

粘土鉱物アロフェン-チタニア複合体を担持した多孔質フィルターによる トリクロロエチレンの除去

錦織広昌¹, 森田浩司¹, 渋谷友紀², 田頭健司²

¹信州大学工学部, ²コトヒラ工業(株)

Removal of trichloroethylene using porous filter supporting allophane-titania composite

H. Nishikiori¹, K. Morita¹, Y. Shibuya² & K. Tagashira²

¹Faculty of Engineering, Shinshu University & ²Kotohira Kogyo Co., Ltd.

キーワード: アロフェン, チタニア, 多孔質フィルター, トリクロロエチレン

Keywords: Allophane, Titania, Porous filter, Trichloroethylene

1. 諸言

トリクロロエチレン(TCE)は、過去に IC 基板や電子部品の洗浄、金属部品の前処理洗浄、ドライクリーニングの溶剤、塗料・接着剤の溶剤等として大量に使用されてきた。当時は規制する法律がなく、不適切な処理により、土壤汚染、大気汚染やオゾン層破壊等の環境問題を引き起こしている。そのため社会においてこの物質を無害化させることは重要な責務である。この TCE を吸着・分解するために「光触媒」が注目されている。

光触媒材料として金属酸化物を中心に多くの材料の検討が行われてきたが、化学的に安定で無害な物質であり、安価であるという点からチタニアが広く用いられている。チタニアは紫外線の作用により有機物質分解特性を示す^{1,2)}。

有害な化学物質を除去するための方法として吸着材を利用してその物理的、化学的性質により化学物質を吸着除去する方法がある。最近では、吸着材として人工物ではなく、天然物に多く存在する粘土鉱物を使用する研究が行われている³⁻⁷⁾。

光触媒により有機物質を分解するには、まず対象物質を光触媒粒子表面に吸着させなければならないため、この吸着能は光触媒性能にとって重要である。しかし、光触媒としてよく知られているチタニアは粘土鉱物と比べると吸着能は低い。このため TCE を光触媒分解した場合、ホスゲン(COCl₂)などの有害な中間生成物が放出される⁸⁻¹¹⁾。発生した COCl₂ はチタニア表面から脱離し、再びチタニアに吸着しなければ分解することができない¹²⁾。この吸着能を高められれば、この中間生成物を放出することなく表面に吸着されたまま、効率よく完全に分解することが

可能となる¹³⁻¹⁶⁾。

アロフェンは温泉や地下水の沈殿物、火山岩、火砕岩の分解物などとして国内外に広く分布し、園芸用の鹿沼土として安価に市販されているなど入手が容易である。アロフェンは単位粒子直径 3.5~5.0 nm の中空球状構造をもち、最も小さい単位構造をもつ粘土鉱物である¹⁷⁻¹⁹⁾。そして、球壁を構成する Si と Al の含量が一定ではなく、Si と Al の原子比(Si/Al 比)で約 1/2 から 2/2 とかなり変動がある。そのためアロフェンの組成式は 1~2SiO₂・Al₂O₃・5~6H₂O と示される。表面には 0.3~0.5 nm の非常に小さい欠陥が多くある。この中空粒子は内側のシリカ層、外側のアルミナ層からなり両側とも末端は水酸基または水で覆われている。内部および外部とも両イオン交換性があり、また大きな比表面積をもつために、イオン性および極性の汚染物質に対して高い吸着能をもつ^{17,18d,19)}。

本研究で使用する光触媒用 3 次元多孔質 Si/SiC セラミックフィルターは、開気孔率が 97%、超軽量で加工性もよく、架橋部分が細いため光の透過性も高い²⁰⁾。汚染物質との接触確率が高いため光触媒の担体として優れている。

チタニアと吸着能の高い物質をナノレベルで組み合わせることにより両者の特徴を最大限に利用し、光触媒分解機能を向上させることができる¹³⁻¹⁶⁾。アロフェンナノ粒子を用いることでチタニア粒子間への分散性を高めることができる。ゾルーゲル法はチタン化合物を含むゾルからゲル化を経てチタニアを作製する方法であり、ゾル中に超音波照射によりアロフェンナノ粒子を分散させておけば、高吸着能を備えた光触媒を作製することができる^{21,22)}。

