



シリカ粒子生成・修飾の過程とその機能創成に関する研究

矢口, 和彦

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2001-03-09

(Date of Publication)

2010-02-15

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

乙2508

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D2002508>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



神戸大学博士論文

シリカ粒子生成・修飾の過程と
その機能創成に関する研究

平成13年1月

矢口和彦

目次

	頁
第1章 序 論 . . .	1
第2章 コロイド状シリカを生成する為の加水分解とシリカの基質構造形成 . . .	4
1 緒 言	
2 実験方法	
3 結果および考察	
4 総 括	
5 文 献	
第3章 シリカの基質構造形成とシリカ表面の赤外分光的検討 . . .	44
1 緒 言	
2 実験方法	
3 結果および考察	
4 総 括	
5 文 献	
第4章 シリカの粒子生成とシリカ表面に与える無機酸化物の添加効果 . . .	77
1 緒 言	
2 実験方法	
3 結果および考察	
4 総 括	
5 文 献	
第5章 シリカの粒子生成とシリカ表面に与える有機塩素化合物の添加効果 . . .	108
1 緒 言	
2 実験方法	
3 結果および考察	
4 総 括	
5 文 献	
第6章 シリカ表面改質によるその機能創成 . . .	120
1 緒 論	
2 実験方法	
3 結果および考察	
4 総 括	
5 文 献	

	頁
第7章 応用技術	・・・ 139
1 緒 言	
2 被膜化できることを利用した応用技術	
3 耐アルカリ性の向上がもたらす応用技術	
4 多孔化されたシリカがもたらす応用技術	
5 多孔化させることの応用	
6 疎水化したシリカの利用	
7 球状多孔性ガラスの製造方法	
8 総 括	
9 文 献	
総 括	・・・ 184
後 記	・・・ 186
謝 辞	・・・ 187

第1章 序論

1 シリカとは

地球の地殻を構成する元素としては、酸素が46%と最も多く、次いでケイ素が28%である。地殻中におけるケイ素の大部分は酸素との化合物すなわちシリカとケイ素化合物として存在している¹⁾。

ケイ素は石英、ケイソウ土、オパール、ケイ質岩、などにいろいろな形で存在している。また、動物、植物、微生物、食品中あるいは人体中にも含まれている。シリカ及びケイ素化合物は、地球上極めてありふれた鉱物であり、例えば、石英、ケイ砂、粘土、雲母など是有史以前から人類に知られ利用されてきたもので、人類が利用した最も古い材料といえることができる。現在でも工業材料として多くの分野で利用されている。また、オパールやメノウなどは工業材料だけでなく、宝石や分析器具として利用されている。しかし、技術の進歩とともに、これら天然物の性質だけでは満足できず、化学的に処理し、新しい性質を有するシリカゲルを始めとする合成シリカの製造が検討され、次々と新しい用途が開発されている。

2 シリカゲル

シリカゲルの歴史は、たとえば、吸着剤としてはアメリカやドイツで第一次世界大戦中に毒ガスの吸着剤として研究されたのが最初とされている²⁾。日本においては、1928年に稲葉³⁾らがケイ酸エステルを水で分解してケイ酸を得る方法や岡⁴⁾のケイ酸ナトリウム水溶液の電気透析からケイ酸を作る方法が開発されていた。

シリカゲルは、その製造方法や加工によって、化学的、物理的性質が著しく変化するため、学術的、工業的にきわめて興味深い物質である。その変化に富んだ性質（粒子径、硬度、屈折率、細孔、表面特性及び吸着特性）を利用し、いろいろな用途に利用されている。例えば、多孔性をいかして乾燥剤、吸着剤、媒担体、クロマトグラフィー、また、微粒子化の技術の発展にともない、塗料の艶消し、印刷インキや合成樹脂フィルムのアンチブロッキング剤、ゴム・プラスチックの充填剤、紙、繊維、化粧品および食品などの広範囲な分野に利用されている。

3 シリカの粒子骨格形成過程

シリカゲルは SiO_2 を主成分とするアモルファス物質の一種で、その物理的、化学的性質及び構造については多くの基礎研究が行われ、現在広範囲な学問的実用的知識が得られている^{5)・6)・7)}。

そのシリカの粒子骨格形成過程についてはR. K. Ilerの大著⁵⁾があり、Ilerらは、シリカの粒子骨格は図1-1に示したように形成されていくと仮定している。

一般に、シリカはモノマーからダイマーへ、ダイマーからテトラマーへと次々に脱水縮合を繰り返し低分子のオリゴマーへと変化する。この反応速度は非常に早い。そのオリゴマー状態のシリカは溶解してより高分子量のシリカへと縮重合により成長する。Ilerの推定によると粒子径100Åのシリカでおよそ0.01%の溶解度であるが、さらに粒子径が小さくなると溶解度は急速に増加する。その生成したシリカの高重合度分子は、コロイドと呼ばれる大きさの粒子にまで成長する。この粒子を一次粒子と呼んでいる。その一次粒子は溶液に分散した場合、コロイド状シリカ（シリカゾル）ともよばれる。シリカ以外ではこの粒子までがおおむねの限度として合成されて、その粒子がいろいろな分野で利用される。しかし、シリカはその後も熟成（ポリメリゼーション）を続ける。

その熟成には2通りある。すなわち、一つはその一次粒子がそのまま成長を続けて粒子の大きさが増大し、10～400Å程度の大きさでとどまり、安定なコロイド状シリカとなる過程（一次元体）である。いま一つは一次粒子の大きさがある一定のままで、おたがに、接触し、粒子間に化学結合（シロキサン結合）を作りながら3次元ネットワークを形成し、網目のごとくつながりやがてゲル化する過程（三次元体）のあることが定説化している。

このようなシリカにおける研究の流れの中にあつて、本論文では、これまでにさまざまな分野で使

われているシリカゾル中での小構造形成と一次粒子の凝集体（三次元ネットワーク）形成の特徴を検討した。更にシリカの基質構造が形成される段階（シリカ生成直後への添加やシリカ熟成途中）にシリカ以外の物質を添加することによって小構造形成への影響と修飾状態を検討し、優れた機能を引き出すことの可能性や応用技術を検討した結果をまとめた。

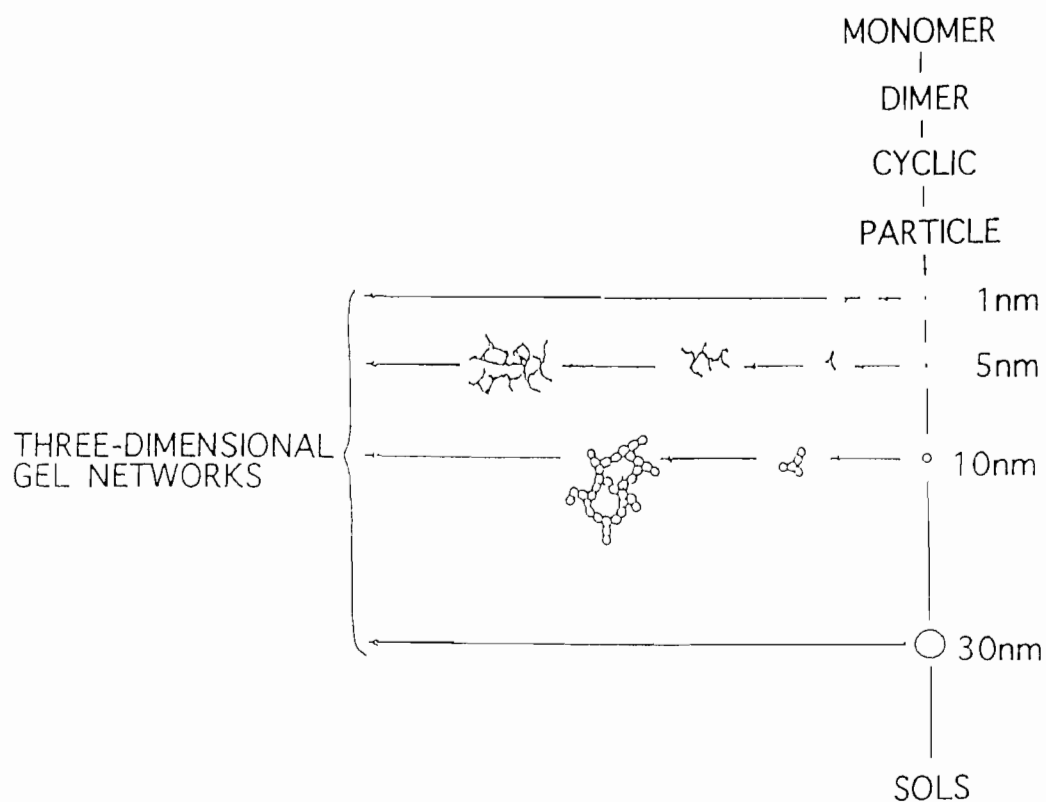


Fig. 1-1 Polymerization process of silica

この第1章に引き続き、第2章にて、コロイド状シリカを生成する際の加水分解の方法と条件に着目した検討とコロイド状シリカが形成されてからの溶液状態での粒子生成状態形成、さらにはSAXSによる粒子径の検討や ^{29}Si -NMRの測定により基質構造を形成するシリカ粒子のその結合角と結合距離について検討した結果を述べる。特にコロイド状シリカの溶液状態について新たに一次の変化があることを見出し、その検討をした事を記述する。

第3章においては、シリカゾル中で時間の経過とともに形成されていく小構造（重合体）の状態を知るために赤外線分光法を適応することにした。しかし、ゾル（あるいは溶液）を直接分光してスペクトルを得ることはできないので、ゾル中に形成される小構造を基板上に移して分光することとし、そのためにゾルから被膜を調製し、その被膜がゾル中の小構造を留めていると仮定して取り扱った。第2章で条件をつかんだ、シリカゾルを調製し、そのゾルの小構造を再現性良く被膜として生成させる製膜条件とその被膜のスペクトルからシリカの基質構造に関わる骨格振動の帰属を検討した結果について述べる。この研究手段は、今までに使われたこともなく、新規に見出されたもので、コロイド状シリカの構造形成を検討するために有効である。それを使って、シリカの粒子生成過程における添加物混入の影響が検討出来る。

そこで、第4章においては、Zr、B、Al、InおよびGaなどの無機酸化物を添加、または、混入したシリカゾルを調製し、このゾルから粘度別に被膜を基材に成膜してFT-IRASを測定した。その無機酸化物添加によるシリカの粒子生成に与える影響について検討した結果を述べる。

第5章においては、第4章に引き続き有機塩素化合物の添加によるシリカの粒子生成に与える影響とシリカ表面への改質について検討した結果について述べる。

第4章と第5章で検討した無機酸化物や有機塩素化合物添加はシリカの表面改質を促している可能性があり、第6章においては、それによる新たな機能が得られるか検討した結果について述べる。

第7章においては、第3章の被膜形成方法や第5章での多孔化方法などの機能を使った応用技術などについてさまざまな例について述べる。

総括においては、本研究の結果をまとめる。

以上のように一連の研究は、シリカの粒子生成・修飾の過程という視点で研究を行い、その高機能化を検討し、応用技術を示したものであり、本論文において『シリカ粒子生成・修飾の過程とその機能創成に関する研究』と題してまとめた。

文献

- 1) S.R.Taylor, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28, 1273(1964).
- 2) 永井彰一郎編：“新しい工業材料の科学”，金原出版，（1967）
- 3) 稲葉見敬：理化学研究所 文報告，15(1930).
- 4) 岡俊平：工業化学雑誌，31，1281（1928）.
- 5) R.K.Iler: *The Chemistry of Silica*, John Wiley and Sons, (1979).
- 6) K.K.Unger: *Porous Silica*, Elsevier, (1979).
- 7) S.Kondo and M.Muroya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 42, 1165(1969).

第2章 コロイド状シリカを生成する為の加水分解とシリカの基質構造形成

1. 緒言

シリカゲルは、第1章で述べたように一次粒子の凝集体であり、その一次粒子は溶液に分散した場合、コロイド状シリカ（シリカゾル）ともよばれる。

そのコロイド状シリカは、多様な化学的及び物理的性質を有している為、塗料・フィルム・製紙・繊維・電子材料など多くの幅広い分野で助剂的役割をはたし、高付加価値の要因を与えている¹⁾。

そのコロイド状シリカは、その表面に電気二重層を有し、コロイド粒子がブラウン運動によりおたがいに反発し、良く分散した分散質として存在する。しかし、電解質やその他の添加物が存在すると、その分散質の表面は電気二重層が破られ脱水重縮合により、シロキサン結合の構造形成を成し、やがてゲル化する^{2)・3)}。

これらの安定性についての研究はなされているが⁴⁾、コロイド状シリカの生成やそのシリカ同士の集合や粒子成長による基質構造形成について報告された例は少ない。

そこで本章においてはそのコロイド状シリカを生成する際の加水分解の方法と条件に着目した検討とコロイド状シリカが形成されてからの溶液状態での基質構造状態形成、さらには小角X線散乱法による生成シリカ粒子径の検討や、²⁹Si-NMRの観点から、基質構造を形成するシリカ粒子のその結合角と結合距離について検討した結果を述べる。

2 実験方法

2-1 試料

本章では、高純度のシリカを得る為に、ケイ素のアルコキシドの加水分解法を採用した。そのケイ素アルコキシドとしてテトラエトキシシラン($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)を用いるが、これはオルトケイ酸エチルとも言われる（以後、TEOSと略す）。そのTEOSとアルコールとして用いたエタノール($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)は試薬特級の市販品を分留精製して用いた。加水分解に必要な水は蒸留（WAG-24、ヤマト科学株式会社製）して用いた。

2-2 シリカゾルの調製

シリカゾルを生成するために、蒸留したTEOSと蒸留したエタノール、さらに塩酸によりpH2.0、pH1.0または3.0に調製した蒸留水を用い、TEOSを加水分解した。その際、TEOS対エタノール対蒸留水を5:1:X(X=0.75~2.0)の体積比とした。これらを三ツロフラスコ、またはビーカーに注入し、攪拌した。反応温度は、 $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 、 $50^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 、室温、さらには氷で 2°C 付近まで下げることにより温度依存性を検討した。その際、反応のためのビーカーは発砲スチロールで保温し、温度計は水銀温度計を使用した。

電場下でのシリカの生成方法は、TEOSエタノールを5:0.5の体積比とした溶液中にPt/Ti電極($2.0 \times 3.0\text{cm}$)を3.5cmの間隔で設定した。これにpH2.0の水を2.0の体積比で添加し、スターラーで攪拌するとともに、常温で8Vの直流電圧を1時間通電した。その通電中の電流値を読み取った。

生成したゾルはインキュベーター（MIR-252、サンヨー製）で、 $20 \pm 0.3^\circ\text{C}$ に保温し保管した。

2-3 測定方法

2-3-1 シリカゾルのpH測定

本研究の溶液のpH測定には、デジタルpHメータ（F-14、堀場製作所製）を使用した。また、必要に応じて、pH試験紙（東洋濾紙製）を用いた。

校正用の標準溶液としてはJIS Z8802 (pH測定方法に基づく標準液⁵⁾) にてpH4.0、7.0、および9.0の3種類で3点校正を実施した。

2-3-2 粘度の測定方法

本研究においては、B型粘度計(TOKIMEC社製)にBLアダプターを用いて測定した。その際の校正方法には、JIS Z 8809(粘度計校正用標準液)⁶⁾による方法。すなわち、20℃のグリセリンの粘度を調べその値と実測値とを比較した。

2-3-3 小角X線散乱法 (Small-Angle Scattering of X-ray Scattering:以後SAXSと記す) の測定方法

SAXSは試料ゾルを1.5mmφ石英製キャピラリーへ入れ、小角X線散乱を透過法で位置敏感検出器(PSPC)を用いて測定した。ブランクとしては、石英製キャピラリーへ溶媒(イオン交換水)を入れて測定した。測定条件を下記に示す。

- | | | |
|-----------|--------|-------------------------|
| 1) X線発生装置 | 理学電機社製 | RU-200β (回転好陰極型) |
| | X線源 | CuKα線 |
| | | 平板グラフィートインシデントモノクロメータ使用 |
| | 出力 | 40KV 200mA |
| 2) 光学系 | 理学電機社製 | Kratky カメラ |
| | U-スリット | 幅 70μm 高さ 15mm |
| 3) 検出器 | 理学電機社製 | PSPC (位置敏感型出器) |
| | 積算時間 | 4000秒 |

2-3-4 SAXSの解析方法⁷⁾

(1) ギニエプロット

実測強度に各種補正(バックグラウンド補正, スリット補正)を行い、散乱強度の自然対数を散乱ベクトルの2乗に対してプロットするギニエプロットを実施した。この方法ではボイドの慣性半径 R_g と分布は直線の傾き a と切片 b (真数: 対数ではない)から計算される。

$$a = -R_g^2/3 \quad b = kW(R_g)R_g^3 \quad (\text{式 2-1})$$

ここで、 k は比例定数、 $W(R_g)$ は慣性半径 R_g の重量比(体積比)である。ただし、試料からの散乱強度が弱く、石英製キャピラリーなどによるバックグラウンドを中心付近まで精度良く除去できていないため、今回の測定では慣性半径の評価のみを実施した。

(2) フーリエ変換による方法

実測強度に各種補正を行い、距離分布関数(散乱体の大きさ)を求めるために、散乱体の形状を球と仮定してフーリエ変換を実施した。

2-3-5 ²⁹Si-NMRの測定方法

表2-1に示したシリカはコロイド状シリカの凝集や粒子成長の結果作られたものである。その基質構造を知るために、²⁹Si-NMRを測定した。

Table 2-1 Physical property of silicas

Materials	S.A. (m^2/g)	P.V. (ml/g)
A-Type silica gel	699	0.41
B-Type silica gel	432	0.79
ID-Type silica gel	81	1.02
Aerosil	5	

^{29}Si -NMR測定は表2-1の試料粉末を日本電子製のJNM-GX270を用いて、53.67MHzの共鳴周波数、4.0 μsec のパルス幅、CP/MASのパルスモードで測定した。また、非晶質としてAerosilを、結晶質として石英を測定した。測定条件を下記に示す。

 ^{29}Si -MAS

- | | |
|-------------|---|
| 1) 装置 | J E O L J N M G X - 2 7 0 |
| 2) 測定核 | ^{29}Si |
| 3) 測定周波数 | 53.67MHz |
| 4) 測定法 | MAS GHD (^1H ゲーテッドデカップリング) |
| 5) 測定幅 | 27027.0 Hz |
| 6) データポイント | 8192 |
| 7) パルス幅 | 1.7 μsec (^{29}Si 30度パルス) |
| 8) 繰返し時間 | 10.037sec |
| 9) 試料回転数 | 4.3~4.5KHz |
| 10) 積算回数 | Tridymite 1500回、他は3000回 |
| 11) ウィンドウ処理 | Tridymite BF=20 Hz、T3=90%、T4=100%
他の試料 BF=20 Hz、T3=90%、T4=100% |
| 12) 測定温度 | 室温 |
| 13) 基準物質 | シリコーンゴム(-21.9ppm) |

 ^{29}Si -CPMAS

- | | |
|-------------|--|
| 1) 装置 | J E O L J N M G X - 2 7 0 |
| 2) 測定核 | ^{29}Si |
| 3) 測定周波数 | 53.67MHz |
| 4) 測定法 | CPMAS |
| 5) 測定幅 | 27027.0 Hz |
| 6) データポイント | 8192 |
| 7) パルス幅 | 4.0 μsec (^1H 90度パルス) |
| 8) 繰返し時間 | 8.037sec |
| 9) コンタクトタイム | 10msec |
| 10) 試料回転数 | 4.3~4.5KHz |
| 11) 積算回数 | 3500回 |
| 12) ウィンドウ処理 | BF=20 Hz、T3=20%、T4=30% |
| 13) 測定温度 | 室温 |
| 14) 基準物質 | シリコーンゴム(-21.9ppm) |

3. 結果及び考察

3-1 コロイド状シリカの生成 (加水分解)

3-1-1. 加水分解時の溶液状態の観察

テトラエトキシシラン (TEOS) を加水分解してシリカゾルを得る反応はチタニアゾル⁸⁾などに比べるとゆっくりした速度で進む。そのため、加水分解反応を観察することが可能である。

TEOSにエタノールを体積比で5:1になるように加え、攪拌しながらpH2.0の水を添加していくと、まず溶液は白濁化する。この段階で攪拌を止めると、TEOSの層 (上層) と水の層 (下層) に分離した。よく観察すると、下層にいくつかTEOSエマルジョンが残っている。おそらく、白濁化はTEOSエマルジョン粒子と水溶液の屈折率の差による光散乱によって観察されるものであろう。さらに攪拌を続けると、その溶液は一度透明になるが、すぐに白濁化 (二次白濁) する。その白濁もTEOSエマルジョンであり、やがて透明化し、その後は、その透明な状態が続いた。つまり次のように溶液が変化するのが観察できた。

(溶液の状態)

混合前		混合攪拌直後							
透明	→	白濁	→	透明	→	白濁	→	透明	
		(一次白濁)				(二次白濁)			

以上のように、2回白濁が起こることが明らかとなった。

3-1-2 加水分解時の温度の経時変化

加水分解の際の発熱状況を図2-1に示した。

加水分解前のTEOSとエタノールを混合した溶液の温度は22.9℃であった。これが、pH2.0の水 (X=1.5) を加えると共に溶液の温度が上昇する。反応開始後およそ30分間は穏やかに増加し、その後温度は急激な増加を見せ、およそ52分後で極大温度は51.8℃となった。それ以降は温度が減少した。

これを本章 3-1-1 の溶液状態と照らし合わせると、一次白濁が反応開始直後からおこり、およそ39分後から1分間だけ透明となった。その後、二次白濁が48分後まで続き、その後は透明であった。このことより、溶液の観察による状態変化の方が速く起こり、溶液温度は遅れて上昇することが明らかとなった。

加水分解反応開始後およそ20分間前後は、何度測定しても緩やかな上昇曲線が波を打っているかのように見える。加水分解反応の終点を確認するために、横軸に時間、縦軸に単位時間当たりの温度の差 (微分曲線) をとり、図2-2に示した。この図より何度か波を打ちながら温度が上昇しているのがわかる。また、二次白濁化が終了した時点と変極点が一致したことより、観察における二次白濁化終了時を加水分解反応の終点とすることと結論に至った。

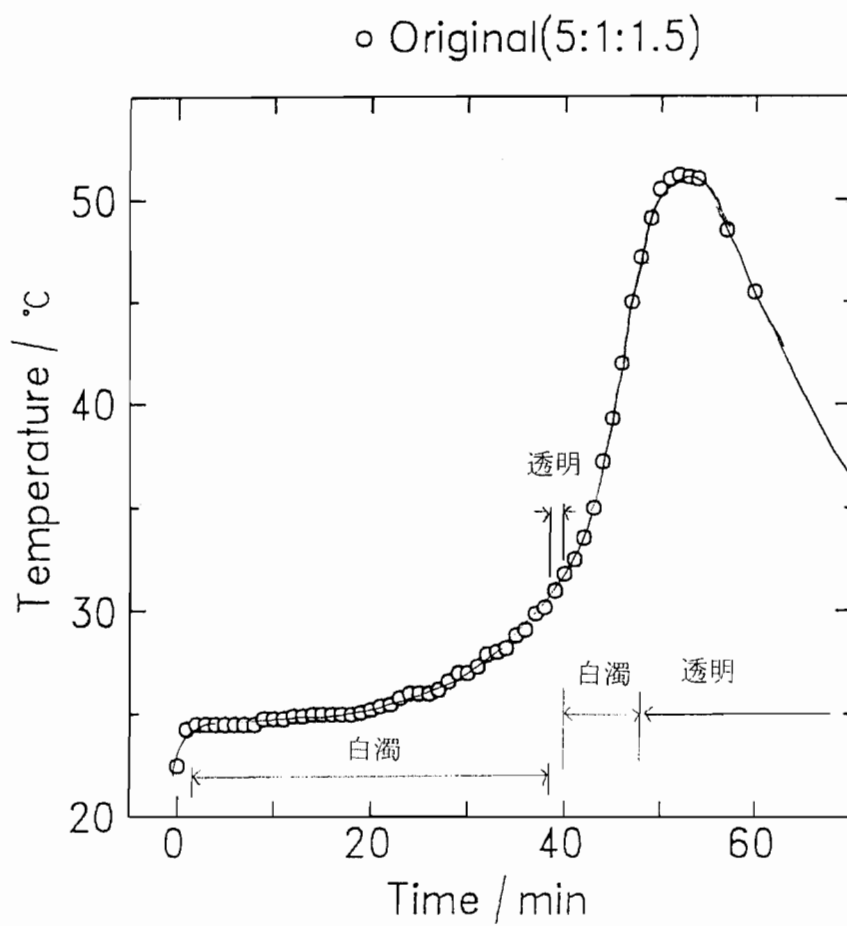


Fig. 2-1 Relation between hydrolysis time of TEOS and temperature of its solution.

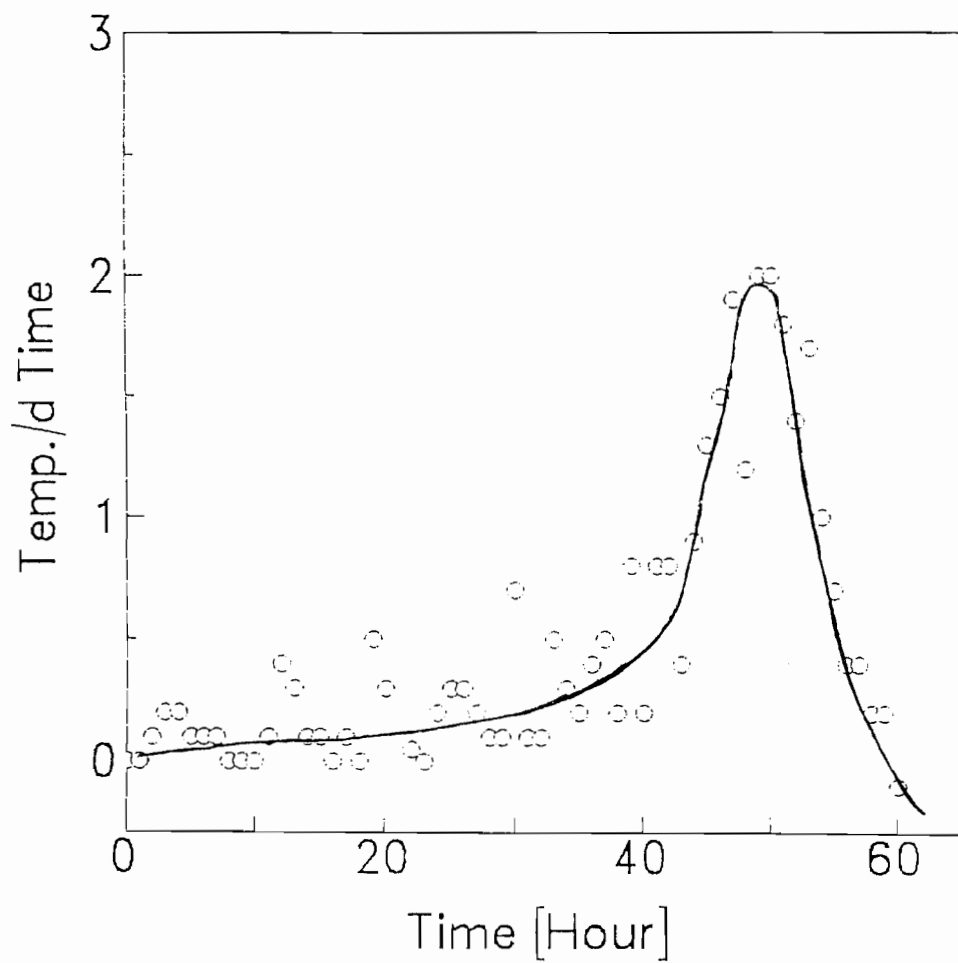
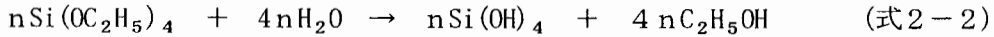


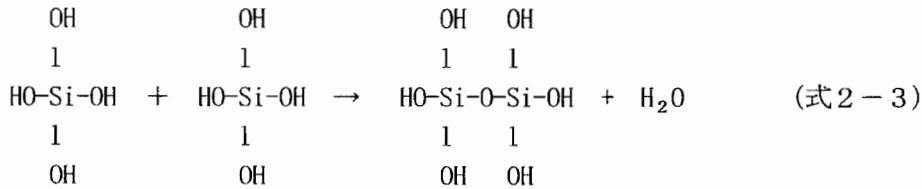
Fig. 2-2 Relation between differential hydrolysis time of TEOS and temperature of its solution.

3-1-3 加水分解速度におよぼす水の影響

一般的にTEOSの加水分解反応は次式で示される⁹⁾。



しかし、100ppm以上の濃度の場合、 $n\text{Si}(\text{OH})_4$ は反応性が高く、例えば



のように二量体となり、シラノール基 ($\equiv\text{Si-OH}$) がシロキサン結合 ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) となる。この脱水縮合反応は進み、モノマー → オリゴマー → ポリマー → 凝集体のように縮重合する。

このように水は加水分解反応に必要な不可欠なものである。その水の量によって反応がどう変化するかに興味がある。

この為、TEOS対エタノールの体積比を5:1とし、加水分解反応に要するpH2.0の水の体積比を1.0、1.5、および2.0とした時の加水分解溶液温度の経時変化を図2-3に示した。

水の体積比が2.0 ($X=2.0$) の加水分解溶液温度の経時変化を●印で示した。加水分解前のTEOSとエタノールを混合した溶液の温度は25.0℃であった。これが、pH2.0の水を加えると共に溶液の温度が上昇した。反応開始後およそ20分間は穏やかに増加し、その後温度は急激な増加を見せ、およそ38分後で極大温度は46.5℃となり、それ以降は温度が減少した。一方、水の体積比が1.5 ($X=1.5$) の場合 (▲印)、加水分解前のTEOSとエタノールを混合した溶液の温度は24.0℃と同じであった。しかし、攪拌時間の経過と共に、およそ25分まで増加し、その後温度は急激な増加を見せ、およそ45分後で極大温度は47.0℃となり、それ以降は温度が減少した。これは図2-1と同様であり、再現性が得られた。この溶液 (▲印) の温度の経時変化は、 $X=2.0$ の場合の溶液 (●印) のそれと相似しており、ピーク点の温度に変化が見られないが、およそ8分遅くなっている。また、加水分解反応に要するpH2.0の水の体積比を1.0 ($X=1.0$ ■印) と少なくすると、極大点に達する時間は、さらに遅くなっている。このことより、加水分解反応速度は加水分解に要する水の量(X)に依存しており、水の量が多いほど加水分解速度が速いことが明らかとなった。

この加水分解に要する発熱量を半定量的に求める為に、25℃付近にベースラインを引いて温度変化を示す曲線の面積をそれぞれ求めると表2-2のようになった。

Table 2-2 Heating value of TEOS's hydrolysis

5 : 1 : 2	5 : 1 : 1.5	5 : 1 : 1
870	920	970

(単位 °C・min)

この面積は加水分解反応に伴うエンタルピーに相当し、これを発熱量に代用することに意義があるとすれば、加水分解に要する発熱量は水の量が少ない方が大きい。それは(式2-3)で説明すると、シリカが縮重合した際の脱水も加水分解に使われる。つまり加水分解時に添加する水が少ないと縮重合した際の水を加水分解に使用され、その結果加水分解速度は遅れるが、加水分解と縮重合にともなう発熱が加算され、総合的に発熱量が多くなることを実験にて確認した。

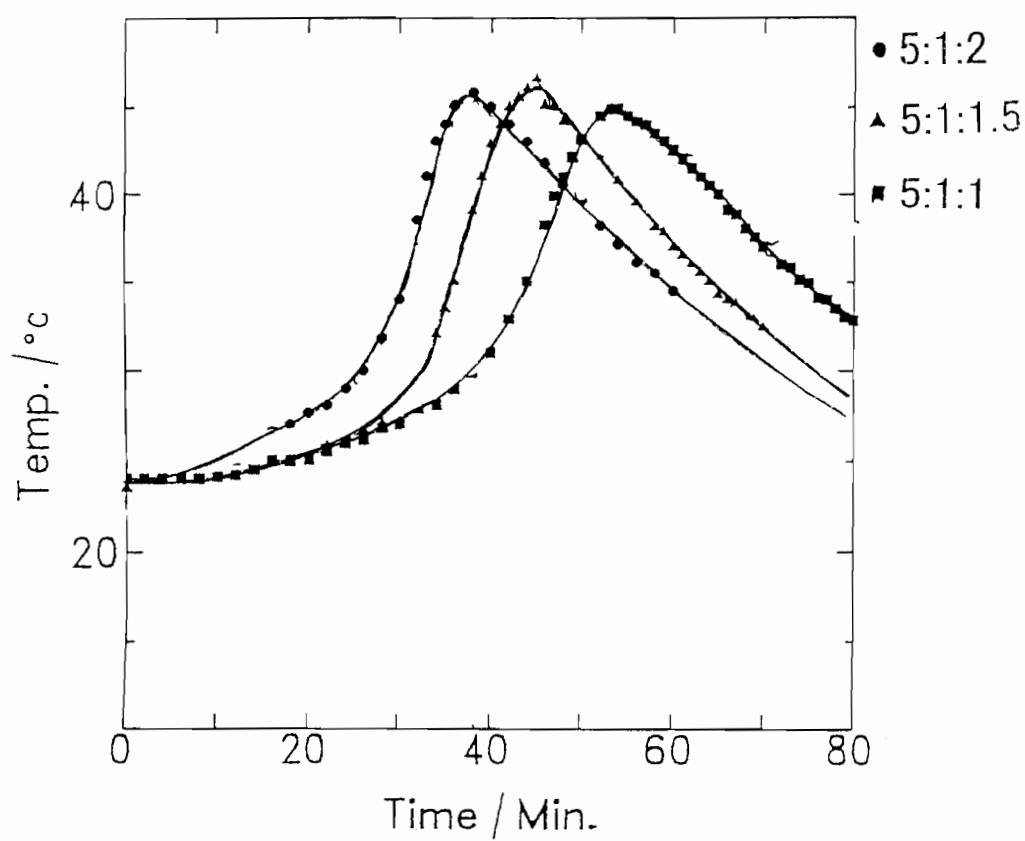


Fig. 2·3 Relation between hydrolysis time of TEOS and temperature of its solution at $X(\text{H}_2\text{O})=1.0, 1.5$ and 2.0 .

3-1-4 加水分解速度に及ぼすpHの影響

一般的にTEOSを加水分解するためには、酸または塩基性触媒が使われる⁹⁾。本論文においては塩酸を用いた。もし、塩基性の物質、たとえば水酸化ナトリウムやアンモニアを使用すると、シリカの基質構造形成が一瞬にしておこり、ゾルからゲルへ変化する。本研究の目的の一つである基質構造の形成状況を観察しづらい。また、酸触媒の中でも硫酸を用いるとシリカ被膜の乾燥温度が170℃であり、硫酸の沸点が高く、その残留が起こる。更に硝酸を用いると、揮発性が塩酸よりも高く、腐食性により取り扱いづらい。さらに塩酸には、TEOSの加水分解を促進する為の触媒としての役割のほか、沈殿物の生成や水とTEOSの液相分離を防止して均質溶液を与える効果がある¹⁰⁾。これらのために塩酸を選択した。

また、コロイド状シリカのpHを測定する事は2つの重要な意義がある。1つはTEOSの加水分解からシリカを生成しているので、モノマーからダイマーへ、さらにはオリゴマーと脱水重合していく過程で、pHは上昇すると推定できること。それは、比較的low分子、たとえばモノマーに近ければ近いほど酸としての性質を示す²⁾。この為、基質構造形成の過程を推測することができる。2つ目として、コロイド状シリカの経時安定性に関することである。シリカの等電点は約pH2.0であり、それよりpHが高いと、OH⁻イオンが触媒となり不安定（ゲル化）となる。pH2.0以下では、逆にH⁺イオンが触媒となり重合しゲル化する¹¹⁾。

TEOSの加水分解のようすを観察するためには、反応を穏やかにすると、加水分解時の挙動を把握ししやすい。このためには、シリカ濃度を下げる、温度を下げるまたは比較的モノマーに近い分子を近づけないことが推定される。このため、加水分解に要する水のpHを変化させてその加水分解溶液の温度の経時変化を調べた。その加水分解溶液の温度の経時変化を図2-4に示した。

水のpHが1.0の加水分解溶液温度の経時変化を○印で示す。加水分解前のTEOSとエタノールを混合した溶液の温度は22.9℃であった。これが、pH1.0の水を加えるとともに溶液の温度が上昇した。反応開始後およそ3分間は増加し、その後温度は急激な増加を見せ、およそ8分後で極大温度は65.5℃となり、それ以降は温度が減少した。一方、水のpHが2.0の場合（□印）、加水分解前のTEOSとエタノールを混合した溶液の温度は22.9℃と同じであった。しかし、攪拌時間の経過とともに、およそ7分まで増加し、その後温度は急激な増加を見せ、およそ43分後で極大温度は56.0℃となり、それ以降は温度が減少した。この溶液（□印）の温度の経時変化は水のpHが1.0の場合の溶液（○印）のそれと相似的であるが、極大点の温度が約10℃ほど低く、極大点に達する時間はおおよそ35分遅くなっていた。また、加水分解反応に要する水を3.0（△印）とすると、極大点の温度差はさらに広がり、極大点に達する時間は、さらに遅くなった。

これらのことより、溶液のpHを2.0（シリカの等電点）に近づけると加水分解速度が遅くなるのではなく、水のpHが低いほど加水分解反応速度が速いことが明らかとなった。

さらに、加水分解に要する発熱量を半定量的に求める為に、27℃付近にベースラインを引いて温度変化を示す曲線の面積をそれぞれ求めると表2-3のようになった。

Table 2-3 Heating value of TEOS's hydrolysis

pH 1.0	pH 2.0	pH 3.0
960	970	970

(単位 °C・min)

この面積は加水分解反応にともなうエンタルピーに相当し、これを発熱量に代用するとすれば、加水分解に要するエネルギーは水のpHに依存しない。しかし、反応速度はpHが低いほど早い。つまり水素イオン濃度が高いほど反応速度が早くなることが実験によって断定できた。

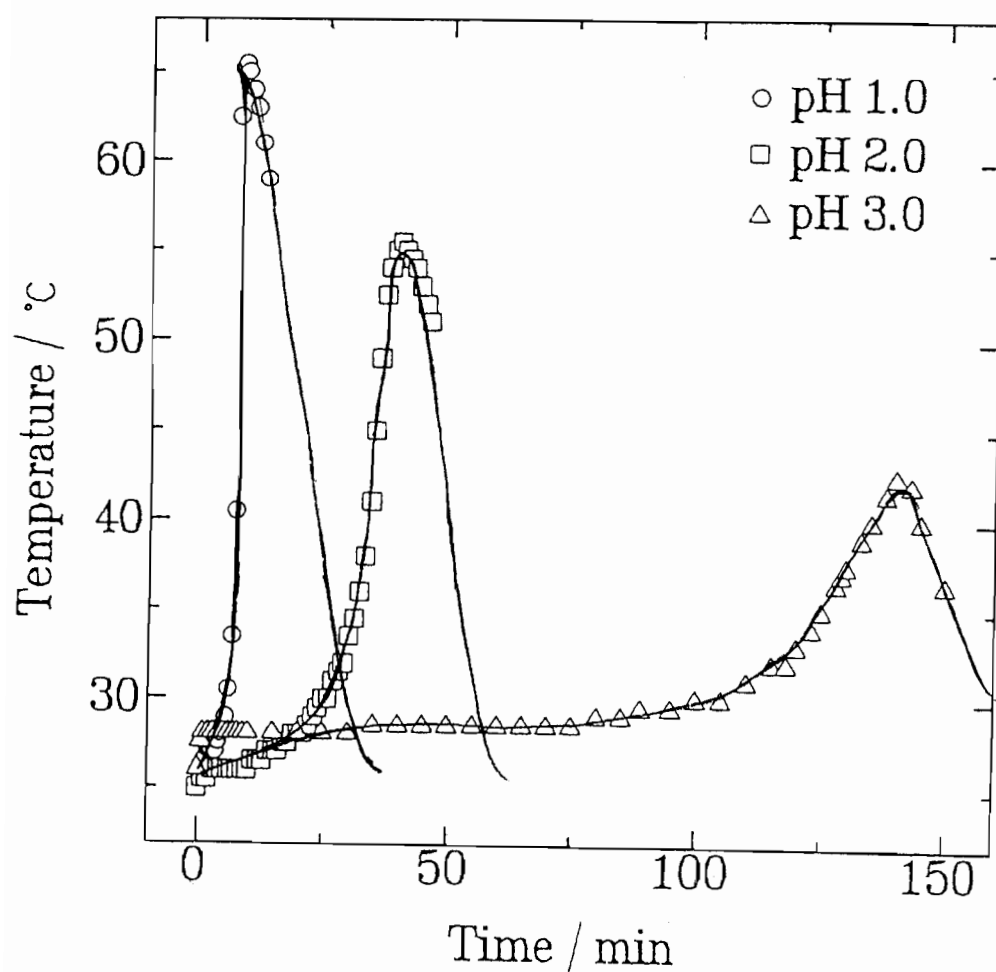


Fig. 2-4 Relation between hydrolysis time of TEOS and temperature of its solution at pH1.0, 2.0 and 3.0.

3-1-5 加水分解速度に及ぼす温度の影響

TEOS対エタノール対蒸留水を5:1:1として、TEOSの加水分解時の温度を低温($2 \pm 1^\circ\text{C}$)で反応させた場合のゾル温度の経時変化を図2-5に示した。

図中には比較のために 20°C (○印) で反応させた場合について記した。まず、 20°C で反応させた場合、加水分解前のTEOSとエタノールを混合した溶液の温度は 24.3°C であった。これが、 $\text{pH}2.0$ の水を加えると共に溶液の温度が上昇した。反応開始後およそ20分間は増加し、その後、温度は急激な増加を見せ、およそ40分後で温度は最大(56.2°C)となり、それ以降は温度が減少した。一方、TEOSの加水分解時の温度が低温で反応させた場合(△印)は、加水分解前のTEOSとエタノールを混合した溶液の温度が 2.1°C と同じであった。その後、水を加えた直後に 12.1°C の温度に上昇し、その後攪拌時間の経過と共に、およそ30分まで周囲の温度まで減少し、その後温度は一定となった。しかし、およそ120分が過ぎると上昇を始め、162分後に 4.2°C に上昇し、それ以降は温度が減少した。この溶液の温度の経時変化は周囲の温度が 20°C の場合の溶液(○印)のそれとは異なり、混合直後に温度が急激な上昇を見せる以外は、およそ 2°C 程度しか上昇せず、低温にすることで反応時間もおよそ130分も遅れた。

162分後のゾル溶液を観察すると白濁から透明な状態に変化しているのでこの時が加水分解していると推定した。

これは、一般的な反応における温度依存性と変わりがないことが実験的に確認できたことを示している。

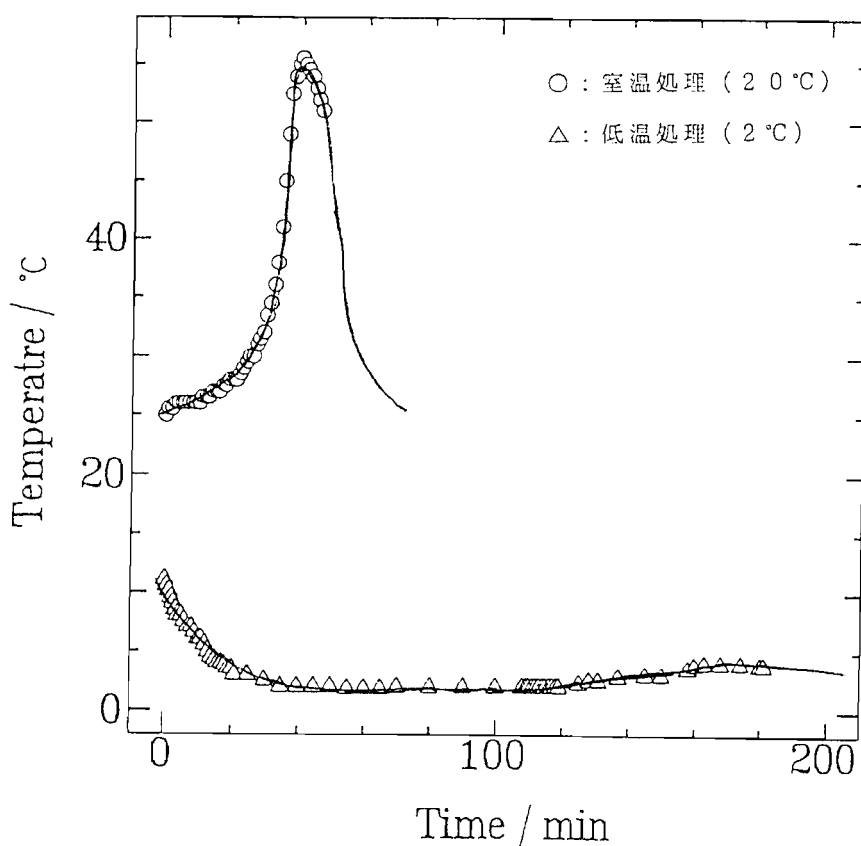


Fig. 2-5 Relation between hydrolysis time of TEOS and temperature of its solution at R.T.(20°C) and L.T.(2°C).

3-1-6 加水分解に及ぼす電場の影響

TEOSの加水分解において、酸触媒（プロトン）と低分子シリカの関わりを推定するために、TEOS対エタノールを5:0.5の体積比とした溶液中にPt/Ti電極（2.0×3.0cm）を3.5cmの間隔で設定した。図2-6のように、溶液中にpH2.0の水を2.0の体積比（X=2.0）で添加し、攪拌すると同時に、常温で8Vの直流電圧を1時間通電した。その通電中の電流値を読み取り、通電時間との関係を図2-7に示した。

混合直後におよそ0.2mAであった電流値（○印）はおよそ20分間その値が続いた後、上昇し始め、25分を過ぎると急激に電流が流れ、およそ30分で4.0mAとなった。それ以降は徐々に減少した。一方、加水分解の温度（△印）は混合直後20.2℃であったが、すぐに5℃程度上昇し、25分間は上昇し、その後30分付近より急激に上昇して33分で61℃となりそれ以降は減少した。

電流の上昇は温度の上昇とともに起こるので、溶液中の電流は溶液の温度に比例しているように見える。

そこで、通電中の溶液の温度と電流との関係を作図すると図2-8のようになった。

この図の中では3つの領域に分けた。Ⅰの領域（35℃以下）は、電流が温度に依存しない。Ⅱの領域（35℃～45℃）は、電流が温度と直線関係で温度に依存する。Ⅲの領域（45℃以上）は、電流が温度に依存している。しかし、Ⅱに比べて傾きが小さい。

そこで、電流を流した場合と流さない場合の比較をするために、まず、加水分解時における温度の経時変化を図2-9示した。

電流を流さない場合（●印）は反応開始とともに徐々に温度が上昇し始め、およそ30分付近より急激に上昇し、38分で約61℃となりその後温度は減少した。それに対して通電した場合（○印）には、相似変化を示し、変化は見られなかった。また、加水分解後の粘度の経時変化を調べてもさほど差のあるデータとはならなかった。

次に、加水分解後のpHの経時変化を調べると、図2-10のようになった。

電流を流さない場合（●印）は加水分解直後のpHはおよそ2.56であったが、時間の経過とともに、pHは上昇し始め、25分で2.68、その後も上昇し、ゲル化した。一方、通電した場合（○印）も相似変化を示しているが、同時間に対するpHは常に高い値を示した。

電流の増加がTEOSの加水分解に対応するのか調べるために、低温（2±1℃）で反応させ、その時の通電時間に対する温度と電流の変化を図2-11に示した。

加水分解前のTEOSとエタノールを混合した溶液の温度は2.1℃と周囲の温度と同じである。しかし、水を加えた直後に10.9℃の温度に上昇し、その後攪拌時間の経過と共に、およそ50分まで周囲の温度まで減少した。その後温度は一定となっていたが、およそ90分が過ぎると上昇し始め196分後に5.8℃に上昇し、それ以降は温度が減少した。一方、混合直後およそ0.6mAであった電流値は、およそ82分間その値が続いた後、上昇し始め、100分で3.5mAとなる。それ以降は徐々に減少した。本章の3-1-5の場合と同じく加水分解の終了が遅れる結果となったが、電流の上昇時間も遅れた。そこで、通電中の加水分解の温度と通電電流の値をプロットすると、図2-12のようになり先ほどの図2-8のように関係づけることはできなかった。

加水分解法で作られるシリカは電気的には負のコロイドである²⁾。基質構造のシロキサン結合鎖は電気絶縁体で、比抵抗は室温で約 $10^{16\sim15}\Omega$ 程度であるがシラノール基が興味ある振る舞いを示すことが知られている¹²⁾。この為、通電し始めた当初は、加水分解の際の触媒（プロトン）が電流上昇を促す。しかし、その後の急激な電流上昇は低分子量のシリカが多く存在し、単位体積当たりのシラノール基が多いことを示すものによると推定できた。

これを利用して、第6章の3-2-1に述べるように多孔化した膜を生成することができるのである。

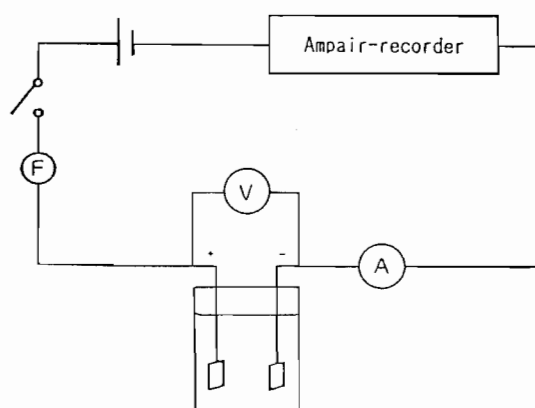
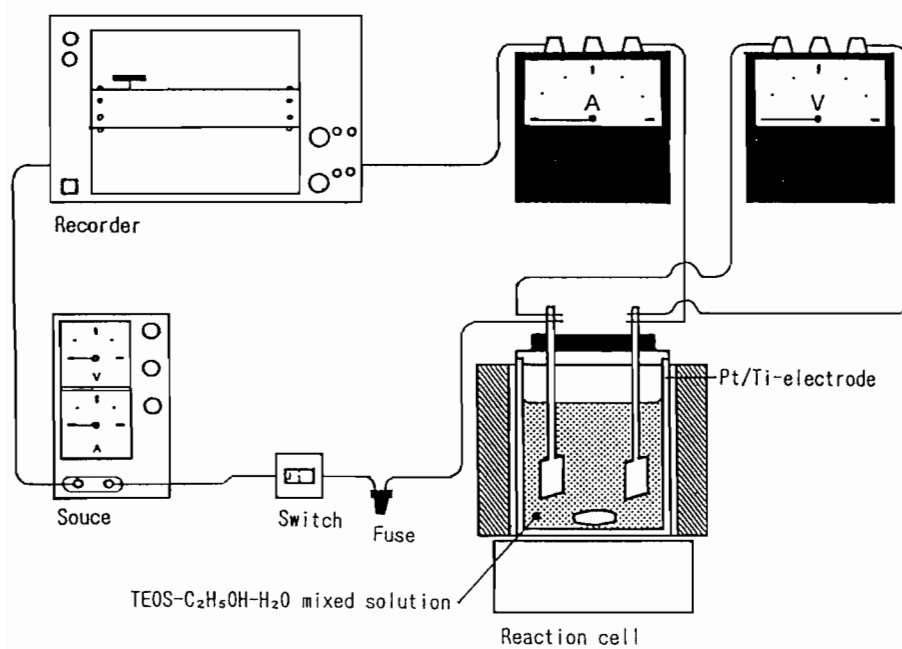


Fig. 2-6 Charging hydrolysis equipment.

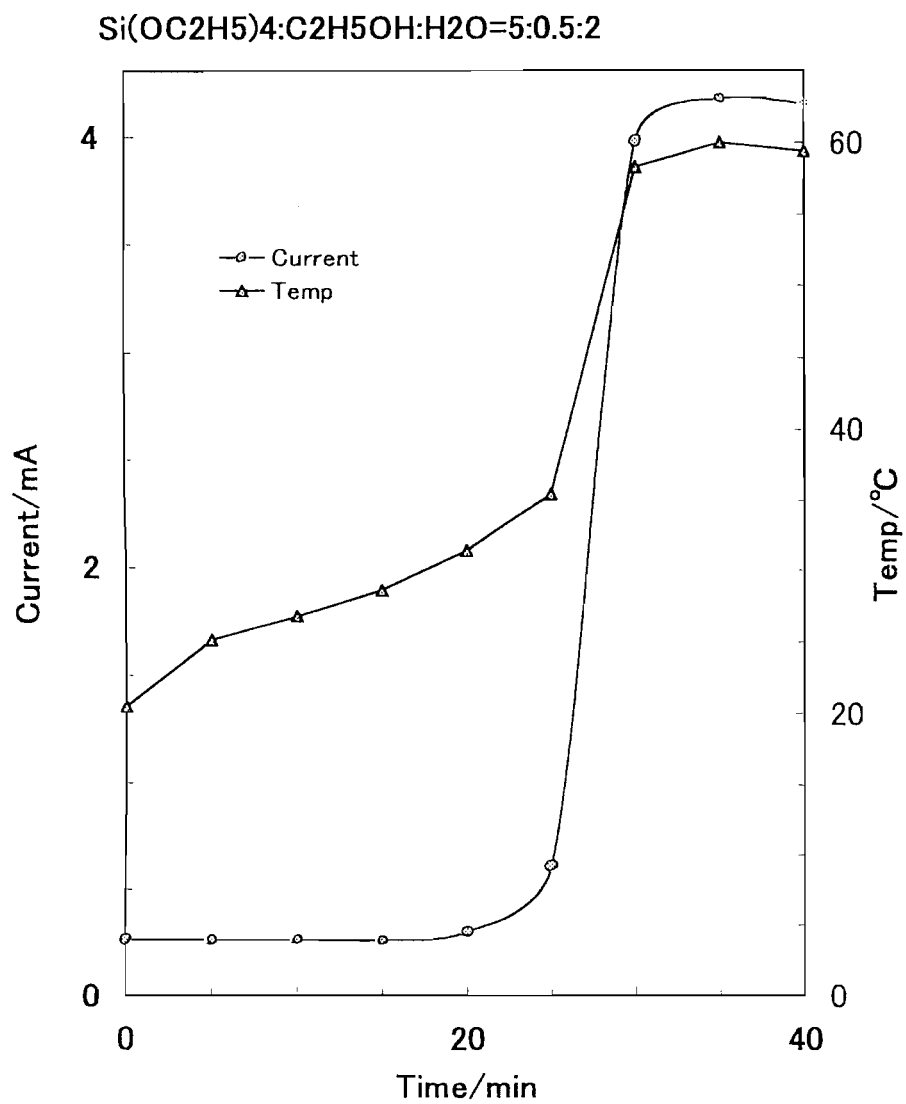


Fig. 2-7 Relation between hydrolysis time of TEOS and temperature or charging electricity current of its solution.

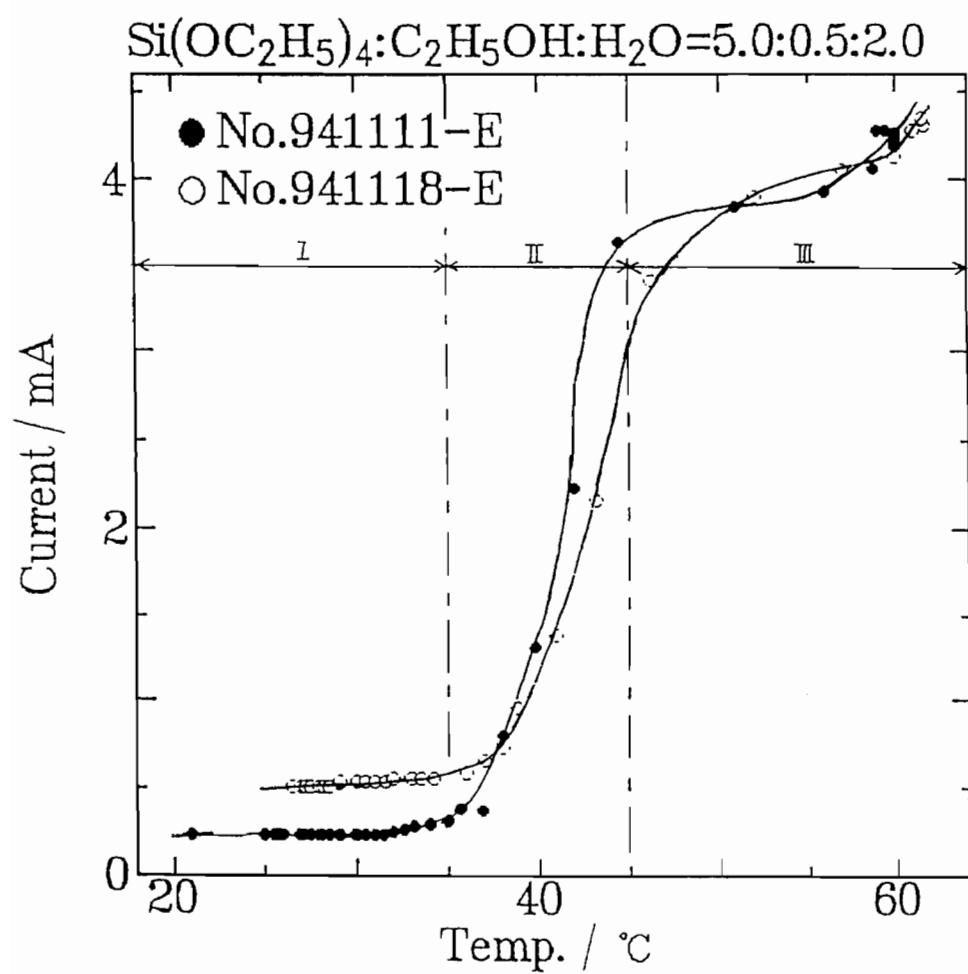


Fig. 2-8 Relation between hydrolysis temperature of TEOS and charging electricity current.

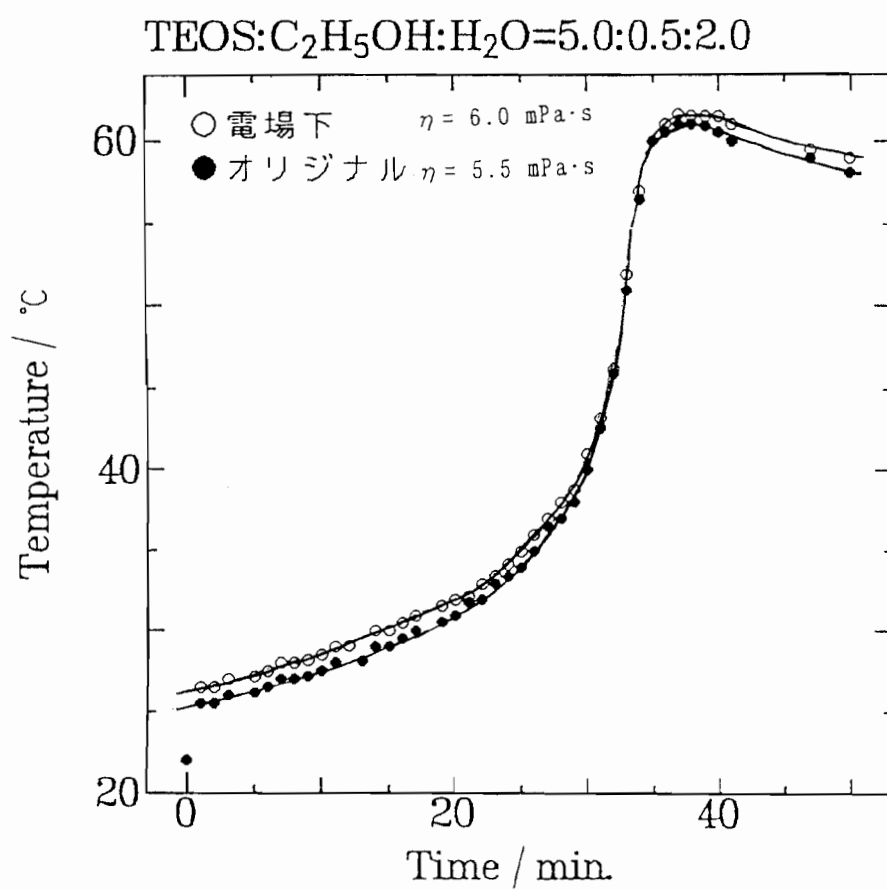


Fig. 2-9 Relation between hydrolysis time of TEOS and temperature of its solution at charging electricity current.

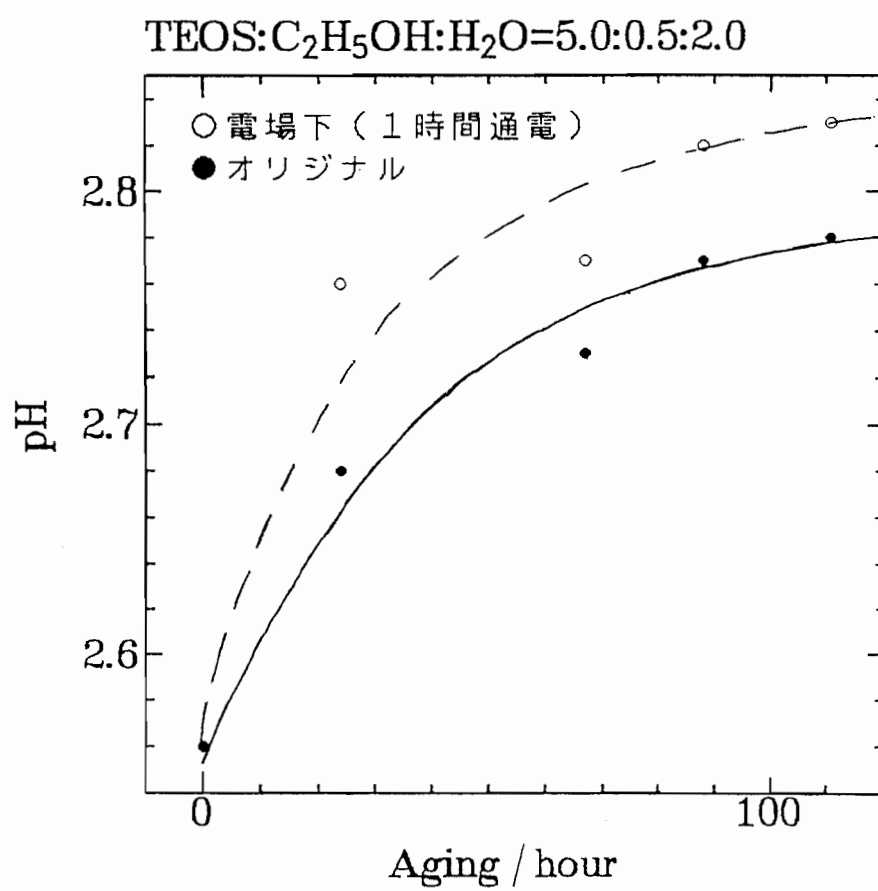


Fig. 2-10 Relation between aging time and pH of silica sol after charging electricity current.

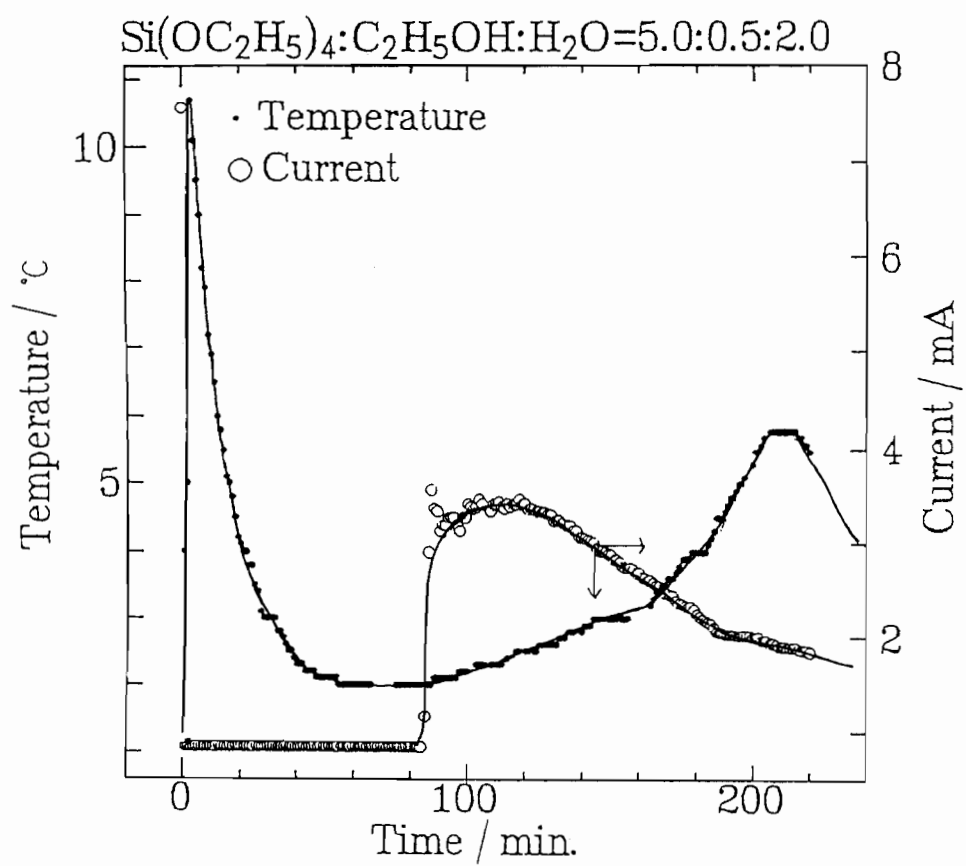


Fig. 2-11 Relation between hydrolysis time of TEOS at low temperature(2°C).

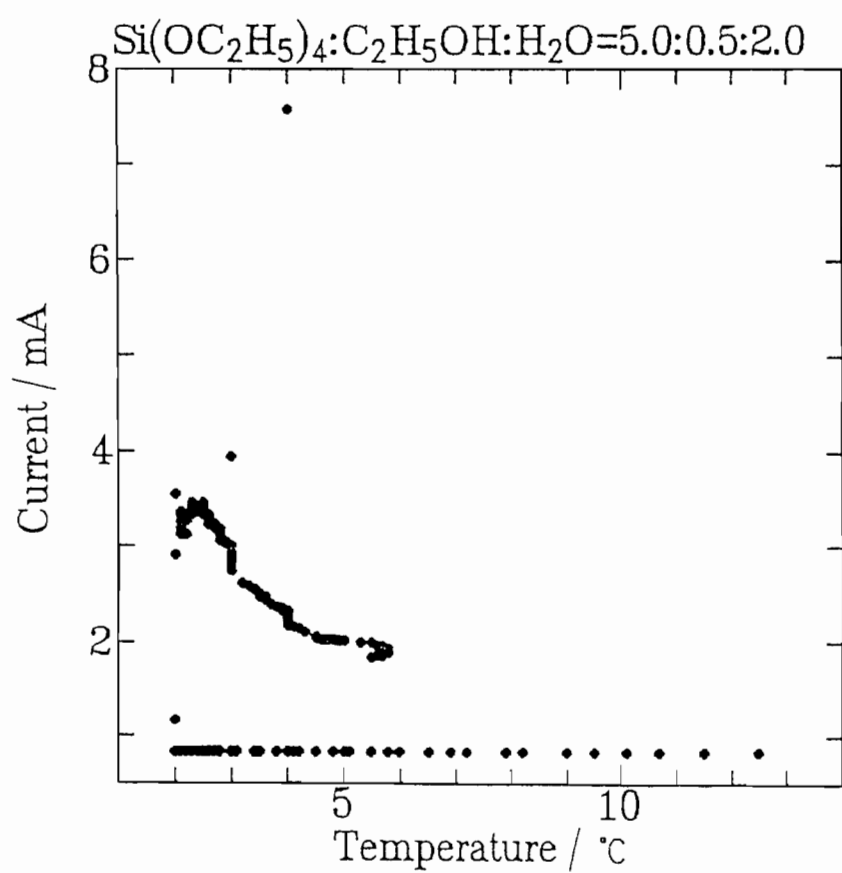


Fig. 2-12 Relation between hydrolysis temperature of TEOS and charging electricity current at low temperature(2°C).

3-2 生成したコロイド状シリカ

TEOSの加水分解法で生成したコロイド状シリカは、そのままの状態では、非常に活性（ゲル化する）である¹⁾。その状態を観察する際に粘度、pHを測定した。

3-2-1 シリカゾルの粘度の経時変化

TEOS対アルコール対水(pH2.0)の体積比が5:1:1.5で調製したシリカゾルの熟成時間と粘度(η)との関係を図2-13に示した。ゾル生成直後の η は、およそ3.1mPa・sであるが、熟成時間の経過とともに、およそ180時間まで増加し、およそ6.5mPa・sになると、緩慢となりステップ状に増加した後、310時間を越えると再び増加し、ゲル化した。このステップ状の部分を‘一次の変化’と呼ぶこととする。

一般的に固有粘度・ η ・と分子量Mの間にはMark-Houwink-桜田の式

$$\eta \cdot = KM^\alpha \quad (\text{式2-4})$$

が成り立つことが知られている¹³⁾。ここで α は、分子量依存性を表す指数であり、真球状の α は0であり、屈曲性高分子では $\alpha = 0.5 \sim 1.0$ といわれている。図2-13に見られるシリカゾルの場合、単独のコロイド状シリカ粒子だけ存在し、その粒子がすべて真球状であれば、粘度上昇はありえない。しかし、シリカ粒子同士の凝集によって網目状構造が形成されその内部に水が包含されることや、表面シラノール基への水和水の配置など、それらが粘度上昇の原因であり²⁾、粘度曲線は $\alpha \neq 0$ の様相を示しているので屈曲性高分子状構造が形成されていると考えられる。また、(式2-3)のごとく、モノマーに近い低分子量のシリカが脱水するために、粘度の上昇が一次的におさえられる。最初に添加する水の量が理論量よりも少ないためにその脱水により生成した水も再度、加水分解していないエトキシ基の切断の為に使われる。このような現象のために、‘一次の変化’が生じたと推定した。

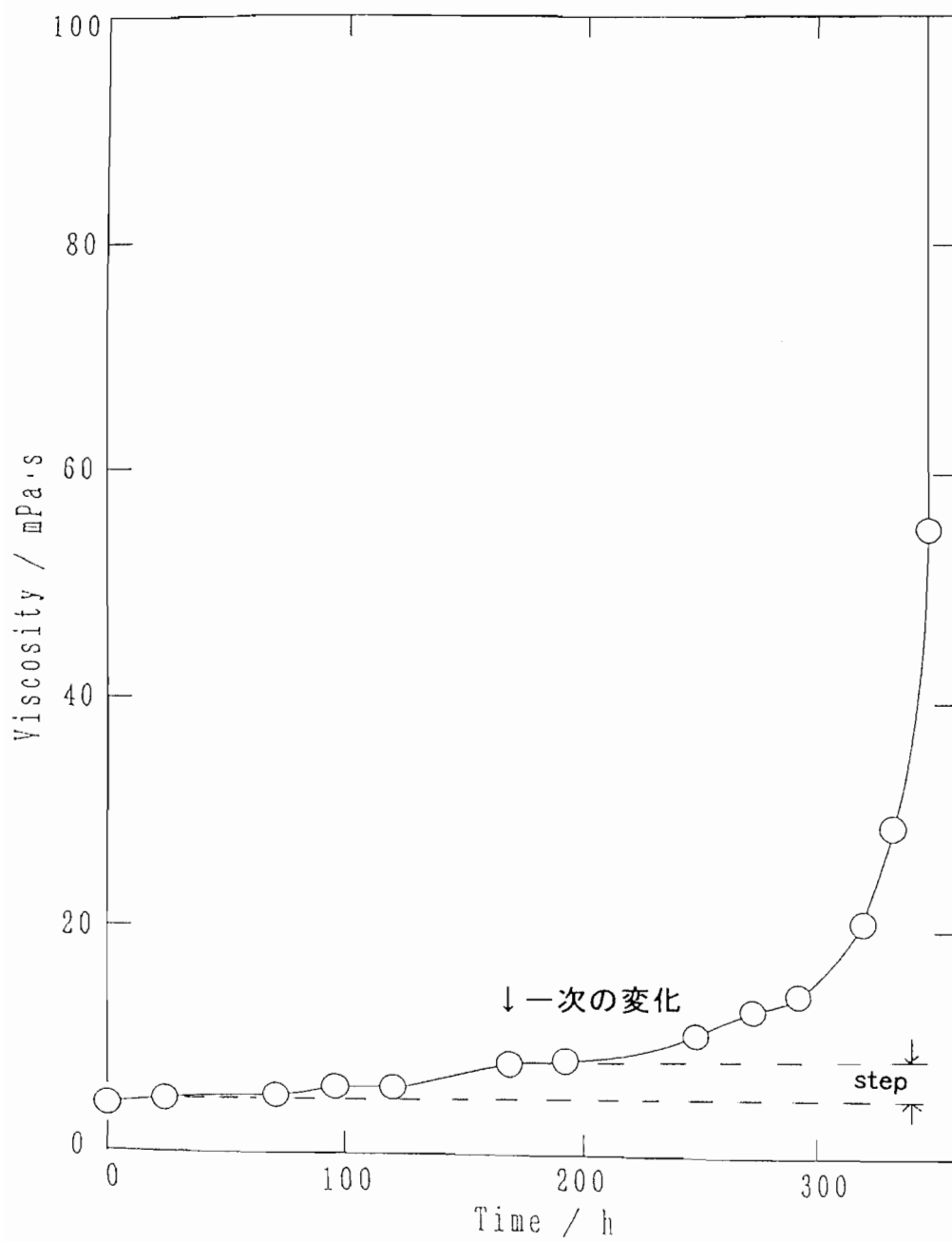
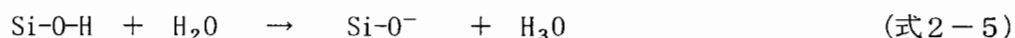


Fig. 2-13 Relation between aging time and viscosity of silica sol.

