

脱臭剤の吸着作用の特性

上 田 壽

化学技術研究所 〒305 つくば市東 1-1

(1992年3月25日受理)

The Role of Electron Spin in the Adsorbability of Deodorant Substances

Hisashi UEDA

Materials Science Section, National Chemical Laboratory for Industry
1-1 Higashi, Tsukubashi, Ibaraki 305

(Received March 25, 1992)

脱臭剤といわれるものにはいろいろなものがあるが、おおざっぱに見ると、大気中の悪臭をまったく別の良い薫りを混合することによってごまかすタイプのもの（芳香剤）と、大気中に存在する悪臭の成分を凝縮相に吸着（または吸収）除去するタイプのものに分かれる。本稿では後者について論ずることにする。吸着タイプの脱臭剤をさらに分類すると、活性炭のように表面積で吸着するかのように思われているもの、鉄/アスコルビン酸やキレート樹脂のように化学反応的な過程ないしは配位吸着によって臭気物質を吸着するもの、あるいは内部に空孔をもった粘度鉱物系のもの（これはいかにも物理吸着型に見える）などに分類される。これらの代表例として、鉄（マンガン）・アスコルビン酸・ NH_3 の系を中心として取り上げて、これらの物質系のすべてにおいて、ガス吸着が不対電子数の変化を伴ったものであることを示す。すなわち、吸着型脱臭剤の本質は、電子スピンの相互作用を主とした『スピン状態変化型吸着』とでも呼ぶべきものであることを示したい。

1. 緒 言

脱臭剤にはいろいろなものがありそれらを系統的に分類することは必ずしも容易なことではない¹⁻³⁾。しかし、活性炭のような吸着容量の大きいもの、鉄-アスコルビン酸系やキレート樹脂系のようなや化学反応的な過程によって吸着するもの、あるいはゼオライトに代表されるような内部空孔をもった粘土鉱物系のものなどにおおざっぱに分けることができるであろう。これらのうちで最近、遷移金属の酸化還元に伴う電子スピンの濃度変化とガス吸着現象との関連という見地から研究を行ったものについて述べてみたい。

猪狩、横山は、鉄-アスコルビン酸系が強力な脱臭機能を有することを見出した⁴⁻⁶⁾。しかしながらこの物質の組合せで、なぜ脱臭作用が生ずるのかという疑問に対しては、明確な回答が必ずしも与えられていないようである。最近マンガン系でも同様な効果があることを見出したので⁷⁾、著者らは、マンガン-くえん酸およびマン

ガン-アスコルビン酸系を用いて、ガス吸収の実験を行い、反応過程の動的挙動を中心に検討した⁸⁾。

脱臭剤の具備すべき条件としては、不快ガスを吸収するだけでなく、かなりの吸収容量があり、コストがあまりかからず、また必要に応じて廃棄する場合にも処理費用がかからないことが挙げられるであろう。またさらに望ましい機能としては、空気中で使用する場合には、 NH_3 、 H_2S 、 RSH などを分解して、 N_2 、 H_2O 、 SO_2 などに酸化する触媒としての作用を示すことがあげられる。著者らの用いたキレート樹脂（シッフ塩基型金属錯体ポリマー）についてはこのような作用が期待される⁹⁾。

セピオライトは海泡石とも呼ばれるが、その強い吸着力やバルク形状の柔軟性などを利用して、いろいろ面白い用途が見出されている。その基本的な性質としては、吸着性能、レオロジー的性能、乾燥固結性の三つがあげられている¹⁰⁾。脱臭剤としての利用はこれらの基本的な性質のうちの一つである吸着性能を利用するものであることは間違いないが、その吸着過程の実体がどのような

ものであるかはまだよくわかっていない。吸着現象は、一般的に、化学結合によるところの化学吸着と、その伴わない物理吸着に分けられる。そこで遷移金属を含む触媒作用についても、酸化還元反応などの電子スピンの変化の伴うもの（『スピン状態変化型吸着』とでも呼ぶべきか）と、スピン変化の伴わないもの（スピン変化の関与しない吸着）に分けて考えることができる。セピオライトのようにトンネル構造を有する物質では¹¹⁾、構造的な活性によって被吸着分子が単にトンネル内に吸着されると単純に考えてしまう傾向がある。吸着活性とは何かについては、ESR や吸収スペクトルを用いて、セピオライト中に含まれる遷移金属を含む化学種が、アンモニアの吸着時や脱離時などに量的に変化するかを研究することで明らかにできる。著者らは、ESR を用いて各種触媒を試した結果、常磁性種の酸化還元が予想外に大きい変化をすることを見出した¹²⁾。