本研究では、超音波を用いたゾルーゲル法により、チタニアとアロフェンを複合化させ、同時にこれを多孔質 Si/SiC フィルターにコーティングし、極微量だけ担持させることを試みた。TCE の除去・無害化のためにチタニアとアロフェンとの複合化が TCE の分解速度や分解生成物の濃度変化に与える影響を調べることを研究の目的とした。

2. 実験

(1) 試料調製

チタンテトライソプロポキシド(TTIP)は和光純薬工業の一級試薬をそのまま用いた。エタノール、塩酸は和光純薬工業の特級試薬をそのまま用いた。アロフェンは鹿沼土を生成したものをを用いた^{21,22)}。

窒素が充填されたグローブボックス内で、エタノール 20.0 mL に TTIP 3.4mL をゆっくりと滴下し、十分に攪拌し混合した。その後、ゾルーゲル反応の酸触媒として塩酸(10 mol L⁻¹)を 0.10 mL 加えて混合し、チタニアゾルを得た。このゾルに多孔質 Si/SiC ブロック約 1.5 g (3.0 cm×3.0 cm×1.5 cm)を浸漬した。これを容器ごと超音波槽(Yamato 2510J-MT)に入れて 24 時間超音波を照射させた後、超音波槽から取り出した。ゾルからブロックを取り出し、乾燥機 (Yamato Drying Oven DX400)を用いて 60℃で乾燥させた。その後、マッフル炉(ISUZU EP-K-1200)を用いて 500℃で 3 時間焼成した。焼成後に得られた純粋なチタニア試料がコーティングされたブロックを試料 T と表記する。

試料 T の調製と同様にチタニアゾルを調製し、アロフェンを 0.010、0.10、または 1.0 g 加えて十分に攪拌した。こちらも同様に、多孔質 Si/SiC ブロックを浸漬し、超音波照射から焼成までの操作を行った。アロフェン 0.010、0.10、および 1.0 g はチタニアの Ti 原子に対するアロフェンの Al 原子の比(Al/Ti 比)にして、それぞれ 0.10%、1.0%、および 10%に相当し、これらの量を添加して作製したブロック試料を、それぞれ試料 0.1AT、1AT、10AT と表記する。

また、上記のチタニアゾルおよび 0.10%アロフェン混合チタニアゾルに 24 時間超音波照射を行った後に、ブロックを浸漬して引き上げた。その後上記の方法と同様に焼成を行って作製した試料をそれぞれ試料 T'、0.1AT'とする。

(2) 測定

赤外ガスセル(ジーエルサイエンス GC-KBr-100)の内部に触媒試料を入れ、セル内を乾燥空気で置換した後、20℃における TCE 飽和蒸気 10.0 mL を充填した。この時の TCE 濃度は 0.25 mmol L⁻¹であった。暗条件で 600 分間保持することで TCE を各試料に吸着させた。その後、出力が異なる 2 種類のブラックライト(TOSHIBA FL4BLB 4W、NEC FL10BL-B 10W)を 2 本ずつ用いて 300~350 nm の紫外光を赤外ガスセル上部から触媒試料へ照射し、光触媒分解実験を行った。それぞれの照射密度は 50 μW cm⁻²と 400 μW cm⁻²であった。フーリエ変換赤外分光光度計(Shimadzu IRPrestige-21)を用いて、FTIR スペクトルを測定し、TCE および分解生成物の定量を行った²¹⁾。

3. 結果と考察

(1) TCE の分解に対するアロフェンの添加量の依存性

ブロック表面上に作製したチタニアおよびアロフェン-チタニア複合体は、いずれも約 20 nm のチタニア粒子からなることが SEM 観察から明らかになっている²²⁾。また、ラマン分光分析によりチタニアはアナターゼ型の結晶であることがわかっている。アロフェンの存在は、以前の研究において TEM 観察により確認されている²¹⁾。

