

〈特別研究課題〉 継続利用可能な揮発性シックハウス源除去用  
多孔性吸着剤の開発と性能評価  
助成研究者 豊橋技術科学大学 松本 明彦



## 継続利用可能な揮発性シックハウス源除去用多孔性吸着剤の 開発と性能評価

松本 明彦  
(豊橋技術科学大学)

## Development and Characterization of Porous Materials for Sustainable Adsorption Removal of Volatile Organic Compound Causing Sick Building Syndrome

Akihiko Matsumoto  
(Toyohashi University of Technology)

### Abstract

Porous titania-based materials, titania-coated mesoporous silica and mesoporous titania, have been prepared for sustainable adsorption removal of volatile organic compounds, and adsorption and photo-decomposition characteristics of these materials for acetaldehyde have been characterized by adsorption microcalorimetry and photo-decomposition test in flow adsorption system. Mesoporous titania is efficient for the adsorption and photo-decomposition of acetaldehyde as well as a commercially available anatase. Titania-coated mesoporous silica, on the other hand, shows high adsorption activity than mesoporous titania however the photo-decomposition is not apparently observed.

### 1. はじめに

建築建材、内装中の揮発性化学物質(VOC)に起因するとされるシックハウス症候群(Sick building syndrome; SBS)の問題が指摘されている。建材からのVOCの揮散は少量ながらも長期にわたり、部屋の気密化と相まって室内にいる人は低濃度のVOC蒸気に長期間暴露される。こうした、VOC蒸気の除去を目的として、多孔体の持つ吸着性に着目し、壁材などの建材への多孔体の応用が研究

されている。しかし、従来の吸着材は、SBS発症に影響する低濃度での吸着能の検討が十分でなく、また、一旦飽和吸着に達するとそれ以上VOC蒸気を吸着除去できなくなるといった欠点があった。

本研究は、ナノ多孔体の中でも高い表面積を有するメソ多孔性体に着目し、細孔特性と表面化学構造を制御によりVOC蒸気に対する高吸着能と分解活性を持ち継続利用が可能な多孔体の創製を最終目的として、メソ多孔性チタニア、チタニアコーティングメソ多孔性シリカの調製を試みた。得られた試料についてアセトアルデヒドをVOCのモデル物質として用い、吸着特性とUVの光分解活性を調べ、継続利用の可能性を検討するとともに、既存のチタニア、メソ多孔体との吸着活性、光分解活性の比較を行った。

## 2. 実験

### 2.1 試料

メソ多孔性チタニア(Meso-TiO<sub>2</sub>)は、Wittleらの方法により合成した<sup>1)</sup>。チタンテトライソプロポキシド(東京化成)をエタノール(和光純薬、特級)に塩酸(和光純薬、特級)を加えた後、臭化セチルトリメチルアンモニウム(東京化成)の水溶液と混合・攪拌した後、333Kで7d熟成する。その後、水、アンモニア水(和光純薬、28%)を加えてpHを9~10に調整した後、383Kで48h還流した。得られた白色ゲルを濾過し、蒸留水で洗浄した後、573Kで2hか焼して試料とした。

メソ多孔性シリカ(MCM-41)は既報<sup>2)</sup>に従い、以下の方法で合成した。テトラエトキシシラン(TEOS, 東京化成)を、アンモニア水を添加してpH11に調整した臭化セチルトリメチルアンモニウム水溶液に滴下して加水分解する。得られた白色ゲルを、濾過・水洗した後1K/minで加熱し、823 Kに達したら6hか焼した後放冷してMCM-41を得た。

チタニアコートメソ多孔性シリカ(TiO<sub>2</sub>-MCM-41)は、含浸法により調製した。上記のMCM-41を373Kで4h前処理した後、2.2mmol/Lのチタンイソプロポキシドエタノール溶液に含浸させた。その後、真空乾燥してエタノールを乾燥させた後、823Kで5hか焼して試料とした。市販のアナターゼ型チタニア(Anatase, 石原産業製ST-01)を、比較対照実験に用いた。

