論文 シリカ多孔体の熱水溶解性に関する共存元素の影響*

山口 辰 男¹ 仲 井 俊 顕² 武 田 邦 彦³

Effect of Co-exist Elements in Porous Silica-gel on Solubility into Hot Water

by Tatsuo YAMAGUCHI¹, Toshiaki NAKAI¹ and Kunihiko TAKEDA¹

1. Shibaura Institute of Technology, Minato-ku, Tokyo 108-8568

The solubility of porous silica-gel into water is one of serious problems for application of porous silica-gel for catalyst and other sophisticated usage. In particular, the surface area is so large that active surface of silica-gel quickly reacts with water and the basic structure destroys by dissolving silica and oxygen which compose the porous materials. However, the quantitative studies of solubility in hot water as well as cold water have been seldom found in this field because the dissolution phenomena is very complicated. In the first place, the method to measure the solubility in hot water was designed in this study and the condition, at 180 °C, 1hr. was fixed to evaluate the solubility. The effect of co-exist elements on the solubility into hot water has been widely surveyed. There are three groups where the solubility changes were observed and the several elements which were considered to react with silica showed the excellent results to reduce the solubility. Aluminum is one of the best co-exist element. Al-modified silica-gel had small solubility although the surface area of porous silica-gel did not decrease. NMR measurements showed that the surface chemical structure of aluminum replaced silica-gel changed and especially OH moiety decreased remarkably.

KEY WORDS : Silica-gel, Porous, Solubility, Diffusion Constant, Aluminum, Surface Reaction

1. は じ め に

無機材料でその形態を制御された材料は半導体、電子材料、磁性材料、高温材料などファインセラミックスの分野などに有効に展開し、その優れた性質が利用されている。それらの材料そのものは伝統的に長く使用されていたものも多いが、新たに化学的および物理的に制御され、機能が付与されることによって応用範囲が拡大したものが多くある。本論文にて報告するシリカゲルも、乾燥剤などとして広く使用されてきたが、化学的に安定であることから材料設計を進めることにより触媒担体、液体クロマト用充填剤、樹脂充填材など幅広く応用されてきた。特に最近、低い誘電率と絶縁性能などの点から、多孔質シリカゲルは次世代半導体の層間絶縁材料としても注目されている。しかし、もとよりそれらの用途は様々な材料の性質を要求し、多孔質シリカゲルにも目的や用途によっては、シリカゲル本来の特性では不十分な場合がある。シリカゲルの改質研究は膨大であるが、たとえば著者らの研究領域では孔の径を任意に調整し、目的に合一した物理的空間を作る技術¹⁾²⁾、可能な限り均一な粒径を持つシリカゲル^{3)~6)}、多孔質表面を修飾して官能基をつけたり、親油性にしたりすることが研究されている。また多孔質シリカゲルは大きな表面積を有し、表面に OH 基などの活性な化学基を有している。それゆえに触媒などの反応性を求める材料に好適であるが、一方では表面が活性

であることが早期の劣化を招いたり、水などに溶解しやすいなどの欠点を有する。本研究では多孔性シリカゲルの水への溶解度、すなわち一般に「耐水性」と呼ばれる性能について検討を加えたものである。

シリカゲルは一般的には耐水性材料として位置づけられているが、水に対する溶解性は化学的構造が同じで結晶性の材料である石英⁷⁾ですら高温においても水に溶解性を示すこと、シリカゲル⁸⁾やケイ酸⁹⁾はさらに高い溶解性を有することが報告されている。本研究では、シリカゲルの水への溶解性の測定方法と拡散係数などの基本的な物理数を確認したのち、新たに定めた測定方法に基づいて、シリカゲルの持つ構造的因子である細孔構造、表面積などと水への溶解性を調べ、さらにシリカゲル表面へ元素を拡散させて置換し、溶解度の変化と表面構造について調べ、興味ある結果が得られたので報告する。

2. 実 験

2・1 シリカの合成

2・1・1 シリカ粒子の合成 シリカ原料には口産化学社製のシリカゾル (スノーテックス 30) を用い、Si に対し 1/10 モル比の種々の金属塩を加え、固形分濃度が 30 wt % となるようにスラリー濃度を調製した。粒子の造粒はスプレードライヤを用いた。造粒操作は、混合溶液をポンプでスリット式アトマイザに送液し、アトマイザの回転数を 12,000 rpm に設定し噴霧造粒した。噴霧粒子の乾燥は、出口ガス温度が 110 °C になるように加熱乾燥空気を供給して行った。得られた粒子は、空気雰囲気下で室温から 300 °C まで 2 時間で昇温、300 °C で 1 時間保持後、300 から 600 °C まで 2 時間かけて昇温し 600 °C で 1 時間焼成して合成した。