図 1 に、各アロフェン量を添加して作製した試料を用いた気相 TCE の光触媒分解における紫外光照射時間に伴う TCE の濃度変化を示す。最初

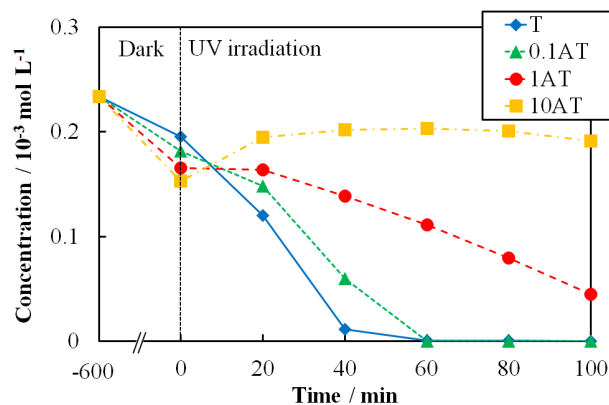


図 1 試料 T、0.1AT、1AT、および 10AT を用いて 50 μW cm⁻²の紫外光照射による TCE の光触媒分解を行った際の、紫外光照射時間に伴う TCE の濃度変化

の 600 分間は暗所における TCE の試料への吸着による濃度減少を示している。アロフェンの添加量の増加に伴い吸着量が増加し、アロフェンの担持量の増加を間接的に確認した。一方、光照射に伴う TCE の濃度減少は光触媒分解によるものであり、アロフェン量の増加とともに遅くなった。試料 10AT では、TCE はほとんど分解されず、脱着による濃度増加がみられた。

図 2 は各試料を用いて 100 分間光触媒分解を行った後の気相中における TCE 分解生成物の濃度を示している。試料 T に比べ、アロフェン添加試料では、アロフェン添加量に依存して COCl_2 濃度が著しく低いことがわかる。また、試料 0.1AT および 1AT では CO_2 濃度が高く、TCE の吸着だけでなく、 COCl_2 から CO_2 への分解も効果的に進行していることがわかった。

(2) TCE の分解に対する紫外光照射強度の依存性²³⁾

図 3 は試料 T、0.1AT、および 1AT を用いて 50 および $400 \mu\text{W cm}^{-2}$ の紫外光照射による TCE の光触媒分解を行った際の、光照射時間に伴う TCE の濃度変化を示している。各試料における TCE の分解時間は、紫外光強度が大きく、アロフェンを含んでいない試料 T を用いた場合が最も速く、20 分で TCE を分解した。紫外光強度が小さく、アロフェンを多く含む試料 1AT では TCE の分解に 120 分を要した。これはアロフェンがチタニアに多く分散しているために電荷分離効率またはキャリアの消費効率が低く、吸着した TCE に活性種が作用する速度が遅いことによると考えられる²¹⁾。

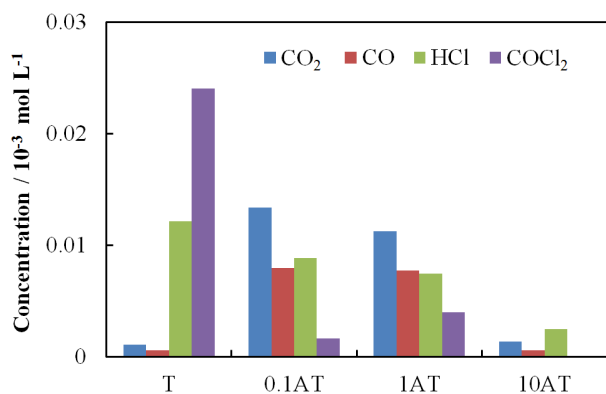


図 2 試料 T、0.1AT、1AT、および 10AT を用いて 100 分間 $50 \mu\text{W cm}^{-2}$ の紫外光照射を行った後の気相中における TCE 分解生成物の濃度

