

論文の内容の要旨

論文題目 Novel Methods for Controlled Fabrication of Mesoporous Silicate Materials

(メソ構造シリカ材料制御合成のための新規手法)

氏名 岡部 晃博

[緒言]

メソポーラスシリカは、ゼオライト同様均一で規則的に配列した細孔を有し、かつ細孔径がゼオライトでは到達できていない 2 nm 以上の領域の材料である。メソポーラスシリカの形成機構は、結晶性のゼオライトとは異なり、界面活性剤が水溶液中で形成する集合体であるミセルを鋳型として、その周りにゾルゲル法でシリカを成長させ、最終的に鋳型のミセルを除去することで細孔を発現している。(Fig. 1) そのため、シリカ骨格は基本的にアモルファスで比較的柔軟性を保っており、さらに縮合が完全でないことから、未反応シラノール基が豊富に存在する。この構造から、細孔径制御や官能基化等による修飾が非常に容易であり、広範にわたる応用展開を可能としている。これらの特徴から、メソポーラスシリカは、ゼオライトでは不可能だった、巨大分子、超分子集合体、ポリマーといった数 nm レベルの材料を対象とする触媒反応、吸着・分離、さらにはホスト材料としての展開が期待され、注目を集めている。しかしながら、これらの用途が実用に近づくためには、細孔内担持量・密度の向上、メソ構造の安定性向上等、改善すべき点が多く残されている。これらの問題点の効率的な改善を可能とする、これまでに例の無い合成手法について、以下に示す4つの章：(1) ディスク状分子をテンプレートとしたメソポーラスシリカ複合体薄膜の調製、(2) 縮合部位を有する開裂可能なテンプレートを用いたメソポーラスシリカ複合体合成、(3) テトラフルオロホウ酸塩を用いたメソポーラスシリカの合成、(4) エタノール蒸気による熟成過程を経るメソポーラスシリカ薄膜の調製、に分類し博士論文としてまとめた。

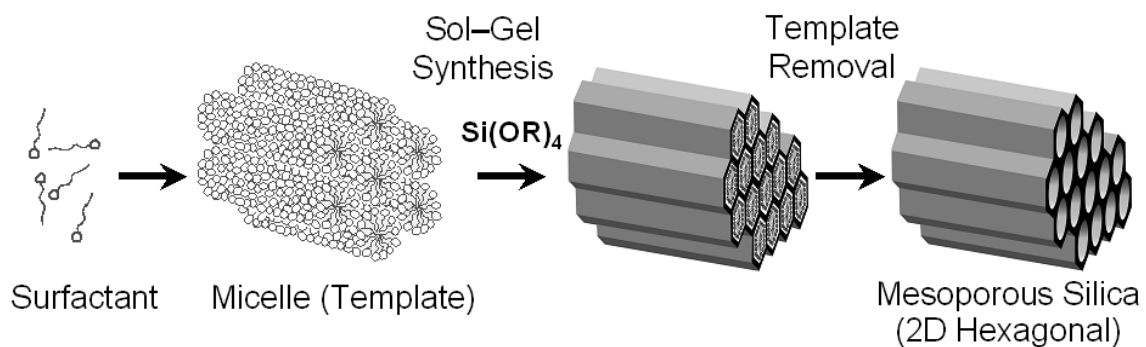


Fig. 1 メソポーラスシリカの形成機構

[実験と結果]

(1) ディスク状分子をテンプレートとしたメソポーラスシリカ複合体薄膜の調製

(1) および (2) 章では、メソポーラスシリカ合成に用いるテンプレート自身に機能を持たせることで、メソポーラスシリカ複合体を合成する新規手法を開発している。

ディスク状分子は π 電子相互作用により堆積し、カラム状の集合体を形成する。このカラムは、カラム方向に1次元的な電荷移動のパスを与えることで知られている。またディスク状分子は、このカラム状堆積体が集合することでディスコティック液晶状態を容易に形成することが知られている。

この性質を利用し、代表的なディスク状分子であるトリフェニレン、ヘキサベンゾコロネン誘導体 (Fig. 2) をメソポーラスシリカのテンプレートとすることにより、シリカとの複合体の作製に成功した。構造はX線回折 (XRD) パターンおよび透過型電子顕微鏡 (TEM) 像により確認された。(Fig. 3) またこれらのディスク状分子はドナー性であるので、アクセプター分子を添加することにより電荷移動錯体を形成することが知られている。この電荷移動錯体を用いることによっても、同様のメソポーラスシリカ複合体を作製することにも同時に成功した。

