

《解 説》

スメクタイト様メソポーラスマテリアルの合成と特性

鳥 居 一 雄

東北工業技術研究所

最近いくつかのメソポーラスマテリアルが合成されて関心を集めている。著者らは非平衡状態の水熱処理で生成した3・八面体型スメクタイトが2, 3 nmの大きさのクラスター状シリケートを層間に含有したシリケート含有スメクタイトであることを見出ししている。これらのクラスター状スメクタイトはピラーとして機能し、多孔性が発現する。シリケート含有スメクタイトに第四級アルキルアンモニウムカチオンをインタカレートして有機複合化スメクタイトにした後、600℃で脱有機物処理することによってスメクタイト様メソポーラスマテリアル(SMM)が得られている。また、高価な有機物を使用しないでSMMを合成する方法も開発されている。本解説ではSMMの細孔特性、触媒活性、化学組成等について、FSM-16やMCM-41と比較しながら紹介した。

1. はじめに

ゼオライトやシリカゲルは多孔体（ポーラスマテリアル）であり、触媒、触媒担体、吸着分離剤などとして工業的に重要である。ポーラスマテリアルはその細孔径から、マイクロポア（～2 nm）、メソポア（2～50 nm）およびマクロポア（50 nm～）に分類される。ゼオライトの細孔径は1 nm以下のマイクロポア領域に存在するため、1 nmより大きい化合物に対しては触媒や分子ふるいとして用いることはできない。一方、シリカゲルのような非晶質系材料は細孔径が大きく、また細孔径分布は幅広いため機能は限定される。そのため、細孔径が1～5 nmで狭い細孔分布を有するポーラスマテリアルの開発が長い間望まれてきていた。

1988年黒田ら¹⁾は、層状ポリケイ酸塩であるカネマイトと界面活性剤を65℃、2週間加温して複合化した後、加熱脱有機物処理することによってメソポーラスシリカを合成した。1993年には、この方法を改良することによって稲垣ら²⁾は六方晶形の規則性を示すメソポーラスマテリアルの合成に成功し、FSM-16と命名した。

1992年Kresgeら³⁾は、界面活性剤と水ガラスなどを水熱処理した後、脱有機物処理によって、シリカ系あるいはシリカアルミナ系メソポーラスマテリアルであるMCM-41を開発した。

一方、1987年に著者ら⁴⁾は、3・八面体型スメク

タイトの一種であるヘクトライトと第四級アルキルアンモニウムカチオンとの複合体を脱有機物処理することによって、比表面積850 m² g⁻¹、平均細孔径4.6 nmのスメクタイト様メソポーラスマテリアル(SMM)を開発した。これら3種のメソポーラスマテリアルは、いずれも界面活性剤をテンプレートとして用いた無機有機複合体を脱有機物処理として得られ、またほぼ同時期に開発されたことでも興味深い。ここではSMMを中心にその細孔特性について紹介し、触媒活性や分離特性についても触れてみたい。

2. スメクタイトの構造と機能

スメクタイトは、AlあるいはMgの八面体シートを2枚のSi四面シートで挟んだケイ酸塩層よりなる層状鉱物である。構造内での価数の異なる陽イオンの同形置換によってケイ酸塩層中にマイナスの層電荷が生じ、層と層は陽イオンによって結合されている。スメクタイトは雲母に比べて層電荷量が約1/3であるため、スメクタイトの層間結合力は弱く、層間の陽イオンは水と配位し、層間距離が広がったり縮んだりする膨潤特性を有する。水中では層間が無限に広がり、分散してコロイド性を示す。スメクタイトは陽イオン交換によってアルキル第四級アンモニウムカチオンを層間に導入することもでき、無機物とも層間化合物を形成する。

3. 多孔体としての合成スメクタイト

合成スメクタイトを工業材料として用いるためには、良好な特性とともに価格に経済性が求められる。低温・低圧あるいは短時間の非平衡状態で合成されるスメクタイトはシリケート含有スメクタイトになっており、ナノオーダーの異方性シリケート（クラスター状スメクタイト層）を層間に含んでいる。これらの層間シリケートがピラーとして機能するため多孔性が発現すると考えられる^{5,6)}。

