

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

A Study on Rheology and Morphology of Silica Gels
Derived from Controlling Sol-gel Transition

2014年3月

貝 出 絢

山口大学大学院理工学研究科

学位論文の要旨

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（ MnO_2 ）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シリカ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。

Abstract

The focus of the present study was silica sols categorized as a sodium silicate system, with the goal of gaining further understanding of the sol-gel transition and techniques to produce new materials by controlling several aspects of the system. The effects of preparation conditions (controllable factors) on the sol-gel transition and the physical properties of both gels and dried gel powders produced by a Y-shaped reactor were investigated by both rheological and morphological measurements. Differences in the network structure in which silica particles were formed are examined, and an explanation of the mechanism of silica gelling is provided. The control technique established in this study is summarized, as is its application to a manganese dioxide.

Chapter 1 provides an outline of manufacturing methods for silica chemicals. The conventional studies that have revealed the characteristics of the sol-gel transition of sodium silicate systems are described. The positioning of the system as the ‘bulk chemical’ and the necessity of fundamental research for obtaining the highly added values of silica products are also discussed. Our intention to produce uniform sols by using a Y-shaped reactor and our motivation to control the sol-gel transition by changing the preparation conditions are explained.

In Chapter 2, the principles of the dynamic viscoelastic measurement are illustrated. Chapter 3 examines the effects of controlling the temperature of sols and gels on the sol-gel transition and on the physical gel properties for silica sols produced by a Y-shaped reactor. The sol-gel transition was assessed using dynamic viscoelastic measurements, and the physical properties of the gels were quantitatively evaluated by a creep test. The results indicated that heating cannot change the gel properties despite the progress of the formation rate of a particle network

structure, which indicates fast-forwarding of the gelling time.

In Chapter 4, the effect of pH on the sol-gel transition and the physical properties of both gels and powders is discussed. Changing the sol pH affected not only the gelling time but also the physical properties of the obtained gels and the N₂ adsorption property of the dried gel powders. The relation between the gelling time and network structures within the gels is also discussed in light of images obtained by scanning electron microscopy (SEM) and scanning probe microscopy (SPM).

In Chapter 5, the effects of dilution timing and salt concentration are examined. Delaying the dilution timing caused a shortening of the gelling time. However, no significant change in the physical properties of the gels was observed. In contrast, the addition of NaCl shortened the gelling time and increased the instantaneous modulus of the gel, a result which might be closely related to the deep network structure observed by SPM.

In Chapter 6, the method for controlling gel and powder properties developed in Chapters 3 to 5 is summarized, and the method is applied to another sol-gel synthesis: manganese dioxide. The effects of pH on the gelling and powder properties for manganese dioxide obtained from potassium permanganate and fumaric acid are examined in conjunction with the rheological and morphological measurements. It was found that controlling the pH of the KMnO₄ solution can change the gelling time. The powder properties (including the specific surface area and the pore volume) were changed, which affected the electrochemical characteristics of the capacitor. The samples with longer gelling times showed greater power and energy density values.

The academic significance of this study is the demonstration of fundamental progress in the field of sodium silicate systems, in which methods are proposed for controlling the gelling time, physical properties of gels, and the adsorption property of dried gel powders. In particular, the results of the study revealed the relationships among the rheological properties and the bonding

manner of silica particles, which will greatly contribute to the progress of sol-gel transition studies. Regarding the industrial significance of this study, it is apparent that the methods can be used to solve problems and optimize the operating conditions on the manufacturing floor in facilities that make silica products, contributing to the quality management and extended use of the silica products. The knowledge provided in this study will also contribute to the use of other sol-gel synthesis materials.

目 次

第1章 序論	1
1. 1 緒言	1
1. 2 従来の研究	5
1. 3 本研究の目的と構成	13
1. 4 本研究の意義と工学的応用	16
1. 5 主要記号	18
第2章 シリカゾルのゲル化とレオロジー測定	21
2. 1 はじめに	21
2. 2 測定原理	21
2. 3 シリカゾルのゲル化過程とゲル化時間	26
第3章 シリカゾルのゲル化と加温の影響	31
3. 1 緒言	31
3. 2 実験方法	31
3.2.1 クリープ試験によるゲルの物理特性の評価	31
3.2.2 Y字管反応器	35
3.2.3 シリカゾルの製造と aging 期間における温度条件	37
3.2.4 シリカゾル・ゲルの評価実験	39

3. 3	実験結果および考察	41
3. 3. 1	シリカゾルのゾルーゲル転移挙動	41
3. 3. 2	シリカゾルのゲル転移に及ぼす加温の影響	42
3. 3. 3	シリカゲルの物理特性に及ぼす加温の影響	44
3. 4	結言	48
第 4 章	シリカゾルのゲル転移に及ぼす pH の影響	49
4. 1	緒言	49
4. 2	実験方法	49
4. 2. 1	シリカゾルの製造と pH の調整	49
4. 2. 2	レオロジー測定	50
4. 2. 3	ゲルのモルフロジー観察	50
4. 2. 4	乾燥ゲル粉末の窒素吸着測定によるキャラクタライゼーション	52
4. 3	実験結果および考察	53
4. 4	結言	68
第 5 章	シリカゾルのゲル転移に及ぼす希釈のタイミングと塩の添加の影響	69
5. 1	緒言	69
5. 2	実験方法	69
5. 2. 1	シリカゾルの製造および希釈操作と塩の添加	69
5. 2. 2	シリカゾルとゲルのキャラクタライゼーション	70

5. 3	実験結果および考察	70
5. 3. 1	希釈操作の影響	70
5. 3. 2	塩 (NaCl) の添加の影響	73
5. 4	結言	80
第 6 章 ゾル - ゲル転移制御手法の提案と機能性粉体の創出		81
6. 1	緒言	81
6. 2	シリカゾルの調製条件によるゲル転移の制御	81
6. 3	実験方法	83
6. 3. 1	マンガン二酸化物の合成	83
6. 3. 2	動的粘弾性試験と窒素ガスの吸着試験	83
6. 3. 3	乾燥ゲル粉末の電気化学キャパシタとしての評価実験	84
6. 4	実験結果および考察	85
6. 5	結言	90
第 7 章 結論		91
参考文献		98
論文リスト		104
謝辞		106

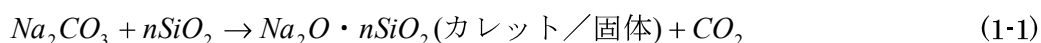
第1章 序論

1. 1 緒言

二酸化ケイ素 (SiO₂) を主成分とするシリカは、結晶性シリカと非結晶性シリカに大別でき、天然に存在するものと合成によるものがある。このうち合成される非結晶性シリカは環境や人体にとって無害な物質であり、吸着性、多孔性、硬度、増粘性、補強性、チクソ性などの機能性を向上・付加した製品が様々な工業分野で使用されている。

シリカの化成品について、その製法と用途を図 1-1 に示した。製法は三つに大別でき、一つは金属シリコンから得られる四塩化ケイ素を高温下で水素と反応させ、高純度 (99.9%) のシリカ粉末を精製する乾式法であり、他の二つは湿式法で、ケイ酸ソーダを原料とするものと、アルコキシシランを原料とするものがある。ケイ酸ソーダを用い、ゾルーゲル反応で得られるシリカの純度は 95 %程度であり、粒径分布は一般にブロードである。一方、アルコキシシランを使用した系では単分散粒子が得られる*。乾式法とアルコキシシランを原料とする湿式法は、ファインケミカル材料を製造する方法として位置づけられるのに対し、安価なケイ砂から得られるケイ酸ソーダ系は‘バルクケミカル’と呼ばれる。

ケイ酸ソーダ (水ガラス) を使用する方法では、ケイ砂と炭酸ソーダを(1-1)式のように反応させ、Na₂O · nSiO₂ (カレット) を得る。



*アルコキシシラン (Si(OCH₃)₄ : TMOS、毒性が強い) や (Si(OC₂H₅)₄ : TEOS) を使用すると、単分散粒子を得ることができ、製品は一般にコロイダルシリカと呼ばれている。乾式法によって得られたシリカとともに液晶ディスプレイや基板材料、フィルム材料など、付加価値の高い製品として使用される。

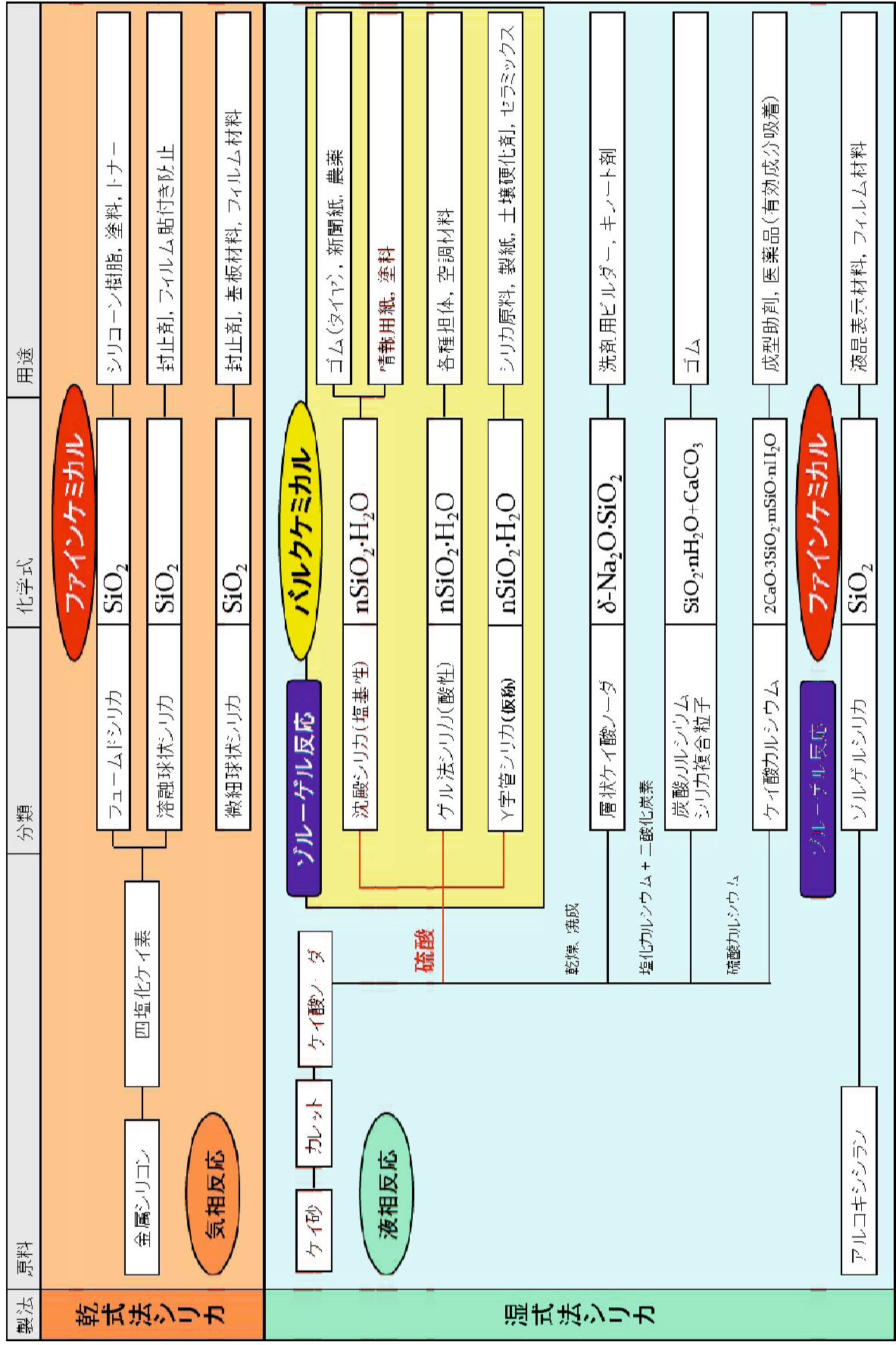
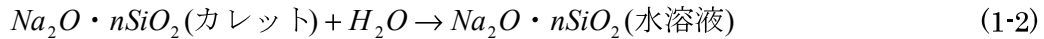


図1-1 シリカの製法と用途 (『シリカ関連製品案内』(株式会社トクヤマ) をもとに、追記)

カレットを水に溶解すると、(1-2)式のようにケイ酸ソーダが得られる。



Na_2O と $nSiO_2$ の混合比 n は通常 3 であり、3 号ケイ酸ナトリウム溶液と呼ばれている。

ケイ酸ソーダに硫酸を加えると、(1-3)式に示す反応によって、流動性のあるシリカゾルを製造することができる。



硫酸を使用したゾルーゲル反応（ケイ酸ソーダ系）には、沈殿シリカとゲル法シリカ、および Y 字管シリカ（本稿での仮称）がある。沈殿シリカは攪拌槽においてケイ酸ソーダと硫酸を攪拌混合する。通常は塩基性で操作されるためゲル化が迅速に起こり、これがフロック状に沈殿・堆積する。一方、ゲル法シリカは酸性領域で反応させてゾルを得た後、バルク全体が一塊のゲルになる。これに対し、Y 字管反応器（後述）を使用する方法は、ケイ酸ソーダと硫酸を高流速で衝突させるもので、比較的高濃度なゾルが連続的に製造できる。

硫酸中にケイ酸ソーダを滴下するバッチ方式でシリカゾルを製造しようとする、シリカ濃度が高くなるにつれ局所的なゲル化を引き起こすことから生産性が低い。この問題を解決するために開発されたのが Y 字管型の反応器である(Koga, *et al.*, 2006)。この反応器は二方の流路から供給した原料を内部で衝突混合させ、出口からシリカゾルを連続的に得るものである。Y 字管反応器を使用することによって、局所的にゲル化することなく、高濃度シリカゾルを安定的に製造できるため、近年、ゾルとしての用途も検討・実用化されてきた。江原ら(2000)は水処理薬品として広く使用されているポリ塩化アルミニウム凝集剤 (PAC) よりも環境に優しい塩化第二鉄とシリカゾルを主成分とする凝集剤 (ポリシリカ鉄凝集剤: PSI) を開発した。これに対し、Koga, *et al.*(2006)は Y 字

管反応器を使用して浄水場内でシリカゾルを製造し、これに塩化第二鉄を混合して凝集剤として使うシステムを提案している。三輪ら(1994)はシリカゾルがゲルへ転移することを利用し、地盤強度の低い土壌を硬化する（土壌硬化剤）検討を行っているが、ここでも Koga, *et al.*(2006)は Y 字管反応器の応用を視野に入れている。2011 年に発生した福島の原子力発電所事故においては、高濃度の放射能汚染水が海域に流出したが、これを防ぐために高濃度のケイ酸ソーダ（水ガラス）が使われた。このような局面でも Y 字管反応器の利点が活かせるであろう。

山口大学では株式会社トクヤマとの包括連携の中で、Y 字管反応器を使用したシリカゾルの製造、およびシリカ製品の用途開発に関連した取り組みを行ってきた（図 1-2）。

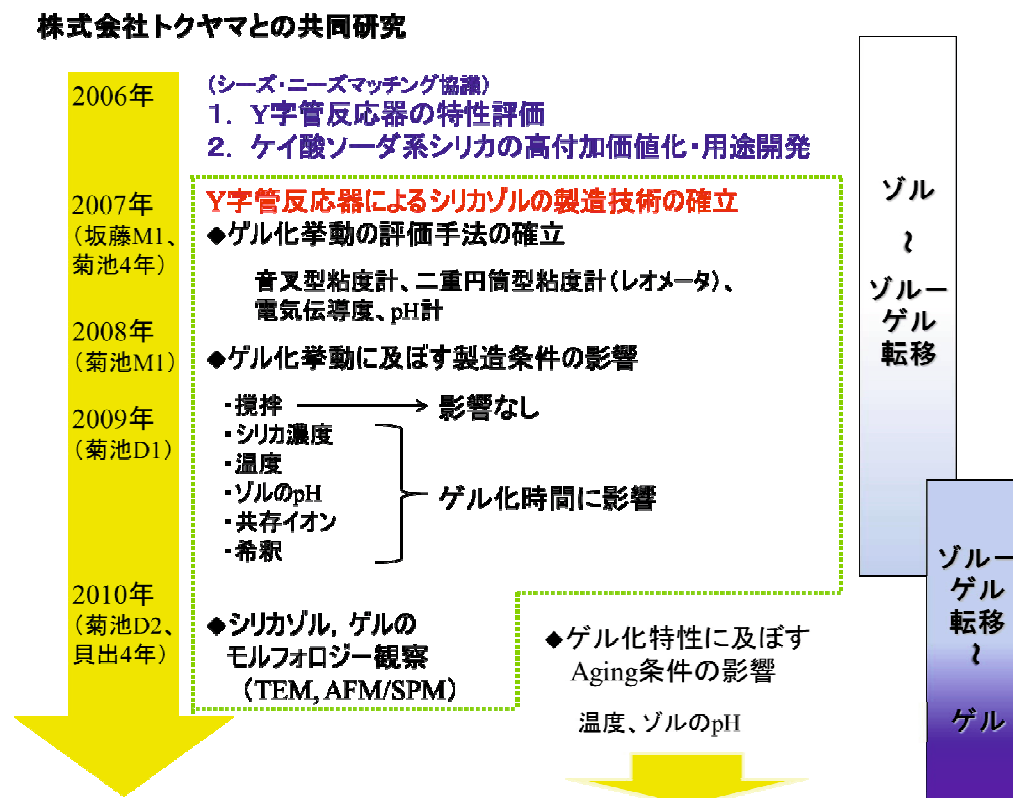


図 1-2 Y 字管反応器によるシリカゾルの製造に関する株式会社トクヤマとの共同研究

2006年のシーズ・ニーズ マッチング協議で Y 字管反応器に関する基礎研究と応用研究の両方が必要であることが指摘された。前者については Y 字管反応器の特性を評価方法の開発も含めて進めていき、後者についてはケイ酸ソーダ系シリカの高付加価値化と用途開発につながる技術の構築が重要であるとの共通認識を得た。その後、2007年から3年間の共同研究で、Y 字管反応器によるシリカゾルの製造技術（図中の点線で囲んだ部分）に関する検討を行った。シリカゾルは時間とともに増粘し、やがてゲル化する。ゾルーゲル転移は流動性のある物質が固体に変化する現象であり、その過程を連続的に取り扱える手法としてレオロジー測定を行った。そしてシリカゾルの転移をゾルからゲルへの粘度上昇と固体的性質の発現として捉え、一方、ゲル内のネットワーク構造を直接観察するためのモルフォロジー手法の開発を試みた。この共同研究はゲル転移をゾルサイドから評価することにより、現象の理解を深めるものであった。

1. 2 従来の研究

通常 $1\ \mu\text{m}$ 以下の固体粒子を含む分散系が流動性を失い、固体になることをゾルーゲル転移という。この現象は分散質である固体粒子が物理的、あるいは化学的な作用によって結合し、構造を形成することによるものであり、構造形成に分散媒が寄与する場合もある。よって、ゲルは固体粒子が形成する構造によって分散媒が包括され、固体化した状態と解釈できる。ここで、わずか数%しか固体成分を含んでいないゾルでもしばしばゾルーゲル転移を示す。Scherer (1996)は *Langmuir* の中で「ゲルは連続的な固体ネットワークが液相に浸漬した状態である(A gel consists of a continuous solid network immersed in a continuous liquid phase.)」と述べている。浸漬した固体の存在が 90%を超える水分を包括し、ゲルから流れ出す（漏れ出す）ことなく固体状態を維持してい

ることは、非常に不思議な現象である。そして、固体粒子のネットワーク構造がゲル自身の物理的性質に影響することが容易に考えられる。

ゲルの分類の一つとして化学ゲル（ゲルになるとゾルには戻らない不可逆的性質をもつ）と物理ゲル（共有結合以外の比較的弱い結合からなる可逆的な場合）がある。化学ゲルは非平衡下で起こり、やがて凍結する現象であり、統計力学的な取り扱いが難しく、その研究は実験または数値計算によるアプローチが必要である。シリカゲルは化学ゲルに分類される。一方、物理ゲルは外場のゆっくりとした変化のもとで収束する平衡の問題である。

コロイド粒子の構造生成による固体化のみならず、その他にも高分子溶液中の高分子鎖の結合や絡み合いによる固体化や低分子材料のゲル化などあり、有機・無機を問わず発現する現象である。高分子ゲルの研究においては、分子が部分的に結合、もしくは架橋（cross-link）することによる三次元ネットワーク構造の形成が注目されてきた。枝分かれ模型が Flory (1953) と Stockmayer (1943, 1944) らによって適用された。この古典的理論に対してゲル化が臨界現象のひとつとして捉えられ、パーコレーション模型に基づく理論が提唱された (de Gennes, 1979; Stauffer, 1982, 1985)。パーコレーション模型では古典的理論で考慮されなかった分子内環化や枝同士の排除体積効果を取り入れられた。さらに最近ではフラクタル幾何学の概念も取り入れられている (Martin, *et al.*, 1989a; Martin, *et al.*, 1989b; Muthukumar, 1985; Muthukumar, 1989; Hess, *et al.*, 1988; Rubinstein *et al.*, 1989)。このように高分子ゲルの研究は古典的な理論をベースに新しい概念が加えられ、新規材料としての発展も目覚ましい。コロイド粒子や低分子ゲルについての研究はこれに比べると体系づけられたものとは言い難いが、上述した古典的理論をはじめ、パーコレーション理論やフラクタルの概念を活用して現象の理解が進められている。コロイド粒子がゲル化するシリカの例では、シリカ粒子同士が三次元ネットワークを形成することが報告され、粒子系としてのゾルーゲル転移の特徴も議論

されている(Iler, 1979; Li, *et al.*, 2007; Park, *et al.*, 2008)。

1979年にIlerはシリカに関する従来の研究を網羅した“THE CHEMISTRY OF SILICA”を出版した。ここではシリカの基本物性からシリカの重合、コロイダルシリカ、シリカゲルやシリカ粉末の特徴をまとめている。この中で、湿式法におけるシリカ粒子の形成過程について図1-3のように示している。ゾル中に存在する $\text{Si}(\text{OH})_4$ はシラノール結合を繰り返し、環状構造(環状シロキサン)を形成する。その環同士がさらに結合することによって、表面にOH基を有するシリカ粒子が形成する。ここで、Y字管反応器でシリカゾルを製造した直後には、直径が1~数nmの粒子が分散しており、一般には、このサイズを一次粒子として取り扱う。

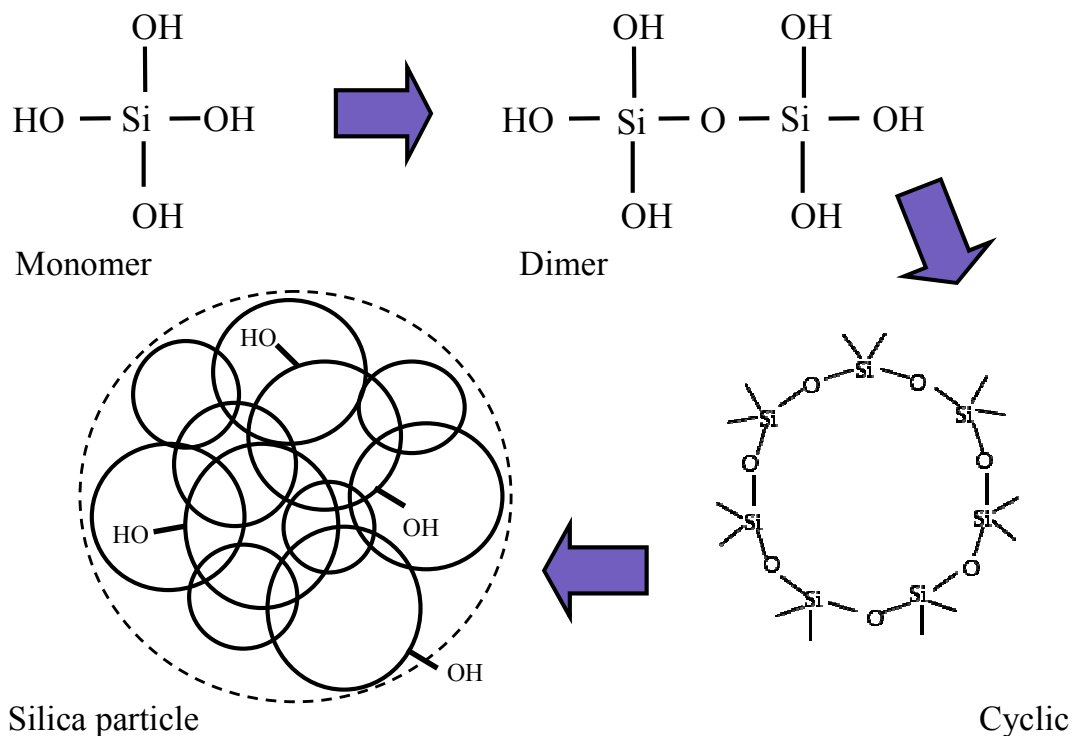


図1-3 シリカ粒子の形成過程

Iler はさらに一次粒子が成長、合一、連結していく様子を図 1-4 のように示しているが、その形態にはゾルの pH や塩の存在が関わっていることを示唆している。塩が存在せず pH が 7~10 では粒子の成長が進行し、ゾル中には粒子径の大きなシリカ粒子が形成される。一方、pH が低い (pH<7)、あるいは溶液中に塩が存在する場合は、三次元ネットワーク構造を形成してゲル化する。ただし、この説明は概念図に過ぎず、実験的による検証が必要である。

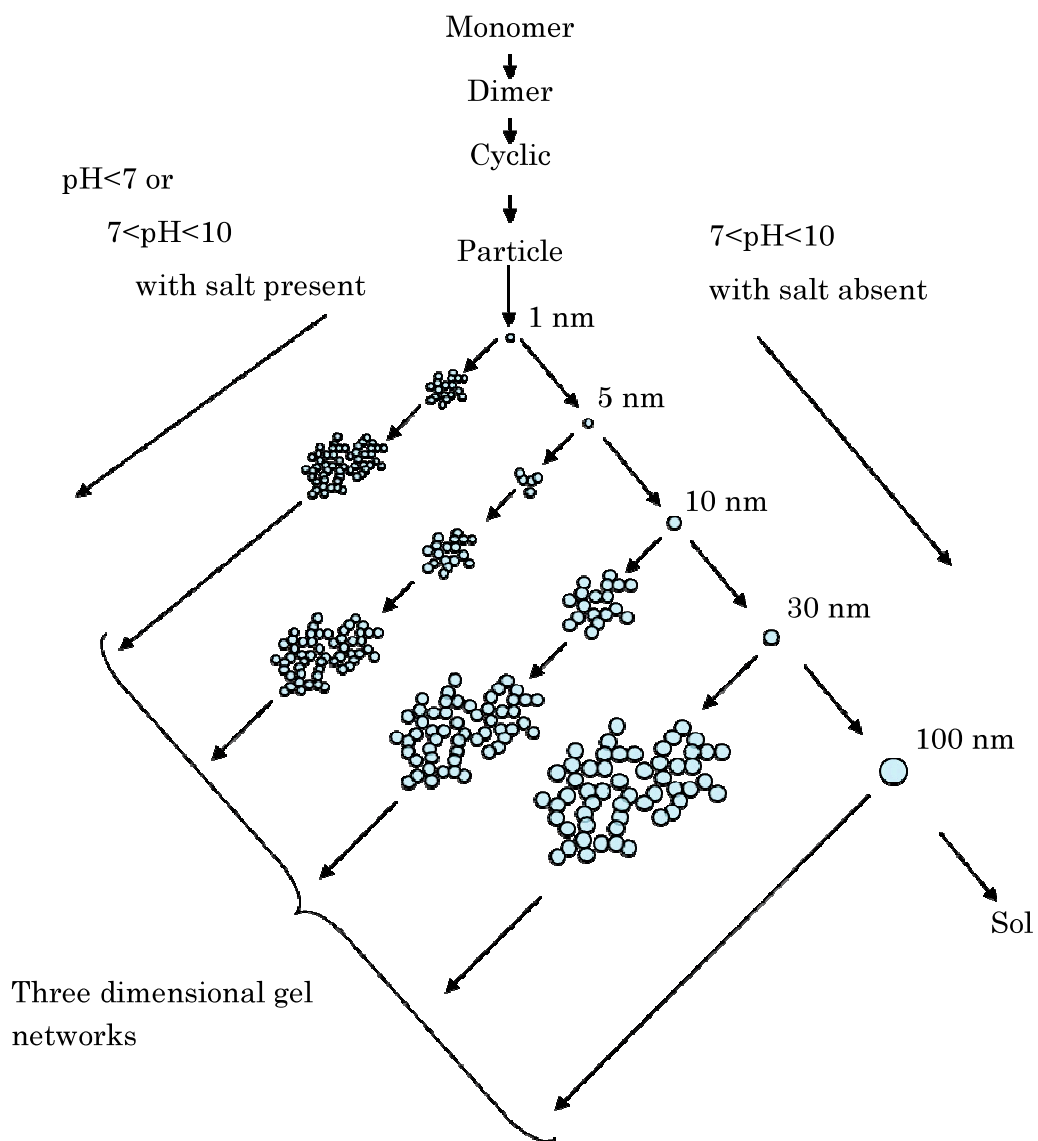


図 1-4 シリカ粒子の成長と三次元ネットワークの形成

湿式法によるシリカの製造には、アルコキシシランの加水分解による方法があり、これに関する従来の研究は、本研究で対象としているケイ酸ソーダ系に参考となる事項が多いため、以下にそのいくつかを示す。

