

層状複水酸化物の熱分解物による悪臭物質の除去

山口 知宏 伊藤 政巳

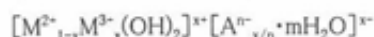
Removal of Evil-smelling Compounds by Heat-treated Layered Double Hydroxides
by

Tomohiro YAMAGUCHI and Masami ITO

Alのモル分率($x=Al/(Mg+Al)$)の異なる3種類の層状複水酸化物 $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(CO_3)_{x/2} \cdot nH_2O$ ($x=1/3, 1/4, 1/5$)を合成し、その構造や組成、熱分解挙動などの基本物性を明らかにした。また、層状複水酸化物の熱分解物を用いて、悪臭物質として代表的な各種低級脂肪酸(プロピオン酸、*n*-酪酸、*n*-吉草酸)をアルカリ水溶液中からインターカレートした。基底面間隔などから層間化合物の構造は、層間に脂肪酸2分子が層に対してある程度の傾きを持ってインターカレートされた構造であると推定された。また、層状複水酸化物の熱分解物1gにより水溶液中から除去できる悪臭物質の量は、層状複水酸化物($x=1/3$)の熱分解物の場合で、プロピオン酸、*n*-酪酸、*n*-吉草酸の順に $4.79 \times 10^{-3} \text{mol}(0.355\text{g})$ 、 $5.01 \times 10^{-3} \text{mol}(0.441\text{g})$ 、 $5.12 \times 10^{-3} \text{mol}(0.523\text{g})$ であった。さらに、空気中から、直接、悪臭物質(ガス)を除去する簡易的な試験を実施したところ、層状複水酸化物($x=1/4$)の熱分解物には、プロピオン酸、*n*-酪酸、*n*-吉草酸に対して顕著な脱臭効果があることが認められた。

1. はじめに

層状複水酸化物(以下LDHとする)は、次の一般式¹⁾で表される不定比化合物である。



ここで、 M^{2+} は Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} などの2価金属イオン、 M^{3+} は Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{3+} 、 In^{3+} などの3価金属イオン、 A^{n-} は OH^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} などの n 価のアニオンで、 x は一般に0.20~0.33の範囲である。その結晶構造は、ブルーサイト $Mg(OH)_2$ に類似しており、プラスに荷電した基本層 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{+x}$ とマイナスに荷電した中間層 $[A^{n-}_{x/n} \cdot nH_2O]^{-x}$ からなる層状構造である。基本層では、MgがAlにより置換され、その置換量に依存してプラス荷電量が決まる。このプラス荷電量を中間層の A^{n-} が中和して結晶全体の電気的中性を保ち、中間層の A^{n-} が占めた残りのスペースは、 H_2O で満たされている。

モンモリロナイト等の粘土鉱物にはカチオン交換能があることはよく知られているが、アニオン交換能を有する無機化合物はLDHのみである。また、LDHは400~500°Cで熱分解し

て酸化物となっても、水溶液に入れると溶存するアニオンを取り込み、再び層状構造をとるというユニークな性質がある²⁻⁴⁾。このLDHは比較的簡単に合成でき、その特異な性質から近年注目されている素材の一つである。

LDH及びその熱分解物を用いた各種アニオンのインターカレーションに関する研究^{5,6)}は数多く報告されているものの、その中で、応用を目的としている研究⁷⁾はあまり多くない。そこで、本研究では、LDHを合成し、その熱分解物を用いて、悪臭物質として代表的な各種低級脂肪酸(プロピオン酸、*n*-酪酸、*n*-吉草酸)を除去することを目的に、LDH及びその熱分解物の基本物性、低級脂肪酸のインターカレーション、層間化合物の構造等を検討するとともに、LDH熱分解物による悪臭物質の除去性能について評価した。

2. 実験方法

2.1 LDHの合成と加熱処理

Alのモル分率($x=Al/(Mg+Al)$)の異なる3種類のLDH $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(CO_3)_{x/2} \cdot nH_2O$ ($x=1/3, 1/4, 1/5$)を合成した

