

## 高機能材料作製のための粒子精密設計

藤 正督・高橋 実

名古屋工業大学 セラミックス基盤工学センター  
〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘10-6-29A Precise Surface Design of Particle to Prepare  
the High-performance Materials

Masayoshi FUJI and Minoru TAKAHASHI

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology  
10-6-29, Asahigaoka, Tajimi, 507-0071, Japan

A material that does not have flowability at temperatures below its melting point can exist as a solid in various shapes. The significant feature is degree of the unsaturation of the chemical bond to which the internal structure terminates when the surface of the solid is observed at microscopic scale. It is not possible to be diffused because the activation energy of the surface diffusivity is generally high when the adjacent potential energy is different by atoms, ions or molecules which compose the surface. Therefore, a feature of the solid surface is that it is not able to produce a uniform energy like the liquid surface. Various characteristics of a solid surface are strongly influenced by these two features. On the other hand, the population of an atom, ion, and molecule which compose the fine particle surface becomes more than that of inside. In this case, a lot of peculiar characteristics begin to appear to fine particles. Especially, the property concerning handling the powder and the quantum chemistry characteristic strongly begins to depend on the character of the particulate surface. Therefore, it is important technology how we know the characters of the particle surface and to control them. They are the major technologies in all fields where the powder is used. Moreover, a precise surface design based on the quantitative characterization of particle surface to prepare the high performance material is being paid attention in recent year. In this paper, the knowledge and the methods for preparing the precise particle surface which had aimed physical properties are introduced.

## 1. はじめに

粒子表面の性質をコントロールすることは、その工業的重要性から各種分野で試みられている。そして、材料の性能や機能性の向上に多大な貢献を果たしてきた。顔料、充填材などの表面改質機能化については、その研究開発の歴史は長い。近年においては薬剤<sup>1)</sup>、化粧品<sup>2)</sup>、電子材料<sup>3)</sup>、環境工学<sup>4)</sup>、生命工学<sup>5)</sup>など、更に多くの分野でその成果が見られるようになってきた。

昨今話題のナノスケールの粒子（ナノ粒子）において、粒子を構成する原子のポピュレーションを考えると、粒子内部に比べ粒子表面に存在する原子が多くなる。この場合、微粒子特有の多くの性質があらわれるようになる<sup>6,7)</sup>。とりわけ粉体のハンドリングに関する特性は粒子表面の性質に強く依存するようになる<sup>8)</sup>。したがって、

粒子表面の性質を如何にコントロールできるかが高性能なナノ粒子の実用化に向けたキーテクノロジーとなる。

以上のように粒子表面の性質をコントロールすることは、今も昔も粉体を取り扱う技術者や研究者の大きな課題の一つである。しかしながら、一般に粒子表面は組成的にも、また幾何学的にも不均一であるために、表面状態の精密分析が困難で、それゆえ各種表面処理に基づく物性変化、機能発現の定量的評価が困難である。したがって、実際の表面処理は経験的に行なわれている場合が非常に多いのが現状である。

近年の高性能材料創製の要請を背景に、粒子表面のミクロ物性とマクロ物性との間の定量的評価にもとづく緻密な粒子の表面設計が注目されつつある。ここでは、目的に合致した物性を有する粒子表面を創製する為に必要な粒子表面に関する知識および表面設計法に基づく粒子

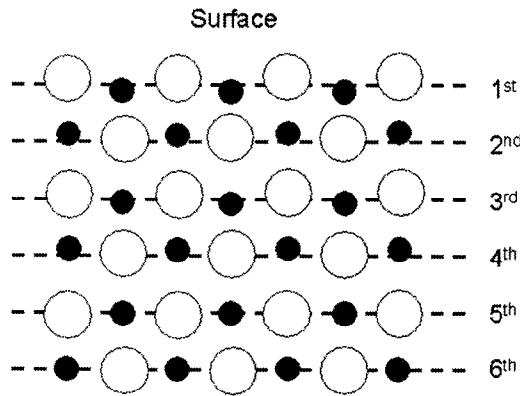
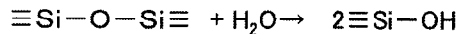


Fig. 1 Physical relaxation model for (100) face of alkali halide. Opened circle is anion. Closed circle is cation. Dotted line indicates the position of inner crystal lattice.

#### Silicon oxide surface



#### Silicon nitride Surface

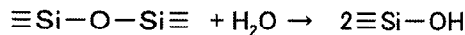


Fig. 2 Chemical relaxation of oxide and nitride.

表面機能化の事例について紹介することにする。

## 2. 粒子表面

ミクロ的に眺めた固体表面の特徴の一つは、結合の連続性が切断され不飽和な状態である。また、固体表面を構成している原子、イオン、分子のポテンシャルエネルギーが隣接同士の間で違っていても、表面拡散の活性化エネルギーが一般に高いので拡散できず、液体表面のように表面の均一化がはかれない点も大きな特徴である。実際の粒子表面は、これらの高エネルギー状態は物理的緩和、化学的緩和現象で抑制されている。

物理的緩和現象に関しては、G.C.Bensonらのハロゲン化アルカリに関する研究が有名である<sup>9)</sup>。Fig.1にハロゲン化アルカリの物理的緩和の概念図を示す。第一層の陰イオンは周りの陽イオンにより分極され、その結果、内部の格子間隔から予想される配置より外側へ移動している。逆に陽イオンは内側へ変位し、電気二重層が形成され安定化している。塩化ナトリウム結晶の場合、(100)面の第一層と第二層の陽陰イオンの平均位置は、内部結晶格子の間隔に比べて3%程度圧縮されている。また、この格子間隔の異常性は、表面から第5まで及んでいる。

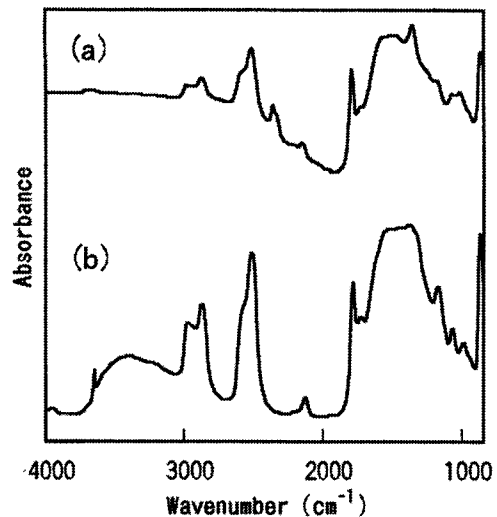


Fig. 3 IR spectra of (a) heavy and (b) colloidal calcium carbonate.

