

ソリューションプラズマプロセスを  
用いたゾル・ゲル反応による  
シリカ系材料の合成と評価

山本 泰望

博士論文

ソリューションプラズマプロセスを  
用いたゾル・ゲル反応による  
シリカ系材料の合成と評価

名古屋大学工学研究科  
マテリアル理工学専攻

平成 24 年 3 月

山本 泰望

# 目次

第1章	序論	
1.1	ソリューションプラズマ	1
1.2	シリカ系材料	3
1.3	多孔質シリカ材料	6
1.4	研究目的	6
1.5	参考文献	7
第2章	ソリューションプラズマによるシリカ系材料の 触媒無添加低温合成	
2.1	緒言	10
2.2	実験方法	14
2.3	実験結果および考察	16
2.4	結言	31
2.5	参考文献	32
第3章	ソリューションプラズマによる球状メソポーラスシリカの合成	
3.1	緒言	33
3.2	実験方法	34
3.3	実験結果および考察	36
3.4	結言	47
3.5	参考文献	48
第4章	ソリューションプラズマによる金ナノ粒子担持花弁状シリカの合成	
4.1	緒言	50
4.2	実験方法	51

4.3 実験結果および考察	52
4.4 結言	57
4.5 参考文献	58
第5章 総括	59
謝辞	60
研究業績	61

# 第 1 章 序論

## 1.1 ソリューションプラズマ

ソリューションプラズマ<sup>1,2,3,4)</sup>とは、液相内で生成した非平衡プラズマであり、そのガス温度は低い。図 1.1 に、ソリューションプラズマの模式図を示す。このソリューションプラズマは、従来、放電加工で用いられる熱平衡プラズマとは特性が大きく異なる。しかし、液体中では、分子あるいは原子の平均自由行程が短く、非平衡プラズマの形成は一般的に困難である。しかし、このような場の形成が可能となれば、液体中に高い電子活性を有する気体を閉じ込めたことになり、反応場としては極めて興味深い。当研究室では、液体中の非平衡プラズマ形成に向け、直流バイポーラパルス電源の開発を行い、世界に先駆けて安定なソリューションプラズマの形成に成功した。

ソリューションプラズマでは、プラズマ相から液相に向かい、高いエネルギーを有した電子、イオン、ラジカル、分子等の粒子を供給している。一方、液体からプラズマに向け、液体自体あるいは液体中に溶解した粒子等が供給される。そして、それらの粒子同士は気液界面で衝突するとされる。特に、液体と

して水を用いた場合、水素ラジカル、水素負イオン、水酸化物ラジカルおよび紫外線等が発生する。このため、金属イオンを溶解させた水溶液や、メチレンブルーなどの有機染料の混合水溶液において、ソリューションプラズマを形成させた場合、金属イオンの還元、有機染料の分解および殺菌などの化学反応が生じる<sup>1,5,6,7)</sup>。例えば、金ナノ粒子<sup>1,5,6)</sup>は、四塩化金酸( $\text{HAuCl}_4$ )とドデシル硫酸ナトリウム(SDS)の混合水溶液中でソリューションプラズマを形成することにより、合成できる。

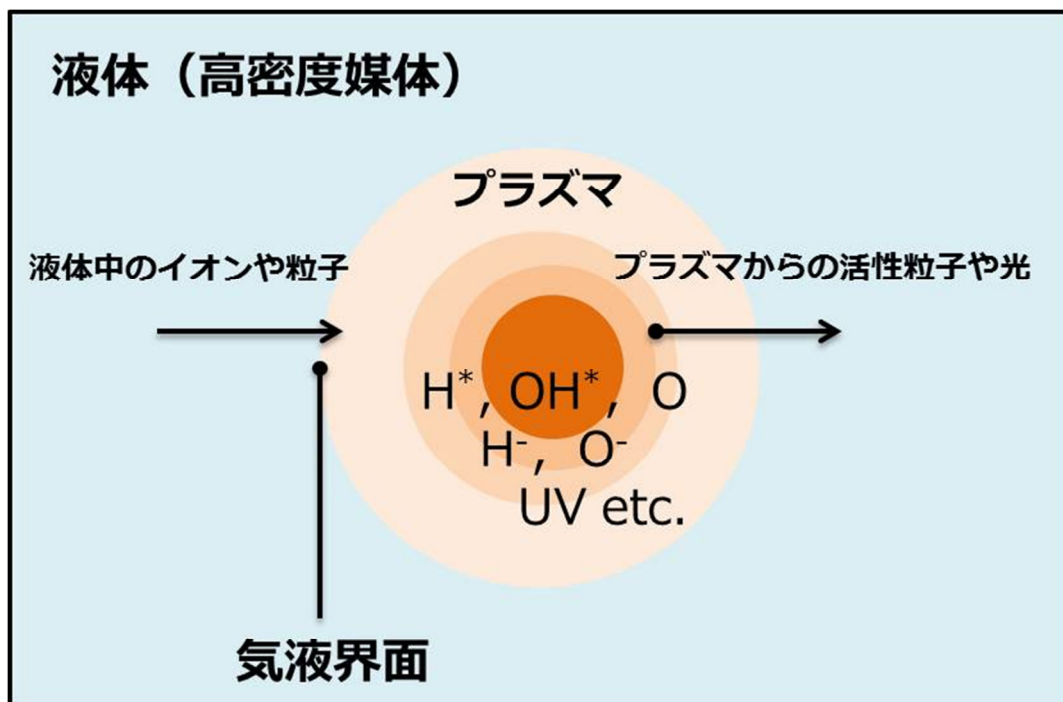


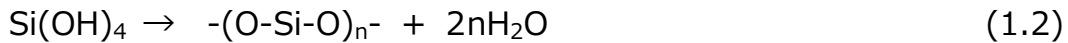
図 1.1 ソリューションプラズマの模式図

## 1.2 シリカ系材料

シリカは二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ), もしくは二酸化ケイ素によって構成される物質の総称である。シリカは圧力や温度などの条件により, クリストバライト, トリジマイトなどのように様々な形態をとる。シリカは石英などの結晶性シリカと, シリカゲルあるいは未焼成の珪藻土や生物中に存在する非結晶性シリカの2つに大別される。以降, 本論文でのシリカは非結晶性シリカの意をもって使用する。

シリカの合成の歴史は, 19世紀後半に Stöber<sup>8)</sup>らが, アンモニアを触媒としたテトラエトキシシラン (Tetraethoxysilane; TEOS) の加水分解により粒径のそろったシリカを合成したことから始まる。その後, 様々な研究が進み, Iler<sup>9)</sup>らによって, シリカ合成反応過程が体系的にまとめられた。用いる反応触媒により, シリカ合成にいたる反応機構が異なる。

