

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 5 日現在

機関番号：11201

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550144

研究課題名（和文） 低環境負荷性層状化合物の層空間を活用するフッ素系汚染物質の無害化

研究課題名（英文） Removal and Thermal Decomposition of Harmful Perfluorosurfactants Using Interlayer Space of Layered Double Hydroxides

研究代表者

成田 栄一（NARITA EIICHI）

岩手大学・工学研究科・教授

研究者番号：20111255

研究成果の概要（和文）：

本研究では、まず共沈法により Mg-Al 系層状複水酸化物 (LDH) を生成させながら、その層間に陰イオンパーフルオロ界面活性剤 (PFS) を取り込ませて除去し、次いで層間の PFS を熱分解することによる無害化方法について定量的な検討を行った。その結果、共沈過程では、PFS はゲスト陰イオンとして取り込まれて高い除去率が得られ、LDH 沈殿の熱分解過程では、ホスト層の金属イオンによる触媒作用によって、PFS はより低い温度で熱分解することがわかった。

研究成果の概要（英文）：

In this study, both the removal of anionic perfluorosurfactants (PFS) from those solutions by coprecipitation of Mg-Al layered double hydroxide (LDH) and the subsequent thermal decomposition of PFS in the LDH interlayer have quantitatively been investigated. As the results, PFS anions were highly removed as guest by intercalation in the LDH precipitation process and PFS anions of the LDH precipitate were decomposed at lower temperatures in the thermal decomposition process, because of the catalytic action by metal ions of the LDH host layer.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
2011年度	100,000	30,000	130,000
年度			
年度			
総計	4,000,000	1,200,000	5,200,000

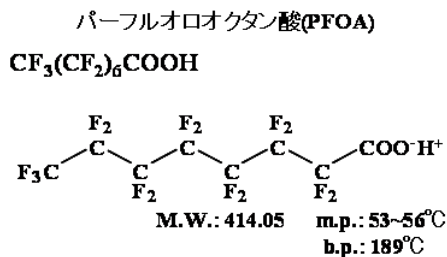
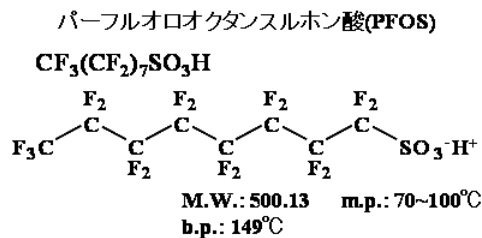
研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・環境関連化学

キーワード：環境材料、フッ素系有害物質、フッ素系陰イオン界面活性剤、除去、層状複水酸化物、インターカレーション、層間化合物、熱分解

1. 研究開始当初の背景

(1) フッ素系陰イオン界面活性剤の一種であるパーフルオロ界面活性剤(Perfluorosurfactants: PFS)は、難分解性化学物質のひとつである。これまで環境汚染物質として取り上げられることは少なかったが、近年になって“21世紀のPCB”と呼ばれ、地球規模での汚染を引き起こしつつあることが指摘され始めた。それは、長年にわたり撥水・撥油剤として使われてきたこの製品の主成分、パーフルオロオクタンスルホン酸(Perfluorooctane sulfonate: PFOS)が生体内での蓄積性が疑われているという理由であった。アメリカ環境保護局(EPA)は2000年に、PFOSの使用を禁止し、その後すぐ3M社は関連するPFSであるパーフルオロオクタン酸(Perfluorooctanoic acid: PFOA)の製造を中止した。しかし、PFSは他に代えがたい特性をもち、当面産業界での利用せざるを得ない状況である。PFSの自然界への排出を防ぐために、回収方法や処理方法の確立が早急に求められている。



(2) 一方、無機材料には多くのものが知られているが、最近では“環境にやさしい無機材料”、いわゆる低環境負荷性の無機材料が求められている。我々は、陰イオン性粘土化合物に分類される層状複水酸化物(Layered double hydroxide: LDH)がこのような材料のひとつであることに着目した。LDHは $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2][\text{A}^{n-}_{x/n}\cdot y\text{H}_2\text{O}]$ の化学組成式をもち、層間に様々な陰イオンや分子をインターカレーション(取り込み)することができる。また、LDH基本層の金属イオンは触媒作用をもち、ゲスト有機陰イオンの熱分解を促進する効果があることも知られている。以上の知見から、PFSが陰イオン界面活性剤であることに着目し、LDHの層空間を活用するPFSの除去-熱分解に基づく無害化プロセスへの応用が考えられた。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、まず PFS として最も多く利用されている PFOS と PFOA を取り上げ、

