

《 解 説 》

酸性条件下でのメソポーラスシリカの合成

車 順愛, 辰巳 敬

横浜国立大学大学院工学研究院 機能の創生部門

親水性の頭部と疎水性の長い尾部を有する界面活性剤の水溶液中での自己組織化をドライビングフォースとして生成するメソポーラスシリカの構造は、主に界面活性剤の幾何的形狀に依存することが知られてきたが、我々は酸性条件下で合成されるメソポーラスシリカの構造は、酸のアニオンの種類によって大きく異なること、空間群に対応した明確な結晶面を示す形態を持つ結晶が得られることを見出した。また、酸性条件下で、最終的に生成するメソポーラス物質は、より小さい曲率を有する相からの変換によるものであること、さらに、相変換はシリケートの縮合が進んで電荷密度が低くなり、それに調和して型剤が曲率を高くするためであることを明らかにした。温度、型剤濃度、成分モル比も生成するメソ構造に影響を及ぼすことが分かった。

1. はじめに

近年、規則正しいメソオーダーサイズの細孔構造と形態を持つメソポーラス物質が注目を集めている。ゼオライトは細孔が比較的小さいため、触媒、吸着剤としての応用が大きく制限されている。そこで、原子レベルでは非晶質であるが、高い比表面積を有し、極めて規則性の高いメソポア構造を持つシリカおよびアルミノシリケートの開発に関心が寄せられている。いまや、種々のシリカ系物質が、非常に高い酸性条件から高い塩基性条件までのpH値の幅広い範囲で、水冷下から150℃程度で、カチオン型、アニオン型、中性型の各種の界面活性剤を用いて合成できる。90年代初期に、早稲田大-豊田中研のグループ^{1,2)}、Mobilの研究者ら³⁻⁶⁾によってFSM-16 (2d-hexagonal $p6mm$), MCM-41 (2d-hexagonal $p6mm$), MCM-48 (cubic $Im\bar{3}d$), MCM-50 (lamellar $p2$)が開発されたのを皮切りに、新しいメソポーラス物質が続々と合成された。これらの中には、構造規則性の高いSBA-1⁷⁻¹¹⁾とSBA-6 (cubic $Pm\bar{3}n$)⁸⁾、SBA-2, SBA-7¹²⁻¹⁴⁾とSBA-12 (3d-hexagonal $P6_3/mmc$)¹⁵⁻¹⁷⁾、SBA-11 (cubic $Pm\bar{3}n$)¹⁵⁻¹⁷⁾、SBA-

3とSBA-15 (2d-hexagonal $p6mm$)¹⁵⁻¹⁷⁾、SBA-16 (cubic $Im\bar{3}m$)¹⁵⁻¹⁸⁾、ならびに非規則性構造のHMS¹⁹⁾、MSU-n^{20,21)}、KIT-1^{22,23)}などが含まれる。さらに、細孔壁内に有機官能基が高度に規則的に配列したハイブリッドメソポーラス物質^{24,25)}、メソポーラスシリカを型剤とするメソポーラスカーボン (CMK-n)²⁶⁻²⁹⁾等、多様なメソポーラス物質が合成されている。これらのメソポーラス物質は、大きな分子を対象にした触媒、吸着・分離剤としての用途、さらにはエレクトロニクスやエネルギー材料など様々な分野での応用が期待できる。このためにはこれらのメソポーラス物質の細孔構造・形態の精密制御や安定化の手法の開発、合成機構の解明が課題となっている。本稿では、酸性条件下で第四級アミン界面活性剤を型剤として合成されるメソポーラスシリカの構造、特異な結晶形態、生成機構について我々の研究を中心に紹介する。

2. メソポーラスシリカの合成とそのメカニズム

メソポーラス物質の構造形成には幾つかのメカニズムが提案されている。一つの分子の中に親水性の頭部と長い疎水性の尾部を有する界面活性剤が水溶液中でエネルギー的に安定なミセルを形成し、溶解した無機塩に囲まれることによって自己組織化して無機メソ構造体を与え、これを焼成することにより界面活性剤が除去され、非常に大きな比表面積と、

規則的な細孔構造を持つメソポーラス物質が得られる、というのが一般的な考え方である。

塩基性条件下及び酸性条件下で、多数のメソポーラス物質を合成したStuckyらは⁷⁾、帯電したシリケートIと界面活性剤Sとの相互作用によって色々なシリカ界面活性剤メソ構造体相が形成されると結論づけた。塩基性条件下では、負に帯電したシリケート種(I⁻)と正に帯電した界面活性剤イオン(S⁺)がS⁺I⁻の形式で相互作用し、酸性条件下(pH<2)では、正に帯電したシリケート(I⁺)と同じく正に帯電した界面活性剤イオン(S⁺)がハロゲンアニオンX⁻の介在によって、S⁺X⁻I⁺の形式で相互作用してシリカ表面活性剤メソポーラスシリカが形成される。このように酸性条件下での合成では、アニオンがメソポーラス物質の構築に介在し大きな役割を果たしているものと推察される。

