

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：11501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26740034

研究課題名(和文) 鉱物関連物質の組成制御による臭気成分瞬時捕集材料の創出

研究課題名(英文) Production of excellent deodorizer by compositional control of mineral-derived materials

研究代表者

川井 貴裕 (Takahiro, Kawai)

山形大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：50455903

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：水酸アパタイトと天然ゼオライトの複合体に対して銅(II)処理およびアミノプロピルトリエトキシシラン(APES)処理を独立して施すことで、アンモニア、硫化水素、アセトアルデヒドを瞬時に捕集できることが確かめられた。また、APES処理は加齢臭成分であるノネナルガス吸着性向上にも貢献することがわかった。各臭気成分の吸着能は、基材に導入した改質成分の含有量だけでなく、その種類と存在状態が大きな影響を及ぼしていると推測された。今後、試料内部まで利用可能な多孔質ブロックの設計が必要である。

研究成果の概要(英文)：A composite of hydroxyapatite and natural zeolite treated individually with Cu(II) and aminopropyltriethoxysilane (APES) was confirmed to capture ammonia, hydrogen sulfide, and acetaldehyde immediately. In addition, the APES treatment enhanced adsorption ability for nonenal gas known as a component of body odor of old people. The adsorption ability for each odor was assumed to be affected not only by the content of modification agent but also by the variety and the state of existence of the agent. It is necessary to design a porous block with which odors can interact effectively as well as its inside in the future.

研究分野：無機化学

キーワード：吸着 リン酸カルシウム 天然鉱物 改質 消臭

1. 研究開始当初の背景

気相中の不快臭成分吸着用材料として、活性炭やシリカゲル、ゼオライト等が現在一般的に用いられており、これらはいずれも構造中に微細な孔を有しているが故に比表面積が大きいものが多い。その吸着容量は材料の比表面積や、メソ孔が存在する場合にはそのサイズ分布に依存するが、一方で吸着速度は材料の化学的反応性に大きく依存する。従って、臭気成分が高濃度に存在する状況下で大量かつ迅速に回収するためには、吸着容量と吸着速度の双方(併せて「吸着性能」とよぶ)を向上させる必要がある。これまでに、上記吸着材料を改質し臭気成分に対して吸着性能を高める研究がなされてきたが、いずれも材料の作製に高温を要する、手順が煩雑で膨大なコストが掛かる、複合化による機能の低下などの問題を有している。そこで、簡便かつ環境負荷の小さい条件により既存材料に高い臭気成分捕集性能を付与し、付加価値の高い消臭材を創成する方法について検討を始めることとした。参考として、水溶液中で形成された多孔質の水酸アパタイト(HAp)が、市販の焼成HApと比較した場合に、ホルムアルデヒドガスに対して高い吸着容量のみならず高い吸着速度を有することを明らかにした研究から、結晶固体に導入される微量成分の種類とそれによって生じる局所的な電子状態が、気体-固体間の特異的反応に大きく影響を及ぼしているとの一考察に至り、固体結晶構造中で容易にイオン交換が可能な材料を対象としてその構造、組成が臭気成分吸着性能に及ぼす影響について調査を開始した。

2. 研究の目的

(1) 鉱物結晶中へ導入する化学種および結晶粒子の配向性が臭気成分との相互作用に及ぼす影響の調査

カチオン種を容易に交換可能な結晶構造を有する鉱物組成中に導入されたCu(II)が、硫化水素ガスに対して優れた吸着性能を示すことが明らかになった一方で、その詳細なメカニズムを解析するには至っていない。それは、本系の反応に深く関与すると考えられる、配位子場を含むLewis酸-塩基相互作用および酸化還元電位の概念だけでは説明できないからである。さらに、吸着速度を向上させる因子のみならず、吸着容量を増大させた因子の探索は、将来高性能な脱臭剤を創成する上で必要不可欠である。具体的には、結晶構造中に導入された化学種の配位状態やその近傍の電子状態などの微細変化および結晶粒子の配向性が臭気成分との相互作用に及ぼす影響を詳細に分析し、種々の被処理物質に対して臭気成分が好む最適な改質処理手法を提案する。

