

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4683554号
(P4683554)

(45) 発行日 平成23年5月18日(2011.5.18)

(24) 登録日 平成23年2月18日(2011.2.18)

(51) Int.Cl. F I
C O 4 B 38/00 (2006.01) C O 4 B 38/00 3 O 4 B
C O 1 B 13/32 (2006.01) C O 1 B 13/32
C O 4 B 35/622 (2006.01) C O 4 B 35/00 E

請求項の数 3 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2005-515801 (P2005-515801)	(73) 特許権者	000004064
(86) (22) 出願日	平成16年11月18日(2004.11.18)		日本碍子株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2004/017523		愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(87) 国際公開番号	W02005/051864	(74) 代理人	100097490
(87) 国際公開日	平成17年6月9日(2005.6.9)		弁理士 細田 益稔
審査請求日	平成19年7月23日(2007.7.23)	(74) 代理人	100097504
(31) 優先権主張番号	特願2003-398869 (P2003-398869)		弁理士 青木 純雄
(32) 優先日	平成15年11月28日(2003.11.28)	(72) 発明者	平尾 一之
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		京都府相楽郡木津町木津川台3-5-8
		(72) 発明者	中西 和樹
			京都府京都市左京区下鴨蓼倉町64-10
		(72) 発明者	藤田 晃司
			京都府京都市下京区醍醐町268-505

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質チタニア成形体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

チタニア粒子、水、水溶性の高分子あるいは界面活性物質、酸、および有機アミドを含む強酸性ゾルにおいて、前記チタニア粒子の重量を100重量部としたときに前記水溶性の高分子あるいは界面活性物質の添加量が3重量部以上であり、前記有機アミドの添加量が10重量部以上であり、経時により前記ゾルのpHを増加させることによって前記チタニア粒子の凝集および相分離を同時に進行させ、前記相分離後に、前記水を乾燥によって除去する、開気孔を含む多孔質チタニア成形体を製造する方法。

【請求項2】

前記有機アミドがホルムアミドであることを特徴とする、請求項1記載の方法。

10

【請求項3】

請求項1または2記載の前記成形体を熱処理することによって多孔質焼結体を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、いわゆる共連続構造を有する多孔質成形体および多孔質焼結体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

20

相分離を利用したゾル - ゲル法によって、例えばシリカの多孔質体が再現性よく製造されることが知られている（特許第2123708号公報、特開平3-285833号公報）。この方法では、細孔形状やそのサイズ分布はきわめて均一性が高い。また、比較的大きな直径の細孔を形成することが可能である。

【0003】

このようないわゆる共連続構造を有する多孔質セラミックスは、最近注目を集めている。なぜなら、液体や気体の分離媒体、触媒担体、光学素子、酵素や微生物のような生物触媒の担体として期待されているからである。このような多孔質セラミックスの材質としては、シリカ以外の材質も要望されている。例えば、チタニアは、光触媒機能、光学的性質、酸素ガス感知機能を有している。従って、チタニアからなる共連続構造の多孔質焼結体を提供できれば、種々の応用が可能になり、産業の発達に寄与するものと思われる。

10

【0004】

例えば、光の局在状態を作り出し、制御する技術への関心が高まってきており、フォトニック結晶やランダム媒質などが研究されている。原子が無秩序に並んだアモルファス中では、干渉効果に基づく電子のアンダーソン局在の概念が存在する。干渉効果は全ての波において共通の特性であり、電子の局在化を誘電体の系でフォトンの局在化に拡張できる。即ち誘電率が光の波長程度の空間スケールで無秩序に変化する媒質中に光が入射すると、多重散乱光の干渉により光の局在化が起こる。

【0005】

光の局在状態を実現するためには、光を強く散乱する媒体を用いる必要がある。そのためには、背景との屈折率比が大きく、しかも光の波長程度で構造を正確に制御しなければならない。これらの条件を満たすものとして、屈折率の高いチタニア（アナターズ： $n=2.52$ 、ルチル $n=2.71$ ）を利用した共連続構造の多孔体（連続貫通孔多孔体）が考えられる。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、チタンアルコキシドは非常に反応性が高いため、その重合反応を制御することは困難であった。

【0007】

本発明の課題は、共連続構造の多孔質チタニア成形体および焼結体を製造できる新規方法を提供することである。

30

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、チタニア粒子、水、水溶性の高分子あるいは界面活性物質、酸、および有機アミドを含む強酸性ゾルにおいて、前記チタニア粒子の重量を100重量部としたときに前記水溶性の高分子あるいは界面活性物質の添加量が3重量部以上であり、前記有機アミドの添加量が10重量部以上であり、経時により前記ゾルのpHを増加させることによって前記チタニア粒子の凝集および相分離を同時に進行させ、相分離後に水を乾燥によって除去することで、開気孔を含む多孔質チタニア成形体を製造する方法に係るものである。

40

【発明の効果】

【0009】

本発明では、チタニア粒子と水とを含むゾルを準備し、このゾル中で無機粒子の凝集と相分離とを同時に進行させることで、多孔質成形体および焼結体を作製することに初めて成功した。

【0010】

チタンアルコキシド出発原料の反応性を制御することは難しい。本発明では、重合反応性ではないチタニア粒子を出発原料として、共連続構造を有する多孔質チタニア成形体を作製できる点で画期的である。

