

ゾルーゲル法による球状シリカ微粒子の作製

Preparation of Nano-scale Spherical Silica by Sol-gel Method

武 成祥・飯島道弘・糸井康彦・斉藤光司・植木忠司・大藪 優・森 夏樹

S. TAKE, M. Iijima, Y. Itoi, K. Saito, T. Ueki, M. Ohyabu and N. Mori

ABSTRACT

The preparation of silica (SiO_2) nanoparticles from Tetraethoxysilane (TEOS) dissolved in ethanol has been performed by sol-gel method. The best condition for making nano-scale silica particles were examined by changing concentration of reactants, reaction temperature and speed of drying process. Spherical SiO_2 nanoparticles with a uniform size of 500 nm were prepared successfully. The characterization of obtained SiO_2 particles was carried out by SEM observation, EDX elements analysis, X-ray diffraction and DTA/TGA analysis.

1. 緒言

近年、材料開発において、従来のトップダウン型のデバイス微細加工技術の限界が見えてきたことで、原子、分子レベルから新しい機能を持つシステムを作り上げるボトムアップ型の技術がナノテクノロジーである。粉体（粒子状の材料）は素材として多くの産業分野で用いられ、粉体を用いた成形加工は産業の 1 ジャンルを形成している。そのほかに電子産業（トナーなど）、化粧品、塗料の分野でも素材として活躍している。また、上述した産業の高度化に伴い、粉体よりさらに微細化されたナノスケールの微粒子は新しい機能の創製及び新分野への応用に大いに期待されている。

微粒子の製造方法に固相法（粉砕法、CVD、PVDなど）、気相法（プラズマ法など）および液相法がある。液相法にゾルーゲル法、共沈法および水熱法などがある。他の方法と比べ、ゾルーゲル法には低温合成可能、高均質・高純度の製品が得られる、大型の設備が不要などの利点がある。

シリカ (SiO_2) 粒子は触媒の担持体、トナーの分散剤、電気・熱絶縁素子および湿度センサーとしていろんな目的に用いられている。そこで本研究では、ゾルーゲル法による球状微粒子の作製を試みた。ゾルーゲル法により球状微粒子の作製を行い、微粒子のサイズ及び形状に影響を与えるゾルーゲル法の合成条件について詳細に検討した。

2. 実験方法

2.1 ゾルーゲル法によるシリカの合成

ゾルーゲル法によるシリカの作製に市販のアンモニア（JIS特級、28.0-30.0% NH_3 (T)、関東化学）エタノール（JIS特級、>99.5%(Sp.Gr.) ethanol、関東化学）およびテトラエトキシシラン（tetraethoxysilane (TEOS)、>95% (GC)、関東化学）を原料として用いた。最適の合成条件を調べるため、 $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ 混合比、滴下速度、アンモニアの濃度、反応温度および乾燥速度を変化させ、シリカ微粒子の作製を試みた。

2.2 シリカ微粒子の物性評価

各条件下得られた粒子の寸法と形状は走査電子顕微鏡（SEM、日立S-2100A）により調べた。粒子の結晶性はX線回折（マックサイエンス社、M03X-HF、 $\text{CuK}\alpha$ ）により同定した。粒子の元素構成はEDX（EPMA）（HORIOBA、Super-Xerophy）により調べた。熱的安定性（純度）は示差熱・熱重量分析器（Shimadzu、DTG-50）により検討した。

3. 実験結果及び考察

3.1 ゾルーゲル法によるシリカの作製

4つの条件下でゾルーゲル法によりTEOSからシリカの合成を行った。

(1).全量200 mlとして、水81 ml (22.5mol/l、4.5mol)、アンモニア7.3g (0.12mol、0.6mol/l、28%

として溶液7.3 g)、エタノール20 mlを加えたビーカーに、TEOS 10.97g(11.75 ml、0.05mol、純度も考慮して計算)、エタノール80 mlの混合液をビュレットで滴下し、45℃で攪拌した。滴下スピードは約7 ml/minに調整した。一時間反応させ、室温で10日間放置し、乾燥させた。収量は、3.30 gであった。

(2).全量200 mlとして、水81 ml(22.5mol/l、4.5mol)、アンモニア7.3g(0.12mol、0.6mol/l、28%として溶液7.3 g)、エタノール20 mlを加えたビーカーに、TEOS 10.97g(11.75 ml、0.05mol、純度も考慮して計算)、エタノール80 mlの混合液をビュレットで滴下し、45℃で攪拌した。滴下スピードは約7 ml/minに調整した。一時間反応させ、凍結乾燥させた。収量は、2.95 gであった。

(3).実験方法(2)と同様な方法で、半分の系で実験を行った。収量は1.15 gであった。

(4).全量100 mlとして、水11.25 ml(6.25mol/l、6.25mol)、アンモニア6.07g(0.10mol、1.0mol/l、28%として溶液6.07 g)、エタノール20.45 mlを加えたビーカーに、TEOS 5.79g(6.20 ml、0.025mol、純度も考慮して計算)、エタノール50 mlの混合液をビュレットで滴下し、25℃で攪拌した。滴下スピードは約18 ml/minに調整した。一時間反応させ、凍結乾燥させた。収量は、1.20 gであった。

