adsorbent particles of iron oxide with high specific surface area, (2) to obtain the high adsorption of arsenate ion in aqueous environment, and (3) to test a possibility on development in efficiency of arsenate desorption by applying magnetic field to the system. As a result, the objectives (1) and (2) were achieved. However, for the objective (3) it was remain a problem in the desorption efficiency due to almost no liquid flow from inside to outside in the pore of adsorbent particles.

研究分野：物質科学

キーワード：水環境浄化 吸着材 多孔質粒子 磁性酸化鉄 交流磁場誘起発熱 脱着促進

### 1. 研究開始当初の背景

生体に有害な砒素、セレン等の化学物質がイオンの形で水相中に存在する場合は、環境基準を満たすように分離・回収する必要がある。溶存有害化学種除去においては、固体表面への吸着は広く利用される手法のひとつであり、吸着材としてすでに、アルミナやシリカ、酸化鉄などの金属氧化物粒子や活性炭、ゼオライト等が素材物質として研究され、そのいくつかは実用に供されている。しかし、吸着量向上のために要求される大比表面積に粒径の微細化で対処しようとするれば、処理液中への分散・拡散が起こって分離性が低下する。また、一度吸着した目的化学種を脱着により濃縮して回収することや吸着材を再利用することは極めて困難な現状である。実用吸着材も、大部分は一度上限まで吸着した後は再利用せず廃棄されており、その膨大な排出量は問題となっている。一般に、溶液化学的条件（たとえば pH）を吸着・脱着に適するように調整し、吸着材表面と吸着化学種との静電的相互作用を変化させるサイクルが考えられるが、効率が低く現実的ではない。そこで、磁性粒子を吸着材として使用することにより、処理液中に分散させて目的化学種を吸着した後、強力な磁場によって吸着材粒子を捕集するというシステムも考案され、研究されているが、その後の工程で吸着化学種を脱着・回収する際の問題は依然として残される。

近年、磁性酸化鉄の微粒子から構成され、大きな空隙率とナノ細孔を有する粒径（外径）数ミクロンの多孔質大比表面積粒子が、鉄化合物粒子の溶解・再析出という簡便なプロセスによって比較的容易に得られることが示された。

### 2. 研究の目的

本研究では、ナノサイズ細孔を有する多孔質磁性酸化鉄粒子を水環境中でのイオン吸着材として用い、毛細管現象を利用した細孔内への目的化学種取り込み・固体表面への吸着と、交流磁場誘起発熱による目的化学種脱着および空隙内溶液の加熱膨張による目的化学種の外部への吐出を組み合わせた液中有害化学種の吸脱着プロセスを考え、その構築を目的とした。本吸脱着プロセスの概念を図1に示す。

本システムにおいて想定するのは、砒酸イオン、セレン酸イオン、クロム酸イオンなどいわゆるオキソアニオンのかたちで水環境中に存在する有害化学種であるが、本研究ではその代表として特に砒酸イオンに対し研究を進める。

適切な粒子内空隙構造、すなわち細孔径分布や細孔容積などの条件の探索、最適化を目指す。そこでは、出発原料の化合物種や結晶性、粒子形態、そして処理水溶液の pH や固液比等の諸条件によって異なる酸化鉄粒子の形態や結晶子サイズ、結晶性、および粒子

内部の空隙構造が得られると考えられる。さらに、一度吸着した化学種の脱着を促進するために外部から印加する交流磁場への応答性を考えると、最適値が存在すると想定される磁性粒子の粒径の制御も重要となる。

