

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ヒドロキシカルボン酸を用いたゾル-ゲル法による多孔質シリカ材料の機能化と物性制御に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	井筒裕之
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第3203号, 授与年月日:1998年7月31日, 学位の種別:論文博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第3203号, Conferred date:1998/7/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

ヒドロキシカルボン酸を用いた
ゾル-ゲル法による多孔質
シリカ材料の機能化と
物性制御に関する研究

井 筒 裕 之

-目 次-

第一章 緒論	1
1-1. 本研究の背景	1
1-1-1. 多孔質シリカゲルの合成方法と利用	1
1-1-2. ゾル-ゲル法	3
1-2. 既往の研究	6
1-2-1. ゾル-ゲル法におけるシリカ物性への合成条件の影響	6
1-2-2. 有機物を用いて物性制御したシリカゲル	10
1-2-3. 配位化学的ゾル-ゲル法	11
1-3. 本研究の目的	15
1-4. 本研究の概要	16
参考文献	19
第二章 ヒドロキシカルボ酸-シリカ複合体による分子不斉の認識	23
2-1. 緒言	23
2-2. 実験	24
2-2-1. 合成	24
2-2-2. 被分離物質	26
2-2-3. クロマトグラフィーによる分割	27
2-2-4. 複合体の物性測定	27
2-3. 結果と考察	28
2-3-1. 複合体による光学分割	28
2-3-2. 複合体中の酒石酸	33
2-3-3. 複合体中のシリカの構造	46
2-3-4. その他の有機物とシリカの複合体による Co(acac) ₃ の分割	49
2-4. 結言	52
参考文献	53

第三章 ヒドロキシカルボン酸を用いた多孔質シリカゲルの合成と粉体物性

	-----55
3-1. 緒言-----	55
3-2. 実験-----	56
3-2-1. 合成-----	56
3-2-2. ゲルの物性測定-----	57
3-3. 結果と考察-----	58
3-3-1. 乾燥ゲルの物性-----	58
3-3-2. 焼成ゲルの物性-----	60
3-3-3. 添加有機酸の影響-----	70
3-3-4. 溶媒種による比表面積の変化-----	76
3-3-5. ゲルの耐熱性-----	79
3-3-6. 添加物の役割と多孔質構造の生成-----	85
3-4. 結言-----	89
参考文献-----	91

第四章 エマルション法を用いた球状多孔質シリカゲルの合成-----93

4-1. 緒言-----	93
4-2. 実験-----	94
4-2-1. 合成-----	94
4-2-2. 球状シリカゲルの物性測定-----	95
4-3. 結果と考察-----	96
4-3-1. 球状シリカゲルの合成-----	96
4-3-2. 球状シリカゲルの微細構造と発生メカニズム-----	99
4-3-3. 球状シリカゲルの物性-----	104
4-4. 結言-----	111
参考文献-----	112

第五章 酒石酸を用いたゾル-ゲル法によるチタニアシリカ複合酸化物の合成

と物性-----	114
----------	-----

5-1. 緒言-----	114
5-2. 実験-----	115
5-2-1. 合成-----	115
5-2-2. チタニアシリカの物性測定-----	116
5-3. 結果と考察-----	117
5-3-1. チタニアシリカ複合酸化物の多孔質性-----	117
5-3-2. シリカマトリックス中のチタニアの構造-----	122
5-3-3. チタニアシリカの酸量-----	127
5-4. 結言-----	129
参考文献-----	130
 第六章 総括-----	 132
 謝辞-----	 136
 論文リスト-----	 137

第一章 緒 論

1-1. 本研究の背景

1-1-1. 多孔質シリカゲルの合成方法と利用

多孔質シリカは大きく分けてバイコールガラスに代表される多孔質シリカガラスと、粉状や粒状の多孔質シリカゲルに分けられる。後者は一般にシリカゲルと呼ばれ、その製造方法や加工によって化学的、物理的性質が著しく変化し学問的、工業的にみて極めて興味深い物質である。シリカゲル、すなわち非晶質で多孔質の二酸化ケイ素は1921年にアメリカの Davison 社で初めて製造が行われ、その後1950年代にはいつても日本でも製造が開始された。現在、市場で手に入れることのできるシリカゲルの大部分は、図1のフローに示すようにケイ酸ナトリウム水溶液（水ガラス）を硫酸等の鉱酸で中和した後、加熱してゲル化し、洗浄して可溶性塩類を除去した後、乾燥脱水して製造されている。生成物の多孔度は合成条件によって制御され、無孔質のものから $1\text{cm}^3/\text{g}$ 以上の細孔容積をもつ多孔質のものまで自在に合成される。このようにして製造されているシリカゲルは、製品としてのコストも低いため、その変化に富んだ性質を利用していろいろな用途に利用されている。シリカゲルの代表的な用途を表1-1に示す¹⁾。吸着除去剤や乾燥剤、歯磨き基剤は我々の身の回りでもしばしば見受けられるが、微粒子化技術の発展に伴い、高速液体クロマトグラフィー充填剤や樹脂フィルムのアンチブロッキング剤、紙や繊維のコート剤としても利用されるようになっていく。

表 1-1. シリカゲルの用途¹⁾

・ガスの吸着除去剤	・紙のコート剤
・脱水、乾燥剤	・クロマトグラフィー充填剤
・触媒担体	・歯磨き基剤
・顔料	・精製剤
・アンチブロッキング剤	・フィラー、ゴムの充填剤

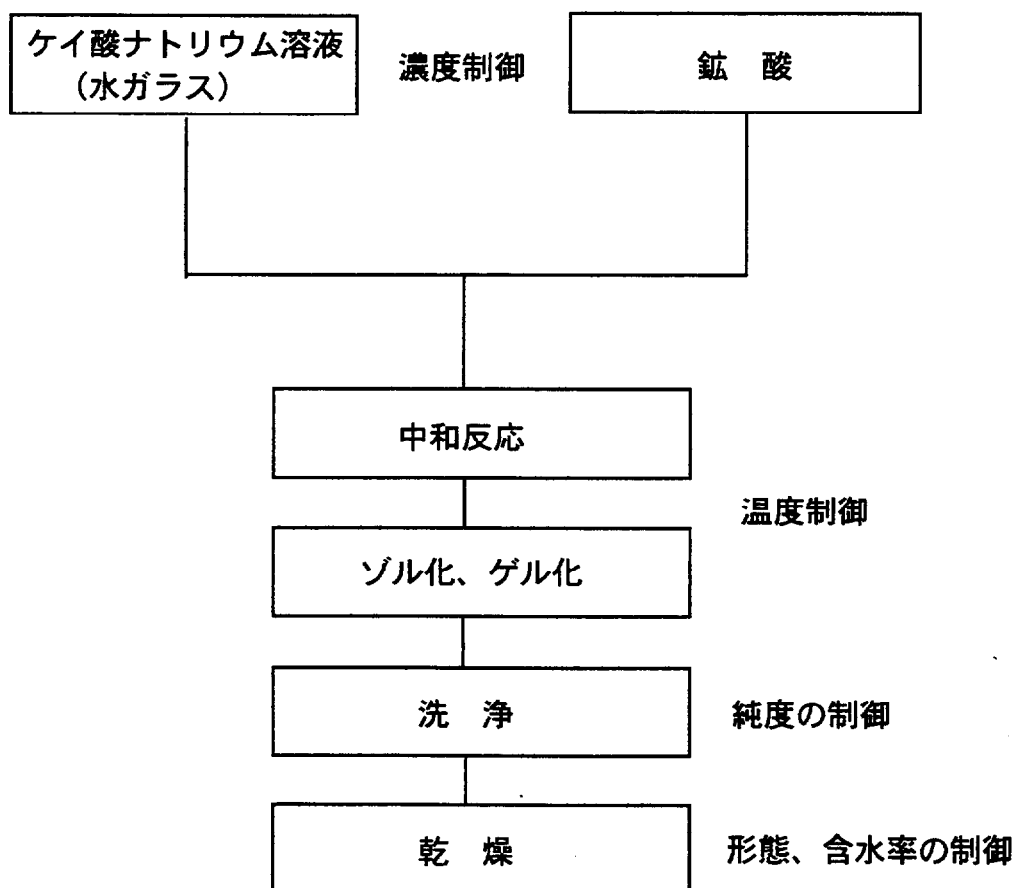


図1-1. シリカゲルの一般的製造方法

このように、シリカゲルは多くの分野で幅広く利用されているが、現在あるシリカゲルが、すべての用途を満足する物性を備えている訳ではない。例えば、吸着剤として用いられているシリカゲルの比表面積は $400\text{-}800\text{m}^2/\text{g}$ 程度であり、これは同じ吸着剤として知られている活性炭の半分以下である。シリカゲルでより高い比表面積が得られれば、その多様な化学的、物理的性質から、水の高度処理やガスの分離などへの利用も可能となるであろう。また、アンチブロッキング剤や紙のコート剤、フィラーとして用いられる様になり、基材の透明性や平滑性を損なうことなくシリカゲルの特性を付与するため、微粒子化や多孔質化が益々望まれる様になってきている。

1-1-2. ゾル-ゲル法

現在、広く知られているゾル-ゲル法は 1970 年前後から始まり、1980 年以降盛んに研究されるようになった比較的新しい材料合成手法で、溶液から出発して、微粒子を含むゾルの状態を通り、さらに、個体の骨組みの隙間に液体あるいは空気を含むゲルの状態を経てガラス、あるいはセラミクスをつくる方法である²³⁾。一般的には金属アルコキシドを出発原料とする場合が多く、アルコキシド法とも呼ばれている。ゾル-ゲル法による無機材料の合成は当初、ガラスや複合酸化物を低温で焼結⁴⁵⁾させることにその特徴が見出され、現在のように盛んに研究されるようになったが、その特徴は表 1-2 に示すような様々な長所を有する。まず、金属アルコキシド原料は蒸留や昇華によって精製できるため、非常に高純度な生成物が得られる。単分子からなる溶液を出発物質とするため新規な組成や均質な組成の酸化物が得られる。また、ゾル-ゲル法で生成する酸化物或いは水酸化物のゲルは一般に非常に微細な粒子からなっているために熱処理時の縮重合、焼結が非常に速く起こり、低温焼結が可能になる。その他にも薄膜やファイバーに代表されるように形態を付与できるなどの数多くの長所を有する。前節にも述べたが、シリカゲルの高比表面積化や微粒子化、多孔質化は、現在、工業的に非常に重要なテーマのひとつである。その意味から、金属アルコキシドを用いたゾル-ゲル法は純度の高い微粒子のシリカゲルを合成する方法として適しており、合成条件を制御することによって、高比表面積、多孔質、微粒子という市場の要求を満たすシリカゲルを得られる可能性がある。さらに、均質な組成が得られることに着目し、シリカゲルと他の機能性物質を複合化させ、新しい機能性物質を合成することも可能であろう。

表 1-2. ゾル-ゲル法の特徴^{2,3,6,7)}

長 所	短 所
・高純度 ・低温合成可能 ・新規な組成 ・均質な組成 ・微細構造 ・単分散微粒子の生成 ・易焼結性 ・形態制御（バルク、ファイバー、薄膜、単分散微粒子）	・高価な原料 ・有機溶媒を含むプロセス ・ゲルのハンドリング性の悪さ ・反応時間の長さ ・炭素、水酸基の残留

一般に、金属アルコキシドは空気中の水分と容易に反応して加水分解する⁸⁾が、ケイ素のアルコキシドの一種であるテトラエチルオルトシリケート（TEOS）やテトラメチルオルトシリケート（TMOS）は例外で他の金属アルコキシドに較べて加水分解速度が遅く安定である上、低粘度の液体で取り扱いやすいため工業的利用にも適した材料である。図 1-2 に TEOS を用いたゾル-ゲル法による種々の形状の非晶質シリカの合成フローを示す²⁾。シリコンのアルコキシドは疎水的な性質を持ち基本的に水とは混じらない。そのため多くの場合、加水分解、縮重合反応を起こさせるためにアルコール等の親水性の有機溶媒と混合した原料溶液を用いる。

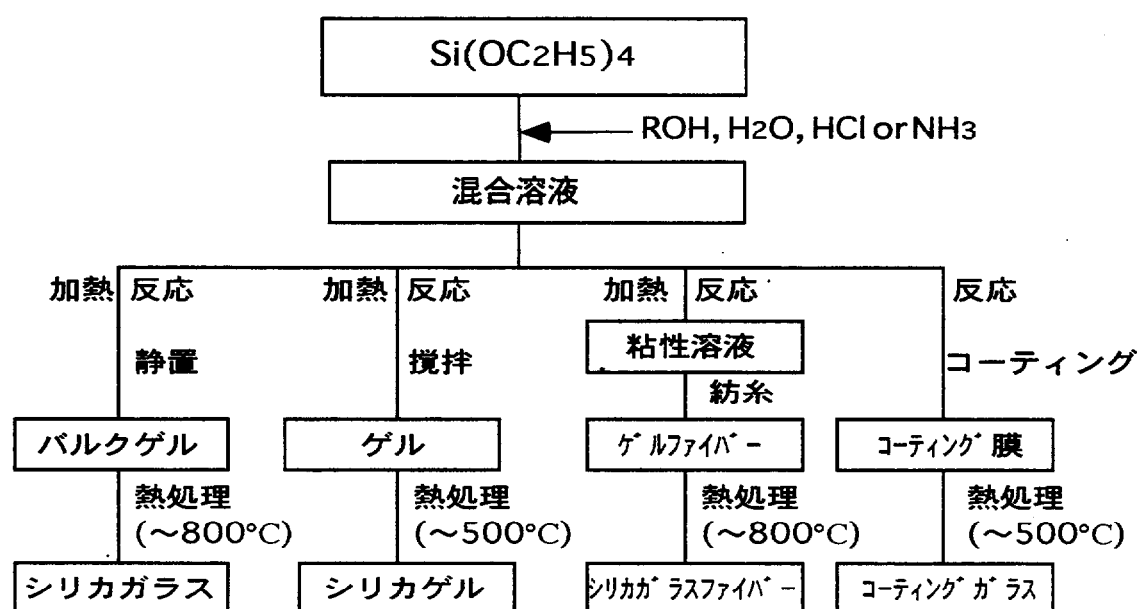


図1-2. TEOSを原料とするシリカの一般的製造方法²⁾

ゲル化の条件や後工程の違いにより、ガラス、粉体、ファイバー、膜等が合成される。同じ形態の物質を調製する場合でも、合成条件によって、生成物の物性は全く異なった物となる。他の物質と複合化させる代表的な例としては、複合酸化物があげられる。二種以上の金属を含む複合酸化物は、固体酸塩基触媒や誘電体として用いられることが多く、成分の均質性は重要なファクターとなる。二種以上の異なる金属を含む原料溶液を単純に加水分解させる共沈法⁹⁾は最も一般的な方法であるが、成分ごとの加水分解反応速度に違いがあると縮重合反応に影響を与え、成分の分散度または均質性に差異を生じる。そのため原料の加水分解速度を調節して均質な複合酸化物を得ることは最大の課題である。特に加水分解速度の遅いシリコンアルコキシドと他のアルミニウム、チタン等のアルコキシドを複合させる場合、加水分解速度は大きく異なり原料溶液が均一であるにもかかわらず、共沈法で合成するとまずアルミニウムやチタンの加水分解物が先にゲル化して均質な生成物が得られない。そこで考え出されたのが部分加水分解法¹⁰⁻¹³⁾や錯形成法¹⁴⁻¹⁹⁾である。前者は、加水分解速度の遅い原料を予め部分的に加水分解した後、他の成分を添加して加水分解を行う方法であり、後者では加水分解の速い成分を安定な錯体に変えて加水分解の遅い原料と速い原料の加水分解速度を調節する方法である。

このように、ゾル-ゲル法による材料合成においては、単一組成、複合系にかかわらず、原料の加水分解、脱水縮重合反応をどのように制御するかという事が非常に重要である。生成物の物性や構造は合成条件によって細かく支配され、生成物の諸物性を多様なものにしている。このことは必然的に酸化物の合成を経験的で試行錯誤的なものにし、その機能や性能の高度化を図る上で大きな妨げになっている。従って、単に原料に溶媒と酸やアルカリを加えて加水分解するだけでなく、上記の錯形成法のように添加物を加えて積極的に反応を制御するという考え方は、物質設計をする際に非常に有効であろう。ゾル-ゲル法が発展するにつれて、加水分解速度の制御だけでなく生成物の物性や構造を設計、制御する為にあらゆる添加物の導入が試みられている。もしこのような添加物を積極的に導入することによって、従来法では達成できない物性を持つ多孔質シリカ微粒子が設計できるならば、シリカゲルは、環境や医療の分野をはじめ、より精密に制御された物性を必要とする目的に幅広く利用されるであろう。

1-2. 既往の研究

1-2-1. ゾル-ゲル法におけるシリカ物性への合成条件の影響

多孔質シリカ微粒子をシリコンアルコキシドから合成する場合、反応温度、pH、溶媒種、アルコキシドの炭素鎖、加水分解水量等は生成物の物性に大きく影響を与える。ゾル-ゲル法によるシリカゲルの物性制御に関する研究は数多く報告されている。以下これまでに報告されている各種合成条件と生成するゲルの物性について述べる。

・反応温度：シリコンアルコキシドの加水分解で得られるゾルは温度が高くなるほど早くゲル化する傾向がある。山根らは TMOS から塊状シリカガラスを合成する際の加水分解反応とゲル化の温度が高いほど気孔率の高いゲルができることを示した²⁰⁾。筆者らの実験においても、TEOS の加水分解温度が高いほど高い比表面積のシリカゲルが得られる傾向がある。

・pH：反応溶液の pH、すなわち酸性かアルカリ性かによって生じるゲルの物性は大きく変化する。そのため多くの研究者が pH によるゲル構造の違いを研究してきた。図 1-3 にゲルが生成するときの条件の変化によるシリカ粒子の成長と粒子の凝集、凝結の様子を模式的に示す²¹⁾。酸性サイドでは発生した粒子が成長するよりも粒子が凝集する反応が支配的になる。発生した低分子ポリマーあるいは微粒子が次々に凝集、凝結(粒子の結合)して三次元に広がったネットワークができる。一方、アルカリ性サイドでは粒子成長が優先的に起こるため一次粒子は大きくなり、粒子同士の結合は少なくなる。ウェットゲルを乾燥する時、溶媒や加水分解の水の毛管力によってゲルは収縮するが、その際、より小さな粒子からなり、微細な細孔を有するゲルは大きな毛管力を受け、収縮する。そのため、乾燥ゲルの空隙率や表面積、比容積などの物理的性質は、生成するゲルを構成する粒子の大きさ、つまり加水分解時の pH によって大きく影響を受ける。このことを利用し、微細な細孔を有するシリカゲルを得る際には、酸性触媒下で加水分解されることが多い。酸性条件下で加水分解した場合、微細な粒子が三次元的に凝集するため、電子顕微鏡ではしばしば平滑なガラス状の表面が観察される^{22,23)}。しかしながら、鉍酸のような強い酸を多く用い、pH が 1 以下になる場合、粒子成長が促進されて一次粒子の大きなゲルになる場合もある²³⁾。また、用いる酸の種類によってもゲルの物性は変化するが、フッ酸を用いると塩酸より嵩高い、ポーラスなシリカができることが知られている²⁴⁻²⁶⁾。逆にアルカリ性での一次粒子成長を利用して、Stöber らは希薄なシリコンアルコキシド溶液からアンモニアアルカリ

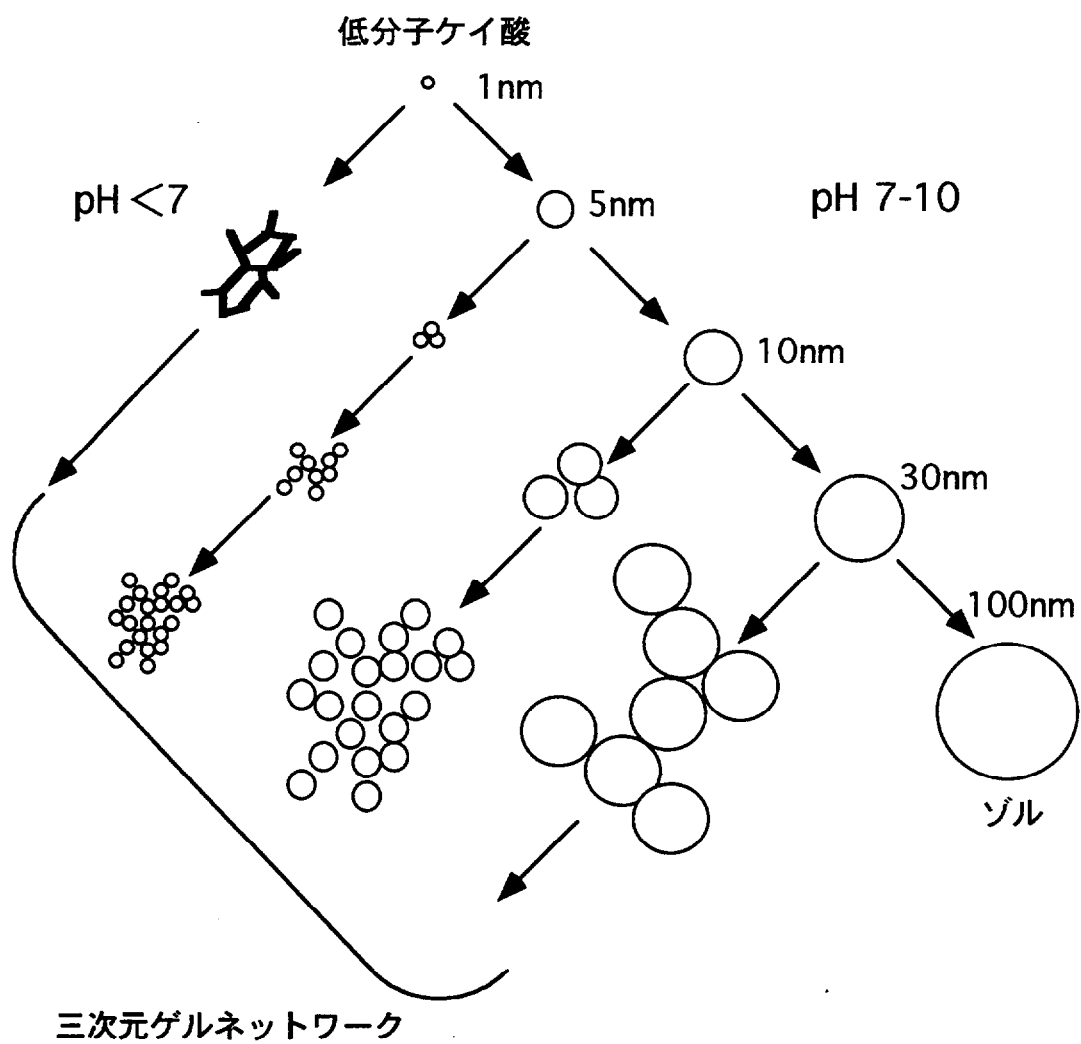
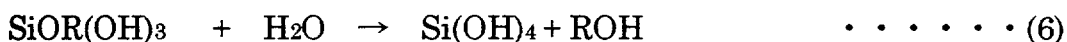
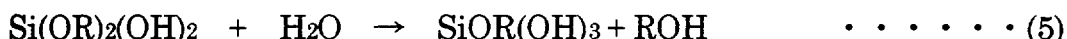
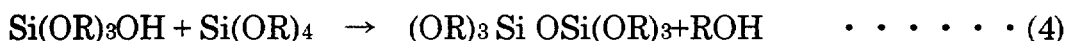
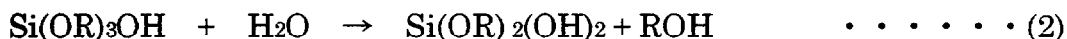
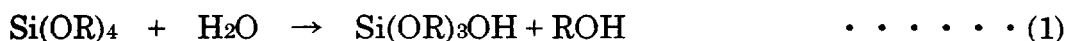


図1-3. シリカの重合過程²¹⁾

性で単分散の緻密(無孔質)なシリカビーズを合成した²⁷⁾。酸性触媒と塩基性触媒のアルコキシドの加水分解に及ぼす影響は、それぞれの加水分解反応が化学的に説明されている^{28,29)}。すなわち、



酸性触媒下では、ヒドロニウムイオンのプロトン H^+ がアルコキシドの OR 基の O を攻撃する親電子機構によって進む。この場合、Si の回りの電子密度が高い Si(OR)_4 の方が加水分解した $\text{Si(OR)}_3\text{OH}$ よりも攻撃されやすく(1)の反応が急速に起こる。特に加水分解水が少ない場合は(1)の反応に多くの水が使われるため、(2),(5),(6)の反応が起こる前に(3),(4)のような部分加水分解生成物の重縮合がおこる。その結果、線状の高分子が生じやすくなり、一次元的に発達した長い粒子(ポリマー)が生じる。酸性の場合でも、加水分解水が多いときや、強酸性の触媒を用いる場合、(2),(5),(6)の反応も起こりやすくなり、架橋結合の多い編目構造になる。一方、塩基性触媒では、OH が Si を攻撃する求核反応によって進む為、反応はシリコンの回りの電子密度とアルコキシ基の立体障害によって影響される。最初の(1)の加水分解反応は起こりにくい、一旦、一つの OR 基が加水分解を受けると、Si の回りの電子密度が低下すると同時に OR による立体障害が無くなり、残りの OR 基も次々に OH に攻撃され加水分解される。また、生成した $\text{Si(OR)}_3\text{OH}$ の OH 基から、OH がプロトンを引き抜くことによって $\text{Si(OR)}_3\text{O}^-$ が生成し、これが更に他の Si を攻撃してシロキサン結合をつくる。この際にも攻撃される Si の電子密度が低い方が攻撃されやすく、従って、三次元的に重縮合が進んだ架橋結合の多い重合体となる。

・溶媒の種類：溶媒の種類は、加水分解や脱水重縮合反応に影響を及ぼし、ゲルを構成する粒子やその成長、凝結に変化をもたらす。例えば、多くの場合、直鎖のアルコールを溶媒とするが、メタノールとブタノールでは炭素数の長いアルコールを溶媒と

したときの方が粒子は小さくなる²³⁾。これは配位子交換反応によって Si に結合した炭素数の大きなアルコキシ基が加水分解せずに残り、脱水、重縮合を妨げるためである。重縮合過程においては、未分解のアルコキシ基だけでなく、エチレングリコールなど水酸基を持つ溶媒が、加水分解によって生じたシラノールにその水酸基でエステル結合して凝結を妨げることが報告されている³⁰⁻³¹⁾。水酸基を 2 つ有するジオールを溶媒に用いた例では、ジオールの炭素鎖が多いほど、ゲルの比表面積が小さく、細孔半径が大きくなる³¹⁾。この結果は、ジオールの水酸基と重合反応で形成される一次粒子表面の架橋酸素原子との間の水素結合、あるいはケイ素原子へのジオールの 2 個の酸素原子の配位により、粒子同士の癒着、凝結を妨げ、溶媒が粒子の空間部分に満たされたままゲル化することによると解釈されている。また、乾燥あるいは焼成の初期に蒸発によって溶媒がゲル中から消失する場合、溶媒のもつ固有の表面張力に依存する毛管力によってゲルは収縮する。Despande らは、様々な表面張力を持つ溶媒を含むゲルを調製し、溶媒の表面張力と比表面積及び細孔容量が逆比例の関係にあり、表面張力の小さな溶媒ほど大きな細孔を有するゲルを生成することを示した³²⁾。

- ・アルコキシ基の炭素鎖の種類：アルコキシ基は鎖の長さや枝分かれによって加水分解速度が変化する²³⁾。すなわち、炭素鎖が長くなるほど、また枝分かれがあるほど電子が局在化することによって Si の電子密度が低下すると同時に、Si の回りの立体障害によりプロトンやヒドロニウムイオンの攻撃を受けにくくなる。その結果、加水分解速度が低下し、生成する粒子は小さくなる。しかしながら、加水分解が起こりやすい条件（例えば強酸、強アルカリ触媒下や大量の加水分解水を用いる場合）では、アルコキシ基の影響はほとんど認められない³³⁾。

- ・加水分解水量：加水分解に用いる水の量はその量がアルコキシドの量に対して十分に多い（例えばモル比で 20 倍程度以上）場合はほとんど影響はない³⁴⁾。しかし、アルコキシドに対して 10 倍モル以下の水で加水分解を行う場合、水の量が少ないほど生成する粒子が小さくなる傾向がある³⁵⁾。これは、未分解のアルコキシ基が重縮合反応を妨げるためと解釈される。

- ・エージング：ウェットゲルを熟成するとゲルの脱水重縮合がすすみ、ゲルが収縮する。エージングの影響は加水分解時の pH に依存し、酸性触媒では粒子同士が結合することによって、体積収縮を伴って高密度化する。塩基性触媒では未分解のアルコキシド、あるいはダイマー、トリマーなどの低分子のポリマーが高分子化して粒子サイ

ズが増加する³⁶⁾。

以上に示した加水分解、脱水縮重合における各々の条件は独立でなく、相互に影響しあう。そのため、上記の傾向は必ずしも全ての反応にあてはまる訳ではない。Kozuka らは合成時の個々の条件によらず、ゲル化時間と生成するゲルの粒子の大きさに関係があることに注目し、ゲル化速度が早いほど大きな粒子ができることを報告している²³⁾。

1-2-2. 有機物を用いて物性制御したシリカゲル

有機添加物を用いたゾル-ゲル法の研究は大きく二つに分けられる。まず第一にシリカと有機添加物を複合(ハイブリッド)化させた状態で目的物質となるものである。この種の材料は無機材料の分野では ORMOCERs(Organically modified ceramics)と呼ばれ Schmidt らによって広く研究されてきた³⁷⁻⁴⁰⁾。彼らは、種々の有機基をもつオルガノアルコキシシランをモノマー成分として用い、他の金属アルコキシドと共重合させることで有機無機複合体を合成している。有機高分子の研究者の間では Ceramer⁴¹⁾ と呼ばれ、ポリジメチルシロキサンの存在下で TEOS を加水分解してシリカ粒子を高分子ネットワーク中に析出させ、耐熱性や機械的強度を付与することが主目的であった。これらの研究は近年多くの論文が発表されており、各種の有機ポリマーとシリカの組み合わせについて検討されている⁴²⁻⁴⁶⁾。また、ゾル-ゲル法で合成される薄膜やバルクが透明であることに着目し、ローダミン 6G などの光機能を有する有機物をシリカとハイブリッドする研究が盛んに行われている²⁴⁷⁾。ここでは、シリカゲルは、光機能物質を分子レベルで分散させて保持するホスト材料として利用されている。二つ目は有機添加物をアルコキシドと反応させてハイブリッドとしたのち有機物を焼成などによって取り除くことによってなるシリカである。鳥羽らは、エチレングリコール、ヘキシレングリコールを用いゼオライト並の均一なミクロ孔をもつシリカアルミナ複合酸化物を合成している⁴⁹⁾。また中条ら³⁾は、シラノール基と水素結合を形成するアミド基を含有するポリマーの存在下で TEOS を加水分解してハイブリッドとした後、有機物を焼成によって消失させることにより 10Å前後の細孔と 810m²g⁻¹の多孔質シリカが生成することを報告している。最近の研究では、次に示すように、有機物の形態を直接無機物に転写したり、相分離による濃度の変化を利用する試みも行われている。

・鑄型有機物を利用した規則構造シリカ：1992年にモービル社が発表した新規なメソポーラスシリカで MCM-41 と呼ばれここ数年非常に盛んに研究されている材料である^{49,50)}。ほぼ同時に Murakata らが界面活性剤を用いたゾル-ゲル法によって同様のメソポーラスシリカができることを報告している⁵¹⁾。鑄型として陽イオン性界面活性剤である長鎖アルキルトリメチルアンモニウム塩を用い、生成するミセルのまわりをシリカ相が覆うため六角柱状あるいは四角柱状の細孔が一次元に規則正しく並んだハニカム構造を有する。当初、オートクレーブで水熱処理することによって得られていたが、TEOS を用いたゾル-ゲル法でも合成され得る⁵²⁾。規則構造を有するため、粉末X線回折では回折ピークが認められるがシリカ相自体はアモルファスである。比表面積は 1120 m²/g という報告もある⁵³⁾。細孔の大きさをアルキル基の直鎖の長さで 16-31nm の間で変化させることができるため⁵⁴⁾まさに有機物を用いてシリカの構造を設計、制御できるということになるが、細孔を構成するシリカの壁が 1-3nm と非常に薄いため非常にもろく、規則構造が崩壊しやすいという欠点をもつ。筆者らの実験の結果、1000m²/g 以上の比表面積をもつ MCM シリカはライカイ機で粉碎する事によって 100m²/g までその比表面積が減少するというメカノケミカルな現象が起こることもわかった。最近では、シリカ以外の金属酸化物においても、この手法による多孔質化が試みられている。

・相分離を利用したシリカのマクロモルフォロジー：ポリスチレンやポリアクリル酸、ポリオキシエチレン等の高分子をシリコンアルコキシドの加水分解時に共存させて生じるシリカ相と高分子相の相分離(スピノーダル分解)を利用してミクロンオーダーのマクロ孔をもつシリカが合成される。中西らによって研究され、出発組成や温度を制御することによって細孔径や容積を制御することができる⁵⁵⁾。メソ孔とマクロ孔を共存させたバイモーダル構造のシリカも報告されている⁵⁵⁾。

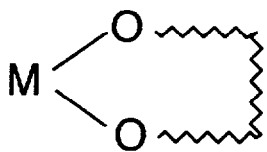
1-2-3. 配位化学的ゾル-ゲル法

水上らは配位化学の概念を適用し金属アルコキシドなどの原料と分子内に複数の官能基をもつ有機多座配位子との錯形成により加水分解、脱水重縮合を制御して複合酸化物^{48,56-61)}、耐熱性アルミナ^{62,63)}、担持金属触媒⁶⁴⁻⁶⁷⁾、などの物性制御を試みた。そして、配位化学の知識に基づいて有機多座配位子を活用すると、金属イオンの加水分解、脱水重縮合反応が制御され得、金属酸化物材料の設計が可能であることを示し

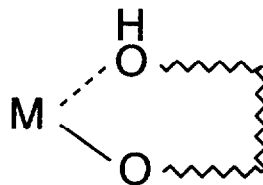
た。すなわち、金属イオンの反応性や構造がその配位子によって著しく影響を受けることから、金属イオンの結合の手の数と方向および強さの調整、ならびに加水分解、脱水重縮合反応の制御に、有機多座配位子を用いる方法、具体的には、酸化物生成過程において有機多座配位子を加水分解、脱水重縮合反応の速度や重合度の制御剤、重合体の構造を決める鋳型や核、金属イオン同士を結びつける接着剤、細孔の形成剤(芯)等として用いることによって、材料を構成する成分組成の均質性や成分の分散性、成分の構造や大きさ、材料の細孔構造や表面性の設計を原子、分子レベルから可能とする新しいゾル-ゲル法を考案し、これを種々の酸化物合成で実証した。

配位化学的ゾル-ゲル法では、しばしば水酸基を2つ有するジオールを有機多座配位子として用いる。金属元素に結合したジオールの配位様式に注目すると、図 1-4 に示したような 8 種類の様式が考えられる⁶¹⁾。いずれの配位様式をとるかは、金属元素の結合角、立体障害、電気的な反発など、およびジオールの炭素鎖の長さ、枝分かれに依存する。配位子の配位力が強固な場合、例えば金属元素に対してキレート配位した(A),(B),(C)や、金属と直接結合した(D),(E),(F)は(G),(H)に比べて安定であり、加水分解、乾燥、焼成時にも脱離しにくいと考えられる。配位様式が異なることによって、加水分解の速度や割合が変化してゲルの構造は変化する。シリカアルミナ複合酸化物を対象に様々な種類のジオールを用いて系統的にジオールの影響を調べた結果、水酸基が結合した炭素原子に結合しているアルキル基が嵩高い構造をとるほど、あるいはエチレングリコールのように炭素鎖が短く、金属元素に強固に配位するものが多孔質で高い比表面積を与えることがわかっている⁶¹⁾。この結果は、嵩高いジオールの消失によって生じた細孔が焼成後に残存すること、また強固に配位したジオールが加水分解速度を低下させることによって小さな粒子を生成(前節の合成条件の影響参照)させると同時に、乾燥焼成過程で脱離しにくく、加水分解後の重縮合が妨げられるためと考えられている。また、複合酸化物を二種の金属アルコキシドから調製する場合、(D),(E),(F),(G)のような配位は金属アルコキシドの加水分解速度を平準化することによって特定成分のみの加水分解を防ぎ、同種の成分のみの近傍に存在することにより起きる結晶化などの不均質化を抑える。その結果、成分の偏りの少ない均質な複合酸化物が得られる^{47,58,59)}。アルミナの合成においては、直鎖および枝分かれのジオール、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテルなど、配位力の異なる配位子を用いることにより、乾燥、焼成時の粒子成長

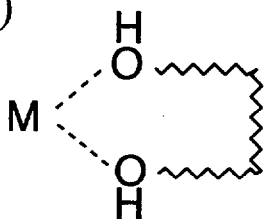
(A)



(B)



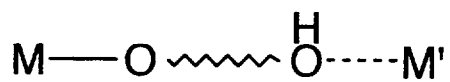
(C)



(D)



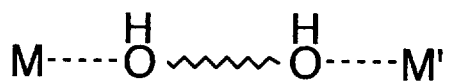
(E)



(F)



(G)



(H)



図1-4. 金属元素に対するジオールの配位様式⁶⁰⁾

を変化させ、細孔径⁶²⁾や比表面積⁶³⁾を制御したアルミナを得ている。このとき、配位力の強い配位子を用いることにより、団子状のペーマイト結晶がえられ、弱い配位子ではアスペクト比の大きな長い粒子が生成している。担持金属アルミナ触媒では、Sn や Ru などの担持金属が配位子にとらえられることにより該金属をアルミナ中に均一に分散させることができる。ゾル-ゲル法と含浸法の組み合わせにより担持金属触媒のテーラーリングの試みも行われている⁶⁷⁾。このように、配位化学的ゾル-ゲル法は、ジオールやエーテル類を用いて、金属元素に配位させることにより、積極的に加水分解速度や脱水重縮合を調節し、生成する酸化物材料の設計、制御を行う方法である。そして得られる金属酸化物材料はミクロ、メソ孔を有しており、概して多孔質である。これまで報告されている結果を多孔質シリカに当てはめて考えると、より多孔質で比表面積の大きなゲルを得るには、ゲル中に嵩の高い有機物を残存させること、加水分解速度あるいは割合を低下させて小さな粒子を生成させること、さらには乾燥および焼成の初期に脱水重縮合を妨げ、粒子が成長しない様にするのがポイントとなる。つまり配位子としては嵩高くかつ配位力が強いものがよく、さらには高温まで沸騰や昇華によって消失しないものが理想的であるといえる。筆者らはヘキシレングリコールと TEOS を用いて多孔質シリカの比表面積の制御を試みた³⁴⁾。その結果、比表面積は加水分解水量、反応温度および添加するヘキシレングリコールの量を増加させていくことによって 700-1100m²g⁻¹の範囲で変化させることができた。しかし、この検討では、合成条件の違いが及ぼす粒子径や粒子の凝集度合などの変化と比表面積、細孔分布との関係まで言及するに至っていない。

1-3. 本研究の目的

配位化学的ゾル-ゲル法は主に固体触媒の合成に用いられ、高い効果が認められている。しかしながら、触媒担体としてのシリカはアルミナや複合酸化物ほど汎用では無かったため、この配位化学的ゾル-ゲル法の多孔質シリカ合成への応用は筆者らが行ったヘキシレングリコールの系にとどまっている。さらに、これまで行われてきた配位化学的ゾル-ゲル法では、配位子は中性のジオールに限られており、より強い配位力を示す β -ジケトンや、カルボキシル基でエステル結合するカルボン酸などが、生成する材料の物性にどのように影響するかは調べられていない。そこで、本研究ではこの手法を応用し、水酸基とカルボキシル基をもつヒドロキシカルボン酸を配位子(添加剤)として用い、多孔質シリカの機能化と物性制御を行うことを主テーマとした。すなわち、ヒドロキシカルボン酸が配位することによってシリコンアルコキシドの加水分解、脱水重縮合反応に影響し、生成するシリカの構造、物性制御が可能であると考え、TEOSにヒドロキシカルボン酸を反応させた後、加水分解することによって得られるヒドロキシカルボン酸含有シリカゲル、およびそれを焼成して得られる多孔質シリカゲルの機能と物性について検討した。検討項目について、以下に示す。

1. ヒドロキシカルボン酸/シリカ複合体の機能

TEOSに光学活性なヒドロキシカルボン酸を反応させた後加水分解し、得られたヒドロキシカルボン酸/シリカ複合体ゲルの光学活性体認識能を調べることを目的とした。また、ヒドロキシカルボン酸がどのようにシリカゲル中に存在しているかを各種分析により解析することを目的とした。

2. ヒドロキシカルボン酸による多孔質シリカの物性制御

複合体から、シリカ中に分散させた有機物を焼成によって取り除いたシリカの性質と添加有機物の関係について検討し、ヒドロキシカルボン酸によって多孔質シリカの物性、すなわち、比表面積や細孔径を制御することを目的とした。また、ヒドロキシカルボン酸が加水分解、脱水重縮合の過程でシリカの構造に与える影響を調べることを目的とした。

3. 複合酸化物合成への応用

ヒドロキシカルボン酸を用いるゾル-ゲル法をチタニアシリカ複合酸化物合成へ応用することを目的とし、均質性、多孔度などを調べ物性制御を試みた。

1-4. 本研究の概要

本研究の概要を図 1-5 に模式的に示した。以下に第二章以降の各章別に概要を述べる。

第二章【ヒドロキシカルボン酸-シリカ複合体による分子不斉の認識】では光学活性体である L-酒石酸を TEOS に混合、加熱して両者を反応させ RCOO-Si のエステル結合によって結合させた後、少量の水で加水分解してゲル化させ、光学活性な L-酒石酸と多孔質シリカゲルの機能をあわせもつ L-酒石酸/シリカ複合体を調製した。L-酒石酸量を変えて得られた複合体をクロマトグラフィーの充填剤とし、不斉分子認識機能の評価法として、ラセミ体であるコバルトアセチルアセトナト錯体の光学分割を試みた。IR 吸収スペクトルおよび NMR 吸収スペクトルからシリカマトリックスの中の酒石酸の状態を調査し、不斉認識に対する影響について考察した。ゲルを焼成して担体であるシリカの粒子径を調べ、ゲルの構造と分割能について考察した。またヒドロキシカルボン酸である L-リンゴ酸やグルコースやフルクトースなどの糖類をゾル-ゲル法によって多孔質シリカと複合化させることによりコバルトアセチルアセトナト錯体の光学分割能を調べ、ゾル-ゲル法による光学活性有機物/シリカ複合体の合成が他の光学活性物質でも応用できるかどうか検討した。