Huoらは界面活性剤の構造により分子配列を制御すれば得られるメソポーラス構造を制御できると考えて研究を行い、充填パラメーター g ($g = V / a_0 \cdot l$; V : 界面活性剤鎖ならびに鎖間の溶媒分子の全体積, a_0 : ミセル界面における有効頭部面積, l : 界面活性剤尾部の動的長さ)がメソポーラス構造を決める重要な因子であることを提唱した¹²⁾。 a_0 がセチルトリメチルアンモニウムイオン(CTMA⁺)より大きいセチルトリエチルアンモニウムイオン(CTEA⁺)を用いれば g が小さくなり、曲率の高い3次元cubic $Pm\bar{3}n$ 細孔構造のSBA-1が生成する⁸⁻¹²⁾。

3. メソポーラス構造の生成におけるアニオンの影響

界面活性剤の幾何学的な性質、例えば、疎水基鎖の炭素数、鎖の飽和度および頭部親水基の大きさ、電荷などによって界面活性剤に特有な集合体の型が決定されることは、古くから良く知られていることである。これまでは界面活性剤の幾何的形を変えることがメソポーラス物質の構造を制御する主な方法であった。カチオン性界面活性剤の対アニオンが酸性条件下で生成されるメソポーラスシリカの構造^{7,10)}または生成の動力学³⁰⁾に影響を及ぼすことが既に報告されているが、この点についての十分な研究はなされていない。そこで、本研究では、CTEA⁺を型剤とし、オルトケイ酸エチル(TEOS)をシリカ源とし、種々の酸をアニオン源として、メソポーラス物質の合成を細密に検討した³¹⁾。

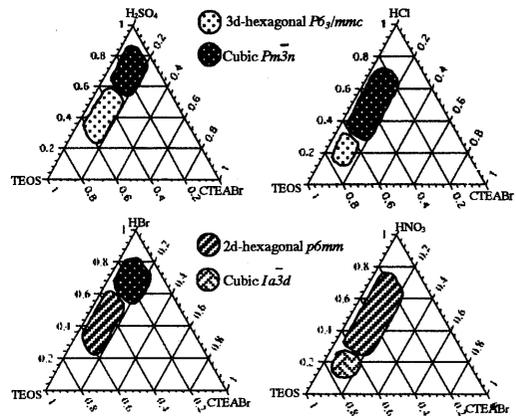


図1 硫酸、塩酸、臭化水素酸、硝酸の存在下で生成するメソポーラスシリカの構造の組成依存性。H₂O/TEOS (mol)=125, 反応温度: 0℃, 反応時間: 1日

図1に、硫酸、塩酸、臭化水素酸、硝酸の存在下、0℃、1日で合成したメソポーラス物質構造の出発物組成依存性を示す。メソポーラス物質は広い仕込み比の範囲で合成できるが、その構造は酸の種類だけでなく、仕込比にも関係する。3d-hexagonal $P6_3/mmc$ メソ相は硫酸と塩酸存在下得られるが、硫酸の存在下ではより広い仕込み比範囲で生成する。cubic $Pm\bar{3}n$ メソ相は硫酸、塩酸と臭化水素酸をアニオン源とした場合得られるが、塩酸の存在下でより生成し易いことが分かる。MCM-41としてよく知られる2d-hexagonal $p6mm$ メソ構造は、臭化水素酸と硝酸の存在下で合成される。狭い仕込み比範囲ではあるものの唯一硝酸だけがcubic $Ia\bar{3}d$ メソ構造を生成させることが分かった。いうまでもなく、生成物の構造は、H₂O/Siモル比、合成温度、反応時間によっても大きく変わる。例えば、塩酸を用いた場合、 $P6_3/mmc$ 相を生成する仕込み比範囲は、低いH₂O/Siモル比、高い温度では広がる。硝酸系でも反応時間4日間では $p6mm$ 相しか生成しなくなる。

得られた4種類のメソポーラス物質はX線回折(XRD)パターン、走査型電子顕微鏡(SEM)像、高分解能透過型電子顕微鏡(HRTEM)像の解析により構造を確定した。仕込み比をCTEA⁺:TEOS:Acid:H₂O=0.13:1:x:125(硫酸、塩酸、臭化水素酸、硝酸についてxの値はそれぞれ、3.6、7.2、5.0と1.0)として得られた物質のXRDパターンを図2に示す。硫酸をアニオン源として合成した物質の

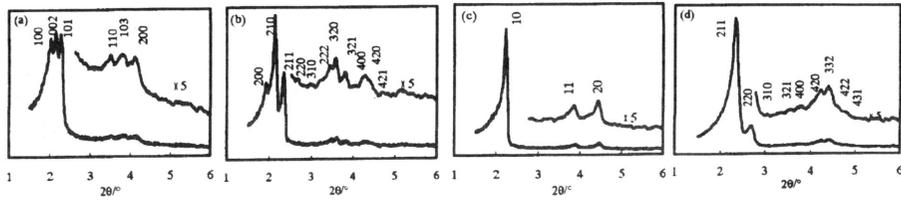


図2 硫酸、塩酸、臭化水素酸、硝酸の存在下で、それぞれ生成する3d-hexagonal $P6_3/mmc$ (a), Cubic $Pm\bar{3}n$ (b), 2d-hexagonal $p6mm$ (c), Cubic $Ia\bar{3}d$ (d)空間群を持つメソポーラスシリカのXRD