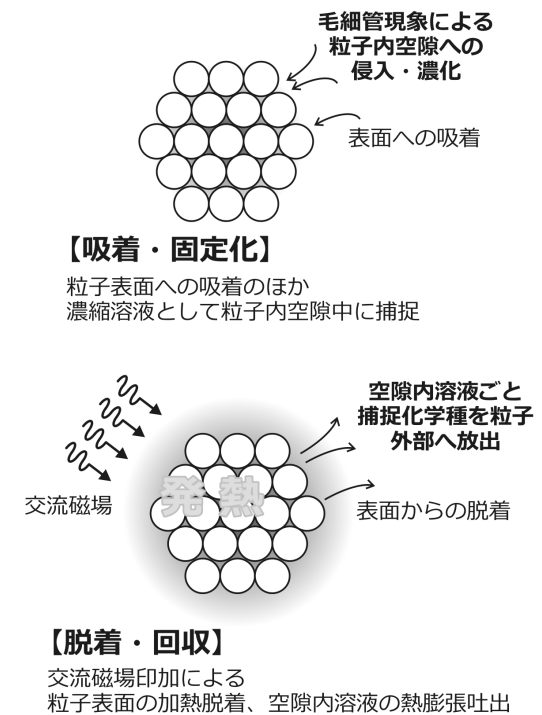


図1 水溶液中における多孔質酸化鉄粒子の化学種吸脱着機構の概念

### 3. 研究の方法

多孔質酸化鉄粒子の合成においては、以下の項目について検討することとする。すなわち、原料鉄化合物としてリン酸鉄二水和物 ( $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , strengite) をまず溶液法で合成すること、原料粒子を用いてその溶解・再析出により多孔質酸化鉄粒子を作製すること、そして得られた多孔質粒子を熱処理して、焼結による結晶子サイズ制御を試みることである。

そうして得られた原料粒子、多孔質粒子およびその熱処理試料に対する評価・分析として、粉末 X 線回折による結晶相同定、X 線吸収分光による Fe 酸化数分析、走査型・透過型電子顕微鏡による形態観察、さらに BET ガス吸着測定による比表面積および細孔径分布分析を実施して、構造・形態評価を行う。また、実際に多孔質粒子をカラムに充填し、100ppm・As 濃度の砒酸水溶液を用いた流通式砒素吸着試験および脱着試験を実施し、脱着時の交流磁場印加有無と脱着効率との関係を調べる。カラムを図2に、そして交流磁場印加装置のシステム全体写真を図3に示す。カラムの容積は約 0.18mL、吸着材粒子を 100mg 充填する。印加可能な交流磁場は最大、周波数 100kHz、強度 600e となっており、交流磁場発生コイルは冷媒を循環させ冷却する機構となっている。

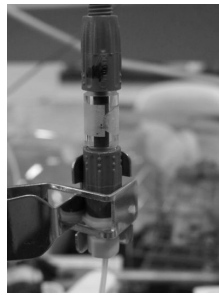


図2 粒子を充填するカラム

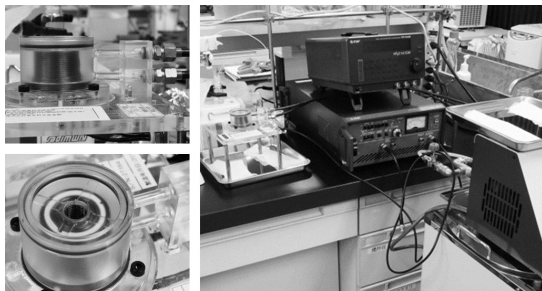


図3 交流磁場発生コイル（左上）と交流磁場印加システムの全容（右）

#### 4. 研究成果

本研究で扱う多孔質酸化鉄粒子作製プロセスの発想は、砒素を安定に固定化する目的で取り組んだ砒酸鉄二水合物 ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , scorodite) の高結晶性粒子合成の研究、さらにその強塩基水溶液中での溶解析出による多孔質酸化鉄粒子生成の発見が元になっている。高結晶性かつ大粒径の scorodite 粒子合成が達成され（引用文献）、その粒子を 1mol/L 程度の NaOH 塩基性溶液に浸漬することによって、外径を維持しながら酸化鉄微結晶からなる多孔質粒子を生成することが見出された。この原料粒子を砒酸鉄 scorodite から同じ結晶構造をもつリン酸鉄 strengite に置き換えることを考えた。しかし、得られたリン酸鉄粒子は結晶性も低く、微粒子の凝集体となるために、外形や粒径が不定であった。そこで、反応溶液の pH を変数として作製条件を検討した結果、pH を調整しないときが約 1.7 のに対して、初期 pH を約 4 と設定したときに、図 4 右のように大粒径かつ結晶性の高いリン酸鉄粒子を得ることができた。この粒子を FIB 加工し、その断面を TEM 観察すると、図 5 に示すように最初に析出した生成核から結晶成長に伴って生じたとみられる放射状の濃淡が観察されるものの、ほぼ均一な strengite 単結晶であることがわかった。この strengite 結晶粒子を、

