

研究 成 果

<p>サブテーマ名：1-3 溶液中のナノ粒子の微細構造解析 (シリカ粒子生成と成長のメカニズムの研究)</p>
<p>サブテームリーダー（所属、役職、氏名） 研究統括 中前 勝彦（神戸大学名誉教授） 研究従事者（所属、役職、氏名） 富士シリシア化学（株） 矢口和彦、長田祐司、鈴木至</p>
<p>研究の概要、新規性及び目標</p> <p>①研究の概要 シリカ源として、TEOS（テトラエトキシシラン）または、ケイ酸ソーダを出発原料として、反応生成したシリカ、およびその後成長したシリカゲルに対し、小角X線散乱（SAXS）により、その粒子径と細孔を算出する。併せて、シリカの生成時に金属を添加し、粒子成長に与える影響をSAXSにより確認するとともに、XAFSにより、金属粒子がシリカ中でどのように存在しているのか確認する。これにより工業的に幅広い用途で使われるシリカゲルの基礎物性データを得る。</p> <p>②研究の独自性・新規性 出来上がったシリカゲル、シリカゾル、アエロジル等のSAXSの論文はあるが、生成して、その成長過程を確認したものはない。また、ゲル構造に関しても、フラクタル的解析はあるが、Debye-Bueche理論（ランダム二相系の構造解析）での解析例はない。ゆえに、独自の、新規性がある。</p> <p>③研究の目標（フェーズ毎に数値目標等をあげ、具体的に）</p> <p>平成 19 年度</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ BL40B2 で実験した内容の再現性の確認。 (TEOS 原料) BL08B2 で加水分解して粒子を生成し、SAXS の実験で、再現性を確認する。 ・ 工業的原料での実験 (ケイ酸ソーダ原料) 工業的に使われているケイ酸ソーダと硫酸を反応させて、シリカを生成する。 上記において生成した粒子の大きさを算出する。併せて、反応後時間の経過とともに熟成して、3次元化させた時の細孔の算出を実施する。 ・ 金属含有シリカでの確認 金属等を混入した系での実験も実施したい。反応時に金属を入れることによりシリカの生成と成長過程が抑制または促進するかどうか、更には、金属の分散や状態についても情報を得たい。 <p>平成 20 年度</p> <p>シリカの生成時に金属を添加し、SAXS による粒子成長に与える影響を確認し、生成後のシリカ粒子の大きさとゲル化後の粒子の大きさを比較する。また、ゲル化後の細孔についても考察する。併せて、XAFS を使って金属粒子がシリカ中でどのように存在しているのか確認する。</p> <p>研究の進め方及び進捗状況（目標と対比して）</p> <p>平成 19 年度以前</p> <p>シリカの粒子生成と成長については、反応して得られたゾル状態でディップコートして、FT-IR で観察した。シリカ骨格のスペクトルよりある程度の粒子の成長状態を予測することができたが、充分ではなかった。（室谷, 安田, 矢口: 色材, 63, 251 (1990)）</p> <p>SAXS 実験では、市販装置では解析に足るデータは得られなかった。BL-40B2 での予備実験 (2002A0183-NL-2-np) では、TEOS を使用しシリカの生成直後のゲル化に至る粒子成長の部分を集中して確認したが、ゲル化時間が長く、強酸雰囲気 (pH1 以下) のみの反応であった。その時の生成粒子の大きさは、観測できたが、2.8nm 程度の非常に小さいものでよく判らなかった。</p> <p>平成 19 年度</p> <p>(TEOS 系) BL08B2 において、試料の導入方法を BL-40B2 で使用したキャピラリーから、試作の液体セルに変更した。また、窓の接着材を改良し、漏れのない良好な液体試料用セルが用意でき、それを利用することによって、S/N の良好なデータが得られた。しかし、反応時に強酸を含有するため、液体セルの材質 (SUS) と接触すると腐食により水素らしき泡が出現し溶液の変色が見られた。</p> <p>BL40B2 に比べて、広いカメラ長により、幅広い粒径に対応するデータが得られた。</p>