50

【 0 0 1 1 】

本発明のプロセスについて更に説明する。

本発明において、無機粒子のゾルを出発原料とする。

共連続構造は、相分離によるドメイン形成とゾルゲル転移が並行して起こるときに得られる。これに対して、ゾルゲル転移が相分離よりも早く起こった場合には、均一ゲル組成が得られる。また、相分離がゾルゲル転移よりも早く起こった場合には、巨視的二相分離が起こる。本発明においては、ゾルゲル転移と相分離との進行の早さを調整することによって、均一ゲル組成と巨視的二層分離との中間にある過渡的なネットワーク構造（共連続構造）を生じさせ、そのまま固定して多孔質成形体を得ることに成功した。

また、中心細孔径の $\pm 20\%$ に、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上のマクロ孔全体の 50% 以上が存在することを特徴とする、チタニア多孔質体を提供できる。

10

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 2 】

【図1】実験番号1-1の多孔質成形体の走査型電子顕微鏡写真を示す。

【図2】実験番号1-2の多孔質成形体の走査型電子顕微鏡写真を示す。

【図3】水銀圧入法による細孔径分布測定の結果を示し、横軸は細孔径であり、縦軸は累積細孔容積を示す。

【図4】水銀圧入法による細孔径分布測定の結果を示し、横軸は細孔径であり、縦軸は微分細孔容積を示す。

【図5】実験番号2-4の試料（成形体）の走査型電子顕微鏡写真を示す。

20

【図6】実験番号2-1の多孔質成形体の走査型電子顕微鏡写真を示す。

【図7】実験番号2-2の多孔質成形体の走査型電子顕微鏡写真を示す。

【図8】実験番号2-3の多孔質成形体の走査型電子顕微鏡写真を示す。

【図9】実験番号1-1の成形体を熱処理して得られた焼結体の走査型電子顕微鏡写真である。

【図10】実験番号1-2の成形体を熱処理して得られた焼結体の走査型電子顕微鏡写真である。

【図11】チタニアゾルの粉末X線回折測定の結果を示す。

【図12】熱処理した試料の粉末X線回折測定の結果を示す。

【図13】実験番号1-1の焼結体の後方散乱測定の結果を示すグラフである。

30

【図14】実験番号1-2の焼結体の後方散乱測定の結果を示すグラフである。

【図15】(a)は、管状またはリング状保持部材1A内に多孔質成形体または焼結体3Aを生成させた複合部材1Aを示す断面図であり、図15(b)は、二枚の平板状保持部材1B内に多孔質成形体または焼結体3Bを生成させた複合部材1Bを示す断面図であり、図15(c)は、八二カム状保持部材1C内に多孔質成形体または焼結体3Cを生成させた複合部材1Cを示す断面図である。

【図16】八二カム構造体の内壁面の凹部や気孔内に残留するチタニア多孔体を示す。

【図17】八二カム構造体の気孔内に形成されたチタニア多孔体の電子顕微鏡写真を示す。

。

【 発明を実施するための最良の形態 】

40

【 0 0 1 3 】

以下、更に好適な実施形態について述べる。

本発明においては、ゾルを強酸性とし、このゾルのpHを増加させることによってチタニア粒子の凝集および相分離を進行させる。ゾルを強酸性とすることによって、粒子間の静電的反発を大きくし、粒子を均一に分散させることができる。これによって、いっそう均一な孔分布を有する多孔質成形体を得られる。

【 0 0 1 4 】

ゾルのpHは2以下とすることが好ましく、1以下とすることが更に好ましい。また、ゾルのpHを低下させるためには、ゾル中に酸を添加する。酸としては、塩酸、硝酸等の鉱酸（0.001規定以上）、は蟻酸、酢酸等の有機酸（0.01規定以上）が好ましい

50

【0015】

本発明においては、酸性ゾルのpHを増加させることによって、粒子の静電的反発を低下させ、粒子をファン・デル・ワールス力によって凝集させ、ネットワークを形成させる。そして、アルコキシドからの反応時と同様の二次重合体と同程度の大きさを持つコロイドを用いることで、連続貫通孔を持つゲルを得ることができる。

【0016】

本発明では、ゾル中に、経時によりアルカリ性物質を放出する化合物である有機アミドを含有させる。これによって、ネットワークの形成反応を均一に行わせることができ、均質な構造を有する多孔質成形体を得ることができる。有機アミドは、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等である。

【0017】

有機アミドの添加量は、無機粒子100重量部に対して、10重量部以上とする。この量が少ないと、巨視的二層分離を起こせるが、ゆるい凝集状態のゲルとなり易い。即ち、電解質濃度が減少し、電気二重層が厚くなり、凝集におけるエネルギー障壁が高くなった結果、粒子は障壁を超えて凝集することができず、エネルギー自由曲線における第二極小に位置し、ゆるい凝集体を形成し易いものと考えられる。

【0018】

また、本発明においては、ゾルが、水溶性の高分子あるいは界面活性物質を含有する。この水溶性高分子あるいは界面活性物質が、無機粒子と溶媒との親和を妨げ、無機粒子の凝集時に、凝集粒子と溶媒との相分離を促進する。こうした水溶性高分子あるいは界面活性剤物質は、適当な濃度の溶液となしえる水溶性有機高分子あるいは界面活性物質であって、ゾル反応系中に均一に溶解し得るものであればよい。具体的には、高分子金属塩であるポリスチレンスルホン酸のナトリウム塩またはカリウム塩、高分子酸であって解離してポリアニオンとなるポリアクリル酸、高分子塩基であって、水溶液中でポリカチオンを生ずるポリアリルアミンおよびポリエチレンイミン、中性高分子であって主鎖にエーテル結合を持つポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン等が好適である。また、有機高分子に代えてホルムアミド、多価アルコール、界面活性剤を用いてもよく、その場合多価アルコールとしてはグリセリンが、界面活性剤としてポリオキシエチレンアルキルエーテル類が最適である。

