

チタニアゲルの多孔性構造に関する研究

鶴 泉 彰 恵 大 矢 公 彦

Studies on the Porous Structure of Titania Gel.

Akie TSURUIZUMI Kimihiko OHYA

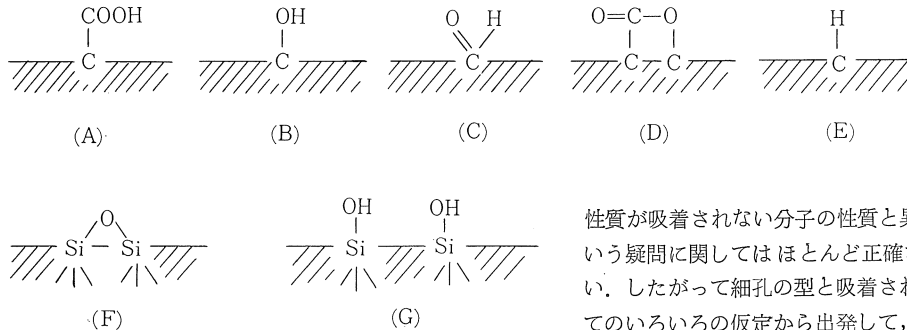
Pore structure of the surface, which is important for both the theoretical and practical studies, could be visualized by combining various methods such as adsorption measurements and porosimetry.

In the present paper, the pore structure of titania gel were studied. The result of adsorption and desorption measurements with benzene vapour and the BET method using nitrogen were analyzed, and the size, shape and chemical nature of the pores were discussed in detail.

1. 緒 言

吸着媒の吸着能については吸着媒表面の複雑な残留基, たとえば活性炭の (A) カルボキシル基, (B) 水

酸基, (C) カルボニル基, (D) ラクトン, (E) 活性水素, およびシリカゲルの (F) シロキサン基, (G) シラノール基による.



化学吸着もしくはイオン交換的挙動も当然考えられるが平衡吸着量を支配するのは物理吸着である。その物理吸着を行う場合は吸着媒の界面でなければならない。すなわち界面の状態, いい換えれば多孔性構造によって物理吸着は特性づけられねばならない。過去において吸着媒の性能を評価するために, 異なった吸着質の吸着量を測定することが一般に用いられたが, その奥には吸着媒の多孔性構造を間接的に測定しようとの意図が示されているのであるが, まだ十分満足な方法は発見されていない。このおもな複雑性の一つは細孔の形を決定しなければならないことである。細孔が円筒形か, 平行な壁を持った裂目か, 円錐形か, 他の規則正しい幾何学的形か否かを断定することは不可能であるばかりでなく, これらの組合わせか, あるいは他の不規則な形が含まれているのかも不明である。さらに分子直径の大きさの細孔を扱う際に, 吸着され液化した分子の密度, 表面張力, その他の

性質が吸着されない分子の性質と異なるかも知れないという疑問に関してはほとんど正確な知識を持っていない。したがって細孔の型と吸着された分子の性質についてのいろいろの仮定から出発して, まず吸着を最も強く支配すると考えられる細孔分布の中でもマイクロポーアに焦点をしばりチタニアゲルの加熱処理による多孔性構造を毛管凝縮理論の立場より実験的に解析した。

2. 実 験

2.1. 試 料

チタニアゲルの合成 ルチル型二酸化チタンと炭酸ナトリウムを等モルの割合で1100°Cで溶融し, 泡切れ30分後水中に投入してアルカリ可溶性部分を傾斜して, リトマス試験紙でアルカリ反応がなくなるまで十分水洗した。この生成物の X線回折は非結晶質で未反応二酸化チタンは含まれていないことが判明した。これを濃塩酸 (HCl 35%, 比重1.18) で処理すると鮮黄色の塩酸溶液が得られた。この原液を (1+5) に蒸留水で希釈後, 希薄なアンモニア水を除々に加え酸が減少して一時的に生じる白色凝固体が急激に増加してからアンモニア水を

