

水ガラスを用いた MCM-41 型メソポーラスシリカの合成

臼井 祐人^{*1}, 樋口 昌史^{*2}, 東 保男^{*3}

Synthesis of Mesoporous Silica with MCM-41 Structure using Water Glass

by

Yuto USUI^{*1}, Masashi HIGUCHI^{*2} and Yasuo AZUMA^{*3}

(Received on Nov. 17, 2010 and accepted on Jan. 12, 2011)

Abstract

Synthesis of mesoporous silica with MCM-41 structure using water glass (sodium silicate) as a silica source was examined by the room temperature reaction. Obtained products were evaluated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and N₂ gas adsorption and desorption techniques. Mesoporous silica with MCM-41 structure was prepared from the suspension in a molar ratio of Na₂SiO₃: DTAB: C₃H₇OH: CH₃COOC₂H₅: H₂O = 1.0: 0.62: 18.4: 14.1: 2312. The mesoporous silica consisted of smaller spherical particles with a pore structure of hexagonal, MCM-41 structure. With an increase of the molar ratio of ethyl acetate, the pore structure of mesoporous silica became less ordered. N₂ adsorption and desorption curve for mesoporous silica with MCM-41 structure showed type IV isotherm. MCM-41 structure of the mesoporous silica was easily decomposed by a heating treatment.

Keywords: Mesoporous silica, Water glass, MCM-41 structure

1. はじめに

メソポーラスシリカは均一で規則的に配列した 2~50nm のメソ細孔を有した多孔質体であり、その細孔はヘキサゴナル、ラメラおよびキュービック構造などといった多彩な構造をもつことができる^{1),2)}。一般にメソポーラスシリカを合成する場合、包含する有機テンプレート剤を除去するため高温で焼成処理するが、この際、比表面積が急激に減少し細孔の劣化が生じやすい^{3),4)}。近年、メソ構造がヘキサゴナル構造をとりメソ細孔の規則性が非常に高い MCM-41 型メソポーラスシリカが報告された。この MCM-41 型メソポーラスシリカは熱的安定性を有すると言われており、吸着剤や触媒などへの用途として着目されている^{4),5)}。

著者らは、これまでシリカ源としてテトラエチルオルトシリケート（以下 TEOS と略す）を用いて、非常に均一で単分散状のメソポーラスシリカが合成できることを報告してきた^{3),4)}。さらに、TEOS をシリカ源とし水熱処理することにより、MCM-41 型メソポーラスシリカが合成できることを見出した⁶⁾。しかし、シリカ源である TEOS 試薬は高価な金属アルコキッドであり、水に不溶で、有機溶媒（アルコールなど）に可溶という性質がある。そのために均一で単分散状のメソポーラスシリカを合成する際は、高価なアルコール溶媒を使用することが

必要であった。著者らはこのような高価な TEOS やアルコール溶媒を用いることは、メソポーラスシリカ粉末の工業的製造に大変不利であると考えた。

そこで本研究では、シリカ源として安価で水に可溶性性質を有する水ガラス (Na₂SiO₃・nH₂O, シリカ分 35.4%, ケイ酸ナトリウム水溶液) を原料とし MCM-41 型メソポーラスシリカを合成することを目的とした。

2. 実験

基本的な合成条件として、シリカ源である水ガラス(和光純薬工業製、一級)、有機テンプレート剤としてドデシルトリメチルアンモニウムブロミド(東京化成工業製、以後 DTAB と略す)、1-プロパノール(和光純薬工業製、特級、以後プロパノールと略す)、酢酸エチル(和光純薬工業製、特級)及びイオン交換水を Na₂SiO₃:DTAB: C₃H₇OH:CH₃COOC₂H₅:H₂O=1.0:0.1:7.36~73.6:7.03~28.2:289~1156 のモル配合比の範囲で検討した。

具体的には、まず、所定量の DTAB を 30 分間超音波下で水に溶解させた。その溶液にプロパノールと酢酸エチルを加えてさらに超音波下に置いた。同様に水ガラスも超音波下で水に溶解させた。これらの各水溶液を混合させ、1 時間超音波下で反応させた。生成した白濁沈殿物は遠心分離を行い、上澄み液を捨てイオン交換水を加えて超音波洗浄を行なった。水洗した生成物は 333K で 24 時間乾燥させた。乾燥した生成物は有機テンプレート剤を除去するために 823K で 3 時間焼成した。

