



Title	シリカゲルの表面構造に関する研究
Author(s)	室谷, 正彰
Citation	大阪大学, 1974, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31336
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

[44]

氏 名 ・ (本籍)	むろ 室	や 谷	まさ 正	あき 彰
学 位 の 種 類	工	学	博	士
学 位 記 番 号	第	3	2	0 4 号
学位授与の日付	昭 和 49 年 10 月 12 日			
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当			
学 位 論 文 題 目	シリカゲルの表面構造に関する研究			
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 寺西 士一郎			
	(副査) 教 授 牧本 利夫 教 授 又賀 昇 教 授 大竹 伝雄			
	教 授 坪村 宏			

論 文 内 容 の 要 旨

製法、含有不純物、各種の物理的・化学的取扱いの履歴などが明らかで、しかも各種の物性測定に合致した形状のシリカゲルを作製し、それへの若干種の分子吸着及び各種温度での熱処理などの影響を、赤外分光とその吸収スペクトルのシミュレーション法による波形解析、誘電特性、表面電導度、示差熱重量分析、浸漬熱、比表面積変化などにより測定した。それらの結果をまとめ、シリカゲルの表面構造について検討を行った。

従来、この物質の赤外分光、電気的性質、熱的性質などの研究によると、その表面には孤立状の非水素結合性水酸基 (free OH) 及び水素結合性水酸基 (H-bond OH) が存在し、それらの配列状態、各種吸着分子との相互作用、ハロゲンや重水素などとの置換効果、熱処理による振舞などについての知見が報告されている。しかしそれらの知見は、研究者によって多少異なっている。この原因としては、(1)試料の製法や物理的・化学的取扱いが不明瞭、(2)含有不純物に対する配慮が十分でない、(3)各種物性測定のための試料の成形の過程で、各種の物理的・化学的処理を経たために、性質が著しく変化した、などが考えられる。そこでこれらの諸点に着目し、上記の(1)～(3)に対して十分な配慮のもとに研究を行った。

試料は、原料に十分注意し、けい酸エチルの加水分解(A)及びけい酸ソーダの酸による分解(B)により作製し、その過程で透明薄板状及び破碎状のものを得た。これらの一般的物理特性は JIS A-型のシリカゲルとおよそ同じであり、又含有不純物として、例えば Na^+ は、(A)試料が痕跡、(B)試料が 70ppm 以下であった。そこでこれらの試料の物理特性に与える各種の不純物の影響を検討した。その結果、

Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} などの陽イオンを含有した試料を高温で熱処理すると無定形構造, 比表面積, 吸水率などは著しく変化する。例えば Na をおよそ 600ppm 含有するとおよそ 800°C で結晶化する。このような影響は, Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} などでは小さく, さらに各種の陰イオン種では, ほとんど認められなかった。

170°C から 1100°C の温度で熱処理したシリカゲルの重量変化から求めた水酸基数 ($\text{OH}/100^\circ\text{A}^2$) 変化と比表面積変化の結果によると, およそ 500°C 以下の温度で容易に脱離するシラノールは, シロキサン骨格構造の変化なしに縮合脱水することを示唆している。このようなシラノール基間には, 水素結合の形成されていることが示唆され, 又赤外分光の結果からも明らかである。550°C 以上では, シロキサン骨格構造の変化を伴って孤立状のシラノールが縮合脱水することを示唆している。次にこれらシラノールの熱的振舞をみるための DSC, DTA-TGA の詳細な測定によると, およそ 200~600°C の範囲で 3 つの吸熱ピークとそれに対応した TGA 変化が認められた。これは, この温度域で容易に脱離するシラノールに熱的安定性の異なる H-bond OH が数種存在することを示している。又このことはこの温度域での直流電気伝導度の測定による表面電導度変化からも支持される。

これらのシラノールの性質と構造を明らかにするために, 水, ベンゼン, トルエンなどの吸着及び 200~1000°C の各種の温度で熱処理したシリカゲルの誘電特性を測定した。その結果 3 つの誘電分散 (分散 I, II, III) がみられを又これらは H-D 置換によっても明瞭に認められた。分散 I は吸着水に起因するイオン伝導性の誘電分散とみられ, その緩和機構は氷のそれと類似している。分散 II は H-bond OH に起因し, その水素結合鎖中のプロトンの移動に基づく Maxwell-Wagner 型の誘電分散と考えられる。分散 III は, その活性化エネルギーが 2~3 Kcal/mol と小さく, free OH の回転自由配向に基づく誘電分散とみられる。一方シリカゲルの X-線回折は, Cristobalite 型を示し, 又密度は Cristobalite のそれと類似している。ゆえに, シリカゲルは Cristobalite の擬結晶から成り, free OH は (111) 面に, H-bond OH は例えば (100) 面に, 又吸着水は単分子層吸着の範囲で (100) 面のような H-bond OH 表面に規則的に配置すると考えれば上記の 3 つの誘電分散の機構が比較的良く説明出来る。

さらに, 表面シラノールに着目した定量的赤外分光を行い, 得られた吸収スペクトルを Curve Resolver により解析した。吸着水をもつシリカゲルのおよそ 3000~3800 cm^{-1} でのブロードな吸収は, 3030, 3260, 3470, 3630, 3750 及び 3870 cm^{-1} から成る 6 つの吸収帯の重なりとして解析された。3030 cm^{-1} 帯は 160°C の加熱により消失し吸着水に帰属する。3260 と 3470 cm^{-1} 帯はそれぞれ 330°C と 580°C で消失し, O-H...O 距離の異なる H-bond OH に帰属し, これらは例えば Cristobalite の (100), (210) 面などのような表面配列とみられる。又水吸着にはこれらが大きく寄与するとみられる。3630 cm^{-1} 帯は H-bond OH(?) に, 3750 cm^{-1} 帯は free OH にそれぞれ帰属し, クロロホルムやニトロメタンの吸着に関与する。3870 cm^{-1} 帯は, H-D 置換により O-D 伸縮振動領域へシフトするのでシラノールに帰属するとみられるが, 詳細は明らかでない。

以上の結果から, シリカゲルの表面は, 上記のごとき数種の OH 種によって覆われていると考えられ, 又例えば Cristobalite の (111), (100), (110), (210) 面などのような表面に類似した構造であると考え

られる。

本論文は、原料および合成過程で不純物が混入しないように十分の注意を払って作ったシリカゲルを試料とし、それへの不純物の添加、若干種の分子吸着および各種温度での熱処理に伴う影響を、赤外分光とそのスペクトルの波形解析、誘電特性、表面電導度、示差熱重量分析、浸漬熱、X線回折、比表面積の変化等の各種の測定法を用いて、シリカゲルの表面構造について総合的な検討を行った点に従来にない特徴がある。表面シラノール基に着目した定量的赤外分光では、そのスペクトルの波形解析の結果自由 OH 基、および数種の水素結合性 OH 基の存在の確認、熱処理に伴うこれらの変化等につき興味ある結果が得られた。これらの結果は誘電特性の測定で観測された三種の誘電分散の存在する結果とも良く一致して興味深く、コロイド、界面化学の分野に貢献するところが大きい。