

## 《解 説》

# 有機分子集合体を鋳型とした 多孔質アルミナの合成

矢田 光徳，木島 剛

宮崎大学工学部物質工学科

MCM-41 に代表されるシリカ系メソ多孔体が，界面活性剤が形成する分子集合体を鋳型として合成され，注目されている。有機分子を利用したアルミナの多孔質化については，アルコキッド法と均一沈殿法に基づく合成例が報告されている。アルコキッド法により生成するアルミナメソ多孔体は  $400\sim 700\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  の高比表面積をもつものの，規則的なヘキサゴナル型細孔構造で特徴づけられる MCM-41 とは異なり，その細孔構造は不規則である。一方，筆者らが進めているアルキル硫酸エステル塩を鋳型とする均一沈殿法では，MCM-41 類似の規則構造をもつ有機/無機複合体が生成するが，完全な結晶性メソ多孔体を得るには至っていない。しかし，この複合体は，球状，六角紐状，チューブ状，巻き貝状等の多彩な粒子形態を呈し，焼成処理により粒子形態を保持したままマクロポアを有する  $\alpha$ -アルミナに変換される。また，鋳型としてアルキル硫酸エステル塩とアルキルアルコールの混合系を用いると，生成する層状粒子表面に珊瑚や珪藻等にみられる相称型表面形態に類似した規則的なパターンが現れる等，様々な興味深い特性を示す。

## 1. はじめに

近年，MCM-41<sup>1)</sup>と FSM-16<sup>2)</sup>に代表されるシリカ系メソ多孔体が，界面活性剤からなる棒状ミセルを鋳型として合成され，注目されている。これらのメソ多孔体は，円筒状細孔が蜂の巣状に配列した構造をもち(図1)，細孔径を鋳型の大きさにより厳密に制御できるため細孔径分布が非常に狭く，しかも， $1000\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 以上の高い比表面積を有する。このため，この新規メソ多孔体の触媒，ホスト，吸着・分離材料等への応用が広く検討されている。また，界面活性剤を鋳型とする同様の手法は，非シリカ系にも応用され，Ti<sup>3)</sup>，Nb<sup>4)</sup>，Zr<sup>5)</sup>，Hf<sup>6)</sup>，Mn<sup>7)</sup>の酸化物を骨格とするメソ多孔体が相次いで合成されている。さらに，最近，AlPO<sub>4</sub><sup>8)</sup>や AlBO<sub>4</sub><sup>9)</sup>系のような

3成分系メソ多孔体の合成も報告されている。

これらのメソ多孔体の前駆物質である複合体の合成方法は2つに大別される。一つは，金属イオン源と界面活性剤を混合後，水熱反応やアルコキッド法等により有機/無機複合体粒子を析出させる方法であり，MCM-41や Ti, Nb, Zr, Hf 酸化物，AlPO<sub>4</sub>あるいは AlBO<sub>4</sub>系メソ複合体がその例である。もう一つの方法は，層状結晶に界面活性剤をインターカレートした後，適当な化学処理を施すことにより層状シートを折り曲げ，ヘキサゴナル骨格を形成させる方法であり，これには FSM-16 や Mn 酸化物系が挙げられる。

本稿でとりあげるアルミナは，いうまでもなく工業的に重要な材料の一つである。有機分子を鋳型とするアルミナの多孔体化については，これまで上に述べた第一の方法に分類されるアルコキッド法と均一沈殿法に基づく合成例が報告されている。ここでは，筆者らが進めている後者の均一沈殿法による試みを中心に，多孔質アルミナの合成に関するこれらの研究を総括し紹介する。

