水溶液中のAlあるいはRhイオンのSi酸化物 表面への化学吸着[†]

柳澤佳寿美・増田 薫*・呉 淑芬*・西澤 節

(株) 神戸製鋼所 化学環境研究所 ☎ 651-22 兵庫県神戸市西区高塚台 1-5-5
(株) コベルコ科研 分析解析研究室 ☎ 651-22 兵庫県神戸市西区高塚台 1-5-5

(1997年3月26日受付; 1997年7月1日掲載決定)

Chemical Adsorption of Al and Rh Ions on SiO₂ in Aqueous Solutions

Kasumi YANAGISAWA, Kaoru MASUDA*, Shu-Feng Wu* and Takashi NISHIZAWA

Kobe Steel, Ltd., 1-5-5 Takatsukadai, Nishi-ku, Kobe, Hyogo 651-22

*KOBELCO Research Institute, INC., 1-5-5 Takatsukadai, Nishi-ku, Kobe, Hyogo 651-22

(Received March 26, 1997; Accepted July 1, 1997)

Chemical adsorption of Al and Rh ions on SiO₂ in aqueous solutions are examined. It is revealed that complex cations, such as $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ and $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, are adsorbed on SiO₂ in the pH range 4 to 9 and that the adsorption results in the shifts of values in zeta-potential up to ca. +60 mV. On the other hand, Rh ions, which are inert in the pH range, are not adsorbed on SiO₂ and no substantial differences are observed between values of zeta-potentials in Rh solutions and those in metal-free solutions. In the pH range 10 to 12, however, it is observed that both Al and Rh ions are adsorptive on SiO₂. In Al/Rh containing solutions, the values of zeta-potential are between -50 to -60 mV, which are about 10 mV smaller than those in metal-free solutions. Therefore, it is supposed that complex anions, such as $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ and $[\text{Rh}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, are adsorbed in the alkaline solutions. As for the mechanism, we propose that the adsorption proceeds through ligand-exchange reactions of hydrated Al/Rh ions.

1. は じ め に

触媒の作用を分子・原子レベルで解明するために、酸化物表面の化学吸着現象が広範に研究されている。真空中での吸着に関しては、様々な表面分析法から、結晶表面の欠陥や不完全な配位状態にある原子への吸着が特徴的であること、イオン性の強い結晶ではルイス酸・塩基の電子授受反応が見られることが明らかになってきている¹⁾。

水溶液中の金属イオンと酸化物表面との相互作用も、触媒の調製方法の評価・改善や吸着イオンの担持状態を解明する観点から興味を持たれるが、真空中での研究とは異なり、水溶液中での吸着に関しては、分子・原子レベルでの現象を議論する段階には至っていない。これは、

オングストロームオーダーの情報を得られる表面分析手段のほとんどが、真空中あるいは超高真空中での測定に限られるためであり、さらには、水溶液中での酸化物表面も吸着イオンも溶媒と相互作用（水和）しており、その状態が水溶液のpHによっても大きく変化する複雑な系を扱う必要があるためである。

現象としては、ある種の金属イオン、特に多価金属イオンが酸化物表面に特異吸着することは古くから知られている。しかし、これらの現象を説明するのに古典的な電気二重層理論では不十分である上²⁻⁴⁾、吸着化学種や吸着機構に関する分子・原子レベルでの詳細な知見はあまり得られていない。

本研究では、多価イオンの吸着の一例として、AlおよびRhイオンのSi酸化物表面への化学吸着をとりあげた。我々は、水溶液中でのSi酸化物表面を分子・原子レベルで同定しようとするのではなく、吸着に伴う表面構造

[†] 第16回表面科学講演大会（1996年11月28日～11月29日）にて発表

の変化を、帯電状態（ゼータ電位）の変化としてモニターすることを試みた。そして、吸着量のpH依存性や吸着イオンの配位状態を従来の錯体化学の分野で用いられる分析手段で明らかにし、ゼータ電位の変化を矛盾なく説明できるような吸着機構を推定した。