(以下 LDH(1/3)、LDH(1/4)、LDH(1/5)とする)。一例として、LDH(1/4)の合成方法を次に示す。1.5mol・dm⁻³の MgCl₂-AlCl₃ 混合溶液 0.3dm³(Mg²⁺:Al³⁺=3:1)を 6mol・dm⁻³NaOH 溶液で pH10 に保ちながら 0.06mol・dm⁻³Na₂CO₃ 溶液 1.35dm³中に攪拌しながら徐々に加えた。溶液の温度は 60℃とし、混合後もそのままの状態 で1時間攪拌を行った。その後、懸濁液をろ過し、水洗してから 60℃で1日乾燥した後、粉砕することにより LDH(1/4)を得た。LDH(1/3)、LDH(1/5)の合成についても同様に行った。また、その熱分解物はこれらの LDH を 500℃で2時間加熱することにより作製した。なお、試薬はすべて市販の特級品または一級品をそのまま使い、水はイオン交換した後蒸留したものを使用した。

合成した LDH のX線回折パターンの測定は、X線回折法(XRD;理学電機工業社製 RINT2400V 型)により行い、基底面間隔を算出した。化学組成は、蛍光X線分析法(XRFS;理学電機工業社製 SYSTEM3270E 型)による Mg、Al の定量と強熱減量(ig.loss)の測定から推定した。層間のアニオンの同定は行わなかったが、(1) CO₃²⁻は Cl⁻より層間に取り込まれ易いこと。(2)合成LDHを Conc.HCl 中に入れた時、二酸化炭素によると思われる発泡があること。(3)蛍光X線分析法で Cl のピークが認められないこと。などから、ここでは層間のアニオンはすべて CO₃²⁻であるものとみなした。また、熱分解挙動は、熱重量-示差熱分析法(TG-DTA;理学電機工業社製 TG8110D2 型)により測定した。

2.2 低級脂肪酸のインターカレーション

濃度 0.1 mol・dm⁻³の低級脂肪酸(プロピオン酸、n-酪酸、n-吉草酸)水溶液 0.1dm³に LDH 熱分解物 1g をそれぞれ加え、適宜、攪拌しながら 30℃で1日保持した。これをろ過してろ液と生成物に分別し、さらに生成物は 60℃で乾燥した。なお、ここで用いた低級脂肪酸の水溶液は、いずれもあらかじめアンモニア水で pH9 に調整したものである。

生成物については、X線回折法によりX線回折パターンを測定し、基底面間隔を算出した。また、ろ液については、イオンクロマトグラフ法(IC;DIONEX 社製 2000i/SP 型)により水溶液中に残存する低級脂肪酸の濃度を測定して、インターカレーションされた低級脂肪酸の量(以下吸着量とする)を求めた。

2.3 脱臭試験

脱臭効果を確認するため、次のような簡易的な脱臭試験を実施した。容積 0.5dm³のペットボトルに LDH(1/4)熱分解物を 1g 入れ、低級脂肪酸が直接熱分解物に接触しないようにろ紙を入れた。次に、1×10⁻⁴molの低級脂肪酸(プロピオン酸、n-酪酸、n-吉草酸)をろ紙に浸み込ませて、すばやくふたをした後、30℃の恒温槽中に静置した。1日後、ペットボトルの

