

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-62220

(P2009-62220A)

(43) 公開日 平成21年3月26日(2009.3.26)

(51) Int.Cl.
C O 1 B 37/02 (2006.01)F I
C O 1 B 37/02テーマコード (参考)
4 G O 7 3

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2007-231045 (P2007-231045)
(22) 出願日 平成19年9月6日(2007.9.6)(71) 出願人 301023238
独立行政法人物質・材料研究機構
茨城県つくば市千現一丁目2番地1
(72) 発明者 アジャヤン ビヌ
茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立
行政法人物質・材料研究機構内
(72) 発明者 パブルリ スリニバス
茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立
行政法人物質・材料研究機構内
(72) 発明者 ビーラパン バイシリಂಗム バラスブラ
マニアン
茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立
行政法人物質・材料研究機構内

最終頁に続く

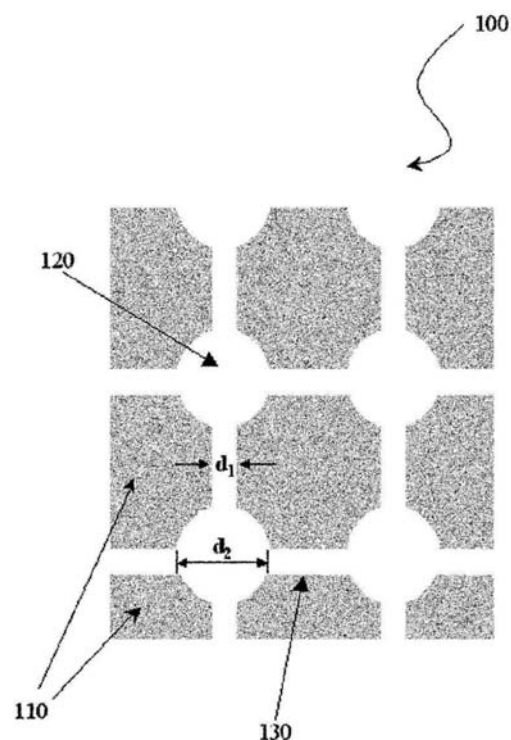
(54) 【発明の名称】 ケージ型メソポーラスシリカ (SNC-1) およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 水熱条件を用いることなくメソポーラスシリカを提供すること。

【解決手段】 ケージ型メソポーラスシリカは、空間群がFm3mであり、比表面積が $2.2 \times 10^2 \text{ m}^2/\text{g} \sim 8.0 \times 10^2 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であり、比孔容量が $2.5 \times 10^{-1} \text{ cm}^3/\text{g} \sim 8.5 \times 10^{-1} \text{ cm}^3/\text{g}$ の範囲であり、孔径が $4.0 \text{ nm} \sim 10 \text{ nm}$ の範囲であり、ケージ径が $9 \text{ nm} \sim 20 \text{ nm}$ の範囲であることを特徴とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ケージ型メソポーラスシリカであって、空間群が $Fm\bar{3}m$ 、比表面積が $2.2 \times 10^2 \text{ m}^2/\text{g} \sim 8.0 \times 10^2 \text{ m}^2/\text{g}$ 、比孔容量が $2.5 \times 10^{-1} \text{ cm}^3/\text{g} \sim 8.5 \times 10^{-1} \text{ cm}^3/\text{g}$ 、孔径が $4 \text{ nm} \sim 10 \text{ nm}$ 、及びケージ径が $9 \text{ nm} \sim 20 \text{ nm}$ であることを特徴とする。

【請求項 2】

ケージ型メソポーラスシリカを製造する方法であって、
界面活性剤 F127 と、水と、酸と、テトラエトキシシランとを混合する工程と、
前記混合工程によって得られた混合物を加熱してテトラエトキシシランを高分子化する工程と、
前記高分子化工程によって得られた高分子を加熱しながらマイクロ波を照射して、ケイ化させる工程と、
前記ケイ化工程によって得られたケイ化物を加熱して残留する界面活性剤を除去する工程と
からなることを特徴とする、方法。

【請求項 3】

請求項 2 に記載の方法において、前記高分子化工程は、 45°C で 24 時間攪拌しながら行うことを特徴とする、方法。

【請求項 4】

請求項 2 に記載の方法において、前記ケイ化工程は、 $1.0 \times 10^2^\circ\text{C} \sim 2.5 \times 10^2^\circ\text{C}$ の温度範囲で 1/2 ～ 2 時間、マイクロ波を照射することを特徴とする、方法。

