

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34報 オパール状物質の合成 (その2) —

島田欣二・福重安雄・平田好洋・西牟田幸治*

(受理 昭和59年5月31日)

STUDIES ON THE PROPERTIES OF AMORPHOUS SILICA HAVING SOME CONNECTION WITH VOLCANIC ACTION AND ITS INDUSTRIAL APPLICATION (Report 34) Synthesis of Opal-like Material (II)

Kinji SHIMADA, Yasuo FUKUSHIGE, Yoshihiro HIRATA and Koji NISHIMUTA

Amorphous monodispersed silica spheres with particle size smaller than $0.8 \mu\text{m}$ were synthesized from the system $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{-NH}_3$ (or amine derivative) - $\text{H}_2\text{O-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (or $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$) in the temperature range $1.5\text{-}20^\circ\text{C}$. Silica particles grew larger at lower reaction temperatures. A linear correlation was observed between concentration of ammonia in the range of $0.5\text{-}4.0 \text{ mol/l}$ and average particle size of the silica. Plots of particle size against the concentration of water showed a maximum at about 8 mol/l . Under a constant concentration of amine derivative, the growth rate of silica particles increased in the following order; $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} < (\text{CH}_3)_3\text{N} < (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} < (\text{CH}_3)_2\text{NH} < \text{CH}_3\text{NH}_2$. The diameter of silica spheres decreased to $3/4$ of its initial diameter by heating to 1000°C through a two step dehydration process. A rainbow-colored precipitate, in which silica spheres were close-packed in an ordered array, was obtained by allowing the solution containing monodispersed silica spheres to stand at room temperature for 3 months.

1. まえがき

前報¹⁾において、アルコール—アンモニア—水—ケイ酸エチル系からケイ酸エチルの加水分解により、粒径のよくそろった単分散シリカ球が得られたことを報告した。本報においては、良好な虹彩色を放つ単分散シリカ球沈殿物を得るための合成条件とその単分散シリカ球の加熱変化について検討した結果について報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

実験に用いた試薬はいずれも市販品で、エチルアル

コール ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 日本アルコール販売製 99%以上の純度、ノルマルプロピールアルコール ($n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$) 和光純薬製一級、オルトケイ酸エチル ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)、アンモニア水 (NH_4OH)、トリメチルアミン ($(\text{CH}_3)_3\text{N}$)、トリエチルアミン ($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$) は和光純薬製特級、モノメチルアミン (CH_3NH_2)、ジメチルアミン ($(\text{CH}_3)_2\text{NH}$)、ジエチルアミン ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$) は関東化学製特級試薬を用いた。試薬の脱水、精製などの前処理は一切行っていない。

合成単分散シリカ球の比較のために用いた天然オパールおよび人工オパール (ブラックオパール) は未加工の原石として入手したが、原石の産地および人工オパールの製造元は不明である。これらの原石の X線マイクロアナライザーによる分析結果から、天然オパールには主成分の SiO_2 以外に Al , Ca が、また人工オパールには K , Na , Cl の元素が検出された。

*日本セメント(株)

2.2 単分散シリカ球の合成

単分散シリカ球の合成は、 ± 0.5 °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アルコール類、アンモニア水（あるいはアミン誘導体水溶液）を攪拌し、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、さらに攪拌をつづけた。アンモニアあるいはアミン誘導体の濃度は $2N-H_2SO_4$ で滴定し、また水濃度は計算で求めた。

本実験では合成単分散シリカ球の粒径と粒度分布に及ぼす反応温度、反応時間、水濃度および触媒の種類等の影響について検討を行った。

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一定時間ごとにサンプリングし、各時間における粒径と粒度分布を前報¹⁾と同様に電子顕微鏡法によって測定した。

2.3 合成シリカ球の加熱変化

2.3.1 試料

合成シリカ球の加熱変化の実験に用いた試料は 3.5 の合成方法による $Si(OC_2H_5)_4-NH_3-H_2O-n-C_3H_7OH$ 系からケイ酸エチルの加水分解によって得られた単分散シリカ球で、平均粒径 $0.33 \mu m$ のものである。

この合成単分散シリカ球を電気乾燥器中 110 °C に 12 時間乾燥させた。乾燥試料を 300 °C, 400 °C, 600 °C および 800 °C の各温度に 24 時間加熱したものを各種実験に供した。

