

ゾルーゲル法を用いたナノ薄膜の創製に関する開発研究

浦元 明*1 高橋雅樹 市浦英明*2

Development research into creation of Nano thin film that uses Sol-Gel method

URAMOTO Akira, TAKAHASHI Masaki and ICHIURA Hideaki

本研究では、後加工による機能紙の新しい製造法として、セラミックの代表的な液相合成法であるゾルーゲル法を応用して、金属酸化物や酸化チタンのナノ薄膜を、バインダーを使用せずに紙表面に形成することによる新たな機能紙の創製に取り組んだ結果、次の成果が得られた。①ゾルーゲル法を用いることで、Ti、Si、Zn、Fe等の金属を紙に対して、ノーバインダーで付着させることができた。②チタンイソプロポキシドを使用して紙にゾルーゲル法を行う場合、引き上げ速度の影響は少なく、溶液の濃度、含浸回数での調製が重要であることが分かった。③無機繊維シートを利用して、ゾルーゲル法で付着したチタンを結晶化させることにより、アナターゼ型の酸化チタンを付着させた無機繊維シートをバインダーなしに創製することができた。④無機繊維シートの焼成は、温度を上げ過ぎず、500℃程度で行う方が光触媒の効果も向上し、効果的であった。

キーワード：ゾルーゲル法、チタンイソプロポキシド、アナターゼ型酸化チタン、薄膜

はじめに

紙の基本的な機能として「記録する」・「包む」・「拭う」の3つの機能があり、普段紙を使用する際にはこれらの機能を活用していることが大半である。この3つの機能を基本としながらも、多様化するニーズに応えるためには紙に新たな機能を付与することが求められる。そこで「従来の紙に新たな機能(働き)を付与した紙」＝「機能紙」の開発が重要である。

「機能紙」の作り方には繊維自体に機能がある繊維を使用して紙を作るものや、後加工によって機能を持たせるもの、機能材料を内添抄紙するもの等、様々なものがある。どの様な方法を選択するにしても、機能を付与することで紙に高付加価値を持たせる事が目的であり、どれだけ機能を有効に発現させることができるかが重要である。

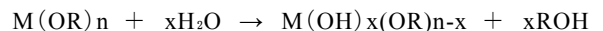
そこで、本研究では、後加工による機能紙の新しい製造法として、セラミックの代表的な液相合成法であるゾルーゲル法を応用して、金属酸化物や酸化チタンのナノ薄膜を、バインダーを使用せずに紙表面に形成することによる、新たな機能紙の創製に取り組んだ。

理 論

ゾルーゲル法とは、溶液から出発し、溶液中での化合物の加水分解・重合によって金属酸化物又は水酸化物の微粒子が溶解したゾルとし、さらに反応を進ませてゲル化

させる方法である。ゲルを自然乾燥、あるいは100℃程度での乾燥を行うと、多くの場合非晶質となるので、多結晶体をつくるには一般的に500℃程度での焼結などの処理が必要になる。

一般的にゾルーゲル法は、金属アルコキシドを用いて行われることが多い。金属アルコキシドとは $M(OR)_n$ で表される金属有機化合物のことである(M:金属 R:アルキル基)。反応は主に加水分解、アルコール分解などであり、以下のような式で表される。



ゾルーゲル法は主に低温でのガラス製造法として研究が盛んになった方法であるが、大型の板などのバルク体、石英ファイバーなどのファイバー、反射防止コーティング膜などの膜、研磨剤などの粒状物質など様々な形状の物が作られており、ガラス以外の分野でも用途が拡大している方法である。

実験方法

1. 原紙および使用材料

ゾルーゲル法に利用する原紙は、主に濾紙(ADVANTEC製 定性濾紙 No.2)を使用した。また、チタンのゲルを焼成して結晶化を行い、光触媒を生成させるため、高温で焼失しない原紙としてアルミとシリカからなる無機繊維シートを使用した。無機繊維シートは、無機繊維のみでは抄紙が困難であるため、パルプ(NUKP)と無機繊維を用いて、シートマシン抄紙機(熊

