

学位論文題名

金属酸化物によるイオン交換反応のモデル化に関する研究

学位論文内容の要旨

金属酸化物によるイオン交換反応は、分析化学、環境化学、材料表面化学などに関連する重要な反応である。分析化学では、イオン交換クロマトグラフ法の担体の機能に関係するとともに、原子吸光法及びICP法におけるイオンの予備濃縮に利用されている。環境化学では、水処理における有害イオンの除去に利用され、また、環境中の金属酸化物によるイオン交換反応は、土壌の植物栄養塩保持量、河川、湖沼、地下水などの水質に影響を与えている。材料表面化学では、機能性金属酸化物微粒子の分散性、微粒子表面の調整技術に関係している。

金属酸化物によるイオン交換反応プロセスを効率良く設計、制御し、さらに環境中でのイオン交換反応挙動を合理的に記述し予測するために、その反応モデルの確立が重要である。従来、イオン交換反応の平衡に関するモデルとして、質量作用則に基づく選択係数が用いられてきた。しかし、各反応成分の濃度商として表わされる選択係数は反応の進行度に依存し、定数にならず、また、イオン交換反応にあずかる固液界面化学種の活量係数に基づくモデル化の理論は、確立されていないのが実情である。

本研究では、水溶液中の金属酸化物粒子表面で起こるイオン交換反応の化学量論と平衡について、次の独自のアプローチによってモデル化を行った：1)見かけ上一つのイオン交換反応に対し、複数の交換反応の併発を考慮する、2)イオン交換反応では、均一相反応と異なり、反応生成物が固液界面に局在するので界面化学種間に静電的反発、立体障害などが生ずることを考慮し、これによる反応抑制を熱力学的関係によって表わす。さらに、モデルにより得られた交換反応の平衡定数値に基づき、イオン交換反応量の再現と予測を可能にするとともに、各種酸化物のイオン交換能ならびに各種イオンの交換吸着親和性を評価し、その相違の原因について検討した。本研究の内容は以下の6章にまとめられている。

第1章は序論であり、分析、環境、工業技術等におけるイオン交換反応の役割と、そのモデル化による挙動の理解と予測の重要性を指摘し、本研究の目的を述べている。

第2章では、イオン交換体として用いた種々の金属酸化物(MnO_2 , TiO_2 , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , Al_2O_3)のキャラクタリゼーションを行った結果と、それに基づく酸化物表面構造のモデルについて述べている。即ち、酸化物表面は水酸化化して酸型表面水酸基と塩基型表面水酸基を形成し、両表面水酸基がイオン交換サイトになるものと考えた。各酸化物の表面水酸基密度は、そのイオン交換容量を与える重要な特性値である。これを求めるため、酸化物のBET比表面積を測定するとともに、グリニヤール反応あるいは酸塩基中和反応を用いて表面水酸基量を測定した。比表面積は、酸化物種により、また同一酸化物でも調製条件により種々変化するが、表面水酸基密度は、酸化物の種類によらずほぼ同一であり、水酸基の最密充填配列を仮定した計算値($3.90 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2}$)によって説明できた。

第3章では、種々の金属酸化物(MnO_2 , TiO_2 , Fe_3O_4 , Al_2O_3)による1価陽・陰イオン(Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , NO_3^-)交換反応のモデル化について述べている。1価陽イオンは、酸型表面水酸基の脱プロトン化によって生じた負の荷電サイトへ交換吸着し、1価陰イオンは、塩基型水酸基のプロトン化によって生じた正の荷電サイトへ交換吸着する。これらの吸着イオンは、荷電サイト上の溶液相に対しイオンとして位置し、分極した“表面イオン対”を形成するものとするモデルを提案した。表面イオン対形成によって生じた酸化物の表面電荷密度は、酸塩基滴定法によって測定した。表面電荷密度は、pzc(ゼロ電荷点)と呼ばれるpHで0、それより低pHでは正、高pHでは負の値をとる。実測の表面電荷密度とpHの関係に対し、酸化物表面に生成した表面イオン対による交換反応抑制を考慮した平衡モデル式

