

# 粘土鉱物アロフェンとチタニアを用いた有害物質の除去

錦織広昌<sup>1</sup>, 寺沢裕一<sup>1</sup>, 山本敬子<sup>1</sup>, 中村祐介<sup>2</sup>

<sup>1</sup>信州大学工学部, <sup>2</sup>ハットリ(株)

Removal of toxic substances using clay mineral allophane and titania

H. Nishikiori<sup>1</sup>, Y. Terasawa<sup>1</sup>, K. Yamamoto<sup>1</sup> & Y. Nakamura<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Engineering, Shinshu University & <sup>2</sup>Hattori Co., Ltd.

キーワード: アロフェン, チタニア, 吸着, 光触媒, 分解

Keywords: Allophane, Titania, Adsorption, Photocatalysis, Degradation

## 1. 諸言

気相中の有害物質や悪臭物質を除去する方法としては、活性炭や粘土鉱物によって吸着する方法、光触媒を用いて分解する方法などがある。医療現場などでは、高濃度のホルマリンやアルコールなど臭気や健康被害が問題となることがあり、いち早く除去することが必要とされる。

著者らは、光触媒であるチタニア<sup>1,2)</sup>を用いた有害物質の無害化において、対象物質の吸着と分解を効率的に行うために、吸着剤として粘土鉱物アロフェン<sup>3-5)</sup>を複合化したチタニアを作製し、有害な中間生成物を放出することなく無害化する研究を行ってきた<sup>6,7)</sup>。

アロフェンは鹿沼土などとして国内外に広く分布し、入手が容易な粘土鉱物である。単位粒子直径が3.5~5.0 nmの中空球状構造であり、最も小さい単位構造をもつ<sup>3-5)</sup>。この球壁は、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。構成するSiとAlの含量が一定ではなく、組成式は $1\sim 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\sim 6\text{H}_2\text{O}$ 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。中空粒子の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物質に対して高い吸着能を有する<sup>3,4d,5)</sup>。粒径が非常に小さいため、チタニアと複合化するには好都合であった。

このような、吸着剤と光触媒との複合体は数多くあり、吸着と分解の過程が速度論的に研究されている<sup>8-11)</sup>。両過程のバランスが重要であることがわかっている<sup>12)</sup>。しかし、有害物質を完全に分解するには時間を要することが問題となっており、実用上重要視されるのは、いかに悪臭物質などを早く除去し、

人が臭気を感じない快適な空間をつくることである。そのためには、吸着剤と光触媒分解の作用を利用し、完全分解よりもまず迅速に原因物質を吸着除去することを優先することを提案する。

本研究では、アロフェンとチタニアとの混合物を用い、アルデヒドのモデル化合物としてアセトアルデヒドの迅速な除去を行った。ここでは、①アロフェンによるアセトアルデヒドの単純な吸着、②チタニアの光触媒を用いたアセトアルデヒドの完全酸化分解(二酸化炭素と水の生成)に加えて、③アセトアルデヒドの部分酸化の結果として生じた酢酸の吸着を利用する。すなわち、光触媒分解によりアロフェンによる吸着除去をアシストすることを検討した。

## 2. 実験

### (1) 試料

アロフェンはハットリのもを用いた。BET比表面積は $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ である。チタニアは昭和電工のスーパータイタニア PF-6を用いた。BET比表面積は $90 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ である。比較試料として、ユニオン昭和のゼオライト USKY-790 (BET比表面積: 約 $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ )を用いた。

### (2) 密閉系試験

300 mLの磁製ポットにアロフェン粉末 0.50 g、チタニア粉末 0.050 g、蒸留水 50 mL、直径 3 mmのジルコニア製ボール 20 gを入れ、100 rpmで5時間ボールミル混合を行った。その後、500°Cで3時間焼成した。

赤外ガスセル(ジーエルサイエンス GC-KBr-100)の内部に粉末試料 0.010 gを入れ、セル内を乾燥空気 で置換した後、20°Cにおけるアセトアルデヒドまたは酢酸の飽和蒸気 10.0 mLを充填した。