生成物の同定は、XRD (PANalytical 社製 PW1700 型)

*1 大学院工学研究科工業化学専攻修士課程

*2 工学部応用化学科准教授

*3 工学部応用化学科名誉教授

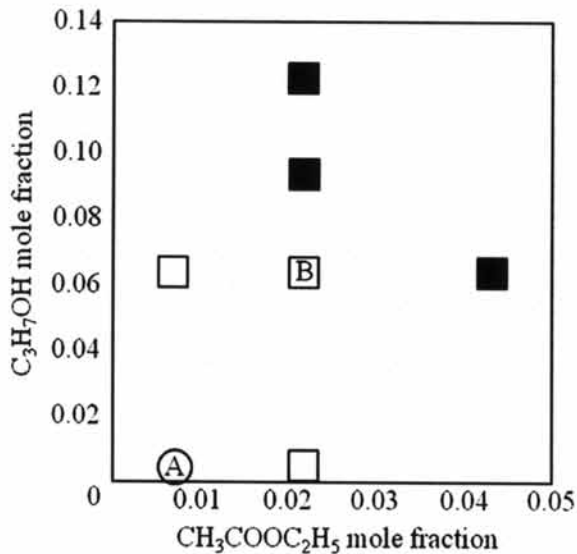


Fig. 1 Influence of compositions of propanol or ethyl acetate on the synthesis of mesoporous silica. Composition molar ratio are A point: $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{DTAB}/\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}/\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5/\text{H}_2\text{O} = 1.0/0.1/7.36/7.03/1156$ and B point: $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{DTAB}/\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}/\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5/\text{H}_2\text{O} = 1.0/0.1/36.5/14.1/578$. Products are ○ : MCM-41 type, □ : mesoporous silica, and ■ : amorphous.

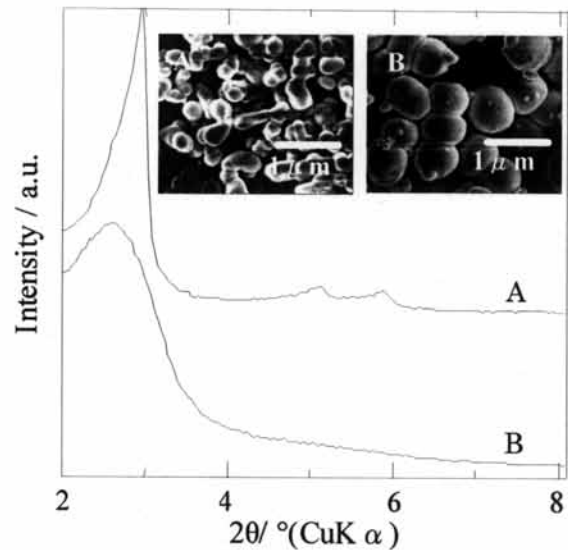


Fig. 2 XRD patterns and SEM photographs of the mesoporous silica prepared at room temperature. Composition of solution (molar ratio) are $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{DTAB}/\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}/\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5/\text{H}_2\text{O} = \text{A point } 1.0/0.1/7.36/7.03/1156$, and B point $1.0/0.1/36.5/14.1/578$.

で行った。生成物の比表面積及び細孔径分布測定は、自動比表面積/細孔径分布測定装置（日本ベル社製 BELSORP-mini II 型）で行い、得られた窒素吸脱着等温線を BET 法, BJH 法, MP 法及び T-プロットで解析した。

3. 結果および考察

3.1 水ガラスを用いた MCM-41 型メソポーラスシリカの合成方法の検討

本実験を行う上で、まず、これまでに我々が報告した結果をもとに合成法の検討を行った。すなわち、シリカ源として水ガラスを用い、HMS 法³⁾に準じて有機テンプレート剤として DDA, CTAB 及び DTAB, 溶媒として水-エチルアルコール混合溶液を用い、また水ガラスの加水分解触媒として塩酸、硫酸などの酸性下で広範囲の原料組成比にわたり合成を試みた。

合成した試料の X 線分析の結果、得られた試料はシリカゲルあるいは結晶性の低い凝集体のメソポーラスシリカであった。先に報告した TEOS をシリカ源とした HMS 法で合成し得られた球状・単分散状メソポーラスシリカを生成することはできなかった³⁾。この要因は、今回の実験で原料とした水ガラスがナトリウムイオンを含有し塩基性を示すため、シリカ源である水ガラスの加水分解速度が TEOS と比較して急速に進行しやすく、有機テンプレート剤がメソポーラスシリカの鑄型としての働きができなかったものと考えられる。

