

熱誘起相分離を伴うゾル-ゲル反応を利用したシリカ多孔材料の合成

飯塚真也*¹ 原田雅典*¹ 成澤朋之*¹ 秋山稔*²

Synthesis of Porous Silica by Sol-gel Process with Thermally Induced Phase Separation

IIZUKA Shinya*¹, MASANORI Harada*¹, TOMOYUKI Narisawa*¹, MINORU Akiyama*²

抄録

ポリメタクリル酸メチルを添加したシリカゾル-ゲル系では重合誘起相分離によってシリカの多孔構造が形成されるが、重合誘起相分離後の湿潤ゲルを冷却すると、さらに熱誘起相分離が発生する。シリカ多孔構造における熱誘起相分離の効果を検証するため、焼成して得たシリカモノリスを水銀圧入法で評価した。シリカモノリスにはメソ孔が確認されたが、熱誘起相分離した場合にはメソ孔が大幅に減少した。

キーワード：ゾル-ゲル法，シリカ，シリカモノリス，相分離，熱誘起相分離

1 はじめに

多孔体は触媒、分離、吸着、電気化学などの様々な分野で研究され材料の機能化に寄与している。さらに階層的多孔体は、マイクロ孔（細孔径 < 2 nm）、メソ孔（2~50 nm）、マクロ孔（> 50 nm）に至る様々なスケールの細孔構造を有し、高い比表面積と透過性、大きな細孔容積を持つことから、物質輸送効率や選択性の面で優れており、階層的多孔構造をもつ材料の合成法についての研究が積極的に行われている。

中西らは相分離を伴うゾル-ゲル反応によって、三次元的なマクロ孔とその骨格にメソ孔およびマクロ孔を持つシリカの合成を初めて実現した¹⁾。このゲル化のメカニズムは、スピノーダル分解（不安定状態から平衡状態への状態変化に対応する相分離）における過渡状態の空間的停止として説明され、基本的にはゲルに富む相と溶媒に富む相の体積分率とゲル化のタイミングによって孔の

構造が制御される。相分離を伴うゾル-ゲル法は、自発的な構造形成、正確な構造形成、優れた再現性などの利点が示されており、液体クロマトグラフ用カラムの開発²⁾やマイクロリアクターの開発³⁾などへ応用されている。

ところで、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）を添加したシリカゾル-ゲル系において重合誘起相分離による多孔構造形成を行う場合、重合誘起相分離後のPMMA/シリカ湿潤ゲルを冷却すると熱誘起相分離が発生する。熱誘起相分離は、均一溶液を冷却して意図的に相分離を発生させる物理的冷却を利用しており、プロセスの制御が容易で再現性が高く高分子多孔膜の合成などに応用される⁴⁻⁸⁾。ゾル-ゲル法と熱誘起相分離を組み合わせた手法はいくつか報告されており、-70 °Cに冷却してゼラチン/シリカゲルを相分離させたもの⁹⁾や、150 °Cから30 °Cに冷却してポリフッ化ビニリデン/ジメチルスルホキシド/テトラエトキシシラン（TEOS）溶液を相分離させたもの¹⁰⁾などがある。

*¹ 食品プロジェクト担当

*² 材料・機械技術担当

テトラエトキシシラン, エタノール, 水, 酢酸 (モル比 1:12:8:0.014)