### 2.2 特性化

得られた試料のX線回折(XRD)は自記式X線回折装置(リガク, RINT2000, CuK $\alpha$ )を用いて測定した。構造比表面積、細孔容量、細孔径は自動窒素吸着装置(Quantachrome, Autosorb-1MP)を用いた77Kでの窒素吸着測定により決定した。測定に先立ち、各試料はそれぞれ次の条件で真空加熱前処理した。AnataseおよびTiO<sub>2</sub>-MCM-41の前処理条件: 1mPa, 473K, 20h。MCM-41およびTiO<sub>2</sub>-MCM-41の前処理条件:1mPa, 373K, 1h。

### 2.3 アセトアルデヒド吸着

各試料のアセトアルデヒド吸着は、容量法吸着装置に双子型伝導熱量計(東京理工, MMC)を連結した装置を用い、298Kで吸着等温線と微分吸着熱を同時に測定した。アセトアルデヒド(Aldrich, ACS試薬, >99.5%)は、沸点以下まで冷却した後に液溜めに移して真空ラインに取り付け、凍結-脱気を数回繰り返した後、その場で真空蒸留を行って実験に用いた。

### 2.4 アセトアルデヒドの光分解

日本工業規格JISR1701-2によった<sup>4)</sup>。図1に試験装置の構成を示す。試験装置は気体試料バッグ、光照射容器、排気系からなる。容量50 Lの気体試料バッグに試験気体(298Kでアセトアルデヒド

を約8ppm含有する相対湿度50%の人工空気を50L貯め、ダイヤフラムポンプを用いて流量1L/minで流通させ、光照射容器に導入する。光照射容器を通った試験気体は排気系から出てゆく。その際の試験気体を定期的にマイクロシリンジで採取して、FID検出器を装備したガスクロマトグラフ(島津製作所, GC2010)を用いて測定した。12wt%SBS120担持Shincarbon A(80-100メッシュ)充填ガラスカラム(3.1m, od 3.2mm, 信和化工)を用い、カラム温度398K, キャリアガス窒素(40mL/min)で測定した。インジェクション, 検出器の温度はいずれも423Kである。光照射容器は図2に示すようにJIS R 1701-1に従って作成した。本体はアクリル板を用いて作成し, ふたと本体の間はバイトン製パッキンを取り付け, 試験気体が漏れないように

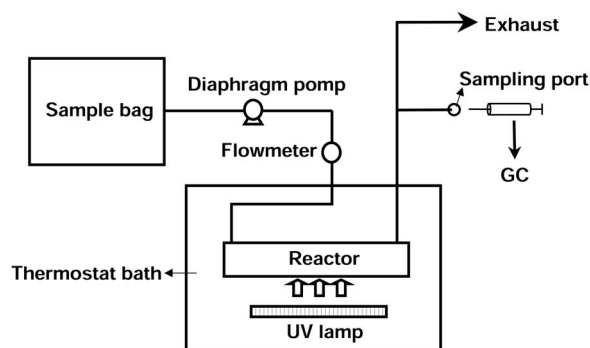


図1 光照射分解実験装置概念図

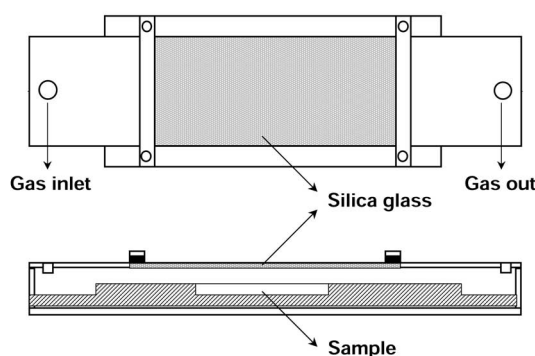


図2 光照射容器の概念図

した。紫外光照射窓は合成石英(縦192mm×横176mm×厚さ2.3mm)を用い, 試料表面との距離が5.0mmになるように設定した。紫外光源はUVランプ(アズワンLUV-P)であり, 紫外線照度計を用いて実験時に試料面におけるA領域紫外光の放射照度が $1\text{mW}/\text{cm}^2$ になるように調整した。試料は光照射容器の試料部(縦100mm×横50mm×厚さ0.6mm)に平坦になるように充填し, 実験に先立ち, 空気を流通しながら(0.1mL/min), 298Kで10h紫外光(放射強度 $1.5\text{mW}/\text{cm}^2$ )を照射した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 試料