これらの水溶液に pH を調整しながら Mg^{2+} イオンと Al^{3+} イオンを含む水溶液を添加することにより加水分解を行い、LDH 沈殿の生成に伴って PFS をゲスト陰イオンとして共沈させて除去する方法を定量的に検討した。ここでは、PFS 濃度、LDH の Mg/Al 比、 Al/PFS 比、反応温度、pH、共存陰イオンなどの影響を定量的に調べ、除去の最適条件を探索した。(2) 上記で得られた PFS/LDH 複合体の熱分解について燃焼ガスの分析、熱重量分析などを用いて検討し、さらに熱分解に伴う複合体の構造変化について調べた。また、熱分解反応の活性化エネルギーの解析を行い、PFS の分解挙動を明らかにすると共に、最適条件の探索を行った。

3. 研究の方法

(1) LDH 生成による PFS の除去(共沈法)

PFS の除去実験は、40°C、窒素雰囲気下において 1.0 M (mol/L) の NaOH 水溶液で pH を調整しながら 10 mM のゲスト陰イオン水溶液 200 mL に、0.5 M の $\text{M}^{2+}\text{-Al}^{3+}$ ($\text{M}^{2+}/\text{Al}^{3+}=2$, $\text{M}^{2+}=\text{Mg}$, Zn , Mn) 硝酸塩混合溶液を 12 mL 滴下することにより行った。滴下後、そのまま 1 h 熟成を行い、吸引ろ過によって固液分離した。得られた固体生成物は洗浄し、40°C で 24 h 減圧乾燥した。

(2) 固体生成物の評価方法

①結晶性および層間距離の評価：粉末 X 線回折装置(XRD)(理学電気株製 RINT2000 型および Multi Flex、測定条件：対陰極 Cu、Ni フィルター、管電圧 40kV、管電流 20mA)により得られた X 線回折図から評価を行った。

②官能基の評価：フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)(日本分光株製 WS/IR-7300 型、KBr 錠剤法)により得られた FT-IR 吸収スペクトル図から評価を行った。

③熱的特性の評価：示差熱熱重量測定装置(TG-DTA)(理学電器株製 TAS200 型、測定条件：空気雰囲気、測定温度 30~800°C、昇温速度 10°C/min、試料重量 5mg、参照試料 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)により得られた TG-DTA 曲線により評価を行った。

④PFS 濃度の測定：全有機炭素計(TOC)(株島津製作所製全有機炭素計 TOC-5000 型)により残留 PFS 濃度を測定し、反応前後の濃度差から求めた。

⑤金属イオンの定量：試料を 1.0 M の塩酸を用いて完全に溶解し、これを希釈したのち、原子吸光光度計(AAS)(株島津製作所製 IA-100 型)により濃度を測定し、算出した。

⑥生成物の形状観察：試料に(株)エイコーエンジニアリング社製イオンコーター IB-3 型を用いて金蒸着させたのち、(株)日立製作所製走査型電子顕微鏡(SEM) S-2250N 型により観察した。

(3) PFS/LDH 複合体の熱分解

PFOS/LDH 複合体の熱分解は、上記(2)~③で用いた熱分析装置を用いて TG-DTA 測定を行った。また、加熱時に発生する燃焼ガスを下記の TG-DSC-MS および TG-IR により評価した。

(4) 熱分解物の評価方法

熱分解物の評価は(2)と同様に行った。それ以外の評価方法は以下のとおりである。

①熱分解挙動の分析：示差走査熱重量分析(TG-DSC-MS)(NETZSCH 社製 STA409 型、測定条件:測定温度 30~800℃、昇温速度 10℃/min、試料重量 5mg、参照試料 α - Al_2O_3)により得られた TG-DSC-MS 曲線により評価した。

②燃焼ガスの分析：燃焼ガスについて、フーリエ変換赤外分光光度計(TG-IR)(Thermo electron 社製 Nexus670-TGA interface 型)により得られた FT-IR 吸収スペクトル図から評価した。

4. 研究成果

(1)LDH 生成による PFS の除去(共沈法；PFOS/LDH 複合体の生成)

