

専攻		学籍番号		指導教官氏名	
申請者氏名	藤山 毅				

論文要旨

論文題目	ゾルゲル法を用いた機能性セラミックスの製造に関する研究
------	-----------------------------

(要旨 1,200 字以内)

低温湿式法であるコロイドプロセスを用いて多成分系セラミックスを製造する方法が盛んに研究されている。本研究では構造を制御したコロイド溶液を前駆体として用い、最終セラミックスの金属イオンの分布(均一系分布)や金属粒子の分布(不均一系分布)を制御する方法について検討した。不均一系分布の制御では、触媒調製法にコロイドプロセスを応用し、球状アルミナ担体中の金属イオンの分布位置(含浸プロフィール)の制御について検討した。金属硝酸塩をエチレングリコールに溶解し、これにテトラエトキシシラン及び硝酸を添加して調製した含浸液に約50 Åの細孔を有する γ - Al_2O_3 球状担体を浸漬し、乾燥・焼成・水素還元することによって、金属粒子が帯状に局在化したegg white型, egg yolk型の触媒を調製した。この球殻状の金属帯の位置及び幅は含浸時間、硝酸添加量、含浸液中の金属硝酸塩濃度によって制御できることが明らかになった。触媒の金属担持率は含浸時間に関係なく一定で、含浸液中の金属硝酸塩及びテトラエトキシシラン濃度、硝酸の添加量に依存することが確かめられた。触媒活性成分は微細な金属粒子として高分散し、均一な粒子径を有していた。また、調製された触媒の外表面は SiO_2 薄膜で覆われ、触媒の平均細孔径は20 Åに減少した。この SiO_2 薄膜の細

孔によって分子の大きさがチオフェンより大きい触媒毒による触媒活性成分の被毒を抑制できることが、エチレンの水素添加反応によるエタンの合成実験により確認された。この様なM/SiO₂/Al₂O₃触媒の形成メカニズムは、含浸液中に生成したSi-O-M-O-Si構造の高分子に由来し、M²⁺イオンとH⁺とのアルミナ表面への競争吸着によって説明された。

また、均一系分布の制御では発光元素の原子レベルの均一性が特性を左右するレーザーガラスを対象として、Nd-Al複合金属アルコキシドを用いてNd-Al共ドーピングシリカガラスを調製した。この様にして作製したNd-Al共ドーピングシリカガラスは、Ndドーピングシリカガラスに比べNdイオンが高濃度ドーピングできると共に、蛍光強度・蛍光寿命とも優れた値を示した。蛍光特性の向上に及ぼすAlの添加効果を明らかにする目的で各調製段階におけるNd³⁺とAl³⁺イオンの状態変化をUV吸収、ラマン及び²⁷Al-NMRスペクトルを用いて検討した。その結果、乾燥ゲルの加熱過程(300~500℃)でシリカ中のNd³⁺イオンの電子状態の変化及びAlO₄四面体の対称性の低下が観測され、Nd-O-Al結合の形成が示唆された。また、焼成ゲルのXAFSスペクトルにより、Nd³⁺イオンは原子レベルで高分散し、配位数は6でNd-O結合距離はNd₂O₃と殆ど同じであることが明らかになり、調製したガラス中のNdイオンの局所構造はNd-Al複合金属アルコキシドの構造が保持されているものと考察した。