シリカ / 無機塩系およびチタニア / 無機塩系 における凝集分相過程 (1)*

— 状態変化の過程 —

今 泉 公 夫¹ 松 田 成 広² 武 田 邦 彦³

Cogagulation/Phase Separation Process in the Silica/Inorganic Salt and Titania/ Inorganic Salt Systems (1)

— Observation of the transformation of the state —

by Kimio IMAIZUMI^{a,b}, Narihiro MATSUDA^a and Kunihiro TAKEDA^a

a. Department of Materials Science and Engineering, Shibaura Institute of Technology, Minato-ku,
Tokyo 108-8548, Japan

b. Corporate Research and Development Administration, Asahi Chemical Industry Co., Ltd.

The researchers elucidated the transformation of the state between silica/titania particles and inorganic salts during the calcination of the solid mixture of silica/potassium halide (KX) or titania/potassium halide at temperatures near 700 °C. The silica sol/KX or the titania sol/KX dispersed mixture was volatilized, and its dried solid was prepared for the measurement of pore size (distribution), observation of pore structure by using focused ion beam-scanning image microscope (FIB-SIM) and the determination of X-ray diffractometry (XRD). In the solid state of mixture, inorganic salt existed as a crystal was found to be transformed to the amorphous state during the heat treatment of the solid mixture. From the result of the XRD test, diffraction pattern ascribed to the inorganic salt was almost disappeared at temperatures ca. 100~200 °C lower than the melting point of it. Both silica and inorganic salt were considered to be in an amorphous state at this temperature range in the case of silica/inorganic salt system. In the titania/inorganic salt system, however, both of two components were in the crystalline state, which caused to limit of their phase separation even at temperatures near the melting point of inorganic salt. After removing of inorganic salt phase dissolved into water, porous species with having narrow pore size distribution was obtained. Through this process, during the phase separation between silica or titania and KX proceeded, the resulting porous structure was considered to form. At a calcination temperature higher than 800 °C, construction of the silica or titania crystal existed as a separated domain without the formation of the porous structure.

KEY WORDS : Silica, Titania, Inorganic Salt, Porous Material, Phase Separation, Calcination

1. 緒 言

材料工学の分野において形態制御が注目されている。これは現在の精密な材料設計によって無機材料、有機材料を問わず多くの材料に対して形態の厳密な制御への可能性が開けたことが大きな理由である。とくに、微小領域における形態制御の代表的な例は多孔体である。

初期の多孔体としてはマイクロサイズの孔径を有する材料としてのゼオライトの発見が有名であり、その後種々の天然あるいは合成ゼオライトが報告されている。例えばマイクロ相分離を応用した多孔質ガラスの製法については、コーニングガラスがある¹⁾。また、南九州地域に広く分布する火山灰の「シラス」から得られるアルミノホウケイ酸カルシウム系ガラスの報告がある²⁾。

こうした多孔質ガラスの製法は分相理論に基づいており、Hallerの核生成成長理論³⁾やCahnのスピノーダル分解⁴⁾に関する報告の中で説明されている。

近年、有機/無機ハイブリッドによる分子集合体としてメソポーラス孔径を有する新規な多孔体の合成が報告されている⁵⁾⁶⁾。すなわちメソポーラス構造を持つ「チューブ」状六方シリンドラ構造を有するMCM-41、空間群 $la3d$ の構造を持つ体心立方構造を有するMCM-48、またラメラ構造を有するMCM-50などが設計されている(それらは総称してM41Sと呼ばれている)。

著者らは、以上に示されたような従来の研究結果を基にして、無機材料の形態制御に関する研究を行ってきた。その結果、材料の「外部形状制御」という意味から均一粒径を有する材料の作成を試み、ミクロンレベルにおける形状を制御しうることを見出した⁷⁾。さらに、材料の「内部形状制御」の視点から、粒径が10~20 nmのシリカゾルと水溶性の無機塩を孔形成剤(孔径調節剤)として用い、焼成処理によってシリカ微粒子を凝集させ、多孔体構造を形成することが可能となった⁸⁾。シリカ系多孔体については、従来から行われていたシリカの熔融温度下における孔形成過程を経るのではなく、融点よりも低い温度条件下において微小粒子同士の凝集分相によって孔構造形成を見出した。

