

## 《 解 説 》

## 乾燥誘起の相転移挙動の包括的理解を通じた メソ構造決定因子の解明

小倉 賢\*, 三好隼人\*\*, 鈴木祐史\*\*, 山北茂洋\*\*, 大久保達也\*\*,\*\*\*

\* 東京大学生産技術研究所, \*\* 東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻,  
\*\*\* 科学技術振興機構 (PRESTO)

メソ多孔体 乾燥過程における相転移と構造決定に寄与する因子に関して総括的に検討した。シリカ系メソ多孔体では、合成中に観察される相転移の多くが充填パラメータの支配する方向へ進むのに対して、乾燥中には逆方向へ進行した。メソ構造およびその相転移と構造中に取り込まれた水の配座およびその蒸発には強い相関があり、乾燥誘起の相転移のメカニズムとして、「水が界面活性剤の接頭部から抜けることにより、界面活性剤の有効頭部面積が減少し、結果として充填パラメータ支配によらない相転移を誘発した」と説明できる。またこの相転移は、シリカの重合度を始めとする合成系全体の柔軟性によってコントロールされる。メソ構造の決定因子は、いわゆる thermodynamic なパラメータである充填因子と kinetics を支配する系のフレキシビリティであると結論した。

### 1. はじめに

メソ多孔体は、その均一な細孔径および構造の規則性から、機能性分子・金属・クラスターの器としての利用が期待されている。例えば、細孔が表面に露出するメソ多孔体薄膜を作製することによって、そこを単相カーボンナノチューブ用触媒の位置制御やカーボンナノチューブの成長ガイドとして利用することが可能となる<sup>1)</sup>(図1)。これまでも今後も、様々な構造をもつメソ多孔体が知られることとなり、その応用研究に拍車がかかるものと期待される。

これらの構造を決定付ける因子として、構造形成に必須な界面活性剤ミセルの構造を規定した充填パラメータや、界面活性剤—無機塩間の静電的相互作用に基づく構造形成メカニズムのひとつとして charge density matching theory が提案されている<sup>2,3)</sup>。これら熱力学支配のパラメータにより、優先的に形成されうるメソ構造が決定されることが多くの検討

で分かってきた。一方でシリカ系メソ多孔体などでは、合成過程における相転移現象が観察され<sup>4-8)</sup>、それが必ずしも熱力学による充填パラメータに支配された方向へ相転移するものだけではないことが最近わかってきた<sup>9-11)</sup>。我々もこれまでに、メソポーラスシリカ薄膜形成前のシリカの熟成や合成後の乾燥過程での構造変遷を明らかにし、最終構造に大きな影響を与えうる別の支配因子が存在することを示した<sup>12,13)</sup>。

このように、メソ多孔体合成のすべての過程において最終構造を決定する重要な因子が存在する。上記のようなナノテクノロジーへの応用を指向した場合、メソ構造は厳密に制御されなければならない。相転移のみならずメソ多孔体合成に関する優れた総説は他にも多くあるので詳細は割愛し、本稿では我々の検討してきたプロセッシングにおける構造決定因子に関して、特に乾燥過程に注目し、乾燥がメソ構造に与える影響に関する我々の知見を中心に総括した。

