

[研究論文] メソポーラス酸化ケイ素の合成における攪拌速度
の影響——材料分析室利用研究成果、その XXVI (1)——

井田浩紀¹・丹羽紘一²・伊熊泰郎²

1 応用化学科 4年生

2 応用化学科

Effect of stirring speed on the synthesis of mesoporous silicon oxide —Research works
accomplished by using materials analysis facilities: XXVI (1)—

Hiroki IDA¹, Koichi NIWA², Yasuro IKUMA²

Abstract

Mesoporous SiO₂ (SBA-15) was synthesized at different stirring speeds during the preparation process. Samples were characterized by TEM and small-angle x-ray diffraction. Sizes of mesopore were calculated from these results. It was found that stirring the liquid solution at 200 rpm resulted in the highest small-angle x-ray diffraction peak at $2\theta=1^\circ$. To make mesopores with uniform diameter, the solution should be stirred at 200 rpm within the experimental condition (60-400 rpm) used in this study.

Keywords: mesoporous SiO₂, SBA-15, TEM, small-angle x-ray diffraction

1. はじめに

酸化チタンは光触媒として知られ[1]ている。この光触媒反応は酸化チタンの表面で進行するので、酸化チタンの表面にメソ孔(直径=2 nm~50 nmの細孔)を導入すると、被分解物が酸化チタン表面に付着し易くなり、光触媒反応が加速される可能性がある。メソポーラス材料(SBA-15)作製のように複雑な作業をする方法に金属アルコキシドから作製する方法[2]がある。ところが、チタンアルコキシドは加水分解速度が速く、複雑な工程が進行するまでに加水分解が起こりやすい。つまり、チタンアルコキシドから直接メソポーラス酸化チタンを作製するのは困難である。一方、ケイ素アルコキシドは加水分解速度が遅く、制御し易いので、メソポーラス酸化ケイ素を作り易い。

そこで著者の一部は、最初にメソポーラス酸化ケイ素を作製し、そのケイ素をチタンで置換してメソポーラス酸化チタンとする方法[3]を考えた。作製したメソポーラス酸化ケイ素のTEM写真や、そのケイ素の一部をチタンで置換したもののTEM写真には白い線状のものが観察され、メソ孔が生成したと考えられた。ケイ素をチタンで置換してもメソ孔と思える白い線は存在したので、メソポーラス酸化チタンになったと考えた。この後者をX-RDで調べると、結晶性の酸化チタン以外に非晶質の酸化ケイ素の存在が

確認された。そこで、酸化チタンを溶解せず、酸化ケイ素を溶解するHF水溶液で処理し、TEM観察したところ、メソ孔と思える線は消え、多結晶酸化チタンのような微構造となった[4]。このように完全なメソポーラス酸化チタンが得られなかったのはメソポーラス酸化ケイ素を作製する段階に問題があったと考え、本研究ではその合成法の一部を検討した。合成に用いる試薬であるP-123 (Fig. 1 (a))の親油基が中心に親水基が外側に向き、Fig. 1 (b), (c)のようにきれいに整列する必要がある。その後、Fig. 1 (c)を核にし、周りに酸化ケイ素を合成する。本報では、その整列が進行する時の攪拌速度がメソポーラス酸化ケイ素の構造にどう影響するかを調べることを目的とした。

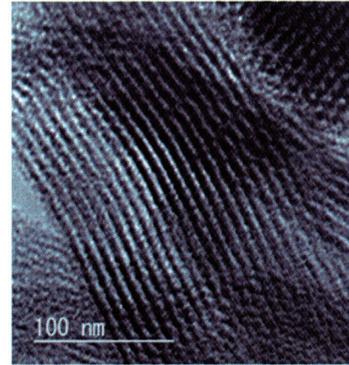
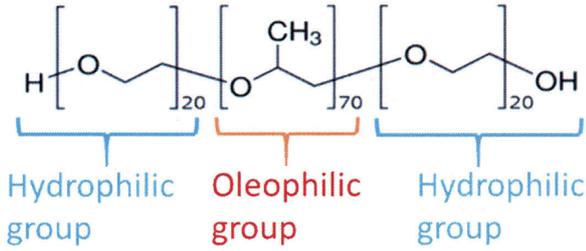
2. 実験方法

プラスチック容器にP-123 (SIGMA - ALDRICH) 4gを量り取った。そこに、純水 30gを加え室温で3~4時間攪拌を行った。攪拌スピードを60~400 rpmで行った。これを溶液aとする。次に2mol/Lの塩酸 120gを溶液aに加え40°Cで2時間攪拌し、さらにそこへTEOS (tetraethoxysilane, SIGMA-ALDRICH)を9g加え、40°Cで24時間攪拌した。攪拌後の溶液a(沈殿物を含む)をテフロンで内張りされたス

