

《 解 説 》

メソポーラスモレキュラーシーブ

"MCM-41" の細孔径制御

難波 征太郎

帝京科学大学環境マテリアル学科

1. はじめに

多孔体の細孔は、その径が2 nm 以下のマイクロ細孔、2~50 nm のメソ細孔、50 nm 以上のマクロ細孔の三つに大別される。メソ領域の細孔を有する多孔体には、シリカゲルなどの非晶質の酸化物が古くから知られている。これらの物質は細孔が均一でなかったり、耐熱性、耐水熱性などが低かったりして、触媒や吸着材料として十分な機能を発揮しない場合が多い。また、細孔が均一でないため、明確な分子認識能の発現が期待できない。

1992年にMobilの研究者により、非晶質ではあるが極めて規則性の高い構造を有する一連のシリカ系あるいはアルミノシリケート系モレキュラーシーブが報告された^{1,2)}。この一連のメソポーラスモレキュラーシーブの中で中心的な存在であるMCM-41は、六方構造の規則性、および均一で1次元のメソ細孔を有するまったく新しいタイプの多孔体である。合成の際には、テンプレートとして界面活性剤であるハロゲン化 n -アルキルトリメチルアンモニウムを用いる。界面活性剤の直鎖アルキル基の炭素数を8~16と変えることにより、細孔径を1.5~4 nmの範囲で変えることができ、さらに1,3,5-トリメチルベンゼンをテンプレート助剤として加えることにより、細孔径を10 nmまで拡大できるとしている。このように、MCM-41は新しい物質であり、しかも比表面積が1000 m²以上で900℃までの耐熱性³⁾もあることから、触媒材料⁴⁾や吸着剤³⁾として注目を集めている。

一方、黒田、加藤らの早稲田大学のグループはMobilより2年早い1990年に、層状ポリケイ酸塩鉱物の一種であるカネマイトに同様な界面活性剤を作用させることによりMCM-41と同じ、すなわち六方構造で均一なメソ細孔を有するシリカ、およびアル

ミノシリケートモレキュラーシーブが合成できることを報告している⁵⁾。後に、豊田中研の稲垣らによりFSMと命名されている⁶⁾。なお、FSMもMCM-41と同様に界面活性剤のアルキル鎖長を変えることにより細孔径を変えることができる。

本解説では触媒材料、吸着剤などとして注目されているMCM-41の細孔径の制御について述べる。

2. MCM-41の生成機構

Mobilのグループにより提案されているMCM-41の生成機構²⁾を図1に示す。ハロゲン化 n -アルキルトリメチルアンモニウムなどの界面活性剤は水溶液中でエネルギー的に安定なミセルを形成する。アンモニウムカチオンは親水性であるためミセル表面に並び、アルキル基は親油性であるためミセルの内側に向く。界面活性剤のアルキル基の長さ、濃度、温度、対アニオンの種類などの条件が適当な場合、このミセルは円筒状になる。①の機構は、円筒状のミセルが六方構造に整列した後に、ケイ酸アニオンがミセルを取り囲むという機構、②の機構は、円筒状のミセルがケイ酸アニオンに取り囲まれることにより、六方構造に整列するというものである。いずれの場合も、水熱処理によりケイ酸の縮合が進行し、

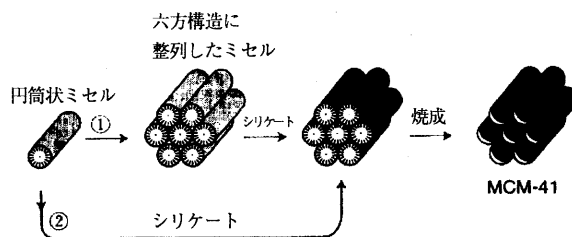


図1 MCM-41の生成機構

六方構造の規則性を有するシリカになる。焼成により有機化合物を除くとMCM-41が得られる。この機構から、アルキル基の鎖長により細孔径が変わること、さらに助剤として親油性の1,3,5-トリメチルベンゼンを添加するとミセルに取り込まれ、細孔径が増大することが予想できる。

