

Zn-Fe 系層状複水酸化物の合成と有害陰イオン吸着特性

本郷 照久^{*1}, 家村 武志^{*2}, 山崎 淳司^{*3}

Synthesis of Zn-Fe layered double hydroxide and its adsorption ability for several harmful anions

Teruhisa HONGO^{*1}, Takeshi IEMURA^{*2}, Atsushi YAMAZAKI^{*3}

ABSTRACT: A zinc-iron layered double hydroxide (Zn-Fe LDH) with sulfate as the interlayer anion has been synthesized by the coprecipitation method. The adsorption ability of the Zn-Fe LDH was studied for several harmful anions (phosphate, chromate, fluoride, selenate and arsenate) in aqueous solution, and it showed high selectivity for phosphate, chromate and selenate ions. The Zn-Fe LDH was found to be stable over a wide pH range (pH = 2-12). The adsorption ability for phosphate ions depends on the initial pH and it increases with decreasing pH.

Keywords : Layered double hydroxide, Adsorption, Harmful anion, Adsorbent

(Received September 24, 2009)

1. はじめに

水環境汚染問題が関心を集めるようになって久しいが、近年においても汚染水の浄化技術に関する報告が数多くなされている¹⁻⁴。鉛、ニッケル、亜鉛そしてカドミウムのような重金属イオンに関しては、ゼオライトや粘土鉱物が吸着剤として既に実用化されている。一方、有害陰イオンに関してはイオン交換樹脂やキレート剤が開発されているがこれらは非常に高価であるため、これに代わる低コストで高効率な材料として、層状複水酸化物(LDHs)が注目されている。

LDHs は陰イオン性粘土の一種であり、 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^+(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$ の組成式で表わされる化合物である。ここで、 M^{2+} は Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} などの2価金属イオン、 M^{3+} は Al^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} などの3価金属イオンである。 A^{n-} は CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , F^- , Cl^- , PO_4^{3-} など n 価の陰イオンである。

したがって、陽イオン種や陰イオン種を変えることにより、多くの同構造物質を得る事ができる。LDHs は、ブルーサイトに類似した水酸化物 $M^{2+}(OH)_2$ の M^{2+} の一部を M^{3+} で置換することにより生ずる正電荷八面体基本層をホスト層とし、この正電荷を補償する陰イオンと層間水から成るゲスト層がホスト層と交互に積層した構造を持つ。この層間陰イオンは他の陰イオンとの交換が可能であり、この特性を利用した汚染水中の有害陰イオン吸着除去への応用が期待されている⁵⁻¹¹。

Zn-Fe 系層状複水酸化物(Zn-Fe LDH)は、新しいタイプの(陽イオン種の組み合わせが新しい)LDHs である。LDHs の陰イオン選択性は、それを構成している陽イオン種や層間陰イオン種に影響されと考えられ、Zn-Fe LDHは他のLDHsよりもすぐれた陰イオン吸着能を有している可能性がある。本研究では、層間に硫酸イオン(SO_4^{2-})を持つZn-Fe LDHを合成し、得られたZn-Fe LDHの各種有害陰イオンに対する吸着能を明らかにすることを目的とする。

^{*1}: 成蹊大学理工学部物質生命理工学科

^{*2}: 早稲田大学大学院理工学研究科

^{*3}: 早稲田大学理工学術院

2. 実験方法

2. 1 合 成

所定濃度の硫酸亜鉛 7 水和物と硫酸鉄(II)7 水和物の混合水溶液を調製し、pH が 7 になるように水酸化ナトリウム水溶液(1.25M)を滴下して十分に攪拌した。さらに、得られた懸濁液を 38℃で 24 時間熟成した。これにより生成した沈殿物を固液分離し、40℃で乾燥した後各測定に供した。

2. 2 陰イオン吸着試験

各種陰イオン(クロム酸塩、フッ素イオン、セレン酸塩、ヒ酸塩、リン酸塩)に対する吸着試験を室温で行った。得られた試料の吸着能は、最も一般的な LDHs である Mg-Al 系炭酸型 LDH(ハイドロタルサイト)と比較した。最初にそれぞれの陰イオンの希薄水溶液(50 ppm)を調製し、この水溶液(100 mL)中に各試料を 0.5 g 分散して 60 分間攪拌した。その後固液分離し、ろ液中の各種陰イオン濃度を測定することによって吸着量を決定した。