ガス吸着力の大きいものの一つである活性炭は、不対電子を有する有機炭素化合物であることが知られているが、活性炭の見かけの不対電子数は、空気中では過酸化物を生成することから、真空中とは異なる特性を示すことが予想される。そこで、著者らはいろいろな空気圧下において活性炭の ESR 吸収を測定してみたところ、空気圧によって大きな差があることを見出し、活性炭のガス吸着においても不対電子が主要な役目を果たしていることがわかった¹³⁾。

本稿では ESR 吸収スペクトルの測定を中心として脱臭剤の物性を測定することを試みたが、ESR 吸収スペクトルそのものについて若干説明したい¹⁴⁾。この方法は 1945 年に E. Zavoisky によって発表された、遊離電子スピンを検出する方法である。スピン量子数 1/2（またはその整数倍）を保有する電子系について外部からの磁

場を H とすると、 $h\nu = g\beta H$ （ここで h はプランクの定数、 ν は H に対して垂直な面に偏光したマイクロ波の周波数、 g は 2 の程度の数、 β はボーア磁子の値である）を満たす関係にあるマイクロ波が吸収される。主な応用分野は、常磁性イオンを含む系で、特に遷移金属イオンの系、安定および不安定有機ラジカルの系、生物化学における金属錯体や代謝中間生成物の不対電子のあるものの測定、光化学や放射線化学反応によって生ずるイオンやラジカルの研究などの分野である。

2. 結 果

表 1 に凍結乾燥した $\text{MnSO}_4/\text{ヒドロキシカルボン酸系}$ の組成とアンモニアの吸収量（最初の 10 分間の量と 24 時間の量）を示す。脱臭剤の通常のパフォーマンス法に従って測定したアンモニアの吸収量の値も表の結果と同じ傾向になっている。ここで表 1 ならびに図 2, 3 を得る場合の実験方法について説明したい。ESR 吸収の測定によって知ることができるのは不対電子のおかれている磁気的な状態とそのような状態にある不対電子の濃度であるが、その際に気相中にあるガス分子が何個固相に取り込まれたかということがわかればガス分子の出入りと不対電子の個数との間の関係がある程度推測できる。このような知識を得ることを目的として、ESR 吸収スペクトル測定装置のそばに真空系を設けて、ガス溜めおよび真空ポンプと直結した試料管中にガス吸着を調べる固体を入れ、ガスの導入と排気の際の圧力変化と ESR 吸収スペクトルの形および吸収強度を測定した。

図 1 にマンガン/ヒドロキシカルボン酸系から得られる典型的な ESR 吸収スペクトルを示す。さきに述べたように $h\nu = g\beta H$ の関係から、マイクロ波周波数あるいは外部磁場 H のいずれかを変化させてその際に起こる

表 1 凍結乾燥試料の組成とアンモニア吸収量

試料番号	L-アスコルビン酸 ^{a)}	くえん酸 ^{a)}	10 分間吸収量 ^{b)}	24 時間吸収量 ^{c)}
1	0	0	6	2.9
2	0.01	0	9	2.0
3	0.10	0	8	2.1
4	0.15	0	7	2.2
5	0.20	0	5	2.0
6	0	0.25	7	3.1
7	0	0.50	7	5.5
8	0	0.75	9	5.5
9	0	1.00	40	6.2
10	0.25	0.50	7	5.1

^{a)} $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ に対するモル比で示す。 ^{b)} $\times 10^{19}$ 分子数/0.3 g 試料