### 2. 熱力学的に向かう相転移方向

シリカ系メソ多孔体の代表格として知られる

〒153-8505 東京都目黒区駒場4-6-1

東京大学 生産技術研究所

e-mail: oguram@iis.u-tokyo.ac.jp

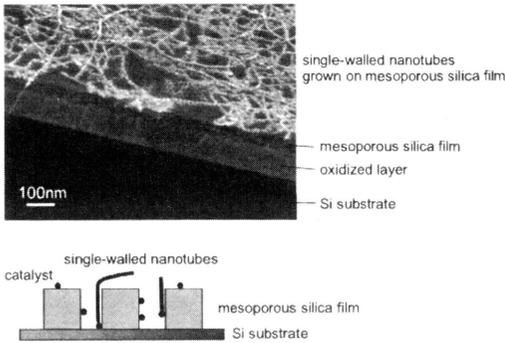


図1 SBA-16メソ多孔体薄膜を鋳型としてガイド成長した単相カーボンナノチューブ

FSM-16<sup>14)</sup>およびM41S<sup>15)</sup>などは、アルキルトリメチルアンモニウム塩の共存下、アルカリ条件で組織化されるものである。アルカリ下ではマイナスに帯電しているケイ酸塩アニオン (I<sup>-</sup>) がカチオン性界面活性剤 (S<sup>+</sup>) と静電的相互作用により複合化しメソ構造を形成する (S<sup>+</sup>I<sup>-</sup>)。この静電的相互作用に基づくメソ構造の形成メカニズムはcharge density matchingとして知られ、アンモニウム塩を構造指向剤として添加するゼオライトの合成系と類似するが、メソ多孔体の場合には構造指向剤はあくまでもアルキルアンモニウム分子の会合体-超分子である。

一方、後に酸性条件下でもM41Sシリーズと同等の構造体の合成が可能であることが知られることとなる<sup>16)</sup>。酸性付与の際のアニオン (X<sup>-</sup>) が水素結合し、界面活性剤の対イオンとして酸性下 (pH < 2) ではプラスに帯電しているシリカとの相互作用形成に寄与している (S<sup>+</sup>X<sup>-</sup>I<sup>+</sup>)。そのために界面活性剤のシリカとの相互作用は弱まり、シリカネットワークの発達が促進される。また、溶解シリカ種が必要なために、本条件では溶解が困難な一般的なシリカ源は適用できず、アルコキシドを用いてゾル-ゲル反応を経由して構造が形成される。したがって、溶媒の選択などが重要となり、またシリカの縮重合メカニズムを考慮すると薄膜化するのに適した条件であるといえる<sup>17)</sup>。

我々は多機能デバイスへの適用を目論み、まず表面に細孔をもつ3次元構造のメソ多孔体を薄膜化することを目標に、酸性条件下で3次元細孔を有するPm3nキュービック構造を有するシリカ系メソ多孔体SBA-1の薄膜化を試みた。調製方法は小川らの報

