

光機能性シリカガラス前駆体用マクロ多孔質シリカゲルのゾル-ゲル合成

首都大学東京大学院 都市環境科学研究科分子応用化学域

梶原 浩一

Sol-gel synthesis of macroporous silica gels as precursors for photofunctional silica glasses

Koichi Kajihara

Department of Applied Chemistry, Graduate School of Urban Environmental Sciences,
Tokyo Metropolitan University

1. はじめに

多孔質材料の応用は、細孔そのものを利用するものがほとんどであろう。一方で、前駆体が多孔質であることが目的とする材料の合成に必要な場合もある。本稿では、後者の例として、ゾル-ゲル法によるシリカガラス前駆体用のマクロ多孔質ゲルの合成について述べる。

ゾル-ゲル法は液相合成法の一つであり、比較的低温で合成が行える、熔融状態を経ないため合成中に形成されたナノ構造をガラス中に保持しうる、などの特徴がある。一方で、乾燥時にゲルが割れやすい、亀裂発生を避けるため乾燥に長時間を要し、大きな試料が得にくい、焼成時に発泡することがある、反応溶液が水を含むため得られたガラス中に水分が残留しやすい、などの課題があった。

上述の課題は、前駆体となるシリカゲルの細孔径を大きくできれば軽減できる。また、使用する試薬の種類や量を減らすことができれば、環境負荷低減やコストの観点から有利である。シリカゲルのゾル-ゲル合成における必須原料はケイ素アルコキシドと水であるが、これ以外のアルコールをはじめとする各種添加物は合成中に除かれるため、使用せずに済ませることができれば好ましい。本稿では、アルコールを使用しないシリカガラス前駆体用のマクロ多孔質シリカゲルの合成と、この手法をベースとした光機能性ガラスの合成について、筆者らの研究を中心に述べる。

2. マクロ多孔質シリカゲルの合成

細孔径が大きいゲルは、乾燥時に生じる毛管力が小さいため亀裂を生じにくく、かつ加熱時に水分や有機物を除去しやすく短時間で焼結できるため、シリカガラスの前駆体として適している。

ゾル-ゲル法によって得られるシリカゲルの

表1 触媒の種類がゲルの物性に及ぼす影響の例¹⁾

触媒 ^{a)}	湿潤ゲル					乾燥ゲル				
	反応溶液	ゲル化	熟成収縮率	抗折力	剛性率	乾燥収縮率	平均細孔	全細孔体積	比表面積	
	pH	時間(日)	(%)	(MPa)	(MPa)	(%)	直径(Å)	(cm ³ g ⁻¹)	(m ² g ⁻¹)	
0.02 HCl	0.6	3 ^c	10	0.46	1.72	38	22	0.49	920	
0.02 HNO ₃	1.1	2.5 ^c	11	0.50	1.62	41	20	0.43	840	
0.02 H ₂ SO ₄	1.1	2 ^c	11	0.50	1.89	40	22	0.41	790	
0.02 Oxalic acid	2.1	2.5 ^c	9	0.31	1.26	45	20	0.44	850	
0.02 HF	3.8	0.13 ^d	3	0.11	0.63	25	172	2.40	670	
0.03 HF / 0.02 HCl ^b	1.0	0.33 ^e	14.0	0.76	5.47	29	40	0.87	1020	
0.03 HF / 0.02 HNO ₃ ^b	1.4	N.A. ^f	14.5	0.69	5.36	29	40	0.87	1040	
0.03 HF / 0.02 H ₂ SO ₄ ^b	1.4	N.A. ^f	14.5	0.63	5.07	30	40	0.73	1020	
0.03 HF / 0.02 Oxalic acid ^b	2.4	N.A. ^f	12.5	0.55	4.66	32	40	1.00	1020	
0.0002 HCl / 0.001 NH ₃ ^b	8	<0.67 ^e	6.3	0.38	1.98	34	72	1.67	959	

^a TEOS 1 モルに対するモル比で表示。いずれのゲルも TEOS : EtOH : H₂O のモル比が 1 : 3 : 4 で合成し、ゲル化後 70℃ で 7 日間熟成。

