総 説

ゾルーゲル法によるメソポーラスシリカの形態ならびに表面機能制御

稲田 幹, 北條 純一

九州大学大学院工学研究院応用化学部門, 〒819-0395 福岡市西区元岡 744.

Control of Morphology and Surface Property of Mesoporous Silica by Sol-Gel Method

Miki Inada and Junichi Hojo

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University, 744 Motooka Nishi-ku, Fukuoka 819-0315, Japan.

Received August 3, 2007

SYNOPSIS

Silica based mesoporous materials, such as $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ and $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, have attracted increasing attention because of their remarkable acidic and adsorption properties. In this review, we report sol-gel synthesis of mesoporous SiO_2 composite which has homogeneous network, such as Si-O-Ti , using metal alkoxides as source. In addition, spherical mesoporous SiO_2 and $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ particles were synthesized by sol-gel method using W/O emulsion under microwave irradiation.

KEY WORDS

sol-gel method, mesoporous silica, emulsion, microwave

1 緒 言

シリカのゾルーゲル反応を利用して, ナノ粒子, 繊維, 薄膜等の様々な高次構造制御が可能である. その中でも, 有機-無機ハイブリッドを利用したメソポーラスシリカに関する研究は盛んに行われてきた¹⁾. メソポーラスシリカは高い比表面積ならびに制御された細孔構造を有しており, 高機能の吸着剤や触媒としての利用が期待されている. ゾルーゲル法により生成するシリカは非晶質であり, シリカネットワークに様々な金属イオンを導入できることから, 吸着・触媒機能の制御が可能となる. チタニアあるいはアルミナの添加による酸点形成は典型的な例であるが, 酸点形成には異種金属酸化物をメソポーラスシリカに均一にドーピングすることが重要である²⁻⁶⁾.

通常, ゾルーゲル法による生成物はバルク体で得られており, 使用するには粉碎が必要である. 実用的には均一サイズの球状のメソポーラスシリカが望まれるところである. 筆者らは, メソポーラスシリカの新規形態制御法として, W/O エマルションを用いた球状化に着目した⁷⁾. ミセル内殻にシリカ源を含む水相を用い, 加熱によってゾルーゲル反応を進行させることにより, ミセルの球状を維持したメソポーラスシリカが生成する. 加熱法にマイクロ波を用いることにより,

ミセル内殻水相への局所加熱が可能となり, エマルションを破壊することなく球状粒子が生成する.

本稿では, 金属アルコキシドを用いたゾルーゲル法におけるメソポーラスシリカへのチタニア, アルミナの導入条件と比表面積, 酸性度との関係, ならびにマイクロ波加熱を利用した球状メソポーラスシリカの合成法について紹介する.

2 実験方法

2.1 チタニア, アルミナ添加メソポーラスシリカの合成

金属アルコキシドを原料としたゾルーゲル法により, チタニア, アルミナを添加したメソポーラスシリカを合成した. 合成のフローチャートをFig.1に示す. 原料として, シリカ源に $\text{TEOS}(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4)$, チタニア源に $\text{TEOT}(\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4)$, アルミナ源に $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, 細孔のテンプレートには陽イオン性界面活性剤 $\text{C}_{18}\text{TAC}(\text{C}_{18}\text{H}_{37}(\text{CH}_3)_3\text{NCl})$ を用いた. 出発溶液の基本組成はモル比で $\text{TEOS}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_{18}\text{TAC}=1:20:0.2$ とし, 反応温度を 50°C とした. 加水分解過程で以下に示す2つの添加法を行うことにより, メソポーラスシリカ複合体の合成を行った.

(1) 1段階プロセス

TEOS と TEOT を同時に添加する方法で, HCl により $\text{pH}=2$ に調整した H_2O に界面活性剤を溶解し, 50°C で 30 min 攪拌

Fig.1 Flow charts for synthesis of mesoporous $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ by (a) one-step and (b) two-step processes.

