

京都大学工学部

中西 和樹

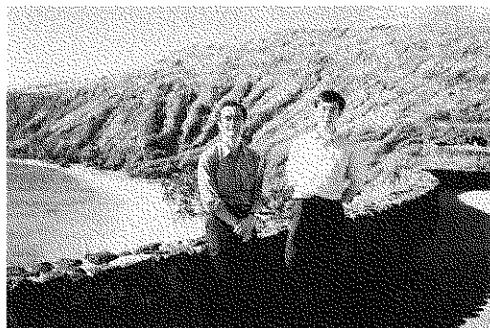
昨年12月17日から22日にかけて、ハワイ州ホノルルのワイキキ近辺のホテルを会場として、日米両国の化学会共催の表記会議が行われました。日本からの会議ツアー参加が3000人を越えたことで登録人数の多さもさることながら、対象となる学問分野についても、非常に広い領域をカバーするプログラムが組まれていました。ご存じの方も多いと思いますが、大きい分類だけを拾ってみても、Information Transfer, Macromolecular Chemistry, Organic Chemistry, Physical Chemistry, Agrochemistry, Analytical, Applied, Bioscience & Technology, Inorganicに別れ、ガラスを含む無機材料関係はAppliedの中のMetal oxide-aqueous solution interfaceのセッションを中心に、口頭及びポスター発表が行われました。このセッションの日本からのオーガナイザーは、京都大学化学研究所の作花済夫教授で、日本側からは主に無機材料の合成及び応用に関する発表が多かったのに対して、米国からは酸化物粒子等を含む系の界面現象に関する話題が目立ちましたが、両者の接点とも言える酸化物薄膜の光電気化学に関する話題には高い関心が寄せられていました。セラミックス超伝導体のセッションは別に設けられており、こちらでもポスターを中心として日本からの数多くの発表が行われました。本報告においては、筆者が主に出席したMetal oxide-aqueous solution interfaceのセッションから、招待講演の内容を中心にお伝えしたいと思います。

まず、無機化合物の粉体の合成で広く知られているMatijević教授は「Monodisperse Metal Hydrous Oxides: Preparation and Interactions」と題して、酸化物及び硫化物の合成方法や生成粒子の様々な形状をまとめて紹介され、形

状・サイズの制御についてはデータが蓄積され経験的なパラメーターは整理されつつあるが、まだまだ共通の原理を見いだす段階には至っていないと述べられた。特に粉体のキャラクタリゼーションの問題に触れて、単独粒子のサイズの決定が意外に困難であること（光子相関法も場合によっては信頼性が低い）、また非常に低濃度の不純物によっても電気泳動特性は変化し、実験用のガラス容器を使った場合でさえも溶出したシリカ成分が微粒子の凝集を促すため誤った結果が得られることなどを実際のデータを示して説明された。更に凝集の問題に対しては、超音波による分散処理にも最適の時間があり、それを過ぎると特定の大きさのクラスターが生じ易くなることが示され、粒子生成のメカニズムの解明のためにもこれらの条件に十分留意した研究の必要性が強調された。

続いてゾル-ゲル法による機能性材料の合成の分野で知られるLivage教授は、「Physical Properties of Hydrous Oxide Gels」と題して酸化バナジウム系の材料に焦点を絞って電気伝導特性などを利用した材料の設計・合成法について述べられた。特に導電性有機高分子のポリアニリンを層間化合物の形態で酸化バナジウム薄膜と複合化することにより、帯電防止効果に優れたコーティング膜を作製する方法について詳しく紹介された。

酸化物表面あるいは界面の特性を利用した、酸化還元反応や、吸着現象の平衡熱力学に類似した取扱法に関する講演の後、三重大大学的神谷寛一教授が、「Sol-gel Route to Functional Oxide Ceramics」と題して、ゾル-ゲル法に関して比較的広い分野にわたって講演された。特にコーティング膜や繊維状の材料を得るために必要な反応条件や、反応溶液中で生成する分子の形態に関する詳細な研究結果と共に、機能性付与の方法について



エキスカッションにて、左は曾我直弘教授、右が筆者。

も豊富な例を示しながら解説された。

招待講演はほぼこのようなものでしたが、翌日に行われた一般講演の中に作花済夫教授と Sandia National Laboratory の Brinker 氏の講演が含まれており、ガラス関係特にゾル-ゲル法に関する基礎研究として重要と思われるので以下に紹介させていただきます。

まず作花教授の発表は「Preparation and Properties of Sol-Gel Derived Silica Porous Body」と題され、おもにシリカのバルク体を作製するために重要となる細孔構造の制御に関するものであった。教授の研究室からホルムアミドに代わる DCCA (Drying Control Chemical Additives) として提案されたジメチルホルムアミドの、ゲル形成および乾燥過程における働きが示され、この種の添加剤の働きとして比較的大きい構造単位から成るゲル骨格を形成することに加えて、乾燥時に細孔中に残る液体の表面張力を小さくすることが重要であることが示された。また水の少ない条件で高濃度の塩酸を共存させてテトラメトキシシランを加水分解することにより得られる、ミクロンオーダーの構造単位から成るバルクゲル体についても紹介され、多孔質シリカガラスへの応用の可能性も示された。

続いて講演された Brinker 氏は、ケイ素アルコキシドの加水分解・重合反応については NMR や SAXS を始めとする詳細な分析手段を用いた研究で知られるが、今回は「Controlled Pore Oxides Via Sol-Gel Methods」と題して主にコーティング膜の形成に関して発表された。一般に繊維や薄膜状になる酸化物ゾルは比較的小さい（ナノメー

ターレーベル）分子間間隙を持つ構成単位を含んでおり、これらの集合状態は SAXS 測定によって評価することができる。シリカの等電点である $\text{pH}=2$ 付近で重合を行うと架橋密度の低い重合体が生じ、窒素の分子断面積よりも小さい細孔を持つゲルを得ることができるが、 pH を 3 に変えると架橋密度は格段に上がってより大きい細孔ができる。また薄膜状にしたゲルのエーijing 処理によっても細孔構造は変化し、最大 30 ナノメートル程度まで細孔径を制御し得る。この他にディップコーティングを行う場合には、速くアルコールの失われた部分はより急速に重合が進んで構成単位のより高密度に充填された構造になることや、Stöber 法によって得られる単分散のコロイド状シリカをコーティングする場合には引き上げ速度を増すと粒子の整列が起こることから、コーティングのタイムスケールも生成する膜の構造に影響を与える重要な因子であることを強調された。

以上、ごく限られた部分について会議の内容を紹介しましたが、超伝導セラミックスに関する多方面からの発表に比べると、無機系非晶質材料の基礎に関するものは少なく、いささか寂しく感じた次第です。ゾル-ゲル法に関して言えば、この会議のセッションの構成に見られるような、界面現象や溶液化学などの関連分野との連携を大切にしながら、基礎的な現象の解明を続けて行くことができます必要になると思われます。

〔筆者紹介〕

中西 和樹（なかにし かずき）

1983（昭58）年 京都大学工学部工業化学科卒業

1985（昭60）年 同大学院工学研究科修士課程修了

1986（昭61）年7月 同工学部工業化学教室助手

専門：無機材料化学、ゾル-ゲル法