アルコキシシランに分類されるオルトケイ酸テトラメチル ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$; tetramethyl ortho silicate: TMOS) やオルトケイ酸テトラエチル ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$; tetraethyl ortho silicate: TEOS) を原料とするシリカ製造はメタノールやエタノールを溶媒と混合し、酸性または塩基性の触媒を用いる(Chen, *et al.*, 1986; Pope, *et al.*, 1986; 金森, 2010)。Sacks, *et al.* (1987) は TEOS と水、または TEOS とエタノールのモル比を変えてそのレオロジー挙動 (動的粘弾性の時間変化) への影響について議論している。Vega, *et al.* (1989) はゾル中のシリカ粒子の表面官能基を測定し、ゲル化の進行に伴ってシロキサン結合の数が増大することを指摘した。Scherer (1999) は低いフラクタル次元ではクラスターが成長し、大きなクラスターによって形成されたゲルであればパーコレーション理論が適用できることを指摘している。Rajesh Kumar, *et al.* (1998a) は TEOS からなるゲルについて、乾燥時に使用するガスによって粉体の表面特性が変わることを明らかにした。さらに Rajesh Kumar, *et al.* (1998b) は TEOS の溶媒を変換 (低圧で溶媒を除去) することにより大きい比表面積、細孔容積をもった粉体を得ることができると述べている。これらの報告は単分散粒子のゲル化に対してパーコレーション理論やフラクタル幾何学の概念の適用を含むものである。この他、アルコキシシランを原料とするシリカは、ファインケミカル材料として捉えられてきたことから、乾燥ゲル粉末のキャラクタライゼーションに関するものが多い。反面、ゾルーゲル転移現象に着目した研究は少なく、また最終製品の機能を制御する意図をもって、調製条件の最適化を行った研究は見当たらない。

ケイ酸ソーダ系の研究として、Balkose (1990) は pH を 1 から 4 まで変えたシリカゾルから得られる乾燥ゲル粉末について、粒子の密度と充填密度が変化することを明らか

にした。Ulku, *et al.* (1993) は pH を変えてシリカゾルを製造し、アルゴンガスの吸着特性より、微小孔またはメソ孔構造を持つシリカ粉末が得られたと述べている。Li, *et al.* (2007) は広範囲の pH に対して製造したシリカゾルについて gel time を計測し、酸性と塩基性ではゲル化が異なるメカニズムで起こることを指摘している。しかし、得られたゲルの物性については充填密度や熱伝導度計による評価にとどまっている。Munoz-Aguado, *et al.* (1997) はケイ酸ソーダと塩酸を使用し、シリカ濃度や温度、pH と gel time の関係を整理し、また窒素ガスによる吸着試験によって粉体のキャラクタライゼーションを行っている。さらに、酸性シリカゾルについて ^{29}Si NMR によりゲル化の進行を測定した。Knoblich, *et al.* (2001 a) はケイ酸ソーダとイオン交換体を使用してシリカゾルを製造し、アンモニア水により pH 調整をした試料について、gel time とフラクタル次元の関係を明らかにした。さらに紫外・可視・近赤外分光法 (UV-vis-NIR) によりクラスターの配列を解析し、走査型電子顕微鏡でゲルのネットワーク構造を観察した (Knoblich, *et al.*, 2001b)。これらの実験からパーコレーション理論、フラクタル幾何学の概念をシリカゾルのゲル化に適用し、高分子のゲル化を対象として構築された理論が有用であることを明らかにした。

以上述べてきた研究はシリカゲルの構造やゲル化メカニズムを様々な実験手法で解明しようとしたものであるが、大半は酸性領域を対象としている。これはシリカゾルの研究では凝集過程のダイナミクスを考えることが本質的に必要であるにもかかわらず、酸性領域やシリカ濃度が低い場合を除き、一般にゲル化が速く、局所凝集が起こりやすいことによる。すなわち、報告が少ない背景として、均一なゾルが作りにくいという実験の困難性がある。Iler (1979)の“THE CHEMISTRY OF SILICA”の後、シリカを高分子や金属系材料などと複合し、膜や繊維、粉体などの付加価値の高い材料を創製する研究とバイオテクノロジーのキャリアーや支持体としての研究は多くみられるものの、シリカゾルのゲル化過程に関する研究やそのゲルの物性との関連について、基礎的な研究

が積み重ねられてきたとはいえない。

このような状況の中で、Koga, *et al.* (2006) はケイ酸ソーダと硫酸を原料としたシリカゾルを Y 字管反応器で製造し、製紙工程における歩留まり向上剤や水処理凝集剤、地盤改良剤としての応用を提案した。製紙工程におけるシリカゾルの利用については、紙の品質、生産性、安全性の面で、アルコキシシランから製造されるコロイダルシリカよりも有利であることを示した。また上水の製造における凝集剤への応用も提案した。この分野では、これまで硫酸バンドに代表される無機の凝集剤やより高い凝集効果を示すポリ塩化アルミニウム凝集剤 (PAC) が使用されてきた。しかし、アルミニウムが人体への神経障害を及ぼす可能性が指摘され、2008 年の第 7 回厚生科学審議会生活環境水道部会により、残留量の規制が厳しく設定された。このため、代替となる凝集剤として、既存の凝集剤である塩化第二鉄にシリカゾルを混合して凝集効果を高めたポリシリカ鉄凝集剤 (PSI) が開発された(江原ら, 2000)。浄水場における PAC と PSI のハイブリット凝集方式の浄水処理の実験では、PAC とほぼ同様の凝集効果を得ることができ、ろ過水へのアルミの漏出も低減できた。ここで Koga, *et al.* (2006) は Y 字管反応器によって高濃度シリカゾルを製造し、その後希釈操作を行うことで凝集の効果が増すことを明らかにし、最適な希釈のタイミングはゾルの粘度が 10 mPa·s まで上昇したときであると述べている。地盤改良剤としてシリカゾルを利用する場合、土壌に存在するイオンがゲル化に影響する。Iler (1979) は図 1-4 で示したように、pH と塩の存在下におけるシリカ粒子の構造のイメージを示したが、実際にイオンが凝集において吸着している状況を測定し、塩による架橋メカニズムを解明するのは難しいと述べている。

上述した株式会社トクヤマとの共同研究において、Kikuchi *et al.* (2009) は Y 字管反応器を使用して酸性シリカゾルを製造し、そのゲル化過程を一定せん断場における粘度の時間変化で評価した。製造直後のゾルの粘度はその後徐々に増加し、ゾルーゲル転移の前後で急激な粘度の上昇が見られた。このような非線形な粘度上昇に対し、‘ゲル化

開始時間’を定義し、硫酸過剰率（ケイ酸ソーダと硫酸の量論式より過剰に添加した硫酸の量）との関係を実験的に明らかにした。この他、ゲル化開始時間に及ぼすシリカ濃度やゲル化過程における攪拌と温度の影響を明らかにし、Y字管反応器の操作条件を確立した。さらに Kikuchi, *et al.* (2010) は Y字管反応器で酸性シリカゾルを製造し、そのゲル化過程を動的粘弾性試験で評価した。この方法はゲル化過程における試料の貯蔵弾性率と損失弾性率を連続的に求め、固体の特性を示す貯蔵弾性率が流体の特性を示す損失弾性率を上回ったことでゲル化を判断するものである。ここでは、貯蔵弾性率と損失弾性率の交点をゲル化時間と定義し、硫酸過剰率の異なる酸性シリカゾルのゲル化過程を評価した。また、ゾルの凝集状態を凍結レプリカ法と透過型電子顕微鏡による方法で観察し、ゲル表面を走査型プローブ顕微鏡で観察した。その結果、シリカ粒子が合一、連結して凝集構造を形成する様子が捉えられ、さらにゲル化後も粒子の構造形成が進行し、硫酸過剰率が高いほど、その成長の速度が速いことを指摘した。Saeki, *et al.* (2011) は、製造したシリカゾルの希釈のタイミングおよび希釈後の pH を調整した際のゲル化時間とゲル転移時における貯蔵弾性率の上昇率に着目した。そして、希釈のタイミングが遅いほどゲル化時間が短くなり、ゲル転移に要する時間はゲル化直前のゾルの pH により決まることを指摘した。これは希釈のタイミングの遅延により、シリカ粒子が高濃度条件下に長時間存在することになり、粒子同士の衝突頻度が増大したためと述べている。菊池(2011)は酸性シリカゾルにあらかじめ塩を添加し、その動的粘弾性を測定した。この結果、塩の添加によりゲル化時間が短くなることを指摘した。以上、示してきた共同研究の成果によって、Y字管反応器の操作条件に関する知見は蓄積されたものの、ゲル化後のゲルの特徴づけが行われておらず、ケイ酸ソーダ系シリカの高付加価値化・用途開発には不十分である。また、シリカゾルのゲル化という普遍的な現象としてのデータ整理や分析が必要である。

1. 3 本研究の目的と構成

これまでシリカゾルとそのゲル化について、製造方法とその特色や問題点を従来の研究動向と関連づけて述べてきた。Iler (1979)の著書の後、アルコキシシランによって製造されるシリカについては、最終生成物である粉末の高付加価値化をターゲットとした研究が数多くなされてきたが、ケイ酸ソーダ系のゾルーゲル転移に関する研究やそのゲルの物性について、基礎的な実験が積み重ねられてきたとはいえない。このような状況において、菊池(2011)によってY字管反応器を使用した均一なゾルについての検討が行われ、Y字管反応器の操作条件と製造されたゾルのゲル転移に関する研究がなされてきた。本研究でも同様の方法でシリカゾルを製造するが、Y字管の操作条件ではなく、ゾルの調製条件として4つの因子がゾルのゲル転移、およびゲルとその粉末の性状に及ぼす影響を明らかにすることを目的とする。これらは、温度、pH、希釈のタイミング、塩の添加であり、これらの操作によるシリカゾルのゲル転移と形成したゲルやその粉末の性状に対する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するとともに、そのメカニズムについて説明を加える。このように本研究はシリカを対象とした実験を通して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を提案することを目的とする。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ことは、ゲルやその粉末の物性を変えることができるというのが、本研究の意図するところである。具体的に以下に示す項目について検討する。

- 1) Y字管反応器を用いたシリカゾルのゲル化過程をレオロジー測定（動的粘弾性試験）によって評価する。また、ゾルーゲル転移前後の粒子表面の化学的な変化を捉え、シリカのゲル化についての基本特性を整理する。
- 2) aging 期間における温度の影響を明らかにする。このため、ゾルの動的粘弾性試験

とゲルのクリープ試験を行い、加温という操作がゲル化時間とゲルの物理特性に与える影響を評価する。

- 3) シリカゾルのゲル転移に及ぼす pH の影響を検討し、ゲル化時間、ゲルの物性、乾燥したゲル粉末の窒素ガスの吸着特性を明らかにする。レオロジー特性とゲルのモルフォロジーを関連づけることで、ゾルからゲル転移、ゲルとその粉末に対する一連の物質変化を理解する。
- 4) シリカゾルのゲル転移に及ぼす希釈のタイミングと塩の添加の影響を明らかにする。前者は Y 字管反応器で製造したシリカゾルの水処理凝集剤や土壌改質剤に利用できる知見を含んでおり、後者は従来の研究で指摘されたゲル化を制御できる可能性がある手法である。
- 5) シリカゾルのゲル転移を制御する手法をシリカ以外のゾルーゲル反応物質に適用する。ここでは最終製品のモルフォロジーを意図的に変える目的で、シリカと同様のアプローチによって、マンガン二酸化物の合成とその最適化について検討する。

本論文の構成を図 1-5 に示す。第 1 章を序論とし、まずシリカ製品の製造方法とその用途について解説する。ファインケミカルに分類されるシリカ製品に対し、ケイ酸ソーダ系の製造方法の特徴を述べる。次に湿式シリカやそのゾルーゲル転移、およびゲル特性についての先行研究についてまとめる。Y 字管反応器を使用してケイ酸ソーダ系のゾルを製造することによって、そのゲル転移やゲルの性状を制御することが期待でき、またケイ酸ソーダ系の基礎研究も発展できることを述べ、本研究の目的、構成、意義を示す。第 2 章では動的粘弾性試験の原理と方法を解説し、ゲル化時間の定義をする。さらに、レオロジーデータとシリカ粒子の結合状態に関する著者の基本的な考えを示す。第 3 章では、Y 字管反応器を用いたシリカゾルやゲルを加温する操作でゲルの物理特性に与える影響を明らかにする。また aging 期間における操作条件がゾルーゲル転移やゲ

ルのモルフォロジーに与える影響を明らかにする。第4章では、シリカゾルのゲル転移に及ぼす pH の影響について検討し、ゲル化時間、ゲルの物性、乾燥したゲル粉末の窒素ガスの吸着特性を明らかにする。第5章では、シリカゾルのゲル転移に及ぼす希釈のタイミングと塩の添加の影響を明らかにする。第6章では、第3章から第5章までの結果をまとめ、シリカゾル製造におけるゲル物性の制御手法として提案する。さらに、シリカゾルのゲル化に対して行った研究アプローチを他のゾルーゲル反応に適用することを考え、スーパーキャパシタとしての応用が期待されるマンガン二酸化物に関する実験結果について述べる。これはゾルーゲル転移の制御により機能性粉体の創出を目指す試みである。最後に、第7章において、本研究をまとめ、結論とする。

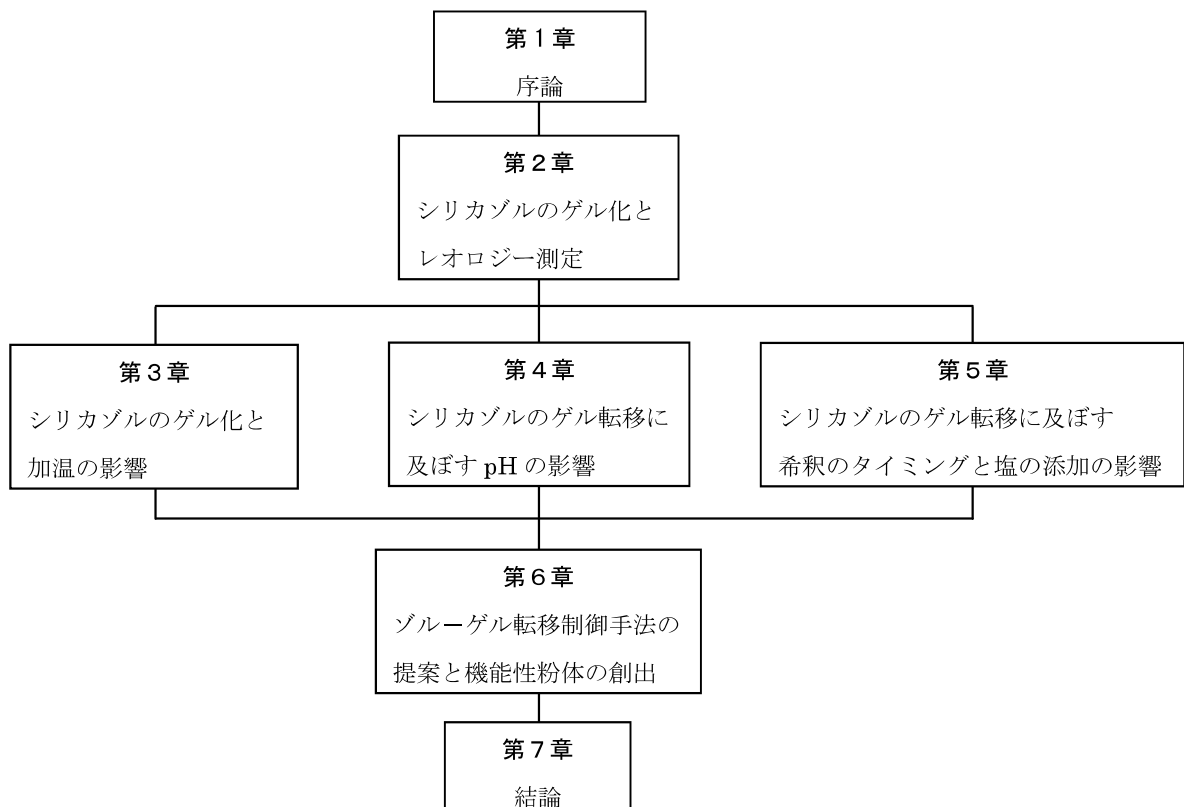


図1-5 本論文の構成

1. 4 本研究の意義と工学的応用

本研究の学問的な意義として、わずか数%の固体成分が液体を包括し、流動性を消失させる‘ゲル状態’を理解することにある。そして Y 字管反応器を使用したシリカゾルの製造手法を発展させ、さらに最終製品の機能性を向上させるための物性制御技術を確立することに工学的価値がある。

シリカゾルはわずか 10 %程度の固体成分がゾル内で徐々に構造を形成し、やがてゲル化する。この挙動をゾルの動的粘弾性試験で連続的に評価する。一方、ゲルについてもレオロジー測定の一つであるクリープ試験を導入し、ゲルの物理特性を評価する。シリカゲルに対し、クリープ試験によるデータを提供した例はこれまでない。また、窒素ガスの吸着試験によってシリカ粉末の諸物性を明らかにするが、粉末の特性がゾルとゲルの諸特性に関する実験結果と関連づけて評価されていることに、本研究の価値がある。一方、ゾルから粉末までの関連づけによって、例えば最終製品である粉末をゾルの調製条件を変えることで制御することを考える。このようなアプローチは最終製品の機能を高め、また、製造方法を最適化できる手段である。本研究はシリカゾルのゲル転移とゲル物性、および粉末の物性を制御できる因子をまとめて提案するが、重要なことは制御因子やその効果ではなく、ゾルの調製条件でゲルやその粉末の物性を制御する技術を構築するためのアプローチを示すことにあり、そのことで工学的な利用価値が高まると考える。本研究で行うマンガン二酸化物に関する実験は、その応用の一つである。アプローチを示す際には、ミクロ現象の理解も必要であり、モルフォロジー観察はそのイメージを示す有力なツールとなる。水を包括したゲルをそのままの状態を観察することは簡単ではなく、最近では大気圧走査電子顕微鏡が製品化されてはいるが、まだその性能は未知数である。本研究で行った走査型プローブ顕微鏡は大気圧下で行う測定であるが、

硬いカンチレバーで柔らかいゲル表面の観察をすることは簡単ではなく、シリカゲルに適用された例はほとんどない。このように上述したクリープ試験とともに、ゾルーゲル転移する物質の測定手法を開発することも、本研究の意義といえる。

本研究はゾルーゲル転移について現象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を提案するものである。

1. 5 主要記号

C	: 濃度	[g/100mL]
E	: Maxwell モデルのバネの弾性係数 (固体)	[Pa]
E_0	: 瞬間弾性率	[Pa]
E_1	: 遅延弾性率	[Pa]
f	: 周波数(= $\omega/2\pi$)	[Hz]
G	: Maxwell モデルのバネの弾性係数 (流体)	[Pa]
G^*	: 複素剛性率	[Pa]
G'	: 貯蔵弾性率	[Pa]
G''	: 損失弾性率	[Pa]
k	: 硫酸過剰率	[-]
K_A	: アボガドロ数(= $6.02214129 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)	[mol ⁻¹]
L	: 内筒長さ	[m]
M	: 分子量	[g/mol]
n	: (1-3)式中のモル比	[-]
P	: サンプルセル内の圧力	[Pa]
P_0	: 飽和蒸気圧	[Pa]
Q	: 流量	[m ³ /s]
R	: 半径	[m]
s	: 分子占有断面積	[nm ²]
S	: 比表面積	[m ² /g]
t	: 時間	[s]

T	: トルク	[N·m]
V_0	: 0°Cにおける 1 mol の N ₂ の容積(=22414 cm ³)	[cm ³]
V_m	: 第一層に吸着したガス容積	[cm ³ /g]
V	: 吸着されたガスの容積	[cm ³ /g]
$\dot{\gamma}$: せん断速度	[s ⁻¹]
γ	: ひずみ	[-]
γ_0	: Maxwell モデルに印加するひずみ	[-]
γ_1	: Maxwell モデルのバネのひずみ	[-]
γ_2	: Maxwell モデルのダッシュポットのひずみ	[-]
δ	: 位相差	[rad]
η	: Maxwell モデルのダッシュポットの粘性係数	[Pa·s]
η_1	: 遅延粘性率	[Pa·s]
η_N	: ニュートン粘性率	[Pa·s]
σ	: 応力	[Pa]
σ_0	: $t=0, \gamma=\gamma_0$ としたときの応力	[Pa]
τ	: 緩和時間 (= η/G)	[s]
ω	: 角速度	[rad/s]

第2章 シリカゾルのゲル化とレオロジー測定

2. 1 はじめに

シリカゾルのゲル化は、ゾル中のシリカ粒子が時間とともに結合することで進行する。その初期段階は緩やかに増粘するが、パーコレート状態が近づくと急激に流動性を失い、ついには固体化する。このようにゾルーゲル転移は非定常であり、かつ劇的な相変化をともなう現象である。これに対し、粘度は流動性を評価できる物性であるが、固体化するとその値は無限大になる。よって、ゾルーゲル転移を評価するには固体の力学的性質である弾性も加味できる方法が用いられる。

本章では以降のすべての章に関係する動的粘弾性試験について、その原理を述べるとともに、実験から得られる動的粘弾性 対 時間の関係から読み取れるレオロジー的情報と予想される粒子の結合状態、およびゲル化時間の定義について概説する。

2. 2 測定原理

試料にひずみを印加した際の力学的な応答について、**図 2-1** に示す Maxwell モデルを用いて考える。このモデルは弾性を表すバネと粘性を表すダッシュポットを直列に連結したもので、バネの弾性係数を G もしくは E とし、ダッシュポットの粘性係数を η とする。これを直列方向に応力 σ で（一軸）圧縮したときのバネとダッシュポットの変形量をそれぞれ γ_1 、 γ_2 とすると、フック

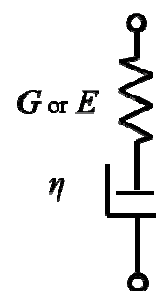


図 2-1
Maxwell モデル

の法則とニュートンの粘性法則から以下の式が成り立つ。

$$\sigma = G\gamma_1 = \eta \frac{d\gamma_2}{dt} \quad (2-1)$$

また、モデル全体のひずみ γ は次式の関係になる。

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 \quad (2-2)$$

(2-1)式と(2-2)式より、Maxwell モデルのひずみと応力の関係は(2-3)式となる。

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{G} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (2-3)$$

時間 $t=0$ において、一定のひずみ γ_0 を与え、これを保持する場合、

$$\begin{aligned} t = 0, \quad \gamma &= \gamma_0 \\ t > 0, \quad \frac{d\gamma}{dt} &= 0 \end{aligned} \quad (2-4)$$

となり、この条件で(2-3)式を解くと

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2-5)$$

となる。この式は初期応力 σ_0 が緩和時間 τ ($=\eta/G$) で指数関数的に緩和することを示す (図 2-2)。ここで、試料が固体であればその両端を圧縮して一定ひずみを加えられるが、流体はそもそも端という概念がなく、両端を挟むこともできない。そこで試料に動的なひずみを与え、その応答から応力緩和を求める動的粘弾性試験(Ferry, 1989)が行われる。動的粘弾性試験は試料に振幅 γ_0 、角速度 ω の正弦波ひずみを印加する。

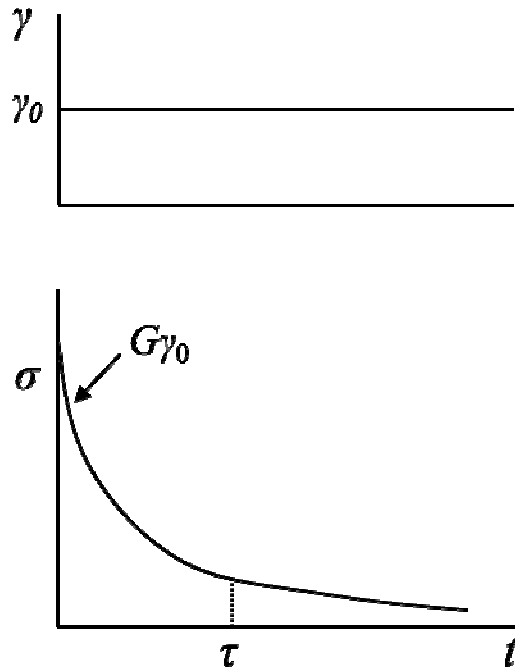


図 2-2 Maxwell モデルの緩和挙動

時間 t におけるひずみは(2-6)式で表される。

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cos \omega t \quad (2-6)$$

また、ニュートンの粘性法則は(2-7)式で表される。

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (2-7)$$

ここに正弦波ひずみを加えると、ひずみの時間微分 (=せん断速度) は(2-8)式となる。

$$\dot{\gamma}(t) = \frac{d\gamma}{dt} = -\omega \gamma_0 \sin \omega t \quad (2-8)$$

(2-7)式と(2-8)式より(2-9)式が得られる。

$$\sigma(t) = -\eta\omega\gamma_0 \sin \omega t \quad (2-9)$$

ここで、 $-\sin \omega t = \cos(90^\circ + \omega t)$ であるから、純粘性体の応答応力は加えたひずみ関数より $\pi/2$ (90°)だけ位相が進んだ波形となる。一方、フックの法則に従う純弾性体の応答応力は印加したひずみと同じ位相になる。

位相差を δ とし、印加したひずみの応答応力を(2-10)式のように一般化する。

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= \sigma_0 \cos(\omega t + \delta) \\ &= \sigma_0 (\cos \omega t \cos \delta - \sin \omega t \sin \delta) \end{aligned} \quad (2-10)$$

ここで

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad (2-11)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad (2-12)$$

とすると、(2-10)式は以下のように書き換えることができる。

$$\sigma(t) = \gamma_0 [G'(\omega) \cos \omega t - G''(\omega) \sin \omega t] \quad (2-13)$$

これを図2-3で説明する。流体に実線(黒)のひずみ波形を加えたとき、フックの法則に従う純弾性体は同じ位相の波形(一点鎖線、緑)となり、純粘性流体は $\pi/2$ 進んだ波形(点線、青)になる。粘弾性体は弾性と粘性の両方の性質を持ち、実線(赤)のような波形を示す。すなわち、純弾性体は $\delta=0$ 、純粘性体は $\delta=\pi/2$ 、粘弾性体は $0 < \delta < \pi/2$ の関係になる。印加したひずみエネルギーは完全保存にはならず、一般にその振幅は小さくなる。

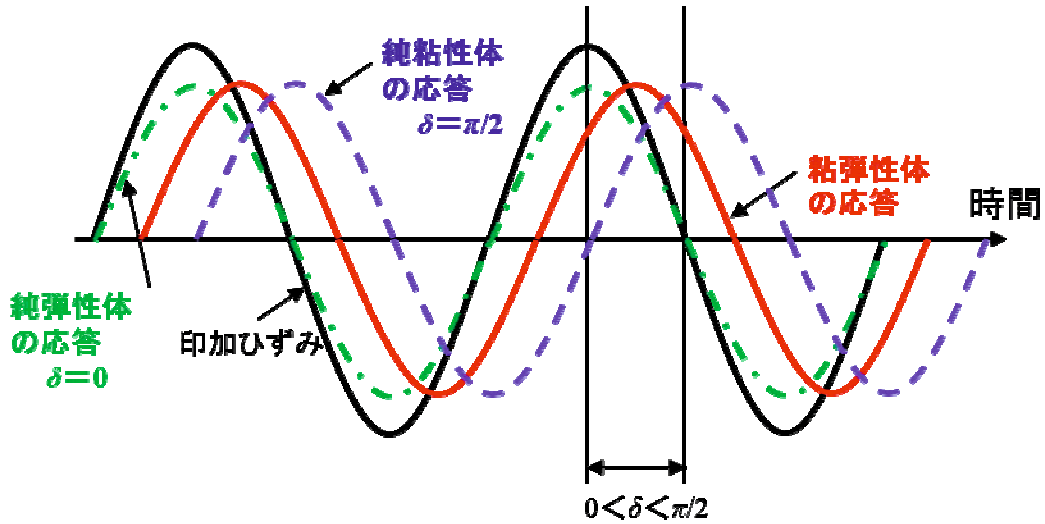


図 2-3 印加ひずみとその応答波形

次に Maxwell モデルに対し、(2-6)式に示した正弦波ひずみを印加したときの応力の応答を時間 t について解く。ここで、角速度 ω を用いて、(2-6)式および(2-10)式を複素数に拡張すると次式が得られる。

$$\gamma^*(t) = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad (2-14)$$

$$\sigma^*(t) = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad (2-15)$$

(2-15)式を(2-14)式で除する (応力/ひずみ) ことにより、複素剛性率 G^* が得られる。動的粘弾性試験では、応力は印加するひずみに対して位相差 δ だけ進んだものとして得られるため、複素数で表記すると以下のようなになる。

$$\begin{aligned}
 G^*(\omega) &= \frac{\sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)}}{\gamma_0 e^{i\omega t}} \\
 &= \frac{\sigma_0}{\gamma_0} e^{i\delta} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} (\cos \delta + i \sin \delta) \\
 &= G' + iG'' \qquad (2-16)
 \end{aligned}$$

G' は与えられたエネルギーを貯蔵・放出できるという意味から貯蔵弾性率といい、弾性を意味する。一方、 G'' は熱として消散（損失）することから損失弾性率といい、粘性を表す。両者は複素剛性率 G^* と δ から図 2-4 に示すように複素平面上で二成分のベクトルに分離することで求められる。