【0019】

水溶性高分子あるいは界面活性剤の添加量は、チタニア粒子100重量部に対して、3重量部以上とする。

【0020】

ゾル中で粒子の凝集によってネットワークが生成するが、このネットワークは結合力が比較的小さく、溶媒を除去する際に物質移動して空孔が消失しやすい傾向がある。従って、空孔の形状を保持するという観点からは、相分離後に、溶媒を、この溶媒の表面張力よりも低い表面張力を有する置換溶媒によって置換し、次いでこの置換溶媒を乾燥によって除去することができる。また、同様の観点から、上記のゾル溶媒または置換溶媒を、凍結乾燥法によって除去することが好ましい。

【0021】

本発明の多孔質成形体は乾燥後にそのまま使用することができる。あるいは、多孔質成形体を焼結して焼結体とすることができる。この際の焼結温度、時間、圧力等の焼結条件は特に限定されず、焼結温度を300~2000 とすることができる。ただし焼結温度が高すぎると多孔構造が残らず、低すぎると構造を固定化することができないため、用いる粒子の種類によって最適な温度を選定する必要がある。また、焼結方法は、常圧焼結法であってもよく、HIP、HP等の加圧焼結法であってよい。

【0022】

好適な実施形態においては、所定の保持部材の間隙の間に、本発明の多孔質成形体また

10

20

30

40

50

は多孔質焼結体を形成する。これによって、保持部材内に本発明の多孔質成形体や多孔質焼結体の保持された複合部材を提供することができる。

【0023】

このような間隙の幅や長さは特に限定されない。本発明では、間隙の幅（ギャップ）が例えば1mm以下であっても、良好な多孔質成形体や多孔質焼結体を間隙に形成し、充填することができる。

【0024】

また、保持部材の形態や寸法、間隙の形態も特に限定されない。保持部材は、例えば管状、リング状であってよい。この場合には、例えば図15(a)に示すように、複合部材1Aが、管状またはリング状の保持部材2Aと、保持部材2Aの円形間隙4Aに充填された多孔質成形体または焼結体3Aを有する。間隙4Aの幅は直径mである。この管状体2Aはいわゆる毛細管であってよい。更に、複数本の毛細管を束ねることもできる。

10

【0025】

また、保持部材は、例えば複数枚の板状体、例えば平板であってよい。この場合には、例えば図15(b)に示すように、一对の平板2Bが保持部材となる。2枚の平板2Aの間隙4Bに、本発明の多孔質成形体または焼結体が生成し、複合部材1Bを形成する。間隙4Bの幅は平板2Bの間隔である。

【0026】

また、保持部材は八ニカム構造体であってよい。この場合には、例えば図15(c)に示すように、八ニカム構造体2Cに複数の間隙4Cが形成されており、各間隙4C内に、本発明の多孔質成形体または焼結体が生成し、複合部材1Cを形成する。各間隙4Cの幅は各間隙の直径である。

20

【0027】

本実施形態においては、保持部材の材質は特に限定されず、セラミックス、高分子、金属、ガラス、セラミックス-金属複合材料であってよい。例えば以下の材質が特に好ましい。酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、コージエライトなどの無機系酸化物、炭化ケイ素、窒化ケイ素などのセラミックスなどが望ましい。

【0028】

また、保持部材は、その間隙内部に形成される多孔質成形体や焼結体との接着性を調整するために、表面を処理された材料であってよい。その表面を処理する方法としては、例えばゾルゲル法、化学蒸着法、物理蒸着法、スパッタ法、めっき法や、その他の様々な方法が考えられる。

30

【0029】

本実施形態において好ましくは、保持部材2A、2B、2Cの間隙に面する内壁面2aの中心線平均表面粗さRaを0.05μm以上とする。これによって、多孔質成形体または焼結体4A、4B、4Cの内壁面からの剥離、間隙からの脱落を低減可能であることを見いだした。

【0030】

このRaを大きくすることは、特に間隙mが1mm以下の場合には難しいので、Raは、通常は20μm以下であり、特に好ましくは10μm以下である。

40

保持部材の間隙に面する内壁面のRaを測定するためには、保持部材を切断し、間隙に面する内壁面を露出させる。次いで、内壁面のRaを表面粗さ計によって測定する。

【0031】

保持部材の間隙に面する内壁面のRaを大きくする方法は特に限定されない。例えば、保持部材を構成する材質の気孔率を大きくすることによって、内壁面のRaを大きくすることができる。また、保持部材の間隙内に、セラミック粒子を含むスラリーを流入させ、スラリーを熱処理で硬化させることによって、間隙に面する内壁面のRaを増大させることができる。また、セラミックの場合、粒子径の大きな原料にて保持部材を作製することにより内壁面Raを大きくすることができる。

【実施例】

50

【 0 0 3 2 】

(実験 A)

(試料の作製)