した後、TEOSとエタノールで希釈したTEOTを加えた。TEOTは加水分解速度が大きく、直接添加すると白色沈殿が生成するため、エタノールで20倍程度に希釈した。

(2) 2段階プロセス

TEOSを部分加水分解させた後に、TEOTあるいは $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ を加える方法で、HClによりpH=2に調整した H_2O にTEOSを加え、50°Cで30min攪拌することで、部分加水分解を進行させた。この溶液に C_{18}TAC を溶解した後、エタノール希釈したTEOTあるいは $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ を添加した。

以上のように調整した反応溶液を50°Cで攪拌し、加水分解を進行させた。テンプレート除去のため、得られたゲルを空气中、600°Cで仮焼した。生成物は、 N_2 吸着によるBET比表

Fig.2 Flow chart for synthesis of spherical mesoporous silica.

面積測定、アミン滴定法による酸性度および酸強度測定により評価した。

2.2 球状メソポーラスシリカ、シリカーチタニア複合体の合成

W/Oエマルションを用い、ゾルゲル法により、球状メソポーラスシリカを合成した。合成フローチャートをFig.2に示す。シリカ源としてTEOSを、細孔のテンプレートとして陽イオン性界面活性剤 C_{18}TAC を用いた。水相の出発組成はモル比で $\text{TEOS}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_{18}\text{TAC}=1:56:0.28$ とした。HClによりpH=2に調整した H_2O に C_{18}TAC を溶解し、TEOSを加えて50°Cで90min攪拌し、TEOSを部分加水分解させた溶液を水相とした。ヘキサンに乳化剤(テトラグリセリン縮合リシノレイン酸エステル(TGCR))を溶解して調整した油相に、部分加水分解したTEOSを含む水相を混合・攪拌し、W/Oエマルションを得た。このエマルションを60°Cで加熱し、ミセル内殻の水相で加水分解を進行させた。加熱法として、オイルバスを用いた通常加熱とCEM社のMARS5Xを用いたマイクロ波加熱を行った。シリカーチタニア系では、水相の調整時に、 C_{18}TAC 、TEOSとともに、チタニア源としてTEOTを使用した。TEOTの加水分解速度がTEOSに比べて大きいため、アセチルアセトンキャッピング剤に用いてTEOTの加水分解を抑制した。反応後、生成物を分離、洗浄し、テンプレート除去のために500°Cで4h仮焼した。生成物は、SEMによる形態観察、 N_2 吸着によるBET比表面積測定により評価した。

3 チタニア、アルミナ添加メソポーラスシリカの合成と評価

3.1 1段階プロセスと2段階プロセスの比較

シリカーチタニア系のメソ多孔体を合成する場合、TEOSに対してTEOTの加水分解速度が大きいことが問題となる。そこで、TEOSとTEOTの混合に際し、TEOTの1段階添加と

2段階添加の影響を調査した。生成物の表面特性をTable 1に、細孔分布曲線をFig.3にそれぞれ示す。いずれの生成物も2-3 nmのメソ孔を持ち、比表面積は1000 m²/g以上を示した。1段階添加法で細孔分布に2つのピークが見られるのは、TEOSとTEOTの加水分解速度の差により、シリカネットワークによる規則的な細孔の配列が乱れ不均一になったためと考えられる。一方、2段階添加では1つのシャープなピークが見られ、メソ孔が均一であることが示唆された。

シリカは単体でもわずかに酸性度を示すが、シリカ構造内にチタニアを添加したところ、酸性度は大きく向上した(Table 1)。これは、Si-O-Tiの形成による新たな酸点の生成に起因すると考えられる。1段階添加の場合、高い酸性度は得られなかったが、2段階添加を行ったところ、高い酸性度を示した。これは、加水分解速度を考慮することで、シリカネットワークにチタニアが均一に導入されたためである。

3.2 各種パラメータの影響

メソポーラスシリカ-チタニアの合成において、水添加量、テンプレート量、TEOT量の影響を調査したところ、水添加量やテンプレート量は比表面積や細孔径に影響するが、Si-O-Tiネットワークの形成には無関係であることがわかった。一方、TEOT添加量は比表面積・細孔径や酸性度に大きく影響した。原料のTi/Si比に対する生成物のBET比表面積および細孔径

