

合成粘土鉱物端面 OH 基への F 基置換量の定量及び比較

Quantitative estimation of Fluorine on the surface of fluorinated synthetic clay minerals

技術開発部 工業材料科 高木智博 杉原輝俊

応募企業 クニミネ工業株式会社 いわき研究所

粘土鉱物の端面 OH 基を F 基に置換したものについて、様々な分析手法で F 基量の定量を試みた。その結果、XPS による測定で F 基の定量を行うことができた。加えて、F 基置換に用いる F 化剤の量について、OH 基が十分に置換される量を見積もることができた。

Key words: XPS、X 線光電子分光、表面分析、置換基

1. 緒言

粘土鉱物の端面 OH 基は、そのイオン半径が F イオンに近いことから比較的容易に F 基に置換される。この性質を用いて粘土鉱物の端面 OH 基を可能な限り F 基に置換させることで新たな用途探索が可能となる。しかしながら、粘土鉱物表面で置換された F 基量を比較・定量する手法は確立されていなかった。

一方、当所では過去に Si-OH 基をメチル基で修飾し、赤外分光 (FT-IR) 分析を用いて Si-OH 基の定量を試みたことがある¹⁾。そこで、この OH 基を F 基で置換した Si-F 基についても同様のアプローチを利用できるのではないかと考え、比較検討を行った。

2. 実験

2. 1. 試料

ヘクトライトを主成分とする粘土鉱物試料と、その表面 OH 基を F 基に置換した試料 (通常処理条件を 1 としたときに 0、0.25、0.5、1、2、2.5、5 倍量の F 化剤を添加し反応させたもの) を用いた。これらは応募企業から提供されたものを、前処理や希釈を行うことなくそのまま分析に供した。

2. 2. 分析手法

F 基の定量に適した分析手法を選定した。今回試した分析手法は、FT-IR、ラマン分光、X 線回折 (XRD)、X 線光電子分光 (XPS) の 4 種類である。

2. 2. 1. FT-IR

サーモフィッシャーサイエンティフィック (株) iS50 にて拡散反射測定を行った。分解能は 4cm^{-1} 、スキャン回数は 32 回。検出器は高感度 MCT 検出器を用いた。

2. 2. 2. ラマン分光

サーモフィッシャーサイエンティフィック (株) DXR にてラマン分光分析を行った。分解能は 4cm^{-1} 、スキャン回数は 120 回。

2. 2. 3. XRD

リガク (株) SmartLab にて $\theta-2\theta$ の XRD 測定を行った。スキャンスピードは $5^\circ/\text{min}$ 、ステップは 0.01° とした。

2. 2. 4. XPS

サーモフィッシャーサイエンティフィック (株) K-Alpha にてワイドスキャンを行った。パスイネルギーは 200eV 、スポットサイズは $400\mu\text{m}$ 。バックグラウンドは同社で開発された Smart 法を用いて引いた。測定には粉末用のサンプルホルダーを用いた。

3. 結果

3. 1. 分析手法の検討

3. 1. 1. FT-IR

拡散反射法で得られたスペクトルは定量的取り扱いのためケルカー-ムンク変換 (K-M 変換) を行った。

図 1 に得られた拡散反射スペクトルを示す。以前の研究におけるメチル基で修飾した手法ではこの FT-IR で置換量の相対比較を行うことができたが、今回得た結果からは F 基の有無で変化が見られなかった。

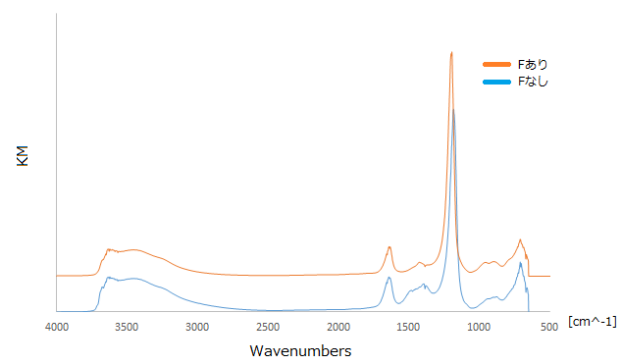


図 1 K-M 変換後の拡散反射スペクトル

3. 1. 2. ラマン分光

図2に得られたラマンスペクトルを示す。350cm⁻¹付近にわずかな差異が見られるが、F基濃度と相関はなく、この位置のピークがF基とは関係ないことから、F基の有無で変化を確認することはできなかった。