表 1 のチタニア粒子を出発原料とし、表 2 ~ 4 の各例に示す各試料を作製した。

具体的には、試薬として、分子量 10 万のポリエチレンオキシド (アルドリッチ社製)、60% 濃硝酸 (林純薬工業株式会社製、特級)、チタニアゾル (石原産業製、STS-010)、ホルムアミドを用いた。ポリエチレンオキシドを硝酸溶液に溶解し、氷冷下、チタニアゾル、ホルムアミドを加え、攪拌し、均一なゾルを得た。ゾルを容器に入れ、容器を密封し、40 恒温槽にてゲル化、24 時間エージングを行った。その後、2-メチル-2-プロパノールを用いて溶媒置換し、凍結乾燥した。得られた成形体を 1200 で 1 時間熱処理し、焼結体とした。

10

【 0 0 3 3 】

【表 1】

	分析値
比重	1.313
TiO ₂ (wt%)	30.1
SO ₄ (wt%)	0.19
Fe (wt%)	0.0026
HNO ₃ (wt%)	1.54
PH	1.7
粒子径 (nm)	7

20

【 0 0 3 4 】

(マイクロメートル領域の構造の測定)

熱処理前後の試料のモルフォロジーの観察は、走査型電子顕微鏡 (SEM: 日立製作所製 S-510 型) を用いた。モルフォロジーの区別は、連続したチタニア骨格とマイクロメートル領域に連続した貫通孔を持つものを「共連続構造あり」とし、マイクロメートル領域に細孔が見られなかったものを「マクロ孔なし」とした。

30

【 0 0 3 5 】

また、水銀ポロシメーター (P O R E S I Z E R 9320: Micromeritics 社製) を用いてマイクロメートル領域の細孔径分布測定を行った。

【 0 0 3 6 】

(結晶性の測定)

【数 1】

40

$$L = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta}$$

50

熱処理前後の試料の結晶性の同定を、理学電気製「RAD-Cシステム」を用い、X線回折測定（CuKa線）により行なった。試料をメノウ乳鉢を用いて微細な粉末にして行なった。得られたピークの積分値を用いてScherrerの式により、結晶子のサイズを求めた。lはX線の波長、B(2q)は回折線幅、qは回折角、Kは定数でB(2q)に半値幅を用いた場合K=0.9となる。

【 0 0 3 7 】

（後方散乱測定）

ランダム媒質の光学特性評価として、後方散乱測定を行った。平行光を入射すると、ちょうど逆向きに出て行く光と干渉する確率が一番高く、ほかの角度よりも散乱強度が大きくなる。光を強く散乱する媒体を用いると、光の局在化が起こり、周辺の角度でも大きな散乱強度が得られる。一回の散乱で光が進む距離を表す光の平均自由行程lが光の波長程度となるとき、光は最も局在化する。

10

後方散乱における散乱強度について（式1）

【数2】

$$\alpha(\theta) = \frac{3a}{8\pi} \left[1 + \frac{2z_0}{l} + \frac{1}{(1 + q_{\perp}l)^2} \left\{ 1 + \frac{1 - \exp(-2q_{\perp}z_0)}{q_{\perp}l} \right\} \right] + b$$

20

を用いて理論的に計算すると、光の平均自由行程が光の波長程度になると最もピークの幅が広がり、強く光を局在化していると考えられる。ローダミン色素レーザー（l=488nm）を照射し散乱強度を測定した。色素レーザーの励起にはCWのAr⁺レーザーを用いた。測定結果より式1を用いて光の平均自由行程を求めた。

【 0 0 3 8 】

【表 2】

実験番号	チタニアゾル (ml)	ホルムアミド (ml)	水 (ml)	1M 硝酸 (ml)	PEO (100000) (g)	TMOS (ml)	ゲル化温度 (°C)	溶媒置換	凍結乾燥	モルフロジー
1-1	5	1	0.2	1.3	0.1002	0	40	あり	あり	共連続構造
1-2	5	1	0.1	1.4	0.1000	0	40	あり	あり	共連続構造
1-3	5	1	0.3	1.2	0.0999	0	40	あり	あり	共連続構造
1-4	5	1	0.5	1	0.0998	0	40	あり	あり	共連続構造
1-5	5	1	0.9	0.6	0.0998	0	40	あり	あり	共連続構造
1-6	5	1	0.3	1.2	0.0999	0	40	あり	あり	共連続構造

10

20

*TMOS : テトラメトキシシラン

【 0 0 3 9 】

30

【表 3】

実験 番号	チタ ニア ゾル (ml)	ホルム アミド (ml)	水 (ml)	1M 硝酸 (ml)	PEO (100000) (g)	TMOS (ml)	ゲル化 温度 (℃)	溶媒 置換	凍結 乾燥	モル フォー ロジー
2-1	5	1	0	1	0.7980	0	40	あり	あり	共連続 構造
2-2	5	1	0	1	0.8970	0	40	あり	あり	共連続 構造
2-3	5	1	0	1	0.1201	0	40	あり	あり	共連続 構造
2-4	5	1	0	1	0.0503	0	40	あり	あり	マク ロ 孔 なし
2-5	5	1	0	1	0.1002	0.11	40	あり	あり	共連続 構造
2-6	5	1	0	1	0.0900	0.11	40	あり	あり	共連続 構造
2-7	5	1	0	1	0.0802	0.11	40	あり	あり	共連続 構造
2-8	5	1	0	1	0.1098	0.11	40	あり	あり	共連続 構造
2-9	5	1	0	1	0.1200	0.11	40	あり	あり	共連続 構造
2-10	5	1	0	1	0.0999	0.11	40	あり	あり	共連続 構造
2-11	5	1	0	1	0.1101	0	40	あり	あり	共連続 構造

