チタニア架橋モンモリロナイトの滴下法による合成

環境工学技術系　籏町 剛

1．はじめに

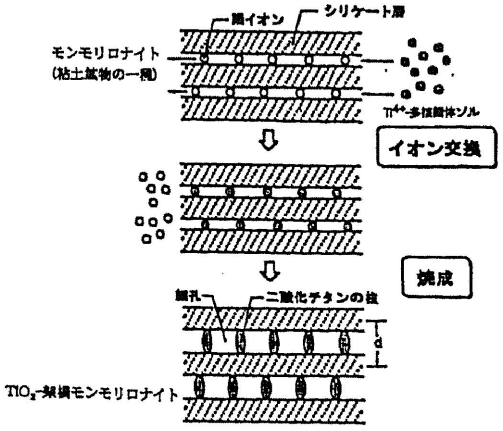
粘土鉱物は、その特異な構造に起因する種々な性質ゆえに古くより広汎な用途で利用されている。

結晶質粘土鉱物には、２次元的に広がった層構造のものと１次元的に伸びた層-リボン構造のものが存在する。その内でもモンモリロナイト等の層状粘土鉱物からは、その層間に種々の金属酸化物の支柱を立てることにより多孔性粘土が合成できる。このことについては現在までに多数の研究報告があり、今日では粘土研究の重要な一分野となっている。このような粘土架橋体は、それが均一性の高い細孔を有するため、反応に対する選択性を有する光触媒としての応用が期待されている。特に、良好な選択性を得るためには細孔の均一性が高いものを調製することが望ましい。

今回、層間にチタニアの支柱を立てたモンモリロナイト(チタニア架橋モンモリロナイト)の合成を試みた。これまでには主として、良好な層間隔を保ったモンモリロナイト架橋体を得るべく、反応物の割合を変えての研究がなされてきた。一方、本報では反応温度や反応物の組成を変化させずに、イオン交換の際の混合条件が生成物に及ぼす影響を考察した。

図１のモデルに示すとおりモンモリロナイト層間でのイオン交換は、懸濁液中のイオンとの交換反応であり、Ti^{4+}-ゾル混入量により平衡状態のイオン濃度が変化する。そのため、混入速度を変化させることにより、有限の反応時間においては生成物層間のイオン組成に影響が出るものと考えられる。そこで本報では、ゲストイオン溶液を反応系に混入する速度を変化させることによる生成物への影響について調査した結果を報告する。

図１　モンモリロナイトのイオン交換のモデル



2．実験

2－1．チタニア架橋モンモリロナイトの作製

所定量のチタニウムテトライソプロポキシド($Ti(OC_3H_7)_4$)を80wt%酢酸水溶液に50℃で完全に溶解させた後室温で６時間エージングしたもの(Ti^{4+}-ゾル)を、モンモリロナイトの1wt%懸濁水中に少量ずつ滴下した。滴下開始から２時間後、それを水洗したうえ、減圧乾燥後に破砕し、500℃で焼成した。反応系におけるモンモリロナイトのカチオン交換容量(CEC)値に対する$Ti(OC_3H_7)_4$量やTi^{4+}-ゾルの混入速度等の条件を変化させて合成したそれらのサンプルについて、キャラクタリゼーションを行った。なお、原料のモンモリロナイトには粒状のクニピアＦ(クニミネ工業㈱製)で CEC＝1.364meq/ｇのものを用いた。

2－2．測定機器

サンプルのキャラクタリゼーションは、以下の分析装置を用いて行った。

比表面積は、島津製作所製 FlowSorb Ⅱ 2300

を用い、BET 1点法を適用して測定した。この際に、サンプル前処理は150℃で20分間N_2ガスフロー中で行い、吸着ガスはN_2を用いた。X線回折(XRD)パターンは、乾燥前のサンプルをガラス板上に均一な膜として広げガラス板ごと500℃で焼成し、理学電機㈱製RU-200BVSで測定した。示差熱重量分析(TG-DTA)は、マック・サイエンス㈱製TG-DTA 2000で測定した。このとき同社製アルミナ製測定容器に焼成前のサンプルを採り、昇温速度10℃／分でのTG-DTA曲線を得た。生成物中の(Ti/Si)比の定量は、蛍光X線分析法でTiのKα線とSiのKα線ピークから重量法により行った。装置は理学電機㈱製Geiger SX-3063Pを用い、線源にCrランプを、分光結晶にEDDTを使用した。細孔分布測定は、120℃で2時間減圧処理したサンプルについて、吸着ガスにN_2を使用して島津-Micromeritics製TriStar 3000型自動比表面積/細孔分布測定装置を用いて行った。赤外吸収(IR)スペクトルは、㈱島津製作所製フーリエ変換赤外分光光度計FTIR-4200を用い、KBr法で測定した。紫外・可視拡散反射スペクトルは日本分光㈱V-550型紫外6可視分光光度計を用いて測定した。