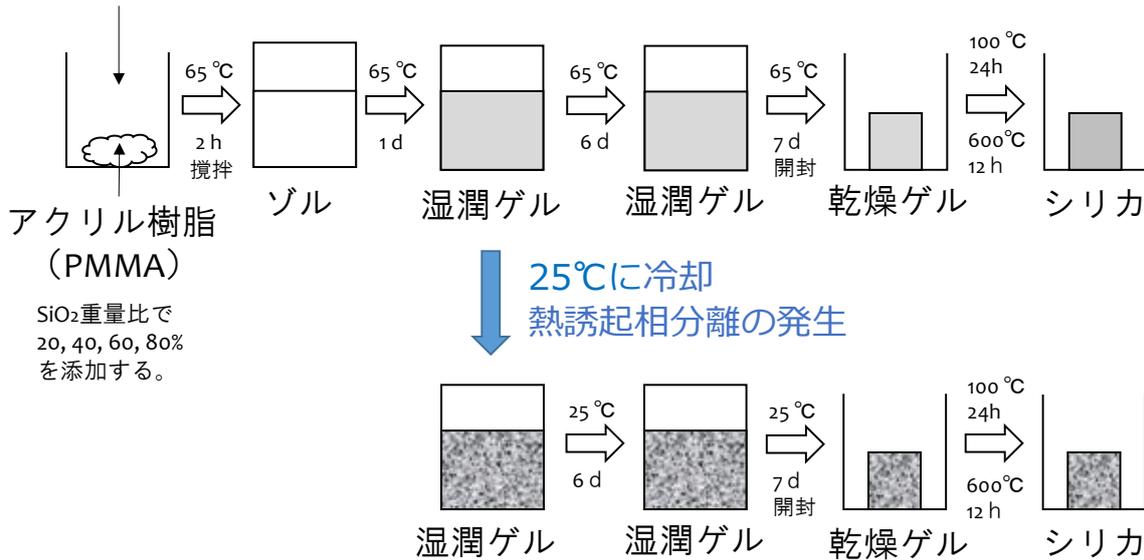


図1 シリカ多孔材料の合成方法

我々が見出した熱誘起相分離の条件は、65 °CでPMMAが溶解して25 °Cで熱誘起相分離するものであり、一般的なシリカゾルゲル反応温度（室温～80 °C）の範囲内にある。温和な温度条件でゾルゲル法と熱誘起相分離を組み合わせた例は確認されない。この熱誘起相分離の発生によってシリカ骨格構造に影響が現れれば、熱誘起相分離の制御によるシリカ多孔構造制御が実現できる可能性がある。そこで本研究では、重合誘起相分離および熱誘起相分離を発生させて得たシリカモノリスの細孔分布評価を実施し、熱誘起相分離がシリカ多孔構造へ与える影響を検証した。

2 実験方法

2.1 試薬

テトラエトキシシラン (TEOS、東京化成工業 (株))、エタノール (関東化学 (株))、酢酸 (東京化成工業 (株)) PMMA (東京化成工業 (株))、2.0~4.0 mPa·s, 0.5 g/50 mL THF, 20 °C) を使用した。H₂OはMilli-Qシステムで製造したものを使用した。

2.2 合成

シリカ多孔材料の合成方法を図1に示す。初めに、容器にPMMAパウダーを入れて、そこにモ

ル比でTEOS : Ethanol : H₂O : 酢酸 = 1 : 12 : 8 : 0.014となる試料を加え、攪拌子を入れて容器を密封し、65 °Cで2時間攪拌してPMMAの溶解とTEOSのゾルゲル反応を進行させた。PMMAの添加量は対換算SiO₂の重量比でそれぞれ20, 40, 60, 80%とした。100%以上のPMMAを添加すると溶液の粘度が高くなり攪拌が困難になった。攪拌後は攪拌子を取り出して65 °Cで1日静置した。その後、半透明ゲルを含む容器を25 °Cのインキュベータ内に移してさらに6日間静置した。比較として、容器を65 °Cのままインキュベータ内に6日間静置したゲルを用意した。その後、設定温度を維持しながら容器の蓋を開けてゲルを乾燥させた。さらに、乾燥ゲルを100 °Cで24時間追加乾燥させた後、空气中600 °Cで12時間の加熱を行い、PMMAを焼失させて、白色のシリカ多孔材料を得た。

2.3 評価

得られたシリカ多孔材料は走査型電子顕微鏡 (SEM, JSM-IT300LA, 日本電子 (株)) でスパッタリングをせずに観察した。また、水銀圧入法 (Pascal 240, サーモフィッシャーサイエンティフィック (株)) によりシリカ多孔材料の細孔分布を評価した。

