

《 解 説 》

水溶性シリカ前駆物質を用いたメソポーラス物質の合成

坂本一民

東京理科大学 理工学部工業化学科 客員教授

メソポーラス物質の構造制御は主に試行錯誤的実験の繰り返しで条件設定が行われており、生成したメソポーラス物質の構造解析から鑄型となる界面活性剤の自己組織体構造との関連付けがなされていた。本稿は水溶性シリカ前駆物質 (THEOS) を用いることによる、可溶化剤および加水分解触媒を必要とせず、ソフト系である界面活性剤自己組織体と同等の構造のメソポーラスシリカの合成法およびその構造解析結果について紹介した。ポリオキシエチレンコレステロールエーテルの生成する各種自己組織体の構造を解析し、THEOSの採用によってソフト系自己組織化構造が乱れることなくメソポーラスシリカに転写できることを確認した。また、本法の応用としてソフト系の自己組織体構造に対応する構造のメソポーラスシリカの設計と合成が期待され、従来試行錯誤的であったメソポーラスシリカ構造の生成機構解明および構造設計に有用であると考えられる。さらに可溶化剤や加水分解触媒なしで合成できることは、環境負荷の少ないプロセスの実現を示唆するもので実用的にも意義のあることと考えられる。

1. はじめに

多孔体 (ポーラス素材) はその径によって2 nm以下をマイクロポーラス物質, 2~50 nmをメソポーラス物質, 50 nm以上のものをマクロポーラス物質に分類される。本稿でとりあげるメソポーラス物質は界面活性剤の自己組織体構造を転写する事によって生成する2~50 nmの均一な細孔径を持つ無機物質である。このような物質の報告は1971年の特許が初出と推定されるが出願者にはその認識はなかった¹⁾。従って、構造とそれに由来する機能を認知した界面活性剤の自己組織体構造由来のメソポーラス構造体に関する最初の報告は早稲田大学の柳沢、黒田らによるものである²⁾。黒田らはカネマイトとアルキルトリメチルアンモニウム塩からなる層間化合物がX線回折による約3 nmほどの長周期規則構造とあわせてSi-NMRによってシリカが層間で3次的に結合した構造を持つ事を認め、この複合体を焼成し界面活性剤を除去しても構造が保

持される事ことから、メソポーラス構造の生成を確認しこの物質をKSW-1 (Kenemite Sheet at Waseda) と命名した。この発見は界面活性剤の自己組織化と層状シリカの自己縮合性を巧みに活用してメソポーラス構造を構築したもので、その後稲垣らによる反応条件の改良でより均一で規則的なヘキサゴナル構造のメソポーラスシリカの構築に発展し、これをFSM (Folded Sheet Mesoporous material) と命名した³⁾。

ほぼ時を同じくしてMobilのKresgeらのグループにより現在主流となっている界面活性剤とアルコキシシランを用いるメソポーラスシリカ (MCM: Mobil Composition of Matter) の生成法が特許出願された^{4,5)}。いずれの場合も偶然から幸運を得たゼレンディピティーの好例といえ、ゼオライトを代表とするマイクロポーラス材料の研究開発が成熟し、より大きなサイズの分子を対象とした吸着および触媒用のメソポーラスな均一細孔径の材料開発が求められていた時代背景も大きく影響しているものと想定される。

このような界面活性剤の自己組織構造を鑄型とするメソポーラス物質の研究は、触媒や無機分野を中心にその後目覚ましく発展し種々のメソ構造体を提供してきたが、それらは試行錯誤的な経験の下に作成されたものでその生成機構については出来上がったメソ体の構

受理日: 2007年7月2日

〒278-8510 千葉県野田市山崎2641

東京理科大学理工学部工業化学科 客員教授

e-mail: kazusaka@rs.noda.tus.ac.jp

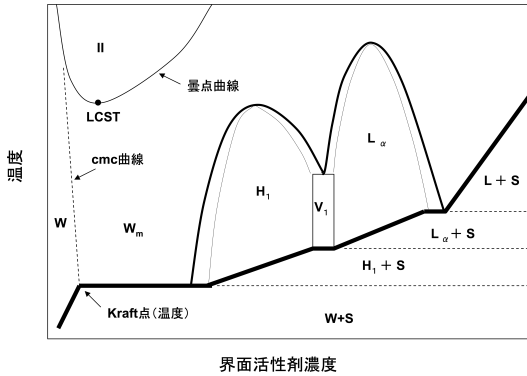


図1 界面活性剤・水2成分系の模式的相平衡図

W: 単分散溶液, W_m : ミセル溶液, H_1 : ヘキサゴナル相, V_1 : 連続キュービック相, L_α : ラメラ相, S: 水和固体相, II: 2相共存領域, LCST: 臨界溶解点