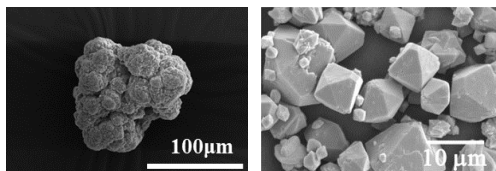


図4 反応溶液の pH を調整しない場合（左）と pH4 に調整した場合（右）に得られたリン酸鉄粒子の外形

1mol/L NaOH 溶液に投入し、溶解再析出させて得られた粒子に対しても同様に、FIB 加工した断面を観察すると、図 6 に示すように原料の strengite 粒子の外形は維持しながら、内部に大きな空隙を有する球状の微粒子集合体が充填された構造が形成されている様子を確認した。充填粒子に電子線照射エリア 2nm (a) および 20nm (b) としたときの電子線回折像も合わせて示しているが、これより明らかなように集合体を構成する微粒子は結晶性の高いスピネルナノ結晶である。さらに、Fe K 吸収端における X 線吸収分光測定により、図 7 に示すように Fe はほぼすべて 2 価で存在しており、この結晶がスピネル構造をもつ  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , maghemite であることが確認された。

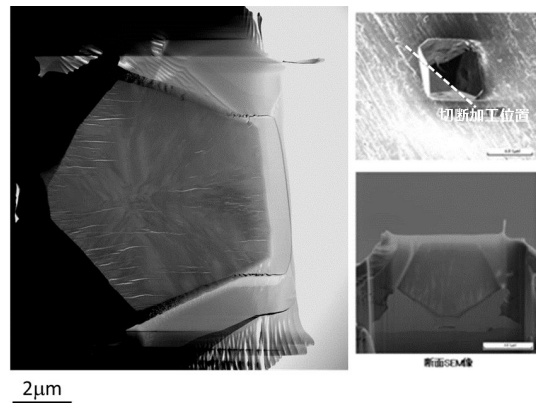


図5 液相法により得られたリン酸鉄結晶粒子の断面 TEM 像

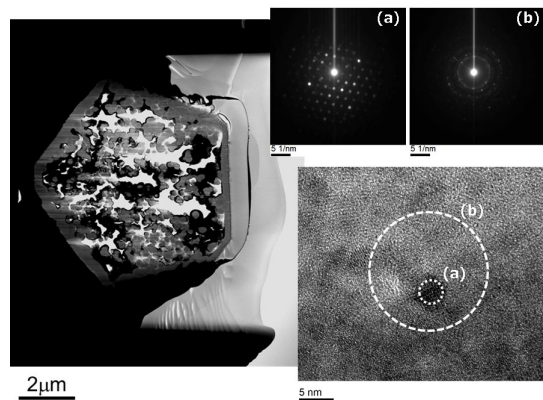


図6 リン酸鉄粒子のアルカリ溶解再析出プロセスにより得られた多孔質酸化鉄の断面 TEM 像および電子線回折像

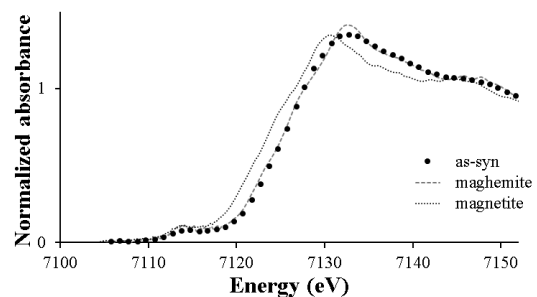


図7 多孔質酸化鉄粒子の Fe K 吸収端における XANES スペクトル

超常磁性を示す粒子は交流磁場印加によりネール緩和現象を起こし、発熱することが知られている。計算によれば、maghemite は粒径 20nm 程度、また magnetite の場合は 12nm 程度のときに交流磁場誘起発熱量がピークを示すことが予想される。作製された多孔質粒子の基本結晶子サイズはシングルナノオーダーと小さいので、 $H_2$  ガス還元雰囲気下で加熱・焼結することにより maghemite を magnetite に還元しつつ理想の結晶子径に近づけることを考えた。処理温度を 190 から 250 として 1 時間加熱すると、粉末 X 線回折測定結果より熱処理温度とともにスピネル構造の結晶性が向上し、結晶子径は処理温度 230 で 12nm と求められた。