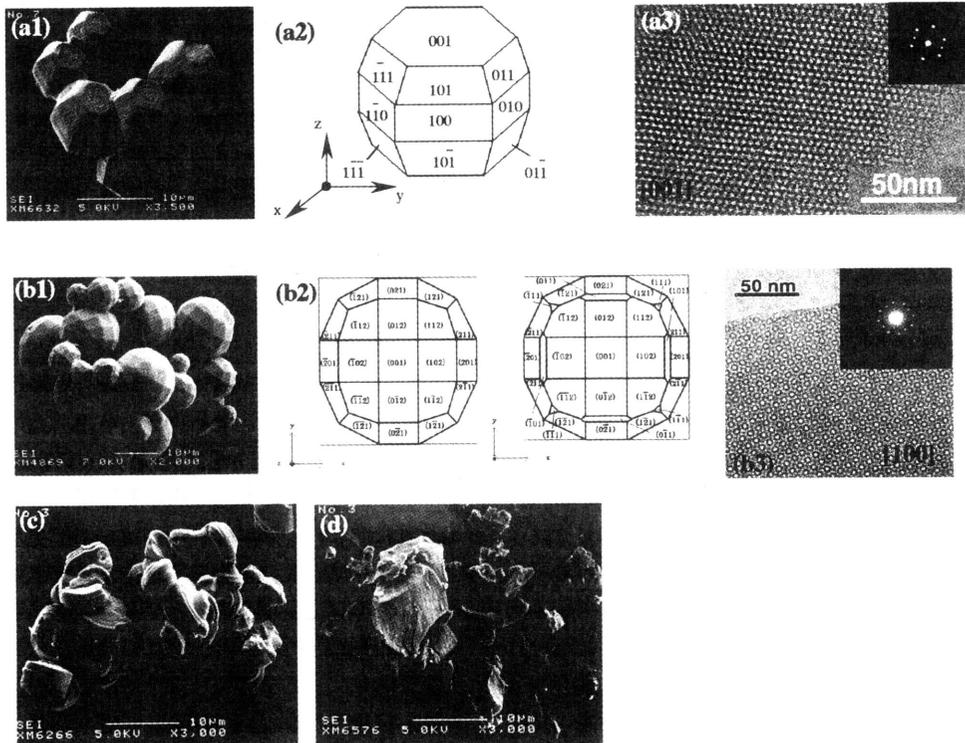


図3 種々の酸で合成した4種類のメソポーラスシリカ3d-hexagonal $P6_3/mmc$ (a), cubic $Pm\bar{3}n$ (b), 2d-hexagonal $p6mm$ (c), cubic $Ia\bar{3}d$ (d)のSEM像, 面の指数付け, HRTEM像

XRD (図2a) は, 3d-hexagonal $P6_3/mmc$ メソ構造に指数付け可能な6本の回折線を示し, その外形は, $P6_3/mmc$ の点群に指数付け可能な20面体 (図3a1, a2) を示し, HRTEM像の解析から, 規則的な $P6_3/mmc$ 構造であることが明らかになった (図3a3)³¹⁾。gemini 界面活性剤 $C_{16}H_{33}NMe_2(CH_2)_3NMe_3$ を用いると $P6_3/mmc$ が得られると報告されたが¹²⁻¹⁴⁾, つねにcubic相を不純物として伴うことと知られている^{32,33)}。塩酸を用いて合成した物質のXRDは, cubic $Pm\bar{3}n$ メソ構造に指数付け可能な11本の回折

線を示し (図2b), SEM像は, $m\bar{3}n$ の点群の指数付け可能な74あるいは54面体の外形を示し¹¹⁾ (図3b1, b2), HRTEM像の解析から, 極めて規則的な構造であることを証明した。臭化水素酸をアニオン源として得られる物質のXRDは, 2d-hexagonal $p6mm$ の構造として指数付けられる4本のXRD (図2c) 回折線と酸性条件下で合成されるこの構造の典型的な外形³⁴⁾である螺旋あるいは駒状の結晶形態を示し (図3c), HRTEM像も2d-hexagonalのメソ構造を有していることを示した。硝酸をアニオン源と

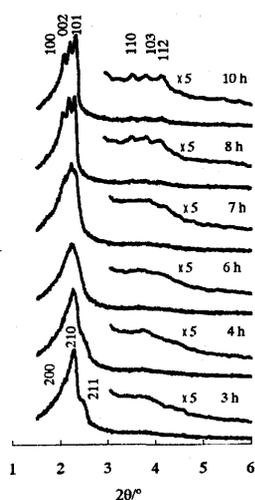


図4 硫酸の存在下で生成する未焼成メソポーラス物質のXRDの経時変化。合成ゲルの仕込み比: CTEABr: TEOS: H₂SO₄: H₂O = 0.13: 1: 3.6: 125