これは表面の不連続性で生じた過剰エネルギーを緩和するために起こる。しかしながら、当然バルクと同様のレベルまでエネルギーが低下することはない。その為、表面層の融点がバルクに比較して低いなど、特徴的な性質を示すのである。ナノ粒子の構造は、このような物理的緩和層の存在が顕著な状態であると、見方を変えると考えられる。蛍光波長の異常性など量子サイズ効果は表面化学的立場から見れば、物理的緩和現象の特別な場合であるとも理解できる。

一方、多くの物質の表面では化学的緩和現象が起きている。シリカなど多くの無機酸化物の表面が、Fig.2のように大気中の水分と反応し表面水酸基を生成することは良く知られている<sup>10)</sup>。非酸化物表面でも酸化および酸化後の表面に水酸基が生成することがある<sup>11)</sup>。表面の機能化においてはこれらの現象の有無や程度をしっかりと把握することが重要となる。さらに、水酸基が生成した表面上には多くの場合、雰囲気湿度に対応した量の物理吸着水が吸着する。これらの存在量もまた、精密設計に基づく表面機能化において重要である。

上記で述べた物理緩和、化学緩和および吸着物質の状態と程度は粒子の作製方法や粒子作製後の熱履歴や湿度などの環境要因により影響される。そして、粒子表面は多様かつ鋭敏な性質となる。

粒子表面は以上の様な固体表面の状態が極端に強調された場である。そのため粉体物性は化学組成、結晶構造、粒子径、粒子形状の情報のみから一義的決定できない。したがって粒子表面に関する情報を十分把握することが精密設計に基づく粒子機能化の基礎となる。次の章以降は、粒子表面の情報を活用した表面機能化の実例について紹介する。

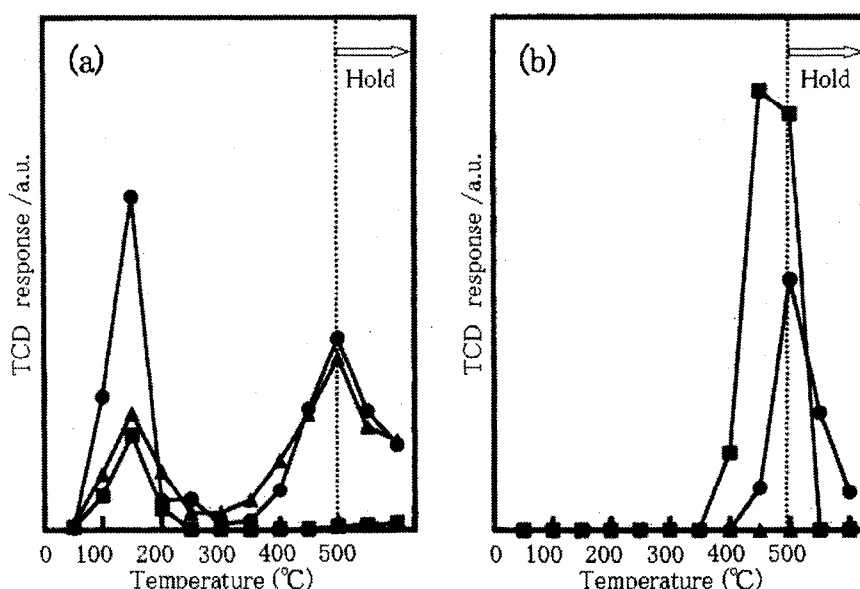


Fig. 4 Desorbed gas analysis with increasing temperature using TPD/GC. (a)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , (b) Decomposed substance.  
 ■: Hydrated, ●: Colloidal, ▲: Untreated.

### 3. 炭酸カルシウム表面とその機能化

各工業分野に広く利用されている炭酸カルシウムには、製法のちがいにより重質炭酸カルシウムと合成炭酸カルシウムがある。前者は天然鉱物である石灰石を粉碎、分級することにより製造されるのに対し、後者は化学的な沈殿反応で製造される。これら重質炭酸カルシウムと合成炭酸カルシウムは、同じカルサイト型の結晶構造であっても、その粉体物性は大きく異なることが多い。これは粒径や粒子形状の差にもよるが、製造方法のちがいによる表面構造や性質のちがいも大きく影響していることが近年明らかとなった<sup>12,13)</sup>。

Fig.3に重質炭酸カルシウムと合成炭酸カルシウムの一種であるコロイド状炭酸カルシウムに対するIR測定の結果を示す。3500 $\text{cm}^{-1}$ 前後の水酸イオンの吸収部に差異が認められる。これは、水酸化カルシウムあるいは炭酸水素カルシウムに近い状態がコロイド状炭酸カルシウム表面に存在しているためである。Fig.4はこれら炭酸カルシウム表面と酢酸の親和性を昇温脱離法で調べた結果である。脱離成分をカラム分離し、その結果を酢酸成分とその他の分解ガス成分に分けてプロットされている。したがって、両者のトータルが全脱離成分である。重質炭酸カルシウムおよびコロイド状炭酸カルシウムいずれも150°Cおよび500°Cにピークトップをもつ脱離が存在する。低温側のピークは物理吸着した酢酸分子の脱離、高温側のピークは化学吸着した酢酸分子の脱離であることが*in-situ* IR測定などから明らかとなっている。これらの脱離ピークは表面積でノーマライズされている。つまり、ピーク強度が各サイトの存在量と考えられる。したがって、コロイド状炭酸カルシウムの化学吸着量が重質炭酸カルシウムのそれよりも多いことがわかる。

炭酸カルシウムがプラスチックのフィラーとして使用される場合、マトリックスとの親和性を改善する為、ステアリン酸などの脂肪酸によって表面改質される。コロイド状炭酸カルシウムが重質炭酸カルシウムにくらべてフィラーとしての性能が高いのは、脂肪酸と炭酸カルシウム間の親和性の高さが関係しているものと思われる。強固に多く吸着することが、分散性の向上と炭酸カルシウム/ステアリン酸/マトリックス界面の安定性向上に関係していることが示唆される。

コロイド状炭酸カルシウムの表面に類似した状態を重質炭酸カルシウムに付与できれば同等のフィラー性能とすることができる。コロイド状炭酸カルシウムと比較して重質炭酸カルシウムの価格は100~1000分の1程度である。安価な方法で重質炭酸カルシウムがコロイド状炭酸カルシウムと同等の性質となれば、市場へのインパクトは高い。上記のコロイド状炭酸カルシウム表面の情報をもとにした重質炭酸カルシウムの高機能化の方法についてつぎに述べる。

