

東邦大学大学院 理学研究科 環境科学専攻
2024 年度修士論文

水中有機フッ素化合物の除去に対する
高比表面積マグネシアの吸着特性評価

東邦大学大学院 理学研究科
博士前期課程 環境科学専攻
環境材料化学研究室
学籍番号 6623014
名畑 太陽

<要旨>

世界的な工業の発展や人口増加に伴い、産業排水や生活排水の処理における関心が世界的に高まっている。代表的な排水処理技術のひとつに活性炭を用いた吸着法がある。しかし、活性炭は様々な水中汚染物質に対して吸着性能を示すが、吸着容量が十分とは言えず、破過しやすいという課題がある。そのため近年では、活性炭に代替し得る新規炭素系吸着剤の登場が期待されている。本研究では、化学メーカーの依頼の下、近年水質浄化剤として注目されている結晶性多孔質材料である高比表面積マグネシア (HS-MgO) を吸着剤として用いて、水環境に広く分布し生物蓄積性や難分解性が問題となっているペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) の吸着性能を確認した。得られたデータから擬一次反応モデル、擬二次反応モデルを用いた吸着速度解析により PFOS 吸着における律速段階の解析、吸着等温線をもとに *Langmuir* 吸着モデル式、*Freundlich* 吸着モデル式を用いた吸着メカニズムの解析を行った。先行研究では、安田 (2020 年 修士論文)、大塚 (2021 年 卒業論文) により、PFOS 初期濃度 $C_0 = 300, 500 \text{ mg/L}$ での代替材の活性炭やゼオライトと比較して優れた吸着性能が明らかになっている。更に名畑 (2022 年度卒業論文) より、PFOS 初期濃度 $C_0 = 500 \mu\text{g/L}$ での吸着性能が明らかとなっている。よって本研究では、マグネシア単体だけでなく、マグネシア-アルミナ複合体の吸着性能も評価する。名畑 (2022 年度卒業論文)にて、マグネシア-アルミナ複合体は MgO 複合比率が上がるに従い PFOS 吸着容量も向上することが確認できた。PFOS 処理水量を測るために、マグネシア単体とマグネシア-アルミナ複合体を用いた繰り返し吸着実験によって測った。その結果、マグネシア-アルミナ複合体の方がマグネシアより多孔質性や吸着性能を保持できることを実証することができた。マグネシア単体は粉末状であり、長い実験の過程で水に溶けて白濁化していく。つまり極短時間での利用は効果的だが、長時間利用や繰り返し利用においては複合体が有効であると判断できる。これらのことから、マグネシアは水中 PFOS 吸着剤として優れた性能を示し、その性能を最大化するには用途に応じた使いわけや適当な割合でのアルミナの複合化が PFOS 吸着に対し有効であることを明らかにした。

<目次>

第1章 緒言	1
1-1 水環境問題	2
1-2 吸着現象	7
1-3 多孔質材料 ²⁰⁻³³⁾	19
1-4 水処理技術 ³⁴⁻³⁶⁾	25
第2章 分析装置	27
2-1 分析機器の原理 ³⁷⁻⁴⁵⁾	27
第3章 実験方法	44
3-1 使用試薬	44
3-2 使用器具	44
3-3 使用機器	45
3-4 高比表面積マグネシアを吸着剤とした吸着実験	46
3-5 耐水実験と pH 違いの PFOS 吸着実験	47
3-6 吸着剤の再生実験	48
3-7 実排水を想定した溶液からの吸着特性評価	49
3-8 連続式での流通式実験	50
3-9 様々な PFAS に対する吸着性能評価	51
第4章 結果と考察	51
4-1 高比表面積マグネシアの特性評価	51
4-1-1 高比表面積マグネシアの経時変化と速度解析	53
4-1-2 高比表面積マグネシアの平衡吸着容量	55
4-1-3 温度による影響	58
4-1-4 各吸着剤の耐水性評価	59
4-1-5 吸着等温線	60
4-1-6 実排水を想定した溶液からの吸着実験	62
4-1-7 pH による影響	63

4-1-8 共存物質有無での吸着実験.....	64
4-1-9 吸着剤の再生実験.....	65
4-2 マグネシア-アルミナ複合体の特性評価	67
4-2-1 マグネシア-アルミナ複合体の平衡吸着容量	67
4-2-2 処理水量に応じた吸着容量比較.....	68
4-2-3 マグネシア-アルミナ複合体を用いた連続式吸着実験.....	69
第5章 結論	71
参考文献	72
謝辞	78
対外発表の実績	80

第1章 緒言

様々な環境問題の中でも、地球温暖化や資源・エネルギー枯渇と並ぶ重要な問題として位置付けられる水環境汚染は、経済発展や産業構造の高度化によってその深刻さが増している。Perfluorinated Compounds (PFCs) は、高い撥水・撥油性と熱化学的安定性を示すことから表面コーティング剤や界面活性剤等の幅広い用途で使用されてきた過フッ素化合物類である。PFCs には炭素鎖の長さが異なる複数の同族体が存在するが、特に炭素鎖が 8 のペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) は炭素原子の周囲がすべてフッ素原子で覆われた構造をしており、環境中で分解されにくく曝露により発がん性を示すことが報告されている¹⁾。このことから、PFOS は残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約 (POPs 条約) の付属書 B により製造、使用、輸出入を制限されており、日本でも化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律 (化審法) に掲載されている。現在は PFOS の代替品として PFOS と同様の性質を持つアルキル鎖長の短いペルフルオロブタンスルホン酸 (PFBS) やペルフルオロブタン酸 (PFBA) 等が用いられているが、水環境中には未だ広範囲に PFOS が残留しており、その有害性と難分解性が問題となっている。そのため、これらの効率的な除去・浄化技術の開発が喫緊の課題となっている¹⁻⁶⁾。

一方で高比表面積マグネシアは環境浄化の分野で大きな関心を集めている。高比表面積マグネシアは、高い等電点を有する物質であり、高い比表面積を持つなどゼオライトや活性炭といった従来の多孔質材料では発現し得なかった特性を示す。正に帯電した構造層は陰イオンと強い静電相互作用を生じさせるため、水中の陰イオン性汚染物質の吸着除去に適している。過去数十年にわたり、層状二酸化物 (LDH) という酸化物は染料、単原子陰イオン (フッ化物など)、およびオキソ酸陰イオン (ヒ酸イオン、リン酸イオン) の吸着の研究が行われている。PFOS および PFOA 除去のための LDH の開発について、交換性陰イオン組成の役割の検証に主眼を置いた先駆的研究がいくつか報告されている。このことから、マグネシアやマグネシア複合体は、多孔性材料として高度な分子分離、貯蔵等への応用が期待されている。その中でも、ゼオライトに類似した細孔構造を持ち高い熱化学的安定性を有する Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs) は、PFOS に対して吸着効果を示すことが報告されている。また、酸化マグネシウム (MgO) は製造時の熱処理温度を調整することで活性度を制御可能で、低温で熱処理した高比表面積 MgO (HS-MgO) は吸着剤としても広く研究

されており、有害陰イオンを高容量で吸着する特性を示すことから、陰イオン除去材料として活用されている。以上のような HS-MgO やマグネシア-アルミナ複合体を PFOS 吸着剤として用いた研究例は少なく、またこれらを PFOS 除去材料として用いた場合の除去メカニズムは明らかにされていない。そこで本研究では、HS-MgO やマグネシア-アルミナ複合体を用いた PFOS 吸着技術の提案と、化学工学的な解析によるメカニズムの解明を目指した⁶⁻⁸⁾。

1-1 水環境問題

水処理技術のひとつに吸着法がある。特に活性炭を用いた吸着法は運転操作が容易であり、低コストかつ低エネルギーな技術として広く普及している。活性炭は様々な水中汚染物質に対して吸着性能を示すが、吸着容量が十分とは言えず、破過しやすいという課題がある。そのため近年では、活性炭に代替し得る新規炭素系吸着剤の登場が期待されている。一方、高比表面積マグネシアは、酸化マグネシウム (マグネシア : MgO) は、高い熱伝導特性と絶縁性から樹脂用フィラーやセラミック原料のほか、肥料や土壌改良剤、医薬用・化粧品用の原料など、様々な用途に利用されている。また、高い耐火性、塩基性環境での耐食性、低コスト、環境に優しく無毒などの特徴から耐火物産業における最も重要な原料の一つである。水酸化マグネシウムを高温で焼成することで、フラワー状 MgO やメソポーラス MgO というような高い比表面積を持つ MgO (HS-MgO) を生成することができる¹⁹⁾。環境中での移動性の理解や除去方法の確立が望まれているホウ素に対しても HS-MgO は有効な除去材料として働くことが報告されている。清浄化された酸化マグネシウムの表面には、配位数の異なる数種の $\text{Mg}^{2+}\text{-O}^{2-}$ イオン対が存在しており、配位数の小さい $\text{Mg}^{2+}\text{-O}^{2-}$ イオン対が存在している¹⁶⁾。強い塩基性のため、大気に曝すと表面は水分や二酸化炭素を強く吸着し不活性となってしまうため、活性化のための熱処理条件の最適化が重要となってくる¹⁶⁾。そして、HS-MgO は高い等電点により水中環境下で陽イオンとして存在することから、MgO は有害陰イオンを取り込むことが確認され、水中アニオン吸着剤としての機能が報告されている。さらに、地球温暖化の原因物質である二酸化炭素や環境中で分解するのが難しいコンゴレッドなどの染料の吸着剤としても注目を集めている⁹⁻¹¹⁾。

有機フッ素化合物は、C-F 結合の高い結合エネルギー (約 450 kJ/mol) により、加水分解、光分解、微生物分解、脊椎動物代謝に対して耐性がある。また、難分解性、強い生物蓄積性、長距離移動性などの特徴を持ち、酸解離定数は pK_a は -3.27 と低いいため、水環境中では陰イ

オンとして存在する。PFOS 暴露による毒性の影響としては、実験動物を用いた投与実験で発がん性や発達障害等が報告されている。ヒトへの影響としては PFOS と総コレステロール、糖代謝、肥満度指数 (BMI)、甲状腺機能、不妊症、授乳、尿酸、注意欠陥/多動性障害 (ADHD) に、小さいものの統計的に有意な関連が報告されている。

本研究では、宇部マテリアルズ株式会社より提供頂いている様々な高比表面積マグネシアを吸着剤として用い、水中有機フッ素化合物の吸着特性を確認した。具体的には、高比表面積マグネシア単体とマグネシア-アルミナ複合体の骨格構造・粒子径・焼成温度が、PFAS 吸着容量や吸着速度に及ぼす影響の確認、また各サンプルの再利用性の確認や実排水を想定した溶液からの PFAS 除去能力を確認した。

1-1-1 PFAS (有機フッ素化合物)

PFCs は、各水素原子アルキル基がフッ素原子で置き換えられた人為低有機フッ素化合物であり、熱や酸による劣化に対する耐性や撥水性と撥油剤の両方を併せ持つため、フッ素樹脂製造時の加工添加剤や繊維、家具、紙製品の表面コーティングなど、消費者向け用途の界面活性剤として 50 年以上にわたって世界中で使用されてきた。しかし、これらの物質が世界各地の河川水等の水性環境や野生生物の体内に残留・生物蓄積していることが確認された。さらに、北極海のような遠隔地においても確認された。水源、堆積物および生物相などへの蓄積は、動物やヒトに長期的かつ広範囲の害をもたらす可能性があるとされている。水環境中へのそれらの化合物の発生源は点源と非点源の両方がある。重要な点源として都市下水処理プラント (WWTP) があり、そこから、河川および海洋環境に放出・輸送され、沿岸水では ng/L、外洋水では pg/L の濃度範囲で確認されている。点源と非点源のどちらが支配的であるかどうかは地域によって異なるが、PFCs 濃度と人口密度には正の相関があり、都市活動の影響を強く受けることがわかっている¹²⁻¹³⁾。

PFCs の中でも特に、ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) とペルフルオロオクタン酸 (PFOA) は、その持続性、生体内蓄積および毒性があるとされ、近年最も注目されている。PFOS などの長鎖 PFCs は、PFOA などの短鎖同族体と比較して、暴露された動物および人体ではるかに長い排泄半減期を示すことがわかっている。また、これらの化合物はいくつかの産業や消化剤の発泡剤などにも使用されていたため、汚染された環境水の浄化技術

の開発が進められている¹⁴⁾。

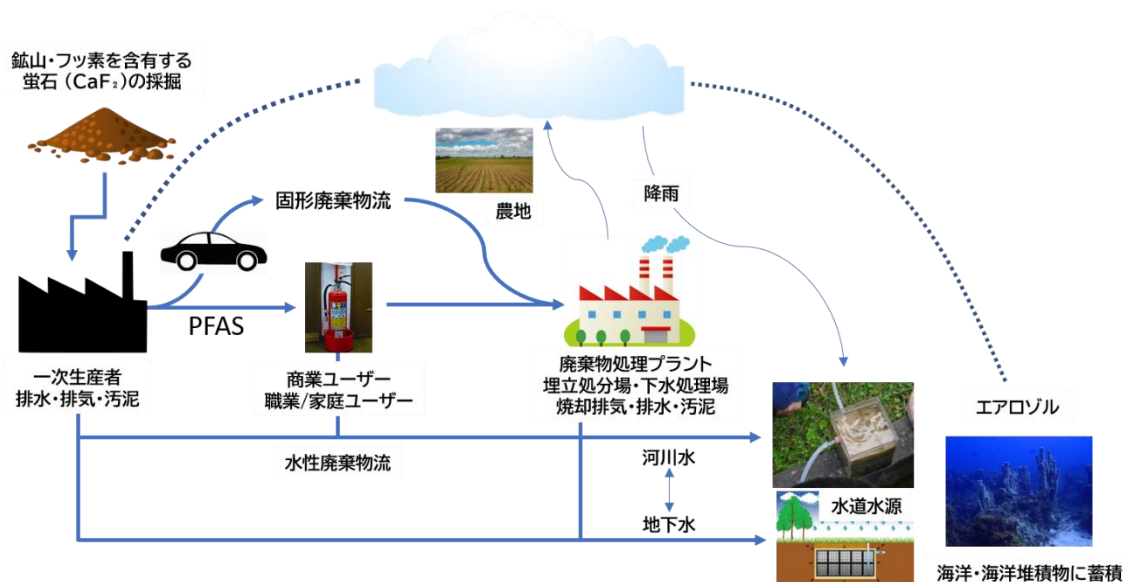


Fig. 1-1 PFAS のライフサイクルと地球循環

1-1-2 近年問題視されている PFAS 問題について

中でも今回扱われている PFOS は、過フッ素化合物の一種であり、分子量は 500.13、組成式は $C_8F_{17}O_3SH$ で表される。炭素数 8 の化合物であり、親水部であるスルホ基 ($-SO_3H$) と疎水部であるペルフルオロオクタン基 ($CF_3-(CF_2)_6-$) を有する両親媒性である。炭素原子の周囲がすべてフッ素原子で覆われた構造をしており、C-F 結合の高い結合エネルギー (約 450 kJ/mol) により、加水分解、光分解、微生物分解、脊椎動物代謝に対して耐性がある。また、難分解性、強い生物蓄積性、長距離移動性などの特徴を持ち、酸解離定数は pK_a は -3.27 と低いため、水環境中では陰イオンとして存在する。水環境中の活性汚泥には 藻類、細菌、真菌を含む大量の微生物が存在し、これらの微生物はその活動によってより効率的かつ安全に廃水から汚染物質を除去することができる。しかし、長期間の PFOS 曝露により、活性汚泥中の微生物群集の構造と機能が変化する。活性汚泥中の生物群集が減少し、嫌気性消火が低下するため窒素除去能の低下および脱水性能の低下が認められている¹²⁾。曝露による毒性の影響としては、実験動物を用いた投与実験で発がん性や発達障害等が報告されている。ヒトへの影響としては PFOS と総コレステロール、糖代謝、肥満度指数 (BMI) 、

甲状腺機能、不妊症、授乳、尿酸、注意欠陥/多動性障害 (ADHD) に、小さいものの統計的に有意な関連が報告されている。

PFOS または PFOS 含有物質の人間への曝露は、摂取、皮膚接触、吸入、飲料水など多くの暴露経路がある。主な暴露経路としては魚介類の摂取と飲料水があり、特に魚介類の摂取と強く関連していることが示されている。中でも、淡水やその生物相は一般に海洋よりも PFOS 濃度が高いため、淡水魚を食べる人は特にリスクが高いことが報告されている。これらのことから PFOS は、平成 21 年 5 月に残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約 (POPs 条約) に使用制限の対象物質として新規登録され、付属書 B (製造、使用、輸出入を制限すべき物質) へ記載されている。日本国内でも化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律 (化審法) で第一特定化学物質、特定化学物質の環境への排出量の把握等および管理の改善の促進に関する法律 (化管法) で第一種指定化学物質に指定されている。また、令和 2 年 4 月に水道法の水質管理目標設定項目に追加され、暫定目標値 (PFOS と PFOA の合算値で 50 ng/L) が設定された。このように PFOS は世界的に規制が行われているが、一部の産業や発展途上国では引き続き使用されている。そのため、水環境へ排出される前に廃水から PFOS を除去する必要がある。また、環境省が令和 2 年度に行った調査では、調査を実施した 143 点 (河川、海域、地下水、湧水) のうち、12 都道府県の 21 地点において水環境の暫定的な目標値の超過が確認されており、水環境中での残留が問題となっている。PFOS 及び PFOA の除去には粒状活性炭処理が有効とされているが、平衡時間が 72 時間以上と遅い吸着速度を示すことに加えて、一定時間を経過すると除去能力が低下するといわれている。浄水処理において活性が低下した活性炭を使用した場合、水道水からも検出される可能性が懸念される。また、大多数の吸着剤で報告されている長い吸着時間は、廃水から効率的に PFOS や PFOA を除去することはできない。よって、PFOS 除去に適用可能な方法と条件についてさらなる検討が求められている。PFOS の構造式を以下の Fig. 1 に、PFOS の分子モデルを Fig. 2 に示す^{14,17)}。

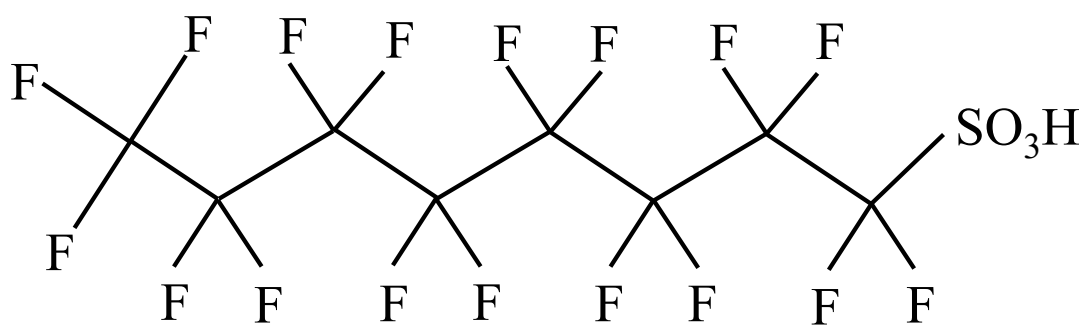


Fig. 1-2 PFOS の構造式

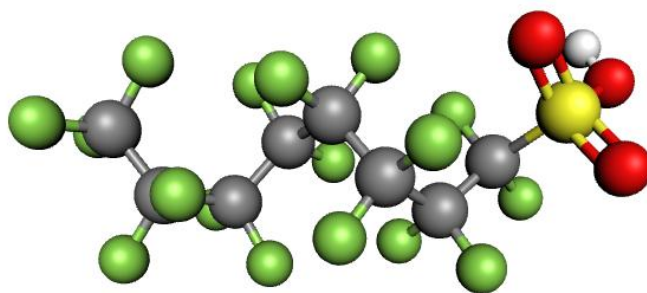


Fig. 1-3 PFOS の分子モデル

1-2 吸着現象

吸着現象 (Adsorption) とは、固相-気相、固相-液相、固相-固相、液相-気相、液相-液相などのいろいろな組み合わせの系で、いずれかの相の物質の密度、またはその相の中に溶解している溶質の濃度が、バルク相と界面で違う場合をいう。ほとんどの吸着現象では界面での濃度はバルク相よりも高くなるが (正吸着 : positive adsorption), たとえば電解質水溶液の気相表面では電解質溶質の濃度が低くなる場合がある (負吸着: negative adsorption), 吸着される物質を吸着質 (adsorbate), 吸着する物質を吸着剤または吸着媒 (adsorbent) という。通常吸着質は分子、イオンなどのように吸着剤に比べてはるかに小さい粒子を意味するが、高分子などの場合には吸着質の大きさが吸着剤のそれと同等になる場合がある。International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) ではバルク中にある吸着していない吸着質を”adsorptive”と呼ぶことを提案しているが、日本に対応する述語はない。吸着状態を特性づける (characterize) には、量論、エネルギー論、構造論などの立場があるが、吸着の量論が吸着の基礎的情報と思われる。

吸着量は、気相の圧力または液相の溶質の濃度および温度に依存し、それらの量的関係は吸着剤の基本的な性質である。温度一定で吸着量と圧力 (気相) または濃度 (液相) との関係を表す吸着等温線 (adsorption isotherm) といい、吸着の量論を示すもっとも一般的な方法である。この後説明するが、吸着等温線は吸着質と吸着剤の組み合わせによってさまざまな形の曲線になり、圧力一定での吸着量と温度の関係を吸着等圧線 (adsorption isotere) という。後者からは微分吸着熱 (differential heat of adsorption) を求めることが出来る。

水へのガス、濃硫酸への水蒸気の吸収溶解 (dissolution)、パラジウムなどの金属への水素の貯蔵 (occlusion)、油のゴムへの吸収・膨潤 (swelling) などの例のように、一つの相の物質またはその中の溶質が界面を透過して相手の相の中に溶け込んでゆくことを吸収 (adsorption)、拡散 (diffusion) という。化学反応を伴わない場合には、吸収する量は気体の場合には圧力または分圧、液体の場合には濃度に比例する (Henry の法則)。吸着と吸収が同時に起こる場合を収着 (sorption) という。1930 年代までは、木炭や吸収するシリカゲルの中へ大量のガスや溶質が扱われることはわかっていたが、これらの物質の多孔構造がよく理解されなかったこともあって、この現象を収着または吸収と呼んでいた。今でもヨーロッパでは吸着を adsorption といわないで sorption と呼んでいる人がかなりいる。また、以上の例に限らず、イオン交換、沸石 (ゼオライト) や結晶などの結晶水、でんぷんやタンパク質など

への水和なども幅広くは吸着と呼ばれることも多い。

物理化学や材料科学、生物学、環境工学など、多くの分野で重要な役割を果たしています。吸着現象は、化学結合や物理的な力によって発生し、その特性に応じて物理吸着 (Van der Waals 力などによる吸着) と化学吸着 (化学結合による吸着) に分類されます。本稿では、吸着現象の基本的なメカニズム、分類、応用例、および重要なモデルについて詳しく説明します。吸着の基本メカニズムは、物質が表面でエネルギー的に安定することで起こります。固体や液体の表面では、内部の分子と異なり、周囲の分子や原子と均等に結合していないため、表面分子は未使用の結合力 (表面自由エネルギー) を持っています。このエネルギーが、表面に接触する物質 (吸着質) の分子や原子を引きつけ、吸着を引き起こします。吸着が起こる際には、以下の2つの主要な要因が関与します: エネルギー的要因: 表面自由エネルギーが低減することで吸着が進行。分子間力: 吸着質と吸着材 (吸着を受ける表面) との間で作用する力。吸着等温線吸着現象を解析するために、吸着等温線と呼ばれるモデルが用いられます。これは、一定温度下で、吸着量 (吸着材表面に吸着する物質質量) と吸着質の濃度または圧力との関係を表した曲線です。吸着現象は広範囲に応用されていますが、いくつかの課題も残されています。例えば、吸着材の選択性向上、再利用可能な吸着材の開発、吸着過程の精密な制御などが研究の重要な課題となっています。また、新しいナノ材料 (グラフェン、メソポーラスシリカなど) の登場により、吸着性能が飛躍的に向上しています。今後も、エネルギー効率の向上や環境負荷低減に寄与する吸着技術がさらに進展することが期待されています¹⁸⁾。

1-2-1 吸着とは

吸着とは、固相、液相、気相の各界面において、固相—気相、固相—液相、固相—固相、液相—気体、液相—液相などの組み合わせの系で、いずれかの相の物質の密度、またはその相の中に溶解している溶質の濃度が、バルク相と界面で異なる場合をいう。通常、界面での濃度がバルク相よりも高くなる場合を吸着 (正吸着) という。このとき、吸着される物質を吸着質、吸着する物質を吸着剤または吸着媒いう。一般に吸着質は原子や分子あるいはイオンであることが多く、サイズの吸着剤または吸着媒という。一般に吸着質は原子や分子あるいはイオンであることが多く、サイズの吸着剤と比べてはるかに小さいが、吸着質が高分子などの場合には吸着剤と大きさが変わらないこともある。吸着現象は吸着剤と吸着質