2.3.2 X線回折

2.3.1 の合成シリカ球の各温度焼成物、天然および人工オパール原石微粉末を理学電気製 X 線回折装置により、 $CuK\alpha$ 線、Ni フィルターを用い、印加電圧 30 KV、電流 15 mA、スキャンスピード $2^\circ(2\theta)/min$ の条件で X 線回折を行った。

2.3.3 赤外吸収スペクトル

2.3.1 と同一試料および合成シリカ球の各温度焼

成物について、日本分光工業製回折格子赤外吸収スペクトル装置 IRA-3 型を用い、KBr 錠剤法により赤外吸収スペクトルを測定した。

2.3.4 熱重量分析 (TGA)

2.3.1 と同じ粉末試料 $30\sim 40$ mg を採取して、島津製作所製熱重量測定装置 TGA-30 型を用いて加熱重量減少率を測定した。昇温速度は 15 °C/min と一定にした。

2.3.5 電子顕微鏡観察および粒径測定

2.3.1 と同一試料および各温度焼成物について日立製作所製 H-7010A 型走査電子顕微鏡を用いてシリカ球の形状を観察した。さらに、電子顕微鏡写真からシリカ球の粒径を定方向径で $20\sim 30$ 個測定し、個数積算フルイ下%を算出し、正規確率紙にプロットし、このグラフからシリカ球の幾何平均粒径 (Dg) を求めた。

3. 結果および考察

3.1 反応温度がシリカ球の粒径に及ぼす影響

溶液総量を 80 ml とし、標準の溶液組成を 1.5 mol/l NH_3 , 8.0 mol/l H_2O , 0.11 mol/l $Si(OC_2H_5)_4$ とした。溶媒として C_2H_5OH と $n-C_3H_7OH$ を用い、合成温度を 1.5 °C から 20.0 °C まで変化させて反応温度がシリカ球の粒径に及ぼす影響を調べた。反応時間は 60 分と一定にした。

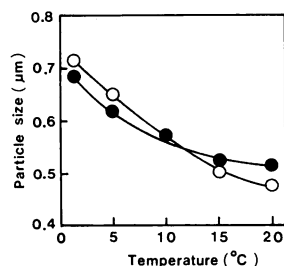


Fig. 1 Change of mean particle size of silica sphere from C_2H_5OH (or $n-C_3H_7OH$)- $NH_3-H_2O-Si(OC_2H_5)_4$ system with temperature for 1 hr.
 $[Si(OC_2H_5)_4]$: 0.11 mol/l
 $[NH_3]$: 1.5 mol/l, $[H_2O]$: 8.0 mol/l
 ○ : C_2H_5OH solution, ● : $n-C_3H_7OH$ solution

シリカ球の粒径は図 1 に示すように、反応温度の上昇とともに減少し、1.5℃では 0.7 μm 程度の粒径のものが、20℃では約 0.5 μm の粒径のものが得られた。また、溶媒として C₂H₅OH と n-C₃H₇OH の 2 種類を使用した、溶媒の種類による相違は認められなかったため、以下の実験では C₂H₅OH を用いた。

3.2 触媒濃度がシリカ球の粒径に及ぼす影響

溶液総量を 80 ml とし、標準の溶液組成は H₂O 4.0, 8.0 mol/l, Si(OC₂H₅)₄ を 0.11 mol/l とした。溶媒として C₂H₅OH を用い、NH₃ 濃度を 0.5 mol/l から 4.0 mol/l まで変化させて、触媒濃度がシリカ球の粒径に及ぼす影響を調べた。反応時間 60 分、反応温度 20℃と一定とした。

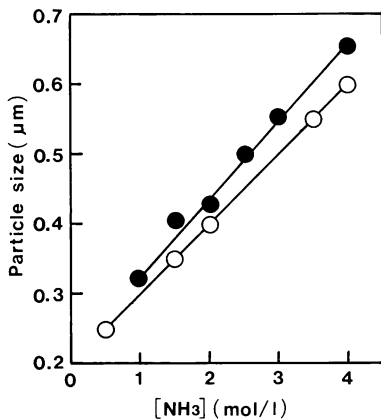


Fig. 2 Change of mean particle size of silica sphere from C₂H₅OH-NH₃-H₂O-Si(OC₂H₅)₄ system with concentration of NH₃ at 20℃ for 1 hr.

