

多孔質バイコールガラスの細孔構造におよぼす 母ガラスの組成および熱処理条件の影響

藤吉一誠・桜井 泰*

(受理 昭和59年5月31日)

THE EFFECTS OF COMPOSITION AND HEAT-TREATMENT OF MOTHER GLASS ON THE PORE STRUCTURE OF POROUS VYCOR GLASS

Issei FUJIYOSHI and Tai SAKURAI

To determine the effect of composition and heat-treatment of mother glass on pore structure and rate process of acid treatment, a nitrogen adsorption experiment was run and measurements of the porous layer thickness were taken.

In the case where the mother glass did not contain any alumina, pore size broadened with heat-treatment time. On the other hand, when it contained a small amount alumina and heat-treated at a suitable temperature of 550 °C, the pore structure was little affected by heat-treatment.

Surface area was controlled in the range of 100 to 400 m²/g by changing the Na₂O/B₂O₃ ratio. The mean pore radius was 43 Å and was largest at a Na₂O/B₂O₃ ratio of 0.172.

The effective diffusion coefficient was increased with pore size. Dissolution constant was not related to the Na₂O/B₂O₃ ratio, but it increased with pore volume.

1. 緒 言

ある種のホウケイ酸ガラスは熱的に不安定であって熱処理により、SiO₂に富む相とNa₂OおよびB₂O₃に富む相に分相する。これを酸処理すると後者の相の成分が溶出して、高ケイ酸質の多孔質バイコールガラス(以下PVGと略す)になる。¹⁾

PVGの細孔は複雑な網目構造であり、その表面積は非常に大きく、しかも表面シラノール基が豊富である。この性質のため、近年、触媒、触媒担体、イオン交換体、分子篩および濾過材等への応用が注目されるようになった。その孔径は5~5000Åと言われており²⁾、上記の多孔材料へ利用するにはそれをより狭い範囲に特定することが重要になる。

PVGの細孔構造は母ガラスの組成、熱処理条件および酸処理条件等によって影響されると考えられる。著者らは既に酸処理時間が生成するPVGの細孔構造

にほとんど影響を与えないことを確めた。³⁾

本研究では組成の異なる数種類のホウケイ酸ガラスの熱処理時間および温度を変えて調整した分相ガラスの酸処理を行い、生成したPVGの細孔構造および多孔質層の形成速度について検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

PVGの原料として用いたホウケイ酸ガラスは大阪工業技術試験所製である。表1に示すように、すべての試料のSiO₂は62.5 wt %であり、試料Aは3%のAl₂O₃を含有し、他の試料はNa₂O/B₂O₃比が異っている。

ガラスの分相性は組成によって異なるため、熱処理条件は江口が示した分相平衡に到達するための温度および時間の条件⁴⁾を考慮して表1に示すように定めた。

*兵庫県技術アドバイザー

表1 ホウケイ酸ガラスの組成および熱処理条件

	組成 (wt %)				Na ₂ O/B ₂ O ₃	熱処理条件	
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Al ₂ O ₃		Temp. (°C)	Time(hr)
A	62.5	27.28	7.22	3.0	0.265	550	30
B	62.5	27.25	10.00	0	0.367	500	700
C	62.5	28.25	9.25	0	0.327	560	100
D	62.5	30.0	7.5	0	0.250	500	10
E	62.5	32.0	5.5	0	0.172	480	20
F	62.5	33.5	4.0	0	0.119	500	30

熱処理により得られた分相ガラス 1 g あたり, 1 N 塩酸 100 ml を用い, 80 °C で酸処理してガラスを多孔化した。処理液中のホウ酸濃度を適当な間隔で測定し, これが一定になった時に酸処理を終了した。

2. 2 窒素吸着実験

PVG 約0.2 g を柴田化学器械製表面積測定装置 P-700 型の試料管に入れ, 10⁻⁴ torr, 200 °C で約 2 時間真空脱気を行った。その後, 定圧法により窒素の吸着等温線を測定した。この結果から, BET 表面積および Dollimore の方法による細孔分布⁵⁾を計算した。

