

# 博士論文

メソ細孔構造を制御した  
無機有機ハイブリッド材料の合成

東京大学大学院 工学系研究科  
化学システム工学専攻

瀬尾 静

審査委員

主査

大久保 達也 教授

副査

小倉 賢 教授

高鍋 和広 教授

伊藤 大知 准教授

内田 さやか 准教授 (総合文化研究科)

# 目次

第1章 序章	
1.1 多孔性材料 .....	1
1.2 メソポーラス材料.....	1
1.3 多孔性材料の評価.....	3
1.3.1 細孔へのガス吸着	
1.3.1.1 毛細管凝縮	
1.3.1.2 ミクロ孔への吸着	
1.3.2 吸着等温線の測定と解析	
1.3.2.1 ヒステリシス	
1.3.2.2 ヒステリシススキャン	
1.3.2.3 キャビテーションの確認	
1.4 ハイブリッド材料.....	11
1.4.1 合成法	
1.4.1.1 ゼルゲル法	
1.4.1.2 ナノビルディングブロック法	
1.5 機能性多孔性材料.....	13
1.6 本研究の目的と論文の構成.....	15
1.7 引用文献 .....	17
第2章 環状シロキサビルディングブロックを用いた無機有機メソポーラスハイブリッドポリマーの合成	
2.1 緒言 .....	21
2.1.1 ビルディングブロックと合成反応の種類	
2.1.2 ポリマー中の細孔	
2.2 実験 .....	24
2.1.2 試薬	
2.2.2 合成	
2.2.3 解析	
2.3 結果と考察 .....	27
2.4 結言 .....	47
2.5 引用文献 .....	48

第3章 無機有機ハイブリッドポリマーを用いた有機ポーラスポリマーの合成	
3.1 緒言 .....	52
3.1.1 鋳型法による合成	
3.1.2 直接合成法	
3.2 実験 .....	55
3.2.1 試薬	
3.2.2 合成	
3.2.3 解析	
3.3 結果と考察.....	57
3.4 結言 .....	67
3.5 引用文献.....	68
第4章 メソポーラスシリカを用いた細孔内に炭化層を有するコンポジットの合成	
4.1 緒言 .....	70
4.2 実験 .....	72
4.2.1 試薬	
4.2.2 合成	
4.2.2.1 SBA-15 の合成	
4.2.2.2 エステル化反応によるコンポジットの合成	
4.2.2.3 フルフルルアルコールの含浸法によるコンポジットの合成	
4.4.4.4 シリカの除去	
4.2.3 解析	
4.3 結果と考察.....	76
4.3.1 SBA-15 の合成	
4.3.2 エステル化反応によるコンポジットの合成	
4.3.3 フルフルルアルコールの含浸法によるコンポジットの合成	
4.3.4 合成法の比較	
4.4 結言 .....	96
4.5 引用文献.....	96
第5章 総括と将来展望.....	99
論文リスト.....	101
謝辞.....	102



## 第1章 序章

### 1.1 多孔性材料

多孔性材料とは多数の孔が空いた材料であり、高比表面積、大細孔容量という特徴を活かして、シリカゲルや活性炭などが古くから利用されてきた。現代では吸着・イオン交換・触媒材料などとして工業的にも広く使用されており、水素を燃料として運搬する際の貯蔵材料など、将来技術を支える材料でもある。

ゼオライトは幅広く応用されている多孔性材料であり、 $\text{TO}_4$ 四面体を基本単位としたアルミノケイ酸塩からなる結晶性の材料であり、天然に産出するものから人工的に合成したものまで、200種類を超える骨格構造がある。分子の直径サイズの細孔を持ち、これによって分子ふるい作用を発現することから様々な応用がされている。

ハイブリッド材料とは、材料科学においては2つ以上の成分がナノオーダーもしくは分子レベルで混ざり合っているものをいい、それぞれの成分単独では見られないような特性の発現が期待される。

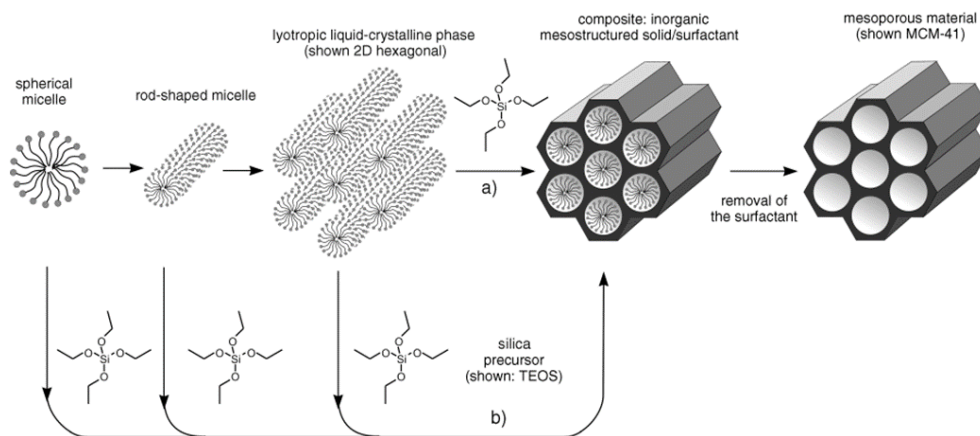
近年はこのようなハイブリッド材料からなる多孔性材料の報告が盛んであり、金属と有機化合物のハイブリッド材料であり、金属イオンと有機配位子から自己集合的に形成される Metal organic frameworks / Porous coordination polymers (MOFs / PCPs)や、界面活性剤のミセルを鋳型として合成される、シロキサン骨格内に有機官能基が導入された Periodic mesoporous organosilicas (PMOs)などの合成、応用に向けた研究が広く行われている。

### 1.2 メソポーラス材料

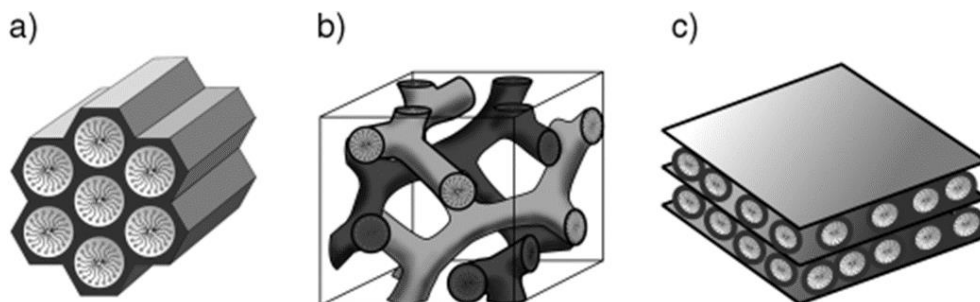
細孔は IUPAC のレポートによって大きさによる分類がなされている。細孔径が 2 nm 以下をマイクロ孔、2~50 nm をメソ孔、50 nm 以上をマクロ孔と呼ぶ [1]。マイクロ孔材料としてはゼオライトや活性炭、マクロ孔材料としてはシリカゲルなどがあり、これらは工業的にも広く利用されている。

メソ孔をもつ代表的な材料としてはメソポーラスシリカが挙げられる。最初の報告は黒田らによる層状ケイ酸塩とカチオン性界面活性剤との層間化合物において、ケイ酸塩骨格が三次元化したことにより生成した多孔質シリカであった [2]。その後 Mobil 社が

アルキルトリメチルアンモニウムイオンと可溶性ケイ酸種から高い規則性を有するメソポーラスシリカ MCM-41 を報告した (Fig. 1-1) [3]。これを機に、界面活性剤やブロックコポリマーなどが形成するラメラ、ヘキサゴナル、キュービックなどのミセル構造を鋳型とし、シリカ種との協奏的な自己集合およびシリカ種の重縮合によってシリカ骨格を形成し、焼成や抽出によって鋳型を除去する手法による種々のメソポーラスシリカが合成されている (Fig. 1-2)。界面活性剤の疎水部分の大きさを変える、ミセルを疎水性有機分子によって膨張させる [4]、といった手法により構造のつくりわけができる。現在までに骨格構造はシリカのみならずアルミナ、ジルコニアなどの金属酸化物から、金属、カーボンなどへ展開されている [5]。



**Fig. 1-1** Formation of mesoporous materials by structure - directing agents: a) true liquid - crystal template mechanism, b) cooperative liquid - crystal template mechanism. [5]



**Fig. 1-2** Structures of mesoporous M41S materials: a) MCM-41 (2D hexagonal, space group  $p6mm$ ), b) MCM-48 (cubic, space group  $Ia3d$ ), and c) MNM-50 (lamellar, space group  $p2$ ) [5]

メソポーラスシリカは細孔のサイズだけでなく、機能性の付与や形態制御が可能な点でも幅広い応用が期待される材料である。表面に存在する反応性のシラノール基を利用した官能基の導入が可能であり、また合成時にアルコキシシランや金属成分を混入することでも機能部位を組み込むことができる [6]。また薄膜にすることにより光学材料・電子材料としての研究が拡大した [7]。生体適合性が高いという性質を活かし、ナノ粒子化することによって、ドラッグデリバリーシステム [8-10]やナノキャリア [11]としての応用も研究されている。そのほかファイバー [12]の合成なども報告されている。シリカのみならずメソポーラス材料が環境浄化などにも使われている [13]。

### 1.3 多孔性材料の評価

多孔性材料の構造解析においてガス吸着法による解析は、比表面積、細孔容量、細孔径分布などの特性を知るために重要な方法である。

#### 1.3.1 細孔へのガス吸着 [14]

##### 1.3.1.1 毛細管凝縮

細孔での吸着の挙動は細孔径によって異なる。メソ孔やマクロ孔への吸着では毛細管凝縮という現象が起こる。Kelvin 式では、半径  $\rho$  の液滴の示す飽和蒸気圧  $p$  と液体平面の示す飽和蒸気圧  $p_0$  の関係を以下のように表わす。

$$\ln(p/p_0) = 2 V_m \gamma / R T \rho \quad \text{a)}$$

ここで  $V_m$  は気体のモル体積、 $\gamma$  は液体の表面張力、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度である。毛細管や細孔中では液体の表面が Fig.1-3 のような曲面になる。この曲面上と平らな液面では平衡蒸気圧が異なる。Fig.1-3 のように半径  $r$  の毛細管中の液体と毛細管壁と接触角が  $\theta$  のとき、液面(メニスカス)の曲率半径  $\rho$  は  $r/\cos\theta$  となる。これを式 a)に代入すると、

$$\ln(p/p_0) = - (2\gamma V_m / r R T) \cos \theta \quad \text{b)}$$



となる。ここで  $p$  は細孔内の液体が示す飽和蒸気圧、 $p_0$  は同じ液体の平面が示す飽和蒸気圧である。図の場合メニスカスは式 a) の逆になるため、マイナスがつく。

式 b) から毛細管中の液面の飽和蒸気圧は平らな面のそれに比べて小さいので、液面上昇し、蒸気の凝縮が起こることがわかる。これがメソ孔、マクロ孔で見られる毛細管凝縮である。

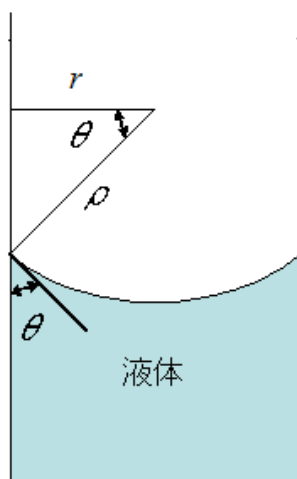


Fig. 1-3 Structure of meniscus inside the mesopore

### 1.3.1.2 ミクロ孔への吸着

細孔径が 1 nm 程度のミクロ孔はその大きさが吸着分子の直径に近いので、細孔壁からの van der Waals ポテンシャルが重なるので、メソ孔やマクロ孔に比べて吸着質との相互作用が大きくなり、ミクロ孔充填が起こる。

### 1.3.2 吸着等温線の測定と解析

吸着量は気相の圧力または液相の溶質の濃度および温度に依存する。温度一定で吸着量と気相の圧力の関係を表したグラフを吸着等温線という。これは吸着質と吸着剤の組み合わせによって様々な型を示す。

1985 年に発表されたレポートでは等温線の形状は 6 種類に分類されていた [1]。その後、2015 年に発行された IUPAC technical report により、より現実に即した形とするため分類は 8 種類になった (Fig.1-4) [15]。

各型の特徴は次のようなものである。Type I はマイクロ孔を持ち、比較的外表面積が小さい固体で見られる (activated carbon, molecular sieve zeolites, porous oxides など)。測定に用いるガスがアクセス可能なマイクロ孔容積が限られているため、吸着量が限界値に近づいていく。細孔幅が 1 nm より小さい場合の Type I(a)、1 nm より大きく 2.5 nm より小さい場合の Type I(b)に分けられる。

Type II は無孔性もしくはマクロ孔固体への物理吸着で見られる。高相対圧での単層-複層吸着により吸着量が増大する型となる。Point B でのカーブがシャープである場合はこの点が単分子層吸着の完成に相当する。

Type III も無孔性もしくはマクロ孔固体で見られるが、adsorbent-adsorbate の相互作用が小さく、吸着分子が表面上で特定の部分に集まり明確な単分子層の形成が確認できない。また吸着量にも限りがある。

Type IV はメソ孔を持つ吸着材(adsorbent)の場合に見られる(oxide gels, 工業用吸着材、メソポーラスモレキュラーシーブなど)。メソ孔内での吸着のふるまいは adsorbent-adsorptive 相互作用と凝縮状態での分子間の相互作用によって決まる。低相対圧での単分子層、複分子層吸着は Type II と同じ道筋で起こり、続いて細孔凝縮が起こる。Type IV の特徴は最後の飽和状態の横ばいである。Type IV(a)では毛細管凝縮によってヒステリシスが生じる。これは細孔幅がある critical point より小さいときに起こる。シリンダー状細孔への窒素、アルゴンの吸着では細孔径が約 4 nm より大きい場合にヒステリシスが生じる。より小さい細孔幅の場合には可逆的な Type IV(b)になる。

Type V は低相対圧領域では adsorbent-adsorbate の相互作用が弱い Type III と似ているが、高相対圧になると分子クラスタリングと pore filling が起こる場合に見られる。疎水性材料への水吸着などで見られる。

Type IV の階段状の形状は無孔性の均一な表面に layer-by-layer で吸着が起こる場合に見られる。ステップの高さが書く吸着層の容量にあたり、黒鉛化炭素へのアルゴン、クリプトンの低温での吸着で起こる。

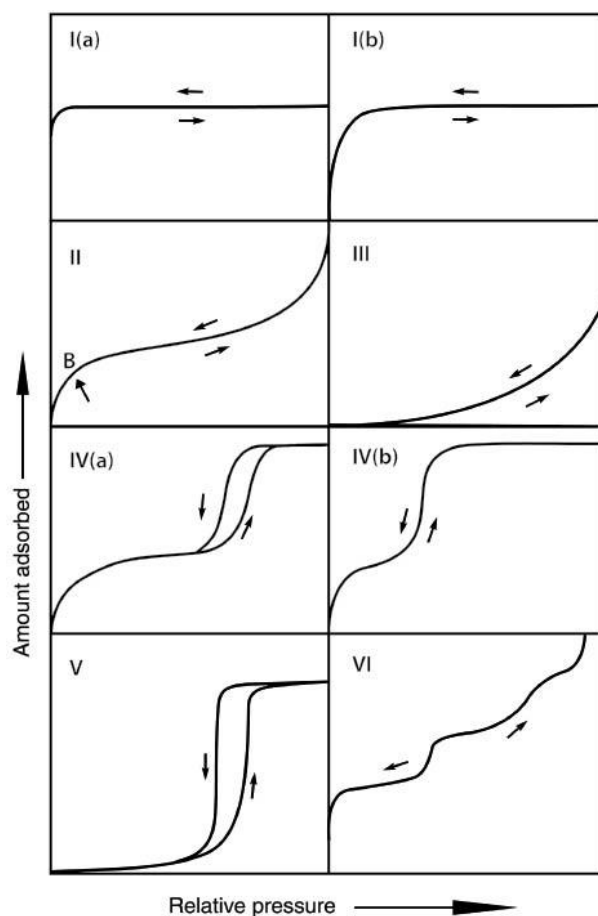


Fig. 1-4 Classification of physisorption isotherms [15]

### 1.3.2.1 ヒステリシス

Type IV のような吸着と脱着の等温線が一致しないヒステリシスを示す等温線はメソ孔を持つ固体で見られる (Fig.1-5)。ヒステリシスは細孔内での吸着と脱着の際のメカニズムの違いにより生じると考えられているが、すべてのヒステリシス現象を説明できる理論は現在までのところない。

式 a) の Kelvin 式によれば、相対圧  $P/P_0$  が 0.3 以下に相当する部分の細孔半径は、1.5 nm よりも小さい。単分子層が形成されるのは相対圧が 0.3 に近づいた辺りである。吸着質分子の直径を 0.3 nm とすると、相対圧が 0.3 付近では単分子層が形成されたとき、凝集に使われる有効細孔半径は 4 分子程度である。このような小さな細孔では Kelvin 式で表わされるような毛細管凝縮は起こらないので吸脱着等温線が一致し、ヒステリシスは生じない。

ヒステリシスの分類も 1985 年に提唱された 4 種類から 2015 年のレポートにより 6 種類へと変更された [15]。それぞれのタイプは細孔構造とそれに対応する吸着メカニズムで決まる。

Type H1 は細孔径分布が狭く均一なメソ孔を有する場合に見られる。Network effect は小さく、等温線の急峻で狭いヒステリシスは **delayed condensation** が起こっている証拠である。

Type H2 は network effect が重要な要素となるより複雑な細孔構造で現れる。急峻な脱着等温線が特徴で、Type H2(a)は狭い幅の pore neck での pore-blocking/percolation もしくは cavitation 由来の蒸発によって現れる形状である。ネックサイズ幅の分布により (a), (b) に分類される。

Type H3 は Type II に似た吸着等温線と脱着等温線の下限が cavitation の起こる  $P / P_0$  に位置していることが特徴である。このタイプは層状粒子の non-rigid 凝集体、または完全に凝集体で満たされていないマクロ孔でできたネットワークで見られる。

Type H4 は Type H3 と似ているが、吸着側が Type I と Type II の混合型でミクロ孔充填による低相対圧での吸着量の増加が見られる。ゼオライト結晶、メソポーラスゼオライト、マイクロメソポーラスカーボンなどで見られる。

Type H5 は特殊で部分的に閉鎖したメソ孔を含む細孔構造で見られる。

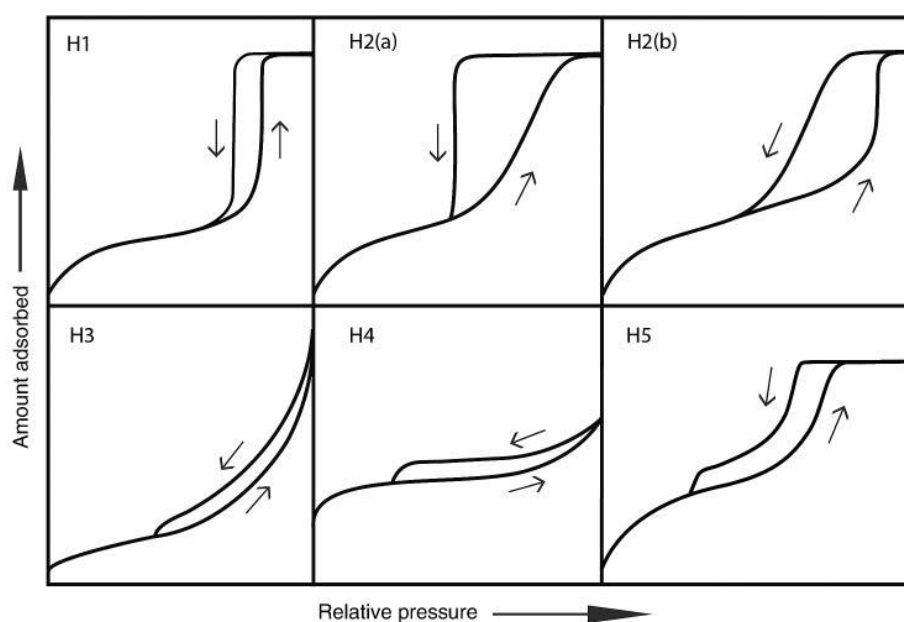
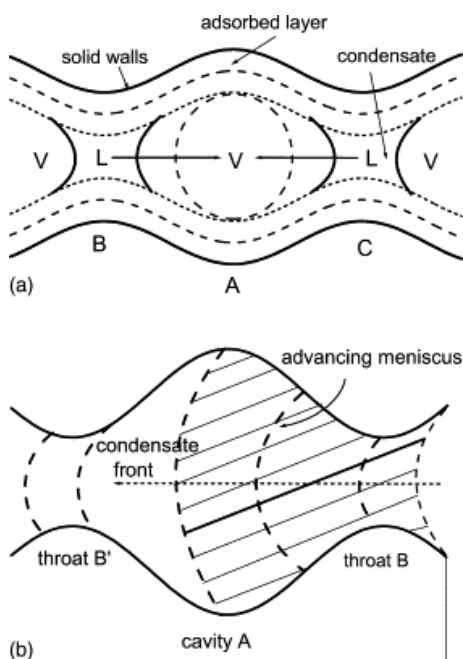


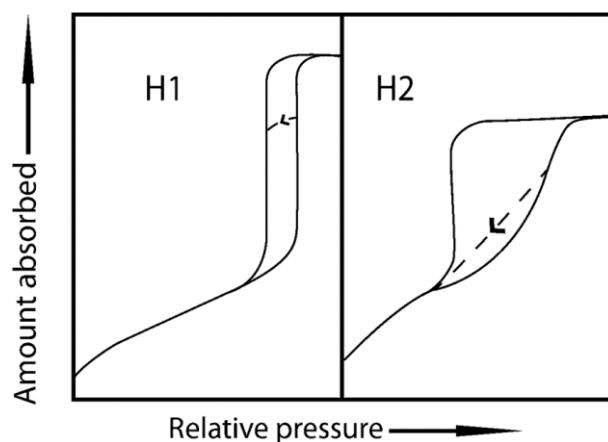
Fig. 1-5 Classification of hysteresis loops [15]

## 1.3.2.2 ヒステリシススキャン

ヒステリシススキャンとは、ヒステリシスの発生メカニズムに関する重要な情報を得る手段であり、最初の吸脱着等温線を測定した後、ヒステリシスの発生する範囲で次のサイクルの測定を行う方法である。飽和蒸気圧より低い範囲で到達する相対圧を下げていく測定を *desorption scanning*、逆にヒステリシスループの脱着等温線上で相対圧を上げていく測定を *adsorption scanning* とする。このようなサイクルで測定を行うと、細孔の一部だけが満たされた状態になり、等温線の形状を最初の全相対圧での場合と比べることで細孔内での *adsorbate* の凝集と蒸発のふるまいについての情報を得ることができる (Fig. 1-6)。SBA-15 や Three-dimensionally ordered mesoporous carbons (3DOM) を用いた解析例が報告されている [16-19]。Type H1 で元のヒステリシスをまたぐように閉じるループは独立した細孔の存在を示し、Type H2 で void や neck を含んだ場合にはヒステリシスの上限または下限の点に近づくような形状になる (Fig. 1-7)。



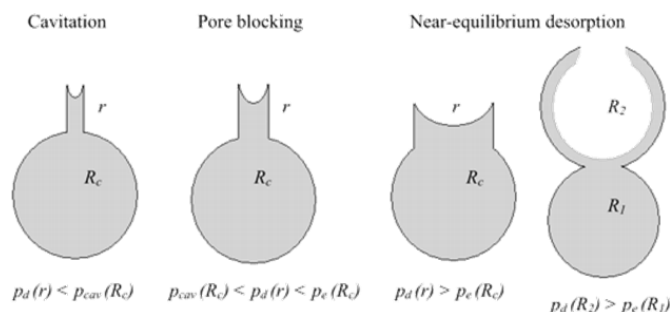
**Fig. 1-6** Schematic representation of advanced condensation inside an undulated cylindrical pore: (a) the liquid (L)–vapor (V) menisci first appearing at necks B and C advance toward bulge A, replenishing it completely with condensate. (b) A L–V meniscus is first formed at throat B, then moving into cavity A and throat B' [16]



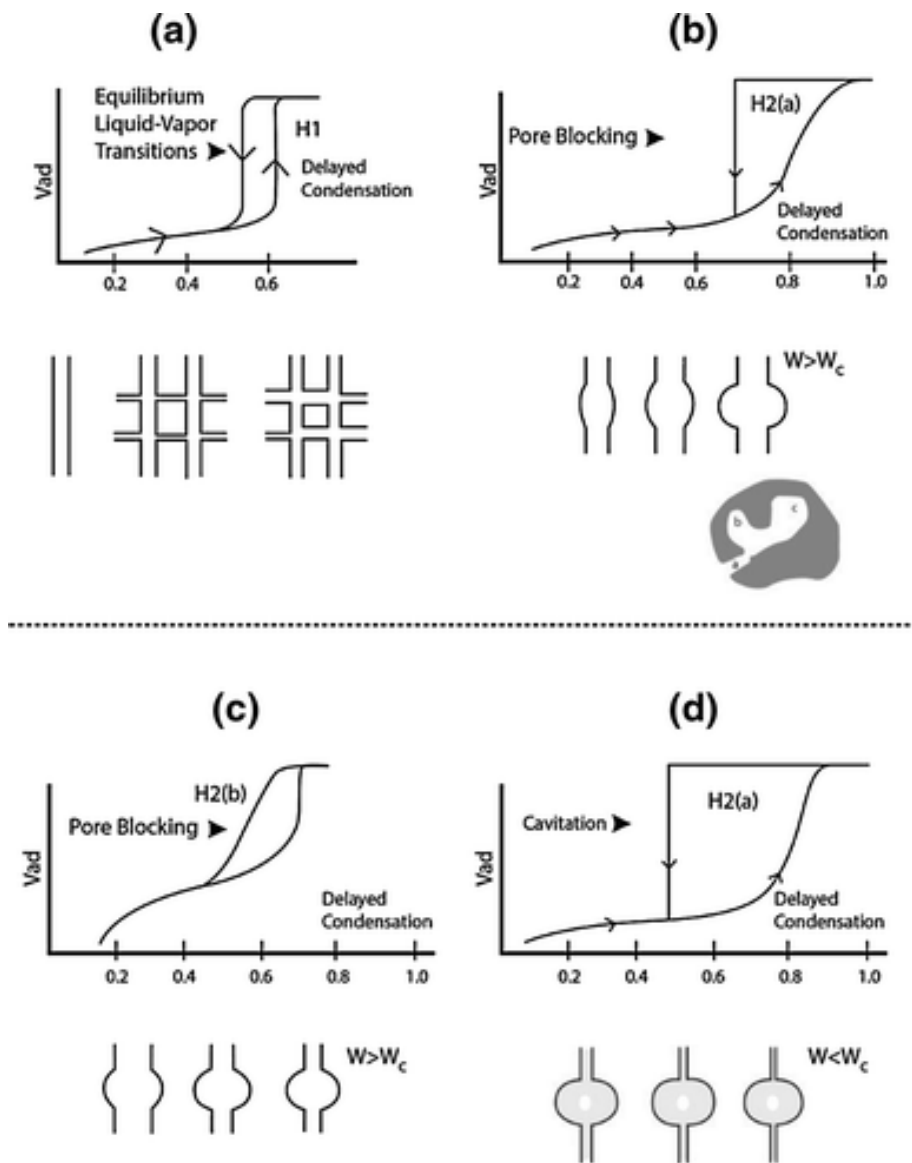
**Fig. 1-7** Examples of ideal desorption hysteresis scanning isotherms for Type H1 and Type H2 hysteresis. In Type H1 hysteresis, the scanning isotherm goes across the hysteresis loop. In Type H2 hysteresis, the scanning isotherm joins the desorption boundary isotherm at the lower closure point of hysteresis. [17]

### 1.3.2.3 キャビテーションの確認

キャビテーションとは、1948年に最初に提唱された、小さい細孔が閉塞している場合に、細孔内で凝縮した液体が準安定状態の限界に近づき、近隣の細孔が充填されたままの状態にも関わらず、細孔内で自発的な発泡が起こり蒸発する現象を指す。細孔の入り口径が小さい場合に起こり、細孔形状が同じでも入り口径が大きい場合に起こる現象はポアブロッキングとなる [19-23]。また温度が低下することでキャビテーションからポアブロッキングに変化し (Fig.1-8)、等温線のヒステリシスを観察することでどちらの現象かを知ることができる (Fig. 1-9)。



**Fig. 1-8** Schematic illustration of three different desorption mechanisms from ink-bottle type pores [23]



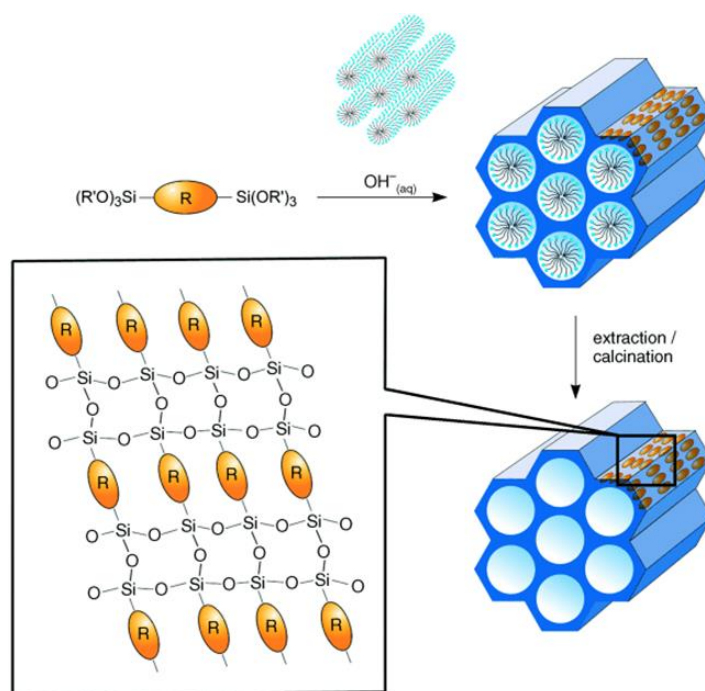
**Fig. 1-9** Adsorption hysteresis types and their correlation with pore structure coupled with underlying adsorption mechanism. **a** Type H1 hysteresis, **b** type H2a hysteresis in materials with a wide distribution of pore body size, **c** type H2b hysteresis in materials with a wide distribution of pore neck size, and **d** type H2a hysteresis illustrating cavitation in a pore system with very narrow necks [22]

## 1.4 ハイブリッド材料

材料科学における有機と無機のハイブリッド材料とは、Fig. 1-10 に示される PMOs のように両成分がナノオーダー、もしくは分子レベルで混ざり合っているものをいい、それぞれの成分単独では見られないような特性の発現が期待される [24]。ゾルゲル法で作られる無機成分(多くはシリカやシロキサンベースの化合物)で修飾されたポリマーは機械的特性、透過特性が改善されるといった例がある。有機と無機の間結合の種類によって、弱い結合(水素結合、van der Waals 力、静電気力) からなる Class I と強い共有結合からなる Class II の 2 種類に分けられる [25]。

Class I の中には、有機化合物である染料やモノマーが、ゾルゲル反応でできる無機成分の中に埋め込まれているもの、無機フィラーがポリマー中に分散したものなどが含まれる。

Class II の中には、有機修飾されたシリコンアルコキシドからつくられるもの、遷移金属酸化物からなるもの、ビルディングブロックからなるものなどがある [25, 26]。



**Fig. 1-10** Synthesis of PMOs with a crystal - like arrangement of the bridging organic units R in the pore walls. This representation is idealized: the bridges can be slightly tilted or twisted with respect to each other. [5]



## 1.4.1 合成法

有機と無機のハイブリッド材料の合成方法は主に3つに分類され、そこから作りだされる材料は実用化されているものも多くある [27, 28]。ハイブリッド材料に用いられる無機成分としてはシリカやシロキサンをベースにした化合物の研究例が多い。シロキサンベースの Si-C<sub>sp3</sub> 結合は共有結合性であるため、シロキサンベースの Class II ハイブリッド材料は水、アルコールなどの求核攻撃に対して安定である [26]。

### 1.4.1.1 ゴルゲル法

Fig. 1-11 の Route A で合成されるハイブリッド多孔性材料の代表的なものが 1999 年に報告された PMOs である [5, 29]。メソポーラスシリカの合成方法において、シリカ種として架橋シラン化合物を用いることで、細孔壁の骨格内に有機基を導入した構造をつくることことができる。大きな表面積、規則的なナノ細孔構造、多様な有機シリカ骨格を有し、官能基の種類によって機能性を付与することも可能になり、従来のような吸着材などの他に光捕集材や電子デバイスなどとしての応用も検討されている。結晶性、キラリティなど構造的特徴や、ゲスト物質の吸着と放出、可視光の吸収と発光といった性質を持つものが報告されている [30]。

### 1.4.1.2 ナノビルディングブロック法

Fig. 1-11 の Route C で用いられるビルディングブロックとしてシルセスキオキサン (Silsesquioxane) が注目されている。構造は (XSiO<sub>1.5</sub>)<sub>n</sub>、(X = O, H, 有機基; n = 6, 8, 10) で表される化合物で、ランダム構造、はしご構造、かご型構造などの形状をとる。この中でもかご型構造、特に n = 8 の場合にはゼオライトの基本骨格の 1 種である二重 4 員環 (Double four membered ring: D4R) 構造となり、対称的な構造、8 つの官能基を導入できるという特徴からビルディングブロックとしての研究が盛んになされている [31-34]。無機有機コンジットとして最も小さいスケールで property と process をコントロールでき、前述の PMOs の骨格にも導入されている [35, 36]。

これをハイブリッドビルディングブロックとして多孔性材料を合成する研究は特に官能基がビニル基とフェニル基の場合について報告例が多数あり、第 2 章で詳しく紹介する。

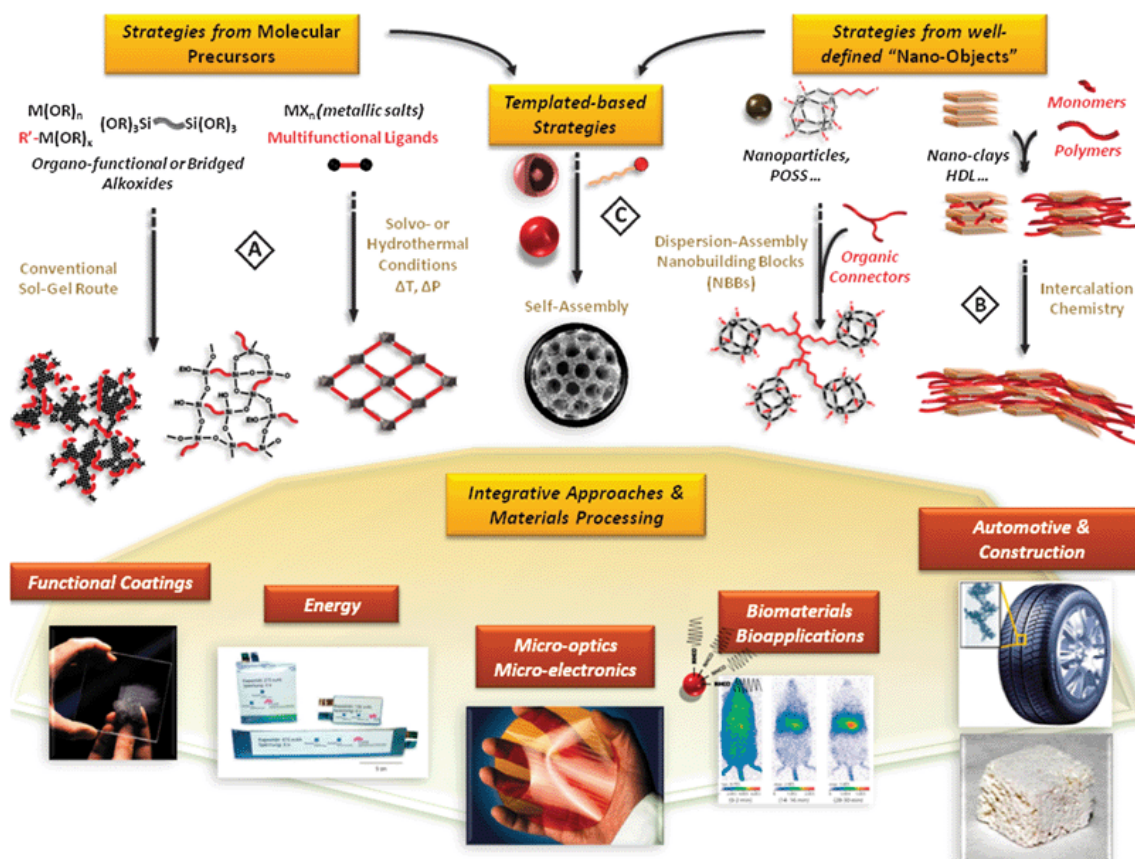


Fig. 1-11 Schematic representation of the chemical routes that can be used for the synthesis of O-I hybrids. [28]

## 1.5 機能性多孔性材料

これまで主に、メソポーラスシリカを中心とした無機材料、シリカ、シロキサンをベースにした無機有機ハイブリッド材料からなる多孔性材料について述べてきた。その他の多孔性の新たな材料として、1990年代後半には金属イオンと有機配位子からなる有機無機ハイブリッド材料の PCPs / MOFs [37, 38]が初めて報告された。2000年代に入ってからには有機物からなる Polymers of intrinsic microporosity (PIMs) [39, 40]、Covalent organic frameworks (COFs) [41]などの多孔性材料の合成も数多く報告されている [42]。

PCPs / MOFs は金属イオンと架橋配位子それぞれの溶液を混合するという簡便な方法で合成が可能である。原料や反応条件によって、細孔径や表面積を変化させることも可能であり、 $6000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ という高比表面積も達成している。金属イオンとして利用できる種類の幅が広く、配位子の設計と併せて様々な機能の付与が可能となる。大きな比表面積、高い空隙率といった特徴を活かした、ガス貯蔵やガス分離、触媒としての応用研究

が盛んに行われている。またカーボンや金属酸化物の多孔性材料の前駆体としても利用でき、そこから得られた材料とともに、燃料電池、バッテリー、スーパーキャパシタとしても応用されている [43]。

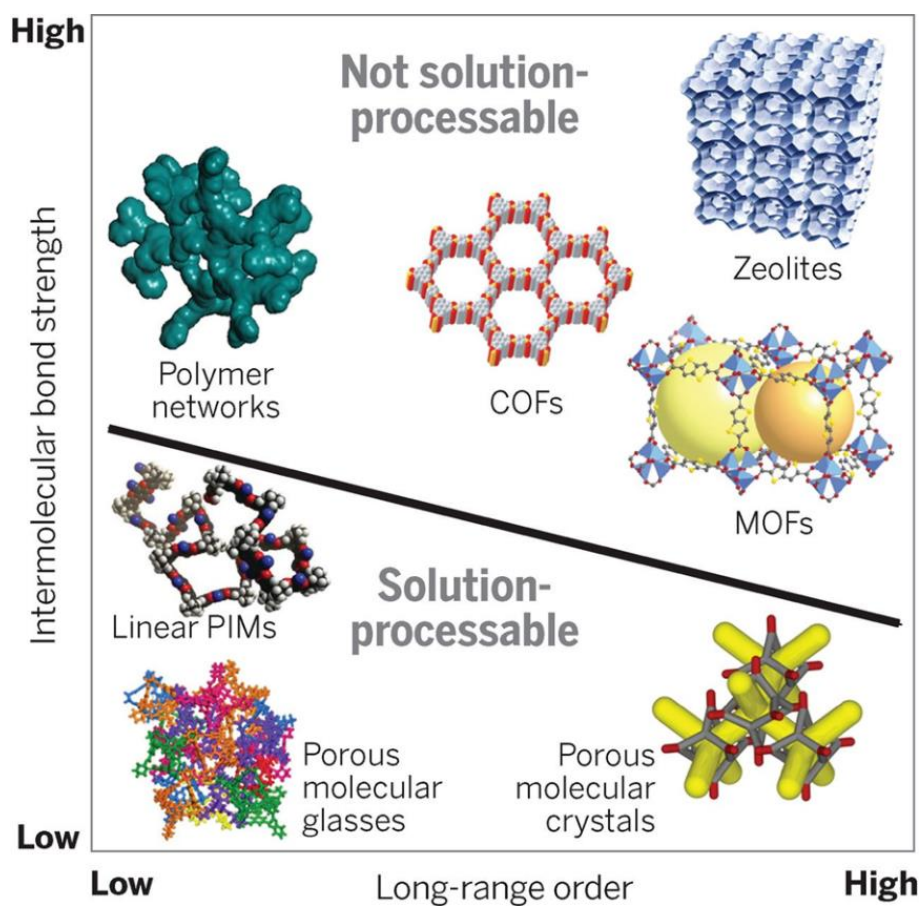


Fig. 1- 12 Functional classification of porous solids [42].

