

デンドリマー状に修飾したハロイサイトナノチューブによる Cr(VI)イオンの吸着除去

日大生産工(院) ○草刈眞一

日大生産工 木村悠二 山田和典

【緒論】

粘土鉱物は、天然物で埋蔵量が多く、安価であるなどの利点から化学工業や土木建設工業などの工業材料として利用されている。その中でも、カオリン族は安価で耐久性、耐熱性に優れているため研究対象として注目を集めている[1]。カオリン族の中でもハロイサイトナノチューブ(HNT)は、中空管状構造をもつ2層のアルミノケイ酸塩で、比表面積が大きく、反応性に富むヒドロキシ基をもつため触媒や樹脂強度の向上、DDS など多岐にわたって研究が行われている[2]。しかし、HNTを吸着剤として利用した研究は少ないことから、我々は、HNTを基盤とした重金属イオン吸着剤の開発に取り組んだ。

重金属イオンの中でも六価クロム(Cr(VI))は、電気めっき、塗料、染料、皮革なめし剤、触媒など様々な用途で利用されているが、高い酸化力や発がん性など人体への毒性が指摘されているため、WHOによって水道水質基準におけるCr(VI)濃度は0.05mg/L以下と規制されている[3]。Cr(VI)の除去法として、凝集沈殿、吸着、限界ろ過、電気浸透、溶媒抽出法などがあり[3]、これらの処理法の中でも吸着は低コストで高い除去率が期待できる。そこで、本研究ではHNTに金属イオン吸着に優れた1級アミノ基を導入し、吸着剤としての応用を検討した。

【実験方法および測定方法】

図1に示すように、APTES10gを含む純水90g中で10gのHNTを80°CでシランカップリングすることでHNT-SCを作製した。次に、60°CでMA10gを含むメタノール80g中で10gのHNT-SC

を24時間反応させることでHNT-SCにメチルエステル基を導入した(HNT-SC-G0.5の作製)。さらに、60°CでEDA10gを含むメタノール80g中で10gのHNT-SC-G0.5を24時間反応させることでHNT-SC-G0.5にアミノ基を導入した(HNT-SC-G1.0の作製)。メチルエステル基を導入したHNTをHNT-SC-Gn.5, EDAと反応させアミノ基を導入したHNTをHNT-SC-Gn.0とし、同様の手順でHNT-SC-G2.0からHNT-SC-G7.0まで、段階的に世代を増加させた[4]。得られた試料はX線光電子分光装置(XPS)と赤外分光装置(IR)で分析した。また、pH3.0、30°Cで0.20mMのK₂Cr₂O₇水溶液にHNT-SC-Gn.0を浸漬し、所定時間ごとに波長338.2nmにおける吸光度を測定することで、Cr(VI)イオン濃度を測定した。

【実験結果および考察】

HNT, HNT-SC, HNT-SC-G0.5, HNT-SC-G 1.0 およびHNT-SC-G5.0のXPSスペクトルを図2に示す。HNT-SC-Gn.0のXPS分析の結果から、N_{1s}スペクトルに-NH₂に帰属する399eVのピークが検出され、また、IR分析では、1555cm⁻¹と1600cm⁻¹にN-Hの変格振動による吸収が観測され1級のアミノ基の導入が確認できた。HNT-SC-Gn.5のXPS分析の結果から、C_{1s}スペクトルに-COO-に帰属する289eVのピークが検出された。また、IR分析では、1555cm⁻¹と1600cm⁻¹にN-Hの変格振動による吸収が低くなると同時に1737cm⁻¹にC=Oの伸縮振動による吸収が検出されたことからメチルエステル基が導入されたことがわかった。さらに、MAとの反応とEDAとの反応を繰り返すごとにアミノ基とメチルエステル基に帰属するピークが交互に

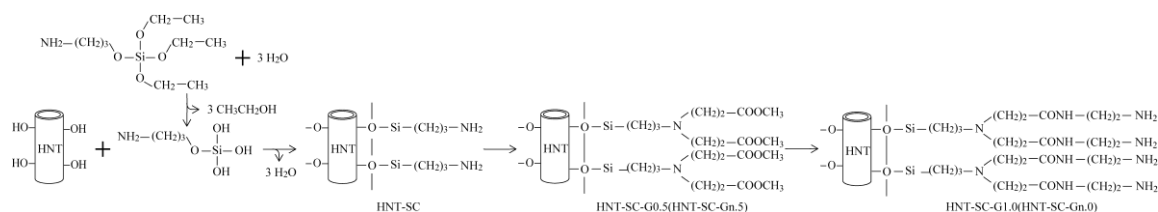


Fig. 1 Schematic representation of synthesis of HNT-SC-G1.0

Adsorptive removal of Cr(VI) ions with dendritically modified halloysite nanotubes

