

専攻	材料システム 工学	学籍番号		指導教官氏名	
申請者氏名	山内洋文 (旧姓藤原)				

論文要旨

論文題目	シリカゲルの表面および細孔構造に関する研究
------	-----------------------

(要旨 1,200 字以内)

シリカゲルの細孔と表面特性を明らかにするために、水熱処理、表面化学処理および熱処理を行ったシリカゲルの細孔と表面の構造を種々の方法で調べた。

I R 分光によると、シリカゲル表面の O H 基には自由、内部及び水素結合性 O H 基の 3 種類が存在する。水熱処理法で、シリカゲルの細孔構造がマイクロ孔からメソ孔を経てマクロ孔へと変化すると、それに伴って、表面 O H 基の濃度は粒子間水素結合性 O H 基 > 自由 O H 基 > 内部 O H 基、自由 O H 基 > 水素結合性 O H 基 > 内部 O H 基、内部 O H 基 > 自由 O H 基 \geq 水素結合性 O H 基になることが分かった。また p H 1 1 以上の水熱処理では、上の O H 基に加えて新規に表面水素結合性 O H 基が見いだされ、この O H 基で覆われたシリカ表面は、この水熱処理が行われていないゲルの表面に比べて疎水性であった。

シリカ表面の O H 基の反応性を知るために、シリカゲルと液体アルコールをオートクレーブ中で 2 4 0 ° C で処理した。各種 O H 基のうち、自由 O H 基はアルコキシ化されるが、他の O H 基の置換反応は起こらない。置換基数の測定からメソ孔ゲルの自由 O H 基数はおよそ 3 / n m ² であることが分かった。エトキシ化ゲルの水への浸せき熱は、置換エトキシ基数に比例して減少し、この結果は、熱処理でシリカ表面の自由 O H 基濃度を低下させた試料の浸せき熱の変化とよく一致し、シリカ-水系

の浸せき熱の大部分は、自由OH基との吸着相互作用であることが分かった。またシリカ表面をトリメチルクロルシランで処理すると、各種OH基のうち、自由OH基のみが反応し、また自由OH基のプロトンのみが、水溶液中で金属イオンと交換した。

シリカゲルの分子吸着の機構を明らかにするために、水およびメタノール吸着の近赤外吸収スペクトルを測定した。それらのスペクトルの定量的解析から、シリカゲル表面上でメタノール分子は2層吸着し、1層吸着ではメタノール分子は自由OH基との結合で吸着し、また2層吸着のメタノール状態は液体メタノールに似ている。一方、水分子は3層吸着し、3層の吸着水はバルク水に似た状態であった。

W/Oマイクロエマルジョン中の水滴で四エトキシケイ素の加水分解を行い、ナノメートルサイズの球形シリカ粒子を調製した。このシリカ粒子は他の方法で調製された同程度の大きさの粒子とは異なり多孔性粒子で、また自由OH基、内部OH基および表面水素結合性OH基をもっていることが分かった。

シリカゲルの細孔容積、比表面積およびOH基数はおよそ700℃までは加熱によつて徐々に減少するが、それ以上の処理温度になると、シリカゲルの結晶化、ガラス化及び発泡化が起こる。これらの物性変化はゲルの細孔構造、ゲル中のNa⁺イオン量及び処理雰囲気中の水分子の影響を受けた。シリカゲルのガラス化は種々の有害重金属イオンの固定化に応用できることが示された。