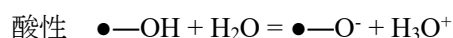
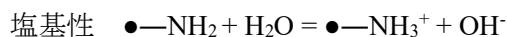
との間のエネルギー相互作用であり、大きく分けて物理吸着と化学吸着がある。物理吸着はファンデルワールス吸着とも言われ、分子間に働く「分子間力」という弱い結合によるものである。化学吸着は分子間での電子の授受による科学的な相互作用によるもので、物理吸着よりも結合力は強い。吸着剤表面と吸着質分子には多種の違った性質があり、吸着相互作用は両者の組み合わせによって決まる¹⁸⁾。

1-2-2 吸着に働く力

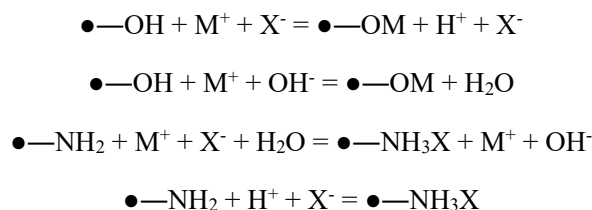
分子やイオンが吸着材にくっつくには、吸着する物質（吸着質と呼びます）と吸着材とが、その力の強さはどうであれ、互いに引き合うことが必要です。その力を相互作用という。水溶液に溶けている無機イオン、金属イオン、タンパク質、そして有機化合物がこの本では吸着質です。これらの物質を吸着によって除去あるいは回収しようとするときに、物理吸着と化学吸着という分類には限界があるため、吸着質と吸着材の間に働く相互作用に基づいて分類する¹⁸⁾。

1-2-2-1 静電引力

固体表面に酸または塩基サイトがあれば、固体表面は正または負に帯電する。例えば表面に酸性または塩基性の官能基がある場合には、水溶液中で●印を固体表面とすれば、



のように固体表面は正または負に帯電する。溶液の酸性度はこれらの算定数によって決まる。またこのような表面はイオンの吸着・交換サイトになる。表面のイオン結合原子と溶質イオンとの交換をイオン交換という。イオン交換は化学結合の変化であるから、吸着の定義とは違うが、広義的には吸着現象の中に含める。表面官能基がヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホン基のように酸性、またはアミノ基のように塩基性的場合にはこれらの官能基は水溶液内で電解質カチオンまたはアニオンと次のようにイオン交換反応を起こす。



となり、イオン交換剤となって水溶液中の微量イオンを容易に除去精製できるので、イオン交換率の高い高分子や酸化物は水の精製、イオン交換クロマトグラフィー、等速電気泳動などの分析カラム、海水中の希元素の濃縮や自然産の希土類元素の混合物の工業的分離精製などに利用される。

1-2-2-2 疎水性相互作用

水を嫌う物質が一か所に集まって、水との接触面積を減らそうとする働きが疎水性相互作用です。積極的に引き合って分子やイオンが集まる静電相互作用、キレート結合、水素結合とは異なります¹⁹⁾。

1-2-2-3 電荷移動相互作用

電荷移動相互作用には水素結合、酸・塩基・及び π 軌道相互作用、表面改質反応があるが、ここでは水素結合についてのみ解説する。

固体表面には塩基性、酸性のヒドロキシル基など水素原子を持つもつ極性官能基が存在することが多い、これらの表面官能基の水素原子、またはその水素に結合している原子の非結合電子対は、それぞれ吸着分子の電気陰性度の大きい酸素・硫黄・窒素・フッ素・塩素などの原子の非結合電子対、またはその原子に結合している水素原子と、およそ結合角 $\angle\text{O—H}\cdots\text{X} = 180^\circ$ の電子移動性の直線的な σ 結合型の水素結合を Fig. 1-10 の点線のように形成する。この結合は上述の静電引力とは異なる。水と固体表面の水素結合は極めて重要な現象である。この結合の強さはファンデルワールス力のおよそ5～10倍であるから、水素結合によって吸着した分子を脱着するためには室温では不十分で、100～150℃(マイクロ孔多孔体ではさらに高い温度)で真空排気する必要がある。このような意味で水素結合

は準可逆吸着といえる。

1-2-2-4 吸着等温線

電荷移動相互作用には水素結合、酸・塩基・及び π 軌道相互作用、表面改質反応があるが、ここでは水素結合についてのみ解説する。

固体表面には塩基性、酸性のヒドロキシル基など水素原子を持つもつ極性官能基が存在することが多い、これらの表面官能基の水素原子、またはその水素に結合している原子の非結合電子対は、それぞれ吸着分子の電気陰性度の大きい酸素・硫黄・窒素・フッ素・塩素などの原子の非結合電子対、またはその原子に結合している水素原子と、およそ結合角 $\angle \text{O}-\text{H}\cdots\text{X} = 180^\circ$ の電子移動性の直線的な σ 結合型の水素結合を Fig. 1-10 の点線のように形成する。この結合は上述の静電引力とは異なる。水と固体表面の水素結合は極めて重要な現象である。この結合の強さはファンデルワールス力のおよそ 5~10 倍であるから、水素結合によって吸着した分子を脱着するためには室温では不十分で、100~150℃(マイクロ孔多孔体ではさらに高い温度)で真空排気する必要がある。このような意味で水素結合は準可逆吸着といえる。

1-4-3 吸着等温線

固体への吸着質の吸着量 (M) は、絶対温度 (T)、気体では圧力 (p)、液体では濃度 (c) 及び個体と気体間の吸着相互作用ポテンシャル (E) の関数であり、次式で表される。

$$M = f[T, p(c), E] \quad (\text{式 1-2})$$

質量 M は単位吸着剤質量、単位表面積当たりの質量、モル数、分子数などで、主として縦軸に表され、横軸には固体—気体系では平衡絶対圧 p 、または平衡相対圧 (p/p_0) (p_0 は吸着温度での吸着質の飽和蒸気圧)、混合ガスでは分圧などで、また固体—液体系は各種の絶対または相対濃度表示で示される。ここでは固体—気体系について検討する。

一定温度条件下において個体と気体の組み合わせが決まれば吸着相互作用ポテンシャルは一定だと考えると、吸着量は圧力のみ関数となり、これを吸着等温線と呼ぶ。ガス吸着の理論ではこの関係が最もよく使われる。

固体—気体系において固体表面への気体の吸着の状態は実に様々である。*Brunauer, Deming, Teller* は固体と気体について測定した数万の吸着等温線を 5 つの典型的な型に分類整理した。また *Sing* は階段状の等温線を加え、計 6 種類の型の等温線が存在する (Fig. 1-11)。具体的な等温線の型はこれらの型の混合系であることが多い。以下に各等温線について説明する。固体表面と第 1 層 (単分子層) 間の吸着相互作用エネルギーを E_1 、第 n 層と第 $(n+1)$ 層間の相互作用エネルギーを E_n とする。ただし $n > 1$ とする。

I(a) 型 $E_1 \gg E_n$ の場合

この型は単分子層吸着エネルギーが大きく、表面吸着サイトは反応活性度が高く、電子移動型の吸着相互作用を示すので吸着が非可逆の場合が多く化学吸着と言われる。例えば金属と酸素、一酸化炭素と水素などの表面反応系で見られる。

I(b) 型

活性炭、ゼオライト、MOFs のようにミクロ孔 (2 nm 以下の細孔) を持ち、外部表面積が細孔内部表面積に比べ圧倒的に小さい個体への吸着でこのタイプの等温線が得られる。低圧部の立ち上がりの急な部分ではミクロ孔への物理吸着が起こり、平坦になった部分では外部表面への吸着が起こる。

I 型はどちらの型に関しても飽和蒸気圧の近くでは微粒子間の隙間などを含め、マクロ孔 (50 nm 以上の細孔) への吸着が起こるために、高圧側で等温線の立ち上がりが見られる場合がある。また、吸着温度が吸着質の臨界温度以上では毛細管凝縮と多分子層吸着が起こらないので、ミクロ孔を持たない個体でも I 型の吸着等温線が得られる場合がある。

II 型 $E_1 > E_n$ の場合

この型は固体面への吸着等温線の一般的なタイプであり、BET 型と言われることもある。ミクロ細孔がなく、気体分子からみたときにマクロな細孔か平坦な固体面の吸着のときにみられるタイプである。単分子層の吸着がほぼ終わった後に、二層目以上への多分子層吸着が起こっている。このタイプの曲線は BET の式といわれる次の吸着等温式で表すことができる。吸着分子は第 1 層のみが固体面と相互作用して、その吸着熱は ΔH_1 である。また第 2 層以上の吸着は下層との相互作用によって起こる。その吸着熱は気体の凝縮熱 ΔH_L と等しいとして導かれる。これらの吸着熱は次の式で c の中に入る。

$$c = ke^{\frac{(\Delta H_I - \Delta H_L)}{RT}} \quad (\text{式 1-3})$$

k は定数である。 c が20～500程度あるような、固体面と吸着分子の相互作用が強い場合には低圧でも吸着量が大きくなりⅡ型が得られる場合がある。

Ⅲ型 $E_1 > E_n$

グラファイト表面や表面を疎水化した非多孔性金属酸化物への水蒸気吸着のように、疎水性相互作用により多分子層吸着が起こる場合で、Ⅱ型と違い固体と吸着質の吸着相互作用が吸着時間のそれよりも小さい場合に得られる。したがって低圧部では吸着が少なく、高圧部になるほど増加する。

Ⅳ型 $E_1 > E_n$

このタイプの吸着等温線は飽和蒸気圧に到達する前に急激に吸着量が増大することや、吸着曲線と脱離曲線が一致しないヒステリシスが観測されるなどの特徴がある。Ⅱ型のように固体面と吸着分子の相互作用が強い場合であり、固体にメソ孔 (2 nm～50 nm) があるような場合に観測される。細孔内で凝縮が起こる場合、固体面と吸着分子の相互作用が強いので下方に凸のメニスカスが細孔内にできる。この場合、通常の圧力よりも低い圧力で、メソ孔内で凝縮が起こる。この現象は毛管凝縮といわれる。

Ⅳ (b) 型はメソ孔の中でも細孔径が4 nm以下の細孔のみを持つ試料を測定した際に得られる。

V型 $E_1 > E_n$

Ⅳ型と同じようにヒステリシスをもつ等温線である。これはⅢ型と同じように固体面と吸着分子の相互作用が弱い場合であり、固体にメソ細孔があるような場合に観測される。

Ⅵ型

この型の吸着等温線は階段状であることが特徴的である。これは細孔の存在しない平滑表面への多分子層吸着である。また階段の高さが一定であることは、吸着層が一層ごとに相転移が完成されていることを示している。このタイプは吸着分子間の引力が大きい物理吸着の場合にみられる。

1-2-2-5 物理吸着と化学吸着

吸着現象における物理的な力と化学的な力の相対的な役割を探究するために、多くの研究が行われてきた。物理吸着は、蒸気分子を液体に凝縮させる力と同様の力によって生じるものであり、炭素が低温で N_2 を吸着するのはその一例である。物理吸着では付着が弱く、真空にするか温度を僅かに上げるだけで、吸着された窒素は炭素表面を離れる。

物理的な力 (van der Waals の力) で多くの吸着現象を説明しうるが、吸着の中には化学作用を含んでいると思われる挙動を示すものがある。0°C以上の温度で炭素に初期吸着された酸素を考えてみよう。初期吸着された酸素は、温度を上げることによってのみ炭素から離れるが、その際酸素として出てくるのではなく、炭素原子を引き抜いて一酸化炭素及び二酸化炭素として出てくるのである。この事実は炭素原子間の結合よりもより強力な結合によって酸素が炭素によって保持されていることを示している。この型の吸着を化学吸着、または化学収着 (chemical adsorption or chemisorption) とよんでいる。

物理吸着は一般に化学吸着よりもエネルギー変化が小さい。炭素に窒素が吸着されるとモル当たり約 5,000 cal の熱を発生するが、この値は窒素の液化熱よりも少し大きい。一方酸素がある種の炭素に 0°Cで吸着される場合、初期吸着では 100,000 cal 以上の熱を発生する。この熱量は二酸化炭素の生成熱よりも大きい。

化学収着は特異的なものであって、吸着剤と被吸着質の両者の化学的性質に関係している。物理吸着でもある種の選択制が認められるが、通常この現象は純粹に物理的な性質に基づいている。窒素の吸着量が水素の吸着量よりも多いのは窒素の方が凝縮しやすいからであると考えられる。

1-2-2-6 London 分散力

固体表面にある原子と吸着質分子、あるいは吸着質分子どうしが互いに接近すると、吸着分子及び表面の構成原子の原子核と周囲の軌道電子の相対的振動の揺らぎにより瞬間的に電気分極が起き、それが相対する電子に分極を誘起しその分極同士の間におよそ 10^4 J/mol 程度の弱い時間平均的な電気相互作用引力が発生する。これを *London* 分散力という。その力は原子間距離を r とすれば、およそ r^6 に比例する。核外電子数が多く原子量、原子番号の大きい原子や分子ほどこの分散力は大きい。同様に吸着分子間距離が接近すると分子相

互間に分散力が発生し吸着力に関係する。あらゆる物質はこの相互作用をもつ。そのポテンシャル $U(r)$ は、原子どうしの核間距離を r とし、 a, b をそれぞれ分散力および物質どうしの重なる斥力の係数とすれば *Lenard-Jones* 式により以下に表せる。吸着相互作用としては最もエネルギーの低いものになる。

$$U(r) = -ar^{-6} + br^{-12} \quad (\text{式 1 - 1})$$

1-2-3 液相吸着理論

吸着している分子が気相に戻ることを脱着、一定圧力で吸着の進行が止まったように言える状態を吸着平衡状態、そのときの圧力を吸着平衡圧、吸着平衡圧と飽和蒸気圧の比のことを相対圧という。圧力を変化させ、そのときの吸着量を測定し、横軸に相対圧、縦軸に吸着量をプロットしたものを等温線という。ガス吸着法において比表面積や細孔分布を求める基になるもので特に圧力増加の方を吸着側、圧力減少の方を脱着側と区別している²¹⁾。2015年に新たに吸着等温線の分類がIUPACより提唱された。新たな吸着等温線の分類では、

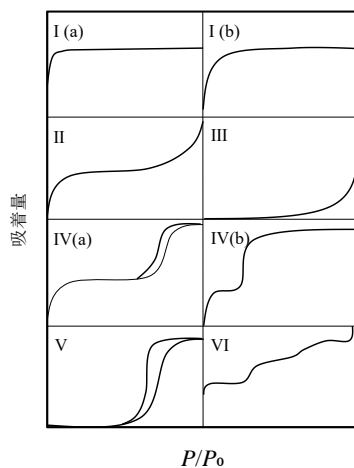


Fig. 1-4 吸脱着等温線の分類

I型及びIV型がさらに細かく2つに分類された。以下に、各等温線の特徴を記す²³⁾。

1-2-3-1 吸着等温線の得方

液相で吸着等温線を測定するには密栓容器を複数用意し、それぞれに溶液濃度 C_0 を変えた溶液を一定容積 V だけ加える。次に吸着剤濃度 w を各容器に入れる。密栓したあと吸着平衡に達するまで恒温槽で振り混ぜる。平衡に達したら溶液を取り出し吸着剤を濾別する。ろ液中に残った残存溶質濃度 C_e を適当な手段で測定する。このとき、吸着剤単位質量当たりの平衡吸着量 q_e は次式で表される。

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{w} \quad (\text{式 1-4})$$

C_e を横軸にし、 q_e を縦軸にすると吸着等温線が得られる。吸着等温線の測定法としては液量 V を変える方法、吸着剤濃度 w を変える方法もあるが吸着過程が可逆であればどの方法を用いても同じ結果になる。

1-2-3-2 *Freundlich* の式

Freundlich の吸着等温式は、吸着平衡圧 p における吸着量 n^a が式 1-5 で表される。ここに、 a および n は圧力 p によらない定数であり、 u は吸着の強さの尺度である。この式の対数をとると式 1-6 を得る。

$$n^a = ap^{\frac{1}{n}} \quad (\text{式 1-5})$$

$$\ln n^a = \ln a + \left(\frac{1}{u}\right) \ln p \quad (\text{式 1-6})$$

すなわち、 $\ln n^a$ と $\ln p$ との間に直線関係が得られれば、吸着等温線が *Freundlich* 式で表されることになる。また、その勾配と切片から、それぞれ、 $1/u$ と $\ln a$ を決定することができる。*Freundlich* の吸着等温式は、金属蒸着膜への H_2 吸着あるいは金属粉末への H_2 や N_2 の吸着など、多くの吸着等温線を再現する実験式である。また、液相吸着に適合する系が多い。なお、中間領域の圧力において、*Freundlich* の吸着等温式は後述する *Langmuir* の吸着等温線で近似できる。この式は、一定温度で測定した吸着データでは、残存濃度と吸着量の間に数学的な関係が成立していることを示している。その関係はそれぞれの吸着系に特有のも

ので、係数の値は系ごとに異なる。この吸着等温式は X/M を C に対してプロット (plot) し、グラフとして使用される。普通方眼紙を用いてもよいが、一般には対数方眼紙にプロットする。対数方眼紙にプロットすると、等温吸着線は通常近似的に直線となる。¹⁷⁾

そして、*Langmuir* 式とともによく用いられる吸着式に次式の *Freundlich* 式である。

$$W = K_F C^{\frac{1}{n}}$$

ここで K_F , $1/n$ は吸着定数である。両辺の対数をとると次式のような直線式が得られ、直線の傾きから $1/n$ が、 $C = 1$ のときの吸着量から K_F が求められる。

$$\log W = \log K_F + (1/n) \log C$$

n は無次元の定数であるが、 K_F は C や W の単位のとり方によって値が変わるため注意を要する。吸着等温線の形は n に依存し、 $n=1$ のときはⅡの直線になる。 $n>1$ のときはⅠのような曲線になり、 $n<1$ のときはⅢのような曲線になる。また、 $n \gg 1$ のときは両対数プロットした吸着等温線は水平に近くなり、広い濃度範囲にわたって同程度の吸着量を有することを示している²²⁾。

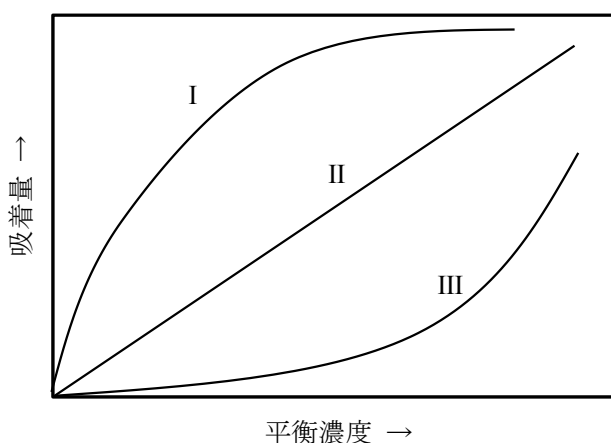


Fig. 1-5 *Freundlich* 等温吸着線の型

1-2-3-3 *Langmuir* の式

Langmuir の概念は、非常に明解に表記されているので理解しやすい。また、この理論は、均一表面にも不均一表面にも、化学的にも物理的にも、また単分子層的にも多分子層的にも

適用しうる弾力性をもっている。

多くの吸着剤の表面は、それぞれに特徴のある親和性をもった種々の吸着面 (adsorptive space) が寄せ木細工のように組み合わさったものとみなすことが出来る。遠達性の力は考えられないが、自由に動き回っている蒸気分子が、何も付着していない適当な吸着面に衝突すると、分子は付着する。しかし永久に付着しているのではなく、おそかれはやかれ熱エネルギーと引力の強さの関係によって、吸着された分子は再び蒸発する。同様な機構は溶質分子にも当てはまる。

最初、表面に何にもついていない時は、凝縮する分子の数は蒸発する分子の数よりも多い。平衡吸着量は次のような要因の関数である。その中の一部は互いに関連をもつ。

1. 滞留時間、すなわち分子が凝縮した瞬間から次に蒸発するまでの平均時間
2. 固体の全表面積
3. 気相にある特定の分子に対して、特異的な引力をもっている表面積と全表面積との比、およびこのような表面への到達しやすさ
4. ガス状態にある被吸着質分子の数、すなわち圧力 (溶液の場合には濃度)
5. 吸着分子層の数

これらの要因を個々に考えてみると、吸着現象を理解する上に明快な手がかりを与えてくれるが、これらが総合的に働いてきわめて複雑な現象を示すのである。純粋に熱力学的な式を除いては、一つの式で全ての場合を表現できるものはないので、ある種の型の吸着にだけ適用できる種々の式に多くの注意が向けられている。

Langmuir 理論では吸着の大部分が 1 分子の厚さの層で起こるものとしているが、この層に吸着された分子の場が変わって第 2 の分子層を引きつけ、この第 2 の分子層が更に第 3 の層を引きつけうると考えられている。このように誘起された引力は比較的弱いものであるから第 2 の分子の滞留時間は比較的短いであろうとされる。

そして溶媒の吸着が無視でき、吸着剤表面の吸着サイトに吸着質分子が単分子層吸着すると *Langmuir* 式が成立する。

$$W = \frac{aW_sC}{1 + aC}$$

ここで W_s は飽和吸着量、 a は吸着平衡定数である。また、この式は次のように変形される。

$$\frac{C}{W} = \left(\frac{1}{aWs} \right) + \left(\frac{1}{Ws} \right) C$$

C と C/W をプロットし、直線関係が成立すれば Langmuir 式で表されることになる。直線関係が成立しているかを調べればよい²²⁾。

1-3 多孔質材料²⁰⁻³³⁾

1-3-1 活性炭

多孔性材料には、シリカゲル、アルミナ、ゼオライト、イオン交換樹脂など多くの物質が知られている。中でも炭素材料は 1 世紀の工業的生産の歴史を有し、なお発展し続けている材料である。特に炭素材料の吸着性に関する文献は数多く存在する。ここでは吸着力を何かしらの手法で人為的に増大 (賦活) させた炭素材料のことを活性炭とする。

活性炭の特性は、原料や賦活条件により異なる。したがっていろいろな方法で製造された活性炭は吸着特性が違っていて、その多様性のために、それぞれの活性炭が特定の用途に適するといえる。このような多様性が示すように活性炭とは一つの化学的な物質を指すのではなく、ある種類の一群を総称する言葉である。

活性炭は世界中の植物を不活性雰囲気下で炭化处理すれば多孔質炭素になるが、経済的な理由や不十分な最適化のため、現在市販されている活性炭の原料は数えるほどしかない。数種類の石炭、泥炭、木材、果実の種、ヤシ殻のような木の実の殻、数種類の合成高分子¹³⁾などである。バナナの皮、麦わら、木材くずやほかの多くの有機廃棄物は活性炭の原料としてよく候補に挙がるが、製品化にあたり原料の質の変動があると困るため、発生した場所からの集荷、輸送、大量入手、質と量の季節変動といった理由からこれらの原料が利用されることは少ない。

活性炭は、カーボンブラックから原子炉用黒鉛、炭素繊維や炭素複合材から電極用黒鉛など多岐にわたる炭素材料である。しかし、ダイヤモンドを除くすべての炭素材料は何らかの形で黒鉛構造と関連付けることができる。例えばあるものは欠陥のあるグラフェン層が無数に集まった構造をしており中にはグラフェン層の欠陥が非常に多いものもある。活性炭ではその材料内での炭素原子の配列が重要になる。特に固相での炭化を経て調製される活性炭は個体格子内での原子の除去や移動が起こり、この間、強固な構造は維持され固体中で

物質がまとまって動くことはない。ゆえに内部での再結晶ができず、極めて無秩序だが完全にはアモルファスではない、いわゆる難黒鉛化炭素を形成する。すなわち 2000 °C やそれ以上に加熱しても X 線回折で黒鉛に対応する回折は見られない。これに対し液相での炭化や気相での炭化では炭素が非常によく配列し、易黒鉛化炭素を形成する。液相の炭化の場合はコールタールや石油ピッチといった液体が原料になる。気相炭化の場合はメタンやベンゼンが原料であり、得られる固体の大きさはマイクロメートルまでである。

1-3-2 ゼオライト

活性炭以外に商業的に成功している液相吸着剤としてゼオライトが挙げられる。ゼオライトは主にアルミニウムとケイ素からなっておりその結晶中に細孔や隙間を多く持つため水質浄化剤や脱臭剤など様々な用途に使用することができる。ゼオライトには天然に産出する「天然ゼオライト」と人為的に合成する「合成ゼオライト」に大別され、この二つを合計すると約 600 種類ものゼオライトが存在する。