これら熱処理粒子試料に対して、純水中で交流磁場印加したときの水温上昇から発熱量を評価した。結果、熱処理温度 225 のときの試料がもっとも発熱量が大きく、熱処理なし、190 処理、250 処理試料では発熱が観測されなかった。これら各試料の Fe K 吸収端における X 線吸収分光測定から求めた XANES スペクトルを用いて、magnetite と maghemite の存在比を計算すると、表 1 に示すように 250 の加熱でも magnetite へ変換されたのは全体の半量弱にとどまることがわかった。より高温の条件で熱処理すれば magnetite への変換率は向上すると思われるが、焼結がさらに進んで結晶成長、比表面積減少が過剰となる可能性がある。

表 1 Fe K 吸収端 XANES スペクトルのフィッティング計算より求めた多孔質酸化鉄粒子中の magnetite:maghemite 存在比の熱処理温度との関係

sample	magnetite : maghemite
as-syn	0.00 : 1.00
190°C	0.00 : 1.00
220°C	0.18 : 0.82
225°C	0.15 : 0.85
230°C	0.18 : 0.82
250°C	0.48 : 0.52

各酸化鉄粒子を用いた砒素吸着および脱着試験を行った結果を図 8 に示す。熱処理を行わない粒子では、BET 比表面積が  $300m^2/g$  を超え、As 吸着量は  $110mg-As/g$  と高い値を示したが、粒子充填カラムへの純水流通による脱着試験では、ほとんど砒素を脱着回収することができず、また磁場印加の効果もみられなかった。熱処理試料においては、結晶焼結による BET 比表面積減少に対応して吸着量も減少しているが、磁場を印加しながら脱着試験を実施した際に、もっとも磁場誘起発熱量の大きかった 225 処理試料において、磁場印加により脱着率が 10% から 22% と約 2

倍に増加した。これは、吸着材を構成する粒子が磁性酸化鉄であることによる効果と考えることができる。しかし、砒素脱着率そのものをみると、まったく不十分である。

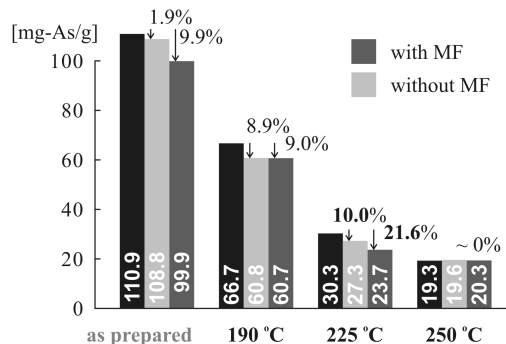


図 8 多孔質酸化鉄粒子の熱処理温度と As 吸着量および脱着残渣に対する熱処理温度および交流磁場印加の影響

この要因としては、次のようなことが考えられる。多孔質粒子内の空隙において、特に脱着プロセス時に内部から外部への水溶液の流動が不十分であること。これは交流磁場を印加しない場合、および磁場誘起発熱がない試料に当てはまると考えられる。交流磁場による発熱がある試料においては、発熱量そのものが粒子内部から外部への流動を生じるには不十分であった、あるいは発熱しない粒径の酸化鉄粒子表面に再吸着したなどの要因が考えられる。また、本研究では脱着試験時の脱離液流速を  $1mL/h$  と非常に低い条件に設定した。これは、回収される砒素溶液の総量を抑制することと回収液中の砒素濃度が希薄になりすぎないように配慮する目的からであったが、発熱による粒子内空隙中の溶液の昇温とともに、粒子外部の溶液も温度が上昇し、粒子内外の温度差が十分に確保できなかった可能性も考えられ、たとえ粒子表面における砒素イオンの脱着が起きて内部空隙中から粒子外部へ搬送されず滞留してしまっているとも考えられる。さらに、多孔質粒子の外径や、内部の空隙構造が、溶液の流動にとって最適でない可能性も考えられ、多孔質粒子の原料であるリン酸鉄の粒径をもう少し小さくする、あるいは strengite より密度の大きな化合物を原料として、最終的な多孔質粒子の空隙率を下げ、磁性粒子の発熱により引き起こされる空隙内溶液の加熱・膨張、粒子外部への流動を促進するなどの対策が必要かもしれない。原料となるリン酸鉄粒子については、液相合成プロセスにおいて適切な条件で超音波を照射することにより、超微粒子から最大  $1\mu m$  程度の、粒径の揃った球形非晶質粒子を得ることに成功しており、酸化鉄作製時のアルカリ溶液中での溶解析出プロセスにおいて特にリン酸鉄の溶解速度が結晶と比べ大きいことを利用して、酸化鉄の粒径を制御できると期待される。

