



小角 X 線散乱を用いた水ガラスのゾルゲル反応機構の解明

笹原 茂生¹, 齋藤 阿里沙¹, 松山 雄司¹, 尾関 寿美男²

1 富士化学株式会社, 2 信州大学理学部

キーワード：水ガラス, シリカ, 小角散乱, ゾルゲル反応, 凝集体

1. 測定実施日

2020年 8月 4日 BL8S3 (2シフト)

2020年 9月 16日 BL8S3 (2シフト)

2020年 11月 10日 BL8S3 (2シフト)

2. 概要

水ガラスのゾルゲル反応は凝集過程を通し生成するゲルの物性に影響を与える。本研究では小角 X 線散乱 (SAXS) によって反応中の凝集構造の変化やどのように凝集が進行しているかを詳細に検討した。SiO₂/Na₂O のモル比が高いと水ガラス中に幼核が存在するようになりこれが核形成に影響を与えることが分かった。酸性・アルカリ性の反応条件によってもケイ酸のシラノール基の状態が変わるため、凝集過程に大きな影響を与える結果となった。今後、このような知見を生かし、既存用途への適用だけでなく、積極的にシリカの状態を制御した水ガラスの開発などにつなげていく。

3. 背景と研究目的

水ガラスに酸や塩を混合するとシリカの脱水縮合やゾルゲル反応が起きる。このシリカの反応は pH や SiO₂/Na₂O のモル比、塩の種類や濃度によって反応速度や生成物の性質が変化することが知られている。また、テトラエトキシシラン (TEOS) は単量体から反応が進行し、ゲルに至る。一方で、水ガラスは SiO₂/Na₂O のモル比が増加するとシリカの分子量 (ドメインサイズ) が増加することが知られており、水ガラス中の分子量分布がゾルゲル反応の過程に大きく影響し、生成物の物性に関わってくる。水ガラスの用途にはシリカゾル (LSI 研磨, バインダー), 無水ケイ酸 (シリカゲル), 地盤改良材 (液状化防止用, 止水用) の製造などがあり、それぞれに最適なモル比の水ガラスが、それぞれにあった反応条件で利用されている。水ガラスの反応では、SiO₄ を基本構造としたアニオンやオリゴマーが脱水縮合および凝集して核やクラスターの形成が進行する。^[1] それに伴いシリカは アニオン → 一次粒子 → 二次粒子 → 高次の凝集構造 (ゲル) へと反応が進行していくため生成物は階層構造を持ち、構造解析は困難である。そのため、用途に合った最適な水ガラスやその反応条件は、経験的もしくは生成物の物性のみで決められることが多い。本研究では SAXS により水ガラスのゾルゲル反応における凝集過程を詳細に検討する。また、pH や SiO₂/Na₂O のモル比によって凝集過程がどのような影響を受けるのかをシリカゾルのレオロジー特性や IR によるシリカ構造の検討と合わせて詳細に解明することを目的とする。水ガラスの反応やそれに伴う構造の物性変化が詳細に検討できるようになれば、用途に合わせた水ガラスの選択利用ができるため、産業が高度化する現代において様々な業界への波及が期待され、貢献できる。

4. 実験内容

4.1. サンプル調製

希釈した水ガラスと 9% の希硫酸を混合し、SiO₂ 6% のシリケート水溶液を調製した。希硫酸の混合量は、調製後に pH4 もしくは 11 付近で容器を傾けたときの流動性がなくなる時間が約 1 時間となる量を配合した。水ガラスは 1 号および 3 号ケイ酸ナトリウム (富士化学(株)製, SiO₂/Na₂O = 2.1 および 3.2。以

下, それぞれ 1 号, 3 号) を希釈して用いた. これらに含まれるシリカの平均回転半径はそれぞれ 1 号: 0.37 nm, および 3 号: 1.69 nm であり, 1 号はケイ酸アニオンやオリゴマー, 3 号には粒子状のシリカが含まれているケイ酸ナトリウムを用いた. また, これらの測定においてサンプル調製による誤差を補正するため, 全てのサンプルは調製時に粘度の時間変化の測定を行い, 測定時間の補正を行った.