3．結果と考察

さまざまな条件で作製したサンプルについて、Ti^{4+}-ゾル混入速度の影響を考察した。以下その結果を示す。

3-1．生成物の収率にみられる影響

(Ti/CEC)値の異なる反応系において、Ti^{4+}-ゾルの混入速度を変化させた場合の生成物の物性を表にまとめ、図2にTi^{4+}の濃度(Ti/CEC)と収率との関係を改めて示した。なお、(Ti/CEC)＝4×[Ti^{4+}]／[CEC]と定義した。比表面積，basal spacingにについては混入速度による影響はほとんどみられなかったが、生成物の収率については大きな変化が認められた。なお収率は、反応系のチタン化合物が全てチタニアとして生成物中にあるものと仮定して算出した。概して(Ti/CEC)値が小さいほど、あるいは混入速度が小さい場合ほど良好な収率を示す傾向がみられた。(Ti/CEC)≒20においては収率は100％に近いにも拘わらず、(Ti/CEC)＞20ではいずれの場合も生成物の収量が元のモンモリロナイト量よりも少なくなった。これには、モンモリロナイト層間への侵入物質量が過度になると一部のモンモリロナイト層がばらばらになって水中に分散するため等の理由が考えられる。

表　TiO_2架橋モンモリロナイトの調製条件と主な性質

試料番号	Mont.	20a	20b	30a	30b	40a	40b	50a	50b
Ti/CEC	0	19.5		29.3		39.1		48.8	
要滴下時間	—	0.3	58	0.3	60	0.3	60	0.3	59
表面積 (m²／g) (BET 1点法)	4	361	262	359	350	424	368	376	361
d_{001} (nm)	1.0	2.3	2.3	2.4	2.4	2.6	(読取不能)	2.4	2.4
収率 (%)	—	88	85	23	43	22	33	17	29

Ti^{4+}-ゾル；(AcOH/Alchoxide) ＝ 30.0

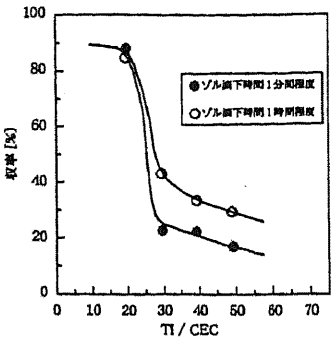


図2　(Ti/CEC)値に対する生成物の収率

(Ti/CEC)>20 の場合の(Ti/CEC)値の増加に伴う収率低下は反応系の $Ti(OC_3H_7)_4$ 重量が大きくなるためのものであり、各々の生成物重量そのものは混入時間が同じものについては(Ti/CEC)≒30,40,50 いずれについてもさして差は無い。またこの場合、反応物組成が同じであっても混入速度が小さい場合に収率が大きくなる傾向がみられる。

3－2．XRD パターンにみられる影響

作製したチタニア-モンモリロナイトの XRD パターンを図3に示す。いずれのサンプルも 2.3nm, 1.2nm 付近にピークを有し、それぞれが d_{001}, d_{002} に帰属するものと推察できる。原料モンモリロナイトの d_{001} が 1.0nm であったので、チタニアの支柱が立ち、層間が拡張していることがわかる。また、反応系の(Ti/CEC)値が増大するにつれ、各ピークがブロードになりかつわずかに低角側にシフトしている。混入 $Ti(OC_3H_7)_4$ 量が増加した場合、モンモリロナイト層間に立つ支柱のチタニア量が増しわずかながら層間がより拡張したために、ピークが低角側にシフトしたものと考えられる。同時にピークがブロードになったので、モンモリロナイト層間へのチタニア侵入量が多い場合には、これが層間隔の均一性を減少せしめる効果を、あるいは懸濁液中での生成物の配向が悪くなる効果を生じせしめるものと考えられる。なお、ピーク強度はXRD プレート作製時のサンプル配向状況によりかなり変動するが、この場合は全ての XRD プレートを同時に同条件で作製したので、作製条件による個体差を無視して考察した。