本研究では凝集分相という現象に注目しているが、これはシリカあるいはチタニア等の金属酸化物/無機塩系を用いて、各成分の融点よりも低温領域において不均一系の状態から、粒子の凝集・移動現象を利用して結果的に各成分が分相するという現象であ

* 2001年2月8日受付 5月30日受理

1. 学生会員 芝浦工業大学大学院生 博士課程地域環境システム専攻(現 旭化成工業(株) 研究開発本部)

2. 学生会員 芝浦工業大学大学院生 修士課程材料工学専攻

3. 正会員 工博 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・材料)

キーワード: シリカ, チタニア, 無機塩, 多孔体, 分相, 焼成

る。本来の「分相」現象は均一な系から二相以上の異なる相に分離する現象をいうのであって、この点から本来の分相とは区別するために「凝集分相」と称する。これによって、各成分の融点を越えるような高温領域における処理を必要としない簡略な方法によって任意の孔径制御が可能になる。本報告では、シリカ/無機塩あるいはチタニア/無機塩からなる固体混合物を用いて凝集分相における状態変化を解明することを目的とする。

2. 実験

2・1 原材料およびその調製方法

本研究では無水ケイ酸の超微粒子コロイド溶液（コロイダルシリカ）を用いた。シリカゾル「スノーテックス ST30TM」（日産化学（株）製）は、粒径が 10 ～ 20 nm 程度のコロイダルシリカである。また、無水酸化チタン系超微粒子コロイド溶液として、平均粒径が 20 nm の二酸化チタン分散スラリーであるチタニアゾル「光触媒酸化チタン STS21」（石原産業（株））を用いた。

一方、水溶性無機塩としては取扱上あるいは後処理工程の簡便さからアルカリ金属やアルカリ土類金属の単純無機塩を選択することにした。本検討ではとくにハロゲン化カリウム KCl（融点：776℃）および KBr（融点：730℃）を用いた。

2・2 多孔体の作製方法

シリカゾルまたはチタニアゾル中に無機塩を常温にて溶解した後、ホットプレート上 80℃にて乾燥させ、シリカ/無機塩の固体混合物を作製した。固体混合物を 70 ～ 300 mesh のふるいで分級、採取を行った後、固体混合物を全自動開閉式管状炉（EKRO-23K（ISUZU 製作所（株）製））中 600 ～ 800℃にて焼成した。その際、熱処理時間や温度を変化させて焼成を行った。焼成後、固体混合物を炉中にて放冷させ、さらに 80℃の温水中に投入・分散させ、無機塩を溶出させることによって目的とする試料を得た。

2・3 多孔体の孔径および孔径分布の測定

多孔体の孔径および孔径分布の測定は水銀圧入法ポロシメータ（マイクロメリティックス ポアサイザ 9320（島津製作所製））で行った。試料 0.2 ～ 0.4 g を測定用セルに充填し、低压測定部において真空中に水銀を注入して、その後大気圧まで水銀を圧入した。ついで、高压測定部に測定用セルを移し 207 MPa（最高圧力）まで圧力をかけた。孔中に圧入される水銀の体積を計測することによって、圧力と圧入体積から孔径と孔容積を測定した。

2・4 孔構造の観察

多孔体の断面構造観察には、集束イオンビーム（FIB（Focused Ion Beam））加工観察装置（FB-2000A（日立製作所（株）製））によって試料の表面加工を行った。ついで、走査イオン顕微鏡（SIM（Scanning Ion Microscope））を用いて、試料断面を観察した。なお、断面観察用試料に、イオンコーター（EIKO IB-3（EIKO 精機製））を用いてその表面を Au 蒸着した。