図3に示すように, MCM-41のXRDパターンは, 二次元六方細孔構造の(100), (110), (200)に帰属される回折ピークが $2.4^\circ$ ,  $4.1^\circ$ ,  $4.7^\circ$ に観察された。TiO<sub>2</sub>-MCM-41の場合もMCM-41と差異はなく, TiO<sub>2</sub>修飾後もメソ多孔性シリカの構造が保持されていることを示している。TiO<sub>2</sub>-MCM-41は高角度側にTiO<sub>2</sub>に帰属されるピークは観察されなかった。これは, SiO<sub>2</sub>に対するTiO<sub>2</sub>修飾量が仕込み値で0.2wt%程度と少量であったためと考えられる。これに対してMeso-TiO<sub>2</sub>は, アナターゼに帰属される回折ピークが $25.3^\circ$  [(101)面, 以下同],  $37.8^\circ$  (004),  $48.0^\circ$  (200),  $55.0^\circ$  (211)に, ルチルに帰属されるピークが $27.4^\circ$  (110),  $36.1^\circ$  (101),  $54.3^\circ$  (211)に, ブルッカイトに帰属されるピークが $30.8^\circ$  (121)に観測された。

MCM-41の窒素吸着等温線は図4に示すように, 相対圧(P/P<sub>0</sub>)=0.30-0.35付近で毛管凝縮による吸着量の急激に立ち上がるIUPAC IV型であり, このMCM-41がメソ細孔を有することを示して

いる。TiO<sub>2</sub>-MCM-41も同様にIV型を示したが、毛管凝縮がより低P/P<sub>0</sub>にシフトしており、メソ細孔径が減少したことを裏付けている。等温線の解析して細孔径分布を求めると、MCM-41の細孔径の最頻値は4.1nmであるのに対して、TiO<sub>2</sub>-MCM-41は3.7nmであった。また、MCM-41の場合25mmol/gであった飽和吸着量が、TiO<sub>2</sub>-MCM-41では22mmol/gに減少した。以上の結果は、TiO<sub>2</sub>が細孔壁に生成して細孔径が減少するとともに、細孔容量が減少したことによる。meso-TiO<sub>2</sub>の吸着等温線は、IUPAC II型となり、飽和吸着量はMCM-41、TiO<sub>2</sub>-MCM-41の1/7~1/8程度であった。細孔解析の結果、細孔径分布が3~15nmと広いこととあわせて考えると、meso-TiO<sub>2</sub>の細孔は、MCM-41などのように構造に由来するものではなく、粒子の集合により生成した二次粒子間の間隙によると考えられる。電子顕微鏡の観察からも、粒子内に明瞭なメソ細孔は認められず、微粒子が集合していることが分かった。表1に各試料の細孔特性をまとめた。