10

20

30

40

【 0 0 4 0 】

【表 4】

実験 番号	チタ ニア ゾル (ml)	ホルム アミド (ml)	水 (ml)	1M 硝酸 (ml)	PEO (100000) (g)	TMOS (ml)	ゲル化 温度 (°C)	溶媒 置換	凍結 乾燥	モル フォ ロジー
2-12	5	1	0	0.8	0.0999	0	40	あり	あり	共連続 構造
2-13	5	1	0	0.9	0.1000	0	40	あり	あり	共連続 構造
2-14	5	1	0	1.1	0.1003	0	40	あり	あり	共連続 構造
2-15	5	1	0	1.2	0.1000	0	40	あり	あり	共連続 構造
2-16	5	1	0	1	0.1503	0	40	あり	あり	共連続 構造
2-17	5	1	0	0.5	0.0999	0	40	あり	あり	共連続 構造
2-18	5	1	0	1.5	0.1001	0	40	あり	あり	共連続 構造

10

20

【 0 0 4 1 】

表 2 に示す実験番号 1 - 1 ~ 6 においては、いずれも、共連続構造のモルフォロジーが得られた。また、表 3、表 4 に示す実験番号 2 - 1 ~ 3 および 2 - 5 ~ 1 8 においても、同様に共連続構造のモルフォロジーが得られた。

30

【 0 0 4 2 】

図 1 には、実験番号 1 - 1 の多孔質成形体の走査型電子顕微鏡写真を示し、図 2 には、実験番号 1 - 2 の多孔質成形体の走査型電子顕微鏡写真を示す。いずれも、骨格と空孔とが三次元的ネットワークを形成しながら絡み合うような共連続構造を形成している。

【 0 0 4 3 】

溶媒として硝酸のような酸を加えることによって、反応開始時の pH が下がり、静電的反発が大きくなる。反応開始時の pH が下がることで、ゲル化までの時間が長くなり、ゲル化が相分離と並行して起こり易くなったと考えられる。

40

【 0 0 4 4 】

図 3 は、水銀圧入法による細孔径分布測定の結果を示し、横軸は細孔径であり、縦軸は累積細孔容積を示す。図 4 は、水銀圧入法による細孔径分布測定の結果を示し、横軸は細孔径であり、縦軸は微分細孔容積を示す。また、 TiO_2 : ポリエチレンオキシド : 硝酸のモル比率を $1 : 5 \cdot 06 \times 10^{-2} : x$ としたとき、 x の値を図 3、図 4 に示すように変更した。

【 0 0 4 5 】

この結果からも判るように、硝酸の比率 x が増加するに従って、ドメインサイズが大きくなっている。硝酸の量を増加するに従って、反応開始時の pH が低下するので、相分離に対してゲル化のタイミングが遅くなるためと考えられる。硝酸の少ない組成では、相分離

50

の初期段階でゲル化が起こるため、チタニアリッチな領域と溶媒との界面がはっきりとせず、骨格が太くなってしまったと考えられる。また、pHが下がり静電的な反発が大きくなることによる解こう作用が考えられる。チタニアの等電点からよりはなれたpHを持つことで、コロイド粒子は凝集することなく高度に分散され、粒径のそろった均一なコロイド粒子となる。このようなゾルを用いることで、均一なゲル網目形成と相分離がなされ、細孔径のそろった多孔体を得ることができる。図3、4より、硝酸を多く加えた組成ではこの効果が大きく、より均一な細孔径を持つゲルが得られたと考えられる。

【0046】

また、図5は、表3の実験番号2-4の試料(多孔質成形体)の走査型電子顕微鏡写真を示す。また、図6、図7、図8には、それぞれ、表3の実験番号2-1、2-2、2-3の各試料の走査型電子顕微鏡写真を示す。

10

【0047】

実験番号2-1から2-4では、硝酸と水の量は一定として、チタニアに対するポリエチレンオキシドの量を変化させたときのモルフォロジー変化を示す。ただし、 TiO_2 : ポリエチレンオキシド : 硝酸のモル比率を $1 : x : 4.21 \times 10^{-2}$ としたとする。図5(番号2-4)においては $x = 2.53 \times 10^{-2}$ であり、図6(番号2-1)においては $x = 4.05 \times 10^{-2}$ であり、図7(番号2-2)においては $x = 4.55 \times 10^{-2}$ であり、図8(番号2-3)においては $x = 6.07 \times 10^{-2}$ である。

【0048】

ポリエチレンオキシド鎖は、コロイド表面に吸着し、溶媒との界面が不安定になることで、エンタルピー的に相分離を助長する。

20

図5(番号2-4)では、ゲル化に対して相分離のタイミングが遅れたために、マクロ孔なしの構造が得られた。図6~8(番号2-1、2-2、2-3)では、共連続構造が得られた。この中でも、チタニアに対するポリエチレンオキシドの量が増えるに従い、ゲル化に対して相分離のタイミングが早まり、ドメインサイズが大きくなる。これより、ポリエチレンオキシドの量によって相分離傾向を変化させ、細孔径を制御できると考えられる。