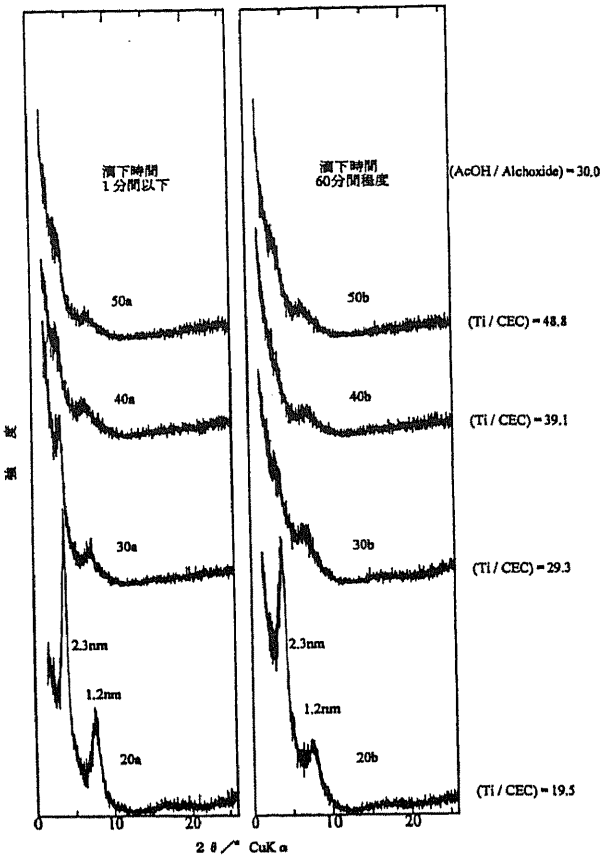


図3　TiO_2架橋モンモリロナイトのXRDパターン

同様に、混入速度変化によるピーク位置の差異も確認できなかった。しかし、混入速度が大きい場合(図3左側)にはいずれの場合においてもピークが比較的シャープになることが判明した。図4に反応前後の Si に対する Ti の比をプロットした。このことより、反応系の Ti^{4+}-ゾル濃度が小さいほど Ti^{4+}-ゾルのモンモリロナイト層間への分配係数が大きくなることから、チタンが反応系に含まれない混入開始段階では、イオン交換が速く進行するものと推察できる。これが XRD ピークの幅に影響するものと考えられる。

3－3．生成物の(Ti/Si)比

図4のとおり、生成物の(Ti/Si)値は、反応系のそれの増加に対し単調な増加を示した。反応系の

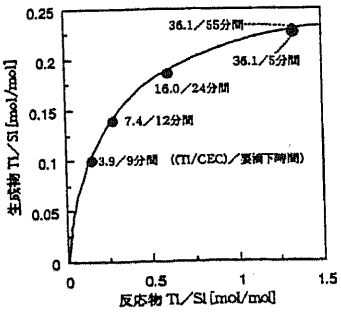


図4　反応前後の(Ti/Si)比の関係
(AcOH/Alchoxide)=28.0

(Ti/CEC)値と生成物のそれは比例関係になく、モンモリロナイト層中と水相のTi^{4+}-ゾル分配係数は一定でないことがわかる。なお、混入速度を約10倍にしたものについて(Ti/CEC)=36.1の点の値を○印でプロットした。この点も、混入速度の遅いものについてプロットしたものと同じ曲線上にあるといえる。このことより、生成物の組成もチタニウムイオンの混入速度による影響を受けないことが窺える。

3-4. TG-DTA曲線にみられる影響

焼成前のサンプルについてのTG-DTA曲線の例を図5aに示す。今回作製したいずれのサンプルについてもほぼ同形のTG-DTA曲線が得られた。温度100℃付近には吸熱を伴う重量減少が、温度350℃付近には発熱を伴う重量減少が認められる。前者はモンモリロナイトの層間水および吸着水の脱離に、後者は層間有機化合物の燃焼に、それぞれ起因するものであると考えられる。