を導出し、モデル式パラメータの最適化により平衡定数を決定した。得られた平衡定数値により、酸化物表面の帯電挙動およびイオン吸着量を再現、予測するとともに、各金属酸化物のイオン交換機能ならびに各陽イオンの交換吸着親和性を評価した。酸化物の陽イオン交換機能は、 $\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Fe}_3\text{O}_4 < \text{TiO}_2 < \text{MnO}_2$ の順に増加し、陰イオン交換機能はこの順に減少した。次に、金属酸化物のイオン交換機能と酸化物格子金属イオンの電気陰性度との相関性を調べたところ、電気陰性度の増加とともに陽イオン交換機能が増大し、陰イオン交換機能は対称的に減少することが分かった。これは、格子金属イオンの電気陰性度が増加するほど、隣接する水酸基の電子密度が誘導的に低下するためと考えた。即ち、水酸基の電子密度の低下により、酸型水酸基では、脱プロトン化が促進されて陽イオン交換機能が大きくなり、逆に塩基型水酸基では、プロトン化が相対的に抑制され陰イオン交換機能は小さくなる。また、イオン交換平衡定数値から評価したアルカリ金属イオンの交換吸着親和性は、原子番号が大きいイオンほど大きかった。裸のイオンの電荷密度はこの逆になるので、吸着イオンは、原子番号が小さいほどサイズが大きい水和イオンとして存在するものと推定できた。

第4章では、種々の金属酸化物 ($\text{MnO}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4, \text{Al}_2\text{O}_3$) による2価重金属イオン ($\text{Pb}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$) の交換反応のモデル化について述べている。2価重金属イオンは、酸型表面水酸基のプロトンと(1:1)及び(1:2)の割合で交換反応し、吸着イオンは特異的に固相と結合して“表面錯体”を形成するものとするモデルを提案した。金属酸化物粒子に対する2価重金属イオン吸着量を溶液平衡濃度とpHの関数として測定し、吸着等温線を得た。吸着量は、溶液平衡濃度、pHとともに増加する。この吸着データに対し、生成した表面錯体による反応抑制を考慮した平衡モデル式を導出し、モデル式パラメータの最適化により上記の(1:1)及び(1:2)交換反応に対応する各平衡定数を決定した。得られた平衡定数値により実測の吸着等温線を再現し、また、与えられた条件下のイオン吸着分率を予測するとともに、各金属酸化物のイオン交換機能ならびに各2価重金属イオンの交換吸着親和性を評価した。 MnO_2 に対する2価重金属イオンの交換吸着親和性は、 $\text{Ni}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$ 、 Fe_2O_3 に対しては、 $\text{Co}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Pb}^{2+}$ の順に増加した。これらの2価重金属イオンは水中でヒドロキソ錯体を形成するが、その平衡定数と表面錯体形成の平衡定数は良い相関を示し、ヒドロキソ錯体形成が容易なイオンほど吸着性が良いことが分かった。その理由は、両者とも水酸基との反応であり、化学反応として類似しているためと考えた。 Co^{2+} イオンに対する各酸化物のイオン交換機能は、 $\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{Fe}_3\text{O}_4 < \text{MnO}_2$ の順に増加した。これは酸化物格子金属イオンの電気陰性度の増加する順に一致し、 Co^{2+} イオン交換機能の増加は、表面水酸基の脱プロトン化の促進によるものと結論した。

第5章では、金属酸化物への2価重金属イオン吸着量とその際遊離するプロトン量をそれぞれ測定し、[遊離プロトン量]/[吸着2価重金属イオン量]で表わされる交換比の値を測定した。実測の交換比は、1と2の間の非整数となり、(1:1)及び(1:2)交換反応の併発を考慮した第4章のモデルの化学量論を実証できた。また、交換比が溶液pH及びイオン濃度ともに変化する挙動がモデル計算で再現でき、本モデルで仮定した平衡条件式が正当なものであることが示された。