コロイド状炭酸カルシウム表面の特徴は水酸化カルシウムあるいは炭酸水素カルシウム類似構造である。すなわち重質炭酸カルシウム表面に水酸イオンを導入する必要がある。表面水酸イオン導入法の一つである加熱水和法の概念をFig.5<sup>9)</sup>に示す。加熱水和法は加熱による表面脱炭酸と、その脱炭酸部への水和反応の二段プロセスで構成されている。ポイントは粒子内部からの脱炭酸が起こらない程度の加熱である。本法で作製された水和炭酸カルシウムにたいする酢酸分子の昇温脱離スペクトルが、前述のFig.4に重質炭酸カルシウム、コロイド状炭酸カルシウムの結果と合わせて示されている。重質炭酸カルシウムと加熱水和後の重質炭酸カルシウムの脱離スペクトルを比較すると、加熱水和後のスペクトルには

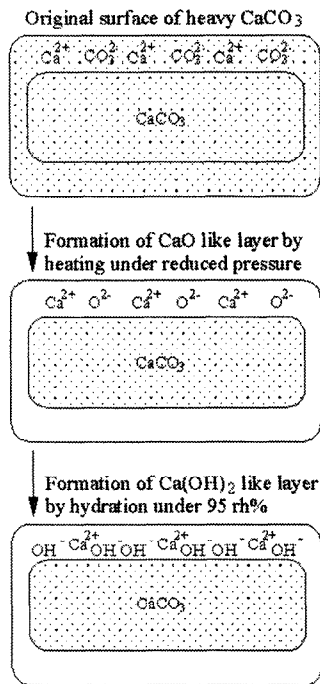


Fig. 5 Process of heat-treatment and hydration to introduce hydroxyl ions onto calcium carbonated surface.

明らかに化学吸着状態の酢酸が多くなっている。その量は、コロイド状炭酸カルシウムの脱離量よりも多い。これはコロイド状炭酸カルシウムの特徴をより強調した状態といえる。したがって、マトリックスへの分散性の向上と炭酸カルシウム/ステアリン酸/マトリックス界面の安定性向上が期待できる。表面物性を僅かに工夫することで高性能を引き出した一例である。

#### 4. シリカ表面とその機能化

##### 4. 1 表面水酸基量の制御

前述した炭酸カルシウムに比較してシリカの表面に関する研究は歴史も長く多数の文献<sup>(4)</sup> や成書<sup>(15,16)</sup> がある。私の知る限り、シリカの表面水酸基に関する研究は1934年の Hofmann らの報告<sup>(7)</sup> にはじまる。この表面水酸基は水などの吸着サイト、化学的改質の基点あるいは水中では表面電位を決定するなど非常に重要な役割を演じる。したがって、この表面水酸基の量やタイプをコントロールすることは精密設計に基づく粒子表面の機能化を考える場合に非常に重要である。

水酸基量の制御法の一つとして減圧加熱処理がある。Young らは、減圧加熱により表面水酸基量が脱水縮合し減少することを報告している<sup>(8)</sup>。また、400℃以下の減圧加熱処理では、脱水によって生成したシロキサンが再水和し水酸基へとどると報告している。一方、400℃以上の加熱では再水和反応が起らず、加熱温度に応じて水酸基量が減少すると報告している。この原因は表面直下の構造が安定化するかどうかに関与しているとされている。

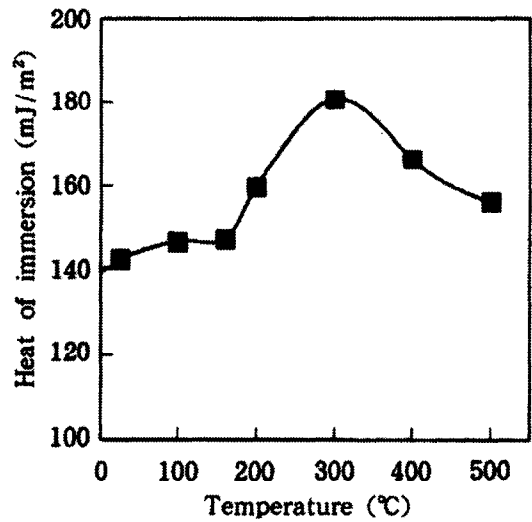


Fig. 6 Variation in the heat of immersion in water for silica powder heat-treated at various temperatures.

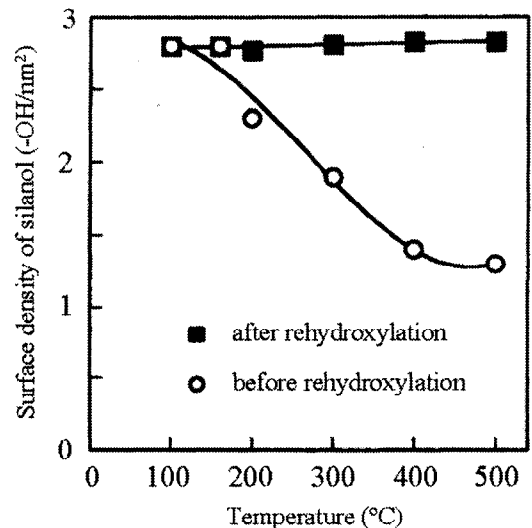


Fig. 7 Surface density of silanol of fine silica powder outgassed at different temperatures and rehydroxylated under saturated water vapor.

同様な系に対し浸漬熱から表面水酸基の加熱減量について検討した報告がある<sup>(9)</sup>。減圧加熱後のシリカに対する浸漬熱測定の結果 Fig.6<sup>(9)</sup> は300℃前後で浸漬熱の変化が確認されている。しかしながら、グリニヤール試薬法<sup>(20,21)</sup> による水酸基定量結果 Fig.7<sup>(9)</sup> を見ると、水和前後の水酸基量の変化は認められていない。この結果から考えると、300℃前後のシロキサンの反応性は、加熱温度による構造安定による再水和反応停止というよりも、再水和速度の低下と考える方が妥当であろう。つまり、シリカはアモルファスであるがゆえ、時間のファクターを考えるべきである。したがって、表面状態の把握は、合成から測定までの熱履歴による構造安定化の程度をも考慮しなければならないであろう。つまり、表面の安定性は加熱時間、温度による表面直下の構造安定の度合いと関係していることに注意することが必要である。これら

Table 1 The conditions of hydrothermal treatment

Sample name	Conditions
Original	untreated
IM-1	immersed in water for 4 days at R.T.
IM-2	immersed in water for 3 hrs. at 80°C
IM-3	immersed in H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> aq. for 3 hrs. at 80°C
IM-4	immersed in NH <sub>4</sub> OH aq. for 3 hrs. at 80°C
AC-1	steamed for 2hrs. at 120°C under 2atm
AC-2	steamed for 2hrs. at 160°C under 2atm
AC-3	steamed for 2hrs. at 180°C under 2atm
AC-4	steamed for 2hrs. at 244°C under 2atm

IM and AC stand for that the treatments were carried out in various solutions and in autoclave respectively.