*1(現)工業技術センター *2 高知大学農学部

この研究は、「機能性ナノ複合パルプの創製に関する開発研究」(愛媛県東部エリア産学官連携促進事業)の予算で実施した。

谷理機工業株式会社製)で混抄シートを作製した。

ゾルーゲル法に用いる試薬として、金属有機化合物はチタンテトライソプロポキシド、オルトけい酸テトラエチル、鉄(Ⅲ)アセチルアセトナート、アセチルアセトナト亜鉛 n 水和物を使用し、溶媒としては無水エタノール、アセチルアセトンを使用した。また、反応を制御する触媒として 1 mol/L 塩酸、1 mol/L 硝酸、アンモニア水等を、大気中の水分に対する安定性を高めるためにジエタノールアミンを使用した。

2. ゾルーゲル溶液の調製

ゾルーゲル溶液の調製方法としては、まず金属の有機化合物と溶媒を必要量ポリプロピレン製ビーカーに注ぎ、回転子を入れてマグネチックスターラーで攪拌した。10 秒程攪拌を行った後、触媒を加えて空気中の水分で加水分解するのを防ぐためにパラフィルムでポリプロピレン製容器に蓋をして 30 分間攪拌した。

3. 紙のゾルーゲル法による金属化方法

本研究では、ゾルーゲル溶液に対して紙の含浸・引き上げを行うことで紙に金属を付着させた。ゾルーゲル溶液への含浸・引き上げは、一定速度で行うためにテンシロン万能試験機(株式会社エー・アンド・デイ製)を使用した。実験方法の概要を図 1 に示す。

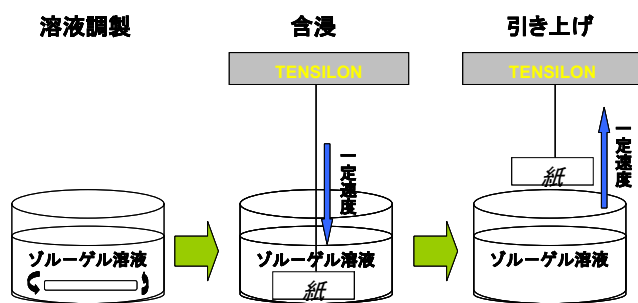


図 1 実験方法概要図

調製を行ったゾルーゲル溶液に紙を含浸・引き上げ後、室温にて風乾した。

また、結晶化実験では、無機繊維シートと木材パルプの混抄シートに対して、チタンテトライソプロポキシドを用いてゾルーゲル法を行い、電気マッフル炉で高温焼成し、光触媒として利用可能なアナターゼ型酸化チタンの結晶を析出させた。

4. 評価方法

評価方法として、サンプルの表面観察、紙に対する金属の付着状況、金属の結晶化状況を調べた。また、結晶化させたチタンの光触媒効果を調べるために、アセトアルデヒドの分解試験を行った。

サンプルの表面観察は低真空走査型電子顕微鏡(日本電子株式会社製 JSM-5510V)を用いて行い、紙に対する金属の付着状況は蛍光 X 線分析装置(株式会社島津製作所製 EDX800)を用いて金属元素の有無を調べ、金属の結晶化状況は X 線回折装置(株式会社リガク製 RINT2000)を用いて調べた。

また、アセトアルデヒドの分解試験は、無機繊維シートを 3 cm 角に切り取り、容量 200ml のステンレス製のチャンパーの中に入れ、1.01%アセトアルデヒドガスを 1 ml 注入した後、濃度変化を測定して、濃度変化が確認できなくなった時点から UV ランプによる紫外光照射を行った。濃度測定にはガスクロマトグラフィー(ジーエルサイエンス株式会社製 GC390B)を使用し、キャピラリーカラム(SUPELCO 製 SIPEL-Q(30m×0.53mm))を用いて、カラム温度 40°C、昇温速度:16°C/min、FID 温度:150°C、INJECTION 温度:150°Cとした。

結果と考察

1. ゾルーゲル法用金属有機化合物の選定

本研究では、金属酸化物をノーバインダーで紙表面に形成することを目的とし、濾紙に対する Si、Fe、Zn、Ti 薄膜の創製を目指して、オルトけい酸テトラエチル(Si)、鉄(Ⅲ)アセチルアセトナート(Fe)、アセチルアセトナト亜鉛 n 水和物(Zn)、チタンテトライソプロポキシド(Ti)の金属有機化合物について、ゾルーゲル法による薄膜形成条件を検討した。