3. テンプレートのアルキル基鎖長と細孔径

前述したように、モービルの論文²⁾には、合成の際にテンプレートとして用いる界面活性剤の n -アルキルトリメチルアンモニウム直鎖アルキル基の炭素数を8~16と変えることにより細孔径(アルゴン吸着から求めたHorvath-Kawazoe細孔径)を1.8~3.7 nmの範囲で変えることができると記されている。モービル以外にも細孔径に及ぼす直鎖アルキル基の炭素数の影響が報告されている。Jaroniecのグループ⁷⁾では、炭素数を8~16と変えると細孔径(窒素吸着のデータから六方構造に並んでいる無限長の円筒を仮定して導いた式を用いて算出^{7,8)})は2.0~3.8 nmの範囲で変わるとしている。筆者のグループ^{9,10)}では、炭素数を8~16と変えると細孔径(窒素吸着から求めたBJH細孔径)は1.6~3.0 nmの範囲で変わることを見出している。

各グループの細孔径は、計算法が違うため異なっている¹¹⁾。そこで、XRDにおける d_{100} の値で各グループのデータを比較する。図2に直鎖アルキル基

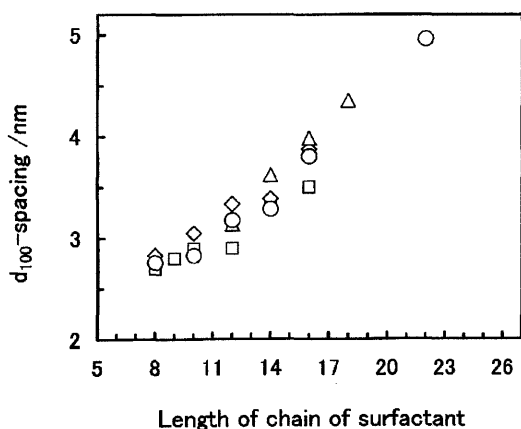


図2 テンプレートのアルキル基炭素数と d_{100}

- : 著者ら^{9,10)} □: モービル²⁾
 △: Stucky *et al.*¹²⁾ ◇: Jaroniec *et al.*⁷⁾

の炭素数と d_{100} の関係を示した。データは著者^{9,10)}、モービル²⁾、Stucky¹²⁾(テンプレートを含む焼成前のMCM-41)、およびJaroniec⁷⁾のグループのものである。細孔径は各研究者により場合によっては異なっているが、 d_{100} の値はほぼ一致している。 d_{100} がアルキル基炭素数の増加とともに大きくなることがわかる。

Stucky *et al.*¹²⁾は、炭素数が20以上の n -アルキルトリメチルアンモニウムをテンプレートとして用いるとラメラ構造になってしまい、六方構造のMCM-41は合成できないことを報告している。著者ら⁹⁾らは、臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム(C_{16} TMABr)の代わりに塩化ドコシルトリメチルアンモニウム(C_{22} TMACl)をテンプレートとして使い、MCM-41を合成を試みたが、ラメラ構造に帰属されるピークだけしかXRDスペクトルには認められなかった。MCM-41合成の可能性を検討するために、テンプレート濃度(シリカの量を一定にしたので $SiO_2/C_{22}TMACl$ を変えた)、およびpHの影響を調べた。その結果、 $SiO_2/C_{22}TMACl = 0.35$ およびpH=9で合成を行うと、構造の規則性が極めて高い高品位のMCM-41が合成できることが分かった。細孔径は、アルキル鎖長が長くなったことから予想される大きなもの、すなわちBJH細孔径が4.2 nmであった。 d_{100} の値は図2に示すものである。なお、 $C_{22}TMACl$ を用いたMCM-41の合成は、最近Shio *et al.*¹³⁾によっても報告されている。

4. アルキル基鎖長の異なる2種類のテンプレートを用いる細孔径の精密制御

アルキル基の鎖長の異なる2種類のハロゲン化 n -アルキルトリメチルアンモニウムを混合してテンプレートとして用いてMCM-41を合成した場合、どのようなものが生成するであろうか。著者らの研究^{9,14)}によれば答えは以下の通りである。 $C_{22}TMACl$ と $C_{16}TMABr$ とをモル比を変えて混合し、テンプレートとして用いてMCM-41を合成した。図3にそれらのXRDパターンを示す。いずれの場合もMCM-41に特徴的な4本のピークだけが認められる。このことはいずれのMCM-41も1種類の均一な細孔を有していることが示唆される。また、 $C_{22}TMACl$ のモル分率が増加するとともにすべてのピークは低角度にシフトする。これらの試料の細孔径分布を図4に示

