ナノ粒子から成る SiO₂ 繊維の創製Novel Formation of Fibrous SiO₂ Consisted of Nano Particles

陶山 容子, 中村 浩之*

Yoko Suyama, Hiroyuki Nakamura

Key Words : Fibrous silicon dioxide, Mono-dispersed particles, Fiber formation process, Fiber formation mechanism, Crack propagation

1. はじめに

固定床反応器では顆粒状の触媒がよく用いられる。しかし、この顆粒状粒子での圧損が大きいと反応の有効表面積が減少するので、触媒表面を有効に利用するためには低圧損失、すなわち、顆粒中の拡散係数を大きくする必要がある。拡散係数を大きくするためにメソサイズのような大きな孔径をもつ材料の調製が考えられ、液晶テンプレートやコロイド結晶などを利用したメソ多孔体材料の調製が行われている^{1~4)}。一方、実用的な材料形態を考えると、これらメソ多孔体を用いて顆粒よりも繊維を作製することができれば、反応物が容易に繊維の間を流れることにより有効表面積は増大すると考えられる。なぜなら、同じ体積であるならば球の直径より繊維の厚みの方が小さいからであ

る。

セラミックス繊維の作製法としてゾル・ゲル法がよく用いられ、SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, BaTiO₃などの種々の繊維が作製されている⁵⁾。ゾル・ゲル法では当該酸化物の前駆体となる金属アルコキシドなどの粘調な溶液を調製し、それを曳糸した後、焼成して繊維を作製する。こうして作られる繊維は通常緻密である。一方、著者らは最近、新しいプロセスによって、均一なメソポアをもつナノ粒子から成る SiO₂ 繊維を創製した。このプロセスは、Jung らが MFI 型ゼオライトの単分散微粒子の懸濁液を試験管中で乾燥する過程で、管壁に堆積したゼオライト膜に亀裂が入り、長さ 2.2mm、アスペクト比が 50~70 の繊維状生成物が得られることを見出し報告した^{6,7)} ことにヒントを得ている。Jung らは、当初この現象をゼオライトに特有の性質と考えたようである。また、その繊維状となるメカニズムも不明であった。著者らは、このようなプロセスにおける繊維生成メカニズムについて仮説をたて、SiO₂ 単分散ナノ粒子を用いて実験を行った。その結果、従来にない特徴をもつ微構造の SiO₂ 繊維を得るとともに、繊維生成メカニズムを明らかにして、本プロセスは単分散ナノ粒子懸濁液からの繊維作製方法として一般化できることを示した⁸⁾。

本稿では、この“単分散粒子からの繊維形成プロセス”について、ナノ粒子から成る SiO₂ 繊維の生成を例に、繊維の作製方法、生成する繊維の性質、繊維幅や厚さなどの繊維形態の制御法、および繊維生成機構について解説する。

2. 単分散 SiO₂ ナノ粒子からの繊維の作製

単分散粒子からの繊維形成プロセスは、①単分散粒子懸濁液の調製、②懸濁液の乾燥による分散媒の蒸

2001年5月2日受付

島根大学総合理工学部物質科学科

(〒690-8504 松江市西川津町1060) TEL 0852-32-6427

*現産業技術総合研究所 九州センター

< 著者紹介 >

陶山容子

昭和47年京都大学薬学部卒、九州大学工学部、(財) ファインセラミックスセンターを経て平成8年から島根大学教授、工学博士。専門：無機材料化学、機能性セラミックスの合成と物性の研究。現在、誘電体などのナノ粒子セラミックスの新規合成と物性、セラミックス/高分子ナノハイブリッド材料の合成等を研究している。