オルトけい酸テトラエチルはゾルーゲル法で最も使用されている材料であり、液状であることから、エタノール溶媒に溶解でき、また、水の添加によりゾルのゲル化が起こり、比較的扱い易い物質であった。

鉄(Ⅲ)アセチルアセトナートは固体であり、溶媒にはエタノールを使用し溶解した。しかし、ゾルに水分を多量に加えてもゲル化させることが困難であった。

アセチルアセトナト亜鉛 n 水和物は固体であり、エタノールに不溶であったので、溶媒にアセチルアセトンを使用し溶解した。アセチルアセトナト亜鉛 n 水和物も鉄(Ⅲ)アセチルアセトナート同様にゲル化が困難であり、水を加えただけではゲル化しなかったが、ジエタノールアミンを少量加えることによってゲル化が可能であった。

チタンテトライソプロポキシドは液体であり、オルトけい酸テトラエチルと同様に水の量を調製することでゲル化が可能であった。

Si、Fe、Zn、Ti それぞれの溶液に紙を含浸させて乾燥後、蛍光 X 線分析装置を用いて測定した結果、すべての試料で金属元素が紙に付着していることが確認できた。

以上の結果と、紙の含浸後の評価方法を検討した上で、主にチタンテトライソプロポキシドを用いて実験を行うこととした。

また、チタンテトライソプロポキシドの溶液を調製する際の触媒については、塩酸、硝酸、アンモニア水を使用して検討を行った結果、塩酸、硝酸については、ともに均一なゲルを生成させることが可能であった。しかし、アンモニア水を使用した場合は、添加後すぐにゲル化して均一なゲルの生成が困難であった。よって、触媒には塩酸あるいは、硝酸のいずれかの酸を用いることにした。

2. 金属化における紙への含浸処理条件の影響

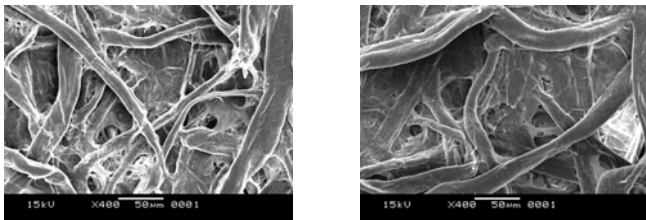
紙の場合はガラス基板と違い水分を吸収するので、ゾルーゲル法を行う上で、引き上げ速度による違い、含浸回数による違い、溶媒量の変化による違いの影響について検討した。

(1) 引き上げ速度による違い

ゾルーゲル法を行う上で考慮すべき条件の一つは、含浸後の引き上げ速度である。ガラスを基板に用いた場合には、引き上げ速度の変化により膜の厚さが変化する。そこで、紙を基板に用いた場合の引き上げ速度の差による影響を検討した。

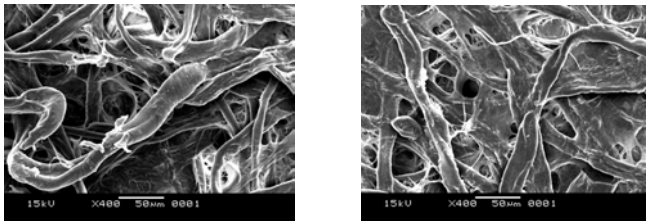
引き上げ速度を4段階（1 mm/min、5 mm/min、50mm/min、500mm/min）に変化させて引き上げ、自然乾燥後に表面形状を電子顕微鏡で観察した。ゾルーゲル溶液はチタンテトライソプロポキシド 14g、エタノール 100g、塩酸(2 mol/L)1.5mlとした。

観察結果を図2に示す。図2のように、引き上げ速度の違いによる明瞭な差は現れなかった。これは、基板自体の表面形状や親水性などに起因していると推測される。ガラス基板の場合、浸漬後引き上げ速度を低減すると、溶液がガラス表面から徐々に落ちていく。逆に、速度を上げるとガラス表面に付着し残留する液量が増えるので、基板に付着する膜は厚くなる傾向がある。しかし、紙の場合、繊維自体がゾルーゲル化溶媒を吸収し、引き上げ速度を下げてても繊維が吸収した溶媒が落ちないので、速度変化に対する膜厚への影響が少ないと推測される。