* 1999 年 5 月 14 日受付 8 月 4 日受理

1. 芝浦工業大学大学院生 博士課程 地域環境システム専攻

2. 芝浦工業大学大学院生 修士課程 材料工学専攻

3. 正会員 上博 芝浦工業大学教授 材料工学科

(著者連絡先) FAX 03-5476-3161 (芝浦工大・武田研)

キーワード: シリカゲル, 多孔質, 溶解度, 拡散係数, アルミニウム, 表面反応

シリカに添加する元素を21種類選択し調製した。添加元素は硝酸塩、塩化物として調製され、Mo、Hgについては、それぞれアンモニウム塩、酢酸塩で調製された。V、P、Al、Na、Pb、Zr、Pd、Cu、Se、Ni、Bi、Fe、Zn、Co、Caは硝酸塩でTi、Mnは塩化物として調製された。なお、MoとVはシリカとの元素比が10/0.5、それ以外の元素は10/1とした。

シリカアルミナ粒子は以下に示す方法で合成した。シリカ原料は前記したシリカゾル、Al原料は関西触媒化学の硝酸アルミニウム水溶液を用いてSi/Al = 10/1の元素比とし固形分濃度が約26%のスラリーを調製した。噴霧乾燥はスリット式アトマイザを用い前記した粒子の造粒と同様の条件で行った。本実験には触媒担体用に開発された表面積等の物性値の異なる3種類の富士シリシア社のシリカゲル(Cariact)を比較試料として用いた。その物性をTable 1に示した。

2・1・2 シリカゲルの水および水含有溶液への溶解性実験

水および水を含む溶液として水/メタノール溶液(H₂O/MeOH = 5/95 wt比)を選び、溶液100 mlと試料15 gを1 lテフロンビーカーに加え、テフロン製攪拌羽根(直径80 mm)を備えた攪拌機で攪拌した。攪拌強度は翼先端速度が20~100 cm・s⁻¹となるように回転数を制御し、攪拌羽根の先端速度で示した。溶解反応の温度は50℃、攪拌時間90分で行った。反応終了後、平衡液を採取して溶解Si濃度を原子吸光分光分析装置で分析求めた。

再現性良く、短時間に溶解度を調べる方法として、180℃の温度におけるSiの溶解度測定方法を検討した。標準試料として20 mlの蒸留水を入れたマイクロポンペに0.2 gのシリカゲルを入れ180℃、1時間加熱する。冷却後、Si濃度を原子吸光分析法で測定した。試料の微粉等の混入による影響を除き、また実験の精度を確認する目的で、液を入れ替え操作を繰り返した。繰り返しの操作は上澄みをデカンテーション、蒸留水で3回洗浄し20 mlの蒸留水を加えて再び180℃、1時間加熱した。冷却後Si濃度を原子吸光分析法で測定した。繰り返し回数はこの一連の操作を1回とした。

2・1・3 溶解実験に伴う分析 原子吸光分析は島津製作所製 AA-6400 F型原子吸光分光分析装置を用い、測定条件はSi吸収波長251.6 nm、燃焼ガスN₂O = 7.7 l/min、C₂H₂ = 7.7 l/minで行った。粒度分布はレーザ回折法Microtrac SRA 300を用いた。粒子形状の観察はキーエンス社製90万画素のCCDカメラのついたデジタルマイクロスコプVH-6300型、SEM観察には日立S-900を用い、加速電圧10 kVで行った。固体NMR測定装置はBRUKER社製(MSL 400 P)を用い、測定モード：CP/DD/MSA：(CDCYCL)、DD/MAS：シングルパルス法(HPDEC)、観測周波数：79.494 MHz (29 Si)、繰り返し時間：4 sec (CDCYCL)、60 sec (HPDEC)、90度パルス：5 μsec (1 H；CDCYCL)、4 μsec (29 Si；HPDEC)、CP時間：30 msec、化学シフト基準：タルク(−98.1 ppm)積算回数：200~1,200で行った。

Table 1 Characteristics of Silica-gel used as Control

Properties	unit	CARIACT-10	CARIACT-50	CARIACT-100
STD mesh size	mesh	5~10	5~10	5~10
Specific gravity	g/ml	0.4	0.4	0.4
Surface area	m ² /g	282	66	25
Pore volume	ml/g	1.05	1.05	1.05
Pore diameter	nm	10	50	100
Purity of SiO ₂	%	99.7	99.7	99.7