この350℃付近の単位乾燥重量あたりの重量減少を、(Ti/CEC)値に対してプロットしたものを図5bに示す。ここに示されるように、材料の$Ti(OC_3H_7)_4$濃度が大きいほどモンモリロナイト層間に侵入する有機物の量が増加した。

他方、反応物組成一定のサンプルについて同様の計算をした場合には混入速度による重量変化の影響が認められなかったので、混入速度の相違による層間に侵入する有機物の量への影響は、ほとんど無いことがわかった。

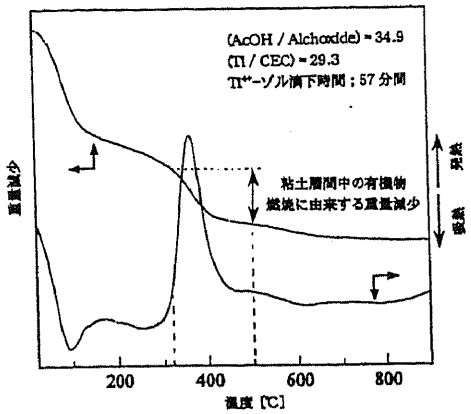


図5a　Ti-モンモリロナイト層間化合物のTG-DTA曲線

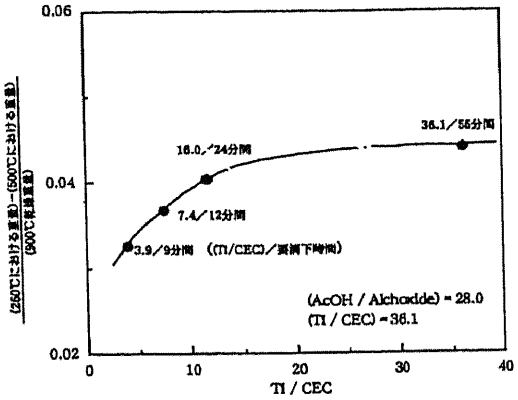


図5b　(Ti/CEC)値に対する層間有機物の割合

3-5. ガス吸着特性

Ti^{4+}-ゾル混入速度の異なる試料について、図6a, 図6bにそれぞれ吸脱着等温線とBJHの式より導かれた細孔分布曲線を示す。吸着等温線は混入速度によらず、どちらも同型のものとなっている。また、反応物の組成変化系について同様の試験を行ったが、この場合にもすべて同型であった。これらにはすべて、細孔の存在を示す毛管凝縮による吸着ヒステリシスが認められる。いずれのサンプルも細孔直径は約0.4nmにピークを有しており、混入速度による細孔分布のピークへの影響は認められない。従って、混入速度による生成物の細孔の形や大きさの影響はほとんど生じないことが判明した。

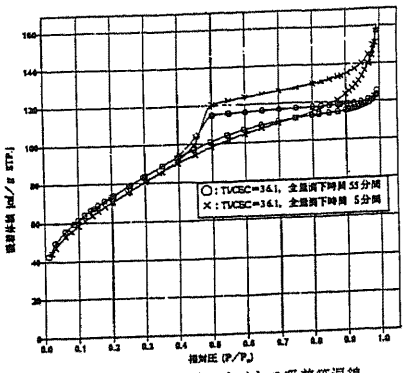


図6a　TiO_2架橋モンモリロナイトの吸着等温線

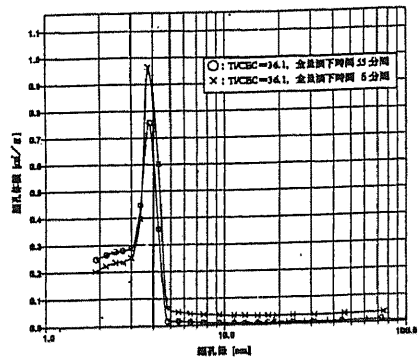


図6b　TiO_2架橋モンモリロナイトの細孔分布曲線

3-6．IRスペクトルにみられる影響

図7にモンモリロナイト，チタニアおよび作製したサンプルの赤外吸収スペクトルを示す。650 cm^{-1}付近の幅広な吸収はTi-O-Tiの存在を示すものである。純粋なモンモリロナイトや焼成前の生成物ではその位置の吸収が現れていないが、焼成後の生成物にはわずかに吸収がみられる。この事実は、焼成後の生成物にチタニアの支柱が立っていることを支持する。なお、Ti^{4+}-ゾル濃度や混入時間を変化させた場合にもほとんどスペクトルに差は認められなかった。このことから、調製時の条件に因らず同様にチタニアが生成することが判明した。