この時のそれぞれの濃度は  $0.28$ 、 $0.93 \text{ mmol L}^{-1}$  であった。暗条件で 720 分間保持することで対象物質を各試料に吸着させた。その後、 $30^\circ\text{C}$ 、 $50^\circ\text{C}$ 、または  $60^\circ\text{C}$  の条件で、ブラックライト(TOSHIBA FL4BLB 4W)を 2 本用いて  $300\sim 350 \text{ nm}$  の紫外光を赤外ガスセル上部から粉末試料へ照射した。照射密度は約  $40 \mu\text{W cm}^{-2}$  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、対象物質および分解生成物の定量を行った<sup>6,7)</sup>。

### (3) 流通系試験

300 mL の磁製ポットに、アロフェン粉末とチタニア粉末を質量比 1:1 および 3:1 の計 4.0 g、蒸留水 50 mL、直径 3 mm のジルコニア製ボール 20 g を入れ、100 rpm で 5 時間ボールミル混合を行った。また、ゼオライト粉末とチタニア粉末を 2.0 g ずつ取り、同様にボールミル混合を行った。

内径 2.0 cm のガラスカラム底にガラスウールを詰め、アロフェン、チタニア、アロフェンとチタニアを 1:1、3:1 で混合した試料、ゼオライトとチタニアを 1:1 で混合した試料を 2.0 g 充填した。このガラスカラムの上部と、赤外ガスセルの 2 つの枝管の 1 つをゴム管で連結させた。パーミエーター(ガステック PD-1B)を用いて  $2.0 \text{ mmol L}^{-1}$  のアセトアルデヒドまたは  $1.0 \text{ mmol L}^{-1}$  の酢酸の蒸気を  $100 \text{ mL min}^{-1}$  の流速で連続的に発生させ、ガラスカラムの下部からカラム内およびガスセル内に流通させた。カラム内の温度は  $50\sim 60^\circ\text{C}$  に保温し、流通試験の間、ガス流速は常時一定を保った。暗条件および光照射条件におけるガスセル内部気体の FT-IR スペクトルの時間変化を測定した。

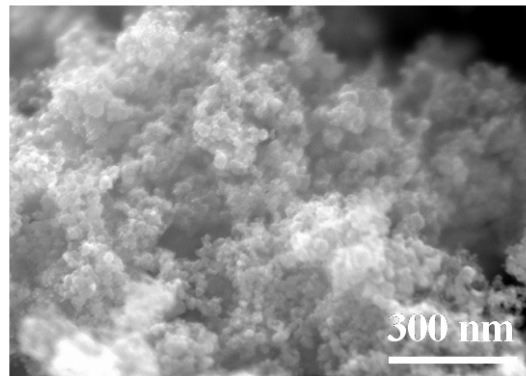
## 3. 結果と考察

### (1) 試料の形態

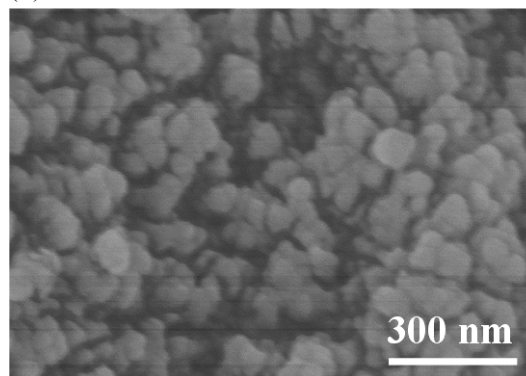
図 1 にアロフェン、チタニアおよびそれらの混合試料の SEM 像を示す。アロフェン試料は微細な粒子からなるのがわかる。チタニアも 15 nm 程度の粒径をもつ粒子からなるが、凝集して 100 nm 程度の大きさの二次粒子を形成している。混合物はさらに凝集した構造をとっている。水を用いたボールミル混合により、親水性のアロフェン粒子がチタニア粒子とともに会合していると考えられる。

### (2) 密閉系におけるアセトアルデヒドの除去

(a)



(b)



(c)

