

原著論文

チタニア／界面活性剤ナノスケルトンによる水中溶存アルキルフェノールの吸着

酒井俊郎^{1,*}, Albar Da Loves², 岡田友彦², 三島彰司², 柴田裕史³, 遠藤健司⁴
酒井秀樹^{4,5}, 阿部正彦^{4,5}

¹信州大学ファイバーナノテク国際若手研究者育成拠点, 380-8553 長野市若里 4-17-1

²信州大学工学部物質工学科, 380-8553 長野市若里 4-17-1

³東京理科大学基礎工学部材料工学科, 278-8510 千葉県野田市山崎 2641

⁴東京理科大学総合研究機構, 278-8510 千葉県野田市山崎 2641

⁵東京理科大学工学部工業化学科, 278-8510 千葉県野田市山崎 2641

Titania/Surfactant Nanoskeleton as an Adsorbent for Alkylphenols Dissolved in Water

Toshio SAKAI^{1,*}, Albar Da LOVES², Tomohiko OKADA², Shozi MISHIMA², Hirobumi SHIBATA³
Takeshi ENDO⁴, Hideki SAKAI^{4,5}, Masahiko ABE^{4,5}

¹International Young Researchers Empowerment Center, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553

²Department of Chemistry and Material Engineering, Faculty of Engineering, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553

³Department of Materials Science and Technology, Faculty of Industrial Science and Technology, Tokyo University of Science, 2641 Yamazaki, Noda, Chiba 278-8510

⁴Research Institute for Science and Technology, Tokyo University of Science, 2641 Yamazaki, Noda, Chiba 278-8510

⁵Department of Pure and Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science, 2641 Yamazaki, Noda, Chiba 278-8510

Received July 14, 2009; E-mail: tsakai@shinshu-u.ac.jp

We report here on the adsorption of alkylphenols (phenol, 4-*n*-propylphenol, 4-*n*-heptylphenol and 4-nonylphenol) dissolved in water using hexagonal-structured self-assemblies of nanocrystalline titania templated by cetyltrimethylammonium bromide (CH₃(CH₂)₁₅N(CH₃)₃Br; CTAB) (Hex-TiO₂/CTAB Nanoskeleton) as an adsorbent. The Hex-TiO₂/CTAB Nanoskeleton was prepared through a reaction of titanium oxysulfate sulfuric acid hydrate (TiOSO₄·xH₂SO₄·xH₂O) as a titania precursor with CTAB as a structure-directing agent in an aqueous solution at 60 °C for 24 h. Adsorption properties of alkylphenols dissolved in water by the Hex-TiO₂/CTAB Nanoskeleton were examined in terms of hydrophobic interaction between Hex-TiO₂/CTAB Nanoskeleton and alkylphenols, ordered pore structure and specific surface area of adsorbents. We found that the Hex-TiO₂/CTAB Nanoskeleton adsorbed the alkylphenols but TiO₂ Nanoskeleton (that was obtained after calcination of Hex-TiO₂/CTAB Nanoskeleton) did not. In addition, the amount of alkylphenols adsorbed by the Hex-TiO₂/CTAB Nanoskeleton increased as hydrophobicity of alkylphenols (with the order of phenol < 4-*n*-propylphenol < 4-*n*-heptylphenol < 4-nonylphenol). These indicate that CTAB incorporated in the Hex-TiO₂/CTAB Nanoskeleton promotes the adsorption of alkylphenols by the Hex-TiO₂/CTAB Nanoskeleton due to the hydrophobic interaction between CTAB and alkylphenols.

Key Words: *Nanoskeleton, Nanocrystalline Titania, Cetyltrimethylammonium Bromide, Alkylphenols, Adsorption*

1. はじめに

フェノール化合物は水中に微量に溶存しても生体に有害な化合物であるため、アメリカ環境保護局では重要な環境汚染物質として認定されている[1, 2]。フェノール化合物は、原油精製、化学工場、鉄鋼業、医療現場などから排出されており、一度環境系に放出されてしまうと、土壌、地下水、河川などに蓄積して、大きな環境問題となる。また、上水処理においては、原水にフェノール化合物が含まれていると水の塩素処理の過程でクロロフェノール化合物を生成し、飲料水に著しい異臭味が発生する。そのため、世界各国で、フェノールに対する問題意識が高まっており、日本の排水基準ではフェノール濃度を 5 mg·L⁻¹ 以下、水道水基準では 0.005 mg·L⁻¹ 以下と厳しく規制されている[1]。

