

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5615281号
(P5615281)

(45) 発行日 平成26年10月29日(2014.10.29)

(24) 登録日 平成26年9月19日(2014.9.19)

(51) Int.Cl.

F I

C O 1 B 33/151 (2006.01)

C O 1 B 33/151

請求項の数 2 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2011-526992 (P2011-526992)	(73) 特許権者	507248837
(86) (22) 出願日	平成21年9月11日(2009.9.11)		ナルコ カンパニー
(65) 公表番号	特表2012-501958 (P2012-501958A)		アメリカ合衆国 イリノイ州 60563
(43) 公表日	平成24年1月26日(2012.1.26)		-1198, ネイパーヴィル, ウェストデ
(86) 国際出願番号	PCT/US2009/056659		イールロード 1601
(87) 国際公開番号	W02010/030878	(74) 代理人	110001210
(87) 国際公開日	平成22年3月18日(2010.3.18)		特許業務法人Y K I 国際特許事務所
審査請求日	平成24年9月3日(2012.9.3)	(72) 発明者	ホーランド, ブライアン, ティ.
(31) 優先権主張番号	12/209,790		アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 53
(32) 優先日	平成20年9月12日(2008.9.12)		705, マディソン, ノース ミッドヴェ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ール ブルバード 514
		(72) 発明者	ウェルツ, サスチャ
			アメリカ合衆国 イリノイ州 60607
			, シカゴ, ウェスト アダムス ストリー
			ト 249番 1040

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 調整可能な多孔率及び表面形態を有する含シリカ物質並びにその合成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非球状の及びシリカを含む粒子であって：それぞれが不規則に配向し、細長く、環状であり、及び/又は塊状である複数の分枝；各分枝に存在する複数の細孔；前記粒子の合成の間に添加される添加物によって調整可能である細孔容積；及び2 ~ 50,000 の範囲にわたる細孔内径を含む粒子。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の粒子を合成する方法であって：

- (a) 混合物を形成するために、ケイ酸水溶液と酸性ヒール(h e e l)溶液を反応容器中で随意に可変的な速度であってよい定常的又は間歇的な攪拌により混合すること；
- (b) 制御された速度で、含シリカ粒子の沈殿を誘導するためにより低いpHからより高いpHへのpH変化を混合物に引き起こす添加物を混合物中に添加すること；
- (c) 随意に、金属の塩を含む溶液を混合物に誘導すること；及び
- (d) 随意に、前記細孔の外部に配置された外表面の少なくとも一部を修正すること、及び/又は細孔の内部に配置された内表面の少なくとも一部を修正することを含む方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は一般的に高度に調整可能な細孔サイズを有する含シリカ物質及びその物質の合

成方法に関する。より具体的には、本発明は高度に調整可能な細孔サイズ、細孔容積、及び表面積を有する含シリカ物質に関する。

【背景技術】

【0002】

多孔性及び複雑な形状を有する無機物質の設計及びパターン付けは設計的物質科学の中心的テーマである。「形態合成」及びテンプレート化された無機物質合成のいくつかの経路が報告されている。これらの経路の基礎にある多様な原理としては、例えば、ブロック共重合体中間相、コロイド状アレー (colloidal array)、細菌上部構造 (bacterial superstructure)、逆ミセルを介する複製、両連続型マイクロエマルジョン (bicontinuous microemulsion)、水中油液滴 (oil in water droplet)、及びエマルジョン泡 (emulsion foam) が挙げられる。

10

【0003】

六方最密充填円筒型チャンネルの束状構造からなる、高度に秩序化された、界面活性剤によりテンプレートされる多孔性シリカ構造 (例えば MCM-41) 構造が、クリスジ (Kresge), CT 非特許文献 1 に開示されている。調整可能な細孔直径、及び「より厚い」細孔壁を有する同様の構造 (例えば SBA-15) が、ツアオ (Zhao), D 非特許文献 2 に開示されている。これらの物質は両方ともオルトケイ酸テトラエチル (「TEOS」) を主成分としている。

20

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献 1】「Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid Crystal Template Mechanism」, Nature 359: 710 (1992)

【非特許文献 2】「Triblock Copolymer Synthesis of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores」, Science 279: 548 (1998)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0005】

配向された細孔の組織は、触媒的応用の点で高度の選択性をもたらす得ることが周知であり、したがって、特に水/蒸気中及び高温での触媒的応用での効率を増加させる。しかしながら、かかる過酷な条件は、やや薄いシリカ細孔壁の崩壊をもたらす得るので、細孔の組織の最小化及び細孔容積の減少と同時に触媒活性の減少を招く。現在まで、MCM-41 及び SBA-15 タイプ、及び同様の物質が広範囲に工業的触媒又は触媒担体として用いられたことはない。

【0006】

したがって、調整可能な細孔構造を有する強固な含シリカ物質に対する継続中の需要が存在する。かかる物質は工業的触媒、触媒担体物質、重金属改善物質、抗生物質、吸着剤、及び顔料として、また高温空気汚染制御用途において特に有益であると思われる。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

したがって、本発明は、調整可能な細孔サイズ、細孔容積、及び表面積を有する多孔性含シリカ物質製造の新規な、多目的な、及び経済的な経路を提供する。かかる多孔性、及び「強固な」シリカ構造を合成する動機付けは、高い細孔容積、及び堅固な細孔構造を有する、調整可能な多孔性触媒担体物質に対する需要を認識した後に生まれた。本発明の物質の調整可能な多孔率の特性は、細孔直径、細孔容積、及び表面積範囲の点で、以前には利用できなかった含シリカ・マトリックス中での柔軟な解決を提供する。調整可能性は、粒子生成中の細孔形成に影響を与える、さまざまな添加物の開発及びプロセスのバ

50

ラメータの変更により達成される。

【0008】

1 態様では、本発明は不規則に配向された複数の分枝を有する非球状の含シリカ粒子を含む。この分枝は細長く、及び／又は環状であり、及び／又は塊状である。各分枝は複数の細孔及び細孔タイプを含み、この細孔は、粒子の合成の間に導入される添加物により制御される、調整可能な細孔容積を持つ。他の実施形態では、前記細孔は約 2 ～ 約 50 , 000 の範囲の内径を有する。