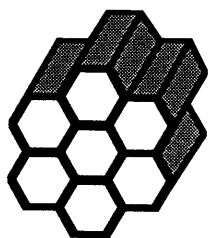


図1 メソ多孔体の細孔構造模式図

## 2. 有機分子を鋳型とした多孔質アルミナの合成

### 2.1 アルコキシド法によるメソ多孔体の合成

最近, Pinnaviaら<sup>10, 11)</sup>により非イオン性界面活性剤であるポリエチレンオキド類を鋳型として比表面積  $420 \sim 535 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  のアルミナメソ多孔体が合成された。図2はポリエチレンオキド (PEO) と、ポリプロピレンオキド (PPO) の共重合体を鋳型として得られた複合体およびその  $500^\circ\text{C}$  焼成試料の X線回折図形であり、いずれも  $2\theta = 1.5^\circ$  付近に明瞭な回折ピークを与える。このような  $d_{100}$  回折ピークの存在と TEM 像の観察結果から、このタイプのアルミナ多孔体は、 $7 \sim 10 \text{ nm}$  の様な周期構造をもち、かつ無秩序に配列した紐状細孔で構成されているものと推定される。また、BJH法によって求めた細孔径が  $2 \sim 5 \text{ nm}$  であることから、アルミナ壁が MCM-41 のシリカ壁に比べて相当な厚みをもっていることも同多孔体の特徴である。さらに、アルキルアミンを用いてもメソ多孔性アルミナが得られるとしているが、その構造や特性は不明である。

一方, Davisら<sup>12)</sup>は水/アルコール混合溶媒中で、陰イオン型界面活性剤のアルキルカルボン酸を鋳型として、 $700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  以上の比表面積を有するメソ多孔体を合成したと報告している。生成するアルミナ/界面活性剤複合体の構造は主として反応温度、アルコールの種類および、カルボン酸の鎖長に依存する。図3にラウリン酸を鋳型として  $110^\circ\text{C}$  で合成した試料を空气中種々の温度で熱処理した試料の X線回折図形を示す。  $50^\circ\text{C}$  処理試料においてみられる  $d_{100} = 3 \text{ nm}$  の周期構造が、 $800^\circ\text{C}$  まで保たれているのがわかる。しかし、X線回折図形から得られる  $d_{100}$  値がカルボン酸の鎖長の増加とともに増大する一方で、BJH法による細孔径分布の中心はいずれも約  $20 \text{ \AA}$  であり、さらに同じ鎖長の鋳型を用いても反応温度により細孔径分布が大きく異なる等、カルボン酸の鎖長と細孔径の関係は単純ではない。これは、カルボン酸を鋳型として得られたこれらの多孔体あるいはその前駆体である複合体がいずれも不規則に配列した細孔で構成されているためである。

以上のように、Pinnaviaらおよび Davisら報告したアルミナメソ多孔体は共にいずれもその細孔構造が不規則であり、図1に示すような規則的な細孔構造で特徴づけられる MCM-41 あるいは FSM-16 型のメソ多孔体とは別の範疇に属するものと思われる。

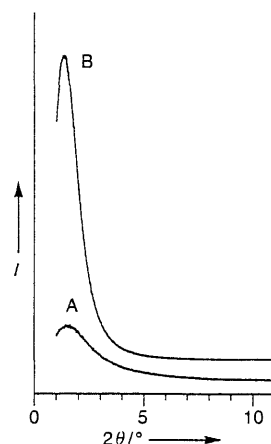


図2 共重合体  $(\text{PEO})_{15}(\text{PPO})_{90}(\text{PEO})_{15}$  を鋳型として合成した複合体(A)とその  $500^\circ\text{C}$  焼成試料(B)の X線回折図形<sup>10)</sup>

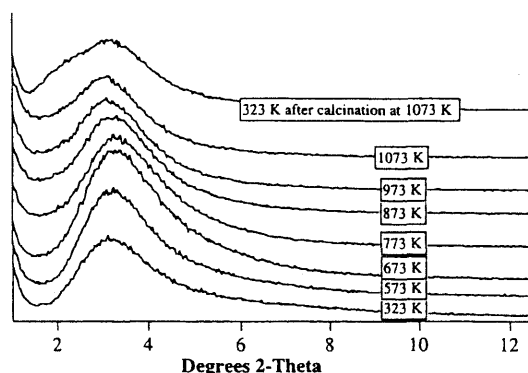


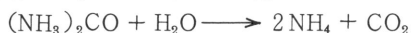
図3 ラウリン酸を鋳型として  $110^\circ\text{C}$  で合成後、空气中種々の温度で熱処理した試料の X線回折図形<sup>12)</sup>