3. 結果および考察

3・1 溶解性の予備的実験結果

シリカ粒子の水への溶解性はシリカ粒子の表面特性を調べる上で重要なデータであり、多くの成書¹¹⁾、文献¹²⁾で調べられている。しかし、シリカ粒子が多孔性であることもあり、必ずしも合理的な溶解速度の測定方法が定まっていない。そこで溶解実験の前に予備的に溶解に及ぼす諸要因について実験を行った。まず、攪拌条件との関係を求めた。シリカゲル類似の構造を持つケイ酸塩ガラスの水への溶解速度はガラスと水和ガラスとの界面での加水分解反応に支配されると報告¹³⁾されている。そこで、水および5 wt %の水を含むメタノール溶液を用いて、市販シリカゲルの界面反応の影響を調べた。まず、Si溶解に及ぼす攪拌強度の影響を観察するために攪拌速度を変えてSiの溶解度を調べた。攪拌羽根の先端速度とSi溶解濃度の相関をFig. 1に示した。

Fig. 1から明らかなように、水および5 wt %水含有MeOH溶液とともに攪拌羽根先端速度に比例して溶解Si濃度は増加し、また、両者の間には差が見られなかった。飽和溶解度以下の低い領域におけるSiの溶解は95 wt %がメタノールであっても溶解は含まれる水が支配的となりSiの溶解が進行すると考えられる。また、溶解は攪拌速度に依存するが、水の濃度には依存しないことから、本条件下でのシリカの溶解は少なくとも見かけでは拡散律速であることが推定される。次に攪拌時間と溶解性について、温度50℃、攪拌速度を一定250 rpmにして、溶液の溶解Si濃度を測定した。攪拌時間とSi溶解濃度の関係をFig. 2に、攪拌時間の逆数の対数をFig. 3に示す。Fig. 2に示すように攪拌時間とともに溶解速度が低下した。

水に溶解しつつあるシリカ表面は極めて活性が強く、シリカ表面から継続的にシリカが溶出するとともに、水溶液中の溶解シリ

Fig. 1 Influence of stirring velocity on Si solubility of silica-gel at 50 °C.

Fig. 2 Solubility of silica-gel in closed system at 50 °C.

Fig. 3 Solubility of silica-gel in closed system at 50 °C.

Fig. 4 Surface reaction on silica-gel.

カがシリカ表面へ再吸着し重合して組織内に取り込まれ、特定の濃度で平衡になる。したがって、液の入れ替えがない閉鎖系では、溶解した Si イオンの重合反応である逆反応が起こり、溶解 Si 濃度の増加によって溶解速度が約 20 時間では低下したと考えられる。すなわち平衡反応は Fig. 4 のように進むと考えられる。

したがって Fig. 3 の溶解度曲線の初期の傾きが無限希釈の場合の溶解度になると考えられ、直線関係が得られる対数グラフにて読みとると次の実験式を得ることができた。Fig. 3 から Si 溶解濃度 (C_{sol} : 単位: ppm) は単位時間 (t : 単位: h) 当たりの逆数の対数に比例し、実験式は(1)のようになった。Fig. 3 の横軸を対数にとって良好な直線関係が得られたが、これは溶解過程が拡散過程であることが推定できる。これについてはさらに検討を加えた。

$$C_{\text{sol}} = -9.13 \log(1/t) + 14.2 \quad \dots\dots\dots (1)$$

次に溶解性に及ぼすシリカ粒子側の要因として、粒子比表面積に注目し平均粒子径が約 100 μm の粒子で比表面積が異なった球状粒子を用い表面積の溶解への影響を調べた。溶液には 5 wt % $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 水溶液を用い 50 °C、攪拌羽先端速度 100 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ で 12 時間攪拌後、溶液中の Si 溶解度を原子吸光分析で測定し Fig. 5 に示した。

Fig. 5 から Si 溶解濃度 (C_{sol} : 単位: ppm) はシリカゲルの比表面積 (A_{surf} : 単位: m^2/g) に比例し、実験式は

$$C_{\text{sol}} = 0.03085 \cdot A_{\text{surf}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

となった。シリカゲルの溶解反応は粒子表面と水との界面接触によって溶解が進行するため、初期 Si 溶解速度は表面積に比例すると考えられる。50 °C 付近の温度領域では、シリカゲルの表面積などの物性、攪拌状態、反応時間などの評価条件によって Si 溶解速度は異なる。次に温度の影響を調べた。化学的特性の一つ

Fig. 5 Particle surface area dependency of silica-gel on solubility at 50 °C.

