

ゲル網目を利用した超微粒子の生成とその利用

Formation of ultrafine particles by using gel network structure and its applications.

- 代表研究者 東北大学工学部助教授 黒川 洋一
Assoc. Prof., Dept. of Engng. Sci., Faculty of Engng., Tohoku Univ.
Yoichi KUROKAWA
- 協同研究者 東北大学工学部教授 今泉 真
Prof., Dept. of Engng. Sci., Faculty of Engng., Tohoku Univ.
Shin IMAIZUMI
- 東北大学工学部助手 石山 純一
Assist., Dept. of Engng. Sci., Faculty of Engng., Tohoku Univ.
Jun-ichi ISHIYAMA
- 東北大学科学計測研究所助手 羽田 紘一
Assist., Res. Inst. for Sci. Measurements, Tohoku Univ.
Koichi HANEDA
- 山形大学工学部助教授 鈴木 文男
Assoc. Prof., Dept. of Polym. Chem., Faculty of Engng.,
Yamagata Univ.
Fumio SUZUKI

As the particle size decreases, the particle should be essentially exhibit unusual properties. These properties of ultrafine particles (UFP) attract the attention of investigator. There are many methods for the preparation of UFP. In conventional methods, the aggregations of particles occur easily. To remove this drawback, it seems preferable to perform the formation and processing of UFP in one step. Here, the preparation of UFP was tried by using gel film. The size of UFP is controlled by gel network.

The procedure of cellulose acetate gel membrane was similar to that previously reported. The casting solution was prepared by varying the proportion of solvents. Higher content of formamide yields higher water content of membrane and more porous membrane. The water content is crucial parameter for the determination of gel network. The particles were impregnated into the gel membrane by precipitation process using the mutual diffusions of reacting solutions through the membrane. e. g. The hydrous metal oxide particles were impregnated into the membrane by contacting each side of membrane with aqueous metal ion solution and alkali solution. Alumina gel was prepared by sol-gel process using fine hydrous alumina oxide sol derived from inorganic salt. The highly dispersed metal/ Al_2O_3 catalysts were prepared by thermal decomposition of precursor gel containing metal ion solution. Highly dispersed metal/C catalyst and magnetic particles were prepared by thermal decomposition of impregnated cellulose acetate precursor gel. Gas permeability was determined by low pressure method. Hydrogenation rate measurements were made every definite period by following the consumption of H_2 at $25^\circ C$ under atmospheric pressure. Magnetic properties were measured by using a vibrating magnetometer. The alumina sol can be mixed with organic dye which is then fixed into alumina gel network by gellation. The fluorescence was made on a Hitachi 650 fluorescence spectrometer. Absorption spectra were recorded on a Hitachi 3200 spectrometer.

Cellulose Gel Membrane: The gel membrane impregnated with UFP is homogeneous transparent. It looks like a solid solution. X-ray diffraction pattern indicates none of the presence of crystalline phase but something like an amorphous character. Hydrous metal oxide composite membrane shows RO rejection for electrolyte. Magnetic Fe_3O_4 (5–10nm) were dispersed into gel membrane with $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ and NaOH solutions. Ferromagnetic particles (20–80nm) were obtained from directly from thermal decomposition of hydrous Fe oxide composite gel membrane. It is likely that the particles are coated with carbon. Barrium ferrite particles (20–80nm) were obtained from thermal decomposition of composite membrane of hydrous Ba and Fe oxides. Hydrogen at 400°C reduces the hydrous metal oxide composite membrane and leads to the formation of highly dispersed metal/C catalysts. These have metal loading ranging from 30–80 wt% (surface area 150–250 m/g). The Ni/C catalyst shows higher selectivity for the reaction of cyclooctadiene to cyclooctene, compared to Raney Ni.

Alumina Gel Membrane: Alumina gel was selected as a typical inorganic gel. The alkoxide route to the ceramic material has been explained in several areas. However, the route by aqueous sol solution is not as well described as alkoxides. Transparent alumina film was prepared by dehydration from ultrafine alumina sol. The film is transparent up to annealing at 900°C. It shows high transmittance for light ranging from UV to near IR. A variety of organic dyes are embedded in the films at low temperature with good homogeneity. The dye molecules are not leached out by water. The properties of absorption and emission spectra, and enhanced photostability are represented in terms of molecules–gel matrix isolation. The undesirable dye aggregation usually observed in aqueous solution is, largely reduced in the film, even at concentration as high as 10^{-2} M. The film thus doped acts as a dye laser emission thin film or a device of photochemical hole burning which is applicable to high density optical data storage.

The dyes active in PHB were embedded in matrices of transparent alumina films. The dyes doped were sodium resorufine, 5,8-dihydroxy-1,4-naphthoquinone (DNQ) and 1,2,3-tetrakis (4-sulphophenyl) porphine (TPPS). Spectra shifts were observed in the film similar to those in polar matrix. The spectrum of TPPS doped corresponds to that in aqueous solution at pH 2.5. It seems thus that the protonation in the film occurs for resorfin and TPPS. Reflecting this fact, DNQ in the film reveals the band active in PHB but resorufin and TPPS do not. The latter dyes reveal active bands on exposure to NH_3 gas because of deprotonation. The changes of hole profiles with temperature were measured by two methods. Some discussion are given on the profiles compared to those in polystyrene (PS) and polymethyl methacrylate (PMMA).