1-3-3 マグネシア

酸化マグネシウム (マグネシア : MgO) は、高い熱伝導特性と絶縁性から樹脂用フィラーやセラミック原料のほか、肥料や土壌改良剤、医薬用・化粧品用の原料など、様々な用途に利用されている⁹⁾。また、高い耐火性、塩基性環境での耐食性、低コスト、環境に優しく無毒などの特徴から耐火物産業における最も重要な原料の一つである¹⁸⁾。水酸化マグネシウムを高温で焼成することで、フラワー状 MgO やメソポーラス MgO というような高い比表面積を持つ MgO (HS- MgO) を生成することができる¹⁹⁾。HS- MgO は陰イオンを良く取り込むため、パルプ排水の処理、リン化合物含有廃水の処理、シリカ含有廃水の処理など、吸着剤や触媒などの表面を利用する機能性材料として広く研究されている^{17,19)}。また近年、人体への毒性が解明され、環境中での移動性の理解や除去方法の確立が望まれているホウ素に対しても HS- MgO は有効な除去材料として働くことが報告されている¹⁹⁾。清浄化された酸化マグネシウムの表面には、配位数の異なる数種の $\text{Mg}^{2+}\text{-O}^{2-}$ イオン対が存在しており、配位数の小さい $\text{Mg}^{2+}\text{-O}^{2-}$ イオン対が存在している¹⁶⁾。強い塩基性のため、大気に曝すと表面は水分や二酸化炭素を強く吸着し不活性になってしまうため、活性化のための熱処理条件の

最適化が重要となってくる¹⁶⁾。そして、HS-MgO は高い等電点により水中環境下で陽イオンとして存在することから、MgO は有害陰イオンを取り込むことが確認され、水中アニオン吸着剤としての機能が報告されている。さらに、地球温暖化の原因物質である二酸化炭素や環境中で分解するのが難しいコンゴレッドなどの染料の吸着剤としても注目を集めている²⁰⁾。

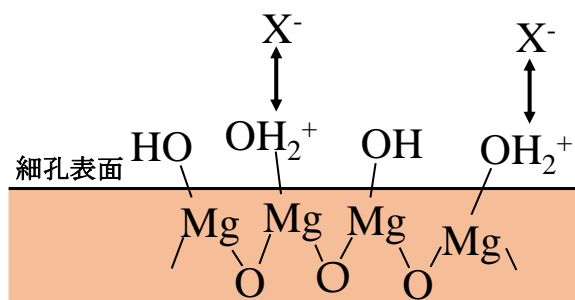


Fig. 1-6 アニオン吸着のイメージ図

1-3-3-1 マグネシアの材料特性

酸化マグネシウムは、その高い耐火性（融点 2800℃）、アルカリ環境下での耐食性、低コスト性により、耐火性（融点 2800℃）、塩基性環境下での耐食性、低コストであることなどから、耐火物業界において最も重要な原材料のひとつとなっています。さらに、Al₂O₃-MgO 系ではスピネル（MgAl₂O₄）の生成により耐熱衝撃性が向上します。その固有の特性により、マグネシア/アルミナスピネル含有耐火物は、鉄鋼生産用の優れたライナーであると考えられています。しかし、MgO ベースの耐火性キャスタブルは、水和による体積膨張が伴うため、試料のサイズが 2 倍になる可能性があり、広くは使用されていません[7,8]。この膨張は、酸化マグネシウム（ $\rho = 3.5 \text{ g/cm}^3$ ）と対応するマグネシア水酸化物（ $\rho = 2.4 \text{ g/cm}^3$ ）の密度の違いによって引き起こされます。先進的なキャスタブルは密度が高いため、生成される水酸化物はサンプル内の残留気孔に収容することができません。水和が起こる際の膨張圧力が高いほど、構造に機械的な損傷が大きくなり、ひび割れや粉化などの問題が発生します。その結果、キャスタブルのマトリックスへのマグネシアの添加は少量（10 wt%未満）および/または大きな粒子（40 μm ）に限定されてきました。さらに、約 350℃で起こる Mg(OH)₂ の熱分解によるガス発生は、耐火物において多くの問題を引き起こします。マグネシアの水

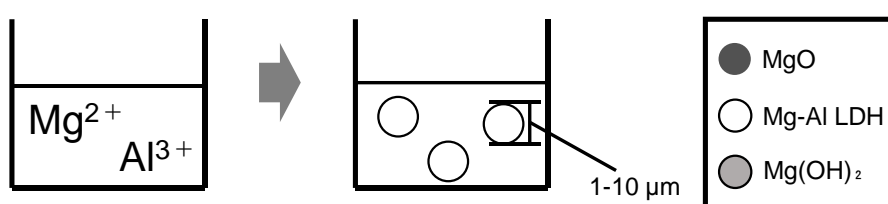
和は、液体水（キャストブルの混合および硬化工程中）、水蒸気（乾燥工程全体）、または環境水分と接触することによって起こります。文献では、2つの主なメカニズムが挙げられています。

1-3-3-2 マグネシアの合成

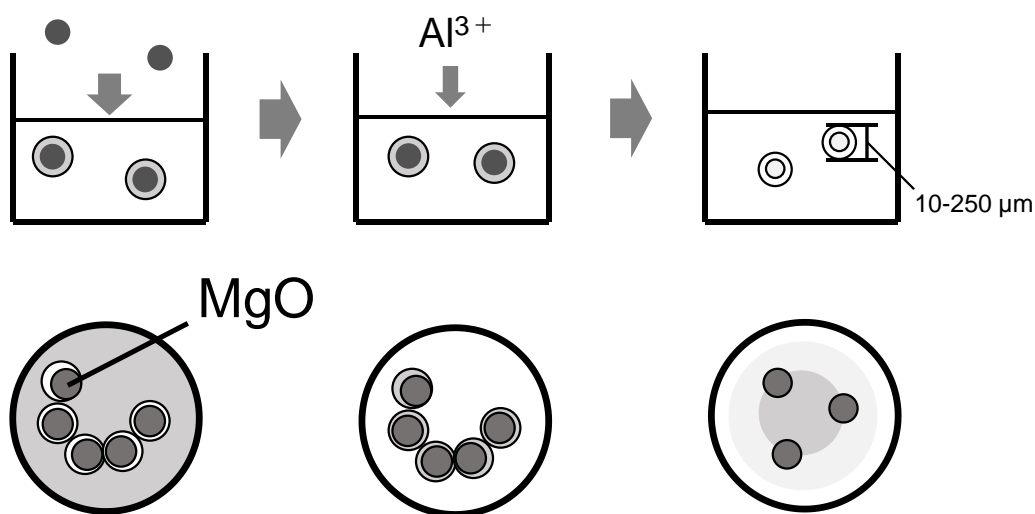
酸化マグネシウムは工業用途として様々な用途が使用されている。用途としては、より高活性、高比表面積であることが求められる。高活性かつ高比表面積である酸化マグネシウムは特に化学蓄熱材、電池材料や塗布絶縁膜、太陽電池、ゴム受酸剤、セラミックス、吸着剤、CMPなどの研磨剤、触媒などの用途において、よりよい効果を示すことが知られている。マグネシアの合成方法としては、水酸化マグネシウム粉末をロータリー型間接キルンを用いて 530 °Cの温度で 30 分間焼成して、BET 比表面積 80 m²/g 以上の酸化マグネシウム粉末を得ることが出来る。また、水酸化マグネシウム粉末（UD 6 5 3、宇部マテリアルズ株式会社製）を外熱式ロータリーキルンで 7 0 0 °C、滞留時間 1 0 分の条件で焼成し、酸化マグネシウム粉末の強熱基準での含有量は 9 8 . 5 %、B E T比表面積は 2 3 2 m²/g、1 o g 微分容積がピークとなる細孔径は 3 . 7 0 n m、ピークにおける 1 o g 微分容積細孔容積（d V/d l o g d）は 0 . 6 3 7 c m³/g、細孔径 6 ~ 8 n m の 1 o g 微分容積細孔容積（d V/d l o g d）の最大値は 0 . 1 6 6 c m³/g、水和速度温度上昇率は 1 5 . 7 °C/h、C A A 4 0 は 5 . 3 3 秒であった。水酸化マグネシウム粉末（UD 6 5 0、宇部マテリアルズ株式会社製）を外熱式ロータリーキルンで 5 3 0 °C、滞留時間 3 0 分の条件で焼成し、酸化マグネシウム粉末を得た。得られた酸化マグネシウム粉末の強熱基準での含有量は 9 8 . 8 %、B E T比表面積は 3 0 3 m²/g、1 o g 微分容積がピークとなる細孔径は 2 . 2 5 n m、ピークにおける 1 o g 微分容積細孔容積（d V/d l o g d）は 0 . 5 4 7 c m³/g、細孔径 6 ~ 8 n m の 1 o g 微分容積細孔容積（d V/d l o g d）の最大値は 0 . 0 9 1 c m³/g 水和速度温度上昇率は 1 5 . 9 °C/h、C A A 4 0 は 5 . 0 3 秒であった。このように、水酸化マグネシウムの焼成によりマグネシアの生成かつマグネシアの BET 比表面積を増大させる。従来、単に比表面積が大きいだけでなく、細孔径が 5 n m より小さい範囲の細孔容積が大きく、且つ比表面積が大きい酸化マグネシウムは得られていなかった。しかし高比表面積であり、かつ細孔径が 5 n m より小さい範囲の細孔容積が大きい酸化マグネシウムは、反応活性が高くなる。反応活性が高くなることで例えば水との

反応活性が極めて高くなる。汚染水から難分解性の有機汚染物質を除去するために、安価な活性炭が用いられることが知られているが、活性炭を含む吸着剤は、P F A S の吸着後に、廃棄処理のため高温で焼却される必要がある。そのため、廃棄時に大量の二酸化炭素が発生し得る。よって、マグネシアは環境に優しく代替材料としてのポテンシャルを持っている。また、マグネシアを原料とした LDH の合成法も開発されている。Fig. 7 に合成方法を示す。

通常のLDHの生成法



MgOを原料としたLDHの生成法



(各反応段階における粒子断面の形状イメージ)

Fig. 1-7 通常での LDH 生成法と MgO を原料とした LDH 生成法

1-3-3-3 マグネシアの同定・評価

本研究では、試料中のマグネシア (MgO) の同定を目的として、X 線回折装置 (X-ray Diffraction: XRD) を用いた結晶構造解析を実施した。得られた回折パターンを国際回折データベース (例えば、ICDD-PDF データベース) と照合することにより、マグネシア特有の回折ピークが確認され、試料中にマグネシアが含まれていることを明らかにした。吸着剤の特性評価を目的として、比表面積測定装置 (*Belsorp miniX* (MicrotracBEL 社製)) を使用し、窒素吸着等温線の測定を行った。*Belsorp miniX* は、高精度なガス吸着測定を可能とし、微細な吸着挙動や材料の細孔特性を定量的に解析するための信頼性の高い装置である。得られた窒素吸着等温線データを基に、BET 法および t 法を適用して吸着剤の比表面積および細孔容積を算出した。これらの解析は、吸着剤の性能評価および機能向上に寄与する重要な情報を提供するものであり、吸着挙動の理解や材料設計の最適化において欠かせない手法である。本研究で使用した *Belsorp miniX* の特徴である高感度および再現性の高い測定能力により、吸着剤の物性を正確に把握し、その特性を定量的に評価することが可能となった。これにより、材料の微細構造と性能の相関関係を詳細に解析し、実用的な応用可能性を検討するための基盤を確立した。

1-3-3-4 マグネシア系複合材料

複合材料は、高い強度/剛性/重量比が要求される先端技術や高温用途の材料であり非常に重要である。また、構成部品の最も重要な特性を組み合わせ、必要な技術部品の設計に適した全体的な特性を持つ材料を得る技術である。つまり、設定された目的に応じて材料を調製することが出来る技術である。純アルミニウムを基材として、体積分率の異なるセラミック添加物 (アルミナ Al_2O_3 , 炭化ケイ素, 酸化マグネシウム MgO) で補強した金属基複合材料を作製することで、軽量かつ高強度であることが要求される構造物や工業用として多くの用途として利用され研究されている。本研究にて使用した吸着剤は、アルミナとマグネシウムを複合化させた複合酸化物で、コストの面や性能の面で考慮され合成されている。コストの面では、富士フィルム和光のサイトによると、活性アルミナは 3950 円/500 g、一方でマグネシウムは 6700 円/500 g と約 2 倍程度の値段差がある。よって産業的に多量に製造す

るとなると更なるコストがかかることが推察される。性能の面では、ろ過材としての用途として考えられている為、強度が高く、比表面積が大きい為、比較的サイズの大きな成型体が必要と考えられている。すなわち、アルミナを混合させることで大きな粒子状に製造することで流水下でポテンシャルの高い吸着剤として扱うことが出来る。

本研究にて使用した多孔性結晶は、とある合成手法を用いることで硬化し、強度の高い多孔体が得られ、高比表面積の成型体が簡単に作製できる。マグネシアを分散させることで、マグネシアの持つ吸着性能を十分に発揮できると考えられている。

1-4 水処理技術³⁴⁻³⁶⁾

水処理技術とは、人間活動や経済活動において使われた水を浄化し、それを再利用できる水資源に戻すための技術です。水処理技術の主要な2つのカテゴリーに、「物理化学的処理」と「生物学的処理」があります。物理化学的処理とは、廃水中に存在する粒子や有機物・無機物などの物質を水から分離する、または無害で安定したCO₂や沈殿物などの物質に変化させて除去する技術のことです。その多くが凝集反応や膜ろ過を利用して、固体と液体を分離する技術やオゾンなどを注入して化学的に有機物などを酸化する技術です。物質の比重差を利用した沈殿、浮上、遠心分離、膜処理によるろ過、有機物や無機物と酸素や塩などの化学反応などで水と汚濁物質を分離します。生物学的処理とは、微生物を使用した水処理技術が基本で、都市下水処理やさまざまな化学物質・発酵食品等の生産過程で排出される産業廃水処理などで一般的に使用されています。具体的な方法に、活性汚泥法、生物膜法、嫌気処理法、生物学的硝化脱窒素法などがあります。また、微生物と膜処理を組み合わせたMBR (Membrane Bioreactor) や、廃水を上部から散布し自然流下させる散水ろ床法と、ポリウレタンスポンジ担体を組み合わせることで微生物を高濃度に保持しつつ空気中からの酸素供給が可能なDHS (Down-flow hanging sponge) 法なども効率的で省エネルギーな処理技術として広く研究されています。

1-4-1 吸着除去法

吸着除去法は、活性炭やゼオライト、樹脂などの「吸着剤」を使って、空気や水の中の汚れを取り除く方法です。これらの吸着剤は、表面がとても広く、小さな穴がたくさんある構造をしており、特定の汚れを吸着しやすい特徴があります。吸着法は、水をきれいにするた

めや大気汚染の防止のために使われ、環境を守るために重要な役割を果たしています。

1-4-2 膜分離活性汚泥法

膜分離活性汚泥法（MBR:メンブレンバイオリアクター）は、精密ろ過膜（MF 膜）を用いて活性汚泥を分離します。槽内活性汚泥を高濃度に保持できるため設備の小容量化を実現します。沈殿槽、汚泥濃縮槽も不要であり、シンプルなシステムで安定した処理水質が得られます。膜分離活性汚泥法（MBR）は「処理水が清澄」「曝気槽の汚泥濃度を高くしても問題なく、曝気槽の大きさを 1/3～1/2 程度にまでコンパクトにできる」「沈殿槽も不要なため、設備全体の省スペースを化を図れる」「フローがシンプルで運転管理が容易」等の特長があります。

また、水量が増えた場合、一般的には曝気槽と沈殿槽を増やす必要がありますが、膜分離活性汚泥法（MBR）の場合は「膜ユニット」を増やすことで対応できるというメリットもあります。

1-4-3 廃水処理技術

廃水処理技術には、下水処理システムや産業廃水処理などで広く利用されている「活性汚泥法」と「嫌気性消化法」があり、組み合わせて利用されています。活性汚泥法は、下水や産業廃水処理で利用されています。この方法では、活性汚泥反応タンクに高濃度の微生物を棲息させ、エアレーション（空気を送り込むこと）によって下水や産業廃水に含まれる有機物を酸化させ、CO₂に変えて水を処理します。これらの廃棄物を減らすために、余剰菌体を濃縮し、嫌気性消化法を用いてメタン発酵を行います。これにより、メタンガスをエネルギーとして得ることができます。嫌気性消化法が難しい一部の施設では、微生物の塊を堆肥化して菌体肥料として地域に還元するなどの取り組みも行われています。

第2章 分析装置

2-1 分析機器の原理³⁷⁻⁴⁵⁾

2-1-1 液体クロマトグラフ質量分析計 (LC-MS)

液体クロマトグラフィ (LC) は分離分析法の 1 つであり、LC による試料の成分分離は、分析種の保持力が固定相と移動相で異なるという原理に基づいている。クロマトグラフの保持時間に基づいて定量する。LC クロマトグラム として示したのは、光学的検出器で得られるクロマトグラムの典型的な例である。LC と光学的検出との組み合わせは、クロマトグラフィーで分離された分析種を正確に定量できる。

これに対して、質量分析計 (MS) は、分析種をイオン化し、生じたイオンの質量電荷比 (m/z) の違いを利用し分離した個々のイオン強度を測定する。マススペクトルは、この結果 (m/z 値に対する相対的なイオン強度) をグラフにしたもので、分離分析の間一定の時間間隔でマススペクトルを取得しつづける。マススペクトルは分析種により違いが現れることから、定性情報として利用される。MS の長所は、他の検出器に比べ高い感度と高い選択性が得られることである。

LC-MS の基本構成としては、液体移動相の総益を行う「ポンプ」、検体試料を注入する「オートサンプラー」、検体試料中の成分を分離する「カラム」、分離された成分の検出を行う「検出器」から構成される LC 部と成分のイオン化および液体移動相を除去する「LC-MS インターフェース、イオン化部」、質量電荷比 (m/z) の違いに応じてイオンを分離する「質量分離部」、分離したイオンを検出する「イオン検出部」から構成される MS 部で構成されている^{27,28)}。本研究で使用した LC-MS の構成を Fig. 7 に示す。

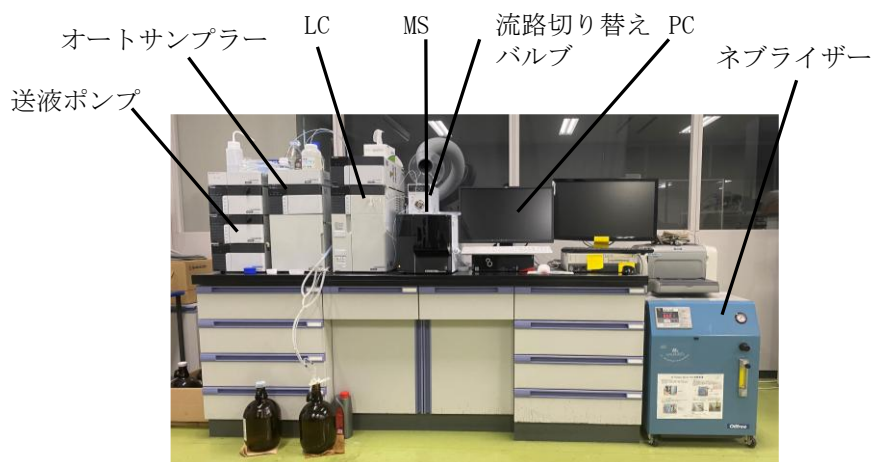


Fig. 2-1 LC-MS 装置の構成

2-1-2 フーリエ変換赤外分光光度計

2-1-2-1 赤外分光法の原理

赤外分光法は、物質に赤外光を照射し、透過または反射した光を測定することで、試料の構造解析や定量を行う分析手法である。紫外・可視光は、物質の電子遷移に基づいて吸収される一方、赤外光は、電子遷移よりもエネルギーの小さい、分子の振動や回転運動に基づき吸収される。これは赤外光 ($2.5 \sim 25 \mu\text{m}$) が紫外・可視光 ($0.2 \sim 0.78 \mu\text{m}$) よりもエネルギーが小さく、電子遷移には足りず、分子振動のエネルギーに当ることに起因する。分子の振動や回転の状態を変化させるのに必要なエネルギー (赤外光の波長) は、物質の化学構造によって異なるため、物質に吸収された赤外光を測定すれば、化学構造や状態に関する情報を得ることができる。

2-1-2-2 フーリエ変換型 (FT-IR) の原理

赤外分光光度計は赤外光源、分光器、検知器の三つの主要要素で構成される。基本的には分散型とフーリエ変換型 (FT-IR) の二種に分けられるがこの違いは分光器部にある。分散型は、試料を透過した後の光を回折格子により分散させ、各波長を順次検出器で検出する。フーリエ変換型は、干渉計を使用し、非分散で全波長を同時に検出する。それから、コンピュ

ータ上でフーリエ変換を行い、各波長成分を計算する。なお本研究で用いた装置はフーリエ変換型であるため、フーリエ変換型の概略図を Fig. 2-6 に示す。

FT-IR で用いるフーリエ分光法は、2 光束干渉計を分光に利用したものの総称である。構成としては、半透鏡と 2 枚の反射鏡 (1 枚は固定、1 枚は可動) からなる。光源からの光は、平行光束で干渉計に導かれ、半透鏡に斜入射され、透過光と反射光の二つの光束に分割される。二つの光束は、固定鏡と移動鏡で反射され半透鏡に戻り、再び合成され、干渉波を発生させることができる。移動鏡の位置 (光路差) により異なる光の干渉波が得られ、各位置における干渉波の信号強度から計算で、各波数成分の光の強度に分離でき、この計算がフーリエ変換で、コンピュータで高速に処理することができる。つまり、回折格子の代わりに、干渉波を計算で分光し、赤外スペクトルを測定する装置が FT-IR となる。

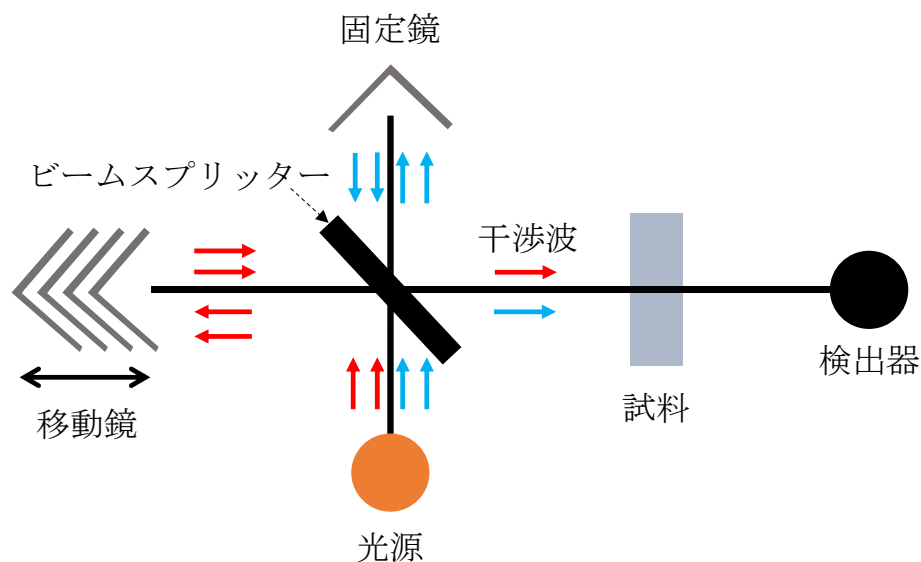


Fig. 2-2 フーリエ変換型光学系の概略図

2-1-3 粉末 X 線回折装置

X 線回折は、試料に X 線を照射した際に、試料に結晶が含まれていれば、結晶面での X 線の回折角と強度から結晶系が分かる。多くのデータの蓄積があるのでデータベースと比較して未知試料の同定が行える。

試料に X 線を照射した際に、X 線が原子と衝突すると、核外電子は X 線と同じ振動数で強制振動させられる。電子が振動すると同じ振動数の電磁波が電子からあらゆる方向に放

射され、これをトムソン散乱と呼ぶ。結晶中では多数の原子が三次元的に規則正しく配列しているので、これらの原子が放出された X 線は、互いに干渉し、特定の方向で強め合い、あるいは弱め合うなどして、回折現象をしめす。すなわち、結晶を中心としてそこから特定の複数の方向に X 線が出射していく。

ブラッグ (Bragg) の式、

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

は、以上のことを視覚的方法により簡単な式として表現したものである。ここで d は結晶中の原子の面間隔、 λ は入射 X 線の波長、 θ はブラッグ角 (入射 X 線の結晶面となす角)、 n は回折の次数である。この式は、2 本の X 線の行路差 ($CB + BD = 2d \sin\theta$) が、X 線の波長 λ の整数倍に等しいときに X 線は強め合い、角度 θ の特定の方向に出射して行くことを示したものである。あたかも、X 線が結晶面 (格子面) により反射していくようにイメージできるところが、ブラッグの式のなじみやすい点であるといえる。ただし、反射といっても、任意の角でなく、前記の式で規定された特定の方向にのみ反射することになる。

試料が一つの結晶であると、観測される回折線はブラッグの式を満足する特定の格子面からのものとなる。したがって、いろいろな格子面からの回折線を観測するには結晶を動かすなどの工夫をする必要がある。一方、ここで扱う X 線粉末回折法では、非常に小さい結晶が沢山集まった粉末試料を用いる。この場合、結晶粒子の数が充分多いので、ブラッグの回折条件を満足する格子面は任意の向きに存在することになり、結晶を動かすことなく特定の面間隔 d に対して、ブラッグ角 θ のすべての格子面についての回折線を得ることが出来る²⁴⁾。XRD は X 線源、コリメーター、ゴニオメーター、検出器から構成されており、Fig. 6 に示す。

