

ORIGINALS (3)

煙霧シリカの生成に関する研究

美 谷 芳 雄*・堤 和 男**

* 徳山曹達株式会社 〒745 徳山市御影町 1-1

** 豊橋技術科学大学 〒440 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1

(1984年1月31日 受理)

A Study on the Formation of Fumed Silica

Yoshio MITANI* and Kazuo TSUTSUMI**

* Tokuyama Soda Co., Ltd., 1-1, Mikage-cho, Tokuyama-city 745

** Toyohashi University of Technology, Tempaku-cho, Toyohashi-city 440

(Received January 31, 1984)

A study has been made on properties of fumed silica prepared from silicon tetrachloride in hydrogen combustion flames ranging from 1000 to 2200°C, while flame temperature in this study is determined by adiabatic calculation based on equilibrium conditions.

A marked change in properties occurred at temperatures around 1500-1700°C as evidenced by surface area, apparent refractive index, number of hydroxyl groups, and size of the primary particles.

The particular temperature of 1500-1700°C is considered to correspond to the melting point of silicon dioxide materials. At flame temperatures lower than 1500-1700°C numerous various size pores existed in the silica produced, then these silica particles were assumed to have grown in a non-melted phase. On the other hand, at higher temperature few pores existed and silica particles were assumed to have been grown in a melted phase.

1. 緒 言

火炎の中での SiCl_4 の分解によるシリカの微粉体の生成に関しては、たとえば、その融点以下での製造を行うハリー・クレップフェル¹⁾の特許やその融点以上での1次粒子の成長を解析した Ulrich²⁻⁵⁾の報告がある。そこで我々は、一般に二酸化珪素の分子式で示される化合物の融点として知られる 1600—1713°C⁶⁾を境にしてその上下の温度範囲、すなわち 1000—2200°C になるように火炎を形成してシリカ微粉体を製造し、その物性にどのような特色があるかを調べた。

シリカが生成する系の火炎の温度については熱電対やD線反転による測定は適さず断熱温度が火炎温度の参考として用いられている例^{2,5)}がある。従って本研究においても火炎を形成する系の平衡状態における生成熱と比熱から算出される断熱温度をもって火炎温度とした。この試みは工業的な火災方法によるシリカ微粉末の製造条件を物性の観点から論ずる意味で興味深い。

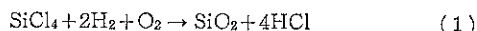
2. 実 験

2.1 シリカの製法

SiCl_4 , H_2 , O_2 , 希釈ガス (N_2 , Ar , CO_2) を混合した後、単管バーナを用い 26.4 l/min の量を流出させ反応管中で燃焼させた。原料ガスの温度は 25°C である。得られたシリカは冷却管を経由した後 250°C の温度で捕集し、380°C で含 Cl 化合物を加熱除去し物性測定に供した。実験に用いた原料ガス濃度組成は SiCl_4 (5—14 mol%), O_2 (13—42 mol%), H_2 (14—35 mol%), 希釈ガス (35—60 mol%) である。

2.2 断熱温度の計算

化学量論的な反応式は一般に



で表される。しかし本研究では化学平衡下で存在する物質 (SiCl_4 , SiO_2 , H_2 , H_2O , O_2 , N_2 , Ar , CO_2 , HCl , Cl_2 , Cl , ClO , HClO , OH , O , NO , CO , H) を考慮し断熱条件下で火炎温度を算出した⁷⁾。

2.3 物性測定の方法

見掛の屈折率は萩野の方法^{8,9)}により緑の光 (546.1 nm) に対する屈折率として測定した。110°C で乾燥したシリカを脱水精製した CCl_4 に試験管中で分散させ、10—65°C の範囲で温度を上昇および下降させながら、緑の補色である赤色にシリカが見える温度を読み取った。これとは別に CCl_4 の緑の光 (546.1 nm) に対する温度変化をプルフリッヒ屈折計を用いて検量しておき、前記赤色が現れる温度での CCl_4 の屈折率をもって見掛の屈折率とした。ここで CCl_4 溶媒が侵入し得ない固体中の微細な細孔の存在を考慮して見掛の屈折率という表現を用いた。

