

## セラミック吸着材の開発

小村直樹\*<sup>1</sup>

### Development of Ceramic Adsorbent

KOMURA Naoki

Polypore ceramics was prepared as adsorbent for unpleasant gas. In wet process using starch as a template material titanium alchoxide was made into titanium dioxide with high surface area that work as a photo catalyst. The surface area of the product was increased as sintering temperature became lower. By using boiled rice dissolved in water instead of starch powder polypore titanium dioxide was gained also. Vaporized silane compound adsorbed on activated carbon was sintered to silicon oxide that had high surface area. Using ammonia photo decomposition ability of titanium dioxide, adsorptive capacities of titanium dioxide and silicon oxide were found to be in high level.

悪臭を捕獲する吸着材として用いるセラミック多孔体を作製した。でんぷんを鋳型材とした湿式法でチタンアルコキシドより酸化チタン多孔体を作製し、光触媒能をもつ高比表面積多孔体を得た。作製にあたっては、焼成温度を低くすることでより比表面積の大きな多孔体を得られた。鋳型材として粉状でんぷんではなく、御飯を水に溶かして用いても酸化チタン多孔体を得られた。また、シラン化合物を気化させて活性炭素に吸着させる手法で酸化ケイ素多孔体を作製し、高比表面積多孔体を得た。アンモニアを用いて酸化チタンの光分解性能、および酸化チタンと酸化ケイ素の吸着性能を計測し性能を確認した。

キーワード：多孔体，酸化チタン，でんぷん，比表面積

### 1. 緒 言

有害な気体を捕獲する目的などで用いられている吸着材はその表面積の増大により吸着容量も大きくなる。吸着材として用いる目的で多孔体を製作する際には単位重量あたりの表面積、すなわち比表面積が最も重要な特性のひとつとなる。本研究では作製の容易さなど比表面積以外の長所と高い比表面積とを両立させることを目指した。

吸着材は使用を続けるうちに、吸着部分が吸着物で埋まって性能が低下し、遂には吸着力を失う。脱臭機の開発は、吸着材が脱臭機能を担うことからその再生方法が開発の焦点のひとつとなった。吸着材上に触媒をコーティングすることで吸着された物質を回収することなく分解でき、吸着材再生という運用上の手間が省ける利点が期待されるため、吸着材と光触媒との組合せを試みた。酸化チタンは酸化ケイ素などに比べて比表面積を大きくしにくいいため、より高い比表面積を求めるとすれば酸化ケイ素など比表面積の大きなものに光触媒をコーティングする手法が適切と考えられる。他方、酸化チタン多孔

体は、比表面積を比較的大きくしにくいのが、吸着材自身が光触媒でもあるという点から、製造しやすさ、再利用のしやすさにつながりうるという利点がある。

本研究では、チタンアルコキシドを原料とし、でんぷん粉末を鋳型材として酸化チタン多孔体の作製を行った。この要因となったのは、でんぷんが高次構造体を形成していることから多孔体作製の鋳型として使えると推測できた点、でんぷんへの置き換えにより取り扱いやすさやコスト低下をもたらしうる点、一般の人にも身近である御飯およびその廃棄物などへ結びつけうる点などであった。

作製条件を変えて実験を行ううち、ナノ微粒子の融点はバルクや粉末状態での融点よりかなり低く、粒子が小さくなるほど低下するといわれていることから、酸化チタン多孔体の比表面積を稼いでいる微小な起伏構造は融解温度が低く、焼成時の加熱により融けて崩れているのではないかと考え、焼成温度を下げた実験も行った。

また、セラミック多孔体として比較的大きな比表面積を得やすい酸化ケイ素多孔体についても作製を試みた。本研究では、入手したケイ素化合物の沸点が低いことを利用して、これをるつぽ内で気化させ、活性炭素に吸着させた後に焼成する方法で作製した。

2004.5.31 受理 生活技術部

\*1 材料技術部

## 2. 実験方法

### 2.1 酸化チタン多孔体の作製

原料のチタンアルコキシドとしてチタンテトライソプロポキシド（和光純薬工業㈱一級）を、鋳型材としてでんぷん（溶性）（片山化学工業㈱一級）を用いた。

でんぷん 0.5g と蒸留水 8ml を 30 分ほど攪拌し、これにエタノール 4ml を加えた後、チタンテトライソプロポキシド約 2.2g を滴下し、室温で約 24 時間攪拌した。得られた白色懸濁液を 120℃で 1 時間余り乾燥させ、そのまま昇温（速度調整なし、120℃から 19 分で 300℃）して 300℃で 105 分ほど置いて焼成し、一部が茶色がかかった白色の塊と粉末を得た。比表面積測定後、さらに 300℃で約 105 分置いて、全体がほぼ白色になったものを回収した。