A highly dispersed nickel–alumina catalyst has been prepared by the sol–gel process using hydrous alumina sol described above. The size of the nickel particles is controlled by the dimensions of the network of the homogeneous precursor alumina gel. This new catalyst shows higher selectivity in the liquid phase hydrogenation of 1,3 and 1,5-cyclooctadiene and methyl linolenate than either Raney nickel or impregnated nickel–alumina catalysts. However, it shows lower activity than Raney nickel. This may be due to the tendency of the nickel particles to be encapsulated within the alumina particles.

Transparent alumina membrane was prepared from the hydrolysis of aluminum isopropoxide by the sol–gel method. The membrane heat-treated at 400°C showed high specific surface area, 680 m^2/g . However, the film treated at 1300°C showed little N_2 adsorption. The pore size was distributed from 2 to 10 nm. The permeability coefficient of permanent gas decreased as the molecular weight increased. On the other hand, the permeability coefficient of aliphatic hydrocarbon increased with an increase of molecular weight. A formation of polyvinyl alcohol (PVA)/alumina gel composite was investigated with a view of homogeneous composite at colloidal level. The composite were transparent up to alumina content of 60 wt%. The effects of dispersed alumina on the mechanical properties of composite were examined. The composites containing PVA 40–50% are flexible. They are folded in various form and can be drawn 5 times of initial length. The residue obtained by subjecting them to combustion at 600°C keeps its original form and transparence.

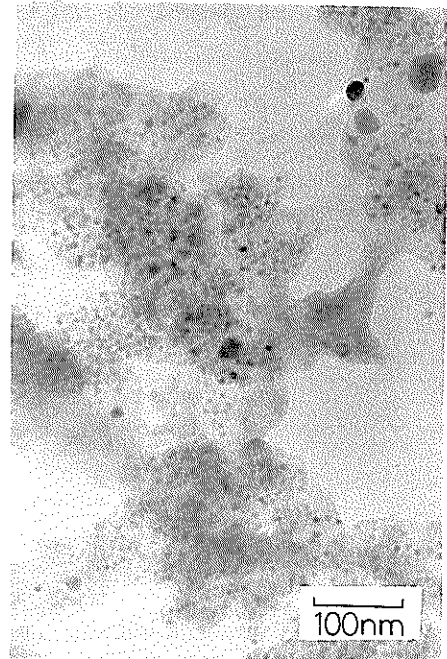
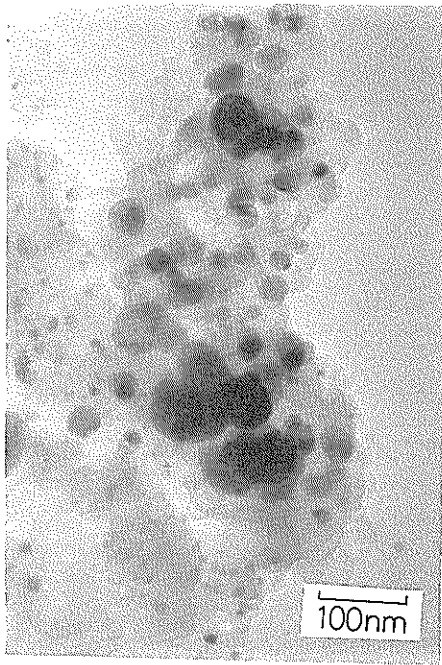


Photo. 1. Electron micrograph of Ni/C catalyst.

Right: obtained from thermal decomposition of composite gel membrane at 400°C in H₂

Left: obtained from thermal decomposition of impregnated cellulose powder at 400°C in H₂

研究目的

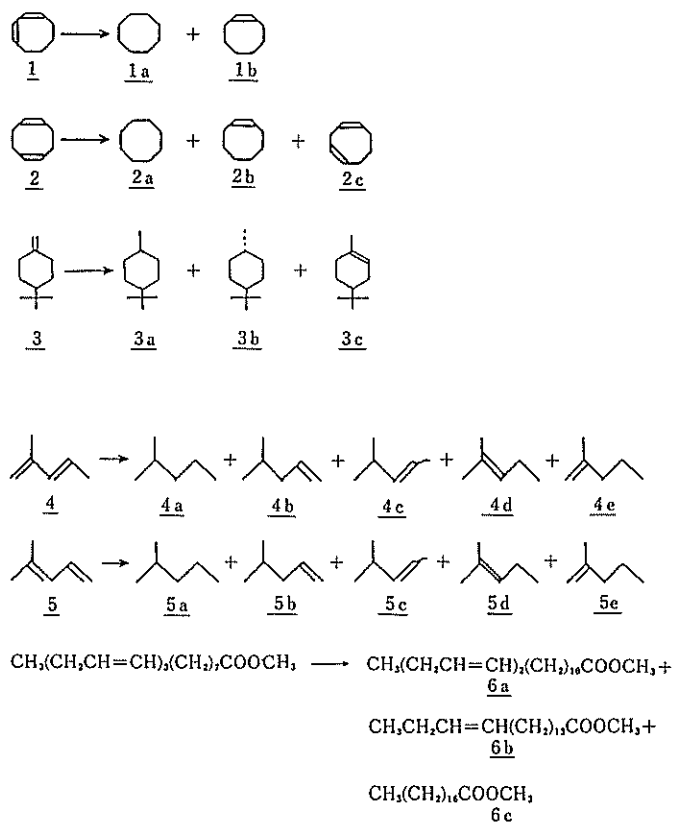
超微粒子になるとバルクとは異なる種々の特性が期待されている。生成法やその特性についても蒸発法を中心に主に物理分野で研究されて来た。しかし、微粒子になるほど活性で取り扱いがむずかしく、材料として種々検討されて体系化されるに至っていない。材料としては2~数10 nmの粒子が興味の対象となるが、この範囲の粒子を均一で安定な形で生成させるのは容易でない。従来の方法としては蒸発法を始めとして、マイクロエマルジョン法、溶媒冷凍法などがあるが、前者は均一なものを得るのが難しく、後者は界面活性剤や溶媒の除去が困難である。利用目的によっては粒子の生成と加工を一挙に行うことが望ましい。

