

シリカメソ多孔体で観られる様々な構造

ストックホルム大学 寺崎治、阪本康広、宮坂慶一 上海交通大学 車 順愛

【はじめに】

シリカメソ多孔体は黒田らが界面活性剤を層状ケイ酸塩鉱物の層間にインターカレイトさせてメソスケールの周期性を持った有機無機複合体を作製したのに始まり、その後稲垣らによってシリカメソ多孔体 FSM-16 の合成へと発展された。これと独立に、Mobil グループが水-界面活性剤-水溶シリカ系で $p6mm$, $1a-3d$ の対称性を示すシリカメソ多孔体の合成に成功し、多くの注目を浴びることになった。図 1 に水-界面活性剤の状態図の模式図を示す。シリカメソ多孔体は図 1 の相図とある関連を持ちながら、水-界面活性剤-シリカが協奏的に自己組織構造を形成

したと云えるであろう。水-界面活性剤の構造は回折的手段によって調べられて居り、可成りの空間にわたる平均量を観測している事になる。シリカメソ多孔体はその構造を「凍結」した固体と考えられるならば、透過電子顕微鏡(TEM)観察からより小さいスケールでのその構造の微細構造や異なる構造間との関係等が見えて来るであろう。また、その構造評価法は原子スケールではアモルファスなシリカが界面活性剤ミセルのメソスケールでの周期配列をサポートした特異な構造を考慮して展開されなければならない。

【結果と考察】

我々が展開した解析手法 (Electron Crystallography) [1]については研究会で述べるとして、これまでに決めたシリカメソ多孔体の代表的な構造を図 2 に示す。実際に使用する界面活性剤の種類、その濃度、温度等に依存して様々な構造が実現する。それらのパラメーターを系統的に変えて出現する順序は図 1 に相当し Cage type

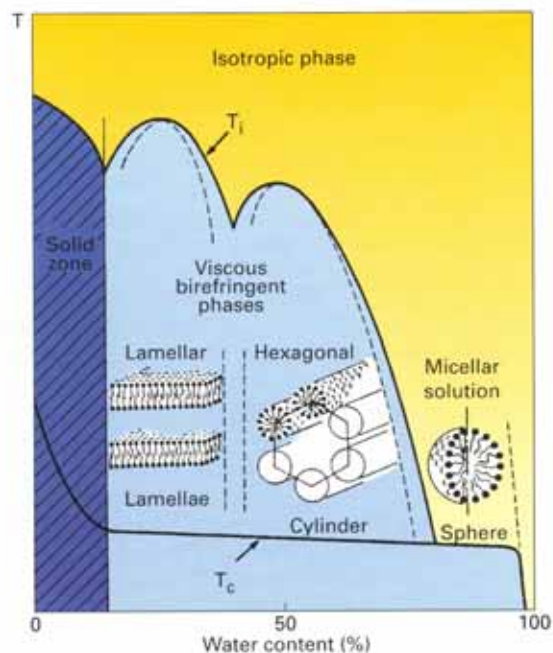


図 1. Schematic water-surfactant phase diagram

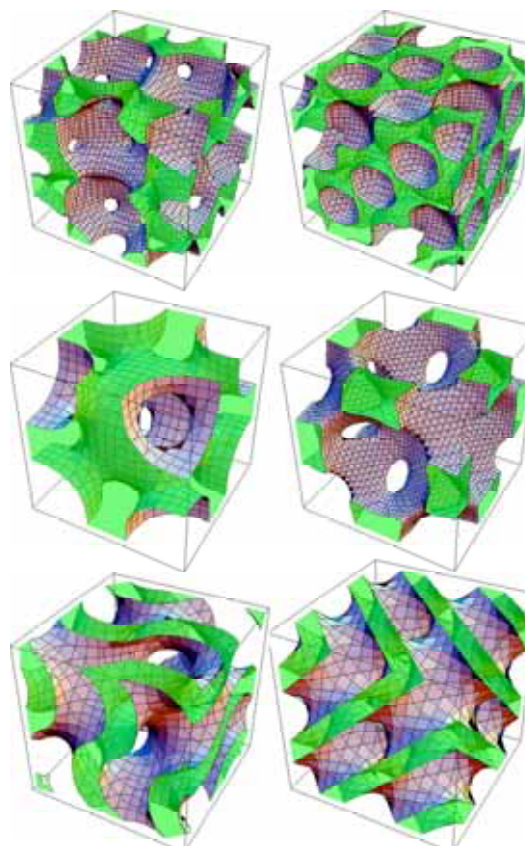


図 2. $Pm-3n$, $Fd-3m$, $Im-3m$, $Ia-3d$, $Pn-3m$ の構造模式図

(*Fm-3m*, *Fd-3m*, *Pm-3n*)--Rod type(*p6mm*)--
Bicontinuous type (*Ia-3d*, *Pn-3m*) -- Lamellar type で
ある[2]。