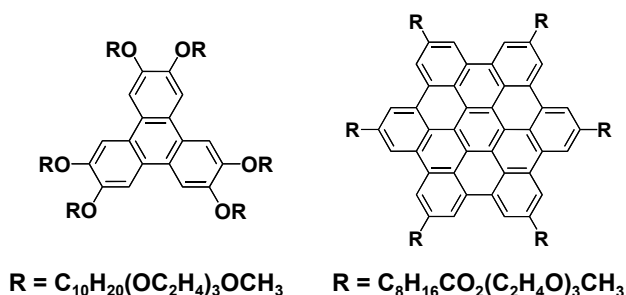


Fig. 2 ディスク状分子テンプレート

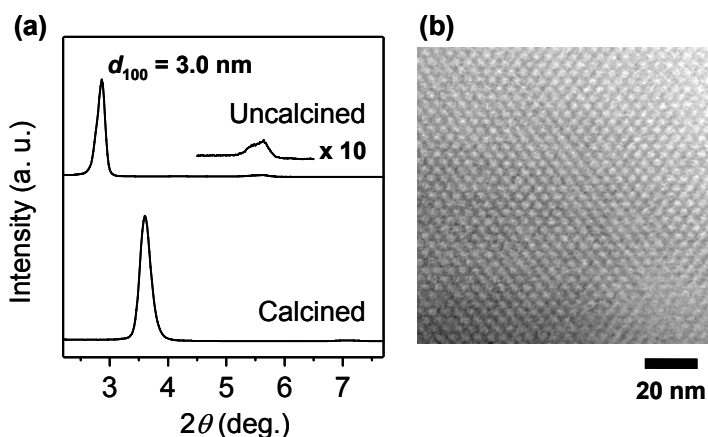


Fig. 3 XRDパターン(a)およびTEM像(b)

(2) 縮合部位を有する開裂可能なテンプレートを用いたメソポーラスシリカ複合体合成

テンプレートとして Fig. 4 に示すような、アルコキシシリル基がシリカ骨格と結合し、エステル部位の加水分解でカルボン酸末端と細孔を同時にもたらしすることができる界面活性剤を設計し、メソポー

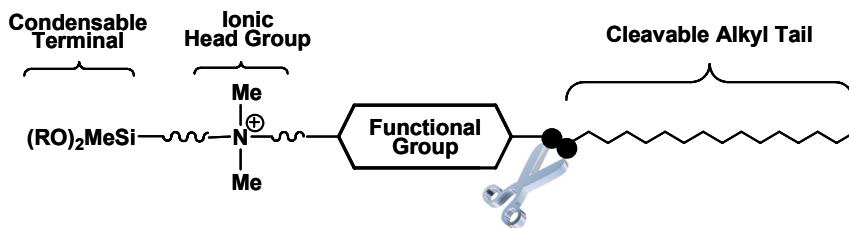


Fig. 4 縮合部位、開裂部位を有するテンプレート

ラスシリカのテンプレートとすることに成功した。さらに得られた複合体を HCl/THF 溶液で処理することによって、機能性部位がシリカ細孔壁と結合・固定化し、同時に細孔を持つメソポーラスシリカ複合体を作製することに成功した。(Fig. 5)

(3) テトラフルオロホウ酸塩を用いたメソポーラスシリカの合成

ゾルゲル反応促進効果を新たに見出したテトラフルオロホウ酸塩を用い、カチオン性界面活性剤を含んだメソポーラスシリカ合成の反応水溶液に添加することで、高耐熱・高耐水性メソポーラスシリカを効果的に合成する手法を開発した。

テトラフルオロホウ酸イオンは水との親和性が低く、ミセル水溶液中ではミセル表面近傍に存在する。この性質からミセル表面で局所的にゾルゲル反応が促進し、未反応シラノール基が極端に少ないメソポーラスシリカの作製に成功した。このメソポーラスシリカは熱・水熱条件下での構造安定性が大きく向上していることも確認された。(Fig. 6)

(4) エタノール蒸気による熟成過程を経るメソポーラスシリカ薄膜の調製

電子・光デバイスへの応用が期待されるメソポーラスシリカ薄膜の調製において、塗布直後にエタノール蒸気中における熟成工程を加えたプロセスを開発した。このプロセスにより、得られる薄膜のメソ構造の規則性が飛躍的に向上した。さらには、時間の経過によ