そこで親水性の高分子ゲル膜やアルミナゲル膜の網目を利用して微粒子を生成させる方法について検討する。微粒子生成膜はそれぞれ高分子またはアルミナを担体とする微粒子含有複合膜となる。この複合膜は微粒子が小さいため、高分子と

超微粒子の特性をもった機能が期待される。アルミナゲル膜は超微粒子の集合体であるため、ガス透過にあたっては表面拡散が大になり従来のクヌーセン拡散を主因としない分離が期待される。複合膜を前駆体として熱分解することにより超微粒子金属担持触媒（活性炭、アルミナ）が得られるが、その特性を主に水素化反応について調べる。アルミナゾル粒子に有機色素をドープすることにより、有機色素ドープ透明アルミナフィルムを得、これらのオプトエレクトロニクス素材（薄膜レーザー、高密度光記録材料）としての応用を検討する。

研究経過と成果

水酸化物分散ゲル膜をよく水洗して乾燥後、水素気流中450°Cで1時間処理すると活性炭担持金属触媒が得られる。処理温度とその時間により粒子の合体が起こるので、これらも粒径制御のパラメーターとなる。凝集しない程度に裸の金属面をできるだけ表に出す必要がある。Photo. 1に



Scheme 1.

Ni/C 触媒の電顕写真を示す。比較のために通常の含浸法による Ni/C 触媒の写真も示してある。これはゲル膜製膜に用いたセルロース粉末を硝酸ニッケル水溶液に浸して乾燥後、水素気流中 450°C で 1 時間処理して調製したものである。含浸触媒に比してゲル膜の熱分解によって得た本触媒は粒径が比較的そろっているが、大きさには多少ばらつきが認められる。本触媒は比較的安定で短時間なら空気中での取扱いが可能である。アルミナ担体触媒の場合はアルミナゾル溶液と Ni (NO₃)₂ 水溶液または Co (NO₃)₂ 水溶液を混合して放置ゲル化させる。得られた均一透明ゲルを 500°C に急激に加熱して硝酸塩を分解して酸化物にするとともに粉末化する。次に水素気流中 450°C で還元してアルミナ担持の金属触媒とした。触媒粒子の大きさはゾル粒子間の間隙と間隙

を満たす金属塩水溶液の濃度に依存する。ゾル粒子が小さいほど粒子間の間隙が小さくして得られる触媒粒子は小さく、金属塩水溶液濃度が小さいほど触媒粒子は小さい。参照触媒はゲル化したアルミナを 500°C で熱分解して得たアルミナ担体に金属を通常の方法で含浸させた。本法により触媒粒子 5~25 nm、表面積 100~300 m²/g の Ni/Al₂O₃ が得られる。これら触媒を用いて Scheme 1 の基質の水素化反応を行ない反応性、選択性を調べた。Fig. 1 に基質 1 の 1,3COD の初期反応速度と粒子径の関係を示す。基質 2,3 とも Ni 粒子径が小さくなるほど反応速度は増加した。これは触媒の微粒子化により表面原子の配位不飽和性が増大することに起因すると思われる。本法により調製した Ni/C 触媒は活性、モノエン選択性ともに含浸触媒より優れていた。さらに、共役ジエン

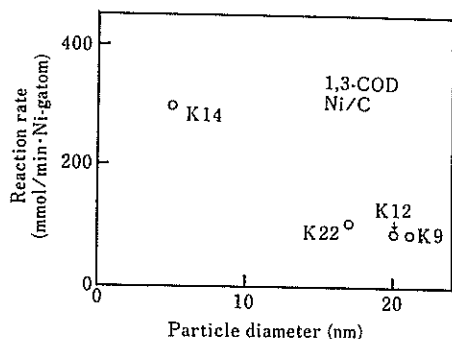


Fig. 1. Effect of size of Ni catalyst particle (Ni/C) on hydrogenation of 1,3-COD.

2を水素化した場合、水素1モル当量吸収時において、ほぼ選択的にシクロオクテン2bを得ることができた。このような2に対する微粒子効果の発現は粒子が小さくなるにつれて曲率が大きくなり、基質が触媒上に吸着するさいに2座配位しジエン吸着が容易になることによると考えられる。2のモノエン選択性に比べ環状非共役ジエン3のそれが劣るのは、3の分子内オレフィンが互いに離れているので2座配位ができにくくなり、ジエン吸着の寄与が減少すること、およびオレフィンが共役していないため、1,4-水素付加生成物としてのモノエンができないことなどによると思われる。一般にコバルトのオレフィン水素化活性はニッケルに比べて低いことが知られている。本法で調製したCo/C触媒もNi/C触媒に比べて水素化活性が低かった。

本法により調製したNi/Al₂O₃触媒を用いて基質1,2を水素化した場合、Ni粒子径が小さくなるにつれて反応速度が増加する傾向を示した(Fig. 2)。Fig. 2に示すように小さいアルミナゾル粒子から調製したNi/Al₂O₃のほうが、大きいアルミナゾル粒子から調製したNi/Al₂O₃よりも反応速度が大きく、ゾル粒子の調製法を工夫することによりNi/Al₂O₃触媒の反応性を向上させることが可能であると思われる。本反応で用いたNi/Al₂O₃触媒のNi粒径(3~10nm)の範囲において、1,2のモノエン選択性はほとんど変化を示さず、Ni/C触媒の場合と同様であるので、1,2の水素化におけるモノエン選択性においては担体の違