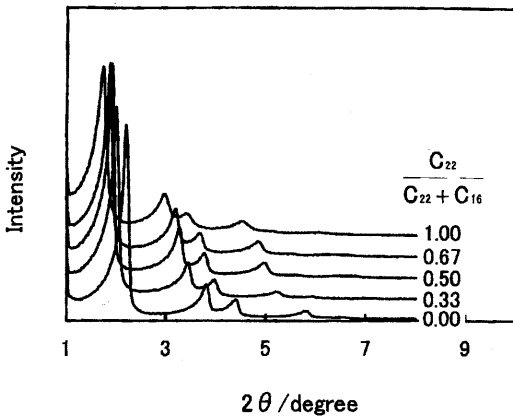


図3 C_{22} TMACI/ C_{16} TMABr 混合テンプレートを用いて合成したMCM-41のXRDパターン

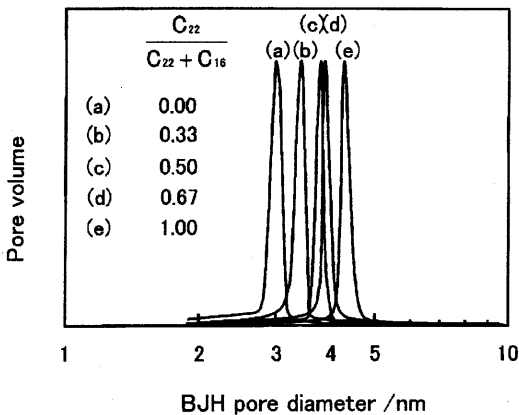


図4 C_{22} TMACI/ C_{16} TMABr 混合テンプレートを用いて合成したMCM-41の細孔径分布

す。細孔径分布はいずれも狭く、 C_{22} TMACI分率の増加とともに細孔径は連続的に増加することがわかる。これらの試料のBET表面積はいずれも $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上であり、TEM観察によっても C_{22} TMACI分率の増加とともに増大する蜂の巣状の細孔が認められることから、すべてのMCM-41は構造の規則性の高い高品位のものであることがわかる。

C_{16} TMABrと臭化ドデシルトリメチルアンモニウム (C_{12} TMABr) を混合した場合も全く同様な結果が得られた。すなわち、MCM-41の細孔は均一であり、その径は C_{16} TMABrモル分率の増加とともに連続的に増大する。これらのMCM-41はすべて構造の

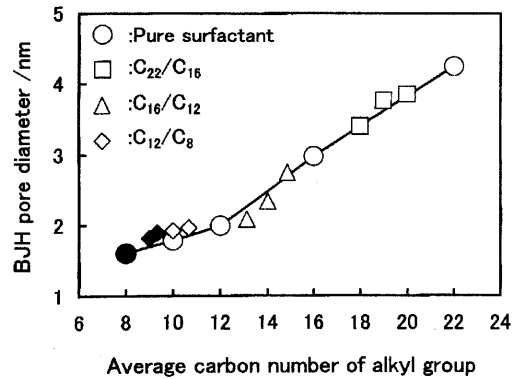


図5 アルキル基の平均炭素数とBJH細孔径
黒塗りのシンボルは構造の規則性が低いことを示す。

規則性の高い高品位のものである。

C_{12} TMABrと臭化オクチルトリメチルアンモニウム (C_8 TMABr) とを混合した場合は、細孔径を連続的に変化させることはできなかった。 C_8 TMABrを単独で用いた場合、構造の規則性の高いMCM-41が得られないことが原因になっているのかもしれない。なお、 C_8 TMABrを用いたMCM-41の合成は複数報告^{2,7,15)} されているが、XRDを報告したものは見あたらず、細孔径分布も明確になっていない。

図5に著者ら結果をまとめて示す。単独のテンプレートを用いた場合、 n -アルキル基の炭素数とともに細孔径は増加するが、 C_8 と C_{12} の間より C_{12} と C_{22} の間の方が炭素数増加による細孔径増大は大きい。 C_{12} と C_{22} の間の直線を細孔径0に外挿すると、予想通り炭素数は正の値になる。

