

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：32670

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24510019

研究課題名(和文) 固・液界面反応の新展開 吸着から収着へ

研究課題名(英文) Novel Development of Solid-Liquid Interfacial Reaction - from Adsorption to Sorption -

研究代表者

宮崎 あかね (Miyazaki, Akane)

日本女子大学・理学部・教授

研究者番号：80293067

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：酸化物固体に対する重金属イオンの吸着現象は、土壌や河川といった環境における重金属元素の動態、水質浄化、触媒調製など、極めて多様な分野に関連している。従来、こうした固・液界面反応は、酸化物表面の水酸基と重金属イオンとの間の錯体形成によって説明されてきたが、我々は重金属イオンの「吸着」が固相内部に取り込まれる「収着」へと移行していることを見出した。本研究では、収着生成物の状態分析を行うことにより、吸着から収着への移行過程を明らかにすることができた。

研究成果の概要(英文)：Adsorption of heavy metals onto oxide solids is a crucial process in many fields, such as water treatment, preparation of catalysts. The solid-liquid interfacial phenomena have been explained as surface complex formation between heavy metal ions and surface -OH groups on the solids. However, we found that adsorption can be transformed to sorption, which is assimilating heavy metal ions into the solid's structure. In this study, we characterized sorption products and revealed the transformation process from adsorption to sorption.

研究分野：環境化学

キーワード：吸着 収着 27Al MAS NMR 113Cd MAS NMR アルミナ

1. 研究開始当初の背景

酸化物固体に対する重金属イオンの吸着現象は、土壌や河川といった環境における重金属元素の動態、水質浄化、触媒調製など、極めて多様な分野に関連している。従来、こうした固・液界面反応は、酸化物表面の水酸基と重金属イオンとの間の錯体形成によって説明されてきた。酸化物表面上の錯体は、EXAFSをはじめとする分光学的な手法で実際に観察されており、我々も錯形成反応の際の量的関係をポテンシオメトリーによって証明していた[1]。

しかしながら、近年、重金属イオンと酸化物の間の固・液界面反応が表面錯形成のみでは説明しきれないことを示す実験事実が相次いで報告されている。たとえば、Trainorら[2]はアルミナに亜鉛イオンを長時間吸着させる実験を行い、最終生成物中の亜鉛の化学状態をEXAFSで検討した。その結果、吸着密度が $1.2 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 以下の場合には、亜鉛イオンはアルミノール基(-Al-OH)との間で2座の錯体を形成していることがわかり、従来の表面錯形成モデルが確認された。しかし、吸着密度が $1.5 \sim 3.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ と高い場合には、亜鉛イオンは固相中に取り込まれ、層状酸化物であるハイドロタルサイトに近い化学状態を有していることを明らかにしている。このことは固相表面に対する重金属イオンの「吸着」が固相内部に取り込まれる「収着」へと移行していることを示している。

我々はアルミナに対する亜鉛イオンの吸着を行い、反応中の固・液界面の物質の出入りをポテンシオメトリーによって詳細に検討した。その結果、アルミナ表面での亜鉛イオンの固・液界面反応は3つの段階からなることを明らかにした。すなわち、(i)内圏錯形成反応に引き続き、(ii)亜鉛の脱着およびアルミニウムの溶出が観察され、その後(iii)亜鉛とアルミニウムが固相表面に再吸着しているのである[3]。この実験中、溶液のpHは6.5に保たれ、亜鉛イオンが不在であればこのpHにおいてアルミナの溶出は起こらないことを確認している。従って、アルミナの溶出は明らかに亜鉛イオンの吸着によって引き起こされたものである。中性のpH領域におけるこうしたアルミナの溶出は、亜鉛との吸着のみにとどまらず銅(II)イオン[4]やテトラクロロパラジウム酸イオン[5]といった他の重金属イオン、陰イオンにおいても起こっていることも明らかになっている。このように重金属の水酸化物がアルミナ溶出において主要な役割を担っていることがわかっている[3]が、そのメカニズムは依然として不明であった。