【0009】

別の態様では、本発明は開示される 非球状の含シリカ粒子の合成法を含む。この方法は反応容器中でケイ酸水溶液を酸性ヒール溶液と混合することを含む。かかる混合は、随意に可変的な速度であってよい、定常的又は間歇的な攪拌と共に生じる。より低い pH からより高い pH への pH 変化により含シリカ粒子の沈殿を誘導するために、制御された速度で添加物が添加される。金属によりドーブされた粒子を生成させるために、金属の塩を含む 1 つ以上の溶液を随意に混合物中に導入できる。加えて、少なくとも内部本体、細孔外部に位置する外表面の一部分、及び／又は少なくとも細孔内部に位置する内表面の一部が随意に修正され得る。

【0010】

本発明の利点は、調整可能な細孔サイズ及び容積を有する、強固な含シリカ粒子、及びかかる粒子を製造する方法を提供することである。

【0011】

本発明の他の利点は、工業的触媒担体用途用の新規含シリカ粒子を提供することである。

【0012】

本発明の更なる利点は、重金属含有廃水などの分離技術用途用の新規含シリカ物質を提供することである。

【0013】

本発明の更に別の利点は、さまざまな構成部分により容易に機能化される、調整可能な表面積を有する新規含シリカ物質を提供することである。

【0014】

追加的な特性及び利点は、本明細書において記載され、及び以下の発明の詳細な説明、図、及び実施例から明白となるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図 1】図 1 は、本発明のミミズ状形態の含シリカ物質の高分解能 S T E M 画像を示し、典型的な、窪み、裂け目、及び相互接続した細孔を有する分枝した形態のシリカ（矢印）の物質が明らかにしている。

【図 2】図 2 は、本発明の多孔性のテンプレート化された含シリカ物質の窒素ガス吸着に対する焼成の影響を示している。

【図 3】図 3 は、テンプレート化されたシリカの細孔容積に対する焼成の影響を示すグラフである。

【図 4】図 4 は、系内 (i n s i t u) でのテンプレート抽出の、テンプレート化されたシリカの細孔容積に対する影響を模式化した図である。

【図 5】図 5 は、窒素ガス吸着により確認された、ミクロ、メソ、及びマクロの範囲での、本発明の含シリカ物質の多孔率についての調整可能性を示す図である。

【図 6】図 6 は、さまざまな多孔率範囲における可能な二峰性の細孔構造の例を示している。

【図 7】図 7 は、金属ナノクラスターを強調する Z - コントラスト画像、及び関連する強度プロファイルを示す。

【図 8】図 8 は、さまざまな pH 条件での、アルミニウムによりドーブされたシリカの多孔率の変化を示す。

10

20

30

40

50

【図 9】図 9 は、ミミズ状形態の含シリカ物質の S T E M 画像、及びその表面を修正するシラン化学物質の例を模式的に示している。

【図 10】図 10 は、本発明のミミズ状形態の含シリカ物質の、合成のための反応容器の設定を模式的に示している。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明の展開において、離散的な球状シリカ粒子とは異なる形態を有する、多孔性含シリカ粒子を合成するための一貫した努力が払われた。乾燥及び球体の再配置によって多孔性を実現する球状のコロイド状シリカ粒子とは対照的に、制御された pH 変化を介するケイ酸の沈殿プロセスにより、本発明のミミズ状形態の含シリカ粒子に多孔性が導入される。典型的には、シリカのゼロ電荷点 (P Z C) 未満の初期 pH を選ぶことにより、及び沈殿した粒子の成長を修正する添加物 (例えば、有機テンプレートのイオン) の導入により、表面積、形態、及び多孔率が調整可能となる。合成の間に酸のゾルに加えられる添加物は、典型的には、添加物の濃度、添加速度などに比例する速度によって重合反応が触媒される、0 ~ 5 などの極端に低い pH において有効である。アルミニウムなどのドーピング金属 (及び、例えばより低い濃度の鉄) は、ある種の添加物とそのドーピング金属との間で錯体を形成して効果を打ち消し、及びこの pH 範囲での重合を妨害する傾向がある。

【0017】

1 実施形態では、本発明は「ドーピングされていない」ミミズ状又は細長い含シリカ物質を含む。この物質は典型的には複数の分枝を有し、図 1 に示されるように約 3 nm ~ 約 120 nm の範囲の外径を有する。特定の状況下では、この分枝は、例えば約 20 nm ~ 約 70 nm のより小さい外径範囲を持ち得る。

【0018】

一般的に分枝は不規則な方向に成長し、より細長い粒子、又は丸まって環状構造を形成し得るかのどちらかである。等方性の凝集などの塊状構造も可能であり、反発エネルギー障壁が最小である塊の末端への微小なシリカ粒子の優先的付着に起因し得る。特定の理論に拘束されることを望まないが、1 つの理論は、方向的に荷電された粒子は、粒子付加に対して、側面よりもより少ない電位障壁を示すことである (トーマス (Thomas), I. L. 及びマックコークル (McCorkle), K. H., 「Theory of Oriented Flocculation」 J. Colloid Interface Sci., 36: 110 ~ 118, 1971 を参照されたい)。いくつかの実施形態では、異なる形状を有する窪み、及び裂け目 (時に膨大な数の) が分枝の表面を覆い、したがって合計表面積を増加させる。細孔は、代替的には相互接続されなくても、相互接続されてもよい。反応は任意の適切な温度において遂行され得るが、好適には室温で遂行される。典型的には、反応は発熱的であるため、反応容器内の温度は、例えば反応を所望の温度に保つために、二重壁反応容器の壁間を勢いよく流れる冷却水を通してなどにより制御され得る。

【0019】

1 実施形態では、多孔性の生成、特定構造の生成のために、本発明の含シリカ物質の合成の間に、添加物がテンプレート若しくはテンプレート化剤として、又は構造指示剤として導入される。細孔特性に関連して、乾燥及び焼成は最終粒子形態に主要な効果を有する。一般的には、かかる添加物は、無機塩基、有機塩基、有機酸、フッ化物イオン源、界面活性剤、及びそれらの組み合わせである。例えばミミズ状形態のシリカに対するカルボン酸のテンプレート効果は、図 2 のグラフ中で実証されている。試料 (実施例 5 で説明される) は、シリカ・マトリックス中に包含される、クエン酸 - アンモニア複合体を用いて合成された。150 で乾燥された試料は中程度の表面積及び細孔容積を示し、細孔内にいまだにテンプレートが存在することを示している。600 で 2 時間焼成後、このシリカ物質はテンプレートを含まなかった。焼成された物質の表面積は顕著に増大し、一方細孔容積は 2 倍になり及び細孔直径は少量低下した。