3.2 作製したシリカの形態と寸法

Fig.1(a)に実験方法(1)で作製したシリカを示す。生成物は大きな固まりとなっており、粒子になっていないことが分かる。1時間反応させた後、10日間放置している間に粒子間の結合が起こり大きく成長したと考えられる。実験方法(2)の場合、合成時の反応条件は実験方法(1)と同じであるが、反応後の処理として液体窒素による凍結乾燥をおこなった。凍結乾燥は、水溶液および水分を含む物質を急速に氷点以下の温度で凍結させ、その凍結物の水蒸気圧以下に減圧して水を昇華させて除去し、物質を乾燥する方法である。本実験もこの凍結技術を採用した。その結果、Fig.1(b)に示したように、凝縮が抑



(a)



(b)



(c)

Fig.1 Photos of products obtained by sol-gel method under different experimental conditions.

制され、ゲルから溶剤の均質除去ができたため、生成物は粉状になっていることが分かる。実験方法(3)で得られたものは実験方法(2)のものと同じであった。Fig.1(c)に実験方法(4)で得られたシリカを示す。Fig.1(b)の粉より細くなっ

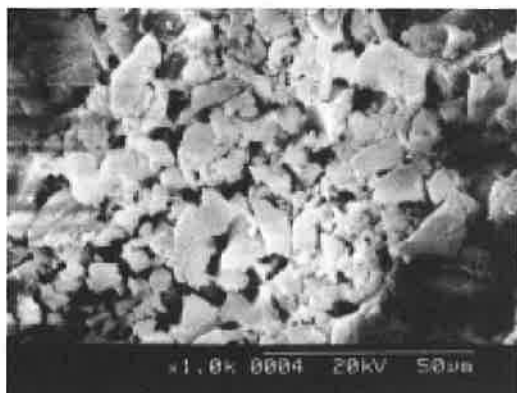


Fig.2 Morphology of silica samples obtained under experimental condition(3) by sol-gel method.

ていることが目視で分かる。さらに走査型電子顕微鏡 (SEM) を用い詳しく調べた。実験方法 (3) で得られた粉体の写真は Fig.2 に示す。粉体の凝集が起り、2 次あるいは 3 次粒子は数十 μm の不規則な破片状になっていることが分かる。Fig.3 は実験方法 (4) で得られたシリカの表面形態写真を示すものである。粉体に凝縮現象がなく、均一に分散していることが分かる。最大倍率 (x50.0k) での写真から、粉体のサイズは約 500nm でしかも球状に極めて近い形になっていることが分かる。しかも、粉体サイズにばらつきが少なく、粉体は均一なものであった。一方、実験方法 (3) と比較して、滴下速度の増大、TEOS の比率の増加および反応温度の低下でシリカ球状ナノ微粒子の作製成功につながったと思われる。

3.3 作製したシリカの結晶性

X 線回折により得られたシリカの結晶性を空下手。Fig.4 に実験方法 (1) で得られたブロック状シリカ試料における X 線回折の結果を示す。バックグランドノイズが高く、回折強度非常に低く、結晶性を示す回折ピークが観察されなかった。よって、得られたシリカは非晶質のものであることが分かった。実験方法 (2)、(3) および (4) においても同様な結果が得られた。

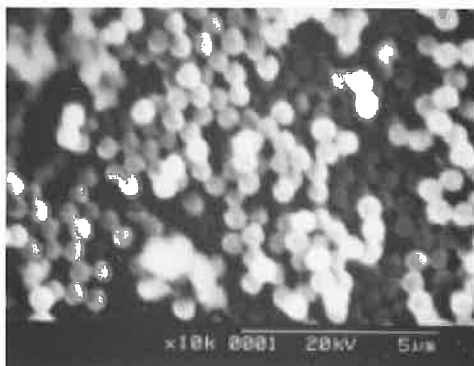
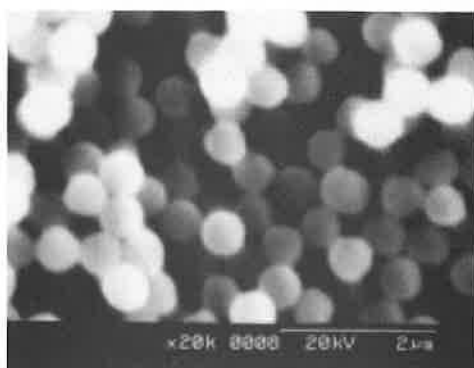
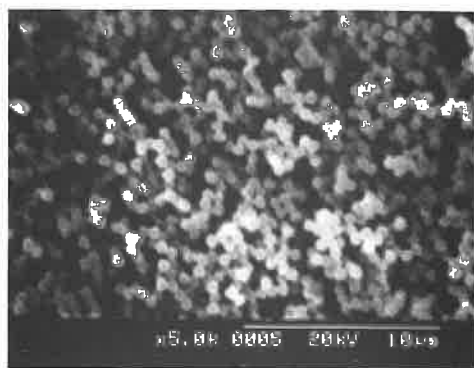


Fig.3 Morphology of silica samples obtained under experimental condition(4) by sol-gel method.

