

氏名	ながお だいすけ
授与学位	長尾大輔 博士(工学)
学位授与年月日	平成12年3月23日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 化学工学専攻
学位論文題目	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
指導教官	東北大学教授 今野 幹男
論文審査委員	主査 東北大学教授 今野 幹男 東北大学教授 新井 邦夫 東北大学教授 米本 年邦

論文内容要旨

第1章 緒論

本章では、緒論として本研究の背景、目的を述べた。

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には粒径分布を制御することが重要となる。現在、微粒子は様々な方法により合成されているが、それらの合成法のなかでも、粒径の揃った(単分散性の)金属酸化物粒子の合成法としては金属アルコキシド重合が広く知られている。本重合は、溶液中での金属アルコキシドの加水分解反応を利用した液相粒子合成法で、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特徴の一つである。このような利点を有することから工業的にも利用されているが、目的に応じた粒子径の制御が十分に行えないという現状もある。

このような問題に対し、現在まで粒子形成過程に関しては様々な研究が行われてきた。一般に液相反応を利用した粒子合成法では、反応の初期段階において液相均一系から粒子が生成し、その後生成した粒子が分散安定状態に達すると、粒子成長過程に移行し、粒子数を一定に保ちながら成長する。したがって、粒子形成過程は粒子生成過程とそれに続く粒子成長過程に分けることができる。従来、粒子成長過程については実験的手法により定量的にも十分検討されているが、粒子生成過程については諸因子の測定・解析が困難である場合が多く、実験的な検討が不十分である。このような状況に対し、粒子形成モデルによる解析を試み、粒子生成・成長過程について検討している研究も報告されているが、研究者によって異なった説明がなされており、形成機構に関して統一的な見解が得られていない。

本研究では、金属アルコキシド重合の粒子形成過程の解明と定量化を目的とし、実験ならびに粒子形成モデルの両面から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

ることにより粒子形成過程について検討した。また、実験結果に基づいた粒子形成モデルを提案し、それ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を検討した。

第2章 既往の研究

本章では、粒子形成過程を実験的に検討した研究やモデル解析を試みた研究について述べ、本研究の位置付けを明確にした。

実験的研究においては、現在まで反応速度や生成粒子の粒径分布等の測定が盛んに行われてきた。その結果、粒子成長過程については新たな粒子の生成と粒子間凝集が生じない場合、表面反応律速機構にしたがうことが多くの研究者により示されている。しかしながら、粒子生成過程については、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してくる粒子の大きさ、粒子間に作用する静電斥力、水和斥力などについては実験的な検討が十分に行われていない。これに対し、粒子形成モデルを使って粒子生成・成長過程を検討した報告もある。現在のところ、その代表的なものとして Matsoukas らのモノマー付加モデルと Bogush らの凝集成長モデルがある。モノマー付加モデル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であり、Matsoukas らは表面反応律速機構を支持する結果を示した。一方、凝集成長モデルは析出した粒子同士の凝集の繰り返しにより粒子が成長するとしたモデルであり、計算の際には拡散律速を仮定した凝集速度定数を使用した。このように粒子形成機構に関しては、表面反応律速や拡散律速など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。

第3章 実験

本章では重合方法ならびに測定法について述べた。

重合実験では、金属アルコキシド重合のうちモデル反応系としてよく研究されているシリコンアルコキシド重合を対象とした。シリコンアルコキシド重合は工業的にも広く利用されており、重合系はオルトケイ酸エチル/水/アンモニア/エタノールである。実験では、液相均一系からの重合反応(一段階重合)と種粒子を存在させた場合の重合反応(シード重合)を行った。測定においては反応進行中の物性変化に着目し、粒径分布、粒子表面電位、反応溶液の pH の測定を行った。表面電位の測定においては、粒子が濃厚な場合にも瞬時の測定が可能な Electrokinetic Sonic Amplitude (ESA) 法を用い、反応溶液中の粒子を希釈することなくそのまま測定した。また、アンモニアの解離定数を滴定実験により求め、その値と pH の測定値から反応溶液の各イオン濃度を算出した。これらの粒子表面電位とイオン濃度により反応中の粒子の分散安定性について検討した。

第4章 実験結果

本章では、一段階重合とシード重合における TEOS 濃度と添加電解質の影響を調べ、粒子形成過程を検討した結果を示した。

はじめに、一段階重合の粒子形成過程において反応中の粒子表面電位(ゼータ電位)を測定し、粒子の分散安定性を検討した。 $[\text{TEOS}] = 0.2 \text{ mol/dm}^3$, 0.4 mol/dm^3 における測定では、いずれの場合も反応の初期段階のゼータ電位が低く、反応進行とともにそれが増大する傾向を示した。このような傾向は、粒子表面のエト

キシルキ基(-OC₂H₅)が加水分解反応の進行にともない解離性の水酸基(-OH)に変化し、表面電位に寄与する(-O)の存在割合が反応中に増大したことによる可能性がある。シード重合系においてゼータ電位の測定を行ったところ、反応の初期段階のゼータ電位は一段階重合の場合と同様に低い値を示すことがわかった。

ゼータ電位以外に粒子の分散安定性を支配する重要な因子として反応溶液のイオン強度があるが、その変化を調べるため、反応溶液のpHも測定した。測定で得られたpHからイオン強度を算出したところ、反応初期段階においてイオン強度が増大し、その後イオン強度が低下することがわかった。また、TEOS濃度が高い場合にはその増大傾向が強く現れた。これらのゼータ電位の測定ならびにイオン強度の算出から、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。