【0049】

また、溶媒中には表面張力の大きい水が含まれている。また、コロイド粒子間の結合では一部は重縮合を起こしているが、球の点接触のためその数は少なく主にファン・デル・ワールス力により凝集している。このため、結合は比較的弱く、乾燥時における収縮が大きく、ゲル骨格を維持することが難しくなる。これに対して、2-メチル-2-プロパノールで溶媒置換を行うことにより、乾燥時の収縮は小さくなり、モルフォロジーは凍結乾燥をした時と比較してほとんど変わらなかった。

30

【0050】

次に、表2~4の各例の成形体を熱処理し、焼結させた。ここで、図9は、表2の実験番号1-1の成形体を熱処理して得られた焼結体の走査型電子顕微鏡写真であり、図10は、実験番号1-2の成形体を熱処理して得られた焼結体の走査型電子顕微鏡写真である。熱処理前では、骨格の表面が粗く、微粒子の凝集体であることがわかった。しかし、熱処理後では、共連続構造を保ったまま骨格が細くなり、表面は滑らかになっている。また、水銀圧入による細孔径分布測定によると、熱処理前後で、細孔半径は僅かに減少し、累積細孔体積は大きく減少した。熱処理をすることによって、成形体は等方的に収縮するが、微粒子間の粒界で拡散が起こり、チタニア骨格内の微粒子の隙間がなくなり、骨格が緻密化することで、細孔径をほぼ維持することができたと考えられる。

40

【0051】

また、熱処理前のチタニアゾルの粉末X線回折測定の結果を図11に示す。熱処理前のチタニア粒子はアナターズ型の結晶であることが分かる。また、微粒子の凝集体であり、微粒子の粒径が非常に小さいため表面の非晶質の体積分率が相対的に大きくなる。非晶質の効果が大きくなることでピーク強度が弱くなったと考えられる。また、結晶子が小さいためピーク幅が広がり、Scherrerの式から求めた結晶子サイズは10nmとなった。

50

【 0 0 5 2 】

熱処理した試料の粉末 X 線回折測定の結果を図 1 2 に示す。熱処理後、アナターズ型から ($n=2.52$) ルチル型 ($n=2.71$) に相転移し、高屈折率化が実現した。また、焼結の効果により鋭いピークが得られた。

【 0 0 5 3 】

図 1 3 は、実験番号 1 - 1 の焼結体の後方散乱測定の結果を示すグラフであり、図 1 4 は、実験番号 1 - 2 の焼結体の後方散乱測定の結果を示すグラフである。前記式 1 を用いてフィッティングし、平均自由行程を求め、グラフに記入した。いずれの試料においても、熱処理前後で細孔径はほとんど変わらないが、熱処理をすることによって平均自由行程がかなり短くなった。熱処理前は、巨視的に見ればマクロ孔を持つ共連続構造であるが、光は微粒子の凝集体として感じ、数 nm の微粒子を測定したものと類似した結果となった。熱処理後は、微粒子の界面が消え、マクロ孔のみを感じ、光の平均自由行程 l が短くなり、波長程度になったことから、強く光の局在が起こっている。

10

【 0 0 5 4 】

また、細孔径の大きさによって平均自由行程が変化している。焼結後の細孔径が 0.52mm の試料 (図 1 3) で最も平均自由行程 l が短くなり、強く光の局在化が起こっていると考えられる。

【 0 0 5 5 】

(実験 B)

図 1 5 (c) に模式的に示すような八ニカム構造体 2 C の空隙 4 C 内に多孔質成形体 3 C を形成させた。具体的には、八ニカム構造体 2 C のセルピッチ 1.05mm、壁厚 0.1mm、面間隔 (間隙の幅 m) 0.95mm、壁面の気孔率約 30% とした。

20

【 0 0 5 6 】

この八ニカム構造体 2 C を切断し、その内壁面 2 a の Ra を表面粗さ計で測定したところ、 $1.7 \mu\text{m}$ であった。この八ニカム構造体を電子顕微鏡にて観察すると、その内壁面 2 a に、微細な凹凸のほか、数 μm の気孔を確認することができた。

【 0 0 5 7 】

八ニカム構造体 2 C の空隙 4 C 内に、表 2 ~ 4 の各例に示す各試料を作製し、担持させた。

【 0 0 5 8 】

具体的には、1M硝酸溶液、ポリエチレンオキシド、必要に応じて水、ホルムアミド、チタニアゾルを用意した。初めに1M硝酸水溶液と必要に応じて水とを混合した後、ポリエチレンオキシドとチタニアゾルを加え、10分間攪拌した後、ホルムアミドを加え、10分間攪拌した。攪拌後、反応溶液内に準備した八ニカムを加え、簡単に超音波を当てて気泡を抜いた後、密閉容器に入れ、40 の恒温槽内で保持したところ、反応溶液が固化した。次いで、そのまま24時間熟成させた後、2 - メチル - 2 - プロパノールで数回置換することにより溶媒置換を行い、その後凍結乾燥することにより、チタニア多孔体 3 C を担持した八ニカム構造体 2 C からなる複合部材 1 C を得た。

30

【 0 0 5 9 】

得られた八ニカム構造体 2 C のセル 4 C 内に形成されたチタニア多孔体 3 C を押し出して強制的に剥離させた後、八ニカム構造体 2 C を切断し、チタニア多孔体 3 C が担持されていた八ニカム内壁面を電子顕微鏡にて観察してみた。

