

バルク状の有機分子含有非晶質シリカ

東京大学工学部 材料学科 牧 島 亮 男, 井 上 博 之
宇 尾 基 弘, 神 谷 和 孝

Preparation and Properties of Bulky Amorphous Silica Doped with Organic Molecules by the Sol-Gel Process

Akio Makishima, Hiroyuki Inoue,
Motohiro Uo, Kazutaka Kamitani

*Department of Materials Science, Faculty
of Engineering, University of Tokyo*

Abstract

Hybrids materials of molecular level and nanocomposite materials are new materials for the next generations. In this work we report the preparation and properties of bulky organic-inorganic hybrids materials prepared by the sol-gel process. We found that various kinds of functional organic molecules can be doped in the amorphous silica by the careful control of the sol-gel process. As examples, bulky amorphous siliceous materials doped with organic molecules, TPPS, with molecular dispersions were prepared by the sol-gel process in which $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ was hydrolyzed in acidic and basic solution to get a dense and optically transparent samples containing PHB active TPPS molecules. An amorphous silica which was doped with TPPS on the order of 1×10^{-5} mol/mol SiO_2 showed photochemical hole burning at 4 K. The apparent quantum yields of the PHB were obtained and compared with those of the TPPS-polymer materials.

1. はじめに

新素材として、金属、セラミックスおよび有機高分子といった従来の区割を越えた複合化およびハイブリッド化が必要とされてる。このハイブリッド化材料とは無機-金属、無機-有機、金属-有機の物質の分子レベルでの混成した材料であって、従来の無機、有機、金属材料にはない新しい性質や互いの良い特性を保有した性質の新材料が開発される可能性があるものである。このように分子レベルで複合一体化した

「ハイブリッド化材料」の創製が注目され、新しい特性が期待されているが、一口に「分子レベルで複合一体化し、新しい機能を持つ新物質を創製する」と言っても容易なことではない。どのような合成プロセスで、どのような機能の新物質を作成するかが大きな課題である。

ゾル-ゲル法では室温程度の温度で加水分解、脱水縮合反応を起こさせ、無機質物質が合成されるので、耐熱性の無い機能性有機分子を複合一体化するのに都合の良いプロセスである¹⁻³⁾。著者ら¹⁻¹²⁾はゾル-ゲル法により、有機物と無機物を分子レベルで複合一体化した新しい

「ハイブリッド化材料」の創製が可能であることを示し、ゾルーゲル過程を制御することにより機能性有機分子を非晶質体に単分子または多分子で分散させ機能性有機無機複合材料が得られる事を示した。この機能性材料では、その機能効率を高めるために、種々の工夫が必要であるが、例えば、有機分子が高濃度に分散し、同時に各有機分子が孤立している必要がある場合もある。

非線形光学特性をもつ色素を非晶質体に分散した材料は、非線形光学材料として応用が可能であり、また、非線形分光ではマトリックスと色素との相互作用についての情報が得られることからマトリックスの構造を知るためのプローブとしての利用も可能である。

このような材料において色素の0-0 吸収帯にレーザーを照射した場合に、レーザー光で選択的に励起された分子が光化学反応により光吸収スペクトル上で消失し、吸収帯に鋭いへこみ（ホール）が開く現象（光化学ホールバーニング（PHB、Photochemical Hole Burning））が1974年に発見された。このようにして作成されたホールはHe 温度では永続するため、PHBは超高密度の光メモリとして利用が検討されている。PHBを光メモリとして利用する際には、波長可変レーザーで吸収スペクトルの各波長の位置にホールを開け、ホールの有無により1bitのデータを記憶する。この方法により原理的には、1bitに対応する均一幅と0-0 吸収帯の不均一幅の比である、 10^3 を越える情報を1個の記憶素子上に波長に対し多重に記録でき、記憶密度の飛躍的な向上が期待されている¹³⁾。

このPHB発生に関する光化学過程としては、(1) 光互変異性、(2) 水素結合の組替え、(3) 光分解、(4) 光イオン化、(5) シス・トランス異性化などがある。ポルフィリン分子のTPPS (Tetraphenylporphinetetrasulfonate) は極性媒質中で光互変異性によるPHBを示す。TPPSはPHB活性の分子のなかで特徴的なのは、液体窒素温度でPHBを示し、量子収率