造解析からの議論が主であった。したがって、一般に狙った界面活性剤の自己組織体構造をシリカ縮合構造に転写することは困難であった。そこで筆者らは、ソフトマターである界面活性剤水溶液の相図の理解と活用からメソポーラス材料の構造設計と制御について検討を進める目的で、水溶性シリカ前駆体を導入したメソポーラスシリカの生成を試みている。本稿はその手掛かりとなる最近の検討結果について紹介する。

2. テンプレート法の原理

界面活性剤は水溶液中で濃度に応じて図1に示すような自己組織体を形成する。界面活性剤の典型的2成分系相図においては界面活性剤の濃度上昇により、低濃度の単分散溶液(W)から臨界ミセル濃度でのミセル溶液(W_m)生成を経てヘキサゴナル(H_1)、連続キュービック(V_1)ついでラメラ(L_α)液晶相が現れ、それぞれ温度上昇により徐々に融解して2相領域を経て液相であるミセル溶液に変わるが、液晶の頂点では2相が現れず単一物質のように決まった温度で液相に転移する。

自己組織体の規則構造は系が存在する空間に占める自己組織体と分子分散溶液の割合および自己組織体を構成する両親媒性物質の分子構造によって決まり、与えられた条件の中で面積が最小になる幾何学的構造をとる。ここに、臨界充填パラメーター(CPP)が界面活性剤の分子構造と自己組織体の集合構造を関連づける最も有用な指針となる。CPPはミセルおよび液晶などの自己組織体中での疎水基の占有容積 V_L 、自己

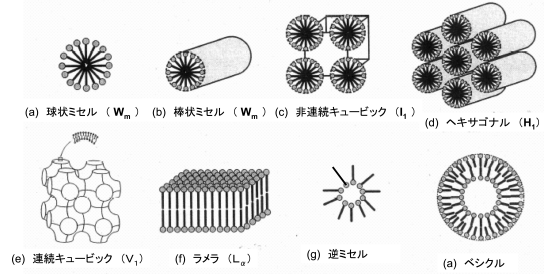


図2 水溶液中で形成される界面活性剤分子集合体の模式図⁷⁾

組織体中の疎水基の長さ l 、および疎水基と親水基との界面における有効断面積 a_s から式(1)で求められる⁶⁾。

$$CPP = V_L / (la_s) \quad (1)$$

CPPは自己組織体の曲率をあらわすパラメーターであり、 $CPP > 1$ は水側に凸、 $CPP < 1$ は凹であることを示す。ミセル溶液(W_m)では通常まず球状ミセル(CPPは $0 \sim 1/3$)が形成される。その後、界面活性剤濃度の増加に応じてCPPが低下し($1/3 \sim 1/2$)棒状やひも状に成長し、この会合数増大とミセル構造変化はおもに粘度増加として認められる。さらに界面活性剤濃度が増加するとバルク水相の減少により自己組織体であるミセルが分散した状態から、自己組織体が水相を取り込んだりオトロピック液晶を生成する。この際CPPの変化に応じて典型的には図2のように非連続キュービック(I_1)、ヘキサゴナル(H_1)、連続キュービック(V_1)、ラメラ(L_α)を経て、親水基が内部を向く逆構造の連続キュービック(V_2)、ヘキサゴナル(H_2)、非連続キュービック(H_2)と変化する⁷⁾。

これら自己組織体の水溶液中でアルコキシシラン構造を持つTetra (hydroxyethyl or hydroxymethyl) orthosilicate [TEOS; $Si(OCH_2CH_3)_4$, またはTMOS; $Si(OCH_3)_4$]などのシリカモノマーが加水分解されてケイ酸となった後に縮合する事によって構造の転写が起こる。すなわち、無機モノマーが有機構造体の表面で縮合して無機高分子化すると考えられている。反応のメカニズムとして、存在する液晶構造をそのまま転写する機構や、シリカモノマーの縮合にあわせて自己組織化が起こりつつ転写が起こるとする考えも提唱されている⁸⁾。(図3)しかしながら前駆体であるTEOSやTMOSは水に不溶のため界面活性剤水溶液に添加しても一部は可溶化ないし乳化されるが過剰のモノマ