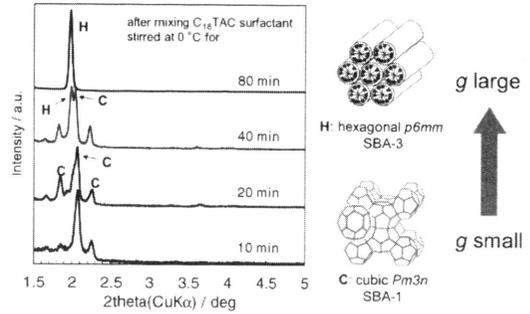


図2 前駆溶液の熟成時間を変化させて作製したメソポーラスシリカ薄膜のXRDパターン

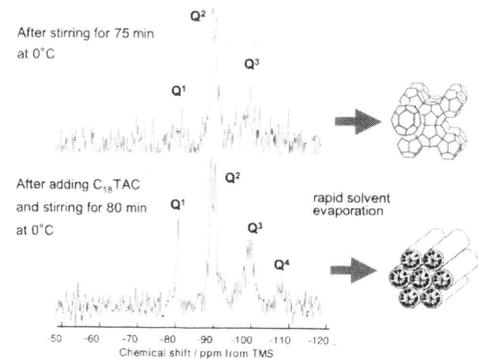


図3 メソ多孔体薄膜調製溶液の<sup>29</sup>Si-NMR スペクトル

告<sup>18)</sup>を基に急速乾燥が可能な溶媒揮発法を用い、界面活性剤であるC<sub>18</sub>TACの濃度を調整することによってPm3nキュービックを得ようとしていた。しかし期待に反して、2次元ヘキサゴナル構造であるSBA-3の薄膜が得られることが多く、Pm3nキュービックは混相として僅かに見られる程度であった。条件の模索をしているうちに、基板へ塗布する前のシリカ合成溶液の熟成が最終構造に影響を与えていることに気が付いた。図2には熟成時間変化に伴うメソ多孔体膜構造の変化をXRDにて同定した結果を示す。熟成をほとんど行わなかった場合にはPm3nキュービック単相を得ることができた。系を均一にするために十分な時間攪拌したものについては、図に示すとおり規則性の高いヘキサゴナル構造(焼成によっても構造の規則性がほぼ不変であったのでこのように同定)が形成されることがわかった。シリカ源にはTMOSを用いているのだが、これはシリカ系アルコキシドの中では反応性に富むものとして知られている。熟成を0°Cで丁寧に行ったにもか

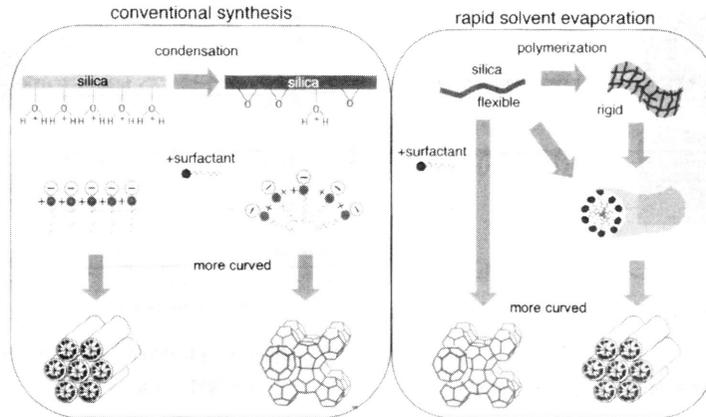


図4 kinetic hindranceにより変化するメソ構造

かわらず既報の再現が取れなかったのは、熟成段階でのシリカ源の加水分解および縮重合を抑制できてなかったために、このような比較的安定相である2次元ヘキサゴナル構造を得ることになったのではと考えている。確かにNMRによれば(図3)、シリカの縮重合がこのわずかな時間経過によって進み、最初に得られる $Q^2$ をもつ液相シリカ種(おそらく殆どが1次元ネットワーク)が、熟成時間を延長させることによって $Q^3$ や $Q^4$ の高次ネットワークをもつ液相シリカ種へと変化したものと考えられる。いずれも液相シリカ種であることに変わりはなく、溶液は透明であった。また興味深いことに、界面活性剤を添加した後にネットワーク形成が促進されているようにもみえたので、構造の形成やネットワーク構築には界面活性剤およびミセルが関わっている可能性も高い。

ここで観察された現象は、 $Pm3n$  キュービックから2次元ヘキサゴナルへ構造が直接変化する相転移ではなく、シリカと界面活性剤の相互作用によるメソ構造形成時にシリカのネットワークが影響し最終構造を決定していることを表している。しかしながら、既存の理解による相転移の方向とは逆の方向であり、出来上がったメソ構造が後に述べる $g$ 値の大きくなる方向へ向かっていることがわかる。液相中のシリカが最終構造に与える影響は、重合度や溶液粘度などに支配される系内分子(超分子)のモビリティによって構造が動力学的に“止まってしまう”ような現象—kinetic hindranceによるものであるとして、図4のような絵を描いてみた。この考え方に

基づいて、相転移によって、2次元ヘキサゴナルの1次元細孔を薄膜基板に対して垂直に配向させる試みを現在も検討中であるが、なかなか難しい。

以上に述べたような電荷バランスを考慮したメソ多孔体形成メカニズムが当初議論されたが、これらの静電相互作用はマクロなメソ構造を規定するものではない。アルキルアミン<sup>19)</sup>やポリエチレンオキシド<sup>20)</sup>など非イオン性分子集合体を添加した合成法も報告されており、特に後者では、ケイ酸塩—超分子集合体静電相互作用がなく、シリカ縮重合が進行しやすいため、長周期規則性は低いが熱安定性に優れた点の特徴となる。また、Pluronic®に代表されるブロックコポリマーなどの超分子界面活性剤を用いると、細孔径が大きく、かつシリカ壁厚が大きくなり、熱安定性が高いものが得られる<sup>21)</sup>。特に $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ のトリブロックコポリマーを用いて得られるSBA-15はその細孔径が10 nmにも及び、その構造安定性から最近合成例や応用例が多くみられる。また形成メカニズムに関しては、SBA-15には細孔壁にマイクロ孔がみられる<sup>22)</sup>ことから、界面活性剤の親水部(EOn)がケイ酸塩に取り囲まれている相互作用が想像できる。