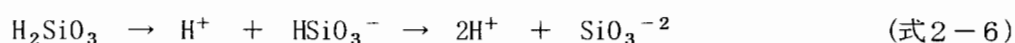
3-2-2 シリカゾルのpHの経時変化

TEOSの加水分解で生成した初期の低分子量のシリカはケイ素原子に結合した水酸基（シラノール基）を有するが、水溶液中で、



のごとくわずかにイオン解離する微弱な酸であることが知られている²⁾。

たとえばメタケイ酸 H_2SiO_3 においては



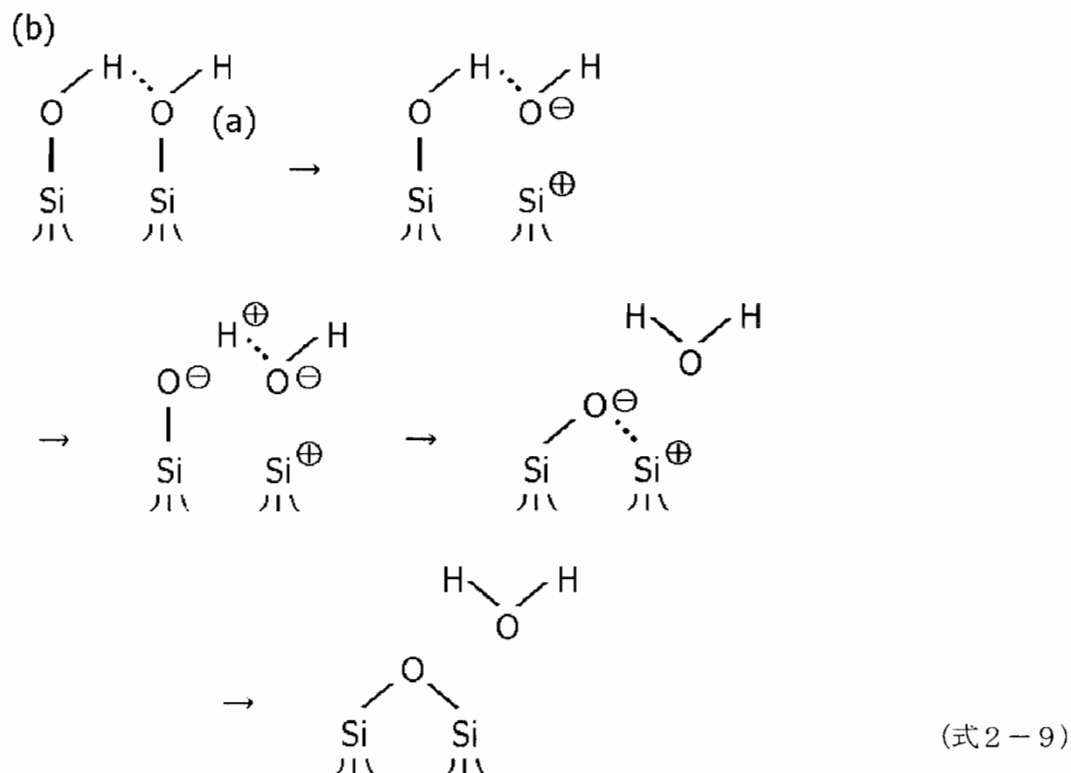
のごとき解離平衡が成立するが、二段階の平衡定数はそれぞれ

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HSiO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SiO}_3]} = 10^{-9.8} \quad (\text{式 2-7})$$

$$\frac{[\text{H}^+][\text{SiO}_3^{2-}]}{[\text{HSiO}_3^-]} = 10^{-12} \quad (\text{式 2-8})$$

となり¹⁴⁾、極めて弱い酸である。しかし、これはシリカが溶解しやすいアルカリ水溶液中 (pH10.5 以上) の場合であり、これが、この系で起こるとは考えにくい。

もし、‘一次の変化’は(式2-5)の様な脱水縮合を示す為に η の上昇が少し鈍ると仮定すると、このpHの階段状になる原因を(式2-9)のように推定した。



まず、近接したダイマー程度のシリカ表面のシラノール基(a)と(b)は比較的緩い水素結合(…印)を帯びている。そのうち、(a)の Si-OH 結合が先に切断される。この O-H⁻ は $\equiv\text{Si}^+$ に比較して自由に動くことができるので、ゾルのpHが上昇する。次に、(b)の O-H が切断され、わずかにpHを下げて、 $-\text{OH}^-$ と $-\text{H}^+$ どうしが結合し、 H_2O となる。この時に η の上昇が緩慢になる。その後、残された $\equiv\text{SiO}^-$ と $\equiv\text{Si}^+$ が結合し、 $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ 結合が生じ、このために η が再度上昇すると推定した。

これらの推定を実証するために以下のような実験を実施した。

TEOS対エタノール対蒸留水 (5:1:X) の体積比 $X=1.5$ として生成したゾルのpHの経時変化を図2-14に示した。生成直後、シリカゾルのpHは2.32である。このゾルは時間の経過とともに、少しずつpHが階段状に上昇した。このpHの上昇はpH測定条件の下限より変化しているため、有意とみなすことが出来る。そのpHはその後、わずかに上昇しているが、100時間を越えると再度上昇した。また、pHはXの量が多いほど、このpHは高いが、相似的であった。さらに、pHが上昇して安定な領域はXの値が大きいと高い傾向があった。これは最初の加水分解に要する水が多い方が、多くのシラノール基を早く作るので上記の推定を実証している。

また、この図では、80時間を越えると、pHがさがりステップ状となる。これは再現性がみられた。この現象を 3-2-1 で示したゾルの‘一次の変化’と対応づけるために、ゾルのpHと粘度(η)との関係を図2-15に示す。

‘一次の変化’は η がおよそ6mPa·s付近で見られることより、それより早い時間で一度平衡に達する点がある。その後‘一次の変化’とともにpHは再び上昇し階段状となった。

以上により、推定を実証できた。

○ Original(5:1:1.5)

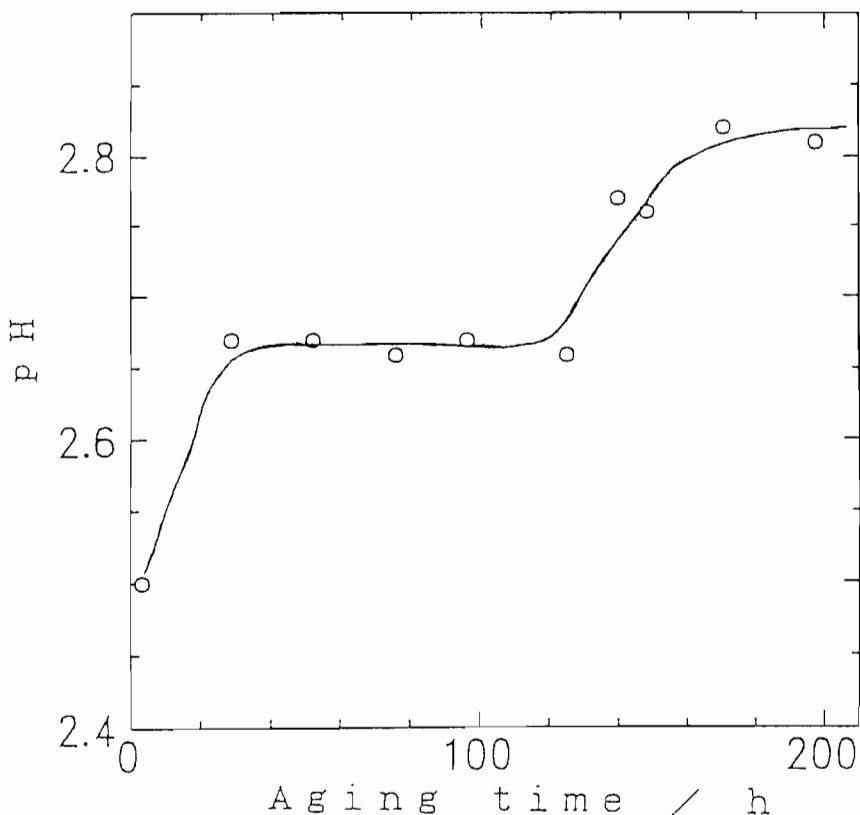


Fig. 2-14 Relation between aging time and pH of silica sol.

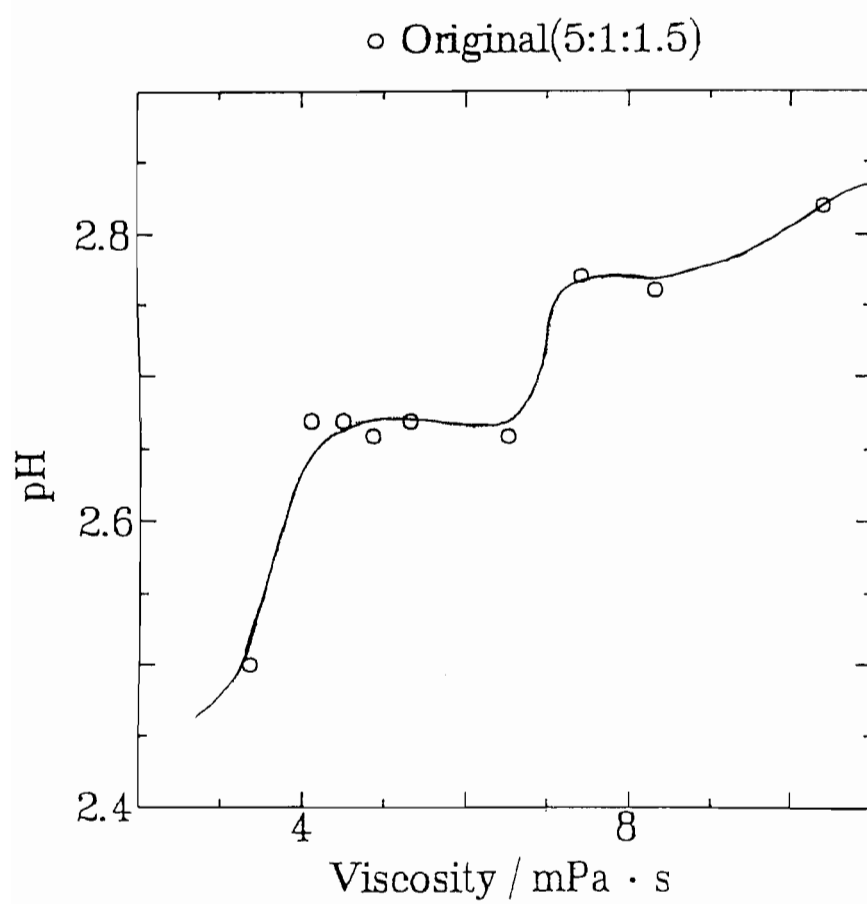


Fig. 2-15 Relation between viscosity and pH of silica sol.

3-2-3 シリカの基質構造形成に与える加水分解時の水の影響

TEOS(Y)対エタノール(Z)の体積比が5:1とし、pH2.0の水(X)の体積比を1.0, 1.25, 1.5及び1.75に調製したシリカゾルの熟成時間と粘度(η)との関係を図2-16に示す。X=1.0の η の経時変化を○印で示した。ゾル生成直後の η は、およそ3.5mPa $\cdot$ sである。熟成時間の経過とともに、粘度はおよそ600時間まで増加し、およそ6.5mPa $\cdot$ sになると、緩慢となり、階段状に粘度が上昇し、一次の変化が観察された。その後、およそ800時間まで増加した後、ふたたび増加し、ゲル化した。一方、X=1.25と増加した場合(△印)、ゾル生成直後の η は、およそ3.6mPa $\cdot$ sと、○印と同じ値である。熟成時間の経過とともに、およそ200時間まで増加し、およそ6.5mPa $\cdot$ sになると、緩慢になりステップ状に増加した後、再び増加し、ゲル化した。このゾル(△印)の粘度の経時変化は、○印のそれと相似であるが、ゲル化時間が、およそ550時間早くなっている。また、一次の変化も確認できた。水の体積比を1.5(◇印)や1.75(□印)に増加すると、ゲル化時間はさらに早くなっており、一次の変化も存在する。これらのことより、加水分解に必要な水の量が多い方がより粘度の上昇が早く、ゲル化も進むことが明らかとなった。

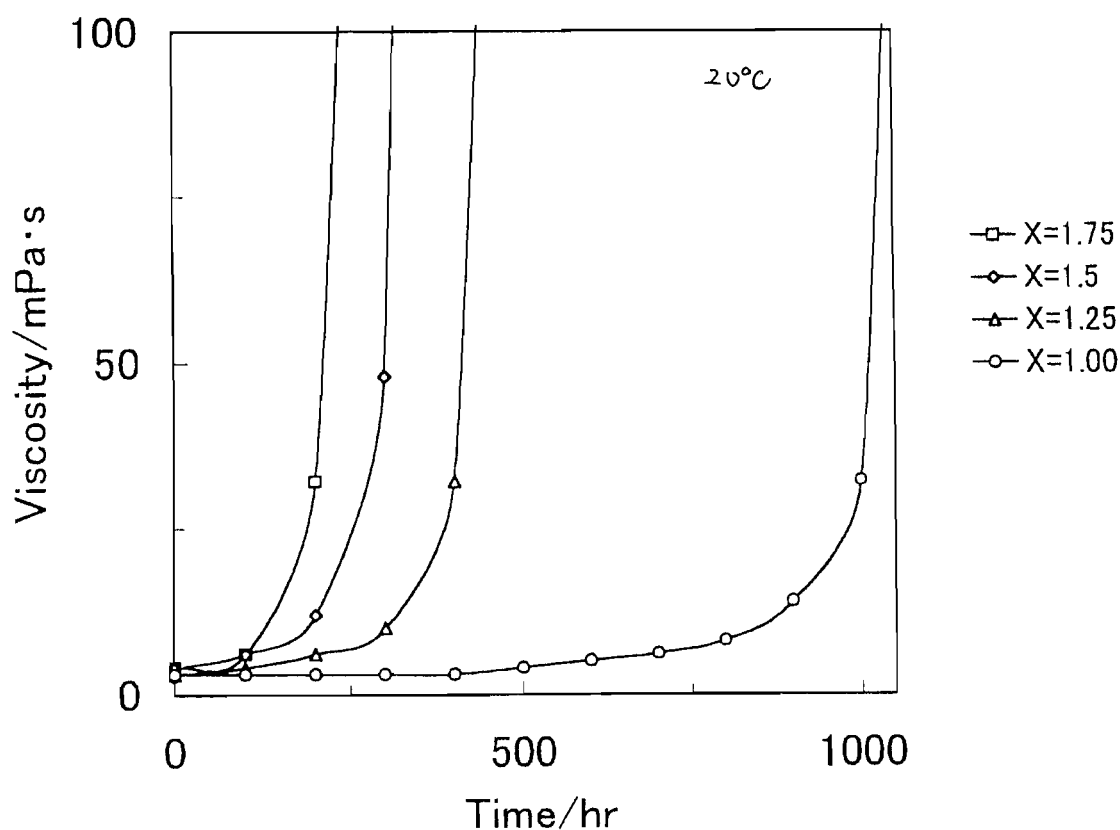


Fig. 2-16 Relation between aging time and viscosity of silica sol at X(H₂O).

3-2-4 シリカの基質構造形成に与える加水分解反応温度の効果

次に、TEOS (Y) 対エタノール (Z) 対 pH2.0 の水 (X) の体積比を 5 : 1 : 1.75 とし、加水分解する際の温度を 20, 35, 及び 50°C とし、同温度で保存したシリカゾルの熟成時間と粘度 (η) との関係を図 2-17 に示した。

加水分解する際の温度を 20°C としその液の η の経時変化を○印で示した。ゾル生成直後の η は、およそ 3.2 mPa·s である。熟成時間の経過とともに、およそ 130 時間まで増加し、およそ 7.0 mPa·s になると、緩慢になり一次の変化が観察されその後、再び増加し、ゲル化した。一方、加水分解する際の温度を 35°C とし、その液の η の経時変化を◇印で示した。ゾル生成直後の η は、およそ 3.4 mPa·s である。熟成時間の経過とともに、およそ 110 時間まで増加し、およそ 7.1 mPa·s になると、緩慢になり一次の変化が観察されその後、再び増加し、ゲル化した。このゾル (◇印) の粘度の経時変化は、○印のそれと相似であるが、ゲル化時間が、およそ 50 時間早くなっていた。また、一次の変化も確認できた。更に、加水分解する際の温度を 50°C (△印) にすると、ゲル化時間はさらに早くなっており、一次の変化も確認できた。この様に、加水分解反応の温度は高いほどシリカの熟成を促進する効果があることが明らかとなった。

このように一次の変化はシリカゾルの生成条件 (X の値、加水分解温度) に拘らず観察でき、一次の変化の生じた前後の粘度は熟成時間が違っても同じであった。従って、シリカの基質構造形成過程はこの一次の変化前後で変化していることが明らかとなった。これは、加水分解した後の温度が高く維持されると生成したシリカ粒子の運動は活発であるが、小構造の形成のしかたは同じであることが要因で同じように一次の変化が出現したと考えた。

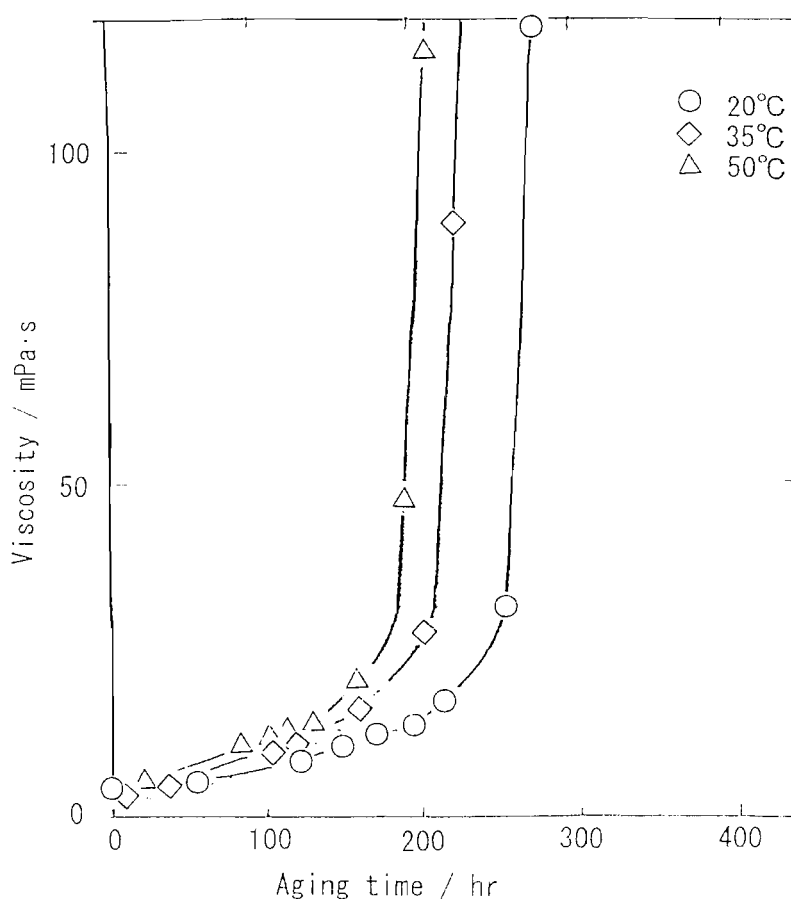


Fig. 2-17 Relation between aging time and viscosity of silica sol at hydrolysis temperature (20, 35 and 50°C).

3-2-5 SAXSによる生成シリカゾルの粒子径の測定

3-2-5-1 pHと粘度

SAXS測定によるシリカゾルの調製方法は、SAXSの測定日にあわせて330時間経過したもの（以後、330hr試料とし、一次の変化後に相当するもの）と10時間経過したもの（以後、10hr試料とし、一次の変化前に相当するもの）を生成し、pHと粘度を測定した。

比較のために、スノーテックス20（日産化学社製）はpHと粘度を測定し、そのままSAXSを測定した。

測定日のpHと粘度をTable 2-4に示す。

Table 2-4 pH and Viscosity

	330hr試料	10hr試料	スノーテックス20
pH	1.84	1.73	9.57
粘度 (mPa・s)	8.75	3.34	6.21

この測定の約10時間後にSAXSを測定した。

330hr試料については粘度が8.75mPa・sとなっており、およそ一次変化後であることを確認した。

10hr試料の粘度は3.34mPa・sと別報¹⁵⁾のデータに類似していた。

スノーテックス20はカタログ値¹⁶⁾にほぼ近いデータであった。

3-2-5-2 SAXSの測定結果

1)・各試料の実測小角散乱パターンを以下の通りに示す。

スノーテックス20	図2-18
330hr試料	図2-19
10hr試料	図2-20
ブランク（イオン交換水）	図2-21

2) 330hr試料の実測散乱パターンに補正を行った散乱強度のギニエプロットを図2-22に示す。ここで、 $h=4\pi\sin\theta/\lambda$ で、横軸は h の2乗、縦軸は強度の自然対数である。

3) 330hr試料の実測パターンから計算により求められた距離分布関数を図2-23に示した。

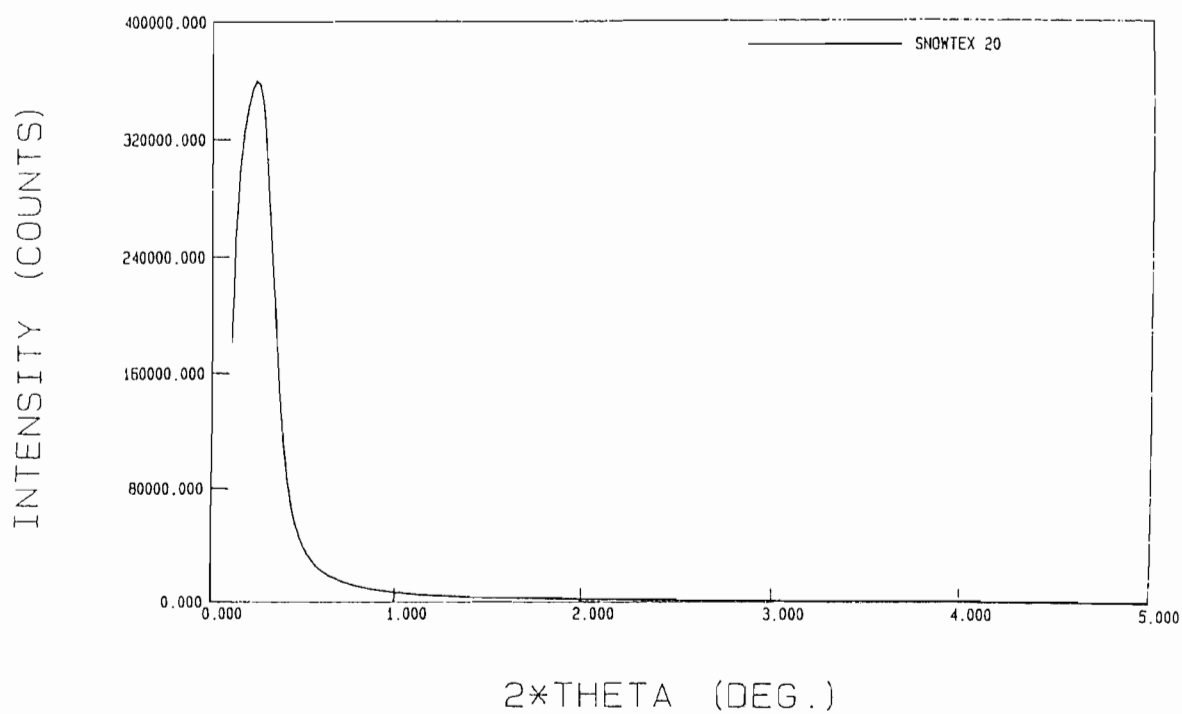


Fig. 2-18 Small-angle X-ray scattering pattern at snowtex 20.

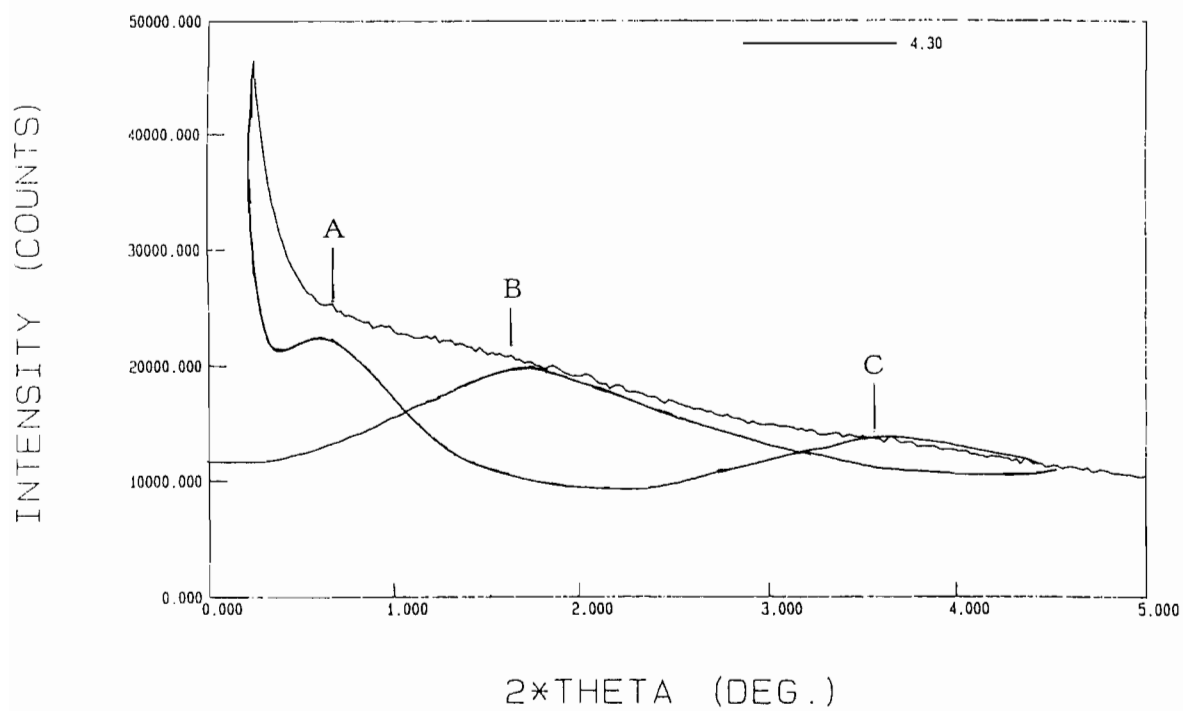


Fig. 2-19 Small-angle X-ray scattering pattern at 330hr sample.

3-2-3 シリカの基質構造形成に与える加水分解時の水の影響

TEOS(Y)対エタノール(Z)の体積比が5:1とし、pH2.0の水(X)の体積比を1.0, 1.25, 1.5及び1.75に調製したシリカゾルの熟成時間と粘度(η)との関係を図2-16に示す。X=1.0の η の経時変化を○印で示した。ゾル生成直後の η は、およそ3.5mPa $\cdot$ sである。熟成時間の経過とともに、粘度はおよそ600時間まで増加し、およそ6.5mPa $\cdot$ sになると、緩慢となり、階段状に粘度が上昇し、一次の変化が観察された。その後、およそ800時間まで増加した後、ふたたび増加し、ゲル化した。一方、X=1.25と増加した場合(△印)、ゾル生成直後の η は、およそ3.6mPa $\cdot$ sと、○印と同じ値である。熟成時間の経過とともに、およそ200時間まで増加し、およそ6.5mPa $\cdot$ sになると、緩慢になりステップ状に増加した後、再び増加し、ゲル化した。このゾル(△印)の粘度の経時変化は、○印のそれと相似であるが、ゲル化時間が、およそ550時間早くなっている。また、一次の変化も確認できた。水の体積比を1.5(◇印)や1.75(□印)に増加すると、ゲル化時間はさらに早くなっており、一次の変化も存在する。これらのことより、加水分解に必要な水の量が多い方がより粘度の上昇が早く、ゲル化も進むことが明らかとなった。

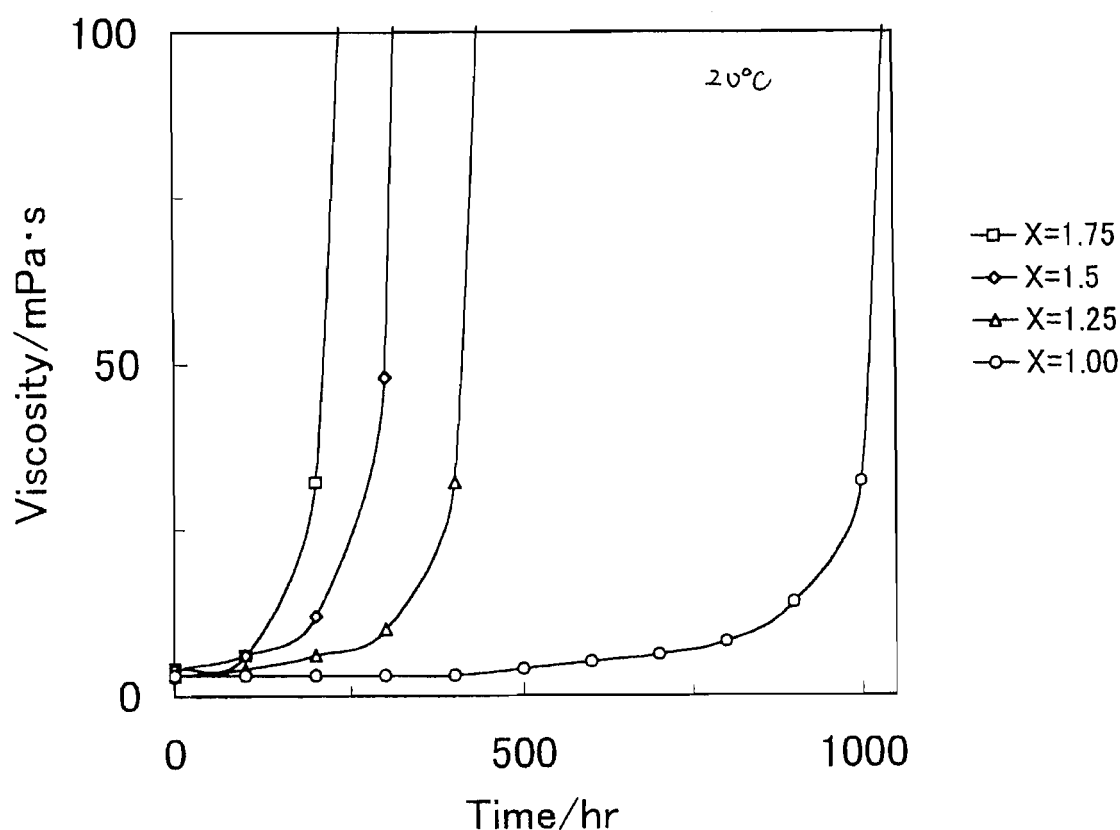


Fig. 2-16 Relation between aging time and viscosity of silica sol at X(H₂O).

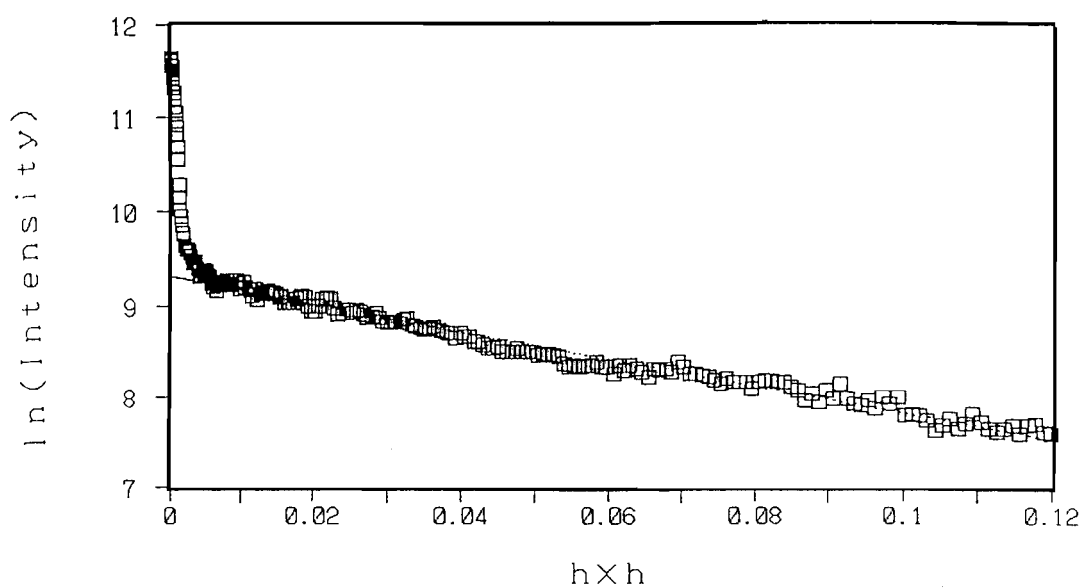


Fig. 2-22 Guinier plot at 330hr sample.

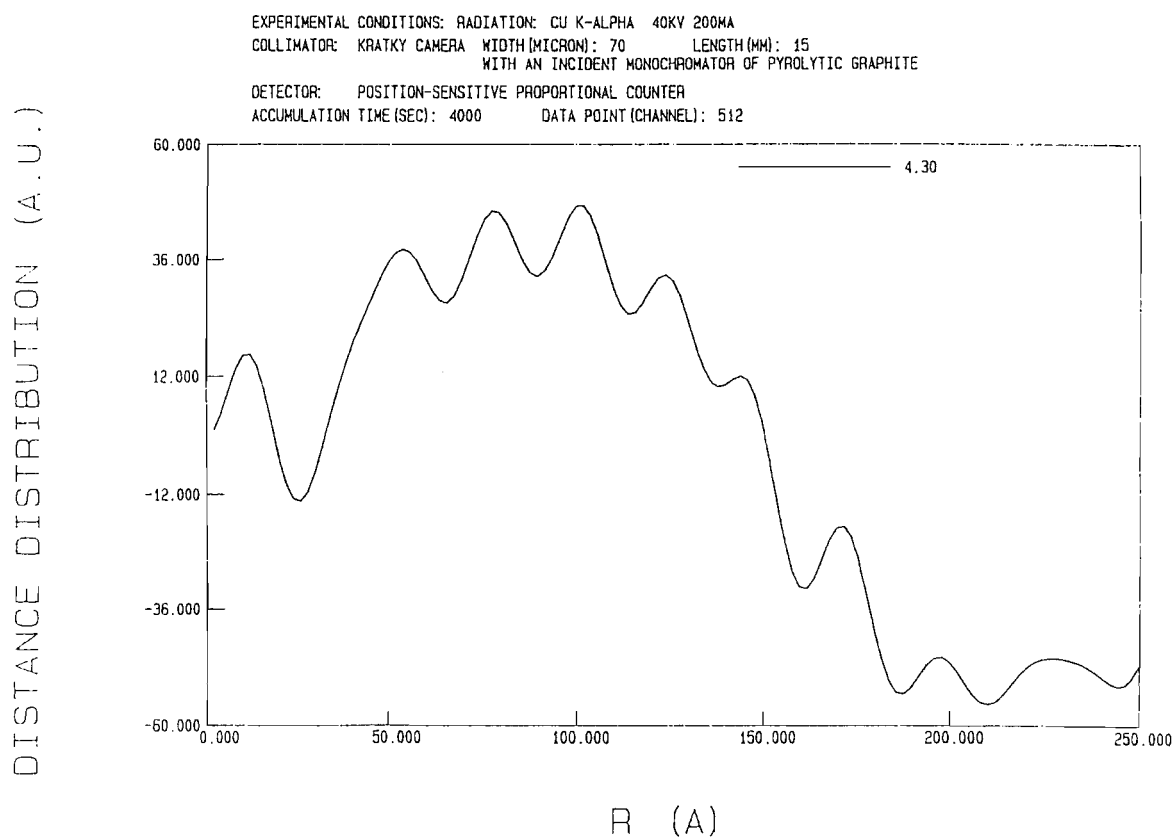


Fig. 2-23 Distance distribution function at 330hr sample.

4) 330hr試料のギニエプロットより求めた各試料の散乱体の慣性半径をTable 2-5 に示した。また、フーリエ変換の計算結果から得られた構造パラメータをTable 2-6 に示した。

Table 2-5 Analysis of Guinier plot

試料	傾き	慣性半径(Å)
330hr	-14.9	6.7

Table 2-6 Structural parameter of scattering material
for Fourier transtormation

試料	慣性半径(Å) R _g	散乱半径(Å) r _g
330hr	7	9

ここで、散乱体半径 r_g は散乱体の形状を球と仮定して慣性半径 R_g より次式を用いて計算した。

$$r_g^2 = (\text{慣性半径})^2 \cdot (5/3) \qquad \qquad \qquad (\text{式 2-10})$$

3-1-5-3 SAXSによるシリカ基質構造形成の検討

1) スノーテックス20は、図2-18のごとく、非常に低角度に回折ピークが観察された。非常に低角度であるためピークの位置が正確に求められないが、 $2\theta \sim 0.24^\circ$ 周期 370Å程度であると考えられる。したがって、スノーテックス20は、成長した散乱体（粒子）が370Å程度の間隔で密に存在するのか、一様に存在するのかは判定できない。周期dはブラッグの式($d=l/2\sin\theta$)より求めた。ここで、 θ は散乱角 2θ の1/2、 l は入射X線の波長(1.5418Å)である。

スノーテックスの文献¹⁶⁾からの粒子径は100~200Åである。SAXSの理論¹⁷⁾によると、10~1000Åの微細粒子や電子密度の不均質部があると、入射線の回折強度分布は、物質が結晶であるか非晶質であるかによらず入射線方向に中心散乱とよばれる緩慢な散乱、つまり小角散乱を示すので本来は測定可能のはずである。しかし、1000Å以上の集合体が存在するので、小角散乱の幅（座）が小さく、低角度に回折ピークが見られたと推定した。

2) 330hr試料は図2-19のごとく、高角度になるに従い散乱強度が弱くなる中心のみの回折ピークが得られた。このデータは約 0.7° 、 1.7° 、および 3.5° に極大を示すガウシアンからなる重なりと見なせば図中、A、BとCの3つのスキヤッタリングの原因が存在すると考えられる。但し、Cについてはブランクに類似するのでその存在は不明である。

これらのことから、330h r 試料のシリカの構造は低分子のそれから高重合度のそれへ一様に分布しているのではなく、 0.7° と 1.7° に相当する2種類の重合集団の存在が推定できる。また仮に、AとBの存在が有意であるとすれば、その半値巾は図2-18のスノーテックス20よりもかなり広くAとBに相当する重合集団の構造サイズには大きな広がりがあることが推定できる。

3) 10hr試料 (図2-20) ではブランク (図2-21) から得られた散乱パターンと同じだった。したがって、溶液試料からX線散乱は密度の揺らぎが小さい (SiO_2 濃度は約20wt%でどの試料も一定であるので粒子が非常に少ないことはありえないので粒子が小さすぎると推定する) ため、小角散乱が観測されなかったと考えられる。これは、10hr試料ではまだ重合が進んでおらず、オリゴマーまたはオリゴマーであったとしても低重合オリゴマー構造の存在が推定できる。

4) 小角散乱の強度は330hr試料の方が10hr試料に比べ強いことから、330hr試料では散乱体 (粒子) が成長していると考えられる。ただし、330hr試料はスノーテックス20のような回折ピークは観察されない。したがって、330hr試料では散乱体 (粒子) がスノーテックス20のように密には存在していない (粒度分布がスノーテックス20よりもブロード) と考えられた。

5) ギニエプロット (Table 2-4) やフーリエ変換 (Table 2-5) により得られた330hr試料の慣性半径はおよそ7Åである。散乱体 (粒子) が球形であると仮定すると、その半径は9Åとなった。

一般的に小角散乱法で評価できる散乱体の下限は10Å程度と考えられており¹⁷⁾、330hr試料に見られる散乱体は小角X線散乱において非常に小さいといえる。したがって、距離分布関数より粒子の形状や連なり方の情報を得ることはできない。

これらの事より5:1:1の体積比で生成したシリカゾルは生成後10時間たっても、ほとんどモノマーやダイマーに近い状態であると考えられる。また、330時間経っても、Iler²⁾ らが提唱したシリカの基質構造形成過程の図2-24が本論文における基本の1つとすると、粒子の増大化と粒子の凝集化の分岐点付近に相当する。つまり、3-2-1 で述べている「一次の変化」は分岐点付近の情報であることを断定した。

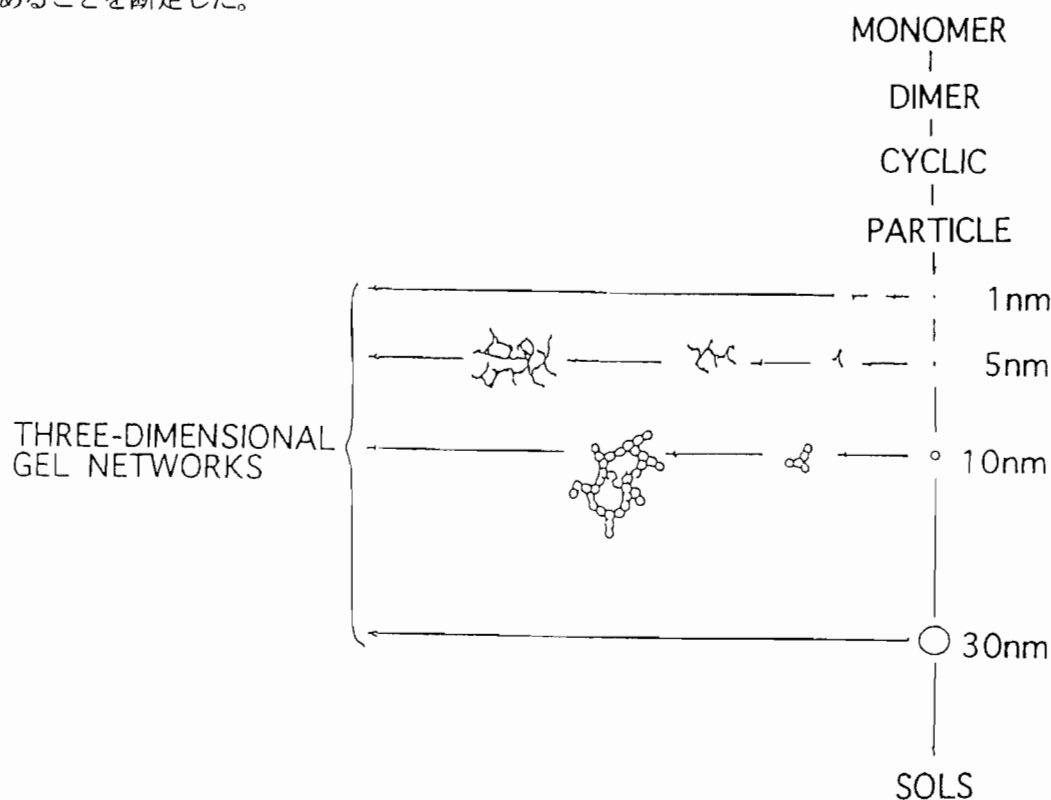


Fig. 2-24 Polymerization process of silica.

3-3 ^{29}Si -NMR測定による基質構造の検討

比表面積 (SA) が650、450、及び81 m^2/g の多孔質シリカの ^{29}Si -CPMASスペクトルを図2-25のA, B, 及びCに示した。図中には比較のためにAerosil (D、日本アエロジル社製) と石英 (E) の ^{29}Si -MASスペクトルを同時に示した。高比表面積 (650 m^2/g) をもつ試料のスペクトルAには、最も強度の強い $\sim 100.820\text{ppm}$ (p 信号とする) 信号の両側にショルダーとして2つの信号 ($-91.360(\text{o})$, $-109.920(\text{q})$) がみられた。比表面積の異なるB, Cスペクトルにも同様に3つの信号が観察された。しかし、比表面積の小さいAerosil (D) になると o の信号が不明瞭になった。更に、結晶質である β -CristobaliteやTridymiteおよび Quartzではシャープな信号 (q) が1本だけ観察された。

まず、o、p、およびqそれぞれの帰属を考えると、まず、oという信号だけが、Aersilではほとんど認められない。このことを考慮すると、oは水素結合性のOH基に関わるケイ素 (Si) の信号と帰属する事ができる。また、pは自由OH基に関わるケイ素 (Si)、qはシリカの骨格シロキサン結合に関わるケイ素 (Si) の信号と仮に帰属した。

次に、これらの信号が比表面積に依存しているため、比表面積から球状と仮定した平均粒子径を求め²⁾ 表2-7 に示した。

Table 2-7

^{29}Si -NMR signal and surface-average diameter of silica materials

Matrerial	Signal (ppm)			d_{sp} (nm)
	0	p	q	
	H-bond OH	Isolate OH	$\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$	
A-type Silica gel	91.4	100.8	109.9	3.89
B-type Silica gel	91.1	101.1	110.7	6.29
ID-type Silica gel	91.0	102.3	112.8	33.58
Aerosil	-	100-110	113	544.00
β -Cristobalite	-	-	108.7	
Tridymite	-	-	110.7	
Quartz	-	-	107	

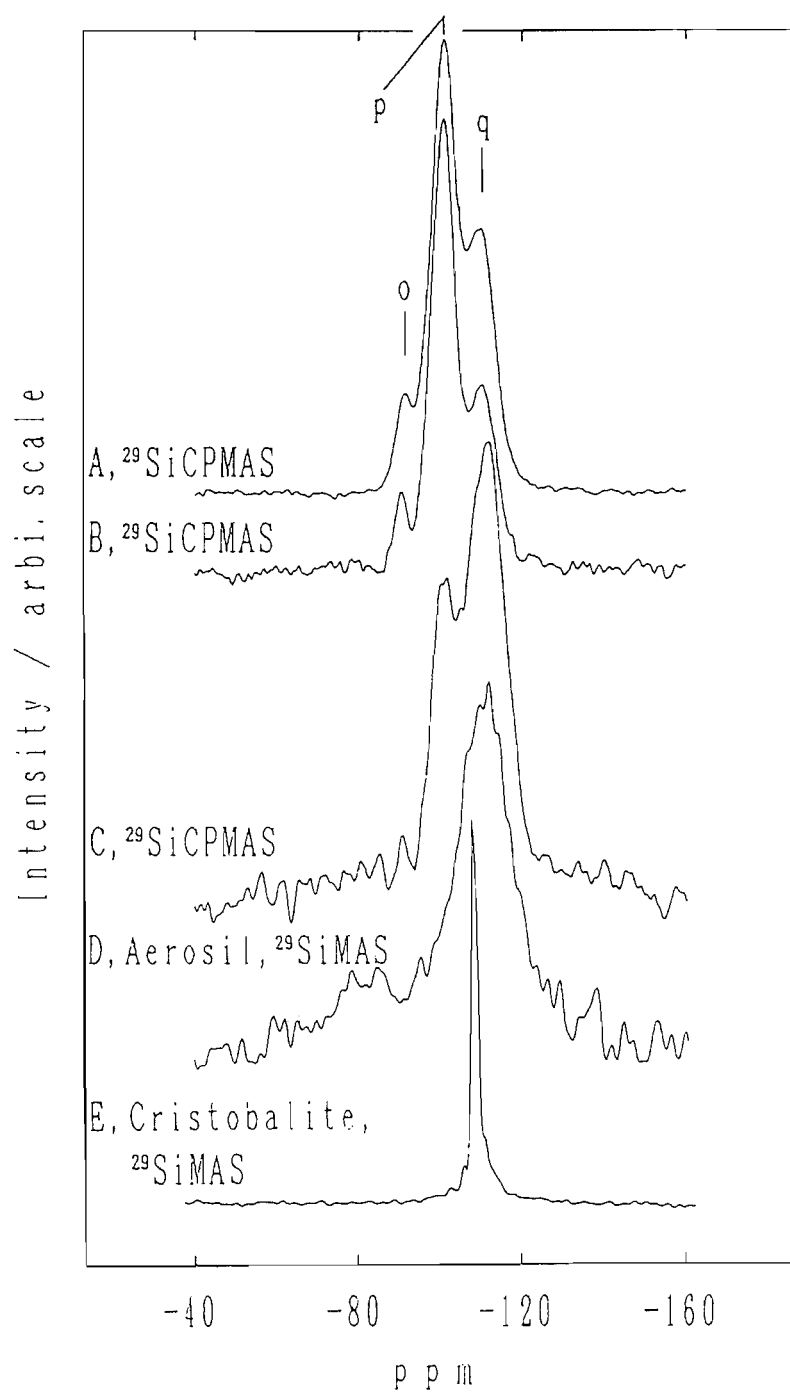


Fig. 2-25 ^{29}Si -NMR spectra of the silica materials.

信号 q について考察するために、その平均粒子径と信号と関係づけると図 2-26 のようになった。

比表面積が約 $700 \text{ m}^2/\text{g}$ と大きく、すなわち一次粒子径 d_{sw} が小さい場合には、 -109.9 ppm であったものが、比表面積が小さくなると、信号が高磁場側にシフトしている。これは、 O-Si-O の結合が高磁場側にシフトすることによって結合角が大きくなったことを意味していると考えられる。すなわち結合角が大きくなるとケイ素周囲の結合電子の遮断効果が高くなっていることが明らかとなった。

文献による¹⁸⁻²²⁾によるさまざまなシリカの q 信号を調べ、表 2-8 に示した。

Table 2-8

The ^{29}Si -NMR signal of silicic acid, porous silica and crystalline silica

Material/silicic acid	q-Signal (ppm)
Monomer	73.0-73.1 ^a
Dimer + linear trimer	~82 ^a
Cyclic tetramer	98.4-91.5 ^a
Higher cyclic	91.8-92.6 ^a
Branching proups	99-110 ^a
A- type silicagel	109.9
B- type silicagel	110.7
ID-type silicagel	112.8
Aerosil	113
β -Cristobalite	108.7 ^b
Tridymite	110.7 ^b
Quartz	107 ^b

^aRefs. [18-20].

^bRefs. [21, 22].

表 2-8 に見られるように q 信号はそれぞれの粒子の大きさに依存しているように見られるので、このシグナルはシリカ一次粒子（コロイド状シリカ）の凝集であることが明らかになった。

^{29}Si -NMR の研究^{20, 21)} には β -Cristobalite や Tridymite および Quartz のような結晶構造をもつものは Si-O-Si 骨格構造の信号が、その結晶化の異なりによって異なる。例えば、 β -Cristobalite の Si-O-Si の角度 146.4° は Quartz の Si-O-Si の角度 143.6° よりも広く開いている。 $\angle d \cdot \angle p \approx 2h$ において $\angle d$ が平均距離で $\angle p$ が電磁モーメントの値と仮定したら、 Si-O 結合における平均距離のシグナルのケミカルシフトと関係づけることができる。この場合、 ^{29}Si -NMR の q 信号の差は 1.7 ppm で、クォーツよりもクリストバライト中の Si-O の結合距離がおよそ 0.00017 nm 大きい。

これは、G. Engelhardt と R. Radeglia²¹⁾ が 1 ppm のケミカルシフトの異なりが、平均結合距離として 0.0001 nm 違うことを見出している。この観点から、このシグナルのシフトが、 Si-O の平均結合距離を見積もることが可能になった。

多孔性シリカである A タイプシリカゲルは β -Cristobalite よりも 1.23 ppm ほど高磁場にある。この 1.33 ppm の差が Si-O 結合の平均距離を β -Cristobalite よりもおよそ 0.000123 nm 大きくしている。同様に B タイプシリカゲルや ID タイプシリカゲルはもっと結合距離が大きく伸びている。これらは、微小領域では規則性があることを示しており、室谷²³⁾ らのシリカゲル充填密度の結果 (図 2-27)

と一致している。

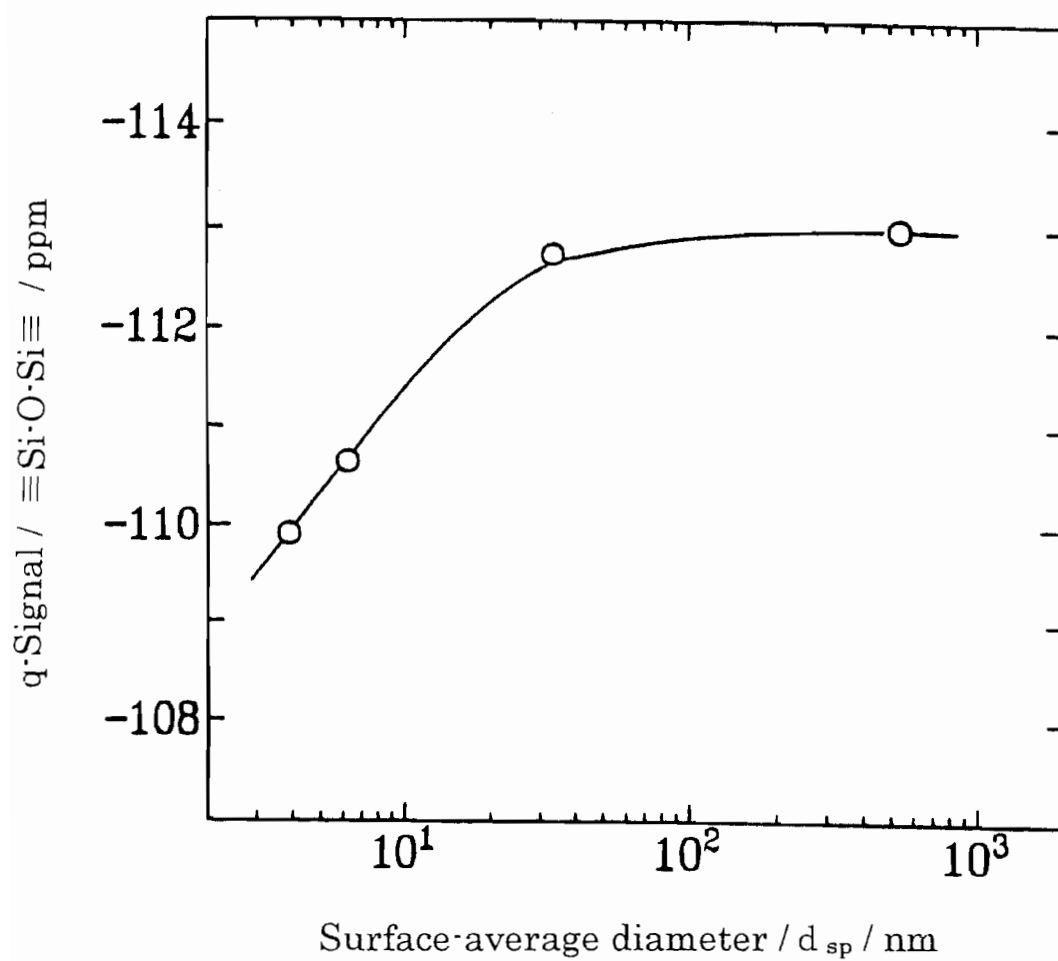


Fig. 2-26 Relation between the q-signal and the surface-average diameter(d_{sp}).

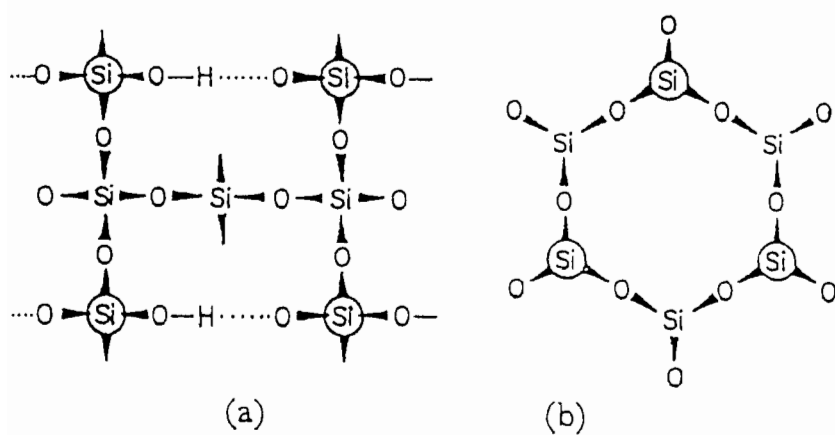
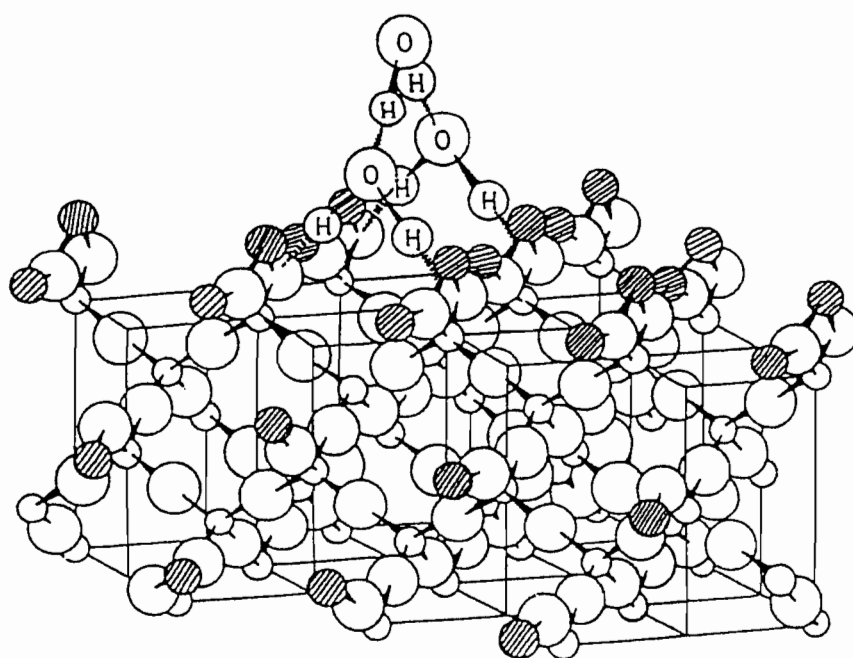


Fig. 2-27 (a) and (b) are (100) and (111) crystal planes of β -cristobalite respectively. Rounded Si atoms are on the top surface.

S.Kondo and M.Muroya, Bull.Chem.Soc.Jpn., 42, 1165(1969).

一方p（孤立水酸基）とo（水素結合性水酸基）について計算されたシリカの粒子径と関係づけ、図2-28に示した。

pシグナルは、平均結合距離と粒子径 d_{sw} が大きいシリカにおけるSi-O-SiのSi-O結合距離は粒子径（ d_{sw} ）が小さいものよりもケミカルシフトが大きいことが推定できる。この為、粒子径（ d_{sw} ）の大きい試料の方がケイ素周囲の結合電子の遮断効果が小さいことがわかった。

以上のように、 ^{29}Si -NMRを使って、新しい分析方法を開発し、シリカゲルの骨格 Si-O-Si の周囲をみると、多孔質で不規則であるけれども、微少領域では規則性があることを明らかにした。

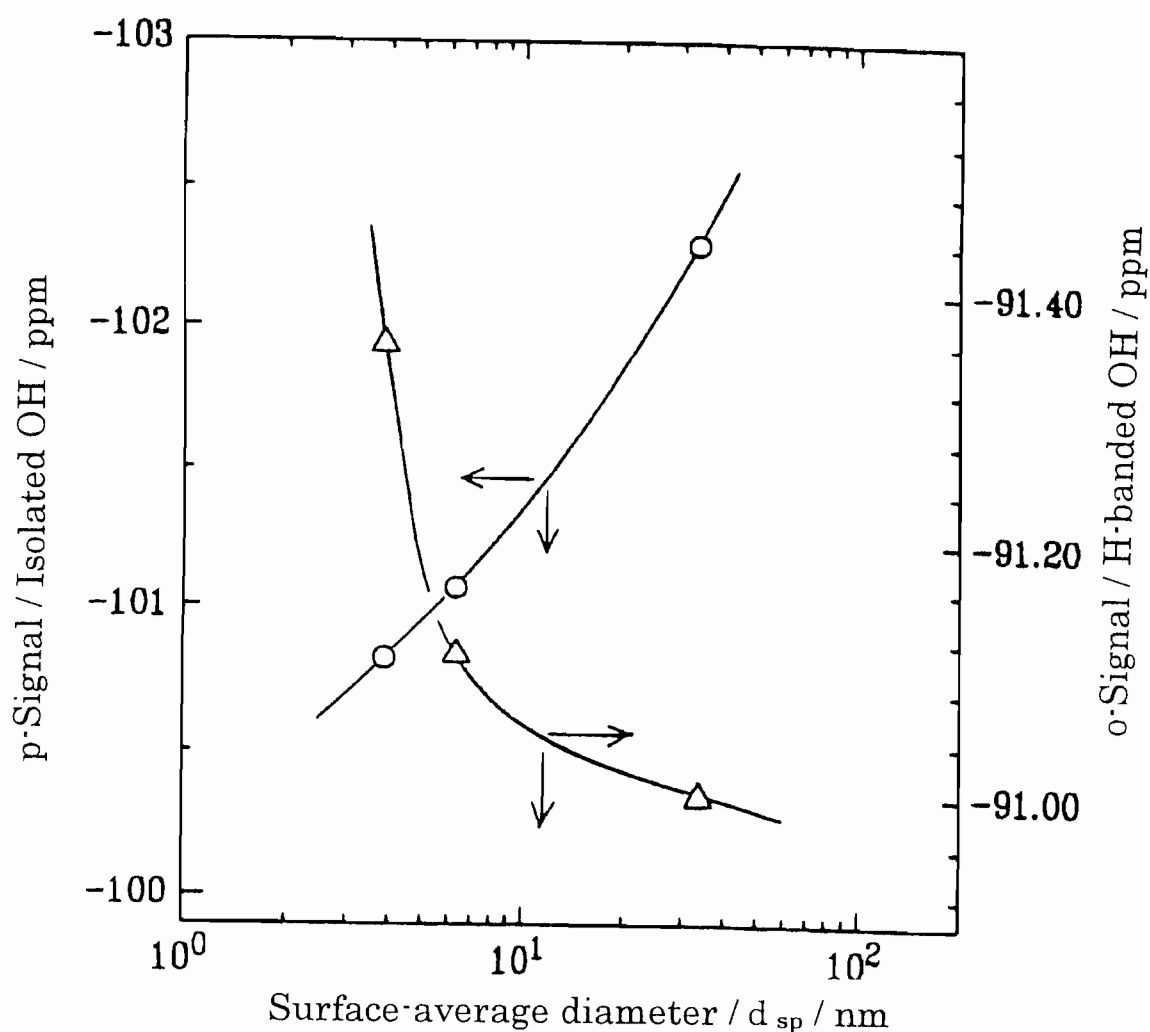


Fig. 2-28 Plot of the p- and o-signal against the surface-average diameter(d_{sp}).

4 総括

コロイド状シリカを生成する際の加水分解の方法と条件に着目した検討とコロイド状シリカが形成されてからの溶液状態での基質構造状態形成、更にはSAXSによる粒子径の検討や ^{29}Si -NMRにより基質構造を形成するシリカ粒子のその結合角と平均結合距離について検討した。その結果次の事が明らかとなった。

- ・加水分解時においては、溶液の白濁が2回おこり、温度上昇はそれよりも遅れた。その加水分解速度は添加する水の量が多いほど、またpHが低いほど早くなり、低温では遅くなった。
- ・加水分解時に電場をかけると、ゾルの生成とともに電流値が上昇し、それが、低分子量のシリカの存在を示すものと推定した。
- ・ゾルが形成されてからの溶液の状態については粘度とpHの上昇が伴うが、‘一次の変化’を見出した。その反応について推定し、その粘度の経時変化は加水分解時の水の量が多いほど、又、温度が高いほど促進され、推定を実証した。
- ・そのシリカゾルの粒子径をSAXSにて測定したら、一次の変化付近でもかなり小さく、アイラー²⁾らが提唱したシリカの粒子の増大化と粒子の凝集化の分岐付近の情報であることが判った。
- ・ ^{29}Si -NMRを使って、新しい解析方法を開発し、水素結合性のOH基に関わるケイ素(Si)の信号(o)、自由OH基に関わるケイ素(Si)の信号(p)、シリカの骨格シロキサン結合に関わるケイ素(Si)の信号(q)と帰属し、シリカの基質構造形成と関係づけられた。更に、シグナルのケミカルシフトよりSi-O結合における平均距離を見積もる手法でシリカゲルの骨格Si-O-Siの周囲をみると、多孔質で不規則であるけれども、微少領域では規則性があることを明らかにした。

5 文献

- 1) 永井彰一郎編, 新しい工業材料の科学, 金原出版, (1967).
- 2) R.K. Iler, The Chemistry of Silica, John Wiley and Sons, (1979).
- 3) K.K. Unger, Porous Silica, Elsevier, (1979).
- 4) T. Graham, Phil. Trans. Roy. Soc, Vol, 151, 183(1861).
- 5) JIS Z 8802(pH測定方法に基づく標準液)(1998).
- 6) JIS Z 8809(粘度計校正用標準液)(1998).
- 7) 東レリサーチセンター, 技術資料`小角X線散乱法について`, 2(1993).
- 8) T.Yoko, K.Kamiya, S.Sakka, Yogyo-Kyokai-Shi, 95, 150-155(1987).
- 9) 作花済夫, ゴルゲル法の科学, アグネ承風社, (1988).
- 10) 近藤, 石川, 安部, 吸着の科学, 丸善, (1993).
- 11) R.K. Iler, J. Phys. Chem., 56, 680-683(1952).
- 12) S.Kondo and M.Muroya, Bull. Chem. Soc. Jpn., 47, 553(1974).
- 13) J.H. Balthis, U.S.P., 2, 614, 995(1952).
- 14) P.S. Roller, G. Ervin Jr, J. Am. Chem. Soc., 62, 461 (1940).
- 15) 室谷正彰, 安田俊一, 矢口和彦, 色材, 63, 251 (1990).
- 16) 日産化学, スノーテックス, 2(1988).
- 17) A. Guinier, X線結晶学の理論と実際理学電機図書出版, 38(1960).
- 18) D.Hoebble and W.Wieker, Z. Anorg. Allgem. Chem., 400(1973)148.
- 19) D.Hoebble and W.Wieker, Z. Anorg. Allgem. Chem., 405(1973)163.
- 20) D.Hoebble and W.Wieker, Z. Anorg. Allgem. Chem., 428(1977)43.
- 21) J.V. Smith and C.S. Blackwell, Nature, 302(1983)223.
- 22) G. Engelhardt and R. Radeglia, Chem. Phys. Lett., 108(1984)27.
- 23) S.Kondo and M.Muroya, Bull. Chem. Soc. Jpn., 42, 1165(1969).

第3章 シリカの基質構造形成とシリカ表面の赤外分光的検討

1 緒言

シリカの基質構造を形成しているコロイド状シリカは1861年にThomas Graham¹⁾によりケイ酸ナトリウム水溶液に塩酸を加えた後、透析により塩化ナトリウムを除去し希薄なシリカゾルを生成したのが最初である。シリカゾルはコロイドの研究の最初より研究材料とされ、コロイドの概念が導入された。この為に、シリカゾルの歴史はコロイドの概念と共に始まっているが、最初はその生成法が主として扱われ、その物性に関しては測定法の発達がなかったために核心をつく研究はなされなかった。すなわち、シリカゾルの生成についてはケイ酸ナトリウムを原料とした種々の製造方法の他に、テトラエトキシシラン(TEOS)、四塩化ケイ素の加水分解、シリカゲルの解膠などについて行われた。しかしながら、その物理的性質、化学的性質については、粒子径の測定、粒子集合状態の観察方法がなかったため、ゾルの本質的な実体はつかめず、単に加熱によるゾルの変化を外見的に観察研究した論文が多かった^{2)、3)}。

その後の技術の進歩により、コロイド状シリカ粒子の形および大きさを知る手段としては電子顕微鏡(TEM)⁴⁾、BET法より計算する方法⁵⁾、や光散乱法⁶⁾などが1960年代より始められた。しかし、それらの測定のためのサンプリングの方法により本来の実体が不明瞭となるため、そのコロイド状シリカの構造の詳細は不明瞭となりがちである。

シリカの研究への赤外分光学的アプローチはシリカの表面状態、吸着分子と界面との相互作用及び吸着分子の状態についての研究が多くなされている^{7)、8)、9)、10)}。

しかしながら、シリカの基質構造形成に関する研究は少ない。これはシリカが約 2000cm^{-1} 以下の領域では赤外線の透過率が非常に悪くなるためである。たとえば、FT-IRを測定する為に、拡散反射法を用いると、シリカ表面についての知見は得られる⁷⁾が、基質構造についての知見は感度が悪い為か、不明瞭となる。更に、赤外線を透過して吸収スペクトルを観察するためには、非常に薄い膜が必要である^{10)、11)}が、シリカ自身が無定形であるため薄膜化しづらく、シリカを加圧により圧縮しても透明な膜は得にくい。

第2章においてはTEOSの加水分解からコロイド状シリカを生成させる方法と条件やコロイド状シリカが生成されてからの溶液状態での基質構造形成状態、更にはSAXSによる粒子径の検討や²⁹Si-NMRにより基質構造を形成するシリカ粒子のその結合角と結合距離について述べた。

本章においては、シリカゾル中で時間の経過とともに形成されていく小構造(重合体)の状態を知るために赤外線分光法を適応することにした。しかし、ゾル(あるいは溶液)を直接分光してスペクトルを得ることはできないので、ゾル中に形成される小構造を基板上に移して分光することとし、そのためにゾルから被膜を調製し、その被膜がゾル中の小構造を留めていると仮定して取り扱った。第2章で条件をつかんだ、シリカゾルを調製し、その形成されたゾルの小構造を再現性良く被膜として生成させる製膜条件と、そのシリカ被膜のFT-IRスペクトルからシリカの基質構造に関わる骨格振動スペクトルの帰属を検討した結果について述べる。

2 実験方法

2-1 試料

本章では、第2章に示したごとく、テトラエトキシシラン (TEOS) とエタノールは試薬特級の市販品を分留精製して用いた。水は蒸留 (WAG-24、ヤマト科学株式会社製) して用いた。

下地基材であるステンレス基板の前処理用として用いた水酸化ナトリウム、硫酸及びベンゼンはそれぞれ試薬特級をそのまま用いた。

2-2 シリカゾルの調製

第2章に示したごとく、シリカゾルを生成するために、TEOSとエタノール、さらに塩酸によりpH2.0、pH1.0または3.0に調製した蒸留水を用い、TEOSを加水分解した。その際、TEOS対エタノール対蒸留水を5:1:X(X=0.75~2.0)の体積比とした。これらを三ツロフラスコ、またはビーカーに注入し、攪拌した。反応温度は、当初、 $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ に、 $50^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ の制御、室温、さらには氷で 2°C 付近まで下げるにより温度依存性を検討した。

生成したゾルはインキュベーター (MIR-252、サンヨー製) で、 $20 \pm 0.3^{\circ}\text{C}$ に保温、保管した。

2-3 シリカの成膜法

2-3-1 ディップコーティング装置

基板がシリカゾルの液面に垂直になるように一定の速さで引き下げ、引き上げることが可能な、試作した引き上げ装置を使用した。

2-3-2 下地基板の前処理

シリカ被膜を成膜する為の下地基材は、厚さ0.3mmで $25 \times 30\text{mm}$ のSUS304のステンレス板 (日本金属 (株) 製、焼き入れあり) を用いた。表3-1にSUS304の化学組成の規格値を示す。

Table-3-1 Specification of Chemical Composition at SUS 304.