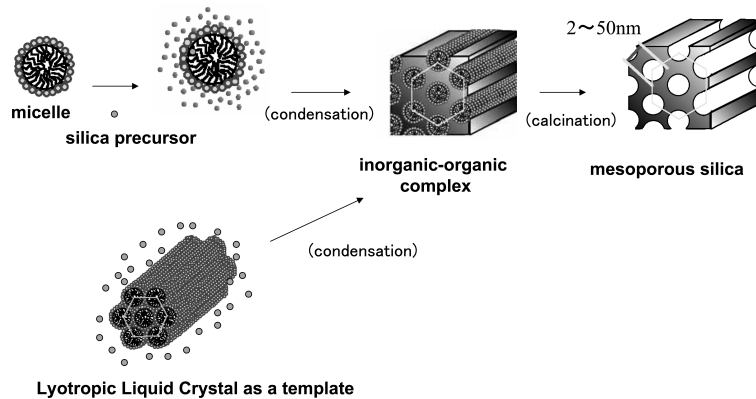


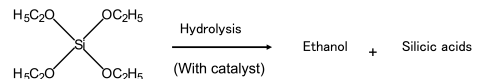
図3 界面活性剤水溶液からのメソポーラスシリカの生成模式図

一は油層として分離してしまう。このため反応系の均一化と反応促進のためにエタノールなど水と相互溶解性のある極性溶媒を可溶化剤として用いる。さらに、実際にテンプレート法に用いられる系は加水分解触媒としての酸、アルカリ、各種電解質などを含む複雑混合系であり、自己組織体を形成しない臨界ミセル濃度 (cmc) 以下の低濃度の界面活性剤水溶液 (W) からのメソポーラスシリカ生成もしばしば行われている。しかもシリカモノマーの縮合により系の組成が変化し、特に疎水性であるアルコキシシランでは、加水分解によって親水性シリカが生成する一方、界面活性剤の自己組織体構造を壊す傾向のあるエタノールやメタノールを副生する等、極めて複雑で動的な状態変化であるため反応の実態は不明の点が多い。

3. 水溶性シリカ前駆物質

そこで我々は水溶性で、中性条件下でも無触媒で加水分解されるアルコキシシランである Tetra(hydroxyethyl)orthosilicate (以下THEOSと略す; $\text{Si}(\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$) を前駆体とする界面活性剤自己組織体構造を転写したメソポーラスシリカの調製を試みた。THEOSはTEOSとエチレングリコールのエステル交換反応で簡単に合成でき、Hoffmannらによって初めてゾルゲル法によるシリカの生成に用いられた物質で、上記のような特性から均一ゾル水溶液中で速やかにシリカモノマーとエチレングリコールに加水分解される⁹⁾ (図4)。図5に示すようにTHEOSは固有のIR吸収帯 (964 cm^{-1}) によって、その加水分解生成物と区別ができる。THEOS 50%水溶液は室温6分程で容易に加水分解しケイ酸水溶

Tetraethylorthosilicate (TEOS): Insoluble in water



Tetra(hydroxyethyl)orthosilicate (THEOS): Water soluble

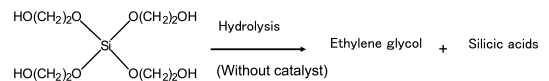
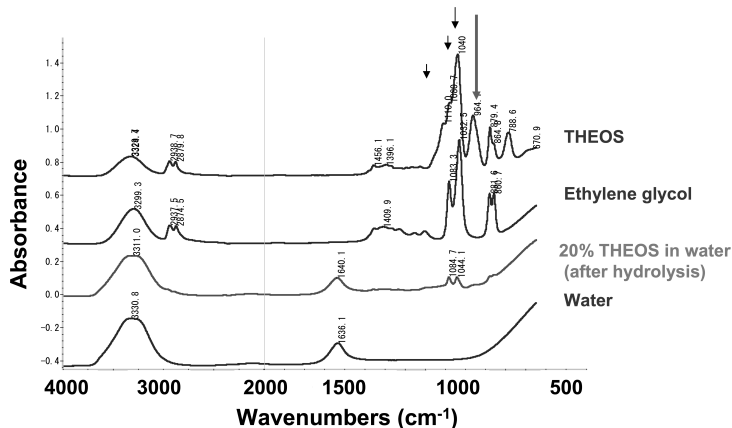