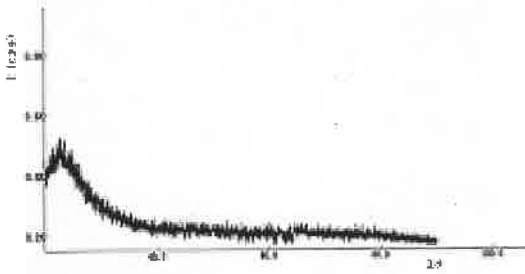


Fig.4 X-ray diffraction results of silica sample obtained under experimental condition(1) by sol-gel method.

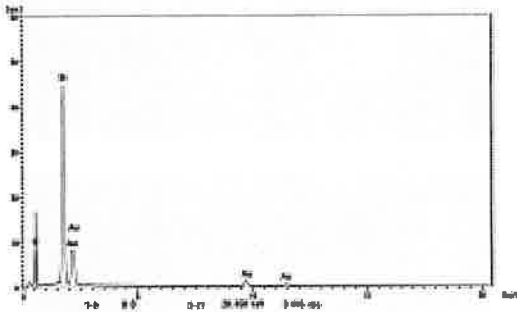


Fig.5 EDX element analysis result of silica sample obtained under experimental condition(4) by sol-gel method.

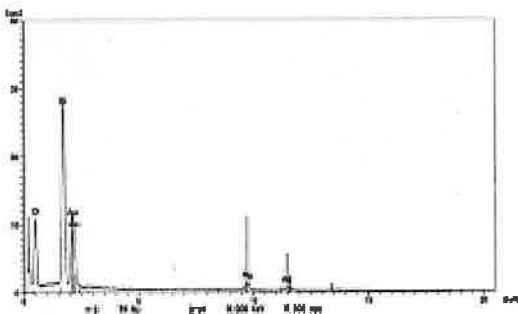


Fig.6 EDX element analysis result of commercial silica sample.

3.4 作製したシリカの純度および熱的安定性

実験方法(4)で得られた試料についてEDXによる元素分析を行った。その結果はFig.4に示す。観察ための金蒸着膜 (Au) 以外、珪素 (Si) と酸素 (O) が存在していることが分かる。Fig.5に同じ観察条件下で市販の沈降 SiO_2 粉体についての元素分析結果を示す。珪素と酸素の割合は

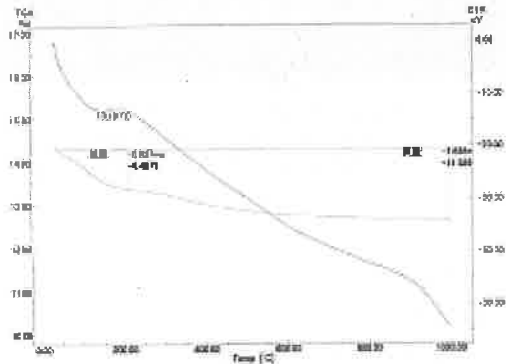


Fig.7 DTA and DTG curves for sample obtained under experimental condition(4) by so-gel method.

Fig.4とほぼ同じであることから、作製したものは SiO_2 であることが分かる。ただし、Fig.5と比較し、Fig.4の酸素の左側に炭素と思われるピークが存在していることから、生成物中にごく少量の有機物 (反応物) が残っていることが推測できる。実験方法(1)~(3)で得られたものも同様な結果であった。

各条件下で得られたシリカについて示差熱・熱重量分析器により熱的安定性を調べた。Fig.7に実験方法(4)で得られた結果を示す。約140°C付近に吸着した水の脱水反応が起こり、6.5%の減量があった。その後、1000°Cまでの減量はわずか5%で、不純物が少なく、比較的純度の高い SiO_2 が得られたと思われる。実験方法(1)~(3)までの試料についてもほぼ同様な結果が得られた。

ゾルーゲル法による球状シリカ微粒子の作製

4. 結論

ゾルーゲル法によりTEOSから球状シリカ微粒子の作製を試みた結果、下記のことが明らかとなった。

1. 実験方法(4)の条件下で直径約500nmの球状のシリカ微粒子が得られた。また、粒子間凝集も少なく、粒子の粒径がほぼ同じである。
2. 各条件下で得られた粉体はすべて非晶質なものである。
3. 実験方法(1)～(3)で得られた粉体は無定形の破片状のものでサイズは約数ミクロンである。
4. すべての条件下で作製した粉体の組成は SiO_2 である。

参考文献

1. S. K. Park et al.: Colloids and Surfaces A: Physiochem. Eng. Aspects、197(2002), p7.
2. 作花 濟夫: ゾルーゲル法応用技術の新展開, シーエムシー(2000).
3. 東レリサーチセンター: ナノ微粒子の新展開.
4. 超微粒子応用技術: 日本工業新聞社(1986).

〔受理年月日 2003年9月30日〕