合成スメクタイトの代表例として水熱合成ヘクトライトの特性を紹介する。Si-Mg含水酸化物を出発物質とする合成法⁷⁾に従って、125~300℃で2時間水熱処理して得られた合成ヘクトライトのメチレンブルー(MB)吸着量及び比表面積と水熱合成温度の関係を図1に示す。水熱合成温度の上昇とともにMB吸着量で示される層電荷が大きくなっており、スメクタイトとしての性質が次第に発現していき、逆に多孔体としての性質が失われていくのがわかる。180℃以上の水熱合成温度で得られた試料は天然ヘクトライトと同様に水に分散してゾルあるいはゲルを形成する。

図2に示されるように、合成ヘクトライトは200℃以下の低温で水熱合成したものは底面間隔が通常のスメクタイトと比較して広がっており層間に何か不純物を含有していることを示唆している。これらの合成ヘクトライトは脱水することによってC軸方向の層間距離が変化して、1.1 nm前後および2.9 nm前後の二つのピークが観察されるようになり、吸脱着測定結果から脱水によってマイクロ・メソポア二元多孔体を形成することが判明した⁵⁾。八面体シートのMgをNi, Co, Zn等の重金属と置換させたヘクトライト等の重金属含有3・八面体型スメクタイトの合成も可能である^{8~10)}。さらに水熱合成時に層構造を形成できないチタンや貴金属等の元素を共存させることによって種々のスメクタイト層間化合物を合成できる¹¹⁾。

4. 合成スメクタイトからSMMへの変換

図3に150℃水熱合成ヘクトライトH-02およびそれから作製したSMM(OH-02)の窒素の吸脱着等温線を示す。SMM(OH-02)はH-02と比べて窒素吸着量が極端に大きくなっているのが判る。第四級アルキルアンモニウムカチオンを層間に導入することにより、ヘクトライト層間にインターカレートしていたクラスター状ケイ酸塩層の配置が変化し

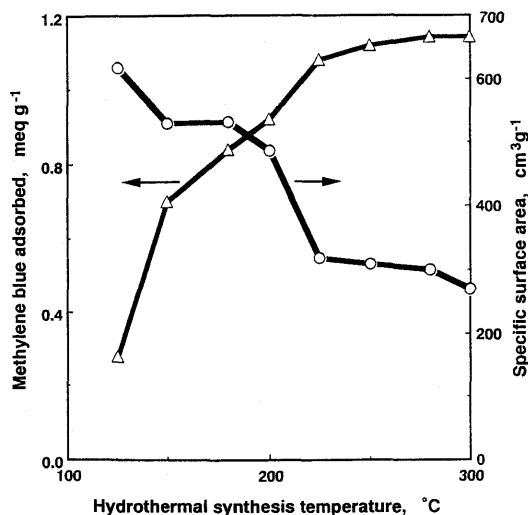


図1 合成ヘクトライトのメチレンブルー吸着量および比表面積と水熱合成温度の関係

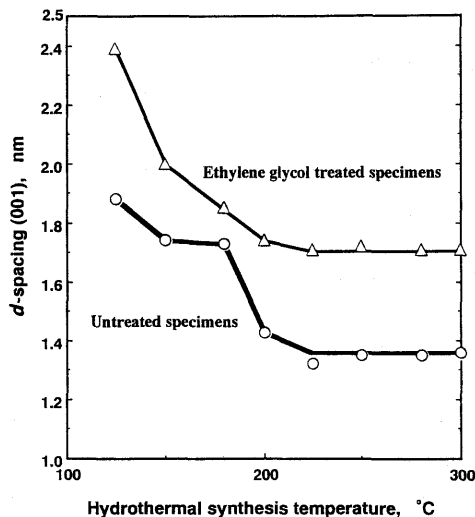


図2 合成ヘクトライトの風乾試料およびエチレングリコール処理試料の底面反射d値と水熱合成温度の関係

て、層間を拡大してメソポアを形成したと考えられる⁶⁾。図4に示される様にSMM(OH-02)の細孔は2~4 nmにかけての狭い領域に存在しているのが判る。

図5にシリケート含有スメクタイトと界面活性剤アーカード2HT75から作製したSMM(OH)と、アーカード2HT75を共存させて直接水熱合成したSMM(P)¹²⁾の細孔容積と細孔径の比較を示す。水熱合成温度が180℃までは両者ともほぼ同様な細孔