○: [H₂O] : 4 mol/l
●: [H₂O] : 8 mol/l

図 2 に示すように、H₂O の濃度を 4 mol/l および 8 mol/l と変化させたいずれの場合も NH₃ 濃度の増加とともにシリカ球の粒径は増大する。G. Alexander²⁾は 25℃におけるケイ酸の水に対する溶解度を測定し、pH が 9 以上になると急激に溶解度が增加することを報告している。したがってアンモニアの濃度が増加すると pH は上昇し、シリカの溶解性が増大するため、粒径の小さなシリカ微粒子は溶けやすくなり、この溶解したシリカ分が大きいシリカ粒子に供給されて粒成長を促進するものと考えられる。

3.3 水濃度がシリカ球の粒径に及ぼす影響

溶液総量を 80 ml とし、溶液組成は 1.0 および 4.0 mol/l NH₃, 0.11 mol/l Si(OC₂H₅)₄ とした。溶媒として C₂H₅OH を用い、H₂O 濃度を 2.0 mol/l から 14 mol/l まで 2.0 mol/l ずつ変化させ、H₂O 濃度がシリカ球の粒径に及ぼす影響について検討した。反応温度 20℃, 反応時間 60 分と一定にした。

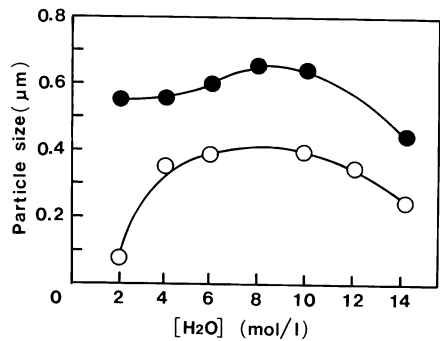


Fig. 3 Change of mean particle size of silica sphere from C₂H₅OH-NH₃-H₂O-Si(OC₂H₅)₄ system with concentration of H₂O at 20℃ for 1 hr.

○: [NH₃] : 1.0 mol/l
●: [NH₃] : 4.0 mol/l

図 3 に示すように、NH₃ 濃度が 1.0 mol/l, 4.0 mol/l のいずれの場合も、H₂O 濃度の増加とともに、シリカ球の粒径は増大するが、H₂O の濃度が 8 mol/l で前者で 0.40 μm, 後者で 0.55 μm と極大の粒径に達したのち、H₂O 濃度の増加とともに減少した。神谷³⁾は Si(OC₂H₅)₄ を少ない水量で加水分解すると溶液はいり糸性を示すことから、その溶液中に線状重合体が含まれ、多量の水を添加して加水分解したときはいり糸性が見られず寒天状ゲルになることから 3 次元的あるいは球状重合体が生成すると述べている。本実験において、水の添加量とシリカ粒子の大きさの関係で極大値が認められるのは、線状重合体から球状重合体への変化と関連があるものであろう。また、NH₃ 濃度の高い方がシリカ球の粒径は大きく、3.2 の実験結果とも一致している。

3.4 触媒の種類がシリカ球の粒径に及ぼす影響

溶液総量を 80 ml とし、標準の溶液組成は触媒濃度 0.3 mol/l, 10.0 mol/l H₂O, 0.11 mol/l Si(OC₂H₅)₄ とした。触媒として CH₃NH₂, (CH₃)₃N, (C₂H₅)₂NH

および $(C_2H_5)_3N$ を、溶媒として $n-C_3H_7OH$ を用い、反応温度を $20^\circ C$ に一定にして、触媒の種類が合成シリカ球の粒径に及ぼす影響を調べた。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間から 24 時間にわたって、所定の時間にサンプリングして各時間における粒径を電子顕微鏡法¹⁾によって測定した。

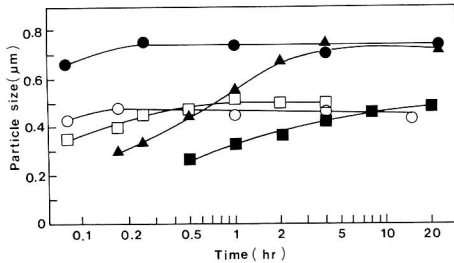


Fig. 4 Change of mean particle size of silica sphere from $n-C_3H_7OH$ -amines- H_2O - $Si(OC_2H_5)_4$ system at $20^\circ C$ by reaction time.

