

早稲田大学大学院 先進理工学研究科

# 博士論文概要

## 論文題目

### Chemical Modification of Interlayer Surfaces of Layered Silicates and Transformation to Nanostructured Materials

層状ケイ酸塩の層表面化学修飾とナノ構造材料への変換

申請者

高橋 信行

Nobuyuki Takahashi

応用化学専攻 無機合成化学研究

2010年 12月

無機層状物質はナノメートルレベルの層間距離とマイクロメートルレベルの面内方向の大きさを有し、高比表面積、高アクセシビリティなどの特徴がある。層状物質を宿主物質とすると、分子/イオンなど種々のゲスト種との相互作用を利用した層間導入（インターカレーション）反応により多様な無機有機複合体が合成でき、複合材料、吸着剤、触媒、化粧品などに幅広く工業応用されている。層表面-ゲスト間相互作用のなかでも静電相互作用は比較的強く、無機層状物質の有機複合化に最も多く利用されている。電荷補償の観点から、ゲスト種と層電荷の組み合わせは正負(負正)の電荷相互もしくは非イオン性同士の3種に大別できる。層電荷はゲスト種の選択性だけでなく、ゲスト種の密度や配列にも影響するため、その制御はナノ材料の精密設計の基盤となる。従来は、所望の電荷密度を有する天然の層状粘土鉱物などの選択や、層状複水酸化物などの合成時に二価と三価のカチオンの比の調整による電荷密度の選択または制御がなされてきた。しかしながら、これらの方法では制御範囲は限定的である。もし、一種類の層状物質でカチオン-非イオン-アニオンにわたる広範囲の層電荷制御ができれば層状複合材料の設計自由度の拡張ができる。

上記の限界を超える手法として、層表面の化学修飾による組成/構造変換を本論文は提案している。種々の層表面化学修飾を展開し、構造評価を明確にする上で、層状ケイ酸塩が非常に有効である。層状ケイ酸塩は層の骨格が $\text{SiO}_4$ 四面体のみから構成されたカチオン交換性の層状物質である。層表面には $\text{SiOH}/\text{SiO}^-$ 基が規則的に配列しており、その密度および配置は層状ケイ酸塩の種類によって異なる。層表面の $\text{SiOH}/\text{SiO}^-$ 基により、ゲスト種に対してカチオン交換反応、酸塩基反応、ファンデルワールス力による吸着などによりインターカレーション反応ができる。さらに、 $\text{SiOH}/\text{SiO}^-$ 基同士の縮合やシリル化剤によるキャッピングなど共有結合性修飾が可能な点が層状ケイ酸塩の特徴である。

本論文では、層状ケイ酸塩の層表面 $\text{SiOH}/\text{SiO}^-$ 基の設計について、特に電荷の制御についてまとめた。アニオン性の層表面 $\text{SiOH}/\text{SiO}^-$ 基を縮合させることで非イオン性界面活性剤のインターカレーションを達成した。さらに、その手法を四角孔メソポーラス物質の細孔径制御へ応用した。一方、層表面 $\text{SiOH}/\text{SiO}^-$ 基をカチオン性のシリル化剤でキャッピングすることで層表面をカチオン性に変換し、アニオン交換性層状複合体の合成に成功した。この複合体の層表面は元の層表面と性質が大きく異なっていることを利用し、層を水中で剥離し、ナノシート化も達成した。このように電荷の種類を超えた層状物質の設計は低次元ナノ複合体合成法の拡張に貢献できる。

本論文は全7章で構成されている。

第1章では、層状ケイ酸塩についての知見を総括し、その有用性と設計性の高さを明らかにした。次に、共有結合性の化学修飾の従来知見をまとめるとともに、それらを利用した本研究における電荷の制御への応用の意義・目的を述べた。