## 1.6 本研究の目的と論文の構成

多孔性材料は高比表面積、大細孔容量を有し、その特徴を活かして古くから利用されている材料である。天然に産出するもの、人工的に合成されるもの、構成原料も無機物、有機物、ハイブリッド材料と多岐に渡る種類がある。

細孔は大きさによってマイクロ孔 (細孔径 2 nm 以下)、メソ孔 (細孔径 2~50 nm)、マクロ孔(細孔径 50 nm 以上)に分類されている。多孔性材料を触媒、吸着材などとして応用する際には、ターゲットとなる原子、分子のサイズに合った材料を選択することが重要であるが、人工的に合成する場合、原料の種類、混合比、反応温度、時間など様々なパラメーターを変化させることで、細孔径の大きさの制御、表面積、細孔の配列などをコントロールすることも可能である。

ケイ素と酸素からなるシリカ、シロキサンは多孔性材料の骨格を形成する代表的な材料であり、ゼオライトのようなマイクロ孔材料、メソポーラスシリカのようなメソ孔材料、シリカゲルのようなマクロ孔材料まで多様な細孔を形成することができる。ケイ素を含むモノマーを調製し、ゾルゲル反応で多孔性材料を合成する手法は古くから研究されている。近年は特に3次元構造を持ったかご型シロキサン化合物に有機官能基を導入し無機有機ハイブリッドビルディングブロックとして利用する研究が盛んであるが、形成される細孔の制御方法は確立されていない。

ハイブリッド材料は、構成する各成分の特徴を併せ持つ、または相互作用によって優れた特性を発揮することが期待される。シロキサン化合物を無機骨格とし有機官能基を持つ無機有機ハイブリッド材料では、性能の改善とともに、シロキサン骨格が有機官能基と結合を形成していることによって反応点を制御することができるといった特徴を利用し、規則的な構造を作り出すベースとしても利用されている。

本研究では、多孔性材料の中でもメソポーラスシリカを鋳型として作製する以外の合成手法がほとんどないメソ孔材料について、ビルディングブロックを用いた直接合成法と、表面修飾による方法によって、無機有機ハイブリッド材料として合成することを目的とする。シロキサンからなる無機骨格と有機成分の間の結合形成を利用し、界面活性剤の鋳型を用いないメソ孔の合成に取り組む。

本博士論文の構成を Fig. 1-13 に示す。第1章で全体の序論を述べる。第2章では環状シロキサン化合物をビルディングブロックとして用いた無機有機ハイブリッドポーラスポリマーの合成について述べる。環状シロキサン化合物の場合には各シリコン原子に2種類の官能基を導入することが可能であり、その組み合わせによってメソ細孔構造

が変化することを示す。第3章では、無機有機ハイブリッドビルディングブロックを用いることで形成されるメソ細孔形状を活かした有機ポーラスポリマーの合成について述べる。第2章で合成したポリマーをアルカリ水溶液で処理するにより、2種類の異なるメソ細孔構造を持つ有機ポーラスポリマーが得られたことを示す。第4章では規則的な細孔を有するメソポーラスシリカを用い、無機有機ハイブリッド材料を経由するポーラスコンポジット材料の合成について述べる。シリカ表面のシラノール基と炭素源のアルコールの結合形成によるメソスケールでのハイブリッド化によって、炭素源を含浸によって導入する従来の合成法に比べ、より少ない炭素量で均一な炭化層をメソポーラスシリカの細孔内に形成することができ、規則的な細孔構造で疎水的な表面のメソ孔を有する、コンポジットが得られたことを示す。第5章では全体の総括と今後の展望について述べる。

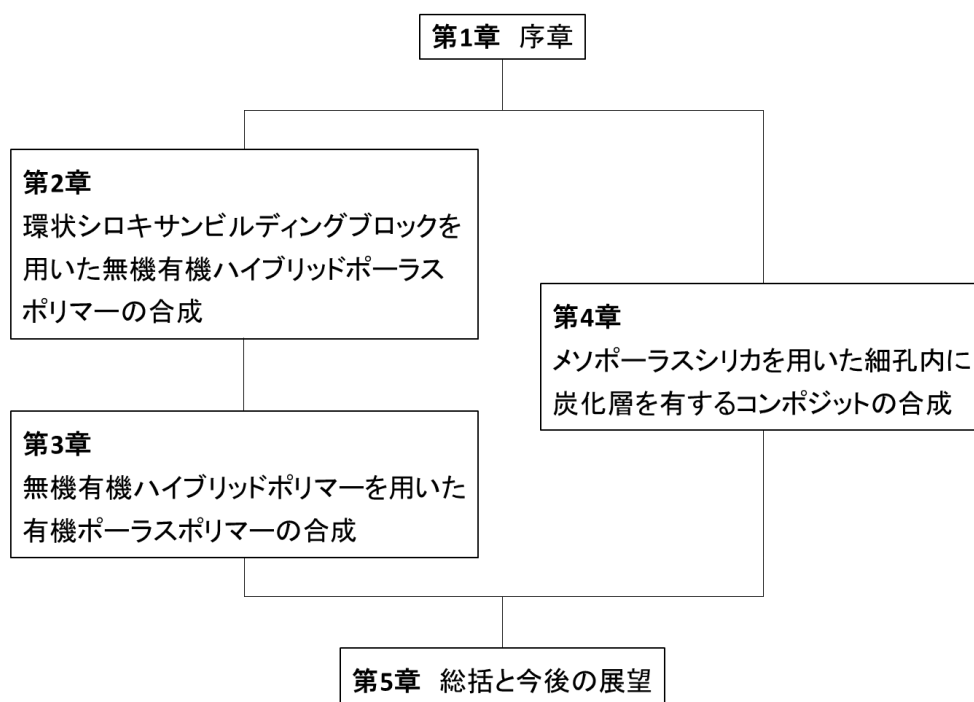


Fig. 1- 13 Structure of this dissertation

## 1.7 引用文献

- [1] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Reporting Physisorption Data for Gas Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface-Area and Porosity (RECOMMENDATIONS 1984), *Pure and Applied Chemistry* 57(4) (1985) 603-619.
- [2] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, The Preparation of Alkyltrimethylammonium-kanemite Complexes and Their Conversion to Microporous Materials, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 63(4) (1990) 988-992.
- [3] C. Kresge, M. Leonowicz, W. Roth, J. Vartuli, J. Beck, Ordered Mesoporous Molecular-sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism, *Nature* 359(6397) (1992) 710-712.
- [4] M. Kruk, Access to Ultralarge-Pore Ordered Mesoporous Materials through Selection of Surfactant/Swelling-Agent Micellar Templates, *Acc. Chem. Res.* 45(10) (2012) 1678-1687.
- [5] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Froeba, Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials, *Angew. Chem., Int. Ed.* 45(20) (2006) 3216-3251.
- [6] A. Sayari, S. Hamoudi, Periodic Mesoporous Silica-Based Organic-Inorganic Nanocomposite Materials, *Chem. Mater.* 13(10) (2001) 3151-3168.
- [7] D.Y. Zhao, P.D. Yang, N. Melosh, Y.L. Feng, B.F. Chmelka, G. Stucky, Continuous mesoporous silica films with highly ordered large pore structures, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* 10(16) (1998) 1380-1385.
- [8] I.I. Slowing, J.L. Vivero-Escoto, C.-W. Wu, V.S.Y. Lin, Mesoporous silica nanoparticles as controlled release drug delivery and gene transfection carriers, *Adv. Drug Delivery Rev.* 60(11) (2008) 1278-1288.
- [9] J.L. Vivero-Escoto, I.I. Slowing, B.G. Trewyn, V.S.Y. Lin, Mesoporous Silica Nanoparticles for Intracellular Controlled Drug Delivery, *Small* 6(18) (2010) 1952-1967.
- [10] C. Argyo, V. Weiss, C. Braeuchle, T. Bein, Multifunctional Mesoporous Silica Nanoparticles as a Universal Platform for Drug Delivery, *Chem. Mater.* 26(1) (2014) 435-451.
- [11] D. Tarn, C.E. Ashley, M. Xue, E.C. Carnes, J.I. Zink, C.J. Brinker, Mesoporous Silica Nanoparticle Nanocarriers: Biofunctionality and Biocompatibility, *Acc. Chem. Res.* 46(3) (2013) 792-801.
- [12] Q. Huo, D. Zhao, J. Feng, K. Weston, S.K. Buratto, G.D. Stucky, S. Schacht, F. Schuth, Room-temperature growth of mesoporous silica fibers. A new high-surface-area optical waveguide, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* 9(12) (1997) 974-978.
- [13] S.P. Ghuge, A.K. Saroha, Catalytic ozonation for the treatment of synthetic and industrial effluents - Application of mesoporous materials: A review, *J. Environ. Manage.* 211

(2018) 83-102.

[14] S. Kondo, T. Ishikawa, I. Abe, *Science of Adsorption*, 1991.

[15] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*, *Pure Appl. Chem.* 87(9-10) (2015) 1051-1069.

[16] J.M. Esparza, M.L. Ojeda, A. Campero, A. Dominguez, I. Kornhauser, F. Rojas, A.M. Vidales, R.H. Lopez, G. Zgrablich, *N<sub>2</sub> sorption scanning behavior of SBA-15 porous substrates*, *Colloids Surf., A* 241(1-3) (2004) 35-45.

[17] K.A. Cychosz, X. Guo, W. Fan, R. Cimino, G.Y. Gor, M. Tsapatsis, A.V. Neimark, M. Thommes, *Characterization of the Pore Structure of Three-Dimensionally Ordered Mesoporous Carbons Using High Resolution Gas Sorption*, *Langmuir* 28(34) (2012) 12647-12654.

[18] R. Cimino, K.A. Cychosz, M. Thommes, A.V. Neimark, *Experimental and theoretical studies of scanning adsorption-desorption isotherms*, *Colloids Surf., A* 437 (2013) 76-89.

[19] K.A. Cychosz, R. Guillet-Nicolas, J. Garcia-Martinez, M. Thommes, *Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials*, *Chem. Soc. Rev.* 46(2) (2017) 389-414.

[20] M. Thommes, B. Smarsly, M. Groenewolt, P.I. Ravikovitch, A.V. Neimark, *Adsorption Hysteresis of Nitrogen and Argon in Pore Networks and Characterization of Novel Micro- and Mesoporous Silicas*, *Langmuir* 22(2) (2006) 756-764.

[21] C.J. Rasmussen, A. Vishnyakov, M. Thommes, B.M. Smarsly, F. Kleitz, A.V. Neimark, *Cavitation in Metastable Liquid Nitrogen Confined to Nanoscale Pores*, *Langmuir* 26(12) (2010) 10147-10157.

[22] M. Thommes, K.A. Cychosz, *Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges*, *Adsorption* 20(2-3) (2014) 233-250.

[23] P.I. Ravikovitch, A.V. Neimark, *Experimental Confirmation of Different Mechanisms of Evaporation from Ink-Bottle Type Pores: Equilibrium, Pore Blocking, and Cavitation*, *Langmuir* 18(25) (2002) 9830-9837.

[24] Y. Chujo, *Organic-inorganic nano-hybrid materials*, *Funsai* 50 (2006) 11-15.

[25] P. Judeinstein, C. Sanchez, *Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinary*, *J. Mater. Chem.* 6(4) (1996) 511-25.

[26] C. Sanchez, G.J. de Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C.R. Mayer, V. Cabuil, *Designed Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites from Functional Nanobuilding Blocks*, *Chem. Mater.* 13(10) (2001) 3061-3083.

[27] C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville, M. Popall, *Applications of hybrid organic-inorganic*

- nanocomposites, *J. Mater. Chem.* 15(35-36) (2005) 3559-3592.
- [28] C. Sanchez, P. Belleville, M. Popall, L. Nicole, Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials: from laboratory to market, *Chem. Soc. Rev.* 40(2) (2011) 696-753.
- [29] S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, Novel Mesoporous Materials with a Uniform Distribution of Organic Groups and Inorganic Oxide in Their Frameworks, *J. Am. Chem. Soc.* 121(41) (1999) 9611-9614.
- [30] N. Mizoshita, T. Tani, S. Inagaki, Synthesis, properties and applications of periodic mesoporous organosilicates prepared from bridged organosilane precursors, *Chem. Soc. Rev.* 40(2) (2011) 789-800.
- [31] R.M. Laine, Nanobuilding blocks based on the  $[\text{OSiO}_{1.5}]_x$  ( $x = 6, 8, 10$ ) octasilsesquioxanes, *J. Mater. Chem.* 15(35-36) (2005) 3725-3744.
- [32] D.B. Cordes, P.D. Lickiss, F. Rataboul, Recent Developments in the Chemistry of Cubic Polyhedral Oligosilsesquioxanes, *Chem. Rev.* (Washington, DC, U. S.) 110(4) (2010) 2081-2173.
- [33] S.-W. Kuo, F.-C. Chang, POSS related polymer nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.* 36(12) (2011) 1649-1696.
- [34] W. Zhang, A.H.E. Muller, Architecture, self-assembly and properties of well-defined hybrid polymers based on polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS), *Prog. Polym. Sci.* 38(8) (2013) 1121-1162.
- [35] W. Whitnall, T. Asefa, G.A. Ozin, Hybrid periodic mesoporous organosilicas, *Adv. Funct. Mater.* 15(10) (2005) 1696-1702.
- [36] U. Diaz, T. Garcia, A. Velty, A. Corma, Synthesis and Catalytic Properties of Hybrid Mesoporous Materials Assembled from Polyhedral and Bridged Silsesquioxane Monomers, *Chem. - Eur. J.* 18(28) (2012) 8659-8672.
- [37] M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, Three-dimensional framework with channeling cavities for small molecules:  $\{[\text{M}_2(4,4\text{'-bpy})_3(\text{NO}_3)_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}\}_n$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ), *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 36(16) (1997) 1725-1727.
- [38] H. Li, M. Eddaoudi, T.L. Groy, O.M. Yaghi, Establishing Microporosity in Open Metal-Organic Frameworks: Gas Sorption Isotherms for  $\text{Zn}(\text{BDC})$  ( $\text{BDC} = 1,4\text{-Benzenedicarboxylate}$ ), *J. Am. Chem. Soc.* 120(33) (1998) 8571-8572.
- [39] N.B. McKeown, P.M. Budd, K.J. Msayib, B.S. Ghanem, H.J. Kingston, C.E. Tattershall, S. Makhseed, K.J. Reynolds, D. Fritsch, Polymers of Intrinsic Microporosity (PIMs): Bridging the Void between Microporous and Polymeric Materials, *Chemistry-a European Journal* 11(9) (2005) 2610-2620.
- [40] N.B. McKeown, P.M. Budd, Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): organic materials for membrane separations, heterogeneous catalysis and hydrogen storage, *Chem. Soc. Rev.*



35(8) (2006) 675-683.

[41] A.P. Cote, A.I. Benin, N.W. Ockwig, M. O'Keeffe, A.J. Matzger, O.M. Yaghi, Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks, *Science* (Washington, DC, U. S.) 310(5751) (2005) 1166-1170.

[42] A.G. Slater, A.I. Cooper, Function-led design of new porous materials, *Science* (Washington, DC, U. S.) 348(6238) (2015) 988.

[43] Y. Zhao, Z.X. Song, X. Li, Q. Sun, N.C. Cheng, S. Lawes, X.L. Sun, Metal organic frameworks for energy storage and conversion, *Energy Storage Materials* 2 (2016) 35-62.

## 第2章

### 環状シロキサンビルディングブロックを用いた

### 無機有機ハイブリッドポーラスポリマーの合成

#### 2.1 緒言

##### 2.1.1 ビルディングブロックと合成反応の種類

無機有機ハイブリッド材料の合成法のひとつとしてナノビルディングブロック法について 1.4.2 で紹介した。 $(\text{RSiO}_{1.5})_n$  で表されるシルセスキオキサンの中でも  $n = 8$  の場合には二重 4 員環構造となり、多孔性材料合成のビルディングブロックとしての設計、合成の研究がある [1, 2]。またこのかご型シルセスキオキサン(Polyhedral oligomeric silsesquioxane ; POSS)はポリスチレンなどのポリマーとの混合や結合形成によるコンポジット合成などの応用が数多く報告されている [3, 4]。

ポリマー化が可能な官能基を導入した無機有機ハイブリッドビルディングブロックとして、かご型シルセスキオキサンの中でも、Octavinyl-substituted POSS  $[(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_8\text{Si}_8\text{O}_{12}]$  や Octaphenyl-substituted POSS  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_8\text{Si}_8\text{O}_{12}]$  [5] については研究例が多い。ビニル基を持つ場合は、シリル修飾された POSS とのヒドロシリル化による共重合 [6]、Heck 反応 [7, 8]、Friedel-Crafts 反応 [9, 10]、ラジカル反応 [11] などが利用されている。フェニル基を持つ場合には、Ullman クロスカップリング [12]、Suzuki カップリング [13]、Friedel-Crafts 反応、Scholl 反応 [14] など幅広い合成法が適用できる。官能基の詳細な設計も試みられており、*p*-ブロモフェニルエテニル基で修飾された POSS をビルディングブロックとした Yamamoto 反応により得られた多孔性材料では、粉末 X 線回析パターンで ACO 型構造に帰属可能なピークが見られ、規則的な構造が得られた可能性が報告されている [15]。合成されるポリマーは高比表面積を有するものが多いが、中でも、クロロベンジル基を持つビルディングブロックから Friedel-Crafts 反応によって合成した Porous siloxane network(PSN-5)は $\sim 2500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  という高比表面積を達成している [16]。

他にもケイ素と炭素を含む材料として、4 員環の環状シロキサン化合物 [17]、シラン

化合物 [18]、シロールを含む化合物 [19]を無機有機ハイブリッドビルディングブロックとしたポリマーの合成も試みられており、いずれも高比表面積な多孔性材料が得られたと報告されている。

ポリマー化反応の種類も前述のように種々報告されているが、Friedel-Crafts 反応による合成は、他の多くの炭素—炭素結合形成反応と比較して高価な金属触媒が不要な点が大きなメリットである。塩化鉄(III) を触媒とし、反応条件も比較的穏やかで一段階で合成できる簡便な手法である。Tan らによって芳香環のみからなる化合物を用いた Hypercrosslinked polymers (HCPs)の合成が最初に報告され [20]、その後ヒドロキシル基などの官能基を有する芳香族化合物 [21]、チオフェンなど芳香環以外の環状化合物 [22]などからもポーラスポリマーが合成されている。

### 2.1.2 ポリマー中の細孔

POSS をビルディングブロックとする多孔性材料は多くの場合、吸脱着等温線が Type I を示し、含まれる細孔は主にミクロ孔である。いくつかの例を挙げ、(吸着ガスの種類、吸脱着等温線の型、BET 比表面積/ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )を順にカッコ内に記す。Octaphenyl-substituted POSS をビルディングブロックとした ACO 構造に帰属可能な XRD パターンを示すポリマー( $\text{N}_2$ , Type I,  $1045 \pm 60$ ) [15]、Ullmann 反応で合成されたポリマー( $\text{N}_2$ , Type I, 283) [12]、環状シロキサン化合物をビルディングブロックとした、Scholl 反応で合成されたポリマー( $\text{N}_2$ , Type I, 599) [17]などがある。

一方、吸脱着等温線が Type IV を示し、メソ孔を有するポリマーとしては次のような報告がある。

#### a) 界面活性剤の鋳型を用いる合成法

Octavinyl-substituted POSS をビルディングブロックとし、界面活性剤 P123 のミセルを鋳型にしたポリマー( $\text{N}_2$ , Type IV, 960)[23]。

#### b) リンカーに大きな分子を用いる合成法

Octavinyl-substituted POSS とテトラフェニルシランから Friedel-Crafts 反応で合成されたポリマー( $\text{N}_2$ , Type IV, 989) [10]、Octavinyl-substituted POSS とトリブロモベンゼンから Heck 反応で合成されたポリマー( $\text{N}_2$ , Type IV, 805) [8]、ヨウ素で修飾された Octaphenyl-substituted POSS と 1,4-フェニルジボロン酸から Suzuki カップリングで合成されたポリマー(Ar, Type IV, 484) [13]などがある。

c) その他

Octaphenyl-substituted POSS から Friedel-Crafts 反応で合成されたポリマー(N<sub>2</sub>, Type IV, 795) [14]、Octavinyl-substituted POSS と AIBN を用いてラジカル反応で合成されたポリマー(N<sub>2</sub>, Type IV, 960) [11]などがある。

またシロキサン化合物ではないが、テトラフェニルメタンから Friedel-Crafts 反応で合成されたポリマー(N<sub>2</sub>, Type IV, 1314) [24]、テトラフェニルエタンと 1,1,2,2-テトラフェニルエタン-1,2-ジオールの混合物から Friedel-Crafts 反応で合成されたポリマー(N<sub>2</sub>, Type IV, 1463) [25]などはメソ孔の存在が示唆されている。

無機有機ハイブリッド材料からなる多孔性材料の合成において POSS をベースにしたナノビルディングブロック法は、ビルディングブロックの設計によって細孔のサイズなどのコントロールを可能にする手法として利用が期待できる。しかしながらメソサイズの細孔の合成例は少ないため、メソ孔が合成されている他のビルディングブロックの例にも着目し、さらに新たなビルディングブロックへの展開することで、新しいメソ多孔性材料の合成法になると期待される。

そこで第2章では環状シロキサン化合物をビルディングブロックとして用いることで多孔性材料の合成を試みた。3員環、4員環のシロキサン骨格を持つ化合物をビルディングブロックとし Friedel-Crafts 反応によるポリマー合成を行った。また環状シロキサン化合物の場合には各シリコン原子に2種類の置換基を導入することが可能となる。かご型の場合は各頂点のシリコン原子に導入できる置換基は1つであるため、ポリマー化反応に関与するものに限られるが、2種類になることでその組み合わせが細孔形状に与える影響を調べることができる。

## 2.2 実験

### 2.2.1 試薬

全ての薬品は精製は行わずに用いた。

ビルディングブロック

2,4,6-trimethyl-2,4,6-triphenylcyclotrisiloxane (Sigma-Aldrich), 2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetraphenylcyclotetrasiloxane (Sigma-Aldrich), Hexaphenylcyclotrisiloxane (TCI), Tetraphenylcyclotetrasiloxane (TCI), PSS-Octaphenylsubstituted (Sigma-Aldrich)

リンカー

Formaldehyde dimethyl acetal (FDA) (Sigma-Aldrich), 1,2-Dimethoxyethane

触媒

Iron(III) chloride ( $\text{FeCl}_3$ ) (Alfa acer or Wako), Aluminum(III) chloride ( $\text{AlCl}_3$ )

溶媒

1, 2-dichloroethane (DCE) (Sigma-Aldrich),

洗浄用溶媒

Methanol (Wako), Acetone (Wako), Hexane (Wako)

### 2.2.2 合成

ポリマーの合成はシュレンクラインを用いて窒素雰囲気下で行った。Friedel-Crafts 反応による合成の手順は以下の通りである [20]。丸底三口フラスコにシロキサン化合物 (0.2g) と触媒  $\text{FeCl}_3$  を入れ、真空脱気と窒素ガス注入を交互に 3 回繰り返し、反応系内の期待の置換を行った。窒素ガス流通下でマグネチックスターラーで攪拌しながら DCE (25 ml) を加え、固体が全て溶けたところで氷浴に漬け、溶液が十分冷却されたら FDA を滴下した。仕込み量はシロキサン化合物の質量パーセント濃度を一定にし、シロキサン化合物 1 分子に含まれるフェニル基の数に対してリンカーが 2 もしくは 3 等量とした。例えば 3M-PM の場合の仕込み量のモル比は、シロキサン化合物 :  $\text{FeCl}_3$  : FDA = 1 : 6 : 6 or 1 : 9 : 9 となる。攪拌を続けながら氷浴中で 5 時間、その後オイルバスで約  $80^\circ\text{C}$  に加熱して還流下で 19 時間合成を行った。加熱終了後室温になるまで冷却し、生成した反応物を吸引ろ過によって回収した。この固体をメタノール中での攪拌とろ過に

よる洗浄し、溶液に色がつかなくなるまで、この操作をおよそ3回繰り返し、得られた生成物は室温で約1日乾燥させた。さらなる精製のため、ソックスレー抽出機を用い、メタノールの還流下で24時間洗浄を行った。真空オーブンで60°Cで加熱乾燥して最終生成物とした (Fig.2-1)。Table 2-1 に合成したサンプルをまとめた。

対照実験として、Scholl 反応触媒として  $\text{AlCl}_3$  を用いた合成、リンカーに 1,2-Dimethoxyethane を用いた合成、室温での合成も行った。変更点以外の合成手順は Friedel-Crafts 反応の場合と同様にした。

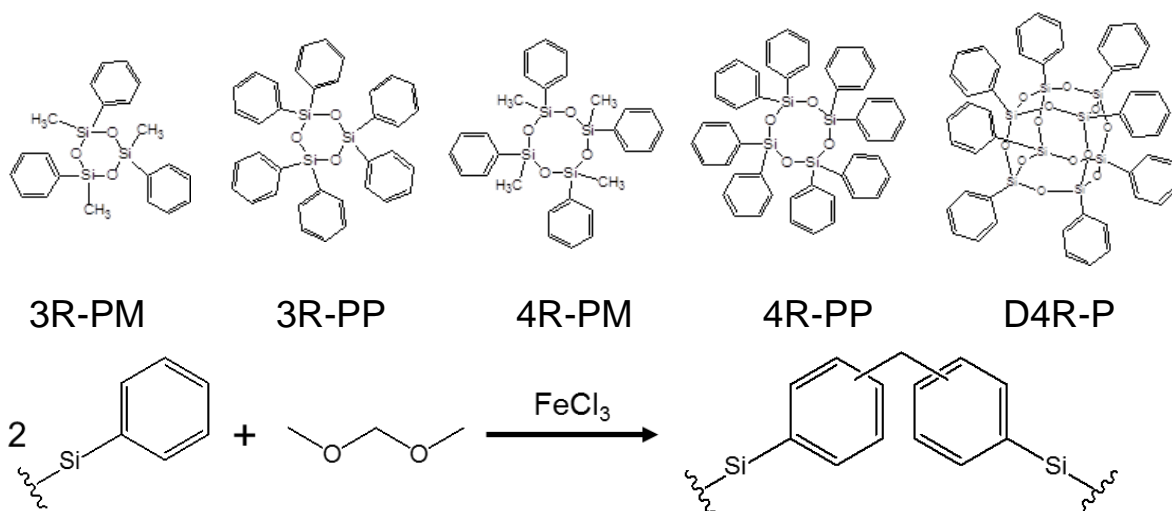


Fig. 2-1 Structure of building blocks and reaction scheme

Table 2-1 List of synthesized polymers

Sample	Siloxane framework	R	R'	Linker / Ph
3M-PM-2	3-membered ring	Phenyl	Methyl	2
3M-PM-3		Phenyl	Methyl	3
3M-PP-2		Phenyl	Phenyl	2
3M-PP-3		Phenyl	Phenyl	3
4M-PM-2	4-membered ring	Phenyl	Methyl	2
4M-PM-3		Phenyl	Methyl	3
4M-PP-2		Phenyl	Phenyl	2
4M-PP-3		Phenyl	Phenyl	3
D4R-P-2	Double 4-membered	Phenyl	-	2
D4R-P-3		Phenyl	-	3

### 2.2.3 解析

TG-DTAはTG8120 (Rigaku)で測定した。アルミナパンにサンプルは約10mgを入れ、キャリアガスは10% O<sub>2</sub> / 90% Heを使用した。昇温速度10 K/minで室温から800 °Cもしくは900 °Cまで昇温した。

FT-IRはFT/IR-6100 (JASCO)でKBrペレット法にて透過スペクトルを測定した。サンプル濃度はサンプル間でピーク強度が同じになるようにまた1番大きなピークの%Tが10%くらいになるように調整した。測定後のスペクトルからCO<sub>2</sub>のピークは除去した。

ガス吸着はAutosorb-iQ2-MP (Quantachrome)で窒素ガス-液体窒素(77 K)またはアルゴンガス-液体アルゴン(87 K)の組み合わせで測定した。 $\phi = 6$  mmのラージセルを用い、サンプル約20 mg秤量した後、前処理は10 K/min.で昇温、150 °Cで8時間加熱と脱気を行った。吸着等温線は $10^{-7}$ の超低相対圧から、吸着側50点、脱着側40点で測定した。ヒステリシススキャンは各サンプルのヒステリシスの発生している位置に合わせて測定条件を設定した。Autosorb-1 (Quantachrome)の場合は窒素ガス-液体窒素(77 K)の組み合わせで、 $\phi = 6$  mmのsmallセルを用い、前処理は150 °Cで約16時間行った。

固体NMRの測定はECA-600 (JEOL)を使用した。<sup>29</sup>Si magic-angle spinning (MAS) NMR spectraは119.2 MHz、90°パルス時間0.1  $\mu$ s、緩和時間15 s、回転速度15 kHzで測定を行った。<sup>13</sup>C Cross polarization (CP)/MAS NMR spectraは150.9 MHz、緩和時間5 s、コンタクトタイム5 ms、回転速度15 kHzで測定を行った。

溶液NMRの測定はJNM-ECZ400S (JEOL)を使用した。溶媒はCDCl<sub>3</sub>、標準物質はTMSを用いた。

XRDはUltima IV (Rigaku) CuK $\alpha$ ( $\lambda = 0.15406$ , 40 kV, 40 mA)、スキャン速度10 °/minで測定を行った。

元素分析はEAI CE-440 Elemental Analyzer (EXETER ANALYTICAL)を使用した。Znパンを用いサンプル量は約2 mg、キャリアガスHeで測定を行った。

SEM観察はSU9000 (Hitachi) コロジオン COL C15 (応研商事株式会社)のグリッド上にサンプルをのせ観察を行った。Ptのスパッタを行った。

TEM観察はJEM 2000EXII (JEOL)を使用した。サンプルはエタノール中に分散させて、コロジオン COL C15 (応研商事株式会社)上にのせた。加速電圧400kで撮影した。

### 2.3 結果と考察

**溶液 NMR** ビルディングブロックの溶液 NMR の測定結果を Fig. 2-2 に示す。3 員環は構造のゆがみから、4 員環やそれ以上の大きな員環数の環状シロキサンに比べてシグナルのシフトが見られると言われており、文献値では 2,4,6-trimethyl-2,4,6-triphenylcyclotrisiloxane (3R-PM) が  $-20.4$  ppm [26]、2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetraphenylcyclotetrasiloxane (4R-PM) が  $-30.8$  ppm [27]、hexaphenylcyclotrisiloxane (3R-PP) が  $-36.2$  ppm [28]、octaphenylcyclotetrasiloxane (4R-PP) が  $-42.8$  ppm [29] となっている。

測定結果でも同様の傾向が見られた。フェニル基のみのビルディングブロックではそれぞれ単一のシグナルが得られ、3 員環と 4 員環で  $10$  ppm のシフト値の差が確認できた。フェニル基、メチル基を持つビルディングブロックでは主に 2 本のシグナルが見られた。購入したビルディングブロックが 3 員環と 4 員環の混合物である可能性が高く、それぞれの主成分と副生成物であると考えられる。シフト値の差は  $10$  ppm であった。