### 2.2 酸化ケイ素多孔体の作製

原料のビニルトリメトキシシランにはシランカップリング剤 KBM-1003（信越化学工業㈱）を用いた。

るつばに活性炭素（粉末）（片山化学工業㈱）1.8g を入れ、300℃で吸着物を脱着させた後に、ビニルトリメトキシシラン 0.9g を入れた。ビニルトリメトキシシランは室温で無色透明液体、沸点は 123℃なので 300℃のるつば内で気化し、活性炭素に吸着される。約 35 分後にるつばを室温付近まで冷やし、蒸留水を加えてから再び 300℃で 45 分加熱した。その後 600℃で 5 時間焼成し白色粉末を得た。

### 2.3 測定機器

比表面積の測定には比表面積測定装置 MONOSORB（ユアサ・アイオニクス㈱製）、結晶解析には X 線回折装置 XRD-7000（㈱島津製作所製）、表面の元素測定にはエネルギー分散型 X 線分析装置 EMAX ENERGY EX-400（㈱堀場製作所製）、ガスの濃度測定には気体検知管 No.3L（㈱ガステック製）を用いた。

## 3. 結果および考察

### 3.1 酸化チタン多孔体

生成した酸化チタンは白色の塊状および粉状が混ざった状態で、塊はもろく、つかむとたやすく砕けて粉状となった。300℃で焼成した生成物の塊状部分の比表面積は 161 m<sup>2</sup>/g であった。本実験は焼成温度を変えて幾度か行ったものであり、焼成温度が低いものが比表面積が大きくなる傾向がみられた。ただし、焼成温度を 300℃付近まで下げると、表面中央部は 30 分以下で白い塊となるのに周囲部は黒色や茶色から白色となるのが中央部よりかなり遅くなるほか、比表面積に差がでるなど、生成物には不均一さが目立った。焼成温度を 300℃より下げた場合、生成した茶色の塊および粉末部分は 4.5 時間焼成しても白くならず、比表面積は大きいものの白色の部分と茶色の部分とで差が大きかった。例えば焼成温度 270℃では、茶色部分の比表面積が 218 m<sup>2</sup>/g に達したものの、

白塊部分が 117 m<sup>2</sup>/g 前後であり、240℃では明るい茶色部 247 m<sup>2</sup>/g と暗い茶色部 166 m<sup>2</sup>/g であった（焼成時間約 4.5 時間）。平皿に薄く広げてから焼成するなどで少しは改善する可能性があるが、焼成温度 300℃でも均一な生成物を得るのは容易ではないことから、安定した多孔体作製を目指すならば 300℃をやや上回る温度が焼成温度の目安であろうと考えている。

収率は多くの場合 28%前後であった。ここでの収率とは、生成物の重量を原料の重量で割って 100 倍したものである。原料であるチタンテトライソプロポキシド分子は分解して分子構造の一部を失い、質量が 28%に減少するため、収率の上限は 28%である。

また、上記の 300℃焼成生成物などの結晶解析の結果、ピークパターンはアナターゼ型酸化チタンのパターンと一致したことから光触媒機能を有することが推定できた。しかし、ピーク幅が広く、ピーク高さは低めであることから、多孔体の結晶度はやや低くなっていると考えられる。結晶解析のピークは、焼成温度が低いものほど少しずつ低くなる傾向が見られるが、焼成温度を 240℃まで下げて作製した茶色固体でもアナターゼ型酸化チタンと一致するピークは見られた。

### 3.2 吸着性能

吸着性能は 3L ガスバッグに多孔体 0.03g をとり、別の 30 L ガスバッグ内でアンモニア水少量と空気からつくったアンモニアガスをこれに注入した後、暗中で 3 時間置いた後に検知管で計測した（室温約 23℃）。300℃焼成の試料の場合、ガスバッグ内のアンモニア濃度 24 ppm が吸着により 1 ppm となった。試料なしの場合では 24 ppm から 19 ppm への減少にとどまったことから、これより濃度低下の著しかった酸化チタン多孔体試料はアンモニアを多く吸着したことが確認できた。また 360℃焼成で比表面積 94 m<sup>2</sup>/g の試料では 24 ppm から 4 ppm へと減少した。

光分解性能は 3 L ガスバッグ内に多孔体 0.03g をとりアンモニアを繰り返し注入して吸着飽和とした状態で、紫外線 365nm、10W/m<sup>2</sup>を 6 時間照射し、検知管で計測した。300℃焼成の試料ではガスバッグ内アンモニア濃度が照射前 24 ppm、3 時間後 3.5 ppm、6 時間後 1 ppm に減少した。市販のアナターゼ酸化チタン粉末の場合は、照射前 25 ppm、3 時間後 6 ppm、6 時間後 2 ppm であった。ブランクの場合は照射前 21 ppm、3 時間後 15 ppm、6 時間後 13 ppm であった。

また別の鋳型材を用いた実験も行った。ゼラチンを鋳型材とした場合も、比表面積 98 m<sup>2</sup>/g と、でんぷんと同程度の比表面積をもつ酸化チタン多孔体を得られたが、焼成時の悪臭がきついなどの短所のため、ゼラチンを利用する実験は 1 回で断念した。