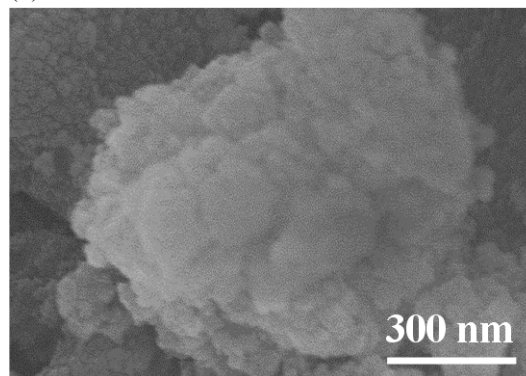


図 1 (a)アロフェン、(b)チタニアおよび(c)それらの混合試料の SEM 像

図 2 に、各粉末試料の存在下、各温度の暗条件および光照射条件におけるアセトアルデヒド密閉系の気相物質の濃度変化を示す。各試料とも実験開始前 ( $-720 \text{ min}$ ) において、アセトアルデヒドの充填濃度  $0.28 \text{ mmol L}^{-1}$  よりも低い濃度を観測し、即座に吸着が行われていることがわかる。アロフェンのアルデヒドに対する高い吸着能は、以前の研究より明らかになっている<sup>13,14)</sup>。アロフェン、混合試料、チタニアの順に吸着量は大きい。各試料とも温度上昇とともに吸着量は減少した。アロフェン試料については、 $30^\circ\text{C}$  では主に吸

