

氏名（本籍・生年月日）	笹原 茂生（長野県・昭和 55 年 8 月 11 日）
学位の種類	博士（理学）
学位記番号	乙 第 15 号
学位授与の日付	平成 28 年 9 月 30 日
学位授与の要件	信州大学学位規程 第 5 条第 2 項該当
学位論文題目	シリカゲル生成過程におけるケイ酸構造の制御 ：アルミニウム添加と強磁場の効果
論文審査委員	主査 尾関寿美男 教授 飯山拓 准教授 金継業 教授 松本明彦 教授

論 文 内 容 の 要 旨

ケイ酸アルカリの水溶液は、シリカゲルの原料の他にコロイダルシリカの原料をはじめ、土木建築、鋳物、洗剤など様々な用途に利用されている。ケイ酸アルカリ水溶液に酸や塩を加えたり、イオン交換を施すとシリカの脱水縮合により反応が進行する。この反応によってモノマーやダイマーなどの低分子がオリゴマーになり、更に成長して、ポリマーやコロイド粒子が生成する。これらが凝集して三次元的に成長し、シリカゲルになる。この重合反応は複雑になりやすいため生成するケイ酸ナトリウムは多くのケイ酸種を含有している。強磁場は反磁性物質である脂質二分子膜、高分子、カーボンナノチューブや有機金属錯体のような弱磁性物質などの様々なコロイド状物質の構造や性質に影響を与えることが知られている。ケイ酸は水溶液中で、等方的な構造だけでなく、線状、分枝状および環状構造があることが知られている。また、水酸基を介して水と相互作用する。そのため、磁場中でシリケート水溶液を反応させると、通常凝集反応とは違う反応経路を経由するために構造の異なるシリカゲルが生成すると期待される。一方、アルミニウムはケイ酸の構造中の Si に置換や付加することが知られており、ゼオライトのように構造制御された結晶性物質の合成、ジオポリマーの生成などに利用されている。アルミニウムはシリカ表面に正電荷を与えるのでコンクリートが劣化する原因となる硫酸イオンをシリカ表面のアルミニウムに吸着させて、コンクリートの劣化を防止することが期待できる。

シリケート水溶液中にはモノマーからコロイド粒子までの様々なケイ酸種が存在しているため、分光学的に化学種を特定することは容易ではない。近年、コンピューターの発達に伴い、ケモメトリクスを利用したスペクトル分解法が開発され、解析の難しい混合物や反応系の定性・定量分析が可能になってきた。本研究では、ケイ酸の重合過程を制御するために、ケイ酸水溶液にアルミニウムを添加、および強磁場を印加した。凝集反応へのこれらの影響や生成物への影響を解明するために、ケモメトリクスを適用してケイ酸種の構造

と含有量を詳細に検討した。

無磁場においてシリケート水溶液のゲル化過程の構造変化を、 ^{29}Si NMR スペクトルをスペクトル分解して検討した。3つの純成分スペクトルと濃度プロファイルに分解できた。これらの成分はそれぞれオリゴマー、中間体、マイクロゲルに帰属され、重合に伴う複雑な構造変化を検討するのにスペクトル分解が有効であることがわかった。

シリケート水溶液中のシリカゲル形成への磁場効果を ^{29}Si NMR、粘度、窒素吸着によって検討した。磁場中においてもシリケート水溶液の ^{29}Si NMR スペクトルは、多変量解析によるスペクトル分解によりオリゴマー、中間体、マイクロゲルに帰属された。6 T の磁場は中間体の形成とマイクロゲルへの重合反応を促進した。一方で、オリゴマーとマイクロゲルの構造は大きく影響を受けないことがわかった。また、磁場は粒子成長と粒子表面のシラノール基間の相互作用を抑制し、ゼロ磁場に比べて粘度を減少させた。このような磁場効果は磁気配向や中間体およびマイクロゲルの水和による安定化に起因するものと考えられる。磁場中では中間体の生成が速く、シリケート水溶液中の異方性のケイ酸種が磁気配向して強く相互作用したためと考えられる。

アルミノシリケート水溶液の ^{29}Si NMR と ^{27}Al NMR、および粘度の経時変化を測定し、アルミニウムの含有による一次粒子の成長について検討した。また、表面のアルミニウム活性点に与える影響を電位差滴定による表面電荷密度や硫酸イオンの吸着量によって検討した。シリカの重合初期の段階において、アルミニウムはケイ酸骨格に 4 配位の構造で組み入れられることが分かった。 ^{29}Si NMR のデータセットをスペクトル分解すると、3つの純成分が得られた。水酸基が多く単調に減少する成分はオリゴマー、一度増加した後減少する構造は中間体、水酸基がほとんどなく単調に減少する構造がマイクロゲルであると帰属された。反応が進行するにつれてアルミニウムは 6 配位構造に変換した。硫酸イオンに対する表面サイトを表面電荷および硫酸イオン吸着で評価した。電荷ゼロ点はアルミニウムの濃度増加とともに増加した。アルミノシリケートの表面は $\text{pH} = 2.8$ で正電荷であるため硫酸イオンは 6 配位 Al^{3+} の表面サイトに吸着した。これは $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SO}_4]^+$ としてシリカ表面で安定化していると考えられる。

^{29}Si NMR スペクトルにケモメトリクスを適用した構造解析によって、磁場は中間体である粒子の構造に影響を与えマイクロ孔の生成に影響を与えることがわかった。アルミニウムを添加したシリケート水溶液の ^{29}Si NMR および ^{27}Al NMR スペクトルから、アルミニウムがシリカの骨格に 4 配位構造で取り込まれ、6 配位構造に変化しながら放出されていく過程が示唆された。硫酸イオンの吸着等温線から空の吸着サイトの存在が示唆され、全ての 6 配位アルミニウムが吸着サイトとなっているわけではないことが分かった。工業的にケイ酸ナトリウムは多くの場面で利用されているが、解析や制御が困難なことが多い。更なる検討を進めることによって、課題の解決や新規用途の開発に展開できると期待される。