

早稲田大学大学院 先進理工学研究科

# 博士論文概要

## 論文題目

### **Preparation of Highly Controlled SiO<sub>2</sub> Based Materials with Meso-scale Length by Combining Bottom-up Methods**

ボトムアップ法の組み合わせによるメソスケールシリカ構造体の  
調製

申請者

Kwang-Min	CHOI
崔	珖敏

応用化学専攻 無機合成化学研究
-----------------

2011 年 12 月

シリカ系無機材料は触媒、吸着剤、分離、充填剤などに広く利用されており、学術的な興味に留まらず、様々な分野で産業応用されている重要な材料である。シリカ系無機材料はその組成や構造を制御することにより所望の機能を発現することや新機能の発現が可能になる。またナノスケールの金属や半導体ナノ粒子とシリカとの複合化による光学的、機械的機能発現も知られている。例えば、金属種をシリカ構造体の表面に担持すること(組成の制御)で触媒能が発現する。シリカ構造体にナノメートルサイズの細孔を導入し階層構造化することにより(構造の制御)、物質の拡散速度が増加し、吸着能が向上する。このような無機材料の合成法には **top-down** 方式と **bottom-up** 方式があるが、従来は主に **top-down** 方式により無機ナノ構造体が作製されてきた。しかし、近年より複雑な組成や構造を安価に効率よく作る上で **bottom-up** 方式が注目されてきているが、より高機能な材料を創製する上ではさらなる方法論の開拓が必要である。

ナノサイズの無機物質を **bottom-up** 方式で作製する手法は大きく分けて3つある。1) ミセルやナノ粒子などを集積したナノ構造体を鋳型とする鋳型法 2) 精密に合成された無機物質をビルディングブロックとして集積させるビルディングブロックアプローチ 3) バイオミネラリゼーションに代表される自己組織化。これらの方法にはそれぞれ長所と短所がある。例えば、鋳型法は規則性の高い複雑な構造を有する無機物質を1段階で作製できるが、鋳型の作製が容易では無い場合も多く適用範囲が限定される。ビルディングブロックアプローチでは精緻な構造体作製は可能であるが、多段階のプロセスが必要となる。自己組織化法では大量合成が可能であるが、相対的に構造の規則性が高い材料を得ることは難しい。このような長所と短所をよく理解した上でそれぞれの方法を適切に組み合わせることで、シリカ系無機材料の機能向上および新機能発現を可能にすると考える。さらに、これらの研究は学術的に興味深い新たな展開の礎となることが期待できる。

本論文では、上記の三つの方法を組み合わせることで、ナノ～メソ構造を有するシリカ系無機物質を合成できることを明らかにした。関連する数種の無機物質ナノ構造体の作製についても示し、それらの有用性について報告した。具体的には、i) 鋳型プロセスとビルディングブロックアプローチを組み合わせ、シリカ骨格中に Ti 種が極めてよく孤立して存在するメソポーラスチタノシロキサンを作製した。ii) 鋳型プロセスと自己組織化法を組み合わせ、メソポーラスシリカの細孔とシリカ表面を利用し、炭酸カルシウムの結晶多形を制御した。また、緩衝剤(トリスヒドロキシメチルアミノメタン)を用いたシリカナノ粒子の合成とそれに続く規則的なメソポーラスカーボンの合成を **one-pot** で作製した。iii) ビルディングブロックアプローチと自己組織化法を組み合わせ、イオン性・非イオン性界面活性剤を用いてメソポーラスシリカナノ粒子のメソ構造を制御した。

本論文は全7章で構成される。

第1章では、メソポーラス材料についての従来研究を総括し、本論文の趣旨を明らかにした。まず、メソポーラス材料の特徴と有用性についてまとめた。続いて、メソポーラス材料の合成法についてまとめた。この際、i) 鑄型法 ii) ビルディングブロックアプローチ iii) 自己組織化法ごとにまとめた。そして、それぞれの長所ならびに短所を明らかにするとともに、他の方法とハイブリッド化して適用できる可能性について述べた。

