

# ランタン(La)ドーブシリカ(SiO<sub>2</sub>)多孔質複合体の合成と構造解析

## Synthetic Study and Structural analysis of La-doped Microporous Silica composites

小林 正典\*, 小出 剛之\*\*

Masanori Kobayashi, Takeyuki Koide

### Summary

Silica containing Lanthanum (La) for the CO<sub>2</sub> adsorption has been synthesized by a precursor solution method, involving heat treatment and reduction stages, and the dependence on La dose in the transformation of the crystal structure has been investigated systematically by X-ray diffraction (XRD).

As a result, XRD pattern of many kinds of Silica specimens showed the broad pattern, which means amorphous structure, while only the high La contain silica specimen ( Si : La = 2 : 1 ) demonstrated many peaks of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. This finding suggested that little La atoms might replace into the site of Si with the Si-O network as a mechanism of the transformation of the crystallization during heat treatment, have little effect to determine the crystallization of silica. To make a characteristic micro-porous structure for the CO<sub>2</sub> adsorption, the consisting of highly dispersed metallic La within a Si-O matrix should be necessary.

キーワード : シリカ, ランタン, エックス線回折, 多孔質, 結晶構造

Keywords : Silica(SiO<sub>2</sub>), Lanthanum (La), X-ray Diffraction (XRD), Micro-porous, Crystal structure

### 1. 序論

近年, 地球温暖化の原因である温室効果ガスのなかで大きな割合を占める二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) の放出抑制が求められており, 窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) や硫黄酸化物 (SO<sub>x</sub>) 等を除去する排ガス処理の後に, 効率的に CO<sub>2</sub> を回収できる装置の開発・実証試験などが進められている<sup>1)</sup>. CO<sub>2</sub> 吸着基材としてはゼオライト, 活性炭, アモルファスシリカなどが研究されているが, 細孔径制御, ガス親和性の検討などが課題となっている. アモルファスシリカは Si-O-Si-6 員環構造をもち, これがネットワークを形成している. 合成手法や添加物によりシリカの細孔径を制御でき, さらにガス種による吸着分離が期待される. シリカにニッケル (Ni), コバルト (Co), 鉄 (Fe) などの遷移金属を添加した場合,

シリカ中に金属ナノ分散した金属ドーブシリカが形成でき, このシリカナノ粒子界面が選択的に水素親和性を有し, 水素吸着脱離サイトとして機能することが報告されている<sup>2)</sup>. 本研究では, CO<sub>2</sub> 吸着基材として, 化学溶液法によるランタン(La)をドーブしたシリカ多孔質複合体を作製する過程<sup>3, 4)</sup>で, La量によるシリカの結晶化構造に対する影響について微細構造解析を行い調べたので, ここに報告することとした.

### 2. 実験方法

#### 2.1 方法

ランタンドーブシリカ多孔質複合体の調製は下記の通りに行った.

はじめに, シリンジとマイクロピペットで無水エタ

\* 工学部総合機械工学科

\*\* 工学研究科機械工学専攻

ノールとテトラエトキシシランを計量し、ビーカー内でスターラーにて混合した。その間エタノールの蒸発を防ぐため、ビーカーを氷冷し、0°Cに保持した。

次に薬包紙に $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ をテトラエトキシシラン中に含まれるSiとのモル比がそれぞれSi:La=1:1, 2:1, 2.5:1, 3:1, 4:1, 8:1になるように採取し、テフロンビーカー内に加え攪拌・溶解を行った。加えた添加物の溶解を確認したのち、マイクロピペットで過酸化水素水を添加し、反応させるために2時間攪拌した。その後、試料を60°C温度一定の乾燥機で約一週間乾燥させ、乾燥後の試料は乳鉢で粉碎し、大気中の水分との反応を防ぐためにデシケーター内で保管した。

試料の焼成温度を決めるために示唆熱-熱重量同時測定装置(TG-DTA)を用いて熱量・重量変化を解析し、焼成温度を600°Cと決定した。乾燥試料を石英セルに乗せ、チューブ炉にセットし、焼成条件(昇温条件は、2°C/分で昇温し、600°Cで3時間焼成した後、5°C/分で常温まで降温)に従って各試料を作製した。なお、当初計画していた成分比Si:La=1:1の試料は合成できなかった。