(2) 鉱物由来結晶では回収し難いとされる臭気成分の回収の試み

(1)で妥当なメカニズムが提案できた場合においても、硫化水素やアンモニア等の無機分子、酢酸等の有機低分子と比較して回収が困難とされている加齢臭成分「ノネール」や排泄臭成分「インドール」等、比較的分子量の大きい有機化学種と効率的に相互作用するか否かについては不明である。そこで、上記のような有機化学種の回収にも有効な化学処理手法を検討し、従来の消臭加工製品認証基準にて指定されているいずれの各種臭気成分の捕集にも対応可能な微細構造をもつ鉱物由来結晶の創成を実現する。

(3) マクロ構造を制御した高吸着能材料の作製

(1)および(2)で高機能な材料が得られた場合においても、最終的に日常生活や公共施設等で容易に利用できる形態としなければ上市には至らない。そこで、吸着性能を損なうことなく例えば繊維への複合化および生地・フィルターの作製(マクロ構造化)等が可能か否かの検証を行う。同時に、そのようにして得られる材料の化学的・物理的な耐久性についても評価する。

(4) 吸着されたガスの脱離挙動

当初目的に加えて、臭気成分を吸着した試料の臭気成分脱離挙動についても調査する。

3. 研究の方法

(1) 鉱物結晶中へ導入する化学種および結晶粒子の配向性が臭気成分との相互作用に及ぼす影響の調査

Ca/Pの異なる種々のリン酸カルシウム粉末(CaHPO₄;DCPD, Ca₈H₂(PO₄)₆·5H₂O;OCP, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂;HAp)を、Ni(NO₃)₂、Cu(NO₃)₂もしくはZn(NO₃)₂水溶液に浸漬し、攪拌した。その後、ろ過、洗浄した試料を乾燥し、金属イオン改質リン酸カルシウム(M-CP; M=Ni, Cu, Zn)粉末を得た。各種試料の微構造をXRD、形態をSEM、組成をXRFおよびICP-MSによりそれぞれ評価した。一方、改質前後の試料粉末に対して、不快臭成分としてH₂Sガスを用い、ガスバッグ-検知管法により吸着挙動を評価した。

(2) 鉱物由来結晶では回収し難いとされる臭気成分の回収の試み

加熱した米沢産ゼオライト(Z)粉末を、アミノプロピルトリエトキシシラン(APES)の希釈液に浸漬し、脱気、攪拌した。その後、吸引濾過により得られた粉末を洗浄、乾燥し、APES固定化のために加熱してAPES処理ゼオライト(A-Z)を作製した。処理前後の粉末についてXRD構造解析を行い、-NH₂基の定性にはニンヒドリン反応試験を適用した。また、APES凝集体の有無をSEMにより観察した。一

方、処理前後の粉末試料に対して、HCHO ガスおよび CH₃CHO ガスを用い、ガスバッグ-検知管法によりその吸着挙動を調査した。

次に、処理前後の粉末試料に対して、ノネナルガスを用い、その吸着能を簡易嗅覚試験により調査した。具体的には、無臭空気を 0、比較用 nonenal を 4 と定義とした時のにおいの強さをそれぞれ数直線上に × 印で記入してもらうことで評価した。被験者は、嗅覚パネル選定試験に合格した 15 名を対象とした。

Ca(NO₃)₂ 水溶液と天然ゼオライトの懸濁液に (NH₄)₂HPO₄ 水溶液を滴下することでゼオライト-アパタイト複合体を作製した。次に、得られた粉末を Cu(NO₃)₂ 水溶液に浸漬することで Cu²⁺改質試料 (Cu-Composite)、APES 含有溶液に浸漬することで APES 改質試料 (APES-Composite) を調製した。さらに、いずれかの改質を施した試料に対し、もう一方の改質を施す、もしくは粉末同士を混合することにより、Cu、APES 改質複合体 (Cu-APES-Composite、APES-Cu-Composite、Cu+APES-Composite) を調製した。組成解析を XRD、SEM、XRF により行った。また、H₂S、NH₃ および CH₃CHO ガスに対する不快臭成分吸着能評価を、ガスバッグ-検知管法を用いて行った。さらに、得られた結果に基づき ESR 解析により考察を行った。