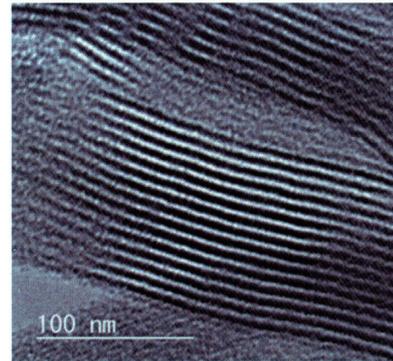
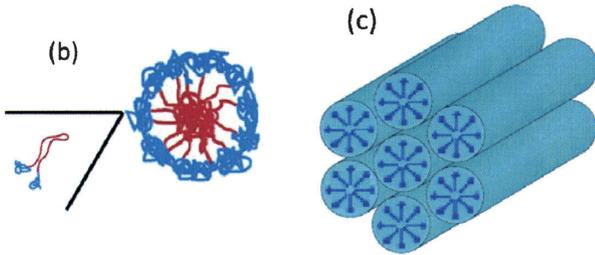
テンレスボトルに移し変え、100℃の乾燥機を用いて24時間加熱させた。加熱後、吸引ろ過を行った。

P-123

(a)



(a)



(b)

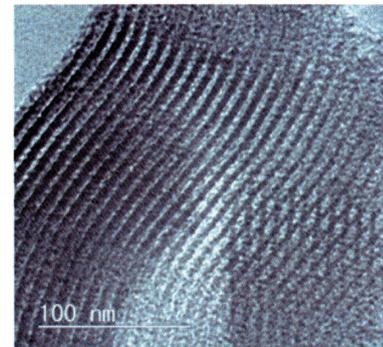
Fig. 1. Process of forming mesopores. (a) Structure of P-123, (b) to bind P-123 to form a disk, and (c) to combine disks to form rods [5].

得られた沈殿物をろつぼ(SSA-H)に移し、再度乾燥機を用いて100℃で5時間乾燥させた。乾燥後、得られた粉末を乳鉢でよくすり潰した。それを耐熱性平底蒸発皿に移し、か焼用電気炉の中に入れ、大気中で440℃で24時間か焼した。か焼後、再度試料を乳鉢でよくすり潰し、デシケーターに保管した。作製した試料をSBA-15 60 rpm～SBA-15 400 rpmとした。SBA-15は文献[2]での名前をそのまま用いた。

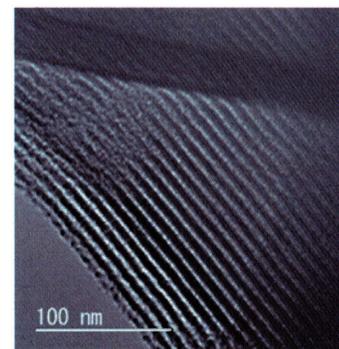
作製した試料の微構造を調べるため、マイクログリッドにのせた粉末を透過型電子顕微鏡、TEM(JEOL-2100)で観察した。この時の観察条件は200 kVの加速電圧、約200kの倍率であった。さらに、低角X線回折装置(低角XRD)により、 $2\theta=0.3\sim 2.0^\circ$ のX線回折を行った。

3. 実験結果と考察

作製したSBA-15のTEM観察結果をFig. 2に示す。図は粉末試料(SBA-15 60 rpm～SBA-15 400 rpm)の一部を観察したTEM画像であり、白く見える部分がメソ孔と思われる。4試料全てにおいて、このメソ孔は数百nm以上に渡ってつながっているのが分かる。4試料でメソ孔の形が少し異なるが、これらの試料の見え方に大きな違いはない。



(c)



(d)

Fig. 2. TEM micrograms. (a) SBA-15 60 rpm, (b) SBA-15 150 rpm, (c) SBA-15 200 rpm, and (d) SBA-15 400 rpm.

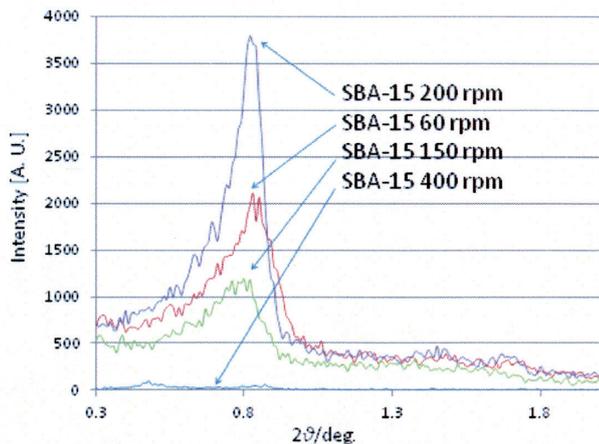


Fig. 3. Small-angle x-ray diffraction pattern.