## 2.2 解析

上記方法で得られた焼結試料は、エックス線回折(X-ray Diffraction; XRD)によって、その結晶構造の解析を、透過電子顕微鏡(TEM)および走査電子顕微鏡(SEM)によって微細構造の観察を行った。

XRD試験装置には、リガク RINT2500 ((株)リガク, 日本)を用い、試験条件は、 $\text{CuK}\alpha$ 線, 出力3kW, 50mA 2θ角走査範囲20~60°とした。

電子顕微鏡観察では、TEMに日本電子製JEM-4000FXを、SEMにS-4500(日立製作所製)を用いた。

## 3. 結果

### 3.1 LaドーブシリカのXRD回折パターン

各種La量のシリカ試料についてのXRD回折パターンの生データと解析結果を下記に示す。

Si:La=2:1の試料の回折パターン例を図3-1に示す。この高La濃度のシリカでは、酸化ランタン( $\text{La}_2\text{O}_3$ )の回折ピークが8つ観察された。

回折線のピークの同定から、それぞれ図のような結晶面が確認された。

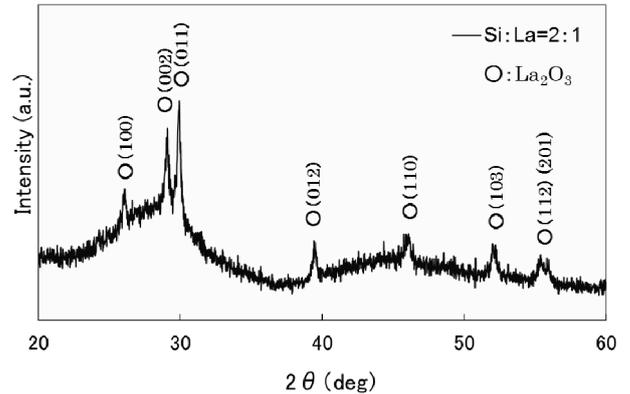


Fig.3-1 XRD pattern for the La-dope Silica specimen (Si:La = 2:1)

Si:La = 2.5:1の回折パターン(図.3-2)では、酸化ランタン( $\text{La}_2\text{O}_3$ )の回折ピークは1つのみ観察された。

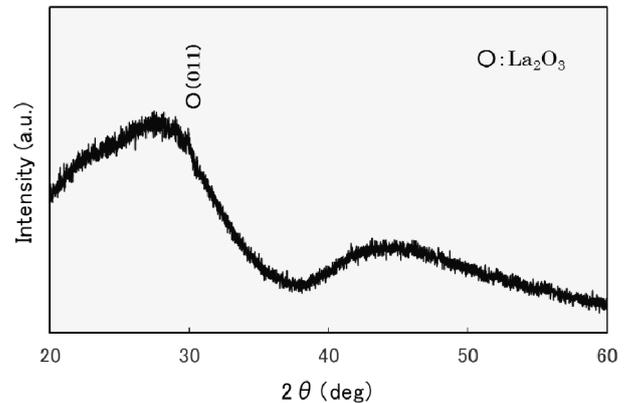


Fig.3-2 XRD pattern for the La-dope Silica specimen (Si:La = 2.5:1)

Si:La=3:1の回折パターン例を図3-3に示す。この試料の場合も、Si:La=2.5:1の時と同様に、酸化ランタン( $\text{La}_2\text{O}_3$ )の回折ピークが1つのみ観察された。いずれも結晶面は(011)であった。

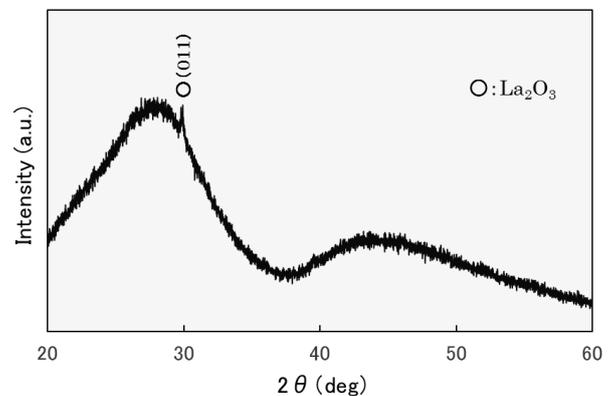


Fig.3-3 XRD pattern for the La-dope Silica specimen

( Si : La = 3 : 1 )

成分比 Si:La=4:1 の試料では、酸化ランタン(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の回折ピークが (002),(011)の 2 つ観察された(図 3-4).

