蒸気吸着と湿潤熱によるペンタノールで表面処理 されたシリカゲルの表面特性の検討*

宇津木 弘** 西村 成興***

Studies on the Surface Properties of the Surface-Treated Silica Gels by the
n-Pentanol through the Adsorption of Various Kinds of Vapours
and the Heat of Immersion

by

Hiroshi UTSUGI and Shigeoki NISHIMURA

(Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

The surface properties of silica gels treated with n-pentanol were investigated by the adsorption of argon at 77°K, water vapour at 288°K and n-heptane at 273°K and by the heat of immersion of water and n-heptane at 298°K on the samples having various numbers of surface groups. The following results were confirmed: (1) For the silica gel samples which were untreated or had a small number of surface groups, the shape of isotherms of water vapour adsorption was the type II in BET classification, whereas it was the type I for the samples with a large number of surface groups. (2) The shape of isotherms of n-heptane adsorption was the type II for both the untreated and surface-treated samples. The existence of many capillary pores less than 20 Å in diameter was suggested, since the volume of pores larger than 20 Å in diameter appeared to be exactly the same for both the untreated and surface-treated silica gels. (3) The surface areas obtained from the absorption of argon, water and n-heptane showed a linear dependence on the number of surface groups. From their slopes, it was concluded that each of the surface groups covered 1.5 unreacted silanol and these surface groups would presumably be distributed on the surface of silica gels uniformly. (4) The heat of immersion of water showed a linear relation with the monolayer adsorption value obtained from water vapour adsorption. (Received Mar. 28, 1973)

1 緒 論

通常表面特性が親水性である金属酸化物をアルコールとオートクレーブ中、高温高圧下で反応させ、排気すると、表面特性のみが親水性から親油性へと変化する¹⁾。この表面処理はアルコールのみではなく、アルコールのn-ヘキサン溶液を用いても可能であり、アルコール濃度を種々に変えて処理することにより付着基数の異なる試料が調整できる。炭素鎖の異なるアルコールで処理された試料へのアルゴン、水、n-ヘプタンの等温吸着平衡を測定、検討した結果、処理試料の表面は親水性、親油性表面から成りその割合は処理程度に応じることが認められた。これら処理試料の表面特性を検討するために、付着基数が種々異なるように

処理されたシリカゲルへのアルゴン、水蒸気、n-ヘプタンの等温吸着平衡ならびに水、n-ヘプタンの湿潤熱を測定し、二、三の結果を得たので報告する。

2 実験方法

測定試料は市販クロマト用シリカゲル SK2, n-ペンタノールとこれの種々な濃度のn-ヘキサン溶液で処理した HASK2, ASK21, 22, 23, 24, 25, 26 である。シリカゲルの表面処理は既報に報告した方法に従った。すなわちアルコールのみのものはアルコールの臨界点付近、n-ヘキサン溶液のものはn-ヘキサンの臨界点付近で反応し、未反応液を排気することによりなされた。等温吸着平衡は既報に報告した石英バランスにより吸着量を、水銀柱差圧力計により平衡圧を求める静置重量法で求められた。水および有機蒸気吸着にはグリースの影響をさけるため水銀シール、水銀カットを用いた。測定温度はアルゴンで 77°K、水蒸

* 原稿受理 昭和48年3月28日

** 正会員 東北大学工学部 仙台市荒巻字青葉

*** 東北大学工学部 仙台市荒巻字青葉

気で 288°K, n-ヘプタンで 273°K である。吸着平衡測定前の賦活は未処理のもので 250°C, 処理試料で 130°C で行ない, 10^{-5} Torr. まで真空排気した。湿潤熱測定は応用電気研究所 KK 製の双子型微量熱量計を用いた。測定温度は 25°C である。

3 実験結果

77°K アルゴン吸着等温線を Fig. 1 に, 288°K 水蒸気吸着等温線を Fig. 2 に, 273°K n-ヘプタン吸着等温線を Fig. 3 に示した。付着基を使用したアルコールのアルコキシ基として元素分析の炭素含量に着目して求められた単位重量当たりの付着基数を Table I に示した。またアルゴン, 水蒸気, n-ヘプタン吸着等

○, SK2, ●, ASK21, ○, ASK22, ●, ASK23; ○, ASK24; ●, ASK25; △, ASK26; ▲, HASK2.