4.2. 小角 X 線散乱測定

4.1 で調製したサンプルを ϕ 2 mm の石英キャピラリーに充填し, 小角 X 線散乱測定を行った. 小角 X 線散乱は波長 0.92 Å, 温度 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$, 露光時間 300 sec, 検出器は PILATUS を用いて測定をした. シリケート水溶液と純水の散乱プロフィールとの差分からシリカ由来の散乱プロフィールを得た. 解析は SasView 5.0.3^[2]パッケージを用い, 凝集体フラクタル次元 D と相関長 ξ を算出した. フィッティングには次に示すモデル関数を用いた.

水ガラスが粒子形成して凝集・ゲル化していく過程において, 散乱プロフィールはケイ酸アニオンや一次粒子由来の散乱とこれらが凝集したクラスターやマイクロゲル由来の散乱を含んでいると考えられる. そこで, ケイ酸アニオンやオリゴマー由来の散乱を球体からの散乱 $I_1(q)$, クラスターやマイクロゲル由来の散乱をフラクタル構造体からの散乱 $I_2(q)$ とすると, SAXS プロファイルはこれらの和として表される (式(1) - (7)).^[3]

$$I(q) = I_1(q) + I_2(q) + \text{background} \quad (1)$$

$$I_1(q) = \frac{N_1}{V} \cdot \left[3V(\Delta\rho) \cdot \frac{\sin(qr) - qr\cos(qr)}{(qr)^3} \right]^2 \quad (2)$$

$$I_2(q) = N_2 \cdot \phi V_{\text{particle}} (\rho_{\text{block}} - \rho_{\text{solvent}})^2 P(q) S(q) \quad (3)$$

$$P(q) = F(qR_0)^2 \quad (4)$$

$$F(x) = \frac{3(\sin(x) - x\cos(x))}{x^3} \quad (5)$$

$$V_{\text{particle}} = \frac{4}{3} \pi R_0^3 \quad (6)$$

$$S(q) = 1 + \frac{D\Gamma(D-1)}{[1 + 1/(q\xi)^{D-1}]^2} \frac{\sin[(D-1)\tan^{-1}(q\xi)]}{(qR_0)^D} \quad (7)$$

ここで, q は散乱ベクトル, N_1, N_2 はスケールファクター, V は散乱体の体積, $\Delta\rho$ は散乱体と溶媒の散乱長密度の差, r は球体の半径, ϕ はフラクタル構造体を構成する半径 R_0 である球状の構成ブロックの体積分率, ρ_{solvent} および ρ_{block} はそれぞれ溶媒とブロックの散乱長密度である. なお, 水ガラスは分子量分布を持つことが知られているので, 多分散性として Shultz 分布^[4]を用いて解析を行った.

4.3. レオロジー測定

レオメーター (Anton Parr GmbH 製, MCR-72) を用い, ひずみ 1%, 周波数 10 Hz で貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' の時間変化を測定した. 測定には ϕ 75 mm のコーンプレートを用いて, サンプル温度を $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ として測定を行った. G' は固体的な性質, G'' は液体的な性質を示すので, 弾性率-時間の図における G' と G'' との交点でゾル-ゲル転移が起きる. そこで, ゲル化点 t_{sg} は $G' = G''$ ($\tan\delta = 1$) となる時間として決定した^[5]. なお, サンプルの測定時間 t は $(t - t_{\text{sg}})/t_{\text{sg}}$ として規格化した. このとき $(t - t_{\text{sg}})/t_{\text{sg}}$ が -1 でサンプルを調製した時間, 0 でゲル化点を示し, 0 以下で液体 (ゾル), 0 以上でゲルとなる.

4.4. FT-IR/ATR 測定

Perkin Elmer 製の Spectrum Two を用いて IR スペクトルの経時変化を測定した. ATR 法によりサンプルのスペクトルの時間変化を測定した. ATR 結晶はダイヤモンドを利用し, 積算回数を 4 回として測定した. 得られた IR スペクトルの時間変化データについて非負値行列分解^[6, 7]による 2 成分でのスペクトル分解を行った. スペクトル分解の結果, 反応物 (Comp1) と polymer 構造の多い生成物 (Comp2) に分解でき, 濃度プロファイルから Comp2 の時間変化を算出した.

