

火山作用と関係ある無定形ケイ酸の性質と その応用的研究

—第33報 オパール状物質の合成 (その1)—

島田欣二・福重安雄・中島博之

(受理 昭和57年5月31日)

STUDIES ON THE PROPERTIES OF AMORPHOUS SILICA HAVING SOME CONNECTION WITH VOLCANIC ACTION AND ITS INDUSTRIAL APPLICATION REPORT XXX III SYNTHESIS OF OPAL-LIKE MATERIAL (I)

Kinji SHIMADA, Yasuo FUKUSHIGE and Hiroyuki NAKASHIMA

Amorphous silica spheres with narrow size distribution were prepared by means of hydrolysis of tetraethyl silicate from the $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{-NR}_3\text{-H}_2\text{O-R}'\text{OH}$ system ($\text{R}=\text{H}, \text{C}_2\text{H}_5, \text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$) where ammonia or triethyl amine is the morphological catalyst for the silica particles.

The geometric standard deviations of silica spheres obtained were smaller for the reaction system containing propyl alcohol as solvent than that containing ethyl alcohol as one. Particle size of silica spheres decreased with an increase in the ageing temperature and with a decrease in the amount of morphological catalyst. Growth rate of the silica particles in the $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{-(C}_2\text{H}_5)_3\text{N-H}_2\text{O-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ system was very slow in comparison with that in the $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ system.

1. ま え が き

ダイヤモンドを初めとしてルビー、サファイア、エメラルドなどほとんどの宝石が現在では合成可能なものとなっている。これらは宝石として魅力あるばかりでなく、エレクトロニクスや精密機械工業への応用においても価値あるものであったことが研究開発の推進力となったものと思われる。

これらの宝石に比較してオパールは硬度が低いのでキズがつき易く、乾燥にも弱く、わずかの衝撃でも割れるなど工業材料としては多くの欠点をもっており、工業的利用が期待できないことがオパールの人工合成が遅れた原因の一つと考えられる。

オパールは和名を蛋白石といい、その成因は火山作用と関係が深く、著者らのうち島田は本邦産蛋白石を成因により (1) 温泉沈殿物として生成したもの^{1), 2)}, (2) 火山岩質岩石が主として温泉作用により変質して生成したもの³⁾, (3) 火山岩質岩石が主として硫気作用により変質して生成したもの⁴⁾ の3種に類別して、

その物理的、化学的および熱的性質などについて報告した。オパールの成分は含水ケイ酸 ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) であり、鉱物として地球上に広く分布しており、わが国を初めとしてアジア、ヨーロッパ、オーストラリアやアメリカ大陸の各地に産出する。オパールは常に若干の水分を含み、微量の鉄、アルミニウム、アルカリなどが検出される。X線回折図形はシリカゲルのそれと類似し、主として非晶質ケイ酸からなるが、カルセドニー、トリジマイトまたはクリストパライトの結晶相が含まれているものもある^{5), 6)}。

このようにオパールは豊富に産出するが、宝石的価値を有するものはプレシエスオパール、ノーブルオパールなどと呼ばれており、これらは奥深い虹色の輝きをもち、その気品と神秘に満ちた美しさは宝石の中でも最高のものの一つとして珍重されている。これに対し虹の輝きをもたぬものはコンモンオパールと呼ばれ宝石として扱われない。

オパールの虹色の輝きの発色機構については、長い間オパール中に潜在する無数の「ひび」による薄膜の干渉効果として信じられていた。しかし、1968年

J. V. Sanders⁷⁾ は電子顕微鏡を用い、オパールをエッチング法で観察した結果、プレシラスオパールは粒子径の良くそろった球状無定形シリカ球の規則的三次元構造からなることを報告し、それまでの薄膜による干渉効果説を否定した。

オパールの破断面を走査型電子顕微鏡で観察すると、Fig. 1 に示すように、直径 2000 ないし 4000Å の球が面心立方最密充填で配列し、空隙を同質の物質で小さな気孔を残して、充填した組織となっている。直径約数十Å の気孔が 2000 ないし 4000Å の間隔で規則正しく配列している⁷⁾。すなわち、オパールの虹の輝きのなごはシリカ球の規則的三次元配列構造による「可視光のブラッグ反射」であることが解明された。