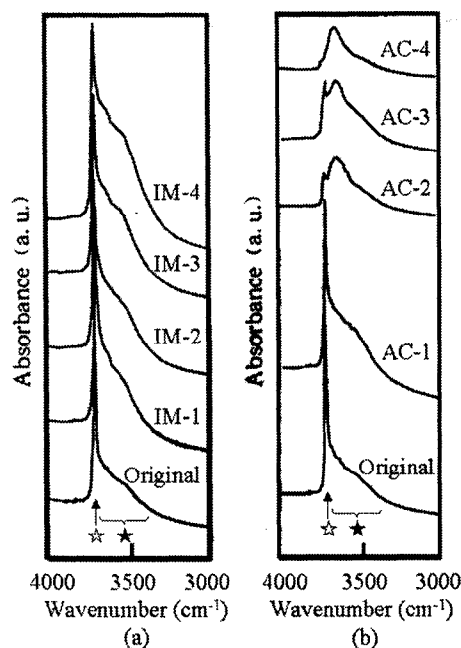


Fig. 8 IR spectra of (a) hydrothermal treated samples in various solutions, (b) hydrothermal treated samples in autoclave.

のことを配慮すれば、表面改質など化学的処理なしに表面水酸基を減少させる方法として、減圧加熱が有効である。

Zhuravlevの報告では、100種のシリカ試料に対する表面水酸基量の平均は4.6個nm<sup>-2</sup>である<sup>22,23</sup>。個々の水酸基量について見ると、水素炎法などの高温で作製されたシリカは表面水酸基量が少なく、液相法など低温で合成されたシリカは多い傾向があり、定性的に上記の考察を支持する結果である。しかし、実際には合成方法の差はマイクロポアなどの表面幾何学的構造とも関係しており解釈についてはなお議論があるところである。

ここまでは表面水酸基量を減じる方法について述べてきた。次に表面水酸基の増量方法について述べる。表面水酸基量を増加させる為には、シリカ表面のシロキサン結合を切断する必要がある。シロキサン結合を切断する方法としてはアルカリや水蒸気による化学的処理がある<sup>24</sup>。

各種溶液による浸漬処理およびオートクレーブ表面水

熱処理の条件を Table 1<sup>24</sup>) にしめす。また、Fig. 8<sup>24</sup>) に処理前後の IR スペクトル変化を示す。Fig.8(a) は浸漬処理試料であり、Fig.8(b) はオートクレーブ処理試料の結果である。IR 測定からは、表面水酸基の強度および種類の変化について考察することができる。図中のオリジナルは未処理試料のスペクトルでもある。Fig.8(a) から浸漬処理では、全ての試料に共通して、3740cm<sup>-1</sup> 付近にフリータイプの水酸基に帰属される鋭いピークが現れている。これに対して3550cm<sup>-1</sup> から3650cm<sup>-1</sup> の互いに水素結合した水素結合タイプの水酸基に帰属されるブロードなピークは、IM1<IM2<IM3<IM4の順に次第に増加し、アンモニウム水溶液処理試料IM4で最も増大している。一方、Fig.8(b) のオートクレーブ処理の試料においては、浸漬熱変化と同様に160°C処理を境にピーク形が著しく変化し、鋭いフリータイプ水酸基に代わって水素結合タイプ水酸基のブロードなピークが大きく現れている。

浸漬処理、オートクレーブ処理に共通して、フリータイプ水酸基に代わり水素結合タイプの水酸基が増加している。この結果は、表面水酸基密度が増加したことにより、それまで孤立状態にあった水酸基が互いに水素結合を形成するようになったことを意味する。これに加えて、オートクレーブ処理ではウルトラマイクロポアの生成などにより、水酸基同士の立体的配置が水素結合をとりやすい位置に再配列したものと浸漬熱測定の結果などから考えられている<sup>24</sup>。

処理前後の表面水酸基量変化を Table 2 に示す。表面水酸基の定量はグリニヤール試薬法<sup>20,21</sup>) が用いられている。未処理試料では水酸基密度2.6-OH/nm<sup>2</sup>であったのが、水熱で3時間処理したIM-2では3.7-OH/nm<sup>2</sup>、160°C、180°Cでオートクレーブ処理した試料ではそれぞれ3.5-OH/nm<sup>2</sup>、3.6-OH/nm<sup>2</sup>となった。水酸基量の増加は水熱処理過程で再水和反応が進行したことを示すものである。

以上の様に水熱処理が表面水酸基量増加に効果的であることがわかる。浸漬処理では主に表面シロキサンの再水和反応が進行していると考えられる。一方、オートクレーブ処理では再水和反応に加えて、ウルトラマイクロポアの生成など表面に存在する原子の幾何学的構造や結合状態の再構成が起きていると思われる。目的に合わせて手法を選択する必要がある。

Table 2 Surface silanol density before and after hydrothermal treatment.

Sample name	Silanol density (-OH/nm <sup>2</sup> )
Original	2.6
IM-2	3.7
AC-2	3.5
AC-3	3.6

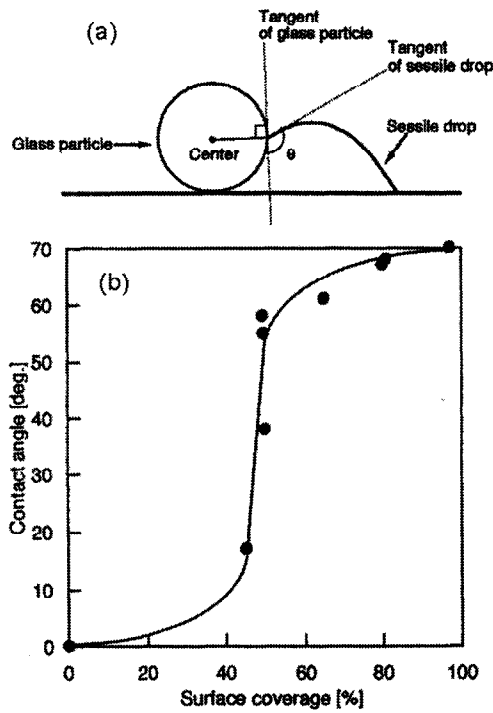


Fig. 9 (a) Contact angle measurement for a glass-bead particle. (b) Relationship between surface coverage and contact angle of water on the modified glass-bead particles. Surface coverage was estimated from surface density of trimethylsilyl group and its molecular cross section  $0.55\text{nm}^2$ .