Shin-ichi KUSAKARI, Yuji KIMURA, Kazunori YAMADA

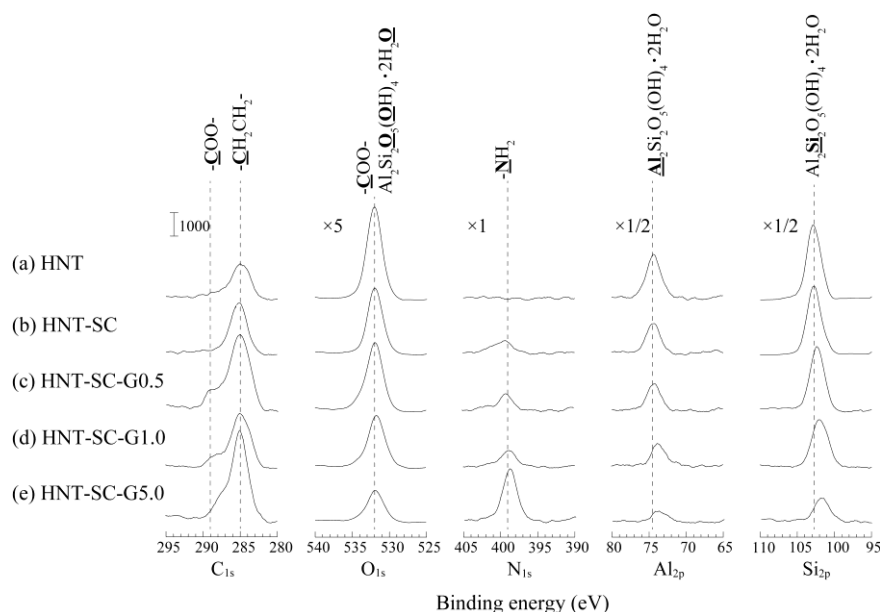


Fig. 2 The XPS high-resolution spectra of carbon (C1s), oxygen (O1s), nitrogen (N1s), aluminium (Al2p), silicon (Si2p) for (a) HNT, (b) HNT-SC, (c) HNT-SC-G0.5, (d) HNT-SC-G1.0, (e) HNT-SC-G5.0

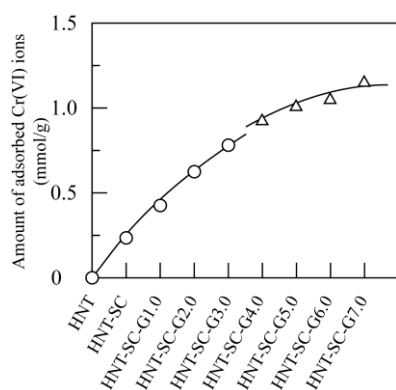


Fig. 3 Adsorption of Cr(VI) ions on HNT-SC-Gn.0 samples in a 0.20 mM $K_2Cr_2O_7$ solution at pH3.0 and 30°C
Amount of HNT-SC-Gn.0 (mg) ○:0.2 △:0.5

増減し、また、世代がHNT-SC-G1.0からHNT-SC-G7.0へ増加すると $-NH_2$ に帰属するN1sピークが高くなったことからMAとEDAが交互に導入され世代が増加するほど多くのアミノ基が導入されたことがわかった。

初期pH3.0, 30°Cの $K_2Cr_2O_7$ 溶液にHNT-SC-G3.0までの試料で吸着を行う際は0.2mg, HNT-SC-G4.0以上の世代で吸着を行う際は0.5mgを浸漬すると、Cr(VI)イオンの吸着量は浸漬時間の経過とともに増加した。また、吸着剤の添加量に対する吸着量の変化においてHNT-SC-G1.0で吸着を行った場合は15mgまで直線関係を示し、比吸着量0.43mmol/mgが得られた。同様に、HNT-SC-G3.0とHNT-SC-G5.0ではそれぞれ10mgと5mgまでの直線関係得られ、比吸着量1.01, 0.78mmol/mgが得られた。そこで、HNT-SC-G3.0

までの世代における吸着では添加量を5mgとし、それ以降の世代では添加を2mgに設定した。さらに、段階的にアミノ基導入回数を増加させたHNTでそれぞれ吸着を行った結果を図2に示す。吸着量はHNT-SC-G7.0で最大吸着容量約1.2mmol/gが得られ、分岐回数の増加にともない吸着量が向上した。

【結論】

HNTに多くの1級アミノ基を導入するためにMAとEDAを段階的に繰り返し反応させ世代を増加させた。XPSとIRよりMA, EDAが交互にHNTに導入され、世代が増加するにつれてより多くのMAとEDAが修飾されたことが明らかとなった。また、HNTにアミノ基が導入され、アミノ基導入回数の増加とともに吸着量が上昇した。

今後の展望として、吸着における温度とpHを変化させることで最適な吸着条件を検討する。また、アミンの種類を変更することでさらに多くのアミノ基の導入することで更なる吸着量の向上を検討する。

【参考文献】

- [1] 長 滋彦, 粘土ハンドブック(第三版, 日本粘土学会編), 技報堂出版
- [2] M. Massaro, C. G. Colletti, G. Lazzara, S. Milioto, R. Noto, S. Riela, *J. Mater. Chem. A*, 5, 13276-13293 (2017)
- [3] T. S. Anirudhan, J. Nima, P. L. Divya, *Appl. Surf. Sci.*, 279, 441-449 (2013).
- [4] J. Zhang, D. Zhang, A. Zhang, Z. Jia, D. Jia, *Iran. Polym. J.*, 22, 501-510, (2013)