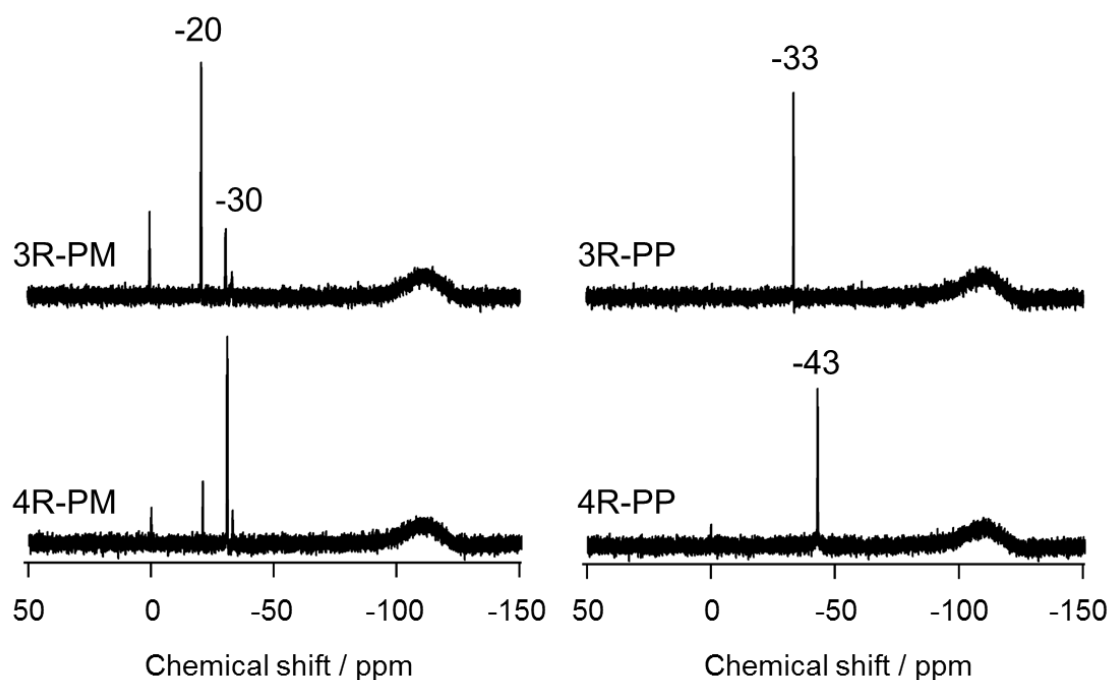


Fig. 2-2 Liquid NMR of building blocks



**FT-IR** 測定結果を Fig. 2-3 に示す。全てのポリマーにおいて、ビルディングブロックに含まれるシロキサン結合(Si-O-Si)の対称伸縮振動に由来する吸収が  $1100\text{ cm}^{-1}$  付近に [30]、さらに C-H 伸縮振動に由来する吸収が  $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  に見られた [31]。メチル基を有する 3R-PM-2 と 4R-PM-2 では、 $1272\text{ cm}^{-1}$  に Si-CH<sub>3</sub> 伸縮と  $782\text{ cm}^{-1}$  に methyl rocking と Si-C stretching に由来する吸収がそれぞれ見られた [32]。3R-PP-2、4R-PP-2、D4R-P-2 では  $1262$  と  $700\text{ cm}^{-1}$  に Si-Phenyl に由来すると考えられる吸収が見られた [33]。このことから、ビルディングブロックの元のシロキサン骨格が維持されたまま、Friedel-Crafts 反応によってメチレン基で架橋されたポリマーが得られたことが示唆された。

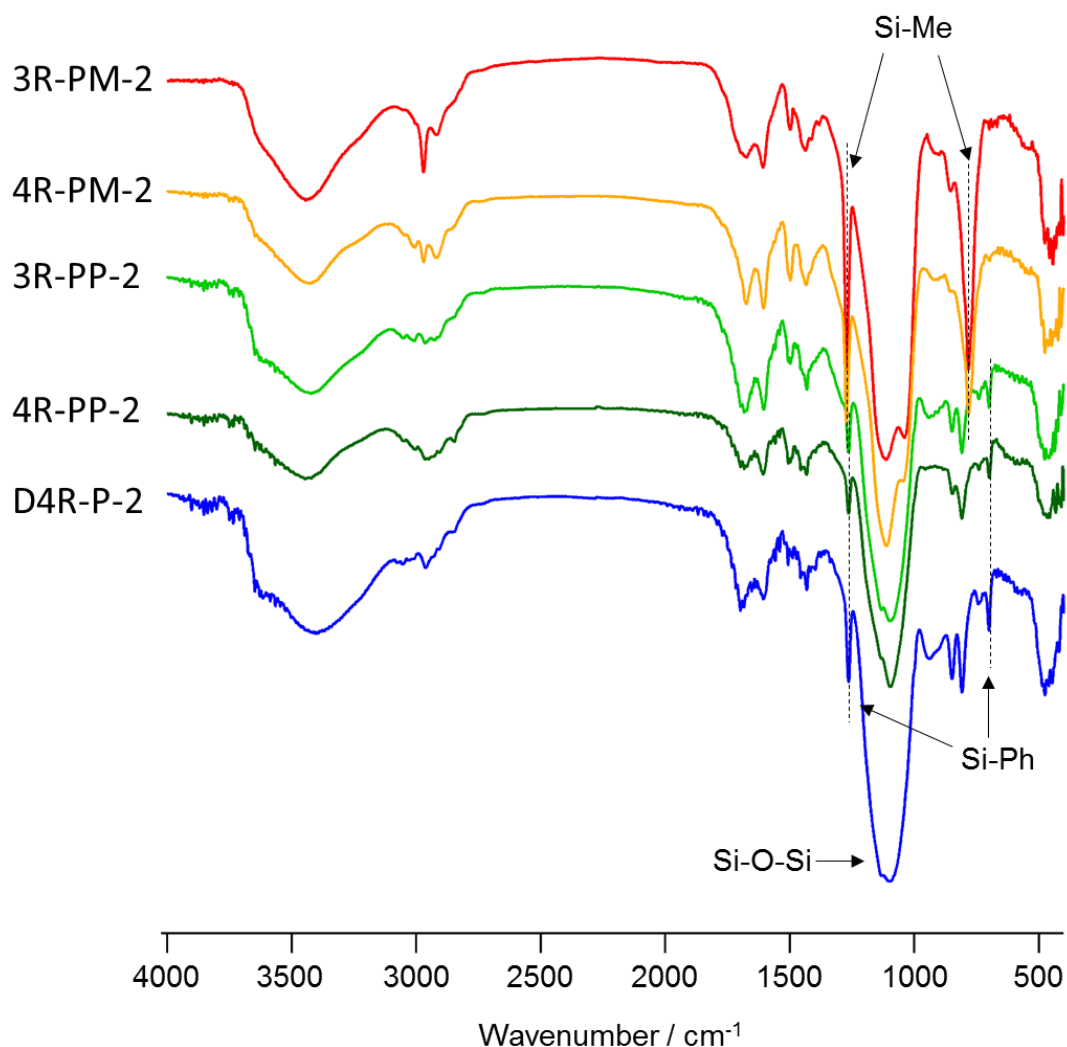


Fig. 2-3 FT-IR spectra of polymers

**Solid-state NMR** 測定結果を Fig. 2-4 に示す。 $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR では全てのポリマーでビルディングブロックに共通の置換基であるフェニル基の炭素に由来するシグナルが2つに分かれて見られた。Friedel-Crafts 反応によってメチレン基と結合した炭素が136 ppm に、水素と結合した炭素が128 ppm に見られた [31]。また全てのポリマーでメチレン基の炭素が37 ppm に見られたことから、架橋反応が進行したことが確認できた。また 3R-3R-PM-3 と 4R-PM-2 ではビルディングブロックのメチル基の炭素に由来するシグナルが-4 ppm に見られた。

$^{29}\text{Si}$  MAS NMR では興味深い結果が得られた。ビルディングブロックはその構造から環状シロキサンでは  $\text{D}^2$  silicon、かご型シロキサンでは  $\text{T}^3$  silicon のみを有していて、それぞれ  $\delta = -15 \sim -25$  ppm と  $\delta = -65 \sim -80$  ppm にシグナルが現れる [34]。得られたポリマーでは環状シロキサンに由来する  $\text{D}^2$  シグナルはほとんど消失しており、かわりに  $\text{T}^3$  や  $\text{Q}^n$  シグナルが現れている。3R-PM-3 では-67 ppm に単一のシグナルが見られ、これはメチル基と結合した  $\text{T}^3$  silicon に帰属できる [32]。4R-PM-2 ではこの  $\text{T}^3$  シグナルに加えて-110 ppm 付近に  $\text{Q}^n$  シグナルも見られる。このことから 3R-PM-3 と 4R-PM-2 では Si-Phenyl の結合がすべて開裂し、Si-Methyl のみが保持されていることがわかった。また 3R-PP-2 においては Si-Methyl の開裂、Si-O-Si 結合の形成も起こっていることが示唆された。シロキサン骨格の違いにより、flexibility/rigidity、立体障害、ねじれなどが生じ、4員環の場合にはより多くの Si-C 結合が開裂すると考えられる。3R-PP-2 と 4R-PP-3 では-77 ppm にフェニル基に結合した  $\text{T}^3$  silicon に帰属できるシグナルが見られる [33]。それに加え、 $\text{Q}^n$  シグナルが複数種現れている。このことは Si-Phenyl の開裂とそれに続く Si-OH もしくは Si-O-Si の形成が起こったことを示している。D4R-P-3 では他の場合と異なり、ビルディングブロックの構造に由来する  $\text{T}^3$  シグナルが確認できた。しかし、 $\text{Q}^n$  シグナルも現れており、Si-Phenyl の開裂とそれに続く Si-OH もしくは Si-O-Si の形成が起こったことを示している。

ビルディングブロックの溶液  $^{29}\text{Si}$  NMR の結果 (Fig. 2-2) では3員環と4員環ではシフト値が約 10 ppm 異なっているが、ポリマーの固体 NMR の結果ではビルディングブロックのシロキサン骨格の員環数によらず置換基の種類が同じ場合はシフト値が同じであることがわかった。また環状シロキサン化合物からなるポリマーのシフト値はかご型のシロキサン骨格構造を持つ場合と同じである。このことから環状シロキサン化合物をビルディングブロックとするポリマー中に存在しているシロキサン骨格は4員環である可能性が高いと考えられる。3員環のシロキサン骨格はポリマー化反応中にひずみ

の解消などのためになくなったことが示唆される。

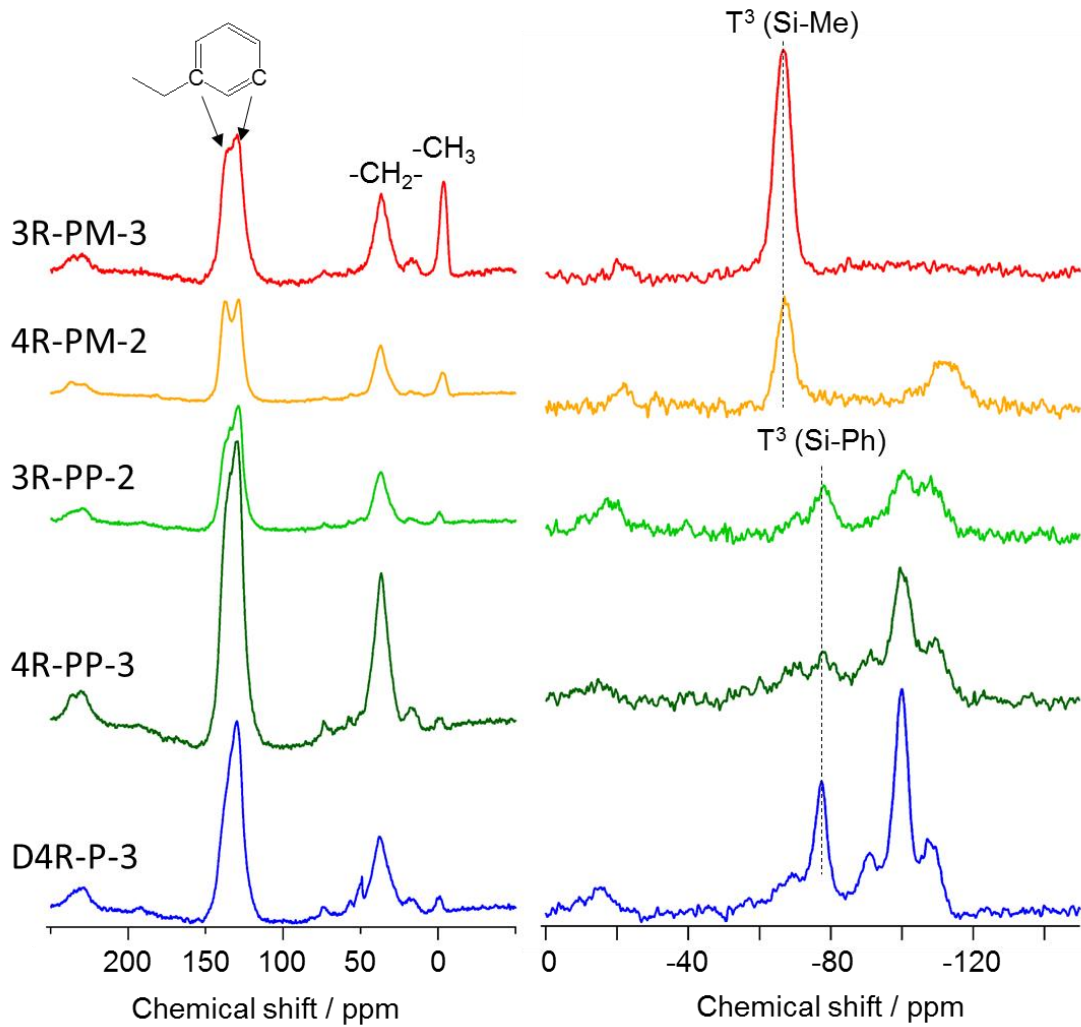
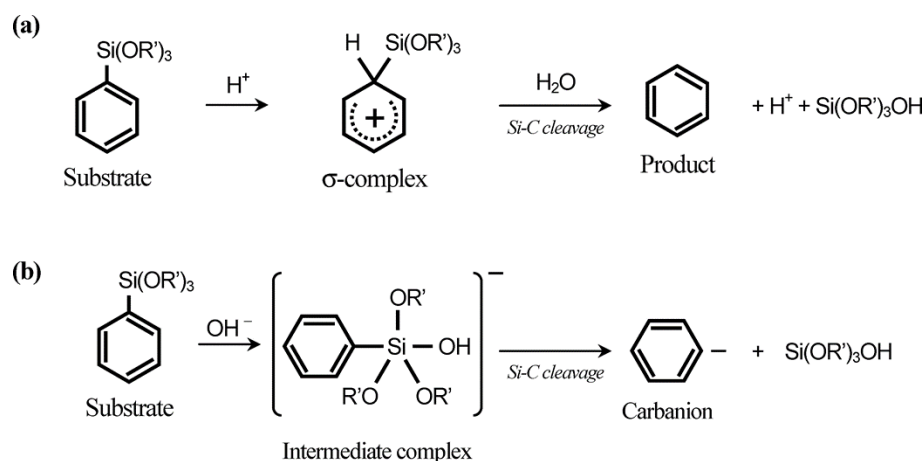


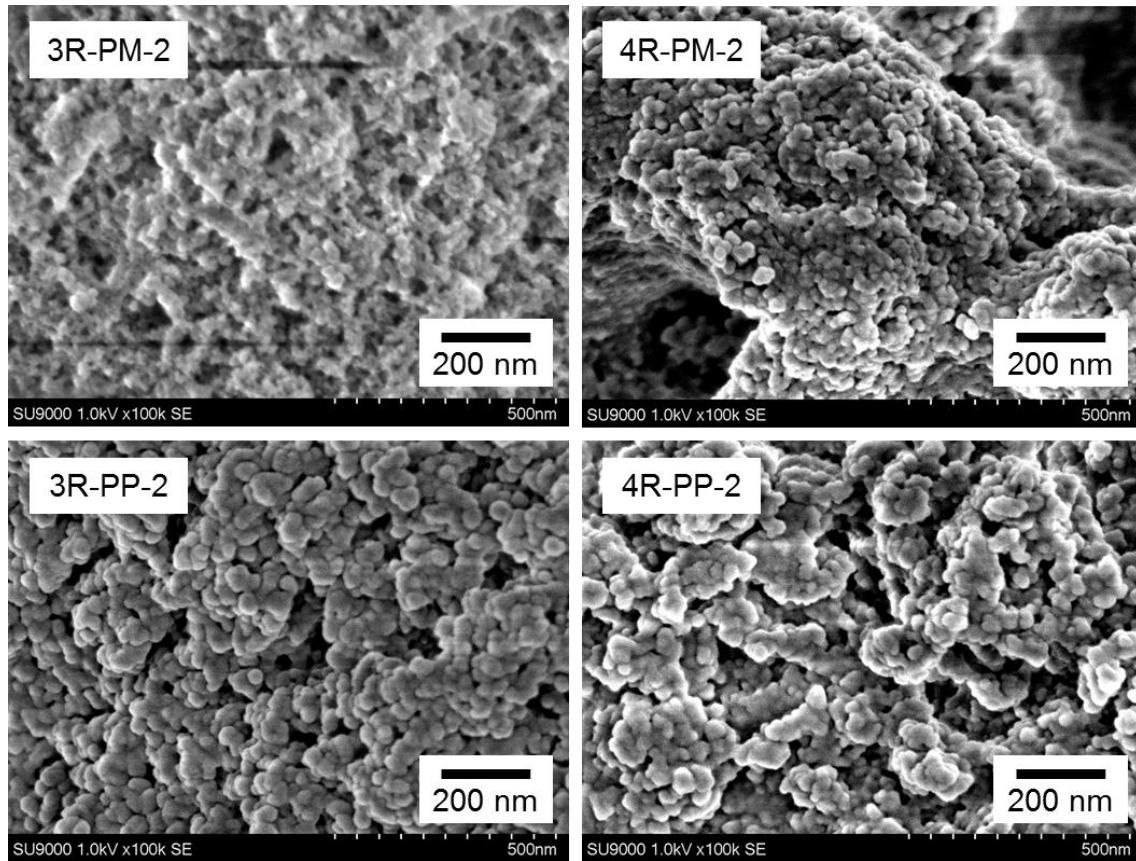
Fig. 2-4  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR (left panel) and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR (right panel)

Si-C 結合の開裂は金属触媒の存在下で塩基、酸両方の条件で起きることが報告されている。脱離基(Br, Cl)を有する arylsilane と organosilane の置換反応において、強力な求電子もしくは求核試薬がある場合に起こることが知られていてメカニズムもよく理解されている(Fig. 2-5) [35]。求電子試薬がある場合、SiR<sub>3</sub> の脱離反応は (1)求電子攻撃による  $\sigma$ -complex の生成、(2)Si-C cleavage を伴った SiR<sub>3</sub> group の離脱の2段階で進行する。Organosilane (R = OR', 求電子試薬 H<sup>+</sup>) の場合も同様と考えられる。今回の実験では明確な脱離基はないが、フェニル基の密度が異なることで結合の開裂しやすさに違いが生じ、選択的な開裂につながったと考えられる。



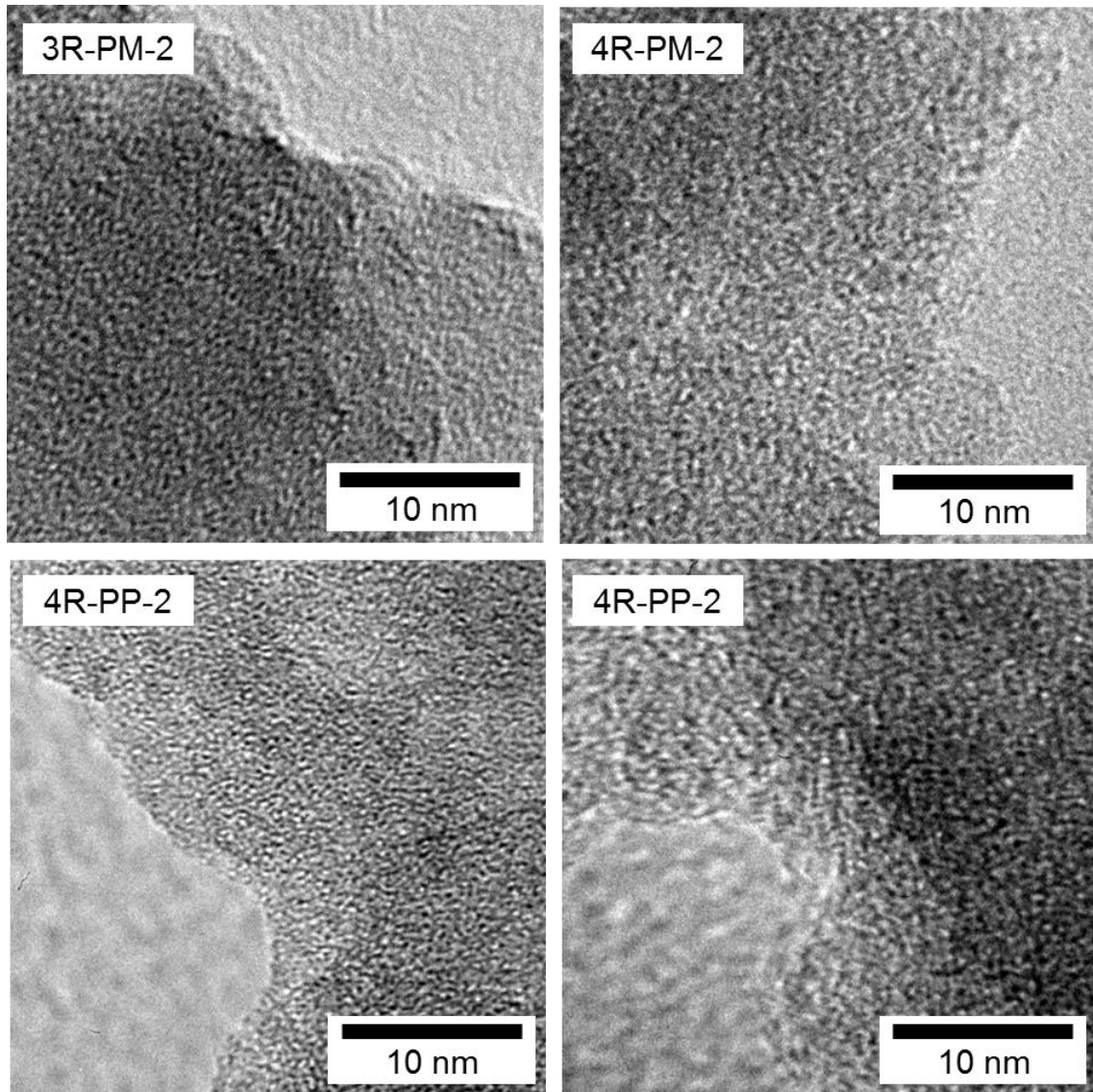
**Fig. 2-5** Assumed Si-C bond cleavage reactions of organosilane during polycondensation to organosilica hybrid under (a) acidic conditions and (b) basic conditions. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-[Si(OR')<sub>3</sub>] is employed as an example of a substrate [35]

**FE-SEM** 環状シロキサン化合物をビルディングブロックとして用いたポリマーのSEM像を Fig. 2-6 に示す。ビルディングブロックの違いによる顕著な違いは見られなかった。いずれも小さな粒子が集まっているように見える。



**Fig. 2-6** SEM images of polymers

**TEM** 環状シロキサン化合物をビルディングブロックとして用いたポリマーの TEM 像を Fig. 2-7 に示す。ビルディングブロックの違いによる顕著な違いは見られなかった。いずれも多孔性であることを示すように見られ、ミクロ孔の存在が示唆された。



**Fig. 2-7** TEM images of polymers

**TG-DTA** TG と DTA の測定結果を Fig. 2-8 に示す。4R-PM-2 で特に顕著に見られる 200 °C から 400 °C の間で数パーセントの重量増加は DTA によると発熱反応を伴うことから酸化反応によるものと考えられる。いずれのサンプルでも 400 ~ 600 °C の範囲で大きな重量減少が見られた。DTA の 550 °C 付近の大きなピークは発熱反応を示すことから、これはポリマー中の有機物の燃焼によるものと考えられる。重量減少率は 60 ~ 80 % となり、このことから、ポリマー中の有機成分量を見積もることができる。800 °C の時点で残存している成分はシロキサン骨格に由来すると考えられる。また 400 °C 程度まで大きな重量減少が見られないことから、ポリマー中の有機成分はその温度まで骨格を維持していることを示唆している。

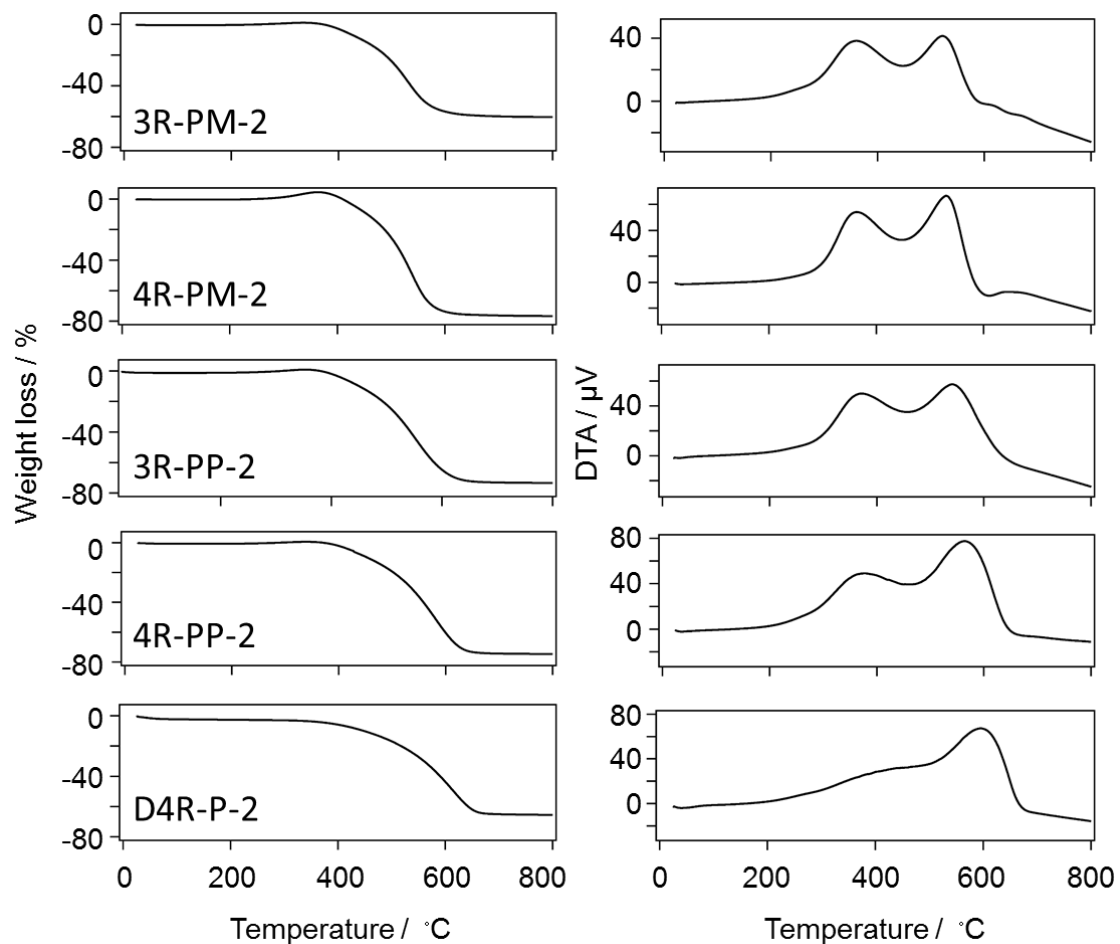


Fig. 2-8 TG (left pane) and DTA (right panel) of polymers

ガス吸着 アルゴン吸着等温線の測定結果を Fig. 2-9 に示す。いずれの等温線も形状は低相対圧 ( $P/P_0 < 0.1$ ) で吸着量の急激な増加が見られる Type I(b) と吸脱着等温線の不一致であるヒステリシスを有する Type IV(a) の両方の特徴がある。Type I はマイクロ孔の存在を、Type IV はメソ孔の存在を示すことから、いずれのポリマーもマイクロ孔、メソ孔の両方を有していることが示唆された。

ヒステリシスの形状は大きく 2 種類に分けられ、3R-PM-2 と 4R-PM-2 は Type H3、3R-PP-2、4R-PP-2、D4R-P-2 は Type H2(a) を示す。それぞれのヒステリシスの形状はスリット状、インクボトル状の細孔形状を反映していると言われている。

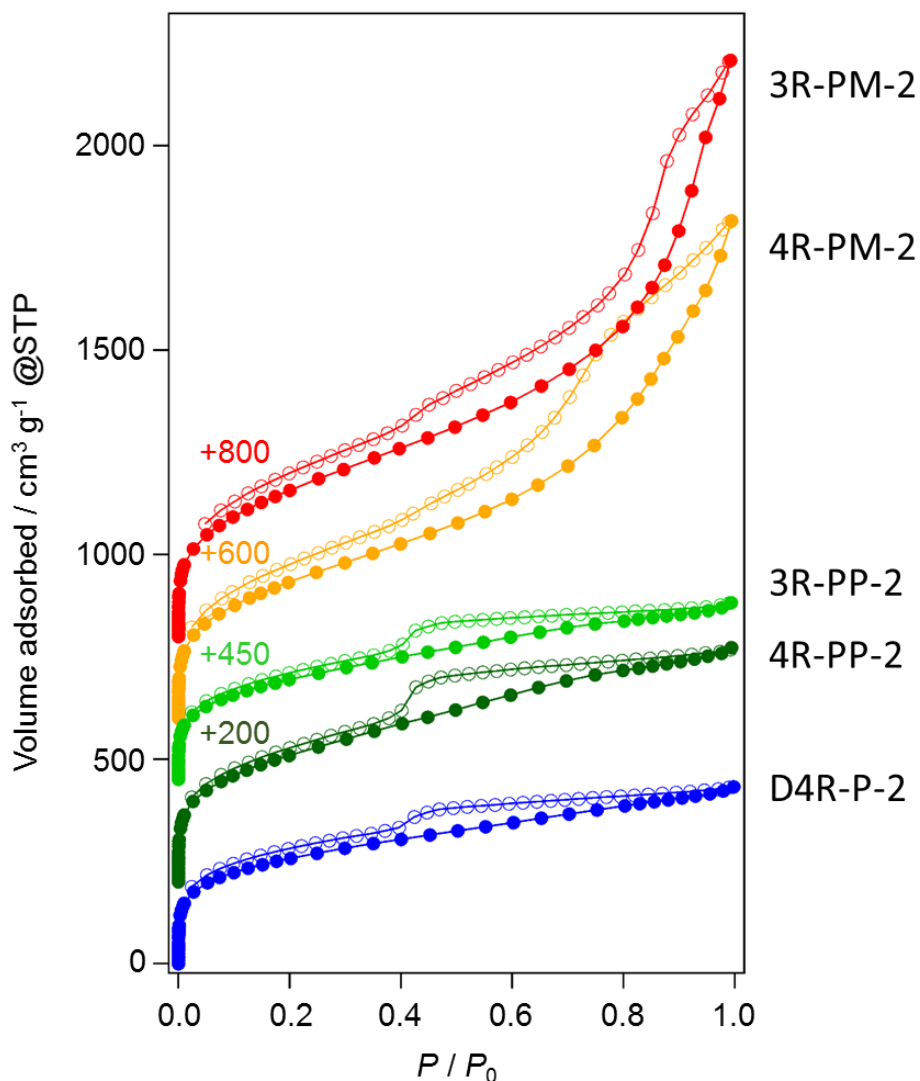


Fig. 2-9 Argon adsorption-desorption isotherms of polymers



QSDFT法により計算した細孔径分布を Fig. 2-10 に示す。同じ条件で比較を行うため、Ar 87K, cylinder pore, adsorption branch, on carbon のモデルでの計算結果を採用した。ヒステリシス形状の違いが細孔径分布にも表れている。3R-PM-2 と 4R-PM-2 は 2.05 nm と 4.45 nm に大きなピークがあるほか、細孔径 20 nm 程度まで分布が見られる。一方 3R-PP-2、4R-PP-2、D4R-P-2 いずれも 1.85 nm と 4.25 nm に大きなピークがあり、それ以上の範囲にはほとんど分布が見られない。Type H3 のヒステリシスはスリット状細孔に由来すると言われており、スリットの幅があるためにこのような分布を示すことが考えられる。

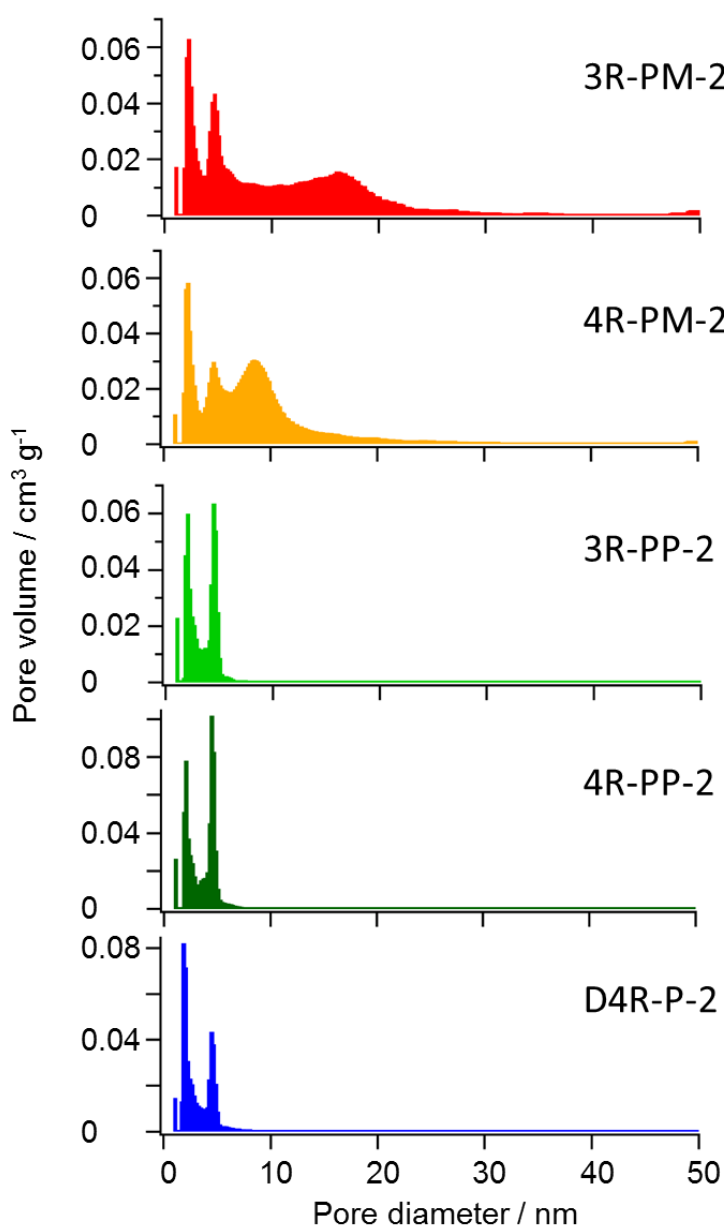


Fig. 2-10 Pore size distribution calculated by QSDFT method of polymers

BET 比表面積および細孔容量について Table 2-2 にまとめる。  $P/P_0 = 0.99$  における全細孔容量( $V_{total}$ )を比較すると、類似のヒステリシスの形状を示すもの同士が近い値となり、3R-PM-2 と 4R-PM-2 のグループが 3R-PP-2、4R-PP-2、D4R-P-2 のグループに比べて格段に大きな値を示した。QSDFT 法により計算したマイクロ孔容積( $V_{micro}$ )は全細孔容量に比べるとヒステリシスの形状によるグループ間の差が小さく、また 3R-PP-2、4R-PP-2、D4R-P-2 のグループの方が大きな値となった。BET 比表面積についても細孔容量と同様に、ヒステリシスの形状によるグループ間で比較的近い値となった。3R-PM-2 が最大の  $1340 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  を示し、他の Type H3 のヒステリシスを示すポリマーも  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  以上の値となった。一方、Type H2(a)のヒステリシスを示す場合は  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  以下であり、中では 4R-PP-2 が最大の値を示した。

環状とかご型で比較すると、一部逆転する場合もあるものの、全体としては環状シロキサンをビルディングブロックとしたポリマーの方が大きな比表面積となった。かご型の結果はこれまで報告されている値と同等である。これは POSS をビルディングブロックとするポリマー合成中に二重 4 員環構造が開裂することが高比表面積化に寄与しているという報告 [16]を支持するものであると考えられる。

**Table 2-2** Surface area and pore volume of polymers

Sample	$S_{BET} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$	$V_{total} (\text{cm}^3 \text{ g}^{-1})$	$V_{micro} (\text{cm}^3 \text{ g}^{-1})$	$V_{meso} (\text{cm}^3 \text{ g}^{-1})$
3R-PM-2	1160	1.79	0.10	1.69
3R-PM-3	1340	1.96	0.14	1.82
4R-PM-2	1310	1.82	0.13	1.69
4R-PM-3	1140	1.52	0.12	1.40
3R-PP-2	780	0.55	0.15	0.40
3R-PP-3	790	0.57	0.14	0.43
4R-PP-2	980	0.79	0.16	0.63
4R-PP-3	710	0.49	0.15	0.34
D4R-P-2	820	0.55	0.18	0.37
D4R-P-3	590	0.40	0.15	0.25

他の多孔性材料と今回得られたポリマーについての比較検討を行う。比較対象としては代表的なメソ孔材料であるメソポーラスシリカ、ハイブリッド材料である MOF と PMO とする。