Fig. 1. The adsorption isotherms of argon at 77°K on the native, or surface-treated silica gels.

Fig. 2. The adsorption isotherms of water vapour at 288°K on the native or surface-treated silica gels.

温線を BET 式に適用して求められた単分子吸着量を用い, アルゴン, 水, ヘプタンの分子断面積を $14 \text{ \AA}^2$, $10.5 \text{ \AA}^2$, $43 \text{ \AA}^2$ として計算された表面積を Table I に併示した。付着基数に対するアルゴン, 水蒸気, n-ヘプタン表面積の関係は Fig. 4 に示された。水蒸気表面積, n-ヘプタン表面積を用いて算出した水, n-ヘプタンへの湿潤熱を Table I に併示した。

4 実験結果の検討

4.1 等温吸着平衡

Fig. 1 に示されるように未処理シリカゲル SK2 へのアルゴン吸着等温線は BET I 型であるが, 単分子層完成後も吸着量が漸増する点で Langmuir 型とは異なりむしろ Hüttig 型に近い形となっている。処理試料は吸着量が全比圧範囲で減少しているが, 等温線の形自体には変化がみられない。水蒸気吸着等温線は未処理シリカゲル SK2, および Table I から付着基数の少ない処理程度の低い ASK21 では Fig. 2 に示されるように BET II 型となっているが, 処理程度の高いものではすべて BET I 型となり, 吸着量の立ち上がりを示さない。前報³⁾に指摘したように炭素鎖の短いメタノール, エタノール処理のものでは吸着等温線の立ち上がりがみられ, 分散嗜好性もより長鎖アルコールの場合に比し親水的であることから吸着等温線のこの傾向は表面特性の親水, 疎水性の判定に有効と考えられる。n-ヘプタン吸着等温線は, Fig. 3(1) に示されるように未処理, 処理ともに高比圧部での立ち上がりを示す BET II 型である。この吸着等温線を $(a-a_m)$ (a_m は BET 単分子層吸着量) でプロットしなおすと Fig. 3(2) のように比圧 0.2 以上で吸着量はすべての試料につきほぼ一致する。しかし未処理シリカゲル SK2 はほぼ 60 mg/g 程度大きい, これを差し引くと処理試料のそれに全比圧範囲につきほぼ一致する。処理アルコールと吸着質がほぼ同じ大きさであることから, この吸着量の差は吸着質が 4 分子程度ならべる

Fig. 3. (1) The adsorption isotherms of n-heptane at 273°K on the native, or surface-treated silica gels.

Fig. 3. (2) Adsorbed amount diminished by BET monolayer value of n-heptane against the relative pressure.

Table I. The number of a surface group from elemental analysis and surface areas of the native, or surface-treated silica gels obtained from adsorption isotherms of the various kinds of vapours and heat of immersion of water and n-heptane on the respective adsorbents.

Sample	Number of surface group $N_R \times 10^{-21}$ (g^{-1})	Surface area			Heat of immersion	
		Σ^{Ar} (m^2/g)	Σ^{H_2O} (m^2/g)	Σ^{hep} (m^2/g)	$\Delta H_i^{H_2O}$ (erg/cm^2)	ΔH_i^{hep} (erg/cm^2)
SK2		567	564	437	197	93
ASK21	0.96	351	220	269	351	206
ASK22	1.14	306	168	191	210	211
ASK23	1.23	267	101	184	414	222
ASK24	1.30	248	173	162	265	271
ASK25	1.14	226	133	159	316	187
ASK26	0.99	326	144	199	301	136
HASK2	1.22	248	76	167	268	171

ような細孔 (径にして $20 \text{ \AA}$) が表面に多数存在 すると考えられる。

4・2 表面積

Fig. 4 に示されるようにアルゴン, 水蒸気, n-ヘプタン表面積と, 付着基は処理アルコールのアルコキシ基であるとし元素分析から求められた単位重量当たりの付着基数との間には直線関係が成立し, アルゴン, n-ヘプタンの傾斜は同一と認められる. シリカゲルの単位重量当たりの全シラノール数 N_{OH} は次式で示される.

$$N_{OH} = N_R + N_{OH}^c + N_{OH}^n + N_{OH}^N \quad (1)$$

Fig. 4. Surface areas obtained from argon, water and n-heptane vapour adsorption against the numbers of surface group.

