

博士学位論文

論文題目 金属アルコキシド重合の
粒子形成過程の解明と定量化に
関する研究

提出者 東北大学大学院工学研究科

化学工学 専攻

学籍番号 97 TD5204

氏名 長尾大輔

指 導 教 官	今野 幹男 教授
審 査 委 員 (○印は主査)	○今野幹男 教授 1 新井邦夫 教授 2 米本年邦 教授 3 _____ 教授 4 _____ 教授



①

平成11年度 博士学位論文

● 金属アルコキシド重合の粒子形成過程の
解明と定量化に関する研究

東北大学大学院 工学研究科 化学工学専攻
材料プロセス工学講座 今野研究室 長尾大輔

目次

第1章・緒論.....	1
1-1 本研究の背景.....	1
1-2 本研究の目的.....	3
1-3 本論文の概要.....	3
第2章・既往の研究.....	5
2-1 金属アルコキシド重合の特徴.....	5
2-2 シリコンアルコキシド重合に関する研究.....	6
2-2-1 シリコンアルコキシド重合の素反応過程.....	6
2-2-2 反応条件と生成物形態の関係.....	10
2-2-3 反応条件と生成粒子径の関係.....	11
2-2-4 シード重合による単分散性大粒子の合成.....	15
2-3 その他の金属アルコキシド重合による金属酸化物粒子の合成.....	16
2-4 粒子形成機構に関する研究.....	17
2-4-1 Self Nucleation 機構.....	17
2-4-2 Matsoukas のモノマー付加モデル.....	19
2-4-3 Bogush の凝集成長モデル.....	22
2-4-4 粒子成長機構に関する研究.....	27
2-5 本章のまとめ.....	31
第3章・実験.....	32
3-1 試薬.....	32
3-2 重合方法.....	33
3-2-1 一段階重合.....	33
3-2-2 シード重合.....	34
3-3 測定方法.....	35
3-3-1 TEOS の加水分解速度の測定.....	35
3-3-2 粒径分布の測定.....	37
3-3-3 粒子表面電位の測定.....	37
3-3-4 反応溶液の電気伝導率および pH の測定.....	39
3-3-5 アンモニアの解離定数の測定.....	40

第4章・実験結果	42
4-1 一段階重合における粒子形成過程の検討.....	42
4-1-1 TEOS 濃度と最終粒径分布の関係.....	42
4-1-2 粒子形成過程における測定結果	44
4-2 一段階重合における電解質添加の効果	52
4-2-1 添加電解質濃度と粒径分布の関係.....	52
4-2-2 電解質添加系における粒子形成過程の検討.....	54
4-3 シード重合における電解質添加の効果	59
4-4 粒子成長過程の検討.....	62
4-5 本章のまとめ.....	64
第5章・粒子形成モデルの導出	65
5-1 モデルの導出.....	66
5-2 凝集速度定数の導出.....	67
5-3 拡散律速の速度定数と粒子間ポテンシャル関数	70
5-4 表面反応律速の速度定数.....	71
5-5 粒径分布の計算方法.....	72
第6章・モデルによる粒子形成機構の解析.....	74
6-1 各パラメーターの設定方法	74
6-2 粒子成長過程の検討.....	75
6-3 一段階重合の粒子形成過程における諸因子の影響	77
6-3-1 未知パラメーターの決定.....	77
6-3-2 析出粒子径の影響.....	78
6-3-3 Born 斥力の作用する距離の影響.....	80
6-3-4 反応速度定数の影響.....	81
6-3-5 水和斥力の影響.....	83
6-3-6 粒子表面電位の影響.....	85
6-4 一段階重合における実測値との比較.....	86
6-4-1 粒子形成過程について.....	86
6-4-2 TEOS 濃度を変えた場合	90
6-4-3 添加電解質濃度を変えた場合	91
6-5 シード重合における実測値との比較.....	93

6-5-1	シード重合の未知パラメーターの決定	93
6-5-2	種粒子数を変えた場合	95
6-5-3	電解質を添加した場合	96
6-5-4	新粒子発生過程における粒径分布の比較	99
6-6	本章のまとめ	103

第7章・総括..... 104

7-1	本研究の結論	104
7-2	今後の課題	105

Appendix	107
使用記号	108
参考文献	112
学会発表	116
謝辞	118

第1章 緒論

1-1 本研究の背景

近年、原料として微粒子を用いた材料は様々な製品に活用され、製品の高機能化、高性能化に役立てられている。微粒子材料は原料である粒子の大きさによりその特性が変化するため、微粒子を材料として活用する際には粒径分布の制御が常に問題となる。例えば、液晶ディスプレイには、液晶パネルの間隔を精密に制御する目的でマイクロサイズの粒子が用いられており、粒径の均一さ(単分散性)がディスプレイの品質に大きな影響を及ぼす⁵²⁾。複写機・プリンターには一般にトナーとして 10~15 μm 程度の粒子が利用されており、最近では高画質化のためにサブマイクロサイズ微粒子の応用も検討されている¹⁰⁷⁾。今後も、このような高機能、高性能製品の需要がさらに高くなると予想され、高精度な粒径分布の制御技術を確立することが工学的に重要な課題であると思われる。

粒子合成法には様々な方法が知られているが、近年では液相反応を利用した粒子合成法が盛んに研究されている^{19,44,47,49)}。この液相法では、粒径の制御範囲が広く、種々の結晶形態の粒子合成が可能であり、また組成の制御および微量成分の添加も容易に行える。代表的な無機微粒子の合成法には、適当な沈殿剤を加え難溶性の生成物を析出させる沈殿法、水を加えることにより出発原料を分解させ生成物を得る加水分解法などがある。有機ポリマー粒子においては、水相中でラジカル析出重合を行うソープフリー析出重合^{51,107)}などもあり、液相法は広範囲で粒子合成に利用されている。

このような様々な液相粒子合成法のなかでも、金属アルコキシド重合は粒径分布の狭い単分散性の微粒子を合成できることから、近年大きな関心を集めている。本重合法は、金属アルコキシドの加水分解反応を利用した金属酸化物微粒子の合成法で、不純物となる沈殿剤を必要としない。したがって、生成物が極めて高純度であることも大きな特徴の一つである。金属アルコキシドの代表的なものとしては、 Si(OR)_4 、 Ti(OR)_4 、 Zr(OR)_4 、 Al(OR)_3 (R はアルキル基を示す)などがあり、様々な種類の微

粒子合成が可能である。さらに、金属アルコキシドの組み合わせによってはチタン酸バリウム (BaTiO_3) のような複合セラミックス材料の合成も可能であり、分子、原子レベルでの組成や構造の均一化が十分に期待できる。このような利点を有することから工業的にも応用されているが、目的に応じた粒子径や粒子形態を自由に設計・合成できる段階までには至っていないのが現状である。また、原料である金属アルコキシドが高価^{21,99)}で、粒子収率が固相法に比して低いことから、工業的な応用範囲は高付加価値の製品に限定されているという問題もある。

このような問題に対し、現在まで粒子形成過程に関して様々な研究が行われてきた。例えば、Bailey ら(1992)²⁾は粒子形成過程を電子顕微鏡で直接観察し、粒子生成の過程や生成した粒子が成長する過程について考察している。また、粒子の成長過程のみを対象とした実験としては、Nielsen の Chronomal 解析法^{71,72,76)}および Bladford の粒子競争成長反応^{6,11,16,39)}を行った例が報告されており、それらの報告では、成長粒子間で凝集が起きない条件下で、粒子成長が表面反応律速機構に従うことが明らかにされている。

しかしながら、均相系から粒子が生成してくる反応の初期過程については、測定・解析が困難である場合が多く、粒径に影響を及ぼすと考えられている因子、例えば加水分解、縮合重合反応速度定数や析出粒子径、粒子間の水和斥力、静電相互作用などについては実験的な検討が十分に行われていない。このような状況に対し、粒子形成モデルからの解析を試み、粒子生成・成長過程について検討している研究^{82,87,102)}もある。現在のところ、その代表的な機構については、単にモノマーからの重合度の増加にともなって粒子径が増大すると仮定したモデル⁶⁵⁾や、析出粒子同士が凝集を繰り返し粒子が成長していくと仮定したモデル^{8,58)}があるが、報告例の多いシリコンアルコキシド重合においても研究者によって異なった説明がなされており、粒子形成機構に関しては統一的な見解が得られていない。

1-2 本研究の目的

本研究は、液相反応を利用した粒子合成法の一つである、金属アルコキシド重合の粒子形成過程の解明を目的とした。その際には、実験ならびにモデルの両面から粒子形成過程を検討することにより、粒径分布の支配因子の明確化を試みた。実験においては、反応中の粒径分布、粒子表面電位および反応溶液の pH 等の物性変化に着目し、その経時変化を測定することにより、現在まで十分に検討されていない粒子生成をともなう過程についても検討することにした。一方、モデル解析に関しては、今まで様々な粒子形成モデルが報告されているが、いずれのモデルも実験結果を十分に説明するまでには至っていない。そこで本研究では実験結果に基づき、種々の反応条件で得られる粒径分布を表現し得る粒子形成モデルを提案し、それをを用いることにより粒子形成過程における粒径分布の支配因子について検討することにする。

1-3 本論文の概要

本論文は以下のように構成されている。

第1章は緒論であり、本研究の背景と目的を述べた。

第2章は既往の研究であり、金属アルコキシド重合の粒子形成過程の実験的研究および理論的解析に関する報告例について述べ、本研究の目的を明確にした。

第3章は実験であり、重合方法ならびに測定方法について述べた。

第4章は実験結果であり、粒径分布、粒子表面電位、反応溶液の pH などの測定結果を示し、粒子形成過程における粒径分布の支配因子を実験的に検討した。

第5章は粒子形成モデルの導出であり、粒子形成過程を検討するためのモデルの導出方法、な

らびに粒径分布の計算方法について示した。

第6章はモデルによる粒子形成過程の解析であり、一段階重合ならびにシード重合の計算を行うことにより、粒子形成過程における粒径分布の支配因子について検討した。

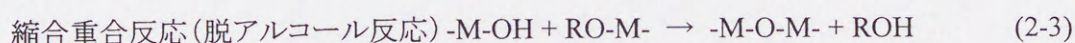
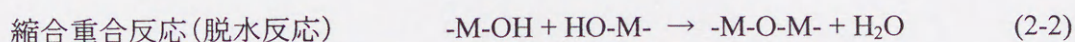
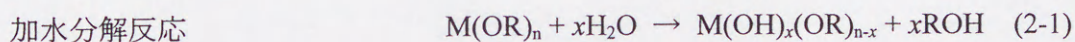
第7章は総括であり、本研究の結論および今後の課題について述べた。

第2章 既往の研究

本研究は、金属アルコキシド重合の粒子形成過程を明らかにすることを目的としている。本章では、粒子形成過程を実験的に検討した研究、あるいは形成機構をモデルにより解析した研究について述べる。それらの報告例を述べることにより、粒子形成機構の不明点を明示し、本研究の位置付けを明確にする。

2-1 金属アルコキシド重合の特徴

金属アルコキシド重合は、適切な反応条件を選定することによりサブミクロンサイズの単分散性粒子を合成することが可能である^{67,69,94,107}。本重合では、式(2-1)~(2-3)の加水分解反応および縮合重合反応により粒子が生成する。



ここで、M は金属、R はアルキル基を示す。これらの反応は液相中で進行するため、低温での粒子合成が可能である。さらに本法は加水分解反応を利用し、不純物となる沈殿剤を必要としないため、生成物が高純度であるという特徴もある。金属アルコキシドの代表的なものとしては、 Si(OR)_4 、 Ti(OR)_4 、 Zr(OR)_4 、 Al(OR)_3 などがあり、様々な種類の金属酸化物微粒子を合成することができる。また、金属アルコキシドの複合化反応を行えば、例えばチタン酸バリウム(BaTiO_3)のような複合セラミックス材料の合成も可能であり、分子・原子レベルでの組成や構造の均一化が十分期待できる。本重合のもう一つの特徴は、塩酸、硫酸、硝酸などの酸性の条件下で反応が進

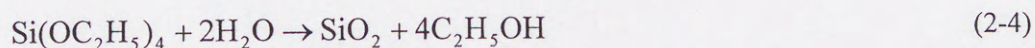
行すると生成物がゲル状態となることにある^{93,94)}。このことから本法はゾルーゲル法とも呼ばれ、コーティング膜やファイバーの製造にも利用されている。金属アルコキシド重合のなかで最も工業的に広く利用され、また、粒子生成のモデル反応系として最もよく研究されているのが、次に述べるシリコンアルコキシド重合である。

2-2 シリコンアルコキシド重合に関する研究

2-2-1 シリコンアルコキシド重合の素反応過程

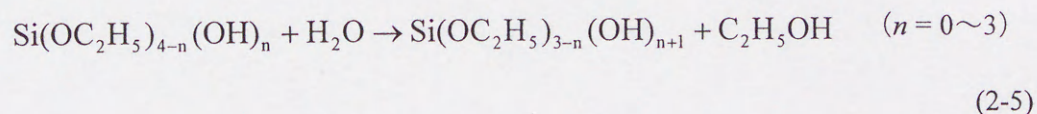
シリコンアルコキシド重合は、工業的にはモノマーとしてオルトケイ酸エチル $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (Tetraethylorthosilicate (TEOS))、溶媒としてエタノールを使用する。TEOSの加水分解反応は他のアルコキシドの場合よりも穏やかに起きるため、粒子合成の際には触媒としてアンモニアを使用する。後述するようにTEOS、水、アンモニアの各濃度を適切に設定すると、サブミクロンサイズの単分散性粒子を得ることができる^{71,97,100)}。単分散性シリカ粒子の実用例としては、カラム充填剤^{60,75)}、液晶ディスプレイ用スペーサー粒子⁵²⁾などがある。そのほかにも、エレクトロデバイスを対象とした樹脂系封止材料の充填剤⁴⁷⁾、および研磨剤用粒子 (Chemical Mechanical Polishing, CMP)^{43,101)}などが知られている。

本法の全反応過程は以下の通りである。

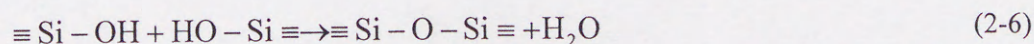


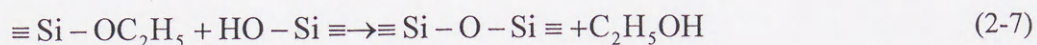
この反応過程は以下のような加水分解反応と縮合反応に分けられる。

加水分解反応



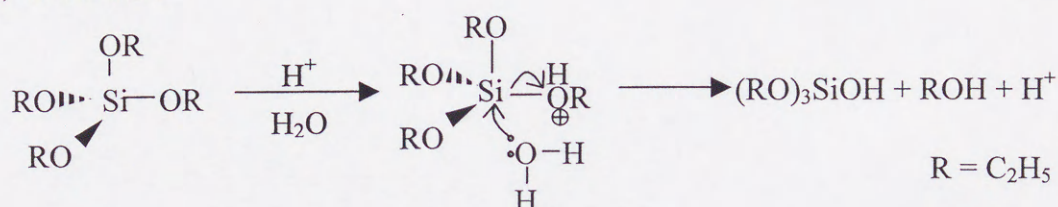
縮合重合反応





式(2-5) で示される加水分解反応はアルキル基の鎖長が長いほど遅くなる。シリコンアルコキシドの加水分解反応は他の金属アルコキシドより比較的遅く、そのため酸や塩基を触媒として添加し、加水分解反応を促進させる場合が多い。図2-1 にシリコンアルコキシドの加水分解反応の模式図を示す¹⁰³⁾。

(a) 酸性触媒下:



(b) 塩基性触媒下:

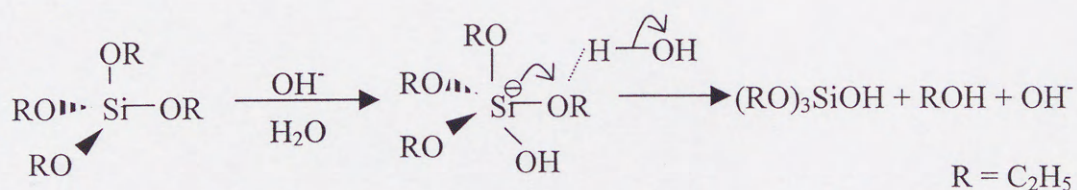


図2-1 シリコンアルコキシドの加水分解反応の模式図

(a) の酸性触媒下では、 H_3O^+ の H^+ が $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ の O を攻撃し、 H_2O の OH が $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ の (OC_2H_5) と入れ換わる親電子置換反応により加水分解される。一方、(b) の塩基性触媒下では、 OH^- が $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ の Si を攻撃し、 (OC_2H_5) が $(\text{OC}_2\text{H}_5)^-$ として Si から遊離する求核置換反応により起こるとされている。

また、式(2-5) に示したように、加水分解反応には第1 ($n=0$) から第4 ($n=3$) の反応があるが、Sakka ら⁹⁴⁾は塩基性条件下においてラマンスペクトルの測定を行い、全加水分解反応の律速段

階が第1加水分解反応であることを明らかにした。すなわち、第1加水分解は起こりにくい、一旦ひとつの $-\text{OC}_2\text{H}_5$ が $-\text{OH}$ に置換されると、加水分解反応を受けやすくなり、残りの $-\text{OC}_2\text{H}_5$ が急速に $-\text{OH}$ に変わることを述べている。第1加水分解に関しては、様々な測定法により反応速度の検討が行われ、その結果、反応がTEOSの1次反応(式(2-8))で近似できることが示されている。Chen ら(1996)¹⁴⁾は、ガスクロマトグラフの測定から、加水分解速度定数 K_h に関して式(2-9)の実験式を導出している。

$$\frac{d[\text{TEOS}]}{dt} = -K_h[\text{TEOS}] \quad (2-8)$$

$$K_h = 74.36 \exp\left(-\frac{25.2 \times 10^3}{RT}\right) \cdot [\text{H}_2\text{O}]^{1.267} \cdot [\text{NH}_3]^{0.971} \quad [\text{min}^{-1}] \quad (2-9)$$

上式のように、加水分解速度定数は水濃度、アンモニア濃度および反応温度の関数で表され、TEOS濃度の影響をほとんど受けないことが示されている。Chen 以外にも多くの研究者が加水分解速度の測定を行っている^{12,23,102,106)}。Bogush ら(1991)⁷⁾および Bailey ら(1992)²⁾は $^{29}\text{Si-NMR}$ により、Blaaderen ら(1992)⁶⁾は $^{13}\text{C-NMR}$ により、Matsoukas ら(1988)⁶⁴⁾はラマンスペクトルによりそれぞれ加水分解速度を測定している。

一方、式(2-6), (2-7) の縮合重合反応に関しては、反応種である $\equiv\text{SiOH}$ の活性が高く、その濃度を直接測定することが困難であるとされている。さらに、縮合重合反応には様々な反応種が関わってくるため、それぞれの反応経路を把握することが容易ではない。これに対し Bogush ら(1991)⁷⁾は、全反応過程を式(2-10)の逐次反応とみなし、見かけの縮合重合反応について検討している。式(2-10)中の k_1, k_2 は、それぞれTEOSの加水分解の速度定数と、加水分解したTEOSが粒子として析出するまでの時間遅れを表す定数であり、彼らは式(2-11)と式(2-12)の反応過程を考慮し、反応中間体として生成する $\equiv\text{SiO}^-$, NH_4^+ 等のイオン種が溶液の電気伝導率

に寄与すると考えた。

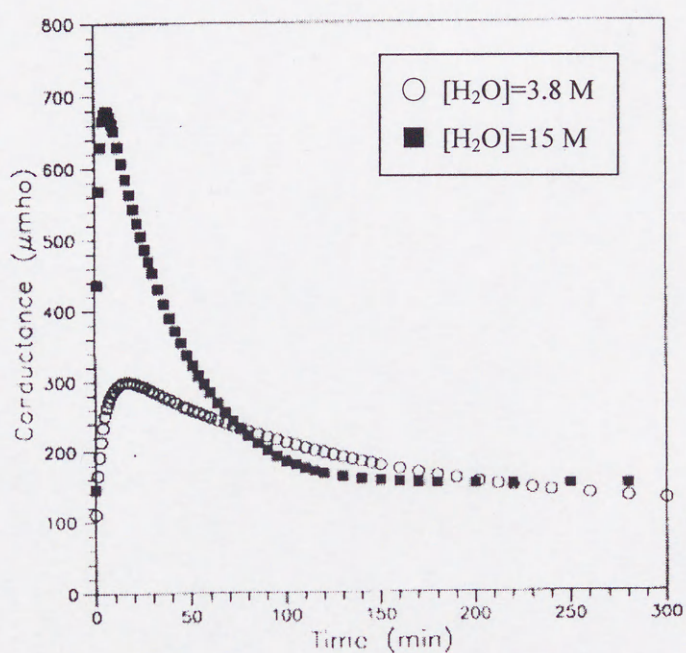
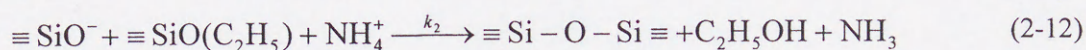
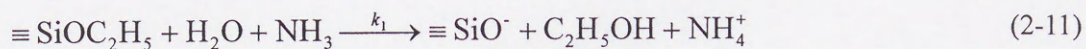
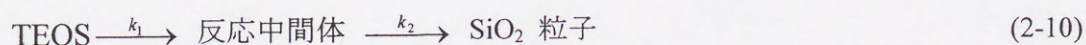


図2-2 反応溶液の電気伝導率の経時変化

($[\text{TEOS}]_0=0.17 \text{ M}$, $[\text{NH}_3]_0=1 \text{ M}$, 反応温度 25°C , セル定数 0.11 cm^{-1})

反応溶液の電気伝導率を測定した結果を図2-2 に示す。電気伝導率は反応開始直後に極大を示した。Bogush らは電気伝導率の変化が反応中間体の濃度変化に比例すると仮定し、電気伝導率の測定値から表2-1 に示す k_1 と k_2 の値を定めた。また、種粒子が存在する条件で電気伝導率の測定を行い、その結果から k_1, k_2 の値が種粒子の影響を受けないことを示唆した。

表2-1 電気伝導率から得られる k_1 と k_2 の値 ($[\text{TEOS}]_0=0.17\text{mol/dm}^3, 25^\circ\text{C}$)

$[\text{H}_2\text{O}]$ (M)	$[\text{NH}_3]$ (M)	k_1 ($\text{s}^{-1} \times 10^4$)	k_2 ($\text{s}^{-1} \times 10^3$)
3.8	1.0	1.5 ± 0.2	3.2 ± 0.3
6.8	1.0	3.2 ± 0.3	5.7 ± 0.6
9.5	1.0	5.0 ± 0.5	8.3 ± 0.8
15.0	1.0	9.5 ± 1	17 ± 2
15.0	0.5	4.2 ± 0.4	8.3 ± 0.9
15.0	2.0	17 ± 2	22 ± 2
15.0	3.0	23 ± 2	32 ± 3

2-2-2 反応条件と生成物形態の関係

前節で述べた加水分解反応・縮合重合反応速度の測定結果から、Iler は pH の違いによる分子網目構造の発達の相違についてまとめている。その模式図を図2-3 に示す³¹⁾。

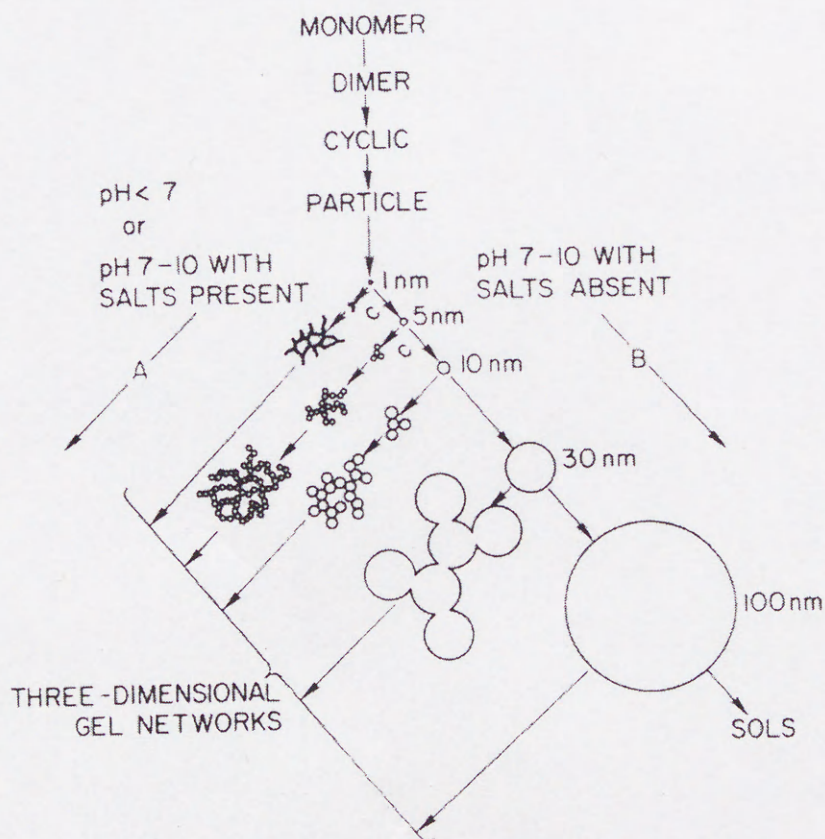


図2-3 シリコンアルコキシド重合における生成物形態の模式図

これによると、シリコンアルコキシド重合では加水分解により $\text{Si}(\text{OH})_4$ のモノマーが生成し、これが二量体へ、さらに環状重合体になる一方で、その濃度が反応媒体中で過飽和溶解度を越えると粒子として析出する。pH 7~10 の塩基性条件では粒子の表面エネルギーが粒子成長の駆動力となり、より小さな粒子が凝縮、消滅する Ostwald 成長により粒子数が減少し、粒径 100 nm 程度の安定なゾル粒子へと成長する。一方、pH が低い場合、あるいは共存塩の存在下では、成長している粒子の表面電位が中和されて粒子同士の凝集が起こり、鎖状あるいは網目構造が形成されゲル構造体となる。従って、粒子合成には塩基性触媒が必要であることを述べている。

2-2-3 反応条件と生成粒子径の関係

本節では、水、アンモニアならびにTEOS濃度などの反応条件が生成粒子径に及ぼす影響について述べることにする。

水およびアンモニア濃度の影響に関しては、Stöber ら(1962)⁸⁹⁾の結果がよく知られる。図2-4 に、その影響を3次的に表現した結果を示す。彼らは、平均粒径が水濃度に対して極大値を示すこと、低アンモニア濃度の条件⁷³⁾では極度に小さくなることを示した。Bogush ら(1988)⁹⁾は、水およびアンモニア濃度の影響についてさらに詳細に調べた。図2-5 に、 $[\text{TEOS}]_0=0.17 \text{ M}$ における平均粒径の水濃度依存性を示す。いずれのアンモニア濃度においても、水濃度 6~10 M 付近で平均粒径が極大となった。さらに、Bogush らは平均粒径と分散度の関係について検討している。図2-6 に、単分散性粒子が生成した場合の粒子の分散度を平均粒径に対してプロットした結果である。分散度にはばらつきが見られるが、全体的には平均粒径の増大とともに小さくなる傾向を示した。

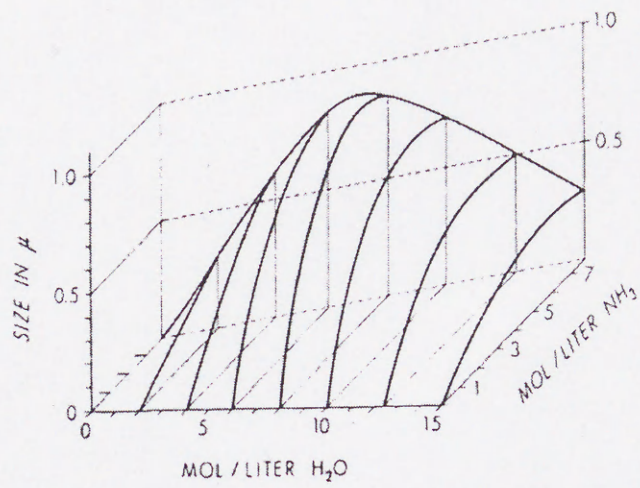


図2-4 平均粒径の水, アンモニア濃度依存性
 ([TEOS]₀=0.28 mol/l)

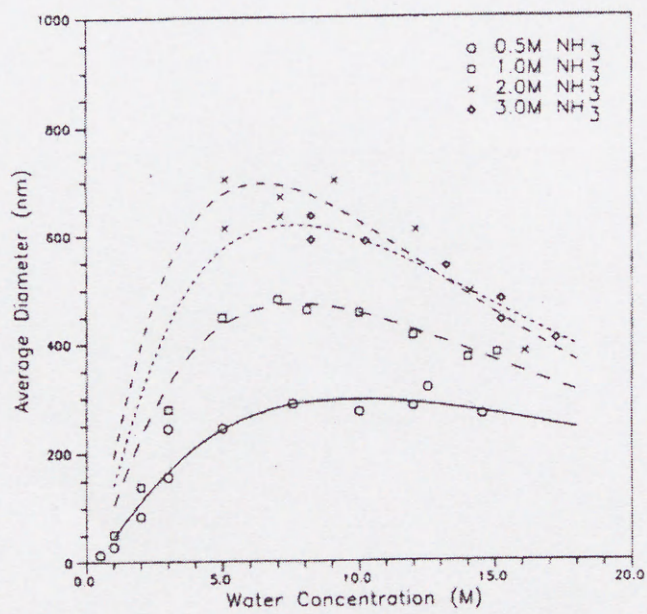


図2-5 平均粒径の水濃度依存性
 ([TEOS]₀=0.17 M, 25°C)

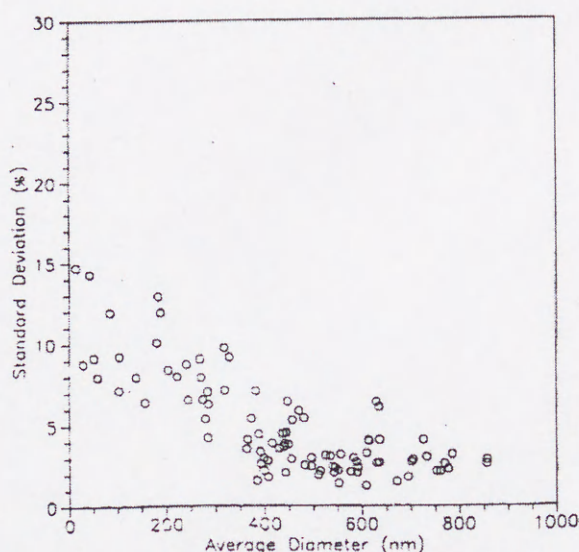


図2-6 平均粒径と分散度の関係

一方、TEOS濃度の影響については、Matsoukas ら(1989)⁶⁵⁾がTEOS濃度 0.1 mol/l 以下の低い濃度域で生成粒子の平均径とTEOS濃度の関係について測定を行っている。図2-7 に示すように、種々のアンモニア濃度において粒子半径はTEOS濃度の1/6乗にほぼ比例した。これに対し、Akitaya ら(1995)^{1,88)}は広いTEOS濃度域で生成粒子径の測定を行った。水濃度 11および19 M においてTEOS濃度の影響を調べた結果を図2-8 に示す。いずれの水濃度においても平均粒径がTEOS濃度とともに増加したが、この場合の平均粒径のTEOS濃度依存性は Matsoukas らの結果(1/6乗)よりも大きかった。図2-9 に、同条件下における標準偏差のTEOS濃度依存性を示す。TEOS濃度が 0.5 M 付近までは標準偏差が減少し、それよりも高くなると増大する傾向が見られた。この結果に基づくと、単分散性の粒子を得るためには最適なTEOS濃度が存在することになる。

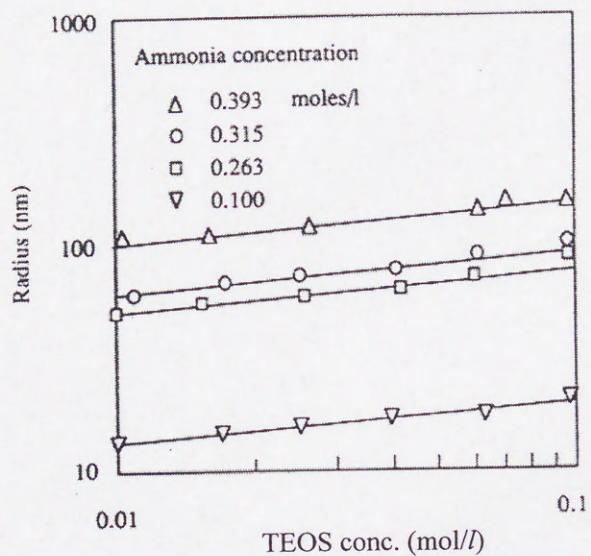


図2-7 TEOS濃度と粒子半径の関係 ($[\text{H}_2\text{O}]_0=5.5 \text{ mol/l}$)

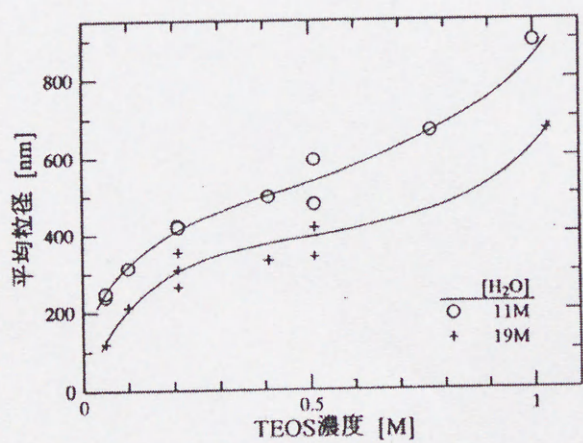


図2-8 平均粒径のTEOS濃度依存性
($[\text{NH}_3]_0=1.0 \text{ M}$)

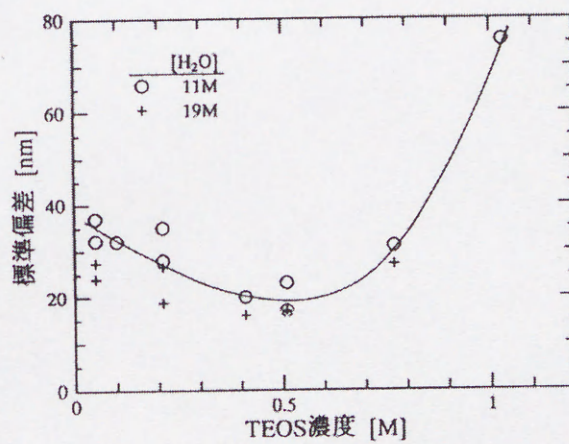


図2-9 標準偏差のTEOS濃度依存性
($[\text{NH}_3]_0=1.0 \text{ M}$)

2-2-4 シード重合による単分散性大粒子の合成

シード重合^{27,28,85)}は、ミクロンオーダーの単分散性大粒子を合成する方法として工業的に用いられている。シード粒子を成長させる際には、新粒子(二次粒子)の発生を抑制し、単分散性の低下を防ぐことが必要となる。Hasegawa ら(1995)²⁷⁾は、仕込みシード粒子数(平均粒径 0.4 μm)を変えることにより、シード粒子の総表面積を変化させて新粒子の発生条件について検討した。TEOS、水、アンモニアの各濃度を 0.3 mol/dm³, 7.3 mol/dm³, 1.5 mol/dm³ とし、エタノール体積を 0.18 dm³ とした条件では、シード粒子の総表面積を 13 m² 以上にすると新粒子が発生しなくなることを報告した。このことから、総表面積を調整することにより新粒子の発生を抑制できると述べている。さらに、ここで得られた総表面積をもとに数段階にわたってシード重合を行い、1.3 μm の単分散性シリカ粒子を合成している。

通常のシリコンアルコキシド重合では、単分散性粒子が生成する限界のTEOS濃度は 0.5 mol/dm³ 程度とされており、このとき重合溶液に対するシリカ粒子の粒子濃度は 3 wt% 程度である。これに対し、Bogush ら(1988)⁹⁾はシリカ粒子の収率を増加させることを目的として、シード重合を行った。予め合成したシード粒子の懸濁液に、TEOSと水を 1:2 のモル比で繰り返し添加する方法で、最終粒径が 50~900 nm、粒子濃度が最大 24wt% まで増加させることが可能であることを示している。

また、Chen ら(1996)¹⁵⁾はサブミクロン粒子をシード粒子として 0.9~1.6 μm 程度まで粒子を成長させている。このとき、新たに微小粒子が生成してくるが、 $1\sim 3\times 10^{-3}$ mol/dm³ 程度の塩化ナトリウムを添加することによりその微小粒子の発生が極端に少なくなることを報告している。これは、塩化ナトリウムがシリカ粒子のゼータ電位低下させ、シリカ粒子と反応によってできた生成物との静電反発力を弱めるためであると指摘している。しかし、得られた粒子の電子顕微鏡写真もなく、実験データの報告も行われていない。

2-3 その他の金属アルコキシド重合による金属酸化物粒子の合成

Barringer ら³⁾は、1982年にエタノール中で $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を加水分解して単分散性チタニア粒子を合成した。それ以来、Zr, Al, Ta のアルコキシドおよび Pb-Ti-Zr 複合アルコキシドを加水分解することによって、ジルコニア、アルミナ、五酸化タンタル、チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)など、様々な粒子が合成されている^{35,41,69,77)}。これらの金属アルコキシドからの粒子合成においては、原料となるアルコキシドの加水分解速度がシリコンアルコキシドよりも大きいため、粒径分布の制御が困難であるとされている。そのため粒子合成の際には、次のような様々な工夫が施されている。

Jean ら(1988)³⁴⁾は、チタンアルコキシド重合におけるヒドロキシプロピルセルロース(HPC)の影響について報告している。その報告では、粒子形成過程において重合系に HPC を添加すると、粒子間凝集が生じにくくなり、単分散性粒子の合成が可能になると述べている。凝集が抑制される要因としては、粒子表面への HPC 吸着による粒子間の立体反発力が考えられている。また、Kubo ら(1998)⁴⁰⁾は同じ HPC 添加系において管状反応器を使い、チタニア粒子の連続合成を行っている。