さらに、得られた試料のリン酸塩(900 ppm, 100 mL)吸着の経時変化や、リン酸塩(500 ppm, 100 mL)吸着に対する pH 依存性を調べた。水溶液の pH 調製は水酸化ナトリウム水溶液を用いて行った。リン酸塩の吸着量は、上記の実験と同様にろ液中の濃度を測定することによって決定した。

3. 結果と考察

得られた試料の X 線回折(XRD)パターン(図 1)には、LDHs の(00l)系列に特徴的な回折線が現れ、Zn-Fe LDH 単相が得られたことが確認された。(003)回折線は底面間隔に対応し、Zn-Fe LDH の d 値は 1.102 nm であることが

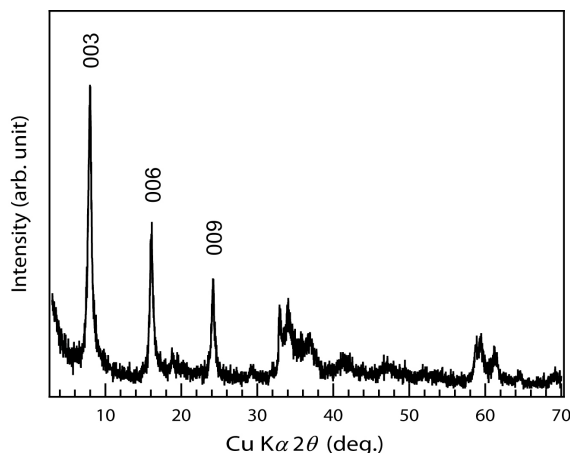


Fig. 1. XRD pattern of synthesized Zn-Fe

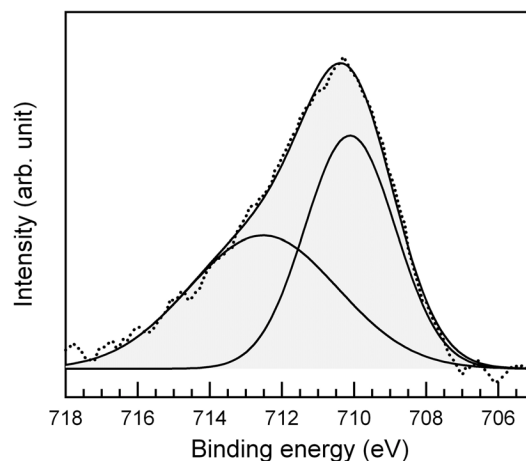


Fig. 2. Fe 2p_{3/2} XPS spectrum for synthesized Zn-Fe LDH. ¹²

分かった。得られた試料の Fe2p_{3/2}XPS スペクトルを図 2 に示す。Fe²⁺(710.0 eV)と Fe³⁺(712.5 eV)の両方が検出され、その面積比(Fe²⁺ : Fe³⁺)は 51.4 : 48.6 であった。エネルギー分散型 X 線(EDX)分析の結果(Zn : Fe = 51.0 : 49.0)を考慮に入れると、本実験により合成された Zn-Fe LDH の組成式は[Zn²⁺_{0.51}Fe²⁺_{0.25}Fe³⁺_{0.24}(OH)₂]^{0.24+}(SO₄²⁻)_{0.12}・mH₂O と決定された。

各種陰イオンに対する吸着試験結果を図 3 に示す。本研究で得られた Zn-Fe LDH は、リン酸塩(ほぼ 100 %), クロム酸塩(91.3 %), セレン酸塩(97.4 %)に対して高い吸着能を示した。また、Zn-Fe LDH は約 70%のヒ酸塩を吸着したのに対し、ハイドロタルサイトはほとんど吸着能を示さなかった。一方、フッ素イオンに対しては、どちらの LDH(Zn-Fe LDH, ハイドロタルサイト)もほとんど吸着能を示さなかった。この現象は、さまざまな LDHs に関して報告されている“価数の大きな陰イオンは、価数の小さな陰イオンよりも層間ヘインターカレーションし易い”という傾向¹³と一致する。