2. 3 分相ガラスの酸処理における多孔質層の形成速度

分相ガラスの酸処理における多孔質層の増大を前報³⁾と同じ方法で測定した。すなわち, 80 °C の 1 N 塩酸 90 ml 内に直径 4 mm, 長さ 10 mm の円柱状試料の側面を半透明のシリコンチューブで被覆して浸漬し, 横断面からのみ酸を接触させた。酸処理時間とともに平板状に形成される多孔質層の厚みを読取顕微鏡を用いて測定した。

3. 実験結果および考察

3. 1 細孔構造におよぼす添加アルミナの効果

アルミナを 3 % 含む試料 A と, これと同程度の Na₂O/B₂O₃ 比を有する試料 D を用いて, 熱処理条件による細孔構造の変化を測定し, 添加アルミナの効果について調べた。

粒子径が 20~32 mesh の試料 D の未熱処理, 500 °C で 10 時間および 50 時間熱処理した PVG の細孔分布を図 1 に示す。熱処理を行わない状態で既に

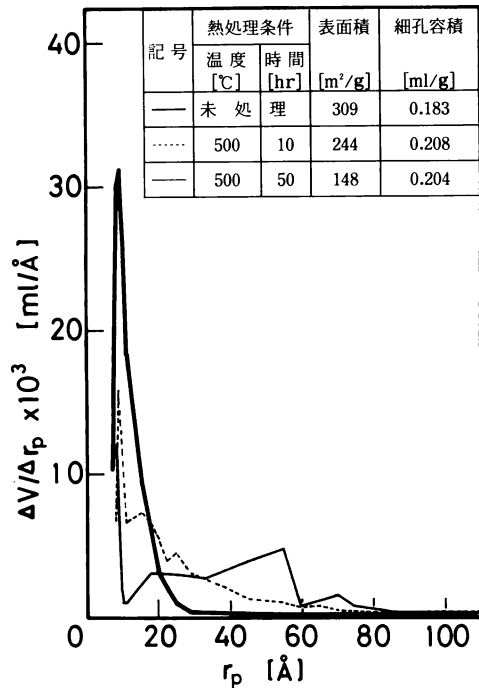


図1 試料 D の細孔分布におよぼす熱処理条件の影響

半径 10 Å 付近に鋭いピークを示し, また表面積も 300 m²/g を超えていた。これはガラスの製造時に熔融状態から冷却される際, 短時間であるが分相の温度域を経過するためであり, 試料 D はかなり分相性に富んでいることがわかった。

熱処理の初期に細孔容積が増加するのは分相反応が進行したことを示している。また熱処理時間とともに半径 10 Å 程度の小さい細孔が減少した。このような傾向は SiO₂ 67.21 %, Na₂O 4.96 % そして B₂O₃ 27.83 % のガラスの場合にも起ることが牧島らによって報告されている。⁶⁾

熱処理時間により細孔分布が右側すなわち孔径の増大方向へ移動する現象は分相により生成した Na₂O/B₂O₃ 相が時間とともに凝集して行く結果である。

試料 D と同様に粒状にされたアルミナを含む試料 A の熱処理温度および時間を変えて調整した PVG の細孔分布の例を図 2 に示す。このようにいずれも半径 10 Å 付近に鋭いピークを示した。また PVG の表面積および円筒状細孔を仮定して算出した平均細孔半径を表 2 に示す。表面積は熱処理温度とともに徐々に増大するが, 650 °C になると急激に減少した。