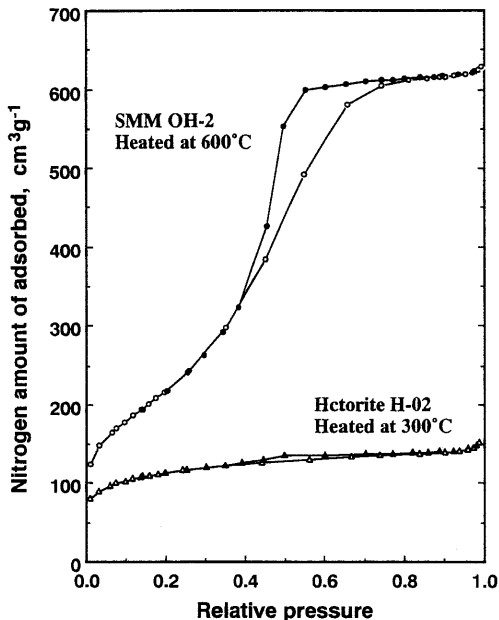


図3 合成ヘクトライト H-02 (300℃加熱処理試料) および H-02 より作製したスメクタイト様メソポーラスマテリアル SMM OH-02 (600℃加熱処理試料) の-196℃における窒素ガスの吸(○, △)・脱着(●, ▲)等温線

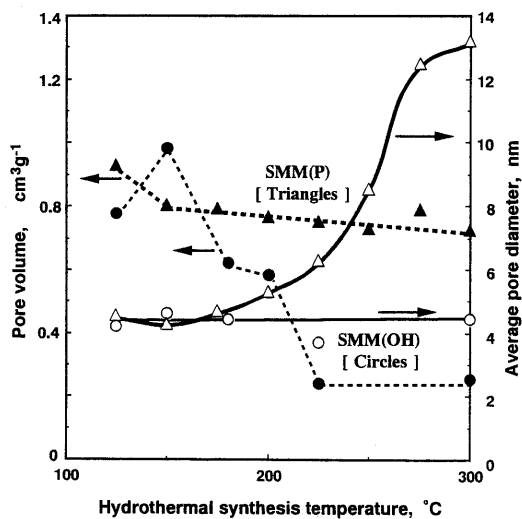


図5 シリケート含有スメクタイトから作製したスメクタイト様メソポーラスマテリアル SMM(OH)と水熱有機複合化して作製した SMM(P)の細孔容積および平均細孔径と水熱合成温度の関係

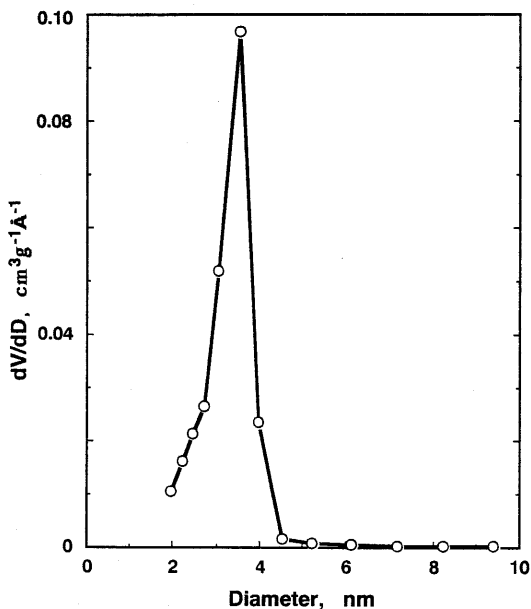


図4 スメクタイト様メソポーラスマテリアル SMM OH-02 (600℃加熱処理試料)の細孔分布

径を有するメソポーラスマテリアルとなっている。しかしながら、水熱合成温度が200～300℃では両者の細孔径は異なってくる。すなわち、SMM(OH)では水熱温度が上昇しても平均細孔径はほぼ一定となっているが、SMM(P)では水熱温度上昇とともに、平均細孔径は44～13 nmの範囲で次第に大きくなっているのが判る。水熱温度が上昇してもSMM(P)の細孔容積はあまり減少しない。SMM(P)では200℃以上の水熱合成時に有機物が共存する場合にはピラーとなるクラスター状ケイ酸塩層の粒子成長が起きていることを示すものと考えられる。SMM(OH)では150～225℃の範囲での水熱温度の上昇とともに細孔容積が著しく減少する傾向が認められ、水熱合成ヘクトライトの含有ケイ酸塩層の量が減少していくと推察される。いずれにしても、SMM(P)の場合は水熱合成温度を変化させることにより、細孔径を制御することが可能と考えられる。