TEMでは試料の一部を観察するだけであり、全体を見ているのではない。試料全体の状態を知るため、低角XRDを行った。その結果をFig. 3に示す。 $2\theta=1^\circ$ 付近に現れるピークはメソ孔に対応[2]する。Fig. 3から、攪拌速度が60 rpm, 150 rpm, 200 rpmで合成した試料では 1° 付近にピークがあり、メソ孔の存在を示しているが、SBA-15 400 rpmではピークがないので、SBA-15 400 rpmの試料全体としては大きさの揃ったメソ孔は存在しないと考えられる。 $2\theta=1^\circ$ 付近にピークがある試料の中で最もピークが高いSBA-15 200 rpmでは半幅幅が狭いので、メソ孔径分布が狭いことを意味している。

これらの試料のメソ孔の大きさ(直径)を次のようにして求めた。第1の方法ではFig. 3の結果を

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (1)$$

に当てはめて求めた (Fig. 4のXRD)。ここで d は面間隔つまりメソ孔の大きさ(直径)、 λ は銅の特性X線の波長で0.15418 nm、 2θ はFig. 3の各試料のピーク角度である。第2の方法では、100nmスケールの長さの線分をTEM画像(Fig. 2)の白い線の垂直方向に引き、100 nmを白い部分との交点の数で割って求めた (Fig. 4のTEM (a))。第3の方法では、Fig. 3に示すTEM画像の白い部分の幅を直接測定して求めた (Fig. 4のTEM (b))。これらの結果をFig. 4に示す。図中TEM (a)とTEM (b)の上下の矢印は誤差である。図から、メソ孔径の1測定方法の中では合成時の攪拌速度による違いは少なく、同一試料の測定方法による直径の差の方が大きいことがわかる。第1の方法(低角XRDのピークから)の値はZhaoら[2]によると、メソポーラス構造体の(100)面の面間隔に対応する。第2の方法はTEM画像の白い線間の平均距離である。メソ孔の軸心は主に(100)面に平行なので、第1の方法のメソ

孔径と第2の方法のメソ孔径は原理的には同じ値である。Fig. 4に表れたこの2方法の直径の違いは実験誤差である。第1の方法の値が常に大きいので、計算原理に問題があるのかも知れない。なお、Zhaoら[2]も、低角XRD結果から求めたメソ孔径は他の方法(BET測定など)で求めたメソ孔径より大きいことを報告している。第3の方法はTEM画像の白い部分のみの直径を測定したので、メソ孔間の壁の厚さは入っていない。したがって、第1や第2の方法の直径より第3の方法の直径が小さいのは妥当である。P-123 (Fig. 1 (a))の原子が直線状に並んだとすると、P-123の長さは30 nmと予測される。Fig. 4の値はP-123の直線長さの1/3から1/6なので、P-123は折れ曲がりながらFig. 1 (b)の状態になったと考えられる。したがって、Fig. 2の白い線状のものはメソ孔である確率が高い。

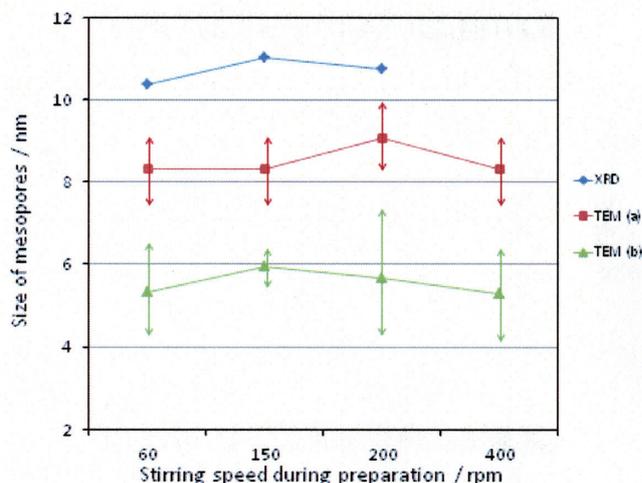


Fig. 4. Size of mesopores in samples calculated with different methods.

Fig. 4において第1の方法のメソ孔径(低角XRDからの計算値)は明確にピークが表れた試料の中ではSBA-15 150rpmのものが一番大きい、誤差内でほぼ同じである。SBA-15 400 rpmでは $2\theta=1^\circ$ にほとんどピークが無いので、試料全体としてはメソ孔径が揃っていなかったことになる。つまり、Fig. 2 (d)の画像は例外的な部分を見たものと考えられる。Fig. 3のピークの高さはSBA-15 200 rpmのものが一番高いので、揃った大きさのメソ孔を作製するには、200 rpmが良い。このように合成時の攪拌速度がメソ孔径の揃い方に影響するのは、P-123が溶液の中で整列するのに適した条件があるためと考えられる。

4. まとめ

SBA-15 を作製するときの攪拌スピードを変えた試料を TEM 観察や低角 XRD 測定した結果、低角 XRD でメソポーラスの特徴が出たこと、複数の測定結果から計算したメソ孔の直径と P-123 の長さが $1/3 \sim 1/6$ の範囲で一致したことから、TEM で見られた白い線状のものはメソ孔である確率が高い。

メソ孔の大きさが良く揃った SBA-15 を作製するには合成時の攪拌スピードを 200 rpm とするのが良いことが分かった。

参考文献

- [1] A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, 238, 37-38 (1972).
- [2] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *Science*, 279, 548-552 (1998).
- [3] S. Anandan, Y. Ikuma, K. Kakinuma, and K. Niwa, *NANO*, 3 [5] 367-372 (2008).
- [4] 井田浩紀、神奈川工科大学卒業論文 (2015 年 3 月) .
- [5] 宮川堅次、小川誠、*塗料の研究*, 152, 22-26 (2010).