アルキル基鎖長の異なる2種類のテンプレートを用いることによりBJH細孔径を2.0~4.2 nmの範囲で精密制御できる。細孔径は平均の炭素鎖長によって規定される。これは、(1) 1種類の円筒状ミセルしか生成しない、(2) ミセル表面のアンモニウムイオンの表面密度は一定である、(3) ミセル内部のアルキル基は液体状態にある、ことを仮定すると容易に理解できる。細孔径を精密制御したMCM-41は構造の規則性が高く、したがって高品位のものである。

5. 親油性助剤添加による細孔の拡大

Mobilの論文²⁾には、テンプレートのアルキル基鎖長を8~18に変えること、および親油性助剤であるメシチレン (1,3,5-トリメチルベンゼン) を加え

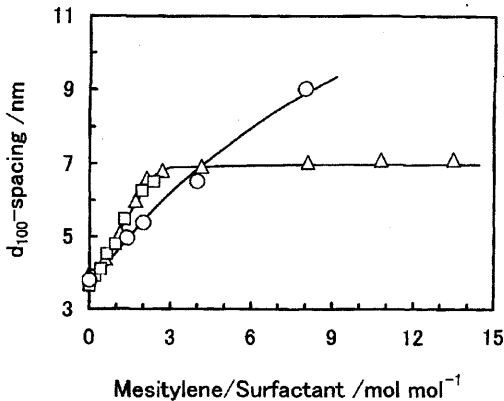


図6 メシチレン添加による d_{100} の変化

○: 著者ら¹⁵⁾ □: モービル²⁾ △: Stucky *et al.*¹⁷⁾

ることによりMCM-41の細孔径を1.5から10 nm以上に拡大できることが述べられている。しかし、論文には蜂の巣状に整列した10 nmの細孔を有するMCM-41のTEM像が掲載されているにもかかわらず、本文中にはXRDにはブロードなピークが低角度に1本だけしか認められず、細孔径分布も広いことから助剤の添加により構造の規則性は低下すると記されている。

メシチレンの添加により d_{100} の値がどのように変化するかを図6に示す。メシチレンと界面活性剤のモル比4以下では、モービル²⁾、著者ら¹⁵⁾、およびStucky¹⁷⁾のグループのデータに大きな相違はない。しかし、Stuckyらは、メシチレンと界面活性剤のモル比が4以上になっても d_{100} は約7 nmと一定であるとしているのに対して、著者らの結果はメシチレンと界面活性剤のモル比が4以上になっても d_{100} は単調に増加するというものである。モービルはこの比が3以上における d_{100} の値を報告していないが、メシチレンの添加量を増やすと細孔径は10 nm以上になることを報告しているの、メシチレンの添加量を増やすと d_{100} の値が7 nm以上になることは容易に推定できる。

著者ら¹⁶⁾によれば、メシチレンの添加量とともに細孔径は増大し、メシチレンと界面活性剤のモル比が12になると細孔径は10 nm以上になる。しかし、少量のメシチレン添加によっても構造の規則性は低下し、XRDには(100)に対応する1本のピークしか認められず、細孔径分布もブロードになって

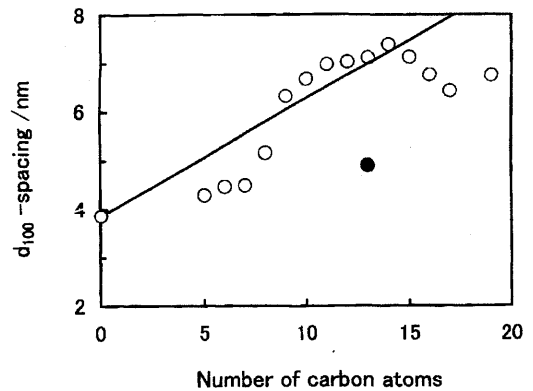


図7 親油性助剤である直鎖アルカンの炭素数と d_{100}

○: Ulagapaan *et al.*¹⁹⁾ ●: 著者ら¹⁷⁾

しまう。

メシチレンと類似した分子構造を有する1,3,5-トリイソプロピルベンゼンを親油性助剤としてMCM-41を合成すると、メシチレンの場合とは全く異なる傾向を示す。すなわち、1,3,5-トリイソプロピルベンゼンと界面活性剤の比を4にすると細孔径は約1 nm増加するが、比を4以上にしても細孔径はこれ以上増大しない。また、構造の規則性は1,3,5-トリイソプロピルベンゼンを添加してもほとんど低下しない¹⁵⁾。直鎖アルカンであるトリデカンの場合も全く同様であった¹⁸⁾。