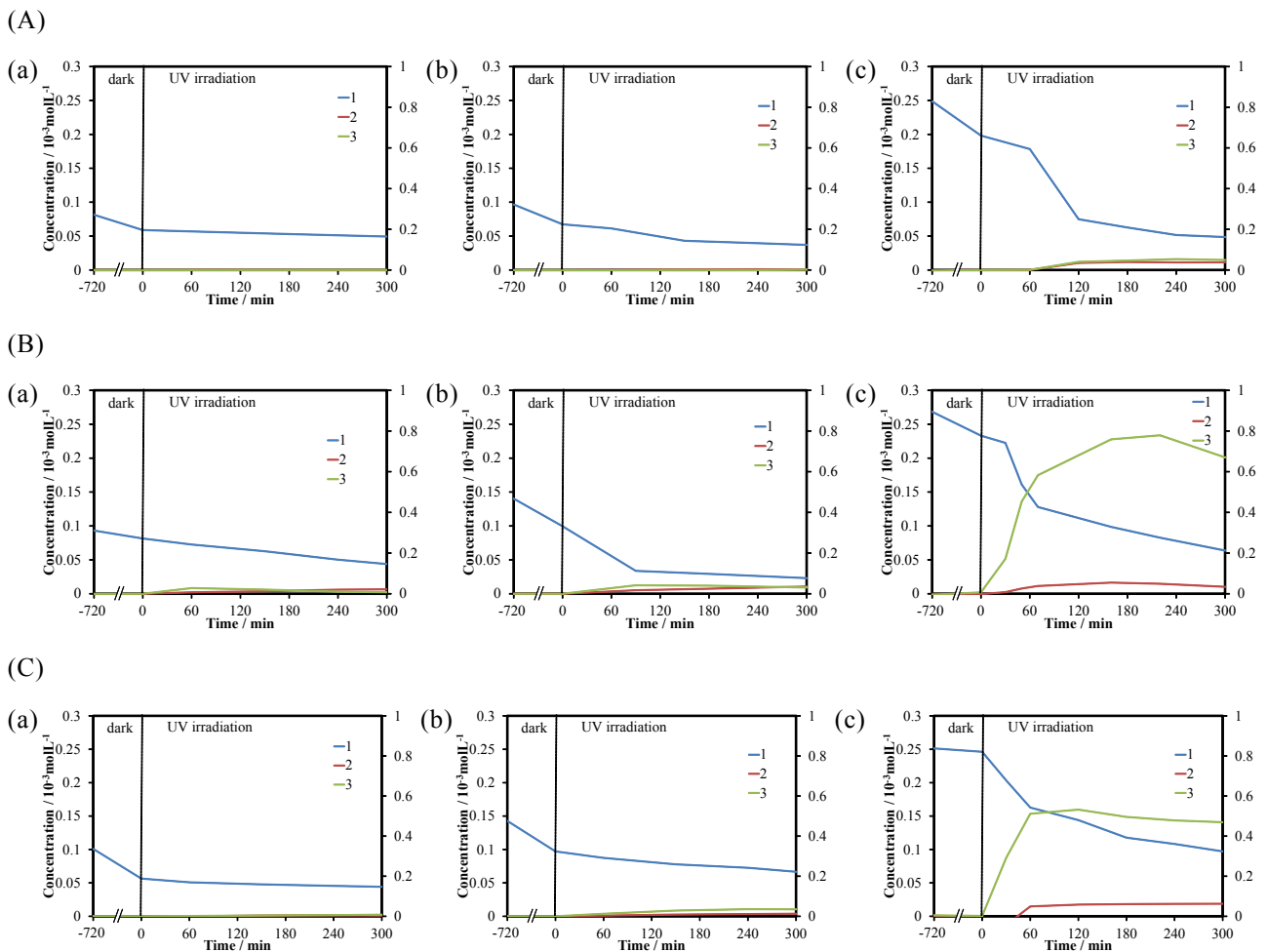


図2 (A)アロフェン、(B)チタニア、および(C)それらの混合試料の存在下、(a) 30°C、(b) 50°C、および(c) 60°Cのアセトアルデヒド密閉系において暗条件および紫外光照射条件で観測した気相中物質の濃度変化；1: アセトアルデヒド、2: 二酸化炭素 (第2軸)、3: 酢酸 (第2軸)

着のみが見られ、分解は見られないが、50°Cでは熱分解による二酸化炭素の生成が見られた。アロフェンが紫外光を吸収し、そのエネルギーが熱に変わると、固体表面は局所的に高温になりアセトアルデヒドの熱分解を引き起こす可能性がある。このとき、酢酸も生成している可能性があるが<sup>13)</sup>、吸着されていると考えられる。そのため、脱着速度の大きい60°Cでは、さらに酢酸濃度の増加が見られ、酢酸の生成と脱着を確認した。チタニア試料については、アセトアルデヒドの分解に伴い、酢酸と若干量の二酸化炭素の生成が見られた<sup>14)</sup>。温度上昇とともに濃度が増加し、脱着量が増加したことを示している。この結果は、光触媒分解よりも熱分解の効果が大きいことを示唆している。混合物についても、光照射によるアセトアルデヒドの分解が見られたが、分解速度はチタニア試料よりも遅かった。酢酸濃度はアロフェンの吸着効

果により、チタニア試料よりは低いですが、温度上昇とともに脱着により濃度増加が見られた。

### (3) 密閉系における酢酸の除去

前述のとおり、アセトアルデヒドの分解過程では酢酸が生成するため、酢酸の除去についても研究した。図3は、各粉末試料の存在下、各温度の暗条件および光照射条件における酢酸密閉系の気相物質の濃度変化である。アセトアルデヒドと同様に、各試料とも実験開始前において、酢酸の充填濃度  $0.93 \text{ mmol L}^{-1}$  よりも低い濃度を観測し、即座に吸着が行われていることがわかる。各試料の吸着量の順列はアセトアルデヒドと同じであり、高温で吸着量は減少した。アロフェン試料では、アセトアルデヒドと同様に、30°Cでは主に吸着のみが見られ、50°Cでは熱分解による二酸化炭素の生成が見られた。チタニア試料については、酢酸の分解に伴い、二酸化炭素の生成が見られた。

