

可溶化ミセルを鋳型として細孔内に第二相を導入した MCM-41 複合多孔体の合成

大瀧, 倫卓
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

稲田, 和正
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

江口, 浩一
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

荒井, 弘通
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

<https://doi.org/10.15017/17425>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 19 (1), pp.9-14, 1997-06-01. 九州大学大学院総合理工学研究科
バージョン :
権利関係 :

可溶化ミセルを鋳型として細孔内に第二相を 導入した MCM-41 複合多孔体の合成

大 瀧 倫 卓*・稲 田 和 正**
江 口 浩 一*・荒 井 弘 通*

(平成9年2月28日 受理)

Synthesis of MCM-41 based Mesoporous Nanocomposites Incorporating the Secondary Phases in their Channels by Using Solubilizing Micelles as a Template

Michitaka OHTAKI*, Kazumasa INATA**, Koichi EGUCHI*, and Hiromichi ARAI*

MCM-41 based mesoporous nanocomposites are synthesized by use of the solubilization effect of surfactant micellar templates. UV-VIS spectra of the nanocomposites correspond well to those of the solubilized hydrophobic substances, *e.g.* tetraphenylporphyrin, ferrocene or Au ultrafine particles. A hydrophobic fluorescent probe confirms that the hydrophobic substances solubilized in the templating micelles are successfully incorporated in the channels of MCM-41. The fluorescence maximum of the probe in MCM-41 indicates a considerably hydrophobic environment compared to that the SiO₂ framework of the pore walls would provide. Calcined MCM-41 incorporating ferrocene shows an excitonic absorption at 310nm, suggesting formation of quantum-sized Fe₂O₃ within the channels.

1. 緒 言

多孔体についての IUPAC の規定によれば、孔径が $\leq 20 \text{ \AA}$ の細孔はマイクロポア、 $\sim 20\text{-}500 \text{ \AA}$ の範囲はメソポア、それ以上のものはマクロポアに分類される。ゼオライトと呼ばれる結晶性アルミノシリケートは均一なマイクロポアを有する典型的な多孔質無機物質で、ZSM-5に代表される高シリカゼオライトはその固体酸性と均一な細孔サイズによって優れた基質選択的触媒活性を示すため、石油化学などで広く用いられている。しかし、人工合成も含めて現在までに得られているゼオライトの細孔径は最大でも $\sim 14 \text{ \AA}$ であった¹⁾。より孔径の大きいメソポアを有する多孔質無機物質としてはシリカや種々の層状化合物が知られているが、これらの多孔質物質では細孔は不規則に配列しており、その孔径分布も広いため、形状選択性触媒や分子ふるいとしては一般に適していない。1992年、大孔径ゼオライトを合成することを目的とした米国 Mobile 社の Kresge らは、界面活性剤が水中でミセルと呼ばれる分子集合体を形成することを利用して、これらの存在下でシリカの水熱合成を行うことにより、M41S と総称されるメソ多孔質シリケートの合成に成功した²⁾⁻⁴⁾。なかでも MCM-41 と名付けられたものは、孔径が16

$\sim 100 \text{ \AA}$ の均一なメソポアが六方対称に配列した蜂の巣状の細孔構造を有しており、その高い規則性が注目を集めるところとなった。

界面活性剤は一般に分子中に疎水性基と親水性基を同時に有する両親媒性分子 (amphiphile) で、溶液中では濃度や溶媒の極性に依りて球状、棒状、カード状などの様々な集合状態を取る⁵⁾。例えば水中では、疎水性基を互いに寄り集めて親水性基を外側の液相側に向けミセルと呼ばれる集合体を形成して安定化する。また多くの界面活性剤ミセルは濃厚溶液中で自己組織的に液晶相を形成することが知られている⁶⁾。MCM-41 の生成機構は、水熱合成や加水分解の初期段階で生成する金属酸化物や水酸化物などの前駆体が、界面活性剤の棒状ミセルの表面に位置する親水性基と相互作用して協同的に液晶相を形成し、ミセルの外側で非晶質の酸化物骨格が成長することにより、液晶相の高度な規則性を反映したナノオーダーの細孔構造が生じるという「液晶鋳型機構 (liquid crystal templating)」によるものと理解されている^{3),4)}。現在までにシリケートやアルミノシリケート以外にも種々の金属酸化物について同様の多孔質酸化物が次々に合成されている⁷⁾⁻⁹⁾。しかし、これらの研究におけるミセルは、サイズが可変で高度な規則性を持ち、かつ熱処理で容易に除去できる有機物テンプレートとして捉えられているのみで、分子集合体としてのミセルの機能を有効に利用した研

