

## エマルションを反応場とした球状多孔質 ニューセラミックスの合成

### Synthesis of spherical porous new-ceramics particles in W/O emulsion

代表研究者 愛媛大学工学部助手 山下 浩  
Assist. Prof., Faculty of Engineering, Ehime University.  
Hiroshi YAMASHITA

Spherical porous new-ceramics particles were synthesized by the sol-gel process in W/O emulsions. The pore size of the silica gels could be controlled within 4 to 600 nm by changing compositions of tetramethoxysilane, polyethyleneglycol (PEG), H<sub>2</sub>O and organic solvent in the starting solutions. The interconnected pore structure of the gels could be made by eliminating PEG from gel bodies. Spherical silica glass particles with interconnected pore structure were synthesized from spherical borosilicate particles by the successive thermal and acid treatment. The size of pores could be controlled within 10 to 50 nm by selecting temperature and time of thermal treatment. Spherical titania and zirconia particles were synthesized from titanium tetraisopropoxide and zirconium oxychloride, respectively. The specific surface area of the titania and zirconia particles could be controlled within 144 to 210 and 55 to 90 m<sup>2</sup>/g, respectively. These results suggest that the pore size of the particles can be controlled.

#### 研究目的

近年、化学工業、発酵工業等でより付加価値の高い物質の生産が行われている。これらのもの、特に医薬品、農薬などは生理活性をもつものが多く、分離精製過程で失活しやすいこと、極めて類似した性質の化合物を分離すること、分子量的に広範であることなど極めて難しい分離技術の克服が必要不可欠である。そうすることによって我々に、より安全なもの、より効果的なものを供給することができる。これらの物質を効果的に分離できる代表例としては、やはり高速液体クロマトグラフィー (HPLC) があげられよう。その充填剤としては、さまざまな材質のものが開発されている。しかし、機械的強度等を考えると、無機材質のものがよい。その典型例としてはシリカゲルがあげられよう。現在最も汎用されているシリカゲルとて、必ずしもユーザーのニーズに込えているとは言えず、シリカゲルにかわる新規充填剤の開発が

待たれるところである。

本研究では、W/Oエマルションを反応場とし、そのマイクロカプセル内で金属アルコキシドあるいは金属塩化物を出発原料とするゾルーゲル反応を利用して加水分解・重合反応を制御することにより、粒子径及び細孔径の揃った球状多孔質ニューセラミックス粒子を合成することを目的とする。

#### 研究経過

金属アルコキシドの加水分解・重合反応の制御をW/Oエマルション内で行わせるため、まず取り扱いが簡単なシリコンアルコキシドを選んだ。この出発溶液にジメチルホルムアミド (DMF) を添加して加水分解・重合反応を制御した。さらに水溶性高分子であるポリエチレングリコール (PEG) を添加して、シリコンアルコキシドの加水分解・重合過程でこのものとPEG水溶液の相溶

性の低下による相分離現象を利用して絡み合い構造を有する球状多孔質粒子 (SP1) を合成した。また、シリコンアルコキシド溶液中に酢酸ナトリウム (あるいはクエン酸ナトリウム) 及びトリエチルボレートを加えて、均一なホウケイ酸塩ガラス球状粒子を合成し、通常の熱処理により分相を行わせ、酸に可溶性成分の溶出により、絡み合い構造を有する球状多孔質粒子 (SP2) を合成した。これらの知見を、チタニア (TP1) あるいはジルコニア粒子 (ZP1) にも応用した。なおチタニア及びジルコニア粒子の出発物質としては、それぞれチタンテトライソプロポキシド (TP) 及びオキシ塩化ジルコニウム (ZO) を用いた。

## 研究成果

### (1) SP1 粒子のモルホロジーに及ぼすPEGの分子量と濃度の影響

PEGの分子量が200及び2000のとき、SP1粒子は絡み合い構造を形成しなかった。すなわちシリカ2次粒子の凝集によってSP1粒子は形成されている。このときの細孔直径及び比表面積は、それぞれ4 nm及び500 m<sup>2</sup>/gであった。この値は、PEGを用いない通常のゾルゲル法によるものとよく似ている。一方、PEGの分子量が500000及び2000000のとき、この水溶液の粘度が非常に高いためW/Oエマルジョン中での粒子の形成が困難であった。PEGの分子量が20000 (SP1-2) 及び50000 (SP1-5) のとき、球状で単分散の粒子が得られた。PEGの濃度に及ぼすこれらの粒子の細孔径及び比表面積の結果を図1及び2に示す。なお細孔径は、細孔径分布曲線のピーク値とした。PEGの濃度の増加と共に細孔径は増大した。細孔径すなわち構造周期 ( $\Lambda_m$ ) とスピノーダル温度 ( $T_s$ ) との関係<sup>3)</sup>は式(1)によって示される。