## 2.2 均一沈殿法による多孔質アルミナの合成

### 2.2.1 メソ複合体の合成法と生成過程<sup>13, 14)</sup>

筆者らは最近、アルキル硫酸エステル塩を鋳型とし、尿素を用いる均一沈殿法により層状構造およびヘキサゴナル構造をもつ酸化アルミニウム/界面活性剤メソ複合体が得られることを見いだした。均一沈殿法とは、被沈殿物質にこれと直接反応しない物質を加えて均一溶液とした後、加熱等の操作によって加水分解などの反応を起こさせ、所望の沈殿剤を放出させるか、またはそれによって徐々に pH を変化させて、沈殿を生成させる方法である。一般に、無機/有機複合体の生成には、有機成分の自己集合性、

無機成分の核生成と成長，ならびに有機成分と無機成分間の静電的および立体化学的相互作用を厳密に制御することが必要である。したがって，均一沈殿剤の添加量や温度により反応速度を容易に制御できる均一沈殿法は，そのような複合体粒子の合成には非常に適した方法であると考えられる。また，均一沈殿剤としての尿素は，60℃以上で加水分解し，次式に従って沈殿剤としての $\text{NH}_3$ を徐々に放出して，反応溶液のpHを上昇させる働きをする。



以下，具体的な合成手順を述べる。まず硝酸アルミニウム，尿素，ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)，水を所定の割合で混合し，40℃で1時間攪拌することにより透明な溶液を調製する。鋳型として，炭素数12のアルキルカルボン酸，アルキルリン酸あるいはアルキル硫酸塩を用いた場合には，硝酸アルミニウムを加えた時点で界面活性剤の塩が析出する。一方，SDS等のアルキル硫酸エステル塩(炭素数8~14)を用いた場合には，アルミニウム源を加えても塩が析出せず，透明な混合溶液が生成する。次に，この混合溶液を80℃に昇温し，尿素の加水分解を開始すると，反応溶液のpHが上昇しはじめ，数時間後に溶液が白濁し沈殿が生成してくる。pH 6~8の段階で順次試料を採取して粉末X線回折測定を行い，生成物の結晶構造の経時変化を調べた(図4)。

pH 6.0の試料では層間隔3.5 nmの層状構造の100および200反射に相当する回折線とともに， $2\theta=20^\circ$ 付近にアモルファスハローが観測される。したがって，この層状物質は，不規則な原子配列をもつ酸化アルミニウム層間に界面活性剤の二分子層がインターカレートされた構造であると考えられる。一方，pH 7.0の試料では $a=4.3$  nmのヘキサゴナル構造の100,110,200反射に相当する回折線の出現に加えて，TEM像により，少なくとも数百nmの長さをもつ棒状ミセルが規則的に配列してヘキサゴナル構造を形成していることが直接観察される(図5)。また，両試料のSEM像でも，後述するように，層状生成物は板状，ヘキサゴナル生成物は紐状等の形態をとっていることが観察される。pH 6.5の試料は層状構造とヘキサゴナル構造の中間的な構造の形成を示すX線回折プロファイルを与える。