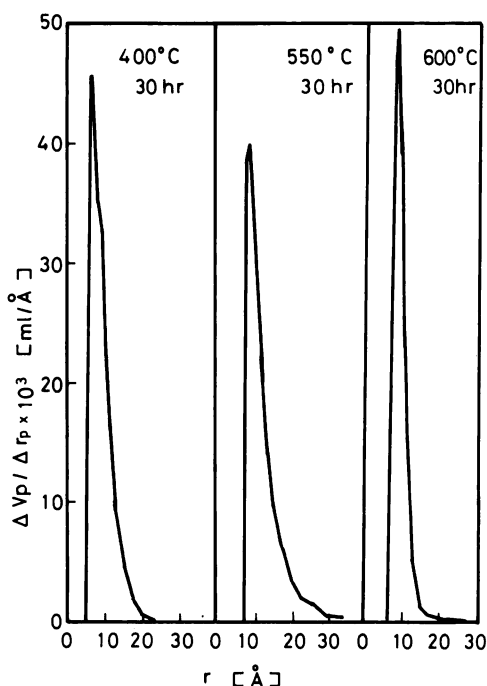


図2 試料 A の細孔分布におよぼす熱処理条件の影響

表2 試料 A の熱処理条件および表面積

Temp. (°C)	Time(hr)	表面積(m ² /g)	\bar{r}_p (Å)
400	30	378	9
450	30	383	9
500	30	354	12
550	30	402	11
600	30	410	9
650	16	290	9
550	16	423	11
550	30	402	11
550	60	387	10
550	100	410	11

平均細孔半径は 500 ないし 550 °C で 11~12Å になった。これらの結果から試料 A の熱処理温度は 500 ~600 °C 付近が適当と思われる。

550 °C で熱処理時間を変えた場合、試料 A の表面積および平均細孔半径はほとんど変化しないことがわかった。この結果は前述したアルミナを含有しない試料 D の場合と異った。すなわち、ホウケイ酸ガラスに少量のアルミナを加えると Na₂O·B₂O₃ 相の凝集を防ぎ、かなり小さい細孔が集中的に生成した。

3. 2 細孔構造におよぼす Na₂O/B₂O₃ 比の影響

表 1 に示したホウケイ酸ガラスからアルミナを含む試料 A を除く 5 種類のガラスの熱処理および酸処理を行った。試料ガラスはすべて直径 4 mm の円柱状であったが、試料 E と F は酸処理時に破碎したため、細片状で窒素吸着実験を行った。これらの PVG の細孔分布を図 3 に示し、また平均細孔半径と Na₂O/B₂O₃ 比の関係を図 4 に示す。平均細孔半径は

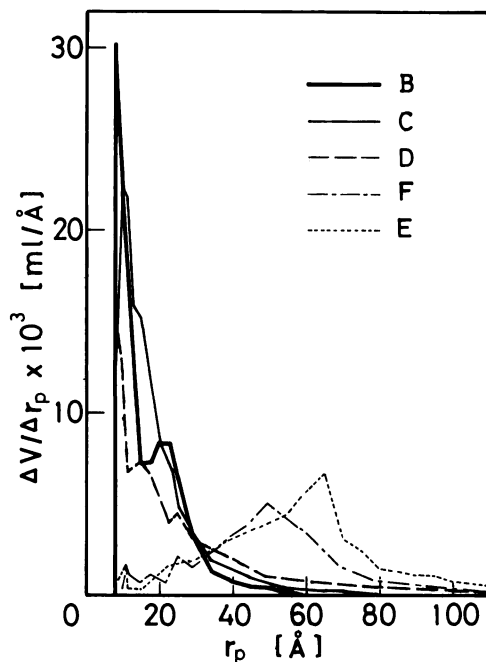


図3 各種の PVG の細孔分布

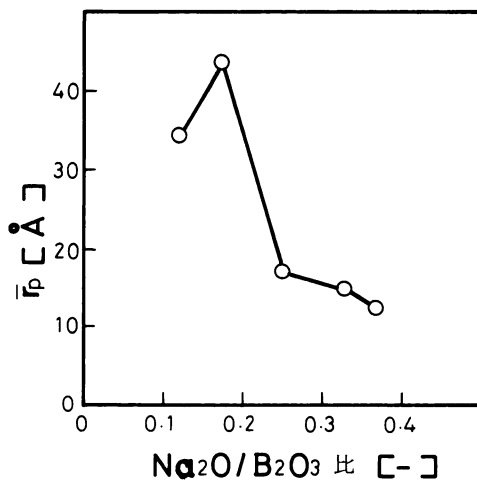


図4 \bar{r}_p と Na₂O/B₂O₃ 比の関係

$\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 比が 0.172 の時最大となり、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 比の増加とともに平均細孔半径が急激に減少することがわかった。

$\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 系組成図に示されるガラスの分相域の図⁴⁾では、分相の起りやすさは $B < C < D < E > F$ であることが報告されている。これと図 4 を比較すると、分相の起りやすいガラスが大きい細孔半径を持つことがわかる。この結果は試料 D において、熱処理時間を長くすると平均細孔半径が増加するという結果と一致する。

