ゾル-ゲル法により調製したチオール基含有シリカゲルの構造及び性質

Structure and Properties of Thiol- Functionalized Silica Gels Prepared by Sol- Gel Process

田中 秀和, 横地 雅弘, 樋野 良治

Hidekazu Tanaka, Masahiro Yokoji, Ryozi Hino

Received 28 March 2003 ; Accepted 23 June 2003

The thiol-functionalized silica gels were prepared from a mixture of $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (TEOS) and $\text{C}_3\text{H}_6\text{SHMeSi}(\text{OMe})_2$ (MPDMS) in *n*-octane solvent by sol-gel process. The pore structure and the adsorption characteristics for metal ions such as Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} were investigated as the fundamental properties. The thiol-functionalized silica gels were formed at a mole fraction of MPDMS ($X_m = \text{MPDMS}/(\text{TEOS} + \text{MPDMS})$) smaller than 0.3. The amount of thiol groups in the silica gels increased with X_m . For $X_m = 0-0.1$, the pore diameter of silica gels also increased with X_m . These results suggested that the pore structure of silica gels is altered by the introduction of $\text{C}_3\text{H}_6\text{SH}$ groups in the gels. The thiol-functionalized silica gels adsorbed Ag^+ and Hg^{2+} more than Pb^{2+} and Zn^{2+} .

Keywords : Thiol group, Silica gel, Sol-gel method, Micropore, Metal ion adsorption

1. 緒 言

無機多孔体は、機能材料として分離膜や触媒担体など様々な分野で用いられている。その分離能や触媒活性を高めるためには、細孔の構造や性質を制御することが必要である。ゾル-ゲル法は合成条件を調整することで、ナノレベルの微細構造を制御することができる方法として広く知られている^{1, 2)}。

無機材料の高機能化を計る一つの手段として、有機修飾が挙げられる。無機材料は熱安定性や耐薬品性など様々な優れた点を持つ。一方、有機材料は官能基の導入や置換反応など、分子レベルの修飾が容易である。そのため、無機-有機複合材料は両者の長所を兼ね備えた新規材料として現在注目されている。Schmidtらは、有機基を持つ2官能性あるいは3官能性のシリコンアルコキシドと4官能性のシリコンアルコキシドを混合、加水分解、縮重合することで無

機-有機複合物質を調製した^{3~5)}。この方法では、異なる金属アルコキシドを混合、加水分解するため、アルコキシド間の加水分解および縮重合速度の差が生成物の構造に影響を与えることが知られている⁶⁾。我々はこれまで、ゾル-ゲル法により、 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ と $\text{RMeSi}(\text{OMe})_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Vinyl}, \text{Ph}$)から有機修飾シリカゲルを調製し、R基量およびR基の種類によりゲルの細孔構造が変化することを明らかにした⁷⁾。さらに近年、様々な機能を持つ有機基を無機多孔体に導入する研究が行われている。特に、重金属イオンと親和性が高いチオール(SH)基を有するメルカプトプロピル($\text{C}_3\text{H}_6\text{SH}$)基を導入した無機多孔質物質は、新たな重金属イオンの分離、回収、抽出剤としての利用に関心が持たれている^{8~16)}。しかし、メルカプトプロピル基の導入によるゲルの細孔構造への影響は明らかになっていない。

本研究は、ゾル-ゲル法により、 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ と $\text{C}_3\text{H}_6\text{SHMeSi}(\text{OMe})_2$ を混合、酸触媒で加水分解、縮重合することでチオール基を有するメルカプトプロピル基導入シリカゲルを調製し、得られた物質の構造および性質を調べた。また、重金属イオンの吸着実験を行った。

第40回粉体に関する討論会(2002年11月, 宇都宮)にて一部発表
島根大学総合理工学部物質科学科

(〒690-8504 島根県松江市西川津町1060) TEL 0852-32-6823
Department of Material Science, Faculty of Science and
Engineering, Shimane University
(1060 Nishikawatsu, Matsue, Shimane 690-8504)