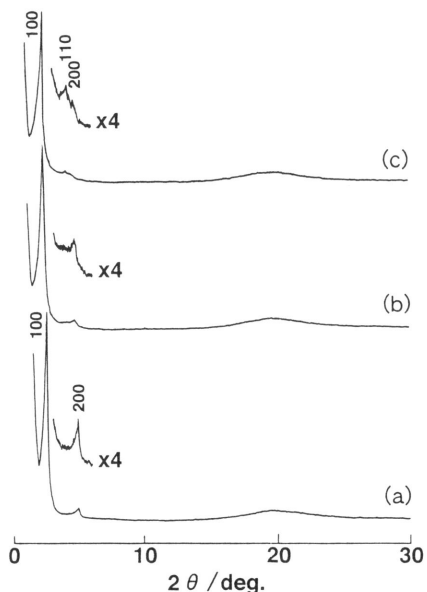


図4 酸化アルミニウム/SDS複合体のX線回折図形

(a) pH 7.0, (b) pH 6.5, (c) pH 6.0

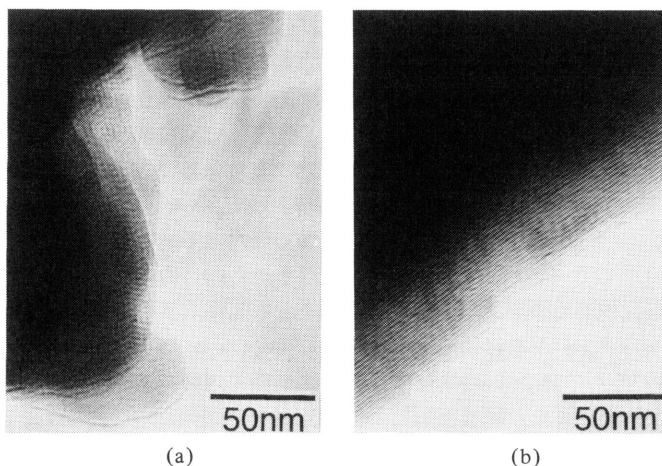


図5 ヘキサゴナル構造をもつ複合体のTEM写真

(a)  $c$ 軸方向, (b)  $c$ 軸に垂直な方向から観察

以上の結果から，酸化アルミニウム/SDSメソ複合体は，まず層状構造型として生成し，反応の進行とともにヘキサゴナル構造型へと転移し，成長するものと推定される(図6)。また，そのような構造転移は，pHの上昇に伴う酸化アルミニウムシートの水酸基の脱水縮合による構造変化と，コーン型分子であるアルキル硫酸エステルイオンの層状配列か

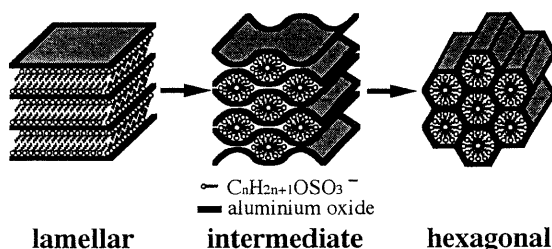


図6 層状からヘキサゴナルへの構造変換の模式図

ら最安定なヘキサゴナル配列への構造変換とが協奏的に働いて生起するものと考えられる。

他方、尿素の代わりに、沈殿剤としてアンモニア水を添加して、pH 7.0 に調製した試料では、層状構造複合体とアルミナ水和物の混合相が生成し、ヘキサゴナル相は認められない。したがって、均一沈殿法では尿素の加水分解に伴い非常にゆっくりと $\text{OH}^-$ が供給されることが、層状構造複合体の生成とそれに続くヘキサゴナル構造への相変換に寄与しているものと考えられる。また、尿素は界面活性剤とアダクトを形成し、溶液中の分子集合体を安定化することが知られているが、酸化アルミニウム/SDS系においてもそのような効果が作用し、生成する粒子の形態や反応液の粘性に尿素濃度依存性がみられる。

### 2.2.2 粒子形態の制御<sup>14)</sup>

pH の上昇に伴う層状型からヘキサゴナル型への構造変換は尿素濃度に関係なく起こる。SEM 像をみると、層状結晶の段階では尿素濃度による形態の違いは特に認められない。しかし、ヘキサゴナル型複合体の形態は尿素濃度によって著しく変化する(図7)。低尿素濃度では、球状または楕円状の粒子が主として生成し、一部にロート状、チューブ状および巻き貝状の粒子が認められる。一方、尿素濃度が高くなると、生成する粒子の形態はほとんど紐状であり、その粒径は尿素濃度の増加とともに減少する。そして、尿素濃度が大きいほどヘキサゴナル構造の結晶性が向上し、これを反映して六角形の断面をもつ紐状粒子が増える傾向にある。さらに生成物の<sup>27</sup>Al MAS NMR スペクトルは、尿素濃度の増加とともに6配位 Al に帰属されるピークの強度が減少し、4配位 Al に帰属されるピークの強度が増加する傾向を示す。

したがって、初期生成物である薄片状粒子は、層状からヘキサゴナルへの構造変換に伴って、無機骨

格の局所構造や溶液構造による規制を受けながらその形態を球状、筒状等に変化させ、これが形態を決める前駆体(morphological precursor)となって多様な形態をもつヘキサゴナル複合体粒子に成長するものと考えられる。