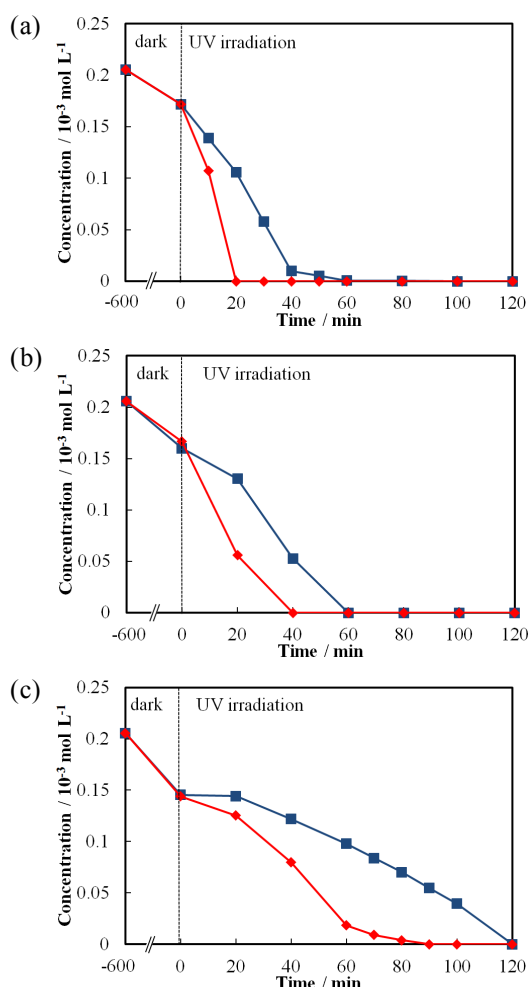


図 3 (a) 試料 T、(b) 0.1AT、および(c) 1AT を用いて $50 \mu\text{W cm}^{-2}$ (■) および $400 \mu\text{W cm}^{-2}$ (◆) の紫外光照射による TCE の光触媒分解を行った際の、光照射時間に伴う TCE の濃度変化²³⁾

図 4 に各条件で TCE の光触媒分解を行った際の、TCE 分解終了時における生成物 COCl_2 および CO_2 の放出量を示した。紫外光強度が小さい場合、 COCl_2 の放出量が少なく CO_2 の放出量が多いことから COCl_2 の分解が進んでいることがわかった。一方、紫外光強度が大きい場合は、 COCl_2 の放出量が多く CO_2 の放出量が少ない。TCE を分解して中間生成物である COCl_2 を生成する速度が速いため COCl_2 の吸着が飽和し、分解が効率よく進んでいないことが考えられる。このような結果から適切な紫外光強度で分解速度を制御することにより、 COCl_2 の生成速度を抑え、触媒表面上に COCl_2 を吸着したまま CO_2 に分解することが可能となることがわかった。

(3) チタニアおよびアロフェンへの TCE およびジクロロアセチルクロリドの吸着量

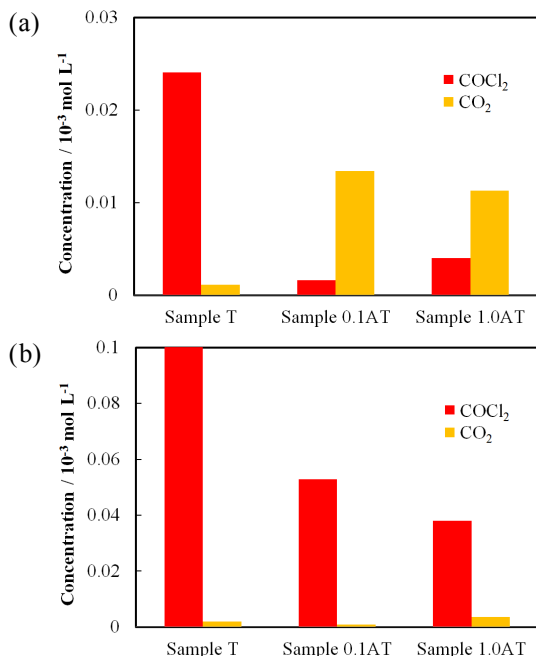


図4 試料 T、0.1AT、および 1AT を用いて(a) 50 および(b) 400 $\mu\text{W cm}^{-2}$ の紫外光照射による TCE の光触媒分解を行った際の、TCE の光触媒分解終了時における気相中の COCl_2 および CO_2 の濃度²³⁾