### 3. 乾燥過程における相転移の発見

界面活性剤ミセルが織り成す超分子構造を決定する因子は充填パラメータ( $g = V/aL$ )で説明される<sup>23)</sup>。この充填パラメータ $g$ は、それぞれ界面活性剤分子の疎水性部鎖長 $L$ 、親水性部面積 $a$ 、分子体積 $V$ で表わすことができる。 $g$ 値が小さくなるほど界

面活性剤と水の界面部分の曲率が增大することを表し、この値でミセル構造が規定される。これに従って熱力学的に生成しやすいメソ構造を説明することができ、メソ多孔体合成中に多くみられる相転移現象も  $g$  の小さくなる方向に向かうことでそのほとんどを説明可能ではある<sup>2,8)</sup>。しかし、乾燥に伴う相転移の場合には、ミセル構造中に捕捉された水分子の挙動によって  $g$  が大きくなる方向へ相転移する場合もあり、またその相転移のしやすさがシリカ構造の柔軟性（モビリティ）にも影響される<sup>12,13)</sup>ので、相転移を一概に理解し制御することは容易ではない。

前節にも述べたとおり、薄膜調製のプロセス条件などによって、構造が大きく変化してしまうことがわかった。我々はむしろこの現象を積極的に捉えて、逆に構造制御を行う手段として、相転移現象の理解を進めることを目的に粉体での検討を始めた。ここでは、既に相転移に関する検討を行っている車、辰巳らの報文<sup>8)</sup>を基に、 $Pm3n$  キュービック、2次元へ

キサゴナルの相転移に着目した。その検討過程で得られた乾燥プロセスの最終構造への影響についてまとめる。

図5には0℃での合成3時間後に得られた沈殿生成物を遠心分離した後、室温乾燥過程におけるXRDパターン変化を示す。遠心分離直後はメソポーラスシリカが2次元ヘキサゴナルに特定される構造をもっているが、室温で乾燥を始めて1時間後には、 $g$  値のより大きな  $1a3d$  キュービック構造に相転移していることがわかる。

合成時間および乾燥時間のメソ構造に対する影響を表1にまとめた。生成物は合成時間に関わらず、遠心分離直後には2次元ヘキサゴナル構造を示していた。合成時間が6、12時間の試料も3時間と同様の相転移を示したが、合成時間にもない相転移が起こり始める時間に遅れが生じた。また、合成時間が24時間の試料ではこの相転移はほとんど起こらず、 $1a3d$  キュービックに帰属される回折がわずかに観測されるのみであった。乾燥温度の影響を調べるため、各試料を室温で24時間乾燥させ、さらに100℃で3時間乾燥させた。その結果、合成3、6時間のサンプルは層状のラメラ構造となった。この結果は、メソ多孔体が乾燥により  $g$  値のさらに大きなメソ構造にまで相転移することを示している。合成12時間後の試料ではメソ構造は  $1a3d$  キュービックのままであったが、合成24時間の試料では構造がややディスオーダー化した  $1a3d$  キュービック構造が得られた。この表をみて明らかな通り、合成時間の延長により得られるメソ構造は  $g$  値の小さくなる方向へ向かってお