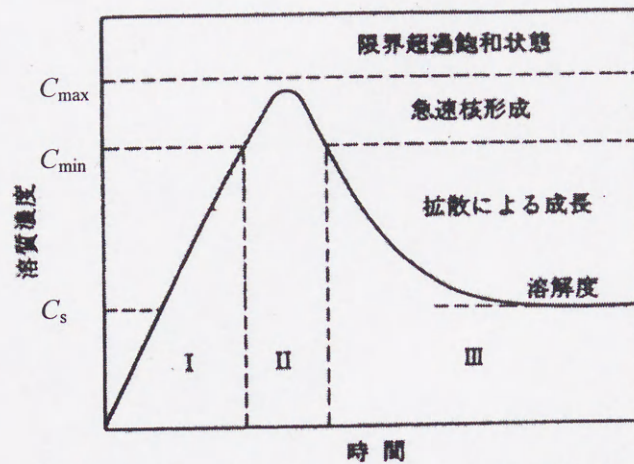
また、Lerot ら(1991)⁶⁰⁾は、ジルコンアルコキシド重合における長鎖のカルボン酸の影響を調べている。重合系にカルボン酸を添加すると、粒子発生までの誘導期間を調整することが可能となり、生成粒子の大きさを制御できると報告しているが、標準偏差あるいは分散度の表示はなく、粒子の単分散性について明らかにしていない。

2-4 粒子形成機構に関する研究

粒子形成機構の調査は、これまで粒子生成までの誘導期の解析^{12,14,59)}、NMR^{2,6,7)}、電子顕微鏡の観察^{2,39,97)}、光散乱法^{6,64)}などによって行われている。Bailey ら(1990)²⁾ は核の発生や凝集過程を直接電子顕微鏡で観察している。また、Nielsen (1964)⁷²⁾の Chronomal 解析や Bradford ら (1956)¹¹⁾の競争成長反応により粒子成長に対する律速段階について報告されている。本節では、代表的な機構として粒子生成の概念について述べた LaMer の Self Nucleation 機構⁵⁶⁾と、粒子形成過程について定量化を試みた Matsoukas らのモノマー付加モデル⁶⁵⁾、Bogush らの凝集成長モデル⁸⁾について概説する。さらに粒子成長過程について実験的に解析した報告例についてまとめた。

2-4-1 Self Nucleation 機構

La Mer (1950)⁵⁶⁾は、希塩酸溶液におけるチオ硫酸ナトリウムの分解反応によって生じる硫黄コロイドを対象に粒子形成機構を提案した。彼らは、図2-10 に示すように粒子形成過程を核発生とその成長過程に分離し、閉鎖溶液中の溶質(硫黄 S_2)濃度と時間の関係から粒子形成過程を説明した。図2-10 は La Mer diagram と呼ばれ、単分散性粒子の形成過程の説明にしばしば用いられる。溶質濃度が時間とともに上昇し、下限過飽和度 C_{min} を超えると、熱力学的不安定さから粒子核が発生する。核が一定量発生すると、溶質濃度は低下し、 C_{min} 以下になると核発生が止まる。ここまでの過程が、粒子核発生過程となる。その後、粒子核は互いに凝集することなく、核に溶質が析出することによって成長する。この過程が粒子成長過程であり、最終的に溶解度 C_s 以下の溶質濃度になると粒子成長が止まる。



C_s :溶解度 C_{min} :核生成最小濃度 C_{max} :核生成最大濃度
 I:核未生成期 II:核生成期 III:成長期

図 2-10 La Mer Diagram

図2-11 は、単分散性と多分散性粒子の形成過程の違いを La Mer diagram により説明したものである。左図が単分散性の粒子を、右図が多分散性粒子を示す。右図のように、粒子核が発生する期間(図中領域II)が長期にわたると、粒子の核発生と成長が同時に進行する期間が現れるため、反応初期に生成した粒子核と後期に生成したものでは粒径に差が生じてしまう。このように La Mer は、単分散性微粒子の生成には、核発生と成長期を明確に分離するようにし、成長期に入った後には新たな核生成が起らないようにする基本的な概念を提示した。

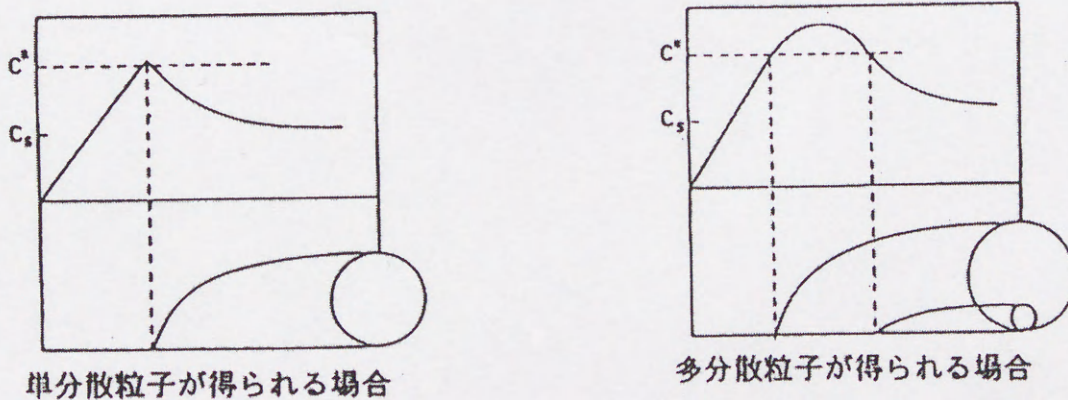
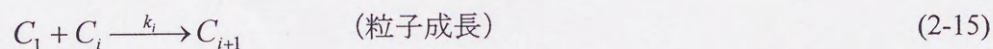
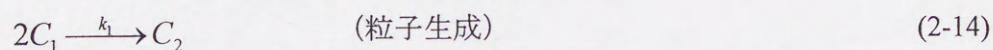
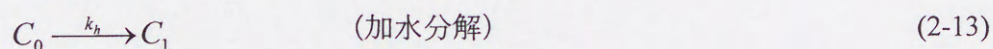


図2-11 La Mer Diagram における単分散性の相違

La Mer のモデルにおいて単分散性粒子が生成するためには核生成が短時間で終了する必要がある。これに対し Bogush ら(1991)⁷⁾は、シリコンアルコキシド重合における溶質濃度の測定結果から、粒子形成過程では過飽和度状態が長期間続き、粒子成長過程においても核生成が起きていることを指摘している。

2-4-2 Matsoukas のモノマー付加モデル

Matsoukas ら (1989)⁶⁵⁾は、モノマー付加モデルによりシリコンアルコキシド重合の粒子形成過程の定量化を試みた。このモデルは、基本的には Self Nucleation 機構と同様に、一度発生した粒子同士は凝集せず、モノマーとの付加により粒子が成長することを仮定している。また、低モノマー濃度における実験結果と、それらの物質収支式を適用することにより、核生成・成長機構をはじめ具体的なモデルとして示したものである。はじめに、加水分解反応によって生じたモノマーは、それ同士の反応により2量体を形成する。この2量体よりも重合度の大きい生成物を粒子としてみなし、これらの粒子はモノマーと反応し、高分子量化することにより粒子が成長する。このような仮定に基づくと、粒子形成過程は次のような加水分解、粒子生成、粒子成長の三段階に分けられる。



これらの反応について物質収支をとると、

$$\frac{dn_0}{dt} = -\kappa_0 n_0 \quad (2-16)$$

$$\frac{dn_1}{dt} = \kappa_0 n_0 - 2\kappa_1 n_1^2 - n_1 \sum \kappa_i n_i \quad (2-17)$$

$$\frac{dn_i}{dt} = \kappa_{i-1} n_{i-1} n_1 - \kappa_i n_1 n_i \quad (2-18)$$

となる。ここで $n_i = c_i / c_0$ であり、 c_i は i 量体の数密度、 c_0 はモノマー濃度を表している。また、

$\kappa_i = k_i / k_p$, $\kappa_0 = k_h / k_p c_0$, $t = c_0 k_p \tau$ であり、 τ は実際の反応時間、 k_p は固有の速度定数

である。Matsoukas らはここで反応速度定数 κ_i を

$$\kappa_i \sim i^a \quad (2-19)$$

と仮定し、表面反応律速、拡散律速過程に対し以下のように a を仮定した。

$$a \sim 1 \quad (\text{表面反応律速}) \quad (2-20)$$

$$a \sim 0 \quad (\text{拡散律速}) \quad (2-21)$$

式(2-20), (2-21) を用いて物質収支式を解くと、それぞれの律速過程に対して次の関係が導出される。

表面反応律速

$$r \sim \left(\frac{1}{\kappa_0} \right)^{1/6} = \left(\frac{k_p c_0}{k_h} \right)^{1/6} \quad (2-22)$$

拡散律速

$$r \sim \left(\frac{1}{\kappa_0} \right)^{1/9} = \left(\frac{k_p c_0}{k_h} \right)^{1/9} \quad (2-23)$$

ここで、 r は最終粒子の半径である。式(2-22), (2-23) いずれの場合においても、粒子の大きさは加水分解反応速度と重合反応速度の比で決定されることを示している。モノマー濃度に関しては、表面反応律速の場合にはモノマー初濃度の1/6乗に比例し、拡散律速の場合では1/9乗に比例する。

また、分散度 σ^2 に関しては、

$$\text{表面反応律速} \quad \sigma^2 \sim r^{-2} \quad (2-24)$$

$$\text{拡散律速} \quad \sigma^2 \sim r^{-3} \quad (2-25)$$

の関係が得られる。

生成粒子の平均半径とモノマー初濃度 C_0 の関係についての実測値を図2-12 に示す。図より、様々なアンモニア濃度に対して、傾き1/6が得られ、成長反応は表面反応律速から予測される式(2-22)と一致する。分散度に関しては、図2-13 に示すように傾き -1.75 ± 0.2 が得られ、表面反応律速を仮定して導出された式(2-24) に近い結果となった。

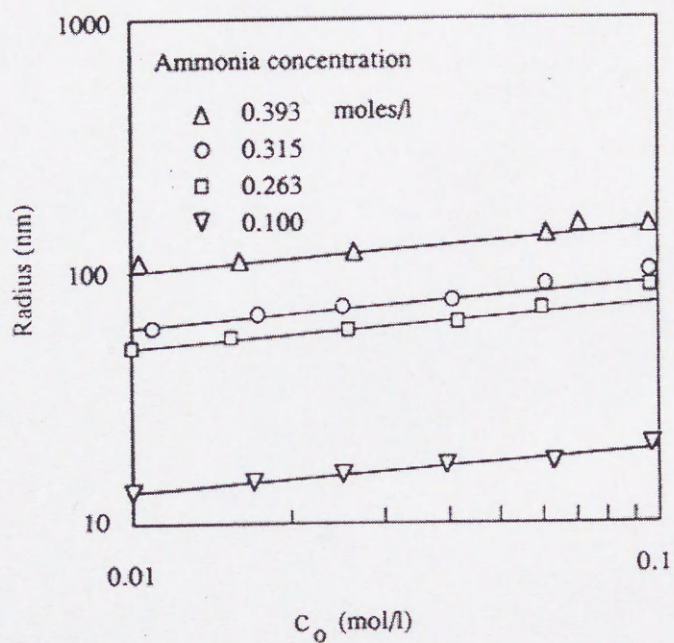


図2-12 平均粒径とモノマー初濃度との関係 ($[H_2O]_0=5.5$ M)

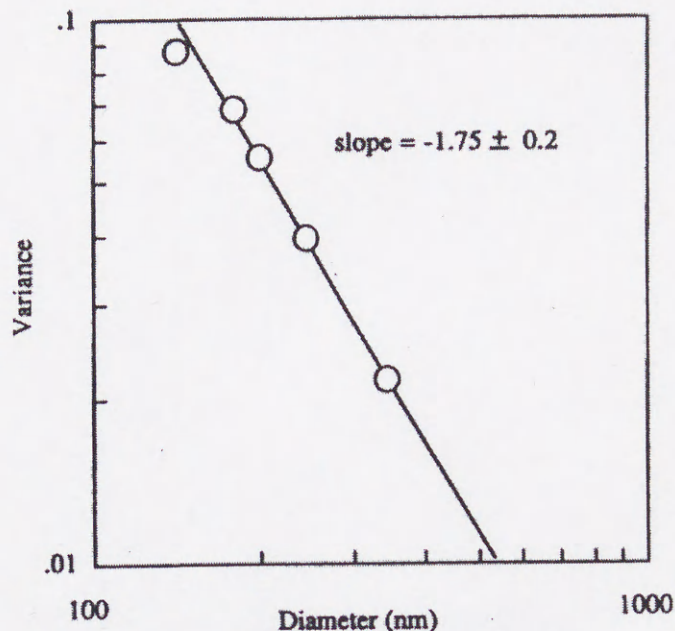


図2-13 分散度の粒径依存性
 ([TEOS]₀=0.044 M, [H₂O]₀=5.5 M, [NH₃]₀=0.315 M)

Matsoukas らのモデルは粒子形成過程を定量的に表現した点で意義がある。しかし、モデルを簡易化するために二量体以上の生成物同士の反応が起きないことを仮定しているが、電子顕微鏡観察によると微粒子同士の凝集が生じると考えられている。さらに、粒子の成長反応にモノマーだけが寄与し、オリゴマー同士の反応が生じないとするのも、実際には起こりにくい現象であると思われる。これに関して、Blaaderen ら(1992)⁶⁾ および Harris ら(1997)¹⁰⁾ は低重合度の生成物が粒子表面に付加することにより粒子成長が生じることを報告している。

2-4-3 Bogush の凝集成長モデル

凝集成長モデル⁸⁾に従うと、アルコキシドの加水分解・縮合重合反応により生成した重合体は、ある分子量を越えると反応媒体中に粒子核(primary particle)として析出し、すべての粒子はこの粒子核の凝集により成長する。したがって、粒子の成長と同時に粒子核生成も進行することになり、このような考え方は、核生成が終了した後に粒子成長が起こるとした Self Nucleation 機構あるいは

はモノマー付加モデルの見解と異なる。Bogush らの凝集成長モデルでは、粒子成長の主要因が粒子の凝集であり、新しく生成した粒子核はコロイド的に不安定で凝集しやすい。

TEOSの加水分解によって生じた反応種が粒子核(primary particle)として析出すると仮定すると、primary particle を基本単位として凝集過程を次のように定式化できる。

$$\frac{\partial n(j,t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{j-1} k(i, j-i) \cdot n(i,t) \cdot n(j-i,t) - n(j,t) \sum_{i=1}^{\infty} k(i, j) \cdot n(i,t) \quad (2-29)$$

この式は、primary particle の j 倍の体積を有した粒子 (j 量体) についての population balance 式であり、 $n(i,t)$ は i 量体の反応時間 t における数密度、 $k(i,j)$ は i 量体と j 量体の凝集速度定数を表している。また、primary particle に関する物質収支式は、

$$\frac{\partial n(1,t)}{\partial t} = -n(1,t) \sum_{i=1}^{\infty} k(1,i) \cdot n(i,t) + \frac{3v([\text{TEOS}]_0 - [\text{Si}]_e)}{4\pi r_1^3(1/k_1 - 1/k_2)} (\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)) \quad (2-30)$$

と表される。ただし、 v はシリカのもル体積、 $[\text{Si}]_e$ はシリカの溶解度、 r_1 は primary particle の粒子半径である。また、 k_1 、 k_2 はそれぞれTEOSの加水分解の速度定数と、加水分解したTEOSが primary particle として析出してくるときの時間遅れを表すパラメーターであり、 k_1 、 k_2 ともに実験的に定められる。ただし、第2項が正の値を持つためには、 $k_2 > k_1$ である。式(2-29)、(2-30) 中の凝集速度については、凝集過程を拡散律速として取り扱い、粒子間の相互作用を考慮した凝集理論を適用して次式で与えた。

$$k(i, j) = \frac{2k_b T}{3\eta} \frac{(r_i + r_j)^2}{r_i r_j} \frac{1}{W_{ij}} \quad (2-31)$$

ここで、 W_{ij} は Fuch の安定度比(Stability factor)と呼ばれ、 $W_{ij}=1$ の場合の凝集速度定数は、粒子間に相互作用がないときの凝集速度となり、Smoluchowski の凝集速度定数に一致する。粒子間相互作用があるときには、そのポテンシャル関数を $V(R)$ とすると、

$$W_{ij} = (r_i + r_j) \int_{r_i+r_j}^{\infty} \frac{\exp(V(R)/k_b T)}{R^2} dR \quad (2-32)$$

で表される。Bogush は式(2.25) 中の粒子間ポテンシャル $V(R)$ として、

$$V(R) = V_A(R) + V_E(R) + V_S(R) \quad (2-33)$$

を考慮した。ただし、 $V_A(R)$ は van der Waals 引力、 $V_E(R)$ は静電反発力、 $V_S(R)$ は水和斥力によるポテンシャルである。さらに粒径分布の計算を容易にするため、安定度比 W_{ij} に関して以下のような近似式を導出した。

$$W_{ij} = \frac{r_{11}}{r_{ij}} \left(\frac{r_i}{r_j} \right) \exp(J(r_{ij} - r_{11})) / W_{11} \quad (2-34)$$

ここで、 $r_{ij} = \frac{2r_i r_j}{r_i + r_j}$ である。パラメーター J は $\ln\left(\frac{W_{ii} r_{ii}}{W_{11} r_{11}}\right)$ 対 $r_{ii} - r_{11}$ の傾きとして与えられる。

以上、式(2-29)～(2-34)を計算することにより粒径分布の経時変化を求めることができる。図2-14に粒径分布から求めた総粒子数 N と分散安定な粒子数 N_s の経時変化を示す。

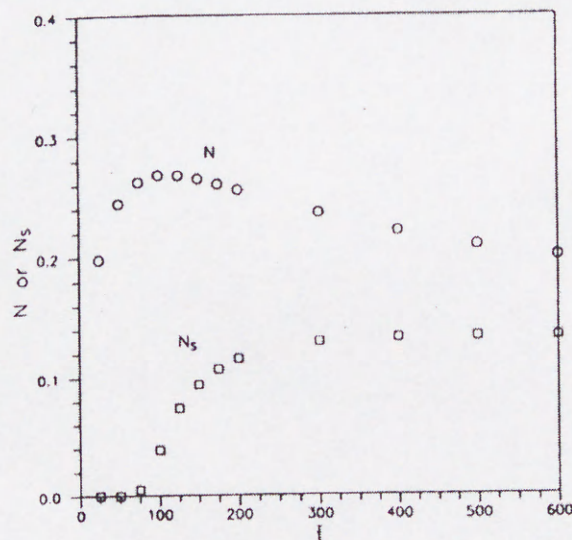


図2-14 総粒子数 N と安定粒子数 N_s の経時変化

この図から、十分に反応時間が経過すると粒子数 N_s が一定となることがわかる。この安定粒子数を N_{STB} とおくと、式(2-35)により最終粒径が求められる。

$$\langle r \rangle_{\infty} = r_1 \left[\frac{3v([\text{TEOS}] - [\text{Si}]_e)}{4\pi r_1^3 n_s N_{STB}} \right]^{1/3} \quad (2-35)$$

また、 N_{STB} は式(2-36) により求められ、

$$N_{STB} = 2.4 \times 10^{-2} (Jr_{11})^3 \quad (2-36)$$

N_{STB} になったときの変動係数は、式(2-37) により求められる。

$$\frac{\delta_{\infty}}{2 \langle r \rangle_{\infty}} = 5 \times 10^{-2} (Jr_{11})^{4/5} \left[\frac{k_1 k_2 t_s}{k_2 - k_1} \right]^{1/10} \quad (2-37)$$

ここで、 δ_{∞} は定常時の標準偏差であり、 t_s は反応時間の無次元化に用いた定数である。表2-2 に、モデルによる計算値と実測値を比較した結果を示す。

表2-2 計算条件と計算結果 ([TEOS]₀=0.17mol/dm³, 25°C)

[H ₂ O] (M)	[NH ₃] (M)	$2 \langle r \rangle_{\infty}^a$ (nm)	$\delta_{\infty} / 2 \langle r \rangle_{\infty}^a$ (nm)	r_1^b (nm)	$\delta_{ag} / 2 \langle r \rangle_{\infty}^c$
3.8	1.0	392	0.06	4.0	0.03
6.8	1.0	531	0.03	2.1	0.02
9.5	1.0	412	0.05	2.6	0.02
15.0	1.0	343	0.06	3.0	0.02
15.0	0.5	269	0.08	5.4	0.04
15.0	2.0	453	0.02	1.7	0.01
15.0	3.0	459	0.01	1.6	0.01

a: 平均粒径および分散度の実測値

b: 平均粒径の実測値にフィッティングした場合の primary particle の大きさ

c: b の条件で計算した分散度の計算結果

Bogush らは、反応条件により析出可能な粒子の大きさが変わるという観点から、表2-2 に示すように析出粒子の大きさ (primary particle radius r_1) により平均粒径のフィッティングを行った。その結果、 r_1 を数nm の範囲で変化させることにより、各反応条件の平均粒径を表現できることを示した。さらに、反応条件と析出粒子径の関係を検討するために重合系に電解質を添加する実験も行った。表2-3 に、NaCl 濃度と生成粒子径の実測値の結果を示す。彼らは NaCl 添加が反

応速度に大きな影響を及ぼさないことを実験的に確認し、表2-2 の場合と同様に析出粒子径により平均粒径のフィッティングを行った。表2-3 には、その際の析出粒子の大きさもあわせて示した。

表2-3 電解質添加時の計算結果
 ([TEOS]₀=0.17 M, [H₂O]₀=15 M, [NH₃]₀=1 M, 反応温度25°C)

[NaCl] (M)	$2\langle r \rangle_{\infty}^a$ (nm)	r_1^b (nm)
0	343	3.1
10^{-4}	395	2.6
10^{-3}	405	2.4
5×10^{-3}	600	2.3
10^{-2}	710	1.8

a: 平均粒径の実測値

b: 平均粒径の実測値にフィッティングした場合の primary particle の大きさ

表2-3 において、電解質濃度を高くすると平均粒径が増大し、析出粒子径が小さくなった。析出粒子径が小さくなることに関して、Bogush らは粒子析出過程を高分子の体積相転移とみなし、次のような見解を示した。すなわち、電解質を添加した場合には高分子内の静電反発力が弱まることにより、無添加時よりも低い分子量で粒子が析出することが可能となり、析出粒子径が小さくなるのではないかと考察している。また、反応中の生成物の電子顕微鏡観察において十数nm の微粒子を確認しており、この微粒子が凝集成長の原因であると考えている。このようなことから、彼らのモデルでは析出粒子程度の微小粒子の分散安定性が粒径分布を決定する支配因子となっているものと思われる。しかしながら、モデルにおける表面電位 (-13 mV) が他の報告例^{37,45,46)}よりも低いこと、および水系の水和斥力の測定値^{8,30,55)}をそのままモデルに使用していることなど、微小粒子の分散安定性の議論に関して疑問点が多い。一方、Blaaderen ら(1992)⁶⁾は LiNO₃ 添加時に粒径が増大することを報告している。その報告では、電解質添加は微小粒子よりも大きな粒子の凝集を促進させているので、分散安定化するために必要な粒径は大きくなることを示唆している。

また、Bogush らは拡散律速時の凝集速度をシード重合に適用した場合⁷⁾についても検討している。しかし、この場合のフィッティングにより得られる拡散係数は $\sim 10^{-12}$ [cm²/s] であり、ミリメートルサイズの粒子のブラウン拡散係数に相当するという矛盾した結果となっている⁷²⁾。

以上のような結果が示された後も、凝集モデルによる検討が引き続き行われており、1997年に McCormick ら^{58,59)}は、実験で求めた primary particle の生成速度を凝集モデルに導入し、粒子形成過程を検討している。その際には、析出粒子径および表面電位に着目して最終的な粒径分布に及ぼす影響を調べているが、その他の因子については検討しておらず、未だ確かな粒子形成モデルは確立されていない。

2-4-4 粒子成長機構に関する研究

本節では、粒子とモノマーが共存している環境下での粒子成長に関して実験的に検討した研究例についてまとめる。粒子成長過程の解析法としては、Nielsen の Chronomal解析法^{35,71,72,76)}、Bradford の粒子競争成長反応実験¹¹⁾などが知られている。本重合では、Blaaderen(1992)⁶⁾、Konno(1994)³⁹⁾、Chen(1997)¹⁶⁾ が競争成長反応により粒子の成長機構を解析している。この方法を用いると、粒子成長速度の粒径依存性を実験的に検証することができる。実験では、大きさの異なる2種類の種粒子が存在する系にモノマーを添加し、それぞれの種粒子を成長させる。その粒径成長度を測定することにより成長速度の粒径依存性を調べる。成長速度を解析する際には、次のべき乗則を仮定する。

$$\frac{dV}{dt} = 4\pi R^2 \frac{dR}{dt} = k' \cdot R^n \quad (2-39)$$

理論的には $n=0\sim 3$ の範囲にあると考えられ、表面反応律速のときは $n=2$ 、拡散律速のときには $n=1$ と考えられている。式(2-39)を変形すると、

$$\frac{dR}{R^{n-2}} = \frac{k'}{4\pi} dt \quad (2-40)$$

が得られ、反応系に2種類の粒径の異なる粒子が存在するときには、

$$\int_{R_{1,0}}^{R_1} \frac{dR}{R_1^{n-2}} = \int_{R_{2,0}}^{R_2} \frac{dR}{R_2^{n-2}} = \int_0^t \frac{k'}{4\pi} dt \quad (2-41)$$

となる。ここで、 $R_1, R_{1,0}$ および $R_2, R_{2,0}$ は2種類の粒子の反応前と反応後の粒子半径である。

$$n = 3 \text{ ならば } R_1 / R_{1,0} = R_2 / R_{2,0} \quad (2-42)$$

$$n \neq 3 \text{ ならば } R_1^{3-n} - R_{1,0}^{3-n} = R_2^{3-n} - R_{2,0}^{3-n} \quad (2-43)$$

Blaaderen ら⁶⁾は、以上の関係式を用い粒子成長が表面反応律速機構に従うことを競争成長反応実験により示している。また、Konno ら³⁹⁾も同様の実験から式(2-39)の指数 n を求めた。その結果を表2-3 に示す。

表2-3 競争成長反応実験より求めた指数 n ($R_{1,0}=134 \text{ nm}, R_{2,0}=257 \text{ nm}$)

反応温度 35 °C								
R_1 (nm)	203	200	220	235	238	247	276	197
R_2 (nm)	323	332	340	359	354	369	403	326
n	1.93	2.24	1.94	2.02	1.88	1.99	2.07	2.16

反応温度 10 °C										
R_1 (nm)	209	196	197	202	226	245	229	270	285	184
R_2 (nm)	332	321	318	321	352	372	348	393	410	304
n	2.01	2.04	1.94	1.90	2.06	2.08	1.91	1.99	1.98	1.88

表より、ほとんどの指数が $n=2.0 \pm 0.1$ になった。そこで $n=2$ とおくと、式(2-43)は

$$\Delta R_1 (= R_1 - R_{1,0}) = \Delta R_2 (= R_2 - R_{2,0}) \quad (2-44)$$

となる。図2-15 に実験結果を示すように、実験データは式(2-44)の理論線と良好に一致している。このことは、粒子の体積増加速度が粒子半径の二乗、すなわち粒子表面積に比例していることを示している。もし、粒子表面から沖合にかけて反応種の濃度分布がなければ、この結果は表面反応律速を仮定することにより説明することができる。

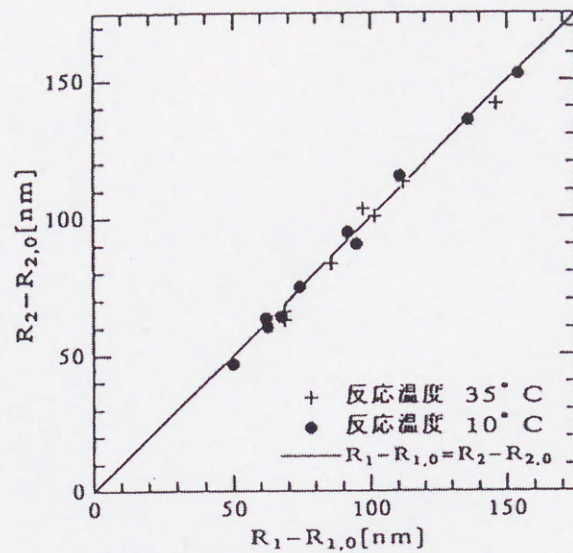


図2-15 $R_1 - R_{1,0}$ と $R_2 - R_{2,0}$ の関係

$n=2$ のときには式(2-39) より

$$\frac{dR}{dt} = \text{const} \quad (2-45)$$

となり、粒径成長速度は粒径に依存しなくなる。したがって、種粒子を存在させない通常の粒子合成においても、新粒子の発生および粒子間の凝集が生じない場合には各粒子の粒径成長速度は一定となり、それぞれの粒子が成長しても粒径分布のかたちは維持されることになる。

これに対し Chen ら¹⁶⁾は、新粒子が発生する条件で競争成長反応を行った。図2-16 に、大種粒子、小種粒子、および新粒子の各粒径を経時変化として示す。また、図2-17 中の ΔL_1 は大種粒子と小種粒子の差であり、 ΔL_2 は大種粒子と新粒子の差である。

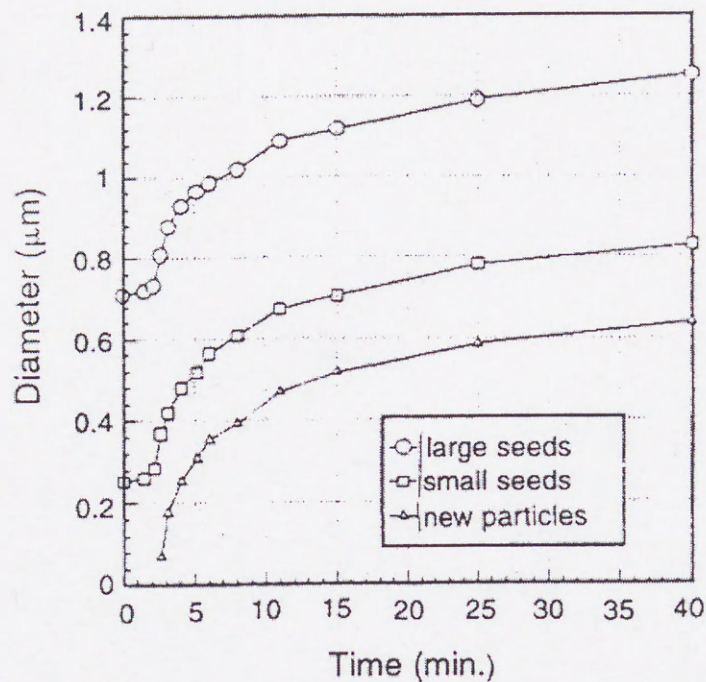


図2-16 2種類の種粒子と新粒子の粒径変化
 ([TEOS]₀=0.220 mol/l, [H₂O]₀=6.07 mol/l, [NH₃]₀=2.04 mol/l, 反応温度35°C)

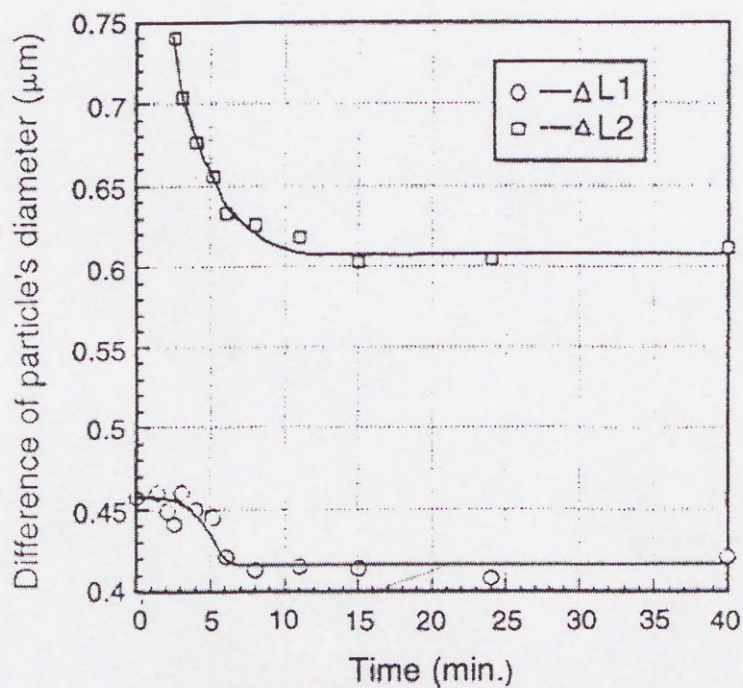


図2-17 粒径差の経時変化
 ([TEOS]₀=0.220 mol/l, [H₂O]₀=6.07 mol/l, [NH₃]₀=2.04 mol/l, 反応温度35°C)

図2-17 に示したように反応初期段階において粒径差が減少し、その後、粒径差が一定となったまま粒子が成長する。この粒径差が減少することについて Chen らは次のように考察している。TEOSの加水分解によって生じた反応性シリカ種は、さらに反応・凝集を繰り返し、微小粒子として析出する。その微小粒子は反応性シリカ種よりも多くの電荷を有しているため、拡散速度が小さいと考えられる。そのため、種粒子の成長は拡散律速機構に従い、成長速度に粒径依存性が現れたと述べている。このような Chen らの報告に対して、Kon (1999)⁵⁴⁾は反応条件によっては粒径差が増大する場合と、減少する場合があることを報告しており、粒子成長過程に関して解明しなければならない点も残されている。

2-5 本章のまとめ

本章では、粒子形成過程に関する従来の実験的研究ならびにモデルによる解析結果について述べた。実験的研究においては、粒子間の凝集および新粒子の発生が起きない条件において、粒子成長過程は表面反応律速機構に従うことを示した。しかしながら、その粒子成長過程に到達する以前の粒子形成段階、すなわち初期段階については、十分に検討されていないのが現状である。一方、粒子形成モデルによる理論的解析においては、これまで反応過程を律速段階と考えたモノマー付加モデル、あるいは粒子拡散過程を律速段階と考えた凝集成長モデルが提案されているが、粒子形成機構に関しては研究者によって異なった説明がなされており、統一的な見解が得られていない。そこで本研究では、実験結果に基づいたモデルを構築し、それにより粒子形成機構を解明することを試みる。

第3章 実験

金属アルコキシド重合のうち、工業的にも広く用いられている代表的な例はシリコンアルコキシド重合である。本重合系はシリコンアルコキシド/水/アンモニア/アルコールであり、シリコンアルコキシドとしてオルトケイ酸エチル (Tetraethylorthosilicate, TEOS) が、アルコールとしてエタノールが一般に用いられている。工業製品としてはサブミクロン～ミクロンサイズの単分散性粒子が一段階あるいはシード重合操作によって合成されており、粒径分布の制御が重要な課題となっている。本研究ではシリコンアルコキシド重合を対象に一段階あるいはシード粒子存在下での重合実験を行い、粒子形成過程を考察する。また、従来の研究では反応中のイオン濃度についての研究例は少なく、また反応中の粒子表面電位の測定は行われていない。そこで、これら粒子の分散安定性を支配すると考えられる因子の重合中における経時変化の測定を行う。本章ではまず、実験に使用した試薬について述べ、次に重合方法ならびに測定法について説明することにする。

3-1 試薬

オルトケイ酸エチル (Tetraethylorthosilicate, TEOS)

特級試薬 (95%, 和光純薬工業社製) をそのまま使用した。TEOS は使用后、空気中の水分による加水分解反応を防ぐ目的で窒素封入し、保管した。

水

重合開始剤となる水として、脱イオン水を用いた。脱イオン水は、水道水を蒸留したものを ELGA 社製超純水装置によってイオン除去、微粒子濾過したものを用いた。脱イオン水の電気抵抗は、 $18\text{M}\Omega\text{-cm}$ 以上であった。

アンモニア水

試薬特級 (25%, 和光純薬工業社製) を用いた。アンモニア水中に含まれるアンモニアの濃度は水酸化ナトリウム溶液の逆滴定により求めた (滴定結果: $[\text{NH}_3]=12.5\text{ mol/dm}^3$)。なお、使用後はテフロンシールにより密閉して保管した。

エタノール

TEOS と水の共溶媒として、特級試薬 (99.5%, 和光純薬工業社製) をそのまま用いた。

電解質

重合系内のイオン強度を調整する目的で、種々の電解質を添加した。アルカリ金属塩として塩化リチウム(99.9%)、塩化ナトリウム(99.5%)、塩化カリウム(99.5%)を、酸として酢酸(99.7%)、塩酸(1 mol/dm³の標準溶液)をそれぞれ添加した。すべて和光純薬工業社製の特級試薬をそのまま用いた。

3-2 重合方法

重合反応は基本的に2つの反応器を用いて実験を行った。1つは粒径分布およびTEOS濃度を測定するための内容積が 50 cm³ の小型密閉式ガラス反応器である。この測定で得られた粒径分布の経時変化は、反応中のゼータ電位を測定する際に使用した。もう一つは、ゼータ電位測定用の反応器であり、密閉式で内容積は約 300 cm³ である。これは、内部に電気伝導率測定用のプローブを備え、さらに pH プローブも取り付けることができる。本節では小型反応器を用いた重合実験について述べ、ゼータ電位測定については 3-3節で説明することにする。

3-2-1 一段階重合

一段階の重合方法を模式的に図3-1 に示した。溶液(A) にはTEOSのエタノール溶液を、溶液(B) には水、アンモニア、エタノールの混合溶液をそれぞれ入れた。両者を恒温水槽(温度 35°C)に入れ、それぞれの溶液温度が定常状態に達した後、マグネティックスターラーで混合し反応を開始させた。混合後の水およびアンモニア濃度は、いずれの重合実験においてもそれぞれ 11 mol/dm³, 1.0 mol/dm³ とし、電解質を添加する場合には溶液(B)でその濃度を予め調整しておいた。

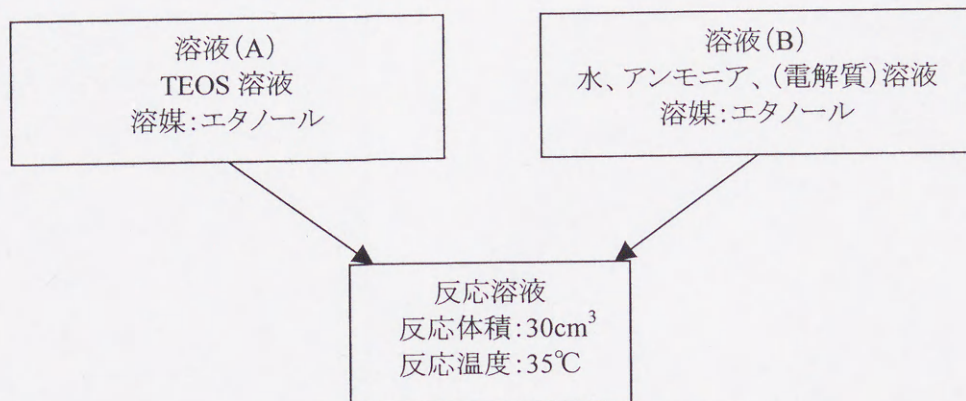


図3-1 一段階重合における重合操作の模式図

3-2-2 シード重合

シード重合の重合方法を模式的に図3-2 に示す。種粒子を前節の一段階重合により合成し、得られた粒子懸濁液をシード溶液としてそのまま使用した。シード溶液量の調整は溶液(B)で行い、その調整液を溶液(A)と混合することによりシード重合を開始した。混合後の水およびアンモニア濃度は、 11 mol/dm^3 , 1.0 mol/dm^3 であり、電解質添加の際には溶液(B)に電解質を加えた。