引き上げ速度 1 mm/min

引き上げ速度 5 mm/min



引き上げ速度 10mm/min

引き上げ速度 500mm/min

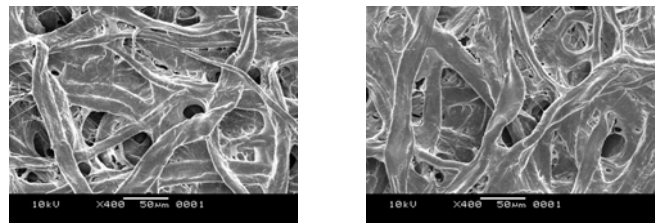
図2 含浸後引き上げ速度を変化させた紙の表面の電子顕微鏡画像

(2) 含浸回数による違い

次に含浸回数の変化による紙の形状変化について検討した。

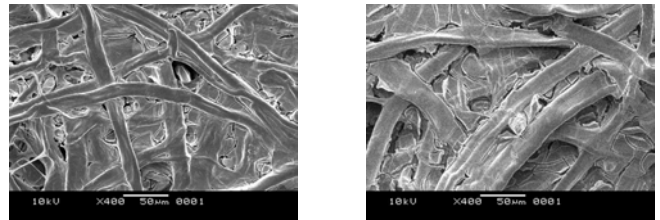
ゾルーゲル溶液への含浸回数を2、3、4、5回と変え、表面形状を電子顕微鏡で観察した。含浸回数を重ねる際には、含浸後10分間自然乾燥させ、再度含浸する操

作を繰り返した。ゾルーゲル溶液は(1)と同じ条件とした。観察結果を図3に示す。



含浸回数 2回

含浸回数 3回



含浸回数 4回

含浸回数 5回

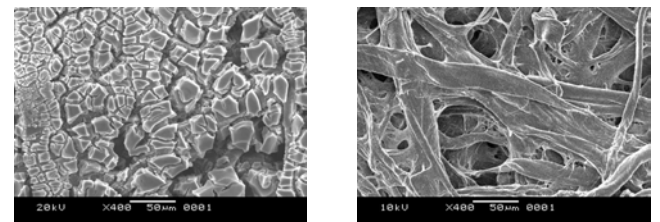
図3 含浸回数を変化させた紙の表面の電子顕微鏡画像

図3から、含浸回数が増えるに従って表面上にゲルが厚く付着していることが分かる。含浸回数が2回の際はパルプ繊維間の空隙が明確であるが、含浸回数が増加するに従ってパルプ繊維間の空隙もゲル膜が満たしている様子が確認できた。

(3) 溶媒量の変化による違い

次に溶媒量の変化による表面形状の差について観察した。溶媒量の変化によって溶液の粘度も変化するから、濃度と粘度の両方に影響が現れ、ゲル化速度にも影響が現れると予測される。

チタンテトライソプロポキシドを0.05molとして溶媒のエタノール量を50g、100gとした。溶媒量が少ないと瞬時にゲル化するため紙への含浸が不可能だったので、50g以下は実用的ではないと判断した。含浸、自然乾燥後の紙表面の観察結果を図4に示す。



エタノール 50g

エタノール 100g

図4 溶媒のエタノール量を変化させた紙の表面の電子顕微鏡画像

溶媒量が50gの時は紙に対してチタンテトライソプロポキシドが厚く付着し過ぎるため、表面に付着したゲルがひび割れているのが確認できる。パルプが溶液を吸収するためひび割れを起こし易いので、紙に対してゾルーゲル法を行う場合、ガラスに対して行われている一般的な溶液濃度よりも金属の有機化合物の濃度を薄くする必

要があることを確認した。

これまで引き上げ速度による変化、含浸回数による変化、溶液濃度による変化を検討した結果、紙に対してゾルーゲル法により紙表面に金属膜を作成する場合には、溶液の濃度、及び含浸回数を変化させて調製を行うことが有効であることを確認した。ゾルーゲル法により紙表面に金属膜を厚く付着させる場合は、濃度が高いと金属膜ひび割れの原因になるので、濃度の低い溶液で含浸回数を増加させて膜を厚くする必要があることを確認した。