第2章では、カチオン交換性の層状ケイ酸塩層間に非イオン性界面活性剤をインターカレーションする新手法についてまとめた。層が薄くフレキシブルな層状ケイ酸塩 Kanemite 層間にヘキサデシルトリメチルアンモニウム ( $C_{16}TMA$ ) カチオンをあらかじめ導入した。次に非イオン性界面活性剤であるポリオキシエチレンアルキルエーテル ( $C_nEO_m$ ) をその水溶液中で攪拌することで少量インターカレーションした。得られた生成物の層間には  $C_{16}TMA$  カチオンが残存し、層間距離も大きくは変化しなかった。しかし、生成物を  $C_nEO_m$  水溶液中で酸処理すると  $C_{16}TMA$  カチオンが完全に除去され、代わりに  $C_nEO_m$  分子がインターカレーションした。出発物質の Kanemite はカチオン交換性であるにもかかわらず、最終生成物の層間には非イオン性の  $C_nEO_m$  分子しか存在しなかった。したがって、カチオン性界面活性剤と非イオン性界面活性剤が交換するユニークな反応が見いだせた。メカニズムとして、酸処理の際の (i) 層表面  $SiOH/SiO^-$  基同士の縮合による層電荷の減少、(ii)  $C_{16}TMA$  カチオンと  $H^+$  とのカチオン交換、という2つの反応が起こっていることが種々の分析により明らかになった。また、 $C_nEO_m$  導入後試料は大きな層間隔 ( $d = 5.5$  nm) を有し、デカンおよび水の両方で膨潤でき、疎水性・親水性両方の分子に対応できる吸着剤として有用であることを見いだした。

第3章は、第2章の反応メカニズムの詳細な調査である。中間体の  $SiOH/SiO^-$  基密度が  $C_nEO_m$  のインターカレーション能に及ぼす影響を研究した。 $C_{16}TMA$  イオンを導入した中間体合成の際に温度を変えることで  $SiOH/SiO^-$  基同士の縮合を一部起こし、 $SiOH/SiO^-$  基密度の異なる中間体を得た。これらの中間体に  $C_nEO_m$  分子をインターカレーションした際に  $SiOH/SiO^-$  基密度が低いと  $C_nEO_m$  導入量が増加した。一方で、二次元 NMR より  $C_nEO_m$  のオキシエチレン鎖とアルキル鎖の両方が層表面近傍に存在していることが示唆された。したがって、 $SiOH/SiO^-$  基密度が低い層表面の疎水性が  $C_nEO_m$  のインターカレーションを促進することが示された。

第4章では、第2章で発見された手法をメソポーラス材料の細孔径制御に応用した結果を報告している。 $C_{16}TMA$  を導入した Kanemite を水中で緩やかに酸処理すると  $C_{16}TMA$  イオンの脱離と共に層の折れ曲がり誘起され、四角孔のメソポーラスシリカ KSW-2 が生成することがすでに報告されている。しかしながら、KSW-2 の生成メカニズムは他のメソポーラスシリカとは異なっており、細孔径の制御は未達成であった。本研究では、 $C_nEO_m$  が  $C_{16}TMA$  よりも嵩高いことを利用して、酸処理時に  $C_nEO_m$  を添加することで KSW-2 の細孔径制御を行った。酸処理の際に、(i)  $C_nEO_m$  のインターカレーション、(ii)  $C_{16}TMA$  カチオンの脱離、(iii) ラメラ構造から 2-D orthorhombic 構造への変換、の3つの反応が同時に起きていることがわかった。さらに酸処理の際の  $C_nEO_m$  水溶液の濃度を増加させることでシームレスに細孔径の制御が可能となり、本手法の有用性が示された。

第5章では、層状ケイ酸塩 Octosilicate の層表面  $SiOH/SiO^-$  基に対してイミダゾリウム塩を有するシリル化剤をキャッピングすることで、アニオン交換性の新規層

状複合体を合成した知見について述べている。層状ケイ酸塩Octosilicateは2つのSiOH/SiO<sup>-</sup>基が向かい合ったペア同士が離れて存在しており、シリル化剤がbidentate(2つのSiOH/SiO<sup>-</sup>基に対して1つのシリル化剤が反応)に固定化されることが知られている。本系においてもシリル化剤はbidentateに進行し、2つのSiOH/SiO<sup>-</sup>基が1つのイミダゾリウム基に量論的に変換された。得られた層状複合体のアニオン性色素の吸着能を調査した結果、高いアニオン交換容量(2 meq/g)を示し、一般的によく知られたアニオン交換性の層状複水酸化物(LDH)に匹敵した。得られた層状複合体のCl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオンに対する選択性は、LDHのそれと大きく異なっており、さらにイミダゾリウム基に結合したアルキル鎖の鎖長により選択性が変化した。LDHは酸性溶液中(<pH4)で溶解してしまうが、本系の層状複合体はpH1でも安定であった。この耐酸性を生かして、経口投与の薬剤担体への応用可能性を調査した。腸で代謝されて薬効を示すアニオン性薬剤分子Sulfasalazineを層状複合体層間にインターカレーションした。胃酸を模した酸性水溶液中で生成物を攪拌するとSulfasalazineは脱着せず、腸液を模した中性水溶液中ではすみやかに脱着した。新規アニオン交換性層状複合体の高い設計性と耐酸性が明らかになった。

