

(¹NTTMI 研, ²産総研)○ 上野祐子 ¹, 堀内勉 ¹, 丹羽修 ¹, 周豪慎 ², 山田健朗 ², 本間格 ²

【緒言】周期的なナノサイズ細孔構造を有するメソポーラスシリカは、触媒や吸着剤、ナノ構造構築の場など様々な応用が期待される新材料として注目されている。この中で、自己組織化するブロック共重合ポリマーを鋳型として合成されるものは、細孔直径が 5 ~ 10nm 程度と比較的大きなサイズに制御が可能であるという特徴をもつ。さらに、これらのメソ孔(IUPAC の定義では、2nm ~ 50nm の細孔)とともに、さらに微小なサイズのマイクロ孔(同、2nm 以下の細孔)を有することが最近の報告から確かめられている。またこれらの細孔サイズは、鋳型分子の種類や合成時の温度などの条件に敏感に変化するため、これらの条件を選ぶことによりサイズ制御を行うことが可能である。今回我々は、メソポーラスシリカ(SBA-15)について、メソ孔・マイクロ孔の細孔サイズの焼結温度依存性(773K ~ 1273K)を窒素吸着等温線により調べた。また、ベンゼン・トルエン吸着等温線測定から、973K と 1073K の間でトルエンの比表面積だけが著しく減少するという、ベンゼンに対するトルエンの分子篩現象を確認した。そこで、焼結温度依存性および分子篩現象を解析するため、メソ孔・マイクロ孔に対応する 2 種類の円柱から成る幾何学モデルを作り、これを用いて再現を試みた。本稿ではこれらの結果について報告する。

【実験】

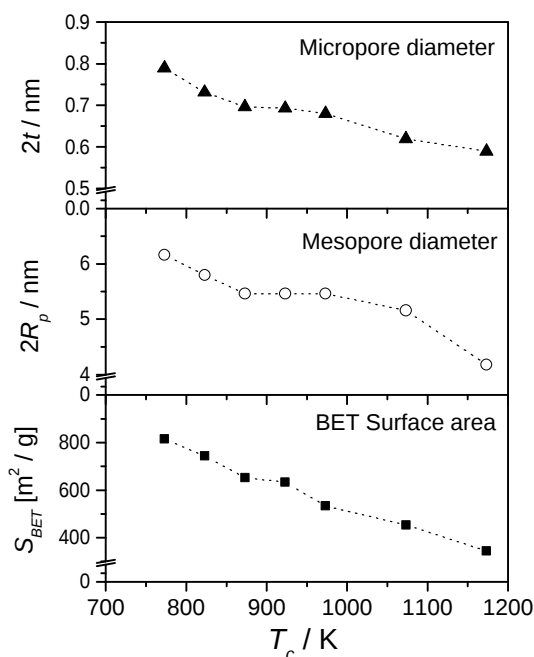
SBA-15 は、文献 1 に従って合成した。合成したメソポーラスシリカを数個に分割し、焼成温度 T_c が 773, 823, 873, 923, 973, 1073, 1173K の 7 種類(それぞれ SBA-15- T_c と表記する)の試料を合成した。窒素、ベンゼン、トルエンの吸着等温線は、BELSORP Plus18 (日本ベル) を用いて測定した。前処理はそれぞれ 723K で 6 時間、真空化で脱ガスを行った。

【結果】窒素吸着等温線を、それぞれ BET 法、DH 法[2]および t -plot 法[3]を用いて比表面積、メソ孔細孔分布および平均マイクロ孔細孔径を求めた。それぞれの値について、 T_c を横軸としてプロットし、相関を調べた(図)。 T_c が高くなるに従って、比表面積、平均メソ孔径、平均マイクロ孔径がそれぞれ小さくなっていることが分かる。同様に、ベンゼンおよびトルエンの吸着等温線から、それぞれについての比表面積を求めた。その結果、やはり T_c が高くなるに従って、ベンゼンおよびトルエンの比表面積(吸着量)が小さくなることがわかった。しかし、窒素およびベンゼンについては、 T_c による比表面積の減少は徐々起こっているが、トルエンについては、 T_c が 973K から 1073K の間で急激に減少が見られることが分かった。

【考察】このトルエンに特異な現象を解明するため、SBA-15 の細孔構造のモデルとして、メソ孔・マイクロ孔に対応する 2 種類の円柱を組み合わせたモデルを作成し、これを用いて T_c による比表面積の変化の再現を試みた。ここで、モデルの比表面積は、メソ孔・マイクロ孔に対応する 2 種類の円柱の表面積の合計とし、メソ孔・マイクロ孔の径は窒素吸着等温線から得られた結果

を用いることとした。

この単純な円柱モデルを用いて、実験で得られた T_c による比表面積の減少を定量的に良好に再現することに成功した。さらに、ベンゼンおよびトルエンのファンデルワールス半径の3軸平均値を求め、これよりマイクロ孔径が小さい場合にはマイクロ孔内への吸着が起こらないという分子篩効果を仮定し、マイクロ孔の表面積の寄与を無視することにした。これにより、マイクロ孔が 0.6nm 以下となる領域においては、トルエンのマイクロ孔への吸着を無視することができる。この臨界点が 973K 付近となり、実測されたトルエンの急激な比表面積の減少を再現することができた。よって、観測されたトルエンに特異な吸着現象は、マイクロ孔のサイズによる分子篩効果によってほぼ説明できることが示された。



図：BET 比表面積とメソ孔・マイクロ孔平均直径の焼成温度(T_c)による変化

【まとめ】メソポーラスシリカ (SBA-15) について、メソ孔・マイクロ孔の細孔サイズの焼結温度依存性 (773K ~ 1273K) を窒素吸着等温線により調べた。その結果、焼結温度が高いほど、メソ孔・マイクロ孔とも平均細孔サイズが小さくなり、これに伴って比表面積が減少することが分かった。また、この焼結温度依存性を、メソ孔・マイクロ孔に対応する2種類の円柱モデルを用いて再現を試みた。その結果、細孔サイズの変化による比表面積の減少を定量的に再現できることを示した。さらに、ベンゼン・トルエン吸着等温線から、973K と 1073K の間でトルエンの比表面積だけが著しく減少するという、ベンゼンに対するトルエンの分子篩現象を確認した。上記の円柱モデルにおいて、マイクロ孔に相当する円柱の直径が平均分子サイズより小さい場合に、マイクロ孔の分子篩効果を考慮してこれが寄与する表面積を無視すると、トルエンの分子篩現象がよく再現できることが分かった。このような分子篩効果を用いて、メソポーラスシリカのガスセンサ材料への応用[4]などが期待できる。

【参考文献】

- [1] Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6024.
- [2] Dollimore, D.; Heal, G. R. *J. Appl. Chem.* **1964**, 14, 109.
- [3] Lippens, B. C.; de Boer, J. H.; *Catalysis* **1965**, 4, 319.
- [4] Ueno, Y.; Horiuchi, T.; Tomita, M.; Niwa, O.; Zhou, H-S.; Yamada, T.; Honma, I. *Anal. Chem.* **2002**, 74, 5257.