

《解説》

触媒素材としての合成粘土 — その特徴を探る

名古屋大学工学部 ト部和夫，泉 有亮

1. はじめに

現在化学工業製品の約43%が触媒の恩恵に与っているという。そのうちの84%が不均一系固体触媒である。その重要性をある著書は世界経済の“大黒柱”と言い表わしている¹⁾。固体触媒上における作用機構の理解も確かに進んでいる。しかし、独立した分子からなる均一系錯体触媒において提出されている反応機構と比べる時、“確からしさ”については不均一系より均一系に軍配を上げざるを得ない。その理解を困難にしている一つの理由は、固体触媒、特に表面の持つ複雑さ、つまり不均質性(heterogeneity)にある。そこで、触媒に本質的に要請されている実用性を念頭に置きつつ、固体触媒の作用機構の本質を分子レベルで理解することを意識したアプローチが今、急速に進展しつつある^{2,3)}。その眼目の一つは、空間的に均質な(uniform)固体物質に着目するというものである。その代表が結晶性多孔体であるゼオライトということになる。主なゼオライトの均質な内部空間は、反応分子が接近できる点で“広大で均質な表面”と言える。マイクロ孔内に埋込まれた金属カルボニルクラスターなど有機金属化合物の触媒挙動³⁾は、酵素類似の高度な選択制御の可能性を期待させるものである。

ゼオライトは、鉱物学的にはテクトケイ酸塩(tectosilicate)と呼ばれ、基本単位である $(\text{Si, Al})\text{O}_4$ 四面体が頂点共有で3次元的につながった骨格構造を造っている。連結の仕方により多くの種類があり現在までに構造が解明されたゼオライトは数十種に及ぶと言う。縮合ケイ酸塩の仲間として、 SiO_4 四面体が酸素を共有して2次元層状に縮合したものがフィロケイ酸塩(phyllsilicate)であり、その代表がいわゆる粘土鉱物 clay mineral である。この粘土鉱物が、最近触媒素材として再び注目され始めている。その大きな契機は、Al水酸化物ポリカチオンを代表とする架橋剤が粘土層間にインターカレートすることにより形成されるマイクロ多孔体である架

橋粘土 Pillared clay⁴⁾が、分子ふるい能そしてクラッキング反応などに対する固体酸触媒能を示すことが10年ほど前に見出されたことである。つまり、“bidimensional zeolite”とも呼ばれる擬似ゼオライトの登場である。Pillared clayも Uniform heterogeneous catalyst²⁾の一つに数えられる。この間の Pillared clay の研究についての詳しい総説⁴⁾が既にあり、本誌にもその合成法と吸着特性⁵⁾そして触媒作用⁶⁾に関する解説がある。その触媒特性に関する活発な研究が行なわれてきたが、現在のところ既存のゼオライトに不可能な新しい機能が十分引き出されているとは言いがたい。

ところで、粘土鉱物にもその構成元素や同型置換位置の違い及び層電荷の大小により多くの種類がある⁷⁾。しかし、粘土の機能(特に、触媒機能)がこれら異なる粘土の分子構造によってどう異なるかについては殆ど分っていない。ここ数年筆者らは、この構造と機能の相関を意識して Pillared clay の触媒機能を調べてきた。そこで、本解説では、まず我々の研究から明らかとなった酸触媒能を決定する主な3つの構造的因子、①粘土の粒子径、②陽イオン交換容量(CEC)、③同型置換位置の違い、について述べる。この目的のため天然の粘土鉱物ではなく合成粘土を用いた意義を強調したい。次いで、これら3つの決定因子(粘土の特性)を活用した新しいアプローチによる合成粘土の触媒機能の引き出し方を、ゼオライト触媒と比較しつつ紹介する。

2. 酸触媒能の決定因子と合成粘土を用いる意義

従来の Pillared clay の原料粘土としては、天然に豊富に産出するという理由から、専らモンモリロナイトが用いられてきた。粘土の構造と機能との関連が明確になっていない理由の一つは、天然品を化学的に純粋な形で相当量の異なるサンプルを揃えることの困難さにある。第二の理由は、高温下(>200℃)では粘土の層間水が離脱して層間域がつぶれ、