Fig. 2-11 にメソポーラスシリカ MCM-41 と MOF の 1 つ MFU-1 および P123 を用いて合成した PMO の吸脱着等温線を示す。また Table 2-3 には表面積と細孔容量をまとめる。まず等温線の形状より MCM-41 は Type IV を示しメソ孔材料であることがわかる [36]。MFU-1 は Type I の等温線を示すマイクロ孔材料である [37]。PMO は Type IV を示し、ヒステリシスも見られることからメソ孔材料であることがわかる [38]。MCM-41 は合成時に用いる界面活性剤のアルキル鎖の長さによって細孔径を変化させる試みがなされ、それに伴って表面積、細孔容量も異なる。また MOF は密度が小さい構造を作ることから、他の材料に比べて大きな比表面積を示す。PMO は合成方法がメソポーラスシリカと同様であることから、メソポーラスシリカと同等の値を示す。

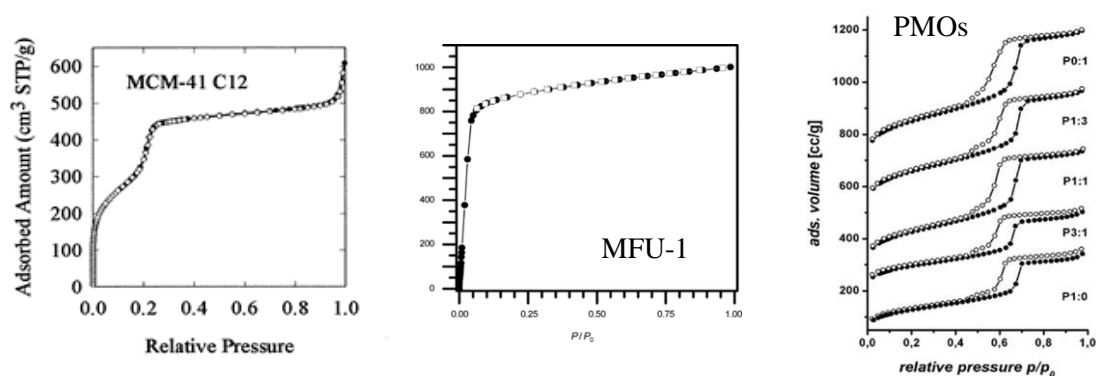


Fig. 2-11 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of MCM-41, MFU-1 and PMOs

Table 2-3 Surface area and pore volume of porous materials

		$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{total}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	ref
メソポーラスシリカ	MCM-41	760-1240	0.26-0.91 ( $V_{\text{meso}}$ )	[36]
MOF	MFU-1	2750	1.26	[37]
PMOs		500-1000	0.3-1.0	[38]

ヒステリシスの形状、すなわち細孔の形状を決める要因について考察する。これまで見てきたように、ビルディングブロックの違いが影響していることが考えられ、フェニル基とメチル基を持つ場合に Type H3 のヒステリシス、フェニル基のみを持つ場合に Type H2(a)のヒステリシスを示す。Friedel-Crafts 反応はフェニル基の炭素に対して起こることから、フェニル基の密度が高い、フェニル基のみを持つビルディングブロックの場合にはより多くの架橋が起こり、3 次元的な空間=インクボトル型の細孔が形成される一方、メチル基とフェニル基を持つ場合には2 次的に架橋反応が進行し、細孔の形状はスリット状になると考えられる。

より詳細な細孔形状の解析のために、アルゴンと窒素の等温線の比較を行った(Fig. 2-12)。キャビテーションが起こる相対圧の範囲は  $N_2 @ 77.4 K$  では 0.49-0.47、 $Ar @ 77.4 K$  では 0.32-0.30、 $Ar @ 87.3 K$  では 0.45-0.43 でそれぞれ 0.05 低い範囲まで tail が見られると報告されており [39, 40]、異なる測定条件の等温線を比較することで、キャビテーションの有無を確認することが可能となる。Type H3 のヒステリシスを示す 3R-PM-2 と 4R-PM-2 についてはアルゴンと窒素の等温線が一致したことからキャビテーションはないと考えられる。一方、Type H2(a)のヒステリシスを示す 3R-PP-2、4R-PP-2、D4R-P-2 については相対圧 0.4-0.5 の間で吸着量がステップ状に減少する相対圧がアルゴンと窒素でずれていることからキャビテーションがあることが示唆される。QSDFT 法によって求めた細孔径分布からもこの特徴が読み取れる。4R-PP-2 を例にとると、吸着等温線から得られる分布ではピークは 1.6 nm, 3.3 nm であるが、脱着等温線を用いて計算すると、これらのピークに加えてアルゴンで 4.3 nm、窒素で 4.8 nm に大きなピークが見られる。このピークは実際の細孔径を反映したものではなく、キャビテーションが起こる場合に現れるものである。

温度の影響はキャビテーションにおいて重要である [39]。同じガスであれば温度が低いほうが cavitation pressure は低くなる [39, 41]。しかしながら、異なるガスを異なる温度で測定した場合は、 $N_2 @ 77K > Ar @ 87K$  [39]、 $Ar @ 77K > Kr @ 87K$  [42]となり、温度との相関が逆転する。吸着するガスの van der Waals 半径を比較すると、アルゴン 1.88 nm < クリプトン 2.02 nm であることから、原子半径が大きいほうが cavitation pressure は低くなる。キャビテーションは狭いネックを持つ細孔で見られることから、cavitation pressure は測定温度と吸着質の大きさの影響を受けるものと考えられる。

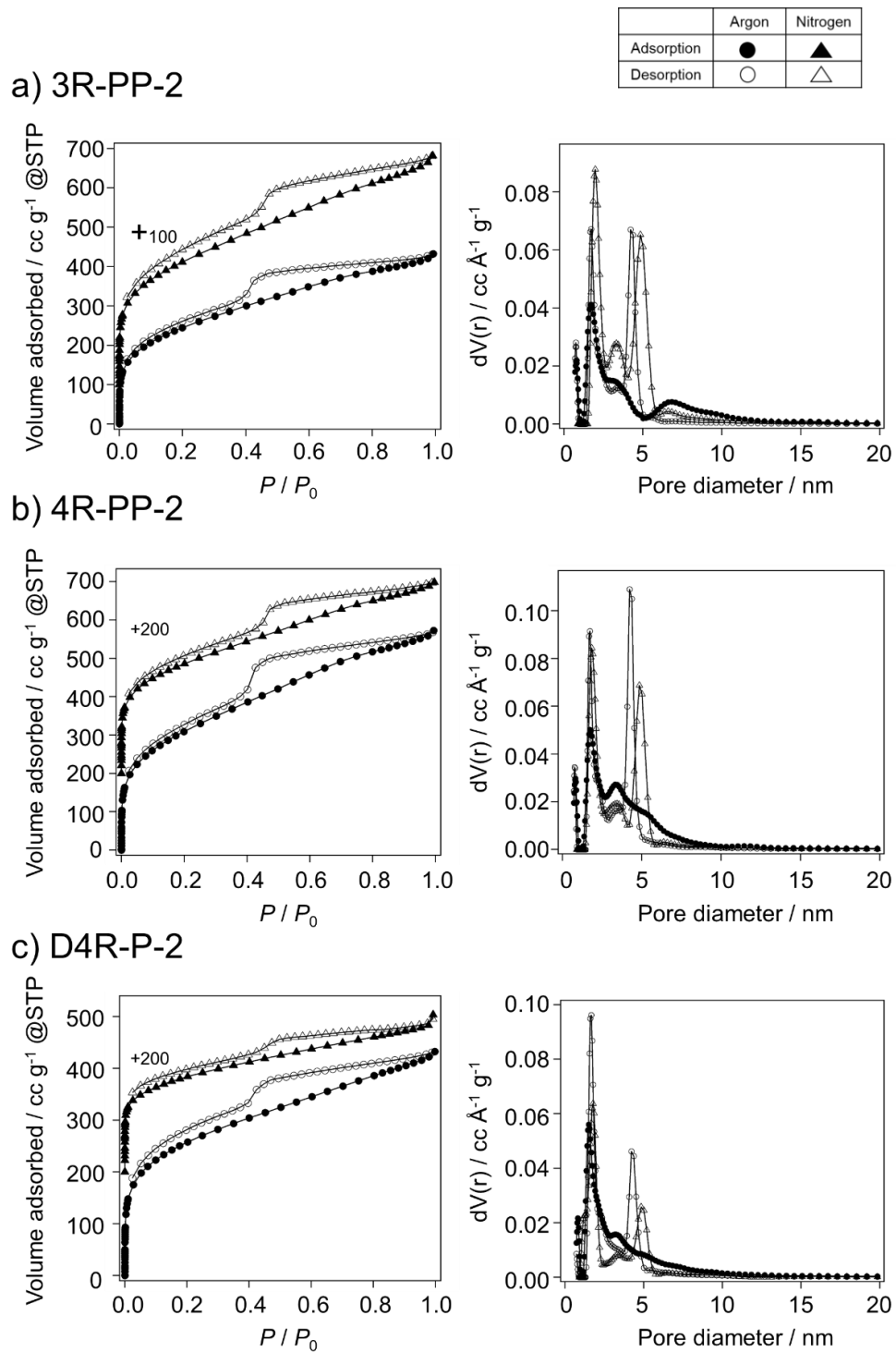


Fig. 2-12 Comparison of argon and nitrogen isotherms and pore size distribution

この温度による違いを検討するために、アルゴンの測定を異なる温度で行った結果を Fig. 2-13 に示す。既往の報告にあるように、温度が異なる場合に、脱着等温線のステップの位置がずれていることが確認できた。ガスまたは温度の違いによる等温線のずれが見られたことにより、フェニル基のみを持つビルディングブロックからなるポリマーは、ネックの狭いインクボトル型の細孔構造である可能性が高いことが示唆された。

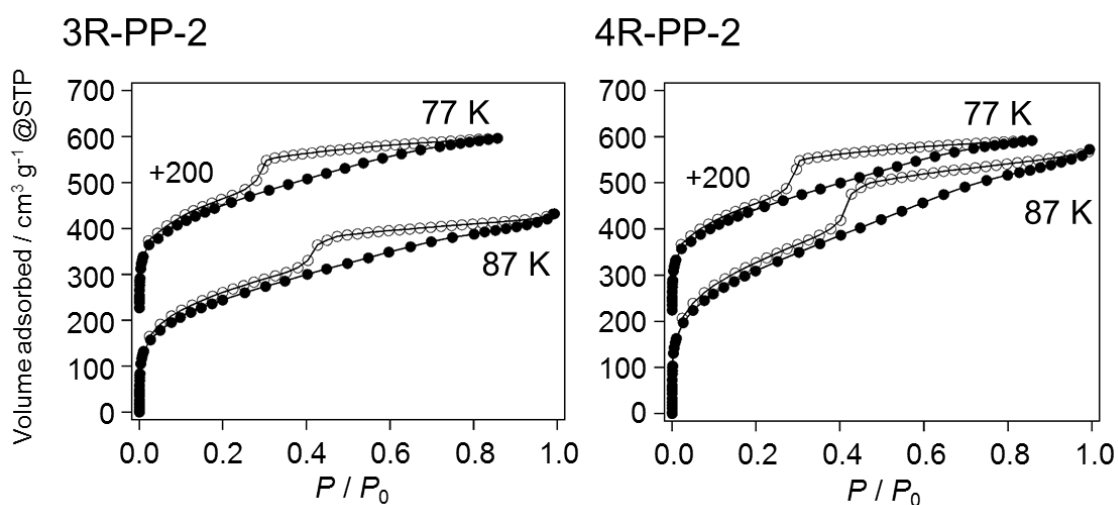


Fig. 2-13 Comparison of argon isotherms measured at different temperature

ヒステリシススキャンでは、細孔内を完全に充填しない相対圧の範囲内で吸着と脱着を繰り返しながら測定することで細孔の形状についての情報を得ることができる。等温線は Fig.2-14 に示すような形状になった。

今回のサンプルではヒステリシスの閉じる lower closure point が明確にないため、メソ孔を解析することを目的に、 $P/P_0 = 0.3$  を下限として設定した。Type H1 では独立した細孔であり、他の影響を受けないため、desorption scanning isotherm は吸着と脱着を cross して boundary isotherm に戻る。一方、Type H2 タイプヒステリシスは不規則なネットワークで近隣の細孔との相関があるため、boundary isotherm には重ならず、lower closure point に戻る形になる [43]。3R-PM-2 の場合、各 desorption scanning isotherm は少しずつずれていくが、lower closure point に設定した点に戻ってくる形になった。4R-PP-2 の場合スキャンを行った範囲では desorption scanning isotherm はほぼ完全に重なった。

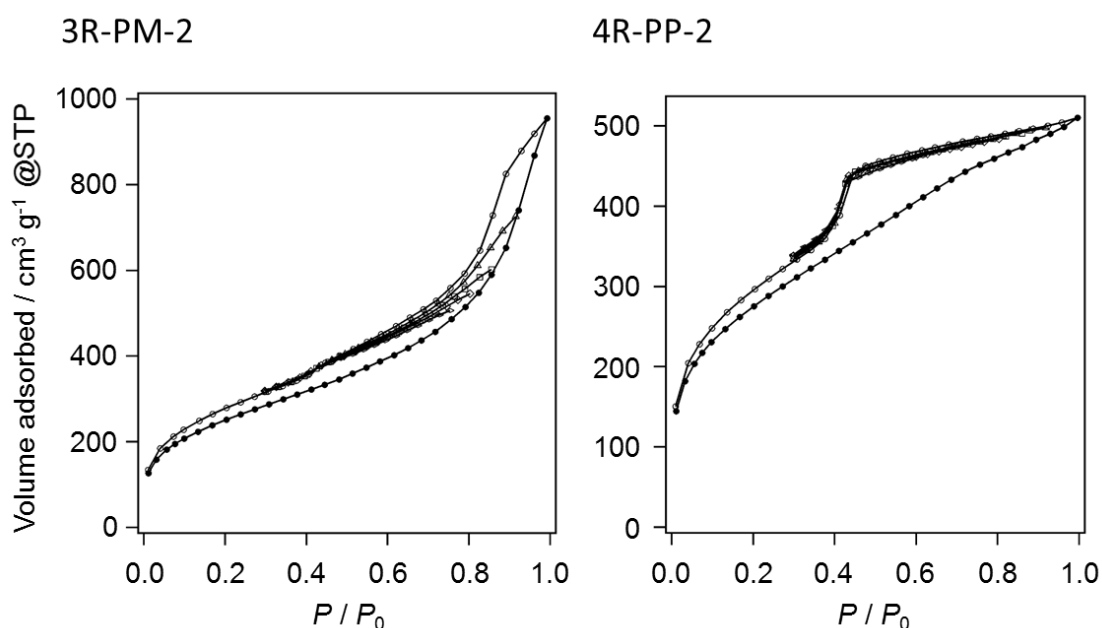


Fig. 2-14 Isotherms by desorption scanning measurement

水吸着測定 Fig. 2-15 に等温線を示す。いずれも毛細管凝縮による吸着量の増加とヒステリシスが見られ、ヒステリシスの形状はアルゴン吸脱着等温線と同様置換基の種類によって2種類に分類できる (Fig. 2-15a)。低相対圧部分を拡大してみると (Fig. 2-15b)、等温線の立ち上がりの様子が違いがあり、フェニル基、メチル置を持つビルディングブロックからなるポリマーが一番吸着量が少ないことから疎水性の傾向があり、フェニル基を持つビルディングブロックでもかご型シロキサン骨格を有する場合に一番吸着量が多いことから親水性が強くなっていることが示唆される。それぞれのポリマーを水に入れるとフェニル基、メチル基を持つポリマーが水面に層になって浮くのにに対し、フェニル基のみを持つポリマーは沈む様子が確認できたこととも矛盾しない結果となっている。固体  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR の結果からフェニル基置換の場合には Q シグナルが明確に見られることから、Si-O-Si や Si-OH 結合が多く存在しており、水に対する親和性が高いと考えられる。また、かご型シロキサン骨格を有する場合、親水的な空間が他のポリマーに比べて多くあり、吸着量の増加に寄与していると考えられる。

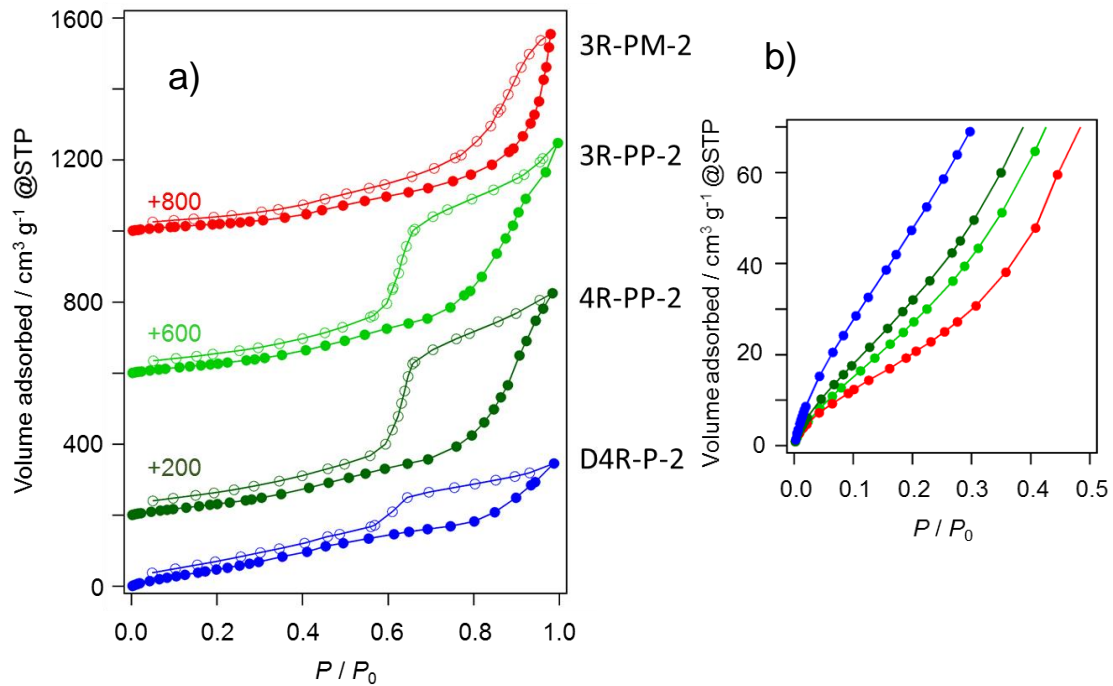


Fig. 2-15 H<sub>2</sub>O adsorption-desorption isotherms of polymers



細孔構造モデルの考察 各種測定データから、細孔構造について考察を行う。まずは先述のビルディングブロックの溶液 NMR ではシロキサン骨格が 3 員環か 4 員環によって化学シフト値に 10 ppm の差が見られたが、ポリマーの固体 NMR ではその差が見られず、置換基が同じ場合はシロキサン骨格によらず同じ位置に T<sup>3</sup> シグナルが現れている。このことから、シロキサン骨格については、ポリマー化反応中に不安定な 3 員環はなくなり、4 員環かそれ以上の環構造、もしくは他の構造に変化したことが示唆された。

続いて、ポリマー中の C/Si のモル比を、C は元素分析、Si は TG での 800°C における燃焼の残渣量から計算して求めた。ビルディングブロックについては分子量から計算し、ポリマーとの比較を行った結果を Table 2-4 にまとめる。傾向として、フェニル基、メチル基を持つ場合、ビルディングブロックの C/Si に比べてポリマーの値が減少しておらず、Si-Ph は開裂しているものの、フェニル基由来の成分は系内にとどまっているものと考えられる。一方、フェニル基のみを持つ場合、ポリマーになると C/Si の値が約半分になることから、結合の開裂によって生じたフェニル基由来成分の断片は系外へ出ていることが考えられる。

**Table 2-4** Results of elemental analysis

Sample	C	Si	C/Si mol/mol	
	wt%	wt%	Polymer	Building block
<b>3R-PM-2</b>	53.9	39.6	-	3.0
<b>4R-PM-2</b>	67.2	23.3	3.4	3.0
<b>3R-PP-2</b>	63.8	26.6	2.2	5.1
<b>4R-PP-2</b>	59.2	25.3	2.8	5.1
<b>D4R-P-2</b>	51.7	39.1	1.5	2.6

これまでの結果から、置換基の種類ごとのポリマーの詳細を考察していく。

・フェニル基、メチル基

- 1) Si-Ph 基は全て開裂しており、フェニル基とシロキサン骨格はつながっていない
- 2) メチル基を含むシロキサン骨格は凝集している
- 3) フェニル基からなるポリマーとシロキサンの凝集部が混在した状態

さらに吸脱着等温線のヒステリシスから推測される細孔の形状はスリット状であるが、このような形状になる理由として、フェニル基のみのポリマーもシロキサン骨格の凝集体も立体構造として比較的平坦な構造を取ることが挙げられる。それぞれが層状になって重なり合うように配置されると Fig. 2-16 のようにスリット状の細孔が形成できると考えられる。

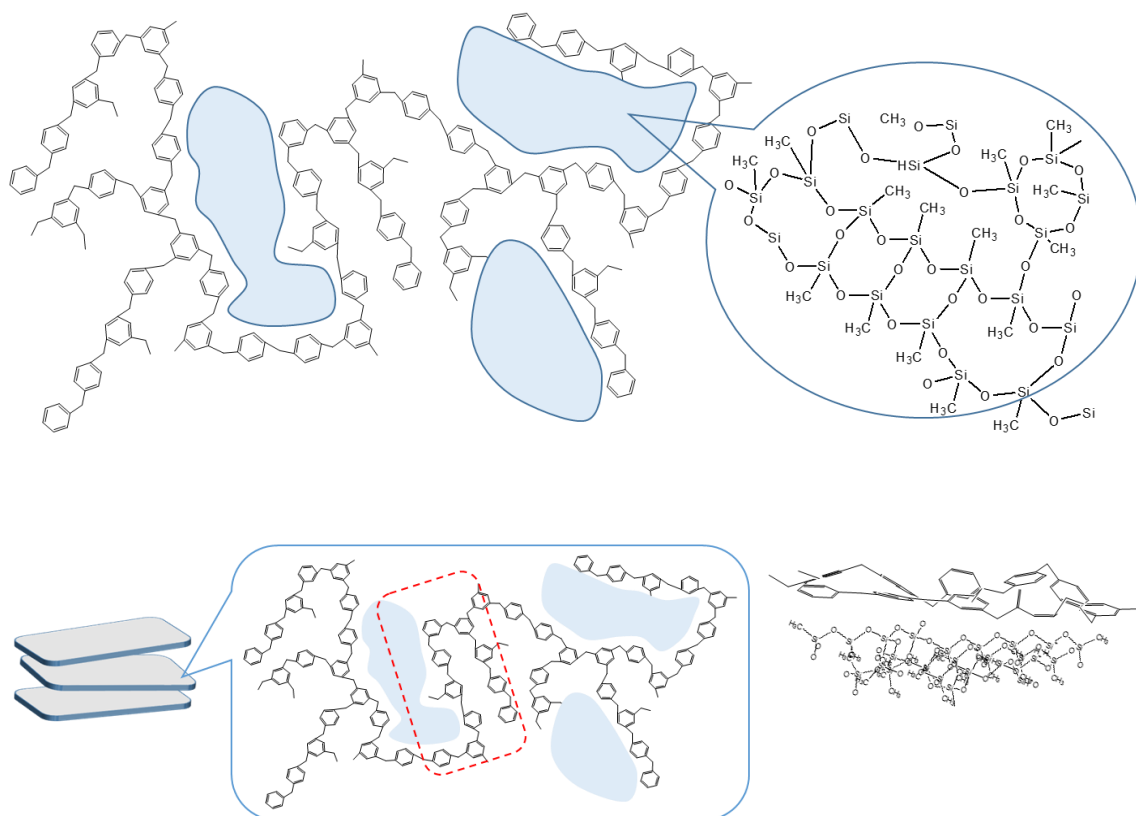


Fig. 2-16 Pore Structure model of Type H3 hysteresis

・フェニル基

- 1) シリコン原子の結合状態は様々であり、NMR から推測できる割合は  $Q^3 > T^3 > Q^4$  となっており Si-Ph が開裂してシロキサン結合が再形成されている部分が多い
- 2) ポリマーはシロキサン骨格とフェニル基がともに含まれている

さらに吸脱着等温線のヒステリシスから推測される細孔の形状はインクボトル型であるが、これが形成される理由として、フェニル基がシロキサン骨格と結合を保ったままであるため様々な立体配置を取りやすく、そのままポリマー化することでメソサイズの細孔を形成できるのではないかと考える。

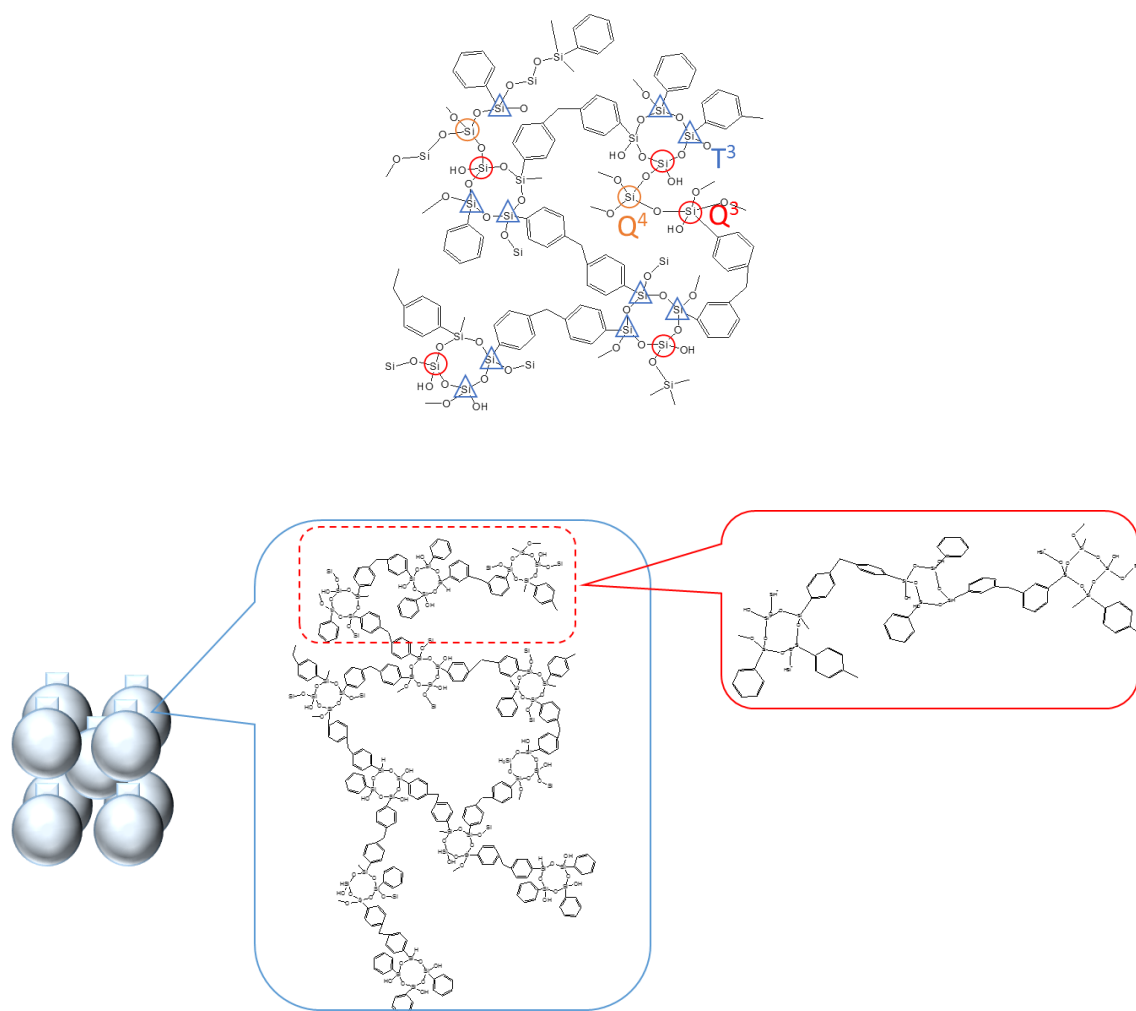


Fig. 2-17 Pore Structure model of Type H2(a) hysteresis

## 2.4 結言

無機有機ハイブリッドビルディングブロックとして、環状シロキサン化合物を用いることで、マイクロ孔とメソ孔を有するポーラスポリマーを合成した。各シリコン原子に2種類の置換基を導入できる点を活かし、フェニル基、メチル基を用いその組み合わせを変えることにより、異なるメソ孔形状を形成できることを示した。細孔の形状についてはアルゴンおよび窒素吸脱着測定の詳細に行い、**Type H2(a)**のヒステリシスを示すポリマーの細孔がキャビテーションを引き起こすような形状をしていることが明らかになった。

メソ孔を有する材料は界面活性剤の鋳型を必要とする合成法が主流であるが、無機有機ハイブリッドビルディングブロックを用いることで鋳型を用いないメソ孔材料の合成が可能になった。

## 2.5 引用文献

- [1] R.M. Laine, Nanobuilding blocks based on the  $[\text{OSiO}_{1.5}]_x$  ( $x = 6, 8, 10$ ) octasilsesquioxanes, *J. Mater. Chem.* 15(35-36) (2005) 3725-3744.
- [2] D.B. Cordes, P.D. Lickiss, F. Rataboul, Recent Developments in the Chemistry of Cubic Polyhedral Oligosilsesquioxanes, *Chem. Rev.* (Washington, DC, U. S.) 110(4) (2010) 2081-2173.
- [3] S.-W. Kuo, F.-C. Chang, POSS related polymer nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.* 36(12) (2011) 1649-1696.
- [4] W. Zhang, A.H.E. Muller, Architecture, self-assembly and properties of well-defined hybrid polymers based on polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS), *Prog. Polym. Sci.* 38(8) (2013) 1121-1162.
- [5] R.M. Laine, M.F. Roll, Polyhedral Phenylsilsesquioxanes, *Macromolecules* (Washington, DC, U. S.) 44(5) (2011) 1073-1109.
- [6] J.J. Morrison, C.J. Love, B.W. Manson, I.J. Shannon, R.E. Morris, Synthesis of functionalized porous network silsesquioxane polymers, *J. Mater. Chem.* 12(11) (2002) 3208-3212.
- [7] D. Wang, W. Yang, L. Li, X. Zhao, S. Feng, H. Liu, Hybrid networks constructed from tetrahedral silicon-centered precursors and cubic POSS-based building blocks via Heck reaction: porosity, gas sorption, and luminescence, *J. Mater. Chem. A* 1(43) (2013) 13549-13558.
- [8] D. Wang, W. Yang, S. Feng, H. Liu, Constructing hybrid porous polymers from cubic octavinylsilsesquioxane and planar halogenated benzene, *Polym. Chem.* 5(11) (2014) 3634-3642.
- [9] Y. Wu, D. Wang, L. Li, W. Yang, S. Feng, H. Liu, Hybrid porous polymers constructed from octavinylsilsesquioxane and benzene via Friedel-Crafts reaction: tunable porosity, gas sorption, and postfunctionalization, *J. Mater. Chem. A* 2(7) (2014) 2160-2167.
- [10] W. Yang, D. Wang, L. Li, H. Liu, Construction of hybrid porous materials from cubic octavinylsilsesquioxane through Friedel-Crafts reaction using tetraphenylsilane as a concentrative crosslinker, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014(18) (2014) 2976-2982.
- [11] Z. Wei, X. Luo, L. Zhang, M. Luo, POSS-based hybrid porous materials with exceptional hydrogen uptake at low pressure, *Microporous Mesoporous Mater.* 193 (2014) 35-39.
- [12] Y. Peng, T. Ben, J. Xu, M. Xue, X. Jing, F. Deng, S. Qiu, G. Zhu, A covalently-linked microporous organic-inorganic hybrid framework containing polyhedral oligomeric silsesquioxane moieties, *Dalton Trans.* 40(12) (2011) 2720-2724.
- [13] X. Jing, F. Sun, H. Ren, Y. Tian, M. Guo, L. Li, G. Zhu, Targeted synthesis of micro-

mesoporous hybrid material derived from octaphenylsilsesquioxane building units, *Microporous Mesoporous Mater.* 165 (2013) 92-98.

[14] S. Wang, L. Tan, C. Zhang, I. Hussain, B. Tan, Novel POSS-based organic-inorganic hybrid porous materials by low cost strategies, *J. Mater. Chem. A* 3(12) (2015) 6542-6548.

[15] W. Chaikittisilp, A. Sugawara, A. Shimojima, T. Okubo, Microporous Hybrid Polymer with a Certain Crystallinity Built from Functionalized Cubic Siloxane Cages as a Singular Building Unit, *Chem. Mater.* 22(17) (2010) 4841-4843.

[16] W. Chaikittisilp, M. Kubo, T. Moteki, A. Sugawara-Narutaki, A. Shimojima, T. Okubo, Porous Siloxane-Organic Hybrid with Ultrahigh Surface Area through Simultaneous Polymerization-Destruction of Functionalized Cubic Siloxane Cages, *J. Am. Chem. Soc.* 133(35) (2011) 13832-13835.

[17] Z. Tian, J. Huang, Z. Zhang, G. Shao, A. Liu, S. Yuan, Organic-inorganic hybrid microporous polymers based on Octaphenylcyclotetrasiloxane: Synthesis, carbonization and adsorption for CO<sub>2</sub>, *Microporous Mesoporous Mater.* 234 (2016) 130-136.

[18] C. Zhang, R. Kong, X. Wang, Y. Xu, F. Wang, W. Ren, Y. Wang, F. Su, J.-X. Jiang, Porous carbons derived from hypercrosslinked porous polymers for gas adsorption and energy storage, *Carbon* 114 (2017) 608-618.

[19] Y. Zhang, Y. Li, F. Wang, Y. Zhao, C. Zhang, X. Wang, J.-X. Jiang, Hypercrosslinked microporous organic polymer networks derived from silole-containing building blocks, *Polymer* 55(22) (2014) 5746-5750.

[20] B. Li, R. Gong, W. Wang, X. Huang, W. Zhang, H. Li, C. Hu, B. Tan, A New Strategy to Microporous Polymers: Knitting Rigid Aromatic Building Blocks by External Cross-Linker, *Macromolecules* (Washington, DC, U. S.) 44(8) (2011) 2410-2414.

[21] R. Dawson, L.A. Stevens, T.C. Drage, C.E. Snape, M.W. Smith, D.J. Adams, A.I. Cooper, Impact of Water Coadsorption for Carbon Dioxide Capture in Microporous Polymer Sorbents, *J. Am. Chem. Soc.* 134(26) (2012) 10741-10744.

[22] Y. Luo, B. Li, W. Wang, K. Wu, B. Tan, Hypercrosslinked Aromatic Heterocyclic Microporous Polymers: A New Class of Highly Selective CO<sub>2</sub> Capturing Materials, *Adv. Mater.* (Weinheim, Ger.) 24(42) (2012) 5703-5707.

[23] L. Zhang, H.C.L. Abbenhuis, Q. Yang, Y.-M. Wang, P.C.M.M. Magusin, B. Mezari, R.A. van Santen, C. Li, Mesoporous organic-inorganic hybrid materials built using polyhedral oligomeric silsesquioxane blocks, *Angew. Chem., Int. Ed.* 46(26) (2007) 5003-5006.

[24] M. Errahali, G. Gatti, L. Tei, G. Paul, G.A. Rolla, L. Canti, A. Fraccarollo, M. Cossi, A. Comotti, P. Sozzani, L. Marchese, Microporous Hyper-Cross-Linked Aromatic Polymers Designed for Methane and Carbon Dioxide Adsorption, *J. Phys. Chem. C* 118(49) (2014) 28699-28710.