[1] A. Miyazaki, M. Tsurumi, *J. Colloid Interface Sci.*, **172**, 331-334, (1995)

[2] T. P. Trainor et al., *J. Colloid Interface Sci.*, **231**, 359-372, (2000)

[3] A. Miyazaki, I. Balint, N. Nakano, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67**, 3833-3844 (2003)

[4] I. Balint, A. Miyazaki, K. Aika, *Chemistry of Materials*, **11**, 378-383 (1999)

[5] I. Balint, A. Miyazaki, K. Aika, *Chemistry of Materials*, **13**, 932-938 (2001)

2. 研究の目的

本研究では粘土鉱物などの酸化物に対する重金属イオンの吸着現象を、吸着から収着へと至る動的な過程ととらえ、内圏錯体形成を機に酸化物固体の溶解を経て新鉱物相形成へと移行するメカニズムを解明することを目的とした。この目的を達成するために、粘土鉱物を構成する主要な元素であるアルミニウム、鉄に注目し、NMRを用いることによって固相・液相におけるこれら元素の化学状態の変化を追跡した。一方で、ポテンシオメトリーを駆使して吸着反応中の固・液界面での物質の動きを明らかにする。実験結果を総合的に解析することにより、これまでになかった固液界面現象の新たな局面を提示することを目指した。

3. 研究の方法

(1) 収着生成物のキャラクタリゼーション

アルミナに対する亜鉛イオンの吸着過程で「吸着」から「収着」への移行が生じた際に生じる生成物のキャラクタリゼーションを行った。吸着実験に近い条件においてアルミニウムイオンと亜鉛イオンの共沈実験を行い、得られた共沈物を収着生成物のモデルとして用いた。Al(NO₃)₃とZn(NO₃)₂の混合水溶液にNaOH水溶液を滴下することで水酸化アルミニウムと水酸化亜鉛の共沈物を得た。母液のイオン強度を0.1に保ちながらZn/Alモル比を0.02~50にわたって変化させ、Zn/Alモル比の異なる共沈物の合成を試みた。ICP-AESを用いて得られた固体の組成を求め、さらに、²⁷Al MAS NMR スペクトルを測定することにより、共沈物中のアルミニウムの化学状態を調べた。

(2) ¹¹³Cd MAS NMR

亜鉛とアルミニウムイオンの共沈物に対してMAS NMRを用いた場合、亜鉛イオンについては解析に有効なNMRスペクトルを得ることが不可能である。そこで、亜鉛と同族であり、NMRの測定対象元素として優れているカドミウムを用いて同様の実験を行い、金属イオンの側からも吸着物と収着物との比較を行った。

(3) 酸化物固体表面での酸化還元反応

以上の実験では、吸着材としてアルミナを用いた。鉄質酸化・水酸化物はアルミニウムと並んで土壌中に豊富に存在する表面であり、金属元素の動態解析において重要な物質である。さらに、鉄質酸化・水酸化物を用いた実

験では、吸着から収着への移行過程で、酸化・還元反応が生じる可能性も考えられる。そこで、重金属イオンと酸化物固体との間において「吸着」が「収着」に移行するのみでなく、酸化・還元も生じうる系としてフェリハイドライトに対するモリブデン酸イオンの吸着反応を試みた。この反応は、鉄マンガンクラストへのモリブデンの濃集メカニズムの解明に関連しており、地球表層の酸化還元状態の指標となる可能性を有している。この場合、アルミナに対する亜鉛イオン、カドミウムイオンの吸着反応とは異なり、固液界面において水素イオンのみでなく電子の授受もモニターする必要がある。そこで、溶液中の鉄、モリブデンの濃度を測定すると共に、pH、酸化還元電位、溶存酸素濃度を同時にモニターできるような実験系を構築した。

4. 研究成果

(1) 収着生成物のキャラクタリゼーション

得られた共沈物の組成を ICP-AES で測定したところ、沈殿物中の Zn/Al 比は母液に比べて低くなる傾向が観察されたが、全体的に母液の Zn/Al 比を反映して変化していた。