【0020】

図3は試料(実施例5で説明される)のBarrett-Joyner-Hallenda (BJH) 吸着プロットを示す。2つの考慮される化合物の細孔直径が、窒素吸着パラメータの関数としてプロットされた。興味あることに、両物質のピークは本質的に重なり合った。図3の多孔率曲線は極めて正確に重なり合い、及び乾燥された試料が大きな多孔性を含み、乾燥及び焼成前に、低いpHでクエン酸-アンモニウム複合体を分解させることにより多孔性がもたらされたことを示していることが見られる。他のシナリオも可能であるが、このプロセスの可能性のあるシナリオが模式的に図4に示されている。シリカは、クエン酸アンモニウム結晶がテンプレートを被覆するにつれて濃縮する。pH条件はいまだに非常に低いために、クエン酸アンモニウム複合体は合成の間に系内で部分的に抽出される(即ち、酸性条件下では、多孔性を形成した後空が残される)。

10

【0021】

本発明のミミズ状形態の含シリカ物質の合成は、その両方ともが直接に表面積に影響する、細孔直径及び細孔容積の観点から多孔率を調整するために、さまざまなテンプレートにより修正し得る。典型的には、修正されずに沈殿されたシリカは、約100nm~約200nmの範囲の細孔サイズを反映する。ミミズ状形態のシリカの開発の一部分は、細孔直径、細孔容積、及び表面積の修正に集中された。吸着特性は細孔サイズとともに変化し、したがって多孔性は、例えば、サブミクロン、ミクロン、メソ、及びマクロ多孔性に分類され得る。多孔性のかかる用語は、一般的に以下のように直径との関連で定義される: サブミクロン細孔は1 μm未満; ミクロン細孔は最大約2 μm; メソ細孔は約20 nm ~ 約500 nmの範囲; 及びマクロ細孔は約500 nmを越えるものである。

20

【0022】

図5のグラフに例示されるように、多孔性の範囲は広範囲の細孔直径にわたる。細線はクエン酸アンモニウムによりテンプレート化された試料であり、反応条件はより低い酸性限界に保たれた。実現された多孔性は、追加的なメソ範囲の多孔性を伴う高容積のミクロ多孔性であった。太線で表される試料では、添加したクエン酸アンモニウムの量を6倍にして同様の合成設定を行い、多孔率の範囲は高い細孔容積のメソ多孔性物質領域にシフトした。最も高い細孔容積は点線で表される試料で実現され(実施例4で説明される)、この場合にはクエン酸アンモニウムは含まず、代わりにケイ酸の重縮合及びゼラチン化プロセスを修正するためのイオンが含まれていた。図5に見られるように、細孔容積の増加と同時に、多孔性範囲はメソ多孔性の上部/マクロ多孔性の下部の範囲へ変化した。

30

【0023】

代替的实施形態では、この物質の多用途性が、更に二峰性の多孔性シリカの生成へと広げられる。図6は、そのような異なる多孔率を有する3つの試料を示している。鎖線で示される試料(実施例6で議論される合成)は、クエン酸アンモニウムのテンプレートを用い非常に低いpHで合成された。この物質はミクロン及びメソ多孔性を示した。実線で表される試料の反応条件は、非常に低いpHから反応を開始し、pH6以上でゲル化するというように、pH範囲の点で修正された。点線で表される試料(実施例2で議論される合成)は、クエン酸アンモニウムの添加が最初のpH1の時点から開始され、最終pHの11まで継続された。

【0024】

40

多孔性の範囲に関しての更なる柔軟性は、さまざまなカルボン酸の添加及びテンプレート又は添加物として使用される有機物により与えられる。これらの添加物は、所望のサイズ及び/又は構造の細孔を生成する手段を提供する。添加イオンの変化は、発生するゲル量、及び生成される多孔性の点で反応条件を変化させる。代表的な添加物としてはNaF、LiF、KFなどのフッ素イオン源など、フッ化ビニル及びフッ化エチレン重合体などの有機フッ素イオン源、クエン酸、シュウ酸、コハク酸、酒石酸、酢酸などの有機酸を含む有機塩基、有機酸及び有機塩基の組み合わせ、ポリエチレングリコールなどの重合体、界面活性剤など及びそれらの組み合わせが挙げられる。

【0025】

他の実施形態では、本発明の含シリカ物質は金属によりドーブされたシリカ粒子を含む

50

。代表的なドーパントとしては、パラジウム、銀、白金、ニッケル、セリウム、コバルト、銅、鉄、モリブデン、クロム、バナジウム、チタン、スズ、亜鉛、及びアルミニウムを含む金属の塩を含む溶液、他の好適な溶液、及びそれらの組み合わせが挙げられる。さまざまな金属源によるシリカ源のドーピングは反応条件及び動力学/熱力学を変化させる。したがって多孔率も変更されることができ、多孔性の特性を調整するための代替的な機構を提供する。以下では、アルミニウム、パラジウム、チタン、及び亜鉛などの金属と同様に、それらの組み合わせによりドーブされたミミズ状態のシリカの状態及び特性が議論される。遷移金属、重金属、貴金属、希土類金属及びそれらの組み合わせに代表されるように、ドーピングに用いられる可能性のある金属のクラスは広いことを理解されたい。