そのため、フェノール化合物を水中から除去する方法として、様々な物理的・化学的手法が検討されている[1-30]。例えば、焼却処理、酸化反応、抽出、吸着、光触媒による分解などが挙げられる[1-30]。その中でも、吸着は簡便かつ効率的な方法であるため、活性炭をはじめとして多くの吸着剤に関する研究が行われている。特に近年では、有機・無機複合材料が有効な吸着剤として注目を集めている[8-25]。代表的な有機・無機複合吸着剤は、細孔内を有機修飾したメソポーラス材料である[8-25]。例えば、アルキル基で有機修飾され

た MCM-41[14-17], SBA-15[18, 19], CMK-3[20]などがある。さらには、吸着剤と光触媒作用を有するチタニアとの複合化が試みられている[24-30]。吸着した有機化合物を光触媒作用により分解して、吸着剤が抱える吸着飽和に伴う吸着能の低下という問題を克服して、持続的な吸着能の発現が期待されている[24-30]。また、吸着作用により有機化合物を光触媒表面に吸着させて、効率的に分解反応が進むという相乗効果も期待される[24-30]。

そこで、本研究では、近年、我々が開発したチタニアとカチオン性界面活性剤であるセチルトリメチルアンモニウムブロミド($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$; CTAB)とが複合化したヘキサゴナル状チタニア/CTAB 組織体(Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトン)(Fig.1)[31-33]による水中溶存アルキルフェノール(フェノール, 4-*n*-プロピルフェノール, 4-*n*-ヘプチルフェノール, 4-ノニルフェノール)の吸着について検討した。Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトンは、チタニア前駆体となる酸化硫酸チタン硫酸水和物($\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)水溶液と CTAB 水溶液を混合して、60 °C で 24 h 反応させることにより形成されるアナターゼ結晶からなるヘキサゴナル状組織体である(Fig.1)[31-33]。界面活性剤(CTAB)の持つ可溶化能(界面活性剤ミセル疎水部コアと有機化合物との疎水性相互作用)により、アルキルフェノールが効果的に Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトンに吸着することが期待される。さらに、チタニアの光触媒作用により吸着したアルキルフェノールを分解できるものと考えられる。本システムは、メソポーラス材料などの吸着剤とチタニアを複合化[24-30]するのではなく、チタニアと界面活性剤とが複合化した組織体(Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトン)自身を吸着剤に用いる点が特徴と言える。焼成処理などを必要としないことなど、近年の環境調和の思考(作業工程の単純化, Low Emission, 低エネルギーなど)にも合致している。本研究では、特に、水中に溶存しているアルキルフェノールの吸着に及ぼすアルキルフェノールと吸着剤との相互作用(疎水性相互作用)、吸着剤の規則的細孔構造、比表面積の影響について検討した。その結果、水中に溶存しているアルキルフェノールは、Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトンへは効率的に吸着したが、焼成によって CTAB が除去された TiO₂ ナノスケルトンへはほとんど吸着しないことが分かった。また、疎水性の高いアルキルフェノールほど Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトンに効率的に吸着したことから(吸着量: フェノール < 4-*n*-プロピルフェノール < 4-*n*-ヘプチルフェノール < 4-ノニルフェノール)、アルキルフェノールの Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトンへの吸着は、CTAB とアルキルフェノールの疎水性相互作用に起因していることが示唆された。比較として検討した高比表面積を有するメソポーラスシリカ(MCM-41)やシリカゲルへもアルキルフェノールはほとんど吸着しなかったことから、吸着剤とアルキルフェノールとの疎水性相互作用がアルキルフェノールの吸着に重要な役割を担っていることが支持された。

2. 実験

2.1 Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトンおよび TiO₂ ナノスケルトンの調製と構造評価

Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトンは、前報[31-33]に従い調製された。3 mol·L⁻¹ 酸化硫酸チタン硫酸水和物($\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Aldrich)水溶液と 60×10^{-3} mol·L⁻¹ セチルトリメチルアンモニウムブロミド($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$; CTAB, Aldrich)水溶液を混合して、60 °C, 24 h 反応させることにより、水溶液中に白色沈殿物(Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトン)を得た。その沈殿物をろ過・水洗浄し、120 °C, 24 h

乾燥処理を行い、Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトン粉末を得た。さらに、その Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトンを 450 °C, 2 h 焼成することにより CTAB を除去して TiO₂ ナノスケルトン粉末を得た。CTAB の除去は示差熱・熱重量変化および C-H 伸縮振動に帰属される赤外吸収スペクトル(2850-2950 cm⁻¹)の消失により確認された。

Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトンおよび TiO₂ ナノスケルトンの結晶型、結晶性、形状、細孔径、比表面積は、X 線回折

