

多孔質球状中空シリカ-チタニアの触媒および吸着材への応用

日大生産工 ○外山直樹 水村 光希 林 亜咲 古川 茂樹

1. まえがき

近年では環境問題は複雑化しており、様々な課題に利用できる材料開発が求められている。例えば、水質汚染や脱炭素化社会に向けた代替エネルギーの開発は、さまざまな技術や研究が行われている。一方で、ある一つの反応に対して高性能を示す材料は報告されているが、複数の反応に対して高性能化を目指した研究例は少ない。そこで、シリカとチタニアを用いた複合酸化物に着目した。シリカ-チタニアでは、ケイ素の一部がチタニウムと置換することで、酸性質が発現する。またゾル-ゲル法でシリカ-チタニアを合成した場合、ゾル-ゲル反応速度の違いから、一部でチタニア粒子の形成が考えられる。実際、先行研究で合成したシリカ-アルミナでは、ゾル-ゲル反応速度が速いアルミナ粒子が存在していることがわかっている¹⁾。

シリカとチタニアが均一に混じった相では、酸性質が発現することから、アンモニアボラン加水分解による水素生成反応への利用が期待できる。さらにチタニア粒子は、水質浄化用の代表的な光触媒として利用されている²⁾。この方法で合成したシリカ-チタニアはチタニア粒子が表面に分散されているため、光触媒としての機能が発現することが期待できる。そこでメチレンブルーの反応を例に光触媒活性についても評価する。これらの反応に利用するシリカ-チタニアの形状として、多孔質球状中空体を用いた。球状中空体は、幾何学的な構造の中で最も表面積が大きく、中空構造にすることで密度を低く内外の面積を利用できる利点がある。さらに、反応物と触媒が接触する頻度を高めるために比表面積が向上するため、中空壁を多孔質化した。

本研究では各組成比で多孔質球状中空シリカ-チタニアの合成を行い、アンモニアボラン加水分解活性による水素生成およびメチレンブルーの分解反応によって光触媒活性を評価した。このとき、シリカとチタニアの前駆体の組成比を変化させることでそれぞれの反応に対して効率的に活性を示す最適条件の探索を行う。

2. 実験方法および測定方法

自製したポリスチレン懸濁液、純水、エタノール、2.5 wt%臭化セチルトリメチルアンモニウム水溶液 (CATB) を加え、30 min 室温で攪拌した。その後、シリカとチタニアのモル比が 10, 30 および 100 になるようにテトラエトキシシランおよびチタニウム-*n*-ブトキシドをそれぞれ加えた。さらにアンモニア水を加え、室温で 17 h 攪拌した。得られた懸濁液を吸引ろ過し、固体成分を回収した。それを乾燥させ、温度 600 °C で焼成した。得られた試料は透過型電子顕微鏡 (TEM) で形態観察、窒素吸着測定で比表面積および X 線回折 (XRD) で結晶性の評価を行った。さらに、合成した試料の酸点量は、メチルレッドを指示薬とした中和滴定法によって評価した。

アンモニアボラン加水分解は純水とアンモニアボランを加え溶解するまで室温で攪拌した。合成した試料を加えて、反応させることで、発生する水素量ならびに発生速度を評価した。また 1 ppm のメチレンブルー水溶液に多孔質球状中空シリカ-チタニアを加え、反応開始前から 10 分間は吸着反応を行った。10 分から 60 分間は、365 nm のブラックライトを照射して光触媒反応を行った。この溶液を 3 mL ずつ時間ごとに採取して、紫外可視分光法 (UV-Vis) で評価した。また、UV-Vis を使用する前に、遠心分離をすることで、液中に懸濁する固体成分を分離してから、評価した。

3. 実験結果および考察

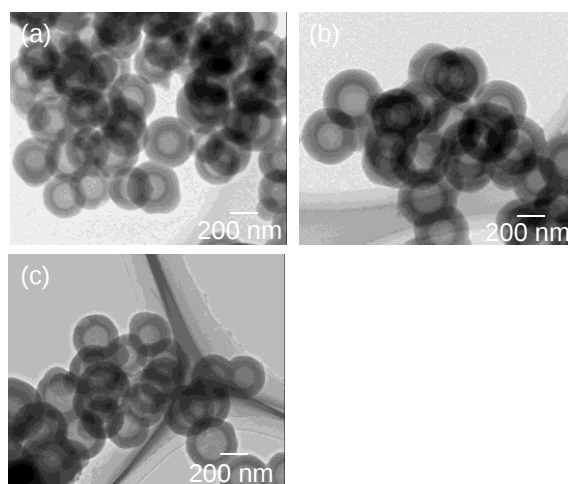
Si/Ti モル比 10, 30 および 100 で合成した多孔質球状中空シリカ-チタニアを TEM 装置で観察した。Fig.1 に各 Si/Ti モル比で合成した試料の TEM 写真を示す。この結果から、コントラストの差から、中空の存在が確認できた。さらに、中空壁厚は約 100 nm であり、同程度であることが示唆された。つぎにこれらの試料について窒素吸着による比表面積