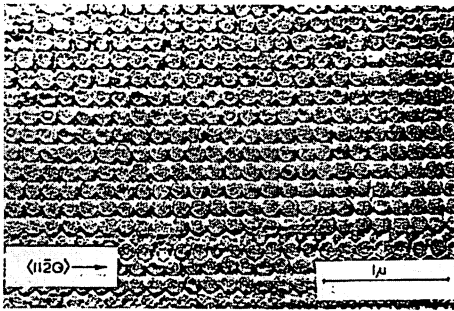


Fig. 1 Electron micrograph of natural opal⁷⁾.

フランスの Gilson 社は天然オパールと全く同じ組成のオパールの合成に成功し、1973年頃から人工オパールとして市販するに至ったが、その作り方は秘密とされ、オパールの生成機構は明らかにされていない⁸⁾。

オパール状物質を合成するには、天然オパールの電子顕微鏡による観察から推測されるように、まず良く粒子のそろった単分散非晶質シリカ球を合成することであり、次いでこの単分散シリカ球からなる最密充填組織構造をつくりだし、この組織をこわすことなく、天然オパール程度の強度の発現を工夫することである。さらに虹色の輝きを発色させるには粒子間の空隙の大きさおよび配列の精密な制御、結合膠質物質の探索等、深いコロイド科学の知識が必要と思われる。

単分散シリカ球、すなわち粒径のよく揃ったシリカの微小球体を合成することはオパール状物質合成の第一段階であるばかりでなく、学問的にも興味ある問題になっている。単分散微小球体の自然沈降によって形成される集合体組織は、六方型あるいは立方型の最密

充填構造を示すことがある。このようなコロイド粒子の二次的形成による擬結晶は、結晶内部の欠陥の生成および動きなどを解釈するときのモデルとして利用される可能性があり、また焼結技術の面からみても、粒成長の制御によって均一な組織の新しい機能性セラミックス焼結体の出発原料となることが期待される。

単分散シリカ球の合成法には水ガラスからイオン交換や透析などの処理によって得られたケイ酸を微小なシリカ粒子に付着させる方法⁹⁾ あるいはアンモニアを触媒としてアルコール溶液中でケイ酸エステルを加水分解する方法¹⁰⁾ などがある。前者は後者にくらべて操作が繁雑である上、得られるシリカ球の粒径を揃えることが難しい。下平ら¹¹⁾ は後者の方法により、アルコール-アンモニア-水-ケイ酸エステル系からケイ酸エステルの加水分解により均一な粒径をもつシリカ球を合成した。

著者らは下平らの研究の追試を行うとともに、アルコール-アミン-水-ケイ酸エステル系からケイ酸エステルの加水分解による単分散シリカ球の合成を試みた。さらに、単分散シリカ球の粒径と粒径分布に合成条件がどのような影響を及ぼすかを検討した。

2. 実験方法

実験に用いた試薬はいずれも市販品で、エタノール C_2H_5OH 、プロパノール C_3H_7OH 、ケイ酸エチル $Si(OC_2H_5)_4$ およびトリエチルアミン $(C_2H_5)_3N$ は和光純薬 k. k. 製特級である。アンモニア-アルコール溶液は市販一級アンモニア水よりアンモニアガスを分離し、乾燥カラムを通してアルコール中に泡立て飽和した溶液を所定のアンモニア濃度になるようにアルコールを加えて使用した。

2.1 単分散シリカ球の合成

シリカ球の合成は $\pm 0.5^\circ C$ に制御されたインキュベーター中で行い、試薬の攪拌はマグネチックスターラーを使用し、攪拌速度はほぼ一定になるように調節した。

300 ml 硬質三角フラスコに入れた一定量のエタノール、アンモニア水を攪拌し、数分後所定の合成温度に達したことを確認した後少量のケイ酸エチルを滴下ロートから徐々に加え、さらに 60 分間攪拌を続けた。溶液の NH_3 の濃度は $2N-H_2SO_4$ の滴定により、また H_2O 濃度は計算により求めた。