第2章では、titanosiloxane オリゴマー ( $(i\text{PrO})\text{Ti}[\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_3, \text{TS3}$ ) を合成し、これをビルディングブロックとし、メソポーラスカーボン (CMK-3) を鑄型とすることで、触媒活性を有する4配位 Ti 原子がシリカ骨格内に良く分散したメソポーラスチタノシリケートを合成した結果をまとめた。DR-UV-Vis, FTIR, XPS および XRD の結果から、生成物にはアナターゼ相は検出されず、ESR 結果から孤立 Ti 原子の存在を確認した。通常チタノシリケートの Ti 原子は6配位構造を形成しやすいが、前駆体として titanosiloxane オリゴマーを合成することによって、構造体構築後も4配位を保持させることに成功した。また、チタンアルコキシドとケイ素源を混合して作成する従来法と違い、所望のメソ構造を有する構造体を作製することにも成功した。

第3章では Titanosiloxane オリゴマー ( $\text{Ti}[\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_4, \text{TS4}$ ) を用いた合成と触媒能についてまとめた。第2章で記したコンセプトを拡張し、高活性が期待される組成を検討した結果である。このオリゴマー (TS4) にテトラエトキシシランを混合し、縮合させることにより Ti 原子の4配位構造を保持したまま Si/Ti 比を変化させた。メソポーラスカーボン (CMK-3) を鑄型として種々の Si/Ti 比を有するメソ多孔体を作製し、その Ti 原子の結合状態を調査した。DR-UV-Vis 結果は Si/Ti 比の増大につれて孤立 Ti がより明瞭となり、メソ構造も維持できることを明らかにした。さらに、触媒能についても調査し、活性の増大が Si/Ti 比によって大きく変化することを確認した。

第4章では、鑄型法と自己組織化法を組み合わせ、炭酸カルシウムの結晶多形をメソポーラスシリカの細孔と細孔表面を利用して制御した結果をまとめた。KIT-6 type のメソポーラスシリカの存在下で  $\text{CaCl}_2$  と  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の水溶液を混合した結果、熱力学的に最も不利な vaterite 構造の炭酸カルシウムが選択的に生成した。TEM 観察の結果、メソポーラスシリカ表面にはアモルファス炭酸カルシウムも存在していた。様々な細孔径のメソポーラスシリカ上で炭酸カルシウムの結晶を作製した結果、細孔径が 10 nm 以上の場合には vaterite 構造の選択性が急激に減少し calcite 構造が主に生成することがわかった。これらの結果から、メソポーラスシリカの表面がアモルファス炭酸カルシウムの安定化と表面 confinement 効果によって vaterite 構造が選択的に得られたと考えられる。したがって、本手法は鑄

型による自己組織化制御の例であるといえる。

第5章では、鋳型プロセスと自己組織化法を組み合わせ、one-potでシリカナノ粒子の合成し、さらにはfcc構造を有するナノ粒子集積体を経て規則性メソポーラスカーボンを合成する方法を報告した。まず、テトラエトキシシラン(シリカ源)、THAM(トリスヒドロキシメチルアミノメタン)、水を用いることでよく分散した粒径10-20nm程度のシリカナノ粒子の合成に成功した。THAMは10-20nmという小さいサイズのナノ粒子を作る上で適切な塩基であった。ナノ粒子のサイズはTHAMの濃度、シリカ前駆体の濃度、合成温度によって簡単に制御することができた。つづいて、ナノ粒子を含む水溶液を蒸発させることでfcc構造を有するナノ粒子構造体を作製した。この際、THAMがpHの緩衝剤として機能するとともに、THAMの有する水素結合能が粒子の均一なfcc構造の配列を誘起したと考えられる。このナノ粒子構造体の粒子表面はTHAMで覆われている。この構造体中のTHAMを重合させ、その後窒素雰囲気下での加熱処理による炭素化ならびに、フッ酸によるシリカナノ粒子の除去によるメソポーラスカーボンの作製に成功した。これは炭素源を後から添加することなく、シリカナノ粒子の合成、シリカナノ粒子のコロイド結晶の作製、鋳型としての利用をone-potで実現した初めての例である。

