

水質浄化材を目指した TiO_2 をインターカレートした トバモライトの合成と光触媒特性

日大生産工(院) ○吉井 雅樹

日大生産工 亀井 真之介 古川 茂樹

1 まえがき

近年の産業発達によって社会が豊かで便利になる一方、鉛やカドミウムなどの有害物質を含んだ工場廃水や有機物を多く含んだ家庭廃水、農薬や環境ホルモンによる水環境の汚染が深刻な問題となっており水質浄化技術開発が進められている。水中の有機物や細菌を分解出来る材料として光触媒特性を有する TiO_2 (二酸化チタン) に注目した。 TiO_2 は主にアナターゼ、ルチル、ブルッカイトの3つの結晶型が存在し、ブルッカイトはアナターゼよりも高い光触媒特性を有すると報告されている。しかしながら、ブルッカイトは単相合成が困難である。一方、アルカリ金属イオンの存在下でかつ高pHでの水熱処理によりブルッカイトの合成報告がされている¹⁾。また、垣花らが開発した擬ブルッカイト構造を有する水溶性チタン錯体のペルオキシグリコール酸チタン錯体を高pH下で水熱処理することによりブルッカイトを合成している²⁾。しかし TiO_2 単体の水中利用では凝集しやすく有機物や細菌との接触面積が減少し光触媒活性効率が低下するためこれを解決する1つに無機材料との複合化が検討されている。そこで TiO_2 と複合する無機材料として建築材に使用されているケイ酸カルシウム水和物の一種であるトバモライト ($5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) に注目した。層状構造を有するトバモライトは層間内にイオン交換可能な Ca^{2+} イオンと水分子を持っており、イオン交換能力を利用して重金属捕集材や抗菌材、蛍光材料などの報告がある³⁾。本報告では、擬ブルッカイト構造を有する水溶性チタン錯体のペルオキシグリコール酸チタン錯体をトバモライトの層間内にインターカレートさせ、これを水熱処理することによりブルッカイトを層間内に存在させたトバモライトの合成を目的とし、光触媒特性について検討した。

2 実験方法および測定方法

トバモライトは、水酸化カルシウムと二酸化ケイ素をCa/Siモル比0.83、水/固体質量比40、温度180℃、24時間で水熱処理することにより得た。水溶性チタン錯体のペルオキシグリコール酸チタン錯体溶液は、垣花らの報告を参考に合成した²⁾。 TiO_2 をインターカレートしたトバモライトは、まず合成トバモライトをpH5に調整した塩酸で酸処理し層間内に H^+ イオンを置換させたプロトン交換トバモライトを合成した。その後、純水とペルオキシグリコール酸チタン錯体溶液とpH調整剤のアンモニア水を加えて浸漬させトバモライトの層間内にペルオキシグリコール酸チタン錯体をインターカレートさせた。これに水酸化ナトリウムを用いてpH12に調整後、190℃、24時間で水熱処理した。水洗、ろ過、乾燥を行い生成物を得た。得られた試料のキャラクタリゼーションは、結晶構造解析に粉末X線回折測定、トバモライトの層間距離の変化を検討するために格子定数測定、試料中の TiO_2 量を検討するために原子吸光測定分析、また光触媒特性は濃度 $3.0 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ のメチレンブルー水溶液に出力8Wのブラックライト(波長365nm)を2時間照射し溶液の脱色変化を紫外可視吸光分析で検討した。

3 実験結果および検討

Fig. 1に合成トバモライト、塩酸処理したプロトン交換トバモライト、ペルオキシグリコール酸チタン錯体を置換したトバモライト、水熱処理した TiO_2 -トバモライトの粉末X線回折を示す。合成トバモライトと比較してプロトン交換トバモライトやペルオキシグリコール酸チタン錯体置換トバモライトおよび水熱処理した TiO_2 -トバモライトには副生成物の回折ピークは確認されなかった。また、トバモライトの

Synthesis of TiO_2 -intercalated Tobermorite and Photocatalytic Property
for Water Purification Material
Masaki YOSHII, Shinnosuke KAMEI, Shigeki FURUKAWA.