中村浩之

平成6年九州大学大学院工学研究科応用化学専攻博士課程修了、島根大学講師を経て平成11年から産業技術総合研究所九州センター主任研究官、工学博士。

専門：無機材料化学、セラミック微粒子の合成法と性質の研究。現在、インジェクション法による被覆型複合粒子の合成等を研究している。

図1 繊維作製容器の例

発、③熱処理の3工程から成る。それぞれの工程に最適条件があるが、前提となる必要条件是粒子が安定に単分散した懸濁液を調製することである。

2.1 単分散 SiO_2 粒子懸濁液の調製

粒径が均一で球状の単分散 SiO_2 粒子は、Stöber法⁹⁾によって合成できることはよく知られている。ここでは、シリコンテトラエトキシド (TEOS) を溶解したエタノール溶液にアンモニア水を加え、約1分攪拌した後1日静置して合成した。生成した SiO_2 粒子は遠心分離し、捕集した。捕集した SiO_2 粒子は、アンモニウムイオンを除去するために $\text{pH} = 1$ の HNO_3 溶液に再び超音波分散し、 pH が5~6になるまで水洗した。合成条件を制御¹⁰⁾することにより、平均粒径320nm (変動係数12%) と平均粒径160nm (変動係数18%) の2種の SiO_2 粒子を得た。

2.2 SiO_2 繊維の作製

繊維の作製にはガラス試験管 (内径15mm)、ポリプロピレン試験管 (内径15mm)、あるいは図1に示すようなスライドガラスを内部に置いたポリプロピレン容器を用いた。2.1で調製した SiO_2 粒子の約0.13~2.0mass% 濃度の分散懸濁液を容器に入れ、乾燥器中、90~110℃で乾燥した。分散媒の液体が蒸発して除かれると、試験管の内壁やスライドガラス上面に SiO_2 が繊維状となに残る。

2.3 SiO_2 繊維の形状

粒径160nmの SiO_2 粒子の1mass% 濃度の懸濁液を用い、ガラス試験管中、100℃で作製した繊維の例を図2に示す。繊維は白色で長さは7cmであった。繊維の幅は後で示すように均一性がよく、合成条件により平均幅が40~200μmのものが得られた。図2(B)の光学顕微鏡写真から分かるように、繊維は透光性をもつ。図2(C)の繊維表面のSEM写真から

図2 生成 SiO_2 繊維の形態

SiO_2 粒子径 = 160nm, 懸濁液濃度 = 1.0mass%, 乾燥温度 = 100℃,

(A) カメラ撮影写真, (B) 光学顕微鏡写真, (C) SEM 写真

繊維は、ほぼ最密充填した SiO_2 粒子から構成されていることが分かる。このような繊維を再度水に入れ攪拌しても、分解したり崩壊したりすることはない。

2.4 繊維の生成条件

2.4.1 分散媒と基板とのぬれ性

分散媒に水を用いた SiO_2 懸濁液を用い、ポリプロピレン試験管を乾燥容器として用いたときは、壁面にシリカの薄膜や繊維は生成せず、分散媒の乾燥とともに

図3 懸濁液のpHが繊維の形状に及ぼす影響
(A) pH = 5.0, (B) pH = 0.5

にシリカは管底に沈積する。そこで、分散媒をエタノールに変え、同様に試みると繊維状 SiO₂ が得られる。これは、ポリプロピレンとのぬれ性が水は悪く、エタノールは良いためであり、繊維の生成にはそれに先立つ薄膜形成のために、基板と分散媒のぬれ性がよいことが必要である。

2. 4. 2 懸濁液の pH

懸濁液の pH は繊維の生成に影響を及ぼす。例えば、pH = 5.0 と 2.0 の懸濁液からは繊維が生成するが、pH = 0.5 の懸濁液からは繊維は生成しない。そして、pH = 1.0 の懸濁液では、上端では繊維が生成するが、その繊維幅は下端に向かって広くなり、やがては亀裂が消失して膜状となるといった形態となる。これは図3の SEM 写真に見られるように、pH = 5.0 と 2.0 の場合は SiO₂ 粒子はほぼ最密充填しているが、pH = 0.5 の場合は粒子は緩く充填しており、膜中には多くの小さな亀裂が見られることと対応している。また、pH = 1.0 の場合は、上方は前者と、下方は後者の場合と類似の粒子充填構造をとる。pH = 5.0 のときは、粒子間の斥力が大きいいため懸濁液は安定な粒子分散状態であるのに対し、pH = 0.5 のときは粒子の表面ポテンシャルは低く、溶液のイオン強度は高いため懸濁液の粒子分散状態は不安定である。このため、粒子の凝集が起こりやすい。凝集粒子の基板への堆積では、粒子は規則配列しないため不均一な粒子配列の膜となる。緩く、不均一な粒子充填では膜に多くの大きな空孔と小さな亀裂が生じ、それによって乾燥にともなって生じるはずの引っ張り応力は減少させられる。そのため、繊維が生成するのに必要な大きな亀裂が発生しなくなる。後で述べるように、繊維生成には亀裂発生のための主要な駆動力としての引っ張り応力が必要である。また、亀裂発生による繊維生成のためには、均一な粒子充填膜の生成が必要である。

