金属アルコキシドから合成したシリカゲル 乾燥体構造と表面特性

Microstructure and Surface Behavior of Silica Gel Prepared from Metal Alkoxide

神谷 秀博, 吉田 雅矢*

Hidehiro Kamiya, Masaya Yoshida

The effects of surface silanol and nano-scale structure on the surface interaction force between solid surfaces in water were studied using silica gels prepared from alkoxide via acid-catalyzed hydrolysis under various conditions. The factors considered in the present study were catalyst type and $H_2O/TEOS$ mole ratios. The surface silanol structure, the interaction between solid surfaces and the inner structure of dried-gels were determined, respectively, by a FT-NIR, FT-IR, Atomic Force Microscope (AFM) and a mercury porosimeter. As a result, when $H_2O/TEOS$ mole ratio (from 4 to 40) was relatively low during acid-catalyzed hydrolysis, almost all of the surface silanols were hydrogen-bonded without free silanols. Since the hydrogen-bonded silanols formed a hydrogen-bonded water layer on silica surface, additional short-range hydration force (shorter than 2nm) appeared between the solid surface and the tip of AFM. Gel structure and force between surfaces markedly varied depending on the type of catalysts. When HCl was used as an acid catalyst, the surface structure of silica gel was very smooth and the force curve between the AFM tip and gel surface was described approximately by DLVO theory for the silica gels prepared at any $H_2O/TEOS$ mole ratios. On the contrary, in the case of nitric acid catalyst, the roughness and pore diameter of silica gels were larger than those of silica gel prepared with HCl, and the force curve between gel surfaces and the AFM tip could not be explained by DLVO theory.

Key Words : Porous material, Sol-gel method, AFM, Surface characterization, FT-IR

1. 緒 言

金属アルコキシドを原料にしたいわゆるゾルゲル法は、加水分解・縮重合反応を pH、触媒の種類、アルコキシド／水比等の条件を制御することで SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 などの金属酸化物の単分散球形微粒子や特殊なメソ細孔を有するゲルや薄膜、繊維等の合成が可能である¹⁾。合成条件により表面の OH 基構造²⁾ やメソスケールの細孔構造³⁾ などが変化し、表面物性も複雑に変化することも考えられる。しかし、合成したゲルや粒子のアモルファス構造など分子レベルの構造

やナノ細孔構造など幾何的構造に着目した研究は多いものの、表面構造が付着力や溶媒内での固体表面間相互作用に及ぼす影響など表面特性まで拡張した研究は少ない。

著者らは、前報⁴⁾で、TEOS (Tetra ethyl ortho-silicate) からアンモニアを用いたアルカリ性条件下で合成した 8nm から 400nm の球形で鋭い粒度分布を有するシリカ粒子を用いて、表面 OH 基構造と水中での電気二重層による静電作用や、水分子の表面水素結合により生じる水和斥力など、表面間力の関係をフーリエ変換近赤外分光光度計 (FT-NIR) や原子間力顕微鏡 (AFM) により評価を行った。その結果、粒子径 30nm を境界にして大きい粒子では表面のシラノール基構造は水素結合しているものが支配的で、水中では水分子が水素結合しやすく表面間距離数 nm 以下で大きな水和斥力が観察される。一方、10nm 以下の超微粒子になると表面はフリーのシラノール基が増加し、水素結合したシラノール基の割合が減少する。

2000年11月6日受付

東京農工大学大学院生物システム応用科学研究所

(〒184-8588 東京都小金井市中町2-24-16) TEL 042-388-7068

Graduate School of Bio-Applications and Systems

Engineering, (BASE)

Tokyo University of Agriculture and Technology

(Koganei, Tokyo 184-8588)

*現 電気化学工業㈱

その結果、溶媒の水分子は表面のシラノール基とほとんど水素結合しないため、シリカ表面に水素結合した水分子層が形成されず水和斥力がほとんど観察されないことが確認された。また、粒子径による表面OH基構造の変化は、ナノ粒子になると粒子の曲率が隣接したOH基間距離に影響を及ぼすためであることが簡単な幾何学計算より示唆された。