層間距離の変化を考察するためにFig. 2に各トバモライトにおける格子定数 c の変動を示す。まず、合成トバモライト(a)とプロトン交換トバモライト(b)を比較すると(b)では格子定数 c が減少した。これは H^+ イオンが Ca^{2+} イオンよりもイオン半径が小さいため、層間内に H^+ イオンが置換されたことによるものだと考えられる。ペルオキシグリコール酸チタン錯体置換トバモライト(c)では格子定数 c が大幅に増加しているため層間内に存在した H^+ イオンとペルオキシグリコール酸チタン錯体の中和反応により、ペルオキシグリコール酸チタン錯体がインターカレートされたと推察する。 TiO_2 -トバモライト(d)については格子定数 c がわずかながら増加している。これはインターカレートさせたペルオキシグリコール酸チタン錯体が水熱処理によって加熱分解され TiO_2 が生成している可能性が高いと考えられる。光触媒特性評価についてFig. 3にメチレンブルー水溶液の吸光度に及ぼすUV照射時間の影響を示す。基準となるP25は日本アエロジル社の TiO_2 でアナターゼとルチルの混合相である。Blankとなるトバモライトでは光触媒活性は確認されなかった。一方で TiO_2 -トバモライトは、P25を上回るメチレンブルー分解速度と分解結果を示した。これはpH 12で水熱処理した TiO_2 -トバモライトの層間内に TiO_2 が生成し、これが光触媒活性を示したためと考えられる。P25を上回った要因として層間内に TiO_2 を存在させることで、 TiO_2 表面の凝集が発生しにくくなったと推察される。

4 まとめ

以上の結果より水溶性チタン錯体のペルオキシグリコール酸チタン錯体を用いてトバモライトの層間内に TiO_2 をインターカレートさせることが可能であった。この TiO_2 をインターカレートしたトバモライトは市販品のP25を超える光触媒特性を示した。これは有機物や細菌を除去する水質浄化材として期待出来ると考えられる。

「参考文献」

- 1) Jinlong Zhang, et al., *Catalysis Today*, Vol. 201, Page. 151-158 (2013).
- 2) Masato Kakihana, et al., *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 45, No. 15, Page. 2378-2381 (2006).
- 3) 三宅通博, 無機マテリアル, Vol. 20, No. 367, Page. 335-339 (2013).

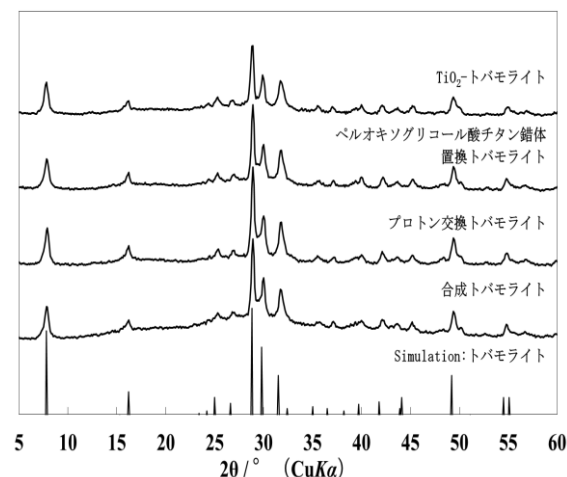


Fig. 1 合成した試料の粉末X線回折図形

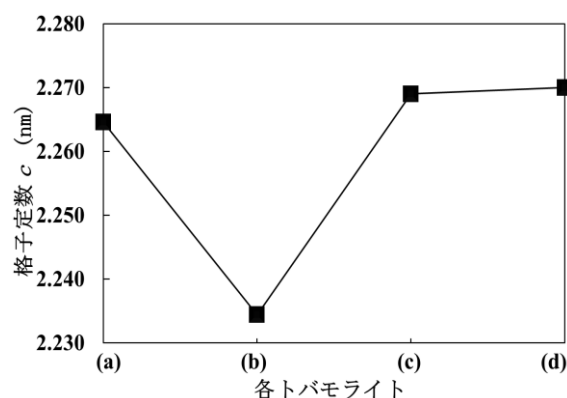


Fig. 2 各トバモライトにおける格子定数 c の変動

- (a) 合成トバモライト
(b) プロトン交換トバモライト
(c) ペルオキシグリコール酸チタン錯体置換トバモライト
(d) TiO_2 -トバモライト

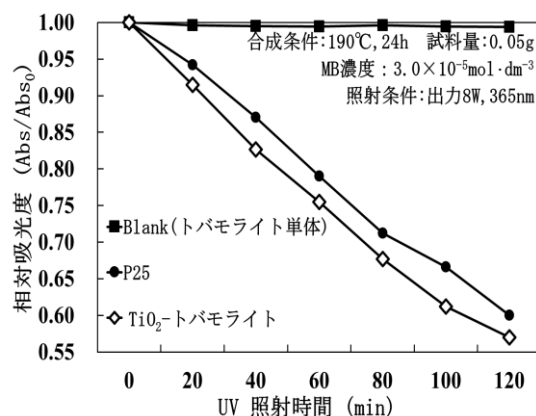


Fig. 3 相対吸光度に及ぼすUV照射時間の影響