*材料開発工学専攻

**材料開発工学専攻修士課程

究例は見当たらない。

界面活性剤ミセルは内部の疎水相に種々の疎水性物質を可溶化できることが知られており、この現象は乳化や洗浄作用として広く利用されている。このことは、鋳型となる分子集合体ミセルにおいても、その内部の提供する極微小環境に疎水性物質を安定に保持できることを意味している。このような可溶化ミセルを鋳型に用いれば、ミセルの周囲に酸化骨格が成長して形成された細孔内には可溶化された物質がミセルごと包含され、分子レベルで複合化した新規な多孔体が得られると期待される。さらに金属元素などを含む物質を可溶化させれば、熱処理により鋳型ミセルを除去した後は、金属酸化物などの無機相がミセル液晶相の空間配置を反映したままナノサイズの第二相として多孔体中に析出することが示唆される。さらに MCM-41 の細孔が著しい一次元性を有することを考慮すれば、究極的には高度に規則化した一次元量子線構造などの実現も期待しうる。

我々はこのような着想に基づき、疎水性の金属錯体や超微粒子を可溶化したミセルを鋳型とすることにより、これらの物質を分子オーダーで取り込んだ新規複合多孔体の合成を試みるとともに、疎水性蛍光プローブなどを利用して複合多孔体中の可溶化物質の存在環境を評価したので報告する。

2. 実験

4級アンモニウム界面活性剤の共存下でケイ酸エチルを加水分解することにより、常温で MCM-41 が合成できることが報告されている⁹⁾。界面活性剤としては $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$ (CTAB) を、可溶化物質としてはテトラフェニルポルフィン (TPP)、フェロセン ($(C_5H_5)_2Fe$, Fc)、疎水性蛍光プローブである *N,N*-ジメチル-1-ナフチルアミン (DMNA)、および金超微粒子 (AuUFP) を用いた。5% $(CH_3)_4NOH$ (TMAH) 水溶液 100ml に CTAB 0.02mol を溶解し (溶液 A, pH \approx 11)、可溶化物質の *n*-ヘキサンまたは $CHCl_3$ 溶液 1ml を加えて超音波処理により均一化した。金超微粒子の場合には溶液 A に $H AuCl_4$ を溶解し、500W Xe ランプを 3 時間照射して光還元^{10),11)}により赤色透明のミセル保護 AuUFP 分散液を得た。これらの可溶化ミセル溶液に $Si(OC_2H_5)_4$ (TEOS) 0.05mol を加えて室温大気中で 1 日攪拌した。固体生成物を分離して 3 回以上洗浄した後に室温で乾燥した。仕込みモル比は CTAB:TMAH:TEOS:H₂O=0.4:1:1:110 である。生成物の熱処理は N₂ 中で 2℃/min で昇温し、540℃で 1h 焼成した後空気に切り替えて 5h 焼成した。生成物の X 線回折パターンは理学電機製 X 線回折計 RINT 1400 により Cu K α 線を用いて 1~20° の範囲で