リン酸塩に対する吸着除去率の経時変化曲線(図 4)より、Zn-Fe LDH とハイドロタルサイトでは、全く異なった吸着平衡時間と吸着容量を示すことが分かった。Zn-Fe LDH では最初の 1 分間で約 47 %のリン酸塩を吸着し、その後も徐々に吸着を続け、60 分後のリン酸塩吸着率は 70.9 %であった。一方、ハイドロタルサイトでは最初の 1 分間で吸着平衡に達しており、60 分後の吸着率は 8.1 %であった。

LDHs は水酸化物基本層が正に帯電しているため、陰イオン種はその層間表面や外表面と強く相互作用する¹⁴。

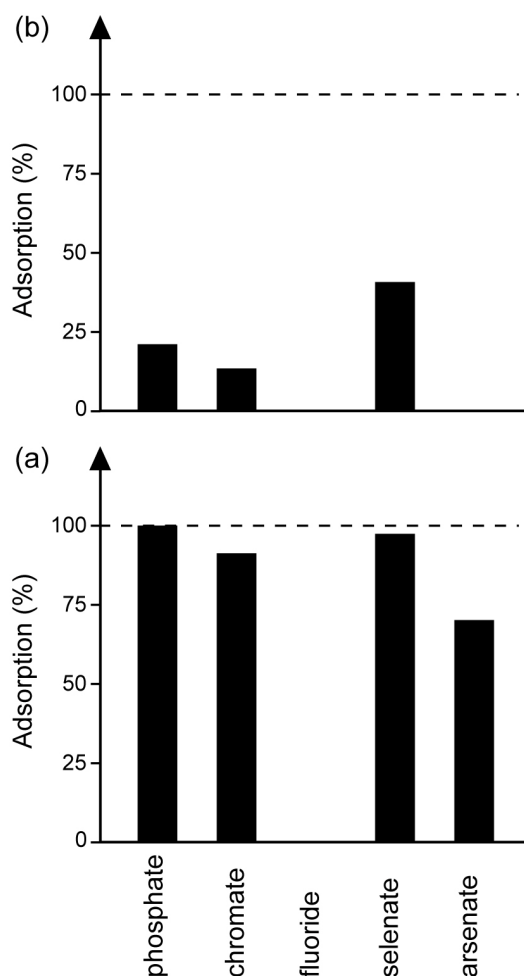


Fig. 3. Adsorption rates of various harmful anions on (a) Zn-Fe LDH and (b) hydrotalcite.

この特性は、①外表面への吸着、②層間イオンとのイオン交換、と二つの陰イオン除去機構を可能にする^{15, 16}。一般的に、表面吸着反応はイオン交換反応よりも早い。これは、イオン交換反応が拡散プロセスであるのに対し、表面吸着反応は正に帯電した外表面と陰イオンとの間に働く強い相互作用(クーロン力)によってもたらされ、さらに外表面が高く露出していることに起因する。

以上のことから、ハイドロタルサイトの場合、リン酸塩は層間にはインターカレートされずに、外表面にのみ吸着されたと考えられる。LDHs は炭酸イオンに特異的な親和性がある。そのため、ハイドロタルサイト層間の炭酸イオンがリン酸塩とのイオン交換を阻害し、イオン交換反応が起こらなかったのではないかと考えられる。一方、Zn-Fe LDH はリン酸塩に対して高い吸着能を示した。これは上述した二つの吸着メカニズムの複合効果によるものであると考えられる。本研究において合成した Zn-Fe LDH は層間に硫酸イオンを有しているため、リン

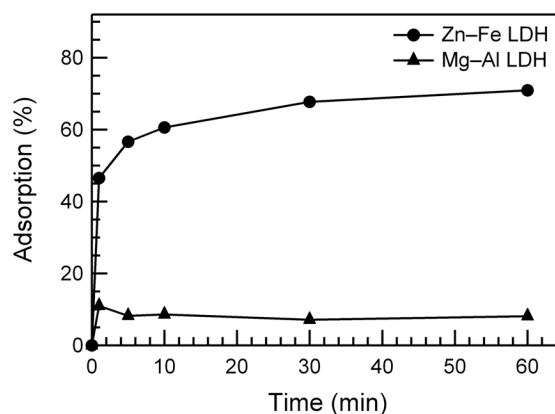


Fig. 4. Adsorption rates of phosphate on (a) Zn-Fe LDH and (b) hydrotalcite as a function of time.¹²