3-(1)に示したように、共沈実験の基本条件は次のようになる；初期 PFS 濃度 10 mM、Mg/Al/PFS モル比 2/1/1、40℃、pH 10。ここでは、特に断らない限り基本条件で行った。

①初期 PFS 濃度の影響(図 1、図 2、図 3)

ここでは Mg/Al モル比を 2 に保ったまま初期 PFS 濃度を変えて実験を行った(初期 PFS 濃度 10 mM のとき Mg/Al/PFS モル比は 2/1/1)。PFOS の場合、広い初期濃度範囲できわめて高い除去率が得られたが、PFOA の場合、初期濃度の増加とともに除去率が低下した(図 1)。理論的には、LDH 基本層の Al 1 モルに対して PFS 1 モルが取り込まれるので、理論除去率は初期濃度の増加と共に低下することになる。したがって、PFOS の場合、理論値からはずれており、初期濃度の高い領域では難溶性のナトリウム塩と一緒に生成していると考えられる。PFOA の場合は理論値に近く、やや低い除去率が得られた。

固体生成物を XRD により調べたところ(図 2)、PFOS の場合、初期濃度 1 mM では NO_3^- /LDH($d_{003}=8.8 \text{ \AA}$)が生成したが、それ以上の濃度では底面面間隔の異なる二種類の LDH(A 相($d_{003}=28.3 \text{ \AA}$)と B 相($d_{003}=10.9 \text{ \AA}$))、および PFOS ナトリウム塩と考えられる回折ピーク(*マーク)がみられた。これに対して、PFOA の場合、A 相($d_{003}=24.9 \text{ \AA}$)と B 相($d_{003}=10.2 \text{ \AA}$)の LDH だけの生成が認められた。また、FT-IR から PFS の存在を示す吸収ピークが明瞭に認められた。

XRD の結果をもとに作成した PFOS/LDH の層間予想図(図 3)によれば、A 相は PFOS の二分子層をゲストに、B 相は傾斜した一分子層をゲストにして、それぞれ構造を形成していると考えられる。また、PFOA の場合もほぼ同じ構造と考えられる(図省略)。