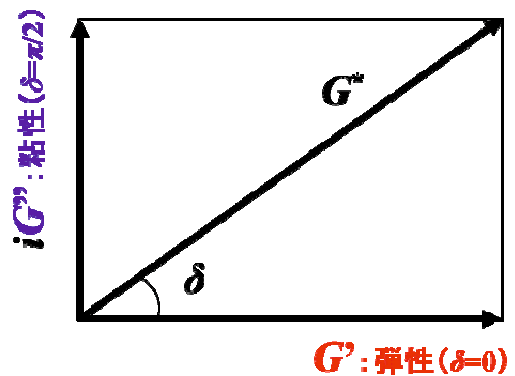


図 2-4 複素剛性率と G' と G'' の関係

2. 3 シリカゾルのゲル化過程とゲル化時間

本研究ではゾルのゲル化過程を動的粘弾性試験によって評価した。使用した共軸二重円筒型レオメータはエルクエスト製の Rheologia A-300 であり、その写真と測定治具を図 2-5 に示した。内筒は直径 19.4 mm、高さ 37.4 mm のチタン製円筒であり、外筒は直径 21.0 mm のガラス製容器である。ゾルを内筒と外筒のギャップに満たした後、恒温水槽内に二重円筒を浸漬させることによってゾルの温度を調節した。

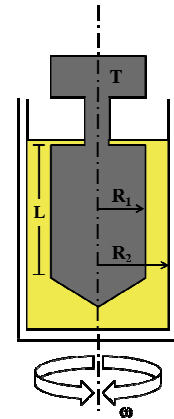


図 2-5 共軸二重円筒型レオメータとフィクスチャー

外筒にひずみ 0.1 (2π の 10%)、周波数 1 Hz の正弦波振動を印加し、このときの内筒の応答をトルクセンサーで検出した。応力 σ は次式から求められる。

$$\sigma = \frac{T}{2\pi R_1^2 L} \quad (2-17)$$

ここで、 R_1 は内筒半径、 R_2 は外筒半径、 L は内筒長さ、 T はトルクである。

シリカゾルのゲル化過程に対し、動的粘弾性試験を行った典型的な例として、シリカ濃度 8 g/100mL (=8 wt%)、硫酸過剰率 1.1 (第 3 章で述べる) で製造した pH 2.3 の酸性シリカゾルの結果を図 2-6 に示す。時間 0 はゾルを調製した時刻を示す。ゾル調製直後の G'' は G' よりも大きく、その関係を維持したまま時間とともに緩やかに増加する。36 時間付近で両者は急激に増大し、39.9 時間で交差する。これはそれ以降、試料の弾性的性質 (G') が粘性的性質 (G'') を上回ると解釈できる。ゲル化が進むにつれ、 G' は増大する一方、 G'' は 43 時間以降で実験値が得られなくなる。これは転移によって流動性がなくなったからであり、 G'' が粘度に起因した物性であることに対応する。本研究では、 G' と G'' の交点における時間をゲル化時間 (=39.9 時間) と定義する。

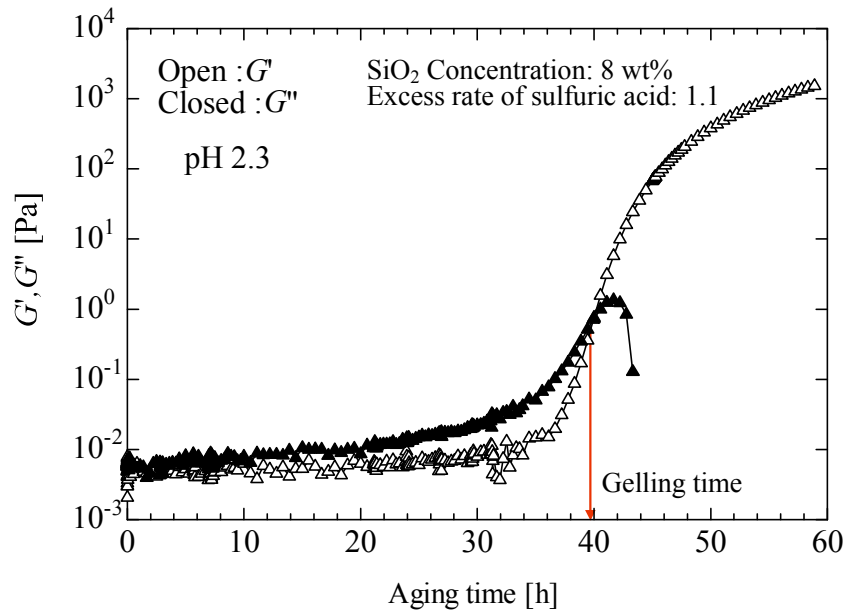


図 2-6 酸性シリカゾル (pH 2.3) の動的粘弾性特性

ゾルがゲルになるまでの流動特性 (G' の挙動) をゾル中の粒子の結合イメージと関連づけて図 2-7 に示した。 G' の増粘が緩やかな部分と急激な部分に漸近線を引き、その交点を境にゾルーゲル転移が進行していると考えられる。シリカゾルを調製した後、シリカ粒子同士はブラウン運動をして結合していく。 G'' が緩やかに増加する現象は、粒子同士の結合による凝集構造の形成に起因するものと考えられるが、その構造のサイズはそれほど大きくない。粒子の結合が進行し、クラスターと呼べるサイズになり、さらにクラスター同士の結合が形成されるにしたがってせん断力に対するマクロ的な抵抗が生じて G' は増大してくる。ここで、ブラウン運動による粒子の衝突によって結合が進行していくため、運動の速度がゲル化時間に影響するが、粒子の表面状態によっては、衝突した粒子が必ずしも結合するわけではない。これには粒子の静電的な作用と化学的な作用が関わっており、両者の影響の‘和’によって粒子同士の結合の確率が変わってくると考えられる。構造がバルク全体に広がり、三次元方向にネットワークが到達したことをパーコレート (バルクの端から端まで粒子の結合が到達した) 状態と呼ぶ。 G''

が急激に増大する領域（色をつけた部分）の現象はこれに対応するものであり、バルクの運動の自由度が極端に無くなったことを示すものである。ネットワークの到達点がさらに増すと G'' も上昇するが、バルクが固体的な挙動を示し出す（流動性がなくなる）と G' は意味をなさなくなる。

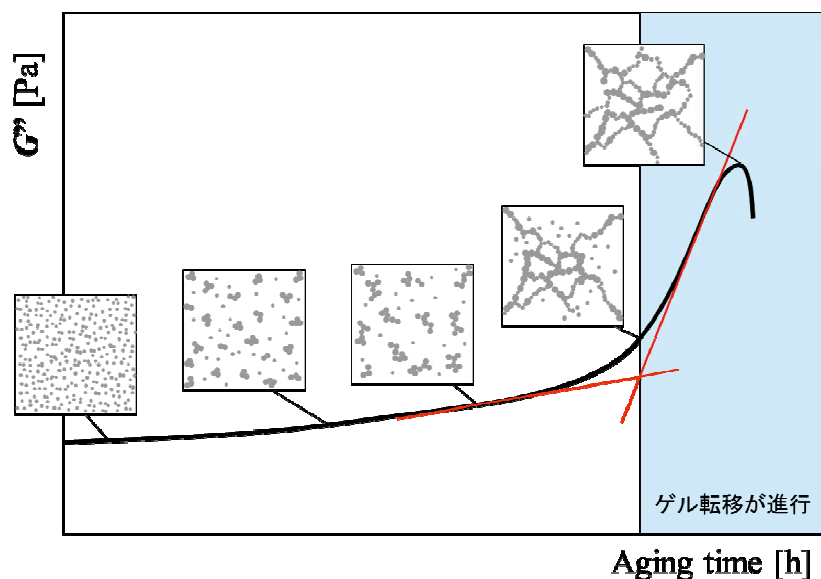


図 2-7 ゲル化過程における G' の挙動とマイクロ現象

図 2-7 に G' を書き加え、図 2-8 に示した。 G'' が捉えられなくなってからも、 G' が増加するのは、ゲル内に形成されたネットワーク構造の合一化が進行していくことによるものと考えられる。その後、 G' は平衡値を示すが、外筒の運動を試料に伝え、その応答が試料に接した内筒に伝達されるこの測定では、治具の形状やゲルとの密着性の影響を受け、ゲルが強固になるほど不確かさが増すと考えられる。よって、 G' が測定できなくなった後も、 G' はしばらく測定できるとはいえ、その値には測定装置に依存する要因を含みやすくなる。このため、ゾルからゲル転移までの挙動は動的粘弾性試験で評価できるものの、ゲル自体の物理特性までは論ずることはできないといえる。よって、本研究ではゲルの物性評価として G' が 10^3 Pa を示したところでクリープ試験を行った。

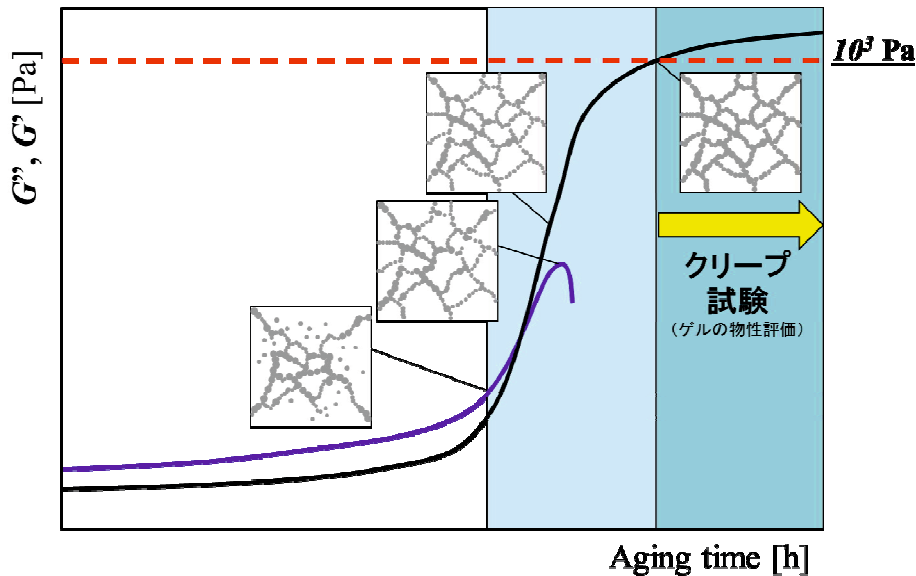


図 2-8 ゲル化過程における G' の挙動とマイクロ現象

動的粘弾性試験で見られる G' と G'' の交点に対応する時間をゲル化時間として捉えた研究として、ポリジメチルシロキサン溶液を用いた Chambom, *et al.* (1985) の報告やゼラチン溶液に対する Djabourov, *et al.* (1988) の報告がある。このとき、 G' と G'' の交点での δ は $\pi/4$ となるが、この点をゲル化点と捉えた報告はない。一方、高分子のゲル化に関する Takahashi, *et al.* (1993, 1994) の報告では、動的粘弾性試験の周波数を変えて求めた G''/G' ($=\tan \delta$) 対 時間の曲線を描き、その交点がゲル化点になり、 δ は $\pi/2$ に G'' と G' の周波数依存の直線の傾きを乗じた値をとると述べている。しかし、現時点ではゲル化点に対する統一した見解が得られているとはいいがたい。本研究では G' と G'' の交点における試料の状態に注目するのではなく、交点を流体的な性質を固体的な性質が上回る点としてのみとらえ、そこまでに要した時間をゲル化時間と定義するに留めた。そして、これがゾルの調製条件に対してどのように変化するかを議論することとする。

第3章 シリカゾルのゲル化と加温の影響

3. 1 緒言

本章ではゾルーゲル転移の制御因子として温度の影響について検討する。シリカゾルを加温することは、粒子のブラウン運動を加速するという観点から、ゲル化時間に影響すると予想される。ここで、Kikuchi, *et al.* (2010)は酸性シリカゾルが流動性を失いゲルになった後もゲル内の粒子の連結、合一化が進行すると述べており、ゲル転移後に加温することも、粒子の結合を促進する可能性があると考えられる。また、ゲル化時間が短くなることで、粒子が形成する構造に違いがあるのかは興味のあるところである。

本章ではゾルからゲル化にいたる過程のレオロジー的な変化を動的粘弾性試験で評価する。これにより G' と G'' の交点からゲル化時間が求められ、その後も G' と時間の関係は得られるものの、流動性が完全に無くなったゲルの性状を特徴づけるための情報は不十分といえる。また、レオメータによる固体の計測は、治具の形状やゲルとの密着性などによる不確かさを含むと考えられる。そこで固体のレオロジー評価手法として、クリープメータを用いた破断試験とクリープ試験を適用し、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する。

3. 2 実験方法

3.2.1 クリープ試験によるゲルの物理特性の評価

物体が一定応力のもとで時間の経過とともに変形を増す現象をクリープといい、ゴム

やプラスチックなどにおいては著しく、金属では一般に高温条件下においてしばしばみられる。クリープ試験にはクリープメータと呼ばれる装置が使用される。図3-1は本実験で使用した装置を示しており、試料に荷重を加えるプランジャーと荷重を測定するロードセルを有した駆動部、試料の厚さを計測する厚さ計、および信号を処理する本体部と解析用パソコンによって構成されている。測定では駆動部のステージに置いたゲルに一定時間、一定応力を与えた後、徐重し、この操作におけるゲルのひずみと形状の回復挙動を適当な力学的模型（モデル）で表記し、そのモデルパラメータを決定することで、特性値が得られる。

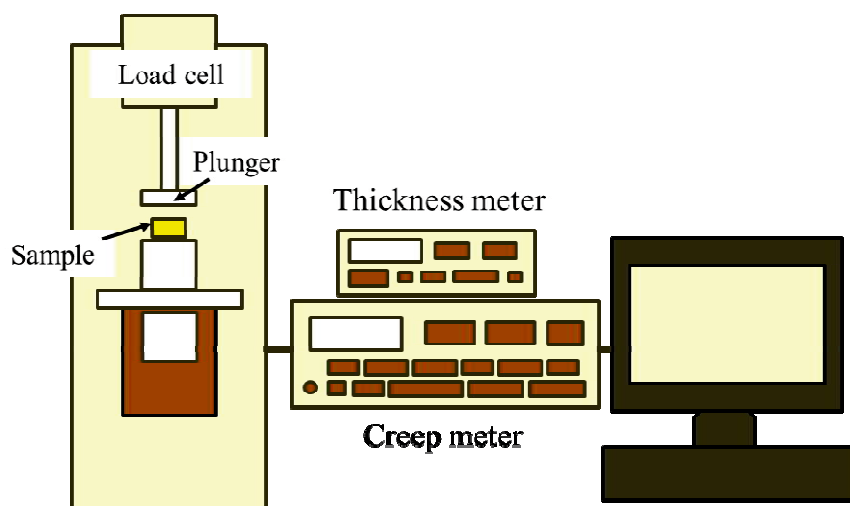


図3-1 クリープメータの装置構成

力学的模型は弾性体を示すバネ、ニュートン体を示すダッシュポット、塑性体を示すスライダーなどを組み合わせてひずみ挙動を表現するものであり、複雑な流動・変形特性を表すためにはこれらを複数接続したモデルが使用される。ここでは、まずバネとダッシュポットを一つずつ使用し、両者を直列につないだ Maxwell モデル（第2章 図2-1）と並列につないだ Voigt モデル（図3-2）

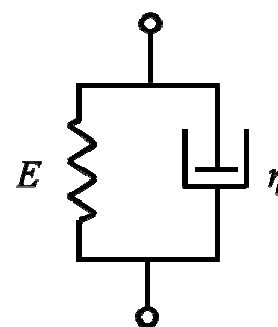


図3-2 Voigt モデル

について述べる。

図 3-3 に Maxwell モデルについて、クリープ試験で得られる応力 対 時間、およびひずみ 対 時間の関係を示した。このモデルでは応力はバネとダッシュポットに対して等しく、一方、ひずみはバネとダッシュポットの和になる。バネは応力に対する瞬間的な変形部分であり、ダッシュポットは荷重時の時間的な変形と除重後の永久的な変形に関係がある。これに対し、バネとダッシュポットを並列につないだ Voigt モデルは図 3-4 に示すように、一定の力が加えられている限り、バネはダッシュポットの影響を受けながら変形する。その後、除重とともに変形量が減少していき、最終的にはゼロとなる。Maxwell モデルが瞬間的な変形と永久的な変形に関係がある物性値であるのに対し、Voigt モデルは荷重または除重時の時間に対する曲線的な変形を加味したものであり、モデル中の 2 つのパラメータはともに遅延粘弾性と呼ばれる。

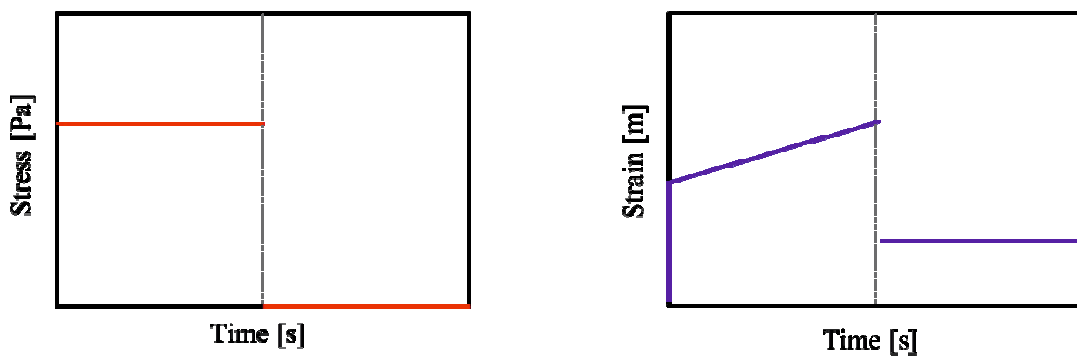


図 3-3 Maxwell モデルのクリープ・回復挙動

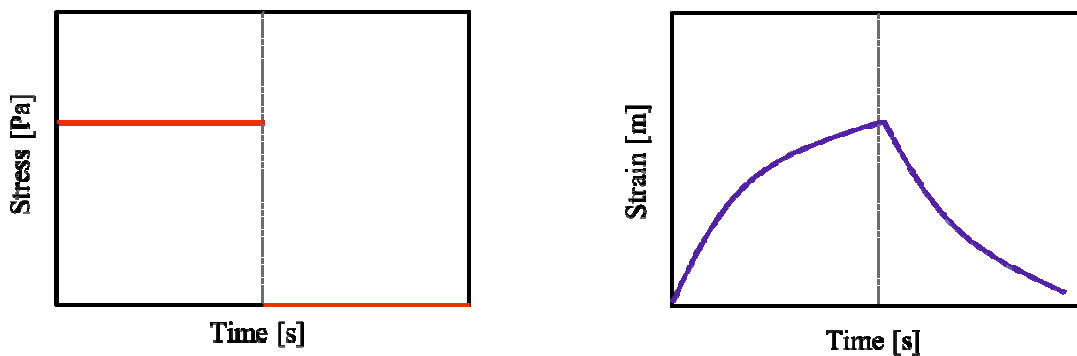


図 3-4 Voigt モデルのクリープ・回復挙動

ここで、動的粘弾性試験では、試料に加えるひずみは正弦波振動である（一軸方向ではない）ことから、バネの弾性率は剛性率に関するパラメータとして G を用いるが、クリープ試験においては G の代わりに E を使用する。これは固体を一軸圧縮することから、バネの弾性率はヤング率と同等と解釈できるためである。

シリカゲルの典型的なクリープ・回復曲線を図 3-5 に示す。ここでは、ひずみを応力で除したコンプライアンスを縦軸にとり、応力の影響を規格化して表している。

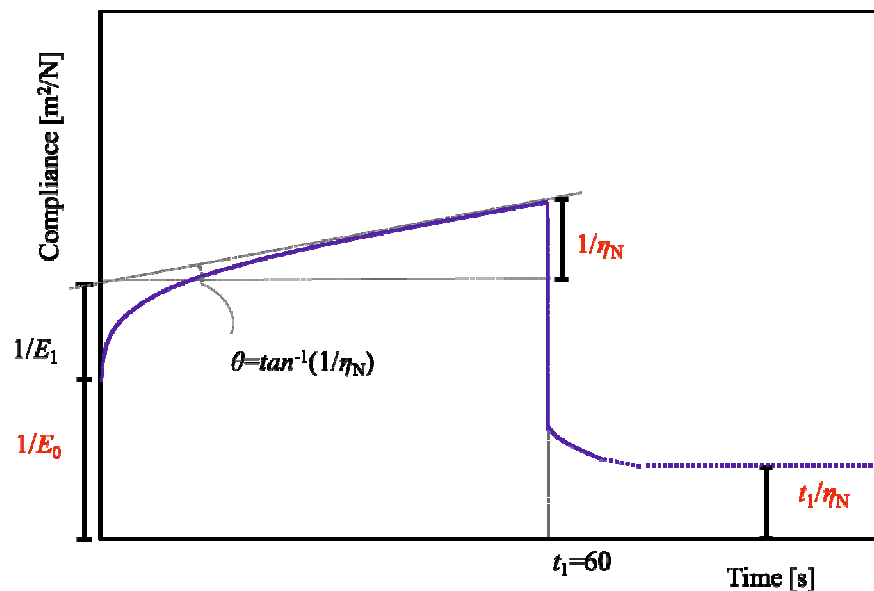


図 3-5 典型的なクリープ・回復曲線

この曲線を表現できる力学的模型として、一般には Maxwell モデルを基本骨格とし、これに Voigt モデルを組み込んだ四要素モデル（図 3-6）が使用される。クリープ・回復曲線に対するフィッティングの寄与については基本骨格を形成する瞬間弾性 E_0 とニュートン粘性 η_N が約 8 割を占める。残りが遅延粘弾性（ E_1 と η_1 ）になるが、これらのパラメータは荷重時と除重後のコンプ

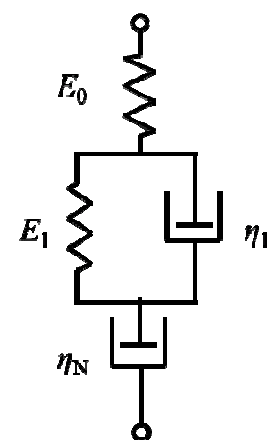


図 3-6 四要素モデル

ライアンスの時間変化をより厳密に表現することに寄与している。さらにもう一つの Voigt モデルを組み込んだ六要素モデルを使うことにより、曲線をさらに忠実にフィッティングできるものの、個々のパラメータの物理的意味が曖昧になる。

佐藤ら(1995)は胡麻豆腐の粘弾性に及ぼす胡麻の添加量の影響についてクリープ試験による検討を行い、その物理特性が四要素モデルで十分表現できることを示した。また、胡麻の添加量の増加にともなって E_0 は高くなったが、このとき η_N が低くなり、遅延時間 η_1/E_1 も小さくなることを指摘した。Ma, *et al.* (1996)はチェダーチーズの粘弾性に及ぼすレシチンの影響を六要素モデルを使って解析し、クリープ特性がゲルのネットワーク構造に起因することを指摘した。Lynch, *et al.* (1994)はカラギーナンが形成するゲルを八要素モデルを使って解析し、カゼインとの複合ゲルとの比較を行った。この中で、 η_N とゲルの硬さに相関があり、 η_N が長時間流れに対する抵抗に寄与している。このようにゲルを含む固体食品の評価において四要素モデルが使用され、クリープ・回復曲線を忠実に表現するためにさらに高次のモデルが適用されてきた。実際には E_0 と η_N の寄与が約 8 割であるうえ、両者の物理的意味も理解しやすい。また、モデルの構成要素数を増やしても、 E_0 と η_N の値自体が変化することはない。本研究では四要素モデルを用いてシリカゲルのクリープ特性を表記し、 E_0 と η_N をゲル物性の評価に適用する。

3.2.2 Y 字管反応器

ケイ酸ソーダと硫酸を原料としたシリカゾルの製造について、従来は硫酸の入った攪拌槽にケイ酸ソーダを滴下するバッチ方式が採用されてきた。しかし、ケイ酸ソーダの濃度が高くなると槽内で局所的なゲル化が起りやすくなるため、シリカ濃度を 10 g/100 mL 以上にすることが困難であった。これに対し、Koga, *et al.* (2006)は図 3-7 に示す Y 字管反応器を使用したシリカゾルの製造方法を提案した。これは原料である

ケイ酸ソーダと硫酸を Y 字管反応器に圧送するもので、反応器の入口はピンホールがあり、二液は 10 m/s を超える流速で反応器の交差部で衝突する。このようなジェット流が二液の接触を促進するため、局所的なゲル化が起こらず、Y 字管反応器により 16 g/100 mL の高濃度なシリカゾルを連続的に製造することが可能である。



図 3-7 Y 字管反応器

(ケイ酸ソーダ側のピンホール直径：1.4 mm、硫酸側のピンホール直径：1.2 mm)

Y 字管反応器でシリカゾルを製造する場合、局所的なゲル化を防ぐためにケイ酸ソーダに対して硫酸が過剰になるように二液を供給する。ここでケイ酸ソーダに対する硫酸の過剰量を硫酸過剰率 k として(3-1)式のように定義する。

$$k = \frac{C_B \times Q_B \times M_A}{C_A \times Q_A \times M_B} \quad (3-1)$$

得られるシリカ濃度 C は(3-2)式で求められる。

$$C = C' \times \frac{Q_A}{Q_A + Q_B} \quad (3-2)$$

ここで、 C' は原料のケイ酸ソーダ中の SiO_2 の濃度、 Q_A と Q_B はそれぞれケイ酸ソーダ

と硫酸の流量である。また、 C_A と C_B はそれぞれケイ酸ソーダ中の Na_2O と硫酸の濃度を示し、 M_A と M_B はケイ酸ソーダと硫酸の分子量である。 C は等量のケイ酸ソーダと硫酸が 100 % 反応した場合のゾル中のシリカ濃度（理論シリカ濃度）である。

3. 2. 3 シリカゾルの製造と aging 期間における温度条件

図 3 - 8 にシリカゾルの製造装置の構成を示し、図 3 - 9 には装置の写真を示した。

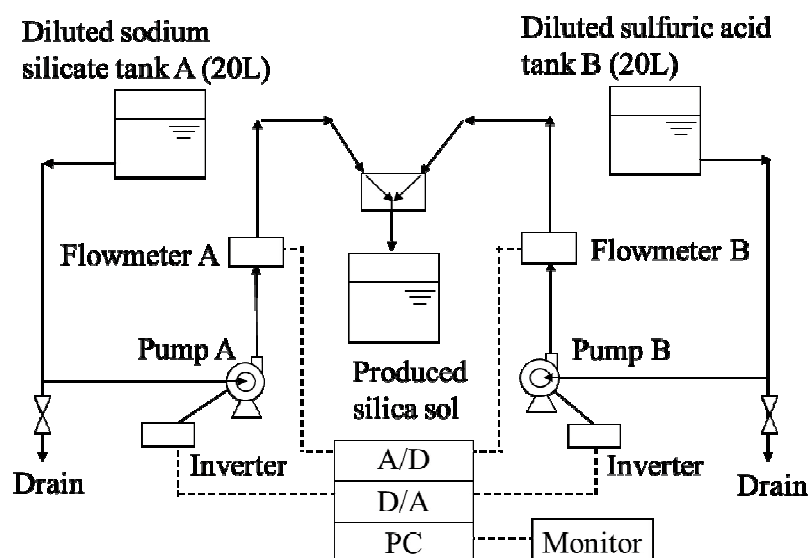


図 3 - 8 シリカゾル製造装置の構成

この装置はケイ酸ソーダ系 (A) と硫酸系 (B) からなり、タンクの原料をポンプによって Y 字管反応器に輸送した。二液の供給量は入力した設定値に対し、あらかじめ検定したポンプのインバータ制御信号を D/A コンバータによってパソコンから出力し、さらに流量計の出力信号を A/D コンバータによって連続的にパソコンに取り込み、設定値と実際の供給量の偏差を補正するフィードバック制御を行った。Y 字管反応器の出口から連続的にシリカゾルが得られ、これをビーカーで採取して各種測定を行った。



図 3-9 シリカゾル製造装置

シリカゾルの製造に用いたケイ酸ソーダ ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$, トクヤマ製) と硫酸 (H_2SO_4 , トクヤマ製) の原液濃度はそれぞれ 283~284 g/L、200 g/L であり、ケイ酸ソーダ中の Na_2O と SiO_2 の比 (M・R) は 3.1 であった。この原液を所定の濃度になるようにイオン交換水を用いて希釈した。得られるシリカ濃度を 8 wt%、硫酸過剰率を 1.1 とすると、ケイ酸ソーダおよび硫酸の Y 字管内の流速は物質収支よりそれぞれ 13.5 m/s、14.7 m/s となった。この条件で得られるシリカゾルの pH は 2 付近であった。

aging 期間はゾルからゲルまで (sol と表記) とゲルに転移してから (gel と表記) を区別し、それぞれの温度を以下の 1)~4) に示す条件で変化させた。

1) sol (25°C) → gel (25°C)

2) sol (25°C) → gel (50°C)

3) sol (50°C) → gel (50°C)

4) sol (50°C) → gel (25°C)

3.2.4 シリカゾル・ゲルの各種評価実験

Y字管反応器を用いて製造したシリカゾルのゲル化過程におけるレオロジー特性を動的粘弾性試験で評価した。Y字管反応器によって得られたゾルをビーカーに受け、直ちにレオロジー測定に用いた。共軸二重円筒型レオメータ（Rheologia A-300, Elquest製）の外筒にゾルを入れ、測定部にセットした。試料にひずみ 0.1、周波数 1 Hz の正弦波振動を外筒によって加えたときの内筒の応答から、貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' を連続的に求めた。ゾルの温度は恒温水槽内に二重円筒部を浸漬して調節した。

