Ca(OH)₂ 溶液中における SiO₂ の反応挙動 (第1報)

湯 衛平・武田真一・田里伊佐雄

岡山大学工学部精密応用化学科, 700 岡山市津島中 3-1-1

Reaction Behavior of SiO₂ in Ca(OH)₂ Solution (Part 1)

Weiping TANG, Shin-ichi TAKEDA and Isao TARI

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Okayama University, 3-1-1, Tsushima-naka, Okayama-shi 700

[Received March 3, 1994; Accepted August 30, 1994]

Reaction behavior of a Ca(OH)₂-SiO₂ system at 75°C was investigated by the potentiometric titration method. The results of changes in solution pH after reaction and Ca²⁺ ion concentration indicated that the reaction behavior in this system was classified into three regions. Reaction products obtained in the three regions were identified using X-ray diffraction and observed with a scanning electron microscope. In region I, no changes in solution pH and Ca²⁺ ion concentration before and after reaction were observed without the appearance of any crystalline phase. Hence, the reaction between Ca²⁺ ion and SiO₂ powder does not occur in this region. In region II, although the C-S-H were not observed by XRD, the amount of reacted Ca²⁺ ion with SiO₂ powder gradually increased with an increase in Ca(OH)₂ concentration in initial solution. This result shows that the reaction between Ca²⁺ ion and SiO₂ powder occurred. In region III, changes in the amount of consumed Ca²⁺ ion before and after reaction increased linearly with an increase in Ca(OH)₂ concentration in initial solution. In this region, C-S-H was confirmed and pH values were constant after reaction, which appeared as a pH plateau on the titration curve, regardless of the initial solution pH.

Key-words: Reaction behavior, Solution pH, Potentiometric titration method, SiO₂ powder, Calcium ion, Calcium silicate hydrate

1. 緒 言

100°C以下の温度下での CaO-SiO₂-H₂O 反応系の反応生成物の種類と組成は試験溶液の pH, CaO/SiO₂ モル比, 温度によって異なることが報告されている^{1)~5)}. とくに CaO/SiO₂ モル比の影響は古くから注目され, 詳しい研究が行われてきた. Greenberg と Chang は 25°C の CaO-SiO₂-H₂O 反応系では, CaO/SiO₂ モル比の異なる四つの領域, すなわち, 0.14 以下, 0.14~1.00, 1.00~1.75, 1.75 以上でそれぞれ異なる最終生成物が得られることを報告している⁵⁾. また, この反応系では, CaO の溶出速度が反応生成物の種類と生成速度に大きく影響することも明らかにされている⁶⁾. これらのことは, CaO の溶解によって Ca²⁺ を供給する速度を支配し, CaO の溶解は溶液 pH でモニターできる. また, 溶出 Ca²⁺ が SiO₂ と反応する過程は Ca(OH)₂ が消費されると考えると, この反応過程も溶液 pH でモニターできる. 更に溶液 pH は反応生成物の種類や形状にも関係すると考えられる. このような観点か

ら, CaO を Ca(OH)₂ に変え, 出発溶液には固体の Ca(OH)₂ が存在しないようにして実験系を単純化し, Ca²⁺ と SiO₂ 粉末との反応を電位差滴定で追跡し, 反応生成物の構造や形状の変化を調べた.

2. 実 験

2.1 試 料

アルコキシド法で作製された SiO₂ 粉末 (レアメタリック社製) を 200°C で 4 時間熱処理したものを出発試料とした. この出発試料は走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察で, 粒径約 0.5 μm の球状粒子であり, BET 法 (N₂) により 3.4 m²·g⁻¹ の比表面積を有した.

出発物質として用いた Ca(OH)₂ は反応生成物中への Ca(OH)₂ の析出をさけるために 0.005M とした. 0.005M Ca(OH)₂ は N₂ ガスを 30 分間バブリングした蒸留水に Ca(OH)₂ を溶解させて調製した. Ca²⁺ 濃度が 0.005M で, pH が異なる溶液を調製するために 1M HNO₃ を 0.005M Ca(OH)₂ に添加した. HNO₃ 溶液を用いたのは NO₃⁻ が固・液界面で特異吸着しにくく^{7,8)}, 反応への影響が少ないことにある.