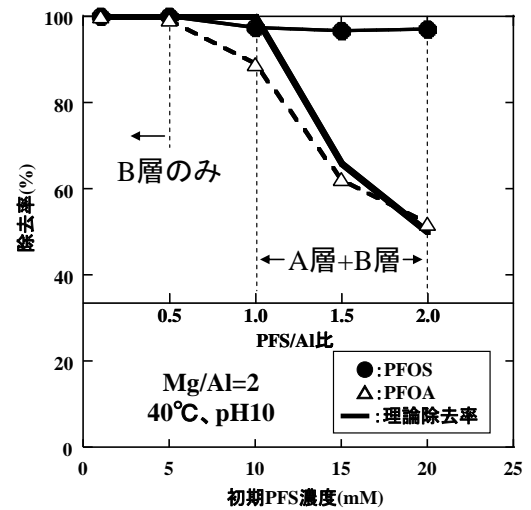


図1 除去率と初期PFS濃度の関係

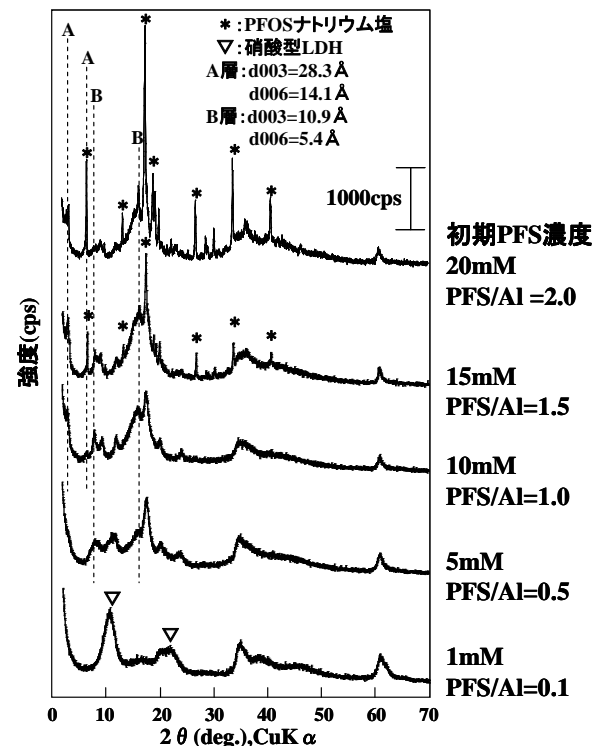


図2 PFOS/Mg-Al系LDHのXRD図
40℃、pH10、Mg/Al=2

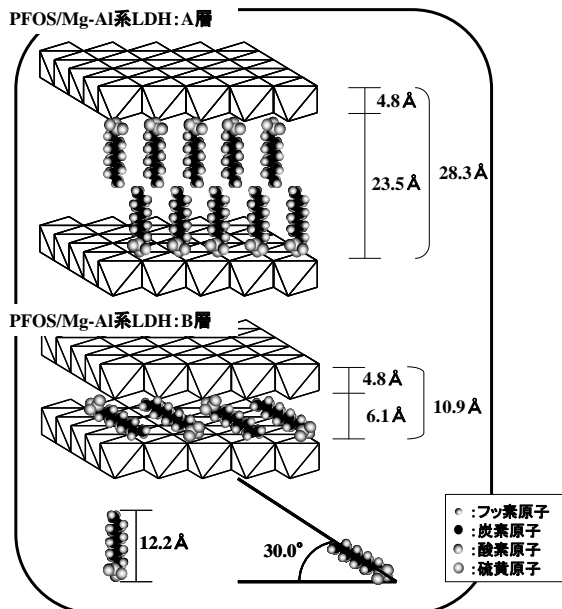


図3 PFS/LDH複合体の層間予想図

②金属イオン濃度の影響 70°C (図4)

ここではMg/Al/PFSモル比を2/1/1に保ったまま初期PFS濃度を変えて実験を行った(金属イオン濃度も合わせて変化)。PFS濃度が低い領域では除去率は低下したが、PFS濃度の増加と共に、除去率は高くなった。この方法はPFS濃度が高いほど効率的であることを示している。また、XRDより固体生成物は、PFS濃度が低い領域ではB相のみで、PFS濃度が10 mM以上ではA相とB相の混合物になりことがわかった。

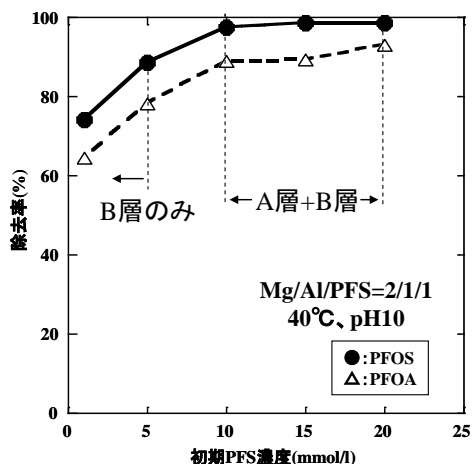


図4 除去率と初期PFS濃度および金属イオン濃度の関係

③金属イオン滴下量(Al/PFSモル比)の影響 (図省略)

ここでは初期PFS濃度を1 mMに設定し、Al/PFSモル比を変えて実験を行った。当然の結果であるが、Al/PFSモル比が増加するにしたがって吸着の正電荷が多くなるのでPFSの

除去率は高くなり、モル比2.0以上ではPFOS、PFOAとも100%の除去率が得られた。

④反応温度の影響(図省略)

ここでは反応温度を25~70°Cの範囲で変えて実験を行った。PFOSの場合、除去率に及ぼす反応温度の影響はほとんどみられなかったが、PFOAの場合、高温で幾分低下した(40°Cで89%、70°Cで79%)。全体的には反応温度の影響は小さいといえる。

⑤pHの影響(図5)

ここではpHを8~12の範囲で変えて実験を行った。PFOSの場合、pH9~11の範囲ではきわめて高い除去率が得られたが、pHがそれ以下でも以上でも除去率は低下した。PFOAの場合、pH8~10では高い除去率が得られたが、それ以上のpHではpHの上昇と共に低下した。これは、pHの上昇と共にOH⁻イオンが競争的に取り込まれやすくなること、およびLDHの安定性が低くなることによると考えられる。PFOSの場合、高pH領域でも除去率が高いのは難溶性のナトリウム塩と一緒に生成するためと考えられる。