Han らによると酢酸エチルを加水分解触媒に使用すると水ガラス（ケイ酸ナトリウム）の加水分解速度を制御できるとの報告がある⁷⁾。そこで、以下の本実験では Han

らの合成法を参考にして、1-プロパノールと酢酸エチルの配合量効果を検討し、常温下での MCM-41 型メソポーラスシリカの合成を試みた。

3.2 酢酸エチルとプロパノールのモル配合比の影響

$\text{Na}_2\text{SiO}_3:\text{DTAB}:\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}:\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5:\text{H}_2\text{O} = 1.0:0.1:7.36 \sim 73.6:7.03 \sim 28.2:289 \sim 1156$ のモル配合比の範囲で常温合成を行って得られた生成物の XRD 結果を図 1 に示す。なお図中では酢酸エチルとプロパノールのモル配合比はモル分率に直して表示した。

酢酸エチルとプロパノールの配合量が大きい場合には、非晶質のシリカゲルになった。プロパノールの配合量が 6.28×10^{-3} (モル分率) で酢酸エチルの配合量が 6.03×10^{-3} (モル分率) と低い場合には、MCM-41 型メソポーラスシリカが生成した。酢酸エチルとプロパノールの最適な配合量は図中の A 点付近のみの狭い範囲であった。また、プロパノールの配合量が 6.36×10^{-2} (モル分率) で、酢酸エチルの配合量が 2.2×10^{-2} (モル分率) の B 点付近では、メソポーラスシリカが生成した。この A 点と B 点での生成物の XRD 図と SEM 写真を図 2 に示す。

A 点の生成物では MCM-41 型メソポーラスシリカ特有の回折線 $2\theta = 2.8^\circ$ (100), $2\theta = 5.3^\circ$ (110) および $2\theta = 6.2^\circ$ (200) が確認でき^{8),9)}、また回折線の強度も高いことから規則性の高いヘキサゴナル構造を有していることが分かった。A 点の生成物の形状は球状のものが見られたが、粒子は全体的に凝集していた。

試料 B は $2\theta = 2 \sim 3^\circ$ 付近にメソポーラスシリカ特有の幅広い回折線を確認できたが、 $2\theta = 5 \sim 6^\circ$ 付近には回折線が認められず MCM-41 型ではなかった。この試料の

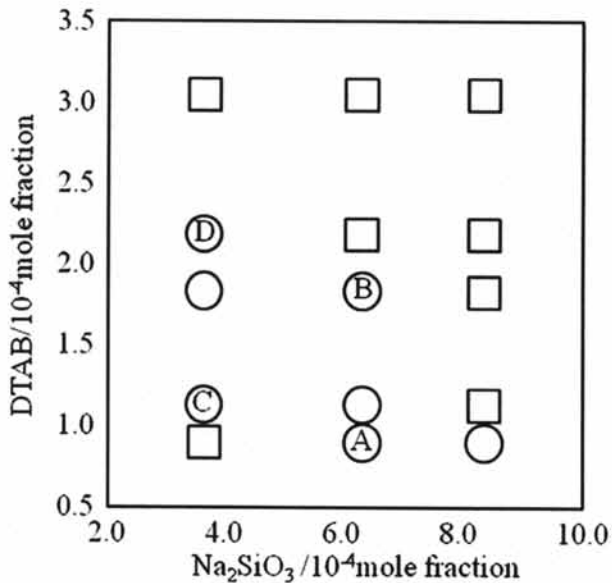


Fig.3 Influence of compositions of Na₂SiO₃ or DTAB on the synthesis of mesoporous silica. Composition molar ratio are A point: Na₂SiO₃/ DTAB/ C₃H₇OH/ CH₃COOC₂H₅/ H₂O = 1.0/0.14/12.3/9.38/1541, B point: Na₂SiO₃/DTAB/ C₃H₇OH/ CH₃COOC₂H₅/ H₂O = 1.0/ 0.29 / 12.3 / 9.38 /1541, C point: Na₂SiO₃/DTAB/C₃H₇OH/CH₃COOC₂H₅/H₂O= 1.0/0.32/18.4 / 14.1 / 2312, and D point: Na₂SiO₃ / DTAB/ C₃H₇OH/ CH₃COOC₂H₅ /H₂O=1.0/0.62/18.4/14.1/2312. Products are ○ : MCM-41 type and □ : mesoporous silica.

