

Title	メソポーラスシリカファイバーの合成とそのキャラクター化
Author(s)	菅野, 英明
Citation	
Issue Date	2003-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/3001
Rights	
Description	Supervisor: 佐野 庸治, 材料科学研究科, 修士

【緒言】 均一なメソ孔を有するメソポーラスシリカの高機能化のため、その構造および形態制御に関する研究が活発に行われている。中でもメソポーラスシリカの形態に関しては酸性条件下での合成により様々に変化させることが可能であり、ファイバー状のメソポーラスシリカも合成されている。しかし、メソポーラスシリカの形態制御はまだ十分なレベルに達していない。そこで本研究では、メソポーラスシリカファイバーに着目し、その形態制御方法の確立を目指し、合成条件を詳細に検討するとともに、得られたファイバーのキャラクタリゼーションを行った。

【実験】 メソポーラスシリカファイバーの合成はモル組成 $\text{Si}(\text{OR})_4 : 0 \sim 3 \text{ Hexane} : 0.46 \text{ CTABr}$ (セチルトリメチルアンモニウムブロミド) : $20 \sim 50 \text{ HCl} : 1890 \text{ H}_2\text{O}$ の二層溶液を室温で 1~4 週間静置することにより行った。得られたファイバーはろ過、洗浄、室温乾燥した後、 550°C で 10 h 焼成した。ファイバーのキャラクタリゼーションは XRD、 N_2 吸着、 ^{29}Si MAS NMR、SEM、TEM により行った。

【結果と考察】 まず、シリカ源に $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ (TPOS) を用いて出発原料の Hexane/TPOS 比および HCl/TPOS 比の影響について検討した。ヘキサン添加量、塩酸濃度によって得られるメソポーラスシリカの構造・形態は大きく異なり、Hexane/TPOS 比 2、HCl/TPOS 比 50 の条件でメソポーラスシリカファイバーを選択的に得ることが出来た。シリカ源の影響を調べるために、TPOS の代わりに $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS) および $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ (TBOS) を用いてメソポーラスシリカファイバーの合成を行った。その結果、メソポーラスシリカファイバー合成の最適条件はシリカ源によって異なり、 $\text{Si}(\text{OR})_4$ のアルキル鎖長が長いほどヘキサン添加量、塩酸濃度は減少した。Fig. 1 に各最適条件で合成した 550°C 焼成前後のファイバーの XRD パターンを示す。焼成前のいずれの XRD パターンも低角度域にメソ多孔体特有の回折ピークが観察され、これらのピークはヘキサゴナル構造の(100)および(110)面に帰属された。TPOS および TBOS を用いて合成したファイバーにおいてはこれらのピーク以外に(210)面に帰属されるピークも観察され、長周期構造の規則性がより向上していることがわかる。 550°C 焼成後、TEOS を用いて合成したファイバーは、(110)面に基づくピークは消失し、(100)面に基づくピークはブロードになり、その構造規則性が低下したのに対し、TBOS を用いて合成したファイバーは、各ピーク強度は増大し、その構造規則性は向上した。これらのファイバーに細孔構造の知見を得るため N_2 吸着等温線を測定した。TEOS を用いて合成したファイバーの N_2 吸着等温線は I 型に近く、メソ細孔に基づく吸着はほとんど観察されなかったが、TPOS および TBOS を用いて合成したメソポーラスシリカファイバーの N_2 吸着等温線には相対圧 0.3 付近にメソ細孔に基づく急激な吸着量の増大が観測された。

以上のことから、メソポーラスシリカファイバーの構造安定性は $\text{Si}(\text{OR})_4$ のアルキル鎖長の増大とともに向上し、焼成後においてもそのメソ細孔構造は保持されることがわかった。焼成前のファイバーの ^{29}Si MAS NMR スペクトルから求めた $Q^4/(Q^2+Q^3)$ 比の値が TBOS>TPOS>TEOS の順であったことから(Fig. 2)、シリカ源に TBOS を用いて合成したメソポーラスシリカファイバーの高い構造安定性は、格子欠陥が少ないことに起因するためと考えられる。

【Keywords】 メソポーラスシリカ、形態制御、ファイバー

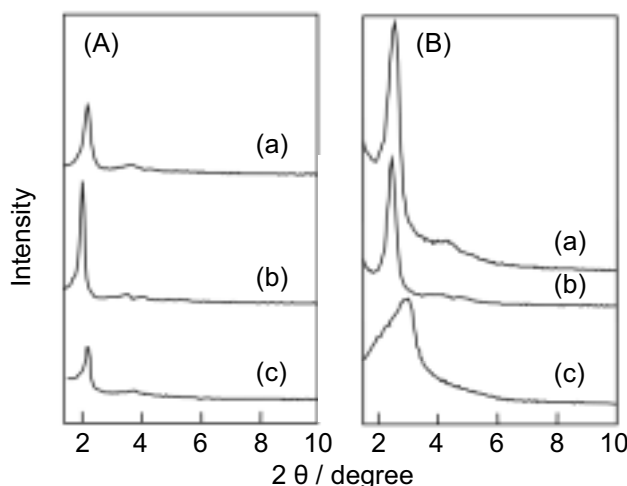


Fig. 1 XRD patterns of (A) as-synthesized and (B) calcined mesoporous silica fibers prepared using various alkoxides. (a) TBOS, (b) TPOS, (c) TEOS.

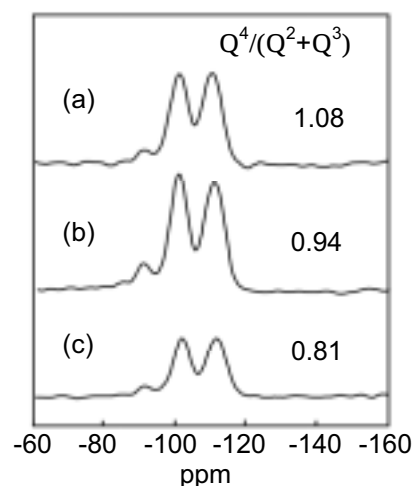


Fig. 2 ^{29}Si MAS NMR spectra of as-synthesized mesoporous silica fibers prepared using various alkoxides (a) TBOS, (b) TPOS, (c) TEOS.