第6章は本論文の総括である。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 古 市 隆三郎

副 査 教 授 渡 辺 寛 人

副 査 教 授 高 橋 英 明

副 査 助 教 授 田 村 紘 基

学 位 論 文 題 名

金属酸化物によるイオン交換反応のモデル化に関する研究

金属酸化物によるイオン交換反応は、分析化学、環境化学等に関連する重要な反応である。例えば、イオン交換クロマトグラフ法の担体機能に関係し、原子吸光法及びICP法におけるイオンの予備濃縮に利用されている。また、水処理技術においては有害イオンの除去に利用され、土壌の植物栄養塩保持量、河川、湖沼、地下水などの水質にも影響を与えている。

イオン交換反応プロセスを効率よく設計、制御し、更に環境中での反応挙動の合理的な記述と予測を行うために、その反応モデルの確立が必要とされている。従来、イオン交換反応の平衡に関するモデルとして、質量作用則に基づく選択係数が用いられてきた。しかし、選択係数は反応の進行度に依存して変化し、また、交換反応に与る固液界面化学種の活量係数に基づくモデル化理論は、確立されていない。

本論文は、水溶液中の金属酸化物表面で起こるイオン交換反応の化学量論と平衡について、(1)見かけ上一つの交換反応に対し、複数の反応が併発すること、(2)交換反応生成物が固液界面に局在するため界面化学種間に静電的反発と立体障害が生ずることを考慮し、これらによる反応抑制を熱力学的関係によって表わし、さらに、モデルにより得られた交換反応平衡定数値から、イオン交換反応量の再現と予測を可能にするとともに、各種酸化物のイオン交換能並びに各種イオンの交換吸着親和性を評価し、その相違の原因について検討したものであり、以下の6章にまとめられている。

第1章は序論であり、分析、環境、工業技術等におけるイオン交換反応の役割と、そのモデル化による反応挙動の理解と予測の重要性を指摘し、本研究の目的を述べている。

第2章では、イオン交換体である金属酸化物 (MnO_2 , TiO_2 , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , Al_2O_3) のキャラクタリゼーションの結果と、それに基づく酸化物表面構造のモデルについて述べている。即ち、酸化物表面は水酸化化して酸型表面水酸基と塩基型表面水酸基を形成し、両表面水酸基がイオン交換サイトになるものと考えている。表面水酸基の密度は、イオン交換容量を与える重要な特性値で、酸化物のBET比表面積と、グリニヤール反応或いは酸塩基中和反応を用いて測定した表面水酸基量から求めた。比表面積は、酸化物種により、また同一酸化物でも調製条件により種々変化するが、表面水酸基密度は、酸化物の種類によらずほぼ同一であり、水酸基の最密充填配列を仮定した計算値 ($3.90 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$) によって説明できた。

第3章では、1価陽、陰イオン (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , NO_3^-) 交換反応のモデル化について述べている。1価陽イオンは、酸型表面水酸基の脱プロトン化によって生じた負の荷電サイトへ、また、1価陰イオンは、塩基型水酸基のプロトン化によって生じた正の荷電サイトへ交換吸着する。このモデルとして、吸着イオンが荷電サイト上の溶液相に対してイオンとして位置する、分極した“表面イオン対”形成を提案した。表面イオン対形成によって生じた酸化物の表面電荷密度は、酸塩基滴定法によって測定した。表面電荷密度は、pzc(ゼロ電荷点)と呼ばれる