### 2.2.3 表面パターンの形成とその制御<sup>15)</sup>

界面活性剤(SDS)と炭素数4~18のアルキルアルコール( $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ )を2:1の割合で共存させて複合体を合成すると、鋳型部にアルコールが取り込まれる。加えるアルコールの炭素数 $n=4$ の場合には、層状構造とヘキサゴナル構造の中間的な結晶構造および形態が観察されるが、 $n \geq 6$ では層状複合体のみが生成する。これは、コーン型分子の間に棒状分子であるアルキルアルコール分子が取り込まれることにより、生成初期段階に生成する層状構造がそのまま安定化してしまうためである。しかし、生成する層状複合体の形態は一様ではない(図8)。界面活性剤分子より炭素鎖長の短いアルコールを添加した場合には、 $1 \mu\text{m}$ 程度( $n=6$ )または数十~数百 $\mu\text{m}$ ( $n=8, 10$ )の平滑な表面をもつ板状粒子が生成する。これに対して、炭素数12~18の長鎖アルコールを添加した場合には、面白いことに、平滑な表面をもつ板状粒子上にミクロン規模の円状、すり鉢状、六角状、鱗片状等の規則的な表面パターンが観察される。先に、Oliverら<sup>16)</sup>によりアルキルアミンとエチレングリコールを鋳型としたリン酸アルミニウム層状複合体について類似の表面パターンが報告されているが、酸化アルミニウム系においてみられる表面パターンはさらに多様性に富んでいる。このような層状粒子表面の規則的なパターンは珊瑚や珪藻等に見られる相称型形態に類似しており、バイオミネラリゼーションとの関連においても非常に興味深い結果であるといえる。また、このようにして構築される表面構造は、そのままあるいは異種元素で修飾することにより、量子効果や低次元効果を備えた反応場、記憶・認識場等として利用できる可能性があり、高度に制御された機能性薄膜への応用が考えられる。

### 2.2.4 共存陰イオンの影響<sup>17)</sup>

一般的に、液相法による酸化物もしくは水酸化物の合成では、反応溶液中に共存する陰イオンが結晶構造や形態に著しく影響を及ぼすことが知られている。Al( $\text{NO}_3$ )<sub>3</sub>/SDS系の反応においてもそのような共存陰イオン効果がみられる。小さな1価の陰イオン( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 等)を