(ケイ酸ソーダ系) TEOS 系と同様に窓の接着材を改良し、漏れのない良好な液体試料用セルが用意でき、それを利用することによって、S/N の良好なデータが得られた。ケイ酸ソーダ系では TEOS 系のように強酸ではないためか、泡の出現はなかったが、時間が経つと溶液の変色は見られた。

BL40B2 に比べて、広いカメラ長により、幅広い粒径に対応するデータが得られた。市販品のコロイダルシリカの測定を測定し、そろったシリカ粒子の干渉状態を確認した。原料として、TEOS とケイ酸ソーダからシリカを生成し、時間の経過とともに成長する粒子の状況を観察し、出発原料が異なると、その粒子の成長状態がことなることがわかった。ゲル化したシリカの相関長を求めることにより、細孔の大きさとシリカ骨格を推定することができた。工業的反応の場での測定と・金属含有シリカでの確認は時間的にできなかった。

平成 20 年度

平成19年度に実施したデータをまとめたが、TEOS系及びケイ酸ソーダ系ともに、泡と溶液の変色の影響があり、再現性のあるデータではなかった。このため、液体試料用セルをテフロン製にして、実施したところ、液体の漏れもなく、泡と溶液の変色もない状態での観察ができた。しかし、液体試料用セルの個数が少なく、TEOS系のみの実験でありケイ酸ソーダ系の場合は、目立たなかった泡の出現が確認できた。このため、11月に再度実験を実施した。今回は、テフロン製のセルを使用したため、ステンレス由来の泡や着色は見られなかった。しかし、IC0が0.82から0.68まで減少した結果、データにおいてばらつきが見られ、有効なデータではなかった。試料ホルダーにおいては、状態観察が良好であったため、非常に残念である。

XAFS については SAXS との同時測定が無理なので別々に実施した。しかし、指紋法を実施するには、データが不足している様で未解析である。GI-SAXS の測定のためにシリコン単結晶板にシリカ被膜を生成した。しかし、被膜の凹凸が大きく荒く、もっと薄膜化しなければ、測定できないため、シリコン単結晶板を購入し被膜化を進めている。

主な成果

具体的な成果内容：強酸を使う反応系のSAXSの液体試料用セルの改良ができた。

(TEOS 原料) と (ケイ酸ソーダ原料) での SAXS 測定実験

テフロン製のセルを使用したため、ステンレス由来の泡や着色は見られなかった。

上記のまとめと、第5回産業利用報告会と事業終了報告会で発表を実施した。

特に、今回新規に加水分解時に金属を添加して粒子生成と成長を調査したことは大きい。

XAFSについては、金属 (Zn, Cu) を含有させたシリカについて測定した。その結果、今回は装置的に、SAXSとXAFSの同時測定は困難であることがわかった。

特許件数：0 論文数：0 口頭発表件数：1 (ポスター発表)

研究成果に関する評価

1 国内外における水準との対比

現時点では、データが十分でないため、比較できない。

2 実用化に向けた波及効果

測定手法は確立されつつある。

残された課題と対応方針について

①改良したテフロン製での液体試料用セルを使った SAXS の再実験、②シリカ被膜の GISAXS

③金属を添加した系での XAFS 測定、④生成したシリカヒドロゲルの Rheo-SAXS 測定

	J S T 負担分 (千円)							地域負担分 (千円)							合 計
	15 年度	16 年度	17 年度	18 年度	19 年度	20 年度	小計	15 年度	16 年度	17 年度	18 年度	19 年度	20 年度	小計	
人件費					0	0	0					1,160	1,150	2,310	2,310
設備費					0	0	0					0	0	0	0
その他研究費					0	0	0					500	1,063	1,563	1,563
旅費					0	0	0					649	520	1,169	1,169
その他					0	0	0					117	0	117	117
小 計					0	0	0					2,426	2,733	5,159	5,159

代表的な設備名と仕様 [既存 (事業開始前) の設備含む]

J S T 負担による設備：

地域負担による設備： ポロシメーター (水銀圧入法)、恒温水槽、B 型粘度計