本研究では, ゼル・ゲル反応を用いたシリカの合成に注目した。ゼル・ゲル反応は, アルコキシド系ゾルを加熱し, ゲル状態にすることにより, セラミックスが形成されるため, 炭化物, 窒化物, 酸化物などの各種セラミックスの合成に, しばしば用いられる。例えば, シリカ合成のゼル・ゲル反応では, 以下のような反応式で記述できる。



一般的には、(1.1)の反応過程が律速段階となる。このため、酸触媒あるいは塩基触媒を添加することにより、反応(1.1)の活性化エネルギーを低減させる。

酸触媒の場合、触媒添加と同時に徐々に反応は進行する。一方、塩基触媒の場合、反応初期が緩慢であるが、対称性がくずれると、一気に反応が進行する。

この違いは、酸触媒および塩基触媒下での反応機構が異なることに起因している。

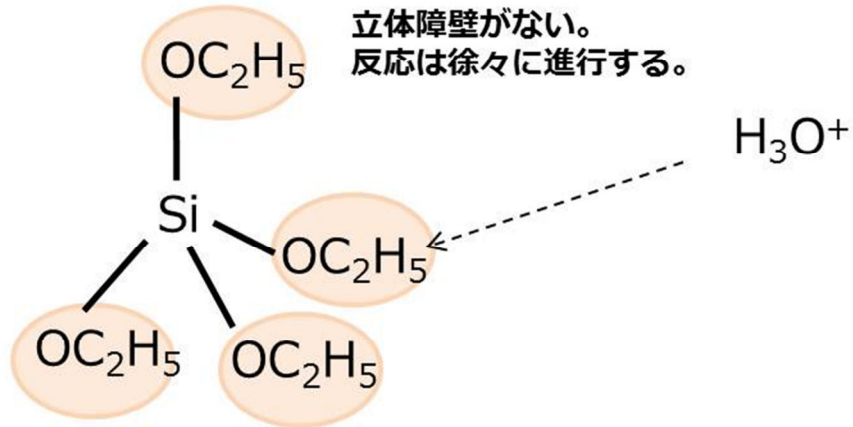
図 1.2 に、その反応機構の違いを示した。酸触媒を用いる場合、プロトン

( $\text{H}^+$ あるいは $\text{H}_3\text{O}^+$ )がエトキシド基( $\text{OC}_2\text{H}_5$ )の酸素を求電子的に攻撃し、エトキシド基が遊離する。反応は逐次的に進行する。最終的に $\text{OH}^-$ と結合して、エタノールが副生成物として形成する。塩基触媒を用いる場合、初期加水分解反応では、水酸化物イオン( $\text{OH}^-$ )がTEOS分子のケイ素(Si)を求核的に攻撃し、エトキシドイオン( $\text{OC}_2\text{H}_5^-$ )が遊離する反応だが対称性に起因する立体障害が生じるため、反応に初期緩和が存在する。

以上のように、酸触媒および塩基触媒下の差異により、異なる反応過程をとるため、反応速度、生成物の形態等も異なる。



### 酸触媒下



### 塩基触媒下

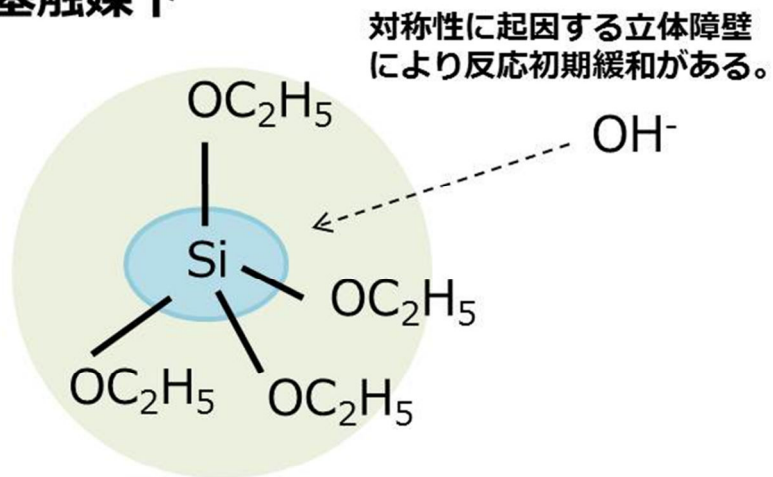


図 1.2 酸触媒下および塩基触媒下のゾル・ゲル反応の模式図

### 1.3 多孔質シリカ材料

多孔質シリカ材料は、吸着剤や分離膜として、幅広い産業分野で利用されている。特に、近年、分子サイズの細孔径をもった多孔質シリカが「分子ふるい」としての観点から注目されている。例えば、ゼオライトやメソポーラスシリカ等がある。

メソポーラスシリカは、直径 2~50nm のメソ孔を有したシリカ材料である。1971 年に Chiola<sup>10)</sup>らにより発見され、1990 年に、早稲田大学の黒田<sup>11)</sup>らにより、細孔径制御が実現し、1992 年に、モービル社により MCM-41 と名付けられたメソポーラスシリカが開発され<sup>12)</sup>、1997 年に、カルフォルニア大学サンタバーバラ校の Stucky らにより、サンタバーバラ型アモルファス材料 (SBA-15)が開発された<sup>13-15)</sup>。黒田らの細孔径制御の研究を契機に、界面活性剤により細孔のかたちとサイズ、その充填構造を制御する研究が一気に進展した。

### 1.4 研究目的

セラミックスの合成には、従来、ゾル・ゲル反応による熱プロセスを用いて

きた。一方、ソリューションプラズマは極めて高い反応性を有するが、その反応場は低温である。本研究では、低温反応場であるソリューションプラズマを用いて、シリカゾル・ゲル反応を進行させ、シリカ系材料の合成を実現することを目的とした。

第2章では、ソリューションプラズマ反応場を利用したシリカ合成明らかにすることを目的とした。第3章ではソリューションプラズマによる球状メソポーラスシリカ合成を明らかにすることを目的とした。第4章ではソリューションプラズマによる金ナノ粒子担持メソポーラスシリカの一括合成について研究成果を述べる。

## 1.5 参考文献

- 1) O. Takai, *Pure Appl. Chem.*, 80, 2003, (2008).
- 2) B. R. Locke, M. Sato, P. Sunka, M. R. Hoffmann and J. S. Chang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 3, 882, (2006).
- 3) H. Homma, H. Katayama and K. Yasuoka, *IEEE transactions on plasma science*, 36, 4, 1344, (2008).
- 4) O. Takai, N. Saito, K. Imasaka, J. Suehiro, *J. Plasma Fusion Res.*, 84, 10,

- 674, (2008).
- 5) N. Saito, J. Hieda, C. Miron, O. Takai, *表面技術*, 58, 810, (2007).
- 6) J. Hieda, N. Saito, O. Takai, *Surface & Coatings Technology*, 202, 5343, (2008).
- 7) P. Baroch , V. Anita , N. Saito and O. Takai, *J. Electrostatics.*, 66, 294, (2008).
- 8) W. Stöber, A. Fink and E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, 26, 1, 62-69, (1968).
- 9) R.K. Iler, *"The Chemistry of Silica," Wiley, New York, 172-304, (1979).*
- 10) V. Chiola, J. E. Ritsko, and C. D. Vanderpool, Application No. US 3556725D A filed on 26-Feb-1969; Publication No. US 3556725 A published on 19-Jan-1971
- 11) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63, 988, (1990).
- 12) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vaturi and J. S. Beck, *Nature*, 389, 710-712, (1992).
- 13) A. Monnier, F. Schuth, Q. Huo, D. Kumar, D. J. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Retroff, A. Firouzi, M. Janicke and B. F.