ふたを開けて中の臭いを嗅いだ。なお、比較のため、LDH(1/4)熱分解物を入れないものも用意し、同時に試験した。

3. 実験結果及び考察

3.1 合成 LDH と熱分解物

合成した LDH のX線回折パターンを図 1 に、化学組成式を表 1 に示す。各 LDH のX線回折パターン(図 1)は、それぞれのピーク位置に多少の差異があるものの、いずれも天然のハイドロタルサイト Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O のX線回折パターンとほぼ一致し、ハイドロタルサイトと同様の層状構造を持った LDH が合成できたことを確認した。また、各 LDH の最低角ピーク(11° 付近)から求めた基底面間隔は 7.62~7.98×10⁻¹⁰m の範囲で若干の差が認められ、Al のモル分率が大きな LDH ほど基底面間隔は小さい値を示した。これは、Al のモル分率が大きくなるほど、層間に挿入された CO₃²⁻(2 価のアニオン)の量が多くなり、その結果、LDH は層(プラス電荷)と強く結合したリジッドな構造となるために層間距離が小さくなったものと考えている。しかし、層間に取り込まれるイオン量が多くなると、イオン間の相互斥力が大きくなり、イオンが層間に対して若干角度の傾きを持って配列して取り込まれるとする考え⁷⁾もある。なお、LDH 中の Mg、Al のモル比(表 1)は、合成時において使用した MgCl₂、AlCl₃ の混合比とほぼ同じになっていることから、LDH の組成は容易に制御できることがわかる。

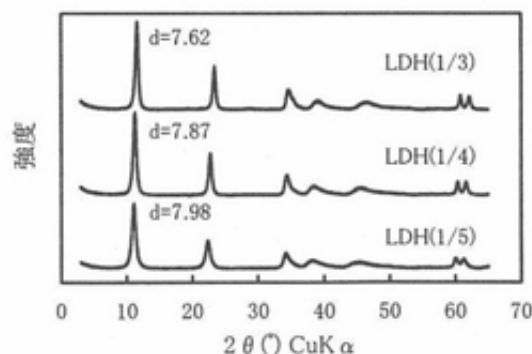


図1 合成LDHのXRDパターン

表 1 合成 LDH の化学組成式

試料	化学組成式
LDH (1/3)	Mg _{0.672} Al _{0.328} (OH) ₂ (CO ₃) _{0.164} ·0.625H ₂ O
LDH (1/4)	Mg _{0.754} Al _{0.246} (OH) ₂ (CO ₃) _{0.123} ·0.749H ₂ O
LDH (1/5)	Mg _{0.806} Al _{0.200} (OH) ₂ (CO ₃) _{0.100} ·0.775H ₂ O

次に、各 LDH の TG-DTA 曲線を図 2 に示す。LDH の熱分解挙動は、概ね 200°C 付近と 400°C 付近に 2 段階の変化がある。200°C 付近のピークは層間水の脱離によるものである¹⁾と考えられる。このピークは LDH(1/3) > LDH(1/4) > LDH(1/5) の順に高温側にシフトしていることから、Al のモル分率が大きいものほど層間水は LDH に強く吸着しているものと考えられる。一方、400°C 付近のピークは層を構成する OH 及び層間の CO_3^{2-} の脱離によるものである¹⁾と考えているが、ピークの現れ方にはかなりの違いが見られる。この理由については、別途、詳細に検討する必要がある。なお、図 2 から、いずれの LDH もおよそ 500°C までに熱分解がほぼ終了していることがわかる。

図 3 には各 LDH を 500°C で 2 時間加熱して作製した LDH 熱分解物の X 線回折パターンを示す。いずれも $43.2 \sim 43.5^\circ$ 及び $62.6 \sim 62.8^\circ$ に (LDH(1/5) 熱分解物は 37.0° にも)、ペリクレーズ MgO に類似のピークが認められ、これらのピークは Mg のモル分率が大きくなるほど増大していることがわかる。これは、LDH が熱分解して MgO 中に Al が分散した固溶体が生成した¹⁻³⁾ものと考えられる。また、LDH(1/3) 熱分解物において 35.0° に認められる小さなピークは、MgO 固溶体から遊離したコランダム Al_2O_3 によるものと考えている。なお、日比野ら^{4,9)}は 500°C 程度の低温でも LDH の熱分解によりスピネル MgAl_2O_4 が生成する場面があることを見いだしているが、今回の実験の条件ではその生成を確認することはできなかった。