でんぷん活用の当初から念頭にあった応用例として、でんぷん粉末の代わりに御飯を水に溶かしたものを用いて作製を行った。攪拌時の加温など若干条件の違いはあつ

たが、生成した酸化チタンは比表面積  $107 \text{ m}^2/\text{g}$  で結晶解析ではアナターゼのピークパターンが見られた。これにより、御飯を鋳型材として用いた場合でもでんぷん粉の場合と同程度の比表面積と光触媒機能をもつ酸化チタンが得られることが推定できる。

本実験の結果、鋳型材としてでんぷんを用いることは、アンモニウム塩を用いる場合と比べて、以下の点で有利であると考えられる。

- ① 鋳型材が安い……アンモニウム塩であるヘキサデシルトリメチルアンモニウムプロミド (98+%) (和光純薬工業㈱) が 500g で 12,300 円であるのに対して、でんぷん (溶性) (和光純薬工業㈱) は 500g が 1,570 円である。
- ② 焼成時に塩化水素などの有害な物質が発生しにくい……アンモニウム塩は、マイナスイオンとしてハロゲンを含んでいる場合、アンモニウムイオンの水素との化合によりハロゲン化水素を発生しうる。
- ③ 焼成時発生ガスの不快感が比較的小さい……アンモニウム塩は分解によりアミン臭を発生するのに対し、でんぷんは焦げた臭いを生じる。
- ④ 御飯・食品廃棄物有効利用などへの応用……鋳型材として粉末状のでんぷんでなく御飯を用いても多孔体が生成したことから廃棄御飯なども利用可能と思われる。

### 3.3 酸化ケイ素多孔体

作製した酸化ケイ素多孔体は白色粉末状で、比表面積は  $630 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。本方式での生成物の一部だけとれば最大比表面積は  $701 \text{ m}^2/\text{g}$  に及んだ。鋳型材の活性炭素の比表面積は  $735 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。さらに比表面積の高い無灰分活性炭があれば、より高比表面積の酸化ケイ素が得られる可能性はあるが、この作製法では、鋳型材に灰分がある場合、比表面積約  $1500 \text{ m}^2/\text{g}$  の高比表面積活性炭を用いても生成物の比表面積は  $156 \text{ m}^2/\text{g}$  にとどまった。

酸化ケイ素の収率は活性炭素の量を増やすほど増加した。例えば、上記の条件では活性炭素をトリメトキシシランの2倍の重量分使用しており収率 24%、1/2 倍の重量分に減らすと 9%、逆に4倍の重量分を増やすと 34% であった。なおここでの収率とは、生成物の重量を原料の重量で割って 100 倍したものである。原料であるトリメトキシシラン分子は分解して分子構造の一部を失い、質量が 41% に減少するため、収率の上限は 41% である。この収率の変化の原因は、活性炭素が多いと気化したケイ素化合物を吸着し捕らえる割合が増えることにあり、その後ケイ素化合物は活性炭素上で酸化ケイ素になると

考えられる。

生成した粉末を結晶解析の結果、なだらかで幅広いピークであり、酸化ケイ素結晶のピークとは一致しなかった。表面の元素測定により、ケイ素と酸素が主成分であることがわかったことから、非晶性の酸化ケイ素であると推定した。

吸着性能は 3 L ガスバッグに多孔体 0.03 g をとり、暗中で 3 時間置いた後に検知管で計測した。上記の試料の場合、ガスバッグ内のアンモニア濃度 24 ppm が吸着により 3 ppm となった。試料なしの場合は 24 ppm から 19 ppm へと減少にとどまったことから、これより濃度低下の著しかった酸化ケイ素多孔体はアンモニアガスを多く吸着したことがわかった。

本製法は、溶媒を用いないことや複雑な装置を用いないことなどが長所であるが、鋳型材を残らず分解させる必要があること、原料を鋳型材の融解あるいは分解より低い温度で気化させねばならないことなどの制約があり、利用範囲は狭くない。ただし本研究において酸化ケイ素多孔体の作製を目指して行った数通りの作製法のうちでは、原料を気化させる上記の方法が最も生成物の比表面積が高く、かつ溶剤や複雑な装置を必要としない点で優れていた。これに対して、湿式の場合、溶剤を使用する短所がある反面、気化しにくい化合物でも幅広く原料として利用可能となる長所がある。原料のビニルトリメトキシシランを石油エーテル溶液とし、活性炭素を鋳型材として実験したところ、生成物の比表面積は  $481 \text{ m}^2/\text{g}$  あり、高比表面積の多孔体が得られた。

## 4. 結 言

- 1) でんぷんを鋳型剤とした湿式法により酸化チタン多孔体を作製する簡易な作製法で、アンモニアを吸着および光分解する高比表面積多孔体を得られた。焼成温度を低くすることで高比表面積となりうるが、生成物が不均一であり、目的に応じて焼成温度や時間を選ぶ必要がある。鋳型剤として御飯を用いても酸化チタン多孔体を得られた。
- 2) シラン化合物を気化させて活性炭素に吸着させる手法で酸化ケイ素多孔体を作製し、アンモニアを吸着する高比表面積多孔体を得た。本製法では、灰分のない鋳型材や気化しやすい原料化合物を用いねばならない制限があるものの、溶媒や複雑な装置を用いずに、高比表面積多孔体を得られた。