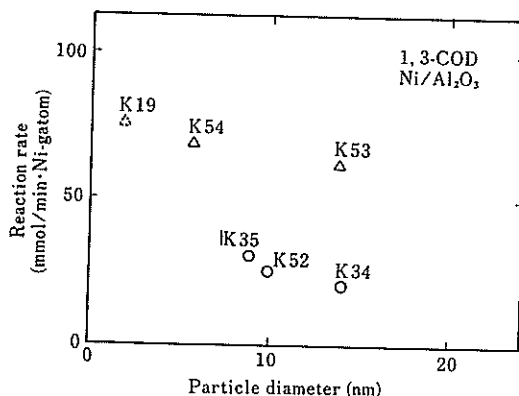


Fig. 2. Effect of Ni particle diameter on catalytic activity in the hydrogenation of 1,3-COD.

(Δ : Al₂O₃ I, \circ : Al₂O₃ II)

いよりも、おもにNi金属の微粒子効果が反映していることを示唆する。本Ni/Al₂O₃触媒で1を水素化した場合、水素1モル当量吸収時において、ほぼ選択的に(>99%)シクロオクテン(1b)を得ることができた。しかし本法によるNi/Al₂O₃触媒は1,2の水素化ではモノエン選択性は含浸触媒やラネー触媒より優れていたが、活性においては含浸触媒よりは高いもののラネー触媒には及ばなかった。これは本法により調製した触媒は、生成した微粒子金属がアルミナゲル網目に取り込まれて、金属含有率に比べて表面に出ている金属の割合が少ないことに起因すると思われる。このことはESCAからも確認される。鎖状共役ジエン(4,5)を水素化したとき、飽和生成物(4a, 5a)以外にモノエンとして水素が1,2-付加した4c, 5d, 3,4-付加した4e, 5b, 1,4-付加した4d, 5cおよび異性化した後に生成したと思われる4b, 5eが検出された。本Ni/Al₂O₃触媒を用いた場合、含浸触媒に比べて4c, 5dよりも相対的に4eと5bの割合が増加した。Ni粒子が小さくなると、4,5の水素化において触媒と基質との立体的な相互作用の影響が減少し、レジオ選択性に対する変化が現れた。非共役トリエンを有するリノレン酸メチルの水素化では本Ni/C触媒はラネー型と同程度のジエン選択性であったが、飽和生成物がラネー型よりも多いのでラネーNiの方が良好であ

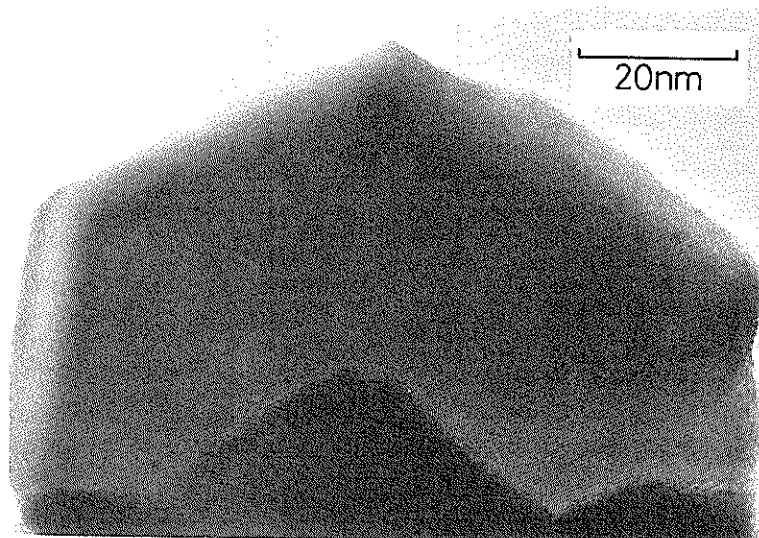


Photo. 2. Electron micrograph of Ba ferrite particle obtained from thermal decomposition of composite gel membrane at 800°C.

る。しかし、本 Ni/Al₂O₃ 触媒の場合はかなり高いジェン選択性を示し、転化率 50%においても飽和生成物を生成しない。

CA 膜を介して片側に第二鉄塩溶液または第一鉄塩/第二鉄塩溶液をもう一方の側にアルカリ溶液をおいて接触させると、前者の場合は鉄水酸化物微粒子、後者では Fe₃O₄ 磁性粒子が膜中に生成する。粒子含有膜は透明固溶体状である。前者のメスバウアスペクトルを測定すると室温でも液体窒素温度でも 2 本の吸収しか現れず、強磁性物質に特有の 6 本一組の構造スペクトルは認められない。超磁性効果も認められないので粒子は磁氣的構造を有していないと思われる。スペクトルから isomer shift や 4 重極相互作用をもとめ、これまでの実測値と比較し、X 線回折の結果とも照らし合わせると、粒子は無定型含水酸化鉄 Fe₂O₃·nH₂O (ゲータイト) に近い形のものである。微粒子含有膜を空气中 450°C で熱分解すると活性炭担持の磁性粒子 (30~60 nm) が得られる。

X 線回折とメスバウアスペクトルから γ -Fe₂O₃ と同定されるが、 α -Fe₂O₃ も若干認められる。この磁性粉 (活性炭を含む) の飽和磁化は 46 emu/g、残留磁化 6.1 emu/g、保持力 870e である。工業

