

早稲田大学大学院 先進理工学研究科

博士論文審査報告書

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

2011年 2月

無機層状物質はナノメートルレベルの層の厚さ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、ゲスト種との層電荷の組み合わせは正負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、その密度や配列にも影響するため、層電荷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、単一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、層状ケイ酸塩の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。層状ケイ酸塩は層の骨格が 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 SiOH/SiO^- 基が規則的に配列しており、その密度および配置は種類によって異なる。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、 SiOH/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の修飾が可能である。

本論文では、層状ケイ酸塩の層表面 SiOH/SiO^- 基の設計について、特に電荷の制御を利用した材料設計についてまとめている。アニオン性の層表面 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ている。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も展開した。一方、層表面 SiOH/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ている。この層状複合体を水中で剥離することでナノシートも得られた。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発展に貢献する成果である。

本論文は全7章で構成されている。第1章では、層状ケイ酸塩の従来研究の総括、特に共有結合性の化学修飾の従来知見をふまえ、本論文の意義を明らかにしている。

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述べている。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が、非イオン性界面活性剤のポリオキシエチレンアルキ

ルエーテル(C_nEO_m)は少量しかインターカレーションせず、 $C_{16}TMA$ カチオンが残存した。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、 C_nEO_m 分子がインターカレーションした。これは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として興味深い。メカニズムとして、酸処理の際の(i) $C_{16}TMA$ カチオンと H^+ とのカチオン交換、(ii) 層表面 $SiOH/SiO^-$ 基同士の縮合による層電荷の減少、の2つの反応の進行を明らかにしている。また、 C_nEO_m 導入後試料は大きな層間隔を有し、デカンおよび水の両方に対して膨潤し、両親媒性吸着剤として有用であることも汎用性の吸着剤への応用上重要な成果である。

第3章は、第2章の反応メカニズムの詳細な調査として、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明らかにしている。 $C_{16}TMA$ 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 $SiOH/SiO^-$ 基同士の縮合が一部誘起され、 $SiOH/SiO^-$ 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を明らかにしており、今後の多様な複合化に向けて重要な貢献となっている。

第4章では、第2章で発見された手法の応用として、メソポーラス材料の細孔径制御を達成している。 $C_{16}TMA$ 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の細孔径を制御した。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つの反応の進行が解明された。さらに酸処理の際の C_nEO_m 水溶液の濃度を変化させることで細孔径が制御できる点が高く評価できる。

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基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の合成を報告している。層状ケイ酸塩Octosilicateに対してシリル化剤がbidentate(2つの $SiOH/SiO^-$ 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を利用し、本来のカチオン交換サイトがアニオン交換サイトに量論的に変換可能であることを示している。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、層状複水酸化物(LDH)のアニオン交換容量に匹敵する高い容量(2 meq/g)を示している。得られた層状複合体の Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- 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ことは興味深い結果である。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も示している。このように、新規アニオン交換性層状複合体が高い設計性と耐酸性を併せ持つことは、薬剤担体への応用など期待でき、今後の応用展開に向けて重要な貢献となっている。

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ている。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を得ている。層状ケイ酸塩は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った。本研究が世界に先駆けた成功例であることは重要な成果である。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を比較することにより、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を示している。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へのアニオン性色素のインターカレーションなど、機能有機物質の包接媒体としての応用も期待でき高く評価できる。

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⁻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概念を大きく拡張し、層状物質を基盤とした材料設計の発展に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。

2011年 1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
早稲田大学教授 博士(工学) (早稲田大学) 本間 敬之
(学外) Materials Science Institute of Madrid, Professor, PhD (CSIC)
Eduardo Ruiz-Hitzky