SEM 観察では、粒子径 0.8 μm 程度の比較的球状の粒子が多く見られた。

以上の結果から、酢酸エチルの配合量が多くなると、メソポーラスシリカは生成するが MCM-41 型は生成しないことがわかった。また、溶媒であるプロパノールの配合量が多くなると、生成物の形状は球状になることが分かった。メソポーラスシリカを合成する時に酢酸エチルを酸触媒として用いた場合、酢酸エチル自身の加水分解速度が遅いためケイ酸ナトリウムとの反応の遅延が生じ、鋳型である有機テンプレートが規則的に作用しながらメソポーラスシリカを生成すると考えられている⁷⁾。また、溶媒としてプロパノールを用いると、シリカの結晶核間の反発作用を押さえることにより結晶成長を助長する効果があると考えられている⁷⁾。本実験でも同様の影響が確認できる。また、酢酸エチルを多く配合しすぎると、その触媒作用でケイ酸ナトリウムの加水分解速度が速くなりメソポーラス化は生じるが規則性が高い MCM-41 型メソポーラスシリカは生成しにくい傾向を示した。酢酸エチルの配合量を少なくしてプロパノールの配合量を増やすことで、結晶成長を助長するだけでなく、生成物のゲル化を防ぎ、生成物の形状を単分散で球状にする効果があると考えられる。

3.3 水ガラス（ケイ酸ナトリウム）と DTAB のモル配合比の影響

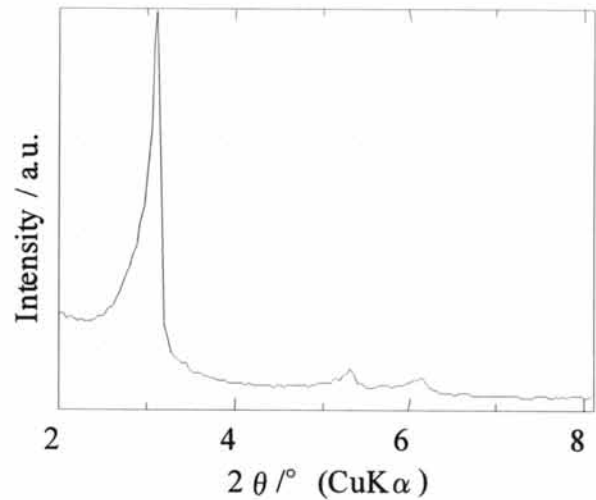


Fig.4 XRD pattern for mesoporous silica with MCM-41 structure of sample D in Fig.3. Composition of solution (molar ratio) is Na₂SiO₃ / DTAB / C₃H₇OH / CH₃COOC₂H₅ / H₂O = 1.0 / 0.62/ 18.4/ 14.1/ 2312.

酢酸エチルとプロパノールの配合量は図 1 の A 点付近として、水ガラス（ケイ酸ナトリウム）と DTAB のモル配合量を変化させて得られた生成物の XRD 分析結果を図 3 に示す。なお、ケイ酸ナトリウムと DTAB のモル配合量はモル分率に換算して表示した。

MCM-41 型メソポーラスシリカを生成した領域は、図中の○記号で示した部分である。ケイ酸ナトリウムの配合量が低い 3.6×10^{-4} (モル分率) の場合では、DTAB のモル配合量は $1.15 \times 10^{-4} \sim 2.23 \times 10^{-4}$ (モル分率) のある範囲で MCM-41 型メソポーラスシリカを生成することを認めた。ケイ酸ナトリウムが多い配合量である 8.51×10^{-4} (モル分率) では、DTAB のモル配合量が低い 0.895×10^{-4} (モル分率) だけであった。その他のケイ酸ナトリウムと DTAB の配合量の範囲では、単にメソポーラスシリカが生成した。

生成した MCM-41 型メソポーラスシリカの代表として図 3 中の試料 A, B, C および D について評価した。例として、試料 D の XRD 分析結果を図 4 に示す。先に述べたと同様に、試料 D は MCM-41 型メソポーラスシリカの特有の回折線である (100), (110) および (200) 面の回折線が認められた。他の試料 A, B および C でも XRD 分析結果はほぼ同様であった。