【0026】

ミミズ状態のシリカをドーブするいくつかの方法が、本発明の展開の中で探索された。3.5以下のpHで、冷却された最大約1.044 g/mLの比重を有するケイ酸に金属塩が加えられた。一般的に、かかるケイ酸の比重は約1.03~約1.05 g/mL、又はより広くは、約0.8~約1.31 g/mLの範囲にわたる。シリカ・マトリックス中でのドーピング金属の分布の確認のために、STEM及びEDS実験が遂行された。アルミニウムなどの金属のシリカ中の均一な分布は、正しい実験設定の下で実現される。対照的に、パラジウム、亜鉛などの金属は、マトリックスに不均一に取り込まれる。触媒の不均一な特質は、典型的には、表面及びシリカ・マトリックス・クラスター全体中での形成に起因する。二次及び三次金属は、通常金属クラスター内には包含されない。このクラスターは、サブ-nm~約50 nmの範囲のサイズを持つことができ、クラスターは、より小さいほどより望ましい。

【0027】

金属は典型的には金属塩として添加され、及び初期の湿潤性又は他の適切な含浸技法によりシリカ・マトリックス中に閉塞される。水素又は他の還元剤による還元を受けると、この金属イオンはその特質において金属的になる。例えば、クロロ白金酸は、 Pt^{2+} の酸化状態の白金を含む。還元剤への曝露は白金イオンを Pt^{3+} 状態へと還元する。

【0028】

金属ドーピング及び更なる処理並びに応用の間に起き得る問題は、泳動(migration)及びそれに続く金属の焼結である。多くの触媒としての応用で、表面積を最大化するために、金属クラスターは可能な限り小さくあるべきである。STEMを用いて観察されるところの金属クラスターは、一般的に1 nm未満~約10 nmの範囲である。良好に機能するドーブされた含シリカ物質触媒の設計は、典型的には表面での小クラスターの泳動(及び焼結)を防止するための触媒金属の担体物質上への強固な固定化と、同時に、意図された反応を触媒するための活性部位としての金属の有効性との間の理想的関係を見出すことを要求する。

【0029】

例えば、本発明の展開の中で、系内の表面泳動の研究は、パラジウムによりドーブされたケイ酸アルミニウム触媒を用いSTEMにより行われた。Pd-クラスターは、表面で高いコントラストの点として現われ、約2 nm~約3 nmの平均サイズを有していた。Pd-クラスターが、 $Al_2O_3-SiO_2$ 表面上で可動性になることが観察された。表面泳動が発生し、及び電子線照射後にクラスターはより大きなPdクラスターに焼結され、それにより表面積を減少させた。加えて、触媒クラスター及び担体物質の間の弱い結合が金属触媒の剥離を引き起こし得る。結果として、触媒の活性の減少が预期される。したがって金属クラスター及び担体物質間の理想的な結合バランスが、金属ドーパント及び修正されたシリカ・マトリックスの有利な組み合わせにより、可能であれば均一金属ドーピングを用いて、設計されるべきである。

【0030】

1実施形態では、パラジウム・ナノクラスターのシリカを主成分とする担体上での固定化は、ゾル-ゲル合成の後で、チタニア-シリカ複合材料を溶液中のパラジウム塩によりドーブして達成された。チタニアのシリカ・マトリックス中での均一な分布が観察され、

10

20

30

40

50

一方パラジウムのナノ・クラスターが検出された。両金属の分布は細孔構造を伴うこと、及び／又は伴わないことができる。EDS元素マッピングにより、このような「パラジウムの島」が、チタニア・シリカ物質の表面と同時に、多孔性チタニア・シリカ・マトリックス内に見いだされた。典型的に、クラスターのサイズは一般的に約2 nm～約20 nmに変化する。Si、O、及びTiの元素マップは重なり合い、及び粒子と同形状に類似しており、シリカ・マトリックス内でのチタニアの均一な分布が示された。図7に示されるようにパラジウム・ナノクラスターの存在はSTEMイメージングにより実証され、及びその強度プロファイルが計算された。強度プロファイルは直接Z-コントラスト画像に関係する。画像のA点及びD点においてパラジウム・ナノクラスターが見られ、B点及びC点のクラスターは、表面下のサブ・マトリックス内に存在しており画像では明白ではない。本実施例ではパラジウムに関して議論されたが、本明細書において記載される任意の金属及びそれらの組み合わせが好適であることを理解されたい。

10

【0031】

代替的な実施形態では、異なる触媒マーケットの要求により、アルミニウムでドーブされた含シリカ物質による酸性多孔性触媒の生成が取り組まれた。好適には、理想的なレベルの酸性及び必要数の活性部位を提供する有益な酸触媒として作用するために、金属は原子スケールのシリカ・ネットワーク内に埋め込まれなければならない。したがって、ミミズ状形態のシリカ合成の間のテンプレートの相互作用の様式、及び金属/金属酸化物/ケイ酸が重要である。

【0032】

20

別の実施形態に従うと、ミミズ状形態のシリカのアルミニウムによるドーピングは、低いpHにおいて、カルボン酸を主成分とするテンプレートを用いることなく達成された。図9に見られるように、多孔性は合成のパラメータ（即ち、反応のpH）に従い変化した。この実施例で研究された試料は、実施例8 - $Al_2O_3-SiO_2$ に従い合成された。特定の条件下では、より高い細孔容積が一般的により低いpH条件により達成されることが観察された。この物質の多孔性は 50 ± 10 の周辺にピークを持って約30～約200 の範囲であることが観察された。

【0033】

特定の条件下では、ミミズ状形態のシリカの合成の前のアルミニウム、亜鉛、及びパラジウムなどの1つ以上の金属によるケイ酸のドーピングは、動力学/熱力学及び縮合条件を変化させ、典型的には多孔性の減少をもたらす。チタニウムの添加は例外として言及されるべきである。チタニウムが例えば硫酸チタニウムとして低いpHでケイ酸に加えられる場合、チタニア塩それ自身がアルカリ性pHで沈殿し、追加的な多孔性を生成する。1実施形態では、硝酸亜鉛をケイ酸中に加えることにより、亜鉛がマトリックス内にドーブされる。亜鉛は触媒の活性を低減することなくミミズ状形態のシリカの表面に固定化されることができ、及び抗菌性材料上に経済的なリサイクル可能な触媒を生成させる。