第6章では、第5章で得られた層状複合体の剥離による無機-有機複合ナノシートの合成を報告した。第5章で得られたイミダゾリウム基を修飾した層状複合体を水中に分散し、超音波処理を行うことで層が完全に剥離し、単層の結晶性ナノシートが得られた。層状ケイ酸塩は既述のとおり高い設計性を有しているが、剥離性が非常に低く、単層のナノシート合成は未達成であり、本研究が世界に先駆けた成功例である。さらに、ナノシートの組成にかかわらずカチオン性のナノシートが水中で均一に得られた例としても世界初の報告例である。アニオン交換性層状物質の剥離には、従来は極性有機溶媒が利用されており、本研究のような水中での剥離はグリーンケミストリーの観点からも優位である。他の種々の有機種と層状ケイ酸塩の複合体との剥離能の比較を行ったところ、層表面に固定化したイミダゾリウム基の高い水和性が水分子による膨潤とそれに続く剥離を誘起していることが示された。また、ナノシートを集積した透明かつ均一な薄膜が得られており、さらにその薄膜中のシート間にアニオン性色素をインターカレーションでき、光学材料への応用も期待できる。

第7章では、以上を総括し、今後の展望を述べている。

以上、本論文において申請者は、層状ケイ酸塩の層表面SiOH/SiO<sup>-</sup>基の精緻な設計がカチオン-非イオン-アニオンを横断した自由な層間制御を可能とし、さらにその設計がナノ材料への変換にも有用であることを示した。本論文で述べた成果は層電荷密度に制限のあった従来の無機層状物質を用いたナノ材料の設計性の概念を大きく拡張するものであり、層状物質を基盤とした材料設計の発展に貢献した。

## 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

氏名 高橋 信行 印

(2011年2月 現在)

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
論文	○ <u>N. Takahashi</u> , H. Hata, K. Kuroda, “Exfoliation of Layered Silicates through Immobilization of Imidazolium Groups” <i>Chem. Mater.</i> , <b>23</b> , 266-273, 2011
論文	○ <u>N. Takahashi</u> , T. Kimura, K. Kuroda, “Enlargement of Mesopores of 2-D Orthorhombic KSW-2 Type Silica by the Addition of Poly(oxyethylene) Alkyl Ether during the Mesostructural Formation” <i>Solid State Sci.</i> , (in press) DOI:10.1016/j.solidstatesciences.2010.06.023
論文	○ <u>N. Takahashi</u> , H. Hata, K. Kuroda, “Anion Exchangeable Layered Silicates Modified with Ionic Liquids on the Interlayer Surface” <i>Chem. Mater.</i> , <b>22</b> , 3340-3348, 2010
論文	○ <u>N. Takahashi</u> , H. Tamura, D. Mochizuki, T. Kimura, K. Kuroda, “Intercalation of Poly(oxyethylene) Alkyl Ether into a Layered Silicate Kanemite”, <i>Langmuir</i> , 2007, 23, 10765-10771
論文 (国際会議 Proceeding)	○ <u>N. Takahashi</u> , H. Tamura, D. Mochizuki, T. Kimura, K. Kuroda, “Synthesis of Layered Silicate-Polyoxyethylene Alkyl Ether Intercalation Compounds from Kanemite” <i>Proceedings of International Symposium on EcoTopia Science 2007</i> , 781-784, 2007
講演 (招待)	高橋信行, 木村辰雄, 望月大, 秦英夫, 黒田一幸, “層状ケイ酸塩の層電荷制御による二次元空間の設計” 日本化学会新領域研究グループ「低次元無機-有機複合系の光化学」第3回研究講演会, 東京 (2010年7月)
講演	高橋信行, 黒田一幸, “イオン液体を固定化した層状ケイ酸塩の剥離による無機-有機複合ナノシートの合成” 第54回粘土科学討論会, 講演番号 B19, 名古屋大 (2010年9月)