【請求項 5】

請求項 2 に記載の方法において、前記界面活性剤除去工程は、前記ケイ化物をフィルタリングし、乾燥させた後に、 $5.4 \times 10^2^\circ\text{C}$ で 24 時間加熱することを特徴とする、方法。

【請求項 6】

請求項 2 に記載の方法において、前記混合する工程は、界面活性剤 F127 と、水と、酸と、テトラエトキシシランとを、界面活性剤 F127：水：酸：テトラエトキシシラン： $= 2.5 \sim 3.5 : 7 \times 10^4 \sim 12 \times 10^4 : 9 \times 10^2 \sim 3 \times 10^2 : 1 \times 10^3$ のモル比を満たすように混合することを特徴とする、方法。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の方法において、前記混合する工程は、界面活性剤 F127 と、水と、塩酸と、テトラエトキシシランとを、界面活性剤 F127：水：酸：テトラエトキシシラン： $= 3.5 : 119 \times 10^3 : 8.8 \times 10^2 : 1 \times 10^3$ のモル比を満たすように混合することを特徴とする、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、メソポーラスシリカおよびその製造方法に関し、より詳細には、大きな孔径およびケージ径を有するメソポーラスシリカおよびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、大きな比表面積および孔径を有する多孔体材料であるメソポーラスシリカが、現在吸着剤として使用されているゼオライトに対して優れていることから、注目されている。また、メソポーラスシリカは、ガス液体分離、吸着、触媒、データ格納、燃料電池および電子デバイスへの応用が期待されるポーラスカーボン材料の鋳型として用いることが知られている。

【0003】

メソポーラスシリカを用いてメソポーラスカーボンを製造する方法が知られている（例

10

20

30

40

50

えば、非特許文献1～5を参照)。これらによれば、レゾルシノールーホルムアルデヒド樹脂のような高分子エアロゲルの炭化、金属および有機金属化合物に存在する炭素前駆体の触媒活性化、熱的に不安定な要素を有する高分子混合物の炭化を含み、これにより、大きな孔径分布を有するメソポーラスカーボンが得られる。しかしながら、これらのメソポーラスカーボンを製造する際に用いられるシリカテンプレートは、時間の要する水熱条件下で合成されており、製造効率が悪くコスト高となるので、水熱条件を採用することなくメソポーラスシリカを製造できれば望ましい。

【非特許文献1】H. Tamonら, Carbon, 36(1998)1257

【非特許文献2】H. Tamaiら, Chem. Mater. 8(1996)454

10

【非特許文献3】H. Marshら, Carbon, 9(1971)63

【非特許文献4】J. Ozakiら, Carbon, 35(1997)1031

【非特許文献5】N. Patelら, Carbon, 40(2002)315

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

したがって、本発明の目的は、水熱条件を用いることなくメソポーラスシリカを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

20

発明1のケージ型メソポーラスシリカは、空間群がFm3m、比表面積が $2.2 \times 10^2 \text{ m}^2/\text{g} \sim 8.0 \times 10^2 \text{ m}^2/\text{g}$ 、比孔容量が $2.5 \times 10^{-1} \text{ cm}^3/\text{g} \sim 8.5 \times 10^{-1} \text{ cm}^3/\text{g}$ 、孔径が $4.0 \text{ nm} \sim 10 \text{ nm}$ 、及びケージ径が $9 \text{ nm} \sim 20 \text{ nm}$ であることを特徴とする。

発明2は、ケージ型メソポーラスシリカを製造する方法であって、

界面活性剤F127と、水と、酸と、テトラエトキシシランとを混合する工程と、

前記混合工程によって得られた混合物を加熱してテトラエトキシシランを高分子化する工程と、

前記高分子化工程によって得られた高分子を加熱しながらマイクロ波を照射して、ケイ化させる工程と、

30

前記ケイ化工程によって得られたケイ化物を加熱して残留する界面活性剤を除去する工程と

からなることを特徴とする。

発明3は、発明2の方法において、前記高分子化工程は、 45°C で24時間攪拌しながら行うことを特徴とする。

発明4は、発明2の方法において、前記ケイ化工程は、 $1.0 \times 10^2^\circ\text{C} \sim 2.5 \times 10^2^\circ\text{C}$ の温度範囲で1/2～2時間、マイクロ波を照射することを特徴とする。