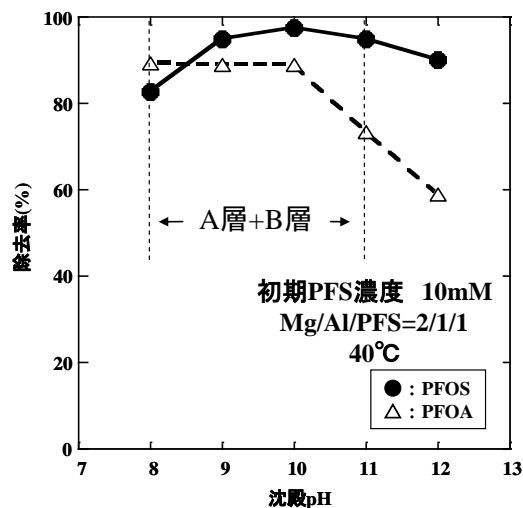


図5 除去率と沈殿pHの関係

⑥Mg/Alモル比の影響(図省略)

ここではMg/Alモル比を2~4の範囲で変えて実験を行った。PFOSの場合、あまり影響を受けなかったが、これはLDHと共に難溶性のナトリウム塩と一緒に生成するためと考えられる。一方、PFOAの場合、モル比が高くなるにしたがって除去率がやや低下した(モル比2で89%、モル比4で72%)。モル比が小さいほどホスト層の正電荷密度が大きくなり、PFOAの充填密度が大きくなるためと考えられる(ゲストどうしの相互作用も働くため)。

⑦共存陰イオンの影響(図省略)

ここでは基本条件において、Cl⁻イオンをCl/PFSモル比0~50、SO₄²⁻イオンをSO₄/PFSモル比0~25まで共存させて実験を行った。

いずれの場合もこれら無機陰イオンの影響はまったく認められなかった。通常、無機陰イオンは電荷密度の小さいものほど LDH 層間に取り込まれやすいことが知られているが、PFS のような有機陰イオンは優先的に取り込まれ、共存する無機陰イオンの影響を受けないことはきわめて優れた結果といえる。

⑧まとめ
LDH との共沈による PFS 除去の最適条件は、pH 8~10、Mg/Al モル比 2、Al/PFS モル比 1 以上、pH 8~10、反応温度 25~40℃であり、共存無機陰イオンの影響を受けないことがわかった。

(2)PFS/LDH 複合体の熱分解

共沈実験によって得られた固体生成物 (PFS/LDH 複合体) の熱分解過程を各種分析機器によって調べた。また、比較のために Mn-Al LDH と Zn-Al LDH についても検討した。以下は、特に断らない限り、Mg-Al LDH に関する結果である。

①TG-DTA の結果—PFOS/LDH の場合 (図 6)
400℃付近から 55%程度の重量減がみられ、これに伴って 440℃に発熱ピークが観察された。比較のために PFOS ナトリウム塩について同様に調べたところ、480℃に発熱を伴う重量減が認められた。また、PFOS ナトリウム塩に CO₃/LDH を混ぜた試料では 480℃に、PFOS ナトリウム塩に CO₃/LDH の熱分解物を混ぜた試料では 450℃に、それぞれ発熱を伴う重量減が認められた。すなわち、PFOS は LDH 熱分解物 (酸化物) が共存することにより、PFOS 単独よりも約 40℃低い温度で分解することが明らかとなった。なお、二価金属イオンの異なる LDH で同様の実験を行ったところ、発熱ピーク温度は Mn-Al LDH で 380℃、Zn-Al LDH で 380℃、450℃ (二段階分解) となり、金属イオンの分解促進作用が認められた。

②TG-DTA の結果—PFOA/LDH の場合 (図省略)
かなり低い 240℃に発熱を伴う重量減が認められた。すなわち、PFOA は PFOS に比べてかなり低い温度で熱分解することがわかった。また、発熱ピーク温度は Mn-Al LDH で 270℃、Zn-Al LDH で 330℃、380℃ (二段階分解) であり、PFOS の場合よりいずれも低い値となった。

③TG-DSC-MS の結果 (図 7)
PFOS/LDH の場合、CF₃、CF₂ および SO₂ のスペクトルが観察されたことから、LDH 層間の PFOS はパーフルオロ鎖が切れることにより 450℃付近で熱分解が起こっていることが確認された。PFOA/LDH の場合、CF₃、CF₂ および CF₂CF₂ のスペクトルが観察されたことから、240℃付近で類似の熱分解が起こっていることが推定された。両者の熱分解温度には大きな差があることがわかった。