4. 2 表面改質によるぬれ性制御

粉体の表面改質技術は、粉体に任意の物性や機能をもたせ、理想的な粉体を作製するための技術である。表面改質を効果的に、また精密に行うためには、粒子表面のマイクロな改質構造が、表面のぬれ性や分散嗜好性、接触角、溶解性、焼結性等のマクロな表面物性に、どのように関係しているのかを詳細に検討する必要がある。親水・疎水の制御における表面改質においては導入した改質基の大きさ、量、集合状態、表面被覆状態などが分子オーダーでどのように設計されると目的の物性や特性、機能の発現が可能かを明らかにすることが重要である。これには表面改質と物性評価を繰り返すことにより最適な改質法を確立することが必要である。

ここでは、トリメチルクロロシランで改質したガラスビーズの表面性状と濡れ性の関係についてのべる<sup>26)</sup>。種々の程度疎水基(トリメチルシリル基(TMS基):  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -

を導入したガラスビーズに対する接触角測定の方法とその結果を Fig.9 に示す<sup>26)</sup>。TMS 基による表面被覆率が増すとマクロ濡れ性の指標である接触角が表面被覆率約45%で大きく変化している。これは TMS 基を導入したシリカ微粉体表面の濡れ性が表面被覆率約40%を越えると急激に疎水化される現象<sup>26)</sup> に似ている。表面被覆率約40%での水蒸気吸着性の変化は、改質基の立体的な障害の為、水分子がシリカ表面上に2次元的水膜を形成できなくなる為に起こると推察されている。ガラスビーズの場合でも同様な機構から急激な濡れ性の変化が起こったものと思われる。接触角測定からはミクロ的な水分子の吸着機構は判定できないが、上記のメカニズムでマクロ的な濡れ性が表面被覆率約45%で大きく変化したと予想される。つまり、表面の改質基レベルの構造が試料表面の濡れ性を本質的に支配していることが推測される。この急激なマクロ濡れ性の変化がミクロな目で見た表面構造のどのような変化に対応しているか、種々のデータ<sup>26,27,28)</sup> に基づく改質表面のモデルから提唱されている。Fig.10<sup>26)</sup> に断面方向から見たモデルをしめす。Fig.11<sup>26)</sup> は改質試料表面の被覆構造をシミュレートした結果である。シミュレーションは $100\text{nm}^2$ の周期境界条件を満たしたユニットセル中へ占有面積 $0.55\text{nm}^2$ の改質基にかさなりを許さない条件で、目的表面被覆率に達するまで行なわれている。

Fig.10 に示すように、TMS 基に対して表面水酸基は1/3程度の高さしかないが、図中Aの様に水1分子が水素結合した場合、TMS 基より、わずかに高くなる。Fig.10からのみ考えると、TMS 基をはさんだ隣の表面水酸基に水素結合した水分子間に相互作用が生じるには、図中Bで示す様に2分子の仲介が必要である。つまり、表面水酸基どうし間に4分子の水が必要となる。これは、TMS 基の直径方向にまたがる場合である。しかし、TMS 基密度が低い場合は、わざわざ遠くの水分子に水素結合する必要はない。Fig.11より、被覆率53%まではTMS 基とTMS 基の間に水分子は容易に入り込むことができ、親水性部分が島状から二次水膜へ発達するが、62%では、入り込めるサイトが非常に少なくなり、島状親水性部分の成長が抑制され二次水膜が完成しにくくなると考えられる。また、接触角測定では、親水性部分がTMS 基の障壁を乗り越え隣の親水性部分とどのくらい相互作用をもてるかが、物性値に大きく影響してくると思われる。このことを考慮して、Fig.10, Fig.11のモデルをみると、被覆率36%、44%までは、わざわざ

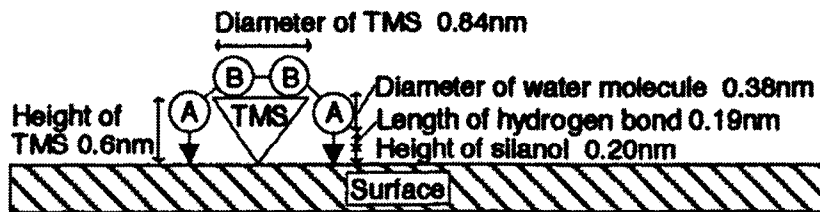


Fig. 10 Cross-sectional model of a modified surface.

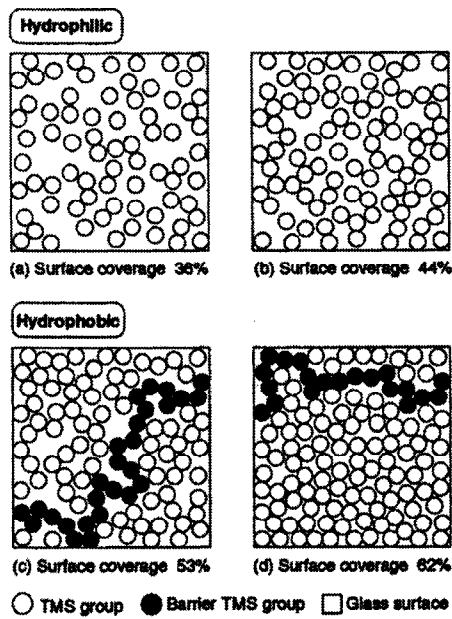


Fig. 11 Typical results of graphical simulation for surface coverage.

TMS基の上を越えること無く隣の表面水酸基と相互作用をもてるが、被覆率53%ではバリアとなるTMS基の連続構造が生成するために、これが難しくなっている。まして、被覆率62%では島状親水性部分すら存在しにくく、相互作用を持つことが非常に困難で有ると考えられる。

以上のことから考えると、被覆率44~53%が、水1分子ないしは2分子で隣の親水性部分と相互作用がもてる限界であり、親水性表面と疎水性表面の境界であると思われる。

ここでは紙面の都合上マクロ的濡れのミクロ的疎水化機構をモデルより説明したが、ミクロ的な疎水化機構の実験的な検証は関連の文献<sup>25,29,30)</sup>を参照いただきたい。また、ここではトリメチルシリル基の系をしめしたが、直鎖状の疎水基を導入した場合の疎水化メカニズムも基本的には改質基の表面密度、改質基による表面被覆効果と改質基の高さの効果で決定される。ただし、改質基密度による改質基のコンフォメーション変化などが生じる為、若干挙動は複雑となる<sup>31~34)</sup>。また、被覆構造の定量方法に関しては本誌解説<sup>35)</sup>に示したので、詳しくはご参照いただきたい。