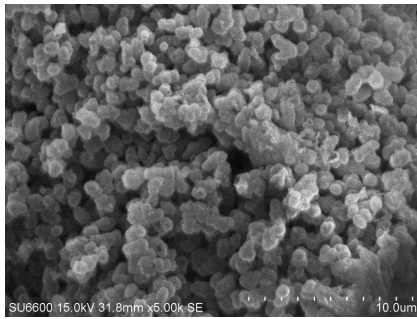


図9 液相合成時に超音波を照射して得られた非晶質リン酸鉄粒子の一例

熱処理による maghemite から magnetite への還元については、焼結との兼ね合いから処理温度を高くすることが困難であるので、本研究で扱った Fe(III) のリン酸塩である strengite でなく、Fe(II) のリン酸塩である vivianite ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) などを原料とすることにより、熱処理なしに直接 magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) を生成することが可能となるかもしれない。これらについては今後の課題である。

本研究を通じて、オキソアニオン有害化学種を対象とした高級着量、高脱着率を有する磁性酸化鉄吸着材による可逆吸脱着利用水浄化システムの構築を目指した基礎的検討を実施した。その結果、脱着率が不十分であり、交流磁場印加の脱着促進への効果が結果として小さかったという問題は残されるが、交流磁場の印加により発熱が認められる酸化鉄微結晶から構成された高空隙率、大比表面積吸着材を得ることができた。

近年、水環境における環境負荷化学種への規制はますます厳しくなっており、効率的な水浄化システムの確立が切望されているが、水処理によって大量の汚染排水、廃棄物を排出するのでは真の環境対策とはいえない。そのような観点からも、簡便な吸着材作製プロセス条件の確立と完全可逆吸脱着および濃縮回収可能な水処理プロセス・システムの構築は、国内外問わず重要な課題である。本研究で得られた貴重な知見をもとに、明確となった今後の課題に引き続き取り組みたいと考えている。

#### < 引用文献 >

Kozo Shinoda, Takenori Tanno, Tetsuo Fujita, Shigeru Suzuki, Coprecipitation of Large Scorodite Particles from Aqueous Fe(II) and As(V) Solution by Oxygen Injection, Materials Transactions, Vol.50, No.5, 2009, 1196-1201.

#### 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)

加藤玄一郎、藤枝俊、篠田弘造、鈴木茂、XRD および XAS を用いた液相合成金属水酸化物の酸化過程および熱分解挙動の解析、X 線分析の進歩、査読あり、Vol .48、2017、266-272

[学会発表](計 3件)

澤隆裕、大川浩一、加藤貴宏、菅原勝康、篠田弘造、鈴木茂、超音波を用いた球状酸化鉄の合成とその砒素吸着特性、平成 28 年 9 月 15 日、資源・素材学会平成 28 年度秋季大会、岩手大学(岩手県・盛岡市)  
篠田弘造、田口武慶、ラボ装置による高エネルギー分解能 XANES 測定、第 19 回 XAFS 討論会、平成 28 年 9 月 4 日、名古屋大学(愛知県・名古屋市)

篠田弘造、藤枝俊、鈴木茂、水浄化を目的とする酸化鉄粒子系吸着材の開発と構造、特性評価、資源・素材学会平成 28 年度春季大会、平成 28 年 3 月 29 日、東京大学(東京都・文京区)

#### 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