表1 用いた合成粘土

	Diocahedral	Triocahedral
Smectites (層電荷 0.2~0.6 e)	Montmorillonite ^{a)} $\text{Na}_x(\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x)(\text{Si}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Hectorite ^{b)} $\text{Li}_x(\text{Mg}_{8-x}\text{Li}_x)(\text{Si}_4)\text{O}_{10}\text{F}_2$ Laponite ^{c)} (合成Hectorite) $\text{Na}_x(\text{Mg}_{8-x}\text{Li}_x)(\text{Si}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ Saponite ^{c)} $\text{Na}_x(\text{Mg}_3)(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Micas (層電荷 1e)	TSM (Fluor-tetrasilic mica) ^{b)} $\text{Na}(\text{Mg}_{5/2})(\text{Si}_4)\text{O}_{10}\text{F}_2$	

a) 天然品, b) 溶融法, c) 水熱法

小さな外表面しか反応に寄与できず触媒活性が低い
ため粘土の種類の違いを識別するのが困難となる点
にある。この二つの問題を克服するため、我々は種
類の異なる合成粘土を原料とし架橋することにより
高温でも内部表面積の大きな Pillared clayを作り、
その比較から研究をスタートした。

現在のゼオライトの科学と応用における主役は合
成ゼオライトである⁸⁾。一方、粘土科学の分野では
合成粘土はまだほんの少数派にすぎない⁹⁾。しかし
現在物質・材料科学の視点から有用な粘土を合成す
る研究が進みつつある¹⁰⁾。天然の粘土鉱物は地中で
生成する際、共存元素を格子内或いは層間に取り
込む結果、大抵着色している。メタロシリケートの
触媒特性¹¹⁾を考えると、粘土中の微量不純物元素
(特に Fe) による触媒効果を見すごすことはでき
ない¹²⁾。合成粘土はいずれも純白色であり、この化
学的純度が触媒原料としての大きな意義である。

筆者らが用いた合成粘土を表1に示す。これら
を用い比較した結果、まず、① Al ポリカチオン
($\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$)を架橋剤としたPillared
clayの酸触媒特性は原料粘土の種類により大きく異
なることを見出した¹³⁾。更に、② イオン交換により
層間にインターカレートするゲストである架橋剤を
Zr ポリカチオン($\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}^{8+}$)に変えても、
粘土の種類による活性序列は次のように変わらない
ことが分った¹⁴⁾。

サポナイト, モンモリロナイト > ラポナイト
> ヘクトライト
> フッ素四ケイ素雲母, テニオライト

ここでラポナイトはヘクトライトの水熱合成品の商
品名であり、モンモリロナイトのみ天然品である。

①と②の事実は、『酸触媒特性がゲストである架橋

剤ではなく、主にホストである粘土シリケート層
によって支配される』ことを示している。そこでホ
ストシリケートの吟味を行ない明確になった決定因子
は以下の3つである。

① 粒子径¹⁵⁾

原料粘土の粒子径の重要性を端的に示すのが図1
である。粒子径の大きな天然モンモリロナイトと粒
子径の小さな合成サポナイト¹⁵⁾の架橋体(各々 Al-
PM, Al-PS と略記)の酸触媒活性(トルエンのアル
キル化)を、架橋時のポリカチオン溶液の塩基度
(OH/Al)に対してプロットしたものである。OH/
Alが増加するにつれ Al ポリカチオン濃度はほぼ直
線的に増えることが分っている¹⁶⁾。粒子径の大きな
モンモリロナイトでは架橋剤であるポリカチオンの