をTable 2に示す。すべての試料で1000 m²/g以上の比表面積を示したが、TEOT添加量の増加に伴い比表面積は減少し、細孔径は3.4 nmから2.0 nmに減少した。異なるpKaを持つ指示薬で酸性度を測定したところ(Fig.4)、いずれの指示薬を用いた場合も、TEOT添加量が0.02で酸性度は最大を示した。シリカはSi周りにO原子が4配位で安定であるのに対し、チタニアは酸素6配位が安定である。これらのことから、TEOT添加量0.02まではSi-O-Ti結合が形成されたが、それ以上ではチタニアが分離生成したと考えられる。

シリカ-アルミナ系でも、Alのエトキシドを用いて同様のプロセスで高比表面積のメソ多孔体が得られた。Fig.5にAl/Si比に対する酸性度変化を示す。いずれの指示薬でも、Al/Si比が高くなるほど酸性度が高くなった。アルミナは酸素4配位構造を取り得るため、かなりの高濃度までシリカネットワークに組み込むことが可能であった。

4 球状メソポーラスシリカ、シリカ-チタニア複合体の合成と評価

4.1 球状メソポーラスシリカの合成

マイクロ波は水に対して選択的に吸収され、急速加熱が可能である。この特性を利用して、W/Oエマルション法により

Table 1 Surface properties of mesoporous SiO₂-TiO₂ synthesized by two processes.

	S _{BET} (m ² /g)	d _{BET} (nm)	Acidity (mmol/g)
one-step	1203	2.6	8.1
two-step	1356	3.4	22.4

Fig.3 Pore size distribution of mesoporous SiO₂-TiO₂ synthesized by one-step and two-step processes.

Table 2 Specific surface area and pore diameter at different Ti/Si molar ratio.

Ti/Si	S _{BET} (m ² /g)	d _{BET} (nm)
0.01	1356	3.4
0.02	1130	3.1
0.1	1178	2.7
1	1096	2

Fig.4 Change in acidity with Ti/Si molar ratio.

Fig.5 Change in acidity with Al/Si molar ratio.

Fig.6 SEM images of products by (a) conventional heating method and (b) microwave heating method.

球状メソポーラスシリカを合成した。通常法、マイクロ波法のいずれの加熱法でも、BET比表面積 $840 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径 $2\text{--}3 \text{ nm}$ であったことから、生成物はメソポーラスであることが示唆された。このことは、W/Oエマルジョンの内殻水相において、 C_{18}TAC がテンプレートとして機能したことを示している。生成物のSEM写真をFig.6に示す。マイクロ波加熱法

Fig.7 SEM images of products in $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ system: (a) $\text{Ti/Si}=0.1$, (b) $\text{Ti/Si}=0.5$, (c) $\text{Ti/Si}=1.0$.

では滑らかな表面を持った球状粒子が観察されたが、通常加熱法では不定形な粒子で表面が荒れていた。これらのことは、マイクロ波による急速かつ選択的加熱が球状粒子生成に有効であることを示している。油相の溶媒であるヘキサンは水に比べて誘電率が低いため、マイクロ波加熱によって内殻水相が選択的に加熱される。高温でW/Oエマルジョンは不安定になるが、マイクロ波加熱では内殻水相のみが加熱されるため、W/Oエマルジョンの球状形態が維持され、球状メソポーラスシリカが生成したと考えられる。

4.2 球状メソポーラスシリカ-チタニア複合体の合成

Fig.7にシリカ-チタニア系生成物のSEM写真を示す。 $\text{Ti/Si}=0.1$ ではBET比表面積 $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径 $2\text{--}3 \text{ nm}$ であり、シリカ-チタニア系でも球状メソポーラス粒子が生成した。 Ti 量が増加すると球状形態が崩れる傾向が見られた。球状メソポーラスシリカ合成においてTEOS量を増やした場合も球状形態が崩れたことから、原料組成の変化によって出発溶液のW/Oエマルジョンが不安定になったと考えられる。

Fig.8 Change in specific surface area with Ti/Si molar ratio.