2. 実験

実験には 平均粒径 0.8 μm の SiO_2 粒子（高純度化学社製 quartz, 10.66 m^2/g ）を用いた。Al, Rh を含む水溶液の調製には、和光純薬製試薬特級 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ および $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を用いた。水溶液の酸化物表面への Al あるいは Rh イオンの吸着量を求めるため、0.1 mmol/l 程度の AlCl_3 あるいは RhCl_3 水溶液 20 ml に 0～1.0 g の酸化物粒子を分散後、遠心分離により粒子を沈降させ（7000 rpm, 5 min）、上澄み水溶液中のイオンをセイコー電子 SPQ 8000 を用いて ICP 質量分析法により定量した。Cl イオンについては、Dionex 2010 i を用いてイオンクロマト法により定量した。

Al や Rh 錯イオンの吸着に伴う酸化物表面の帯電状態の変化を明らかにするため、Si 酸化物粒子のゼータ電位を、60 $\mu\text{mol/l}$ [AlCl_3] あるいは [RhCl_3]、pH2～12、イオン強度 10 mmol/l（NaOH, HCl）の水溶液中で Pen Kem 社製 501 型ゼータ電位測定装置を用いて顕微鏡電気泳動法により測定し、 AlCl_3 や RhCl_3 を含まない水溶液中での値と比較した。

吸着機構を明らかにするために、0.12 mmol/l [AlCl_3] を含む弱酸性および塩基性水溶液 20 ml に 0～0.5 g の Si 酸化物粒子を分散したときの pH を測定し、KCl 水溶液に Si 酸化物粒子を分散したときの pH と比較した。

3. 結果および考察

3.1 弱酸性～中性水溶液中での吸着

AlCl_3 あるいは RhCl_3 を含む pH5 の水溶液に SiO_2 粒子を分散したときの、分散した酸化物粒子の総表面積と Al, Rh および Cl イオンの吸着量の関係を Fig. 1 に示した。粒子の総表面積は、実験に用いた SiO_2 粒子の BET 比表面積 10.66 m^2/g から換算した。 AlCl_3 水溶液に SiO_2 粒子を分散すると、酸化物粒子の分散量の増加に伴い Al イオンの吸着量は増加する。分散した粒子の総表面積と Al イオンの吸着量に比例関係がみられるが（Fig. 1）、横軸の総表面積は、粒子表面における N_2 分子の一層の吸脱着から実験的に求められる BET 比表面積を換算した値であることから、Al イオンも 酸化物粒子の表面に一層だけ吸着していると考えられる。この仮定に基づくと、Si 酸化物表面に吸着した Al イオン-Al イオン間の平均距離は 25～30 Å（pH5）になる。一方、pH5 の RhCl_3 水溶液中

Fig. 1 Relationship between surface area of dispersed SiO_2 particles and adsorbed Al (●), Rh (○) and Cl (△) ions on SiO_2 at pH5.

Fig. 2 The pH dependence of zeta-potential for SiO_2 in AlCl_3 (●), RhCl_3 (○) and Al/Rh-free (△) solutions.

では、Si 酸化物粒子に Rh イオンは吸着しない（Fig. 1）。

水溶液中の SiO_2 のゼータ電位と水溶液の pH の関係を Fig. 2 に示した。水溶液に AlCl_3 や RhCl_3 が存在しないとき、液性が pH2 から pH12 へ変化するのに従い、 SiO_2 のゼータ電位は -5 mV から -45 mV へ減少する。このゼータ電位の変化は、(1) に示した Si 酸化物表面に存在するシラノール基 ($-\text{Si} \cdot \text{OH}$) の水和反応に由来する⁹⁾。

AlCl_3 水溶液中での SiO_2 のゼータ電位は、pH4 から pH9 の範囲で無添加系に比べて正の値を示す。特に、pH5 から pH7 の水溶液中では +40 から +60 mV にまで大きく変化する。一方、金属イオン (Rh) が吸着しない RhCl_3 水溶液中での SiO_2 粒子のゼータ電位は、 AlCl_3 や RhCl_3 を含まない水溶液中での値と変わらない。このことから、

