

# ゾルゲル法による酸化物系ファイバー/チューブの 作製、構造・物性と機能発現

○川崎晋司、東原秀和  
信州大学・繊維学部・素材開発化学科

## 1. はじめに

メソポーラスシリカは図 1 に示すようにメソ孔が規則的に配列した特異な構造を有している。この特異な構造を利用して i) 分子ふるい、ii) 光学材料、iii) 触媒材料、iv) 反応場など多くの分野への応用が期待されている。本研究はメソ孔が一軸方向に成長したメソポーラスシリカファイバー (MPSF) を合成し、このメソ孔内壁にカーボンを析出させカーボンナノチューブを合成することを目的とする。

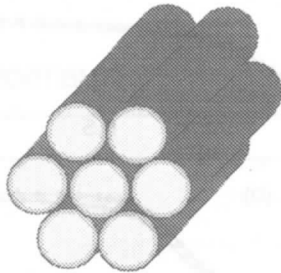


Figure 1: Schematic picture of a mesoporous silica.

## 2. 実験

### 2-1. MPSF の合成

MPSF の合成は以下のように行った。セチルトリメチルアンモニウムブロマイド (CTAB), HCl, H<sub>2</sub>O からなる溶液にテトラブトキシシラン (TBOS) を静かに流し込み 35 °C のオープンに数日間静置した (図 2)。細孔径を制御する際には TBOS 滴下の前にトリメチルベンゼン (TMB) を加えた。成長した MPSF を溶液から取り出し純水で洗浄したのち、ろ過した。界面活性剤の除去は大気中で熱処理することにより行った。

### 2-2. X 線回折実験

X 線回折図はリガク RINT2200 により観測した。低角側の回折線は Cu の特性 X 線を使用し、ガラスキャピラリーにつめた試料を透過ジオメトリーにより測定した。ハローパターンの測定には板状の試料を作成し、Mo 特性 X 線により反射ジオメトリーにより行った。いずれの実験においてもパイロリティックグラファイトをカウンターモノクロメータとして使用した。

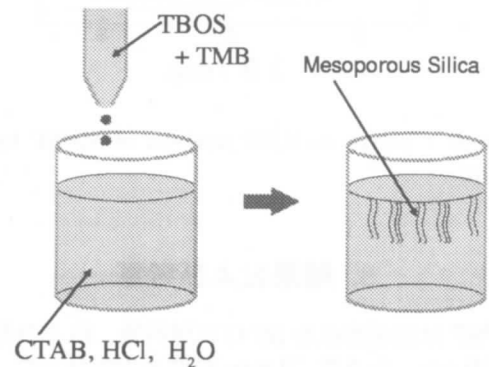


Figure 2: Schematic picture of synthesis procedure of mesoporous silica fibers.

### 2-3. N<sub>2</sub> 吸着等温線測定

77 K での N<sub>2</sub> 吸着等温線の測定を島津製作所 Gemini 2375 により行った。試料はあらかじめ  $8 \times 10^{-1}$  Pa, 473 K で熱処理を行った。

### 2-4. TEM, SEM 観察

TEM, SEM 観察はそれぞれ JEOL JEM2010、日立製作所 S-5000 により行った。

### 2-5. カーボンナノチューブ合成

図 3 のようなマイクロ波プラズマ CVD 装置により MPSF へ炭素を析出させた。マイクロ波出力は 380 W、析出時間は 20 h に設定した。体積比 H<sub>2</sub> : CH<sub>4</sub> = 97 : 3 の混合ガスを使用した。試料室内のガス圧力は 5320 Pa、ガス流量は 100 ccm にした。

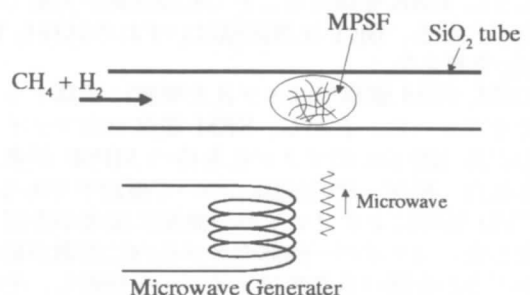


Figure 3: Schematic picture of a CVD apparatus.

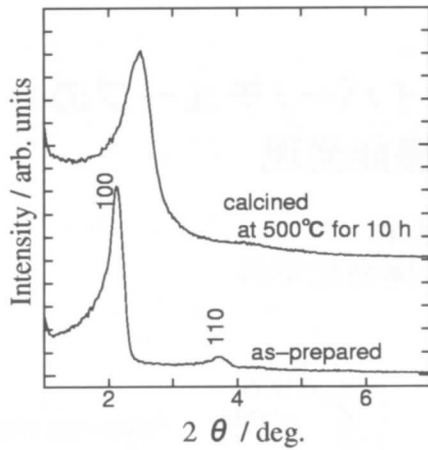


Figure 4: Change in XRD pattern of MPSF by calcination.