## 5. 化学的表面改質による光触媒化

### 5.1 Ti/シリカ系

今日、アナターゼ型TiO<sub>2</sub>は高温高圧など過酷な条件を必要とせず、太陽光や照明光によって有害物質を分解できる最も代表的な光触媒として様々な分野で応用が期待されている<sup>36)</sup>。特に環境問題への適用が強く望まれており、有機汚染物質の分解メカニズム<sup>37~41)</sup>や高活性光

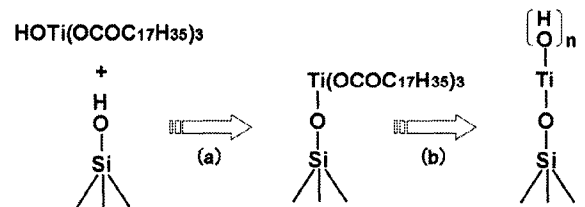


Fig. 12 Photoactive sites introduced onto silica surface. (a) Chemical modification with dehydration, (b) Burn out organic part of modifier and rehydroxylation.

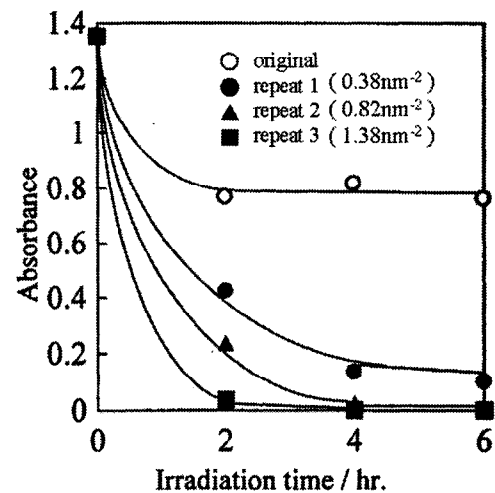


Fig. 13 Degradation of Methylene Blue solution on modified silica.

触媒<sup>42,43)</sup>の作製に関して多くの報告がなされている。また、高活性光触媒の作製に関して2元金属酸化物の研究は非常に活発である。古くは1985年、KakutaらによりZnS・CdS/SiO<sub>2</sub>がその個々の組成の化合物に比べ光触媒活性に優れると報告されている<sup>44)</sup>。Andersonらはゾルゲル法で作製したTiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系光触媒に関する研究において、TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比、粒子内でのTiO<sub>2</sub>領域サイズさらに吸着能等が光触媒活性に及ぼす影響について報告している<sup>45)</sup>。最近ではTiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub>系での調査が行われた<sup>46~49)</sup>。これらの報告から2元金属酸化物系において光触媒活性の増大が可能であることが示されている。2元金属酸化物の光触媒活性に関してはTiO<sub>2</sub>の存在状態や、表面構造が特に重要であり、光触媒能発現に多大な影響を及ぼす。この内容に関して、TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>系についてはCVD法<sup>50)</sup>、イオン注入法<sup>51)</sup>、表面改質法<sup>52)</sup>による研究が報告されている。

ここでは化学的表面改質<sup>52)</sup>を利用した、原子レベルでの表面設計によるシリカの光触媒化について紹介する。

Ti導入用の改質剤としてイソプロピルトリイソステアロイルチタネート(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHO-Ti-(OCOC<sub>17</sub>H<sub>35</sub>)<sub>3</sub>が用いられている。本改質剤は、疎水性の側鎖有機官能基として3つのステアロイル基、親水性の加水分解性基として1つのイソプロポキシ基(反応基)を持つ。このため改質

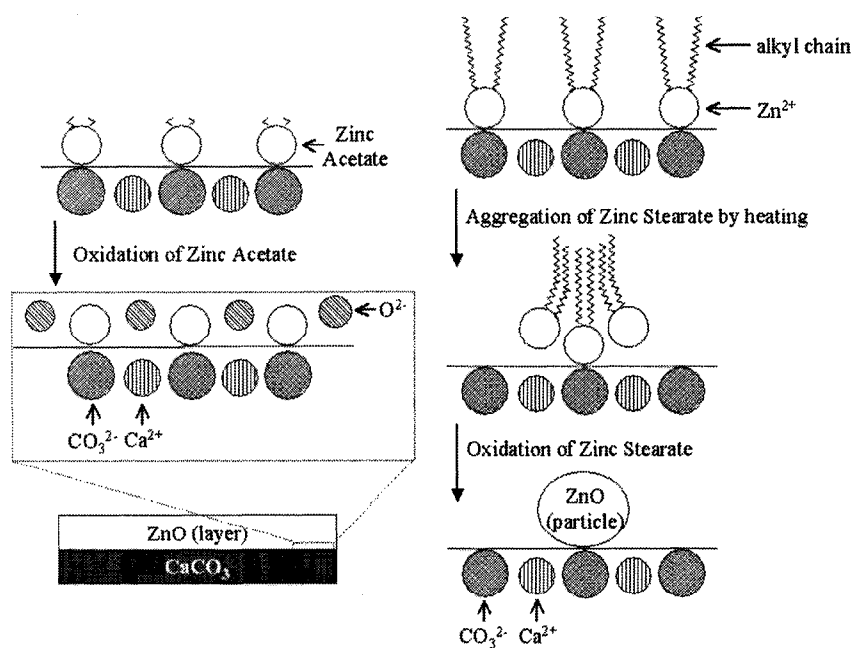


Fig. 14 The model of ZnO-formation process on calcium carbonate surface. (left) modification with zinc acetate, (right) modification with zinc stearate.

剤分子は重合した状態ではなく、必ず単分子で粒子表面に導入でき、かつステアロイル基の立体障害のため、Tiはそれぞれ一定の距離を置き、独立した状態で表面に存在すると考えられる<sup>53)</sup>。Fig.12にTi導入方法の概念図を示す。イソプロポキシ基が加水分解した改質剤が表面水酸基と化学反応を起こす。導入されたステアロイル基を燃焼酸化することにより表面にTiが残存する。以上が化学的表面改質及び有機鎖燃焼酸化を組み合わせた1回の改質工程である。この工程を繰り返すことで表面Ti密度を高くすることが出来る。ただし、二回目以降はTi-O-Ti結合の生成も起こりうる。

本法で作製された光触媒能をメチレンブルー(M. B)の分解能力から評価した結果をFig.13に示す。UV照射源には波長範囲300~400nm(ピーク波長352nm)、6Wのブラックライト2本が用いられている。図中のオリジナル試料は基材に用いたアモルファスシリカである。オリジナルシリカの照射時間に対する吸光度減少はメチレンブルーの吸着によるもので、遮光中でのブランク実験および固体試料を分取すると濃青色へと変化していたことから確認されている。