3 結果及び考察

PMMA/シリカ湿潤ゲルの外観写真を図 2 に示す。最初に透明であった反応溶液は、65 °Cでシリカの重縮合が進行すると徐々に透明度が下がり、1 日後には図 2(a)の半透明ゲル得られ、ゲル中では重縮合に起因した相分離（重合誘起相分離）が発生したことが推察された。また、このゲルを 25 °Cに冷却すると白色となり（図 2(b)）加熱および冷却を繰り返すと可逆的に色が変わった。この色の変化から、この系においてゲル中で熱誘起相分離が発生したことが示唆された。

次に、図 2(a)および(b)の湿潤ゲルを各温度で乾燥および焼成して得たシリカの SEM 画像を図 3 に示す。PMMA 添加量が SiO₂ 重量比で 40%以上となると粒子凝集体のような塊状（モノリス状）のシリカが得られた。また、PMMA の添加量を増やすとシリカの粒径が小さくなった。25°Cでの冷却による熱誘起相分離を行ったシリカでは PMMA 添加量が 20%において 1μm 以上の孔が観

察されたが、熱誘起相分離のないシリカでは孔が観察されなかった。また 40~80%の範囲では熱誘起相分離を行うことでシリカの粒径が小さくなった。

図 3 において熱誘起相分離の有無によらずシリカモノリスが形成されていることから、この構造はゲル化と同時に進行した重合誘起相分離によって形成したものと推察される。熱誘起相分離は、ゲル化によってシリカの構造が概ね規定された（重合誘起相分離が発生した）後に発生させているため、階層的構造形成へ与える影響が小さく、上述した程度の変化に留まったと考えられる。

図3の40~80%におけるシリカの細孔分布を図4に示す。熱誘起相分離を行わない場合、40%と比較した際、60%では細孔容積が変わらず、細孔半径が0.7倍に減少し、80%では細孔容積が1.2倍に増加して細孔半径は60%の場合とほぼ同一であった。熱誘起相分離を行った場合についても同様の傾向が見られたが、40%および60%のピーク半径は0.4倍に減少し、60%および80%の細孔容積は1.4倍に増加した。したがって、熱誘起相分離を発生させることで、PMMA添加量に伴う細孔構造の変化率が增大することが予想される。

