

機能性層状複水酸化物を利用した水浄化技術 の開発

呉, 昱瑩 / WU, Yuying

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学・工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編

(巻 / Volume)

62

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2021-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00023902>

機能性層状複水酸化物を利用した水浄化技術の開発

DEVELOPMENT OF WATER PURIFICATION TECHNOLOGY USING FUNCTIONAL LAYERED DOUBLE HYDROXIDES

呉 昱瑩

Yuying WU

指導教員 渡邊雄二郎

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

LDH crystals were synthesized on the surfaces of polyacrylic nitrile (PAN) nanofibers and natural cellulose fibers by the uniform precipitation method. The hydrothermal treatment of 140 °C for 1~4 days using HMT was suitable condition for LDH crystal growth. When the electrospun PAN non-woven fabric was used as a carrier, LDH crystals grew at high density in the direction perpendicular to the fiber surface. The LDH/PAN non-woven filter with the high surface area showed better phosphorus adsorption properties than the cellulose based filter.

Key Words : LDH, Electrospinning, Nano Fiber, PAN, Cellulose, Non-woven filter

1. はじめに

近年、大気汚染や水質汚濁などの環境問題が発生し、地球環境に悪影響を及ぼしている。その中で環境水中の汚染物質としては、富栄養化の原因物質の「リン」や「窒素」、有害物質としては、「重金属類」、有機汚濁の原因となる「有機物」が挙げられる。これらの汚染物質を環境水から効率的に除去するためには、高機能性吸着剤を用いた水浄化技術の開発が求められる。例えば、排水からのリン酸イオンの除去と、その回収技術が確立できれば、水環境の富栄養化と資源枯渇を解消するという二つの問題を解決することが出来る。これらの原因物質の吸着剤として層状複水酸化物 (Layered Double Hydroxide : LDH) が有望視されており、カラム充填剤などへの応用が進められている¹⁾。LDHは永久荷電による陰イオン交換性を有するため、吸着性が溶液pHに影響されづらく、さらに、陰イオン交換量がイオン交換樹脂に匹敵するほど大きいという特長をもつ物質である。近年、高分子ナノファイバーを利用した環境浄化材料の研究が進められており^{2), 3)}、我々も昨年よりLDHを高分子ナノファイバー上に結晶成長させた不織布の開発を開始した。このLDH担持不織布は、透水性に優れることからフィルター材としての応用が期待できる。本研究では、エレクトロスピンニング法により作製したポリアクリルニトリル (PAN) ナノファイバーとセルロース繊維とをそれぞれ基材に使用し、LDH担持処理を試みた。今回、LDH担持フィルターの製造条件の確立とそのリン酸吸着特性の結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 エレクトロスピンニング法による不織布製造

80℃で PAN (分子量, Mw150,000) をジメチルホルムアミド(DMF)に溶解させ、PAN15 mass%溶液を調製した。この溶液をエレクトロスピンニング装置により 15kV に印加して PAN ナノファイバーを紡糸した。

2.2 均一沈殿法による LDH 担持繊維の作製

はじめに PAN ナノファイバーを基材として均一沈殿法による LDH 担持条件を検討した。均一沈殿法に用いるアンモニア源には尿素 (Urea) とヘキサメチレンテトラミン (HMT) を使用し、温度 80~140℃の範囲で効率的に LDH が PAN に担持する条件の探索を実施した。

LDH 反応溶液は、 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ と $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ を使用して $Mg : Al = 2 : 1$, $[Mg+Al] = 0.3M$ となるように Mg, Al 混合溶液を調製し、そこに 1.05, 1.75M の Urea 水溶液及び 0.21, 0.35M の HMT 水溶液をゆっくり滴下して調製した。この反応溶液 70mL に約 20 mm 角の不織布を投入して、140℃で水熱処理を行った。最適条件では、PAN 不織布とセルロース不織布 (CEL, 旭化成) を基材として合成した。

その後、エタノール中で塩酸処理を行い、層間アニオンを完全に Cl⁻置換し、LDH 担持フィルターを作製した (Cl-LDH/PAN, Cl-LDH/CEL)。塩酸処理前後の試料について XRD, SEM, FT-IR 測定を実施した。

2.3 リン吸着特性

Na_2HPO_4 を使用し、P 濃度 10, 50, 100, 250, 500 ppm 水

溶液を調製し、各 LDH 担持不織布を 1, 3 枚の吸着特性を調べた。不織布を通した水溶液の P 濃度をモリブデンブルー法により求め、P 吸着性能を評価した。

3. 実験結果および考察

3.1 LDH-ポリマー複合繊維の形成

Table1 に PAN 不織布添加系での LDH 均一沈殿合成の結果をまとめる。表中の表記は、×: LDH が合成できなかった、△: 十分 LDH が担持できていない、あるいは一部の PAN または LDH が溶解した、○: PAN 上に LDH 結晶成長している、◎は高密度で担持していることを示す。先行文献³⁾と同様に温度と時間のマトリックスの中で結晶化過程を調べたところ、合成温度は高温 (120℃, 140℃) であるほど LDH 結晶が PAN 繊維上に担持されるが、時間経過に伴って PAN 繊維がアルカリ環境下に晒されることから一部溶解してしまうことが判明した。以上の結果から、0.21M HMT 系で 140℃, 1d~4d の条件が最も結晶性高い LDH を安定的に担持できることが示唆された。

Table 1 Time-temperature dependency for LDH-supported crystallization on the PAN non-woven filter.