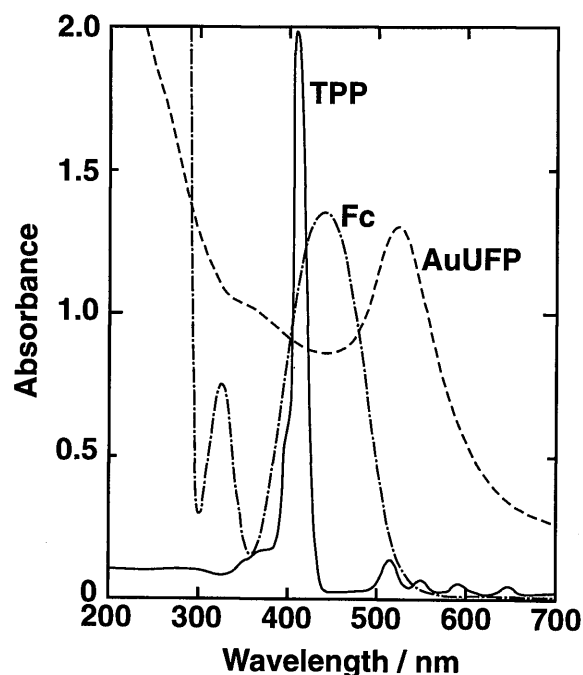


Fig. 1 UV-VIS absorption spectra of tetraphenylporphin (TPP), ferrocene (Fc), and Au ultrafine particles (AuUFP) in solutions.

ステップスキャン法により測定した。紫外可視吸収スペクトルは、日本分光製分光光度計 UVIDEC-660 により測定した。固体生成物のスペクトルは積分球を用いてアルミナを標準物質として拡散反射スペクトルを測定し、Kubelka-Munk 変換により吸光度に変換した蛍光スペクトルは島津製作所製分光蛍光光度計 RF-5300PC により室温で測定した。

3. 結果と考察

3.1 可溶化ミセルを鋳型とした MCM-41 の合成

Fig. 1 に示すように、可溶化物質である TPP, Fc, および AuUFP は可視域に強い吸収を持つ。TPP は溶液中では 410nm に非常に鋭い吸収ピークを示し、Fc は 330nm と 440nm に特徴的な吸収帯を示す。AuUFP の 520nm の吸収は金超微粒子のプラズマ共鳴吸収として良く知られているものである^{12),13)}。可溶化物質を含んだミセル溶液はいずれも透明均一で、TPP を可溶化したものは紫色、Fc は黄色、AuUFP は赤色であった。鋳型ミセル溶液に TEOS を加えると、加水分解に伴って約 30 分程度で固体が生成し始めた。可溶化物質を含まないミセル溶液を用いた場合には生成物は白色であったが、可溶化ミセルを用いた場合にはミセル溶液の色は生成する固体に移行し、反応終了後の液相は完全に無色になった。一方、固体生成物は Fig. 2, 3 に示すようにいずれも鋳型ミセル溶液によく対応した吸収スペクトルを示すことから、可溶化物質は事実上完全に生成物中に取り込まれたと考えられ

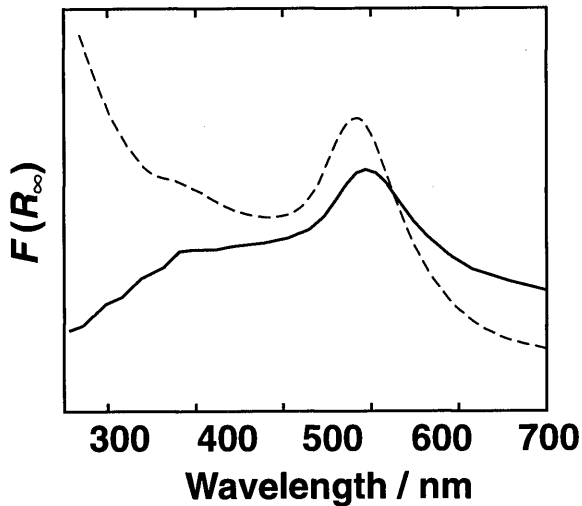


Fig. 2 UV-VIS absorption spectrum of MCM-41 synthesized by using templating micelles solubilizing Au ultrafine particles (AuUFP). The spectrum of the starting micellar solution containing AuUFP is also shown as dashed line.

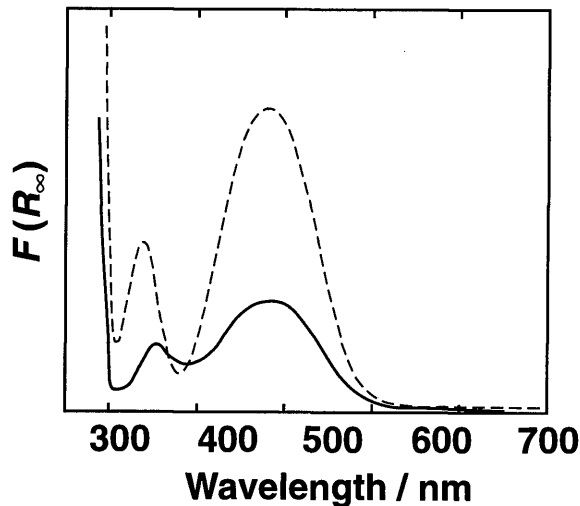


Fig. 3 UV-VIS absorption spectrum of MCM-41 synthesized by using templating micelles solubilizing ferrocene (Fc). The spectrum of the starting micellar solution containing Fc is also shown as dashed line.