共沈物について ^{27}Al MAS NMR を測定した結果、化学シフトの値が大きく異なる 2 本のピークが観察され、それらは 4 配位、6 配位の Al に相当していることがわかった。4 配位の Al のピーク位置は、水酸化アルミニウムゲルに亜鉛イオンを吸着させた試料で観察されたピークと同一のケミカルシフトを示した。このことから、収着生成物のモデルとして共沈物が適切であることが確認できた。

Trainor ら [2] はアルミナに対する亜鉛イオンの長時間の吸着実験を行い、最終生成物中の亜鉛の化学状態を EXAFS で解析して、ハイドロタルサイト型の構造を予測した。しかしハイドロタルサイトは 4 配位のサイトを有しないため、本研究での収着生成物はハイドロタルサイト型の構造を有しているとは考えられない。4 配位のアルミニウムの存在は、収着生成物がスピネル型構造を有する亜鉛のアルミン酸塩、ガーナイトである可能性を強く示していると考えられる。

Zn/Al 比が低い共沈生成物はアルミナ表面における亜鉛イオンの収着生成物の組成に近いと予想できる。Zn/Al 比が低い場合、ガーナイト中で本来は亜鉛イオンによって占められるべき 4 配位のサイトにアルミニウムイオンが同型置換し、結果として 4 配位のアルミニウムを生じていると考えることができる。

(2) ^{113}Cd MAS NMR

亜鉛の代わりにカドミウムを用いて、(1)と同様の共沈実験を行い、得られた共沈物について ^{27}Al のみでなく ^{113}Cd の MAS NMR 測定を行った。 ^{27}Al MAS NMR では、亜鉛の場合と同様、Cd/Al モル比が小さい個体において 4 配位のアルミニウムのピークを観察することができた。ただし、Cd/Al 共沈系における 4 配

位の Al のピークは Zn/Al の場合よりも小さな Cd/Al モル比でのみ観察され、さらにピークそのものも小さかった。同じ試料について ^{113}Cd MAS NMR の測定を行ったところ、幾つかの特徴的なピークを観察することができたものの、最終的な化学状態の同定まではたどり着かなかった。天然における ^{113}Cd の同位体存在比が 12% に過ぎないこと、Zn に比べて Cd の水酸化アルミニウムに対する吸着量が低いこと、Cd の化学状態によって ^{113}Cd MAS NMR のケミカルシフト値が大きく変動することなどが解析を困難にした。

そこで、共沈物固体中カドミウムの状態を分析するために EXAFS、XRD などの補完的な方法も用いたが、それらの結果が互いに矛盾するなど、新たな事実が次々に明らかになった。 ^{113}Cd MAS NMR スペクトルの同定に向けて解決すべき課題が多いことが明らかになった。注目すべきこととしては、カドミウムの水和物として $\text{Cd}(\text{OH})_2$ のみならず、層状構造を有する $\text{Cd}(\text{OH})\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ や $\text{Cd}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ といった化合物も生じており、これらが共沈物中にも生成している可能性が示されたことである。

Cd は環境中での挙動が注目される有害元素であるが、 ^{113}Cd MAS NMR を用いた環境試料についての状態分析の例はまだ少ない。そこで、今後は EXAFS、XRD などの方法と平行した分析を進めながら、 ^{113}Cd MAS NMR による状態分析を可能にするための基礎データを収集することを目指したい。また、環境中でのカドミウムの化学種として、これまでほとんど考慮されてこなかった $\text{Cd}(\text{OH})\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ や $\text{Cd}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ といった化合物についても考える必要がある。

以上の実験を通じて、Cd の系は Zn の系とはかなり異なっていることも明らかになった。 Cd^{2+} は Zn^{2+} に比べてイオン半径が大きく、 Al^{3+} と同型置換を起こしにくいと考えている。以上のことは、吸着から収着へと移行する過程は収着生成物の安定性に支配されている可能性を示唆していると思われる。Cd は環境中での動きが注目される元素であるだけに、今後のさらなる研究が急務である。