④熱分解物の XRD (図 8)、TG-IR (図省略)
PFOS/LDH を所定温度で 1 h 加熱処理して得た

熱分解物を調べたところ、300℃までは LDH 層状構造が認められたが、400℃では無定形に近くなり、500℃では MgF₂ と AlF₃ の鋭い回折ピークが認められた。すなわち、PFOS は 450℃付近で熱分解して一部気体となり (TG-IR により観測)、一部はホストの Mg-Al LDH 基本層と反応してフッ化物に変化したことがわかった。FT-IR によれば、PFOA は 200℃付近で熱分解し、炭酸イオンに変化していることが認められた。その後、CO₃/LDH の熱分解によって酸化物に変化し、PFOS の場合のようなフッ化物の生成はまったく認められなかった。これは LDH 層間での -SO₃⁻基と -COO⁻基の反応性の違いと考えられるが、明瞭な説明はまだできていない。

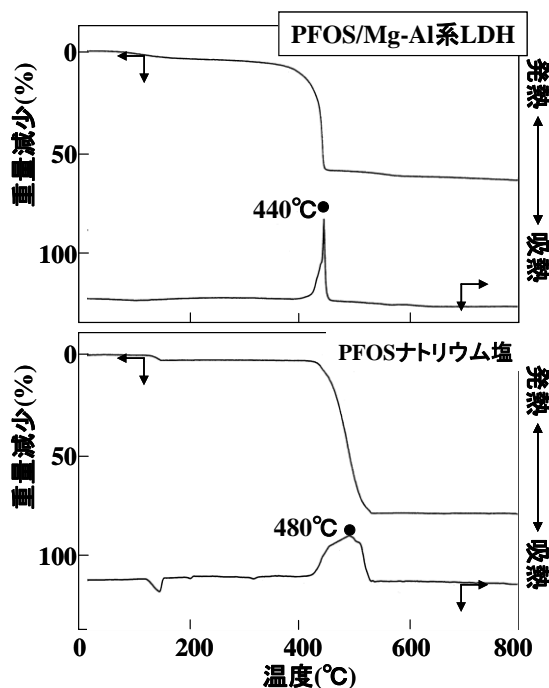


図6 各サンプルのTG-DTA曲線
PFOS/Al比:一定

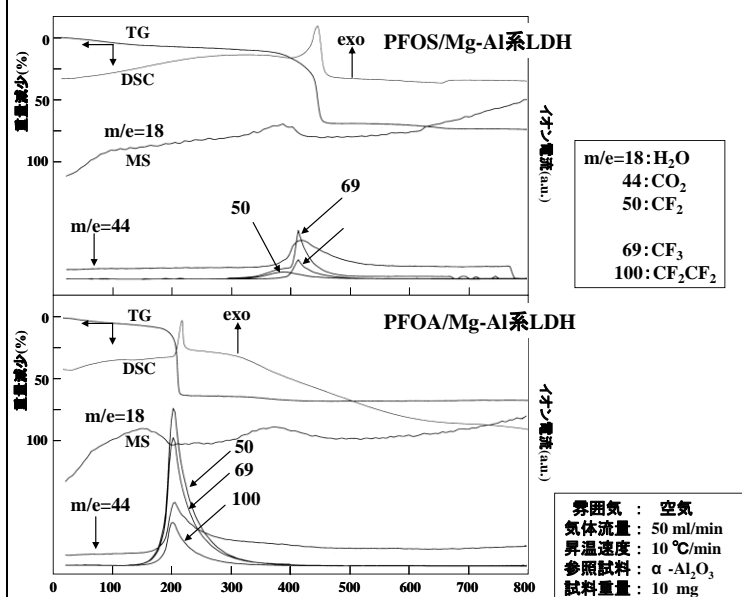


図7 PFS/Mg-Al系LDHのTG-DSC-MS曲線

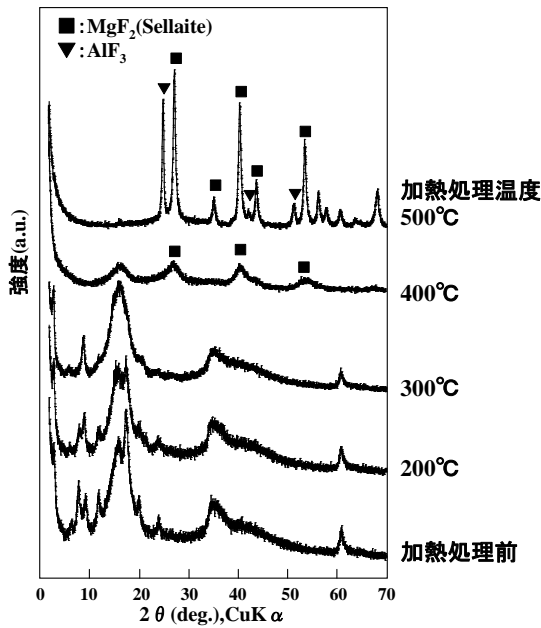


図8 PFOS/Mg-Al系LDH加熱処理物のXRD図およびFT-IRスペクトル図

⑤熱分解反応の解析(活性化エネルギーの算出)(表1)

熱分解挙動を解析する方法はいくつか知られているが、一般に次に示すDTA曲線を用いる Kissinger 法と TG 曲線を用いる小沢法がよく利用されている。ここでは、両方法によって解析を行った。また、Mg-Al 系以外に、Mn-Al 系と Zn-Al 系のデータも用いた。その結果(表 1)、両方法で得られた活性化エネルギーは、PFOS/Zn-Al LDH 以外は大体近い値となった。また、いずれの場合の活性化エネルギーも PFOS ナトリウム塩単独より著しく小さくなり、ホスト LDH 層の金属イオンが PFOS の分解を促進していることが示された。

活性化エネルギーの算出

・Kissinger法

反応速度最大の点mにおいて以下の式が成り立つ。

$$n(1-x)_m^{n-1} = 1 + (n-1) \frac{2RT_m}{\Delta E}$$

この式は加熱速度に関係なくほとんど一定であり、対数形を微分すると、

$$\frac{d(\ln \phi / T_m^2)}{d(1/T)} = - \frac{\Delta E}{R}$$