2・5 シリカ/無機塩固体混合物中の結晶状態変化の観察

試料の結晶状態の観察には、X 線回折装置（XRD-6100：（島津製作所（株）製））を用いた。X 線回折測定は、高温条件下に行う必要があるため、加熱用試料台（加熱アタッチメント HA-1001：（島津製作所（株）製））を用いた。調製したシリカ/無機塩またはシリカ/無機塩固体混合物の粉末状試料を加熱アタッチメント上の試料台に充填した。測定条件は以下の通りである。X 線源：CuK α （加速電圧：40.0 kV；加速電流：40.0 mA）、スリット条件：divergence：1 deg；scattering：1 deg；receiving：1 deg。走査回折角（2 θ ）：0 ～ 60 deg、ステップ 0.02 deg および計数時間：0.5 sec。測定温度範囲：室温 ～ 800℃。

3. 結果および考察

孔形成剤としての無機塩の融点よりも低温下にシリカやチタニアと無機塩との固体混合物を焼成した場合、焼成温度による孔構造形成への影響を調べた。焼成による無機塩の結晶状態変化や固体混合物の状態変化について詳細に解析し、凝集分相過程について考察した。

3・1 シリカ/無機塩系の焼成温度の孔径・孔径分布への影響

本研究において無機塩を孔形成剤として用いているが、これらの無機塩を添加しない場合、すなわちシリカ粒子単独を以下に記述する温度条件下に焼成した場合に得られる試料において、多孔体構造は確認されなかった。このことをふまえて、シリカ/無機塩系からの多孔体形成を以下に検討した。

KCl（融点：776℃）、KBr（融点：730℃）を孔形成剤としてそれぞれ用いて作成したシリカ/無機塩固体混合物を、焼成温度 600℃、700℃、800℃でそれぞれ 2 時間焼成して得られた試料の孔径、孔径分布を Fig.1 および Fig.2 に示す。

600℃における焼成では、Fig.1 に示されたように、孔形成剤として KCl を用いた場合、焼成温度が KCl の融点よりも約 170℃低い温度であるにもかかわらず、平均孔径が 13 nm でありしかも孔径分布の狭い多孔体を得られた。700℃で焼成した場合にも、平均孔径が 43 nm で孔径分布の狭い多孔体を得られた。しかしながら、800℃で焼成した場合には、孔径分布が広く、しかも孔容積が他の焼成温度の場合よりも低かったことから、多孔体構造がほとんど形成されていないことが示唆された。

次に、孔形成剤として KBr を用いた場合には、Fig.2 に示されているように 600℃で焼成した場合には平均孔径が 27 nm、700℃では 60 nm であり、ともに孔径分布の狭い多孔体を得られた。し

Fig.1 Pore size (diameter) and pore size distribution of porous silica prepared from the silica / KCl calcined at 600, 700, and 800 °C for 2h, respectively.

Fig.2 Pore size (diameter) and pore size distribution of porous silica prepared from the silica / KBr calcined at 600, 700, and 800 °C for 2h, respectively.

Fig.3 Relationship between the calcination temperature condition and the pore size in the silica / inorganic salt systems.

かしながら、800 °Cでは KCl を用いた場合と同様に孔径分布は広いものとなり孔構造がほとんど確認されなかった。

焼成温度と無機塩の融点との温度差と多孔体の平均孔径との関係を Fig.3 に示す。

KCl と KBr の融点はそれぞれ 776 °C と 730 °C であり、焼成温度をそれらの融点よりも 30 ~ 180 °C 程低温において焼成した場合、得られる多孔体の平均孔径は、焼成温度を低くするほど減少する傾向を示した。

3・2 シリカ/無機塩系の焼成温度と多孔体の孔構造との関係

シリカ/無機塩固体混合物を、焼成温度 600, 700, 800 °C でそれぞれ 2 時間焼成して得られた試料を、FIB を用いて切削した試料断面形状の SIM 写真を Fig.4, および Fig.5 に示した。