2. 実 験

2.1 チオール基含有シリカゲルの調製

テトラエトキシシラン $\text{Si}(\text{OEt})_4$ [TEOS] とチオール基を有する 3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン $\text{C}_3\text{H}_6\text{SHMeSi}(\text{OMe})_2$ [MPDMS] を、反応物質中の MPDMS のモル分率 $X_m = \text{MPDMS}/(\text{TEOS} + \text{MPDMS}) = 0 \sim 0.3$ になるように全量 83.3mmol を *n*-オクタン 11.5ml に加えた。攪拌下、この溶液に TEOS 分子内の -OEt 基と MPDMS 分子内の -OMe 基の物質量の総和の 2 倍の蒸留水と、25.0mmol の加水分解触媒である塩酸の混合溶液を滴下した。その後、溶液を室温で 5 分間攪拌し、ゲル化するまで 30℃ の恒温槽中で静置した。得られた湿潤ゲルを 170℃ で 3 時間減圧処理し、乾燥ゲルにした。出発物質の物質質量比は以下のようになる。

$$\begin{aligned} \text{TEOS} : \text{MPDMS} : \text{H}_2\text{O} : \text{HCl} : n\text{-オクタン} \\ = 1 - X_m : X_m : 2X_m + 2 : 0.3 : 0.4 \end{aligned}$$

TEOS, MPDMS, *n*-オクタンおよび塩酸は試薬特級を用いた。

2.2 測 定

粉末 X 線回折 (XRD) 測定は理学 Rint-2100SL で行った。測定条件は管電圧 30kV、管電流 16mA で、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた。熱分析は理学 TSA100-TG8110 示差熱-熱重量 (TG-DTA) 分析装置を用い、空気流通下、昇温速度 10℃/min で測定した。DTA 測定の基準物質は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用いた。IR 測定は日本分光 FT/IR-650 を用い KBr 法で行なった。硫黄含有量は Fison CHNS 元素分析装置 EA1108 で測定した。ゲル中のチオール基量は以下のように求めた。

$$\text{チオール基量 (mmol/g)} = S \cdot 10^4 / A_{\text{ws}}$$

ここで、*S* は元素分析で求めた硫黄含有量 (wt %), A_{ws} は硫黄の原子量 (g/mol) を表す。窒素吸着等温線は容量法吸着装置カンタクローム Autosorb-1-C を用い、-196℃ で測定した。試料は 170℃, $1.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$ で 2 時間前処理した。重金属イオン吸着測定は、バッチ法で行った。 $1.0\text{mmol dm}^{-3}\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 の各水溶液を硝酸およびアンモニア水で pH = 5.5 (Hg^{2+} については、 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ が生成するため pH = 3.0) に調整した。その溶液 100ml に試料 100mg を加え、25℃ で 24 時間攪拌した。その後、ろ過し、ろ液中の Pb^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ 濃度を EDTA 滴定で求め、初濃度との差

Fig. 1 IR spectra of thiol-functionalized silica gels, TEOS and MPDMS

から吸着量を算出した。

3. 結果および考察

3.1 調製したシリカゲルの物性

チオール基含有シリカゲルの XRD 測定を行ったところ、いずれも非晶質であった。Fig. 1 に調製したゲルの IR スペクトルを示す。 $X_m = 0$ のゲルでは、 1068cm^{-1} に Si-O の伸縮振動、 957cm^{-1} に Si-OH の伸縮振動、 800cm^{-1} に Si-O-Si の伸縮振動による吸収帯が現れた¹⁷⁾。 $X_m = 0.1$ では、これらの吸収帯に加え、 1265cm^{-1} に Si-C-H の変角振動、 2900cm^{-1} 付近に C-H の伸縮振動¹⁷⁾、 2568cm^{-1} に弱い吸収帯が現れた。 2568cm^{-1} の吸収帯は MPDMS のスペクトル中にも認められる。さらに、チオール基導入シリカゲルの IR スペクトルから 2578cm^{-1} の吸収帯は、S-H の伸縮振動と報告されている¹¹⁾。よって、 2568cm^{-1} の吸収帯は S-H の伸縮振動と分かった。 X_m が増加すると、これらの吸収帯は徐々に大きくなった。よって、メチル基およびメルカプトプロピル基はゲル中に導入され、それらの量は X_m の増加とともに増加することが確認できた。