(3) 酸化物固体表面での酸化還元反応

熱力学的な計算結果から、フェリハイドライトに対するモリブデン酸イオンの吸着の最終生成物として、 FeMoO_4 の生成を想定した。この場合、モリブデン酸イオンが吸着することによって、吸着媒中の Fe^{3+} が Fe^{2+} に還元することが期待できる。そこで、グローブボックス内で pH、ORP (酸化還元電位)、DO (溶存酸素濃度) をモニターしながら実験を行った。こうした実験系の構築はこれまでに類を見ない試みである。

実験の結果、フェリハイドライトに対するモリブデン酸の吸着において気相中の二酸化炭素の有無が大きな影響を持つことが明らかになった。すなわち、二酸化炭素の無い系において、液相の pH、ORP は O_2 と H_2O との平衡

によって支配されているのに対し、二酸化炭素の存在する系ではモリブデン酸の吸着量が減少し、pHも変化しないことが明らかになった。この原因としてモリブデン酸と炭酸水素イオンの間の錯形成など液相中相互作用、もしくは固体表面における競合などのメカニズムを予想することができた。

一方、 Fe^{2+} とモリブデン酸イオンの共沈による FeMoO_4 の合成実験を行い、その過程でpH、ORP(酸化還元電位)、DO(溶存酸素濃度)をモニターした。27、大気中で超純水のpH、pe、DOが十分に安定するまでコンディショニングを行い、そこに必要量の $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を固体の状態に加え、pH、ORP、DOの変化をから反応の過程を解析した。溶液中の全鉄濃度を 10^{-5} Mにした実験の結果から、 FeCl_2 添加後、最初に起こる反応は Fe^{2+} イオンが Fe^{3+} イオンへ酸化される反応であり、続いて Fe^{3+} イオンの加水分解が起こっているらしいことがわかった。鉄とモリブデンが共存する系について同様の実験を行ったところ、 Fe^{2+} イオンが Fe^{3+} イオンへの酸化、および Fe^{3+} イオンの加水分解速度がモリブデンのない場合と比べて変化していることが明らかになった。詳細は今後の研究が必要であるが、溶液中鉄イオンとモリブデン酸イオンの相互作用を示唆していると考えている。

以上から、pH、ORP(酸化還元電位)、DO(溶存酸素濃度)を同時にモニターすることができる実験系を構築し、得られた結果の解析から吸着から収着に移行する過程で酸化・還元を伴う系についても扱うことができるようになった。今後はこの系を用いた研究を広げていきたい。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 11件)

* 査読あり

* Akane MIYAZAKI, Kaori MATSUDA, Florica PAPA, Mariana SCURTU, Catalin Negrila, Giannina DOBRESCU, Ioan BALINT, Impact of particle size and metal-support interaction on denitration behavior of well-defined Pt-Cu nanoparticles, *Catalysis Science & Technology*, 2015, 492-503
DOI:10.1039/C4CY00929K

* Florica Papa, Akane MIYAZAKI, Mariana Scurtu, Adelina C. Ianculescu, Ioan Balint; Morphology, chemical state of nanometric-sized Pt-Cu and Pt-Ag particles and their photocatalytic activity for mineralization of methanol, *Journal of Nanoparticle Research*, 2014, **16**, 2249/1-2249/12,
DOI:10.1007/s11051-014-2249-x

* Erina SAITO, Nobuyuki TANAKA, Akane MIYAZAKI, Masaharu TSUZAKI; Concentration and particle size distribution of polycyclic aromatic

hydrocarbons formed by thermal cooking; *Food Chemistry*, 2014, 153, 285-291

* 吉田円香、宮崎あかね、緒方裕子; 都市近郊の小規模森林樹冠に対する微量金属元素の沈着挙動; 大気環境学会誌, 2014, 49, 1, 53-58

* Akane MIYAZAKI, Mayumi NUMATA, Mayumi ETOU, Kotaro YONEZU, Takushi YOKOYAMA, Evidence for the AlO_4 tetrahedral structure formation induced by Zn^{2+} adsorption onto $\text{Al}(\text{OH})_3$ gel, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 115-121
DOI:10.1016/j.colsurfa.2012.11.041