改質工程一回で0.38nm<sup>-2</sup>のTiが表面に導入されている。この試料は一回の工程で作製されたことから、Ti-O-Ti結合は存在しない。酸化工程における加熱条件はわずかに400℃、1時間である。したがって表面拡散によるTi-O-Ti生成も起こりえないであろう。しかしながら、明らかなメチレンブルーの分解が認められる。ちなみに分取した試料は無色であることが確認されている。4回改質工程を繰り返した試料のTi表面密度は1.38nm<sup>-2</sup>であり、光触媒能が向上している。この試料に関しては

Ti-O-Ti結合生成を否定しきれない。しかしながら、チタニアのバンド構造を十分にとりうる量ではない。また、1.38nm<sup>-2</sup>と言う表面密度は改質反応が起きるフリータイプの表面水酸基の表面密度とほぼ同量であることは興味深い。おそらく一回の工程と同様な表面状態でTiが存在するものと考えられる。つまり、≡Si-O-Ti-(O)<sub>n</sub>(OH)<sub>m</sub>(n+m=3)サイトの存在により光触媒能が発現したのと考えられる。

アルミナや炭酸カルシウムに対しても同様の研究報告がある<sup>54,55)</sup>。しかしながら、これらの粒子に対して光触媒能を得るには10回程度の工程を繰り返さなければならない。これは粒子表面にチタニア薄層が生成した後に光触媒能が発現したと考えられる。したがって、シリカの場合とそのメカニズムは決定的に異なる。

シリカはもともとUV透過性が良い。また複雑形状の成形性も非常に良い物質である。これらの成形テクニックとこの表面処理が融合することでUV光を有効に使える光触媒フィルターの作製などが可能となるであろう。

## 5.2 酸化亜鉛/炭酸カルシウム系

炭酸カルシウムは、日本における埋蔵量が豊富であり非常に安値であること、工業的に非常に幅広く用いられていること、環境に無害であることなど、非常に多くの利点をもつ。炭酸カルシウムに光触媒能を付与することが可能になると、たとえば、炭酸カルシウムがフィラーとして用いられる紙においては消字紙、プラスチックにおいては光分解性プラスチックなどへの応用が期待される。また、易溶解性をもつことから各種工業プロセスへの組み込みも期待できる。その一方で、炭酸カルシウム



は酸や熱に弱いなど非常にデリケートな材料であるため、光触媒化手法には多くの制限が生じる。そこで、炭酸カルシウムの光触媒化には既存の固定化法であるゾルゲル法<sup>50)</sup>、CVD法<sup>51)</sup>などの方法とは異なる、新しい光活性サイト導入法の開発が必要である。また、その際には基材の性質を損なわないよう原子レベルで、最小限の光触媒活性サイト導入が望まれる。ここでは、脂肪酸亜鉛を用いた表面改質法を基礎とする炭酸カルシウムの光触媒化法について紹介する<sup>50)</sup>。

炭酸カルシウム表面への光触媒活性導入は、ステアリン酸亜鉛、酢酸亜鉛を用いた液相吸着、および吸着により生成した改質基の有機鎖部分の燃焼酸化(2時間, 350℃)の組み合わせにより行なわれる。この工程をくり返すことにより、試料表面に導入するZn量を制御できる。

脂肪酸亜鉛種(有機鎖長)を変化させることで生成する酸化亜鉛の構造が異なる。ステアリン酸亜鉛を用いた試料では粒状の酸化亜鉛が、酢酸亜鉛を用いた試料では層状の酸化亜鉛がそれぞれ生成する。

Znの定量結果、UV吸収端測定、比表面積測定、XRD測定の結果から、改質剤の有機鎖部の長短で生じる凝集力および表面との親和力の差によってFig.14のようなメカニズムで生成構造の差が生じたのではないかと推察されている。

層状酸化亜鉛は粒状酸化亜鉛に比較して光触媒能に優れている。この原因は酸化亜鉛の有効面積と結晶化度の差であると推定されている。また、試料表面に一層程度の酸化亜鉛を導入することによって、酸化亜鉛と同程度の光触媒能力を持つ炭酸カルシウム試料が作製できている。同様な工程を用いて酸化亜鉛/シリカの量子サイズ効果を示す蛍光体作製についても研究開発されている<sup>50)</sup>。

## 6. おわりに

近年の高性能材料作製の要請を背景に、粒子表面のミクロ物性とマクロ物性との間の定量的評価にもとづく緻密な粒子の表面設計が注目されている。本報では、目的に合致した物性を有する粒子表面を作製する為に必要な固体表面に関する知識および緻密な表面設計に基づく機能的な粒子表面作製に関するいくつかの事例を示した。

粒子表面は多種多様な工業分野と深く関係している。良きにつけ悪しきにつけ、そこで生じる現象には共通的事項が多い。ここで述べたことが少しでも問題解決や新たな発想の源としてお役に立てば幸いである。

## 参考文献

- 1) For example; M.Otsuka: J. Surf. Sci. Soc. Jpn. **22**, 36 (2001).
- 2) For example; H.Fukui: J. Surf. Sci. Soc. Jpn. **22**, 9 (2001).
- 3) For example; Y.Otsubo: J. Surf. Sci. Soc. Jpn. **22**,