して合成した物質のXRD (図2d) パターンは、塩基性条件下で合成されるMCM-48と同じ規則的なcubic $Ia\bar{3}d$ 回折パターンを示しているが、規則的な形態は観察されなかった (図3d)。しかしHRTEMの解析により、 $Ia\bar{3}d$ 構造を持つことが判明した。 $Ia\bar{3}d$ 構造の酸性条件下での合成例は報告されていない。 $Ia\bar{3}d$ を除いて焼成後得られた3種類のメソポーラス物質の構造の規則性は保たれており、比表面積はいずれも1000 m² g⁻¹を超えている。

以上のメソ構造に対する酸の種類の影響は、介在アニオンと界面活性剤との相互作用によって解釈出来る。アニオン (X⁻) は水溶液中で水和されているが、水和の程度の小さいアニオンは小さい水和半径を持ち、正に帯電した界面活性剤イオン (S⁺) の頭部とより強く結合するため、頭部同士の静電斥力を部分的に遮蔽し、界面活性剤の有効頭部面積を小さくし、正味の効果としてg値の減少をもたらす。アニオンの水和半径は、1/2SO₄²⁻ > Cl⁻ > Br⁻ > NO₃⁻ (35,36) の順に小さくなっている。これらのアニオンの存在下、カチオン界面活性剤の頭部との結合力は1/2SO₄²⁻ < Cl⁻ < Br⁻ < NO₃⁻ (23) の順に大きくなることも、すでに、報告されている。それ故、硫酸がg値のより小さい、曲率のもっとも大きいメソ相を生成し、硝酸がg値のより大きい、曲率のより小さいメソ相を生成し易いものと考えられる。

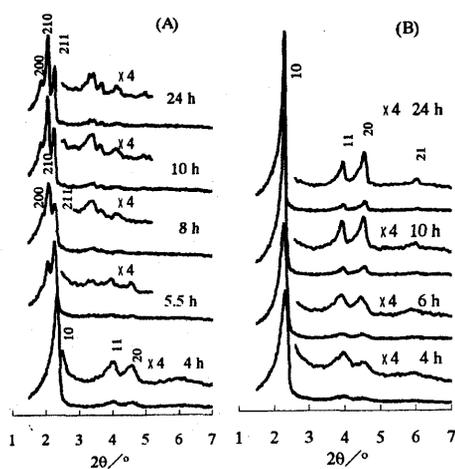


図5 1,2,3-TMBの存在下で生成する未焼成メソポーラス物質のXRD。仕込み比: TEOS: CTEABr: HCl: H₂O: 1,2,3-TMB = 1: 0.13: 5: 125: x。1,2,3-TMB/CTEABr = (A) 0.3, (B) 0.5

4. メソポーラスモレキュラーシーブの相変換機構

上で述べた4種類のメソ相の合成ゲル中での生成機構を明らかにするために、メソ構造の時間変化を調べた。

低い硫酸/型剤比と塩酸/型剤モル比で生成する $P6_3/mmc$ 相は、 $Pm\bar{3}n$ 相からの変換によることが分かった。図4に示すように、反応初期に得られたメソ相は $Pm\bar{3}n$ に帰属される200, 210, 211反射を示すが、反応時間の経過とともに、これらの3本のピークは徐々に消え、 $P6_3/mmc$ 相に帰属されるピークに変わっていく。この種類の相変換については次章で詳しく述べる。

$Pm\bar{3}n$ 相は $p6mm$ からの変換によって生成するが、変換速度は有機助剤として用いられたトリメチルベンゼン (TMB) によって大きく影響される。Stuckyらは、本来SBA-1 ($Pm\bar{3}n$) を生成する合成ゲルに親水性助剤 t-AmOH を添加すると、SBA-3 ($p6mm$) が得られることを報告している¹²⁾。1,2,3-TMB/CTEABr = 0.3 と 0.5 の合成ゲルから得られるメソ相のXRDパターンの経時変化を図5A, Bに示す。1,2,3-TMB/CTEABr = 0.3の合成ゲルから4時間後に生成した物質は、 $p6mm$ 相の特徴的な三つのピーク10, 11, 20を示すが、5.5~6時間の間に生成する物質は、 $2\theta = 1.5 \sim 3.5^\circ$ の間に、ヘキサゴナルメソ相の10反射の代わりに、特定できないピークが現れ