発明5は、発明2の方法において、前記界面活性剤除去工程は、前記ケイ化物をフィルタリングし、乾燥させた後に、 $5.4 \times 10^2^\circ\text{C}$ で24時間加熱することを特徴とする。

発明6は、発明2の方法において、前記混合する工程は、界面活性剤F127と、水と、酸と、テトラエトキシシランとを、界面活性剤F127：水：酸：テトラエトキシシラン： $= 2.5 \sim 3.5 : 7 \times 10^4 \sim 12 \times 10^4 : 9 \times 10^2 \sim 3 \times 10^2 : 1 \times 10^3$ のモル比を満たすように混合することを特徴とする。

40

発明7は、発明6の方法において、前記混合する工程は、界面活性剤F127と、水と、酸と、テトラエトキシシランとを、界面活性剤F127：水：酸：テトラエトキシシラン： $= 3.5 : 119 \times 10^3 : 88 \times 10 : 1 \times 10^3$ のモル比を満たすように混合することを特徴とする。

【発明の効果】

【0006】

本発明1のケージ型メソポーラスシリカは、特に、大きなケージ径および孔径を有する

50

5×10^2 °C) の温度範囲で (1/2 ~ 2) 時間の間行われる。好ましくは、 1×10^2 ~ 2×10^2 °C の温度範囲である。マイクロ波を用いることによって、均一な加熱が可能になるので、従来の水熱法と比較して、反応時間を極めて短くすることができる。このようにして得られた反応物は、沈殿し、目視にて確認できる。沈殿物をフィルタリングし、乾燥させる。加熱温度が高ほど、得られるケージ型メソポーラスシリカの孔容量、孔径およびケージ径が大きくなる。

【0016】

ステップ S 2 4 0 : ステップ S 2 3 0 で得られた反応物を高温加熱する。これにより、残留する界面活性剤 F 1 2 7 を除去することができる。加熱は、540 °C で 24 時間行えば、十分である。

10

【0017】

以上、このようにして、高温マイクロ波法によってケージ型メソポーラスシリカシリカを得ることができる。

【0018】

次に、具体的な実施例を用いて本発明の方法を説明するが、本発明を実施例に限定するものではないことを理解されたい。

【実施例 1】

【0019】

界面活性剤 F 1 2 7 (2.5 g) を蒸留水 (120 g) および 35 wt % 塩酸 (5.25 g) に溶解させた。次いで、テトラエトキシシラン (TEOS) (12.0 g) を加えた (図 2 のステップ S 2 1 0)。混合モル比は、F 1 2 7 : H₂O : HCl : TEOS = 0.0035 : 119 : 0.88 : 1.00 であった。

20

【0020】

得られた混合物を 45 °C で 4 時間攪拌した (図 2 のステップ S 2 2 0)。続いて、反応混合物を 100 °C 2 時間の間、マイクロ波高温処理を行った (図 2 のステップ S 2 3 0)。沈殿物を目視にて確認した。生成物をフィルタリングし、100 °C で乾燥させ、540 °C で 24 時間仮焼した (図 2 のステップ S 2 4 0)。このようにしてメソポーラスシリカ (SNC-1 (100) と称する) を合成した。

【0021】

SNC-1 (100) の粉末 X 線回折測定を、Cu K α ($\lambda = 0.15406$ nm) 放射を用いた Rigaku 回折器によって行った。動作条件は、スリット幅の狭いステップスキャンモードで 40 kV、40 mA であった。結果を図 3 に示し詳述する。

30

【0022】

SNC-1 (100) の窒素吸脱着等温線は、77 K にて Quantachrome Autosorb 1 容量吸着分析を用いて測定した。吸着測定前に、いずれの試料も 250 °C でデガスした。結果を図 4 に示し詳述する。次いで、図 4 の相対圧 0.05 ~ 0.20 の範囲から BET 比表面積を求めた。図 4 の相対圧 0.98 にて吸着された窒素ガス量から比孔容量を求めた。これらの結果を表 1 に示す。

【0023】

Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 法を用いて、SNC-1 (100) 吸着側細孔分布を求めた。それぞれの結果を図 5 に示し、詳述する。