本研究では通常のシード重合反応とともに、粒子の競争成長反応実験も行った。この際には、2種のシード溶液を準備し、それぞれの種粒子を同一反応系で成長させた。

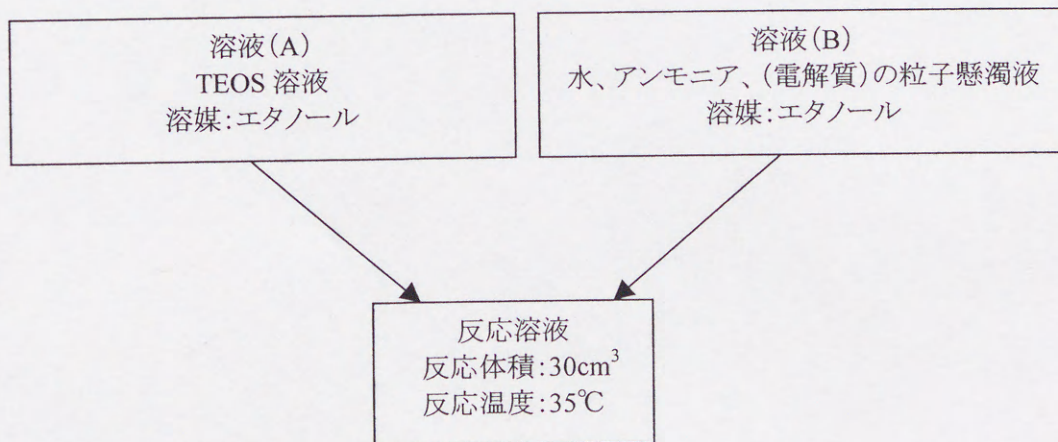


図3-2 シード重合における重合操作の模式図

3-3 測定方法

3-3-1 TEOS の加水分解速度の測定

TEOSの加水分解速度の測定には、ガスクロマトグラフ法(検出器: thermal conductivity detector, TCD)を用いた。反応開始から所定の時間毎に、反応溶液 15 μ l を反応器から採取し、これをガスクロマトグラフに注入してTEOS濃度を測定した。表3-1 にガスクロマトグラフの測定条件を示し、図3-3 にガスクロマトグラフチャートの一例を示す。ガスクロマトグラフで検出される主な反応種は、エタノール、水、およびTEOSである。検量線を得るため、予め濃度が既知のTEOSのエタノール溶液を幾つか準備し、各溶液のTEOSのピーク面積を測定した。そのときの結果を図3-4 に示す。図に示すように良好な直線関係が得られていたので、図中の相関式から反応中のTEOS濃度を算出した。

表3-1 ガスクロマトグラフの測定条件

本体	GLサイエンス社製 GC-390	
カラム	PEG-20M	2.0 m
	Silicon SE-30	2.5 m
キャリアガス	ヘリウム	
ガス流量	30 cm ³ /min.	
カラム温度	100 °C	
検出器温度	120 °C	
気化器(注入部)温度	150 °C	
検出器電流値	110 mA	

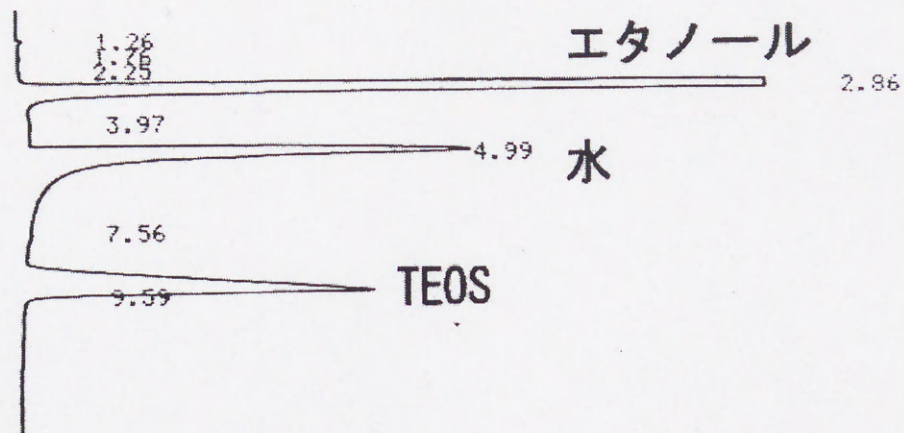


図3-3 ガスクロマトグラフのチャート例

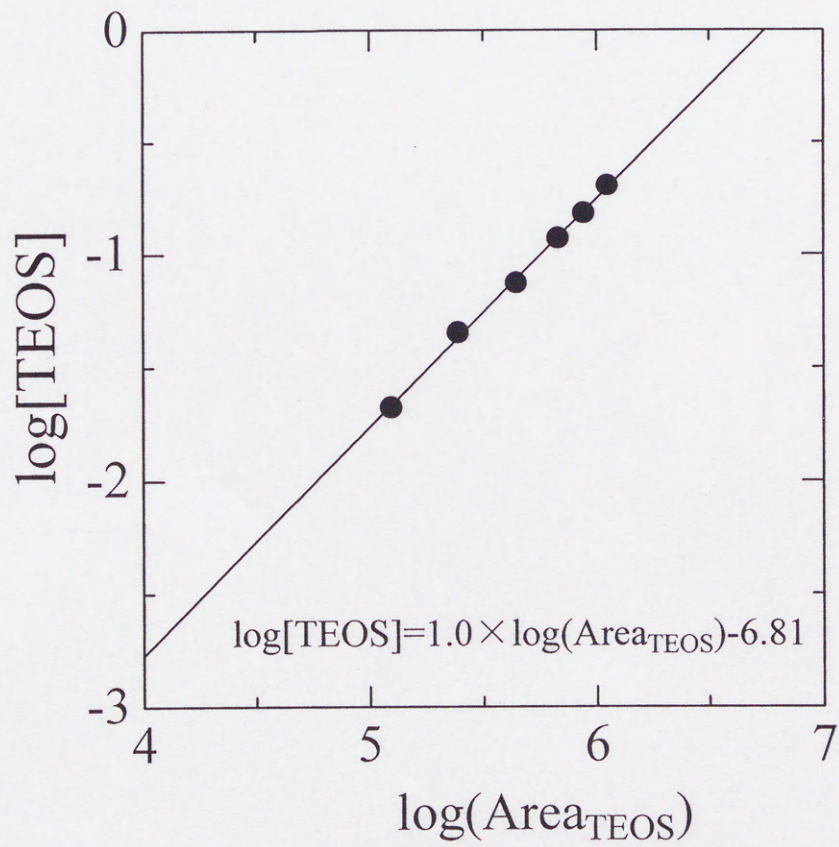


図3-4 TEOS濃度とそのピーク面積の関係

3-3-2 粒径分布の測定

生成粒子の観察には、透過型電子顕微鏡(日立製作所製, H-800)を使用した。観察用の試料作製の際には、コロジオン膜張り付けメッシュ(日新EM製, 400メッシュ)を使用し、それに粒子懸濁液を数滴直接滴下した。その際、メッシュの下に吸水紙を敷いて溶媒を除去し、その後室温で乾燥させた。このように作製した試料を電子顕微鏡で観察し、約200個の粒子径を測定した。この測定から粒径分布を個数分率として示したが、その計算の際には正確な測定ができた粒径 50 nm 以上の粒子を対象に算出した。このようにして得られた粒径分布をもとに式(3-1)~(3-3) で定義される数平均粒径、標準偏差、分散度を計算した。

$$\text{数平均粒径} \quad \bar{d} = \sum_{i=1}^N d_i / N \quad (3-1)$$

$$\text{標準偏差} \quad \sigma = \left(\sum_{i=1}^N (d_i - \bar{d})^2 / N \right)^{1/2} \quad (3-2)$$

$$\text{分散度} \quad C_v = \frac{\sigma}{\bar{d}} \times 100 \quad (3-3)$$

\bar{d} : 数平均粒径 d : 測定粒径 N : 測定粒子数
 $\sqrt{\sigma}$: 標準偏差 C_v : 分散度

3-3-3 粒子表面電位の測定

従来の微粒子合成に関する研究では、粒子表面電位(ゼータ電位)の測定法として電気泳動法が用いられることが多かった。しかし、この測定法では懸濁液を十分に希釈しなければならず、得られるゼータ電位は粒子懸濁液中の値とは異なっている可能性が高い。そこで本研究では、高い粒子濃度でも短時間で測定可能な Electrokinetic Sonic Amplitude (ESA) 法^{17,25,70,78,79,90)}を使用した。本法を利用すると、粒子懸濁液を希釈せずにそのまま測定でき、重合反応中のゼータ電位変化を追跡することができる。

本法の測定原理を図3-5 に模式的に示す。粒子が分散した溶液に 1 MHz 程度の高周波電場を印加すると、荷電粒子は Coulomb 力に従って振動を繰り返す。その粒子の振動にともなって溶液中に圧力波(超音波)が発生する。その圧力波を圧電素子で検出し、その振幅を電気的な信号に変換する。こうして得られたESA値を式(3-4) 理論式によりゼータ電位 ζ に変換する。

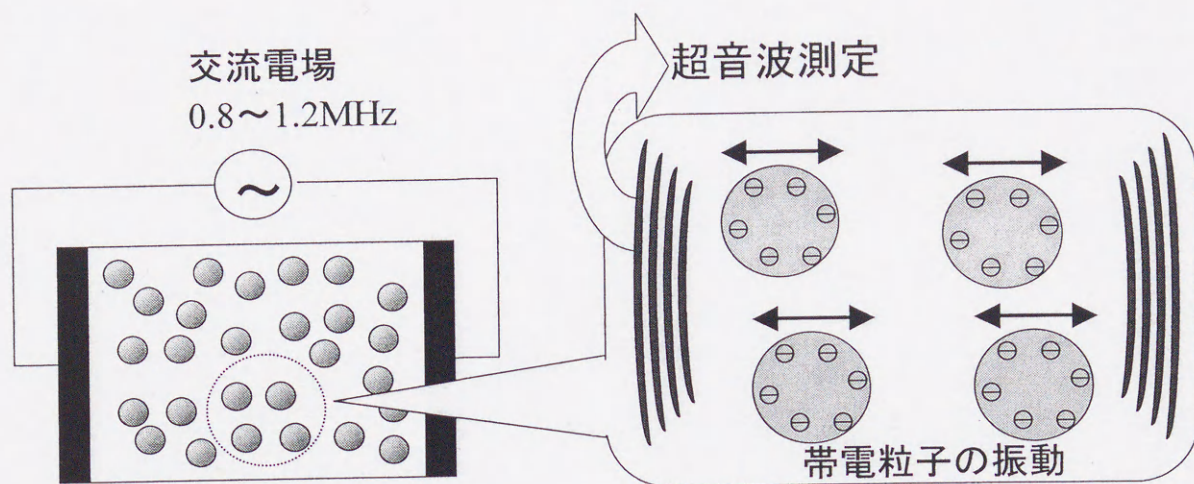


図3-5 Electrokinetic Sonic Amplitude (ESA)法の測定原理の概念図

$$\zeta = \frac{ESA \cdot \eta}{\varepsilon \cdot \phi (\rho_s - \rho) c} G^{-1} (\omega a^2 / \nu) \quad (3-4)$$

式(3-4)において、 ESA は Electrokinetic Sonic Amplitude の振幅、 η は溶媒の粘性率、 ε は溶媒の誘電率、 ϕ は粒子の体積分率、 ρ_s は粒子の密度、 ρ は溶媒の密度、 c は溶媒中の音速、 ω は印加電場の周波数、 a は粒子半径、 ν は溶媒の動粘度である。 G^{-1} は慣性力に基づく流動の補正值であり、本測定では $1 \sim 1.05 [-]$ の範囲にあった。3-2節で述べた粒径分布の測定実験で予め粒子半径 a の経時変化を測定し、その値および以下の 1)、2)の実験で得られる ESA を用いることによりゼータ電位を求めた。なお、両者の実験で同一の粒径分布の経時変化が得られることを確認した。

1) 一段階重合

図3-1 の溶液(A)液に測定用電極を浸漬しておき、そこへ溶液(B)を投入し反応を開始させ、所定時間毎にゼータ電位を測定した。

2) シード重合

一段階重合により種粒子を合成し、そこへTEOSのみを投入し反応を開始した。種粒子の合成条件は、初期TEOS濃度 $[TEOS]_0 = 0.2 \text{ mol/dm}^3$ および 0.4 mol/dm^3 であり、後から投入するTEOSの量は種粒子合成時の使用量と同等量とした。

ゼータ電位測定には Matec 社の ESA-8000 を用い、測定電極として図3-6 に示す浸漬型の SP-80 を使用した。電極間距離はおよそ 2 mm であり、音波長の1.5倍に相当する。

ゼータ電位を算出する際の液物性としては、重合実験と同じ組成比の水-エタノール混合溶液の値を用いた。水濃度 11 mol/dm^3 の反応液のエタノール分率は 75.4 wt% であり、表3-2 にはその組成に関する液物性を粒子密度とともに示した。粒子の体積分率の計算法については、第4章の実験結果で述べる。なお、測定前には標準コロイド溶液 (Dupont, Ludox TM-50) のゼータ電位が基準値 (-38mV) となるように装置を校正し、測定後に再び標準液のゼータ電位を確認した。

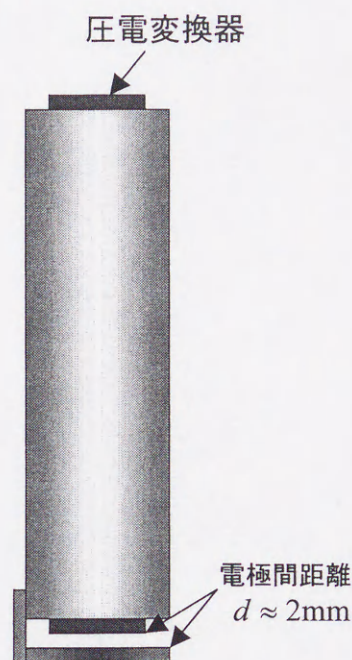


図3-6 電極 (SP-80) の概形

表3-2 粒子と溶媒の主な物性値

物性	値
粒子の密度 ρ_s	$1.87 \text{ [g/cm}^3\text{]}^a$
溶媒の粘性率 η	$1.5 \times 10^{-3} \text{ [Pa} \cdot \text{sec]}^b$
溶媒の比誘電率 ϵ	33 [-]^b
溶媒の密度 ρ	$0.84 \text{ [g/cm}^3\text{]}^b$
溶媒中の音速 c	1287 [m/sec]^c

a: 測定値^{90,91)} b: 文献値⁷⁵⁾ c: 文献値^{81,95)}

溶媒:水-エタノール混合溶媒(水: 24.6 wt%, エタノール: 75.4 wt%, 35°C)

3-3-4 反応溶液の電気伝導率および pH の測定

電気伝導率および pH の測定には ESA-8000 に付属の電極を使用した。各電極を反応溶液に直接挿入し、反応中の経時変化を測定した。

3-3-5 アンモニアの解離定数の測定

触媒として作用するアンモニアの解離状態を把握するため、水-エタノールの混合溶媒中におけるアンモニアの解離定数を測定した。解離定数の測定には、水酸化ナトリウム溶液による逆滴定を用いた。滴定溶液として約 0.1 mol/dm^3 の水酸化ナトリウム溶液を用い、被滴定溶液として塩酸 0.04 mol/dm^3 およびアンモニア 0.01 mol/dm^3 を含む溶液を用いた。溶媒はすべて重合系と同じ組成の水-エタノール混合溶液 ($[\text{H}_2\text{O}] = 11 \text{ mol/dm}^3$, EtOH 75.4wt%) とし、測定装置として HORIBA IONMETER (N-8F) を使用した。得られた滴定曲線を図 3-7 に示す。式(3-5)~(3-8) から得られる pH と滴定実験により得られる pH が一致するようにアンモニアの解離定数 K_{NH_3} を定めた。表 3-3 に得られた解離定数 K_{NH_3} を水の解離定数 K_{w} の文献値とともに示す。図 3-7 中の破線は、これらの解離定数を用いて計算した滴定曲線である。

$$K_{\text{NH}_3} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (3-5)$$

$$K_{\text{w}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (3-6)$$

$$V_T([\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]) = V_0[\text{NH}_3]_0 \quad (3-7)$$

$$V_T[\text{H}^+] + V_T[\text{NH}_4^+] + V_{\text{NaOH}}[\text{NaOH}] = V_0[\text{HCl}] + V_T[\text{OH}^-] \quad (3-8)$$

ただし、 V_0 : 滴定開始前の溶液体積

V_{NaOH} : NaOH 溶液の滴下量

V_T : NaOH 溶液滴下後の溶液体積

表3-3 水-エタノール混合溶媒におけるアンモニアの解離定数 (25°C)

解離定数	値
K_{NH_3}	$10^{-8.6} [\text{mol/dm}^3]^a$
K_{w}	$10^{-15.7} [(\text{mol/dm}^3)^2]^b$

a:測定値 b:文献値^{32,84)}

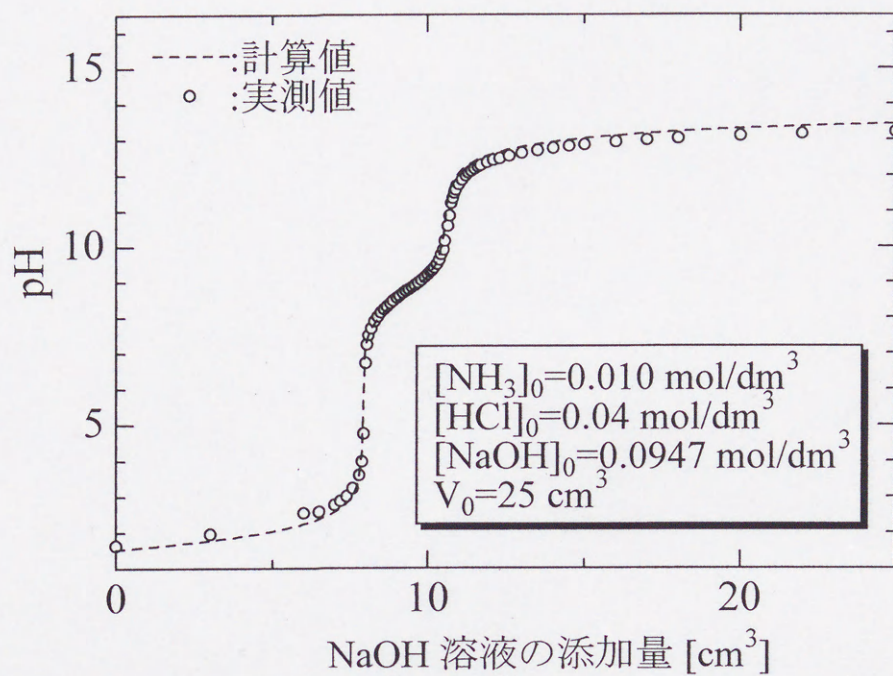


図3-7 水-エタノール混合系におけるアンモニアの滴定曲線
 (混合溶媒組成: エタノール 75.4 wt%)

第4章 実験結果

本章では、一段階重合およびシード重合において、モノマー濃度あるいは添加電解質の影響を調べた実験結果について述べ、粒子形成過程における粒径分布の支配因子について検討を行う。

4-1 一段階重合における粒子形成過程の検討

4-1-1 TEOS濃度と最終粒径分布の関係

一段階重合におけるTEOS濃度と最終平均粒子径の関係については、今までにも数多くの報告例^{7,10,38,96,107}があるが、粒径分布(平均粒径および単分散性の指標となる分散度)に関しては、その報告例⁸⁸⁾は少なく、詳しく検討されていない。そこで、TEOSの初期濃度($[\text{TEOS}]_0$)が最終生成粒子の平均粒径および分散度に及ぼす影響について調べた結果を図4-1に示す。水およびアンモニアの初期濃度はそれぞれ $[\text{H}_2\text{O}]_0=11 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{NH}_3]_0=1.0 \text{ mol/dm}^3$ である。図4-1から、TEOS濃度が 0.6 mol/dm^3 付近までは分散度が減少しながら平均粒径が増大するが、TEOS濃度がさらに高くなると分散度が増大しながら平均粒径が大きくなることわかる。このような傾向は、Satohら(1994)⁸⁸⁾の実験結果と一致する。TEOS濃度と平均粒径から求められる最終生成粒子数を調べたところ、 0.6 mol/dm^3 付近まではTEOS濃度に対してそれほど大きく変化しないが、TEOS濃度が 0.6 mol/dm^3 を越えると生成粒子数が減少することがわかった。

図4-2(a), (b)には、図4-1の実験のうち $[\text{TEOS}]_0=0.4 \text{ mol/dm}^3$ と 0.8 mol/dm^3 における反応終了後の生成粒子の電子顕微鏡写真をそれぞれ示す。 $[\text{TEOS}]_0=0.4 \text{ mol/dm}^3$ では、球形の単分散性粒子が生成する一方で、高いTEOS濃度(図4-2(b))では粒子間凝集が発生し、非球形の粒子が生成する様子が伺える。このことから、高TEOS濃度においては高い転化率の状態まで粒子の凝集が生じることにより粒子数が減少し、それとともに分散度が増大した可能性が考えられ

る。一方、低TEOS濃度の場合には低転化率の状態で粒子の凝集が終了したため、最終的には球形粒子のみ生成したと考えられる。このように粒子形成過程には粒子間凝集が関与していると考えられるため、次節では粒径分布の経時変化とともに表面電位やイオン濃度に関する測定結果について述べることにする。

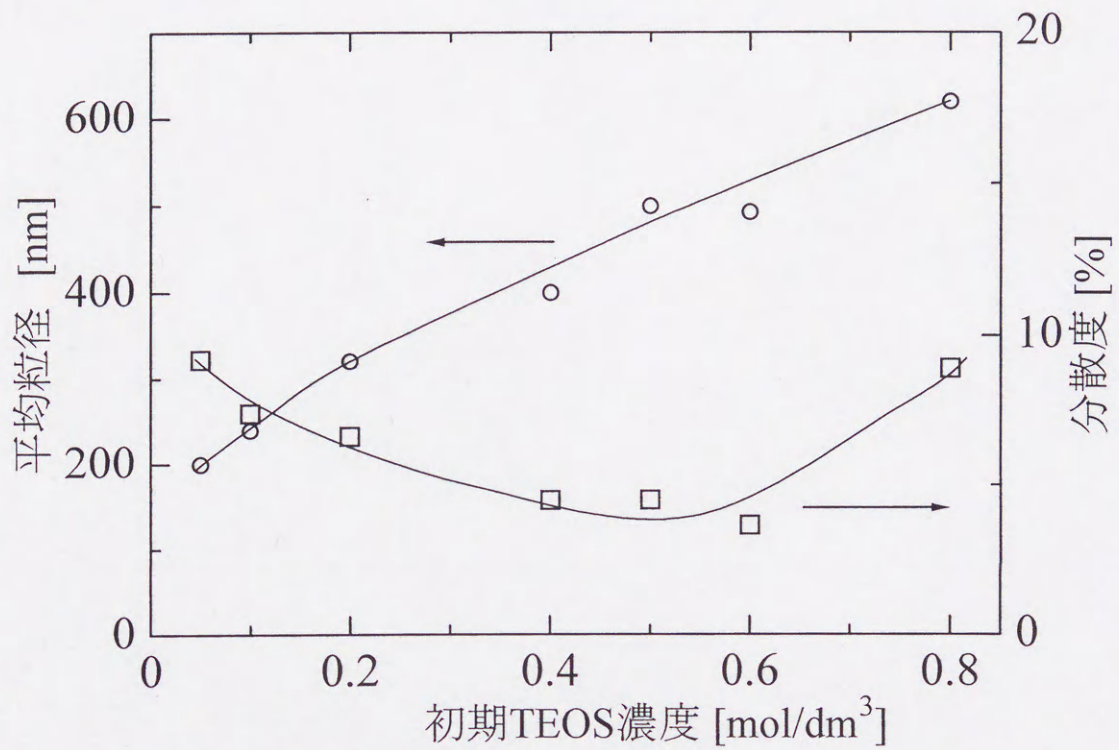


図4-1 平均粒径および分散度のTEOS濃度依存性
 ($[\text{H}_2\text{O}]_0=11 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{NH}_3]_0=1.0 \text{ mol/dm}^3$)

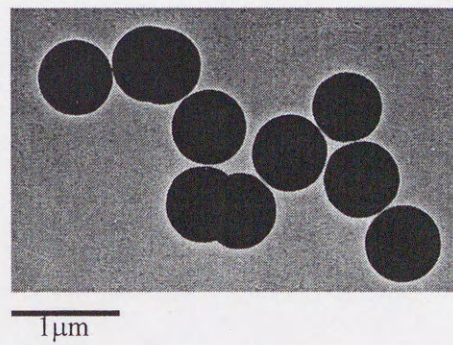
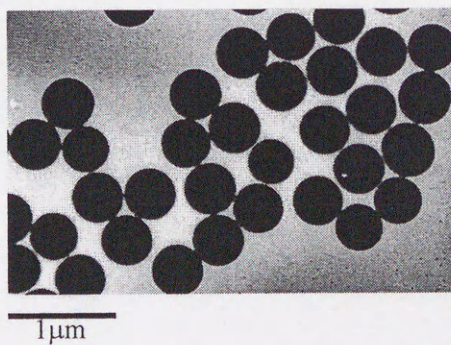


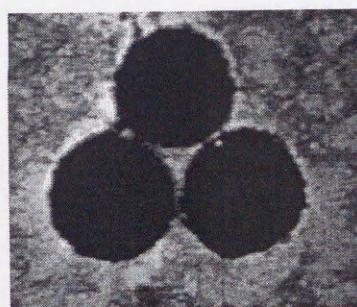
図4-2 (a) $[\text{TEOS}]_0=0.4 \text{ mol/dm}^3$ における生成粒子の電子顕微鏡写真
 図4-2 (b) $[\text{TEOS}]_0=0.8 \text{ mol/dm}^3$ における生成粒子の電子顕微鏡写真

4-1-2 粒子形成過程における測定結果

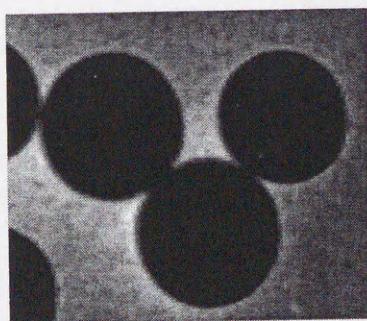
前節で述べたように $[\text{TEOS}]_0 < 0.6 \text{ mol/dm}^3$ では生成粒子として球形のものが得られた。本節では、この球形粒子が得られる条件に焦点を当てて、実験結果について述べることにする。図4-3には、図4-1のうち $[\text{TEOS}]_0 = 0.2 \text{ mol/dm}^3$ の各反応時間における粒子の電子顕微鏡写真を示す。反応時間2分では粒子表面の凹凸が目立つ形状であるが、反応時間とともに表面が滑らかになる様子が伺える。このように反応の初めには輪郭がぼやけ、微小粒子と思われるものが写ることは従来の研究^{2,88,97)}でも報告されている。これについては、実際は微小粒子ではなく、反応の初めには加水分解反応によって多くの低重合度の生成物が生成するため、電子顕微鏡用試料作製時の乾燥過程に析出した見せかけの粒子であるとする説明²⁾がある。もう一つは、微小粒子が反応初期に多数存在し、それが大粒子に捕捉されて消失するという説明^{6,88)}もあり、現段階では必ずしも明確な結論は得られていない。



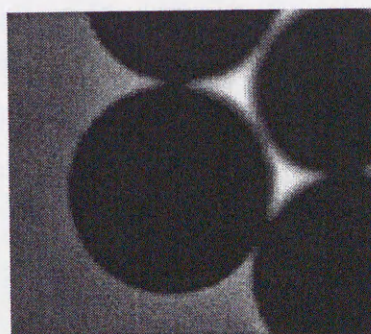
(a) 反応時間2分



(b) 反応時間5分



(a) 反応時間8分



(b) 反応時間60分

300nm

図4-3 粒子形成過程における生成粒子の電子顕微鏡写真
($[\text{TEOS}]_0 = 0.2 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 11 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{NH}_3]_0 = 1.0 \text{ mol/dm}^3$)

図4-4 に反応時間5分以後の粒径分布の経時変化を示す。図から、反応時間5分以後において新粒子の発生や粒子間凝集がほとんど起きておらず、粒子の単分散性が維持された状態で成長する様子がわかる。 $[\text{TEOS}]_0=0.4 \text{ mol/dm}^3$ についても、反応時間5分以後には高い単分散性を保ったまま粒径分布が経時変化する結果が得られ、新粒子の発生や粒子間凝集が生じた痕跡は認められなかった。

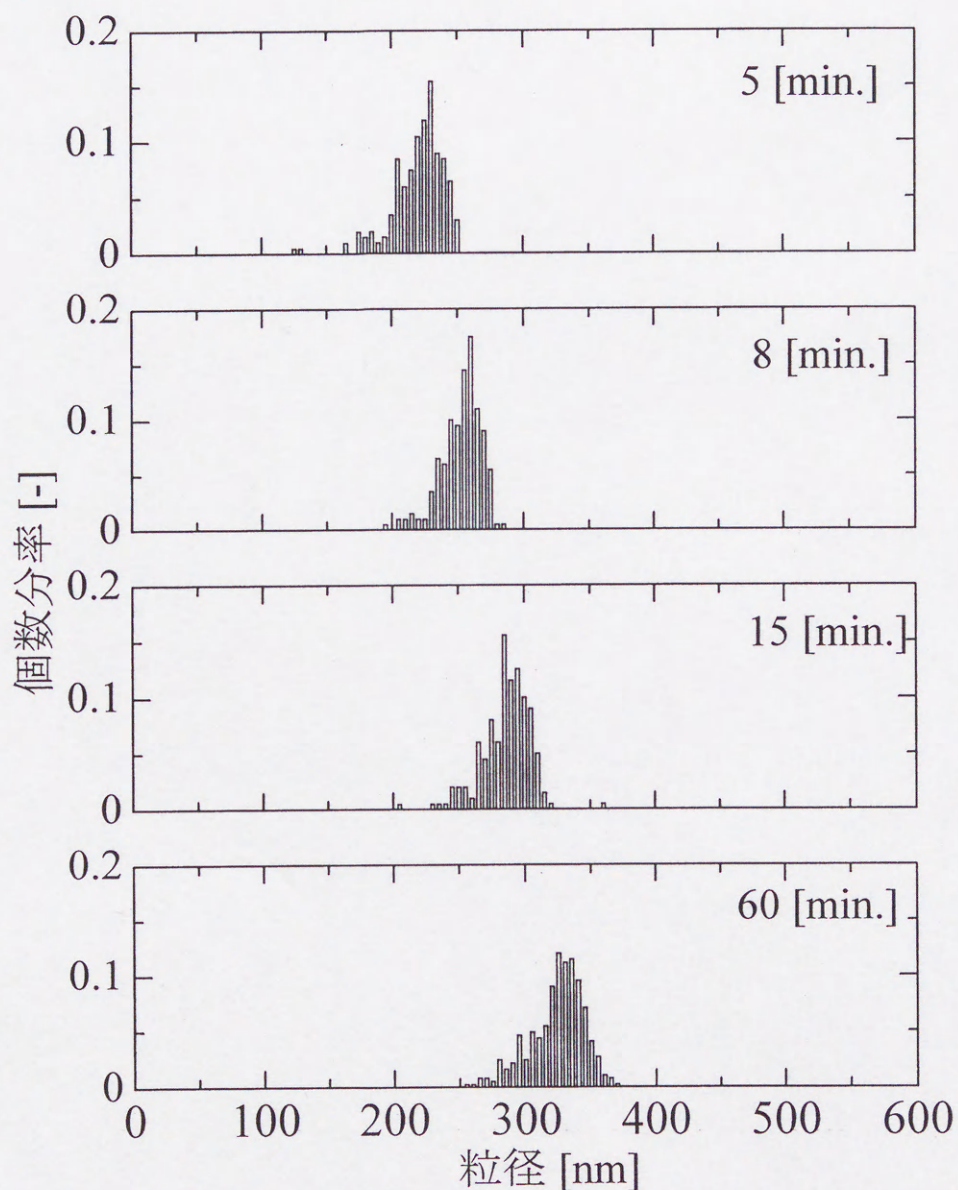


図4-4 粒径分布の経時変化
 $([\text{TEOS}]_0=0.2 \text{ mol/dm}^3, [\text{H}_2\text{O}]_0=11 \text{ mol/dm}^3, [\text{NH}_3]_0=1.0 \text{ mol/dm}^3)$

図4-5 に、 $[\text{TEOS}]_0=0.2 \text{ mol/dm}^3$ と 0.4 mol/dm^3 におけるゼータ電位の経時変化を示す。この際、式(3-4)からゼータ電位を算出するときには、粒子の体積分率が必要となる。前述のように反応時間5分以後においては粒子発生および粒子間凝集が起きていないことから、体積分率 ϕ については粒子数一定を仮定し、式(4-1) により求めた。

$$\phi = \phi_{\infty} (\bar{d}_n / \bar{d}_{n,\infty})^3 \quad (4-1)$$

ここで、 \bar{d}_n は各反応時間の平均粒径であり、 $\bar{d}_{n,\infty}$ と ϕ_{∞} は、反応終了時の平均粒径、体積分率をそれぞれ示す。ゼータ電位の測定値にばらつきが見られたため、数回測定を行い、その結果をエラーバーの範囲で示している。

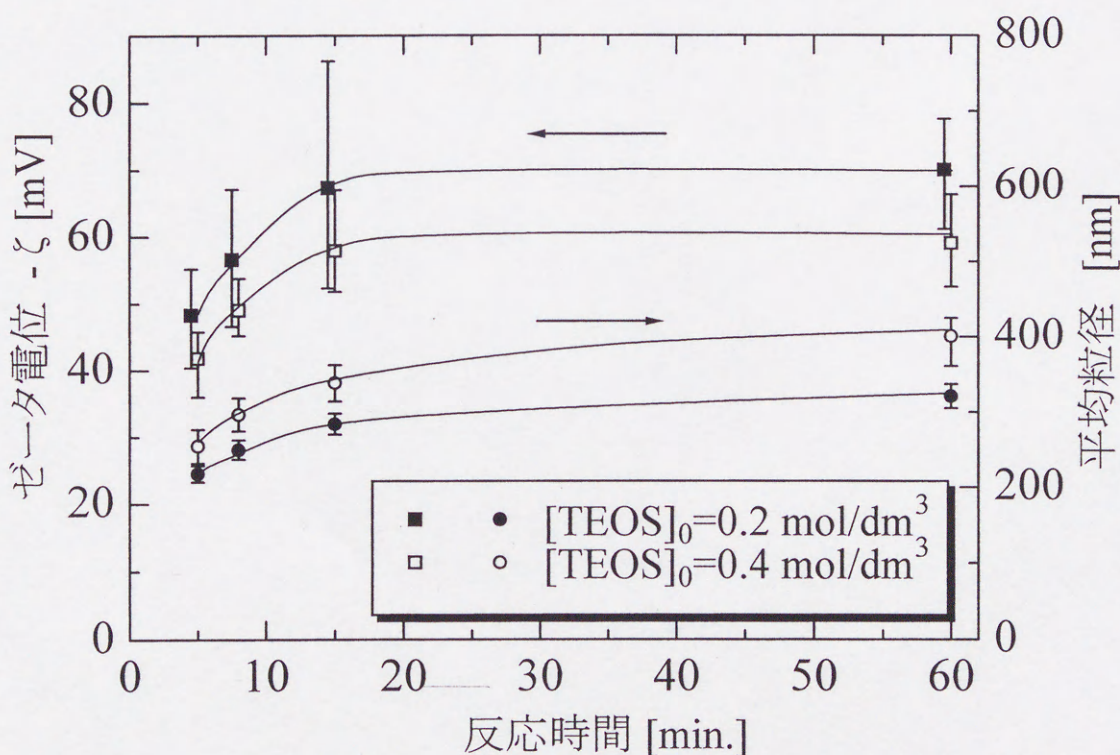


図4-5 ゼータ電位と平均粒径の経時変化
 $([\text{H}_2\text{O}]_0=11 \text{ mol/dm}^3, [\text{NH}_3]_0=1.0 \text{ mol/dm}^3)$

図4-5 において、高いTEOS濃度では反応中のゼータ電位が低い値を示す傾向が見られた。また、各TEOS濃度において反応初期にゼータ電位が低い値を示す傾向が観測された。この要因として次のようなことが考えられる。粒子表面には図4-6 に示したようなエトキシル基(-OC₂H₅)とヒドロキシル基(-OH)が存在する。ヒドロキシル基はエトキシル基の加水分解反応によって生成するので、反応初期には未反応の -OC₂H₅ が残存している可能性がある。反応が進行すると残存していた -OC₂H₅ が -OH に変わるので、反応後期では -OH の割合が増加する。-OH が解離基であるため、-OH 濃度の低い初期段階では表面電位が低くなったと推察される。一方、高TEOSにおいては加水分解生成物の生成速度が大きくなるため、TEOS濃度が高い [TEOS]=0.4 mol/dm³ の実験において表面電位が低くなったと推察される。

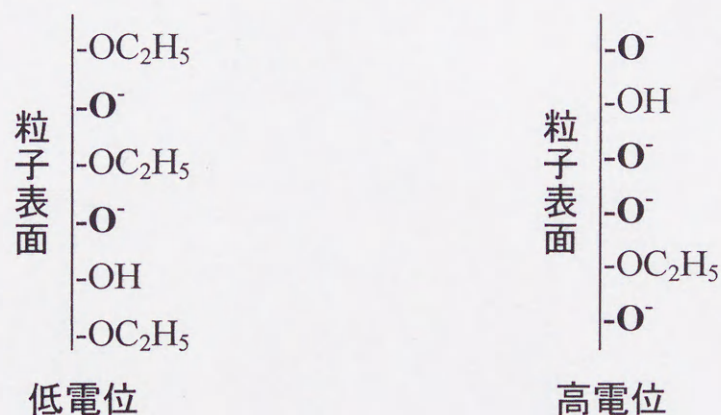


図4-6 粒子表面の解離状態の概念図

ただし、注意すべきは図4-5 に記したエラーバーからわかるように、反応中におけるゼータ電位の測定値のばらつきが大きく、実験結果の相違が必ずしも明確ではない。そこで、先に述べた考察の妥当性を確認するため、さらに別の実験を行ってみることにした。もし図4-6 で説明した考察が妥当なら、反応後の粒子分散系にモノマーを添加すれば、添加直後にゼータ電位が低下し、その後上昇する筈である。そこで種粒子を準備し、シード重合においてゼータ電位の測定を行った。粒子懸濁液の合成条件は [TEOS]₀=0.2 mol/dm³ および 0.4 mol/dm³ であり、粒子懸濁液

