

令和 2 年 6 月 30 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2016～2019

課題番号：16K05809

研究課題名（和文）シンクロトロン放射光を用いるドーブ氷中電解質のキャラクタリゼーション

研究課題名（英文）Characterization of electrolytes in doped ice using synchrotron radiation.

研究代表者

原田 誠（Harada, Makoto）

東京工業大学・理学院・助教

研究者番号：60313326

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）：凍結濃縮法は有用な濃縮法であるにも関わらず、これまであまり利用されることはなかった。水溶液を凍結させるとドーブ氷という溶存物質を内部に含有した氷ができるが、ドーブ氷内部には氷相と水溶液相が存在している。この水溶液相に溶存物質が濃縮されている。しかしながら、このドーブ氷内の水溶液は氷内で広く分散しているため、氷と水溶液を分離できず、凍結濃縮されていても水溶液相を活用することができなかった。本研究では、ドーブ氷内部の水溶液相がどのような状態なのかを観察し、水溶液相を活用できないか検討した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

利用されてこなかった凍結濃縮法の活用できるようになれば、観察する試料の濃度を上げることで、測定の好感度化を図ることができる。凍結濃縮法は加熱による濃縮法と異なり、熱負荷による試料へのダメージが少なく、溶解させると元の水溶液へ戻すことができるため、貴重な試料に使用できる。凍結濃縮法は溶存物質の種類によって濃縮率を調節できる。例えば海水を凍結して-15にすると、約5倍に濃縮される。海水中の微量物質の検出に適応できる可能性が高い。凍結濃縮の可能性を探ることは微量物質の検出感度の向上や将来的には溶存物質の分離も期待できる。

研究成果の概要（英文）：Although the freeze concentration method is a useful concentration method, it has been rarely used. When the aqueous solution is frozen, dope ice containing a solute inside is formed and ice phase and aqueous solution phase in which the solute is concentrated exist inside the dope ice. However, the ice and the aqueous solution could not be separated since the aqueous solution was widely dispersed in the doped ice, and the aqueous solution phase could not be utilized, therefore, the aqueous phase could not be utilized by freeze concentration method. In this study, we observed the state of the aqueous phase inside the dope ice and examined whether it could be utilized.

研究分野：分析化学

キーワード：凍結濃縮 ドーブ氷 XRF XAFS 元素分布

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

凍結濃縮法は、試料を加熱せず氷温程度に冷却するので、溶質への熱負荷が少なく溶質が変質しにくい、溶質の排除効率が高いなど、濃縮法としての利点が多い。しかしながら凍結濃縮法はこれまで利用されることはほとんどなかった。水溶液を凍結すると、一見単なる氷にしか見えず、濃縮された液相は見当たらない。これは濃縮された水溶液相の分布に起因する。水溶液を凍結すると、溶解した溶質を内部に含有したドーブ氷を生じるが、ドーブ氷は微小な純粋氷と濃縮された水溶液で構成されている。水溶液は微小純粋氷同士の隙間であるグレインバウンダリーに存在している。凍結濃縮は水溶液から溶媒である水が氷となって奪われて溶媒が減少することで濃縮が起こる。グレインバウンダリーがドーブ氷全体に広く分散し、濃縮水溶液相も同様にドーブ氷内で広く分散している上に、グレインバウンダリーの幅は $\sim 10\mu\text{m}$ と狭く、容易には収集できない。このため、凍結濃縮法の利用は進まないのである。本研究では凍結濃縮によってドーブ氷中で溶質がどのように濃縮されているのかを観察し、凍結濃縮機能の有効な活用法を探ると考えた。