Content / M	Temperature/°C	Time			
		9h	15h	1d	4d
Urea	1.05	×	×	×	△
		△	△	△	△
		△	△	△	△
	1.75	×	×	×	△
		△	△	△	△
		△	△	△	△
HMT	0.21	×	×	×	×
		×	×	×	△
		△	△	◎	◎
	0.35	×	×	×	×
		×	△	△	△
		△	○	◎	—

次に 0.21M HMT, 140℃, 2d の条件によって PAN および CEL 不織布への LDH 担持合成の実験を実施した。**Fig.1** に水熱処理前後の不織布繊維の SEM 観察像を示す。PAN 試料は、エレクトロスピン法により 900 nm~1 μm のほぼ均一径の繊維が確認されており (**Fig.1a**)、水熱処理後は繊維表面に ~10 μm 程度に成長した鶏冠状結晶が高密度で成長している状態が確認できた (**Fig.1b**)。一方、天然 CEL 繊維は繊維径が不均一 (10~50 μm 程度) で

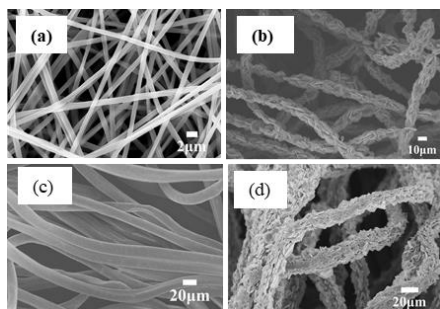


Fig.1 SEM images of (a) PAN non-woven filter, (b) Cl-LDH_PAN filter, (c) CEL non-woven filter and (d) Cl-LDH_CEL filter.

あるものの (**Fig. 1c**), CEL 表面には同様に LDH 結晶が高密度で担持されている (**Fig. 1d**)。これらの試料は塩酸処理により、脱炭酸化が進み、層間アニオンがほぼ Cl⁻型に変換できたことが SEM-EDX, FT-IR によって確認されている。

3.2 リン吸着特性

Fig.2 に Cl-LDH_PAN (1 枚, 3 枚重ね), および Cl-LDH_CEL (1 枚, 3 枚重ね) 不織布フィルターに Na₂HPO₄ 水溶液を通液した後のフィルターへの P 吸着率を示す。Cl-LDH_PAN は 1 枚の不織布シートで 50 ppm リンをほぼ 100% 吸着した。初期溶液濃度が 50, 100, 250, 500 ppm になると, Cl-LDH_CEL 不織布の P 吸着率は急激に低下する。この現象は、セルロース繊維より, PAN 繊維の方が細い繊維径であり、比表面積が高く、高密度な LDH 担持が達成されたためと考えられる。また、PAN 系繊維表面の殆どの LDH は結晶 ab 面を PAN 繊維に対して直角方向に配向しており、低い角度の配向よりも分離対象物 (有害アニオン) との接触効率を格段に高くする効果も一因ではないかと考えられる。

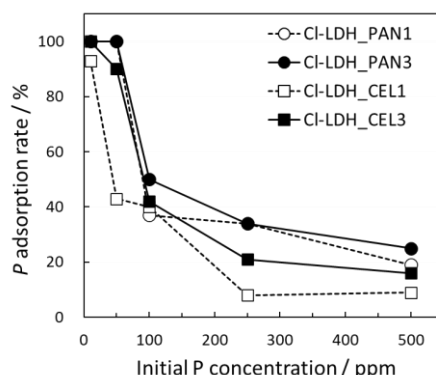


Fig.2 Phosphorus adsorption rate for LDH supported non-woven filter: ○ Cl-LDH_PAN (1-sheet), ● Cl-LDH_PAN (3-sheets), □ Cl-LDH_CEL (1-sheet) and ■ Cl-LDH_CEL (3-sheets).

4. 結言

PAN ナノファイバーとセルロース繊維を基材として LDH 担持フィルターの調製を行った。本研究で天然セルロース繊維上にも LDH が担持して結晶成長することが明らかになった。リンの吸着に関しては PAN ナノファイバーを基材とした LDH 担持不織布の方が性能が高く、繊維の均質性や不織布の比表面積が大きいことなどが性能向上に寄与していくことが示唆された。今後は、環境水中に含まれる水銀等を除去できないか検討する予定である。

5. 参考文献

- 1) K. Tamura *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2019, **11**, 27954–27963
- 2) Z. Shami *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2016, **8**, 28964–28973.
- 3) Y. Zhang *et al.*, *J. Cryst. Growth*, 2010, **312**, 3367–3372.