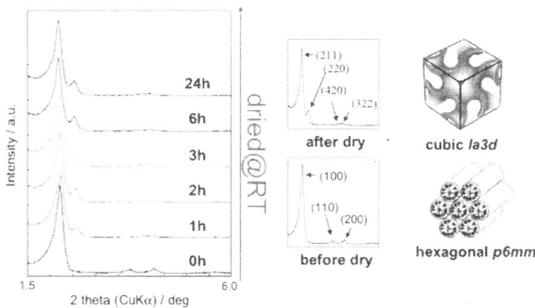


図5 室温乾燥過程での相変化

表1 メソ構造決定に及ぼす合成時間および乾燥時間の影響

		Synthesis period / h			
		3	6	12	24
Drying period / h	temperature	.....>			
0	as-synthesized	hexagonal	hexagonal	hexagonal	hexagonal
1	room temperature	cubic	cubic	hexagonal	hexagonal
2	room temperature	cubic	cubic	cubic	hexagonal + cubic
3	room temperature	cubic	cubic	cubic	hexagonal + cubic
6	room temperature	cubic	cubic	cubic	hexagonal + cubic
24	room temperature	cubic	cubic	cubic	hexagonal + cubic
24	room temperature + 100 °C	↓ lamellar	lamellar	cubic	cubic (disordered)

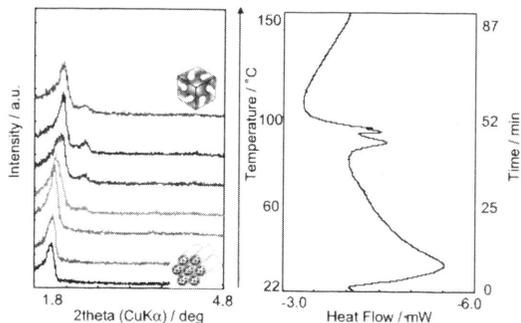


図6 メソ構造相転移過程のXRD-DSC in situ 観測

り、逆に乾燥時間の延長ではメソ構造は $g$  値の大きくなる方向へ転移している。合成時間を長くすると相転移が起こりにくく比較的高い転移温度を要することは、シリカネットワーク構築による系内のモビリティの影響を示唆する。

#### 4. 相転移を司る因子

乾燥過程で起こる現象は、乾燥温度にも依るが、シリカ縮重合度のさらなる進行と、水など溶媒分子の蒸発である。室温条件で静置している間に気化するのはほとんど水であり、 $0^{\circ}\text{C}$ での合成中に生成するエタノールの気化は殆ど見られないことをまずMSで確認し、次に $1.5\text{ K/min}$ でゆっくりと昇温させながらXRD-DSC測定を行い、乾燥中の速い構造変化と熱変化を同時測定した(図6)。まずDSCの測定結果をみると、 $35^{\circ}\text{C}$ 付近及び $95^{\circ}\text{C}$ 付近に吸熱ピークが観測された。同条件でのTG-DTA-MS測定から、これらはそれぞれ水の蒸発と部分縮合によるエタノール生成に伴う吸熱ピークと同定された。XRDパターンと比較すると、最初の吸熱ピークが極大値をむかえた後2次元ヘキサゴナル $\rightarrow$  $1a3d$ キュービックの相転移が起きていることがわかる。この結果は相転移と水の蒸発が強く関連していることを示している。

遠心分離直後の試料は水を多く含んでいる。この水は界面活性剤ミセルの親水部、つまり、界面活性剤の接頭部付近に存在し、有効頭部面積 $a_0$ を増大させ、メソポーラスシリカに $g$  値の小さな構造を形成させるものと予想される(図7)。乾燥によりこの限定空間に配座した水が除外されることで $a_0$ が減少し、メソ多孔体が $g$  値の大きな構造に相転移したと考えられる。これを踏まえ、メソ構造の転移および相決定について図8に示すようなメカニズムを提案した。