^{c)} $\times 10^{20}$ 分子数 0.3 g 試料

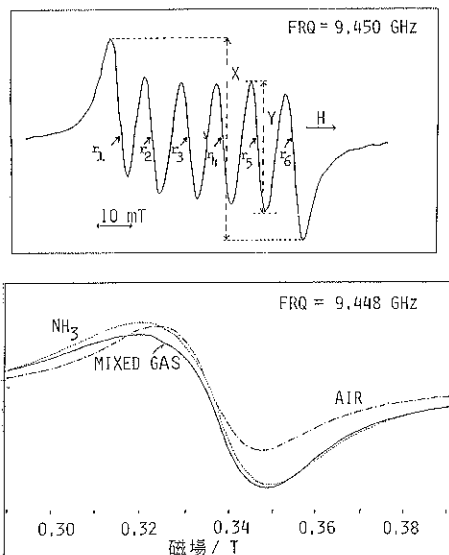


図1 MnSO_4 /ヒドロキシカルボン酸から得られる代表的な ESR スペクトル

マイクロ波の吸収量を測定すればよい。磁場を変化させるほうが容易なので一般の装置では磁場掃引型になっている。したがって、磁場(図の x 軸)を変えた場合のマイクロ波の吸収量(y 軸)を測定してその関係を画像記録表示面上に記録する。マンガン(+2)イオンの場合、共鳴条件は先の式にスピン・核相互作用の項が加わって、近似的には、 $h\nu = g\beta H + AM_i$ (AM_i はスピン・核相互作用定数)のようになるので、マイクロ波の吸収の起こる中心点が、 $M_i = -5/2, -3/2, -1/2, 1/2, 3/2, 5/2$ に対応する6ヵ所になる。それらが図の($r_1 \sim r_6$)に近似的に対応する。図1の上図では Mn^{2+} イオン

が反磁性物質で薄められて相互に離れて存在しているので、このようにスペクトル線が分離して観測されるが、下図の場合では、 MnSO_4 がヒドロキシカルボン酸と等モルに混合されているため、外部磁場以外に Mn^{2+} イオン同士がお互いに磁力を及ぼし合うために、スペクトルが $0 \sim 0.5 \text{ T}$ にも及ぶ幅広いものになっている。このようなスペクトルでは個々の Mn^{2+} のおかれている状態については詳しいことがわかりにくい。

図2は、凍結乾燥した試料を ESR 測定機の空洞共振器内にセットした試料管に入れ、それを排気およびガス導入をしながら測定した結果を示す。この図では、9個の試料について $0 \sim 125$ 分間にわたって測定した ESR の相対強度の値を示している。スペースの節約のために図を便宜上三つのグラフに分け、一番左のセクションは No. 1~No. 4 の試料、中央のセクションは No. 5 と No. 6 の試料、一番右のセクションは No. 7~No. 9 の試料から得られた結果を示している。したがって試料ごとに Y 軸の原点が切り替わっている。図の横軸は時間(分)を示し、図の縦軸は ESR 吸収の相対強度を示す。『EV-1』はまず 10^{-4} Torr に 25 分間排気していることを示す。『 NH_3 』は、それに続いて、 NH_3 を約 40 Torr 導入して 25 分おくことを示す。『EV-2』は試料を再び真空排気しそれを 25 分間続けることを示す(この際、25 分間の到達真空度は、 $10^{-1} \sim 10^{-2} \text{ Pa}$ である)。『AIR』は、それに続いて、空気を約 93000 Pa 導入して 25 分間放置することを示す。『EV-3』は、それに続いてさらに真空排気を 25 分間行うことを示す。このような試料の処理サイクルを、表1に示した No. 1~No. 9 の試料について、実施した結果を示している。No. 10 については図3に示す。くえん酸と L-アスコルビン酸の