5. 結果および考察

5.1 酸性条件下での凝集過程

Fig. 1 に 1 号ケイ酸ナトリウムを硫酸で pH4 としたシリケート水溶液の時間毎の SAXS プロフィールを示す. 低 q 領域で強度は時間経過とともに増加し, ゲル化点である $(t-t_{sg})/t_{sg} = 0$ 以降も増加していった. 凝集構造の時間変化を検討するため, プロフィールをモデル関数にフィットさせて相関長とフラクタル次元の算出を行った.

シミュレーションによる既往研究の解析結果から, シリカゾルの凝集過程の違いによってフラクタル次元が異なることが示された^[1]. 例えばフラクタル次元 1.8 のときに拡散律速型クラスター・クラスター凝集 (DLCA, 急速凝集), 2.1 のときに反応律速型クラスター・クラスター凝集 (RLCA, 緩慢凝集), 2.5 のときに拡散律速型粒子・クラスター凝集 (DLA) である^[3]. ケイ酸ナトリウムの反応は粒子成長を伴うため, 時間経過とともに凝集過程は変化すると考えられるので, フラクタル次元の時間変化を追跡すればどのように凝集が進行するのかの知見が得られる.

Fig. 2 に Fig. 1 を解析して得られたフラクタル次元 D , 相関長 ξ , および貯蔵弾性率, 生成物濃度 (Comp2) の時間変化を示す. pH4 での 1 号ケイ酸ナトリウムは初期に DLCA, その後 RLCA で凝集が進行した. DLCA においては急速凝集に伴い, 不安定核が集積したクラスターが成長し, 核形成していると考えられる. その後, 反応の進行に伴い Fig. 2 のように Comp2 (生成物) が増加した.

Comp2 の増加にともないフラクタル次元も増加しており, 脱水縮合が進行することでフラクタル次元の高い構造が生成した. このクラスター同士が凝集する過程は RLCA で進行していると考えられる. これらの結果より, 酸性条件下での粒子成長および凝集過程は Fig. 3 のように進行したと考えられる. また, 貯蔵弾性率 G' は固体的な性質を示すため, クラスター・クラスター凝集の進行に伴って相関長が増加すると, G' も増加する傾向がみられた.

3 号ケイ酸ナトリウムを硫酸で pH4 に調製したサンプルの SAXS プロフィールとその解析結果を Fig. 4, 5 に示す. 1 号ケイ酸ナトリウムからのサンプルと同様に生成物 (Comp2) の増加に伴いフラクタル次元も増加した. その結果,

初期に DLCA で凝集し, その後 RLCA で凝集が進行した. 1 号と比べ, ゲル化点 t_{sg} 以前での相関長の増加速度は小さかった. 3 号は 1 号に比べ原料に含まれるシリカが大きく, これが幼核となり反応が進行すると考えられ, DLCA の過程において, ゆっくりとフラクタル次元

酸性系

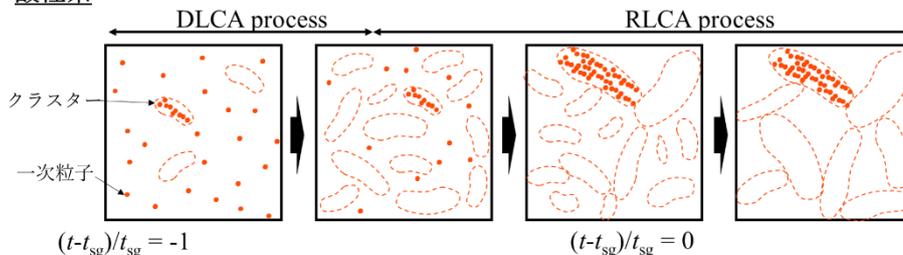


Fig. 3 酸性条件下でのケイ酸ナトリウムの凝集過程. 相関長の増加に伴いクラスター(破線)が成長し, フラクタル次元の増加に伴いクラスター内に一次粒子が詰まり凝集が進行する.