Fig. 6 Relation between hydro thermal processing frequency and solubility of silica-gel.
(a: careact -10, b: careact -100, c: careact -100 was calcinated at 800 °C/2 h)

である耐水性を短時間に、かつ再現性良く評価するために、Si の溶解度が高くなる 180 °C の高温で評価する方法を試みた。Fig. 6 に Table 1 に示した表面積の異なる 2 種類の試料とその一方を 800 °C、2 時間焼成した試料を試料の微粉等の混入による影響を除き、また実験の精度を確認する目的で、液を入れ替え操作を繰り返した。繰り返しの操作は上澄みをデカンテーション、蒸留水で 3 回洗浄し 20 ml の蒸留水を加えて再び 180 °C、1 時間加熱した。冷却後 Si 濃度を原子吸光分析法で測定した。そのときの Si 濃度を縦軸に、繰り返し回数を横軸に示した。

この温度条件では 1 回目の値は微細粒子等の影響を受け溶解度の再現性が悪いことが考えられたので、液の入れ替え回数を 10 回まで行った。Si の溶解濃度は 2 回以降の操作ではほぼ約 200 ppm と一定値になった。また、シリカゲルの比表面積、細孔容積や 800 °C の加熱焼成の有無にも依存しない。50 °C 付近の低い温度では溶解速度が表面積および攪拌速度に依存するのに対して、180 °C の高い温度領域では Si の溶解反応が速やかに平衡濃度に到達するためと考えられる。また、すでに成書などで知られているが、シリカゲルの溶解度は温度や pH によって決まり、温度が高く、また pH が高いほど溶解度は上昇する。Fig. 7 に pH 7 におけるシリカの溶解度と温度依存性を示す。pH 7 のときの 0 °C (T_1) におけるシリカの溶解度 (k_1) が 107 ppm となり、200 °C (T_2) におけるシリカの溶解度 (k_2) は 915 ppm となる。特に pH が 9 以上で急激に表面が崩壊することが知られている。溶解度の温度依存性は $1/T$ を横軸として良い直線関係が得られ、この勾配から、活性化エネルギーを求めると 11.5 kJ/mol となった。

Fig. 7 Activation energy of Silica-gel solubility in hot water.

シリカゲルの多孔体は平均の孔径が数 nm 程度であり、細孔容積は約 0.3 ml/g と緻密であり孔の骨格も強固と考えられる。算出した活性化エネルギーの値も拡散係数の活性化エネルギーに近い。しかし Fig. 2 から溶解度の時間依存性は強く、180 °C においても直ちに平衡濃度に達しているとはいえない。そこで 180 °C の温度での溶解評価法は短時間でできる有効な測定方法と考えられるが、異種の分子などの混合系の濃度分布が非平衡状態になっている場合には拡散により熱平衡状態に近づくような濃度分布の変化が起こるので、その解析を行った。溶液中で単位時間当たり溶質が単位面積（溶質の移動方向に垂直な面）を通過する量を J とすると、拡散分子の平均自由行程が十分短い場合には、速度式は式(3)から求められる。

$$J = -D \cdot \text{grad} C \quad (3)$$

$$= -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} i + \frac{\partial C}{\partial y} j + \frac{\partial C}{\partial z} k \right) \quad (4)$$

ここで、 D は拡散係数、 C は溶質内の濃度を示す。また、 C の時間変化は流れの場所の変化（連続の式）として示されるので

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\text{div} J \quad (5)$$

$$= -\text{div} \left(-D \left(\frac{\partial C}{\partial x} i + \frac{\partial C}{\partial y} j + \frac{\partial C}{\partial z} k \right) \right) \quad (6)$$

$$= D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (7)$$

被拡散体の形状が球状のシリカゲルの場合は、極座標変換の公式を用いて、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (8)$$