的にはゲータイトを熱分解して Fe₂O₃、これを水素還元して Fe₃O₄、次に酸化して γ -Fe₂O₃ としている。ここではそういうプロセスを経ずに複合膜の熱分解により一挙に γ -Fe₂O₃ 粒子が得られている。ゲータイトの熱分解とセルロースの熱分解による酸化還元作用が同時に進行したためと思われる。Ba と Fe 塩共存下で生成させた複合膜を空气中 800°C 前後で熱分解すると、垂直磁気記録媒体として優れた六方晶の六角板状 Ba フェライト粒子が得られる (Photo. 2)。

前述の無機塩から調製されるアルミナゾル粒子は粒径が数 nm~数 10 nm と小さいので、これから得られる膜は緻密である。一方、アルミニウムアルコキシドから得られるアルミナ粒子は結晶性で比較的大きく、これから得られる膜は多孔性である。ガス分離膜としての利用やポリマーとの複合材としての利用を考えて本研究ではアルミニウムイソプロポキシドから得られるゾルについても検討した。アルミニウムイソプロポキシドを 90°C の熱水で 2 日間処理し、その後塩酸または酢酸を添加して 80°C で処理した。酢酸を用いた方が広い濃度範囲で透明性が良いので、酢酸濃度 0.5M の溶液で加水分解して得たゾルを調製し

Table I. Apparent permeabilities of gases through alumina films at 20°C. (Films were annealed at various temperatures)

Penetrant	Molecular weight	Viscosity	P^0 (Permeability)						
			Annealing temperature						
			Non	200°C	400°C	600°C	800°C	1300°C	
I	Hydrogen	2	8.73	4.88	10.22	29.10	56.30	60.84	178.52
				(0.00)	(0.09)	(0.05)	(0.23)	(0.36)	(1.42)
	Helium	4	19.42	3.42	7.30	18.84	38.17	44.81	127.83
				(0.00)	(0.02)	(0.09)	(0.25)	(0.18)	(0.74)
	Nitrogen	28	17.40	1.85	3.83	9.78	16.70	18.88	52.52
			(0.00)	(0.00)	(0.00)	(0.07)	(0.04)	(0.36)	
	Oxygen	32	20.11	1.81	3.43	8.79	15.69	17.80	46.06
			(0.00)	(0.01)	(0.02)	(0.05)	(0.02)	(0.39)	
	CO ₂	44	14.53	2.21	4.10	10.28	16.05	16.69	41.98
			(0.00)	(0.03)	(0.00)	(0.06)	(-0.01)	(0.17)	
II	Methane	16.04	10.87	3.06	5.66	15.39	22.45	25.79	125.50
				(0.00)	(0.03)	(-0.03)	(0.14)	(-0.01)	(1.27)
	Ethane	30.07	9.15	3.14	6.84	16.94	24.64	22.85	47.27
				(0.02)	(0.02)	(0.01)	(0.08)	(0.06)	(0.13)
	Propane	44.1	7.99	4.89	9.30	22.62	31.93	26.55	39.88
				(0.00)	(0.01)	(0.01)	(-0.01)	(0.06)	(0.21)
	<i>n</i> -Butane	58.12	7.36	7.17	13.38	36.16	46.75	45.76	37.46
				(0.04)	(0.12)	(-0.01)	(-0.01)	(-0.03)	(0.18)
	<i>i</i> -Butane	58.12	7.36	6.28	11.20	26.68	39.17	33.02	34.91
				(0.03)	(0.03)	(0.00)	(-0.07)	(0.04)	(0.19)
	<i>n</i> -Pentane	72.15	6.81	13.49	18.39	54.39	69.18	63.42	16.73
				(0.26)	(0.64)	(0.43)	(0.09)	(0.16)	(0.06)
<i>i</i> -Pentane	70.15	2.23	10.06	17.04	44.92	56.27	53.07	31.66	
			(0.01)	(0.25)	(0.25)	(0.16)	(-0.03)	(0.18)	
<i>n</i> -Hexane	86.18	6.46	19.35	24.25	53.96	52.80	80.26	33.24	
			(2.18)	(3.44)	(4.43)	(7.83)	(5.03)	(-0.45)	
<i>n</i> -Heptane	100.2	4.10	18.80	6.83	22.50	23.21	58.95	25.72	
			(10.86)	(5.57)	(22.80)	(—)	(15.57)	(0.85)	
<i>n</i> -Octane	114.23	5.38	4.70	0.40	13.18	47.76	20.73	23.92	
			(9.31)	(4.67)	(-5.23)	(12.79)	(18.74)	(4.60)	
III	Benzene	78.11	6.52	1.75	5.12	17.29	27.13	46.73	35.58
				(2.40)	(14.87)	(6.15)	(4.86)	(8.68)	(-1.18)
	Toluene	90.14	5.86	1.98	4.62	9.55	11.17	29.88	32.27
			(0.01)	(-0.14)	(3.38)	(2.46)	(15.58)	(-2.83)	
Xylene	101.17	6.10	0.46	3.82	9.61	10.79	17.37	21.56	
			(0.02)	(-0.82)	(-1.28)	(3.20)	(27.36)	(16.87)	
IV	Water	18	10.0	0.06	2.98	8.85	9.88	2.75	32.59
				(0.78)	(0.51)	(-2.48)	(-2.52)	(5.85)	(9.47)
	Methanol	32.04	6.1	2.00	3.37	6.05?	25.18	14.77?	38.86
				(0.48)	(0.46)	(1.73)	(1.51)	(0.77)	(1.44)
	Ethanol	46.07	11.9	1.20	3.63	4.90	7.18	9.14	33.09
				(0.16)	(0.49)	(1.97)	(2.05)	(2.10)	(1.50)
	<i>n</i> -Propanol	60.10	22.0	1.18	4.46	2.39	4.67	9.49?	32.91
			(-0.19)	(-1.10)	(7.82)	(3.55)	(5.71)	(0.00)	
<i>i</i> -Propanol	60.10	22.0	1.02	3.25	6.23	7.10	12.95	32.92	
			(0.70)	(0.25)	(1.82)	(2.20)	(1.77)	(2.37)	
<i>n</i> -Butanol	74.12	29.5	0.60	2.92	5.28	5.29?	5.61	48.95	
			(0.80)	(2.88)	(-2.10)	(3.38)	(9.59)	(-28.44)	