次に、試料 D の窒素吸脱着等温曲線を図 5 に示す。メソポーラスシリカ特有の二段階吸脱着等温曲線を示し、IV 型の吸着等温曲線となった。この窒素吸脱着等温曲線がヒステリシスを生じていることから、MCM-41 型メソポーラスシリカ内の細孔の形状は両端が開いたくさび形細孔 (Wedge 型) であると考えられる^{10), 11)}。

試料 A, B, C および D の SEM 写真を図 5 に示す。試料 A, B および C では、かなり球状に近いものが認めら

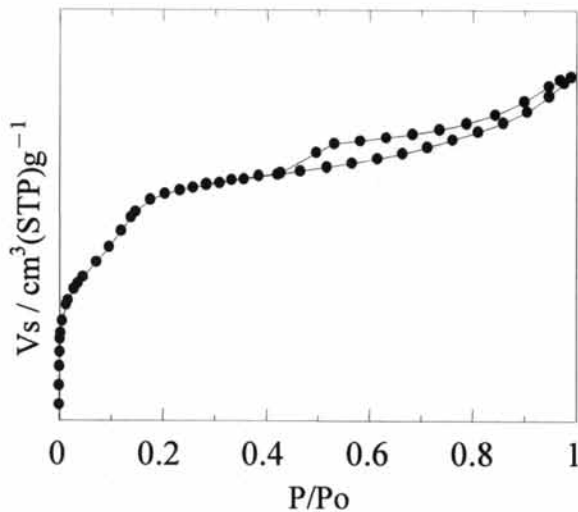


Fig.5 N_2 adsorption/ desorption isotherm for mesoporous silica with MCM-41 structure of sample D in Fig.3. Composition of solution (molar ratio) is $Na_2SiO_3 / DTAB / C_3H_7OH / CH_3COOC_2H_5 / H_2O = 1.0 / 0.62 / 18.4 / 14.1 / 2312$.

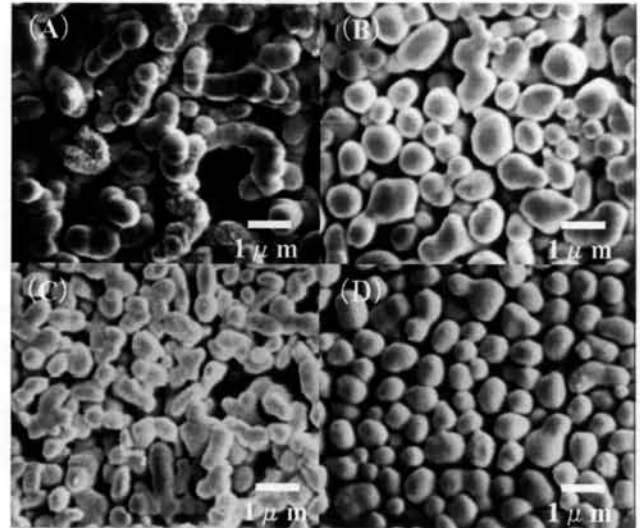


Fig.6 SEM photographs for mesoporous silica with MCM-41 structure of sample A, B, C and D.

Table.1 XRD, specific surface area, total pore volume and pore size radius by means of N_2 adsorption / desorption isotherms for mesoporous silica with MCM-41 structure of sample A, B, C and D.

| Sample | XRD | | N_2 adsorption/desorption | | |
|--------|------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| | d-spacing(100) (nm) | Peak intensity (100) (a.u.) | Specific surface area (m^2/g) | Total pore volume (cm^3/g) | Pore size with radius (nm),(BJH) |
| A | 2.97 | 14950 | 840 | 0.61 | 1.42 |
| B | 2.84 | 11620 | 934 | 0.58 | 1.26 |
| C | 2.93 | 5340 | 864 | 0.58 | 1.34 |
| D | 2.85 | 8780 | 1155 | 0.78 | 1.17 |

れたが、単分散状ではなく粒子は凝集していた。試料 D のみが単分散・球状に近い状態であった。

試料 A, B, C および D の XRD の分析結果から得られた (100) 面間隔値と回折線強度、窒素吸脱着等温線の解析から求められた比表面積、全細孔体積および細孔半径の値を表 I に示す。