ゲル化過程におけるシリカ粒子の表面官能基を Fourier Transform Infrared Spectroscopy (以下、FTIR と書く。FTIR-8400S, SHIMADZU 製) によって測定した。後述するレオロジー測定より求めたゲル化時間に対し、その前後の時間でそれぞれ試料を採取し、これをイオン交換水で洗浄して脱塩し、さらにエタノールで表面を処理した。この後、60°C で一晩、真空乾燥して得られた白色シリカ粉末を KBr 錠剤法によって成型した。KBr 錠剤はシリカ粉末（スパチュラで 1 杯分：1~2 mg）と臭化カリウム（KBr, Nacalai tesque 製）を体積比 1 対 20 の割合で混合し、めのう製乳鉢ですりつぶし、これを錠剤成型器に入れて加圧製錠（Pressure Gage, RIKEN 製）した。なお、圧力と加圧時間はそれぞれ 60 MPa、10 分間とした。Beganskiene, *et al.* (2004) や Shokri, *et al.* (2013) もシリカ粒子について、同様の FTIR 測定を行っている。

クリープ試験に使用する試料の調製には、一辺が 30 mm の立方体のゲルが 14 個できるように仕切り板を入れた密閉容器を使用した。この容器にゾルを入れ、恒温水槽で静置することにより試料を得た。このとき、同時にゾルを同じ温度になるようにレオメータにセットし、動的粘弾性試験より $G' = 10^3$ Pa になった時点（固体として扱える状態）をクリープ試験における 0 時間とし、0, 3, 6, 12, 18, 24 時間後に測定を行った。まず、図 3-10 に示したクリープメータ（RE2-33005S, YAMADEN 製）によってゲルの破断強度を測定した。

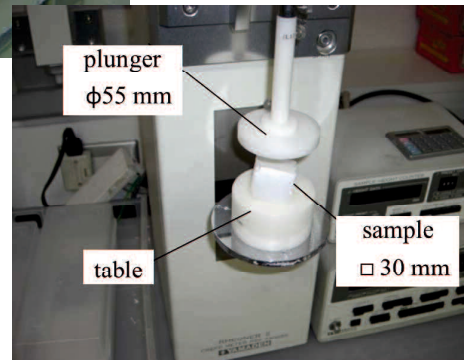


図 3-10 クリープメータ

ステージにおいたゲルを 0.1 mm/s の速度で上昇させ、ゲルが破断する直前の最大荷重をプランジャー（直径: 55 mm）が受ける応力から測定した。実験は一つの試料について 3~4 回行い、平均した。一方、クリープ試験ではゲルに一定時間、一定応力を加え、その変形量を測定した。このとき、ゲルに加える応力は破断試験により得られた破断応力に $2/3$ を乗じた値とし、荷重時間は 60 秒とした。コンプライアンス（単位応力あたりのひずみ量）と時間の関係から四要素モデルのパラメータを決定した。クリープ試験は一つの試料について 8~10 回行い、得られた結果が大きく逸脱したもの（通常は 3~4 個）を除いて各パラメータの平均値を求めた。

3. 3 実験結果および考察

3.3.1 シリカゾルのゾルーゲル転移挙動

図3-11は pH 2 の試料のゲル化過程における動的粘弾性試験の結果である。時間 0 はゾルを調製した時刻を示す。ゾル調製直後から G'' は G' よりも大きく、粒子同士の結合が進行するにしたがって緩やかに増加したのち、急激に増加して交差した。この点よりゲル化時間は 41.9 時間と求められる。交点を過ぎると試料はゲルに移ると解釈できる。

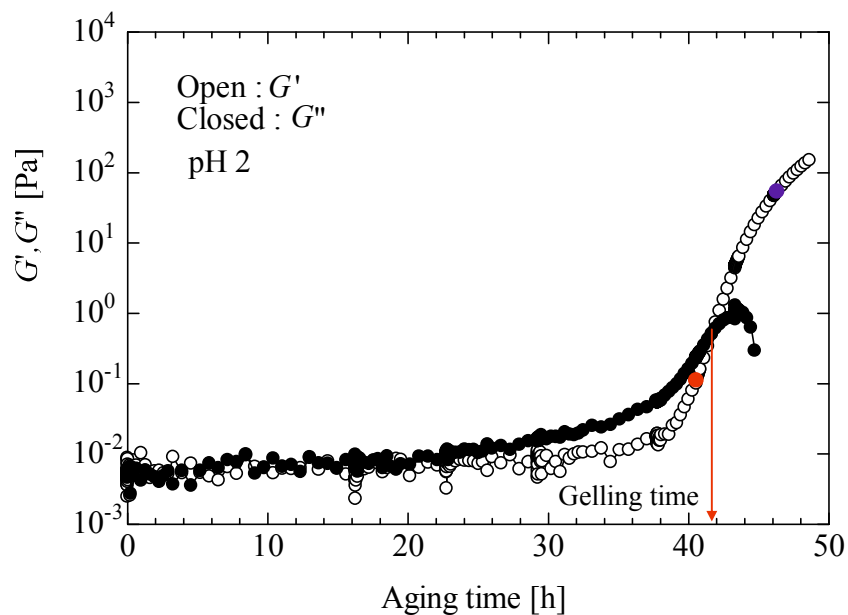


図3-11 シリカゾル (pH 2) の動的粘弾性特性

ここで、aging 期間におけるゾル中の粒子の挙動は DLVO 理論に関連する London-Van der Waals 力と静電的作用、および化学的作用等が影響する。ゲル化時間の前後の試料 (図3-11中で赤と青のキー) に対して、化学的な作用の影響をみるためにシリカ粒子表面の官能基を FTIR で測定し、結果を図3-12に示した。シラノール基のピーク

は 3747, 3660, 3450 および 970 cm^{-1} であり、シロキサン結合のピークは 1080, 814, および 459 cm^{-1} である。未結合粒子 (970 cm^{-1}) と結合粒子 (814 cm^{-1}) の比をとると、ゲル化時間前後で 0.5 から 0.375 に減少したことから、粒子表面のシラノール基の作用によってゲル化が起こり、結果としてシロキサン結合が増加したことがわかる。Vega, *et al.* (1989) は TEOS 系シリカゾルに対して粒子表面の NMR 測定を行い、aging 期間においてシロキサン結合の数が増大することを明らかにしている。

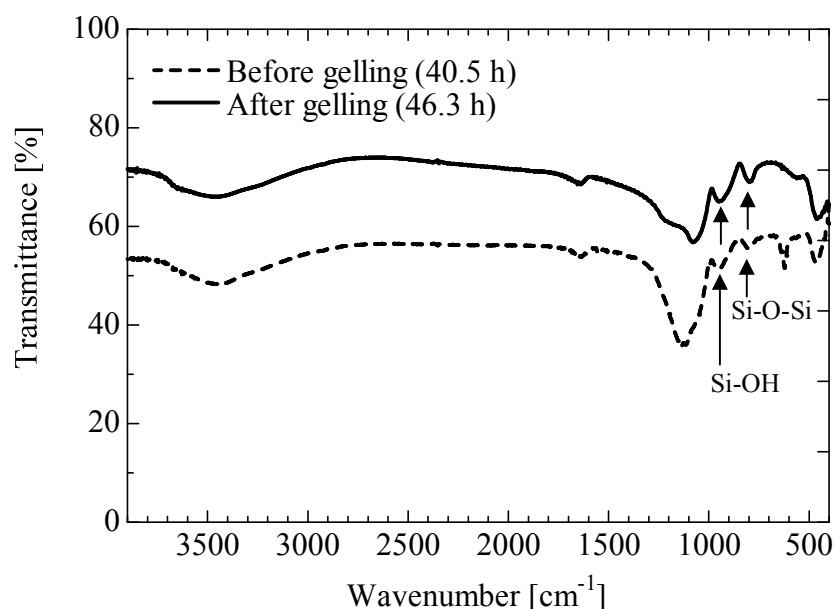


図 3-12 シリカゾル (pH 2.0) のゲル化時間前後における粒子表面の官能基の変化

3.3.2 シリカゾルのゲル転移に及ぼす加温の影響

Y 字管反応器で製造した pH 2.3 のゾルに対し、aging 期間の温度を変えて動的粘弾性試験を行った結果を図 3-13 に示す。aging 期間の温度が 25°C の場合、36 時間から G' と G'' が急激に増加し、39.9 時間で両者が交差した。50°C の場合は 3 時間を過ぎると G' と G'' が急激に増加し、4.0 時間で両者が交差した。すなわち、25°C と 50°C のゲル化時間は 39.9 時間と 4 時間であり、加温によってゲル化時間が約 1/10 になった

ことになる。一方、 G' が急激に上昇をはじめ、 10^3 Pa になる（クリープ試験を開始する G' の値）までに要した時間は 25°C 、 50°C でそれぞれ約 19 時間、1.9 時間であり、この比もほぼ 1/10 になっている。

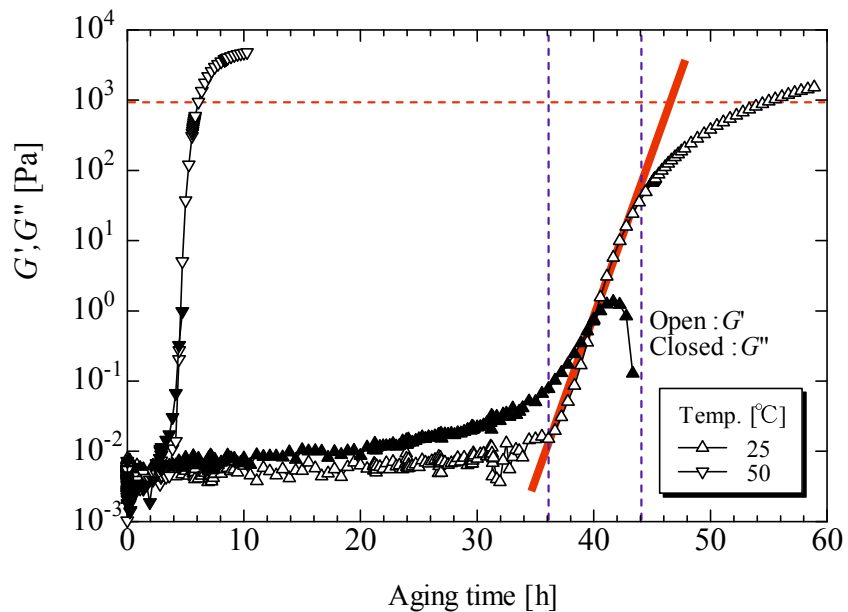


図 3-13 シリカゾルのゲル転移に及ぼす加温の影響

ここで、ゲル化時間以降の G' について考える。図 3-12 において、ゲル化時間が 4 時間であった 50°C のゾルは、10.3 時間で G' が平衡値 ($G'_{\text{sat}} = 4782.4$ Pa) を示している。一方、 25°C は測定をやめた 58.9 時間以降も増加を続けているが、かなり長い時間を経て、やがては平衡値を示すと予想される。 G' は試料の固体的な性質に依存する物性であるが、上述したように、レオメータによる固体の計測は、治具の形状やゲルとの密着性などによる不確かさを含むと考えられる。よって、本研究ではレオメータでの評価はゲル化時間と G' の急激な上昇過程についてのみ考察することとする。ゲル化時間が 1 となるようにゾル製造時からの時間を規格化し、図 3-13 の G' を図 3-14 に示した。ゾルの加温によりゲル化時間が大幅に短縮したが、 G' が急激に上昇した期間が相似

的に短縮したため、温度が異なる実験結果はほぼ一致した。 G' が急激に上昇する部分は規格化によって同様の勾配を示したことから、この挙動は加温の影響を受けないといえる。すなわち、加温はゾルのゲル転移を“早送りする”効果のみである。

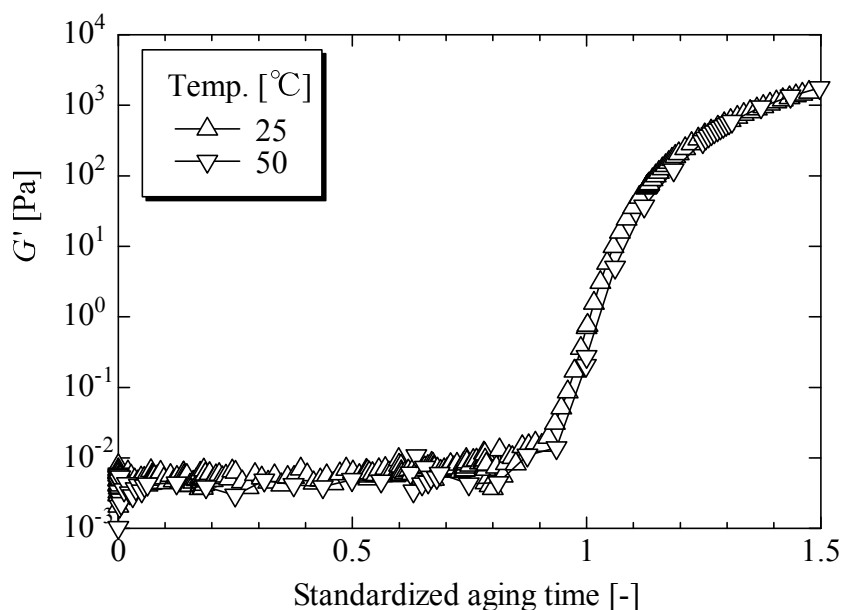


図3-14 G' と規格化した時間の関係に及ぼす温度の影響

3.3.3 シリカゲルの物理特性に及ぼす加温の影響

図3-15はシリカゾルとゲルの温度履歴がゲルの破断強度に及ぼす影響をクリープメータによる破断試験で評価したものである。25°Cでゲル転移した試料は $4\sim 6\times 10^2$ Paの破断強度を示し、一方、50°Cでゲル転移したものは 3×10^3 Pa付近と1オーダー程度大きい値を示した。これはゾルの温度が高いほど破断強度が大きいゲルができることを示している。ここで、それぞれの温度履歴について以下のようにまとめることができる。

- 1) シリカゾルを 25°C でゲル化させ、ゲル転移後も 25°C としたゲルの破断強度は時間の経過にともない、緩やかに増加した。
- 2) シリカゾルを 25°C でゲル化させ、ゲル転移後 50°C に昇温した場合、ゲルの破断強度が時間に対して増加する割合（強度勾配）が大きくなった。
- 3) シリカゾルを 50°C でゲル化させ、ゲル転移後も 50°C で一定としたゲルの破断強度の特性は 2) とほぼ同様であった。
- 4) シリカゾルを 50°C でゲル化させ、ゲル転移後は 25°C に降温したゲルは 1) とほぼ同様の破断強度の特性を示した。

これより、ゲルを加熱することにより短時間でゲルは強固になり、ゲルの破断強度の増加挙動は温度に依存するといえる。このように、加熱はゲル内のネットワーク構造の形成を促進することがわかる。

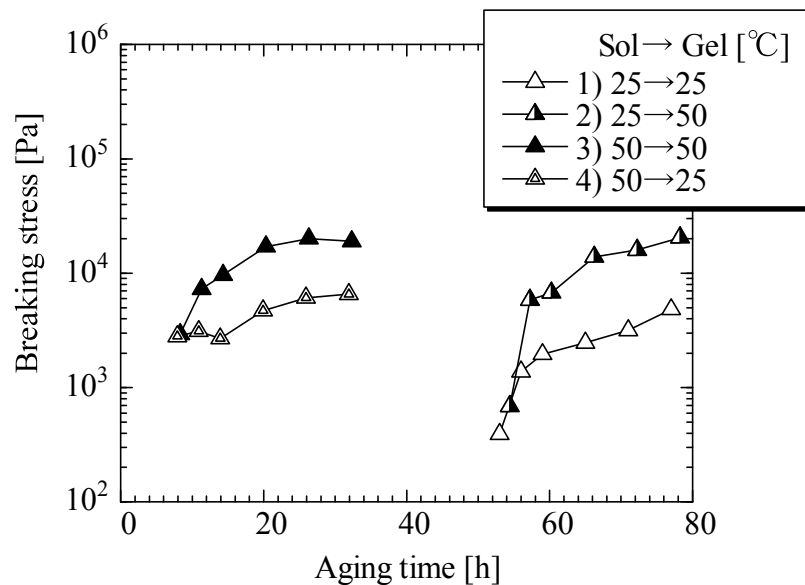


図 3-15 ゾルまたはゲルの温度履歴がシリカゲルの破断強度に及ぼす影響

図3-16にクリープ試験により得られた瞬間弾性 E_0 と破断強度との関係を示す。

図より両者には直線的な関係はあるものの、破断強度が大きくなると非線形な挙動を示すことがわかる。破断強度はかたさ、もろさ、弾力など多くの物理的因子を含んだ物性である。これに対し、 E_0 は荷重に対する瞬間的な応答であり、変形のしにくさ（かたさ）を評価できる。このことから、ゲルの評価は破断試験の結果ではなく、物理的な意味がより明確な E_0 で評価する。

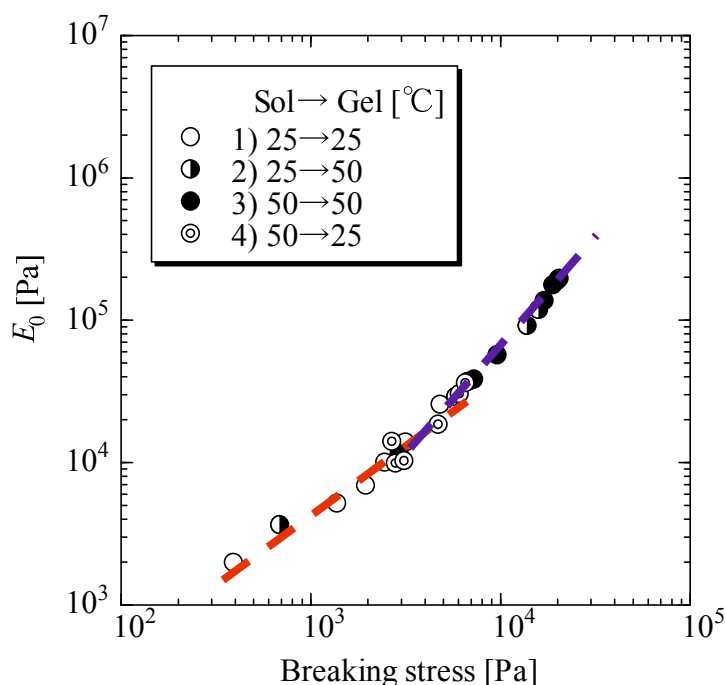


図3-16 シリカゲル (pH 2.3) に対する E_0 と破断強度の関係

E_0 とゾル製造時からの時間の関係を図3-17に示した。ゾルの加温は粒子構造の形成速度の増加に寄与し、ゲル化時間が短縮する。ゲルの加温によって E_0 は大きくなり、短時間で変形しにくいゲルができる。しかし、これは加温することによってゲル内の粒子の結合が加速し、 E_0 の増加率が増大したことに過ぎず、ゲルの物性が変わったわけで

はない。すなわち、ゲルを同じ温度で静置することにより、最終的には同程度のクリープ特性を有したゲルが得られると考えられる。よって、ゲルの加温についても、その操作は時間の短縮（早送り）にのみ寄与すると解釈できる。

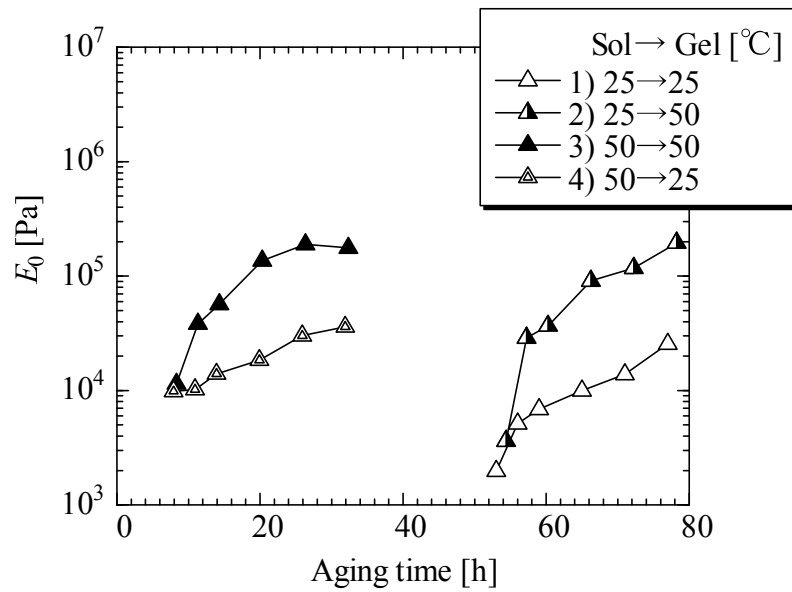


図 3-17 ゲルの瞬間弾性に及ぼす温度の影響

3. 4 結言

本章では、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、ゲル化時間の前後におけるゾル中のシリカ粒子の表面官能基の変化をFTIRによって測定した。さらにクリープメータによってゲルの物理特性を定量的に評価した。この結果、以下に示す結論を得た。

- (1) ゲル化時間の前後において、ゾル中のシリカ粒子の表面ではシラノール基が減少し、シロキサン結合が増加することを明らかにした。これより、ゲル化にはシリカ粒子の化学的な結合が寄与していることがわかった。
- (2) 動的粘弾性試験より、シリカゾルの加温によってゲル化時間が大幅に短くなり、相似的に G' が急激に上昇し続けた時間が短縮した。ゲル化時間が1となるようにゾル製造時からの時間を規格化して G' を表すと、 G' が急激に上昇する部分は温度履歴によらず同様の勾配を示した。すなわち、加温はゾルのゲル転移を“早送りする”効果のみあるといえる。
- (3) 破断試験と四要素モデルを適用したクリープ試験より、シリカゲルの加温は破断強度と瞬間弾性を増大させ、短時間で強固なゲルとなった。しかし、ゲルの加温はゲルの物理特性を変えることはなく、ゲル内の構造形成に要する時間を短縮（早送り）することのみに寄与することがわかった。

第4章 シリカゾルのゲル転移に及ぼす pH の影響

4. 1 緒言

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ゲル化について、aging 期間における温度を変え、ゲル化過程とゲルの物性に及ぼす影響を明らかにした。この際、シリカゾルの動的粘弾性試験とゲルのクリープ試験を実験手法として用いた。結果より、ゾルやゲルの加温はゲル化時間とゲルの構造形成に要する時間を短縮（早送り）することはできるが、ゲルの物性を変えるものではないことがわかった。

本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する。シリカゾルの pH はゲル化時間に顕著に影響することが知られており、pH の違いによってシリカ粒子のネットワーク構造が変化することが予想される。よって本章では上記二つの試験に加え、ゲル構造のモルフォロジー観察や乾燥ゲル粉末の窒素吸着試験を行い、ミクロ的な視点での考察も行った。

4. 2 実験方法

4.2.1 シリカゾルの製造と pH の調整

シリカゾルの製造に用いたケイ酸ソーダと硫酸の原液濃度はそれぞれ 283~284 g/L、200 g/L であり、ケイ酸ソーダ中の Na_2O と SiO_2 の比 (M・R) は 3.1 であった。この原液を希釈し、硫酸過剰率 k を 1.1 として Y 字管反応器で供給し、シリカ濃度 8 wt%、pH 2 付近のシリカゾルを製造した。このゾルに 5 %アンモニア水 (NH_3 , Wako 製 28 %)

を加え、pH が 3~6.45 の試料を調製した。pH が 11 付近の塩基性シリカゾルは k を 0.4 として Y 字管反応器で製造した。このとき、ケイ酸ソーダおよび硫酸の流速はそれぞれ 17.0 m/s、14.0 m/s であった。すべての実験は 25°C で行った。

4.2.2 レオロジー測定

シリカゾルのゲル化過程は共軸二重円筒型レオメータ (Rheologia A-300, Elquest 製) を使用し、ひずみ 0.1、周波数 1 Hz の条件で動的粘弾性を連続的に測定した。またもう一台の共軸二重円筒型レオメータ (Rheologia A-300) を使用し、ゲル化が進行する過程の適当な時間で G' と G'' の周波数依存性をひずみ 0.1、周波数 0.04~10 Hz の条件で測定した。ゲルの物理特性については、クリープメータ (RE2-33005S, YAMADEN 製) による破断試験の結果からクリープ試験で加える応力を決定し、四要素モデルにより粘弾性を評価した。

4.2.3 ゲルのモルフォロジー観察

走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) を使用してシリカゲル中の粒子のネットワーク構造を観察した。本実験に使用した SEM (VE-8800, KEYENCE 製) は非導電性のシリカでも非蒸着で低加速電圧の観察ができる。また、電子ビームのエネルギーが低いため、分解能 30 nm で試料表面の微細な構造まで鮮明に観察できる。しかし、真空下の観察であるために試料中の水分の蒸発が起こり、水を含んだゲルをそのままの状態では観察できない。よって乾燥によってネットワーク構造が切断されたり、形状が崩れることも考えられる。

一方、本実験では走査型プローブ顕微鏡 (SPM: Scanning Probe Microscope) によるゲル表面の観察も行った。この顕微鏡は試料表面を微小な探針 (カンチレバー) で走査することによって三次元形状像、粘性弾性像などを高倍率で観察するものである。使

用した SPM は SPM 9600 (SHIMADZU 製) であり、図 4-1 にその構成を示した。カンチレバーを共振周波数付近で振動させて試料に接近させ、さらに水平方向にスキャンしたときの振幅が一定になるようにスキャナーを垂直方向に移動させる (ダイナミックモード) ことにより試料の変位を取得した。さらにカンチレバーの振動波形から加振周波数成分を取り出し、その振幅と加振信号に対するカンチレバー振動の位相の遅れをそれぞれ A 、 δ としたとき、 $A\sin\delta$ 、 $A\cos\delta$ の信号を取得することにより、試料表面の物性の違いを画像化できる。本実験では $A\cos\delta$ の信号から周囲に比べて堅い部分を抽出した。この測定量の物理的な意味はゲル表面の局所の表面粘弾性であり、これが大きい部分にシリカ粒子が存在していると考えられる。SPM によって水分を含んだままのゲルを観察することができる。本実験で使用した SPM の分解能は SEM よりも 2 オーダー高い 0.2 nm であり、高さ方向の分解能は 0.01 nm 、カンチレバーの走査範囲は $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ であった。

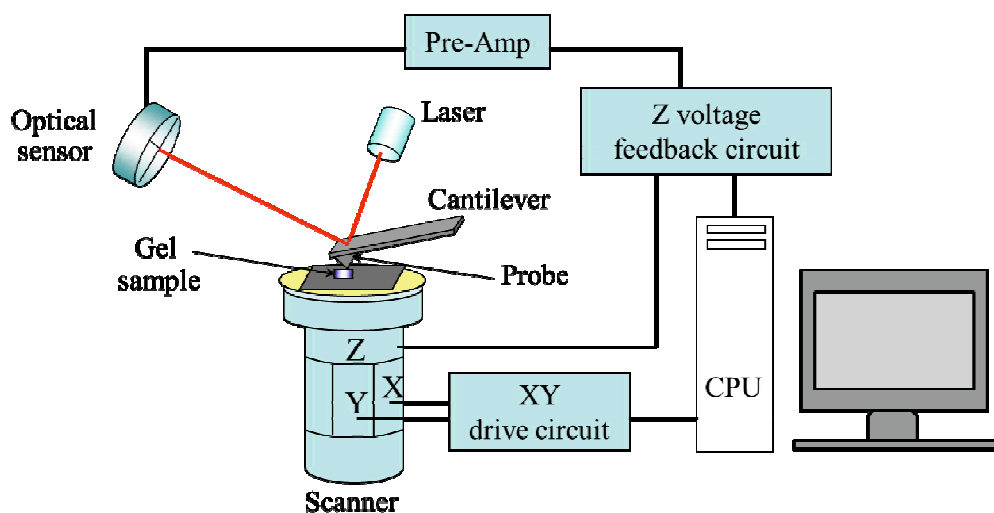


図 4-1 走査型プローブ顕微鏡

4.2.4 乾燥ゲル粉末の窒素吸着測定によるキャラクタライゼーション

クリープ試験 0 時間におけるゲルをイオン交換水で水洗しながら粉砕し、ゲルの洗浄水を電気伝導度計 (ES-51, HORIBA 製) で測定した。電気伝導度が 15 mS/m 以下になるまで洗浄・脱塩した後、150°C で 12 時間乾燥して粉末状の試料を得た。この粉末に対し、自動比表面積測定装置 (GEMINI 2375, Micrometrics 製) を用いて窒素ガスの吸着特性を測定し、BET 法(Brunauer, *et al.*, 1938)および BJH 法(Barrett, *et al.*, 1951)により比表面積、細孔容積、および細孔径分布を求めた。吸着試験では粉体の含有水分が実験誤差となるため、前処理として 130°C で 30 分～1 時間焼成し、試料中の水分を完全に除去した。

一般に、粉体試料の比表面積と細孔分布はガスの吸着試験によって求められる。比表面積の測定では通常、液体窒素の温度 (77 K) 下での窒素ガスの吸着実験が行われ、得られた等温吸着曲線を BET 式を用いて表記し、比表面積を算出する。この式は表面に窒素分子の多分子層が形成されることを仮定したモデルで、以下のように表される。

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (4-1)$$

ここで、 V_m 、 V 、 P 、 P_0 はそれぞれ第一層に吸着したガス容積、吸着されたガスの容積 (単分子層吸着量)、サンプルセル内の圧力、および飽和蒸気圧であり、 C は吸着パラメータである。この式は P/P_0 が 0.05～0.35 の範囲で適用され、横軸に P/P_0 、縦軸に $P/V(P_0 - P)$ を取る (BET プロット) と直線関係が得られる。この直線の切片と傾きから V_m が求められる (多点法)。BET 比表面積は次式により求められる。

$$\begin{aligned} S &= s \times (V_m / V_0) \times K_A \\ &= 4.35 V_m \end{aligned} \quad (4-2)$$