加え終りのPHを8~9とした。これをピーカーに分け1日に最初は4回、後には2回程度で傾斜した。1週間後ゲルの沈降は遅く解膠作用は大きくなった。ネスラー試薬による比色分析では1ccの上澄液に対して0.008mgのアンモニアが検出できるだけとなった。この時点で吸引る過を行いあらかじめ室温にて一次乾燥し、さらに二次乾燥として100°Cで1日乾燥させて五酸化リンの入ったデシケーター中に保存した。

チタニアゲルの加熱処理 チタニアゲルのように構造水として水を強く吸蔵しているゲルは加熱処理による構造水の脱離のため表面構造の変化をとまなうものと考えられる。そこで二次乾燥後のゲルを空気雰囲気中で電気炉によって100°C間隔で1000°Cまでそれぞれ3時間加熱処理して試料とした。

2.2. 吸着装置および吸着測定法

測定に用いた吸着媒のチタニアゲルは上述の条件下において活性化したものをそのまま使用した。ベンゼンの吸着は静的測定法である重量法による吸着装置で行った。圧は水銀圧力計により測定し、吸着量はあらかじめ標準量によって検量した石英スプリングの伸びによって

測定した。使用した石英スプリングに高感度を保つために、スプリングの直径を大きくし、巻数を多くとり、線径を細くした。すなわち直径1.5cm、巻数126巻、線径0.29mmのものである。その結果0.01mmの伸びに対する重量は0.0748mgの高感度が得られた。検量全荷重は1.00gとした。水銀圧力計の水平面および石英スプリングの伸びは顕微鏡によって0.01mmまで読み取った。吸着媒は重量0.1522gの石英製皿に入れ操作中の動揺による脱落の恐れを完全に防止した。減圧装置は油拡散ポンプおよび水銀拡散ポンプを使用し 10^{-4} mmHgまで減圧しこれをマクレオードゲージとガイスラー管で測定した。

3. 結 果

吸着媒に吸着された物質の融解点は通常状態の融解点と比べるとはるかに低下することが知られているので、本実験ではベンゼンの融解点以上の20°Cにおける吸着脱離等温平衡曲線を測定した結果を表1.に示した。吸着量はゲルの単位重量当りに吸着されたベンゼンの重量をもって表わしたものである。チタニアゲルの平衡に達する時間は短く平衡までの加圧および減圧操作はそれぞれ数時間後の値をとったものである。

表1. ベンゼンの吸着脱離等温平衡値

No	P/P ₀	T ₁₀₀		T ₂₀₀		T ₃₀₀		T ₄₀₀		T ₅₀₀		T ₆₀₀		T ₈₀₀		
		ADS.	DES.	ADS.	DES.	ADS.	DES.	ADS.	DES.	ADS.	DES.	ADS.	DES.	ADS.	DES.	
1	30	0.066	66.3	66.3	88.3	88.3	78.2	78.2	60.2	60.2	28.7	28.7	32.5	32.5	14.3	14.3
2	29	0.133	84.7	84.7	104.7	104.7	96.3	96.3	76.9	76.9	36.2	36.2	40.6	40.6	20.0	20.0
3	28	0.200	96.2	96.2	123.6	129.6	106.8	114.6	92.2	92.2	44.9	44.9	43.7	43.7	20.1	20.1
4	27	0.267	113.8	116.0	142.8	188.0	122.6	188.4	104.2	104.2	49.0	49.0	46.2	46.2	20.1	20.1
5	26	0.334	128.7	164.4	165.2	232.1	146.5	233.1	120.9	120.9	58.8	58.8	52.2	52.2	20.2	20.2
6	25	0.401	150.0	214.1	193.0	258.1	166.6	258.5	138.4	138.4	66.6	72.1	57.1	57.1	22.3	22.3
7	24	0.468	176.2	256.0	223.3	271.5	200.5	275.5	162.7	162.7	76.8	147.7	62.5	62.5	22.6	22.6
8	23	0.535	202.4	290.7	244.3	279.4	230.9	291.8	192.5	256.0	95.1	198.4	68.8	73.8	30.8	30.8
9	22	0.602	216.0	310.8	272.2	285.6	259.7	298.6	234.3	317.3	136.3	213.8	78.2	120.5	34.6	36.3
10	21	0.669	265.4	323.2	286.5	288.7	280.6	298.6	280.3	340.5	181.7	220.1	95.4	198.8	42.6	58.6
11	20	0.736	292.7	328.9	288.7	288.7	297.1	298.6	320.2	352.8	212.7	222.3	119.9	275.3	52.9	90.5
12	19	0.803	317.7	330.1	288.7	288.7	298.6	298.6	350.4	358.1	226.0	226.2	180.8	317.3	67.2	120.7
13	18	0.870	330.1	330.1	288.7	288.7	298.6	298.6	364.7	364.5	228.6	228.6	260.3	337.4	93.2	136.5
14	17	0.937	330.1	330.1	288.7	288.7	298.6	298.6	368.3	368.3	228.6	228.6	340.2	340.2	132.0	142.4
15	16	1.000	330.1	330.1	288.7	288.7	298.6	298.6	368.3	368.3	228.6	228.6	340.2	340.2	144.7	144.7