図4 シリカ前駆体の加水分解

液となり (図6), その後縮合によるゲル化が進行する。この反応で副生するエチレングリコールはエタノールやメタノールと異なり図1の界面活性剤水溶液の相図への影響が少ないので、目的とする既知の自己組織化構造に対応するメソポーラスシリカの生成が期待される。

そこで、水との2成分系において図1から期待される種々の界面活性剤自己組織体構造を持つ界面活性剤としてコレステロール骨格を疎水基とする非イオン界面活性剤であるポリオキシエチレン (EO₁₀) コレステリルエーテル (ChEO₁₀) を選びこれを鋳型とするメソポーラスシリカの構造を検討した。図7に水/ChEO₁₀系の相図を示した。水/ChEO₁₀ 5% ミセル水溶液にTHEOSを加えると無触媒でrectangular構造をテンプレートにしたシリカが得られた。一方、TEOSを用いた系ではTEOSは油層として上層に分離するため加水分解が進行せず、規則構造を持つメソポーラスシリカはできなかった。水/ChEO₁₀/THEOS (95/5/5 wt) で生成したメソポーラスシリカは図8のSEMお



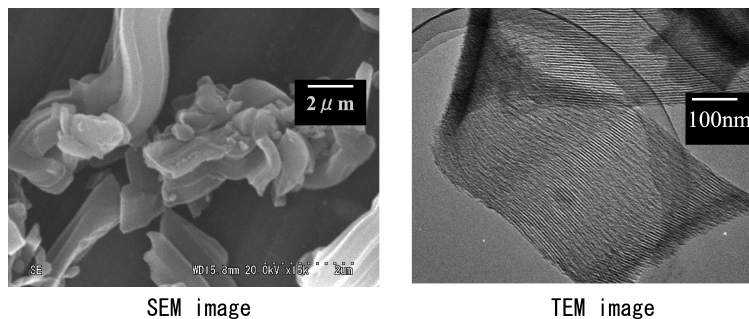


図8 水/ChEO₁₀/THEOS (95/5/5 wt) で生成したメソポーラスシリカのSEMおよびTEM像

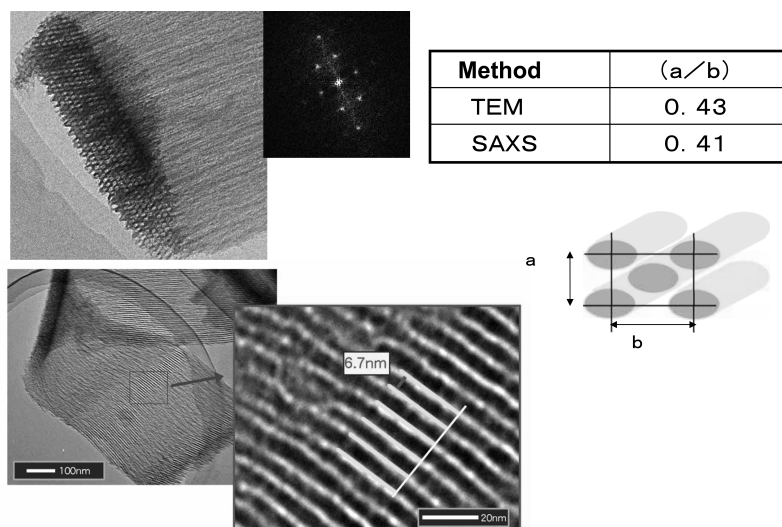


図9 水/ChEO₁₀/THEOS (95/5/5 wt) メソポーラスシリカの構造解析結果の比較 (TEMおよびSAXSの比較によるRectangular構造の確認)

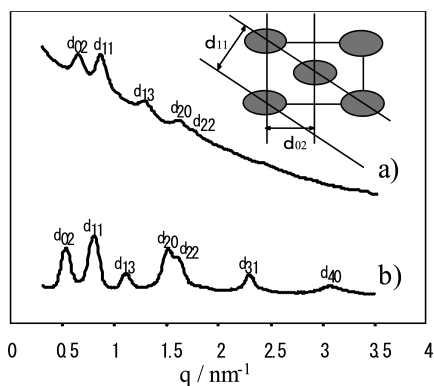


図10 SAXS パターンの比較。(a) 水/ChEO₁₀/THEOS (95/5/5 wt) メソポーラスシリカ, (b) 水/ChEO₁₀液晶

界面活性剤水溶液の構造に影響をおよぼす可溶化剤や触媒を用いることなく、ソフト系の自己組織体構造に対応するメソポーラスシリカを生成することから、従来試行錯誤的であったメソポーラスシリカの生成機構解明および構造設計に有用であると考えられる。さらに可溶化剤や触媒なしで合成できることは、環境負荷の少ないプロセスの実現を示唆するもので実用的にも意義のあることと言えよう。