本実験では溶液総量を 80 ml とし、標準の溶液組成は 1.5 mol/l NH₃, 8.0 mol/l H₂O, 0.11 mol/l Si(OC₂H₅)₄ である。この液組成で合成したシリカ球の粒径と粒径分布の再現性または合成時の温度がそれらに及ぼす影響について検討した。さらに、シリカ球成長の経時変化を観察するためケイ酸エチルを加えた時点から 60 分間 2・2 に述べる方法で電子顕微鏡試料をサンプリングし、各時間における粒径と粒径分布を測定した。

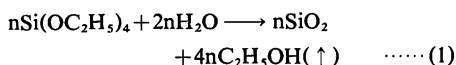
(C₂H₅)₃N-H₂O-C₃H₇OH 系によるシリカ球の合成は前述の NH₃-H₂O-C₂O₅OH 系の合成条件に準じて行った。

2.2 電子顕微鏡観察および粒径分布の測定

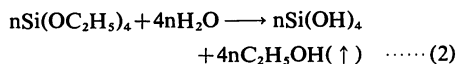
溶液にケイ酸エチルを滴下後 60 分間攪拌した後、または攪拌中所定の時間にサンプリングしたシリカ球分散液中に、コロジオン膜をはった銅メッシュを 2~3 秒間浸し、これを濾紙上にのせて空气中で乾燥したものをクロムおよびカーボン蒸着して透過型電子顕微鏡用試料とした。使用した透過型電子顕微鏡は日立製作所製 HU-125D-S で電子顕微鏡写真の撮影は加速電圧 75 KV, ビーム電流 30 μA の条件で行った。得られた電子顕微鏡写真についてシリカ球の粒径を定方向径で 20 個測定し、個数積算ふるい下%を算出し、結果を正規確率紙にプロットした。このグラフから幾何平均粒径 D_g (以下平均粒径と呼ぶ) および幾何標準偏差 σ_g (以下標準偏差と呼ぶ) を求め、合成されたシリカ球の特性はこの二つの数値をもって比較検討された。

3. 結果および考察

シリカ球の合成は基本的には (1) 式で示されるケイ酸エチルの加水分解反応である¹²⁾。



この反応式は、中間生成物として Si(OH)₄ ができるので、(2)、(3) 式のように示される。



および、 $n\text{Si}(\text{OH})_4 \longrightarrow n\text{SiO}_2 + 2n\text{H}_2\text{O}(\uparrow) \quad \dots\dots(3)$

これらの式で示されるように加水分解し、アルコールを蒸発し、ゲル化、収縮固化過程で水を蒸発させ、Si-O-Si の網目構造を形成してゆく。従って、アルコー

ルおよび水の蒸発速度の制御が Si(OH)₄ または SiO₂ の網目構造の形成に重要である。

3.1 反応時間がシリカ球の粒径に及ぼす影響

溶液総量を 80 ml とし、2.3 mol/l NH₃, 8.6 mol/l H₂O, 0.11 mol/l Si(OC₂H₅)₄ をエタノールを溶媒に用い、合成温度 20°C の条件でシリカ球の合成を行った。ケイ酸エチルを滴下してから 60 分間攪拌をつづけて反応させた。滴下直後から 5 分間ごとにサンプリングを行い、生成シリカ球の粒径を 2・2 の方法で測定し、反応時間がシリカ球の粒径におよぼす影響について調べた。