第三章【ヒドロキシカルボン酸を用いた多孔質シリカゲルの合成と粉体物性】では、第二章で得られたヒドロキシカルボン酸とシリカのハイブリッドゲルを焼成した際、用いたヒドロキシカルボン酸の量に応じて物性が変化したことに着目し、添加するヒドロキシカルボン酸の量と焼成後の多孔質シリカゲルの物性の関係について詳細に調べた。調査は、ヒドロキシカルボン酸添加量と種類、溶媒種、焼成温度とそれらの条件によって変化する比表面積、細孔分布、粒子径を中心に行った。

第四章【エマルション法を用いた球状多孔質シリカゲルの合成】では前章で得られた結果を基に球状多孔質シリカゲルを合成する検討を行いその物性を調べた。合成には前章で用いた酒石酸を添加物に用いシクロヘキサノールを溶媒としたとき酒石酸-TEOS-シクロヘキサノール(モル比 0.50:0.40:0.66)の原料溶液が加水分解の初期に水

と混和しない事を利用し O/W (oil in water) のエマルション中で TEOS を加水分解させた。生成する球状粒子の大きさは攪拌速度によって制御することを試みた。得られた球状のシリカゲルは、1000°C までの各温度で焼成して比表面積、細孔分布、ゲル構造などを調べた。

第五章【酒石酸を用いたゾル-ゲル法によるチタニアシリカ複合酸化物の合成と物性】では触媒および機能性ガラスや薄膜として広く研究されているチタニアシリカ複合酸化物を対象に選び、酒石酸を用いたゾル-ゲル法の複合酸化物合成への適用を検討した。原料として TEOS とチタンイソプロポキシド(TIP)を用い酒石酸を添加物にしてチタニアシリカ複合酸化物用出発溶液を調製した。Ti/Si=0.2 に固定し、酒石酸量を変化させることにより比表面積の異なるチタニアシリカを合成した。焼成したチタニアシリカの均質性をチタニアの結晶化から調べた。また、Ti-O-Si 結合の有無を赤外吸収スペクトル、ラマンスペクトルから調査した。アンモニア昇温脱離法によって酸量を測定し、複合酸化物触媒の物性制御の可能性を検討した。

第六章【総括】では各章で記述した研究結果を総括すると共に今後の課題を示した。

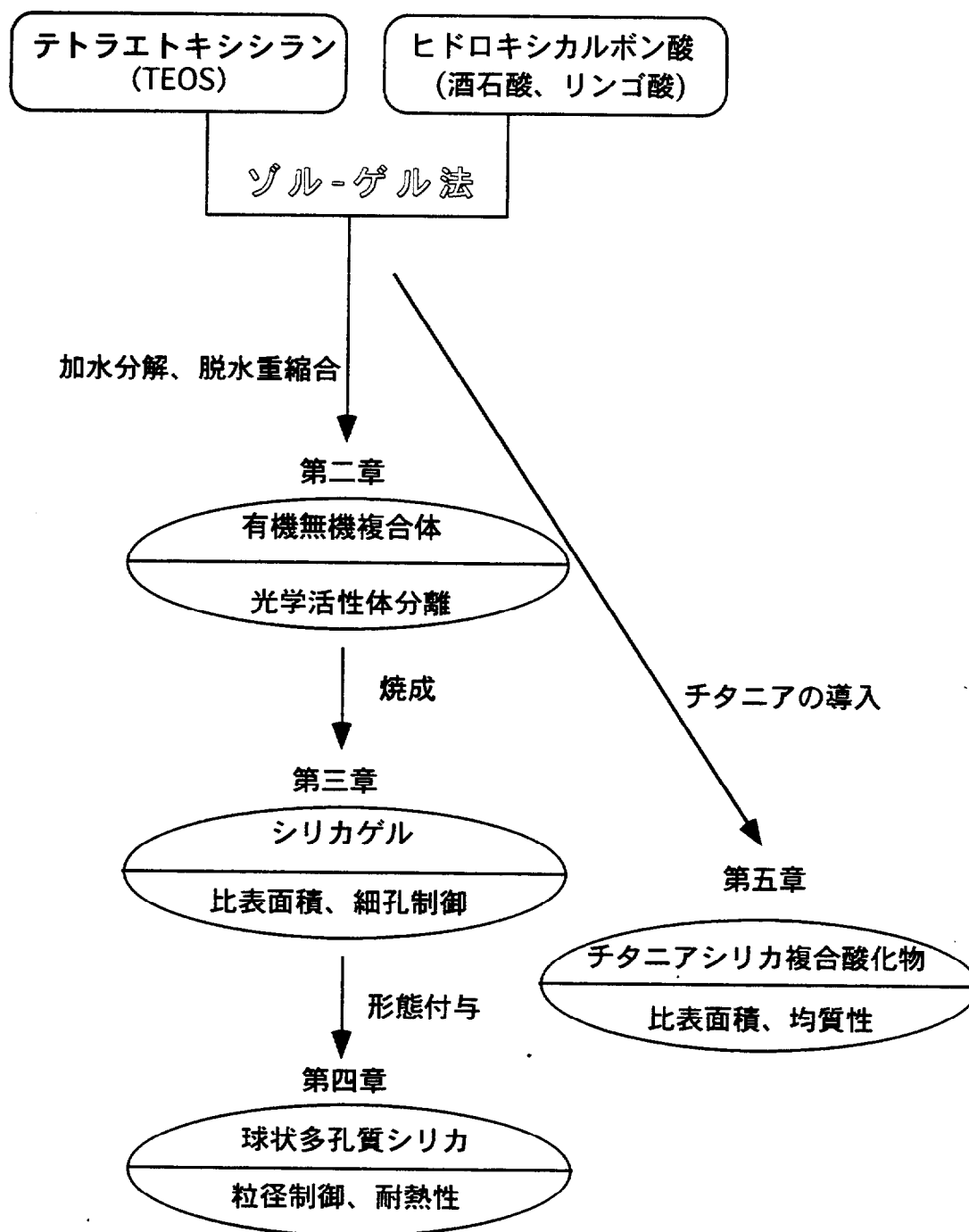


図1-5. 本研究の概要

参考文献

- 1) 加賀美敏郎, “高純度シリカの応用技術”, シー エム シー, (1991).
- 2) 作花済夫, “ゾルゲル法の科学”, アグネ承楓社, (1988).
- 3) 山根正之, “ゾル-ゲル法の現状と展望”, ゾルゲル法リポート刊行会, (1992).
- 4) H. Dislich, *Angew.chem. int. ed. Engl.*, 10 (1971) 363.
- 5) K.S. Mazdiasni, R.T. Dolloff and J.S. Smith, *J.Amer. Ceram. Soc.*, 52 (1969) 523.
- 6) J.D. Mackenzie, “Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites”, ed. L.L. Hench and D.R. Ulrich, John Wiley & Sons, NY, (1984).
- 7) H. Dislich, *J. Non-cryst. Solids*, 80 (1986) 115.
- 8) D.C. Bradley, R.C. Mehrotra and D.P. Gaur, “Metal Alkoxides”, Academic Press, London, (1978).
- 9) W.L. Morgan and R.J. Ferrauto, *J. Catal.*, 31 (1973) 140.
- 10) B.E. Yoldas, *J. Non-cryst. Solids*, 38&39 (1980) 81.
- 11) J.-J. Cheng and D.-W. Wang, *J. Non-cryst. Solids*, 100 (1988) 288.
- 12) C. Zhu, L. Hou, F. Gan and Z. Jiang, *J. Non-cryst. Solids*, 63 (1984) 105.
- 13) M.A. Uguina, G. Ovejerom R.V. Grieken, D.P. Serrano and M. Camacho, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1994 (1994) 27.
- 14) F. Mizukami, S. Niwa, M. Toba, T. Tsuchiya, K. Shimizu, S. Imai and J. Imamura, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 31 (1987) 45.
- 15) 鳥羽 誠, 丹羽修一, 清水一男, 水上富士夫, *日化誌* (1989) 1523
- 16) 畠山史恵, 前川 尚, *セラミックス論文誌*, 100 (1992) 163.
- 17) M. Inoue, H. Otsu, H. Kominami and T. Inui, *J. Mater. Sci. Lett.*, 11 (1992) 296.
- 18) M. Aizawa, Y. Nosaka and N. Fujii, *J. Non-cryst. Solids*, 128 (1991) 77.
- 19) M. Emilli, L. Incoccia, S. Mobilio, G. Fagherazzi and M. Gulielmi, *J. Non-cryst. Solids*, 74 (1985) 129.
- 20) 山根正之, 岡野誓太郎, *窯業協会誌*, 87 (1979) 434.
- 21) R.K. Iler, “The Chemistry of Silica”, John Wiley & Sons, NY, 1979.

- 22) C.J. Brinker, K.D. Keeter, D.W. Schaefer and C.S. Ashley, *J. Non-cryst. Solids*, **48** (1982) 47.
- 23) H. Kozuka and S. Sakka, *Chem. Lett.*, (1987) 1979.
- 24) M.W. Colby, A. Osaka and J.D. Machenzie, *J. Non-cryst. Solids*, **82** (1986) 37.
- 25) A.M. Gadalla and S.J. Yun, *J. Non-cryst. Solids*, **143** (1992) 131.
- 26) F. Kirkbir, H. Murata, D. Meyers, S.R. Chaudhuri and A. Sarker, *J. Non-cryst. Solids*, **178** (1994) 284.
- 27) W. Stöber, A. Fink and E. Bohn, *L. Colloid Interface Sci.*, **26** (1968) 62.
- 28) 山根正之, *ニューセラミックス*, **12** (1990) 49.
- 29) K.K. Keefer, *Better Ceramics through Chemistry*, ed. C.J. Brinker, D.E. Clark and D.R. Ulich, North Holland, New York, (1984)
- 30) T. Katagiri and T. Maekawa, *J. Non-cryst. Solids*, **134** (1991) 193.
- 31) 川畑京子, 山下 浩, 前川 尚, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**[4] (1993) 500.
- 32) R. Deshpande, D-W. Hua, D.M. Smith and C.J. Brinker, *J. Non-cryst. Solids*, **144** (1992) 32.
- 33) I. Hasegawa and S. Sakka, *J. Non-cryst. Solids*, **100** (1988) 205.
- 34) G. Zehl, S. Bischoff, F. Mizukami, H. Izutsu, M. Bartoszek, H. Jancke, B. Lücke and K. Maeda, *J. Mater. Chem.*, **5**(11) (1995) 1893.
- 35) J. C. Ro and I.J. Chung, *J. Non-cryst. Solids*, **130** (1991) 8.
- 36) 山根正之, “ゾル-ゲル法の技術的課題とその対策”, *アイピーシー*, (1990).
- 37) G. Philipp and H. Schmidt, *J. Non-cryst. Solids*, **63** (1984) 283.
- 38) H. Schmidt, *J. Non-cryst. Solids*, **73** (1985) 681.
- 39) A. Kaiser, H. Schmidt, and H. Böttner, *J. Membrane Sci.*, **22** (1985) 257.
- 40) H. Schmidt, H. Scholze and G. Tünker, *J. Non-cryst. Solids*, **80** (1986) 557.
- 41) H.H. Huang, R.H. Glaser and G.L. Wilkes, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, **360** (1988) 354.
- 42) Y. Chujo and T. Saegusa, *Advances in Polymer Science*, **100** (1992) 11.
- 43) A. Morikawa, Y. Iyoku, M. Kamimoto and Y. Imai, *Polym. Journal*, **24**(1) (1992) 107.

- 44) S. Yano, K. Nakamura, M. Kodomari and N. Yamauchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54** (1994) 163.
- 45) S. Yano, *Polymer*, **35**(25) (1994) 5565.
- 46) D.A.Loy, G.M. Jamison, B.M. Baugher, S.A. Myers R.A. Assink and K.J. Shea. *Chem. Mater.*, **8** (1996) 656.
- 47) D. Avir, S. Braun, O. Lev, D. Levy and M. Ottolenghi, "Sol-Gel Optics: Processing and Applications", Ed. L.C. Klein, (1994).
- 48) M. Toba, F. Mizukami, S. Niwa, K. Maeda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1990) 1211.
- 49) C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli and J.S. Beck, *Nature*, **359** (1992) 710.
- 50) J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins and J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 10834.
- 51) T. Murakata, S. Sato. T. Ohgawara, T. Watanabe and T. Szuki, *J. Mater. Sci.*, **27** (1992) 1567.
- 52) J.C. Vartuli, K.D. Schmitt, C.T. Kresge, W. J. Roth, M.E. Leonowicz, S.B. McCullen, S.D. Hellring, J.S. Beck, J.L. Schlenker, D.H. Olson and E.W. Sheppard, *Chem. Mater.*, **6** (1994) 2317.
- 53) P.T. Tanev, M. Chibwe and T.J. Pinnavaia, *Nature*, **368** (1994) 321.
- 54) P.T. Tanev and T. J. Pinnavaia, *Science*, **267** (1995) 865.
- 55) 中西和樹, 表面, **33**(4) (1995) 240.
- 56) F. Mizukami, S. Niwa, M. Toba, T. Tsuchiya, K. Shimizu, S. Imai and J. Imamura, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **31** (1987) 45.
- 57) 水上富士夫, 化学と工業, **42**(5) (1989) 81.
- 58) M. Toba, F. Mizukami, S. Niwa, T. Sano, K. Maeda, A. Annila and V. Komppa, *J. Mol. Catal.*, **91** (1994) 277.
- 59) M. Toba, F. Mizukami, S. Niwa, T. Sano, K. Maeda, and H. Shoji, *J. Mater. Chem.*, **4**(7) (1994) 1131.

- 60) M. Toba, F. Mizukami, S. Niwa, T. Sano, K. Maeda, A. Annila and V. Komppa, *J. Mol. Catal.*, **94** (1994) 85.
- 61) 鳥羽 誠, 学位論文“配位化学的ゾルゲル法による複合酸化物の調製と応用に関する研究”(1994, 東京大学工学部).
- 62) K. Maeda, F. Mizukami, M. Watanabe, S. Niwa, M. Toba and K. Shimizu, *Chem. Ind.*, **4** (1989) 807.
- 63) K. Maeda, F. Mizukami, S. Niwa, M. Toba, M. Watanabe, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88** (1992) 97.
- 64) S. Niwa, F. Mizukami, S. Isoyama, T. Tsuchiya, K. Shimizu, S. Imai and J. Imamura, *J. Tech. Biotechnol.*, **36** (1986) 236.
- 65) K.Y. Cheah, T.S. Tang, F. Mizukami, S. Niwa, M. Toba and Y.M. Choo, *J. Am. Chem. Oil. Soc.*, **69** (1992) 410.
- 66) T.S. Tang, K.Y. Cheah, F. Mizukami, S. Niwa and M. Toba, *J. Am. Chem. Oil. Soc.*, **71** (1994) 501.
- 67) 丹羽修一、水上富士夫、鳥羽 誠、杳沢龍次郎、触媒 **37** (1995) 140.

第二章 ヒドロキシカルボン酸・シリカ複合体による分子不斉の認識

2-1. 緒言

生体内に存在する酵素のように特定の分子を認識する能力をもつ物質は、分離、分割あるいは触媒などの分野で非常に重要である。例えば、有用な光学活性な化合物を分離するクロマトグラフィー充填剤、特異的に光学活性な有機物を合成する触媒などは、医薬あるいは工業化学にとって不可欠なものである。本章で取り扱う分子認識能を有するシリカ系のクロマトグラフィー充填剤については、これまで、多くのシリカと光学活性な有機物との複合体が報告されており¹⁻¹³⁾、それらは主に二つに分類される。一つは現在、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)の充填剤として市販されているものであり、オクチル基やオクタデシル基、アミノプロピル基等を Si-C 結合によってシリカ表面に直接化学結合させた複合材料である¹⁻⁸⁾。いま一つは、セルロースのようなそれ自身が分子認識能を持つ光学活性な有機物で、シリカ表面をコートしたものである⁹⁻¹³⁾。このような充填剤では、表面に結合させたあるいはシリカと共に混在している有機物の分子認識能が支配的でありシリカは担体として機能するのみで、両者の機能の融合、相乗効果の発現は期待されていなかった。第一章でも述べたように、ゾル-ゲル法で合成される有機無機複合体においても、ほとんどの場合、どちらか一方の主成分の物性を改善する、あるいは機能を保持する目的で合成される。しかしながら、両者を組み合わせることによって、全く新しい機能を示す場合もある¹⁴⁾。

複合酸化物や担時金属触媒のゾル-ゲル合成において、官能基(-OH)をもつ有機物の添加が成分の分散に有用であることが水上らによって報告されている¹⁵⁻¹⁹⁾。このことはすなわち添加した有機物そのものもマトリックス中に高分散していると言い換えることができる。筆者らはこの方法で光学活性でかつ、官能基をもつヒドロキシカルボン酸を、シリカ中にゾル-ゲル法で高分散させることにより得られる複合体が、光学活性な有機物の立体構造に由来する分子認識能とシリカの吸着能を合わせ持つ物質になるのではないかと考えた。そこで本章ではL-酒石酸をゾル-ゲル法によってシリカに分散させた有機無機複合体を合成し、クロマトグラフィー充填剤として、コバルトアセチルアセトン錯体の光学分割を試みた。そしてL-酒石酸の分散度やシリカとの結合の有無など複合体のキャラクタリゼーションを同時に行い、複合体の構造と光学

分割能の関係を調べた。その結果、ゾル-ゲル法で合成した L-酒石酸とシリカの複合体が高い分割能を示し、酒石酸の分散度と分割能とが密接に関係していることを見いだした。またリンゴ酸や糖類など他の光学活性な有機物とシリカの複合体を同様に合成し分割能を調べることにより、ゾル-ゲル法が光学活性有機物とシリカを複合させ分子認識能を発現させるのに有効な方法であることがわかった。以下、その結果について詳細に述べる。

2-2. 実験

2-2-1. 合成

(1) ゾル-ゲル法による L-酒石酸/シリカ複合体の合成

出発原料として市販の試薬グレードのテトラエチルオルトシリケート($\text{Si}(\text{OEt})_4$ 、TEOS、関東化学製)、L-酒石酸(TA、光純薬工業製)を精製なしに用いた。

複合体の合成フローを図 2-1 に示した。TEOS を 2-propanol(IPA)に混合し 80°C に保ち所定量の酒石酸を加えて攪拌しながら 2 時間保持して溶かし均一溶液とした。この際、混合比率はモル比で $\text{TEOS}/\text{IPA}/\text{TA} = 0.6/1.66/0.1-0.8$ とし、後に比較として用いる含浸法複合体と条件をそろえるため 0.2 の酢酸を添加して前駆体とした。均一溶液となったところで $\text{H}_2\text{O}/\text{Si} = 2$ となるよう水を加え 80°C のまま保持しゲル化させた。酒石酸の量によってゲル化時間は異なったが、2-6 時間の内に全の反応溶液が増粘しやがてゲル化した。ゲルはさらに 15 時間放置した後取り出し、真空中 80°C で乾燥、さらに粉碎して 200 メッシュ ($74\mu\text{m}$)以下にふるい分けた。

(2) 含浸法複合体の合成

ゾル-ゲル法で合成した複合体の比較として、シリカ表面に酒石酸をコートした複合体を調製するため酒石酸をシリカ表面に含浸した。含浸法複合体はゾル-ゲル法複合体の合成法に準じ、酒石酸のみを添加しない方法で合成した乾燥ゲルに L-酒石酸のエタノール溶液を加えて含浸し再び乾燥させる方法で調製した。酒石酸の量は $\text{TA}/\text{TEOS} = 0.1-0.8/0.6$ とした。ゾル-ゲル法複合体と同様、粉碎、分級を経てクロマトグラフィーの充填剤とした。これらの方法によりゾル-ゲル法 8 種、含浸法 5 種、計 13 種類の複合体を合成した。

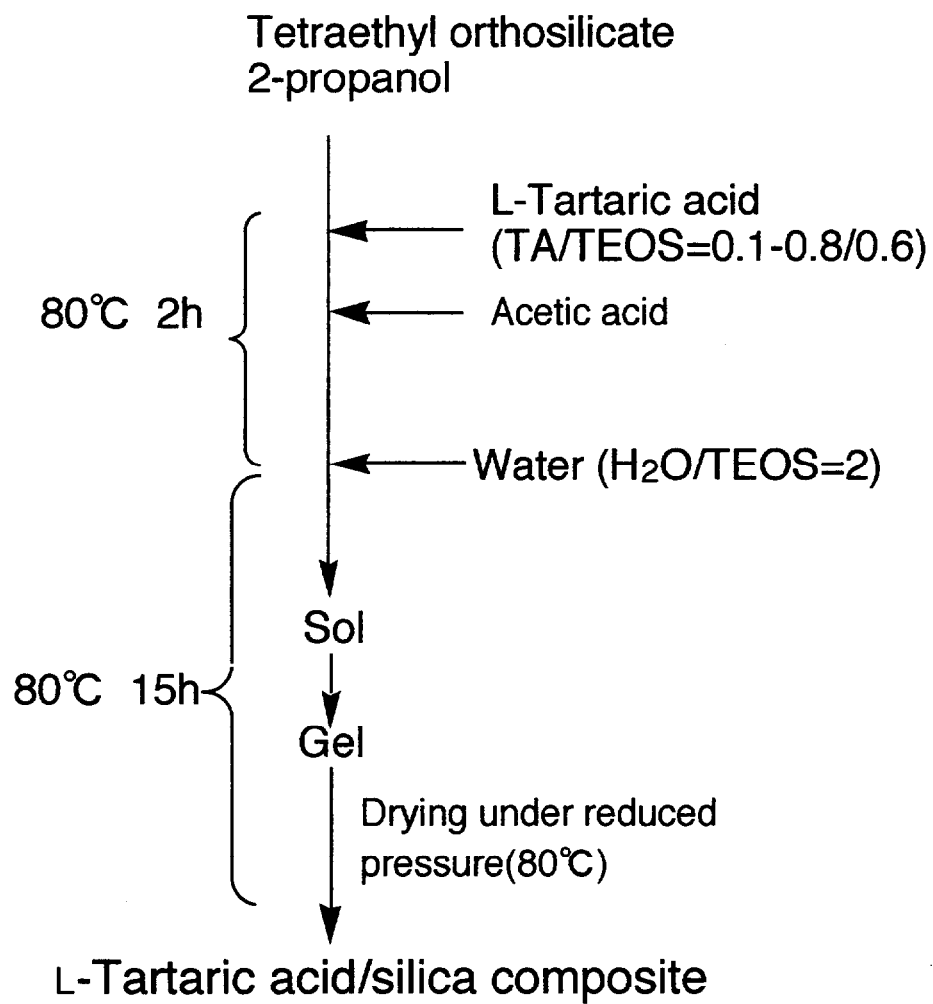


図2-1. ゾル-ゲル法によるL-酒石酸/シリカ複合体の合成フロー

2-2-2. 被分離物質

被分離物質として、ラセミ体の tris(pentane-2,4, dionato)cobalt(III) ($\text{Co}(\text{acac})_3$, 和光純薬) を用いた。この物質は図 2-2 に示すように八面体構造をしており、アセチルアセトンの配位により Δ 体、 Λ 体、二種の光学活性体が存在する。一般に有機化合物のラセミ体は第二の光学活性物質と反応させることによりジアステレオマーとし、生じる物性の差によって分割されてきた。ところがこの錯体は中性であり、他の有機物を反応させることができないため、従来の方法では分離できない。

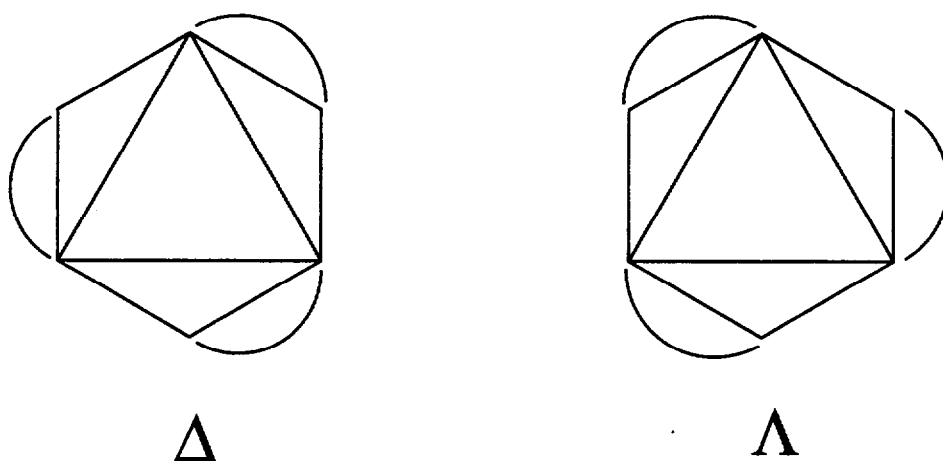


図2-2. トリスキレート型二座配位子錯体の絶対配置

2-2-3. クロマトグラフィーによる分割

クロマトグラフィーによる分割は、ガラスカラムを用いて常圧で流下させて行った。粉碎、分級を行った複合体を n-hexane でスラリーとし内径 6mm、400mm 長のガラスカラムにゆっくりと充填した。微量の benzene に溶解させた $\text{Co}(\text{acac})_3$ を充填層の上部にいれ、充填層に $\text{Co}(\text{acac})_3$ が吸着したところで n-hexane-benzene (1:1 vol) を溶離液として連続的に加え、人為的な圧力は用いずに $\text{Co}(\text{acac})_3$ を流下させた。流出液はフラクションコレクターで 0.5ml ずつ分取し、モル円二色性を日本分光製 J-600 spectropolarimeter で測定した。

2-2-4. 複合体の物性測定

粉末X線回折(XRD)

粉末X線回折は、マックサイエンス製 MPX-18 を用いて、ニッケルフィルターを通した $\text{Cu-K}\alpha$ 線を線源として測定した。

熱重量分析(TG)及び示差熱分析(DTA)

熱重量分析及び示差熱分析はマックサイエンス製 TG-DTA2000 を用いて、 $100\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ で乾燥空気を流しながら 10°Cmin^{-1} で昇温して測定した。

赤外吸収スペクトル(IR)

赤外吸収スペクトルは島津製 FTIR-8500 を用いて粉末臭化カリウム法で測定した。

固体 MAS-NMR スペクトル

^{13}C および ^{29}Si 固体 MAS-NMR スペクトル測定は Bruker AMX500 (共鳴周波数 125.78MHz , 試料回転数 4kHz , パルス間隔 10s (以上 ^{13}C), 共鳴周波数 99.366MHz , 試料回転数 4kHz , パルス間隔 10s (以上 ^{29}Si))を用いて行い、外部標準には ^{13}C ではグリシン、 ^{29}Si ではテトラメチルシランを用いた。

電子顕微鏡(SEM)観察

電子顕微鏡による複合体の観察は日立製 S-800 を用い、白金蒸着した試料を観察した。

比表面積、細孔容量測定

比表面積は、日本ベル製 Belsorp36 を用い、 77K (液体窒素温度)における窒素の吸着を定容法により測定し、得られた吸着等温線から BET 法により算出した。細孔容量は、Dollimore-Heal 法²⁰⁾により算出した。

2-3. 結果と考察

2-3-1. 複合体による光学分割

図 2-3 にゾル-ゲル法で合成した L-酒石酸/シリカ複合体(TA/SiO₂=0.67)から流出した Co(acac)₃ の CD スペクトルを示す。最初に流出したフラクション a₁ はスペクトルからわかるように 328nm に正のピーク、571nm に負のピークを示した。一方、最後に流出したフラクション a_f は a₁ を X 軸に対して線対称にした形であり、それぞれは Δ、Λ 型の Co(acac)₃ に対応するスペクトルであった。図 2-4 は、流出したフラクションの CD スペクトルから 328nm のモル円二色性(Δε)を、流出したフラクション順にプロットしたものである。Y 軸の Δε の絶対値が大きな方が光学純度が高いことから、最初に Δ 体リッチなものが流下し、時間がたつにつれて Λ 体が流下していることがわかる。光学分割能が認められたすべての複合体カラムから流出した Co(acac)₃ の Δε は、分割能の違いにより Δε の絶対値が変化したものの、いずれもこのような曲線を示した。以下複合体の合成方法、及び合成条件による分割能の評価は第一フラクションの Δε をもって表すこととする。

表 2-1 に合成した各種 L-酒石酸/シリカ複合体で調製したカラムから流出したフラクションの流出速度と第一フラクションの Δε を示した。確認のため、酒石酸微結晶を充填したカラムを用いて分割を行ったが光学活性な Co(acac)₃ は得られなかった。またシリカゲルのみを充填剤とした場合も、同様に光学分割能は認められなかった。溶離液の流出速度は 0.005mlmin⁻¹ から 0.27mlmin⁻¹ と充填した複合体によって大きく異なり、酒石酸量が多くなるにつれて流出速度が速くなった。特に本実験系では、カラムに圧力を加えて溶離液を流出させていないため、充填剤による差が極めて顕著に現れたといえる。流出速度は一般に充填剤の粒子径や充填密度、親和性などによって変化する。今回の複合体の場合、粒子径はほぼ一致させているため、複合体中の酒石酸量が流出速度に影響していると考えられる。すなわち、複合体は乾燥ゲルであり十分に柔軟であるため、酒石酸含有量が多い場合、複合体が溶離液で膨潤し、充填密度が低下した可能性がある。この充填密度の低下が流出速度を増大させるかもしれない。また、酒石酸の量は複合体表面と溶離液の親和性にも影響を与え得るであろう。

Co(acac)₃ の分割能は合成法によって大きく異なった。ゾル-ゲル法の複合体では、酒石酸量が極少ない場合のみ Co(acac)₃ が複合体に吸着してしまい、流出しなかった

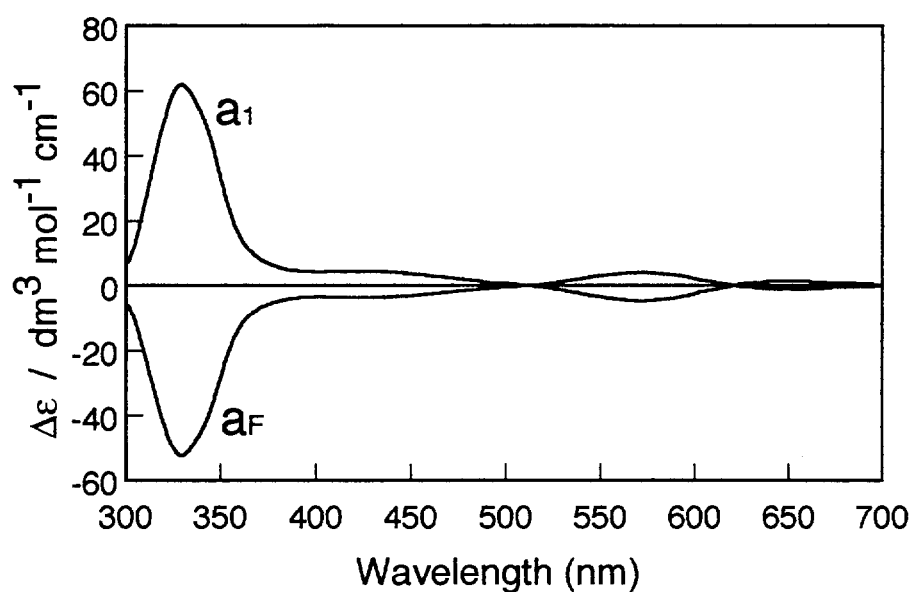


図2-3. L-酒石酸/シリカ複合体カラム(sol-gel TA-SiO₂)から流下したCo(acac)₃のCDスペクトル.
a₁: first fraction, a_F: final fraction

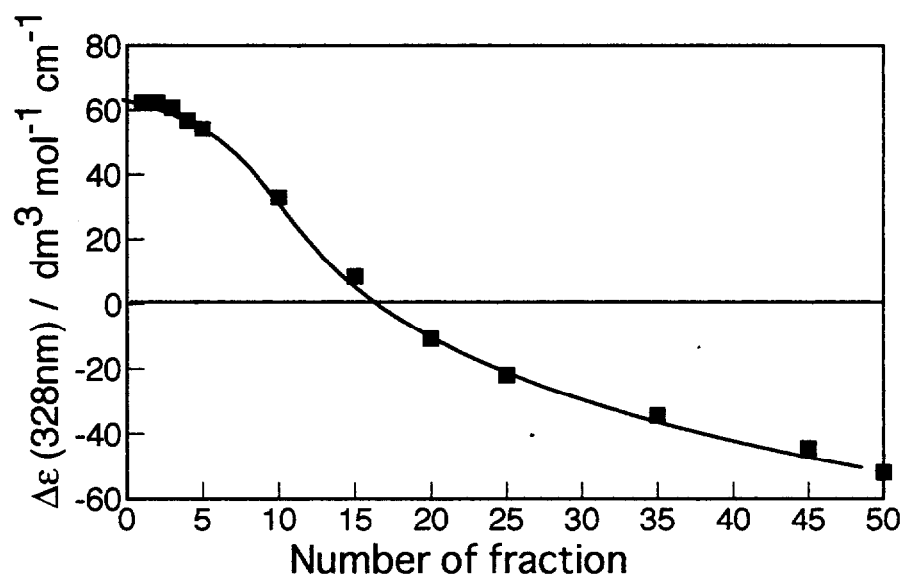


図2-4. L-酒石酸/シリカ複合体カラム(sol-gel TA-SiO₂)から流下したCo(acac)₃のモル円二色性の時間変化.

表 2-1. L-酒石酸/シリカ複合体カラムによる $\text{Co}(\text{acac})_3$ の光学分割における合成法、酒石酸量の影響

sample	L-tartaric acid/SiO ₂ (mol/mol)	Flow-rate (ml/ min)	Δε (dm ³ cm ⁻¹ mol ⁻¹)	
			328 nm	571 nm
L-tartaric acid		0.298	no resolution	
Sol-gel TA-SiO ₂				
S1	0.1/0.6	very slow	no elution	
S2	0.2/0.6	0.005	58.5	-4.7
S3	0.3/0.6	0.021	50.6	-4.1
S4	0.4/0.6	0.022	61.7	-4.9
S5	0.5/0.6	0.044	64.3	-5.3
S6	0.6/0.6	0.042	61.8	-5.0
S7	0.7/0.6	0.098	28.7	-2.3
S8	0.8/0.6	0.270	4.9	-1.7
Imp. TA-SiO ₂				
I1	0.1/0.6	very slow	no elution	
I2	0.2/0.6	0.063	13.7	-1.0
I4	0.4/0.6	0.076	4.9	-
I6	0.6/0.6	0.110	no resolution	
I8	0.8/0.6	0.036	no resolution	

が、酒石酸量が 0.2-0.6mol/0.6mol SiO_2 (S2-S6) という広い範囲で $\Delta\epsilon > 50$ という高い分割能がみとめられた。しかしながら、酒石酸量がシリカに対してモル比で 1 以上になると、得られる $\text{Co}(\text{acac})_3$ の光学純度は急激に低下した。これは、溶離液の流出速度が速くなっていることから考えると、 $\text{Co}(\text{acac})_3$ が十分に複合体両面と接触できなかった、あるいは複合体表面が光学異性を認識して特異的な吸着をする構造になっていることが考えられる。一方、含浸法で合成した複合体では、酒石酸量が少ない場合は、ゾル-ゲル法複合体と同様、 $\text{Co}(\text{acac})_3$ が複合体に吸着してしまい流出しなかった。酒石酸量が 0.2-0.4mol/0.6mol SiO_2 の二つの複合体(I2,I4)のみわずかに分割能を

示した。含浸させた酒石酸量がそれ以上の場合、溶離液の流出速度それほど高くないにもかかわらず、分割能は認められなかった。これらの結果は、ゾル-ゲル法、含浸法いずれの方法でも、シリカゲル上に存在する酒石酸が $\text{Co}(\text{acac})_3$ と親和性をもった結果、分離能を発現すること、そしてゾル-ゲル法で調製された表面の酒石酸がより強い親和力を有する表面構造であることを示している。ゾル-ゲル法では分離の際に $\text{Co}(\text{acac})_3$ と接することの無いゲル内部にも酒石酸が存在する一方、含浸法では表面により多くの酒石酸が存在すると考えられることから、表面における酒石酸濃度も分離能に影響していると考えられる。

$\text{Co}(\text{acac})_3$ の完全な光学分割の報告はいまだされていないが、これまで報告されている最も高い Δ 型の $\text{Co}(\text{acac})_3$ の $\Delta\epsilon$ は 6 (571nm) である^{21,22)}。ゾル-ゲル法で合成した L-酒石酸/シリカ複合体が高い分割能を示したことから、この複合体を用いることによって高い光学純度の $\text{Co}(\text{acac})_3$ が得られることが期待された。そこで、ゾル-ゲル法複合体 S2 を 1400mm 長のカラムに充填し、分割を行ったところ、第一フラクションのモル円二色性は $\Delta\epsilon = -8.6$ (571nm) のであった。この値が光学純度 100% かどうかは不明であるが、光学純度 100% の $\Delta\epsilon$ が既知である $\text{Cr}(\text{acac})_3$ (tris(pentane-2,4-dionato)chromium(III)) を同じ 1400mm のカラムで分割してみると、最初のフラクションに $\Delta\epsilon = -4.4$ (535nm) の $\text{Cr}(\text{acac})_3$ が得られた。これは、光学純粋な $\text{Cr}(\text{acac})_3$ の $\Delta\epsilon$ に一致している^{23,24)}。このことから推察すると、 $\text{Co}(\text{acac})_3$ においてもかなり光学純度の高いものが分割されていることが予想される。またこの結果から、L-酒石酸/シリカ複合体はコバルト以外の八面体構造のトリスアセチルアセトン金属錯体にも、よい分離能を有することが示唆された。

L-酒石酸/シリカ複合体を充填したカラムはいずれの場合も Δ 体を先に、 Λ 体を後から流出した。このことは、複合体が Λ 体をより強く保持しているということを示している。つまり、L-酒石酸と Λ 型 $\text{Co}(\text{acac})_3$ の親和力がより強いということになる。逆に、D-酒石酸を用いて複合体を合成すると Λ 体から流出することが確認されたため、光学分割能はそれぞれの立体構造に由来する親和性に依存していると考えられる。

ゾル-ゲル法複合体はシリカに対する L-酒石酸量がある範囲で変化しても光学分割能がほとんど変化しなかった。L-酒石酸分子が、光学異性の認識能に関与しているとするならば、L-酒石酸量が増加すると共に分割能も変化するはずである。このことから考えると、L-酒石酸が過剰にある場合には、L-酒石酸が被分離物質である $\text{Co}(\text{acac})_3$

が接触できないシリカマトリックスの内部に存在している、あるいは表面に存在していたとしても凝集して光学異性を認識できる構造になっていないということが推測される。そこで、弱い物理吸着程度で複合体中に存在している L-酒石酸を取り除くため、複合体を過剰の n-hexane-benzene (1:1 vol) に分散させ、3 時間激しく攪拌し、濾別して乾燥させた。洗浄溶媒中に若干量の L-酒石酸誘導体が溶出していることが、赤外スペクトルから確認された。この洗浄処理を行った試料を再びカラムに充填し、光学分割を行った。表 2-2. に洗浄した L-酒石酸/シリカ複合体で調製したカラムから流出したフラクションの流出速度と第一フラクションの $\Delta\epsilon$ を示す。複合させた L-酒石酸量の少ない WS2 および WS3 は洗浄によって分割能が飛躍的に向上した。得られた第一フラクションに含まれる $\text{Co}(\text{acac})_3$ のモル円二色性($\Delta\epsilon$)から判断すると、前述の 1400mm のカラムに匹敵する高い光学分割能を示した。その一方で、その他の洗浄複合体では明らかに分割能が低下している。この結果は、洗浄によって複合体表面における酒石酸の状態が変化したことを示している。酒石酸の状態については次の節で各種分析から推測し、認識能の発現と変化の原因について考察する。

表 2-2. 洗浄した L-酒石酸/シリカ複合体カラムによる $\text{Co}(\text{acac})_3$ の光学分割

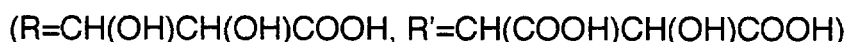
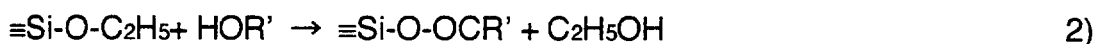
sample	corresponding	flow-rate (ml/min)	$\Delta\epsilon$	
	unwashed composites		328 nm	571 nm
	(L-tartaric acid/ SiO_2)		(dm ³ cm ⁻¹ mol ⁻¹)	
WS2	S2 (0.2/0.6)	0.019	92.1	-7.4
WS3	S3 (0.3/0.6)	0.013	89.3	-7.0
WS4	S4 (0.4/0.6)	0.019	21.7	-1.8
WS5	S5 (0.5/0.6)	0.022	39.5	-3.1
WS6	S6 (0.6/0.6)	0.080	29.0	-2.6
WS7	S7 (0.7/0.6)	0.045	17.9	-1.6
WS8	S8 (0.8/0.6)	0.330	no resolution	

2-3-2. 複合体中の酒石酸

ゾル-ゲル法、含浸法で合成した L-酒石酸/シリカ複合体が、Co(acac)₃ の光学異性認識能を有したことから、各種の分析を行い、複合体中で酒石酸がどのように存在しているかを調べた。

1) XRD, TG-DTA

図 2-5 に含浸法で合成した複合体の粉末 X 線回折パターンを示す。いずれの含浸法複合体も L-酒石酸の結晶に由来する回折ピークが認められた。回折強度は複合体に含まれる L-酒石酸量が多くなるにつれて強くなった。この結果から、L-酒石酸は、含浸法で合成した複合体中で、結晶として存在していることがわかった。含浸法では、シリカ担体の表面付近に L-酒石酸が集中して存在するため、十分に分散する事ができず、凝集して結晶状態となったものと考えられる。このことは図 2-6 に示す DTA から確認され、すべての含浸法複合体は、L-酒石酸の融点に対応する 175°C 付近に、L-酒石酸の融解に伴う吸熱ピークが認められた。また、TEOS を加水分解して生じる乾燥ゲルには、しばしば残存するエトキシ基の分解に由来する鋭い発熱ピークが 300-350°C に認められるが、含浸法の複合体では、含浸する L-酒石酸が少ない場合に強い発熱ピークが認められた。L-酒石酸含浸量が多くなるとこのピークは小さくなり TA/SiO₂=1.00 以上では新たに 200-300°C に弱い発熱が認められた。この弱い発熱は遊離の酒石酸、あるいはケイ素に結合している酒石酸の分解に起因していると考えられる。このことから、含浸する L-酒石酸が多い場合、ゲル中に存在する未分解のエトキシ基が、含浸操作の間に分解されていることがわかる。ここで、分子レベルで存在する L-酒石酸が光学異性を認識すると仮定すると、エトキシ基の分解に伴う化学反応は次のように考えられる。



すなわち、1)、2)式で示すように未分解のエトキシ基と L-酒石酸が含浸操作中に配位子交換反応をすることによってシリカ表面に結合して固定され、エタノールが遊離す

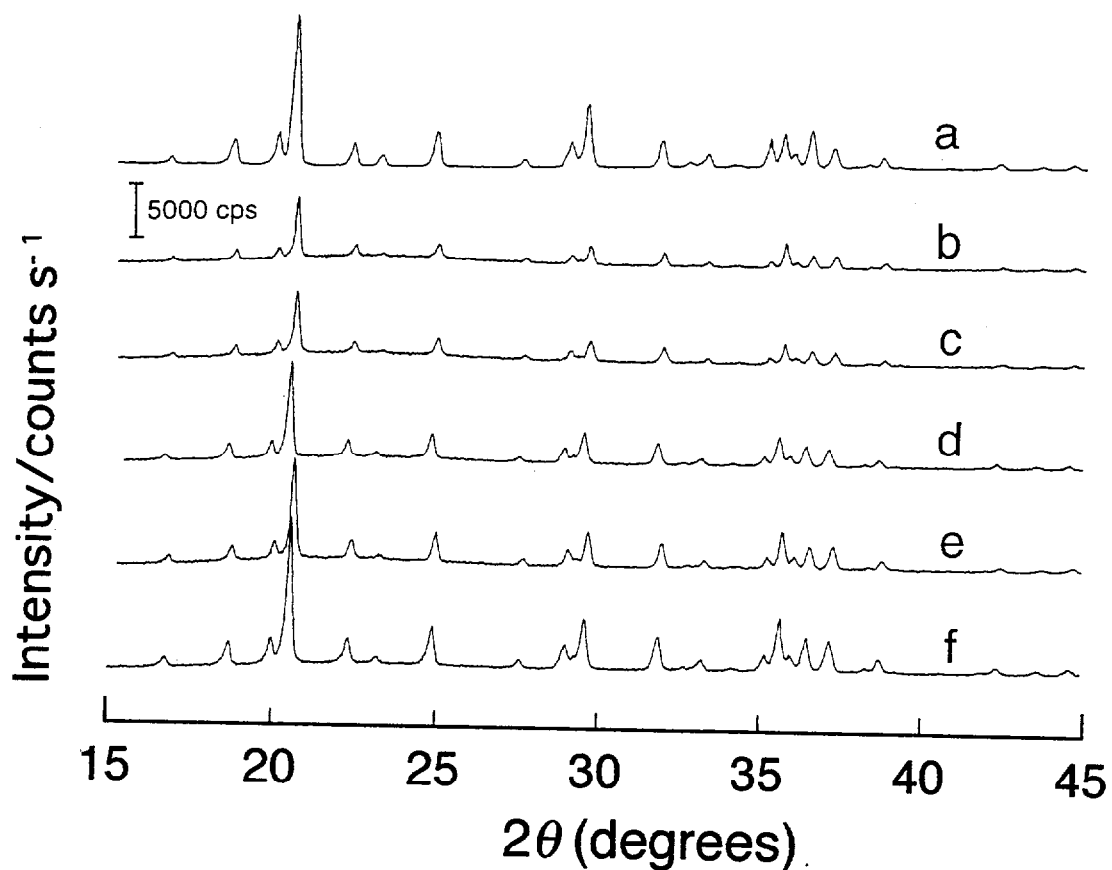


図2-5. L-酒石酸と含浸法L-酒石酸/シリカ複合体の粉末X線回折図.