※ ADS.: 吸着量 (mg/g)
DES.: 脱離量 (mg/g)

4. 考 察

4.1. 吸着等温平衡曲線

表1.の400°C加熱処理ゲルの結果をプロットすると図

1.の様や平衡曲線が得られる。また他の加熱処理物も総吸着量に多少の差は生じるが全く同形の曲線が得られる。この曲線からベンゼンの物理吸着はいずれも次のよ

うな4段階の吸着挙動を経ているものと考えらる。

図1 T₄₀₀の吸着等温線 (ベンゼン)

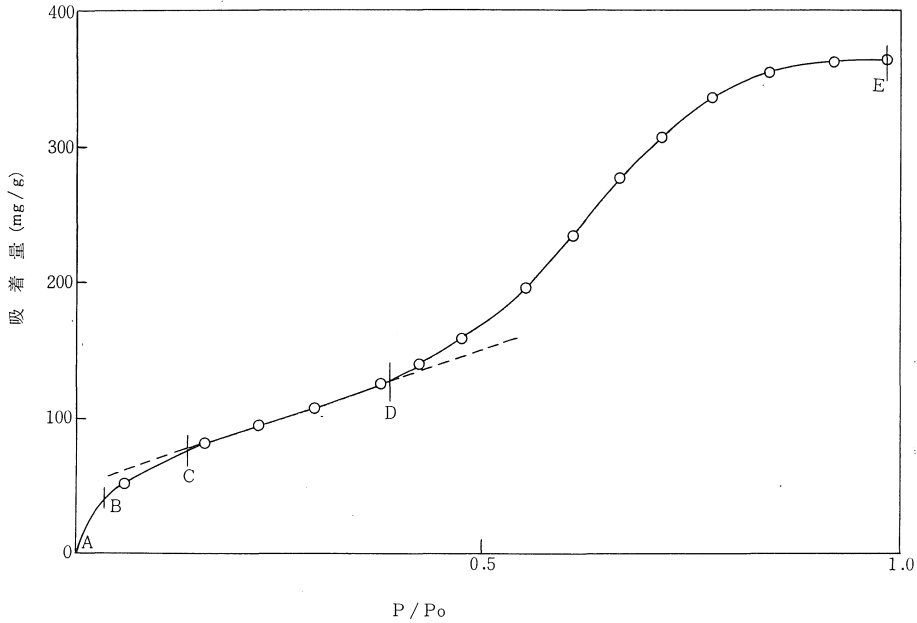


図1.において、ゲルに吸着する蒸気の量は相対圧 P/P_0 に関係し、 P_0 はベンゼンの飽和蒸気圧であり、 P はある平衡点におけるゲルをとりまく蒸気圧である。 P/P_0 が1に近い時、すなわち点 E の0.99ではゲル中の全ての細孔はベンゼンで満される。およそ P/P_0 が0.4~05 のD点では粒子間細孔の大きな表面に残っているほぼ二重層ベンゼンを意味する。 P/P_0 がほぼ0.2の点Cの時は単分子層が残り粒子間の裂け目にもまた吸着されている。最後にもっとも低い圧点Bでは単分子層のベンゼンが少し残り分子直径大の裂け目への吸着が考えられる。これは McBain が1~2分子直径の広さの細孔への吸着に対して名づけた Persorption の現象に相当し、単分子層が平滑面に生じる圧以下で吸着が生じる領域である。これらのことよりチタニアゲルへのベンゼンの吸着は Brunauer とその他が行なった分類のⅢ型等温線に適合することが明らかとなった。

4.2. ミクロポアーの分布