^b 2 番目 (右側) の触媒は 1 番目の触媒 (左側) 添加 10 分後に添加。

^c 50℃ でのゲル化時間。

^d 室温 (20℃) でのゲル化時間。

^e ゲル化温度不明。

^f 該当データなし。

形態は合成条件によって大きく異なる。一例を表 1 に示す¹⁾。酸性下では柔軟な鎖状シリカオリゴマーが形成されるのに対し、塩基性下では三次元的に架橋された柔軟性の低いシリカオリゴマーが形成されるため、塩基性下で合成されたゲルの方が乾燥時に収縮しにくく、細孔径と細孔体積が大きい^{2,3)}。触媒としてフッ酸を用いると、ゲル化時間が極端に短くなり、細孔径も大きくなる。これは、F⁻イオンが OH⁻イオンと等電子構造であるため、酸触媒と塩基触媒が共存したような状態になるためであるとされている³⁾。

各触媒の特徴を組み合わせるため、反応を 2 段階で行うこともある。フッ酸と他の酸触媒を組み合わせると、細孔径と細孔体積を大きくでき、かつフッ酸単独使用の場合に比べてゲルを強化できる。また、酸触媒と塩基触媒を用いた 2 段階反応によれば、フッ酸を用いずとも細孔径と細孔体積の大きいゲルが得られる¹⁾。

表 1 に示したゲルより細孔径の大きいゲルは、ゲル化と並行してシリカリッチ相と溶媒相とを相分離させることで合成できる^{4,5)}。具体的には、高分子を添加して混合エントロピーを低

下させたり、シリカオリゴマーを疎水化・低極性化させて親水的・高極性な溶媒相との間に斥力を生じさせたりする。相分離を経て得られたマクロ多孔質ゲルは、細孔径が大きいため乾燥時に割れにくく、乾燥させやすい。

3. 相分離を伴う無共溶媒法による多孔質シリカゲルの合成

水は高極性溶媒であるため、シリカオリゴマーが疎水的であれば相分離を起こすことができる。しかし、4 官能アルコキシド系では、水を多量に加えると疎水性のアルコキシ基が加水分解されてしまうため、高分子等を添加しない場合、水の少ない領域 (水/アルコキシド比 < 2) でしか分相ゲルが得られていなかった⁵⁾。

このような背景のもと、原料混合を 2 回に分ける手法を考案した⁶⁻⁸⁾。中性付近では加水分解は遅いが、重縮合は進みやすい^{3,9)}。そこで、まず酸性下で 4 官能アルコキシドを部分加水分解してアルコキシ基を残しておき、次いで pH を中性付近へシフトさせれば、アルコキシ基を残したまま重縮合が進んで疎水的なシリカオリゴマーが形成され、相分離が起こることが期待さ

表2 TEOS-水 2成分系溶液から多孔質ゲルを得るための組成 (モル比) の例^{6,7)}

溶液 1			溶液 2	
TEOS	水	硝酸	水	Brønsted塩基
1	x_1	0.002	x_2	y

れる。

組成の例を表2に示す^{6,7)}。最初にテトラエトキシシラン (TEOS) を希硝酸で部分加水分解する。アルコールを加えていないため、溶液は当初2相に分かれており、攪拌するとドレッシング状となるが、しばらくすると混和して無色透明となる。硝酸を増量すると混和を早めることができるが、表2では1時間以内に混和するのに必要十分な量とした。次に、共役酸の酸解離定数 (pK_a) が中性付近のBrønsted塩基を選び、その水溶液を得られた透明溶液に加える。硝酸よりも塩基を多く加えることで緩衝系が形成され、再現性が向上する。表2では塩基として酢酸イオン ($pK_a=4.8$) を用いた。