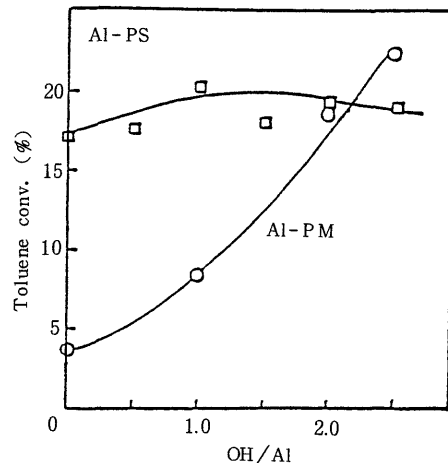


図1 粒子径の効果: Al-PMとAl-PSのアルキル化活性の塩基度依存性

反応温度 400°C, W/F=60 g-cat·h/mol,
Toluene/MeOH=2/1, 反応開始後1時間の
平均トルエン転化率

濃度を反映して活性が急激に増加し、それに比例して表面積・酸量も増加する。この変化は明確な架橋構造の形成によって理解できる。ところが、粒子径の小さなサポナイトでは殆ど活性の変化が見られず、表面積・酸量の変化も余りない。むしろ注目に値するのは、サポナイトの単なるイオン交換体(OH/Al=0)がモンモリロナイトの架橋体(Al-PM)に匹敵する高活性を発揮するという顕著な事実である¹⁷⁾。この理由は粒子の細かい粘土の凝集構造として良く知られたカードハウス構造¹⁸⁾の形成によって説明される。粘土の水分散系において負の永久荷電を持つシリケート層面(face)と正の電荷を持つ端面(edge)の静電引力により形成する3次元的にランダムな高高い粘土粒子の凝集構造をこのように呼ぶ。模式的に示したのが図2である。微粒になるとedgeの比率が高まるのでカードハウス構造を作りやすい。この粒子径の効果は、粒子径の異なる同じサポナイトを用いても確認された¹⁹⁾。

② 陽イオン交換容量(CEC)¹⁵⁾

粘土の層電荷の大小が陽イオン交換容量を決定する。そしてCECは同型置換の程度により異なる。同一種の天然品で高範囲のCECを持つサンプルを揃えるのは難しい。そこで異なるCEC(63~101 meq/100 g)を持つサポナイトを合成して、その架橋体の性能を比較することによりCECの影響を調べた結果を表2に示す。原料粘土のCECが大きくなる程、架橋による表面積増加率、酸量、アルキル化活性の諸量が増加してゆく。この事実は、陽イオン交換容量の大きな粘土を用いれば層間への“柱”の収容能力が高まり架橋の効果が明確になったとして説明できる。

③ 同型置換位置の違い^{20,15)}

モンモリロナイトなど2:1型フィロケイ酸塩粘土では、同型置換は2:1層内部の八面体層か外部の四面体層いずれでも起こり得る。八面体置換体であるモンモリロナイトと四面体置換体であるサポナイトの架橋体の性能を比較した結果を表3に示す¹⁵⁾。用いたサポナイト原料のCECは101 meq/100 gであり、モンモリロナイトのそれ(115 meq/100 g)よりも小さいにもかかわらずAl-PSの方がAl-PMよりも活性が高いことが分る。比表面積は殆ど同じであるが、吸着アンモニアの昇温脱離(TPD)法により評価した酸量はサポナイトの方がかなり多く(表

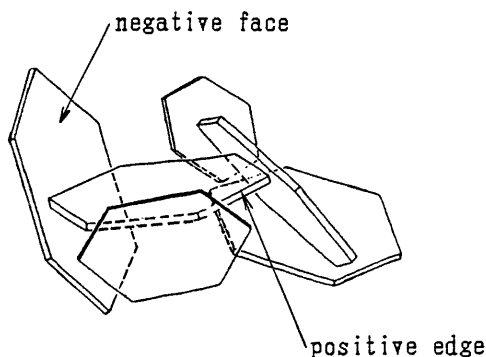


図2 カードハウス構造

表2 原料サポナイトの陽イオン交換容量の影響

触媒	架橋による表面積増加率(%)	トルエン転化率 ^{a)} (%)	p-キシレン分率 ^{a)} (%)	触媒酸量 ^{b)} ($\mu\text{mol/g}$)
Al-PS(63) ^{c)}	12.3	6.8	37.0	322
Al-PS(72) ^{c)}	28.6	12.7	38.1	405
Al-PS(78) ^{c)}	46.9	12.4	38.2	329
Al-PS(101) ^{c)}	55.5	15.5	36.8	842

- a) $W/F=60 \text{ g-cat}\cdot\text{h/mol}$, 反応温度 350°C , Toluene/MeOH=2/1 (mol), 反応開始後1時間の平均トルエン転化率
 b) アンモニア吸着TPDによる
 c) 原料サポナイトの陽イオン交換容量(meq/100g)