細孔の半径の大きさにより細孔を便宜的につぎの三つに分類した。

- Micro-pore半径数10Åを中心とする細孔.
- Transitional-pore半径100~500Åを中心とする細孔.
- Macro-pore.....半径約10,000Å以上のところを中心とする細孔.

このうち Micro-pore の分布は Kelvin 式が適用できる。

$$\text{Kelvinの式 } r = - \frac{2V\sigma \cos\theta}{RT \ln P/P_0}$$

但し

- r : 細孔半径
- T : Kelvin温度
- σ : 表面張力
- R : 気体定数
- V : 分子容
- P/P_0 : 比蒸気圧
- θ : 接触角

まずベンゼンの蒸気圧と細孔径の関係を算出し、これを図2.にプロットした。

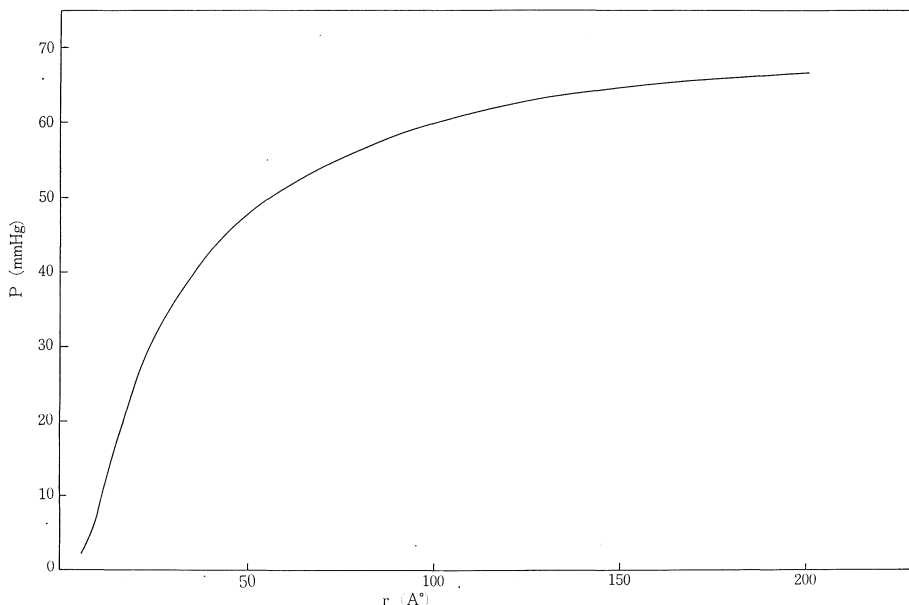
細孔の分布は脱離等温線より求める。いま $r \sim r + dr$ の間の半径をもつ全ての細孔の全容積をつぎのごとく置く。

$$dV = D(r) dr \quad D(r) : \text{細孔の分布関数}$$

$$\text{すなわち } D(r) = \frac{dV}{dr}$$

ゆえに、横軸に半径 r (Å) を縦軸に吸着量を取って積分曲線を微分すれば分布 $D(r)$ をうる。なお $dV/d \log r : \log r$ または $dV/dr : r$ で表わすと微分構造曲線が得られガウス分布曲線、確率曲線とよく似たものが得られた。(図3)なお Kelvin 式を用いるに当たつぎのことを仮定した。