試料 A, B, C および D の (100) 面の面間隔は $d=2.84 \sim 2.97$ nm であり、先に報告したメソポーラスシリカとほぼ同じ値であった^{3,4)}。また、(100) 面の回折線の強度は試料 A が最も大きかった。比表面積、細孔の体積の値は試料 D が最も大きく、DTAB の配合量に比例して大きくなる傾向が認められた。しかし、細孔の半径は試料 A の 1.42 nm から試料 D の 1.17 nm へと小さくなった。MCM-41 型メソポーラスシリカの比表面積、細孔は DTAB の配合量に強く影響されることを認めた。

以上の結果をまとめると、水ガラスをシリカ源とする常温合成では、加水分解触媒として酢酸エチル、溶媒としてプロパノール-水混合溶液を用いて $Na_2SiO_3 / DTAB / C_3H_7OH / CH_3COOC_2H_5 / H_2O = 1.0 / 0.62 / 18.4 / 14.1 /$

2312 のモル配合比で合成すると、高い比表面積を有する単分散・球状に近い MCM-41 型メソポーラスシリカを常温下でも合成できることが確認できた。

なお本実験では、600W の超音波下で合成を行った。溶液に超音波を掛けることによって、混合溶液の均一化がなされ、特に生成物のゲル化を防ぐ効果を認めた。これは、超音波によるキャビテーション効果で固体-液体間の段階から粒子同士の結合の破壊を引き起こし、シリカ粒子の凝集するのを防いだと推察される¹²⁾。また、この MCM-41 型メソポーラスシリカは 823K で焼成したものであるが、水に再分散すると MCM-41 型の特徴であるヘキサゴナル構造が崩れてしまい非常に脆いものであることがわかった。ヘキサゴナル構造が脆い原因は、合成を常温で行ったためにシリカを構成するシロキサン結合が弱いためであると考えられる。このことは、表 I の結果から MCM-41 型メソポーラスシリカを構成しているシリカ壁の厚さを (100) の面間隔 (平均 2.9 nm) と細孔径 (平均 1.3 nm) の値より推算すると、 $0.60/2=0.30$ nm となり、シリカ壁は薄いことから推察できる。そのため、合成したメソポーラスシリカの応用用途として考えている吸

着剤や触媒で用いるためには、より安定な MCM-41 型を有するメソポーラスシリカを合成する工夫が必要であると考えられる。

4. まとめ

本研究では水ガラスを原料に用いた MCM-41 型メソポーラスシリカの合成条件を検討した。水ガラスの加水分解触媒として酢酸エチル、溶媒としてプロパノール-水の混合溶液を用いて MCM-41 型メソポーラスシリカの常温合成を試みた。その結果、水ガラスをシリカ源として有機テンプレート剤 DTAB、酢酸エチルとプロパノールとを $\text{Na}_2\text{SiO}_3 / \text{DTAB} / \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} / \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 / \text{H}_2\text{O} = 1.0 / 0.62 / 18.4 / 14.1 / 2312$ のモル配合比で合成することにより、MCM-41 型メソポーラスシリカを常温でも合成できた。しかし、得られた MCM-41 型メソポーラスシリカの構造は脆く耐熱性が低いため、より安定な構造を維持できるよう合成法の検討が必要である。

参考文献

- 1) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Back, *Nature*, 359, p.710 (1992).
- 2) 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, p.10834 (1992).
- 3) 白鳥祐子, 齊藤弘幸, 樋口昌史, 片山恵一, 東 保男, *J. Ceram. Soc. Japan*, 110, p.304 (2002).
- 4) 白鳥祐子, 齊藤弘幸, 樋口昌史, 浅香隆, 片山恵一, 東 保男, *J. Ceram. Soc. Japan*, 111, p.104 (2003).
- 5) 豎谷聡史, 東保男, 東海大学工学部紀要, 49(2), p.11 (2009).
- 6) M. A. Cambor, A. Corma, S. Valencia, *Chem. Commun.*, p.2365(1996).
- 7) S. Han, W. Hou, J. Xu and Z. Li, *Colloid Polym. Sci.*, 282, p.1286 (2004).
- 8) C. Zhang, Q. Liu and Z. Xu, *J. Non-Cryst. Solids*, 351, p.1377 (2005).
- 9) C. Y. Chena, H. X. Li and M. E. Davis, *Microporous Materials*, 2, p.17(1993)
- 10) A. M. Hanu, E. Popovici, P. Cool and E. F. Vansant, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 165, p.169 (2007).
- 11) S. J. Gree, "Adsorption Surface Area and Porosity", London (1982).
- 12) 島川正憲 "超音波工学—理論と実際—" 工業調査会 (1975) p.11-22.