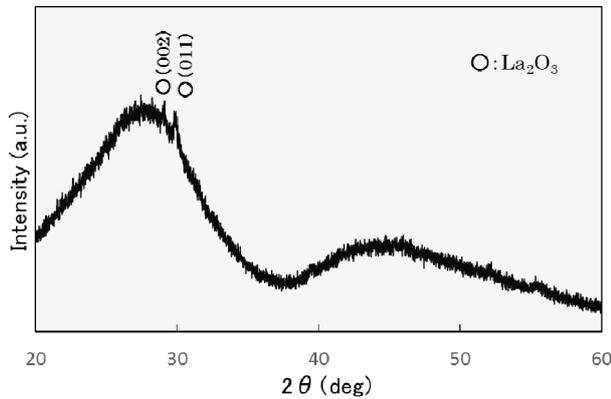


Fig.3-4 XRD pattern for the La-dope Silica specimen ( Si : La = 4 : 1 )

Si:La=8:1 の回折パターン(Fig.3-5)では、ブロードになり回折ピークを確認することが出来なかった.

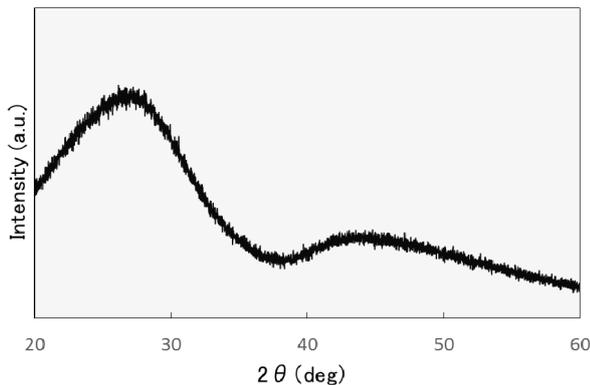


Fig.3-5 XRD pattern for the La-dope Silica specimen ( Si : La = 8 : 1 )

### 3.2 微細構造の観察

作製した試料の SEM と TEM による観察像を図 2 に示す.

図 2-1 に成分比 Si:La=4:1 の試料の SEM 画像を示す.

表面形状からは、高倍率でも特にシリカの多孔質構造は確認できなかった.

一部に見られる白いコントラスト部分がシリカ表面に分布した酸化ランタン La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と推察された.

この試料を粉碎し、TEM にて観察を行ったところ、格子像が確認でき、同時に解析して得られた電子線回

折パターンは La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の(100)面, (012)面間隔に一致した(図 2-2).

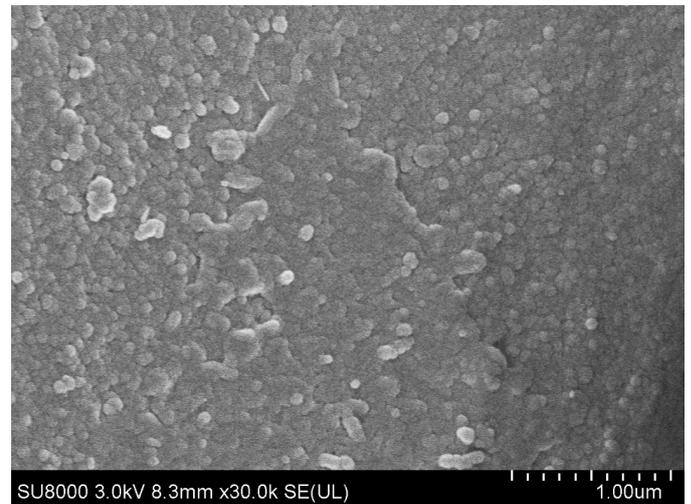


Fig.2-1 SEM image of La-dope Silica specimen ( Si : La = 2 : 1 )