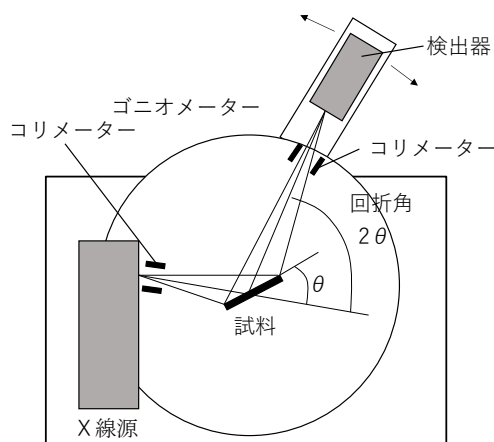


Fig. 2-3 X 線回折装置 (概要図)

2-1-3-1 X 線

X 線を用いた分析法を説明する前に、基礎となる X 線の性質について説明する。

X 線は 0.01~10 nm 程度の短い波長を有する電磁波である。これをエネルギーに換算すると約 0.1~100 keV の高エネルギーであり、その波長が短くなるほど物質に対する透過性能は大きくなる。X 線は長波長側で遠紫外線、短波長側でガンマ線と接している。

X 線を物質に照射すると散乱や吸収あるいは透過といった現象が観測される。X 線の散乱は干渉を生じさせて回折現象を示したり、X 線の吸収は別の波長の X 線 (蛍光 X 線) の発生を引き起こしたりする。このような X 線の特徴を利用した様々な分析法が開発されている。X 線を励起源として用いる分析法としては X 線回折法、蛍光 X 線法及び X 線吸収法がある。本研究で使用したのは X 線回折法を用いた装置である。

X 線が物質に当たると、物質中の電子によって散乱を生じる。そのうちトムソン散乱では、散乱波の波長は入射した X 線の波長と同じであり、互いに干渉しあって回折現象を生じる。X 線回折法は X 線の回折現象を利用して行う分析法のことで、X 線の回折像が物質の構造と密接な関係を有することを利用して単結晶の構造決定を行うことができる。また、本研究で使用した装置 (粉末 X 線回折装置) に使われる粉末 X 線回折法は比較的少量の試料を用いて非破壊的な分析を行えることから物質の定性 (同定) や定量分析に広く利用されている。

2-1-3-2 X 線の発生

X 線の発生には X 線管球 (Fig. 2-1) が用いられる。陰極のタングステンフィラメントから放出された熱電子は対陰極 (陽極) に向かって加速されながら衝突することで X 線が発生する。対陰極の金属には通常 Cu, Mo, Co, Fe, Cr が使用されるが、本研究で使用した装置では Cu が使われている。発生した X 線は連続的な波長分布を持つ連続 X 線と対陰極に用いた金属に固有な波長に現れる強い固有 X 線、すなわち特性 X 線に分けられる (Fig. 2-2)。

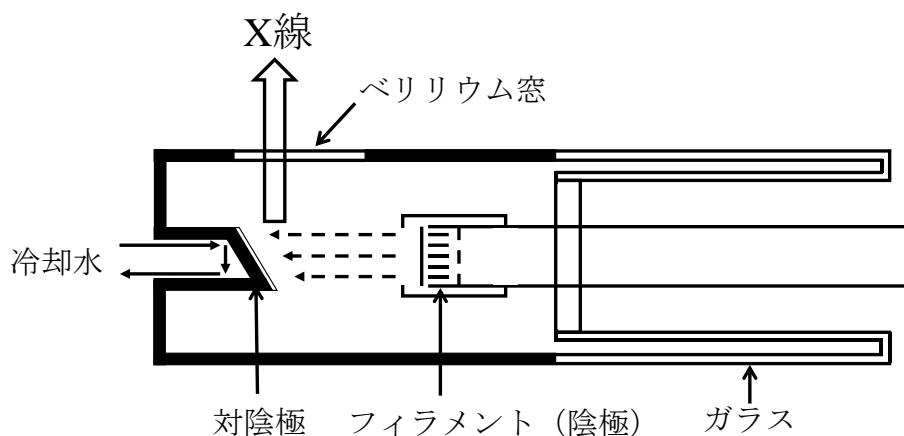


Fig. 2-4 X線管球の構造

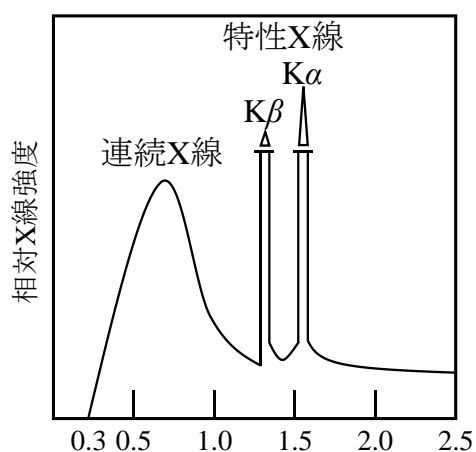


Fig. 2-5 X線のスペクトル分布

フィラメントから派生した熱電子が対陰極と衝突した場合、その運動エネルギーが金属原子の内殻軌道電子と核との結合エネルギー以上であれば、軌道電子がより外側の軌道に励起され、空の軌道が生じる。そこへ、よりエネルギーレベルの高い外殻から電子が遷移することにより、その遷移エネルギーに相当する X 線が発生する。このようにして発生するのが特性 X 線であり、その波長は対陰極に用いる金属に固有となる。

特性 X 線は Fig. 2-3 に示すような線スペクトルであり、放射される X 線の系列は空軌道の種類により、それぞれ K 系列、L 系列、M 系列などと呼ばれる。また、空位の K 殻への電子遷移により生じる特性 X 線のうち、L 殻からのものを $K\alpha$ 線、M 殻からのものを $K\beta$ 線

などという、L 殻にはさらに 3 つの異なるエネルギー準位があるが、このうちの 1 つからの遷移は禁制なので、 $K\alpha$ 線は $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ の二重線からなる。X 線回折に用いられるのは通常 $K\alpha$ 線で、 $K\beta$ 線はフィルターを用いて除去される。

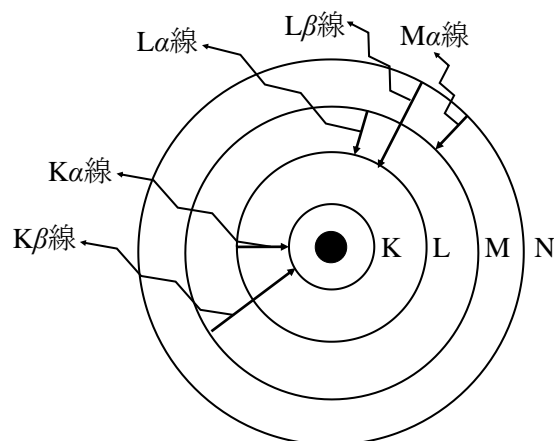


Fig. 2-6 特性 X 線の発生機構

2-1-3-3 X 線の回折

結晶中の原子の周期的配列による空間格子の間隔は $0.1 \sim 1.0 \text{ nm}$ 程度であり波長がそれと同等かそれ以下の X 線が結晶内に入射すると、各原子からの散乱 X 線が互いに干渉して回折現象を示す。ある結晶の格子面に θ の角度で単色 X 線を照射したとすると (Fig. 2-4) このときの散乱波が同一平面に到達するまでの進路の差は、各面で $2d\sin\theta$ として与えられる。ここで $2d\sin\theta$ が X 線の波長の整数倍 $n\lambda$ と一致すれば、散乱波の位相は一致するので強め合うことになる。すなわち、用いた X 線波長と入射角の間に

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (\text{式 2-1})$$

の関係が成り立つときに強い解説が生じる。この式はブラッグの条件と呼ばれ、 λ は入射 X 線の波長、 θ はブラッグ角 (2θ は散乱角)、 n は反射時数を意味し、 d は行使面間隔で物質に固有の値をとる。

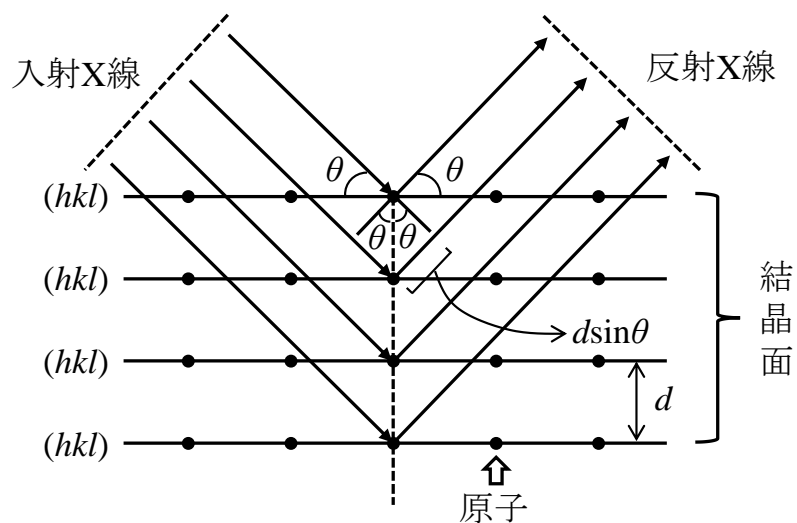


Fig. 2-7 X線の回折

2-1-3-4 粉末 X 線回折装置の原理

結晶の X 線回折に用いられる装置の原理図を Fig. 2-5 に示す。試料が粉末結晶である場合、これらの結晶は入射 X 線の方に対してあらゆる角度に並んでいるので、リング状の回折パターンとなる。本研究で用いた装置は 2 軸方向 ($2\theta, \omega$) の回転のみで足りる。試料の角度が θ (または ω) 回転すればカウンターを 2θ 回転させることによりブラッグの条件を満足させる焦点円上を動くように設計されている。

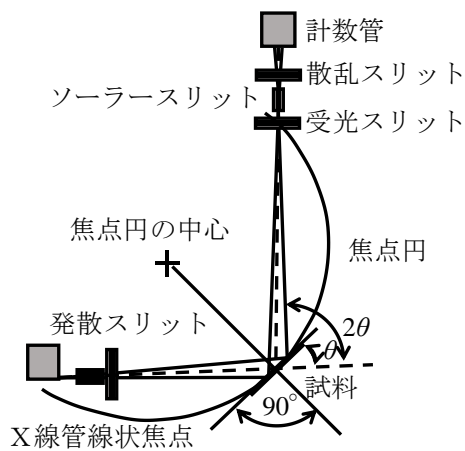


Fig. 2-8 粉末 X 線回折系の原理図

2-1-4 比表面積・細孔分布測定装置

比表面積を測定するための手法は、透過法と気体吸着法に大別されるが、本研究で使用した装置は気体吸着法による測定を行うものである。

気体吸着法は、粉体粒子より十分小さく、かつ大きさが既知の小球を粒子の表面に隙間なく並べてその個数を数え、小球一個が占める六角形の面積を乗じることで比表面積を求める手法である。この小球としては通常、窒素等の気体分子が用いられる。これを表面に隙間なく並べるために吸着現象を利用するが、吸着現象の詳細は 1-4 を参照されたい。

粉体試料に対する気体分子の吸着現象には、物理的引力によるものを物理吸着、化学的引力によるものを化学吸着と呼ぶが、比表面積測定には通常物理吸着を用いる。また、本研究で使用した装置は液体窒素の液面を維持することによりフリースペースを一定に保つ方式ではなく、サンプルの入った試料管と同型の空の試料管内にガスを封入し、液面変化に対する圧力変化の情報を元に吸着量測定点ごとのフリースペースを実測することで正確な測定を可能とするフリースペース連続測定方式 (Advanced Free Space Measurement : AFSM 方式) を採択している。これによって得られた吸着等温線を解析ソフトウェアに掛けることで比表面積や細孔分布を取得する⁴⁶⁾。

2-1-4-1 比表面積の測定法

比表面積の測定法には、大きく「透過法」と「気体吸着法」がある。透過法は、粉体の充填層に流体 (水、空気等) を流す時、粉体粒子が細かいほど流れにくくなります。粉体の粒子の粒径と流体の透過性との間には相関がある。この関係から粉体の比表面積を求めようとするのが透過法である。気体吸着法は、粉体粒子より十分小さく、かつ大きさが既知の小球を粒子の表面に隙間なく並べてその個数を数え、小球一個が占める六角形の面積を乗じてやれば比表面積が求められる。通常この小球として、窒素などの気体分子が用いられ、これを試料表面に隙間なくならべるために、吸着という現象が利用される。固体 (粉体) に対する気体分子の吸着現象には、物理的引力によるものを物理吸着と言い、化学的引力によるものを化学吸着と言う。表面積測定には通常物理吸着が用いられる。物理吸着には、(3) 容量法、(4) 重量法および (5) 流動法がある^{25,26)}。

本研究で使用した比表面積測定装置は測定原理に、定容量ガス吸着法+AFSM™(フリース

ペース連続測定) である。定容量式は、吸着前後のガス分子数の変化から吸着量を求めるもので理想気体の状態方程式を利用し、一定容積内の圧力変化を検出する方式である²⁵⁾。

2-1-4-2 BET 法

比表面積値は BET 式に基づいて求めた。BET 式は相対圧 P/P_0 を x 、その時の吸着量を V_a 、単分子層吸着量を V_m とすると以下のように書くことができる。

$$\frac{x}{V_a(1-x)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)x}{V_m C} \quad \text{但し、} C \propto \exp\left(\frac{Q_1 - Q_L}{RT}\right) \quad (\text{式 2-2})$$

C : 吸着パラメーター, Q_1 : 吸着第 1 層の吸着熱, Q_L : 吸着ガスの凝縮熱 = 第 2 層~の吸着熱
実際の吸着等温線から x と V_a を得て、横軸に x 、縦軸に $x/V_a (1-x)$ をとしてプロットすれば、勾配が $(C-1)/V_m C$ 、切片が $1/V_m C$ の直線を得ることができ、ここから V_m と C を決定できる。このグラフの事を BET プロットと呼ぶ。 V_m が分かれば、これに気体窒素分子の分子占有断面積 (0.162 nm^2) を乗じれば比表面積 $S (\text{m}^2/\text{g})$ が計算できる。

2-1-4-3 t 法

試料の外表面積値や細孔容積を算出するために t 法を用いた。

0.354 nm という数字は窒素分子が吸着剤表面に六方最密充填していると仮定した場合の単分子層の厚みであり、実際の窒素分子の直径よりも小さくなっている。以下の式を用いて吸着等温線の縦軸 (吸着量) を吸着層の厚みに変換すると標準 t 曲線が得られる。

$$t = \frac{V_a}{V_m} \times 0.354 [\text{nm}] \quad (\text{式 2-3})$$

t -プロットは標準等温線と任意の等温線を比較する方法である。標準等温線は、相対圧と吸着層の厚みの関係を表すので、これを用いて、解析しようとする等温線の横軸を相対圧から吸着層の厚みに変換する。本研究では MOFs や MOFs 由来の材料を主に取り扱うが、こ

これらの材料の等温線から得られる t プロットは、原点を通る傾きが大きい直線と傾きの緩やかな直線の2直線からなる場合が多い。このような場合、吸着剤は均一なサイズのマイクロ孔を持っており初期の段階では、マイクロ孔への吸着のために吸着量は大きく増加するが、吸着層の厚みはあまり増えないため、原点を通る直線の傾きは大きくなる。マイクロ孔への吸着が完了すると、外部表面への吸着のみとなるので直線の傾きは小さくなる。このとき、原点を通る直線 L_1 の傾きに対して (式 2-3) に適用して全表面積を求めることができる。同様に緩やかな L_2 の傾きから外表面積を求めることができる。

2-1-4-4 BJH 法・MP 法

すべての細孔の容積の総和を全細孔容積というが、BJH 法や MP 法における全細孔容積は細孔径分布を行った範囲の細孔が対象となる。細孔形状も計算手法に大きく関わってくるが、BJH 法の場合は、細孔形状が円筒形であるという過程に基づいている。つまり1回の吸着等温線測定から複数種類の全細孔容積が計算できることになる。

細孔構造についても様々な表現方法があるが、その中の一つに平均細孔直径がある。これは、ある種の代表径を意味し、比表面積と全細孔容積から計算できる。この代表径はすべての細孔を1つの円筒形細孔と考える。円筒なので体積 $V = \pi D^2 H / 4$ 、側面積 $A = \pi D H$ となるこの2つの式から円筒の高さ H を消去すると円筒の底面積 (=細孔直径) $D = 4V/A$ となるので、細孔直径を求めることができる。

2-1-5 粒度分布系

粒子の特性評価の一つとして粒度分布計を用いた粒径の測定を行った。粒子の測定には、幅広い工業用粒子特性評価技術が使用でき、それぞれに相対的な利点と制約が存在する。手法としてはレーザー回折法、動的光散乱法、電気泳動光散乱法などが存在する。その中でも本研究で使用する MOFs やそれに由来する炭素材料の大きさ、測定の素早さや再現性により、レーザー回折法による粒度測定を行った。

2-1-5-1 レーザー回折法の原理

レーザー回折法では分散された粒子試料をレーザー光が通過する際に散乱する光の強度の角度変化を測定することで粒度分布を測定する手法である。下図 (Fig. 2-9) に示すように、大きな粒子の場合、レーザー光に対して小さい角度で光が散乱し、小さい粒子の場合は大きな角度で光が散乱する。その後、角度散乱光強度データを解析し、光散乱の Mie 理論を使用して散乱パターンを作り出している粒径を計算する。

Mie 理論は分散媒と測定対象の試料の両方の光学特性 (屈折率と虚数成分) の特性値を必要とする。分散媒の光学特性は公開されているデータを参照にしている。一方で試料の光学特性は未知であるため、モデル化されたデータと実際のデータとの合致性に基づいて理論的に推測し、その再現性が高いことを想定して調べている。

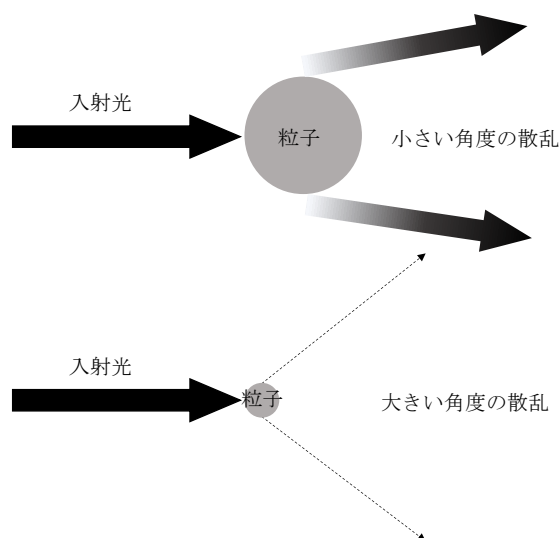


Fig. 2-9 大小の粒子からの光散乱

2-1-6 紫外可視分光光度計

2-1-6-1 吸光光度分析

吸光光度分析とは、試料物質の励起状態への電子遷移に基づく光（可視光・紫外光）を吸収する現象を利用する方法である。物質の濃度と吸光度には直線関係があるので定性・定量分析が可能である。物質による紫外・可視光の吸収は、その分子の基底状態にある電子が光エネルギーを吸収して励起状態に遷移することによって起こる。その吸収の強さは波長によって異なり、吸収スペクトルは物質に特有のものである。これによって物質を分析することを可視・紫外吸収スペクトル法（吸光光度法）という。

2-1-6-2 吸光光度法

吸光光度法は、試料物質の溶液に光（通常は波長 800 ~ 200 nm）を当ててその吸収スペクトルを測定し、吸収強度より試料物質の定量を、吸収極大の位置及び形より定性分析を行うものである。ここでは光の吸収を取り扱うための用語及び定量法として成り立つ理論的背景について少し触れる。

物質溶液をある波長の単色光が通過するとき（Fig. 2-11）、入射光の強さ（ I_0 ）に対する透過光の強さ（ I ）の割合を透過度（ I/I_0 ）という。またその透過度を百分率で示したものを透過率（ T ）という。

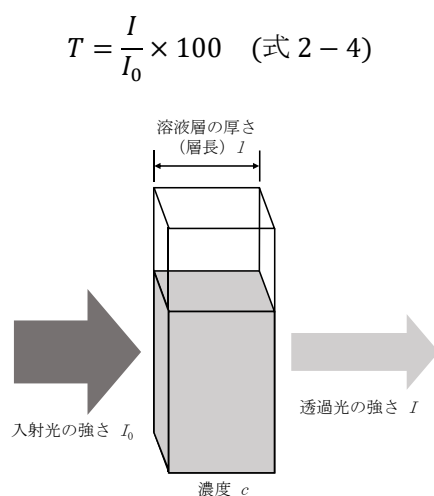


Fig. 2-10 吸光度測定の実験装置

透過度の逆数の常用対数は吸光度 (A) といい、物質濃度と光の吸収を関係づけるときに重要な指標を与える。この吸光度は光学密度と呼ばれることもある。

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (\text{式 2-5})$$

光が通る道筋に存在する物質が吸収する光のエネルギーは分子の数に比例するので、吸光度 A は溶液の濃度 c 及び光路の長さ l に比例し、ランベルト・ベールの法則といわれる次式を与える。

$$A = kcl \quad (\text{式 2-6})$$

k は物質が溶けている溶媒、共存物質、pH、濃度などによって影響を受けることもあるが、一定条件のもとでは物質によって定まる定数となる。

2-7-3 装置の概要

本研究で用いた装置は Si フォトダイオードアレーを側光部に持つダブルビーム方式 (光源から放射された光を 2 方向に分割した後に、それぞれを測定試料と対照試料に通過させる方法) である。模式図を Fig. 2-12 に示す。

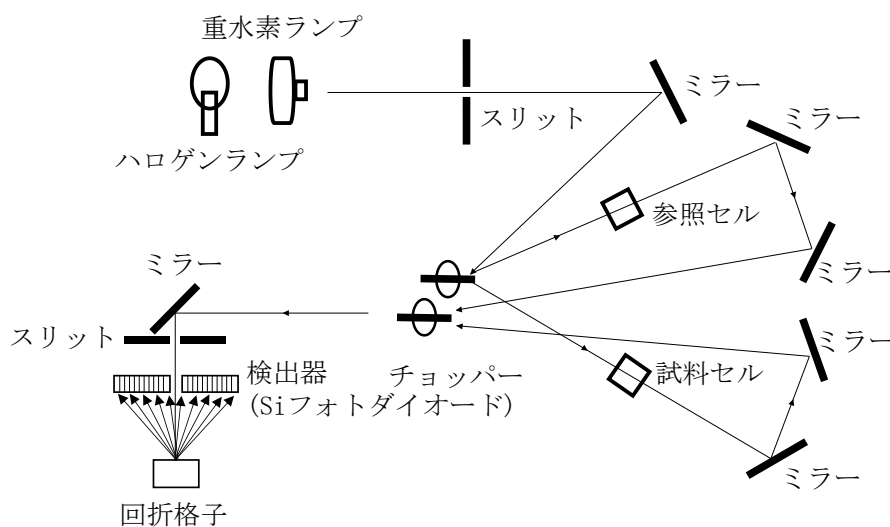


Fig. 2-11 フォトダイオードアレーを側光部にもつダブルビーム方式の基本構造

2-1-7 ゼータ電位測定装置

ゼータ電位とは、一般的に溶液中の微粒子の表面電位（表面電荷）のように理解させるが正確には、溶液中の微粒子の周りに形成する電気二重層中の液体流動が起こり始めるすべり面の電位として定義される。これがゼロに近づくと、微粒子の相互の反発力は弱まりやがて凝集する。すべり面とは微粒子の周りに形成するイオン固定相とその外側のイオン拡散層との間に存在すると便宜的に定義された境界の事で、固定相の外側からイオンを含む液体流動が起こることから、この概念的な境界の事をすべり面と呼んでいる (Fig. 2-10)。