規格値	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
MAX.	0.08	1.00	2.00	0.045	0.030	10.50	20.00
MIN.	—	—	—	—	—	8.00	18.00

(単位 %)

このステンレス板は脱脂 (ベンゼン又はヘキサン)・アルカリ処理 (2%、NaOH) 及び酸処理 (2%、 H_2SO_4) などの前処理を施した。

2-3-3 被膜の調製及び定着

恒温室 ($22 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 、湿度45~70%) 内に、コロイド状シリカと前処理済みの基板を用意し、基板をゾル中に、0.05~100mm/sの速度になるように、あらかじめスピードコントロールユニットの回転数を校正した値に設定し、基板をゾルの液面に対して垂直に5~180分間浸漬した。その後、基板面が液面に対して垂直になるように、基板を0.05~100mm/sの速度で引き上げた。

引き上げ後、基板を速やかに乾燥器 (MODEL2-2050、ISUZU製作所製) でクリップにより乾燥器内に入れ、 170°C で30分間、空気中で被膜を定着、乾燥させた。

必要に応じてこの操作を繰り返した。

2-3-4 被膜の熱処理

成膜した被膜は被膜表面の水酸基の挙動を調べる為に、熱処理を施した。熱処理は電気炉 (FP-31

型、ヤマト科学（株）製）を用い、常温で試料を挿入し、300、500、700および900℃の所定の温度で30～60分間熱処理した。熱処理後は電気炉の温度を下げずに取り出し、速やかにデシケータ内に入れ、常温まで冷却した。

2-3-5 被膜の再水和

熱処理後の被膜は被膜表面の水酸基の挙動を調べる為に、再水和を施した。その再水和は脱泡した蒸留水に1時間浸漬し、引き上げた後、乾燥器内で170℃ 30分間加熱乾燥させることによって、実施した。

2-3-6 被膜の重量測定法

被膜調製後、成膜後の基材の重量から成膜前の重量を差し引くことにより、膜重量を求め、これを引き上げ速度に対して関係付けた。

2-3-7 赤外線吸収スペクトル(FT-IR(infrared absorption spectroscopy))測定

赤外線吸収スペクトル^{1,2)}は、5MP型または500型JASCO製FT-IRにより、4,300～400 cm⁻¹の領域を1 cm⁻¹の分解能で主に偏光反射法^{1,3)}（RAS法、入射角 85°）により測定した。

2-3-7-1 吸収帯の強度と波数

吸収帯の吸光度の取り方には、頂点強度と面積強度の2通り^{1,4)}がある。理論上、面積強度が意味をもつが、積分範囲の決め方など不確定要素が多い。そこで第3章から第5章では吸収帯が重なり合っているシリカの骨格領域の吸収帯では頂点強度を、それ以外の吸収帯では面積強度を定量分析に用いた。FT-IRの波数は、He-Ne レーザーを基準に校正されているので、その波数精度は±0.01 cm⁻¹以上ときわめて良く、定量の精度を上げることができる。しかしながら、測定時の分解能を1又は、4 cm⁻¹としているので、波数シフトについて論じる場合はその時の分解能を考慮に入れた。

2-3-7-2 ベースライン補正

濁った試料や表面が荒れた試料のスペクトルは光の散乱のためにベースラインが大きく傾くことがある。また、ある程度の膜厚をもつ試料のスペクトルは干渉波を伴い波打つことがある。このような場合、頂点強度を求めるまたは、スペクトルの重ね書きをするには、適当な直線又は曲線を設定して水平なベースラインに直す必要がある。ただし、相対強度などが変化することがあるので、注意しなければならない。図3-1は前項2-3-3 および 2-3-4で述べた方法によって製膜した被膜の赤外線吸収スペクトルを示す。このスペクトルで見られる吸収帯の帰属については3-2で述べるが、吸収帯の波数と強度を決める際のベースラインの決め方が問題となる。そこで図3-1のような吸収スペクトルが観測された場合、スペクトルAのようにベースラインを引いて求めた。また、面積強度はベースラインを引いた後のスペクトルを用いて、図3-1のスペクトルBのような積分範囲を設定して求めた。

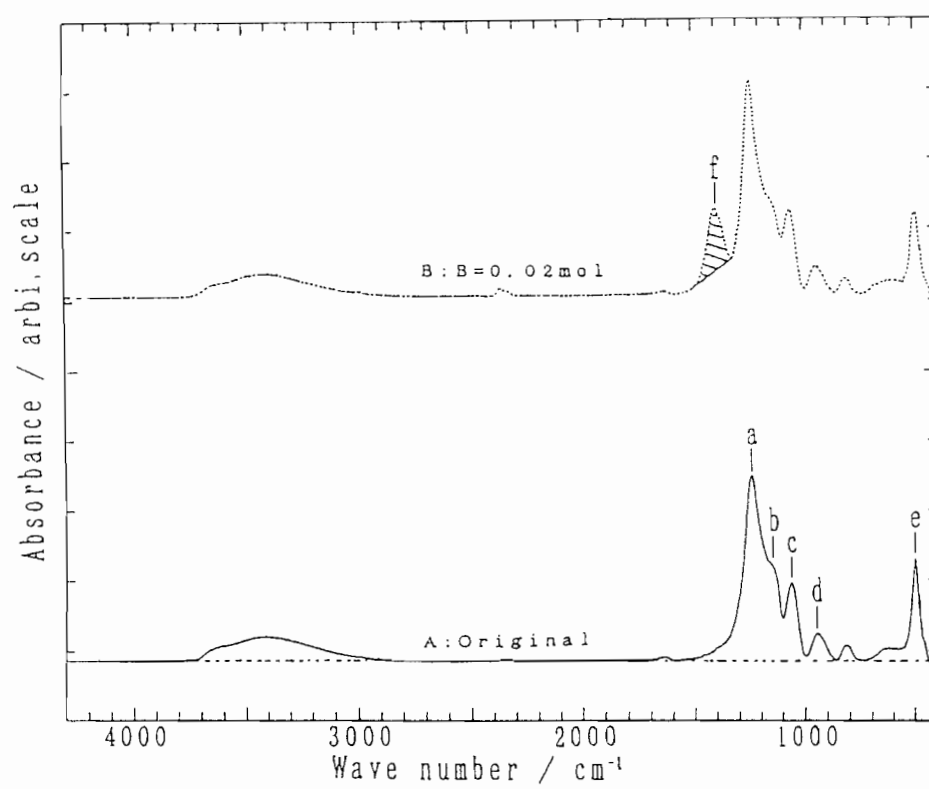


Fig. 3-1 Determination of baseline and integral rang.

3 結果および考察

3-1 製膜条件と成膜のキャラクタリゼーション

3-1-1 引き上げ速度と被膜の成膜性

調製したコロイド状シリカにステンレス板を浸漬し、0.05 から 100 mm/sec の範囲の速度で引き上げて得られた成膜試料の単位面積当たりの被膜重量を図3-2に示した。下地基材に形成された被膜は、引き上げ速度が、1 mm/sec 以下の領域で、その被膜の引き上げ速度の依存性が見られない。しかし、1 mm/sec を越えると、被膜の重量は増加し、さらに50 mm/sec 以上の引き上げ速度では、被膜の重量増加が緩慢になるとともに、再現性が乏しくなった。このような試料では、しばしば亀裂や剥離がみられ、機械的な衝撃を与えると成膜した被膜の脱落が認められた。

そこで、被膜と下地基材との密着性についてセロテープを使った引き剥がし操作で調べてみると、50 mm/sec 以上の引き上げ速度で調製した被膜は、比較的容易に剥離し密着性に乏しかった。この傾向は X の値 (pH2.0の水の体積比) が大きいほど顕著であった。

引き上げ速度が50 mm/sec 以下、とりわけ10 mm/sec 以下の場合には、剥離は全くみられず、さらに成膜した下地基材を折り曲げても被膜に異常は認められなかった。しかし、X の値が 4 に近い場合には、しばしば亀裂や剥離などの異常が認められた。ガラス面や石英板に被膜した場合においても同様の現象が認められた。以上のように、基材への成膜性はゾル調製時のTEOSの加水分解に必要な水の量や引き上げ速度に大きく依存することが明らかとなった。すなわち、安定な被膜調製のためには、X の値は 4 以下とし、また引き上げ速度を10 mm/sec 以下とすること本論文の目指す製膜条件として望ましいことが判った。これにより、溶液状態のシリカゾルを観察することが可能になった。

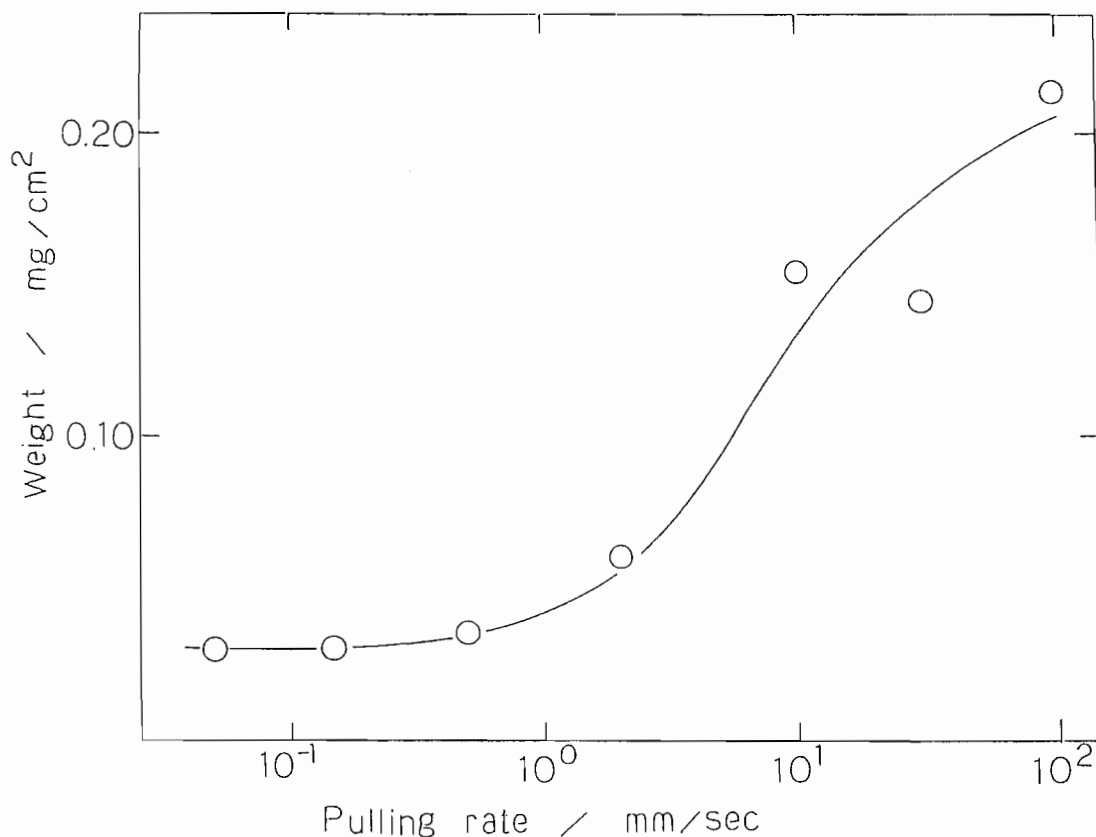


Fig. 3-2 Relation between substrate pulling rate and weight of the film.

3-1-2 XPSによる被膜表面の分析

上記までのようにして成膜したシリカ被膜の状態を調べるためにXPSを測定した。そのXPSを図3-3に示す。これは、2 mm/secの引き上げ速度でステンレス板を基材として調製($X=0.5$)した試料の表面の測定結果であるが、図中(a)の下地基材のスペクトルを見ると、図中にアサインメントしたようにその組成に対応する信号が認められた。被膜調製操作によりこの下地が被膜によって覆われると、(b)に見られるようにSiの $2s_{1/2}$ と $2p_{1/2, 3/2}$ のコアーシグナル、 O_{1s} 及び O_{Auger} などの信号が明瞭にみられ、シリカの組成を確認することができた。さらに、この(b)のスペクトルには下地基材の組成に相当する信号は全く認められなかった。したがって、ピンホールのない均一な被膜が形成されていることが明らかとなった。しかし、 X が4でしかも50 mm/sec以上の引き上げ速度で調製した成膜試料では、(b)の信号がみられるが、(a)の下地組成のそれらも認められ、不均一な被膜であった。

よって、XPSからも安定な被膜調製のためには、 X の値は4以下とし、また引き上げ速度を10 mm/sec以下が本論文の目指す製膜条件として望ましいことが明らかとなった。

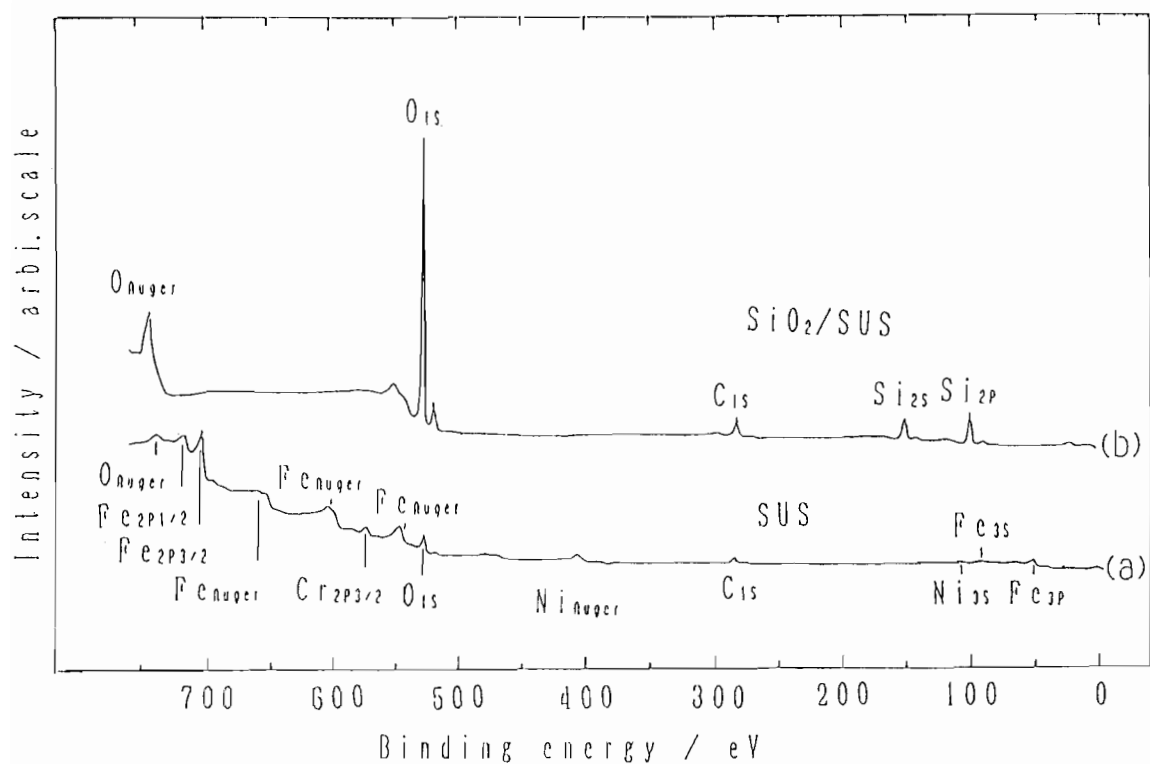


Fig. 3-3 XPS spectra of the film and the substrate.

3-1-3 E PMAによる被膜断面の分析

被膜の断面と膜厚を確認するために、エポキシ樹脂で固めた成膜試料($X=0.5$ 及び 2.0 mm/sec)の断面をE PMAにより観察し、その二次電子像と SiK α 信号の面分析分布を図3-4の(a)と(b)とに示す。図中(a)の白くみえる部分が被膜であり、この被膜と下地基材との間には隙間や異物がみられず、被膜と下地基材との間の密着性も良好であることがうかがえる。また、被膜の断面をみてわかるように、その被膜の膜厚には大きな乱れがみられない。この被膜の SiK α 信号の分布(b)から推定した膜厚は $1.5 \pm 0.2\text{ }\mu\text{m}$ である。図3-2でみられたように、被膜の重量が引き上げ速度に依存していたので、膜厚もまた引き上げ速度に依存すると考えられる。そこで、安定な被膜の得られる、 10 mm/sec 以下の引き上げ速度の領域で得られた被膜の膜厚と引き上げ速度との関係を図3-5に示す。図中のプロット点からも明らかなように、引き上げ速度が 2.0 mm/sec で調製した被膜試料では試料毎における再現性は良好であるが、 0.5 及び 0.15 mm/sec の時の引き上げ速度が遅い場合には、再現性が良いとは言えない。しかし、被膜の膜厚は引き上げ速度の上昇とともに増加しているとみることができ、これは、図3-2の被膜重量と引き上げ速度との関係に対応している。また、この膜厚と引き上げ速度との関係から、所望の膜厚を得るための引き上げ速度の設定が可能である。

そこで、単位面積当たりの被膜の重量と膜厚との関係を図3-6に示す。被膜の重量と膜厚とは比例関係となっており、これより単位面積当たりの被膜の重量がわかれば膜厚を推定することが可能である。また、この直線から求められる被膜試料の単位面積における膜厚当たりの重量は $0.08\text{ mg}/\mu\text{m}\cdot\text{cm}^{-2}$ であった。

よって、E PMAからも本論文の目指す製膜条件を確認した。

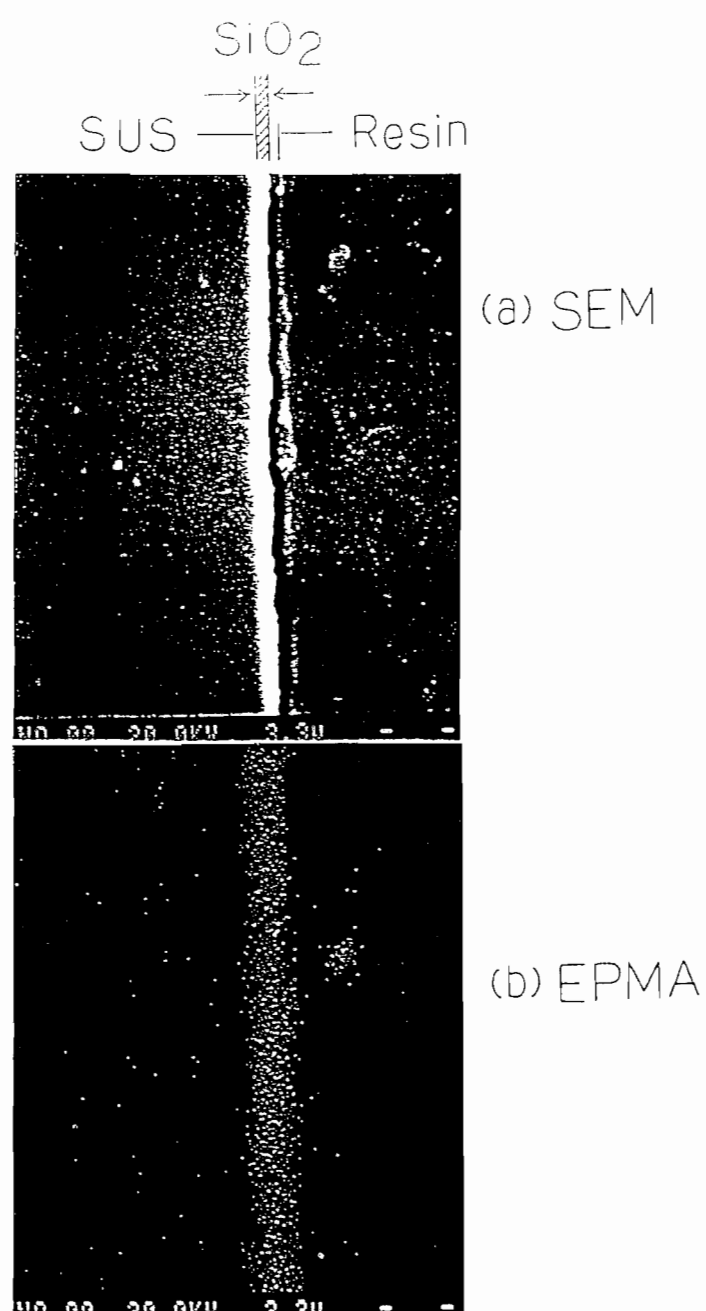


Fig. 3-4 Scanning electron microscopic (a) and SiK α signal distribution (b) at the cross section of the film.

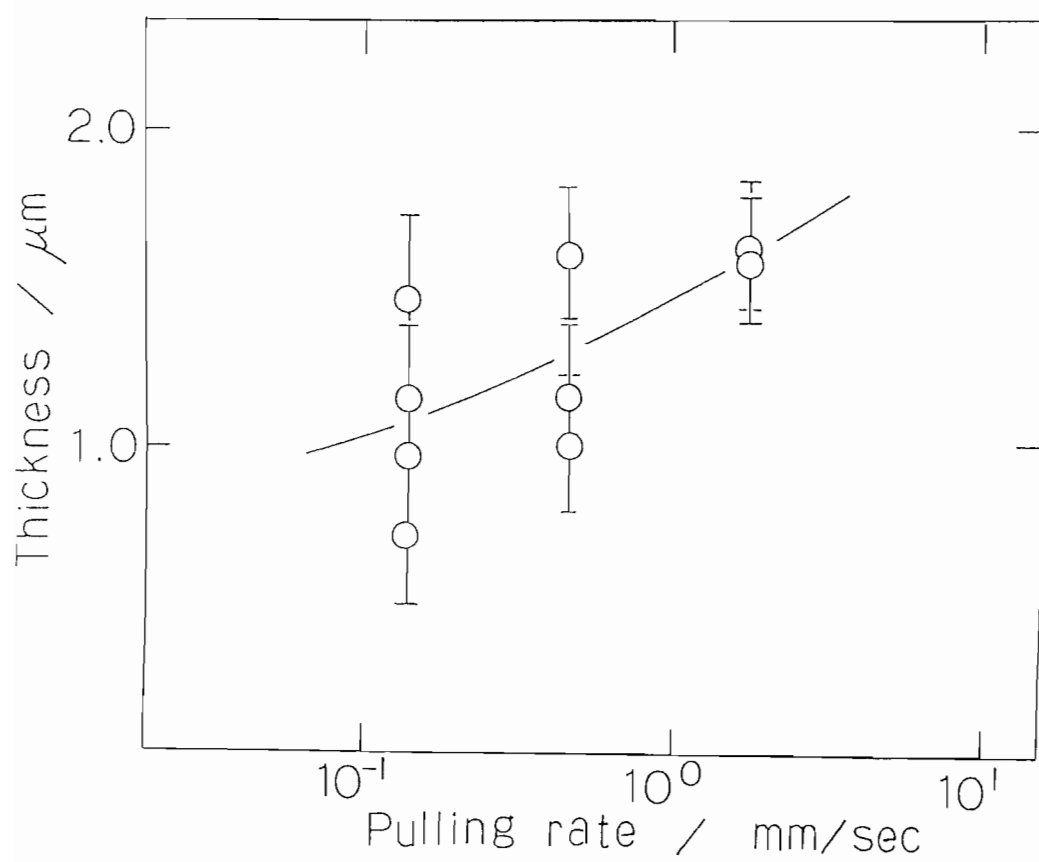


Fig. 3-5 Variation of thickness of the film with pulling rate.

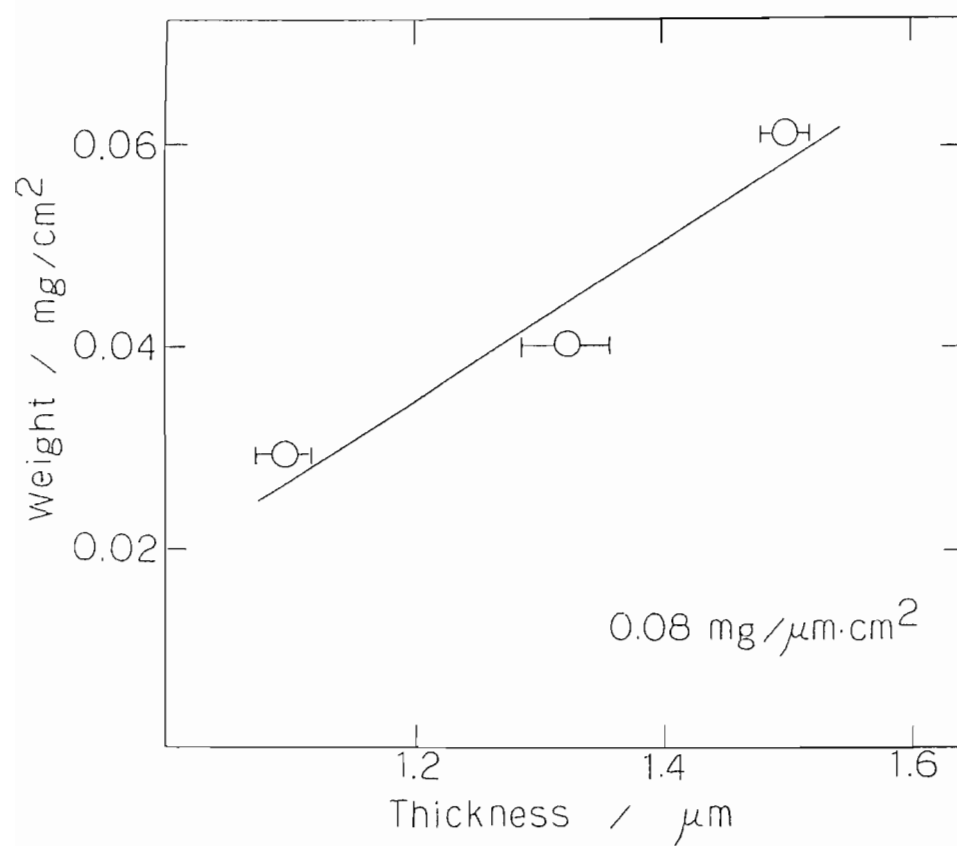


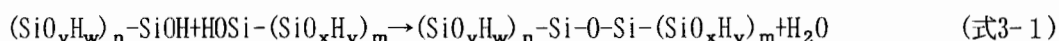
Fig. 3-6 Relation between thickness and weight of the film.

3-1-4 引き上げ速度と被膜のFT-IR

引き上げ速度がシリカ基質構造形成におよぼす影響を調べるために、調製したシリカゾルからステンレス板を各種の速度で引き上げて得られた膜のFT-IRスペクトルを図3-7に示す。0.05 mm/sec の引き上げ速度で調製した被膜のスペクトルには、およそ $1,500\text{ cm}^{-1}$ より低波数の領域で顕著な吸収が数本みられた。また、およそ $3,000 \sim 2,800\text{ cm}^{-1}$ に3本、さらに、およそ $3,400\text{ cm}^{-1}$ に頂点を示すブロードな吸収がそれぞれみられた。さらに、およそ $1,300 \sim 400\text{ cm}^{-1}$ の領域に少なくとも7本の吸収が見られた（この領域を骨格領域と呼ぶことにする）。これらの帰属については3-2で詳しく述べることにする。また、被膜のFT-IRの測定は2回吸収を測定しているので、定性的に調べるために吸収 (Transmittance) スペクトルを測定した。ただし、定量的に検討するためには、Absorbanceを測定した。

引き上げ速度が上昇し 2.0 mm/sec となると、そのスペクトルは 0.5 、 0.15 及び 0.05 mm/sec などのそれと大きな違いはみられないが、 $1,060\text{ cm}^{-1}$ 帯の強度が異なっている。これは基材がゾルから引き上げられると、その表面に形成されたシリカヒドロゲルが比較的短時間のうちにキセロゲルとなるが、この時点でのシリカ基質構造形成におけるシリカの熟成が違う事を示唆していると推定した。これらの引き上げ速度は、図3-2でみられたように、成膜性の良好な領域であり、 $1,060\text{ cm}^{-1}$ の強度が弱いときに安定な被膜形成が容易にできた。

10 mm/sec では骨格領域の強度は相対的に減少した。この引き上げ速度では基材の単位面積当たりの被膜重量は図3-2のように大きく増加し、膜厚が増加しているので、Beer Lambert 則¹²⁾にしたがって強度はむしろ強くなるべきである。これは透過法測定では当然であるが、本論文では偏光子を使った反射法（一回反射）^{15)、16)、17)}のため、正反射率の低いステンレス板上の厚膜となるとエネルギーが弱くなり、相対的にみかけ上の強度減少となったと考えられる。 $1,210$ と $1,140\text{ cm}^{-1}$ 帯の強度は著しく減少し、 $1,060$ 及び 800 cm^{-1} などが主たる吸収となっている。これらは基材上に形成される被膜が薄いときと厚いときのシリカ骨格の違いを示唆している。厚膜の場合、たとえば、(式3-1)を経て二次粒子骨格が三次元的に形成され、その骨格中に H_2O が存在すると、シリカキセロゲルとなるときこの H_2O が骨格中から脱離（細孔の生成）し、(式3-2)で示した毛細管力 Δp を受けて収縮が生じ¹⁸⁾、その結果として、亀裂や剥離につながると考えられる。



$$\Delta p = \frac{\gamma \cdot \cos \theta}{r} \quad (\text{式3-2})$$

ここで、 γ は表面張力、 θ は接触角、 r は毛管の半径である。

引き上げ速度が 30 mm/sec となると、骨格領域のスペクトルはきわめて不明瞭となっている。これは、比較的厚膜となったために粒子接触点近傍の骨格振動の摂動か、膜の2回透過とSUS面の1回反射のために受光する赤外光が少ない。このようなスペクトルはシリカゲルの薄板試料（厚み $0.07 \sim 0.50\text{ mm}$ ）で測定された^{10)、11)}それらに類似している。すなわち、被膜が薄い場合には基材の固/気界面に平行な二次元的骨格が比較的安定に形成され、ある範囲（およそ $1.5\text{ }\mu\text{m}$ ）を越えて厚くなると、固/気界面の垂直方向への骨格が発達し、その過程で、たとえば細孔が生じ、膜としての安定性が低下すると考えられる。

さらに、 100 mm/sec では骨格領域に明確な吸収が見られない。この速度で調製した試料の被膜はかなり厚くしかも亀裂がみられ、部分的に被膜の剥離や脱落が認められた。それ故、すでに被膜とはいいがたく、膜としてのスペクトルが適切に測定されなかったと考えられる。これらのことから明らかなように、 10 mm/sec 以下の遅い速度で膜の調製操作をすると、安定で均一な膜の形成がな

され、本論文の目指す製膜条件として望ましいことが明らかとなった。

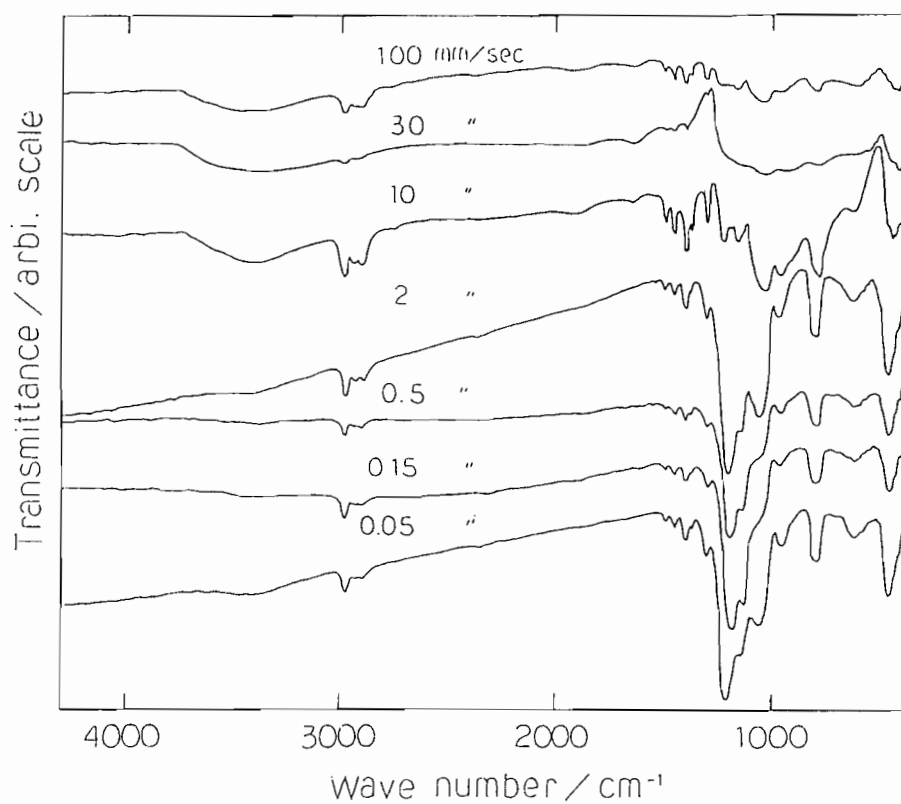


Fig. 3-7 Infrared spectra of the films prepared at various pulling rates.

3-1-5 浸漬時間と被膜のFT-IR

シリカゾルへの下地基材の浸漬する時間が被膜に影響するのかを検討するために、成膜時の浸漬時間を検討した。調製したシリカゾルにSUS基板を30、60、120および180分間浸漬した後、0.5 mm/secで引き上げ、170℃でシリカ被膜を定着した。その膜厚に反映される被膜の重量と、浸漬時間との関係を図3-8に示した。シリカゾルにSUS基板を30分間浸漬し、引き上げて、定着したシリカ被膜の重量は、およそ 3.6×10^{-3} gである。これは、浸漬時間を60、120及び180分としても多少の誤差があるが、ほぼ一定で変わりが無い。つまり、浸漬時間は被膜の膜厚に依存しないことが明らかとなった。更に、定着したシリカ被膜のFT-IRスペクトルを図3-9に示す。次の3-2-1で述べるが、シリカ骨格吸収帯の波数や強度に変化が認められない。ゾル中の構造を基板上へ映す際、基板表面/ゾル界面の関係において浸漬時間依存性のないことがわかった。

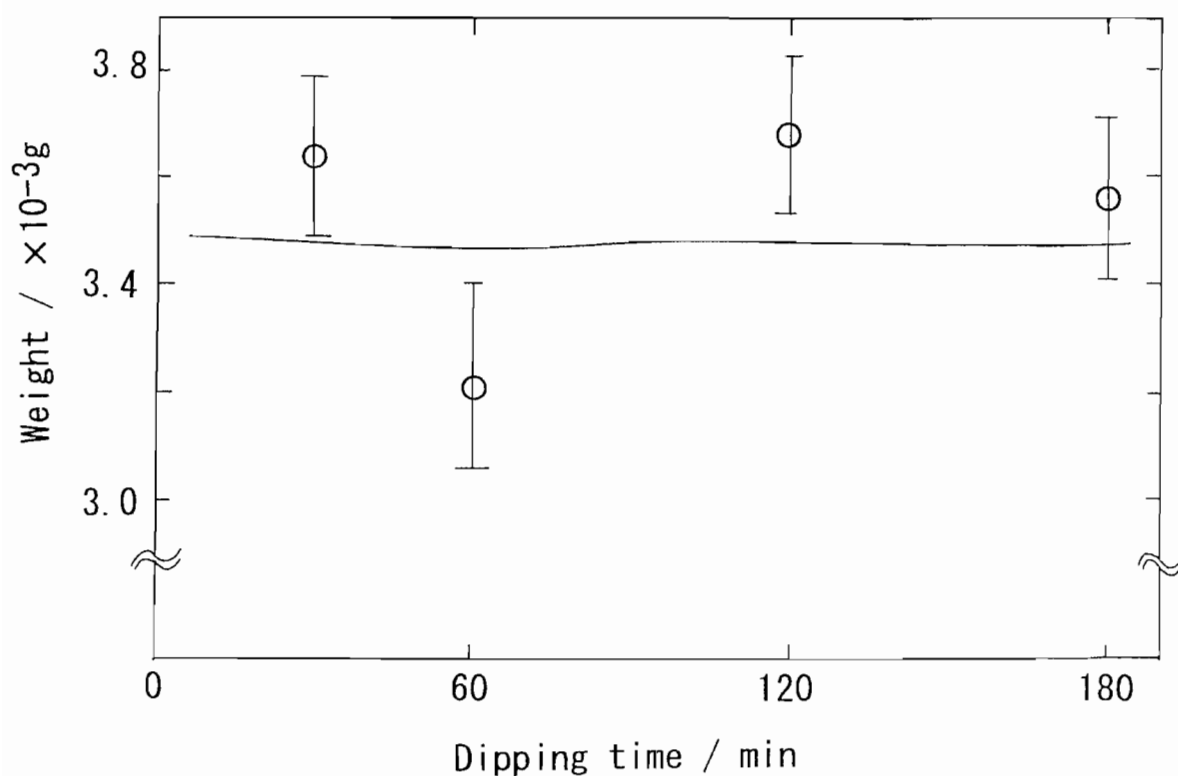


Fig. 3-8 Relation between substrate dipping time and weight of the film.

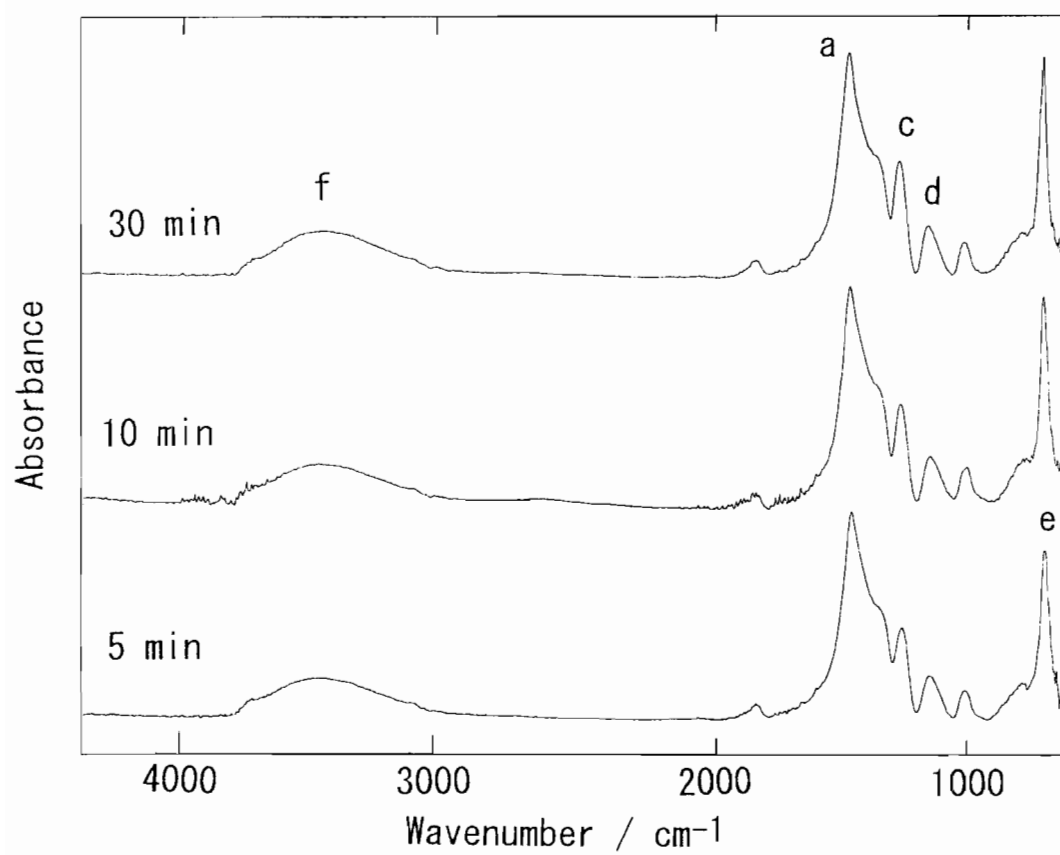


Fig. 3-9 FT-IR spectra of the films prepared at various dipping time.

3-2 シリカ被膜のFT-IRスペクトルとその帰属

3-2-1 シリカ被膜の焼成と再水和

シリカゲルは熱的性質については以前より、数多くの研究者により詳細に調べられている¹⁹⁾。

シリカ被膜のFT-IRスペクトルについて各吸収帯の帰属をする上で、加熱による吸収帯の消長を検討した。

調製したシリカ被膜を 170、300、500、700 および 900 °C で 30 分間熱処理した場合のFT-IRスペクトルを図3-10に示した。更に、500 °C で熱処理した被膜を蒸留水に 30 分間浸漬し、170 °C で乾燥させることにより、再水和を実施した試料のFT-IRスペクトルを図3-11に示した。これには、比較のために 170 及び 500 °C 処理被膜も併せて記した。

3,400 cm^{-1} (以後、g 帯と記す) に頂点を示すブロードな吸収帯は 300 °C の熱処理で急激に吸収強度が弱くなり、500 及び 700 °C になるとほぼ消滅した。その後、再水和により吸収強度は増加した。この吸収帯は O-H の伸縮振動に帰属し^{10)、11)}、シラノール及び吸着水の存在が示唆されるが、その濃度は吸収強度が弱いことから吸着水の存在は低いと推定できる。つぎに、3,000 ~ 2,800 及び 1,500 ~ 1,300 cm^{-1} にみられる弱い数本の吸収は、被膜試料を 500 °C で熱処理すると消失したが²⁰⁾、再水和しても吸収強度は増加しなかった。これらはそれぞれ C-H 伸縮振動に帰属し²¹⁾、被膜中に CH_3 基の残存が認められた。

さらに、およそ 1300 ~ 400 cm^{-1} の領域に少なくとも 7 本の吸収が見られた。

974 cm^{-1} 帯(以後、d 帯と記す)は 300 °C の熱処理で急激に吸収強度が弱くなり、500 及び 700 °C になるとほぼ消滅した。その後、再水和により吸収強度が増加したので、SiOH の Si-O 伸縮振動に帰属した^{20)、22)、23)}。また、613 cm^{-1} は試料を 500 °C で熱処理すると消滅したが、再水和しても吸収強度は増加しなかったので、アルキル基に帰属した。800 と 480 cm^{-1} 帯にみられる吸収帯は熱処理や再水和により強度が増加しなかったので、800 cm^{-1} 帯は Si-O 伸縮振動に、480 cm^{-1} 帯(以後、e 帯と記す)もまたシリカの骨格振動に起因すると考えられる^{23)、24)}。1,210(以後、a 帯と記す)、1,140(以後、b 帯と記す)及び 1,060 cm^{-1} (以後、c 帯と記す)の吸収は、それらの強度が他に比べて強く、しかも 500 °C での熱処理や再水和により強度が増加しなかった²⁰⁾。それゆえ、これらの吸収帯はシリカの骨格構造に関係すると推定した。また、c 帯は熱処理温度の上昇とともに半値巾が広くなり、a 帯の強度は、熱処理温度の上昇とともに増加し、高波数側にシフトしていた。これらの吸収帯の存在は T. Takamura²³⁾、M. Hino²⁴⁾、H. Benesi²⁵⁾ らによってもみいだされており、中でも、c 帯に相当する吸収強度が強くなっているが、彼らの研究の場合、試料がシリカキセロゲルのため詳細は明らかでなかった。しかし、シリカの赤外吸収帯の帰属について初期の研究としては重要な成果と考えられ、本論文における被膜に対する吸収帯帰属の基本の一つとする事とした。

以上から、シリカ被膜の吸収帯の帰属をまとめると表3-2となった。

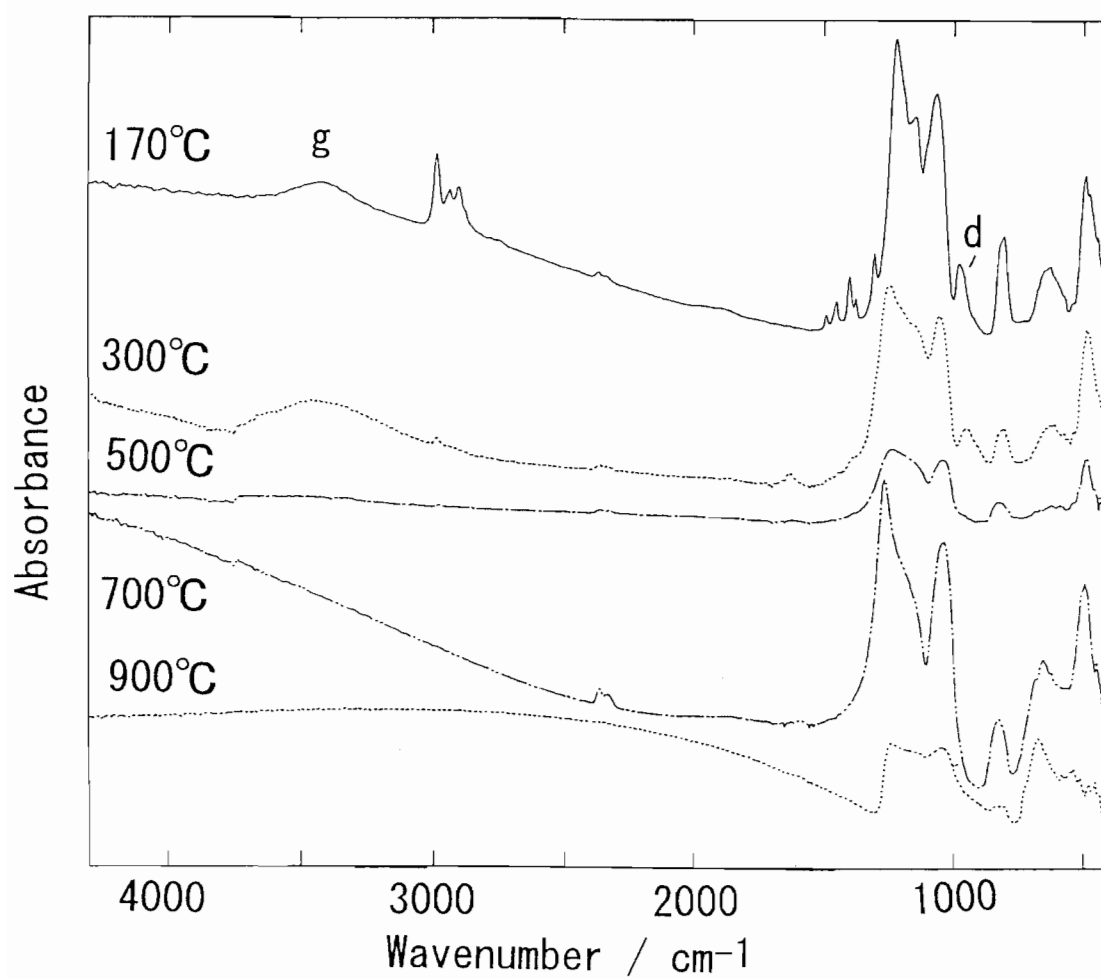


Fig. 3-10 FT-IR spectra of the films prepared at various heat treatment.

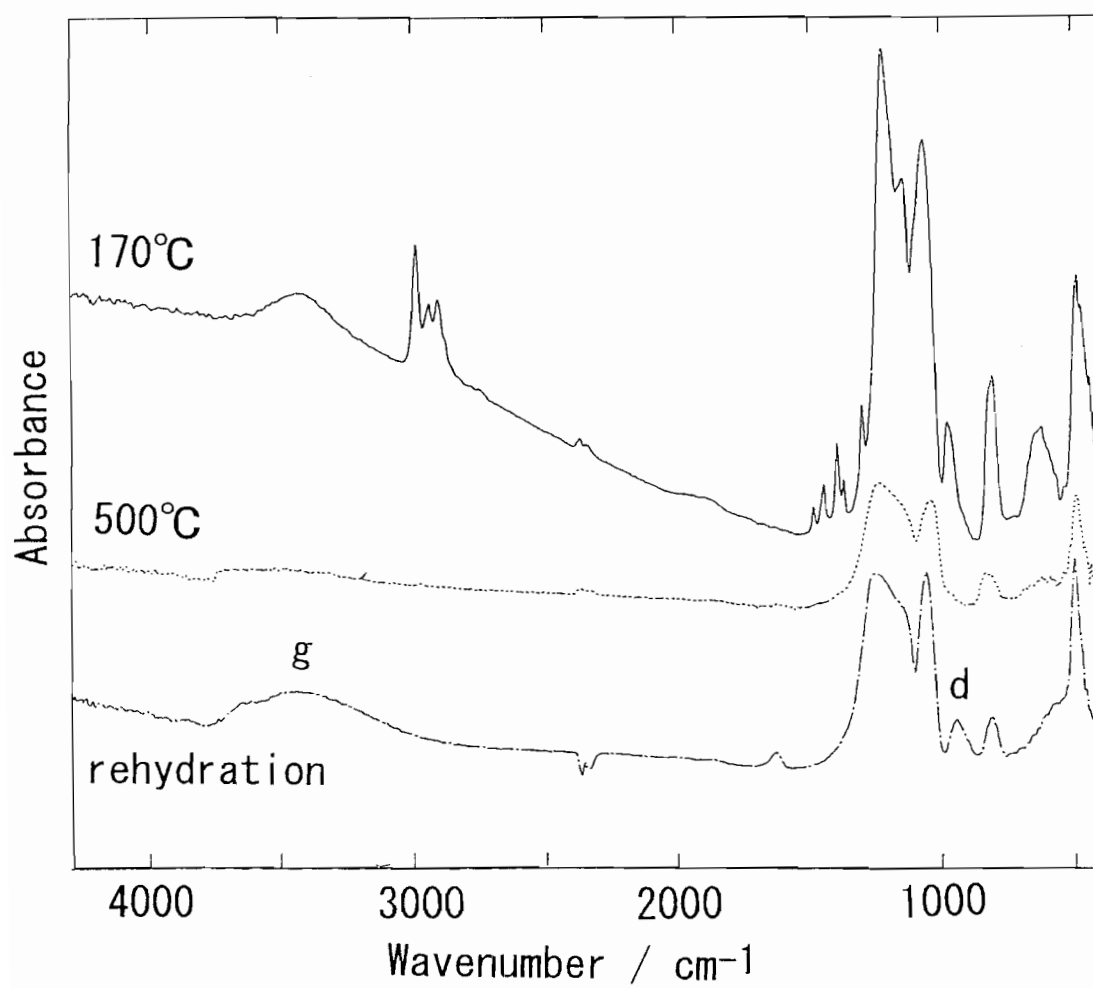


Fig. 3-11 FT-IR spectra of the films prepared at various heat treatment and rehydration.

Table 3-2 Summary of the infrared absorption bands of silica film

Wave number /cm ⁻¹	Assignment
3750	O-H stretching of silanol or adsorption water ^{a)}
3400~3500	C-H stretching of -CH ₃
2930	C-H stretching of =CH ₂
1630	HOH deformation of water
1490	C-H asymmetric bending
1450	C-H bending
1400	C-H symmetric bending
1370	C-H symmetric bending
1300	Unknown, some CH vibration
1210	≡Si-O-Si≡ bridge stretching ^{b)}
1140	Skeletal ≡Si-O stretching ^{b)}
1060	≡Si-O-Si≡ stretching ^{b)}
970	≡Si-O stretching of silanol ^{c)}
800	Skeletal ≡Si-O stretching ^{b)}
620	Unknown, some CH rocking of [CH ₂] n ?
480	Skeletal ≡Si-O deformation

a) Ref. 10, 21, 26

b) Ref. 24, 25

c) Ref. 23, 24

3-2-2 シリカゾルの熟成とそのゾルから調製した被膜のFT-IR

調製したシリカゾルから、ゾルの熟成時間ごとに被膜を成膜し、そのFT-IRを測定した。その内 X が 1.0 として調製したゾルについて熟成時間ごとの被膜のFT-IRスペクトルを図3-12に示した。

生成直後のゾル(粘度、 $\eta = 4.3 \text{ mPa}\cdot\text{s}$)から得た被膜のスペクトル(A)には3. 3-6 で示した a、b、c、d、e 及び g 帯がそれぞれ見られる。粘度 (η) が増加して $6.2 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ になると a 帯の強度は減少し、半値幅が広がってくる。b 帯は a 帯のショルダーのため不明瞭であった。これに対し、c 帯は強度が増大してくる。これは η が上昇したゾルから得たスペクトル(C ~ E)になると更にその傾向が見られた。そこで x が 1.25 の場合のゾルから調製したシリカ被膜の a、c 及び d 帯の頂点強度とゾルの η との関係を図3-13に、頂点波数と η との関係を図3-14に示した。a 帯の強度は、 η の増加とともに、一度減少するが、再び増加した。また、この a 帯はブルーシフトしていた。d 帯は粘度依存性がわずかにみられ、ブルーシフトした。これらに対して、c 帯の強度は、粘度に比例して増加し、レッドシフトした。また、このゾルがゲル化し、それを乾燥したキセロゲルでは、 $1,060 \text{ cm}^{-1}$ (c 帯)を極大とする $1,100 \sim 1,000 \text{ cm}^{-1}$ にわたるブロードな吸収となり、シリカ一般にみられるそれと類似した吸収帯となった。それ故、これらの吸収は、TEOSの加水分解から生成した nSi(OH)_4 が(式3-1)で示したモノマーからダイマー、オリゴマー、さらに粒子へと基質構造が形成される過程の骨格振動に起因すると考えられた。本論文におけるゾルからの被膜調製とそのスペクトルは、SAXAの測定結果の検討(3-2-5)より(式3-1)において右辺側のポリメリゼーションの中間、または一次粒子から二次粒子への凝集過程をクエンチして観察していると考えられる。その為におそらく、c 帯は粘度に対して比例的であるので、(式3-1)のような過程または一次粒子の凝集に関係し、そのような環境下にある $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ 伸縮振動に、また、a 帯はこれらの比較的初期過程に、それぞれ起因し、基質構造形成が十分に進みその骨格のネットワークが発達すると、c 帯が支配的となるのではないかと推定した。

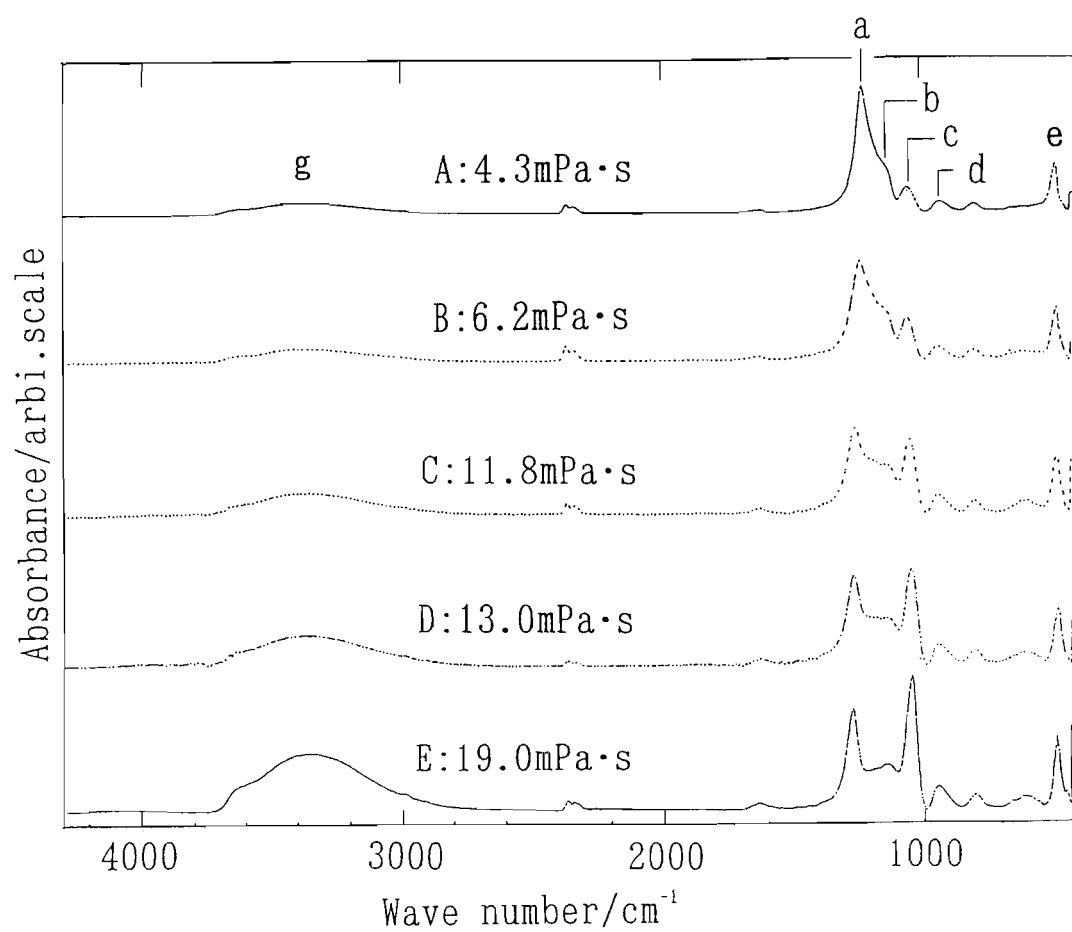


Fig. 3-12 FT-IR spectra of the films prepared from sols at various viscosities.

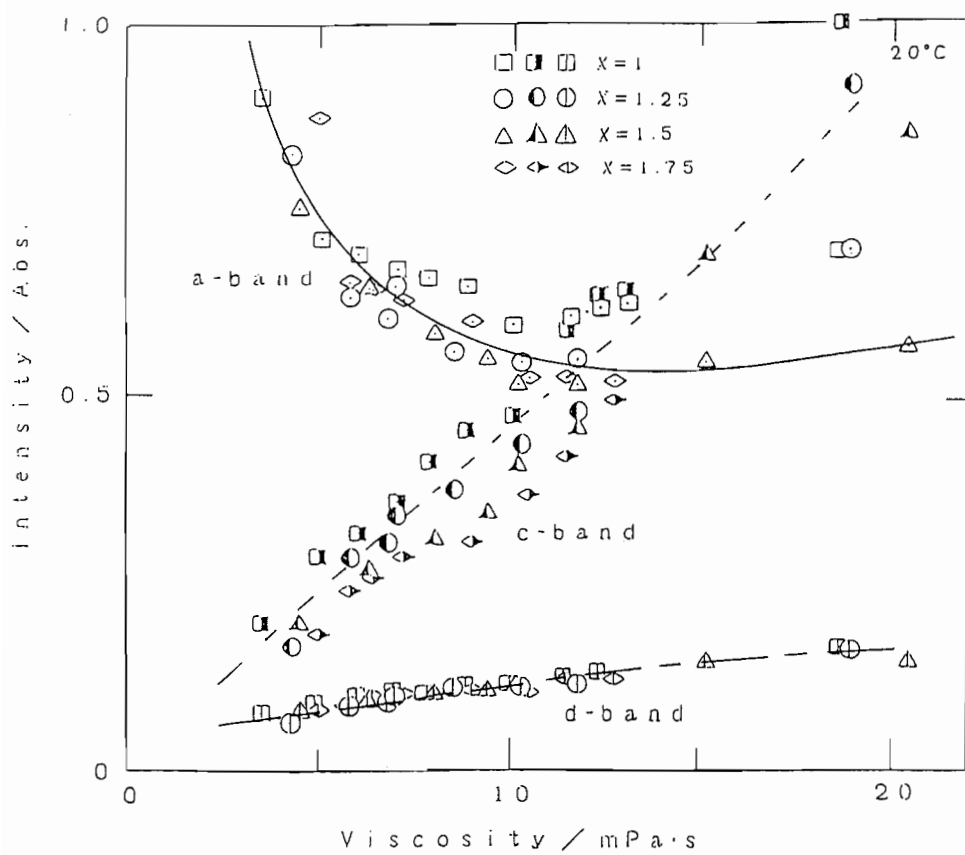


Fig. 3-13 Relation between sol's viscosities and intensity of the film's FT-IR spectra.

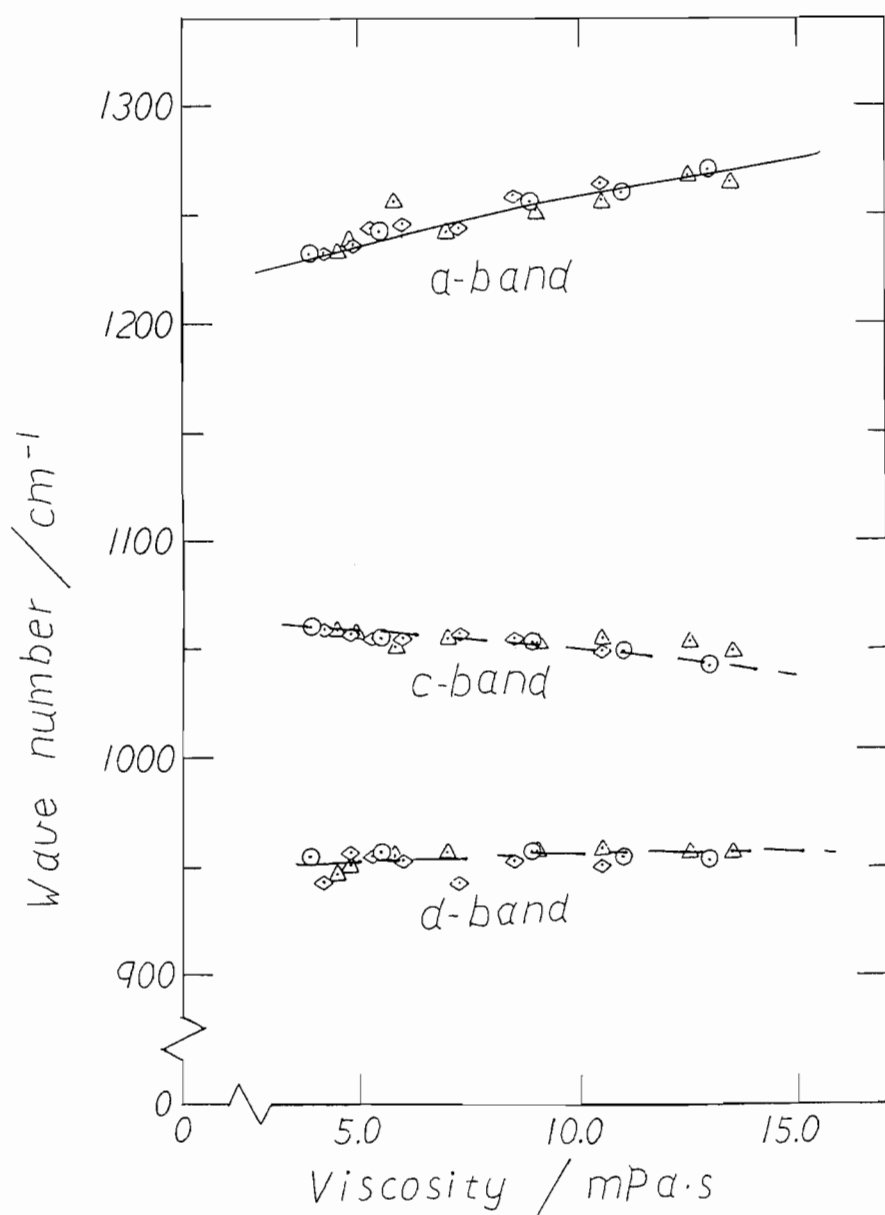


Fig. 3-14 Relation between sol's viscosities and wave number of the film's FT-IR spectra. ○ : 20°C、◇ : 35°C、△ : 50°C

3-2-3 シリカゾルの熟成とそのゾルから調製した被膜の膜厚

本章 3-2-2 で各吸収帯の帰属を明確にしてきたが、粘度が上昇すれば、それより調製した膜の膜厚も増加する。その上、このFT-IRの測定が高感度反射法(RAS法)であるのでその各吸収帯の強度は膜厚に依存する。それ故、膜厚増加による強度増加は除かなければならない。そのためには膜厚を決定し、膜厚当たりの強度として補正しなければ強度による検討はできない。

そこで、粘度の異なるゾルから被膜を調製し、それらの被膜の断面と膜厚を検討するために、エポキシ樹脂で固めた成膜試料(0.5 mm/sec)の断面をEPMAにより観察した。その二次電子像(SEM)とSiK α 信号の面分析分布(EPMA)を図3-15の(a)と(b)とに示した。

低粘度のゾルから調製した被膜は図中(a)の白く見える部分である。この被膜と下地基材との間には隙間や異物がみられず、被膜と下地基材との間の密着性も良好である。また、被膜の断面をみてわかるように、その被膜の膜厚には大きな乱れがみられない。高粘度のゾルで調製した被膜は図中(b)である。SiK α 信号の面分析分布を低粘度のそれらと比較すると、幅が広く、膜厚が増加しているのが明らかとなった。

そこで、SEM及びEPMAの測定結果から推定した膜厚と粘度との関係を調べると図3-16のようになった。粘度が4.0～7.0 mPa $\cdot$ s付近では、およそ $0.4 \pm 0.2 \mu\text{m}$ となった。粘度が増加し、19 mPa $\cdot$ sではおよそ $0.84 \pm 0.2 \mu\text{m}$ である。そこで、この粘度と膜厚との関係から図3-13のa、c及びd帯の吸収強度を補正し、改めて、粘度と膜厚当たりの吸収強度との関係を調べると、図3-17のようになった。a帯の強度は、粘度の増加とともに、減少した後、一定となった。c帯の強度は粘度の増加とともに6.7 mPa $\cdot$ s付近まで比例的に増加した後、一定になり、再び増加した。これはちょうど粘度の一次の変化に対応している。このことから、c帯と粘度は密接な関係があることが明らかとなった。d帯は同じく粘度の一次の変化付近まで増加し、その後はa帯と同様に一定となっている。従って膜厚当たりの吸収強度の粘度依存性はc帯が顕著であり、これがシリカの基質構造形成と関係していることが明らかとなった。

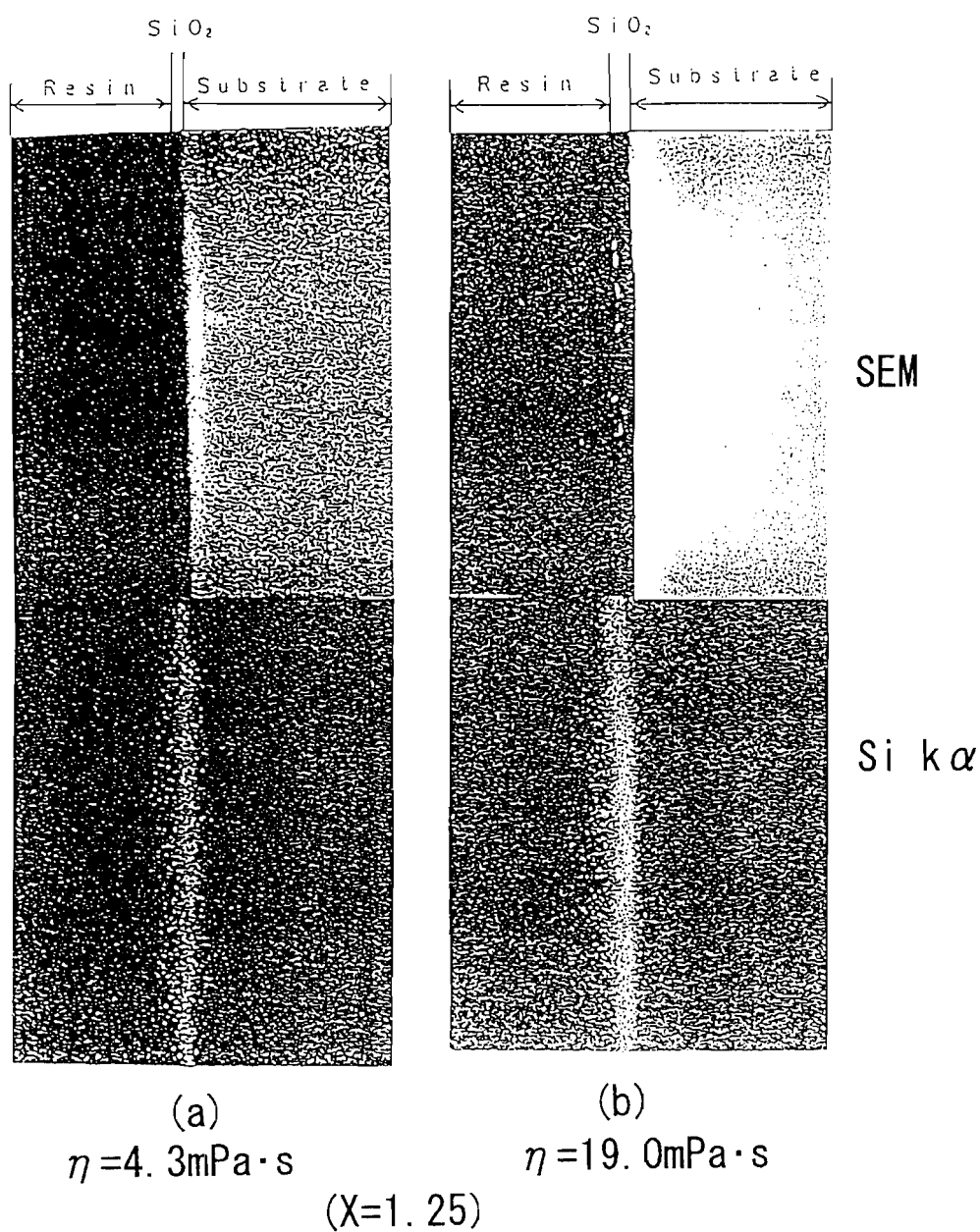


Fig. 3-15 Scanning electron microscopic photograph and Si k α signal distribution at the cross section of the film from the sol of $\eta = 4.3$ and $19.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$.