が高いことである。この分子構造をFig. 1に示す。この分子構造から分かるようにTPPSは溶液に溶解すると、そのスルホン酸基のために酸性を示し、NaOHで中和すると、スルホン酸基と結合してTPPS-Naになり、合成する際のpHも変化する。

本研究では、特にこのPHB活性を持つTPPSをゾルーゲル法により非晶質シリカヘドープしたバルク状のTPPS/a-SiO₂系についてその合成と特性評価行ない、異なるアルコキッドから得られるシリカゲル中での有機分子の状態について比較、検討を行った。

2. PHB活性TPPS/a-SiO₂試料の合成

先に述べたように、TPPSはPHB活性の分子のなかで特徴的なのは、液体窒素温度でPHBを示し、量子収率の高い物である。ところが、TPPSはアルカリまたは中性で安定な、中性型(PH₂)のFree base型でなければPHB活性とならない。しかし、特にアルカリ性でゾルーゲル反応を進めると、一般には、得られる乾燥ゲルは、低密度であり、気孔が多い。しかしPHBの試料としては、出来るだけ高密度で光散乱の少ないものがよい。酸性条件で、合成すると、高密度となることは知られているが、これでは、TPPSが中性型でなく、ジカチオン型(PH₂²⁺)となってしまう、PHB

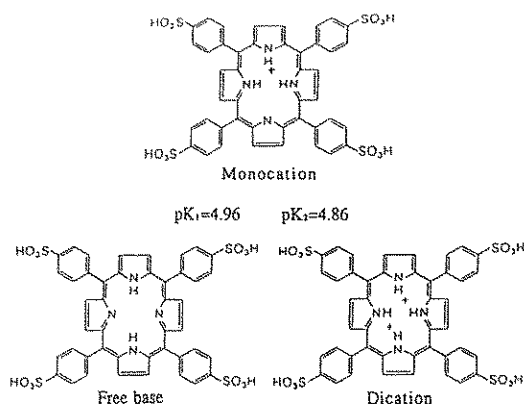


Fig.1 Molecular Structure of TPPS.

活性ではなくなってしまう。このような相反する条件を解決する必要がある。

そこで、本実験においては、Table 1 にしめすような組成になるように、10mlビーカー中で、TPPSを溶解させた溶媒（アセトン、メタノール、エタノール）に、テトラエトキシシラン（TEOS）またはテトラメトキシシラン（TMOS）に、NaOH溶液を混合し、超音波洗浄機で15分間攪拌した後フラットシャーレにアルミ箔のふたをし、20℃の恒温器内でゲル化・乾燥させた。ふたに開けた直径2mm の孔の数で溶媒の蒸発速度を調節し、透光性のバルク体を得た。重量変化がみられなくなった後、各測定を行った。

二段階の合成プロセスではNaOHの添加を制御した。NaOH添加法によりPHB活性の中性型を含有する試料の作製を行い、そのかさ密度とNaOHの添加時間との関係、二段階処理による、かさ密度の変化の関係を調べた。

Table 1 Compositions investigated
(molar ratio)

1st step				Curing(day)	2nd step		
TEOS	H ₂ O	CH ₃ OH	HCl		TPPS	H ₂ O	NaOH
(A)	1	2	2	10 ⁻⁴	14	10 ⁻⁶	3 X+10 ⁻⁴
TMOS	H ₂ O	CH ₃ OH			TPPS	H ₂ O	NaOH
(B)	1	2	2	2	10 ⁻⁶	4	X

これらの結果をTMOSおよびTEOSの場合についてFig. 2の（A）、（B）に示す。水酸化ナトリウムの量をかえて合成を行ったところ、得られたゲルのかさ密度はTEOSから得られたゲルのほうが全体的に若干低い水酸化ナトリウムの添加量の増加とともに減少する傾向は類似している。また、（B）白丸は、従来の1段階の場合で、これらの仕込組成物を二段階法で行うと矢印で示すように、密度は増大している。水酸化ナトリウムをTEOSの1