上記の結果より生成物の量が反応物の初期濃度に比べてかなり低いために、多くの中間生成物が各試料に吸着されていることが予想されている²¹⁾。チタニアおよびアロフェン-チタニア複合体の TCE 吸着量は過去の研究で報告されている²¹⁾。また、TCE の分解における中間生成物の 1 つであるジクロロアセチルクロリド(DCAC)はジクロロ酢酸イオンの形で金属酸化物表面に吸着されることが知られている^{12,24,25)}。

表 1 に各試料における TCE および DCAC の吸着量を示した。DCAC の吸着量についても TCE と同様に測定した²¹⁾。アロフェンはチタニアに比べ、TCE および DCAC の吸着能が著しく高い。DCAC は TCE、 COCl_2 に比べ非常に吸着されやす

表 1 各試料における TCE および DCAC の吸着量 ($/ 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$)

Sample	TCE ²¹⁾	DCAC
Allophane	26.3	>1000
Titania	1.42	30.7
1AT	1.56	53.5
5AT	1.92	133
10AT	2.18	220

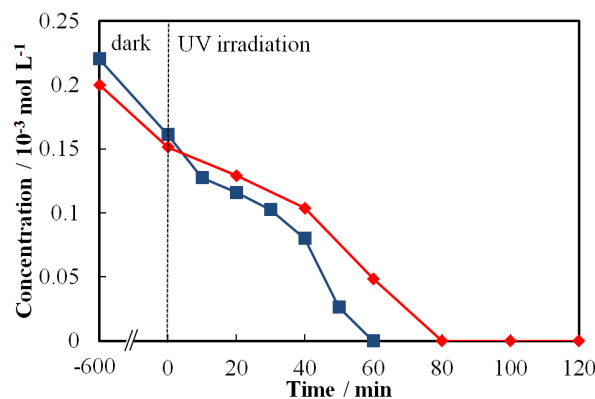


図5 試料 T' (■) および 0.1AT' (◆) を用いて 50 $\mu\text{W cm}^{-2}$ の紫外光照射による TCE の光触媒分解を行った際の、光照射時間に伴う TCE の濃度変化

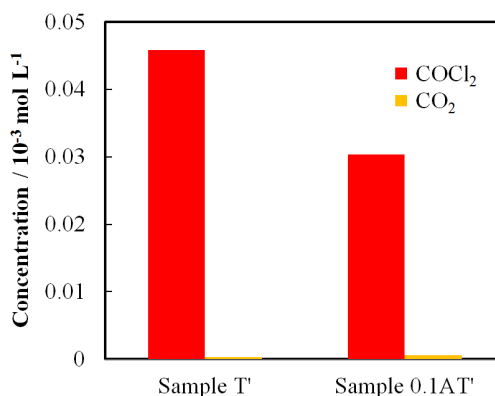


図6 試料 T' および 0.1AT' を用いて 50 $\mu\text{W cm}^{-2}$ の紫外光照射による TCE の光触媒分解を行った際の、TCE の光触媒分解終了時における気相中の COCl_2 および CO_2 の濃度