3. チタンの結晶化実験

チタンテトライソプロポキシドを用いたゾルーゲル法において、チタンを結晶化させて光触媒にするために、紙を含浸後、焼成する実験を行った。混抄シートは坪量 120g/m²で、無機繊維 80%、パルプ 20%とした。混抄したシートをチタンイソプロポキシドを 0.05mol、溶媒にエタノール 46g、触媒に硝酸 1ml 用いたゾルーゲル溶液に含浸後 500mm/min の速度で引き上げ、電気マuffle 炉で 20 分間、温度 700℃ の条件で焼成を行った。700℃ で焼成を行うと、図 5 のようにパルプが焼失して無機繊維のみの白いシートとなった。また、700℃ で焼成後の無機繊維シートを X 線回折装置で測定した結果、図 6 に示すようにアナターゼ型酸化チタンのピークを確認できた。



図 5 700℃で焼成後の無機繊維シート

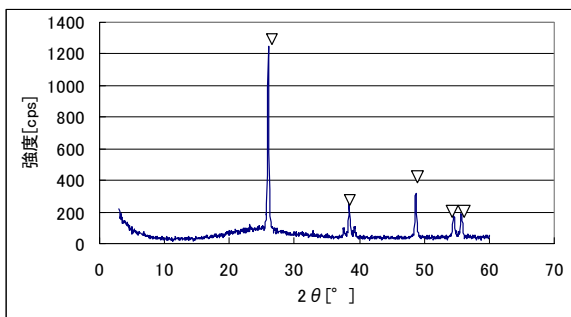


図 6 700℃で焼成後の無機繊維シートの X 線回折図

また、ゾルーゲル法に用いるチタンテトライソプロポキシド濃度を変化させた実験も行った。ゾルーゲル化溶液は、溶媒にエタノール 46g、触媒に硝酸 1 ml を用いて行い、チタンテトライソプロポキシド濃度を 0.005mol、0.025mol、0.05mol、0.1mol とした。溶液を含浸後焼成したシートの X 線回折結果を図 7 に示す。

図 7 から、0.025mol、0.05mol、0.1mol ではアナターゼ

型酸化チタンの明瞭なピークを確認することができたが、0.005mol まで濃度を低くすると、ピークは確認できるもののかなり小さいピークとなった。以上の結果から、チタンテトライソプロポキシドを用いてゾルーゲル化を行い、光触媒としての効果を期待する場合、濃度は 0.005mol よりも濃くする必要があることも確認した。

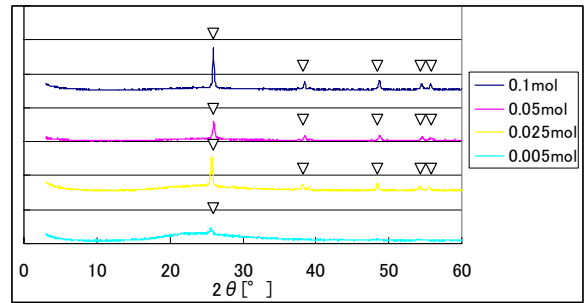


図 7 溶液に含浸後 700℃で焼成した無機繊維シートの X 線回折図

4. 酸化チタン担持無機繊維シートの評価

図 6 から、チタンテトライソプロポキシドを用いてゾルーゲル法を行った無機繊維シートを焼成後、アナターゼ型の酸化チタンが生成していたことから、アセトアルデヒドの分解試験を行った。

700℃で焼成を行った無機繊維シートのアセトアルデヒド分解試験結果を図 8 に示す。

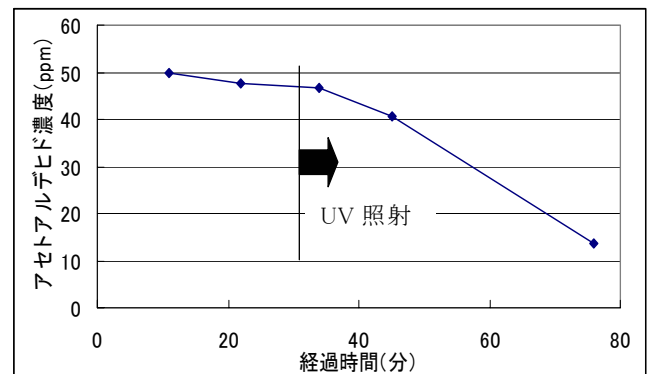


図 8 700℃で焼成した無機繊維シートのアセトアルデヒド分解試験結果

紫外線照射後徐々に濃度減少が確認できたが、光触媒としての効果は明瞭ではなかった。また、ゾルーゲル化溶液のチタンテトライソプロポキシド濃度を変化させても差がなかったことから、分解能力が小さい要因としてはチタンテトライソプロポキシドの濃度以外であると推測される。