Fig.8にTi/Si比に対する比表面積変化を示す。Ti/Si>0.1ではTi/Si比の増加に伴い比表面積が減少した。TEOTのキャッピング剤であるアセチルアセトンがメソポーラス構造の形成に影響したと考えられる。また、酸性度はTi/Si=0.1で最大を示し、それ以上では減少した。これらのことから、上節と同様に、Ti量が少ない場合はTiがシリカネットワークに組み込まれてSi-O-Ti結合を形成するが、一定値より多くなるとチタニアとして分離析出し、酸性度が低下したと考えられる。

5 ま と め

ゾルーゲル法によるメソポーラスシリカの合成において、シリカ源であるTEOSの加水分解を考慮することにより、チタニアやアルミナをシリカネットワークに組み込んだメソポーラス複合体を得ることができた。チタニア添加の場合、原料であるTEOTの加水分解速度が大きいために、高Ti/Si比ではチタニアが分離析出したが、Ti/Si=0.02まではSi-O-Ti結合が均一に形成され、生成物は高い酸性度を示した。一方、アルミナ添加の場合はAl/Si比が高くなるほど酸性度も向上し、高濃度においてもAlがシリカネットワークに組み込まれることが示唆された。これらのことは、金属酸化物の酸素配位数の違いにより、生成する複合体の特性が変化することを

如実に示している。

マイクロ波を用いたW/Oエマルジョン法により、メソポーラスシリカの球状化を達成できた。生成物の比表面積は800 m²/g程度であったことから、W/Oエマルジョンの内殻水相においてC₁₈TACがテンプレートとして機能し、メソポーラス構造が構築できた。通常加熱とは異なり、マイクロ波加熱では球状粒子のみが生成し、マイクロ波加熱の優位性が示された。

以上、ゾルーゲル法によるメソポーラスシリカ合成において、加水分解の制御により金属酸化物を均一に導入し、W/Oエマルジョンを用いることで球状化が可能であることを明らかにした。

文 献

- 1) C.T.Kresge, M.E.Leonowicz, W.J.Roth, J.C.Vrtuli and J.S.Beck: "Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism", *Letter to Nature*, **359**(1992)710-713.
- 2) S.Zheng, L.Gao, Q.Zhang and J.Guo: "Synthesis, characterization and photocatalytic properties of titania-modified mesoporous silicate MCM-41", *J. Mater. Chem.*, **10** (2000)723-727.
- 3) S.Zheng, L.Gao, Q.Zhang, W.Zhang and J.Guo: "Preparation, characterization and photocatalytic properties of singly and doubly titania-modified mesoporous silicate MCM-41 by varying titanium precursors", *J. Mater. Chem.*, **11** (2001)578-583.
- 4) X.Y.Li, M.Uehara, N.Enomoto and J.Hojo: "Process Factors on Sol-Gel Synthesis of Ti-Doped Mesoporous Silica", *Trans. Mater. Soc. Jpn.*, **26**(2)(2001)499-502.
- 5) X.Y.Li, M.Uehara, N.Enomoto and J.Hojo: "Synthesis of Titania-Doped Mesoporous Silica and Its Gas Adsorbability", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **109**(10)(2001)818-822.
- 6) N.Enomoto, K.Kawasaki, M.Yoshida, X.Y.Li, M.Uehara and J.Hojo: "Synthesis of mesoporous silica modified with titania and application to gas adsorbent", *Solid State Ionics*, **151**(2002) 171-175.
- 7) M.Inada, A.Nishinosono, K.Kamada, N.Enomoto and J.Hojo: "Microwave-assisted Sol-gel Process for Production of Spherical Mesoporous Silica Materials", *J. Mater. Sci.*, in Press.