(a)L-酒石酸, (b)I1 (TA/SiO₂=0.17), (c)I2 (TA/SiO₂=0.33),
(d)I4 (TA/SiO₂=0.67), (e)I6 (TA/SiO₂=1.00),
(f)I8 (TA/SiO₂=1.33).

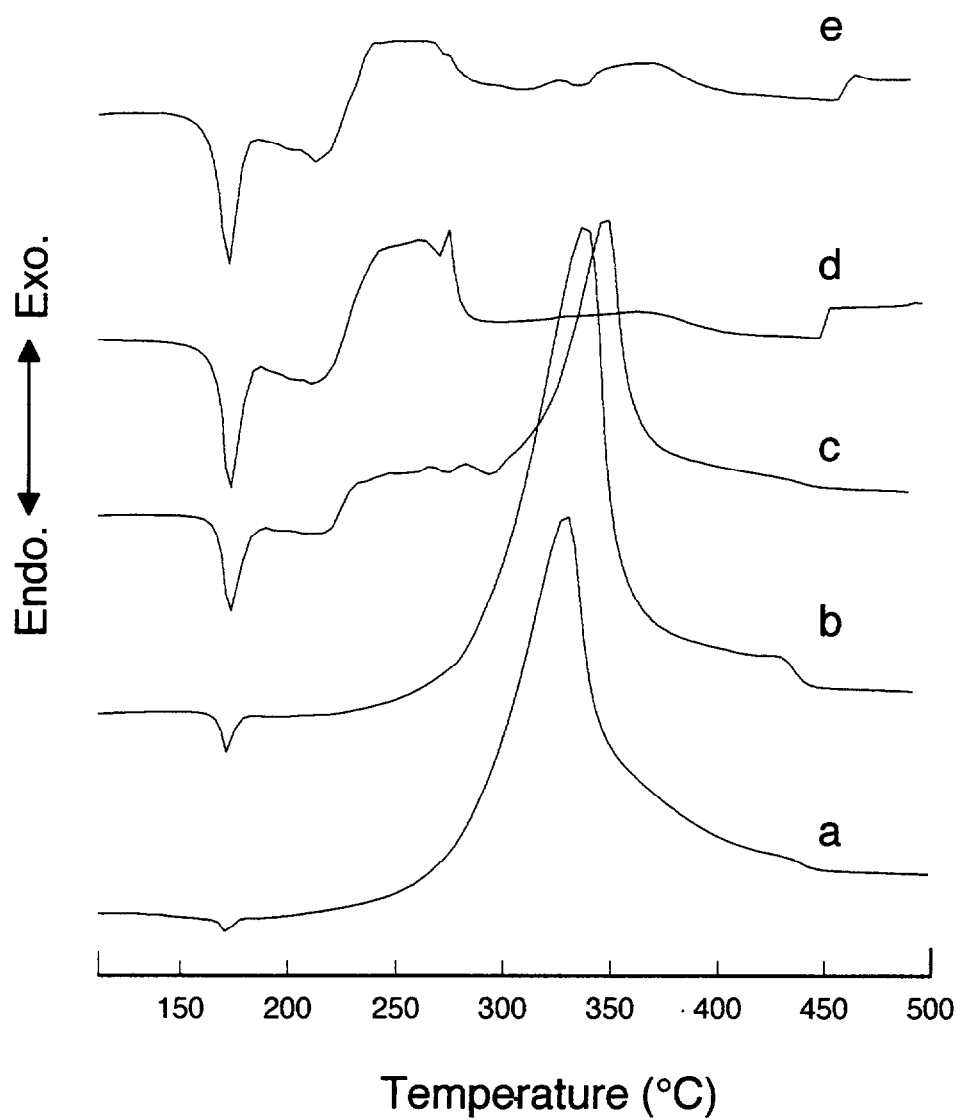


図2-6. L-酒石酸量の異なる含浸法L-酒石酸/シリカのDTA.
 (a)I1 ($\text{TA}/\text{SiO}_2=0.17$), (b)I2 ($\text{TA}/\text{SiO}_2=0.33$),
 (c)I4 ($\text{TA}/\text{SiO}_2=0.67$), (d)I6 ($\text{TA}/\text{SiO}_2=1.00$),
 (e)I8 ($\text{TA}/\text{SiO}_2=1.33$).

る。これらの L-酒石酸分子はシリカ表面に固定されることによって他の L-酒石酸分子と結晶を形成することなく、シリカ表面存在し、光学異性を認識するサイトとなる。特に、1)式に示すカルボキシル基とアルコキシドの反応は高い光学異性体の分割能を示したゾル-ゲル法複合体の合成過程において容易に起こる反応であることがわかっている²⁵⁾。つまり、わずかではあるが含浸法複合体において光学異性体の分割能が認められたことは、未分解のエトキシ基が L-酒石酸と配位子交換され、L-酒石酸分子がシリカ表面に固定されたと考ええると理解できる。未分解のエトキシ基が分割能に関与していることは、市販のクロマトグラフィー用シリカゲル(Nakarai, Silica gel No.1) およびゾル-ゲル法で TEOS から合成し、500°C で焼成して有機物を消失させたシリカゲルに L-酒石酸を含浸した複合体が、L-酒石酸含浸量にかかわらず全く分割能を示さなかったことから支持される。

ゾル-ゲル法複合体は、含浸法複合体と異なり、L-酒石酸の結晶に由来する回折ピークや吸熱を示さなかった。粉末 X 線回折では、 $2\theta=25^\circ$ 付近にシリカゲルに特有のハローが認められたにすぎなかった。この結果は、L-酒石酸がシリカマトリックス中に高分散(シリカに結合している場合も含む)しているか、あるいは反応中に存在するエタノールや 2-プロパノールがカルボキシル基と反応して、常温付近で結晶を形成しない酒石酸エステルが生成しているかで説明することができる。エステル化は合成過程で起こり得る反応であり、一部の L-酒石酸はエステルとして存在しているであろう²⁵⁾。ところが、次に述べるように、洗浄によって L-酒石酸結晶が生成したことから、複合体中の L-酒石酸は L-酒石酸分子として分散していることが示唆された。

前節で、洗浄によって分割能が向上した二つの複合体(WS2, WS3)は、いずれも洗浄前と同じアモルファス特有の粉末 X 線回折パターンを示した。一方、分割能が低下したその他の複合体は、洗浄後に図 2-5 でみられたような L-酒石酸結晶の弱いピークを示した。L-酒石酸の結晶が分割能を持たないため、分割能の低下は、L-酒石酸結晶が洗浄によって複合体表面に析出した為であろう。つまり、洗浄によって遊離した L-酒石酸が、その後の乾燥の際に凝集して、結晶化したことによって複合体の表面が L-酒石酸結晶で覆われ、相対的に $\text{Co}(\text{acac})_3$ と接触する L-酒石酸分子が減少したと考えられる。図 2-7 に示すように、L-酒石酸の回折ピークは洗浄を繰り返すことによって強くなった。酒石酸ジエチルエステルのような誘導体は今回用いた洗浄溶媒との接触では、L-酒石酸結晶を生じなかったことから、粉末 X 線で認められた L-酒石酸結

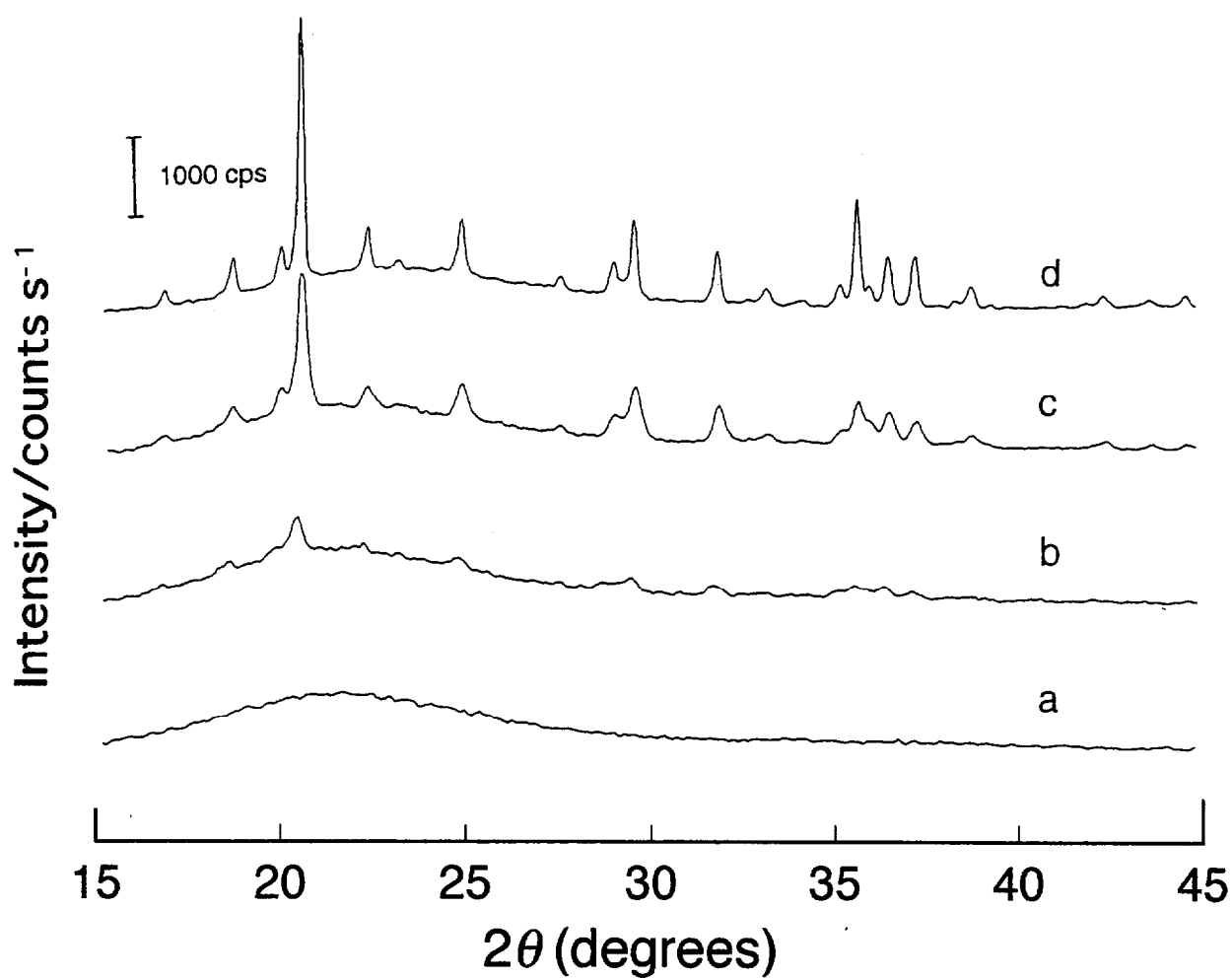


図2-7. ゾル-ゲル法L-酒石酸/シリカ(S7)の洗浄による粉末X線回折の変化.
(a)未洗浄, (b)一回洗浄後, (c)二回洗浄後, (d)三回洗浄後.

晶は、複合体中でフリーで、あるいは弱い吸着で存在していた L-酒石酸分子の結晶化に由来するものと考えられる。一方、合成反応の結果、部分的に生じるであろう L-酒石酸エステルの様な誘導体がどのような働きをするかを調べるために L-酒石酸ジエチルエステルを原料にゾル-ゲル法により複合体を合成し、カラムによる分割実験を行ったところ、L-酒石酸含有量によらず、全く分割能は認められなかった。ゾル-ゲル法で合成した L-酒石酸/シリカ複合体の洗浄後の有機物含有量の減少は、熱分析の結果洗浄前の 5%以内であった。しかし、酒石酸ジエチルエステルとシリカの複合体を洗浄すると、10-20%の L-酒石酸ジエチルエステルが洗浄溶媒中に流出した。このことは、L-酒石酸ジエチルエステルが L-酒石酸よりもシリカに結合、吸着しにくいと考えることができる。前述の 1) 式の反応はカルボキシル基がエステル化する反応であるため、L-酒石酸ジエチルエステルでは起こらない。それ故、L-酒石酸はカルボキシル基の珪素へのエステル結合でシリカ表面に固定されている可能性が高い。また L-酒石酸含有量の少ない複合体(WS2, WS3)が、洗浄によって分割能が向上したことについては、シリカ表面に存在していた分子認識に関与しない分子、つまりシリカとの結合力の弱い L-酒石酸エステルのような誘導体や水酸基の部分でシリカ表面と水素結合で存在していた L-酒石酸が洗浄によって洗い流され、分子認識に関与できる固定された酒石酸が表面に多く存在したと考えると説明できよう。

2) IR, NMR

L-酒石酸/シリカ複合体の光学異性認識能は、おそらく分子レベルで分散し、シリカマトリックス中に存在するあるいはシリカに結合している L-酒石酸が影響しているように思われる。そこで、L-酒石酸が複合体を合成するゾル-ゲル反応にどのように関わっているかを IR NMR 測定を行うことによって調べた。まず、図 2-8 に TEOS、L-酒石酸(結晶)および焼成したシリカゲルの IR スペクトルを示す。TEOS の IR スペクトルは 2960、2930、2870 cm^{-1} および 1460、1380 cm^{-1} にそれぞれ、CH₂ と CH₃ の伸縮、変角に由来する吸収が認められた。1100 cm^{-1} 付近の 2 本の吸収は、ケイ素に直接結合したエトキシ基の Si-O の伸縮振動に基づくものである²⁶⁾。L-酒石酸のスペクトルでは、1470 cm^{-1} にカルボニルの吸収、3200-3600 cm^{-1} に水酸基の吸収がそれぞれの認められた。TEOS から合成したシリカゲルは過去に報告されているシリカゲルに典型的なスペクトルを示している²⁷⁾。1100 cm^{-1} 付近のシロキサン結合の伸縮

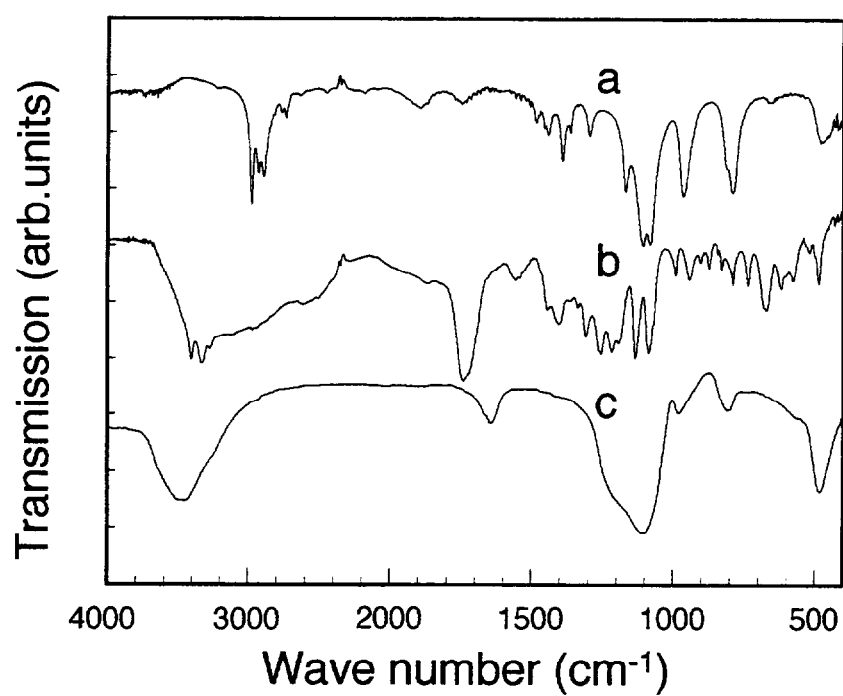


図2-8. TEOS(a)、L-酒石酸(b)およびシリカゲル(c)のIRスペクトル.

振動に基づく強い吸収が特徴である。これらのスペクトルを基に、加水分解前の溶液、およびゲル化、乾燥後の複合体の IR スペクトルを調べる。図 2-9 に TEOS に溶媒と L-酒石酸を加えて加温した後の IR スペクトルを示す。スペクトルは基本的に TEOS と L-酒石酸の吸収が重なったものであり、L-酒石酸量によって大きな変化は認められなかった。いずれの場合も $1000\text{-}1400\text{cm}^{-1}$ 付近にシリカゲルに特有なブロードな吸収がみられ、水を加えて加水分解する以前にすでに分解、重縮合が進行していることが示唆された。これは、反応溶媒中に微量に含まれていた水、あるいは L-酒石酸のエステル化によって生じる水が加水分解を進行させる為と考えられる。次に、ゾル-ゲル法複合体および洗浄後の複合体の IR スペクトルを図 2-10 に示す。スペクトルは乾燥、洗浄を行った後も加水分解前とほとんど変わらなかった。しかしながら、加水分解、乾燥を経ることによって、 3000 cm^{-1} 付近のエトキシ基由来の吸収が加水分解前に比べて小さくなっている。エトキシ基は加水分解によって分解、遊離するが、すべてのエトキシ基が無くなるわけではなく、未分解で複合体中に残存しているものが存在すると理解できる。また、粉末 X 線回折で L-酒石酸の結晶が認められた洗浄複合体、WS6 には 3400 cm^{-1} に 2 本の吸収がみられた。この吸収は O-H-O の三次元ネットワークからなる L-酒石酸結晶の水素結合に特徴的なものである²⁸⁾。

図 2-11 と図 2-12 はゾル-ゲル法で合成した複合体 S2 と含浸法で合成した複合体 I2 の ^{13}C CP MAS NMR スペクトルである。ゾル-ゲル法で合成した複合体のスペクトルには、 172.99ppm および 72.33ppm にそれぞれ、L-酒石酸のカルボニル炭素と α -炭素に帰属されるピークが、エタノール、2-プロパノール、TEOS のエトキシ基に含まれるメチル、メチレンの炭素の共鳴ピークと共に認められた。 13.69ppm と 62.56ppm の強いピークはそれぞれエトキシ基のメチル、メチレンの炭素に帰属され、L-酒石酸とともに未分解のエトキシ基も多く複合体中に残存していることが予想される。一方、含浸法で合成した複合体の NMR スペクトルには 2 本のカルボニル炭素 ($176.20, 171.41\text{ppm}$) と α -炭素 ($74.07, 71.84$) に帰属される共鳴ピークが観察された。文献によると、結晶状態の L-酒石酸のそれぞれの炭素が等価にならないため、2 本ずつ共鳴ピークが現れることがわかっており²⁹⁾、この結果は前節の粉末 X 線回折の結果と一致する。ゾル-ゲル法で合成した L-酒石酸/シリカ複合体中の L-酒石酸のカルボニル炭素と α -炭素に帰属されるピークの化学シフト ($172.99\text{ppm}, 72.33\text{ppm}$) は、水溶液中の L-酒石酸 ($175.3, 72.8\text{ppm}$) とは異なっていた³⁰⁾。

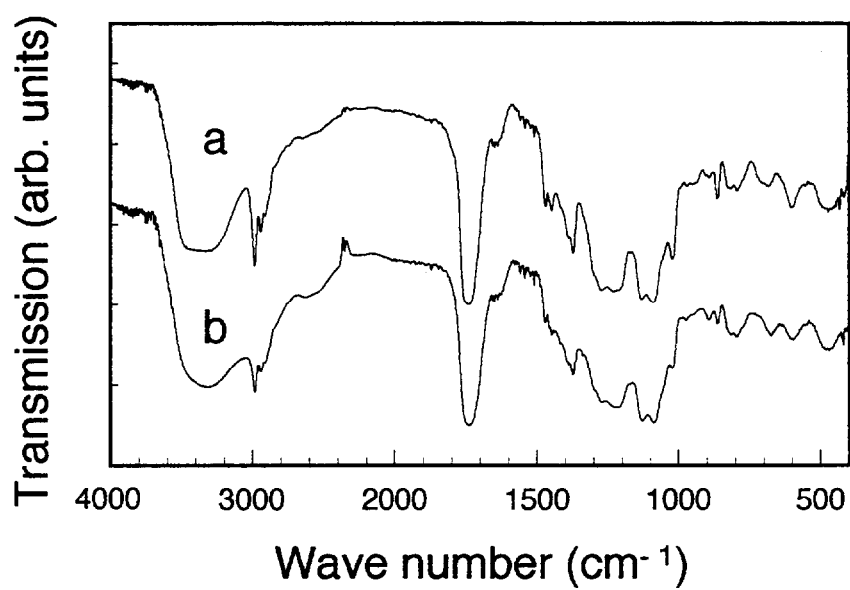


図2-9. TEOS にL-酒石酸を加えて80°C,2時間反応させた溶液のIRスペクトル.
(a)TA/SiO₂=0.33,(b)TA/SiO₂=1.00.

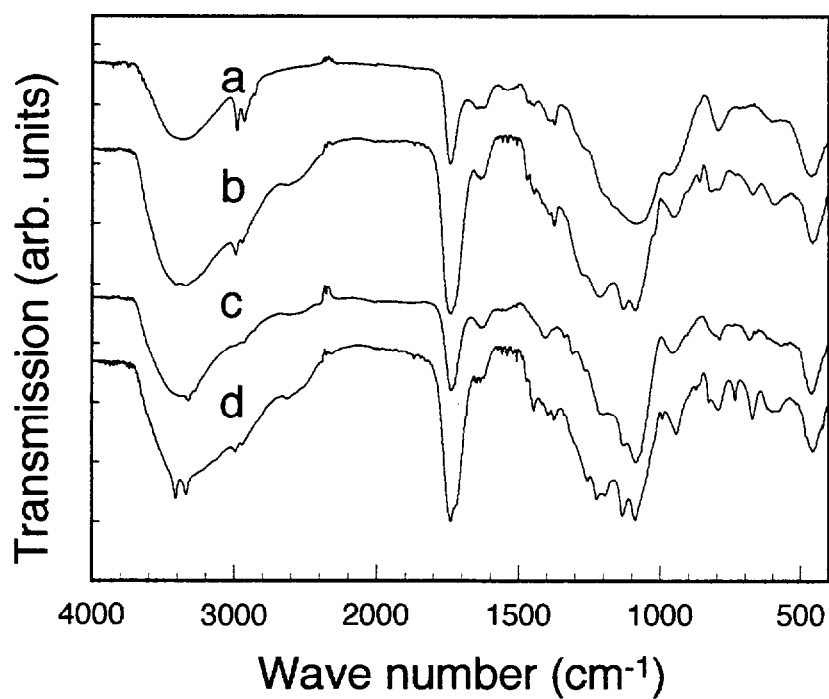


図2-10. ゾル-ゲル法L-酒石酸/シリカおよび洗浄した
ゾル-ゲル法L-酒石酸/シリカのIRスペクトル.
(a)S2(TA/SiO₂=0.33),(b)S6(TA/SiO₂=1.00),
(c)WS2(TA/SiO₂=0.33),(d)WS6(TA/SiO₂=1.00).

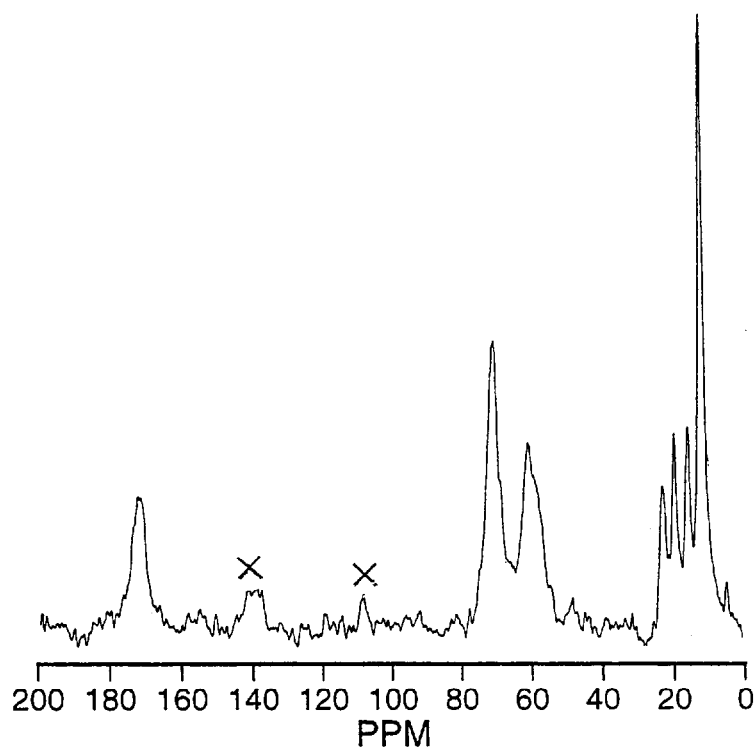


図2-11. ゾル-ゲル法L-酒石酸/シリカ(S2)の ^{13}C CP MAS NMR スペクトル.(×)スピニングサイドバンド

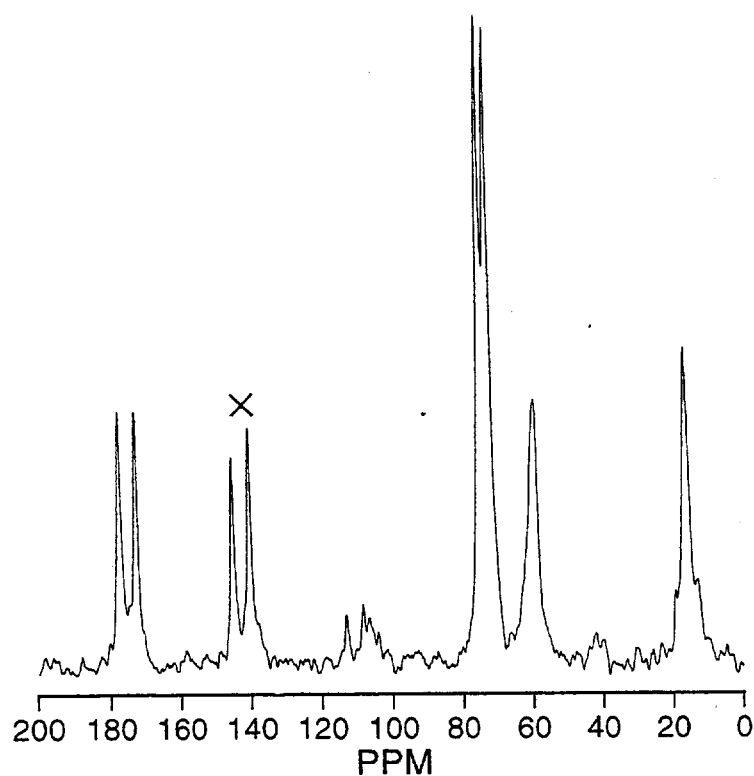


図2-12. 含浸法L-酒石酸/シリカ(I2)の ^{13}C CP MAS NMR スペクトル.(×)スピニングサイドバンド

特にカルボニル炭素の化学シフト値が、高磁場側へずれている。このような高磁場側へのずれは $-\text{COO}-\text{C}\equiv$ $-\text{COO}-\text{Si}\equiv$ のようなエステル化したカルボニル炭素の存在が考えられる。L-酒石酸ジエチルエステルのカルボニル炭素の化学シフト値が171.98ppmと測定されたため、172.99ppmの共鳴ピークはケイ素に結合したL-酒石酸のカルボニル炭素であると推測された。しかしながら、実際にはピークはブロードになっており、ケイ素に結合した以外の構造が混在しているであろう。ゾル-ゲル法、含浸法いずれの方法で合成された他の複合体もそれぞれ図に示したS2、I2と同様のNMRスペクトルを示した。

赤外スペクトルは、加水分解水を加える以前からTEOSの加水分解が進行していることを示した。ところが実際には、多くの有機物が乾燥ゲル中に存在、結合していることによってシリカの密な三次元ネットワークは生成しにくいと考えられる。そこで ^{29}Si NMRを測定し、TEOSの加水分解、ゲルの脱水重縮合の状態を調べた。図2-13に複合体S5の加水分解前、加水分解直後、乾燥後の ^{29}Si MAS NMRスペクトルを示す。 $-95, -102, -110\text{ppm}$ 付近認められる共鳴ピークはそれぞれQ2(Siの回りのSiが2)、Q3(Siの回りのSiが3)、Q4(Siの回りのSiが4)に帰属された³¹⁾。加水分解水を添加する前のスペクトルはQ2とQ3からなっておりIRスペクトルでも示されたように既にモノマーのTEOSが無くなっていることがわかる。加水分解水を添加することによってゲル化が起こると、Q2のピークはほとんどなくなり、Q3が支配的になった。更に、乾燥後の複合体ゲルではQ3とQ4がほぼ同じピーク強度で存在していた。このようなQ3の存在は、水酸基、未分解のエトキシ基、L-酒石酸のいずれかが、シリカの三次元ネットワークに結合していることを示唆している。その他のゾル-ゲル法複合体においても相対的なピーク強度は異なるもののほぼ同様の傾向を示した。

これまで述べてきたように、TEOSのエトキシ基とL-酒石酸の交換反応が起こっているとすると、結果としてL-酒石酸はシリカマトリックス中に高分散することになる。このL-酒石酸が光学異性の分割を可能にしていることは前述の通りである。しかしながら、各種スペクトル測定の結果、すべてのL-酒石酸がシリカに結合していることはないと考えられる。実際に、TEOSが加水分解、脱水重縮合してポリシロキサン構造で三次元ネットワークを形成している一方で、ケイ素原子の数に対して20-100%の分子数のL-酒石酸がすべてシリカに結合していることはありえないであろう。すなわち大部分のL-酒石酸はシリカのネットワーク内に閉じこめられているにすぎない。そ

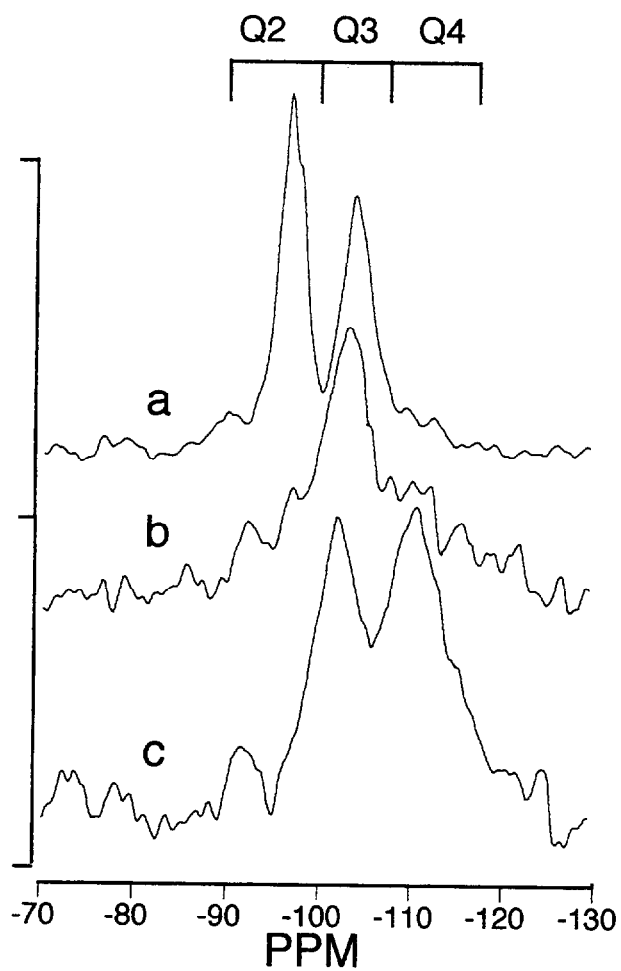


図2-13. ゾル-ゲル法で合成したL-酒石酸/シリカの水分解前後の ^{29}Si MAS NMR.

(a)加水分解水添加前、(b)加水分解水添加2時間後、
(c)乾燥後のL-酒石酸/シリカ.

れ故に、光学異性体の認識は複合体表面に存在する一部の L-酒石酸によってなされていると考えられる。

2-3-3. 複合体中のシリカの構造

TEOS を加水分解して得られるシリカの物性は、反応溶液の pH^{32,33)}や反応温度³⁴⁾、溶媒³⁵⁾等によって様々に変化する。それ故、本研究で合成した複合体中のシリカも加えた L-酒石酸の影響で物性が変化していることが考えられる。そこで、複合体を 450°C で 3h 焼成して有機物を消失させ、シリカ担体の物性を調べた。図 2-14 にゾル-ゲル法で合成した複合体と含浸法で用いた乾燥ゲルを焼成した後のシリカの SEM 像を示す。すべてのシリカは基本的に 30nm 程度の微細な球状の粒子からなっており、その粒子の大きさはゾル-ゲル法の複合体由来のものは用いた L-酒石酸量が多くなるにつれて小さくなっているように見える。図には示さないが、倍率を下げることによってこれらの粒子が凝集して数十マイクロメートルの凝集粒子を形成していることがわかった。表 2-3 に各シリカの比表面積と細孔容量を示す。ゾル-ゲル法で合成した複合体を焼成してなるシリカは、添加する L-酒石酸の量が増加するに従って、約 700 m²g⁻¹から 1200 m²g⁻¹まで比表面積が増加した。ゾル-ゲル法によるシリカ合成では、比表面積に影響を与える 2nm 以下のミクロ孔は、残存する有機物が焼成によって取り除かれて生成することが、報告されており^{17,36,37)}、より多くの有機物を含む複合体から得られたシリカの比表面積が高くなったと考えられる。

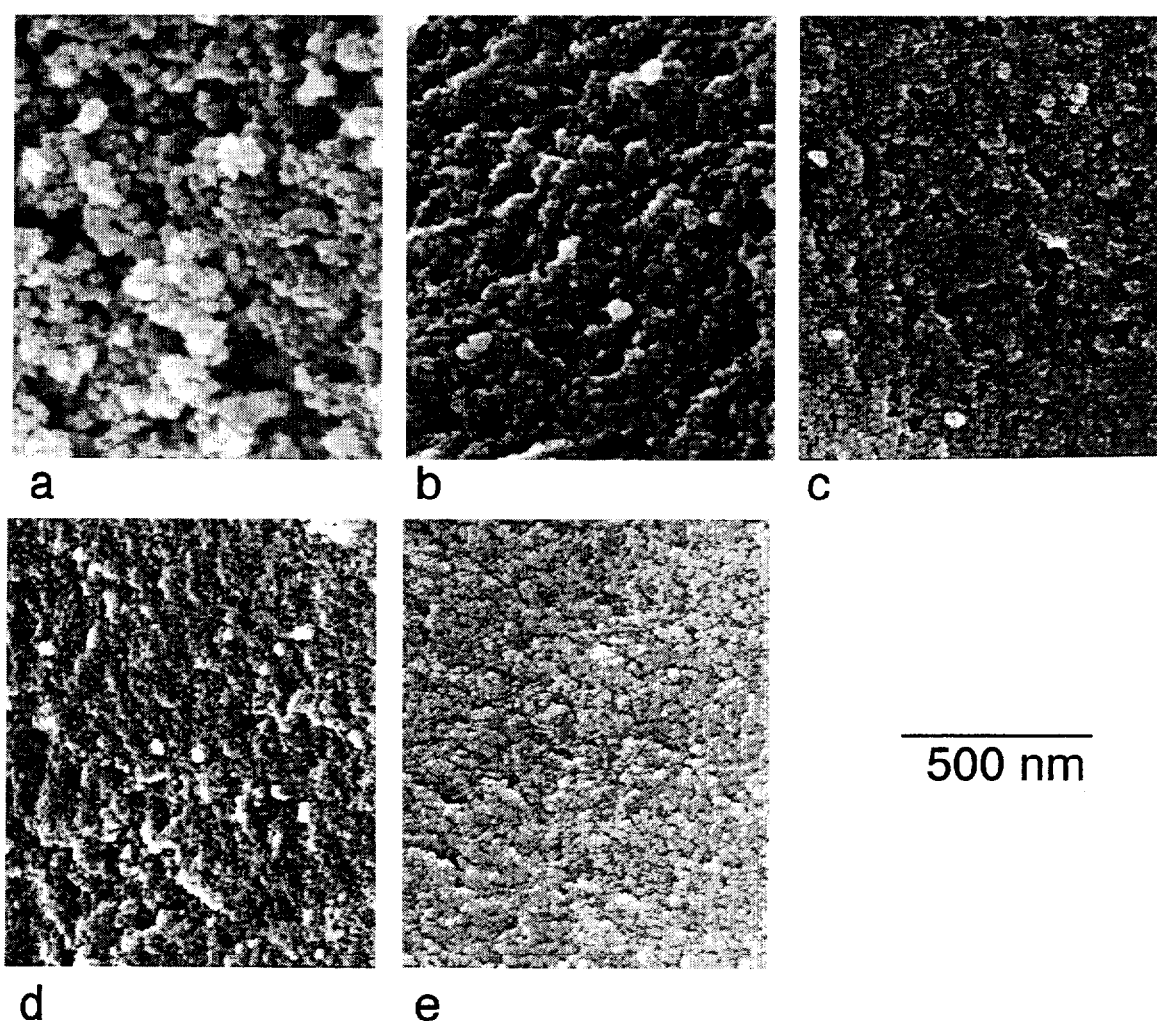


図2-14. ゾル-ゲル法L-酒石酸/シリカと含浸法複合体に用いた乾燥シリカゲルのSEM像.
 (a)S1($\text{TA}/\text{SiO}_2=0.17$), (b)S3($\text{TA}/\text{SiO}_2=0.50$),
 (c)S5($\text{TA}/\text{SiO}_2=0.83$), (d)S7($\text{TA}/\text{SiO}_2=1.17$),
 (e)I($\text{TA}/\text{SiO}_2=0$).