図2 ベンゼンの蒸気圧と細孔半径の関係



- i) ベンゼンは毛管凝縮によって吸着する。
- ii) 細孔の断面は円形である。
- iii) 細孔中に吸着されたベンゼンと一般のベンゼンの密度は変わらない。

なお、Micro-pore の中でその半径が分子大の孔または間隙の断面はベンゼンの4~5分子含むに十分な大きさである。これに単分子吸着を考えると2~3分子直径の残った空間では液が凹面をしているという概念は通用しない。このように考えると Micro-pore 直径10 Å以下の細孔にベンゼンが毛管凝縮するという事は現実的ではないので Kelvin 式からは直径10Å以下の分布は考えられない。つぎに Kelvin 式より求める r は前述のように細孔の壁に吸着膜があって、その中にメニスカスを作る半径であるから非多孔性物質によって吸着膜の平均の統計的厚さを測定して半径を補正しなければならない。wheeler⁽¹⁾ は毛管凝縮理論と BET⁽⁴⁾ 理論とを調和するように脱離等温線から細孔分布を求める考えを提案し、その後この線に沿って種々の方法⁽²⁾⁽³⁾が提出されている、現在における細孔構造の研究の大部分はこの方法に基づいている といつてよい。wheeler の考えでは真の毛管半径 r は重層吸着層の厚さ $t(x)$ と毛管凝縮液を満しているケルビン半径 r_k との和であるとしている

$$r = t(x) + r_k$$

しかし、この $t(x)$ は蒸気の比圧 x は依存しているため計算は著しく複雑になる。筆者はまず単分子吸着層ができて後に毛管凝縮がおこるものとする修正毛管凝縮

理論を支持する。この立場で上式の $t(x) = \text{constant} =$ 吸着質の分子直径となり細孔分布の計算は wheeler より極めて簡単に求めることができる。しかし、 r は実半径より多少小さいことは確かである。いずれにしても Kelvin 式を用いるには現在としては認めざるを得ない仮定を含んでいるために、半定量的結果が得られる訳である。現時点においては強力な手段であるのでチタニアゲルの micro-pore に対して Kelvin 式をそのまま適用した。