ここに N_R : 処理によりアルコール結合したシラノール数 (元素分析からの付着基数に対応) N_{OH}^c : 付着基により覆われるシラノール数 N_{OH}^n : 未反応のシラノールであるが n-ヘプタンの吸着が可能なもの数 N_{OH}^N : 未反応のシラノールで n-ヘプタンの吸着が不可能なもの数 (ただし分子径の小さな吸着質, 水とかアルゴンでは吸着点となりうる.) である. 処理試料においては以上のように親水性, 親油性の表面が存在することになるので, これらの表面に対する吸着質 (アルゴン, 水, ヘプタン) の吸着現象として次の 3 点を考慮する. (1) アルゴンは稀ガスであり分子径も小さく, 親水性, 親油性いずれの表面に対しても妥当な表面積を与えるから全シラノール数に対応する. (2) BET 単分子層形成時において, 水は親水性表面上にのみ吸着し, 付着基上には吸着しない. (3) n-ヘプタンは無極性分子であるから親水性, 親油性いずれの表面上にも吸着可能であるが, 分子径が大きいので N_{OH}^N のシラノールは吸着点とはなりえない. この観点からシラノールの分子断面積を σ_{OH} とすれば, 未処理, 処理シリカゲルのアルゴン, 水蒸気, n-ヘプタン表面積はそれぞれ次式で示される.

$$\Sigma_{SK}^{Ar} = N_{OH} \sigma_{OH} = \Sigma_{SK}^{H_2O} \\ = (N_R + N_{OH}^c + N_{OH}^n + N_{OH}^N) \sigma_{OH} \quad (2)$$

$$\Sigma_{SK}^{hep} = (N_R + N_{OH}^c + N_{OH}^n) \sigma_{OH} \quad (3)$$

$$\Sigma_{HRSK}^{Ar} = (N_R + N_{OH}^n + N_{OH}^N) \sigma_{OH} \quad (4)$$

$$\Sigma_{HRSK}^{H_2O} = (N_{OH}^n + N_{OH}^N) \sigma_{OH} \quad (5)$$

$$\Sigma_{HRSK}^{hep} = (N_R + N_{OH}^n) \sigma_{OH} \quad (6)$$

ここに Σ は表面積を示す. 上ツキの記号は吸着質を示し, また下ツキの記号はシリカゲルを示し, SK は未

処理シリカゲルを, HRSK は処理シリカゲルを示す.
(2)と(4)式, (2)と(5)式, (3)と(6)式とから Fig. 4 に対応可能な形に式を変形すると次式のようになる.

$$\sum \text{HRSK}^{\text{Ar}} = \sum \text{SK}^{\text{Ar}} - (N_{\text{OH}}^{\text{e}}/N_{\text{R}})\sigma_{\text{OH}}N_{\text{R}} \quad (7)$$

$$\sum \text{HRSK}^{\text{H}_2\text{O}} = \sum \text{SK}^{\text{H}_2\text{O}} - (1 + N_{\text{OH}}^{\text{e}}/N_{\text{R}})\sigma_{\text{OH}}N_{\text{R}} \quad (8)$$

$$\sum \text{HRSK}^{\text{hep}} = \sum \text{SK}^{\text{hep}} - (N_{\text{OH}}^{\text{e}}/N_{\text{R}})\sigma_{\text{OH}}N_{\text{R}} \quad (9)$$