Application of catalysts and adsorbent of mesoporous silica-titania hollow spheres

Naoki TOYAMA, Kouki MIZUMURA, Asa HAYASHI and Shigeki FURUKAWA

測定を行ったところ、すべての試料において $600\sim680\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ とほぼ同等の値を示した．これは、中空壁厚や粒径がほぼ同等であることが要因として考えられる．加えて、XRD の結果からはシリカの非晶質のピークのみ観察された．

まずこれらの試料を用いてアンモニアボラン加水分解活性で評価を行った．Fig.2 に各 Si/Ti モル比で合成した試料を用いたアンモニアボラン加水分解活性を示す．この結果から、Si/Ti モル比 30 で合成した試料の水素発生量が最も高いことがわかった．この違いについて検討するため、酸点量を比較したところ水素発生量の傾向と一致することが確認された．このことから、アンモニアボラン加水分解活性は試料の酸点量に依存することが示唆された．



Si/Ti モル比 / -
(a) 10, (b) 30, (c) 100

Fig.1 各 Si/Ti モル比で合成した多孔質球状中空シリカ-チタニアの TEM 写真

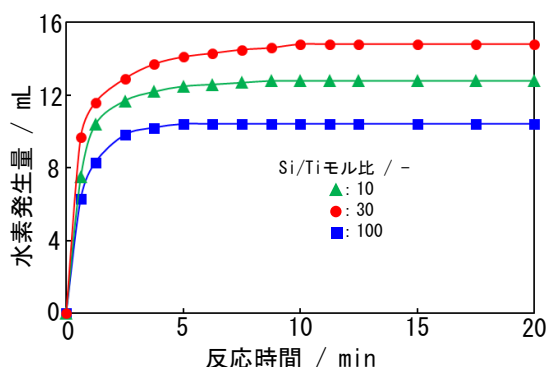


Fig.2 各 Si/Ti モル比で合成した多孔質球状中空シリカ-チタニアのアンモニアボラン加水分解活性

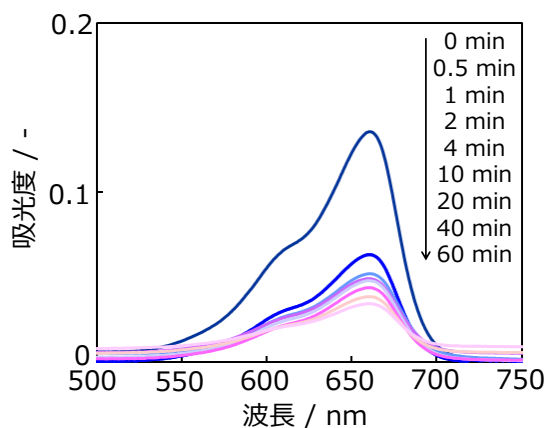


Fig.3 Si/Ti モル比 30 で合成した多孔質球状中空シリカ-チタニアを用いた各時間のメチレンブルー水溶液の UV-Vis スペクトル

最後に、これらの試料を用いてメチレンブルーの吸着および光触媒活性について評価した．Fig. 3 に Si/Ti モル比 30 で合成した試料を用いた各時間でのメチレンブルー溶液のこの UV-Vis スペクトルを示す．660 nm および 600 nm 付近のピークがメチレンブルーに由来するピークであり、今回は 660 nm のピークの各時間での減少について着目すると、UV ランプの照射をしていない反応開始から 10 分までは大きく減少したのに対して、UV ランプを照射した 10 分以降ではほとんどピーク強度が変化しなかった．このことから、Si/Ti モル比 30 で合成した試料はほとんど吸着反応として機能していることがわかった．光触媒として機能しなかった理由として、メチレンブルーの吸着によって表面を覆ってしまい UV ランプの光が遮断されたことが要因として考えられる．

参考文献

- 1) N. Toyama, S. Ohki, M. Tansho, T. Shimizu, T. Umegaki, Y. Kojima, Influence of alcohol solvents on morphology of hollow silica-alumina composite spheres and their activity for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane, *J. Sol-Gel Sci Technol.* 82 (2017) pp.92-100.
- 2) C. Lin, Y. Song, L. Caoc and S. Chen, Effective photocatalysis of functional nanocomposites based on carbon and TiO₂ nanoparticles, *Nanoscale* 5 (2013) pp.4986-4992.