そこで重合系に電解質を添加する実験を行い、粒子間の静電相互作用についてさらに調べた。種々の電解質を添加したところ、いずれの添加系でも従来の報告通り生成粒子径が増大したが、その増大傾向は添加電解質の種類により異なることが判明した。このような添加電解質による粒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と、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を示唆することができた。さらに、シード重合実験において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て粒子生成が起きてい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 モデルの導出

本章では、第4章の実験結果に基づいて、粒子の拡散過程と表面反応の双方の過程を考慮したモデルを導出した。従来のモデル解析では、拡散律速の凝集速度定数を与える際に、粒子間斥力として静電斥力と、粒子表面の水和構造に基づく斥力(水和斥力)が考慮されていたが、本研究では、静電相互作用が粒径分布の支配因子となり得るといふ実験結果も基づき静電斥力のみを考慮した。一方、表面反応律速の速度定数については、二粒子の接触表面積に比例すると仮定し、両粒子の半径の和の二乗に比例する式($=k_s(r_i+r_j)^2$, k_s は比例係数を示す)で与えた。

第6章 モデルによる粒子形成機構の解析

本章では、第5章で導出したモデルを使って諸因子の影響を調べた。それらのなかには反応中に変化する因子もあるが、本章では諸因子を一定と仮定した場合の計算結果を示した。また、正確な値が得られなかった粒子表面電位と表面反応の比例係数については未知パラメータとして扱い、実測値と比較して、その値を定めることにした。

第4章では粒子成長過程が表面反応律速機構にしたがうことを実験的に確認したが、モデルでは表面反応の比例係数を変えることにより、拡散律速から表面反応律速の条件まで計算を行った。拡散律速とした場合の計算結果は実験結果を説明することができなかったが、表面反応の比例係数を適切な値で考慮すると実

験結果を良好に表現できることがわかった。

一段階重合において諸因子の影響を調べたところ、析出粒子の大きさや反応速度は粒径分布に大きな影響を及ぼさない一方で、表面電位やイオン強度は粒径分布に大きな影響を与えたことから、粒子間の静電相互作用が粒径分布を決定する重要な因子とであることがわかった。また、イオン強度を考慮して電解質添加系の生成粒子径を計算したところ、計算値は電解質濃度ともに増大し、吸着が生じにくいと考えられる電解質を添加した場合に近い値となった。さらに、適切な未知パラメーターを与えた場合には実測で得られる粒径分布の経時変化を表現可能であり、本モデルが粒子生成から成長までの過程を表現し得ることがわかった。

シード重合においては、従来ほとんど検討されていなかった新粒子が発生する条件で計算を行った。仕込み種粒子数を変えた場合の計算では、仕込み種粒子数の減少とともに種粒子が大きく成長し、それと同時に新粒子が多量に発生するという実験結果を良好に表現することができた。また、モデルにおいてイオン強度を考慮することにより、電解質添加系における新粒子の発生の抑制効果を説明することができた。

以上の計算結果から、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、本研究で得られた結果を総括するとともに、今後の課題を述べた。

審査結果の要旨

金属アルコキシド重合法は、液相反応を利用した微粒子合成法の一つであり、その特長として、粒子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点を有する。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・合成できる段階には至っていないのが現状である。本研究では、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て、シリコンアルコキシド重合において種々の反応条件下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、実験結果との比較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、その成果をまとめている。

本論文は、以下に示す7章から構成されている。

第1章は緒論であり、本研究の背景と目的を述べている。

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ている。

第3章では、シリコンアルコキシド法によるシリカ粒子の一段階およびシード重合方法と、本研究で行った反応中の粒子物性（粒径分布、粒子表面電位）と溶液物性（電気伝導率、pH、触媒の解離定数）の測定方法について述べている。

第4章では、単分散性シリカ粒子の形成過程において、反応進行中の粒径分布および粒子表面電位の経時変化測定、ならびに pH 測定に基づいた反応溶液のイオン強度の検討を行っている。その結果、粒子生成過程においては、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している。また、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った結果、粒子は表面反応律速機構に従って成長することを述べている。さらに、シード重合実験では、電解質添加により反応途中での新粒子の発生が抑えられ、シード粒子を効率的に成長させ得るという工学的に興味深い結果を示している。

第5章では、第4章の考察に基づき、粒子合成の反応過程において拡散と表面反応の両過程を考慮した粒子形成モデルをはじめて導出した。また、本モデルを用いた粒径分布の数値解析法についても説明した。

第6章では、実験結果とモデルによる粒子形成過程の比較検討であり、一段階重合およびシード重合時の粒径分布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ている。すなわち、一段階重合では、モデル計算と測定結果の比較より、加水分解反応速度、縮合重合反応速度、表面電位やイオン強度の影響を統一的に説明することができた。またシード重合では、粒子成長速度や二次粒子の発生条件も明らかにすることができた。

第7章は総括であり、併せて今後の課題について述べている。

以上要するに本論文は、金属アルコキシド粒子合成において、既往のモデルにはない新しい粒子形成モデルを導出し、実験結果とモデル計算の両面から粒子形成過程における粒径分布の支配因子の明確化に取り組んだ研究であり、材料開発に新たな知見を含んでおり、粉体工学のみならず化学工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。