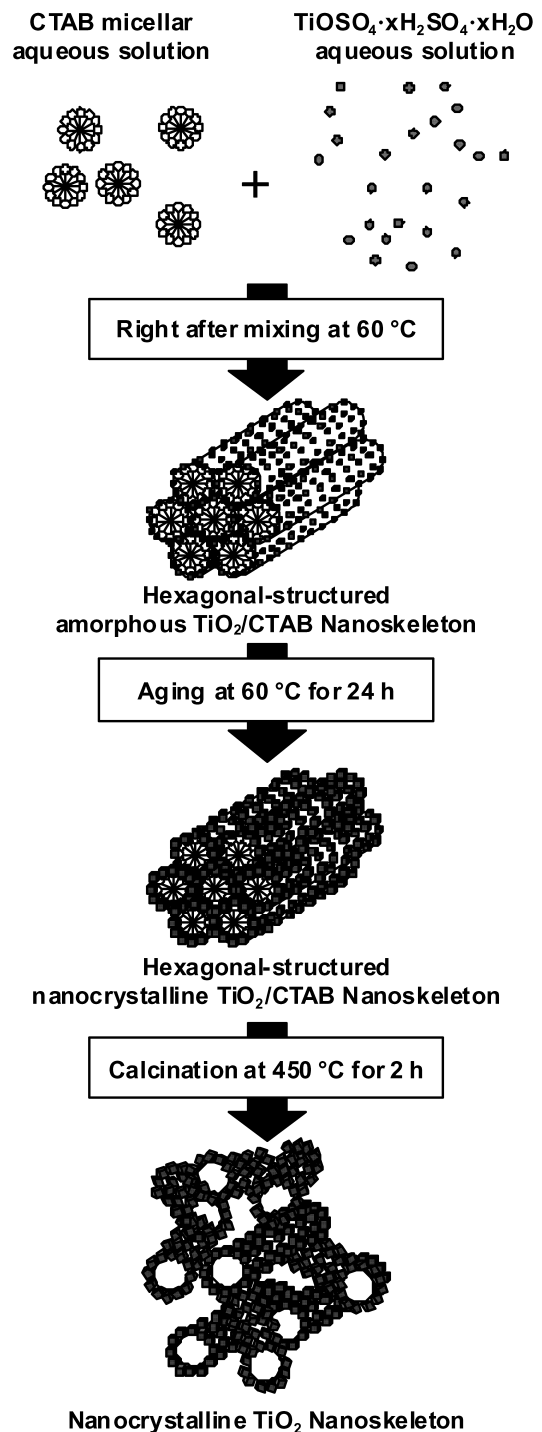


Fig.1 Schematic illustration for the formation process of Hex-TiO₂/CTAB Nanoskeleton and TiO₂ Nanoskeleton.

装置(XRD, RIGAKU, RINT-2200V PC), 走査型電子顕微鏡(SEM, KEYENCE, VE-9800), 透過型電子顕微鏡(TEM, JEOL, JEM-2010), 自動比表面積/細孔分布測定装置(BELSORP-miniII, BEL JAPAN)を用いて評価された。

2.2 アルキルフェノールの吸着評価

本実験では, アルキルフェノールの吸着に及ぼす吸着剤とアルキルフェノールとの疎水性相互作用の影響について検討するため, 吸着質としてフェノール(C_6H_5OH ; Ph, 東京化成工業), 4-*n*-プロピルフェノール($CH_3(CH_2)_2C_6H_4OH$; PPh, 東京化成工業), 4-*n*-ヘプチルフェノール($CH_3(CH_2)_6C_6H_4OH$; HPh, 東京化成工業), 4-ノニルフェノール($CH_3(CH_2)_8C_6H_4OH$; NPh, 東京化成工業)を使用した。フェノール, 4-*n*-プロピルフェノール, 4-*n*-ヘプチルフェノール, 4-ノニルフェノールの 25 °C での水への溶解度は, それぞれ $8.84 \times 10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $1.28 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $1.22 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $5.43 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ である[34]。Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトンおよび TiO₂ ナノスケルトンによるアルキルフェノールの吸着は, 以下のようなバッチ吸着実験によって評価された。 $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ のアルキルフェノール水溶液(50 mL)に Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトン粉末, あるいは TiO₂ ナノスケルトン粉末を 5 mg 加え, 超音波洗浄機(28 kHz)を用いて分散した。その後, 暗所下にて静置, 定期的に溶液を分取して, 遠心分離により Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトン粉末および TiO₂ ナノスケルトン粉末を分離した後, 紫外可視分光光度計(HITACHI, U-1900)を用いて水溶液中に残存しているアルキルフェノールの吸光度(ピーク波長 190 nm 付近の吸収帯)を測定した。あらかじめ作成した検量線を用いて, 測定された吸光度から水溶液中のアルキルフェノールの濃度を算出した。また, アルキルフェノールの吸着に及ぼす吸着剤の規則的細孔構造, 比表面積の影響について検討するため, メソポーラスシリカ/CTAB 複合体(MCM-41/CTAB), メソポーラスシリカ(MCM-41), シリカゲル(富士シリシア化学)を用いて同様の吸着評価を行った。MCM-41/CTAB, MCM-41 は, Cai らの報告[35]に従い調製された。