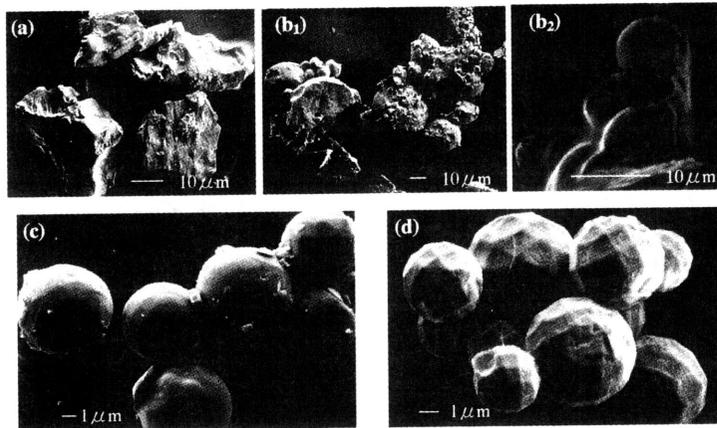


図6 図5Aで示したメソポーラス物質のSEM像。(a) 4 h, (b) 5.5 h, (c) 10 h, (d) 24 h

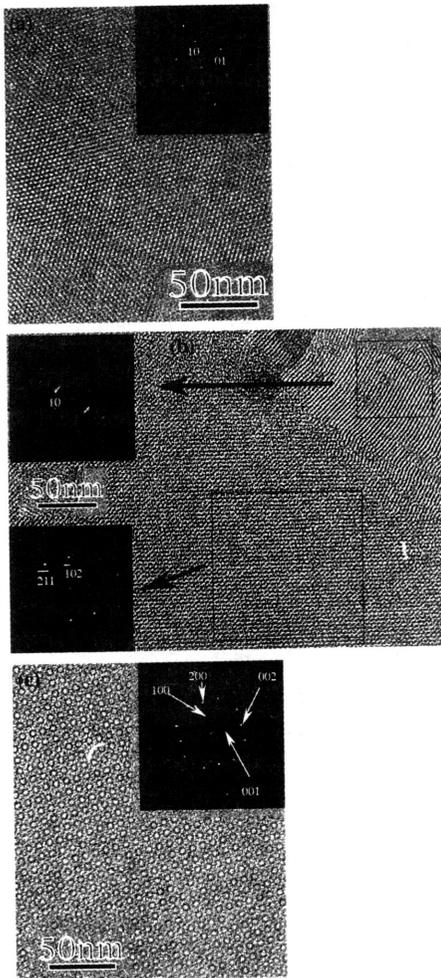


図7 図6に示した物質のHRTEM像。(a) 4 h, (b) 5.5 h, (c) 10 h

る。8~24時間の間の生成物の回折ピークから分かるように、時間の経過と共に極めて規則性の高い $Pm\bar{3}n$ 相が生成する。また、六方晶の10反射が立方晶の211反射に変化しており、この二つの結晶面の間に幾何的な関係があることを示唆する。

著者らは³⁷⁾この相変換をSEM像とHRTEM像を用いて明らかにした。4時間後に生成した物質は非規則的な外形をしていて(図6a), HRTEM像から、一次元チャンネルがヘキサゴナルに規則正しく配列した $p6mm$ 空間群をもつことが分かった(図7a)。10時間後の生成物粒子は球状であるが(図6c), 時間の経過につれて、54または74面体の結晶粒子(図6d)に成長していく。第3章で述べた通り、54または74面体の結晶は $Pm\bar{3}n$ 相の特徴的形態である。10時間後の生成物は完全な単結晶 $Pm\bar{3}n$ 空間群を示す(図7c)。

5.5時間後の生成物のSEM像を見ると(図6b1-2), $p6mm$ 相に対応した不規則な多角形と $Pm\bar{3}n$ 相に対応した球状が同じ結晶粒子に混在していることが分かる。このSEM像に対応するHRTEM像からも、ヘキサゴナルに配列した $p6mm$ 相の(10)結晶面と、 $Pm\bar{3}n$ 相の $|211|$ 結晶面のエピタキシャルな関係が観測された。これらの結果から、 $Pm\bar{3}n$ 相の $|211|$ 面は、ヘキサゴナル相のチャンネル方向からの再構築によることを示唆した。このSEM像とHRTEM像から、XRDから観測された変化は、一つの結晶相の溶解した後新しい結晶が生まれるのではなく、 $p6mm$ 相から直接に相変換が起こることを証明している。

メソ相の変換は、有機助剤を添加しないCTEABr型剤だけの合成系でも起こるが、同じ酸濃度の条件でもその速度は非常に速い。しかし、トリメチルベンゼン (TMB) の添加によって変換は抑制され、かつTMB異性体の構造によってその程度は大きく変化する。1,2,3-TMB が相変換を抑制する効果ももっとも大きく (図5B), 1,2,4-TMB, 1,3,5-TMB の順に相変換を抑える能力が小さくなっていく。

相変換機構は、反応時間の経過と共に、シリカ種の縮合が進み、正に帯電したシリカの電荷密度が低

くなるため、それに調和して界面活性剤の有効頭部面積を大きくし、*g* 値を小さくする方向に動いて相変換が起こったと思われる。それ故、メソ相の変換は、つねに*g* 値の大きい相から小さい相に向かって起こる。1,3,5-TMB は界面活性剤の疎水基のコア部分に存在して、疎水基部分の体積を大きくし、*g* 値を大きくする効果をもたらすため、曲率の小さいメソ相への変換を妨げる。1,2,3-TMB は疎水基同士の並んだ隙間に、おそらくはメチル基をミセル中心に向けて入り、疎水基の体積をより大幅に拡大するものと思われる。1,2,4-TMB は両者の中間的な効果を示す。