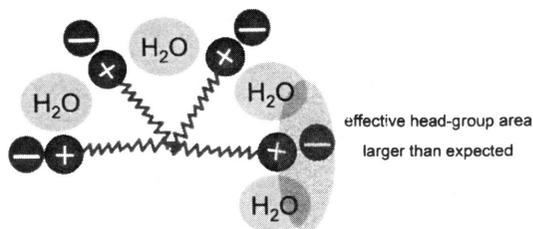


図7 界面活性剤のミセル形成と水の配座

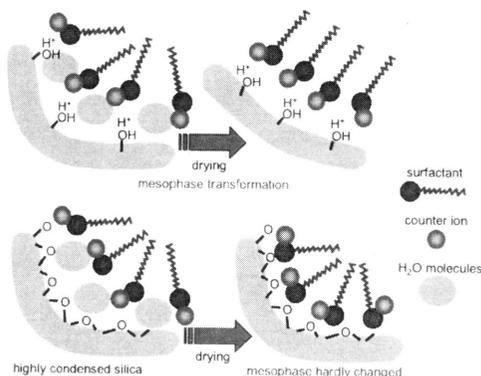


図8 乾燥誘起の相転移メカニズム

熟成を長く行うことでシリカの重合が進むことが $^{29}\text{Si-NMR}$ による検討で明らかとなったことは先に示した。このことから、シリカの柔軟性がその後のメソ構造決定に大きく関与し、ミセル構造の転移阻害—kinetic hindranceをもたらしものと考察した。本検討での合成24時間の試料に注目すると、室温乾燥では相転移が起こらず、高温乾燥では多少構造が壊れているが相転移することがわかる。合成時間を長くすると、シリカの縮重合に伴いシリカ壁の柔軟性が低下し、室温での相転移を起きにくくするものと考えられる。一方合成時間の短い試料では、縮重合度が低いためにシリカに運動性や柔軟性があり、比較的容易に相転移が進行するものと考察される。したがって、シリカの重合度も相転移の重要な因子の一つである。

#### 5. 界面の重要性

以上に述べてきた乾燥プロセスにおけるメソ構造の相転移現象を考えるときに、対比はどうしても液相中での相転移現象となる。図9には熱力学支配のパラメータによって決定されるメソ構造および相転

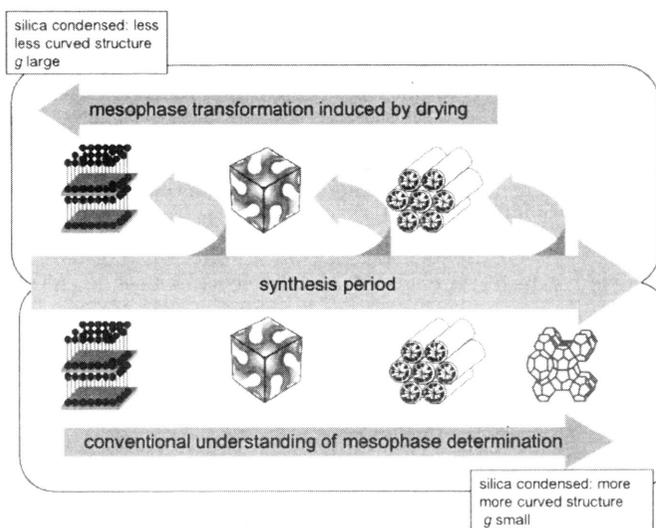


図9 メソ多孔体の構造決定および相転移の総括モデル

移の方向と、乾燥誘起の相転移の方向を模式的に示している。g 値に従った構造形成パターンのみでは説明できず、むしろ合成プロセスのみを意識する構造精密制御はありえないことが、特にシリカ系メソ多孔体合成には当てはまると考えている。液相中で見られるミセルの構造決定および相転移過程では界面は変化しない。詳細な化学反応は無視すると、界面が変化しないために熱力学支配の相転移現象が引き起こされ、g 値に代表される熱力学パラメータで表される有利な方向へと構造が決定されていく。ミクロでみると界面活性剤ミセルの親水部には固体に近いシリカやシリケートが作用してくるので、実際には界面は界面自由エネルギー変化に従ったモルフォロジー（曲率）へと変化しているとも考えられる。一方乾燥過程では、我々の検討で明らかな通り、親水部に捉われていた水が気化することによって界面活性剤有効頭部密度が変化し、新たな界面が生ずることになる。乾燥は界面から起こるともいえる。また、大きな環境変化を伴うために、束縛条件が変化することも考えられる。特に溶媒分子である水が減少すると、溶解（あるいは錯化、配位）していた分子などの運動性が変化する。あくまでも化学反応は熱力学に支配されているのは間違いのない事実ではあるが、束縛の変化によって動力学支配が顕著になって、運動性に支配されることによって限定空間の環境影響を色濃く受けるようになり、結果として熱力学支