Chemelka, *Science*, 261, 1299-1303, (1993)

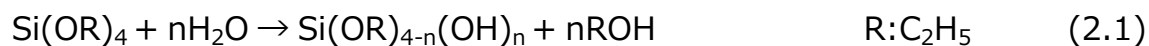
14) Q. Huo, D. J. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chemelka, F. Schuth and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, 6, 1176-1191, (1994).

15) A. Firouzi, D. Kumar, L. M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S. A. Wilker, J. A. Zasadzinski, C. Glinka, J. Nicol, D. Margolese, G. D. Stucky and B. F. Chemelka, *Science*, 267, 1138-1143, (1995).

## 第2章 ソリューションプラズマによる シリカ系材料の触媒無添加低温合成

### 2.1 緒言

シリカ材料は、実用的な機能性材料として、触媒担持材料、フィルター材料、ファイバー材料など、様々な分野で応用されている。第1章でも述べたように、シリカ材料の源流は、19世紀後半に Stöber<sup>1)</sup>らによって、アンモニア(NH<sub>3</sub>)を触媒としたテトラエトキシシラン (TEOS) の加水分解による規則的な球状シリカの合成にある。その反応過程は、アルコキシシラノールの形成により代表される。



酸触媒下では、(2.1)式の反応過程において、プロトン (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) がエトキシド基 (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) の酸素を求電子的に攻撃し、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>が遊離し、最終的に OH<sup>-</sup>と結合して、エタノールが形成される。密閉系では反応の進行に伴い、エトキシド基

と H<sub>2</sub>O の濃度が減少し、反応速度が低下する。この場合、図 2.1 に示すように、前駆体は、水酸基に 2 つ置換された Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> が中心となる。このため、最終的な生成物は 2 次元的な形態をとることが多い。また、空隙も大きく、その密度は低い。

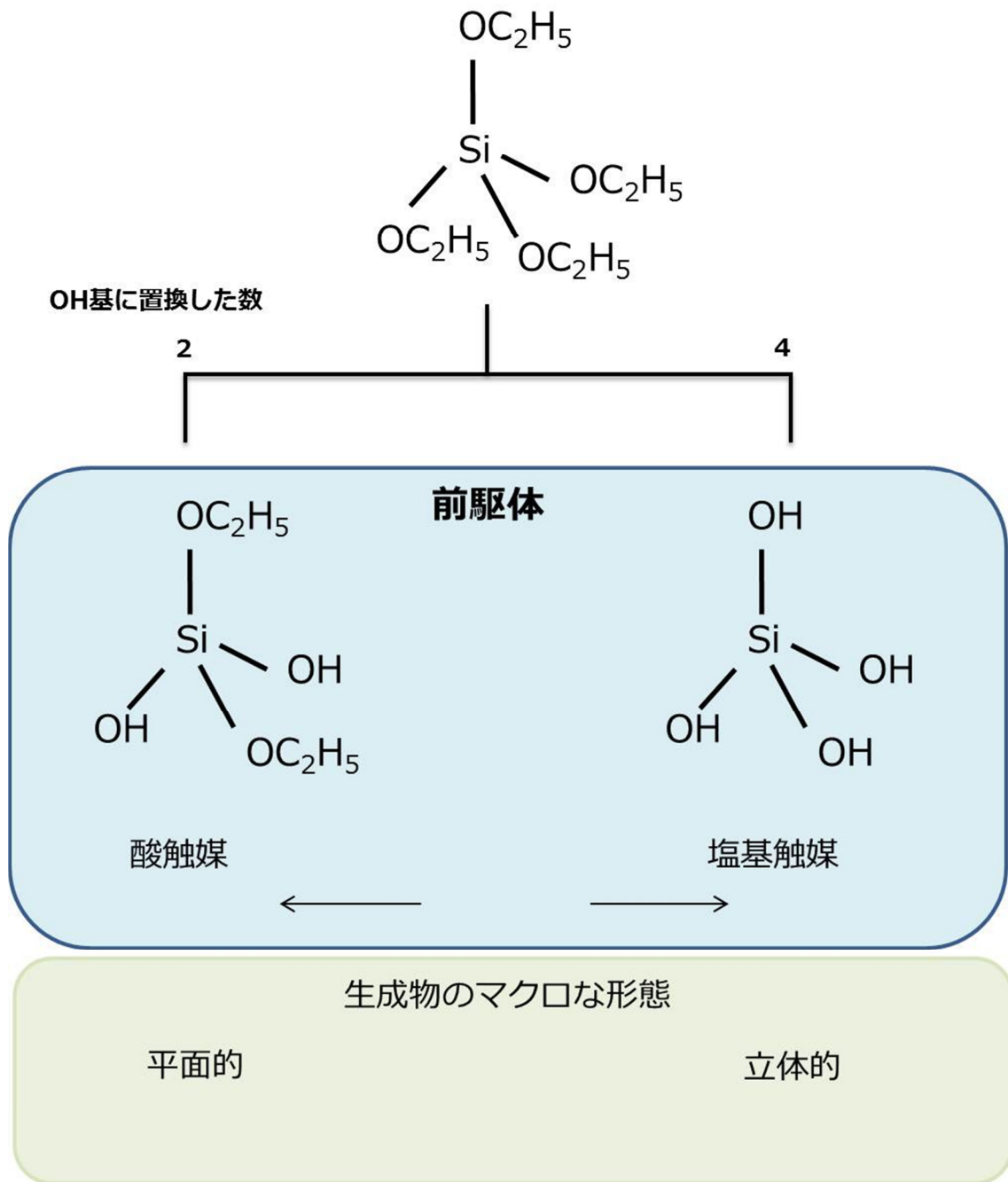
一方、塩基条件下では、Aelion<sup>2)</sup>、Keefer<sup>3)</sup>および Shiga<sup>4)</sup>らによると、初期の加水分解反応は、2 分子求核置換反応(S<sub>N</sub>2 反応)である。水酸化物イオン(OH<sup>-</sup>) が TEOS 分子のケイ素 (Si) を求核的に攻撃し、エトキシドイオン (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>-</sup>) が遊離する反応である。この場合、対称性による立体障害が存在するが 4 つのエトキシド基のうち 1 つでも、水酸基に置換されると立体障害が緩和され一気に置換が進む。前駆体としては、4 つ全て水酸基に置換された Si(OH)<sub>4</sub> が主となる。このため、最終的な生成物は立体構造をとり、等方性を有することが多い<sup>5-7)</sup>。また、空隙は少なく、その密度は高い。