にTEOSを添加した。この際、TEOSの添加量は粒子懸濁液合成時と同等量とした。したがって、この条件では最終的な体積成長率は2となる。図4-7 に、その結果を各条件における体積成長比とともに示す。本反応条件では、60分後には反応が終了し、その体積成長比は最終値とほぼ等しい値となった。また、この実験において電子顕微鏡の観察と粒径分布測定から、新粒子発生および粒子間凝集が起きなかったことを確認している。図4-7 の結果は予想した通り、反応初期段階のゼータ電位が各TEOS濃度において低下しその後上昇した。また、 $[\text{TEOS}]_0=0.4 \text{ mol/dm}^3$ のときには低いゼータ電位となっていた。以上の結果もまた、粒子表面の化学構造の変化によりゼータ電位が変化することを示唆している。

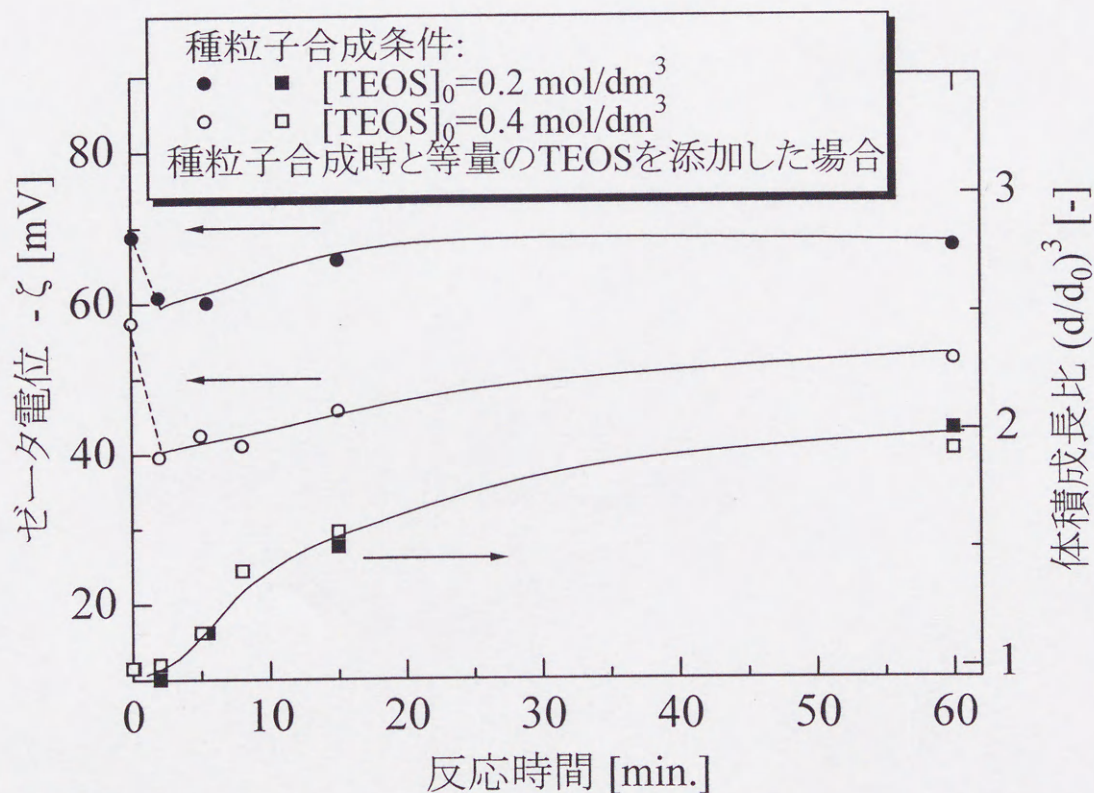
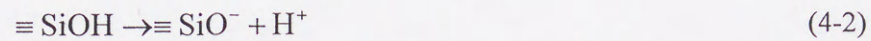


図4-7 シード重合におけるゼータ電位の経時変化
 $([\text{H}_2\text{O}]_0=11 \text{ mol/dm}^3, [\text{NH}_3]_0=1.0 \text{ mol/dm}^3)$

一方、反応が進行するとイオン強度も変化する。すなわち、加水分解反応によって解離性のケイ酸 $\equiv\text{SiOH}$ が生成すると、



の解離により、 $\equiv\text{SiO}^-$ が生成し、一方、 H^+ は



により、アンモニウムイオンを増加させる。 $\equiv\text{SiO}^-$, NH_4^+ のほかに重合系内には H^+ , OH^- が存在し、各イオン濃度は次の解離平衡を満たしながら変化する。

$$K_{\text{NH}_3} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad [\text{mol}/\text{dm}^3] \quad (4-4)$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad [(\text{mol}/\text{dm}^3)^2] \quad (4-5)$$

ただし、本実験の反応条件では、

$$[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_3]_0 = 1.0 \quad [\text{mol}/\text{dm}^3] \quad (4-6)$$

であり、系内のケイ酸イオン濃度を $[\equiv\text{SiO}^-]$ とすると、電荷収支より、

$$[\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] + [\equiv\text{SiO}^-] \quad [\text{mol}/\text{dm}^3] \quad (4-7)$$

となる。したがって、pH の経時変化の測定値から各イオン濃度の変化を推定することができる。

図4-8 に、 $[\text{TEOS}]_0 = 0.2 \text{ mol}/\text{dm}^3$ および $0.4 \text{ mol}/\text{dm}^3$ における pH の経時変化を示す。図に示すように反応時間5分付近で pH の極小値が現れた。反応機構に基づくと反応途中でケイ酸イオン量が最大となるはずで、式(4-4)~(4-7) によると pH が極小のときに反応中のイオン濃度が最大になると考えられる。この pH 極小時の各イオン濃度の推算値を表4-1 に示した。また同表には反応開始時のイオン濃度も示した。ただし、反応を開始した瞬間のイオン濃度の計算は $[\equiv\text{SiO}^-] = 0$ を仮定して式(4-4)~(4-7) より行った。

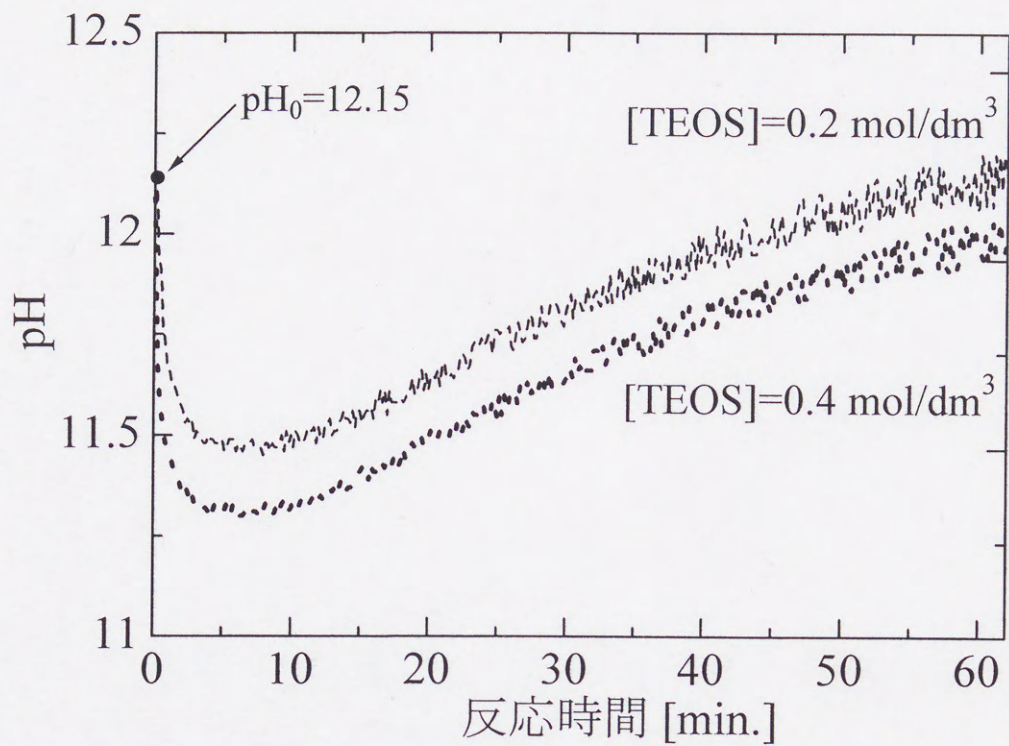


図4-8 反応溶液の pH の経時変化
 ($[\text{H}_2\text{O}]_0=11 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{NH}_3]_0=1.0 \text{ mol/dm}^3$)

表4-1 反応開始時と pH 最小時における各イオン濃度の比較 (mol/dm^3)

	反応開始時	0.2 mol/dm^3 における 最小 pH	0.4 mol/dm^3 における 最小 pH
pH	12.15 (理論値)	11.45	11.30
H^+	7.08×10^{-13}	3.55×10^{-12}	5.01×10^{-12}
NH_4^+	2.82×10^{-4}	1.41×10^{-3}	1.99×10^{-3}
OH^-	2.82×10^{-4}	5.62×10^{-5}	3.98×10^{-5}
$\equiv\text{SiO}^-$	0	1.35×10^{-3}	1.95×10^{-3}
Total	5.64×10^{-4}	2.82×10^{-3}	3.98×10^{-3}

ところで、Bogush ら(1991)⁷⁾ および Chen ら(1996)¹⁴⁾ は、反応速度を検討する目的で粒子形成過程における反応溶液の電気伝導率を測定している。彼らは、粒子形成の初期段階において電気伝導率が極大となることを報告した。本研究では、表4-1 で得られた結果を確認するため、同様の測定を各TEOS濃度にて行った。その結果を図4-9 に示す。従来の報告通り、電気伝導率は初期段階で極大となるが、その極大値はTEOS濃度が高いときに大きくなることわかる。この結果は、表4-1 においてイオン濃度の推算値を比較すれば理解できる。

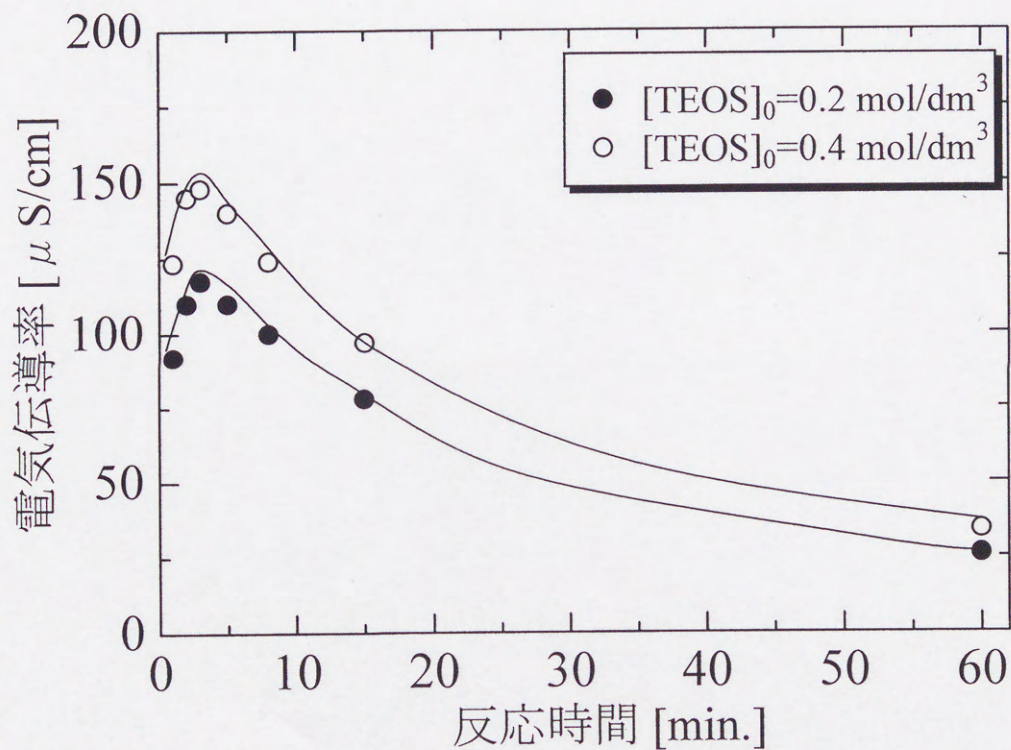


図4-9 電気伝導率の経時変化
 ($[\text{H}_2\text{O}]_0 = 11 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{NH}_3]_0 = 1.0 \text{ mol/dm}^3$)

4-2 一段階重合における添加電解質の効果

4-2-1 添加電解質濃度と粒径分布の関係

従来の研究でも粒子形成過程を検討するため、電解質添加系において実験^{6,7,15,53,74)}が行われている。Bogush ら(1991)⁷⁾は、NaCl 添加系における加水分解反応速度および生成粒子径の測定を行っている。彼らは、電解質添加は反応速度に大きな影響を与えない一方で、生成粒子径に大きな影響を与えることを報告している。また、Blaaderen ら(1992)⁶⁾も LiNO₃ 添加系において生成粒子径が増大することを報告している。これに対し本研究では、LiCl, NaCl, KCl, HCl, CH₃COOH の5種類の電解質を添加して、実験を行った。図4-10 に、[TEOS]₀=0.2 mol/dm³, [H₂O]₀=11 mol/dm³, [NH₃]₀=1.0 mol/dm³ において各電解質を 4 mmol/dm³ まで添加したときの平均粒径および分散度を示す。図4-11 には、[TEOS]₀=0.4 mol/dm³ において LiCl, NaCl, KCl, CH₃COOH の電解質を添加した場合の結果を示した。図4-10, 図4-11 いずれの実験においても電解質濃度が 4 mmol/dm³ を越えた場合には生成粒子のなかに図4-2 (b) で見られたような非球形粒子が観察された。

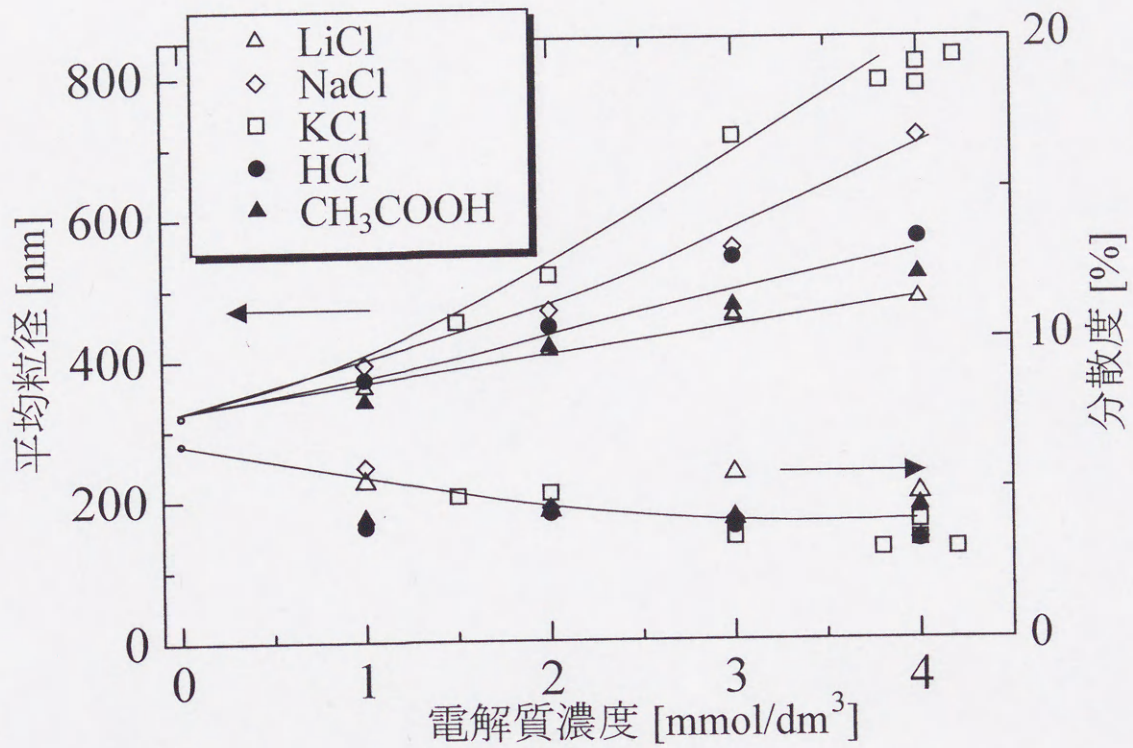


図4-10 平均粒径および分散度の電解質濃度依存性
 ([TEOS]₀=0.2 mol/dm³, [H₂O]₀=11 mol/dm³, [NH₃]₀=1.0 mol/dm³)

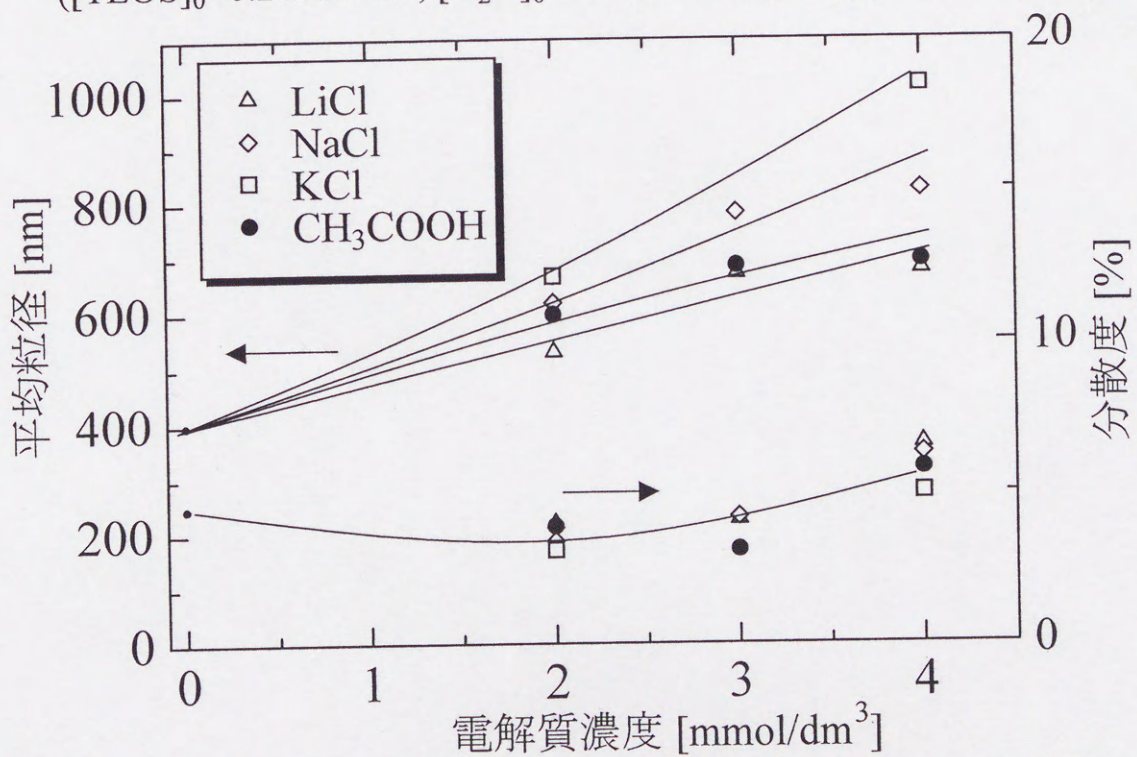


図4-11 平均粒径および分散度の電解質濃度依存性
 ([TEOS]₀=0.4 mol/dm³, [H₂O]₀=11 mol/dm³, [NH₃]₀=1.0 mol/dm³)

分散度については、2つの図で多少異なる傾向が見られるが、実験した電解質濃度範囲では分散度に大きな変化は見られなかった。一方、平均径については2つの図で類似した挙動が観察された。すなわち、いずれの添加系においても電解質濃度を数 mmol/dm^3 とすると粒径が増大する傾向が現れた。従来の研究ではイオン種による粒径の相違については比較検討されていなかったが、両図に示した実験から粒径がイオン種に依存する結果が認められた。添加したアルカリ金属類について比較すると、粒径を大きくさせる効果は LiCl , NaCl , KCl の順に大きくなることがわかった。これは、一般に固体表面への吸着ではイオン半径の大きい順に大きく、溶媒和力の小さなアルカリ金属イオンの吸着により表面電位が低下したためと考えられる⁵⁵⁾。他の電解質とも比べると LiCl の効果は HCl や CH_3COOH と大差がないことがわかる。反応系には添加した電解質に比べてはるかに多量のアンモニアが存在するため、 HCl や CH_3COOH は



により、イオン強度を増大させる。もし、電解質添加によるイオン強度の変化が粒径変化の支配因子なら、 LiCl , HCl , CH_3COOH が類似の粒径増大を与えたことは理解できる。表4-1 の推算値によると反応系のイオン総濃度は最高でも 2.82 mmol/dm^3 であり、電解質濃度を 3 mmol/dm^3 以上にしたときには、反応中を通してイオン濃度が2倍以上に増加したと考えられる。

4-2-2 電解質添加系におけるの粒子形成過程の検討

電解質の種類により粒径に大きな相違が現れる要因について検討するために、電解質添加系において、粒径、TEOS濃度、電気伝導率、ゼータ電位の各経時変化を測定した。図4-12 と図4-13 に、 $[\text{TEOS}]_0 = 0.4 \text{ mol/dm}^3$ における平均粒径の経時変化およびTEOS濃度の経時変化をそれぞれ示す。添加電解質としては、粒径に与える影響の小さい LiCl と大きい KCl を選定した(図4-11)。図4-13 において電解質を添加してもTEOSの減少曲線に大きな変化は見られず、

従来の報告と同じように、添加電解質は反応速度に大きな影響を及ぼさないことが確認できる。

一方、平均粒径は各時間において無添加、LiCl、KCl の順に大きくなり、反応の初期段階から電解質の効果が現れている。

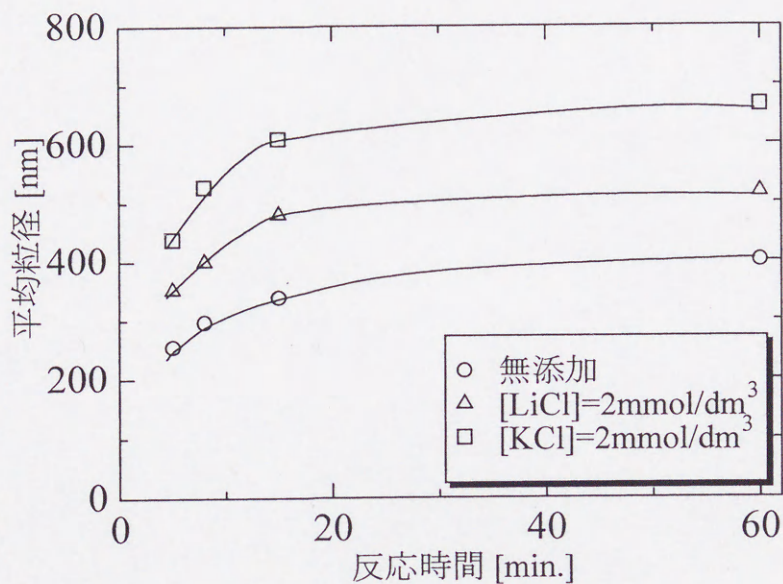


図4-12 平均粒径の経時変化

($[\text{TEOS}]_0=0.4 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{H}_2\text{O}]_0=11 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{NH}_3]_0=1.0 \text{ mol/dm}^3$)

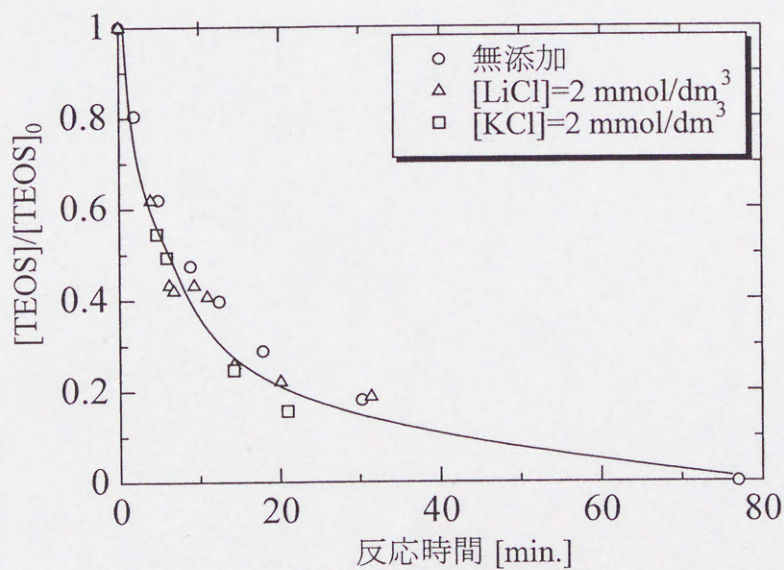


図4-13 TEOS濃度の経時変化

($[\text{TEOS}]_0=0.4 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{H}_2\text{O}]_0=11 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{NH}_3]_0=1.0 \text{ mol/dm}^3$)

電解質添加による粒子間静電相互作用の変化を検討するため、反応溶液の電気伝導率を測定した。電解質添加系および無添加系の電気伝導率の経時変化を図4-14 に示す。いずれの添加系でも電気伝導率は反応を通して無添加時よりも大きくなり、電解質添加によりイオン強度が高くなることが示唆される。しかし、LiCl と KCl 間には大きな差が現れず、イオン強度以外の因子が生成粒子径に影響を及ぼしていると考えられる。

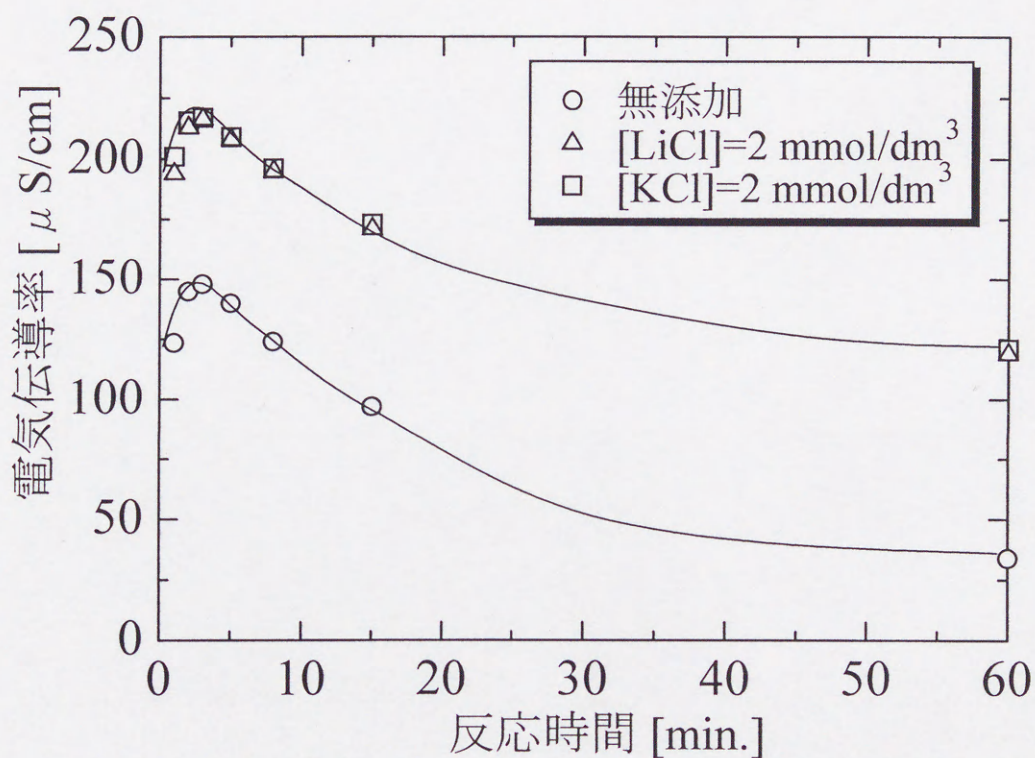


図4-14 電気伝導率の経時変化

($[\text{TEOS}]_0=0.4 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{H}_2\text{O}]_0=11 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{NH}_3]_0=1.0 \text{ mol/dm}^3$)

次に、図4-15 に電解質添加系および無添加系におけるゼータ電位の経時変化を示す。ゼータ電位の測定値にばらつきが生じたため、数回測定を行った。図4-15 から、添加系のゼータ電位は無添加系に比して低くなり、特に KCl 添加系のゼータ電位は LiCl 添加系よりも僅かに小さくなる傾向を示した。 K^+ の水和力(水和数)は Li^+ に比べて小さいと考えられるので、図4-16 に示すように粒子表面における水和した K^+ の吸着量は Li^+ より多く、KCl 添加系ではゼータ電位が小さくなった可能性がある。

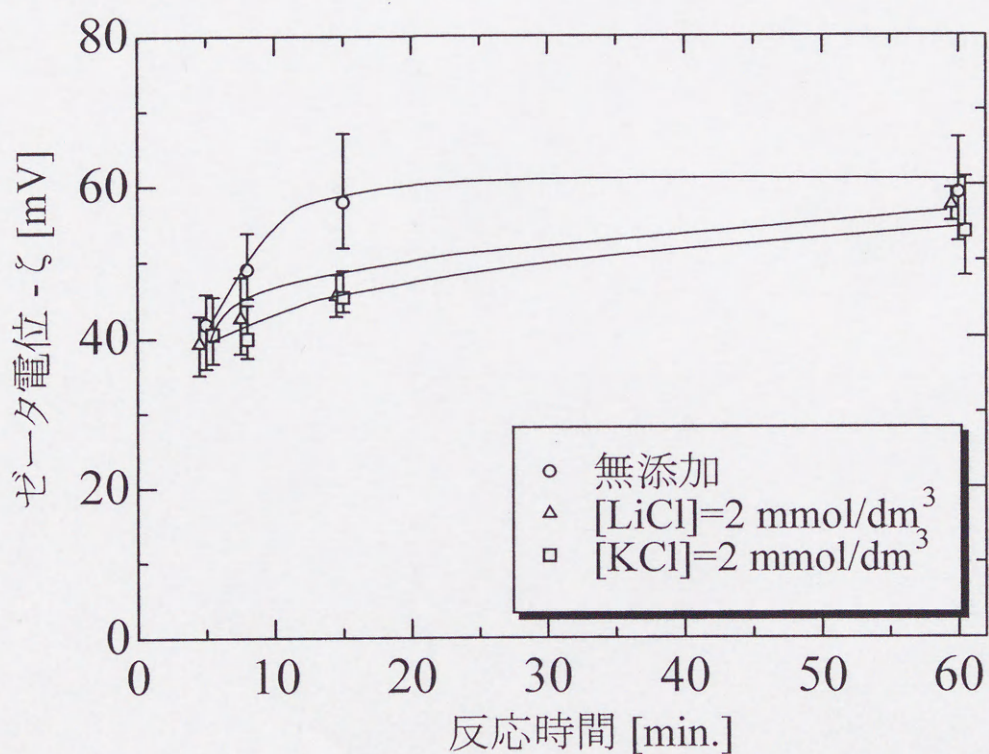


図4-15 ゼータ電位の経時変化
 ($[TEOS]_0=0.4 \text{ mol/dm}^3$, $[H_2O]_0=11 \text{ mol/dm}^3$, $[NH_3]_0=1.0 \text{ mol/dm}^3$)

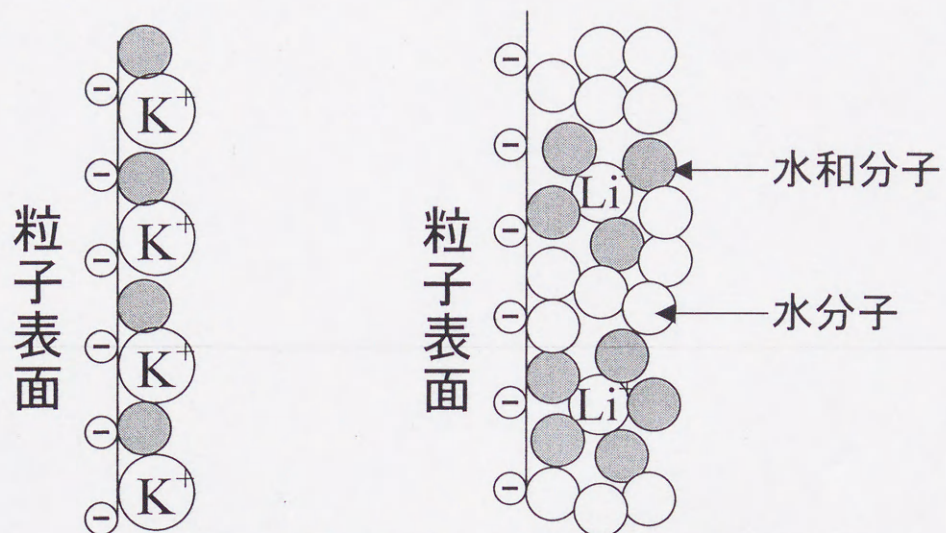


図4-16 粒子表面におけるカチオンの吸着構造

図4-16 に示した考察に基づくと反応が終了した粒子懸濁液に LiCl あるいは KCl の各電解質溶液を添加すれば、KCl 添加した場合にゼータ電位が大きく低下する筈である。図4-17 に各電解質添加系におけるゼータ電位の変化を示す。なお、これらの実験では電解質添加後のゼータ電位が定常値となっていることを確認した。図4-17 で、電解質濃度とともにゼータ電位が低下することから、図4-16 に示すようなカチオンの吸着構造をとっている可能性が示唆される。また、KCl 添加系のゼータ電位は LiCl 添加系より僅かながら低下する傾向にある。その差は電解質濃度が 2 mmol/dm^3 で $2 \sim 3 \text{ mV}$, 4 mmol/dm^3 で $3 \sim 4 \text{ mV}$ 程度である。

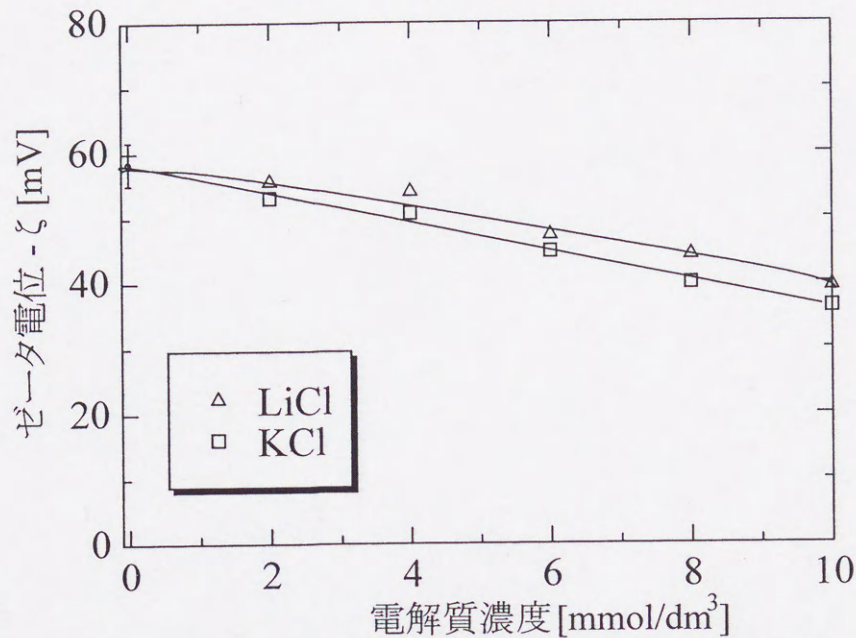


図4-17 ゼータ電位の電解質濃度依存性

粒子合成条件

$[\text{TEOS}]_0 = 0.4 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 11 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{NH}_3]_0 = 1.0 \text{ mol/dm}^3$

4-3 シード重合における添加電解質の効果

水溶液中におけるシリカ粒子の分散安定性は、一般に粒子間の静電反発力と水和斥力によって維持されると考えられているが、4-2節の実験結果に基づく、粒径分布が静電相互作用により支配されていた可能性がある。もし、静電相互作用が支配的であれば、シード重合における新粒子発生に対しても大きな影響を及ぼす可能性がある。そこで、電解質を添加したシード重合を行い、この点について検討した。図4-18 (a) にシード重合に使用した種粒子の粒径分布を示す。図(b) には電解質無添加系において成長させた場合の粒径分布を、図(c) に $[\text{KCl}] = 2 \text{ mmol/dm}^3$ において成長させた場合の粒径分布をそれぞれ示す。無添加系では新粒子(粒径 500~570 nm)が発生するが、KCl 添加系では新粒子がほとんど発生しておらず、電解質添加が新粒子の発生を抑制し得ることがわかる。

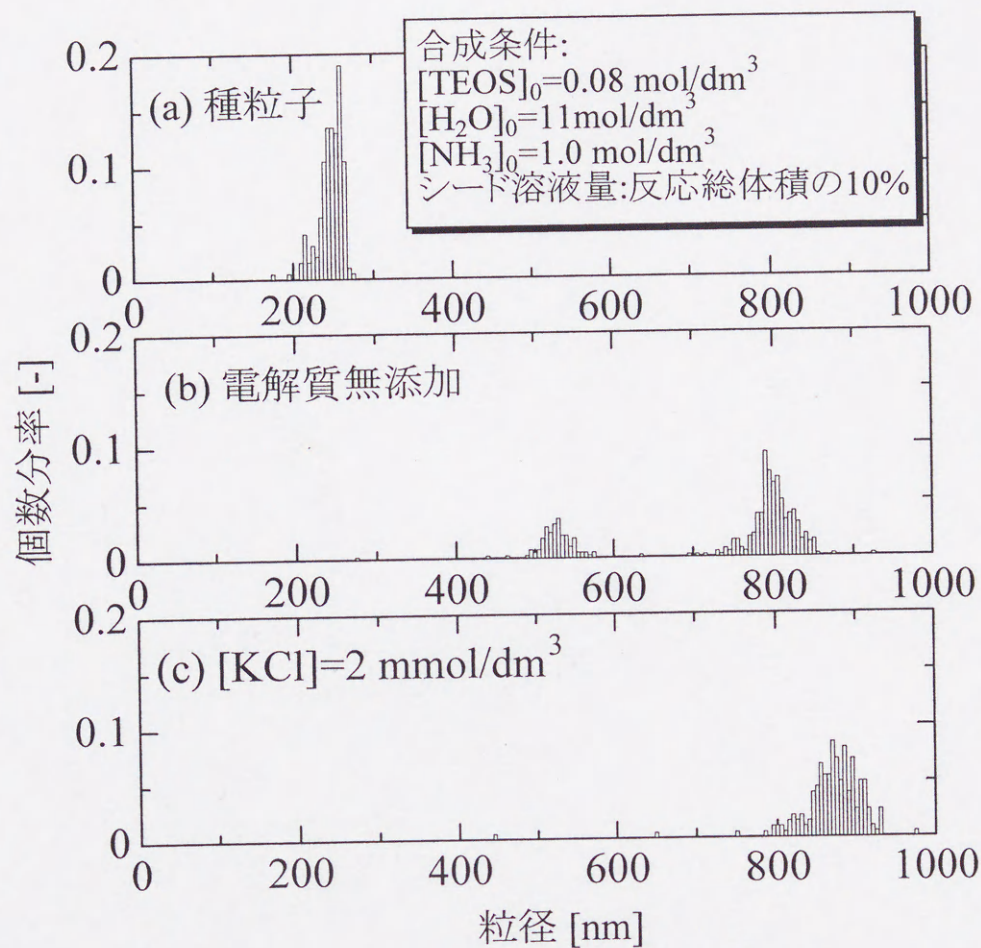


図4-18 シード重合における電解質濃度と粒径分布の関係
 $([\text{TEOS}]_0 = 0.2 \text{ mol/dm}^3, [\text{H}_2\text{O}]_0 = 11 \text{ mol/dm}^3, [\text{NH}_3]_0 = 1.0 \text{ mol/dm}^3)$