30

【0034】

更なる実施形態では、本発明の含シリカ物質の表面は修正されることができる。代表的な表面修正剤としては、シラン、シラノール、有機金属化合物、金属、金属酸化物、ポリマー、蛍光構成部分など及びその組み合わせが挙げられる。表面修正されたミミズ状形態の含シリカ物質の可能な適用は、廃水からの重金属除去である。例えば、ミミズ状形態のシリカ形成反応の終了後に、反応物中に加えられたシラノールによる修飾を介して、ミミズ状形態のシリカの表面上にチオール基が配置された。試験された廃水はpH3で、130 mg/LのCu及び140 mg/LのMnを含んでいた。図10に図示される試料が、銅の除去について試験され、系内の約75%の銅を除去することが見出された。

40

【0035】

1実施形態では、ケイ酸調製段階でEDTAにより修正されたシリカが試験され、銅の約98%を除去することが見出された。物質の多孔率を考慮すると、例えば、シラノール基を用いる表面修正は、試料の細孔容積及び表面積を約50%減少させた。図13は多孔性シリカ粒子のSTEM画像を示し、及びミミズ状形態のシリカの表面特性を修正するた

50

めに用いられたシラン化学物質の例を示している。

【0036】

更に好適な実施形態では、本発明の含シリカ物質は添加物としての界面活性剤を用いることなく合成され得る。この種の物質合成における界面活性剤の使用は、特定の条件化においては経済的に合理性がある。例えば界面活性剤は努力を要せずに細孔から除去されることができ、及び次にリサイクルされて、次の合成に再使用される場合である。

【0037】

上述のことは、説明的な目的が意図され、本発明を制限することを意図していない、以下の実施例を参照することにより、より良く理解され得る。

【実施例】

【0038】

一般的合成、調製及び分析

ブルナウアー (Brunauer)、エメット (Emmett)、及びテラー (Teller) (BET) 試料の調製は、最大約300 での、約1~4時間 (及び最大約24時間にわたる) 脱気を含んだ。かかる脱気 (及び乾燥) は、約室温~約300 の範囲の温度で行うことができる。窒素の物理吸着の測定は、Autosorb-1C測定装置 (カンタクローム・インスツルメンツ (Quantachrome Instruments)、フロリダ州ポイントン・ビーチ (Boynton Beach)) を用いて遂行された。以下の試料についてのデータは、多点のBET表面積、細孔容積、及びBJH吸着細孔サイズ分布を含む。

【0039】

分析電子顕微鏡 (AEM) による特性評価は焼成された試料に対して行われた。焼成は典型的には約300 ~約1,200 で約2時間行われた。選択された試料は、Cu TEMグリッドでコートされた穴のある炭素フィルムを用いて調製された。少量の焼成された粉末が脱イオン水又はイソプロパノールに分散され、及び超音波浴中で試料の分散が増加された。1又は2滴の試料をTEMグリッドに取り付け、次いで60 で乾燥させた。

【0040】

TEM画像は、JEOL 2010F FastEM STEM/TEMとSchottkyFEGソースを用いて取得された。顕微鏡は200kVで操作された。STEMモードでは、顕微鏡は15pAの電流と共に0.13nmのプロブ・サイズを生成する能力があり、10,000,000倍を越える倍率を可能にした。顕微鏡には、標準超高分解能対物レンズ磁極片、JEOL円環状暗視野検出器、ポスト・カラム・ガタン・イメージング・フィルター (post-column Gatan imaging filter (GIF))、及びドリフト補正を含む光素子検出器を有するノラン・ピスタEDXシステム (Noran Vista EDX system) が装備されている。顕微鏡内のレンズ条件は13mradの収束角及び52mradの集束角で0.2nmのサイズのプロブについて規定されている。これらの設定を用いると、非干渉性のZ-コントラスト画像を持ち、構造の直接画像を取得することを可能にする、十分に有意な情報を得るためには、40pAでのプロブ電流で十分であった。

【0041】

組成を評価するための元素マップを得るために、STEM-XEDSが適用された。この技法を用いた分解能は約1nmに限定された。元素マップは、統計的に有意な回数での試料の探査、及びエネルギー・ウインドウ法 (energy window method) の適用により得られた。少量成分 (例えば数原子%) の元素について元素マッピングを行うときには、検出限度が影響され得るために、設定は注意深く選択された。STEM-XEDSマップの質は、実験後の画像処理により改善された。画質及び画像外観を改善するために、熟練した様式で、色飽和の調整、コントラスト水準の分離、及び高域フィルタリングが行われた。

【0042】

実施例 1

冷却された 3 w t % ~ 6 . 5 w t % のケイ酸ナトリウム溶液の陽イオン交換によりケイ酸を調製することにより、ミミズ状形態の多孔性含シリカ物質が合成された。陽イオン交換のステップは、ケイ酸を例えば容器中で混合するか、又はカラムを通過させるなどの、イオン交換樹脂に曝露するか、又は接触させる、任意の手段を用いて行うことができる。1130 mL のケイ酸ナトリウム溶液を脱イオン水で 2 , 600 mL に希釈した。希釈されたケイ酸ナトリウム溶液は、カラム中に充填した酸性型の D o w e x M o n o s p h e r e (R) 650 - H 樹脂 (ダウ・ケミカル社 (D o w C h e m i c a l C o .) ミシガン州ミッドランド (M i d l a n d) から入手可能) に対し、樹脂 : 溶液として 1 : 2 の比率の溶液を、カラムを通すことにより脱イオン化した。カラム中の樹脂は最初 10 に脱イオン水で洗い流され、次いでカラム内に希釈されたケイ酸ナトリウム溶液を通過させた。溶出液が p H 3 . 5 に達したとき (ケイ酸ゾルの存在を意味する) に、溶出液を収集した。生成されたケイ酸ゾルは、脱イオン水のケイ酸に対する比率に応じ、一般的に 1 . 0384 g / m L ~ 1 . 0457 g / m L の範囲にわたる比重を有する。アルミニウムなどの金属源によりゾルがドーブされる場合には、クロルヒドロキシアルミニウムの形態で加えられた。酸化チタンがゾル中の所望のドーパントの場合には、15 w t % の T i (S O ₄)₂ 溶液がゾルに加えられた。

