シリカゲル表面の化学修飾と赤外吸収スペクトル

(1985年11月15日受理)

近 藤 精 一

シリカゲルはその表面と細孔を利用して各種の気体と液体の吸着分離に用いられる。純シリカゲルの細孔および表面の性質と、そのエタノールおよび(3-アミノプロピル)トリエトキシシラン (TAS) による表面の改質について論ずる。

1 緒 言

吸着剤を利用するクロマトグラフィーは、吸着剤の研究の進歩とともに近年ますます盛んになってきた。シリカゲルはその表面積と細孔径分布および形状が、他の吸着剤にくらべてかなり自由に変えられるとともに、表面の性質を酸性、塩基性または親水性、疎水性などの広い範囲で調節できるので、クロマトグラフィー用吸着剤としてよく用いられている。本論文ではおもにシリカゲルの表面ヒドロキシル基と表面の改質について本研究室で得られた結果を述べる。

2 実 験 法

2.1 シリカゲル

クロマトグラフィー用のものの工業的製造法としては、JIS 3号ケイ酸ナトリウム水溶液を硫酸で分解し、径のそろった最低数ミクロンの破碎状または球状のものを製造し必要に応じて表面を改質する。本研究では、純度が高く、実験室内でたやすく所望の形状が得られる方法として、テトラエトキシシランを pH 2 で約 343 K で 100 分加水分解してシリカゾルとし、これを成形してヒドロゲルとし、純水中でいろいろの温度、pH で水熱処理し、そのものを低温で乾燥し、引きつづき 423 K で乾燥してキセロゲルを得た¹⁾。水熱処理容器材料としてはパイレックスガラスまたはステンレススチールを用いた。所望の温度での試料中のヒドロキシル基量は 423 K とその温度との質量差から求めた。

2.2 IR 分光法

OH, CH および NH 伸縮振動の基本、変角振動との結合振動、および倍音振動のスペクトルを分散型(日立パーキン)分光器および NIR-FT 干渉計(デジラボ)により、高温真空セルを用いて測定した。

2.3 浸 漬 熱

試料の浸漬熱は真空断熱型微量熱量計²⁾を用いた。

2.4 表面置換基

TAS は反応に用いたシリカゲル中のシラノール基量に見合うだけの量をトルエンに溶解し約 330 K で反応させた。C および N の量は微量 CHN 分析装置(柳本)および重量熱分析装置を用いて求めた。

3 結 果 と 検 討

3.1 シリカゲル表面

シリカゲルの生成過程は主としてつぎのように考えられる。1) 気相または液相で、ケイ酸ナトリウム、テトラエトキシシランまたは四塩化ケイ素などの加水分解により、 $\text{Si}(\text{OH})_4$ モノマーができる。そのシラノール基の脱水縮合反応によりオリゴマーから球状ポリマーが生成する。この球状ポリマーの大きさが最終製品の表面積を支配する。またこの粒子の表面は未反応性のシラノール基でおおわれている。この状態に近い製品としてはシリカゾル、ユーロシルなどがある。2) これらの球状粒子は、粒子濃度が高いほどシラノール基同志の水素結合によりより多く一次凝集し、シリカゾルとなり、またはそのまま沈降すれば乾燥により、いわゆるホワイトカーボンとなる。3) 液相中で一次凝集体がさらに二次凝集するとヒドロゲルとなる。このものを水熱処理すればシリカゲルとなる。

これらの各過程の研究および上記の諸製品の性質からシリカゲルの構造と性質が明らかにされてきた。表1にシリカゲル表面に主として存在すると考えられるシラノール基の IR 吸収帯の種類と波数、波形およびそれらの帰属を示す。これらの吸収帯をもつシラノール基のほかは双子型などのものが提案されているが、まだ分光学的には明らかではない。これらのシラノール基の生成と消長はシリカゲルの表面積と細孔構造に密接に関係するが、その詳細は別報にゆずる³⁾。それらの結果を要約すると、シリカ粒子の表面は主として表面密度、 N_{OH} が約 3 個/ nm^2 の孤立した自由シラノール基 (3720 cm^{-1}) でおおわれている。これらの粒子は、その自由シラノール基の水素結合により一次凝集し、一次凝集体がさらに二次凝集してヒドロゲルを形成する。これをただちに乾燥すると粒子間の結合は弱いために、粒子は再配列し、粒子同志の接点数(配位数)の大きい、充填率の大きい、細孔容積の小さい

大阪教育大学化学教室, 543 大阪市天王寺区南河堀町

1) S. Kondo, K. Tomoi, C. Pak, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 2046(1979).

2) S. Kondo, H. Fujiwara, T. Ichii, I. Tsuboi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **75**, 646(1979).

3) 近藤精一, 日化, 1985, 1106.

Table 1 Infrared absorption bands of silanol groups of colloid silicas and their assignments^{a)}

Absorption band max. (cm ⁻¹)	Band shape	Assignment
3740 (ν_f)	Sharp.	Free silanol groups
4550 (ν_c)		
7200 (ν_o)		
820 (ν_b)		
3670 (ν_f)	Fairly broad skewed	Inner OH groups, being observed with ultramicro, microporous and sintered silicas
3500 (ν_f)	Fairly broad Gaussian	Hydrogen-bonded surface silanol groups obtained by high pH treatment. Chemically inactive. Low adsorption energy sites.
3500~3600 (ν_f)	Very broad	Hydrogen-bonded silanol groups at particle contact areas. Observed strongly with ultramicro and microporous silica gels.
3200~3000 (ν_f)	Very broad	Adsorbed water
5200 (ν_c)	Broad	
1600 (ν_b)	Broad	
?	?	Geminal OH groups ?

a) The wavenumbers ν_f , ν_c , ν_o and ν_b are those of fundamental, combination, overtone and deformation bands, respectively.