表 2-3. シリカゲルの担体の比表面積(S_{BET})と細孔容量(V_p)

sample	S_{BET}	V_p			
		Total	<2nm ^b	2-50nm	>50nm
	(m ² g ⁻¹)	(ml g ⁻¹)	(ml g ⁻¹)	(ml g ⁻¹)	(ml g ⁻¹)
S1	687	1.17	0.30	0.51	0.36
S2	847	0.95	0.35	0.56	0.04
S3	933	0.80	0.37	0.41	0.02
S4	994	0.84	0.38	0.45	0.01
S5	1062	0.79	0.43	0.31	0.05
S6	1087	0.97	0.44	0.51	0.02
S7	1220	1.08	0.49	0.55	0.04
S8	1175	0.81	0.48	0.33	<0.01
I ^c	298	0.17	0.14	0.01	0.02

^a 450 °C for 3h in air to remove organics

^b pore size in diameter

^c silica gel used for imp. composites calcined before impregnation

一方、細孔容積は比表面積の変化に比較して小さいものであった。これは、比表面積が主に 2nm 以下のミクロ孔に影響されるのに対して、細孔容量はより大きなメソ、マクロ孔がより大きく影響する為である。表からも直径 2-50nm の細孔容量がほぼ総細孔容量の大きさに依存していることがわかる。含浸法に用いたシリカゲルは L-酒石酸を添加していない為、比表面積も細孔容量もゾル-ゲル法由来のシリカに比較して非常に小さかった。このことから、ゾル-ゲル法では、添加する L-酒石酸が光学異性を認識する役割をはたすのみならず、担体のシリカの構造にも影響を与えていることがわかった。焼成前の複合体中では有機物が存在しているため、比表面積に現れるようなミクロ孔は、実際に光学異性の認識には影響していないと考えられるが、SEM 像で観察されたような微細な粒子表面が、実質的に被分離物質との接触面積を増加させ、

そこに分散している L-酒石酸の立体的な構造と被分離物質との親和性によって光学異性体の分割が可能になっていると結論づけられる。

2-3-4. その他の有機物とシリカの複合体による $\text{Co}(\text{acac})_3$ の分割

ゾル-ゲル法で合成した L-酒石酸とシリカの複合体が $\text{Co}(\text{acac})_3$ および $\text{Cr}(\text{acac})_3$ の高い光学分割能を示すことは前節までに述べた。この知見を基に他の光学活性な有機物を同様の方法によりシリカに複合させて光学分割能を調べ、分子認識物質の構造とゾル-ゲル法による分子認識物質の分散が重要な要因であることを検証した。本節では、光学活性な有機物として、L-リンゴ酸(L-malic acid)、L-マンデル酸(L-mandelic acid)、L-乳酸(L-lactic acid)、などのヒドロキシカルボン酸を用い、導入するヒドロキシカルボン酸の種類の影響を調べる一方、有機物それ自身で $\text{Co}(\text{acac})_3$ の光学分割能のある D-ラクトース³⁹⁾をはじめ、D-グルコース、D-ソルビトール、D-フルクトースとシリカの複合体を合成し、ゾル-ゲル法による分散によって分割能が発現するかどうかを調べた。

表 2-4 にリンゴ酸とマンデル酸、乳酸とシリカの複合体の光学分割能と、対応する L-酒石酸/シリカ複合体の $\text{Co}(\text{acac})_3$ の光学分割能を示す。複合体の合成条件および分割方法は L-酒石酸を用いた場合と同じである。

表 2-4. ヒドロキシカルボン酸/シリカ複合体カラムから溶出した $\text{Co}(\text{acac})_3$ のモル円二色性

Composite	$\Delta\epsilon^a(\text{dm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ (328nm)
L-mal-SiO ₂	2.8
L-mand-SiO ₂	no elution
L-lac-SiO ₂	no elution
L-tart-SiO ₂	58.5

L-Hydroxycarboxylic acid: SiO₂= 0.2:0.6; colimn, 400mmX6mmI.D.

^a The First fraction eluted.

リンゴ酸は L-酒石酸の一つの水酸基が水素に置き換わった構造であるが ($\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$)、その構造の違いにより分割能は極端に低下した。また、ベンゼン環をもつマンデル酸や炭素鎖の短い乳酸は全く分割能を示さなかった。これまでのところその他のヒドロキシカルボン酸で $\text{Co}(\text{acac})_3$ の光学分割能をもつものは見つかっていない。L-酒石酸とリンゴ酸だけでは断定することは困難であるが、両者に共通する構造は炭素数 4 で直鎖の両端にカルボキシル基が存在することから、このような構造によって $\text{Co}(\text{acac})_3$ が分割されているのかもしれない。いずれにしろ、 $\text{Co}(\text{acac})_3$ の分割には不斉炭素の有無だけでなくヒドロキシカルボン酸の構造が関与していることが明らかである。

糖類とシリカの複合体ではヒドロキシカルボン酸の場合と少し様子が異なる。これまでゾル-ゲル反応中に結合したヒドロキシカルボン酸の加水分解を避けるために少ない加水分解水量 ($\text{H}_2\text{O}/\text{Si}=2$) でゲル化を行ってきた。ところが、用いた糖類は溶媒および TEOS に溶解しないものもあり、ヒドロキシカルボン酸のように均一な反応溶液が得られない。用いた糖類のアルコール類への溶解性は $\text{D-ソルビトール} \approx \text{D-フルクトース} \gg \text{D-グルコース} \gg \text{D-ラクトース}$ ³⁹ 順である。そのため、D-グルコースや D-ラクトースとシリカの複合体では混合した糖類がそのまま溶解、反応せずに反応溶液中に残り、複合体の粉末 X 線回折では結晶の存在が確認された。しかしながら、ラクトースの様に糖類では、それ自身で $\text{Co}(\text{acac})_3$ の分割を行うことのできる可能性のあることから ³⁸⁾、シリカマトリックスに分散させたことによる効果を検証するために各種の複合体の光学分割能を調べた。表 2-5 に糖/シリカ複合体による $\text{Co}(\text{acac})_3$ の光学分割能を示した。カラムによる分割条件は L-酒石酸/シリカ複合体と同じとした。

表 2-5. 糖/シリカ複合体カラムから溶出した Co(acac)₃ のモル円二色性

Composite	$\Delta\epsilon^a(\text{dm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ (328nm)
D-lac-SiO ₂	no elution
D -glu-SiO ₂	-21.5
D -sor-SiO ₂	-19.5
D -fru-SiO ₂	+61.7

Saccharide: SiO₂= 0.2:0.6, H₂O/TEOS=1:0.3 ; colimn, 400mmX6mmI.D.

^a The First fraction eluted.

分割実験の結果から、D-ラクトース以外の糖-シリカの複合体は Co(acac)₃ の光学分割能を有することがわかる。D-ラクトースはこれまでそれ自身のみで Co(acac)₃ の光学分割能を行うことが報告されていた³⁹⁾。しかし、その分割能は非常に弱く $\Delta\epsilon > 5(328\text{nm})$ であった。今回の実験では、複合体中の糖の含有量が少ない上、D-ラクトースは反応溶液中への溶解度が最も低く、完全に溶解しなかったためシリカマトリックスへの分散度が低かったことも影響していると考えられる。D-ソルビトール、D-フルクトース、D-グルコース単体を充填剤とする Co(acac)₃ の光学分割は、これまで報告されておらず、著者らの分割実験でも認められなかった。しかし、シリカとの複合体では、本研究で用いた分割条件でいずれも光学分割能があることが確認された。特に D-フルクトース/シリカ複合体は他の糖類や L-酒石酸/シリカ複合体と比較しても非常に優れた分割能を示した。また、D-フルクトース-シリカ複合体は D-グルコース-シリカ、D-ソルビトール-シリカと逆の Δ 体を先に溶出し、アセチルアセトナト錯体との親和性が他と異なることがわかった。これまでの結果からは、どのような光学活性物質が本実験で用いた分離物質であるアセチルアセトナト錯体の光学異性を認識するのかは不明である。しかしながら、光学活性な物質をゾル-ゲル法で分散させることによって初めて高い分割能が発現することから、ゾル-ゲル法は複合体の合成方法(分子認識物質の分散方法)として有効であると結論づけられる。

2-4. 結言

ゾル-ゲル法の最大の利点は成分を均一に分散できることにある。本章では、その特徴に着目し、ゾル-ゲル法でシリカと光学活性な有機物を複合化させ光学異性体の分割を行うことのできるクロマトグラフィー充填剤について検討した。主に、L-酒石酸を分子認識物質として用い、有機物量、合成条件、複合体の物性と光学分割能への影響を調査した結果、以下の結論を得た。

- 1、ゾル-ゲル法で合成した L-酒石酸シリカは L-酒石酸がシリカマトリックス中に分子レベルで高分散しており、この L-酒石酸の分子認識とシリカの吸着力との相互作用によって被分離物質であるラセミ体の $\text{Co}(\text{acac})_3$ および $\text{Cr}(\text{acac})_3$ の高い光学分割が可能になっている。
- 2、ゾル-ゲル法で合成したシリカを担体に、含浸法で合成した L-酒石酸/シリカ複合体でも光学分割能を示したことから、エトキシ基と L-酒石酸の配位子交換反応が起きていることが示唆された。そして、ゾル-ゲル法複合体においてもこの配位子交換反応によって L-酒石酸がシリカに結合して高分散していることが推測された。
- 3、ゾル-ゲル法で L-酒石酸を TEOS に添加して加水分解した場合、生成するシリカは微細な粒子からなっており、L-酒石酸が TEOS の加水分解にも影響することが示唆された。また、生成した微細なシリカ粒子の高い表面積が光学分割における被分離物質との接触表面を増大させている。
- 4、被分離物質である $\text{Co}(\text{acac})_3$ は L-酒石酸やリンゴ酸のような炭素数 4 のヒドロキシカルボン酸との親和性が強く、その他のヒドロキシカルボン酸では分割能は認められなかった。
- 5、分子認識物質として糖類を用いてもゾル-ゲル法によってシリカと複合化させることによって $\text{Co}(\text{acac})_3$ の分割は可能であった。このことからゾル-ゲル法が分子認識能のある物質を高分散させることができる有効な方法であることがわかった。

参考文献

- 1) H.E. Lee and H.W. Jarrett, *J. Chromatogr.*, **511** (1990) 69.
- 2) F. Gasparrini, D. Misiti, C. Villani, F. La Torre and M. Sinibaldi, *J. Chromatogr. A*, **457** (1988) 235.
- 3) S. Oi, M. Shijo and S. Miyano, *Chem. Lett.*, (1990) 59.
- 4) W.H. Pirkle and T.C. Pochapsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **108** (1986) 352.
- 5) Y. Dobashi and S. Hara, *J. Org. Chem.*, **52** (1987) 2490.
- 6) S. Oi, M. Shijo, Y. Yamashita and S. Miyano, *Chem. Lett.*, (1988) 1545.
- 7) G. Blaschke, W. Bröker and W. Frankel, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **25** (1986) 830.
- 8) P. Roumeliotis, A.A. Kurbanov and V.A. Davankov, *J. Chromatogr.*, **266** (1983) 439.
- 9) Y. Okamoto, S. Honda, I. Okamoto and H. Yuki, *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981) 6971.
- 10) T. Shibata, I. Okamoto and K. Ishii, *J. Liq. Chromatogr.*, **9** (1986) 313.
- 11) Y. Okamoto, M. Kawashima, K. Yamamoto and K. Hatada, *Chem. Lett.*, (1984) 739.
- 12) T. Shibata, T. Sei, H. Nishimura and K. Deguchi, *Chromatographia*, **24** (1987) 552.
- 13) Y. Okamoto, R. Aburatani, T. Fukumoto and K. Hatada, *Chem. Lett.*, (1987) 1857.
- 14) H.R. Allcock, *Adv. Mater.*, **6** (1994) 106.
- 15) F. Mizukami, S. Niwa, S. Ohkawa, and A. Katayama, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **78** (1993) 337.
- 16) K. Maeda, F. Mizukami, M. Watanabe, S. Niwa, M. Toba, and K. Shimizu, *Chem. & Ind.*, (1989) 807.
- 17) M. Toba, F. Mizukami, S. Niwa, and K. Maeda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1990) 1211.
- 18) S. Niwa, F. Mizukami, S. Isoyama, T. Tsuchiya, K. Shimizu, S. Imai, and J. Imamura, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **36** (1986) 236.

- 19) G. Zehl, S. Bischoff, F. Mizukami, H. Izutsu, M. Bartoszek, H. Jancke, B. Lucke, and K. Maeda, *J. Mater. Chem.*, 5 (1995) 1893.
- 20) D. Dollimore and G. R. Heal, *J. Appl. Chem.*, 14 (1964) 109.
- 21) R.B. Von Dreele and R.C. Fay, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 4936.
- 22) R.C. Fay, A.Y. Girgis and U. Klabunde, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 7075.
- 23) H. Yoneda, U. Sakaguchi and Y. Nakashima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 48 (1975) 1200.
- 24) K.L. Stevenson, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 6652.
- 25) D.C. Bradley, R.C. Mehrotra and D.P. Gaur, *Metal alkoxydes*; Academic press, London, (1978) pp.175-209.
- 26) A.L. Smith, *Spectrochimica Acta*, 16 (1960) 87.
- 27) D.L. Wood and E.M. Rabinovich, *Appl. Spectrosc.* 43 (1989) 263.
- 28) Y. Okaya and N.R. Stemple, *Acta Crystallogr.*, 21 (1966) 237.
- 29) H.D.W. Hill, A.P. Zens and J. Jacobus, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 7090.
- 30) J.F. Johnson and W.C. Jakowski, *Carbon-13 NMR Spectra*, Wiley, New York, (1972) p.64.
- 31) E. Lippmaa, M. Mägi, A. Samoson, G. Engelhardt, and A.-R. Grimmer, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 4889.
- 32) R.K. Iler, in *The Chemistry of silica*, Wiley, New York, (1979) p.174.
- 33) J.C. Ro and I.J. Chung, *J. Non-Cryst. Solids*, 130 (1991) 8.
- 34) M.W. Colby, A. Osaka and J.D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, 82 (1986) 37.
- 35) T. Latagiri and Y. Maekawa, *J. Non-Cryst. Solids*, 134 (1991) 183.
- 36) Y. Chujo, *Kagaku*, 48 (1993) 647.
- 37) Y. Chujo and T. Saegusa, *Adv. Polym. Sci.*, 100 (1992) 11.
- 38) T. Moller and E. Grulyas, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 5 (1958) 245.
- 39) *The Merck Index*, Merck, Rahway, NJ, (1968).

第三章 ヒドロキシカルボン酸を用いた多孔質シリカゲルの合成と粉体物性

3-1. 緒言

シリカゲルは、一般に多孔質で強度や耐酸性に優れており、触媒や酵素の担体、クロマトグラフィーの充填剤、吸着剤等に広く使われている。このように有用な物質であるシリカゲルの構造や表面特性を設計、制御することは、シリカゲルを様々な分野に適応するために非常に重要である。例えば、触媒担体や吸着剤としてシリカゲルを用いる場合、表面積や細孔径、多孔度などは触媒性能や吸着特性を支配するいわゆるキーエレメントとなり、これらの物性は適用される用途に応じて制御させなければならない。また、シリカゲルの吸着能を利用するためには、より多孔質、高比表面積なゲルの合成が望まれる。最近では、無機物質の合成と物性制御に関する多くの研究のなかで、有機と無機の界面がサイズの揃った細孔^{2,7}や粒子^{2,8-10}の生成に重要な役割を果たしていることが示された。言い換えれば、構造や化学的性質において自由度の高い有機物を鋳型、あるいは反応制御剤として用い無機物の構造を設計、制御するというものである。このことを広くとらえると、ゾル-ゲル法の分野でも有機物によって無機物の構造を制御した例は古くから知られている。例えば、シリカガラスの低温合成においては、乾燥収縮によるクラックの発生を防止するため、乾燥制御剤(Drying Control Chemical Additive)としてフォルムアミド¹¹やジメチルフォルムアミド¹²が用いられる。この乾燥制御剤はシリコンアルコキシドの加水分解時に作用して、生成するバルクの細孔径を大きくすると同時に表面張力による亀裂の発生を防止する。また、第一章でも述べたが、水上らのグループは、ゾル-ゲル法による金属酸化物合成において、有機多座配位子が生成する酸化物の粒子径や細孔径、表面積に影響することを報告している¹³⁻¹⁷。これらの例は、界面にある有機物が、無機物の生成に影響を与えていることに他ならない。

前章では、ゾル-ゲル法で合成した L-酒石酸とシリカの有機無機複合体を焼成すると、有機物を取り去った後のシリカの粒子径や比表面積が、添加した酒石酸の量によって変化することがわかった。筆者らは、酒石酸がシリカに結合し高度に分散しているという前章の結果をもとに、酒石酸やリンゴ酸の様なヒドロキシカルボン酸が単なる酸性の加水分解触媒としてだけでなく、シリカの構造に影響を与える特別な役割を

果たしているのではないかと考えた。そこで、本章では酒石酸、 リンゴ酸を用い、これらのヒドロキシカルボン酸がシリカに与える影響および生成したシリカの物性を詳細に検討した。また比較として乳酸、シュウ酸、酢酸を用いこれらの有機酸が多孔質シリカの比表面積、細孔分布に及ぼす影響および酒石酸、リンゴ酸との違いを調べた。さらに、得られた諸物性の異なる多孔質シリカの熱処理時における比表面積、細孔径などの焼結挙動も同時に調べた。その結果、添加するヒドロキシカルボン酸は、生成する一次粒子径のサイズおよびそれらの凝集に影響を与え、比表面積、細孔分布に違いをもたらしていることがわかった。以下、検討の内容を記述する。

3-2. 実験

3-2-1. 合成

出発原料として市販の試薬グレードのテトラエチルオルトシリケート($\text{Si}(\text{OEt})_4$ 、TEOS、関東化学製)、L-酒石酸(TA、和光純薬工業製)および L-リンゴ酸(MA、和光純薬工業製)、を精製なしに用いた。

62.5g(0.3mol)の TEOS を 50g の 1,4-dioxane に混合し 80°C に保ち所定量の TA あるいは MA を加えて攪拌しながら 2 時間保持して溶かし均一溶液とした。混合比率はモル比で有機酸/TEOS(r)=0.17-1.33 とした(リンゴ酸は r =0.03-1.33)。均一溶液となったところで $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}=2$ となるよう水を加え 80°C のまま保持しゲル化させた。反応溶液がゲル化した後、15 時間放置してゲルを取り出し、真空中 80°C で乾燥、さらに 250-1050°C で 3 時間熱処理してシリカゲルを得た。以下、本文中では、用いた酒石酸およびリンゴ酸の量を変化させて合成したゲルの試料名を、表 3-1 に示すとおり、それぞれ T および M に用いた酸と TEOS のモル比を示す数字を加えたものとする。また酒石酸及びリンゴ酸を用い、添加量を変化させて合成した一連のシリカゲルをそれぞれ T シリーズ、M シリーズと呼ぶ。比較として L-乳酸、シュウ酸、酢酸および硫酸を添加して同様の方法によりシリカゲルを合成した。また、T シリーズでは溶媒を 1,4-dioxane から 2-propanol に変えて同様の方法によりゲルを合成した。

表 3-1. 酒石酸(TA)、リンゴ酸(MA)を用いて合成したシリカゲルの出発物質の

組成比							
sample	酒石酸 (mol)	TEOS (mol)	r (mol/mol)	sample	リンゴ酸 (mol)	TEOS (mol)	r (mol/mol)
T017	0.05	0.3	0.17	M017	0.05	0.3	0.17
T033	0.10	0.3	0.33	M033	0.10	0.3	0.33
T050	0.15	0.3	0.50	M050	0.15	0.3	0.50
T067	0.20	0.3	0.67	M067	0.20	0.3	0.67
T083	0.25	0.3	0.83	M083	0.25	0.3	0.83
T100	0.30	0.3	1.00	M100	0.30	0.3	1.00
T117	0.35	0.3	1.17	M117	0.35	0.3	1.17
T133	0.40	0.3	1.33	M133	0.40	0.3	1.33

3-2-2. ゲルの物性測定

熱重量分析(TG)及び示差熱分析(DTA)

熱重量分析及び示差熱分析はマックサイエンス製 TG-DTA2000 を用いて、100 cm³min⁻¹で乾燥空気を流しながら 10°Cmin⁻¹で昇温して測定した。尚、試料は測定前に 100°C で一晩乾燥させた。

比表面積、細孔分布、細孔容量測定

日本ベル製 Belsorp36 を用い、77K(液体窒素温度)における窒素の吸着を定容法により測定した。測定に供する試料は測定前に予め 200°C で真空脱気した。比表面積は、得られた吸着等温線から BET 法により算出した。細孔分布、細孔容量は、Dollimore-Heal 法により算出した。ポロシティーは窒素吸着等温線の相対圧 1 の外挿値を総細孔容積(a)、シリカの比重 $2.1 \times 10^6 \text{ gm}^{-3}$ の逆数を比体積(b)、DR プロット法¹⁸⁾によって求めたマイクロポアの容積を(c)とし、トータルポロシティーは $a/(a+b) \times 100$ 、マイクロポアの占めるポロシティーを $c/(a+b) \times 100$ として算出した。

電子顕微鏡(SEM)観察

電子顕微鏡によるゲルの観察は日立製 S-800 を用い、白金蒸着した試料を観察した。

赤外吸収スペクトル(IR)

赤外吸収スペクトルは島津製 FTIR-8500 を用いて粉末臭化カリウム法で測定した。

3-3. 結果と考察

3-3-1. 乾燥ゲルの物性

熱分析の結果、乾燥したゲルには、加えたヒドロキシカルボン酸の量に応じて有機物が含まれていることがわかった。図 3-1 にリンゴ酸を添加して合成した乾燥ゲルの TG および DTA カーブを示す。TG では、添加したリンゴ酸の量が増加するに従って 200-500°C での減量が増加していることがわかる。ここで、注目すべきは分解、燃焼による重量減少が、250°C 付近と 350°C 付近の二カ所に認められ、さらにそれら二つの重量減少の割合が用いたリンゴ酸の量によって変化しているということである。リンゴ酸を最も多く用いた M133(図 3-1 (A)a)では 300°C までの重量減少の割合が多く 300°C 以上に二段目の重量減少は比較的少ない。一方、リンゴ酸添加量の最も少ない M017(図 3-1 (A)h)は 300°C までの重量減少はゆるやかであるが、350°C 付近の重量減少は非常に急激に起こっている。リンゴ酸の添加量が中間のものは重量減少の割合もほぼ両者の中間であった。このことを詳しく調べるため、表 3-2 に 200-300°C と 300-500°C および 200-500°C の重量減少の割合を示した。200-300°C の一段目の重量減少および 200-500°C での総重量減少量はほぼ用いたリンゴ酸の量に依存して増加している。しかし、300-500°C の重量減少は加えたリンゴ酸量とは逆に減少する傾向が見られた。一方、DTA においてもリンゴ酸の添加量に応じて変化が認められた。リンゴ酸の添加量の少ないゲルほど 360°C 付近にシャープな発熱ピークを示し、リンゴ酸添加量が少なくなるにつれてピークがブロードになると同時に、やや低温側にずれている。また、M117、M133 のリンゴ酸を多く添加したゲルには 250°C 付近に弱い吸熱がみられた。これら熱分析の結果は、次のように考えることができる。すなわち、乾燥ゲル中には分解、燃焼して重量減少を示す成分として、添加したリンゴ酸と未分解のエトキシ基が存在している。TEOS を加水分解して合成した乾燥ゲル中の未分解のエトキシ基は、350-400°C で非常に狭い温度範囲でシャープな発熱ピークを示して分解、燃焼することがわかっている。つまり TG で認められた 350°C 付近の二段目の重量減少は未分解のエトキシ基によるものと考えられる。それに対して、一段目の重量減少は加えたリンゴ酸の分解、燃焼に由来するものといえる。つまり、リンゴ酸の添加量が多くなるにつれてエトキシ基の加水分解が進行し残存する未分解のエトキシ基量が減少したといえる。また、リンゴ酸を多く添加したゲルに認められた吸熱ピークは、250°C 付近にリンゴ酸エチルエステルの沸点が存在することから、

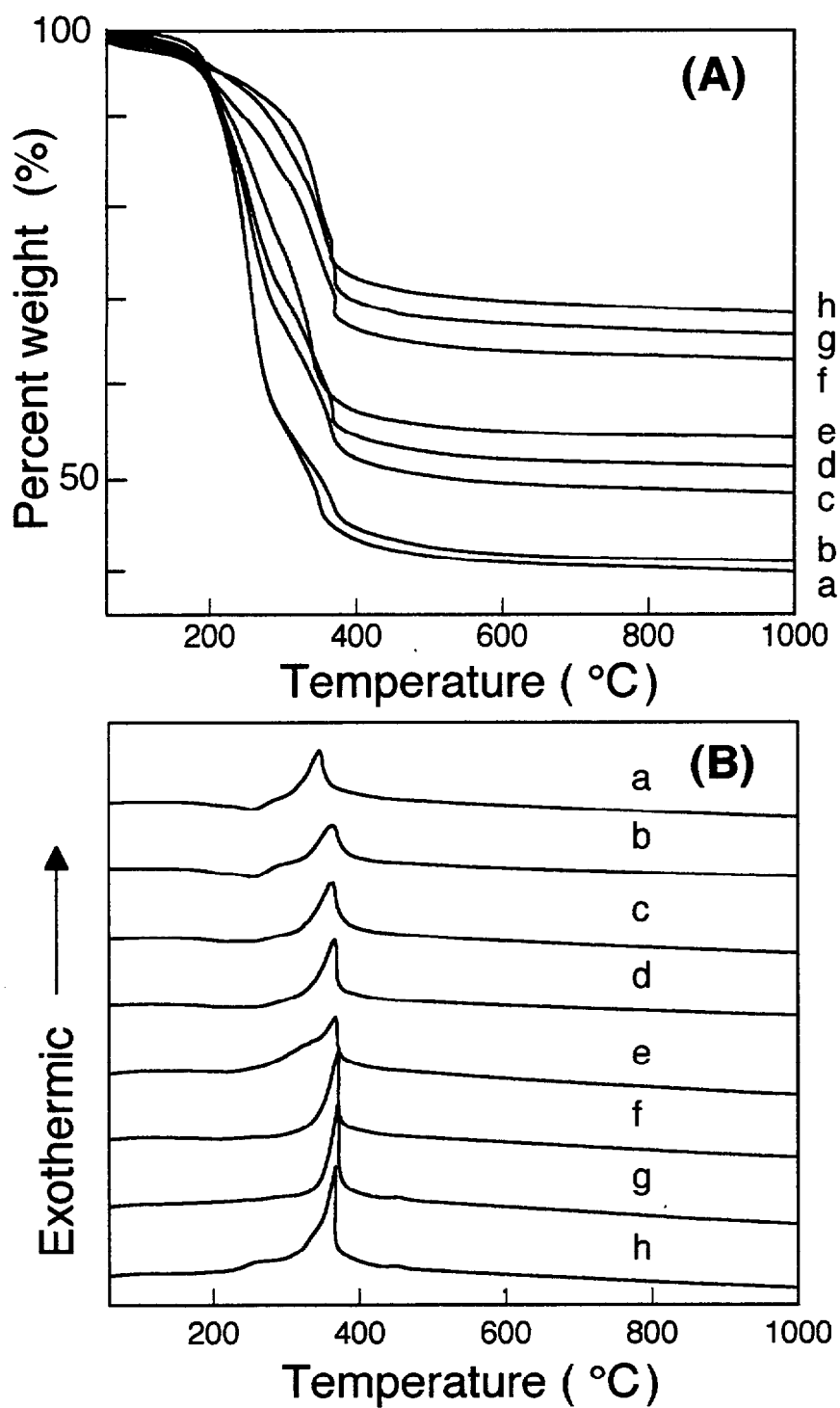


図3-1. 乾燥ゲルのTG(A)とDTA(B).
 (a)M133, (b)M117, (c)M100, (d)M083,
 (e)M067, (f)M050, (g)M033, (h)M017.

表 3-2 乾燥ゲルの重量減少

sample	weight loss (%)		
	200-300°C	300-500°C	200-500°C
M017	5.5	21.7	27.2
M033	8.8	21.6	30.4
M050	11.6	20.6	32.2
M067	20.4	21.3	41.7
M083	25.1	19.1	44.2
M100	29.6	18.2	47.8
M117	41.9	14.9	56.8
M133	40.8	15.8	56.6

添加したリンゴ酸と TEOS の加水分解によって生じたエタノールが反応してできたエステルが一部存在していると推測される。これらのことから、乾燥ゲル中には添加した量に応じたリンゴ酸と未分解のエトキシ基の両方が残存していることがわかった。これらの熱分析の結果は酒石酸を用いて同様の方法により合成した乾燥ゲルでも全く同じ傾向であった。

3-3-2. 焼成ゲルの物性

図 3-2 に T シリーズおよび M シリーズの乾燥ゲルを 450°C で焼成し、有機物を取り除いて得たシリカゲルの、比表面積に対する酸添加量の影響を示す。酒石酸、リンゴ酸いずれを添加した場合でも、添加量が増加するに従って、比表面積が 600 m^2g^{-1} から 1000 m^2g^{-1} まで増加した。添加するヒドロキシカルボン酸と TEOS の比(r)が 1.0 を越えるあたりから、比表面積の増加は緩やかになり 1000 m^2g^{-1} で飽和している。ちなみにこれ以上の酸を添加してシリカを合成しても比表面積は同じか、やや低くなる傾向を示した。酸の量を $r=0.17$ 以下にすると比表面積は小さくなり、リンゴ酸の場合 $r=0.1, 0.06, 0.03$ のとき、比表面積はそれぞれ 544 $\text{m}^2\text{g}^{-1}, 479 \text{ m}^2\text{g}^{-1}, 443\text{m}^2\text{g}^{-1}$ であった。酸を全く添加しない場合、ゲル化に 24h 以上要し、生成したゲルもガラス状で

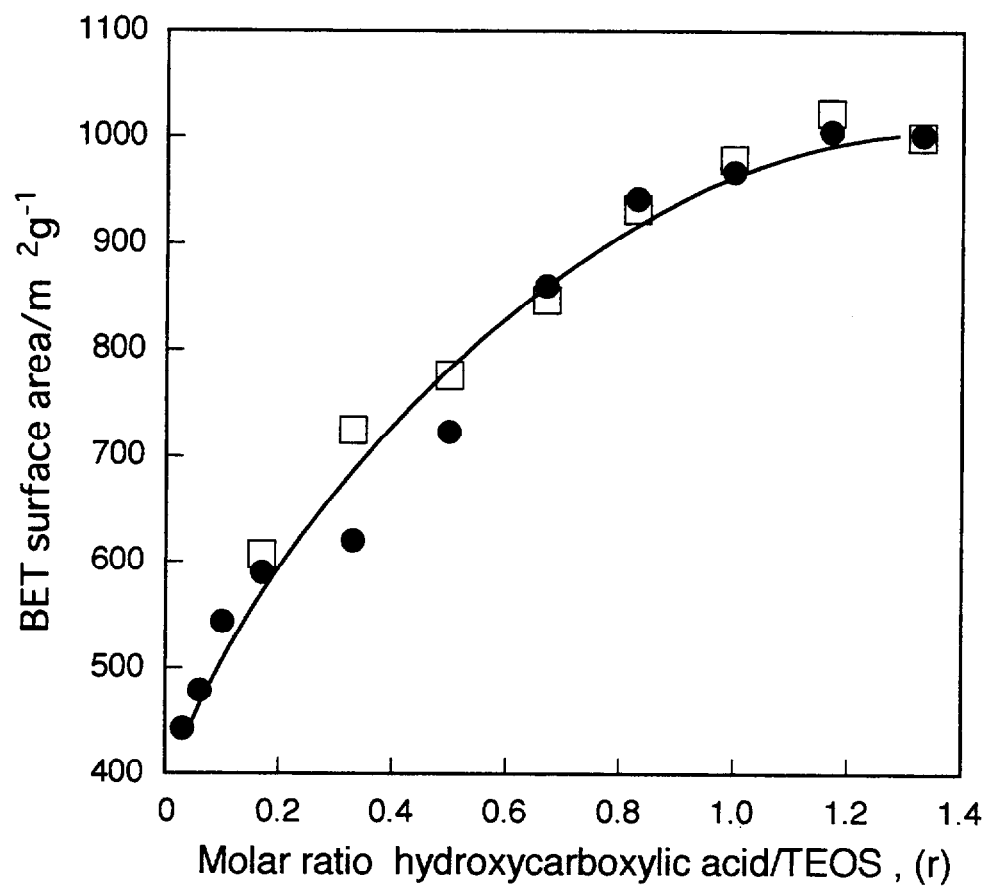


図3-2. 450°Cで焼成したシリカの比表面積に対する
酒石酸およびリンゴ酸添加量の影響.
□酒石酸を添加、●リンゴ酸を添加.

450°C 焼成後の比表面積は $74\text{m}^2\text{g}^{-1}$ であった。

図 3-3(a)、(b)に吸着等温線から DH 法によって求めた細孔分布を示す。ヒドロキシカルボン酸添加量の少ない場合、酒石酸、リンゴ酸いずれの酸の場合もシャープな細孔分布は認められなかった。酒石酸を添加した系では、酒石酸量が多くなるにつれて半径 2nm 付近に細孔が現れはじめ、酒石酸量が $r=0.83$ の時、最もシャープな細孔分布を示した。しかし、更に酒石酸量が多くなると再び細孔分布はブロードになった。一方、リンゴ酸の系ではリンゴ酸量が増加するにつれて細孔半径が小さくなる傾向を示した。この場合 $r=1.00$ の時、半径 2nm 付近に、最もシャープな細孔分布を示した。そして、更にリンゴ酸の添加量が増加すると細孔分布のピークはやや低くなった。酒石酸、リンゴ酸によって、細孔径の変化の様子は異なるが、いずれの場合も比表面積が $950\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 前後のとき半径 2nm 付近にシャープな細孔分布を示した。このような比表面積、細孔分布の変化は一次粒子径および粒子の凝集状態によって大きく影響されと考えられる。そこで、SEM 観察を行い粒子径、凝集度合と比表面積、細孔分布との関係を調べた。図 3-4、図 3-5 にそれぞれ T シリーズおよび M シリーズのゲルとヒドロキシカルボン酸を全く添加せずに合成したゲルの 450°C 焼成後の SEM 像を示す。図 3-4 に示した T シリーズでは酒石酸添加量が増加するに従い、ゲルを構成する粒子が小さくなっている様に見える。酒石酸添加量の少ない T017-T050 では粒子同士が凝結して更に大きな粒子を形成している。粒子サイズは 20-50nm でサイズは一定ではない。一方、酒石酸量が中程度の T067-T100 は粒子が小さくなると同時に粒子サイズのばらつきが無くなり均一なサイズの 20-30nm の粒子が存在している。また粒子同士の凝結が少なく、粒子間空隙が認められる。更に酒石酸添加量の多い T177、T133 では微細な粒子が密に充填されているように見える。一方、リンゴ酸を添加した M シリーズもほぼ同じ傾向を示した。すなわち、リンゴ酸添加量が増加するにつれて見かけの粒子径が減少することは共通しておりリンゴ酸量の多い M083、M117 では T シリーズの、T067-T100 と共通する構造を有している。図には示さなかったが M100、M133 も同様な構造であった。リンゴ酸量の少ない M010、M017 には粒子の凝結による塊状粒子が対応する T シリーズのサンプルより多く認められた。また粒子サイズのばらつきも大きく、塊状粒子の凝集により大きな粒子間空隙が存在していた。全くヒドロキシカルボン酸類を添加しなかった場合、50nm 程度の粒子が生成しており、粒子同士の凝結による大きな塊状粒子は認められなかった。

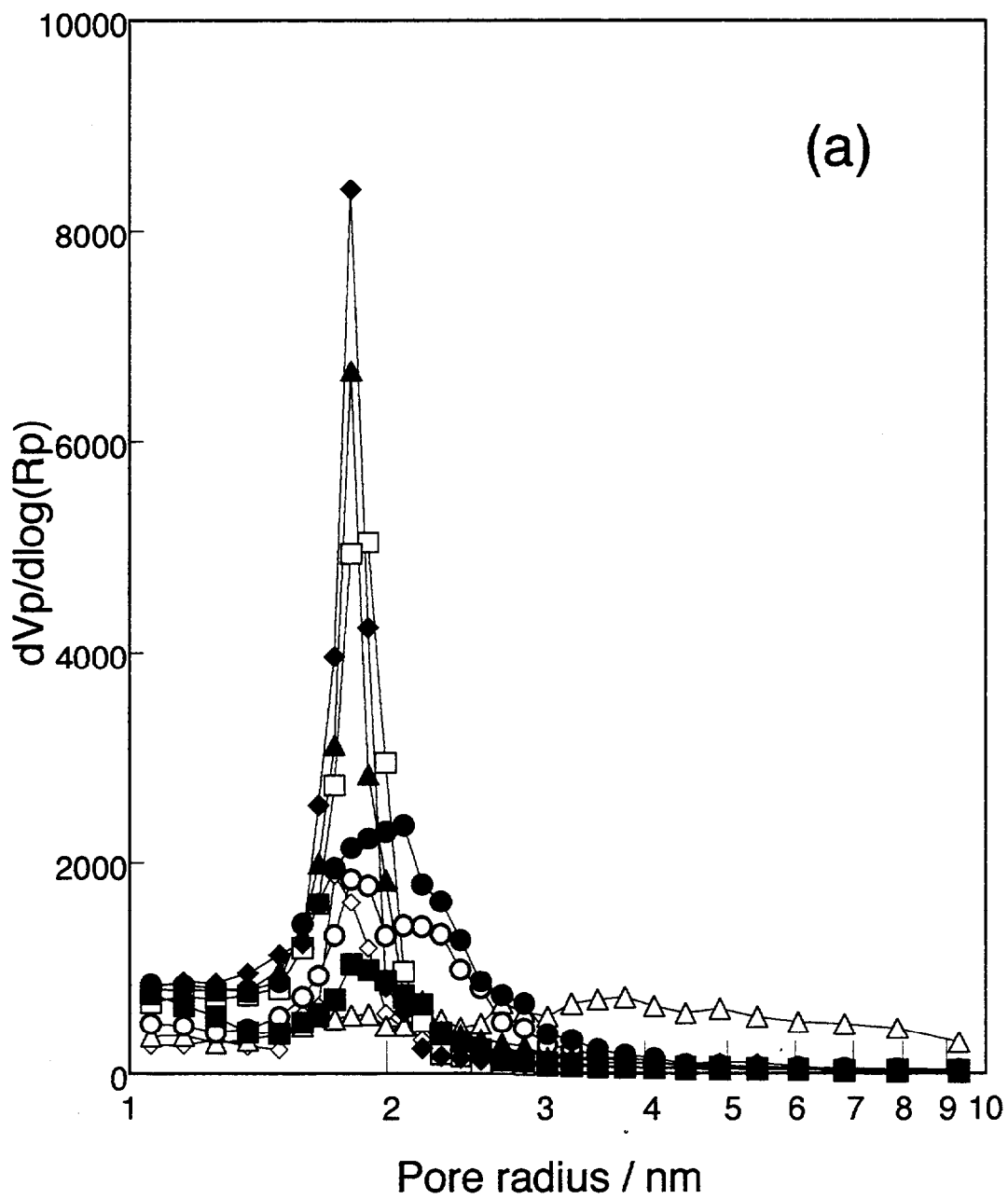


図3-3(a) 酒石酸添加量の増加によるメソ孔領域の細孔分布の変化. ◇:T017,△:T033,○:T050,□:T067,◆:T083,▲:T100,●:T117,■:T133.

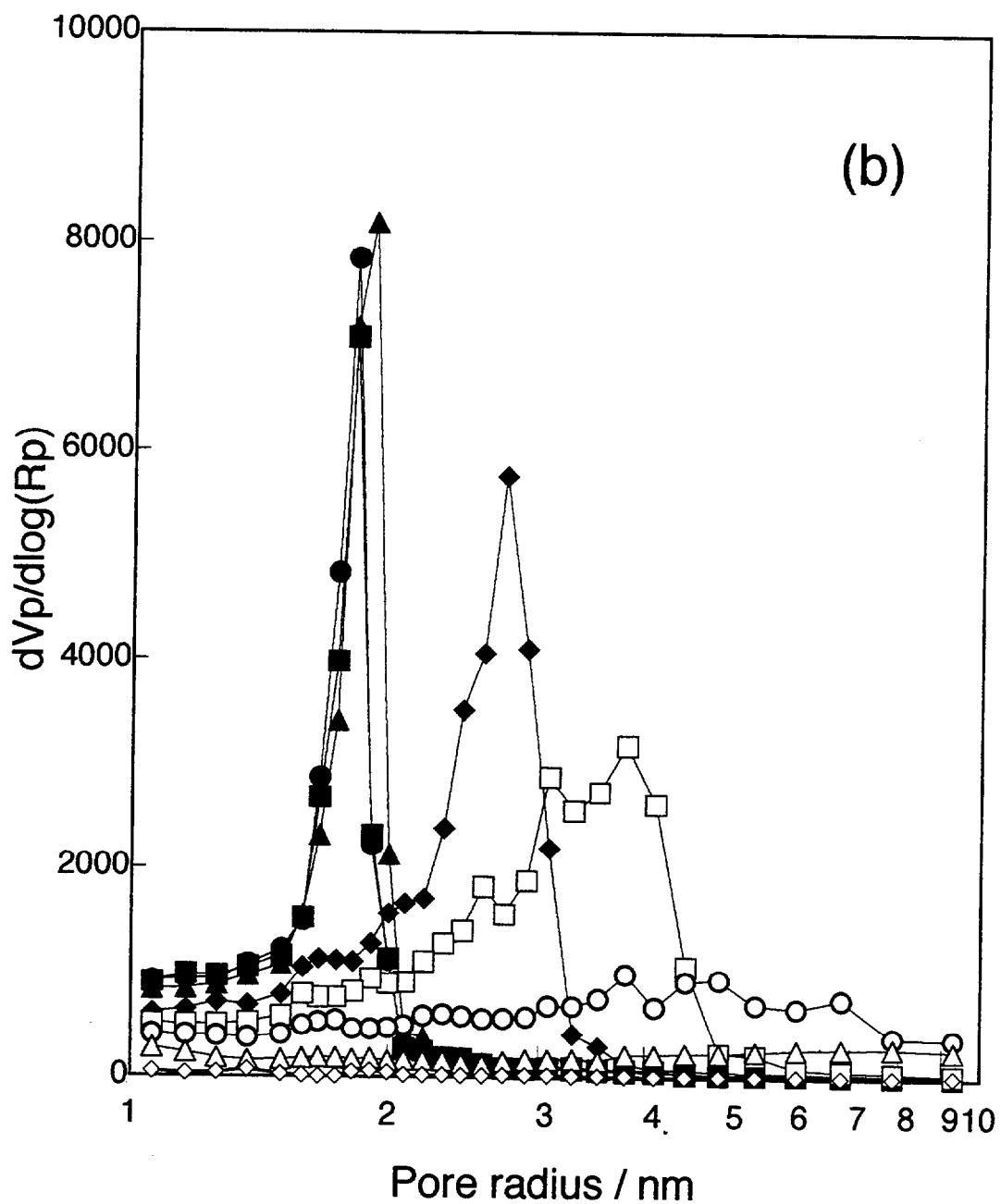


図3-3(b) リンゴ酸添加量の増加によるメソ孔領域の細孔分布の変化. ◇:M017,△:M033,○:M050,□:M067,◆:M083,▲:M100,●:M117,■:M133.