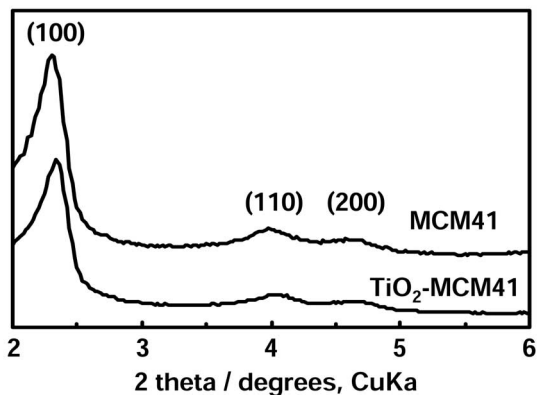


図3 TiO<sub>2</sub>-MCM-41およびMCM-41のX線回折パターン

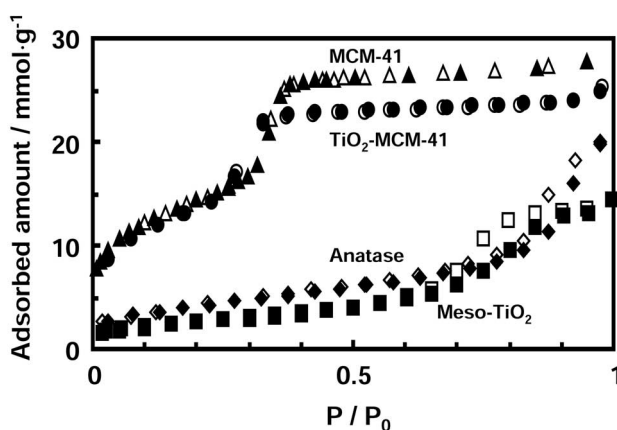


図4 窒素吸着等温線

表1 試料の細孔特性

	比表面積 / m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	細孔容積 / mL.g <sup>-1</sup>	細孔径 / nm
MCM-41	1170	0.86	4.1
TiO <sub>2</sub> -MCM-41	1150	0.76	3.7
meso-TiO <sub>2</sub>	210	0.24	7.4
anatase	330	0.07	2.0, 15.5

### 3.2 アセトアルデヒド吸着性

図5に各試料のアセトアルデヒド吸着等温線を示す。TiO<sub>2</sub>-MCM-41, MCM-41ではアセトアルデヒドの毛管凝縮によるとみられる吸着量の増加がP/P<sub>0</sub>=0.3~0.5に, meso-TiO<sub>2</sub>ではP/P<sub>0</sub>=0.4~0.6にそれぞれ観察された。meso-TiO<sub>2</sub>の場合, 毛管凝縮の立ち上がりが不明瞭なのは広い細孔径分布を持つことによる。TiO<sub>2</sub>-MCM-41, MCM-41も吸着初期(P/P<sub>0</sub><0.05)の吸着量増加はほぼ同程度であるが, P/P<sub>0</sub>の増加に伴う吸着量増加はTiO<sub>2</sub>-MCM-41の方が顕著であり, 表2に示すように, BET法によって求めた単分子吸着量は, TiO<sub>2</sub>-MCM-41とMCM-41でそれぞれ8.5mmol/g, 5.1mmol/gであり, 毛管凝縮後の吸着量変化から求めた飽和吸着量は, TiO<sub>2</sub>-MCM-41とMCM-41でそれぞれ10.6mmol/g, 12.7mmol/gであった。TiO<sub>2</sub>-MCM-41の表面は低濃度ながらもTiO<sub>2</sub>が存在していると考えられる。TiO<sub>2</sub>表面は水酸基で被覆されている極性表面であるため, 極性基であるアセトアルデヒドは表面水酸基と水素結合して吸着する。一方, MCM-41に代表されるメソ多孔性シリカの表面は, 極性の低いシロキサン架橋(-O-Si-O-)の濃度が, 極性の高いシラノール基(≡Si-OH)と比較して高い<sup>9)</sup>。このため, MCM-41と極性のアルデヒド基との間での水素結合の濃度が低い。このため, 表面との相互作用がより影響する単分子吸着量は, TiO<sub>2</sub>-MCM-41の方がMCM-41より大きくなったと考えられる。Meso-TiO<sub>2</sub>は, 単分子吸着量, 飽和吸着量のいずれも他の2つの試料より小さかった。比表面積, 細孔容量が小さいことによる。

図6に示すように, アセトアルデヒドの微分吸着熱は吸着初期ではTiO<sub>2</sub>-MCM-41とMCM-41それぞれ55kJ/mol程度でほぼ等しいのに対して, meso-TiO<sub>2</sub>は110kJ/mol程度と高い値を示した。

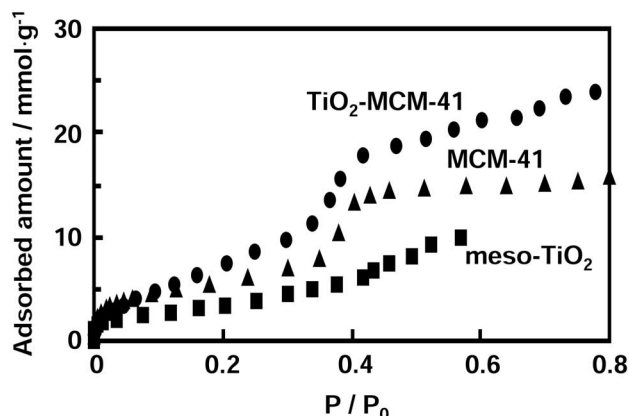


図5 アセトアルデヒド吸着等温線(298K)