BET 表面積と $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 比の関係を図 5 に示す。

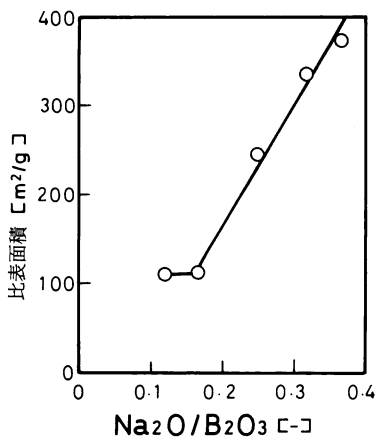


図 5 比表面積の $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 比依存性

表面積は $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 比とともに増加した。これは $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 比が 0.119 および 0.172 の試料 E と F の細孔分布曲線が他のガラスと異り、図 3 に示すように大きい孔径の方に移動したことに起因している。すなわち、表面積は孔径の増大とともに減少する傾向を示す。

以上のように、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 比を変えることにより、PVG の表面積を 100~400 m^2/g の範囲で制御できることがわかる。

3. 3 分相ガラスの酸処理における多孔質層の形成速度

組成の異なる分相ガラスを 80 °C の 1 N 塩酸で酸処理する場合の多孔質層の厚みの増大と酸処理時間の関係を図 6 に示す。分相しやすい試料ほど酸処理速度が速くなる傾向が認められた。著者らは前報³⁾において、この速度過程が細孔内における酸の拡散と界面における溶解反応の両者の影響下にあることを確認し、多孔

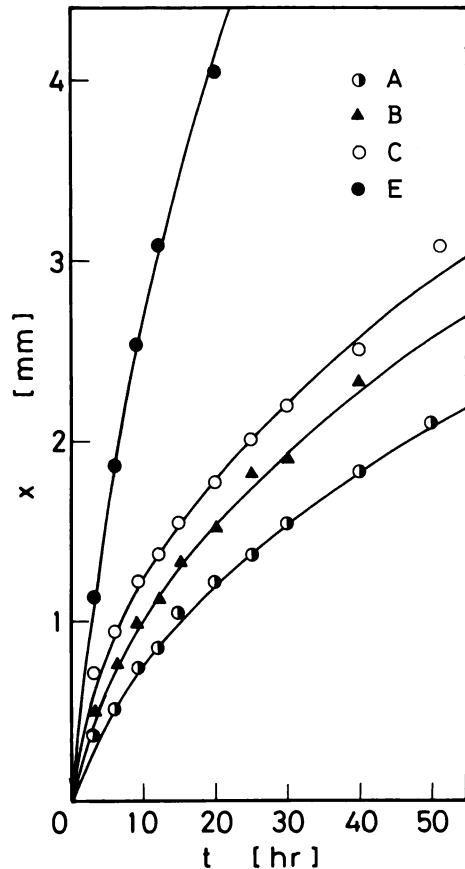


図 6 分相ガラスの酸処理における多孔質層の増大
質層の増大について、擬定数拡散近似法による次の式を提示した。

$$\frac{\rho}{4D_{\text{eff}}C_0} \left(x^2 + x\sqrt{x^2 + Q} + Q \ln \frac{x + \sqrt{x^2 + Q}}{\sqrt{Q}} \right) = t \quad (1)$$

$$\text{ただし } Q = \frac{4D_{\text{eff}}^2 C_0}{k^2} \quad (2)$$

k と D_{eff} は次の試行錯誤法により決定した。すなわち、初期の勾配より k の初期値を求め、 x の偏差の自乗和が最小となるように D_{eff} の近似値を求めた。同様にして k の値を補正した。この操作を繰返して、有効数字 3 桁まで決定した。これによる x の計算曲線を図 6 に示した。

各ガラスについて算出された k の値と $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 比の相関性は認められず、 k は図 7 に示すように細孔容積とともに直線的に増加した。本反応では塩酸の H^+ イオンが分相ガラス中の Na^+ イオンと迅速に交