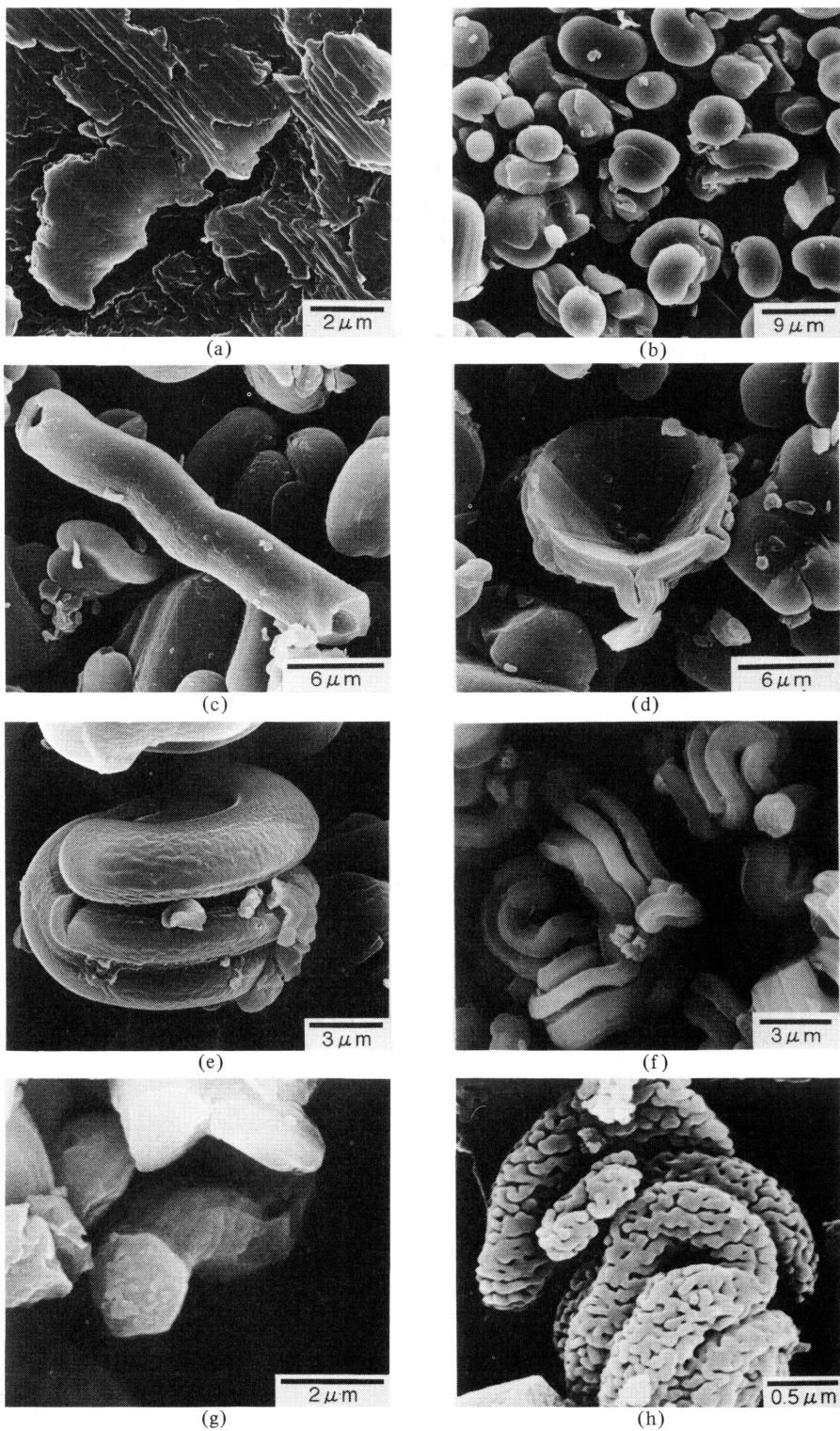


図7 ヘキサゴナル構造をもつ各種複合体試料の形態 (SEM写真)  
 (a) 板状, (b) 球状, (c) チューブ状, (d) ロート状, (e) 巻き貝状,  
 (f) 紐状, (g) 紐状粒子の断面, (h) 紐状粒子を 1200°C 焼成