表面水酸基の数はシリカの加熱重量減量から求めた。測定に先立ちシリカを水に浸漬 30 分の煮沸後、110°C で 3 日間乾燥し、測定試料を調製した。この試料を 1200°C で 2 時間加熱し、その重量減少量から表面の水酸基の数を算出した。ここで基準となる表面積は N_2 吸着量から BET 法により求めた。

水の吸着等温線は 20°C の各蒸気圧下で、3 日後の吸着量を測定することにより得た。

3. 結果と考察

3.1 シリカの生成過程と火炎温度

本研究においては $\text{SiCl}_4/\text{H}_2/\text{O}_2$ /希釈ガスによる燃焼を行ったが、その炎の模式図を一般的な水素燃焼と比較対比して Fig. 1 に示す。これらはいずれも曲線 abc および def で表わされる火炎面を形成して燃焼する。

SiCl_4 を供給した火炎はコロイド粒子を生成する点が一般的な炎と特色を異にする。この炎を観察すると、火炎面 (厚さとしておよそ数 mm) で急激に白濁を生じ、瞬時に発熱してコロイドが生成しているように見える。 SiCl_4 からシリカを生成する反応は常温においてさえも、30 μsec 以内で 99.9% 終了すると言われていることから考えて⁹⁾、 SiCl_4 の分解は極めて短時間で行われるのであろう。

従って火炎面の温度は重要と考えられるが、この温度は断熱温度とおよそ一致を示すことが CARS 法により CH_4/Air の燃焼で確認されているので¹⁰⁾、断熱温度を火炎の温度の尺度として用いた。しかし、得られるシリカの物性が火炎の断熱温度により一義的に決定されるかどうかを検討しておく必要がある。たとえば断熱温度が同一の条件下においても、対流、伝導、輻射に基づく炎の下流域の冷却のされ方はガス組成条件で異なるし、生成したコロイド粒子の火炎における濃度も原料組成で異なるからである。これらの影響を検討するために原料ガスの SiCl_4 、 H_2 、 O_2 の濃度をいくつかの組合せで固定

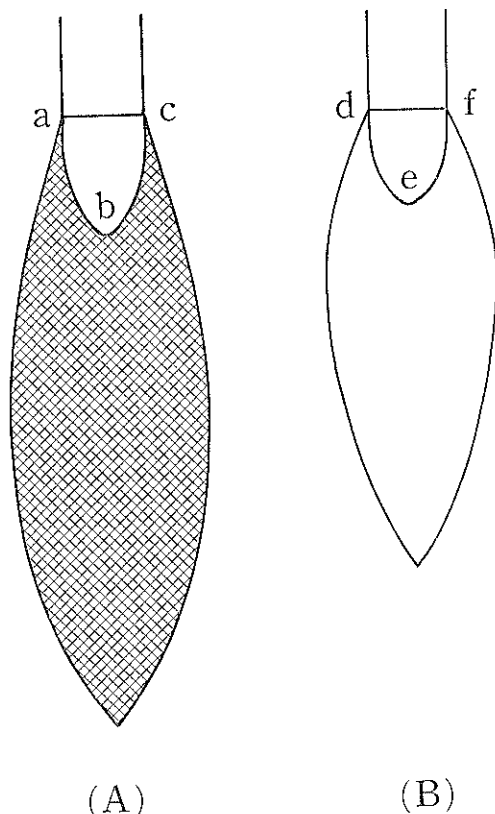


Fig. 1 Schematic representation of flames.

(A) : $\text{SiCl}_4/\text{H}_2/\text{O}_2$ /dilution gases-flames,

(B) : H_2/O_2 /dilution gases-flames.