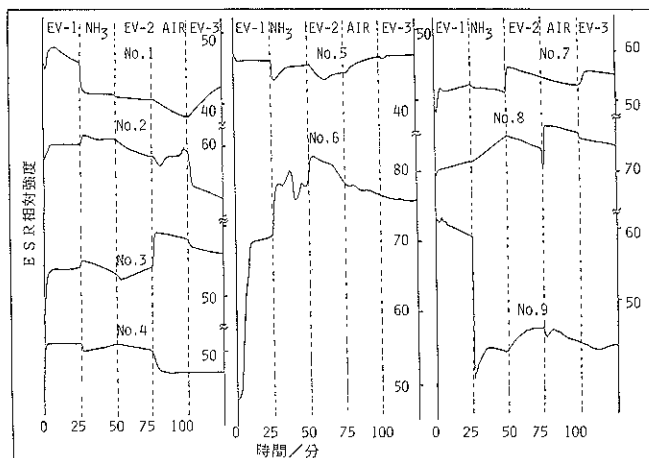


図2 凍結乾燥した MnSO_4 /くえん酸系粉末および MnSO_4 /L-アスコルビン酸系粉末の ESR 吸収相対強度に対する雰囲気の効果

共存する場合 (No. 10) の ESR 吸収強度変化のパターンは No. 6 と No. 3 をあわせたような形をしている。ここで、24 時間の NH_3 吸収量を No. 5, No. 7, No. 10 について比較すると、No. 10 ではアスコルビン酸とくえん酸の効果が加算的に作用していないことが表から読み取れ、ここに用いた二つのカルボン酸がお互いに競合してマンガンに結合していることがわかる。両者はマンガンに結合する点に関しては競合するが、その結果のガス吸収機能は異なるので、図 2 の No. 5, No. 7 および図 3 のような結果になる。

図 4 はキレート樹脂 (SX 103) を排気しながら ESR 吸収を測定した場合の ESR の変化を示す。図はスペクトルの相対強度に比例して書かれてはいない。スペクトルの強度 I_t の時間変化は図 5 のようになる。図 4 と図 5 からわかるように、スペクトルは二つの成分を含んでおり (図 4 において排気時間が長くなると幅の広いスペクトル成分が相対的に強くなる)、それらは図 4 の ESR

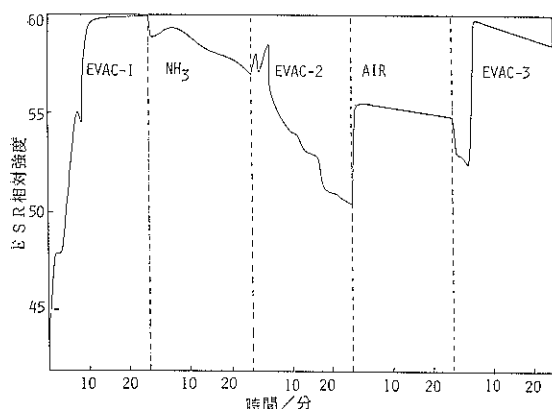


図 3 凍結乾燥した MnSO_4 /くえん酸/L-アスコルビン酸系粉末の ESR 吸収強度に対する雰囲気の効果

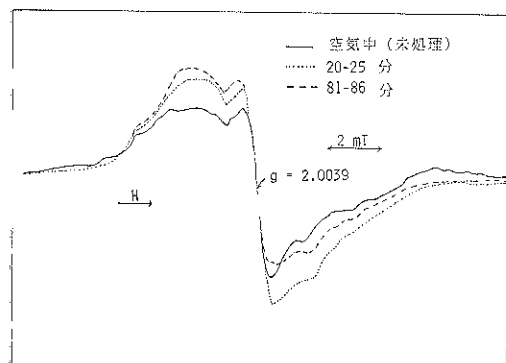


図 4 キレート樹脂 SX 103 の ESR 吸収スペクトルに対する試料の排気の効果
時間(分)は 10^{-2} Pa に排気しはじめてからの時間を示す

吸収を与えない別の化学種から生成してくるものであることが図 5 の結果からわかる。その前駆体としては Co^{3+} が考えられる。

セピオライトについて、X-バンドで 100 mT より 650 mT にかけて広範囲に現れる ESR 吸収を観察すると、そこに存在する常磁性種が全体として非常に大きいスピン-核相互作用をもっていることを示している。一番強度の強い状態 (550°C 熱処理試料の EV-1) のスペクトルおよびその後の NH_3 導入後のスペクトルを図 6 に示す。これを見るとわかるように、真空排気で強くなった ESR 吸収が NH_3 ガスの導入で数分の 1 まで減衰することがわかる。550°C 熱処理によって作った試料、S-550 について測定した ESR 吸収強度の雰囲気による変化の模様を図 7 に示す。