シリカ球の粒径は Fig. 2 に示すように、反応時間とともに増大するが、ケイ酸エチル添加後、約 15 分間で最終粒径の 0.36 μm に達した。

Fig. 3 はシリカ球の成長過程を示した電子顕微鏡写真で、いずれも真球に近い、よく粒径のそろった単分散シリカ球であることを示している。

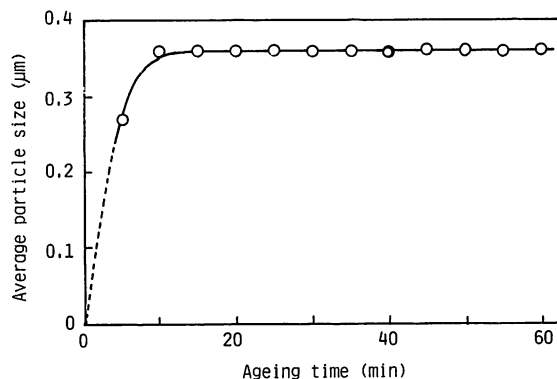


Fig. 2 Particle size of silica spheres as a function of ageing time at 20°C, obtained by reacting 0.11 mol/l Si(OC₂H₅)₄ with 2.3 mol/l NH₃ and 8.6 mol/l H₂O.

3.2 シリカ球合成の再現性

シリカ球の形状、粒径および粒径分布の再現性を検討するため、溶液の組成を 2・1 の標準溶液に一定とし、エタノールとプロパノールを溶媒として用い、15°C、攪拌時間 60 分の条件でシリカ球の合成を行い、2・2 の方法により合成シリカ球の平均粒径と標準偏差を求めた。同一条件で合成したシリカ球の粒径と粒度分布の再現性は Fig. 4 に示す通りであった。この結果によると、標準偏差すなわち均一性という点では、その再

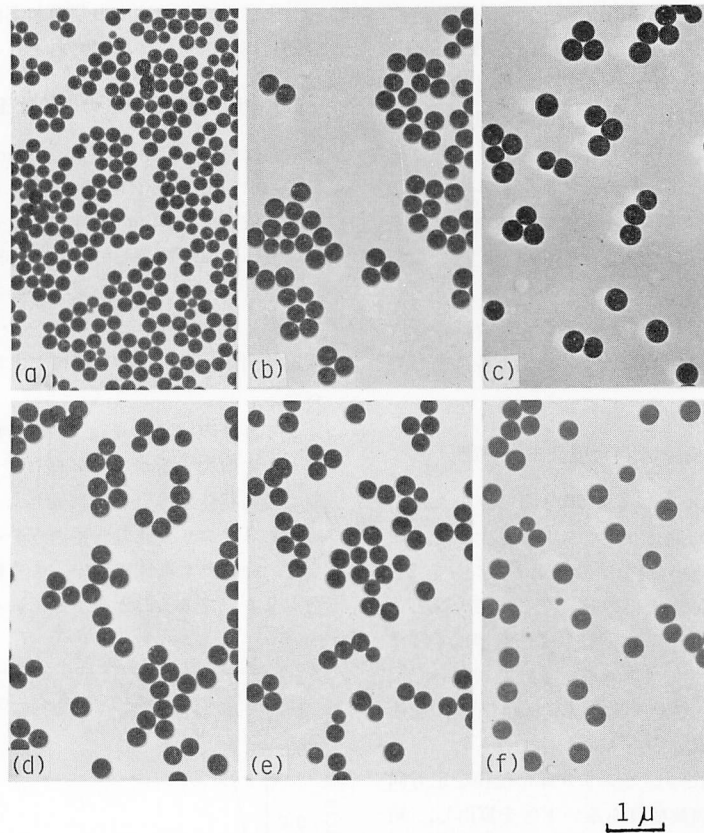


Fig. 3 Electron micrographs showing the change in morphology of silica particles prepared at 20°C from the $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ system.

Ageing time (min) — (a): 5, (b): 10, (c): 20, (d): 30, (e): 40, (f): 60.

現性はいずれの溶媒を使用した場合も満足できる。すなわち、エタノールを溶媒として用いた場合、 $\sigma_g = 1.03 \sim 1.06$ 、プロパノールの場合 $\sigma_g = 1.02 \sim 1.04$ である。しかし、平均粒径は溶媒にエタノールを用いた場合には、かなりバラツキが認められる。溶媒にプロパノールを用いると粒径分布と均一性が向上する。