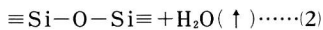
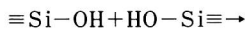
- : $[CH_3NH_2] : 0.3 \text{ mol/l}$
- : $[(CH_3)_2NH] : 0.3 \text{ mol/l}$
- ▲ : $[(CH_3)_3N] : 0.3 \text{ mol/l}$
- : $[(C_2H_5)_3N] : 0.3 \text{ mol/l}$
- : $[(C_2H_5)_3N] : 0.3 \text{ mol/l}$

触媒の種類によるシリカ粒子の成長の経時変化を図4に示した。図4に示すように、シリカ粒子が最終の大きさまで成長する速度は触媒の種類で異なり、 $CH_3NH_2 > (CH_3)_2NH > (C_2H_5)_2NH > (CH_3)_3N > (C_2H_5)_3N$ の順となっている。すなわち、アミン誘導体の一般式 $H_{3-x}N(C_nH_{2n+1})_x$ ($n=1, 2, 3, x=0, 1, 2$) において n および x の値が大きくなるほど、疎水性が大きく、水との反応が遅くなるためと考えられる。

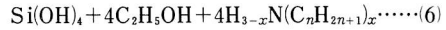
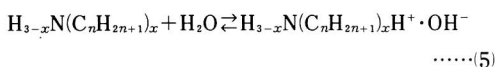
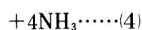
シリカ球の合成は基本的には(1)式で示されるケイ酸エチルの加水分解反応である³⁾⁵⁾。



生成した $Si(OH)_4$ は(2)式のように重合して三次元的に成長する。



アンモニアやアミン誘導体の触媒作用は(3)~(6)式のように相間移動触媒の働きと考えられる。



アンモニアあるいはアミン誘導体は(3)、(5)式で示すように OH 基を生成させ、そのため(1)、(2)式の反応を促進する。

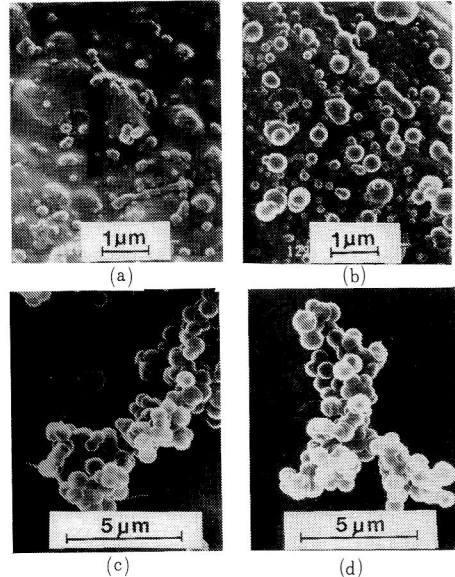


Fig. 5 SEM photographs of spherical silica particles obtained from $n-C_3H_7OH$ - $(C_2H_5)_2NH$ - H_2O - $Si(OC_2H_5)_4$ system at $20^\circ C$ by reaction time. (a): 2 min. (b): 6 min. (c): 60 min. (d): 360 min.

図5は $n-C_3H_7OH$ - $(C_2H_5)_2NH$ - H_2O - $Si(OC_2H_5)_4$ 系から単分散シリカ球の生成とその成長の経時変化を示した電子顕微鏡写真である。(a)はケイ酸エチル滴下後2分後の写真で、 $0.2 \mu m$ 程度のシリカ微粒子が生成し、なかにはそれら微粒子が接合した串だんご状のものも認められる。下平ら⁶⁾は $Si(OC_2H_5)_4$ の加水分解のごく初期に生成した数 $\times A$ の一次粒子は即座に合体して $100 \sim 200 \text{ \AA}$ の二次粒子になり、この二次粒子が一部集合して核になるといい、神谷⁴⁾は水の量の少ないときは線状のシロキサン重合物が生成すると述べている。(b)は6分後の写真で、大きなシリカ粒子が $0.2 \mu m$ 程度の極微細な粒子を併呑して粒成長する様子がうかがわれ、大きい球状粒子の表面に微細粒子が吸着されている。(c)はケイ酸エチル滴下後1時間経過したときの写真でシリカ球はほぼ真球に近く成長しているが、まだ少し微細粒子の付着が認められ粒成長が続いていることを示している。6時間経過すると(d)に示すように、ほとんど微細粒子は認められず最終粒径まで成長したものであろう。