い。このような結果から各試料は TCE の分解生成物 DCAC として吸着している可能性が高い。

(4) 試料作製時の超音波照射の重要性

図 5 はゾルに超音波照射した後に、ブロックにコーティングを行って作製した試料 T' および 0.1AT' を用いた TCE の光触媒分解における紫外光照射時間に伴う TCE の濃度変化を示している。TCE 分解時間は、両者を用いた場合ともに、それぞれ試料 T および 0.1AT を用いた場合に比べ少し長くなった。図 6 は各試料を用いた TCE の光触媒分解終了時における生成物 COCl_2 および CO_2 の放出量である。試料 T'、0.1AT' とともに、それぞれ試料 T および 0.1AT を用いた場合に比べ COCl_2 の濃度が高く、 CO_2 の濃度が低かった。アロフェンを添加した試料 0.1AT' では、期待されたアロフェンの吸着性能が十分に発揮されなかった。アロフェンがゾル中で十分に分散されていないため

に、凝集した構造のままチタニアに取り込まれていると考えられる。試料0.1ATの作製においては、多孔質 Si/SiC ブロックを浸漬したゾル中で超音波照射を行ったことにより、ブロック表面においてキャピテーションの発生効率が増加し、アロフェンの分散性がより向上した可能性がある。

4. まとめ

本研究では、超音波照射を用いたゾルーゲル法によりチタニアと極性物質の吸着特性に優れた粘土鉱物アロフェンを複合化させ、これを3次元構造体による高い接触効率を持つ多孔質 Si/SiC ブロックにコーティングした試料を作製した。TCEの無害化のために、TCEの分解速度や分解生成物の濃度変化に及ぼすアロフェンの複合化の影響を明らかにすることを研究目的として研究を行い、以下の結論を得た。

作製した全ての触媒で紫外光照射に伴い TCE が分解され、 COCl_2 、 CO 、 CO_2 、 HCl が生成物として発生した。このことから全ての触媒でチタニアが光触媒として機能することが確認できた。チタニア試料に比べてアロフェン-チタニア複合体を用いた場合には、TCEの分解にはより時間を要したが、中間生成物の COCl_2 の放出が抑制された。その中で最も効率的に TCE を分解した条件は、0.10%のアロフェンを添加した試料を用いて紫外光強度 $50 \mu\text{W cm}^{-2}$ により分解を行った場合であった。

少量のアロフェン添加により、半導体特性を大きく低下させることなく吸着分解性能を高めることが可能であることがわかった。そして適切な紫外光強度で分解速度を制御することにより、 COCl_2 の生成速度を抑え、触媒表面上に COCl_2 を吸着したまま CO_2 に分解することが可能となることもわかった。

アロフェンはチタニアに比べ、TCE および中間生成物の吸着能が高く、特に DCAC をよく吸着するため、TCE は主に中間生成物の DCAC となり、アロフェン上吸着されている可能性が高い。

チタニアゾルに超音波照射した後に、ブロックにコーティングを行って作製した試料では、アロフェンを添加してもその吸着効果が十分に得られなかった。ゾルに超音波照射を行う際に、多孔質 Si/SiC ブロックを浸漬させることで、表面でのキャピテーションの発生効率が増加し、アロフェ

ンの分散性が向上したと考えられる。

今後の課題としては、本研究で作製した試料の実用化を考えると生産性の向上を図る必要がある。そのためには超音波照射時間の短縮が課題となる。アロフェンの分散とフィルターへの担持を別に考えて超音波照射の方法などの変更を行い、最適化を行う必要がある。