TEOSの加水分解縮重合反応の制御・促進にアンモニアを用いると、縮重合反応は三次元方向に等方的に進むため、単分散球形粒子を合成する場合に有効である⁵⁾。一方、酸触媒を用いると縮重合反応が求電子反応となり、二次元または一次的に合成が進むので、薄膜や繊維の合成、基板や粒子の表面にシリカをコーティングして表面特性改質を行なう場合などに有効である⁵⁾。著者らも別報⁶⁾で、酸触媒を用いて10nm程度の粒子と同程度の200m²/gを越える比表面積を有するゲル乾燥体を合成した結果、表面は水素結合型のOH基が支配的となり、大きな水和斥力が観察され、縮重合反応機構の違いが表面構造と表面間作用を変化させることを確認した。

本研究では、H₂O/TEOS比や酸触媒の種類などの合成条件により表面シラノール基など分子構造とナノスケールの幾何的な凸凹構造を変化させた数種の薄膜状シリカゲルを合成し、表面構造と固体表面間相互作用の関係の評価・解析を行うことによって、ゾルゲル法を用いた基板や粒子表面上へのコーティングや薄膜形成における表面構造と表面特性の設計・制御法の確立を試みた。

2. 実験

2.1 TEOSから構造の異なるシリカゲルの合成法

酸触媒として試薬特級の塩酸および硝酸を用いた。最初に、TEOS：水：エタノール：酸のモル比が所定の割合になるように、硝酸または塩酸のエタノール水溶液を調整した。このエタノール水溶液をセパラブルフラスコに500cc入れ、水浴で温度を25℃一定に調節した上で、攪拌しながらTEOSを所定量加えた。72h攪拌混合した上で、さらに水を加え、未反応のTEOSを加水分解させた後、ガラス皿中に移し、80℃で乾燥・固化させた。TEOSと酸のモル比は一定となるようにし、水／TEOS比を化学量論の4から大過剰の40の範囲で変化させた。

2.2 シリカゲルの構造および水中での表面挙動

得られた乾燥ゲル体の細孔構造は水銀圧入法で、比表面積はBET法で測定した。表面分子構造は、拡散

反射FT-IR及びFT-NIRで、表面のナノスケールレベルの凸凹構造は原子間力顕微鏡で評価を行った。FT-IR測定は、最初に鏡面研磨した硝子面上にアルミを蒸着したミラーを用いてバックグラウンドを測定した後、乾燥ゲルを拡散反射測定用試料台に1mm程度の小片に砕いて載せ通常赤外領域(1,000~4,000cm⁻¹)と近赤外領域(4,000~7,000cm⁻¹)についてNikolet製、Abata350を用いて測定した。AFMによる測定は、ガラス皿上に形成したゲル乾燥体をガラス接触面が下に、乾燥過程で気相と接触していた部分を上にして原子間力顕微鏡の液体セル中に置き、対イオン濃度とpHを調整した水溶液中に浸し、市販の表面酸化させて先端を鋭く加工した窒化ケイ素製探針(DI社製、NP-S, Si₃N₄ based oxide sharpen type)を用いて表面の凸凹構造を画像観察した。その上で凸凹の頂点に探針が接触する位置にサンプルのX-Y座標を移動させて、ゲル表面と探針間のフォースカーブを測定した。表面構造の形状とフォースカーブは同じ探針を用いて行なった。フォースカーブから表面の溶媒水分子の吸着による水和斥力、および界面電気二重層による静電反発効果を測定した。この探針は、既報⁴⁾で、表面に溶媒水分子の水素結合が起きないため、対象とする固体表面の水和斥力などを評価するのに適していることを確認している。

3. 結果および考察

3.1 合成したシリカゲルのナノスケール構造

合成後、乾燥したゲル体の比表面積を測定した結果、合成条件によらず、いずれのゲルも200m²/g以上の大きな比表面積を有していた。細孔構造を水銀圧入法により測定した結果をFig. 1(a), (b)に示した。Fig. 1(a)はHCl触媒、(b)はHNO₃を触媒に用い、水／TEOS比を変化させて測定した結果である。HClを用いた場合には、水／TEOS比が4および10の場合には水銀圧入法の定量限界である6nm以上の細孔は観察されず、水銀圧入法で観察される見掛け密度を図中に示したが、特に1：4の化学量論の条件では83.2%と非常に高く、緻密で微細な細孔を有する構造であることを示している。水／TEOS比が20、40と増加するにつれて6nm以上の細孔が観察され、水の比率が大きいほど細孔径の増加が確認された。