- 2 (2001).
- 4) For example: A. K. M. Fung, B. K. W. Chiu and H.W. Lam: Water Research **37**, 1939 (2003).
- 5) For example; Z. Csogor, M. Nacken, M. Sameti, C-M. Lehr and H. Schmidt: Mater. Sci. Engineering **C23**, 93 (2003).
- 6) K. Kawamura: J. Soc. Powder Technol., Jpn **27**, 626 (1990).
- 7) M. Chikazawa and T. Takei: Gypsum & Lime **228**, 255 (1990).
- 8) M. Chikazawa and T. Takei: J. Soc. Powder Technol., Jpn **31**, 342 (1994).
- 9) G.C.Benson and T.A.Clazton: J. Chem., Phys., **48**, 1356 (1968).
- 10) R. K. Iler: "The Chemistry of Silica" (Jhon Wiley & Sons Inc., New York, 1979).
- 11) M. Chikazawa and T. Takei: J. Soc. Powder Technol., Jpn **36**, 205 (1999).
- 12) M. Fuji, H. Kobayashi, T. Takei, T. Watanabe, M. Chikazawa, T. Watanabe and K. Tanabe: J. Soc. Inorg. Mater. Jpn **7**, 13(2000).
- 13) M. Fuji, J. Zhang, T. Takei, T. Watanabe, M. Chikazawa, T. Watanabe and K. Tanabe: J. Soc. Inorg. Mater. Jpn **4**, 330 (1997).
- 14) For example; T. Takei: J. Jpn, Soc, Colour Mater. **69**, 623 (1996).
- 15) E. Papirer: "Adsorption on Silica Surface" (Marcel Dekker, New York, 2000).
- 16) A. P. Legrand: "The surface Properties of Silicas" (Jhon Wiley & Sons Inc., New York, 1998).
- 17) H. Hofmann, K. Endell and D. Wilm: Angrew, Chem., **47**, 539 (1934).
- 18) G. J. Young and T. P. Bursh, J. Colloid Sci. **15**, 361 (1960).
- 19) M. Fuji and M. Chikazawa: J. Soc. Powder Technol. **37**, 19 (2000).
- 20) J. J. Fririat and J. Uytterhoeven: J. Phys. Chem., **66**, 800 (1962).
- 21) H. Naono: Bull. Chem. Soc. Jpn. **48** 1123 (1975).
- 22) L. T. Zhuravlev: Colloids Surfaces **74**, 71 (1993).
- 23) L. T. Zhuravlev: Langmuir **3**, 316 (1987).
- 24) M. Fuji, K. Machida, T. Takei, T. Watanabe and M. Chikazawa: J. Soc. Powder Technol. **35**, 706 (1998).
- 25) M. Fuji, H. Fujimori, T. Takei, T. Watanabe and M. Chikazawa: J. Phys. Chem. B **102**, 10498 (1998).
- 26) M. Fuji, H. Iwata, T. Takei, T. Watanabe and M. Chikazawa: Adv. Powder Technol. **8**, 325 (1997).
- 27) T. T. Wall and D. F. J. Horning: Chem. Phys. **43**, 2079 (1965).

- 28) A. M. Ferrari, P. Ugliengo and A. M. Garrone: *J. Phys. Chem.* **97**, 267. (1993).
- 29) M. Fuji et. al.: *J. Soc. Powder. Technol.* **33**, 740 (1996).
- 30) M. Fuji, H. Iwata, T. Takei, T. Watanabe and M. Chikazawa: *J. Soc. Powder. Technol.* **36**, 528 (1999).
- 31) M. Fuji, K. Machida, T. Takei, T. Watanabe and M. Chikazawa: *Langmuir* **16**, 3281 (2000).
- 32) M. Fuji, S. Ueno, T. Takei, T. Watanabe and M. Chikazawa: *Colloid Poly. Sci.* **278**, 30 (2000).
- 33) M. Fuji, T. Takei, T. Watanabe and M. Chikazawa: *Colloid Surf. A* **154**, 13 (1999).
- 34) M. Fuji, S. Ueno, T. Takei, T. Watanabe and M. Chikazawa: *Adv. Powder Technol.* **9**, 261 (1998).
- 35) M. Fuji: *J. Surf. Sci. Soc. Jpn.* **18**, 641 (1998).
- 36) D. F. Ollis, E. Pelizzetti and N. Serpone: *Environ. Sci. Technol.* **25**, 1523 (1991).
- 37) C. Chuang, C. Chen and J. Lin: *J. Phys. Chem. B*, **103**, 2439 (1999).
- 38) D. S. Muggli, J. T. McCue and J. L. Falconer: *J. Catal.* **173**, 470 (1998).
- 39) J. Zhuang, C. N. Rusu and J. T. Yates: *J. Phys. Chem. B*, **103**, 6957 (1999).
- 40) J. L. Ferry and W. H. Glaze: *Langmuir*, **14**, 3551 (1998).
- 41) K. E. O' Shea, S. Beightol, I. Garcia, M. Aguilar, D. V. Kalen and W. J. Cooper: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **107**, 221 (1997).
- 42) K. Kosuge, and P. S. Singh: *Chem. Lett.*, **1**, 9-10, (1999).
- 43) H. Kominani, S. Murakami, Y. Kera and B. Ohtani: *Catal. Lett.*, **56**, 125 (1998).
- 44) N. Kakuta, K. H. Park, M. F. Finlayson, A. Ueno, A. J. Bard, A. Campion, M. A. Fox, S. E. Webber and J. M. White: *J. Phys. Chem.*, **89**, 732 (1985).
- 45) Anderson, C, and A. J. Bird: *J. Phys. Chem. B*, **101**, 2611 (1997).
- 46) X. Fu, L. A. Clark, Q. Yang and M. A. Anderson: **30**, 647 (1996).
- 47) J. C. Yu, J. Lin, and R. W. M. Kwok: *J. Phys. Chem. B*, **102**, 5094 (1998).
- 48) Y. R. Do, W. Lee, K. Dwight and A. Wold: *J. Solid State Chem.*, **108**, 198 (1994).
- 49) J. Papp, S. Soled, K. Dwight and A. Wold: *Chem. Mater.*, **6**, 496-500, (1994).
- 50) M. Anpo, N. Aikawa, Y. Kubokawa, M. Che, C. Louis, and E. Giamello: *J. Phys. Chem.*, **89**, 5017 (1985).
- 51) H. Yamashita, M. Honda, M. Harada, Y. Ichihashi, M. Anpo, T. Hirao, N. Itoh and N. Iwamoto: *J. Phys. Chem. B*, **102**, 10707 (1998).
- 52) M. Fuji, N. Maruzuka, T. Takei, T. Watanabe, M. Chikazawa, K. Tanabe and K. Mitsuhashi: *Studies Surf. Sci. Catal.*, **132**, 853-856 (2000).
- 53) M. Fuji, J. Yoshimori, T. Takei, T. Watanabe, M. Chikazawa, T. Watanabe and K. Tanabe: *J. Soc. Inorg. Mater. Jpn* **7**, 92 (2000).
- 54) M. Fuji, Y. Sugiyama, T. Takei, M. Chikazawa, K. Mitsuhashi and K. Tanabe: *J. Soc. Powder. Technol. Jpn* **36**, 528 (2002).
- 55) M. Fuji, N. Maruzuka, T. Takei, M. Chikazawa, K. Mitsuhashi and K. Tanabe: *Trans. Mater. Res. Bull. Jpn.* **4**, 1203 (2000).
- 56) M. Fuji, N. Shimura, T. Takei, M. Chikazawa, K. Mitsuhashi and K. Tanabe: *J. Inorg. Mater. Jpn* **9**, 485 (2002).
- 57) N. Shimura, M. Fuji, T. Takei, M. Chikazawa, K. Mitsuhashi and K. Tanabe: Preprint of the 39th Symposium on Powder Science and Technology (2001) p. 174.