ゲル中のチオール基量を求めるため、CHNS 元素分析を行った。Fig. 2 にその結果を示す。チオール基量は X_m の増加とともに増加し、IR 測定の結果と一致する。しかし、チオール基量と X_m に比例関係は認められなかった。このことについて、以下のように推察した。 $X_m = 0$ では、出発溶液は 30℃ の恒温槽に静置後約 3 時間でゲル化したが、 X_m の増加とともにゲル化速度は早くなり、 $X_m = 0.3$ では静置後約 30 分

Fig. 2 Plots of amount of thiol groups in gels against X_m

溶液はゲル化した。本研究では加水分解触媒に塩酸を用いているため、加水分解反応は十分進行しているが^(18, 19)、縮重合反応はメルカプトプロピル基の立体障害およびゲル化速度の増加により抑制されたと考えられる。そのため、ゲル中にチオール基が定量的に導入できなかったと思われる。

調製したゲルの熱分解挙動を調べるため熱分析を行った。Fig. 3 にその結果を示す。 $X_m=0$ のゲルの TG

Fig. 3 TG-DTA curves in air of thiol-functionalized silica gels

Fig. 4 N_2 adsorption isotherms on thiol-functionalized silica gels

曲線には、70 °C 付近に急激な重量減が見られ、同時に DTA 曲線に吸熱ピークが現れた。これは、ゲルの細孔内に物理吸着された水の脱離と考えられる。さらに、350 °C 付近に TEOS 分子内の未反応の -OEt 基の燃焼による重量減と発熱ピークがわずかに現れた。重量減および CHNS 元素分析から未反応の -OEt 基は全 -OEt 基の約 6.0 % と分かった。よって、-OEt 基の大部分は加水分解していることが明らかになった。 $X_m=0.05$ では、350 °C 付近に新たな重量減と発熱ピークが現れた。これらは X_m が増加すると大きくなることから、メチル基およびメルカプトプロピル基の燃焼と考えられる。しかし、 $X_m=0.05$ と 0.3 ではゲル中のメルカプトプロピル基量は約 2.5 倍であるが、DTA 曲線に現れる発熱ピーク面積はそれと一致しなかった。本研究で用いた DTA 装置の感度は 10 μ V である。そのため、 $X_m=0.05$ のゲルの発熱量を正確に検出することができなかったと考えられる。

3. 2 細孔構造

得られたゲルの細孔構造を調べるため窒素吸着測定を行った。Fig. 4 にその結果を示す。 $X_m=0 \sim 0.1$ では X_m の増加とともに低圧部の立ち上がりは緩やかになったが、吸着量に大きな変化は見られなかった。 $X_m=0.2$ 以上では、吸着量は減少した。これらの吸着等温線から BET 式を用い比表面積を求めた。その結果を Fig. 5 に示す。 $X_m=0 \sim 0.05$ では比表面積はほとんど変化しなかったが、 $X_m=0.1$ ではわずかに増加し、それ以上では X_m に比例して減少した。我々は $Si(OEt)_4$ と $Me_2Si(OMe)_2$ からメチル基導入シリカゲルを調製し、ゲル中のメチル基量が増加しても比表

Fig. 5 Plots of specific surface area of thiol-functionalized silica gels vs. X_m