40

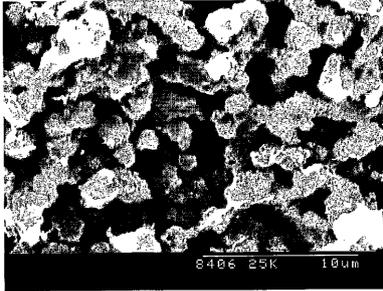
【 0 0 6 0 】

この結果、各例において、例えば図 1 6 に示すように、八ニカム構造体内壁面 2 a の凹部や気孔を中心に、チタニア多孔体が残留していることを確認した。図 1 7 に、八ニカム構造体の気孔内に形成されたチタニア多孔体の電子顕微鏡写真を示す (図 1 6 、 図 1 7 は、表 2 の例 1 - 1 の結果を示す) 。例えば図 1 7 に示すように、各例において、気孔内にチタニア多孔体が形成されており、これはチタニア多孔体が八ニカムのセルの内壁面に引っかかり、八ニカムに強く保持されていたことを示している。

50

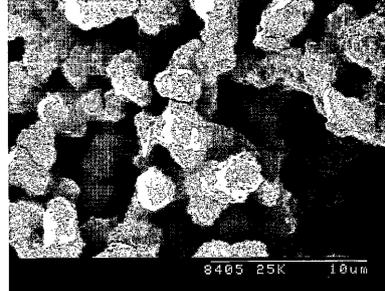
【 図 1 】

第 1 図



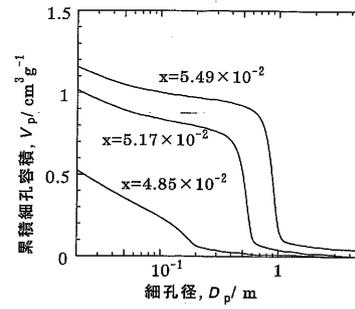
【 図 2 】

第 2 図



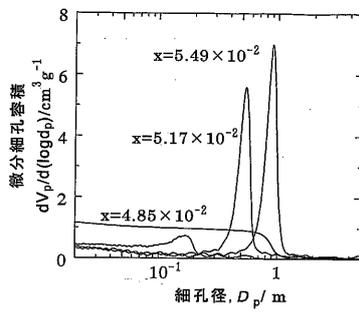
【 図 3 】

第 3 図



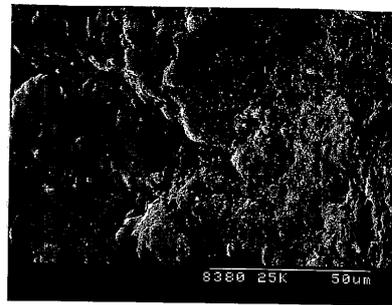
【 図 4 】

第 4 図



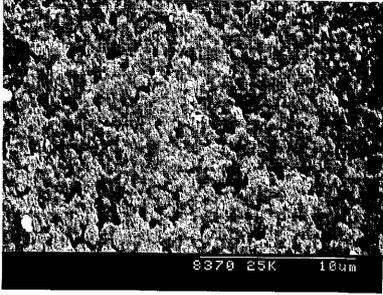
【 図 5 】

第 5 図



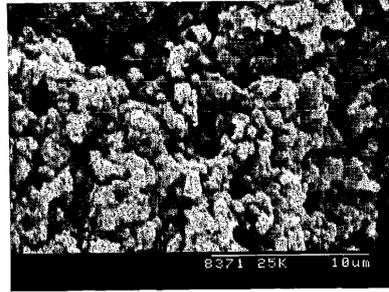
【図6】

第6図



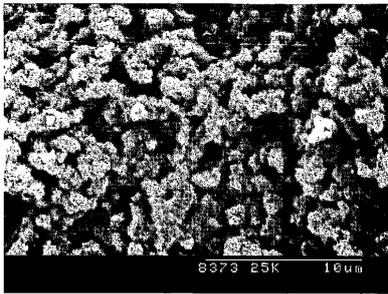
【図7】

第7図



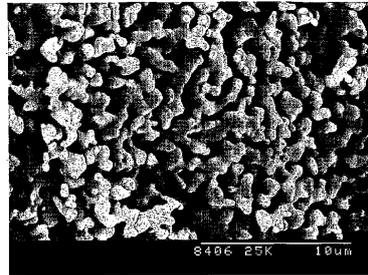
【図8】

第8図



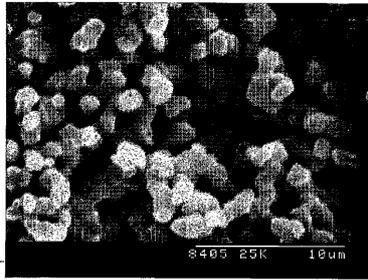
【図9】

第9図



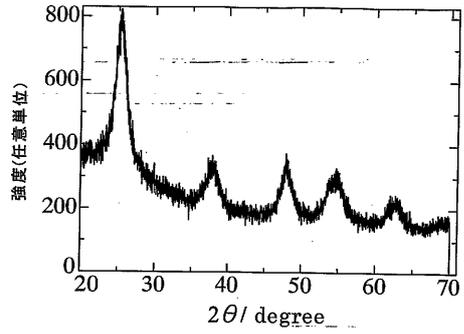
【图 10】

第 10 图