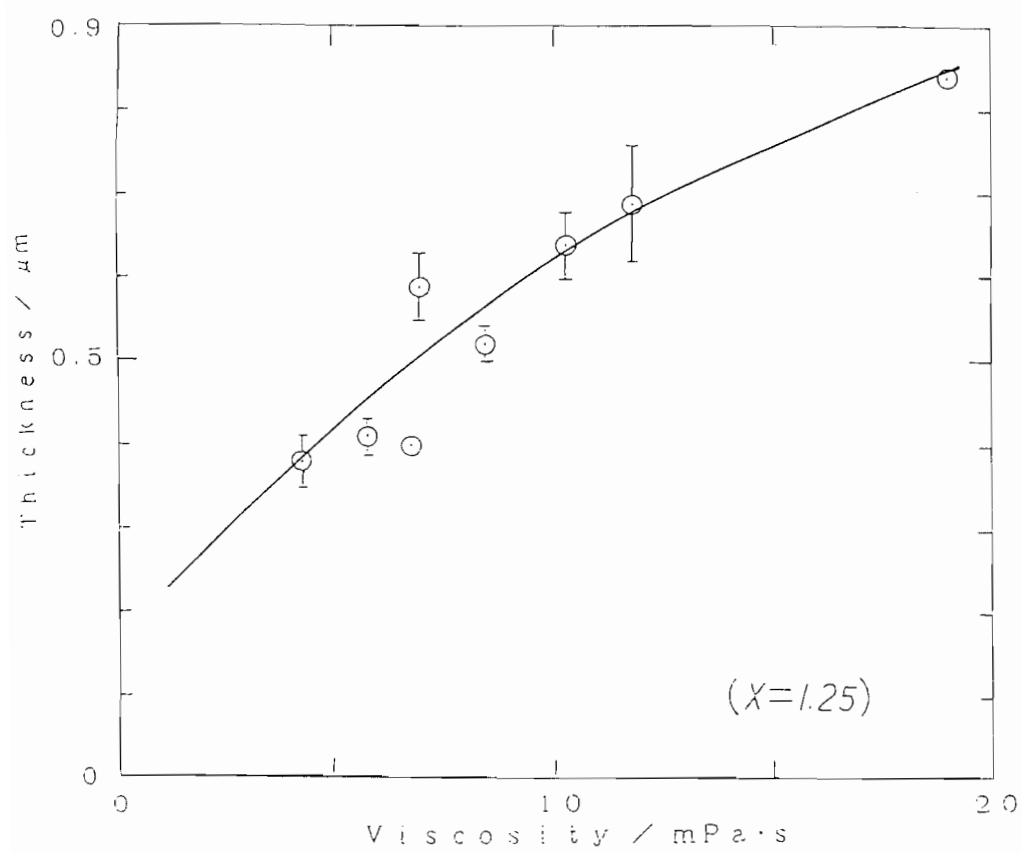


Fig. 3-16 Relation between sol's viscosities and thickness.

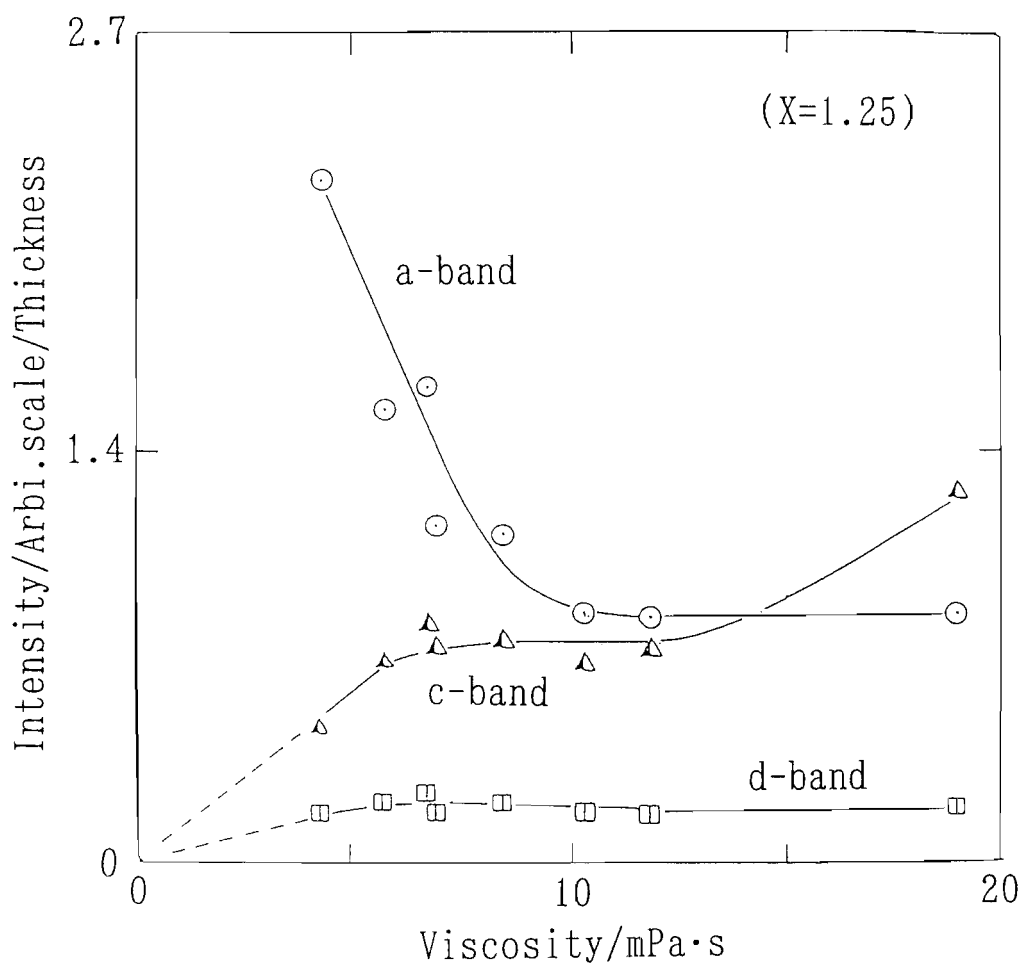


Fig. 3-17 Relation between sol's viscosities and intensity of the film's at correction thickness.

3-2-4 シリカ骨格形成の活性化エネルギー

TEOSの加水分解の温度が異なるゾルを用いてシリカ被膜を成膜し、そのFT-IRスペクトルを図3-18に示した。その際の骨格形成の活性化エネルギーを求める為に35~65℃の異なる温度で加水分解してデータを得ることとした。

65℃で加水分解し、816時間熟成させたゾルから得られたスペクトルAにはOH及び-CH str.の他に、1200~800 cm⁻¹付近に≡Si-O-Si≡骨格および≡Si-O振動に帰属する1207(a帯)、1136(b帯)、1069(c帯)、および972(d帯) cm⁻¹に吸収が認められる。しかし、図中のBにみられるように、反応温度が50℃のゾルから得られた被膜では、3000~3600 cm⁻¹の吸収は弱くなり、a~dの吸収帯は、その強度が相対的に減少し、また波数もシフトしている。中でもc帯の吸収帯のそれは著しい。更に、35℃では、O-H str. および≡Si-OHのSi-Oに帰属するd帯殆ど吸収が認められない。このように、各吸収帯の強度と波数は、反応温度依存性がある。

そこで、定量化のために、各吸収帯の頂点強度と、反応温度との関係を図3-19に示した。Aおよびb帯の吸収強度は反応温度が高くなるとともに強度が直線的に増加し、これらの吸収帯に帰属する≡Si-O-Si≡の濃度が増加していると考えられる。一方、cやd帯の吸収強度はaやb帯とは異なり、二次曲線的に増加している。またa及びb帯の波数は、反応温度が高くなるとともに高波数側に、c帯の波数は逆に低波数側にシフトしている。この2つのことから、aおよびb帯はシリカ粒子の骨格振動に帰属し、ヒドロゲルの熟成過程におけるシリカ粒子の成長に関係している。またc帯はシリカの基質構造形成に関係していると考えられた。そこで、cとd帯の吸収強度のアレニウスプロットを試み、その図を3-20に示した。

絶対温度の逆数(1/T)に対してそれぞれ直線となった。このような取り扱いがシリカの熟成に関係しているとする、この図より、シリカの熟成の活性化エネルギーが求められ、その値を求めると、およそ30 Kcal/molであった。この値は、通常の化学結合の場合に比べるとその値は小さい。例えば、C-Cであれば、およそ60 Kcal/molであり、それに比べるとケイ酸の重合によるSi-Oの結合の活性化エネルギーが小さく、熟成による骨格形成が、容易であることを意味していると考えられる。これにより、三次元多孔構造形成の活性化過程を知る手がかりとなる。シリカの熟成と関係付けると、シリカは加水分解後、モノマーができその後、粒子として成長し、熟成する。ここで反応温度の上昇がシリカの熟成を促進していると仮定すると、反応温度別の強度の違いは、反応温度別におけるシリカの二次粒子の成長をクエンチしていることになる。これらの吸収はシリカ骨格の伸縮振動に帰属し、シリカ粒子の成長に関係があり、この吸収がシリカの基質構造形成に関係があると推定出来た。

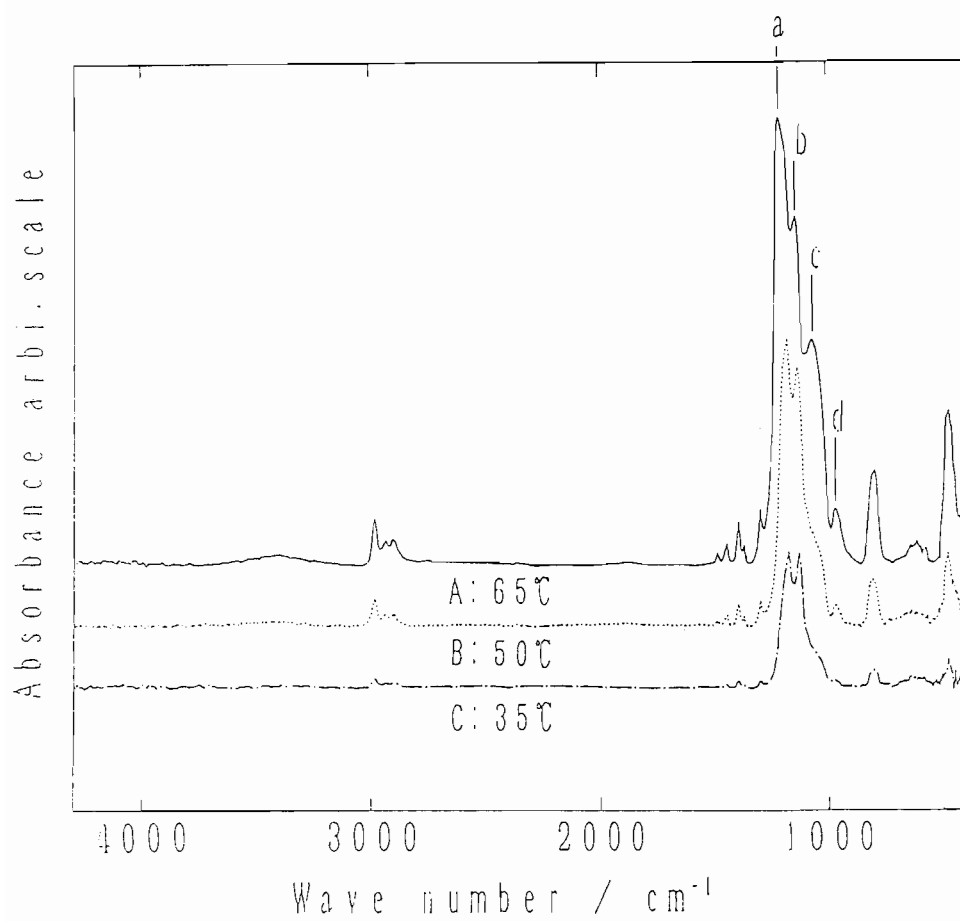


Fig. 3-18 FT-IR spectra of the films prepared from sols at various hydrolysis temperature.

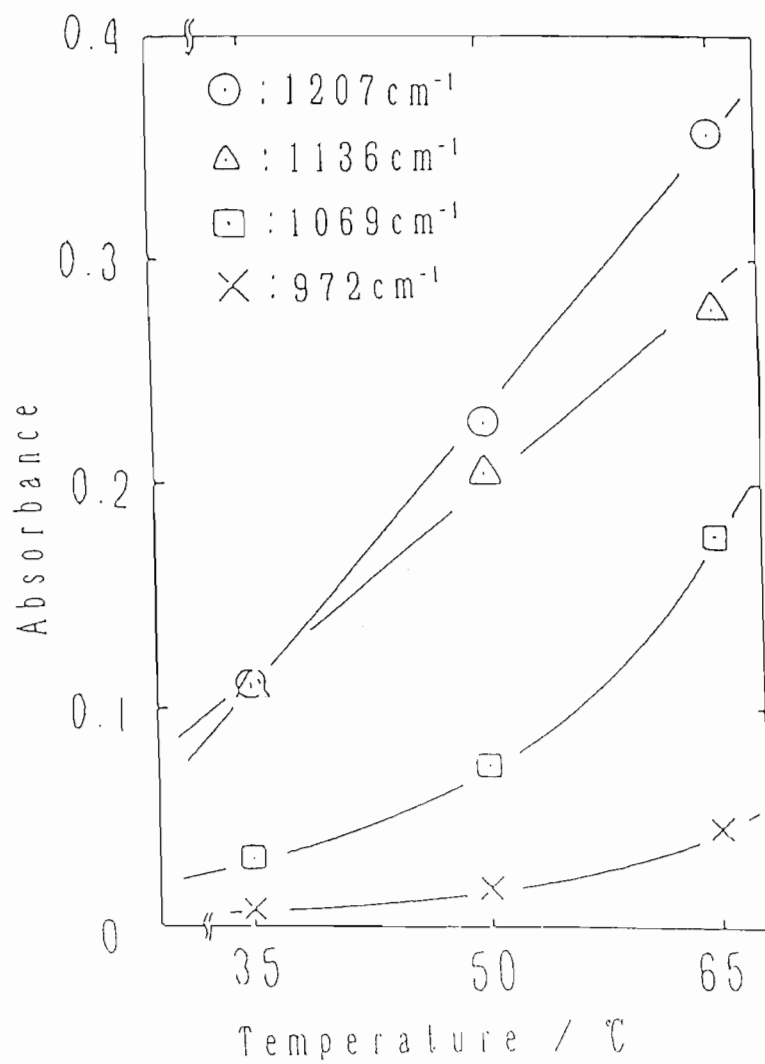


Fig. 3-19 Relation between hydrolysis temperature and absorbance of FT-IR spectra. ○:a-band, △:b-band, □:c-band, ×:d-band

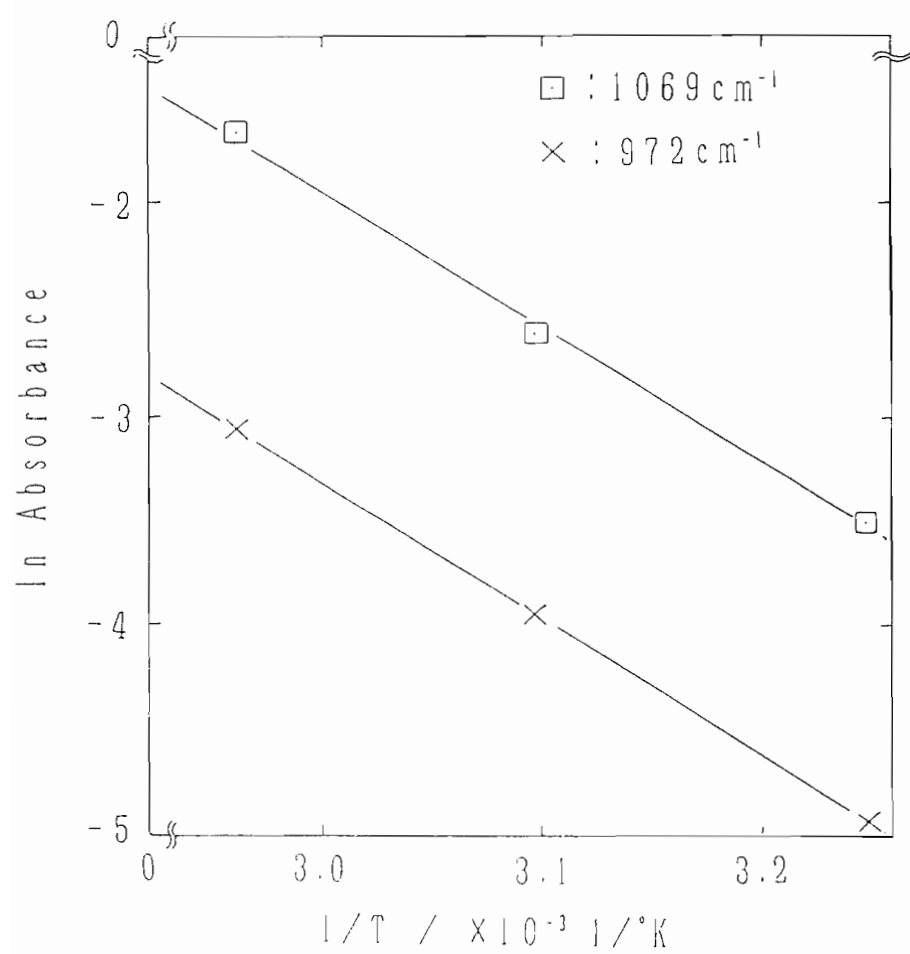


Fig. 3-20 Arrhenius plot of c-band and d-band.

4 総括

第3章においては、シリカゾル中で時間の経過とともに形成されていく小構造（重合体）の状態を知るために赤外線分光法を適応することにした。しかし、ゾル（あるいは溶液）を直接分光してスペクトルを得ることはできないので、ゾル中に形成される小構造を基板上に移して分光することとし、そのためにゾルから被膜を調製し、その被膜がゾル中の小構造を留めていると仮定して取り扱った。第2章で条件をつかんだ、シリカゾルを調製し、その形成されたゾルの小構造を再現性良く被膜として生成させる製膜条件と、そのシリカ被膜のFT-IRスペクトルからシリカの基質構造に関わる骨格振動スペクトルの帰属を検討した結果について述べた。

得られた被膜は、レインボーカラーを呈し、強度が強く、安定である。安定な膜の成膜性は原液ゾル調製時のTEOS対水の体積比が5対4以下であることが望ましい。又、引き上げ速度が10 mm/sec以下であることが必要であった。

今まで、シリカの骨格形成状態の検討は粘度測定などによる間接的な方法しかなかったが、FT-IRによる直接的な方法を新規に開発した。つまり、各種条件のもとで調製した膜のFT-IRスペクトルを $4,300 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ の領域で測定し、シリカの基質構造を形成する骨格振動に帰属する吸収帯のうち、 $1,210$ (a 帯)、 $1,140$ (b 帯)、および $1,060 \text{ cm}^{-1}$ (c 帯)の吸収帯を成膜性と関係づけ、溶液中のシリカの粒子成長を知る手段の一つとしての分析手法の開発に成功した。

5 文献

- 1) T.Graham, Phil.Trans.Roy.Soc, Vol, 151, 183(1861)
- 2) H.B.Weiser, John Wiley, N.Y.Sons, Inorg.Colloid Chem., 2, 223(1935)
- 3) R.Griessbach, Chem.Ztg., 57, 253-260, 274-276(1933)
- 4) J.H.Balthis, U.S.P., 2, 614, 995(1952)
- 5) J.M.Rule, U.S.P., 2, 577, 485(1951)
- 6) 近藤, 石川, 安部: “吸着の科学”, 丸善, (1993)
- 7) M.L.Hair: Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry, Dekker, 121(1967).
- 8) L.H.Little: Infrared Spectra of Adsorbed Species, Academic, 300(1966).
- 9) F.A.Flood, ed.: The Solid-Gas Interface, Dekker, Vol.1, 413(1967).
- 10) S.Kondo and M.Muroya, Bull.Chem.Soc.Jpn., 47, 553(1974).
- 11) S.Kondo, F.Fujiwara, M.Muroya: J.colloid Interface Sci., 55, 421(1976).
- 12) 泉 美治ら: 機器分析のてびき③, 化学同人, 77-87, 83-93(1987).
- 13) 田隅三生: FT-IRの基礎と実際, 92(1986).
- 14) 末高 治: Jascoレポート, 4 [6], 1(1967).
- 15) 日本化学会編: 第4版 実験化学講座6 分光I, 丸善, 238(1991).
- 16) 末高 治: 表面赤外及びラマン分光, 7(1990).
- 17) 錦田晃一ら, : 赤外法による材料分析, 84(1988).
- 18) 作花済夫: 日化, 243(1988).
- 19) M.Muroya and S.Kondo, Bull.Chem.Soc.Jpn., 43, 3453(1970).
- 20) 室谷正彰, 安田俊一, 大島尚雅, 矢口和彦: 日本化学会第58年会予行集I, 770(1989).
- 21) T.Ishikawa, S.Kondo, H.Yamaoka, M.Muroya: Adsorption Sci.Technol., 1, 93(1984).
- 22) F.H.Hambleton, J.A.Hockey, J.A.G.Taylor: Trans. Faraday Soc., 62, 795(1966).
- 23) T.TAKAMURA, H.Yoshida, K.Inazuka: Kolloid-Zeit. Polym., 195, 12 (1963).
- 24) M.Hino, T.Sato: Bull. Chem. Soc. Jpn., 44, 33(1971).
- 25) H.Benesi, A.C.Jones: J. Phys. Chem., 63, 179(1959).
- 26) 室谷正彰, 近藤精一: 色材, 55, 421(1976).

第4章 シリカの粒子生成とシリカ表面に与える無機酸化物の添加効果

1 緒言

近年、平滑な金属表面上の有機薄膜や酸化膜の研究が接着・腐食などの分野で重要さを増し、特によく規定された単結晶表面において単分子層以下の微量吸着種の振動スペクトル測定が、表面科学の分野で急速に重要になってきた¹⁾。それは、超真空技術及び電子分光法などの表面分析手法の発展に伴い、清浄金属表面の振動スペクトルがその構造及び反応性に関する有用な知見を与えるからである。

第3章においては、シリカゾル中で時間の経過とともに形成されていく小構造（重合体）の状態を知るために赤外線分光法を適応した。しかし、ゾル（あるいは溶液）を直接分光してスペクトルを得ることはできないので、ゾル中に形成される小構造を基板上に移して分光した。そのためにゾルから被膜を調製しその被膜がゾル中の小構造を留めていると仮定して取り扱った。第2章で条件をつかんだ、シリカゾルを調製し、その形成されたゾルの小構造を再現性よく被膜として生成させる製膜条件と、そのシリカ被膜のFT-IRスペクトルからシリカの基質構造に関わる骨格振動の帰属を検討した。安定な膜の成膜性は原液ゾル調製時のTEOS対水の体積比が5対4以下であることが望ましく、引き上げ速度が10mm/sec以下であることが必要であった。今まで、シリカの骨格形成状態の検討は粘度測定などによる間接的な方法しかなかったが、FT-IRによる直接的な方法を新規に開発した。つまり、各種条件のもとで調製した膜のFT-IRスペクトルを4,300～400 cm⁻¹の領域で測定し、シリカの基質構造を形成する骨格振動に帰属する吸収帯のうち、1,210(a帯)、1,140(b帯)、および1,060cm⁻¹(c帯)の吸収帯がシリカの基質構造を形成する骨格振動に帰属する吸収帯であることがわかり、それらが、成膜性と関係のあることが明らかとなった²⁾。この研究手段は、コロイド状シリカの構造形成を検討するために有効であるので、シリカの粒子生成過程における添加物混入の影響が推定できる。

そこで、本章においてはZr、B、Al、Ga、およびInなどの無機物をシリカの基質構造が形成される段階（シリカ生成直後への添加やシリカ熟成途中）に添加し、無機物混入によるシリカの粒子生成に与える影響を検討した結果を報告する。

2 実験方法

2-1 試料

本章では、第2章に示したごとく、テトラエトキシシラン（TEOS）とエタノールは試薬特級の市販品を分留精製して用いた。水は蒸留（WAG-24、ヤマト科学株式会社製）して用いた。

下地基材であるステンレス基板の前処理用としては、第三章と同様に水酸化ナトリウム、硫酸及びベンゼンはそれぞれ試薬特級をそのまま用いた。

ジルコニアを合成する為の出発原料として用いた、オキシ塩化ジルコニウム・8水和物（ZrOCl₂·8H₂O）とアンモニアはそれぞれ試薬特級をそのまま用いた。

Ⅲ族元素化合物として用いた無水ホウ酸（H₂BO₃）、塩化アルミニウム・6水和物（AlCl₃·6H₂O）、塩化ガリウム（GaCl₃）及び塩化インジウム・4水和物（InCl₃·4H₂O）は試薬特級をそのまま用いた。

2-2 ゾルの調製

2-2-1 シリカゾルの調製

第2章に示したごとく、シリカゾルを生成するために、TEOSとエタノール、さらに塩酸によりpH 2.0に調製した蒸留水を用い、TEOSを加水分解した。その際、TEOS対エタノール対蒸留水を5:1:X（X = 0.75～2.0）の体積比とした。これらをビーカーに注入し、攪拌した。

生成したゾルはインキュベーター（MIR-252、サンヨー製）で、20 ± 0.3℃に保温、保管した。

2-2-2 ジルコニアの調製

オキシ塩化ジルコニウム・8水和物（ZrOCl₂·8H₂O）を9.0g秤量し、100 mlのメスシリンダーし、次に、総量が30 mlとなるように、2-2-2.で蒸留したエタノールを注入した。それをホット

スターラー(CORNING 社製)で 30℃、1時間攪拌し、300 ml のビーカーに移し入れた。この溶液に、蒸留水を 150 ml 添加した後、アンモニア水(1+1)を 2～3 滴ほど滴下し、5時間攪拌した^{3), 4)}。この溶液を水和ジルコニアゾルとして用いた。

2-2-3 添加物の導入方法

2-2-3-1 ゴル-ゾル混合法

上記調製したシリカゾル(Siゾル)とジルコニアゾル(C-ゾル)を混合した。そのゾル調製方法を図4-1のフロチャートに示した。シリカゾル対ジルコニアゾルを 1.0:0.1～1.0:15 となるように秤量した後、室温中、マグネットスターラーで 10 分間攪拌し、透明な複合ゾルを得た。(この方法をゾル-ゾル混合法とした。)

2-2-3-2 シリカゾルへのジルコニアゾルの添加と水希釈

2-2-3-1の実験の際、シリカゾルはシリカ生成直後(一次変化前)とシリカ熟成途中(一次変化後)のものを使用した。

また、シリカ側から見ると水和ジルコニアゾルの添加はシリカ濃度の低下との解釈も可能のため、比較のために、水和ジルコニアゾルと同様にイオン交換水をシリカゾルに添加してゾルを得た。

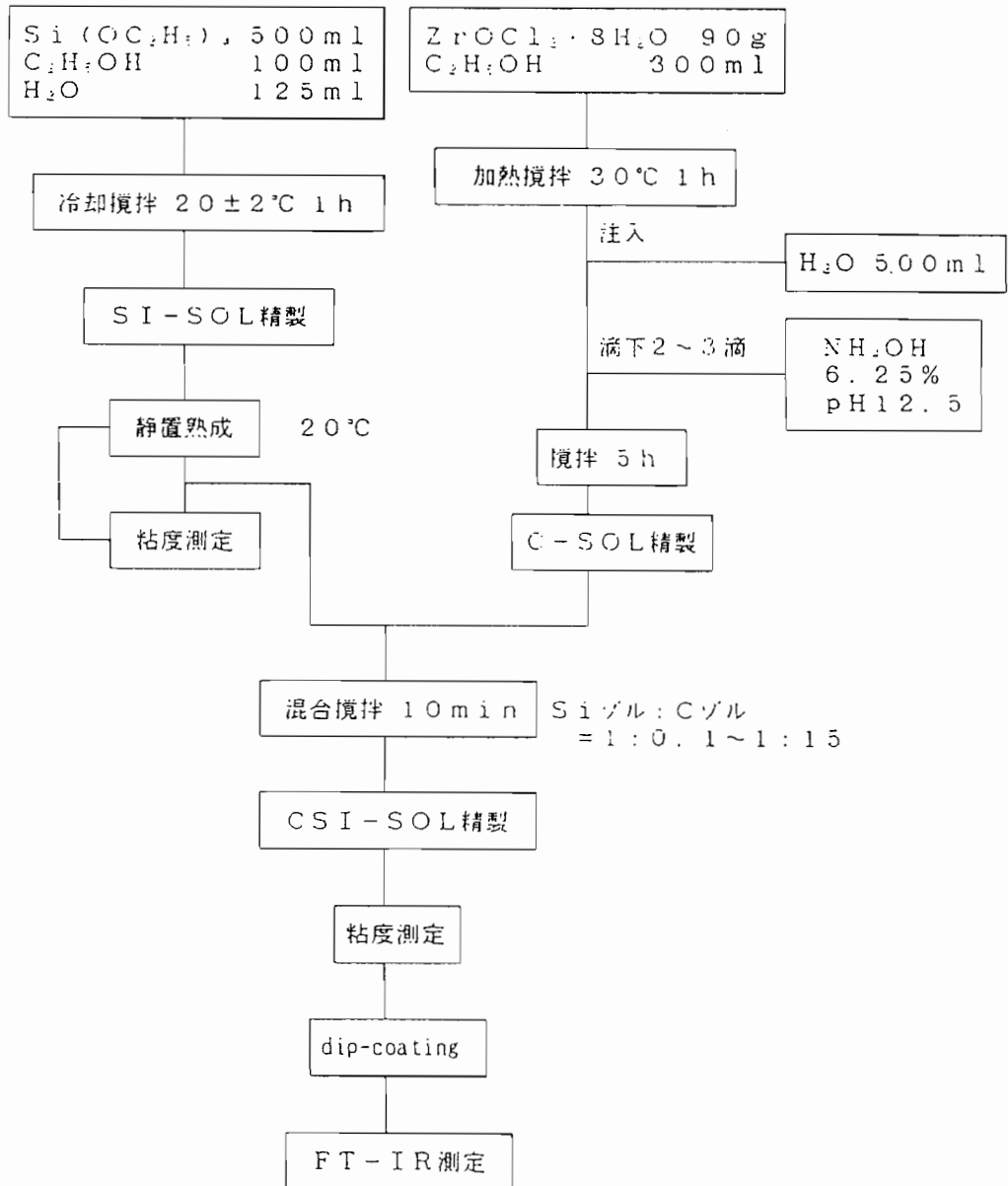


Fig. 4-1 Compound sol preparation from silica sol and zirconium sol.

2-2-3-2 Ⅲ族元素 (B、Al、Ga および In)

ホウ酸、塩化アルミニウム、塩化ガリウム、および塩化インジウムはエタノールには溶解しないので、水に溶解した。この為、この溶液が pH 2.0 になるように調製し、それをシリカ生成時の加水分解に使用する水とした。

2-3 被膜の調製および定着方法

第2章に示したごとく、恒温室 ($22 \pm 5^\circ\text{C}$ 、湿度 45 ~ 70 %) 内に、コロイド状シリカと前処理済みの基板を用意し、基板をゾル中に、0.05 ~ 100 mm/s の速度になるように、あらかじめスピードコントロールユニットの回転数を校正した値に設定し、基板をゾルの液面に対して垂直に 5 ~ 180 分間浸漬した。その後、基板面が液面に対して垂直になるように、基板を 0.05 ~ 100 mm/s の速度で引き上げた。

引き上げ後、基板を速やかに乾燥器 (MODEL2-2050、ISUZU 製作所製) でクリップにより乾燥器内に入れ、 170°C で 30 分間、空気中で被膜を定着、乾燥させた。

必要に応じてこの操作を繰り返した。

2-4 測定方法

第3章に示したごとく、粘度はB型粘度計 (TOKIMEC 製) を用いて測定したが、その際BLアダプターは、あらかじめ、エチレングリコールを蒸留水で、所定濃度に希釈して調製したJIS Z 8809 (粘度計校正用標準液) に基づく標準溶液を用いて、校正して用いた。

赤外線吸収スペクトルは、FT-IR (5 PM型、JASCO製) により、 $4300 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ の領域を1または 4 cm^{-1} の分解能で偏光反射法 (RAS法、入射角 8.5°) および粉体反射 (DR) 法により測定した。

ジルコニアを添加した被膜の構造を知るために、別報⁵⁾と同様に粉末法によりX線回折を測定した。測定条件はCuK α 、35 KV、17 mA および $2\theta = 20 \sim 70^\circ$ の回折角範囲を $1^\circ/\text{min}$ のスキャンニングスピードとした。

被膜の比表面積は迅速表面積測定装置 (SA-1000、柴田科学機器工業株製) を用い、 N_2 吸着による容量法で測定した。

3 結果および考察

3-1 ジルコニア添加

ジルコニアは耐化学性や耐熱性に優れている⁶⁾ことが知られており、これはシリカゲル表面とジルコニア表面との相互作用（化学反応）によるものであり、シリカゲルの耐アルカリ性⁷⁾を向上させることができる。また、基材の保護膜として被膜化⁸⁾し、機能性の向上（屈折率、反射率、表面電気伝導度などの改善）に用いることが可能である。

一般に、Zr 塩類やアルコキシドを原料として調製され、通常は沈殿状または透明なヒドロゾル状として生成する⁹⁾。このような構造形成を示す水和ジルコニアを一次の変化前後のシリカゾルに添加し、シリカの骨格形成に及ぼす影響を検討した。また、ジルコニアを添加することはシリカ濃度の低下につながるため、あわせて水をシリカゾルに添加したものと比較した。

3-1-1 ジルコニア添加ゾルの粘度、pHおよびゾル濃度の測定結果

調製したシリカゾル（一次の変化前後）、調製した水和ジルコニアゾルおよびこれらを所定の体積比で混合したゾルの粘度（ η ）、pHおよびゾル濃度を表4-1に示した。

一次変化前のシリカゾルの η はおおよそ 4.15 mPa・s であった。シリカゾル(Si)対水和ジルコニアゾル(Zr)の体積比を 1:4 として混合した直後の η はおおよそ 1.95 mPa・s となり、シリカゾルの η より低下した。Zr の割合が多くなると共に、その η は低くなった。これは水和ジルコニアゾル(Zr)の η が低い（ $\eta = 1.15 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ）為に、Si と Zr を混合したら Si の η よりも低下して、Zr の量が増えるとともに Zr 単独のゾルの η に近づいた。一次の変化後のシリカゾルに添加した場合も同様であった。更に、pH やゾル濃度にも同様の傾向があった。

シリカに対する Zr の混入効果は粘度、pH およびゾル濃度の挙動からは良くわからなかった。。このために、これらのゾルを基材に被膜化してFT-IRを測定して検討した。そのFT-IRスペクトルを図4-2に示した。

表4-1

Viscosity, pH and sol concentration prepared from silica sol and zirconia sol.

	一次変化前			一次変化後		
	粘度 (mPa・s)	pH	ゾル濃度 (%)	粘度 (mPa・s)	pH	ゾル濃度 (%)
シリカゾル (Si)	4. 15	1. 59	25. 23	11. 00	1. 80	30. 13
ジルコニアゾル (Zr)	1. 15	0. 53	6. 03	1. 95	0. 60	6. 00
(Si:Zr) 1 : 4	1. 95	0. 57	18. 51	3. 90	0. 68	16. 39
(Si:Zr) 1 : 8	1. 50	0. 52	14. 04	2. 40	0. 65	13. 13
(Si:Zr) 1 : 10	1. 45	0. 51	8. 36	2. 10	0. 64	10. 00
(Si:Zr) 1 : 15	1. 35	0. 50	7. 47	2. 05	0. 63	8. 70

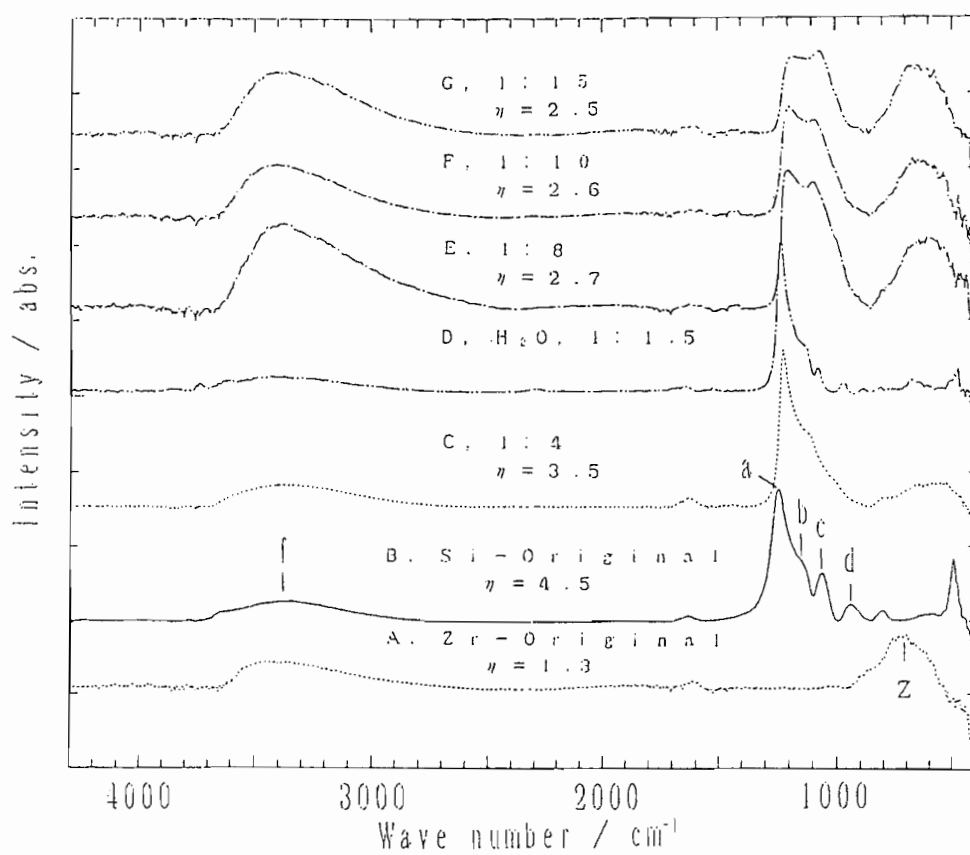


Fig. 4-2 FT-IR spectra of the films prepared from silica sols and zirconium sol.

3-1-2 ジルコニア添加シリカ被膜のFT-IR スペクトル

一次の変化前のシリカゾルより成膜したスペクトルBには、3章 3-1-4 と同様に a、b、c、d、e 及び f 帯がそれぞれ認められた。また、ジルコニアのスペクトルAには 700 cm^{-1} に極大 (z 帯) を示すブロードではあるが明瞭な吸収が認められた⁷⁾。これは Phillippi らの ZrO_2 粉体またはその成形体の透過または反射スペクトルの報告¹⁰⁾ と類似していた。この為、Zr-O-Zr の骨格振動に帰属する吸収と判定した。そこで、シリカゾル(Si)に水和ジルコニアゾル(Zr)を 1:4 の体積比で混合すると、被膜のスペクトルCのように z 帯が現れると同時にシリカの c 帯の強度が大きく減少し、さらに d 帯が殆ど消滅した。この水和ジルコニアゾルの添加はシリカゾル側から見るとシリカを希釈しているのかもしれない。そこで、塩酸で pH 2.0 に調製した水をシリカゾルに水和ジルコニウムと同量添加して成膜したスペクトルをDに示した。水の添加により c 帯の強度は減少し、水和ジルコニアゾル添加の場合と類似している¹¹⁾ が、d 帯は消滅していない。

更に、水和ジルコニアゾルの量を 1:8 から 1:15 の体積比まで増加させると、シリカの a 帯の半値幅は広がり強度は減少した。これは、 $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ の規則性が不均一となる事を示している。また、b 帯の強度が増加した。これは熟成度の充分進んだゾルからの被膜のスペクトルに類似していた。更に、e 帯の強度が減少することから $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ の変角振動の程度が緩慢になる事を示している。

aおよびb 帯の波数は、Zr が混合すると a 帯でおおよそ 50 cm^{-1} 、b 帯で 90 cm^{-1} 程度レッドシフトし、エネルギー的に安定した方向に進んでいる。

また、a、b、c および d 帯の強度を Zr の添加量と関係づけると、図 4-3 が得られた。シリカゾル(Si)に水和ジルコニアゾル(Zr)を 1:4 の体積比で混合すると、a 帯 (○印) 及び b 帯 (△印) は Zr の添加でシリカのゾル濃度が減少したにもかかわらず、同程度の強度を示した。その後 Zr の添加量が増加すると共に大きく減少した。c 帯 (□印) 及び d 帯 (▽印) は Si:Zr が 1:4 ですでに消滅した。

水を添加した場合、水の添加量を増加させるとともに a 帯 (●印) は一度急激に増加した後大きく減少した。また、b 帯 (▲印)、c 帯 (■印) および d 帯 (▼印) は水の添加量が増えるとともに大きく減少した。この添加後時間の経過とともに、一度低下した η は上昇し始めた。

これらのことより、一次の変化前のシリカゾルに水和ジルコニアゾルを添加した場合は、c 帯の強度が減少することから、シリカの熟成が抑制され、三次元ネットワークの形成を阻止し、かわりに一次粒子の成長を促すことがわかった。また、d 帯の消失より $\equiv\text{Si-OH}$ の H が Zr に置換され $\equiv\text{Si-O-Zr}$ の様なジルコンが形成されていることが明らかとなった。

次に、比較的熟成が進んだ一次の変化後のシリカに Zr を添加した場合の a、b、c および d 帯の強度を Zr の添加量と関係づけると図 4-4 のようになった。

c 帯 (□印) や d 帯 (▽印) は一次の変化前に添加した場合と同様に Si : Zr の体積比 1:4 で消失したが、a 帯 (○印) および b 帯 (△印) は一次の変化前とは異なり、Zr の添加量が増加するともに減少した。更に、水を添加した場合は一次の変化前に水を添加した場合と同様であった。

これらのことより、一次の変化後に水和ジルコニアゾルを添加した場合も、形成されたシリカゾルの集団を小さい集団に分けることが想像され、その形成を阻止しながら、一次粒子の成長を促すことがわかった。また、d 帯の消失より $\equiv\text{Si-OH}$ の H が Zr に置換され $\equiv\text{Si-O-Zr}$ の様なジルコンが形成されるのが明らかとなった。

一次变化前

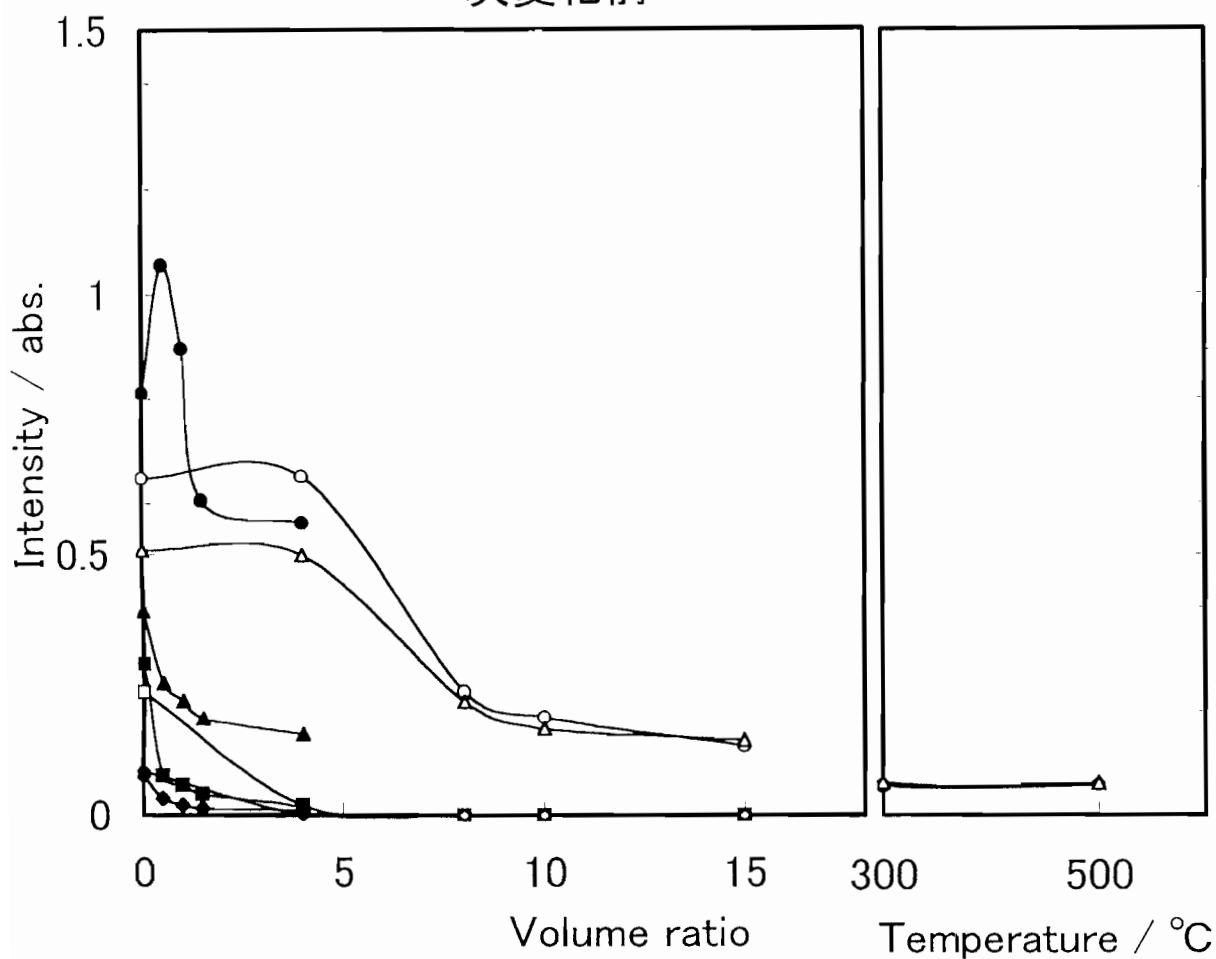


Fig. 4-3 Relation between volume ratio(Si:Zr) or heat temperature and intensity of FT-IR spectra before the first change.

○, a-band Si-Zr ; ●, a-band Si-H₂O ; △, b-band Si-Zr ; ▲, b-band Si-H₂O ; □, c-band Si-Zr ; ■, c-band Si-H₂O ; ◇, d-band Si-Zr ; ◆, d-band Si-H₂O.

3-1-3 ジルコニア添加シリカ被膜の熱処理

ジルコニアは加熱昇温すると粒子が成長⁷⁾し、スペクトルが明瞭になる。そこで、ジルコニア粒子成長に対するシリカの添加効果を確認するために、シリカゾル(Si)に水和ジルコニアゾル(Zr)を1:2の体積比で混合した被膜を170、300、500、および700℃で熱処理した。その被膜のFT-IRスペクトルを図4-5に示した。170℃で熱処理したスペクトルAは4.3-1-2で示したa、b、c、d、e、およびf帯がみられた。300℃で30 min 熱処理すると、スペクトルBとなり、a帯の強度を始めとするシリカの骨格に帰属する吸収帯が減少し、半値幅が広がった。また、3400 cm⁻¹付近(f帯)に頂点をもつ水和水の強度も減少した。さらに、熱処理温度を上げるとスペクトルC、Dのごとく、この傾向は強くなった。また、ジルコニアの骨格振動に帰属するz帯の強度が増し、700℃では半値幅が狭くなった。これは、複合系であるにもかかわらず、ジルコニアの粒径の増大¹²⁾が示唆された。

そこで、700℃で熱処理したZr添加別の被膜のX線回折を測定し、その測定結果を図4-6に示した。ジルコニア単独の被膜Aの回折パターンは粉末ジルコニアを用いた場合の報告^{10)、13)}と類似しており正方晶系の様相を呈していた。ジルコニアを添加したシリカ被膜B、C、およびDにも正方晶の回折パターンを示し、シリカが混入しても、正方晶であることに変わりがないことが判明した。

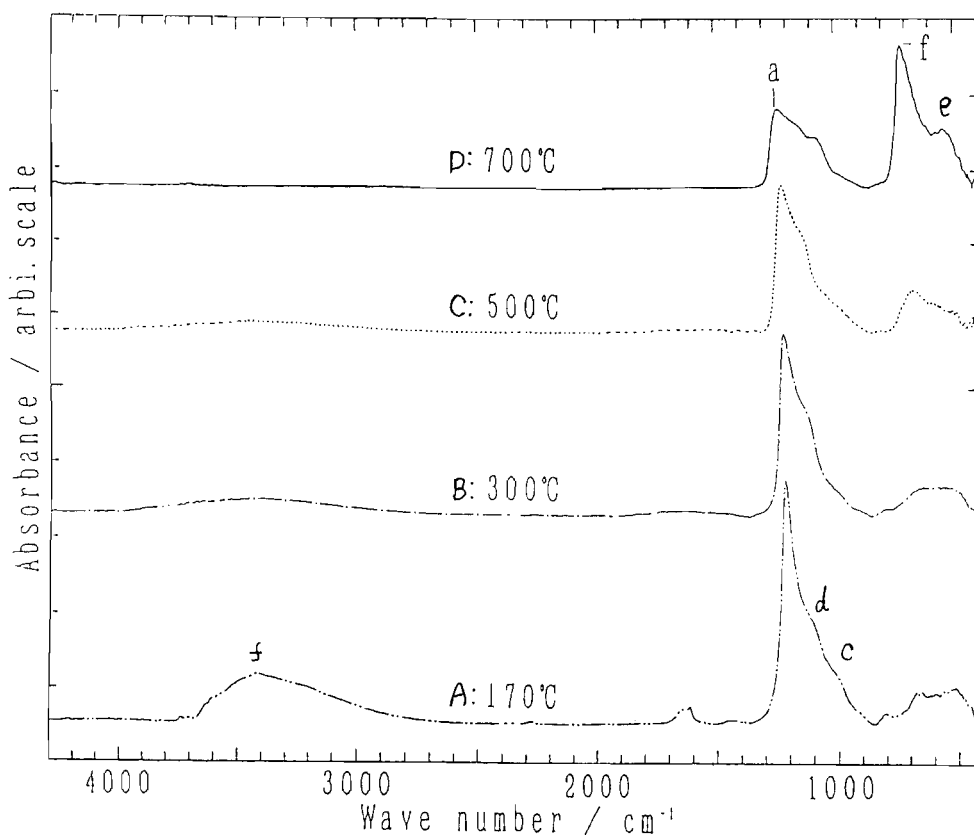


Fig. 4-5 FT-IR spectra of the Si-Zr films prepared at heat treatment.

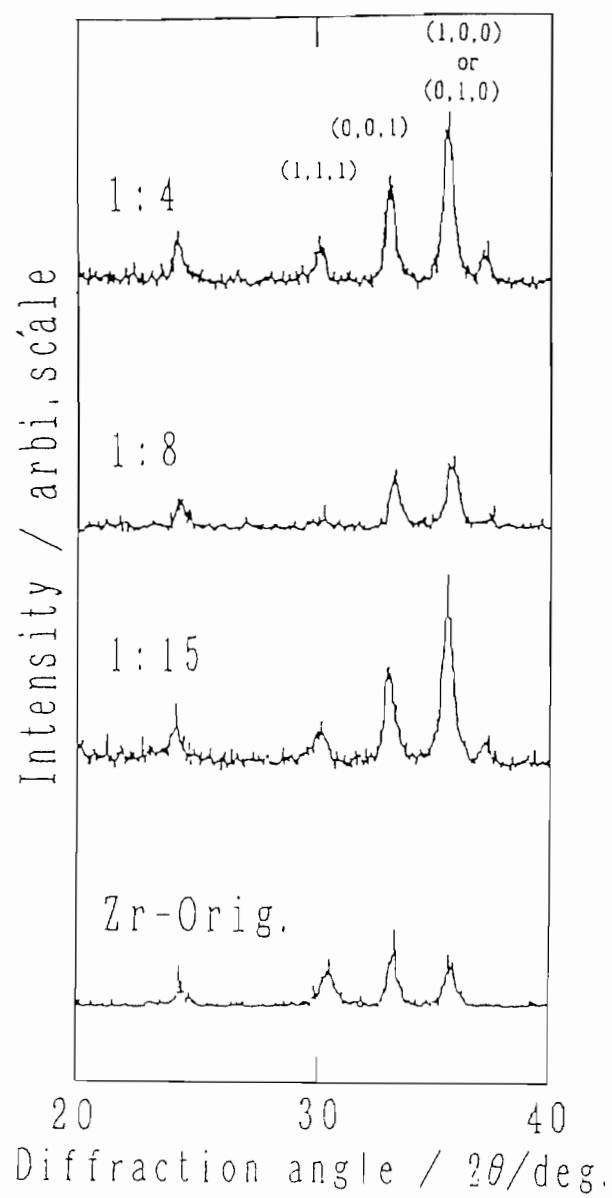


Fig. 4-6 X-ray diffraction pattern the prepared at 700°C.

ここで、ブラッグの法則($2d\sin\theta = n\lambda$) (式4-1) から面間隔 d を求め、格子定数を a 、 b および c 、ミラー面指数を h 、 k 、および l とすると、正方晶の場合、

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \tag{式4-2}$$

である¹⁴⁾ から、この(4-1)式と(4-2)式よりミラー面指数を求めると、30.8° の回折は(111)面、33° の回折は(001)面、36° の回折は(100)面または(010)面からの反射である。被膜AとB及びDを比較すると、Aに対し、B、およびDの36° の回折線は強くなり、30.8° の回折線は弱い。これらのことより、シリカの混入がジルコニア正方晶粒子の成長に影響を与えていることを示唆している。そこで、図4-6の回折線より、結晶粒子の直径 D を求め、下記の表4-2に示した。

Table 4-2

	(Å)
ジルコニア	22.110
Si:Zr=1:15	25.495
Si:Zr=1:4	25.610

ここで、結晶子の大きさ D (Å)は次式³⁾ より求めた。

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \tag{式4-2}$$

(λ はX線の波長、 θ はブラッグ角、 β は半値幅の広がり)

ZrO₂ の結晶粒子の場合、加水分解のpH が 7 ～ 10 でしかも高温で熟成（およそ100℃）されると生成され、その粒子の大きさは熟成温度に依存する^{15, 16)}。酸性下で調製され高温で熟成された粒子が増大するのは、加水分解により求核的反応が進行するが、生じた種が加熱乾燥による対流効果と衝突確率の増加により重縮合するためと考えられている。更に松井¹³⁾ らの報告によると塩化ジルコニウム(IV)を原料として調製した水和ジルコニアは、加熱処理されると粒子径が大きくなると述べている。すなわちシリカを添加することで、ジルコニアの加熱処理が促進されたと見ることができる。

以上のことより、シリカが混入するとジルコニア結晶粒子が大きくなっており、それはシリカの添加量に依存することが明らかとなった。

これを利用して、第6章の 3-1 に述べるようにシリカ単独膜よりも耐アルカリ性が向上した被膜ができるのである。

3-2 III族元素の添加

ホウ素は、III族の中でも d-軌道が結合に関与することなく sp^2 がその対象となるので酸素との関係において4配位となりづらい。それゆえ、ケイ素との関係では $\equiv Si-O-B$ の形態はとりづらい。しかし、よく知られているリン酸とシリカとの反応 ($\equiv Si-O-P$ の形成)のごとく、ホウ酸の場合にもその結合 ($\equiv Si-O-B$) がホウケイ酸ガラスに見られ、しかもシリカにホウ素が混入しているとシンタリング温度^{17, 18)}を下げ、失透を抑制する。 $\equiv Si-O-P$ が容易に加水分解するのと同様に、 $\equiv Si-O-B$ もまた加水分解性が強い^{2), 21)}。この $\equiv Si-O-B$ は、常温での形成の可能性は少ない。一方、ホウ素もまた $B(OH)_4$ からのポリボレートへの縮合重合が報告されている²¹⁾。

Al はシリカと構造的に類似しており、添加することで $\equiv Si-O-Al$ となりやすく、ゼオライトを始め、よく研究されている。

Ga や In は良くわかっていない面が多すぎる。このようなIII族元素 (B, Al, Ga, In) がシリカに混入した場合のシリカの構造形成に与えるIII族元素の存在効果には興味があり検討の必要がある。

3-2-1 III族元素を添加したシリカゾルの粘度の測定結果

III族元素の添加量をすべて 0.02mol として蒸留水に添加し、TEOS対エタノール対蒸留水の体積比を5:1:1.25 として調製加水分解したそれぞれのシリカゾルの熟成時間と粘度 (η) との関係を図4-7に示した。図中には、比較のためにホウ素を含有しないゾル (O-ゾル) の η の経時変化を○印で示した。O-ゾルの η は、およそ 700 時間までおだやかに増加するが、900 時間を越えると急激に増加し、やがてゾルはゲル化した。一方、ホウ酸を添加し (B-ゾル、△印) では、ゾル生成直後の η は、4.7 mPa・s であるが、熟成時間の経過とともに η はおよそ 500 時間まで穏やかに増加し、およそ 12 mPa・s になると、緩慢となり、その後、 η は、再び急激な増加を見せ、やがてゾルはゲル化した。この B-ゾル (△印) の η の経時変化は、O-ゾル (○印) のそれと相似的であるが、ゲル化時間が、およそ300時間速くなっている。また、ホウ酸のかわりに Al (Al-ゾル、□印) や Ga (Ga-ゾル、◇印) を添加すると、ゲル化時間は、さらに速くなっている。逆に In (In-ゾル、*印) を添加すると、O-ゾルとゲル化時間に大きな違いは見られない。これらのことから、B、Al および Ga が存在すると、ゾルの熟成過程におけるシリカの骨格形成が影響を受けているが In では影響を受けていないことが判った。

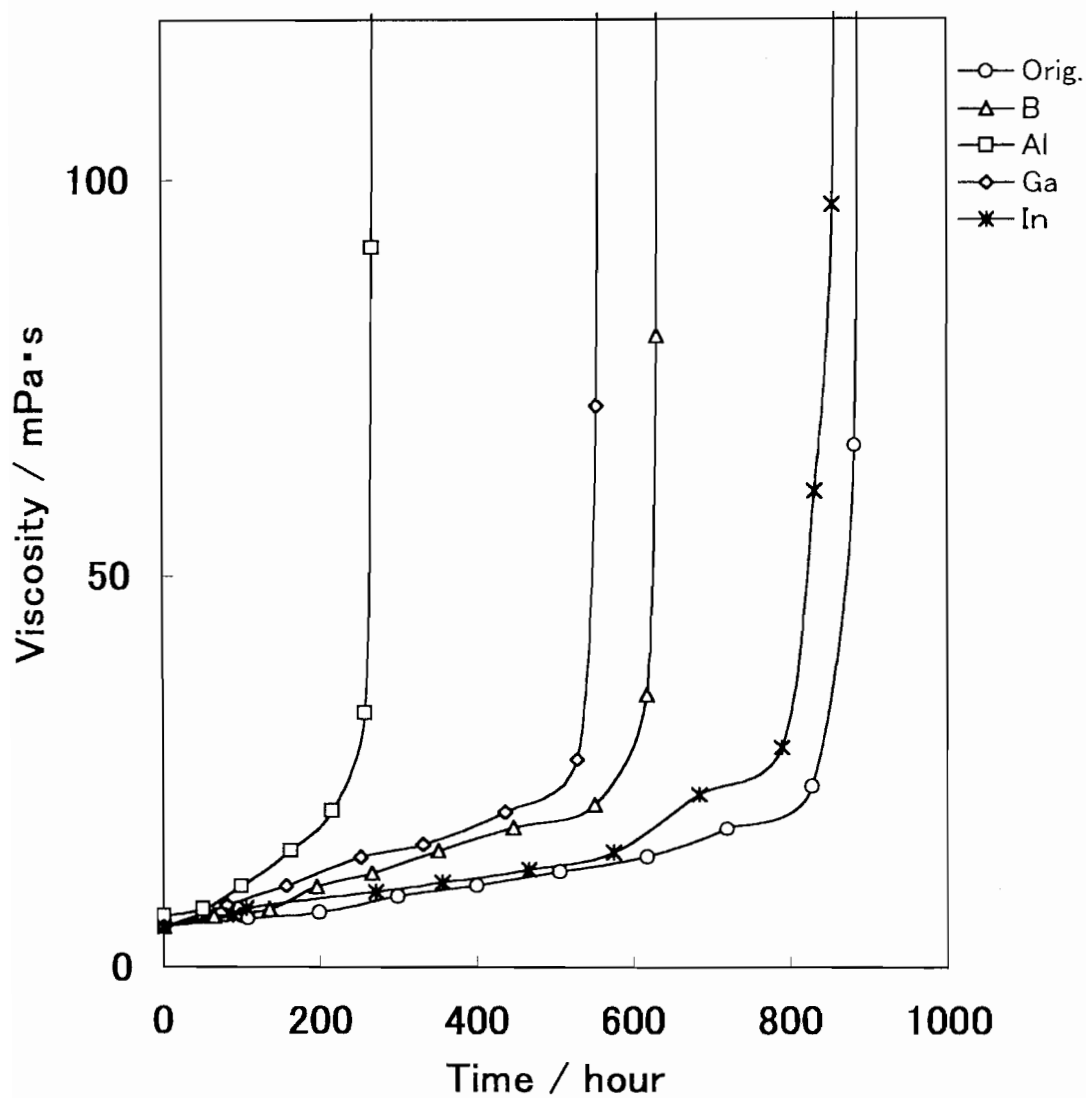


Fig. 4-7 Relation between aging time of silica sols with containing group-III elements and their viscosities.

3-2-2 III族元素を添加したシリカ被膜のFT-IR

ホウ酸を添加したゾルから調製した被膜のFT-IRスペクトルを図4-8に示した。

ホウ酸を添加しないシリカゾルから調製した被膜のスペクトル (A) には3. 3-4と同様に表面OH (図中 f) や吸着水 (g 、 h) の存在を示す吸収帯や a 、 b 、 c 、 d 、および e で示したシリカの骨格構造に帰属する吸収帯が見られた²⁾。これに対して、ホウ酸を 0.9 mol% 添加すると、Bのスペクトルとなり、Aに見られた吸収帯がそれぞれみえるが、これらの他に、1400 cm^{-1} に新たな吸収 (以後 i 帯と呼ぶ) が出現した。更に、B以外のIII族元素を添加したゾルから調製した被膜のFT-IRスペクトルを図4-9に示した。

Al、Ga、および In を添加したスペクトルには、Bの場合とは異なり、新たな吸収は見られない。しかし、Al の添加により c 帯の強度が増大した。また、Ga や In の添加により a 帯の強度が増大したが、それ以外の吸収帯では影響は見られなかった。

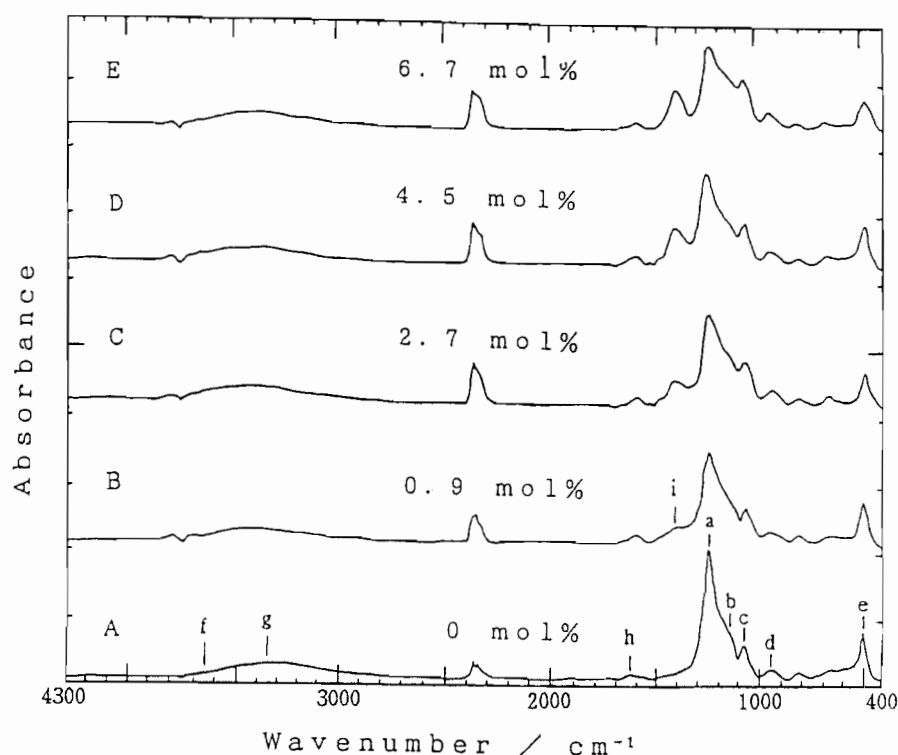


Fig. 4-8 FT-IR spectra of silica films containing boron.

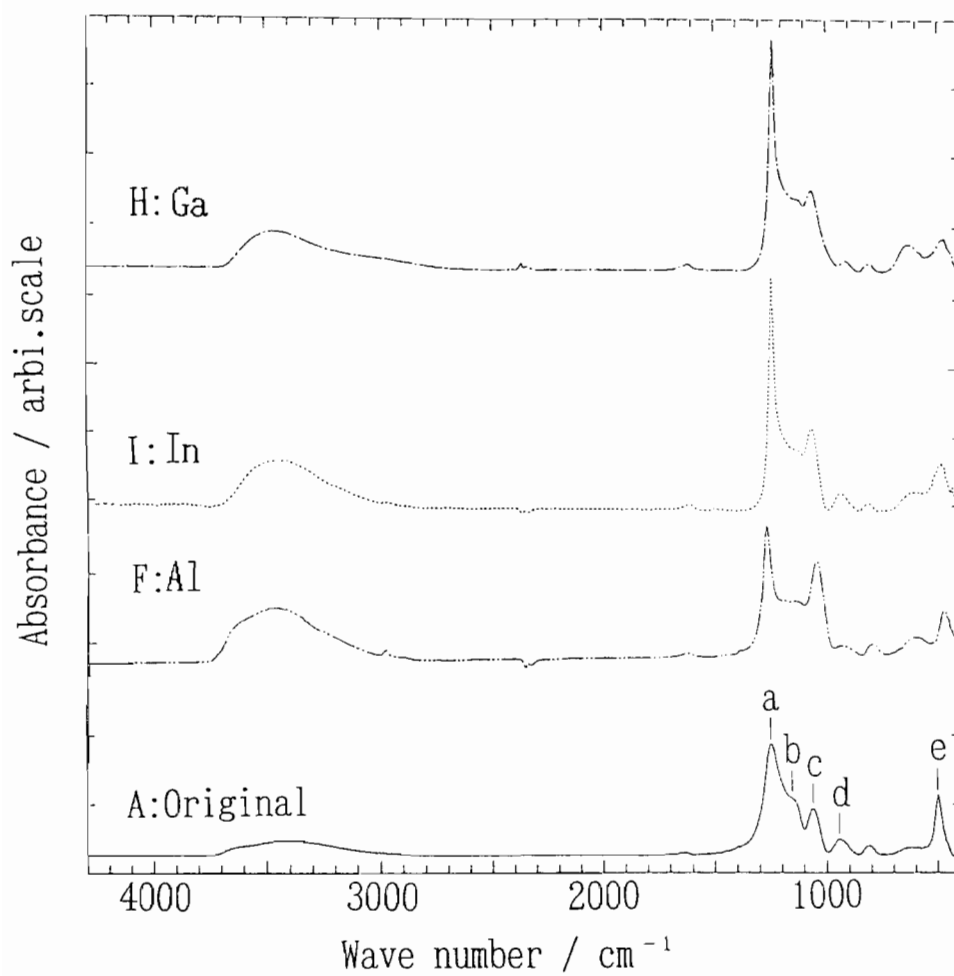


Fig. 4-9 FT-IR spectra of silica films containing Al, Ga and In.

3-3 ホウ酸添加

3-3-1 ホウ酸の添加効果

図4-8のごとく、ホウ酸の濃度を増加するとi帯の強度は濃度に依存して強くなっている(BおよびCのスペクトル)。そこで、i帯の面積強度をホウ酸の添加量(ホウ酸水溶液濃度)に対してプロットしてみると図4-10となった。

このバンド強度は、ホウ酸の濃度に比例していた。それ故、i帯は、混入したホウ素に関連し、B-O振動に帰属すると推定した。そこで、これを確認するために、酸化ホウ素(B_2O_3)の吸収スペクトルをDR法で測定すると、 B_2O_3 は 1400cm^{-1} に強い吸収を示し²⁰⁾、この波数は、ホウ酸を添加したシリカ膜にみられたi帯(図4-8、BおよびC)のそれと一致していた。また、この吸収はリチウムボレートにもみられており、トリゴナルB-O (B-O-B)の非対称伸縮振動に帰属されている²²⁾。これらのことから、i帯は、シリカの三次元構造中にとり込まれた酸化ホウ素に起因し、B-O-Bの逆対称伸縮振動に帰属すると断定した。また、被膜におけるB-O吸収の波数が B_2O_3 粉体のそれと一致していることから、被膜中のホウ素は、 B_2O_3 のクラスターを形成している可能性がある。

このようにホウ酸の混入によるホウ素に関わる吸収帯が明らかとなったので、この吸収帯の存在が他の吸収帯(a～h)に与える影響をシリカの基質構造形成に関連して検討する事とした。

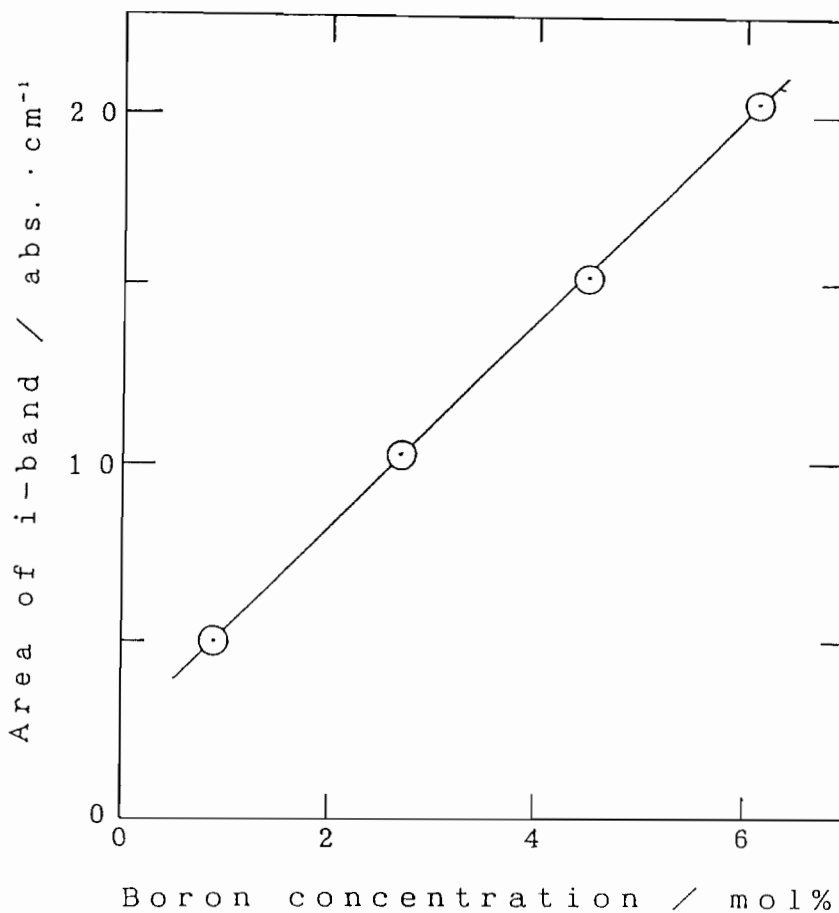


Fig. 4-10 Relation between area of I-band (in Fig. 4-8).