0.005M Ca(OH)₂ に 2.5M Ca(NO₃)₂ を添加して Ca²⁺ 濃度を高くした溶液, 及び 0.005M Ca(OH)₂ を蒸留水で希釈して Ca(OH)₂ 濃度を低くした溶液も用いた.

2.2 バッチ反応

0.005M Ca(OH)₂ 200 ml をフッ素系ゴム栓付きポリエチレン容器に入れ, pH 調整用 1M HNO₃ の所定量を添加した後, SiO₂ 粉末 0.2 g を添加した. また同時に参照実験のため, 同じ HNO₃ 添加量で SiO₂ 粉末を添加しない溶液も準備した. 容器を密栓後, 75°C の恒温槽で放置し, 時折試験溶液を振とうさせて 30 時間, 1 週間反応を行った. 反応時間を 2 週間とする場合についても同様の実験を行ったが, 溶液の pH は 1 週間反応させた場合とほとんど変わらなかったため, 本実験では最長反応時間を 1 週間とした.

2.3 電位差滴定

反応後, 上澄液の pH をガラス電極付き pH メータで測定した. この上澄液の pH を縦軸にとり, 横軸に試験溶液の pH 調整のために添加した 1M HNO₃ の量をとって図示し, 一種の電位差滴定曲線を作成した. SiO₂ 粉末を添加しない場合の滴定曲線も併せて図示した. これをブランク

曲線と呼ぶことにする。なお、 SiO_2 粉末を添加しない場合溶液の pH は 75°C , 1 週間放置しても変化はなかった。

2.4 定量分析

反応した Ca^{2+} の量を調べるために、2.2 節に述べた方法で反応させたサスペンションを濾過し、濾液中の Ca^{2+} 濃度をキレート滴定法⁹⁾により求めた。また試験溶液中の溶存ケイ酸の量をモリブデンブルー法により決定した¹⁰⁾。

2.5 粉末 X 線回折測定と電子顕微鏡観察

サスペンションの濾過で得た固形物は、乾燥中に空気中の CO_2 との反応によって炭酸塩が生成するのを避けるため、 50°C で 4 時間真空中で乾燥を行い、その後粉末 X 線回折法 (XRD) で反応生成物の同定を行い、また、SEM で固形物の形状変化を観察した。

3. 結果と考察

3.1 電位差滴定曲線

Ca/Si モル比を 0.3 にし、30 時間反応させた場合の電位差滴定曲線を図 1 に示す。 HNO_3 の添加量に伴い溶液中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の濃度は低下し、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ の濃度が増加する。ブランク曲線では HNO_3 の添加により溶液初期 pH は徐々に低下し、等量点が近付くと大きく変化した。これに対して、 SiO_2 粉末を添加した試験液について得られた滴定曲線は 1M HNO_3 添加量 1.2 ml 付近までは曲線は平坦であった。図 1 に示した SiO_2 粉末を添加した溶液での滴定曲線を、平坦な部分と平坦でない部分に分け、後者は更にブランク曲線との関係で図 1 に示すように二つの部分に分けた。すなわち、領域 I, II, III の三つに分けた。

領域 I では SiO_2 粉末が存在する溶液での滴定曲線とブランク曲線がほぼ一致した。領域 II では HNO_3 の添加量が同じ点で SiO_2 粉末が存在する場合としない場合で溶液 pH に差が見られ、 Ca^{2+} と SiO_2 粉末の間で化学反応が進行したことが分かり、反応の度合は HNO_3 添加量に伴い減少した。領域 III では pH 9.2 位に平坦部がある滴定曲線であり、ブランク曲線との比較から Ca^{2+} と SiO_2 粉末が反応したと考えられる。また、平坦性の良さから反応