表2 アセトアルデヒド吸着特性

	単分子吸着量* <sup>1</sup> / mmol.g <sup>-1</sup>	飽和吸着量* <sup>2</sup> / mmol.g <sup>-1</sup>
MCM-41	5.1	12.7
TiO <sub>2</sub> -MCM-41	8.5	10.6
meso-TiO <sub>2</sub>	3.4	1.7

\*1 BET 法による。\*2 等温線データによる。

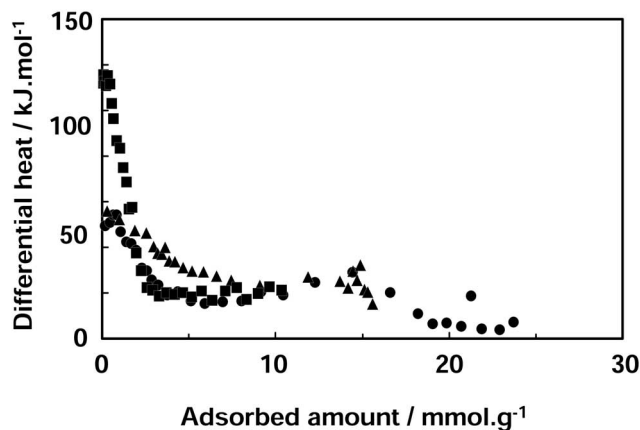


図6 アセトアルデヒドの微分吸着熱曲線

●, TiO<sub>2</sub>-MCM-41 ; ▲, MCM-41 ; ■, meso-TiO<sub>2</sub>

TiO<sub>2</sub>-MCM-41とMCM-41の初期吸着熱は、既報のメソ多孔性シリカMCM-48へのアセトアルデヒド吸着熱(49kJ/mol)にほぼ等しい<sup>9)</sup>。前述のとおりMCM-41などのメソ多孔性シリカ表面は極性の低いシロキサン架橋(-O-Si-O-)の濃度が高いため、MCM-41と極性のアルデヒド基との間での水素結合が少なく、吸着熱が低くなったと考えられる。これに対して、meso-TiO<sub>2</sub>は表面は全体が水酸基で覆われており、アルデヒド基と水素結合を形成するため初期吸着熱は高くなったと考えられる。吸着の進行に伴い、いずれの試料も微分吸着熱の値は減少し20kJ/mol程度になった。アセトアルデヒドの液化熱が27.2kJ/molであることを考えると、細孔内でアセトアルデヒドはバルク液体に近い状態で存在すると考えられる。TiO<sub>2</sub>-MCM-41とMCM-41の微分吸着熱に顕著な差異が認められなかったのは、TiO<sub>2</sub>修飾量が0.2wt%と少ないため、細孔内に存在するとみられるTiO<sub>2</sub>の影響が微分吸着熱の変化として観察されなかったためであろう。

### 3.3 光分解

アセトアルデヒドの光分解試験の結果を図7～10に示す。図7に示すように、MCM-41はアセトアルデヒドの流通後、初期濃度に対する濃度比( $C/C_0$ )が急激に減少した。これは、吸着初期においてMCM-41がアセトアルデヒドを良く吸着していることを示している。しかし、流通時間の経過とともに漸次 $C/C_0$ が上昇して40分で破過( $C/C_0=1$ )に達してしまい、その後まったく吸着が起こらない。また、破過に達した後、42分にUVを照射しても $C/C_0$ に変化はなかった。TiO<sub>2</sub>-MCM-41の場合(図8)もMCM-41と同様の傾向を示し40分で破過した。TiO<sub>2</sub>-MCM-41も42分後にUVを照射しても特に濃度の変化は認められず、TiO<sub>2</sub>による光分解の効果は顕著でなかった。後述するようにTiO<sub>2</sub>は高い光分解活性を示し、吸着したアセトアルデヒドを分解する。