表3 Al-PMとAl-PSの性能比較

触媒	Al-PM	Al-PS
CEC (meq/100g) ^{a)}	115	101
表面積(m^2/g) ^{b)}	228	227
酸量($\mu\text{mol/g}$) ^{c)}	353	842
アルキル化反応 ^{d)}		
トルエン転化率(%)	11.6	15.5
p-キシレン分率(%)	43.2	36.8

- a) 原料粘土の陽イオン交換容量
 b) Langmuirプロットによる
 c) アンモニア吸着TPDによる
 d) 反応温度 350°C , $W/F=60 \text{ g-cat}\cdot\text{h/mol}$, Toluene/MeOH=2/1, 反応開始後1時間の平均活性

3), 脱離ピーク温度から酸強度も強いことが分った^{18b)}。この差異の中に置換位置の違いの効果が反映しているはずである。しかし粒子径が異なること、またモンモリロナイトは2八面体型でありサポナイトは3八面体型と構造的に異なる(表1)点はその解釈を曖昧にするものである。

そこで、構造的には同じ3八面体型に属するサポ

表4 Al^{3+} -S と Al^{3+} -L の性能比較

触媒	Al^{3+} -S	Al^{3+} -L
表面積 (m^2/g)	186	287
酸量 ($\mu mol/g$)	532	216
アルキル化反応 (%) ^{a)}	12.2	3.8
クラッキング反応 (%) ^{b)}	66.7	14.9
脱水反応 (%) ^{c)}	38.5	4.4

a) トルエン転化率, 反応温度 350°C, 反応条件表 2 と同じ

b) クメン転化率, 反応温度 400°C, $W/F=139$ g-cat·h/mol, 開始後 1 時間の平均活性

c) 2-プロパノール転化率, 反応温度 200°C, $W/F=2.1$ g-cat·h/mol, 開始後 1 時間の平均活性

ナイトとラポナイト(鉱物名ヘクトライト)を比較に用いた²⁰⁾。更に、この両者は共に粒子が細かくカードハウス構造を形成しやすいため、Al イオン交換体 (Al^{3+} -S, Al^{3+} -L) を用いて比較が可能である。その結果を表 4 に示した。比表面積は Al^{3+} -L の方が大分大きいにもかかわらず、酸触媒活性はトルエンのアルキル化、クメンのクラッキング、2-プロパノールの脱水反応いずれに対してもサポナイトの方がラポナイトより高い。吸着アンモニアの TPD 実験から Al^{3+} -S の方が Al^{3+} -L より酸量が多く(表 4) 酸強度も強いことが分った。アンモニアの吸着時に発生する微分吸着熱測定から得た酸強度分布の結果も TPD 法の結果と一致した。また吸着ピリジンの IR スペクトル測定から Al^{3+} -S には Al^{3+} -L にはない極めて強いブレンシュエッド酸が多く存在することが分った。これらの事実は、反応分子が接近し易い層外部の四面体層に置換部分 Si-O-Al のあるサポナイトではゼオライトの場合同様交換 Al イオンの配位水からプロトンを受取り Si-OH··Al 構造を生成するが、負電荷の起源が層内部の八面体部にあるラポナイトではプロトンが狭い hexagonal hole の下部に陥没しているため塩基など反応分子が接近し難いとして説明できる²⁰⁾。これに関連して、Poncelet ら²¹⁾ は架橋体を用い 2 八面体スメクタイトであるバイデライトとモンモリロナイトを比較して同型置換位置の違いを調べた。

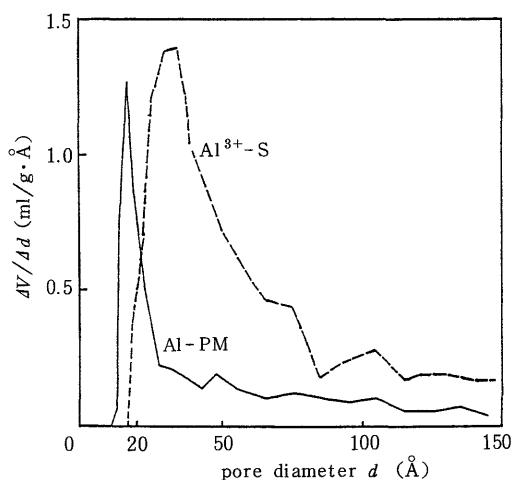
以上、①～③の酸触媒能決定因子いずれの場合にも、その解明には合成粘土を用いることが重要であったことに言及したい。では次に、①～③の因子を出発点とした現在進行中の新しい視点からの合成粘土の触媒機能の引き出し方を 3 つ紹介する。