3.3 シリカ球の粒径に及ぼす合成温度の影響

溶液の組成を2・1の標準溶液に一定とし、エタノールとプロパノールを溶媒として用い、合成温度を1.5, 5, 10, 15および20°Cに変化させてシリカ球を合成した。各温度で4回同一条件で合成を行い、2・2の方法で平均粒径と標準偏差を求め、各温度におけるそれぞれの平均値をFig. 5に示した。Fig. 5に示すように、いずれの場合も合成温度の上昇とともに平均粒径は減少した。すなわち、1.5°Cの場合平均粒径は約

0.7 μm であったものが20°Cでは約0.5 μm に減少した。標準偏差 σ_g は溶媒がエタノールの場合平均1.25~1.08、プロパノールの場合平均1.02~1.05で小さい値を示した。

3.4 シリカ球の粒径に及ぼすアンモニアおよび水濃度の影響

溶液総量を80 mlとし、ケイ酸エチルの濃度を0.11 mol/l、合成温度20°C、反応時間60分と一定とし、溶媒にエタノールあるいはプロパノールを用い、アンモニアおよび水濃度を変化させた場合、生成シリカ粒子の粒径におよぼす影響について検討した。

溶媒にエタノールあるいはプロパノールのいずれを用いても、Fig. 6に示すようにアンモニアの濃度の増加とともにシリカ球の平均粒径は増大した。また、 H_2O の濃度が8 mol/l程度までは H_2O の濃度の増加

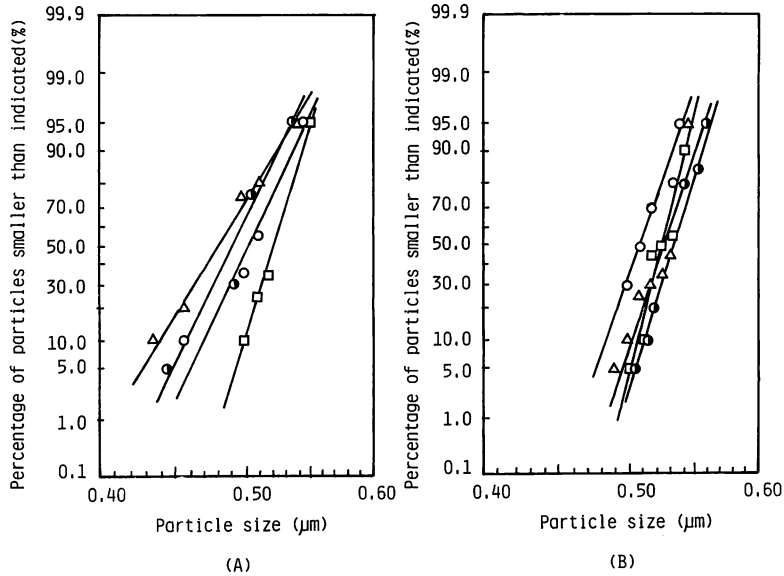


Fig. 4 Log-probability plot of the cumulative size distribution of silica spheres prepared under the four reproductive experimental at 15°C.

(A): The $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ system
 (B): The $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ system

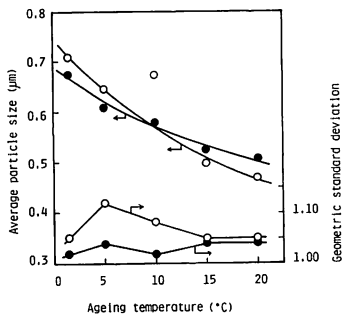


Fig. 5 Average particle size and geometric standard deviation of silica spheres as a function of ageing temperature.

○: The $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ system
 ●: The $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ system

とともにシリカ粒子も増大するが、それ以上に高くなると粒子は増大しないで、かえって減少する傾向が認められた。

3.5 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N-H}_2\text{O-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 系によるシリカ球の合成

3・1の実験から溶媒にはエタノールよりプロパノール

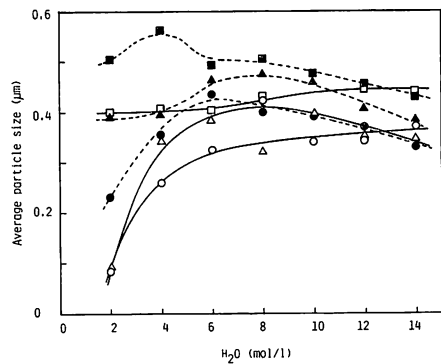


Fig. 6 Effect of the concentration of water and ammonia on the average particle size of silica spheres.