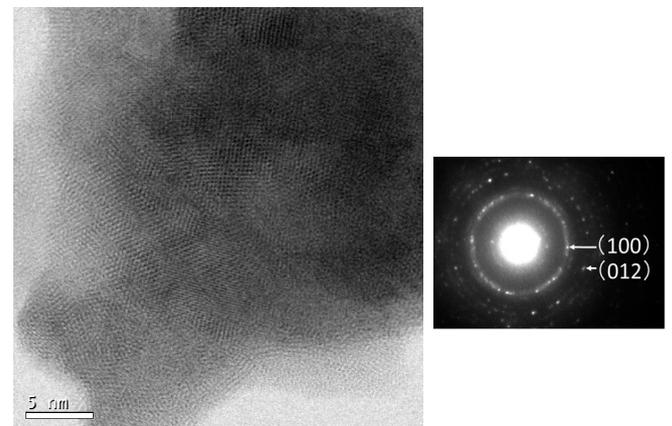


Fig.2-2 TEM image and the electron diffraction pattern of La-dope Silica specimen ( Si : La = 2 : 1 )

### 4. 考察

シリカはアモルファス構造をもつ代表的な材料である。今回の実験でも、Si : La = 2 : 1 以外の多くの試料では、回折ピークが少なくブロードで、アモルファス構造を呈していることが確認された。

図 3 にランタンのドーパ量とシリコン材料で同定された酸化ランタン La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の結晶面の数との関係を示す。ランタンの添加量を大きくしていくにつれて、より多

くの結晶面を持つシリカが合成された。

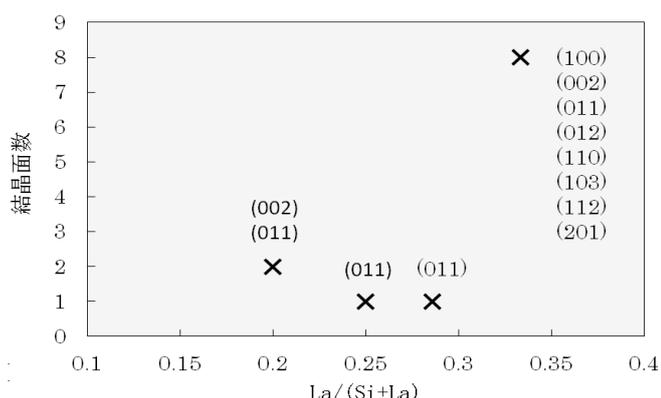


Fig.3 The correlation of the number of crystal faces and the amount of La in La-doped Silica specimen

特に、今回の結果では、La/La+Si = 33% (成分比 Si:La = 2:1)まで、ほぼアモルファス状態が維持され、33% La で急激な結晶面の増加が見られた。元来非晶質構造であるシリカ<sup>5)</sup>に La の添加量を大きくしていくと、ある一定量から急激な結晶化が生じる現象は、溶液中での均一核生成を連想させるが、今回の試料の合成は、ゾルゲル法のような溶液を介さない反応焼結によるものであり、一般の凝固理論がどの程度適応できるかは定かではない。ただ Si と La の自由エネルギーの違いに依存することは推察される。ちなみに、Si : La = 1 : 1 では硝酸ランタンの粉末が十分に溶解できず焼成試料そのもの作製できなかつた。

少量のランタンを入れた場合のみでは、アモルファス構造の Si 配置の一部に La が入るのみで非晶質構造が維持できるものの、La の添加量を大きくしていくと、一部にクラスターまたは結晶化が進行してシリカのアモルファス構造が維持できなくなることが推察されるが、この解明については、もともとの Si の原子半径と La およびゼオライト<sup>6,7)</sup>での Si の置換元素である Al など他の比較元素の原子半径、電子軌道・密度さらにはポテンシャルエネルギーに及ぶ結晶学的、量子化学的な解析が今後必要となると考えられる。

ただ、マクロな視点でのアモルファスなシリカ内でのランタンによる結晶化に関しては、少量のランタンではあまり影響を及ぼさないこと、また、このシリカに添加できるランタンの最大量は La/La+Si にして 33~50%の範囲であることが判明した。