ここで、 r はシリカゲル球の中心からの距離であり、 D は拡散分子の球状体積物内の拡散係数である。

次に、式(8)を適切な境界条件を用いて解く。いま、 $t = 0$ において、球の内部に一定の濃度の物質が存在し、外部溶液の濃度は 0 とすると

$$r > r_0, t = 0, ; C(r, 0) = 0 \quad (9)$$

$$0 < r < r_0, t = 0, ; C(r, 0) = 0 \quad (10)$$

ただし、 r_0 は球の半径を示す。また、 $t > 0$ において、球の表面は常に拡散により無視し得る程度の濃度であるとする

$$r = r_0, t = 0, ; C(r, 0) = 0 \quad (11)$$

とできる。式(8)を式(9)～(11)を用いて解く。置換率 Y を

$$Y = 1 - \frac{C(t)}{C^0} \quad (12)$$

とすると、(C は被拡散対のうちの濃度の平均値を示す。) 拡散の

公式を用いて

$$Y = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n^2} \right) \exp \left(-\frac{D \cdot t \pi^2 n^2}{r_0^2} \right) \quad (13)$$

となる¹⁴⁾¹⁵⁾。

式(13)は、Vermeulen 近似¹⁶⁾を用いて

$$Y_i = \sqrt{1 - \exp \left(-\frac{D \cdot t \pi^2}{r_0^2} \right)} \quad (14)$$

球状シリカゲル内のシリカの拡散係数を求めるには、式(14)より $Y_i = 0.5$, $t = \tau_{50}$ とすると、拡散係数 D の関係より

$$\tau_{50} = 0.030 \frac{r_0^2}{D} \quad (15)$$

となる。式(15)を利用して Fig. 2 と活性化エネルギーを使用すると、50 °C における拡散係数は $1.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、50 °C と 180 °C における拡散係数比は 3.425 となった。したがって 180 °C における 50 % 置換時間は 1.76 (h) と推定される。以上の結果、シリカゲルの熱水への溶解は次のように進むと考えられる。拡散係数の絶対値は溶液内シリカの拡散係数 ($10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$) と Faxen のドラッグファクタから推算すると、 $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ のオーダーであると考えられ、それに対して得られた拡散係数が低いことから、単純な拡散過程では無いことがわかる。シリカゲル細孔に進入した熱水は細孔内のシリカゲル表面のシリカを溶解する。細孔内の局所的なシリカ濃度はすぐに平衡に達し（本実験で求めた細孔直径と拡散係数、さらに式(15)を用いれば、平衡に達する時間はおおよそ、1.3 μsec と計算される）、拡散によって多孔質シリカゲルの外部溶液と置換し、平衡からずれて再びシリカが溶解する。この2段の反応によってシリカゲルが徐々に溶解する。測定された拡散係数とその温度依存性は溶解反応速度が速いこと、シリカゲルの細孔内溶液の更新が律速になることで説明される。

3・2 添加元素の影響

シリカゲルは溶解実験からわかるように表面が活性で長期的には徐々に溶解していくと考えられる。しかし、シリカゲルの比表面積などの物理的構造および表面の OH 基やその他の化学的構造の測定によっては、微量に溶解が進む状態を把握することが困難である。すなわちシリカゲルの溶解は微細な形状を保ちつつ進むので、特に単位重量当たりの比表面積などの物理的状況には変化をもたらさない。また、表面が溶解しても同一の構造を有する内部が表面に出てくるだけであり、化学的構造変化も認められない。したがって、シリカゲルの溶解による構造的変化を推定するには拡散律速ではない条件下で、溶解性を測定するのが望ましい。

一方、拡散律速ではない条件下でシリカゲルの溶解速度を支配しているのは、シリカゲルの溶解が表面のシラノール基 (Si-OH) が水分子との反応で開始されることからシリカゲル表面の化学的構造の変化に依存すると考えられる。そこで、水に対する溶解性を変化させることを目的としてシリカゲル表面を化学的に修飾した。平均粒子径 10~20 nm のシリカゾル粒子の表面を金属元素と反応させた。元素の選択に当たってはシリカゲルとの反応性、周期律表の属性が異なる元素を考慮した。その結果を Fig. 8 に示す。

実験の精度と本研究のシリカゲル溶解の考え方をチェックする目的で、180 °C での溶解性の評価実験は微粒子混入量などの物理的違い、再現性を見るために液を入れ替えて 3 回行ったが、いずれの金属イオンの置換実験においても Si の溶解濃度は $\pm 5\%$ の範囲で同一の値を示した。次に、Si の溶解濃度の変化が著しかった 5 元素により処理したシリカゲルの比表面積を測定した。その結果を Table 2 に示す。

Table 2 Surface area of modified silica-gel adding various elements

Category	unit	Blank	Mo	V	P	Al	Pb	Bi
Additives	mol%	0	5	5	10	10	10	10
Surface area	m ² g ⁻¹	228	27	8	31	173	46	54

Fig. 8 Element kind of silica compound particle and correlation of water-proof.