が得られる。この式は反応次数nに関係ないため、この式を用いて異なる加熱速度のDTA曲線から活性化エネルギーΔEを算出できる。

・小沢法(TG)

異なる加熱速度φ₁、φ₂において変化率が等しいとき次式が成立する。

$$\log \phi_1 + 0.4567 \frac{E}{RT_1} = \log \phi_2 + 0.4567 \frac{E}{RT_2}$$

すなわち、加熱速度φの対数を縦軸にとり、Tの逆数を横軸にとれば直線が得られ、その傾きは活性化エネルギーをあたえる。

x:	反応率	t:	時間
A:	頻度因子	E:	活性化エネルギー
R:	気体定数	T:	絶対温度
n:	反応次数	φ:	加熱速度

表1 PFOS分解の活性化エネルギー(kJ/mol)

	Kissinger法	小沢法(TG)
PFOSナトリウム塩 (分解温度:480°C)	247.0	228.7
Mg-Al系LDH PFOS(440°C) PFOA(240°C)	120.1 137.7	165.8 155.4
Mn-Al系LDH PFOS(380°C) PFOA(270°C)	— 192.3	153.9 185.3
Zn-Al系LDH PFOS(380-450°C) PFOA(330-380°C)	156.7 175.1	226.0 150.1

⑥まとめ

生成PFOS/LDH複合体の熱分解ではホストLDH層の金属イオンの触媒作用により、PFOS/LDHの場合450°C付近で、PFOA/LDHの場合240°C付近で、それぞれ低温領域において熱分解できることがわかった。

(3)総括

以上の結果、LDHの陰イオン取り込み特性ならびにLDH層間における陰イオンの熱分解促進特性を活用し、有害であるPFOSの除去一熱分解に基づく無害化が可能であることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計1件)

徳田 武, 會澤純雄, 平原英俊, 高橋 諭, 成田榮一
層状複水酸化物の層空間を活用するフッ素系汚染物質の無害化、
第55回 粘土科学討論会、平成23年9月15日、
鹿児島大学郡元キャンパス

6. 研究組織

(1)研究代表者

成田 榮一 (NARITA EIICHI)
岩手大学・工学研究科・教授
研究者番号: 20111255

(2)研究分担者

平原 英俊 (HIRAHARA HIDETOSHI)
岩手大学・工学研究科・准教授
研究者番号: 30241491

會澤 純雄 (AISAWA SUMIO)
岩手大学・工学研究科・助教
研究者番号: 40333752