生成物が同じであるとも考えられる¹¹⁾。領域 II と III では溶液と SiO_2 粉末を接して 30 時間後、1 週間後の滴定曲線に差が認められ、反応時間とともに pH は低くなり、化学反応がゆっくりと進行したことが分かった。

ここで、三つの領域での溶液 pH 変化について考えてみる。領域 I, II の pH 変化挙動は SiO_2 粉末表面の H^+ の吸着、脱離で解釈でき¹²⁾、領域 III でのそれは反応時間に伴い溶液 pH が低下し、反応後の pH が出発溶液の pH に依存せず一定になっていることから、この領域では Ca^{2+} と SiO_2 粉末間での反応が進行しているものと解釈できる。反応時間 30 時間、1 週間、2 週間で反応させて、滴定曲線の経時変化を調べた。領域 III では反応時間に関係なく、滴定曲線に平坦性があり、図 1 の曲線に似ていたが、平坦部の pH は 30 時間で 9.2, 1 週間と 2 週間で 8.8 と経時変化を示した。領域 II でも経時変化が認められたが、平坦性はなかった。このような平坦部の pH の経時変化は反応進行の程度を示していると考え、領域 III で得られた生成物の構造を X 線回折で調べた。併せて領域 II, I での反応生成物の構造も調べた。

3.2 粉末 X 線回折測定

図 1 の電位差滴定曲線上の①～⑥の条件下で 30 時間反応させた反応生成物と出発 SiO_2 粉末の X 線回折図形を図 2 に示す。出発 SiO_2 粉末の X 線回折図形には 2θ で 22° 付近にブロードなピークが現れたので、アモルファス状態であることを示唆した。領域 I にある①と領域 II にある②と③の条件で反応させた SiO_2 粉末の X 線回折図形は出発 SiO_2 粉末のものと大差がなく、新しいピークが認められなかった。領域 III にある④, ⑤, ⑥での反応生成物の X 線回折図形には 2θ で 29° 付近に回折線が現れ、回折強度は 1N HNO_3 の添加量が少ない方が、即ち $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 濃度が高い方が強かった。反応生成物は低結晶性の C-S-H に帰属できる。30 時間の反応生成物と 1 週間及び 2 週間の反応生成物の X 線回折図形に差異が認められなかった。3.1 節で述べたように領域 III では反応時間で平坦部の pH が徐々に低下したが、X 線回折では経時変化に関係なく、同じ生成物であることが判明した。

3.3 SEM 観察

出発 SiO_2 粉末、30 時間反応させた SiO_2 粉末及び生成

Fig. 1. Titration curves for 200 ml of a solution containing $5 \times 10^{-3}\text{M}$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and 1M HNO_3 without (○) and with (●) of 0.2 g of SiO_2 powder aged at 75°C for 30h. Numbers in this figure (①–⑥) show the points where the amount of added HNO_3 were 2.2, 1.8, 1.35, 1.2, 0.6, 0 ml, respectively.

Fig. 2. XRD patterns of SiO_2 powder before and after being aged in 200 ml of a solution containing $5 \times 10^{-3}\text{M}$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and 1M HNO_3 at 75°C for 30h.

物の SEM 写真を図 3 (a) に示す。出発 SiO₂ 粉末は球状の粒子である。図 1 の電位差滴定曲線上の①と③の条件下で 30 時間反応させた SiO₂ 粉末は出発 SiO₂ 粉末の形状と変わらず、球状の粒子が観察された。④の条件下で反応させた SiO₂ 粉末は球状の粒子であるが、出発 SiO₂ 粉末の形状と比べると、個々の粒子の間の境界が不明瞭である。このことは SiO₂ 粉末粒子の表面に反応層が形成されたことを示唆している。領域Ⅲの⑤、⑥の条件下で得られた生成物は繊維状であったが、反応時間をそれぞれ 1 週間にした場合には図 3 (b) の SEM 写真の⑧と⑨に示すように箔状の生成物が観察された。反応時間を 1 週間から 2 週間に変えても SEM 写真で変化は認められなかった。図 1 の反応時間が 30 時間後の平たん部の pH (約 9.2) と 1 週間後の平たん部の pH (約 8.8) は異なったが、それは繊維状の結晶と箔状の結晶の違いを反映したと考えられる。X 線回折ならびに SEM 観察の結果から、領域Ⅲでは C-