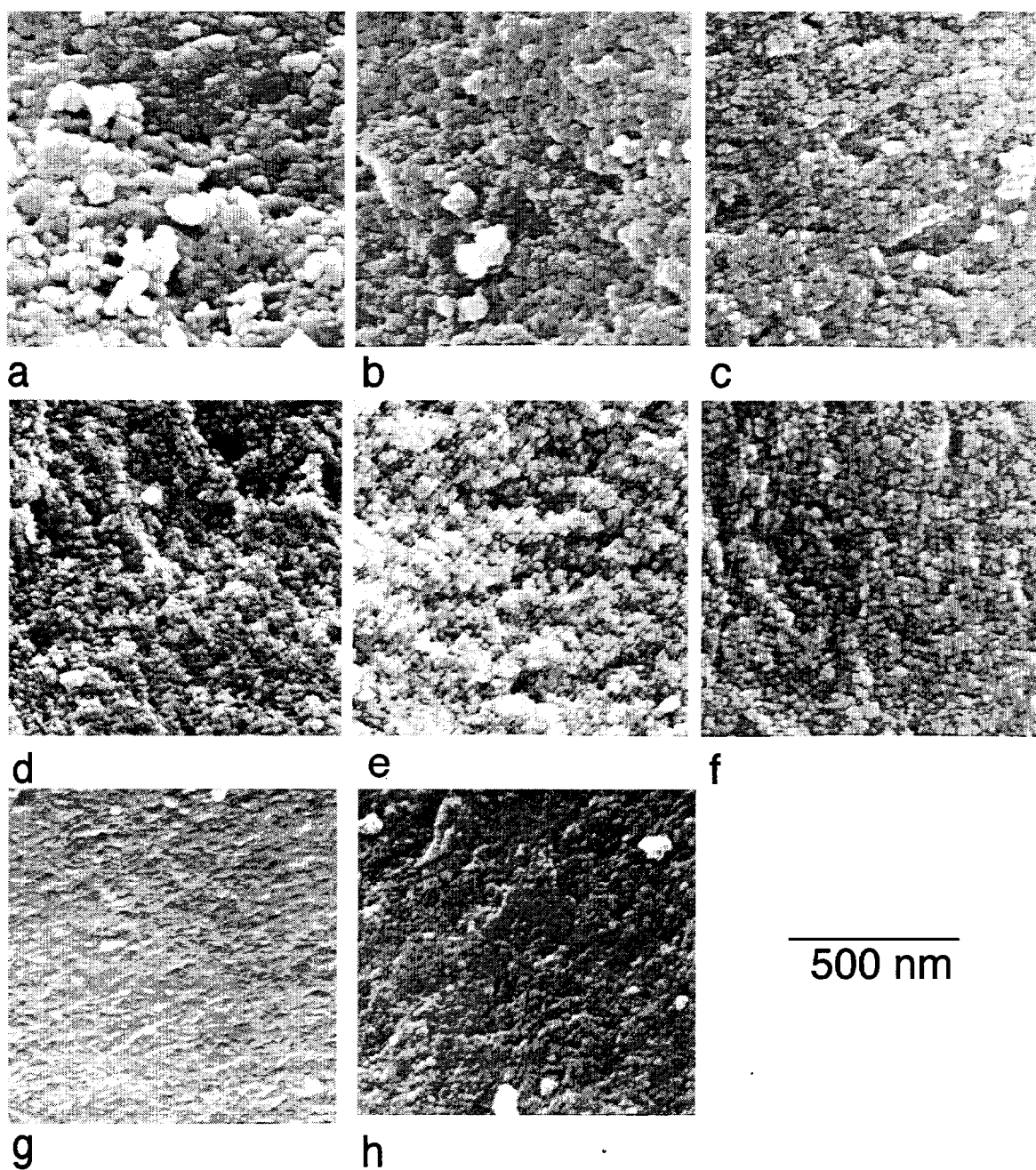


図3-4. 酒石酸を添加て合成したシリカゲルのSEM像.
 (a)T017,(b)T033, (c)T050,(d)T067,
 (e)T083,(f)T100,(g)T117, (h)T133.

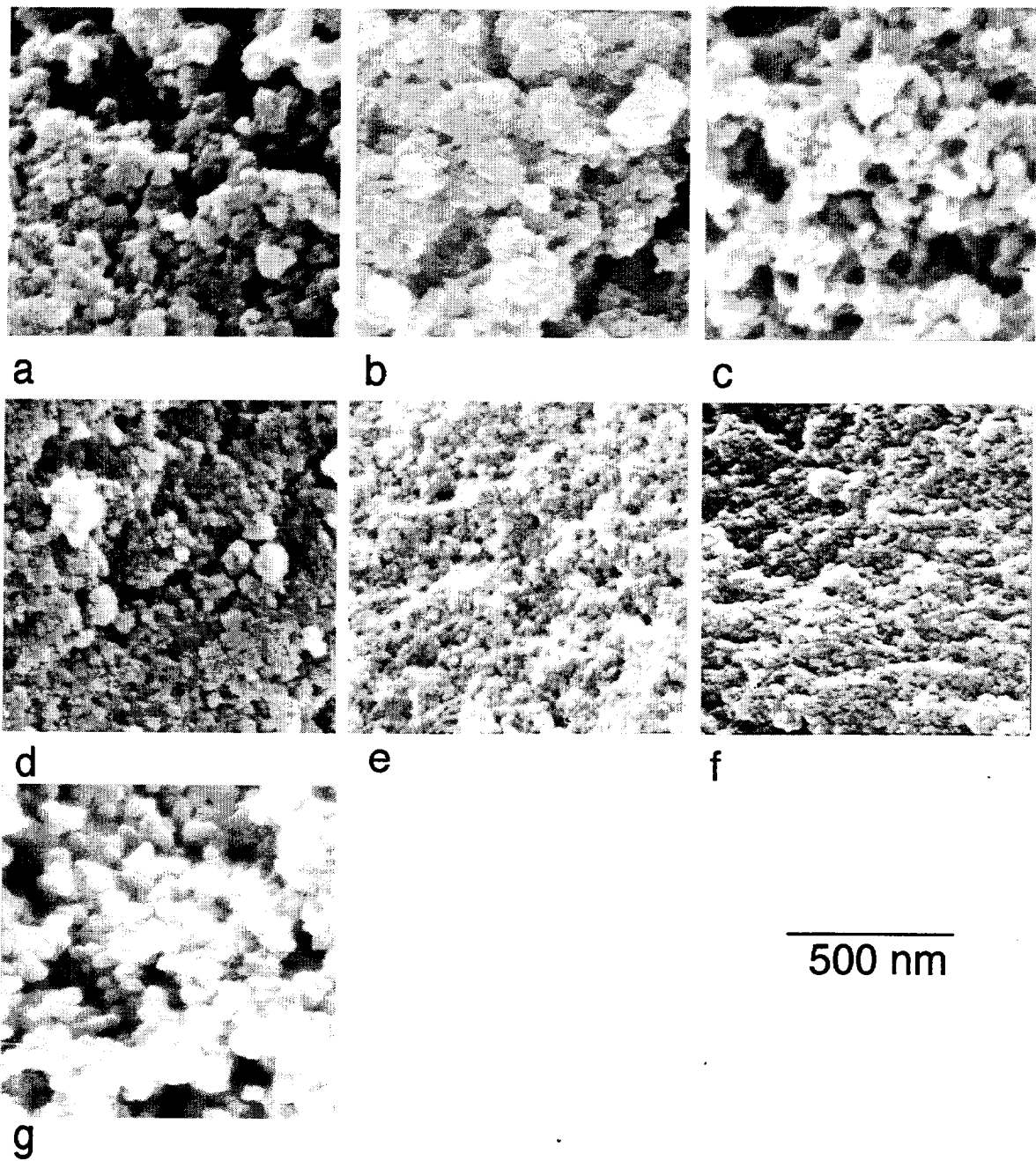


図3-5. リンゴ酸を添加して合成したシリカゲルのSEM像.
 (a)M017,(b)M033, (c)M050,(d)M067,
 (e)M083,(f)M117,(g)添加なし.

酸を添加したサンプルにみられる見かけの粒子は更に小さな一次粒子からなっている様に見えるが、無添加で合成したゲルの見かけの粒子は粒界が認められず、それ自身が一次粒子であるように見える。ここで見かけの粒子と一次粒子について考えてみる。Zarzycki らは乾燥ゲルは密な一次粒子の凝集であることを提案しているが¹⁹⁾、このモデルによるとゲルの比表面積は一次粒子のサイズと凝集、凝結の程度に逆比例する。仮に全く他の粒子と接触していない直径 d m、密度 D (SiO_2 では $2.1 \times 10^6 \text{ gm}^{-3}$) の真球状シリカ粒子があったとすると、ゲルの比表面積 S は

$$S=6/(Dd) \quad \text{-----}(1)$$

で求められる。ヒドロキシカルボン酸を添加していないゲルの場合、実測の比表面積値 $74 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ は $d=50 \times 10^{-9} \text{ m}$ としたときの計算値 $57 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ と比較的よく一致している。つまり、SEM で観察された粒子はその内部にミクロ孔のない一次粒子であると考えられる。このことから、酸を添加しないでゲル化させた場合、加水分解、脱水重縮合の速度は遅くなるものの、最終的に得られるゲルは三次元的に重合が進んだ密な構造になることがわかった。一方、酒石酸、リンゴ酸を添加して合成した多孔質ゲルの見かけの粒子径は 10-50nm 程度であった。この粒子径を式(1)に当てはめると比表面積は $57\text{-}286 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ にしかならず窒素吸着法によって得られた実測値と大きく異なっている。このことは SEM で観察された見かけの粒子が一次粒子ではなく、より小さな一次粒子からなる二次粒子であることを示している。言い方をかえれば、SEM で観察された粒子には無数のミクロ孔が存在すると考えられ、ヒドロキシカルボン酸を多量に添加した場合の多孔質シリカの高い比表面積はこのミクロ孔の存在によって得られているといえる。またこれらの構造から考えると、DH 法で得られたメソ孔領域の細孔分布は SEM 像で認められた粒子間空隙に相当すると考えられる。つまり 20-30nm 程度の単分散な二次粒子が密に充填されることなく適度に凝集している時、すなわち T067-T100 および M038-M133 の様な場合、半径 2nm 程度のメソ孔が存在する。そして二次粒子が凝結によって更に大きな塊状粒子を形成している場合は見かけの粒子径が大きくなると同時に、粒子径分布も均一ではなくなり、細孔分布がブロードになり細孔径も大きくなる、あるいは一定の値にピークをもたない細孔分布となる。また粒子が密に凝集している T117, T133 の場合は均一な粒子間空隙が無くなり

シャープな細孔分布を示さないと理解できる。これらの結果から、ヒドロキシカルボン酸を添加して得られた多孔質シリカゲルはミクロ孔とメソ孔の両方をもつバイモーダルな細孔構造をしていると考えられる。ミクロ孔の存在は図 3-6 に示すように窒素吸着等温線の低圧部が鋭い立ち上がりを示すこと、また BET 定数、 C が大きく T シリーズ、M シリーズすべてのゲルで 100-300 であることから推測される。

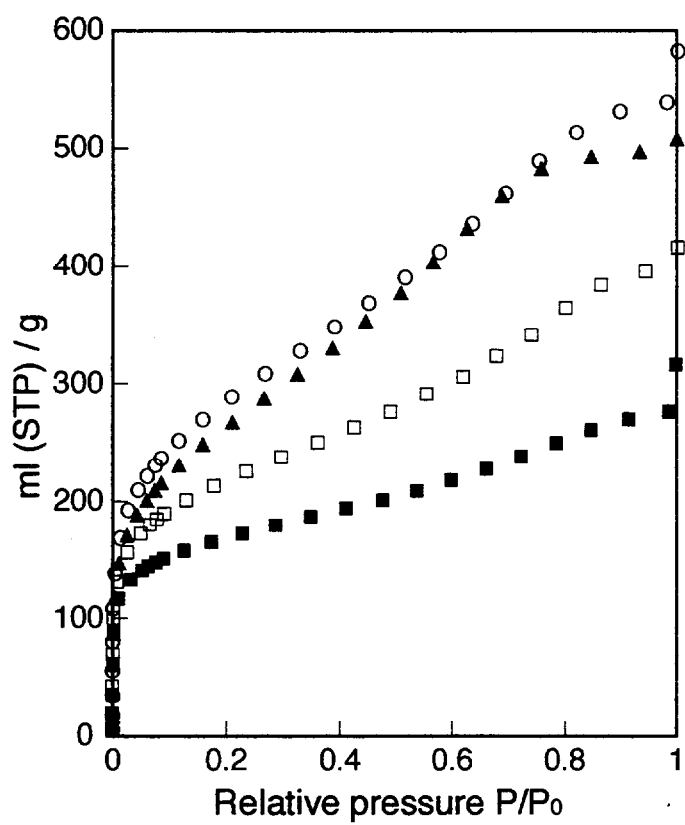


図3-6. 450°C焼成ゲルの吸着等温線.
 ■:T017, □:T050, ▲:T083, ○:T117.

酒石酸とリンゴ酸では SEM 像から得られたゲルの構造に若干の違いがみられたが酒石酸とリンゴ酸の構造上の違いは水酸基の有無のみであり、この構造のみの違いによってゲルの構造に違いが現れたとは考えにくい。そこで、加水分解直後の溶液の pH を調べたところ表 3-3 に示すように両者に差が見られた。

表 3-3. 加水分解直後の溶液の pH

sample pH		sample pH	
T017	1.1	M017	2.1
T050	0.8	M050	2.0
T117	0.8	M117	1.7

酒石酸を添加する系では酒石酸量によってほとんど pH 変化はなく pH1 前後であった。一方、リンゴ酸は酒石酸に比べて同モル比でも溶液の pH が高く pH2 付近である。この pH の差が加水分解の速度や割合に影響を与えた可能性がある。またシリカの水溶液の等電点は pH2 付近にあるため、この領域では表面の電荷がゼロになり凝集しやすくなる。そのことから考えるとリンゴ酸を添加した系で比較的粒子が凝集、凝結しているのは反応溶液の pH も何らかの影響を及ぼしていると考えられる。

3-3-3. 添加有機酸の影響

以上の結果から酒石酸やリンゴ酸を添加した場合、比表面積が加える酸の量の増加によって増大すると同時に、細孔分布も変化することがわかった。この現象が酒石酸およびリンゴ酸に特徴的なものであるか、あるいは他の有機酸でも同様の傾向を示すのかを調べるため、カルボキシル基、水酸基を一つずつ有する乳酸、カルボキシル基のみを二つ有するシュウ酸、カルボキシル基を一つ有する酢酸の三種の有機酸および硫酸を添加してシリカゲルを合成し、その物性を調べた。各酸を $r=1.00$ で添加した際の加水分解直後の溶液の pH を表 3-4 に示す。ゲル化までの時間は硫酸<酒石酸≒リンゴ酸<乳酸≒シュウ酸<<酢酸の順で長くなり pH の低い順とはかならずしも一致しなかった。

表 3-4. 加水分解直後の溶液の pH

添加した酸種	pH
乳酸	2.0
シュウ酸	0.6
酢酸	2.3
硫酸	<0.6

図 3-7 に各シリーズの有機酸添加量の焼成ゲルの比表面積に対する影響を示す。乳酸と酢酸を $r=1.00$ 以上添加した場合、粘調な水飴状の液になり、乾燥ゲルが得られなかったため焼成ゲルの比表面積を測定できなかった。比表面積は乳酸およびシュウ酸を添加した場合、酸の添加量の増加と共に増加した。特にシュウ酸では比表面積が $450\text{--}900\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ の間で変化し、酒石酸、リンゴ酸とほぼ同じ傾向であった。一方、乳酸は添加量が少ない時でも $650\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 程度の比表面積を示したが、シュウ酸の様に添加量の増加に伴って直線的に増加することなく $800\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ に収束した。酢酸を添加した場合、添加量によらずゲル化に 24h 以上かかる上、ガラス状の塊になってしまった。酢酸を添加した場合のゲル化は酸を添加しなかった場合のゲル化の挙動に類似していた。比表面積の値はいずれも $500\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 以下で添加量によって一定の傾向を示さず、同じサンプルでもサンプリングする部分によって比表面積の値がばらつき、信頼性のある値を得ることはできなかった。これはゲル化が非常に長くゆっくりと起こったため、容器の器壁付近と中央部でゲル化の速度が変わったためと考えられる。また、比表面積の値が全体的に低くなったのは酸を添加しない場合と同様、ゆっくりした加水分解、脱水重縮合の結果、三次元ネットワークが成長した密なゲルが生成したためと考えられる。硫酸は比較例として $r=1.00$ の一点のみ合成を行った。強酸のため添加後数分でゲル化したが、比表面積は酢酸を除く他の有機酸に比べて低い値であった。このように酢酸を除き、比表面積においては、有機酸の添加量が増加するに従って増大する傾向があることがわかった。しかしながら、酸の添加がもたらす反応溶液の pH と比表面積については一義的な傾向はなく、添加する酸の種類によって異なった。

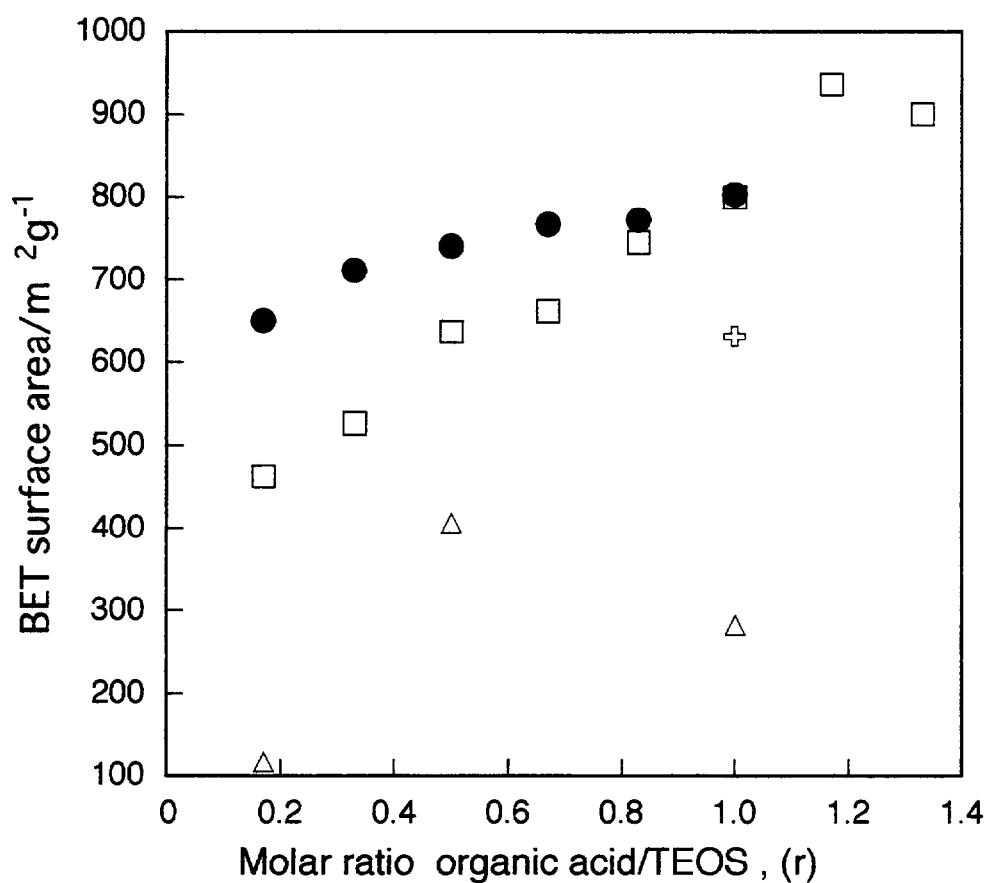


図3-7. 450°Cで焼成したシリカの比表面積に対する有機酸種および添加量の影響.

●:乳酸を添加、□:シュウ酸を添加、△:酢酸を添加、
 +:硫酸を添加.

次に、各酸の細孔分布への影響を調べるために $r=1.00$ の時の細孔分布を図 3-8 に示した。乳酸、シュウ酸、酢酸、硫酸を $r=1.00$ の比で添加した際の 450°C 焼成ゲルの比表面積は、それぞれ $799\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 、 $802\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 、 $282\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 、 $631\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ と酒石酸($979\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) およびリンゴ酸($967\text{ m}^2\text{g}^{-1}$)を添加した場合に比べて低い値であった。そして、いずれの酸を添加した場合も細孔分布は酒石酸、リンゴ酸の様にシャープな分布を示さなかった。一方、比表面積の値が $800\text{-}850\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ のサンプルを比較した結果を図 3-9 に示す。この場合も酒石酸、リンゴ酸を添加した方がメソ孔領域の細孔が多く存在していることがわかる。本実験ではシュウ酸を用いた場合、シュウ酸の添加量によって比表面積が変化したにもかかわらず、いずれのゲルもメソ孔領域にほとんど細孔を持たないゲルが得られた。SEM 像でゲル構造を観察すると酒石酸を添加したサンプル T117、T133 と同様に粒子が密に充填されている様子が観察され、構成粒子は一様に $20\text{-}30\text{ nm}$ であった(図 3-10)。シュウ酸は少量の添加から反応溶液に $\text{pH}<1$ の低い pH を与えるため、加水分解が進行し、球状の微細な粒子が生成したと考えられる。これらの結果は、有機酸の種類によって比表面積、細孔分布が独立に決まることを示している。つまり、酒石酸、リンゴ酸では、メソ孔とミクロ孔をもつ多孔質ゲルを得ることができ、シュウ酸を用いると、主にミクロ孔のみからなるゲルを比表面積を変化させて合成することができる。これらの結果をまとめると次の三つことがいえる。すなわち、酢酸の様な弱酸を除き、添加する酸の量が増加すると比表面積は増加する。酸の添加量によって制御できる比表面積範囲は添加する酸の種類に依存する。メソ孔の有無やサイズは添加する有機酸種に依存する。

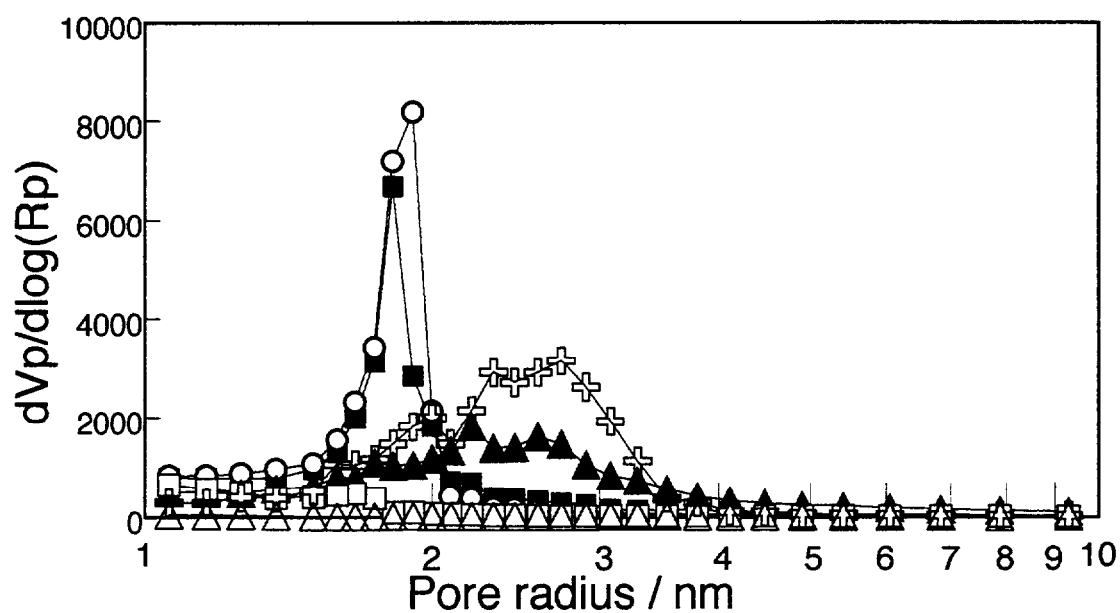


図3-8. 酸の種類による細孔分布の違い

■ : 酒石酸、○ : リンゴ酸、▲ : 乳酸、
□ : シュウ酸、△ : 酢酸、+ : 硫酸. ($r=1.00$)

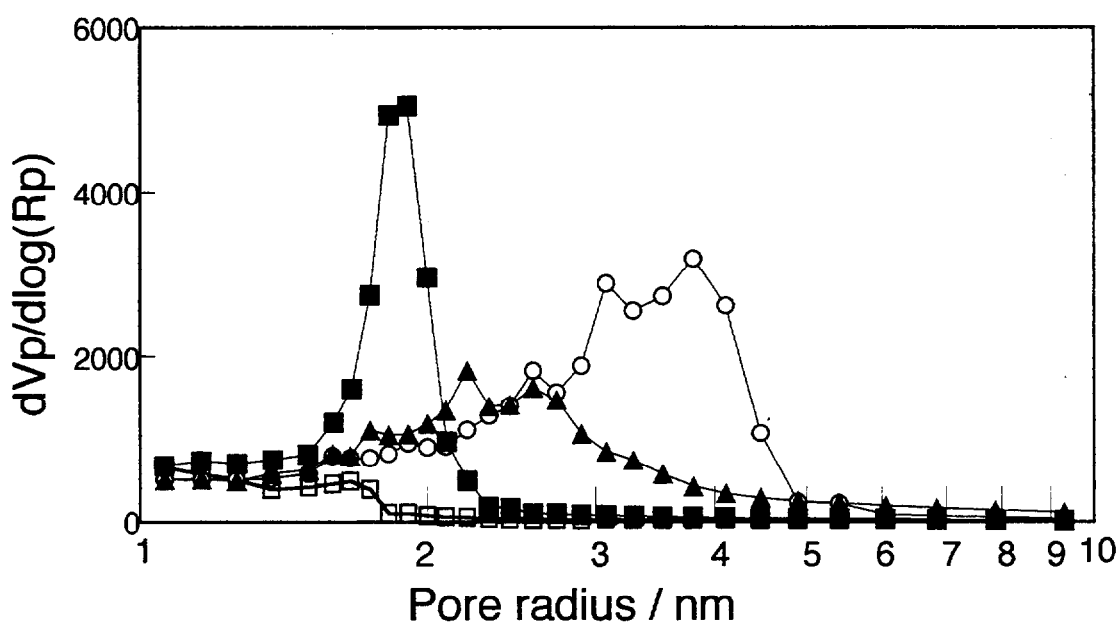


図3-9. 有機酸の種類による細孔分布の違い

■ : 酒石酸(T067)、○ : リンゴ酸(M067)、
▲ : 乳酸($r=1.00$)、□ : シュウ酸($r=1.00$).
(比表面積は $800-850 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)

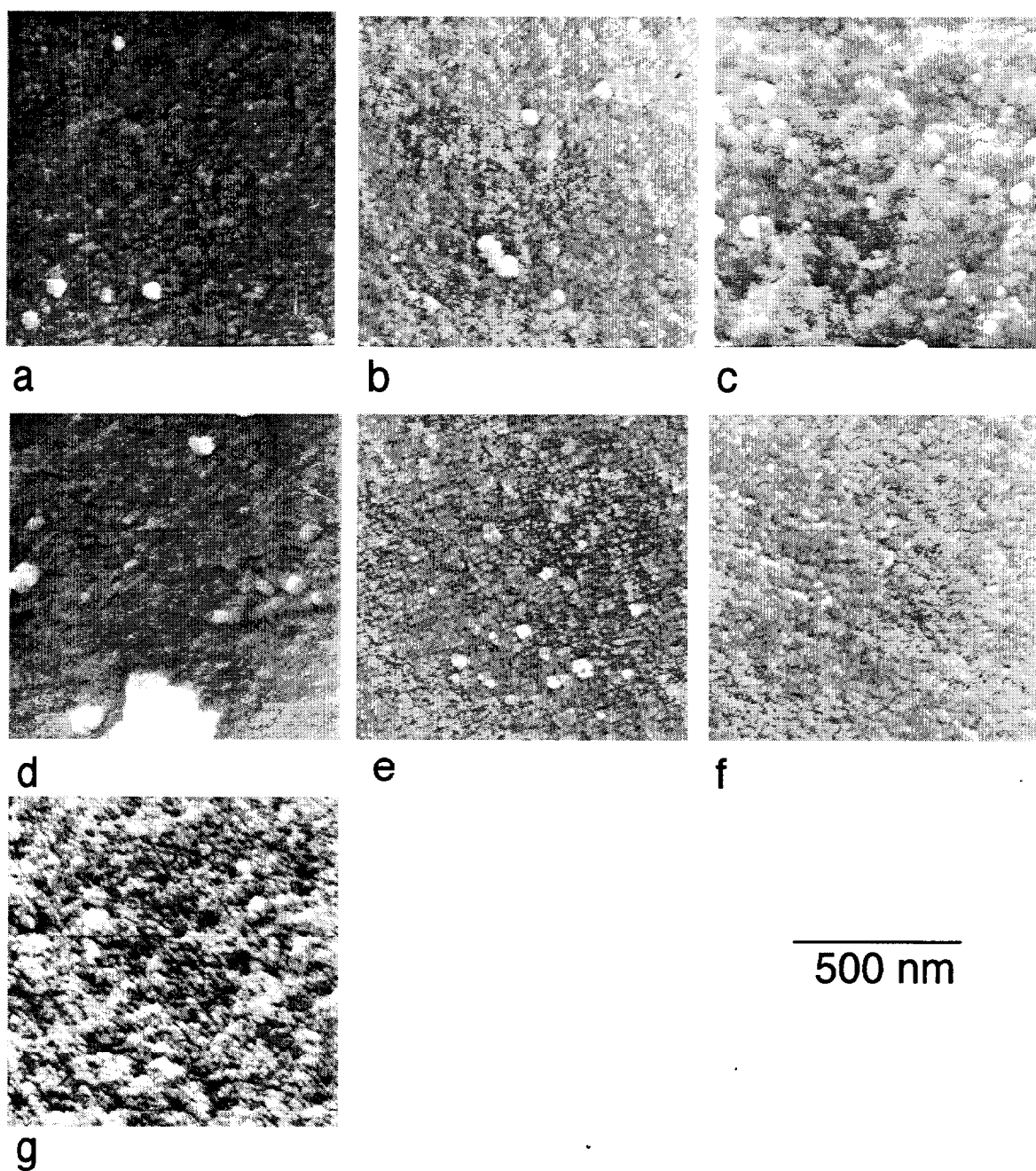


図3-10. シュウ酸を添加して合成したシリカゲルのSEM像.
 (a) $r=0.17$, (b) $r=0.33$, (c) $r=0.50$, (d) $r=0.67$,
 (e) $r=0.83$, (f) M117. (450°C焼成)

3-3-4. 溶媒種による比表面積の変化

一般に比表面積の大小に影響を与える細孔は、乾燥前には溶媒で満たされており、溶媒が蒸発する際に生じる毛管力によって収縮、あるいは消失する。毛管力は溶媒の表面張力に比例するため、溶媒の種類によって毛管力が異なり、比表面積に影響を与える。第一章でも述べたが、表面張力の低い溶媒を用いることによって比表面積の高い多孔質ゲルができることから、実際に酒石酸を用いた場合でも表面張力の小さな溶媒がより多孔質のゲルを与えるかどうかを調べた。溶媒として 2-propylalcohol(IPA) を用い、これまでと同様の方法で合成し、450°C で焼成したゲルの比表面積、細孔分布を調べた。IPA の表面張力は 1,4-dioxane が 80°C で $25.10 \times 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}$ であるのに対し、 $16.59 \times 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}$ である²⁰⁾。図 3-11 に IPA と 1,4-dioxane を溶媒とした場合の各酒石酸添加量における比表面積プロットした。IPA を溶媒とした場合、比表面積は、同じ酒石酸を添加し、1,4-dioxane を溶媒としたものより 10-20% 程度高い値を示した。これまで報告されている多孔質シリカゲルの比表面積は $1100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 程度が最高であったが、IPA を用いた場合は最高で $1200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 以上の高い比表面積を示した。一方、図 3-12 に示した細孔分布は 1,4-dioxane を溶媒とした場合とよく似た傾向を示した。しかしながら、1,4-dioxane を溶媒とした場合、酸/TEOS 比が $r=0.87$ の時最もシャープな細孔分布を示す一方で、IPA を溶媒とすると、酒石酸添加量がより少ない酒石酸/TEOS 比 $r=0.50$ および $r=0.67$ の時、最もシャープな細孔分布を示した。シャープな細孔分布を示したゲルの比表面積は、いずれも $900\text{-}950 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ であり、細孔分布が比表面積にある程度依存することを示している。

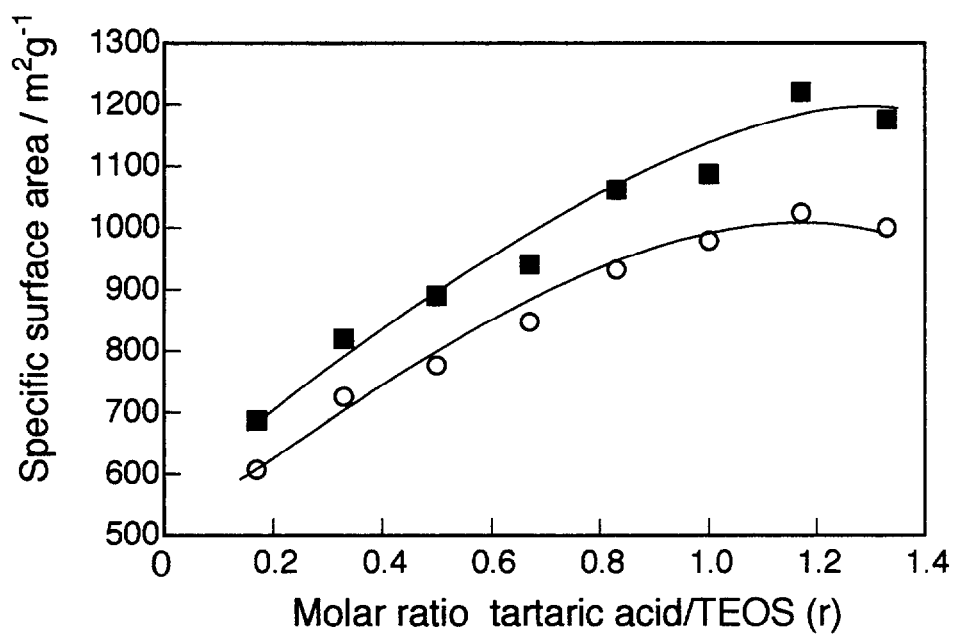


図3-11. IPAおよび1,4-dioxaneを溶媒として合成したシリカゲルの比表面積に対する酒石酸添加量の影響. ■:IPA, ○:1,4-dioxane.

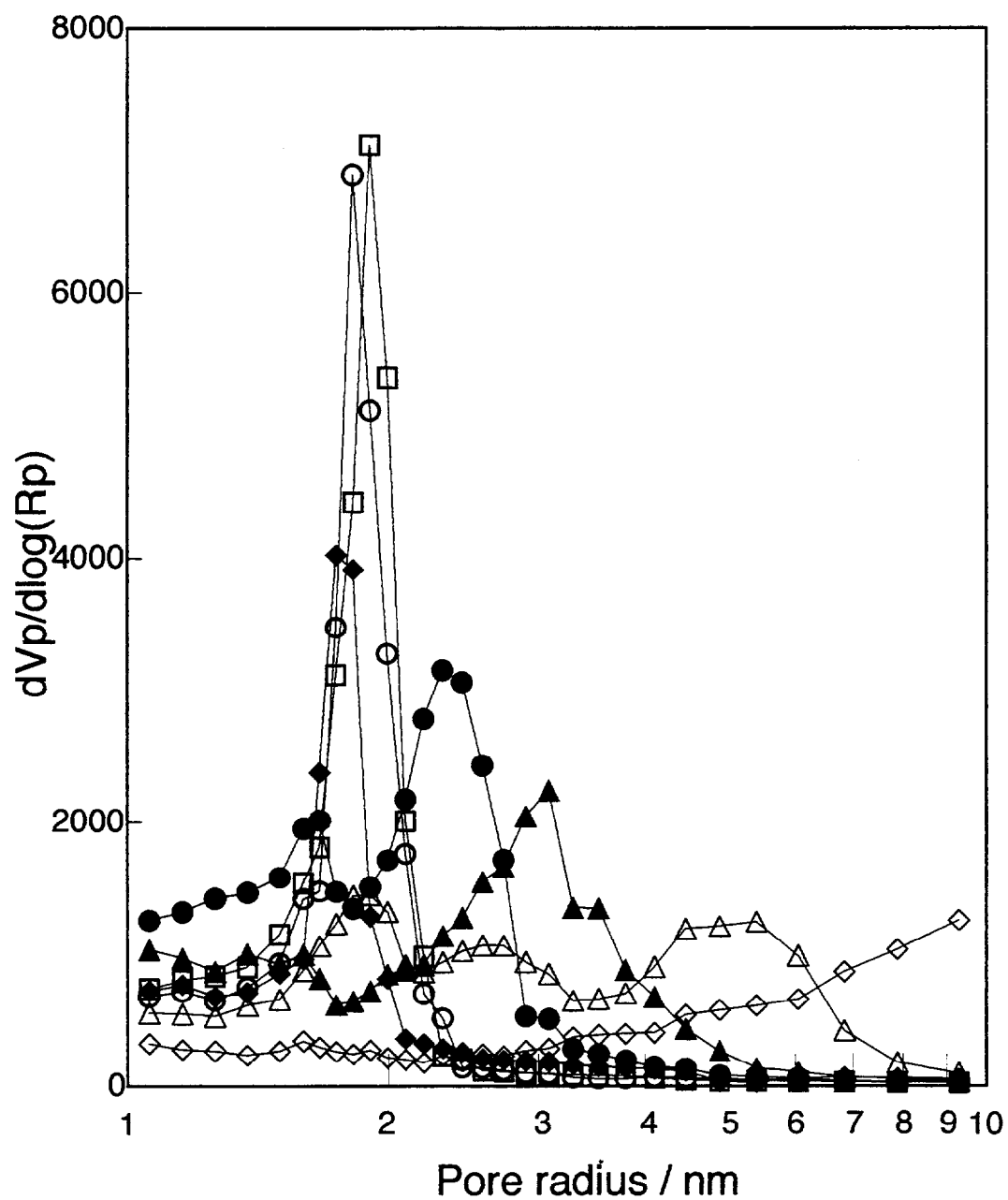


図3-12. IPA溶媒を用い酒石酸量を変化させて合成したゲルの細孔分布.

◇: $r=0.17$, △: $r=0.33$, ○: $r=0.50$, □: $r=0.67$, ◆: $r=0.83$,
 ▲: $r=1.00$, ●: $r=1.17$.

3-3-5. ゲルの耐熱性

多孔質シリカゲルは触媒担体や各種吸着剤として用いられるため、多くの場合、熱処理されて適応される。そこで、酒石酸を添加して得られた比表面積、細孔構造の異なる多孔質ゲルを 250°C から 1050°C で焼成し、熱処理による比表面積および細孔の変化を調べた。耐熱性の実験に供した多孔質シリカゲルは T017、T083、T133 の三つで、それぞれ 450°C 焼成時の比表面積が 607 m²g⁻¹、932 m²g⁻¹、1000 m²g⁻¹であり図 3-3(a)に示したように T083 のみ半径 2nm にシャープな細孔分布を持つ。図 3-13 に三つの試料の比表面積の変化を示した。本実験で合成したいずれの多孔質シリカゲルもゲル中に残存する有機物を消失させるために 450°C 以上の焼成が必要であり、それ以下の温度での焼成ではゲルが茶色あるいは黄色に着色していた。250°C の焼成では有機物がゲル内に残存しているため、350°C 焼成時とほぼ同じかあるいは幾分低い比表面積を示した。すべてのゲルは 350°C から 450°C で最も高い比表面積を示し、その後、焼成温度の上昇と共に比表面積は低下した。T133 ゲルは 450°C 焼成時に最も高い比表面積を示したが、焼成温度の上昇に伴い、他の二つのサンプルに比較して急激に比表面積が減少し、950°C では最も低くなった。一方、450°C 焼成時に最も低い比表面積を示した T017 ゲルは、焼成温度の上昇に伴う比表面積の減少が緩やかであり、結果として 1000°C の焼成では最も高い比表面積であった。半径 2nm に均一なメソ孔を持ち、且つ 450°C 焼成時に高い比表面積を示した T083 ゲルは、450°C から 950°C の広い温度範囲で高い比表面積を示した。しかしながら、やはり 1000°C の焼成では急激に焼結して比表面積を低下させた。このように、450°C 焼成時の物性の異なる三種類の多孔質シリカゲルは高温焼成における焼結挙動もそれぞれ特徴的であった。

一般に、シリカゲルの焼成による比表面積の低下は式(2)に示す様に表面に存在するシラノール基の脱水重縮合によると考えられている。



つまり、シラノール基が多く存在するとそれだけ脱水重縮合しやすいと言えることができる。特に 450°C で焼成した各シリカゲルはゲル中の有機物がほとんど消失しており、ゲル表面あるいは細孔表面にはシラノール基が存在していると考えられる。

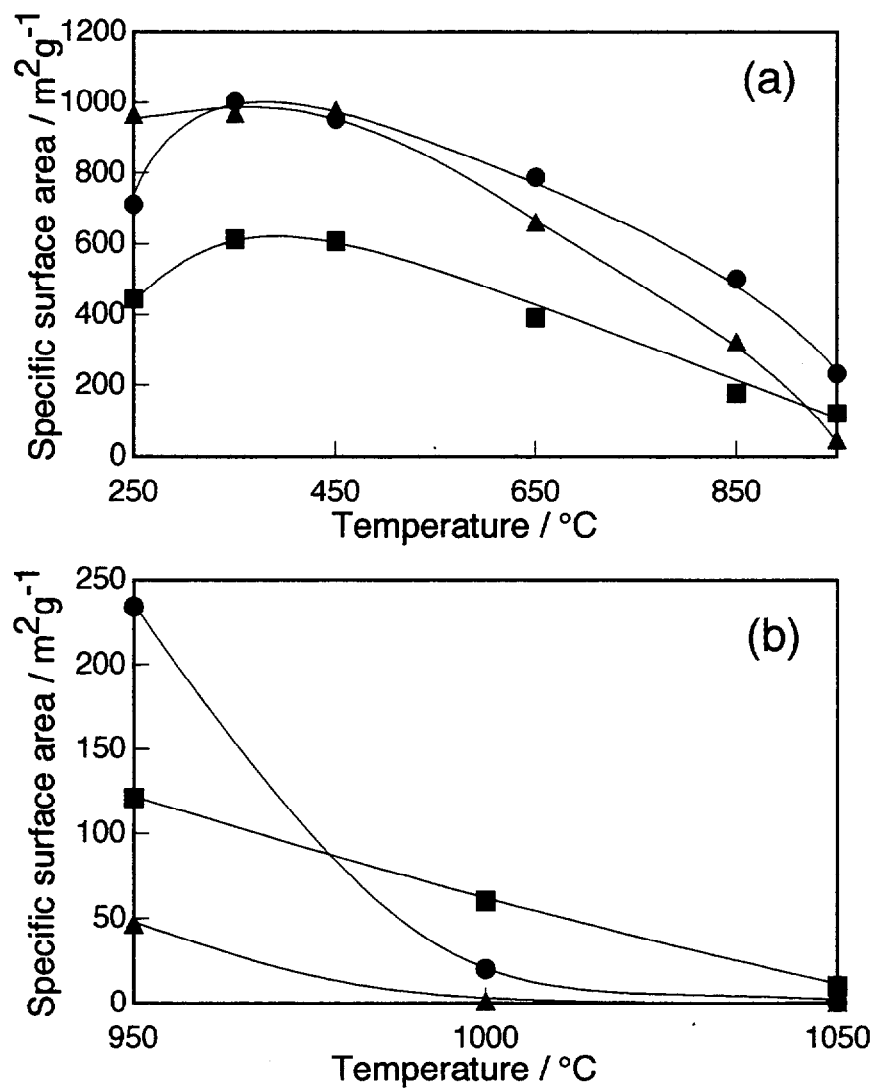


図3-13. 多孔質シリカゲルの焼成温度と比表面積.
▲:T133, ●:T083, ■:T017.