ここで、 S 、 s 、 V_0 、 K_A はそれぞれ比表面積、分子占有断面積（窒素の場合、 0.162 nm^2 ）、 0°C における容積、アボガドロ数である。なお、 $C \gg 1$ から BET 式を(4-3)式のように簡略化すると 1 点のデータ ($P/P_0=0.3$ で測定を行う) から V_m が求まる (1 点法)。

$$V_m = V(1 - P/P_0) \quad (4-3)$$

本実験では多点法から比表面積を求めた。

ここで、粒子が球形であると仮定すると、比表面積 S と粒子径 (直径) d の間には、(4-4)式の関係が成り立つ。

$$S = \frac{6}{\rho \times d} \quad (4-4)$$

ρ は密度であり、(4-4)式を d について書き直すと

$$d = \frac{6}{\rho \times S} \quad (4-5)$$

となる。実験ではシリカの密度を 2200 kg/m^3 とし、吸着試験によって求めた比表面積を用いて比表面積径を算出した。

4. 3 実験結果および考察

pH の異なるシリカゾル (pH 2, 4, 6, 11) の動的粘弾性特性を図 4-2 に示す。いずれの試料もゾル調製時は G'' が G' よりも大きく、徐々に増加した。その後、両者は急激に増加した。pH 2 のゲル化時間が 39.9 時間であったのに対し、pH 4 では 1.0 時間、pH 6 では 21.7 秒、pH 11 では 2.0 時間となり、ゲル化時間は pH に顕著に依存することがわかる。

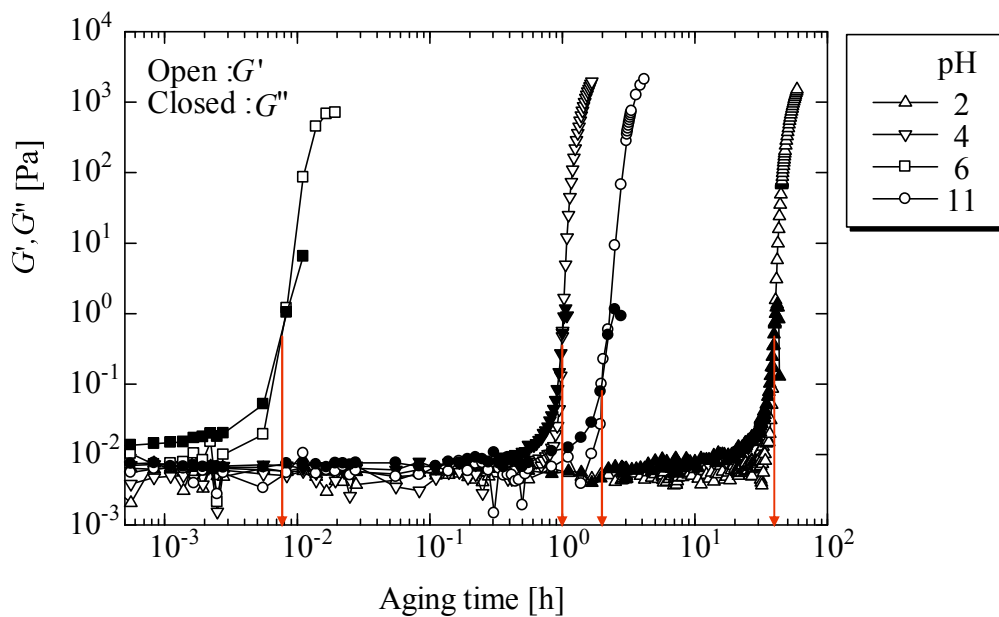


図 4-2 pH の異なるシリカゾルの動的粘弾性特性（ゲル化時間の比較）

図 4-3 にゾルの pH とゲル化時間の関係を示した。ゲル化時間は pH 2 付近では 2 日程度であったが、pH を増加すると急激に短くなり、pH 6 で 22 秒になった。その後、pH の増加にともないゲル化時間は再び長くなった。

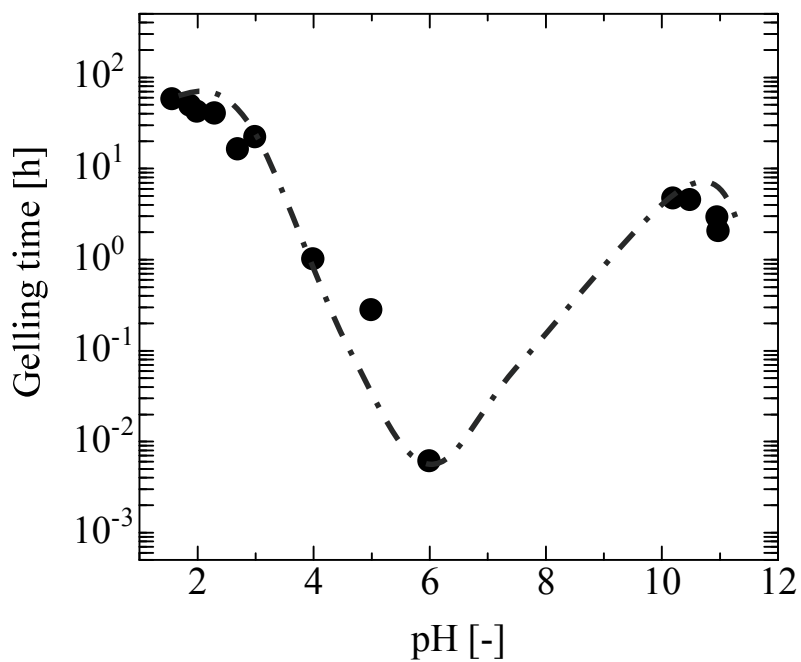


図 4-3 シリカゾルの pH に対するゲル化時間（シリカ濃度 8 wt%）

実験では Y 字管反応器で製造したゾルをレオメータにキャストするまでに 20 秒弱の時間を要するため、実際に 22 秒というゲル化時間は約 100 % の誤差を含む。また、pH 6.45 の場合は調製後、瞬時にゲル化したため、レオメータにキャストすることもできなかった。このように、ゲル化時間が最小になる pH とそのゲル化時間は厳密に示せないが、ゲル化時間が日オーダーから秒オーダーまで短縮したことは興味深い。

ここで、ゲル化時間が pH の増加によって単調に減少するのではなく、塩基性で再び増加することについて考えてみる。シリカ粒子の等電点は pH が 2 付近であり、pH が増加すると粒子表面は単調に負の電荷を増していく（図 4-4 上図）。静電的な反発力について考えた場合、等電点で反発力がゼロとなり、これより pH が遠ざかるにしたがって表面電荷が増し、反発力が強くなる（図 4-4 下図）。これにより、ゲル化が阻害され、ゲル化時間が遅くなることになることが予想される。しかし、先に示した図 4-3 では等電点である pH 2 でのゲル化時間が長いことから、ゲル化時間の pH 依存性は静電的な効果のみでは説明できないといえる。

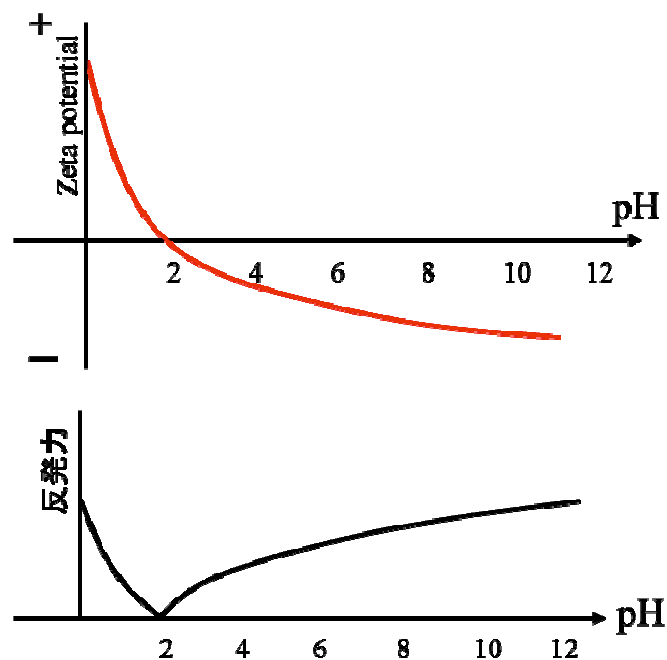
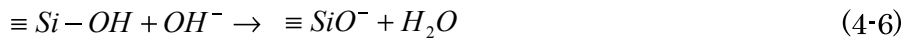
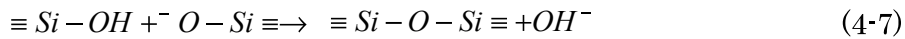


図 4-4 シリカ粒子表面のゼータ電位の pH 依存性（上図）と反発力（下図）

第2章で示したように、ゲル化時間の前後で、シラノール基によるシロキサン結合が確認できた。シラノール基の電離平衡は(4-6)式に示すように pH 6 または 7 付近までの pH の増加によって右に移動する。



pH 2 から中性域までの挙動は、粒子表面の官能性が高くなり、(4-7)式に示すように粒子間での結合が促進され、結果としてゲル化時間が短縮したと考えられる。



一方、中性域から塩基性にわたる現象は、静電反発力とシリカの溶解性が増すことによって説明できる(Knoblich, *et al.*, 2001a)。

図4-5はゾルの pH を 2, 4, 6, 11 として得られたゲルの外観である。pH 2 のゲルは透明であり、pH が増加するにしたがって次第に白濁し、pH 11 では白色を呈した。シリカ濃度は 8 wt% と同じであることから、ゲル内のシリカ粒子によるネットワーク構造の違いがゲルの外観に反映しているといえる。ただし、pH 2 が透明で、pH の増加とともに次第に白濁する現象は、ゾルを調製した時点から観察されたもので、外観は粒子のネットワーク構造以外の要因にも影響を受けることが考えられる。

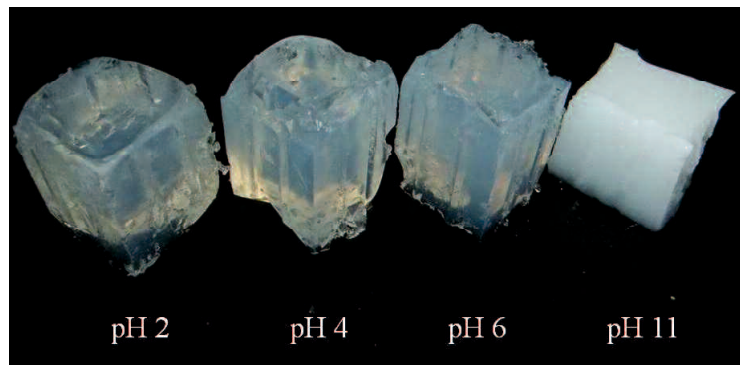


図4-5 pH の異なるゲルの外観

本実験より、塩基性のゲルは酸性に比べ柔らかいことが観察されたことから、塩基性ゾルが形成する固体はゲルではなく、緩和時間が非常に長い高粘性物体（流体）である可能性が考えられた。そこで、塩基性ゾルの動的粘弾性特性の周波数依存性を固体化の進行にともなって測定し、図4-6に示した。図中、各時間における測定に対し、横軸の ω に任意の値 A を乗じて結果を示している。図より、ゾルを製造直後（=0 h）では G' と G'' はそれぞれ ω^2 、 ω^1 に比例していることから、流動性があることを示している（Winter, *et al.*, 1986）。その後、 G' と G'' の周波数依存性は時間経過とともに緩やかになり、ゲル化時間（=2 h）では G' と G'' はほぼ一致している。さらに G' が G'' を上回り、最終的（=3 h）には G' が完全に周波数に依存しなくなった。これはMaxwellモデルのダッシュポットが高い周波数振動に応答できず、バネのみが伸び縮みする状態を表しており、流動的であったゾルが固体弾性体に到達したことを示している。以上の結果より、本実験で製造した塩基性ゾルは‘真のゲル’に転移する性質のものであることが確認できた。

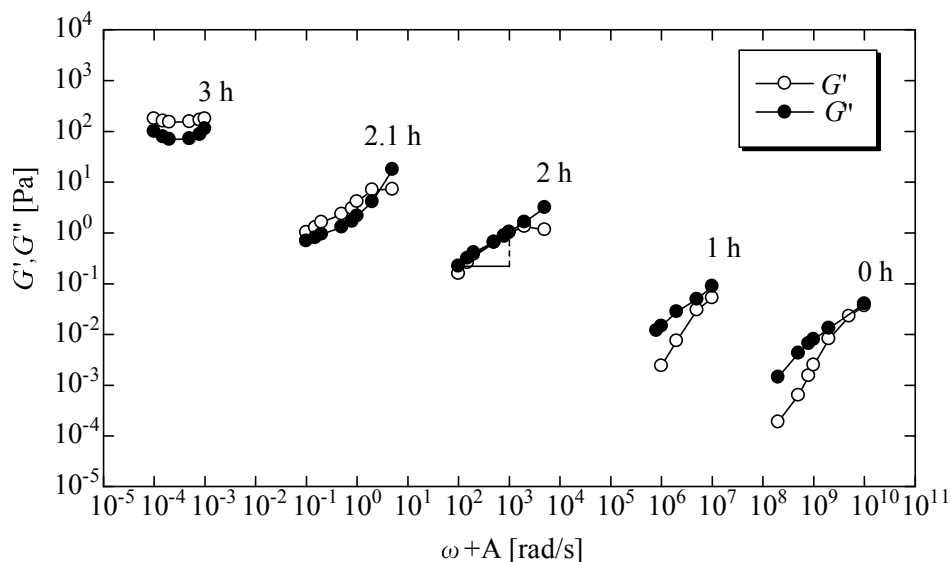


図4-6 塩基性シリカゾルの周波数依存性（ひずみ：0.1）

図4-7は pH の異なるゲルに対し、クリープ試験によって得られた E_0 の経時変化を示したものである。時間 0 はゾルの調製時刻を示している。pH 2 のゲル化時間は 39.9 時間であり、 E_0 の値はゲル化後の時間にもなって増加している。菊池(2011)はゾル-ゲル転移したシリカゲルは、その後もゲル内で粒子の連結と合一化が進行していることを SPM による測定で明らかにしている。本実験で測定した構造の強さを示す E_0 の増加はこれに対応する結果と考えられる。pH 4 はゲル化時間が約 1 時間であり、pH 2 と同様にゲル化後の E_0 の増加傾向が確認できる。しかし、クリープ試験の初期段階から E_0 は高い値を示しており、ゲル内の構造形成も速いことが示唆される。これに対し、ゲル化時間が 22 秒であった pH 6 の E_0 は時間経過によらずほぼ一定の高い値を示している。これはゲル内の構造形成が短時間で終結したことを示している。pH 11 の E_0 も時間によらずほぼ一定であるが、その絶対値は数十倍低いことが指摘される。これは最終的に形成された粒子のネットワーク構造が異なることを示すものである。 E_0 が増加傾向を示している pH 2 と 4 はより長い実験時間でやがては一定値を示すことが予想される。

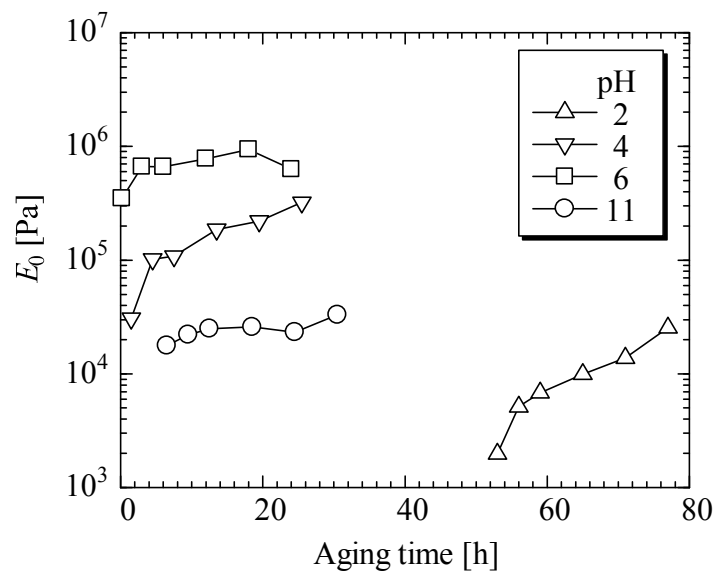


図4-7 pH の異なるゲルの瞬間弾性およびその経時変化

図4-8は pH の異なるゲルに対し、クリープ試験によって得られた η_N の経時変化を示したものである。 E_0 の結果と同様、pH 2 と 4 はクリープ試験を開始してしばらくは η_N の値が増加し、変形が残りにくい強固なゲルに変化していることを意味している。しかし、半日を過ぎると η_N の値はほぼ一定値に近づいており、この傾向は E_0 とは異なるものである。一方、pH 6 と 11 は E_0 と同様、早い段階で η_N の値が一定値になった。ゲル内の構造形成が進行すると、時間にもなってゲルは強固になると考えられるが、 η_N が示す変形量はある程度の時間経過すると、大きくはならないといえる。これは、変形は構造の空隙に依存するものであり、ある程度の強度の構造ができ、また空隙が満たされてくると、変形が起こりにくくなるのが理由として考えられる。また、pH 11 の η_N は pH 2 よりも小さく、 E_0 の順列とは異なった。ゲルを扱う際の感覚から、上述したように塩基性のゲルは酸性に比べ柔らかいことがわかるが、クリープ試験によって、変形しやすく、変形が戻りにくいゲルであることが定量的に評価できた。

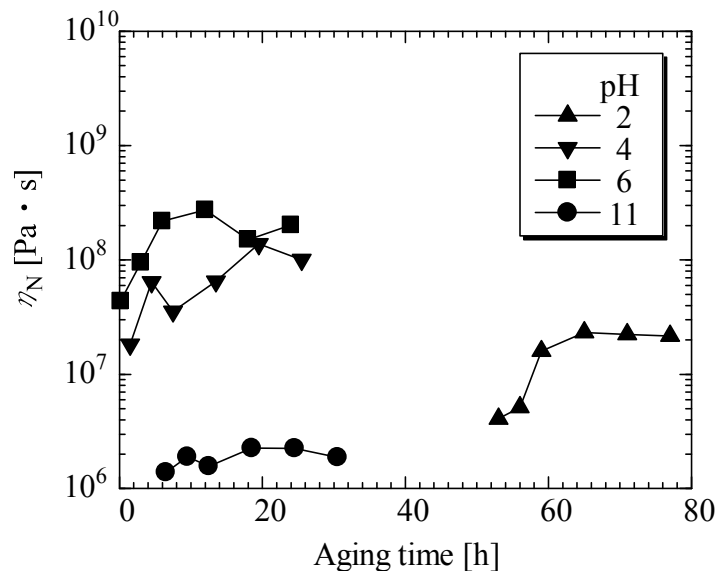
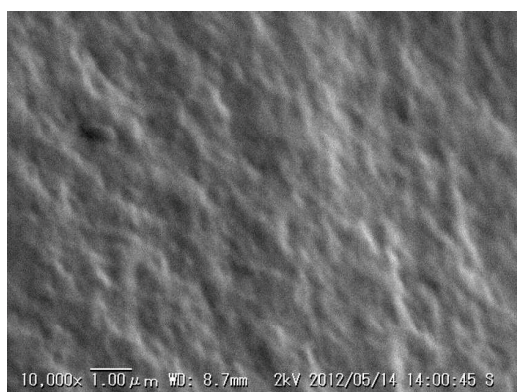
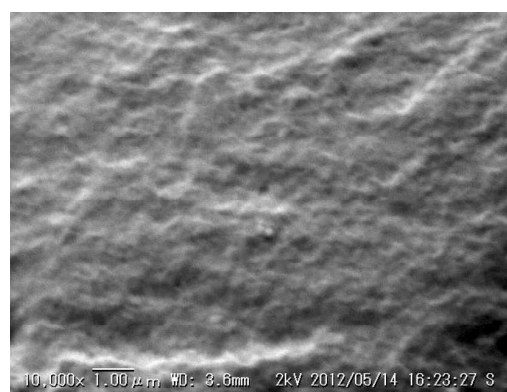


図4-8 pH の異なるゲルのニュートン粘性およびその経時変化

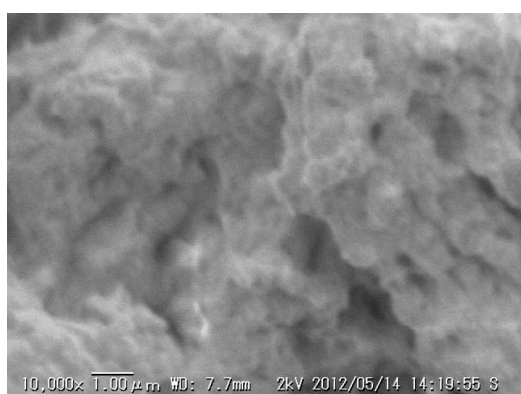
図 4 - 9 に pH の異なるゲルの SEM 画像を示す。これらは真空下で急激に乾燥したゲルを観察したものであり、本来、水を包括したゲルとは異なる状態ではあるが、太く、強固な構造であれば、粒子の合一化状態をある程度維持していると考えられる。pH 2, 4 のゾルが転移したゲル表面のイメージは明瞭ではなく、ネットワーク構造が破壊された、もしくは使用した SEM の分解能ではとらえられないサイズであることが考えられる。これに対し、pH 6 では大きな凝集構造がみられ、しかもポーラスな構造であることがわかり、pH 11 は網目状の太い構造がみられた。



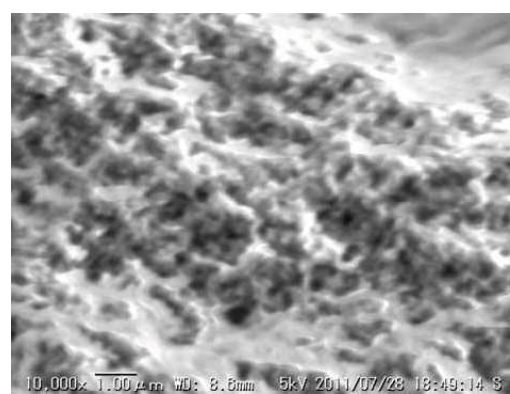
pH 2



pH 4



pH 6



pH 11

図 4 - 9 pH の異なるシリカゲルの SEM 画像

上述したように、酸性シリカゲルは SEM の分解能よりも微細なネットワーク構造が形成されていることが予想された。そこで、本研究で使用した SEM と比べ、倍率が 4.6 倍（換算値）で、かつ水分を含んだままのゲルを観察することができる SPM でゲルの表面粘弾性を測定し、得られた画像を図 4-10 に示した。画面の白い部分が周囲に比べて固いことを示しており、ここにシリカ粒子が存在すると考える。pH 2 のゲル表面は白い部分が均一に点在しており、緻密なネットワーク構造が形成されていることを示唆している。これに対し、pH 4 では pH 2 よりは太いネットワークで構造の骨格が形成され、その空隙にある程度、緻密なネットワークがあるものと考えられる。

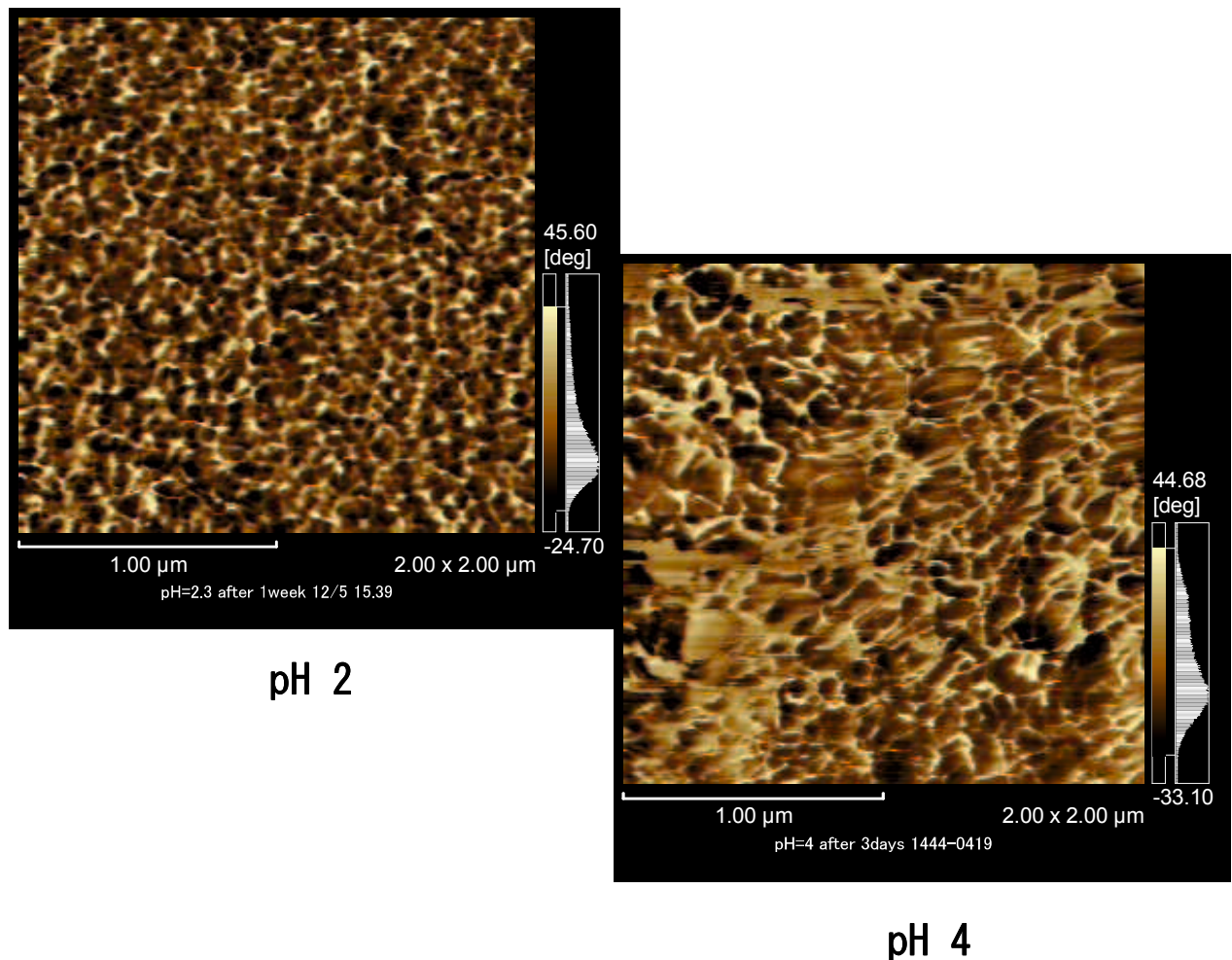


図 4-10 SPM で観察した酸性シリカゲルの表面粘弾性 (2 μm × 2 μm)

ゾルの pH を変えて得られた乾燥ゲル粉末に対して、圧力を変えながら窒素ガスの吸着量の変化を測定し、**図 4-11** に示す吸着等温線を得た。吸着等温線の形状は IUPAC によって I から VI 型まで分類されており、本実験で得られた結果は以下のように整理できる。

- ・ 酸性域：1.57 < pH < 3 (I 型)

相対圧が 0.5 まで吸着量が増加するが、比較的小さい吸着量 (270~330 m²/g) で一定値をとった。マイクロポアの存在を示す。

- ・ 弱酸性～中性付近：4 < pH < 6.45 (IV 型)

相対圧が 0.8 に至るまで吸着量が増大し、最終的な吸着量は 400~500 m²/g となった。メソポアの存在を示す。

- ・ 塩基性：11.39, 11.48 (II 型)

吸着量は相対圧が 0.8 に至るまで緩やかに増加し、この点以降、吸着量が急激に増大したが、これは細孔が存在しないか、またはマクロポア (50 nm 以上の細孔) の存在の可能性を示唆するものである。

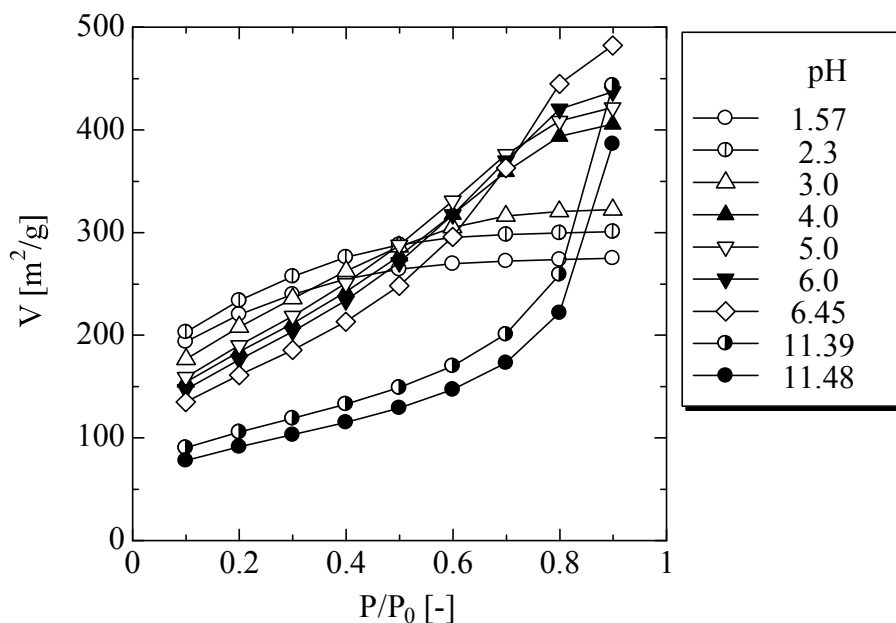


図 4-11 乾燥シリカゲル粉末の吸着等温線

吸着試験から算出された細孔容積と比表面積の関係を図4-12に示した。塩基性の粉末の細孔容積は $0.6\sim 0.7\text{ cm}^3/\text{g}$ であり、比較的ポーラスな粒子であるが、比表面積が $300\text{ m}^2/\text{g}$ 程度と小さい。pH を下げることによって細孔容積、比表面積ともに増大し、pH 6.45 において細孔容積は最大値を示したが、この pH は本実験で調製した試料の中でゲル化時間が最も短いものである。細孔容積は塩基性から pH が 6.45 まで減少するにしたがって増加したが、これは乾燥に対するゲルの機械的強度が高いことを示しており、さらに pH が減少する (pH 6.45 \sim 3.0) と細孔容積は急激に減少した。これは乾燥によって細孔が収縮し、内部の細孔容積が減少したことを意味している。さらに pH < 2.3 では細孔容積は $0.3\text{ cm}^3/\text{g}$ と小さいものの、比表面積は $1000\text{ m}^2/\text{g}$ を超え、緻密 (微細) な細孔が形成していることを示している。以上の結果から、pH の減少とともに比表面積は増大し、ゲル化時間が短いほど細孔容積が大きい傾向がみられた。