一方、硝酸を触媒に用いたFig. 1(b)では、いずれの条件でも細孔が観察され、水／TEOS比が4の化学量論の場合に若干細孔径が小さい傾向があるもの

(a) HCl catalyst

(b) HNO_3 catalyst

Fig. 1 Pore size distribution in alkoxied-derived silica gel characterized by mercury porosimetry

の、HCl の場合のような細孔径と水：TEOS 比の対応は観察されない。相対密度も図中に示した様に低く、触媒の種類でゲル構造が著しく変化することが確認された。

表面の凸凹構造を観察するため、**Figs. 2, 3** に AFM により観察した結果の一例を示した。Fig. 2 は HCl 触媒を用いた結果で、Fig. 2 (a) は、水／TEOS 比＝4、(b) は、水／TEOS 比＝40 の場合の結果である。塩酸で、化学量論の水／TEOS 比＝4 の水を加えたゲル表面は非常に平滑であるのに対し、水／TEOS 比＝40 の場合、表面の凸凹がかなり大きくなっている。一方、硝酸で合成した Fig. 3 (a)、(b) は、水／TEOS 比によらず凸凹が大きい。水銀圧入法で測定した細孔径と比較すると、塩酸触媒を用い水／TEOS 比＝4 の場合には、水銀圧入法の定量限界である 6nm 以下の細孔は観察されなかったが、AFM でも凸凹の大きさは数 nm 以下となっている。その他の水／TEOS 比＝40 や硝酸触媒を用いた場合は、数十 nm 以上の細孔が観察されるが、AFM の観察でも凸凹の大きさは、塩酸で水／TEOS＝40 の場合に数十 nm 以上、硝酸の場合はさらに増加しており、細孔径分布と表面構造の凸凹の曲率半径がほぼ対応していることを示している。また、酸触媒を用いて形成したゲルは、粒子の生成は起きず多孔体を形成し

(a) $H_2O/TEOS=4$

(b) $H_2O/TEOS=40$

Fig. 2 AFM observation on surface structure of alkoxide-derived silica gel prepared by using HCl catalyst

(a) $H_2O/TEOS=4$

(b) $H_2O/TEOS=40$

Fig. 3 AFM observation on surface structure of alkoxide-derived silica gel prepared by using HNO_3 catalyst

Fig. 4 FT-IR analysis on the surface of silica gel

Fig. 5 FT-NIR analysis on the surface of silica gel

ている¹⁾ので、この凸凹構造はゲル形成過程に発生していると考えられる。

3. 2 シリカゲル表面の FT-IR 観察

Fig. 4, 5 に、通常赤外領域および近赤外領域の拡散反射赤外吸収 (FT-IR) によって観察した表面の OH 基構造の観察結果を示した。水 / TEOS 比の増加に伴い、いずれの酸でも、Fig. 4 の通常赤外領域の観察結果で 3740cm^{-1} のフリーの Si-OH の吸収が増加する傾向がある。また、水素結合した Si-OH は通常赤外領域では 3500cm^{-1} 付近の水の吸収と重なり、は

きり分離できないが、近赤外領域の結果を示した Fig. 5 では、いずれの条件でも伸縮振動と変角振動の結合振動である 4415cm^{-1} に吸収の存在が確認される。水の伸縮振動と変角振動の結合振動の吸収は 5180cm^{-1} 付近であるため、近赤外領域の利用は有効である。また、近赤外の観察でも水 / TEOS 比の増加に伴い、次第にフリーの Si-OH の伸縮振動と変角振動の結合である 4520cm^{-1} の吸収が大きくなることを示している。また、未反応のエトキシ基 ($-\text{OC}_2\text{H}_5$) に対応している伸縮振動と変角振動の結合である 4350cm^{-1} の

(a) HCl catalyst

(b) HNO₃ catalyst

Fig. 6 Force curve between a tip and silica gel surface in solution

吸収が、水／TEOS比の増加に伴い加水分解が進み消失する傾向が認められた。この傾向は、いずれの触媒を用いても同様の傾向があり、表面OH基の構造については、細孔構造のように極端な差異は認められなかった。