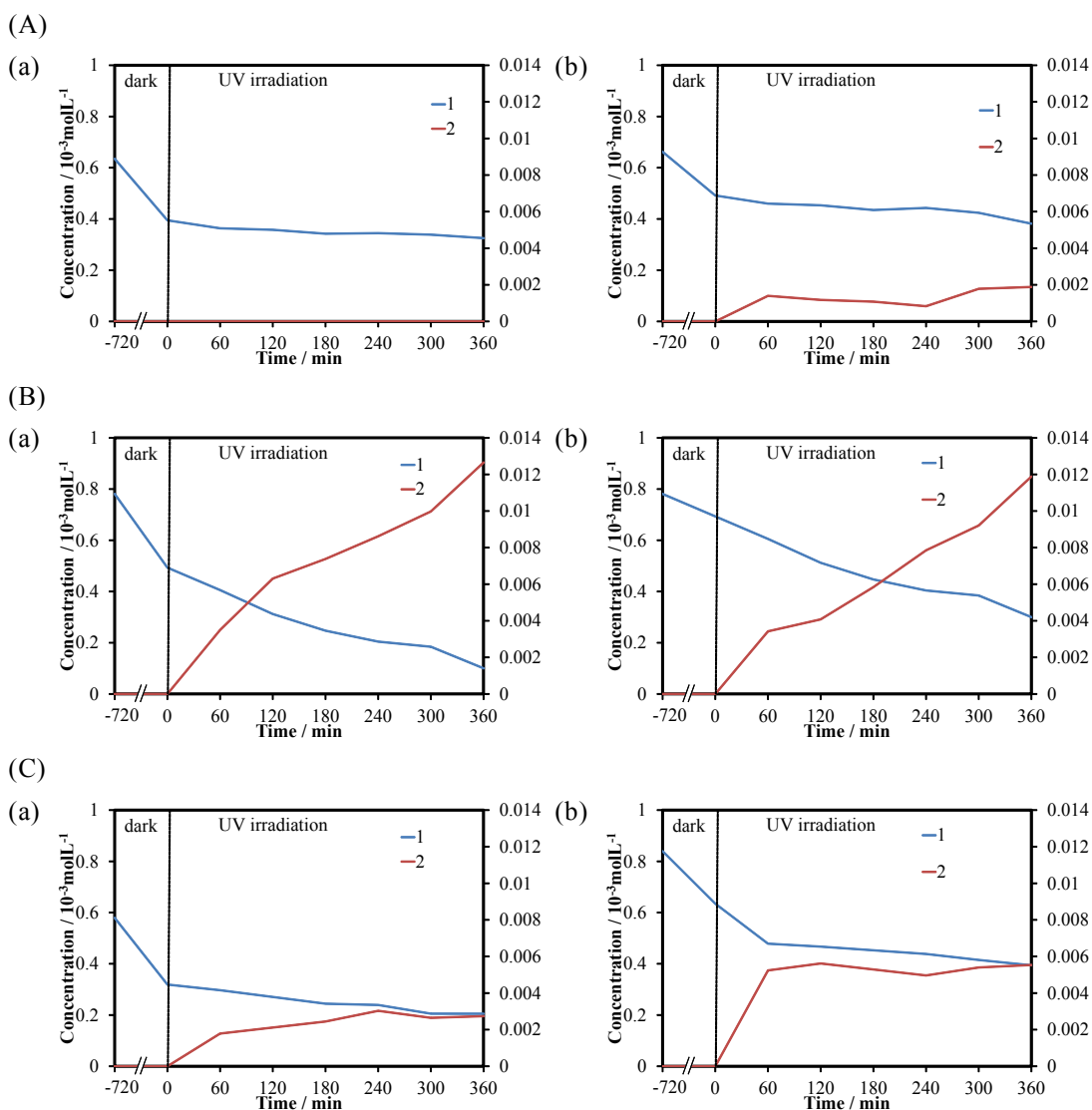


図3 (A)アロフェン、(B)チタニア、および(C)それらの混合試料の存在下、(a) 30°Cおよび(b) 50°Cの酢酸密閉系において暗条件および紫外光照射条件下で観測した気相中物質の濃度変化；1: 酢酸、2: 二酸化炭素（第2軸）

30°Cと50°Cでの反応性には大きな違いは見られなかった。この系では、熱分解よりも光触媒分解効果が大きいことがわかる。混合物についても、光照射による酢酸の分解が見られたが、分解速度および二酸化炭素の生成速度はチタニア試料よりも遅かった。

#### (4) 流通系におけるアセトアルデヒドおよび酢酸の除去

図4は、暗条件および光照射条件下における各粉末試料を充填したカラムについての、アセトアルデヒド流通系の気相物質の濃度変化である。アロフェン試料の場合は、流通開始から5分後に、アセトアルデヒドの濃度は、供給濃度の約半分の値まで上昇し、60分後までその濃度を維持した。