第6章では、ビルディングブロックアプローチと自己組織化法を組み合わせ、第5章で作製したシリカナノ粒子をビルディングブロックとし、非イオン性界面活性剤を用いてコロイド状メソポーラスシリカを合成した。シリカナノ粒子表面と界面活性剤の親水部が水素結合することによりナノ粒子が集積した結果、ナノ粒子が直線状に連結した不規則なメソ構造体を得た。この粒子は一次粒子の粒子間隙によるメソ空間を有していた。一方、イオン性界面活性剤を用いた場合、ミセル化した界面活性剤の周囲にケイ酸種が静電的に集合することで、数nm周期のメソ構造を有する20nmの粒子を水溶液中で良く分散した状態で得た。この違いは界面活性剤とビルディングブロックである粒子間で働く相互作用の違いに起因しており、シリカナノ粒子の表面環境を効果的に利用したナノ構造体作製法である。

第7章では本研究から得られる結果を総括し、今後の展望についてまとめた。以上、本論文ではi)鋳型法、ii)ビルディングブロックアプローチ、iii)自己組織化法を効果的に組み合わせることで、種々の新しいメソ多孔体材料の合成に成功するとともに、得られた材料の有用性についても明らかにした。これらの成果は、シリカ系無機物質の精密な組成・構造制御に貢献するのみならず、幅広い組成の無機材料の調製や表面修飾など種々の応用展開が期待できる。

## 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

氏名 Choi Kwang-Min 印

(2011年11月現在)

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
○論文	<u>K. -M. Choi</u> , T. Tatsumi, T. Yokoi, K. Kuroda “Control of tetrapodal titanium species in mesoporous silica by using tetrakis(tris-tert-butoxysiloxy)titanium and tetraethoxysilane and their catalytic performance”, (投稿原稿作成中)
○論文	<u>K. -M. Choi</u> , K. Kuroda “Raspberry-like three dimensional assembly of colloidal silica nanoparticle by using THAM and block copolymer”, (投稿原稿作成中)
○論文	<u>K. -M. Choi</u> , K. Kuroda “Polymorph control of calcium carbonate on the surface of mesoporous silica”, Cryst. Growth Des. (改訂原稿作成中)
○論文	<u>K. -M. Choi</u> , K. Kuroda “Double function of tris(hydroxymethyl)aminomethane (THAM) for the preparation of colloidal silica nanospheres and the conversion to ordered mesoporous carbon” <i>Chem. Commun.</i> , <b>47</b> , 10933-10935 (2011).
○論文	<u>K. -M. Choi</u> , R. Wakabayashi, T. Tatsumi, T. Yokoi, K. Kuroda “Usefulness of alkoxyltitanosiloxane for the preparation of mesoporous silica containing a large amount of isolated titanium” <i>J. Colloid Interface Sci.</i> , <b>359</b> , 240-247 (2011).
論文	S.-E. Park, <u>K. -M. Choi</u> “Green Catalysis by microwave synthesized nanostructured materials” <i>J. Phys. Chem. Solid</i> , <b>69</b> , 1501-1504 (2008).
論文	D. R. Burri, <u>K. -M. Choi</u> , D. -S. Han, Sujandi, N. Jiang, A. Burri, S. -E. Park “Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene with CO <sub>2</sub> over SnO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> mixed oxide nanocomposite catalysts” <i>Catal. Today</i> , <b>131</b> , 173-178 (2008).
論文	N. Jiang, <u>K. -M. Choi</u> , S. -C. Han, J. -B. Koo, and S. -E. Park “Microwave synthesis of Zr incorporated SBA-16 mesoporous silica as a catalyst for Meerwein-ponndorf-Verley(MPV) reduction” <i>Stud. Surf. Sci. Catal.</i> , <b>165</b> , 901 (2007).
論文	S. -C. Han, N. Jiang, Sujandi, D. R. Burri, <u>K. -M. Choi</u> , S. -C. Lee and S. -E. Park “Microwave synthesis of SBA-15 mesoporous silica material for beneficial effect on the hydrothermal stability” <i>Stud. Surf. Sci. Catal.</i> , <b>165</b> , 25 (2007).
論文	D. R. Burri, I. R. Shaikh, <u>K. -M. Choi</u> , S. -E. Park “Facile heterogenization of homogeneous ferrocene catalyst on SBA-15 and its hydroxylation activity” <i>Catal. Commun.</i> , <b>8</b> , 731-735 (2007).
論文	D. R. Burri, <u>K. -M. Choi</u> , S. -E. Park “Mechanistic aspects of ethylbenzene dehydrogenation with CO <sub>2</sub> over K <sub>2</sub> O/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> bi-functional catalysts” <i>Solid State Phenom.</i> , <b>124</b> , 1737-1740 (2007)