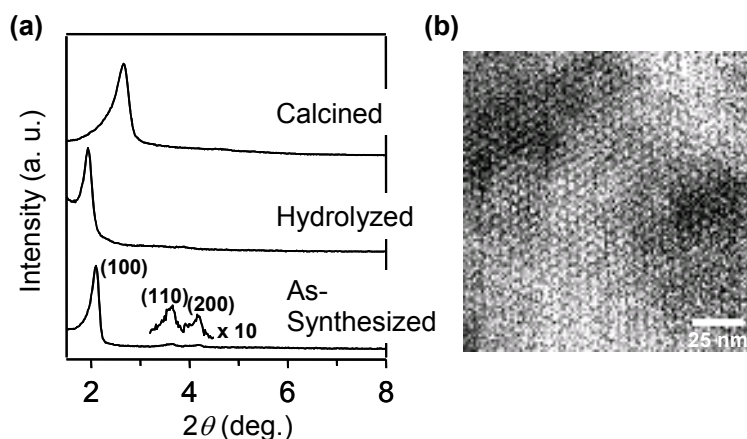


Fig. 5 XRDパターン(a)および加水分解後TEM像(b)

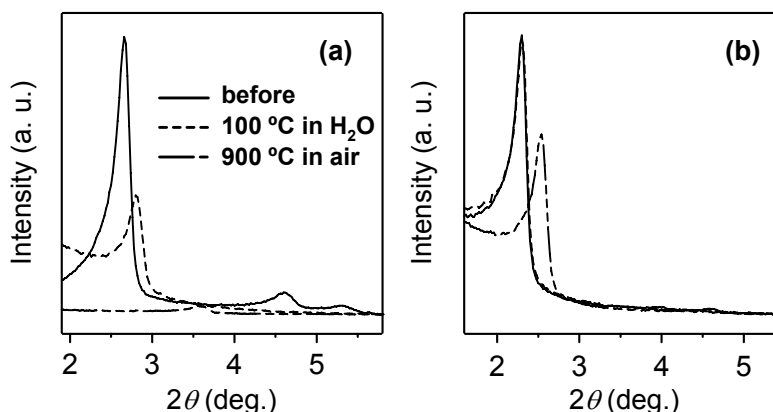


Fig. 6 NaBF₄添加無し(a)および有り(b)で調製したメソポーラスシリカのXRDと熱・水熱処理による構造変化

ってメソ構造形成が困難となった塗布液を使用した場合においても、このプロセスを用いることで、メソ構造を再び形成させることに成功した。(Fig. 7) このことにより前駆体として使用する塗布液の寿命を、反応が常に進行している状態のまま2倍以上に延ばすことも可能となった。

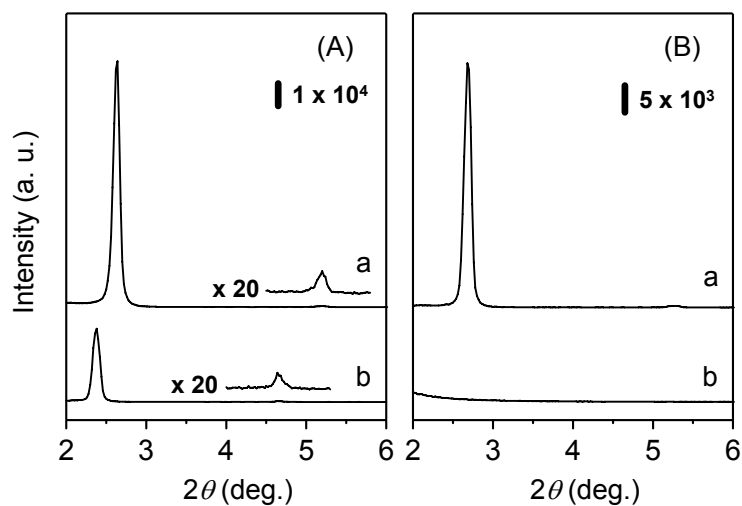


Fig. 7 予備縮合(A)20時間および(B)125時間の塗布液から調製したエタノール蒸気処理有り(a)および無し(b)の場合でのメソポーラスシリカ薄膜のXRDパターン