2.3 Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトンおよび TiO₂ ナノスケルトンの光触媒活性評価

Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトンおよび TiO₂ ナノスケルトンの光触媒活性は, 紫外光照射下での水中溶存 4-*n*-ヘプチルフェノールの濃度の減少速度から評価された。吸着実験と同様に, 4-*n*-ヘプチルフェノール水溶液中に Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトンあるいは TiO₂ ナノスケルトンを分散させ, 24 h 暗所下にて静置した後, 紫外光(LED-100UV365STND, 365 nm, 2 mW·cm⁻², アールユー交易)照射を開始した。紫外光照射 24 h 後の 4-*n*-ヘプチルフェノールの濃度を測定し, その濃度変化(減少)から, 4-*n*-ヘプチルフェノールの分解速度を算出した。比較として, MCM-41/CTAB, MCM-4, シリカゲル, コントロール溶液(4-*n*-ヘプチルフェノール水溶液)を用いて, 同様に紫外光照射下での 4-*n*-ヘプチルフェノールの分解評価を行った。

3. 結果および考察

3.1 Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトンおよび TiO₂ ナノスケルトンの構造

Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトンおよび TiO₂ ナノスケルトンの構造については前報[31-33]に記載されているが, ここで改めて紹介する。得られた Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトン粉末は, 数マイクロメートルサイズの塊状粒子であり(Fig.2a), TEM 観察では, 直径約 3 nm の細孔(蜂の巣状構造)や約 4 nm 間隔の筋状の規則的な細孔構造が確認された

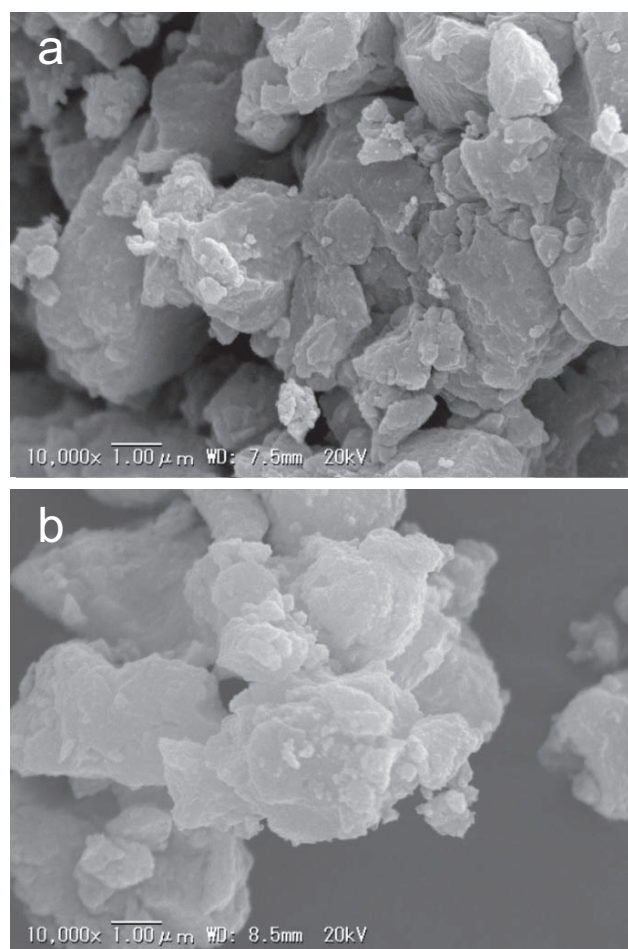


Fig.2 SEM images of Hex-TiO₂/CTAB Nanoskeleton (a) and TiO₂ Nanoskeleton (b).

(Fig.3a と a')。このことから, 形成した Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトンがヘキサゴナル状の組織体であることが分かる。また, XRD の低角領域($2\theta = 2-10^\circ$) (Fig.4a)に鋭い(100)面の回折ピークとブロードな(110), (200)面の回折ピークが観測された。Bragg の式より算出された(100)面間隔(d_{100}), (110)面間隔(d_{110}), (200)面間隔(d_{200})の比は, $d_{100}:d_{110}:d_{200} = 1:1/\sqrt{3}:1/2$ となり, Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトンはヘキサゴナル構造であることが確認できる。広角領域($2\theta = 20-60^\circ$)の XRD パターン(Fig.4a')から, 形成した Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトンはアナターゼ結晶から構成されていることが分かる。窒素吸着測定から得られた Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトンの BET 比表面積は $8.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ と小さかった(Table 1)。これは, 細孔内に CTAB が存在しているため, 窒素分子が細孔内に侵入しにくいためであると考えられる。

Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトンを焼成して CTAB が除去された TiO₂ ナノスケルトンは, TiO₂/CTAB ナノスケルトンと同様に数マイクロメートルサイズの塊状粒子であったが(Fig.2b), TEM 観察では, 規則的細孔構造は確認されず, 10 nm 程度のナノ結晶の凝集体であることが分かった(Fig.3b と b')。これは, CTAB が焼失することによりヘキサゴナル構造が崩壊していることを示している。ヘキサゴナル構造の崩壊は, XRD の低角領域($2\theta = 2-10^\circ$) (Fig.4b)に観測される(100)面の回折ピークがブロードになっていることから確認される。BET 比表面積は $65.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Table 1), 平均細孔径は 3.6

nmであったことから、TiO₂ ナノスケルトンは、メソ孔を有するポーラスチタニアであることが分かった。焼成に伴う結晶成長はほとんどなく、Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトンの場合と同様の XRD パターン(2θ = 20-60°) (Fig.4b')が観測された[31-33]。

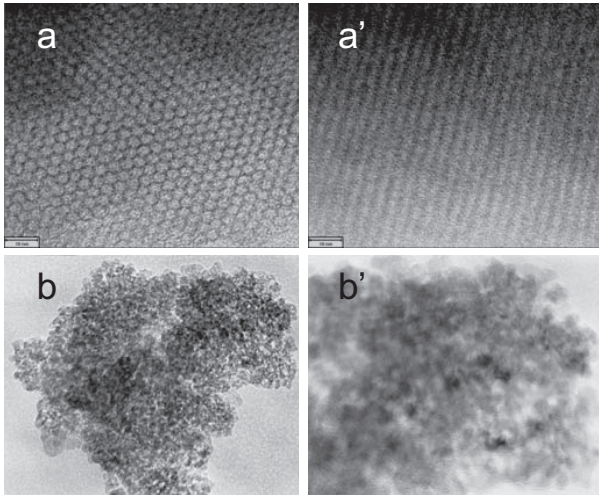


Fig.3 TEM images of Hex-TiO₂/CTAB Nanoskeleton (a and a') and TiO₂ Nanoskeleton (b and b').

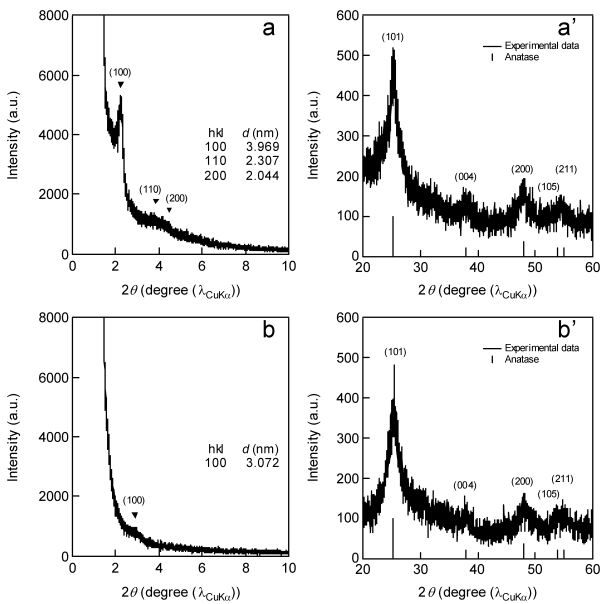


Fig.4 XRD patterns of Hex-TiO₂/CTAB Nanoskeleton (a and a') and TiO₂ Nanoskeleton (b and b').

Table 1 Adsorption of alkylphenols to various adsorbents in aqueous solution.

Adsorbent	Specific surface area (m ² g ⁻¹)	Amount of adsorbed alkylphenols for 24 h (10 ⁻⁵ mol L ⁻¹)			
		Ph	PPh	HPh	NPh
TiO ₂ /CTAB Nanoskeleton	8.1	0.028	0.162	1.215	1.257
TiO ₂ Nanoskeleton	65.4	0.032	0.207	0.208	0.220
MCM-41/CTAB	60.3	0.131	0.694	1.366	1.376
MCM-41	1077	0.108	0.149	0.156	0.209
Silica gel	680.4	0.028	0.148	0.336	0.507

3.2 Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトンおよび TiO₂ ナノスケルトンによる水中溶存アルキルフェノールの吸着