金属表面へのシリカゾルを利用した表面処理は、ローコストで生産できる可能性が高いため、産業界からの期待も大きい。しかし、一般的にはシリカの合成は、酸や塩基を用いることになり、ゾルを利用したスピンキャスト等による金属表面処理などへの応用展開はできない。

そこで第 2 章では、ソリューションプラズマを利用して、酸触媒、塩基触媒を添加しないゾル・ゲル反応によるシリカ粒子の合成を試みた。また、酸触媒、

塩基触媒を添加した場合とソリューションプラズマのみを用いた場合の比較検討を行った。





**図 2.1 酸触媒下および塩基触媒下のゾル・ゲル反応  
 の前駆体と生成物のマクロな形態**

## 2.2 実験方法

図 2.2 にソリューションプラズマ実験装置の概略図を示す。反応容器に 2 本の直径 1mm のタングステンワイヤー（ニラコ社製）を対向させ、電極として使用した。本研究では、 $3421.5^{\circ}\text{C}$  と高い融点を有し、電極が溶融しにくい、タングステンを用いた。タングステンワイヤーは厚み 0.5mm の絶縁チューブで保護し、先端のみ溶液と触れるようにした。また、対向したタングステン電極の間隔は 0.7mm とした。プラズマの発生には、バイポーラパルス電源(栗田製作所製: MPS-R06K02C-WP1F)を用いた。電源の条件は、パルス幅を  $1\mu\text{s}$ 、パルス周波数を 18kHz、端子間電圧を 2.8kV であった。

反応溶液として、シリカの原料にテトラエトキシシラン(和光純薬工業製; TEOS)を用いた。この TEOS をエタノール（和光純薬工業製特級; EtOH）に溶解させ、シリカを合成する溶液とした。酸触媒には塩酸(和光純薬工業製; HCl), および塩基触媒には 2,2'-イミノジエタノール（和光純薬工業製; DEA)を用いた。超純水は、イオン交換・蒸留装置(アドバンテック社製 RFD250NB)を使用し作製した。超純水の抵抗率は  $17.85\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$  であった。

TEOS, EtOH,  $\text{H}_2\text{O}$  のモル比が 1 : 6 : 6 である溶液を  $150\text{cm}^3$  調製した。これを触媒無添加溶液①として、 $16\text{mmol}/\text{dm}^3$  HCl を添加したものを酸性溶液②,

16mmol/dm<sup>3</sup> DEA を添加したものを塩基性溶液③とした。溶液の pH は、それぞれ 5.9, 1.8, 8.9 であった。溶液①は触媒無添加, 溶液②は酸触媒添加, 溶液③は塩基触媒添加条件として, 今後, 議論を進める。

これらの溶液に対し, ソリューションプラズマを発生させた。溶液はスターラーで攪拌し, 35°C になるように制御した。

生成物の形態観察には, 電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM ; JEOL-JSM6330F) および走査透過電子顕微鏡 (STEM ; JEOL-JEM2500SE) を用い, 結合状態の評価には核磁気共鳴装置 (NMR ; JEOL-ECA700) を用いた。なお磁場強度は 16.4T で, <sup>29</sup>Si 核の測定周波数は 139.1MHz である。遅延時間は 29.41ms, 繰り返し時間は 5s, 積算回数は 4000 回とした。ソリューションプラズマ中での化学活性種の分析は発光分光法 (OES) により行った。分光器には (Avantes 社製 AvaSpec3648-USB2) を用いた。受光素子には 3648 ピクセル CCD アレイ、波長範囲 200~1100nm、波長分解能 0.025nm、AD 分解能 16 ビットの設定で行った。

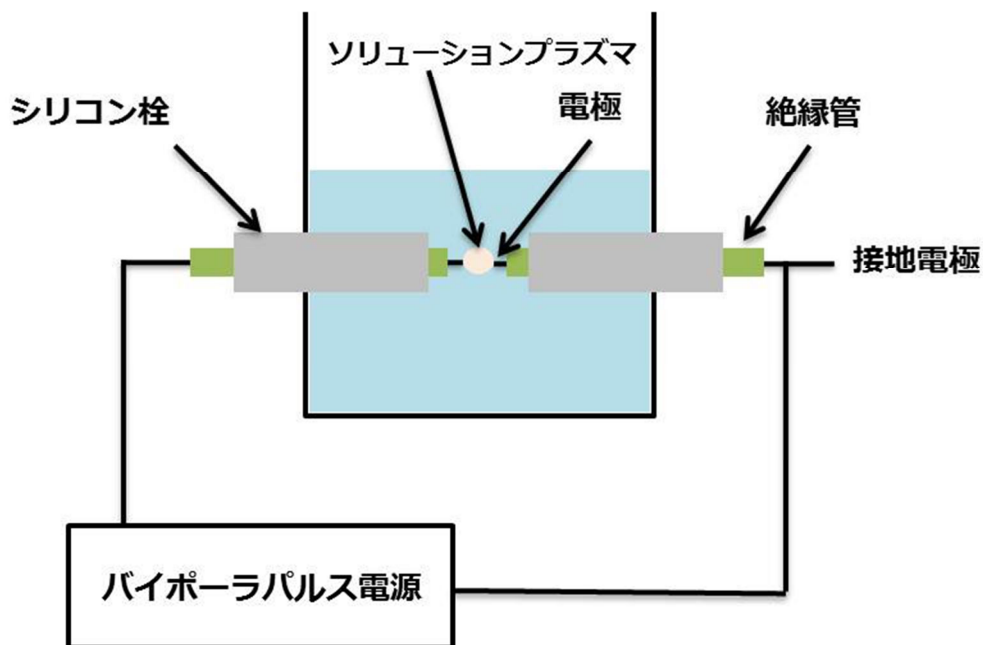


図 2.2 ソリューションプラズマ実験装置の概略図

### 2.3 実験結果および考察

触媒無添加溶液①，酸性溶液②，塩基性溶液③中で，それぞれソリューションプラズマを 25 分間発生させた後，その溶液を採取して観察を行った。比較として，ソリューションプラズマを発生させていない場合も併せて示す。図 2.3 に，デジタルカメラで撮影した溶液の外観写真を示す。ソリューションプラズ