そして、この実験結果から、現在進行中の CO<sub>2</sub> の吸着用 La ドープシリカ開発の今後に関しては以下の事が考察される。

まず基本的に、La ドープシリカ材料が CO<sub>2</sub> の吸着能力を向上させるためには、標的物質を選択的に捉えるために結晶中のイオン等の結合力や触媒機能が効果的に働く結晶構造と物質の透過性を左右する結晶のサイズ (原子間孔径) の検討が必要となる。また、物質を吸着するためには広い表面積を有する多孔質構造も要求される。

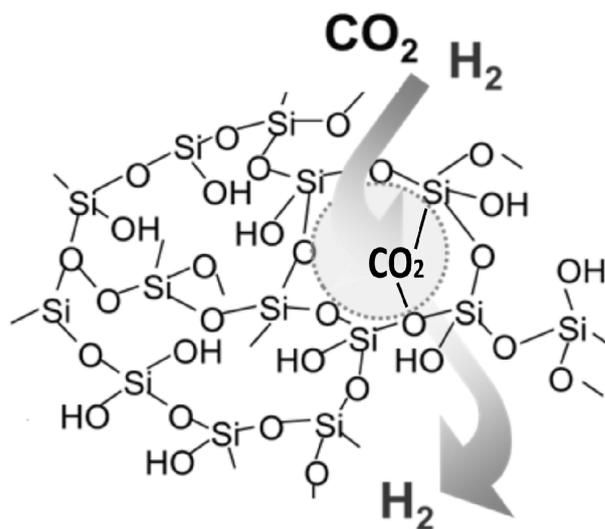


Fig.4 The schema of Silica crystal structure for CO<sub>2</sub> absorption

現在 Si の一部を Al と置換したゼオライトが吸着物質として注目されていることから分かるように、La がドープされることで、シリカ内に CO<sub>2</sub> が吸着されやすい結晶構造を形成されることは可能であるが、まだ La をドープしたシリカの CO<sub>2</sub> 吸着機能に関しての詳細な結晶構造については不明であり、TEM や XRD での今後の解析と実際の CO<sub>2</sub> の吸着性能についての評価が必要である。

もう一つ、もう少しマクロなレベルでの吸着機能としては微細多孔質構造の形成が要求される。ここで必要なホールサイズは非常に小さいので、今回の SEM 画像のレベルでは全く確認できなかった。しかしながら、シリカの合成段階で多くの異なる La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の結晶面が存在することは、その基盤上でのシリカや酸化ランタンの結晶成長を想定しても微細なポーラス構造を形成していく上で有利と考えられ、今回の La の量を変えることで結晶面数が増加したことは、この材料の多孔質構造の制御方法に大きく寄与するかも知れない。

今後は以上の点に着目しながら、CO<sub>2</sub> 吸着用シリカの開発を進めていく予定である。

## 5. 謝辞

本研究は、一般財団法人ファインセラミックスセンターJFCC との共同研究で行われたものであり、幾原裕美博士（大同大学客員教授）をはじめ関係スタッフの方々に感謝致します。

## 参考文献

- 1) 室内環境学概論 室内環境学会 編
- 2) Yumi H. Ikuhara, Tomohiro Saito, Yukichi Sasaki, Seiji Takahashi, and Tsukasa Hirayama. Determination of reversible hydrogen adsorption site in Ni-nanoparticle-dispersed amorphous silica for hydrogen separation at high temperature. *J. Mater. Res.* Vol.25 2008-2014 (2010)
- 3) Yumi H. Ikuhara,† Tomohiro Saito, Seiji Takahashi, Yukichi Sasaki, and Tsukasa Hirayama. Synthesis and Microstructural Analysis of Homogeneously Dispersed Nickel Nanoparticles in Amorphous Silica. *J. Am. Ceram. Soc.*, 95 [2] 524-529 (2012)
- 4) 小出剛之,小林正典,川西美里,幾原裕美 金属ドーブシリカ多孔質複合体の合成と構造解析 日本機械学会年次大会講演論文集 (2014)
- 5) 森本信男 造岩鉱物学「10 シリカ鉱物」 p.191-19 東京大学出版会, (1989)
- 6) ゼオライトの科学と応用： 富永博夫 編, 講談社サイエンティフィク (1987)
- 7) 中野 岳仁, 荒木 新吾, 加賀山 朋子, 野末 泰夫 ゼオライト結晶のナノ細孔へのアルカリ金属圧入と電子状態 高圧力の科学と技術 22 p.44-50 (2012)