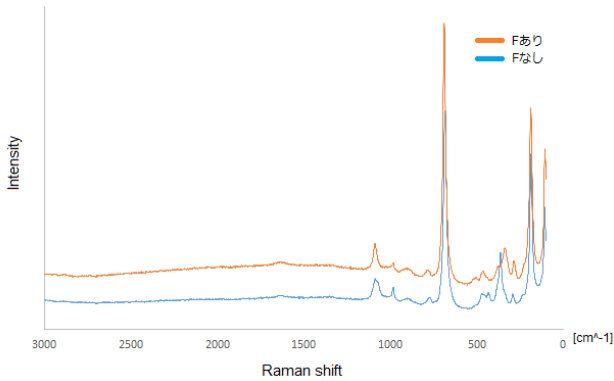


図2 ラマンスペクトル

3. 1. 3. XRD

図3にXRDスペクトルを示す。こちらについてもF基の有無で差異は認められなかった。

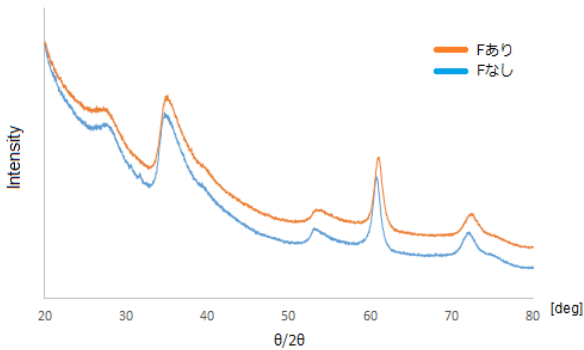


図3 XRDのθ-2θスペクトル

3. 1. 4. XPS

図4にXPSのワイドスキャンスペクトルの一部を示す。通常F1sのピークは690eV付近に現れるが、この部分に明らかな差が見られた。またこのピーク強度とF化剤の加えた量に相関が示唆された。

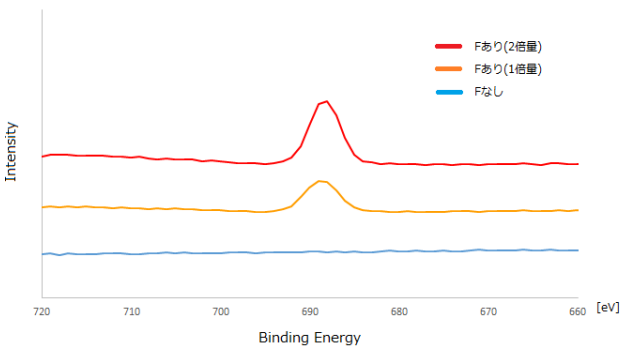


図4 XPSスペクトル (F1s部分を拡大)

以上の結果より、今回はXPSがF基の定量手法として有望であることから、これを用いて詳細な分析を行うこととした。

3. 2. XPSを用いたF基の定量

これまでの検討でXPSによるF基量の確認が容易であることが分かったため、再現性、F化剤の添加量とF基量との相関、置換されるF基の飽和量、置換処理後の試料の洗浄による影響について調べた。

3. 2. 1. 再現性の確認

図5にワイドスキャンスペクトルの一例を示す。粉末試料専用のステージを使用することから一度に分析可能な試料は最大9サンプルであり、試料導入には1時間程度かかるが、1測定は5分程度で測定可能である。また表1に示すとおり、同一試料を複数日にわたり測定してもほぼ同一の結果が得られることを確認した。アプリケーションを用いて自動的に得られたF量/全元素量の比率が安定していたことから、この比の値をF基量として今後の議論で用いることとする。