Ulagapaan and Rao¹⁹⁾は、炭素数5~19の直鎖アルカンを親油性助剤として添加すると d_{100} は図7のように変化すると報告している。なお、アルカンと界面活性剤のモル比は1である。図中の実線は添加したアルカン分子の長さの2倍だけ d_{100} の値が増加するとした場合である。C₉~C₁₅の範囲では d_{100} が実線とほぼ一致しているの、この範囲では添加したアルカンがテンプレートの直鎖アルキル基に継ぎ足されるように作用しているとみなしている。これらのアルカンを添加したMCM-41の構造の規則性はすべて低いことはXRDからも明らかである。一方、著者らがトリデカンを界面活性剤に対してモル比で4添加したときの d_{100} の値¹⁷⁾を図中に示したが、Ulagapaan and Raoの結果¹⁹⁾とは大きく異なっている。トリデカンを添加しても構造の規則性はほとんど低下しないが、 d_{100} の値は1 nm弱しか増加していない。トリデカンの添加量を3倍にしても d_{100} の

値はこれ以上の増加しない。

親油性助剤添加によるMCM-41細孔の拡大についての各研究者の結果は必ずしも一致していない。Stucky *et al.*¹⁷⁾は、メシチレンの添加効果は合成温度が低いとき、さらに合成時間が短いときだけ現れるという結果を示しているが、著者らの¹⁵⁾は100℃で10日間の条件でMCM-41を合成しているが、メシチレン添加の効果は十分現れている。親油性助剤の添加による細孔の拡大にはMCM-41の合成条件だけでなく、シリカ源など試薬の違いも影響を及ぼすのであろう。

6. ポストシンセシスによる細孔の拡大

Khushalani *et al.*²⁰⁾は、 C_{16} TMABrをテンプレートとして用い70℃でMCM-41を合成し、さらにこれを母液とともにオートクレーブに入れ150℃で水熱処理すると、処理日数とともに d_{100} の値は増加し、細孔を拡大させることができると報告している。 d_{100} の値は10日間で3.7から7.0 nmまで増加している。構造の規則性はXRDから推定できる。70℃で合成したMCM-41の規則性は低いが、ポストシンセシス日数とともに規則性が高くなり、4日で極大になり、その後は再び規則性は低下する。細孔径は最大約6 nmになる。

Sayari *et al.*^{7,21)}も同様なポストシンセシスによる細孔拡大を報告している。細孔径と d_{100} がそれぞれ3.4と3.7 nmであったものが150℃2日間の処理により6.5と6.6 nmに増大するとしている。処理日数を5日間に増やしてもこれ以上の細孔の拡大は認められない。この場合もポストシンセシスの原料である70℃で合成したMCM-41の構造の規則性は低い。また、ポストシンセシスにより構造の規則性はある程度高くはなるが、細孔径が6 nmに増加したものは細孔径分布も広く高品位のMCM-41とはいえない。

Stucky *et al.*¹²⁾は、ジェミニアンモニウムと2価界面活性剤混合物をテンプレートとして用い、室温で合成したMCM-41を純水中100℃で水熱処理すると d_{100} が4.2から5.2 nmまで増大すると報告している。この増大は10日間で飽和し、それ以上処理しても更なる増大は認められない。この場合、常温で合成したMCM-41もポストシンセシスにより細孔を拡大させたMCM-41も構造の規則性は高い。この方法

で得られる最大の細孔径は6.0 nmである。

Matthae *et al.*¹⁵⁾は、 C_{16} TMABrをテンプレートとして用いMCM-41を合成する場合、水熱処理温度の上昇とともに、細孔は拡大すると報告している。細孔径は、40℃で2.8、90℃で3.1、130℃で4.4 nmになる。構造の規則性は90℃の場合がもっとも高く、それ以下でも以上でも構造の規則性は低下する。いずれにせよ、ポストシンセシスでなくても高温で水熱合成を行うと細孔が大きくなることを示している。