以上の相変換と同様に、硝酸の存在下では、曲率0のラメラ相が先ず生じ、*1a3d* メソ相を経て、*p6mm*

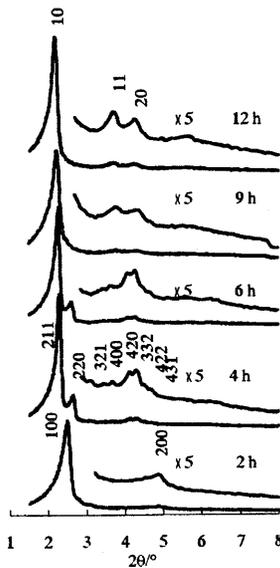


図8 硝酸の存在下で生成するメソポーラス物質のXRDの経時変化。合成ゲル仕込み比: CTEABr : TEOS : HNO₃ : H₂O = 0.13 : 1 : 2.5 : 125

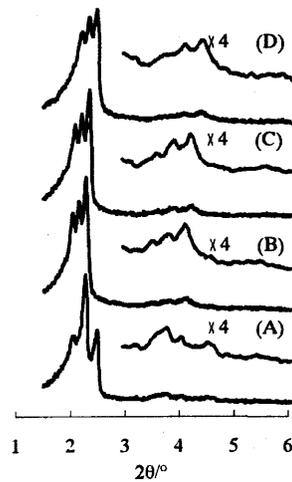


図9 表1のサンプルのXRD

表1 反応温度と合成ゲル仕込み比がメソ構造に及ぼす影響

Sample	Temperature (°C)	H ₂ O/HCl (mol)	H ₂ O/TEOS (mol)	TEOS/CTEABr (mol)	HCl/CTEABr (mol)	Product mesophases	Unit cell parameter (Å)
(A)	0	50	100	13	26	Cubic <i>Pm3n</i>	a = 86.9
(B)	30	50	100	13	26	3d-hexagonal <i>P6₃/mmc</i>	a = 47.4, c = 77.1, (c/a = 1.627)
(C)	0	70	100	13	19	3d-hexagonal <i>P6₃/mmc</i>	a = 49.7, c = 81.7, (c/a = 1.644)
(D)	0	50	50	13	13	3d-hexagonal <i>P6₃/mmc</i>	a = 46.7, c = 75.7, (c/a = 1.621)

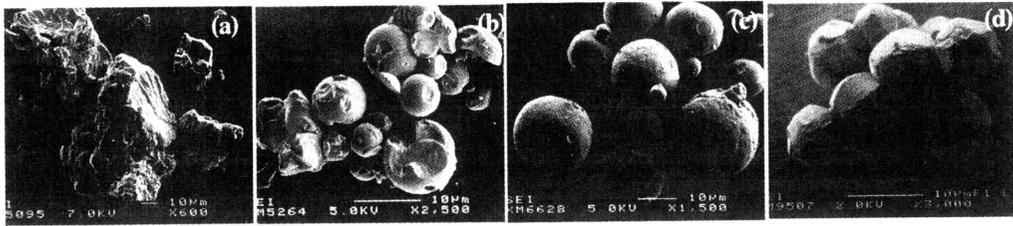


図10 表1サンプルBのSEM像の経時変化。(a) 30 min, (b) 1.5 h, (c) 2 h, (d) 6 h

メソ相に変換することが分かった。(図8)

メソポーラス物質の生成が、熱力学的かつ動力学的に制御されることは、よく知られていることである。著者らの結果とは反対に、塩基性条件下では、大きい g 値を持つMCM-48 ($1a\bar{3}d$)と層状構造は、より小さい g 値に対応したMCM-41 ($p6mm$)からの相変換によって生成すること、あるいは、層状構造の中間状態を経て変換することが報告されている³⁸⁻⁴⁴⁾。酸性と塩基性条件下でのメソ相の生成機構の相違の理由は、まだ、明確ではない。シリカの縮合度やシリカ種の溶解度の相違に関係があると考えられるが、綿密な検討が必要である。

5. 合成条件がメソ構造に及ぼす影響

反応温度、型剤の濃度、酸または塩基性度などの合成条件が、メソポーラス物質の構造及びその形態に大きな影響を及ぼすことは、よく知られている^{45,46)}。図9に、塩酸の存在下、様々な合成条件(表1)で合成したメソポーラス物質のXRDパターンを示す。表1の(a)のサンプルは、規則性の高い $Pm\bar{3}n$ 構造を持っている(図9A)。この仕込み比の合成ゲルからは、 $-5\sim 20^\circ\text{C}$ で $Pm\bar{3}n$ 構造が生成するが、反応温度を 30°C とするだけで、規則的な $P6_3/mmc$ 構造が生成する(図9B)。合成ゲルの仕込み比がメソ構造の生成に大きい影響を与えるが、中でもHCl/CTEABrモル比が決定的な要因であることが分かる。(表1, 図9B, C, D)

第3章で述べたのと同様、ここで得られた $P6_3/mmc$ 相も、すべて $Pm\bar{3}n$ 相からの変換によるものであった。表1Bの条件下で、生成されたメソポーラス物質のSEM像とHRTEM像の経時変化を図10と図11に示す。反応初期に不規則であった生成物の形態は、時間の経過と共に球状に変わり、さらに $P6_3/mmc$ 相の特徴形態である20面体(図3a1と