### 3. 結果および考察

MPSF は出発溶液を 35°C に保持後、約 5 日間で直径数 10 μm、長さ数 10 mm 程度まで成長した。図 4 に TMB を加えずに合成した MPSF の焼成前、500°C で 10 h 焼成後の XRD を示す。図 4 に示すようにメソ孔の規則配列に起因する回折線が明瞭に観測された。図 4 から今回合成した MPSF はメソ孔が hexagonal に配列していること、メソ孔の中心間距離が約 5 nm であることがわかる。また、回折線が焼成温度とともに高角側へシフトすることが確認された。これはメソ孔中心間距離が高温で処理することにより減少することを示している。このメソ孔の規則配列による回折線は 1000°C、10 h の熱処理後も観測されたが、1100°C で 10 h 処理すると完全に焼失した。さらに、1250°C、10 h の熱処理により結晶化し、クリストパライト相が確認された。一方、MPSF の広角 XRD 測定で観測されたハローパターンは SiO<sub>2</sub> ガラスのものと同じであり、メソ孔壁が SiO<sub>2</sub> ガラスからなることがわかった。

図 6 (b) には TMB を加えて合成したのち 600°C、10 h 熱処理した MPSF の N<sub>2</sub> 吸着等温線を示す。メソ孔への毛管凝縮に伴う吸着量の増加が相対圧  $P/P_0 = 0.3$  付近から見られる。この吸着等温線から BJH 法により算出したメソ孔分布を図 7 に示す。図 7 に示すように TMB を加えることで孔径制御が可能であることがわかる。BET 比表面積はいずれの試料も 1000 m<sup>2</sup>/g を超えた。

TEM, SEM 観察ではメソ孔を明瞭に観察することができなかった。しかし、SEM 観察ではファイバー中心に数 100 nm のマクロ孔を持つ MPSF が多く観察された。現在、その成因について検討中である。

CVD 処理によりファイバー表面に炭素が析出し黒色化した。ファイバー内部のメソ孔内に炭素が析出したかどうかを調べるためファイバーを切断し、その断面の元素分析を SEM に付属した EDS 装置を用いて行った。切断面においても炭素が強く検出されメソ孔内への炭素の析出が示唆された。今後より詳細な実験により確認を行いたい。

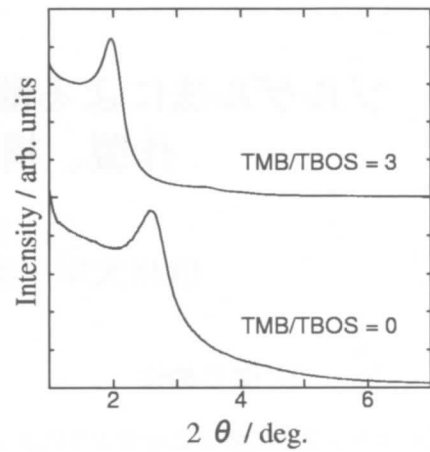


Figure 5: The observed XRD patterns of MPSF synthesized with and without TMB. Both samples were calcined at 600°C for 10 h.

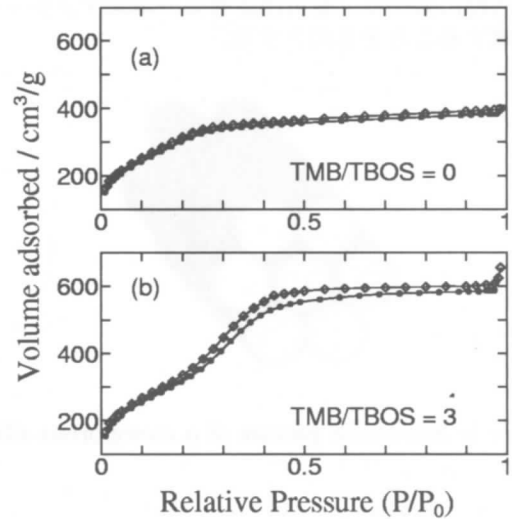


Figure 6: Nitrogen adsorption-desorption isotherms of MPSF synthesized (a) without and (b) with TMB.

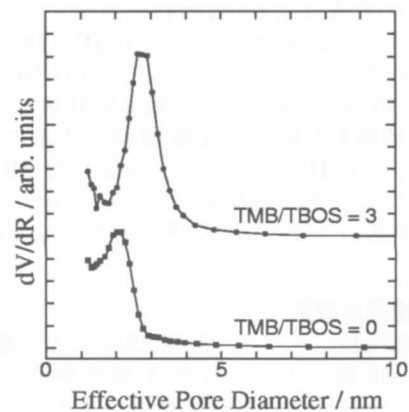


Figure 7: The pore size distribution curves of MPSF synthesized with and without TMB.