配が見えにくくなるのではないだろうか。

この乾燥プロセスを上手く利用することによって、構造の緻密制御も検討できるようにはなると信じている。しかし、これを薄膜調製プロセスに応用しようとする場合には、新たな界面-基板との相互作用という解決課題も生まれてくるようである。これまでも基板との界面を制御する薄膜調製に関しては優れた研究が数多く報告されている<sup>24)</sup>。配向制御という大きな目標に向けては、基板処理による界面制御とともに、熱（乾燥）や光感応性物質の適用<sup>25)</sup>、電場<sup>26)</sup>、強磁場<sup>27,28)</sup>、流れ場<sup>29)</sup>、せん断<sup>30)</sup>といった外場からの力が必要となるのかもしれない。

### 6. おわりに

新しく機能化されたメソ多孔体を作製することやメソ多孔体を薄膜化して機能性材料へと展開する研究は、多くの研究者が目指しているもののひとつであろう。そのときに、合成系に内在する構造決定因子を明確にすることは重要であるものと考えられる。化学反応や触媒研究だけでなく、材料合成にも熱力学と動力学の考え方は当然ながら通じるものがあり、これらの制約や支配をうまく制御し、ついには乗り越えることができれば、そこには新しい材料や機能やそれらの設計概念が生まれてくるものと信じて研究を重ねている。また様々な分析ツールを駆使したメソ多孔体の合成メカニズムの検討が最近も目立っ

で多くなってきた。この分野の発展が直接メソ多孔体の実用化に結びつくものと信じて今後も努力を重ねてゆきたい。

## 謝 辞

途中にも触れたように、この研究は多くの先生方との議論を通じて報告できる形となった。特に横浜国立大学・辰巳 敬先生にはこの場をお借りして謝意を表したい。XRD-DSC分析にはリガクの岸 澄博士にお世話になった。カーボンナノチューブに関わる研究に関しては、東京大学・丸山茂夫先生、村上陽一氏に多くのことを教えていただき合成実験を共に行わせていただいた。その他、ここには書ききれないほど多くの先生方にディスカッションして戴いたことをここに記して感謝の意とさせていただければ幸いである。