- [25] S. Yao, X. Yang, M. Yu, Y. Zhang, J.-X. Jiang, High surface area hypercrosslinked microporous organic polymer networks based on tetraphenylethylene for CO<sub>2</sub> capture, *J. Mater. Chem. A* 2(21) (2014) 8054-8059.
- [26] R. Kosfeld, C. Kreuzburg, R. Krause, MOBILITY AND SI-29 NMR RELAXATION IN SOME CYCLIC SILOXANES, *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics* 189(9) (1988) 2077-2084.
- [27] M. Unno, S.H. Chang, H. Matsumoto, cis-trans-cis-Tetrabromotetramethylcyclotetrasiloxane: A versatile precursor of ladder silsesquioxanes, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 78(6) (2005) 1105-1109.
- [28] C.C. Chong, R. Kinjo, Hydrophosphination of CO<sub>2</sub> and Subsequent Formate Transfer in the 1,3,2-Diazaphospholene-Catalyzed N-Formylation of Amines, *Angewandte Chemie-International Edition* 54(41) (2015) 12116-12120.
- [29] G.P. Qing, C.M. Cui, Controlled synthesis of cyclosiloxanes by NHC-catalyzed hydrolytic oxidation of dihydrosilanes, *Dalton Transactions* 46(27) (2017) 8746-8750.
- [30] M. Handke, B. Handke, A. Kowalewska, W. Jastrzebski, New polysilsesquioxane materials of ladder-like structure, *J. Mol. Struct.* 924-926 (2009) 254-263.
- [31] R.V. Law, D.C. Sherrington, C.E. Snape, I. Ando, H. Kurosu, Solid-State <sup>13</sup>C MAS NMR Studies of Hyper-Cross-Linked Polystyrene Resins, *Macromolecules* 29(19) (1996) 6284-6293.
- [32] T. Iwamura, K. Adachi, Y. Chujo, Simple and rapid eco-friendly synthesis of cubic octamethylsilsesquioxane using microwave irradiation, *Chem. Lett.* 39(4) (2010) 354-355.
- [33] Z. Chen, Z. Li, H. Guo, J. Zhang, Z. Ren, S. Yan, P. Xie, R. Zhang, Supramolecular Template-Directed Synthesis of Soluble Quadruple-Chain Ladder Polyphenylsiloxane (Ph-QCLP) with High Molecular Weight, *Chem. Mater.* 24(10) (2012) 1968-1973.
- [34] G. Engelhardt, D. Michel, *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, Wiley & Sons 1987.
- [35] S. Shirai, Y. Goto, N. Mizoshita, M. Ohashi, T. Tani, T. Shimada, S.-a. Hyodo, S. Inagaki, Theoretical Studies on Si-C Bond Cleavage in Organosilane Precursors during Polycondensation to Organosilica Hybrids, *J. Phys. Chem. A* 114(19) (2010) 6047-6054.
- [36] M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, Adsorption Study of Surface and Structural Properties of MCM-41 Materials of Different Pore Sizes, *J. Phys. Chem. B* 101(4) (1997) 583-589.
- [37] D. Denysenko, M. Grzywa, M. Tonigold, B. Streppel, I. Krkljus, M. Hirscher, E. Mugnaioli, U. Kolb, J. Hanss, D. Volkmer, Elucidating Gating Effects for Hydrogen Sorption in MFU-4l-Type Triazolate-Based Metal-Organic Frameworks Featuring Different Pore Sizes, *Chemistry-a European Journal* 17(6) (2011) 1837-1848.
- [38] J. Morell, M. Gungerich, G. Wolter, J. Jiao, M. Hunger, P.J. Klar, M. Froba, Synthesis and characterization of highly ordered bifunctional aromatic periodic mesoporous

organosilicas with different pore sizes, *Journal of Materials Chemistry* 16(27) (2006) 2809-2818.

[39] M. Thommes, B. Smarsly, M. Groenewolt, P.I. Ravikovitch, A.V. Neimark, Adsorption Hysteresis of Nitrogen and Argon in Pore Networks and Characterization of Novel Micro- and Mesoporous Silicas, *Langmuir* 22(2) (2006) 756-764.

[40] K. Morishige, M. Tateishi, F. Hirose, K. Aramaki, Change in Desorption Mechanism from Pore Blocking to Cavitation with Temperature for Nitrogen in Ordered Silica with Cage-like Pores, *Langmuir* 22(22) (2006) 9220-9224.

[41] C.J. Rasmussen, A. Vishnyakov, M. Thommes, B.M. Smarsly, F. Kleitz, A.V. Neimark, Cavitation in Metastable Liquid Nitrogen Confined to Nanoscale Pores, *Langmuir* 26(12) (2010) 10147-10157.

[42] P.I. Ravikovitch, A.V. Neimark, Experimental Confirmation of Different Mechanisms of Evaporation from Ink-Bottle Type Pores: Equilibrium, Pore Blocking, and Cavitation, *Langmuir* 18(25) (2002) 9830-9837.

[43] K.A. Cychosz, X. Guo, W. Fan, R. Cimino, G.Y. Gor, M. Tsapatsis, A.V. Neimark, M. Thommes, Characterization of the Pore Structure of Three-Dimensionally Ordered Mesoporous Carbons Using High Resolution Gas Sorption, *Langmuir* 28(34) (2012) 12647-12654.



## 第3章

# 無機有機ハイブリッドポリマーを用いた有機ポーラスポリマーの 合成

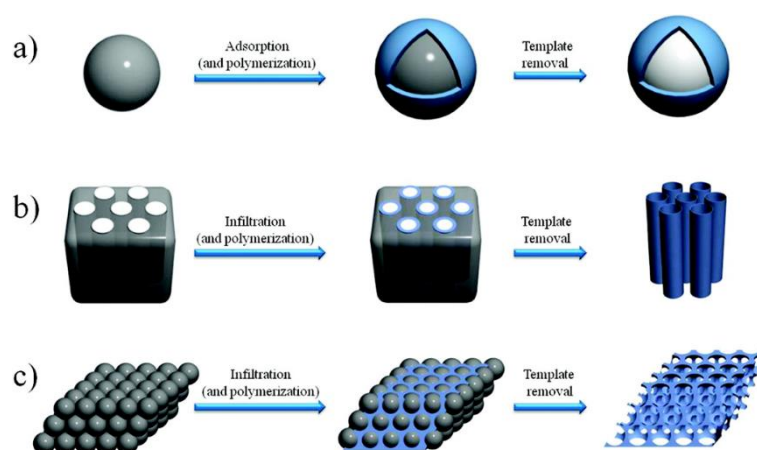
### 3.1 緒言

芳香族化合物を主鎖とするポリマーは、官能基を導入することで、無機材料にはない物理的な性質(耐熱性など)、化学的な性質(吸着特性など)を付与することが可能になり、二酸化炭素やメタンなどのガス吸着、分離材料として研究がなされている。

起源となった Davankov resin は工業的にも利用されているスチレンとジビニルベンゼンの Hypercrosskinked polymer である [1]。近年モノマーの種類、合成法などの新しい報告が相次いでおり、結晶性の有無によって2種類に分類できる [2]。

#### 3.1.1 鋳型法による合成

ポーラスポリマーは合成法によってポリマーやモノマーを鋳型として用いる方法、ブロックコポリマーの自己組織化による方法、モノマーからの直接合成法などに分類できる [3]。鋳型法では、金属酸化物などの鋳型の内部、または周囲に原料を導入、*in situ* で

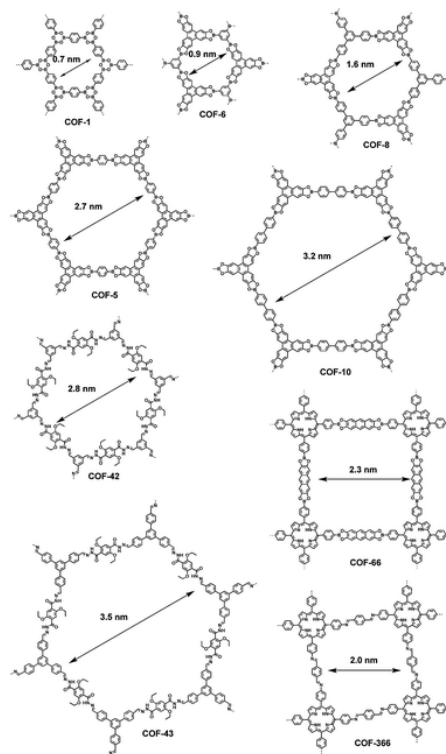


**Fig.3-1** Schematic illustration of fabrication of (a) individual spherical porous polymers from solid spherical nanoparticle templates, (b) tubular porous polymers from tubular porous templates, such as anodic aluminum oxide, and (c) ordered macroporous polymers from colloidal crystal templates. [3]

ポリマー化した後に鋳型を除去することで、鋳型の構造を反映した細孔径、細孔配列のポリマーを得ることができる (Fig. 3-1)。マイクロ孔は少なく、メソからマクロまで細孔径の制御が可能である。一方、直接合成法では架橋されたポリマーや相分離による3次元のゲルネットワークなどにより細孔が形成される。

### 3.1.2 直接合成法

直接合成法で合成される有機ポリマーの代表例は 2005 年に報告された Covalent organic frameworks (COFs)で、これは共有結合によってできている結晶性の有機骨格である [4]。多くはボロン酸化合物から作られ、結合形成反応が可逆的であるため、熱力学的に安定な生成物が得られ、結晶性を有する構造となる。ビルディングブロックによって細孔径をマイクロからメソまでコントロールすることが可能である (Fig. 3-2) [5]。表面積などはアモルファスのポリマーに比べると小さい。二酸化炭素、メタン、水素などのガスの吸着材として有望な材料である [5, 6]。Polymers of intrinsic microporosity (PIMs) は 2002 年に報告されたねじれを持つ分子からなるアモルファスのポリマーである [7]。ガス分離膜への応用が検討され [8]、二酸化炭素の透過膜などとして研究されている。



**Fig. 3-2** Schematic representation of COFs with boronate ester, boroxine, imine, and hydrazone linkages. [5]

Hyperscrosslinked polymer (HCPs)は中でもモノマー、合成反応の種類が数多く報告されている [9, 10]。中でも2011年に報告された芳香族化合物をモノマーとしたFriedel-Crafts反応によるHCPsの合成方法 [11]は、種々のモノマーに応用されている。

Octaphenyl POSS を用い Friedel-Crafts 反応でポリマー化、炭化後にシリカ除去した well-defined porous carbon microporous carbon nanosphere (MCNS)が報告されている [12]。Friedel-Crafts 反応によって合成した、環状シロキサン骨格を含むハイブリッドポリマーからシロキサンを除去することで多孔性有機物ポリマーを得たとの報告がある [13]。この際に用いられているのはフェニル基のみを有する化合物であった。またこの手法ではガス吸着測定の結果、シロキサン骨格の有無で細孔の形状が変化することがヒステリシスの変化から示唆されている。またフェニルトリメチルシランを用いた高比表面積、大細孔容量のポーラスカーボンも報告されている [14]。ベンゼン、チオフェン、ピロールを用いた HCP をアルカリ処理した後に炭化した場合も大きな表面積を有する多孔性材料の合成が報告されている [15]。

有機物を主とする多孔性材料の合成において、モノマーからの直接合成法によって、種々の合成が報告されている。しかしながら、形成される細孔の大きさに関してはマイクロ孔がほとんどで、メソ孔を有する有機ポリマーとしては COF-10 [5]、テトラフェニルメタンを用いた HCPs [16]の例があるが、ハイブリッドポリマーに比べると報告例は少なく、メソ多孔性材料とするためには他の合成法の検討が必要と考える。

そこで第3章ではメソ孔の形成に鋳型を用いる合成法に着目し、第2章で合成した無機有機ハイブリッドポーラスポリマーを中間材料として用いることで、メソ細孔を有する有機ポーラスポリマーの合成が可能になるのではないかと考えた。

## 3.2 実験

### 3.2.1 試薬

全ての薬品は精製は行わずに用いた。

ビルディングブロック

2,4,6-trimethyl-2,4,6-triphenylcyclotrisiloxane (Sigma-Aldrich),

Hexaphenylcyclotrisiloxane (TCI)

リンカー

Formaldehyde dimethyl acetal (FDA) (Sigma-Aldrich)

触媒

Iron(III) chloride ( $\text{FeCl}_3$ ) (Alfa acer or Wako)

溶媒

1,2-dichloroethane (DCE) (Sigma-Aldrich)

アルカリ処理溶液

50 v / w% sodium hydroxide aq. solution (Wako)

洗浄用溶媒

Methanol (Wako), Acetone (Wako), Hexane (Wako)

### 3.2.2 合成

ポリマーの合成はシュレンクラインを用いて窒素雰囲気下で行った。Friedel-Crafts 反応による合成の手順は以下の通り。丸底三口フラスコにシロキサン化合物 (0.8g) と触媒  $\text{FeCl}_3$  を入れ、真空脱気と窒素ガス注入を交互に3回繰り返す、反応系内の期待の置換を行った。窒素ガス流通下でマグネチックスターラーで攪拌しながら DCE (100 ml) を加え、固体が全て溶けたところで氷浴に漬け、溶液が十分冷却されたら FDA を滴下した。仕込み量のモル比は、シロキサン化合物 :  $\text{FeCl}_3$  : FDA = 1 : 6 : 6 とした。攪拌を続けながら氷浴中で5時間、その後オイルバスで約 80 °C に加熱して還流下で19時間合成を行った。加熱終了後室温になるまで冷却し、生成した反応物を吸引ろ過によって回収した。この固体をメタノール中での攪拌とろ過による洗浄し、溶液に色がつかなくなるまで、この操作をおよそ3回繰り返す、得られた生成物は室温で約1日乾燥させた。さらなる精製のため、ソックスレー抽出機を用い、メタノールの還流下で24時間

洗浄を行った。真空オーブンで 60 °C に加熱乾燥した。以下これを hybrid と表記する。

50 v/w%水酸化ナトリウム水溶液または水酸化ナトリウムを用いて、pH が 13 以上になるように調整した水溶液にポリマーを加え、室温で 350 rpm で約 1 時間、60 °C、500 rpm で約 24 時間攪拌した。生成物を吸引ろ過によって回収し、ろ液が pH 7 程度になるまで純水で洗浄し、続いてエタノール、アセトン、ヘキサンの順で洗浄した。乾燥して最終生成物を得た。以下これを organic と表記する。

### 3.2.3 解析

TG-DTA は TG8120 (Rigaku) で測定した。アルミナパンを使用し、サンプルは約 10mg を入れ、キャリアガスは 10% O<sub>2</sub> / 90% He を使用した。昇温速度 10 K/min で室温から 800 °C もしくは 900 °C まで昇温した。

FT-IR は FT/IR-6100 (JASCO) で KBr ペレット法にて透過スペクトルを測定した。サンプル濃度はサンプル間でピーク強度が同じになるようにまた 1 番大きなピークの %T が 10%程度になるように調整した。測定後のスペクトルから CO<sub>2</sub> のピークは除去した。

ガス吸着は Autosorb-iQ2-MP (Quantachrome) で窒素ガス-液体窒素(77 K)またはアルゴンガス-液体アルゴン(87 K)の組み合わせで測定した。φ6mm のラージセルを用い、サンプル約 20 mg 秤量した後、前処理は 10 K/min. で昇温、150 °C で 8 時間加熱と脱気を行った。吸着等温線は 10<sup>-7</sup> の超低相対圧から、吸着側 50 点、脱着側 40 点で測定した。細孔径分布は QSDFT 法で、Ar 87 K on carbon シリンダーポア、adsorption branch のモデルを適応して計算した。有機物吸着はカンタクロームに依頼し NOVAtouch (Quantachrome)にて行った。シクロヘキサンとベンゼンを 298 K で測定した。前処理は 150°C で 8 時間の乾燥をした。トルエンとメチルシクロヘキサンについては研究室の NOVAtouch (Quantachrome)にて測定を行った。

固体 NMR は ECA-600 (JEOL) を使用した。 <sup>29</sup>Si magic-angle spinning (MAS) NMR spectra は 119.2 MHz、90° パルス時間 0.1 μs、緩和時間 30 s、回転速度 15 kHz で測定を行った。 <sup>13</sup>C cross polarization (CP)/MAS NMR spectra は 150.9 MHz、緩和時間 5 s、コンタクトタイム 5 ms、回転速度 15 kHz で測定を行った。

SEM 観察は SU9000 (Hitachi) コロジオン COL C15 (応研商事株式会社)のグリッド上にサンプルをのせ観察を行った。Pt のスパッタを行った。

TEM 観察は JEM 2000EXII (JEOL)を使用した。サンプルはエタノール中に分散させて、コロジオン COL C15 (応研商事株式会社)上にのせた。加速電圧 400 k で撮影した。

### 3.3 結果と考察

**FT-IR** 測定結果を Fig. 3-3 に示す。Hybrid のスペクトルではビルディングブロックに含まれるシロキサン結合(Si-O-Si)の対称伸縮振動に由来する吸収が  $1100\text{ cm}^{-1}$  付近に [17]、さらに C-H 伸縮振動に由来する吸収が  $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  に見られる [18]。また 3R-PM では  $1272\text{ cm}^{-1}$  に Si-CH<sub>3</sub> 伸縮と  $782\text{ cm}^{-1}$  に Methyl rocking と Si-C stretching のピークがそれぞれ見られた [19]。3R-PP では  $1262$  と  $700\text{ cm}^{-1}$  に Si-Phenyl と考えられるピークが見られた [20]。このことから、第2章の合成と同様に、Friedel-Crafts 反応によって、メチレン基で架橋されたポリマーが合成できたことが示された。

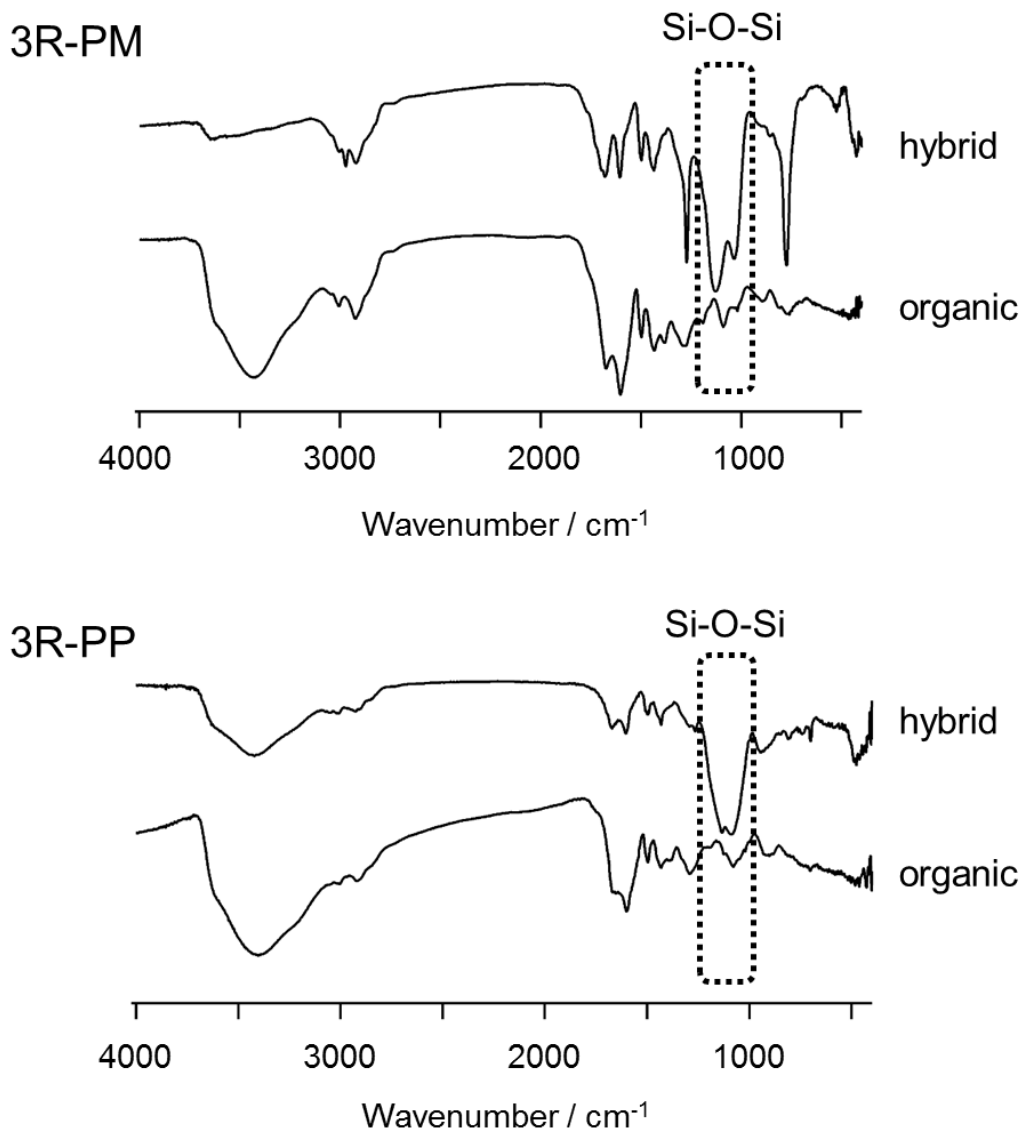


Fig. 3-3 FT-IR spectra of 3R-PM and 3R-PP

一方、organic でも C-H 伸縮振動に由来する吸収が 2800–3000  $\text{cm}^{-1}$  に見られ、架橋構造が維持されていることが示唆された。しかし、シロキサン結合に由来する 1100  $\text{cm}^{-1}$  の大きな吸収、3R-PM のメチル基に由来する 1272, 782  $\text{cm}^{-1}$  の吸収、3R-PP の 1262 と 700  $\text{cm}^{-1}$  に Si-Phenyl に由来する吸収が見られなかった。シロキサン化合物に由来する吸収が見られなくなっていることから、アルカリ水溶液の処理によって、シロキサン骨格が除去されたと考えられる。

**Solid-state NMR** 測定結果を Fig. 3-4 に示す。 $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR では hybrid、organic ともビルディングブロックの置換基であるフェニル基の炭素に由来するシグナルが 2 つに分かれて、Friedel–Crafts 反応によってメチレン基と結合した炭素が 136 ppm に、水素と結合した炭素が 128 ppm に見られた[18]。メチレン基の炭素に由来するシグナルは hybrid、organic とも 37 ppm に見られた。 $^{29}\text{Si}$  MAS NMR の結果より、hybrid では第 2 章で合成したポリマーと同様、3R-PM では -67 ppm に  $\text{T}^3(\text{Si-Me})$  [19]、3R-PP では -77 ppm に  $\text{T}^3(\text{Si-Ph})$  [21] と -90 ~ -110 ppm に  $\text{Q}^n$  シグナルがそれぞれに見られた。 $\text{T}^3$  シグナルのシフトは第 2 章の結果と同様で、二重 4 員環構造に由来する位置であり、4 員環のみ存在していることが示唆される。一方 organic では 3R-PM、3R-PP とも測定範囲にシグナルが見られなかった。FT-IR と固体 NMR の結果を合わせて考えるとスケールアップした合成においても Friedel–Crafts 反応によって、メチレン基で架橋されたポリマーが得られたことが示された。またアルカリ水溶液での処理によってシロキサン骨格が除去されたものと考えられる。

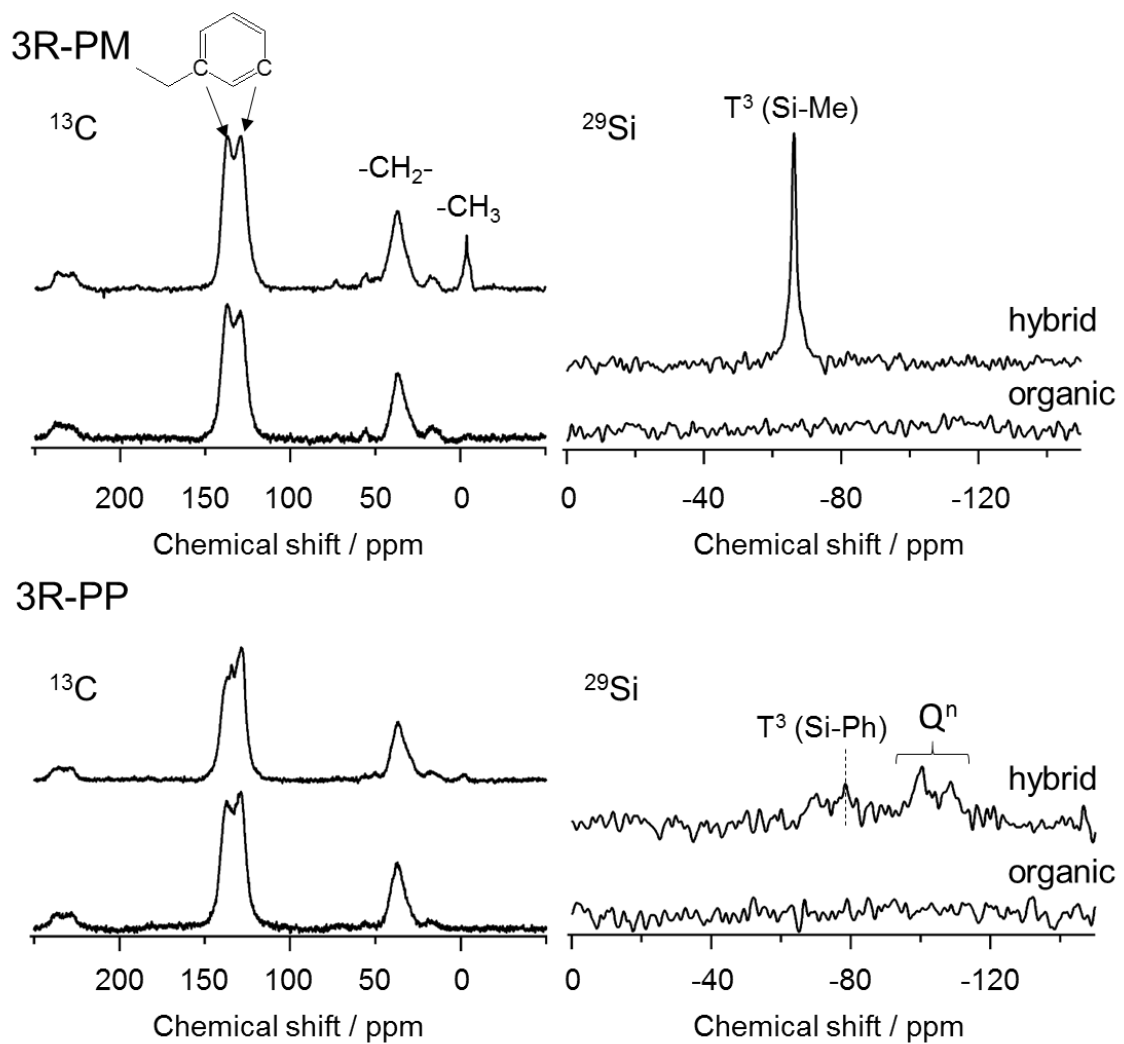
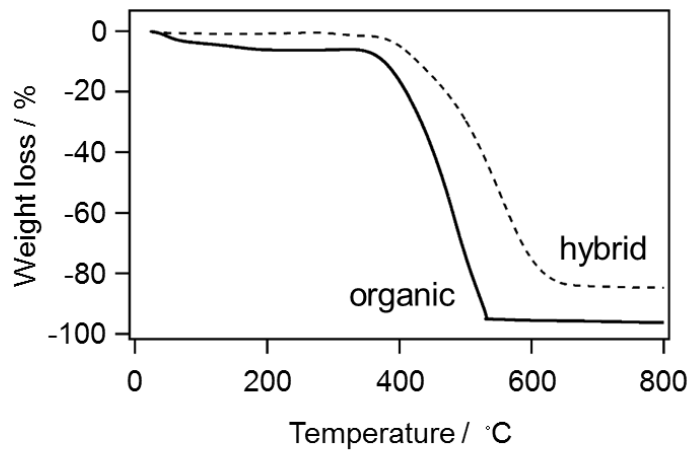


Fig. 3-4  $^{13}\text{C}$  CP/MAS and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra of 3R-PM and 3R-PP

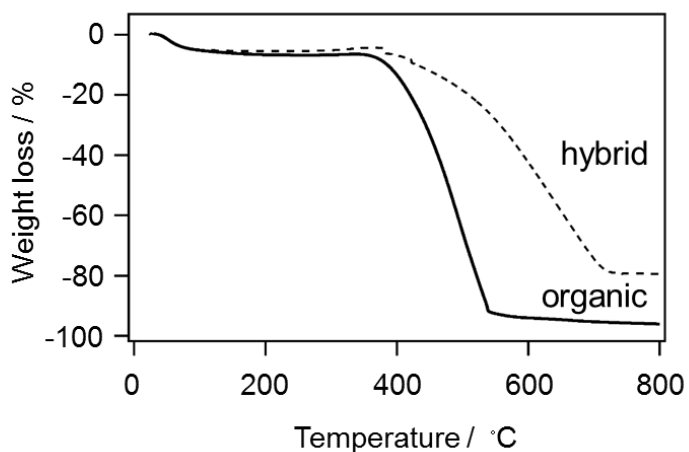


**TG-DTA** 測定結果を Fig. 3-5 に示す。Hybrid では 400 ~ 600 °C の領域で発熱反応を伴う大きな重量減少が見られ、これはポリマー中の有機成分の燃焼によるものと考えられる。800 °C を超えても 20 % 程度燃焼せずに残っている成分があり、これはシロキサン骨格の残渣と考えられる。一方、organic では 3R-PM、3R-PP のいずれも 350 ~ 550 °C の領域で発熱反応を伴う、有機成分の燃焼によると考えられる大きな重量減少が見られ、減少率はほぼ 100 % に達している。先の FT-IR と固体 NMR の結果から、アルカリ水溶液での処理によって、シロキサン骨格が除去されたことが示唆されたが、この結果からもシリカ成分がほとんど含まれていないことが示された。

### 3R-PM



### 3R-PP

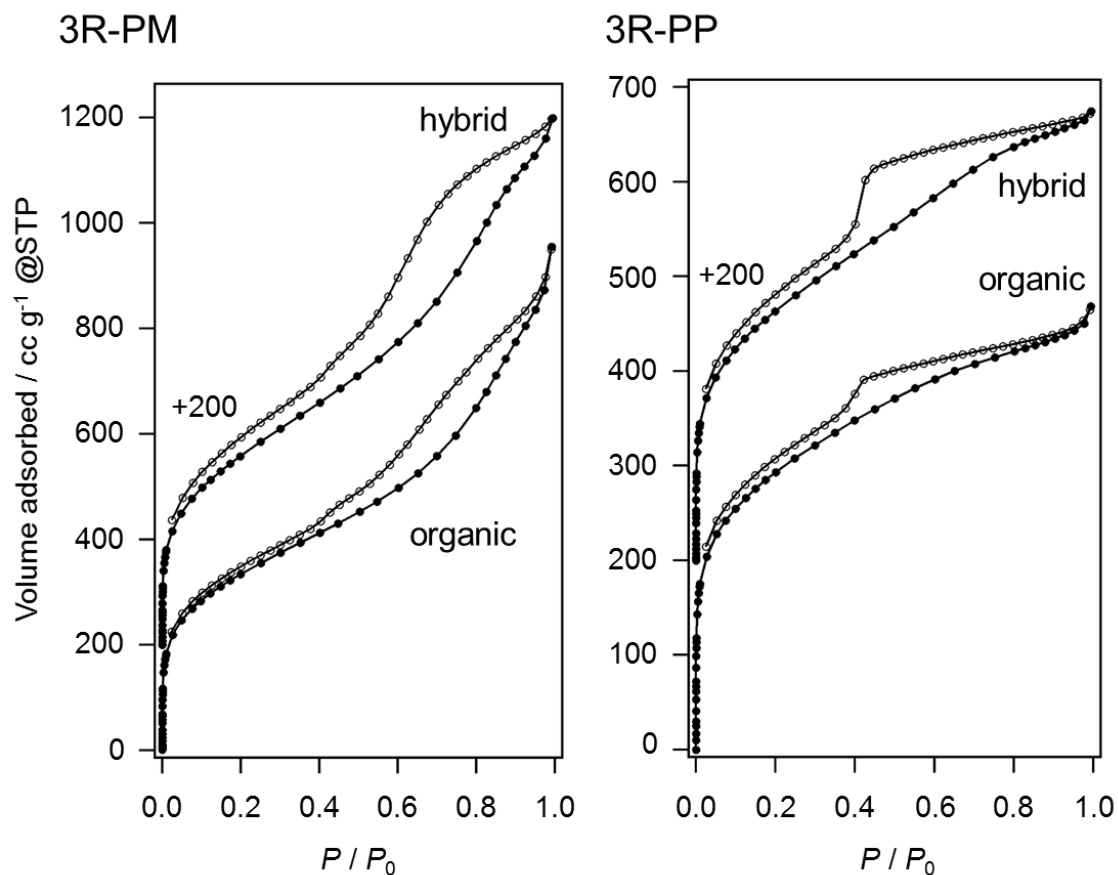


**Fig. 3-5** TG of 3R-PM and 3R-PP

ガス吸着 アルゴン吸脱着等温線の測定結果を Fig. 3-6 に示す。第2章で合成したハイブリッドポリマーは等温線が Type IV で、ヒステリシスはフェニル基とメチル基を持つ場合は Type H2(a)、フェニル基を持つ場合は Type H3 を示した。スケールアップした 3R-PM、3R-PP でも hybrid の場合は同様の結果を示した。そしてさらに hybrid と organic の等温線を比較すると、それぞれ Type IV で Type H2(a) または Type H3 のヒステリシスを示した。このことから、アルカリ水溶液によるシロキサン骨格の除去後も、それぞれの特徴的な 3R-PM のスリット型、3R-PP のインクボトル型の細孔形状は変形することなく維持されている可能性が高い可能性が示された。

BET 比表面積、細孔容量の計算結果 Table 3-1 にまとめる。表面積、細孔容量とも hybrid と organic で大きな違いはなく、シロキサン骨格の有無に関わらず、高比表面積、大細孔容量を有していることが示された。

QSDFT 法によって細孔径分布を計算した結果を Fig. 3-7 に示す。適応したモデルは Ar 87 K、Type H2(a)のヒステリシスを有する 3R-PP には sphere/cylinder pore, adsorption, on carbon、Type H3 のヒステリシスを有する 3R-PM には slit pore, adsorption, on carbon である。3R-PM organic の場合には細孔径に換算して、0.48, 1.10, 2.84, 4.04 nm の4つのピークが見られた。1.10 nm のピークは hybrid では 1.20 nm で organic と差が見られた。3R-PP organic の場合は 0.78, 1.50, 3.40, 6.60 nm の4つのピークが見られ、hybrid の場合は 0.84, 1.70, 3.00, 6.60 nm と organic との差が見られた。マイクロ孔は crosslinked network に由来する細孔、メソ孔は主に生成物の粒子同士の隙間にある細孔に由来すると考えられる。シロキサン骨格の除去によって細孔径に変化が見られた。3R-PM では一部のマイクロ孔が縮小、3R-PP は全体的に細孔径が小さくなるが、メソ孔の一部が拡大している。3R-PM ではポリマー化が完了した時点で Si-Ph 結合が開裂しているため、シロキサン骨格の除去による細孔径の変化が小さい一方、3R-PP ではアルカリ水溶液処理の過程でシロキサン骨格と有機ポリマー部分の結合が切られるため、細孔径が変化すると考えられる。

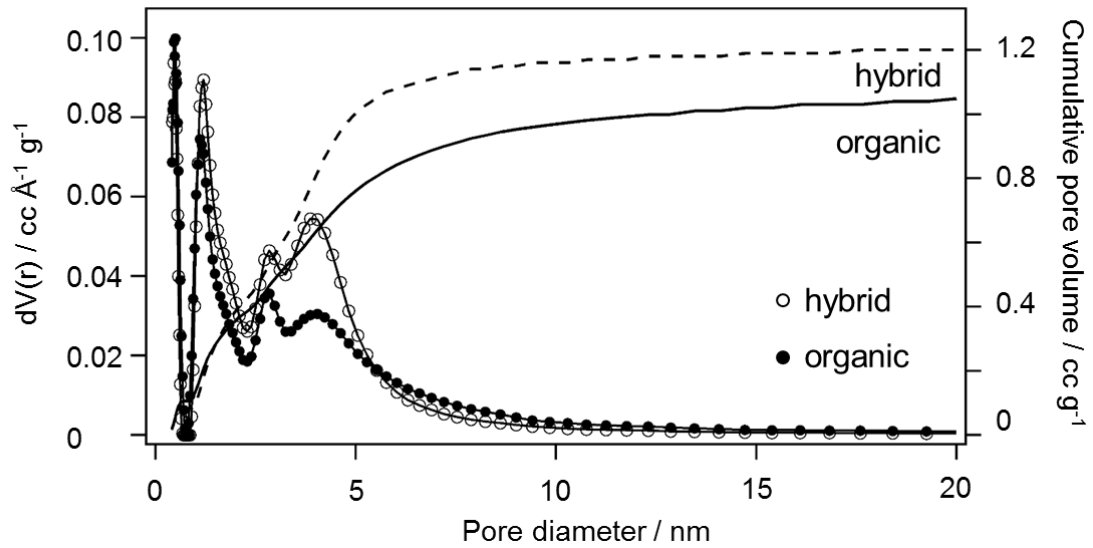


**Fig. 3-6** Argon adsorption-desorption isotherms of 3R-PM and 3R-PP  
Include siloxane framework (hybrid) and  
after removing siloxane framework (organic)

**Table 3-1** BET surface area and pore volume of 3R-PM and 3R-PP

Sample	Polymer	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{total}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )
3R-PM	hybrid	1160	1.27
	organic	1064	1.22
3R-PP	hybrid	839	0.60
	organic	919	0.60