さらに、高TEOS濃度のシード重合においても電解質添加の実験を行った。図4-19 (a) の粒径分布を種粒子とし、初期TEOS濃度を 0.4 mol/dm^3 とした。図 (b), (c), (d) には、電解質無添加系、KCl 添加系、LiCl 添加系における生成粒子の粒径分布を示す。図(b)の無添加系では新粒子の発生が見られたが、図(c) および (d) においては新粒子の発生はほとんど見られず、新粒子発生抑制効果を確認することができた。このとき、種粒子の成長率は体積にして約50倍であった。

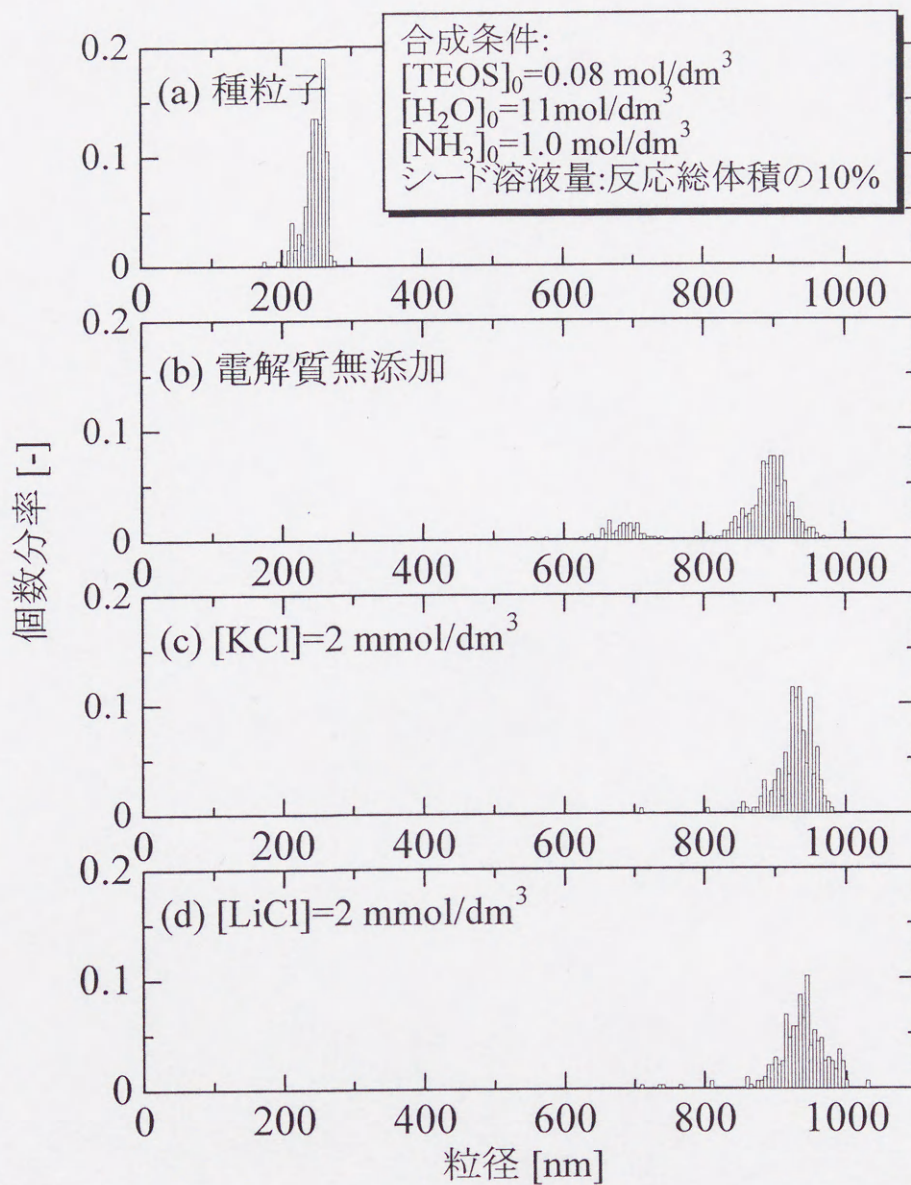


図4-19 シード重合における電解質濃度と粒径分布の関係
 $([\text{TEOS}]_0 = 0.4 \text{ mol/dm}^3, [\text{H}_2\text{O}]_0 = 11 \text{ mol/dm}^3, [\text{NH}_3]_0 = 1.0 \text{ mol/dm}^3)$

このような新粒子発生の抑制効果は、電解質添加による微小粒子の分散不安定化により起きるものと考えられる。新粒子として発生する以前の微小粒子が不安定化することにより、微小粒子と種粒子間の凝集が促進し、微小粒子が種粒子に取り込まれ易くなったと推察される。

4-4 粒子成長過程の検討

前節までの実験結果では、粒子間の静電相互作用が粒径分布の重要な支配因子である可能性があり、この場合、粒子の拡散過程が律速段階となる。一方、粒子生成を伴わない場合には、従来より粒子の成長は反応律速になると考えられている。そこで本研究ではこの点を確認するため、粒子成長実験を行った。粒子成長過程の従来解析法としては、Nielsen の Chronomal 解析法、Bradford の競争成長反応実験などが知られる。本重合系においては、Blaaderen(1992)⁶⁾、Konno(1994)³⁹⁾、および Chen(1997)¹⁶⁾ が、競争成長反応実験により粒子成長機構を解析している。彼らは、成長粒子の分散安定性が維持され条件では、表面反応律速機構に従って粒子が成長することを示している。

新粒子が生成しない条件下では、低重合度の加水分解生成物との反応によって粒子が成長する。加水分解生成物の濃度が粒子表面から沖合まで均一であるとき、半径 R の粒子が半径 r の加水分解生成物と反応する速度は、接触表面積比例すると考えられ、また $R \gg r$ であるので、

$$\frac{dV}{dt} \propto 4\pi(R+r)^2 \cong 4\pi R^2 \quad (4-10)$$

となり、結局粒子の体積成長率は粒子の表面積に比例すると考えられている。

本節では、前節までと同じ水およびアンモニア濃度 ($[\text{H}_2\text{O}]_0=11 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{NH}_3]_0=1.0 \text{ mol/dm}^3$) において競争成長反応実験を行い、粒子成長過程について検討した。図4-20 に多段階で競争成長反応実験を行ったときの各段階終了時の粒子半径を示す。横軸に小さい種粒子の初期値からの成長量 ΔR_1 、縦軸に大種粒子の成長量 ΔR_2 としてプロットしたものである。第一段階の成長過程については反応途中の粒径変化もあわせて示した。既往の研究においては、図中の $\Delta R_1=\Delta R_2$ の関係は表面反応律速機構で説明されており、本重合の粒子成長過程では表面反応が支配的となることが示唆される。

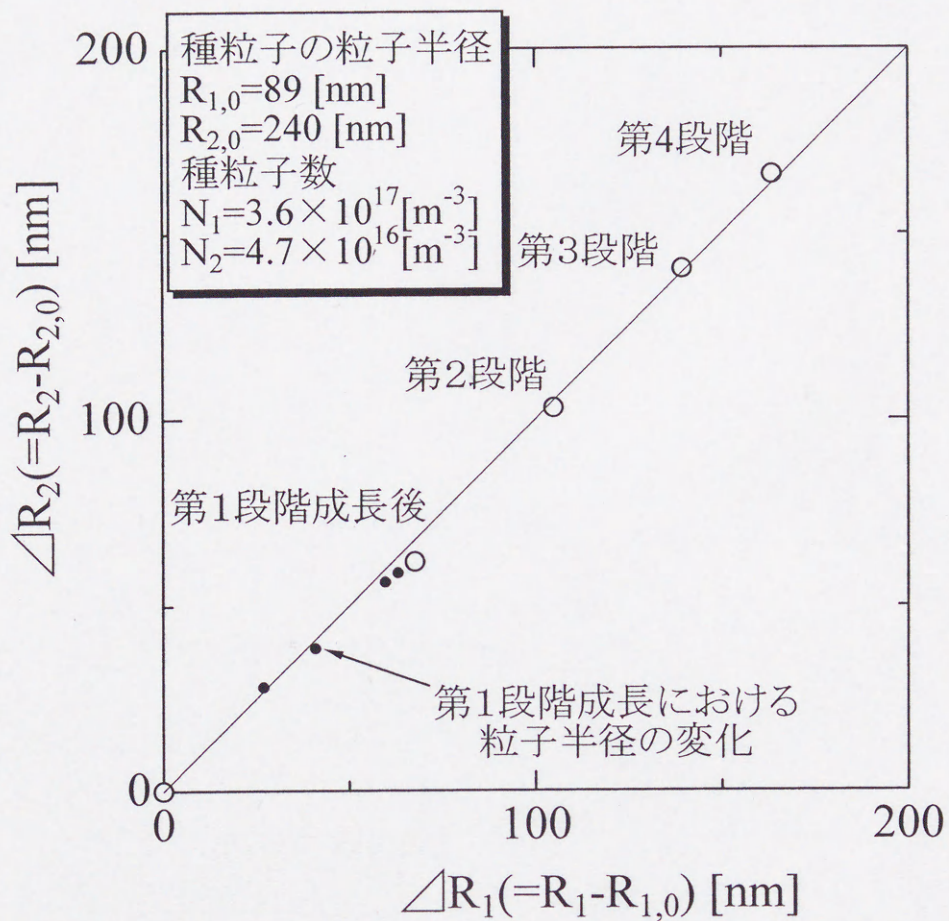


図4-20 多段階の競争成長反応における粒径変化

粒子の成長条件:

$[\text{TEOS}]_0=0.2$ mol/dm³, $[\text{H}_2\text{O}]_0=11$ mol/dm³, $[\text{NH}_3]_0=1.0$ mol/dm³

4-5 本章のまとめ

本章では、単分散性粒子の形成過程において、反応進行中の粒径分布ならびに粒子表面電位の経時変化測定、および pH 測定に基づいた反応溶液のイオン強度の検討を行った。その結果、反応の初期段階において表面電位が低く、イオン強度は極大を示すことがわかった。また、これらの測定を異なるTEOS濃度で行ったところ、TEOS濃度が高い場合には表面電位が低くなり、イオン強度の増大傾向が強く現れることがわかった。これらの測定結果から、粒子形成過程の初期段階において粒子間の静電相互作用が変化する可能性を考えた。

この考えに基づき、次に重合系に電解質を添加する実験を行ったところ、電解質添加系では生成粒子径が増大し、またその粒子径の増大傾向は添加電解質により異なるという結果を得た。この添加電解質による粒子径の相違を検討するため、電解質添加系における反応中の表面電位の測定とともに反応溶液の電気伝導率の測定を行った。その結果、電解質添加による生成粒子径の増大はイオン強度の増大と表面電位の低下の2つの効果によりもたらされることが示唆された。さらに、シード重合実験においても電解質添加の影響を調べたところ、電解質添加により新粒子の発生が抑制され、シード粒子が効率的に成長し得ることがわかった。

以上の結果から、粒子間の静電相互作用に基づく拡散過程が支配的となった粒子生成が起きる可能性を示唆することができた。一方、粒子生成終了後の粒子成長過程に関しては、粒子競争成長反応実験を行い、粒子成長機構を解析した。その結果、従来報告されているように表面反応律速機構に従うことを確認した。

第5章 粒子形成モデルの導出

シリコンアルコキシド重合において生成した粒子は表面に反応基を有しており、粒子の凝集過程は、図5-1 に示すように拡散により粒子同士が接近する過程と、接近した粒子が表面反応する過程に分けて考えることができる。このような場合、粒子の拡散過程は静電相互作用のような粒子間相互作用によって支配され、また表面反応の過程は縮合反応速度により支配されると考えられる。ここで、粒子とはモデル的には加水分解反応で生成したモノマーやオリゴマーなどの低分子量の反応成分まで含めて考えることができるかもしれない。このような反応系では、反応条件が変われば律速段階として表面反応や拡散過程が現れることが考えられる。これまでのところ、拡散と表面反応の両過程を考慮した粒子形成モデルは導出されていない。そこで、本研究では両過程を考慮したモデルを導出し、その妥当性を検討する。

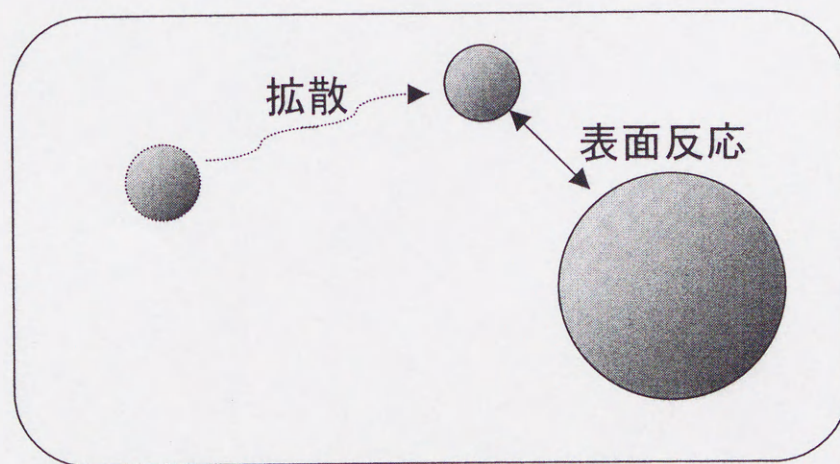


図5-1 粒子の凝集過程の概念図

5-1 モデルの導出

図5-2 に、本モデルにおける粒子の析出・成長過程を模式的に示す。TEOSの加水分解反応の進行により析出した粒子を primary particle と称し、粒子を構成する最小単位とみなす。粒子の成長は粒子間凝集により起きるものとし、primary particle 以上の二粒子間の凝集を考慮する。ただし、凝集した粒子は凝集前の二粒子と同体積の球形粒子として扱う。

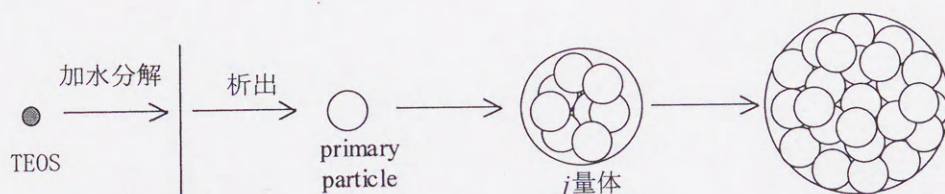


図5-2 粒子析出過程と成長過程の概念図

各サイズの粒子に対する反応時間 t における収支式は式(5-1) で表される。すなわち、 j 個の primary particle で構成された粒子数 (j 量体粒子数) の時間変化は次式で与えられる。

$$\frac{\partial n(j,t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{j-1} k(i, j-i) n(i,t) n(j-i,t) - n(j,t) \sum_{i=1}^{\infty} k(i, j) n(i,t) \quad (j \geq 2) \quad (5-1)$$

ここで、 $n(i, j)$ は反応時間 t における j 量体粒子の数密度を示し、 $k(i, j)$ は i 量体粒子と j 量体粒子の凝集速度定数を示す。式(5-1) の右辺第1項は j 量体粒子の生成項であり、第2項は他の粒子との凝集による消失項を表している。

また、primary particle の時間変化は式(5-2) で表される。

$$\frac{\partial n(1,t)}{\partial t} = -n(1,t) \sum_{i=1}^{\infty} k(1, i) n(i,t) + g_n(t) \quad (5-2)$$

右辺第1項は、primary particle が他の粒子と凝集し消失する項であり、 $g_n(t)$ は primary particle の生成速度を示す。ここで、加水分解反応したTEOSと等モル量のシリカ粒子が primary particle として生成すると仮定すると、 $g_n(t)$ を以下のように表すことができる。

$$g_n(t) = \frac{3v}{4\pi r_p^3} k_h [\text{TEOS}]_0 \exp(-k_h t) \quad (5-3)$$

v は粒子のモル体積、 $[\text{TEOS}]_0$ はTEOSの初期濃度、 k_h はTEOSの加水分解速度定数を示す。加水分解反応は一次反応で近似できることが知られており、 k_h として実測値を使用する。また、 r_p は primary particle の粒子半径を表す。厳密には、 r_p としてTEOS分子の大きさ²⁴⁾ ($r_p = 0.3 \text{ nm}$) を設定することが望ましいが、TEOS 分子の大きさからマイクロサイズまでの粒子成長を考慮した場合には、計算量が膨大となる。液相均一系から析出してくる粒子の大きさについては、6-3-2 において小角X線散乱^{10,42)}等の測定報告例に基づいて $r_p = 1 \sim 10 \text{ nm}$ (析出粒子径 $d_p = 2r_p = 2 \sim 20 \text{ nm}$) の範囲で粒径分布に及ぼす影響を調べた。

5-2 凝集速度定数の導出

図5-3 に示すように、重合系中の粒子間には表面の負電荷に基づく静電斥力が作用している。粒子間凝集の際には、この斥力に抗して粒子が拡散して接近すること、さらに粒子同士が表面で反応することが必要である。凝集速度定数を導出する際には、半径 r_i と r_j の二粒子が

拡散により接近する過程と、粒子表面において反応する過程を考慮する。このとき、粒子 i の中心を原点にとり、粒子 j に力 F が作用しているとすると、微小区間 $R \sim R+dR$ での粒子 j の物質収支式は

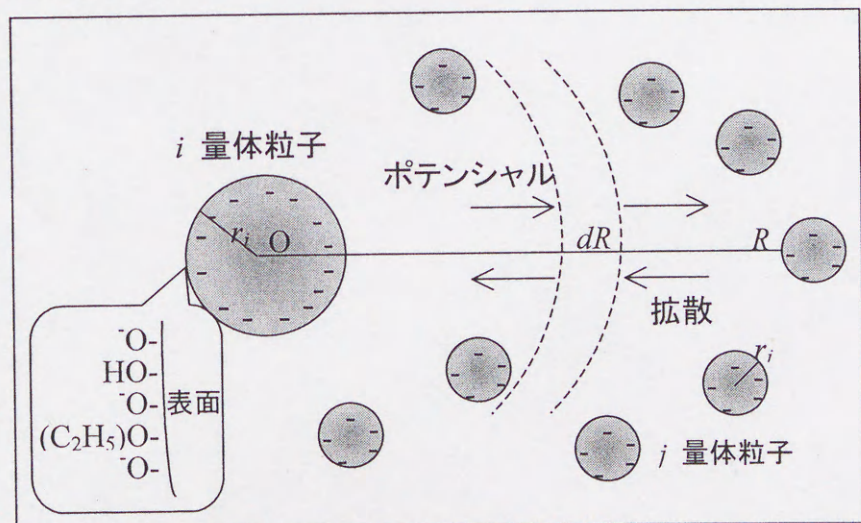


図 5-3 粒子凝集過程の概念図

$$\begin{aligned}\frac{\partial C}{\partial t} &= \frac{D}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial C}{\partial R} \right) - \frac{B}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} (R^2 FC) \\ &= \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left[DR^2 \frac{\partial C}{\partial R} - BR^2 FC \right]\end{aligned}\quad (5-4)$$

で表される。ここで、 R は二粒子の中心間距離、 C は粒子 j の数密度、 D は粒子 i と粒子 j の相互拡散係数、 B は粒子の移動度である。また、 D と B の間には Einstein の関係式(5-5) が成り立つ。

$$D = Bk_bT \quad (5-5)$$

ただし、 T は反応温度、 k_b はボルツマン定数である。式(5-4) において、この物質収支式において定常状態 $\left(\frac{\partial C}{\partial t} = 0\right)$ を仮定すると、

$$DR^2 \frac{\partial C}{\partial R} - \frac{D}{k_bT} R^2 FC = \text{const} \equiv J/4\pi \quad (5-6)$$

が導かれる。ここで J は、厚さ dR の球殻を単位時間あたりに通過する粒子 j の数を示す。

式(5-6) を $R = r_i + r_j \sim \infty$ の条件で解くと、

$$C(r_i + r_j) = \exp\left(\frac{1}{k_bT} \int_{\infty}^{r_i+r_j} F(R') dR'\right) \left[C_{\infty} + \frac{J}{4\pi D} \int_{\infty}^{r_i+r_j} \frac{1}{R^2} \exp\left(-\frac{1}{k_bT} \int_{\infty}^{R'} F(R') dR'\right) dR \right] \quad (5-7)$$

が得られる。ここで、ポテンシャル関数 $V(r)$ は $V(R) = -\int_{\infty}^R F(R) dR$ で定義されるので、この関係

式を導入すると上式は次のように書き換えられる。

$$C(r_i + r_j) = \exp\left(-\frac{V(r_i + r_j)}{k_bT}\right) \left[C_{\infty} + \frac{J}{4\pi D} \int_{\infty}^{r_i+r_j} \frac{1}{R^2} \exp\left(\frac{V(R)}{k_bT}\right) dR \right] \quad (5-8)$$

上式で $J = 0$ となるときは、反応がなく、系が平衡状態にある場合に相当し、粒子の数密度はボルツマン分布に従う。一方、反応によって粒子が消失するときには、平衡状態の濃度よりも低い値を示すことになる。ここで、次式で定義される拡散律速時の凝集速度定数を導入すると、

$$k_D = 4\pi D \int_{r_i+r_j}^{\infty} \exp\left(\frac{V(R)}{k_b T}\right) \frac{dR}{R^2} \quad (5-9)$$

式(5-8) は次式のように表される。

$$C(r_i+r_j) = \exp\left(-\frac{V(r_i+r_j)}{k_b T}\right) \left[C_{\infty} - \frac{J}{k_D} \right] \quad (5-10)$$

一方、式(5-10) 中の J は、粒子 i と粒子 j が表面で反応して消失する速度に等しいことから、次式を仮定することができる。

$$k_R C(r_i+r_j) = J \quad (5-11)$$

ここで、 k_R は表面反応速度定数を示し、 $C(r_i+r_j)$ は $R=r_i+r_j$ での粒子 j の数密度を示す。式

(5-10), 式(5-11) から凝集速度 J は、

$$J = k C_{\infty} \quad (5-12)$$

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_R \exp\{-V(r_i+r_j)/k_b T\}} + \frac{1}{k_D} \quad (5-13)$$

で与えられる。式(5-13) の k_D を式(5-9) の定義に従い書き換えると、

$$k_D = 4\pi(r_i+r_j)D/W_{ij} \quad (5-14)$$

$$W_{ij} = (r_i+r_j) \int_{r_i+r_j}^{\infty} \exp\left(\frac{V(R)}{k_b T}\right) \frac{dR}{R^2} \quad (5-15)$$

となる。 W_{ij} はFuchの安定度比 (stability factor) と呼ばれ、ポテンシャル場が存在するときの拡散速度の補正因子である。

5-3 拡散律速の速度定数と粒子間ポテンシャル関数

拡散律速の速度定数 k_D は、式(5-14)における拡散係数 D を Einstein-Stokes 式により書き換えると、式(5-16)のように表すことができる。

$$k_D = \frac{2k_b T (r_i + r_j)^2}{3\eta} \frac{1}{r_i r_j W_{ij}} \quad (5-16)$$

ここで、 η は溶媒の粘性率を表す。この式中の W_{ij} は式(5-17) 式で定義されているように粒子間ポテンシャル $V(R)$ の関数になっている。本モデルでは、 $V(R)$ を以下のようなポテンシャルの和で表されたとした。

$$V(R) = V_A(R) + V_E(R) \quad (5-17)$$

ただし、 $V_A(R)$ は van der Waals 引力によるポテンシャルを、 $V_E(R)$ は静電反発力によるポテンシャルをそれぞれそれぞれ表している。以下にそれぞれのポテンシャル関数を示す。

van der Waals 引力による粒子間ポテンシャル^{8,47,55)}

$$V_A(R) = -\frac{A_H}{6} \left\{ \frac{2r_i r_j}{R^2 - (r_i + r_j)^2} + \frac{2r_i r_j}{R^2 - (r_i - r_j)^2} + \ln \frac{R^2 - (r_i + r_j)^2}{R^2 - (r_i - r_j)^2} \right\} \quad (5-18)$$

ここで、 A_H はハマーカー一定数である。

静電反発力による粒子間ポテンシャル⁸⁶⁾

$$V_E(R) = \pi \cdot \varepsilon \varepsilon_0 (r_i r_j / R) [(\Psi_i + \Psi_j)^2 \ln\{1 + \exp(-\kappa(R - r_i - r_j))\} + (\Psi_i - \Psi_j)^2 \ln\{1 - \exp(-\kappa(R - r_i - r_j))\}] \quad (5-19)$$

ここで、 ε_0 は真空中の誘電率、 ε は溶媒の比誘電率、 Ψ は粒子表面電位である。また、 κ は Debye-Hückel parameter であり、反応溶液のイオン強度を示す。 V_A と V_E により粒子間ポテンシ

ャルを計算することができるが、その適用において一つ問題がある。それは粒子が極めて接近したときで、粒子が接触したときのエネルギーは $-\infty$ となり現実に合わない結果となる。これは、Born 斥力を考慮していないことに基づいている。 V が $-\infty$ となっても、式(5-15) のように積分で与えられるときには有限の値に収束し、大きな問題はないが、本モデルでは式(5-13) にあるように直接粒子と粒子が接触したときのポテンシャルを計算しなければならない。Born反発力⁸⁰⁾が存在すると、図5-4 に示すようなポテンシャルカーブに1次極小が現われる。実際にはこの1次極小まで粒子が接近することができる。そこでこの極小値を表すモデルとして、図5-4 に示したような Sutherland 型のポテンシャルを仮定する。したがって、実際の凝集過程では式(5-13) は式(5-21) のように書き換えられる。

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_R \exp\{-V(r_i + r_j + \delta)/k_b T\}} + \frac{1}{k_D} \quad (5-20)$$

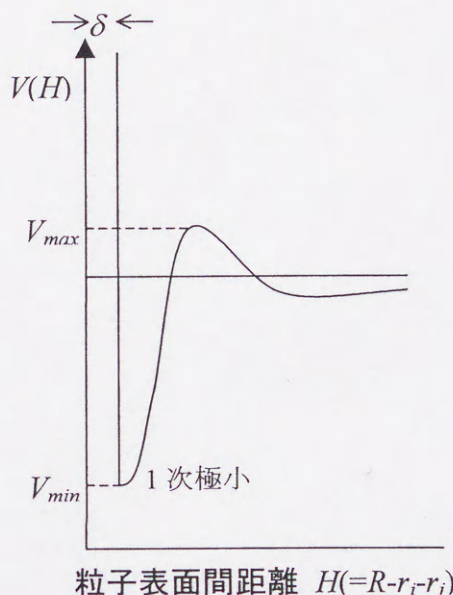


図5-4 粒子間ポテンシャルの概略図

δ の値^{29,80,92,105)}は物質に依存すると考えられるが、正確な値は明らかではなく、概ね 0.4nm 程度であると言われている。後述するようにモデル計算では δ の値の影響も調べることにする。

5-4 表面反応律速の速度定数

溶液中に存在する粒子表面には、エトキシル基あるいはその加水分解によって生じるヒドロキシル基が存在する。凝集過程においては、これらの官能基が反応の起点となり粒子間に化学結合が形成されると考えられている。粒子衝突により表面接触が起こり、反応性が高ければ縮合反応によって粒子間結合が生じると考えることができる。このとき表面反応速度定数 k_R は、粒子表

面の官能基密度に粒径依存性がなければ、 r_i+r_j を半径とする球の表面積(接触表面積)に比例すると考えられ、式(5-21) のように表すことができる。

$$k_R = k_S \cdot (r_i + r_j)^2 \quad (5-21)$$

ここで k_S は粒子表面の反応性を示しており、計算の際には未知パラメーターとして扱った。 k_S の設定方法については、6章で述べることにする。

5-5 粒径分布の計算方法

粒径分布を計算する際に、仮に粒径 2nm の primary particle から 1 μ m までの粒子を対象とすると、式(5-1) の重合度 (i 量体) を基準とした物質収支式が合計 1.25×10^8 個と非常に多くなり、計算上困難である。そのため、以下の手法で重合度単位から粒子半径 (r_i) 単位に変換することにより収支式の数を減らすことにした。

i 量体と j 量体の凝集により k 量体の粒子が生成する場合を重合度単位で考えると、 $i + j = k$ の関係が成り立つが、粒子半径を基準とした場合には、図5-5 に示すように $r_i + r_j \neq r_k$ となる。そこで、凝集により生成した粒子を式(5-22)、(5-23)の割合で振り分けた。

$$\text{粒子半径 } r_x \text{ に対して} \quad \frac{r_{x+1}^3 - (r_i^3 + r_j^3)}{r_{x+1}^3 - r_x^3} \quad (5-22)$$

$$\text{粒子半径 } r_{x+1} \text{ に対して} \quad \frac{(r_i^3 + r_j^3) - r_x^3}{r_{x+1}^3 - r_x^3} \quad (5-23)$$

粒径分布を計算する際には、粒子半径の刻み幅を1nm とし、8段6次の Runge-Kutta-Fehlberg 法を用いた。

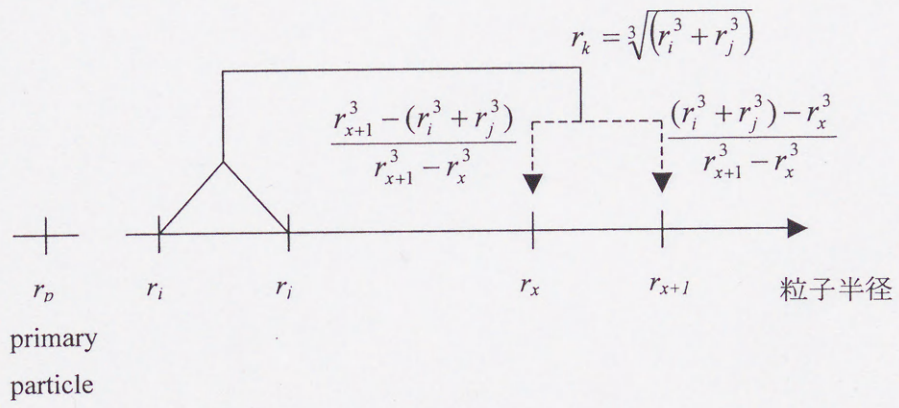


図5-5 半径 r_i と r_j の粒子が凝集した場合の模式図

第6章 モデルによる粒子形成過程の解析

本章では、粒子形成モデルにより粒径分布の支配因子を検討する。第4章の実験結果に基づくと、粒子形成過程では粒子間の静電相互作用が粒径分布の重要な支配因子であると思われる。そこで、本研究では粒子間斥力として静電斥力を考慮し、第5章で導出したモデルを用いて諸因子の粒径分布に及ぼす影響について調べることにした。

6-1 各パラメーターの設定方法

本モデルを用いて計算を行う場合、反応液物性、反応速度定数や界面物性を与える必要がある。これらの諸物性のなかには反応中に変化するものもあるが、本章においては諸物性値を一定と仮定して計算を行ってみることにする。物性値一定の仮定は、実験結果を定量的に説明する場合には不正確さを伴うが、その一方で諸因子の影響をモデル的に解析し、考察するのが容易である。また、物性値一定のもとに諸因子を変化させた場合、最終結果にどのように影響するかを知ることは、機構を理解する上で1つの重要な基礎になるように思われる。そこで本研究では、物性値一定の仮定の下に、パラメーターを実効値として捉え、粒子形成機構について考察を加える。

表6-1 に計算に使用したパラメーターをまとめて示した。加水分解反応速度定数については、加水分解速度がTEOSの1次反応で近似できることが知られているため、その反応速度定数についての実測値を使用した。液物性である粘性率や比誘電率などの溶媒組成で決まるパラメーターについては、本実験における反応中の組成変化が小さいことから、反応開始時の水-エタノール組成に対応する混合溶媒の物性値を使用した。反応溶液のイオン強度については、図4-8 のpH の測定結果において説明したように反応開始から約5分後にイオン総濃度が最大となる。一方、粒子生成過程は5分前にはほぼ完了すると考えられるので、イオン強度としては反応開始時と

最大値の平均値を用い、Debye-Hückel parameter κ を与えた。その結果を表6-2 に示す。また、粒子表面電位 Ψ と表面反応の比例係数 k_s のように、実験的にその大きさを定めることができなかったパラメーターについては、未知パラメーターとして扱い、粒径分布の計算値を実測値と比較することにより決定した。

表6-1 モデル計算に使用した主な定数値

記号	名称	値	単位	備考
v	粒子モル体積	3.21×10^{-5}	$[\text{m}^3/\text{mol}]$	測定値
k_b	加水分解速度定数	9.0×10^{-2}	$[\text{min}^{-1}]$	測定値
η	溶媒の粘性率	$1.5 \times 10^{-3(a)}$	$[\text{Pa s}]$	文献値 ⁷⁵⁾
ε	溶媒の比誘電率	33 ^(a)	[-]	文献値 ⁷⁵⁾
A_H	Hamaker 定数	1.0×10^{-20}	$[\text{J}/\text{m}^2]$	文献値 ^{8,55)}

(a)水-エタノール溶液の値 ($[\text{H}_2\text{O}]_0=11 \text{ mol}/\text{dm}^3$, 水 24.6 wt%, エタノール 75.4 wt%)

表6-2 反応溶液の pH と Debye-Hückel parameter κ の関係

TEOS濃度	pH の設定値	Debye-Hückel parameter κ
0.2 $[\text{mol}/\text{dm}^3]$	11.80	$9.70 \times 10^7 [\text{m}^{-1}]$
0.4 $[\text{mol}/\text{dm}^3]$	11.73	$1.03 \times 10^8 [\text{m}^{-1}]$

6-2 粒子成長過程の検討

4-4節の競争成長反応実験において、粒子成長過程が表面反応律速機構に従うことを明らかにした。本節では、粒子形成モデルにより成長過程を検討した結果を示す。式(5-20) に示したように、モデルでは表面反応の比例係数 k_s を変化させることにより、表面反応 (k_R) が律速となる条件から粒子拡散 (k_D) が律速となる条件まで変えることができる。

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_R \exp\{-V(r_i+r_j+\delta)/k_b T\}} + \frac{1}{k_D} \quad (5-20)$$

$$k_R = k_s (r_i+r_j)^2 \quad (5-21)$$

図6-1 に、粒子競争成長反応において表面反応の比例係数 k_s を 10^{-7} から無限大まで変化させた場合の計算結果を示す。計算の際には、実験で用いた種粒子の粒径分布を計算の初期値

として使用した。また、実測値と比較するため、計算によって得られた粒径分布から平均粒子半径を求めた。その際には実測で正確に測定することのできた粒径 50 nm 以上の粒子を対象に算出した。計算条件は表面電位 $\Psi=30$ [mV] であるが、 $\Psi=26\sim36$ [mV] において新粒子の発生および種粒子間の凝集がともに起きないことを確認した。図6-1 において、横軸(ΔR_1)は小さな種粒子($R_{1,0}$)の反応初期からの成長度を、縦軸(ΔR_2)は大きな種粒子($R_{2,0}$)の成長度を示す。拡散律速となる $k_s=\infty$ の条件では、計算値が実測値から下方に外れた。粒子成長過程が拡散律速機構に従う場合には、小粒子の成長速度が大粒子の成長速度より大きいことを示している。このことから、拡散律速時には粒子成長速度の粒径依存性が実験結果と異なり、粒子成長過程において拡散過程のみを考慮しても実験結果を説明できないことがわかる。一方、表面反応の過程を考慮し、 k_s として $10^{-7}\sim 10^{-4}$ [m/s] の範囲の値を用いると、本重合の粒子成長過程を良好に表現し得ることがわかる。

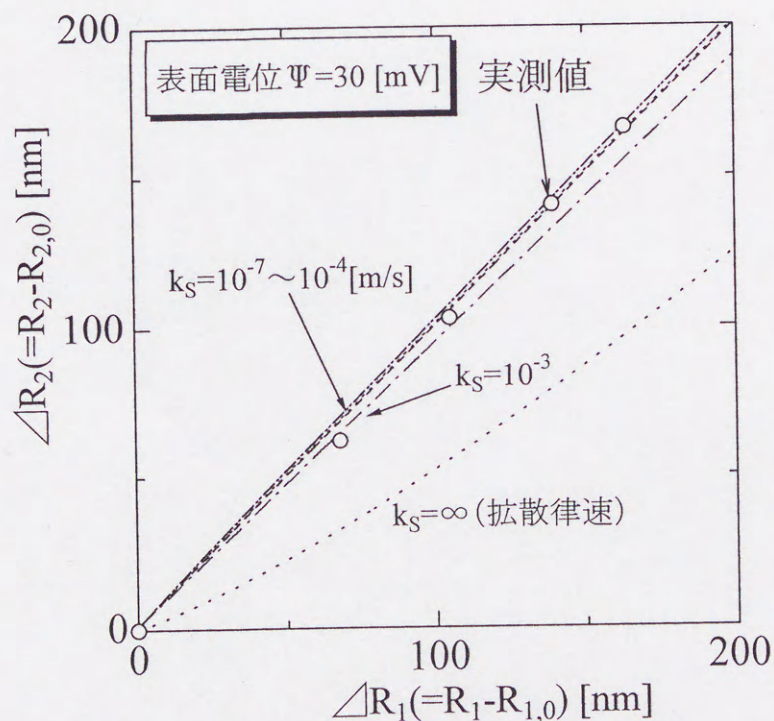


図6-1 競争成長反応させた場合の粒子半径の変化

粒子の成長条件
 $[\text{TEOS}]_0=0.2 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{H}_2\text{O}]_0=11 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{NH}_3]_0=1.0 \text{ mol/dm}^3$
 種粒子の初期平均半径
 $R_{1,0}=89$ [nm], $R_{2,0}=240$ [nm]
 計算条件
 $d_p=2$ [nm], $\delta=0.4$ [nm], $\kappa=9.70 \times 10^7$ [m^{-1}], $k_h=9.0 \times 10^{-2}$ [min^{-1}]