40

【実施例 2】

【0024】

実施例 1 において、マイクロ波処理の温度が 130 °C である以外は、実施例 1 と同様であるため説明を省略する。得られたメソポーラスシリカを SNC-1 (130) と称する。SNC-1 (130) について、実施例 1 と同様に、粉末 X 線回折パターン、窒素吸脱着等温線および吸着側細孔分布を測定するとともに、比表面積、比孔容積、孔径およびケージ径の算出をした。結果を図 3 ~ 図 5 および表 1 に示し詳述する。

【実施例 3】

【0025】

50

実施例 1 において、マイクロ波処理の温度が 150℃である以外は、実施例 1 と同様であるため説明を省略する。得られたメソポーラスシリカを SNC-1 (150) と称する。SNC-1 (150) について、実施例 1 と同様に、粉末 X 線回折パターン、窒素吸脱着等温線および吸着側細孔分布を測定するとともに、比表面積、比孔容積、孔径およびケー

【実施例 4】

【0026】

実施例 1 において、マイクロ波処理の温度が 180℃である以外は、実施例 1 と同様であるため説明を省略する。得られたメソポーラスシリカを SNC-1 (180) と称する。SNC-1 (180) について、実施例 1 と同様に、粉末 X 線回折パターン、窒素吸脱着等温線および吸着側細孔分布を測定するとともに、比表面積、比孔容積、孔径およびケー

10

【実施例 5】

【0027】

実施例 1 において、マイクロ波処理の温度が 200℃である以外は、実施例 1 と同様であるため説明を省略する。得られたメソポーラスシリカを SNC-1 (200) と称する。SNC-1 (200) について、実施例 1 と同様に、粉末 X 線回折パターン、窒素吸脱着等温線および吸着側細孔分布を測定するとともに、比表面積、比孔容積、孔径およびケー

20

【実施例 6】

【0028】

実施例 1 において、マイクロ波処理の温度が 220℃である以外は、実施例 1 と同様であるため説明を省略する。得られたメソポーラスシリカを SNC-1 (220) と称する。SNC-1 (220) について、実施例 1 と同様に、粉末 X 線回折パターン、窒素吸脱着等温線および吸着側細孔分布を測定するとともに、比表面積、比孔容積、孔径およびケー

30

【0029】

走査型電子顕微鏡 (FE-SEM、Model S-5000、Hitachi) を用いて、SNC-1 (220) の表面観察を行った。結果を図 6 に示し、詳述する。また、高解像度透過型電子顕微鏡 (HRTEM) を用いて SNC-1 (220) の断面を観察した。結果を図 7 に示し詳述する。

【実施例 7】

【0030】

実施例 1 において、マイクロ波処理の温度が 250℃である以外は、実施例 1 と同様であるため説明を省略する。得られたメソポーラスシリカを SNC-1 (250) と称する。SNC-1 (250) について、実施例 1 と同様に、粉末 X 線回折パターン、窒素吸脱着等温線および吸着側細孔分布を測定するとともに、比表面積、比孔容積、孔径およびケー

【表 1】

	実施例	温度(℃)	比表面積 (m ² /g)	比孔容量 (cm ³ /g)	孔径(nm)	ケージ径(nm)
1	SNC1(100)	100	366	0.23	4.2	9.02
2	SNC1(130)	130	529	0.357	5.4	10.71
3	SNC1(150)	150	784	0.648	6.8	12.44
4	SNC1(180)	180	573	0.806	7.8	12.97
5	SNC1(200)	200	400	0.831	9.2	13.06
6	SNC1(220)	220	378	0.838	9.2	13.84
7	SNC1(250)	250	224	0.683	8.4	14.71

40

【0031】

50

図 3 は、実施例 1 ～実施例 7 の X R D パターンを示す図である。

【0032】

SNC-1 (100)、SNC-1 (130)、SNC-1 (150)、SNC-1 (180)、SNC-1 (200)、SNC-1 (220)、および、SNC-1 (250) は、いずれも、(111) の鋭いピークと、(200) および (311) のピークとを示した。これらは、結晶構造 Fm3m (立方晶) に典型的なピークであることを確認した。このことから、マイクロ波処理によって Fm3m 結晶構造を有するシリカが形成されたことが示された。また、マイクロ波処理温度が増加するにつれて、(111) は低角へとシフトした。すなわち、マイクロ波処理温度が増加するにつれて、面間隔が増大した。このことは、マイクロ波処理温度によって、比表面積、比孔容量、孔径およびケージ径を制御できることを示唆する。