—: The $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ system
 ---: The $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ system
 ○, ●: 0.5 mol/l NH_3
 △, ▲: 1.0 mol/l NH_3
 □, ■: 2.0 mol/l NH_3

ルを用いた方が生成するシリカ球の平均粒径および粒径分布などが優れていることが判明したので、溶媒にプロパノールを、アンモニアの代りにエチルアミンを

Table 1 Final median diameter and geometric standard deviation of silica spheres prepared in various concentrations of triethylamine at various ageing times.

ageing time (hr)	0.1 mol/l (C ₂ H ₅) ₃ N		0.5 mol/l (C ₂ H ₅) ₃ N		1.0 mol/l (C ₂ H ₅) ₃ N	
	Dg (μm)	σ _g	Dg (μm)	σ _g	Dg (μm)	σ _g
0.5	0.083	1.06	0.223	1.07	—	—
1.0	0.094	1.14	0.246	1.07	—	—
1.5	0.156	1.09	0.235	1.09	0.461	1.05
2.0	0.182	1.10	0.270	1.09	0.457	1.04
2.5	0.194	1.08	0.288	1.07	0.459	1.03
3.0	0.200	1.10	0.299	1.07	0.486	1.06
3.5	0.222	1.09	0.320	1.08	—	—
4.0	0.230	1.10	0.306	1.07	0.488	1.06
4.5	0.255	1.07	0.330	1.06	—	—
5.0	0.249	1.07	0.336	1.03	0.467	1.03
10.0	0.272	1.09	0.340	1.08	0.503	1.06
24.0	0.315	1.06	0.350	1.04	0.493	1.04

用いてシリカ球の合成を行った。

NH₃-H₂O-C₂H₅OH 系溶液に準じて、溶媒にプロパノールを用い、標準溶液組成は 0.11 mol/l Si(OC₂H₅)₄, 8.0 mol/l H₂O, 0.1~1.0 mol/l (C₂H₅)₃N とし、合成温度 20°C±0.5°C の条件でシリカ球の合成を行った。ケイ酸エチルを滴下してから攪拌を行いつつ24時間反応させ、滴下直後30分を第1回として12回30分

毎にサンプリングを行い、生成シリカ球の平均粒径と標準偏差を2・2の方法で求め、その結果を Table 1 および Fig. 7 に示した。

Table 1 に示すように、この系から得られるシリカ球の標準偏差は 0.1 mol/l (C₂H₅)₃N の場合、σ_g = 1.06~1.10、平均 1.08、0.5 mol/l で σ_g = 1.06~1.09、平均 1.07、1 mol/l では σ_g = 1.03~1.06、平均 1.04 でよく揃った粒子群が得られた。また、(C₂H₅)₃N の濃

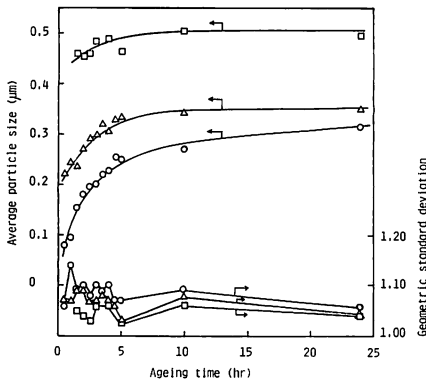


Fig. 7 Average particle size and geometric standard deviation of silica spheres as a function of ageing time at 20°C.