S-H が生成し、領域Ⅰ、Ⅱでは C-S-H の生成反応は進行しないことが明らかとなった。

3.4 試験溶液中の Ca²⁺、ケイ素の濃度変化

領域Ⅰ、Ⅱ、Ⅲでの反応性の違いを試験溶液中に含まれる Ca²⁺、ケイ素の濃度変化からも調べてみた。30 時間反応させた後の試験溶液中の Ca²⁺ 濃度を求め、初期濃度との差から反応した Ca²⁺ の量を求め、図 4 に示す。領域Ⅰ (試験溶液の pH は 3.5 以下) では、反応の前後で試験溶液中の Ca²⁺ の濃度の変化は見られなかった。すなわち、SiO₂ と反応した Ca²⁺ の量がゼロであった。領域Ⅱでは SiO₂ と反応した Ca²⁺ の量は Ca(OH)₂ 濃度の減少に伴い (HNO₃ の添加量の増大) 徐々に減少した。領域Ⅲでは、SiO₂ と反応した Ca²⁺ の量は Ca(OH)₂ 濃度の減少に伴い (HNO₃ の添加量の増大) 直線的に減少した。

次に 30 時間反応させた場合の試験溶液中の SiO₂ 溶存量を図 5 に示す。SiO₂ 溶存量は領域Ⅰと領域Ⅱでは、使用

Fig. 3. (a) SEM micrographs of SiO₂ powder before and after being aged in 200 ml of a solution containing 5×10^{-3} M Ca(OH)₂ and 1 M HNO₃ (2.2, 1.35, 1.2, 0.6, 0 ml) at 75°C for 30h.

Fig. 3. (b) SEM micrographs of SiO₂ powder after being aged in 200 ml of a solution containing 5×10^{-3} M Ca(OH)₂ and 1 M HNO₃ (1.2, 0.6, 0 ml) at 75°C for 1 week.

Fig. 4. Change in amount of reacted Ca^{2+} ion for 200 ml of a solution containing $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and 1 M HNO_3 in the presence of 0.2 g of SiO_2 powder aged at 75°C for 30h.

Fig. 5. Change in amount of dissolved Si for 200 ml of a solution containing $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and 1 M HNO_3 in the presence of 0.2 g of SiO_2 powder aged at 75°C for 30h.

した SiO_2 粉末を KOH で溶液 pH を 10 位までにしたときの KNO_3 溶液中での溶解量にはほぼ等しいので、溶液に溶解したと見なせる。使用した SiO_2 粉末を KOH で溶液 pH を 10 以上に調整した KNO_3 溶液と接したときの溶解量は KOH 濃度の増加に従い直線的に増加したので、領域 III の溶液の初期 pH 域 (10.6~10.1) では SiO_2 溶存量は多いはずだが、C-S-H の生成で溶存量が減少したと考えられるし、更に未反応 SiO_2 粉末を C-S-H が覆い、 SiO_2 の溶解が妨げられたとも考えられる。

3.5 Ca/Si モル比を変化させた実験

上述の反応系は 0.005 M $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 200 ml - SiO_2 0.2 g (Ca/Si モル比=0.3) であった。Ca/Si モル比が反応性にどのように影響するかを調べる目的で、表 1 に示したように Ca^{2+} や SiO_2 粉末の量を変化させた。