シリカゲル中に存在するシラノール基は、IR 吸収スペクトルによって定性的に調べることができる。図 3-14 に 450°C 焼成ゲルの IR 吸収スペクトルを示した。960cm⁻¹ 付近の Si-OH に起因する吸収が²¹⁾、ゲルの比表面積の増加に伴って大きくなっている。このことから、シラノール基の多くは比表面積で表される表面に存在していたと考えられる。すなわち、450°C の焼成で高い比表面積を持つシリカゲルはそれだけ表面に存在するシラノール基も多く、脱水重縮合しやすい状態であったといえる。前節までに述べたが、比表面積の多くの部分は SEM で見られる粒子(二次粒子)の内部に存在するミクロ孔に起因している。ゲル中のシラノール基が脱水重縮合すると細孔が消失あるいは収縮してゲル全体も収縮する。ミクロ孔はより大きな細孔よりも早く消失すると考えられるので、中温域での比表面積の低下は主にミクロ孔の消失によるものであると推察される。450°C の焼成で最も高い比表面積のゲルが焼成温度の上昇に伴って急激に焼結した原因は、他の二つのゲルよりも比表面積に寄与するミクロ孔の割合が大きかったのであろう。また SEM で観察されたように、粒子が密に充填されており、粒子間での縮合による焼結もより起こりやすかったといえる。このことから考えると、シャープなメソ孔を持つ T083 ゲルは、ミクロ孔と共にメソ孔も比表面積に寄与しており、メソ孔の消失がより高い温度で起こったと考ええると 950°C まで平均的に高い比表面積を示したことが理解できる。実際に、焼成温度の上昇と共に変化した細孔の様子を図 3-15 に示した。650°C で細孔径が大きくなっているがその後 950°C の焼成後も均一なメソ孔が存在していることがわかる。一方、450°C の焼成で最も低い比表面積の T017 ゲルが、1000°C 以上の高温で他よりも高い比表面積を維持したのは、細孔分布に現れなかった 1000nm 以上の大きな細孔が存在していたと考えられる。これらのことを調べるため、トータルポロシティーとミクロ孔が占めるポロシティーを計算し棒グラフに示した(図 3-16)。メソ、マクロ孔の占めるポロシティーはトータルの多孔度からミクロ孔の占めるポロシティーを差し引いたものであるため、前出の細孔分布を反映していない。T133 ゲルは 450°C 焼成時のトータルポロシティーが最も高いにもかかわらず、トータルポロシティーが焼成温度の上昇に伴って急激に減少していることがわかる。これはゲル全体が収縮していることを示している。収縮に伴って、細孔径が小さくなり、マクロ孔はメソ孔に、メソ孔はミクロ孔になりやがて消失するが、T133 では 850°C から 950°C の間でミクロ孔の消失が特に著しい。これは比表面積の急激な低下と一致しており、ミクロ孔が比表面積に寄与

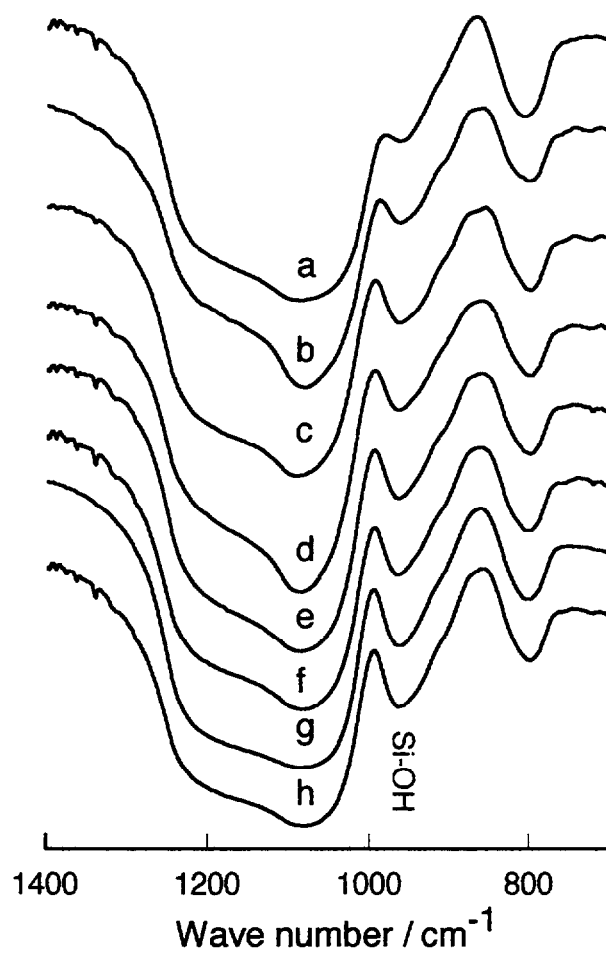


図3-14. 450°C焼成ゲルのIR吸収スペクトル.
(a)T017,(b)T033, (c)T050,(d)T067,
(e)T083,(f)T100,(g)T117, (h)T133.

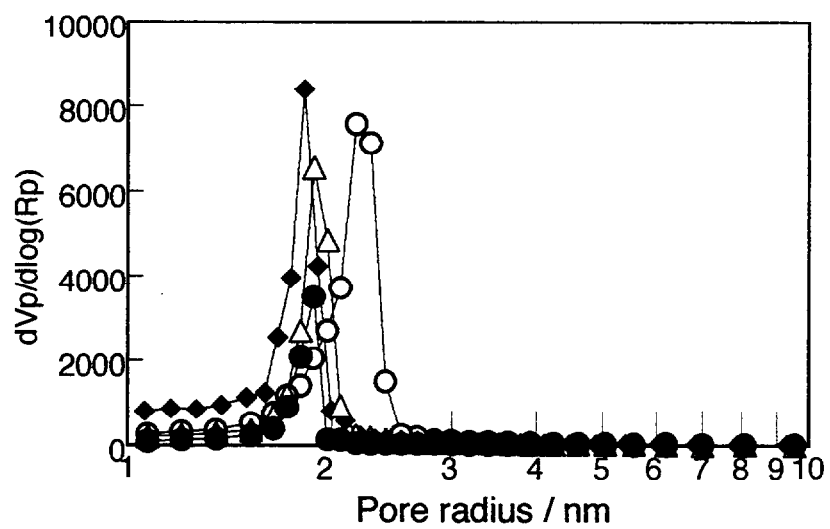


図3-15. T083ゲルの焼成温度と細孔分布.
 ◆:450°C, ○:650°C, △:850°C, ●:950°C.

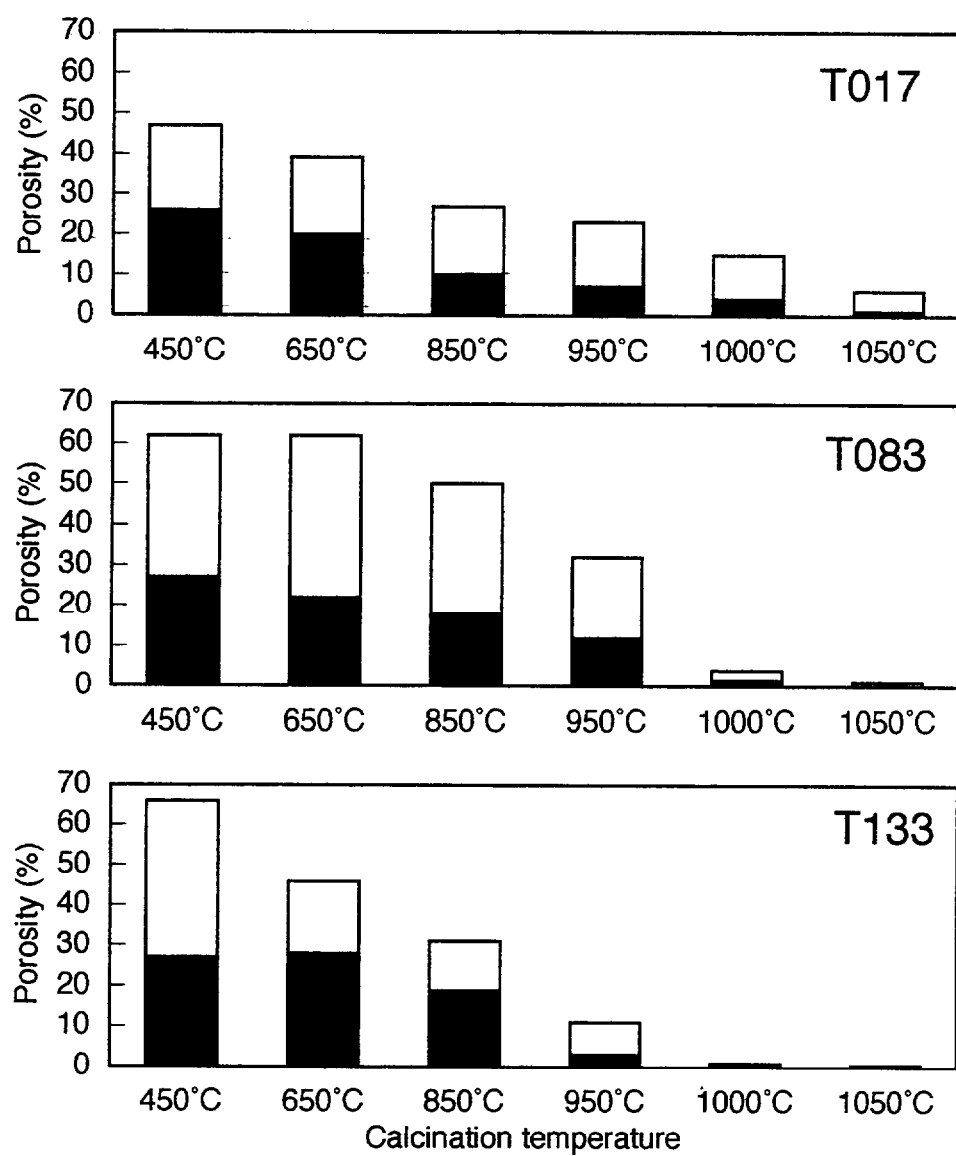


図3-16. 焼成ゲルの多孔度とミクロ孔の占める多孔度.

■:ミクロ孔の占める多孔度

□:メソ、マクロ孔の占める多孔度

していることがわかる。T083 ゲルではトータルポロシティーの減少は 650°C 以上で始まっており、やはり 950°C 以上でトータルポロシティーが急激に減少している。しかしながら、950°C 以下ではメソ、マクロ孔の占めるポロシティーの割合がどの焼成温度においても高く、メソ孔、マクロ孔の存在によって高い比表面積を維持していることを示唆している。T017 ゲルは 450°C 焼成時のトータルポロシティーは他の二つに比べて低いが、ゲルの収縮が非常にゆっくり起こるために高温でより高い比表面積を維持していると考えられる。このグラフから判断すると、1000°C 以上の焼成では、いずれのゲルでもほとんどミクロ孔は無くなるため、比表面積は焼結せずに残存しているメソ、マクロ孔に依存しているといえる。

3-3-6. 添加物の役割と多孔質構造の生成

これまでの結果から、添加する有機酸の種類、量が生成するシリカゲルの構造に影響を与えることがわかった。もちろん、シリカゲルの生成には添加する有機酸の種類や量だけでなく多くの要素が影響している。しかしながら有機酸の添加は、その酸性度により、TEOS の加水分解の割合を増加、あるいは加水分解速度を早めることは周知の事実でありそのためにゲルの構造が変化することは明らかである。これまで、強酸性下では三次元的に成長した密な粒子ができると報告されている^{22,23)}。しかし、本実験のヒドロキシカルボン酸では、球状の粒子が生成するものの、その粒子が既に多孔質でありこれまでの報告とは異なる。そこで多孔質シリカゲルの生成に対するヒドロキシカルボン酸の影響について、まずこれまで報告されている結果をもとに考察した。

酸を添加しなかったゲルは高度に縮合したシロキサンポリマーでありミクロ孔をほとんど持たない密な粒子であった。なぜゆっくりしたゲル化の反応でこのように密なシロキサンポリマーが生成するのかは明らかではないが、ゲル化の反応を考えると、この結果は加水分解が脱水重縮合よりも速く進んだ為であると説明される²⁴⁾。一方、酸性条件で、今回の様に加水分解水が少なく特に酸の添加の少ない場合、比較的小さな、高度に重合していない一次元ポリマーが生成する²⁴⁾。これらのポリマーは熟成、乾燥の間に粒子として認識できない平滑な表面を持つガラスの様な高密度ゲルを生じる²³⁾。しかしながら、加水分解水量が多い場合(例えばアルコキシシランに対して 20 倍モル以上)や非常に強い酸性条件のとき、加水分解が進み縮合の進んだゲル、

つまり粒子状のポリマーが生じる。本実験系では加水分解水が非常に少ない系で合成を行ったが、酸の添加量によらず基本的に球状の粒子が生成している。そして、比表面積、ゲル構造は添加する酸の量によって大きく変化した。このことは有機酸の添加が単に pH の調節でなく、ゲル構造に影響する役割があることを示している。熱分析の結果、乾燥ゲル中に残存する有機物量はゲル有姿に対して 30-70% であった。そしてそれらの残存有機物は 400°C までは完全に消失せずゲル内に存在している。つまりこれらの有機物がゲルの重縮合に与える影響を考えなければならない。Boonstra らはゲルに残存する未分解のエトキシ基が密なポリマーの生成を妨げることを報告している²⁵⁾。また Luo らはグリコールのような配位子がポリマー表面に配位することによってポリマー同士の縮合を阻害することを指摘している²⁶⁾。両者はいずれもケイ素原子に結合した有機物が大きなシロキサンネットワークの生成を妨げることを示している。酒石酸を添加した場合、第二章で示したようにケイ素原子に結合した酒石酸が存在しており、更に熱分析ではエトキシ基が残存していることもわかっている。リンゴ酸でも同様に添加したリンゴ酸および未分解のエトキシ基がゲル中に存在しているであろう。また加水分解によって生じたシラノール基は式(3)に示すような水素結合によっても安定化され得る。



その結果、それらの有機物の縮合阻害効果により生成したポリマーの成長は阻害される。これらの仮説をもとに、本実験で得られた多孔質シリカゲルの構造について次のように考察した。

比表面積に大きな影響を与えた見かけの粒子内のミクロ孔については、加水分解、脱水重縮合で生じる粒子がシロキサンの密なネットワークではなく、未分解のエトキシ基や結合したヒドロキシカルボン酸が残存しており、それらが熱処理によって消失した際、ミクロ孔を残したと考えられる。酸の添加量の多い方が乾燥ゲル中に残存する有機物量も多く、見かけ粒子の内部に残存する有機物量多くなる。そのために高い比表面積を示したのであろう。SEM で観察されたゲル構造については、図 3-17 に模式図を示した。酸添加量の少ない場合、反応系の酸性度は低くなり加水分解するエトキシ基の割合は低下する。その結果、球状のポリマーは生成しにくいと考えられる。

どちらかと言えば、一次元、二次元のネットワークができるであろう。それらは熟成、乾燥、焼成の間にポリマーが重合して絡み合った構造となり塊状の粒子となる(模式図(a))。酸添加量が多くなるに従い、加水分解速度が大きくなり、三次元的に成長したポリマー、つまり球状の粒子が現れる(模式図(b))。それらは球状の粒子として SEM で観察されたものと一致する。球状粒子の内部、あるいは表面には未分解のエトキシ基と添加したヒドロキシカルボン酸が存在し、それらは、熱処理で分解、燃焼して消失するまで重縮合を阻害する。その結果、粒子同士が凝結して成長することなく、球状粒子が緩く凝集した構造をとる。さらに酸添加量が多くなっても、加水分解水の量が非常に少なく有機物含有量が多いため、初期に生じる球状粒子の構造はほとんど変わらないか、あるいは多量のヒドロキシカルボン酸の存在のため重合度の低い粒子が生成すると考えられる。それらの粒子はやはりヒドロキシカルボン酸やエトキシ基が消失するまでの間は低分子の状態を保っているが、重合度の低い粒子は 400°C 付近で有機物が消失した後には急激に縮合を始める。その結果、酒石酸を $r=1$ 以上添加した際に認められたような密なゲル構造をとることもあったと考えられる。このことは比表面積に影響するミクロ孔にも当てはまる。すなわち、乾燥ゲル中に存在する多量の有機物は、より高い比表面積を与えるに十分であったかもしれない。しかし、多くの有機物によって脱水重縮合を妨げられていた低分子のシリカポリマーは有機物の消失によって不安定となり、表面のシラノール基は急激に隣接するシラノール基と脱水重縮合する。この反応は 450°C 焼成時の比表面積が $1000\text{--}1200\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 程度の安定状態となるまで進行する。このように考えると、多孔質シリカの 450°C 焼成後の比表面積は、表面に縮合し得るシラノールが存在する限り、 $1200\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 程度が最大であると考えられる。このことは、これまで $1300\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ を越える様なシリカゲルは報告されておらず、第一章で記した陽イオン性界面活性剤の鋳型を用いた方法で得られる多孔質シリカでも、有機物が消失する 500°C 程度で焼成すると比表面積が $1200\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 以下になることから支持される。

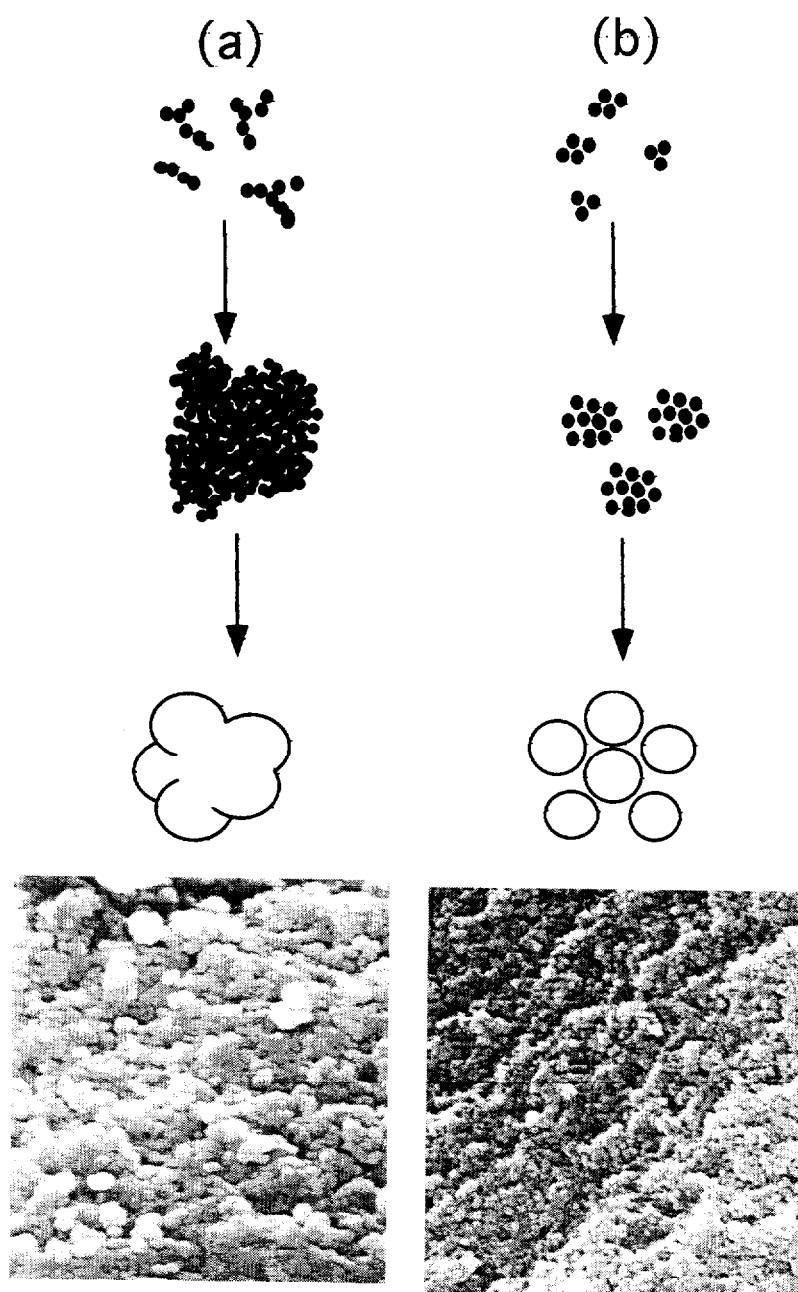


図3-17. ゲル構造の模式図

3-4. 結言

本章では、ヒドロキシカルボン酸を添加した TEOS のゾル-ゲル法により、シリカゲルの多孔質化、および比表面積、細孔構造の制御を試みた。また生じた多孔質シリカゲルの焼成温度による物性の変化を調べた。その結果以下の結論を得た。

- 1、ヒドロキシカルボン酸である酒石酸、リンゴ酸を添加した場合、酸の添加量の増加と共に、450°C 焼成ゲルの比表面積は 600 m²g⁻¹ から 1000 m²g⁻¹ まで変化した。また 950m²g⁻¹前後の比表面積を示すゲルが特徴的に半径 2nm 付近にシャープなメソ孔を有し、それらは 20-30nm の微細な単分散粒子からなっていた。また酒石酸、リンゴ酸の添加量が増加するに従ってゲルを構成する見かけの粒子のサイズが小さくなった。
- 2、酒石酸を添加した場合、表面張力の低い溶媒を用いた方が高い比表面積のゲルを与えた。
- 3、有機酸を添加する場合、添加する量を増加させることによって比表面積を増加させることができる。しかし、メソ孔の有無やサイズは用いる有機酸の種類によって異なった。
- 4、酒石酸を多く加えて、合成したゲルは 450°C 焼成時の比表面積が最も高かったにもかかわらず焼成温度の上昇と共に急激に比表面積が低下し、950°C 焼成の時 50 m²g⁻¹ 以下になった。一方、酒石酸添加量の少ないゲルは焼成温度の上昇に対する焼結が比較的ゆっくり進み、1000°C の焼成でも 50 m²g⁻¹ 以上の比表面積を維持した。酒石酸添加量が中程度のゲルは 450°C から 950°C までの広い温度範囲で他のゲルよりも高い比表面積とシャープなサイズ分布のメソ孔を示した。焼成温度の上昇による比表面積の低下は主にシラノール基の脱水重縮合によるミクロ孔の消失によっておこり、950°C 以上の温度での比表面積は残存するメソ孔、マクロ孔に由来した。

5、乾燥ゲル内に残存する有機物がゲルの脱水重縮合を阻害し、有機物量が多いほど低分子のシロキサン分子が生成する。しかし、有機物が消失した後に急激に縮合が起こるために、焼成後に安定に存在できる多孔質シリカゲルの比表面積は $1200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 程度が最大であろうと考えられた。

参考文献

- 1) R.K. Iler, *The Chemistry of Silica*; pp. 578. John Wiley & Sons, New York, 1979.
- 2) S. Mann, D.D. Archibald, J.M. Didymus, T. Douglas, B.R. Heywood, F.C. Meldrum, and M.J. Reeves, *Science*, **261** (1993) 1286.
- 3) M.E. Davis, *Nature*, **364** (1993) 391.
- 4) C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, and J.S. Beck, *Nature*, **359** (1992) 710.
- 5) J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, and J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 10834.
- 6) A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R.S. Maxwell, G.D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, and B.F. Chmelka, *Science*, **261** (1993) 1299.
- 7) Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P.M. Petroff, F. Schüth, and G.D. Stucky, *Nature*, **368** (1994) 317.
- 8) S. Mann, *Nature*, **365** (1993) 499.
- 9) S. Mann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1993) 1.
- 10) F.C. Meldrum, V.J. Wade, D.L. Nimmo, B.R. Heywood, and S. Mann, *Nature*, **349** (1991) 684.
- 11) S. Wallace and L.L. Hench; *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **32** (1984) 47.
- 12) T. Adachi and S. Sakka, *J. Mater. Sci. Lett.*, **22** (1987) 4407.
- 13) F. Mizukami, S. Niwa, S. Ohkawa, and A. Katayama, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **78** (1993) 337.
- 14) K. Maeda, F. Mizukami, M. Watanabe, S. Niwa, M. Toba, and K. Shimizu, *Chem. & Ind.*, (1989) 807.
- 15) M. Toba, F. Mizukami, S. Niwa, and K. Maeda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1990) 1211.
- 16) S. Niwa, F. Mizukami, S. Isoyama, T. Tsuchiya, K. Shimizu, S. Imai, and J. Imamura, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **36** (1986) 236.

- 17) G. Zehl, S. Bischoff, F. Mizukami, H. Izutsu, M. Bartoszek, H. Jancke, B. Lucke, and K. Maeda, *J. Mater. Chem.*, 5(11) (1995) 1893.
- 18) D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, and D.P. Gaur, *Metal alkoxides*; pp.175-209. Academic press, London, 1978.
- 19) J. Zaraycki, M. Prassas and J. Phalippou, *J. Mater. Sci.*, 17 (1982) 3371.
- 20) J.J. Jasper, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1 (1972) 841.
- 21) D.L. Wood, and E.M. Rabinovich, *Appl. Spectrosc.*, 43 (1989) 263.
- 22) C.J. Brinker, K.D. Keefer, D.W. Schaefer, and C.S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids*, 48 (1982) 47.
- 23) J.C. Ro, and I.J. Chung, *J. Non-Cryst. Solids*, 130 (1991) 8.
- 24) C.J. Brinker, K.D. Keefer, D.W. Shaefer and C.S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids*, 48 (1982) 47.
- 25) A. H. Boonstra and C. A. M. Mulder, *J. Non-Cryst. Solids*, 105 (1988) 201.
- 26) S. Luo and K. Tian, *J. Non-Cryst. Solids*, 100 (1988) 254.
- 27) P.T. Tanev, M. Chibwe and T.J. Pinnavaia, *Nature*, 368 (1994) 321.

第四章 エマルション法を用いた球状多孔質シリカゲルの合成

4-1. 緒言

球状のシリカゲルはクロマトグラフィー充填剤、フィラー、触媒担体、酵素担体、シリカガラス原料などの多くの分野で使用されている。乾燥剤や一部のクロマトグラフィー充填剤として使用されている球状シリカゲルはミリメートルオーダーであるが、樹脂用充填剤やシリカガラスの原料にはミクロンオーダーの微小球シリカゲルが用いられる。また中空のシリカバルーンも充填剤や徐放性薬剤の担体などに使用されており、シリカゲルに球状の形態を付与することはシリカゲルの利用範囲を広げる一つの方法であるといえる。ゾル-ゲル法による球状粒子は、Stöber らによって合成された微小球シリカゲルがよく知られている¹⁾。彼らは TEOS や TMOS などのシリコンアルコキシドの希薄な溶液を pH11 以上のアンモニアアルカリ性下で加水分解し、0.1-1.5 μm の単分散微小球シリカを合成した。後に多くの研究者が彼らの方法を詳細に検討して報告している²⁻⁷⁾。また、アルコキシシランが水と混和しないことを利用したり、水ガラスを疎水性の有機溶媒中でゲル化させたりするいわゆるエマルション技術を利用してサイズの揃った球状シリカゲルを合成する方法もいくつか報告されている⁸⁻¹³⁾。これまでに知られている球状シリカゲルの合成研究の焦点は粒子サイズやその均一性(単分散性)にあった。ストーバー法やエマルション法で合成される粒子はその製法の特性上、一般に単分散であり、100 μm 以下の微小球である。前章ではヒドロキシカルボン酸と TEOS を出発物質とするゾル-ゲル法が、高い比表面積の多孔質シリカゲルを与えることを示した。そして、一連の実験の中で炭素数が3以上の高級アルコールと TEOS、酒石酸の混合溶液が加水分解初期に水と混和しないことを発見した。そしてこの現象がエマルション法による球状シリカゲルの合成に利用できると考えた。本章では高比表面積の多孔質球状シリカゲルを得るため、前章の高比表面積、多孔質シリカゲルの合成の知見を基に TEOS-酒石酸-シクロヘキサノール-水を用いた O/W(オイルインウォーター)のエマルション中で TEOS を加水分解し、球状シリカゲルを得た。そして、それらの粒子サイズ、焼成後の比表面積、細孔構造を調べた結果、この方法で得られた 0.3-1mm の球状シリカゲルが、高温の焼成後も高い比表面積と大きな細孔容積を示すことを見いだした。以下、検討の内容を記す。

4-2. 実験

4-2-1. 合成

出発原料として市販の試薬グレードのテトラエチルオルトシリケート($\text{Si}(\text{OEt})_4$ 、TEOS、関東化学製)、L-酒石酸(TA、和光純薬工業製)を精製なしに用いた。0.4molのTA、0.5molのTEOS、0.66molのシクロヘキサノールを1000mlの二つ口フラスコ中で直径80mmの攪拌翼を用いて攪拌下、80°Cで2時間加熱して均一な溶液とした。TEOS-TA-cyclohexanol(TTC)溶液が粘性のある均一溶液となったところで、所定速度(250-550rpm)で攪拌を続けながら8.0molの水($\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=20$)を一気に加えた。TTC溶液は水に混和しないため水を加えた直後、溶液は直ちに白く濁り、TTC溶液がエマルション(乳濁液)となった。水の添加の60-90分後には溶液は透明となり、透明な球状のゲルが同時に発生していた。この透明粒子は水添加初期に発生したエマルション中の液滴に比べて大きく、0.3-1.0mmであった。さらに3時間、80°Cで反応させた後、球状のゲルを篩いによって固液分離した。球状ゲルはエタノールで洗浄し100°Cで12時間乾燥させ、200-1000°C(200, 400, 600, 800, 900, 1000)で3時間焼成した。得られる球状シリカゲルのサイズは表4-1に示す様に攪拌速度によって決まり、攪拌速度が増加するに従って、粒子サイズは小さくなった。球状シリカゲルを得ることのできる攪拌は周速で1.3-2.0 ms^{-1} であり、弱い攪拌では大きな塊のゲルになり、強い攪拌では均一なゲルとなった。

表 4-1. 球状シリカゲルのサイズに及ぼす攪拌速度の影響

攪拌速度		粒子サイズ ^(b)
rpm	ms ^{-1(a)}	mm
250	1.05	塊状
300	1.26	0.97 ^(c)
350	1.47	0.95
400	1.68	0.82
450	1.88	0.59
500	2.09	0.35
550	2.30	均一なゲル

(a) 周速: 攪拌翼外側の速度

(b) 顕微鏡下、球状ゲル 100 個の平均値

(c) 部分的に異形のゲルを含む

4-2-2. 球状シリカゲルの物性測定

熱重量分析(TG)及び示差熱分析(DTA)

熱重量分析及び示差熱分析はマックサイエンス製 TG-DTA2000 を用いて、100 cm³min⁻¹ で乾燥空気を流しながら 10°Cmin⁻¹ で昇温して測定した。尚、試料は測定前に 105°C で 12 時間乾燥させた。

走査電子顕微鏡(SEM)観察

電子顕微鏡によるゲルの観察は日立製 S-800 を用い、白金蒸着した試料を観察した。

透過電子顕微鏡(TEM)観察

電子顕微鏡によるゲルの観察は日本電子製 JEM-2010F を用いて観察した。

比表面積、細孔分布、細孔容量測定

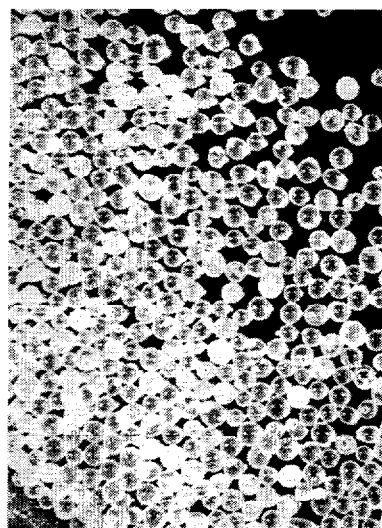
日本ベル製 Belsorp36 を用い、77K(液体窒素温度)における窒素の吸着を定容法により測定した。測定に供する試料は測定前に予め 200°C で真空脱気した。比表面積は、得られた吸着等温線から BET 法により算出した。細孔分布、細孔容量、は、Dollimore-Heal 法により算出した。

4-3. 結果と考察

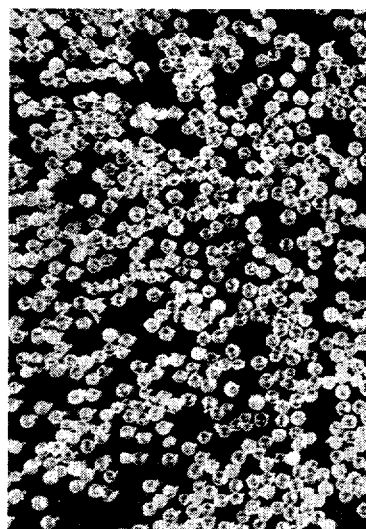
4-3-1. 球状シリカゲルの合成

図 4-1 に回転数を変化させて合成した球状シリカゲルの焼成前の顕微鏡写真を示す。得られたゲルは球状でありサイズ分布も比較的揃っていた。球のサイズがミリメートルオーダーであり、それ以下の粒子が生成しなかったのは、TTC 溶液中に存在するシクロヘキサノールに対して水が 11 重量%、逆に水に対してシクロヘキサノールが 3.6 重量%溶解すること、また酒石酸が水に易溶であることにより、マイクロメートルレベルの液滴を生成させるような強い攪拌では TTC 溶液と水が均一に混合されてしまう為であると考えられた。このことから、水と液滴との界面は一般的な水-有機溶媒系のエマルジョンより不安定であるといえる。ゲルは乾燥後は有機物を多く含むため透明であったが、有機物の分解により、200°C 焼成後は茶色に、400°C では淡黄色、600°C 以上では白色になった。図 4-2 に乾燥ゲルの TG-DTA の結果を示す。重量減少は主に 200°C 以下、220-450°C、450°C 以上の 3 つの部分に分けられる。200°C 以下では、水、エタノールなどの低沸点の溶媒が蒸発し、DTA においても吸熱が認められる。200-450°C の間に大きな発熱ピークとゲル重量の 20%にも及ぶ急激な重量減少が認められるが、これはゲル中に残存する酒石酸および未分解のエトキシ基の分解に起因している。450°C 以上のわずかな減量はゲル表面あるいは細孔表面に存在するシラノール基の脱水縮合によるものであると考えられる。TG による重量減少は同量の酒石酸を添加した前章の多孔質シリカゲルの場合 60%近くあったにもかかわらず、球状ゲルの場合 30%以下であった。これはゲルをエタノールで洗浄した際に表面部の有機物が洗い流されたこと、TEOS の 20 倍モルの大量の加水分解水中に有機物が溶けだした為と考えられる。繰り返し合成をした結果、原料に用いた TEOS の SiO₂ 換算値に対する球状シリカの収率は 1000°C 焼成後で 70-80%となり、攪拌速度が速く、生成する粒子が小さいほど収率は若干低くなった。収率がやや低いのは、強い攪拌により生成する小さな液滴界面から TEOS が水相に溶け出したためと考えられる。実際に残りの 20-30%のシリカ成分は溶液中に残存しており、ゲルを分離した反応溶液を加熱濃縮すると均一にゲル化した。

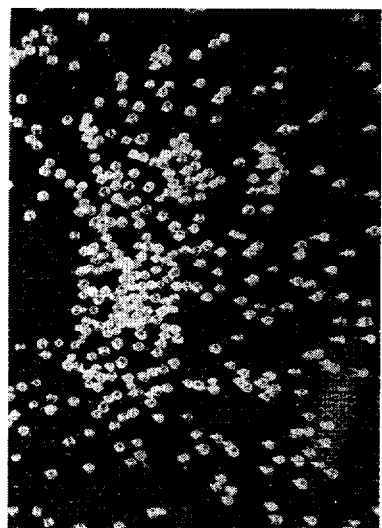
得られた球状シリカゲルの焼成後の物性はそのサイズによってほとんど差が無く、例えば比表面積の値は 400°C 焼成後で 850-880 m²g⁻¹であり、細孔分布もピークを示



a



b



c

—— 5mm

図4-3. 攪拌速度を変化させて合成したサイズの異なる球状シリカゲルの光学顕微鏡像.

a: 攪拌翼回転数350rpm, b: 攪拌翼回転数450rpm,
c: 攪拌翼回転数500rpm

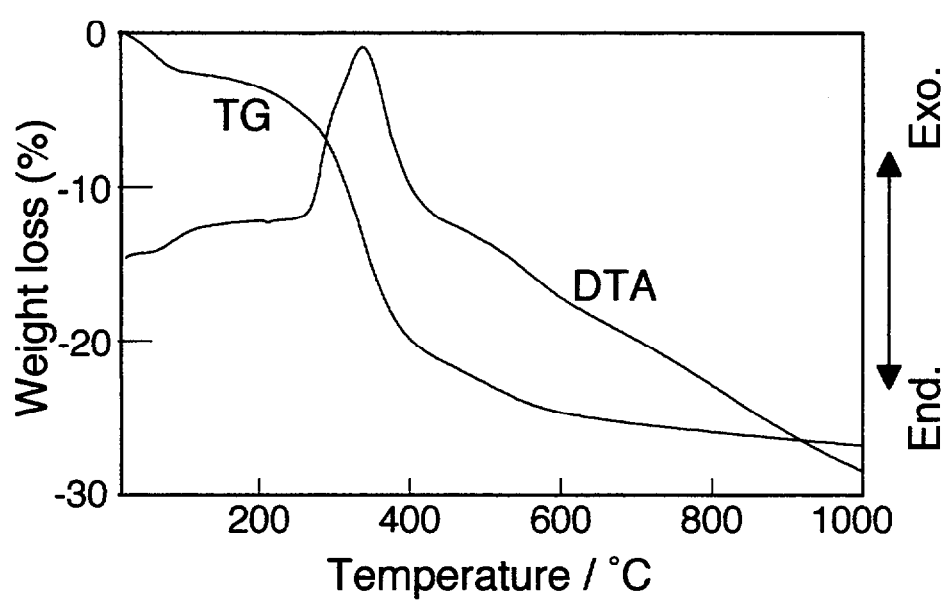
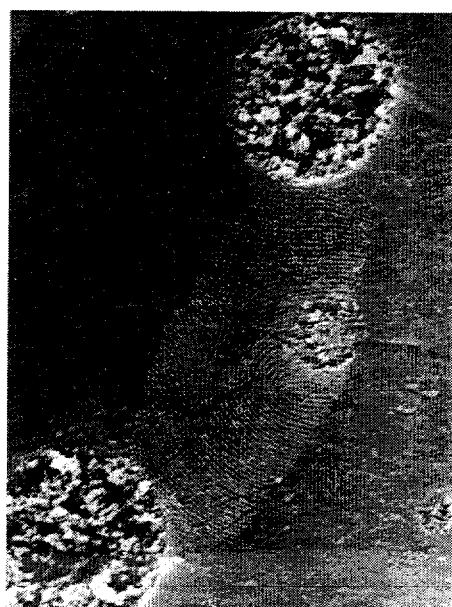


図4-2. 乾燥した球状シリカゲルのTG-DTA

す細孔径が若干異なるにすぎなかった。それ故に、本報告では、約 1mm の平均径をもつゲルの物性について調べた結果について言及する。

4-3-2. 球状シリカゲルの微細構造と発生メカニズム

球状シリカゲルを 400°C で焼成して有機物を消失させた後、ゲルを SEM 観察した。図 4-3 にゲル粒子断面の SEM 像を示す。ゲルの破断面は図 4-3(a)に見られるように部分的に球状のクレーター状に凝集した部分が認められた(以下クレーター構造と呼ぶ)。この部分は他に比べて構成粒子が大きく、凝結した塊状の粒子からなっていた(図 4-3(b))。またその塊状の粒子がつくる粒子間空隙は周りの部分より大きいように観察された。一方、球状シリカゲル表面および断面の大部分は図 4-3(c)に見られるような微小球が密に充填された構造をしており異常な凝結等は認められなかった。この微小球の大きさは図 4-4 に示すように 10-20nm であった。SEM で観察された球状のクレーター構造は Scherer によっても観察されている¹⁴⁾。彼は TEOS に対して 4 倍モル以下の加水分解水の少ない条件で TEOS を加水分解したときにこのような構造を有するゲルを得ている。そして、この構造を未分解の TEOS が相分離したために起こると結論づけている。本実験では、加水分解に用いた水の量は TEOS に対して 20 倍モルであり、Scherer が報告した合成条件とは異なる。しかしながら、本実験におけるゲル化はその特徴的なゲル化の様子から考えて水の少ない条件で起こったと考えられる。つまり、本実験のゲル化が球状の液滴の表面から徐々に進行すると仮定すると球の表面がゲル化していわゆる殻をつくることによって、液滴内部の TEOS は直接水相の水と接触することなく、さらに内部への加水分解水の侵入も阻害される。その結果、球状粒子の内部では加水分解水が少ない状態でゆっくり加水分解される事となり、Scherer が報告した加水分解水の少ない条件に一致する。このことは、クレーター構造が球状ゲル表面には存在せずゲル内部のみに観察されることから支持される。また、実際に反応途中のゲルは表面がゲル化し、内部がまだ液状である状態を経ることが観察されている。これらのことから、球状シリカゲルの生成が図 4-5 の模式図に示すように進行したと推測した。まず、球状の液滴が生成し、液滴のサイズが攪拌速度によって決まり安定した後、水に接触している液滴表面から TEOS の加水分解、脱水重縮合反応が始まる。シクロヘキサノールは若干の水と混和するため液滴内にわずかに水が取り込まれるであろう。また TEOS の加水分解によって生じたエタノールおよ



a — 1 μ m



b — 0.1 μ m



c — 0.1 μ m

図4-3. 400°Cで焼成した球状シリカゲルのSEM像.
a: 断面のSEM像, b: クレーター部分の拡大図,
c: クレーター部分の外側(フラットな部分)の拡大図



図4-4. 球状粒子を構成する一次粒子のTEM像.