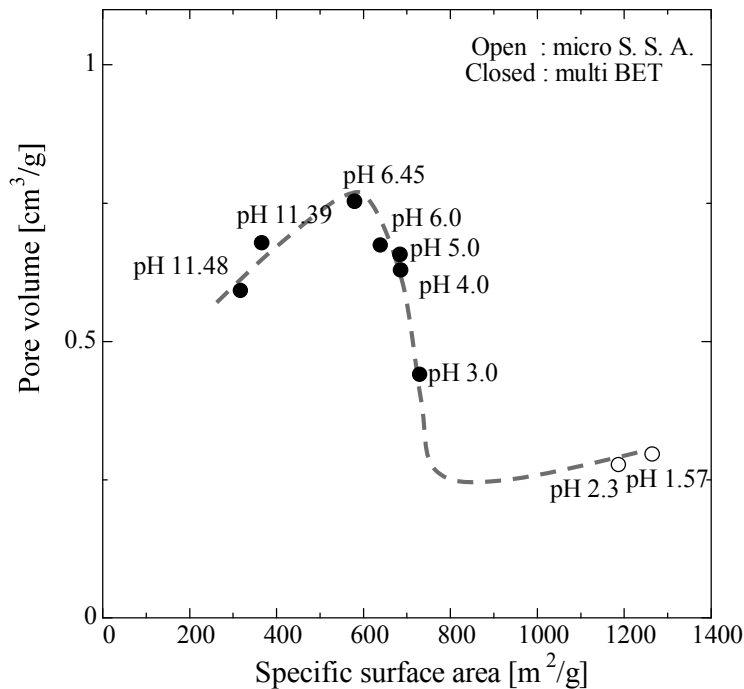


図4-12 シリカゲル粉末の細孔容積と比表面積の関係

図4-13に細孔径の頻度分布を確率密度関数として示した。pH 1.57と2.3の粉末はマイクロ比表面積を示しており、pHが3以上はBET比表面積を示している。図より、pHの異なるゾルから得られたシリカ粉末に対して、以下の傾向が指摘される。

- ・ pHが11.39と11.48の塩基性の場合、細孔径が100~200 nmに際立ったピークがみられ、この部分だけで積算細孔容積の53%を占めている。細孔径が小さい部分が全細孔容積に占める割合は圧倒的に小さい。
- ・ pH6および6.45では60~80 nmに低いピークが見られ、全体に占める割合は約19%である。100 nm付近の細孔は塩基性に比べ激減し、全体に占める割合も約13%である。また、分布もブロードになっている。
- ・ pH4および5については、20~40 nmの細孔が多く、その割合は全体の44%である。60~80 nmにも十数%のピークを持ち、分布としては二峰性である。
- ・ pH<3の頻度分布は小さな細孔径(15~20 nm)に高いピークが見られた。

以上の結果から、ゾルのpHを制御することにより、比表面積と細孔分布を変えることができることがわかった。

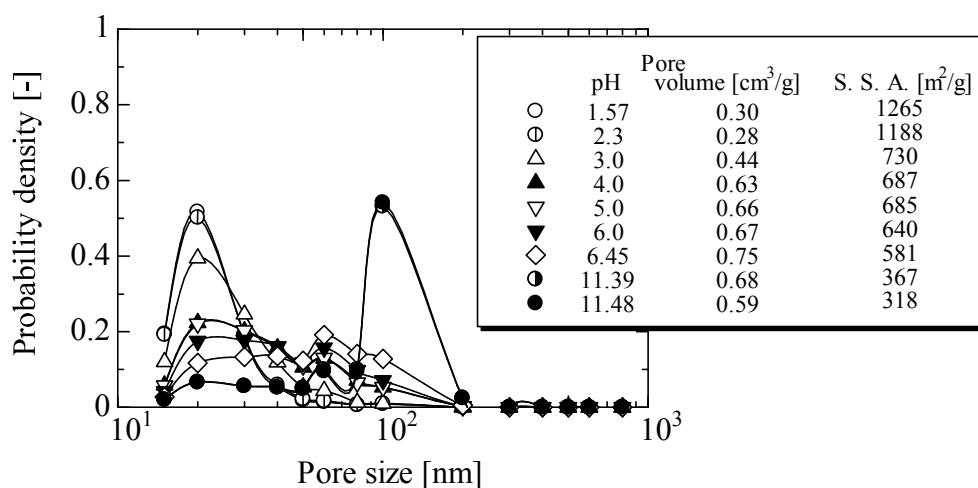


図4-13 BJH法およびマイクロ比表面積法によって求めた細孔径の頻度分布

吸着試験から得られた比表面積をもとに比表面積径（以下、簡単に粒子径と書く）を算出し、表 4-1 に示した。このとき粒子は球形であることを仮定した(4-4)式を使用したが、シリカ粒子が球形ではないことは容易に想像される。ここでは、おおよその粒子径を推算することにより、調製条件が粒子径に及ぼす影響を比較できるとして考察する。

表 4-1 吸着試験から求めた比表面積と比表面積径

pH	比表面積 [m ² /g]	比表面積径 [nm]
1.57	1265	2.16
2.3	1188	2.30
3.0	730	3.73
4.0	687	3.97
5.0	685	3.98
6.0	640	4.26
6.45	581	4.70
11.39	367	7.43
11.48	318	8.58

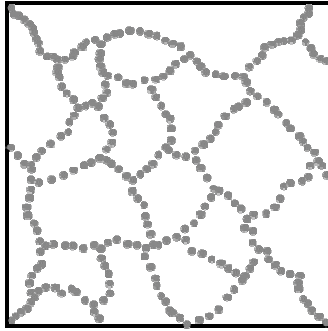
表より、酸性シリカの粒子径は 2 nm 程度であり、pH の増加とともに大きくなり、塩基性では 9 nm 付近になった。

一辺 125 nm のエリア内に吸着実験から算出した直径（比表面積径）を持つ粒子をシリカ濃度（8%）と等しい占有面積率になる個数分だけ描き入れた粒子の結合モデルを図 4-14 に示した。ただし、このとき粒子が網目状の構造を作るように意図的に配置

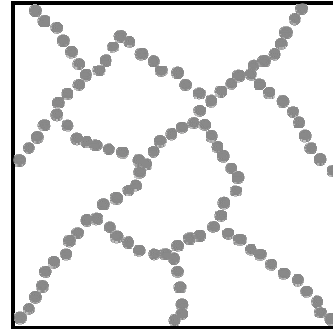
した。図より、pH が低いゲルほど緻密な構造を形成する傾向があることがわかる。このことを粒子の結合作用やゲル化時間に関連づけて考察してみる。

pH 2 は等電点に近く、静電的な反発作用は少ないものの、シラノール基の反応性が低いいため、衝突した粒子が結合する割合が低下する。よって、小さな粒子がブラウン運動をしながら長い時間をかけて結合し、結果的に緻密なネットワーク構造を形成する。pH 4 では表面の官能性が増したやや大きな粒子が結合したイメージである。ゲル化時間が急激に短くなる pH 6 ではシラノール基の反応性は顕著となり、局所的な粒子の凝集を招く。その結果として、大きな合一体（クラスター）による不均一な構造が存在する。一方、pH 11 は pH 4 と同オーダーのゲル化時間であるが、粒子径は約 2 倍大きく、粗いネットワーク構造が形成されると考えることが妥当である。さらに、pH 2 や 4 について示した結合モデルはややスケールが小さいとはいえ、SPM イメージで観察された白い部分と類似した形状になっている。

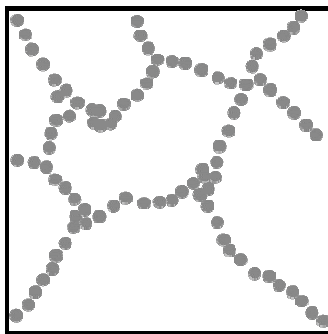
ここで、結合モデルや SPM で得られた画像とゲルのクリープ特性を関係づけることを考える。粒子構造が粗い pH 11 のゲルは、変形しやすく変形が残りやすい性質を示した。pH 6 になると変形しにくく、その変形が残りにくい傾向を示したことから、これはネットワーク構造が細かくなったことに起因すると予想される。しかし、さらに pH が減少すると構造は緻密になっていくが、ゲルの変形しにくさや変形の残りにくさは pH 6 をピークに減少する。すなわち、結合モデルや SPM で得られたゲル内部のネットワーク構造から、そのゲルの物理特性をすぐさま対応づけることはできないといえる。これはゲルの物理特性（強度や弾力性）がネットワークの太さや絡み合いの程度だけでなく、その変形特性（堅さ、もろさ、しなやかさ、応答性など）をも反映した物性であることを示唆するものである。



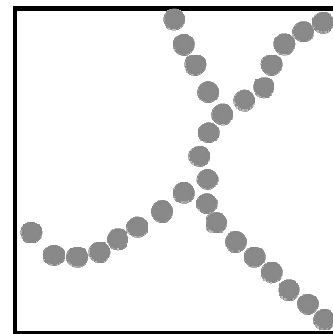
pH 2 (2.30 nm)



pH 4 (3.97 nm)



pH 6 (4.26 nm)



pH 11 (7.43 nm)

図 4 - 1 4 pH の異なるシリカ粒子の結合モデル

4. 4 結言

本章では、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。このため pH の異なるゾルのゲル化時間を測定した。クリープ試験より pH が異なるゾルから得られたゲルの物理特性を評価し、モルフォロジー観察や乾燥ゲル粉末の窒素ガスの吸着試験の結果との関連を考察した。この結果、以下に示す結論を得た。

- (1) シリカゾルの pH を 2 から 6 まで段階的に増加させることにより、ゲル化時間が次第に短くなった。さらに pH を増加させると、塩基性領域のゾルではゲル化時間が再び長くなった。
- (2) pH 2, 4 のゲルは時間とともに変形しにくく、強固な構造を形成するのに対し、塩基性のゲルは変形しやすく、変形が戻りにくいことが定量的に評価できた。
- (3) ゲルのネットワーク構造の SEM 観察より、pH 6 のゲルは大きく、ポーラスな凝集構造がみられ、pH 11 ではさらに太く強固なネットワーク構造が確認された。pH 2 と 4 の構造は SEM の分解能では観察できないサイズであり、SPM によって緻密なネットワーク構造がみられた。pH 4 の構造は pH 2 よりもシリカ粒子が凝集した構造であった。
- (4) 乾燥ゲル粉末の吸着試験より、pH の減少とともに比表面積が増大した。また、ゲル化時間が短い試料ほど細孔容積が大きい傾向がみられた。
- (5) シリカゾル調製時の pH を変えることによって、ゲル転移とゲル、および粉末の物性を制御することができる。

第5章 シリカゾルのゲル転移に及ぼす希釈のタイミングと塩の

添加の影響

5. 1 緒言

第4章ではシリカゾル調製時の pH によって、ゲル化時間、ゲルの物性および粉末の比表面積や細孔分布を制御できることがわかった。本章ではこの他の調製時の因子として、高濃度シリカゾルを製造し、ある程度時間をおいてから希釈する操作と、ゾルに塩を添加する方法についてその影響を明らかにすることを目的とする。このため、希釈のタイミングや塩の添加量を変えて動的粘弾性を測定し、得られたゲルのクリープ試験を行った。クリープ試験より得られた物性に変化が見られた試料に関しては、モルフォロジー観察や乾燥ゲル粉末の窒素ガスの吸着試験を行った。

5. 2 実験方法

5.2.1 シリカゾルの製造および希釈操作と塩の添加

シリカゾルの製造に用いたケイ酸ソーダと硫酸の原液濃度はそれぞれ 283~284 g/L、200 g/L であり、ケイ酸ソーダ中の Na_2O と SiO_2 の比 (M・R) は 3.1 であった。この原液を所定の濃度になるようにイオン交換水を用いて希釈し、シリカ濃度を 16 wt%、硫酸過剰率 k を 1.15 として、酸性のシリカゾル (pH 2 付近) を製造した。このとき、ケイ酸ソーダおよび硫酸の Y 字管反応器内の流速は物質収支より、それぞれ 13.2 m/s、

15.2 m/s である。ゾル製造直後、またはゾルの粘度が 10 mPa·s になった時点でイオン交換水を用いて、シリカ濃度が 8 wt% になるように希釈操作を行った。

一方、塩の添加の影響については、(1-1)式に示す反応によって生成する硫酸ナトリウムの 2, 4 等量となるように、あらかじめ原料の硫酸に塩化ナトリウム (NaCl, Wako 製, 99.5 %) を溶解した。 k を 1.1 とし、ケイ酸ソーダおよび硫酸の Y 字管反応器内の流速は物質収支よりそれぞれ 13.5 m/s、14.7 m/s として、シリカ濃度を 8 wt% のゾルを得た。このゾルの pH は NaCl 無添加、2 等量、4 等量でそれぞれ、1.57, 2.66, 2.02 であった。上記の操作はすべて 25°C で行った。

5.2.2 シリカゾルとゲルのキャラクタライゼーション

シリカゾルのゲル化過程は共軸二重円筒型レオメータ (Rheologia A-300, Elquest 製) を使用し、ひずみ 0.1、周波数 1Hz の条件で動的粘弾性を連続的に測定した。ゲルの物性評価はクリープメータ (RE2-33005S, YAMADEN 製) による破断試験を行い、クリープ試験で加える荷重を決定した後、四要素モデルにより粘弾性を評価した。ゲル内に形成されるシリカ粒子によるネットワーク構造を観察するために、走査型プローブ顕微鏡 (SPM 9600, SHIMADZU 製) により表面粘弾性を測定した。

ゲルをイオン交換水で水洗しながら粉碎し、ゲルの洗浄水を電気伝導度計 (ES-51, HORIBA 製) で測定した。電気伝導度が 15 mS/m 以下になるまで洗浄・脱塩した後、150°C で 12 時間乾燥して粉末を得た。この粉末に対し、窒素ガスの吸着特性を自動比表面積測定装置 (GEMINI 2375, Micrometrics 製) を用いて測定し、比表面積、細孔容積、および細孔径分布を求めた。吸着試験の前処理として 130°C で試料を 30 分～1 時間焼成し、水分を完全に除去した。

5. 3 実験結果および考察

5.3.1 希釈操作の影響

動的粘弾性に及ぼす希釈のタイミングの影響を図5-1に示す。希釈操作をしていない16 wt%のゲル化時間は G' と G'' の交点より7.5時間であった。一方、製造直後に8 wt%に希釈したゾルのゲル化時間は34.5時間であり、10 mPa·sまで増粘させてから希釈したゾルでは15.5時間となった。これより希釈のタイミングを遅らせることによってゲル化時間が55%減少したことがわかる。10 mPa·sまで粘度が上昇するために3.8時間を要したが、この期間だけゾルは高濃度の状況下におかれていたことになる。高濃度であれば、それだけシリカ粒子の衝突頻度が増し、粒子による結合体の形成も促進されると考えられ、結果的にゲル化時間が短くなったものと解釈できる。

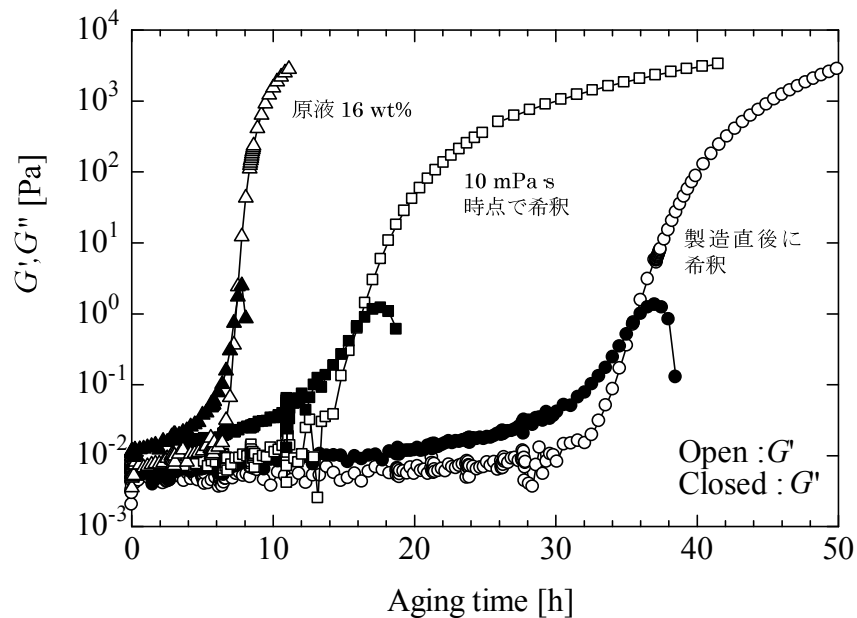


図5-1 シリカゾルのゲル転移に及ぼす希釈のタイミングの影響

希釈のタイミングを変えて調製したゲルに対する E_0 の経時変化を図 5-2 に示す。シリカゾルの製造直後に希釈した試料の E_0 は時間とともに増加しており、次第に変形しにくく、強固になっているといえる。また、ゾルの粘度が 10 mPa・s に到達するまで静置してから希釈した試料においても、 E_0 は同様の挙動を示し、そのレベルもほぼ等しくなった。

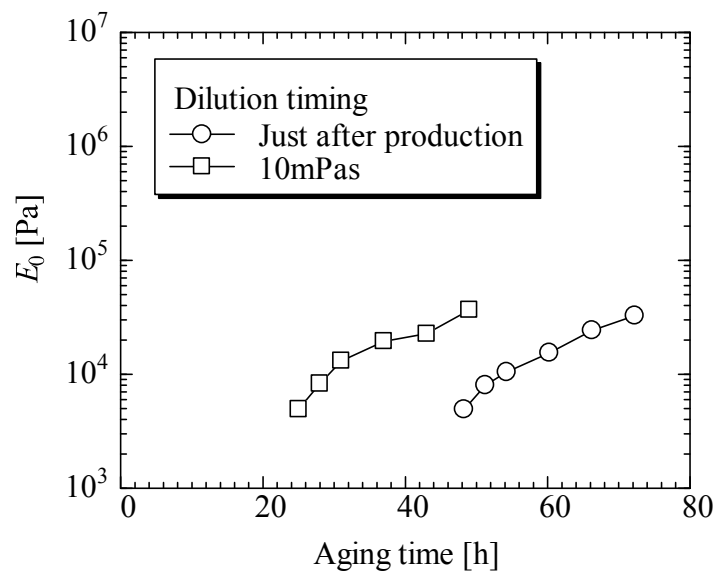


図 5-2 ゲルの瞬間弾性に及ぼす希釈のタイミングの影響

図 5-3 に示した η_N についても希釈のタイミングによらず、同じ傾向がみられた。これより、時間とともに外力に対する変形が残りにくくなっており、強固なゲルが形成していく過程が捉えられているといえる。以上より、希釈のタイミングを変えることはゲル化時間には影響するものの、得られるゲルの E_0 と η_N を変えるものではなく、ゲルの物理特性には影響しないことがわかった。

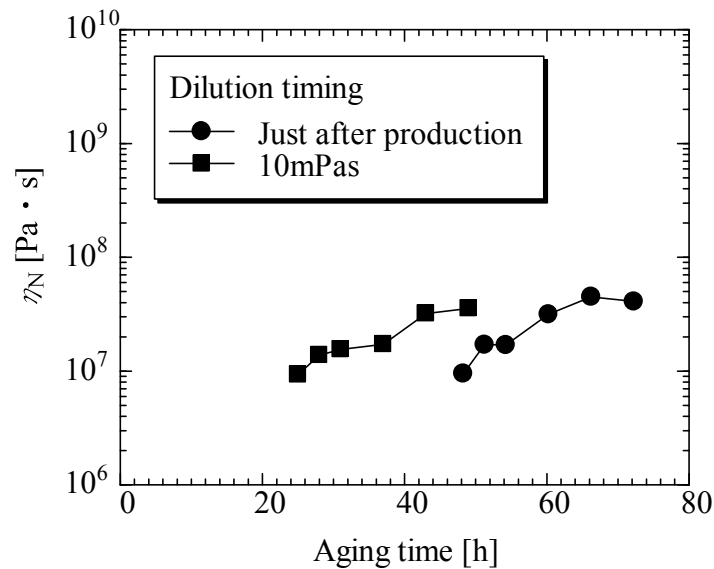


図5-3 ゲルのニュートン粘性に及ぼす希釈のタイミングの影響

5.3.2 塩 (NaCl) の添加の影響

NaCl を添加しないゾルの pH は 1.57 であり、(1-1)式によって生成する Na_2SO_4 に対して NaCl を 2 等量、4 等量添加したときの pH はそれぞれ 2.66, 2.02 であった。NaCl の添加量がゲル化時間に及ぼす影響について図 5-4 に示した。製造直後は流動的であったゾルが時間の経過とともに増粘し、 G' と G'' が急激に増加して交差した。NaCl を添加しないゾルのゲル化時間は 57.3 時間であった。NaCl を 2 等量添加した場合、同様の増粘挙動を示したが、ゲル化時間は 10 時間早くなった (48 時間でゲル化)。さらに NaCl を 4 等量添加したゾルのゲル化時間は 21 時間と、NaCl を無添加の試料に対して 36% まで減少した。いずれの試料も G'' が捉えられなくなった後は G' の増加にともない次第に固体化していった。

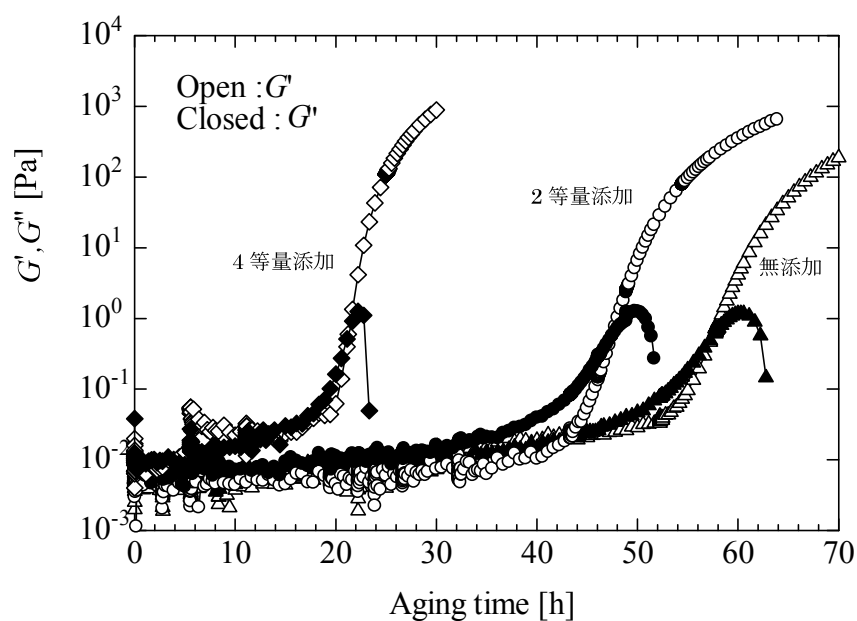


図5-4 塩の添加量がゲル化時間に及ぼす影響

このように NaCl の添加量の増加によってゲル化時間が短くなった理由は、静電的な作用の変化が考えられる。通常、シリカ粒子の表面は負に帯電しており、隣の粒子と静電的に反発する (図5-5(a))。ここに電解質 (ここでは NaCl) を添加すると電気二重層の圧縮が起これ、粒子は互いに接近しやすくなる (図5-3(b))。Lambert, *et al.* (2002) は高濃度の塩の存在によってシリカ粒子表面のゼータ電位が減少して電気二重層が圧縮され、その結果、反発力の低下でゲル強度が強くなると述べている。またイオンはシリカ粒子に架橋的に作用することでゲル化を容易にすることを指摘している。

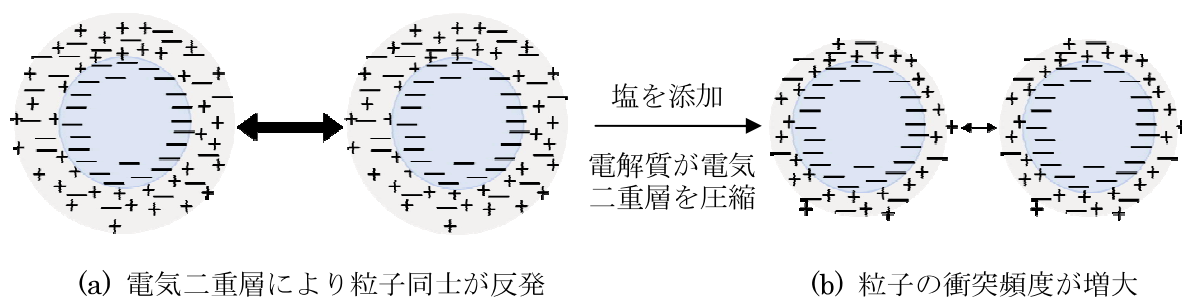


図5-5 塩の添加がゲル化時間に及ぼす影響

ここで、 G'' と G' をゲル化時間が 1 となるよう規格化し、**図 5-6**に示した。規格化時間 0.8 までは完全な流体といえるため G'' の挙動 (a) に注目すると、NaCl を 4 等量添加した試料は他のものに高い値を示している。これは NaCl の添加により粒子同士が接近しやすくなったことで、緩慢な凝集構造が形成されたことを示唆している。転移時の G'' の上昇過程はほとんど一致しており、固体的性質が顕著となった後も G' の挙動 (b) は試料間でほとんど一致している。以上のことより、NaCl の添加はゾル中のシリカ粒子の凝集を促進する作用があるといえるが、 G' の結果だけでは全く同じネットワーク構造を形成しているかは判断できず、以下のゲルの評価結果で明らかにする。

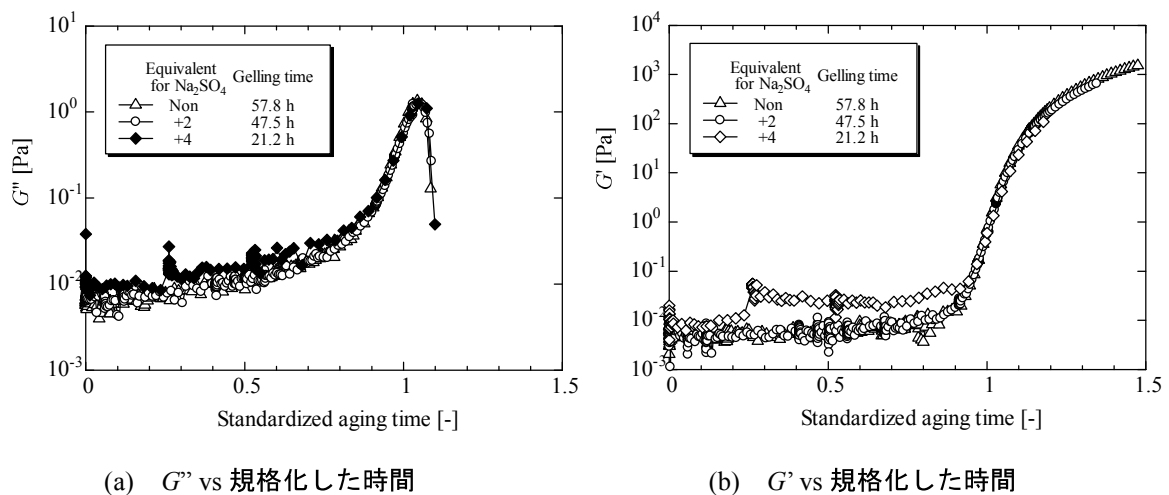


図 5-6 NaCl の添加時の動的粘弾性特性

図 5-7は NaCl の添加量の異なるゲルの E_0 の経時変化を示したものである。時間とともに E_0 が増大していることから、変形しにくいゲルを形成しているといえる。NaCl を無添加の試料と 2 等量添加したものは、ゲル化時間の差はあるものの、ゲルになったからの E_0 の値や経時的な変化はほぼ一致した。これに対し、NaCl を 4 等量添加した試料は同様の増加挙動を示したが、 E_0 の値が 1 オーダー増加した。