Key	Si(OC ₂ H ₅) ₄ (mol/l)	(C ₂ H ₅) ₃ N (mol/l)	H ₂ O (mol/l)
○	0.11	0.1	8.0
△	0.11	0.5	8.0
□	0.11	1.0	8.0

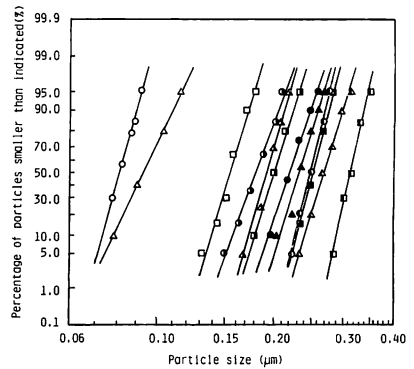


Fig. 8 Log-probability plots of the cumulative size distributions of silica spheres obtained by reacting 0.11 mol/l Si(OC₂H₅)₄ with 0.10 mol/l (C₂H₅)₃N, 8.0 mol/l H₂O and C₂H₅OH.

Ageing time (hr) — ○: 0.5, △: 1.0, □: 1.5, ●: 2.0, ▲: 2.5, ■: 3.0, ●: 3.5, ▲: 4.0, ■: 4.5, ●: 5.0, ▲: 10, ■: 24.

度の増加とともに標準偏差の数値が減少し、粒径が増大する。

溶媒をアンモニアのかわりにアミンを用いると、シリカ球の成長速度が極めて遅くなる。すなわち、Fig. 7 に示すように、0.5~1.0 mol/l $(C_2H_5)_3N$ の場合、シリカ球が最終粒径に達するまで5時間以上かかり、0.1 mol/l $(C_2H_5)_3N$ を用いると24時間経過しても最終粒径に達しない。アルコール-アンモニア-水系では同一条件で10分間で最終粒径に達することと比較すると極めて緩慢な成長速度である。このことは、アミン類を溶媒として用いることは生成シリカ球の粒径制御を容易とすることを示唆するものである。現在、モノメチルアミン CH_3NH_2 、ジメチルアミン $(CH_3)_2NH$ 、トリメチルアミン $(CH_3)_3N$ 、ジエチルアミン $(C_2H_5)_2NH$ などアミンの種類を変えてシリカ球の合成を実験中で溶媒にアミンを用いると何故粒子成

長を抑制するか、その理由について検討中である。

Fig. 8 は $(C_2H_5)_3N$ の濃度を 0.1 mol/l と一定にした $C_3H_7OH-(C_2H_5)_3N-H_2O$ 系標準溶液から合成したシリカ球粒径および粒度分布の経時変化を示したものである。実験値はよく粒度分布線に乗っており、その直線の傾きもほぼ一定していて、粒径のパラッキも少ない。Fig. 9 はシリカ球の形態および粒径が攪拌時間により変化する様子を電子顕微鏡で観察したものである。ケイ酸エチル滴下後30分では、 $0.08 \mu m$ 程度の微小粒子が多数凝集した状態で出現し、1時間経過すると、そのいくつかが集まり成長しているのが見られる。しかし、粒子はかなり不揃いで、Fig. 8 の粒度分布曲線の結果もその事実を示している。1.5時間経過すると球状の形態が現われ、時間の経過とともに粒径は成長し、24時間後には $0.3 \mu m$ 程度に達し、その粒径は比較的揃っているのが観察される。生成シリカ