我々は、Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトン中に複合化されている CTAB と水中に溶存しているアルキルフェノールとの間に疎水性相互作用が働き、水中溶存アルキルフェノールが Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトンへ効率的に吸着するものと期待してきた。吸着実験の結果、フェノールは、Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトンへはほとんど吸着しなかったが、アルキルフェノールの疎水性が高くなるほど、アルキルフェノールの吸着量が増加することが分かった(フェノール < 4-*n*-プロピルフェノール < 4-*n*-ヘプチルフェノール < 4-*n*-ニルフェノール) (Fig.5a)。その一方で、CTAB が除去された TiO₂ ナノスケルトンへは、いずれのアルキルフェノールもほとんど吸着しなかった (Fig.5b)。これらの結果から、水中に溶存しているアルキルフェノールの Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトンへの吸着は、CTAB とアルキルフェノールの疎水性相互作用に起因していることが示唆された[21-23]。

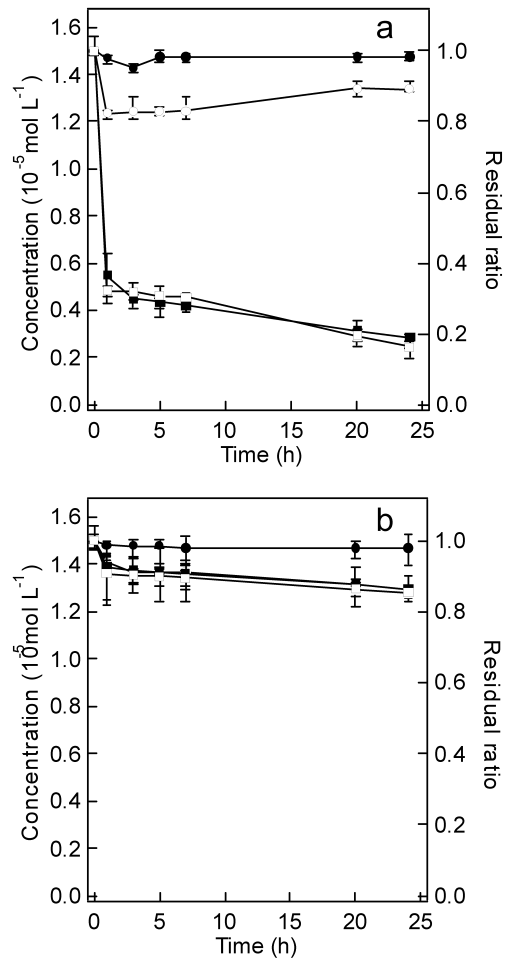


Fig.5 Time courses of alkylphenol concentration in aqueous solution (left axis) and residual ratio (right axis) during adsorption to Hex-TiO₂/CTAB Nanoskeleton (a) and TiO₂ Nanoskeleton (b). Phenol (●), 4-*n*-propylphenol (○), 4-*n*-heptylphenol (■) and 4-*n*-nonylphenol (□).

3.3 水中溶存アルキルフェノールの吸着に及ぼす吸着剤の規則的細孔構造・比表面積の影響

水中に溶存しているアルキルフェノールの Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトンへの吸着には、アルキルフェノールと CTAB

の疎水性相互作用が重要な因子であることが示唆された。しかし、Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトンを焼成すると規則的細孔構造が崩壊してしまうため、Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトンと TiO₂ ナノスケルトンでは細孔構造が異なる。そこで、水中溶存アルキルフェノールの吸着に及ぼす吸着剤の規則的細孔構造・比表面積の影響について検討するため、MCM-41/CTAB および MCM-41 によるアルキルフェノールの吸着評価を行った。MCM-41/CTAB と MCM-41 の細孔構造、粒子形状は焼成の前後でほとんど変化しないことは SEM, TEM, XRD により確認している。MCM-41/CTAB と MCM-41 の比表面積は、CTAB の有無により大きく異なっていた (Table 1)。MCM-41/CTAB および MCM-41 による水中溶存アルキルフェノールの吸着は、Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトン、TiO₂ ナノスケルトンと同様に、CTAB を含む MCM-41/CTAB へは吸着したが、MCM-41 へはほとんど吸着しなかった (Table 1)。このことは、チタニアあるいはシリカと複合化している CTAB とアルキルフェノール間の疎水性相互作用がアルキルフェノールの吸着に関与していることを意味している。また、高比表面積を有する MCM-41 であっても、アルキルフェノールをほとんど吸着しなかった (Table 1)。ちなみに、規則的細孔構造を持たないが、高比表面積を有するシリカゲルの場合でも、アルキルフェノールの顕著な吸着は観測されなかった (Table 1)。すなわち、アルキルフェノールの吸着剤への吸着には、アルキルフェノールと吸着剤の疎水性相互作用が重要な因子であることが支持された。

3.4 Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトンおよび TiO₂ ナノスケルトンの光触媒活性