チタニアゲルは加熱によって一様に収縮を起していることは表2.からも明らかである。

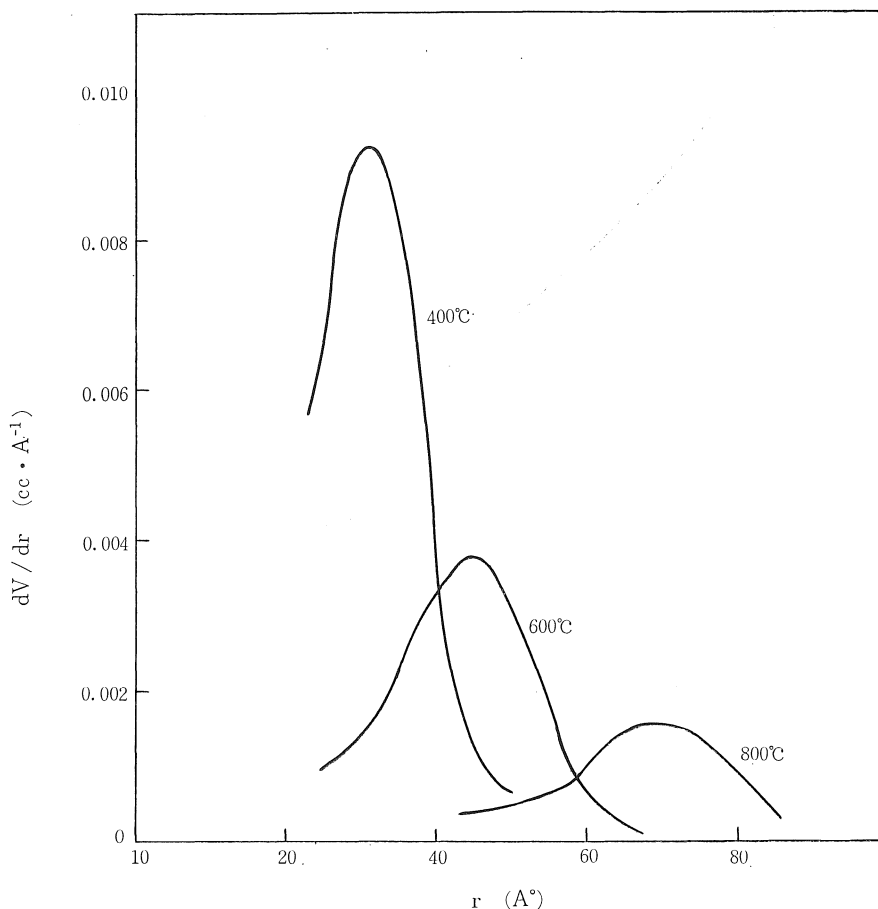
表2. 加熱処理温度とかさ比重の関係

加熱処理温度	かさ比重
100 °C	0.905
400	0.941
600	0.993
800	1.538
1000	2.452

さらに高温加熱の際は細孔半径の小さい部分は急速に減少しているが大きい部分はかえって増大し、極大を示す範囲が生ずる。この極大部分は図3より明らかに温度と共に移動する。

ゲルの収縮にともない分布関数と細孔径の図に見られるようにある種の細孔容積が発達するのは一見矛盾して

図 3 加熱によるゲルの細孔分布の変化



いるように見えるが、しかしこれはゲルの収縮機構に関係づけられる。加熱処理は一方では水分の除去であるが一方では微結晶発達の現象と考えるべきである。しかし低温においては結晶化は困難であるが脱水による収縮が起り含水量が少なくなると酸化物はいわゆる多孔性物質の基質を形成し、収縮が困難になる。基質が安定化し、骨組の出来たゲルは収縮が困難になるから加熱温度の上昇と共に微結晶の発達は顕著になり外部の収縮はこれともなわないから内部に孔が発達する様になる。これがある種の大きさの細孔が発達する原因と思われる。500℃以上に加熱したものは低圧部の吸着曲線が急速に下降するのは結晶の発達と共に微結晶間隙いかに内部表面積が減少するためである。このことは液体窒素の沸点-195.8℃における窒素の吸着に BET 式を適用して求めた比表面積図4.と一致した。

4.3. 吸着速度

平衡実験においてゲルの加熱にともない吸着速度がき

わめて増大したので加熱条件を等しくしたチタニアゲルを用いて飽和蒸気圧近くの定圧の下における吸着速度を測定した。飽和蒸気圧近くの定圧下における吸着速度は次式において大体表わすことができた。(図5)

$$\log \frac{A}{A-x} = Kt + C$$

A: 吸着が緩徐となる点の吸着量。

x: 時刻tにおける吸着した量。

K, C: 定数

グラフの直線の傾斜より速度定数Kの値を求めると図6.の様にゲルの加熱温度とともに増大している。

このように見掛け上Kは増大しているが吸着速度を支配する要素は極めて複雑であるので本質の意味を論ずることはできないが吸着速度は吸着質であるベンゼンが平滑面およびマクロポアーより漸次ミクロポアーへと進むことからすればチタニアゲルは加熱処理によって細孔分布がマクロポアーへ変遷することが吸着速度からも裏づけられた。