$$\Lambda_m \propto K(T_s - T_1)^{1/2} \quad (1)$$

ここでK及び $T_1$ は、それぞれ比例定数及び実験温

度である。 $T_1$ はこの実験において一定である。SP1-5及びSP1-2粒子において、TMOSに対するPEGのモル比がそれぞれ0.3及び0.4より大きいとき、PEGの濃度の増大に伴い細孔径は減少した。このことは、Uoら<sup>3)</sup>のバルク体ゲルの結果と同様である。一方、比表面積はPEG濃度の増加と共に増加した。このことは、すなわち細孔径の減少を意味している。図3は[PEG]/[TMOS]比が0.2、0.3及び0.8の時のSP1-5粒子のSEM写真である。[PEG]/[TMOS]比が0.3の時、PEGの分子量の増大に伴い比表面積が減少した。すなわち、高分子量の

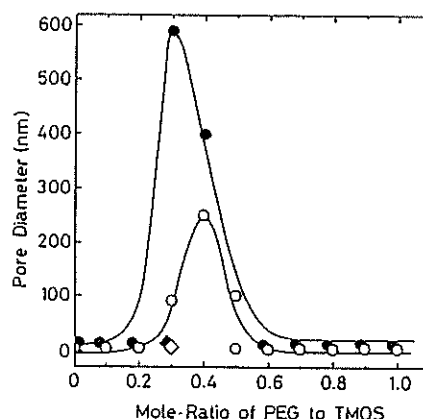


Fig. 1 Dependences of pore size on the concentration of PEG.  $\diamond$ : PEG-200;  $\blacklozenge$ : PEG-2000;  $\circ$ : PEG-20000;  $\bullet$ : PEG-50000.

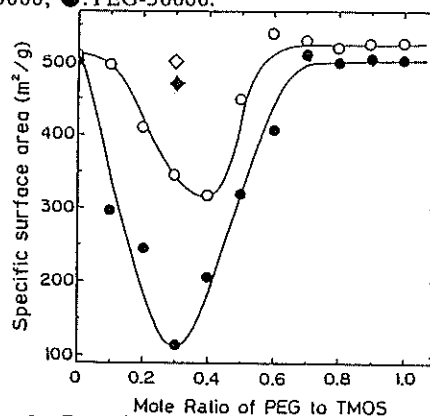


Fig. 2 Dependences of specific surface area on the concentration of PEG; all symbols are the same as in Fig. 1.

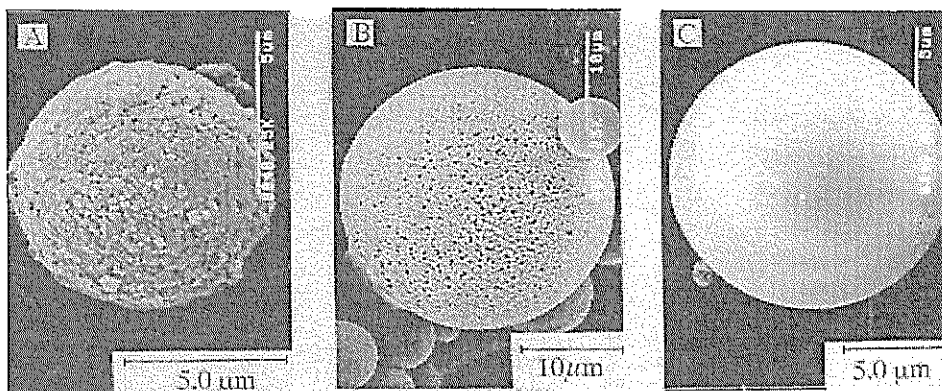


Fig. 3 Morphologies of SP1-5 particles. [PEG]/[TMOS] ratio: A = 0.2; B = 0.3; C = 0.8.

PEGを用いたとき粒子中に大きな細孔が観察された。[PEG]/[TMOS]比が0.2以下の時、シリカ2次粒子の凝集による比表面積の増大が見られた。

### (2) SP1 粒子のモルロジーに及ぼす溶媒の効果

溶媒の違いによるSP1-5粒子の比表面積と細孔径の変化を表1に示す。ここで、溶媒EG、MeOH、TMG、DMF及びFAは、それぞれエチレングリコール、メタノール、トリメチレングリコール、ジメチルホルムアミド及びホルムアミドである。ルイス塩基であるDMF及びFAはアンモニア触媒のように3次元構造を形成するため、細孔径は小さかった。

Table 1 Effect of solvents on specific surface area and pore diameter of SP1-5 particles

Solvent	Specific surface area / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Pore diameter / nm
EG	112	590
MeOH	113	590
TMG	234	320
DMF	360	86
FA	377	60

TMOS:Solvent:H<sub>2</sub>O:HCl:PEG=1:9:20:0.01:0.3.