それにもかかわらずTiO<sub>2</sub>-MCM-41で顕著な分解が認められなかったのは、TiO<sub>2</sub>の修飾量が0.2wt%と少なかったためと考えられる。

meso-TiO<sub>2</sub>の破過曲線(図9)はTiO<sub>2</sub>-MCM-41、MCM-41と同様に吸着初期で $C/C_0$ が減少したが、が0.4になったのち、10分後に破過に達して一定になった。しかし、40分後にUVを照射すると直ちに濃度減少が観察され、吸着初期と同程度の $C/C_0 = 0.45$ で一定となった。これは、UV照射の照射によりアセトアルデヒドの吸着と分解が継続的に分解されていることを示しており、meso-

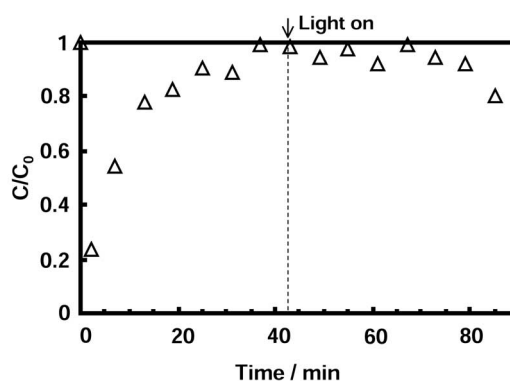


図7 MCM-41のアセトアルデヒド吸着破過曲線  
42分から照射。

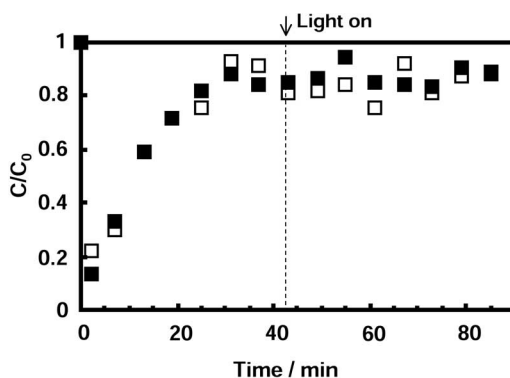


図8 TiO<sub>2</sub>-MCM-41のアセトアルデヒド吸着破過曲線  
■, 照射なし ; □, 42分から照射。

TiO<sub>2</sub>が継続利用可能な揮発性シックハウス源除去用多孔性吸着剤として有効であることを示唆する。市販のチタニア(anatase)の場合は、図10に示すようにアセトアルデヒドの流通とともに直ちに吸着が起こり、その後徐々に吸着量が減少して40分で破過した。しかし、UVを照射すると直ちに分解が起こりC/Co=0.3で一定となった。以上の結果から、meso-TiO<sub>2</sub>および市販のanataseは比表面積、細孔容量がTiO<sub>2</sub>-MCM-41、MCM-41の1/4~1/6であるにかかわらず、高いアセトアルデヒド吸着、光分解活性を示すことがわかった。従って、チタニアを高比表面積・高細孔容量化できれば、一層有効な吸着材が実現できると考えられる。活性金属酸化物の高比表面積化には、高表面積物質の表面への酸化物のコーティングが有効である。今回、TiO<sub>2</sub>-MCM-41はTiO<sub>2</sub>修飾量が極めて少なかったため、顕著な光分解活性が確認できなかったことから、修飾量を増やした試料を調製し検討を行っている。