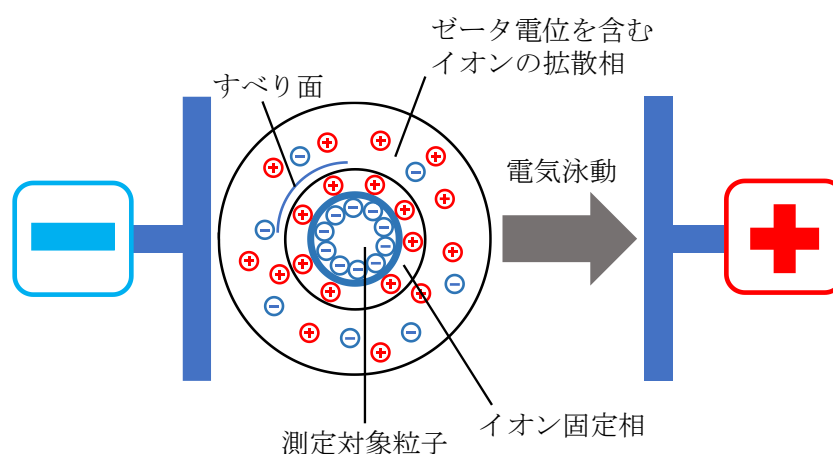


Fig. 2-12 溶液中に分散した粒子と周囲のイオン群

液中に分散した微粒子は多くの場合、それ自体のイオン性等により正又は負に帯電している。それらの微粒子は、表面電荷を中和する量の反対符号の電荷で囲まれ、固定層と拡散層から成る電気二重層を形成している。つまり、溶液中の粒子はそれぞれ反対電荷のイオン固定層に囲まれ、その外側には様々な対電荷によって構成されるイオン拡散層が存在し、全体としては電氣的に中性となっている。微粒子の混在するコロイド溶液の左右に正負の電圧を加えると、微粒子の周りにある対電荷のうちの流体的可動性の拡散層電荷は、液体と共に電極に引き寄せらる。これによって生じる液体の流れの事を、電気浸透流といい、結果としてこの電気浸透流は、粒子自体が電極に引き寄せられる方向とは逆の方向に流れることになる。この微粒子表面で発生する電気浸透流の影響を受けながら、粒子が電極に引き寄せられる運動のことを電気泳動と呼び、この粒子の電気泳動速度からゼータ電位を算出する。

2-1-8 電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM)

FE-SEM は汎用 SEM に比べて 1000 倍程度輝度が高く、SEM に使われるタングステンフィラメントではなく電解放出型電子銃が電子線源となっているため、電子線の径が小さく、空間分解能が極めて高いことにより、名のスケールで試料の表面を観察するのに適している。また、低加速電圧でも十分なコントラストが得られるため、導電性の低い試料や熱に弱い試料の観察にも適している。

試料に電子銃から放出される電子ビームが照射されると、電子は原子の相互作用を受けながら散乱し、二次電子・反射電子・特性X線などが放出され最終的にエネルギーを失って試料が厚い場合には試料内部で止まる。それぞれの量子発生深さは、電子ビームの強さ (加速電圧) や試料の構成元素に依存し、加速電圧が高いほど、また構成元素が軽いほど発生深さは深くなる。例えば 15 kV で加速された電子が炭素試料に入射した場合、電子は約 3 μm 直径程度散乱するが、金試料だと訳 0.6 μm 直径程度と散乱領域が狭くなる。

FE-SEM の装置概略図を Fig. 2-8 に示す。電子は非常に軽いため空気の分子で阻害されないように装置内部は真空中に保たれている。加速された電子線は試料表面を走査し、そこから得られた二次電子または反射電子を検出して像にする。二次電子のエネルギーは数十 eV 以下と小さく、発生のはやすさは表面形状に依存するため、試料形状を細かく観察でき、二次電子発生量の差が白黒のコントラストになる。

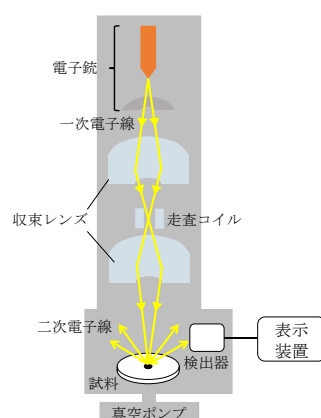


Fig. 2-13 FE-SEM の装置概略図

2-1-9 熱重量測定 (Thermogravimetry, TGA)

はじめに、熱分析法とは物質の温度を一定の速度で変化させたり、あるいは一定の温度に保持したときに起こる物理的性質を温度または時間の関数として測定する分析法である。

熱重量測定は、試料の温度を上げたとき、あるいは一定の高温に保った時に生じる重量変化を、試料の温度または時間に対して熱天秤により連続的に検出記録するものである。得られる減量曲線 (TG 曲線) から試料の熱的性質を検討することができる。TG 曲線は結晶水の脱離や気体の発生に伴う化学変化などで階段状に変化するが、この変化を明瞭にするために、温度に関して一次微分をとった微分熱重量測定 (differential thermogravimetry, DTG) もよく用いられる。本研究で用いた熱重量測定装置はこれを採用している。TG 測定では残存物の重量だけであるので、重量減少が何によるかは示差熱分析により調べねばならない。

前述するように TG 分析には試料の重量測定が非常に重要になる。本研究で用いた装置の重量検出器にはロバーバル機構が用いられている。ロバーバル機構は通常の天秤とは異なり、天びんの受皿のどこに試料を置いても同じ測定結果となる機構の事である。加熱による融解や膨張などによって試料の重心が変化しても測定結果に影響がないという特徴がある。ロバーバル機構の詳細についてはここでは触れないものとする。

2-1-9-1 示差熱分析

DTA は試料の熱的挙動を温度変化として検出する方法で試料の吸熱並びに発熱現象や化学反応が確認できる。

試料と基準物質 (アルミナ) を同時に同じ条件で加熱または冷却した場合、試料が熱的安定である間の温度差は一定であるが、試料になんらかの熱変化 (例えば融解) が起こると、外部から供給される熱エネルギーは相転移に消費されるので温度上昇に停滞が起こる。変化が終了すると周囲温度との間に大きな温度差が生じたことになるので、多量の熱エネルギーが流入し急激に温度が上昇して元の状態に戻り、再び安定した昇温を始める。そこで両者の温度差 ΔT を検出し増幅すれば吸熱を DTA 曲線上でピークとして記録できる。

前述したように DTA の測定には試料物質と基準物質の温度測定が非常に重要である。本研究で用いた装置では温度センサーである熱電対による測定を行っている。

第3章 実験方法

3-1 使用試薬

- ・ ペルフルオロオクタンスルホン酸 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{KO}_3\text{S}$: 和光純薬, 純度 95 %, 試験・研究用
- ・ ペルフルオロブタンスルホン酸 $\text{C}_4\text{HF}_9\text{O}_3\text{S}$: 和光純薬, 純度 100 %, 試験・研究用
- ・ ペルフルオロデカン酸 $\text{C}_{10}\text{HF}_{19}\text{O}_2$: 和光純薬, 純度 100 %, 試験・研究用
- ・ ペルフルオロオクタン酸 $\text{C}_8\text{HF}_{15}\text{O}_2$: 和光純薬, 純度 100 %, 試験・研究用
- ・ アセトニトリル $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$: SIGMA-ALDRICH, 高速液体クロマトグラフィー用
- ・ 酢酸アンモニウム $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{NH}_4$: 和光純薬, 試薬特級
- ・ メタノール CH_3OH : SIGMA-ALDRICH
- ・ エタノール $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$: SIGMA-ALDRICH
- ・ 2-プロパノール $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$: 和光純薬, 試薬特級
- ・ 蒸留水 H_2O : SIGMA-ALDRICH
- ・ 超純水
- ・ イオン交換水
- ・ 活性炭 浄水器用 / 上水用
- ・ 活性炭 (GM-130A)
- ・ ヤシ殻活性炭、石炭由来活性炭
- ・ ゼオライト JRC-Z-HY5.5 触媒学会, 参照触媒
- ・ ゼオライト HSZ-820NHA 触媒学会 参照触媒
- ・ 高比表面積マグネシア (HS-MgO) : 宇部マテリアルズ株式会社, 開発品
- ・ マグネシア-アルミナ複合体 ($\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$) : 宇部マテリアルズ株式会社, 開発品

3-2 使用器具

- ・ ガス置換電気炉 VF-300 : SK-MEDICAL
- ・ 超純水発生装置 MILLIPORE Direct-Q : 日本ミリポア
- ・ ドライ真空ポンプ GM-20D : AS ONE
- ・ ろ過ホルダー KP-47S : ADVANTEC

- ・ 恒温乾燥 DY400 : YAMATO
- ・ 真空乾燥機 AVO-310V : AS ONE
- ・ マグネチックスターラー CT-1AT : AS ONE
- ・ 定量送液ポンプ MP-1000 : EYELA
- ・ 電子天秤 PL-602-S : METTLER TOLEDO
- ・ 超純水発生装置 : 日本ミリポア, MILLIPORE Direct-Q
- ・ 分析天秤 : SHIMAZU, AP324X, AP224X
- ・ 電子天秤 : SHIMAZU, TX2202N
- ・ XRD : Rigaku, MiniFlex600
- ・ 比表面積測定装置 : Microtrac BEL, BELSORP-miniX
- ・ LC-MS : SHIMADZU, LCMS-50
- ・ ミニローテーター : AS ONE, ACR-100
- ・ テルモシリンジ (15 mL) : TERUMO
- ・ シリンジフィルター (Pore size 0.22 μ m, MCE, 25 mm) : Merck Millipore Ltd.
- ・ シリコンチューブ (3 \times 5 11M) : AS ONE
- ・ サンプラーバイアル : AS ONE, 1-388-01
- ・ メカニカルピペット (0.1-10, 20-200 μ L, 100-1000 μ L, 1-5 mL) : DLAB
- ・ 遠沈管 (15 mL)
- ・ ビーカー (50 mL, 100 mL, 300 mL, 500 mL, 1000 mL)

3-3 使用機器

- ・ 粉末 X 線回折装置 MiniFlex 600 : RIGAKU
- ・ フーリエ変換赤外分光光度計 FT/IR-4600ST : JASCO
- ・ 比表面積測定装置 BELSORP-miniX : MICROTRAC MRB
- ・ 熱分析測定装置 DTG-60H : SHIMAZU
- ・ 粒度分布測定装置 MASTERSIZER3000 : MALVERN

3-4 高比表面積マグネシアを吸着剤とした吸着実験

実験条件を以下に示す。

PFOS 吸着経時変化

PFOS 初期濃度 $C_0 = 100.0 \text{ mg/L}$

溶液量 $V = 10.0 \text{ mL}$

溶液温度 R.T.

吸着剤濃度 $w = 1000 \text{ mg/L}$

吸着時間 $t = 1 \text{ h}$

実験手順はまず、PFOS 溶液 10.0 g 加えた 15 mL の遠沈管をサンプリング回数分用意し、R.T(室温) で吸着開始から吸着平衡に達するまでの時間を 1 h としているので、その間の任意の時間で遠沈管を取り出し溶液をシリンジで吸い出し、シリンジフィルター (0.22 μm) で PFOS 溶液と吸着剤を分離しサンプリングを行った。それぞれ濃度の異なる、既知の PFOS 濃度の溶液を数個用意し、検量線を作成した。この検量線からサンプリングした溶液の PFOS 濃度を決定した。なお速度解析は擬一次、擬二次反応モデルを使用した。

性能比較として、市販の活性炭やゼオライトの吸着実験を行った。これらの吸着剤は吸着開始から 1h でサンプリングを行った。

PFOS 吸着等温線

実験条件を以下に示す。

PFOS 初期濃度 $C_0 = 0 - 1000 \text{ }\mu\text{g/L}$

溶液量 $V = 10.0 \text{ mL}$

溶液温度 $T = \text{R.T.}$

吸着剤濃度 $w = 10.0 \text{ mg/L}$

吸着時間 $t = 1 \text{ h}$

吸着等温線を得るには投入する吸着剤量を変える手法や液量を変える手法もあるが、本

研究では PFOS 初期濃度を変えることで吸着等温線を作成した。一つの吸着剤につき初期濃度の異なるいくつかの SMX 溶液を準備する以外の実験手順は吸着経時変化と同じである。なお、吸着等温線の解析では *Langmuir* 吸着モデルと *Freundlich* 吸着モデルを適用した。

PFOS 平衡吸着容量

実験条件を以下に示す。

PFOS 初期濃度 $C_0 = 100 \text{ mg/L}$

溶液量 $V = 10.0 \text{ mL}$

溶液温度 $T = \text{R.T.}$

吸着剤濃度 $w = 500 \text{ mg/L}$

吸着時間 $t = 1 \text{ h}$



Fig. 3-1 吸着実験の様子

3-5 耐水実験と pH 違いの PFOS 吸着実験

浸漬実験

水和させる材料として、マグネシア ($349 \text{ m}^2/\text{g}$)を用いて水和実験を行った。浸した水溶液は PFOS 水溶液 (PFOS 濃度 $C = 500 \text{ mg/L}$)で、水和時間は、 $t = 0, 1, 24, 72 \text{ h}$ 、溶液量 $V = 10 \text{ mL}$ 、溶液温度 $T = \text{R.T.}$ とした。吸着剤の沈殿を防ぐためローテーターを用いて攪拌させた。浸漬後のサンプルは減圧濾過器を用いて回収し、 373K の恒温乾燥機に一晩置くことで

乾燥させた。乾燥後、FT-IR (フーリエ変換赤外分光光度計)を用いて、材料評価を行った。

pH 違いの PFOS 溶液からの吸着

実験条件を以下に示す。

PFOS 初期濃度 $C_0 = 100 \text{ mg/L}$

溶液量 $V = 10.0 \text{ mL}$

溶液温度 $T = \text{R.T.}$

吸着剤濃度 $w = 5.0 \text{ mg/L}$

吸着時間 $t = 1 \text{ h}$

まず初期濃度 40 mg/L の PFOS 溶液を用意し、 1.0M の水酸化ナトリウム水溶液と 1.0M の塩酸を添加することで目的の pH に変更した。各 pH について吸着開始から 1 h でサンプリングを行った。他の実験手順は吸着経時変化と同じである。また、pH によって PFOS の吸収スペクトルに変化があったため、検量線は pH ごとに作成した。

3-6 吸着剤の再生実験

高比表面積マグネシアの再利用性を確認するために、PFOS 吸着後の再生実験を行った。PFOS 吸着は室温でビーカーを用いたバッチ式で行った。また吸着剤は実験前に 373 K で一晩真空乾燥させた。吸着実験の実験条件を以下に示す。高比表面積マグネシアの再利用性を確認するために、PFOS 吸着後の再生実験を行った。PFOS 吸着は室温でビーカーを用いたバッチ式で行った。吸着実験の実験条件を以下に示す。

PFOS 初期濃度 $C_0 = 100.0 \text{ mg/L}$

溶液量 $V = 10 \text{ mL}$

吸着剤量 $w = 500.0 \text{ mg/L}$

吸着時間 $t = 1 \text{ h}$

温度 $T = \text{R.T.}$

以上の条件で PFOS を吸着させたマグネシアを、メンブレンフィルター (0.1 μm) を用いて減圧濾過によって分離、回収した後 373 K の恒温乾燥機中で一晩乾燥させ、373 K の真空乾燥機に一晩おいた後、以下の様々な手法で再生を試みた。なお減圧濾過の際に出たろ液から PFOS 吸着量を算出した。

再生溶液の設定

以下の 6 種類の再生溶液を用意した：

- 水
- メタノール
- 水とメタノールの混合溶液（水：メタノール=1:1）
- 水+NaCl
- メタノール+NaCl
- 水とメタノール+NaCl の混合溶液（水：メタノール=1:1）

○再生処理

PFOS を吸着した後の吸着剤を各再生溶液に投入し、再生処理を実施した。

○溶液除去

再生処理後、吸着剤をチューブで分離し、上澄み溶液を除去した。

○乾燥処理

上澄み除去後の吸着剤を 100°C で乾燥し、再利用可能な吸着剤として再調整した。

3-7 実排水を想定した溶液からの吸着特性評価

実際には PFOS は下水中や環境水中にそのほかの様々な物質と混ざり合った状態で存在するため、実排水を想定した溶液からの PFOS 吸着実験を行った。Table 3-1 に実排水想定 of 各溶存物質の濃度を示す。実排水の各溶存物質の濃度は既報¹⁾を参考にした。調整方法は PFOS 濃度が 500 $\mu\text{g/L}$ の溶液を 1 L 用意し、そこに炭酸水素ナトリウム 4.06 g, 塩化カリウム 0.12 g, 塩化カルシウム 0.22 g, 塩化マグネシウム六水和物 0.45 g, 塩化リチウム 0.05 g, 塩化ナ

トリウム 5.82 g を溶解させた ⁴⁶⁾。

実験手順は 3-6 吸着経時変化と同じである。Table 3-1 に実排水想定 of 各溶存物質の濃度を示す。

実験条件を以下に示す。

吸着剤 = マグネシア (349 m²/g), マグネシア 50% (MgO : Al₂O₃ = 1 : 1)

PFOS 初期濃度 $C_0 = 500.0 \mu\text{g/L}$

溶液量 $V = 10.0 \text{ mL}$

溶液温度 $T = \text{R.T.}$

吸着剤濃度 $w = 1000.0 \text{ mg/L}$

吸着時間 $t = 1 \text{ h}$

Table 3-1 実排水想定溶液の各溶存物質の濃度

化合物	濃度 (mol/L)
NaHCO ₃	0.0202
KCl	0.0016
CaCl ₂	0.0020
MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.0033
LiCl	0.0012
NaCl	0.0999

3-8 連続式での流通式実験

吸着剤に活性炭 (GM-130A)、マグネシア-アルミナ混合材 (MgO : Al₂O₃ = 1 : 1) の 2 種を用いて、PFOS 流通式実験を行った。流通式実験の方法としては、室町ケミカル社製 ムロマックミニカラムを用い、吸着剤をカラム内に充填させる。そして、実験前の体積を揃える為に純水を 30 min.かけて通水させ、吸着剤間のかさ張りをなくす。その後、再び吸着剤をカラ

ム内に投入し、吸着剤容積を調節する。また純粋で通水する。そして PFOS 溶液をカラム内に流通させ、出口の濃度を任意の時間ごとにビーカーで分取し算出した。実験条件を以下に示す。

実験条件：

初期濃度 $C_0 = 500 \mu\text{g/L}$

空間速度 $SV = 0.5 (1/\text{min.})$

環境温度 $T = \text{室温}$

吸着剤量 $w = 3 \text{ cm}^3$ ※実験前の体積を揃えた

3-9 様々な PFAS に対する吸着性能評価

吸着条件は以下に示す。

PFOS 初期濃度 $C_0 = 100.0 \text{ mg/L}$

溶液量 $V = 10 \text{ mL}$

吸着剤量 $w = 500.0 \text{ mg/L}$

吸着時間 $t = 24 \text{ h}$

温度 $T = \text{R.T.}$

第4章 結果と考察

4-1 高比表面積マグネシアの特性評価

試料の N_2 吸着等温線を Fig. 4-3 (左) に、またその N_2 吸着等温線から BJH 法によって解析した細孔径分布を Fig. 4-3 (右) に示す。さらにこの等温線から算出した BET 比表面積およびミクロ孔容積を Table 1 に示す。すべての N_2 吸着等温線が P/P_0 が 0 付近で立ち上がりを見せ、 P/P_0 が上がるにつれて膨らみがあることから提供された試料がミクロ孔 (2 nm 以下の細孔) とメソ孔 (2 ~ 50 nm の細孔) をどちらも有する多孔性材料であることが確認できた。また、BET 比表面積およびミクロ孔容積も十分な値を示したことから高結晶性の高比表面積マグネシアである判断し、水質浄化剤としての PFAS 吸着特性を評価した。



Fig.4-1 マグネシアの形態

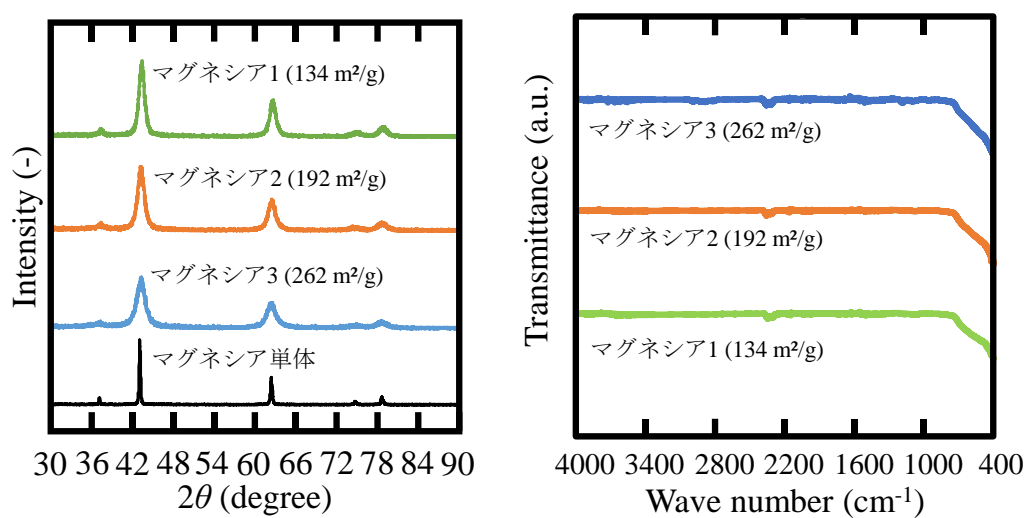


Fig. 4-2 XRD 回折パターン (左) と IR スペクトル (右)

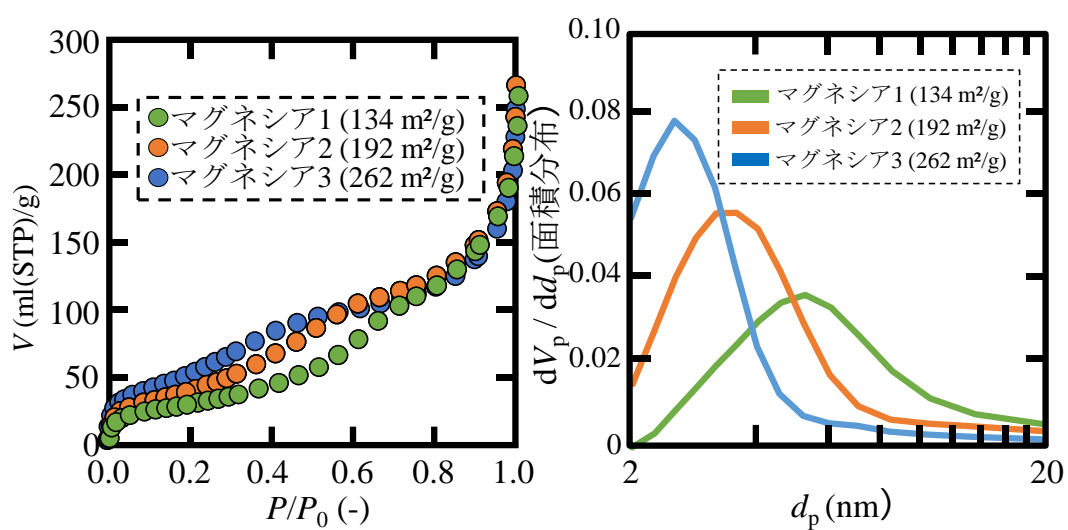


Fig. 4-3 窒素吸着等温線 (左) と細孔径分布 (右)

Table. 4-1 BET 比表面積と細孔容積

Sample	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	$V_{\text{micro}}(\text{m}^3/\text{g})$
マグネシア1	134	0.0272
マグネシア2	192	0.0303
マグネシア3	262	0.0484

4-1-1 高比表面積マグネシアの経時変化と速度解析

高比表面積マグネシアに対する吸着メカニズムを解明するために、Fig. 4-4 の吸着量経時変化を擬一次反応モデルと擬二次反応モデルに適用した。それぞれの式を以下に示す。

$$\text{擬一次反応モデル } \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

$$\text{擬二次反応モデル } t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e$$

q_t と q_e はそれぞれ任意の時間と平衡状態における吸着量、 k_1 と k_2 は擬一次反応と擬二次反応における反応速度定数である。高い等電点をもつマグネシア ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 12.1\text{-}12.7$) は PFOS 水溶液中 ($\text{pH} = 6.0$) では正に帯電しており、一方の PFOS は pK_a 値が低いため、PFOS が解離しやすい^{2, 3)}。よって、PFOS とマグネシア間での静電相互作用が有効に発揮していると考えられる。よって短時間での迅速な吸着が行われていると判断できる。Fig. 4-5 に擬一次反応プロット (左)、擬二次反応プロット (右) を示す。擬二次反応モデルに良く適合することから、吸着工程が律速段階であると推察される。これは吸着質と吸着剤が理想的な速度で吸着していることを示唆している。以上のことから、高い比表面積をもつマグネシアは、PFOS 吸着剤として高いポテンシャルを有することが明らかとなった。速度解析パラメーターと相関係数を Table 4-2 に示す。PFOS に対する吸着挙動とマグネシアの PFOS に対する吸着挙動は擬二次反応モデルによく適合した。吸着に多孔性材料を用いた場合、擬二次反応モデルに適合すると細孔内拡散の影響が無視できるほど小さく、理想的な吸着速度を発揮できているといえる。つまり、マグネシアは PFOS に対して理想的な吸着速度を発揮できていることが確認できた⁴⁷⁻⁴⁸⁾。