3R-PM



3R-PP

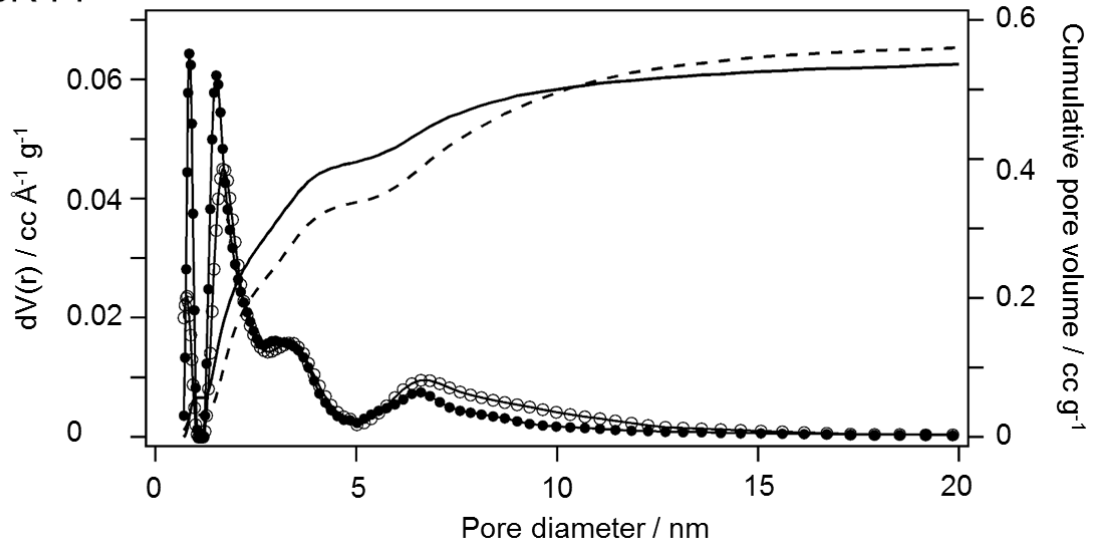


Fig. 3-7 Pore size distribution of 3R-PM and 3R-PP calculated by QSDFT method  
Hybrid using slit pore model and organic using sphere/cylinder pore

Type H2(a)のヒステリシスが見られる 3R-PP organic についてアルゴンと窒素の等温線の比較を行った結果を Fig. 3-8 に示す。窒素吸脱着等温線もアルゴンと同じく Type IV の形状を示す。しかしながら脱着等温線のステップが生じる相対圧にずれがあることが確認できる。このことから、organic でも細孔内でのキャビテーションが確認でき、入り口の狭いインクボトル型の細孔形状を有していることが示された。

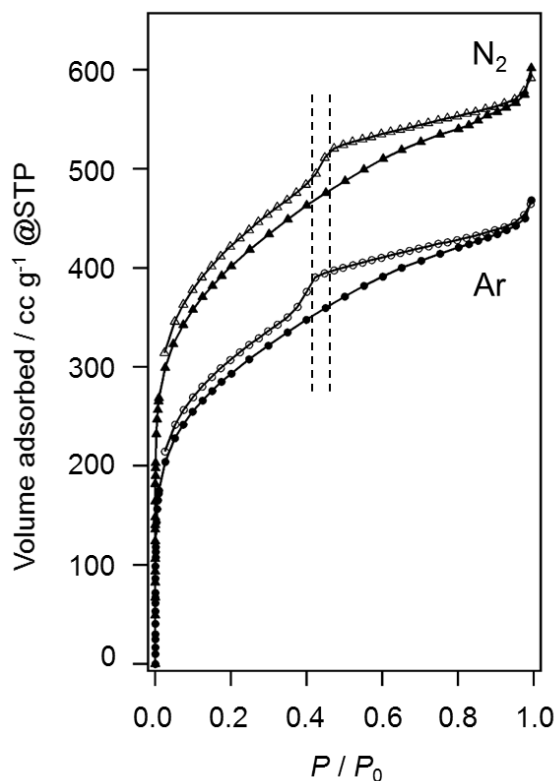


Fig. 3-8 Argon and nitrogen isotherms of 3R-PP organic

BDT-COF の窒素吸脱着等温線、PSD (Fig. 3-9) [22]と比較すると、3R-PP、3R-PM ではヒステリシスが見られ、比較的大きなメソ孔が形成されたことがわかる。

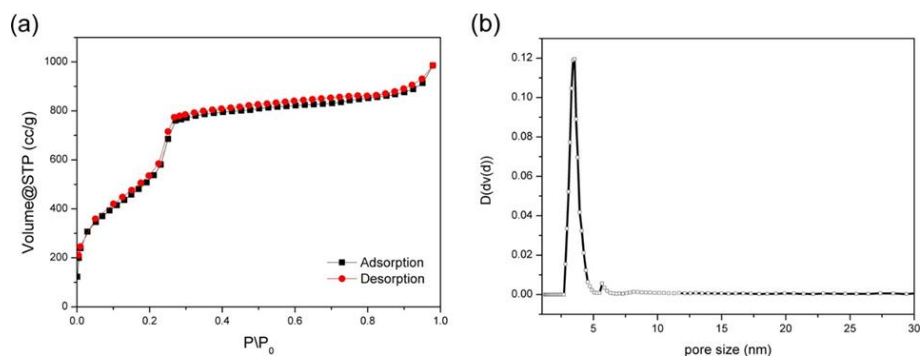
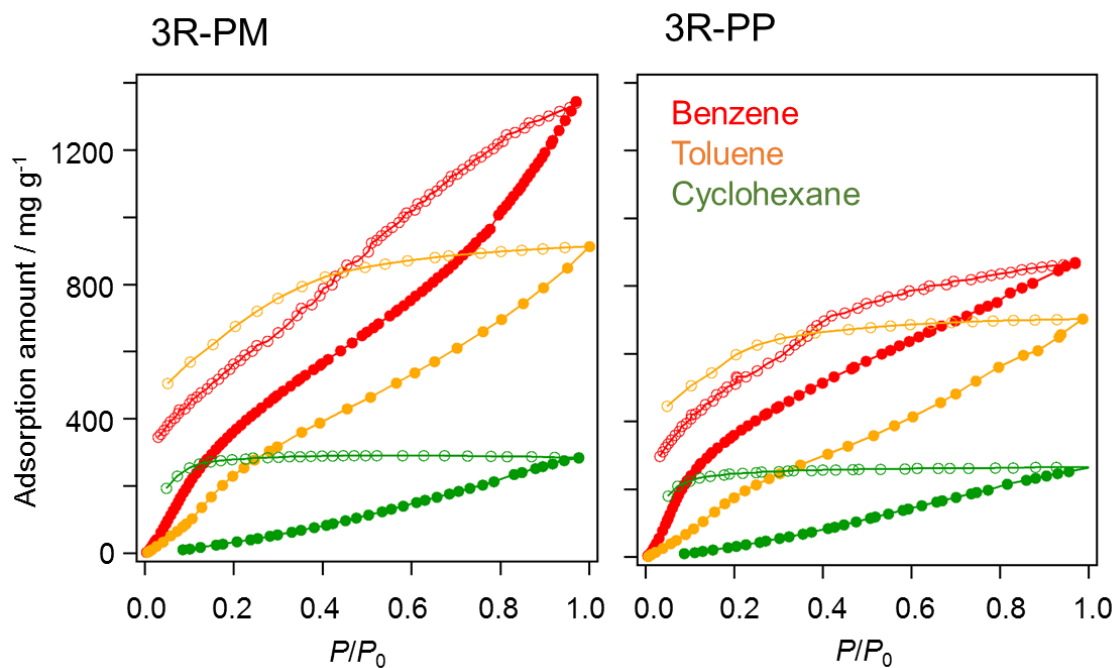


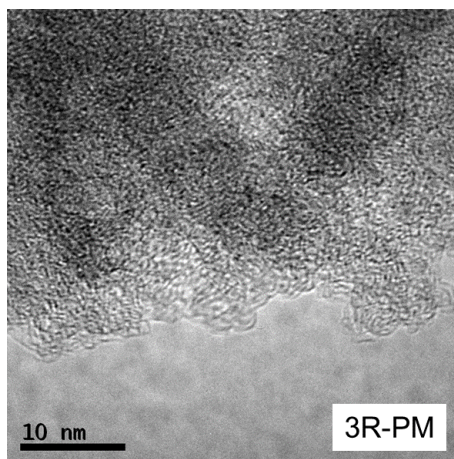
Fig. 3-9 (a) Nitrogen sorption isotherm of degassed BDT-COF measured at 77.3 K. (b) Pore size distribution of degassed BDT-COF [22]

3R-PM organic と 3R-PP organic のベンゼン、トルエン、シクロヘキサンの吸脱着等温線を Fig.3-10 に示す。いずれのポリマーも吸着量は置換基のない化合物同士で比較すると、ベンゼンの方がシクロヘキサンより多かった。またベンゼンの等温線の形状はアルゴンや窒素の等温線に比較的類似していた。合成方法から推測されるポリマーの構造はフェニル基同士の連結したものになっており、ベンゼンと細孔表面の間には  $\pi-\pi$  スタッキングによって、シクロヘキサンに比べて強い相互作用が働くことにより、2種類の有機溶媒の吸着量に違いが生じると考えられる。またいずれの溶媒の場合にも、脱着等温線が吸着等温線から大きくずれている。アルゴン吸着等温線での同様の現象が見られたことから、ポリマーの構造に柔軟性があることが考えられるが、有機溶媒の場合は、表面との相互作用が強く働き、細孔内から抜けることが困難になっていることも推測される。またベンゼンとトルエンを比較するとベンゼンの方が吸着量が多いことから、メチル基の存在がサイズの面で細孔内への進入の妨げになっている可能性が示唆された。



**Fig. 3-10** Benzene, toluene and cyclohexane isotherms of  
3R-PM and 3R-PP organic

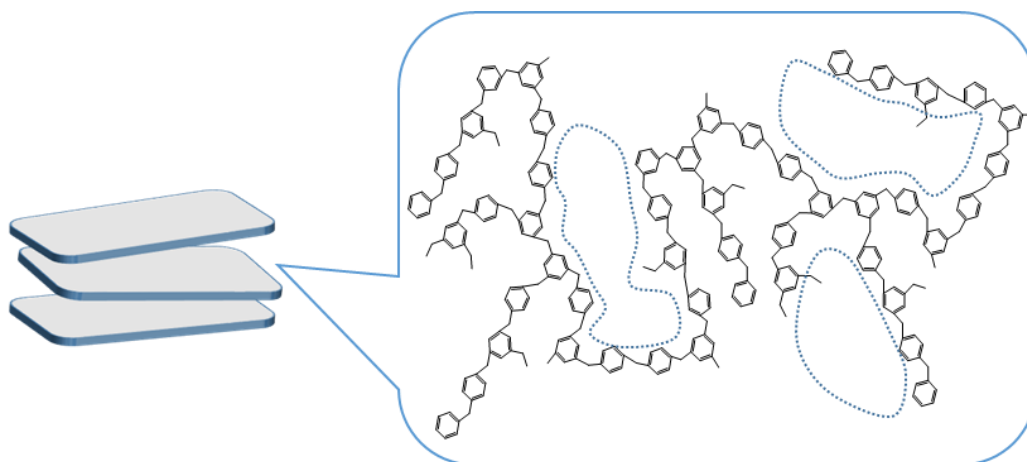
**TEM** Fig. 3-11 に TEM 像を示す。全体に細孔が存在しており、多孔性である様子が観察された。



**Fig. 3-11** HRTEM image of 3R-PM

**細孔構造モデルの考察** 吸脱着等温線の測定結果から、**hybrid** と **organic** では細孔構造がほぼ同じであることが示唆されているが、この理由について考察する。**Hybrid** の細孔構造モデルについては第2章で述べたように、置換基の種類によってポリマー化の際のビルディングブロックの構造変化に違いがあり、それが異なる細孔構造につながっていることが示唆された。しかしながら、いずれのビルディングブロックを用いた場合もフェニル基同士の架橋反応は3次的に起こっていると考えられる。

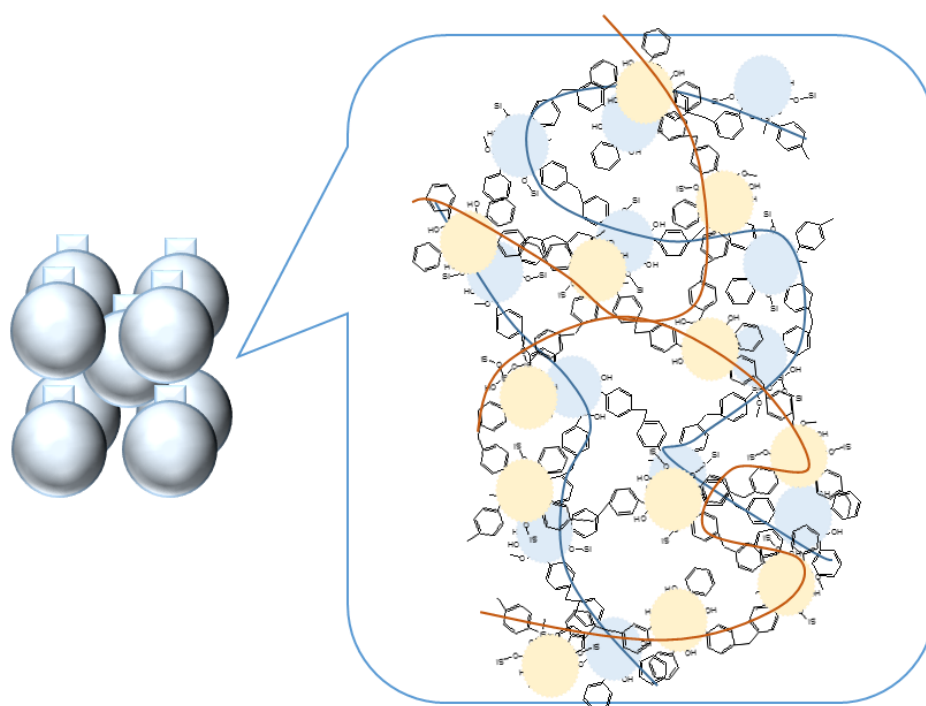
Fig.3-12 には Type H3 のヒステリシスを示す細孔構造モデルを示す。ポリマー化反応が起こり、細孔の構造が決まる段階でフェニル基とシロキサン骨格の間に連結がないこ



**Fig. 3-12** Pore Structure model of Type H3 hysteresis

とから、シロキサン骨格の除去が細孔形状に与える影響は小さく、**Organic** でもその形状が保持されていると考えられる。

Fig.3-13 には **Type H2(a)**のヒステリシスを示す細孔構造モデルを示す。ビルディングブロックに含まれるフェニル基の数が多いため、フェニル基同士の3次元的な連結部が比較的起こりやすく、シロキサン骨格を除去しても細孔構造が変化しにくいと考えられる。



**Fig. 3-13** Pore Structure model of Type H2(a) hysteresis

### 3.4 結言

本章では新たに無機有機ハイブリッドビルディングブロックを用いることで形成される、メソポーラスハイブリッドポリマーを中間材料とし、シロキサン骨格の除去によって、マイクロ孔、メソ孔形を有する有機ポーラスポリマーが合成できることを示した。

この方法では、中間材料合成時のビルディングブロックの選択によって、これまでに報告のないスリット状細孔を示すヒステリシスが見られる有機ポーラスポリマーを得ることが可能になった。



### 3.5 引用文献

- [1] V.A. Davankov, M.P. Tsyurupa, Structure and properties of hypercrosslinked polystyrene - the first representative of a new class of polymer networks, *React. Polym.* 13(1-2) (1990) 27-42.
- [2] R. Dawson, A.I. Cooper, D.J. Adams, Nanoporous organic polymer networks, *Prog. Polym. Sci.* 37(4) (2012) 530-563.
- [3] D. Wu, F. Xu, B. Sun, R. Fu, H. He, K. Matyjaszewski, Design and Preparation of Porous Polymers, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* 112(7) (2012) 3959-4015.
- [4] A.P. Cote, A.I. Benin, N.W. Ockwig, M. O'Keeffe, A.J. Matzger, O.M. Yaghi, Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks, *Science (Washington, DC, U. S.)* 310(5751) (2005) 1166-1170.
- [5] X. Feng, X. Ding, D. Jiang, Covalent organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.* 41(18) (2012) 6010-6022.
- [6] H. Furukawa, O.M. Yaghi, Storage of Hydrogen, Methane, and Carbon Dioxide in Highly Porous Covalent Organic Frameworks for Clean Energy Applications, *J. Am. Chem. Soc.* 131(25) (2009) 8875-8883.
- [7] N.B. McKeown, S. Makhseed, P.M. Budd, Phthalocyanine-based nanoporous network polymers, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* (23) (2002) 2780-2781.
- [8] N.B. McKeown, P.M. Budd, Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): organic materials for membrane separations, heterogeneous catalysis and hydrogen storage, *Chem. Soc. Rev.* 35(8) (2006) 675-683.
- [9] S. Xu, Y. Luo, B. Tan, Recent Development of Hypercrosslinked Microporous Organic Polymers, *Macromol. Rapid Commun.* 34(6) (2013) 471-484.
- [10] L. Tan, B. Tan, Hypercrosslinked porous polymer materials: design, synthesis, and applications, *Chem. Soc. Rev.* 46(11) (2017) 3322-3356.
- [11] B. Li, R. Gong, W. Wang, X. Huang, W. Zhang, H. Li, C. Hu, B. Tan, A New Strategy to Microporous Polymers: Knitting Rigid Aromatic Building Blocks by External Cross-Linker, *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* 44(8) (2011) 2410-2414.
- [12] Z. Li, D. Wu, Y. Liang, R. Fu, K. Matyjaszewski, Synthesis of Well-Defined Microporous Carbons by Molecular-Scale Templating with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Moieties, *J. Am. Chem. Soc.* 136(13) (2014) 4805-4808.
- [13] Z. Tian, J. Huang, Z. Zhang, G. Shao, A. Liu, S. Yuan, Organic-inorganic hybrid microporous polymers based on Octaphenylcyclotetrasiloxane: Synthesis, carbonization and adsorption for CO<sub>2</sub>, *Microporous Mesoporous Mater.* 234 (2016) 130-136.
- [14] C. Zhang, R. Kong, X. Wang, Y. Xu, F. Wang, W. Ren, Y. Wang, F. Su, J.-X. Jiang, Porous

carbons derived from hypercrosslinked porous polymers for gas adsorption and energy storage, *Carbon* 114 (2017) 608-618.

[15] J.-S.M. Lee, M.E. Briggs, T. Hasell, A.I. Cooper, Hyperporous Carbons from Hypercrosslinked Polymers, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* 28(44) (2016) 9804-9810.

[16] M. Errahali, G. Gatti, L. Tei, G. Paul, G.A. Rolla, L. Canti, A. Fraccarollo, M. Cossi, A. Comotti, P. Sozzani, L. Marchese, Microporous Hyper-Cross-Linked Aromatic Polymers Designed for Methane and Carbon Dioxide Adsorption, *J. Phys. Chem. C* 118(49) (2014) 28699-28710.

[17] M. Handke, B. Handke, A. Kowalewska, W. Jastrzebski, New polysilsesquioxane materials of ladder-like structure, *J. Mol. Struct.* 924-926 (2009) 254-263.

[18] R.V. Law, D.C. Sherrington, C.E. Snape, I. Ando, H. Kurosu, Solid-State <sup>13</sup>C MAS NMR Studies of Hyper-Cross-Linked Polystyrene Resins, *Macromolecules* 29(19) (1996) 6284-6293.

[19] T. Iwamura, K. Adachi, Y. Chujo, Simple and rapid eco-friendly synthesis of cubic octamethylsilsesquioxane using microwave irradiation, *Chem. Lett.* 39(4) (2010) 354-355.

[20] Z. Chen, Z. Li, H. Guo, J. Zhang, Z. Ren, S. Yan, P. Xie, R. Zhang, Supramolecular Template-Directed Synthesis of Soluble Quadruple-Chain Ladder Polyphenylsiloxane (Ph-QCLP) with High Molecular Weight, *Chem. Mater.* 24(10) (2012) 1968-1973.

[21] Z. Chang, D.-S. Zhang, Q. Chen, X.-H. Bu, Microporous organic polymers for gas storage and separation applications, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15(15) (2013) 5430-5442.

[22] D.D. Medina, V. Werner, F. Auras, R. Tautz, M. Dogru, J. Schuster, S. Linke, M. Doeblinger, J. Feldmann, P. Knochel, T. Bein, Oriented Thin Films of a Benzodithiophene Covalent Organic Framework, *ACS Nano* 8(4) (2014) 4042-4052.

## 第4章

### メソポーラスシリカを用いた細孔内に炭化層を有する

### コンポジットの合成

#### 4.1 緒言

Mobil 社による MCM-41 の合成の報告 [1]を機に研究が盛んになったメソポーラスシリカは高比表面積、メソサイズの大きな細孔径を有する多孔性材料として、ゼオライトの持つマイクロ孔では吸着できないような大きさの生体分子などの吸着剤や触媒担体としての応用が期待される材料である。

1998 年に初めて報告されたメソポーラスシリカ SBA-15 は 2D-hexagonal 構造で、7~8 nm 程度と他のメソポーラスシリカに比べて大きな細孔径と 4 nm 程度の厚い細孔壁が特徴であり、非イオン性界面活性剤であるトリブロックコポリマー Pluoric P123 poly-(Ethylene oxide<sub>20</sub>-Propylene oxide<sub>70</sub>-Ethylene oxide<sub>20</sub>) とテトラケイ酸オルトエチル (TEOS) を用いて酸性条件下で合成される [2]。界面活性剤とシリカ源がミセルを形成する際に、P123 の親水性のエチレン鎖がミセル外にはみ出し、他のミセルのエチレン鎖と水素結合することによってメソ孔間を連結するようにマイクロ孔が生じる [3, 4]。

メソポーラスシリカは他の材料でメソポーラス材料を作製する際に鋳型として用いられる。1999 年に cubic *Ia3d* 構造のメソポーラスシリカ MCM-48 を鋳型とし、炭素源としてスクロースを用いたメソポーラスカーボンが合成され、CMK-1 と命名された [5]。細孔内に炭素源を導入する方法としては次のような報告がある。

##### 1) 含浸法

炭素源としてスクロース [6]、フルフリルアルコール、石油ピッチ [7]、アセナフテン [8]、ピロール [9]などを液体の状態で細孔内に導入する方法である。アセナフテンやピロールは芳香環を有するため、炭化後にはグラファイト状カーボンを得ることができる。

また炭素源の含浸とは多少異なるが、メソポーラスシリカ合成時に細孔の中心に取り込まれている界面活性剤 P123 を炭素源として、触媒となる酸を含浸させる合成法も報告されている [10]。

##### 2) Chemical Vapor Deposition (CVD)法

SBA-15 の表面を有機シランで修飾した後、触媒となるコバルトを吸着させた後、700 °C で炭素源となるエチレンとアルゴンの混合ガスを流通させ、触媒の担持されたシリカ表面で重合する方法である [11]。

### 3) その他の合成法

メソポーラスシリカ合成時に、シリカ源と炭素源のフルフリルアルコールを混合した溶液を用い、ゾル-ゲル法によって生成したシリカ/カーボンコンポジットを前駆体とするメソポーラスカーボンも報告されている [12, 13]。

メソポーラスカーボンは種々のガス [14]、L-ヒスチジン [15]、アルキルフェノールエトキシレート界面活性剤 [16]などの吸着特性 [17]、静電気化学的特性の評価 [18]がなされている。最近ではLi-S バッテリーの欠点である soluble polysulfide formation を解決するためMOF(MIL-100), SBA-15, CMK-3 を sulfur impregnation のホスト材料として用いた研究でいずれの材料でも Li-S cathodes の retention capacity が上昇した [19]との報告がある。このようにメソポーラスカーボンは新しい多孔性炭素材料として疎水性物質の吸着や、電気二重層キャパシタなどへの応用が期待されている。

しかしながら、メソポーラスシリカを鋳型として合成される材料の細孔はレプリカ構造となるため、元のメソポーラスシリカの細孔の形状や細孔径の大きさが必ずしも活用できていない。また多孔性炭素材料としては活性炭が広く利用されているが、均一なメソ孔の形成は難しい。メソ孔の内表面に他の素材で薄い皮膜を形成することで、メソポーラスシリカの細孔構造を直接反映した新たなコンポジット材料が作製できると期待されるが、これまでの方法では全ての細孔に均一に原料を導入することは難しいと考えられる。炭素源を表面に効率的に導入する方法として、表面のシラノール基の利用が有望と考えた。アルコールと表面シラノール基でアルコキシル化シリカを生成する反応はメソ孔への官能基の導入などに応用されている方法である [20-22]。

第4章では、メソポーラスシリカの細孔構造を活かし、炭化層をその細孔内に形成してできるコンポジット材料の合成手法として、表面シラノール基と炭素源のアルコールの間で結合を形成する方法に着目した。細孔内表面で無機有機ハイブリッド化した中間材料を用いた多孔性材料の合成を目指した。含浸法の改良も試み、炭素源の導入量を変化させて細孔内の炭素の分布状態について考察した。

## 4.2 実験

### 4.2.1 試薬

全ての薬品は精製は行わずに用いた。

界面活性剤

Pluronic P123( $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ ) (molecular weight = 5800) (Aldrich)

シリカ源

Tetraethyl orthosilicate (TEOS) (TCI)

炭素源

Furfuryl alcohol (FA) (TCI)

触媒

Aluminum Chloride ( $\text{AlCl}_3$ ) (Wako)

その他

5 mol / l Hydrochloric acid, Ethanol, Acetonitrile (Wako), Toluene (Wako), Sodium hydroxide (Wako)

### 4.2.2 合成

#### 4.2.2.1 SBA-15 の合成 [2, 8, 23]

ポリプロピレン製の広口びん、アイボーイに 5M 塩酸(48 g)、蒸留水(110 g)、Pluronic P123(4 g)を入れ、35 °C のウォーターバス中で攪拌しながら溶解させた。この水溶液を強く攪拌しながら 8.5 g の TEOS を加えた。35 °C のウォーターバス中で 24 時間攪拌した後、80 °C のオーブン中に 2 日静置した。白色の沈殿物をろ過、エタノールで洗浄した後、100 °C で乾燥させた。これを as-SBA-15 とする。550 °C (昇温速度 1.1 K/min) のマッフル炉で 5 時間焼成したものを cal-SBA-15 とする。

#### 4.2.2.2 エステル化反応によるコンポジットの合成 [21, 22]

フラスコに SBA-15(1.0 g)を入れ、オイルバスで 100 °C に加熱しながら 2 時間真空乾燥した。加熱を中断し、窒素ガス流通下に切り替え外気の流入がないようにした。トルエ

ン 20 ~ 30 ml とフルフリルアルコールをシリカの細孔容量に対して 40、70、90 vol.% 加えた。100 ~ 110 °C のオイルバスで加熱、攪拌しながら 24 時間反応させた。途中 2、3 回、反応系中の水を除去するために加熱温度を 140 °C まで上げ、溶媒数 ml を分留した。反応終了後、遠心分離(200000 rpm, 10 min)によって生成物を回収し、トルエン 15 ~ 20 ml を加えて攪拌、遠心分離を繰り返し、トルエンに着色が見られなくなるまで洗浄した。80 °C の真空オーブンで 2 時間乾燥した。得られた薄茶色の粉末をアルミナボートに入れ、管状炉を用いて 900 °C (昇温速度 1.6 K/min) で 3 時間炭化を行った。エステル化反応生成物は E-FA- $x$  ( $x$ ; フルフリルアルコールの vol.%) と表し、炭化前は E-FA- $x$ -as、炭化後は E-FA- $x$  とする。

比較のため、cal-SBA-15 に細孔容量の 40 vol.% のフルフリルアルコールを物理混合したもの、同じ条件で炭化したものを準備した。物理混合生成物は mix-FA と表す。

#### 4.2.2.3 フルフリルアルコールの含浸法によるコンポジットの合成

アイボーイに cal-SBA-15(1 g) と Si/Al = 20 になるよう調製した塩化アルミニウム水溶液を入れ、60 °C のオーブン中で溶媒を蒸発乾固させた。550 °C (昇温速度 1.1 K/min) のマッフル炉で 5 時間焼成したものを Al-SBA-15 とする。77 K での窒素吸脱着測定により Al-SBA-15 の細孔容量を測定した。この Al-SBA-15 に細孔容量の 20 ~ 80 vol.% のフルフリルアルコールを加えよく混合した。密閉容器に入れ、90 °C のオーブン中で 1 晩加熱した後、室温まで放冷した。得られた茶色の粉末をアルミナボートに入れ、管状炉を用いてアルゴン流通下、350 °C (昇温速度 1.8 K/min) で 6 時間加熱した。さらに 900 °C (昇温速度 1.6 K/min) で 3 時間炭化を行った。炭素源の導入量を変化させて合成したコンポジットについて、炭化後のものを I-FA- $z$  ( $z$ ; フルフリルアルコールの vol.%) と表す。

この他に CMK-3 の合成法 [6] に従い、細孔内を炭素で完全に充填したコンポジットの合成も行った。Al-SBA-15 にその細孔容量と等しい量のフルフリルアルコールを加え、よく混合した。密閉容器に入れ、90 °C のオーブン中で 1 晩加熱した後、室温まで放冷した。アルミナボートに入れ、管状炉を用いてアルゴン流通下、350 °C (昇温速度 1.8 K/min) で 6 時間加熱した。得られた濃茶色の粉体にもとの Al-SBA-15 の 60 vol.% のフルフリルアルコールを含浸させ、90 °C、350 °C で同様に加熱処理した後、炭化を行った。炭素源を 2 回導入したサンプルについては I-FA-100 とする。

#### 4.2.2.4 シリカの除去

細孔内のカーボンの状態を調べるため、シリカ骨格の除去を行った。蒸留水、エタノール各 10 ml の混合溶液に水酸化ナトリウム(0.8 g)を加えて溶解させた。コンポジット(約 1 g)に加え、100 °C のオーブンで 2 時間加熱した。遠心分離(200 rpm、20min)で得られた沈殿物を再度水酸化ナトリウム水溶液に入れ、加熱、遠心分離を行った。蒸留水で洗浄し、100 °C で乾燥させた。

#### 4.2.3 解析

粉末 X 線測定は M03-HF (Bruker AXS)で行った。線源は CuK $\alpha$ (40 kV、40 mA)を用いた。

FT-IR Nicolet Magna-IR 560 (LabX) で KBr ペレット法にて透過スペクトルを測定した。測定後のスペクトルから CO<sub>2</sub> のピークは除去した。

TG-DTA-MS は PU4K (Rigaku)で測定した。アルミナパンを使用し、サンプルは約 10mg を入れ、キャリアガスは 10% O<sub>2</sub> / 90% He を流量 70 ml/min で使用した。昇温速度 10 K/min で室温から 800 °C もしくは 900 °C まで昇温した。

元素分析は Perkin Elmer 2400II で測定した。

ガス吸着は AUTSORB-1/MP(LP) (Quantachrome) で窒素ガス-液体窒素(77 K)の組み合わせで測定した。Φ = 6 mm のスモールセルを用い、サンプルは約 20 mg を秤量した。前処理は 100 °C で 1 晩、150 °C で 2 時間、加熱と脱気を行った。

水吸脱着測定は HYDROSORB1000 HS-2 (Quantachrome)で 298 K で測定した。前処理は 100 °C で 1 時間半、150 °C で 5 時間、加熱と脱気を行った。

ベンゼン吸着は BELSORP (MicrotracBEL)で 298 K で測定した。前処理は 200 °C で 6 時間加熱と脱気を行った。

固体 NMR は ECA-400 (JEOL)を使用した。<sup>29</sup>Si magic-angle spinning (MAS) NMR spectra は 79.26MHz、パルス幅 7 usec、緩和時間 60 sec で測定を行った。<sup>13</sup>C Cross polarization (CP)/MAS NMR spectra は 100.33 MHz、緩和時間 5 s で測定を行った。

FE-SEM 観察は S-5200 (Hitachi)で行った。

TEM 観察は JEM 2000EXII (JEOL)で行った。サンプルはコロジオン COL C15 (応研商事株式会社)上に乗せて観察した。

#### 第4章 メソポーラスシリカを用いた細孔内に炭化層を 有するコンポジット材料の合成

ラマン分光分析は NRS-1000 (日本分光) で測定波長 532 nm で測定した。



### 4.3 結果と考察

#### 4.3.1 SBA-15 の合成

**XRD** 焼成前後の SBA-15 の XRD パターンを Fig. 4-1a) に示す。3本のピークは低角側からそれぞれ(100)、(110)、(200)を示し、2D-hexagonal 構造に典型的なパターンを得た。 $2\theta$  の値から面間隔を求めたところ、 $d_{(100)} = 9.77 \text{ nm}$  であった。

**ガス吸着** 77 K での窒素吸脱着等温線を Fig. 4-1b) に示す。等温線の形状はメソ孔の存在を示すヒステリシスを持つ Type IV になった。このヒステリシスの形状は Type I を示し、細孔がシリンダー状であることが示唆される。BET 比表面積は  $829 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、細孔容量は  $0.9 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  であった。BJH 法による細孔径は  $8.0 \text{ nm}$  であった。

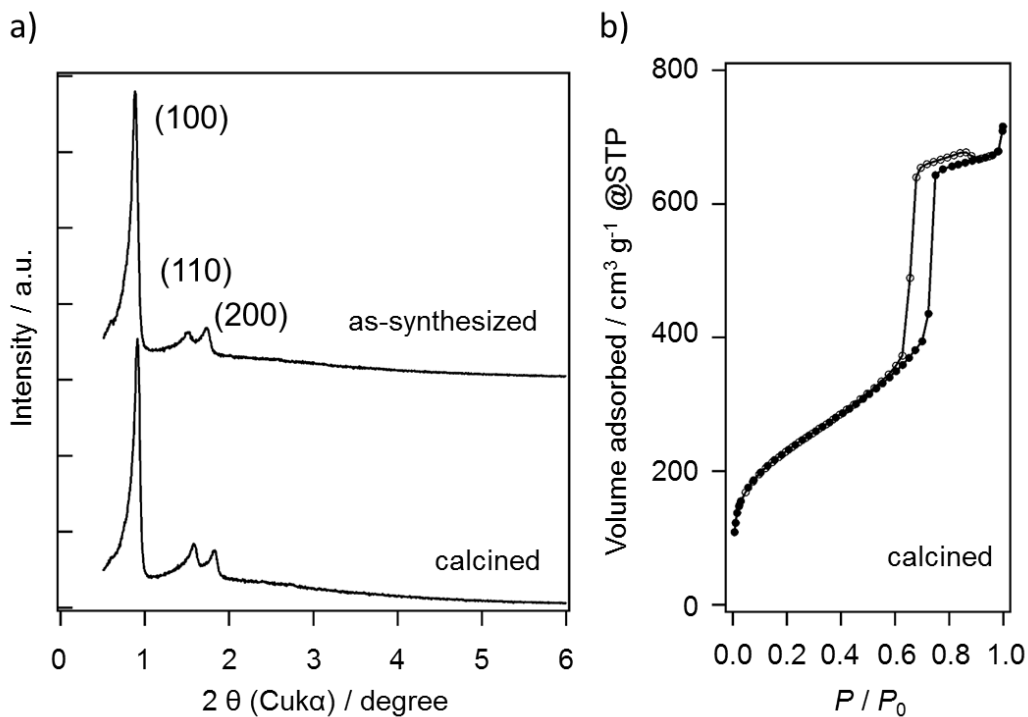


Fig. 4-1 a) XRD patterns and b) nitrogen adsorption-desorption isotherm of SBA-15

#### 4.3.2 エステル化反応によるコンポジットの合成

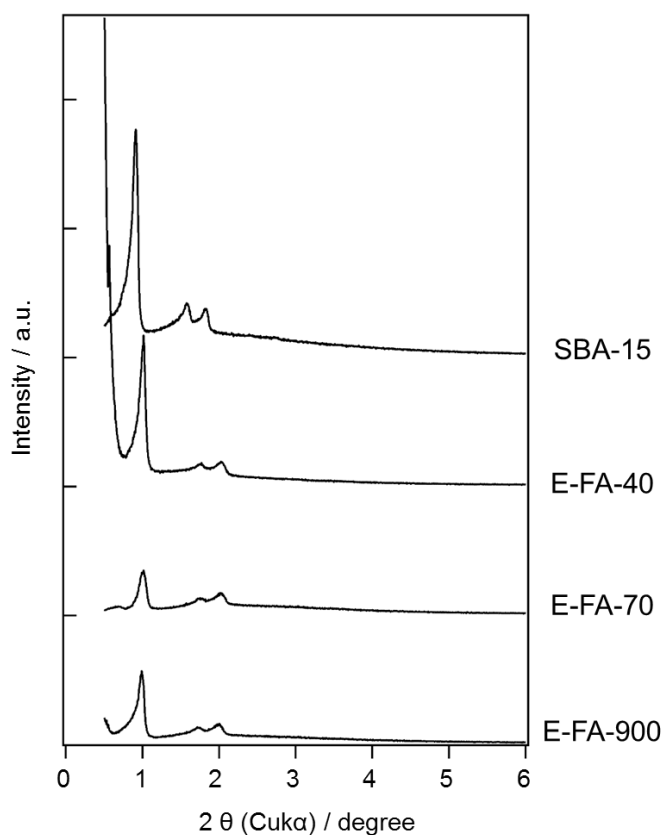
**炭素の含有量** 炭化後得られた粉末は黒色であった。コンポジット中に含まれる炭素量を元素分析と TG-DTA により調べた結果を Table 4-1 にまとめた。メソポーラスシリ