10

【0033】

図 4 は、実施例 1 ～実施例 7 の窒素吸脱着等温線を示す図である。

【0034】

SNC-1 (100)、SNC-1 (130)、SNC-1 (150)、SNC-1 (180)、SNC-1 (200)、SNC-1 (220)、および、SNC-1 (250) は、いずれも、IUPAC の IV 型であることが分かった。このことから得られた SNC-1 (100)、SNC-1 (130)、SNC-1 (150)、SNC-1 (180)、SNC-1 (200)、SNC-1 (220)、および、SNC-1 (250) は、いずれも、メソポアを有する多孔体であることが示された。図に示されるヒステリシスは、窒素の毛細管凝縮現象によるものである。マイクロ波処理温度が増加するにつれて、毛細管凝縮現象は相対圧力の高圧側にシフトした。このことは、マイクロ波処理温度の増加にともなって、孔径が大きくなることを示唆する。

20

【0035】

表 1 に示されるように、比孔容量は、マイクロ波処理温度の増加にしたがって増大する傾向を示した。具体的には、比孔容量は、 $0.23 \text{ cm}^3/\text{g}$ から $0.838 \text{ cm}^3/\text{g}$ まで増加した。このように、マイクロ波処理温度を変更することによって、所望の比孔容量を有するメソポーラスシリカを得ることができる。なお、SNC-1 (250) の比孔容量が、SNC-1 (220) の比孔容量よりも減少したのは、マイクロ波処理温度が高温であるため、一部のケージが崩壊したものと考えられる。このことから、大きな比孔容量を有する均一なメソポーラスシリカを確実に得る場合には、マイクロ波処理温度 220°C 近傍が好ましいことが示唆される。一方、比表面積は、マイクロ波処理温度の依存性を示さなかった。しかしながら、比表面積は、 $224 \text{ m}^2/\text{g}$ から $784 \text{ m}^2/\text{g}$ までと大きく変化することが分かった。

30

【0036】

図 5 は、実施例 1 ～ 7 の吸着側細孔分布を示す図である。

【0037】

SNC-1 (100)、SNC-1 (130)、SNC-1 (150)、SNC-1 (180)、SNC-1 (200)、SNC-1 (220)、および、SNC-1 (250) は、いずれも、均一な孔径分布を示した。孔径は、 4.4 nm ～ 10 nm の範囲を有し、ケージ径は、 9 nm ～ 20 nm の範囲を有することを確認した。

40

【0038】

図 6 は、実施例 6 の SEM 像を示す図である。

【0039】

図 6 より、得られた SNC-1 (220) は、球体状のモルフォロジを有していることが分かった。

【0040】

図 7 は、実施例 6 の断面の HRTEM 像を示す図である。

【0041】

図 7 は、得られた SNC-1 (220) が、極めて規則的に配列した構造、および、均

50

一なサイズの孔を有することを明確に示す。このことから、SNC-1 (220) が、Fm3m空間群を有する三次元ケージ型メソポーラス材料であることが示唆される。

【産業上の利用可能性】

【0042】

本発明によれば、高温マイクロ法によって、Fm3mの結晶構造を有するメソポーラスシリカが製造される。これにより、従来よりも製造コストを下げるだけでなく、孔径およびケージ径が従来よりも大きなメソポーラスシリカが得られる。このようなメソポーラスシリカは、従来よりも吸着力を向上させることができるとともに、従来吸着できなかった大きな物質をも吸着することができる。