マの発生により、すべての溶液において白濁が観察できた。塩基性溶液③の場合、反応初期から変化があり、最終的には、白色沈殿が生成した。一方、ソリューションプラズマを発生させていない溶液については、塩基性溶液③のみ白濁した。以上より、塩基触媒を添加した場合（溶液③）は、ソリューションプラズマを発生させずとも室温で反応が進行するということがわかる。一方、酸触媒を添加した場合、あるいは、触媒を添加しなかった場合については、ソリューションプラズマを発生させてはじめて、その反応が進行することを示している。通常、酸触媒下での反応では、60°C程度の加温が必要であり、一方、塩基触媒下では、常温でも反応が進行することが知られている。本実験では、液温を  $36\pm 1^{\circ}\text{C}$  に制御しており、これらの結果は普段では進行しない反応が、ソリューションプラズマの影響により進行したことを示している。



図 2.3 ソリューションプラズマ発生後の反応溶液の変化

(25 分間のソリューションプラズマを発生させた後, デジタルカメラで撮影し

た。ソリューションプラズマを発生させていないものについては,

単に 25 分間静置した後, 撮影した。)

図 2.4 に、図 2.3 の各条件に対応する試料について、採取したゾル溶液を乾燥させた後、FE-SEM を用いて観察した結果を示す。触媒無添加溶液①において、ソリューションプラズマを発生させた場合は、平板構造と球状構造の混在がみられた。一方、酸性溶液②および塩基性溶液③における生成物は、ソリューションプラズマ発生の有無に関わらず、それぞれ、平板構造および球状構造の形態をとった。つまり、触媒を添加せずソリューションプラズマのみで作製したシリカの形態は、酸触媒および塩基触媒系での生成物形態の特徴を双方取り込んでいることがわかった。

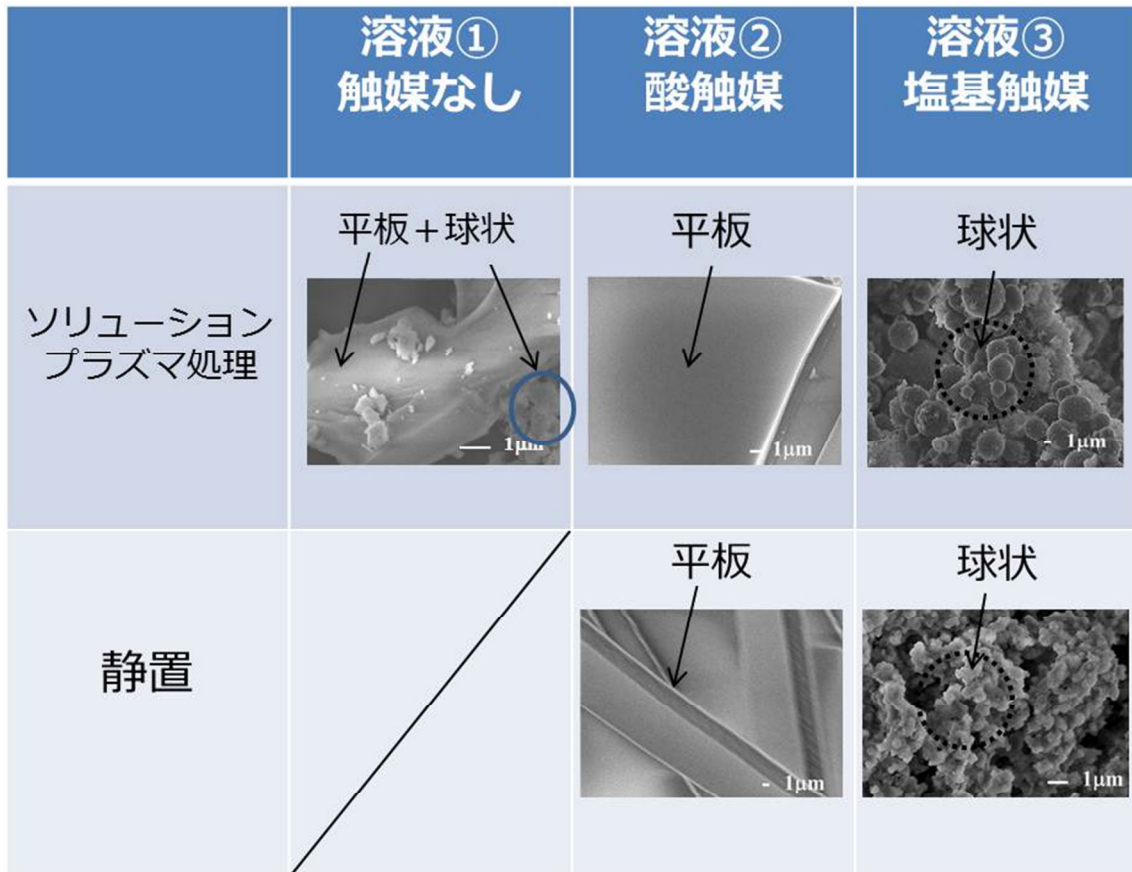


図 2.4 溶液中にできた生成物の SEM 観察像

25分間ソリューションプラズマを発生させたものと

25分間静置したもの



ソリューションプラズマの発生により、触媒無添加では進行しなかった反応が進行することがわかった。次に、これらの反応を詳細に検討するため、発光分光スペクトルを測定した。図 2.5 にプラズマ発生時の写真を示す。中心部において、水中とは異なり、有機ラジカルに由来する青白いプラズマが形成されている。なお、まわりに見えるのは発生した細かい気泡である。図 2.6 には、TEOS-EtOH-H<sub>2</sub>O 系の発光分光スペクトルを示す。H<sub>α</sub> 656.3nm, H<sub>β</sub> 486.1nm, CH (A<sup>2</sup>Δ-X<sup>2</sup>Σ) 431.4nm, CH (B<sup>2</sup>Σ-X<sup>2</sup>Π) 388.9nm, C<sub>2</sub> (A<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>-X<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>) 512.9nm-516.5nm, において H<sub>α</sub>, C<sub>2</sub>, CH, などのピークは確認できたが Si や SiO といった Si 由来のピークは確認できなかった。図 2.7 に TEOS の構造式を示す。各結合エネルギーは、a) Si-O : 8.3eV, b) C-O : 3.7eV, c) C-C : 3.6eV, d) C-H : 4.3eV である。TEOS における Si-O の結合エネルギーは 8.3eV と高いため、ソリューションプラズマ中で Si-O 結合がほかの結合よりも優先的に分解することは難しいことを示している。