カの細孔容量に対して大過剰のフルフリルアルコールを用いた場合でも、炭素量は 8.6 wt%であった。TG 曲線では 550~750 °C で発熱反応を伴う急激な重量減少が見られた。この温度範囲での重量減少は元素分析の C wt% とほぼ等しいことから、減少分は有機成分の燃焼によるものと考えられ、またメソポーラスシリカ細孔中の炭素の燃焼温度が 600 °C 前後であることがわかった。

**Table 4-1** Content of carbon in composite

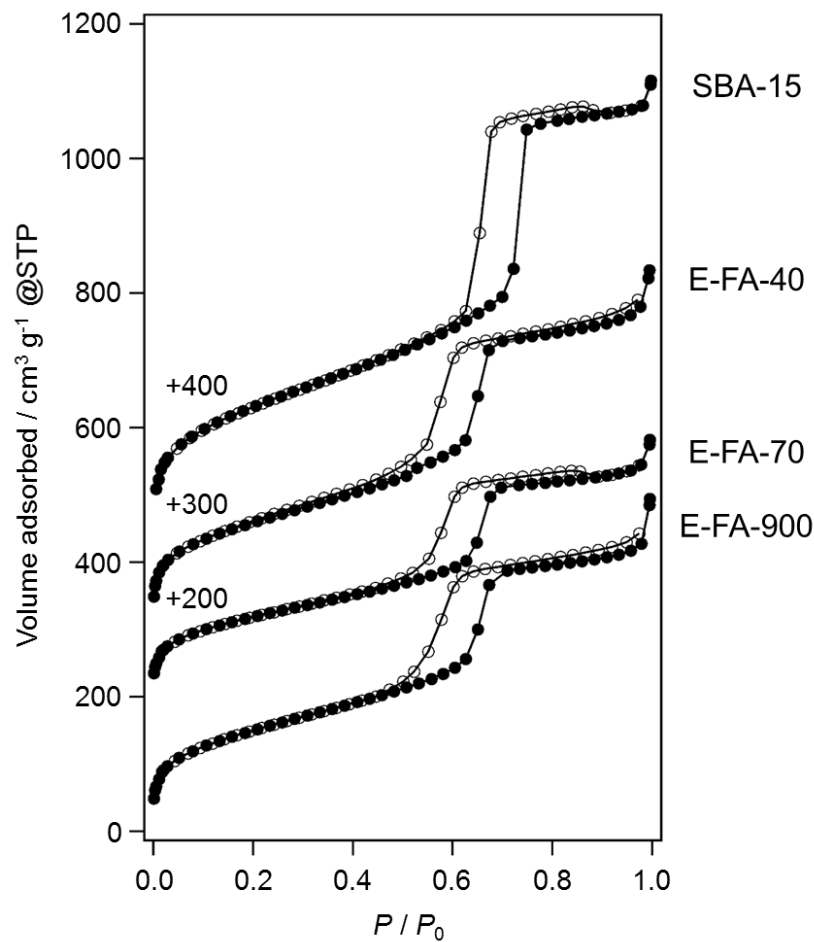
Sample	C content (wt%)	Weight loss (500-750 °C) (wt%)
E-FA-40	5.1	4.1
E-FA-70	5.6	5.7
E-FA-900	8.5	8.3

**XRD** Fig. 4-2 に炭化後のコンポジットの XRD パターンを示す。2D-hexagonal 構造特有の3つのピークが見られ、SBA-15 同様の構造を維持していることがわかった。



**Fig. 4-2** XRD patterns of SBA-15 and composites synthesized by esterification method

ガス吸着 Fig. 4-3 に炭化後のコンポジットの窒素吸脱着等温線を示す。等温線の形状はいずれもメソ孔の存在を示す Type IV となり、BJH 細孔径分布からも単一の鋭いピークが見られた。フルフリルアルコールの導入量が異なる場合でも、SBA-15 同様の細孔構造が維持されていることがわかった。各サンプルの比表面積等を Table 4-2 にまとめた。フルフリルアルコールの導入量が多いほど、細孔内に取り込まれる炭素の量が増加し、比表面積および細孔容量は減少すると考えられるが、E-FA-900 でそれと逆の傾向が見られる。これは試料重量測定時の誤差によるものと推測される。

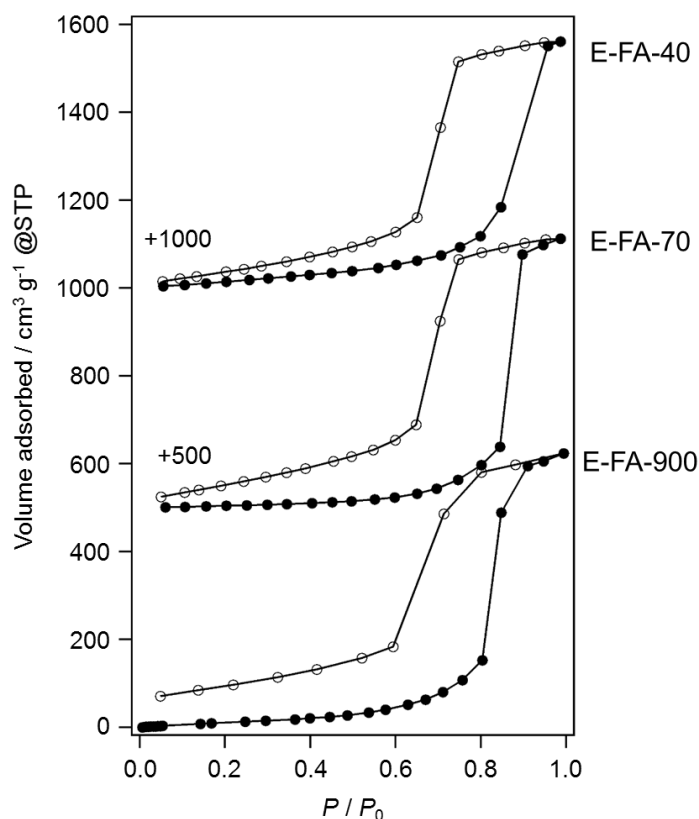


**Fig. 4-3** Nitrogen adsorption-desorption isotherms of SBA-15 and composites synthesized by esterification method

**Table 4-2** BET surface area and pore volume of composites

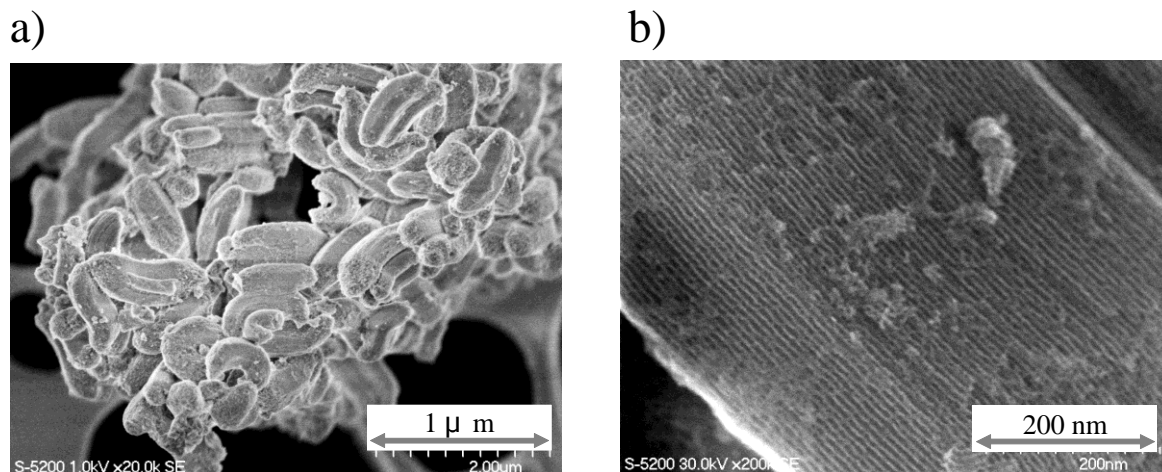
Sample	$d_{(100)}$ (nm)	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{total}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	Pore diameter by BJH method (nm)
cal-SBA-15	8.91	863	1.05	6.77
E-FA-40	8.74	579	0.83	6.23
E-FA-70	8.74	431	0.59	6.24
E-FA-900	9.00	543	0.76	6.25

水吸脱着測定 Fig. 4-4 に炭化後のコンポジットの等温線を示す。いずれも毛細管凝縮による吸着量増加による吸着等温線の立ち上がりが見られた。E-FA-40 は  $P/P_0$  が比較的低い範囲から立ち上がりが見られるが、E-FA-70 と E-FA-900 では  $P/P_0$  が低い範囲での立ち上がりが緩やかで吸着量の増加がほとんど見られないことから表面と吸着質の吸着相互作用が弱い、つまり表面がかなり疎水的になっていると考えられる。また  $P/P_0$  が低い範囲までヒステリシスループが閉じていないが、これは水が固体表面の状態か、構造により特異的に吸着しているためと考えられる。

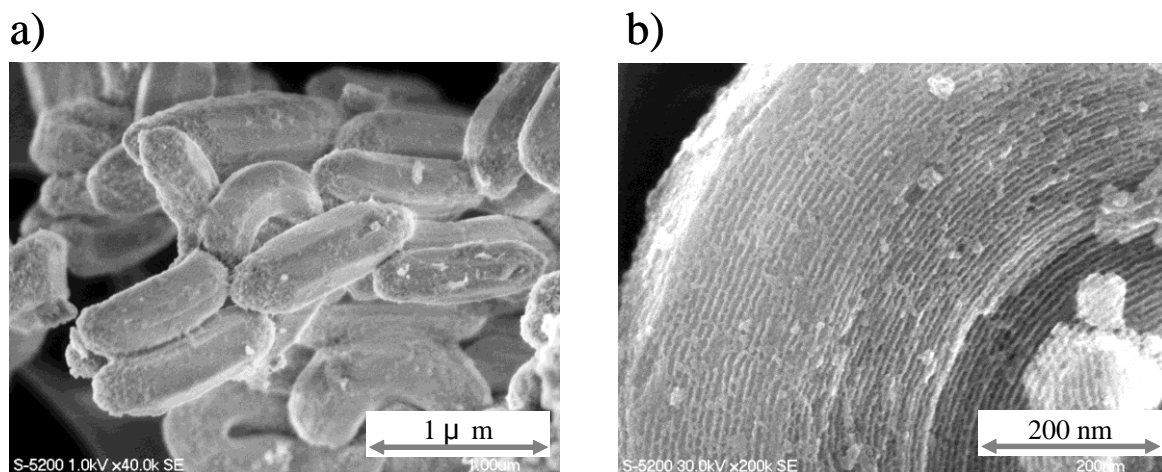


**Fig. 4-4** Water adsorption-desorption isotherms of composites synthesized by esterification method

**FE-SEM** 結果を Fig. 4-5, 4-6 に示す。SBA-15 同様の六角柱状の形状が確認できた。均一な細孔が見られたが、(110)方向を拡大してみると(Fig. 4-5b, 6b)、表面がやや乱れている。合成時の溶媒中での攪拌によって、部分的にシリカが壊れてしまうのではないかと考えられる。しかしながら XRD や窒素吸脱着測定の結果からは特に規則性の低下が見られなかったことから、全体としては規則的な構造を維持していると考えられる。



**Fig. 4-5** FE-SEM images of E-FA-40

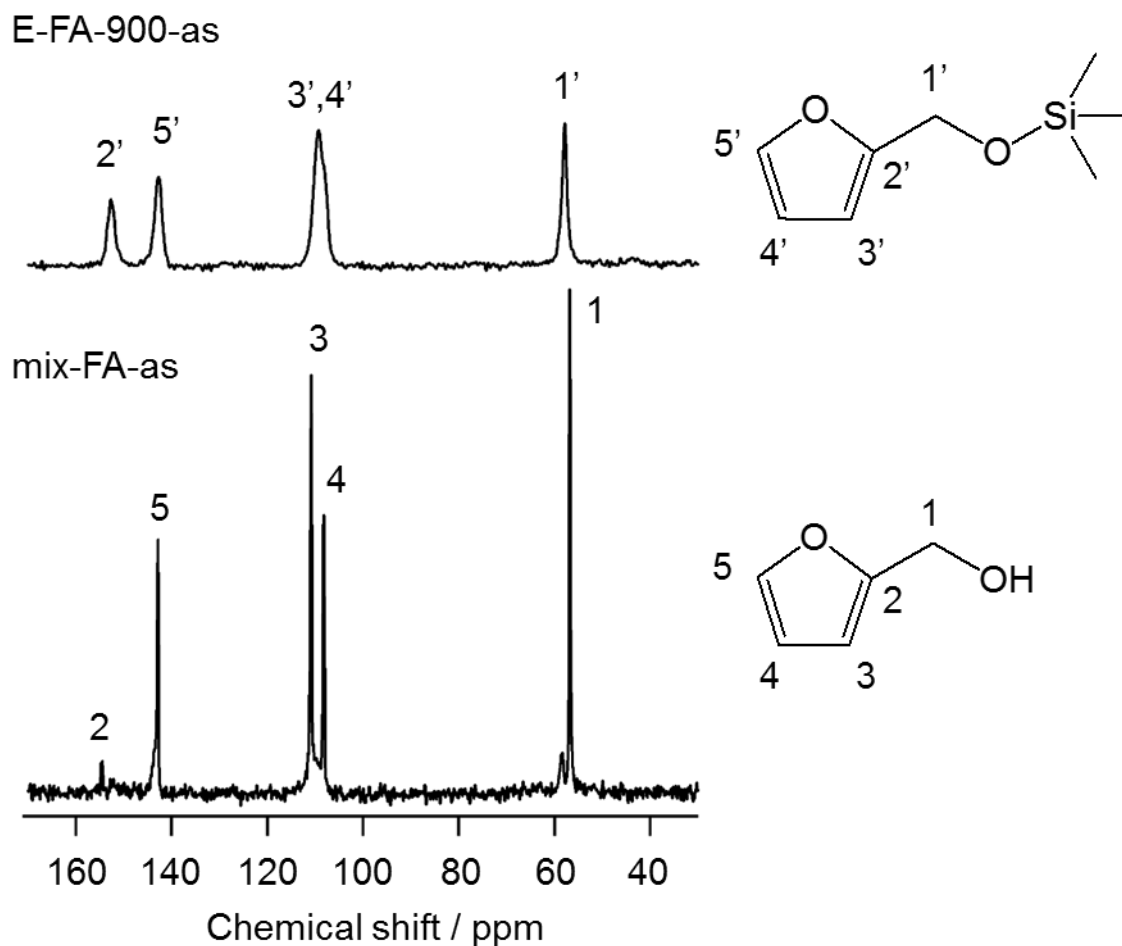


**Fig. 4-6** FE-SEM images of E-FA-900

**Solid state NMR** 炭化前のコンポジットについて、結合形成の有無について調べるため、 $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR の測定結果を Fig. 4-7 に示す。E-FA-900-as と比較のために、mix-FA-as の結果を Fig. 4-7 に示す。また Table 4-3 にフルフリルアルコールの  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR の文献値を示す [25]。

**Table 4-3**  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shifts of furfuryl alcohol

	1	2	3	4	5
ref	56.9	154.2	110	108	142.2
mix-FA-as	56.8	152.2	110.8	108.2	142.8
E-FA-900-as	57.8	152.7		109.2	142.7



**Fig. 4-7**  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR and structure of furfuryl alcohol [24]

mix-FA-as では  $\delta=152.2, 142.8, 110.8, 108.2, 57.8$  ppm に鋭いシグナルが観察された。Table 4-3 の値は液体、mix-FA-as は固体の結果であるため、完全には数値が一致しないが、それぞれフラン環とメチル基の炭素に帰属できる [25]。一方、E-FA-as では全体的にシグナルがブロードになっており、これはフルフリルアルコールがポリマー化したことにより、分子運動が制限されること、化学的環境の種類の変化によるものと考えられる。E-FA-900 と mix-FA-as を比較すると、 $\alpha$ -carbon 由来のシグナルのシフト値に差があることがわかる。アルキルアルコールがシラノール基と反応すると  $\alpha$ -carbon のシグナルが 1 ~ 2 ppm 低磁場シフトすることが知られている [21, 22]。

フルフリルアルコールの重合過程は Fig. 4-8 に示すような機構が提案されている [24]。これによるとフラン環の 2 と 5 の炭素が重合した後は全て 5 の環境になる。一方、エステル化反応が起こってヒドロキシル基とシラノール基が 1 対 1 で結合した場合、2 と 5 の環境にある炭素は同数存在することになる。

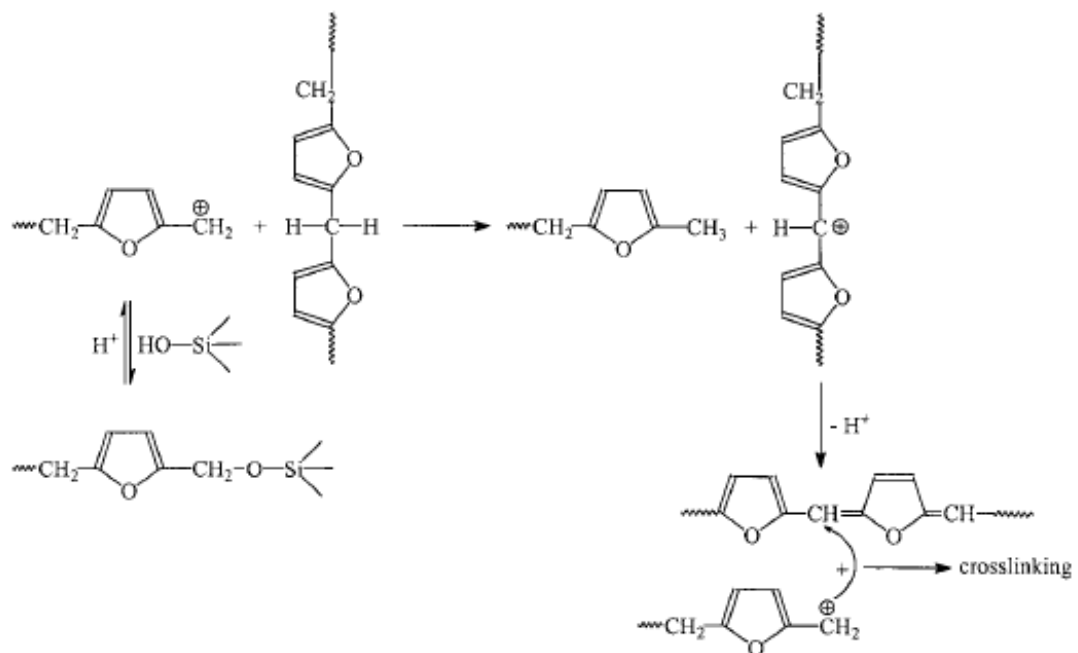


Fig. 4-8 Reaction scheme of furfuryl alcohol

エステル化反応についてのまとめ エステル化反応生成物の炭化前のコンポジットは  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR の結果から、SBA-15 のシラノール基とフルフリルアルコールがトルエン還流下でエステル化により結合を形成している可能性が示唆された。

細孔内に導入された炭素量について考察する。まず SBA-15 のシラノール基密度を 1 個 /  $1\text{nm}^2$  と仮定する。全てのシラノール基にフルフリルアルコールが 1 つ結合するとし、炭化によって炭素のみが残るとした時、炭素の重量はコンポジットの 7.9 wt% となる。逆に SBA-15 の表面積を全て細孔内壁の面積、炭素は完全なグラファイト構造をとっていると仮定する。細孔内にはグラファイトのシートが積層せず 1 層の状態が存在し、表面を完全に覆った場合、炭素量はコンポジットの 11 wt% となる。実際のシラノール基密度は 2~3 個 /  $\text{nm}^2$  であり、炭素はアモルファス相が多いなど、仮定と異なる部分が多いので、数値を議論することは難しい。以上のような事情を踏まえての考察であるが、炭素量から見ると大過剰のフルフリルアルコールを用いて合成を行うと、大部分のシラノール基においてエステル結合が形成されていると考えられる。

#### 4.3.3 フルフリルアルコールの含浸法によるコンポジットの合成

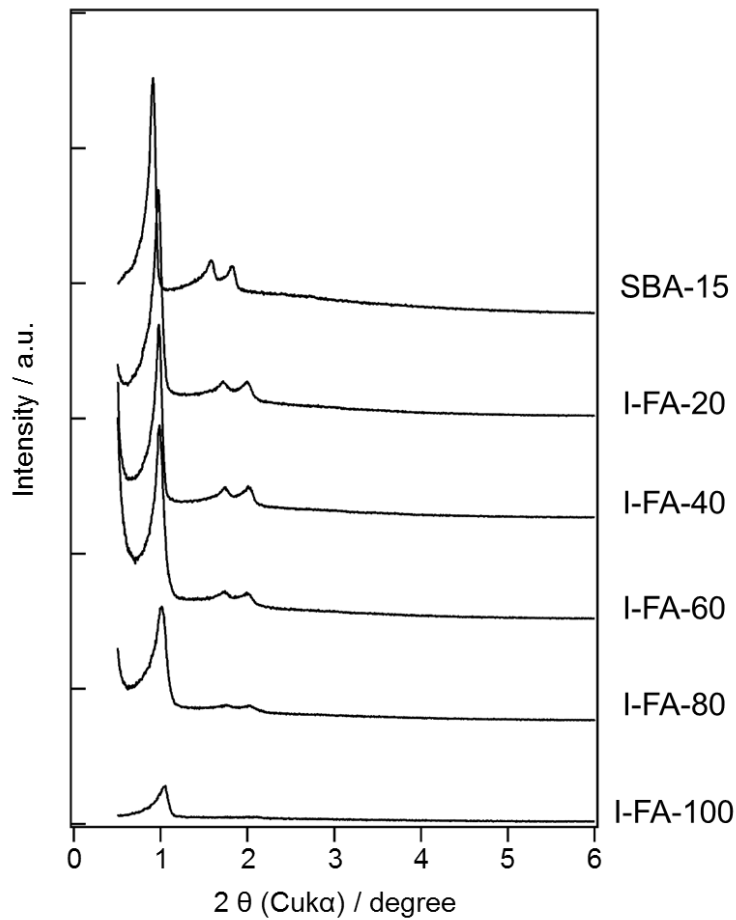
炭素の含有量 得られたコンポジットはいずれも黒色の粉末であった。コンポジット中に含まれる炭素量を元素分析と TG-DTA により調べた結果を Table 4-4 にまとめた。炭素源の導入量に比例してコンポジット中の炭素量も増加することがわかった。例として I-FA-60 の TG 曲線では 550~750 °C で発熱反応を伴う急激な重量減少が見られた。この範囲での重量減少は元素分析の C wt% とほぼ等しいことから、減少分は有機成分の燃焼によるものと考えられる。

**Table 4-4** Content of carbon in composites

Sample	C content (wt %)	Weight loss (500-750 °C) (wt %)
I-FA-20	4.8	7.4
I-FA-40	12.2	13.1
I-FA-60	15.3	17.0
I-FA-80	18.4	19.1
I-FA-100	37.8	36.8



**XRD** cal-SBA-15 と炭化後の各コンポジットの XRD パターンを Fig. 4-9 に示す。炭素源の導入量の異なるいずれのコンポジットも SBA-15 同様の 3 つのピークを示し、2D-hexagonal 構造が維持されていることがわかる。炭素源の導入量の増加に伴ってピークの強度が低くなっており、I-FA-100 では見えているのは(100)のみである。これは炭素源の導入量が多いほど、細孔内が充填されていくためと考えられる。



**Fig. 4- 9** XRD patterns of composites synthesized by impregnation method

窒素吸脱着測定 結果を Fig. 4-10 に示す。I-FA-20~I-FA-80 までのコンポジットはヒステリシスを持つ Type IV、I-FA-100 は Type I を示し、それぞれメソ孔、ミクロ孔の存在が示唆された。BJH 法による細孔径分布は I-FA-20~I-FA-80 では単一のピークを示し、I-FA-100 は明確なピークを持たない。I-FA-20~I-FA-80 までのコンポジットは SBA-15 同様のシリンダー状のメソ孔を持つのに対し、I-FA-100 にはメソ孔がないことがわかった。

窒素吸脱着測定の結果から求めた各コンポジットの BET 比表面積等を Table 4-5 にまとめた。I-FA-20~I-FA-80 では、 $d$  値はほぼ同じであるが、比表面積、細孔容量、細孔径は炭素源の導入量の増加に伴って減少している。この結果から、メソポーラスシリカの細孔内に炭素が層状に付着しており、炭素源の導入量によって炭素層の厚さを変化させる可能性が示唆された。また I-FA-100 のみ異なるバッチの SBA-15 を用いて合成しているため数値を単純に比較することはできないが、細孔容量が他に比べて圧倒的に小さいことから、炭素源を 2 回導入することで、細孔を炭素で充填できることがわかった。

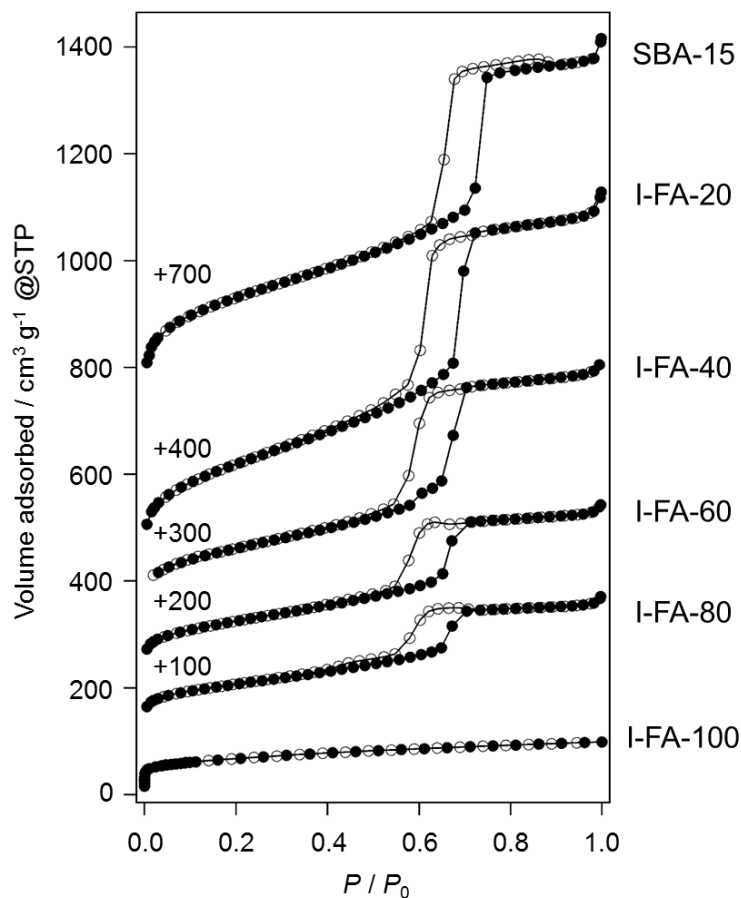
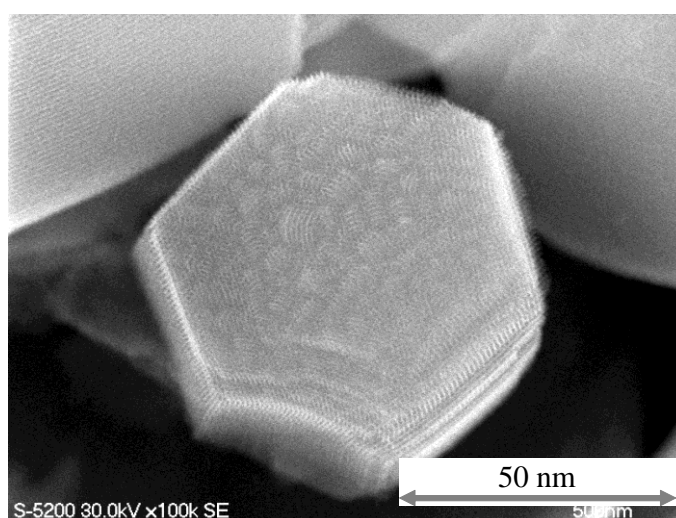


Fig. 4-10 Nitrogen adsorption-desorption isotherms

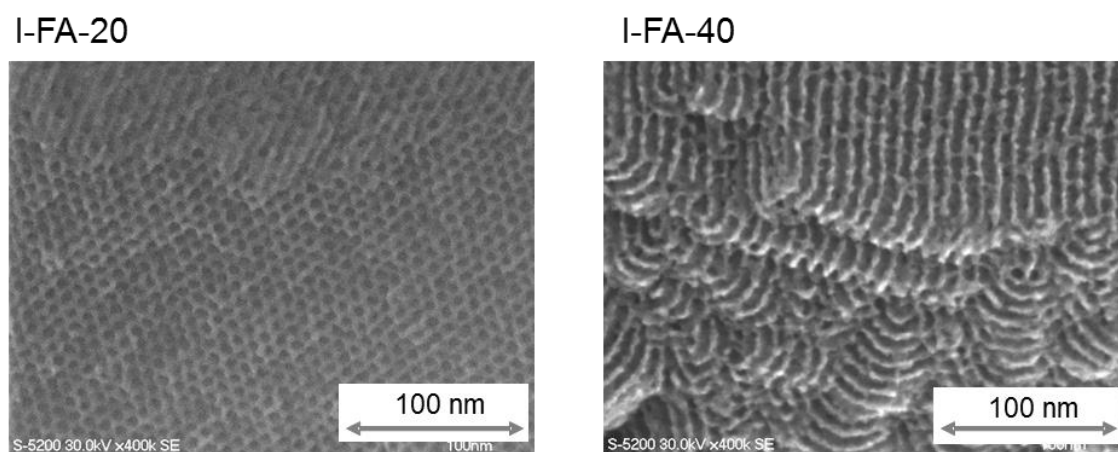
**Table 4-5** BET surface area and pore volume of composites

Sample	$d_{(100)}$ (nm)	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{total}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	Pore diameter by BJH method (nm)
cal-SBA-15	9.77	829	0.90	8.00
Al-SBA-15	9.47	490	0.72	7.20
I-FA-20	9.00	781	0.97	6.70
I-FA-40	9.09	567	0.68	6.25
I-FA-60	9.00	438	0.43	6.23
I-FA-80	9.09	374	0.32	6.22
I-FA-100	8.65	245	0.08	-

**FE-SEM** 構造の詳細を調べるため FE-SEM による観察を行った。はじめに Al-SBA-15 の SEM 像を Fig. 4-11 に示す。長さ  $1 \mu\text{m}$ 、直径  $500 \text{ nm}$  程度の六角柱状の構造が見られる。次にコンポジットの FE-SEM 像を Fig. 4-12 に示す。炭素源含浸前の SBA-15 と同様の六角柱状で均一な細孔の規則的な配列が観察できた。また SBA-15 の構造の特徴である、粒子の端が折れ曲がっている様子も観察できた。外表面は(110)方向に筋状の模様が見られることから、炭素源は外表面で凝集していないと考えられる。特に高倍率での観察が可能であった試料の像から求めた細孔径は  $6.2 \text{ nm}$  であった。I-FA-20～I-FA-80 のコンポジットでは、FE-SEM 像からは構造の違いは見られなかった。



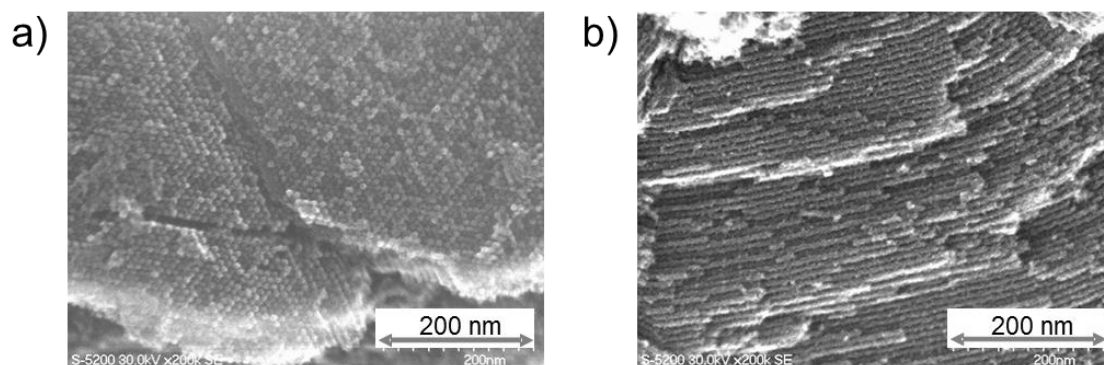
**Fig. 4-11** FE-SEM image of Al-SBA-15



**Fig. 4-12** FE-SEM images of I-FA-20 and I-FA-40

コンポジットからシリカを除去したカーボンについても FE-SEM による観察を行い、結果を Fig. 4-13 に示す。細孔内に炭素が完全に充填されていると考えられる I-FA-100 はシリカ除去後も(100)方向からはハニカム状に配列したロッド状のカーボンが、(110)方向からは均一な太さのカーボンが規則的に並ぶ様子が見られた。ロッド状のカーボン表面も比較的滑らかである。これに対し、I-FA-40 は(110)方向からロッド状のカーボンが配列した様子が観察できるが、拡大してみると表面の凹凸が目立ち、配列も不規則であることがわかる。窒素吸脱着の結果から考察にしたように、均一な炭素層が形成されていれば、シリカ骨格除去後も規則的な配列は維持されるはずである。しかし SEM 像から規則性が失われていることがわかったので、炭素層が均一に形成されていない可能性も示唆された。

### I-FA-100



### I-FA-40

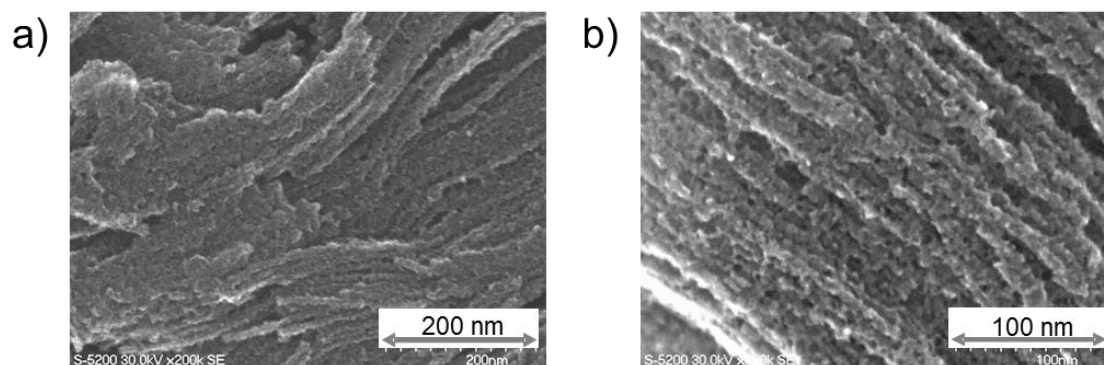
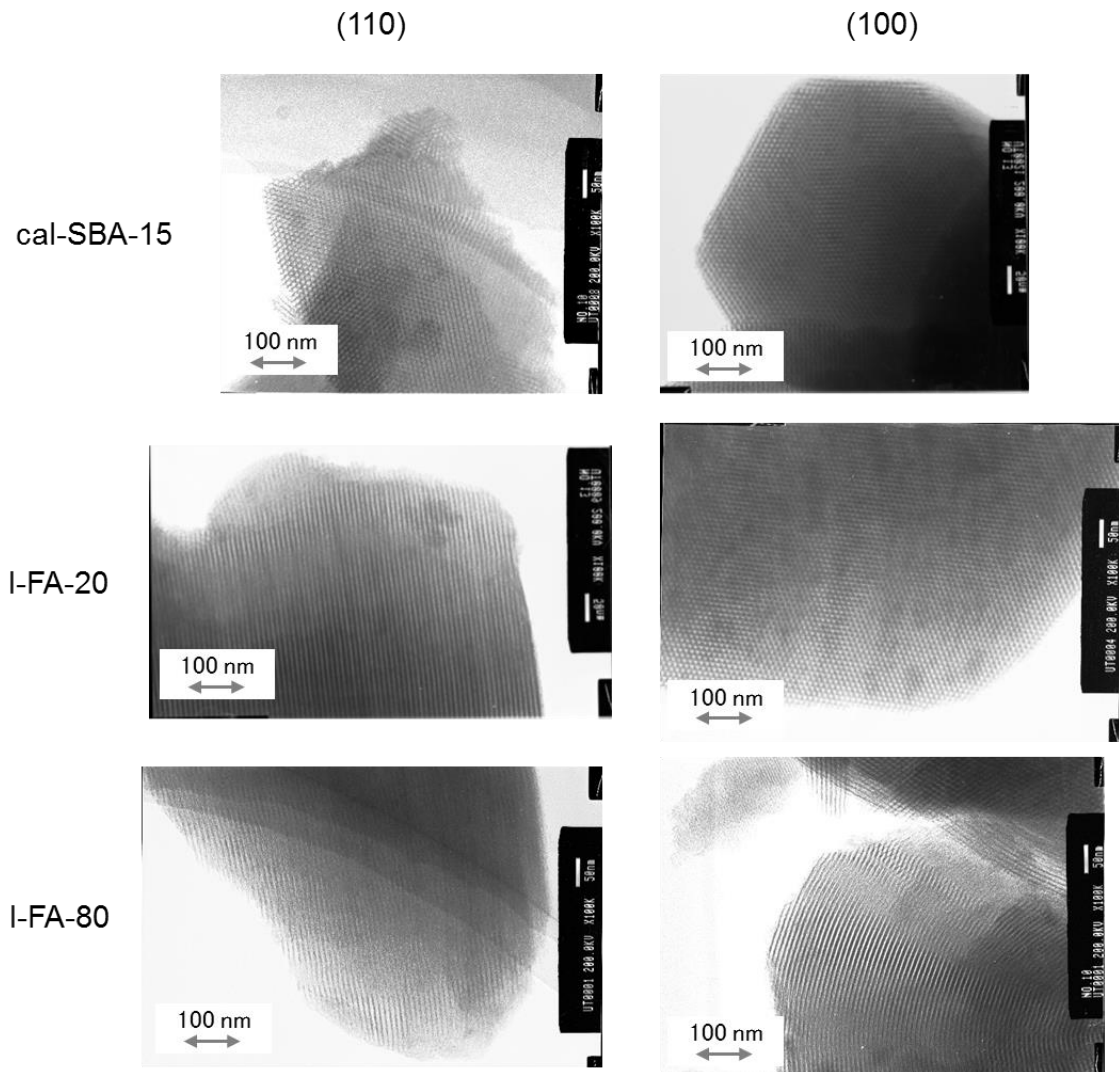