酸塩とのイオン交換が可能になった。

一般的に、水溶液中での吸着反応には、その pH 値が大きな影響を与える。このことを考慮し、得られた Zn-Fe LDH を用いて様々な pH 値(2.3~12.0)におけるリン酸塩吸着率を調べた(図 5)。pH 2.3 のとき 78.0 %のリン酸塩を吸着し、pH10.0 までは pH 値の上昇とともに吸着量は徐々にではあるが減少傾向を示した。さらに pH 値を 12.0 まで上昇させると、吸着量は 46.0 %まで急激に減少した。これは、pH 値に対するリン酸塩の価数変化と、pH 値が増加することによる OH⁻濃度上昇の複合的效果によるものであると考えられる。リン酸塩は三塩基酸であり pH 値によって状態が H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻, PO₄³⁻のように変化し、pK の値はそれぞれ pK₁ = 2.15, pK₂ = 7.20, pK₃ = 12.33 である。つまり、pH12 ではリン酸塩は価数が大き(2 価や 3 価)の状態が存在しており、吸着される分子数が減

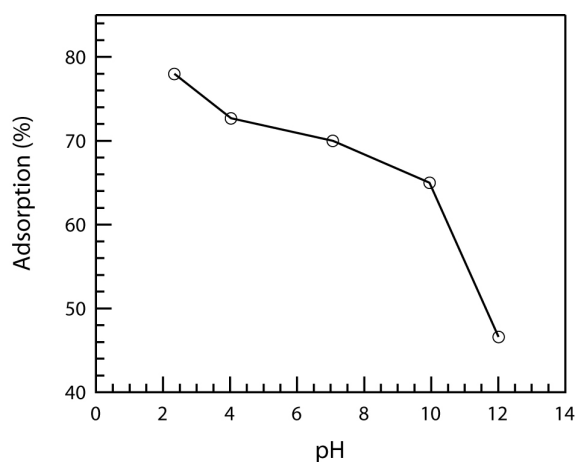


Fig. 5. Adsorption rates of phosphate on Zn-Fe LDH as a function of pH.¹²

少してしまう。一方、OH⁻イオンは、Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, I⁻ など 1 価のイオンの中で LDHs に最もインターカレーションされ易いことが報告されており¹⁷, pH12 ではリン酸塩とともに OH⁻イオンも競争的にインターカレーションしていると考えられる。以上のことから、Zn-Fe LDH は幅広い pH 領域(2~10)において、リン酸塩吸着剤として有用であることが分かった。ほとんどの排水が酸性から弱アルカリ性の範囲であることから、これは実用性を考えた場合に大きなメリットとなる。

各 pH 値におけるリン酸塩吸着試験を行った後の試料の XRD パターンを図 6 に示す。パターンには僅かなブロード化が認められるが、それぞれの試料は LDH の構造を維持しており、Zn-Fe LDH は pH 2.3~12.0 で安定であることが分かった。ハイドロタルサイトの pH に対する安定領域は 4~12 であることから、Zn-Fe LDH はそれを上回る pH 領域で安定であることが示された。リン酸塩が吸着されると、8.02° の(003)回折線強度は減少し、高角度側に新たな回折線が現れた。回折線の高角度側へのシフトは、結晶格子空間の減少を意味している。本実験においては、硫酸イオンよりサイズの小さなリン酸塩とイオン交換することにより、底面間隔(003)が減少した。pH 12.0 では 8.02° の(003)回折線が消滅し、高角度側(10.08°)の新たなピークのみが確認された。これは、Zn-Fe LDH がリン酸塩だけではなく OH⁻イオンともイオン交換することにより、層間イオンである硫酸イオンがそれらのイオンにすべて置き換わったためであると考えられる。

4. 結 論

層間に硫酸イオンを持つ Zn-Fe LDH を共沈法により合成することができ、その組成式は $[Zn^{2+}_{0.51}Fe^{2+}_{0.25}Fe^{3+}_{0.24}(OH)_2]^{0.24+}(SO_4^{2-})_{0.12} \cdot mH_2O$ と決定された。各種有害陰イオンに対する吸着試験により、得られた Zn-Fe LDH はハイドロタルサイトよりも高い吸着能を有していることが確認された。特に、Zn-Fe LDH はリン酸塩、クロム酸塩、セレン酸塩に対し高い吸着能を有している。Zn-Fe LDH のリン酸塩吸着量は pH 値に依存し、pH 値が低いほど吸着量が増大することが分かった。また、Zn-Fe LDH は幅広い pH 領域(2~12)において安定であり、合成の容易さや高い陰イオン吸着能などを考慮に入れると、この Zn-Fe LDH は水質浄化剤として非常に効果的な材料であるといえる。