### 2. 研究の目的

ドーブ氷中のグレインバウンダリーに存在する濃縮された水溶液相を観察するため、XRF (X線蛍光分析法) を用いる。ドーブ氷中での水溶液の分布を水溶液に含まれる元素、例えば塩化ナトリウム水溶液を用いる場合には塩素の分布状況を調べれば、ドーブ氷中の水溶液相の分布は塩素の分布から推定できる。またこの水溶液に微量の金属イオンを共存させ、XRFでの塩素の分布測定と同時に金属イオンの分布について観察すれば、塩素の分布、すなわち水溶液相との分布と微量金属イオンの分布とを比較することによって、金属イオンがどのようにドーブ氷中で分布し濃縮されているか検討できる。これは例えば塩化ナトリウムが主な溶質である海水中に含まれる微量元素について凍結濃縮が適用できるかという可能性を探索できる。ドーブ氷の水溶液相中で金属イオンがどのような状態になっているかを探るために、XRF マッピングで特定した濃縮水溶液相の金属イオンごとに XAFS (X線吸収微細構造) 測定を行う。XAFS 測定は対象となる濃縮水溶液相に X線を照射し、観察対象となる金属イオンの蛍光 X線を観測することで、元素種ごとの XAFS スペクトルを測定できる。XAFS 測定により金属イオンがどのような化学状態にあるのかを観察する。金属イオンの XRF マッピングと XAFS 測定による局所構造解析から化学状態を観測し、凍結濃縮による影響を評価することを目的とした。

これまで述べたように、凍結濃縮は非常に有用な濃縮法であるものの、濃縮された水溶液相がドーブ氷中に分散しているため、その適用が困難である。凍結濃縮を利用するには、ドーブ氷中に広く分散した水溶液相をできるだけ収集する、濃縮液相をドーブ氷外に抽出する、といったことが必要である。本研究ではドーブ氷の濃縮液相を観測後、濃縮水溶液を氷内で収集するなど濃縮水溶液の利用法についても検討する。

ドーブ氷は微小な純粋氷微結晶と濃縮水溶液相から構成される。この氷微結晶からは溶質は排除され、水分子のみからなっているため、凍結濃縮は溶質の排除効率が高いと見なされる。これまでの研究では、凍結によって濃縮水溶液相の pH が高くなることが報告されている。水溶液相の陰イオンと微小氷中の水酸化物イオンとの交換によって水溶液中の水酸化物イオン量が増大し、結果として pH が高まると推察されている。本研究では水溶液相の pH 変化の理由を解明するため、グレインバウンダリーの水溶液相の観察とともに、微小氷にイオンが取り込まれているかどうかを観測することを目指した。

### 3. 研究の方法

XRF と XAFS 法を用いてドーブ氷を観測した。XRF, XAFS ともに高エネルギー加速器研究機構放射光施設のビームライン BL-4A、BL-15A1、BL-12C、BL-9A を利用した。BL-4A と BL-15A1 は XRF による元素ごとのマッピングが可能である。これらのビームラインを利用するために、ペルチェによる冷却測定ユニットを自作し、測定を行った。この冷却ユニットを用いて試料水溶液を冷却しドーブ氷を作成した。測定ユニットのペルチェをペルチェコントローラで $\pm 0.1$  で温度調整した。水溶液はマンガ、コバルト、銅、亜鉛イオンを含む塩化ナトリウム水溶液である。ドーブ氷調製後、冷却測定ユニットを用いて XRF による元素マッピングを実施して濃縮されている場所を検出し、濃縮箇所でも XAFS 測定を行った。XAFS スペクトルを比較および解析することで、濃縮水溶液相での金属イオンがどのような状態になっているか検討した。

### 4. 研究成果

17mM 塩化ナトリウム水溶液を凍結させたドーブ氷を $-5$  にして観測した結果、水溶液相が網目状にドーブ氷に広がっている様子が観察された。XRF マッピングの解析には塩化ナトリウム水溶液の相図より見積もった濃度を使用した。溶質が塩化ナトリウムであることと測定温度( $-5$ ) から、濃縮率は約 80 倍であり、水溶液体積は $1/80$ と考えられる。この水溶液には $25\mu\text{M}$  マンガン、 $15\mu\text{M}$  コバルト、 $5\mu\text{M}$  銅と亜鉛の各硝酸塩を添加した。水溶液相は主たる溶質である塩素の分布と一致するとみなした。他の金属イオンは塩化ナトリウムと比較すると $1/1000$ 程度であり、濃縮率への影響はないと見なした。マンガ、コバルトは塩素の分布とほぼ一致していたため、この両者はほとんど水溶液相に分布していると考えられる。マンガ、コバルトの XRF シグナル強度から、これらのイオンも水溶液相では約 80 倍に濃縮されていることがわかった。一方、マ

