

博士論文審査報告書

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

氏名

滋野 哲郎
Tetsuro SHIGENO

専攻・研究指導
(課程内のみ)

応用化学専攻 無機合成化学研究

2004年 3月

多孔質物質は触媒、触媒担体および吸着剤等、広く利用されている。代表的多孔質材料としてゼオライトがあるが、孔径はミクロ孔領域(2nm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? 50nm)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多孔質材料として注目され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、細孔配列も規則正しいものも多く、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、溶解した無機種と界面活性剤との反応により一般に生成する。その構造は界面活性剤分子の集合形態および無機種との相互作用に依存し、二次元六方構造、立方構造をはじめ多く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ケイ酸種からの生成がよく知られているが、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・性質へ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(C_nTMA , n:炭素数)イオンとの反応により、メソポーラスシリカが生成する。代表的なものは、一次元メソ孔が二次元ヘキサゴナルに配列したメソポーラスシリカ FSM-16 である。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界面活性剤から六方構造を形成する機構が提案されている。一方、カネマイトと C_nTMA との反応により、ケイ酸塩シートの構造を保持した層間

化合物を經由し、酸処理による層の折れ曲がりにより生じた格子状のメソ孔を有する斜方晶メソポーラスシリカ KSW-2 の生成も明らかになっている。これら FSM-16 や KSW-2 の生成は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、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ている。加えて、格子状の細孔を有するメソ構造体や KSW-2 の表面改質や出発物質への AI の導入に伴う物性変化から、細孔内環境や新規物性の発現についても検討し、カネマイトとは異なる 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も検討している。

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明らかにしている。

第二章では、カネマイトと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、界面活性剤分子のパッキングパラメータとメソ構造との関係を検討している。鎖長の長い C_nTMA (n=16, 18) 及びアルキルトリエチルアンモニウム (C_nTEA ; n=20, 22) とカネマイトとの反応 (N/Si=2.0) で

は、ラメラ相が生成し、 $N/Si=0.2$ では、 C_nTMA ($n=12-18$)との反応により二次元ヘキサゴナル相が生成することを示している。 $C_{22}TMA$ 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、酸処理により二次元ヘキサゴナル相へ変化することを見出している。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、酸処理による二次元ヘキサゴナル相への変化も可能であることも明らかにし、より高い曲率のジェミニ型界面活性剤及び C_nTEA ($n=14-20$)を用いると秩序性の低いメソ構造体を得られることを示している。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初めて明らかにしたものであり、カネマイトからのメソ構造体生成過程を解明した点で、高く評価できる。

第三章では、鎖長の異なる C_nTMA ($n=12-18$)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相が生成するが、 $C_{14}TMA$? 及び $C_{16}TMA$? 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ている。界面活性剤除去後も構造は保持され、細孔径は鎖長に応じて制御可能であることを示している。 $C_{18}TMA$ の系では、シリカ層内での縮合の進行を固体 NMR により確認し、斜方晶への構造変化が生じないことを示している。また、 $C_{12}TMA$ の系では規則性の低いメソ構造体のみが生成することを示している。さらに、Na 含有量の異なるカネマイトを合成し、層状複合体の生成条件がメソ構造体に与える影響を検討し、有機含有量の少ない層状複合体を用いた方が生成物中のケイ酸骨格内の規則性がより高いことを示している。いずれのメソ構造体においてもカネマイトのケイ酸塩骨格がある程度残存し得ることを明らかにしており、未踏課題である結晶性メソポーラスシリカ合成に向け、重要な成果である。

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 の導入を検討している。カネマイトは前駆物質である $Na_2Si_2O_5$ を純水に分散することで生成する。そこで $Na_2Si_2O_5$ へ Al を導入することで 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ている。Al 含有 $Na_2Si_2O_5$ 合成時の、焼成条件および Al 量を変化させることで最適生成条件を明らかにしている。Al 含有カネマイトから層状メソ構造体、および格子状のメソ孔を有するメソ構造体が生成することを示し、構造体骨格中へ 4 配位 Al が導入され、焼成後も Al 環境及びメソ構造が保持されることを明らかにしている。カチオン性色素の吸着挙動やアンモニア TPD 結果から 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ており、KSW-2 の機能材料への展開に向け、有意義な成果である。

第五章では、格子状のメソ孔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 ($SiOH$) 基を利用した表面有機修飾型 KSW-2 の合成について検討している。シリル化反応を利用して細孔表面を修飾し、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ている。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、より細孔径の大きい有機修飾メソポーラスシリカを初めて合成している。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も示している。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ている。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ている。以上のように、有機修飾法により格子状のチャン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ており、これらはメソポーラス物質の精密な材料設計に繋がる重要な成果である。

第六章では、 $-Na_2Si_2O_5$ を用いたメソ構造体の合成について述べている。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、層状ジケイ酸塩の構造が生成物に与える影響を検討している。ジケイ酸塩層を形成する 6 員環ケイ酸塩シートは、カネマイトの出発物質である $-Na_2Si_2O_5$ ではボート形で、 $-Na_2Si_2O_5$ ではいす形である。 $C_{16}TMA/Si$ 比が低い場合、カネマイトの場合と同様に 型の水和物からも二次元ヘキサゴナル構造のメソ構造体が生成するが、より高い比ではラメラ構造とは異なるメソ構造体が生成し、焼成後も構造は保持され、秩序性の低いメソポーラスシリカが生成することを明らかにしている。これらの結果は、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に大きく影響することを明らかにしており、層状ジケイ酸塩の結晶化学を反映した新規な成果であり、層状ケイ酸塩の物質選択の有用性を示しており、高く評価できる。

第七章では、本研究で得られた結果を総括している。

本論文の成果は、新規シリカ系メソポーラス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ことにある。層状ジケイ酸塩と界面活性剤との相互作用に関する新知見と、AI 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、吸着・分離等への応用に向けた材料設計が可能であることを示している。これらの成果は、ケイ酸塩化学や多孔体物質群の合成化学にとどまらず、材料化学的にも大きく貢献するものである。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。

2004年2月

審査員	(主査) 早稲田大学教授	工学博士(早稲田大学)	黒田 一幸
	早稲田大学教授	工学博士(早稲田大学)	逢坂 哲彌
	早稲田大学教授	工学博士(早稲田大学)	菅原 義之