

早稲田大学大学院理工学研究科

# 博 士 論 文 概 要

## 論 文 題 目

Synthesis of Mesoporous Silica Derived  
from Layered Sodium Disilicates  
層状ジケイ酸塩からのメソポーラスシリカ  
の合成

申 請 者

滋野

哲郎

Tetsuro

SHIGENO

応用化学

無機合成化学

2003 年 3 月

多孔質物質はその細孔空間を利用した触媒、触媒担体および吸着剤等、様々な分野に利用されている。代表的な多孔質材料としてゼオライトがあるが、その孔径はミクロ孔領域(2 nm 以下)にあり、サイズの大きな分子には対応できない。シリカゲルや多孔質ガラス等の非晶質材料は、メソ孔領域(2-50 nm)の細孔を有するが、細孔径分布が広く、孔径による選択性は期待できない。これらの課題を解決する新多孔質材料として注目を集めているメソポーラス物質はメソ孔領域に均一な細孔を有し、その配列も規則正しいものが多く、従来の多孔質材料では不可能であった様々な分野への応用が期待されている。メソポーラス物質の前駆物質となるメソ構造体は、一般に溶解した無機種と界面活性剤との反応により生成する。その構造は界面活性剤分子の集合形態に依存し、これまでに六方構造、立方構造、ラメラ構造などのメソ構造体が合成されている。メソポーラス物質の代表例であるメソポーラスシリカも溶解したケイ酸種からの生成がよく知られている。これに対し、メソポーラスシリカ発見の契機となった層状ジケイ酸塩を出発物質としたメソポーラスシリカの合成も、異なる構造、性質の期待から研究されている。単一層構造を有する層状ケイ酸塩カネマイト( $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )とアルキルトリメチルアンモニウム( $\text{C}_n\text{TMA}$ )イオンとの反応により、ハニカム状の一次元細孔を有するヘキサゴナル構造のメソポーラスシリカ FSM16 が生成する。in situ XRD や TEM 等による検討からカネマイトのケイ酸塩構造は局所的には維持されるものの、フラグメント化したケイ酸種とともに界面活性剤と六方構造を形成する機構が考えられている。最近では、カネマイトと  $\text{C}_n\text{TMA}$  との反応により、ケイ酸塩シートの構造を保持した層間化合物を経由し、格子状の構造のメソ構造体が生成することが明らかになった。界面活性剤を用いながらもその集合構造に細孔形態が規定されない新規シリカ系メソ多孔体 KSW-2 が生成する。これら FSM16 や KSW-2 の生成メカニズムや形態は出発物質である層状ジケイ酸塩の構造に起因しており、メソポーラスシリカ合成時の無機種の構造の重要性を示している。

本研究では、この様な背景から、層状ジケイ酸塩カネマイトと界面活性剤の反応により生成するメソポーラスシリカを取り上げ、新規シリカ系メソ多孔質材料への展開に向け、合成条件の変化による物性・構造への影響について検討した。加えて、格子状のチャンネルを有するメソ構造体や KSW-2 の表面改質や出発物質へのアルミニウム (Al) の導入に伴う物性変化の調査から、KSW-2 の細孔内環境や新規物性の発現についても検討するとともに、カネマイトとは異なる  $\text{SiO}_4$  四面体のシート構造を有する層状ケイ酸塩を用いたメソポーラスシリカの合成について検討した。

本論文は全七章で構成されている。第一章では、メソ構造体およびメソポーラス物質に関する概略を示し、本研究の意義および目的を示した。

第二章では、カネマイトから種々のメソ構造体が生成する過程を明らかにするために、様々な陽イオン性界面活性剤との反応から誘導されるメソ構造体を合成

し、界面活性剤分子の集合形態とメソ構造との関係を検討した。鎖長の長い  $C_n$ TMA ( $n = 16, 18$ ) 及びアルキルトリエチルアンモニウム ( $C_n$ TEA;  $n = 20, 22$ ) とカネマイトとの反応 ( $N/Si = 2.0$ ) では、鎖長に応じた層間隔を有するラメラ相が生成した。 $N/Si = 0.2$  の場合には、 $C_n$ TMA ( $n = 12-18$ ) との反応によりヘキサゴナル相が生成した。 $C_{22}$ TMA 及び  $C_{22}$ TEA を用いると界面活性剤の曲率が低くなるためにラメラ相が得られるが、ケイ酸塩シートがフラグメント化しており、酸処理によりヘキサゴナル相へ変化した。曲率の低いジェミニ型界面活性剤を用いてもラメラ相が生成し、酸処理によるヘキサゴナル相への変化も可能であった。より高い曲率のジェミニ型界面活性剤及び  $C_n$ TEA ( $n = 14-20$ ) を用いると秩序性の低いメソ構造体が得られた。これらのメソ構造体は、層状ケイ酸塩カネマイトの二次元的空間での界面活性剤分子のパッキングに応じて生成することを明らかにした。