3.2 層間化合物

2.2 で得られた生成物の X 線回折パターンには、いずれも熱分解前の LDH の基底面間隔を示すピーク ($11.1 \sim 11.6^\circ$) よりもさらに低角度 ($5.0 \sim 7.0^\circ$) に新たなピークが認められた。これは熱分解物が水溶液中で LDH に再生する際に、熱分解前の LDH がはじめに層間に取り込んでいた CO_3^{2-} より大きな低級脂肪酸イオン (プロピオン酸イオン: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$ 、*n*-酪酸イオン: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ 、*n*-吉草酸イオン: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$) を層間にインターカレートしたことにより、基底面間隔が増大したものと考えられる。また、このことは、層間に脂肪酸イオンをインターカレートした層間化合物が生成したことを示している。一例として、LDH(1/4) 熱分解物に各種低級脂肪酸をインターカレートして生成した層間化合物の X 線回折パターンを図 4 に示す。

生成した各種層間化合物の基底面間隔と Al のモル分率の関係を図 5 に示す。図から明らかなように、層間化合物の基底面間隔は、Al のモル分率が増加するほどわずかながら大きくなった。また、モル分率一定、すなわち、用いた LDH 熱分解物が同じものであれば、プロピオン酸、*n*-酪酸、*n*-吉草酸の順に基底面間隔が大きくなった。この基底面間隔の

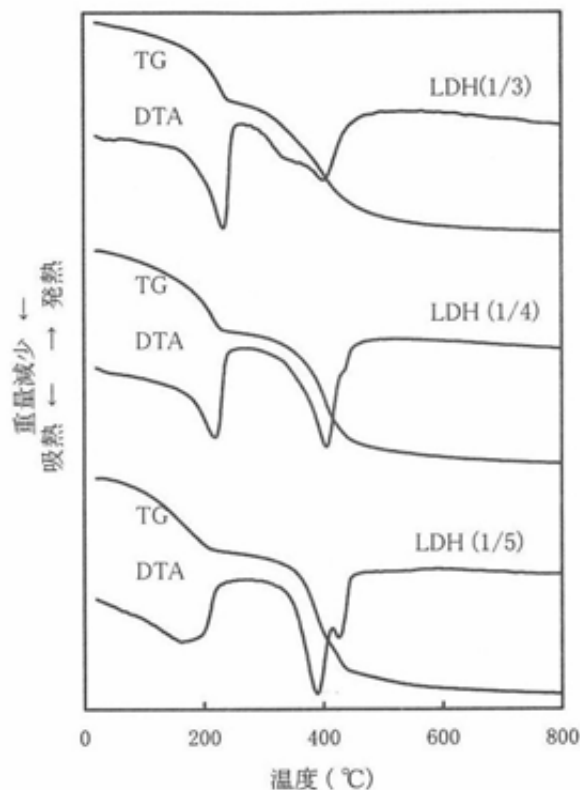


図2 合成LDHのTG-DTA曲線

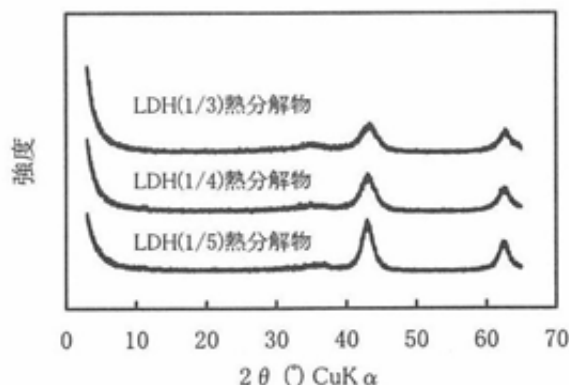


図3 LDH熱分解物のXRDパターン

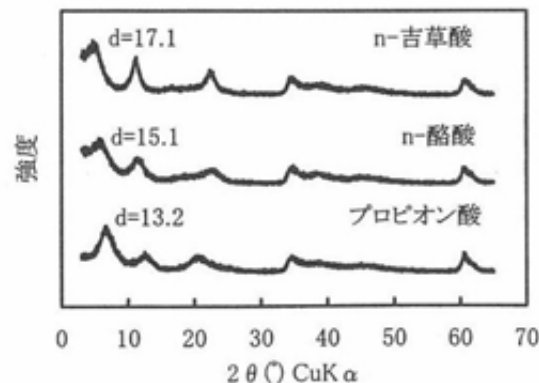


図4 層間化合物のXRDパターン (LDH(1/4)熱分解物)