面積は変化しないことを明らかにした⁷⁾。このことから、 X_m の増加による比表面積の低下は、メルカプトプロピル基の導入によるためと分かった。

調製したゲルの細孔構造を調べるために、t-plot解析²⁰⁾を行った。その結果をFig. 6に示す。標準吸着等温線は、Lippensらにより報告されている無孔性アルミナ粒子への窒素吸着等温線を用いた²⁰⁾。 $X_m=0$ では、t-plotは図中の点線で示すように原点を通る直線になるが、ある吸着層の厚みに達すると直線から下にずれ、マイクロ孔の存在が明らかになった。 X_m が増加すると二つの点線の交点は高膜厚側にシフトした。このことは、ゲル中のチオール基量が増加すると、細孔径が大きくなることを示唆している。一方、高膜厚側の直線の切片から求めたマイクロ孔容積は $X_m=0.1$ ではわずかに増加した。 $X_m=0.2$ ではマイ

Fig. 6 t-plot curves of N_2 adsorption isotherms on thiol-functionalized silica gels

Fig. 7 Pore size distribution curves of thiol-functionalized silica gels

クロ孔容積は減少し、さらに $X_m=0.3$ ではマイクロ孔の存在は認められなかった。そこで、t-plotからマイクロ孔の範囲の細孔径分布をMikhailらにより報告されたMP解析²¹⁾で求めた。Fig. 7にその結果を示す。 $X_m=0$ では直径0.9nmで分布は最大になった。 $X_m=0\sim0.1$ では、 X_m の増加とともに細孔径が大きくなった。 X_m が増加すると出発溶液中に存在するゲルの架橋成分であるTEOS量は減少し、MPDMS量は増加する。さらに、ゲル化速度が速くなることから、縮重合反応が十分進行せずゲル化が起こるため、 $X_m=0$ のゲルより低密度のゲルが生成し、細孔径が増加したと考えられる。一方、 $X_m=0.2$ では、マイクロ孔容積は減少した。これは、ゲル中のメルカプトプロピル基およびメチル基量が増加するため、それらの立体障害により窒素分子が細孔内に吸着できなくなったためと思われる。

3.3 重金属イオン吸着

チオール基を有するメルカプトプロピル基は、様々な重金属イオンと強い相互作用を持つことが知られている⁸⁻¹⁶⁾。Vieiraらはチオール基と重金属イオンは以下のように反応すると報告している¹¹⁾。

そこで、調製したゲルについて、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Ag^+ イオン吸着測定を行った。その結果をFig. 8に示す。TEOSから調製したゲルは、いずれのイオンもほとんど吸着されなかった。このゲルについて、表面Si-OH基量を加熱減量法²²⁾で求めたところ、 $7.6/\text{nm}^2$ であった。一般に、シリカゲルの等電点は $\text{pH}=2.0$ 付近と知られている²³⁾。したがって、 $\text{pH}=2.0$

Fig. 8 Adsorbed amount of metal ions on thiol-functionalized silica gels vs. amount of thiol groups in the gels

以上の水中にシリカゲルを分散すると粒子表面の Si-OH 基は溶液 Si-O^- と H^+ に解離する。Si-OM⁽ⁿ⁻¹⁾ や (Si-O)₂M⁽ⁿ⁻¹⁾ のような金属-シリカ複合体は、金属水酸化物 M(OH)_x が生成する pH よりわずかに低い pH で最も安定で、金属イオンの吸着量はこの pH 付近で急激に増加すると報告されている²³⁾。本研究の重金属イオン吸着測定は、水酸化物が生成しない pH 領域で行っているため、表面 Si-OH 基にこれらのイオンは吸着しなかったと考えられる。 $X_m=0\sim0.1$ では、Ag⁺、Hg²⁺ の吸着量はゲル中のチオール基量にほぼ比例して増加した。また定量性は認められなかったが、吸着後の溶液の pH は吸着前に比べわずかに酸性側にシフトした。一方、Pb²⁺、Zn²⁺ はほとんど吸着されなかった。以上のことから、チオール基含有シリカゲルは Ag⁺ や Hg²⁺ と高い親和性を示し、それらの吸着量はゲル中のチオール基量に依存することが明らかになった。チオール基と重金属イオンの反応性については、以下のように報告されている¹¹⁾。HSAB 論 (Hard and Soft Acids and Bases) によると、Ag⁺、Hg²⁺ は軟らかい酸、Pb²⁺、Zn²⁺ は硬い酸、チ