この計算では、析出粒子径 $d_p=1\text{nm}$, Born 斥力の作用する距離 $\delta=0.4\text{ nm}$ の値を用いたが、これらの値を変えても計算結果に大きな違いは現れないことを確認した。したがって、 d_p, δ の選択は重要な問題ではない。この点については、次の節で説明することにする。

6-3 一段階重合の粒子形成過程における諸因子の影響

本モデルにおいて仮定した粒子形成機構に従う場合、析出粒子径や反応速度定数などの諸因子が粒径分布にどのような影響を及ぼすかをモデル計算により調べてみることにする。計算では $[\text{TEOS}]_0=0.2\text{ mol/dm}^3$ の反応条件を対象とした。以下ではその結果について説明する。

6-3-1 未知パラメーターの決定

前節では粒子成長の実験結果を説明できる粒子表面電位 Ψ と表面反応の比例係数 k_s の範囲について述べたが、これらの未知パラメーターの値は、粒径分布の実測値との比較により決定した。その結果を次頁の図6-2 に示した。実測では粒径 50 nm 以下の粒子の測定は行えなかったので、計算では粒径 50nm 以上の粒子を対象にその個数分率を求めた。表面電位 $\Psi=30\text{ [mV]}$, 表面反応の比例係数 $k_s=5.0\times 10^{-7}\text{ [m/s]}$ における計算結果(破線)は、各反応時間の実測値を概ね良好に表現することができた。

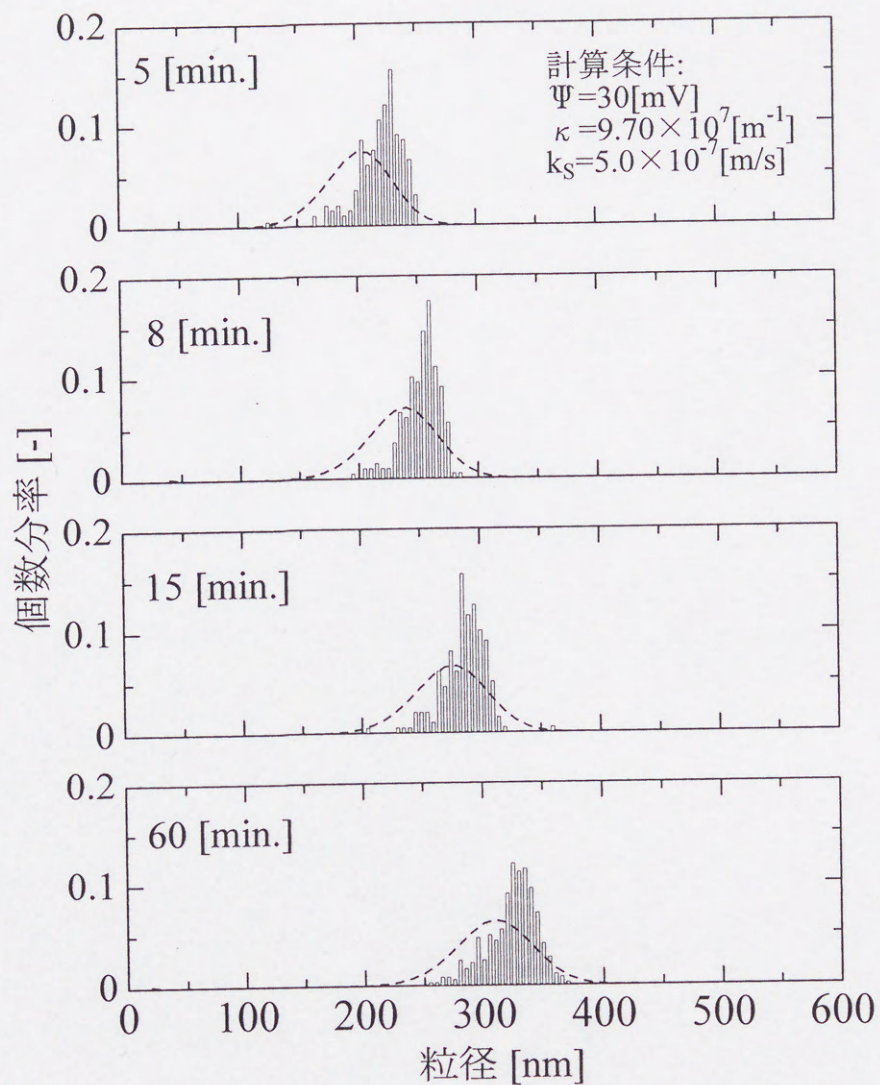


図6-2 粒径分布の経時変化
 ($[\text{TEOS}]_0=0.2 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{H}_2\text{O}]_0=11 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{NH}_3]_0=1.0 \text{ mol/dm}^3$)

6-3-2 析出粒子径の影響

従来、析出粒子径については小角X線散乱の測定^{10,42)}、cryo-TEMによる観察²⁾から、その大きさが数 nm～十数 nm 程度であることが報告されており、反応条件によって析出粒子径が変わる場合も考えられる。そこで本節では、析出粒子径 d_p を 2～20 nm の範囲で変化させ、析出粒子径の影響を調べた。

図6-3 には平均粒径および標準偏差の経時変化を示す。図6-3 から、析出粒子径を変えても平均粒径および標準偏差に大きな変化が見られないことがわかる。

図6-3 に示したように、析出粒子径が粒径分布に大きな影響を及ぼさない理由としては、次のようなことが考えられる。

- ① 大きな粒子の凝集に比べて小さな粒子の凝集は速やかで、分散安定な粒径に到達するのに小さな粒子同士の凝集が律速段階とはならない。
- ② もう一つは、析出粒子が分散安定となるには多数回の凝集が必要で、凝集を繰り返すうちに析出粒子径の影響は薄れる

ここでは計算時間の関係上行えなかったが、析出粒子径をモノマーの大きさに変えて計算を行っても、以上の考察に基づけば最終的な粒径分布に大きな影響を与えないことが考えられる。そこで以下ではこれまでの主な計算と同様に $d_p = 2 \text{ nm}$ の値を用いることにする。

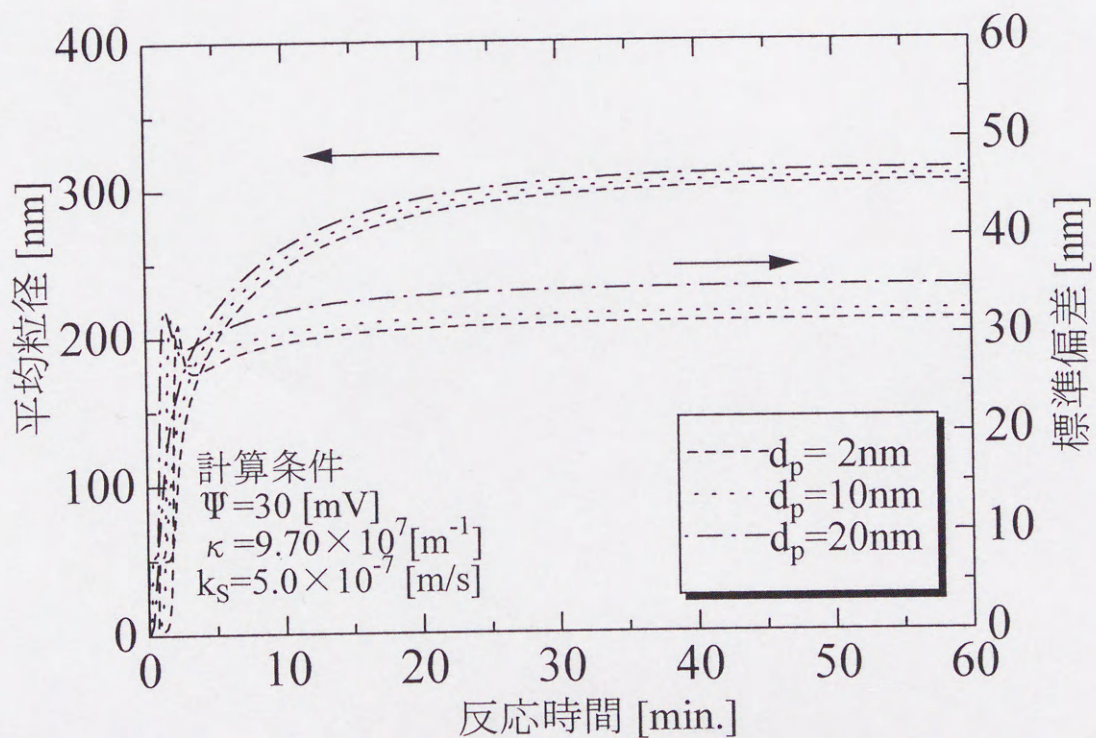


図6-3 析出粒子径と粒径分布の関係

($[\text{TEOS}]_0 = 0.2 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 11 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{NH}_3]_0 = 1.0 \text{ mol/dm}^3$)

6-3-3 Born 斥力の作用する距離の影響

本モデルでは、粒子同士が極めて接近したときの粒子間ポテンシャルを求めるため、Born 斥力を考慮し、その斥力が作用しはじめる粒子表面間距離を δ として取り入れている。本節では、 δ の大きさが粒径分布に及ぼす影響について調べた。

図6-4 に、 $\delta=0.4 \text{ nm}$ を基準にその大きさを $\pm 0.1 \text{ nm}$ 変化させた場合の平均粒径と標準偏差を示す。図から δ が大きくなると、平均粒径が小さくなるが、標準偏差については、反応の初期段階で違いが見られるものの、最終的な値はほとんど変わらないことがわかる。平均粒径に相違が見られたことは、粒子間の接触状態での相互作用力が反応速度に影響を与え得ることを示しており、これは接触表面での粒子濃度が沖合濃度と異なることに基づいている。しかしながら、 δ の値をある程度変えてもモデル中の諸因子に対する依存性については大きな変化が見られず、図6-1 の成長反応に関しても δ は計算結果に大きな影響を及ぼさなかった。そこで以下の計算では $\delta=0.4 \text{ nm}$ として計算を行った。

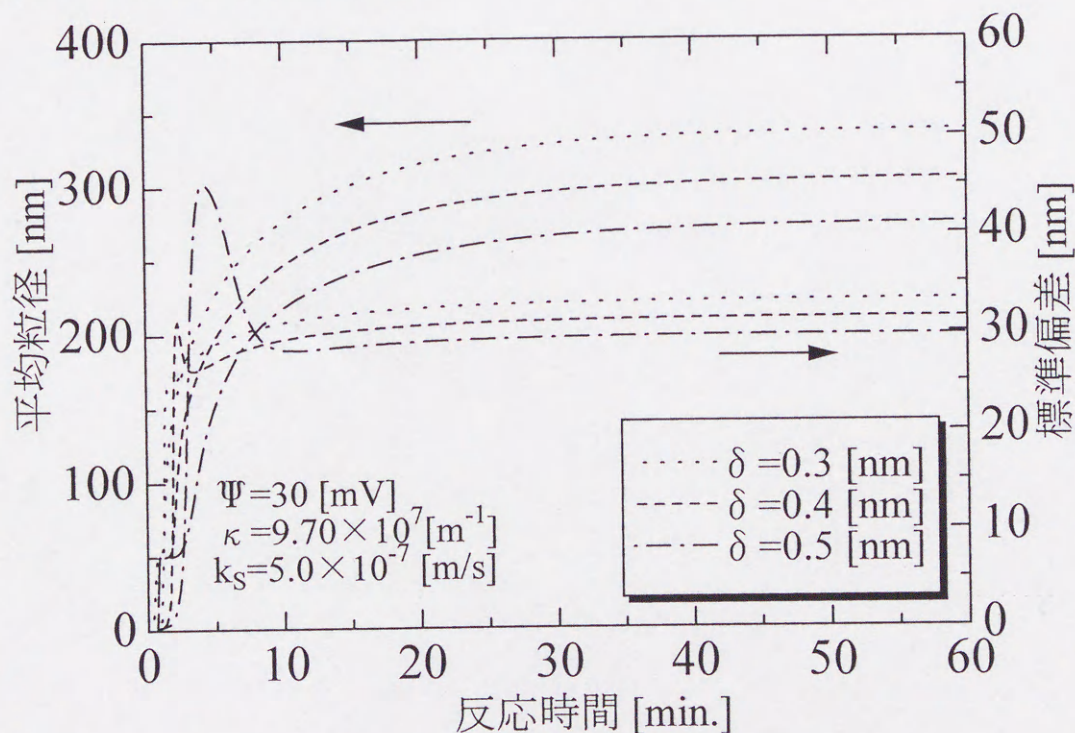


図6-4 Born 斥力の作用する距離 δ が
粒径分布に及ぼす影響
($[\text{TEOS}]_0=0.2 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{H}_2\text{O}]_0=11 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{NH}_3]_0=1.0 \text{ mol/dm}^3$)

6-3-4 反応速度定数の影響

本節では、反応速度定数が粒径分布に及ぼす影響について検討する。はじめに、表面反応速度の比例係数 k_s の値を変えたときの平均粒径および標準偏差の経時変化を図6-5 に示す。比例係数 k_s の値を $10^{-7} \sim 10^{-4}$ と1000倍変化させても平均粒径の変化は 100 nm 未満であった。また、図から k_s を大きくするほど標準偏差は小さくなるのがわかる。この標準偏差の減少については、 k_s を大きくすることにより微小な粒子が不安定化し、反応の初期段階において他の粒子と凝集が速やかに進行するため、分散安定な粒子の形成が短時間で終了したことによると推察される。

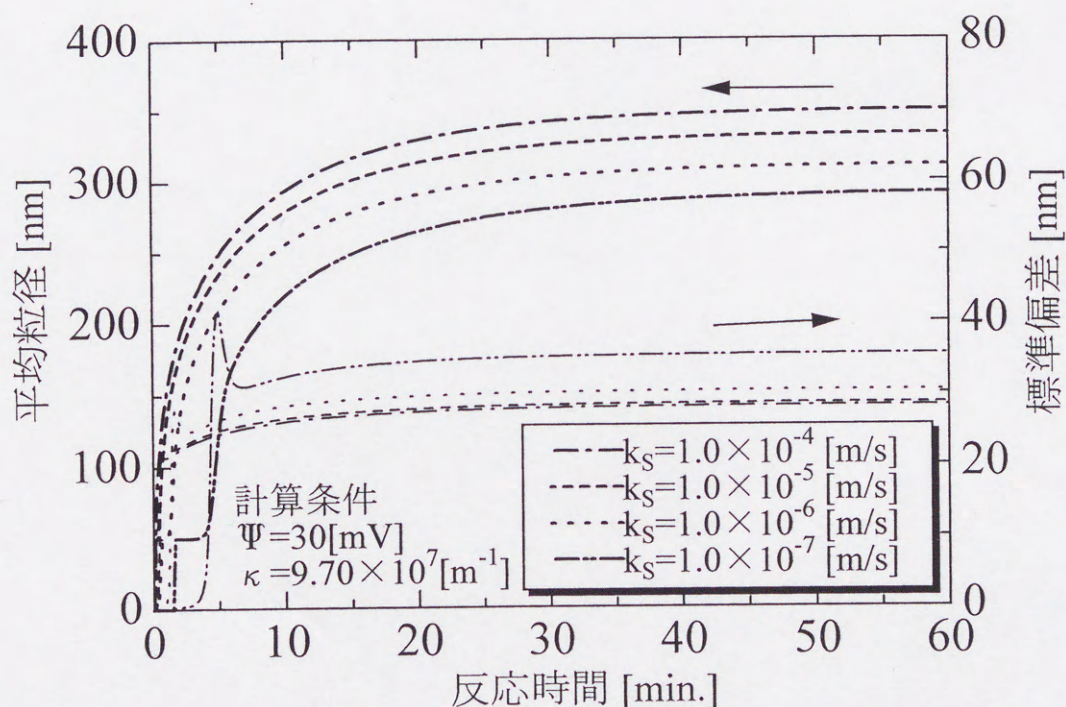


図6-5 表面反応の比例係数 k_s と粒径分布の関係
 $([\text{TEOS}]_0 = 0.2 \text{ mol/dm}^3, [\text{H}_2\text{O}]_0 = 11 \text{ mol/dm}^3, [\text{NH}_3]_0 = 1.0 \text{ mol/dm}^3)$

図6-6 には、加水分解速度定数 k_h の値を変えたときの平均粒径および標準偏差の経時変化を示す。計算では、 $[\text{TEOS}]_0=0.2 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{H}_2\text{O}]_0=11 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{NH}_3]_0=1 \text{ mol/dm}^3$ における加水分解速度の実測値 ($k_h=9.0 \times 10^{-2} [\text{min}^{-1}]$) を基準として、その2倍および1/2倍とした場合の結果を示す。図6-6 において、加水分解反応速度が大きくなると平均粒径が小さくなった。従来、定性的には加水分解速度が大きくなると、粒子核の生成速度が大きくなるために生成粒子の粒径が小さくなると説明されており、本モデルの計算結果は従来の考え方と一致する。

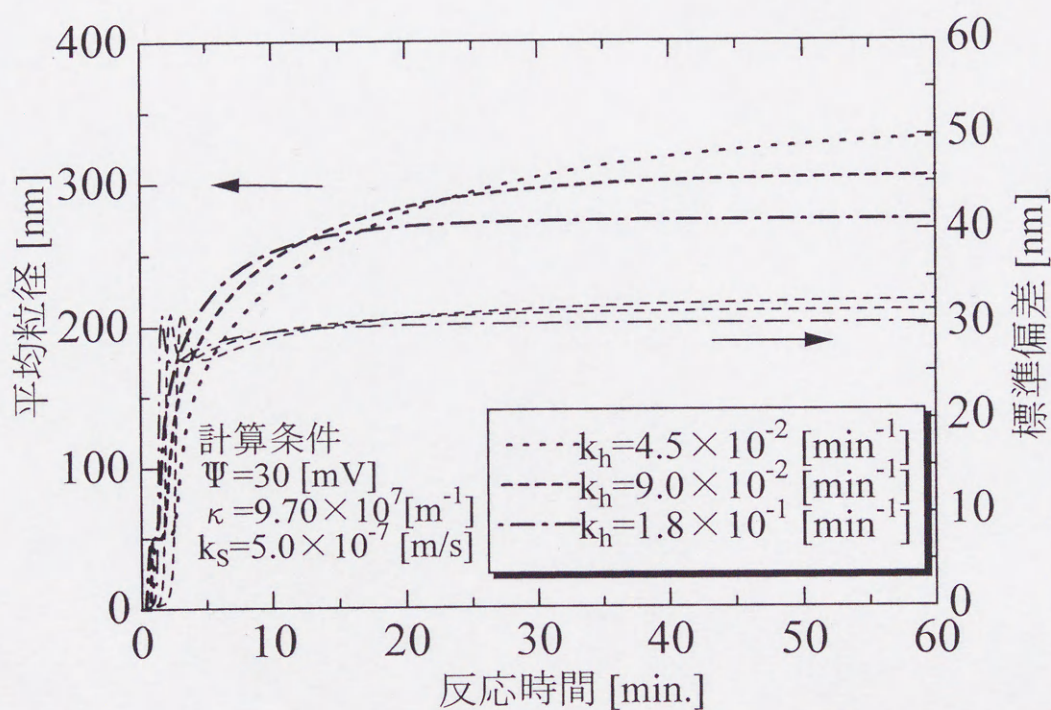


図6-6 加水分解反応速度と粒径分布の関係
 $([\text{TEOS}]_0=0.2 \text{ mol/dm}^3, [\text{H}_2\text{O}]_0=11 \text{ mol/dm}^3, [\text{NH}_3]_0=1.0 \text{ mol/dm}^3)$

従来の研究によると、水あるいはアンモニアの濃度が低くなると、加水分解反応と縮合反応速度が小さくなり、生成粒子径が小さくなることが知られている。図6-5 において表面反応速度が粒径に大きな影響を与えないこと、および図6-6 において加水分解反応速度定数が小さいほど生成粒子径が大きくなることを考慮すると、低水濃度あるいは低アンモニア濃度での微小粒子の生成は、反応速度以外の因子が大きく作用していることが示唆される。例えば、低水濃度では加水分解反応が遅いため反応中のイオン強度の増大が低く抑えられること、一方、低アンモニア濃度ではアンモニアの存在に基づくイオン強度の増大が現れにくく、微小粒子でも分散安定になる可能性が考えられる。

6-3-5 水和斥力の影響

本モデルにおいては、粒子表面の水和構造に基づく斥力、すなわち水和斥力の影響を考慮してはいないが、本節ではこの点について検討してみることにする。Bogush らの凝集成長モデルは van der Waals ポテンシャル V_A 、静電反発ポテンシャル V_E 以外に、式(6-1) に示す水和斥力ポテンシャル V_S を考慮し、総ポテンシャル関数 V を式(6-2) のように表した。

$$V_S = \pi \cdot A_S \cdot l \cdot \left[\frac{2r_i r_j}{r_i + r_j} \right] \exp[-(R - r_i - r_j)/l] \quad (6-1)$$

$$V = V_A + V_E + V_S \quad (6-2)$$

式(6-2)において l は水和斥力の減衰距離、 A_S は pre-exponential factor である。この水和斥力は水-エタノール混合系で測定されたものではなく、純水中で測定されたものであり、厳密な検討は難しいように思われる。彼らのモデルでは水系における水和斥力の測定値に基づいたパラメータ ($l=1$ [nm], $A_S=1.5 \times 10^{-3}$ [J/m²]) が用いられていた。本研究では、水和斥力の大きさが変わったときにどのような影響が現れるかを調べるために、 A_S の値を変えて計算を行ってみた。

図6-7 に A_S を変えたときの平均粒径の経時変化を示す。前述したように平均粒径を求める際には 50 nm 以上の粒子を対象に計算した。図から、水和斥力を大きくすると生成粒子径が小さくなり、Bogush らのモデルで使用した $A_S=1.5 \times 10^{-3} \text{ [J/m}^2\text{]}$ の場合には最終的な平均粒径がほぼ 50 nm となった。このように、 $A_S=1.5 \times 10^{-3} \text{ [J/m}^2\text{]}$ の場合に粒子がほとんど成長しないことに関しては、本節で使用した表面電位が Bogush らの値 (13 [mV]) よりも高く、粒子間の静電斥力が大きいためと考えられる。そこで低い表面電位を与えて計算を行ったところ、本モデルにおいても粒子が数100 nm 程度に成長することがわかった。しかし、このように純水中と同じ水和斥力を有すると仮定すると、粒子の分散安定性は静電相互作用にほとんど依存しなくなり、実験結果の説明は困難であった。

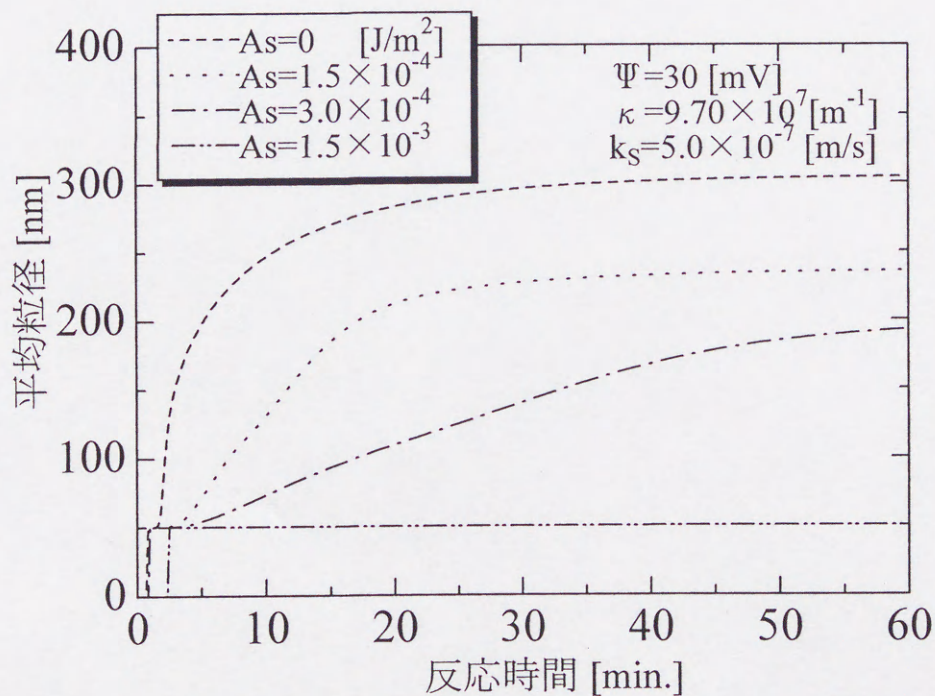


図6-7 水和斥力が平均粒径に及ぼす影響
 ($[\text{TEOS}]_0=0.2 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{H}_2\text{O}]_0=11 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{NH}_3]_0=1.0 \text{ mol/dm}^3$)

6-3-6 粒子表面電位の影響

図6-8 に、表面電位を 29, 30, 31 [mV] としたときの平均粒径および標準偏差の経時変化を示す。図6-8 において表面電位を低くすると平均粒径が増大し、しかもその変化は 1 mV の変化に対しても顕著に現れることがわかる。このように、モデル計算により粒子表面電位が粒径分布の支配因子となり得ることを指摘することができる。一方、標準偏差は表面電位を低くすると大きくなった。一般に、ある程度成長した大粒子同士が凝集すると、粒径分布が広くなり、標準偏差は大きくなる傾向を示す。これに基づくと、本計算における標準偏差の増大は、反応の初期段階において本来分散安定であった粒子が表面電位の低下により不安定化され、それ同士の凝集が生じやすくなったためと考えられる。

なお、静電相互作用を支配するもう一つの重要な因子はイオン強度であるが、この点に関しては次節において実験結果と比較しながら述べることにする。

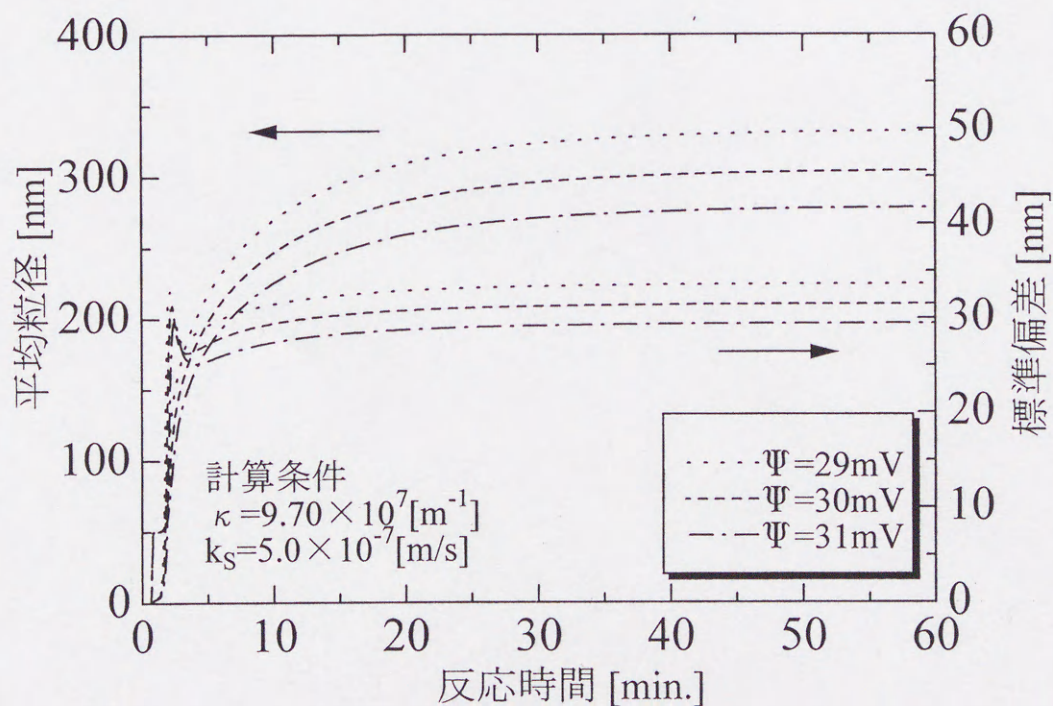


図6-8 表面電位と粒径分布の関係
([TEOS]₀=0.2 mol/dm³, [H₂O]₀=11 mol/dm³, [NH₃]₀=1.0 mol/dm³)

6-4 一段階重合における実測値との比較

本節では、一段階重合の粒子形成機構を考察するため、はじめに粒径分布の経時変化を実測値と比較しながら検討する。また、TEOS濃度および添加電解質濃度を変えた場合の生成粒子の平均粒径についても、実測との比較を行った。

6-4-1 粒子形成過程について

図6-9(次頁)に、 $[\text{TEOS}]_0=0.2 \text{ mol/dm}^3$ の各反応時間における粒径分布を示す。反応時間5分と60分については実測も示した。また、図6-9では粒径 50 nm 以上の粒子総数を基準に各粒径の個数分率を示した。反応時間1分後では、100 nm 以下の微小粒子の分布だけが現れた。反応時間2分になると微小粒子より大きな粒子の分布が現れ、それと同時に粒径分布が二つに分かれ始めることがわかる。

反応が進行すると微小粒子の割合が減るのは、大きな粒子が生成し始めるとこれらの大粒子が微小粒子を捕捉するため、このため粒径分布の二分化が生じると考えられる。また、二分化が生じやすい理由が凝集速度定数の粒径依存性にも認められる。図6-10～6-12の凝集速度定数の計算結果を示した。

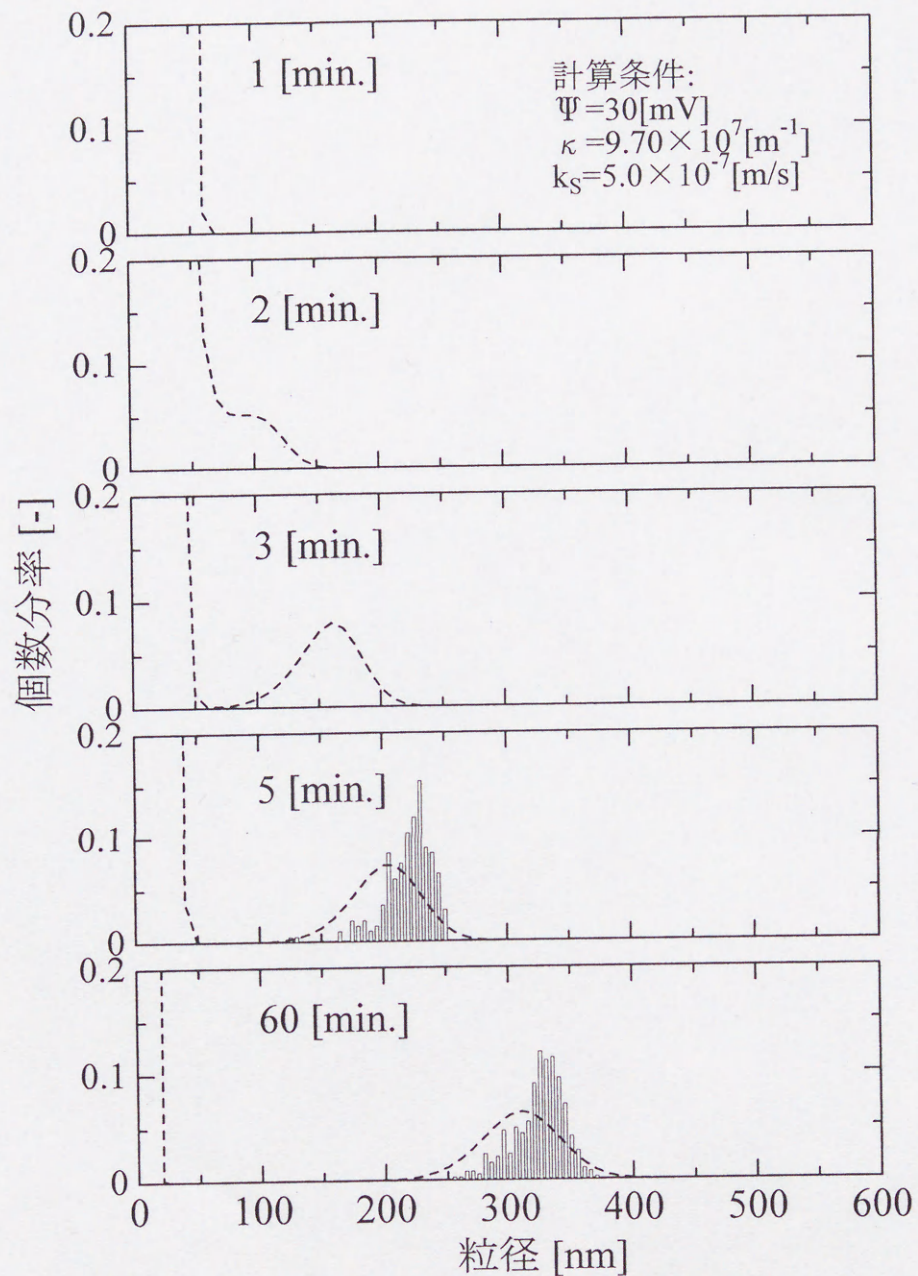


図6-9 粒径分布の経時変化

($[\text{TEOS}]_0=0.2 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{H}_2\text{O}]_0=11 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{NH}_3]_0=1.0 \text{ mol/dm}^3$)

図6-10 は 10nm の粒子の凝集速度定数であり、析出粒子の5倍の大きさに相当する。図6-10
 では、凝集速度定数 k が $k_R \exp(-V/k_b T)$ とほとんど重なっており、析出粒子程度の微小な粒
 子は表面反応律速に従って他の粒子と凝集することがわかる。

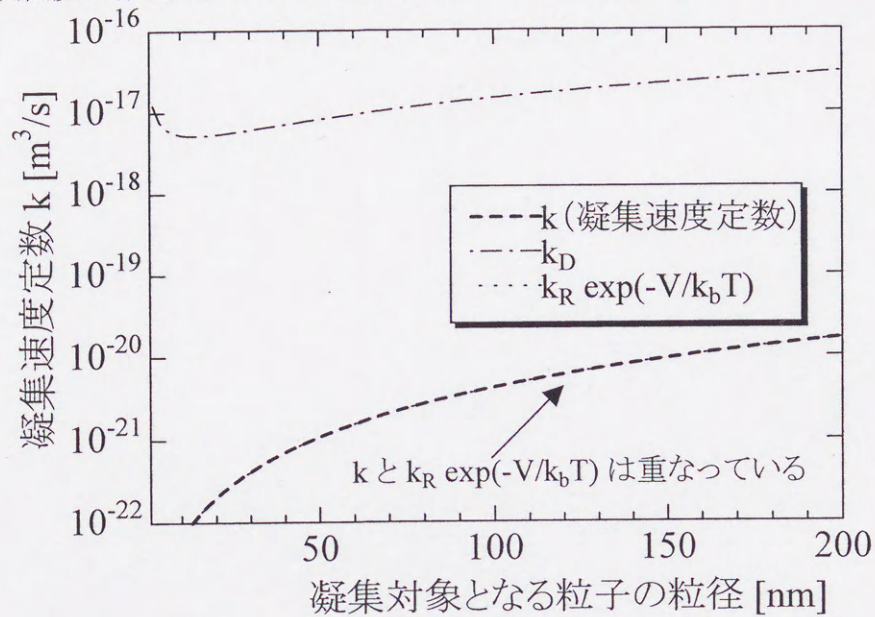


図6-10 粒子(粒径10 nm)の凝集速度定数
 ($\Psi=30[\text{mv}]$, $k_S=5.0 \times 10^{-7}[\text{m/s}]$)

微小粒子よりも大きく成長した 50nm 程度の粒子の場合(図6-11)には、それ自身よりも大きな粒
 子との凝集速度定数に k_D と重なるところが現れる。

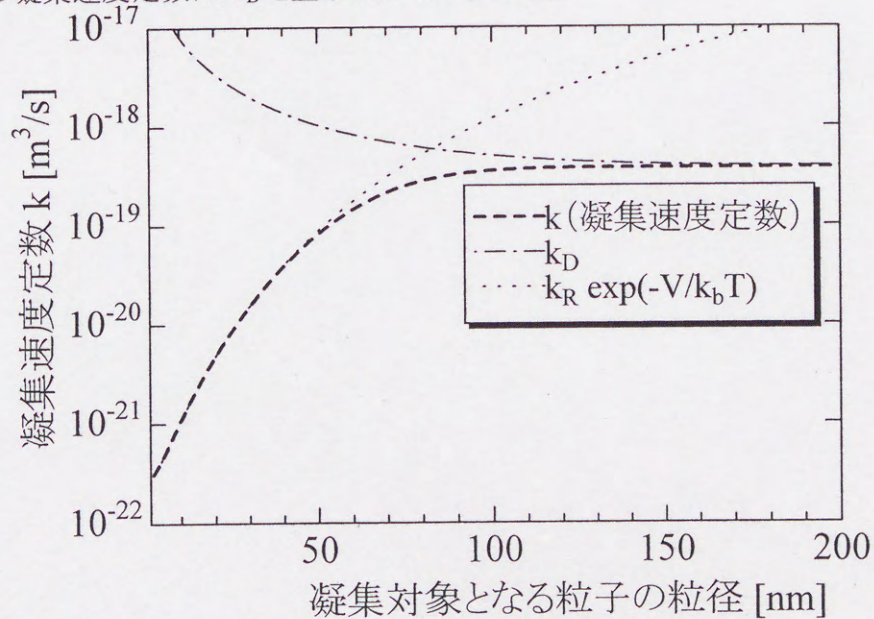


図6-11 粒子(粒径50 nm)の凝集速度定数
 ($\Psi=30[\text{mv}]$, $k_S=5.0 \times 10^{-7}[\text{m/s}]$)

さらに粒子が成長して 100 nm 程度の場合(図6-12)には、50 nm 程度の粒子より小さい粒子に対しては表面反応律速で、大きい粒子に対しては拡散律速となることがわかる。また、大粒子同士では凝集速度定数は小さくなり、凝集が起こりにくいことも図6-12 から理解できる。