マンガンやコバルトと比べると、銅、亜鉛はある程度塩素との分布と一致するところもあるものの、全く異なる分布もあり、単に水溶液相だけに存在するわけではないことが観測された。濃縮率も80倍よりもかなり小さかったり、逆に異常なほど高濃縮されている場所もあった。これらの金属イオンをXAFS測定したところ、濃縮水溶液相ではマンガンやコバルトは室温での水溶液のXAFSスペクトルと一致したため、濃縮水溶液相中でも水和構造を維持していることがわかった。一方、亜鉛イオンは水和構造となっていると考えられるスペクトルを観察できたが、濃縮場所によっては水酸化亜鉛や酸化亜鉛のXAFSスペクトルと一致するものも観測された。このような水和と異なる構造が観測されたのは塩素の分布と一致しない領域、すなわち水溶液相ではない場所で生成されたと見なされる。亜鉛イオンが水酸化亜鉛となるためには一般には周囲に水酸化物イオンが必要であるが、使用した塩化ナトリウム、各金属の硝酸塩を用いた水溶液では水酸化物イオンは含まれないため、凍結によって亜鉛周辺のpHが変化して水酸化物イオンが生成し、亜鉛イオンと反応することで水酸化亜鉛が生じたと考えられる。水溶液相での水酸化物イオンの増加についてはドープ氷中に共存する氷微結晶内の水酸化物イオンと水溶液中の陰イオン、例えば最も多量に存在する塩化物イオンが交換された結果、水溶液相に水酸化物イオンが存在するようになり、亜鉛イオンと反応した可能性がある(水溶液相の水酸化物イオンについては後述する)。水酸化物イオンは固体であり、ドープ氷中に固体である水酸化亜鉛が存在したために高濃縮状態となったと思われる。さらにこの水酸化亜鉛は周囲の氷に水分子を一つ奪われて脱水し、最終的に酸化亜鉛となったと考えた。酸化亜鉛は亜鉛イオンを水酸化亜鉛にした後、加熱脱水によって生じるが、凍結濃縮では加熱せず、凍結により生じる水酸化物イオンと脱水によって酸化亜鉛が生じた。これは凍結濃縮法が加熱に匹敵する強い脱水能をもっていることを示している。酸化亜鉛が生じた場所には他の金属イオンの分布が見られなかったことから、水溶液相とは異なる場所、もしくは他の金属イオンが観測できないほど深い領域に存在していると考えられる(亜鉛は生じる蛍光X線のエネルギーが高いので透過力が高く、より深い領域の分布も観測できる)。凍結によって酸化亜鉛が合成されたことは低温でも脱水能による新たな合成法を提供できると思われる。加熱によるダメージがあるような物質や加熱によって反応が想定以上に進行してしまう物質などに適応できる。銅イオンに関しても亜鉛イオンに類似した変化を起こしているのではないかと見なしている。

凍結濃縮を有効に活用するには、ドープ氷全体に分散している水溶液相を収集することが重要である。ドープ氷を調製する際、凍結前にキャピラリーを差し込み、凍結後にこのキャピラリーを引き抜いてドープ氷に細孔を作成した。その後温度を少し上げてXRFによるマッピングを行った。グレインバウンダリーの水溶液相が時間が経つにつれて徐々に細孔へ移動していく様子が観察され、細孔に濃縮された水溶液相を収集できることを確認できた。さらに注射器を利用して細孔から濃縮水溶液を抽出し、水溶液の塩化ナトリウム濃度を測定した。その結果、相図から予想した濃度とほぼ一致していた。凍結濃縮の濃縮率は溶質の種類や観察温度に依存するが、塩化ナトリウムを使った濃縮では、細孔を利用するとグレインバウンダリーの水溶液相を収集し、かつ抽出できるので、凍結濃縮の有効活用に一歩踏み出す手法になると考えられる。ドープ氷に対する細孔の大きさや深さ、温度、流入できるグレインバウンダリーの範囲など、検討する余地が多く、今後の課題である。