る。

MCM-41 について報告されている XRD パターンは、通常約 40 \AA の面間隔に対応する強い第一ピークと、六方晶の $hk0$ 反射に帰属できるいくつかの低角回折線を示す²⁾⁻⁴⁾。可溶化鋳型ミセルを用いた生成物の XRD パターンはどれもほぼ同一で、Fig. 4 に示すようにいずれも MCM-41 と同様のヘキサゴナル相に帰属される特徴的な X 線回折パターンのみを示した。AuUFP および Fc 可溶化ミセルを鋳型として合成した Au/MCM-41 と Fc/MCM-41 の格子パラメータ a_0 は、それぞれ 38.4 \AA と 39.9 \AA で、いずれも焼成すると 7 \AA 程度の収縮が観察された。

一方、Fc について酸性条件下 ($\text{pH} \approx 3$) で同様の

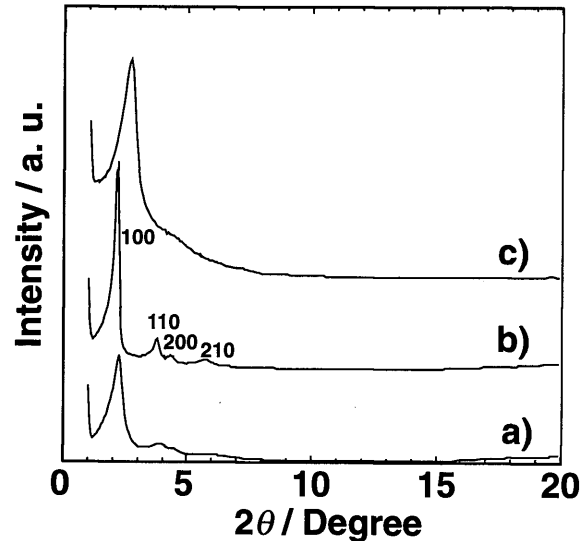


Fig. 4 Powder XRD profiles of MCM-41 synthesized by using templating micelles solubilizing Ferrocene (Fc) and Au ultrafine particles (Au); (a) as-prepared Au/MCM-41, (b) as-prepared Fc/MCM-41, and (c) calcined Fc/MCM-41.

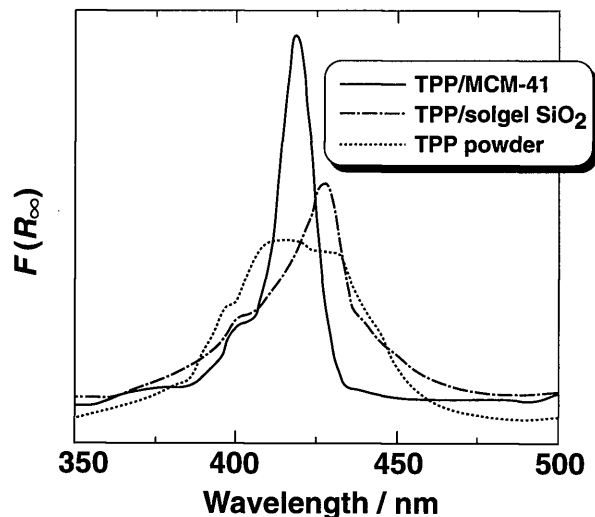


Fig. 5 UV-VIS absorption spectra of tetraphenylporphyrin (TPP) in various solids.