謝 辞

先に辰巳教授、車教授、寺崎教授らと共同で合成と構造解析に成功した光学活性なアミノ酸系界面活性剤を鋳型としたCSDA法によるキラルなメソポーラスシリカについて報告した。本研究は、その成因であ

るソフト系自己組織体構造の微細解析に苦慮していた当時、たまたまHoffmann教授に紹介された水溶性シリカ前駆体のゾル/ゲル転移と溶媒抽出で得たアエロジルに触発されて、ソフトとハードを直接関連付ける可能性への挑戦として着手したものである。研究は資生堂リサーチセンターの高橋 俊氏、渡辺 啓氏、永禮 由布子氏および横浜国立大学の荒巻賢治准教授、一海 康成氏、Dr. Carlos Rodriguez-Abreu氏と共同で推進した。本稿の内容は以上の方々を負うものでありここに心より深謝申し上げます。

文 献

- 1) V. Chiola, J. E. Ritsko, and C. D. Vanderpol, US Patent No. 3556725 (1971).
- 2) T. Shimizu, T. Yanagisawa, K. Kuroda, and C. Kato, Abstract No.IXII D42(I-761), *Ann. Meeting of the Chemical Society Japan* (1988); K. Kuroda, T. Yanagisawa, T. Shimizu, and C. Kato, *Abstract of 9th Int. Clay Conf. Strasbourg*, 222 (1989); T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988 (1990); K. Kuroda, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **148**, 73 (2004).
- 3) S. Inagaki, Y. Fukushima, and K. Kuroda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 680 (1993); S. Inagaki, Y. Fukushima, A. Okada, and K. Kuroda, Japanese Patent No.H4-238810 (1991); S. Inagaki, Y. Fukushima, A. Okada, and K. Kuroda, US Patent No.5508081 (1996); S. Inagaki, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **109**, 73 (2004).
- 4) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, and J. C. Vartuli, US Patent No.5098684 (1992); C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, and J. C. Vartuli, US Patent No.510264(1992); C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
- 5) C. T. Kresge, J. C. Vartuli, W. J. Roth, and M. E. Leonowicz, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **148**, 53 (2004).
- 6) J. N. Israelachvili and D. J. Mitchell, *J. Chem. Soc., FaradayTrans.*, **172**, 1525 (1976); J. N. Israelachvili and D. J. Mitchell, *Biochem. Biophys. Acta*, **470**, 185 (1977).
- 7) 井上 亨, 「界面と界面活性剤—基礎から応用まで」, 日本油化学会編, 94 (2005).
- 8) O. Terasaki, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **148**, preface v (2004); F. Schüth, *ibid.*, **148**, 1 (2004).
- 9) K. Sattler and H. Hoffmann, *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **112**, 40 (1999).

Synthesis of Mesoporous Material with Water Soluble Precursor

Kazutami Sakamoto, Ph.D.

Adjunct Professor, Dept. of Pure and Applied Chemistry,
Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science

Structurally controlled mesoporous silica has been mainly synthesized by trial-and-error experiments, and the relationship between a self assembly of surfactant and the structure was considered based on the synthesis results. In this review, we introduce utilization of ingredients such as water-soluble silica precursor, tetrahydroxyethyl orthosilicate (THEOS), and the synthesis procedure of mesoporous silica. Characterization of mesoporous silica, which is structurally identical to the surfactant self-assembly, was also mentioned. We have confirmed that lyotropic liquid crystal (LLC) of nonionic surfactant bearing cholesterol moiety (ChEO₁₀) was copied to the mesoporous silica.

This novel silica precursor (THEOS) in conjunction with ChEO₁₀ is expected as a soft matter self-assembly applicable to designing and synthesising of mesoporous silica. The application of the system also provides a way to investigate the formation mechanism and structural control of mesoporous silica. Furthermore this synthesis process is environmentally friendly one since it requires neither solubilizer nor hydrolysis catalyst in the process.

Keywords: mesoporous silica, water soluble silica monomer, characterization of mesopore, imprinting of soft self-assembly