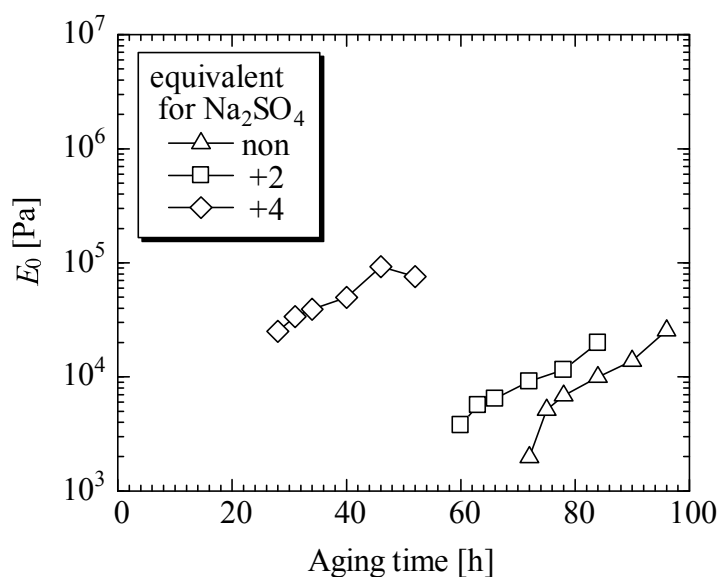


図 5-7 NaCl の添加量の異なるゲルの瞬間弾性およびその経時変化

図 5-8 には η_N に及ぼす NaCl の添加の影響を示した。 η_N は時間とともに増大しており、強固なゲルに変化していくことがわかる。NaCl を 4 等量添加した試料の E_0 の値は 1 オーダー近く増大したのに対し、 η_N では NaCl の添加量に関係なく、ほぼすべての試料が同程度の強度 (10^5 付近) を示した。以上のことから、NaCl の過剰添加によりゲルの η_N は変化しないが、 E_0 は増大させることができることがわかる。

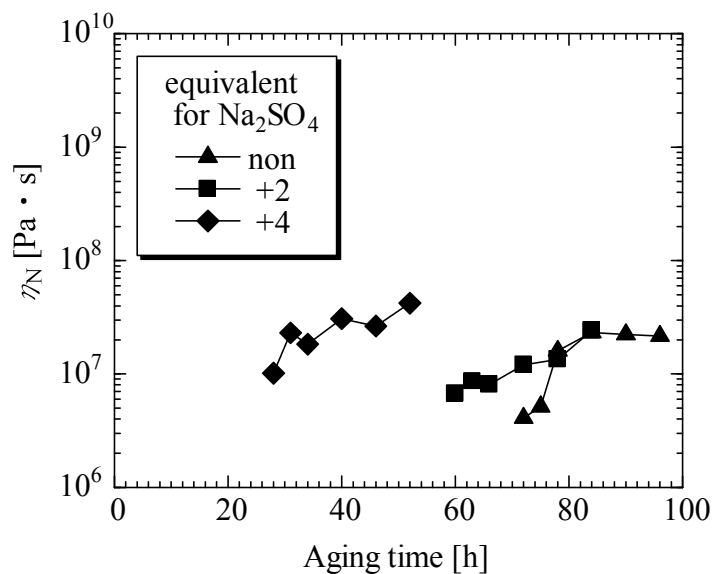
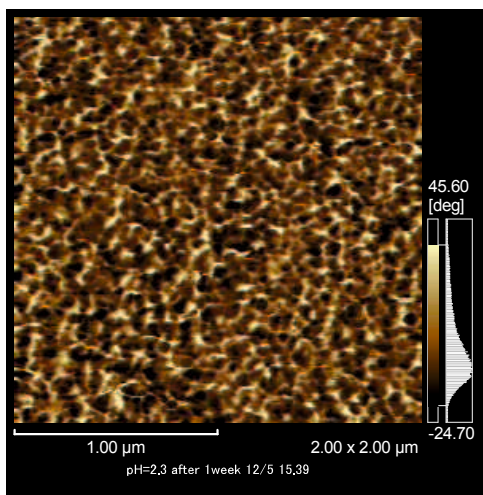
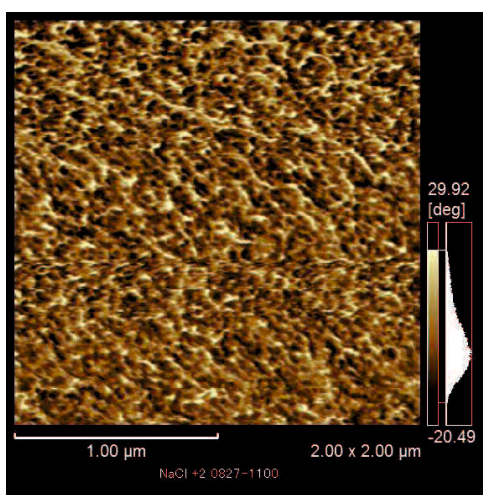


図 5-8 NaCl の添加量の異なるゲルのニュートン粘性およびその経時変化

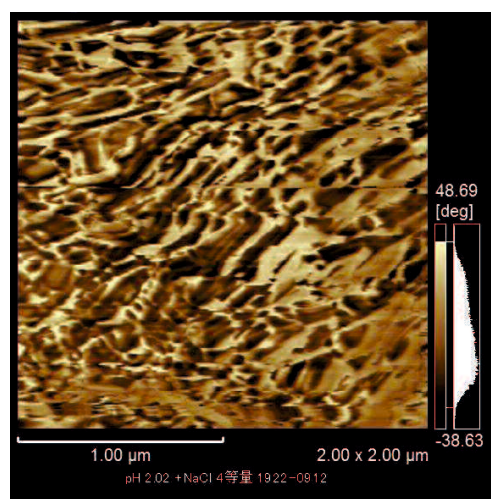
NaCl の添加量を変えて調製したゲルの SPM イメージを図 5-9 に示した。白い部分が周囲に比べて固く、ここにシリカ粒子が存在すると考える。NaCl を添加していない酸性ゲルは粒子による緻密なネットワーク構造がみられる。NaCl を 2 等量添加すると凝集している傾向がみられ、さらに 4 等量ではネットワークの結合部が太くなった。これは NaCl による静電的な作用によって、ゾル中の粒子同士の凝集が進行し、その後、ゲル化に至った結果、ゾル状態の違いを残存した構造になったと解釈できる。その結果、クリープ試験では NaCl の量によってゲルの物理特性に差異がみられたと考えられる。



無添加



2 等量 NaCl



4 等量 NaCl

図 5-9 NaCl の添加量が異なるゲル表面の SPM イメージ (2 μm × 2 μm)

第4章で示した pH の異なるシリカゾルの乾燥粉末に対する吸着等温線のうち、 $1.57 < \text{pH} < 3.0$ のものを抜き出して図5-10に示した。この pH 領域の吸着挙動は相対圧が 0.5 になるまで吸着量が増加し、比較的小さい吸着量 ($250 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$) で一定値を示す I 型に分類される。図中の(a)、(b)は NaCl をそれぞれ 4, 2 等量添加した試料であり、NaCl の濃度に関係なく I 型を示した。

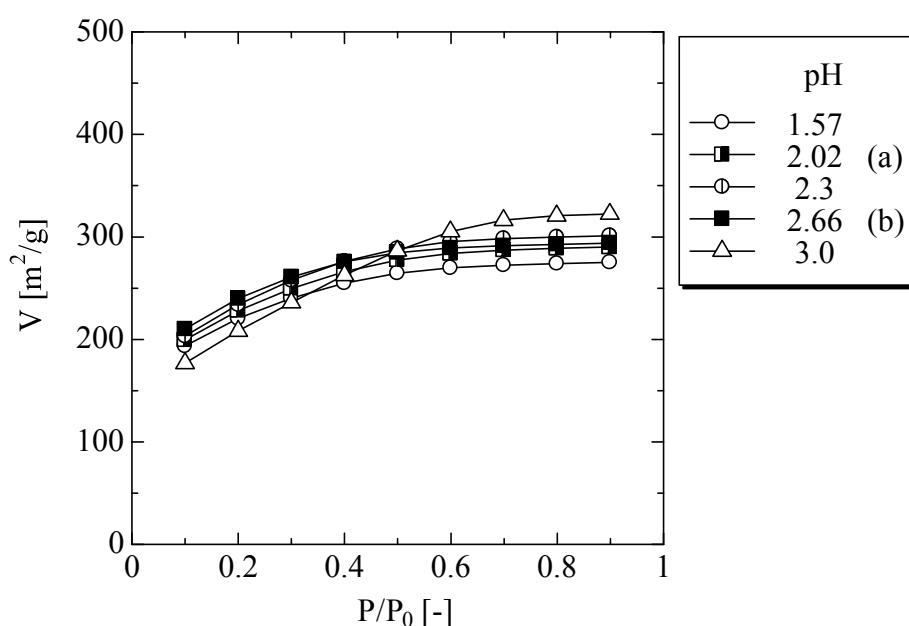


図5-10 乾燥シリカゲル粉末の窒素吸着等温線 (NaCl 濃度の影響)

図5-11に細孔径の頻度分布を確率密度関数として示した。pH < 2.3 ではマイクロ比表面積を、pH が 2.66, 3.0 では BET 比表面積を記している。いずれも細孔径のピークは $20 \sim 30 \text{ nm}$ であり、全細孔容積の約 50 %がこの径である。NaCl を添加した試料において、近傍の pH で得られた粉末の吸着特性と大きな違いがみられないことから、NaCl の添加は吸着特性には影響しないといえる。

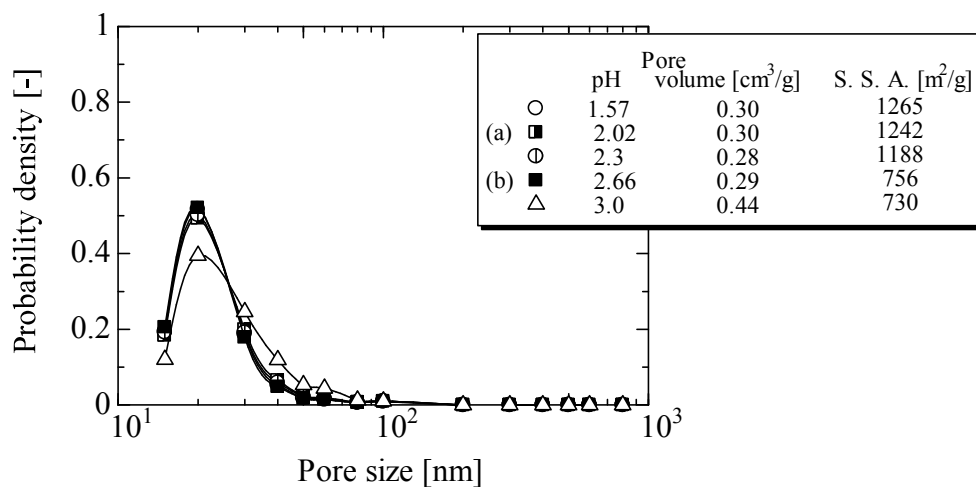


図5-11 シリカ粉末の細孔径の頻度分布 (NaCl の影響)

ゲル構造に関する情報を得るために、その粉末の比表面積、細孔容積、および細孔径分布を測定したが、結果として NaCl の添加量による差異は見られなかった。これは本実験の pH 範囲であれば、ネットワークを構成している粒子の特性は同じであり、その粒子が形成する構造に NaCl が関与し、ゲル化時間とゲルの物理特性に影響を与えたものと結論づけられる。

5. 4 結言

本章では、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。このため、希釈のタイミングと NaCl の添加量を変えて動的粘弾性を測定し、得られたゲルのクリープ試験を行った。クリープ試験より得られた物性に変化が見られた試料に関しては、モルフォロジー観察や乾燥ゲル粉末の窒素ガスの吸着試験を行った。この結果、以下に示す結論を得た。

- (1) 高濃度シリカゾルを製造し、希釈のタイミングを変えてシリカゾルのゲル化時間を求めた。希釈のタイミングが遅いほどシリカ粒子が高濃度の状況下に長い時間存在することになり、結果として粒子同士の衝突頻度が増し、ゲル化時間が短くなった。
- (2) あらかじめ NaCl を添加して製造したシリカゾルは、NaCl を添加しない試料に比べてゲル化時間が短くなり、NaCl の添加量の増加にともないゲル化時間は顕著に減少した。
- (3) クリープ試験より、希釈のタイミングを変えても E_0 と η_N ともにその傾向は変化しなかった。また、NaCl の添加量が 2 等量の場合、無添加のゲルとほぼ同様の特性を示したが、4 等量では η_N は変わらず、 E_0 が 1 オーダー程度増加した。
- (4) SPM によるゲルの表面観察により、酸性シリカゾルに NaCl を添加するとネットワークの結合が太くなる様子が観察された。
- (5) 乾燥ゲル粉末の吸着試験より、NaCl の添加は比表面積、細孔容積、細孔径分布を変えるものではないことがわかった。

第6章 ゾルーゲル転移の制御手法の提案と機能性粉体の創出

6. 1 緒言

シリカゾルを Y 字管反応器によって製造し、レオロジー測定とモルフォロジー観察によってシリカゾルのゲル転移、シリカゲルの物理特性、および乾燥ゲル粉末の諸物性に及ぼすゾルの調製条件の影響を第3～5章で述べた。本章ではこれらの結果から、操作条件を制御因子としてとらえて整理し、ゾルーゲル転移をともなう物質の制御手法として提案する。さらに、マンガン二酸化物のゾルーゲル反応に対し、レオロジー評価を用いた同様のアプローチを適用し、既存の機能性粉末の性能を高めるための調製方法の最適化について議論する。

6. 2 シリカゾルの調製条件によるゲル転移の制御

シリカゾルの調製条件の影響として、第3章においてゾルまたはゲルの温度の影響を検討した。その結果、加温はゲル化時間のみに関与し、ゲルの物理特性を変える因子ではないことが明らかになった。第4章ではゾルの pH を調製条件とし、pH の違いがゲル化時間やゲルの物理特性、また粉体特性に顕著な影響を示すことを明らかにした。第5章では高濃度シリカゾルの希釈のタイミング、また塩の添加量がゾルーゲル転移に及ぼす影響について検討した。希釈のタイミングを変えることは高濃度条件下で静置させる時間が長くなることでゲル転移を早めるものの、ゲルの物理特性には影響しないことがわかった。一方、塩の添加については添加量の増加とともにゲル化時間が短くなり、

ゲルのネットワーク構造が太くなったが、粉体の窒素ガスの吸着特性は変化しなかった。

これらの結果をまとめたものが表6-1である。この表はシリカゾルの調製条件がゲル転移に及ぼす影響について、レオロジー測定とモルフォロジー観察によって評価し、あわせてそのメカニズムを明らかにするアプローチによって得られたものである。ゾルの調製条件によってゲル化時間やゲル転移におけるレオロジー挙動が変わった場合、違う特性を持ったゲルや粉末が得られる可能性があることを指摘するものである。このことは、調製条件の制御によって、ゲルおよび粉末に付加価値を持たせることができ、機能性粉体の創製につながるものと期待される。もちろん、表の結果はシリカの制御因子とその影響であり、これがそのまま他のゾルーゲル転移を示す物質に適用できるものではない。しかし、現状の調製条件を本研究で示したアプローチで最適化することで、既存の生成物の性能を高めることができると考える。

表6-1 シリカゾルのゲル転移、ゲル・粉末特性に及ぼす調製条件の影響

制御因子	ゲル化時間	ゲルの粘弾性 (ゲルの強度)	乾燥ゲル粉末の 窒素ガスの吸着特性
温度	○	×	×
希釈のタイミング	○	×	×
NaCl 濃度	○	○	×
pH	○	○	○

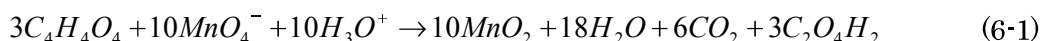
○：影響あり ×：影響なし

そこで、同様のアプローチをマンガン二酸化物 (MnO_2) のゾルーゲル反応へ応用することを試みる。 MnO_2 はバッテリーのカソード (陰極材料) として利用されており、電気化学キャパシタの中でもスーパーキャパシタとしての用途も期待されている。 MnO_2 はゾルーゲル反応で合成するが、これまでゾルーゲル転移を制御してモルフォロジーを変えるという試みはなく、レオロジー測定でゲル化過程を評価した研究もみあたらない。そこで、 MnO_2 のゾルーゲル反応に影響すると考えられる pH を制御因子とし、レオロジー測定とモルフォロジー観察に加え、電気化学キャパシタとしての評価実験を行うことで、調製条件の最適化を行うことを試みた。

6. 3 実験方法

6.3.1 マンガン二酸化物の合成

フマル酸と過マンガン酸イオンを用いて、オキシニウムイオンを作用させることにより、(6-1)式に示すようにマンガン二酸化物 (MnO_2) が得られる (Ching, *et al.*, 1996)。



フマル酸 ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$, Wako 製, 98.0 %) と超純水を使用し、 6.7×10^{-3} mol のフマル酸溶液を 150 mL 調製した。また、過マンガン酸カリウム (KMnO_4 , Wako 製) と超純水を使用して 2.0×10^{-2} mol の過マンガン酸カリウム溶液を調製し、これに硫酸 (H_2SO_4 , トクヤマ提供) と水酸化カリウム (KOH , Wako 製) を用いて pH の異なる試料 (pH 2, 7.5, 10, 13) をそれぞれ 50 mL 調製した。スターラーによって二液を 3 秒攪拌し、その後、直ちにレオメータに設置した。

6.3.2 動的粘弾性試験と窒素ガスの吸着試験

MnO₂の動的粘弾性試験には、共軸二重円筒型レオメータ (Rheologia A-300, Elquest 製) を使用し、ひずみ 0.1、周波数 1 Hz の条件で連続的に G' と G'' を測定した。測定中に反応によって発熱するが、恒温槽で溶液温度が 25°C になるように制御した。

混合した二液は数十分でゆるいゲルを形成した。これを吸引ろ過し、ケーキを超純水に分散させ、再び吸引ろ過を行う工程を 3 回行った後、エタノールによってマンガンの活性を止め、再び吸引ろ過を行った。その後、真空化で 60°C、8 時間乾燥し、得られた粉末を乳鉢によって十分すり潰すことにより乾燥粉末を得た。乾燥ゲル粉末の窒素ガスの吸着特性は自動比表面積測定装置 (GEMINI 2375, Micrometrics 製) を用いて評価した。

6.3.3 乾燥ゲル粉末の電気化学キャパシタとしての評価実験

乾燥 MnO₂ 粉末、アセチレンカーボンブラック (AB)、およびポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を 75 : 15 : 10 の重量比で量りとった。MnO₂ 粉末と AB は乳鉢の中でよく混練した。これを約 50 mL のエタノールに分散させ、ホモジナイザー (ULTRA-TURRAX, IKA 製) で 1 時間攪拌した後、エタノールを蒸発させるためにホットスターラー上で 50°C に保ちながら攪拌した。ペースト状になったところでメッシュ状集電体 (SUS 304 100 mesh, Nilaco 製) に塗布した。これを空気中で 10 分乾燥させ、さらに 60°C で 1 時間乾燥させて試料とした。

試料の XRD (X-ray diffraction) 測定は Ultima IV (Rigaku 製) を使用した。また、電気化学特性を評価するため、サイクリックボルタンメトリー (Cyclic voltammetry) を行った。ポテンショガルバのスタット (SP-300, Bio Logic 製) を用い、一般的な三電極式セルで評価を行った。作用極に上記の修飾電極、対極に白金板、参照電極には Ag | AgCl | sat. KCl 電極をそれぞれ使用した。電解液として 0.5 mol/L の硫酸ナトリウ

ム溶液を用いた。電位範囲を 0~+1.0 V とし、掃引速度 20 mV/s で 140 cycle 測定した。比キャパシタンス値は以下の式を用いて算出した。

$$C = \frac{Q}{m\Delta V} \quad (6-2)$$

ここで、 Q は通過電気量、 m は電極活物質質量、 ΔV は電位範囲である。

6. 4 実験結果および考察

pH の異なる KMnO_4 溶液から調製した MnO_2 溶液について、ゲル化過程の動的粘弾性試験の結果を図 6-1 に示す。

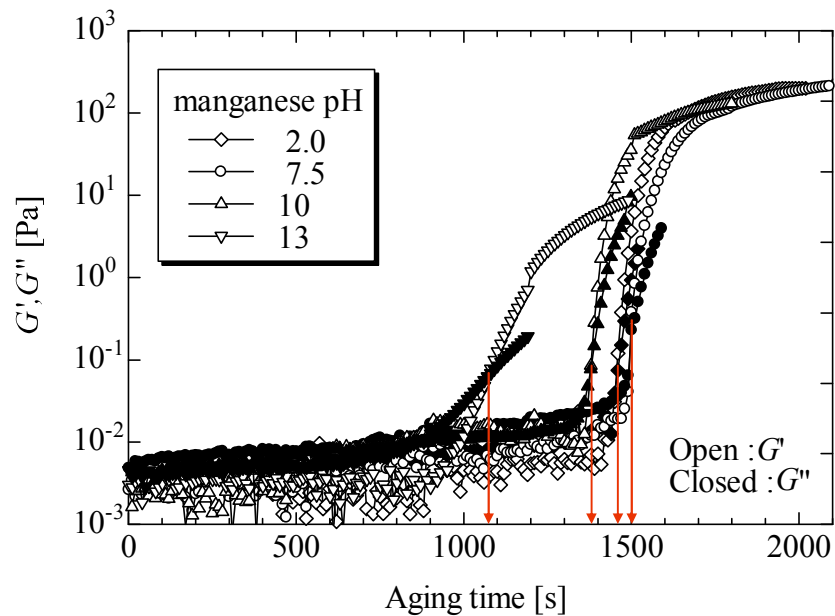


図 6-1 MnO_2 溶液の動的粘弾性に及ぼす pH の影響

製造直後は G'' が G' よりも大きく、両者は時間とともに増加し、ある時間で交差した。 G'' と G' の交点以降は G' が急激に増大していることから、固体的性質が顕著になったといえる。両者の交点の時間から求められるゲル化時間は、pH 2, 7.5, 10 に対しそれぞれ 1453, 1500 および 1378 秒であった。3 つの試料のゲル化時間は大きくは変わらず、ゾルーゲル転移時において G' が急激に増大して平衡値に近づいている。一方、pH 13 で調製した溶液はゲル化時間の前後における G' の傾きが緩やかであり、時間に対して平衡になる G' の値も 1 オーダー程度小さい。Niki (1994) は分子量の異なるカゼインミセルを用いた実験から G' の平衡値が大きいほど、ゲルを構成する粒子は小さく、その粒子が強固なゲルを形成すると述べている。pH によりゲルの強度が異なることが予想されたが、得られたゲルは図 6-2 に示すように 自己崩壊する脆弱なもので、クリープ試験で評価することはできなかった。



図 6-2 調製した MnO_2 ゲル

調製した MnO_2 粉末に対する吸着試験により、得られた細孔容積と比表面積の結果を図 6-3 に示す。比表面積と細孔容積には直線関係がみられ、pH 7.5 ではそれぞれ $322 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.58 \text{ cm}^3/\text{g}$ と大きな値を示した。

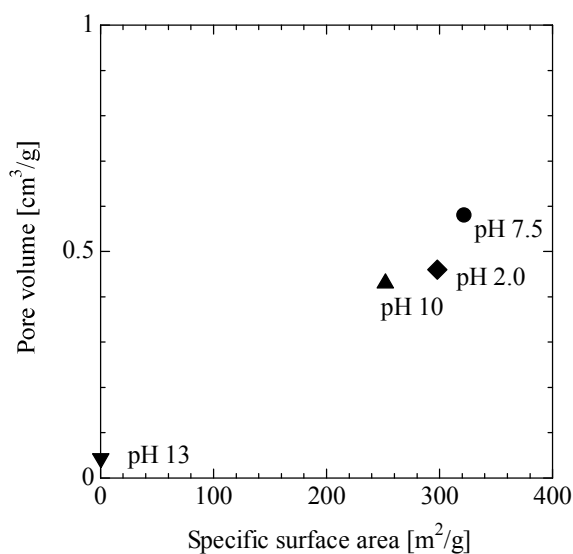


図 6 - 3 MnO₂ 粉末の細孔容積 vs. 比表面積

図 6 - 4 に細孔径の頻度分布を示す。pH 13 を除くと、60~80 nm に細孔径のピークがみられ、分布の形状もほぼ同じである。

結果として、動的粘弾性試験においてゲル化時間が長く、ゲル転移時の G' が急激に上昇し、 G' の平衡値が大きい試料ほど比表面積と細孔容積が大きくなった。これはキャパシタ材料にとって有利であると予想される。

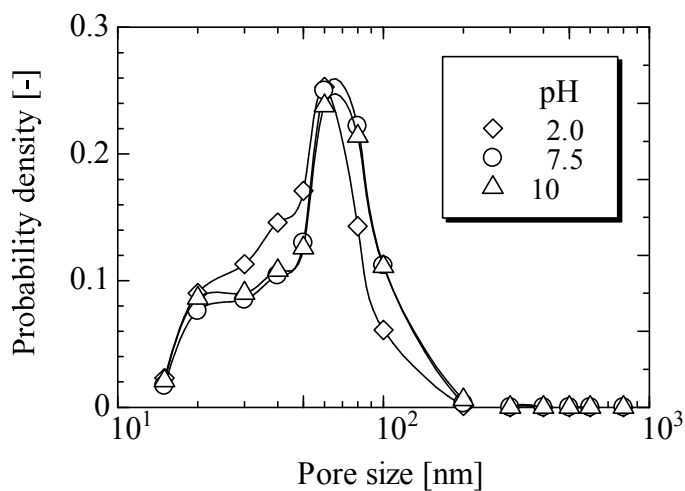


図 6 - 4 MnO₂ 粉末の細孔径の頻度分布

生成した MnO_2 の結晶構造を XRD によって評価した結果を α 型および δ (Birnessite) 型 MnO_2 の回折パターンとともに図 6-5 に示した。 $2\theta=37.1^\circ$, 66.4° における回折ピークの強度比は α 型のマンガン二酸化物の回折パターンと類似している。また、pH 2.0, 7.5, 10 はいずれも $2\theta=12.2^\circ$, 25.0° , 37.1° に回折ピークが観察され、 δ 型の結晶構造における (001), (002), (003) 面に帰属されると考えられる。これより、いずれも α 型と δ 型が混合された結晶構造を有していると理解できる。pH 13 で調製した MnO_2 は δ 型に典型的な $2\theta=12.2^\circ$ における回折ピークが非常に小さい。また、 $2\theta=37.1^\circ$ における回折ピークも他の MnO_2 に比べて小さいが、これはオキソニウムイオンが作用しなくなったことによるものと考えられる。

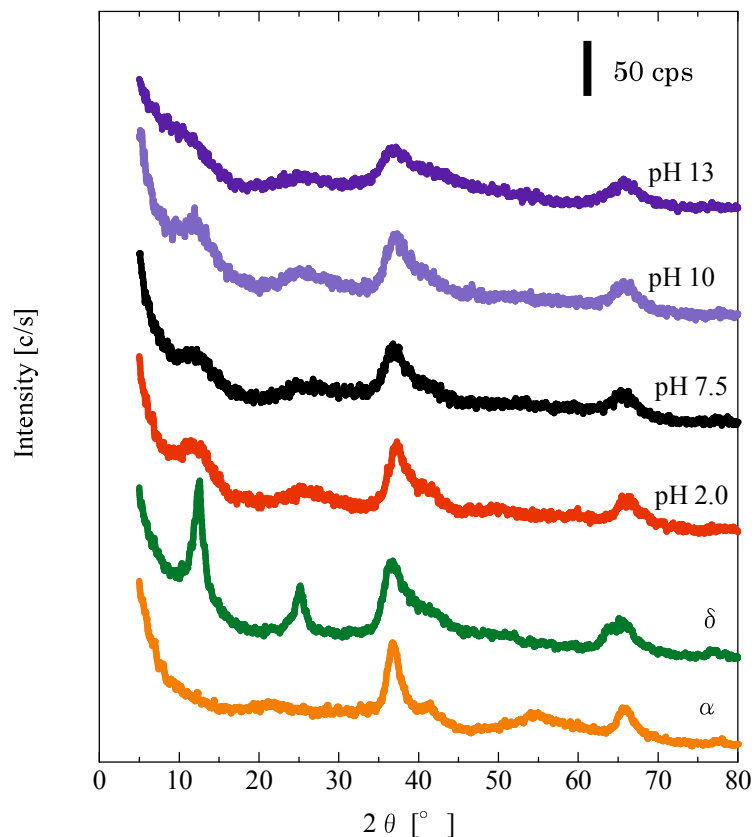


図 6-5 XRD によって評価した MnO_2 粉末の結晶構造

電位範囲を 0～1.0 V とし、掃引速度 20 mV/s で測定したサイクリックボルタモグラムの図 6-6 を示す。図中で傾きが大きいほど応答が速く (=power があり)、面積が大きいほど蓄電能力 (=エネルギー密度) が高いことを意味する。図より、ゲル化時間が長く、ゾル-ゲル転移における G' の傾きが大きい試料ほど電気的な応答および蓄電能力が高いことがわかる。