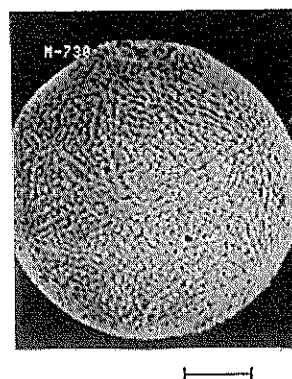


Fig. 4 Typical SEM image of the SP2 particle. Thermal treatment temperature is 730 °C; bar=5 μm.

### (3) SP2粒子の合成

図4は730°Cで熱処理して分相させ、その後酸に可溶性成分を溶出したときのSEM写真である。ホウケイ酸ナトリウムガラスの分相によって形成される一般的な多孔質ガラスと同様に、絡み合った構造を有している。この粒子の比表面積は40  $\text{m}^2/\text{g}$ であった。図5は熱処理温度の影響を見たものである。式(1)からも明らかなように、熱処理温度の増大に伴い、細孔径は大きくなっている。すなわち熱処理温度を種々設定することにより、細孔径を制御できることがわかる。今回の実験での制御範囲は10から50 nmであった。

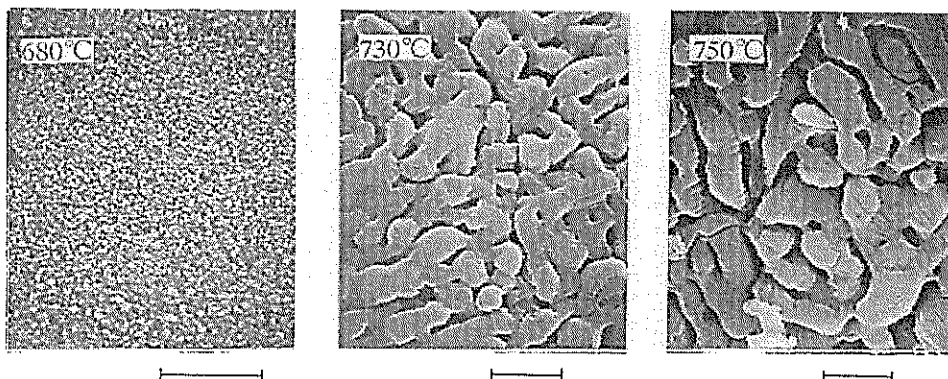


Fig. 5 Effect of thermal treatment temperature on pore size of SP2 particles; bar=1  $\mu\text{m}$ .

#### (4) TP1 粒子の合成

TPの加水分解速度を制御するため、出発溶液中にジエタノールアミンを添加した。DEAがTPに対して1当量未満においては、TPの加水分解速度が速すぎて、球状粒子が得られなかった。1.5当量程度が適量であった。乳化時間を1から4時間の範囲で変えて、得られたチタニア粒子の比表面積に及ぼす影響をみた。乳化時間は、比表面積に影響しなかった。加水分解時間を、0.5から2.5時間の範囲で変えて、比表面積に及ぼす影響をみた。加水分解時間が長くなるにつれて比表面積は210から144  $\text{m}^2/\text{g}$ に減少した。このことは、加水分解時間を長くすることによって2次粒子の成長が促進し、結果として比表面積の減少、すなわち細孔径の増大につながったものと考えている。

#### (5) ZP1 粒子の合成

出発溶液中にカルシウムを添加することにより、球状粒子が得られた。尿素及びヘキサメチレンテトラミンの添加量を変えることにより、55から90  $\text{m}^2/\text{g}$ の範囲で比表面積を変えることができた。得られたこれら球状粒子は、多孔構造をとっていることが考えられ、HPLC充填剤への応用が期待される。

#### 参考文献

1) J. W. Cahn, *Acta. Metall.*, **9**, 795-801 (1961).

2) M. Uo, K. Yamashita, M. Suzuki, E. Tamiya, I. Karube, and A. Makishima, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100**, 426-429 (1992).

#### 今後の課題と発展

球状多孔質シリカ粒子については、4から600nmと幅広い範囲で細孔制御ができ、高分子量物質である生体関連物質など分離のためのHPLC用充填剤としての利用が期待される。紙面の関係で割愛したが、得られた粒子のHPLC用充填剤の応用としてアミノ酸の光学分割を行った。今後は、得られた粒子表面をいろいろ化学処理してHPLC用充填剤としての応用を目指していきたい。

また、チタニア及びジルコニア粒子については、まだ研究途上であり、シリカ粒子なみの細孔制御ができるよう今後検討していきたい。

#### 発表論文リスト

(1) Synthesis of Porous  $\text{SiO}_2$  Spherical particles by Sol-Gel Methods in W/O Emulsion, A. Hirose, H. Yamashita and T. Maekawa, *Anal. Sci.*, **10**, 737-741 (1994).

(2) Synthesis of Microporous Silica Gel and Glass Particles in W/O Emulsion, H. Yamashita and T. Maekawa, *Ceramic Transactions*, Vol. 51, "Ceramic Processing Science and Technology", 39-43 (1994).