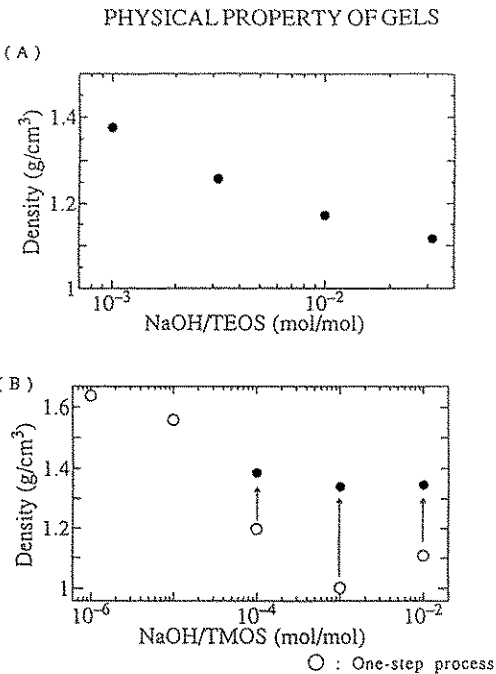


Fig. 2 Bulk density of dried gels as a function of molar ratio, NaOH/TEOS(A) and NaOH/TMOS(B).

mol に対して10⁻³mol 以上添加した場合でも、約 1.4 g/cm³程度のものであることができ、触媒なしの場合と同様のものがえられた。これらの結果、TEOSおよびTMOSにおいて二段階のゾルーゲル法で水酸化ナトリウムを後から添加することによって、アルカリ条件下でも細孔のすくないシリカ乾燥ゲル体を得られることが分かった。

3. 光物性測定

自記分光光度計（日立U-3410）で光吸収スペクトルを、自記分光蛍光光度計（日立MPF-4）で蛍光スペクトルの測定をしアルコキシド添加によるスペクトルの変化を調べた。

ポルフィリン系の有機分子は、溶液中ではpHによってその形がフリーベースからジカチオンに変化する。PHBを観測するためには、フリーベースの状態乾燥ゲル体中に分散させる必要がある。TMOSから得られたゲルでは、水酸化ナトリウムをTMOS1molに対して約10⁻³mol 以上加

える必要があり、それ以下では、溶液中では観測することが困難であるとされているモノカチオンが形成されるということがわかっている。TEOSから得られたゲルについて、モノカチオンの形成をTMOSの場合と同様に蛍光スペクトルを測定することによって調べたところ、Fig. 3 にしめすように水酸化ナトリウムの添加量がTEOS1molに対して 10^{-3} mol以下の領域で、モノカチオンのピークが観測された。これは、TPPS分子に対するゲルの細孔表面のシラノールのプロトンの影響が、TEOSおよびTMOSの両方から得られたゲルにおいてほぼ同等であるということを示していると考えられる。

また、二量体の形成について、710nmの発光に対する励起スペクトルを測定することによって調べた。TEOSの場合とTMOSの場合をFig. 4に示す。395nm近辺のピークの立ち上がりが二

量体の形成に対応していると考えられるが、TEOSでは水酸化ナトリウムの添加量がTEOS1molに対して $10^{-1.5}$ molで初めて二量体のピークの立ち上がりが認められるのに対して、TMOSでは $10^{-2.2}$ molである。これは、かさ密度の違いを考慮にいれても、二量体が形成される水酸化ナトリウムの濃度が約5倍程度TEOSの方が高いことを示している。したがって、TEOSにおいては、TMOSよりも高い濃度でTPPSを単量体として分散できる可能性があると考えられる。TPPS等の水溶性のポルフィリンは、イオン強度の大きい溶媒中で二量体を形成し易いことが知られている¹⁴⁾。TEOSとTMOSにおける違いは、TEOSにおいては未反応のアルコキシ基が残る易く、有機分子の周囲の極性が小さくなったためであると考えられる。

4. PHB測定

フリーベースの形で有機分子を導入することができたいくつかの試料について、PHB測定を行った。試料の冷却はフロータイプのクライオスタートで液体ヘリウムを流すことによって行った。アルゴンイオンレーザーの光をリング色素レーザーによって変換し、試料に照射することによってホールを形成した。4Kあるいは20Kで、ホール初期幅、見かけのホール形成量子収率を求めた。

ホールの形成は、Q帯の0-0遷移帯と呼ばれる最も長波長側の吸収帯にレーザーを照射することによって行う。その一例をFig. 5に示す。ホール幅あるいはホール形成の量子収率を求める場合は、レーザーの強度によるホールの広がりを防ぐために、このように弱いレーザー光を少しずつ照射し、ホールを測定する。

また、ホール形成の量子収率 Φ は、ホール深さの照射時間依存性の初期勾配 $[(dA/A_0)/dt]_{t=0}$ から次式を使って計算される。

$$\Phi = [(dA/A_0)/dt]_{t=0} \cdot A_0 (\omega_h / \omega_i) / [10^3 I_0 (1 - 10^{-A_0}) \varepsilon]$$