びエタノールに混和した TEOS、酒石酸やシクロヘキサノールはの一部は液滴外の水に混和して液滴外に出ると同時にエタノールが水と混和することにより水は液滴内にも侵入する。水層は酒石酸が溶解して酸性になり、さらに液滴の加水分解を進行させる。実際に水添加 30 分後の水層の pH を測定したところ 1 以下であった。このような強酸性の条件下では TEOS は急速に加水分解、脱水重縮合し、ゲル化する。そのため、液滴のゲル化(硬化)は水層と接触している液滴表面では急速に進行する。一方、液滴内部のゲル化は、液滴表面の様に加水分解水と直接接触すること無く、溶媒に溶解してくる水によって起こる。そのため、表面層に比べて内部のゲル化は遅く、かつ加水分解は不十分になり未分解の TEOS が存在する可能性がある。球状の相分離はこのような条件で起こったと考えられる。このようなことから、球状シリカゲルの加水分解、脱水重縮合反応は TEOS に対する加水分解水の添加量が 20 倍モル量であるにもかかわらず、添加量よりも少ない加水分解水で分解されたと考えることができる。その結果、加水分解の進行が抑制され、微細な粒子からなるポーラスな構造が生成したといえよう。

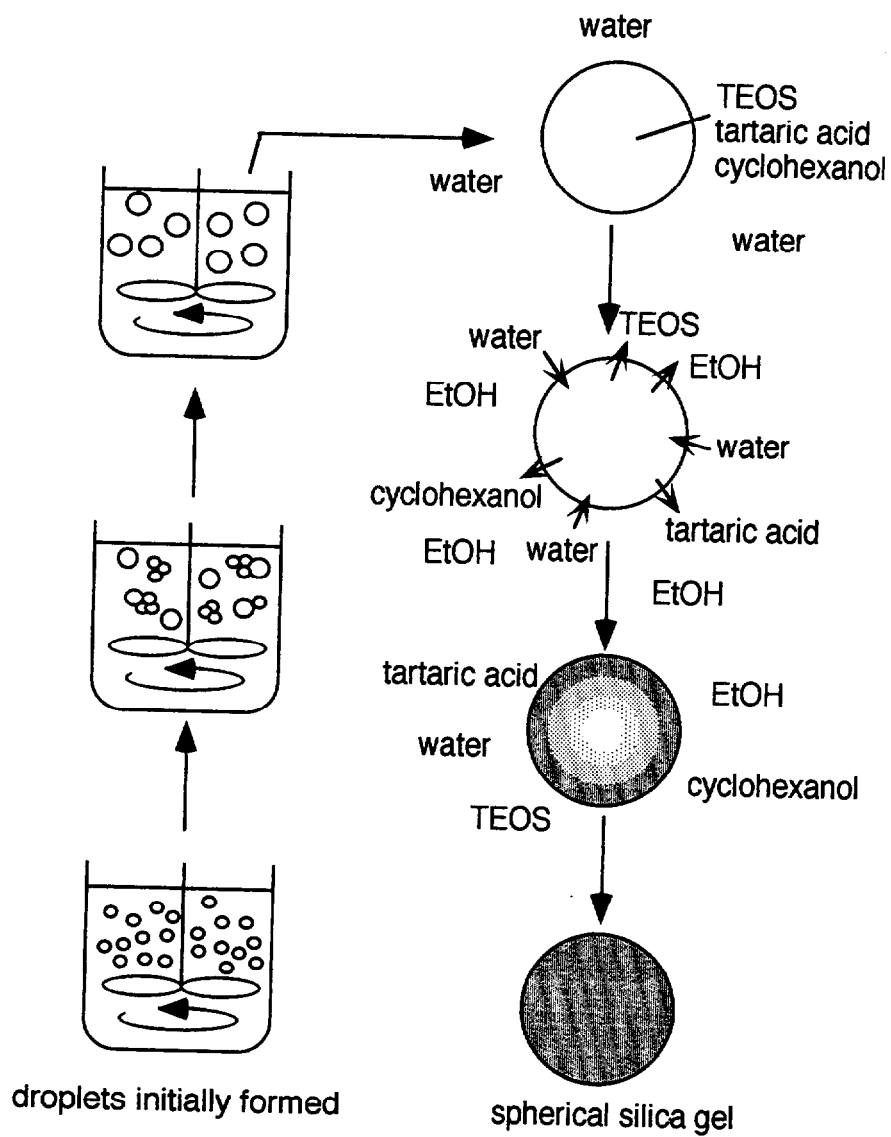


図4-5. 球状シリカゲルの生成のスキーム.

4-3-3. 球状シリカゲルの物性

図 4-6 に 400-1000°C で焼成した球状シリカゲルの窒素吸脱着等温線を示す。900°C 以下の焼成で得られたゲルの吸着等温線は、Brunauer、Deming、Deming、Teller (BDDT) の分類¹⁵⁾では IV 型に属し、メソポーラスな物質に特有な曲線であった。また、相対圧が 0.1 以下の低圧部での吸着量が多く、ミクロ孔が存在していることも予想される。この特徴は、前章の粉体と同様であり、酒石酸が TEOS の加水分解に及ぼす影響は粉体のゲルと同じ様に起こっていると推測される。また吸着等温線の形状もよく似ており、SEM でみられた粒子内部に存在するミクロ孔と粒子間空隙からなるメソ孔の両方をもつゲル構造であると考えられる。脱着曲線にはヒステリシスが認められるが、これは IUPAC の分類では H2 型に属する。H2 型ヒステリシスの細孔の形は正確には特定されていないが、主に球状粒子の集合によるインクボトル型の細孔に特徴的に現れることが報告されている^{16,17)}。すなわち、本実験で得たゲルは、SEM で観察された球状粒子の形成する空隙による細孔を有しており、図 4-7 に示すように狭いネック部分の下に広い空間がある構造をしていると考えることができる¹⁸⁾。この構造を有する物質の窒素吸着による細孔分布では、インクボトルのボディー部分から吸着が起これ、ネック部分から脱着が起これるため、図 4-8 に示すように吸着等温線と脱着等温線から求めた細孔分布は異なる。つまり吸着過程では細孔内部から窒素分子の吸着が始まるため、細孔内部の大きさを示す細孔分布となる。ところが脱着過程では、細いネック部分から脱着していくためネック部分の大きさを示す細孔分布となる。一般的には吸着等温線から求めた細孔径は脱着等温線から求めた細孔径よりも大きく、分布はブロードになることが特徴である^{19,20)}。

上記の細孔構造を基に、焼成温度で熱処理した球状シリカゲルの比表面積、細孔分布について考察する。表 4-2 には 200-1000°C で焼成した球状シリカゲルの比表面積、細孔容量を、図 4-9 には脱着等温線から算出した細孔分布を示した。

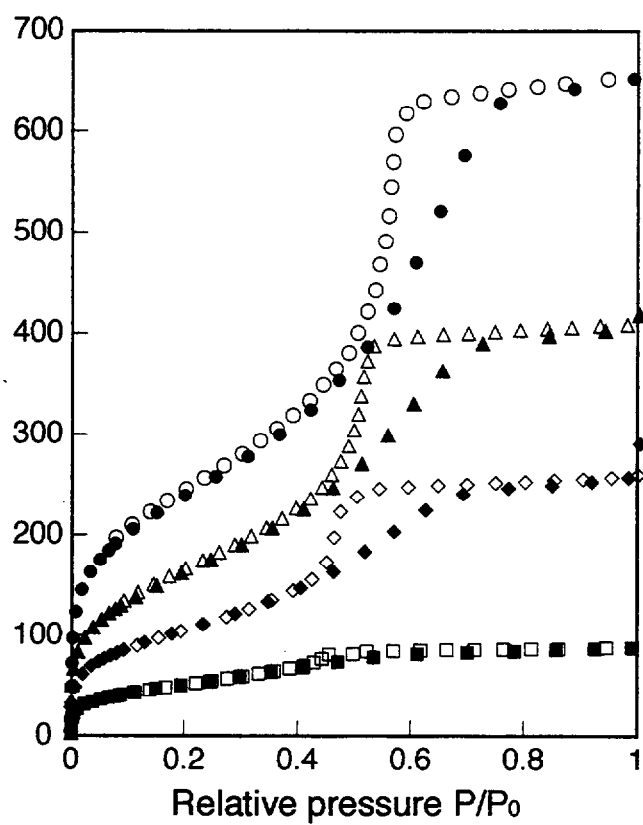


図4-6. 400-1000°Cで焼成した球状シリカゲルの窒素球脱着等温線.

400 °C (●:吸着, ○:脱着), 800 °C (▲△), 900 °C (◆◇), 1000 °C (■□)

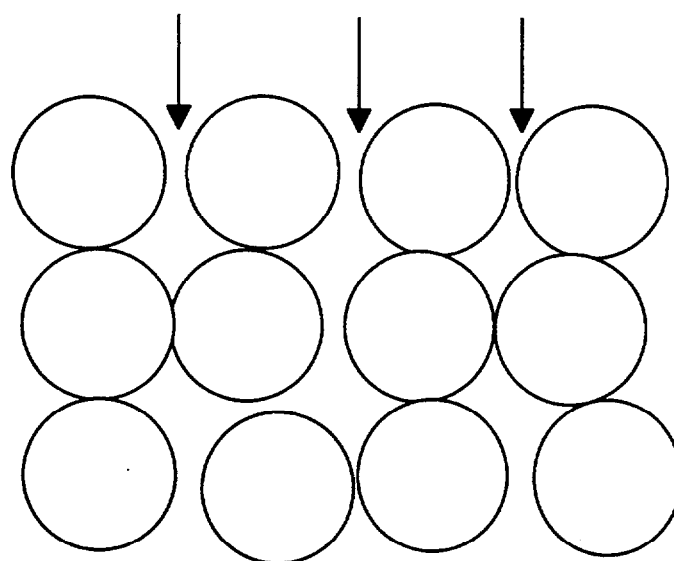


図4-7. 球状粒子が充填されてできる
インクボトル型細孔の模式図.

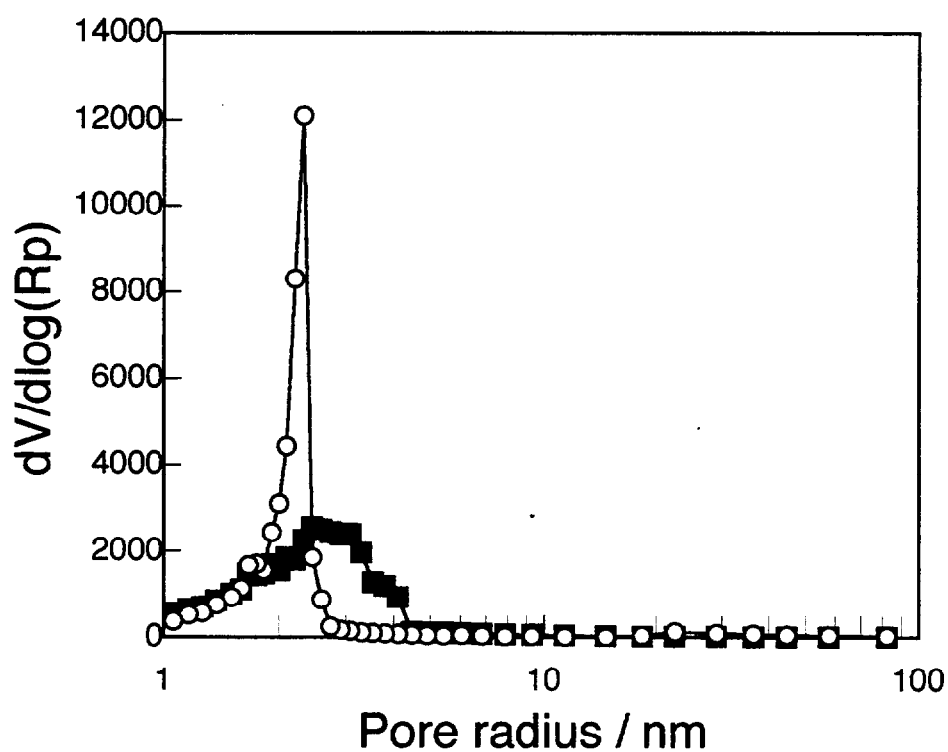


図4-8. 吸着等温線から求めた細孔分布(■)と
脱着等温線から求めた細孔分布(○).

表 4-2. 球状シリカゲルの比表面積、細孔容積

焼成温度 (°C)	比表面積 (m ² g ⁻¹)	細孔容積				
		Total (m ² g ⁻¹)	<2nm ^a (m ² g ⁻¹)	2-10nm (m ² g ⁻¹)	10-50nm (m ² g ⁻¹)	>50nm (m ² g ⁻¹)
200	669	0.839	0.266	0.536	0.031	0.006
400	862	1.008	0.355	0.621	0.027	0.005
600	734	0.866	0.297	0.507	0.026	0.036
800	600	0.640	0.240	0.368	0.019	0.013
900	376	0.410	0.155	0.225	0.013	0.017
1000	181	0.134	0.072	0.056	0.005	0.001

^a 細孔直径

200°C の焼成後の比表面積は有機物が残存しているため 669 m²g⁻¹とやや低い値となったが、残存する有機物がほぼ消失する 400°C の焼成では、862 m²g⁻¹を示した。その後、焼成温度の上昇と共に比表面積は低下し、1000°C では 181 m²g⁻¹であった。TEOS に対して同モル以上の酒石酸を添加したにもかかわらず 400°C 焼成ゲルの比表面積が 850 m²g⁻¹程度と前章の粉体の場合より低かったのは、加水分解水の違い、溶媒の違いによるものと考えられる。サイズ別に算出した細孔容積を見ると、細孔容積のほとんどが直径 2-10nm のメソ孔と 2nm 以下のミクロ孔によって占められていた。特に、細孔径の小さなミクロ孔の容積が非常に高く、どの焼成温度のゲルも多くのミクロ孔を有していることがわかった。また、水銀ポロシメトリーで 100nm 以上のマクロ孔の存在を調べたが、ほとんど検出されなかった。焼成温度の上昇による細孔容積の減少は比表面積の減少に伴って起こっており、細孔別に見るとミクロ孔よりもメソ孔の容積の減少が顕著であった。このことは、メソ孔が収縮して小さくなった結果、ミクロ孔となった考えることができる。またミクロ孔容積、メソ孔容積共に 200°C から 400°C の焼成の間で増加しており、有機物が消失するまでの温度ではシリカ骨格が収縮して細孔容積を減じるよりも有機物が消失することによる細孔容積

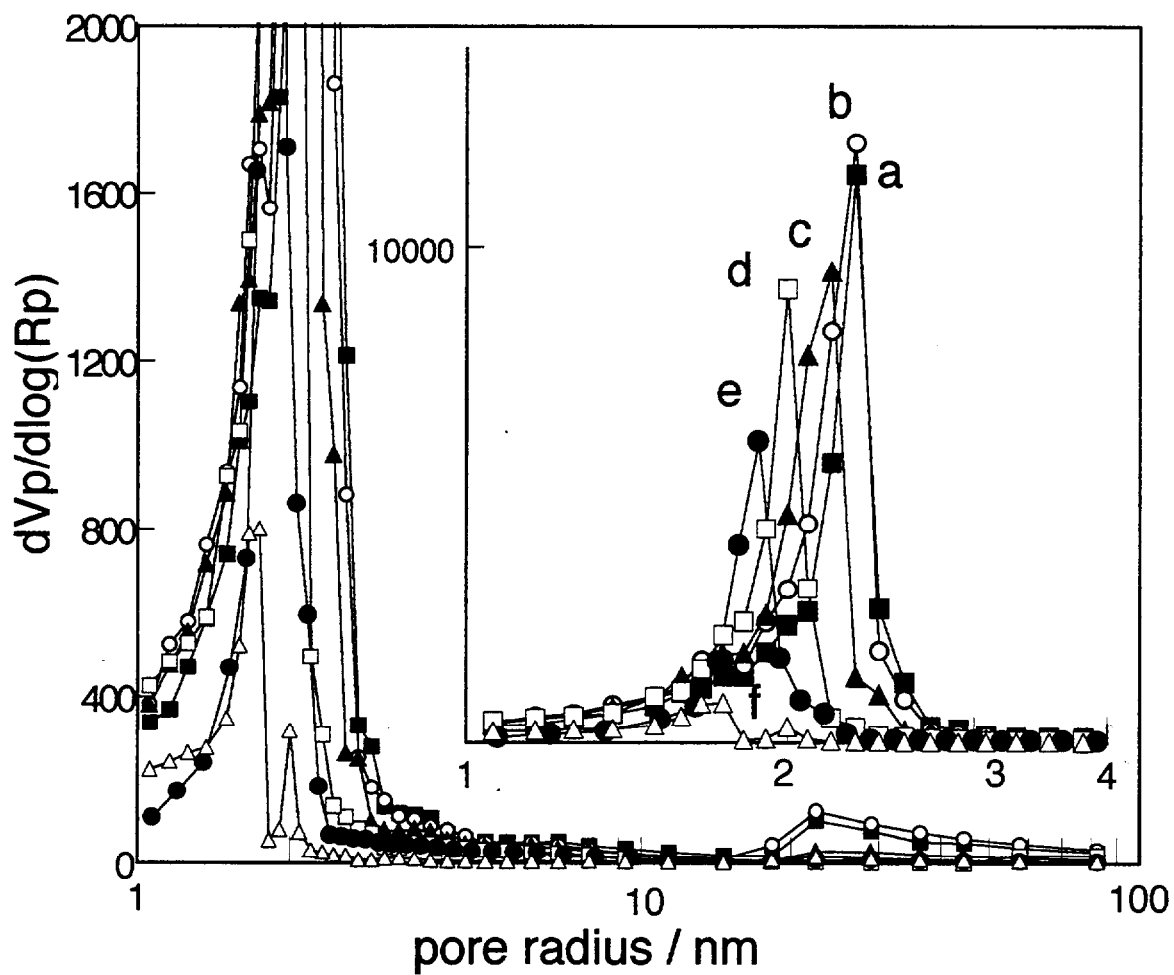
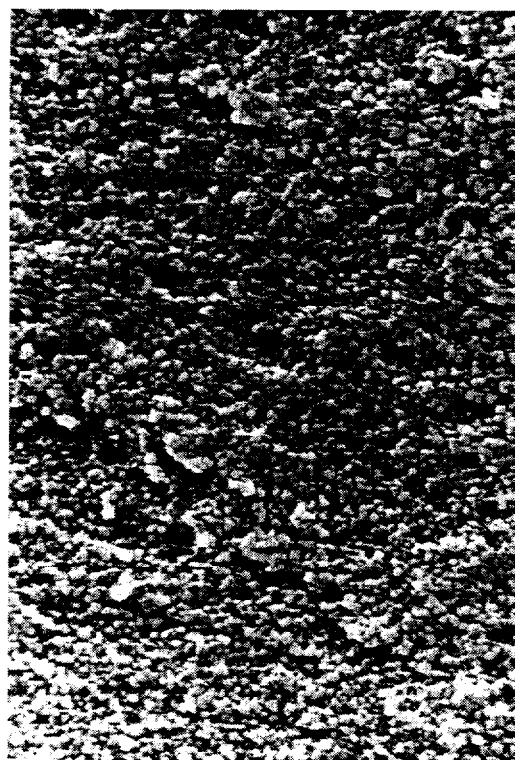


図4-9. 焼成温度の増加に伴う細孔分布の変化.

a) 200 °C (■), b) 400 °C (○), c) 600 °C (▲), d) 800 °C (□),
e) 900 °C (●), f) 1000 °C (△).

の増加がより支配的であったといえる。一方、細孔分布は前章に示した粉体の場合と同様、半径 2nm 付近に鋭いピークを示した。ゲルを構成する粒子径がほぼ同じであるためそれらの粒子が形成する粒子間空隙がほぼ同じサイズになったと考えられる。また、半径 20nm 付近にブロードな細孔分布が認められるが、SEM で認められた構造から考えると、相分離で現れたクレター構造に由来する細孔かもしれない。ところで、球状シリカゲルでは細孔分布のピークの細孔径は焼成温度の上昇と共に規則的に 2.3nm から 1.9nm に小さくなっていった。これまで報告されているシリカキセロゲルの焼成温度の上昇による細孔径の変化²¹⁻²³⁾は、細孔径が規則的に減少するものではなく、細孔径がほとんど変化しないで容量のみが減少することが多く、本研究の球状シリカゲルとは異なる。この様な収縮挙動はどちらかというと単分散球状シリカの密充填体の焼結挙動に類似しており²⁴⁾、本研究の球状シリカゲルの構成粒子サイズが揃っている、つまり単分散粒子からなっていると考えることができる。

400°C 焼成時の球状シリカゲルは、前章で得られたゲルように 1000 m²g⁻¹ 以上の高い比表面積を示すことはなかったが、1000°C で焼成した後に 181 m²g⁻¹ の比表面積を維持していることは特筆すべきである。前章では有機物が消失する 400°C で焼成した時、約 600 m²g⁻¹ の比表面積を示す多孔質ゲル(T017)が高温で高い比表面積を維持することがわかったが、そのゲルの比表面積は 1000°C 焼成時に 60 m²g⁻¹ であった。球状シリカゲルはその約 3 倍の比表面積を維持していることになる。細孔容積においても T017 は 1000°C 焼成時、0.095 mlg⁻¹ であったのに対して球状シリカゲルは 0.134 mlg⁻¹ であった。図 4-10 に示す 1000°C 焼成後のゲル構造は、400°C 焼成後とほとんど変わっておらず、微細粒子が凝結せずに残っていることを示している。単分散粒子の凝集体では局所的な異常粒成長が起こりにくいことから、ゲル全体が均一に縮合していった結果、1000°C 焼成後も高い比表面積とメソ孔領域の細孔を有したと考えられる。



————— 500 nm

図4-10. 1000°Cで焼成した球状シリカゲルのSEM像.

4-4. 結言

本章では、TEOS-酒石酸-シクロヘキサノール溶液と水のエマルションにより球状シリカゲルの合成を試みた。そして得られたゲルの構造、物性を調べ特徴的な性質を示す球状多孔質シリカゲルを得た。以下結論を記す。

- 1、球状シリカゲルは TEOS-酒石酸-シクロヘキサノール溶液と水が混和しないため O/W のエマルションとなり球状の液滴がゲル化して生成した。液滴が安定な攪拌速度では 0.3-1.0mm の球状シリカゲルが得られた。
- 2、球状シリカゲルは基本的に 10-20nm 程度の微細粒子で構成されており、部分的に相分離による球状の凝集構造が認められた。相分離による構造は球状ゲルの内部が加水分解水の少ない状態でゲル化が起こったためと推測された。
- 3、ゲルはミクロ孔とメソ孔をもつ構造であり、メソ孔は球状粒子の凝集によるインクボトル型であると考えられた。熱処理温度の上昇による細孔の収縮挙動からゲルの構成粒子のサイズおよび凝集状態が均一であることが推測された。
- 4、球状シリカゲルは 1000°C の焼成後も $181 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ と高い比表面積を示し、ゲル構造も 400°C 焼成時と大きな変化は見られなかった。この高温での焼結に対する耐熱性は、球状ゲルが単分散粒子からなっており、異常な粒成長が起らなかったことに起因すると考えられた。

参考文献

- 1) W. Stöber, A. Funk and E. Bohn, *J. Colloid Interf. Sci.*, **26** (1968) 62.
- 2) M.D. Sacks and T. Tseung-Yuen, *J. Am. Ceram. Soc.*, (1984) **67** (1984) 526.
- 3) G.H. Bogush, M.A. Tracy and C.F. Zukoski IV, *J. Non-Cryst. Solids*, **104** (1988) 95.
- 4) R. Masuda, W. Takahashi and M. Ishii, *J. Non-Cryst. Solids*, **121** (1990) 389.
- 5) M.T. Harris, R.R. Brunson and C.H. Byers, *J. Non-Cryst. Solids*, **120** (1990) 397.
- 6) A. van Blaaderen and A.P.M. Kentgens, *J. Non-Cryst. Solids*, **149** (1992) 161.
- 7) E.C. Ruvolo Jr., H.L. Bellinetti and M.A. Aegerter, *J. Non-Cryst. Solids*, **121** (1990) 244.
- 8) J.L. Woodhead, *Silicates Ind.*, **37** (1972) 191.
- 9) Y. Nakahara, K. Motohashi, Y. Tanaka and K. Miyata, *J. Jpn. Soc. Color Mater.*, **51** (1978) 521.
- 10) H. Yamauchi, H. Ishikawa and S. Kondo, *Colloids Surf.*, **37** (1989) 71.
- 11) H. Yamashita, M. Demiya, H. Mori and T. Maekawa, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100** (1992) 1444.
- 12) Y. Moriya, N. Nishiguchi, M. Kawakami and R. Hino, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **103** (1995) 570.
- 13) M.A. Butler, P.F. James and J.D. Jackson, *J. Mater. Sci.*, **31** (1996) 1675.
- 14) G.W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids*, **109** (1989) 183.
- 15) S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming and E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.* **62** (1940) 1723.
- 16) S.J. Gregg and K.S.W. Sing, in *Adsorption, Surface Area and Porosity*; p.287, Academic Press, London, 1982.

- 17) K. Kaneko, J. Membrane Sci., 96 (1994) 59.
- 18) S.J. Gregg and K.S.W. Sing, in Adsorption, Surface Area and Porosity; p.129, Academic Press, London, 1982.
- 19) 山根正之, ゾル-ゲル法の技術的課題とその対策; p56, アイピーシー, 東京, 1990.
- 20) S.J. Gregg and K.S.W. Sing, in Adsorption, Surface Area and Porosity; p.151. Academic Press, London, 1982.
- 21) M. Yamane and S. Okano, Yogyo-kyokai Shi, 87 (1979) 434.
- 22) A.M. Gadalla, S-J. Yun, J. Non-Cryst. Solids, 143 (1992) 121.
- 23) R.K. Iler, in The Chemistry of Silica; p.545, Wiley, New York, 1979.
- 24) M.D. Sacks, T-Y. Tseng, J. Am. Ceram. Soc., 67 (1984) 532.

第五章 酒石酸を用いたゾル-ゲル法によるチタニアシリカ複合酸化物の合成と物性

5-1. 緒言

チタニアシリカはアルミナシリカと並んで固体触媒¹⁻⁴⁾として多くの研究が行われている代表的な複合酸化物材料である。またチタニアの高い屈折率から機能性のガラス⁵⁻⁹⁾や薄膜¹⁰⁻¹²⁾等に広く応用されている。複合酸化物の物性は成分原子の結合状態に依存するため、合成方法によって異なる物性を持つ生成物となる。一般的には、各成分が均一に分散し異種金属成分同士が効率よく結合した均質な複合酸化物が物性的にも優れており、均質な複合酸化物を合成するために各種の合成方法が研究されてきた¹³⁾。そして、均質性や成分の存在状態を調べた多くの報告がある^{9,14-17)}。第一章でも述べたが、複合酸化物の合成方法としては、調製行程の簡便さから共沈法が最も広く用いられている。しかしながら、実際の調製においては原料の沈殿生成速度の違いなどから一つの成分の沈殿生成が先に起こり、均質な組成の沈殿が得られないことが多い。金属アルコキシドの加水分解により複合酸化物を調製する場合を例にとると、各アルコキシドの加水分解速度の違いにより得られる複合酸化物の均質性が左右されることになる。金属アルコキシドの加水分解速度は金属元素の種類、アルコキシ基の炭素鎖長や枝分かれ、加水分解水の量などにより変化する。従って、二種の金属アルコキシドを単純に混合して、これを加水分解しても均質な複合酸化物は得られない。そこで、このような問題を踏まえて、均質な複合酸化物を得る試みとして部分加水分解法、錯形成法などが開発されてきた。前者は加水分解速度の速い成分に沈殿剤を加え、ある程度加水分解したところで他方の成分を加えて加水分解させる方法で、シリコンアルコキシドを原料とする含シリカ複合酸化物の合成に多く用いられる。この方法で得られる複合酸化物は概して均質性が高いが、部分加水分解させるタイミングなどは経験的であり、先に部分加水分解した成分はある程度高分子化しているため原子レベルの均質さには問題がある。一方、錯形成法は、加水分解の速い成分を安定な錯体に変えて加水分解速度を調節し、均質な複合酸化物を得る方法である。また、第一章で示した水上らの配位化学的ゾル-ゲル法も異種の成分の加水分解速度を調節する新しい方法である。これらの方法は積極的に原料成分の加水分解速度を変化させるという点で部分加水分解法と異なる。筆者は第三章で、酒石酸などのオキシカルボン酸

を利用したゾル-ゲル法で高比表面積、多孔質のシリカゲルが調製できることを示した。その中で、添加した酒石酸がシリコンに配位結合していることが示唆された。酒石酸は二つのカルボキシル基と水酸基をもち多座配位子である。第三章ではこの配位によって TEOS の加水分解、脱水重縮合反応を制御したが、酒石酸がチタンとシリコンの元素に一樣に配位し双方の加水分解速度を調節することができるなら、酒石酸を用いたゾル-ゲル法で均質なチタニアシリカ複合酸化物の合成が可能であると考えられた。またシリカゲルでそうであったように比表面積の制御も可能となろう。本章では、チタンイソプロポキシド(TIP)と TEOS を原料に用い、添加する酒石酸量を変化させてチタニアシリカ複合酸化物を合成し、均質性に着目して物性を調べた。以下に検討結果を記す。

5-2. 実験

5-2-1. 合成

出発原料として市販の試薬グレードのテトラエチルオルトシリケート($\text{Si}(\text{OEt})_4$ 、TEOS、関東化学製)、チタンテトライソプロポキシド($\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ 、TIP、和光純薬工業製)、L-酒石酸(TA、和光純薬工業製)を精製なしに用いた。所定量の酒石酸(0.01mol, 0.05mol, 0.10mol, 0.15mol)、0.2mol の TEOS、0.5mol の 1,4-ジオキサンをビーカー中で混合し、時計皿で蓋をして攪拌下、80°C で 1 時間加熱した。酒石酸が溶解して均一になった溶液に 0.04mol の TIP($\text{Ti}/\text{Si}=0.2$)を添加しさらに 30 分攪拌を続け、その後、加水分解のための 0.4mol の水を加えた。水を加えた瞬間に溶液は白濁し、やがて粘調なゾル溶液をへて 1-2 時間でゲル化した。時計皿の蓋をとり 80°C で 15 時間加熱し、余分な溶媒を蒸発させた。外観上乾燥ゲルとなった後、ロータリーエバポレーターを用い、減圧下、80°C で 3 時間乾燥させ、空气中 400-1200°C で各 5 時間焼成した。以下、調製した 4 種のサンプルは酒石酸とシリカのモル比(0.05, 0.25, 0.50, 0.75)からそれぞれ T05、T25、T50、T75 と称する。

5-2-2. チタニアシリカの物性測定

比表面積、細孔容量、細孔分布測定

日本ベル製 Belsorp36 を用い、77K(液体窒素温度)における窒素の吸着を定容法により測定した。測定に供する試料は測定前に予め 200°C で真空脱気した。比表面積は、得られた吸着等温線から BET 法により算出した。細孔容量は得られた窒素吸着等温線の相対圧力 $P/P_0=1$ の時の窒素吸着量外挿値から求めた。

細孔分布は、Dollimore-Heal 法により算出した。

粉末X線回折(XRD)

粉末X線回折は、マックサイエンス製 MPX-18 を用いて、ニッケルフィルターを通した Cu-K α 線を線源として測定した。

示差熱分析(DTA)

示差熱分析はマックサイエンス製 TG-DTA2000 を用いて、100 cm³mon⁻¹で乾燥空気を流しながら 10°Cmin⁻¹で昇温して測定した。尚、試料は測定前に 105°C で 12 時間乾燥させた。

赤外吸収スペクトル(IR)

赤外吸収スペクトルは島津製 FTIR-8500 を用いて粉末臭化カリウム法で測定した。

ラマンスペクトル(Raman)

ラマンスペクトルは Bruker 製 RFS100、Nd-YAG レーザー(1064nm)光源を用いて測定した。

アンモニア昇温脱離(NH₃-TPD)

アンモニア昇温脱離による酸量測定は島津製 TGA-41M 改造型アンモニア昇温脱離装置を用いて以下の操作により測定した。試料 300mg を装置にセットし 10°Cmin⁻¹で昇温した後、500°C で 1 時間真空脱気した。温度を 150°C まで下げて、2%アンモニア-ヘリウム混合ガスを 100cm³min⁻¹で流してアンモニアを吸着させ、同温度で真空脱気して、物理吸着したアンモニアを除去した。脱離量の測定は 10°Cmin⁻¹で 150°C から 800°C まで昇温して行い、アンモニアを吸着させずに行ったブランクとの差から酸量を求めた。

5-3. 結果と考察

5-3-1. チタニアシリカ複合酸化物ゲルの多孔質性

表 5-1、表 5-2 に 400℃ から 1200℃ で焼成した各サンプルの比表面積および細孔容量を示す。

表 5-1. 400-1200℃ で焼成したチタニアシリカ複合酸化物の比表面積(m^2g^{-1})に及ぼす添加酒石酸量の影響

sample	calcination temperature (°C)					
	400	600	800	900	1000	1200
T05	259	80	30	24	19	<1
T25	340	194	95	48	23	<1
T50	470	284	171	73	13	<1
T75	747	448	209	67	5	<1

表 5-1. 400-1200℃ で焼成したチタニアシリカ複合酸化物の細孔容量(ml g^{-1})に及ぼす添加酒石酸量の影響

sample	calcination temperature (°C)					
	400	600	800	900	1000	1200
T05	0.14	0.06	0.04	0.03	0.02	-*
T25	0.20	0.13	0.08	0.06	0.04	-*
T50	0.27	0.17	0.11	0.06	0.02	-*
T75	0.47	0.29	0.16	0.07	0.01	-*

* 測定限界以下

400℃ で焼成したサンプルの比表面積は添加した酒石酸量の増加に応じて大きくなった。この傾向は焼成温度 600℃、800℃ でも同様であった。酒石酸添加量が最も多く、800℃ 以下の焼成で高い比表面積を示した T75 は 900℃ 以上の焼成で急激に

その比表面積が減少し 1000°C の焼成では最も低くなった。一方、T05 および T25 は 900°C 以上での比表面積の減少が緩やかであり、1000°C 焼成後には他より高い比表面積を示した。いずれのサンプルも 1200°C の焼成では $1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 以下まで焼結した。細孔容量は比表面積の値とほぼ比例していた。この様な焼結挙動は第三章で示したシリカゲルのそれとよく類似している。今回の実験では、チタニア／シリカがモル比で 0.2($\text{SiO}_2=79\text{wt}\%$)であった為、シリカ成分の熱による比表面積の変化が複合酸化物の比表面積の変化として現れているといえる。しかしながら、第三章の結果と比較すると、酒石酸量による比表面積の変化はシリカゲルのみの場合と異なっていた。すなわち、図 5-1 に示すようにシリカゲル単独の場合、酒石酸量が多くなると比表面積の増加は緩やかになるが、チタニアシリカでは酒石酸量が多くなるほど比表面積の増加が大きくなっている。チタニアの比重がシリカより大きい為($\text{SiO}_2: 2.1 \times 10^6 \text{ g m}^{-3}$ 、 $\text{TiO}_2: 3.9 \times 10^6 \text{ g m}^{-3}$)、全体に比表面積が低下することは容易に予想されるが、上記の変化は、(1)チタニアが酒石酸添加量によって多孔質構造(比表面積)に大きく影響を受ける、(2)TEOS と TIP、酒石酸の共存下での加水分解、脱水重縮合反応が、TEOS あるいは TIP と酒石酸の存在下でのそれと異なる、のどちらかが原因であると考えられた。そこで、TEOS を加えず TIP のみを酒石酸の存在下で加水分解してチタニアゲルを調製したところ、酒石酸の添加量によって比表面積が変化することはなく 400°C 焼成時に一様に $80 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 程度であった。この結果から、今回調製したチタニアシリカが TEOS および TIP それぞれの加水分解で生じたシリカ、チタニアの混合物ではなく、TEOS と TIP の共存下で酒石酸を添加して加水分解、脱水重縮合させることによりシリカおよびチタニア単独の場合と異なる固有の反応をして生成していることが予想された。

図 5-2 に 400°C で焼成した 4 種のゲルの窒素吸脱着等温線を示す。すべての等温線は低相対圧部に急激な吸着の立ち上がり認められ、ミクロ孔を持つことがわかる。また T75 を除いては中圧付近の吸着量は少なく、メソ孔はほとんど存在していないと考えられた。T75 は中圧部の吸着と脱着時のヒステリシスを示し、メソ孔を有することが予想された。図 5-3 に T75 の細孔分布を示す。細孔容量が小さくシャープな分布では無いがシリカゲル単独の場合と同様に半径 2nm 付近にメソ孔が認められた。また、ピーク細孔径より小さい部分にも細孔がありミクロ孔の存在を示唆している。リンゴ酸添加量の少なかった T05、T25、T50 の三つのサンプルでは明確なメソ孔の分布が認められなかった。

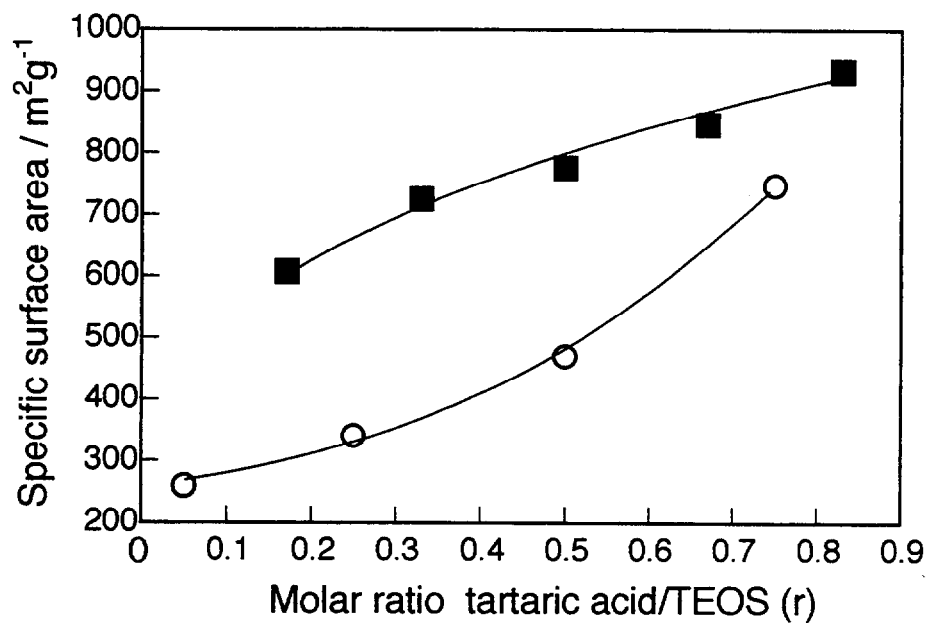


図5-1. 酒石酸を添加して合成したシリカゲルとチタニアシリカの比表面積に及ぼす酒石酸添加量の影響.

■:シリカゲル(450°C焼成)、○:チタニアシリカ(400°C焼成)

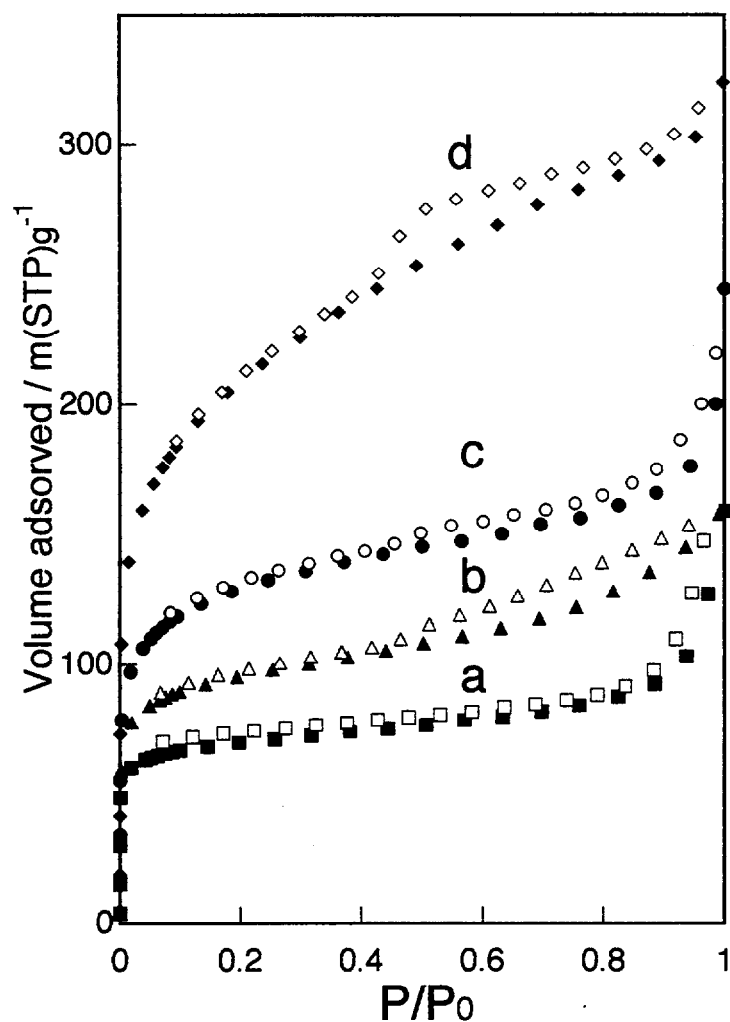


図5-2. 400°Cで焼成したチタニアシリカの窒素吸脱着等温線. a)T05、b)T25、c)T50、d)T75. (白抜きシンボルが脱着時)

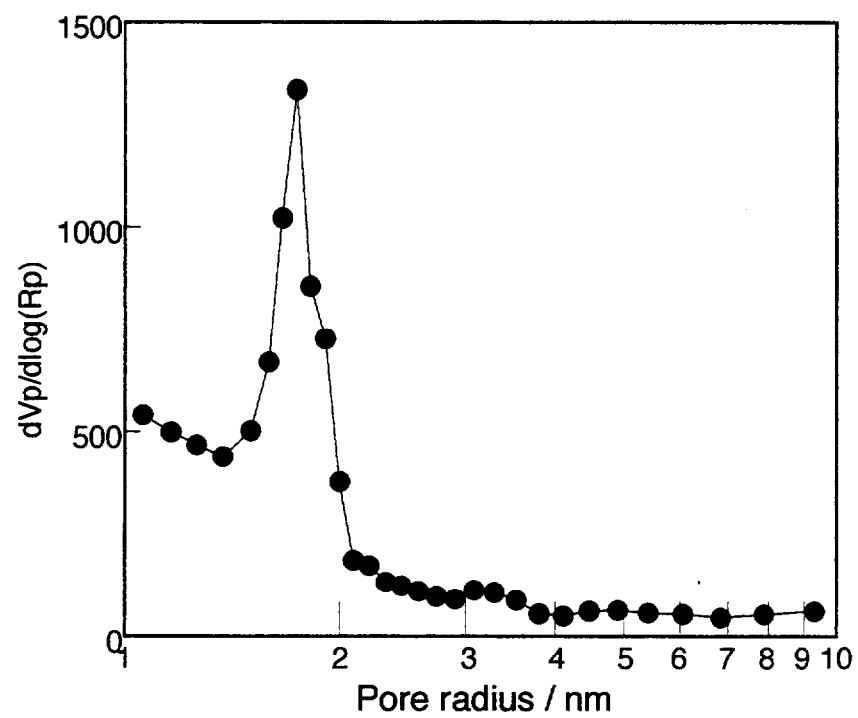


図5-3. 400°Cで焼成したT75チタニアシリカの細孔分布.