7. おわりに

メソポーラスモレキュラーシーブMCM-41の細孔径を制御する方法として、テンプレートのアルキル鎖長を変える方法、2種類のテンプレートを用いてアルキル基の平均鎖長を変える方法、親油性助剤を添加する方法、およびポストシンセシスによる方法について解説してきた。これらの他、最近SBA 15と称する大きな細孔を有する六方構造のシリカモレキュラーシーブが報告されている²²⁾。これは、比イオン界面活性剤であるエチレンオキシドとプロピレンオキシドのトリブロックコポリマー（たとえば、 $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ 。日本でも第一工業製薬(株)がエバンU-103などの商品名で製造している。）をテンプレートとして用い、強酸性条件下（アルミノシリケートの合成は不可能？）で水熱合成される。細孔径は8 nm程度であり、構造の規則性は高い。メシチレンを親油性助剤として添加すると細孔径を30 nmまで増大できるとしている。なお、トリブロックコポリマーを用いたのはPinnavia *et al.*²³⁾の方が先である。しかし、pHが低いところで合成を行わなかったため、細孔径は5.8 nmと大きいものを合成しているが、構造の規則性は低い。

MCM-41の合成に関する論文は現在でも数多く報告されつつある。本解説を執筆するにあたって、新しい情報を見落としているのではないかという強迫観念に常に晒されていた。もしそのようなことがあってもお許し願いたい。

文 献

- 1) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, and J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
- 2) J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H.

- Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, and J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992).
- 3) S. Namba, N. Sugiyama, M. Yamai, I. Shimamura, S. Aoki, and J. Izumi, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105**, 1891 (1997).
- 4) 難波征太郎, 化学工学, **61**, 116 (1997).
- 5) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988 (1990).
- 6) S. Inagaki *et al.*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1993**, 680.
- 7) M. Kruk, M. Jaroniec, and A. Sayari, *Langmuir*, **13**, 6267 (1997).
- 8) T. Dabadie, A. Ayril, C. Guizard, L. Cot, and P. Lacan, *J. Mater. Chem.*, **6**, 1789 (1996).
- 9) S. Namba, A. Mochizuki, and M. Kito, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **117**, 257 (1998).
- 10) S. Namba, A. Mochizuki, and M. Kito, unpublished data.
- 11) U. Ciesla, M. Grun, T. Isajeva, A. A. Kurganov, A. V. Neimark, P. Ravikovitch, S. Schacht, F. Schuth and K. K. Unger, in *Access in Nanoporous Materials*, T. J. Pinnavia and M. F. Thorpe (eds.), Plenum Press, New York, 1995, p.231.
- 12) Q. Huo, D. I. Margolese, and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **8**, 1147 (1996).
- 13) S. Shio, A. Kimura, M. Yamaguchi, K. Yoshida, and K. Kuroda, *Chem. Commun.*, **1998**, 2461.
- 14) S. Namba, A. Mochizuki, and M. Kito, *Chem. Lett.*, **1998**, 569.
- 15) F. P. Matthaе, D. Genske, Ch. Minchev, and H. Lechert, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **117**, 223 (1998).
- 16) S. Namba and A. Mochizuki, *Res. Chem. Intermed.*, **24**, 561 (1998).
- 17) Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schuth, and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **6**, 1176 (1994).
- 18) S. Namba, A. Mochizuki, and M. Kito, unpublished data.
- 19) N. Ulagappan and C. N. R. Rao, *Chem. Commun.*, **1996**, 2759.
- 20) D. Khushalani, A. Kuperman, G. A. Ozin, K. Tanaka, J. Graces, M. M. Olken, and N. Coombs, *Adv. Mater.*, **7**, 842 (1995).
- 21) A. Sayari, P. Liu, M. Kruk, and M. Jaroniec, *Chem. Mater.*, **9**, 2499 (1997).
- 22) D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Frederickson, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *Science*, **279**, 548 (1998).
- 23) S. A. Bagshaw, E. Prouzet, and T. J. Pinnavia, *Science*, **269**, 1242 (1995).

Pore Size Control of Mesoporous Molecular Sieve "MCM-41"

Seitaro Namba

Department of Materials, Teikyo University of Science & Technology

Pore size control of mesoporous molecular sieve, MCM-41, is reviewed. The pore size increases with increasing the carbon number of *n*-alkyl group in template surfactant, by the addition of organic auxiliary chemicals, such as mesitylene, and by the hydrothermal post-treatment at higher temperatures. Moreover, the fine control of pore size by using the mixed surfactant with various ratios is describe.

Keywords: Mesopore, Pore size control, Mesoporous molecular sieve, MCM-41