添加元素がCaの場合にはシリカ単独の溶解度 200 ppm に比べ、溶液の Si 濃度が高くなり、溶解度が高くなったことを示した。これは、Ca 添加によって初期に Ca がシリカゲル細孔内で溶解し、局部的に溶液の塩基性が高くなって Si の溶解が進行したものと考えられる。一方、Fe、Co、Ni などの遷移金属元素や Mn、Zn などの添加ではブランクと溶解性に差が見られことから、シリカゲルと同型の 4 配位構造をとりにくい元素は 600 °C 以下の焼成条件ではシリカゾル粒子表面のシラノール基とほとんど相互作用を持たないと考えられる。Si の溶解性が減少した元素はいずれも、ゼオライト類、多孔質ガラスなどの構成元素¹⁸⁾として SiO₂ と架橋構造体をつくることが知られている¹⁹⁾ Mo、V、P、Zr、Al の元素である。これらの元素はシリカゲルの末端 OH と 4 配位の架橋構造体の形成によって Si の溶解が抑制され耐水性が向上したと考えられる。一方、同様な効果の説明として、耐アルカリ性に優れるガラス添加元素²⁰⁾として Zr 添加による効果が知られているが、これは H₂ZrO₃ の酸解離定数が、H₂SiO₃ のそれよりはるかに小さいと説明される²¹⁾。Pb、Bi などの溶解性に多少の Si 溶解性低下が見られる理由としてガラスの表面に Cd⁺、Zn⁺、Pd⁺ など非対称イオンを吸着させるだけでも水の吸着量が非常に低下するという研究から²²⁾、Si の表面の水との

親和性が低下した効果と推定される。これらの結果からシリカゲルの耐水性の向上には、シリカゲル骨格と同様に 4 配位構造をとり、シリカゲル末端 OH を減少させること、かつ反応生成物が水への溶解度が低いことが必要と推定される。Fig. 9 に耐水性に効果が見られた添加系試料の比表面積を横軸に、

縦軸に Si 溶解性を示した。この図から比較的高い表面積とシリカゲルに比べ Si の溶解性を低下させる効果を合わせ持つ添加元素は Al であることがわかった。特に表面積の変化が少なく溶解性の変化が大きかった Al 元素の添加したシリカ粒子についてさらに実験を行った。アトマイザで得られた粒子は Fig. 10 に示したように噴霧造粒法の特徴である粒度分布を持った粒子群が得られる。この粒度分布の平均粒子径はアトマイザの回転数、スラリー

Fig. 10 Grain degree distribution of silica-alumina atomization method particle.

Fig. 11 Optical microscope photographs of silica-gel adding Al.

Fig. 9 Solubility as a function of surface area.

Expanding photograph

Fig. 12 Scanning electron microscope photograph of atomization particle.

Table 3 NMR-signal and corresponding chemical structure

Q ₀	Q ₁	Q ₂	Q ₃	Q ₄
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{H}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Si} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{H}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Si} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{H}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Si} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Si} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Si} \end{array}$

濃度等によって異なるが、本実験の条件では平均粒子径が約 50 μm となり、粒度はほぼ正規分布を示した。

光学顕微鏡の写真を Fig. 11 に示した。写真のように、30～100 μm の球状粒子である。表面は滑らかで中空等はほとんど見られない透明なガラス状の粒子であった。

また、Fig. 12 の SEM 像では光学顕微鏡とは異なり表面は小さな起伏が見られる。さらに拡大すると小さな粒子の凝集によって形成されていることが判別された。

次に ^{29}Si 固体 NMR によるシリカゲル表面の構造観測を行った。NMR のスペクトルは -60 ～ -120 ppm の ^{29}Si -NMR のケミカルシフトの中で Q₀ ～ Q₄ まで 5 種類あり、それぞれシリカの構造と Table 3 のように対応している。