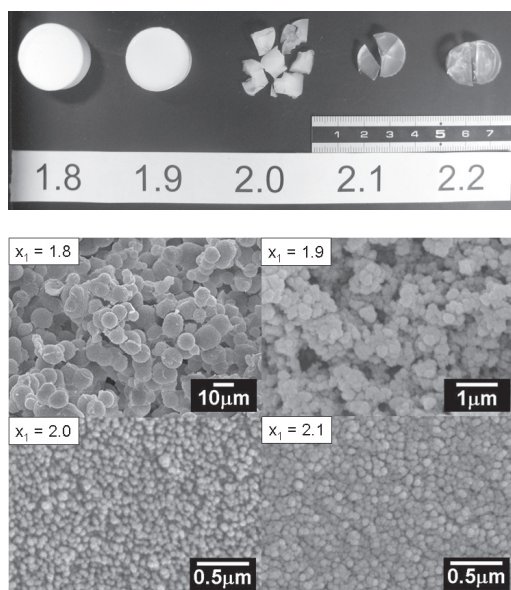


図1 25 mmol (5.2 g) のTEOSから合成した乾燥ゲルの外観とSEM写真。 $x_1+x_2=10$, $y=0.01$, 酢酸アンモニウムを塩基として用いて合成。図中の数値は x_1 値を表す。文献⁷⁾から許諾を得て転載。©日本化学会 (2009)

乾燥ゲルの外観とSEM写真を図1に示す⁷⁾。どのゲルも最終的な溶液組成は同じで、水/TEOS比は10であるが、外観および形態は大きく異なる。ゲルは球状のシリカ粒子の凝集体であり、粒子のすきまにマクロ孔が存在するが、部分加水分解時の水の量 x_1 が小さくなるほど、未反応のアルコキシ基の数が増えてシリカオリゴマーがより疎水化されるため、細孔径が大きくなり、乾燥時に割れにくくなる。また、シリカ粒子の粒径は x_1 値によって大きく変化することから、相分離機構はスピノーダル分解であると考えられる。

表2で塩基として用いたカルボン酸は、一般に pK_a が5以下であり、これより中性側のpH制御には向かない。これに対し、アミンの pK_a は塩基性から弱酸性まで広く分布している。酢酸アンモニウム、イミダゾール ($pK_a=7.0$)、エチレンジアミン ($pK_{a1}=9.9$, $pK_{a2}=7.1$) を塩基として用いた場合の添加量に対するシリカ粒子の粒径の変化を図2に示す¹⁰⁾。塩基が少ないと中和が不十分ためアルコキシ基の加水分解を抑制できず、逆に多いと相分離よりも先にゲル化するため、粒径 (細孔径) は添加量に対して極大をとる。イミダゾールは酢酸アンモニウムより pK_a が7に近いので、最適添加量が小さい。また、1分子あたり2個の H^+ イオンを

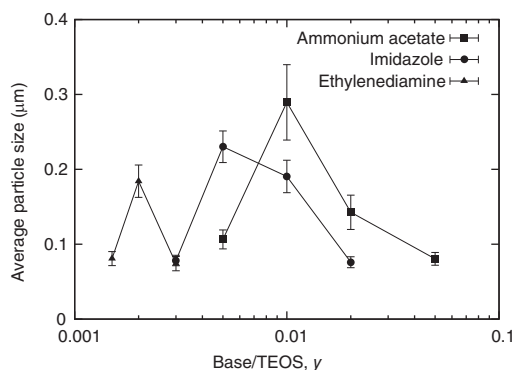


図2 塩基の種類および添加量 (y) が乾燥ゲルを構成するシリカ粒子の平均直径に及ぼす影響¹⁰⁾。ゲルは $x_1+x_2=10$, $x_1=1.9$ にて合成。図は文献⁸⁾から許諾を得て転載。©日本セラミックス協会 (2013)

捕獲できるエチレンジアミンの最適添加量はイミダゾールの約半分である。

アミン系塩基は酸性が強い溶液の中和に適している。アルミニウムはシリカガラスへの希土類イオンの溶解を促す元素であるが、前駆体溶液中の Al^{3+} イオンは H_2O を加水分解して溶液を強く酸性化するため、中和力の弱い酢酸アンモニウムではアルミニウム濃度の高い多孔質ゲルが作製できなかつた¹¹⁾。塩基としてイミダゾールを用い、アルミニウム源を硝酸アルミニウム (硝酸の $pK_a < -1$) から乳酸アルミニウム (乳酸の $pK_a = 3.6$) に変えることでアルミニウムの添加量を 2.5 倍に増やすことができ、得られたガラスの透明性が向上した¹²⁾。アミン系塩基は酸性度の高い重い希土類イオンの中和にも有用である^{13,14)}。なお、希土類イオンは塩基性領域で水酸化物として沈殿するが、強塩基性の pK_{a1} をもつエチレンジアミンも、中性付近の pK_{a2} による緩衝系を構成すれば希土類イオンの沈殿生成を抑制でき、塩基として使用できることが確認された。