シリカ/KCl 系では、600 °C で焼成した場合の多孔体は孔径が 10 nm 程度と小さいために SIM 写真から形状を特定することが困難であった。700 °C で焼成した場合には、SIM 写真から明らかなように微細な多孔体構造が確認された。一方、800 °C で焼成した場合には、シリカ相と無機塩相とがマクロ相分離したような構造が観察され孔構造は形成されていないことが分かった。以上の結果から、シリカ/KBr 系においても、孔構造形成への焼成温度の影響はシリカ/KCl 系の場合と同様に、温度による孔径(分布)が敏感に変化し、また特定の温度領域においてだけ孔構造が形成されることが分かった。

3・3 シリカ/無機塩系とチタニア/無機塩系の多孔体構造の比較

シリカ系の多孔体形成について、焼成温度による多孔体構造形成への影響を調べた。ここでは、シリカ/無機塩系とチタニア/無機塩系とを 700 °C で 2 時間焼成を行った場合に得られた多孔体の孔径(分布)について調べた。結果を Fig.6 に示す。

シリカ/無機塩系多孔体では、孔形成剤が KCl の場合の平均孔径は 43 nm であり、KBr を場合では 60 nm であった。一方、チタニア/無機塩系多孔体では、孔形成剤が KCl の場合には 28 nm, KBr の場合には 27 nm と減少し、孔容積もシリカ/無機塩系における 0.68 cm³/g (孔形成剤: KCl), 0.63 cm³/g (孔形成剤: KBr) に比べて 0.33 cm³/g (孔形成剤: KCl), 0.31 cm³/g (孔形成剤: KBr) と減少した。また、無機塩の種類によって得られる多孔体の孔径(分布)に大きな違いが見られなかったことから、孔形成剤として系中に存在する無機塩が温度の上昇によって熱運動を増大させ、近傍に存在するシリカ(アモルファス状態にあるので、無機塩とともに熱運動が増大する)との凝集分相が進行し、結果として孔

Fig.4 SIM photographs of the cross section of porous silica in the case of silica / KCl calcined at 600 °C (a); at 700 °C (b); at 800 °C (c), respectively.

Fig.5 SIM photographs of the cross section of porous silica in the case of silica / KBr calcined at 600 °C (a); at 700 °C (b); at 800 °C (c), respectively.

径の制御された多孔体が形成されたものと考えられる。

これに対して、比較的低温度下においても結晶を形成するチタニアの場合では、熱運動がアモルファス状態にある場合よりも小さいと考えられ、孔形成剤としての無機塩の熱運動が高くて凝集分相しにくいために多孔体構造が十分に形成されなかったと考えられる。その結果、Fig.6 に示されているように、チタニア系では、シリカ系よりも孔容積が低かったと考えられる。

3・4 高温 XRD 測定

3・3 では焼成温度条件によって孔形成が大きな影響を受けることが明らかになり、その原因がシリカあるいはチタニアと孔形成剤としての無機塩との熱運動性に関係があると推定された。こうした状態変化を結晶状態の変化という視点から調べる目的で、シリカあるいはチタニア/無機塩系の焼成過程において結晶状態がどのように変化するかを昇温条件下に X 線回折測定を行った。シリカ/KCl 系およびシリカ/KBr 系の XRD 回折パターンを Fig.7 および Fig.8 に示す。JCPDS ファイル (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) を参照して得られた回折パターンを帰属した結果、Fig.7 において常温 ~ 720 °C に確認された回折パターンは KCl 結晶由来のものであり、760 °C を超える温度領域に出現する新たな回折パターンは、これも同様に JCPDS ファイルからシリカのクリストバライト系結晶に由来するものであると判明した。さらに、この図から 720 ~ 740 °C において KCl およびシリカはともに結晶回折パターンを示さないことから結晶構造を有していない

Fig.6 Pore size (dispersity) of silica and titania obtained from silica / inorganic salt and titania / inorganic salt systems at the calcination temperature of 700 °C .