(3) マクロ構造を制御した高吸着能材料の作製

無水リン酸水素カルシウム (CaHPO₄; DCPA) とリン酸四カルシウム (Ca₄(PO₄)₂O; TTCP) を等モル混合したリン酸カルシウム (CP) 粉末および糊化澱粉を、粉液重量比 (P/L) が 1.0-2.0 になるように混練しリン酸カルシウムペースト (CPP) を作製した。これを Tris-NaCl 緩衝溶液に浸漬し、硬化体を作製後、400 で焼成することで多孔体を作製した。その後、各種金属カチオン硝酸塩水溶液に導入後、室温で攪拌、純水で洗浄し、金属カチオン置換処理 HAp (M-HAp) ブロックを作製した。

(4) 吸着されたガスの脱離挙動

Cu-HAp に対して十分な量の H₂S ガスを暴露させた後、超純水を加え、60 で攪拌した。1 週間毎に懸濁液を遠心分離し、液相を回収した後、再び超純水を加えて 60 で攪拌した。1 ヶ月処理を行った後、固相を洗浄、乾燥し、温水処理 S-Cu-HAp を得た。温水処理前後の各試料の H₂S ガス吸着挙動をガスバッグ-検知管法を用いて評価した。一方、温水処理の過程で得られた回収液をそれぞれ試験管に採集し、乾燥機中で蒸発乾固した。得られた固体残渣を SEM-EDS、XRD、FT-IR により評価した。

4. 研究成果

(1) 鉱物結晶中へ導入する化学種および結晶

粒子の配向性が臭気成分との相互作用に及ぼす影響の調査

Cu-CP 粉末の微構造を調査したところ、いずれの試料も改質前後で結晶構造に大きな変化は見られず、各々のリン酸カルシウム以外の結晶相は検出されなかった。また、改質前後における試料粉末の形態の変化を観察したところ、DCPD および OCP において、改質後に一次粒子径が減少しており、加えて Cu-DCPD に関して、表面に 100-300nm 程度の板状結晶が新たに形成されていた。これら試料内の Ca、P、Cu の元素相対比を評価したところ、DCPD、OCP および HAp に関して Ca の相対比が減少し Cu の含有が認められたことから、試料表面でイオン交換されたと推測される。Cu²⁺の含有が認められた試料に関して Cu²⁺含有量を測定したところ、Cu-DCPD > Cu-HAp > Cu-OCP の順であった。これら試料を用いてバッグ内に導入した H₂S ガスの各暴露時間における残存濃度の変化を調査した。初期濃度は 14.6 ppm であった。一度目の導入時はいずれの試料も 5-10 分以内に検出限界以下 (<0.25 ppm) まで濃度が低下した。その後、再度 H₂S ガスを導入したところ、Cu-OCP および Cu-HAp は一度目よりも緩やかな吸着挙動を示したのに対し、Cu-DCPD は一度目の導入時と同様に 5 分以内に検出限界以下まで濃度が低下した。この結果から、Ca/P の異なる Cu-CP 間での H₂S ガスに対する吸着能の違いは、主に Cu²⁺の含有量に依存していると推測した。この結果を踏まえ、Cu²⁺と近い電子配置をとる Ni²⁺および Zn²⁺で改質を行い同様の評価を行ったところ、Ni-CP 粉末に関しては、Ni²⁺がリン酸カルシウム内にほとんど導入されておらず、H₂S ガスの残存濃度にも変化が見られなかった。一方で、Zn²⁺改質試料に関しては、Zn-DCPD および Zn-OCP 粉末で新たな結晶相が検出され、Zn-HAp を含むすべての試料で Cu-CP よりも Zn²⁺の含有量が多かったにもかかわらず、Ni²⁺改質試料と同様に H₂S ガス残存濃度に変化が見られなかった。このことから、M-CP と H₂S ガスとの相互作用において、導入された金属イオンの含有量だけではなく、その存在状態も吸着能に大きな影響をおよぼしていると推測された。

(2) 鉱物由来結晶では回収し難いとされる臭気成分の回収の試み

A-Z 粉末の XRD 測定結果により、米沢産ゼオライトを構成する mordenite、clinoptilolite に帰属される回折ピークに変化が見られなかったことから、ゼオライト特有の結晶構造を維持していることがわかった。また、ニンヒドリン反応試験後に変色が見られたことから A-Z 粉末に -NH₂ 基の存在を確認できた。SEM 観察では APES 凝集体は確認されなかったため、APES は Z 表面上に一様に分散していることが考えられた。