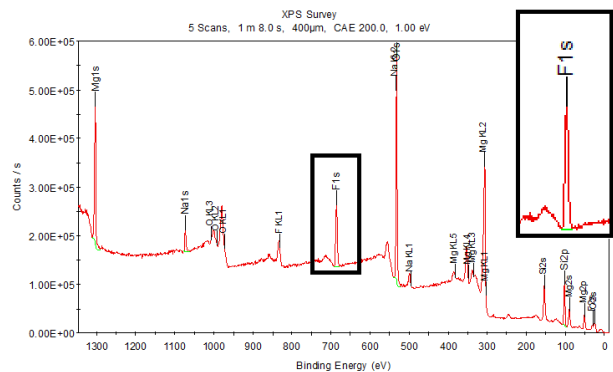


図5 XPSスペクトル (ワイドスキャン) の一例

表1 再現性の確認 (単位は atomic%)

	10月14日	11月2日	12月8日
Mg1s	18.78	17.34	17.89
O1s	47.1	47.96	47.9
F1s	12.76	12.47	12.78
Si2p	18.7	19.69	18.62
Na1s	2.66	2.55	2.82

3. 2. 2. F化剤量とF基量との相関

F化剤を0から5倍量まで様々に振った試料についてFの比率を調べた。このとき、複数回同一条件で処理した試料の提供があったことから、1条件につき2回もしくは3回の測定を行い、その平均値を結果とした。その結果を表2に示す。この結果をグラフ上にプ

ロットしなすと、図6のようになる。この結果から、添加剤の量と修飾されたF基量に相関があること、ある一定量以上のF化剤を添加した場合にはF基量が飽和することが分かった。

表2 F化剤の添加によるF基量の変化

F添加量	0	0.25	0.5	1	2	2.5	5
F[atm%]	0	2.52	8.02	13.12	16.73	21.84	23.52

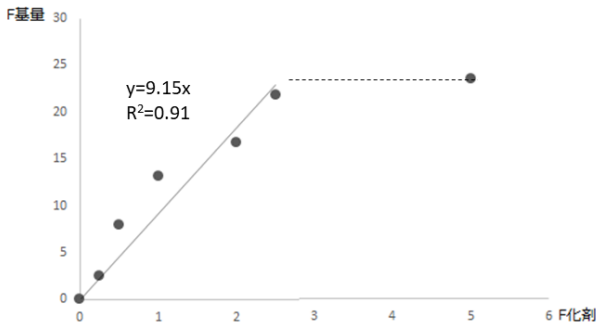


図6 F化剤量とF基量との相関

特に、図6からは2.5倍量までのF化剤量とF基量との間に、 R^2 値として0.91程度の正比例の相関が読み取れる。完全な定量評価には当たらないが、置換基量の相対的な比較を具体的な数字で評価可能であると考えられる。また、別種サンプルとのF基量の比較においても適用可能性が示された。

3. 2. 3. 試料の洗浄について

今回置換されたF基量として得られた値について、残存しているF化剤由来のF基量を含んでいる可能性がある。これを考慮し、F基に置換処理後洗浄した試料を測定することとした。その結果を表3に示す。

表3 洗浄によるF基量の変化

F化剤量	0.5	2.5	5
洗浄前	8.38	22.01	23.63
洗浄後	7.66	19.7	22.6
残存率	0.91	0.9	0.96

洗浄によりF基量の減少が見られた。減少率は表面修飾の度合いにかかわらずおおむね一定であった。この洗浄による減少の理由としては、物理吸着していた未反応のF化剤を除去できたこと、洗浄により粉末が粉砕され未処理の面が露出したことなどが考えられる。F化剤が過剰であったと考えられる5倍量の洗浄結果と2.5倍量以下の洗浄結果で残存率に差がなかったこ

とから、後者の粉砕による影響によるものと考えている。

4. 結言

粘土鉱物表面をF置換処理した試料のF基量についてXPSを用いて評価した。その結果、XPSで得られたF量/全元素量をF基量として扱うことで、定量的な評価をすることができた。また、置換されるF基の飽和量や洗浄をすることによる影響についても確認することができた。

参考文献

- 1) “粘土鉱物に付着した有機物の定量” 平成29年度福島県ハイテクプラザ試験研究概要集 p3.