3-3-2 シリカのポリメリゼーションに与える混入ホウ素の影響

6. 7 mol% のホウ酸を添加したゾル (B-ゾル) から粘度別に調製した被膜のFT-IRスペクトルを図4-11に示した。図中には比較のために、ホウ酸を添加しないでしかもゾルの生成後間もないゾル (O-ゾル) から調製した被膜試料のそれをスペクトルA' に示した。

O-ゾルから得た被膜のスペクトル(A')には図4-8のスペクトルAと同様に a、b、c、d、e、f、g、および h で示した吸収帯がそれぞれ見られた。これに対して、B-ゾルの粘度が 4.5 mPa・s の時のスペクトルはB' となり、図4-8のBからEのスペクトルと同様であった。それらの内、骨格構造に関わる吸収帯の頂点波数を表4-3に示した。

なお、表中の () には、O-ゾルの粘度別に調製した被膜の吸収極大波数を示した。粘度が高くなり 17 mPa・s となると、a 帯の強度は減少し A' (O-膜) でみられた 1239cm^{-1} の吸収極大は 1264cm^{-1} (B-膜) と 25cm^{-1} のブルーシフトを示すが、このシフトは O-膜の同一粘度での 38cm^{-1} のシフトに比べると小さく、ホウ素混入は粘度増加に伴う a 帯のブルーシフトを抑制している。

一方、シリカの骨格形成に係る c 帯は、粘度が増加すると、その強度が増加し、A' (O-膜) での 1063cm^{-1} は 1049cm^{-1} へとレッドシフトするが、このシフト量はホウ酸を含有した場合のそれと同じであり、ホウ酸混入の c 帯に与える影響はほとんどみられない。それ故、混入したホウ素は $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{B}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ のときシロキサン鎖中に取り込まれることなく、シロキサン骨格網の中で B_2O_3 クラスターを形成していると考えられる²³⁾ が、c 帯のみの振る舞いで B の存在を推定することには問題がある。そこで、d 帯 ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$ の $\text{Si}-\text{O}$ に帰属) に着目すると、ホウ酸を含まないときは粘度増加 (4.5 から 17 mPa・s) により 8cm^{-1} のブルーシフトであるが、ホウ酸を含有すると 21cm^{-1} ブルーシフトしている。それ故、ホウ酸混入による d 帯に与える影響は比較的大きく、ポリメリゼーション過程にある低分子量シリカ骨格の側鎖近傍又は、シリカ粒子の表面近傍でのホウ素の局在が示唆される。もし、表面近傍にホウ素が存在すると表面 OH の振動を引き起こし、f 帯と g 帯の振動が見られるはずであるが、膜のFT-IR測定が空気中で行われているので、吸着水の存在でこの効果が見られない。しかしながら、B-O にかかわる i 帯の波数と強度が、粘度に全く依存していないことから、混入ホウ素は、シリカの三次元骨格形成に大きく関与することなく独立し、シリカ粒子の表面近傍で B_2O_3 クラスターとして存在することが明らかとなった。

尚、この被膜から、 B_2O_3 クラスターを除去することで多孔性の被膜を作り出すことが、可能となったが、それについては、第6章 3-2-2 にて詳しく述べる。

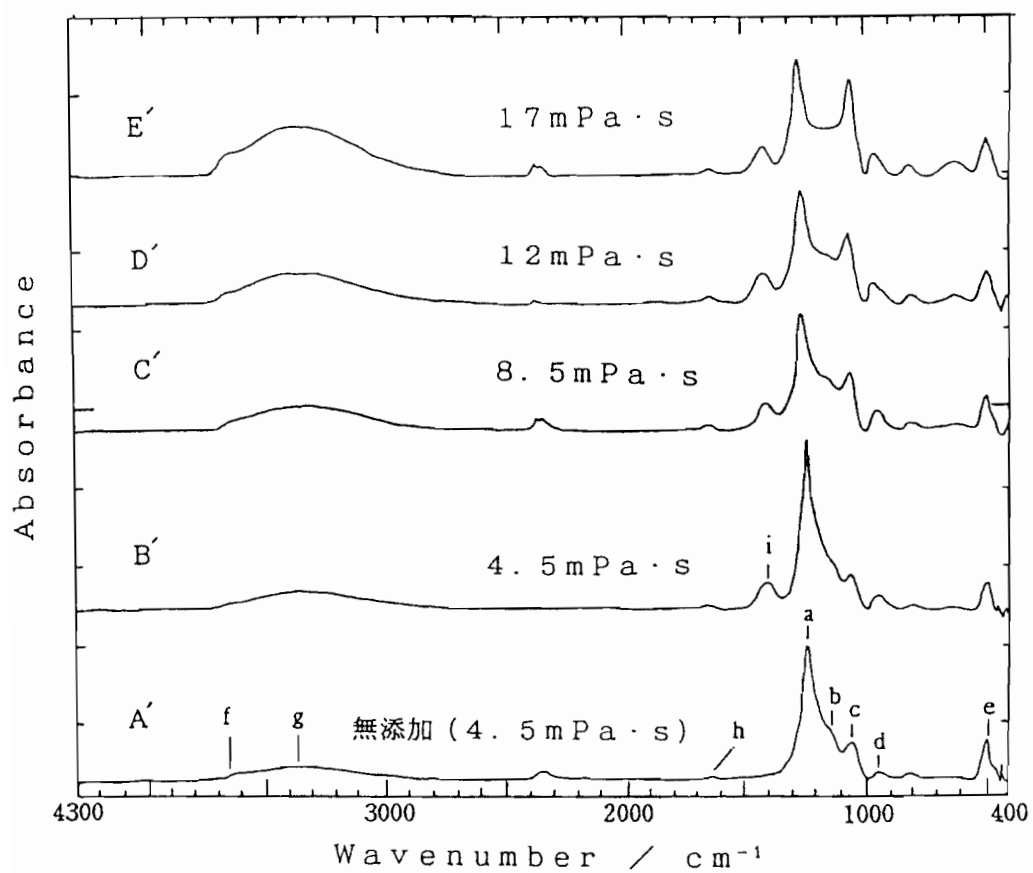


Fig. 4-11 Infrared absorption spectra of the Silica films prepared from sols containing 6.7 mol% of boron at various viscosities.

Table 4-3 Wavenumber of absorption bands for silica films prepared from sols containing 6.7 mol% of boron at various viscosities.

Band	Viscosity [mPa·s]							
	4.5		8.5		12		17	
a	1235	(1239)	1248	(1256)	1258	(1273)	1264	(1277)
c	1063	(1063)	1059	(1059)	1053	(1053)	1049	(1049)
d	953	(937)	949	(945)	953	(945)	958	(945)
i	1397		1399		1399		1399	

() : boron free

3-4 Al 添加

3-4-1 Al の添加効果

Al の添加量を変化させたゾルから調製した被膜のFT-IRスペクトルを図4-12に、それらシリカ骨格領域の吸収帯の頂点波数を表4-4に、おのおの示した。

Al の添加量が 0.05 mol の時のスペクトルDは0-ゾルから得た被膜のスペクトルAと変わりがなかった。Al の添加量を増加しても、E～Gのスペクトルになり、ホウ酸の時のような新たな吸収帯を見出すことはできない。しかし、シリカ骨格領域の吸収帯強度は大きな変化が見られた。特にc帯の強度は著しく増大し、半値幅が広がった。c帯が粒子間の架橋結合の $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ に帰属していることから、これは Al がシリカの3次元ネットワークの形成へ関与している²⁴⁾ と推定できる。またe帯では強度の減少と共に吸収帯の複数化が見られる。e帯がシリカ粒子の $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ の2重縮重振動に帰属していることから、Al のシロキサン結合鎖への介在が考えられる。一方、Gのスペクトルに見られる 4100cm^{-1} と 2200cm^{-1} 付近のブロードな吸収帯は被膜の膜厚による干渉波であり、この干渉波から求めた被膜の膜厚は $2.49\mu\text{m}$ であった。これは第三章で述べたシリカ単独膜の膜厚 ($1.5 \pm 0.2\mu\text{m}$) より比較的厚膜であるにもかかわらず、膜の定着性が良好で、1回のコーティングで厚膜が得られる²⁵⁾ ことが判った。また、成膜試料を曲げるまたは、セロハンテープを用いた引き剥がし操作によっても、膜がはがれることなく安定だった。

詳しく検討するために、Al 添加の場合の添加量と頂点波数との関係を図4-13(a)に、添加量と強度との関係を図4-13(b)に示した。

○印と□印で示したa帯とd帯の波数は、Al の添加量が増加すると共に高波数側にシフトし、強度は増大している。△印のc帯の波数は低波数側にシフトし、強度は増大している。これらの傾向は0-ゾルの熟成におけるa帯、c帯、およびd帯の振る舞いと類似しているが、より顕著な傾向を示している。このことは Al の混入がシリカの熟成を促進していると推定した。

伊藤²⁶⁾ らは Al をシリカに添加すると水溶液中の珪酸の溶解量が低下し、シリカの粒子成長とポリメリゼーションは抑制されると述べている。しかし、伊藤らの実験の場合、シリカを生成後の水洗過程で Al を添加しているため、シリカが形成されてからは、Al はシリカ表面での反応（シラノール基が関与）があったとしても、Al がシリカ骨格内の Si-O 結合を切断していない。更に、本論文での実験系の場合、比較的モノマーに近いシリカ²⁷⁾ が存在し、そのモノマーの表面での反応性が高いと思われる。

◇印のe帯の波数は低波数側にシフトし、強度は減少している。Al の低下量が 0.15 mol 以上になると、a帯、c帯、およびe帯の添加量が 0.15 mol 以下の領域での比例的関係が失われているが、これは Al がシリカ骨格中で単に混入しているだけでなく $\equiv\text{Si-O-Al}\equiv$ という形をつくりシリカ-アルミナを形成している可能性が示唆できる。

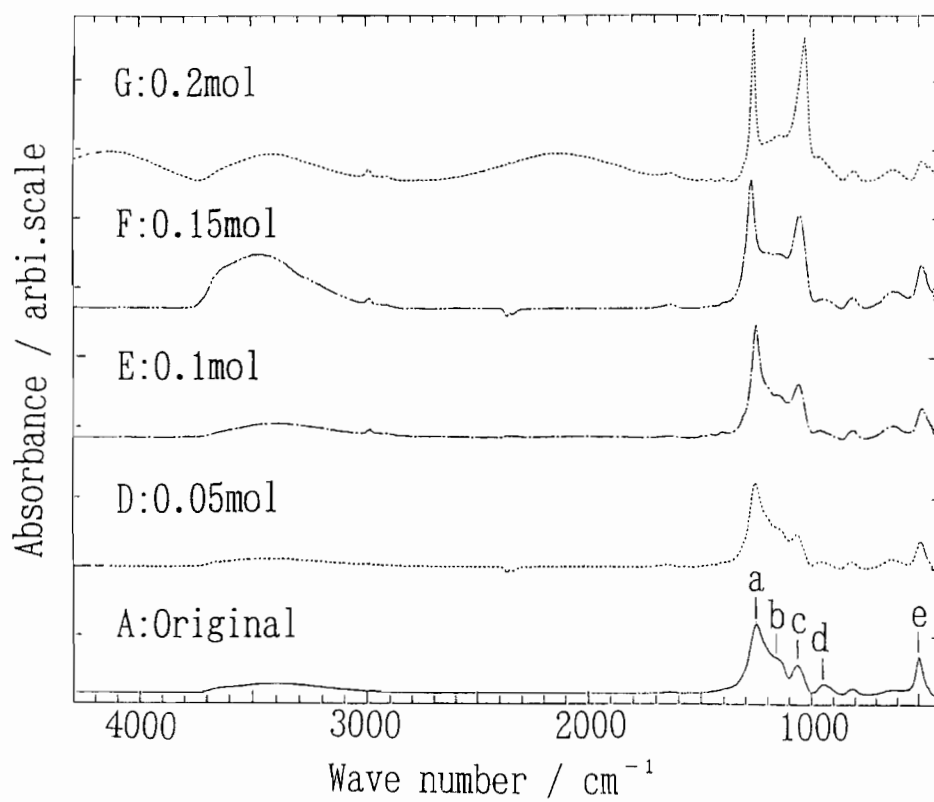


Fig. 4-12 FT-IR spectra of silica films prepared from sols with various aluminum concentration.

Table 4-4 Aluminum concentration and wavenumber of absorption bands for silica films.

Sample (Si:Al)	Absorption bands / cm^{-1}			
	a	c	d	e
Original	1239.0	1059.3	941.9	493.0
1:0.05	1244.2	1051.3	942.3	486.1
1:0.10	1253.2	1048.7	950.4	481.6
1:0.15	1264.1	1044.9	956.8	478.4
1:0.20	1263.5	1012.7	(960.6)	472.6

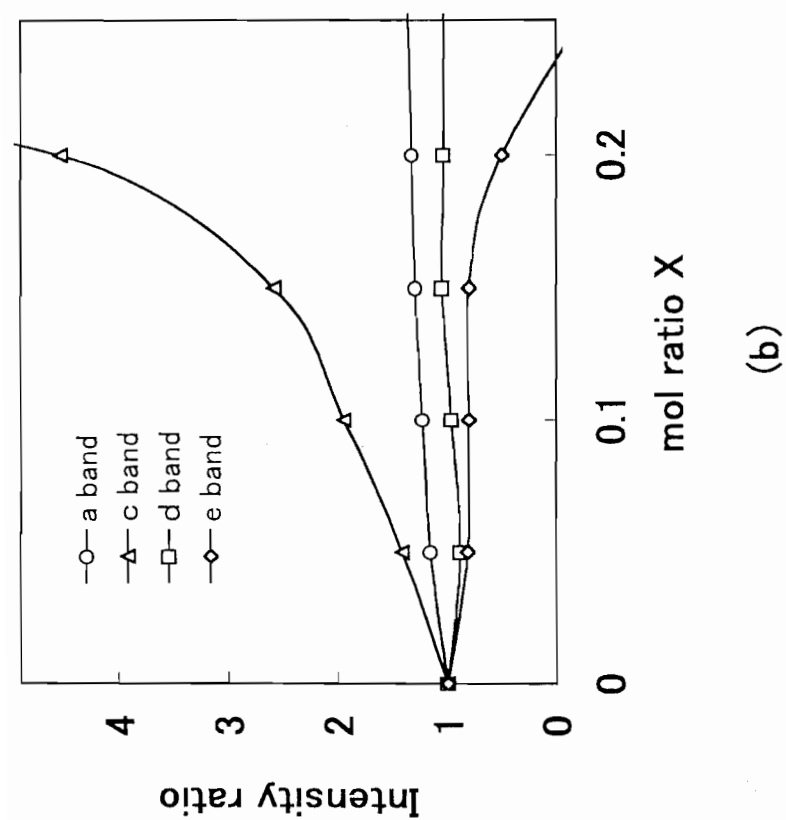
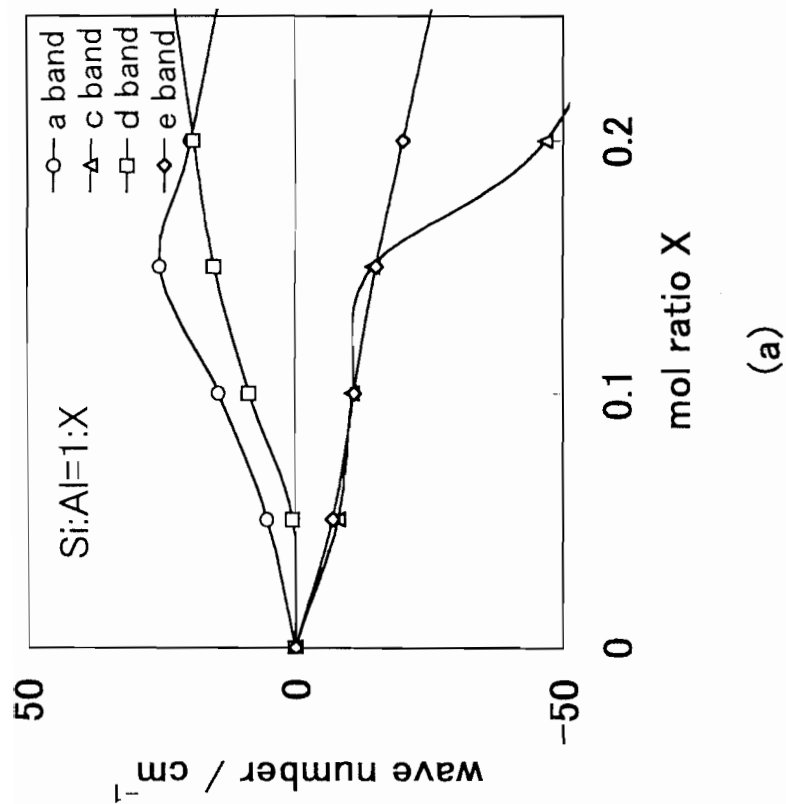


Fig. 4-13 Relation between Al concentrationration vis peak wavenumber and intensity of absorption bands.

3-4-2 シリカアルミナとの比較

シリカアルミナ生成の可能性を確認するために、拡散反射法 (DR 法) で FT-IR 測定を実施した。Al の添加量を 0.2 mol として生成したゾルから得た粉体と、市販のシリカアルミナの DR 法による FT-IR スペクトルを図 4-14 に示した。又、それらの FT-IR スペクトルでの主な吸収帯の頂点の波数 (WN) 及び強度を示した 1080 cm^{-1} の吸収帯の頂点強度に対する相対強度比 (I) を表 4-5 に示した。

図 4-14 の A のスペクトルは市販のシリカアルミナのもの (水澤化学社 ネオビード) で、 3400 cm^{-1} 及び 1750 cm^{-1} に表面 OH や吸着水によるものと帰属した吸収帯や、シリカの骨格領域にも数本の吸収帯が見られる。このシリカ骨格領域の吸収帯は RAS 法により得られるシリカ被膜の FT-IR スペクトルでの b 帯、c 帯、および e 帯に相当するものである。B のスペクトルは Al を添加して得られたゾルをそのまま乾燥したもので、A のスペクトルと比較してシリカの骨格領域で相対的な強度に差があるが、ほぼ同様な吸収パターンを示している。表 4-5 の頂点波数及び相対強度比から A と B のスペクトルはシリカの骨格領域の吸収帯では同様な吸収パターンを示している。そこで各々の粉体での N_2 吸着を測定してみると、市販品のシリカアルミナ (A) では $359\text{ m}^2/\text{g}$ 、試作した Al 添加品 (B) では $380\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積が得られた。これらより、Al の添加量によってシリカアルミナが生成できたと断定した。

この被膜はシリカ Original と比較しての厚膜の良好な成膜性と共に、多様な応用が考えられ非常に興味深い。特に、このシリカアルミナ被膜の表面酸点を検討した結果については第 6 章 3.3 に述べる。

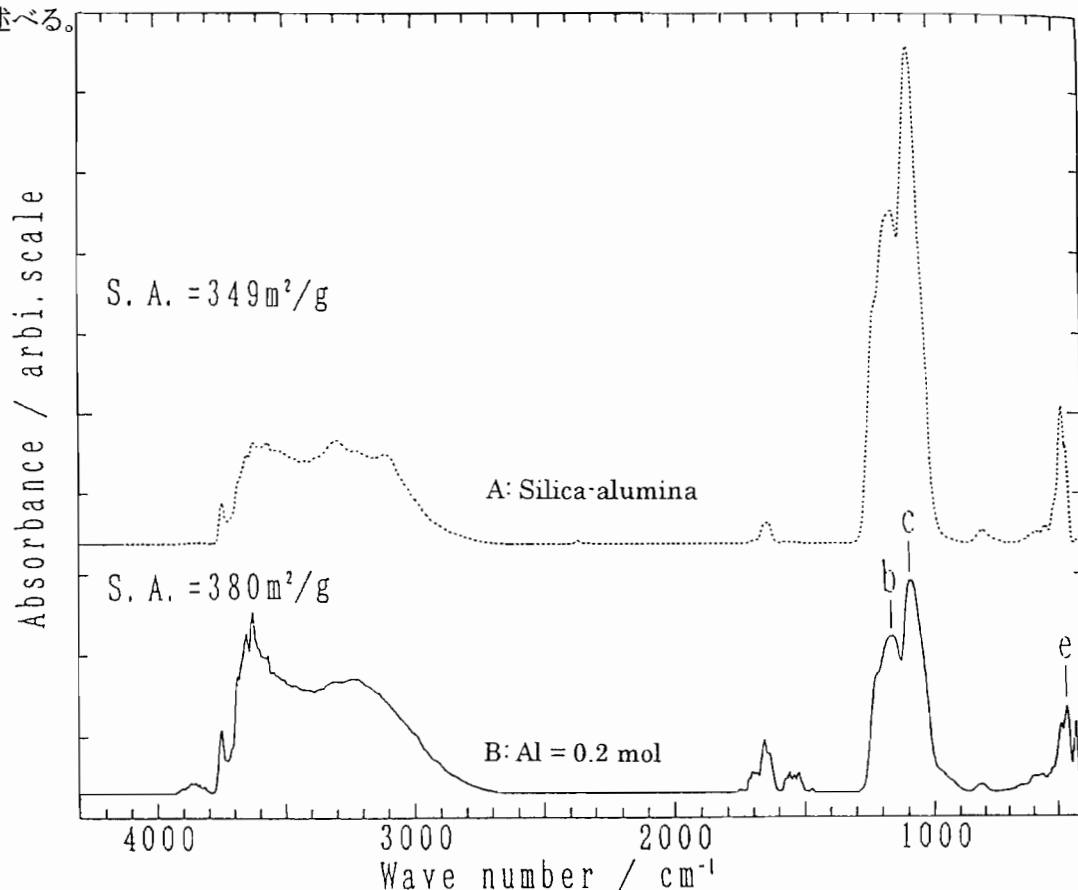


Fig. 4-14 FT-IR spectra of silica-alumina powder and silica gel powder with containing aluminum.

3-5 Ga 添加

GaとInを添加したそれぞれのゾルから調製した被膜のFT-IRスペクトルを図4-15に、それらの吸収帯の頂点波数について、Ga添加を表4-6に、In添加を表4-7にそれぞれ示した。

Ga添加の場合の添加量と頂点波数の関係を図4-16(a)に、添加量と強度の関係を図4-16(b)に示した。

Gaを添加した場合、e帯の強度が減少している。この吸収帯はシリカ骨格の二重伸縮（ネットワーク）振動に帰属するので、この強度の減少はネットワーク振動の原因濃度の減少を意味し、オリジナルでのそれより、減少している。すなわち、ゾル中に形成されたオリジナルでの小構造は、Gaの添加によりその小構造がさらに微細化されていることを示していると考えられる。言い換えれば、オリジナルの小構造の重合体はGaの存在により重合度が減少し、低分子量化したと考えられる。このことが、a帯の強度増加へも反映し、a帯はオリジナルのそれに比べて鋭くなり、しかも強度が増加したと考えられる。

InについてもGaのそれと同じ現象がみられる。

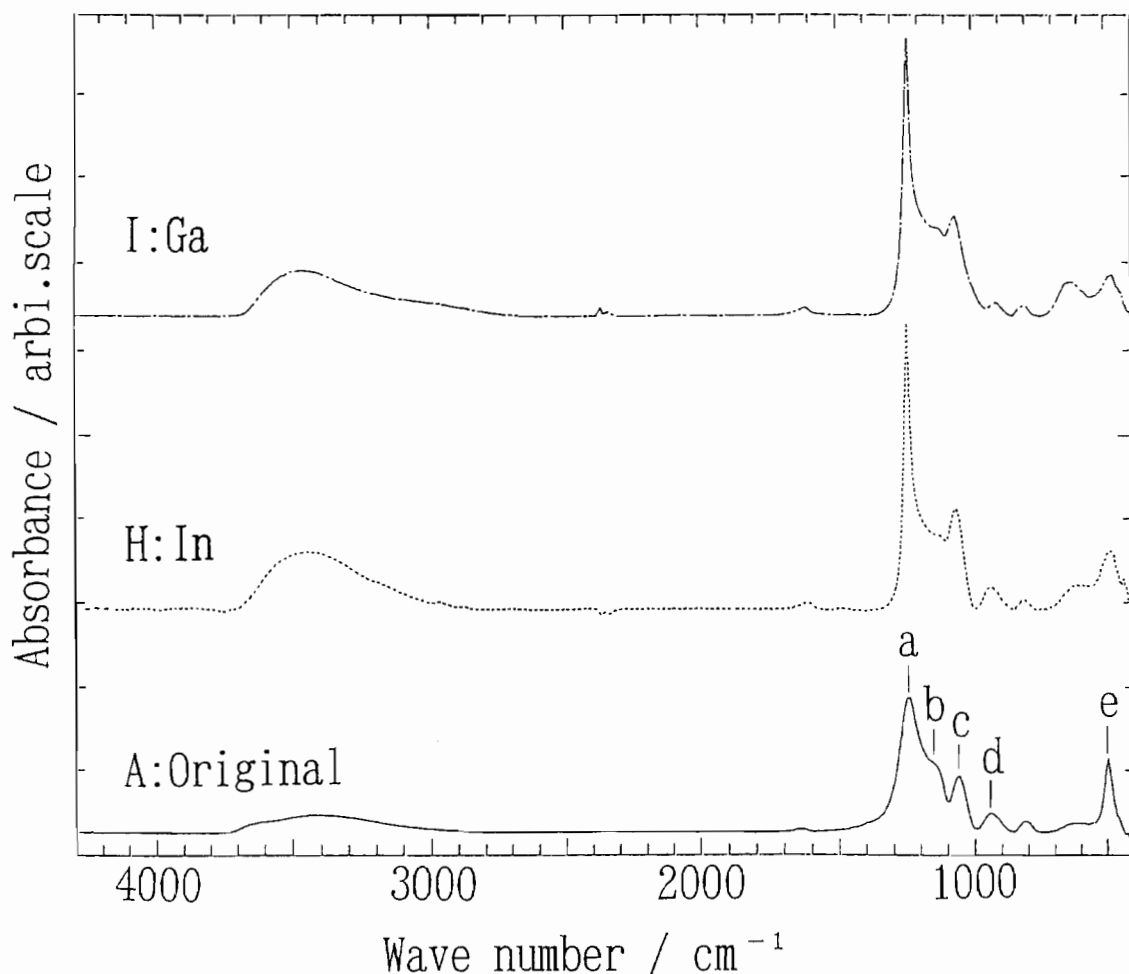


Fig. 4-15 FT-IR spectra of silica films containing Ga and In.

Table 4-6 Ga concentration and wavenumber of absorption bands for silica films.

Sample (Si:Ga)	Absorption bands / cm^{-1}			
	a	c	d	e
Original	1239.0	1059.3	941.9	493.0
1:0.25	1238.4	1050.4	932.7	486.4
1:0.33	1238.4	1055.2	927.2	484.2
1:0.5	1238.4	1057.1	918.2	478.4
1:1.0	1238.4	1060.0	912.4	468.7

図4-15の○印のa帯は、波数シフトは見られないが、頂点強度が大きくなり、シリカ粒子が大きくなっていることが示唆できる。a帯の強度の増大は生成ゾル観察時の白濁現象からもシリカ粒子の数の増加によるものと断定した。△印のc帯は、強度が増大し、粘度も上昇した。□印のd帯と▽印のe帯の波数と強度は、低波数側にシフトすると共に、強度は減少している。特にd帯が $\equiv\text{Si-OH}$ の Si-O 伸縮振動に帰属しているので、 $\equiv\text{Si-OH}$ のHがGaに置換され $\equiv\text{Si-OGa}$ を形成していると考えられる。また、Gaの添加量0.5 mol付近でa帯の強度増加の変曲点が見られ、それ以上の添加量では吸収帯の強度は一定と成っている。このことは、B添加及びAl添加と比較するとシリカに対するGaの添加量が多いことから、0.5 mol以上添加しても効果が飽和すると考えられる。Ga添加の場合、生成ゾルの白濁化は反応開始直後から生成したモノマーのシラノール基のHがGaに置換され、そのGaが他のモノマーにおけるシラノール基のHを置換する。つまり、シリカのシラノール基数に応じた効果が得られているため、 $\equiv\text{Si-OGa}$ を形成していることが判明した²⁸⁾。

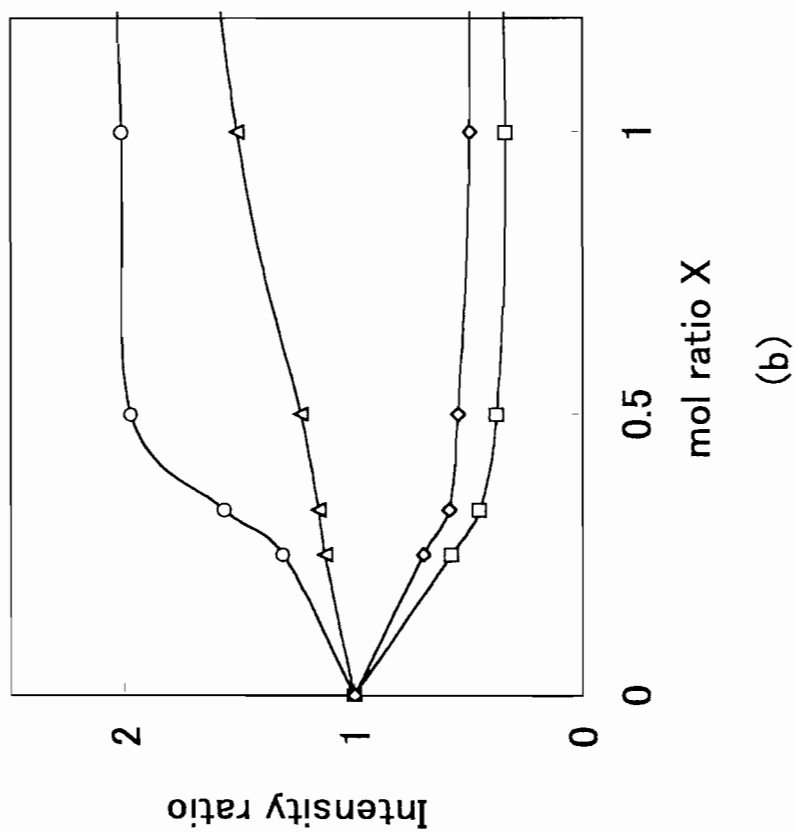
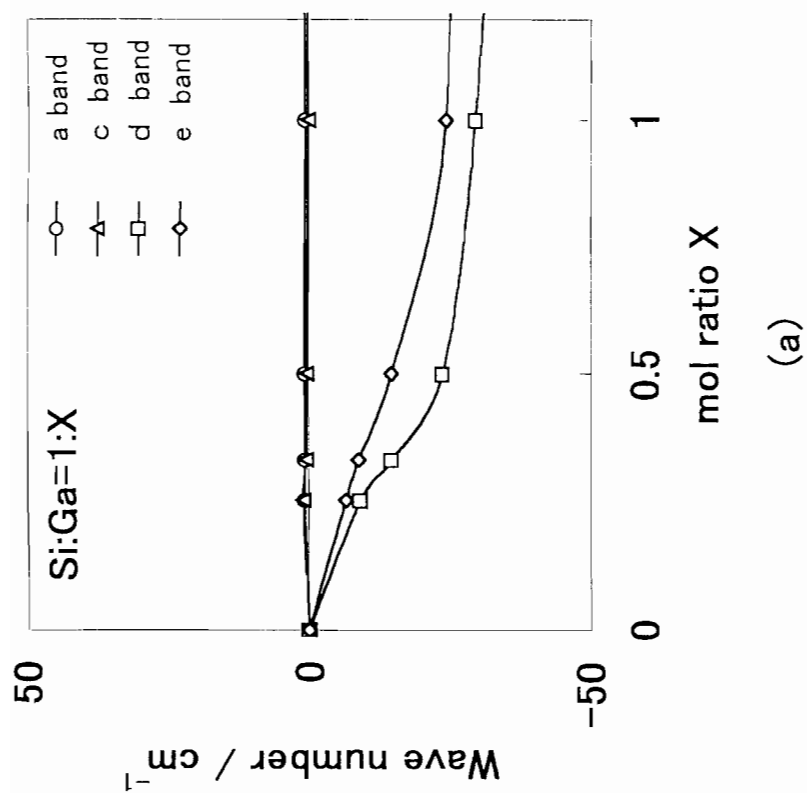


Fig 4-16 Relation between Ga concentration vis peak wavenumber and intensity of absorption bands.

Table 4-7 In concentration and wavenumber of absorption bands for silica films.

Sample (Si:In)	Absorption bands / cm^{-1}			
	a	c	d	e
Original	1239.0	1059.3	941.9	493.0
1:0.25	1242.3	1053.2	933.6	488.0
1:0.33	1239.4	1056.1	936.1	487.6
1:0.5	1239.4	1059.0	935.6	487.1
1:1.0	1238.0	1064.2	937.6	482.7

3-6 In 添加

In添加の場合の添加量と頂点波数の関係を図4-17(a)に、添加量と強度の関係を図4-17(b)に示した。

○印の a 帯と△印の c 帯、および◇印の e 帯の波数と強度は Ga 添加と同様な振る舞いを示し、In の添加で微細化し、シリカ粒子数を多くさせ、粘度上昇を促した。

□印の d 帯の波数と強度は添加量が増加しても殆ど影響を受けない。このことは、In がシリカ表面のシラノール基と反応しないことを示している。また、In は Ga 添加と同様に 0.5 mol 以上で a 帯の強度増加がほとんどみられない。この為、Ga 添加と同様に In 添加における効果（シリカの基質構造形成における 3次元ネットワーク化）が得られる必要最大量は 0.5 mol であることが判った。

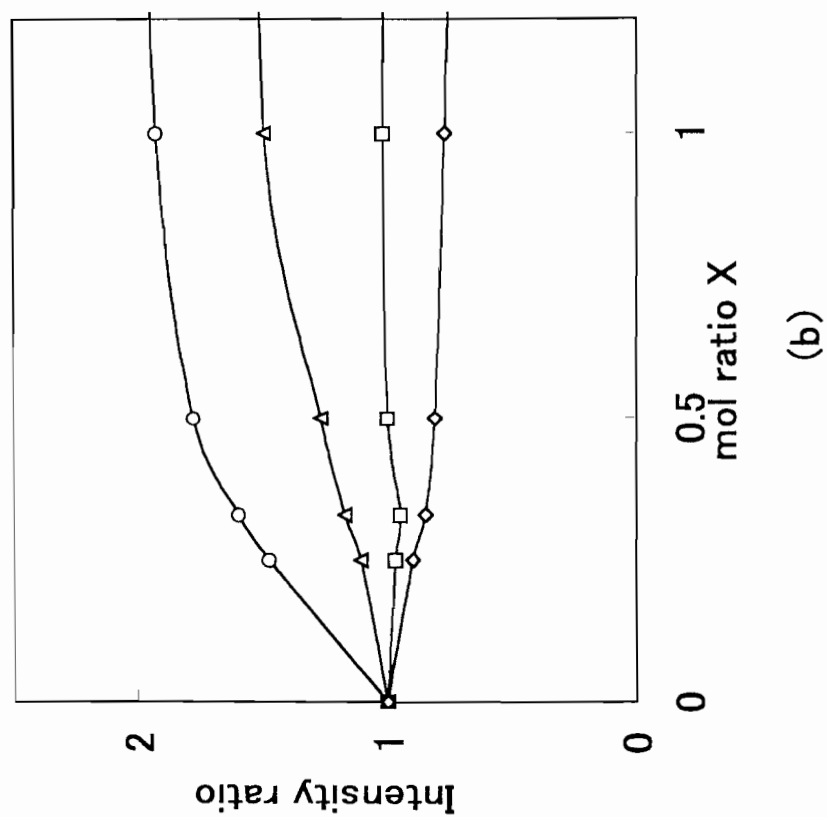
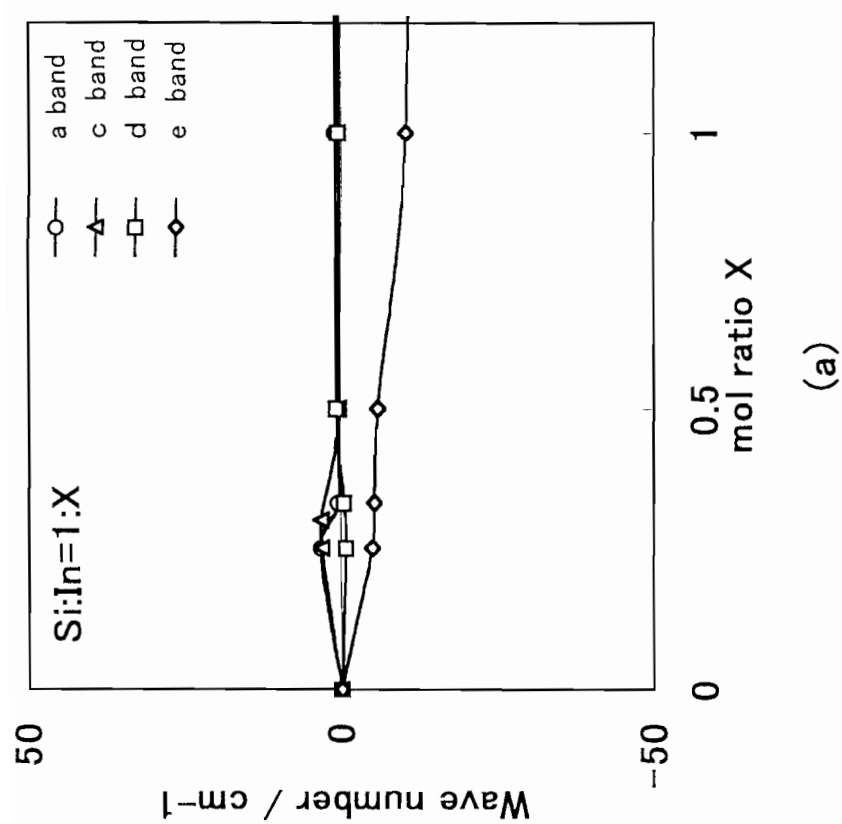


Fig 4-17 Relation between In concentration vis peak wavenumber and intensity of absorption bands.

4 総括

第4章においては、Zr、B、Al、In、およびGaなどの無機酸化物を添加したシリカゾルを調製し、このゾルから粘度別に被膜を基材に成膜してFT-IRASを測定した。その無機酸化物添加によるシリカの粒子生成および成長について分光学的観点より初めて知ることが出来た。その結果をまとめると次のようである。

1. ジルコニア添加において

一次変化前のシリカゾルに水和ジルコニアゾルを添加した場合は、シリカの熟成が抑制され、三次元ネットワークの形成を阻止し、かわりに一次粒子の成長を促した。

一次変化後に水和ジルコニアゾルを添加した場合も、形成されたシリカゾルの三次元ネットワークを切断し、その形成を阻止しながら、一次粒子の成長を促した。

また、d 帯の消失より $\equiv\text{Si-OH}$ のHがZrに置換され $\equiv\text{Si-O-Zr}$ の様なジルコンが形成された。

2. ホウ酸添加について

ホウ酸を含有したシリカ被膜のスペクトルにはシリカの表面OHや骨格振動に帰属する吸収帯以外に 1400 cm^{-1} に吸収がみられた。この吸収帯の強度は、ホウ酸の濃度に比例し、また B_2O_3 粉末の 1400 cm^{-1} 吸収のそれとおおむね一致するのでB-Oに帰属した。

添加するホウ酸の濃度を帰ると、その効果はシリカの骨格構造に帰属する吸収帯にあらわれず表面 $\equiv\text{Si-OH}$ のSi-O振動をもたらすことから被膜中のB(B_2O_3)はシリカの粒子間や表面近傍に独立して存在していることが明らかとなった。

B-Oに帰属する 1400 cm^{-1} の吸収帯は、シリカの粘度との関わり（とりわけc帯との関わり）が見られないことから、ホウ素の存在が、シリカのポリメリゼーションに直接的に影響していないことが判明した。

3. Al添加において

添加したAlがシリカの3次元ネットワーク形成に直接的に影響を及ぼし $\equiv\text{Si-O-Al}$ という形をつくりシリカーアルミナを形成していることが判明した。

均一で下地との密着性の良好な被膜を形成する点で、シリカ単独膜よりも厚膜の形成が可能となった。

4. Ga添加において

シリカの骨格振動の $\equiv\text{Si-OH}$ のSi-O伸縮振動に影響を与えることから、 $\equiv\text{Si-OH}$ のHがGaと置換され、 $\equiv\text{Si-OGa}$ の形成を促すことが明らかとなった。

5. In添加において

今までよく知られていなかったが、微細化し、シリカの粒子数を増加させ、3次元ネットワーク化を促進することが明らかとなった。

5 文献

- 1) 日本化学会編, 第4版 実験化学講座6 分光 I, 丸善, 238(1991).
- 2) 室谷正彰, 安田俊一, 矢口和彦: 色材, 63, 251 (1990).
- 3) 菅野義則, 鈴木正, 窯協, 95(10), 86(1986).
- 4) 菅野義則, 鈴木正, 表面科学, 9(3), 207(1988).
- 5) 室谷正彰, 久保博嗣, 大阪電気通信大学研究論集, 19, 99(1983).
- 6) B.G.Linsen, J.M.H.Fortuin, C.Okkerse, J.J.Steggerda, Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts, Academic Press, London and New York, 315(1970).
- 7) 特許公開平2-188420, 耐アルカリ性に優れたシリカゲルの製法.
- 8) 室谷, 矢口, ジルコニアコーティング被膜の調製と赤外線吸収スペクトル, 日化, 8, 804, (1992).
- 9) 室谷, 矢口, 多孔性ガラスを用いたジルコニア分散系の調製, 色材, 64, 215, (1991).
- 10) C.M.Phillippi, k.S.Mazdiyasni, J. Am. Ceram. Soc., 54, 254(1971).
- 11) 室谷, 矢口, 有馬, 菅野, 三光, シリカのポリメリゼーションに与える水和ジルコニアの添加効果, 第44コロイド・界面化学討論会, p254(1991).
- 12) 室谷, 矢口, 有馬, シリカージルコニア複合膜の赤外線吸収スペクトル, 日化第63春年会, 予稿集 I, p735(1992).
- 13) 松井光二, 鈴木 一, 大貝理治, 嵐 治夫, 日本セラミックス協会学術論文誌, 98, 1302(1990).
- 14) 泉 美治, 機器分析のてびき③, 化学同人, 64-76, 83-93(1987).
- 15) 斎藤肇, 鈴木久男, 林宏明, 日化, 1571(1988).
- 16) T.Ikemoto, N. Mizutani, M.Kato, Y.Mitarai, Yogyo-Kyokai-shi, 93, 585(1985).
- 17) 信原一敬, 加藤幹男, 矢口和彦, 球状多孔性ガラスの製造方法, 研究成果論文集, SPG応用技術研究会, 55, (1986).
- 18) 信原一敬, 中島清実, 矢口和彦, 多孔性ガラスを用いたHPLC, 研究成果論文集, SPG応用技術研究会, 139, (1986).
- 19) 中島忠夫, 黒木裕一, 日化, 1231 (1981).
- 20) 室谷, 最相, 矢口, 野中, ホウ酸を添加したシリカコーティング被膜の赤外線吸収スペクトル, 日化第61春年会, 予稿集 I, 140(1991).
- 21) J.Krogh-Moe, Phys.Chem.Glases, 6, 46(1965).
- 22) S.D.Ross, The Infrared Spectra of Minerals, V.C.Farmer ed., Mineralogical Society, (1974).
- 23) 室谷, 矢口, 最相, 小勝負, ホウ酸を添加したシリカ被膜の赤外線吸収スペクトルII, 第44コロイド・界面化学討論会, p252(1991).
- 24) 室谷, 小勝負, 矢口, III族を含有したシリカ被膜の赤外吸収スペクトル, 日化第63春年会, 予稿集 I, p734(1992).
- 25) 特許公開平5-330818, シリカアルミナゾルの調製及びシリカアルミナ被膜の形成法
- 26) 伊藤睦弘, 渡辺藤雄, 架谷昌信, 吸着ヒートポンプ用シリカゲルの吸着性能向上および直接熱交換モジュールによる伝熱特性改善の検討, 化学工学論文集, 22, 163~170 (1996).
- 27) R.K.Iler, The Chemistry of Silica, John Wiley and Sons, (1979).

第5章 シリカの粒子生成とシリカ表面に与える有機塩素化合物の添加効果

1 緒言

著者は、第3章において、シリカゾル中に形成されるゾル中に形成される小構造を基板上に移してシリカ被膜をFT-IRによりスペクトルを測定し、シリカの基質構造に関わる骨格振動を検討した結果、1,210 (a 帯)、1,140 (b 帯)、および1,060 cm^{-1} (c 帯)の吸収帯を成膜性と関係づけ、溶液中のシリカの粒子成長を知る手段の一つとしての分析手法の開発に成功した¹⁾。この研究手段は、コロイド状シリカの構造形成を検討するために有効であるので、シリカの構造形成過程における添加物混入の影響が推定できる。

そこで、第4章においては、Zr、B、Al、In、およびGaなどの無機酸化物を添加したシリカゾルを調製し、このゾルから粘度別に被膜を基材に成膜してFT-IRASを測定し、無機酸化物の種類によって、シリカの粒子生成に与える影響が異なることを明らかにした^{2)、3)}。

本章では、第4章に引き続き有機塩素系化合物を添加したシリカゾルを調製し、このゾルから粘度別に被膜を基材に成膜してFT-IRASを測定し、シリカの粒子生成に与える影響について検討した結果について述べる。

2 実験方法

2-1 試料

本章では、第2章に示したごとく、テトラエトキシシラン (TEOS) とエタノールは試薬特級の市販品を分留精製して用いた。水は蒸留 (WAG-24、ヤマト科学株式会社製) して用いた。

下地基材であるステンレス基板の前処理用としては、第3章と同様に水酸化ナトリウム、硫酸及びベンゼンはそれぞれ試薬特級をそのまま用いた。

有機塩素系化合物には、メタン系塩素化合物である四塩化炭素 (CCl_4)、クロロホルム (CHCl_3) 及びジクロロメタン (塩化メチレンとも言われる、 CH_2Cl_2) は試薬特級をそのまま用いた。

2-2 ゾルの調製

2-2-1 シリカゾルの調製

第2章に示したごとく、シリカゾルを生成するために、TEOSとエタノール、さらに塩酸により pH 2.0に調製した蒸留水を用い、TEOSを加水分解した。その際、TEOS対エタノール対蒸留水を 5:1:X ($X = 0.75 \sim 2.0$) の混合体積比とした。これらをビーカーに注入し、かくはんした。

生成したゾルはインキュベーター (MIR-252、サンヨー製) で、 $20 \pm 0.3^\circ\text{C}$ に保温、保管した。

2-2-2 有機塩素化合物の添加方法

エタノール中に、所定量 (シリカゾル溶液中の濃度として $0 \sim 1.23 \text{ mol/l}$) の有機塩素系化合物 (CCl_4 、 CHCl_3 、 CH_2Cl_2) を溶解し、混合溶液 (X) を得た。この溶液をシリカの生成時の加水分解に使用するアルコールとして採用した。また、シリカ生成直後への添加やシリカ熟成途中に添加する場合、これら有機塩素系溶剤はすべて液体状であるので、そのまま添加したがシリカゾル中に良く分散した。

2-3 被膜の調製および定着方法

第2章に示したごとく、恒温室 ($22 \pm 5^\circ\text{C}$ 、湿度 45 ~ 70 %) 内に、コロイド状シリカと前処理済みの基板を用意し、基板をゾル中に、0.05 ~ 100 mm/s の速度になるように、あらかじめスピードコントロールユニットの回転数を校正した値に設定し、基板をゾルの液面に対して垂直に 5 ~ 180 分間浸漬した。その後、基板面が液面に対して垂直になるように、基板を 0.05 ~ 100 mm/s の速度で引き上げた。

引き上げ後、基板を速やかに乾燥器 (MODEL2-2050、ISUZU製作所製) でクリップにより乾燥器内に入れ、 170°C で 30 分間、空気中で被膜を定着、乾燥させた。

必要に応じてこの操作を繰り返した。

2-4 測定方法

第3章に示したごとく、粘度はB型粘度計 (TOKIMEC 製) を用いて測定したが、その際BLアダプ

ターは、あらかじめ、エチレングリコールを蒸留水で、所定濃度に希釈して調製したJIS Z 8809 (粘度計校正用標準液) に基づく標準溶液を用いて、校正して用いた。

赤外線吸収スペクトルは、FT-IR (5PM 型、JASCO製) により、4300 ~ 400 cm^{-1} の領域を1または4 cm^{-1} の分解能で偏光反射法 (RAS法、入射角 8.5°) および粉体反射 (DR) 法により測定した。

試料被膜膜中の炭素の量は、試料を 180 $^\circ\text{C}$ で2時間乾燥した後、CN コーダー (MT-600 型、柳本製作所製) を用いて測定した。その際、酸化第二銅を助燃剤とし、あらかじめ所定量のN-ベンゾイルグリシン (馬尿酸) を用いて検量線を作成し、定量した。

3 結果および考察

3-1 四塩化炭素の添加効果

あらかじめ四塩化炭素 (CCl_4) を混合し、TEOSを加水分解 (前添加) して生成したゾルの CCl_4 添加量に対する粘度 (η , ○印) と pH (Δ 印) の関係を図5-1に示した。比較のために、 CCl_4 を添加しない試料 (オリジナル) のそれらを●と▲で示した。 CCl_4 を添加しないで生成した直後のオリジナルゾルの pH と粘度はそれぞれ 2.2 と 4.9 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ である。それに対して、 CCl_4 が加水分解時に介在し、その量(X)が 0.1 vol. ratioでは、pH に大きな違いは見られないが、 η は 4.3 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ と 12 % 低くなっている⁴⁾。 η は縮重合の程度の指標と考えられるので、粘度の低下は重合度の低いことを意味している。すなわち、TEOSが加水分解する際、 CCl_4 が介在すると、エトキシ基 ($-\text{OC}_2\text{H}_5$) から水酸基 ($-\text{OH}$) への置換がおおよそ 12 % 低下することを意味していると考えられる。

一方、このTEOSの加水分解中における CCl_4 に着目すると、一般に CCl_4 は Fe や Al の存在下で水と接触すると、



となることが報告されている⁵⁾。図5-1における CCl_4 存在下での pH を見ると、このケイ酸の存在下では、pH の有為な違いは見られない。そのことより (式5-1) のような反応は起きていないと考えられる。もし、(式5-1) の反応が起り溶液の pH を下げるとすれば、それは加水分解の触媒となり、そのことは $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 基の $-\text{OH}$ 基への置換効果を促進し、結果として η を押し上げることになると考えられるが、図5-1の η はそうでないことを示唆している。

また、シリカ中の炭素量は、3.2 %であり、この値はTEOSのエトキシ基量に相当し、これは CCl_4 が安定に存在することを意味していると考えられる。このような効果はシリカ骨格形成に反映されることが考えられるので、加水分解直後のゾル溶液からステンレス基板に製膜をした被膜のFT-IR スペクトルを図5-2に示した。

オリジナルゾルから調製した被膜のスペクトルAには別報¹⁾と同様に、表面OH (図中f) や吸着水(g, h)の存在を示す吸収帯や、a、b、c、d、およびeで示したシリカの骨格振動に帰属する吸収帯が見られる。これに対して、 CCl_4 を添加 (0.40 mol/l) すると、Bのスペクトルとなり、Aに見られた吸収帯の他に、新たな吸収は見られない⁶⁾。しかし、a帯 (1265 cm^{-1}) は鋭くなり、強度が増大している。a帯は基板に形成された膜のLOモードに帰属する $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ 逆対称伸縮振動に帰属されるため、 CCl_4 がTEOSの加水分解の時に存在すると、シロキサン骨格鎖が形成される際に、 $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ 構造対称性の低下をきたすことを意味していると考えられる。すなわち、これは製膜中の粒子径が小さければ、構造対称性の低下へつながることを意味していると考えられる。 CCl_4 の混在はすなわち粒子径の増大化を抑制していると考えられる。このようにa帯は、 CCl_4 含有量が増えるとその強度が増し、シャープになったが、c帯 (1250 cm^{-1}) もまた CCl_4 含有量依存性を示している。含有量が増えると、c帯の強度は減っている。このc帯は $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ のTOモードに帰属するので、基板に対する水平成分の対称性が増加したことを意味していると考えられる。これは膜構成粒子が単純な球状構造として成長していない、言い換えるとシリカ粒子どうしが結合していることを意味していると考えられる。

このように、 CCl_4 の混在下、TEOSの加水分解直後の様子が明らかになったので、ゾルの熟成時の様子を知るために熟成時間と粘度 (η) との関係を、図5-3に示した。

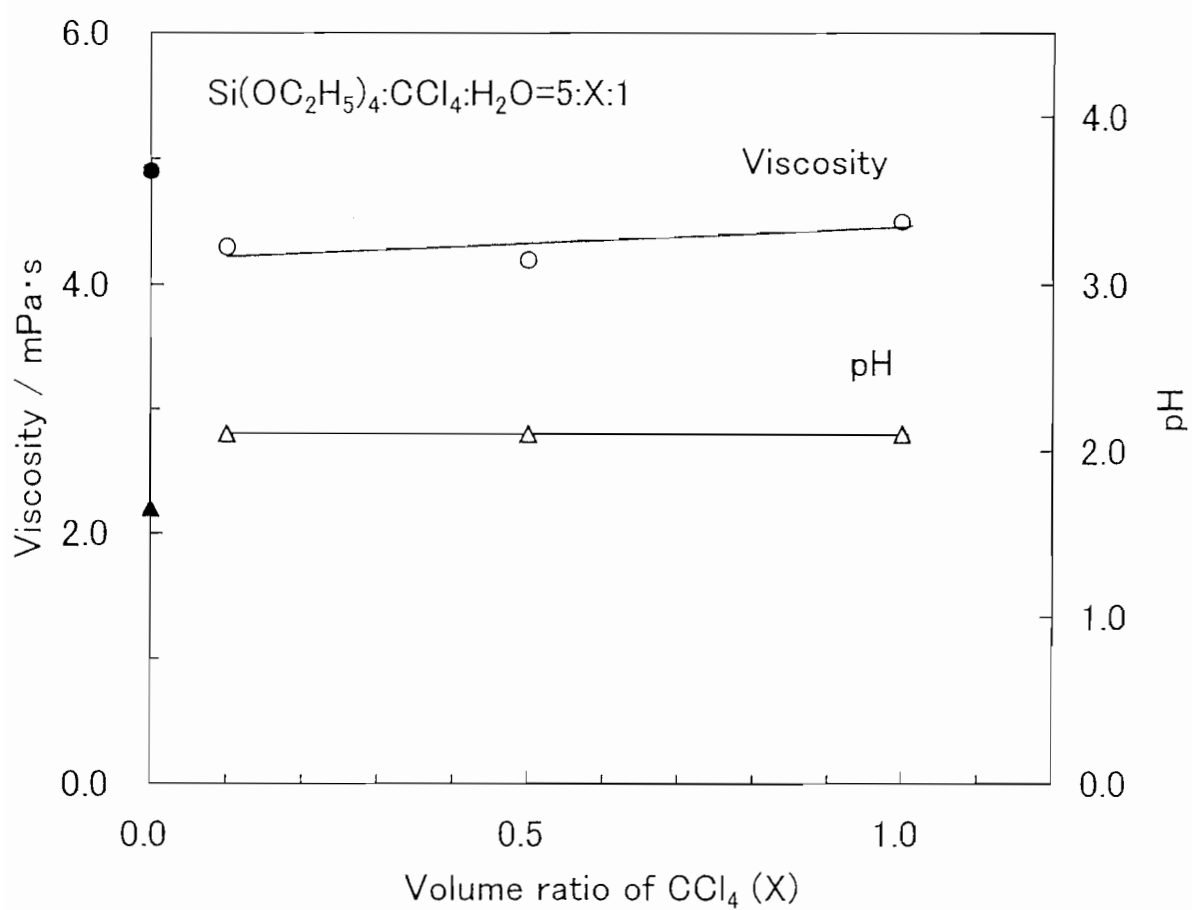


Fig. 5-1 Effect of the addition of CCl₄ on the viscosity and pH of the resulting sol after hydrolysis of TEOS.

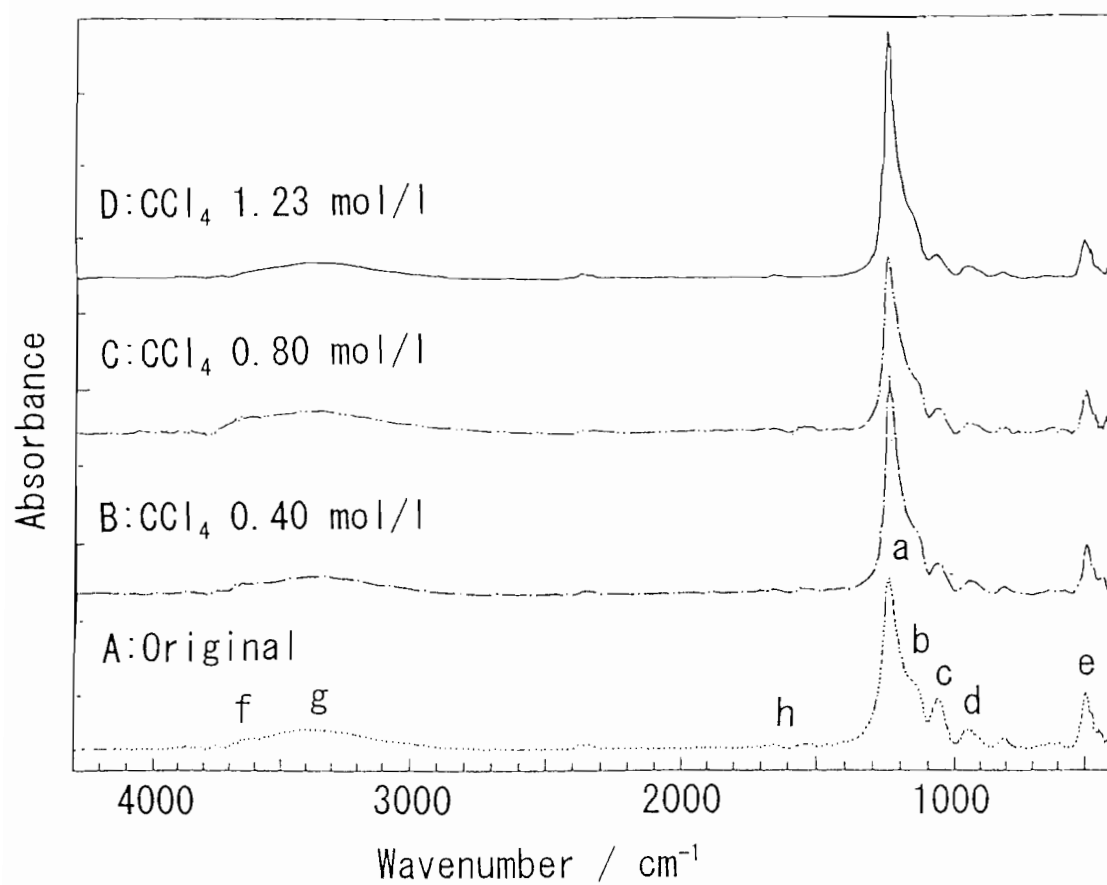


Fig. 5-2 FT-IR spectra of silica coating films prepared from the sol containing CCl_4 (0 ~ 1.23 mol/l).

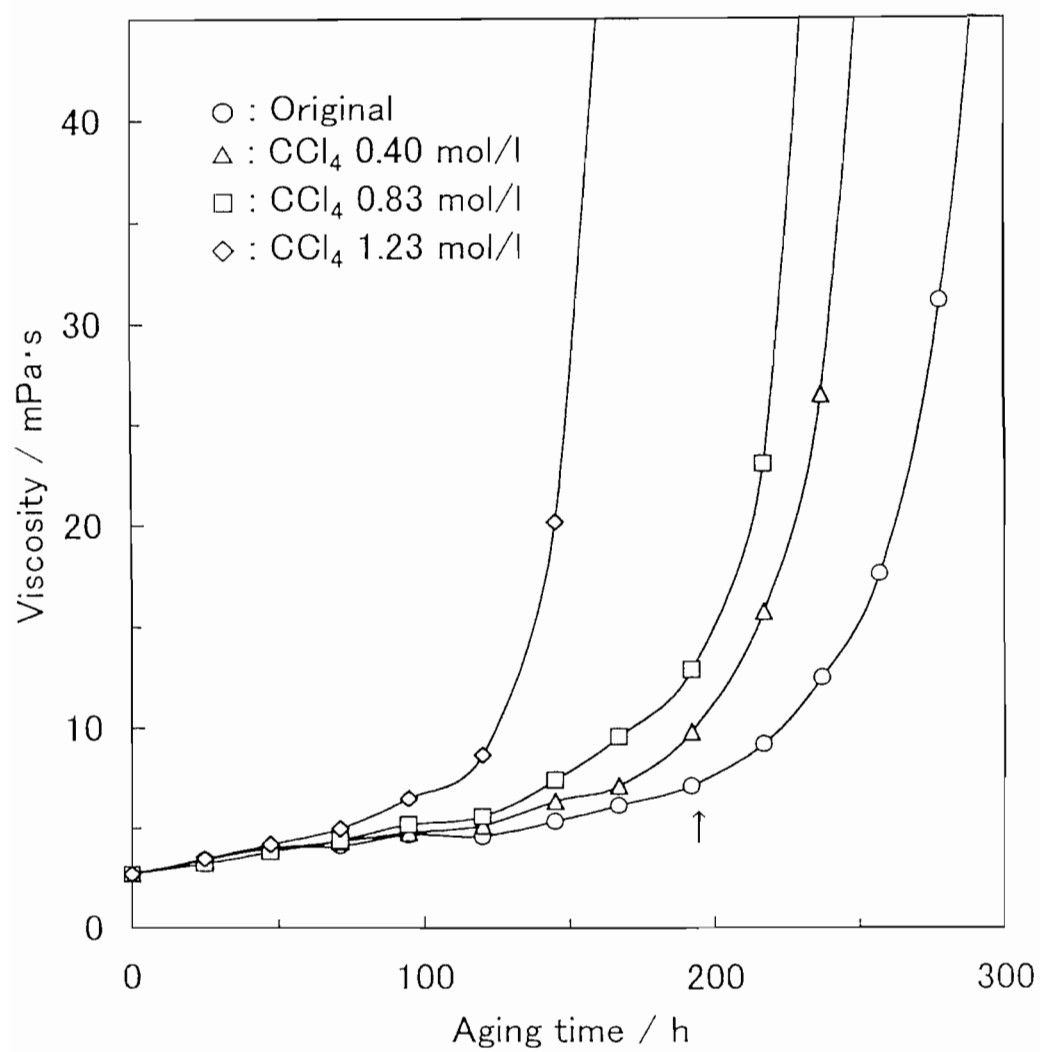


Fig. 5-3 Viscosity change of the sol containing CCl₄(0 ~ 1.23 mol/l) during the polycondensation.

図中には、比較のために CCl_4 を含有しないオリジナルゾルの粘度 (η) の経時変化を○印で示した。4.9 mPa·s であったオリジナルゾルの粘度 (η) は、およそ 200 時間まで増加するが、250 時間を越えると急激に増加し、やがてゾルはゲル化した。一方、 CCl_4 を含有したゾルでは、その濃度が、0.40 mol/l の場合 (Δ 印)、図 5-1 で見られたように、ゾル生成直後の η は、4.3 mPa·s とオリジナルゾルのそれより小さいが、熟成時間の経過とともに、およそ 150 時間まで増加し、その後再び急激な増加を見せ、ゲル化した。このゾル (Δ 印) の粘度は、オリジナルゾル (○印) のそれと相似的な経時変化を示すが、ゲル化時間が、およそ 50 時間早くなっている。また、 CCl_4 の濃度を増加 (0.83 mol/l ($\square$ 印)、1.23 mol/l ($\diamond$ 印)) させると、ゲル化時間は、さらに早くなっている。

低分子量ケイ酸が非極性溶剤 (CCl_4) とともに分散していると、非極性溶剤は低分子量ケイ酸の -OH 基と反応しないため、ケイ酸の -OH 基どうしが重縮合しやすいとすれば、Bartel, Suggitt⁷⁾ らの報告と類似しており、 CCl_4 は独立して存在していると推定できる。このことは、極性の高いケイ酸が非極性溶剤 (CCl_4) と接触しづらいため、そのケイ酸どうしの衝突の機会を増加させ、結果的に縮重合を促進し早めることになるかと結論づけられる。

このように CCl_4 が混入することによる構造形成は η -曲線に反映されたが、そのみならず、FT-IR における骨格形成は FT-IR における骨格吸収にその効果が現れると考えられる。

3-2 シリカのポリメリゼーションに与える混入四塩化炭素の影響

図 5-3 の η -曲線は、ゾル中で形成されている分散質 (ケイ酸) の小構造を反映しているので、一例として $\diamond$ 印 (1.23 mol/l CCl_4 含有) の粘度別に調製した被膜の FT-IR スペクトルを図 5-4 に示した。a、b、c、d、e、f、g、および h で示した吸収帯の波数は大きな粘度依存性を示さないが、粘度が高くなると a 帯の強度は、一度強くなり、その後弱くなっている。また、c 帯の強度は著しく強くなっている。そこで吸収帯の強度と粘度との関係を、● (a 帯) と▲ (c 帯) 印で、また比較のためにオリジナル被膜のそれらを○と△印で図 5-5 に示した。

ゾルの生成直後、a 帯の強度 (●印) はオリジナル被膜の a 帯 (○印) に比べて↑印のごとく鋭くなり強度が増大している。粘度が高くなり、4.37 mPa·s (図 5-3、F) となると、強度は粘度の増加とともに減少するが、およそ 7 ~ 8 mPa·s で一定の値となっている。これは、LO モードに相当する構造形成が、およそ 7 ~ 8 mPa·s の粘度でそれ以上進まないことを意味していると考えられる。すなわち、ケイ酸骨格の成長は CCl_4 の混在により、抑制または阻止されていることを意味しているのではないかと考えられる。しかし、粘度は図 5-3 のごとく上昇するので、上記の η がおよそ 7 ~ 8 mPa·s の時に形成されたケイ酸小集団 (オリゴマー) がその小集団どうしで凝集しはじめ、急速な粘度上昇につながっていると考えられる。このような考え方は、c 帯の強度の粘度依存性にも反映されている。すなわち、TO モードとしての c 帯の強度は、粘度上昇とともに単調に増加している。これは TO モードに相当する $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ 逆対称伸縮振動種の濃度増加を意味し、膜厚増加に小集団凝集が寄与していると考えられる。

以上のことより、図 5-6 に四塩化炭素を添加した時のシリカ粒子の成長モデルを示した。

加水分解後、生成したシリカは、粒子自体の増大化と粒子間の架橋結合が起こり、三次元ネットワークができやがてゲル化する。四塩化炭素の添加により、一時結合した比較的低分子のシリカ粒子が離れ、初期はシリカ粒子の成長 (増大化) が起こらない。時間が経つと、四塩化炭素がシリカ表面の水和に影響をおよぼしてシリカ粒子を近づけて、その小さい粒子の状態のままで三次元ネットワークの骨格形成を起こし、粘度増加を促し、Orig. ソルより早くもゲル化に至ると考えられる。

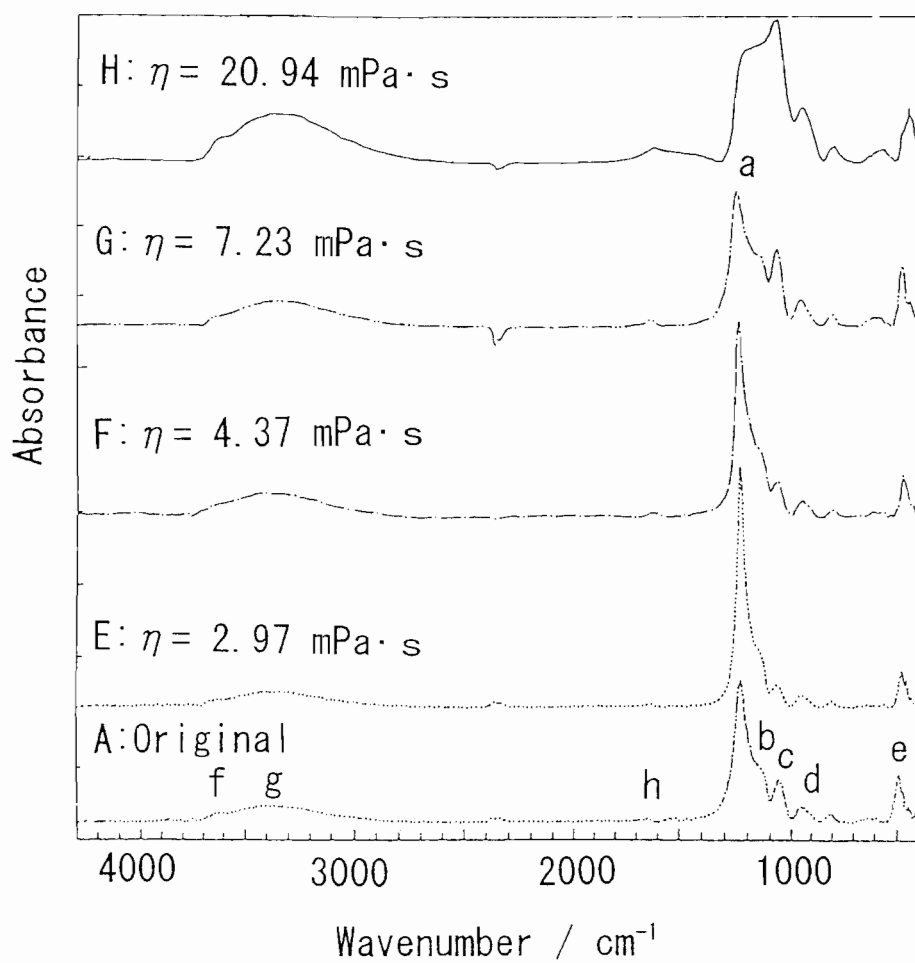


Fig. 5-4 Viscosity dependence of FT-IR spectrum of silica coating film prepared by the sol containing CCl_4 .

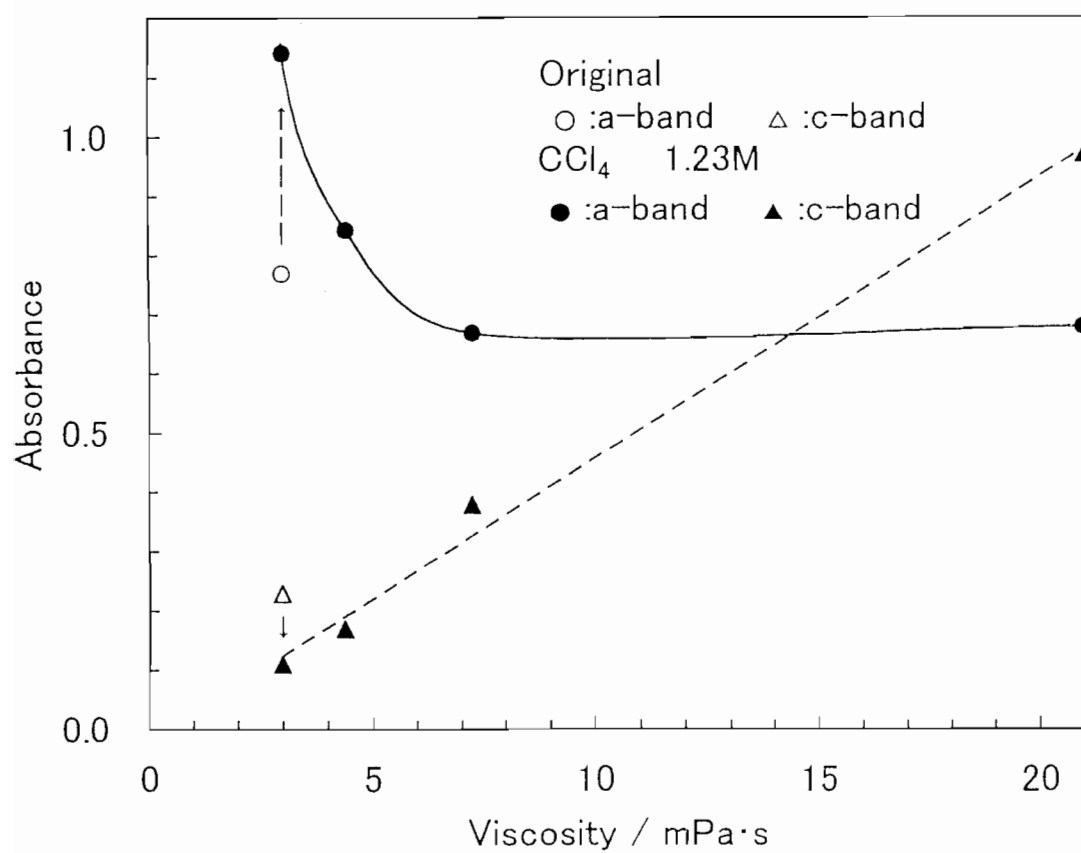


Fig. 5-5 Viscosity dependences of a- and c- band intensities of absorbance in FT-IR spectra.