Table 1. Continue

Penetrant	Molecular weight	Viscosity	P^0 (Permeability)						
			Annealing temperature						
			Non	200°C	400°C	600°C	800°C	1300°C	
V Acetone	58.08	3.22	3.30 (0.38)	6.05 (1.30)	10.97 (0.92)	13.32 (0.78)	28.89 (1.27)	34.05 (0.00)	
MEK	72.11	6.78	0.92 (2.29)	2.71 (4.24)	4.46 (4.85)	7.49 (3.96)	17.62 (2.21)	31.22 (0.00)	
CCl ₄	153.84	9.70	2.09 (0.58)	4.59 (1.04)	9.05 (1.79)	9.25 (1.85)	11.36 (2.09)	22.49 (-0.22)	

P^0 : ml·cm/cm²·s·cmHg; Feed pressure; 5-75 cmHg; MEK: methyl ethyl-ketone; Viscosity: μ Pa (I, II: value at 290 K; III-V: value at 20°C).

The effect of feed pressure on permeability is represented by eq. (1), where P_f is the feed pressure and a is the proportionality constant.

P^0 is obtained from the extrapolation of P vs. the P_f plot to the intercept. The a values are given in parentheses.

$$P = P^0 + aP_f \quad (1)$$

た。このゾルより製膜したアルミナ膜について、DTA, TG の測定を行なうと、200°Cまでの間に吸着水の脱離による重量減少があり、200~500°Cの間において構造水の脱離が起き、600°C近くでの発熱は無定型アルミナから γ アルミナへの転移によるものと思われる。200~1300°Cで熱処理すると400~500°Cで最大比表面積を示し、400°Cでの熱処理では2 nm 近辺の細孔を有するが600°Cでは細孔分布は鋭くなり、800°C近くでは細孔が融合してブロードになり、1300°Cではほとんど細孔を有さなくなる。このアルミナ膜を用いて一次圧20~100 mmHgで種々のガスについて圧力法によりガス透過係数(P^0)を求めた結果をTable 1に示す。各一次圧で求めた値を圧力0へ補外して得た値を示してある。He, Neなどの永久ガスについては P^0 は圧に依存せず、透過量は分子量の平方根に逆比例してクヌーセン的な挙動を示す。一方、炭化水素類では分子量とともに P^0 が増加する。炭化水素では分子量とともにガスの粘度が減少し、透過量が圧に依存するので粘性的な挙動を示していると思われる。ガスによってはクヌーセンと粘性的挙動を示していると思われるが、ここでは各々の寄与は求めていない。分枝状炭化水素は直鎖状炭化水素より P^0 の値はい

くらか小さく、hindrance効果が認められる。また、アルミナと相互作用が強いと思われる水やアルコールなどの P^0 は小さい。

このアルミナゾルと親水性高分子であるポリビニルアルコール(PVA)を種々の割合で混合して複合膜(120 μ m)の特性を調べた。比色計を用いて490 m μ の波長で透過率を測定すると各複合膜とも85%以上の透過率を示し、複合による著しい透過率の低下は認められない。アルミナとPVAの1:1複合体のX線回折はベーマイトとPVAの各々の回折像が観察され異なった回折像は見当たらない。このことからPVAとアルミナ粒子との間に共晶体のような構造形成はない。また、複合膜の表裏面について多重全反射赤外線吸収スペクトルの測定を行なうと、表面と裏面でのスペクトルは一致するので、複合膜は層状ラミネート構造はとてはいないと思われる。複合膜を飽和水蒸気で十分吸湿させた後、引張り試験機で延伸を行った。延伸によりPVA、ベーマイトアルミナ微粒子ともに回折像はリング状から弧状に変化して配向していることを示す。熱処理(150°C)しても結晶化はあまり進行しない。この事は複合膜中のPVA鎖がアルミナとの水素結合などの相互作用により自由な分子運動が束縛され

Table 2. Mechanical properties of composite membrane.