い微細孔ゲルとなる。配位数が大きいと窒素分子が吸着できる表面積は、シラノール基でおおわれた粒子表面積にくらべ、いちじるしく小さくなり、見かけ上の $N_{OH}=6\sim7/nm^2$ と大きくなり、自由シラノール基は減少し水素結合性のものが増加する。

つぎにヒドロゲルを 373 K 程度の温度で pH が中性付近で水熱処理すると、粒子間結合は徐々に水素結合からシロキサン結合に変わり、さらにその凹部に粒子の凸部からケイ酸が拡散し、凹部が埋められる。この結果、水素結合シラノール基は減少し、自由シラノール基が相対的に多くなる。また粒子間結合は強くなり乾燥により収縮し難くなり、メソ孔型シリカゲルが得られる。配位数は減少し、 $N_{OH}=4/nm^2$ と真の値に近くなる。

さらに水熱処理温度を 373 K 以上、pH を中性以上とすると、上記の水熱反応がさらに進み、一次凝集体の細孔は小となりついには閉塞される。その結果それらの極微細孔または閉鎖孔内には、窒素、水分子さえも侵入できなくなる。しかしその内部には、内部シラノール基 (3670 cm^{-1}) が存在するので、見かけの N_{OH} は約 $20/nm^2$ といちじるしく増加する。一次凝集体間も強く結合しているので、乾燥による収縮は少なく、マクロ孔型ゲルが得られる。

水熱処理 pH を 11 程度にすると、シリカ表面に新しく、たがいに水素結合した、吸着エネルギーの低い、化学的に不活性なシラノール基が 3500 cm^{-1} に生成する⁴⁾。

以上のようにシリカゲルの表面状態は水熱処理により大幅に制御することができ、分子の極性、電子供与性などの相違により、各種の分子の吸着分離を行なうことができる。しかし分離可能な分子種の範囲を広げるためには、シリカ表面の性質を化学的に改質し、疎水性を増加させ、界面電荷を変化させたりする必要がある。

3.2 表面の化学修飾

シリカ表面の自由シラノール基は化学反応性に富み、そのプロトンをいろいろの官能基に置換することにより表面の性質を変えることができる。しかし、一般にこれらの改質試薬のシリカ表面における反応の詳細は明確にされたとはいえない。ここでは当研

Fig. 1 IR spectra of silica gels

Curves a, b and c correspond to those of original mesoporous silica gels, silica gels half modified with (3-aminopropyl) triethoxysilane, and silica gels modified with about one molecule of TAS per nm^2 of surface, respectively

究室で研究された、エタノールおよび(3-アミノプロピル)トリエトキシシラン (TAS) による表面改質反応の機構について述べる。

3.2.1 エタノール⁵⁾: 比表面積 $740\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔径 4 nm のメソ細孔型シリカゲルを無水エタノールと、ステンレススチール製オートクレーブ中で 513 K で 15 分ないし数時間加熱し、ヒドロキシル基をエトキシ基とする。エトキシ化の程度は反応時間と

4) S. Kondo, H. Yamauchi, Y. Kajiyama, T. Ishikawa, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 80, 2033(1984).

5) S. Kondo, H. Fujiwara, E. Okazaki, T. Ichii, *J. Colloid Interface Sci.*, 75, 328(1980).

ともに増加し、約1時間で飽和する。この1時間処理試料の、改質前の純シリカ表面積あたりのエトキシシル量は 2.6 個/ nm^2 であり、比表面積は $612 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。この置換過程の IR スペクトルを見ると、水素結合性 OH 帯の強度はあまり変化しないが、自由シラノール基のそれはエトキシシル化の進行とともに減少し、エトキシシル化の飽和とともにまったく消失する。3.1 で述べたように、表面自由シラノール基数は約 3 個/ nm^2 であるから、およそエトキシシル基1個がヒドロキシシル基1個と置換したことになる。これらの試料の水に対する浸漬熱はエトキシシル基量の増加とともに減少し、エトキシシル基が 2.6 個/ nm^2 では、この試料のヘキサソンのそれにほぼ等しくなる。

3.2.2 TAS: 上記と同様のシリカゲル試料を前記の方法で TAS と 323 K , 5時間反応させた。図1の曲線bの IR スペクトルに示すように、TAS 分子が 0.5 個/ nm^2 反応しても自由シラノール基の吸収は見られるが、TAS 分子1個/ nm^2 の反応で曲線cのように、ちょうど自由シラノール基の吸収が消失する。このことは TAS 分子のエトキシシル基1個が遊離ヒドロキシシル基約1個と反応したことを示す。トルエン中の TAS の濃度をさらにあげると反応はさらに進み、細孔径、細孔容積および表面積は減少する。このことは TAS の濃度が大きくなると、その反応機構はよくわからないが、TAS 分子同志が重合し細孔内に蓄積されることを示す。これらの試料の等電位点およびゼロ電位点はおよそ等しく、ともに改質前の値 3.0 から、改質の進むとともに増加し、改質反応が飽和したときは 8.5 となり、シリカ表面はアルカリ性を示す。この改質表面は水溶液中で安定であるが、TAS よりアルカリ性の強い(ジメチルアミノ)プロピルシラニル基の場合には水溶液中でシリカはある程度溶解する。

Special Articles on Modern Chemical Separation

The Surface Properties of Silica Gel and Its Modification

Seiichi KONDO

*School of Chemistry, Osaka University of Education ;
Minamikawahori-cho, Tennoji-ku, Osaka-shi 543 Japan*

Various kinds of gases and liquids are separated via their interaction with the surface and pores of silica gels. This report describes the properties of surface and pores of high purity silica gels and their modification with ethanol and (3-aminopropyl)triethoxysilane.

~~~~~