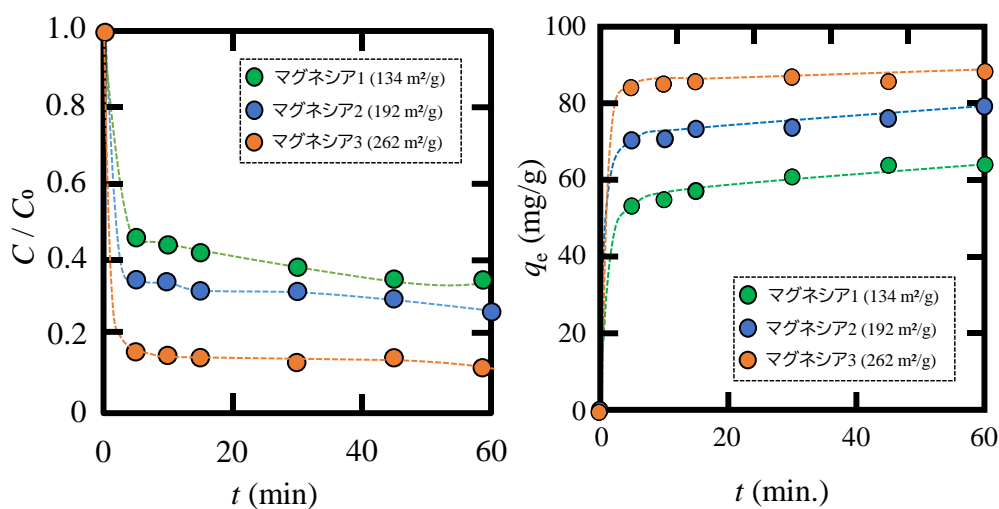


Fig.4-4 PFOS 濃度経時変化 (左) と PFOS 吸着容量変化 (右)
 $(V = 10 \text{ mL}, C_0 = 100 \text{ mg/L}, T = \text{R.T.}, w = 1000 \text{ mg/L}, t = 24 \text{ h})$

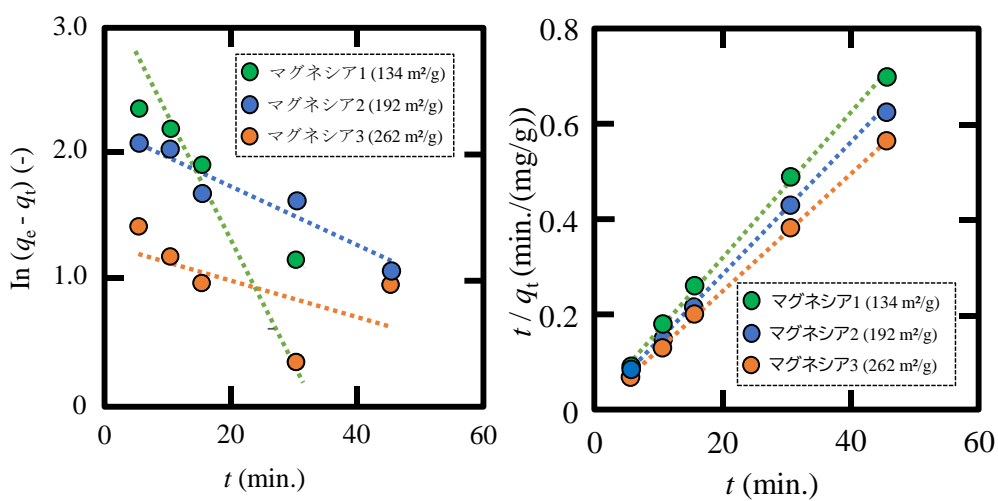


Fig. 4-5 擬一次反応モデルプロット (左) と擬二次反応モデルプロット (右)
 $(V = 10 \text{ mL}, C_0 = 100 \text{ mg/L}, T = \text{R.T.}, w = 1000 \text{ mg/L}, t = 24 \text{ h})$

Table. 4-2 速度解析パラメータ

Adsorbents	$k_1 (\text{min.}^{-1})$	R^2	$k_2 (\text{g}(\text{min} \cdot \text{mg})^{-1})$	R^2
マグネシア1 (134 m²/g)	0.1004	0.8887	0.0083	0.9988
マグネシア2 (192 m²/g)	0.0240	0.9201	0.0197	0.9985
マグネシア3 (262 m²/g)	0.0146	0.3502	0.0189	0.9996

4-1-1-1 吸着剤濃度違いでの吸着容量比較

Fig. 4-6 より、吸着剤濃度を上げるに従い、PFOS 吸着除去率は上昇することを明らかにした。また平衡吸着は、吸着剤量 $w = 500 \text{ mg/L}$ の際に達した。よって、吸着剤量 $w = 500 \text{ mg/L}$ の時、吸着サイトと PFOS が全て反応し吸着平衡に達していると考察した。

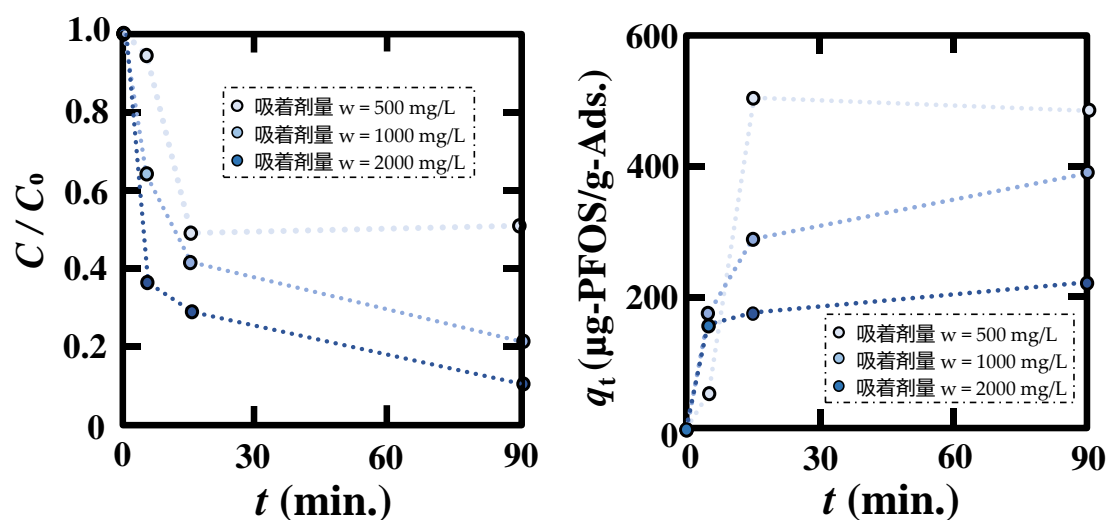


Fig. 4-6 マグネシア 3 を用いた吸着剤量に対する PFOS 経時比較

($V = 10 \text{ mL}$, $C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $T = \text{R.T.}$, $w = 500 \text{ mg/L}$, $t = 24 \text{ h}$)

4-1-2 高比表面積マグネシアの平衡吸着容量

HS-MgO の比表面積違い、比較対象の活性炭複数種の PFOS 吸着容量比較 Fig. 4-7 にマグネシア ($134 \text{ m}^2/\text{g}$, $192 \text{ m}^2/\text{g}$, $262 \text{ m}^2/\text{g}$)、活性炭 2 種 (浄水器用, 上水用)、ゼオライト (FAU 型、MFI 型) の 7 種類 を吸着剤として用いた PFOS 吸着容量を示す。比表面積の増大に伴い、PFOS 吸着容量も上昇し正の相関がみられた。また、比表面積の大きい活性炭と比較し、HS-MgO は比表面積に依らず PFOS の吸着容量が大きかった。考察として、MgO は高い等電点で pH が 7~10 付近の水中下では正に帯電していることが起因し、陰イオンの PFOS と静電相互作用による吸着により PFOS 吸着容量が高いことが示唆された。

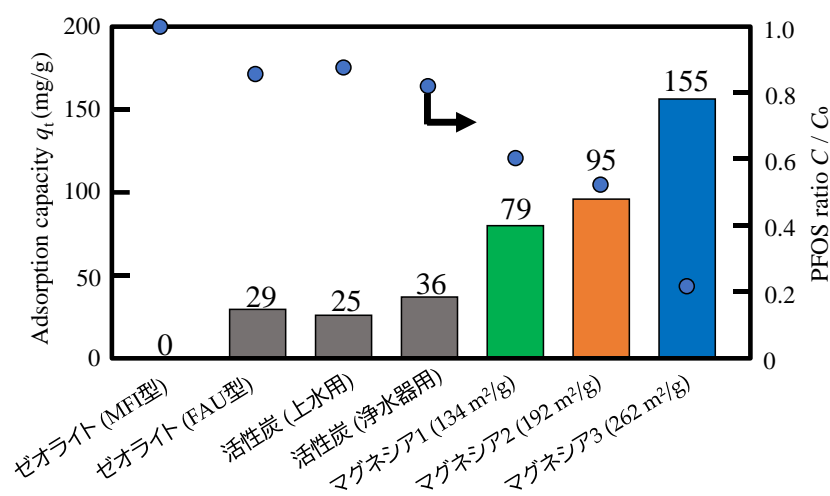


Fig. 4-7 PFOS 平衡吸着容量

4-1-2-1 各サンプルの PFBS の吸着容量

Fig. 4-8 に、各サンプルの吸着時間 10 min. 時点と 24 h 時点の PFBS 吸着容量を示す。PFBS 吸着容量は、陰イオン交換樹脂が最も高かった。(今回作成した検量線の最低濃度が $20 \mu\text{g/L}$ だったため、それ以下のピークは検出下限とみなした。) 粒子径の大きい活性炭や陰イオン交換樹脂、マグネシア-アルミナ混合材 (粒) で吸着容量が高く、10 min. よりも 24 h で吸着容量が増大している。短鎖の PFBS が細孔内でミセルを作っていることが考えられる⁴⁹⁾。

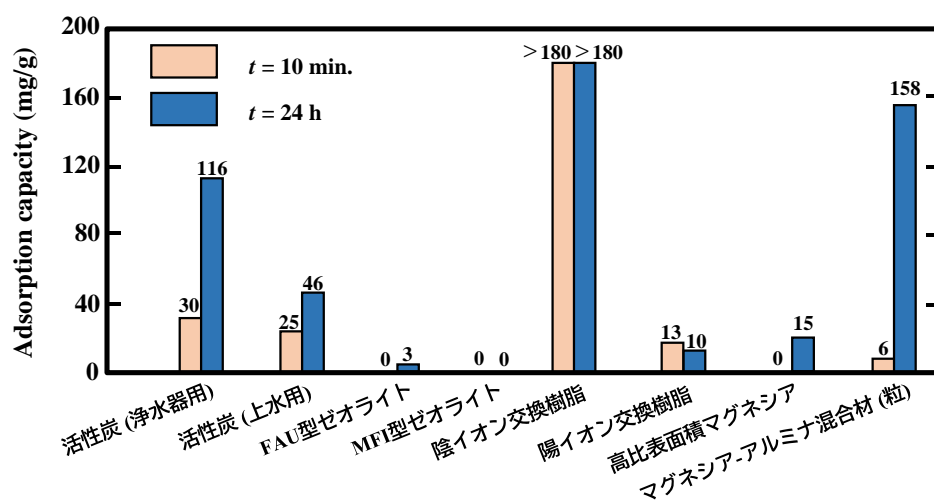


Fig. 4-8 PFBS の平衡吸着容量

($V = 10 \text{ mL}$, $C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $T = \text{R.T.}$, $w = 500 \text{ mg/L}$, $t = 10 \text{ min.}, 24 \text{ h}$)

4-1-2-2 様々な PFAS での平衡吸着容量

Fig. 4-9 にカルボン酸系鎖長違い PFAS 吸着容量の結果を示す。Fig. 4-10 にスルホン酸系鎖長違い PFAS 吸着容量結果を示す。Fig.1, 2 より、マグネシア、マグネシア-アルミナ混合材は「鎖長が長いほど吸着容量は大きく、鎖長が短いほど吸着容量は小さい」という一般論に合致した。静電相互作用と同時に疎水性相互作用が働くことにより、この傾向が掴めるのではないかと考察する。またスルホン酸系 PFAS の方がカルボン酸系 PFAS よりも吸着容量は大きな値を示した。これは、PFOS の方が PFOA よりも pKa 値が小さく、解離しやすいため、静電相互作用が良く発揮していることも考えられる⁴⁷⁻⁵²⁾。

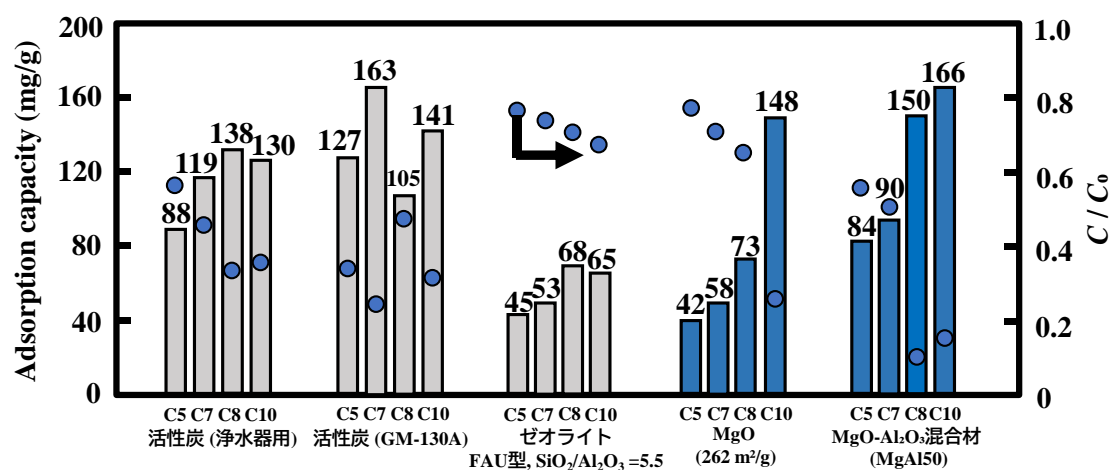


Fig. 4-9 各サンプルに対するカルボン酸系 PFAS 吸着容量

($V = 10 \text{ mL}$, $C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $T = \text{R.T.}$, $w = 500 \text{ mg/L}$, $t = 24 \text{ h}$)

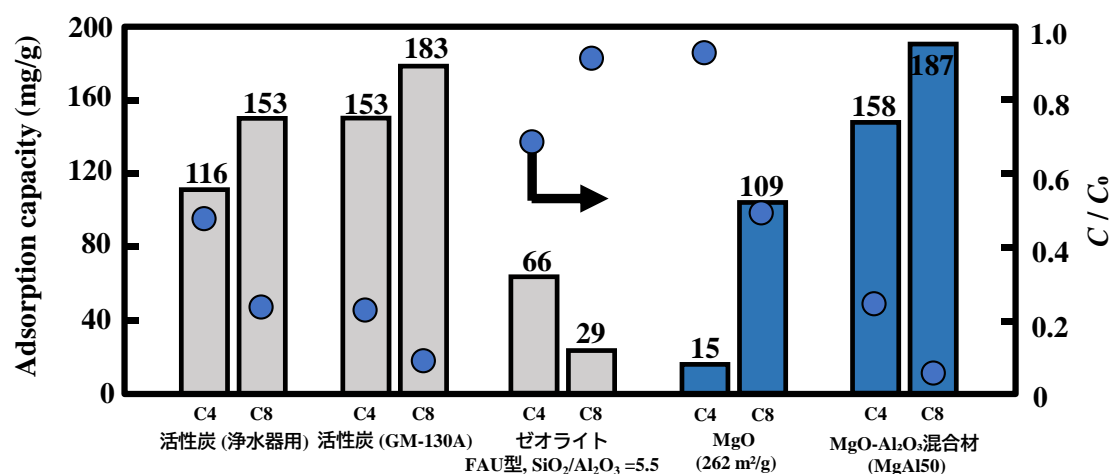


Fig. 4-10 各サンプルに対するスルホン酸系 PFAS 吸着容量

($V = 10 \text{ mL}$, $C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $T = \text{R.T.}$, $w = 500 \text{ mg/L}$, $t = 24 \text{ h}$)

4-1-3 温度による影響

Fig. 4-11 に各サンプルの温度ごとの吸着容量経時変化を示す。溶液温度が 278 K から 323 K に上昇するに従い、いずれの吸着剤も PFOS 吸着容量は増大する結果が確認できた。したがって、溶液温度が高いほど、PFOS 吸着に有効性が高いことが確認できた。この結果は、吸着プロセスにおける熱力学および動力学的な要因が重要な役割を果たしていることを示唆している。本考察では、得られた知見を基に、温度上昇が PFOS の吸着挙動に与える影響について多角的に分析を行う。PFOS の吸着容量が温度上昇によって増加したことから、本吸着プロセスはエンドサーマル（吸熱的）な性質を持つ可能性が高い。吸熱的な吸着では、温度が上昇することで吸着の活性化エネルギーが容易に超えられ、吸着効率が向上する。この現象は、吸着プロセスにおけるエンタルピー変化 (ΔH) が正の値を示す場合に一致する。また、温度の上昇が吸着平衡を PFOS 分子の吸着剤表面への付着に有利な方向に移動させた可能性も考えられる。これらの要因が、温度依存性を示す結果に寄与していると考えられる。また温度の上昇は PFOS 分子の運動エネルギーを増加させるため、溶液中での分子の拡散速度が向上する。この拡散速度の向上により、吸着剤の表面や細孔への PFOS 分子の移動が効率化されることが期待される。また、疎水性を有する PFOS 分子に対して、温度上昇が疎水相互作用を強化し、吸着効率を高める要因となった可能性がある。温度依存性をさらに詳細に評価するためには、熱力学的パラメータの解析が有用である。例えば、バン・ホッフプロットを用いてエンタルピー変化 (ΔH)、エントロピー変化 (ΔS)、およびギブズ自由エネルギー変化 (ΔG) を算出することで、吸着プロセスの熱力学的性質を定量的に明らかにできる。これにより、吸着プロセスがどの程度温度に依存しているかを裏付けるとともに、吸着機構のさらなる理解が進む⁵²⁻⁵⁴⁾。

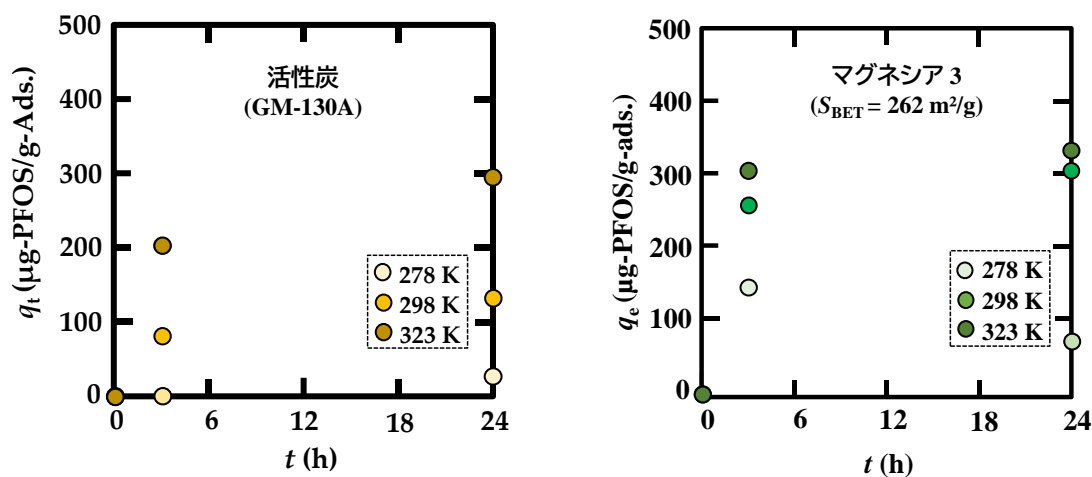


Fig. 4-11 温度違いによる活性炭 (左) とマグネシア (右) PFOS 経時変化

($V = 10 \text{ mL}$, $C_0 = 500 \text{ µg/L}$, $T = \text{R.T.}$, $w = 1000 \text{ mg/L}$, $t = 3, 24 \text{ h}$)

4-1-4 各吸着剤の耐水性評価

Fig. 4-12 (右) に PFOS 浸漬時間 (0, 1, 24, 72 h)での IR スペクトルを示す。水和時間が $t = 0 \text{ h}$ と $t = 1 \text{ h}$ では O-H 結合に由来する $3700 (\text{cm}^{-1})$ のピークに違いが見られた。よって、MgO (マグネシア) は水和することで $t = 1 \text{ h}$ には既に水酸化マグネシウムに化学変化が起きていることが推察した。また、F-C-F 結合に由来する $1141, 1189, 1243 (\text{cm}^{-1})$ のピーク⁵⁵⁾が $t = 1 \text{ h}$ から $t = 72 \text{ h}$ にかけて大きく見れていったことから OH 基は吸着時間に対し増大していることが思慮出来た。また Fig. 4-12 (左) より、平衡吸着に達することは早いことから $t = 1 \text{ h}$ で平衡吸着に達していると仮定すると、化学吸着が行われる過程で PFOS 吸着が起きているのではないかと考察した。また窒素吸着等温線から水和させると BET 比表面積も減少し、長時間水中下に置くことで多孔質性を失うことも確認出来た。

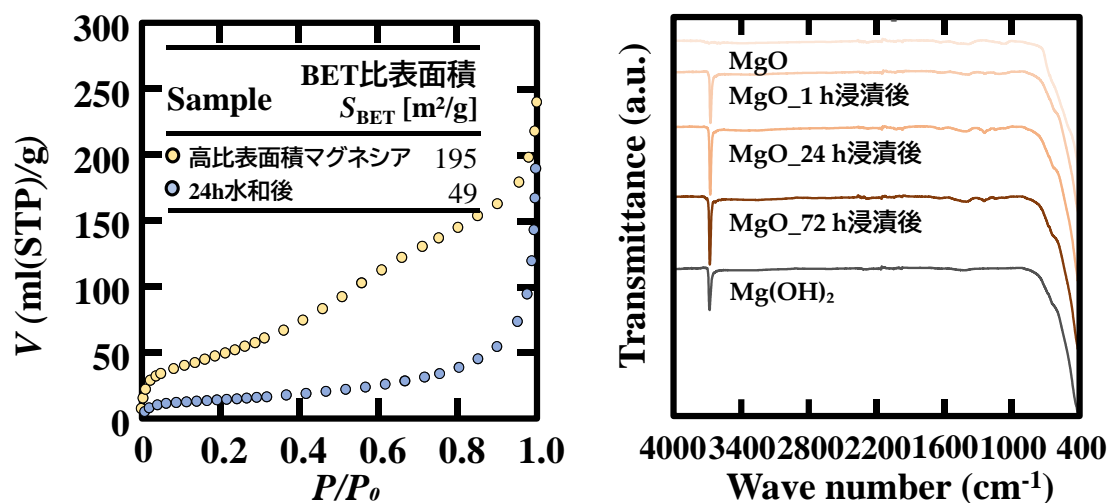


Fig. 4-12 水和後の BET 比表面積と窒素吸着等温線 (左) と吸着後の IR スペクトル (右)

4-1-5 吸着等温線

各濃度における平衡吸着量から吸着等温線を作成し、*Langmuir* モデルに適用した。以下に *Langmuir* モデルを示す。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L}{K_L} C_e = \frac{1}{K_L} + \frac{1}{q_{\max}} C_e$$

q_e は平衡吸着量、 C_e は平衡濃度、 q_{\max} は最大吸着容量、 a_L は吸着平衡定数、 K_L は吸着容量を表す定数である。マグネシアの PFOS に対する吸着等温線と *Langmuir* プロットを Fig. 4-13 に、得られたパラメータを Table 4-3 に示す。*Langmuir* モデルは単分子層吸着を想定したモデルであり、マグネシアのように 2 nm 以下の細孔を多く有する多孔質材料では多分子層吸着が起こりにくいため、細孔内への吸着現象は近似的に *Langmuir* モデルに適合する。今回作成した吸着等温線はすべて *Langmuir* モデルに適合したことから、マグネシアの細孔内には PFOS が吸着されていることが示唆された。また、これらの結果は化学的およびエネルギー的に等価な吸着サイトが存在することを示している。よって、ミクロ孔の細孔にまず吸着したのが今回の結果から言える。

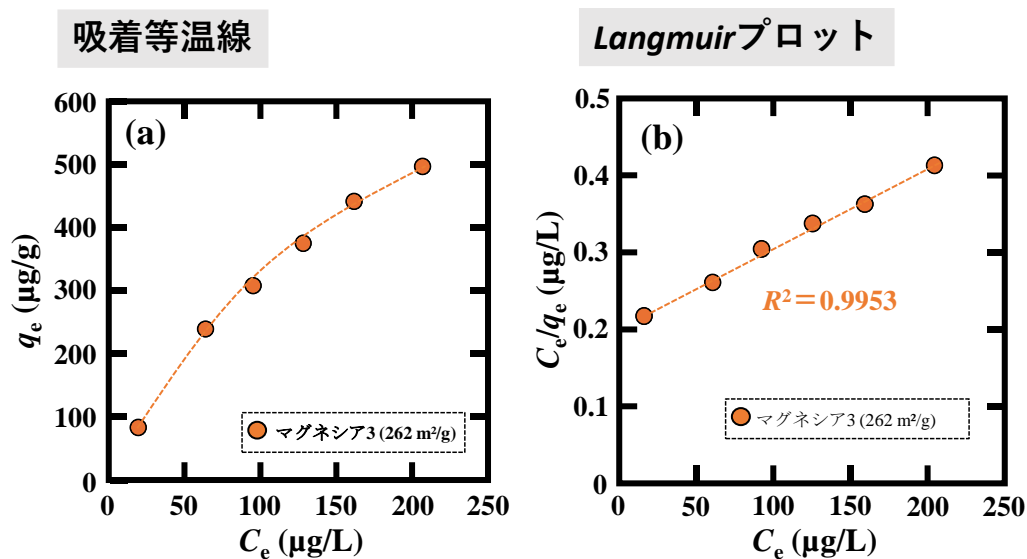


Fig. 4-13 PFOS 吸着等温線と Langmuir プロット

($V = 10 \text{ mL}$, $C_0 = 500 \sim 1000 \text{ } \mu\text{g/L}$, $T = \text{R.T.}$, $w = 1000 \text{ mg/L}$, $t = 1 \text{ h}$)