最後に、Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトンの紫外光照射下での光触媒活性について検討した。Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトンは、調製段階 (60 °C, 24 h の反応) でアナターゼ結晶を形成していることから、光触媒活性を発現することが期待される。そこで、吸着実験と同様に 4-*n*-ヘプチルフェノール水溶液に Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトン粒子を分散させ、24 h 暗所下で静置した後、24 h 紫外光を照射した際の水中に残存している 4-*n*-ヘプチルフェノールの濃度減少を測定し、4-*n*-ヘプチルフェノールの分解速度を算出した。その結果、吸着後、水中に残存していた $0.29 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ の 4-*n*-ヘプチルフェノールは、24 h の紫外光照射によりほとんど消失し、その減少速度 (4-*n*-ヘプチルフェノールの分解速度) は $1.2 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ であった。また、この分解速度は、TiO₂ ナノスケルトンを用いた場合と、ほぼ同等であったことから (Table 2)、Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトン中の CTAB は光触媒活性に影響を及ぼしていないことが分かった。この Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトンおよび TiO₂ ナノスケルトンによる 4-*n*-ヘプチルフェノールの分解速度は、紫外光照射による 4-*n*-ヘプチルフェノール自身の分解速度 $0.16 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ に比べ 8 倍程度大きかった (Table 2)。これは、Hex-TiO₂/CTAB ナノスケ

ルトンおよび TiO₂ ナノスケルトンの光触媒活性を支持するものである。比較として検討した MCM-41/CTAB, MCM-4, シリカゲルの場合には、4-*n*-ヘプチルフェノールの分解速度は、いずれも $0.2 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 程度であり、紫外光照射による 4-*n*-ヘプチルフェノール自身の分解速度とほぼ同等であった (Table 2)。これらの結果から、TiO₂ と CTAB が複合化された Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトンは効果的な吸着剤として機能するばかりでなく、光触媒としても機能することが確認された。

Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトンの吸着剤としての繰り返し性能については現在検討中であるが、TiO₂ の光触媒効果による Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトン中に複合化されている CTAB の分解は、ほとんど起こっていないことを確認している。Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトンに紫外光を 24 h (および光触媒活性評価実験の 2 倍の照射時間の 48 h) 照射して、CTAB の C-H 伸縮振動に帰属される赤外吸収スペクトル ($2850\text{-}2950 \text{ cm}^{-1}$) の変化を測定したところ、Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトン中の CTAB 由来の赤外吸収スペクトルには大きな違いは認められなかった。このことから、現在のところ、紫外光照射 48 h までは TiO₂ の光触媒効果による Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトン中の CTAB の分解はほとんどないものと考えられる。

4. まとめ

本稿では、我々が開発した Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトンを吸着剤として使用して、水中溶存アルキルフェノールの吸着について検討した。その結果、水中に溶存しているアルキルフェノールは、Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトンに効果的に吸着したが、焼成によって CTAB が除去された TiO₂ ナノスケルトンへはほとんど吸着しないことが明らかとなった。また、アルキルフェノールの Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトンへの吸着は、疎水性の高いアルキルフェノールほど顕著に起こることが分かった (フェノール < 4-*n*-プロピルフェノール < 4-*n*-ヘプチルフェノール < 4-*n*-ニルフェノール)。これは、Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトンによるアルキルフェノールの吸着が、CTAB とアルキルフェノールの疎水性相互作用に起因していることを支持している。さらに、アルキルフェノールは、メソポーラスシリカ/CTAB 複合体 (MCM-41/CTAB) へは吸着したが、高比表面積かつ規則的細孔構造を有するメソポーラスシリカ (MCM-41) へはほとんど吸着しなかった。このことから、アルキルフェノールの吸着は、アルキルフェノールと吸着剤との疎水性相互作用に起因していることが支持された。また、Hex-TiO₂/CTAB ナノスケルトンは紫外光照射下において、TiO₂ ナノスケルトンと同等の光触媒活性を発現することが確認された。これらの結果は、今後の吸着剤の設計において有益な知見になりうるものと信じている。

謝辞

本研究は、宇宙航空研究開発機構による JEM 応用利用研究「国際宇宙ステーションを利用したナノスケルトンの創製とその応用」の一環として行った。

References

- 1) Ed. by T. Yoshida, *Haisui'Osui Syorigijutsu Syusei*, NTS, **2007** [in Japanese].
- 2) M. Ahmaruzzaman, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2008**, *143*, 48.
- 3) S. Hamoudi, F. Larachi, A. Sayari, *J. Catal.*, **1998**, *177*, 247.

Table 2 Degradation rates of 4-*n*-heptylphenol under UV irradiation in various adsorbent aqueous dispersions.