一方、2 種の低級脂肪族アルデヒドに対するガス吸着試験では、HCHO ガスの初期濃度

40.0ppm の時、A-Z 粉末の 2 時間後の濃度減少率は 91.8%で、Z 粉末の 3.67 倍の吸着能をもつことがわかった。CH₃CHO ガスの初期濃度 14.0ppm の時、A-Z 粉末の濃度減少率は 82.1%で Z 粉末の 2.87 倍の吸着能をもつことがわかった。これは期待通り -CHO 基と -NH₂ 基が求核付加反応を起こしたためと考えられる。

準備した Z、A-Z の臭気を比較して嗅いでもらったところ、被験者のうち 86.7%が A-Z の方が無臭に近いと回答した。2 つのにおいの質を同じと回答した人は 73.7%だった。A-Z が無臭に近いと回答した人の A-Z の平均のにおいの強さは『無臭』と『弱く感じる』の間の 0.90 で、Z は『中程度』と『比較的強い』の間の 2.10 であった。このことから、米沢産ゼオライトに APES 処理を施すことでノネナルガス吸着能を高めることができたと言える。低級脂肪酸アルデヒドの場合と同様の反応が起こった可能性がある。

複合体の XRD パターンにおいて、検出されたピークはいずれも HAp およびゼオライトに帰属された。また、SEM-EDS による元素マッピングから、HAp とゼオライトが試料全域に均一に分布していることが確認された。また、XRF により各元素の含有率を解析したところ、APES 改質試料は Si の重量分率が増加し、Cu²⁺改質試料は Ca が減少し、新たに Cu が検出された。次に、各種試料の不愉快成分吸着能を評価したところ、Cu²⁺で改質することにより H₂S ガス吸着能が顕著に向上した。また、改質前の段階で NH₃ ガス吸着能に優れ、Cu²⁺改質後も吸着能を維持していた。一方、APES-Composite では、改質前と比較して CH₃CHO ガス吸着能は向上したものの、NH₃ ガス吸着能は低下した。Cu²⁺改質を施すことで NH₃ ガス吸着能は改善したが、Cu+APES-Composite を除いて、APES-Composite よりも CH₃CHO ガス吸着能が低下していた。この要因を解明するために、Cu²⁺改質試料を ESR により解析したところ、すべての試料で平面 CuO₂ 配位構造に帰属される ESR シグナルが検出されたのに加え、Cu-APES-Composite および APES-Cu-Composite は平面 CuN₄ 配位構造に帰属される ESR シグナルが検出された。従って、Cu²⁺と APES で連続して改質した試料は本来吸着サイトとなりうる Cu²⁺とアミノ基間で相互作用し、アミノ基が試料表面に露呈しなかったため、CH₃CHO ガス吸着能が低下したと推測される。そのため、それぞれの改質を独立して行った後、混合した試料である Cu+APES-Composite が H₂S、NH₃ および CH₃CHO ガスを効率的に吸着可能な材料となりうることが予想された。

(3) マクロ構造を制御した高吸着能材料の作製

多孔質試料の微構造を XRD により調査したところ、いずれの P/L で混練した試料においても出発原料となる DCPA および TTCP に帰属

される回折ピークは検出されず、HAp に帰属される回折ピークが検出されたことから、DCPA および TTCP が水和反応により HAp に転化していることが分かった。また、作製した試料は化学量論組成の HAp に特徴的な FT-IR スペクトルを示していた。粉末試料に対する知見を参考に、多孔質 HAp ブロックに Cu²⁺ イオン処理を施し、H₂S ガスに対する吸着能の評価を行ったところ、ガス暴露 6 時間で約 20ppm の濃度減少が見られたものの、粉末試料に比べて吸着能は劣っていた。試験後の試料断面を観察したところ中心から遠い部分でのみ反応が起きており、P/L の違いで吸着能に違いはほとんど見られず、吸着量はバルク体と仮定したときの表面積に依存すると推測される。実用化を考慮すると、さらに試料内部まで利用可能な多孔質ブロックの設計が必要であり、そのためには気孔の連通性、気孔径の制御が必要であることが分かった。