Table.4-3 Langmuir パラメータ

Isotherm	Adsorbent	q_{\max} ($\mu\text{g/g}$)	K_L (L/g)	a_L (L/mg)	R^2
Langmuir	マグネシア3	1000	5.00	5.00×10^{-3}	0.9447

各濃度における平衡吸着量から吸着等温線を作成し、*Freundlich* モデルに適用した。以下に *Freundlich* モデルを示す。マグネシアの PFOS に対する *Freundlich* プロットを Fig. 4-13 に、得られたパラメータを Table 4-4 に示す。

q_e は平衡吸着量、 C_e は平衡濃度

$$\text{Freundlich 式} \quad \ln q_e = \ln KF + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e$$

本研究では、吸着等温線の解析を行い、得られたデータを *Freundlich* モデルに適用した。その結果、実験データとモデルの回帰係数 R^2 は高い適合性を示し、*Freundlich* モデルに良好に従うことが確認された。*Freundlich* 等温式において、吸着平衡量 (q_e) と平衡濃度 (C_e) の関係は対数線形化により直線的な相関を示し、吸着の非一様性を反映していることが示唆された。吸着が有利に進行することを示している。これらの結果から、本研究で用いた吸着剤は *Freundlich* モデルに従う多層的な吸着挙動を示すことが明らかとなった。

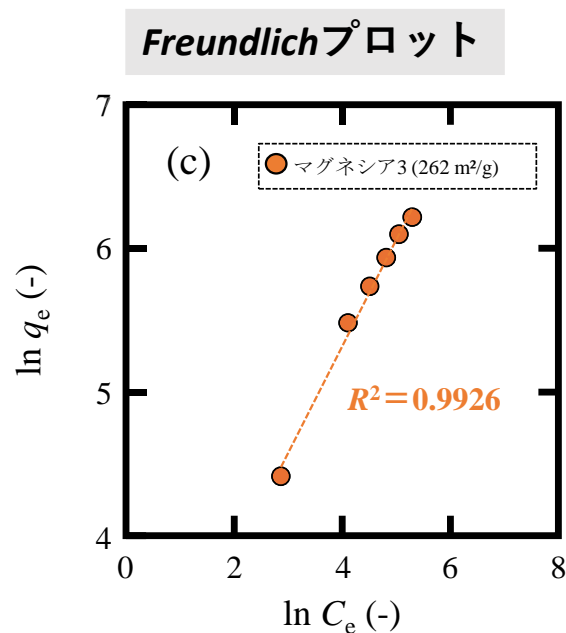


Fig. 4-14 *Freundlich* プロット

Table. 4-4 *Freundlich* パラメータ

Isotherm	Adsorbent	K_F (mg/g)(L/mg)	n (-)	R^2
<i>Freundlich</i>	マグネシア3	10.19	1.345	0.99626

4-1-6 実排水を想定した溶液からの吸着実験

Fig. 4-15 に模擬地下水排水の $t = 24$ h の吸着実験の結果を示す。マグネシア単体の吸着容量は同条件と比較すると普段の 60%程度の吸着容量と下がっていた。マグネシア単体の吸着容量が低下した主な要因として、(1) 競合イオンによる吸着部位の占有、(2) イオン強度の増加による静電的相互作用の変化、(3) 競合吸着による PFOS の排除が考えられる。本実験で用いた模擬排水には Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ , HCO_3^- などの多様な溶存イオンが含まれており、これらがマグネシアの吸着サイトに競合的に結合した可能性がある。特に、 Ca^{2+} や Mg^{2+} は二価の陽イオンであり、 MgO 表面に強く吸着しやすいため、PFOS（パーフルオロオクタンスルホン酸）の吸着サイトを阻害したと考えられる。炭酸水素イオン (HCO_3^-) は水中で CO_3^{2-} (炭酸イオン) へ平衡変化する可能性があり、 MgO 表面で MgCO_3 の形成を促

進する。この炭酸塩の生成が吸着部位を覆い、PFOS の物理・化学的吸着を抑制したと推測される。この結果、PFOS と MgO 表面との静電的相互作用が弱まり、吸着容量の低下につながったと考えられる⁵⁶⁻⁵⁹⁾。

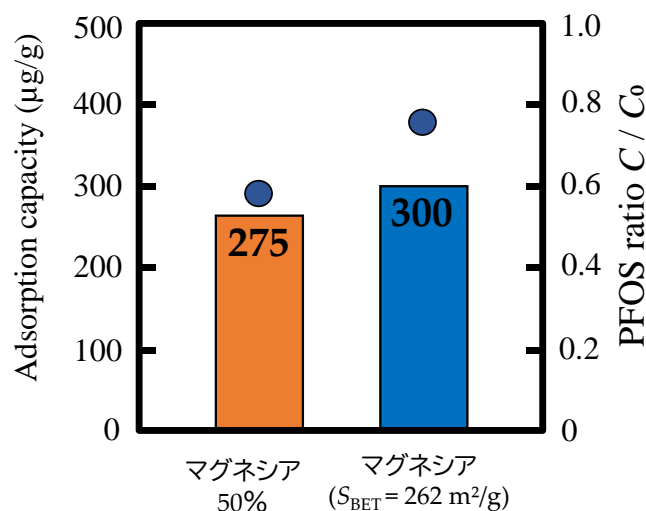


Fig. 4-15 模擬地下水排水での PFOS 吸着容量

($V = 10 \text{ mL}$, $C_0 = 500 \text{ µg/L}$, $T = \text{R.T.}$, $w = 1000 \text{ mg/L}$, $t = 1 \text{ h}$)

4-1-7 pH による影響

Fig. 4-16 に pH 違いにおけるマグネシアの PFOS 吸着容量を示す。今回、pH が低い時も大きい時と同様に吸着容量が減少した値を示した。マグネシアは高い等電点を持つ物質 ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 12.1\text{-}12.7$) であり、pH が低いほど正に帯電することが報告されている。しかし、今回吸着後の pH が 10.04 と上がっていた為、高い等電点の効力は直ぐに減退し、静電相互作用が強く発揮されなかったことが考えられる。

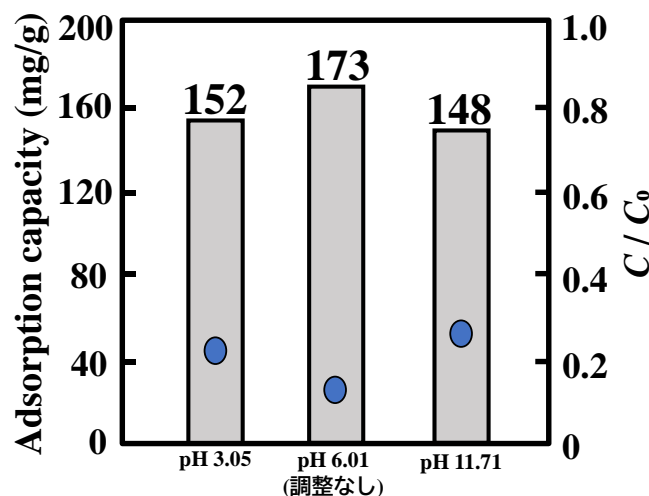


Fig.4-16 pH 違いにおける PFOS 吸着容量

($V = 10 \text{ mL}$, $C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $T = \text{R.T.}$, $w = 500 \text{ mg/L}$, $t = 1 \text{ h}$)

4-1-8 共存物質有無での吸着実験

Fig. 4-17 に SDS 共存下の PFOS 吸着容量を示す。いずれのサンプルにおいても PFOS 単一系に比べて、SDS 共存下の PFOS 吸着容量は減少した。本研究では、SDS（ドデシル硫酸ナトリウム）を共存させた系において、いずれの吸着剤においても PFOS（ペルフルオロオクタンスルホン酸）単一系と比較して PFOS の吸着容量が減少することが確認された。特に、高比表面積マグネシアでは PFOS 単一系と比較して約 64% の吸着容量に低下しており、SDS の共存が顕著な吸着阻害を引き起こしていることが示唆された。この吸着阻害の要因として、以下の 2 つのメカニズムが考えられる。まず一つ目に SDS は、PFOS と同様に疎水基と親水基を有する界面活性剤である。SDS の親水基（ $-\text{SO}_4^-$ ）は PFOS のスルホン酸基（ $-\text{SO}_3^-$ ）と類似しており、吸着材表面の正に帯電したサイトとの親和性を示すと考えられる。そのため、PFOS が吸着するはずだったサイトが SDS によって占有され、吸着容量が減少したと推察される。高比表面積マグネシアは一般に塩基性の表面特性を持ち、PFOS の負に帯電したスルホン酸基と静電相互作用を形成することで吸着が促進される。しかし、SDS が共存することで、SDS の負に帯電した硫酸基（ $-\text{SO}_4^-$ ）が同じ吸着サイトを占有し、さらに SDS が溶液中でミセル形成をすることにより、PFOS の自由な拡散や吸着材表面への接触を阻害する可能性がある。この影響により、特に高比表面積マグネシアにおいて顕著な吸着容量の低下が見られたと考えられる。以上の結果から、SDS の共存によって PFOS の吸着は吸着サイトの競合および静電相互作用の阻害という 2 つの要因によって抑制されたと考

えられる。特に高比表面積マグネシアにおいて阻害の影響が大きかったことから、吸着剤の表面特性や荷電状態が SDS 共存時の PFOS 吸着挙動に大きく関与していると推察される⁶⁰⁾。

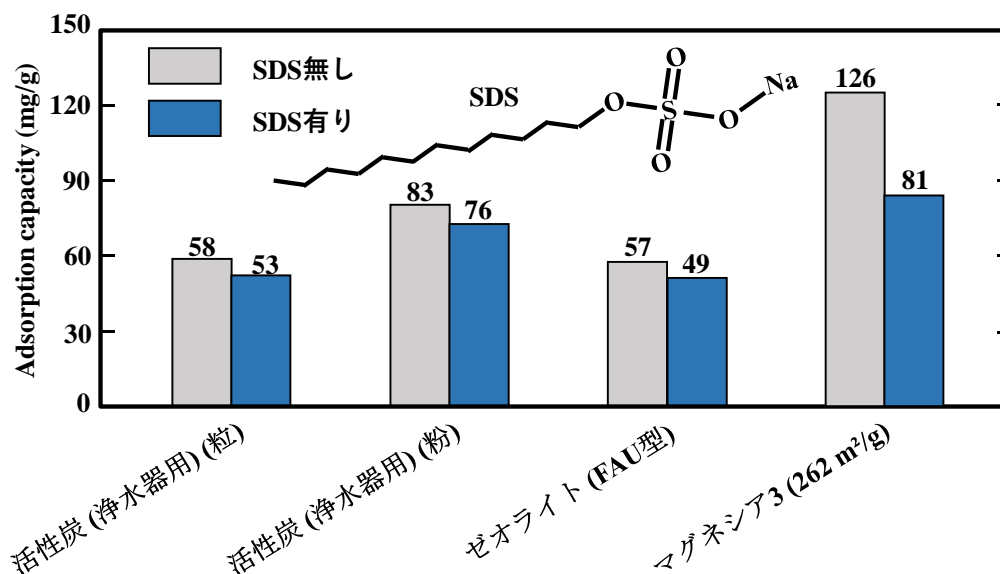


Fig. 4-17 SDS 有と無での PFOS 吸着容量

($V = 10 \text{ mL}$, $C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $T = \text{R.T.}$, $w = 500 \text{ mg/L}$, $t = 1 \text{ h}$)

4-1-9 吸着剤の再生実験

再生溶媒検討

Fig. 4-18 に、6 種類の再生溶液違いの再生後 PFOS 吸着容量を示す。今回の実験結果より、再生はほとんど出来ないことが推察される。NaCl を入れることで PFOS と HS-MgO 表面の静電相互作用を小さくさせ、メタノールにより疎水性部位を遊離させやすくすることで再生を図った。しかし、元の PFOS 吸着までの回復はいずれの溶媒でも至らなかった。よって、マグネシア単体の場合、水中下で水酸化し多孔質の喪失が起こっており、PFOS を剥がすこと以前に吸着サイトの減少が行われていることが推察できる。多少の差ではあるがメタノールのみ再生が大きいのは、吸着剤表面のミセルが遊離しやすくなり、遊離分の PFOS は吸着可能となるため他の溶媒と比較して吸着容量は増大することが考えられる。今後の展望として、アルミナ-マグネシア複合体を使い、多孔質を維持したままメタノールによる再生を試み、マグネシアの再生可能性を考えていく⁵⁾。

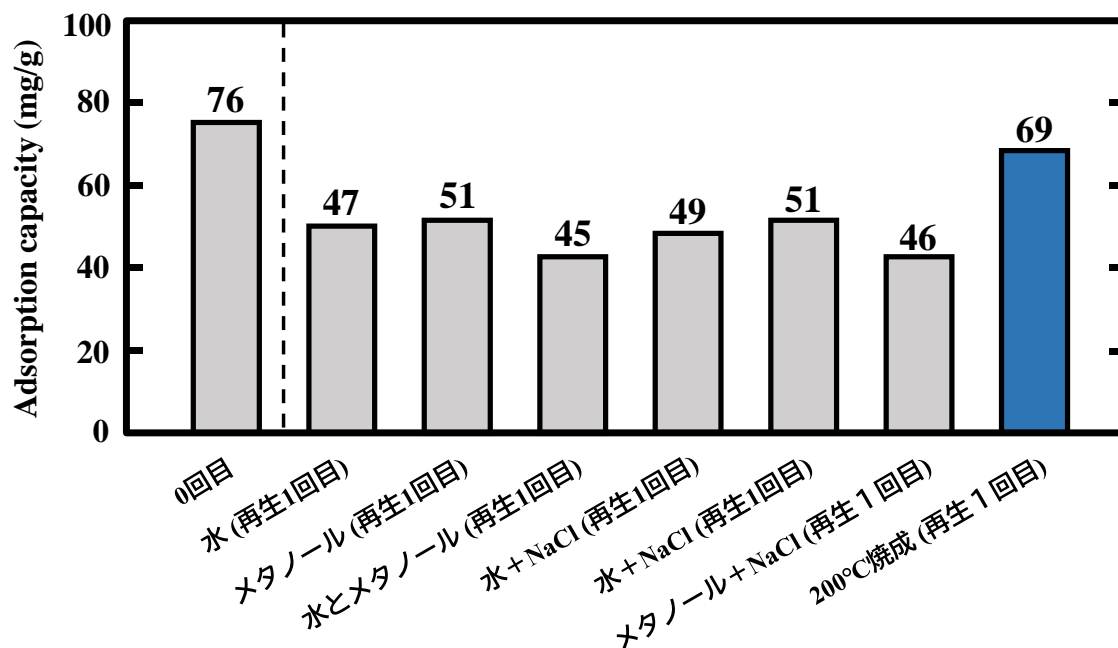


Fig.4-18 再生溶媒での PFOS 吸着容量

($V = 10 \text{ mL}$, $C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $T = \text{R.T.}$, $w = 500 \text{ mg/L}$, $t = 1 \text{ h}$)

焼成による再生実験

Fig. 4-19 に熱再生後の各サンプルの PFOS 吸着容量を示す。Fig. 4-18 より、マグネシアは有機溶媒よりも再生吸着できることが確認できた。これは PFOS が熱分解によって、 MgF へと変換されていることが示唆される。純粋な PFOS ナトリウム塩の分解より 40°C 低い (443 対 481°C) で分解することが報告されている。(Aisawa ら、2018) 報告例よりは、再生まで至らなかったのは、多孔質性の保持が十分でなかったことが考えられる。

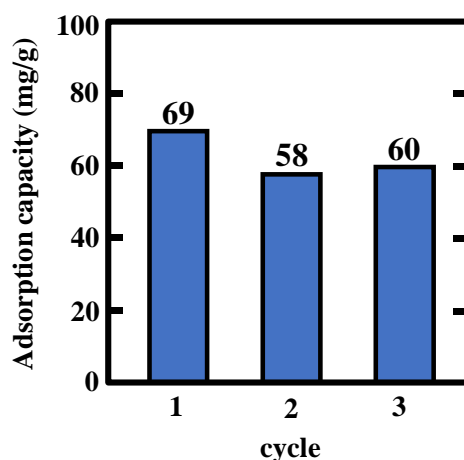


Fig. 4-19 400°C で 3 h 焼成再生後の PFOS 吸着容量

($V = 10 \text{ mL}$, $C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $T = \text{R.T.}$, $w = 500 \text{ mg/L}$, $t = 1 \text{ h}$)

4-2 マグネシア-アルミナ複合体の特性評価

アルミナ 100%、マグネシア 50%、マグネシア 70%、マグネシア 100% (高比表面積マグネシア)を Fig. 4-20 に示す。また、窒素吸着等温線から BET 法を用いて求めた BET 比表面積を Table 1 に示す。Fig. 20 より、マグネシア複合体は IUPAC の定める吸着等温線の I 型になっていることが分かり、ミクロ孔 (2 nm 以下) を有していることが分かる。また、緩やかな曲線を描いていることからメソ孔 (2 ~50 nm) を有していることがわかる。

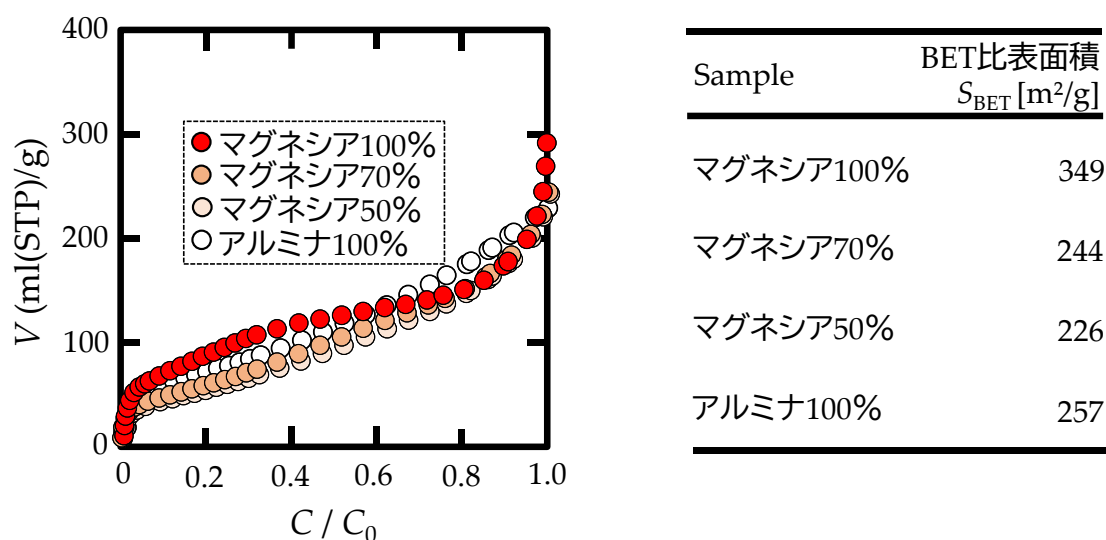


Fig. 4-20 窒素吸着等温線 (左) と Table 4-5 BET 比表面積 (右)

4-2-1 マグネシア-アルミナ複合体の平衡吸着容量

マグネシア-アルミナ複合体および市販の活性炭（浄水器用）5 種類を吸着剤として用いた PFOS 吸着実験の結果を Fig. 4-21 に示した。その結果、マグネシアの担持率が増加するにつれて PFOS の吸着容量も増大する傾向が確認され、マグネシアにアルミナを複合させることが PFOS 吸着に対して有利に働くことが示唆された。この吸着特性の向上は、マグネシアが高い等電点を有し、水溶液中で正に帯電する性質を持つことに起因すると考えられる。一方、PFOS は陰イオンとして存在するため、マグネシアとの間に強い静電相互作用が発生し、吸着が促進されたと推察される。さらに、アルミナを複合化することで、マグネシアの分散性が向上し、比表面積が増加することで吸着サイトが増加する可能性がある。加えて、アルミナ担持によりマグネシアの溶解抑制効果が期待されるため、長期間の安定した吸着

性能を維持できる点も重要な利点である。以上の結果から、高比表面積マグネシア (HS-MgO) およびマグネシア-アルミナ複合体は、静電相互作用を活用した高効率な PFOS 吸着剤として極めて高いポテンシャルを有することが示唆された^{51, 52)}。

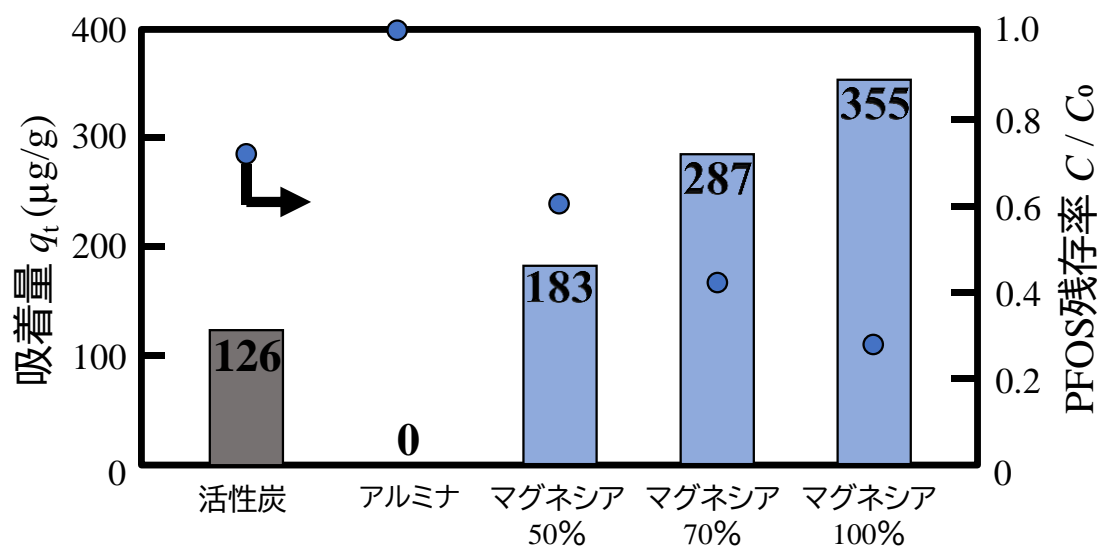


Fig. 4-21 マグネシア-アルミナ複合体の PFOS 吸着容量
($V = 10 \text{ mL}$, $C_0 = 500 \mu\text{g/L}$, $T = \text{R.T.}$, $w = 1000 \text{ mg/L}$, $t = 24 \text{ h}$)

4-2-2 処理水量に応じた吸着容量比較

Fig. 4-22 より、マグネシア-アルミナ複合体は、繰り返し利用することで PFOS 吸着容量 q_t は 0 回目が $496 \mu\text{g/g}$ なのに対し、10 回目では吸着容量 q_t は $390 \mu\text{g/g}$ と $106 \mu\text{g/g}$ 下がっていることが確認できた。繰り返しの PFOS 吸着実験によって吸着サイトは埋まっていき、PFOS が脱着していく量が多くなっていくことが示唆された。しかし、完全な吸着量の減少には至っていないことから、細孔外で静電相互作用による吸着により PFOS と選択的に吸着しているのではないかと推察した。また、繰り返しの吸着実験を通じて、吸着と脱着の平衡が達成されつつあることが示唆されるが、完全な吸着容量の減少には至っていないことから、長時間の吸着においても多孔質性が保持でき、吸着サイトが確保できると推察した⁶¹⁾。

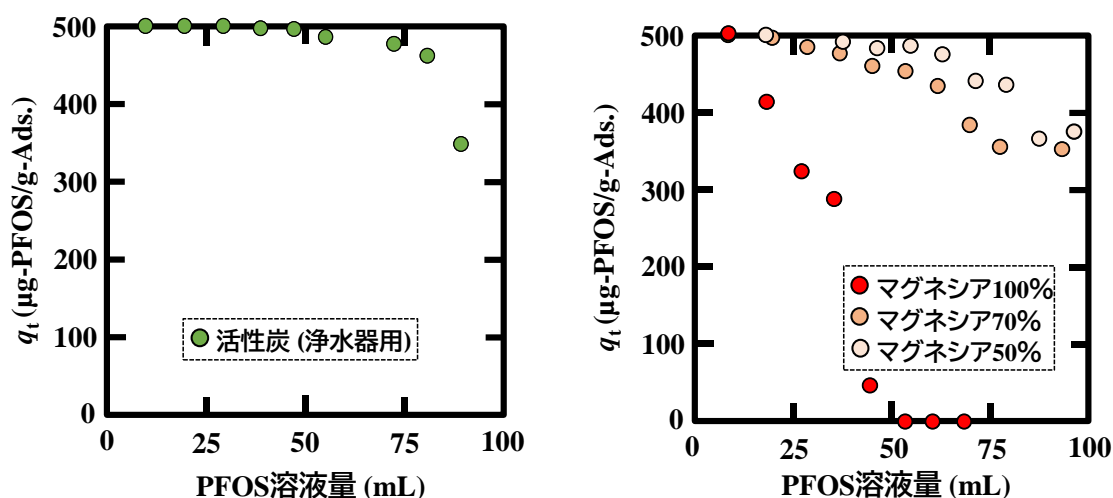


Fig. 4-22 PFOS 処理水量に応じた PFOS 吸着容量
($V = 10 \text{ mL}$, $C_0 = 500 \text{ µg/L}$, $T = \text{R.T.}$, $w = 1000 \text{ mg/L}$, $t = 24 \text{ h}$).

