

ポリアミドアミンで化学修飾したハロイサイトナノチューブの水環境からの  
クロム(VI)イオンの除去への利用

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、カオリン族は耐久性、耐熱性に優れているため防燃剤や触媒などの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層のアルミニ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、水に対して高い分散性を示す。これらの特徴的な性質から、本研究では水質汚染物質を対象とした吸着剤の基材としての利用に着目した。

水質汚染物質の中でもHg(II)、Pb(II)、As(V)やCr(VI)などの重金属イオンによる汚染が深刻化している。特に、Cr(VI)はクロムめっき、塗料、染料、触媒など工業的に幅広く使用されるが、アレルギー皮膚炎や潰瘍や鼻中隔穿孔などを引き起こすことから人体や環境に対する高い有毒性からその除去が求められている[2]。そこで、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目指した。さらに高い吸着量を実現するために多くの1級アミンをもつ樹状高分子の導入を検討した。

【実験方法および測定方法】

0.5Mのアミノプロピルトリエトキシシラン(APTES)水溶液100cm<sup>3</sup>に10gのHNTを分散させ、80°Cでシランカップリングすることでアミノ基を導入しHNT-SCを作製した。次に、1.0Mのアクリル酸メチル(MA)/メタノール(MeOH)溶液中でHNT-SCを60°Cで24時間反応させ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、1.5Mのエチレンジアミン(EDA)/MeOH溶液中でHNT-SC-G0.5を60°Cで24時間反応させることでアミ

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とした。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、図1に示すように樹状高分子をHNTの表面に形成させた[3]。

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、世代増加に対する表面の状態を評価した。また、pH3.0、30°Cで0.20mMのK<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>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。

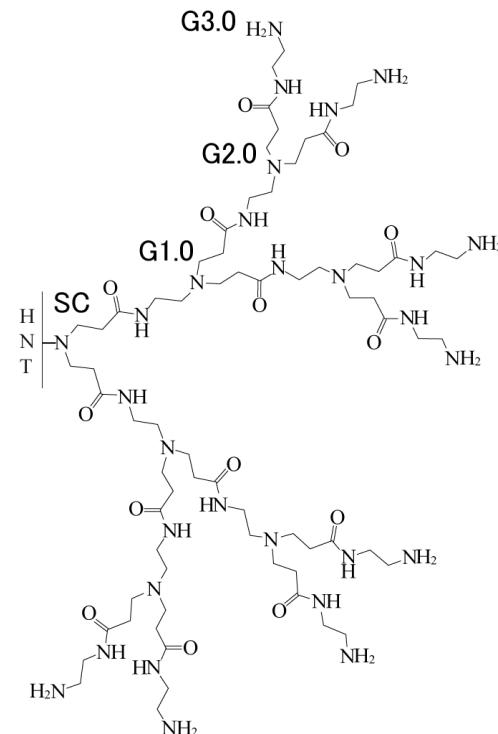


Fig. 1 Potential schematic representation of HNT-SC-G3.0

Use for halloysite nanotubes chemically modified with polyamidoamine for removal of chromium (VI) ions from water environment

Shin-ichi KUSAKARI, Yuji KIMURA, Kazunori YAMADA

さらに、2.0wt%のアルギン酸ナトリウム水溶液にHNT-SC-Gn.0を分散させ、2.0wt%の塩化カルシウム水溶液に滴下することでHNTをビーズ状に成形し、得られたHNT-SC-Gn.0-beadsのCr(VI)イオン吸着性を評価した。

#### 【実験結果および考察】

HNT-SC-Gn.0のXPS分析の結果から、N<sub>1s</sub>スペクトルに-NH<sub>2</sub>に帰属する399eVのピークが検出され、また、IR分析では、1555cm<sup>-1</sup>と1600cm<sup>-1</sup>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<sub>1s</sub>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<sup>-1</sup>と1600cm<sup>-1</sup>にN-Hの変格振動による吸収が低くなると同時に1737cm<sup>-1</sup>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増減し、世代がHNT-SC-G1.0からHNT-SC-G7.0へ増加すると-NH<sub>2</sub>に帰属するN<sub>1s</sub>ピークが高くなつたことから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[3]。HNT-SC-Gn.nを初期pH3.0、30°CでK<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>水溶液に浸漬し、測定した各世代における吸着容量の結果を図2に示す。Cr(VI)イオンの吸着量は、世代の増加とともに増加しHNT-SC-G7.0で最大吸着容量0.95mmol/gが得られた。さらに、初

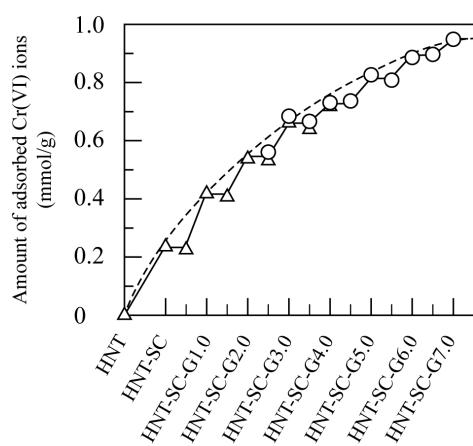


Fig. 2 Adsorption of Cr(VI) ions on HNT-SC-Gn.0 samples in a 0.20 mM K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> solution at pH3.0 and 30°C.

Amount of HNT-SC-Gn.0 (mg) ○:5 △:2

期pHと温度依存性を検討すると、各世代において30°C、初期pH3.0で最大値を示した。

アルギン酸ナトリウムを使用してビーズ状に成形し調製したHNT-SC-G1.0-beadsを図3に示す。HNT-SC-Gn.0-beadsを初期pH3.0、30°CでK<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>水溶液に浸漬すると、世代の増加とともに吸着量は増加しHNT-SC-G7.0で最大吸着容量0.36mmol/gが得られた。吸着量はHNT-SC-Gn.0より減少したが、取り扱いやすい形状になり工業への応用が期待できる。

#### 【結論】

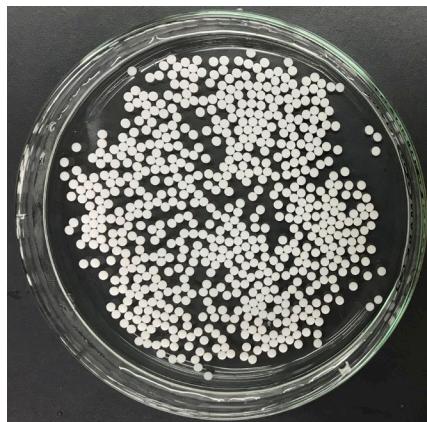


Fig. 3 The photograph of HNT-SC-G1.0-beads prepared in this study.

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。初期pHと温度依存性の結果より吸着における至適条件は初期pH3.0、30°Cであることがわかった。HNTをビーズ状に成形することで吸着量は減少したが取り扱いを容易にできた。今後の展望として、アミンの種類を変更することで、さらに多くのアミノ基を導入し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] T. S. Anirudhan, J. Nima, P. L. Divya, Appl. Surf. Sci., 279, 441-449 (2013).
- [3] S. Kusakari, K. Ishidu, Y. Kimura, K. Yamada, Trans. Mat. Soc. Japan, 44[5], 171-176, (2019).