図4 比表面積と加熱処理温度の関係

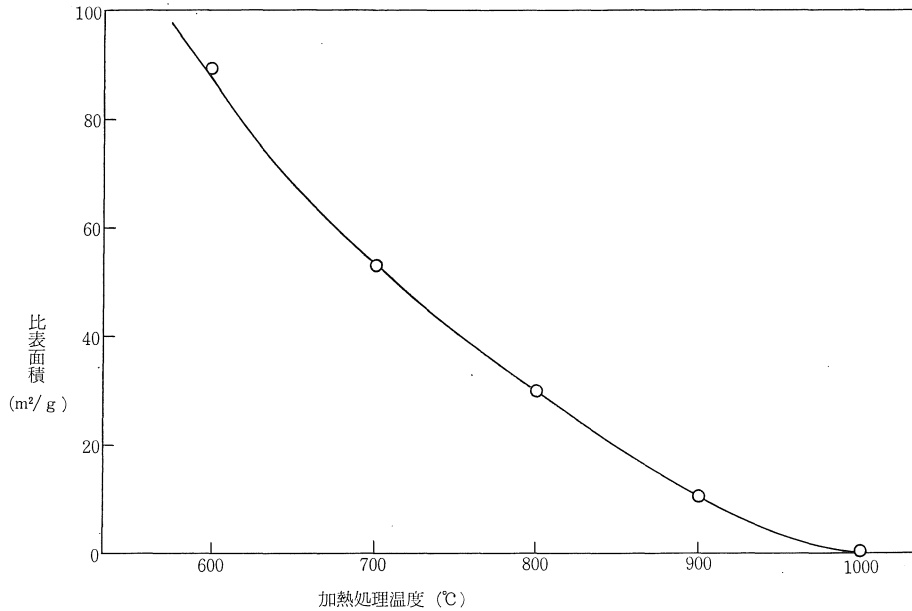
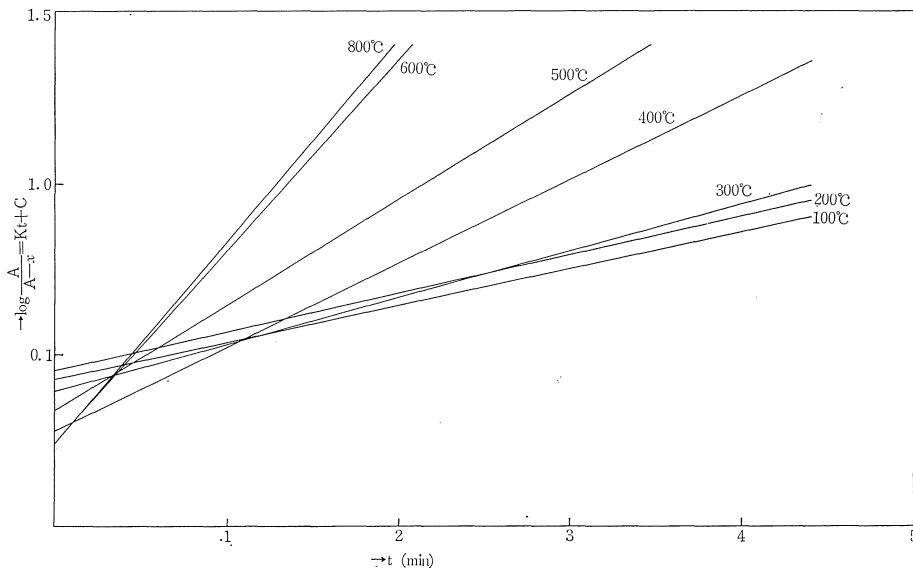