Fig. 4-13 FE-SEM images of I-FA-100 and I-FA-40 after removing silica

**TEM** 細孔内部の様子を観察するため、TEM による観察も行った。結果を Fig. 4-14 に示す。SBA-15 と I-FA-20、I-FA-80 についてそれぞれ(100)、(110)からの TEM 像を示す(Fig. 3-17)。いずれも(100)方向からの像により 2D-hexagonal 構造であること、(110)方向から像によりシリンダー状の細孔を持つことがわかる。3つのサンプルについての像を比較すると、細孔の構造については詳細が観察できたものの、シリカ部分と炭素部分の違いはわからない。よって炭素量による細孔内の分布の違いについて、TEM からわかることはなかった。



**Fig. 4-14** TEM images of cal-SBA-15, I-FA-20 and I-FA-80

ラマン分光分析 炭素の構造を解析するためにラマン分光分析を行った。その結果を Fig. 4-15 に示す。1613  $\text{cm}^{-1}$  に比較的鋭いピーク、1350  $\text{cm}^{-1}$  にブロードなピークが見られた。前者は単層のグラファイトの伸縮運動に由来する G-Band、後者は面内の分子サイズの欠陥や並進対称性の低下といった不規則な構造に由来する D-Band であると考えられる [16, 17, 43]。また XRD の高角側のパターンからはグラファイト構造に起因する  $2\theta = 26^\circ$  付近のピークは観察できなかった (Fig. 4-15)。これらのことから、コンポジット中の炭素はグラファイト構造部分もあるものの、アモルファス部分が多いことがわかった。

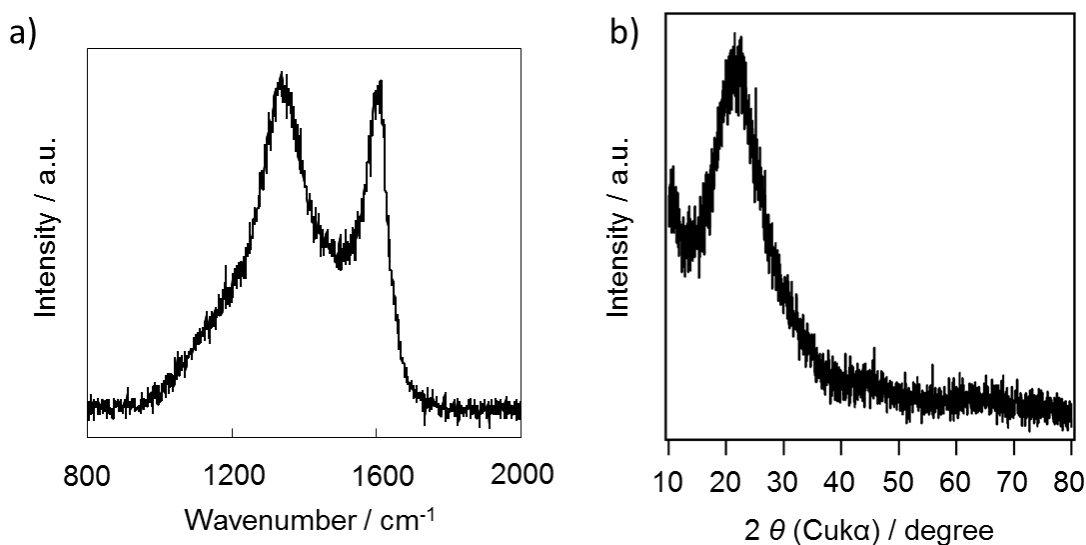


Fig. 4-15 a) Raman spectrum and b) XRD pattern of I-FA-60

水吸脱着測定 Fig. 4-16 に I-FA-20~I-FA-80 の水吸脱着等温線を示す。等温線の型、吸着量とも炭素量の差を顕著に表すほどの違いは見られない。また  $P/P_0$  が低い範囲での立ち上がりも SBA-15 と似ており、炭素を含んで疎水的になった様子は観察できない。

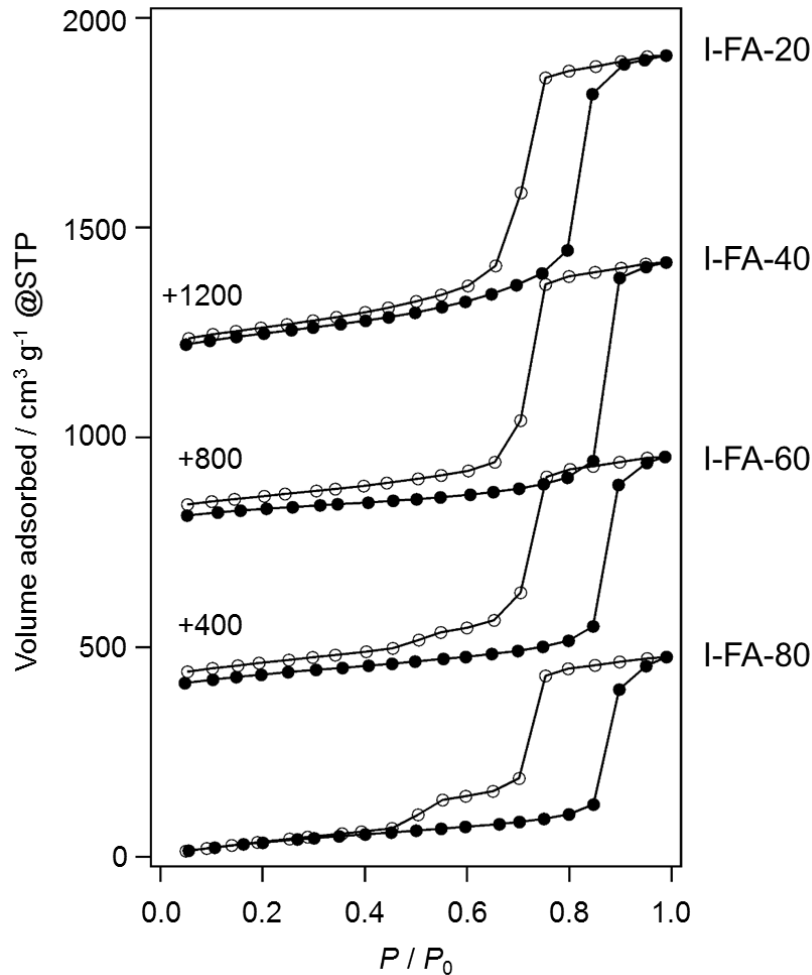


Fig. 4-16 Water adsorption-desorption isotherms of composites

含浸法についてのまとめ 以上の結果からフルフルアルコールの含浸法によって合成したコンポジットの、細孔内での炭素の分布状態について考察する。Table 4-5 の窒素吸脱着測定の結果からは炭素量の増加に伴って、比表面積、細孔径が減少していることがわかる。このことからメソポーラスシリカ細孔内に均一な炭素層が形成され、その厚みが増していくモデルが考えられる。しかしシリカ除去後のカーボンの FE-SEM による観察では、炭素量が少ないコンポジットは規則的な配列が乱れていることがわかった。



また均一な炭素層が形成されているとすると、水の吸着量に大きな違いが生じるはずであるが、Fig. 4-16 の等温線を見ると、炭素量の変化に伴う吸着量の差はほとんどない。これらの結果からは細孔内では不均一に塊状の炭素が付着している部分が多いと考えられる。このような結果となった原因について考察する。

まずアルミナ触媒の分散性についてであるが、塩化アルミニウム水溶液を長時間かけて浸透させるので、細孔内にはほぼ均一に酸点があると考えられる。

今回は炭素源とシリカを混合して加熱したので、フルフリルアルコールが蒸気となって細孔内に侵入していったと考えられる。細孔容量より炭素源の量が少なかったため、入り口付近で触媒に触れたものから重合が進み、細孔の奥まで到達しなかった可能性が大きい。このため今回の合成法では、均一な炭素層の形成ができなかったと考えられる。

#### 4.3.4 合成法の比較

ガス吸着 ベンゼンの吸着等温線の測定結果を Fig. 4-17 に示す。いずれの吸着等温線も毛細管凝縮による立ち上がりを示した。コンポジット中の炭素量は I-FA-40 が 12.2 wt%、E-FA-900 が 8.6 wt% で、I-FA-40 の方が多い。相対圧が低い範囲での等温線を比較すると、I-FA-40 では  $P/P_0 = 0.1$  以降から吸着量の増加の割合が徐々に小さくなっていく

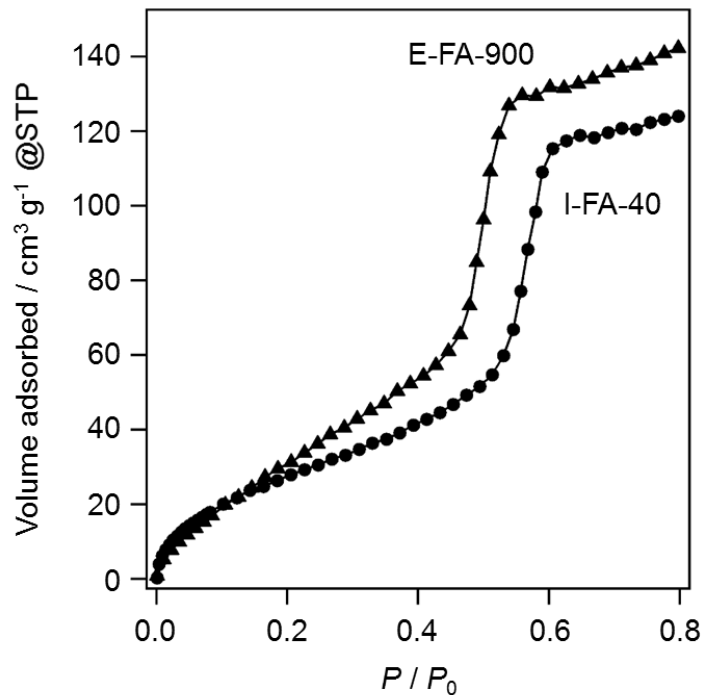


Fig. 4-17 Comparison of benzene adsorption isotherms by different synthesis methods

くのに対し、E-FA-900では毛細管凝縮による立ち上がりが見られる  $P/P_0 = 0.4$  付近まで吸着量が直線的に増えていく。このことから E-FA-900の方がベンゼンとの吸着相互作用が強い表面、つまり炭素で覆われていて有機物の吸着できる部分が多いと考えられる。

**水吸脱着測定** Fig. 4-18に様々な合成法によるコンポジットの298 Kでの水吸着等温線の低圧部分を拡大して示す。吸着熱が大きい場合、吸着相互作用が大きくなるため等温線は低圧部で立ち上がり、逆に吸着熱が小さいときは、吸着相互作用が小さく、低圧部での吸着量が少なくなる。Table 4-6には各コンポジットの炭素量を示す。

含浸法で合成したコンポジットは  $P/P_0 = 0.5$  付近までの立ち上がりが上に凸になっており、吸着量が急激に増加している。また I-FA-20 と I-FA-40 を比較すると、炭素量の少ない I-FA-20の方が増加の割合が大きい。エステル化反応生成物は同じ範囲での立ち上がりが下に凸になっており、吸着量の増加の割合は含浸法のコンポジットに比べて緩やかである。また E-FA-40 と E-FA-900 では炭素量の少ない E-FA-40の方が吸着量の増加の割合が大きい。合成法の違いにより等温線の立ち上がりの様子は異なるものの、炭素量が少ないほど、低圧での吸着量が多くなる傾向は同じであった。

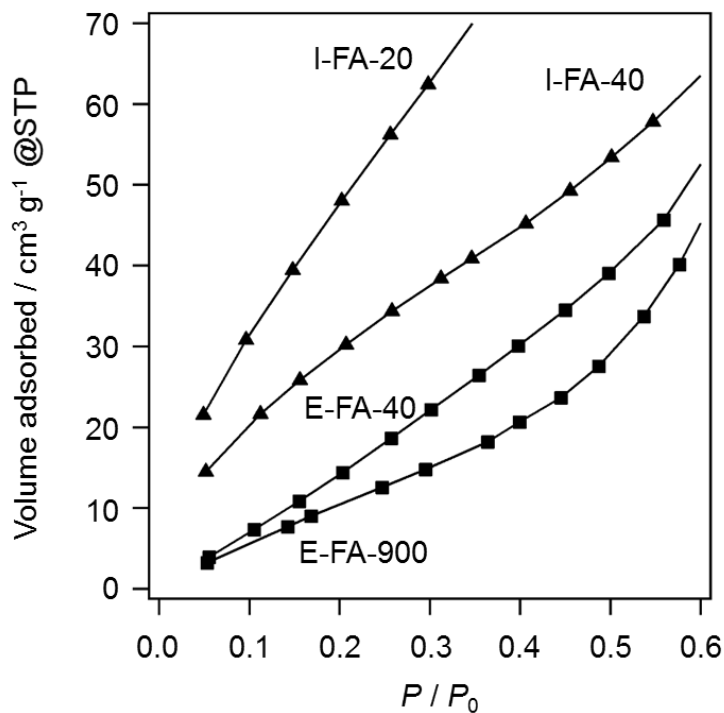


Fig. 4-18 Comparison water adsorption isotherms of different synthesis methods

Table 4-6 Comparison of content of carbon in composites

Sample	C content (wt%)
I-FA-20	4.8
I-FA-40	12.2
E-FA-40	5.6
E-FA-900	8.6

ベンゼンと水それぞれの吸着等温線の相対圧が低い範囲での挙動を詳細に比較することで、以下のような考察ができる。水の吸着等温線からは含浸法でのコンポジットの方が吸着量の増加の割合が大きいことから、表面と水の吸着相互作用が強い、つまり親水的であることがわかる。ベンゼンの吸着等温線からはエステル化反応生成物の方が吸着量の増加の割合が大きいことから表面と疎水性物質の吸着相互作用が強いことがわかる。これらの結果は矛盾せず、エステル化生成物の方が含浸法によって合成されたコンポジットより炭素の分布が均一であることが示唆された。

**TG-DTA** 物理混合のサンプル mix-FA-as、含浸法による I-FA-40 の 90 °C の熱処理、エステル化反応生成物 E-FA-900-as について TG-DTA を測定した結果を Fig. 4-19 に示す。物理混合のサンプルと I-FA-40 については TG 曲線から炭化前にはいずれも 200 ~700 °C で重量減少が見られる。DTA を見ると 360 °C と 550 °C に 2 つのピークがある。Fig. 4-18 で比較した 3 つのサンプルはいずれも 90~100 °C で約 24 時間加熱を行っているため、重合が起こるとすれば、同程度まで進行していると考えられる。TG 曲線を見ると重量減少が起こる温度範囲はほぼ同じである。一方 DTA 曲線では物理混合、E-FA-40 は 2 つのピークが見られるのに対し、E-FA-900-as では低温側のピークが 1 つだけである。重合によって燃焼温度が高くなるとすると、高温側のピークが見られない E-FA-900-as ではフルフリルアルコールの重合が起こっていないと考えられる。これは NMR の結果とも一致する。

これら 3 つのサンプルの炭化後の TG-DTA の結果を Fig. 4-20 に示す。炭素の燃焼と考えられる 550~750 °C での重量減少が共通して見られ、合成法によらず炭化後の炭素は同じような状態にあると考えられる。

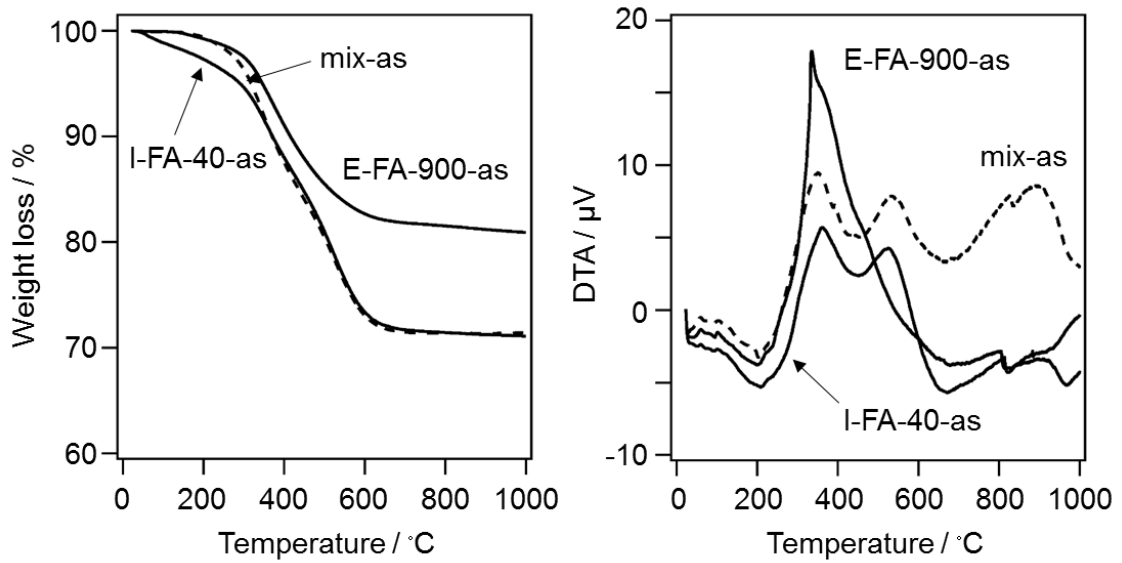


Fig. 4-19 Comparison TG (left panel) and DTA (right panel) of samples before carbonization

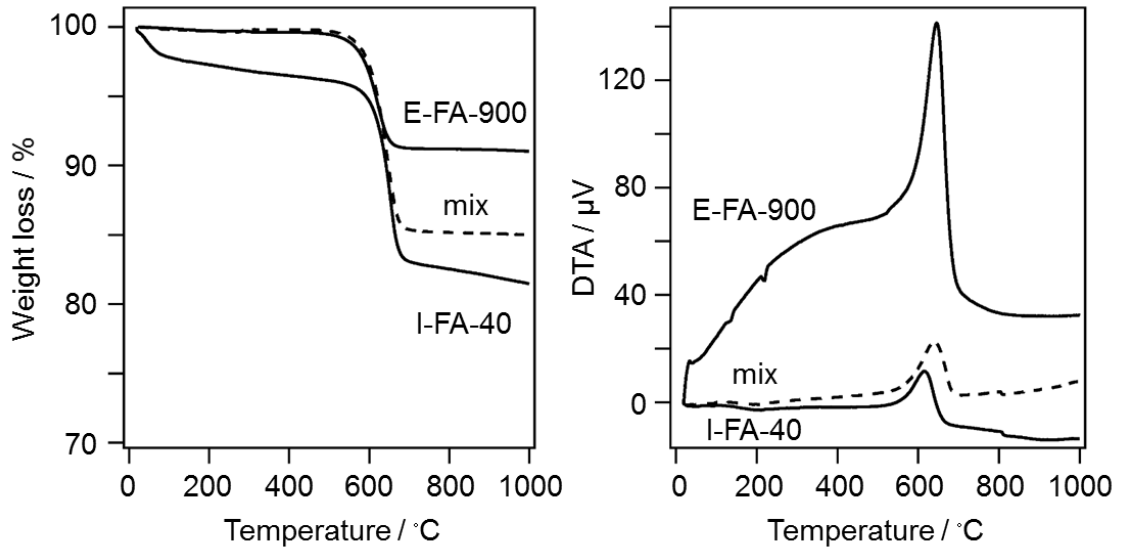


Fig. 4-20 Comparison TG (left panel) and DTA (right panel) of samples after carbonization

#### 4.4 結言

メソポーラスシリカの細孔形状を活かしたコンポジット材料の合成法として、表面シラノール基と炭素源のアルコールのエステル化反応による結合形成でできる無機有機ハイブリッド材料を中間材料として利用する方法が有効であることを示した。この方法により、規則的な構造を有するメソポーラスシリカ/カーボンコンポジットが合成可能となった。同じメソポーラスシリカと炭素源を用いて従来の含浸法により合成したコンポジットと比較すると、炭素の含有量は少ないながら、表面が疎水的であることを示す解析結果が得られたことから、細孔内に均一な炭化層が形成されたと考えられる。

この手法はメソポーラスシリカの特徴である、均一なメソ孔、規則的な細孔配列を活かした、レプリカ構造ではない、炭素からなる多孔性材料の合成手法として利用できると考える。

#### 4.5 引用文献

- [1] C. Kresge, M. Lwownowicz, W. Roth, J. Vartuli, J. Beck, Ordered Mesoporous Molecular-sieves Synthesized by A Liquid-Crystal Template Mechanism, *Nature* 359(6397) (1992) 710-712.
- [2] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Frederickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores, *Science* (Washington, D. C.) 279(5350) (1998) 548-552.
- [3] R. Ryoo, C.H. Ko, M. Kruk, V. Antochshuk, M. Jaroniec, Block-Copolymer-Templated Ordered Mesoporous Silica: Array of Uniform Mesopores or Mesopore-Micropore Network?, *J. Phys. Chem. B* 104(48) (2000) 11465-11471.
- [4] M. Kruk, M. Jaroniec, C.H. Ko, R. Ryoo, Characterization of the Porous Structure of SBA-15, *Chem. Mater.* 12(7) (2000) 1961-1968.
- [5] R. Ryoo, S.H. Joo, S. Jun, Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation, *J. Phys. Chem. B* 103(37) (1999) 7743-7746.
- [6] S. Jun, S.H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, Synthesis of New, Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesostructure, *J. Am. Chem. Soc.* 122(43) (2000) 10712-10713.

- [7] K.P. Gierszal, T.-W. Kim, R. Ryoo, M. Jaroniec, Adsorption and Structural Properties of Ordered Mesoporous Carbons Synthesized by Using Various Carbon Precursors and Ordered Siliceous P6mm and Ia $\bar{3}$ d Mesostructures as Templates, *J. Phys. Chem. B* 109(49) (2005) 23263-23268.
- [8] T.-W. Kim, I.-S. Park, R. Ryoo, A synthetic route to ordered mesoporous carbon materials with graphitic pore walls, *Angew. Chem., Int. Ed.* 42(36) (2003) 4375-4379.
- [9] A.B. Fuertes, T.A. Centeno, Mesoporous carbons with graphitic structures fabricated by using porous silica materials as templates and iron-impregnated polypyrrole as precursor, *J. Mater. Chem.* 15(10) (2005) 1079-1083.
- [10] X. Liu, F. Chang, L. Xu, Y. Yang, P. Tian, L. Qu, Z. Liu, Preparation of ordered carbon/silica hybrid mesoporous materials with specific pore size expansion, *Microporous Mesoporous Mater.* 79(1-3) (2005) 269-273.
- [11] W.-H. Zhang, C. Liang, H. Sun, Z. Shen, Y. Guan, P. Ying, C. Li, Synthesis of ordered mesoporous carbons composed of nanotubes via catalytic chemical vapor deposition, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* 14(23) (2002) 1776-1778.
- [12] L. Li, H. Song, X. Chen, Ordered mesoporous carbons from the carbonization of sulfuric acid-treated silica/triblock copolymer/sucrose composites, *Microporous Mesoporous Mater.* 94(1-3) (2006) 9-14.
- [13] D. Kawashima, T. Aihara, Y. Kobayashi, T. Kyotani, A. Tomita, Preparation of Mesoporous Carbon from Organic Polymer/Silica Nanocomposite, *Chem. Mater.* 12(11) (2000) 3397-3401.
- [14] L. Zhou, X. Liu, J. Li, N. Wang, Z. Wang, Y. Zhou, Synthesis of ordered mesoporous carbon molecular sieve and its adsorption capacity for H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>, *Chem. Phys. Lett.* 413(1-3) (2005) 6-9.
- [15] A. Vinu, K.Z. Hossain, G.S. Kumar, K. Ariga, Adsorption of  $\alpha$ -histidine over mesoporous carbon molecular sieves, *Carbon* 44(3) (2006) 530-536.
- [16] G. Liu, S. Zheng, D. Yin, Z. Xu, J. Fan, F. Jiang, Adsorption of aqueous alkylphenol ethoxylate surfactants by mesoporous carbon CMK-3, *J. Colloid Interface Sci.* 302(1) (2006) 47-53.
- [17] M. Hartmann, Ordered Mesoporous Materials for Bioadsorption and Biocatalysis, *Chem. Mater.* 17(18) (2005) 4577-4593.
- [18] F. Su, X.S. Zhao, Y. Wang, J. Zeng, Z. Zhou, J.Y. Lee, Synthesis of Graphitic Ordered Macroporous Carbon with a Three-Dimensional Interconnected Pore Structure for Electrochemical Applications, *J. Phys. Chem. B* 109(43) (2005) 20200-20206.
- [19] R. Demir-Cakan, M. Morcrette, F. Nouar, C. Davoisne, T. Devic, D. Gonbeau, R. Dominko, C. Serre, G. Ferey, J.-M. Tarascon, Cathode Composites for Li-S Batteries via the Use of

- Oxygenated Porous Architectures, *J. Am. Chem. Soc.* 133(40) (2011) 16154-16160.
- [20] T. Kimura, K. Kuroda, Y. Sugahara, K. Kuroda, Esterification of the silanol groups in the mesoporous silica derived from kanemite, *J. Porous Mater.* 5(2) (1998) 127-132.
- [21] G.C. Ossenkamp, T. Kemmitt, J.H. Johnston, New Approaches to Surface-Alkoxylated Silica with Increased Hydrolytic Stability, *Chem. Mater.* 13(11) (2001) 3975-3980.
- [22] G.C. Ossenkamp, T. Kemmitt, J.H. Johnston, In Situ Synthesis of Polysulfides Covalently Bonded to Silica, *J. Colloid Interface Sci.* 249(2) (2002) 464-470.
- [23] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures, *J. Am. Chem. Soc.* 120(24) (1998) 6024-6036.
- [24] S. Spange, H. Muller, C. Jager, C. Bellmann, Fabrication of carbon/silica hybrid materials using cationic polymerization and the sol-gel process, *Macromol. Symp.* 177(Synthesis of Defined Polymer Architectures) (2002) 111-124.
- [25] [https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre\\_index.cgi?lang=jp](https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=jp)

## 第5章 総括と今後の展望

多孔性材料は様々な場面で幅広く利用されている材料であり、構成する材料、細孔の大きさや配列、粒子や膜といった形態など、数多くの種類がある。

用途に適した細孔の大きさ、形状などを狙い通りに合成できることは、材料の応用において重要な点である。現在は原料となるモノマーの調製、反応条件の最適化などの手段による研究が中心となっているが、ビルディングブロックを設計、組み上げて目的の細孔を形成する手法はさらに精密なコントロールを可能にすると考えられる。特に細孔径が2 ~ 50 nm のメソ孔を有する材料は、界面活性剤の鋳型を用いた合成が一般的な手法であり、多孔性材料とするためには鋳型の除去操作が不可欠である。

本研究でははじめにナノビルディングブロックを用いる手法でのメソ孔材料の合成を目指した。さらにシロキサン骨格に点在しているシラノール基を利用して無機骨格と有機成分間に結合を形成し無機有機ハイブリッド中間材料を経由したメソ孔多孔性材料の合成を目的とした。

第1章では序論として、多孔性材料の紹介、および多孔性材料の主要な評価方法であるガス吸着法、特にメソ孔の構造解析法について、詳細に述べた。続いてハイブリッド材料について紹介した。

第2章では無機有機ハイブリッドビルディングブロックとして環状シロキサン化合物を用いた直接合成によるメソ孔を有するポーラスポリマーの合成を目指した。かご型シロキサン化合物をビルディングブロックとする研究例は多くあるが、環状シロキサン化合物についての報告は少ない。環状シロキサン化合物の場合、各シリコン原子に官能基が2つ導入できる。3員環および4員環の環状シロキサン骨格を持つビルディングブロックをポリマー化することで、メソ孔の存在を示唆する Type IV の等温線を示すポーラスポリマーの合成に成功した。界面活性剤の鋳型を必要としないメソ孔材料の合成手法であり、さらにポリマー化反応に活性な基と不活性な基の組み合わせを変えることで、同じシロキサン骨格を持つ場合でも異なるメソ孔形状を作り分けられることを示した。またこの材料は同じくハイブリッド材料である PMO、MOF と比べると、細孔内表面にビルディングブロックに由来するフェニル基やシラノール基などの官能基の存在が多いと考えられ、様々な分子に対して吸着能を発揮できる可能性が考えられる。

第3章ではメソ孔を有する有機ポリマーの合成手法として、第2章で合成した異なるメソ孔構造を有する無機有機ハイブリッドポーラスポリマーを中間材料とすることで、



その細孔構造を活かした2種類の有機ポーラスポリマーの合成に成功した。既報の有機ポーラスポリマーはマイクロ孔材料が多く、またメソ孔を有する場合でもその形状は類似したものであることがガス吸着の結果から推測される。本手法により有機ポーラスポリマーとしては新しい形状のメソ孔材料が得られた。この材料は同じく有機ポーラスポリマーであるCOFなどの材料と比較して、大きな細孔を有していることが特徴であり、大きな分子の反応場などへの応用も考えられる。

第4章では、メソポーラスシリカの均一な細孔径、規則的な細孔径という特徴を利用したメソポーラスシリカ/カーボンコンポジット材料の合成を目指した。シリカ表面のシラノール基と炭素源のアルコールがエステル化によって結合を形成し、ハイブリッド化した中間材料を用いることで、細孔内に疎水的な表面を持つコンポジット材料の合成に成功した。従来の合成法に比べ、少ない炭素量で均一な炭素源の導入が可能となり、無機有機ハイブリッド化が新しい合成法となる可能性がある。

本研究の無機有機ハイブリッド材料を利用したメソポーラス材料の合成手法は、界面活性剤の鋳型を必要としない新規な方法である。鋳型を必要とする合成では、鋳型の除去のために、抽出、焼成などの手順が不可欠であり、官能基の導入などに際しては耐性を考慮する必要があるが、本法はより幅広い官能基に対して用いることが可能と考えられる。無機有機ハイブリッドビルディングブロックの設計や、無機と有機間の結合形成による無機有機ハイブリッドを中間材料として利用する方法は、シロキサン以外の無機骨格の無機有機ハイブリッド材料や機能性を有する官能基からなる有機材料への展開が可能であると考えられる。第2,3章で合成したポリマーはいずれも細孔の形状を活かした分離材などとしての応用の他、無機有機ハイブリッドポリマーはシラノール基を利用した機能性の付与なども可能な材料である。第4章で合成したコンポジットは疎水的な表面を利用した反応場などへの応用も期待できる。

## 論文リスト

### 本博士論文に関わる論文

#### 第 2 章

1. S. Seo, W. Chaikittisilp, N. Koike, T. Yokoi and T. Okubo, “Porous inorganic–organic hybrid polymers derived from cyclic siloxane building blocks: Effects of substituting groups on mesoporous structures”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 278, 212-218.

#### 第 3 章

2. S. Seo, W. Chaikittisilp, N. Koike, T. Yokoi and T. Okubo, “Micro- mesoporous organic polymer network by template of hypercrosslinked organic–inorganic hybrid polymers”, *In preparation*.

#### 第 4 章

3. T. Yokoi, S. Seo, N. Chino, A. Shimojima and T. Okubo, “Preparation of silica/carbon composites with uniform and well-ordered mesopores by esterification method” *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 124, 120–130.

### 本博士論文に含まれない論文

B. P. Gindt, Z. Tang, D. L. Watkins, D. G. Abebe, S. Seo, S. Tuli, H. Ghassemi, T. A. Zawodzinski and T. Fujiwara, “Effects of Sulfonated side Chains used in polysulfone based PEMs for VRFB separator”, *Journal of Membrane Science*, 2017, 532, 58-67.

## 謝辞

本博士論文は東京大学大学院 工学系研究科 化学システム工学専攻 大久保・脇原研究室での研究成果をまとめたものです。この研究に関わった全ての人に感謝の意を表します。

指導教員である大久保達也教授には、博士課程での研究の機会を与えていただき、研究に関するご指導をいただいたことはもちろん、平坦な道のりではなかったこの期間中、常に気にかけていただき、感謝の気持ちは言い表せないほどです。先生の励ましのお言葉がなければ決してここまでくることはできなかったと思います。

脇原徹准教授には、研究の心構えを教えていただき、また生活面での悩みをご相談させていただいたり、常に温かく見守り支えていただき、本当にありがとうございました。ご多忙な先生を見ていると、自分ももっとやれるはずだという気持ちになりました。

Watcharop Chaikittisilp 元助教には研究の直接の指導をしていただきました。豊富な知識と経験をお持ちで、研究のアイデア、データの解釈など次々とお話しいただくたびに、私も少しでも近づかなければとの思いに駆られました。背中はずいぶん遠いままだったと思います。英語を書くのが苦手で苦勞する私の種々の原稿を丁寧に直していただいたり、研究全般に渡って大変お世話になりました。心から感謝を申し上げます。

「プラチナ社会」総括寄附講座の菊池康紀准教授、下野僚子特任助教、兼松祐一郎学術支援専門職員のみなさまは、研究分野は違えど同世代ということもあり、悩みを相談したり、励ましの言葉をいただいたり、お話できる機会を楽しみにしていました。本当にありがとうございました。

東京工業大学の横井俊之准教授には、固体 NMR と SEM の測定をしていただき、本研究における重要なデータとなりました。お忙しい中、いつでも快く引き受けいただき、心から感謝しています。

早稲田大学の下嶋敦教授には、研究室に同じ分野の研究をしているメンバーがおらず、なかなか展望が開けないときに貴重なご意見をいただき、お蔭様で研究の方針がぶれずに終わられたと思っています。また研究のみならず進路などについても相談にのっていただき、何とかやってこられました。深く感謝の意を表します。

小倉賢教授、高鍋和広教授、伊藤大知准教授、内田さやか准教授のみなさまには、論文審査の副査をお引き受けいただいたことに感謝いたします。

約10年ぶりに研究室に戻ってきたため、学生のみなさんと世代が違っていました、分け隔てなく接してくれた研究室のメンバーにも心から御礼を申し上げます。みなさんとの話は新鮮で、楽しみな時間でもありました。

大久保・脇原研究室の技術職員であった井部紗代子さん、秘書であった、横山和子さん、小谷恵子さん、吉原朋子さん、現在の秘書である、野口千花さん、源直美さん、吉森晃代さんにはいつも大変お世話になりました。本当にありがとうございました。仕事上だけではなく、私の個人的な事情も気にかけていただき、心強い存在でした。

最後になりましたが、博士課程への入学を相談したときも、研究生活に行き詰っているときも、いつも背中を押してくれた夫、元気に保育園に通って母の研究生活を支えてくれた娘にも心からありがとうございましたと言いたいと思います。