3.5 紅彩色を放つシリカ球沈殿物

3.1から3.4で合成した単分散シリカ球分散液はガラス瓶に保存し、約3ヶ月間をかけて自然沈降させた。その試料の中には良好な虹彩色を放つオパール状物質の殿物が得られた。再現性の良い虹彩色を放つオパール状殿物は標準溶液の組成として、0.11 mol/l $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、0.5 mol/l NH_3 、14.0 mol/l H_2O の $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O-}n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 系で、合成時間60分、合成温度20℃の合成条件のものである。得られた単分散シリカ球は真球に近く、平均粒径は約0.33 μm である。

オパール状物質を合成するには、まず良く粒子のそろった単分散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構造をつくり出し、この組織をこわすことなく、天然オパール程度の硬さ（モース硬度6）の発現を工夫することといわれている。本実験で得られた紅彩色を放つ単分散シリカ球殿物を何らかの手段でその充填構造をこわすことなく固めて強度を発現することができれば、人工オパール合成に一步近づくことになる。

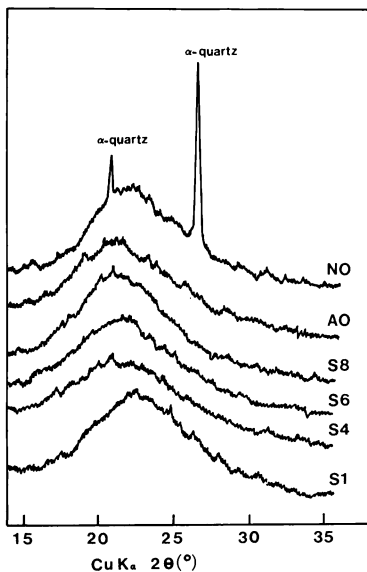


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of natural opal, artificial opal and silica spheres (obtained this work) heated at various temperatures.

NO : natural opal, AO : artificial opal
S1 : 110 °C, S4 : 400 °C
S6 : 600 °C, S8 : 800 °C

3.6 合成シリカ球の加熱変化

3.5の条件で合成した紅彩色を放つ単分散シリカ球殿物を乾燥、粉碎後、300~800℃に24時間加熱した。この各温度焼成物を2.3.2の測定条件によりX線回折を行い、その結果を図6に示した。

図6に示すように、合成単分散シリカ球のX線回折図はシリカゲルと同様なX線回折図で、 $2\theta=21\sim 24^\circ$ ($d=3.62\sim 4.05\text{\AA}$)を頂点とする幅広いハローを示し、無定形ケイ酸を主成分としている。加熱温度の上昇に伴って、ハローの頂点の位置は低角側に移動するが、800℃に加熱しても結晶性シリカのピークは認められず、無定形ケイ酸の構造が保たれている。

人工オパールおよび天然オパールのX線回折図も合成単分散シリカ球と同様な回折図形で無定形ケイ酸

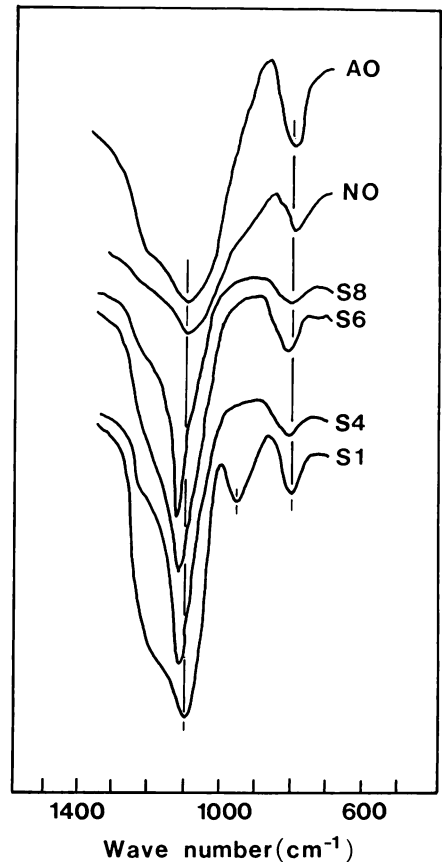


Fig. 7 IR spectra of natural opal, artificial opal and silica spheres heated at various temperatures. (Key is the same to Fig. 6)