Component PVA: Alumina	Maximum stress (kg/mm ²)	Maximum strain (%)	Young's modulus (kg/mm ²)
100: 0	9.9	102.6	440
90: 10	10.7	11.6	490
80: 20	10.8	4.5	590
70: 30	12.0	3.5	590
60: 40	10.6	1.3	760
50: 50	10.5	1.2	860
40: 60	10.6	1.0	1250

るため、結晶化が進行しないものと思われる。複合膜を 130°C で処理すると水に溶けにくくなり、PVA 含量 40% で膨潤度は極小となる。吸湿データより拡張 Flory-Huggins 式により PVA/アルミナ間の相互作用係数 χ を求めると負となり、相互作用が大きいことを示す。PVA40~50% の複合膜は柔軟性があり 5 倍まで延伸可能で種々の形に成形できる。また、燃焼して得られるアルミナ膜も透明性が良い。PVA 含量 0~40% の間の試料について乾燥状態での応力-ひずみ曲線の測定を行なった。その結果を Table 2 に示した。PVA は典型的な S-S 曲線を示し、降伏値の後で約 2 倍までひずむ。それに対し、複合体はほとんどひずまず、PVA 含量 60% 以下では弾性変形の直線状態から切断に移行する。それ以上の試料ではわずかながら降伏値が観察される。これらの曲線より、最大応力、ひずみ率および弾性係数を求めると、複合によっていくぶん最大応力は増加し、PVA 含量 70% においてピークを示すが、いずれも大きな変化はない。ひずみ率は複合によって著しく減少し、PVA 含量 60% 以下では 1% 前後のひずみ率しか持たない。弾性係数は PVA 4.5×10^{-2} (kg/mm²) の値に対して、PVA 40% 含量の複合体はその約 3 倍の値を示す。その間、複合比とともに単調に増加する。このように、複合によって弾性係数が大きくなること、および、ひずみ率が小さくなることから、ぜい性が大きくなったことが伺われる。

分子エレクトロニクスはいまだ技術的蓄積が少なく萌芽を探索する段階にある。その一つとして有機分子を固い骨格構造の中への導入複合化があ

る。疎水性有機分子と高分子系に対しては試みられているが、親水性物質や無機媒体に対してはその例が少ない。そこで、前述のアルミナ微粒子を媒体とする系について検討した。このような素子の利用としては薄膜レーザーや光メモリー素子がある。透明な非晶質媒体に分子状に分散した色素分子は、分子の基底状態が多重化されるため固有スペクトルをもつ。これに狭い線幅のレーザー光を照射するとそれに共鳴する分子の選択的励起が起き、そのエネルギーに相当する吸収の減少が生ずる。いわゆる PHB (光化学ホールバーニング) 現象の研究は固相化学反応に関する有力な情報を提供するばかりでなく、高密度波長多重記録素子への可能性を秘めている。

色素分散膜はアルミナゾル液と有色色素の溶液を混合し、シャーレに注ぎ室温下空气中でゲル化して得た。なお、色素は $10^{-4} \sim 10^{-1}$ mol/l の範囲でドーブした。使用した有機色素は、Rhodamine 6 G, Rhodamine B, Porphine (TPPS, TMPyP), Pyrene, DNQ, Resorufin などである。この分散膜を 40°C で乾燥後、吸収および蛍光スペクトルを測定した。レーザー発振性は、円筒レンズで集光した N₂ レーザー (ピーク出力約 60 kw, パルス幅 5 ns) を用いて分散膜を横励起し、膜端面の出射光を観察し、光電管とオシロスコープを用いてレーザー出力を測定した。PHB は、分散膜を He クライオスタットにセットし、CW 色素レーザーなどにより照射して数十分後、分光光度計によりホール形成を調べた。ホールの温度依存性を昇温法および温度サイクル法により測定した。水溶性の色素や塩基性の色素は $10^{-4} \sim 10^{-1}$

mol/l の範囲ではほぼ分散でき、疎水性の色素も界面活性剤を用いて分散できた。例えば、界面活性剤を用いて分散させた Pyrene は excimer 発光が認められず、単分子分散の徴候を示す発光のみであった。TMPyP の吸収スペクトル変化からアルミナ媒体の pH は 2.5 前後と考えられるので、この近辺で錯形成を起こしたり、pKa の大きい Porphine などは光機能性を有しないと予想される。

Rhodamine 6G の吸収および蛍光スペクトルでは、界面活性剤を用いることにより 2 量体の吸収 (約 500 nm) が減少し、ほぼ単量体の吸収 (約 530 nm) のみとなった。このように単分子分散させた膜をレーザーで励起すると指向性の強いレーザー発振を起こした。レーザーの入出力特性より、変換効率 $\eta=2.1\%$ を得た。

DNQ/Al₂O₃ 分散膜はホール形成を示した。Resorufin および TPPS 分散膜は、媒体内の pH が小さいため PHB 活性吸収を現さなかった。アンモニアガス中に放置することにより媒体内の pH を上げると活性吸収が生じ、レーザーを照射するとホールが形成した。有機高分子系に比べて昇温によるホール幅の変化は小さく、サイドホールがなかった。このことから、マトリックス媒体が剛性であることが伺われる。

まとめと今後の課題

新たな材料開発を目的としてゾル、ゲルなどのコロイド界面を利用した超微粒子の生成と加工について研究を行った。ゲル網目を利用して微粒子の大きさある程度制御できることが認められた。微粒子分散ゲル膜を前駆体として熱分解すると活性炭またはアルミナ担持の高分散金属触媒が得られる。これら触媒によるジェンなどのオレフィンの水素化では、粒子が小さくなるにつれて、反応性が増加し、選択性も優れ Ni では Raney Ni なみか、それ以上の選択性を示した。本方法は、微粒子の生成と担体固定を一挙に行える利点を有しているが、触媒金属が担体で被覆される傾向がある。裸の金属面ができるだけ表に出るように超臨界乾燥を用いるような工夫が今後必要である。これが解決されれば Pt, Rh などの貴