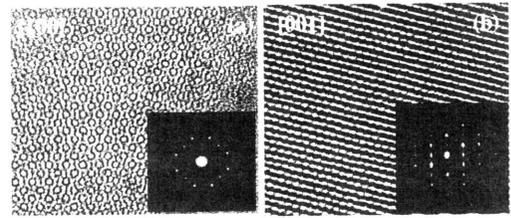


図11 表1のサンプルBのHRTEM像の経時変化。(a) 30 min, (b) 2 h

同様)に成長していくことが明らかである。合成時間30分後に得られた不規則形状物質のHRTEM像は $Pm\bar{3}n$ 相の空間群を示し(図11a)、2時間後の球状物質は、 $P6_3/mmc$ 相であることが分かった。このように、 $Pm\bar{3}n$ 相から $P6_3/mmc$ 相への変換が観察されたが、二つの相の間の具体的な関係については、まだ、不明である。いずれにしても、これらの結果は $P6_3/mmc$ 相は $Pm\bar{3}n$ 相に比べより小さい g 値に対応することを示唆するものと考えられる。

合成温度とアニオン/型剤のモル比が、メソ構造に及ぼす影響は、界面活性剤の g 値の変化から説明出来る。温度が上がると、トランスゴーシュ(trans-gauche)異性化に関連した炭化水素鎖の運動が増大し、その結果、疎水基の動的長さ l が短くなり、 g 値の増大をもたらす。しかし、通常温度の上昇とともに、親水性の強い頭部間の立体斥力が増加するため、有効頭部面積は増大し、 g 値が減少するように作用する。温度によるこの二つの相反する効果により、帯電したミセルの g 値は減少することが知られている⁴⁷⁾。一方、Landryらは⁴⁰⁾、塩基性条件下で、 g 値の小さい $p6mm$ から g 値の大きい $1a\bar{3}d$ 構造あるいは層状構造への変換は、温度の上昇にともなう炭化水素鎖の熱運動による界面活性剤疎水鎖の短縮によるものと解釈している。前述したように、界面活性剤

の頭部イオンのカウンターイオンがその頭部間静電斥力を遮蔽し、頭部有効面積を小さくし、 g 値の大きい構造の形成をもたらす。このカウンターイオン濃度の増加とともに、ミセルは球状から棒状に転移することも、古くから知られている^{48,49)}。従って、酸性条件下でのカチオン性第4級アンモニウム界面活性剤によるメソポーラス物質の合成系において、高い温度、低いアニオン濃度での、 g 値の小さいメソ相の生成は、熱力学的に有利なためであろう。

6. おわりに

ここに紹介した実験結果及び解釈は、酸性条件下、第4級アンモニウムイオンを型剤として合成されるメソポーラスシリカを一例としたものである。今後、イオン界面活性剤、シリカに限らず、幅広い領域で、メソ構造の精密制御、生成機構の解明が必要である。

謝 辞

本稿に初紹介した研究を行うに当たって、東北大学 寺崎教授のご指導御協力を得たことを、ここに記して、心より謝意を表す。

文 献

- 1) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988 (1990).
- 2) S. Inagaki, Y. Fukushima, and K. Kuroda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 680 (1993).
- 3) J. S. Beck, *US Pat.*, 5 507 296 (1991).
- 4) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, and J. C. Vartuli, *US Pat.*, 5 098 684 (1992).
- 5) J. S. Beck et al., *US Pat.*, 5 108 725 (1992).
- 6) J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, and J. L. Schlenker, *J. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992).
- 7) Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schuth, and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **6**, 1176 (1994).
- 8) Y. Sakamoto, M. Kaneda, O. Terasaki, D. Zhao, J. M. Kim, G. D. Stucky, H. J. Shin, and R. Ryoo, *Nature*, **408**, 449 (2000).
- 9) Q. Huo, R. Leon, P. M. Petroff, and G. D. Stucky, *Science*, **268**, 1324 (1995).
- 10) M. J. Kim and R. Ryoo, *Chem. Mater.*, **11**, 487 (1999).
- 11) S. A. Che, Y. Sakamoto, O. Terasaki, and T. Tatsumi, *Chem. Mater.*, **13**, 2237 (2001).
- 12) Q. Huo, D. I. Margolese, and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **8**, 1147 (1996).
- 13) Q. Huo, R. Leon, P. M. Petroff, and G. D. Stucky, *Science*, **268**, 1324 (1995).
- 14) D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6024 (1998).
- 15) D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, J. Kim, Y. Han, and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **11**, 2668 (1999).
- 16) J. Kim and G. D. Stucky, *Chem. Comm.*, 1159 (2000).
- 17) J. Kim, Y. Sakamoto, Y. Hwang, Y. Kwon, O. Terasaki, S. Park, and G. D. Stucky, *J. Phys. Chem.*, **106**, 2552 (2002).
- 18) C. Yu, B. Tian, J. Fan, G. D. Stucky, and D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 4556 (2002).
- 19) P. T. Tanev and T. J. Pinnavaia, *Science*, **267**, 865 (1995).
- 20) S. A. Bagshaw, E. Prouzet, and T. J. Pinnavaia, *Science*, **269**, 1242 (1995).
- 21) S. S. Kim, W. Zheng, and T. J. Pinnavaia, *Science*, **282**, 1302 (1998).
- 22) R. Ryoo, J. M. Kim, C. H. Ko, and H. J. Shin, *J. Phys. Chem.*, **100**, 17718 (1996).
- 23) R. Ryoo, J. M. Kim, H. J. Shin, and J. Y. Lee, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105A**, 45 (1996).
- 24) S. Y. Guan, S. Inagaki, T. Ohsuna, and O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 5660 (2000).
- 25) S. Inagaki, S. Y. Guan, T. Ohsuna, and O. Terasaki, *Nature*, **416**, 304 (2002).
- 26) S. Joo, S. Chol, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, and R. Ryoo, *Nature*, **412**, 169 (2001).
- 27) M. Kaneda, T. Tsubakiyama, A. Carlsson, Y. Sakamoto, T. Ohsuna, O. Terasaki, S. Joo, and R. Ryoo, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 1256 (2002).
- 28) J. Lee, S. Joo, and R. Ryoo, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 1156 (2002).
- 29) H. Shin, R. Ryoo, M. Kruk, and M. Jaroniec, *Chem. Comm.*, 349 (2001).
- 30) H. P. Lin, C. P. Kao, C. Y. Mou, and S. B. Liu, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 7885 (2000).
- 31) S. A. Che, M. Kaneda, O. Terasaki, and T. Tatsumi, *J. Am. Chem.* in press.
- 32) W. Zhou, H. M. A. Hunter, P. A. Wright, Q. Ge, and J. M. Thomas, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 6933 (1998).
- 33) Y. Sakamoto, I. Díaz, O. Terasaki, D. Zhao, J. Pérez-Pariente, J. M. Kim, and G. D. Stucky, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 3118 (2002).
- 34) H. Yang, N. Coombs, and G. A. Ozin, *Nature*, **386**, 692 (1997).