IONIZATION OF TPPS

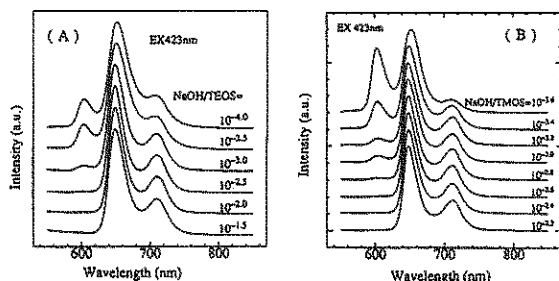


Fig. 3 Emission spectra of TPPS in dried gels as a function of molar ratio of NaOH/TEOS (A) and NaOH/TMOS (B).

DIMERIZATION OF TPPS

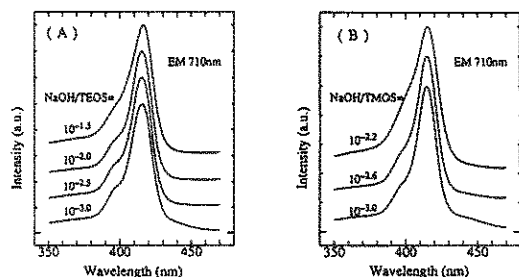


Fig. 4 Excitation spectra of TPPS in dried gels as a function of molar ratio NaOH/TEOS (A) and NaOH/TMOS (B).

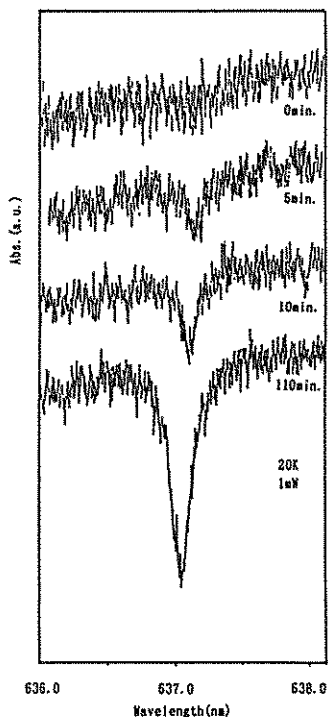


Fig. 5 Formation of holes(20K)

ここで、 dA はホールのピークにおける吸光度変化、 A_0 はレーザー照射前の吸光度、 ω_0 と ω_i は吸収の均一幅および不均一幅、 I_0 は照射レーザー強度、 ε はホール形成波長および温度におけるモル吸光係数である。

量子収率は得られた試料に $\sim 10^{-3}$ 程度であり、ポリマーTPPS複合材料よりやや低い。ポルフィリンはイオン強度の大きい溶媒中では、二量体を形成しやすいという性質がともなわれているが、本実験で使用した装置系では、検出感度に限界があるため、0-0吸収帯の吸光度の値が0.3以上必要である。ところが、0.3以上の吸光度を得るためには、これらの有機分子を、TMOS1molに対して、少なくとも、 5×10^{-3} mol以上導入する必要がある。これは、二量体のピークの立ち上がり観測された濃度よりも約一桁程度高く、当然二量体化は起こっていると考えられ、その影響がこの量子収率の値に反映されていると思われる。

4. おわりに

ポルフィリン系の有機分子を、ゾルーゲル法によってシリカ非晶質体中に、PHB活性の状態で分散する方法を検討し、得られた試料につき、PHB測定を行い以下のような知見を得た。

- (1) 水酸化ナトリウムを後から添加する等の2段階法によって、アルカリ条件下でも細孔の少ないシリカ乾燥ゲル体を得られるということがわかった。
- (2) TPPSをフリーベースの状態でシリカ乾燥ゲル体中に分散するためには、水酸化ナトリウムをTMOS1molに対して、 10^{-3} mol以上添加する必要がある、また、TPPSをフリーベースの状態でシリカ乾燥ゲル体中に分散するためには、水酸化ナトリウムをTEOS1molに対して 10^{-4} mol以上添加する必要があるということがわかった。このようにドーピングする機能性有機分子のpHの変化と制御はハイブリッド化材料の合成では重要である。
- (3) 水酸化ナトリウムの添加量を多くした場合、TEOSから得られたゲルにおいては、TMOSから得られたゲルよりもTPPSの二量体の形成が起こりにくいことが分かった。
- (4) TPPSのゲル体中のスペクトルにおいて、溶液中では観測が困難であるモノカチオン型のスペクトルが観測された。
- (5) PHB特性は、同種の有機分子とマトリックスの系でも、合成条件によって大きく変化することが確認された。