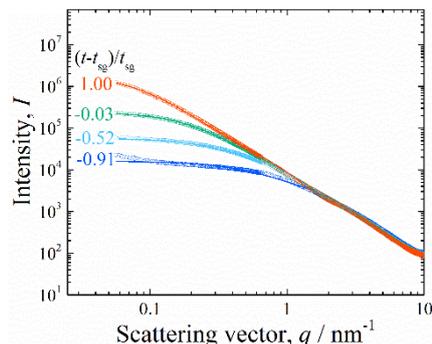


Fig. 1 1 号ケイ酸ナトリウム/硫酸/pH4 系の小角 X 線プロフィール. ○: 実測点, 実線: フィッティングした曲線.

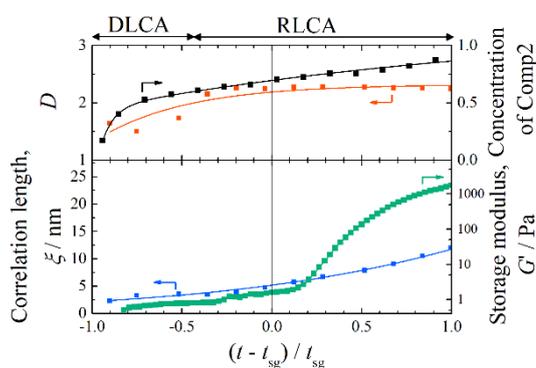


Fig. 2 1 号ケイ酸ナトリウム/硫酸/pH4 系の時間経過に伴う, 相関長, フラクタル次元, 貯蔵弾性率, 生成物濃度 (Comp2) の変化.

の高いクラスターを形成し、これが核化すると考えられる。その結果、3号では初期の段階では相関長に大きい変化がなかったものと考えられる。1号より3号では G' が高く、幼核がDLCA過程でゆっくりと成長して形成したこのようなゲルは強度が高くなることが示唆される。

5.2 アルカリ性条件下での凝集過程

Fig. 6, 7にアルカリ性条件下での SAXS プロフィールを示す。pH4での反応と比べ、ゲル化後の低 q 領域の変化が少なく $q = 1 \text{ nm}^{-1}$ 付近の強度が低下し、1号ではこの変化がより顕著にみられた。アルカリ性条件下での時間変化について Fig. 8, 9にまとめた。pH4と比較すると、初期からRLCAによる凝集がみられた。シリカの表面のシラノール基はアルカリ性でSi-O⁻、酸性でSi-OHとなる。Si-OHは立体障害により縮合反応を阻害する^[1]。その結果、核形成段階であるDLCAは酸性では遅く、アルカリ性では速く進行すると考えられる。実際アルカリ性条件下ではDLCAが観測できない程速く進行した。1号ではRLCAが進行した後、DLAで凝集が始まり、DLAの過程を通じて相関長が一定となった。これはDLAが粒子-クラスター間の凝集であるため、クラスター同士の凝集に比べて相関長が大きいことに加えて、凝集体内に粒子が集積していった結果と考えられる (Fig. 10)。一方、3号では調製直後からフラクタル次元が2.5と高く、その後徐々に減少した。この変化は初期にDLAによる粒子-クラスター凝集が優位に進行し、その後徐々にRLCAによるクラスター-クラスター凝集が起きたことを示唆する。この2つの凝集過程が同時進行しながら徐々にRLCAが優位になったため、2つの凝集過程を明確に区別することは出来なかった。3号は初期に含まれるシリカ粒子の回転半径が大きく幼核となる粒子が存在していると考えられ、これがDLAによる粒子の凝集と、RLCAによるクラスター同士の凝集をほぼ同時に誘起したのち、反応の進行に伴いRLCAによる凝集が優位に進行したことが示唆される。このRLCAによる凝集が継続的に起きることで相関長が増加したと考えられる (Fig. 10)。このようにアルカリ性条件下での凝集には初期のシリカ粒子の大きさがより顕著に影響する結果となった。