Fig.7 X-ray diffraction patterns of the SiO_2 / KCl system.

Fig.9 X-ray diffraction patterns of the TiO_2 / KCl system.

Fig.8 X-ray diffraction patterns of the SiO_2 / KBr system.

Fig.10 X-ray diffraction patterns of the TiO_2 / KBr system.

ことが分かった。Fig.8においても同様に常温～700℃において確認された回折パターンはKBr結晶に由来のものであり、760℃から現れる回折パターンはシリカのクリストパライト系結晶であることが分かった。

チタニア/無機塩系についてのX線回折パターンをFig.9およびFig.10に示す。Fig.9において常温～720℃までの温度領域において確認された回折パターンは、JCPDSファイルからKCl結晶由来のものとしてチタニアのアナターゼ型結晶であることが確認された。また、740℃を超える温度領域においてKClの回折ピークは消失しチタニアのアナターゼ型結晶の回折ピークのみが確認された。同様にFig.10において常温～720℃における回折パターンはKBr結晶由来のものとしてチタニアのアナターゼ型結晶であり740℃以上の温度領域ではKBrは結晶構造をもたずチタニアのアナターゼ型結晶の回折ピークのみが確認された。

また、XRD回折パターンから得られたKCl、KBrの結晶格子面間隔(Braggの反射条件： $n\lambda = 2d\sin\theta$ から誘導される)の温度依存性をFig.11～14に示す。

Fig.11、12の縦軸は結晶の(200)格子面について、Fig.13、14の縦軸は結晶の(111)格子面について各測定温度の格子面間隔(d/n)を室温の格子面間隔(d/n_0)で割った値： $(d/n)/(d/n_0)$ をプロットした。その他の格子面間隔についても比を求め、各プロットが重ならないように縦軸方向に0.005ずつ一定間隔でシフトさせてプ

ロットし、温度による格子面間隔の依存性を示した。

温度が増大するに従って各々の回折パターンから算出される面間隔が増大していることが分かる。より厳密にはFig.11、12に示されているように、600℃付近から面間隔が顕著に増大しており、700℃付近において面間隔が急激に増大している。このことからKClの結晶格子が無秩序化していることが示唆される。一方、チタニア/KClにおいて d/n は700℃付近まではほぼ一定の割合で増大した。これらの傾向は、Fig.13、14に示すKBr結晶の面間隔の変化についても同様である。

シリカ/無機塩系とチタニア/無機塩系とを比較すると、600℃付近以上での無機塩の格子面間隔増大の違いは、無機塩と共存するシリカあるいはチタニアの状態変化に関係があると考えられる。凝集分相を起こす温度領域において、シリカはアモルファス状態にあり、一方チタニアは結晶状態で存在する。したがってシリカではSi-O原子配列が無秩序であるためチタニアのように結晶状態で存在しているよりも、無機塩の熱運動性が高く凝集しやすいと考えられる。

3・5 凝集分相過程における状態変化

3・4におけるXRD測定結果から、熱処理前(室温下)において固体混合物中のシリカは非晶状態にあり、KClあるいはKBrは結晶状態で存在することが分かる。焼成開始後、KClあるいはKBr結晶の秩序構造が部分的に無秩序な状態へと変化する。さらに、

Fig. 11 Temperature dependence of interplanar spacing on the SiO_2 / KCl systems. Fig. 12 Temperature dependence of interplanar spacing on the TiO_2 / KCl systems. Fig. 13 Temperature dependence of interplanar spacing on the SiO_2 / KBr systems. Fig. 14 Temperature dependence of interplanar spacing on the TiO_2 / KBr systems.