上記のSMMの合成には、第四級アルキルアンモニウムカチオンの使用が必要であるが、高価な有機物を焼却除去するため経済的には不利と考えられる。そこで有機物を使用しないでSMMの合成ができるかどうかを検討した。その結果、水熱合成時のpHを制御することによって大部分の孔がメソポアとなったSMMが得られることが判明した^{13,14)}。

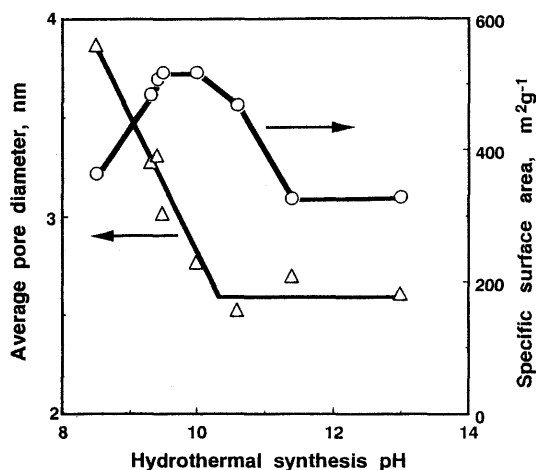


図6 有機物を使用しないで作製したスメクタイト様メソポーラスマテリアルSMMの平均細孔径および比表面積と合成pHの関係

水熱合成温度 200℃ で pH を 8.5～13 の間で制御した場合の比表面積と細孔径の変化を図6に示す。pH 8.5～10.6 の間で pH が上昇するに従って細孔径は 3.9 nm から 2.5 nm と次第に小さくなる傾向を示す。この場合、pH の上昇に伴って層電荷が増加してゆき、層電荷の異なるメソポーラスマテリアルが得られる。

FSM-16 と MCM-41 は、X線的には同様な六方晶形構造をしており、蜂の巣状の1次元構造のメソポアを有し、両者は似た物理化学的特性を示す^{15, 16)}が、FSM-16 が熱あるいは水熱安定性に優れていると報告されている¹⁷⁾。

両者とも材料そのものは非晶質物質であり、大気中で水と反応して表面 SiOH が形成され、Q₃ あるいは Q₂ 構造が増加することが、固体 ²⁹Si-NMR で確認されている¹⁸⁾。骨格に異元素を導入し、触媒活性を発現させるには試薬より合成できる MCM-41 の方が FSM-16 より容易であり、Al, Ti, V などの導入が知られている¹⁹⁾。

一方、SMM は X 線的にはスメクタイト類似構造を示し物質そのものが結晶質と考えられる。2, 3 nm のクラスター状シリケート層と 100 nm 前後のシリケート層が構成する 2 次元構造のメソポアマテリアルである。SMM 構造中の Mg は Ni, Co, Zn, Cu, Fe などの 2 価金属と置換できる。SMM は FSM-16 や MCM-41 と構造的あるいは組成的に全く異なっており、両者とは異なった表面機能を有するた

め、独自の応用分野の展開が期待される。

5. 分離特性および触媒活性

合成スメクタイトから展開されたメソポーラスマテリアルは細孔径が大きいため、ゼオライトでは取り扱いが困難な大きな有機分子を分離することが可能で、ビタミン E の異性体の分離が報告されている¹⁹⁾。Y 型ゼオライトのマイクロポア中では起きない ⁴He の超流動現象が SMM のメソポア中では観測されている²⁰⁾。

合成スメクタイトは多孔性を示すため、通常のピラー化操作を行うことなく触媒として用いることができ、例えばアルコール類の脱水反応活性を示す。合成ヘクトライトではエチルアルコールからブタジエンが生成し、2-プロパノールからプロピレンが優先的に得られている²¹⁾。一方、八面体シート中のマグネシウムイオンをニッケルイオンに置換した合成 3・八面体型 Ni-スメクタイトでは重合反応が起き、ガソリン留分の炭化水素が得られた^{22, 23)}。このように合成ヘクトライトを触媒として用いる場合、化学組成を変化させることで触媒活性を制御することができ、今後様々な反応への応用が期待される。また、陽イオン交換やケイ酸塩層の陰電荷位置の相違により、触媒活性が異なり、例えば Cu 交換ヘクトライトがサポナイトに比べて固体酸性が低いため、メタノールからギ酸メチルが選択的に合成される事が報告されている²⁴⁾。