し、断熱温度のみを Ar 、 N_2 、 CO_2 のそれぞれ比熱の異なる希釈ガスの配合比で変化させる実験を数例試みた。その結果、断熱温度以外の因子は本研究における議論に影響を与えないことを確認した。

3.2 断熱温度と N_2 吸着法による比表面積

断熱温度と比表面積の関係を Fig. 2 に示す。この曲線は断熱温度 1600°C で比表面積の極大値を有する。この極大値を与える温度を境界として低温条件および高温条件で、それぞれ 60—520 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ の比表面積を持つシリカが得られた。この極大値を示す曲線は断熱温度 1600°C を境界として異なった性質を持つシリカが得られていることを示唆するものである。

Fig. 3 には、いくつかの断熱温度条件下で得られたシリカの透過電子顕微鏡写真を示す。1 次粒子のおよその大きさと、凝集体の存在が観察できる。凝集体の生成は、融点より高い温度では粒子の成長過程で粒子の衝突頻度が大きく、しかも粒子が高粘度であるため相互に溶け合わないために起る³⁻⁵⁾。また融点より低い温度でも焼結による癒着のため凝集体は生成すると考えられる。

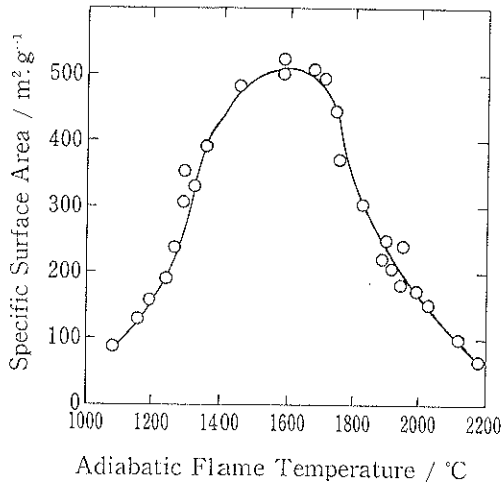


Fig. 2 Adiabatic flame temperature vs. specific surface area measured by nitrogen adsorption.

N_2 吸着による比表面積が同程度であるシリカの 1 次粒子の径を断熱温度 1500—1700°C を境とする 2 つの温度条件で比較すると、低温条件では高温条件と比べ粒子径が大きいことが明らかであり、融点以下の温度条件ではシリカの 1 次粒子に細孔が存在することが示唆される。融点以上で生成するシリカの場合には、1 次粒子に細孔が存在しないと予想され、従って、球形モデルで考えた 1 次粒子の径は比表面積に逆比例して大きくなると予想されるが、電子顕微鏡写真の観察によれば 1 次粒子の径は比表面積によらずほぼ一定である。これは凝集体の存在を考慮することにより説明できる。すなわち高温条件

では凝集体の形成が助長され³⁻⁵⁾、1 次粒子相互の癒着による表面の消失の効果が現れると考えられる¹¹⁾。ところで 1 次粒子の径について、電子顕微鏡および比表面積から求めた値におよその一致が見られる例も報告されているが³⁾、その報告における実験条件のうち火炎中での SiO_2 濃度が本研究の 1/5—1/15 程度希薄な点と、火炎中で粒子を採集している点が異なっている。

3.3 断熱温度と見掛の屈折率

溶媒中に存在する固体の見掛の屈折率は固体の真の屈折率と溶媒が侵入できない微細な細孔の内部の屈折率の総和として表現されるので、その値より固体に存在する微細な細孔の情報が得られる。

Fig. 4 には断熱温度とシリカの見掛の屈折率の関係を示した。断熱温度 1700°C において見掛の屈折率は極大値 (1.461) を示す。固体および細孔内部の屈折率に加成性が成立するとして、 CCl_4 が侵入できない細孔の割合 (ϕ) は次式で示される。

$$\phi = \frac{n_2 - n_1}{n_2 - n_3} \quad (2)$$

ここで n_1 は固体(シリカ)の見掛の屈折率を表す。 n_2 は固体(シリカ)の真の屈折率を表す。 n_3 は CCl_4 が侵入できない細孔内部の屈折率を示し、ここでは空気の屈折率を用いた。真の屈折率値としては Fig. 4 における極大値 (1.461) を用いて計算するが、見掛の屈折率が極大値のシリカにおいてさえも微細な細孔が全く存在しないとは保証できないため ϕ は相対細孔率というべき値である。