3. カードハウス (Delaminated) 構造を持つ合成サポナイト, ラポナイト: 高温安定なイオン担体

粘土層間の架橋の大きな意義は、前述の通り高温(約 600°C)でも大きな内部表面積を利用できるという点にある。しかし架橋・焼成に伴い原料粘土の陽イオン交換容量の殆どが失われてしまう^{21,22)}。これは、初めから耐熱性のある 3 次元骨格構造を持ち大きな CEC を利用できるゼオライトと比べると架橋粘土の大きな欠点である。つまり、これは架橋粘土に更に新たな触媒機能を付与する際の大きな障害ともなる。

① 高温安定な酸触媒機能¹⁷⁾

この欠点をカバーし得る事実を、既述の 2-①から思い出すことができる。つまり、粒子の細かい合成サポナイトの単なる Al イオン交換体 (Al^{3+} -S) が架橋モンモリロナイト (Al -PM) に匹敵する高活性を示すことである。この Al^{3+} -S の XRD スペクトルは、そのランダムなカードハウス構造(図 2)のため長周期の積層秩序が乱れる結果ブロードで強度の弱い(001)底面反射を示す²⁰⁾。また Al^{3+} -S 上への 78K での窒素吸着の等温線は BET 型となり、架橋体 Al -PM 上での Langmuir 型と対照的である。これらの吸着等温線から細孔分布曲線を求め比較した結果を図 3 に示す^{18b)}。 Al -PM ではその細孔の大部分が 20 Å 以下のマイクロ孔の範囲にあることが分る。これに対し、 Al^{3+} -S の場合 30 Å 付近にピークを持ち 20~100 Å の間に細孔はブロードに分布している。このメソ孔がカードハウス構造に基づく細孔である^{18b)}。

図 3 Al^{3+} -S と Al -PM の細孔分布の比較

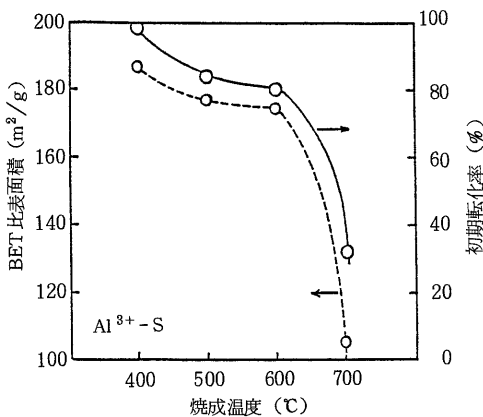


図4 Al³⁺-S触媒の高温安定性：比表面積と脱水反応活性の焼成温度依存性

反応温度 250°C, W/F=2.1 g-cat·h/mol,
反応開始後 1 時間の平均 2-プロパノール転化率

高い表面積を与えるこのメソ孔構造の高温安定性を評価したのが図4である。Al³⁺-Sの比表面積と酸触媒能としての2-プロパノール脱水反応活性とを焼成温度に対してプロットしたものである。図から600°Cまでは活性、表面積いずれも大きな低下はなく、カードハウス構造が安定に保持されていると考えられる。また、600°Cで焼成したAl³⁺-Sは400°Cでのクメンのクラッキング反応において66.7%の転化率を示し、Al-PM(34.9%)よりも高活性を示す点は注目に値する。

このように合成サポナイトは架橋操作が不要なため約80 meq/100 gという大きなCECの利用が可能である。そこで、種々の陽イオンで交換したサポナイトを作り、触媒としてトルエンのアルキル化反応を行いその結果を表5に示す。Al以外の多価イ