(4) 吸着されたガスの脱離挙動

青白色であった Cu-HAp に H₂S ガスを暴露することで褐色に変化した S-Cu-HAp を水中に浸漬すると暗緑色に変化した。引き続き温水処理を重ねることで暗緑色が薄まり、処理 1 ヶ月後には元の Cu-HAp と同じ青白色に変化していた。温水処理前後試料の H₂S ガス吸着挙動を調査したところ、温水処理後の S-Cu-HAp は処理前に比べて、元の Cu-HAp の 76%程度まで吸着能が回復していることがわかった。

次に、各回収液を蒸発乾固したところ、初期の回収液から黄色の結晶が析出した。組成解析から O, S, P, Cl, Ca で構成されるロッド状および不定形結晶が観察された。ただし、Cu は検出されなかった、この知見を踏まえて微構造を解析したところ、析出した結晶は主に CaSO₄・0.6H₂O から構成されていることがわかった。以上の結果より、温水処理による溶解再析出の過程で Cu-HAp 表面上に形成された硫化物が溶出・酸化されて Cu-HAp から脱離した一方で、Cu²⁺は HAp 上に保持された結果、H₂S ガスに対する吸着能を十分に復元できたと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

H. Nishida, M. Kimata, T. Ogata, T. Kawai, Malodors adsorption behavior of metal cation incorporated hydroxyapatite, *J. Environ. Chem. Eng.* 査読有, 5, 2815-2819 (2017).

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.040>

〔学会発表〕(計 10 件)

西田宏、川井貴裕、ゼオライト-アパタイト複合体の表面改質が消臭性能に及ぼす影響、日本セラミックス協会東北北海道

支部平成 28 年度山形地区セミナー、山形大学(米沢キャンパス)、2016/10/15.

H. Nishida, T. Kawai, Removal of unpleasant odors using surface modified HAp/Zeolite composite, The 9th International Symposium on Inorganic Phosphate Materials (ISIPM-9), Tokyo Metropolitan University, Japan, 2016/9/25 ~ 28.

川井貴裕、温和な条件で改質した鉱物由来物質の消臭剤としての性能評価、日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム、広島大学(東広島)、2016/9/7 ~ 9.

菅野育美、川井貴裕、米沢産ゼオライトのアルデヒド系ガス吸着能に及ぼす表面処理シラン剤の影響、無機マテリアル学会第 132 回学術講演会、船橋市民文化創造館、2016/6/2 ~ 3.

西田宏、川井貴裕、 Cu^{2+} 改質水酸アパタイトに吸着された H_2S の温水中における脱離挙動、日本セラミックス協会 2016 年年会、早稲田大学(西早稲田)、2016/3/14 ~ 16.

菅野育美、松本直樹、川井貴裕、米沢産天然ゼオライトを基材としたノネナル消臭剤の開発、平成 27 年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会、米沢市市民文化会館、2015/10/16 ~ 17.

西田宏、川井貴裕、Ca/P の異なるリン酸カルシウムへの遷移金属イオン改質処理および不快臭成分吸着挙動への影響、第 25 回無機リン化学討論会、山形大学(米沢キャンパス)、2015/9/28 ~ 29.

西田宏、川井貴裕、水酸アパタイトへのカチオン添加による不快臭成分の効率的捕集、平成 26 年度日本セラミックス協会東北北海道支部山形地区セミナー、山形大学(米沢キャンパス)、2014/11/22.

川井貴裕、バイオミメティック水酸アパタイトのガス吸着能向上に関する研究、第 24 回無機リン化学討論会、高知会館、2014/9/25 ~ 26.

西田宏、川井貴裕、改質アパタイトに対する不快臭成分吸着の競合性と脱着挙動の調査、第 24 回無機リン化学討論会、高知会館、2014/9/25 ~ 26.

6 . 研究組織

(1)研究代表者

川井 貴裕 (KAWAI, Takahiro)
山形大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号 : 5 0 4 5 5 9 0 3

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

西田 宏 (NISHIDA, Hiroshi)
山形大学・大学院理工学研究科・博士後期
課程学生

菅野 育美 (KANNO, Ikumi)
山形大学・大学院理工学研究科・博士前期
課程学生