金属触媒を調製し、有機反応への適用性が広がるであろう。

鉄酸化物微粒子分散セルローズ膜を熱分解すると、部分的に活性炭で表面改質された磁性粒子が得られる。結晶性の良い超微粒子の磁性粒子 (γ -Fe₂O₃, Ba フェライト) が凝集せずに得られる利点がある。しかし、磁気記録媒体として残留磁化、保磁力、抗磁力などの実用性能を満すには、これらの性能を十分制御できねばならない。そのためには単磁区構造をもった針状粒子であることが望ましいので、微粒子の軸化、板状比などを十分制御できるような反応条件の検討が残されている。

アルコキシドと無機塩からのゾルを用いてアルミナ膜の製膜について調べたが、前者より製膜した膜がより多孔性であり分離膜として優れている。アルミナ膜の透過についてクヌーセン的な挙動を示すガスと粘性的な挙動を示すガスがあるので、これら混合ガスの分離は可能であると思われる。しかし当初予定していた無機膜の利点が生かせるような高温下でのガス透過については実験できなかったが、これらについては装置等の改善を行ない今後検討していきたい。アルミナゾルと PVA の混合物は均一な透明複合膜を形成し、特にアルミナを 40~50% 含む複合膜は引張りや弾性などの特性が良い。また、いろいろな形に成形でき焼結しても透明のまま元の形を保持している。しかし、これらの利用性については今後の課題である。

光機能有機色素の機能発現に当たっては媒体は非晶質透明で、色素は高度に分散させる必要がある。無機媒体は有機媒体に比べて熱安定性の点で優れているが、これまで適当な媒体が見いだされてなかったため、もっぱらポリマーが用いられている。我々が独自に調製したアルミナ膜は非晶質で透明性に優れている。本アルミナ媒体への色素の高度分散が可能であり (10^{-2} ~ 10^{-4} M), レーザー発振性や光化学ホールバーニング特性を示した。これらオプトエレクトロニクス材料の用途としては薄膜レーザー、ディスプレイ、光記録媒体としての可能性が秘められている。光コンピュー

ターを主体とするオプトエレクトロニクスの研究はまだ始まったばかりであり、我々もここで得た知見をもとに、さらに進展させていきたいと考えている。

以上、2年間という短い期間であり、当初の計画通り必ずしも進行したとはいえないが、新しい機能をめざした萌芽的基礎研究を行なうことができた。本研究を実施するに当たり、財政的なご援助をいただいた日産科学振興財団に感謝いたします。

発表論文

- 1) Y. Kurokawa and K. Haneda: "Preparation of Ultrafine Magnetic Particles by Using Finely Porous Membrane", *J. Polym. Sci. Part C*, **25**, 369 (1987).
- 2) Y. Kurokawa and J.-I. Ishiyama: "Preparations of Ultra Fine Particles by Using Gel Membrane and Their Applications," Proc. of Int. Cong. on Membranes and Membrane Processes '87, p. 584.
- 3) J.-I. Ishiyama, T. Shirakawa, Y. Kurokawa and S. Imaizumi: "Highly Dispersed Ni Catalysts on Carbon from Thermal Decomposition of Cellulose-hydrous Nickel Gel Membrane," *Angew. Makromol. Chem.*, **156**, 179 (1988).
- 4) 石山純一, 白川哲朗, 黒川洋一, 今泉 真, 斎藤正三郎: "透明ゲル膜を利用した高分散ニッケルおよびコバルト触媒の調製とその水素化反応への応用", 日本化学会誌, **1987**, 1964.
- 5) F. Suzuki, K. Onozato and Y. Kurokawa: "Gas Permeability of a Porous Alumina Membrane Prepared by the Sol-Gel Process", *J. Non-Crys. Solids*, **94**, 160 (1987).
- 6) J.-I. Ishiyama, Y. Kurokawa, T. Nakayama and S. Imaizumi: "New Preparation Technique for a Highly Dispersed Nickel Alumina Catalyst and Its Application to Liquid Phase Hydrogenation", *Appl. Catalysis*, **40**, 139 (1988).
- 7) Y. Kurokawa and F. Suzuki: "Application of Sol-Gel Membrane to Advanced Materials" Proceedings of 6th Int. Cong. on Surface and Colloid Science, p. 529 (1988).
- 8) Y. Kobayashi, Y. Imai and Y. Kurokawa: "Preparation of a Transparent Alumina Film Doped with Organic Dye by the Sol-Gel Process", *J. Mat. Sci. Letters*, **7**, 1148 (1988).
- 9) Y. Kobayashi, Y. Kurokawa, Y. Imai and S. Muto: "A Transparent Alumina Film Doped with Laser Dye and Its Emission Properties", *J. Non-Crys. Solids*, **105**, 198 (1988).
- 10) 小林芳男, 今井良香, 黒川洋一: "アルミナゾルを利用した有機色素および酵素の分散固定とその諸特性", 第41回コロイドおよび界面化学討論会 (1988, 9月).
- 11) F. Suzuki, K. Onozato and Y. Kurokawa: "A Formation of Alumina Gel/Polyvinyl Alcohol Composite and Its Properties" *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, in press (1989).
- 12) H. Tanaka, J. Takahashi, J. Tsuchiya, Y. Kobayashi and Y. Kurokawa: "The Dispersion of Organic Dye into a Transparent Alumina Film and Its Applications to photochemical and Non-Photochemical Hole Burnings". *J. Non-Crys. Solids*, **106**, in press (1989).
- 13) 黒川洋一, 小林芳男: "透明アルミナゲル膜の調製と諸特性", 第7回無機高分子討論会 (1988, 11月).
- 14) 鈴木文男, 小野里健二, 黒川洋一, "アルミニウムアルコキシンドーポリマー複合ゲルとその特性" 第2回高分子ゲル研究討論会 (1989, 1月).