AlCl_3 水溶液中でのゼータ電位の変化は、水溶液中のSi酸化物粒子表面へのAl錯イオンの吸着によるものと考えられる。吸着化学種と機構については、 SiO_2 表面の帯電状態を示すゼータ電位が -30 mV から $+60 \text{ mV}$ へ反転すること、ゼータ電位が正の値を示しても塩化物イオン(Cl^-)の吸着がみられないことから (Fig. 1), $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 等の陽イオンが静電力以外で吸着していることが示唆される。

ところで、希薄水溶液中のAlイオンは、pH3以下の酸性水溶液中では大部分が H_2O 分子を6つ配位した $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ として存在するが、水溶液のpHが3以上になると配位水の H^+ が解離した錯イオン ($[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ の存在比が増加し、pH6以上では $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ が最も安定に存在することが知られている^{6,7)}。 AlCl_3 水溶液中でのSi酸化物粒子のゼータ電位がpH5で最大値を示した後、水溶液のpHが増加するに伴い減少傾向に転じるのは (Fig. 2), Alイオンの吸着量の減少によるものではなく、吸着錯イオンの陽電荷が小さくなるためであると考えられる。

3.2 塩基性水溶液中での吸着

AlCl_3 あるいは RhCl_3 を含むpH12の水溶液に SiO_2 粒子を分散したときの、分散した酸化物粒子の総表面積とAl, RhおよびClイオンの吸着量の関係を見ると (Fig. 3), Al, Rhいずれのイオンも SiO_2 に吸着することがわかる。特にAlはpH5の水溶液に比べて吸着量が増している。前節で述べたように、AlやRhイオンが酸化物粒子の表面に一層だけ吸着していると仮定すると、Si酸化物表面に吸着したAlイオン-Alイオン間の平均距離は $8 \sim 10 \text{ \AA}$ (pH12), Rhイオン-Rhイオン間の平均距離は $50 \sim 60 \text{ \AA}$ (pH12)になる。

pH10からpH12の水溶液中での SiO_2 のゼータ電位をみ

Fig. 3 Relationship between surface area of dispersed SiO_2 particles and adsorbed Al (●), Rh (○) and Cl (△) ions on SiO_2 at pH 12.

ると (Fig. 2), Al, Rh添加系での SiO_2 のゼータ電位は約 -50 mV であり, AlCl_3 や RhCl_3 を含まない水溶液中での値 (約 -40 mV) よりもさらに負の値を示す。pH5の水溶液中と同様, Si酸化物表面へ塩化物イオン(Cl^-)は吸着せず (Fig. 3), 希薄塩基性水溶液中では4つの配位水分子のプロトンが解離した錯イオン $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ が最も安定に存在することから^{6,7)}, pH10からpH12の水溶液中での SiO_2 のゼータ電位の変化は、主に, $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ あるいは $[\text{Rh}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ の吸着によると考えられる。

ところで、塩基性水溶液中では負に帯電した酸化物表面に、同じ符号を持つ $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ などの陰イオンの吸着が可能なのだろうか？我々は、分子動力学計算から、Si酸化物表面にヒドロキシル基 ($-\text{OH}$) が存在する場合や、ヒドロキシル基がほとんど存在しなくても吸着錯イオンに2分子の中性配位子 (H_2O) が含まれる場合には、同じ符号 (負) を持つ錯イオンと酸化物表面とが十分接近しようという結果を得ている。詳細については現在検討中である。

3.3 吸着機構

希薄水溶液中でのRhイオンはAl同様、6配位型正8面体構造をとる。Rhイオンが SiO_2 に吸着しない弱酸性～中性域ではRhイオンの配位子の交換速度は半減期が約4日と非常に遅いが、吸着のおこる塩基性水溶液中では配位水の交換が弱酸性～中性域に比べて数千倍速くなることが報告されている⁸⁾。このことから、吸着が静電的な

Fig. 4 Relationship between surface area of dispersed SiO_2 particles and pH values after dispersing SiO_2 in alkaline (a) and in acid (b) solutions containing AlCl_3 (●) and KCl (○).