3. 生成条件が繊維の形状に及ぼす影響

生成繊維の幅と厚みは、粒子の大きさ、懸濁液の粒

図4 SiO₂ 粒子径が繊維幅とその分布に及ぼす影響、
懸濁液濃度 = 0.25mass %, 乾燥温度 = 100 °C

図5 懸濁液濃度が繊維幅とその分布に及ぼす影響、
SiO₂ 粒子径 = 160nm, 乾燥温度 = 100 °C

子濃度、あるいは乾燥温度の影響を受ける。粒子が小さく、粒子濃度が低く、乾燥温度が高い場合に、幅が小さく厚さも薄い繊維が生成する。

3. 1 粒子の大きさの影響

粒径 160nm と 320nm の SiO₂ 粒子を用いて得られた繊維の繊維幅分布を図4に示す。前者の場合の平均繊維幅は 40 μm、後者の場合のそれは 82 μm であり、SiO₂ 粒子が大きい方が繊維幅とその分布は大きくなる。

3. 2 懸濁液の粒子濃度の影響

繊維幅に及ぼす懸濁液の粒子濃度の影響を図5に示す。濃度が 0.25mass %, 0.38mass %, 0.5mass % のときの平均繊維幅は、それぞれ、40 μm、83 μm、210 μm であり、濃度が高いほど繊維幅およびその分布は広がる。一方、濃度が 0.13mass % では薄膜は生成するが繊維は生成しない。これは、懸濁液が稀薄で膜厚が薄すぎると膜に亀裂が発生しないためである。

3. 3 乾燥温度の影響

乾燥温度の影響はすなわち乾燥速度の効果を意味している。乾燥温度は分散媒の種類によって制約されるが、例えば、分散媒に水を用いた場合の各温度における生成繊維の幅は、110 °C では 47 μm、100 °C では 53 μm、90 °C では 81 μm と、110 °C と 100 °C では大差ないが、90 °C の低温になるとかなり大きくな

図6 繊維幅と厚みの関係
SiO₂ 粒子径 = 160nm, 懸濁液濃度 = 1.0mass %, 乾燥温度 = 100℃

る。

3. 4 繊維の幅と厚みの関係

粒径 160nm の SiO₂ 粒子を用い, 乾燥温度 100℃ の条件で作製した繊維の幅と厚みの関係を図 6 に示す。厚みが 15μm から 130μm へと大きくなると, 幅も 50μm から 400μm へと大きくなり, 幅と厚みには明らかに相関関係がある。

4. 熱処理による SiO₂ 繊維の形状変化

得られた SiO₂ 繊維の強度は弱く, 簡単に粉砕される。しかし, 熱処理によって強度は著しく高くなり, 繊維を曲げることもできるようになる。800℃ で 1 時間熱処理した繊維の表面形態の SEM 観察によれば, 粒成長や焼結による粒子の変化は認められず, 粒子の充填状況にも熱処理前と相違は認められない。また, 透光性を維持している。この繊維の比表面積は 34m²/g であった。また, 細孔分布測定によれば, 約 20nm にピークがあり, 約 20nm の均一な細孔を持つことが分かった。この 20nm 細孔径は, 粒径 160nm の粒子を充填したときにできる粒子間の空隙にほぼ一致する。800℃ で熱処理した繊維はかなり強度があり, いくらか曲げることもできる。さらに, 1000℃ で 1 時間熱処理すると, 繊維は透明になり, 焼結が進行して規則配列した粒子間の空孔が消滅する。そして, 強度は著しく高くなり, 十分に曲げることができるようになる。