らなるものである。天然オパールには α -石英の回折線が認められたが、表面を研磨した試料では α -石英の回折線は消滅したので、オパール表面が α -石英の薄膜で蔽われていたものであろう。

3.7 赤外吸収スペクトル

図7に3.5の条件で合成した単分散シリカ球乾燥物および400~800℃の焼成物試料、天然オパール、人工オパールの700~1400 cm^{-1} における赤外吸収スペクトルを2.3.3の方法で測定した結果を示す。

図7に示すように、シリカ球焼成物、人工オパールおよび天然オパールの赤外吸収スペクトルはいずれも類似しており、1100 cm^{-1} および800 cm^{-1} にSi-Oの伸縮振動に起因する吸収が認められる⁷⁾。これらの吸収ピークの位置は、合成シリカ球の場合、焼成温度の上昇に伴って高波数側に移動している。このことは、Si-O-Siの結合エネルギーが増加することを意味し、Si-O-Si結合が強固になるためであろう。また、天然オパールおよび合成シリカ球110℃乾燥物にはSi-OH結合に起因する920 cm^{-1} 付近の吸収が認められた。

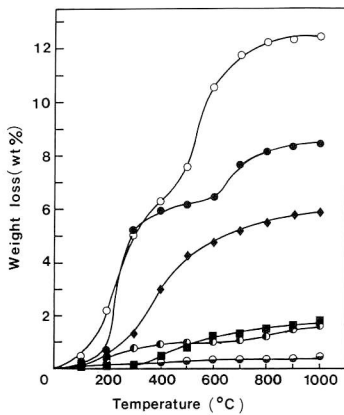


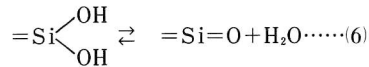
Fig. 8 Change in weight loss of natural opal, artificial opal and silica spheres by heating.

- ◆ : natural opal, ■ : artificial opal
- : silica sphere heated at 110°C
- : silica sphere heated at 300°C
- : silica sphere heated at 400°C
- : silica sphere heated at 600°C

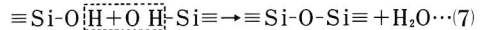
3.8 加熱減量

図8に天然オパール、人工オパールおよび合成シ

リカ球焼成物の2.3.4の方法で測定した加熱重量分析の結果を示した。天然オパールおよび合成シリカ球の110~300℃加熱物重量分析曲線は2つの段階で脱水が行なわれていることを示している。すなわち、室温から400~500℃までの急激な重量減少と500℃以上の緩慢な減量との2つの段階に分けられる。前者の減量は粒子表面のシラノール基の分解脱水によるもので、(6)式に示すように可逆的に脱水、水和反応が行なわれる⁸⁾。



後者の減量は粒子内部のシラノール基の分解脱水に起因する一種のシンタリングによる脱水機構で、(7)式に示す反応によってシロキサン(Si-O-Si)結合により粒子の収縮が進行する⁹⁾。



人工オパールおよび合成シリカ球の400~600℃焼成物の1000℃までの加熱減量は極めて少なく0.5~1.8%で、この減量は主としてシラノール基の分解脱水による後者の脱水機構によるものである。

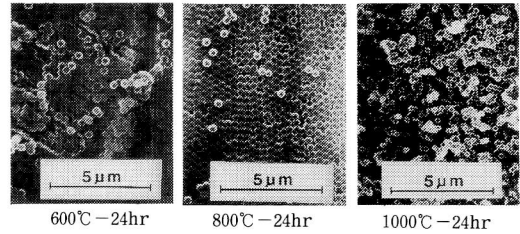


Fig. 9 SEM photographs of silica spheres heated at 600°, 800° and 1000 °C for 24 hr.

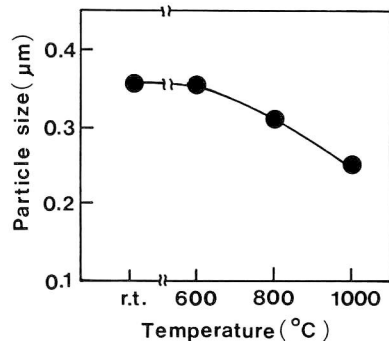


Fig. 10 Change of mean particle size of silica sphere with heating temperature.