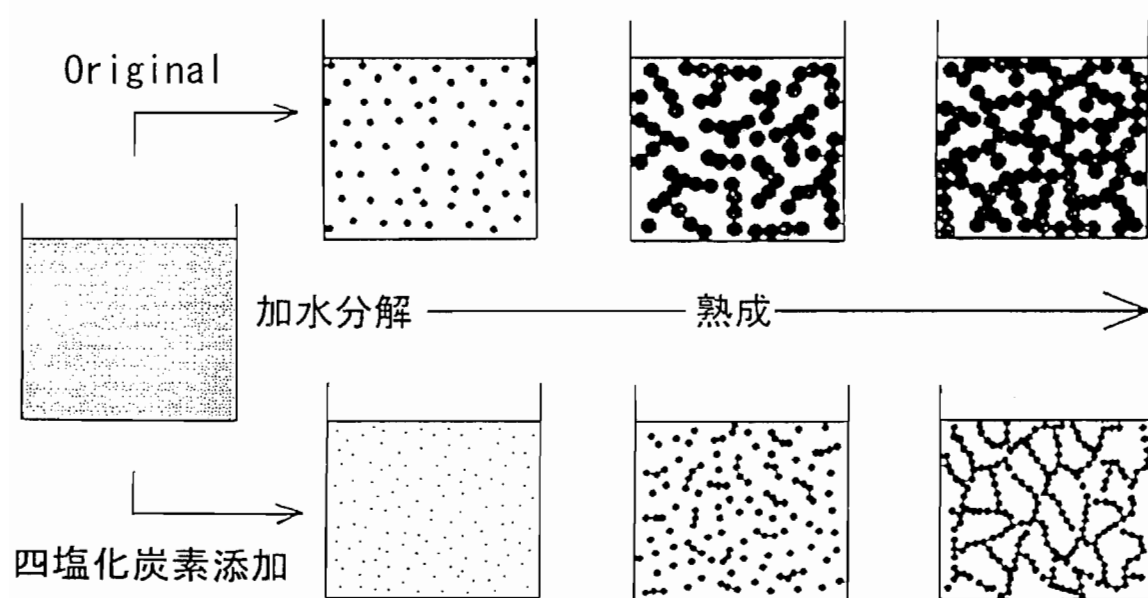


Fig. 5·6 Model of growth at silica particle sols with containing CCl_4 .

3-3 四塩化炭素の添加時期の検討

一方、TEOSは加水分解されゾルが生成し、そのゾル中の分散質ケイ酸はオリゴマーとなるが、それから多量体又は粒子へ成長する直前に CCl_4 をゾルに加え、その CCl_4 がゾルの熟成に及ぼす効果を検討してみた。すなわち図5-3のオリジナルゾル (○印) の↑印の時点で CCl_4 を 0.83 mol/l 添加した。その結果を図5-7に示す。図から明らかなように、192時間の時点で CCl_4 を添加すると、次の測定点 (220時間の点) で、オリジナルはケイ酸が多量体化していく結果として η は上昇している。しかし、 CCl_4 を添加混在させたゾル (○印) では η の上昇が見られない。これは、 CCl_4 が混在したことにより、ポリメリゼーションが一時抑制されたことを意味していると考えられる。すなわち、TEOSの4つのエトキシ基が OH に置換され、ケイ酸ゾルが生成しそれが熟成していく時、オリゴマーを越えたケイ酸が形成された段階で CCl_4 が介在すると、オリゴマーからの多量体化を一時阻止するのではないかと考えられる。

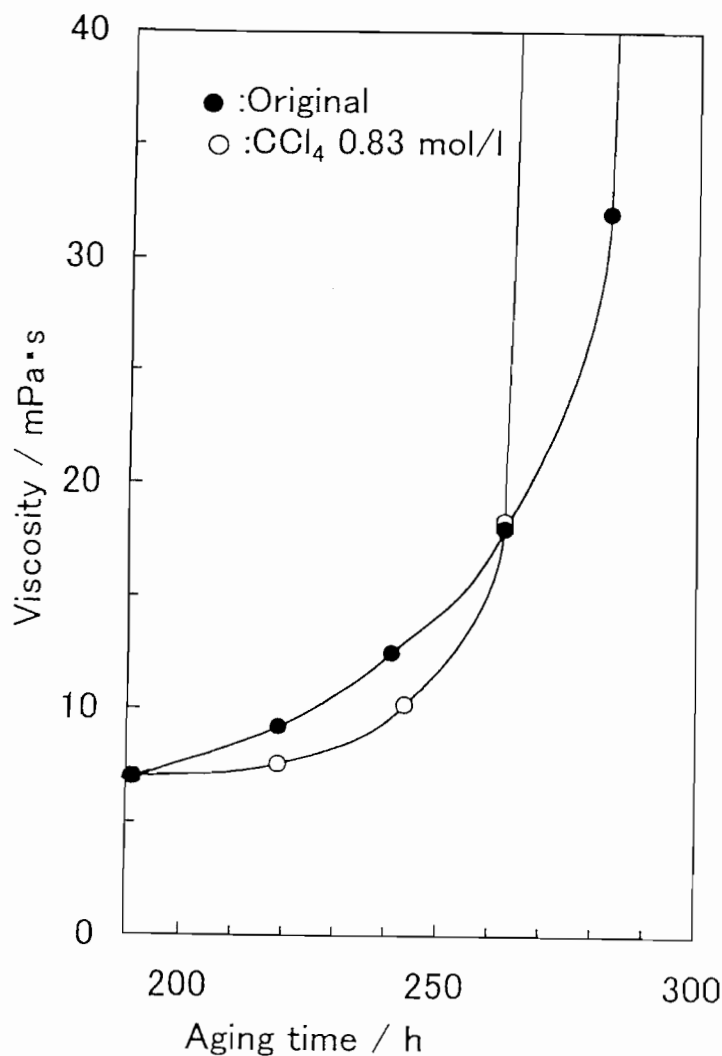


Fig. 5-7 Effect of the addition of CCl_4 on the viscosity of the aged sol.

3-4 四塩化炭素以外の有機塩素化合物の添加効果

すでに検討してきたように、 CCl_4 が TEOS の加水分解時やケイ酸ゾルの多量体化の時点で添加すると、 $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 基から $-\text{OH}$ 基へ置換されケイ酸のポリメリゼーションへの効果をもつことがわかった。そこで、他のメタン誘導体 (CHCl_3 、 CH_2Cl_2) の効果を FT-IR の a と c 帯に着眼して実験を実施し、それらの吸収強度と粘度との関係性を求め図 5-8 に示した。図から明らかなように、 CCl_4 のかわりに CHCl_3 (□、■印) や CH_2Cl_2 (◇、◆印) を介在させると、a 帯と c 帯の強度は CCl_4 (△、▲印) の場合と相似的傾向となっている。このことから、 CHCl_3 や CH_2Cl_2 など介在すると、TEOS の $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 基から $-\text{OH}$ 基への置換を抑制することやケイ酸の縮重合に与える効果が CCl_4 の場合と類似することが明らかとなった。

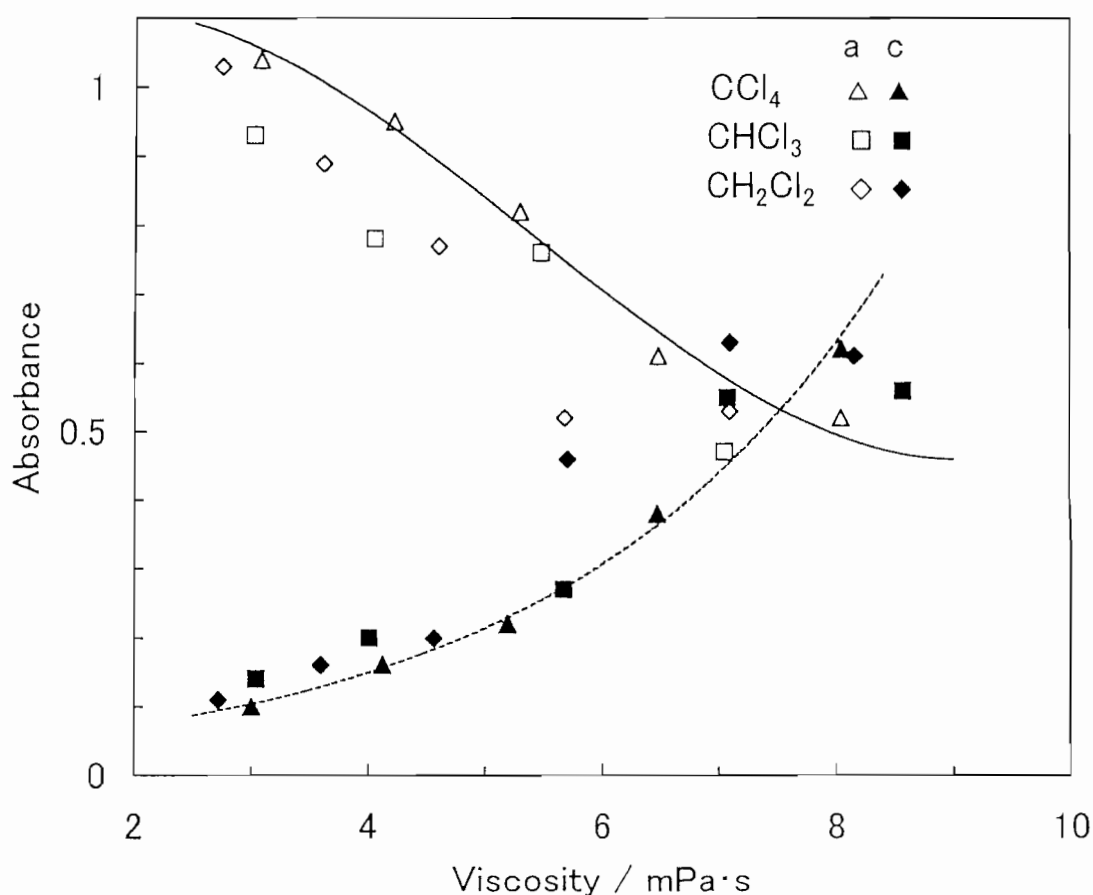


Fig. 5-8 Viscosity dependences of a- and c- band intensities of absorbance in FT-IR spectra for silica coating films prepared from the sol which was obtained by hydrolysis of TEOS in the presence of CCl_4 , CHCl_3 , or CH_2Cl_2 .

4 総括

テトラエトキシシラン (TEOS) を加水分解する際に四塩化炭素 (CCl_4) を添加介在させたケイ酸ゾルを調製して、ケイ酸の生成とその熟成に及ぼす CCl_4 の添加効果を検討した。さらに、TEOS を加水分解してゾルを調製し、それに CCl_4 を添加した場合も同様に検討した。このように生成したそれぞれのゾルについて、粘度の経時変化を測定するとともに、そのゾルからディップコート法によりステンレス基材に被膜を製膜させ、その赤外吸収スペクトル (FT-IRAS) を測定した。その結果、 CCl_4 を添加して生成したゾルは縮重合初期での熟成が抑制され、比較的低分子量のケイ酸の生成を促した。時間の経過とともに、 CCl_4 を添加したことが、比較的密な三次元網目構造へのポリメリゼーション (オリゴマー程度の小集団からの多量体化) を促進することとを明らかにした。このような CCl_4 でみられた効果は、 CHCl_3 や CH_2Cl_2 においても同様に認められた。

5 文献

- 1) 室谷正彰, 安田俊一, 矢口和彦: 色材, 63, 251(1990).
- 2) 矢口和彦, 室谷正彰: 色材, 67, 217(1994).
- 3) Masaaki.Muroya, Kazuhiko.Yaguchi, Itaru.Suzuki, Effect of Impregnation of Group-III Elements on the Polymerization of Silica as Studied by Means of FT-IRAS, 1993 Pacific Rim Meeting, p184(1993).
- 4) 室谷正彰, 矢口和彦, 鈴木 至, 小勝負 純, 廣瀬和人: 第45コロイド・界面化学討論会, p466(1992).
- 5) M. M. Grayson: "Kirk-Othmer Concise Encyclopedia of Chemical Technology", John Wiley & Sons, New York(1964).
- 6) 室谷正彰, 矢口和彦, 小勝負 純, 廣瀬和人: , 日化第65春年会, 予稿集 I, p350(1993).
- 7) F. E. Bartel, R. M. Suggitt: J. Am. Chem. Soc., 58, 39(1954).

第6章 シリカ表面改質によるその機能創成

1 緒言

著者は、これまで、第3章で明らかにした、FT-IRによるシリカの骨格振動を利用して第4章で無機酸化物添加 (Zr、B、Al、Ga、In)、および第5章では有機塩素化合物添加 (CCl_4 、 CHCl_3 、 CH_2Cl_2 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) によるシリカの粒子生成状態を明らかにしてきた。

これら添加はシリカの表面改質を促している可能性があり、それによる新たな機能が期待される。本章においては、それらについて検討した結果を述べる。

2 実験方法

2-1 試料

本章では、第2章に示したごとく、テトラエトキシシラン (TEOS) とエタノールは試薬特級の市販品を分留精製して用いた。水は蒸留 (WAG-24、ヤマト科学株式会社製) して用いた。

下地基材であるステンレス基板の前処理用として用いた水酸化ナトリウム、硫酸及びベンゼンはそれぞれ試薬特級をそのまま用いた。

ジルコニアを合成する出発原料として用いた、オキシ塩化ジルコニウム・8水和物 ($\text{ZrOCl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) やアンモニア、無水ホウ酸 (H_2BO_4)、塩化アルミニウム・6水和物 ($\text{AlCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、四塩化炭素 (CCl_4)、ピリジン ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) は試薬特級をそのまま用いた。

2-2 ゼルの調製

2-2-1 シリカゾルの調製方法

第2章に示したごとく、シリカゾルを生成するために、TEOSとエタノール、さらに塩酸により pH 2.0 に調製した蒸留水を用い、TEOSを加水分解した。その際、TEOS対エタノール対蒸留水を5:1:X ($X = 0.75 \sim 2.0$) の体積比とした。これらをビーカーに注入し、攪拌した。

生成したゾルはインキュベーター (MIR-252、サンヨー製) で、 $20 \pm 0.3^\circ\text{C}$ に保温、保管した。

2-2-2 添加物の導入

第3章と同様に、ジルコニア、ホウ酸、Al を添加した。又、第4章に示したごとく、四塩化炭素を添加した。

2-3 被膜の調製および定着方法

第2章に示したごとく、恒温室 ($22 \pm 5^\circ\text{C}$ 、湿度 45 ~ 70 %) 内に、コロイド状シリカと前処理済みの基板を用意し、基板をゾル中に、0.05 ~ 100 mm/s の速度になるように、あらかじめスピードコントロールユニットの回転数を校正した値に設定し、基板をゾルの液面に対して垂直に 5 ~ 180 分間浸漬した。その後、基板面が液面に対して垂直になるように、基板を 0.05 ~ 100 mm/s の速度で引き上げた。

引き上げ後、基板を速やかに乾燥器 (MODEL2-2050、ISUZU製作所製) でクリップにより乾燥器内に入れ、 170°C で 30 分間、空気中で被膜を定着、乾燥させた。

必要に応じてこの操作を繰り返した。

2-4 測定方法

第3章に示したごとく、粘度はB型粘度計 (TOKIMEC 製) を用いて測定したが、その際BLアダプターは、あらかじめ、エチレングリコールを蒸留水で、所定濃度に希釈して調製したJIS Z 8809 (粘度計校正用標準液) に基づく標準溶液を用いて、校正して用いた。

赤外線吸収スペクトルは、FT-IR (5 PM 型、JASCO製) により、 $4300 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ の領域を1または 4 cm^{-1} の分解能で偏光反射法 (RAS法、入射角 85°) および粉体反射 (DR) 法により測定した。

被膜の比表面積は迅速表面積測定装置 (SA-1000、柴田科学機器工業(株)製) を用い、 N_2 吸着による容量法で測定した。

酸点の区別は液相における方法¹⁾、気相法における方法²⁾、赤外分光法における方法³⁾、及び NMR 法⁴⁾ などがあるが、今回は赤外分光法を使用した。

すなわち、試料を 50ml ナスフラスコに入れ、およそ 1×10^{-4} torr まで減圧し、その状態のまま 180 °C、30 分間加熱した。その後、自然冷却しながら、ピリジンを気相中で試料に吸着し再度、250 °C、30 分間真空加熱して、自然冷却した。その後、即座に FT-IR を測定した。

2-5 被膜の化学処理方法

2-5-1 アルカリ処理方法

被膜の耐アルカリ性を検討するために、被膜をアルカリ性溶液と接触させた。水酸化ナトリウムを用いて蒸留水を pH 9.0 または、10.0 に調製し、その中に成膜試料をゆっくりと入れて、20 °C で 3、10、20、30、45、および 60 分の所定の時間接触後引き上げて、蒸留水で水洗し、空气中、乾燥器で 170 °C、30 分間乾燥した。

2-5-2 酸処理方法

被膜の耐酸性を検討するために、被膜を酸性溶液と接触させた。塩酸を用いて蒸留水を pH 2.0 に調製し、その中に成膜試料をゆっくりと入れて、10、20、30、45、および 60 分の所定の時間接触後、蒸留水で水洗し、空气中、乾燥器で 170 °C、30 分間乾燥した。

2-5-3 熱水処理方法

被膜の耐熱水性を検討するために、被膜を熱水と接触させた。蒸留水を用いて 90 °C に調製し、その中に成膜試料をゆっくりと入れて、20 °C で 10、20、30、45、および 60 分の所定の時間接触後、空气中、乾燥器で 170 °C、30 分間乾燥した。

3 結果および考察

3-1 耐アルカリ性の向上

3-1-1 シリカ被膜のアルカリ処理

シリカがアルカリ性溶液に弱く、浸食される。その場合、シリカ表面のOH基の消失が原因であることが知られている⁵⁾。本研究で試作した被膜について、分光学的立場よりOH基の状態を調べることで、耐アルカリ性を検討した。

テトラエトキシシラン (TEOS) 対エタノール対蒸留水を体積比 (5:1:X) の X が 0.5 で調製したシリカゾルから成膜したシリカ被膜を pH 9.0 の水酸化ナトリウム溶液中に所定時間浸漬し、その浸漬前 (オリジナル) および後の被膜のスペクトルを図 6-1 に示す。ここでオリジナルのスペクトル A は 65 °C で加水分解した後、432 時間熟成したゾルより得られた被膜のスペクトルである。この試料被膜を 1.5 時間アルカリと接触させた後のスペクトル B では新たな吸収はみられない。また、吸収強度や吸収波数にほとんど変化がみられない。しかし、接触時間を C から F のように長くすると、定性的に見ればこれらの吸収の強度が、変化しているように見える。そこで、各吸収帯の強度とアルカリとの接触時間との関係を図 6-2 に示した。縦軸はオリジナルの各吸収帯の強度を 100 として、その後の強度をそれに対する減少率で表したものである。シリカ骨格の $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ に帰属した a および b の吸収強度はおおよそ 50 時間まで減少し、その後一定となり、この被膜に耐アルカリ性があることが明らかである。一方、c 帯の $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ bridge str. の強度は 150 時間を越えると、減少し始め、210 時間で消失している。また、d 帯の強度はエキスポネンシャルに減少し、190 時間を越えると消失している。これらはシリカゲルのアルカリ性溶液に接触した場合のデータ^{7), 8)} に類似しており、このことから、シリカ被膜がアルカリと接触すると、はじめに表面 -OH 基が攻撃され、次にシリカの架橋結合が浸食を受け、シリカ粒子が切り離され、最後にシリカ骨格が溶解し、アルカリに犯されることが分光学的立場からも証明できた。

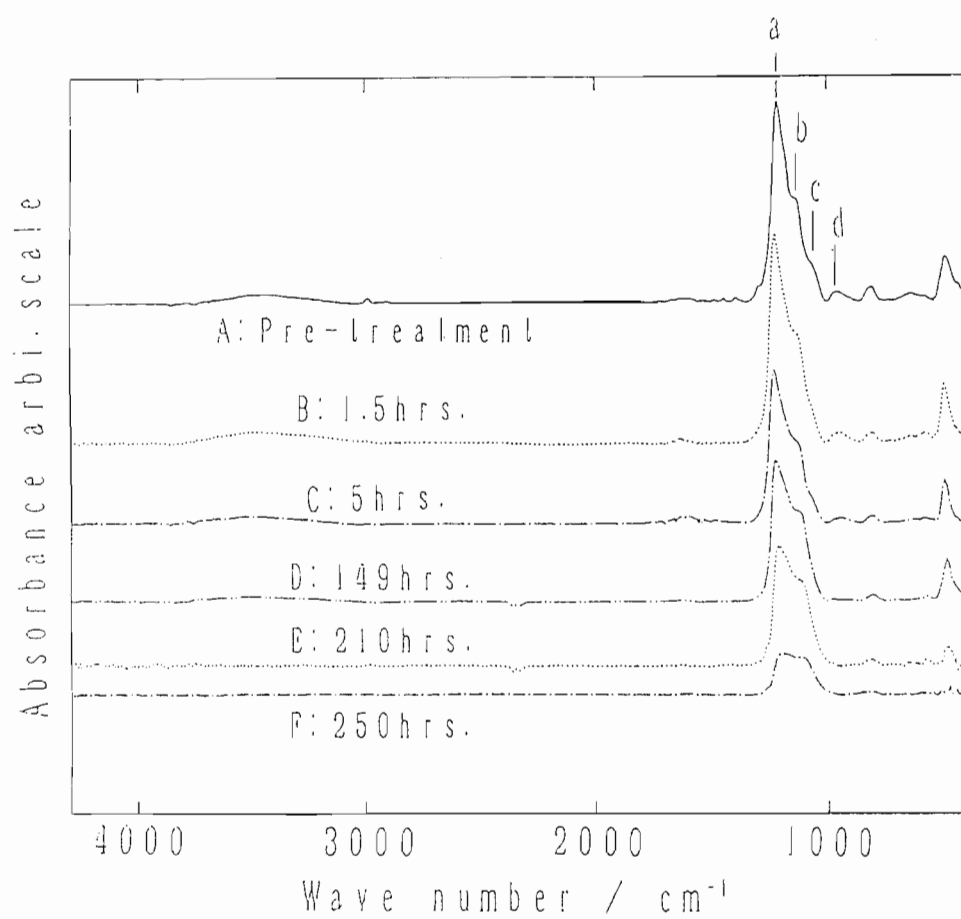


Fig. 6-1 FT-IR spectra of the films before and after treatment of NaOH(pH9) solution at various dipping times.

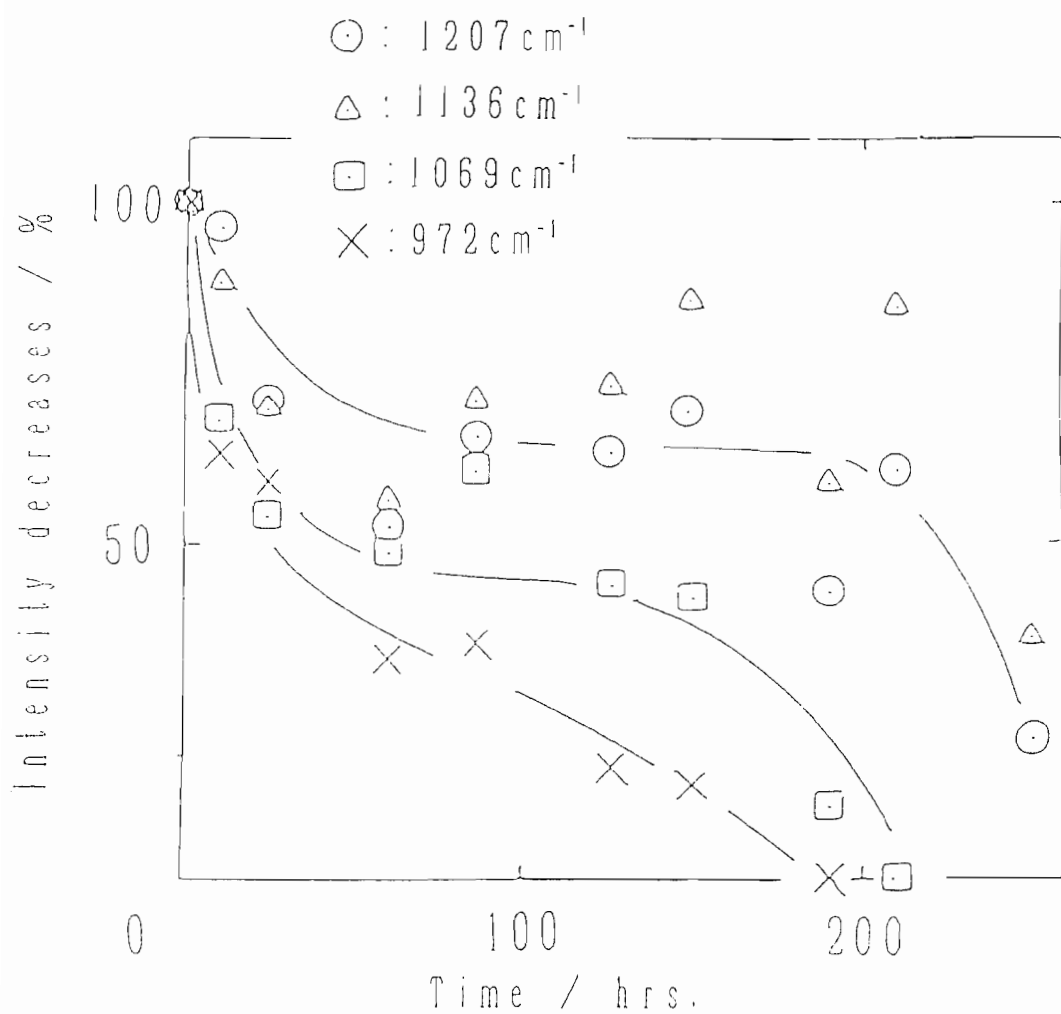


Fig. 6-2 Relation between dipping times of treatment in alkaline solution(pH9) and intensity decreases of a-, b-, c- and d-band.

3-1-2 ジルコニア添加シリカ被膜の耐アルカリ性

図6-3に熱処理及びアルカリ処理前後のジルコニア添加シリカ被膜のFT-IRスペクトルを示した。

スペクトルAは $\text{Si}:\text{Zr} = 1:1$ の比率で添加した被膜であり、第4章 3-1-2 に示したごとく、シリカの吸収帯以外にZ帯が存在した。それを 500°C で30分間熱処理すると被膜のスペクトルはBとなり、吸着水(g、h)帯が減少していた。この被膜を pH 10 のアルカリ溶液に接触させるとスペクトルCの被膜になった。

このスペクトルBとCを比較すると、ジルコニアの骨格振動に帰属するZ帯やシリカの骨格振動に帰属する a、b、c、および e 帯にアルカリとの接触前後で吸収波数や強度に差異はなかった。この様な処理を受けた後の被膜には、クラックや剥離は全く見られず、処理前後での被膜状態の違いは認められなかった⁹⁾。さらに、アルカリ処理後の被膜のテープ剥離法により調べたが、基材から剥がれ落ちることは無かった。第4章に示したごとく、このスペクトルBにはシリカ単独被膜に見られる $\equiv\text{Si-OH}$ の $\equiv\text{Si-O}$ に帰属する d 帯が見られない。その表面は $\equiv\text{Si-O-Zr}$ になっており、表面の $\equiv\text{Si-OH}$ を消長させることが耐アルカリ性¹⁰⁾ という機能を創成したと考えられる。

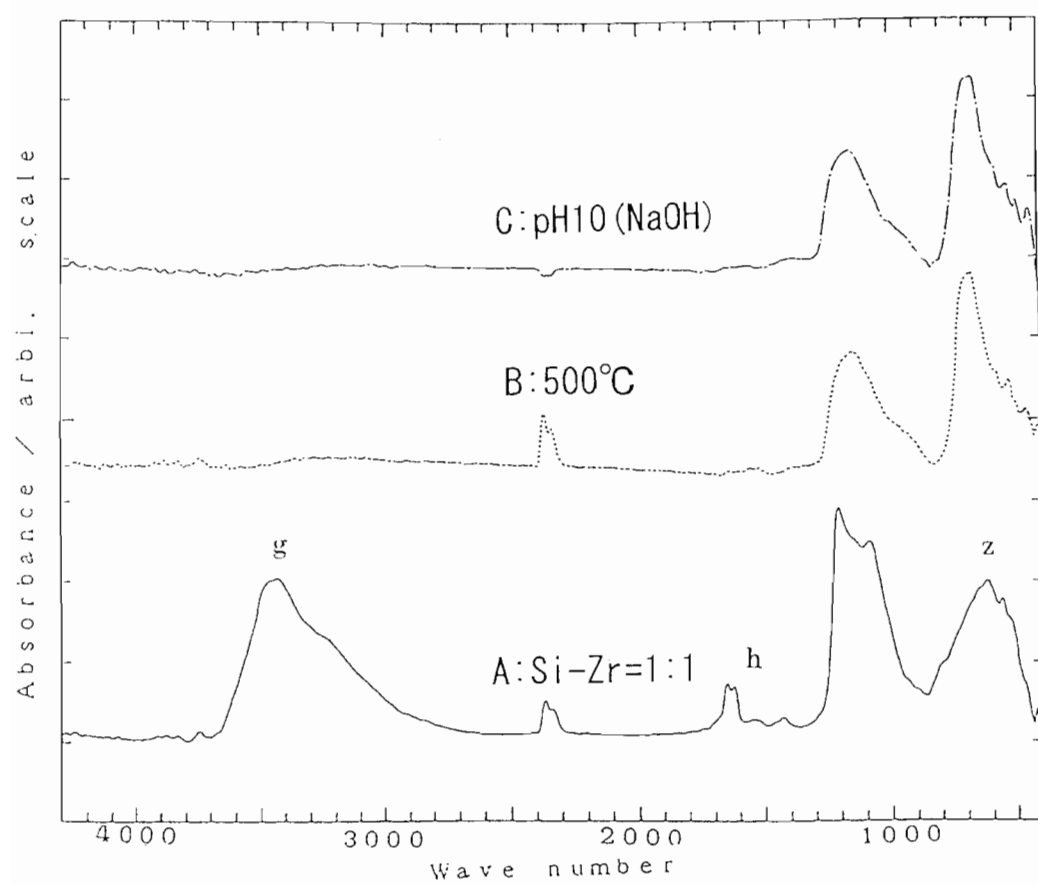


Fig. 6-3 FT-IR spectra of the films prepared compound sol from mixing materials.

3-2 シリカ被膜の多孔化

3-2-1 通電下での被膜化

第2章 3-1-6 にて、シリカ粒子を生成中に電場をかけると、電流値が上昇し溶液中のシリカは帯電している可能性が示唆されたので、シリカゾルを生成後に電極を浸漬した後、直流で通電し、その電極を引き上げてシリカ被膜を形成し、そのシリカの骨格構造に与える影響と被膜の機能性を調べた。

第2章 3-1-6 で使用した同等のシリカゾルを調製した。そのゾルに下地 SUS 304 を浸漬し、印加電圧を 1.0、2.0、3.0、および 4.0 V の条件で 30 分間通電してから引き上げ、170 °C で定着したときの被膜の重量を印加電圧に対して作図した。その図を 6-4 に示した。陽極側 (○印) の被膜の重量は、電圧をかけていない時、1.7 mg であった。印加電圧を 1.0 V かけると、被膜の重量は、3.2 mg と大きくなった。更に、印加電圧を上げると、被膜の重量は少しずつ減少した。これに対して、陰極側では、印加電圧を上げると、被膜の重量は少しずつ増大していた。4.0 V の時は乾燥 (定着) 操作によって膜状とならず部分的に剥がれ落ちた。

これらの被膜は電極同志が向かい合った側 (内側) とそうでない側 (外側) が存在するが、内側の方が膜状のものが多く付着していた。これら被膜の FT-IR を測定し、シリカの骨格振動に関わる a、c、および d 帯と 3750 cm^{-1} の自由水酸基と 3500 cm^{-1} 付近の水素結合性水酸基の強度を印加電圧に対して関係づけて作図した。その図を 6-5 と 6-6 に示す。

陰極側は陽極側に比べて c 帯と OH 帯による吸収の強度が高い。この傾向は印加電圧をあげると強度が強くなっている。印加電圧 2.0 V までは a 帯の強度が増加しているが、それ以外の変化は見られなかった。しかし、3.0 V になると、a 帯の強度が減少し、c 帯を含めた他の吸収帯が強くなった。これは、陰極表面に比較的に密な状態で形成しており、シリカの三次元ネットワーク化を促進していると考えられる。印加電圧が 4.0 V の時には、陰極側の内側のスペクトルは他と大きく異なり、粘度が $5.3\text{ mPa}\cdot\text{s}$ と低いにも関わらず高粘度のシリカゾルをディップコートした時の SUS 基材上に膜にならないシリカからのスペクトルに類似⁶⁾ していた。これは、図 6-4 における 4.0 V の印加電圧の場合、重量との関係から膜厚が厚くなっていることが明らかである。

陽極側は a 帯以外の強度に変化が見られなかった。a 帯の強度の増加より、シリカ粒子が成長し粒子が大きくなったと考えられ、陰極側よりも、やや粗な構造となり、陽極側表面で多孔質になる可能性が伺える。

陽極側の N_2 吸着による比表面積を測定したところ $30\sim 40\text{ m}^2/\text{g}$ であり、被膜は、多孔質化していることが明らかとなった。

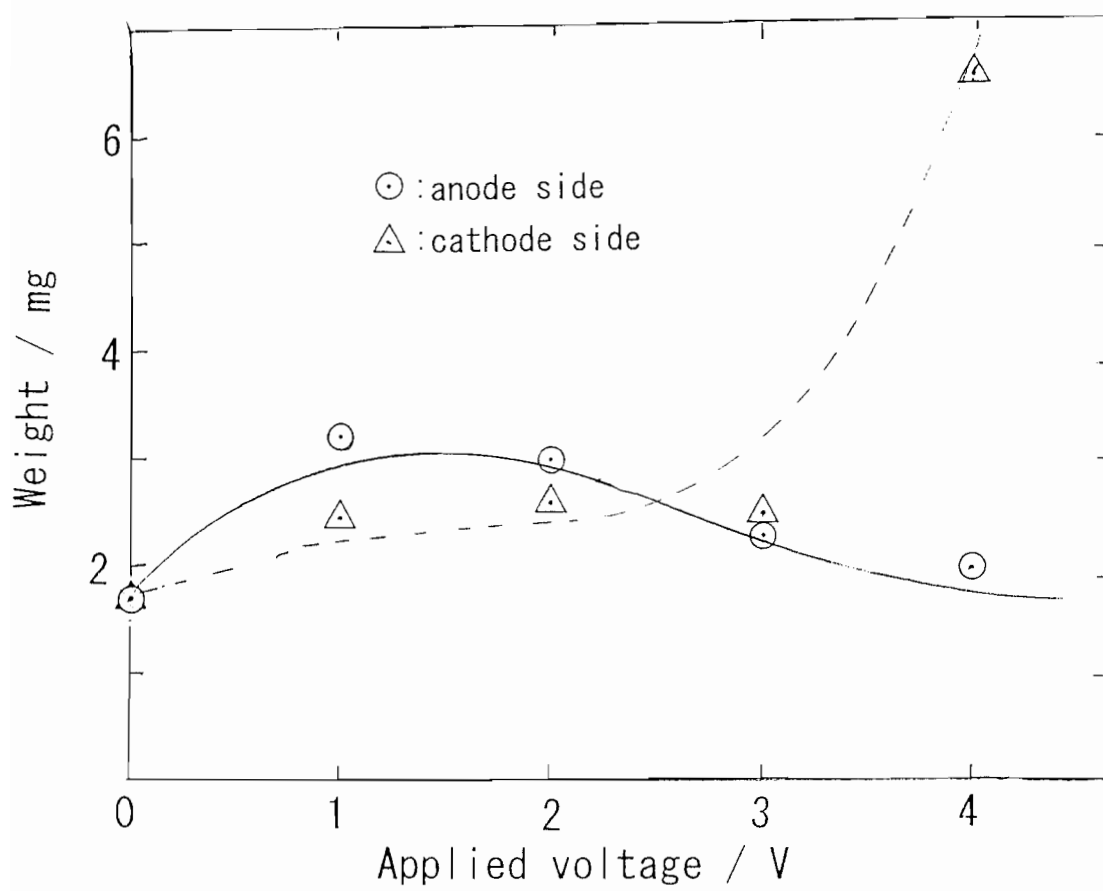


Fig. 6-4 Relation between applied voltage and weight of the film.

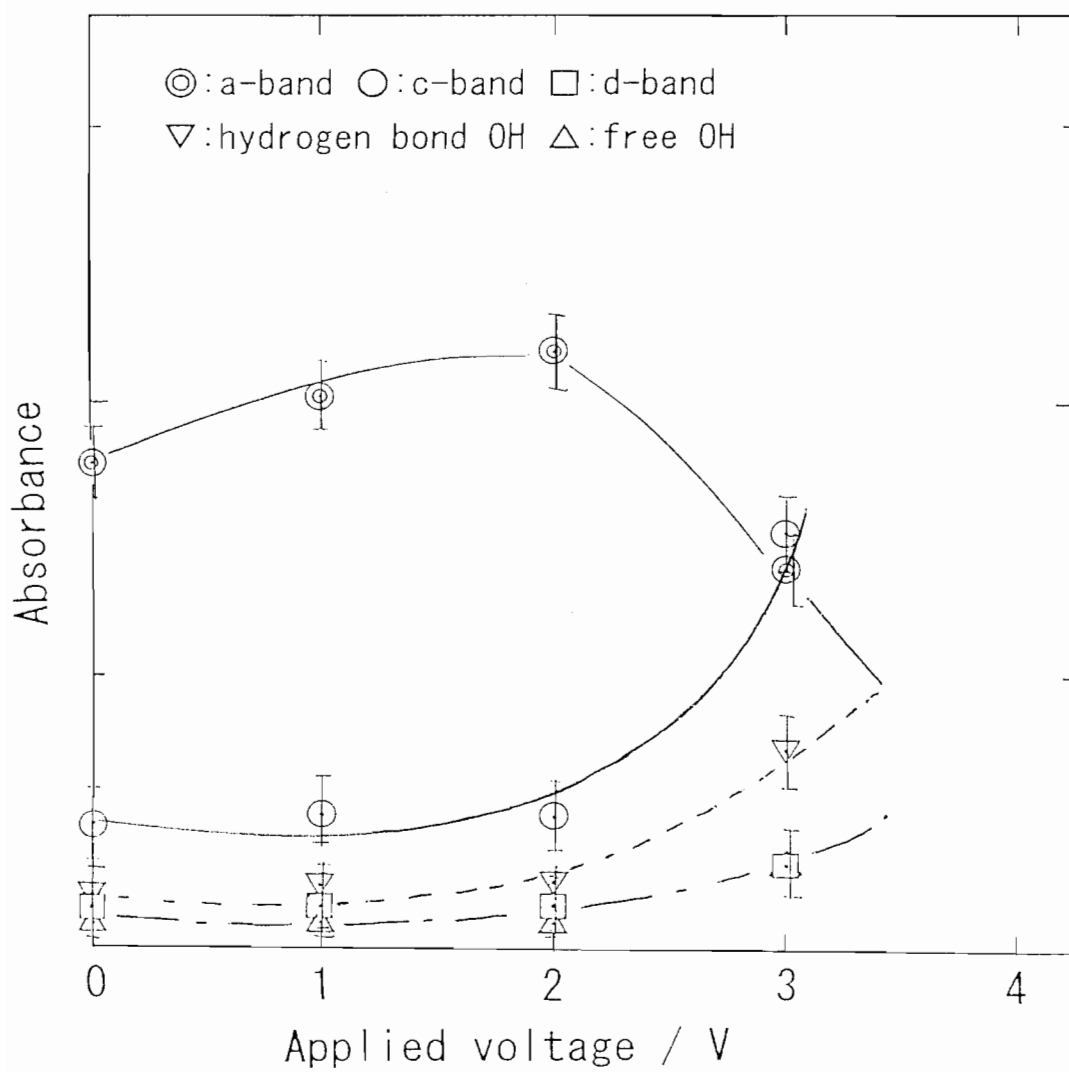


Fig. 6-5 Relation between applied voltage and intensity of FT-IR spectra at cathode side.

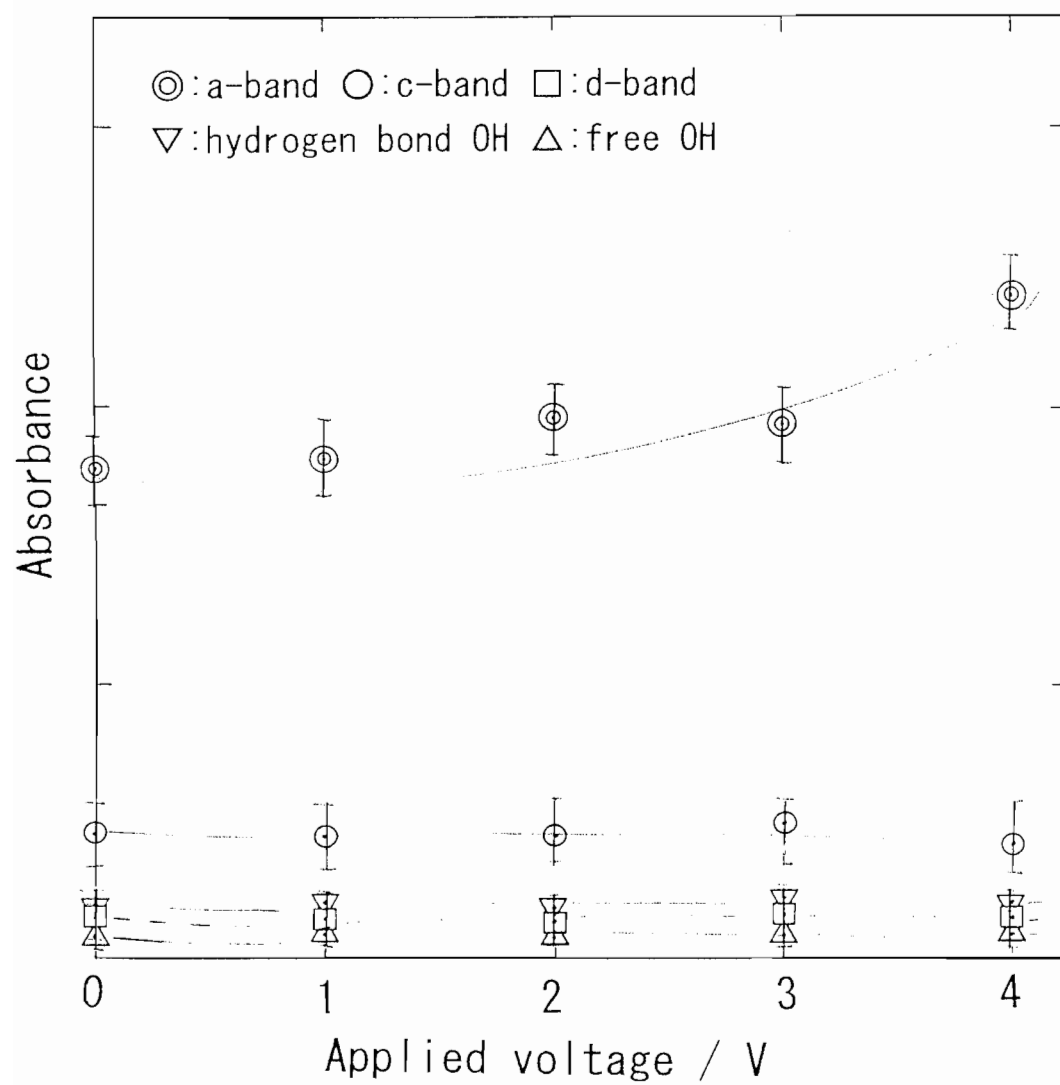


Fig. 6-6 Relation between applied voltage and intensity of FT-IR spectra at anode side.

3-2-2 ホウ酸添加被膜の化学処理

第4章 3-3 で明らかとなったように、混入ホウ素は、凝集シリカ粒子の表面近傍に存在することが示唆された。この被膜を熱水や酸溶液と接触させると、ホウ素は容易に拡散し、溶液中に溶出する可能性がある。そこで、ホウ酸を添加して調製した被膜を熱水、熱酸及び熱アルカリ溶液と接触する前（オリジナル）後の被膜のスペクトルを図6-7に示す。この様な処理を受けた後の被膜には、クラックや剥離は全く見られず、見かけ上、処理前後での被膜状態の違いは認められなかった。

オリジナル（ホウ素含有）の被膜のスペクトルA'を90℃の蒸留水に1分間接触させると被膜はB'の様なスペクトルとなる。オリジナル(A')の表面OHの吸収帯やシリカ骨格領域の吸収帯の波数や強度は、酸接触により、ほとんど影響を受けていないが、i帯は消失している。また、ホウ素含有被膜が90℃のpH 2.0の酸（スペクトルC'）やpH 10のアルカリ性溶液（スペクトルD'）と接触した場合も同様に、i帯のみが消失していた¹¹⁾。従って、被膜中に B_2O_3 として存在していたホウ素が化学処理によって容易に被膜中から溶液に溶出することが明らかとなった。 B_2O_3 の溶出した被膜は多孔質化した¹²⁾と考えられる。

シリカ中に含有されているホウ素が、酸と接触すると、ホウ素が溶出することは、ホウケイ酸ガラスが多孔質化する場合にみられる^{13)、14)}。ところが、分相したホウケイ酸系多孔性ガラスの場合、アルカリ水溶液では、ほとんどホウ酸の溶出はみられない。また、酸水溶液（たとえば、1規定程度の強酸）の場合においても、含有ホウ酸をすべて取り除くことは困難であることが知られている^{13)、14)}。被膜では、アルカリとの接触においても熱水の場合は、容易に B_2O_3 が溶出しており、多孔性ガラスの場合よりもほう酸が溶出しやすいことが明らかになった。これは、混入ホウ素が、シリカ骨格鎖中にとり込まれることなく、粒子間やその表面近傍に B_2O_3 クラスターとして位置することや、被膜の故、拡散が容易であることなどに起因すると考えられる。

B_2O_3 の溶出した後の膜には細孔が存在していると考えられるので、試料ごとの N_2 吸着による比表面積を測定したところ80～100 m²/gであり、被膜は、図6-8のように多孔質化していることが明らかとなり、推定を実験的に検証できた。ホウ酸添加シリカ被膜から多孔性という機能をもった被膜を新規に得ることができた。

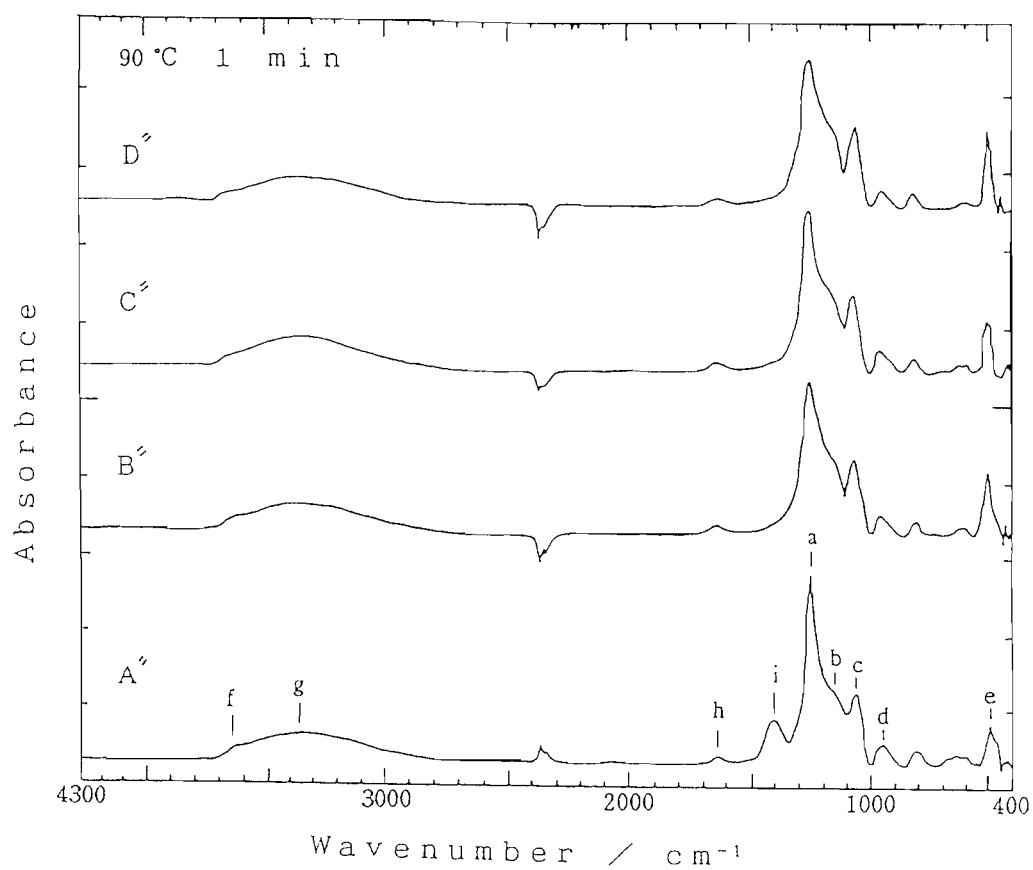


Fig. 6-7 FT-IR spectra of the silica films before and after chemical treatments. A'' ,before treatment; B'' , treated in water; C'' , treated in acid solution (pH2); D'' , treated in alkaline solution (pH10).

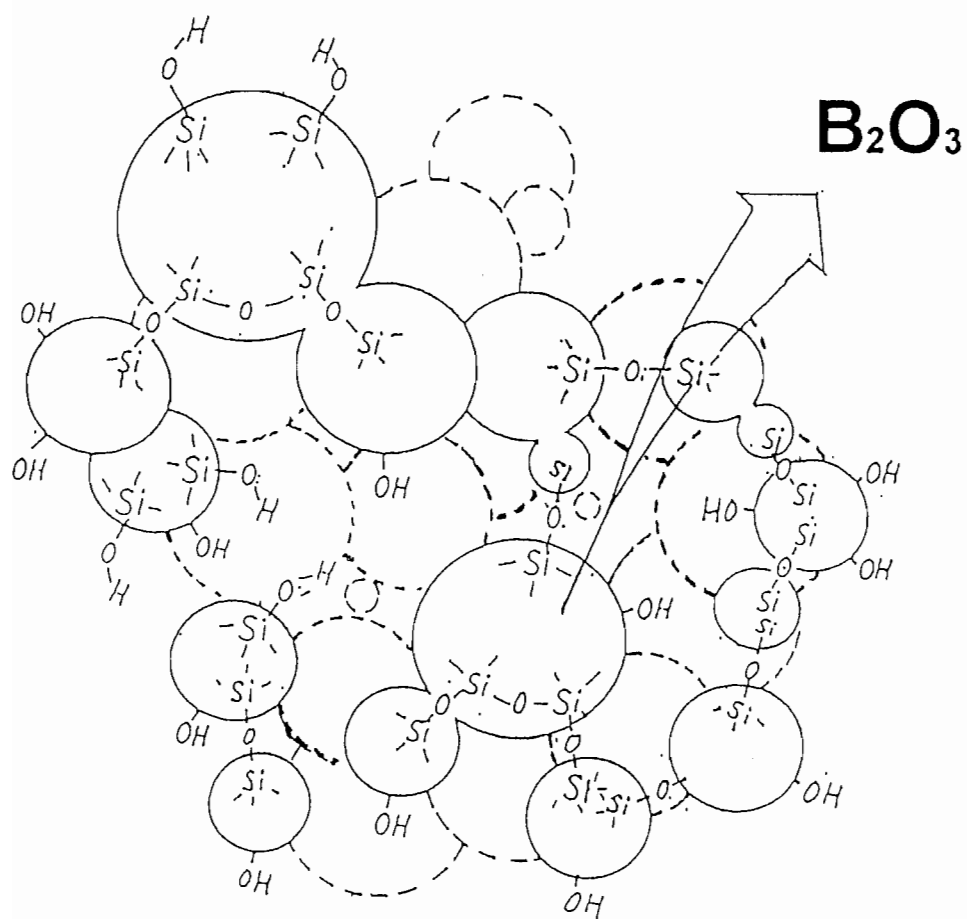


Fig. 6-8 Silica model.

3-3 酸点の出現

第4章 3-4 のようなTEOS対エタノール対水の体積比を5:1:1.5とし、Alを0.2 mol 添加した生成直後のシリカゾルから調製した被膜に真空中でピリジンを吸着させ、再加熱した被膜のスペクトル（波長 2700 ~ 4000 cm^{-1} ）を図6-8に示した。

Org. (Alを添加していないシリカ) 被膜には 1630 cm^{-1} に比較的ブロードなピークを持つ g 帯が見られた。この g 帯は FT-IR を大気中で測定しているため、セル内の水および CO_2 の影響を受けていると思われる。

これに対し、Alを添加したスペクトルBでは g 帯以外に i 帯（1488 cm^{-1} ）の鋭いピークが認められた。これは Parry³⁾ らの報告におけるスペクトルと一致しブレンステッド (B) 酸点と断定した。バルクのシリカアルミナはレイス (L) 酸点を有することが市川ら¹⁵⁾ により報告されている。被膜化するとなぜB点會出現するのか不明であるが、バルクと異なり興味深い。

又、この様な処理を受けた後の被膜には、クラックや剥離は全く見られず、見かけ上、処理前後での被膜状態の違いは認められなかった。

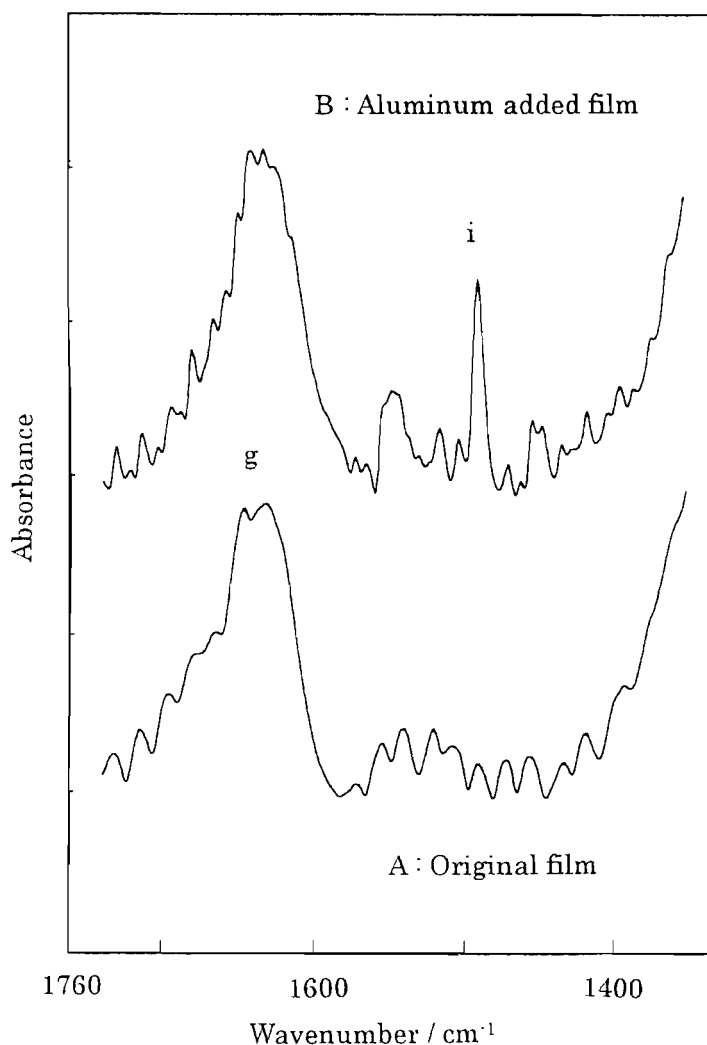


Fig. 6-9 FT-IR spectra of the silica films after pyridine adsorption.

3-4 被膜の疎水化

オルトケイ酸エチルの加水分解の際に添加物を添加することにより、シリカ骨格に添加物が各々違った形で影響を与える。

TEOS 対四塩化炭素 (1. 2 3M) を含んだエタノールの体積比を 5 : 1 とし、水の添加量を 0. 5 ~ 2. 0 とした生成直後のゾルから調製した被膜の FT-IR スペクトル (波長 2700 ~ 4000 cm^{-1}) を図 6-10 に示した。

CCl_4 混在下で生成させたゾルでは O スペクトルに見られるように、O-H str. に基づく吸収帯 (3400 cm^{-1} 付近) の強度は弱い¹⁶⁾、 $-\text{CH}_3$ と $-\text{CH}_2-$ に帰属する C-H str. の吸収 (3000 cm^{-1} と 2910 cm^{-1}) はクリアに現れている¹⁶⁾、¹⁷⁾。これは、加水分解の際、 $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 基が十分に $-\text{OH}$ 基に交換されていないことを示している。このような状態でキセロシリカが生成すると、疎水性が示されることが考えられる。さらに水を接触させると加水分解があらためて進行すると考えられる。そこで水の量を増やして生成させたスペクトル P および Q では、明らかに C-H str. の吸収は弱くなり、加水分解が進行して、 $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 基が $-\text{OH}$ 基へ置換されていることがわかる。しかし、わずかに C-H str. が残留する (Q) ことから、疎水性シリカとなっていることが予想される。これらのことから明らかなように CCl_4 が混在する条件下で TEOS を加水分解すると疎水性シリカが生成しやすいと考えられる。

これまで四塩化炭素の添加でシリカが疎水化になった報告は見当たらない。四塩化炭素の存在とシリカ粒子生成における水の添加量の少なさが、疎水性¹⁸⁾を見出しており、シリカ被膜の耐薬品性や耐候性、更には有機膜との密着性の向上に期待できる。

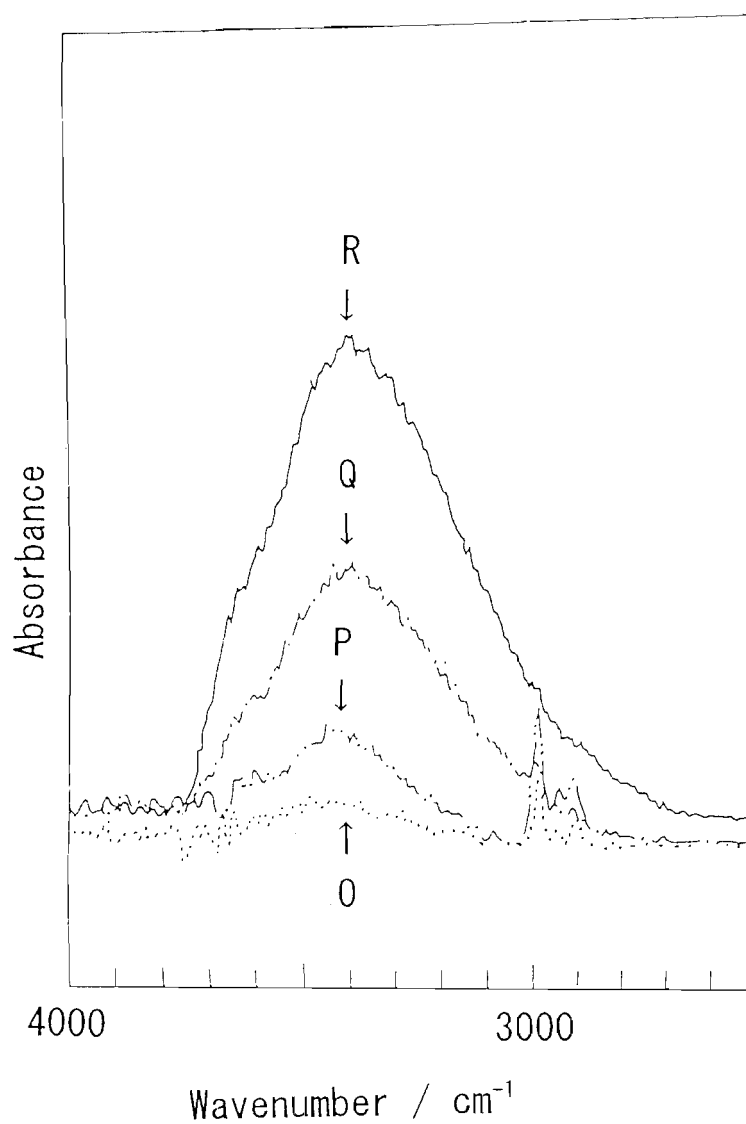


Fig. 6-10 FT-IR spectra at the region between 2500 and 4000 cm^{-1} of the silica coating films prepared from the sol containing CCl_4 .
O, $\text{TEOS}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}=5:1:0.5$; P, $5:1:0.75$; Q, $5:1:1.1$; R, $5:1:2.0$.

4 総括

第6章においては無機酸化物や有機塩素化合物の添加によってシリカの表面改質を促している可能性があり、それによる新たな機能が得られるか検討した。

その結果をまとめると次のごとくである。

- ・ シリカ単独では耐アルカリ性が弱いことを示した。更に、ジルコニアを添加して表面の $\equiv\text{Si-OH}$ の H が Zr に置換し $\equiv\text{Si-O-Zr}$ にすることで、表面の $\equiv\text{Si-OH}$ を消長させ、耐アルカリ性が向上するという機能が得られた。
- ・ シリカゾルを生成後に電極を浸漬した後、直流で通電し、その電極を引き上げてシリカ被膜を形成した。その陽極側表面の N_2 吸着による比表面積測定により、被膜は、多孔質化していることが明らかとなった。
- ・ ホウ酸を添加することにより、添加したホウ酸は B_2O_3 という形でシリカ骨格とは独立して存在した。その化学処理によりこの B_2O_3 を溶出させた後には細孔が存在し多孔質膜となることを断定した。
- ・ Alを添加することにより酸点が出現し、被膜の場合ブレンステッド酸点が得られた。
- ・ TEOSの加水分解の際に四塩化炭素を添加する場合、水の量が少ないと表面が疎水化することが明らかとなり、シリカ被膜の耐薬品性や耐候性、更には有機膜との密着性の向上に期待できることを示唆した。

これらの機能は新規に得られたものである。

5 文献

- 1) C. Walling, J. Am. Chem. Soc., 72, 1164(1960).
- 2) 武 純一郎, 松本英之, 岡田早苗, 山口久己, 堤 和男, 高橋 浩, 米田幸夫, 触媒, 23, 344(1981).
- 3) E. P. Parry, J, Catal., 2, 371(1963).
- 4) J. A. Ripmeester, J. Am. Chem. Soc., 105, 2925(1983).
- 5) R. K. Iler, The Chemistry of Silica, John Wiley and Sons, (1979).
- 6) 室谷正彰, 安田俊一, 矢口和彦, シリカコーティング膜の調製と赤外線吸収スペクトル, 色材協会, 63, 51(1990).
- 7) 室谷, 矢口, 生良, シリカゲルのアルカリ処理とそれのX線光電子スペクトル第IV報, 日化第59春年会, 予稿集 I, p21(1990).
- 8) 特許公報2628330公開平1-215708, 耐アルカリ性に優れたシリカゲルの製法
- 9) 室谷, 矢口, 有馬, シリカゾルコニャ複合膜の赤外線吸収スペクトル, 日化第63春年会, 予稿集 I, p735(1992).
- 10) 特許公報2740810公開平2-188420, 耐アルカリ性に優れたシリカゲルの製法
- 11) 室谷, 最相, 矢口, 野中, ホウ酸を添加したシリカコーティング被膜の赤外線吸収スペクトル, 日化第61春年会, 予稿集 I, p140(1991).
- 12) 室谷, 矢口, 最相, 小勝負, ホウ酸を添加したシリカ被膜の赤外線吸収スペクトルII, 第44コロイド・界面化学討論会, p252(1991).
- 13) 中島忠夫, 黒木裕一, 日化, 1231(1981).
- 14) 信原一敬, 加藤幹男, 矢口和彦, 球状多孔性ガラスの製造方法, 研究成果論文集, SPG応用技術研究会, 55, (1986).
- 15) 福岡 淳, 藤本俊幸, 肖 豊収, 市川 勝, 固定化クラスター錯体の表面構造と触媒機能, 石油学会誌, 34, (2), 125-137(1991).
- 16) 矢口, 尾前, 室谷, シリカのポリメリゼーションに与える有機塩素化合物の添加効果II, 第46コロイド・界面化学討論会, p506(1993).
- 17) 室谷, 矢口, 最相, 尾前, シリカのポリメリゼーションに与える有機塩素化合物の添加効果III, 日化第67春年会, 予稿集 I, p458(1994).
- 18) 特許公開平06-92621, 疎水性シリカ形成用シリカゾル並びに疎水性シリカ被膜及び粉体

第7章 応用技術

1 緒言

著者は、これまで、第3章で明らかにした FT-IR によるシリカの骨格振動を利用して、第4章、および第5章で無機酸化物や有機塩素化合物添加によるシリカの粒子生成状態について検討した。また、それらの添加による新たな機能の出現について第6章で明らかにした。

本章においては、第3章で述べた被膜形成方法や第6章での多孔化方法、更にはその機能を使った応用技術について検討を含めて紹介する。

2 被膜化の応用

第3章では均一で安定なシリカ被膜を下地基材に形成させる方法と条件をつかんだ。その応用としてジルコニア被膜とシリカアルミナ被膜の形成方法と条件を検討した。

2-1 ジルコニア被膜の形成

2-1-1 実験方法

2-1-1-1 試料

硝酸ジルコニウム (IV)、塩化ジルコニウム (IV)、ジルコニウムプロポキシド (ZNP)、1-プロパノール、エタノールおよびアンモニア水はそれぞれ市販品（試薬特級）をそのまま用いた。水はイオン交換水を蒸留して用いた。基材は第3章と同様に処理した SUS 板を使用した。

2-1-1-2 ジルコニアゾルおよび被膜の調製

硝酸ジルコニウム (IV) を原料とするゾル (N ゾル) は別報¹⁾と同様に調製した。ZNP については 6 g の ZNP と 100 ml の n-プロピルアルコールとを混合したゾル (L ゾル) を調製した。一方、塩化ジルコニウム (IV) のエタノール溶液を調製し、その溶液を 30 °C の一定温度に保ちながらこれの 1 容量に対し 3 容量の蒸留水をそれに加え、その後沈殿が生じない程度のアンモニア水を数滴滴下し、5 時間攪拌続けた^{2)、3)}。この操作により、透明状のゾルが得られた (C ゾル)。得られたゾルを蒸発乾固し、さらに 700 °C で 1 時間灼熱し、灼熱前後の重量差から求めたゾル濃度は 1.05 % (N ゾル)、0.16 % (L ゾル)、および 2.50 % (C ゾル) であった。

これらの溶液へ基材を 23 °C で 30 分間浸漬し、その後これを 0.5 ~ 10 mm/s の所定の速度で引き上げた。ディップコート操作は必要に応じて繰り返した。この際、N ゾルから調製した被膜を N 膜、L および C ゾルからのそれらを L および C 膜と呼ぶことにする。

2-1-1-3 測定法

FT-IR は、第3章と同様に PR 法により測定した。膜の状態も第3章と同様に、成膜試料を樹脂で包埋し、切断した後被膜断面の SEM 観察と ZrL α 線の面分析を電子線マイクロアナライザー (EPMA) (EPM-810 型、島津製作所製) により測定した。この際、膜厚判定はメッキ層の膜厚を標準とした⁴⁾。試料の構造は、第4章と同様に、X 線回折法 (XRD) により調べた。膜の X 線光電子スペクトル (XPS) は第3章と同様に、X 線光電子分析装置 (ESCA 750-S 型、島津製作所製) により測定した⁵⁾。

2-1-2 結果及び考察

ゾル濃度の最も低い L ゾルを原液として、1 mm/s の引き上げ速度で調製した被膜を 170 °C で 1 時間加熱した後、23 °C で測定した FT-IR スペクトルを図 7-1 の A で示した。これは、基材のみを測定した Z と大差がなく、ほとんど吸収が見られない。そこで、ディップコート操作を繰り返し、その繰り返しごとに測定したスペクトルの中、5、10、15、および 20 回時のそれらを図中の B ~ E に示した。5 回のスペクトル B ではおよそ 750 cm⁻¹ に弱い吸収 (これを a 帯とする) が認められた。10 回 (C) では、およそ 570 cm⁻¹ にショルダー (c 帯) をともなって 680 cm⁻¹ に極大 (b 帯) を示すブロードではあるが明瞭な吸収が認められ、B で見られた a 帯は肩となり、これらは重なった吸収帯 (重なり帯) となっていると考えられる。Phillippi らの ZrO₂

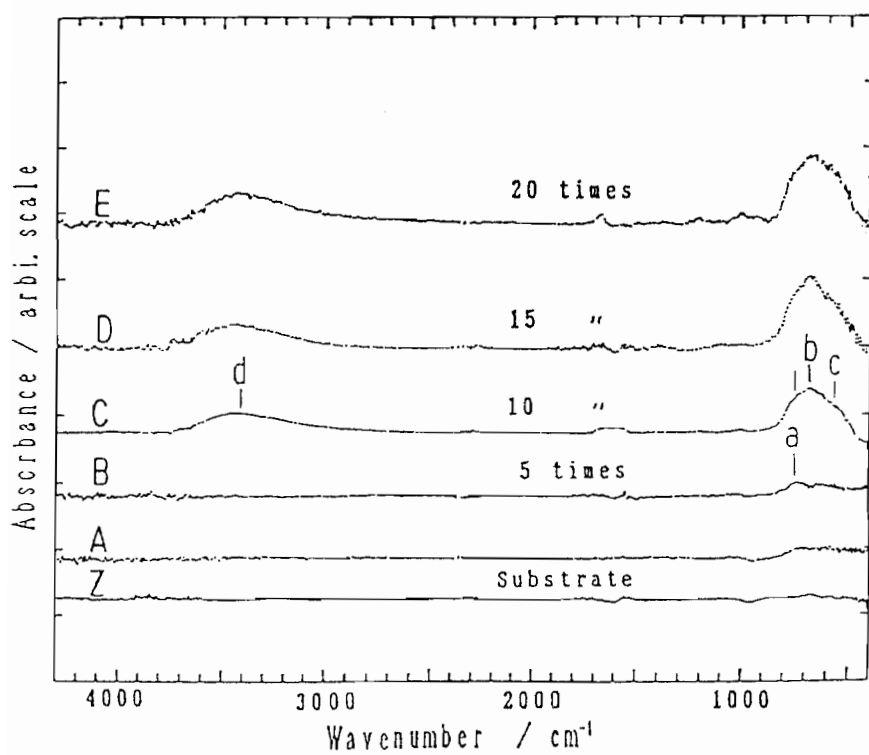


Fig. 7-1 Absorption spectra of L-filmy specimen

粉体またはその成形体の透過または反射スペクトルの報告⁶⁾によれば、 480 cm^{-1} に基本振動が見られ、これのおよそ 300 cm^{-1} 高および低波数側に数本の吸収が観測され、これらの吸収の晶系や粒径依存性が検討されている。それを本章での波数領域と対比させてみると、単斜結系では、740、580、および 510 cm^{-1} にいずれもブロードな吸収がみられ（正方晶系においても類似している）、さらに格子がゆがむと 740 cm^{-1} 帯の強度は強くなり他の二本は数～数十 cm^{-1} 高波数シフトしている。また、粒系が小さくなると $10 \sim 50\text{ cm}^{-1}$ 高波数側へシフトするとともに強度は弱くなり、ブロード波形となっている。本章のL膜で測定したa、b、およびc帯はPhillippiら⁶⁾のそれらとおおむね対応している。他方、およそ 3400 cm^{-1} にブロードな吸収（d帯）が新たに見られた。このように、10回におけるd帯の出現や重なり帯の波数は5回のそれと異なっている。これは、成膜初期における膜形成や基質構造がそれ以後に積層化すると考えられる。10回を越えると、スペクトルDおよびEのように、重なり帯とd帯は成膜操作を繰り返すごとに吸収帯形を変えることなく、強度が増加している。この成膜操作の繰り返しにより、膜が積層または厚膜化すれば吸収強度が増加すると考えられる。