表 1 に試験溶液中の Ca^{2+} 濃度、 SiO_2 粉末の添加量、Ca/Si モル比を示した。実験したすべての反応系において得られた電位差滴定曲線には基本的に図 1 の滴定曲線と同じで、平坦性の良い領域 III と平坦性の悪い領域 I、II が存在した。領域 III では反応生成物の X 線回折図形と SEM 観察より C-S-H の生成を確認し、また反応生成物の X 線回折図形には 2θ で 29° 付近の回折線の強度は 1 N HNO_3 の添加量が少ない方が、即ち $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 濃度が高い方が強かった。また No. 3, 5, 6 について溶液中の Ca^{2+} 反応量と SiO_2 の溶存量を分析した。 Ca^{2+} 反応量は 1 N HNO_3 の添加量の増大に伴い試験溶液中の Ca^{2+} の反応量

Table 1. Composition of Reaction Mixtures

No.	Ca^{2+} conc.*		SiO_2 **	Ca/Si mole ratio
	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (M)	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (M)		
1	0.003	0	0.12	0.03
2	0.005	0	2	0.03
3	0.005	0	1	0.06
4	0.005	0	0.2	0.3
5	0.01	0.005	2	0.06
6	0.01	0.005	0.4	0.3
7	0.01	0.005	0.12	1
8	0.03	0.025	0.3	1.2

*solution volume is 200 ml

**the amount of SiO_2 added in solution

は領域 III では急激に増加し、領域 II では緩やかに増加し領域 I では変化しなく、図 4 と同様な傾向を得た。 Ca^{2+} と SiO_2 粉末との反応挙動は滴定曲線上の pH 変化に現れることが分かった。

4. 結 論

75°C での $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - SiO_2 粉末系の反応後の試験溶液の pH 変化から電位差滴定曲線を三つの領域に分けることができた。この三領域では Ca^{2+} と SiO_2 粉末との反応性は以下に述べるような挙動を示した。

(1) 領域 I では、反応前後の試験溶液の pH 変化及び試験溶液中の Ca^{2+} 濃度の変化は見られず、 Ca^{2+} と SiO_2 粉末とは反応を起こさないことが分かった。

(2) 領域 II では反応前後の試験溶液の pH 変化及び試験溶液中の Ca^{2+} 濃度の変化は試験溶液中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 濃度の増加により緩やかに増加し、 Ca^{2+} と SiO_2 粉末との間に反応が生じたことが分かった。しかし、低結晶性の C-S-H の生成反応を起こさなかった。

(3) 領域 III では反応前後の SiO_2 粉末と反応した Ca^{2+} の量が試験溶液中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 濃度の増加により直線的に増加した。また、この pH 域では低結晶性の C-S-H が生成し、反応後の pH は出発溶液の pH によらず一定となり、滴定曲線上に pH 平坦部が現れた。

文 献

- 1) P. S. Roller and G. Ervin, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 461-71 (1940).
- 2) 赤羽政亮, 黒沢 章, 工業化学雑誌, **61**, 303-07 (1958).
- 3) D. S. Snell, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 292-95 (1975).
- 4) S. A. Greenberg, T. G. Chang and E. Anderson, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1151-57 (1960).
- 5) S. A. Greenberg and T. G. Chang, *J. Phys. Chem.*, **69**, 182-88 (1965).
- 6) 近藤連一, 李 卿 喜, 大門正機, 窯協, **84**, 573-78 (1976).
- 7) F. J. Hingston, R. J. Atkinson, A. M. Posner and J. P. Quirk, *Nature*, **215**, 1459-61 (1967).
- 8) T. Takamura and K. Takamura, *J. Electroanal. Chem.*, **39**, 478-83 (1972).
- 9) 上野景平, “キレート滴定法”, 南江堂 (1989) pp. 124-27.
- 10) D. F. Boltz and M. G. Mellon, *Anal. Chem.*, **19**, 873-77 (1947).
- 11) 武田真一, 米本善則, 田里伊佐雄, 第45回コロイドおよび界面化学討論会講演要旨集 (1992) pp. 432-33.
- 12) T. H. F. Tadros and J. Lyklema, *J. Electroanal. Chem.*, **17**, 267-73 (1968).