断熱温度と相対細孔率の関係は Fig. 5 に示すように

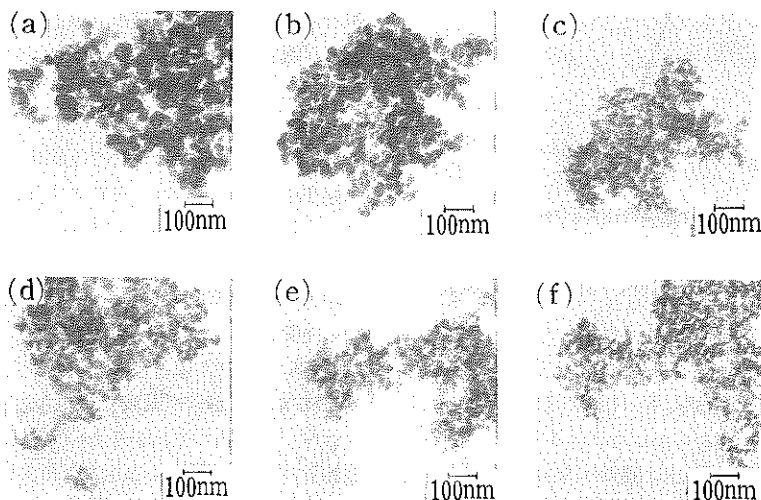


Fig. 3 Electron micrographs of silica samples.

- (a) : 1270°C, $S_{BET} = 237 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, (b) : 1327°C, $S_{BET} = 330 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,
 (c) : 1576°C, $S_{BET} = 520 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, (d) : 1666°C, $S_{BET} = 502 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,
 (e) : 1753°C, $S_{BET} = 374 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, (f) : 1890°C, $S_{BET} = 221 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

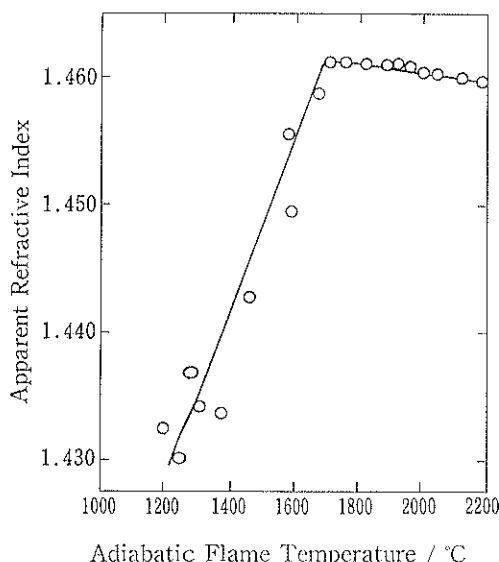


Fig. 4 Adiabatic flame temperature vs. apparent refractive index.

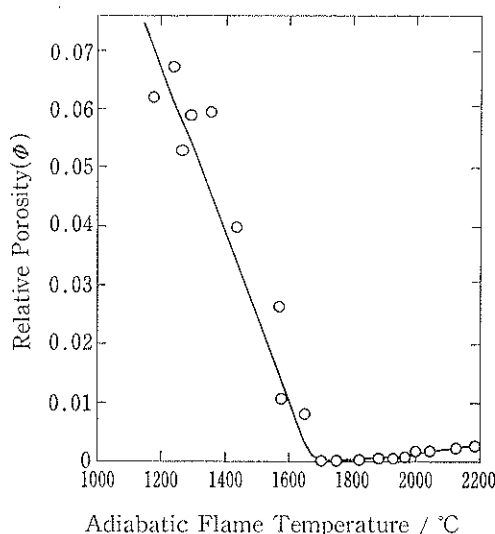


Fig. 5 Adiabatic flame temperature vs. relative porosity based on apparent refractive index.

断熱温度 1700°C 以下の条件では温度の低下と共に ϕ は急激に増加し、1 次粒子の内部に存在する微細な細孔量の増加を示している。断熱温度 1700°C 以上の条件では温度の上昇と共に ϕ がわずかに増加するがほとんど一定とみなせる。わずかな増加は凝集体および粒子間の微細なボイドに起因すると考えられる。