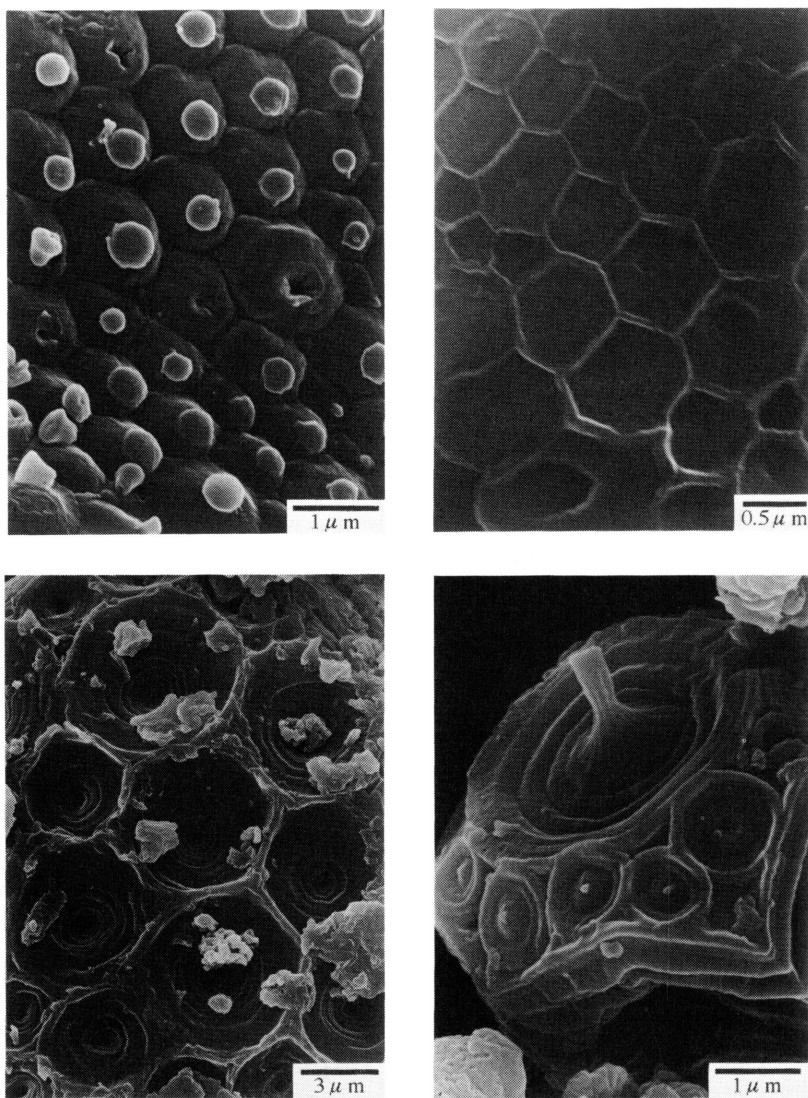


図8 層状構造複合体の相称型表面パターン (SEM写真)

添加した場合、いずれもヘキサゴナル構造をもつ複合体が得られるもののその形態は一様でなく、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ の場合には断面が六角形の紐状粒子となり、他の陰イオンではそれぞれ特徴的な形態をもつ粒子が生成する。一方、2価の陰イオンである  $\text{SO}_4^{2-}$  が共存すると、ヘキサゴナル構造は形成されず、6 nm以上の長周期構造と不定形の形態をもつ複合体が得られる。また、ジカルボン酸(炭素数6~12)を共存させた場合にもヘキサゴナル構造は生成せず、X線回折図形の  $2\theta=10^\circ$  以下にブロードな  $d_{100}$  ピークが現れ、ジカルボン酸の炭素数の増加とともに  $d_{100}$  値が増大し、形態も円盤状粒子から板状粒子へと変化する。

る。

これらの結果より、1価の共存陰イオンは結晶構造の形成には直接関与せずもっぱら形態にのみ影響を与えるのに対し、2価の陰イオンは一部の例外を除いて無機骨格または鋳型中に取り込まれ、結晶構造そのものを変化させることがわかる。

#### 2.2.5 多孔質アルミナの生成<sup>13, 14)</sup>

層状構造およびヘキサゴナル構造をもつアルミナメソ複合体を、空气中、600℃以上で熱処理すると有機成分が脱離し白色粉体となる。しかし、ヘキサゴナル構造は完全に崩壊し、600~700℃ではアモルファスアルミナ、800~900℃では $\gamma$ -アルミナ、

1050℃以上では $\alpha$ -アルミナへと変化する。比表面積は最高でも約  $80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  程度であり、格段高い比表面積を有する多孔質アルミナはいまのところ得られていない。一方、熱処理により生成したアモルファスおよび $\gamma$ -アルミナでは熱処理前の形態がほぼそのまま保持されている。しかし、 $\gamma$ 型から $\alpha$ 型への相転換に伴う粒内焼結の進行により、外形を保ったまま  $0.1 \mu\text{m}$  程度のドメインに細分化され、その間隙に細孔が形成されて、比表面積約  $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  程度の多孔質 $\alpha$ -アルミナとなる。さらに1200℃で熱処理するとドメイン間焼結の進行に伴い、緻密なアルミナ粒子が生成する。一般に、アルミナ多結晶体の熱伝導性、絶縁性、機械的性質等の特性は原料アルミナの粒径、形態、生成履歴に大きく影響される。したがって、上記の方法により合成された、層状、球状などの特異な形状をもつアルミナ微粒子は、焼結体の原料あるいはフィラー等として材料特性の改善に利用できる可能性がある。

以上のように、現在のところ、純粋なヘキサゴナル複合体を前駆体として結晶質アルミナ多孔体を得るには至っていない。しかし、複合体生成後、洗浄せずにそのまま乾燥し、ドデシル硫酸ナトリウムなど一部未反応原料を含む試料を600℃で熱処理すると、 $\gamma$ -アルミナに帰属される回折ピークとともに  $d = 3.4 \text{ nm}$  のブロードなピークが現れ、比表面積約  $360 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  の多孔体が生成する。これは、MCM-41型の構造をやや残したアルミナメソ多孔体が生成していることを示唆する。したがって、反応プロセスの工夫次第では完全なアルミナメソ多孔体が得られる可能性が十分考えられ、今後のブレイクスルーを期待したい。