オール基が水溶液中で解離した S⁻ 基は軟らかい塩基である²⁴⁾。したがって、軟らかい塩基である S⁻ 基は、硬い酸の Pb²⁺、Zn²⁺ より軟らかい酸の Ag⁺、Hg²⁺ と高い親和性を示す。このことは本研究の結果と一致する。一方、 $X_m=0.2$ では比表面積の減少が認められたが、Ag⁺、Hg²⁺ の吸着量は $X_m=0.1$ より増加した。さらに、 $X_m=0.3$ では比表面積は $16\text{m}^2/\text{g}$ であったが、Ag⁺、Hg²⁺ の吸着量は比較的高く、特に Ag⁺ の吸着量は 0.74mmol/g であった。Stokes の式²⁵⁾ から Ag⁺、Hg²⁺ の水和イオン半径を求めたところ、それぞれ 0.15nm 、 0.17nm で、窒素分子の半径 0.18nm より小さいことが分かった。このことから、Ag⁺ や Hg²⁺ は、窒素吸着では確認できないウルトラマイクロ孔内にイオンが吸着されたと思われる。さらに、Ag⁺ の水和半径は Hg²⁺ より小さいため、より小さな細孔内にも吸着され、ゲルへの吸着量が多くなったと考えられる。しかし、ゲルの詳細な細孔構造は十分明らかになっていない。

4. 結 論

ゾル-ゲル法により TEOS と MPDMS からチオール基を有するメルカプトプロピル基導入シリカゲルを調製し、得られた物質の構造と性質を調べた。その結果、以下の知見を得た。

- 1) X_m の増加とともにゲル中のメルカプトプロピル基量は増加する。
- 2) $X_m=0\sim0.1$ では、 X_m の増加とともに細孔径が大きくなる。これは、縮重合反応は十分進行せずゲル化が起こるので、TEOS から調製したゲルより低密度のゲルが生成するためと考えられる。
- 3) $X_m=0.2$ 以上では、 X_m が増加すると比表面積、細孔容積は低下する。これは、メルカプトプロピル基およびメチル基の立体障害によるためと考えられる。
- 4) 調製したゲルは、Hg²⁺ および Ag⁺ と高い親和性を示す。これらのイオンの吸着量はゲルのチオール基含有量、比表面積、細孔径、金属イオンの水和半径に依存すると考えられる。

References

- 1) Sakka, S.: "Sol-Gel Hou no Ouyou", Agune (1997)
- 2) Sakka, S.: "Sol-Gel Hou no Kagaku", Agune (1998)
- 3) Schmidt, H. K., H. Scholze and A. Kaiser: "Principles of Hydrolysis and Condensation Reaction of Alkoxysilanes", *J. Non-Cryst. Solids*, **63**, 1-11 (1984)
- 4) Schmidt, H. K.: "New Type of Non-Crystalline Solids between Inorganic and Organic Materials", *J. Non-Cryst. Solids*, **73**, 681-691 (1985)

