

## 多孔質球状中空シリカ複合酸化物の合成と吸着材への応用

日大生産工 ○外山直樹 古川 茂樹

### 1. まえがき

染料は他の物質を着色できる有色有機化合物である。これらの物質は通常、繊維、皮革、製紙、印刷、化粧品など多くの産業に利用されている。一方で排水中に存在する有色有機化合物は水域に排水された場合、除去が困難であることが問題となっている<sup>1)</sup> (Crini, 2006)。これまでに有機汚染物質や染料を含む廃水処理する方法として、物理的・化学的プロセスなどが報告されている。脱色に最も一般的に用いられる方法は、生物学的酸化と化学的沈殿であるが、これらのプロセスは溶質濃度が比較的高い場合にのみ効果的に活用できる。こうした背景から吸着技術は、染料を含む廃水の処理において魅力的なプロセスであることが確認されている。これまでに、さまざまな材料が吸着を目的としたプロセスに利用されている。

私たちの研究室では、多孔質球状中空体に着目した研究を展開している。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、反応物と接触させる頻度を向上させるために中空壁を多孔質化することで、比表面積の増大や細孔内の利用などが期待できる。特に、多孔質中將中空体を形成する成分として、シリカ-チタニア複合酸化物を用いた。本材料は、ケイ素の一部がチタニウムと置換することで、酸点が発現しそこが吸着点となることが予想される。これまでに、シリカ-アルミナ、シリカ-ジルコニア、シリカ-チタニアといったそれぞれの成分で多孔質球状中空体を形成したところ、シリカ-チタニアが強度の強い酸点を多く有することがアンモニア昇温脱離の結果から明らかとなっている。酸強度が強い酸点は吸着物質を吸着した場合、吸着物質を強固に固定化できると考えられる。

本研究では多孔質球状中空シリカ-チタニアが吸着材として利用することを目的として、メチレンブルーを用いた吸着反応で評価を行

った。比較対象として、球状中空シリカ-チタニアを用いて優位性についても比較した。

### 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 mass%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 30 になるようにテトラエトキシシランとチタニウム-*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<sup>2)</sup>。比較対象である球状中空シリカ-チタニアは、ポリスチレン懸濁液、エタノール、シリカとチタニアのモル比が 30 になるようにテトラエトキシシランとチタニウム-*n*-ブトキシド、アンモニア水を加え、50°C で 3 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。それぞれ得られた試料は、透過型電子顕微鏡 (TEM) で球状中空構造を含めた微細な形態観察を行った。

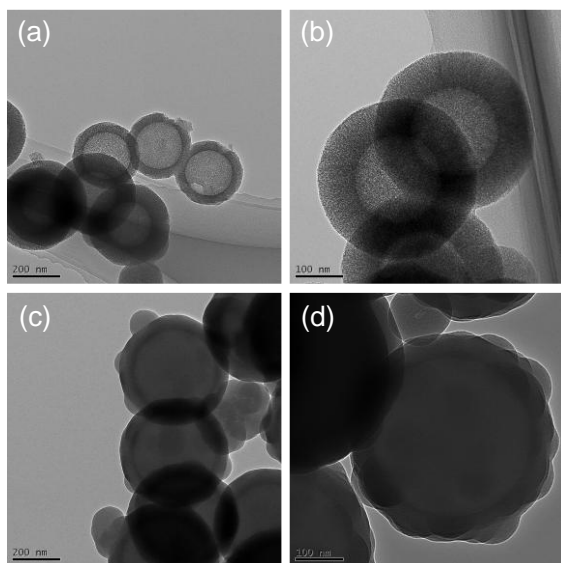
メチレンブルーの吸着反応では、1 ppm のメチレンブルー水溶液に試料を加え、反応開始させた。測定時間ごとにこの溶液から 3 mL ずつ時間ごとに採取して、紫外可視分光法 (UV-Vis) で評価した。また、UV-Vis を使用する前に、遠心分離をすることで、液中に懸濁する固体成分を分離してから、評価した。