3.9 電子顕微鏡観察

図9に3.5の条件で合成した単分散シリカ球の600, 800および1000℃の各温度に24時間焼成した試料の電子顕微鏡写真を、また図10に2.3.5の方法で求めた幾何平均粒径と焼成温度の関係を示す。

図9および図10に示すように、焼成温度の上昇に伴って合成シリカ球の粒径は常温で0.33 μmの粒子が1000℃で0.25 μm程度に収縮した。800℃焼成までは単分散シリカ球の真球に近い特長を保持し、面心立方最密充填配列をとっているが、1000℃ではシリカ球の変形と配列の乱れが認められる。加熱温度の上昇とともに合成シリカ球粒子が収縮する機構は(7)式に示した粒子内部のシラノール基の分解脱水によってSi-O-Si結合が生成するため、赤外吸収スペクトルの1100 cm⁻¹および800 cm⁻¹のSi-O伸縮振動による吸収帯が温度の上昇とともに高波数側へシフトする事実と一致している。

4. む す び

アルコール-アンモニア（あるいはアミン誘導体）-水-ケイ酸エチル系からケイ酸エチルの加水分解による単分散シリカ球の粒径におよぼす反応温度、触媒濃度、水濃度および触媒の種類の影響について実験を行い次の結果を得た。

- (1) シリカ球の粒径は反応温度の上昇とともに減少し、1.5℃で0.7 μm、20℃では0.5 μmのものが得られた。
- (2) 触媒として用いたアンモニアの濃度が高くなるとシリカ球の粒径は増大する。
- (3) 水濃度が増加するにしたがってシリカ球の粒径は大きくなり、水濃度8 mol/lで最大の粒径を示したのち、水濃度の増加とともに減少した。
- (4) 単分散シリカ球が最終の大ききまでに成長する速度は触媒の種類で異なり、

$\text{CH}_3\text{NH}_2 > (\text{CH}_3)_2\text{NH} > (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} > (\text{CH}_3)_3\text{N} > (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$
の順である。

合成した単分散シリカ球を約3ヶ月間自然沈降させると良好な虹彩色を放つ殿物が得られた。良好な虹彩色を放つ単分散シリカ球殿物は溶媒に *n*-C₃H₇OH を用い0.11 mol/l Si(OC₂H₅)₄, 0.5 mol/l NH₃, 14.0 mol/l H₂O の標準液で、合成温度20℃、合成時間60分の条件で得られたものでシリカ球の粒径は0.33 μmのものである。この単分散シリカ球を加熱すると、2段階の脱水分解ののち1000℃までに約12.5%の脱水による減量があり、シリカ球の平均粒径も0.33 μmから0.25 μmに収縮した。

本研究の一部は昭和56年11月日本化学会九州・中国四国支部合同大会で報告したものである。本研究費の一部は昭和55年度大倉和親記念財団の研究助成によるものであることを付記して謝意を表します。天然オパール、人工オパールの原石を戴いた本学染川賢一教授、データの整理を担当された室屋道子事務官および電子顕微鏡写真撮影して戴いた梶輝実技官に深謝いたします。

文 献

- 1) 島田欣二・福重安雄・中島博之、鹿大工研究報告, 24, pp. 115 (1982)
- 2) G. Alexander 著, 井上勝也訳; 「シリカと私」東京化学同人, pp. 79 (1971)
- 3) 神谷寛一・作花済夫・水谷通利, 窯協, 86, pp. 552 (1978)
- 4) 神谷寛一・横尾俊信・作花済夫, 窯協, 92, pp. 242 (1984)
- 5) 下平高次郎, 粉末および粉末冶金, 32, pp. 19 (1976)
- 6) 下平高次郎・石島弘己, 日化, 9, pp. 1503 (1981)
- 7) 野上正行・守屋喜郎, 窯協, 87, pp. 37 (1979)
- 8) 永井彰一郎, 「新しい工業材料の化学, シリカとアルミナ」, 金原出版, pp. 14 (1967)
- 9) I. Shapiro・I. M. Kolthoff, J. Am. Chem. Soc. 62, pp. 2839 (1950)