第三章では、カネマイトから誘導される格子状のチャンネルを有するメソ構造体 (KSW-2 前駆体) について検討した。鎖長の異なる  $C_n$ TMA ( $n = 12-18$ ) を用いてメソ構造体を合成し、 $n = 14-18$  の界面活性剤との反応ではラメラが生成するが、 $C_{14}$ TMA -、 $C_{16}$ TMA - カネマイト複合体からは酸処理により斜方晶のメソ構造体が生成することを示した。界面活性剤除去後もその構造は保持され、その細孔径は鎖長に応じて制御可能であった。 $C_{18}$ TMA - カネマイト複合体は酸処理後、斜方晶への構造変化は起こらず、固体 NMR 測定からカネマイトのシリカ層内での縮合が生じていることを明らかにした。一方、 $C_{12}$ TMA - カネマイト複合体では非常に規則性の低いメソ構造体が生成した。さらに、Na 含有量の異なるカネマイトを合成し、層状複合体の合成条件がメソ構造体に与える影響を検討した結果、有機含有量の少ない層状複合体を用いた方がケイ酸骨格内の規則性がより高いことを示した。いずれのメソ構造体においても XRD 測定からカネマイトのシリケート骨格をある程度残存していることが判明し、出発物質である層状ケイ酸塩構造を反映した KSW-2 の生成要因を明らかにした。

第四章では、Al を導入したカネマイトから KSW-2 を合成し、骨格内への Al の導入を検討した。カネマイトは前駆物質である  $\delta - Na_2Si_2O_5$  を純水に分散することで生成する。そこで  $\delta - Na_2Si_2O_5 \rightarrow Al$  を導入することにより Al 含有カネマイトを合成し、界面活性剤との反応により Al 含有メソ構造体を得た。Al 含有  $\delta - Na_2Si_2O_5$  合成に際し、焼成条件および Al 量を変化させることでその最適生成条件を明らかにした。Al 含有カネマイトから層状メソ構造体、および格子状のチャンネルを有するメソ構造体が生成した。構造体中の Al は 4 配位のみで、ケイ酸骨格中へ Al が導入され、焼成後も Al 環境及びメソ構造が保持されていることを明らかにした。カチオン性色素の吸着挙動やアンモニア TPD から Al 含有 KSW-2 が新規吸着剤および新規触媒となり得ることを示した。

第五章では、格子状のチャンネルを有するメソ構造体および KSW-2 表面に存在するシラノール ( $\equiv SiOH$ ) 基を利用した有機修飾 KSW-2 の合成について検討した。本

章では、シリル化反応を利用した有機修飾を行い、修飾後の細孔内環境の評価や有機基の存在状態を検討した。KSW-2に比べてケイ酸骨格の縮合の程度の少ないメソ構造体を直接シリル化することで、より細孔径の大きな有機修飾メソポーラスシリカを初めて合成した。また、修飾に用いたシリル化剤のアルキル鎖長の増大による、細孔径の制御および細孔内表面の疎水化を示した。シリル基の修飾密度変化に伴う細孔内表面の被覆率の違いから、嵩高いアルキル基を有するシリル化剤を用いた場合に比べて、トリメチルシリル基では立体障害が小さいため、高い表面被覆率を示すことを明らかにした。さらに、トリメチルシリル化誘導体の焼成による細孔径制御の可能性を検討し、シリル基の酸化により生成したシリカが細孔内を部分的に覆うことで、壁厚が増加したことを示した。以上の結果、有機修飾により格子状のチャネルを有するメソ構造体およびKSW-2の細孔内空間の構築、細孔径・細孔構造の制御が可能であることを明らかにした。

第六章では、 $\alpha$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ を用いたメソ構造体の合成について述べた。カネマイトと界面活性剤との反応から得られるメソ構造体との比較により、出発物質である層状ジケイ酸塩の構造が生成物に与える影響を検討した。ジケイ酸塩層を形成する6員環シートは、カネマイトの出発物質である $\delta$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ではボート形で、 $\alpha$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ではいす形で構成されている。 $\text{C}_{16}\text{TMA}/\text{Si}$ 比が低い場合、カネマイトの場合と同様に $\alpha$ 型の水和物からもヘキサゴナル構造のメソ構造体が生成するが、より高い比の場合、ラメラ構造とは異なるメソ構造体を生成し、焼成後も構造は保持され、秩序性の低い細孔を有するメソポーラスシリカが生成した。表面構造や電荷密度の違いから $\text{C}_{16}\text{TMA}$ のミセル形成能が異なり、 $\alpha$ 型からは多孔体が形成すると考察した。これらの結果は、 $\alpha$ 型の水和物とカネマイトとの異なる反応性を示しており、出発物質の構造の違いがメソ構造体及びメソポーラスシリカの生成条件に影響を及ぼすことを明らかにした。

第七章では、本研究で得られた結果を総括した。本論文の成果は、新規シリカ系メソ多孔質材料への展開に向け、層状ジケイ酸塩から合成されるメソポーラスシリカの合成指針を明らかにした。Alの導入やメソポーラスシリカの表面修飾に関する成果は、実際の吸着分離剤等への応用を検討する際の目的に合わせた材料設計が可能であることを示した。