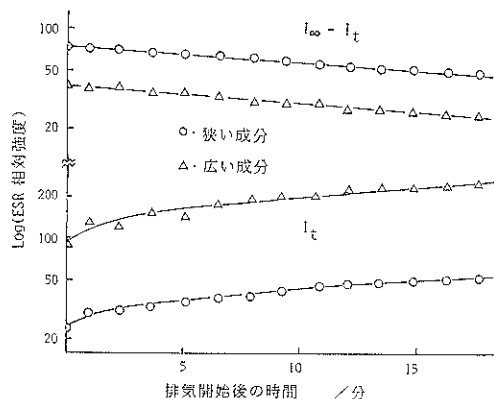


図 5 ESR 増吸収強度 I_t および $I_\infty - I_t$ の排気時間による変化

ESR 吸収には 2 成分がある。広い成分 ($\Delta H_{msl} = 4.06$ mT) と狭い成分 ($\Delta H_{msl} = 1.16$ mT)

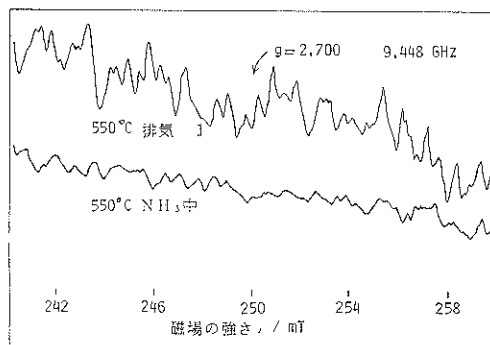


図 6 550°C の熱処理を行ったセピオライト試料の真空中および NH_3 中 20°C 測定によって得られる ESR 吸収スペクトルのうち 240~260 mT 領域に現れる部分

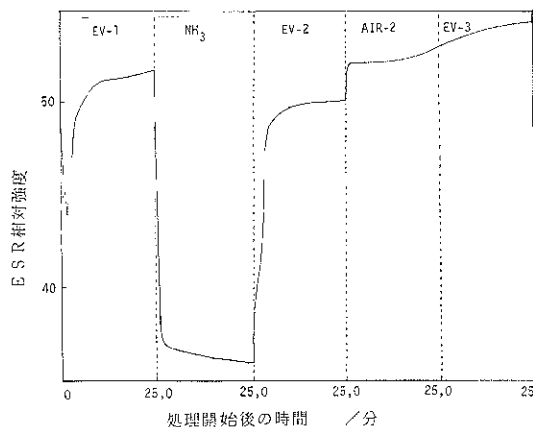


図 7 550°C 3 時間空気中熱処理したセピオライトの ESR 吸収の強度の雰囲気による変化

3. 考 察

ヒドロキシカルボン酸/マンガン系について得られた結果を簡条書にするとつぎの三項目になると思われる。

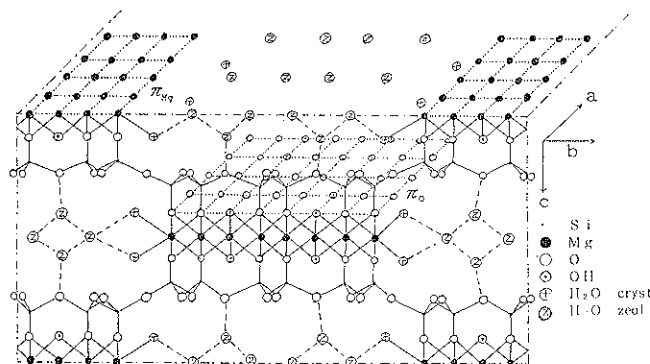
- (1) くえん酸が Mn^{2+} の z -軸方向に配位していると Mn^{2+} の周囲の結晶場の対称性がよくなるためか、 x, y 方向への配位子の出入りの速度が大きくなる。
- (2) NH_3 は酸素型の ESR 吸収を与える Mn^{2+} に配位するがくえん酸と競合関係にあるために、くえん酸のないもののほうがより多く吸収される。しかしくえん酸のない試料では、アンモニアの吸収量が多いにもかかわらず、ESR 吸収の測定される Mn^{2+} イオンの量は少ない。これはアンモニアイオン配位後の配位子場の対称性がよくないものが多いためと考えられる。
- (3) 配位した NH_3 はくえん酸が Mn^{2+} に対して 1:1 くらいあると排気しても取れにくい、くえん酸の量が 1:0.1 以下であると取れやすい。

