

氏 名	なが みね しん すけ 長 嶺 信 輔
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2094 号
学位授与の日付	平 成 13 年 9 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 化 学 工 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Synthesis of Mesostuctured Solids Templated by Surfactant Micellar Structure (界面活性剤分子集合体構造を鋳型として利用したメソ構造性固体の創製)
論文調査委員	(主 査) 教 授 谷 垣 昌 敬 教 授 東 谷 公 教 授 田 門 肇

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、界面活性剤分子が溶液中で自発的に形成する分子集合体構造を鋳型としたメソ構造性固体の創製およびその構造制御の可能性を検討した成果についてまとめたものであり、6章から成っている。

第1章は序論であり、種々の界面活性剤溶液構造について紹介し、溶液構造を鋳型とした既往の研究についてまとめている。

第2章では界面活性剤臭化セチルトリメチルアンモニウム (CTAB) の長大な紐状分子集合体水溶液中で形成するゲル網目構造中でシリカを生成させ、シリカ微粒子の凝集による成長を光散乱法により追跡している。CTAB ゲルの網目構造によって仕切られた空間内では、シリカ微粒子の運動は網目構造により幾何学的に抑制される。その結果、微粒子の成長は終了までに100時間以上を要するという、均一な溶媒中でのものに比べて非常に緩やかなものとなる。最終的なシリカ微粒子の大きさは50—200nm程度であり、CTAB濃度により網目構造の緻密さを変化させることで制御が可能である。さらに網目構造が微粒子に及ぼす拘束を調和振動子ポテンシャルで表現する事により微粒子の運動をモデル化し、動的散乱から得られるデータの解析することで、網目の緻密さ、微粒子の大きさに伴い、微粒子が受ける拘束力が増大することを明らかにしている。

第3章では界面活性剤塩化セチルトリメチルアンモニウム (CTAC) とシリカの混合溶液をスピニング法によりガラス基板上に塗布、乾燥し、均一な厚さ(200—400nm)を持つメソ構造性シリカ薄膜を作製し、前駆体溶液中の初期CTAC濃度、水濃度の、薄膜のメソ構造に対する影響を検討している。CTAC濃度を増加させることにより、発現するメソ構造はヘキサゴナル→キュービック→ラメラ構造の順に変化する。ただしキュービック構造は水/シリカモル比が10以上の高水濃度条件下でのみ形成され、キュービック構造が占めるCTAC濃度領域は水濃度の増加に伴い拡大する。以上の結果は薄膜のメソ構造の前駆体溶液組成による制御の可能性を示している。続いて溶媒の蒸発に伴うシリカ-CTACメソ構造の形成過程を、時系列のX線回折測定で追跡し、溶媒の蒸発が進行するにつれて多数の回折ピークの発現、消失が観測された後、キュービック構造を経て最終的にラメラ構造の形成に至る過程を明らかにしている。

第4章ではシリカ-CTAC混合溶液を出発原料とし、溶媒を蒸発させることによりヘキサゴナル構造を鋳型としたメソポーラスシリカのバルク体の作製を試みている。この方法で孔径約2nmのメソ孔がヘキサゴナルに配列した、厚さ0.2mmの透明かつ均一なフィルム状メソポーラスシリカの作製に成功し、メソ構造の秩序性に対する前駆体溶液中の水濃度および乾燥温度の影響について検討している。高秩序のメソ構造を発現させるためには溶液のゲル化以前に乾燥によりCTAC濃度を十分高くする必要がある。ここでは水濃度を低くすることにより溶液の乾燥時間を短縮し、かつシリカのゲル化速度を低下させることができ、より高秩序のメソ構造が得られることが示されている。また構造形成時に鋳型となるCTACミセルとそれを取り囲むシリカ壁との間に水の分子層が介在している可能性を示している。乾燥温度の検討により、乾燥温度は溶媒の蒸発、シリカの重合両方に影響するが、40℃以下ではそれらの影響の釣合がとれており、ヘキサゴナル構造の秩序

性は温度にほとんど依存しない。一方、乾燥温度 50°C ではメソ構造の秩序性が 40°C 以下の場合に比べ急激に低下し、シリカの重合を促進する効果が溶媒の蒸発に対する効果を上回ることが示唆される。

第 5 章ではメソポーラスシリカバルク体の作製において、前駆体溶液の酸強度、CTAC 濃度のメソ構造に対する影響について検討している。酸強度が低い場合、溶液のゲル化が抑制されるためより高秩序な構造が得られる。ただし酸強度が小さすぎると TEOS の加水分解が十分進行せずシリカの収率が著しく低くなるので注意が必要である。また CTAC 濃度について検討した結果、CTAC 濃度が低い領域では秩序性は CTAC 濃度に伴い増大すること、および最も高秩序な構造体を与える CTAC 濃度が存在することを示している。

第 6 章は結論であり、本論文で得られた成果について要約し、今後の課題について述べている。

論文審査の結果の要旨

本論文は界面活性剤分子が溶液中で自発的に形成する分子集合体構造を鋳型としたメソ構造型固体の創製、およびその構造制御の可能性を検討した成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. 界面活性剤臭化セチルトリメチルアンモニウム (CTAB) の長大なミセルが形成するゲル網目構造中でシリカ微粒子を作製したところ、微粒子の成長過程は網目構造による幾何学的拘束により影響を受け、その結果微粒子の凝集による成長が著しく遅くなった。この成長抑制効果は CTAB 濃度が高くなる程、すなわち網目構造がより緻密になる程大きくなり、CTAB 濃度による微粒子サイズ制御の可能性が示された。
2. 界面活性剤塩化セチルトリメチルアンモニウム (CTAC) の存在下でシリカゾルをガラス基板状にスピンコーティング法により塗布、乾燥し、界面活性剤液晶構造を鋳型としたメソ孔性シリカ薄膜を作製した。試料溶液中の界面活性剤濃度、水濃度により、ヘキサゴナル、キュービック、ラメラなど種々のメソ構造を薄膜に持たせ、かつ制御することが可能となった。
3. 深さ数ミリメートルのシリカー CTAC 混合溶液を乾燥し、ヘキサゴナル構造を持つ厚さ約 0.2mm の透明なフィルム状シリカを作製した。乾燥温度、水濃度、イオン強度、CTAC 濃度について検討した結果、溶液のゲル化速度が低下する条件（低温、低水濃度、低イオン強度）、および高界面活性剤濃度がヘキサゴナル構造の高秩序化に有利であることを示した。

以上本論文は、界面活性剤溶液構造が新規な固体材料創製の鋳型として有用であることを示し、かつ固体構造体創製法の指針を示したものであり、学術上、実際に寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成13年8月20日、論文内容とそれに関連した事項について諮問を行った結果、合格と認めた。