【 0043 】

反応の設定は図 11 に示される。図示された実験室反応器は、5 L の二重壁の三頸の丸底フラスコである。存在し得る残渣又は汚染物質をフラスコ壁から除去するために、反応器は 0 . 5 N 苛性ソーダ溶液に漬けられ、及び脱イオン水で中性になるまですすがれた。フラスコは標準の較正されていないライトニン (L i g h t e n i n) ミキサーにより攪拌された。頸を通して熱電対を通過させ、もう 1 つの向かい側の頸には添加用ホースを取り付けた。H C l の脱イオン水溶液を 300 r p m の攪拌下にフラスコに加え、p H を 2 未満に保った。前もって調製された、ドーブされた / ドーブされない酸ゾルをフラスコに加えた。この時点で構造修正剤を加え得る。20

【 0044 】

シリカの沈殿を誘導するために、ドーブされた / ドーブされないアンモニア溶液をさまざまな供給速度で加えて強制的な p H 変化をシリカ・ヒールにもたらした。アンモニアのドーピングはヒドロキシカルボン酸を含むことができる。フラスコ内に生じる反応は発熱 30 的であるために、フラスコは二重壁の間を通過する水道水を用いて冷却され反応温度が室温に保たれた。アンモニア溶液を加える間に、p H は 4 に上昇することがあり、所望であれば p H を下げるために H C l を導入できる。続く金属ドーピングは、蠕動ポンプを用い、所定の速度で貯液槽から、例えばテトラクロロパラジウム酸 (I I) ナトリウム及び脱イオン水の混合物を加えることにより行われた。いくつかの反応では、p H は徐々に高い p H に変化し、最大 10 . 5 の最終 p H に達した。最終生成物を得るために試料は 65 ~ 150 の範囲の温度で一晩乾燥され、次いで 500 ~ 600 で 2 時間の焼結ステップが行われた。

【 0045 】

以下の実施例では、さまざまなフッ化物イオン及び有機酸を用いるシリカ・マトリックスの修正を含む、合成されたミミズ状形態の含シリカ物質の選択について記載する。加えて、これらの実施例では、金属酸化物のシリカ・マトリックス中へのドーピングと同様に、金属酸化物によりドーブされたシリカの初期湿潤性による金属ドーピングについて記載する。40

【 0046 】

実施例 2

ケイ酸は、600 mL のケイ酸ナトリウム溶液を、4 L の脱イオン水により希釈して調製した、冷却された 6 . 5 w t % ケイ酸ナトリウム溶液を陽イオン交換することにより調製された。希釈されたケイ酸ナトリウム溶液は、カラム中に充填した酸性型の D o w e x M o n o s p h e r e (R) 650 - H 樹脂 (ダウ・ケミカル社 (D o w C h e m i 50

c a l C o .) ミシガン州ミッドランド (M i d l a n d) から入手可能) に対して、樹脂：溶液として 1 : 2 の比率の溶液を、カラムを通し脱イオンした。カラム中の樹脂は最初に脱イオン水で洗い流され、次いでカラム内に希釈されたケイ酸ナトリウム溶液を通過させた。溶出液が、ケイ酸の存在を示す酸性になると直ちに溶出液が収集された。

【 0 0 4 7 】

室温で 6 m L の脱イオン水が反応フラスコに加えられ、及び 2 m L の H C l がヒール (h e e l) に加えられた。加えて、このヒールは 1 8 . 8 g の酸ゾル (比重 : 1 . 0 4 4 3) に加えられ、及び定常的に 3 0 0 r p m で搅拌された。0 . 5 4 g の溶解されたクエン酸一水物を含む 3 6 g の 2 8 % N H ₄ O H 溶液を含むアンモニア溶液が調製された。シリカの沈殿を誘導するために、アンモニア溶液がヒールに 0 . 1 2 m L / m i n の速度で加えられた。搅拌速度を 8 0 0 r p m に増大し、望まれないゲル化を崩壊させた。最終試料は還流下に p H 1 1 . 5 に 2 時間保たれた。物理吸着データは、1 8 6 m² / g の表面積、1 . 6 5 c c / g の細孔容積、及び 3 5 3 . 8 の細孔直径を示した。

10

【 0 0 4 8 】

実施例 3

室温で 6 m L の脱イオン水が反応フラスコに加えられ、及び 2 m L の H C l がヒールに加えられた。ヒールは 1 8 . 8 g の酸ゾル (比重 : 1 . 0 4 5 5) に加えられ、及び 0 . 0 1 モルの N a F が加えられた。ヒールは 3 0 0 r p m の搅拌下に保たれた。0 . 1 g の溶解されたクエン酸一水物を含む 9 g の 2 8 % N H ₄ O H 溶液を含むアンモニア溶液が調製された。シリカの沈殿を誘導するために、アンモニア溶液が、1 3 . 8 m l / 2 時間の速度でヒールに加えられた。最終試料は p H 5 のゲルであった。物理吸着データは、1 2 8 . 8 m² / g の表面積、1 . 7 3 c c / g の細孔容積及び a 5 3 6 . 3 の細孔直径を示した。

20

【 0 0 4 9 】

実施例 4

2 m L の H C l が室温で 6 m L の脱イオン水を含むフラスコに加えられた。ヒールは 1 8 . 8 g の酸ゾル (比重 1 . 0 4 2 6) に加えられ、及び 0 . 0 1 モルの N a F が加えられた。ヒールは 5 0 0 r p m の搅拌下に保たれた。9 g の 2 8 % N H ₄ O H 溶液を含むアンモニア溶液が調製された。シリカの沈殿を誘導するために、アンモニア溶液が、1 3 . 8 m l / 2 時間の速度でヒールに加えられた。最終試料は p H 5 のゲルであった。物理吸着データは、1 1 9 . 5 m² / g の表面積、1 . 1 m L / g の細孔容積及び 3 6 8 . 4 の細孔直径を示した。

