



学位論文題目 Title	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
氏名 Author	矢口, 和彦
専攻分野 Degree	博士 (工学)
学位授与の日付 Date of Degree	2001-03-09
資源タイプ Resource Type	Thesis or Dissertation / 学位論文
報告番号 Report Number	乙2508
権利 Rights	
JaLCDOI	
URL	<a href="http://www.lib.kobe-u.ac.jp/handle_kernel/D2002508">http://www.lib.kobe-u.ac.jp/handle_kernel/D2002508</a>

※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。

PDF issue: 2022-05-17

【285】

氏名・(本籍) 矢口 和彦 (愛知県)

博士の専攻分野の名称 博士 (工学)

学位記番号 博ろ第220号

学位授与の要件 学位規則第4条第2項該当

学位授与の日付 平成13年3月9日

【学位論文題目】

シリカ粒子形成・修飾の過程とその機能創成に関する研究

審査委員

主査 教授 中前 勝彦

教授 相菌 泰生 教授 大久保 政芳

教授 上田 裕清

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ている。

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 $^{29}\text{Si}$ -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、 $^{29}\text{Si}$ -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 $\text{cm}^{-1}$ 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、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、Zn、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 $\text{cm}^{-1}$  (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 $\text{cm}^{-1}$ 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 $\text{B}_2\text{O}_3$ 粉体の1,400 $\text{cm}^{-1}$ 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振動をもたらすことから被膜中のB ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) 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 $\text{cm}^{-1}$ 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<sub>4</sub> 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<sub>4</sub> 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。

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<sub>3</sub> や CaCl<sub>2</sub> 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グ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る。

## 論文審査の結果の要旨

氏名	矢口和彦		
論文題目	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		
審査委員	区分	職名	氏名
	主査	教授	中前勝彦
	副査	教授	相菌泰生
	副査	教授	大久保政芳
	副査	教授	上田裕清
要 旨			
<p>多孔質シリカは実用上様々な分野で利用されているが、その特性や構造については再検討されるべき問題を多々内蔵している。本論文では、これらの問題点を検討し、シリカの優れた可能性を引き出すことを目的として行った研究をまとめたものである。</p> <p>第1章に現状をまとめ、第2章においては、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、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の形成過程をSAXSにより検討すると共に<math>^{29}\text{Si}</math>NMRにより基質構造を形成するシリカ粒子の結合角と結合距離について検討した。テトラエトキシシラン(TEOS)の加水分</p>			

解法によるコロイド状シリカの生成条件は、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が、新たに粘度の一次の変化を見出し、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を見いだした。また、 $^{29}\text{Si}$  NMRを利用した新しい基質構造解析方法を開発し、その構造を解明した。

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)の状態を赤外線分光法を用いて明らかにした。ゾル(あるいは溶液)から直接スペクトルを得ることはできないので、ゾルから被膜を調製する方法を開発した。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明らかにした。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。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、1210、1140、および1060 $\text{cm}^{-1}$ の吸収帯を用いたシリカの粒子成長過程を知る手段を開発した。

第4章においては、Zn、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について検討した。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。950 $\text{cm}^{-1}$ 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、1,400 $\text{cm}^{-1}$ に吸収がみられた。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( $\text{B}_2\text{O}_3$ )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を明らかとした。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-アルミナ結合を形成していることを明らかにした。Ga添加においては、 $\equiv\text{Si-OH}$  のHがGaと置換され、 $\equiv\text{Si-OGa}$  の形成を促していることを明らかとした。In添加においては、シリカを微粒子化し、粒子数を増加させることを明らかとした。

第5章では有機塩素化合物の添加効果を検討した。四塩化炭素を添加すると、ゾルは縮重合初期の熟成が抑制され、比較的分子量のケイ酸の生成を促した。時間の経過とともに四塩化炭素を添加すると密な三次元網目構造形成を促進することを明らかとした。

第6章においては各種添加物による機能性開発について検討した。ジルコニア添加被膜は耐アルカリ性の向上、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多様な機能性を新たに開発した。

第7章においてはシリカの被膜化の応用を検討した。ジルコニアの被膜を形成させ、FT-IRよりジルコニアの基質構造の帰属を決定した。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となることを明らかにした。更に、ジルコニアに  $\text{LaCl}_3$  や  $\text{CaCl}_2$  を添加することで耐熱性を向上させた。

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ことも明らかにした。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となる。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用すると、海水中で通電する場合、塩素発生が抑えられることを見だし、また、そのシリカを銀の担体として検討すると、抗菌性付

与やたんばく質吸着性能の向上などの、機能性材料開発に利用できることを明らかにした。更に、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等々が可能であることを明らかにした。シリカ多孔化の応用として、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方法でジルコニアの多孔化被膜を創製することができ、疎水化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り、高性能なクロマトグラフィー担体として使用できるを明らかにした。更に、多孔性ガラスを製造する工程の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製造のための設備、工程の合理化を行うことができた。

本研究はシリカの粒子生成・修飾の過程の解析とその機能性開発に関して研究したものであり、重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。よって学位申請者は、博士(工学)の学位を得る資格があると認める。