反応を行った場合、TEOS を加えると同時に液相は直ちに黄色から濃緑～濃青色に変わり、生成物には液相の色は移行せず、白色の生成物が得られた。Fc は容易に水溶性のフェロセニウムイオン Fc^+ に酸化されることが知られている。反応後の濃青色の液相は Fc^+ に特徴的な形状の吸収ピーク^{14),15)}を 620 nm に持つことがわかり、Fc はほぼ全て Fc^+ に酸化されていることが確認された。 Fc^+ に酸化されて親水性に転じたフェロセンは、ミセル内疎水相から排除されて外部水相へ溶出したものと考えられる。固体生成終了後も Fc^+ が液相中に位置していたというこの結果は、反応系のうち水相に存在している第二物質は生成物中には取り

込まれず、鋳型ミセル内に存在する物質のみが固体中に取り込まれることを意味しており、鋳型ミセル中の可溶化物質はミセルに可溶化されたまま MCM-41 の細孔中に包含されていることを強く示唆している。

溶液中で見られる TPP の鋭い吸収スペクトルは、結晶状態では著しく広がることが知られている。Fig. 5 に示すように固体の TPP 粉末の吸収スペクトルは非常にブロードで、ピークも分裂している。一方、CTAB の不在下で TEOS を加水分解して得られるアモルファスの SiO₂ ゲルは MCM-41 の細孔壁を形成する非晶質 SiO₂ 骨格と類似していると考えられるが、この SiO₂ ゲル中では TPP の吸収ピークはかなり広がり、ピーク位置も 430nm あたりにシフトしている。しかし、TPP 可溶化ミセルから得られた TPP/MCM-41 の吸収ピークは、これらとは対照的に鋭く、その形状や位置も溶液中とほぼ同じである。以上の結果から、MCM-41 中の TPP は細孔壁に取り込まれているとは考えにくく、TPP は MCM-41 中においても溶液に近い状態にあるものと思われる。生成後の MCM-41 の細孔中には鋳型ミセルが充填されたままであると考えられている³⁹。ミセルの内部疎水相は界面活性剤の長鎖アルキル基から成っており、炭化水素液体に類似した状態であると考えられていることから、TPP はこの疎水相中に存在している可能性が極めて高く、同時にこれは TPP が MCM-41 の細孔中に位置していることを意味している。

3.2 疎水性蛍光プローブによる可溶化物質の存在環境の評価

そこで、MCM-41 中での可溶化物質の存在環境を

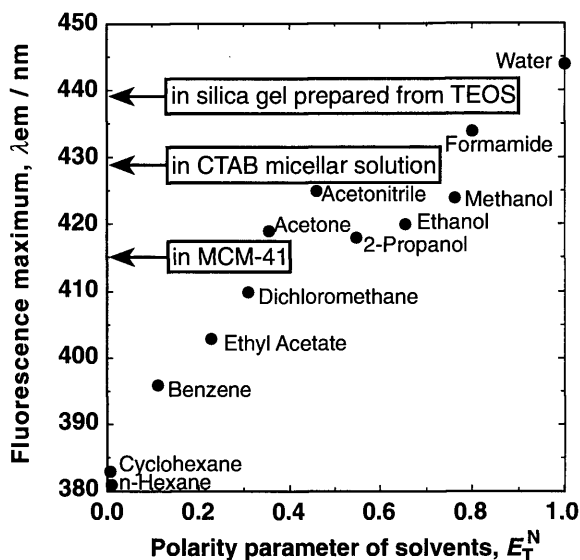


Fig. 6 Fluorescence maxima of *N,N*-dimethyl-1-naphthylamine in various solutions and solids with varying the polarity parameters of the solvents.

評価するために、疎水性蛍光プローブを可溶化物質に用いて MCM-41 を合成した。疎水性蛍光プローブは微小環境プローブとも呼ばれ、周囲の環境条件に応じてその蛍光の性質が特に敏感に変化するような蛍光性分子であり、蛋白質の高次構造変化や高分子、生体膜などの研究に広く利用されている⁴⁰。ここで用いた蛍光プローブである DMNA は水にはほとんど溶けない疎水性分子で、環境が親水性であるほど蛍光の量子収率は減少し、蛍光極大波長も長波長側にシフトする。