^{29}Si -NMR スペクトルを用いたガラスの研究では焼成温度の上昇に伴い、シグナル Q₃/Q₄ の強度比が小さくなる。これは熱によって末端水酸基 $\equiv \text{Si}-\text{OH}$ が脱水縮合反応を起こし、シロキサン結合 $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ への変化するためとされている²³⁾。本研究の 600 $^{\circ}\text{C}$ で焼成したシリカゲル単独、Al/Si = 1/10 の固体 ^{29}Si -NMR スペクトルを Fig. 13 に示す。ここでは 2 つの測定モードで測定した。1 つ目の CP_{CYCL} 法 (CP 法) は、プロトン核をデカップリングして観測する手法であり、この方法では、観測原子に近接したプロトン原子が存在するとクロスポーラリゼーション効果により観測核の強度が増加する。そのため、Si 核近傍にプロトンが存在するとプロトン核からのエネルギー移行によって強度が高くなる。したがって、CP 法と通常法 (HP 法) の 2 つの測定モードで測定を行い両者のスペクトル強度を比較することで、観測 Si 核の近傍にプロトンの存在に関する情報が得られる。Fig. 13 のスペクトルからシリカゲル 100 % の場合は Si/Al = 10/1 に比べ Q₃ のピーク強度が高く CP 法でさらに顕著になっていることから Q₃ の Si 核の近傍にプロトンが存在することがわかる。

すなわち、この Q₃ ピークは 3 つの O-Si と 1 つの OH 基を有する核種であることが帰属できた。一方、Si/Al = 10/1 のスペクトルは Al の添加によってシリカゲル末端 OH に Al が反応し、その Si のピークが Q₃ ピークに重なっていることが推定される。

Fig. 13 Solid ^{29}Si -NMR spectrum of Silica-gel and Silica-alumina particle.

Table 4 NMR signals of pure silica and silica-alumina by CP-method

Sample	Q ₁	Q ₂	Q ₃	Q ₄
silica 100%	0.0	0.0	40.0	60.0
Si/Al=10/1	0.0	1.3	30.0	68.7

Table 5 NMR signals of pure silica and silica-alumina by HP-method

Sample	Q ₁	Q ₂	Q ₃	Q ₄
silica 100%	0.0	0.0	24.0	76.0
Si/Al=10/1	0.0	1.2	18.6	80.2

しかし、Q₃ ピーク強度はむしろ低下していることから Al の添加によってシラノール基 (OH) は明らかに減少していることがわかる。ここで得られた結果からシグナルの積分値を求め Table 4 と Table 5 に示した。

NMR スペクトルの測定から、Al の添加効果として、① Al が Si 末端の OH と結合し OH 濃度を低下させる。② Si-O-Al-O の生成によりシリカゲル粒子間を Al が架橋し粒子を結合していると推定される。

本研究で合成したシリカ粒子と一般的に用いられているシリカアルミナとを比較するために、本研究で得たシリカアルミニウム複合粒子と一般に市販されているシリカアルミナの固体 ^{29}Si -NMR による観測 NMR スペクトルを Fig. 14 に示し比較した。シリカアルミナは一般的に 2 種類のもので知られている。その 2 種類とは Al 含有量が異なるもので high シリカアルミナ、low シリカアルミナと呼ばれている。その代表的な 2 種類のシリカアルミナの ^{29}Si -NMR 測定結果を Fig. 14 に示した。Al 含有量が 13 % のものは、噴霧法によって合成したものとほぼ同じ Q₃、Q₄ の強度が得られた。スペクトルから、類似した Si 構造であることがわかる。一方、シリカアルミナもアルミニウム含有量が 28 % と高くなると、Q₃ 以外の Q₂ のピークが増加した構造に変化した。

すなわち、噴霧乾燥法で作成したシリカアルミニウム複合粒子骨格は市販されている通常の水熱法シリカアルミナ粒子とはほぼ同

Fig. 14 Solid ^{29}Si -NMR spectrum of conventional Silica-alumina particle.

様の Q_3 が少ない Si 骨格構造であることがわかった。ここでいう「市販のシリカゲル」は合成時にシリカとアルミナを均一に分散し合成する方法であるが、本実験はゾル中の Si 数が 4×10^4 程度のあらかじめ重合した粒子を用い、その後アルミナと接触させてシリカ表面を置換している。シリカ表面は全体が均一にアルミナを含むものと同様な構造をしていると考えられる。本研究のようにシリカゲルをシリカと異なる元素の硝酸塩で処理したシリカゲルは、シリカとの反応性と表面反応の違いによって3つの群に分類される。第一はシリカゾルと反応しない元素群であり、硝酸塩溶液との反応では顕著な差が見られない。シリカゾルと反応する一群の元素のうち、乾燥工程でゾル同士が結合し、多孔質の構造が破壊されるものは、表面積が減少して水への溶解性も減少する。さらに Al に代表される元素はシリカゾルの表面に存在する水酸基と適度に反応し、乾燥操作で多孔質の構造は破壊されずに表面の活性な OH 基が減少し、溶解性が下がる。この場合、シリカゲル表面に存在する OH 基の全体を置換せず、おおよそ 20 % 程度の OH 基が Al と反応することによって溶解性に差が見られる。これはシリカゲル表面の OH 基の一部が Al に置換されることによって質的に変化し、溶解度が変わったものと考えられる。

