

氏名	かい 出 綯		
授与学位	博士(工学)		
学位記番号	理工博甲第635号		
学位授与年月日	平成26年3月17日		
学位授与の要件	学位規則第4条1項		
研究科, 専攻の名称	理工学研究科(博士後期課程)環境共生系専攻		
学位論文題目	ゾルーゲル転移制御によるシリカゲルのレオロジーとモルフォロジーに関する研究		
論文審査委員	主査	山口大学 准教授	佐伯 隆
		山口大学 教授	喜多 英敏
		山口大学 教授	新苗 正和
		山口大学 教授	中山 雅晴
		山口大学 准教授	通阪 栄一

【学位論文内容の要旨】

本研究は、ケイ酸ソーダ系のシリカゾルを対象とし、そのゾルーゲル転移についての理解を深めるとともに、現象を制御することによって新しい材料を創製する手法の提案を目的とした。Y字管反応器によって製造したゾルの調製条件(制御因子)がシリカゾルのゲル転移、ゲルや乾燥ゲル粉末の特性に及ぼす影響をレオロジー的手法とモルフォロジー的手法によって明らかにした。この際、シリカ粒子が形成するネットワーク構造の違いに着目し、そのメカニズムについて説明を加えた。これより確立した制御手法をまとめ、さらにマンガン二酸化物へ応用を試みた。

第1章では、まずシリカの化成品についてその製法を概説した。次にケイ酸ソーダ系のゾルーゲル反応の特徴と関連する従来の研究を述べ、バルクケミカルとしてのケイ酸ソーダ系の位置づけと、その高付加価値化に対する基礎研究の必要性を指摘した。これらを踏まえ、Y字管反応器を使用して均一なゾルを製造し、その際の調製条件によってゾルーゲル転移を制御する意図と本研究の目的を述べ、明らかにすべき項目と各章の構成を説明した。

第2章では、後の章に関わる動的粘弾性試験について、その原理をまとめた。

第3章では、Y字管反応器によって製造したシリカゾルの温度制御によるゲル転移とゲルの物理特性への影響を明らかにすることを目的とした。このため、製造したシリカゾルのゲル転移を動的粘弾性試験で評価し、一方、ゲルの物理特性はクリープメータによって定量化した。この結果、加温は粒子構造の形成を早めるものの、ゲルの特性は変わらず、いわばゲル化時間の‘早送り’にのみ寄与することがわかった。

第4章では、シリカゾル調製時のpHを制御し、ゲル転移とゲル、および粉末の物性への影響を明らかにすることを目的とした。実験結果より、ゲル化時間はpHによって顕著に変化し、得られたゲルの物理特性や粉末の窒素吸着特性にも影響した。さらに透過型電子顕微鏡(SEM)や走査型プローブ顕微鏡(SPM)によって、シリカ粒子のネットワーク構造のモルフォロジー観察を行い、ゲル化時間と関連づけて考察した。

第5章では、シリカゾルの希釈操作および塩(NaCl)の添加がゲル転移とゲルの物性へ及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。結果として、希釈のタイミングを遅らすとゲル化時間が短縮し

たが、ゲルの物理特性には変化がなかった。対照的に NaCl の添加はゲル化時間を短縮し、SPM で観察された太いネットワーク構造に起因するゲルの瞬間弾性の増加がみられた。

第6章では、第3章から第5章で述べたゲルと粉末の物性の制御手法を総括し、この方法を他のゾルーゲル反応に応用することを試みた。過マンガン酸カリウムとフマル酸から得られるマンガン二酸化物 (MnO_2) について、ゲル化過程と粉末物性に及ぼす pH の影響を調べた。この結果、pH を変えることにより、ゲル化時間と粉体物性を制御でき、キャパシタとしての電気化学的特性の最適化に有効であることを示した。

本研究の学問的な意義は、ゲル化時間、ゲルや粉末の特性を制御する方法の提案を含むケイ酸ソーダ系の基礎研究を進展させたことである。また本研究はレオロジー特性とシリカ粒子の結合モデルの関係を取り扱っており、これはゾルーゲル転移の研究の発展に大きく寄与するものである。工学的な意義として、提案された制御方法はシリカの製造における問題解決や操作条件の最適化のために有用であり、製品の高付加価値化につながるものである。また、得られた知見はシリカに限らず、他のゾルーゲル反応にも利用できるものである。

【論文審査結果の要旨】

本研究は、ケイ酸ソーダ系のシリカゾルを対象とし、そのゾルーゲル転移についての理解を深めるとともに、現象を制御することによって新しい材料を創製する手法の提案を目的としたものである。Y字管反応器によって製造したゾルの調製条件（制御因子）がシリカゾルのゲル転移、ゲルや乾燥ゲル粉末の特性に及ぼす影響をレオロジー的手法とモルフォロジー的手法によって明らかにした。この際、シリカ粒子が形成するネットワーク構造の違いに着目し、そのメカニズムについて説明を加えた。これより確立した制御手法をまとめ、さらにマンガン二酸化物へ応用を試みた。