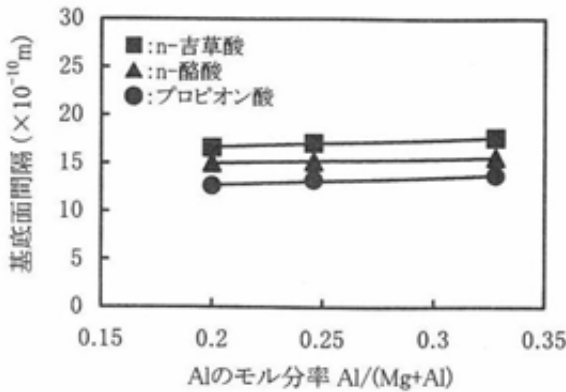


図5 Alのモル分率と基底面間隔の関係

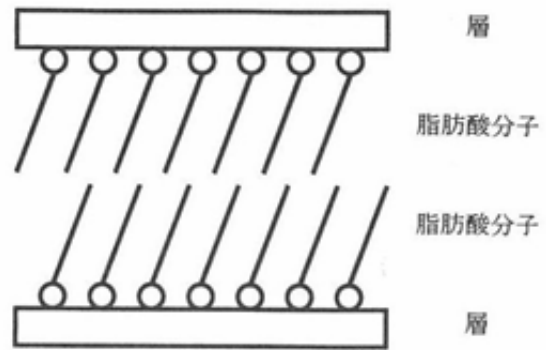


図6 層間化合物の構造(モデル)

増大は、取り込まれた低級脂肪酸の分子鎖長に関係しているものと考えている。

ここで、各種低級脂肪酸をインターカレートした層間化合物の構造について基底面間隔から考える。

まず、層間化合物が層間に脂肪酸2分子を層に垂直にインターカレートした構造であると仮定して、その基底面間隔を試算する。

脂肪酸分子の長さ $L(10^{-10}\text{m})$ は、炭素原子数を N として次式⁹⁾から算出することができる。

$$L=1.3N+1.15$$

これにより算出した各脂肪酸分子の長さは、プロピオン酸、n-酪酸、n-吉草酸の順に、それぞれ 5.05、6.35 及び 7.65 $\times 10^{-10}\text{m}$ となる。

また、LDHの層の厚みは、ブルーサイト $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の層の厚み(基底面間隔: $4.77 \times 10^{-10}\text{m}$)と同程度とみなすことができるため、プロピオン酸、n-酪酸、n-吉草酸を取り込んだ層間化合物の基底面間隔は、それぞれ、順に 14.87、17.47 及び $20.07 \times 10^{-10}\text{m}$ と計算される。

図5に示した各種層間化合物の基底面間隔の実測値は、いずれも上記のように構造を仮定して求めた計算値に比べて小さくなった。これは、インターカレートされた脂肪酸分子は層に垂直ではなく、ある程度の傾きを持ってインターカレートされていることを示唆している。推定される層間化合物の構造を図6に示す。また、Alのモル分率が大きくなるほどその差が小さくなっていることは、Alのモル分率が大きなLDH熱分解物による層間化合物ほど、インターカレートされた脂肪酸分子の傾きは層に対して垂直に近いことを意味している。

層間にインターカレートされた各種低級脂肪酸の量(吸着量)とAlのモル分率の関係を図7に示す。いずれの脂肪酸をインターカレートした場合も、Alのモル分率が増加するほど吸着量は増加した。LDHは、Alのモル分率に依存して層の