TEM 像で詳細に観察すると構造の微細な
modulation の様子が見えて来る。例えば Cage type
の *Pm-3n* 構造では、界面活性剤の濃度変化に伴い矢
印で示した一枚の面欠陥が(010) に平行に (図 3)、
次いでそれが[010]に周期的に入り、更には二次元
modulation となり *P4₂/mnm* に至る。

また、最近 liquid crystal で 1 2 回対称を示す例が報
告され、「準結晶」が示唆されている。一方、シリ
カメソ多孔体では「1 2 回対称」に加え「5 回対称」
も観測される。しかし、何れも「準結晶」の条件を
満たしていない。例えば、図 4 の「5 回対称」を示
す Icosahedron は TEM の解析に依ると *Fm-3m* 結
晶の多重双晶粒子である[3]。

現在、electron crystallography によりシリカメソ多
孔体の 3 次元構造、pore volume & pore surface を
self-consistent に求める方法を展開して居り、間に
合えばそれについても報告する[4]。

【結論】

シリカメソ多孔体が水-界面活性剤系が示す構造を
凍結したレプリカであるかどうかについて今後も
検討が必要であろう。しかし、これまで我々が得た

シリカメソ多孔体が示す多様な構造、界面活性剤濃度変化に伴う構造の変化、互いの構造関
係(例えば epitaxial relation)等の詳細な解析結果が水-界面活性剤系を含むソフト系の相図の理
解に何等かの新しい刺激を与える事を期待する。

【参考文献】

- [1] A. Carlsson, M. Kaneda, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo & H. Joo, *J. Electron Microscopy.*
48, 1999, 795, Y. Sakamoto, M. Kaneda, O. Terasaki, D.Y. Zhao, J.M. Kim, G. Stucky, H.J. Shin &
R. Ryoo; *Nature* **408**, 2000, 449.
- [2] C. Gao, H. Qiu, W. Zeng, Y. Sakamoto, O. Terasaki, K. Sakamoto & S. Che, *Chem. Mater.*, **18**,
2006, 3904.
- [3] K. Miyasaka, L.Han, S. Che & O. Terasaki, *Angew.Chem. Int. Ed.*, **45**, 2006, 6516
- [4] K. Miyasaka and O. Terasaki, to be submitted.

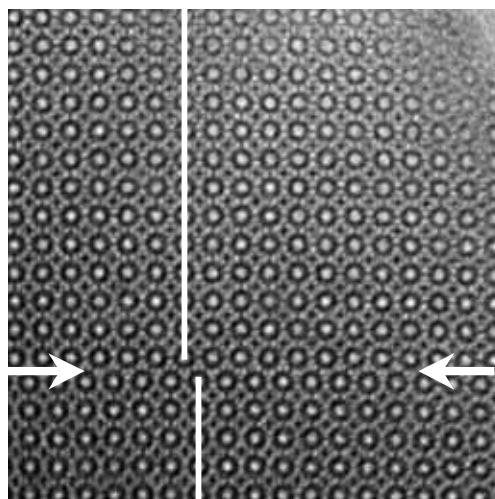


図 3. *Pm-3n* 構造中の面欠陥

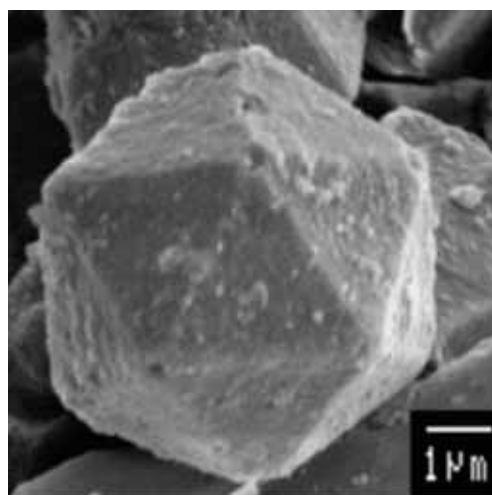


図 4. Icosahedron, Quasicrystal?