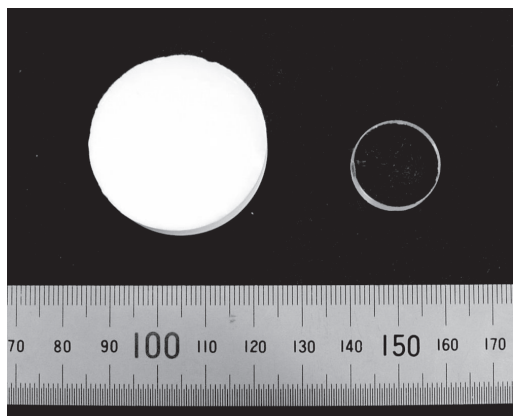


図3 50 mmol (10.4 g) の TEOS から合成した乾燥ゲルおよびシリカガラスの外観。 $x_1 + x_2 = 10$, $y = 0.02$, 酢酸アンモニウムを塩基として用いて合成。ガラスの焼成条件は、昇温速度 $200^\circ C h^{-1}$ 、到達温度 $1300^\circ C$ にて 1 時間保持。雰囲気は $600^\circ C$ 以上でヘリウム置換した。文献⁶⁾から許諾を得て転載。© The Royal Society of Chemistry (2009)

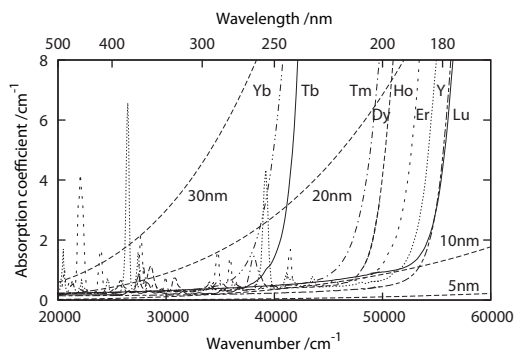
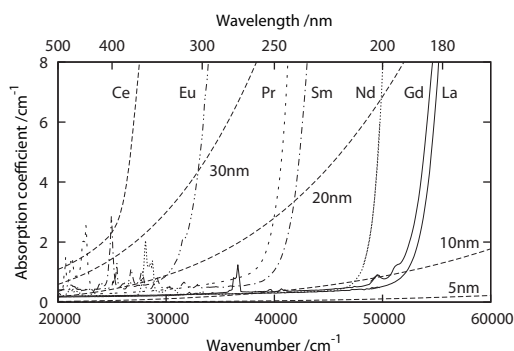
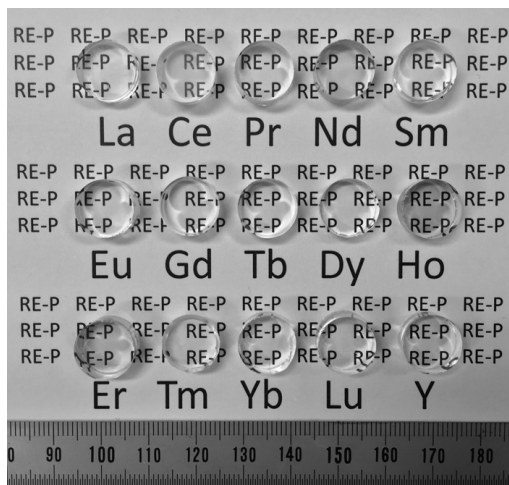


図4 25 mmol (5.2 g) の TEOS を用いて合成した各種希土類-リン共ドーブシリカガラスの写真と光吸収スペクトル。溶液の組成 (モル比) は $TEOS : H_2O : HNO_3 : \text{塩基} : RE(OAc)_3 : \text{トリフェニルホスフィンオキシド} = 1 : 10 : 0.002 : 0.01 - 0.02 : 0.01 : 0.01$ でいずれのガラスも $REPO_4$ ナノ結晶を含む。光吸収スペクトル中の点線は各粒径で予想されるレイリー散乱損失。文献¹⁴⁾から許諾を得て転載。© The Royal Society of Chemistry (2015)