謝辞

アロフェン試料を提供して頂いた、栃木県産業技術センターの松本泰治博士に感謝の意を表す。

【参考文献】

- 1) 野坂芳雄, 野坂篤子, 入門光触媒, 東京図書, 東京 **2004**.
- 2) 大谷文章, 光触媒標準研究法, 東京図書, 東京 **2005**.
- 3) S. Xu, R. G. Lehmann, J. R. Miller, G. Chandra, *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32, 1199.
- 4) L. C. A. Oliveira, R. V. R. A. Rios, J. D. Fabris, K. Sapag, V. K. Garg, R. M. Lago, *Appl. Clay Sci.* **2003**, 22, 169.
- 5) M. F. Brigatti, E. Galan, B. K. G. Theng, in *Handbook of clay science*, ed. by F. Bergaya, B. K. G. Theng, G. Lagaly, Elsevier, Amsterdam, **2006**, Chap. 2, pp. 19–86.
- 6) M. Cea, J.C. Seaman, A. A. Jara, B. Fuentes, M. L. Mora, M. C. Diez, *Chemosphere* **2007**, 67, 1354.
- 7) M. J. Sánchez-Martín, M. C. Dorado, C. del Hoyo, M. S. Rodríguez-Cruz, *J. Hazardous Mater.* **2008**, 150, 115.
- 8) M. T. Nimlos, W. A. Jacoby, D. M. Blake, T. A. Milne, *Environ. Sci. Technol.* **1993**, 27, 732.
- 9) S. Yamazaki-Nishida, S. Cervera-March, K. J. Nagano, M. A. Anderson, K. Hori, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 15814.
- 10) S. J. Hwang, C. Petucci, D. Raftery, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4388.
- 11) M. Kang, J. H. Lee, S. H. Lee, C. H. Chung, K. J. Yoon, K. Ogino, S. Miyata, S. J. Choung, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, 193, 273.
- 12) H. Nishikiori, M. Tagahara, L. Mukoyama, T. Fujii, *Res. Chem. Intermed.* **2010**, 36, 947.
- 13) H. Yoneyama, S. Haga, S. Yamanaka, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 4833.
- 14) Y. Kitayama, T. Kodama, M. Abe, H. Shimotsuma, *J. Porous Mater.* **1998**, 5, 121.

- 15) T. Tao, J. J. Yang, G. E. Maciel, *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33*, 74.
- 16) a) S. Suárez, J. M. Coronado, R. Portela, J. C. Martín, M. Yates, P. Avila, B. Sánchez, *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 5892. b) T. L. R. Hewer, S. Suárez, J. M. Coronado, R. Portela, P. Avila, B. Sánchez, *Catal. Today* **2009**, *143*, 302.
- 17) Y. Kitagawa, *Am. Mineralogist* **1971**, *56*, 465.
- 18) a) T. Henmi, K. Wada, *Am. Mineralogist* **1976**, *61*, 379. b) S. Wada, K. Wada, *Clay Miner.* **1977**, *12*, 289. c) S. J. van der Gaast, K. Wada, S. -I Wada, Y., Kakuto, *Clays Clay Miner.* **1985**, *33*, 237. d) E. Hanudin, N. Matsue, T. Henmi, *Clay Sci.* **1999**, *11*, 57.
- 19) P. L. Hall, G. J. Churkman, B. K. G. Theng, *Clays Clay Miner.* **1985**, *33*, 345.
- 20) 谷英治, 炭化ケイ素系耐熱性超軽量多孔質構造材及びその製造方法, 特許第3699992号.
- 21) a) H. Nishikiori, M. Furukawa, T. Fujii, *Appl. Catal. B: Environ.* **2011**, *102*, 470. b) H. Nishikiori, M. Furukawa, S. Ichihashi, *J. Environ. Chem.* **2011**, *102*, 470. c) H. Nishikiori, M. Furukawa, K. Teshima, *J. Soc. Inorg. Matr. Jpn.*, **2011**, *18*, 128.
- 22) a) H. Nishikiori, M. Ito, R. A. Setiawan, A. Kikuchi, T. Yamakami, T. Fujii, *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 725. b) H. Nishikiori, S. Hashiguchi, M. Ito, R. A. Setiawan, T. Fujii, *Appl. Catal. B: Environ.* **2014**, *147*, 246.
- 23) H. Nishikiori, K. Morita, Y. Shibuya, K. Tagashira, *Chem. Lett.* **2015**, in press.
- 24) a) S. K. Joung, T. Amemiya, M. Murabayashi, K. Itoh, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5526. b) S. K. Joung, T. Amemiya, M. Murabayashi, K. Itoh, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2006**, *184*, 273.
- 25) A. C. Lukaski, D. S. Muggli, *Catal. Lett.* **2003**, *89*, 129.

(原稿受付 2015. 3. 9)