3.3 ゲル表面と探針のフォースカーブ

以上の様な表面分子構造及びナノスケール構造を有するゲル表面と、AFM用の表面酸化させて先端を鋭く加工した窒化ケイ素製探針間の相互作用を測定した結果をFig. 6に示した。フォースカーブを測定した水溶液のpHは、それぞれの酸を用いて3.8に調整した。また、対イオン濃度も $5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ に調整をしている。測定したフォースカーブは、ゲル表面を走査して求めた画像の凸部先端の異なる20点について測定し、平均化処理を行った結果である。Fig. 6 (a)の塩酸触媒を用いて合成したシリカゲルは、水／TEOS比が増加するほど斥力が大きくなっている。これは、表面の凸凹の曲率半径が、水／TEOS比が増加するほど大きくなるためと考えられる。

一方、硝酸触媒を用いて合成したゲル表面と探針のフォースカーブを示したFig. 6 (b)は、塩酸触媒を用いた場合ほど顕著な水／TEOS比依存性が認められ

ない。これは、細孔構造もそれほど水／TEOS比の影響が現れていないことに対応していると考えられる。細孔径分布と斥力を比較すると、いずれの実験条件でも、細孔径が増加し、表面の凸凹の曲率が增大するほど斥力が増加している。したがって、特に数nm以上の範囲の斥力は、DLVO理論で近似可能な界面電気二重層の重畳による静電的な反発作用と考えられる。そこで、以下の式⁷⁾により実験的に得られたフォースカーブを近似し、ゲル表面の平均的な表面凸凹の曲率半径の推定を試みた。

$$F = 128\psi_1\psi_2n_0kTr_1r_2\pi \left[3\kappa \exp(-\kappa x) + \kappa \psi_1^2\psi_2^2 \exp(-3\kappa x) \right] / \left\{ 3\kappa^2(r_1+r_2) \times [1 - \psi_1\psi_2 \exp(-\kappa x)]^3 - r_1r_2H_A / \{6(r_1+r_2)x^2\} \right\} \quad (1)$$

ここで、 ψ_1 、 ψ_2 は探針とシリカゲルの表面電位であり、溶媒のpHが等電点(pH_0)に近い場合に成立する次のNernst式⁸⁾を用いて推算した。

$$\psi_{1,2} = 0.059(\text{pH} - \text{pH}_{0,1,2}) \quad (2)$$

ここで、探針先端の曲率半径 r_1 と等電点 $\text{pH}_{0,1}$ は、既報⁹⁾で石英ガラス鏡面研磨面との間でpHを変えてフォースカーブを測定して、Eqs. (1), (2)を用いて求めた値($r_1 = 20\text{nm}$, $\text{pH}_0 = 3.5$)を用いた。ゲル表面の等電点はシリカの等電点の $\text{pH}_{0,2} = 3.0$ を用いた。以上の仮定を用いると、未知変数はゲル表面の凸凹の平均曲率半径 r_2 のみとなる。図中には、各水／TEOS比で合成したシリカゲルと探針間で求めたフォースカーブをEq. (1)で近似した曲線を示した。Eq. (1)は、デバイ長さ $1/\kappa$ より曲率半径が大きいことを仮定しているため、 $r_2 \sim 1/\kappa$ となる水／TEOS比=4の場合を除き、実測値を比較的良好に近似している。推測した表面凸凹の曲率半径は数～数十nmで、水／TEOS比の増加に伴い増加している。水／TEOS比=10の場合で比較すると、HCl触媒では $r_2 = 1.5\text{nm}$ であるのに対し、HNO₃では6nmまで増加しており、Figs. 2, 3で示したAFM画像で、硝酸触媒の場合に凸凹が大きいこととの傾向がほぼ一致している。

いずれの近似曲線も表面間距離が2～3nmになるとvan der Waals引力が現れることを示しているが、本研究で調整したシリカゲルの表面は、水素結合したシラノール基を含んでおり、溶媒の水分子を水素結合して水和斥力が働くため、van der Waals引力は観察されないと考えられる。なお、探針は既報⁴⁾で