5. 単分散ナノ粒子からの繊維生成機構

繊維作製の乾燥過程における固-液界面の様子を図 7 に示す。分散媒の液体の蒸発とともに基板上に SiO₂ 薄膜が形成され, 次いで薄膜にほぼ等間隔に亀裂が発生する。これより, 繊維の生成は, SiO₂ 薄膜の形成と, それに次ぐ薄膜への亀裂の発生によると考

図7 乾燥過程における液面付近の形態
SiO₂ 粒子径 = 160nm, 懸濁液濃度 = 2.0mass %, 乾燥温度 = 100℃

図8 繊維生成機構：亀裂進展の模式図

えられた。“単分散粒子からの繊維形成プロセス”における繊維の生成機構を図 8 に示す。本プロセスによる繊維の生成は, (1) 粒子が最密充填された均一な薄膜の生成, (2) 薄膜の乾燥収縮による亀裂の発生, (3) 亀裂の進展による繊維の生成, の 3 段階より成る。

第一段階では, 乾燥により単分散懸濁液から基板に粒子が規則配列しながら析出し, 薄膜を形成する。単分散粒子から成る薄膜の形成については, 最近 Jiang ら¹¹⁾ が, SiO₂ 粒子懸濁液を室温で乾燥することにより, 粒子が三次元的に最密充填した薄膜が生成することを報告している。そして, このような膜の生成機構は, 基本的に Nagayama ら^{12, 13)} が報告したポリスチ

図9 乾燥過程における亀裂先端と液面位置の変化、
図7に同じ合成条件下での観察

レン単分散粒子の最密充填膜形成の場合と同様であるとしている。単分散粒子からの薄膜の形成機構については、これらの文献を参照されたい。繊維化の過程では、さらに亀裂の発生とその進展の機構が重要である。

第二段階については次のように考えられる。本プロセスでは、例えば、基板にガラスチューブを用い、ガラスチューブを懸濁液の中に立てる、あるいは寝かせて置く、いずれの場合でも繊維はチューブの内面および外面に液面と垂直方向に生成する。すなわち、基板の形あるいは基板表面の曲率とは無関係に、繊維は常に液面と垂直方面に生成する。これは、液面と垂直方向に亀裂を発生させる力が存在することを示す。本プロセスは基本的に乾燥プロセスであり、乾燥にともない単分散粒子から成る薄膜が懸濁液表面から連続的に析出する。そして、基板上の薄膜の液面付近では乾燥にともなう含水率分布が生じる。それは薄膜中における収縮率の分布を生じさせ、ひいては引張応力の分布を生じさせる。含水率分布は液面に垂直方向に大きいので、同方向に収縮率分布も大きく、そのため引張応力の方向は液面に平行方向となるであろう。収縮による引張応力によって薄膜に亀裂が発生する。各亀裂間の距離（すなわち繊維幅）は、薄膜が均一なときはほぼ一定と考えられる。

第三段階は亀裂の進展である。亀裂進展のプロファイルを図9に示す。乾燥過程で液面は連続的に低下する。しかし、亀裂は周期的に進展することが分かった。その結果、図9から明らかなように、経時変化の

中で亀裂先端と液面との間の距離も周期的に変化し、局所的に最大値と最小値をとる。図8に示すように、薄膜に亀裂がない限り、引張応力は液面から遠いほど大きい。なぜなら、含水率は液面からの距離と共に減少するからである。図9に示すように、亀裂先端が止まっている間に液面は低下する。それにより、液面と亀裂先端との間の距離は大きくなる。その結果、亀裂先端での引張応力は増大する。亀裂先端での応力が薄膜の臨界強度を越えると亀裂は進展する。このプロセスでは、亀裂の方向は常に液面に垂直なので亀裂は一方方向に、また、互いに平行に進展する。亀裂進展が始まる直前の液面と亀裂先端との間の距離は最大値で、進展が止まった直後の距離は最小値となる。最大値のとき亀裂は進展し、すばやく最小値に達することが分かる。この最大値と最小値の値は、もし薄膜が均一で、薄膜の強度と含水率が不変なら一定値をとるであろう。亀裂進展の後、液面は連続的に低下して亀裂先端と液面との距離は大きくなり、亀裂先端での引張応力は再び増大する。この応力が臨界値に達すると亀裂は再び進展する。これを繰り返して、薄膜は切り裂かれ繊維状になる。