温度が上昇して無機塩の融点に近づくとき結晶が完全に崩れて無秩序化する。以上の過程について模式的な概略図を Fig. 15 に示す。

シリカ/無機塩系のような固体混合物中における凝集分相過程では、各成分の凝集エネルギーの変化が重要な因子と考えられる。まず SiO_2 の凝集エネルギーについて、粒子を形成するの多分子集合体としての SiO_2 の凝集エネルギーを考えると、文献値では 406 (kcal/mol) である⁹⁾。一方、イオン結晶の凝集エネルギーは、KCl では 153.1 kcal/mol、KBr では 140.8 kcal/mol と比較的低い。焼成過程において、イオン結晶である無機塩の凝集エネルギーは、結晶の部分的な無秩序化（アモルファス状態）に変化することが原因で低下する。したがって、シリカ (SiO_2) の粒子塊がそれ自身の凝集エネルギー低下によって移動するというよりは、無機塩の熱運動の増大によって、シリカと無機塩とが見かけ上分相するものと考えられる。この過程では、同時に各成分同士が凝集する過程も考える必要があるが、母相の SiO_2 の凝集エネルギーは、多分子集合体として考えた場合、無機塩のそれよりも大きいので「相」としての形態変化が小さいのではないかと考えられる。

さらに高温 ($> 800^\circ\text{C}$) では SiO_2 が結晶化する。この状態では結晶化による秩序構造形成によって SiO_2 が独立した相（つまり界面において凝集するような状態変化ではなく）が形成されるので孔構造が形成されにくい。したがって、無機塩の種類によらず多孔体が得られないというこれまでの検討結果を支持するものになったと考えられる。実際に焼成過程における各相の状態変化を直接的に観察することによって上記の考察を検証する必要があるが、それについては高温条件下における走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察を行っているので、次回に報告する予定である。

Fig. 15 Schematic coagulation / phase separation process.

一方チタニア系においてはシリカ系における 800°C 以上の焼成条件下に見られた現象と同様のことがもっと低温条件下においても起きていると考えられる。すなわち、チタニアのアナターゼ型結晶構造は 400°C 付近において形成されるとすれば、チタニア結晶の存在下に無機塩が無秩序化して分相する際に熱運動による移動が妨げられる。しかしながら孔形成が確認されている点、 800°C での状態変化とは異なっているものと考えられる。この点についてはさらに詳細な検討が必要である。

4. 結 言

以上の検討結果をまとめると、シリカあるいはチタニア/無機

塩固体混合物の凝集分相による多孔体の形成過程において、

1) シリカ/無機塩系においては、無機塩の結晶が無秩序化しはじめる温度領域(600℃～)から分相が進み、両成分とも非晶状態において孔形成が効率よく起こることが分かった。一方、800℃付近からシリカが部分的に結晶性をもつので孔形成が抑制されることが分かった。

2) チタニア/無機塩系においては、400℃付近の比較的低温度領域においてチタニアが結晶状態を有するために、無機塩の結晶構造が消失しても分相が進みにくく、孔形成が抑制されることが分かった。

引用文献

- 1) Hood, H. D. and Nordberg, M. E. : US Pat. 2106744 ; (1940), US Pat. 2215039, (1934)
- 2) 中島忠夫・黒木裕一 : 日本化学会誌, Vol. 8, p. 1231, (1981)
- 3) Haller, W. : J. Chem. Phys., Vol. 42, p. 686, (1965)
- 4) Chan, J. W. : J. Chem. Phys., Vol. 42, p. 93, (1965)
- 5) Kresge, C. T. et al. : Nature, 359, p.710, (1992)
- 6) Inagaki, S., Fukushima, Y. and Kuroda, K. : J. Chem. Soc., Chem. Commun., p. 680, (1993)
- 7) 山口辰男・星泰次郎・武田邦彦 : 資源と素材, Vol. 115, p. 111-116, (1999)
- 8) 山口辰男・仲井俊顕・武田邦彦 : 資源と素材, Vol. 115, p. 65-70, (1999)
- 9) 篠田耕三 : 溶液と溶解度, 改定増補版, 丸善出版, p. 25, (1977)