また、熱誘起相分離を行わない場合はメソ孔の存在が確認されたが、熱誘起相分離を行った場合はわずかであった。このメソ孔は湿潤ゲル中でシ

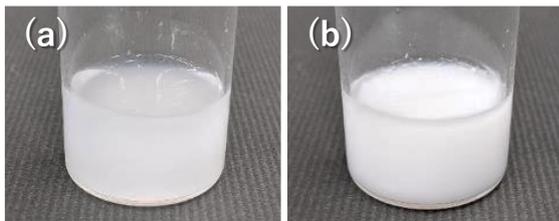


図 2 各温度における PMMA/シリカ湿潤ゲルの写真 (a) 65 °C (b) 25 °C

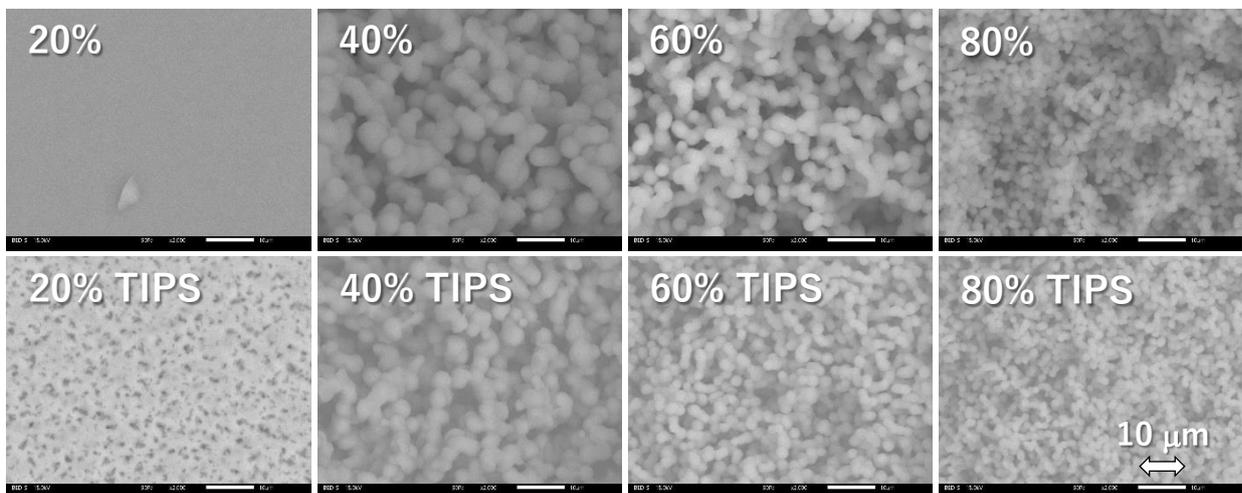


図 3 シリカ多孔材料の SEM 写真。写真上段は 65 °Cで乾燥した。下段は熱誘起相分離を発生させて 25 °Cで乾燥した。左上の数字は PMMA の添加量を SiO₂ 重量比で表す。

リカ近傍に分散したPMMAが焼成時に鑄型となつて形成したものと予想される。熱誘起相分離した場合には、PMMAに富む相が形成されたことでシリカ近傍にPMMAがわずかしか存在せず、メソ孔が形成されなかったと考えられる。

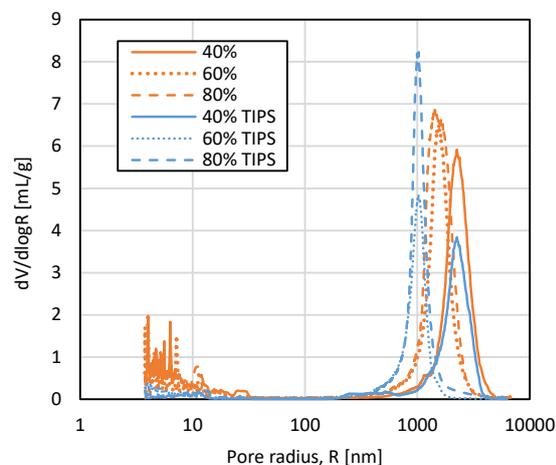


図4 シリカモノリスの細孔分布。シリカゲル中へのPMMAの添加量はSiO₂重量比で40, 60 および 80%とした。

4 まとめ

PMMA/シリカゾルーゲル系では、重合誘起相分離を発生後に、冷却によって熱誘起相分離を発生させることができた。これによりシリカモノリスのマクロ孔構造がわずかに変化し、さらにメソ孔が大幅に減少した。熱誘起相分離の発生によってシリカのメソ孔を制御できる可能性が示された。

参考文献

- 1) [K. Nakanishi, N. Soga, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2518-2530 \(1991\).](#)
- 2) [K. Nakanishi, N. Tanaka, *Acc. Chem. Res.*, **40**, 863-873 \(2007\).](#)
- 3) [D. Enke, R. Glaeser, U. Tallarek, *Chem. Ing. Tech.*, **88**, 1561-1585 \(2016\).](#)
- 4) [J.H. Aubert, R.L. Clough, *Polymer*, **26**, 2047-2054 \(1985\).](#)
- 5) [J.H. Aubert, *Macromolecules*, **23**, 1446-1452 \(1990\).](#)

- 6) [S.W. Song, J.M. Torkelson, *Macromolecules*, **27**, 6389-6397 \(1994\).](#)
- 7) [F.J. Tsai, J.M. Torkelson, *Macromolecules*, **23**, 775-784 \(1990\).](#)
- 8) [P.D. Graham, A.J. Pervan, A.J. McHugh, *Macromolecules*, **30**, 1651-1655 \(1997\).](#)
- 9) [B. Lei, K.H. Shin, D.Y. Noh, I.H. Jo, Y.H. Koh, W.Y. Choi, H.E. Kim, *J. Mater. Chem.*, **22**, 14133-14140 \(2012\).](#)
- 10) [H.Q. Liang, Q.Y. Wu, L.S. Wan, X.J. Huang, Z.K. Xu, *J. Membr. Sci.*, **465**, 56-67 \(2014\).](#)