合成スメクタイトから作製された SMM を担体として用いた Co 担持触媒 (Co/SMM) の一酸化炭素の水素化反応の結果を表 1 に示す。Co/SMM は Co 担持シリカゲル触媒より良好な転化率を示し、さらに、層構造表面に陰電荷が存在するサポナイト系触媒 (Co/SMM-S) の方が層構造中心に陰電荷があるヘクトライト系触媒 (Co/SMM-H) より転化率、オレフィン収率および異性化率が高いこと²⁵⁾が判る。

3・八面体型スメクタイトの八面体シート金属を Ni, Co, Mg にした SMM を有機物を用いることなく合成し、白金 1% を担持させた白金担持触媒のノルマル-ブタンの水素化分解反応の結果²⁶⁾を図 7 に示す。3 種の SMM に担持した白金は原子状の微粒子で高分散し、白金担持シリカゲル触媒 (Pt/SiO₂) より高活性を示し、Pt/SMM(Ni) > Pt/SMM(Co) > Pt/SMM(Mg) > Pt/SiO₂ の順であった。特に Pt/SMM(Ni) は 5% Ni 担持シリカゲル触媒 (Ni/SiO₂) より高活性を示し、プロパンとメタンを優先的に

表1 スメクタイト様メソポーラスマテリアル担持コバルト触媒を用いたCOの水素化反応

触媒	担体		転化率 %	炭化水素 選択率 %	オレフィン (C: 2~6) 選択率 %	異性化率 (C: 4~6) %
	比表面積 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	平均細孔 径 nm				
Co/SMM (S)	674	4.2	31.7	94.6	49.1	11.5
Co/SMM (H)	703	3.3	14.9	92.6	29.6	5.8
Co/Silica gel	257	> 10	9.1	90.4	29.6	3.5

SMM (S): サポナイト系, SMM (H): ヘクトライト系, シリカゲル: Dabison #57.
 反応条件: 固定床加圧流通反応装置, H_2 : CO : Ar = 6:3:1, 2.1 MPa, GHSV = 2000/h, 200~233℃.

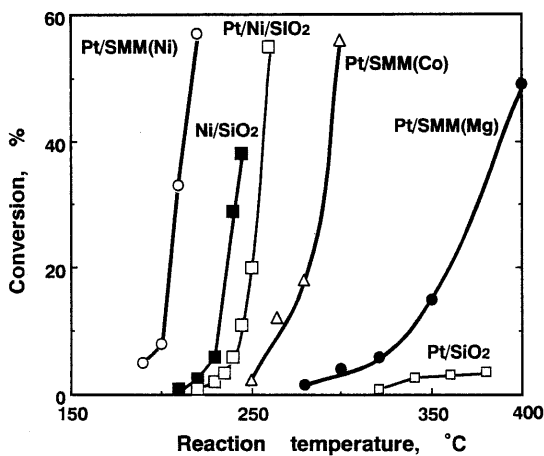


図7 白金担持重金属含有スメクタイト様メソポーラスマテリアル触媒を用いたノルマルブタンの水素化分解反応の活性比較

生成し, Pt/SMM(Mg) はエタンを生成する傾向が認められた。このようにSMM担体の組成を変化させることによって金属担持触媒活性および選択性を制御できると考えられる。

6. おわりに

以上紹介したように, 合成スメクタイトから新規のスメクタイト様メソポーラスマテリアルが1987年に開発され, 分離材, 触媒, 触媒担体として有用なことが明らかとなっており, 実用化も期待される。時を同じくして, 1988年にはカネマイトと界面活性剤からメソポーラスマテリアルが得られ, FSM-16と称されている。また1992年には, 水ガラス等と界面活性剤の水熱処理によってメソポーラスマテリアルMCM-41が開発されている。触媒や分離の分野では今までマイクロポーラスを有する合成ゼオライトの果たしてきた役割は大きいし, 今後