## 文 献

- 1) Y. Murakami, S. Yamakita, T. Okubo, and S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.*, **375**, 393 (2003).
- 2) Q. Huo, D. I. Margolese, and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **8**, 1147 (1996).
- 3) A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurthy, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, and B. F. Chmelka, *Science*, **261**, 1299 (1993).
- 4) S. H. Tolbert, C. C. Landry, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, P. Norby, J. C. Hanson, and A. Monnier, *Chem. Mater.*, **13**, 2247 (2001).
- 5) A. F. Gross, S. Yang, A. Navrotsky, and S. H. Tolbert, *J. Phys. Chem.*, **B107**, 2709 (2003).
- 6) Z. Luan, H. He, W. Zhou, and J. Klinowski, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, 979 (1998).
- 7) C. C. Landry, S. H. Tolbert, K. W. Gallis, A. Monnier, G. D. Stucky, P. Norby, and J. Hanson, *Chem. Mater.*, **13**, 1600 (2001).
- 8) S. Che, S. Kamiya, O. Terasaki, and T. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 12089 (2001).
- 9) M.-C. Liu, H.-S. Sheu, and S. Cheng, *Chem. Commun.*, 2854 (2002).
- 10) D. Grosso, F. Babonneau, G. J. de A. A. Soler-Illia, P.-A. Albouy, and H. Amenitsch, *Chem. Commun.*, 748 (2002).
- 11) F. Cagnol, D. Grosso, G. J. de A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, F. Babonneau, H. Amenitsch, and C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, **13**, 61 (2003).
- 12) M. Ogura, Y. Suzuki, H. Miyoshi, S. P. Naik, and T. Okubo, *Chem. Lett.*, **33**, 734 (2004).
- 13) M. Ogura, H. Miyoshi, S. P. Naik, and T. Okubo, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 10937 (2004).
- 14) S. Inagaki, Y. Fukushima, and K. Kuroda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 680 (1993).
- 15) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
- 16) Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **6**, 1176 (1994).
- 17) M. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 7941 (1994).
- 18) M. Ogawa and N. Masukawa, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **38**, 35 (2000).
- 19) P. T. Tanev, M. Chibwe, and T. J. Pinnavaia, *Nature*, **368**, 321 (1994).
- 20) S. A. Bagshaw, E. Prouzet, and T. J. Pinnavaia, *Science*, **269**, 1242 (1995).
- 21) D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *Science*, **279**, 548 (1998).
- 22) K. Miyazawa and S. Inagaki, *Chem. Commun.*, 2121 (2002).
- 23) J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, and B. W. Ninham, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, **72**, 1525 (1976).
- 24) 例えば, H. Miyata, T. Suzuki, A. Fukuoka, T. Sawada, M. Watanabe, T. Noma, K. Takada, T. Mukaide, and K. Kuroda, *Nature Mater.*, **3**, 651 (2004).
- 25) Y. Kawashima, M. Nakagawa, T. Seki, and K. Ichimura, *Chem. Mater.*, **14**, 2842 (2002).
- 26) M. Trau, N. Yao, E. Kim, Y. Xia, G. M. Whitesides, and I. A. Aksay, *Nature*, **390**, 674 (1997).
- 27) S. H. Tolbert, A. Firouzi, G. D. Stucky, and B. F. Chmelka, *Science*, **278**, 264 (1997).
- 28) M. Ogura, S. Iwai, Y. Zhang, J. Otomo, H. Takahashi, N. Hirota, and T. Okubo, presented in 4<sup>th</sup> international mesostructured materials symposium (IMMS), held in Cape Town, South Africa (2004).
- 29) H. W. Hillhouse, T. Okubo, J. W. van Egmond, and M. Tsapatsis, *Chem. Mater.*, **9**, 1505 (1997).
- 30) (a) H. W. Hillhouse, J. W. van Egmond, and M. Tsapatsis, *Langmuir*, **15**, 4544 (1999); (b) L. Liu, M. Singh, V. T. John, G. L. McPherson, J. He, V. Agarwal, and A. Bose, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 2276 (2004).

## Mesophase Determination of Mesoporous Silica Through a Comprehensive Understanding of Phase Transformation Induced by Drying Process

Masaru Ogura\*, Hayato Miyoshi\*, Yushi Suzuki\*,  
Shigehiro Yamakita\*, and Tatsuya Okubo\*\*,\*\*

\*Department of Chemical System Engineering, The University of Tokyo, \*\*PRESTO, JST

The essential parameter on mesophase determination and transformation of mesoporous silica is investigated, in particular, the phase selection induced by drying process subsequent to the synthesis in aqueous phase. The phase transformation, which has been recognized to be governed by a thermodynamic packing parameter, occasionally occurs in the opposite direction determined by the parameter. Evaporation of solvent, H<sub>2</sub>O in this case, has a critical role in the phase determination and transformation. The unique phase transformation can be explained as follows; the H<sub>2</sub>O molecules trapped in the confined space between silica and surfactant micelle structure are subtracted by drying, leading to a conformational change of micelle packing structure. The degree of silica condensation is also strongly related in the phase transformation; more condensed silica shows less mobility, in the case phase transformation hardly occurs. In conclusion, the phase determination of mesoporous silica depends on the *thermodynamic* packing parameter AND *kinetic* flexibility of the synthesis medium.

Keywords: mesoporous silica, drying process, mesophase determination / transformation, kinetic hindrance, system flexibility