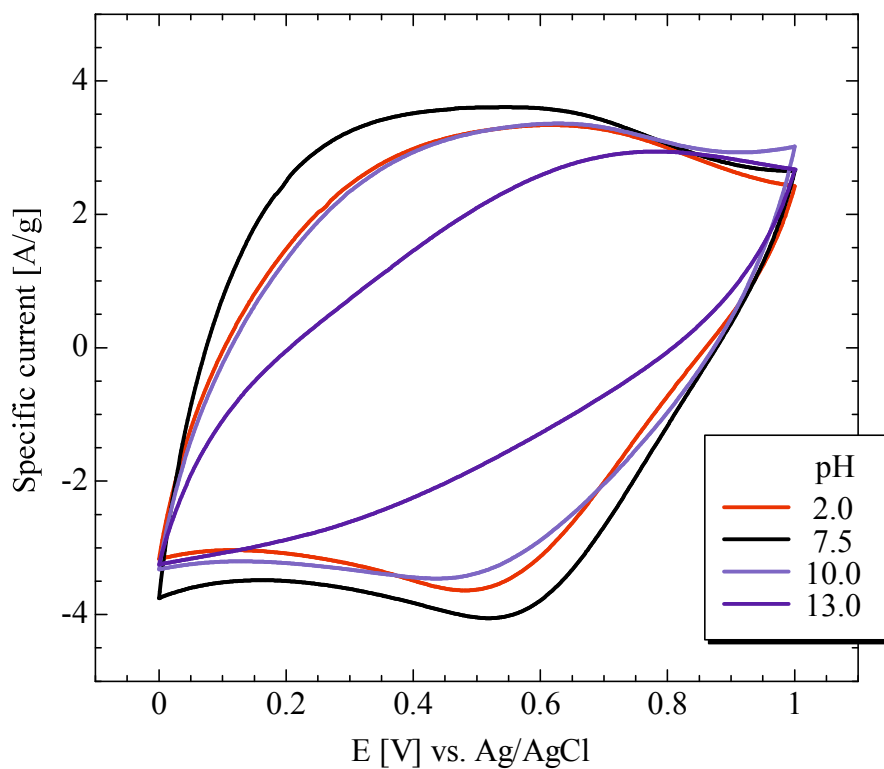


図 6-6 MnO₂ 粉末のサイクリックボルタモグラム

6. 5 結言

本章では、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、 KMnO_4 溶液の pH をゾルーゲル転移の制御因子としてゲル化過程における動的粘弾性特性を評価した。さらに乾燥粉末の窒素吸着測定、および電気化学キャパシタとしての評価実験を行った。この結果、以下に示す結論を得た。

- (1) KMnO_4 溶液の pH を 2.0, 7.5, 10, 13 としたとき、pH 7.5 の場合にゲル化時間が最も長くなり、高い G' の平衡値を示した。
- (2) 比表面積が大きいほど、細孔容積が大きい傾向がみられた。ゲル化時間が長くなるにつれ細孔容積、比表面積が増加した。
- (3) pH 2.0, 7.5, 10 はいずれも α 型と δ 型が混合された結晶構造を有しており、pH 13 は δ 型に特徴的な回折ピークが小さかった。
- (4) サイクリックボルタモグラムより、ゲル化時間が長く、ゾルーゲル転移における G' の傾きが大きい試料ほど、電氣的な応答および蓄電能力が高いことがわかった。

第7章 結論

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、ゲルや粉末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。最後に、本研究の意義と工学的応用を述べた。

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、ゲル化時間の前後におけるゾル中のシリカ粒子の表面官能基の変化をFTIRによって測定した。さらにクリープメータによってゲルの物理特性を定量的に評価した。この結果、以下に示す結論を得た。

(1) ゲル化時間の前後において、ゾル中のシリカ粒子の表面ではシラノール基が減

少し、シロキサン結合が増加することを明らかにした。これより、ゲル化にはシリカ粒子の化学的な結合が寄与していることがわかった。

- (2) 動的粘弾性試験より、シリカゾルの加温によってゲル化時間が大幅に短くなり、 G' が急激に上昇し続けた時間が相似的に短縮した。ゲル化時間が 1 となるようにゾル製造時からの時間を規格化して G' を表すと、 G' が急激に上昇する部分は温度履歴によらず同様の勾配を示した。すなわち、加温はゾルのゲル転移を“早送りする”効果のみあるといえる。
- (3) 破断試験と四要素モデルを適用したクリープ試験より、シリカゲルの加温は破断強度と瞬間弾性を増大させ、短時間で強固なゲルとなった。しかし、ゲルの加温はゲルの物理特性を変えることはなく、ゲル内の構造形成に要する時間を短縮（早送り）することのみに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。このため pH の異なるゾルのゲル化時間を測定した。クリープ試験より pH が異なるゾルから得られたゲルの物理特性を評価し、モルフォロジー観察や乾燥ゲル粉末の窒素ガスの吸着試験の結果との関連を考察した。この結果、以下に示す結論を得た。

- (1) シリカゾルの pH を 2 から 6 まで段階的に増加させることにより、ゲル化時間が次第に短くなった。さらに pH を増加させると、塩基性領域のゾルではゲル化時間が再び長くなった。
- (2) pH 2, 4 のゲルは時間とともに変形しにくく、強固な構造を形成するのに対し、塩基性のゲルは変形しやすく、変形が戻りにくいことが定量的に評価できた。
- (3) ゲルのネットワーク構造の SEM 観察より、pH 6 のゲルは大きく、ポーラスな凝集構造がみられ、pH 11 ではさらに太く強固なネットワーク構造が確認された。pH 2 と 4 の構造は SEM の分解能では観察できないサイズであり、SPM に

よって緻密なネットワーク構造がみられた。pH 4 の構造は pH 2 よりもシリカ粒子が凝集した構造であった。

- (4) 乾燥ゲル粉末の吸着試験より、pH の減少とともに比表面積が増大した。また、ゲル化時間が短い試料ほど細孔容積が大きい傾向がみられた。
- (5) シリカゾル調製時の pH を変えることによって、ゲル転移とゲル、および粉末の物性を制御することができる。

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。このため、希釈のタイミングと塩の添加量を変えて動的粘弾性を測定し、得られたゲルのクリープ試験を行った。クリープ試験より得られた物性に変化が見られた試料に関しては、モルフォロジー観察や乾燥ゲル粉末の窒素ガスの吸着試験を行った。この結果、以下に示す結論を得た。

- (1) 高濃度シリカゾルを製造し、希釈のタイミングを変えてシリカゾルのゲル化時間を求めた。希釈のタイミングが遅いほどシリカ粒子が高濃度の状況下に長い時間存在することになり、結果として粒子同士の衝突頻度が増し、ゲル化時間が短くなった。
- (2) あらかじめ NaCl を添加して製造したシリカゾルは、NaCl を添加しない試料に比べてゲル化時間が短くなり、NaCl の添加量の増加にともないゲル化時間は顕著に減少した。
- (3) クリープ試験より、希釈のタイミングを変えても E_0 と η_N ともにその傾向は変化しなかった。また、NaCl の添加量が 2 等量の場合、無添加のゲルとほぼ同様の特性を示したが、4 等量では η_N は変わらず、 E_0 が 1 オーダー程度増加した。
- (4) SPM によるゲルの表面観察により、酸性シリカゾルに NaCl を添加するとネットワークの結合が太くなる様子が観察された。
- (5) 乾燥ゲル粉末の吸着試験より、NaCl の添加は比表面積、細孔容積、細孔径分布

を変えるものではないことがわかった。

第6章では、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、 KMnO_4 溶液の pH をゾルーゲル転移の制御因子としてゲル化過程における動的粘弾性特性を評価した。さらに乾燥粉末の窒素吸着測定、および電気化学キャパシタとしての評価実験を行った。この結果、以下に示す結論を得た。

- (1) KMnO_4 溶液の pH を 2.0, 7.5, 10, 13 としたとき、pH 7.5 の場合にゲル化時間が最も長くなり、高い G' の平衡値を示した。
- (2) 比表面積が大きいほど、細孔容積が大きい傾向がみられた。ゲル化時間が長くなるにつれ細孔容積、比表面積が増加した。
- (3) pH 2.0, 7.5, 10 はいずれも α 型と δ 型が混合された結晶構造を有しており、pH 13 は δ 型に特徴的な回折ピークが小さかった。
- (4) サイクリックボルタモグラムより、ゲル化時間が長く、ゾルーゲル転移における G' の傾きが大きい試料ほど、電気的な応答および蓄電能力が高いことがわかった。

本研究ではゾルーゲル転移について現象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アプローチを提案した。その学問的な意義は、広義にはわずか数%の固体成分が液体を包括したゲルを理解することにある。特に本研究ではケイ酸ソーダ系のシリカゾルとそのゲル化について、Y字管反応器を使用することにより、従来の研究にはない基礎的な知見を示し、この分野の発展に寄与することができた。また、Y字管反応器を使用したシリカゾルの製造手法を発展させ、最終製品の機能性を向上させるための制御技術を確立したことに工学的価値を見出すことができた。

無色透明や白色の液体が突然、固体になる瞬間は何度見ても不思議である。色の違いは液体中の粒子の大きさや分散状態の違いであろうが、流動性がある時点で突然消失し、一瞬のうちに固まる‘ゲル化’という現象には本当に驚かされる。このとき抱いた思いが、私とシリカをしっかりとつないでいたような気がする。ゲル化過程を動的粘弾性試験によって G' と G'' の変化としてモニタリングでき、ミクロレベルで生じた現象を簡単にバルクの変化として捉えられるレオロジー測定は有力なツールである。本研究ではマクロ的な手法で現象を捉え、これをモルフォロジー観察と関連づけた。この手法は今後とも本分野で有効に活用されることを期待する一方、ミクロ的な手法の発展が期待される。本研究の実験を通して得た知見から、粒子が形成するネットワークに着目したゲル化について最後に考えてみる。

本研究では調製条件を変えてゾルを製造し、ゲル化時間やゲルの物理特性、またゲル粉末の物性への影響を実験的に明らかにした。第4章において、pH の異なるゾルからできたゲルは、酸性では透明であったのに対し、pH の増加とともに白濁し、塩基性では完全に白色を呈したことを述べた。また、このような外観の差異は形成されたネットワークが緻密であるか、それとも粗いかによると指摘した。ここで、液中に単一球形粒子が分散している系について、粒子サイズが可視光線の波長（380～700 nm）の 1/10 以下であれば、可視光の散乱は非常に小さくなって液体は透明に見え、1/10 以上であれば色を帯びてくる。ゲル中の粒子は結合によって非球形となり、その大きさを特徴づけることは難しいが、緻密な構造が粗くなれば不均一性が増し、構造を特徴づけるサイズも大きくなると考えられる。

一方、均一なゾルから不均一な（粗い）構造ができることについて考えてみる。Kikuchi, *et al.* (2010) は 78×78 (6084 マス) の正方形格子内に 912 個のシリカ粒子をランダムに配置した後、一つ一つの粒子が二次元方向にランダムに運動し、隣に来た粒

子は必ず結合する（以後、同じ運動をする）というアルゴリズムに基づいたシミュレーションを行っている。図7-1は粒子をランダムに配置し、50回までの計算で得られた粒子の結合状態を示したものである。粒子の運動は乱数によって決定されており、ここにゾルの調製条件の影響は考慮できない。これに調製条件の違いを例えば衝突した粒子同士が結合する際の確率の違いとして組み込めば、パーコレートするまでの計算ステップ数が変わり、これがゲル化時間を特徴づけることになるであろう。しかし、調製条件による構造の不均一性が乱数によらず再現性をもってシミュレートできるためには、計算の初期からある程度の不均一性を入れ込む必要があると考えられる。

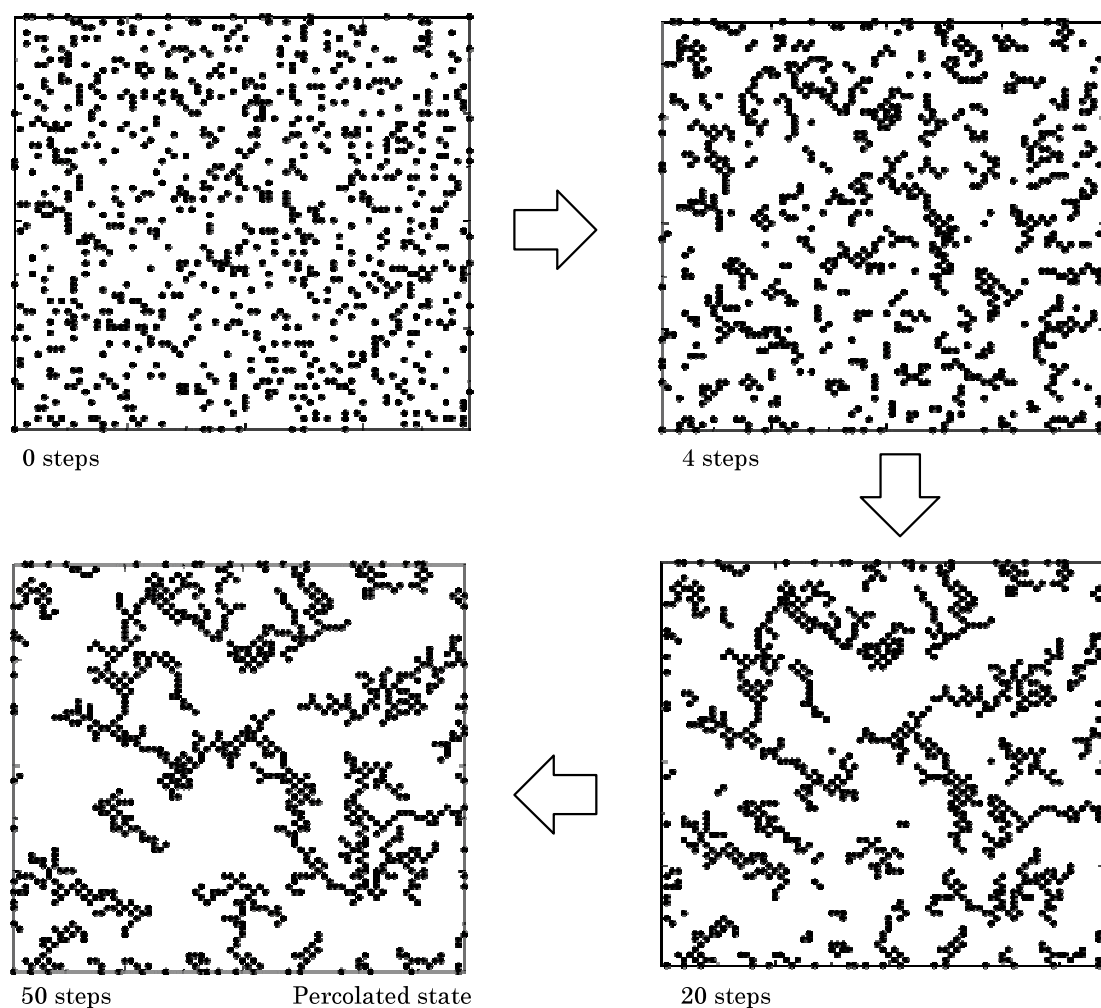


図7-1 シリカゾルのゲル化過程のシミュレーション (Kikuchi, *et al.* (2010))

先に、‘均一なゾル’と書いたが、Y字管反応器で製造されるゾルが一次粒子のオーダーで均一であるかというそれは疑問である。むしろ、ミクロ的な視点では凝集体が点在していると考えerべきであろう。そしてこの構造体を‘種’としてクラスターが不均一に形成され、それら同士の結合やクラスター間の橋渡しによってネットワーク構造が形成されていき、やがてパーコレートに至ると考えることが、無理がないであろう。そして、例えば pH が異なる場合、製造したゾル中の種がどのようなサイズでどれくらい点在しているかを与え、さらに種の成長と種以外の領域の構造形成についての仕掛けを組み込むことが必要になる。このようにゲル化過程のアルゴリズムを条件や仕掛けを追加していくことで、実際の現象に近づけることは可能になるであろう。しかし、条件や仕掛けの根拠となる実験データの採取が不可欠である。

X線小角散乱は1~200 nmの超分子構造の内部構造を明らかにする手法であり、ゲルのフラクタル次元を求めるために利用できる。液体の大気圧SEM観察もその装置が商品化されており、ゲル内のネットワーク構造を三次元的に見ることができるであろう。Kikuchi, *et al.* (2010)は酸性シリカゾルを凍結レプリカ法と透過型電子顕微鏡によって観察している。上述の目的のためにはpHの異なるゾル内の粒子ネットワークを時間的な変化も考慮して可視化し、ゾルの不均一性を評価することが必要になるが、中性に近づくとともにゲル化時間が顕著に短くなるので、測定は簡単ではない。

一方、現象のモデル化が最終ゴールではなく、本研究でマクロ的な実験手法と位置づけたレオロジー測定においても、例えば G' や G'' の測定結果にミクロ現象を反映した挙動が含まれていると考えている。今回の結果がレオロジー測定で得られた結果を解釈するための知見として蓄積されるとともに、今後ともミクロ的な現象を理解する試みをもなったレオロジー研究が発展していくことを期待する。

参考文献

- Balkose, D.: "Effect of preparation pH on properties of silica gel," *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **49**, 165-177 (1990)
- Barrett, E. P., Joyner, L. G., and Halenda, P. P.: "The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms," *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 373-380 (1951)
- Beganskiene, A., Sirutkaitis, V., Kurtinaitiene, M., Juskenas, R., and Kareiva, A.: "FTIR, TEM and NMR Investigations of Stober Silica Nanoparticles," ISSN 1392-1320 *Materials Science (Medziagotyra)*, **10**, 4, 287-290 (2004)
- Brunauer, S., Emmett, P. H., and Teller, E.: "Adsorption of gases in multimolecular layers," *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309-319 (1938)
- Chambom, F. and Winter, H. H.: "Stopping of Crosslinking Reaction in a PDMS Polymer at the Gel Point," *Polymer Bulletin* **13**, 499-503 (1985)
- Chen, K. C., Tsuchiya, T., and McKenzie, J. D.: "Sol-gel processing of silica: I. The role of the starting compounds," *J. Non-Cryst. Solids*, **81**, 227-237 (1986)
- Ching, S., Roark, J., Duan N., and Suib, S. L.: "Sol-gel route to the tunneled manganese oxide cryptomelane," *Chem. Mater.*, **9**, 750-754 (1996)
- de Gennes, P. G.: "Scaling Concepts in Polymer Physics," Cornell University Press, Ithaca, N. Y. (1979)
- Djabourov, M., Leblond J., and Papon, P.: "Gelation of aqueous gelatin solution. II. Rheology of the sol-gel transition," *J. Phys. France*, **49**, 333-343 (1988)

- Ferry, J. D.: "Viscoelastic properties of polymers," 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 11-12 (1989)
- Flory, P. J.: "Principles of Polymer Chemistry," Cornell University Press, Ithaca, N. Y. (1953)
- Hess, W., Vilgis, T. A., and Winter, H. H.: "Dynamical critical behavior during chemical gelation and vulcanization," *Macromolecules*, **21**, 8, 2536-2542 (1988)
- Iler, R. K.: "The Chemistry of Silica, in Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica," John Wiley & Sons, Inc. (1979)
- Kikuchi, S., Saeki, T., Tabata, K., and Ohta, K.: "Study on the gel aging of nano silica sol produced by a Y-shaped reactor," *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, **7**, 1-4 (2009)
- Kikuchi, S., Saeki, T., Ishida, M., Tabata, K., and Ohta, K.: "Sol-gel transition of acid silica sols produced by a Y-shaped reactor," *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **38**, 4-5, 209-214 (2010)
- Knoblich, B. and Gerber, Th.: "Aggregation in SiO₂ sols from sodium silicate solutions," *J. Non-Cryst. Solids*, **283**, 109-113 (2001a)
- Knoblich, B. and Gerber, Th.: "The arrangement of fractal clusters dependent on the pH value in silica gels from sodium silicate solutions," *J. Non-Cryst. Solids*, **296**, 81-87 (2001b)
- Koga, Y. and Kosuga, M.: "New production for nano silica sol and its application for papermaking," Proc. TAPPI Int. Conf. Nanotechnol., **23** (2006)

- Lambert D. W. H., Greenwood, P. H. J., and Reed, M. C.: "Advances in gelled-electrolyte technology for value-regulated lead-acid batteries," *J. Power Sources*, **107**, 173-179 (2002)
- Li, X., Zhao, H., Li, X., Qiu, W., and Qu, X.: "Characteristics of gelation process of H₂SO₄-waterglass system," *J. Chem Ind Eng*, **58**, 2, 501-506 (2007)
- Lynch, M. G. and Mulvihill, D. M.: "The influence of caseins on the rheology of κ-carrageenan gels," *Food Hydrocolloids*, **8**, 3-4, 317-329 (1994)
- Ma, L., Drake, M. A., Barbosa-Canovas, G. V. and Swanson, B. G.: "Viscoelastic Properties of Reduced-fat and Full-fat Cheddar Cheeses," *J. Food Sci.*, **61**, 4, 821-823 (1996)
- Martin, J. E., Adolf, D., and Wilcoxon, J. P.: "Viscoelasticity near the sol-gel transition," *Phys. Rev. A*, **39**, 3, 1325-1332 (1989 a)
- Martin, J. E., Adolf, D., and Wilcoxon, J. P.: "Rheology of the incipient gel: theory and data for epoxies," *Polym. Prepr. (ACS, Polym. Chem.)*, **30**, 1, 83-84 (1989 b)
- Munoz-Aguado, M., and Gregorkiewitz, M.: "Sol-Gel Synthesis of Microporous Amorphous Silica from Purely Inorganic Precursors," *J Colloid Interface Sci.*, **185**, 459-465 (1997)
- Muthukumar, M.: "Dynamics of polymeric fractals," *J. Chem. Phys.*, **83**, 6, 3161-3168 (1985)
- Muthukumar, M. and Baumgartner, A.: "Effects of Entropic Barriers on Polymer Dynamics," *Macromolecules*, **22**, 12, 4656-4658 (1989)
- Niki, R.: "Rheological Study on the Rennet-induced Gelation of Casein Micells with Different Sizes," *Polymer Gels and Networks*, **2**, 105-118 (1994)

- Park, J., Park, S. B., Yang, Seung-Man, Hong, W. H., Choi, C. R., and Kim, J. H.:
“Rheological Characterization of Suspension and Gel Prepared from Colloidal Silica for Sealed Lead-Acid Batteries by Small Amplitude Dynamic Oscillation Measurement,” *J. Chem. Eng. Jpn*, **41**, 4, 238-245 (2008)
- Pope, E. J. A. and McKenzie, J. D.: “Sol-gel processing of silica: II. The role of the catalyst,” *J. Non-Cryst. Solids*, **87**, 185-198 (1986)
- Rajesh Kumar, S., Anil Kumar, G. M., Anantha Kumar, S., and Warriar, K. G. K.:
“Role of Drying Technique on the Development of Porosity in Silica Gels,” *J. Porous Mater.*, **5**, 59-63 (1998a)
- Rajesh Kumar, S., Krishna Pillai, P., and Warriar, K. G. K.: “Synthesis of high surface area silica by solvent exchange in alkoxy derived silica gels,” *Polyhedron*, **17**, 10, 1699-1703 (1998b)
- Rodriguez-Hernandez, A. I., and Tecante, A.: “Dynamic viscoelastic behavior of gellan-*r*carrageenan and gellan-xanthan gels,” *Food Hydrocolloids*, **13**, 1, 59-64 (1999)
- Rubinstein, M., Colby, R. H., and Gillmar, J. R.: “Dynamic scaling for polymer gelation,” *Polym. Prepr.*, (ACS, Polym. Chem.), **30**, 1, 81-82 (1989)
- Sacks, M. D. and Sheu, Rong-Shenq: “Rheological Properties of Silica Sol-gel Materials,” *J. Non-Cryst. Solids*, **92**, 383-396 (1987)
- Saeki, T., Kikuchi, S., Ishida, M., and Kaide, A.: “Production of acid silica sols and gels by using a Y-shaped reactor and dilution technique,” *Int. J. Chem. React. Eng.*, **9**, A22 (2011)

- Scherer, G. W.: "Ralph Iler Award Lecture, Influence of Viscoelasticity and Permeability on the Stress Response of Silica Gel," *Langmuir*, **12**, 5, 1109-1116 (1996)
- Scherer, G. W.: "Structure and properties of gels," *Cement and Concrete Research*, **29**, 1149-1157 (1999)
- Shokri, B., Abbasi Firouzjah, M., and Hosseini, S. I.: "FTIR analysis of silicon dioxide thin film deposited by Metal organic-based PECVD," *Proceeding Int. Plasma Chem. Society*, **791** (2013)
- Stauffer, D.: "Introduction to Percolation Theory", Taylor & Francis, London (1985)
- Stauffer, D., Coniglio, A., and Adam, M.: "Gelation and Critical Phenomena," *Polymer Networks Adv. Polym. Sci.*, **44**, 103-158 (1982)
- Stockmayer, W. H.: "Theory of molecular size distribution and gel formation in branched-chain polymers," *J. Chem. Phys.*, **11**, 2, 45-55 (1943)
- Stockmayer, W. H.: "Theory of molecular size distribution and gel formation in branched polymers: II. General cross linking," *J. Chem. Phys.*, **12**, 4, 125-131 (1944)
- Takahashi, M., Yokoyama, K., Masuda, T., and Takigawa, T.: "Dynamic viscoelasticity and critical exponents in sol-gel transition of an end-linking polymer," *J. Chem. Phys.*, **101**, 798-804 (1994)
- Ulku, S., Balkose, D., and Baltacoglu, H.: "Effect of preparation pH on pore structure of silica gels," *Colloid & Polym. Sci.*, **271**, 709-713 (1993)
- Vega, A. J. and Scherer, G. W.: "Study of Structural Evolution of Silica Gel Using ^1H and ^{29}Si NMR," *J. Non-Cryst. Solids*, **111**, 153-166 (1989)

Winter, H. H. and Chambon, F.; “Analysis of Linear Viscoelasticity of a Crosslinking Polymer at the Gel Point,” *J. Rheol.* **30**, 367-382 (1986)

江原 康浩, 長谷川 孝雄, 王 建中, 橋本 克紘: “鉄 - シリカ無機高分子凝集剤の特性と水処理性”, 衛生工学シンポジウム論文集, **第 8 巻**, 225-230 (2000)

金森主祥: “ゾル - ゲル法による透明多孔性物質の合成と評価”, 京都大学低温物質科学研究センター誌, **第 16 巻**, 18-26 (2010)

菊池 早織: “シリカゾルのゾルーゲル転移におけるレオロジーとゲル化構造”, 山口大学大学院理工学研究科, 博士論文 (2011)

小松 通郎, 西田 広泰: “ナノ材料としてコロイダルシリカの機能と応用”, *SENI GAKKAISHI* (繊維と工業), **第 60 巻**, 7 号, 376-380 (2004)

佐藤 恵美子, 三木 英三, 合谷 祥一, 山野 善正: “胡麻豆腐の粘弾性と微細構造に及ぼす胡麻の添加量の影響”, 日本食工学会誌 (*Nihon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi*), **第 42 巻**, 11 号, 871-877 (1995)

高橋正興: “転移点近傍における高分子ゲル”, 日本ゴム協会誌, **第 66 巻**, 4 号, 237-244(1993)

三輪 求, 米倉 亮三: “水ガラス系グラフト材の基本的性質について” 土質工学会論文報告集, **第 34 巻**, 3 号, 113-121 (1994)

論文リスト

<学術論文>

- (1) Aya Kaide, Takashi Saeki, and Saori Kikuchi
「The Effect of Controlling the Aging Condition on the Gelling Property of Silica Sols」
平成 23 年 9 月発行 Nihon Reoroji Gakkaishi, Vol.39, No.5,
pp.205-210

- (2) Aya Kaide and Takashi Saeki
「Rheology of Silica Gel Obtained from Alkaline Sol Transition」
平成 24 年 9 月発行 Nihon Reoroji Gakkaishi, Vol.40, No.4,
pp.165-170

- (3) Aya Kaide and Takashi Saeki
「Development of Preparation Method to Control Silica Sol-gel Synthesis with Rheological and Morphological Measurements」
平成 25 年 12 月発行 Advanced Powder Technology (Elsevier)

- (4) Aya Kaide and Takashi Saeki
「Rheology of Silica Sols/gels Obtained by a Y-shaped Reactor with a Dilute Method」
平成 26 年 2 月発行 Journal of Chemical Engineering of Japan,
Vol.47, No.2, pp.165-168

<査読のある国際会議の会議録等 Proceedings>

(1) Aya Kaide and Takashi Saeki

「 A Technique to Control Sol-gel Transition Using Both
Rheological and Morphological Measurements」

平成 25 年 10 月発行, Proc.of Material Science and Technology
2013, pp.1944-1951, Montreal Canada

謝 辞

本研究は、平成 23 年 4 月より、山口大学大学院理工学研究科環境共生系専攻環境化学・生化学プロセス工学研究室において、佐伯 隆准教授のご指導のもとに行われたものであります。

本論文を結ぶにあたり、終始丁寧なご指導とご鞭撻を賜りました佐伯 隆 准教授に対し、哀心より深甚なる謝意を表します。

山口大学大学院理工学研究科環境共生系専攻 喜多英敏 教授、新苗正和教授、物質工学専攻 中山雅晴 教授、並びに環境共生系専攻 通阪栄一 准教授からは、本論文に対する多くの有益なご教示を賜りました。ここに深厚なる謝意を表します。

株式会社トクヤマ殿にはシリカに関する共同研究に際して、多大なご協力をいただきました。また、同社の田畑一昭さん、福寿忠弘さん、西竹敏博さん、沼 寛さんには研究についての有益な情報、議論をいただきました。深く感謝いたします。

日本レオロジー学会、ならびに化学工学会では多くの先生方、また企業の方々に本研究に対する有益なコメントや議論をいただきました。ここに深く感謝の意を表します。

学部 4 年生において、当時、研究室で D2 であった菊池早織さん（現三菱レイヨン株式会社）には多くの助言とご指導をいただき、その後の私の研究の支えとなりました。深くお礼申し上げます。

大学生活を送るにあたり、私をサポートしてくださった大学職員の方々にお礼申し上げます。

最後に母、祖母、伯父、そして私の成長を楽しみにしながら、平成 22 年春に永眠した祖父にこの論文を捧げます。本当にありがとうございました。また、私を応援してくれた兵庫県立長田高等学校時代の先生、友人に心から感謝します。

Ube, March 2014

Aya KAIDE