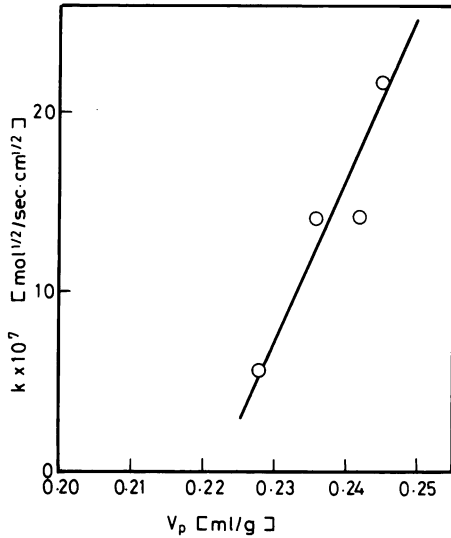


図7 k と V_p の関係

換し、これに続いてホウ酸を主体とする固相成分が徐々に溶解して行くと言う機構が考えられる。細孔容積の増加とともに、拡散経路の全断面積も増大し、見かけ上 k が大きくなったものと思われる。

一方、有効拡散係数 D_{eff} は図8に示すように細孔

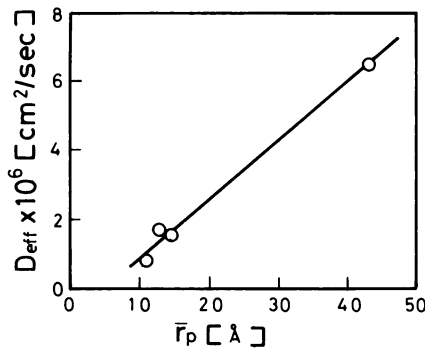


図8 D_{eff} と \bar{r}_p の関係

半径とともに増加した。これにより、孔径が H^+ イオンの細孔内拡散を抑制する原因と考えられるが、透過型電子顕微鏡写真^{7,8)}に見られるように、PVGの細孔は複雑な網目構造をしているため、屈曲性が大きいことが予想される。

4. 結 言

多孔質ガラスについて窒素吸着実験を行い、細孔構造におよぼす母ガラスの組成および熱処理条件の影響

について検討した。

母ガラスがアルミナを含有しない場合、熱処理時間とともに孔径が拡大し、表面積が減少するなど細孔構造が著しく変化した。

これに対して、少量のアルミナが含まれる場合、熱処理温度は 550°C 付近が適当であり、この温度において細孔半径および表面積は熱処理時間の影響をほとんど受けなかった。

$\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 比を変えることにより表面積を $100\sim 400\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲で制御できることがわかった。また $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 比が 0.172 の場合に平均細孔径は 43Å で極大であった。

分相ガラスの酸処理における多孔質層の増大を測定し、細孔内の物質移動を擬定常拡散近似法によって解析した。その結果、酸の有効拡散係数は孔径とともに変化した。また溶解速度定数は $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 比に依存せず、細孔容積とともに増加した。これにより固液界面上で H^+ イオンと Na^+ イオンの交換反応が迅速であり、ホウ酸成分の溶解は比較的遅いと考えた。

使用記号

C_0	: 処理液中の酸濃度	[mol/l]
D_{eff}	: 有効拡散係数	[cm^2/sec]
k	: 溶解速度定数	[$\text{mol}^{1/2}/\text{sec}\cdot\text{cm}^{1/2}$]
\bar{r}_p	: 平均細孔半径	[Å]
t	: 酸処理時間	[sec]
x	: 多孔質層の厚み	[cm]
ρ	: ナトリウムのモル密度	[mol/cm^3]

文献

- 1) 境野, 表面, **16**, 591 (1978)
- 2) 江口, 大工試研究講演会講演要旨集, **25** (1982)
- 3) 藤吉, 桜井, 化工論文集, **6**, 551 (1980)
- 4) 江口, 大工試季報, **355**, 6 (1979)
- 5) D. Dollimore and H. Heal, J. Appl. Chem., **14**, 109 (1964)
- 6) A. Makishima and T. Sakaino., J. Ceram. Assoc. Japan, **76**, 41 (1968)
- 7) 藤吉, 高橋, 化学工学協会福岡大会講演要旨集, **69** (1983)
- 8) 境野, 表面, **9**, 115 (1971)