- 5) Schmidt, H. K. : "Organically Modified Silicates as Inorganic Polymers", *ACS. Symp. Ser.*, **360**, 333-344 (1988)
- 6) Sugahara, Y. : "New Functional Inorganic-Organic Hybrid Materials Prepared via Sol-Gel Processes : Organically-Modified Ceramics", *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **72**, 373-381 (1999)
- 7) Tanaka, H., M. Yokoji and R. Hino : "Preparation of Organically Modified Silica Gels by Sol-Gel Process and Their Pore Structure", *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **75**, 421-425 (2002)
- 8) Deratani, A. and B. Sebillé : "Metal Ion Extraction with a Thiol Hydrophilic Resin", *Anal. Chem.*, **52**, 1742-1746 (1981)
- 9) Volkan, M., O. Y. Ataman and A. G. Howard : "Pre-concentration of Some Trace Metals from Sea Water on a Mercapto-Modified Silica Gel", *Analyst* (London), **112**, 1409-1412 (1987)
- 10) Mercier, L. and C. Detellier : "Preparation, Characterization, and Applications as Heavy Metals Sorbents of Covalently Grafted Thiol Functionalities on the Interlamellar Surface of Montmorillonite", *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1318-1323 (1995)
- 11) Vieira, E. F. S., J. A. Simoni and C. Airoidi : "Interaction of Cations with SH-Modified Silica Gels : Thermochemical Study through Calorimetric Titration and Direct Extent of Reaction Determination", *J. Mater. Chem.*, **7**, 2249-2252 (1997)
- 12) Mercier, L. and T. J. Pinnavaia : "Access in Mesoporous Materials : Advantages of a Uniform Pore Structure in the Design of a Heavy Metal Ion Adsorbent for Environmental Remediation", *Adv. Mater.*, **9**, 500-503 (1997)
- 13) Brown, J., L. Mercier and T. J. Pinnavaia : "Selective Adsorption of Hg^{2+} by Thiol-Functionalized Nanoporous Silica", *Chem. Commun.*, 69-70 (1999)
- 14) Singh, R. and P. K. Dutta : "Use of Surface-Modified Zeolite Y for Extraction of Metal Ions from Aqueous to Organic Phase", *Micropor. Mesopor. Mater.*, **32**, 29-35 (1999)
- 15) Brown, J., R. Richer and L. Mercier : "One-Step Synthesis of High Capacity Mesoporous Hg^{2+} Adsorbents by Non-Ionic Surfactant Assembly", *Micropor. Mesopor. Mater.*, **37**, 41-48 (2000)
- 16) Lee, J. S., S. Gomez-Salazar and L. L. Tavlarides : "Synthesis of Thiol Functionalized Organo-Ceramic Adsorbent by Sol-Gel Technology", *React. Funct. Polym.*, **49**, 159-172 (2001)
- 17) Wong, J. and C. A. Angell : "Glass Structure by Spectroscopy", Marcel Dekker, New York and Basel, pp. 409-507 (1955)
- 18) Brinker, C. J. and G. W. Scherer : "Sol→Gel→Glass : I. Gelation and Gel Structure", *J. Non-Cryst. Solids*, **70**, 301-322 (1985)
- 19) Brinker, C. J., W. D. Dronting and G. W. Scherer : "Better Ceramics through Chemistry", North-Holland, New York (1984)
- 20) Lippens, B. C. and J. H. de Boer : "Studies on Pore Systems in Catalysts V. The t Method", *J. Catal.*, **4**, 319-323 (1965)
- 21) Mikhail, R. SH., S. Brunauer and E. E. Bodor : "Investigation of a Complete Pore Structure Analysis I. Analysis of Micropores", *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 45-53 (1968)
- 22) Iler, R. K. : "The Chemistry of Silica", John Wiley & Sons, New York, pp. 629-632 (1979)
- 23) Iler, R. K. : "The Chemistry of Silica", John Wiley & Sons, New York, pp. 185-189 (1979)
- 24) Pearson, R. G. : "Hard and Soft Acids and Bases. HSAB, Part I, Fundamental Principle", *J. Chem. Edu.*, **45**, 581-587 (1968)
- 25) Ootani, H. : "Youeki Kagaku", Hosho-do, Tokyo, pp. 110-114 (1985)