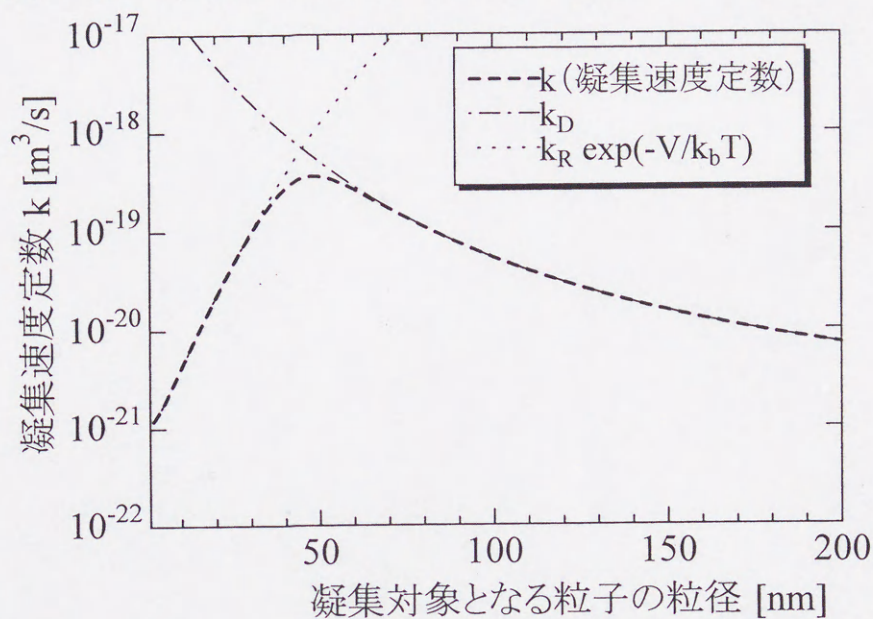


図6-12 粒子(粒径100 nm)の凝集速度定数
($\Psi=30[\text{mv}]$, $k_s=5.0 \times 10^{-7}[\text{m/s}]$)

したがって、このような凝集速度定数を考慮すると、ある程度成長した大粒子は分散安定状態に達し、それ同士の凝集が起こりにくいが、50~100 nm 程度の微小粒子は不安定であり、他の粒子との凝集が生じやすい。このため微小粒子の数は減少し、粒径分布は二分化に向かう。このような凝集速度の粒径依存性は、粒径分布を単分散性に導く重要な要素と考えられる。

一方、図6-9 において反応時間3分以後には、大粒子側に形成された粒径分布のかたちに大きな変化が見られないことから、粒径分布の二分化が終了した以後では各粒子が分散安定状態を保ちながら成長することも理解できる

6-4-2 TEOS 濃度を変えた場合

反応中の pH の測定は、TEOS濃度が 0.2 と 0.4 mol/dm³ について行ったので、これらの実験条件について計算を行った。測定した pH より定めた κ としては、表6-2 の値を使用した。図6-13 に計算結果を示した。図中には参考のためにTEOS濃度が 0.2 と 0.4 mol/dm³ 以外の実測データも示した。図中の破線は、各TEOS濃度における表面電位を 30mV とした場合の平均粒径の計算値を示したものである。表面電位を一定とした場合には、平均粒径のTEOS濃度依存性は実測よりも小さくなり、測定結果を良好に表すことができなかった。図4-5 において [TEOS]₀=0.4 mol/dm³ のゼータ電位が 0.2 mol/dm³ に比して低い傾向にあったので、表面電位を 29 mV と下げて計算を行って見たところ、点線で示したように平均粒径のTEOS濃度依存性は大きくなり、実測値に近い計算結果が得られた。したがって、粒子生成過程(表面電位の測定を開始した反応時間5分以前に終了していると考えられる)においても、高いTEOS濃度で表面電位が低下した可能性を指摘できる。

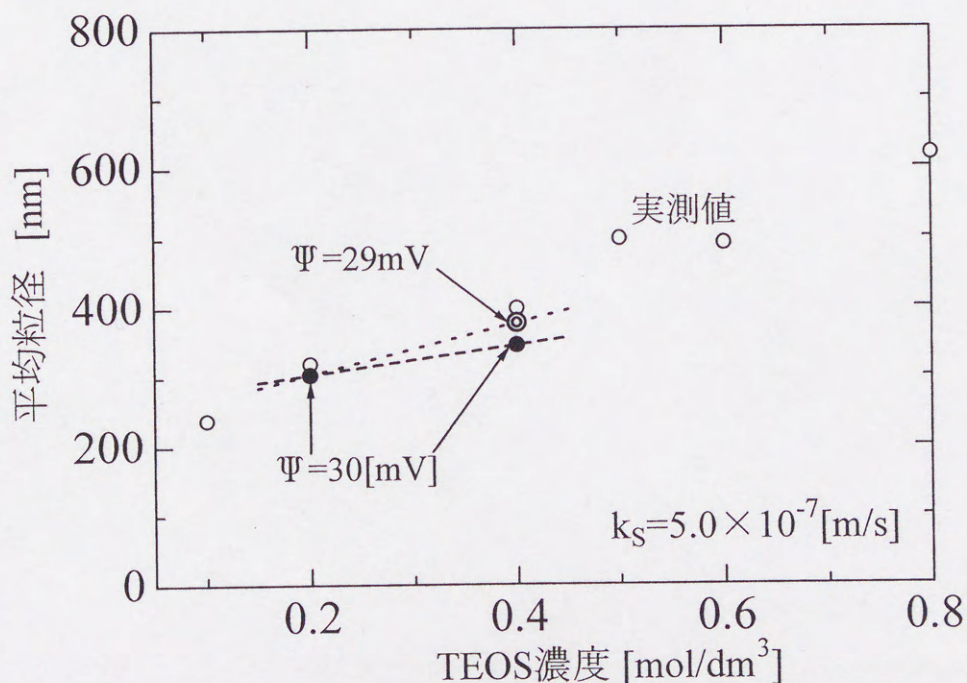


図6-13 平均粒径のTEOS濃度依存性
($[\text{H}_2\text{O}]_0=11 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{NH}_3]_0=1.0 \text{ mol/dm}^3$)

6-4-3 添加電解質濃度を変えた場合

[TEOS]₀=0.2 mol/dm³ と 0.4 mol/dm³ におけるイオン強度の影響をモデルにより計算し、電解質の添加実験の結果と比較する。計算の際には前節の結果に基づき、[TEOS]₀=0.2 mol/dm³ と 0.4 mol/dm³ の表面電位をそれぞれ 30mV、29mV とした。各電解質濃度におけるイオン強度を求める際には、添加した電解質の完全解離を仮定し、その解離により生成するイオン量を無添加系の総イオン量に加えた。表6-3 には、[TEOS]=0.2 mol/dm³ の各電解質濃度におけるイオン強度を Debye-Hückel parameter κ として示す。図6-14 の破線は、この表の κ を用い、 $\Psi=30$ mV とし計算した平均粒径を滑らかに結んだものである。

表6-3 電解質濃度と Debye-Hückel parameter κ の関係 ([TEOS]₀=0.2 mol/dm³)

電解質濃度	0 mmol/dm ³	2 mmol/dm ³	4 mmol/dm ³
Debye-Hückel parameter κ	9.70×10^7 [m ⁻¹]	2.43×10^8 [m ⁻¹]	3.30×10^8 [m ⁻¹]

(表面電位 $\Psi=30$ [mV], $k_s=5.0 \times 10^{-7}$ [m/s])

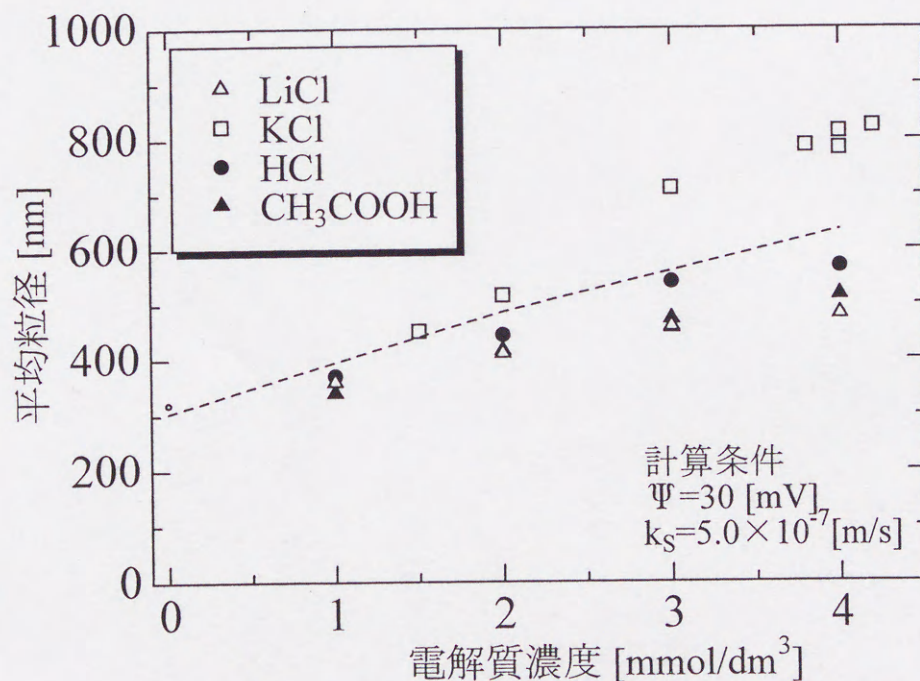


図6-14 平均粒径に及ぼす電解質濃度の影響

([TEOS]₀=0.2 mol/dm³, [H₂O]₀=11 mol/dm³, [NH₃]₀=1.0 mol/dm³)

計算結果において、イオン強度が生成粒子径に大きな影響を及ぼし得ることを示すことができた。また、平均粒径の計算値はイオンの吸着が生じにくいと考えられる LiCl, HCl, CH₃COOH 添加系の測定値に近くなった。KCl の実測値に比べ計算値の平均径が小さくなったのは、KCl の表面電位が低いことに基づく可能性がある。また、他の電解質の実測値に比べて計算値の平均径が大きくなるのは、本計算に水和斥力を全く考慮しなかったことに基づいている可能性がある。他の原因としては、実際の反応系におけるイオン強度の実効値が計算に使用した値と異なっていたことも考えられるが、Appendix に示すようにイオン強度を変えても説明することができなかった。

表6-4 には、[TEOS]=0.4 mol/dm³ での計算に使用した Debye-Hückel parameter κ を示す。また計算結果を図6-15 に破線で示す。計算値は [TEOS]=0.2 mol/dm³ の場合と同様に、イオンの吸着が生じにくいと考えられる LiCl, CH₃COOH 添加系の測定値に近い値となった。

表6-4 電解質濃度と Debye-Hückel parameter κ の関係 ([TEOS]₀=0.4 mol/dm³)

電解質濃度	0 mmol/dm ³	2 mmol/dm ³	4 mmol/dm ³
Debye-Hückel parameter κ	$1.03 \times 10^8 [\text{m}^{-1}]$	$2.46 \times 10^8 [\text{m}^{-1}]$	$3.32 \times 10^8 [\text{m}^{-1}]$

(表面電位 $\Psi=29 [\text{mV}]$, $k_s=5.0 \times 10^{-7} [\text{m/s}]$)

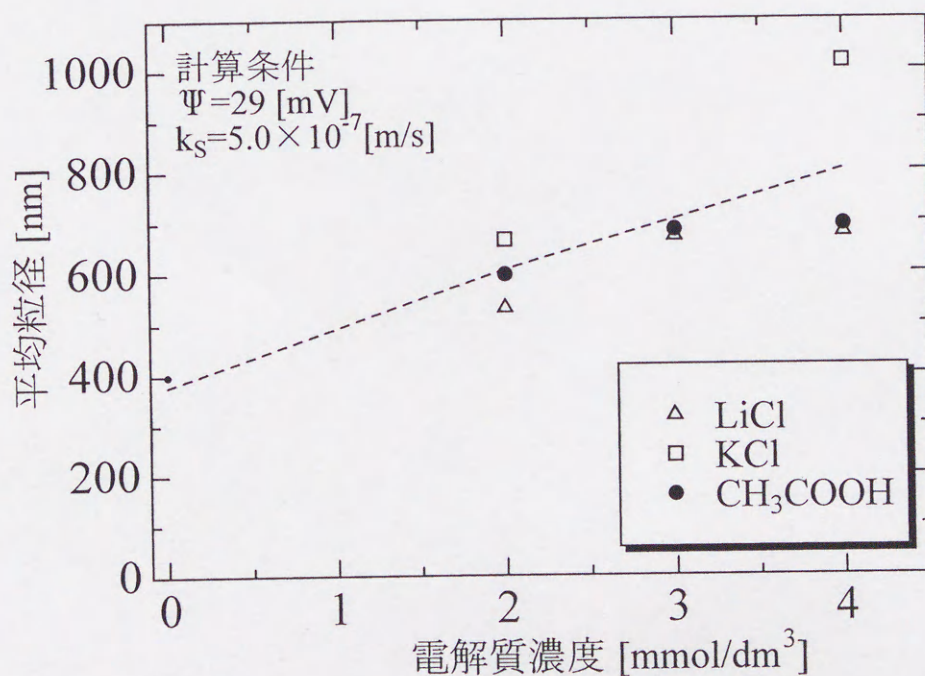


図6-15 平均粒径に及ぼす電解質濃度の影響

([TEOS]₀=0.4 mol/dm³, [H₂O]₀=11 mol/dm³, [NH₃]₀=1.0 mol/dm³)

6-5 シード重合における実測値との比較

従来のシード重合に関するモデル解析では、新粒子の発生および種粒子同士の凝集が生じない場合について主に検討され、生成粒子径の定量化が行われてきた。これに対し、本研究では新粒子の発生および種粒子同士の凝集が起こり得る条件で粒径分布の計算を行い、実測値と比較することを試みた。

6-5-1 シード重合の未知パラメーターの決定

はじめに、一段階重合と同じ未知パラメーターを使用した場合について計算を行ってみた。計算の際には、図6-16 (a) の種粒子の粒径分布を計算初期値として与えた。その結果、図(b) に示すように新粒子の発生量は実測値よりも多くなり、粒径分布が実験結果とは異なる傾向となった。そこで、未知パラメーターである表面電位を変えて計算を行ってみることにした。その結果、図(c) に示すように表面電位を 4 mV 下げた場合に新粒子の発生量が減少し、実測値に近い粒径分布が得られた。

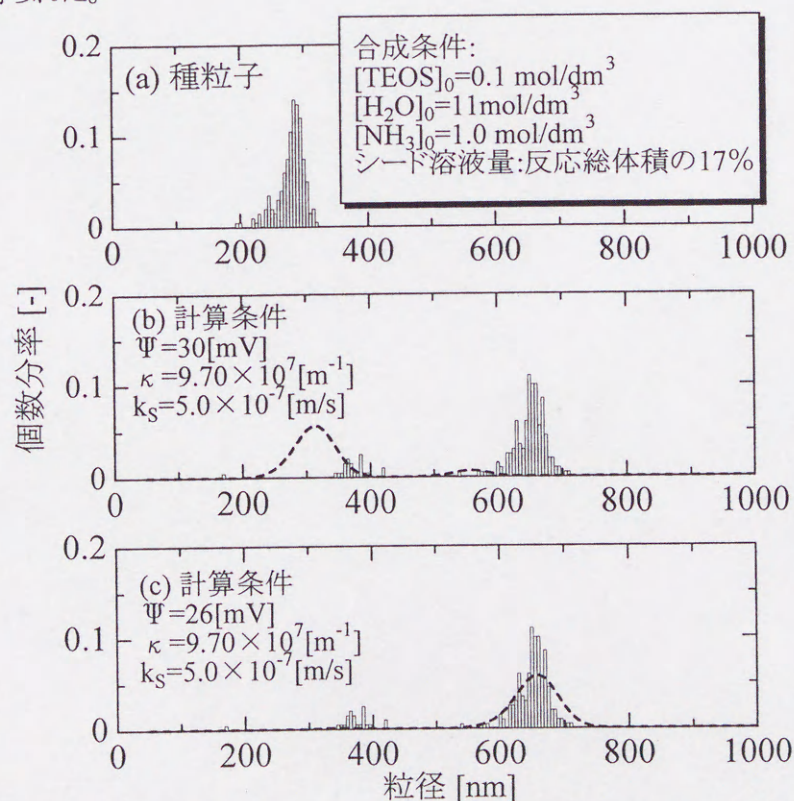


図6-16 シード重合における表面電位の設定
([TEOS]₀ = 0.2 mol/dm³, [H₂O]₀ = 11 mol/dm³, [NH₃]₀ = 1.0 mol/dm³)

モデルで使った表面電位が一段階重合よりも低くなった要因としては、実際のシード重合では、TEOSの加水分解生成物とシード粒子間の反応が、一段階重合における加水分解生成物同士の反応よりも速やかに起こることが考えられ、シード重合では粒子表面の $\equiv\text{SiO}^-$ の減少が急激に起こり、表面電位が低くなることが推察される。

本節の結果から、シード重合においても粒子表面電位が粒径分布に大きな影響を及ぼし得ることがわかる。これ以後のシード重合の計算では表面電位 $\Psi = 26$ [mV] として計算を行ってみた。

6-5-2 種粒子数を変えた場合

本節では種粒子数の影響を調べるために、図6-17(a)の粒径分布をもつ粒子の懸濁液量をシード重合総液量に対し1.7~23%で変えたときの実験結果を図6-17(b)~(e)に示す。実験においては、種粒子数の増加により新粒子の発生量が減少するとともに、成長後の種粒子の粒径は小さくなった。破線で示した計算結果においても、シード溶液量を増やすと新粒子の発生量が減少し、成長後のシード粒子の分布が移行する様相を良好に表現することがわかる。

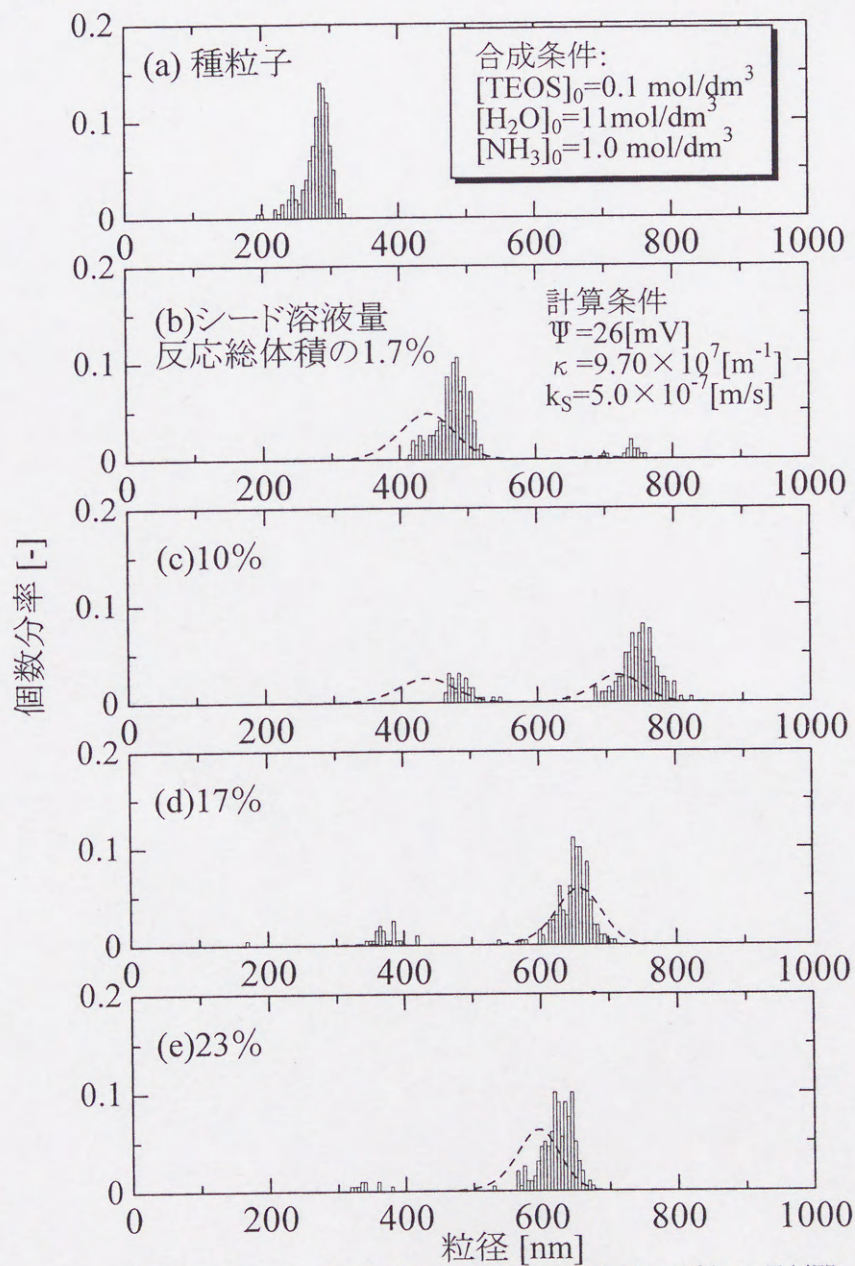


図6-17 シード重合における種粒子数の影響
 ([TEOS]₀=0.2 mol/dm³, [H₂O]₀=11 mol/dm³, [NH₃]₀=1.0 mol/dm³)

6-5-3 電解質を添加した場合

図6-18 (a) に種粒子の粒径分布を示し、その種粒子を $[\text{TEOS}]_0=0.2 \text{ mol/dm}^3$ において無添加系および電解質濃度 2 mmol/dm^3 で成長させた場合の計算結果を図(b), (c) に示す。計算ではイオン強度として表6-3 と同じ Debye-Hückel parameter κ を与え、表面電位に関しては前節の計算と同じ 26 mV とし、図(a) の種粒子の分布を計算初期値として用いた。計算で得られた粒径分布を見ると、無添加系においては多数の新粒子が発生する一方で、電解質濃度 2 mmol/dm^3 とすると新粒子が発生しないことがわかる。定量的には必ずしも十分とは言えないが、イオン強度の変化を考えることによって、電解質添加による新粒子発生抑制効果を説明することができる。

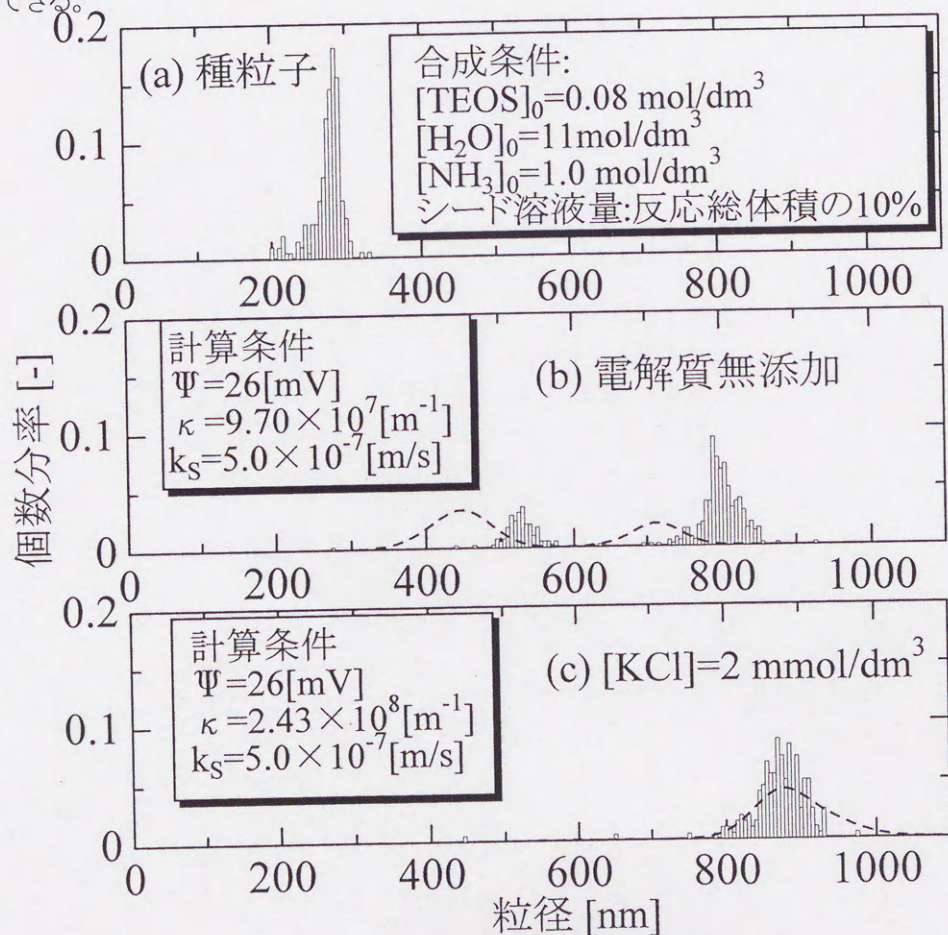


図6-18 シード重合における電解質添加の効果
 $([\text{TEOS}]_0=0.2 \text{ mol/dm}^3, [\text{H}_2\text{O}]_0=11 \text{ mol/dm}^3, [\text{NH}_3]_0=1.0 \text{ mol/dm}^3)$

[TEOS]₀=0.4 mol/dm³ においても新粒子発生条件下でイオン強度の効果を調べた。計算の際には、イオン強度として表6-4 と同じ Debye-Hückel parameter κ を与えた。図6-19 (a) には、種粒子の粒径分布を示した。また、その種粒子を無添加系で成長させた場合の粒径分布を図(b) に、電解質濃度 2 mmol/dm³ で成長させた場合を図(c), (d) に示す。図(c), (d) ではそれぞれ KCl と LiCl 添加系の実測値と比較した。計算結果について見ると、[TEOS]₀=0.2 mol/dm³ の場合と同様に無添加系では多数の新粒子が発生する一方で、電解質濃度 2 mmol/dm³ ではその発生量が減少しており、[TEOS]₀=0.4 mol/dm³ においてもイオン強度は粒径分布に大きな影響を及ぼし得ることがわかる。

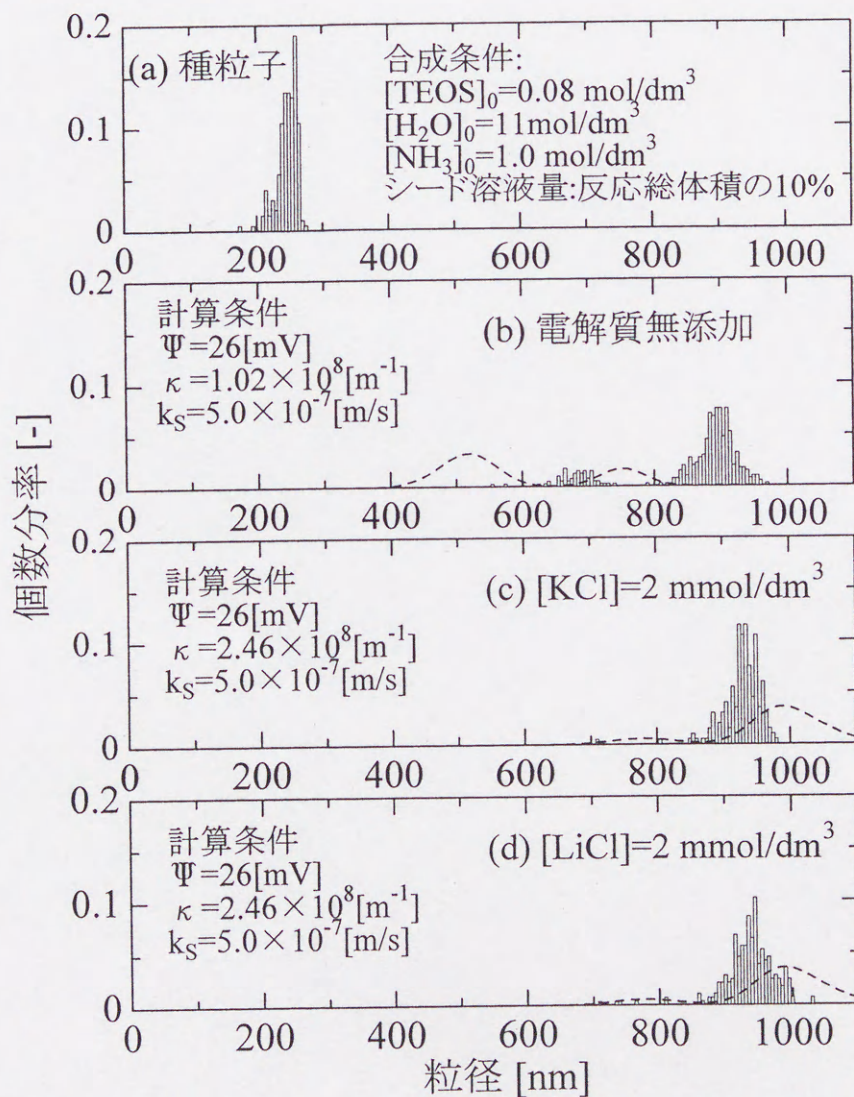


図6-19 シード重合における電解質添加の効果
 ([TEOS]₀=0.4 mol/dm³, [H₂O]₀=11 mol/dm³, [NH₃]₀=1.0 mol/dm³)

しかしながら、図(c) および(d) で実測値と比較すると、計算結果は多少の新粒子が残っており、さらに種粒子の成長後の粒径は実測よりも大きくなり、また粒径分布が広がった。これは電解質を添加したときの計算条件では種粒子同士の凝集が生じたことに基づいている。

6-5-4 新粒子発生過程における粒径分布の比較

本節では、新粒子が発生した場合の粒径分布の経時変化を示し、新粒子発生過程について検討する。はじめに、図6-20 に新粒子発生初期段階として反応時間1分から3分までの結果を示す。反応時間1分後では微小粒子と種粒子の分布が存在するが、2分後には微小粒子の分布が2つに分かれ、3分では微小粒子、新粒子、種粒子の3種の分布を確認することができる。5分後の計算値は実測値とあわせて次頁の図6-21 に示した

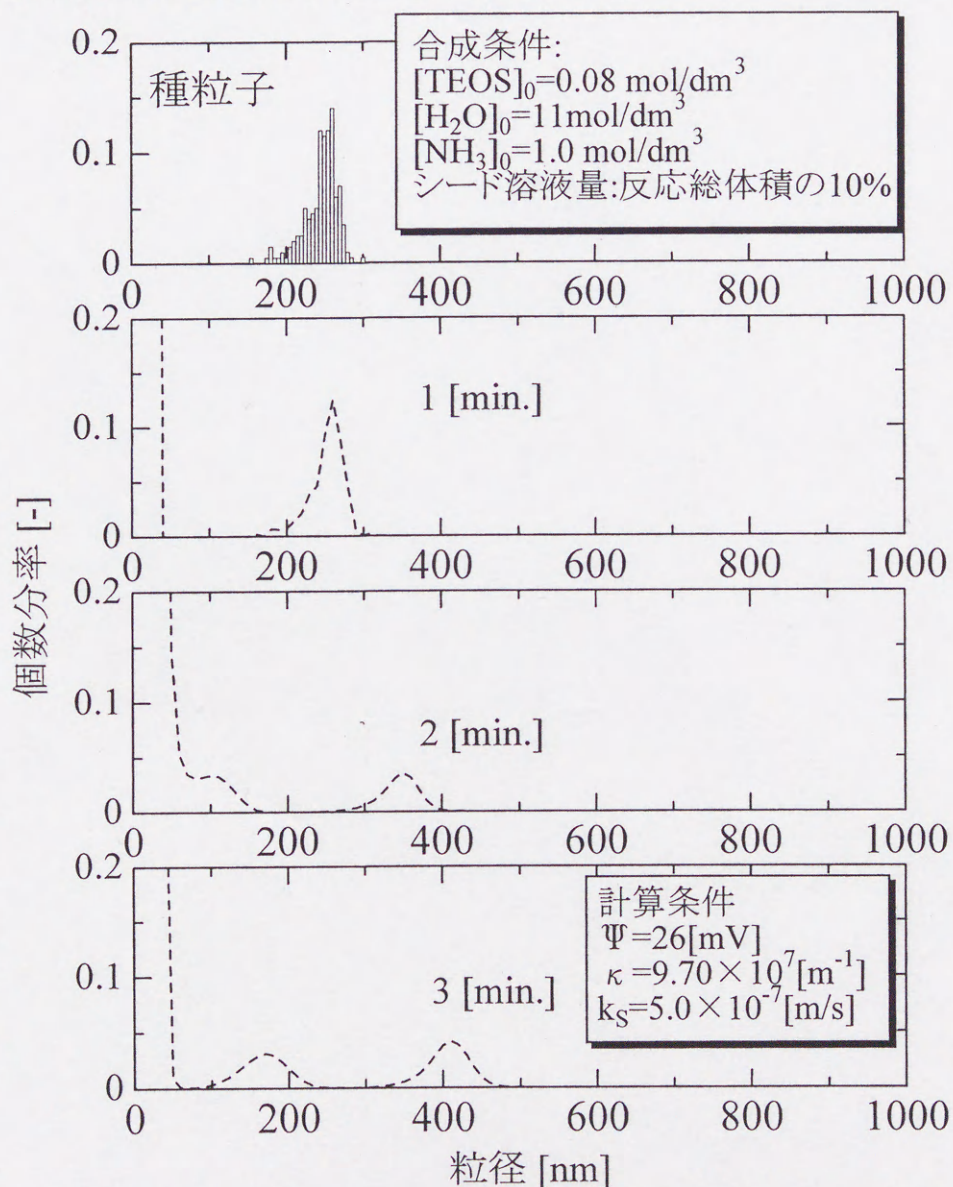


図6-20 新粒子が発生した場合の粒径分布の経時変化
 ($[\text{TEOS}]_0 = 0.2 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 11 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{NH}_3]_0 = 1.0 \text{ mol/dm}^3$)

5分後の計算値は、粒径分布のかたちを維持したまま粒子が成長する様相を示した。このように、発生した新粒子が分散安定状態に達した後は、種粒子と新粒子はともに表面反応律速機構で成長することが本モデルによって表すことができる。

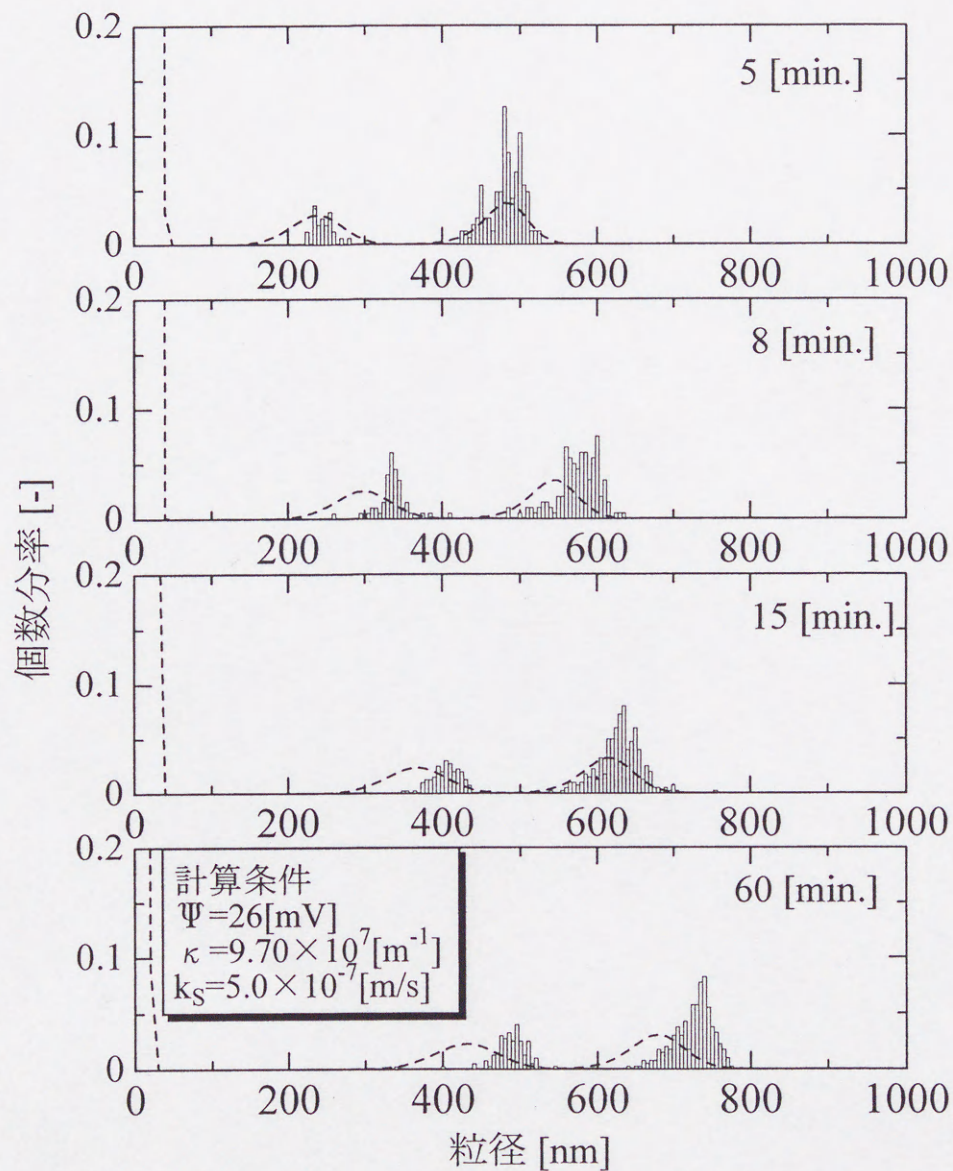


図6-21 新粒子が発生した場合の粒径分布の経時変化
 ($[\text{TEOS}]_0 = 0.2 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 11 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{NH}_3]_0 = 1.0 \text{ mol/dm}^3$)

この新粒子発生過程に関して Kon (1999)⁶⁴⁾は、種粒子と新粒子の粒径差が反応条件により小さくなる場合と大きくなる場合があることを報告している。このことについて本研究でも検討したところ、図6-22 に示すように粒径差の実測値ならびに計算値が反応中においてほぼ一定であることがわかった。さらに反応中の粒径差を検討するため、モデルにおける表面反応速度の比例係数 k_s の値を変えて計算を行ってみた。その結果を次頁の図6-23 に示す。

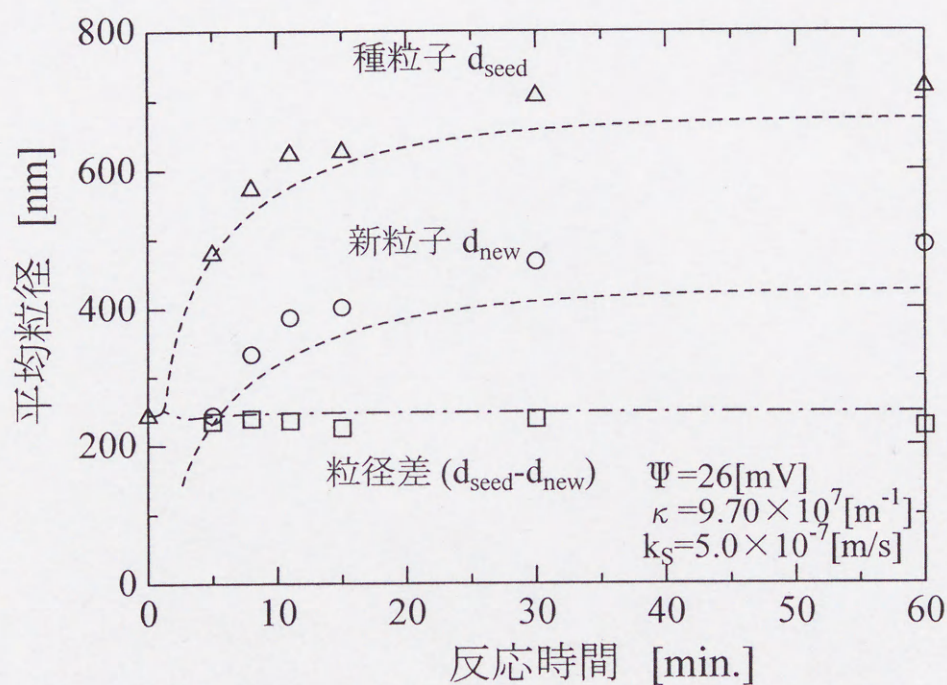


図6-22 新粒子および種粒子の平均粒径の経時変化
 $([TEOS]_0=0.2 \text{ mol/dm}^3, [H_2O]_0=11 \text{ mol/dm}^3, [NH_3]_0=1.0 \text{ mol/dm}^3)$