### 3. 実験結果および考察

多孔質球状中空シリカ-チタニアおよび球状中空シリカ-チタニアを TEM 装置で観察した。Fig.1 に合成した試料の TEM 写真を示す。この結果から、コントラストの差から、中空空間の存在が確認できた。さらに、粒径は、250~350 nm であり、中空壁厚は約 30

Synthesis of mesoporous silica based metal oxides hollow spheres and their application for adsorbents

Naoki TOYAMA and Shigeki FURUKAWA



(a,b) 多孔質球状中空シリカーチタニア  
(c,d) 球状中空シリカーチタニア

Fig.1 合成した試料の TEM 写真

nm であった。このことから、形態に関しては大きな違いは確認できなかった。したがってこれらの試料を用いて吸着特性について比較を行った。

Fig.2 に多孔質球状中空シリカーチタニアを用いた各時間のメチレンブルー反応溶液の UV-Vis スペクトルを示す。反応開始前(0 min)のときに 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した。この結果から、反応時間の経過とともに、メチレンブルー由来のピーク強度が減少していく様子が観察できた。このことから、メチレンブルーが多孔質球状中空

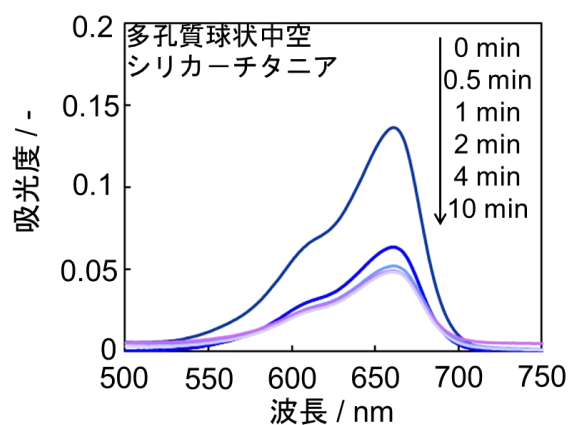


Fig.2 合成した多孔質球状中空シリカーチタニアを用いた各時間のメチレンブルー水溶液の UV-Vis スペクトル

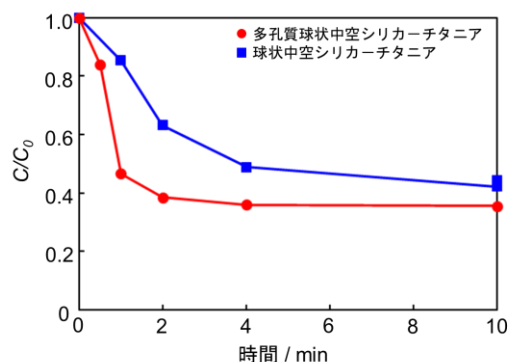


Fig.3 各試料を用いた初期濃度に対する各時間での濃度と反応時間との関係

シリカーチタニアに吸着されたことが示唆された。特に、0 min から 0.5 min の間でのピーク強度の減少が大きいことから吸着量が多いことがわかった。最後に、球状中空シリカーチタニアとの比較を検討するため、初期濃度に対する各時間での濃度と反応時間との関係で比較した。

Fig.3 に多孔質球状中空シリカーチタニアと球状中空シリカーチタニアを用いた初期濃度に対する各時間での濃度と反応時間との関係を示す。この結果から、多孔質球状中空シリカーチタニアの吸着速度が球状中空シリカーチタニアよりも速いことが確認された。また、最終的な吸着量も多孔質球状中空シリカーチタニアの方が多いことがわかった。当日は、この違いの要因についてキャラクター化を行った結果を用いて議論する。

#### 参考文献

- 1) U. Mahanta, M. Khandelwal, A. Suresh Deshpande, TiO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub> nanoparticles for methylene blue removal and photocatalytic degradation under natural sunlight and low-power UV light, *Appl. Sur. Sci.* 576 (2022) 151745.
- 2) N. Toyama, K. Mizumura, A. Hayashi, S. Furukawa, Synthesis of mesoporous silica-titania hollow spheres and utilization of their bifunctional catalytic properties, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan* 32 (2025) pp.S79-S86.