30

【 0 0 5 0 】

実施例 5

2 2 2 . 2 m L の H C l が室温で 6 6 6 . 6 m L の脱イオン水を含む反応フラスコに加えられた。ヒールは 2 , 0 0 0 g の酸ゾル (比重 1 . 0 4 5 7) に加えられ、及び 4 5 0 r p m の搅拌下に保たれた。2 9 5 . 6 g の 2 8 % N H ₄ O H 溶液及び 4 . 4 g のクエン酸一水物を含むアンモニア溶液が調製された。シリカの沈殿を誘導するために、アンモニア溶液 2 4 0 m L が 2 4 0 m L / h r の速度で、6 0 m L が 9 6 0 m L / h r の速度で加えられた。反応の間 p H は監視され、及び p H 7 に達した後で 1 0 0 m L の H C l により p H 1 に調整された。最終試料の p H は 1 であった。最終試料は 1 5 0 のオープン内で 3 . 5 時間乾燥され (図 2 の 「 d r i e d 」 曲線) 、次いで製粉され、及びこの粉末は 6 0 0 で 2 時間焼結された (図 2 の 「 c a l 」 曲線) 。物理吸着データは、3 4 4 . 2 m² / g の表面積、1 . 2 4 m L / g の細孔容積及び 1 4 3 . 5 の細孔直径を示した。

40

【 0 0 5 1 】

実施例 6

1 1 1 m L の H C l が室温で 3 3 3 . 3 m L の脱イオン水を含む反応フラスコに加えられた。ヒールは 1 , 0 0 0 g の酸ゾル (比重 1 . 0 3 9 2) に加えられ、及び 2 3 0 r p m の搅拌下に保たれた。1 4 7 . 8 g の 2 8 % N H ₄ O H 溶液及び 2 . 2 g のクエン酸一水物を含むアンモニア溶液が調製された。シリカの沈殿を誘導するために、アンモニア溶

50

液 120 mL が 120 mL / hr の速度で、30 mL が 960 mL / hr の速度で加えられた。反応の間 pH は監視され、及びアンモニア溶液の 3 / 4 が加えられた後で、25 mL の HCl により pH 2 から pH 1 に調整された。最終試料の pH は 1 であった。この反応の間にゲル化は減少された。生成物は 150 のオープン内で 2 時間乾燥され、次いで製粉され及びこの粉末は 600 で 2 時間焼結された。物理吸着データは、 $636.8 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積、 $0.643 \text{ mL} / \text{g}$ の細孔容積及び 40.39 の細孔直径を示した。

【0052】

実施例 7

111.1 mL の HCl が室温で 333.3 mL の脱イオン水を含む反応フラスコに加えられた。ヒールは 1,000 g の酸ゾル（比重 1.0396）に加えられ、及び 330 rpm の撹拌下に保たれた。147.8 g の 28% NH_4OH 溶液及び 6.6 g のクエン酸一水物を含むアンモニア溶液が調製された。シリカの沈殿を誘導するために、アンモニア溶液が 200 mL / hr の速度でヒールに加えられた。反応の間 pH は監視され、及びアンモニア溶液の 3 / 4 が加えられた後で 25 mL の HCl により pH 2 から pH 1 に調整された。最終試料の pH は 1 であった。この反応の間にゲル化は減少された。生成物は 150 のオープン内で 2 時間乾燥され、次いで製粉され、及びこの粉末は 600 で 2 時間焼結された。物理吸着データは、 $307.1 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積、 $0.977 \text{ mL} / \text{g}$ の細孔容積及び 127.3 の細孔直径を示した。

【0053】

実施例 8

111.1 mL の H_2SO_4 が室温で 333.3 mL の脱イオン水を含む反応フラスコに加えられた。117.92 g の $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ が 117.9 mL の脱イオン水に溶解され、及び 1,000 g の酸ゾル（比重 1.0263）に加えられ、次いでヒールに加えられ、及び 230 rpm の撹拌下に保たれた。150 g の 28% NH_4OH 溶液及び 8.8 g のクエン酸一水物を含むアンモニア溶液が調製された。シリカの沈殿を誘導するために、アンモニア溶液が 120 mL / hr の速度でヒールに加えられた。反応の間、減少したゲル化が観察された。生成物は 150 のオープン内で 2 時間乾燥され、次いで製粉され及びこの粉末は 600 で 2 時間焼結された。物理吸着データは、 $476.4 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積、 $0.546 \text{ mL} / \text{g}$ の細孔容積及び 45.863 の細孔直径を示した。

【0054】

実施例 9

253 g の HCl が室温で 763.25 mL の脱イオン水を含む反応フラスコに加えられた。7.51 g の $\text{Al}_2(\text{OH})\text{Cl}_5$ が 210.75 g の酸ゾル（比重 1.0384 g / mL）を有する 70 mL の脱イオン水に加えられた。この溶液は 2,300 g の酸ゾル（比重 1.0384 g / mL）に加えられ及びヒールに加えられた。ヒールは 450 rpm の撹拌下に保たれた。710 g の 28% NH_4OH 溶液及び 43.5 g のクエン酸一水物を含むアンモニア溶液が調製された。シリカの沈殿を誘導するために、アンモニア溶液が 320 mL / hr の速度でヒールに加えられた。反応の間、増加したゲル化が観察され、撹拌を 700 rpm に増大させてこのゲル化を妨害した。この生成物は、30 分間還流後に沈殿したゲルに Pd 溶液（58 mL の脱イオン水で希釈した 5.8 g Na_2PdCl_4 ）を加えることによりよりドーブした。生成物は 150 のオープン内で 3 時間乾燥され、次いで製粉され及びこの粉末は 600 で 2 時間焼結されて得られた。物理吸着データは、 $286.1 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積、 $0.952 \text{ mL} / \text{g}$ の細孔容積及び 133.1 の細孔直径を示した。

【0055】

実施例 10

131.3 g の HCl が室温で 333.3 mL の脱イオン水を含む反応フラスコに加えられた。0.7 g の KF が 17 mL の脱イオン水に溶解され、1,000 g の酸ゾル（比重 1.0384 g / mL）に加えられ、これがヒールに加えられた。ヒールは 450 rpm の撹拌下に保たれた。210.6 g の 28% NH_4OH 溶液及び 13.2 g の DL - 酒

10

20

30

40

50

石酸を含むアンモニア溶液が調製された。シリカの沈殿を誘導するために、アンモニア溶液が320 mL/h rの速度でヒールに加えられた。最終生成物はより低い粘度を有し最終pH1であり、150 のオープン内で3時間乾燥され、次いで製粉され及びこの粉末は600 で2時間焼結されて得られた。物理吸着データは、 $181.5 \text{ m}^2/\text{g}$ の表面積、 1.58 cc/g の細孔容積及び348.6 の細孔直径を示した。