(7)(8)(9)式で $(N_{\text{OH}}^{\text{e}}/N_{\text{R}})$ が N_{R} に無関係な定数ならば N_{R} に対する $\sum \text{HRSK}$ は直線となる. また(7)(9)式からアルゴンと n-ヘプタン表面積は同一の傾斜 $(N_{\text{OH}}^{\text{e}}/N_{\text{R}})\sigma_{\text{OH}}$ を持つこととなる. Fig. 4 の結果はこれらの関係をほぼ満足していると認められる. Fig. 4 に示されるアルゴンと n-ヘプタン表面積に示される直線の傾斜は, $(N_{\text{OH}}^{\text{e}}/N_{\text{R}})\sigma_{\text{OH}} = 2.4 \times 10^{-19}$ であり, 水蒸気表面積の直線の傾斜は $(1 + N_{\text{OH}}^{\text{e}}/N_{\text{R}})\sigma_{\text{OH}} = 3.9 \times 10^{-19}$ となるから $\sigma_{\text{OH}} = 15 \text{ \AA}^2$ となる. この値は通常シラノールの分子断面積として幾何学的に求められている $\sigma_{\text{OH}} = 20 \text{ \AA}^2$ より幾分小さいがほぼ妥当な値であると認められる. このように $(N_{\text{OH}}^{\text{e}}/N_{\text{R}})$ の値が N_{R} に無関係な定数となっているのは, 付着基によって覆われてしまうシラノールがシリカゲル表面に均一に分布していることによると考えられる. 実験から求められたシラノールの断面積 $\sigma_{\text{OH}} = 15 \text{ \AA}^2$ を用いて $(N_{\text{OH}}^{\text{e}}/N_{\text{R}})$ を求めると, $(N_{\text{OH}}^{\text{e}}/N_{\text{R}}) = 1.5$ となり, 付着基一個で未反応シラノール 1.5 個を覆っているものと考えられる. (2)と(3)式, (4)と(6)式から N_{OH}^{N} を求めると,

$$\sum \text{SK}^{\text{Ar}} - \sum \text{SK}^{\text{hep}} = \sum \text{HRSK}^{\text{Ar}} - \sum \text{HRSK}^{\text{hep}} = N_{\text{OH}}^{\text{N}}\sigma_{\text{OH}} \quad (10)$$

となる. Fig. 5 に $\sum \text{HRSK}^{\text{Ar}}$ 対 $\sum \text{HRSK}^{\text{hep}}$ のプロットをとると, 未処理も含めて 45° の直線となる. したがって N_{OH}^{N} なるシラノールは処理により変化せず, 最初からヘプタンの吸着が不可能なミクロ孔中に存在するものと考えられ, その数は $\sigma_{\text{OH}} = 15 \text{ \AA}^2$ とすると $N_{\text{OH}}^{\text{N}} = 0.67 \times 10^{21} \text{ g}^{-1}$ となる. 上述したように三種類

Fig. 5. Surface area obtained from argon against surface area obtained n-heptane adsorption.

の吸着質による表面積から処理試料の表面は親水性; 親水性表面から成り, 付着基に覆われて, アルコールとは反応できないシラノールのあることが確かめられた. このことから付着基数とか吸着量を表わすのに未処理シリカゲルの表面積で割り単位面積当たりで表示することにはなお疑問の余地がある.

4・3 湿潤熱

表面処理シリカゲルへの湿潤熱は, 表面に対する湿潤液の濡れにより発生する熱であるから, その湿潤液蒸気による表面積を用いて単位表面積当たりの湿潤熱を表わすべきであろう. 水に対するペンタノール処理シリカゲルへの単位重量当たりの湿潤熱 $\Delta H_{\text{H}}^{\text{HRSK}}$ を水蒸気表面積 $\sum \text{HRSK}^{\text{H}_2\text{O}}$ に対しプロットすると Fig. 6

Fig. 6. Heat of immersion in water against monolayer values of water adsorption.

のように原点を通る直線となる. この傾斜から単位面積当たりの湿潤熱は 321 erg/cm^2 となり, 粉末シリカの⁵⁾水に対する湿潤熱に近い値を示す. これは既報に^{3,6)}示した種々な長さ炭素鎖の付着基を持つシリカゲルへの水に対する湿潤熱で示した傾向とも一致する. したがってこのことは疎水性シリカゲルへの水の吸着は, 付着基で覆われていない未反応シラノールで形成された親水性表面のみが関与するとして前項の結論を支持するものであろう.

(昭和47年10月2日 第10回粉体に関する討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 宇津木弘, 渡辺昭輝, 伊藤晃逸, 西村成興, 日化, **91**, 431 (1970).
- 2) 宇津木弘, 西村成興, 加野哲郎, 日化, 1557 (1972); 材料, **21**, 528 (1972).
- 3) 宇津木弘, 西村成興, 島崎光雄, 日化, 2007 (1972); 宇津木弘, 西村成興, 材料, **21**, 534 (1972).
- 4) Gregg, S.J., and K.S.W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", pps 78, 80, 91 (1967) Acad. Press, London
- 5) 宮田謙一, 大屋佳子, 日化, **87**, 1029 (1966).
- 6) 宇津木弘, 西村成興, 日化, **92**, 759 (1971); 材料, **20**, 737 (1971).