第1章では、まずシリカの化成品についてその製法を概説した。次にケイ酸ソーダ系のゾルーゲル反応の特徴と関連する従来の研究を述べ、バルクケミカルとしてのケイ酸ソーダ系の位置づけと、その高付加価値化に対する基礎研究の必要性を指摘した。これらを踏まえ、Y字管反応器を使用して均一なゾルを製造し、その際の調製条件によってゾルーゲル転移を制御する意図と本研究の目的を述べ、明らかにすべき項目と各章の構成を説明した。

第2章では、後の章に関わる動的粘弾性試験について、その原理をまとめた。

第3章では、Y字管反応器によって製造したシリカゾルの温度制御によるゲル転移とゲルの物理特性への影響を明らかにすることを目的とした。このため、製造したシリカゾルのゲル転移を動的粘弾性試験で評価し、一方、ゲルの物理特性はクリープメータによって定量化した。この結果、加温は粒子構造の形成を早めるものの、ゲルの特性は変わらず、いわばゲル化時間の‘早送り’にのみ寄与することがわかった。

第4章では、シリカゾル調製時の pH を制御し、ゲル転移とゲル、および粉末の物性への影響を明らかにすることを目的とした。実験結果より、ゲル化時間は pH によって顕著に変化し、得られたゲルの物理特性や粉末の窒素吸着特性にも影響した。さらに透過型電子顕微鏡 (SEM) や走査型プローブ顕微鏡 (SPM) によって、シリカ粒子のネットワーク構造のモルフォロジー観察を行い、ゲル化時間と関連づけて考察した。

第5章では、シリカゾルの希釈操作および塩 (NaCl) の添加がゲル転移とゲルの物性へ及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。結果として、希釈のタイミングを遅らすとゲル化時間が短縮したが、ゲルの物理特性には変化がなかった。対照的に NaCl の添加はゲル化時間を短縮し、SPM で観察された太いネットワーク構造に起因するゲルの瞬間弾性の増加がみられた。

第6章では、第3章から第5章で述べたゲルと粉末の物性の制御手法を総括し、この方法を他のゾルーゲル反応に応用することを試みた。過マンガン酸カリウムとフマル酸から得られるマンガン二酸化物 (MnO_2) について、ゲル化過程と粉末物性に及ぼす pH の影響を調べた。この結果、pH を変えることに

より、ゲル化時間と粉体物性を制御でき、キャパシタとしての電気化学的特性の最適化に有効であることを示した。

本研究の学問的な意義は、ゲル化時間、ゲルや粉末の特性を制御する方法の提案を含むケイ酸ソーダ系の基礎研究を発展させたことである。また本研究はレオロジー特性とシリカ粒子の結合モデルの関係を切り抜けており、これはゾル-ゲル転移の研究の発展に大きく寄与するものである。工学的な意義として、提案された制御方法はシリカの製造における問題解決や操作条件の最適化のために有用であり、製品の高付加価値化につながるものである。また、得られた知見はシリカに限らず、他のゾル-ゲル反応にも利用できるものである。

本審査会、公聴会におけるコメントと主要な質問は、以下の通りである。

- ・ゾルの制御因子がゲルに及ぼす影響が各章でまとめられているが、全章をとおした統一的な見解も付け加えること。
- ・シリカの分類とケイ酸ソーダ系シリカの位置づけ、そのアプリケーションを明確に説明すること。
- ・ゲル粉末の細孔容積と比表面積の関係がシリカとマンガン二酸化物で異なるのはなぜか。
- ・SPMで観察したシリカゲルのモルフォロジーと窒素の吸着特性から提案したシリカ粒子の結合モデルのサイズは同等なのか。また、その根拠を説明せよ。
- ・実験データはゲル化時間で整理されているが、一般化した物理量（定数）で表せないか。
- ・35年前に Iler が予測したシリカのネットワーク構造に対し、本研究で行ったモルフォロジー観察で明確にできたところを説明せよ。
- ・シリカゾルの濃度とゲル化時間の関係、および本研究で濃度を固定して実験した理由はなにか。
- ・マンガン二酸化物がゲル化する際の、粒子の結合エネルギーはどのようなものか。また、ゲルの状態はシリカと比べどのような特徴があるか。
- ・シリカゲルの不均一性とは、シリカ粒子の大きさの違いによるものか。もしくは、ネットワークの状態によるものか。

この他にも多数の質問があり、発表者から適切で明確な回答がなされた。また、シリカ製品の高付加価値化のために、制御因子を複数組み合わせたときの影響も調べてほしいという要望もあった。

以上より、本研究は独創的であり、信頼性、有効性ともに優れており、博士（工学）の論文に十分値するものと判断した。