横山の測定結果によると、鉄イオンの量に対して、1~10 モルパーセントのアスコルビン酸を含んだ系が脱臭剤としての効力が強い⁵⁾。しかも 1 モルパーセントのほうが脱臭速度が速い。このことと以上の測定結果と比較すると、気相からのアンモニアガスの取り込み速度はこの組成範囲のものが最大であることと一致している。1 モルパーセントのものと、10 モルパーセントのものの相違をつぎのような考えで説明することも可能である。くえん酸は Mn^{2+} に配位して存在するものと、シリカゲル表面に吸着されて存在するものと両方あると思われるが、もし吸着されているものと配位しているものの両者を含めて $\text{RCOOH} \rightleftharpoons \text{RCOO}^- + \text{H}^+$ という平衡が成り立っているとすると、シリカゲル表面に存在するくえん酸の量が少ないほうが、マンガンイオンに配位してい

るくえん酸の解離度が高いことになる。くえん酸が解離しているほうがマンガンイオンの x, y 面内における電子密度が高くなることが期待され、その結果配位子が外れやすくなることが予想される。したがって気相から取り込まれた NH_3 が固相に固定化される速度が 1 モルパーセントのほうが速いことはありうることである。それゆえくえん酸の量が少ないほうが脱臭速度が大きいかとは意外なことではない。 Mn^{2+} イオンの ESR 吸収の変化の原因としては、(1)その酸化状態が変化すること、(2)配位子が変化すること、の二つがある。図 2 に示すような ESR 吸収の強度の変化は一般的に考えれば、この両者の組合さった効果として考えるべきである。しかし、20°C 近辺では Mn^{2+} の酸化還元がなりの速度で起こっているとは考えなくても良いであろうから、主として配位子の変化によって説明できると思われる。図 2 を見ると、No. 3~No.5 においては ESR 吸収の強度変化は小幅でありかつ強度の曲線が大体において横軸に対して平行である。このことは Mn^{2+} に対する配位子の出入りが相対的に少なくかつ短時間に起こる現象であることを示している。これに対して、No. 6~No. 9 では、ESR 吸収の相対的強度の曲線が、横軸に対して一定の傾斜をもって変化しており、配位子の出入りが数量的に大きいものであることを示している。したがって、脱臭剤の性能評価に ESR 吸収スペクトルを使うことができる。

鉄イオンの場合には L-アスコルビン酸との組合せが良好な脱臭効果を示したが^{4,5,7)}、マンガンイオンの場合にはくえん酸との組合せのほうが NH_3 の吸収速度が大きい。このような金属イオンとカルボン酸の組合せの特異性は、気相からの分子の取り込みが配位結合の立体的な特異性により支配されていることを示すものと理解される。これまでに得られた知識ではこの脱臭中心になる金属イオンは 3d 軌道が収容可能な電子数の上限である 10 個に対して半分以上詰まっている、すなわち 5 個以上詰まっている、イオンばかりであるので、金属イオンの d 軌道中には、電子があるというよりもむしろ『正孔』が存在するという感じになっている。したがってこの『正孔』をめがけてアミン類などの分子が配位してくるという感じが強い。このように見てくると、ヒドロキシカルボン酸の機能は、気相中のアンモニアを中和反応で除去するのではなくて、脱臭中心金属の軌道のエネルギーレベルを調整する機能が第一であると考えられる。キレート樹脂から得られる結論は下記ようになる。

- (1) キレート樹脂ではコバルトイオンによる ESR 吸収は比較的幅が狭くて、シリカゲル担持系などに比べて、観察しやすい。(2) コバルトイオンは H_2S を空気

図 8 セピオライトの結晶を a -軸方向から見た場合の原子配列

酸化する機能がある。(3)キレート樹脂 (SX 103) は H_2S を比較的速やかに吸収するが、 NH_3 の吸収速度は遅い (市販品では NH_3 を吸収する物質と併用されている)。しかし長時間経てば NH_3 も吸収していることが ESR 吸収スペクトルから観察される。