そこで、無機繊維シートの焼成温度について検討した。700℃での焼成時間を 20 分から 1 時間に延長しても変化がなかったため、500℃まで温度を下げて焼成を行った。500℃で焼成した無機繊維シートの X 線回折結果を図 9 に示すが、焼成温度を 500℃まで下げても X 線回折結果のピーク強度には特に影響はなく、アナターゼ型の酸化チタンが生成していることが確認できた。

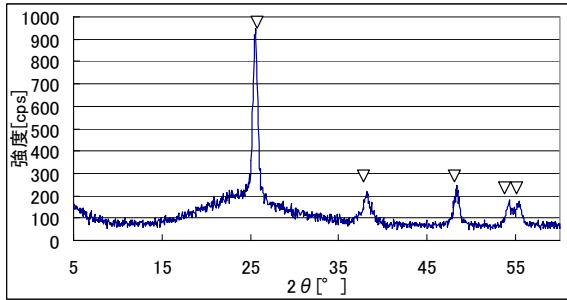


図9 500°Cで焼成した無機繊維シートのX線回折図

500°Cで焼成した無機繊維シートのアセトアルデヒド分解試験を行った。結果を図10に示す。

図10から、700°Cで焼成した無機繊維シートと比べて、500°Cで焼成した無機繊維シートの方が大幅なアセトアルデヒド濃度低下を確認することができた。このことから、チタンテトライソプロポキシドを用いてゾルーゲル法で生成させた酸化チタンに対して、光触媒としての効果を期待する場合、焼成温度を上げ過ぎず、500°C程度で焼成の方が光触媒としての性能も向上することを確認した。これは、アナターゼ型の酸化チタンが焼成温度を上げるに従い、結晶性は高まるものの、表面積の減少が見られる事に起因する¹⁾と推測される。

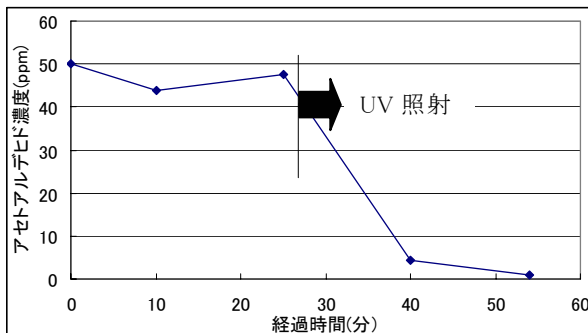


図10 500°Cで焼成した無機繊維シートのアセトアルデヒド分解試験結果

まとめ

本研究では、後加工による機能紙の新しい製造法として、セラミックの代表的な液相合成法であるゾルーゲル法を応用して、金属酸化物や酸化チタンのナノ薄膜を、バインダーを使用せずに紙表面に形成することによる新たな機能紙の創製に取り組んだ結果、次の成果が得られた。

1. ゾルーゲル法を用いることで、Ti、Si、Zn、Fe等の金属を紙に対してノーバインダーで付着させることができた。
2. チタンイソプロポキシドを使用して紙にゾルーゲル法を行う場合、引き上げ速度の影響は少なく、溶液の濃度、含浸回数での調製が重要であることが分かった。

3. 無機繊維シートを利用して、ゾルーゲル法で付着したチタンを結晶化させることによりアナターゼ型の酸化チタンを付着させた無機繊維シートをバインダーなしに創製することができた。
4. 無機繊維シートの焼成は、温度を上げ過ぎず、500°C程度で行う方が光触媒の効果も向上し、効果的であった。

謝 辞

本研究を行うにあたり、ご協力をいただきましたカナエ紙工株式会社石村久氏に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 野坂芳雄・野坂篤子；入門 光触媒，p. 125（東京図書株式会社，2004）