ともその重要性は増すであろう。しかしながら, ゼオライトより大きい細孔径を有するメソポーラスマテリアルによって生体関連物質など, より大きい有機物を対象とした新たな用途開発が考えられる。スメクタイト様メソポーラスマテリアルもその役割の一端を担うことが可能であろう。メソポーラスマテリアルが報告されてから12年が経過したが, その応用研究は端緒についたばかりとも言える。さらなる展開を期待したい。

参考文献

- 1) 柳沢, 清水, 黒田, 加藤, 日化第56春季年会, 講演予稿集, I (1988), p. 761; T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 1535 (1990).
- 2) S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 680.
- 3) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
- 4) 特願昭62-224934(1987); 特公平4-17915(1992); 鳥居一雄, 東北工業技術試験所創立20周年記念研究講演会資料(1987), p.9; 鳥居一雄, 表面, **27**, 349 (1989).
- 5) 鳥居一雄, 岩崎孝志, 小野寺嘉郎, 鳥田正彦, 日化, **1989**, 345.
- 6) K. Torii, T. Iwasaki, Y. Onodera, K. Hatakeda, *Chemistry of Microporouscrystals*, *Elvesvier/Kodansha, Tokyo* (1991), p. 81.
- 7) K. Torii, T. Iwasaki, *Clay Science*, **7**, 1 (1987).
- 8) K. Torii, T. Iwasaki, *Chem. Lett.*, **1988**, 2045.
- 9) K. Torii, T. Iwasaki, Y. Onodera, Y. Nishiyama, *J. Ceramic Soc. Jpn.*, **100**, 363 (1992).
- 10) 特許第1841413号(1994); 特許第1841414号(1994).
- 11) 特許第1966583号(1995).
- 12) 特許第2036082号(1996).
- 13) K. Torii, Y. Onodera, T. Iwasaki, M. Shirai, M. Arai, Y. Nishiyama, *J. Porous Mater.*, **4**, 261 (1997).
- 14) 特許第2125054号(1997); U.S. Patent 5,559,070 (1996).

- 15) 稲垣伸二, 福嶋喜章, 黒田一幸, 触媒, **37**, 636 (1995).
- 16) 黒田一幸, ゼオライト, **12**, 48 (1995).
- 17) C.-Y. Chen, S.-Q. Xiano, M. E. Davis, *Microporous Mater.*, **4**, 1 (1995).
- 18) T. Tatsumi, K. A. Koyano, Y. Tanaka, S. Nakata, *Chem. Lett.*, **1997**, 469.
- 19) 鳥居一雄, ゼオライト, **11**, 161 (1994).
- 20) N. Wada, A. Inoue, H. Yano, K. Torii, *Phys. Review B*, **52**, 1167 (1995).
- 21) E. Suzuki, S. Idemura, U. Ono, *Appl. Clay Sci.*, **3**, 123 (1988).
- 22) Y. Nishiyama, M. Arai, S. Guo, N. Sonehara, T. Naito, K. Torii, *Appl. Catal., G.* **95**, 171 (1993).
- 23) 特許第 2676003 号 (1977).
- 24) ト部和夫, 平成 5 年度 工業技術院集中移動型研究室 “メソポア多孔体材料の設計技術” 講演要旨集 (1993), p. 18.
- 25) 岩崎孝志, M. Reinikinen, 第 38 回粘土科学討論会, 講演要旨集 (1994), p. 146.
- 26) M. Arai, S.-L. Guo, M. Shirai, Y. Nishiyama, K. Torii, *J. Catal.*, **161**, 704 (1996).

Synthesis and Properties of Smectite-like Mesoporous Materials

KAZUO TORII

Tohoku National Industrial Research Institute

Silicate-bearing trioctahedral smectites which include nano-size anisotropic platy silicates in the interlayers could be hydrothermally synthesized in the nonequilibrium state. Smectite-like mesoporous materials (SMMs) have been developed from organophilic synthetic silicate-bearing smectites. Experiments suggest that the interlayer silicates act as larger pillars. Method of preparing SMMs without using organic materials is also proposed. The chemical compositions, porous properties, separations and catalytic activities of SMMs are reviewed. Comparison with FSM-16 and MCM-41 is also introduced.

Key words: Silicate-bearing, Trioctahedral, Smectite, Mesoporous, Porous property, Catalytic activity.