5-3-2. シリカマトリックス中のチタニアの構造

チタニアはアナターゼ、ブルカイト、ルチルの三つの結晶相を持ち、ゾル-ゲル法で得られるものは低温の熱処理ではアモルファス構造あるいはアナターゼ型結晶であり、熱処理温度の上昇と共にアナターゼ相の結晶化度が向上する。合成法によっても異なるが一般的には 700-800°C 付近でアナターゼ相からルチル相に相転移することが知られている。これらチタニアの結晶相変化はチタニアシリカ複合酸化物でも起こり、その転移温度とチタニア、シリカの混合比はこれまでに多く調べられている^{9,14,15,18,19}。シリカは 1100°C 程度の高温までアモルファス構造であるため、チタニアの結晶化温度はチタニアの量と複合酸化物中のチタニアの分散度によって決まる。これまでの研究報告では、チタニア量が少ないほど高温でチタニアの結晶化が起こり、本研究で用いたチタニア/シリカ比 0.2 では 800°C 付近で複合酸化物中のチタニアがアモルファス構造からアナターゼ相に結晶化し始める¹⁸。また、チタニアの結晶化は合成法によっても異なり、両成分が均質になるよう調製された方がチタニアの結晶化が起こりにくい¹⁹。これは、Ti 原子がシリカ中に均一に分散して Ti 原子の集合による Ti-O-Ti 結合によってできるチタニア結晶が生成しにくくなった結果であるといえる。複合酸化物合成についての多くの研究は、この成分の均質性、成分の分散性の向上に多くの時間を費やしてきている。このことから本実験の複合酸化物についてもチタニアの結晶化を追跡することにより均質性を評価した。DTA では相転移に基づく吸発熱ピークを検出することができなかった為、粉末 X 線回折により、チタニアの結晶化を調べた。その結果、600°C 以下で焼成した各チタニアシリカ複合酸化物はいずれもアモルファス構造であり、 $2\theta=20^\circ$ 付近にシリカゲル特有のハローが見られるのみであった。一方、800°C で焼成した 4 種のチタニアシリカは $2\theta=25^\circ$ 付近にアナターゼ相に起因する弱い回折ピークを示した(図 5-4(A))。このとき、回折強度は $T05>T25>T50>T75$ の順であった。焼成温度が 900°C、1000°C、1100°C と高くなるにつれて回折ピークは強くなると同時に 4 つのサンプル間での強度差が小さくなった。そして 1200°C の焼成ではほとんど強度差が無くなった(図 5-4(B))。更に高温では、すべてのサンプルとも 1250°C でアモルファス構造であったシリカがクリストバライトへ結晶化し、1300°C ではチタニアのアナターゼ相に混じってルチル相に起因する回折ピークも現れ始めた。800°C から 1200°C でのチタニアのアナターゼ相への結晶化度(回折ピークの強度)は焼成による比表面積の低下に逆比例して高くなって

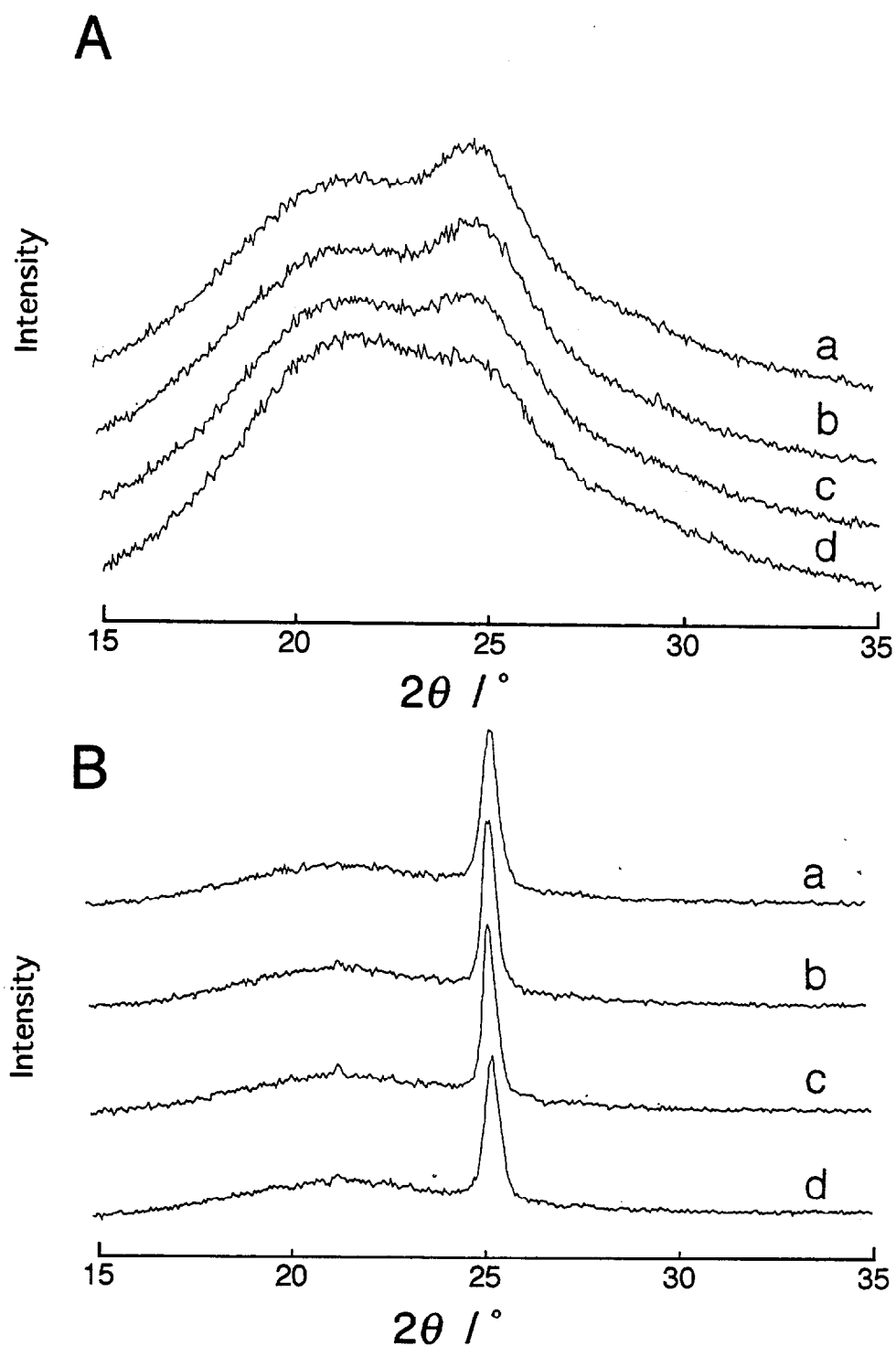


図5-4. 800°C(A)および1200°C(B)で焼成したチタニアシリカの粉末X線回折に及ぼす添加酒石酸量の影響.
a)T05、b)T25、c)T50、d)T75.

いった。すなわち、アナターゼ相への結晶化は複合酸化物の多孔質構造と熱処理による焼結速度に依存していた。これは、チタニアシリカの比表面積の低下、すなわち脱水縮合、拡散等による焼結に伴って Ti 原子が移動して島状に集合し結晶化していった結果であると考えられる。粉末 X 線回折の結果から、チタニアの結晶化は酒石酸添加量にかかわらず 800°C 前後であり、これまで報告されているゾル-ゲル法によるチタニアシリカとほぼ同じ温度であった。しかしながら、チタニアの結晶化はチタニアシリカの比表面積によって変化したことから、高温でのチタニアの結晶化は、チタニアの量や調製方法と共に 800°C 以上の高温での耐熱性(耐焼結性)にも依存することがわかった。

チタニアシリカ複合酸化物の均質性は Ti-O-Si のヘテロ金属酸素結合の有無によっても評価される。チタニアシリカの場合、900°C 以上の熱処理で Ti-O-Si 結合が消失するという報告があり^{16,18)}、高温熱処理後の Ti-O-Si 結合の有無は成分の均質性と密接に関係していると考えられる。そこで、IR および Raman スペクトルによってチタニアシリカの構造を調べた。図 5-5 に本実験で合成した 4 つのチタニアシリカおよび TEOS を出発原料としゾル-ゲル法によって合成したシリカゲルをそれぞれ 800°C で焼成したものの IR 吸収スペクトルを示す。1100、800、460 cm^{-1} に見られる吸収はシリカゲルの Si-O-Si 結合に由来するものである²⁰⁾。一方、950 cm^{-1} 付近に認められる吸収は Ti-O-Si のヘテロ金属酸素結合^{21,22)}および Si-OH²⁰⁾の両方に起因する吸収である。シリカゲルのみの場合にはこの吸収が認められないため、この吸収は Ti-O-Si に帰属され得る。この吸収は 900°C から 1300°C で焼成したすべてのチタニアシリカサンプルに存在した。この結果、本実験で合成されたチタニアシリカはすべて 800°C 以上の高温の熱処理後も Ti-O-Si 結合が存在していることがわかった。しかしながら粉末 X 線回折の結果からもわかるようにシリカ中のチタニアは 800°C 以上の熱処理により結晶化しており、Ti-O-Si 結合が存在するものの Ti-O-Ti 結合も生成しつつある。このことは粉末 X 線回折でアナターゼ相の結晶化度が高いサンプルほど Ti-O-Ti に起因する 650 cm^{-1} のブロードな吸収が大きくなっていることから確かめられた。

Raman スペクトルはシリカマトリックス中のチタニアの構造およびヘテロ金属酸素結合についてより詳細な情報を与えた。図 5-6 に 400-1300°C で焼成した T05 チタニアシリカの Raman スペクトルを示す。T25、T50、T75 の他のチタニアシリカサンプルも T05 とほぼ同様の結果を与えた。1000°C 以上で焼成した場合、143、394、

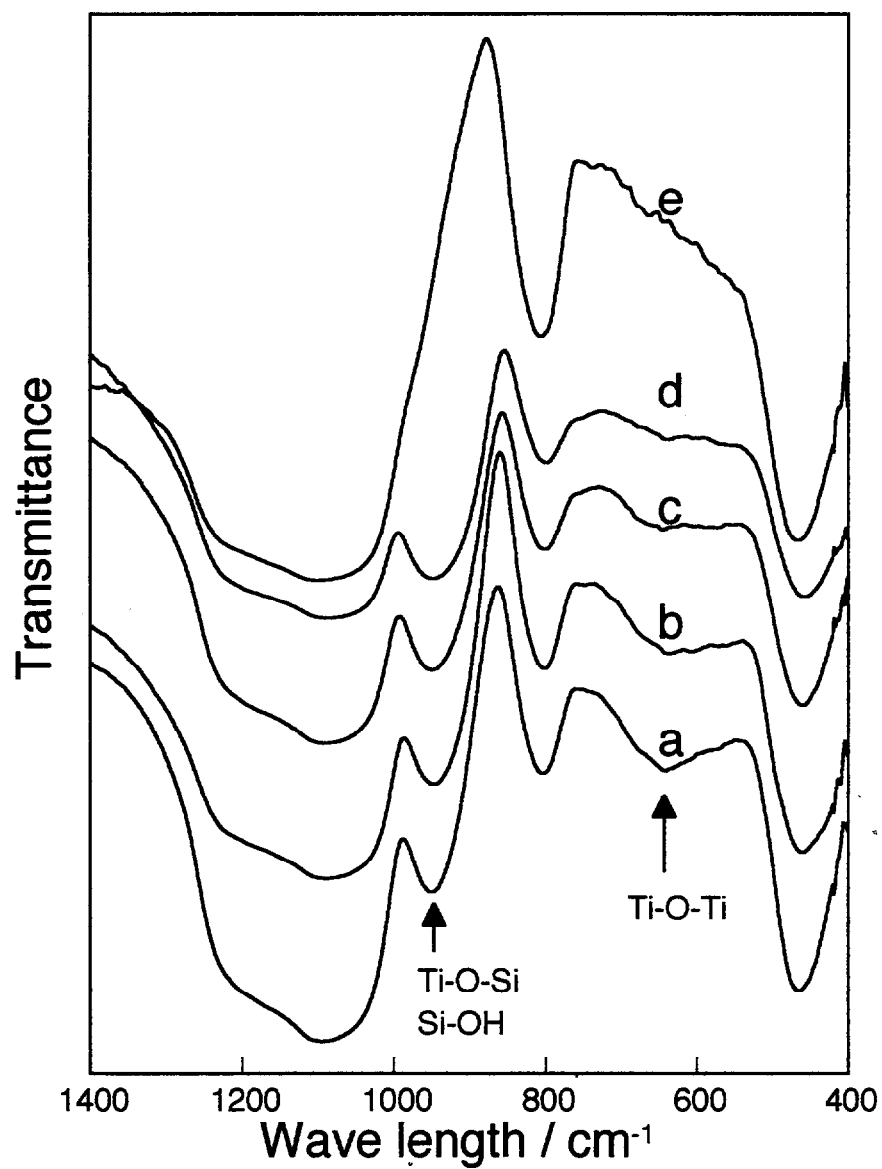


図5-5. 800°Cで焼成したチタニアシリカと
シリカゲルのIR吸収スペクトル.
a)T05、b)T25、c)T50、d)T75、e)シリカゲル

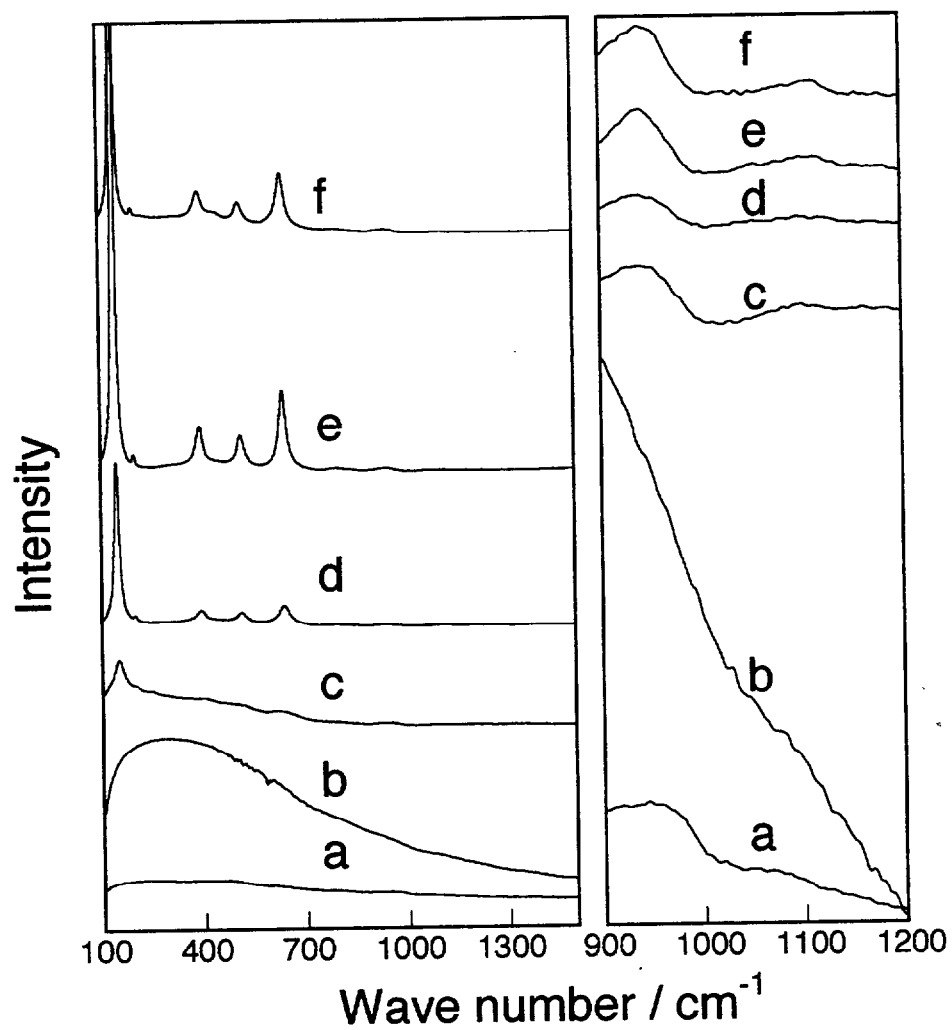


図5-6. 400°Cから1300°Cで焼成したT05 の Ramanスペクトル.

a)400°C、 b)600°C、 c)800°C、 d)1000°C、
e)1200°C、 f)1300°C.

513、636 cm^{-1} に強いピーク、そして955、1100 cm^{-1} 付近にブロードなピークが観察された。800°Cにおいても弱いながら同様のピークが認められた。文献によるとチタニアのアナターゼ相の Raman ピークは144、400、515、650 cm^{-1} に観察される²³⁾。チタニアシリカではピークがチタニア単独時に比較して若干低波数側にシフトしているが、800°C以上の焼成でアナターゼ相が明らかに生成している。一方、955、1100 cm^{-1} 付近のブロードなピークはTi-O-Si結合に帰属され¹⁶⁾、ヘテロ金属酸素結合も存在していることを示している。このピークはシリカゲル単独では見られなかったことから、本チタニアシリカでは400°C以上の焼成時にTi-O-Si結合が生成することがわかった。更に低温熱処理下での分析を試みたが、乾燥ゲル程度では残存する有機物のピークが重なるため、Ti-O-Si結合の有無を確認することができなかった。この結果から、チタニアシリカ中のTi-O-Si結合は有機物が消失する400°C以上の焼成ですでに生成しており、チタニアが結晶化する800°C以上、シリカゲルが結晶化する1300°C以上の焼成でも消失することなく存在していることがわかった。このように低温から高温の広い焼成温度範囲においてTi-O-Si結合が存在することは、両成分が合成時から互いに均一に分散していることに他ならない。すなわち、合成時の酒石酸の存在がチタニアシリカ複合酸化物の均質性になんからの影響を与え、チタニアとシリカの各成分が互いに高分散した複合酸化物を生成したといえる。

5-3-3. チタニアシリカの酸量

複合酸化物触媒における均質度やヘテロ金属酸素結合生成度の違いは触媒としての性能を左右することが考えられる。Thomas²⁴⁾や田部²⁵⁾の酸点発現理論によればヘテロ金属酸素結合が生成すると部分的に電化の過不足を生じ、負電荷過剰の場合は、これを中和するためにプロトンが引きつけられ、Brønsted 酸点が発現し、正電荷過剰の場合はLewis 酸点が発現するとされている。従って、ヘテロ金属酸素結合が効率よく生成すると酸点が効率よく発現することになり、同一成分であっても、酸量の異なる複合酸化物が得られると考えられる。チタニアシリカにおいても酸点が発現することが知られており成分の均質性と密接な関係があることが示唆されている^{19,26)}。また、単成分の金属酸化物でも微細な粒子からなる場合、酸点が発現する²⁷⁾。そこで、チタニアシリカの酸量をアンモニア TPD 法で測定した。表 5-3 に 600°C で焼成した4種のチタニアシリカの総酸量と単位表面積あたりの酸量を示す。

表 5-3. 添加酒石酸量がチタニアシリカ*の酸量に及ぼす影響

TiO ₂ -SiO ₂	acid amounts**	acid amounts per unit surface area
	(mmol g ⁻¹)	(mmol m ⁻²)
T05	0.173	2.22
T25	0.243	1.25
T50	0.302	1.06
T75	0.430	0.96

* 焼成 600°C

** 150-500 °C で脱離したアンモニア量から算出.

酸量は添加した酒石酸量が多いほど多くなった。前節までの結果から4種のチタニアシリカは、成分の均質性やヘテロ金属酸素結合に生成度に大きな差は無いと考えられることから、この酸量の差は、主に比表面積の差によるものであると考えられる。つまり、酸量を制御するには、成分の均質性(テロ金属酸素結合に生成度)のみならず、複合酸化物そのものの比表面積、すなわち多孔度も重要な要素となることがわかる。今回の Si/Ti 比では、酒石酸の添加量によって比表面積を制御できることになり、酸量も比表面積の制御により変化させることができた。一方、実際に、酒石酸添加量の変化によって均質性が変化したかを調べるため、単位表面あたりの酸量(総酸量を比表面積で割った値)を調べたところ、酒石酸添加量の少ないチタニアシリカの方が高い値を示した。この結果は単純に考えれば酒石酸添加量が少ない方がヘテロ金属酸素結合が効率よく生成している、あるいは酸化物微粒子が生成していると理解されるが、それではこれまでの結果と矛盾することになる。なぜこのようになるのかはチタニアシリカの構造から説明することができない。現在のところ、窒素吸着とアンモニア吸着装置のガス吸着時の真空度の違いにより、窒素の方がミクロ孔にアクセスしやすく、相対的な吸着量が大きくなる為であると考えられる。

5-4. 結言

本章では、酒石酸を添加したゾル-ゲル法によってチタニアシリカ複合酸化物を合成した。そして得られたゲルの構造、物性を調べ、より高温の熱処理でもヘテロ金属酸素結合が消失しない均質なチタニアシリカを得た。以下結論を記す。

- 1、添加する酒石酸量はチタニアシリカ複合酸化物の比表面積に影響し、酒石酸添加量が多いほど高比表面積となった。比表面積への影響は主にシリカが多孔質化したことに依存していたが、酒石酸添加量の増加による比表面積の変化はシリカ単独の場合と異なっていた。
- 2、800°C 焼成時のチタニアの結晶化度は酒石酸添加量によってわずかに異なった。しかし、800°C 以上の高温での熱処理では、より多孔質なチタニアシリカの焼結速度が速くなり、結果として 1200°C ではチタニアの結晶化度は酒石酸添加量によって差は無くなった。チタニアシリカ複合酸化物中のチタニアの結晶化は複合体の焼結速度に依存して起こると考えられた。
- 3、チタニアシリカ中のヘテロ金属酸素結合 Ti-O-Si は、400°C 以上で焼成したすべてのチタニアシリカ中に存在した。そして、チタニアが結晶化する 800°C 以上では、 Ti-O-Ti 結合も生成したが、1300°C 焼成後も消失することなく存在しており、成分が均質に分散していることが示唆された。
- 4、チタニアシリカの酸量は比表面積の値と比例しており、多孔質なサンプルほど大きな酸量を示した。

参考文献

- 1) M. Itoh, H. Hattori and K. Tanabe, *J. Catal.* 35 (1974) 225.
- 2) J.R. Shn and H.J. Jang, *J. Catal.* 132 (1991) 563.
- 3) K. Tanabe, T. Sumiyoshi, K. Shibata and J. Kitagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 14 (1974) 1064.
- 4) H. Nakabayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 65 (1992) 914.
- 5) K. Kamiya and S. Sakka, *J. Mater. Sci.* 15 (1980) 2937.
- 6) B.E. Yoldas, *J. Non-Cryst. Solids* 38&39 (1980) 81.
- 7) M. Yamane, S. Inoue and K. Nakazawa, *J. Non-Cryst. Solids* 48 (1982) 153.
- 8) P.C. Shultz, *J. Am. Ceram. Soc.* 59 (1976) 214.
- 9) T. Hayashi, T. Yamada and H. Saito, *J. Mater. Sci.* 18 (1983) 3137.
- 10) B.E. Yoldas and O'Keeffe, *Applied Optics* 18 (1979) 3133.
- 11) C.J. Brinker and M.S. Harrington, *Solar Energy Mater.* 5 (1981) 159.
- 12) A. Kasgöz, K. Yoshimura, T. Misono and Y. Abe, *J. Sol-gel Sci. Technol.* 1 (1994) 185.
- 13) 鳥羽 誠, 学位論文 “配位化学的ゾルゲル法による複合酸化物の調製と応用に関する研究” (1994).
- 14) M. Emmili, L. Incoccia, S. Mobilio, G. Facherazzi and M. Gugilielmi, *J. Non-Cryst. Solid* 74 (1985) 129.
- 15) J. Cheng and D. Wang, *J. Non-Cryst. Solid* 100 (1988) 288.
- 16) M.F. Best and R.A. Condrate Sr, *J. Mater. Sci. Lett.* 4 (1985) 4994.
- 17) J.D. Basil and C-C. Lin, in *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, ed. J.D. Mackenzie and D.R. Ulrich, p.783 (Wiley, 1988).
- 18) T. Nishide, F. Mizukami and H. Yamaguchi, *J. Sol-gel Sci. Technol.* 1 (1994) 113.
- 19) M. Toba, F. Mizukami, S. Niwa, T. Sano, K. Maeda, A. Annala and V. Komppa, *J. Mol. Catal.* 91 (1994) 277.
- 20) D.L. Wood and E.M. Rabinovich, *Appl. Spectrosc.* 43 (1989) 263.
- 21) J.S. Reddy and R. Kumar, *J. Catal.* 130 (1991) 440.
- 22) A. Pirson, A. Mohsine, P. Marchot, B. Michaux, O. V. Cantfort, J.P. Pirard and A.J. Lecloux, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 4 (1995) 179.

- 23) I.R. Beattie and T.G. Gilson, Proc. Roy. Soc. A 307 (1968) 407.
- 24) C.L. Thomas, Ind. Eng. Chem., 41 (1949) 2564.
- 25) K. Tanabe, T. Sumiyoshi, K. Shibata, T. Kiyoura and J. Kitagawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 47 (1974) 1064.
- 26) M. Itoh, H. Hattori and K. Tanabe, J. Catal. 35 (1974) 225.
- 27) K. Nishiwaki, N. Kakuta, A. Ueno and H. Nakabayashi, J. Catal. 117 (1989) 498.

第六章 総 括

多孔質シリカは高い比表面積、細孔容量から吸着剤や各種担体として広く用いられている材料である。アルコキシドを出発原料とするゾル-ゲル法は、純度の高い微粒子の多孔質シリカを合成する方法として適しており、合成条件を制御することによって、高比表面積、多孔質、超微粒子という一歩進んだこれからの市場の要求を満たす付加価値の高いシリカ材料を得られる可能性がある。さらに、均質な組成が得られることに着目し、シリカと他の機能性物質を複合化させ、新しい機能性物質を合成することもできると考えられる。本論文は、『ヒドロキシカルボン酸を用いたゾル-ゲル法による多孔質シリカ材料の機能化と物性制御に関する研究』と題し、酒石酸やリンゴ酸などのヒドロキシカルボン酸の存在下でシリコンエトキシドを加水分解して得られる多孔質シリカ材料の特性を明らかにすると共に、ヒドロキシカルボン酸を添加したときの TEOS のゾルゲル反応の特徴を利用して、有機無機複合体、複合酸化物などの機能性材料の合成とその物性について述べたものである。

ヒドロキシカルボン酸を用いたゾル-ゲル法による多孔質シリカ材料の特徴は概して次のようにまとめることができる。

- (1) 光学活性なヒドロキシカルボン酸とシリコンエトキシドの反応により、均質な両者の複合体(有機無機複合体)が生成し、光学異性体の認識が可能になる。(第二章)
- (2) ヒドロキシカルボン酸の存在下でシリコンエトキシドを加水分解することにより比表面積、細孔分布などの物性制御が可能となる。また、溶媒を選ぶことにより耐熱性の多孔質球状シリカビーズも合成できる。(第三章、第四章)
- (3) ヒドロキシカルボン酸を用いた物性制御の手法はチタニアシリカ複合酸化物の合成にも有効であり、均質な複合酸化物を生成する。(第五章)

さらに本章では、総括として、本論で述べたヒドロキシカルボン酸を用いたゾル-ゲル法による多孔質シリカ材料の特徴を各章ごとにまとめてみる。

第一章【緒論】では、本研究の背景とゾル-ゲル法によるシリカ材料の合成における既往の研究を概説し、本研究の概要とした。

第二章【ヒドロキシカルボン酸-シリカ複合体による分子不斉の認識】では光学活性体である L-酒石酸を TEOS に混合、加熱して両者を反応させた後、加水分解してゲル化させ、光学活性な L-酒石酸を多孔質シリカゲル中に分散させた複合体を調製した。

得られた複合体をクロマトグラフィーの充填材とし、ラセミ体であるコバルトアセチルアセトナト錯体の光学分割を試みた。複合体は上記錯体の高い不斉分子認識能を示し、酒石酸の含有量の増加によって分割能力は変化した。IR 吸収スペクトルおよび NMR 吸収スペクトルからシリカマトリックスの中に分子レベルで分散している、あるいはケイ素原子に結合している酒石酸が不斉認識に関与していると推測された。ゲルを構成するシリカ粒子径を調べたところ 30nm 程度の微小粒子であった。酒石酸それ自身、およびシリカのみには不斉認識能はなかったことから、マトリックスに高度に分散して被分離物質と相互作用を持つことのできる光学活性物質と、高比表面積のシリカとの相乗効果によって高い不斉分子の認識能が発現することが示唆された。また L-リンゴ酸やグルコースやフルクトースなどの糖類でもゾル-ゲル法によって多孔質シリカと複合化させることにより光学分割能を示し、ゾル-ゲル法による調整が不斉認識能を有する複合体ゲルの調製法として有効であることが示された。

第三章【ヒドロキシカルボン酸を用いた多孔質シリカゲルの合成と粉体物性】では、第二章で得られたヒドロキシカルボン酸とシリカの複合体を焼成した際、用いたヒドロキシカルボン酸の量に応じて物性が変化したことに着目し、添加するヒドロキシカルボン酸の種、量と焼成後の多孔質シリカゲルの物性の関係について詳細に調べた。酒石酸を用いた場合について説明する。450°C で焼成したシリカゲルの比表面積は酒石酸を全く添加しない場合、74 m²g⁻¹であったが、酒石酸の量を変えた時、添加量の増加とともに比表面積が 600 m²g⁻¹から 950 m²g⁻¹までほぼ直線的に増大し、その後比表面積の増加は急激に緩やかになり飽和したが 1000 m²g⁻¹ 以上の高い比表面積を与えた。各多孔質シリカゲルは 2-100nm のメソ孔をもち細孔分布は酒石酸添加量によって異なった。また高い比表面積は電子顕微鏡で観察された見かけの一次粒子の内部に無数のミクロ孔が存在することから説明された。物性の違いは用いたヒドロキシカルボン酸の加水分解時における酸触媒効果と乾燥、焼成時における縮重合の阻害効果の相違であることが推測された。他の有機酸を添加したところ、リンゴ酸を用いた場合は酒石酸とほとんど同じ結果を得た。しかしながら、ジカルボン酸であるシュウ酸を添加すると比表面積のみ変化し、メソ孔はほとんど認められなかった。乳酸、酢酸では得られるゲルの比表面積は 800 m²g⁻¹ 以下であり、細孔分布もブロードであった。このことから、有機酸の添加によって比表面積、細孔分布を独立に制御できることが

示唆された。

第四章【エマルジョン法を用いた球状多孔質シリカゲルの合成】では前章で得られた結果を基に球状多孔質シリカゲルを合成する検討を行いその物性を調べた。合成には前章で用いた酒石酸を添加物に用いシクロヘキサノールを溶媒としたとき酒石酸-TEOS-シクロヘキサノール(モル比 0.50:0.40:0.66)の原料溶液が加水分解の初期に水と混和しない事を利用し O/W (oil in water) のエマルジョン中で TEOS を加水分解させた。生成する球状粒子の大きさは攪拌速度によって直径 0.3-1.0 μm の間で変化した。TEOS を含む液滴はその表面から徐々にゲル化していくことから、液滴の加水分解は TEOS を含む有機相の表面から水が進出し徐々に液滴中で加水分解が進行していることが推測された。得られた球状のシリカゲルは 400 $^{\circ}\text{C}$ 焼成後、860 m^2g^{-1} の比表面積と半径約 2nm の比較的均一な細孔を有し多孔質であることがわかった。焼成温度を上げていくと比表面積の減少とともに細孔容積、細孔径が減少したが、1000 $^{\circ}\text{C}$ の高温で焼成した後も 180 m^2g^{-1} という高い比表面積とナノメートルレベルの細孔を維持していた。

第五章【酒石酸を用いたゾル-ゲル法によるチタニアシリカ複合酸化物の合成と物性】では酒石酸を用いたゾル-ゲル法の複合酸化物合成への適用を検討した。原料として TEOS とチタンイソプロポキシド(TIP)を用い酒石酸を添加物にしてチタニアシリカ複合酸化物用出発溶液を調製した。Ti/Si=0.2 に固定し、酒石酸量を変化させることにより 400 $^{\circ}\text{C}$ 焼成時に 250-750 m^2g^{-1} の比表面積をもつチタニアシリカ焼成ゲル4種を合成した。焼成したチタニアシリカは 600 $^{\circ}\text{C}$ 以下ではアモルファスであったが 800 $^{\circ}\text{C}$ ではチタニアのアナターゼ相が析出し始めた。このときアナターゼへの結晶化は 400 $^{\circ}\text{C}$ 焼成時の比表面積に支配され、比表面積の小さな試料ほどより低温から結晶化が起こる傾向があった。ラマン分光により、400 $^{\circ}\text{C}$ から 1300 $^{\circ}\text{C}$ までの広い焼成温度範囲で複合酸化物中に常に Ti-O-Si 結合が存在することがわかり、高い均質性をもつチタニアシリカ複合酸化物が生成していると考えられた。アンモニア昇温脱離法によって測定した酸量は比表面積に比例していたことから酸量は多孔度の制御によって同時に変化させることができた。

以上述べたように、本研究ではヒドロキシカルボン酸を用いたゾル-ゲル法により機能性多孔質シリカの合成と物性制御を行うことができた。この方法は、シリカ単体のみならず、種々の複合酸化物や有機無機複合体の合成と物性制御にも応用可能であると考えられる。現在までに、シリコンアルコキシドを用いたゾル-ゲル法による工業的な無機酸化物合成例はほとんどなく、わずかに塗料など薄膜形成の分野でにその実用例が知られているにすぎない。この原因として、原料として用いられるシリコンアルコキシドが水ガラスに比べて高価な事、有機溶媒を含むゾル-ゲルプロセスが工業的でないことなどがあげられる。これらはいずれも現在のシリカゲルやその誘導体製品の置き換えとして考えられた問題である。これらの問題は、得られるシリカやその誘導体が十分に付加価値のある優れた物質でかかるコストが問題にならない優れた製品となれば解決するはずである。今後、本研究で用いたヒドロキシカルボン酸のみならず、有機物を用いた物性制御により高い付加価値を持つシリカゲルおよび誘導体が合成され、同時に工業的な利用用途が開発されることによりゾル-ゲル法による多孔質シリカ材料が実際の工業材料として利用されることが期待される。

謝 辞

本研究は、平成4年9月1日より平成9年3月31日までの間に、通商産業省工業技術院、物質工学工業技術研究所において行いました。本研究を完成させるにあたり、公私にわたり終始ご指導と御鞭撻を頂きました物質工学工業技術研究所、機能表面化学部、表面認識研究室長(現機能表面化学部長)、水上富士夫博士に心から深く感謝いたします。

本論文をまとめるにあたり、懇切丁寧な御指導、御助言を頂きました、東京工業大学工学部無機材料工学科の山根正之教授をはじめ、八嶋建明教授、綱島 滋教授、柴田修一助教授、安盛敦雄助教授に謹んで厚く御礼申し上げます。

物質工学工業技術研究所の Padamakumar Nair 博士、丹羽修一博士、清住嘉道博士、鳥羽 誠博士、前田和之博士、小平哲也博士、牛島洋史博士、小笹健仁研究員、北陸先端化学技術大学院大学の佐野庸治教授、川研ファインケミカル株式会社の石井和之研究員、新 ACE(日産自動車(株)より出向中)の増田剛司博士には、本研究の期間中多くの御助言や御討論を頂きました。心から感謝の意を表します。

共に研究を行いました秋山義勝氏、大坂哲也氏、指田剛史氏、谷口扶美氏をはじめ、当時、共に実験し互いに議論し合った学生諸氏、および期間中に物質工学工業技術研究所に在籍し、御助言頂いた諸先輩方、諸氏に感謝の意を表します。

本研究の機会を与えて下さいました、多木化学株式会社の多木隆雄会長、多木隆元社長、塚本純一郎研究開発本部長、柘植八郎研究所長殿に心から感謝します。また、梅田素良元つくば研究室長、福崎裕延つくば研究室長、伏野哲夫単結晶グループ長、山本 伸無機材料グループ長、垣尾寿彦水処理グループ長にはつくば派遣当初より現在まで常に適切な御助言を頂きました。

最後に、本研究の期間中、終始研究に打ち込むことができる家庭環境を与えてくれた妻、史子に心より感謝します。

著者が発表した論文リスト

【本研究に関する論文】

- (1) F. Mizukami, H. Izutsu and T. Osaka,
Adv. Mater., **6(11)** (1994) 854-855,
Molecular Recognition Effects in an L-Tartaric Acid-Silica Composite Prepared
Using Sol-Gel Method (第二章)
- (2) F. Mizukami, H. Izutsu, T. Osaka, Y. Akiyama, N. Uji, K. Moriya, K. Endo, K.
Maeda, Y. Kiyozumi and K. Sakaguchi,
Journal of Chromatography A, **697** (1995) 279-287,
Preparation of Silicas Combined with Optically Active Organic Compounds: Optical
Resolution of Metal Chelate Complex on the Silica Composites (第二章)
- (3) H. Izutsu, F. Mizukami, Y. Kiyozumi and K. Maeda,
J. Mater. Chem., **7(8)** (1997) 1519-1525,
Preparation and Characterization of L-Tartaric acid-Silica Composites Recognizing
Molecular Asymmetry (第二章)
- (4) H. Izutsu, F. Mizukami, T. Sashida, K. Maeda, Y. Kiyozumi and Y. Akiyama,
J. Non-Crystalline. Solids, **212** (1997) 40-48,
Effect of Malic Acid on Structure of Silicon Alkoxide Derived Silica (第三章)
- (5) H. Izutsu, F. Mizukami, Y. Kiyozumi and K. Maeda,
J. Am. Ceram. Soc., **80(10)** (1997) 2581-2589,
Structure and Properties of Silica Derived from Silicon Alkoxide Reacted with
tartaric acid (第三章)
- (6) H. Izutsu, F. Mizukami, P.K. Nair, Y. Kiyozumi and K. Maeda,
J. Mater. Chem., **7(5)** (1997) 767-771,
Preparation and Characterization fo Porous Silica Spheres by Sol-Gel Method in the
Presence of Tartaric Acid (第四章)

- (7) H. Izutsu, F. Mizukami, P. Nair, Y. Kiyozumi and K. Maeda,
Mater. Res. Bull., **32**(9) (1997) 1303-1311,
Structure and Properties of TiO₂/SiO₂ Prepared by Sol-Gel Method in the presence
of Tartaric acid (第五章)

【その他の論文】

- (1) F. Mizukami, F. Taniguchi, Y. Kiyozumi, A. Kobayashi, H. Izutsu and K. Maeda,
Adv. Mater., **6**(11) (1994) 856-858,
The Formation of Rings of Platinum Dots and the Control of the Size of Platinum
Particles in Silica Surface Using Organic-Inorganic Composites
- (2) G. Zehl, S. Bischoff, F. Mizukami, H. Izutsu, M. Bartoszek, H. Janke, B. Lücke and K.
Maeda,
J. Mater. Chem., **5**(11) (1995) 1983-1997,
Control of the Specific Surface Area of Silica by a Sol-Gel Process using 2-
Methylpentane-2,4-diol
- (3) H. Izutsu, P. Nair, J. Kumar and F. Mizukami,
J. Mater. Chem., **7**(6) (1997) 855-856,
Physical Stabilization of anatase (TiO₂) by freeze-drying
- (4) Y. Akiyama, F. Mizukami, H. Izutsu, M. Sato, K. Maeda, Y. Kiyozumi and K.
Sakaguchi,
J. Sol-Gel Sci. Tech., accepted for publication,
Preparation of Saccharide-Silica Composites by Sol-Gel Method and the Application
for Optical Resolution of Metal Compounds.
- (5) P.K. Nair, F. Mizukami, J. Nair, Y. Oosawa, H. Izutsu and K. Maeda,
Mater. Res. Bull., accepted for publication,
Pore-Structure Stability of Nanostructured Rutile Containing a "Structure-Directing-
Second Phase-Stabilizer".
- (6) F. Mizukami, Y. Akiyama and H. Izutsu,
Supramolecular Sci., accepted for publication,
Sol-Gel Derived Organic-Inorganic Composites Recognizing Molecular Asymmetry.
- (7) P.K. Nair, A. Raj, K. Maeda, F. Mizukami, T. Okubo and H. Izutsu,
Mater. Res. Bull., accepted for publication,
Critical Nuclei Size Effect in the Densification of Nanostructured Niobia Ceramics.