1号、3号ともに酸性条件下で反応させたときと比べ、アルカリ性条件下では初期段階から生成物

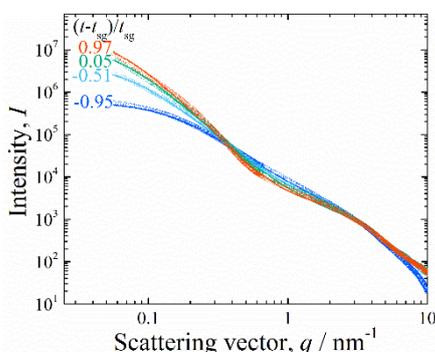


Fig. 6 1号ケイ酸ナトリウム/硫酸/pH11系の小角X線プロフィール。○: 実測点, 実線: フィッティングした曲線。

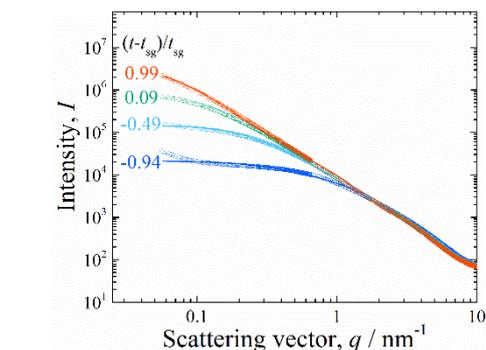


Fig. 4 3号ケイ酸ナトリウム/硫酸/pH4系の小角X線プロフィール。○: 実測点, 実線: フィッティングした曲

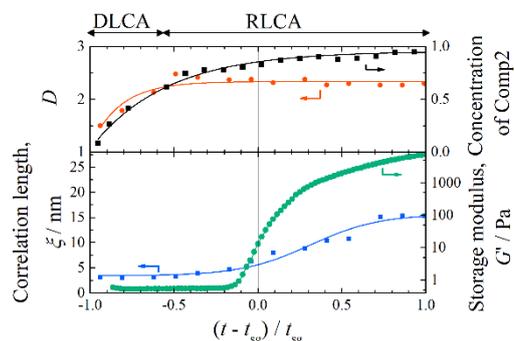


Fig. 5 3号ケイ酸ナトリウム/硫酸/pH4系の時間経過に伴う、相関長、フラクタル次元、貯蔵弾性率、生成物濃度 (Comp2) の変化。

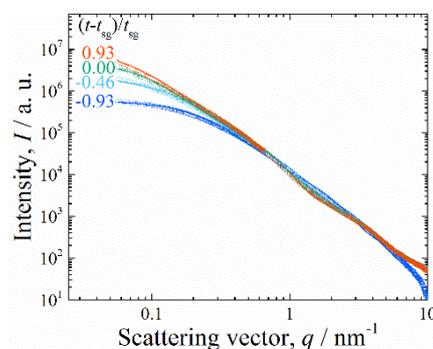


Fig. 7 3号ケイ酸ナトリウム/硫酸/pH11系の小角X線プロフィール。○: 実測点, 実線: フィッティングした曲線。

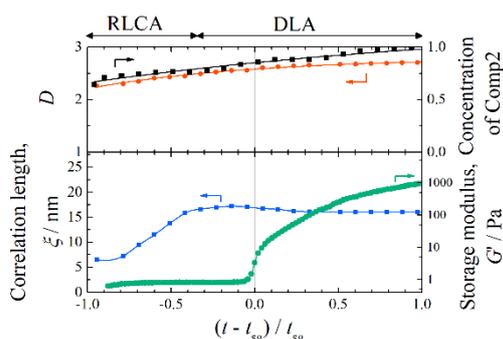


Fig. 8 1号ケイ酸ナトリウム/硫酸/pH11系の時間経過に伴う、相関長、フラクタル次元、貯蔵弾性率、生成物濃度 (Comp2) の変化。

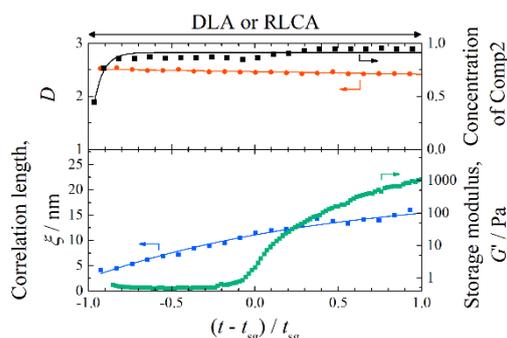


Fig. 9 3号ケイ酸ナトリウム/硫酸/pH11系の時間経過に伴う、相関長、フラクタル次元、貯蔵弾性率、生成物 (Comp2) 濃度の変化。

(Comp2)の濃度が高く、このことはDLCAが観測できない程速く進行したことを示唆している。この酸・アルカリ条件におけるDLCAでの凝集速度の違いが、アルカリ条件下では疎な安定核を生成し、ゲル化後の G' が酸性条件での凝集構造に比べて低い値となったと考えられる。