3.4 断熱温度と表面の水酸基

煙霧シリカの表面の Si の数に対応する物性値として表面の OH 基の数を測定した。(3)式で示されるシロ

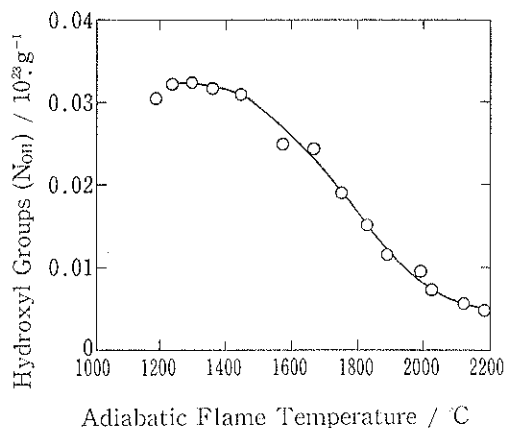


Fig. 6 Adiabatic flame temperature vs. number of hydroxyl groups per weight.

キサン結合の開裂を確実にさせるために水に浸漬して 30 分間煮沸したが、この操作により再現性よくシリカ表面の OH 基の数が測定できた。この操作を行わない場合にはシリカの水分吸着量、吸着状態の違いによって表面のシロキサン結合の開裂の程度が異なり、結果として表面 OH 基の数の測定の再現性がよくない。

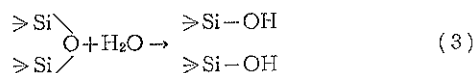


Fig. 6 には断熱温度とシリカ 1g が所有する表面 OH 基の数 (N_{OH}) の関係を示した。この曲線からは断熱温度 1500—1700°C 付近に特性の傾向に特異な変化があるようには見えない。ところで Fig. 2 で示した N_2 吸着法で求めた比表面積が断熱温度 1600°C に極大値が存在するという現象を考察すると、たとえその変曲点を与える温度が融点であるとしても、それとは無関係に溶融の起らない低い温度条件で生成したシリカが広い表面を有すると考えるのがむしろ自然であろう。すなわち、そのようなシリカには N_2 吸着法では測定できないような表面が存在すると考えられ、そのことが Fig. 6 に示されていると理解することができる。

Fig. 6 のシリカ 1g 当りの表面 OH 基の数 (N_{OH}) の測定は (3) 式に示したシリカ表面におけるシロキサン結合の開裂反応がどの温度条件で得られたシリカについても差異なく同様に起るとの仮定の上でなされているが、 N_{OH} が高温域から低温域まで増加し続けているグラフの状況から判断して、シリカの表面の広さを特色づける物性値は N_2 吸着による比表面積よりむしろ N_{OH} であると考えられる。つまり、 N_2 が進入し得ない微細な細孔にも水が侵入し、表面のシロキサン結合が開裂するため¹²⁾、OH 基は N_2 で測定される表面と比べさらに広い表面に均等に分布すると考えることができる。

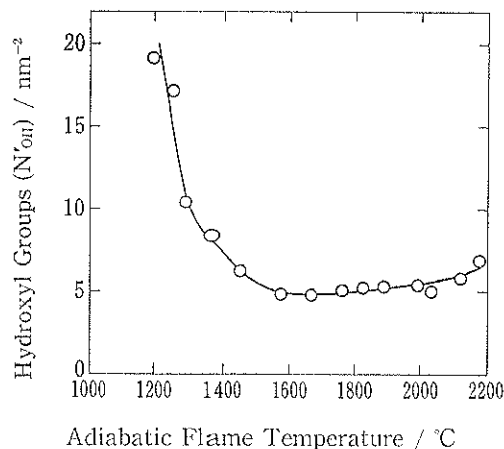


Fig. 7 Adiabatic flame temperature vs. number of hydroxyl groups per surface area based on nitrogen adsorption.