図6-23 には、図6-22 で使用した k_s の値を10倍と1/10倍に変えた結果について示した。また、表6-5 には各条件における種粒子と新粒子の最終値も示した。一段階重合で k_s の値を変えた場合(図6-5)には粒径分布に大きな差が見られなかったが、図6-22 のように新粒子が発生するシード重合においては k_s の影響が現れることがわかる。また、 k_s が大きい場合の結果は第2章で述べたChen ら¹⁶⁾(1997)の結果に対応すると考えられ、反応条件によって(反応条件としてはアンモニア濃度などが考えられる)種粒子と新粒子の粒径差が変わる可能性を、本モデルを使って示唆することができた。

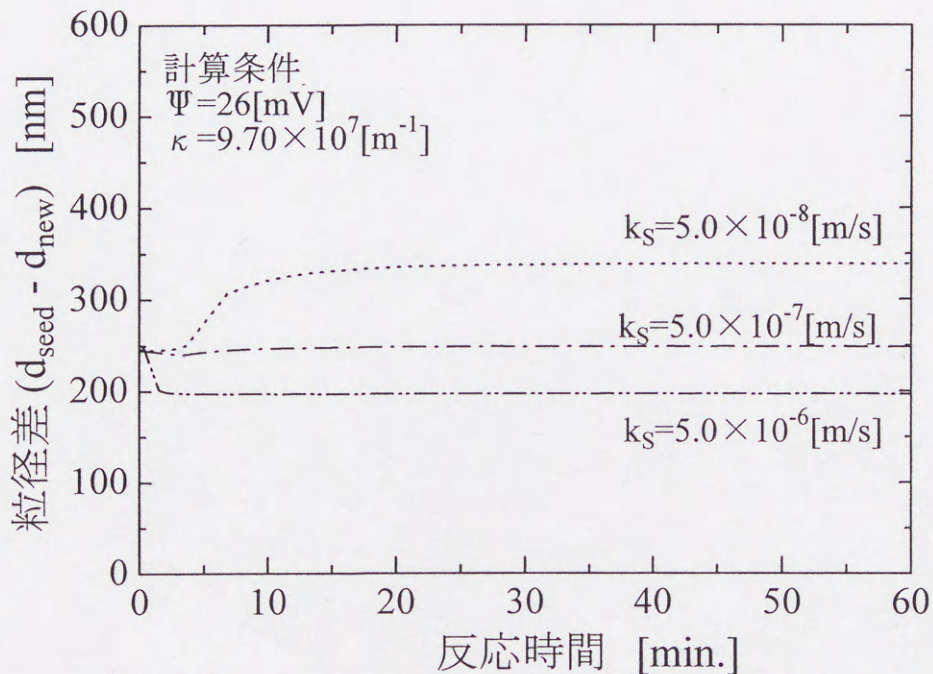


図6-23 種粒子と新粒子の粒径差の経時変化
 ([TEOS]₀=0.2 mol/dm³, [H₂O]₀=11 mol/dm³, [NH₃]₀=1.0 mol/dm³)

表6-5 表面反応の比例係数 k_s を変えた場合の最終平均粒径

表面反応の比例係数 k_s [m/s]	種粒子の平均粒径 d_{seed} [nm]	新粒子の平均粒径 d_{new} [nm]	平均粒径差 $d_{seed} - d_{new}$ [nm]
5×10^{-6}	647	450	197
5×10^{-7}	673	425	248
5×10^{-8}	702	364	338

(計算条件: $\Psi=26$ [mV], $\kappa=9.70 \times 10^7$ [m⁻¹])

このように k_s により粒径差が変わることについては、 k_s が大きい、すなわち粒子表面の反応性が高い場合には、新粒子の発生は起こり易く、種粒子だけが成長する期間が短くなり、新粒子と種粒子の粒径差は縮まる傾向にあると考えられる。一方、粒子表面の反応性が低い場合には微小粒子同士の凝集による新粒子発生が抑制され、微小粒子は種粒子の成長に寄与し、粒径差が拡がると考えられる。

6-6 本章のまとめ

本章では、第5章で提案した粒子形成モデルにより粒径分布の支配因子について検討を行った。はじめに、粒子が生成する過程をともなわない粒子成長の過程を検討するため、粒子競争成長反応に関する計算を行ったところ、モデルに表面反応速度を考慮することにより実験結果を良好に表現できることがわかった。

また、一段階重合に関する計算を行った結果、析出粒子径および反応速度は粒径分布に大きな影響を及ぼさない一方で、表面電位とイオン強度は粒径分布に多大な影響を及ぼすことがわかった。シード重合においても、表面電位やイオン強度は粒径分布に大きな影響を与え、電解質添加時のイオン強度の変化を考慮することによって新粒子発生の抑制効果を表現できることがわかった。

以上の結果から、拡散と表面反応の両過程を考慮した本モデルの妥当性を示すことができた。

第7章 総括

本章では、実験およびモデル解析で得られた結果を総括し、本研究の結論を述べる。また、今後の課題についても示した。

7-1 本研究の結論

本研究では粒子形成機構の解明を目的とし、金属アルコキシド重合の一種であるシリコンアルコキシド重合を対象に実験ならびにモデル解析を行った。

実験においては、粒子形成過程を検討するため、反応進行中の粒径分布、表面電位、反応溶液のpH等の経時変化の測定を行った。反応中の粒子表面電位の測定ならびに反応溶液のイオン強度の推算結果から、反応の初期段階において表面電位が低く、イオン強度が極大となることがわかった。この経時変化に関する測定を、TEOS濃度を変えた場合および電解質を添加した場合についても行った。その結果、TEOS濃度の変化については、高TEOS濃度で表面電位が低くなる傾向を示し、イオン強度の極大値は増大することがわかった。このことから、極度に高いTEOS濃度において発生する粒子間凝集は、この表面電位の低下とイオン強度の増大により起きている可能性を示唆した。電解質の添加実験においては、添加する電解質により生成粒子径が異なることを明らかにし、電解質添加による生成粒子径の増大がイオン強度の増大とともに表面電位の低下によりもたらされることを示唆することができた。さらに、シード重合実験における電解質の添加は新粒子の発生を抑制し得ることがわかった。

以上の結果から、粒子間の静電相互作用に基づく拡散過程が粒径分布の支配因子である可能性を指摘することができた。一方、粒子生成終了後の粒子成長過程に関しては、粒子競争成長反応実験から、粒子成長が表面反応律速機構に従うことを確認した。

これらの実験結果に基づき、拡散と表面反応の両過程を考慮した粒子形成モデルを提案し、そのモデルにより粒径分布の支配因子を明確にすることを試みた。

粒子成長過程に関しては、粒子競争成長反応に関する計算を行ったところ、実験結果を良好に表現できることを示した。

一段階重合に関する計算から、析出粒子径および反応速度定数は粒径分布に大きな影響を及ぼさない一方で、表面電位やイオン強度などの粒子間静電相互作用の支配因子が粒径分布に大きな影響を及ぼすことがわかった。また、シード重合の計算においても、表面電位やイオン強度が粒径分布に大きな影響を与えることがわかった。さらに、電解質添加時のイオン強度の変化を考慮することによって新粒子発生の抑制効果を表現することができた。

以上の結果から、拡散と表面反応の両過程を考慮した本モデルの妥当性を示し、粒子形成過程において粒子間の静電相互作用は粒径分布を決定する重要な支配因子であることを強く示唆することができた。

7-2 今後の課題

本研究は、粒子の表面電位やイオン強度などの粒子間の静電相互作用を支配する因子が粒径分布を決定する重要な因子であることを明確にした。しかしながら、本研究の結論は一種類の反応溶液組成を対象に得られたものであり、溶液組成を変えた場合については実験・モデル解析を行うことができなかった。したがって、異なる溶液組成においても検討する必要があると考えられ、さらにはシリコンアルコキシド重合以外の金属アルコキシド重合についても解析する必要があると思われる。

本研究のモデル解析においては、表面電位とイオン強度を独立に扱い、それぞれの因子が粒径分布に及ぼす影響を調べたが、一般には表面電位は溶液中のイオンの種類や濃度によって決定されることが考えられており、そのような相関関係をモデルに導入すれば、より実際の重合系に

近づき、粒子形成機構を解明するには有効であると考えられる。

また、本研究では実験結果に基づき粒子形成モデルに水和斥力を考慮しない場合について検討を行ってきた。しかしながら、実際には本系と同じ水-エタノールの混合溶媒系においても、定量的には不十分であるが、水和斥力の存在は原子間力顕微鏡(AFM)の実験解析結果³⁶⁾より確認されている。したがって、重合系と同じ溶液組成中での測定結果に基づいた水和斥力を考慮すれば、より定量的な議論が可能になると思われる。

Appendix

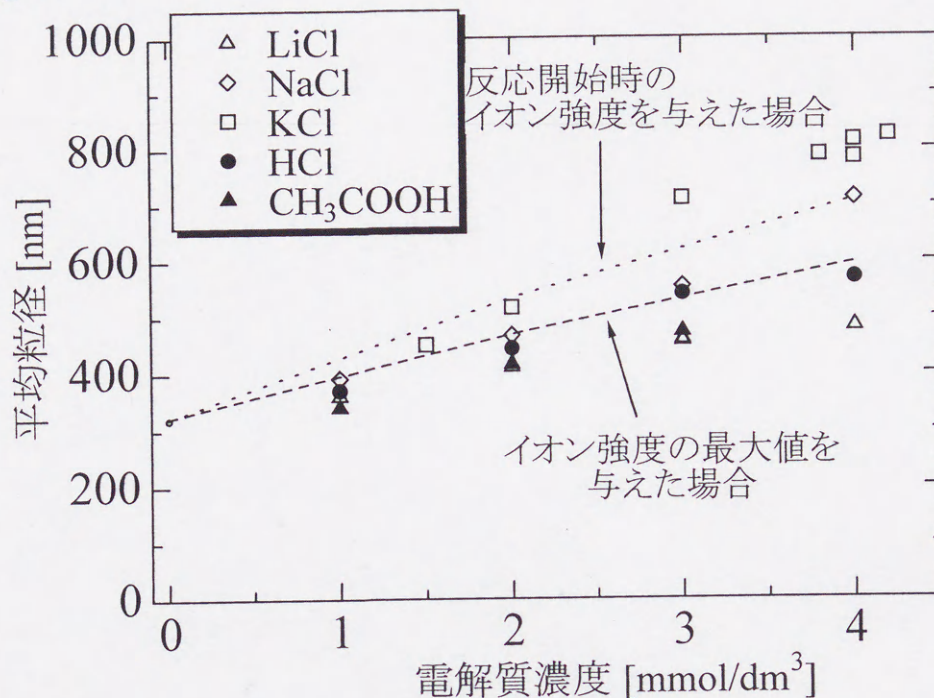


図 平均粒径に及ぼす電解質濃度の影響
 ([TEOS]₀=0.2 mol/dm³, [H₂O]₀=11 mol/dm³, [NH₃]₀=1.0 mol/dm³)

計算に使用したパラメーターを以下に示す。

Table A 反応開始時のイオン強度を与えた場合の Debye-Hückel parameter κ

電解質濃度	0 mmol/dm ³	2 mmol/dm ³	4 mmol/dm ³
Debye-Hückel parameter κ	$8.37 \times 10^7 [\text{m}^{-1}]$	$2.38 \times 10^8 [\text{m}^{-1}]$	$3.26 \times 10^8 [\text{m}^{-1}]$

(表面電位 $\Psi=29 [\text{mV}]$, $k_s=1.0 \times 10^{-6} [\text{m/s}]$)

Table B 最大のイオン強度を与えた場合の Debye-Hückel parameter κ

電解質濃度	0 mmol/dm ³	2 mmol/dm ³	4 mmol/dm ³
Debye-Hückel parameter κ	$1.35 \times 10^8 [\text{m}^{-1}]$	$2.61 \times 10^8 [\text{m}^{-1}]$	$3.43 \times 10^8 [\text{m}^{-1}]$

(表面電位 $\Psi=31 [\text{mV}]$, $k_s=1.0 \times 10^{-6} [\text{m/s}]$)

ただし、析出粒子径 $d_p=1\text{nm}$, Born 斥力の作用する距離 $\delta=0.4\text{nm}$,
 加水分解速度定数 $k_h=9.0 \times 10^{-2} [\text{min}^{-1}]$ を使用した。

使用記号

第2章

K_h	加水分解速度定数	$[\text{min}^{-1}]$
R	気体定数	$[\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}]$
T	反応温度	$[\text{K}^{-1}]$
k_1	加水分解速度定数	$[\text{s}^{-1}]$
k_2	析出するまでの時間遅れを表す定数	$[\text{s}^{-1}]$
C_s	溶解度	$[\text{mol dm}^{-3}]$
C_{max}	核生成最大濃度	$[\text{mol dm}^{-3}]$
C_{min}	核生成最小濃度	$[\text{mol dm}^{-3}]$
C_0	モノマー濃度	$[\text{mol dm}^{-3}]$
C_i	i 量体の濃度	$[\text{mol dm}^{-3}]$
k_h	加水分解速度定数	$[\text{s}^{-1}]$
k_p	i 量体の生成速度定数	$[\text{l s}^{-1} \text{mol}^{-1}]$
k_p	固有反応速度定数	$[\text{l s}^{-1} \text{mol}^{-1}]$
τ	反応時間	$[\text{s}]$
r	粒子半径	$[\text{nm}]$
σ	分散度	$[-]$
n	粒子数密度	$[\text{m}^{-3}]$
k	凝集速度定数	$[\text{m}^3 \text{s}^{-1}]$
r_1	primary particle の半径	$[\text{m}]$
v	シリカのモル体積	$[\text{m}^3 \text{mol}^{-1}]$
$[\text{Si}]_e$	シリカの溶解度	$[\text{mol m}^{-3}]$
k_1, k_2	反応速度定数	$[\text{s}^{-1}]$
W_{ij}	安定度比	$[-]$
η	溶媒の粘性率	$[\text{Pa s}]$
R	粒子中心間距離	$[\text{m}]$
V	粒子間の総ポテンシャル	$[\text{J}]$

$V_A(R)$	van der Waals ポテンシャル	[J]
$V_E(R)$	静電反発ポテンシャル	[J]
$V_S(R)$	溶媒和斥力によるポテンシャル	[J]
N	総粒子数	[-]
N_S	安定粒子数	[-]
N_{STB}	定常安定粒子数	[-]
n_s	固有粒子数	[m ⁻³]
$\langle r \rangle_\infty$	最終粒子半径	[m]
δ_∞	最終標準偏差	[m]
V	粒子体積	[m ³]
R	粒子半径	[m]
t	反応時間	[s]
n	粒子成長指数	[-]

第3章

d	測定粒径	[m]
\bar{d}	数平均粒径	[m]
σ	標準偏差	[m]
C_V	分散度	[%]
ESA	Electrokinetic Sonic Amplitude	[Pa m V ⁻¹]
η	溶媒の粘性率	[Pa s]
ε	溶媒の誘電率	[F/m]
ϕ	粒子の体積分率	[-]
ρ_s	粒子の密度	[kg m ⁻³]
ρ	溶媒の密度	[kg m ⁻³]
c	溶媒中の音速	[m s ⁻¹]
ω	印加電場の周波数	[s ⁻¹]
a	粒子半径	[m]
ν	溶媒の動粘度	[m ² s ⁻¹]
G^{-1}	慣性力に基づく流動の補正係数	[-]
K_{NH_3}	アンモニアの解離定数	[mol dm ⁻³]

K_w	水のイオン積	$[(\text{mol dm}^{-3})^2]$
-------	--------	----------------------------

第4章

ϕ	粒子体積分率	$[-]$
ϕ_∞	反応終了時の粒子体積分率	$[-]$
\bar{d}_n	平均粒径	$[\text{m}]$
$\bar{d}_{n,\infty}$	反応終了時の平均粒径	$[\text{m}]$

第5章

n	粒子数密度	$[\text{m}^{-3}]$
k	凝集速度定数	$[\text{m}^3 \text{s}^{-1}]$
g_n	primary particle の生成速度	$[\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}]$
r_p	primary particle の半径	$[\text{m}]$
d_p	primary particle の粒径	$[\text{m}]$
v	シリカのモル体積	$[\text{m}^3 \text{mol}^{-1}]$
k_h	加水分解速度定数	$[\text{s}^{-1}]$
R	粒子中心間距離	$[\text{m}]$
C	粒子数密度	$[\text{m}^{-3}]$
t	時間	$[\text{s}]$
F	粒子に作用する力	$[\text{N}]$
D	相互拡散係数	$[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$
B	粒子移動度	$[\text{m s kg}^{-1}]$
T	反応温度	$[\text{K}]$
k_b	ボルツマン定数	$[\text{J K}^{-1}]$
J	粒子の流束	$[\text{s}^{-1}]$
k_R	表面反応律速の凝集速度定数	$[\text{m}^3 \text{s}^{-1}]$
k	凝集速度定数	$[\text{m}^3 \text{s}^{-1}]$
V	粒子間の総ポテンシャル	$[\text{J}]$
k_D	拡散速度律速の凝集速度定数	$[\text{m}^3 \text{s}^{-1}]$

W_{ij}	安定度比	[-]
δ	Born 斥力が作用する粒子表面間距離	[m]
η	溶媒の粘性率	[Pa s]
$V_A(R)$	van der Waals ポテンシャル	[J]
$V_E(R)$	静電ポテンシャル	[J]
A_H	Hamaker 定数	[J]
ϵ_0	真空の誘電率	[F/m]
ϵ	溶媒の比誘電率	[-]
Ψ	粒子の表面電位	[V]
κ	Debye-Hückel parameter	[m ⁻¹]
k_S	表面反応速度の比例係数	[m s ⁻¹]

第6章

κ	Debye-Hückel parameter	[m ⁻¹]
k_S	表面反応速度の比例係数	[m s ⁻¹]
Ψ	粒子の表面電位	[V]
v	シリカのモル体積	[m ³ mol ⁻¹]
k_h	加水分解速度定数	[s ⁻¹]
η	溶媒の粘性率	[Pa s]
ϵ	溶媒の比誘電率	[-]
A_H	Hamaker 定数	[J]
k	凝集速度定数	[m ³ s ⁻¹]
k_R	表面反応律速の凝集速度定数	[m ³ s ⁻¹]
k_D	拡散速度律速の凝集速度定数	[m ³ s ⁻¹]
d_p	primary particle の粒径	[m]
δ	Born 斥力が作用する粒子表面間距離	[m]
V_S	溶媒和斥力によるポテンシャル	[J]
A_s	pre-exponential factor	[J m ⁻²]
l	減衰距離	[m]
d_{new}	新粒子の平均粒径	[m]
d_{seed}	成長後の種粒子の平均粒径	[m]

参考文献

- 1) 秋田谷政実, 東北大学修士論文 (1995)
- 2) Bailey, J. K. and M. L. Mecartney, *Colloids Surf.*, **63**, 151 (1992)
- 3) Barringer, E. A. and H. K. Bowen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, C199 (1982)
- 4) Blaaderen, A.V. and A. P. M. Kentgens, *J. Non-Cryst. Solids*, **149**, 161 (1992)
- 5) Blaaderen, A.V. and A. Vrij, *J. Colloid Interface Sci.*, **156**, 1 (1993)
- 6) Blaaderen, A.V., J.V. Geest and A. Vrij, *J. Colloid Interface Sci.*, **154**, 481 (1992)
- 7) Bogush, G. H. and C. F. Zukoski IV, *J. Colloid Interface Sci.*, **142**, 1 (1991)
- 8) Bogush, G. H. and C. F. Zukoski IV, *J. Colloid Interface Sci.*, **142**, 19 (1991)
- 9) Bogush, G. H., M. A. Tracy and C. F. Zukoski IV, *J. Non-Cryst. Solids*, **104**, 95 (1988)
- 10) Boukari, H., J. S. Lin and M. T. Harris, *J. Colloid Interface Sci.*, **194**, 311 (1997)
- 11) Bradford, E. B., J. W. Vanderhoff and T. Alfrey Jr., *J. Colloid Sci.*, **11**, 135 (1956)
- 12) Byers, C. H., M. T. Harris and D. F. Williams, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1916 (1987)
- 13) Chang, S. Y., T. A. Ring and E. M. Trujillo, *Colloid Polym. Sci.*, **269**, 843 (1991)
- 14) Chen, S., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 4487 (1996)
- 15) Chen, S., P. Dong and G. Yang, *J. Colloid Interface Sci.*, **180**, 237 (1997)
- 16) Chen, S., P. Dong and G. Yang, *J. Colloid Interface Sci.*, **189**, 268 (1997)
- 17) Desai, F. N., H. R. Hammad and K. F. Hayes, *Langmuir*, **9**, 2888 (1993)
- 18) 遠藤喜重ら, までりあ, **33**, 640 (1994)
- 19) 粉体工学の基礎研究委員会編, 粉体工学の基礎, 日刊工業新聞社 (1992)
- 20) Gardner, K. H. and T. L. Theis, *J. Colloid Interface Sci.*, **180**, 162 (1996)
- 21) 郡司天博, 阿部芳首, 高分子加工, **48**[11], 514 (1999)
- 22) Harris, M. T. and H. Byers, *J. Non-Cryst. Solids*, **103**, 49 (1988)
- 23) Harris, M. T., R. R. Brunson and C. H. Byers, *J. Non-Cryst. Solids*, **121**, 397 (1990)
- 24) Himmel, B. and Th. Gerber, *J. Non-Cryst. Solids*, **159**, 235 (1993)
- 25) Hunter, R. J., *Colloids Surf. A*, **141**, 37 (1998)
- 26) Hunter, R. J., "Zeta Potential in Colloid Science", Academic Press, London (1981)
- 27) 長谷川正裕ら, 化学工学論文集, **21**, 879 (1995)
- 28) 長谷川正裕ら, 化学工学論文集, **22**, 1366 (1996)
- 29) 東谷公, 化学工学, **55**, 216 (1991)
- 30) 東谷公, 化学工学, **61**, 258 (1997)
- 31) Iler, R. K., "The Chemistry of Silica", Wiley-Interscience, New York (1982)

- 32) 伊豆津公佑, 非水溶液の電気化学, 培風館 (1995)
- 33) Janusz, W., I. Kobal, A. Sworska and J. Szczypa, *J. Colloid Interface Sci.*, **187**, 381 (1997)
- 34) Jean, J. H. and T. A. Ring, *Colloid and Surf.*, **29**, 273 (1988)
- 35) Jean, J. H. and T. A. Ring, *Langmuir*, **2**, 251 (1986)
- 36) Kanda, Y., T. Nakamura and K. Higashitani, *Colloids Surf. A*, **139**, 55 (1998)
- 37) Ketelson, H. A., R. Pelton and M. A. Brook, *Langmuir*, **12**, 1134 (1996)
- 38) Kim, S. and C. F. Zukoski, *J. Colloid Interface Sci.*, **139**, 198 (1990)
- 39) Konno, M., H. Inomata, T. Matsunaga and S. Saito, *J. Chem. Eng. Japan*, **27**, 134 (1994)
- 40) Kubo, M., T. Kawakatsu and T. Yonemoto, *Trans IChemE*, 76, Part A, 669 (1998)
- 41) Kumazawa, H., Y. Hori and E. Sada, *Chem. Eng. J.*, **51**, 129 (1993)
- 42) Kurumada, K., H. Nakabayashi, T. Murataki and M. Tanigaki, *Colloids Surf. A*, **139**, 163 (1998)
- 43) 柏木正弘ら, CMP のサイエンス, サイエンスフォーラム (1997)
- 44) 加藤昭夫, 荒井弘通, 超微粒子, 朝倉書店 (1993)
- 45) 神谷秀博ら, 化学工学, **58**, 648 (1994)
- 46) 北原文雄ら, ゼータ電位-微粒子界面の物理化学-, サイエнтиスト社 (1995)
- 47) 北原文雄監修, 分散・凝集の解明と応用技術, テクノシステム (1992)
- 48) 北原文雄, 古沢邦夫, 分散・乳化系の化学, 工学図書 (1979)
- 49) 北原文雄, 古沢邦夫, 最新コロイド化学 第3版, 講談社サイエンティフィック (1993)
- 50) 北原文雄, 渡辺昌編, 界面電気現象-基礎・測定・応用-, 共立出版 (1972)
- 51) 顧順超, 東北大学博士論文 (1998)
- 52) 小柳嗣雄, セラミックス, **33**, 25 (1998)
- 53) 金喜則, 東北大学学士論文 (1997)
- 54) 金喜則, 東北大学修士論文 (1999)
- 55) 近藤保, 大島広行訳, 分子間力と表面力 第3版, J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, McGraw-Hill (1994)
- 56) LaMer, V. K. and R. H. Dinegar, *J. American Chem. Soc.*, **72**, 4847 (1950)
- 57) Lee, E., J. Chu and J. Hsu, *J. Colloid Interface Sci.*, **209**, 240 (1999)
- 58) Lee, K., A. N. Sathyagal and A.V. McCormick, *Colloids Surf. A*, **144**, 115 (1998)
- 59) Lee, K., J. Look, M. T. Harris and A.V. McCormick, *J. Colloid Interface Sci.*, **194**, 78 (1997)
- 60) Lerot, L., F. Legrand and P. De Bruycker, *J. Mater. Sci.*, **26**, 2353 (1991)
- 61) Liu, H. C., J. X. Wang, Y. Mao and R. S. Chen, *Colloids Surf. A*, **74**, 7 (1993)
- 62) Look, J. and C. F. Zukoski IV, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**[6], 21 (1992)
- 63) Look, J. and C. F. Zukoski IV, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**[1], 21 (1995)
- 64) Matsoukas, T. and E. Gulari, *J. Colloid Interface Sci.*, **124**, 252 (1988)
- 65) Matsoukas, T. and E. Gulari, *J. Colloid Interface Sci.*, **132**, 13 (1989)
- 66) Matsoukas, T. and E. Gulari, *J. Colloid Interface Sci.*, **145**, 557 (1991)

- 67) Messing, G. L. and W. T. Minehan, *J. Ceramic Soc. Japan*, **99**, 1036 (1991)
- 68) 松永竹施, 東北大学修士論文 (1993)
- 69) 水谷惟恭, 粉体工学会誌, **26**, 183 (1989)
- 70) 峯英一, 東北大学学士論文 (1998)
- 71) Nakanishi, K. and Y. Takamiya, *Nippon-Seramikkusu-Kyokai-Gakujutsu-Ronbunshi*, **96**[7], 719 (1988)
- 72) Nielsen, A. E., *Acta. Chem. Scand.*, **13**, 784 (1959)
- 73) 長尾大輔, 東北大学学士論文 (1995)
- 74) 長尾大輔, 東北大学修士論文 (1997)
- 75) 日本化学会編, 化学便覧基礎編 第5版, 丸善 (1995)
- 76) Ogihara, T., N. Mizutani and M. Kato, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**[3], 421 (1989)
- 77) Ogihara, T., et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**[9], 2263 (1991)
- 78) O'Brien, R. W., B. R. Midmore, A. Lamb and R. J. Hunter, *Faraday Disc. Chem. Soc.*, **90**, 301 (1990)
- 79) O'Brien, R. W., D. W. Cannon, W. N. Rowlands, *J. Colloid Interface Sci.*, **173**, 406 (1995)
- 80) 奥山喜久雄ら, 粉体工学会誌, **22**, 451 (1985)
- 81) Parshad, R., *Indian J. Phys.*, **15**, 323 (1941)
- 82) Philipse, A. P., *Colloid Polym. Sci.*, **266**, 1174 (1988)
- 83) Privman, V., D. V. Goia, J. Park and E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.*, **213**, 36 (1999)
- 84) Rondinin, S., P. Longhi, P. R. Mussini, T. Mussini, *Pure Appl. Chem.*, **59**, 1963 (1987)
- 85) Sada, E., H. Kumazawa and E. Koresawa, *Chem. Eng. J.*, **44**, 133 (1990)
- 86) Sader, J. E., S. L. Carnie and D. Y. C. Chan, *J. Colloid Interface Sci.*, **171**, 46 (1995)
- 87) Sathyagal, A. N. and A. V. McCormick, *AIChE J.*, **44**, 2312 (1998)
- 88) Satoh, T., M. Akitaya and M. Konno, *J. Chem. Eng. Japan*, **30**, 759 (1997)
- 89) Stöber, W. and A. Fink, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 62 (1962)
- 90) 齋藤陽平, 東北大学学士論文 (1999)
- 91) 才本芳久, 東北大学博士論文 (1998)
- 92) 向阪保雄ら, 化学工学論文集, **21**, 372 (1995)
- 93) 作花濟夫, ゼル-ゲル法の応用, アグネ承風社 (1997)
- 94) 作花濟夫, ゼル-ゲル法の科学, アグネ承風社 (1988)
- 95) 実吉純一ら監修, 超音波技術便覧 新訂版, 日刊工業新聞社 (1978)
- 96) 塩路修平ら, 粉体工学会誌, **35**, 98 (1998)
- 97) 下平高次郎, 石島弘己, 日本化学会誌, **9**, 1503 (1981)
- 98) 菅原義之, 梨本恵一, セラミックス, **33**, 308 (1998)
- 99) 鷹取一雅, セラミックス, **34**, 89 (1999)
- 100) 滝沢稔, 星川真樹, 福富元, 高分子論文集, **50**[5], 411 (1993)

- 101) 玉井一誠, セラミックス, **33**, 30 (1998)
- 102) 徳井歳巳ら, 化学工学論文集, **24**, 784 (1998)
- 103) Uhlmann, D. R., B. J. J. Zelinski, G. E. Wnek, *Mat. Res. Soc. Sym. Proc.*, **32** (1984)
- 104) Van Helden, A. K., J. W. Jansen and A. Vrij, *J. Colloid Interface Sci.*, **81**, 354 (1981)
- 105) Van Oss, C. J., *Chem Rev.*, **88**, 927 (1988)
- 106) Yamane, M., S. Inoue and A. Yasumori, *J. Non-Crys. Solids*, **63**, 13 (1984)
- 107) 神保元二ら編, 微粒子ハンドブック, 朝倉書店 (1991)

本研究に関する学会発表

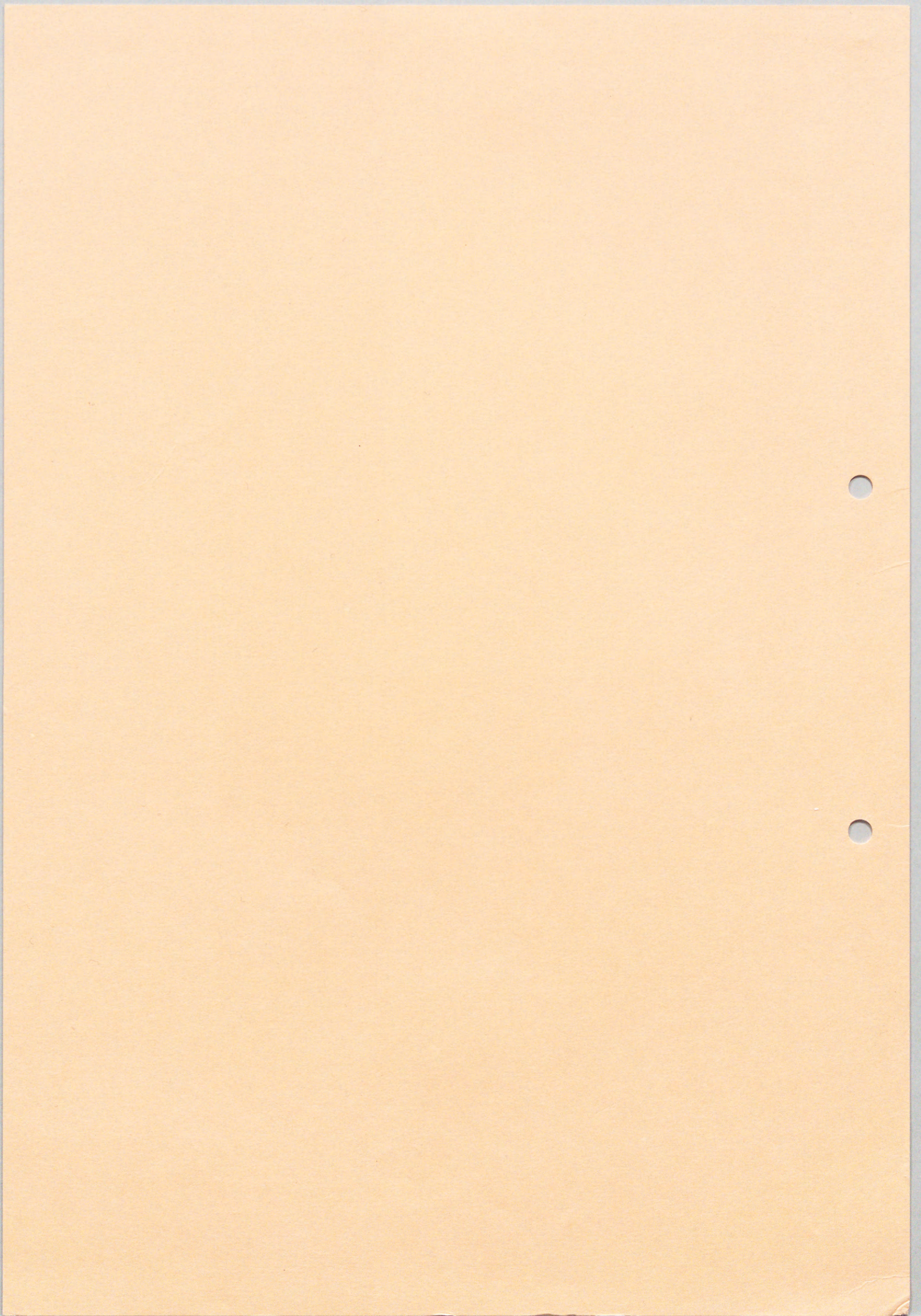
- 1) 第28回化学工学会秋季大会(1995.9 北海道大学)
『シリコンアルコキシド重合における生成粒子の粒径分布の制御』
○佐藤友章, 秋田谷政実, 長尾大輔, 今野幹男, 斎藤正三郎
- 2) 第61回化学工学会年会(1996.4 名古屋大学)
『シリコンアルコキシド重合の粒子生成過程の推算モデル』
○佐藤友章, 長尾大輔, 今野幹男
- 3) 化学工学会盛岡大会(1996.8 ホテル東日本)
『シリコンアルコキシド重合での粒子生成における粒径変化』
○佐藤友章, 長尾大輔, 今野幹男
- 4) 第29回化学工学会秋季大会(1996.9 同志社大学)
『シリコンアルコキシド重合における生成粒子と分散安定性の関係について』
○長尾大輔, 佐藤友章, 今野幹男
- 5) 第9回高分子ミクロスフェア討論会(1996.11 筑波)
『シリコンアルコキシド重合における生成粒子の粒径分布の制御について』
○佐藤友章, 秋田谷政実, 長尾大輔, 今野幹男, 斎藤正三郎
- 6) 第62回化学工学会年会(1997.3 東京農工大学)
『シリコンアルコキシド重合における塩添加による粒径分布の制御について』
○長尾大輔, 金喜則, Thomas Hennig, 佐藤友章, 今野幹男
- 7) 化学工学会群馬大会(1997.7 水上温泉ホテル聚楽)
『シリコンアルコキシド重合を用いた単分散性大粒子合成法の検討』
○金喜則, 長尾大輔, 佐藤友章, 今野幹男
- 8) 化学工学会室蘭大会(1998.8 室蘭工業大学)
『ゾル-ゲル法における反応時のゼータ電位と最終粒径の関係』
○長尾大輔, 金喜則, 佐藤友章, 今野幹男

- 9) 第31回化学工学会秋季大会(1998.9 山形大学)
『金属アルコキシド重合の粒子成長過程におけるゼータ電位変化について』
○長尾大輔, 金喜則, 佐藤友章, 今野幹男
- 10) 第10回高分子ミクロスフェア討論会(1998.11 福井)
『電解質を添加したシリコンアルコキシド重合における生成粒子の粒径変化』
○金喜則, 長尾大輔, 佐藤友章, 今野幹男
- 11) 第2回液相核生成グループ会(1998.12 同志社大学)
『シリコンアルコキシド重合における生成粒子の粒径分布推算モデル』
○佐藤友章, 長尾大輔, 今野幹男
- 12) 第65回化学工学会年会(2000.3 工学院大学)
『シリコンアルコキシドによるシード重合での静電相互作用の制御と最適条件の探索』
○峯英一, 長尾大輔, 遠藤肇, 佐藤友章, 今野幹男
- 13) 第65回化学工学会年会(2000.3 工学院大学)
『シリコンアルコキシド重合での粒子形成機構と静電相互作用』
○齋藤陽平, 長尾大輔, 佐藤友章, 今野幹男

謝辞

本研究は、東北大学大学院工学研究科化学工学専攻材料プロセス工学講座今野研究室において行われた。本研究を遂行するにあたり、終始懇切なる御指導と御鞭撻を賜りました今野幹男教授に深く感謝の意を表し、厚く御礼申し上げます。本論文をまとめるにあたり、貴重な御助言と御教示を頂きました東北大学大学院工学研究科、化学工学専攻分離プロセス工学講座新井邦夫教授ならびに同反応プロセス工学講座米本年邦教授に深く感謝の意を表します。本研究の遂行および論文作成において、今野研究室佐藤友章助手には貴重な御助言を頂きました。特に、シミュレーション用計算機の設定、プログラムの面では大変お世話になりました。厚く御礼申し上げます。共同研究者の峯英一氏(本学修士1年)、齋藤陽平氏(本学修士1年)、大鈴英之氏(本学4年)、遠藤肇氏(本学4年)には、本研究を行うにあたり多大なる御協力を頂き、心から感謝致します。本論文、今野研究室の皆様御支援御協力により作成できたことをここに記し、感謝の意を表します。最後に、これまで有意義な学生生活を応援して頂きました両親に深く感謝の意を表します。

2000年1月 長尾 大輔



Inches 1 2 3 4 5 6 7 8
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak



Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19