以上のように、繊維生成の主要な駆動力は含水率分布により生じる引張応力と考えられる。

6. おわりに

本稿では、単分散粒子からの繊維形成プロセスについて解説した。また、本プロセスによって生成するSiO₂繊維の特徴を紹介した。その生成機構から分かるように、安定な単分散粒子懸濁液が調製できれば、本プロセスによって様々な物質の繊維状生成物を容易に得ることができよう。著者らは、TiO₂¹⁴⁾をはじめとするいくつかの物質について同様に繊維を作製し、それらの特性について検討を行っている。はじめに述べたような触媒効率のみでなく、機能性セラミックスの性能は、しばしばその形態に大きく依存することはよく知られている。そして、繊維という形態の実用的有用性は高いと考えられる。今後、このようなプロセスによる種々の繊維の作製がなされ、その繊維特性について有用な知見が得られることが期待される。

引用文献

- 1) Kresge, C. T., M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Beck : "Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism", *Nature*, **359**, 710-712 (1992)
- 2) McGrath, K. M., D. M. Dabbs, N. Yao, I. A. Aksay and S. M. Gruner : "Formation of a Silicate L3 Phase

- with Continuously Adjustable Pore Sizes”, *Science*, **277**, 552-556 (1997)
- 3) Matsushita, S., T. Miwa and A. Fujishima: “Preparation of a New Nanostructured TiO₂ Surface Using a Two-Dimensional Array-Based Template”, *Chem. Lett.*, **1997**, 925-926 (1997)
- 4) Wijnhoven, J. E. G. J. and W. L. Vos: “Preparation of Photonic Crystals Made of Air Spheres in Titania”, *Science*, **281**, 802-804 (1998)
- 5) Brinker, C. J. and G. W. Scherer: “Sol-Gel Science”, Academic Press, NY (1990)
- 6) Jung, K. T., J. H. Hyun and Y. G. Shul: “Synthesis of Fibrous Titanium Silicalite (FTS-1) Zeolite”, *Zeolites*, **19**, 161-168 (1997)
- 7) Jung, K.T., J. H. Hyun, Y. G. Shul, K. K. Koo and D. S. Kim: “Formation of ZSM-5 (MF1) Zeolite Fiber”, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **106**, 1056-1061 (1998)
- 8) Nakamura, H., A. Shimizu and Y. Suyama: “Formation Mechanism of Fibrous Silica from a Suspension of Monodispersed SiO₂”, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **109**, 83-88 (2001)
- 9) Stöber, N., A. Fink and E. Bohn: “Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres”, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 62-69 (1968)
- 10) 東 保男, 田島義巳, 大島信男, 末廣健介: “球状シリカ粒子の合成とその熱的挙動”, 窯業協会誌, **94**, 559-563 (1986)
- 11) Jiang, P., J. F. Bertone, K. S. Hwang and V. L. Colvin: “Single-Crystal Colloidal Multilayers of Controlled Thickness”, *Chem. Mater.*, **11**, 2132-2140 (1999)
- 12) Denkov, N. D., O. D. Velev, P. A. Kralchevsky, I. B. Ivanov, H. Yoshimura and K. Nagayama: “Mechanism of Formation of Two-Dimensional Crystals from Latex Particles on Substrates”, *Langmuir*, **8**, 3183-3190 (1992)
- 13) Dimitrov, A. S. and K. Nagayama: “Continuous Convective Assembling of Fine Particles into Two-Dimensional Arrays on Solid Surfaces”, *Langmuir*, **12**, 1303-1311 (1996)
- 14) 清水 啓, 陶山容子: “繊維状チタニアの作製”, 日本セラミックス協会2000年年会予稿集, p. 254, 仙台 (2000)

求人欄の掲載について

求人欄に、大学の学生募集や企業の募集案内、スタッフや研究者の公募などの掲載を歓迎いたします。

(注) カラーの場合は別途料金が必要です。