4. 多孔質ゲルの熱処理によるシリカガラスの合成

図3に乾燥ゲルの例と同様のゲルから合成したシリカガラスの写真を示す⁶⁾。乾燥および合成時間はそれぞれ2日、4日であり、これまでの手法と比較して大幅に合成時間を短縮できた。

図4に希土類-リン共ドーブシリカガラスの写真と光吸収スペクトルを示す¹⁴⁾。これらのガラスには高屈折率($n=1.8$)の希土類オルトリン酸塩(REPO_4)ナノ結晶が析出しているが、粒子径が $\sim 5\text{--}10\text{ nm}$ と小さいため、粒子によるレイリー散乱は紫外吸収端($\geq 180\text{ nm}$)付近でもほぼ無視できる。ナノ結晶中の希土類イオン間での高効率なエネルギー移動を利用して、明るい緑色発光を示す(Tb, Ce) PO_4 ナノ結晶含有ガラス(290 nm励起での外部量子効率 ~ 0.76)¹⁵⁾や皮膚疾患の治療に利用できる $\sim 313\text{ nm}$ の狭帯域UVB発光を与える(Gd, Pr) PO_4 ナノ結晶含有ガラス(230 nm励起での外部量子効率 ~ 0.63 [最新のデータでは同 ~ 0.78]¹⁴⁾)などが得られている。また、希土類-アルミニウム共ドーブシリカガラスでは、アルミニウムの濃度によらず希土類イオン1個に対し ~ 2 個のアルミニウムが配位していることがパルス電子常磁性共鳴測定によって確認された¹²⁾。これらの結果は、ゾル-ゲル法では特異な配位環境を有するガラスが得られる可能性を示唆しており、特にエネルギー移動を利用した光デバイスの開発に適していることが期待される。

本稿に記した筆者らの成果は、首都大学東京の桑谷俊伍、前花亮平、永山修平、金子健、鈴

木琴美、山口栞、森山健治、須田真優各氏と金村聖志教授、および東京工業大学の船曳富士博士と細野秀雄教授との共同研究によって得られたものである。また、科学研究費補助金 No. 22750190, No. 24350109, 旭硝子財団研究奨励、日本板硝子材料工学助成会研究助成の支援を受けた。ここに記して感謝致します。

参考文献

- 1) F. Kirkbir, H. Murata, D. Meyers, S. R. Chaudhuri, A. Sarkar, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 6, 203 (1996)
- 2) 作花済夫, *ゾル-ゲル法の科学*, アグネ承風社 (1988)
- 3) C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, New York (1990)
- 4) K. Nakanishi, *J. Porous Mater.* 4, 67 (1997)
- 5) K. Nakanishi, N. Tanaka, *Acc. Chem. Res.* 40, 863 (2007)
- 6) K. Kajihara, M. Hirano, H. Hosono, *Chem. Commun.* 2580 (2009)
- 7) K. Kajihara, S. Kuwatani, R. Maehana, K. Kanamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 82, 1470 (2009)
- 8) K. Kajihara, *J. Asian Ceram. Soc.* 1, 121 (2013)
- 9) C. J. Brinker, *J. Non-Cryst. Solids* 100, 31 (1988).
- 10) S. Kuwatani, R. Maehana, K. Kajihara, K. Kanamura, *Chem. Lett.* 39, 712 (2010)
- 11) K. Kaneko, K. Kajihara, K. Kanamura, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 121, 299 (2013)
- 12) F. Funabiki, K. Kajihara, K. Kaneko, K. Kanamura, H. Hosono, *J. Phys. Chem. B* 118, 8792 (2014)
- 13) K. Suzuki, K. Kajihara, K. Kanamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 87, 765 (2014)
- 14) S. Yamaguchi, K. Moriyama, K. Kajihara, K. Kanamura, *J. Mater. Chem. C* 3, 9894 (2015)
- 15) K. Kajihara, S. Yamaguchi, K. Kaneko, K. Kanamura, *RSC Adv.* 4, 26692 (2014)