【図面の簡単な説明】

10

【0043】

【図1】 本発明によるケージ型メソポーラスシリカの模式図

【図2】 本発明によるケージ型メソポーラスシリカの製造工程を示すフローチャート

【図3】 実施例1～実施例7のXRDパターンを示す図

【図4】 実施例1～実施例7の窒素吸脱着等温線を示す図

【図5】 実施例1～7の吸着側細孔分布を示す図

【図6】 実施例6のSEM像を示す図

【図7】 実施例6の断面のHRTEM像を示す図

【符号の説明】

【0044】

20

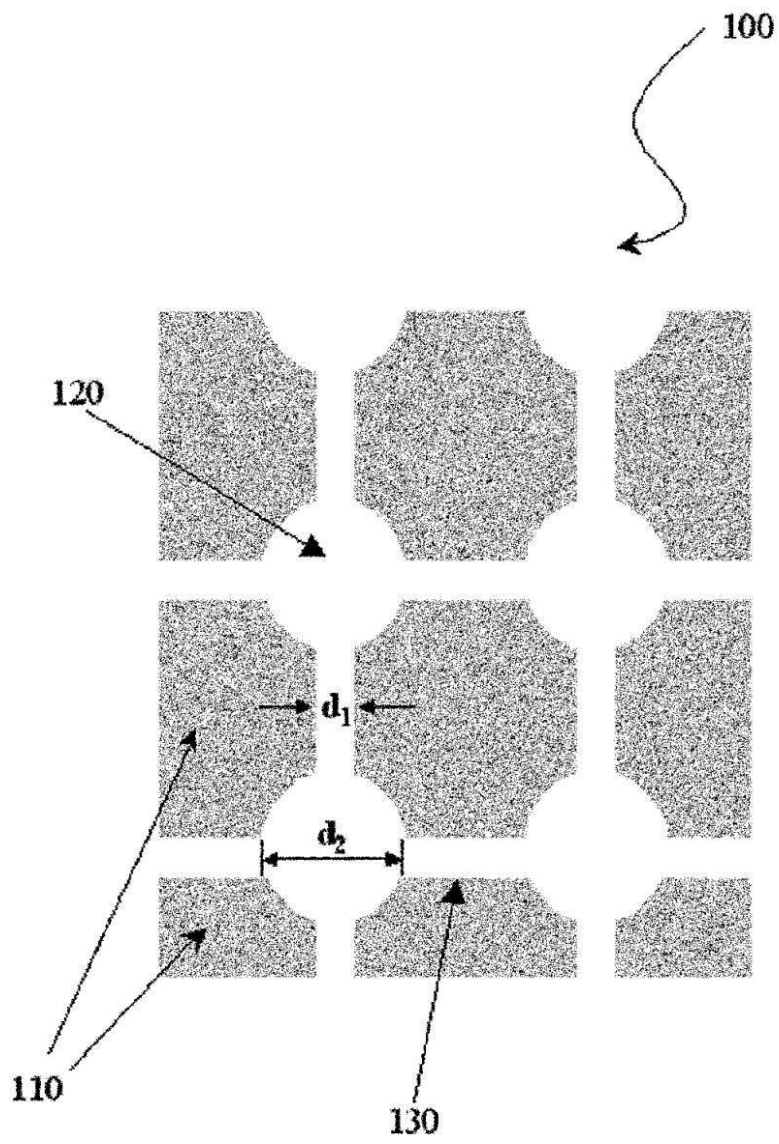
100 ケージ型メソポーラスシリカ (SNC-1)