4. 結 論

1. シリカゲルの熱水への溶解状態を 50 °C および 180 °C で測定し、溶解過程がシリカゲル細孔内へのシリカの溶解と、平衡溶解濃度に達した液の細孔内での更新という2つのプロセスをとっていることがわかった。

2. シリカゾルを異なる元素の溶液に接して表面を置換させたところ、元素の種類によって置換後の比表面積と熱水に対する溶解度が大きく変化することがわかった。

3. シリカと置換しやすい元素は比表面積が減少する傾向があったが、その中で Al は比表面積が顕著に変化せず、熱水溶解度が低下した。

4. シリカゲルに Al/Si = 1/10 のモル比の Al 添加した組成物を噴霧法で粒子化し、焼成して得られた粒子は平均粒径 50 μ m のほぼ真球状の中空粒子が得られた。

5. 耐水性が向上する効果は、NMR の観測から表面の Q_3 と

して観測される Si-OH 基と Al が反応し、親水性官能基 OH 基の減少をもたらす、ゾル粒子間を Al が架橋することによって新たな骨格構造 Si-O-Al が形成するためと推定された。

6. 本研究で合成した表面修飾した多孔質シリカゲルはシリカアルミナ類似構造であると考えられる。

引 用 文 献

- 1) 中西和樹：表面，Vol. 33, No. 4, p. 240-251, (1995)
- 2) 山口辰男・仲井俊顕・浅沼直哉・小野幸子・武田邦彦：資源と素材，Vol. 115, No. 6, p. 65-70, (1999)
- 3) Messing, G. L., Zhang, S. C. and Jayanthi, G. V. : J. Amer. Ceram. Soc., 76, p. 2707, (1993)
- 4) Gurav, A., Kodas, T., Pluym, T. and Xiong, Y. : Aerosol Sci. Technol., 19, p. 411, (1993)
- 5) 山口辰男・星 泰次郎・金子誠司・村田 清・武田邦彦：資源と素材，Vol. 115, No. 2, p. 111-116, (1999)
- 6) 星 泰次郎・武田邦彦：資源素材学会春季大会講演集（早稲田大学），p. 90, (1997)
- 7) Morey, G. W., Fournier, R. O. and Rowe, J. J. : GeoChim. Cosmochim. Acta, 44, p. 907-913, (1980)
- 8) Iler, R. K. : The Chemistry of Silica, (1979)
- 9) Marshall, W. L. : GeoChim. Cosmochim. Acta, 26, p. 1029-1043, (1962)
- 10) 篠田純雄：触媒，Vol. 28, No. 4, p. 268, (1986)
- 11) Iler, R. K. : The Chemistry of Silica, p. 30, (1979)
- 12) 近藤精一・斎藤泰郎：色材，Vol. 55, No. 3, p. 131-135 (1982)
- 13) Bunker, B. C., Arnold, G. W., Beauchamp, E. K. and Day, D. E. : J. Non-Cryst. Solids, 58, p. 295-322, (1983)
- 14) Barrer, R. M. : Diffusion in and through Solids, Cambridge University press, New York, p. 29 and 50, (1941)
- 15) Crank, J. : The Mathematics of Diffusion, Oxford University press, New York, (1956)
- 16) Vermeulen, T. : Ind. Eng. Chem., Vol. 45, p. 1664, (1953)
- 17) Helfferich, F. : Ion Exchange, McGraw-Hill Book Company, New York, (1962)
- 18) 矢澤哲夫：表面，Vol. 33, No. 8, p. 503-509, (1995)
- 19) 水野哲孝：触媒，Vol. 35, No. 7, p. 453-459, (1993)
- 20) 土橋正二：ガラス表面の物理化学，講談社，p. 188-190, (1979)
- 21) Takagi, H., Kokubo, T. and Tashiro, M. : Yougyo-Kyokai-Shi, Vol. 89, No. 5, p. 244-251, (1981)
- 22) 土橋正二：ガラス表面の物理化学，講談社，(1979)
- 23) Yamaguchi, I., Yamasita, H. and Maekawa, T. : J. Ceram. Soc. Jp, Vol. 105, No. 8, p. 700-702, (1997)