- 35) A. Ray and G. Nemethy, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6787 (1971).
- 36) L. Gaillon, J. Lelievre, and R. Gaboriaud, *J. Colloid Interface. Sci.*, **213**, 287 (1999).
- 37) S. A. Che, S. Kamiya, O. Terasaki, and T. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 12089 (2001).
- 38) J. Xu, Z. Luan, H. He, W. Zhou, and L. Kevan, *Chem. Mater.*, **10**, 3690 (1998).
- 39) W. K. Gallis and C. C. Landry, *Chem. Mater.*, **9**, 2035 (1997).
- 40) C. C. Landry, S. H. Tolbert, K. W. Gallis, A. Monnier, G. D. Stucky, P. Norby, and J. C. Hanson, *Chem. Mater.*, **13**, 1600 (2001).
- 41) C. F. Cheng, D. H. Park, and J. Klinowski, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **93**, 193 (1997).
- 42) M. T. Anderson, J. E. Martin, J. G. Odinek, and P. P. Newcomer, *Chem. Mater.*, **10**, 311 (1998).
- 43) A. F. Adam, E. J. Ruiz, and S. H. Tolbert, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 5448 (2000).
- 44) A. Matijasic, A. C. Voegtlin, J. Patarin, J. L. Guth, and L. Huve, *Chem. Comm.*, 1123 (1996).
- 45) J. C. Vartuli, K. D. Schmitt, C. T. Kresge, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, S. B. McCullen, S. D. Hellring, J. S. Beck, J. L. Schlenker, D. H. Olson, and E. W. Sheppard, *Chem. Mater.*, **6**, 2317 (1994).
- 46) S. H. Tolbert, C. C. Landry, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, P. Norby, J. C. Handon, and A. Monnier, *Chem. Mater.*, **13**, 2247 (2001).
- 47) P. J. Missel, N. A. Mazer, G. B. Benedek, C. Y. Young, and M. C. Carey, *J. Phys. Chem.*, **84**, 1044 (1980).
- 48) S. Ozeki and S. Ikeda, *J. Colloid Interface. Sci.*, **77**, 219 (1980).
- 49) S. Ozeki and S. Ikeda, *J. Colloid Interface. Sci.*, **87**, 424 (1982).

The Synthesis of Mesoporous Silica under Acidic Conditions

Snunai Che and Takashi Tatsumi

Division of Materials Science & Chemical Engineering,
Graduate School of Engineering, Yokohama National University

While it is well known that the structure of the mesoporous materials templated by surfactant molecules depends on the molecular geometry of the surfactant species, little attention has been focused on the role of counter anions. We have revealed that the counteranions produce a dominating effect on the type of mesostructures prepared under acidic synthesis conditions using various acids. The mesoporous materials show the distinct morphology according to their space groups. It has been found that under the acidic conditions the mesophase is always transformed from the one with lower curvature into the one with high curvature through epitaxial growth. As the silica condensation causes the charge density of the silicate network to decrease, the organic surfactants pack to form a high surface curvature to maintain charge matching in the interface, so that the transformation to the higher curvature phase occurs. The mesophase formation is also greatly affected by a subtle change in the temperature, surfactant/silica/acid concentrations in water.

Keywords: mesoporous silica, mesostructure, acidic synthesis, counter anion, mesophase transformation