そこで、重なり帯およびd帯の吸収強度を成膜操作の回数に関係づけると図2のようである。重なり帯の強度は、成膜操作回数とともに比較的単調に増加するが、およそ15回を越えると増加傾向は鈍化している。もしも、この重なり帯が水和ジルコニアの基質構造に関係するとすれば、吸光度増加は厚膜化を意味している。また、およそ15回からの吸光度増加の鈍化は、これ以上の成膜操作による膜厚の単調増加のないことを示しているのか、あるいは分光が偏光反射（1回反射）法のゆえ、15回を越えると基材の反射率低下のために、見かけ上のエネルギー減少となり、強度増加の鈍化となったのか、のいずれかと考えられる。一方、d帯の強度は重なり帯の強度変化と異なっている。このd帯は、これに付随しておよそ 1650 cm^{-1} にHOHの変角振動が見られることから、水に関係すると考えられる。すなわち、被膜の原液となったゾルは $\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zr}(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ および $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ などの水和ジルコニアと考えられる^{7~10)} ので、d帯はこれらの水和水および物理吸着水に帰属すると考えられる。

次に、図7-2の重なり帯における吸光度のばらつきは膜と下地との密着性に関する可能性があるがあるので、15回の成膜操作により調製した試料で検討した。図7-1のDのようなスペクトルを示す被膜は、青味かかったにじ色を呈しており、成膜試料の折り曲げまたは、セロハンテープを用いた引きはがし操作⁵⁾によっても、膜がはがれることはなく安定であった。そこで、この被膜の成膜状態をEPMAとXPSにより観察し、膜断面のSEM像を図7-3の(a)に、また、Zr L α の画分布を(b)に示した。さらに、被膜と基材とのXPSスペクトルを図7-4に示した。SEM像による断面およびZr L α の面分布から推定した膜厚は、成膜操作の回数に応じて、 $0.3\text{ (5回)} \sim 1.3\text{ }\mu\text{m (20回)}$ であった。一方、膜のXPSスペクトル(図7-4(a))から、Zr (Zr_{3s}、Zr_{3p}、Zr_{3d}およびZr_{4s})、およびO_{1s}およびO_{KLL}の信号が明瞭にみられ、図中(b)に示した基材の組成に相当する信号はまったく認められなかった。さらに、成膜試料から無作為に数個サンプリングし、それぞれ測定したが、基材組成はいずれも検出されず、膜と下地との密着性が良好なことが明らかとなった。それゆえ、図7-2の吸光度のばらつきは、成膜試料が薄膜のため、光路への試料設定ごとの反射率のばらつきに起因したと断定した。

NおよびC膜のスペクトルを図7-5と図7-6とにそれぞれ示した。N膜(図7-5)では、A(1回の成膜操作)にはおよそ 680 と 570 cm^{-1} に弱い吸収が認められた。これらはL膜におけるbとc帯に相当している。これに対してL膜(図7-1)では1回の成膜操作では吸収が不明瞭で、5回前後でようやく吸収が明瞭となった。これは、ゾル濃度がLのそれにくらべてNの方が高いことによるものであり、膜形成がゾル濃度に依存することは明らかである。また成膜初期において、不明瞭ながらL膜ではa帯が始めに現れる(5回の成膜操作)が、N膜(1成膜操作)ではc帯をともなったb帯が始めに現れている。成膜操作を繰り返すと、図7-5中のB~Dスペクトルにみられるように、L膜と同様のa(Lのa帯に相当)、b、c(重なり帯)およびd帯(Lのd帯

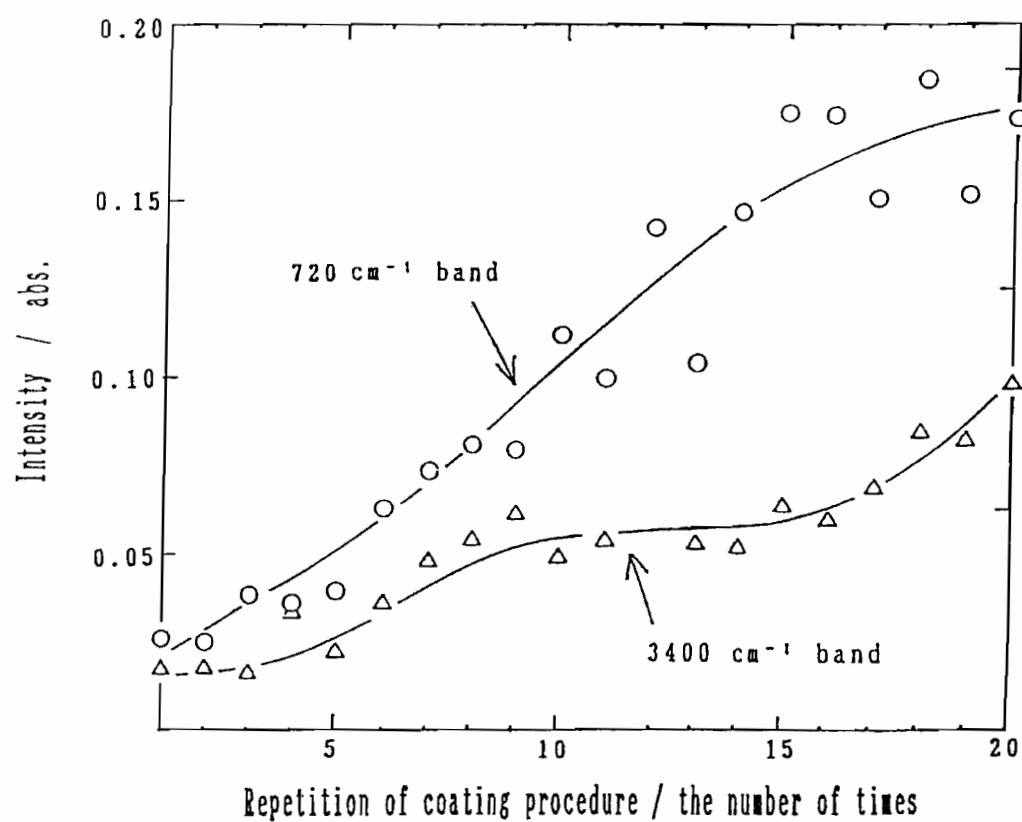


Fig. 7-2 Relation between the intensities of 720 and 3400 cm^{-1} bands and repetition of coating procedures

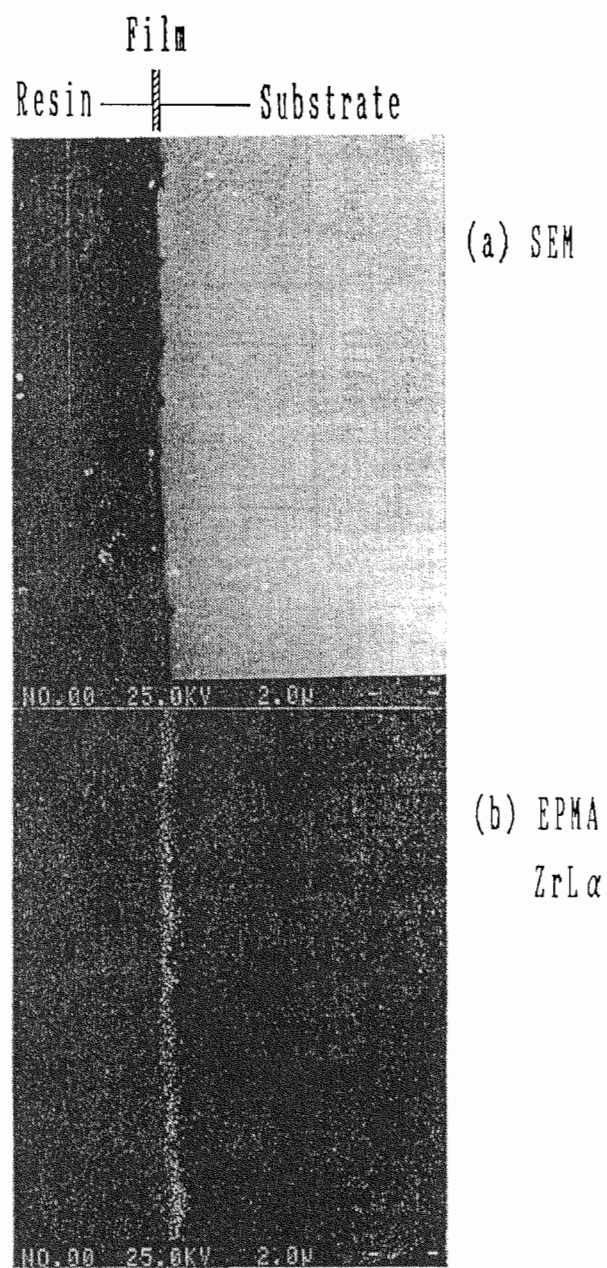


Fig. 7-3 Photographs of SEM and distribution of ZrL α signal in EPMA with cross section of film

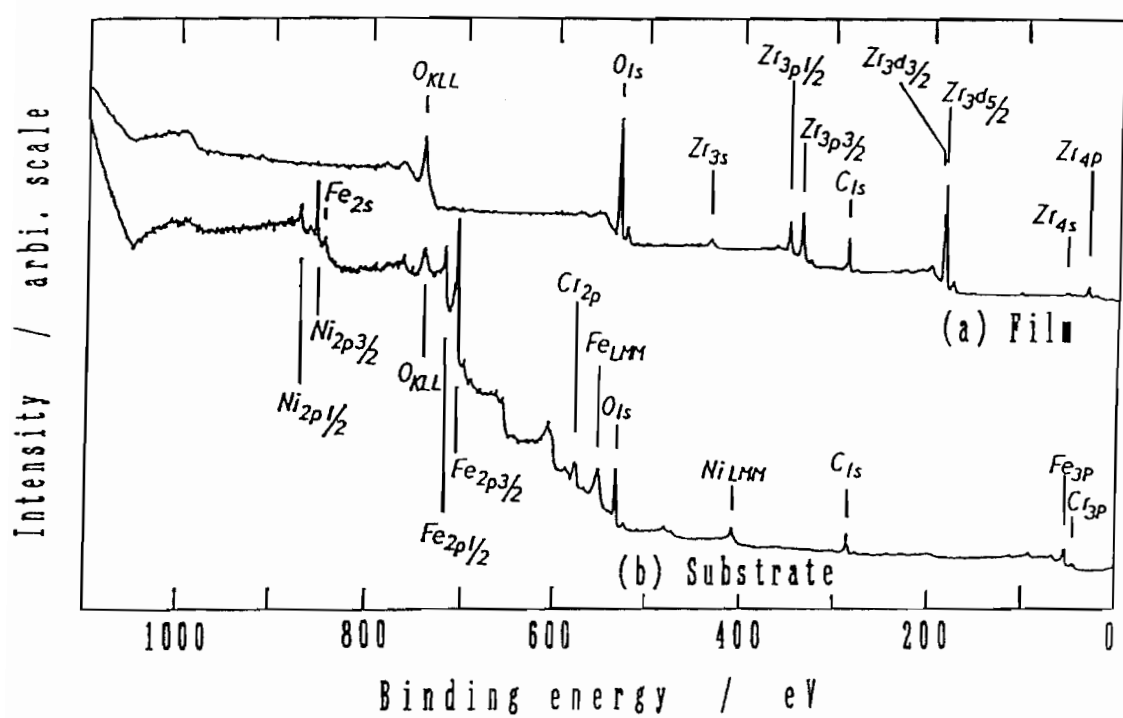


Fig. 7-4 XPS spectra of the film and the substrate

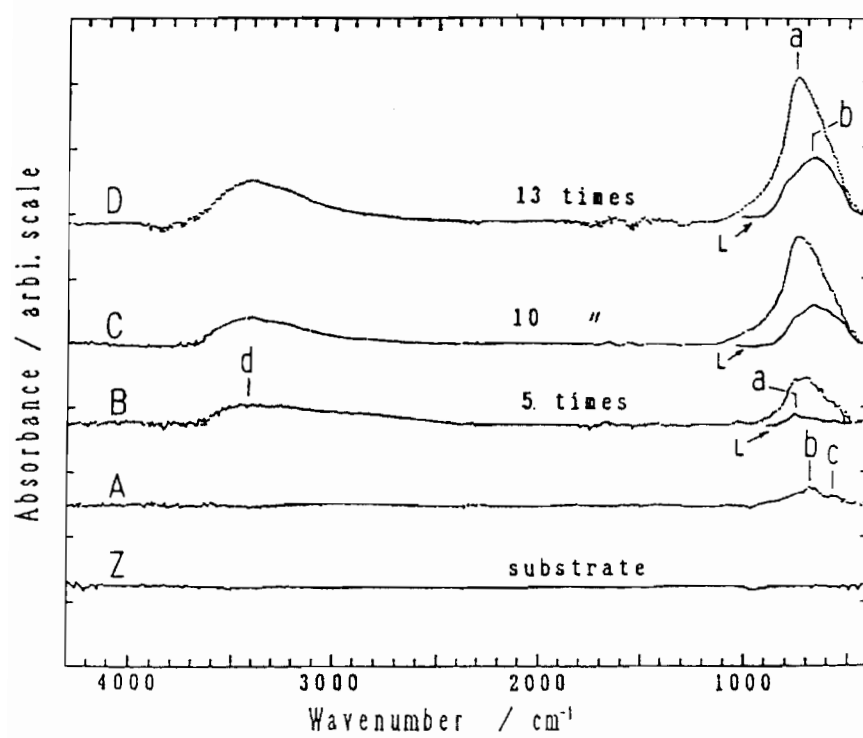


Fig. 7-5 Absorption spectra of N-films

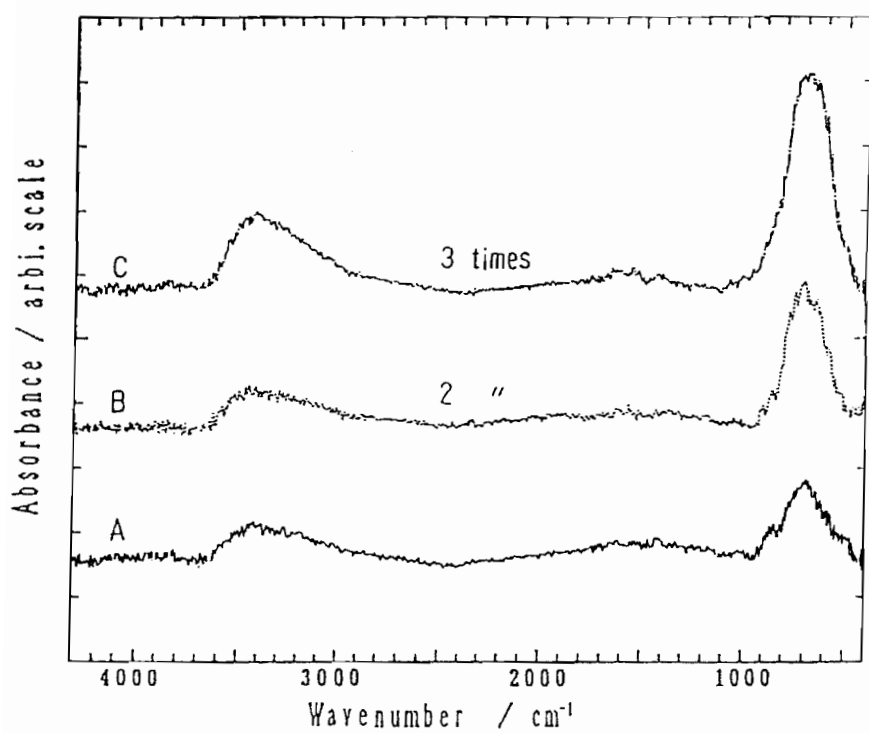


Fig. 7-6 Absorption spectra of C-films

に相当) がそれぞれ明瞭に現れており、これらの強度は増大するが吸収帯形は同じだった。d 帯の強度は成膜操作の繰り返しとともに増加し、L 膜の場合 (図 7-1) と類似していた。ところが、a、b および c 帯からなる重なり吸収は、N 膜の強度が L 膜のそれより強く、しかも N 膜の波形が L 膜のそれと異なっている。比較のために、同一成膜回数の L 膜のスペクトルを図中の実線で示した。L 膜における a 帯は b 帯 (c 帯肩をともなつて) の肩であったが、N 膜では a 帯の強度が b 帯のそれよりも強くなっている。a、b および c 帯がジルコニア基質構造に関係するとすれば、ジルコニア水和物が膜として生成する場合に基材面の垂直方向への膜成長が原料種に対して無縁でないことを示唆している。他方、図 7-6 の C 膜では一回の成膜 (A) により、およそ 700cm^{-1} に極大を示す明瞭な吸収を示している。この吸収もまた L と N 膜で見られたものと同様に、a、b および c 帯の重なりとみられ、N 膜と同様に始めに c 帯の肩をともなつて b 帯が出現し、成膜回数が 3 回を越えると、その後 a 帯が主たる吸収となって b 帯は肩となった。3 回でこの a 帯を主たる吸収とする重なり帯は N 膜のそれより強度が強く、そのためにブロードではあるが波形の対称性が高くなり、半値幅も幾分狭くなっている。また、d 帯はおよそ 3450cm^{-1} に極大が比較的明瞭にみられた。加えて、重なり吸収帯の強度は、ゾル濃度が高い (2.5%) ので、3 回の成膜操作のそれが N 膜の 13 回のそれとおよそ同じ強さとなった。

L、N および C のいずれの膜においても、a、b および c 帯は重なり帯となり、これらは水和ジルコニア基質構造に関係すると考えられる。また、これらの吸収波数は、いずれの膜においても Phillppi らの報告⁶⁾ と類似している。本研究では、膜面 (基材面) に対して大きな入射角 (85°) での偏光反射吸収法を用いたので、入射光と反射光との干渉により基材表面に垂直な強い電場が発生し、これと平行な遷移モーメントの成分をもつものを測定している。それゆえ、L 膜では b 帯、N と C 膜では a 帯の強度が他に比べて強く測定されたのは、これに相当する遷移モーメント成分の基質組成が基材表面に対して垂直に配向していることを示唆している。いずれにしても、L、N および C 膜調製の出発原料とそれにとまなう調製法は異なるが、生成したジルコニア水和物は、いずれもスペクトル的に見て単斜晶または正方晶系の様相を呈していた^{6)、11)}。

2-1-3 結論

第 3 章で述べたシリカ被膜の形成方法と条件を応用してジルコニア被膜の形成方法と条件を検討するために、ジルコニウムプロポキシド、硝酸ジルコニウム (IV) および塩酸ジルコニウム (IV) をそれぞれ原料として水和ジルコニアゾルを調製した。それらのゾルからディップコート法によりステンレススチール板に被膜を調製し、その赤外線吸収スペクトルを測定した。

- (1) 被膜は、青味がかつたにじ色を呈し、成膜試料を折り曲げてはく離することなく安定であり、比較的均一な膜ができた。従来は、水和ジルコニアゾルを使用して基材上にコーティングする方法があったが、ピンホールがなく、基材上へ密着性に優れた均一な被膜を作ることが出来なかった。これが、改良された。
- (2) 被膜調製の際、ゾル濃度が低いと (およそ 1% 以下) 成膜試料の吸収スペクトルは不明瞭であったが、成膜操作を繰り返すと明瞭になった。ゾル濃度が高い (2.5% 以上) と繰り返し成膜操作を必要とすることなく明瞭なスペクトルが得られた。
- (3) 被膜のスペクトルには、およそ 700cm^{-1} に極大を持つブロードな吸収がみられジルコニアの Zr-O-Zr 基質構造に帰属する。また、およそ 3400cm^{-1} に極大を示すブロードな吸収がみられ (およそ 1650cm^{-1} に変角振動帯をともなっている)、水和水、吸着水および表面ヒドロキシル基に帰属した。

これらを利用して、耐アルカリ性の向上、耐熱性や耐腐食性の改善、更に電気的特性の制御が可能になる。

2-2 ジルコニアへのLaおよびCaの添加効果

上記のジルコニアの構造形成についてもっと詳細に知るために、ジルコニア被膜を形成する際に、 LaCl_3 または CaCl_2 を添加してジルコニアの構造形成に与える影響を調べた。

その結果FT-IRからは、 LaCl_3 または CaCl_2 の添加で基質構造であるZr-O-Zrの吸収帯である 677 cm^{-1} に影響は与えなかった。しかし、被膜を 500°C で1時間熱処理すると、 LaCl_3 を添加した場合、ブルーシフトし、それは LaCl_3 の添加量に比例した。

被膜を熱処理してからXRDを測定したら、オリジナルのジルコニア被膜は 500°C で結晶化（テトラゴナル）が見られたが、 LaCl_3 または CaCl_2 を添加した被膜では 700°C で結晶化が生じた。

LaCl_3 または CaCl_2 を添加すると、結晶化温度が上がるのがわかった。

2-3 シリカアルミナ被膜の応用

従来のシリカアルミナ被膜形成方法は原料として水ガラスと塩化アルミニウムとを混合したシリカアルミナゾルを用いて基材表面上に被膜を形成する場合、ゾルの粘度が高いため、シリカアルミナ被膜を形成することは難しく、また、その膜厚の調製することは一層困難だった。

更に、この方法で形成されたシリカアルミナ被膜には水ガラスに含まれるアルカリ成分が不純物として混入するため、第4章の 3.4 で検討したシリカアルミナ被膜の応用技術の一例を示す。

触媒として用いた場合、不純物の影響により満足する反応結果が得られないことがあった。これらが、得られたシリカアルミナ被膜は粉粒体と比較して回収操作が容易な触媒として利用することができる。また、音響ホールなどの吸着性の高い壁面材や、空気清浄器用フィルター、消臭シート等の衛生材料としても利用可能である。更に、オーディオ用、VTR用の各テープレコーダ、データレコーダ、コンピュータ用ディスク、ドラム等の磁気記憶再生用としての薄膜ヘッドの構造に不可欠な絶縁膜や保護膜としても利用することができる¹²⁾。

3 耐アルカリ性の向上をもたらす応用技術

第6章の 3.1-2 で検討した耐アルカリ性の向上をもたらす応用技術の一例を示す。

粒子状シリカゲルを各種たんぱく質の分離精製を目的としたゲル浸透、イオン交換、吸着クロマトグラフィー等のカラム充填剤として用いた場合、精製処理後において、充填剤に吸着した不純たんぱくなどを脱着のため強アルカリ水溶液で洗浄することがあるが、この際に、充填剤である粒状シリカゲルが侵蝕され粒子が微小化するとともに、充填剤の有効容積が減少する問題が生じる。また、シリカゲルを固定化酵素の担体として用いる場合も、基準と酵素の反応終了後、失活酵素の脱着をアルカリ水溶液にて行うことがあるが、この場合、固定相が同様に侵蝕される現象が発生する。これらを防ぐことが可能になる^{13)、14)}。

4 多孔化されたシリカがもたらす応用技術

4-1 多孔性ガラスの利用

多孔性シリカはホウ珪酸ガラスを熱処理によって2相に分相してホウ酸含有相を溶出させて製造する。熱処理時にパイプ状に形成された多孔性ガラスを利用した技術の一例を示す。

4-1-1 ジルコニア微粒子分散体の調製

4-1-1-1 実験

4-1-1-1-1 試料

ジルコニウム n-プロポキシドは試薬級の市販品（Strem Chemicals, Inc）をそのまま用いた。n-プロピルアルコールは試薬特級の市販品を精製して用いた。水はイオン交換水を蒸留して用いた。多孔性ガラス（PSG）は富士シリシア化学（株）製 G-1000（片端が閉管状で内径 9.2mm、厚み 0.8mm の円筒状）を用いた。このものの細孔中には、液体または気体の通過により微量の溶出する可能性のある成分（微粉体状の SiO_2 や B_2O_3 など）の存在が予想されるので、これを除去するために、

塩酸を用いて pH 3 に調製した溶液中に 25℃で 6 時間浸漬し、蒸留水で水洗した後、170℃で 2 時間乾燥して使用した。

4-1-1-1-2 微粒子分散体の調製

本章 2. 1 と同様に 6 g のジルコニウム n-プロポキシドと 100ml の n-プロピルアルコールとを混合したものを原液とした (ZNP 原液)。一方、140ml の蒸留水 (pH 5.6) と 60ml の n-プロピルアルコールとを混合し、第二液とした (WNP)。

乾燥空気を WNP に通気することにより、多孔性ガラスの細孔を通じて、気化した WNP を ZNP 原液に接触させた。これをバブリング法と称することとする。この時の ZNP 原液は $20 \pm 1.5^\circ\text{C}$ に保持し、WNP の通気は 6 時間行った。

バブリング法により調製した水和ジルコニア試料を他の方法により得られるものと比較するために、次の三つの手順によって試料を調製した。すなわち、バブリング法におけるものと同じ ZNP 原液を $20 \pm 1.5^\circ\text{C}$ の一定温度に保温攪拌しながら、それへ WNP をホールピペットにて 20 滴/分で全量を滴下混合した (滴下法)。 $20 \pm 1.5^\circ\text{C}$ に保温した WNP を 2 分し、一方はビーカー中で攪拌し、これへ他方の WNP と ZNP の全量とを投入し、これらをいっきに混合した (直接混合法)。さらに、硝酸ジルコニルを原料として別報¹⁾ と同様な方法を用いて調製した。

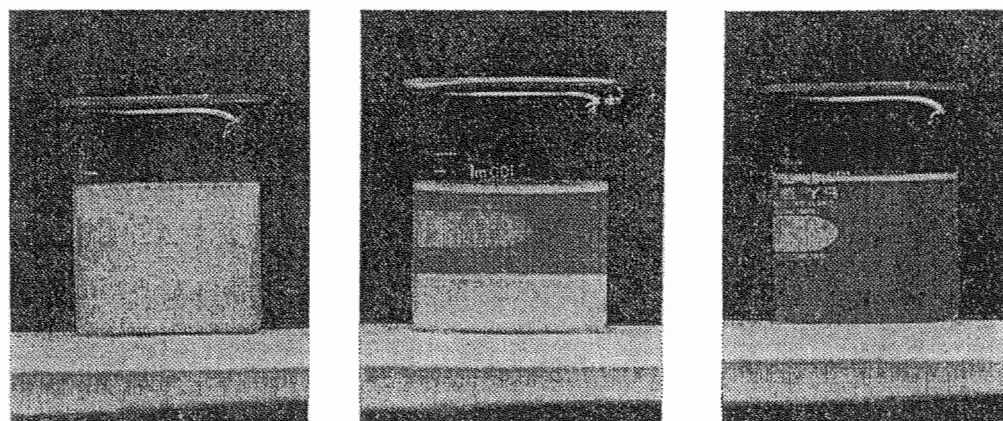
以上のようにして調製した水和ジルコニアは、評価測定のために、3000rpm で遠沈採取し、空气中 $110 \sim 500^\circ\text{C}$ の所定の温度で乾燥または熱処理した。

4-1-1-1-3 測定方法

分散体における分散質の粒子径分布は超遠心式自動粒度分布測定装置 (堀場製作所製、CAPA-700 型) を用いて測定した。粒子径の最小検出限界は $0.01 \mu\text{m}$ である。分散質粒子の SEM 観察は、明石ビームテクノロジー (株) 製の DS-130 走査電子顕微鏡を用い、試料の帯電を厚さ 100 Å の Pt-Pd 蒸着で防止し、15 kV で測定した。分散質の構造を知るために、第 4 章と同様に粉末法により X 線回折を測定した。分散質粒子の多孔性は、第 4 章と同様に窒素吸着法を適用し、吸着等温線および t-plot を求め、評価した。粘度は回転円筒型ビスコテスター (VT-30、リオン製) により測定した。PSG の細孔径分布は、Carlo Erba 製水銀圧入式ポロシメーター (SORPTOMAT-2000) により測定した。平均細孔径が 12500 Å の試料を 7 回測定して求めた誤差は $\pm 5\%$ であった。

4-1-1-2 結果と検討

バブリング法により得られた分散体の実例を図 7-7 の写真 (a) に示す。また比較のために調製した滴下および直接混合法で得られた溶液は青色がかかった透明状であり、コロイド溶液特有の状態を呈していた。また、この溶液の粘度は $3.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であった。(b) の滴下法では、(c) と同様のコロイド状の溶液が得られるが、沈殿が生じた。バブリング法により調製すると、(a) に見られたように白濁状の分散体を得られた。この分散体は少なくとも 20~25 日間はこの状態が保たれ、その後時間の経過と共に少量の沈殿が生じた。得られた分散質は $\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zr}(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、および $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ などと考えられる¹⁵⁾。以下、これらをまとめて水和ジルコニアと称することとする。図 7-7 から、ZNP へ WNP が接触する際、WNP が液状、液滴状および粉霧または水泡状のいずれであるかが生成する水和ジルコニアの生成状態と深く関わっている事が明らかとなった。Zr-アルコキシドの加水分解の際、加水分解水の pH が加水分解—重縮合反応速度に大きな影響を与えることが報告¹⁶⁾ されている。(c) では、加水分解水の pH が 5.6 の故、加水分解—重縮合反応速度が比較的遅く、ヒドロゲル状となったと考えられる。(b) では、(c) と類似するが、加水分解—重縮合の速い反応が混在し、沈殿を生じたと考えられる。さらに、(a) では加水分解—重縮合反応速度が適度に制御された結果と考えられる。PSG の細孔径分布を図 7-8 に示した。水銀圧入による細孔径の積分曲線を図中 (a) の破線で示した。およそ 9000 から 13000 Å にかけて鋭い曲線がみられ、圧力が 2000 Kg/m^2 となったときの累計細孔容積は 0.45 ml/g であった。この曲線を微分すると、図中 (b) の実線となり、本研究に用いた PSG は 12500 Å に極大を示す平均細孔径が 12500 Å の比較的均一な細孔であることを示している。WNP がこの



(a)

(b)

(c)

Fig. 7-7 Photographs of hydrous zirconia sols prepared by the bubbling method using PSG (a), the titration mixing (b) and the direct mixing (c).

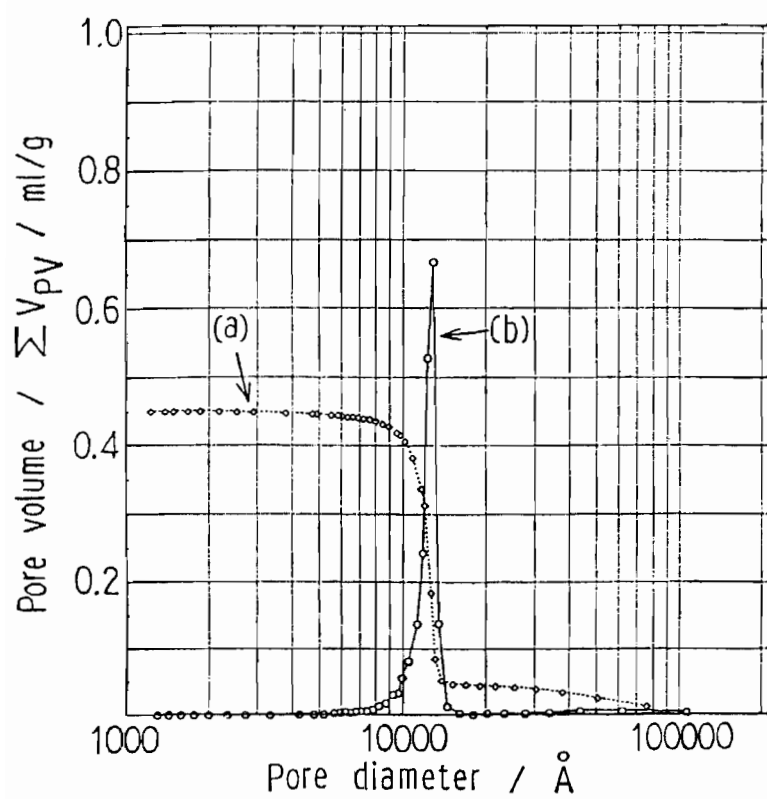


Fig. 7-8 Pore size distribution of PSG.

ような細孔を拡散し比較的均一なサイズの気泡となって ZNP と接触すると、加水分解で生じたジルコニアの種が対流による衝突の増加に求核的反応が生じ、凝集沈殿が抑制され、比較的安定な分散体が生成したと考えられる。

分散質としての水和ジルコニアの粒子径分布を測定した結果を図 7-9 の (a) に示した。図中には比較のために、滴下法により得られた図 7-8 (b) の沈殿のそれも示した。(a) においては、 $0.35\ \mu\text{m}$ に粒度分布の極大が見られ、すべての粒子のおよそ 70% は $0.23\sim 0.45\ \mu\text{m}$ の粒子で占められ、比較的粒子径の揃っていることがわかる。これに比べて滴下法により得られた沈殿状の水和ジルコニアの粒度は、(b) に見られるように、バブリング法により得られた値のおよそ 10 倍となっている。滴下法で生成した水和ジルコニアは、凝集沈殿するものとならないものから成っている結果となった。この滴下法により得られた図 7-7 の写真 (b) の上澄み液、および直接混合法により得られた同図 (c) のゾルを、いずれも、別報¹⁾と同様に、平底容器に流し込み熟成及び乾燥することによって透明な薄板 (大きさおよそ $10\text{mm}\times 10\text{mm}$ 、厚さ $0.08\sim 0.2\text{mm}$) が得られた。(b) の上澄み液及び (c) は、透明なゾル状であることや本章で用いた測定器では粒子径分布が測定されなかったのもので、おそらくおよそ $100\ \text{\AA}$ 以下の粒子径と考えられる。

次に、遠心沈降法により、バブリング法により得られた分散体から水和ジルコニアを採取し、これの SEM 観察を行った。その結果を図 7-10 の (a) に示した。図中には比較のために、硝酸ジルコニルを原料として調製した試料の SEM 像を (b) と (c) に示した。ここで、(b) および (c) は硝酸ジルコニルから得られたゾルに NaOH を用いて pH 5.01 と 8.07 に調製することにより (これにより白濁状の分散系が得られた)、得られた試料の SEM 像である。アルカリによる pH 調製で得られた水和ジルコニアは (b) と (c) とに見られるように、無定形でガラス状の様相を示している。中でも (c) の pH 8.07 の場合は棒状または水飴上の粒子形を示しており、興味深い。直接混合法 (図 7-7 (c)) では、遠沈により試料採取が出来ないため、透明薄板状試料を調製し SEM を測定した結果、平板状で所々失透のみられるような形態であった。これらに対して、バブリング法により得られた試料は微小粒子の凝集による球状またはそれに近い粒子形態を示している。しかもそれらの粒子の大きさは比較的一定であり、この SEM 像からもとめた平均粒子径はおよそ $0.35\ \mu\text{m}$ であり、これは図 7-9 の (a) に見られた粒度分布の極大に相当する粒子径と一致する。このような粒子の形態と粒子径は斎藤¹⁶⁾ および Ikemoto¹⁷⁾ 等の報告のそれらと類似している。PSG の細孔を利用して分散体を調製することにより、(a) に見られるような単分散性の粒子が得られることが明らかとなった。

単分散性等軸状粒子は、加水分解水の pH が 7~10 でしかも高温 (およそ 100°C) で熟成されると生成され、粒子の大きさは熟成温度に依存する^{16), 17)}。弱塩基性下で調製され高温で熟成された粒子が等軸状であるのは、加水分解により求核的反応が進行するが、生じた種が加熱による対流効果と衝突確率の増加により等軸状に重縮合するためと考えられている。本章のように、加水分解水の pH が 5.6 であっても、水が多孔性ガラスの細孔を通して一定のサイズの気泡状で ZNP と接触すると、前記と同様に、生成した種の対流効果と衝突確率の増加により等軸状で単分散性の粒子が生成したと考えられる。

バブリング法により得られた試料の形態が微小粒子の集合体のように見えるので、X 線回折を測定し、その結果を図 7-11 に示した。図中 (a) は、 110°C で試料を 2 時間乾燥した後測定した回折パターンであり、図 7-10 (a) のそれと同一試料である。このパターンは、明瞭な回折線を示していないが、およそ 29° に比較的強い散漫散乱を、またおよそ 49° と 59° 付近に弱い散漫散乱が認められた。これから、図 7-10 の (a) の球状粒子は無定形または微結晶の集合体と考えられる。この試料を 500°C 1 時間熱処理すると、(b) のように明瞭な回折パターンとなり、正方晶ジルコニアと断定した。

この試料の窒素吸着等温線を測定した結果を図 7-12 の (a) に示した。(b) はこの等温線から求めた t-plot である。(a) の等温線は、概ね II 型に相当し、 P/P_0 の低い領域での立ち上がり

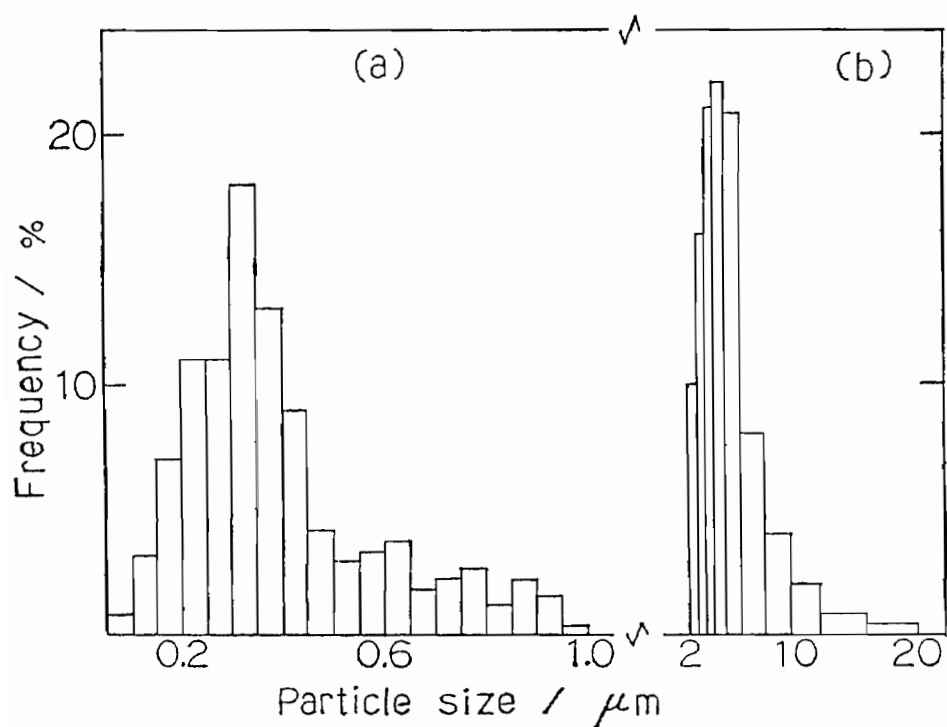


Fig. 7-9 Particle size of hydrous zirconia in dispersions prepared by the bubbling method using PSG (a) and the titration method (b).

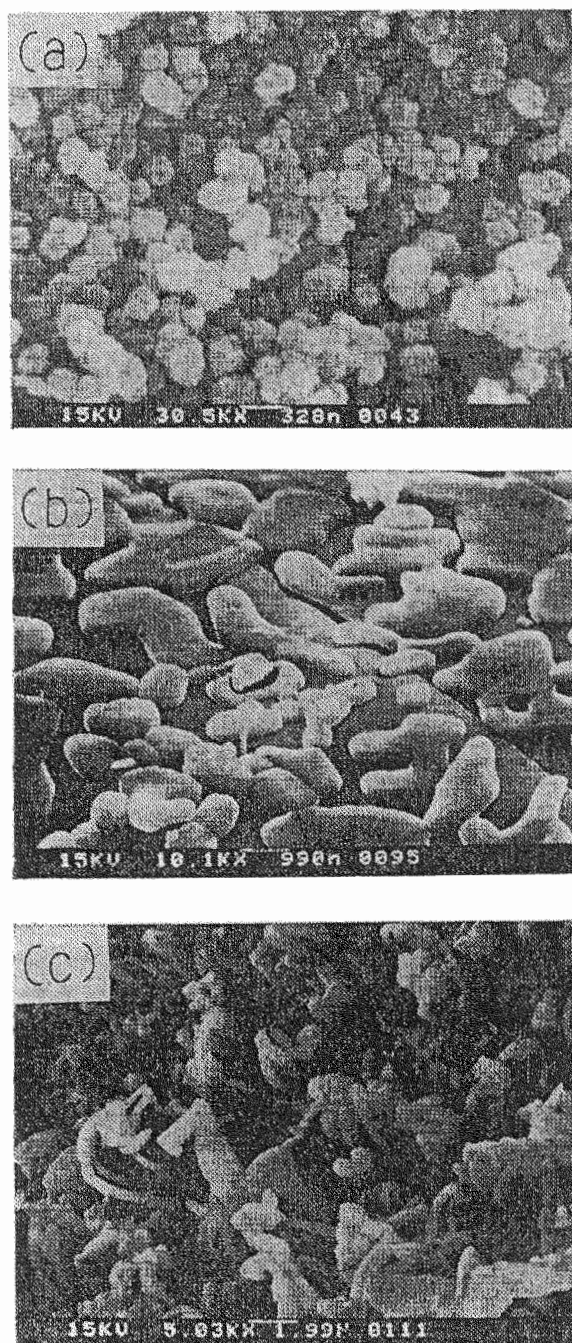


Fig. 7-10 SEM photographs of zirconia powders. (a) prepared by the bubbling method using PSG, (b) prepared from a zirconyl nitrate solution with NaOH at pH 5.01, and (c) prepared from a zirconyl nitrate solution with NaOH at pH 8.07.

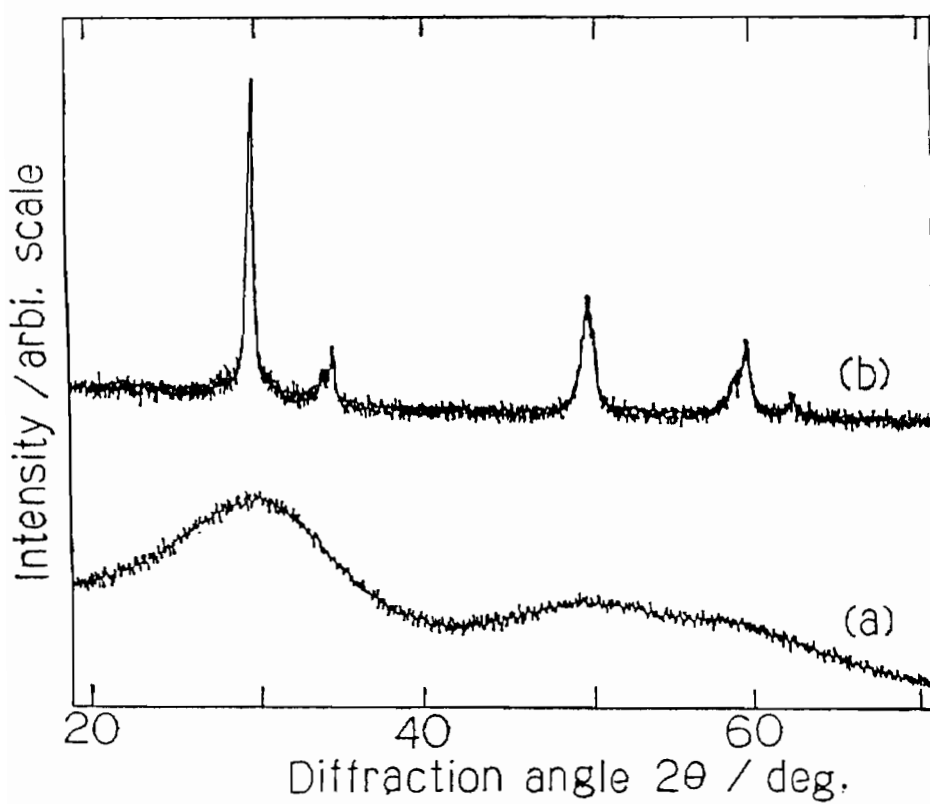


Fig. 7-11 X-ray diffraction patterns of zirconia powder prepared by the bubbling method using PSG (a), dried at 110°C for 2 h; (b), heat-treated at 500°C for 1 h.

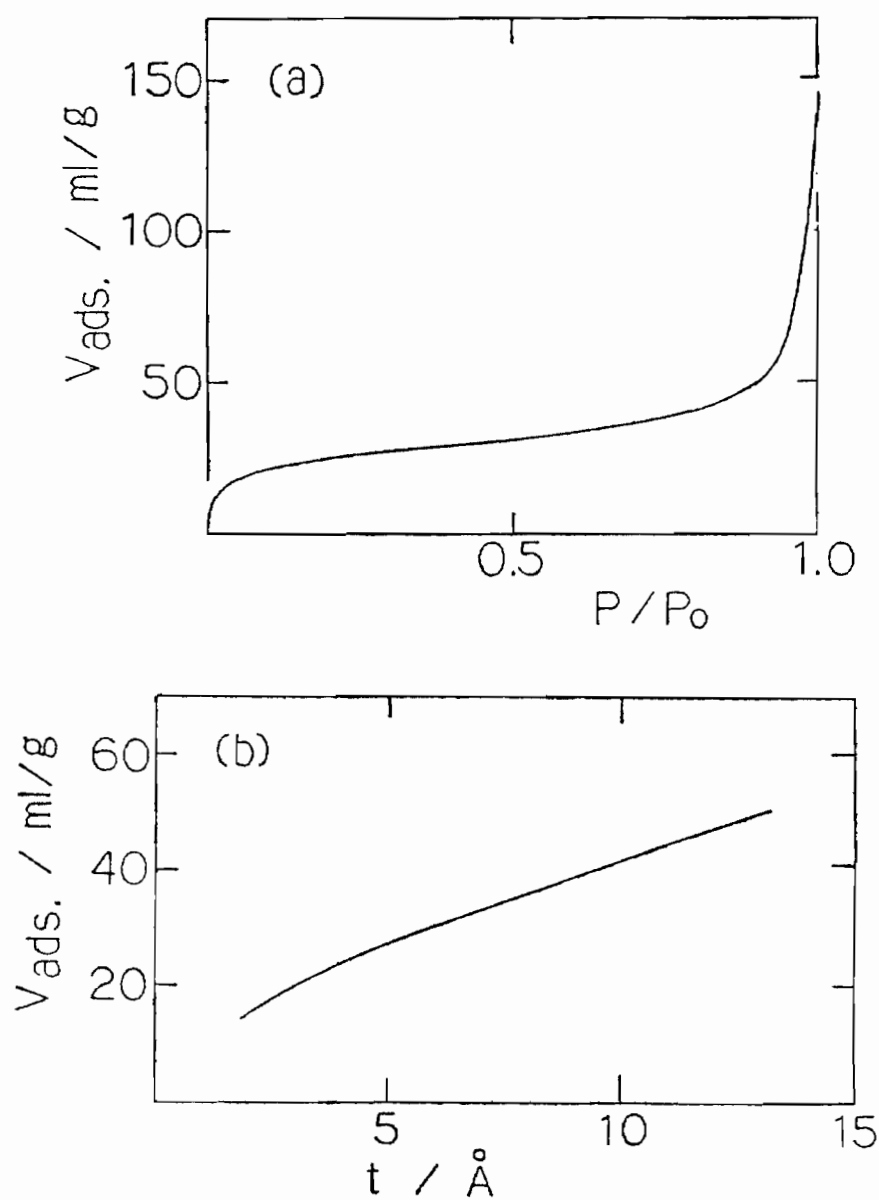


Fig. 7-12 Nitrogen adsorption isotherm (a) and t-plot (b) of the zirconia powder prepared by the bubbling method using PSG.

が急激であるので、図7-10(a)で見られた試料にはマイクロポアの存在が示唆される。また、(b)のt-plotのカーブはtがおおよそ4~5で折れ曲がる直線性を示し、これを縦軸まで内挿すると正の切片を与えている。この結果はマイクロポアの存在を支持している¹⁸⁾。このように、バブリング法により得られたジルコニアは多孔質であり、上記の窒素吸着量から細孔容積および比表面積を求めると、それぞれ0.23ml/g、95m²/gだった。多孔性ガラスの細孔を利用して調製したジルコニア試料(110℃乾燥)の多孔性は、硝酸ジルコニルを原料として調製したそれと類似していた¹⁾。

4-1-1-3 結論

水とプロパノールとの混合気体を多孔性シリカの細孔を通してプロピルジルコニウムに気泡状で接触させることにより白濁状で単分散性の水酸化ジルコニウムまたは水和ジルコニアの微粒子分散体が調製できた。分散体は、比較的安定で、分散質の粒子径はおおよそ70%が0.35±0.05μmであった。分散質は、球状に近い粒子形でしかも95m²/gと0.23ml/gの比表面積および細孔容積を有する多孔質であり、500℃で1時間熱処理すると結晶化(正方晶)した。

4-1-2 シリカ多孔膜の電極への応用

食塩水の電気分解は、従来アルカリ電解工業における苛性ソーダ及び次亜塩素酸の製造法として行われてきた。食塩水を電解すると陽極からは塩素と酸素、陰極からは水素ガスが発生する。海洋開発などの超伝導電磁推進船などの目的で天然海水に通電する場合には、塩素の発生を抑制する必要がある。陽極板に多孔性ガラスを積層すると酸素の発生が増え、塩素発生効率が大きく低減する一例¹⁹⁾を示す。

4-1-2-1 実験方法

図7-13に示した電解装置を用いた。すなわち2枚の白金メッキしたチタン電極(Pt/Ti)のうち一方を陽極とし、図7-14の細孔径分布をもつPSGをエポキシ系樹脂で周囲を接着して固定するとともに電極裏面も樹脂で被覆した。また、必要に応じて、ガス抜きのために一方を非密閉とした。PSGは富士シリシア化学製のもので、水銀圧入法で測定した細孔径分布を図7-14に示した。

電解液中の残留塩素とClO⁻濃度はヨウ素滴定法と吸光度法により測定した。発生した塩素は電解液に溶解すると仮定して、ファラデー則から求めた理論電解量より塩素発生効率を求めた。

4-1-2-2 結果と検討

図7-15に電解後の残留塩素濃度と電流密度との関係を示した。電解液中のHClO濃度は電流密度の上昇に対して直線的に増加し、PSGを積層した場合にはPt/Ti電極に比べ、HClO濃度が大きく低減されている。これから求めた塩素発生効率は図7-16のごとくPSGを積層するとHClO濃度は1/3から1/4程度に抑えられている。しかも細孔径が小さいほうが塩素の発生量が少なくなった。

PSG/Pt間には電極反応により発生した気体が蓄積し、酸素及び塩素の分圧が高まり、ともに過電圧が上昇する。PSGの細孔径に比べて発生した酸素の気泡はかなり大きい(約60μm)なので、PSG表面からは放出されにくく、内圧が高くなる。これがPSGの細孔径を泳動する電解質の流れに対抗して、過電圧を高め、電解質や気体の拡散層として作用し、塩素発生効率を低減させたと判断した。

4-1-2-3 結論

以上の結果から、シリカ多孔膜は電気分解の際の陽極板として積層すると電解質や気体の拡散層として作用し、過電圧を高くし、塩素発生効率を低減できた。

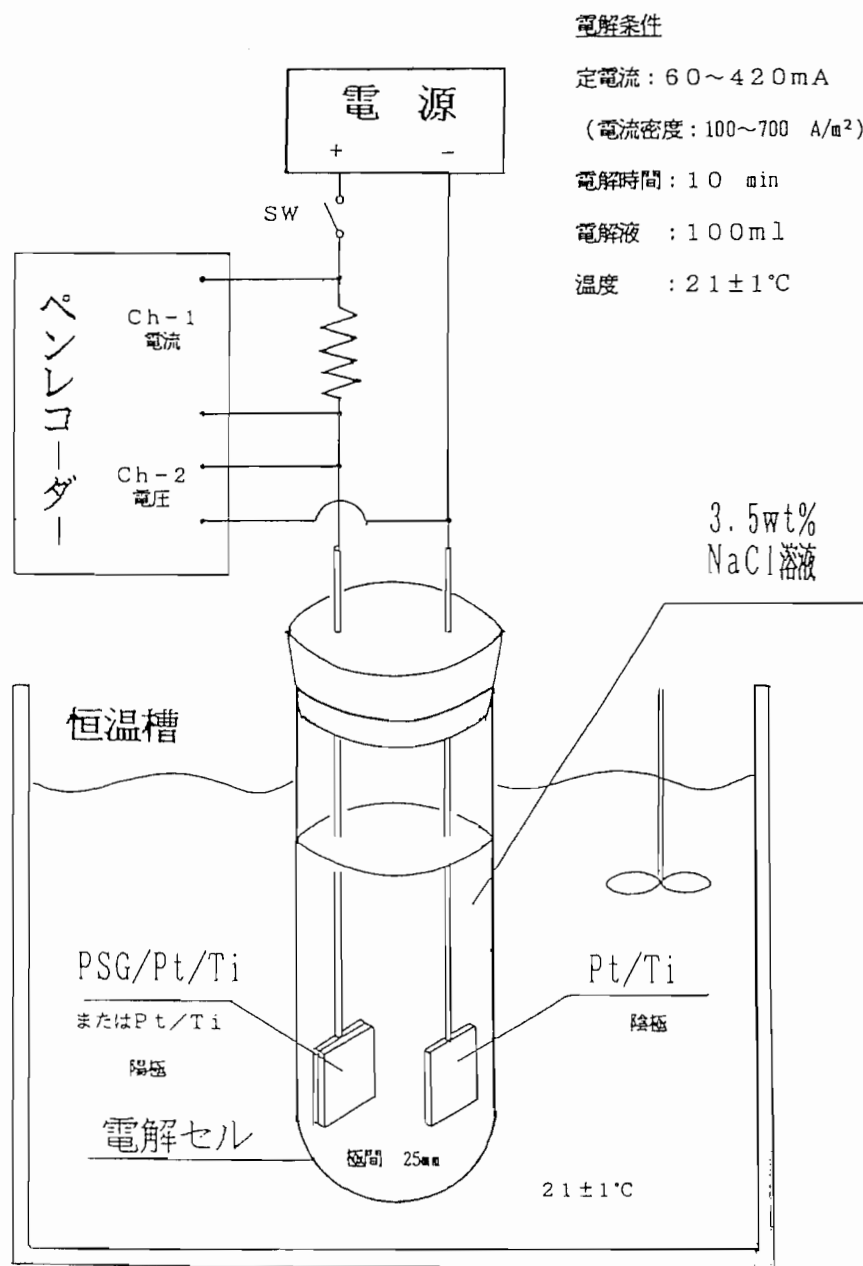


Fig. 7-13 電 解 装 置 の 模 式 図

多孔性ガラス固定法

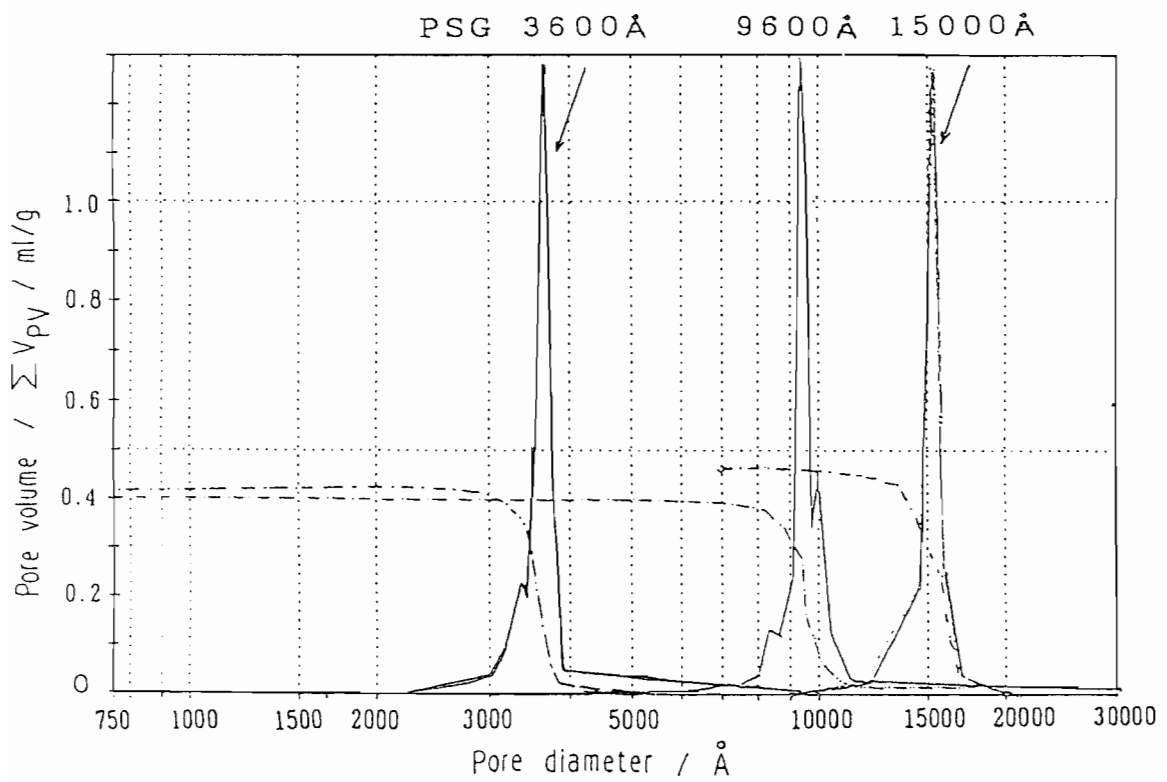


Fig. 7-14 多孔性ガラス (PSG) の細孔径分布

残留塩素濃度と電流密度

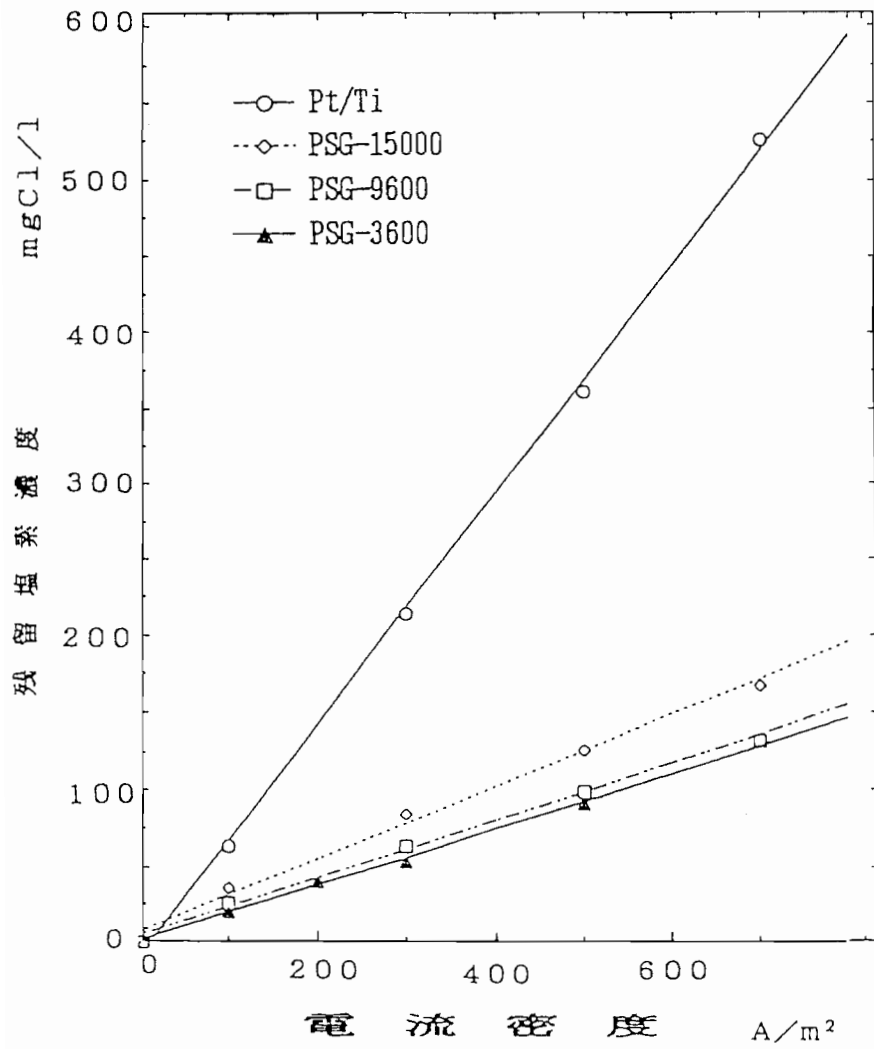


Fig. 7-15

塩素発生効率と電流密度

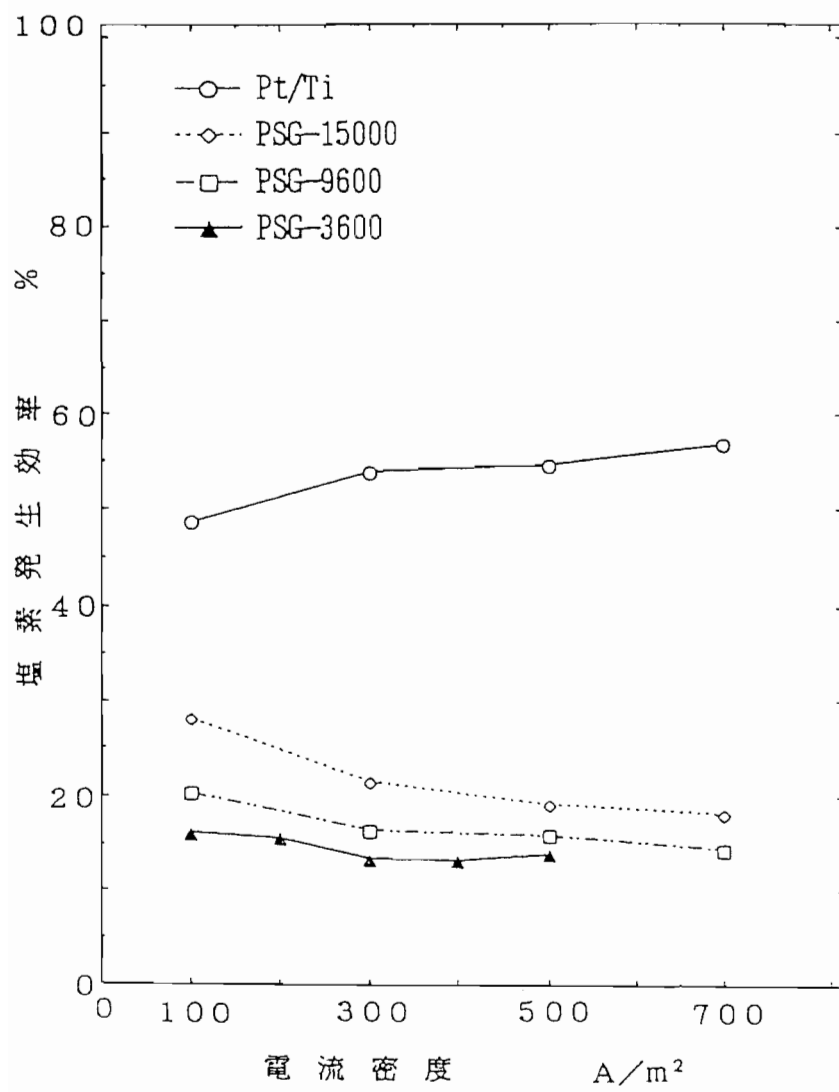


Fig. 7-16

4-2 多孔性シリカの担体としての利用

4-2-1 抗菌性付与²⁰⁾

銀、銅、亜鉛などの金属に抗菌作用があることは古くから知られており、近年これら抗菌性金属を利用した抗菌剤が種々提案されている。この抗菌剤の形態としては、抗菌性金属を粉末状又はウィスカー状などの単体として用いるほか、例えば、ゼオライトに抗菌性金属をイオン交換により担持させたものが知られている²¹⁾。このゼオライトを利用した抗菌剤は金属単体そのものではないので、抗菌剤としての取り扱い性およびこれを使用する場合の加工性の点では優れている。

しかしながら、合成樹脂フィルムなどに抗菌剤を配合する場合、ゼオライトを利用した抗菌剤ではフィルムの透明性が失われる。または、変質しやすくなり、好ましいものとはいえない。又ゼオライトは酸に溶解しやすく、また結晶性であるため、シリカより比較的安全性が低く、作業上問題がある場合があり、その用途によっては使用することが出来なかった。

そこで、合成樹脂フィルムに配合した場合でも、透明性の高い抗菌性フィルムを得る目的で多孔性の微粉末シリカを使用することが出来た一例を示した。

4-2-1-1 実験方法

4-2-1-1-1 抗菌剤の試作方法

脱イオン交換水 450ml に、硝酸銀 3.94g (シリカに対して Ag として 5wt%) を添加し、微粉末シリカ (サイロピュート #A、富士シリシア化学製、比表面積 670m²/g、細孔容積 1.4ml/g、平均細孔径 84Å) 50g を混合し、60℃の温度で約 20 時間攪拌することによって、銀をシリカに担持させた。この混合物をろ過、水洗、乾燥して抗菌剤 A を得た。比較用に硝酸銀を添加しないで同様の操作を実施した。(比較品 B とする)

4-2-1-1-2 最小発育阻止濃度の試験方法

1) 試験菌株

Escherichia coli IFO 3301 (大腸菌)

Staphylococcus aureus IFO 13276 (黄色ブドウ状球菌)

2) 増菌用培地

Mueller-Hinton Broth (DIFCO)

3) 感受性測定用培地

Mueller-Hinton Agar (DIFCO)

4) 感受性測定用平板の作成

滅菌精製水で抗菌剤各試料の 20000ppm 懸濁液を調製し、さらに 2 倍希釈を実施し、10000, 5000, 2500, 1250, 625 および 313ppm 懸濁液を調製した。その後溶解後 50~60℃になった感受性測定用培地に上記の各試料希釈段階懸濁液を培地に 1/9 量添加し、十分に混合後シャーレに分注、固化させて感受性測定用平板とした。

5) 接種用菌液の調製

増菌用培地で継代培養した試験菌株を接種・培養後、菌数が約 10⁶/ml になるように同培地で希釈して調製した。

6) 培養

感受性測定用平板に接種用菌液をニクロム線ループ (内径約 1mm) で 2cm 程度塗株し、20 時間培養した。

7) 判定

所定の期間培養後に発育が阻止された最低濃度をもって各種微生物に対する試料の最低発育阻止濃度とした。

4-2-1-1-3 抗菌性フィルムの試作方法

抗菌剤 A をポリプロピレンに 3700ppm の濃度になるように添加した。又他の添加剤として、

IPP 用処方を準用した酸化防止剤、スリップ剤、クロル中和剤を添加し、ペレットを得た。その後、一般フィルム条件下、フィルムの厚さ 25 μ m にて加工した。

4-2-1-1-4 フィルムの抗菌力試験方法

1) 試験菌株

Escherichia coli IFO 3301 (大腸菌)

Staphylococcus aureus IFO 13276 (黄色ブドウ状球菌)

2) 菌数測定用培地

SCDLP 寒天培地 (日本製薬)

3) 試験菌液の調製

試験菌株を普通ブイヨン培地で 35℃、一夜培養した後、同培地で 1ml 当りの菌数が $1.5 \sim 3.0 \times 10^8$ となるように調製した。次にこの菌液を滅菌リン酸緩衝液を用いて 1000 倍に希釈し、試験菌液とした。

4) 試験操作

三角フラスコに滅菌リン酸緩衝液 70ml を入れ、上記 3) の試験菌液 5ml を添加し、フィルム (細片約 1.5 g) を加えた。これを $25 \pm 5^\circ\text{C}$ で振とう (回転数 100rpm 以上) し、0 (振とう前)、1、6 および 24 時間後の生菌数を菌数測定用培地を使用して測定した。

尚、培養は 35℃、48 時間とし、フィルム無添加のものについても同様に試験を実施し対照とした。

4-2-1-2 結果

得られた抗菌剤 A は、銀無添加の比較品 B と同様に流動性の白色粉末であった。

この抗菌剤 A の抗菌作用を確認するために、大腸菌と黄色ブドウ状球菌の最小発育阻止濃度を測定し、その結果を表 7-1 に示した。

表 7-1 大腸菌と黄色ブドウ状球菌の最小発育阻止濃度

	最小発育阻止濃度 (ppm)		銀含有量 (w t %)
	大腸菌	黄色ブドウ状球菌	
抗菌剤 A	500	500	5.0
比較品 B	>2000	>2000	0.0

表 7-1 に示すように抗菌剤 A は大腸菌、及び黄色ブドウ状球菌に対して比較品 B よりも最小発育阻止濃度が低く、高い抗菌性を有することが判明した。

この抗菌剤 A を 3700ppm 添加したポリプロピレンフィルムの透明性は良好だった。

そのフィルムにおける大腸菌に対する抗菌力試験評価結果を表 7-2 に、黄色ブドウ状球菌に対する抗菌力試験評価結果を表 7-3 に示した。

表 7-2 大腸菌に対する抗菌力試験評価結果

	振とう時間			
	0 (振とう前)	1hr	6hr	24hr
抗菌剤 A 配合フィルム	3.5×10^4	9.6×10^2	10	0
対照 (無添加フィルム)	5.0×10^4	3.9×10^4	2.4×10^4	1.1×10^4

表 7-3 黄色ブドウ球菌に対する抗菌力試験評価結果

	振とう時間			
	0 (振とう前)	1hr	6hr	24hr
抗菌剤 A 配合フィルム	5.5×10^2	8.1×10^3	4.9×10^3	0
対照 (無添加フィルム)	8.9×10^3	9.4×10^3	1.1×10^4	1.1×10^4

表 7-2 及び 7-3 より抗菌剤 A を含有したポリプロピレンフィルムは顕著な抗菌性能を示した。しかも、このポリプロピレンフィルムはアンチブロッキング性を有していた。

以上のように、多孔性シリカに銀を担持すると、抗菌性能が付与された。さらにそのシリカをフィルムに添加しても、透明性とアンチブロッキング性を有した抗菌性フィルムが得られた。

4-2-2 たんぱく質の吸着性能の向上

銀を担持した多孔性シリカの応用を検討するために、たんぱく質の吸着性能について検討したので、報告する。

従来は、たんぱく質の吸着基材としてはポリフェノール類、ベントナイト、活性炭、イオン交換樹脂などが用いられていた。しかし、このような材料では、吸着除去後の溶液に炭素臭がつくことが多く、その割にはたんぱく質の除去を十分に行うことができなかった。また、吸着剤の種類も多くなり、たんぱく質の種類やたんぱく質が含まれる溶剤の種類によっては、好適に使用できない場合があり、適用範囲が限定されることがあった。

4-2-2-1 実験方法

銀の担持方法は 4-2-1-1 と同様であり、試料 A を使用した。

シート状に形成するために、次のような方法をもちいた。

パルプ (NBKP) を約 40wt%、試料 A を約 60%、他に紙の定着剤として、カチオン系の界面活性剤であるカメイ (商品名) を 0.5wt%、アニオン系の界面活性剤の K2 (商品名) を 0.1wt% 添加し、その材料をシートマシン (熊谷理機工業) に入れて成形した。

厚さ 1mm の繊維状のシートを得たが、このシートを 110mm φ の円形に切り取り実験用シートとした。

たんぱく質の吸着実験方法は、10V/V エタノール溶液を用いて、卵製アルブミンの濃度 150ppm の溶液を調製し、この溶液 200ml を自然ろ過 (3 回ろ過) して、実験用溶液とした。

予めこの実験用溶液に対して、表 7-4 に示すような各波長の紫外線 (UV) の吸光度を、測定した。その際、上記のろ過前の実験用溶液についての吸光度も測定した。さらに、比較用にろ紙 (5C) を用いて吸光度を同様に測定した。

4-2-2-2 結果

その UV の吸光度測定結果を表 7-4 に示す。

表 7-4 ろ過前後の吸光度の値

波長 (nm)	ろ過前	ろ過後	
	卵製アルブミン 溶液	試作品 A	ろ紙 (5C)
280	0.0725	0.675	0.1216
260	0.0365	0.0258	0.0952
233.3	0.380	0.220	0.521
225	0.862	0.418	1.030
224	0.930	0.445	1.098
215	1.580	0.802	1.779

尚、この表 7-4 において、280nm はトリプトファン、チロシン、フェニルアラニン残基の芳香族アミノ酸残基に基づく吸収である。260nm は核酸、ヌクレオチド類に基づく吸収波長である。215nm と 225nm との吸光度の差はたんぱく質のペプチド結合に由来するものである。224nm～233.3nm は、たんぱく質とほぼ当量の核酸の共存下でもたんぱく質の定量が可能な波長である。