## 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
講演	<u>N. Takahashi</u> , T. Kimura, K. Kuroda, “Enlargement of Mesopores of 2-D Orthorhombic KSW-2-type Silica by the Addition of Poly(oxyethylene) Alkyl Ether during the Mesosstructural Formation” Symposium to celebrate the career of Professor Osamu Terasaki, Stockholm, Sweden (May 2010)
講演	高橋信行, 黒田一幸, “層状ケイ酸塩 Octosilicate へのイオン液体の固定化とそのアニオン交換” 日本化学会第 90 春季年会, 講演番号 2C4-10, 近畿大 (2010 年 3 月)
講演	<u>N. Takahashi</u> , K. Kuroda, “Immobilization of an Imidazolium Salt on the Interlayer Surface of Layered Silicate” 10th International Symposium on Nanocomposites & Nanoporous Materials, Program Number: P61, Duksan, Korea (December 2009)
講演	高橋信行, 黒田一幸, “二次元空間へのイオン液体の導入：層状ケイ酸塩層間へのイミダゾリウム塩の固定化” 日本セラミックス協会第 22 回秋季シンポジウム, 講演番号 1H-27, 愛媛大 (2009 年 9 月)
講演	高橋信行, 黒田一幸, “層状ケイ酸塩へのイオン液体の固定化によるアニオン交換材料の合成と自立膜の作製” 日本化学会第 3 回関東支部大会, 講演番号 P1-015, 早稲田大 (2009 年 9 月)
講演	<u>N. Takahashi</u> , K. Kuroda, “Preparation of an Anion Exchange Material by Immobilization of Ionic Liquid onto Layered Octosilicate” XIV International Clay Conference, Program Number: NM1.Tue.L4, Castellaneta Marina, Italy (June 2009)
講演	<u>N. Takahashi</u> , K. Kuroda, “Immobilization of an Imidazolium Salt on the Interlayer Surface of Layered Silicate for the Preparation of an Anion Exchange Hybrid Material”, 3rd Congress on Ionic Liquids, Program Number: 164, Cairns, Australia (June 2009)
講演	高橋信行, 黒田一幸, “層状ケイ酸塩へのイオン液体の修飾による層状アニオン交換体の合成とその吸着挙動” 日本化学会第 89 春季年会, 講演番号 3B3-06, 日大 (2009 年 3 月)

## 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
講演	<u>N. Takahashi</u> , T. Kimura, K. Kuroda, “2D-Orthorhombic Structural and Compositional Control of Square Type Mesostuctured Composites with a Mixed Surfactant System” The IUMRS International Conference in Asia 2008, Program Number: EEP-15, Nagoya (December 2008)
講演	高橋信行, 木村辰雄, 黒田一幸, “カチオン性と非イオン性の界面活性剤を用いた 2D-orthorhombic 構造シリカー界面活性剤複合体の構造変化” 第 61 回コロイドおよび界面化学討論会, 講演番号 P003, 九州大 (2008 年 9 月)
講演	高橋信行, 黒田一幸, “層状ケイ酸塩 kanemite へのイオン液体(1-hexadecyl-3-methylimidazolium)のインターカレーションと三次元ナノ構造体への変換” 第 52 回粘土科学討論会, 講演番号 A22, 那覇 (2008 年 9 月)
講演	<u>N. Takahashi</u> , H. Tamura, D. Mochizuki, T. Kimura, K. Kuroda, “Synthesis of Layered Silicate-Polyoxyethylene Alkyl Ether Intercalation Compounds from Kanemite” International Symposium on EcoTopia Science 2007, Program Number: 24P06-06, Nagoya (November 2007)
講演	<u>N. Takahashi</u> , H. Tamura, D. Mochizuki, T. Kimura, K. Kuroda, “Synthesis of Layered Silicate-Polyoxyethylene Alkyl Ether Intercalation Compounds from Kanemite” 14 <sup>th</sup> International Symposium on Intercalation Compounds, Program Number: P9TU-18, Seoul, Korea (June 2007)
講演	高橋信行, 田村浩晃, 望月大, 木村辰雄, 黒田一幸, “層状ケイ酸塩への非イオン性界面活性剤のインターカレーション” 第 50 回粘土科学討論会, 講演番号 B20, 千葉科学大 (2006 年 9 月)
講演	高橋信行, 田村浩晃, 望月大, 木村辰雄, 黒田一幸, “層状ケイ酸塩へのポリオキシエチレンアルキルエーテルのインターカレーション” 日本化学会第 86 春季年会, 講演番号 1D2-42, 日大 (2006 年 3 月)