光照射の有無による違いは見られなかった。アセトアルデヒドの吸着および熱分解により生成した酢酸の吸着による濃度減少が考えられるが、気体がカラムを通過してくる短い時間においては、光照射による熱分解の促進はほとんど見られなかった。チタニアの量が増加するにつれて、アセトアルデヒドの濃度は増加し、吸着能の減少が見られたが、光照射によるアセトアルデヒドの減少量が多くなり、光触媒作用による分解効果が顕著に現れた。また、どの試料についても、二酸化炭素および酢酸は検出されず、アセトアルデヒドまたは酢酸としてアロフェンまたはチタニア粒子表面に吸着されていることが示唆される。

酢酸についても同様に流通系による除去試験

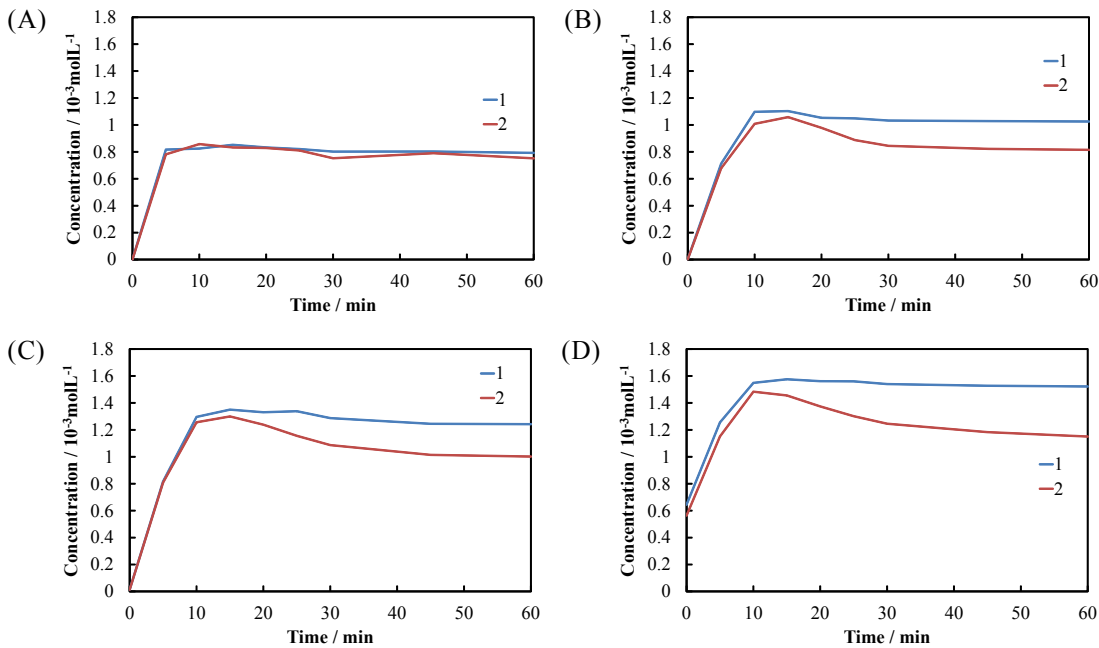


図4 (1)暗条件および(2)光照射条件における(A)アロフェン、(B)アロフェン：チタニア = 3 : 1 混合物、(C)アロフェン：チタニア = 1 : 1 混合物、および(D)チタニアを充填したカラムについてのアセトアルデヒド流通系の気相物質の濃度変化