110 シリカ

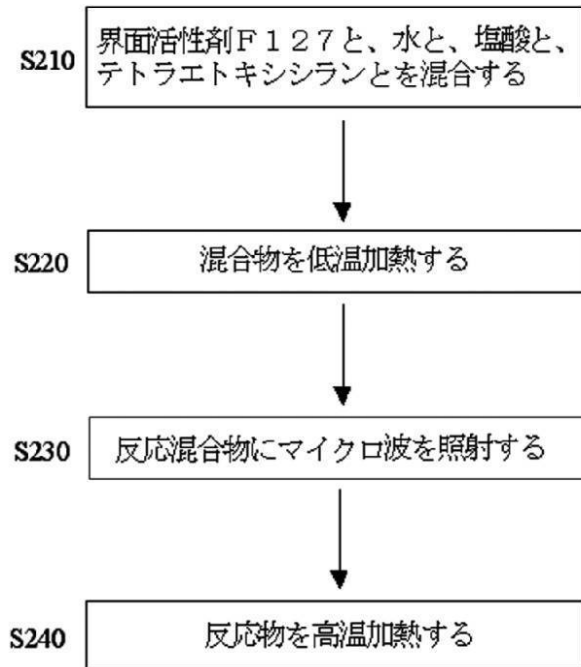
120 ケージ

130 チャネル

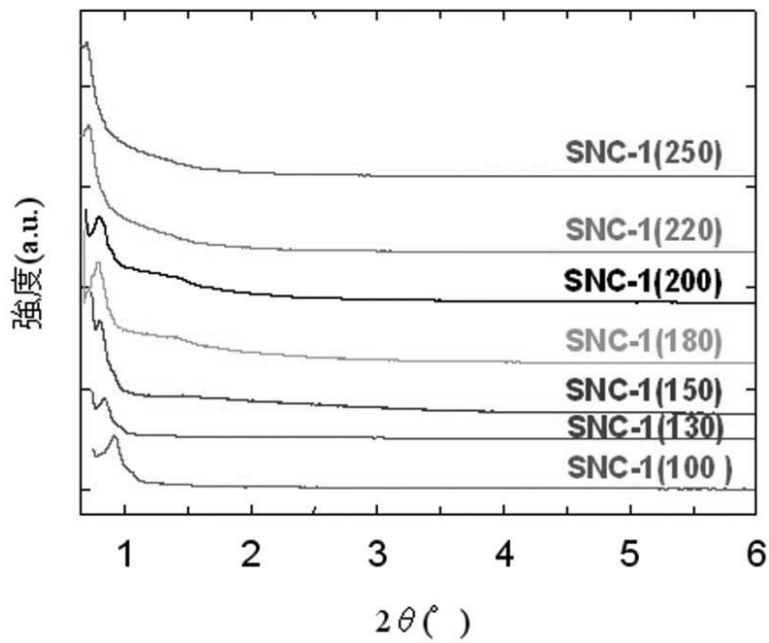
【図 1】



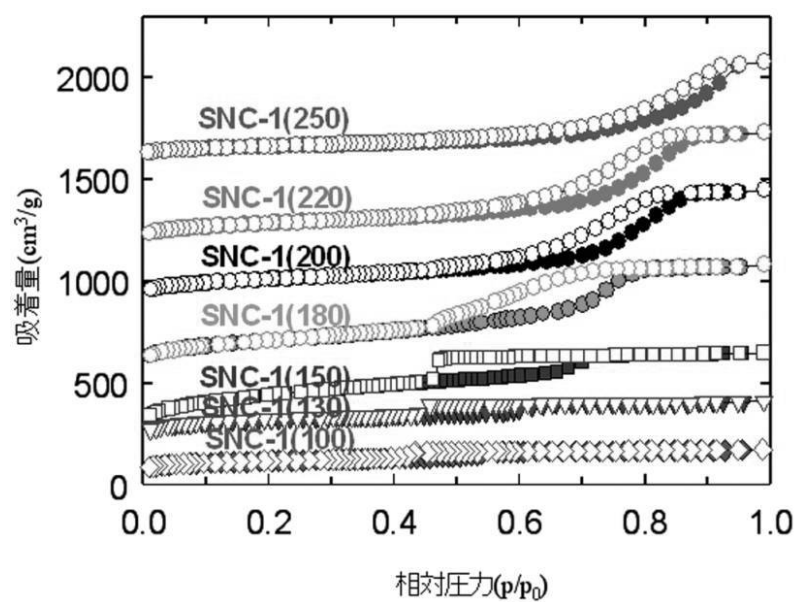
【図 2】



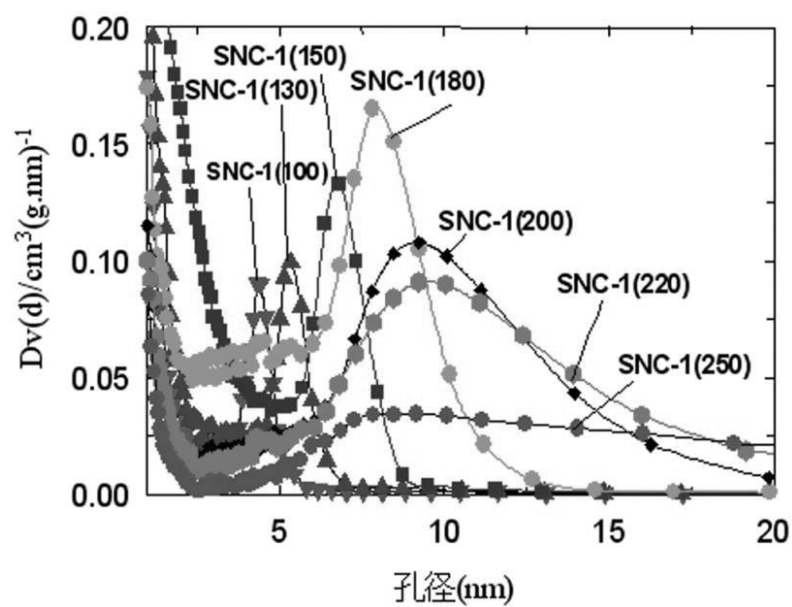
【図 3】



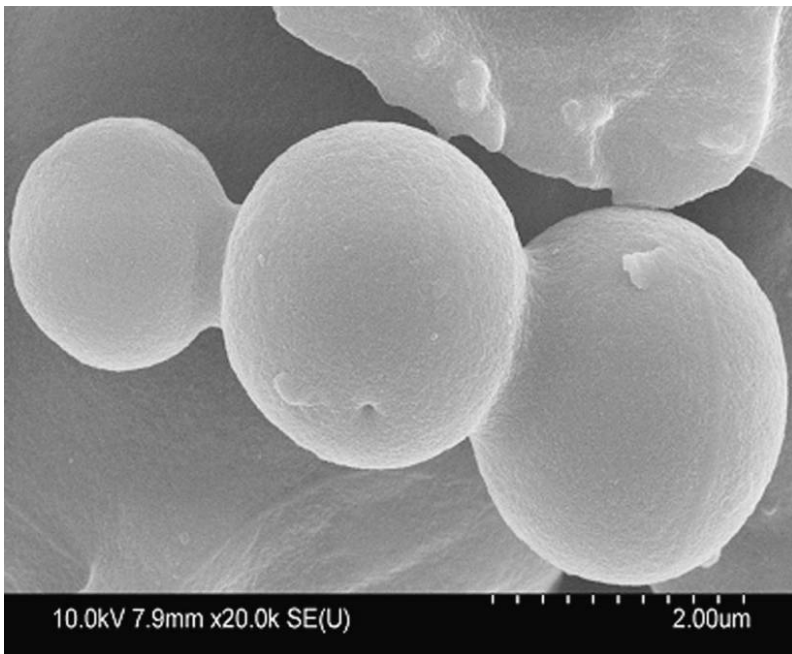
【 図 4 】



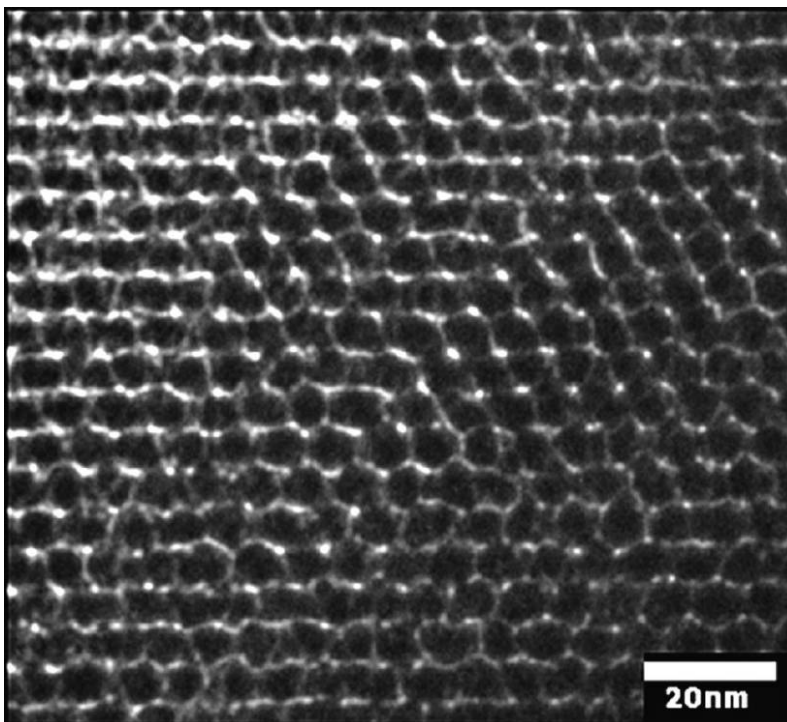
【 図 5 】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(72)発明者 プラブ アツァガピライ

茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立行政法人物質・材料研究機構内

(72)発明者 森 利之

茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立行政法人物質・材料研究機構内

Fターム(参考) 4G073 BA63 BC02 BD01 BD26 FA15 FB01 FB42 FC05 FC25 FC27
FC28 GA03 GA12 GA13 GA14 UA01 UA06 UB11