図5 加熱処理ゲルによるベンゼンの吸着速度

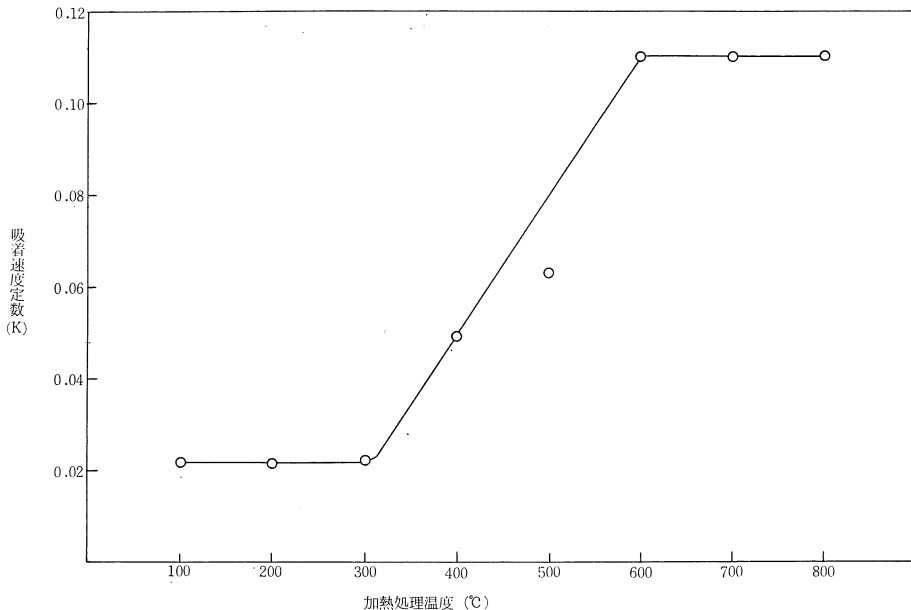


4.4. ベンゼンによる毛管凝縮現象

吸着等温平衡曲線を第一曲線部と第二曲線部分に区別し、ゲルの加熱にともなうそれぞれの変化をみると第一曲線部分は急速に下降し、 T_{800} に致っては全く消失してしまう。 T_{600} , T_{800} において第二曲線部の急激に吸着量の増加する部分は飽和蒸気圧にきわめて近い所である。この吸着量急増は比圧が大きな部分にもとづくこと

は T_{500} の 20°C における測定した平衡線においては 30mmHg 付近では吸着量増加が見られなく 50mmHg になって急増することより明らかである。また X 線の研究によれば、 500°C , 600°C , 800°C の加熱によって面間隔 3.52\AA における結晶子の大きさはそれぞれ 116\AA , 120\AA , 171\AA となりすでに立派なアナターゼの結晶が発達しているからこれらの結晶表面におけるこのようなほう大な吸着が

図 6 加熱処理温度と吸着速度定数の関係



普通の意味における吸着現象であるとは思われない、一方この吸着量急増する部分に相当する細孔半径を計算してみると T_{600} で $40\sim 50\text{\AA}$ 、 T_{800} で $60\sim 80\text{\AA}$ であって、このような部分の吸着量急増は、吸着現象の一般的説明として毛管凝縮に反対したMcBainも毛管凝縮が発生することを認めている。以上のような考察にもとづき T_{600} 、 T_{800} 等における第二曲線部分は加熱の中間において異質的变化を起さない限り毛管凝縮に帰因するものと思われる。さらにこのことは平衡線 (T_{100}) の Freundlich 式の $\log \alpha$ と $\log P$ の関係をみると図7.の様折目を有する直線となる。

温度が異ってもそれぞれの傾斜ならびに折目に相当する吸着量の値は大体近似している。従って第二直線部の比圧の大きな部分は毛管凝縮に関係づけられる。

参 考 文 献

- (1) A. Wheeler : Catalysis Vol II Chap II (1955)
Reinhold Riplishing Coop.
- (2) R. W. Cranston, F.A. Inkley :
Adv.in Catalysis 9 143 (1957)
- (3) E.P. Barret, L.G. Joyer, P.P. Halenda
J. Am. Chem. Soc. 73 373 (1951)
- (4) S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller
J. Am. Chem. Soc. 60 309 (1938)
- (5) H. P. Klug, L. E. Alexander
"X-ray Diffraction Procedures
for Polycrystalline and Amorphous
Materials"
John Wiley & Scns Inc. New
York (1954)
- (6) R. C. Rau : Advances in X-ray Analysis,
Vol. 6p. 191
Plenum Press. Inc. New York
(1962)

図7 Freundlich プロット