Fig. 6 に示すように、各種溶媒中の DMNA の蛍光極大波長 λ_{em} は、溶媒の極性が大きいほど長波長シフトし、その大きさはテトラメチルシランを 0、水を 1 として定義された溶媒の極性パラメータ⁴¹ E_T^N に良く対応している。疎水性の DMNA はミセル溶液中ではミセル内部の疎水相に位置すると予想される。事実、DMNA を可溶化した鋳型ミセル溶液の λ_{em} は 429nm で、CTAB ミセル内部の疎水性はアセトニトリル程度であるという報告例と良く一致している⁴⁰。これに TEOS を加えて加水分解することにより得られた MCM-41 中では $\lambda_{em}=415\text{nm}$ で、DMNA はさらに疎水性の強い環境に存在すると考えられる。水溶液ミセルを形成している界面活性剤はバルク水相中の界面活性剤モノマーと 10^8 s^{-1} 程度の速い動的平衡状態にあるため⁴⁰、完全な疎水場を形成することはできないとされているが、周囲に酸化骨格が形成された場合にはこのような動的平衡はもはや存続することができず長鎖アルキル基の疎水性が強く反映されるようになったものと思われる。一方、CTAB 不在下で TEOS から得られる SiO₂ ゲル中では $\lambda_{em}=439\text{nm}$ であり、このゲルに相当すると考えられる MCM-41 の酸化骨格はかなり親水性が強いことを示唆している。さらに SiO₂ ゲル中での蛍光強度は、プローブ濃度が等しいにもかかわらず MCM-41 中の 0.035 倍であり、ゲル中では蛍光量子収率は著しく低いことが示唆される。以上の結果は、第二物質を可溶化した分子集合体ミセルを鋳型に用いることにより、MCM-41 に代表される多孔体の細孔中に選択的に可溶化物質を取り込むことが可能なことを強く支持している。

3.3 MCM-41 細孔内における無機第二相の形成

MCM-41 中の界面活性剤は、注意深く焼成することにより細孔構造を維持したまま除去できる。焼成後の試料の XRD パターンは Fig. 4 (c) に見られるようにやや不明瞭になるものの、MCM-41 に特徴的なパターンを反映したものであった。焼成した Fc/MCM-41 の吸収スペクトルは、Fig. 7 に示すように Fc 由来の吸収が完全に消失する一方、半導体の励起子吸収を示唆する鋭いピークが 310nm に現れた。このピーク位置から求めたバンドギャップは 4.0eV で、

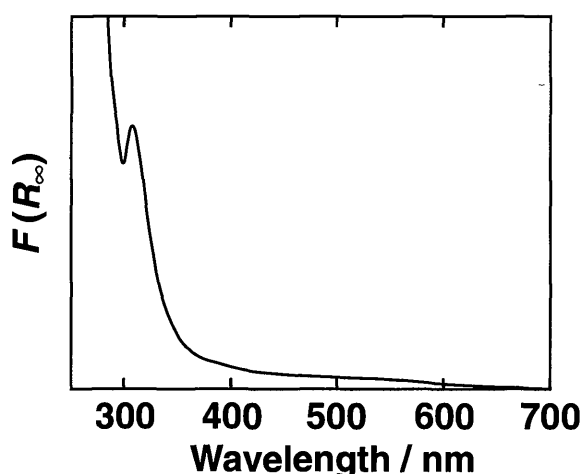


Fig. 7 UV-VIS absorption spectrum of MCM-41 based mesoporous nanocomposite containing ferrocene after calcination at 540°C in air.

空气中 540°C での焼成により Fc から Fe_2O_3 が生成したと仮定すると、バルクバンドギャップである 2.2eV に比べて大幅に短波長シフトしていることになる。直径が 30~40 Å の細孔中で極めて微細な酸化鉄粒子が生成したため、量子サイズ効果によって大きなブルーシフトが生じたものと思われ、さらに励起子ピークが著しく鋭いことから、粒子の粒径分布も非常に狭いと考えられる。

現在までの透過型電子顕微鏡観察では、試料像のコントラストが著しく低いために Fe_2O_3 粒子は判別できていない。焼成した Au/MCM-41 については Au 超微粒子の存在が確認されているものの、粒子の位置はランダムで特定の配向は認められず、粒径分布も 30~100 Å にわたって広がっている。最も大きい Au 超微粒子は細孔内に収まっているとは考えられないので、Fig. 4 において Au/MCM-41 のパターンがややブロードなのは細孔構造の乱れを反映したものかもしれない。焼成後の MCM-41 の BET 比表面積としては通常 1000 m²/g 程度の値が報告されているが、Fc/MCM-41 と Au/MCM-41 の焼成後の比表面積はそれぞれ 630 と 1310 m²/g であり、Fc/MCM-41 では細孔の一部が酸化鉄超微粒子によって閉塞されていると考えると良く説明できる。