塩化ナトリウムドープ氷の水溶液相はpHが高くなることが報告されているが、これは純粋氷相の水酸化物イオンと塩化物イオンが交換され、水溶液相の水酸化物イオンが増加することによって結果としてpHが高まると予想されている。氷相は基本的には純粋氷であり、氷のネットワークから溶存イオンは排除されるが、ドープ氷調製過程で氷相に取り込まれる可能性はある。しかし周囲のグレインバウンダリーの水溶液相のために、ドープ氷中の純粋氷のみを観測するには不可能であった。そこで同様の環境を作成するため、単結晶氷を利用した。ドープ氷中の微小氷は純粋な単結晶氷と見なすことができる。単結晶氷は専用のノズル管を利用して氷を非常にゆっくり凍結させて多結晶とならないようにする。単結晶氷は作成に純水を用いるが、純水の代わりに塩化ナトリウム水溶液を用いて単結晶氷の作成手順で作成すると、単結晶氷ネットワークに塩化物イオンが取り込まれた氷を調製できるのではないかと考えた。塩化ナトリウム水溶液を基に調製した氷のうち、偏光板を用いて単結晶であると確認できた氷をXAFS測定したところ、氷内部に塩素が存在することが確認できた。また、XAFSスペクトルの解析から、塩化物イオンは氷のネットワークの水酸化物イオンと置換され、4配位構造となっていると解析された。今後、分子軌道計算および分子動力学計算によるシミュレーションを実施し、測定したXAFSスペクトルとの比較によって氷中の塩化物イオン周囲の構造を解明する予定である。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3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 M. Harada, T. Okada, K. Nakamura, S. Saito, M. Shibukawa	4. 巻 4
2. 論文標題 Facilitated Dehydration of Rb <sup>+</sup> Ions in Cation Exchange Resin when Surrounded by Cs <sup>+</sup> Ions: A Marked Phenomenon in Superheated Water	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry select	6. 最初と最後の頁 4718-4725
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/slct.201900388	査読の有無 有
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 -

1. 著者名 K. Tokumasu, M. Harada, T. Okada	4. 巻 32
2. 論文標題 X-ray Fluorescence Imaging of Frozen Aqueous NaCl Solutions	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 527-533
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.langmuir.5b04411	査読の有無 有
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 -

1. 著者名 K. Tokumasu, M. Harada, T. Okada	4. 巻 18
2. 論文標題 Freezing-Facilitated Dehydration Allowing Deposition of ZnO from Aqueous Electrolyte	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 ChemPhysChem	6. 最初と最後の頁 329-333
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/cphc.201601192	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9件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 岡田 悠佑・原田 誠・岡田 哲男
2. 発表標題 単結晶氷内に取り込まれたイオンの局所構造解析
3. 学会等名 第21回 XAFS討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 原田 誠・徳増宏基・岡田哲男
2. 発表標題 XASを利用したドーブ氷グレインバウンダリー構造解析
3. 学会等名 第78回分析化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 原田 誠・徳増宏基・岡田哲男
2. 発表標題 ドーブ氷構造解析
3. 学会等名 分析化学会第67年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 原田 誠
2. 発表標題 氷にドーブした金属イオンの局所構造
3. 学会等名 第77回日本分析化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 原田 誠
2. 発表標題 凍結濃縮を用いる溶存物質高感度検出への検討
3. 学会等名 日本分析化学会第66年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 原田 誠
2. 発表標題 ドープ氷に含まれるイオンの構造解析
3. 学会等名 第20回XAFS討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 原田誠、徳増宏基、岡田哲男
2. 発表標題 電解質ドープ氷中で濃縮された金属イオンのキャラクタリゼーション
3. 学会等名 第76回分析化学討論会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 原田誠、徳増宏基、岡田哲男
2. 発表標題 ドープ氷による凍結濃縮
3. 学会等名 日本分析化学会第65年会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 徳増宏基、原田誠、岡田哲男
2. 発表標題 蛍光X線測定によるNaCl水溶液中の金属イオンの凍結挙動解析
3. 学会等名 日本分析化学会第65年会
4. 発表年 2016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
--	---------------------------	-----------------------	----