参考文献

- 1) H. Dislich, "J. Non-Cryst. Solids, **57**, 371-88(1983).
- 2) S. Sakka and K. Kamiya, J. Non-Cryst. Solids, **42**, 403-422(1980).
- 3) D. Avnir, D. Levy, and R. Reisfeld, J. Phys. Chem., **88** 5956 (1984).
- 4) A. Makishima and T. Tani, "Functional Organic-Inorganic Composite Amorphous Materials and Process for Its

- Production", U. S. P., 46393229 (Jan. 27, 1987).
Original Japanese Patent filed Sept. 19, 1984.
- 5) T. Tani, K. Arai and H. Namikawa, A. Makishima, J. Appl. Phys. **58** 3559 (1985).
 - 6) A. Makishima and T. Tani, J. Am. Ceram. Soc., **69** c72 (1986).
 - 7) A. Makishima, K. Morita, H. Inoue and T. Tani, Proceedings of SPIE, vol **1328**, pp264 (1990).
 - 8) A. Makishima, K. Morita, H. Inoue and T. Tani, Rivista della Staz. Sper. Vetro n. 1-1992 21-23.
 - 9) H. Inoue, T. Iwamoto, A. Makishima, M. Ikemoto and K. Horie, J. Optical Soc. Am. B, **9** 816-818 (1992).
 - 10) A. Makishima, K. Morita, H. Inoue, M. Uo, T. Hayakawa, M. Ikemoto, K. Horie, T. Tani and Y. Sasakibara, Proceedings of SPIE, vol **1758**, pp492-498 (1992).
 - 11) K. Kamitani, M. Uo, H. Inoue, and A. Makishima, J. Sol-Gel Sci. Tech. **1** 85-92 (1993).
 - 12) K. Kamitani, M. Uo, H. Inoue, and A. Makishima, Proc. of IU-Materials Research Society, Tokyo, 1993, in press.
 - 13) A. R. Gutierrez, J. Friedrich, D. Haarer and H. Wolfsum, "Multiple Photo chemical Hole Burning in Organic Glasses and Polymers: Spectroscopy and Storage Aspects," IBM J. Res. Dev., **26**[2] 198-208 (1982).
 - 14) R. F. Pasternack, P. R. Huber, P. Boyd, G. Engasser, L. Francesco, E. Gibbs, P. Fasella, G. C. Venturo, and L. deC. Hinds, J. Am. Chem. Soc. **94**, 4511 (1972).

ガラスの研究開発とライフサイクル・アセスメント

このところ新素材の研究開発においても機能の創製のみでなく環境負荷の低減に貢献するかどうか、言い換えると「地球に優しい」「環境に優しい」といった視点が重要視されるようになってきた。

ライフサイクル・アセスメント (LCA) は原料の採取から生産、流通、使用、廃棄まで製品のライフサイクルの全体において環境にどの程度の負荷を与えているかを定量的に評価しようとするもので、環境に対する負荷を低減するための製品作り、製造プロセスや全体システムの改善を目的としており、新技術開発を行う場合の評価基準の一つとなりそうである。具体的には次のようなステップから構成される。

- ① ライフサイクルインベントリー作成
製品のライフサイクルを通じての環境負荷

をエネルギー消費、廃棄物発生量など環境負荷項目別に把握する。

② 影響評価 (インパクトアセスメント)

それぞれの項目を生態系への影響、人間への影響、資源の減少などの観点から重み付けを行い、項目ごとのウエイトに掛け合わせ製品の評価を行う。

③ 改善計画 (インプルーブアセスメント)

代替製品、競合製品との比較を行うことで改善のポイントを抽出し設計変更を行う。

ガラスの研究開発において LCA の思想が顕著に現れているのがヨーロッパ特許で、コーニング社の「鉛を含まないクリスタルガラス」、ショット社の「カドミウムとバリウムを含まないクリスタルガラス」等、環境負荷の低減にターゲットをおいた特許が1993年になって急増している。 (T. M)