## 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
論文	D. R. Burri, <u>K. -M. Choi</u> , S. -C. Han, A. Burri, S. -E. Park “Selective conversion of ethylbenzene into styrene over K <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> catalysts: Unified effects of K <sub>2</sub> O and CO <sub>2</sub> ” <i>J. of Mol. Catal. A-Chem.</i> , <b>269</b> , 58-63 (2007)
論文	D. R. Burri, <u>K. -M. Choi</u> , S. -C. Han, A. Burri, S. -E. Park “Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene with CO <sub>2</sub> over TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> Bifunctional Catalyst” <i>Bull. Korean Chem. Soc.</i> <b>28</b> , 53-58 (2007)
論文	D. R. Burri, <u>K. -M. Choi</u> , D. -S. Han, J. -H. Lee “Influence of SBA-15 supported on CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> catalyst for the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene with CO <sub>2</sub> ” <i>Catal. Commun.</i> , <b>8</b> , 43-48 (2007)
論文	<u>K. -M. Choi</u> , D. R. Burri, S. -C. Han, and S. -E. Park “Microwave Synthesis and Characterization of stacked AITS-1” <i>Solid State Phenom.</i> , <b>119</b> , 167-170 (2007)
論文	D. R. Burri, <u>K. -M. Choi</u> , D. -S. Han, J. -B. Koo, S. -E. Park “CO <sub>2</sub> Utilization as an oxidant in the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over MnO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> catalysts” <i>Catal. Today</i> , <b>115</b> , 242-247 (2006)
論文	Y. H. Lee, <u>K. -M. Choi</u> , S. -C. Han, and S. -E. Park “Fabrication of TS-1 via microwave and catalytic properties” <i>Stud. Surf. Sci. and Catal.</i> , vol <b>158</b> , 67 (2005)
講演	<u>K. -M. Choi</u> , K. Kuroda, “Synthesis of mesoporous silica having two kinds of mesopores for selective adsorption of dyes”, The 5 <sup>th</sup> Global COE International Symposium, 2011年1月, 東京
講演	<u>K. -M. Choi</u> , K. Kuroda, "Preparation of porous silica with two kinds of mesopores by using a hard/soft templating method" 2nd NIMS(MANA)-Waseda International Symposium, 2010年12月, つくば.
講演	<u>K. -M. Choi</u> , R. Wakabayashi, K. Kuroda, “Preparation of mesoporous titanosilica from alkoxytitanosiloxane by pyrolysis”, 日本セラミッ クス協会, 2010年年会, 2010年3月, 東京.
講演	<u>K. -M. Choi</u> , R. Wakabayashi, K. Kuroda, “Synthesis of mesoporous titanosilica from alkoxytitanosiloxane by pyrolysis”, The 4 <sup>th</sup> Global COE International Symposium, 2010年1月, 東京.
講演	<u>K. -M. Choi</u> , R. Wakabayashi, K. Kuroda, “オクトシリケート層表面へのアルコキシシリル基を有するチタンアルコキシドの 導入”, 日本化学会第89春季年会, 2009年3月, 西船橋