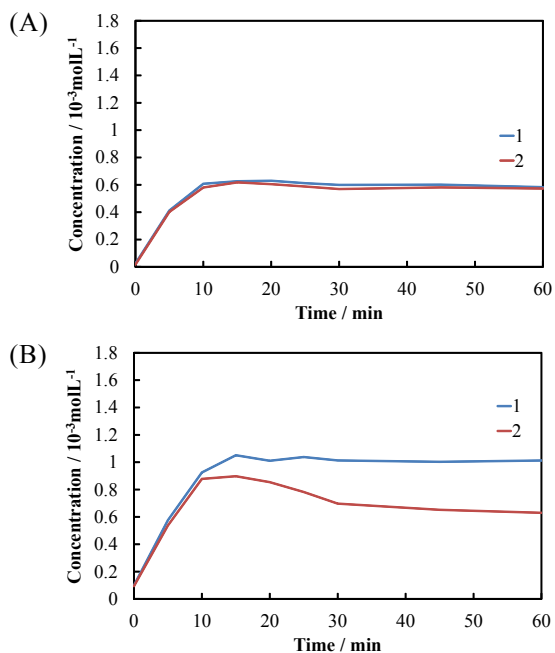


図5 (1)暗条件および(2)光照射条件における(A)ゼオライトおよび(B)ゼオライト：チタニア = 1 : 1 混合物を充填したカラムについてのアセトアルデヒド流通系の気相物質の濃度変化

を行った。どの試料においても、酢酸の濃度は流通開始から60分間、供給濃度の1/10以下を保ち、アロフェンおよびチタニアが酢酸に対してアセトアルデヒドより高い吸着性を示した。

表1 各試料におけるアセトアルデヒドおよび酢酸の吸着量 ( $\text{mol g}^{-1}$ )

Sample	Acetaldehyde	Acetic acid
Allophane	0.900	1.70
Titania	0.091	0.870
Zeolite	2.51	1.98

最後に、比表面積が大きく吸着剤としてよく知られるゼオライトとそのチタニアとの混合物について、同様にアセトアルデヒドの流通系による除去試験を行った。その結果を図5に示す。各試料のアセトアルデヒドと酢酸の吸着量を表1に示す。ゼオライトの高い比表面積により、アセトアルデヒドに対する高い吸着能を示し、アロフェンと比較して、アセトアルデヒドの濃度は低く抑えられた。アロフェンと同様に、光照射による濃度の違いはなかった。アロフェンとチタニアとの混合物と同様に、ゼオライトとチタニアとの混合物でも、光触媒分解によるアセトアルデヒドの濃度減少が観測された。

#### 4. まとめ

アロフェンとチタニアとの混合物を用い、チタニアの光触媒分解作用により、アロフェンによる

アセトアルデヒドの吸着除去をアシストすることを目的として研究を行った。その結果、アロフェンには、アセトアルデヒドを熱分解する触媒的な働きがあることがわかった。チタニアの光触媒作用により、アセトアルデヒドを部分分解し、生成した酢酸を除去することが可能であることを示した。アロフェンへの少量のチタニアの混合により、アセトアルデヒドの分解の際に、酢酸の放出量を抑えることが可能であることがわかった。密閉系のみならず流通系でもアセトアルデヒドの濃度を減少させることができた。アセトアルデヒドおよび酢酸の吸脱着特性は温度依存性が大きいいため、これらを完全に除去するためには、適切な反応条件の選択が必要である。

#### 【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**, 1.
- 2) 大谷文章, *光触媒標準研究法*, 東京図書, 東京 **2005**, 36.
- 3) Y. Kitagawa, *Am. Mineralogist* **1971**, 56, 465.
- 4) 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.
- 5) P. L. Hall, G. J. Churkman, B. K. G. Theng, *Clays Clay Miner.* **1985**, 33, 345.
- 6) 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.
- 7) H. Nishikiori, K. Morita, Y. Shibuya, K. Tagashira, *Chem. Lett.* **2015**, 44, 639.
- 8) H. Yoneyama, S. Haga, S. Yamanaka, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 4833.
- 9) Y. Kitayama, T. Kodama, M. Abe, H. Shimotsuna, *J. Porous Mater.* **1998**, 5, 121.
- 10) T. Tao, J. J. Yang, G. E. Maciel, *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33, 74.
- 11) 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.
- 12) 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.
- 13) H. Nishikiori, J. Shindoh, N. Takahashi, T. Takagi, N. Tanaka, T. Fujii, *Appl. Clay Sci.* **2009**, 43, 160.
- 14) a) Y. Ono, K. Katsumata, *Appl. Clay Sci.* **2014**, 90, 61. b) M. Hojamberdiev, K. Katsumata, N. Matsushita, K. Okada, *Appl. Clay Sci.* **2014**, 101, 38.

(原稿受付 2016. 3. 7)