水和斥力が生成しないことを確認しており、この水和斥力はシリカゲル側の表面に発生したものと考えられる。

ここで測定された表面間力は、水／TEOS 比が大きいくほど増加し、数～数 10nm まで斥力が作用することを示しており、Fig. 1 の細孔径とはほぼ対応している。以上の結果から、ゲル形成過程と表面間力の関係について以下の推論が可能である。

TEOS の縮重合によるアモルファス形成過程で過剰の水はゲル表面間に介在し、テンプレートの役割を果していると考えられる。水／TEOS 比が大きいくとテンプレートの役割をする反応に関与しない過剰な水が増加するため、ゲルの形成過程での凸凹の曲率や細孔径は大きくなると考えられる。この過剰な水の介在とともに、大きな曲率の凸凹は大きな静電反発作用と水和斥力を発生し形成されたゲルの表面間がある距離より接近できなくなるため、水／TEOS 比が大きいくほど乾燥ゲルの細孔径が増大し、細孔体積も大きくなる

ものと考えられる。

4. 結 言

シリカゲルの表面構造および表面間作用に及ぼす合成時の触媒の種類、および H_2O / TEOS のモル比の影響を検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) 塩酸触媒で合成した場合、 H_2O / TEOS 比の増加につれて、ゲル中の細孔径は増加するとともに表面の凸凹も増加した。また、原子間力顕微鏡の表面酸化した窒化ケイ素製探針とゲル表面間のフォースカーブから求めた斥力も増加が観察された。測定したフォースカーブは、DLVO 理論により良好に近似できた。
- (2) 硝酸触媒で合成した場合、生成したゲルの表面の凸凹の大きさや細孔径は、同じ H_2O / TEOS 比で比較すると、HCl 触媒に比べ増加が確認された。また、測定したフォースカーブは、DLVO 理論による近似より圧縮される傾向が認められた。

Nomenclature

F : surface force	(N)	T : temperature	(K)
H_A : Hamaker constant	(-)	x : surface distance	(m)
k : Boltzmann constant	(-)	κ : Debye length	(m)
n_0 : counter-ion content	(mol/m ³)	ψ_i : surface charge	(V)
r_i : curvature	(m)		

References

- 1) Brinker, C. J., G. W. Scherer : "Sol-Gel-Glass : I. Gelation and Gel Structure", *J. Non-Cryst. Solids*, **72**, 139 (1985)
- 2) Ying, J. Y., J. B. Benziger and A. Navrotsky : "Structural Evolution of Alkoxide Silica Gels to Glass, Effect of Catalyst pH", *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2571 (1993)
- 3) Brinker, C. J., K. D. Keefer, D. W. Shaefer and C. S. Ashley : "Sol-gel Transition in Sample Silicate", *J. Non-Cryst. Solids*, **48**, 47 (1982)
- 4) Kamiya, H., M. Mitsui, H. Takano and S. Miyazawa : "Influence of Particle Diameter on Surface Silanol Structure, Hydration Forces, and Aggregation Behavior of Alkoxide-Derived Silica Particle", *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 287 (2000)
- 5) Kamiya, K., T. Yoko and H. Suzuki : "Hydrolysis Condensation Reaction of TEOS for Glass Fiber-Drawing", *J. Non-Cryst. Solids*, **93**, 407 (1987)
- 6) Kamiya, H., M. Yoshida and M. Mitsui : "Influence of Surface Silanol Structure and Hydration Forces on Alkoxide-Derived Silica Gel Structure", *MRS. Symp. Proc.*, 501, p.241 (1998)
- 7) Verwey, E. and J. Th. G. Overbeek : "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids", Elsevier, Amsterdam, Netherlands (1948)
- 8) Healy, T. W. and D. W. Fuerstenau : "The Oxide-Water Interface Interrelation of the Zero Point of Charge and the Heat of Immersions", *J. Colloid Sci.*, **20**, 376-386 (1965)
- 9) Nojiri, M., H. Hasegawa, T. Ono and H. Kamiya : "Action Mechanism of Anionic Polymer Dispersant on SiC Particles and Suspension Characteristics", *Ceram. Eng. & Sci. Proc.*, in press.