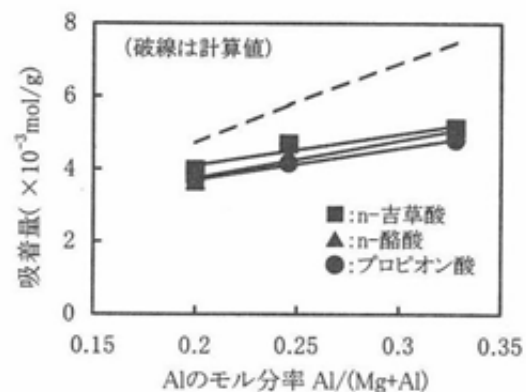


図7 Alのモル分率と吸着量の関係

プラス荷電量が決まるため、インターカレートされる最大量も決まる。つまり、Alのモル分率が大きいほど、吸着できる量も多くなる。図7中の破線は、Alのモル分率から計算した最大吸着量である。

図7からわかるように、実際の吸着量は、Alのモル分率が多いものほど吸着量が多くなったが、計算で求めた最大吸着量よりは少なかった。また、計算値と実測値との差は、Alのモル分率が大きくなるほど広がった。この計算値と実測値との差は、結合力の強い CO_3^{2-} がLDHに強く吸着していることを示しているものと考えている。日比野ら⁹⁾は、LDHを 500°C で加熱した場合でも CO_3^{2-} が残存していることを指摘している。本実験の場合、これらに加え、水溶液中に溶存している CO_3^{2-} を優先的にインターカレートした^{1,2)} ことにより、吸着量の計算値と実測値に差が生じたものと考えている。また、Alのモル分率が多いものの方が計算値との差が大きいのは、層の電荷量が多いため、結合力がより強く、加熱しても CO_3^{2-} が脱離しにくかったことが主な理由であると考えている。

また、図7でAlのモル分率が増加するほど基底面間隔が増加したのは、吸着量が増し、立体的な障害が生じたため、層間にインターカレートされた脂肪酸の分子の傾きがより垂

直に近くなったものと解釈している。

なお、LDH 熱分解物1g により水溶液中から除去できる低級脂肪酸の量は、最も吸着量が多かった LDH ($x=1/3$)熱分解物の場合で、プロピオン酸、*n*-酪酸、*n*-吉草酸の順に $4.79 \times 10^{-3} \text{mol}$ (0.355g)、 $5.01 \times 10^{-3} \text{mol}$ (0.441g)、 $5.12 \times 10^{-3} \text{mol}$ (0.523g)であった。

3.3 脱臭効果

LDH(1/4)熱分解物を入れたものと入れないものでは、いずれもその臭いにはっきりとした違いが見られた。熱分解物を入れないものはそれぞれの脂肪酸に特有の悪臭がしたが、熱分解物を入れたものは無臭であった。本試験は、簡易的な試験ではあるものの、LDH(1/4)熱分解物には、プロピオン酸、*n*-酪酸、*n*-吉草酸といった悪臭物質(ガス)に対して顕著な脱臭効果があることを確認することができた。

文 献

- 1) 宮田茂男, 石膏と石灰, 187, 333~339 (1983).
- 2) 鈴木榮一, 小野嘉夫, マイクロポーラス・クリスタル, 学会出版センター(1994)pp.49~55.
- 3) 成田榮一, 山岸俊秀, 鈴木和子, 日本化学会誌, 676~679 (1992).
- 4) 日比野俊行, NIRE ニュース, 1~4 (1999).
- 5) A. M. Fogg, J. S. Dunn, S-G. Shyu, D. R. Cary and D. O'Hare, Chem. Mater., 10, 351~355 (1998).
- 6) K. Chibwe and W. Jones, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 926~927 (1989).
- 7) 張無限, 風間ふたば, 木野村暢一, 鈴木喬, 無機マテリアル, 6, 444~450 (1999).
- 8) 稲葉恵一, 平野二郎, 脂肪酸化学, 幸書房(1990)p.49.
- 9) 日比野俊行, 内澤潤子, 網島群, 資源環境技術総合研究所報告要旨, 28,(1999).