表 7-4 から明らかなように、銀を担持した多孔性シリカをシートに含ませたものは、卵製アルブミンの吸着能力が優れていた。つまり、卵製アルブミン溶液に対して、6 種類の波長すべての吸光度が低下しており、溶液中のたんぱく質が多孔性シリカに担持された銀によって好適に吸収されたことが明らかとなった。これに対して、比較用のろ紙を用いたものでは、卵製アルブミン溶液をろ過した後においても吸光度の低下が見られないので、たんぱく質が吸着されないとみなすことができた。

このように、銀を担持した多孔性シリカはたんぱく質を吸着する能力が高いので、例えば、日本酒、ビール、酢、ミリン等のオリ下げ等の用途に好適に適用できる。

銀を担持してたんぱく質の吸着性能の向上が可能^{2,2)} になった。

4-3 組織培養担体としての利用

一般に動物細胞は、付着依存性を示し、培養容器の壁面に単層で生育する性質があり、通常の培養容器では培養細胞の収率が悪い。この為、表面積の大きい組織培養担体を培地中に加えて、この担体上で細胞を増殖させる培養方法が探られていた。この培養方法に用いられる組織培養担体としては有機物系の高分子物質等が用いられている。今回、無機材料であるシリカが組織培養用担体として応用されていることを紹介^{2,3)} する。

組織培養担体として球状のシリカゲル（試料 C とする、富士シリシア化学製マイクロビーズ 5 D）を準備した。この組織培養担体を利用して以下のようにヒト膀胱癌細胞の培養を実施した。

4-3-1 実験方法

培養細胞としては、ヒト膀胱癌細胞株 JTC-32（日本組織培養学会登録株）を用いた。培地としては、DM-160（極東製薬社製）に牛胎児血清（ギブコ社製）を 13wt% 加えたものを用いた。また、培養容器としては、細胞培養用ディッシュ（直径 35mm、ファルコン #1008）を使用した。上記組織培養用ディッシュに高圧滅菌（2 気圧、120℃）した組織培養担体を 50.4mg 入れ、更に培養細胞を 1.52×10^5 個/ディッシュとなるように調製し播種した。その後、温度 36.5℃、空気 95% 及び CO₂ 5% にセットした炭酸ガスインキュベーター内で、開放系静置培養した。

4-3-2 培養結果の評価

細胞播種後、1、3、5、7 及び 10 日目にそれぞれ細胞数を算出した。細胞数の算出方法は、以下のように実施した。培養細胞をクリスタルバイオレット溶液（クエン酸 21g、クリスタルバイオレット 0.5g/l）で 30 分以上処理すると細胞質は分解されて、裸核となり、その核はクリスタルバイオレットで染色される。この核浮遊液をピペットで血球計算盤に注入し、光学顕微鏡下で核数を算定する。1 実験群につき 3 枚のディッシュの核数平均値を細胞数とした。比較用に組織培養担体を用いず、細菌培養用ディッシュの代わりに組織培養用ディッシュ（直径 35mm ファルコン #3001）を使用してヒト膀胱癌細胞を単層培養した（試料 D とする）。

その培養結果の細胞数を表 7-5 と図 7-17 に示した。

表7-5 1、3、5、7および10日目の細胞数

実験群	細胞数 ($\times 10^5$ cells)					
	0日目	1日目	3日目	5日目	7日目	10日目
試料C	1.52	1.86	4.18	9.16	16.35	23.03
試料D (比較用)	同上	1.47	2.54	4.27	8.46	14.26

図7-17から、対数増殖期は、細胞播種後1～5日目にあたり、この期間での細胞集団倍加時間は、試料Cが39.8時間、試料Dが62.4時間である。従って、試料Dに比べて試料Cは高い増殖率を示した。

更に、試料Cでは、細胞が密集状態になると細胞シートが基質（ディッシュ）から遊離してしまうが、試料Cではそのような現象は認められなかった。また、試料Cの組織培養の過程を倒立位相差顕微鏡で観察したところ、細胞播種後、細胞は次々と担体を巻き込んでクラスターを形成した。そのクラスターは次第に大きくなり、10日目で最大幅約5mmにもなった。

4-3-3 結論

以上のように、多孔性のシリカを用いて、ヒト膀胱癌細胞を良好に培養できた。また、本章で実施した多孔性を有するシリカを使った組織培養方法を行えば、細胞が密集状態になってもクラスターを形成して増殖を続けるため、細胞の大量培養も可能である。

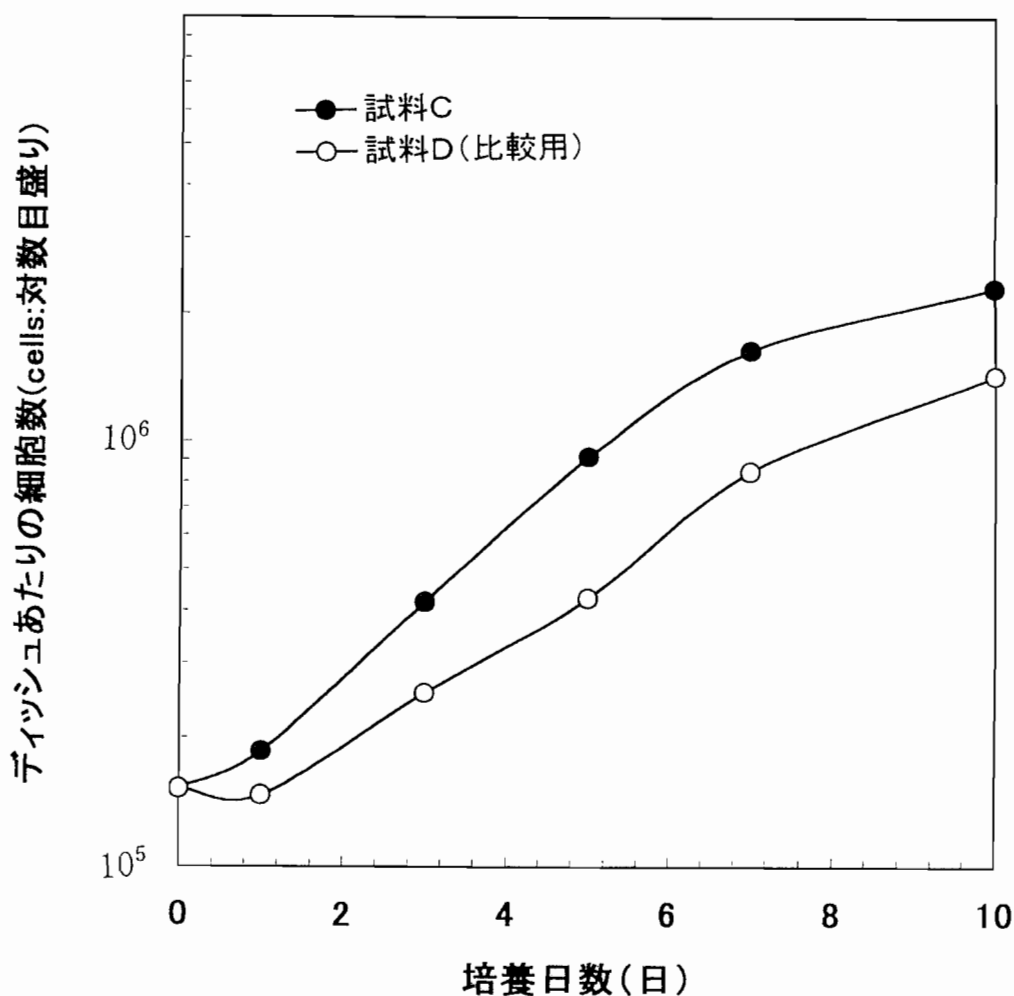


Fig. 7-17

4-4 多孔化シリカを利用した高熱時の電気抵抗値の向上^{2,4)}

産業上利用する熱機器、装置における測定や制御に使用する信号ケーブルは金属シース内に無機絶縁物を介在させて、導線または熱電対素線を収容している。

従来のMI (Mineral Insulated Cable) ケーブルまたはシース熱電対にあつては、金属製シース内に充填する無機絶縁材は、シリカ、マグネシアまたはアルミナなどの鉱物を機械的に粉碎し、適当に篩分して粒度調製したものが用いられてきた。

金属製シース内に向き絶縁材を介在させて電氣的に絶縁した信号ケーブルを500℃以上の高温雰囲気中で使用した場合、絶縁層の絶縁抵抗値が低下し、微弱な信号電流の漏洩をもたらす。例えば熱電対の場合、微弱な起電力電流を漏洩することで、検出された温度は真の温度とは異なるものとなる場合があつた。

そこで、高温下での絶縁性能の低下を来することのない無機絶縁材を高純度の電融マグネシアを求めるなど改善が試みられているが、さらに高い1000℃以上の高温雰囲気での正確な温度測定の要求には、より高純度の無機絶縁材を求める必要があるが、高価なものであつた。

さらに向き絶縁材の粒度調製を実施し最密充填を試みるなどしたが、高温雰囲気下での絶縁低下の解決には未だ至らなかつた。

このために、絶縁性能を向上させるために、多孔性を要するシリカ中の空隙を利用する方法を述べる。

4-4-1 実験

使用したシリカの物性値を表7-6に示す。比較用に電融マグネシア (MgO) を使用した。

表7-6 使用したシリカの物性値

	平均細孔径 (Å)	平均粒子径 (μm)
試作品E	598	24.4
試作品F	309	27.5
MgO (比較用)	—	29.8

内径10mm、外径13mmのステンレス鋼管の金属製シース内に線径1.6mmの導線を中心に位置するように、試料を充填したものを外側のステンレス鋼管シースの外径が1.6mmに達するまでスウェンジング・マシンによって絞り減径して、該ステンレス鋼管の金属シース内部に試料を充填した。

このMIケーブルを長さ100mmに切断し、ステンレス鋼管の金属シース内部に収容した導線と外側のステンレス鋼管の金属シースとの間の電気抵抗値を電気炉中で100℃ずつ上昇させ、測定した。

4-4-2 結果と検討

表7-7と図7-18に温度別の絶縁抵抗値を示す。

表7-7 温度別の絶縁抵抗値

温度 (℃)	200	400	600	800	900	1000
試作品E	120000	7000	250	75	24	17
試作品F	5000000	10000	1100	150	30	20
MgO (比較用)	280000	2500	20	3.3	0.99	0.12

(単位 MΩ)

以上のように、電融マグネシアを充填したものでも、100mmの切片につき1000℃で電気抵抗値が0.12MΩ程度しか得られなかつたが、シリカの細孔径を大きくしたものではMgOよりも 10^2 Ωも絶縁性が向上し、1000℃で17MΩとする結果を得たことで、高温で使用するMIケーブルまたはシース熱電対の高温用信号ケーブルとして正確度を増し使用範囲が広がった。

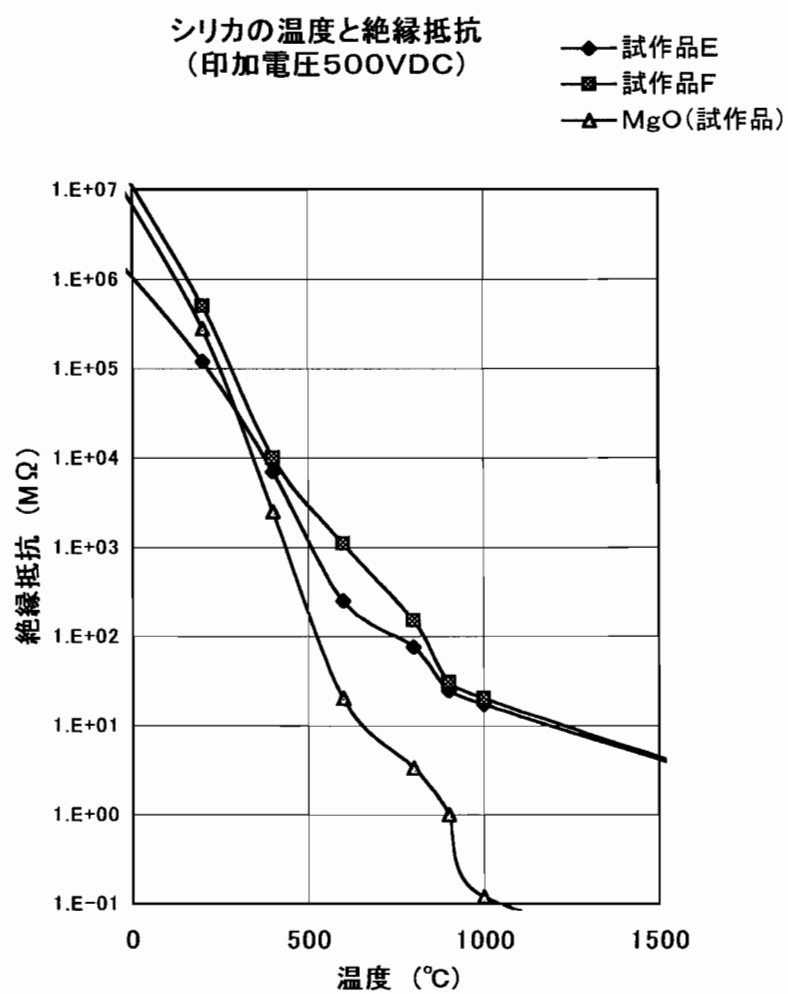


Fig 7-18

4-5 塗料の艶消し剤としての利用

従来から、艶消し塗料や半光沢塗料等には塗料用艶消し剤として、シリカの微粒子が添加されている。

この種の塗料用艶消し剤には、一般に高い艶消し効果はもちろんのこと、塗装前の塗料中あるいは塗装後の塗膜中における分散性が高いこと、塗料の過剰な粘度上昇を招かないこと、塗料の平滑性を損なわないことなどが要求されている。

今回、スチーミング操作により、多孔度合いを制御して、細孔径を従来のシリカよりも大きく、さらに細孔径もそろえたシリカを作成した。更に、シリカの粒子径もそろえたものを作り、従来のものと比較した一例²⁵⁾を述べる。

4-5-1 実験

4-5-1-1 試作方法

25%に希釈したケイ酸ナトリウムと10N硫酸を反応させ、ゲル化後緩やかに解砕して得られた破砕状シリカヒドロゲルをオートクレーブ中に設置し、圧力5.0K g/cm²、温度151℃の水蒸気雰囲気下で12時間スチーミング処理を実施した。その後、スチーム・ミルによって同時に乾燥・粒度調整処理を実施し、コールターカウンター法で平均粒子径1.8μmの粉体を得た。粒度分布を測定すると、7μm以上の粒子が存在せず、1μm以下の粒子が全体の10~20%であった。これを試作Gとした。比較用にスチーミング処理を施さずに同様の処理をしたものを試作Hとした。

4-5-1-2 塗膜外観

水系アクリルエマルジョン樹脂塗料(ロックペイント製ユニロック075ライン)100wt%に対し、試料G及びHを3及び6wt%添加し、T. K. オートホモミクサー(特殊機化工業製)により、4000rpmで5分攪拌・分散した。

分散後、フィルムアプリータ4M i l lにより隠蔽紙に塗布し、常温乾燥後、塗膜の表面状態を目視にて観察した。

4-5-1-3 塗膜内分散度

4-5-1-2と同様の手順で各試料を塗料中に分散後、その塗料をJ I S・k・5400のつぶ試験方法に準じて、グランドゲージを使用して測定した。

4-5-1-4 塗膜光沢度

4-5-1-2と同様の手順で各試料を塗料中に分散後、フィルムアプリータ4M i l lによりガラス板に塗布し、5分静置後、室温乾燥して得た塗膜に対して塗膜表面との間でなす角度が20°、60°、および85°となる方向から光を照射し、その反射光を塗膜表面の放線方向から目視にて観察した。

4-5-1-5 塗料粘度

水系アクリルエマルジョン樹脂塗料(ロックペイント製ユニロック075)100wt%に対して、各試料を6wt%添加し、オートホモミクサーにより4000rpmで5分攪拌・分散した。

分散後、B型粘度計により、温度20℃ローターNo.4で60rpmの条件で経時的に測定した。

4-5-1-6 初期分散性

300mlのビーカーにイオン交換水およびエタノールをそれぞれ200ml取り、この中に上記試料各5gをすばやく投入し試料が分散媒に完全に浸るまでの時間を測定した。

4-5-1-7 水中における経時安定性

500mlのビーカーにイオン交換水を200ml取り、この中に試料各12gを投入し、オートホモミクサーにより、4000rpmで5分攪拌・分散した。これを100mlの比色管に100ml採取し、常温で静置させ、上澄みと濁った部分との境界の目盛りを経時的に読み取った。

4-5-2 結果

4-5-2-1 試作Gと比較用の試作Hの物性値を表7-8にまとめて示した。

表7-8 試作品の物性値

	加熱減量 (%)	灼熱減量 (%)	pH	吸油量 (ml/100g)	比表面積 (m/g)	白度	平均粒子径 (μm)	平均細孔径 ($\text{\AA}$)
試作G	1.8	3.1	8.2	285	124	99.1	1.81	280
試作H(比較用)	3.0	5.3	7.7	329	292	97.7	1.84	210

試作GとHは同程度の平均粒子径であるが、細孔径は試作品Gの方がそろっていた。

4-5-2-2 塗膜外観の結果

分散後、フィルムアプリーケータ4M i l lにより隠蔽紙に塗布し、常温乾燥後、塗膜の表面状態を目視にて観察した。表面にブツ等がごくわずかで良好な状態であれば○、ブツ等が数個程度であれば○、表面が粗くブツ等が多く見られる場合を△、それ以上ブツ等が見られた場合を×として結果を表7-9に示した。

表7-9 塗膜の表面状態の観察結果

添加量	3w t %	6w t %
試作G	○	○
試作H (比較用)	○	○

この結果、試作G及びHを塗料に添加した場合、優れた外観の塗膜が得られることがわかった。しかし、GおよびHについての顕著な差は認められなかった。

4-5-2-3 塗料分散度の結果

グラインドゲージを使用して測定した。その結果を表7-10に示した。

表7-10 塗料分散度の結果

添加量	3w t %	6w t %
試作G	14	11
試作H (比較用)	14	13

(単位 μm)

この結果、試作G及びHともに分散性が優れていることが明らかとなった。しかし、試作Hについては、添加量の増大に伴って分散性がわずかだが、低下することも判明した。試作Gは添加量の増大による分散性への影響は認められなかった。

4-5-2-4 塗膜光沢度の結果

反射光が弱い十分な艶消し塗膜となっていれば○、反射光がやや強い半光沢の塗膜となっている場合を△、反射光が極めて強い光沢のある塗膜となっている場合を×として、結果を表7-11に示した。

表 7-11 塗膜光沢度の判定結果

添加量	照射角度	3w t %	6w t %
試作G	20°	○	○
試作G	60°	○	○
試作G	85°	○	○
試作H	20°	○	○
試作H	60°	○	○
試作H	85°	○	○

上記の結果、試料G及び試料Hにおいて、いずれの場合も十分な艶消し効果を有することが確認された。

4-5-2-5 塗料粘度の測定結果

測定は分散直後を0時間とし、168、336、504、672時間及び1344時間後とし、結果を表7-12に示した。

表 7-12 塗料粘度の値

経過時間 (時間)	0	168	336	504	672	1344
試作G	4200	5300	6400	6400	6400	7900
試作H (比較用)	5100	6700	9200	8900	9100	8100

(単位 mPa・s)

この結果、試作Gは試作Hよりも経時変化による粘度の増大を招かないことがわかった。

4-5-2-6 初期分散性の測定結果

300mlのビーカーにイオン交換水およびエタノールそれぞれ200ml取り、この中に上記試料各5gをすばやく投入し試料が分散媒に完全に浸るまでの時間を測定して、結果を表7-13に示した。

表 7-13 初期分散性の判定

分散媒	水	エタノール
試作G	21	24
試作H (比較用)	32	30

(単位 秒)

この結果、試作Gは試作Hよりもきわめて速やかに水またはエタノール中に分散可能であることがわかった。従って、特に水性塗料への混合に当たって、事前に水またはアルコール中に懸濁させ、それを塗料に対して混合するといった作業をきわめて容易に実施することができる。

4-5-2-7 水中における経時安定性について

測定時刻は静置後72時間及び168時間とした。その結果を表7-14に示した。

表 7-14 水中における経時安定性の結果

沈降堆積量	72時間後	168時間後
試作G	8	11
試作H (比較用)	15	18

(単位 ml)

この結果、試作Gは試作Hと比較して水中での分散安定性に優れていることが確認された。従って、水性塗料中での沈降を招きにくいと考えられる。さらにエタノール中でも同様の結果が得られた。

4-5-3 結論

スチーミング操作により、多孔度合いを制御して、細孔径を従来のシリカよりも大きく、さらに細孔径もそろえたシリカを作成した。更に、シリカの粒子径もそろえたものを作り、従来のものと比較した。その結果、多孔度合いをそろえた微粉末シリカは艶消し剤として効果のあるものであることがこの実験により証明された。

5 多孔化させることの応用²⁶⁾

第6章でシリカ被膜の多孔化はホウ素含有で可能であった。これを応用してジルコニア被膜を形成する際に原料の水和ジルコニア中にホウ酸を添加し、被膜を形成させて、熱酸処理を施すと多孔性のジルコニア被膜が形成できた。

この被膜は本章のガス拡散電極、耐アルカリ性の向上、耐熱性の改善、更に電気的特性の制御などの目的に応用できる。

6 疎水化したシリカの利用

疎水化した多孔性シリカの応用例を述べる。

6-1 実験

6-1-1 充填剤の調製

平均細孔径約150 Å (G-0015) と300 Å (G-0030) の2種類の多孔性ガラスを試料として用いた。

試料はボールミルで粉碎され遠心式分級機により平均粒子径約10 μmのものを使用した。不純物を除去する目的で12N塩酸に浸漬後、洗浄し乾燥した。又、一部の試料は600℃で焼成した。窒素吸着法による比表面積、水銀圧入法による細孔容積、細孔径分布を測定した。

6-1-2 表面処理

6-1-2-1 ODS処理

各試料25gにオクタデシルトリエトキシシラン（以後ODSと略す）を加え、トルエン還流下で表面処理を実施し、トルエン、メタノールで洗浄後、90℃で乾燥した。

6-1-2-2 ODS-TMS処理

ODS処理された各試料10gにトリメチルクロロシラン（以後TMSと略す）を加え、トルエン常温下で表面処理を実施し、トルエン、メタノールで洗浄後、90℃で乾燥した。

6-1-2-3 ジオール化処理

各試料10gにγ-グリシドキシトリエトキシシランを加え、トルエン還流下で表面処理を実施し、トルエン、メタノールで洗浄後pH2の硝酸水溶液中で攪拌して加水分解し、その後水、メタノールで洗浄し90℃で乾燥した。以後Diol処理とする。

表面処理した試料は窒素吸着法による比表面積、水銀圧入法による細孔容積、細孔径分布、又、元素分析からカーボン含有量を測定した。

6-1-2-4 クロマトグラフィー試験

一連の試料は4.6 φ×250mmのカラムに充填し、逆相、GPCの分離性状を調べた。

6-2 実験結果

物性測定結果を表7-15に示した。

表7-15 使用した多孔性ガラスの物性

No.	試料	処理	比表面積 m ² /g	細孔容積 ml/g	平均細孔径 nm	C含有量 wt%
1	G-0015	—	154	0.85	15.0	—
2	G-0015C	600℃焼成	165	0.73	14.6	—
3	G-00150DS	ODS	85	0.53	11.3	12.9
4	G-00150DSST	ODS-TMS	88	0.40	11.6	12.9
5	G-0015C0DSST	No. 2のODS-TMS	98	0.53	12.9	10.9
6	G-0015DIOL	Diol	126	0.52	14.0	2.8
7	G-0030	—	120	1.02	27.0	—
8	G-00300DS	ODS	103	0.64	23.6	12.1
9	G-00300DSST	ODS-TMS	69	0.58	23.3	12.4
10	G-0030DIOL	Diol	97	0.87	27.5	2.9

用いた多孔性ガラスは表面処理することにより、比表面積、細孔容積、平均細孔径はいずれも減少した。又、焼成することにより細孔容積の減少が見られた。又、表面積は増加するが化学修飾率は低下した。典型的細孔径分布変化を図7-19～7-22に示した。図7-23、7-24にNo. 3、No.4のフタル酸エステル試料の逆相HPLC分離クロマトグラムを示した。同様の試験をNo.9においても実施したが、ODS担持量、比表面積はNo.3、No.4とほとんど違いがないにも関わらず、分離できなかった。

次にODS処理後のTMSを用いたキャッピング処理の効果を確認するために、塩基性アミノ酸試料を用いて試験した。図7-25、7-26に示したようにキャッピングにより残留シラノール基の影響はNo.4の試料ではかなり除かれていた。図7-27に示すように、同様の試験をNo.5についても実施したが、TMS処理をあらかじめ実施したにも関わらず、シラノール基による吸着力が強く、更に分離機能も悪かった。

次にGPCを実施するために試料として一連の標準ポリスチレン（昭和電工（株）製）を用いた。図7-28～7-31にクロマトグラムを示した。また、分子量と保持容量の関係を図7-32に示した。グラフよりそれぞれの排除限界分子量を求め表7-16に示した。

6. 3 考察

一連の試料について得られたクロマトグラフィーデータは、通常の液体クロマトグラフィー用の市販品と同程度の性能が得られた。つまり、フタル酸エステルを用いた逆相クロマトグラフィー試験では、TMSによるキャッピング処理の有無による違いはないが、塩基性アミノ酸を用いた試験では市販品と同程度の性能が得られた。このことは多孔性ガラスもODS処理のものではシラノール基の影響を完全には除去できず、シリカゲルと同様の結果であった。興味あることには600℃焼成品については同じ表面処理を実施したにも関わらず、残存シラノール基の影響が見られた。シリカゲルの表面処理前に予備処理として焼成することが一般に行われているが、このような現象は観察されていない。おそらく焼成による表面水酸基の脱水機構に何らかの違いがあると考えられる。GPC試験においては表面をジオール処理したものと未処理のものとの顕著な差は観察されなかった。用いたポリスチレン試料と多孔性ガラス表面との吸着による相互作用はほとんどないものと考えられる。また、表面処理されたものの細孔容積が低いにもかかわらず、保持容量にさほどの変化がないことに興味を持たれる。ジオールによる表面処理の効果は今後、シリカ表面との相互作用のある試料（例えばたんぱく質）のGPC試験を実施することで明らかにされる可能性がある。

6. 4 結論

本実験では疎水化した多孔性ガラスをもちいて、クロマトグラフィー充填剤としての性能試験を概略的に実施した。充填剤としての性能は問題なく使用できることを明らかにした。

処理による細孔径分布変化

G-0015

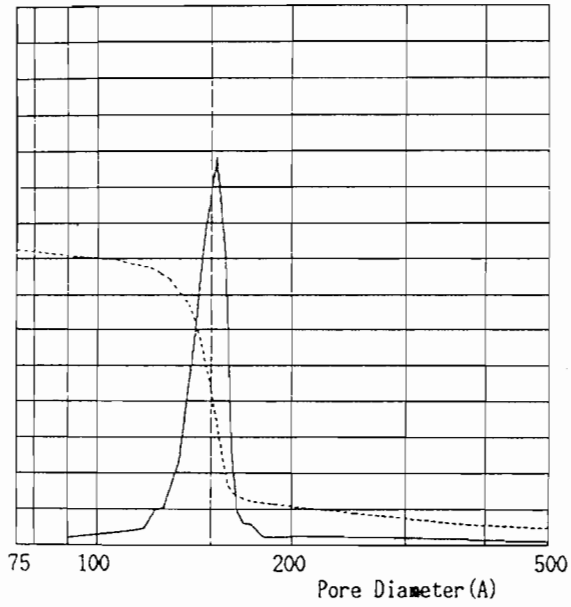


図 1

G-0015C

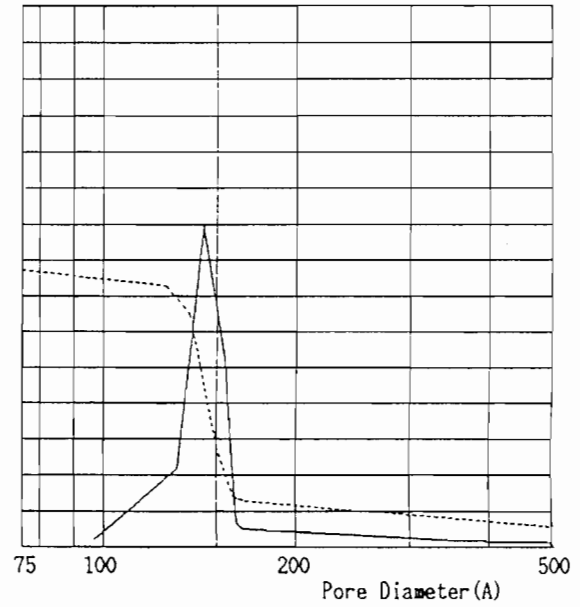


図 2

G-0015ODS

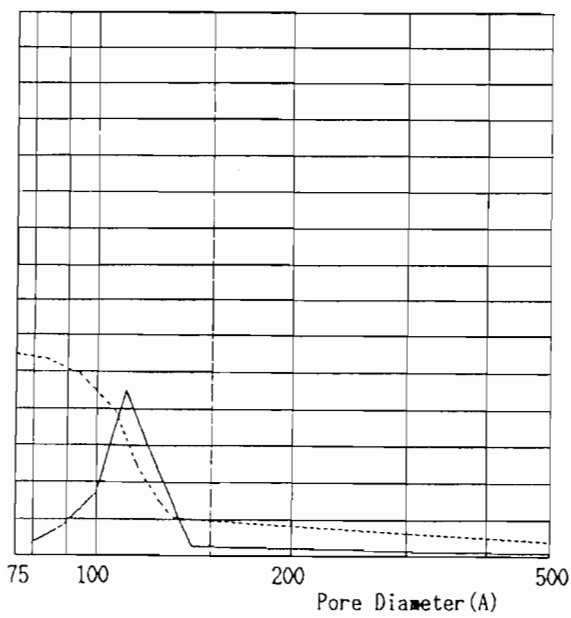


図 3

G-0015DIOL

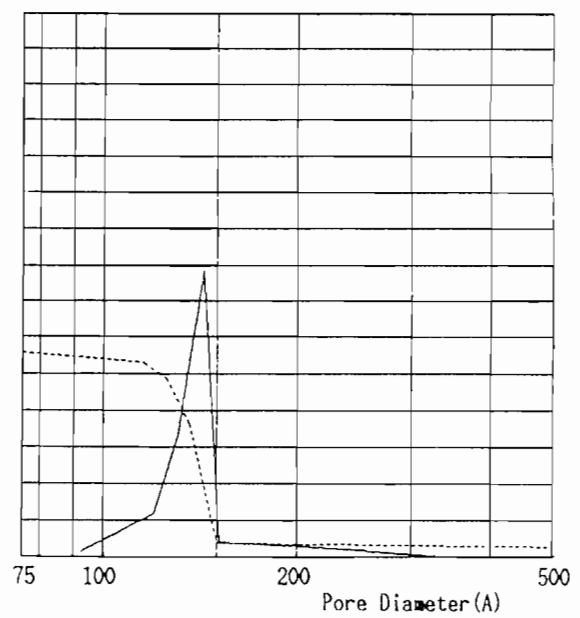


図 4

フタル酸エステル分離例

1. Dimethyl Phthalate
2. Diethyl Phthalate
3. Di-n-butyl Phthalate
4. Diheptyl Phthalate
5. Di-2-ethylhexyl Phthalate

G-00150DS

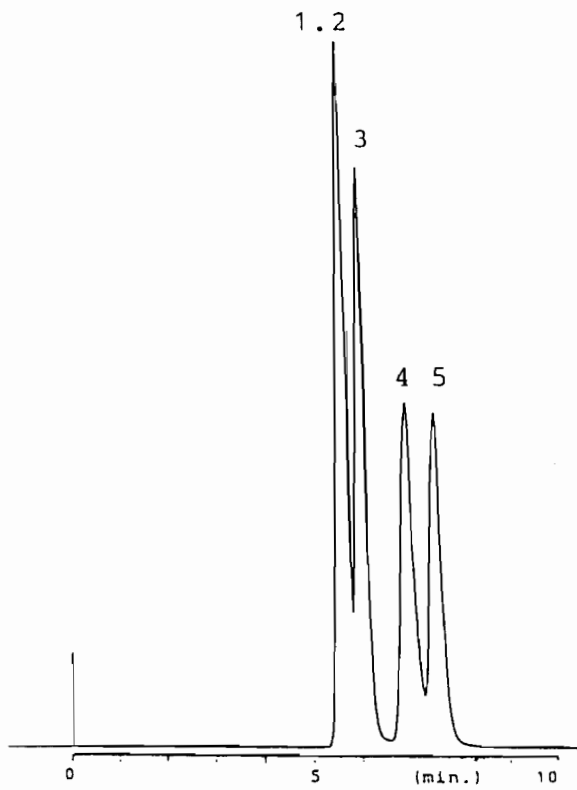


Fig. 7-23

G-00150DST

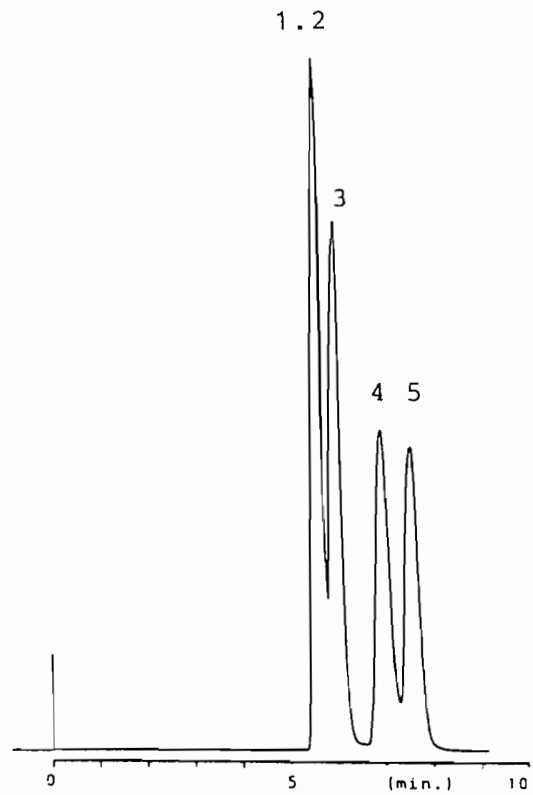


Fig. 7-24

塩基性アミノ酸分離例

G-0015ODS

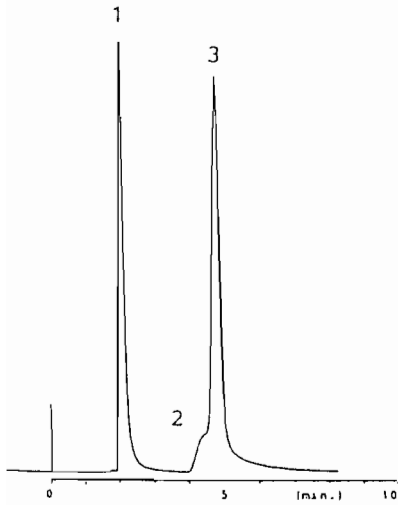


Fig. 7-25

G-0015ODST

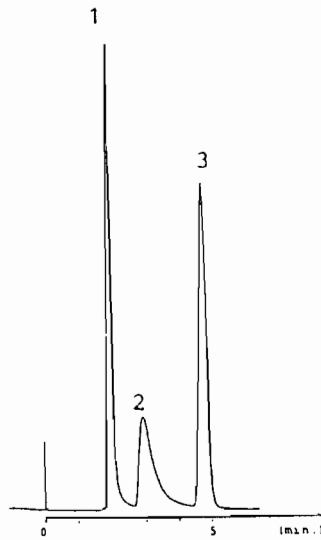


Fig. 7-26

G-0015CODST

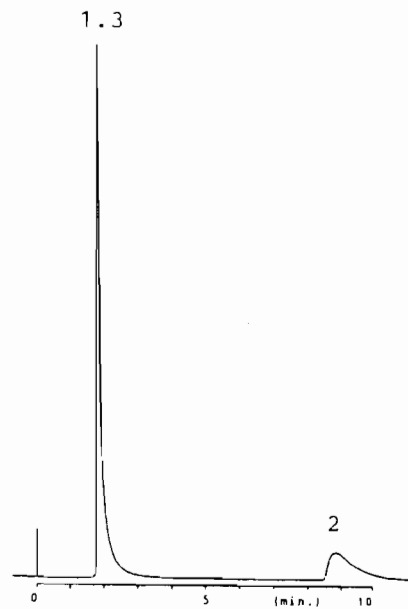


Fig. 7-27

- 1. PTH-L-Histidine
- 2. PTH-L-Arginine
- 3. PTH-DL-Valine

Polystyrene 1. MW: 4.25×10^6
 2. MW: 4.9×10^5
 3. MW: 4.7×10^4
 4. MW: 2.55×10^3
 5. MW: 8.6×10^2

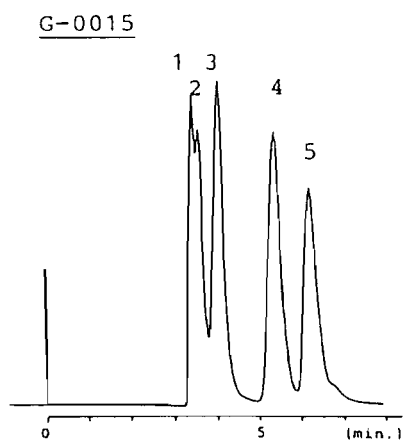


Fig. 7-28

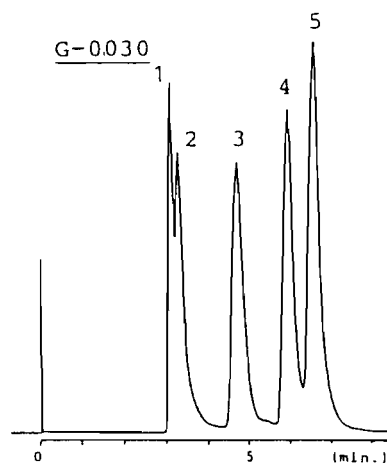


Fig. 7-29

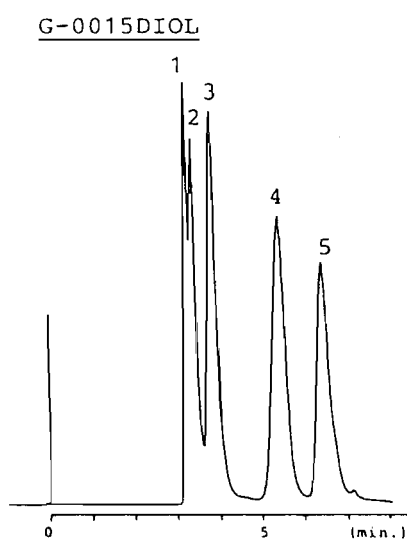


Fig. 7-30

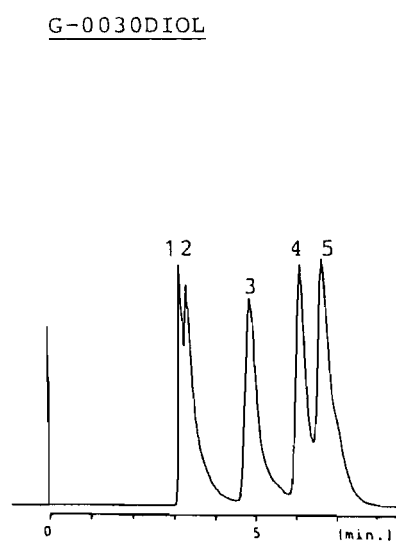


Fig. 7-31

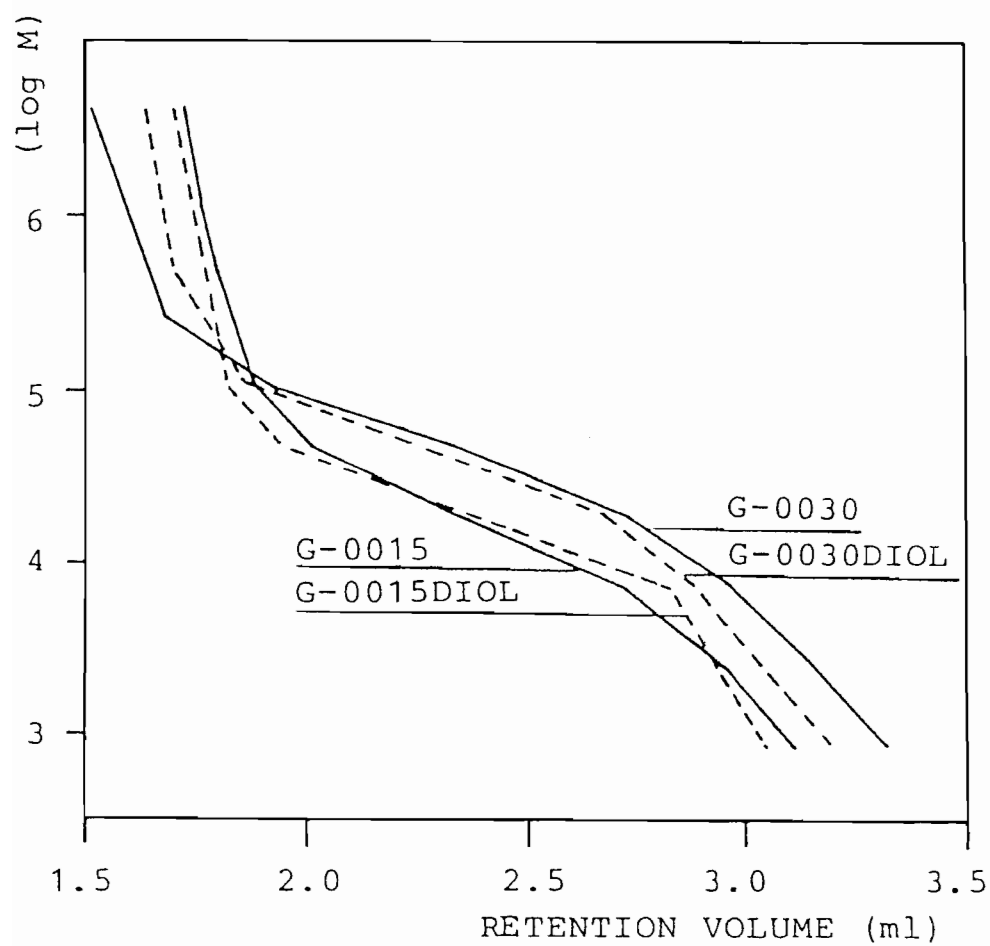


Fig. 7-32

Table 7-12

試料	平均細孔径 (nm)	排除限界分子量
G-0015	15.0	71.000
G-0015DIOL	14.0	79.000
G-0030	27.0	160.000
G-0030DIOL	27.5	160.000

7 球状多孔性ガラスの製造方法

従来、多孔性ガラスは破碎状のものが市販されているが、ガラスの有する成型加工性を利用して球状、板状、パイプ状、繊維状のものが試作されている。種々の成型品が得られることで、多孔材料の用途としての可能性がより広がるものとなることが期待される。球状多孔材料は破碎状のものに比べて、例えばカラムに充填した場合、圧力損失、チャンネリング、強度の面から優れた効果がある。特に高速液体クロマトグラフィーの分野では使用される高性能充填剤のほとんどは球状品である。球状多孔性ガラスは、図7-33(a)のように基礎ガラス段階で球状化し、その後分相、溶液処理等の工程により多孔化させる。一般にこの球状化には従来の球状ガラス製造技術、例えば回転炉による成型、又は火炎中に投入する等の方法が適応できるが、著者らは球状化工程の合理化の手段として図7-33(b)のようにガラスの球状化と分相を同時に行って、球状多孔性ガラスを得る方法を検討した。

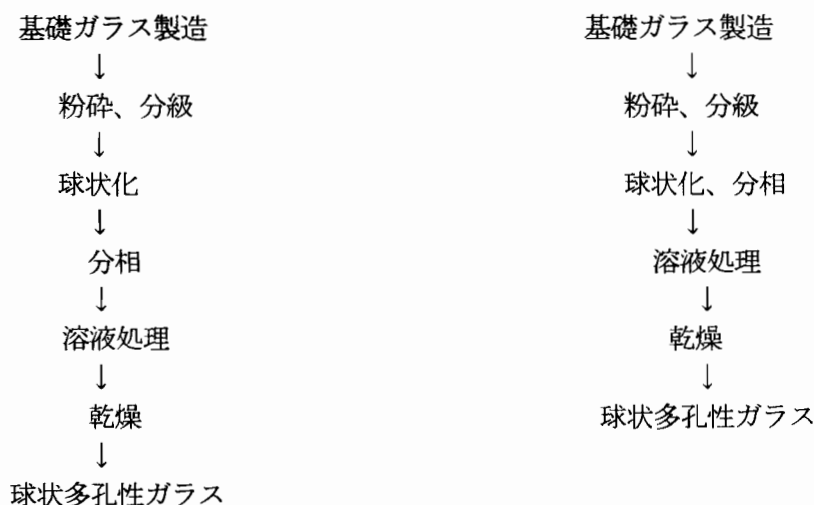


図7-33(a) (球状多孔性ガラス製造法)

(b) (改良された球状多孔性ガラス製造法)

粒度として特に微小球状品(数 μm ~数 $10\mu\text{m}$)の製造について試験した。一般に、多孔性ガラスは製造工程中、分相処理を実施する。その分相処理時にガラスは軟化状態のため、変形又はお互にくっつきあう状態となる。このため、成型品の場合、アルミナのような無機充填剤を成型品内や成型品の間に充填することにより防止している。著者らは軟化状態を利用してガラスを球状化することを検討した。

7-1 実験

7-1-1 基礎ガラスの製造

CaO 18%、 B_2O_3 17%、 SiO_2 50%、 Na_2O 5.59%、 Al_2O_3 9.41% になるように、石灰、ホウ酸、シラス、ソーダ灰を混合し、熔融炉にて混合、熔融した。

7-1-2 基礎ガラスの粉碎

製造した基礎ガラスをジョークラッシャー、ロールクラッシャーで粗粉碎し、次いで、流動式カウンタージェットミルで平均粒子径 $37\mu\text{m}$ に微粉碎した。微粉碎ガラスは遠心式分級機により平均粒子径 $30\sim 50\mu\text{m}$ に分級した。

7-1-3 無機質粉体との混合、分相

分相時の粒子同士の固着を防止する目的でシリカ微粉末サイリシア 350(富士シリシア化学製)を分級ガラス 1Kg に対し、0.8Kg 添加し混合した。混合物をステンレス製カートリッジに入れ、電気炉内で 670°C 、24 時間保持し、分相と球状化を同時に実施した。

7-1-4 溶液処理

分相、球状化後、水を加えてスラリーとしデカンテーションにより、ガラスとサイリシアを分離した後、乾燥させた。球状ガラス 850g を 20℃、5%フッ酸 1%に加え攪拌して表面を処理した後、水洗、酸処理 (50℃, 1N HCl) で 10 時間アルカリ処理、水洗、再酸処理 (0.1N HCl)、水洗、乾燥して球状多孔性ガラス 200g を得た。

7-1-5 評価

得られた球状多孔性ガラスは窒素吸着法による比表面積、水銀圧入法による細孔径分布を測定した。

7-2 実験結果

比表面積、平均粒子径、細孔容積の値を表 7-17 に示した。又、細孔径分布図を図 7-34 に、電子顕微鏡写真を図 7-35 に示した。試験で得られた球状多孔性ガラスは、通常の破碎状多孔性ガラスと同等の物性を有していた。

表 7-17 試料の物性値

測定項目	測定値
比表面積 (m ² /g)	38
平均細孔径	93.9
細孔容積 (ml/g)	1.22

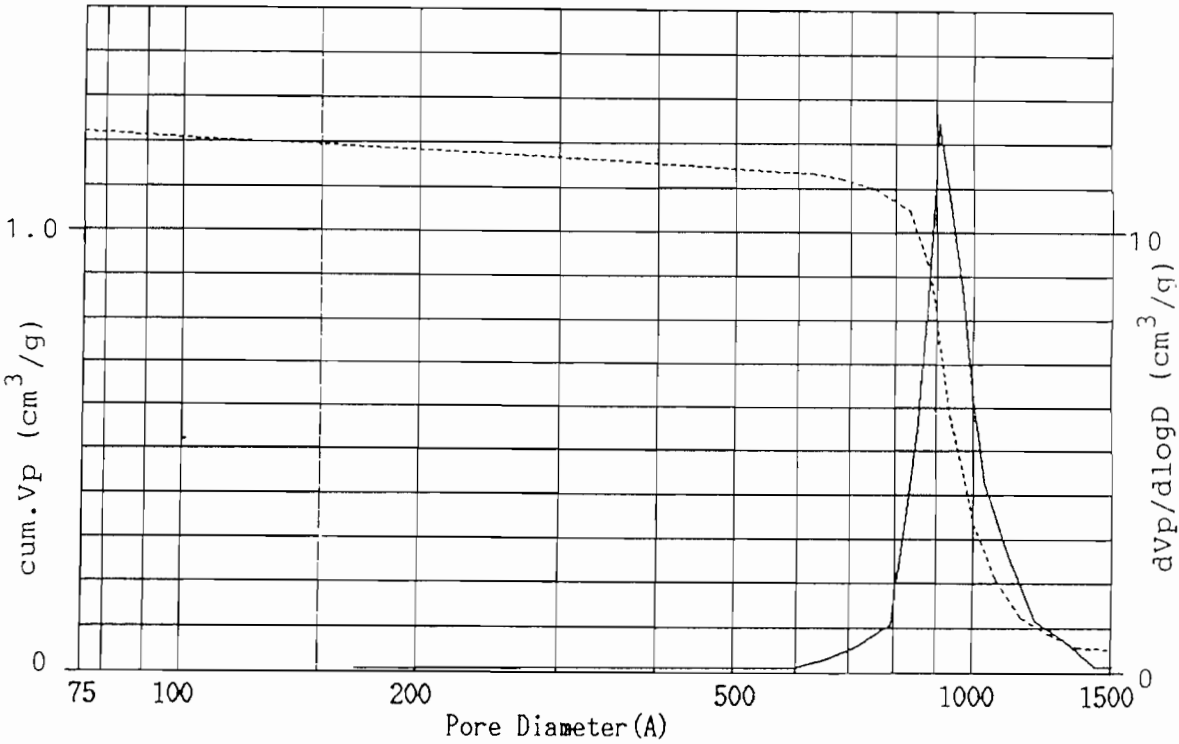


Fig. 7-34 球状多孔性ガラスの細孔径分布

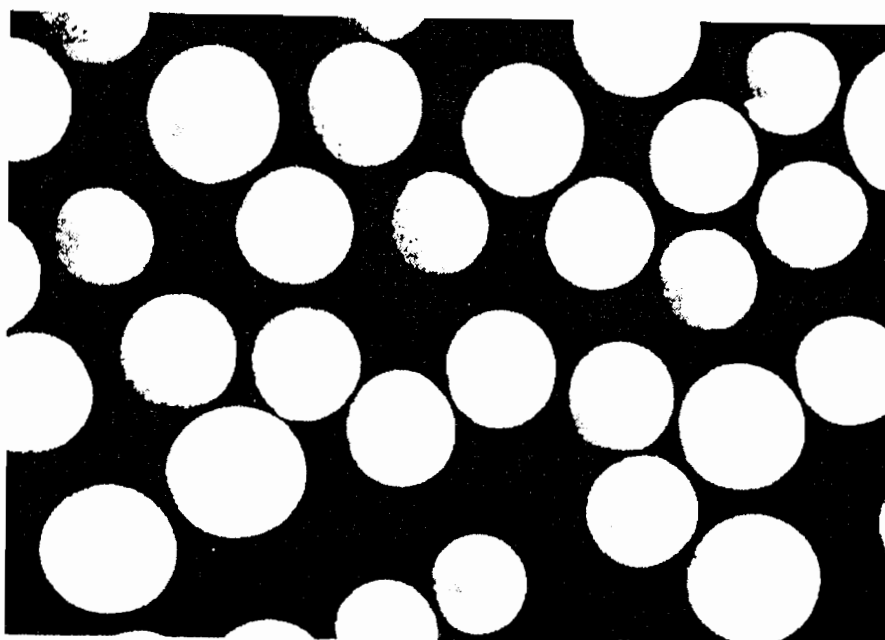


図 7-35 改良された球状多孔性ガラスの SEM 写真

7-3 考察

球状多孔性ガラスは特別な球状化装置を使用しなくても、分相時に球状化を同時に行えることが可能になった。但し、注意すべきことは、球状化工程よりも成型品の製造一般に関することだが、溶液処理時にふっ酸で球状化した表面を処理する場合である。このふっ酸で処理する目的は、その表面に存在する膜層を除去する為である。その膜層の存在理由は明らかにされていないが、熱が与えられている時に基礎ガラス表面からホウ酸が蒸発してガラス組成の変化が生じているために起こると考えられる。ふっ酸での処理条件は球状品の場合、組成、粒度によっても異なっていた。また処理条件としてはふっ酸濃度、溶液温度、ガラス／溶液比、攪拌条件に依存していた。例としてふっ酸処理の適正でなかったものの SEM 写真を図 7-36、7-37 に示した。図 7-36 は処理不充分、図 7-37 は処理過剰のものである。



図 7-36 ふっ酸の量が少ない場合

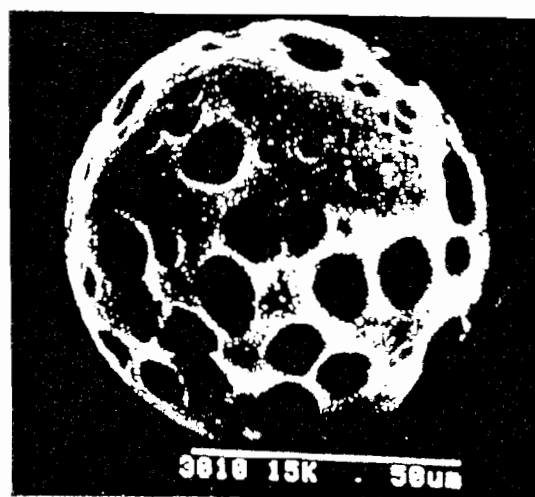


図 7-37 ふっ酸の量が過剰の場合

7-4 結論

球状多孔性ガラスは特別な球状化装置を使用しなくても、分相時に球状化を同時に行えることが実験的に実証された。この分相、球状化を同時に行うことにより、球状多孔性ガラス製造の設備工程の合理化が可能になった。

8 総括

本章においては、第3章で述べた被膜形成方法や第六章での多孔化方法、更にはその機能を使った応用技術について検討を含めて紹介した。

シリカの被膜化できることを応用すると、

・ジルコニアの被膜を形成し、FT-IRよりジルコニアの基質構造などの帰属をした。この被膜を利用して、耐アルカリ性の向上、耐熱性や耐腐食性の改善、及び電気的特性の制御が可能になる。更に、ジルコニアに LaCl_3 や CaCl_2 を添加することで耐熱性が向上した。

・シリカアルミナ被膜へ応用すると触媒、壁面材、衛生材料、絶縁膜、保護膜などに利用できる。

耐アルカリ性の向上がもたらす応用技術としてはクロマトグラフィー等のカラム充填材としての応用が可能になった。

多孔化されたシリカがもたらす応用技術としては

- ・パイプ状の多孔性ガラスを使って、多孔体のジルコニア微粒子分散体を作成してきた。
- ・電極膜として積層して使うと、海水中で通電した場合、塩素発生が抑えられた。
- ・そのシリカを銀の担体として検討したら、抗菌性の付与やたんぱく質吸着性能の向上に利用できた。
- ・組織培養担体とした利用
- ・多孔体の絶縁性を活かした高温用信号ケーブル
- ・分散が容易な艶消し剤

などの応用が可能になった。

シリカの多孔化させることの応用としてジルコニア溶液にホウ酸を添加して被膜を形成させ、酸処理によりホウ酸を溶出する。これも多孔化された。

疎水化されたシリカの利用としては多孔性ガラスに ODS 処理、ODS-TMS 処理およびジオール処理を施すことによって、市販品のものと同等の性能を持つクロマトグラフィーに使えることを明らかにした。

多孔性ガラスを製造する工程において、分相時その軟化現象を利用し、多孔性の微粉末シリカを充填することで球状の多孔性ガラスを作ることを実験的に実証し、製造のための設備、工程の合理化が可能になった。

9 文献

- 1) 室谷正彰, 久保博嗣, 大阪電気通信大学研究論集, 19, 99(1983).
- 2) Y.Kanno, T.Suzuki, J.Mater. Sci. Lett., 7, 386(1988).
- 3) 鈴木 正, 菅野義則, 窯業協会誌, 95, 1018(1987).
- 4) 室谷正彰, 安田俊一, 矢口和彦, 色材協会, 63, 522(1990).
- 5) 室谷正彰, 矢口和彦, 色材協会, 64, 215(1991).
- 6) C. M. Phillippi, K. S. Mazdiasni, J. Am. Ceram. Soc., 54, 254(1971).
- 7) M.Muroya, S.Kondo, Bull. Chem. Soc. Jpn., 43, 3451(1970).
- 8) L.N.Kommissarova, Yu.P.Simanova, Z.A.Vladimirova, Russ. J. Inorg. Chem., 5, 687(1960).
- 9) L.M.Zaitsev, G.S.Bochkarev, ibid., 6, 272(1961).
- 10) P.N.Kovalenko, K.N.Bagdasarov, ibid., 6, 272(1961).
- 11) 松井光二, 鈴木 一, 大貝理治, 嵐 治夫, 日本セラミック協会学会誌, 98, 1302(1990).
- 12) 特許公開平5-330818, シリカアルミナゾルの調製及びシリカアルミナ被膜の形成法
- 13) 特許公報2628330公開平1-215708, 耐アルカリ性に優れたシリカゲルの製法
- 14) 特許公報2740810公開平2-188420, 耐アルカリ性に優れたシリカゲルの製法
- 15) 神鳥和彦, 岸 和子, 石川達郎, 日化第59 春年会予稿集 I, 47(1990).
- 16) 斎藤 肇, 鈴木久男, 林 宏明, 日化, 1571(1988).
- 17) T.Ikemoto, N. Mizutani, M. Kato, Y. Mitarai, Yogyo-Kyokai-shi, 93, 585(1985).
- 18) A. Lecloux, J. P. Pirard, J. Colloid Interface Sci., 70, 265(1979).
- 19) 室谷, 鈴木, 矢口, 食塩水電解電極への多孔質物質の積層効果, 第44コロイド・界面化学討論会, p250(1991).
- 20) 特許公開平3-81209, 抗菌剤及び抗菌性フィルム
- 21) 特許公開昭63-265809, 抗菌性ゼオライト
- 22) 特許公開平4-310235, 蛋白質吸着材
- 23) 特許公開平5-252944, 組織培養方法
- 24) 特許出願平11-030781, 高温用信号ケーブル
- 25) 特許出願平09-209229, 塗料用艶消し剤および塗料用艶消し剤の製造方法
- 26) 特許公開平5-319953, 多孔質ジルコニア被膜の形成法

総括

半ば公知の事実となりつつある多孔質シリカの特性や構造について、その原因と由来としての粒子成長についての知見が再検討されるべき問題を内蔵しており、その再検討は新しい機能の発現を予測させる。本論文では、その観点をふまえ、またはそれを改めて優れた可能性を引き出すことをまとめ、七章にわたって述べた。

第1章の緒言に引き続き、まず第2章においては、本論文の主旨を実施するために、コロイド状シリカを生成する際の加水分解の方法と条件に着目した検討とコロイド状シリカが形成されてからの溶液状態での基質構造状態形成、更にはSAXSによる粒子径の検討や ^{29}Si -NMRにより基質構造を形成するシリカ粒子のその結合角と結合距離について検討した結果を述べた。テトラエトキシシラン(TEOS)の加水分解法でのコロイド状シリカの生成条件については、従来から加水分解温度、添加する水の量、pH等を設定することが必要といわれてきた。この条件確認ができたことや新たに粘度の一次の変化を見出したことを記述した。更に、SAXSの測定より、生成されたシリカ粒子は従来推定されていた粒子径よりも小さいことがわかった。また、 ^{29}Si -NMRの観点から、新しい解析方法を開発し、水素結合性のOH基に関わるケイ素(Si)の信号(o)、自由OH基に関わるケイ素(Si)の信号(p)、シリカの骨格シロキサン結合に関わるケイ素(Si)の信号(q)と帰属し、シリカの基質構造形成と関係づけた。更に、シグナルのケミカルシフトよりSi-O結合における平均距離を見積もる手法で規則性を有することを明らかにした。

第3章においては、シリカゾル中で時間の経過とともに形成されていく小構造(重合体)の状態を知るために赤外線分光法を適応することにした。しかし、ゾル(あるいは溶液)を直接分光してスペクトルを得ることはできないので、ゾル中に形成される小構造を基板上に移して分光することとし、そのためにゾルから被膜を調製し、その被膜がゾル中の小構造を留めていると仮定して取り扱った。第2章で条件をつかんだ、シリカゾルを調製し、その形成されたゾルの小構造を再現性良く被膜として生成させる製膜条件と、そのシリカ被膜のFT-IRスペクトルからシリカの基質構造に関わる骨格振動の帰属を検討した結果について述べた。安定な膜の成膜性は原液ゾル調製時のTEOS対水の体積比が5対4以下であることが望ましく、引き上げ速度が10mm/sec以下であることが必要であった。また、各種条件で調製した膜のFT-IRスペクトルを4,300~400 cm^{-1} の領域で測定し、シリカの基質構造を形成する骨格振動に帰属する吸収帯のうち、1,210(a帯)、1,140(b帯)、および1,060 cm^{-1} (c帯)の吸収帯を成膜性と関係づけ、シリカの粒子成長を知る手段の一つとしての分析手法の開発に成功した。

この研究手段を利用して、第4章においては、Zr、B、Al、In、およびGaなどの無機酸化物を添加したシリカゾルを調製し、このゾルから粘度別に被膜を基材に成膜してFT-IRASを測定し、その無機酸化物添加によるシリカの小構造形成に与える影響を検討した結果を述べた。一次の変化前のシリカゾルに水和ジルコニアゾルを添加した場合は、シリカの熟成が抑制され、三次元ネットワークの形成を阻止し、かわりに一次粒子の成長を促した。一次の変化後に水和ジルコニアゾルを添加した場合も、形成されたシリカゾルの三次元ネットワークを切断し、その形成を阻止しながら、一次粒子の成長を促した。また、950 cm^{-1} (d帯)の消失より $\equiv\text{Si-OH}$ のHがZrに置換され $\equiv\text{Si-O-Zr}$ の様なジルコンが形成された。ホウ酸添加について、ホウ酸を含有したシリカ被膜のスペクトルにはシリカの表面OHや骨格振動に帰属する吸収帯以外に1,400 cm^{-1} に吸収がみられた。この吸収帯の強度は、ホウ酸の濃度に比例し、また B_2O_3 粉末の1,400 cm^{-1} 吸収のそれとおおむね一致するのでB-Oに帰属した。添加するホウ酸の濃度を変えると、その効果はシリカの骨格振動に帰属する吸収帯にあらわれず表面 $\equiv\text{Si-OH}$ のSi-O振動をもたらしことから被膜中のB(B_2O_3)はシリカの粒子間や表面近傍に独立して存在していることが明らかとなった。B-Oに帰属する1,400 cm^{-1} の吸収帯は、シリカの粘度との関わり(とりわけc帯との関わり)が見られないことから、ホウ素の存在が、シ

リカのポリメリゼーションに直接的に影響していないことが判明した。Al添加においては、添加したAlがシリカの3次元ネットワーク形成に直接的に影響を与え $\equiv\text{Si-O-Al}$ という形をつくりシリカ-アルミナを形成していることが判明した。又、均一で下地との密着性の良好な被膜を形成する点で、シリカ単独膜よりも厚膜の形成が可能となった。Ga添加においては、シリカの骨格振動の $\equiv\text{Si-OH}$ の Si-O 伸縮振動に影響を与えることから、 $\equiv\text{Si-OH}$ のHがGaと置換され、 $\equiv\text{Si-OGa}$ の形成を促すことが明らかとなった。In添加においては、今までよく知られていなかったことだが、シリカを微細化し、粒子数を増加させ、3次元ネットワークの構築に対して影響を与えることが明らかとなった。

第5章では、第4章に引き続き無機酸化物の代わりに、有機塩素化合物の添加したシリカゾルを調製し、このゾルから粘度別に被膜を基材に成膜してFT-IRASを測定し、その有機塩素化合物添加によるシリカの構造形成に与える影響を検討した結果を述べた。 CCl_4 を添加して生成したゾルは縮重合初期での熟成が抑制され、比較的低分子量のケイ酸の生成を促した。時間の経過とともに、 CCl_4 を添加したことが、比較的密な三次元網目構造へのポリメリゼーション（オリゴマー程度の小集団からの多量体化）を促進すること を明らかにした。

第4章と第5章で検討した無機酸化物や有機塩素化合物添加はシリカの表面改質を促している可能性があり、第6章においては、それによる新たな機能が得られるか検討した結果について述べた。ジルコニア添加被膜は耐アルカリ性の向上に、シリカ生成時の通電処理やホウ酸添加被膜の熱処理による多孔化膜、Al添加被膜での酸点の出現、および四塩化炭素添加での疎水性被膜の形成等が新規に得られた。

第7章においては、第3章のシリカ被膜形成方法の応用してジルコニア被膜やアルミナ被膜の形成、第6章での多孔化方法の応用、更にはその機能を使った応用技術についてさまざまな例について述べた。シリカの被膜化できることを応用すると、ジルコニアの被膜を形成可能とさせ、FT-IRよりジルコニアの基質構造などの帰属をした。この被膜を利用して、耐アルカリ性の向上、耐熱性や耐腐食性の改善、及び電気的特性の制御が可能になる。更に、ジルコニアに LaCl_3 や CaCl_2 を添加することで耐熱性が向上した。同様に、シリカアルミナ被膜へ応用すると触媒、壁面材、衛生材料、絶縁膜、保護膜などに利用できた。耐アルカリ性の向上がもたらす応用技術としてはクロマトグラフィー等のカラム充填材としての応用が可能になった。多孔化されたシリカを利用すると、パイプ状の多孔性シリカガラスを使って、多孔体のジルコニア微粒子の分散体が形成できた。更に、電極膜として積層して使うと、海水中で通電した場合、塩素発生が抑えられた。また、そのシリカを銀の担体として検討したら、抗菌性付与やたんぱく質吸着性能の向上に利用できた。更には、組織培養担体とした利用、多孔体の絶縁性を活かして高温用信号ケーブルへの利用、分散が容易な艶消し剤としての利用などが可能になった。シリカの多孔化させることの応用としてジルコニア溶液にホウ酸を添加して被膜を形成させ、酸処理によりホウ酸を溶出するとジルコニアの多孔化被膜ができた。疎水化されたシリカの利用としては多孔性ガラスにODS処理、ODS-TMS処理およびジオール処理を施すことによって、市販品のものと同等の性能を持つクロマトグラフィーに使えることを明らかにした。多孔性ガラスを製造する工程において、分相時の軟化現象を利用し、多孔性の微粉末シリカを充填することで球状の多孔性ガラスを作ることを実験的に実証し、製造のための設備、工程の合理化が可能になった。

以上のように一連の研究は、シリカの粒子生成・修飾の過程という視点で研究を行い、その高機能化と応用技術を示したものであり、ここに博士論文としてまとめた。

後記

本論文は次のごとく発表した。

第2章

- ・矢口和彦, 室谷正彰, シリカの骨格形成に与える添加物効果の分光学的研究, Activity report 1994 Fundamental Electronics Research Institute Osaka Electro-Communication University, 5, 47(1994).
- ・Masaaki. Muroya, Kazuhiko. Yaguchi, Correlation between the average particle diameter of porous silicas and ^{29}Si NMR spectra, Progress in Organic Coating, 31, 153(1997).

第3章

- ・室谷正彰, 安田俊一, 矢口和彦, シリカコーティング膜の調製と赤外線吸収スペクトル, 色材協会, 63, 51(1990).
- ・矢口和彦, 室谷正彰, シリカの骨格形成に与える添加物効果の分光学的研究, Activity report 1994 Fundamental Electronics Research Institute Osaka Electro-Communication University, 5, 47(1994).

第4章

- ・矢口和彦, 室谷正彰, シリカの構造形成に与えるほう酸の添加効果, 色材協会, 67, 217(1994).
- ・Masaaki. Muroya, Kazuhiko. Yaguchi, Itaru. Suzuki, Effect of Impregnation of Group-III Elements on the Polymerization of Silica as Studied by Means of FT-IRAS, 1993 Pacific Rim Meeting, p184(1993).
- ・矢口和彦, 室谷正彰, シリカの骨格形成に与える添加物効果の分光学的研究, Activity report 1994 Fundamental Electronics Research Institute Osaka Electro-Communication University, 5, 47(1994).

第5章

- ・矢口和彦, 室谷正彰, シリカの骨格形成に与える添加物効果の分光学的研究, Activity report 1994 Fundamental Electronics Research Institute Osaka Electro-Communication University, 5, 47(1994).
- ・矢口和彦, 室谷正彰, ケイ酸生成とその熟成に及ぼす四塩化炭素の添加効果 色材協会, 73, 479(2000).

第6章

- ・矢口和彦, 室谷正彰, シリカの構造形成に与えるほう酸の添加効果, 色材協会, 67, 217(1994).
- ・矢口和彦, 室谷正彰, ケイ酸生成とその熟成に及ぼす四塩化炭素の添加効果 色材協会, 73, 479, (2000).

第7章

- ・室谷正彰, 矢口和彦, ジルコニアコーティング被膜の調製と赤外線吸収スペクトル, 日本化学会誌, 8, 804(1992).
- ・室谷正彰, 矢口和彦, 多孔性ガラスを用いたジルコニア分散系の調製, 色材協会, 64, 215(1991).
- ・信原一敬, 加藤幹男, 矢口和彦, 球状多孔性ガラスの製造方法, SPG応用技術研究会研究成果論文集, p55(1986).
- ・信原一敬, 中島清実, 矢口和彦, 多孔性ガラスを用いたHPLC, SPG応用技術研究会研究成果論文集, p139(1986).
- ・Masaaki. Muroya, Itaru. Suzuki, Kazuhiko. Yaguchi, Infrared and XPS Spectra of Zirconia Film Impregnated with La, Ca, and Cu, 1993 Pacific Rim Meeting, p162(1993).

以上

謝辞

本研究は、神戸大学工学部 中前 勝彦 教授と大阪電気通信大学 室谷 正彰 教授のご指導のもとまとめられたものであります。終始御懇切なご指導とご鞭撻を賜りました同教授に、心から厚く御礼申し上げます。また、本論文の執筆にあたり御懇切なご助言をいただいた同大学工学部 大久保 政芳 教授と上田 裕清 教授に深く感謝いたします。

本研究の機会を与えて下さりました富士シリシア化学株式会社 高橋 誠治 代表取締役社長、柴田 孝次 代表取締役副社長、若森 茂夫 取締役役に感謝いたします。

さらに、長い年月、ご指導と励ましを賜り、本論文をまとめる機会を与えていただきました富士化学株式会社 山本 耕造 取締役（元 富士シリシア化学株式会社 研究部長）に謹んで感謝いたします。

シリカの小角 X 線散乱測定と ^{29}Si -NMRの測定にご協力いただきました株式会社 東レリサーチセンターの三輪 優子 様、和田 満久 様に厚くお礼申し上げます。

本研究は、ここに御名前を書ききれない、富士シリシア化学株式会社と大阪電気通信大学の諸先輩等、実に数多くの方々のご指導、ご援助、ご協力をいただいはじめて完成いたしました。みなさまに心から感謝いたします。

最後に、どんなに苦しい時も、常に励ましていただきました妻・矢口奈緒美、子・詩野、貴健に感謝いたします。

2001年1月

矢口和彦