セピオライトから得られる結果をまとめて見るとつぎのようになる。

$g=2.0023$ の ESR 吸収 (その吸収強度を図 7 に示す), その一部分 (240~260 mT) を示した多数本からなる ESR 吸収 (図 6) のいずれもが NH_3 が接触することによって強度が減少する ESR 吸収である。逆に, これらの ESR 吸収は, 真空排気によって吸着水を取り去ることによって強くなる ESR 吸収である。このことは NH_3 も H_2O も同じように電子供与的な性質をもってセピオライト中に存在する正電荷を保有する表面に作用するから起こる現象であると考えることができるであろう。

セピオライトの構造については, Brauner-Preisinger の研究¹¹⁾や Nagy-Bradley の研究¹⁷⁾がある。それらによると, 結晶の b - c 面は図 8 のようである。図 8 では b - c 面以外の a - b 面から見た場合にみえる沸石水や Mg^{2+} イオンなどが部分的に追加してある。この図からわかるように, a - b 面に平行な Mg^{2+} のイオンの配列する面 (π_{Mg} と略称) と O^- および OH^- の配列する面 (π_{O} と略称) が存在することがわかる。 Mn^{2+} は π_{Mg} 中におけるどれかの Mg^{2+} を置換した形で存在するものと推定される。

ガス分子が固体表面に吸着される場合には, 単純に物理吸着の場合も多いと思われるが, この研究で取り上げたセピオライトの場合には, $\pi_{\text{O}} + \pi_{\text{Mg}} = \pi_{\text{O}^+} + \pi_{\text{Mg}^-}$ のような格子面間の分極があり, このようにして生じた遊離スピンを打ち消す形のガス吸着が起こる。この現象を『スピン状態変化型吸着』と名づけることが可能である

う。 $(\pi_{\text{O}^+} + \pi_{\text{Mg}^-})$ 系というのは一種の安定遊離基の系と見なすことができるので, セピオライト以外の一般の安定遊離基系においてもスピン吸着現象は起こっているものと思われる。

結論として, 本稿で取り上げたすべての例において, ガスの吸着は正確に常磁性種濃度の変化に対応している。脱臭剤の設計や製作に当たって, 不対電子の濃度や状態の変化を考慮することが有用であることがわかった。

本稿を草するに当たり多々ご教示を賜ったパイオックス (株) の猪狩倅将氏に感謝します。

文 献

- 1) 環境庁環境法令研究会 (編): 環境六法, 中央法規刊 (昭和 59 年) p. 464 (1984).
- 2) 西田耕之助: 繊維製品消費科学 **29**, 359 (1988).
- 3) 西田耕之助: MOL **26**, #11-21 (1988).
- 4) 猪狩倅将: 繊維学会誌 **42**, 500 (1986).
- 5) 横山正一郎: 環境学会誌 **11**, 2345 (1988).
- 6) 猪狩倅将, 大浜千明: 悪臭公害対策セミナー **18**, 55 (1986).
- 7) 猪狩倅将: 公特, 昭 64-290685 (1989).
- 8) 上田 壽, 横山正一郎, 猪狩倅将, 井上晴彦: 日化 **1991**, 597.
- 9) 上田 壽, 内空閑三郎: 日化 **1991**, 879.
- 10) 和田猛郎: MOL **20**, #3-21 (1982).
- 11) K. Brauner and A. Preisinger: Tscherms Min. und Petrogr. Mitt. **6**, 120 (1956).
- 12) H. Ueda: J. Mat. Sci. **27**, 1543 (1992).
- 13) 上田 壽, 村田和久: 日化第 59 春年会, 4 E 145.
- 14) 伊藤公一, 桑田敬治: “電子スピン共鳴入門” (南江堂 1980).
- 15) 鈴木敏重, 内空閑三郎: 化学と工業 **42**, 1221 (1989).
- 16) 上田 壽 (未発表).
- 17) B. Nagy and W.F. Bradley: Am. Miner. **40**, 885 (1955).