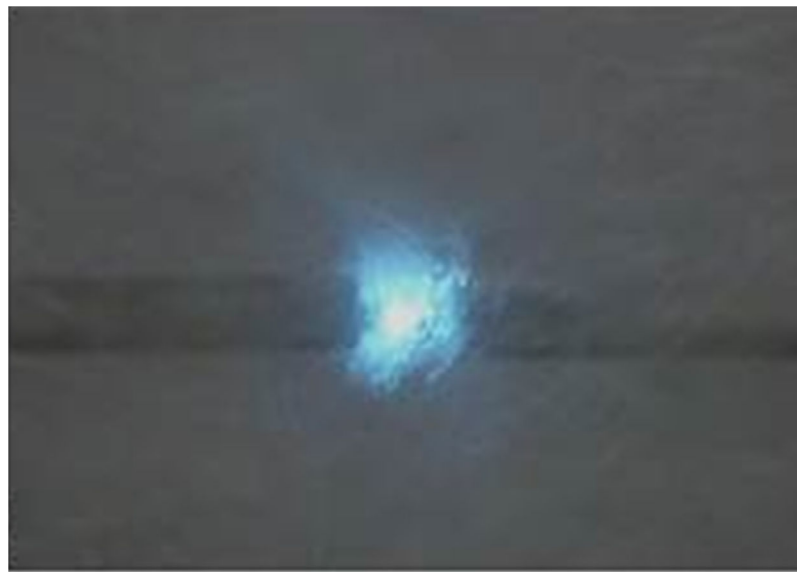


図 2.5 TEOS-EtOH-H<sub>2</sub>O 溶液中でのソリューションプラズマ

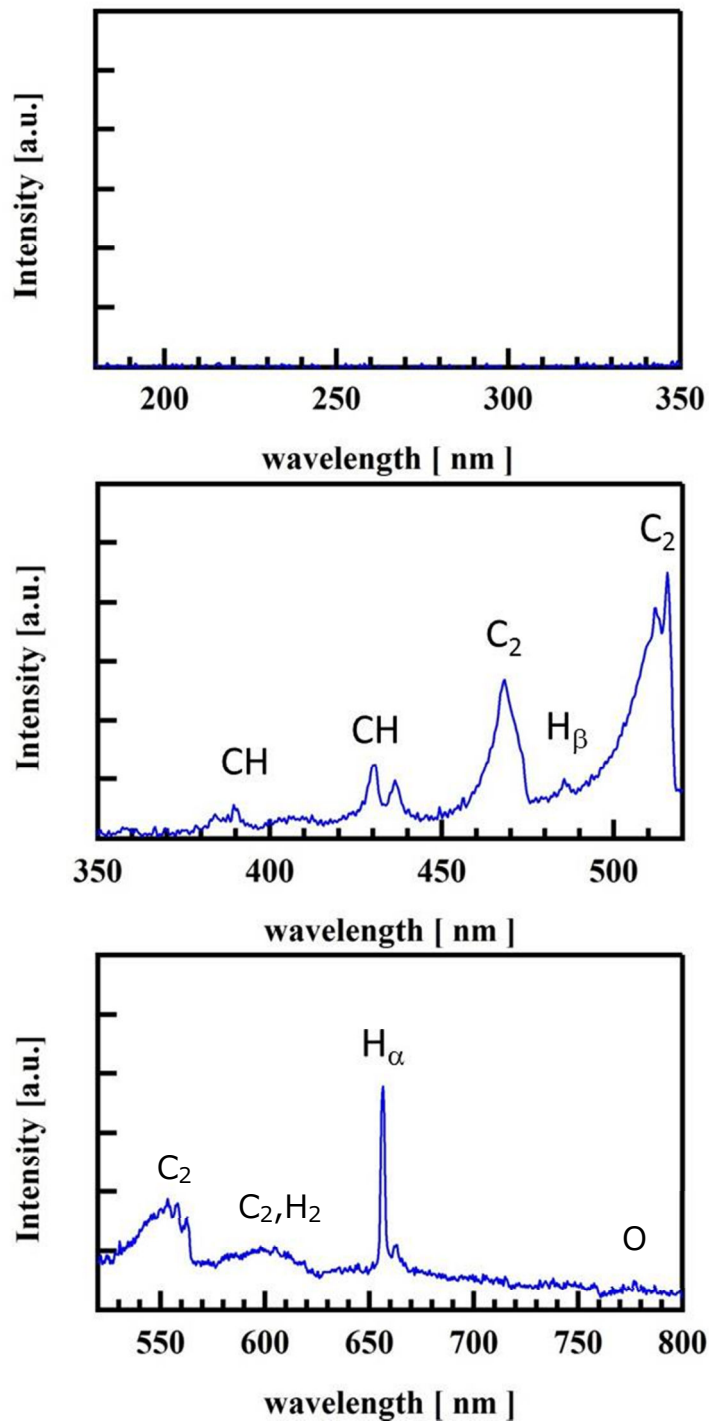
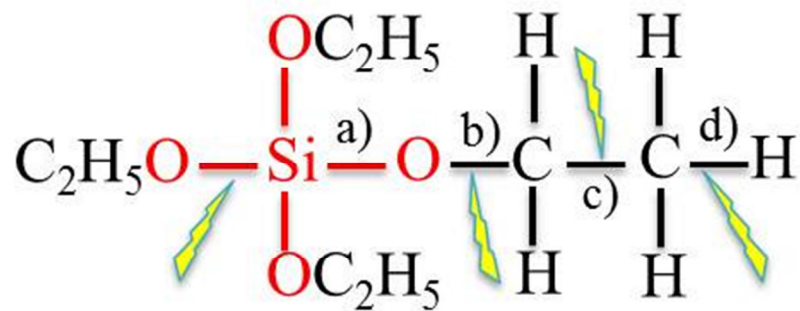


図 2.6 TEOS-EtOH-H<sub>2</sub>O 溶液中でのソリューションプラズマ  
における発光分光



それぞれの結合エネルギー

a) Si-O : 8.3eV

b) C-O : 3.7eV

c) C-C : 3.6eV

d) C-H : 4.3eV

図 2.7 TEOS の分子構造と結合エネルギー

一般に  $^{29}\text{Si}$  固体-NMR ではケイ酸塩は、図 2.8 に示すように  $Q^2$ ,  $Q^3$ ,  $Q^4$ ,  $T^2$ ,  $T^3$  と分類できる<sup>8)</sup>。CP/MAS において定性分析ができ、異なる Si の基本骨格の推定ができる。図 2.9 に、触媒無添加溶液①からソリューションプラズマにより作製したシリカの  $^{29}\text{Si}$ -固体 CP/MAS-NMR 計測結果を示す。これをもとに精査すると、このゲルの局所構造は Si が他の 3 つの Si と結合した  $Q^3$  構造： $\text{Si}(\text{OR})(\text{OSi})_3$  が支配的であることがわかる。前駆体は 3 つ OH に置換された  $\text{Si}(\text{OR})(\text{OH})_3$  である。また、 $Q^2$ ,  $Q^4$  構造および  $T^3$  構造も見られた。図 2.10 に、酸性溶液②から作製したシリカの  $^{29}\text{Si}$ -固体 CP/MAS-NMR 計測結果を示す。このゲルの局所構造は  $Q^2$  構造： $\text{Si}(\text{OR})_2(\text{OSi})_2$ ,  $Q^3$  構造： $\text{Si}(\text{OR})(\text{OSi})_3$  が支配的である。推定される前駆体構造は 2 点結合する可能性のある  $\text{Si}(\text{OR})_2(\text{OH})_2$  になる。酸触媒を添加した場合、反応機構から考えると前駆体は  $\text{Si}(\text{OR})_2(\text{OH})_2$  をとりやすく、脱水縮合して 2 次元構造を形成する。さらにゲル化が進行すると 2 次元構造どうしが絡み合い  $Q^3$  構造をとる。しかし、3 次元的な要素を含むが球状構造をとるまでに至らない。この結果は NMR から推測される前駆体構造と一致する。図 2.11 に、塩基性溶液③から作製したシリカの  $^{29}\text{Si}$ -固体 CP/MAS-NMR 計測結果を示す。このゲルの局所構造は Si が他の 4 つの Si と結合した  $Q^4$  構造： $\text{Si}(\text{OSi})_4$  が支配的である。したがって推測される前駆体は 4 つすべて反応する可能性のある  $\text{Si}(\text{OH})_4$  になる。塩基触媒を添加した場合、反応