【0056】

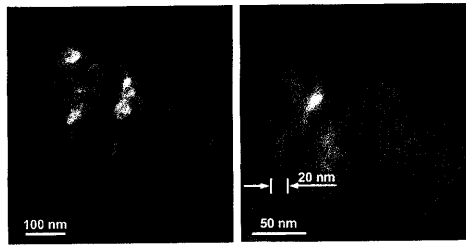
実施例11

393.9 gのHClが室温で1000 mLの脱イオン水を含む反応フラスコに加えられた。2.1 gのKFが30 mLの脱イオン水に溶解され、3,000 gの酸ゾル(比重 1.0414 g/mL)に加えられた。シリカに基づき5 wt%の $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 、2.9 g HCl、及び23.4 mL脱イオン水を酸ゾルに加えることにより TiO_2 ドーピングが行われた。この溶液をヒールに加え、450 rpmで10分間撹拌を保った。221.2 gの28% NH_4OH 溶液及び26.4 gのDL-酒石酸を含むアンモニア溶液が調製された。シリカの沈殿を誘導するために、アンモニア溶液が320 mL/h rの速度でヒールに加えられた。反応は315 rpmで撹拌された。この生成物は、30分間還流後に沈殿したゲルにPd溶液(100 mLの脱イオン水で希釈した $0.78 \text{ g Na}_2\text{PdCl}_4$)を160 mL/h rの速度で加えることによりによりドーブした。この反応混合物を定常的に2時間400 rpmで撹拌して、pHは1であった。150 のオープン内で3時間乾燥され、次いで製粉され及びこの粉末を600 で2時間焼結されて最終生成物が達成された。物理吸着データは、 $587.5 \text{ m}^2/\text{g}$ の表面積、 0.56 mL/g の細孔容積及び38.07 の細孔直径を示した。

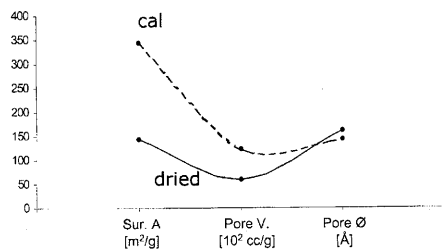
【0057】

本明細書において記載された、現在の好適な実施形態に対する、さまざまな変更及び修正は、当業者にとり明白であることを理解されたい。かかる変更及び修正は本発明の趣旨と範囲を逸脱することなく、及び意図された利点を損なうことなく可能である。したがって、かかる変更及び修正は、添付される特許請求の範囲に包含されることが意図される。

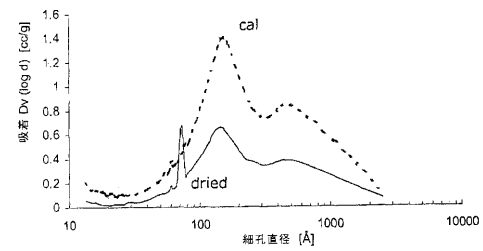
【図 1】



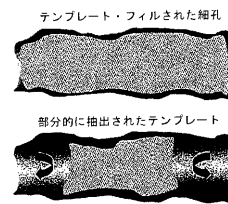
【図 2】



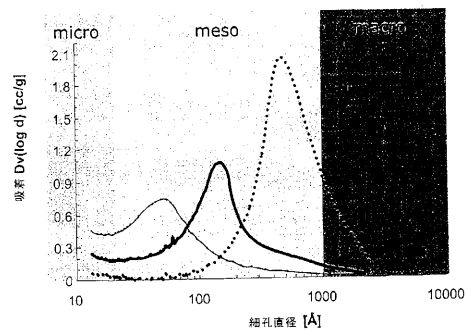
【図 3】



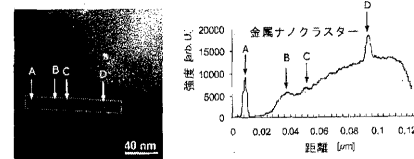
【図 4】



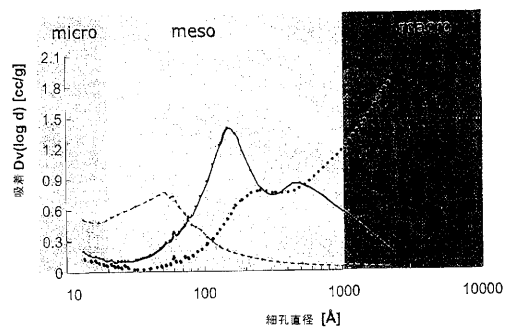
【図 5】



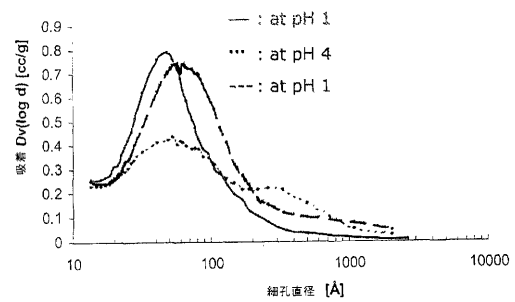
【図 7】



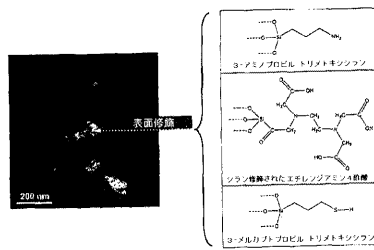
【図 6】



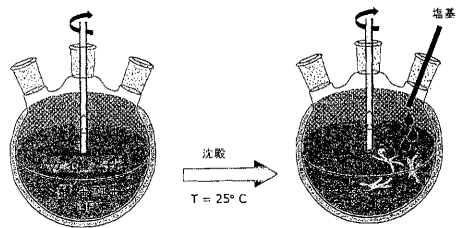
【図 8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

審査官 西山 義之

- (56)参考文献 特開平07-118008(JP,A)
特開昭61-117113(JP,A)
特開昭61-158810(JP,A)
特開2003-253154(JP,A)
特開2005-112639(JP,A)
特開2002-179422(JP,A)
特開2002-173314(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01B 33/00 - 33/193