ものではなく、配位子交換を伴う機構であることが予想される。

水溶液中にSi酸化物粒子を分散したときの粒子の分散量と水溶液のpHの関係をFig. 4に示した。酸性KCl水溶液中では(Fig. 4 (b)), 酸化物の分散量の増加に伴い水溶液のpHは大きくなる。これは、反応式(1)に従い、酸化物表面に存在する $-\text{SiO}^-$ 基との反応で水素イオン(H^+)が消費されることによると考えられる。また、塩基性KCl水溶液にSi酸化物を加えても水溶液のpHが変化しないのは(Fig. 4 (a)), pH13の水溶液中では水素イオン濃度が極端に低いために(1)の逆反応が進行しにくいことで説明できる。

一方、 AlCl_3 が存在すると、酸性、塩基性いずれの水溶液中でも酸化物の分散量の増加に伴いpHは減少する(Fig. 4 (a), (b))。

これらのことから、 $\text{Al}(\text{Rh})$ イオンの吸着は、(2)あるいは(3)のようなプロトンの解離を伴う配位子交換反応により進行すると考えられる。

4. お わ り に

本研究では、水溶液中における Al や Rh イオンの SiO_2 表面への化学吸着を検討した。 Al 、 Rh 吸着量の水溶液pH依存性、吸着に伴う酸化物表面の帯電状態の変化、推定される吸着化学種の配位状態、および、吸着機構について明らかになったことをまとめると次のようにな

る。

(1) pH4~9の水溶液中で、 Al イオンは $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ 、 $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 、 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 等の陽イオンとしてSi酸化物表面に化学吸着し、これに伴いSi酸化物のゼータ電位の値は大きく正に変化する。一方、 Rh イオンはSi酸化物表面に吸着せず、ゼータ電位の変化も見られない。

(2) 塩基性水溶液中では Al 、 Rh いずれのイオンもSi酸化物表面に化学吸着し、これに伴いSi酸化物のゼータ電位の値は負に変化する。吸着化学種は $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ や $[\text{Rh}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ などの陰イオンであると考えられる。

(3) 水溶液中のSi酸化物表面への Al 、 Rh イオンの吸着は、単なる静電的なものではなく、プロトンの解離反応を伴う配位子交換機構で進行すると考えられる。

謝 辞

本研究を進めるにあたり多大な協力をいただいた(株)コベルコ科研 環境・化学分析室の染谷真理子氏、竹村いずみ氏に感謝いたします。

文 献

- 1) V.E. Henrich and P.A. Cox: "The Surface Science of Metal Oxides" (Cambridge University Press, Cambridge, 1996) Chap. 6.
- 2) E. Matijevic, M.B. Abramson, K.F. Schulz and M. Kerker: J. Phys. Chem. **64**, 1157 (1960).
- 3) H.H. Hahn and W. Stumm: Adv. Chem. Ser. **79**, 91 (1968).
- 4) G.R. Wiese and T.W. Healy: J. Colloid Interface Sci. **51**, 434 (1975).
- 5) 北原文雄, 古澤邦夫, 尾崎正孝, 大島広行: "ゼータ電位" (サイエンティスト社, 1995).
- 6) D.D. Wagman, W.H. Evans, V.B. Parker, R.H. Schumm, I. Halow, S.M. Bailey, K.L. Churney and R.L. Nuttall: J. Phys. Chem. Ref. Data, Suppl. **11**, 2 (1982).
- 7) C. Li and P. Sonasundaran: J. Colloid Interface Sci. **148**, 587 (1992).
- 8) K. Swaminathan and G.M. Harris: J. Am. Chem. Soc. **88**, 4411 (1966).