Adsorbent	Degradation rate of HPh under UV irradiation ($10^7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)
Control (HPh aqueous solution)	0.156
TiO ₂ /CTAB Nanoskeleton	1.249
TiO ₂ Nanoskeleton	1.279
MCM-41/CTAB	0.283
MCM-41	0.220
Silica gel	0.189

- 4) N. Messikh, M. H. Samar, L. Messikh, *Desalination*, **2007**, 208, 42.
- 5) Y. Zhao, X. T. Zhang, J. Zhai, J. L. He, L. Jiang, Z. Y. Liu, S. Nishimoto, T. Murakami, A. Fujishima, D. B. Zhu, *Appl. Catal. B*, **2008**, 83, 24.
- 6) B. J. Pan, B. C. Pan, W. M. Zhang, Q. R. Zhang, Q. X. Zhang, S. R. Zheng, *J. Hazard. Mater.*, **2008**, 157, 293.
- 7) Y. Huang, X. Y. Ma, G. Z. Liang, H. X. Yan, *Chem. Eng. J.*, **2008**, 141, 1.
- 8) A. Sellinger, P. M. Weiss, A. Nguyen, Y. F. Lu, R. A. Assink, W. L. Gong, C. J. Brinker, *Nature*, **1998**, 394, 256.
- 9) A. Stein, B. J. Melde, R. C. Schroden, *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 1403.
- 10) Y. F. Lu, H. Y. Fan, N. Doke, D. A. Loy, R. A. Assink, D. A. LaVan, C. J. Brinker, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 5258.
- 11) A. Sayari S. Hamoudi, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3151.
- 12) S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature*, **2002**, 416, 304.
- 13) D. J. Yang, Y. Xu, D. Wu, Y. H. Sun, H. Y. Zhu, F. Deng, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 999.
- 14) K. Inumaru, J. Kiyoto, S. Yamanaka, *Chem. Commun.*, **2000**, 903.
- 15) K. Inumaru, Y. Inoue, S. Kakii, T. Nakano, S. Yamanaka, *Chem. Lett.*, **2003**, 32, 1110.
- 16) K. Inumaru, Y. Inoue, S. Kakii, T. Nakano, S. Yamanaka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, 6, 3133.
- 17) K. Inumaru, T. Nakano, S. Yamanaka, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2006**, 95, 279.
- 18) H. Y. Huang, C. L. Yang, H. X. Zhang, M. C. Liu, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2008**, 111, 254.
- 19) Q. Hu, J. J. Li, Z. P. Hao, L. D. Li, S. Z. Qiao, *Chem. Eng. J.*, **2009**, 149, 281.
- 20) J. G. He, K. Ma, J. Jin, Z. P. Dong, J. J. Wang, R. Li, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2009**, 121, 173.
- 21) R. Denoyel, E. S. Rey, *Langmuir*, **1998**, 14, 7321.
- 22) K. Hanna, R. Denoyel, I. Beurroies, J. P. Dubes, *Colloids Surf. A*, **2005**, 254, 231.
- 23) Y. Miyake, M. Hanaeda, M. Asada, *Ind. & Eng. Chem. Res.*, **2007**, 46, 8152.
- 24) T. Kasahara, K. Inumaru, S. Yamanaka, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2004**, 76, 123.
- 25) K. Inumaru, M. Murashima, T. Kasahara, S. Yamanaka, *Appl. Catal. B*, **2004**, 52, 275.
- 26) K. Mogyorosi, A. Farkas, I. Dekany, I. Ilisz, A. Dombi, *Environ. Sci. & Tech.*, **2002**, 36, 3618.
- 27) K. Inumaru, T. Kasahara, M. Yasui, S. Yamanaka, *Chem. Commun.*, **2005**, 2131.
- 28) X. L. Zhu, C. W. Yuan, H. L. Chen, *Environ. Sci. & Tech.*, **2007**, 41, 263.
- 29) Y. H. Ao, J. J. Xu, D. G. Fu, X. W. Shen, C. W. Yuan, *Colloids Surf. A*, **2008**, 312, 125.
- 30) Y. Shiraishi, Y. Sugano, D. Inoue, T. Hirai, *J. Catal.*, **2009**, 264, 175.
- 31) H. Shibata, T. Ogura, T. Mukai, T. Ohkubo, H. Sakai, M. Abe, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 16396.
- 32) H. Shibata, H. Mihara, T. MLIKai, T. Ogura, H. Kohno, T. Ohkubo, H. Sakait, M. Abe, *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 2256.
- 33) T. Sakai, H. Yano, M. Ohno, H. Shibata, K. Torigoe, S. Utsumi, K. Sakamoto, N. Koshikawa, S. Adachi, H. Sakai, M. Abe, *J. Oleo Sci.*, **2008**, 57, 629.
- 34) D. Varhanickova, W. Y. Shiu, D. Mackay, *J. Chem. Eng. Data*, **1995**, 40, 448.
- 35) Q. Cai, F. Z. Cui, X. H. Chen, Y. Zhang, Z. S. Luo, *Chem. Lett.*, **2000**, 29, 1044.