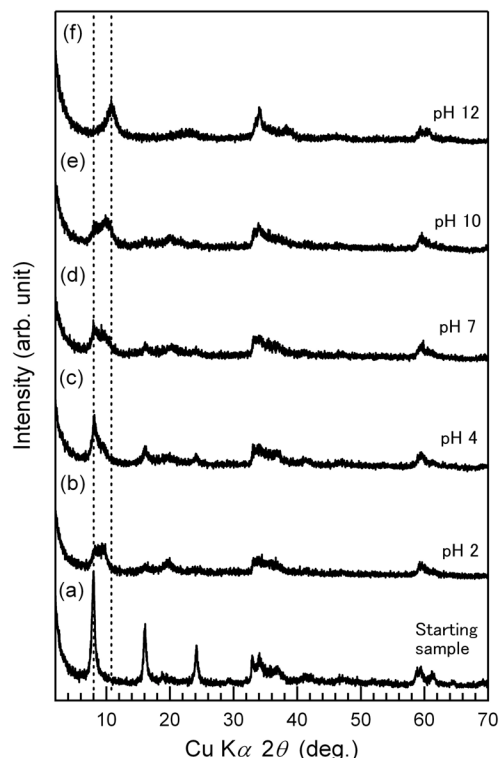


Fig. 6. XRD patterns of (a) starting material (non-adsorbed Zn-Fe LDH) and phosphate-adsorbed Zn-Fe LDH at pH of (b) 2.3, (c) 4.0 (d) 7.1, (e) 10.0, (f) 12.0.

参考文献

1. S. Bhattacharjee, S. Chakrabarty, S. Maity, S. Kar, P. Thaku and G. Bhattacharyya, *Water Res.*, 37, 3954-3966 (2003).
2. U. Wingenfeller, B. Nowack, G. Furrer and R. Schulin, *Water Res.*, 39, 3287-3297 (2005).
3. J. F. Ma and L. Z. Zhu, *Chemosphere*, 68, 1883-1888 (2007).
4. L.S. Zhong, J. S. Hu, H. P. Liang, A. M. Cao, W. G. Song and L. J. Wan, *Adv. Mater.*, 18, 2426-2431 (2006).
5. T. Hongo, M. Takahashi and A. Yamazaki, *Chem. Lett.*, 35, 1296-1297 (2006).
6. A. N. Ay, B. Zümreoglu-Karan and A. Temel, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 98, 1-5 (2006).
7. R. L. Goswamee, P. Sengupta, K. G. Bhattacharyya and D. K. Butta, *Appl. Clay Sci.*, 13, 21-34 (1998).
8. N. N. Das, J. Konar, M. K. Mohanta and S. C. Srivastava, *J. Colloid Interface Sci.*, 270, 1-8 (2004).
9. Y. You, G. F. Vance and H. Zhao, *Appl. Clay Sci.*, 20,

- 13-25 (2001).
10. O. P. Ferreira, S. G. Moraes, N. Duran, L. Cornejo and O. L. Alves, 62, 80-88 (2006).
 11. H. Wang, J. Chen, Y. Cai, J. Ji, L. Liu and H. H. Teng, Appl. Clay Sci., 35, 59-66 (2007).
 12. T. Hongo, T. Iemura, A. Yamazaki, J. Ceram. Soc. Jpn., 116, 192-197 (2008).
 13. S. Miyata, Clays Clay Miner., 31, 305-311 (1983).
 14. J. Inacio, C. Taviot-Gaeho, C. Forano and J. P. Besse, Appl. Clay Sci., 18, 255-264 (2001).
 15. F. Cavani, F. Trifiro and A. Vaccari, Catal. Today, 11, 173-301 (1991).
 16. S. P. Newman and W. Jones, New J. Chem., 22, 105-115 (1998).
 17. S. Miyata, Clays Clay Miner., 31, 305-311 (1983).