4. 結 論

1) 界面活性剤ミセルにテトラフェニルポルフィン (TPP)、フェロセン (Fc)、金超微粒子などの疎水性物質を可溶化し、これらを鋳型として TEOS の加水分解を行うことにより、鋳型ミセルごと可溶化物質を包含した MCM-41 メソ多孔質シリケートが合成できることを明らかにした。

2) 疎水性蛍光プローブを用いて MCM-41 中での

可溶化物質の存在環境を評価したところ、可溶化物質は MCM-41 の細孔壁に予想されるよりも相当疎水性の強い環境に置かれていることが明らかとなった。TPP の吸収スペクトル変化や酸化された Fc の挙動などからも、可溶化物質は MCM-41 の直径 30~40 Å の細孔内部に位置していると考えられる。

3) Fc を包含した MCM-41 を焼成したところ、310nm に鋭い吸収ピークが現れ、細孔内部で酸化鉄超微粒子が生成したことによる励起子吸収であることが示唆された。有機分子の自己組織機能を利用することにより、高度に規則化した量子構造を無機材料の内部に *in situ* で形成することが可能であると考えられる。

5. 謝 辞

本研究の一部は、平成7年度総理工奨励研究費の交付を受けて行われたものであり、ここに記して謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) (a) M. E. Davis and R. F. Lobo, *Chem. Mater.*, **4**, 756 (1992); (b) M. E. Davis, *Acc. Chem. Res.*, **26**, 111 (1993).
- 2) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
- 3) J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, and J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992).
- 4) J. C. Vartuli, K. D. Schmitt, C. T. Kresge, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, S. B. McCullen, S. D. Hellring, J. L. Schlenker, D. H. Olson, and E. W. Sheppard, *Chem. Mater.*, **6**, 2317 (1994).
- 5) (a) T. Kunitake, Y. Okahata, M. Shimomura, S. Yasunami, and K. Takarabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5401 (1981); (b) 砂本 順三, 日本化学会 編 “化学総説 40 分子集合体—その組織化と機能—” 学会出版センター (1983) p. 105.
- 6) 立花 太郎 他, “共立化学ライブラリー 1 液晶” 共立出版 (1972).
- 7) Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, and G. D. Stucky, *Nature*, **368**, 317 (1994).
- 8) V. Luca, D. J. McLachlan, J. M. Hook, and R. Withers, *Chem. Mater.*, **7**, 2220 (1995).
- 9) D. M. Antonelli, A. Nakahira, and J. Y. Ying, *Inorg. Chem.*, **35**, 3126 (1996).
- 10) N. Toshima, T. Takahashi, and H. Hirai, *Chem. Lett.*, **1985**, 1245.
- 11) M. Ohtaki and N. Toshima, *Chem. Lett.*, **1990**, 489.
- 12) C. G. Granqvist and O. Hunderi, *Phys. Rev. B*, **16**, 3513 (1977).
- 13) M. Ohtaki, Y. Ohshima, K. Eguchi, and H. Arai, *Chem. Lett.*, **1992**, 2201.
- 14) O. Traverso and F. Scandola, *Inorg. Chim. Acta*, **4**, 493

- (1970).
- 15) T. Saji, K. Hoshino, and S. Aoyagui, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 6865 (1985).
- 16) 木下 一彦・御橋 廣眞 編, “日本分光学会測定法シリーズ 3 蛍光測定 —生物科学への応用—” 学会出版センター (1983) p.161.
- 17) 日本化学会 編, “化学便覧基礎編 改訂4版” 丸善 (1993) p. I-603, 604.
- 18) Y. Murakami, Y. Hisaeda, and T. Ohno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 2094 (1984).
- 19) B. C. Beunion and E. M Eyring, *J. Colloid Interface Sci.*, **33**, 286 (1970).