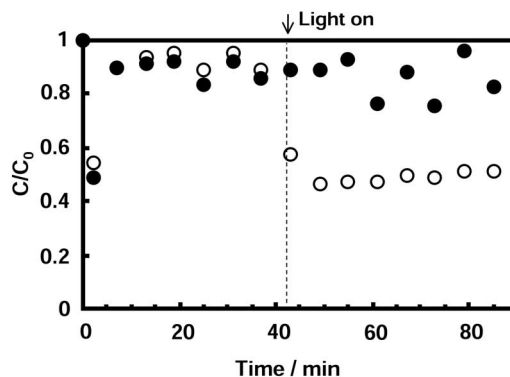


図9 meso-TiO<sub>2</sub>アセトアルデヒド吸着破過曲線  
●, 光照射なし ; ○, 42分から光照射。

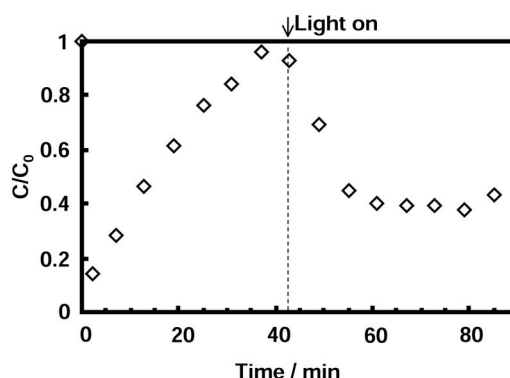


図10 Anataseのアセトアルデヒド吸着破過曲線  
42分から光照射。

#### 4. まとめ

メソ多孔性チタニア(meso-TiO<sub>2</sub>)、チタニアコーティングメソ多孔性シリカ(TiO<sub>2</sub>-MCM-41)を調製し、VOCのモデル物質としてアセトアルデヒドを選択して、その吸着特性と、UVの光分解活性を調べ継続利用の可能性を検討した。また、同様の実験を市販のチタニア(anatase)ならびにメソ多孔性シリカ(MCM-41)についても行い、吸着活性、光分解活性の比較を行った。窒素吸着測定の結果、TiO<sub>2</sub>-MCM-41とMCM-41は比表面積、細孔容積がそれぞれ1150~1170m<sup>2</sup>/g、0.8~0.9mL/gであるのに対して、meso-MCM-41の比表面積は210m<sup>2</sup>/g、細孔容量は0.24mL/gと小さかった。これは、meso-TiO<sub>2</sub>の細孔が構造に由来するものではなく、粒子の集合により生成した二次粒子間の間隙による。静的なアセトアルデヒド吸着測定の結果、TiO<sub>2</sub>-MCM-41の飽和吸着量は10.6mmol/gであり、MCM-41の12.7mmol/gと同程度であるのに対して、meso-TiO<sub>2</sub>は1.7mmol/gであり極めて低かった。流通法によるアセトアルデヒド吸着実験では、MCM-41、TiO<sub>2</sub>-MCM-41ともに、吸着開始直後からアセトアルデヒド吸着が起こりC/Coは0.2程度まで急激に減少し、その後漸次増加して30分程度で破過に達した。一方meso-TiO<sub>2</sub>は、吸着開始直後C/Co=0.5程度にしか減少せず、また7分程度で破過してしまっ。しかし、UV照射による光分解活性はmeso-MCM-41で顕著に観察され、光照射に

伴い C/Co は 0.45 程度に減少して一定であった。TiO<sub>2</sub>-MCM-41 は、顕著な光照射の効果が認められなかった。これは、TiO<sub>2</sub> 修飾量が少なかったことによると考えられる。

## 5. 謝辞

本研究は平成 20 年度日比科学技術振興財団の特別研究課題として実施した。記して謝意を表す。

## 参考文献

- 1) K. De Witte, S. Ribbens, V. Meynen, I. De Witte, L. Ruys, P. Cool, E.F. Vansant, *Catalysis Communications*, 9, 1787 (2008).
- 2) M. Gruen, K. K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi, *Microporous and Mesoporous Materials*, 27,207 (1999).
- 3) N.B. Lihitkar, Majid Kazemian Abyaneh, V. Samuel, R. Pasricha, S.W. Gosavi, S.K. Kulkarni, *Journal of Colloid and Interface Science*, 314, 310(2007).
- 4) 日本工業規格 JIS R1701-2(2008).
- 5) A. Matsumoto, T. Sasaki, N. Nishimiya, K. Tsutsumi, *Langmuir*, 17,47(2001).
- 6) A. Matsumoto, K. Tsutsumi, K. Schumacher, K.K.Unger, *Langmuir*, 18, 4014(2002).
- 7) A. Matsumoto, T. Sasaki, N. Nishimiya, K. Tsutsumi, *Colloids and Surfaces A*, 203, 185(2002).