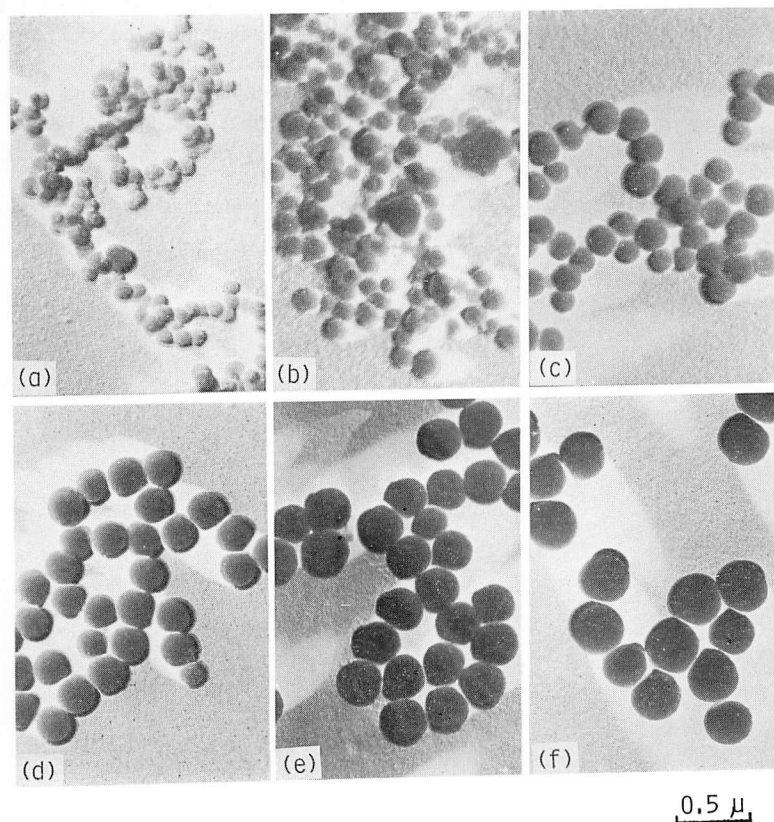


Fig. 9 Electron micrographs of the silica particles prepared from the $Si(OC_2H_5)_4-(C_2H_5)_3N-H_2O-C_3H_7OH$ system at $20^\circ C$.

Ageing time (hr) — (a): 0.5, (b): 1.0, (c): 1.5, (d): 5.0, (e): 10.0, (f): 24.0.

球は真球とは云い難く、かなりいびつの球形であるが、これは小さい粒子を吸収併合して成長するためと思われる。

4. む す び

アルコール-アンモニア-水-ケイ酸エチル系およびアルコール-アミン-水-ケイ酸エチル系からケイ酸エチルの加水分解により均一な粒径をもつシリカ球を合成し、その再現性も良好であった。合成シリカ球の粒径は合成温度の上昇とともに減少し、アンモニアあるいはトリエチルアミンの濃度の増加とともに増大した。アンモニア-水-ケイ酸エチル系において溶媒にエタノールを用いた場合の正規確率紙上のグラフから求めた幾何標準偏差は1.05~1.12、溶媒にプロパノールを用いた場合は1.02~1.04であり、後者の方が前者よりもよく粒径のそろった粒子群が得られた。さらに、溶媒にプロパノールを用い、触媒にトリエチルアミンを用いたときの幾何標準偏差はトリエチルアミンの濃度により変化するが、平均1.04~1.08でよく揃った粒子群が得られた。また、アンモニアのかわりにアミンを用いると、シリカ粒子の成長速度が極めて緩慢となり、粒子制御が容易になることが期待さ

れる。

本研究費の一部は昭和55年度(第11回)大倉和親記念財団の研究助成金によるものであることを付記して謝意を表します。データ整理を担当された平田好洋助手、室屋道子事務官および電子顕微鏡写真撮影をして戴いた梅 輝実技官に謝意を表します。

文 献

- 1) 島田欣二・小牧高志; 窯協誌, **62**, [700], 607 (1954)
- 2) 島田欣二・東 秀子; 窯協誌, **80**, 1415~1419 (1959)
- 3) 島田欣二・東 秀子; 窯協誌, **81**, 225 (1960)
- 4) 島田欣二; 日化誌, **80**, 601 (1959)
- 5) 島田欣二・上山哲郎; 工化誌, **60**, 1441 (1957)
- 6) 島田欣二・堂園保夫; 日化誌, **78**, 1661 (1958)
- 7) J. V. Sanders; Acta Cryst., **A24**, 427 (1968)
- 8) 巨勢 朗・蓮 精; 化学と工業, **31**, 976 (1978)
- 9) M. F. Bechtold and O. E. Snyder; U. S. Patent 2, 574, 902 (1951)
- 10) W. Stöber, A. Fink and E. Bohn; J. Colloid Interface Sci., **26**, 62 (1968)
- 11) 下平高次郎・戸室 昇; 粉体および粉末冶金, **32**, [4], 137 (1976)
- 12) 牧島亮男; 鉱物学雑誌, **14**, 86 (1980)