3-7．紫外・可視拡散反射スペクトルにみられる影響

混入速度を変化させて作製したサンプルの紫外・

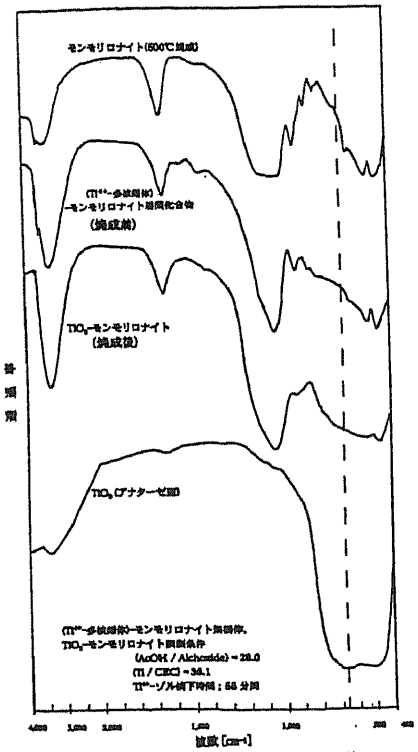


図7　焼成前後のTi-モンモリロナイト層間化合物の赤外吸収スペクトル変化

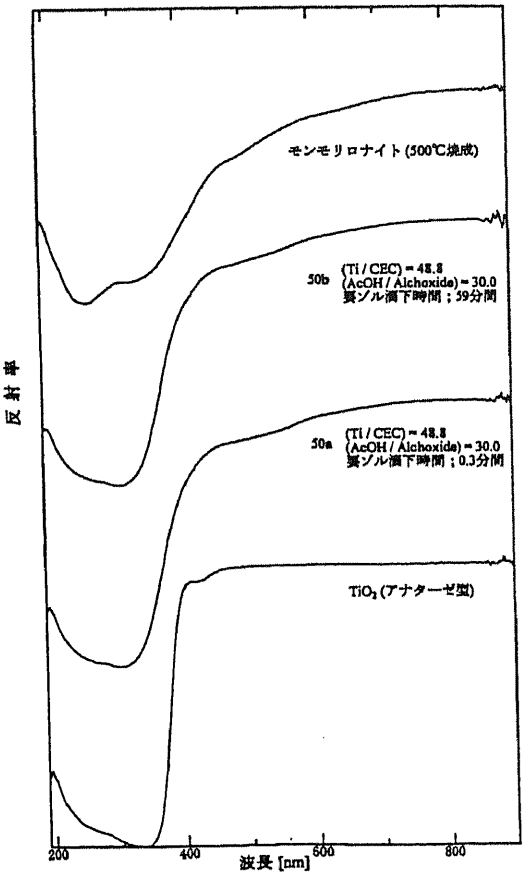


図8　TiO_2架橋モンモリロナイトの紫外・可視反射スペクトル

可視拡散反射スペクトルを測定した結果を(図８)に、モンモリロナイトとアナターゼ型チタニアのそれと併せて示す。チタニア架橋モンモリロナイトは、モンモリロナイト単独の場合に比べ短波長側(紫外域)での光吸収が大きく、チタニアのスペクトルに近い型となった。

なお、混入速度による差異は確認されなかった。

４．まとめ

Ti^{4+}-ゾル混入速度の違いによる影響は、今回実験した範囲では、収量とXRDパターンのピーク強度差にのみ明確な影響が現れた。

謝辞

本研究は本学部の北山淑江教授のご指導により行われたものであります。加えて、同研究を進めるにあたりまして同研究室学生諸氏には多大な尽力をいただきました。また、環境工学技術系の岩船勝敏技官ならびに齋藤夏風技官には機器分析試験の際にご協力をたまわりました。ここに謝意を表します。

なお、本研究は平成11年度科研費基盤研究課題番号10650821-00および同11555235-00の援助を受け行われました。