pHで0、それより低pHでは正、高pHでは負となる。実測の表面電荷密度とpHの関係と、酸化物表面に生成した表面イオン対による交換反応抑制を考慮して導出した平衡モデル式から、モデル式パラメータの最適化により平衡定数を決定した。得られた平衡定数値により、酸化物表面の帯電挙動及びイオン吸着量を再現、予測するとともに、酸化物のイオン交換機能並びに各陽イオンの交換吸着親和性を評価した。酸化物の陽イオン交換機能は、 $\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Fe}_3\text{O}_4 < \text{TiO}_2 < \text{MnO}_2$ の順に増加し、陰イオン交換機能はこの順に減少した。次に、金属酸化物のイオン交換機能と酸化物格子金属イオンの電気陰性度との関係を調べたところ、電気陰性度の増加とともに陽イオン交換機能が増大し、陰イオン交換機能は減少することがわかった。これは、格子金属イオンの電気陰性度が増大するほど、隣接する水酸基の電子密度が誘導的に低下するためと考えた。即ち、水酸基の電子密度の低下により、酸型水酸基では、脱プロトン化が促進され陽イオン交換機能が大きくなり、逆に塩基型水酸基では、プロトン化が相対的に抑制され陰イオン交換機能は小さくなる。また、イオン交換平衡定数値から評価したアルカリ金属イオンの交換吸着親和性は、原子番号が大きいイオンほど大きかった。裸のイオンの電荷密度はこの逆になるので、吸着イオンは、原子番号が小さいほどサイズが大きい水和イオンとして存在するものと推定できた。

第4章では、2価重金属イオン (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+}) の交換反応のモデル化について述べている。2価重金属イオンは、酸型表面水酸基のプロトンと(1:1)及び(1:2)の割合で交換反応し、吸着イオンが特異的に固相と結合して”表面錯体”を形成するモデルを提案している。金属酸化物への2価重金属イオン吸着量を溶液平衡濃度とpHの関数として測定し、吸着等温線を得た。吸着量は、溶液平衡濃度、pHとともに増加する。この吸着データをもとに、生成表面錯体による反応抑制を考慮した平衡モデル式を導出し、モデル式パラメータの最適化により上記の(1:1)及び(1:2)交換反応に対応する各平衡定数を決定した。平衡定数値から実測の吸着等温線を再現し、また、与えられた条件下のイオン吸着分率を予測するとともに、各金属酸化物のイオン交換機能ならびに各2価重金属イオンの交換吸着親和性を評価した。 MnO_2 に対する2価重金属イオンの交換吸着親和性は、 $\text{Ni}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$ 、 Fe_2O_3 に対しては、 $\text{Co}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Pb}^{2+}$ の順に増加した。これらの2価重金属イオンは水中でヒドロキソ錯体を形成するが、その平衡定数と表面錯体形成の平衡定数は良い相関を示し、ヒドロキソ錯体形成が容易なイオンほど吸着性が良いことがわかった。その理由は、両者とも水酸基との反応であり、化学反応として類似しているためと考えた。 Co^{2+} イオンに対する各酸化物のイオン交換機能は、 $\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{Fe}_3\text{O}_4 < \text{MnO}_2$ の順に増加した。これは酸化物格子金属イオンの電気陰性度の増加順序に一致し、 Co^{2+} イオン交換機能の増加は、表面水酸基の脱プロトン化の促進によるものと結論している。

第5章では、金属酸化物への2価重金属イオン吸着量とその際に遊離するプロトン量をそれぞれ測定し、[遊離プロトン量] / [吸着2価重金属イオン量] で表される交換比の値を測定した。実測の交換比は、1と2の間の非整数となり、(1:1)及び(1:2)交換反応の併発を考慮した第4章のモデルの化学量論を実証できた。また、交換比が溶液pH及びイオン濃度とともに変化する挙動がモデル計算で再現でき、本モデルで仮定した平衡条件式が正当なものであることが示された。

第6章は本論文の総括である。

これを要するに、著者は金属酸化物表面上での1価及び2価金属イオンと1価陰イオンのイオン交換反応について、”表面イオン対”及び”表面錯体”による反応抑制作用を組み入れてモデル化して、平衡論的に精細に理論展開し、更に、実験的にモデルの妥当性を確かめており、分析化学、環境化学の理論及び水処理技術に寄与するところ大である。

よって、著者は北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。