### 3. 終わりに

本稿では、有機分子を利用した多孔性アルミナの合成に関する研究の現状を紹介した。筆者らの研究室では、アルミナ以外の金属酸化物についても均一沈殿法を適用した複合体の合成を試みており、 $\text{Ga}^{18}$ 、

$\text{Y}^{19}$ 、 $\text{Sn}$ についてすでにヘキサゴナル相が得られている。この分野の研究は、今後、多成分系メソ多孔体の開拓など機能の高度化を目指して、幅広く展開されていくものと思われる。

### 参考文献

- 1) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
- 2) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988 (1990).
- 3) D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 2014 (1995).
- 4) D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**, 426 (1996).
- 5) U. Ciesla, S. Schacht, G. D. Stucky, K. K. Unger, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**, 541 (1996).
- 6) P. Liu, J. Liu, A. Sayari, *Chem. Commun.*, 577 (1997).
- 7) Z.-R. Tian, W. Tong, J.-Y. Wang, N.-G. Duan, V. Krishnan, S. L. Suib, *Science*, **276**, 926 (1997).
- 8) D. Zhao, Z. Luan, L. Kevan, *Chem. Commun.*, 1009 (1997).
- 9) S. Ayyappan, C. N. R. Rao, *Chem. Commun.*, 575 (1997).
- 10) S. A. Bagshaw, T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**, 1102 (1996).
- 11) P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science*, **267**, 865 (1995).
- 12) F. Vaudry, S. Khodabandeh, M. E. Davis, *Chem. Mater.*, **8**, 1451 (1996).
- 13) M. Yada, M. Machida, T. Kijima, *Chem. Commun.*, 769 (1996).
- 14) M. Yada, H. Hiyoshi, K. Ohe, M. Machida, T. Kijima, *Proceedings of the 6th Tohwa University International Symposium Frontier Nanostructured Ceramics*, Tohwa University Press, Fukuoka, 1996, 183.
- 15) M. Yada, M. Machida, T. Kijima, 日本化学会第72春季年会講演予稿集 I. 497 (1997).
- 16) S. Oliver, A. Kuperman, N. Coombs, A. Lough, G. A. Ozin, *Nature*, **378**, 47 (1995).
- 17) M. Yada, H. Kitamura, H. Hiyoshi, M. Machida, T. Kijima, to be published.
- 18) M. Yada, H. Takenaka, M. Machida, T. Kijima, to be published.
- 19) M. Yada, H. Kitamura, M. Machida, T. Kijima, to be published.

## Synthesis of Porous Alumina Templated by Surfactant Assemblies

Mitsunori YADA and Tsuyoshi KIJIMA  
Department of Materials Science, Faculty of  
Engineering, Miyazaki University

Increasing attention has been focused on mesoporous materials such as MCM-41, because of their great applicability as catalysts, molecular sieves and host matrices, based on their large internal surface areas and narrow pore size distributions. The synthesis of porous alumina templated by surfactant assemblies has been approached by the alkoxide method as well as the homogeneous precipitation method using urea. The former approach gives mesoporous alumina with specific surface areas of as high as 400–700 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, but with a disordered pore structure, in contrast to the long-range hexagonal arrangement of pores observed for the MCM-41 silica. The latter method, on the other hand, provides aluminium-based mesophases with layer and hexagonal structures templated by alkyl sulfates. The hexagonal surfactant mesophase occurs in versatile morphologies such as spherical, funneled, tubular and hexagonal-rod shapes. On calcination, the hexagonal mesophase is deorganized into a hexagonal but less ordered framework structure and finally converted into similar-shaped but macroporous particles of  $\alpha$ -alumina. Co-incorporation of dodecyl sulfate and alkyl alcohol in the aluminium-based systems results in the formation of a lamellar mesophase with biomimetic surface patterns such as cone-shaped or terraced hollows and domed-scales.