4-2-3 マグネシア-アルミナ複合体を用いた連続式吸着実験

繰り返し吸着実験における 1 回目および 10 回目の PFOS 吸着容量の変化を Fig. 4-23 (左) に示した結果、マグネシア-アルミナ複合体はマグネシア単体に比べて吸着容量の低下が小さいことが確認され、複合体が優れた多孔質性および吸着性能を保持できることが実証された。マグネシア単体は粉末状であり、長期間の実験過程において水に溶解し、白濁化を引き起こすことが観察された。このことから、マグネシア単体は短期間の利用には効果的であるものの、長時間利用や繰り返し利用においては、マグネシア-アルミナ複合体が有効であると結論される。また、マグネシア-アルミナ複合体と活性炭を用いた流通実験における処理水量の変化を Fig. 4-23 (右) に示した。実験条件の設定は複雑で困難を極めたが、 C/C_0 が 0 付近から開始する条件を設定することに成功し、従来から用いられている活性炭と同様の吸着挙動を確認した。これらの結果から、マグネシア-アルミナ複合体は従来の活性炭に代替し得る吸着剤としての高いポテンシャルを有することが明らかとなった。今後、さらに詳細な検討を行い、マグネシア-アルミナ複合体の吸着メカニズムや適用範囲を解明することが、実用化に向けた重要な課題であると言える。

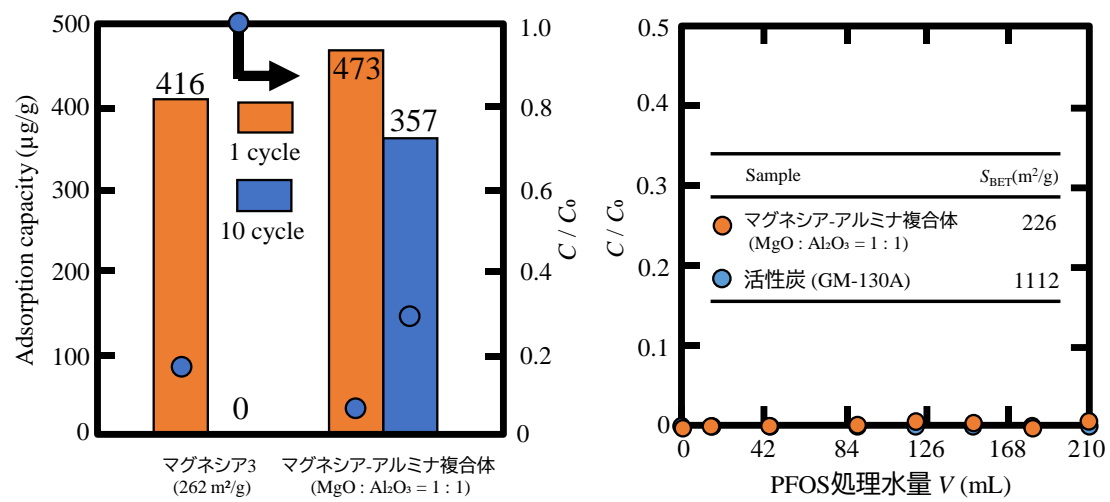


Fig.4-23 繰り返し利用での吸着容量変化 (左)と連続式吸着実験の結果 (右)

($V = 3 \text{ cm}^3$, $C_0 = 500 \text{ } \mu\text{g/L}$, $T = \text{R.T.}$, $SV = 0.5 \text{ (1/min.)}$.)

第5章 結論

本研究では、高比表面積マグネシアおよびマグネシア-アルミナ複合体を用いた PFOS 吸着特性の評価を通じて、これらの吸着剤の有効性と持続性を検討した。まず単体の高比表面積マグネシアは、比表面積に応じて PFOS 吸着容量は増大し、従来吸着剤の活性炭やゼオライトと比較しても優位性が確認できた。また吸着時間もゆるやかに平衡に達しはするものの、5 分で平衡吸着まで吸着速度も速く、実験場でのピュアな（共存物質のない）場所では PFOS 吸着除去の一つの多孔性材料として活躍できるポテンシャルが確認できた。しかし、実装化にあたっては共存物質や pH 違いの環境下、長時間の使用可能性という観点で見ることが不可欠である。水和実験をした結果、24 h という長い時間では多孔質性を失ってしまうという欠点があった。連続式実験を見据えていたため、長時間での繰り返しの利用を考えると物理・化学的特性を備えた多孔質アルミナとの複合体での利用を確かめた。繰り返し吸着実験の結果、マグネシア-アルミナ複合体はマグネシア単体と比較して吸着容量の低下が抑制され、多孔質性および吸着性能の維持が可能であることが実証された。一方で、マグネシア単体は実験過程で水に溶解して白濁化する傾向が認められ、短時間での利用には効果的であるものの、長時間または繰り返し利用においては適性が低いことが明らかとなった。よって、マグネシア-アルミナ複合体を連続式実験に用いることは必要不可欠でマグネシア単体にも負けない PFOS 吸着のポテンシャルも確認できた。さらにカラムを用いた連続式実験を行い、マグネシア-アルミナ複合体を活性炭と比較した流通式実験において、初期条件（ $C/C_0 = 0$ ）を適切に設定し、従来から利用されている活性炭と同様の吸着挙動が確認された。この結果は、マグネシア-アルミナ複合体が PFOS 吸着剤として、従来の活性炭に代替し得る有望なポテンシャルを有することを示している。本研究の知見は、PFOS 除去技術の開発において、持続可能性および高効率な吸着剤設計への応用が可能であることを示唆しており、今後のさらなる研究および実用化に向けた重要な基盤を提供するものである。

参考文献

- 1) M. Endoh *et al.*, *Chem. Lett.*, **2021**, 50, 1592-1596.
- 2) T. Jack *et al.*, *Chemosphere*, **2011**, 83-10, 1320-1325.
- 2) F. Wang *et al.*, *Water Res*, **2011**, 45, 2925-2930
- 3) P. Zareitalabad *et al.*, *Chemosphere*, **2013**, 91, 725-732
- 4) M. R. Bindhu *et al.*, *Mater Lett*, **2016**, 166, 19-22
- 5) M. Vakili *et al.*, *J Hazard Mater*, **2024**, 471, 134429
- 6) A. C. Umeh *et al.*, *Science of the Total Environment*, **2023**, 904
- 7) Z. W. Tang *et al.*, *Groundw Sustain Dev*, **2023**, 22
- 8) Z. W. Tang *et al.*, *Groundw Sustain Dev*, **2023**, 22
- 9) O. Makita *et al.*, *Observation of Surface Hydroxyl on Cleaved MgO*, **2008**, 13
- 10) L. X. Li *et al.*, *New Journal of Chemistry*, **2014**, 38, 5445-5452
- 11) M. Rezaei *et al.*, *Powder Technol*, **2011**, 205, 112-116
- 12) L. Robert *et al.*, *Anal Bio. Chem.*, **2007**, 387, 1469-1478.
- 13) 日本薬学会 環境・衛生部会
https://bukai.pharm.or.jp/bukai_kanei/Topics/Topics23.html (2023 年 1 月現在)
- 14) PFAS の規制動向と対応技術, 技術情報協会, 2024 年 6 月 28 日
- 15) M. Haneda *et al.*, *先進セラミックス研究センター年報*, **2016**, 5, 44-51.
- 16) H. Po-Jung *et al.*, *ACS omega*, **2018**, 3, 17447-17455
- 17) 有機フッ素化合物 (PFAS) について. 環境省
<https://www.env.go.jp/water/pfas.html> (2024 年 11 月 5 日確認)
- 18) 近藤精一, 吸着の科学, 丸善出版, 2020 年 10 月
- 19) 革新的な多孔質材料 -空間を持つ機能性物質の創生-, 日本化学会, 化学同人. **2010**
- 20) I. Abe *et al.*, *TANSO*, **2002**, 204, 200-208
- 21) E. L-Grabowska *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, **2005**, 284, 416-423
- 22) J. Donald *et al.*, *Mater: Lett.*, **2011**, 65, 744-747
- 23) J. Acharya *et al.*, *Chem. Eng. J.*, **2009**, 150, 25-3946,
- 24) M. A. Yahya *et al.*, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2015**, 218-235
- 25) A. L. Cazetta *et al.*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2013**, 101, 53-60

- 26) K. Wilson *et al.*, *Bioresour. Technol.*, **2006**, 97, 2260-2270
- 27) P. Nowicki *et al.*, *Catal. Today*, **2010**, 150, 107-114
- 28) S. Dutta *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, **2014**, 7, 3574-3592
- 29) C. Peng *et al.*, *Electrochim. Acta*, **2013**, 87, 401-408
- 30) D. Mohan *et al.*, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **2001**, 177, 169-181
- 31) F. Zhang *et al.*, *Water Res.*, **2005**, 39, 389-395
- 32) ゼオライト触媒開発の新展開, 島 健太郎, シーエムシー, **2004**
- 33) 人口ゼオライトが世界を救う, 小笠原 敏晶, ジャパンタイムズ, **2009**
- 34) セイスイ工業株式会社, 吸着法とは,
<https://seisui-kk.com/glossary/lijdv4uqx>
- 35) 住友重金属エンバイロンメント, 膜分離活性汚泥法,
https://www.shiev.shi.co.jp/business/waste_water/mbr.html
- 36) 産総研マガジン, 水処理技術とは?, https://www.aist.go.jp/aist_j/magazine/20240807.html
- 37) 吸着の科学 第2版, 村田 誠四郎, 丸善, **2001**
- 38) 最新機器分析, 中澤 裕之, 南山堂, **2000**
- 39) 新版 入門機器分析, 秀島 功, 三共出版, **2015**
- 40) 機器分析入門, 小立 淳, 南江堂, **2003**
- 41) FTIR の基礎 (4) 各種測定法について, 日本分光株式会社 (2023 年 1 月現在)
<https://www.jasco.co.jp/jpn/technique/internet-seminar/ftir/ftir4.html>
- 42) 比表面積の測定法, 株式会社島津製作所 (2023 年 1 月現在)
<https://www.an.shimadzu.co.jp/powder/lecture/practice/p02/lesson01.htm>
- 43) 1.ゼータ電位とは?, 大塚電子 (2023 年 1 月現在)
<https://www.otsuka-el.jp/weblearn/chapter/learnid/69/page/1>
- 44) 液体クロマトグラフ質量分析計, 日本電子株式会社
<https://www.jeol.co.jp/science/lcms.html> (2023 年 1 月現在)
- 45) LC-MS の基礎ガイド, 株式会社島津製作所
- 46) 宇治原慶彦, 泥岩の化学的浸透現象把握に向けた室内実験・原位置試験の条件設定に関する研究, 2017 年 2 月
- 47) M. Rezaei *et al.*, *Powder Technol.*, **2011**, 205, 112-116
- 48) Z. Zhiming *et al.*, *J. Hazard. Mater.*, **2021**, 100034

- 49) H. Jingwan *et al.*, *Chemosphere*, **2022**, 0045-6535
- 50) S. Bin Kang *et al.*, *Sep Purif Technol*, **2023**, 326
- 51) J. Wang *et al.*, *Vacuum*, **2018**, 158, 231–235
- 52) M. R. Bindhu *et al.*, *Mater Lett*, **2016**, 166, 19–22
- 53) Y. Tingting *et al.*, *J. Chem. Eng. Data*, **2014**, 59, 508-515
- 54) T. Karthikeyan *et al.*, *J. Hazard Mater.*, **2005**, 124, 192-199
- 55) H. Po-Jung *et al.*, *ACS Omega*, **2018**, 3, 12, 17447-17455
- 56) V. Gupta *et al.*, *Environmental Water*, **2012**
- 57) W. Stumm *et al.*, J. J., *Aquatic Chemistry*, . **1996**
- 58) D. Snoeyink, *et al.*, *Water Chemistry*. John Wiley & Sons., **1980**
- 59) R. Zhang *et al.*, *Water Res.*, 43, 1150-1158, **2009**
- 60) M. Nagpal *et al.*, *Sep Purif Technol*, **2019**, 211, 522–539
- 61) 嶋津季明, Al_2O_3 - TiO_2 - MgO 系を中心とした微構造制御による可換性, 学術(環)博第 88 号, **2008**, 88

<付録 1> 「水中 PFOS に対する活性炭 (浄水器用) の PFOS 吸着性能評価について」

従来吸着剤として使われている活性炭 (浄水器用) の PFOS 吸着性能評価を行う。

第1章 研究背景

様々な環境問題の中でも、Perfluorinated Compounds (PFCs) は、環境中で分解されにくく曝露により発がん性を示すことが報告されている。このことから、PFOS は残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約 (POPs 条約) の付属書 B により製造、使用、輸出入を制限されており、日本でも化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律 (化審法) に掲載されている。水環境中には未だ広範囲に PFOS が残留しており、その有害性と難分解性が問題となっている。そのため、これらの効率的な除去・浄化技術の開発が喫緊の課題となっている。

一方で活性炭は従来吸着剤として、使用されている。活性炭の主な原料は、石炭、木材、果物の殻、ココナッツの殻、クルミの殻、アプリコットの殻、ジュジュベの殻など、ほとんどすべての炭素が豊富な有機材料です。これらの炭素質材料は、活性化炉内での高温および特定の圧力での熱分解による活性炭。この活性化プロセスの間に、巨大な表面積と複雑な細孔構造が徐々に形成され、いわゆる吸着プロセスがこれらの細孔内および細孔上で実行される。活性炭の細孔のサイズは、吸着質に選択的な吸着効果をもたらします。これは、高分子がその細孔よりも小さい活性炭の細孔に入ることができないためである。活性炭は、高温で炭化して活性化する炭素を原料とした疎水性吸着剤です。活性炭には多数の微細孔があり、表面積が大きいため、色や臭いを効果的に除去でき、有毒な重金属など、二次排水中のほとんどの有機汚染物質や一部の無機物質を除去できる¹⁾。

第2章 結果と考察

Fig. 1.1 に活性炭 (浄水器用) の PFOS に対する吸着等温線と *Langmuir* プロットを示す。得られたパラメータを Table 4-3 に示す。*Langmuir* モデルは単分子層吸着を想定したモデルである。今回作成した吸着等温線は *Langmuir* モデルに適合していない。活性炭 (浄水器用) の細孔内には単分子層吸着されていないことが示唆された。活性炭 (浄水器用) は物理吸着で疎水性相互作用が起きていると仮定すると、単分子層吸着ではないことが示唆される²⁾。

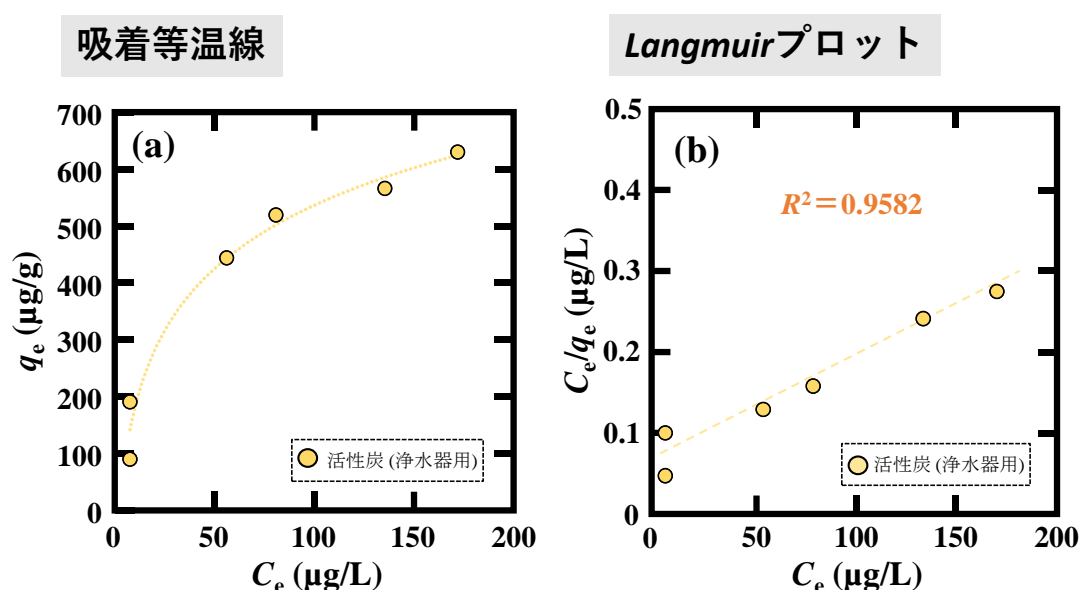


Fig. 1.1 活性炭 (浄水器用) の吸着等温線と *Langmuir* プロット
(実験条件 : $C_0 = 100 \sim 1000$ μg/L, $V = 10.0$ mL, $T = \text{R.T.}$, $w = 1000$ mg/L)

Table. 1-1 *Langmuir* パラメータ

Isotherm	Adsorbent	q_{\max} (μg/g)	K_L (L/g)	a_L (L/mg)	R^2
<i>Langmuir</i>	活性炭 (浄水器用)	769.231	16.5563	0.02152	0.9582

各濃度における平衡吸着量から吸着等温線を作成し、*Freundlich* モデルに適用した。以下に *Freundlich* モデルを示す。活性炭 (浄水器用) の PFOS に対する *Freundlich* プロットを Fig. 1-2 に、得られたパラメータを Table 1-2 に示す。

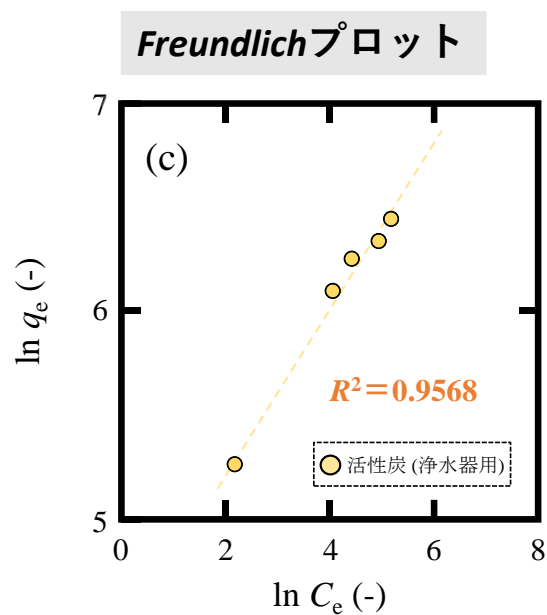


Fig. 1.2 活性炭 (浄水器用) の吸着等温線

(実験条件 : $C_0 = 100 \sim 1000 \mu\text{g/L}$, $V = 10.0 \text{ mL}$, $T = \text{R.T.}$, $w = 1000 \text{ mg/L}$)

Table. 1-2 *Freundlich* パラメータ

Isotherm	Adsorbent	$K_F (\text{mg/g})(\text{L/mg})$	$n (-)$	R^2
<i>Freundlich</i>	活性炭 (浄水器用)	22.3539	1.70271	0.9568

参考文献

- 1) 活性炭ハンドブック, 小城 武彦, 丸善, 2011
 - 2) 活性化反応—活性炭入門, クラレ (2025 年 2 月現在)
- <http://www.kuraray-c.co.jp/activecarbon/about/01.html>

謝辞

本論文を執筆するにあたり、多くの方々のご支援とご指導を賜りました。ここに深く感謝の意を表します。まず初めに、今野大輝准教授 には、この3年間にわたり惜しみないご指導をいただきました。研究に対する厳しくも温かいご助言、論理的思考の大切さを学ばせていただいたこと、そして時には励ましの言葉をかけてくださったことに、心より感謝申し上げます。先生のもとで研究に励むことができたことは、私にとってかけがえのない財産となりました。さらに、国際学会への参加という貴重な機会を与えてくださったことにも、深く感謝いたします。海外での発表という大きな挑戦を通じて、多くの学びと成長の機会を得ることができました。

また、研究室の同期や先輩方、後輩方には、研究や日々の生活を共にする中で、多くの刺激を受け、支えられてきました。困難に直面したときには共に悩み、喜びを分かち合い、時には何気ない会話が心の支えとなりました。皆さんと過ごした時間があったからこそ、最後まで研究を続けることができたと確信しています。特に、実験や議論を重ねながら共に成長してきた同期には、感謝の言葉では表しきれないほどの思いがあります。

さらに、本研究を遂行するにあたり、多大なご支援をいただいた 宇部マテリアルズ株式会社 の皆様に、深く感謝申し上げます。貴重な材料をご提供いただき、また実験に関する助言を賜ることで、本研究を大きく前進させることができました。貴社のご協力なくして、本研究の成果は成し得なかったと確信しております。また、実験のために来訪し、直接ご指導くださった岡崎矩さん、坂本裕一さん にも、心より感謝申し上げます。お二人には、研究の議論だけでなく、実験の細かな工夫や新たな視点を共有していただき、大変勉強になりました。さらに、研究の枠を超えて交わした日常の何気ない会話や、趣味の話、時には冗談を交えたやり取りが、研究生活において大きな支えとなりました。お二人と過ごした時間は、研究の厳しさの中にも楽しさを見出すことができる、貴重な経験となりました。

また、国際学会の準備に際し、多くの方々のご協力をいただきました。特に、叔母には発表資料の作成や英語表現の確認など、細やかなサポートをいただき、大変助けられました。そして、ダニエルさんには、発表の練習に付き合ってください、英語での質疑応答への対応

力を向上させる機会をいただきました。加えて、時折交わした特別な言葉の中で、私は大切な視点を得ることができました。おかげで、研究の枠を超えた考え方を持つことができ、心から感謝しています。

この研究室で過ごした時間は、私にとってまさに「金の卵を産むガチョウ」のような貴重な財産でした。しかし、その価値を焦って損なわぬよう、自分自身を大切にしながら日々を過ごすことも意識してきました。支えてくださった先生方や仲間たちのおかげで、この財産を失うことなく、最後まで走り抜けることができたことを、心より感謝申し上げます。そして、日々温かく見守り支えてくれた家族にも、深く感謝申し上げます。研究に没頭するあまり、十分に感謝を伝えられないこともありましたが、皆さんの支えがなければ、この研究を成し遂げることはできなかったです。学び、挑戦し続けたこの日々が、未来への大きな一歩となることを信じています。これまでの経験を糧に、このまま全力で駆け抜け、いつか自分の名前が大きく刻まれる日を夢見て、次なるステージへと進んでいきたいと思います。

最後に、本研究に関わるすべての方々に心より感謝申し上げます。ここで得た経験と学びを糧に、今後も精進してまいります。

東邦大学 理学研究科 環境科学専攻

名畑 太陽

対外発表の実績

表彰&受賞

1.Excellent Presentation Award

「Adsorptive Removal of Perfluorooctane Sulfonate in Aqueous Solution Using Magnesium Oxide with High Surface Area」

The Water and Environment Technology Conference 2024 (WET2024), 2024 年 7 月

2.Presentation Award

「Feasibility study of PFOS adsorption technology using magnesium oxide with high surface area」

The 12th International Conference on Separation Science and Technology (ICSST23), 2023 年 11 月

国内学会での発表

1. 名畑太陽, 今野大輝「水中ペルフルオロオクタンスルホン酸に対する高比表面積マグネシアの吸着特性」日本化学会秋季事業 第13回CSJ化学フェスタ, 2023年10月18日

国際学会での発表

2. Taiyo Nabata, Hiroki Konno 「Feasibility study of PFOS adsorption technology using magnesium oxide with high surface area」 分離技術国際会議 ICSST, 2023 年 11 月 15-17 日
3. Taiyo Nabata, Hiroki Konno 「Adsorptive Removal of Perfluorooctane Sulfonate in Aqueous Solution Using Magnesium Oxide with High Surface Area」 日本水環境学会 WET2024, 2024 年 7 月 20-21
4. Taiyo Nabata, Hiroki Konno 「Adsorptive Removal of Perfluoroalkyl Substances in Aqueous Solution using Porous Magnesium Oxide with High Surface Area」 日本ゼオライト学会 ZMPC2024, 2024 年 7 月 21-25