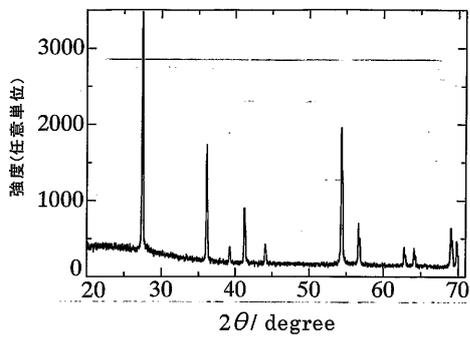
【图 11】

第 11 图



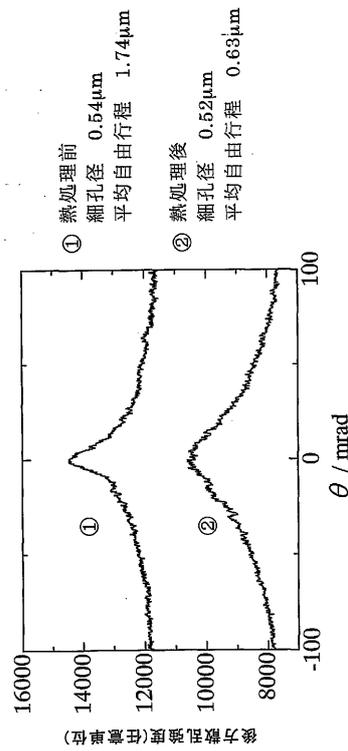
【图 12】

第 12 图



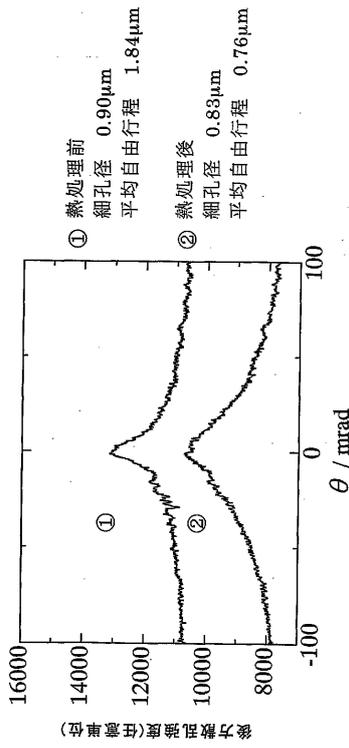
【图 13】

第 13 图



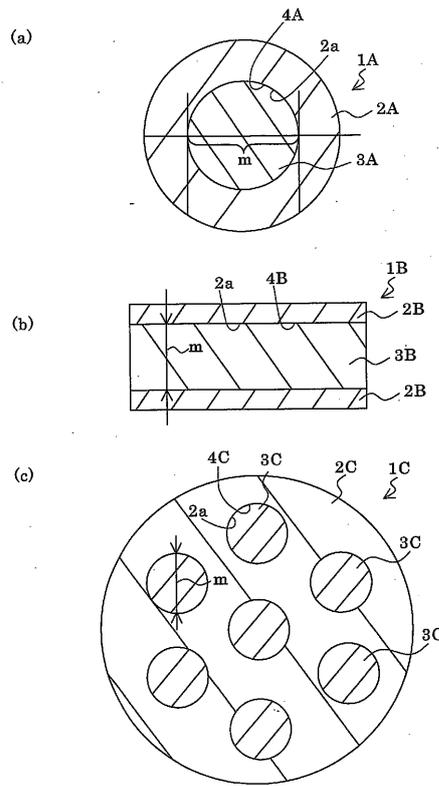
【 図 1 4 】

第 14 图



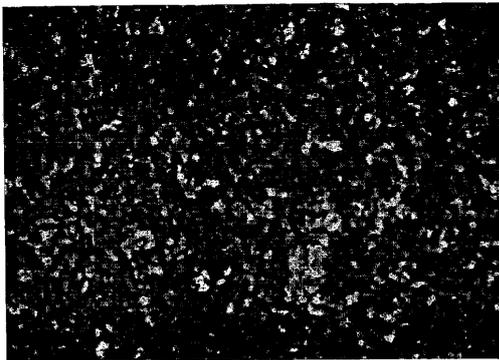
【 図 1 5 】

第 15 图



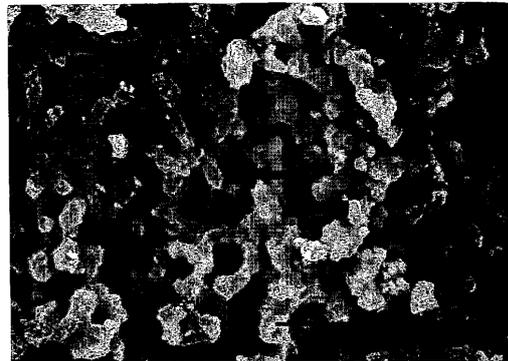
【 図 1 6 】

第 16 图



【 図 1 7 】

第 17 图



フロントページの続き

- (72)発明者 半澤 茂
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内
- (72)発明者 佐藤 洋介
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内

審査官 小川 武

- (56)参考文献 特開平08-028246(JP,A)
特開2001-162119(JP,A)
国際公開第2005/042402(WO,A1)
国際公開第2004/031101(WO,A1)
国際公開第2005/046834(WO,A1)
特開平11-292528(JP,A)
特開平11-061209(JP,A)
特開2002-293657(JP,A)
特開平05-058649(JP,A)
特開平11-292520(JP,A)
特開平10-182260(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 38/00
C01B 13/32
C04B 35/622、35/624
B22F 9/16-9/30
G01N 30/48