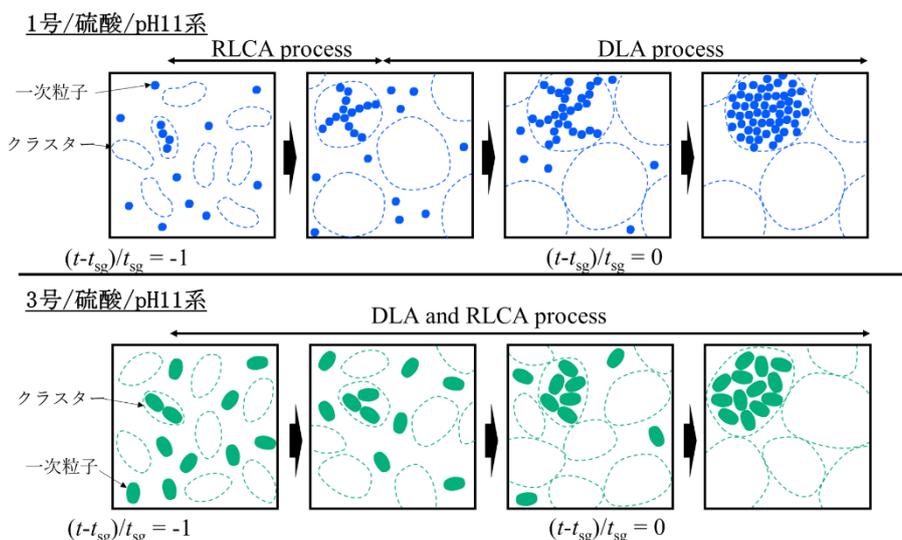


Fig. 10 アルカリ性条件下でのケイ酸ナトリウムの凝集過程。相関長の増加に伴いクラスター(破線)が成長し、フラクタル次元の増加に伴いクラスター内に一次粒子が詰まり凝集が進行する。

6. 今後の課題

今回の検討で水ガラスのモル比、反応におけるpHによって凝集過程が大きく異なることが分かった。また、水ガラス中のシリカはモル比が高い程、幼核となるケイ酸種が含まれており、反応後の凝集構造に大きく影響を与えることが分かった。このような凝集過程は、シリカゲルの細孔構造、地盤改良剤の強度や浸透性、シリカゾルの合成条件に大きく影響を与える。今後は応用用途での反応の制御に本研究結果を適用し、品質向上や新規の物性設計に活かしていく。また、水ガラス中のケイ酸アニオンや幼核となるシリカを積極的に制御し、水ガラス自体の改良を進めていく。

7. 参考文献

1. Bergna, H. E. *The Colloid Chemistry of Silica*; American Chemical Society: Washington, DC, 1994.
2. <http://www.sasview.org/>
3. Gaboriaud, F.; Nonat, A.; Chaumont, D.; Craievich, A., *J. Non-Cryst. Solids* **2005**, *351* (4), 351-354.
4. Mezger, T. G. *Applied Rheology 5th edition*, Anton Parr GmbH: Austria, 2018.
5. Kotlarchyk M.; Chen, S-H, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 2461-2469.
6. Shiga, M.; Tatsumi, K.; Muto, S.; Tsuda, K.; Yamamoto, Y.; Mori, T.; Tanji, T., *Ultramicroscopy* **2016**, *170*, 43-59.
7. 笹原茂生, 松山雄司, 尾関寿美男, 第14回地盤改良シンポジウム論文集. オンライン, 2021-12-3/4, 日本材料学会, (3-2).