機構から考えると、アルコキシドが4つの全て水酸基に置換された  $\text{Si}(\text{OH})_4$  となり、3次元構造をとる。酸触媒同様、NMRから推測された前駆体構造と一致した。以上より、酸触媒および塩基触媒下では、前駆体のケイ素を中心とした化学結合が、2次元的あるいは3次元的なものに分類される。この化学結合の空間性は、マクロな形態にも反映し、それぞれ、板状あるいは球状になったものと推察できる。

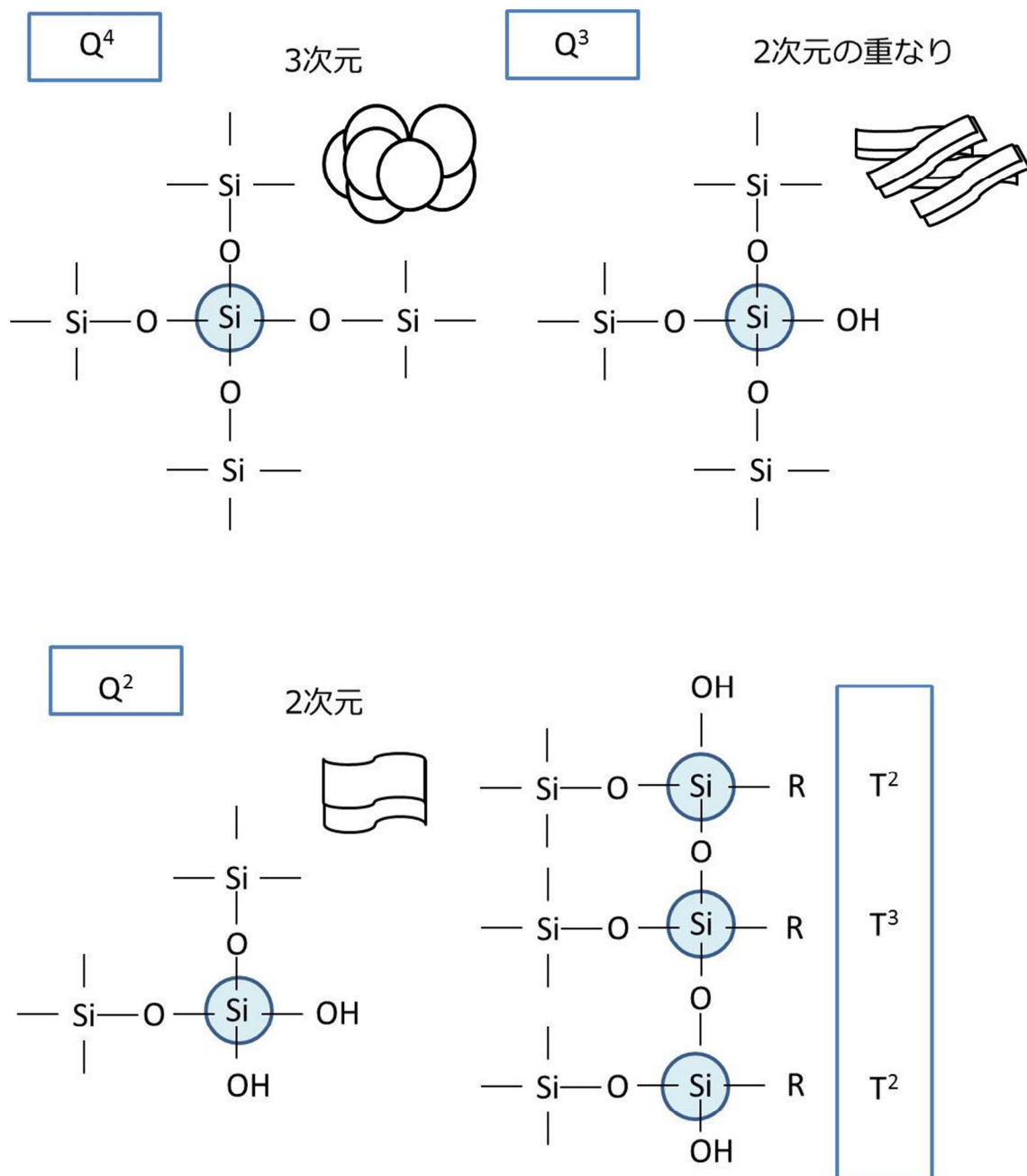


図 2.8 <sup>29</sup>Si-NMRから相関づけられるシリカの分子構造

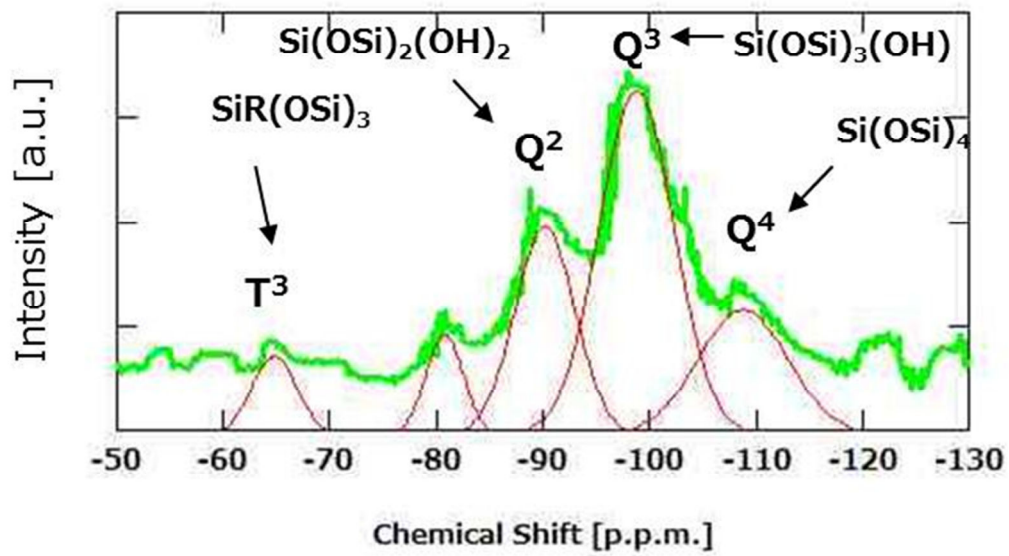


図 2.9 触媒無添加条件でソリューションプラズマにより得られたシリカの  $^{29}\text{Si}$  固体 NMR スペクトル



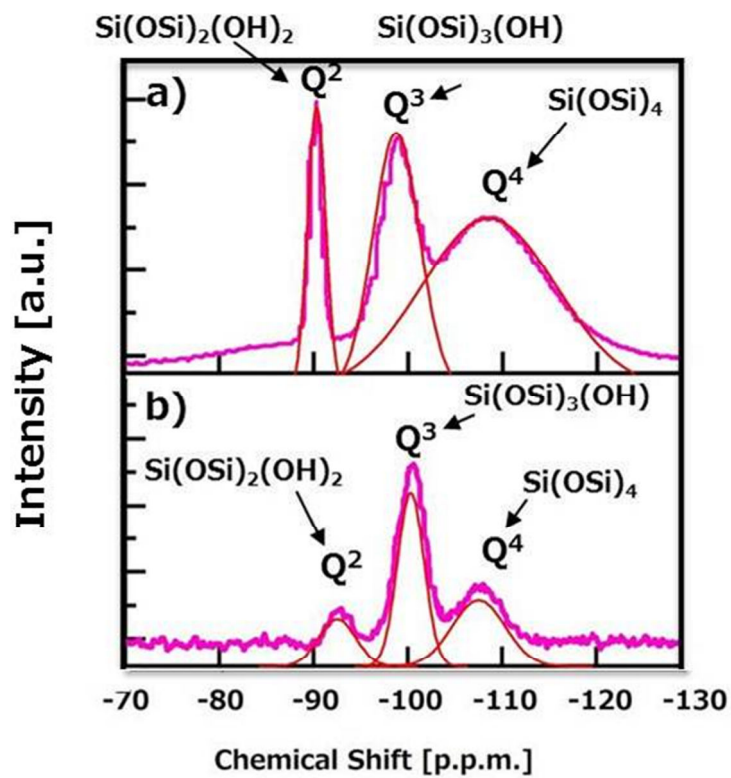


図 2.10 酸触媒下で得られたシリカの  $^{29}\text{Si}$  固体 NMR スペクトル

a) ソリューションプラズマ無および b) ソリューションプラズマ有

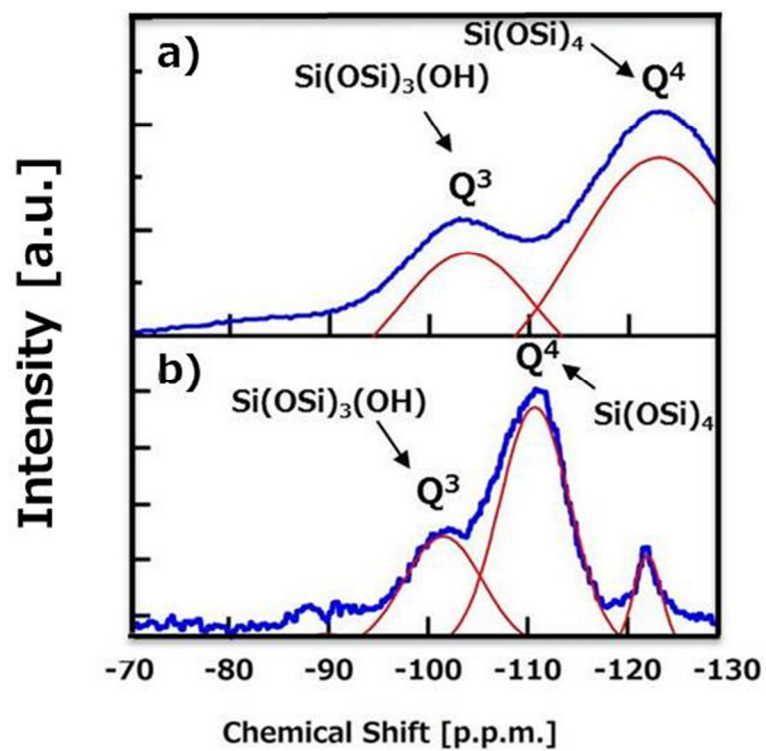


図 2.11 塩基触媒下で得られたシリカの  $^{29}\text{Si}$  固体 NMR スペクトル

a) ソリューションプラズマ無および b) ソリューションプラズマ有

## 2.4 結言

第 2 章では、ソリューションプラズマを発生させて、TEOS-EtOH-H<sub>2</sub>O 系溶液からシリカの合成を行った。ソリューションプラズマを発生させた場合、酸触媒あるいは塩基触媒を添加することなく、シリカを合成できることを示した。合成した生成物の形態は、酸触媒を添加した場合の板状構造および塩基触媒を添加した場合の球状構造が混在したものであることがわかった。また、<sup>29</sup>Si 固体 NMR スペクトルより、触媒無添加でソリューションプラズマを発生させて作製したシリカは Q<sup>3</sup> 構造が主であり、T<sup>3</sup> 構造がみられるなど、酸触媒添加時の Q<sup>2</sup>、Q<sup>3</sup> 構造、塩基触媒添加時の Q<sup>4</sup> 構造とは、その主構造が異なることが明らかとなった。脱水縮合反応の前駆体構造はアルコキシドが 3 つ水酸基に置換された Si(OR)(OH)<sub>3</sub> となる。

## 2.5 参考文献

- 1) W. Stöber, A. Fink and E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, 26, 62, (1968).
- 2) R. Aelion, A. Loebel, and F. Eirich, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 5705-5712, (1950).
- 3) K. K. Keefer, "Better Ceramics Through Chemistry," Ed. by C. J. Brinker, D.E. Clark, and D.R. Ulrich, *North Holland, New York*, 15-24, (1984).
- 4) H. Shiga, M. Higuchi and Y. Azuma, *Inorganic Mater.*, 4, 223-231, (1997). [in Japanese]
- 5) K.D. Ashley and W.B. Innes, *Ind. Eng. Chem.*, 44, 2857-2863, (1952).
- 6) S. Sakka, "Sol-Gel Ho no Kagaku," *AGNE Shofusya*, 154-161, (1988).
- 7) S. Sakka, K. Kamiya, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 48, 31-46, (1982).
- 8) A. J. Vega and G. W. Scherer, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 111, 153-166, (1989).