Fig. 7 は、Fig. 6 と Fig. 2 の結果を用いて、 N_2 で測定した表面 1 nm^2 当りの OH 基の数 (N_{OH}') と断熱温度との関係を求めたものである。この図から明らかに N_{OH}' は断熱温度 1600°C 以上の高温域ではほとんど一定であり、その値 $N_{OH}' \approx 5$ は SiO_2 のランダムな表面モデルにおける N_{OH}' の理論値 (5.0) に一致している¹³⁾。この N_{OH}' が断熱温度 1600°C 以下の低温域において増加する現象は、 N_2 吸着による方法では測定し得ない表面の OH 基が微細な細孔の増加と共に増加することを示していると考えられる。

Fig. 8 の吸着等温線は断熱温度 1270°C および 1890°C の条件で得たシリカをそのまま、すなわち、水に浸漬煮沸してから乾燥するという操作を行わず、水を吸着させて得たものである。これら 2 つのシリカの N_2 吸着量から求めた比表面積は同程度であるが $N_{OH}(1270^\circ\text{C})/N_{OH}(1890^\circ\text{C}) \approx 3$ であることにより、水に対する表面の広さはそれぞれが異なると考えられる。したがって、断熱温度 1270°C で生成したシリカは断熱温度 1890°C で生成したシリカと比べ、水の吸着能が Fig. 8 に示されるようにおよそ 3 倍になることは妥当な結果である。

4. 結 論

二酸化珪素の融点として知られる $1600\text{--}1713^\circ\text{C}$ を含む断熱温度 $1000\text{--}2200^\circ\text{C}$ の範囲の種々の温度を形成する火炎の中で SiCl_4 を分解して得られるシリカの物性を研究した。結果として断熱温度 $1500^\circ\text{C}\text{--}1700^\circ\text{C}$ を境として、それよりも低温の火炎で生成したシリカと高温で生成したシリカには、比表面積、見掛けの屈折率、表面水酸基、1 次粒子の径のそれぞれの特徴に相違が見られ、低温で生成すると粒子の内部に細孔が存在し、高温で生

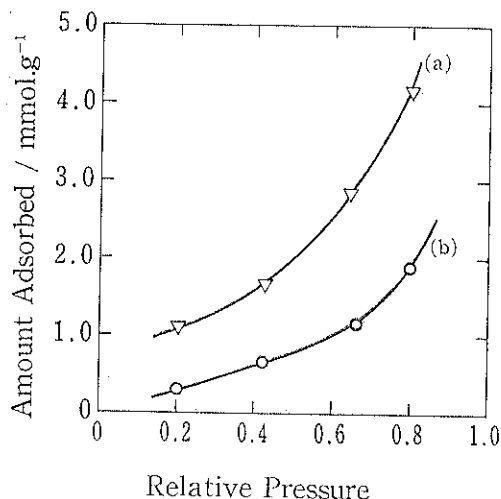


Fig. 8 Isotherm of water adsorption at 20°C . (a) and (b) represent silicas prepared under adiabatic flame temperature conditions of 1270°C and 1890°C , respectively. S_{BET} of each silica is $237\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ and $221\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, respectively.

成すると細孔がほとんど存在しないことを示している。このような相違を生じる要因として、粒子を形成する際にシリカが溶融状態にあるか否かが考えられる。すなわち、断熱温度 1500°C よりも低温の火炎の中では固体として粒子が形成され、断熱温度 1700°C よりも高温の火炎の中では液体として粒子が形成されるものと思われる。

文 献

- 1) ハリー・クレップフェル：特公昭 47-46274 (1972)
- 2) G. D. Ulrich: Combust. Sci. Technol. 4 (1971) 47.
- 3) G. D. Ulrich, B. A. Milnes and N. S. Subramanian: ibid. 14 (1976) 243.
- 4) G. D. Ulrich and N. S. Subramanian: ibid. 17 (1977) 119.
- 5) G. D. Ulrich: J. Colloid Interface Sci. 87 (1982) 257.
- 6) 化学便覧 改訂 2 版 丸善 (1975) p. 109.
- 7) 水谷幸夫：内燃機関 11 (1972) 79.
- 8) 萩野友治：日本塩学会誌 6 (1952) 252.
- 9) 萩野友治，高嶋四郎：日本ゴム協会誌 28 (1955) 466.
- 10) S. Furuno, K. Akihata and M. Hanabusa: Combust. Flame 54 (1983) 149.
- 11) D. Barby: Characterization of Powder Surfaces (ed. G. D. Parfitt and K. S. W. Sing) (1976), Academic Press, London, p. 373.
- 12) 近藤精一：表面 10 (1972) 321.
- 13) H. P. Boehm: Adv. Catalysis 16 (1966) 179.