* Gaowa NAREN, Akane MIYAZAKI, Motoyuki MATSUO, Shiqin BAI, Kotaro Yonezu, Yoshihiro OKAUE, Takushi YOKOYAMA, A study on the interaction between ferric ion and silicic acid in hydrosphere: Ferruginous deposits containing Si formed in natural hot spring waters, *Chinese Journal of Geochemistry*, 2013, 27-34
DOI:10.1007/s11631-013-0603-9

* 田中伸幸、安田百慧子、津崎昌東、宮崎あかね; 加糖調理により生成する多環芳香族炭化水素の挙動; 大気環境学会誌, 2013, 48, 6, 260-267

* Ioan Balint, Akane Miyazaki, Dana Gingasu, Florica Papa; Relevance of $\text{MO-Sm}_2\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$) mixed oxides basicity on the efficiency of methane conversion to C_2^+ hydrocarbons; *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2012, 105(1), 5-11,
DOI:10.1007/s11144-011-0361-9

* 田中伸幸、大竹加耶子、津崎昌東、宮崎あかね; 食品の加熱調理により排出されるオイルミスト中の多環芳香族炭化水素の分析; 分析化学, 61, 77-86 (2012)

田中伸幸、赤井依美、津崎昌東、宮崎あかね; 魚の焼き調理により排出される多環芳香族炭化水素の粒径分布; 分析化学, 2012, 61, 901-910

宮崎あかね、田中伸幸; 調理排気中の多環芳香族炭化水素(PAHs)の測定から - 素材による汚染濃度の違い - ; 日本調理科学会誌, 2012, 45(6), 1-2

宮崎あかね; 化学にもっとたくさんの女子学生を; 化学と教育, 2012, 160, 491

[学会発表](計 6件)

Akane MIYAZAKI, Hiroshi OHMOTO, Effect of CO_2 on MoO_4^{2-} adsorption on ferrihydrite, *Goldschmidt Conference* (June 2014, Sacramento, USA)

Yuya SUGIURA, Hiroshi OKOCHI,

Hiroko OGATA, Kazuhide MATSUDA, Akane MIYAZAKI, Observation of dry deposition of acidic substances onto the forest canopy in a small conifer/deciduous mixed forest in Greater Tokyo using foliar rinsing and surrogate surface method, International Conference of Asian Environmental Chemistry 2014 (November 2014, Bangkok, Thailand)

宮崎あかね、沼田麻由美、江藤真由美、横山拓史、ケイ酸および亜鉛イオンの水酸化アルミニウムに対する吸着挙動、2012年度日本地球化学会(2012年9月、九州大学)

江口裕之、大河内博、緒方裕子、宮崎あかね、里山の生態系サービスと窒素飽和現象(2)、第53回大気環境学会(2012年9月、神奈川大学)

Akane MIYAZAKI, Mayumi ETOU, Kotaro YONEZU, Ioan BALINT, Takushi YOKOYAMA, Local structure of Al in Al-Zn hydroxide coprecipitation, Goldschmidt Conference (September 2012, June, Canada)

小島知子、宮崎あかね、アーバスキュラー菌根菌とミミズの共存による牧草の生育への共同効果、日本土壌微生物学会2012年度大会(2012年6月、神戸大学)

〔図書〕(計 1件)

Ioan BALINT, Akane MIYAZAKI, Platinum nanoparticles: synthesis and catalytic properties in *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology (3rd Edition)*, 2014, 3673-3682, Marcel Dekker, New York

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://mcm-www.jwu.ac.jp/~miyazakia/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮崎 あかね (MIYAZAKI, Akane)

日本女子大学・理学部・教授

研究者番号: 80293067

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

横山 拓史 (YOKOYAMA, Takushi)

九州大学・大学院理学研究院・教授

研究者番号: 20136419