表5 各触媒のトルエンアルキル化活性^{a)}

触媒 ^{b)}	転化率(%)	触媒 ^{b)}	転化率(%)
Zr ⁴⁺ -S ^{c)}	14.2	La ³⁺ -S ^{c)}	7.5
Al ³⁺ -S ^{c)}	12.2	Fe ³⁺ -S ^{c)}	4.6
Ti ⁴⁺ -S ^{c)}	10.2	Ca ²⁺ -S ^{c)}	0.3
Ga ³⁺ -S ^{c)}	8.4	Al ³⁺ -M ^{d)}	1.6
Mg ²⁺ -S ^{c)}	7.9	Al-PM ^{e)}	11.6

a) W/F=60 g-cat·h/mol, 反応温度 350°C, Toluene/MeOH=2/1 (mol), 反応開始後 1 時間の平均トルエン転化率

b) 400°C焼成

c) イオン交換サポナイト

d) Al 交換モンモリロナイト

e) Al 架橋モンモリロナイト

オン(Zr⁴⁺, Ti⁴⁺, Ga³⁺など)で交換した場合にも高い酸触媒活性を示すことが分る。その活性序列は各種イオンの水和エネルギーや電気陰性度の大きさ、つまりイオンの酸性度²⁸⁾の序列によってほぼ説明できる。各種イオン交換体の中で高性能を示すAl³⁺-Sの酸触媒として性能は、通常の固体酸であるSiO₂-Al₂O₃やゼオライトに相当するものである²⁰⁾。現在のところ、これらの酸と比較して顕著な特異性は見い出せていない。このAl³⁺-Sの表面酸点は質的にはSiO₂-Al₂O₃のそれと極めて類似しており、反応選択性も似ている。しかし、酸密度はAl³⁺-Sで2.86 μmol/m²であり、アモルファスなSiO₂-Al₂O₃のそれ(1.48)より高密度であり、結晶性ゼオライトであるHYの密度(2.13)に近い²⁰⁾。

さて、カードハウス構造は層状の粘土粒子に固有な凝集形態であり、すべての粘土において考慮されるべきであるが、合成サポナイトのように粒径が小さい場合に特に著しい。これに関連してカードハウス構造を持つ架橋粘土、つまりAl架橋操作したラポナイトを“Delaminated clay”とPinnavaia²⁴⁾やOccelli²⁵⁾は呼んでいる。しかし、彼らは単なるイオン交換体については全く検討を行っていない。その理由は2-③で示した通り彼らが用いたラポナイトは八面体同型置換体であるため本質的にサポナイトに比べ酸触媒能がかなり低いためである。

以上、高温における触媒作用の観点からすると天然のモンモリロナイトなどでは層間架橋の操作が必要であるのに対し、合成サポナイトはそれ自身でカードハウス凝集による高温安定性を持ち、かつ活性な酸触媒として機能すると結論できる。

② 遷移金属イオンによる触媒機能

サポナイトやラポナイトは種々の陽イオン交換体で作れる点で高温安定なイオン担体と見なすことができる。そこでゼオライトに倣った方法であるが、遷移金属のイオン担体として利用することによりその金属イオンに固有な触媒機能を引き出すことができる。まず、Crイオン交換体²⁶⁾はシクロヘキサンやエチルベンゼンに対して選択的な脱水素触媒として機能することが分った。特に、サポナイトに比べて酸性の弱いラポナイトのCr交換体(Cr³⁺-L)は極めて大きな比表面積(491 m²/g)を持ち、高温の反応温度550°Cにおいてシクロヘキサン転化率25%、脱水素選択率97%と優れた性能を発揮する。比較に用いたCr交換Y型ゼオライトはCr³⁺-Lと同じ高い転化率を示すが、酸性が強すぎ骨格異性化(メ

チルシクロペンタンの副生)が進行して脱水素選択率は36%と低い。

また、Niイオン交換体²⁷⁾はエチレンの選択的な二量化触媒として機能する。この場合には先の脱水素反応の場合とは逆に、ラポナイトより酸性が強い四面体同型置換体であるサポナイトの方が遥かに高性能を示す。サポナイトのNiイオン交換体(Ni²⁺-S)は、ラポナイトと比べ比表面積はその約半分ながら二量化活性は10倍以上高く生成物は全て2-ブテンである。Ni²⁺-Sの高性能は、良く知られた二量化触媒であるNiO-SiO₂²⁸⁾やNi²⁺-Yゼオライト²⁹⁾をしのぐものであり、均一なNiイオンの分布とその近傍の高密度な酸点の配置により発現したと考えられる。

カードハウス構造を形成しにくい天然のモンモリロナイトのCr, Ni交換体は、比表面積が約50m²/gと小さく上の二つの反応に対しても低い活性しか示さない。

③ 酸と金属Ptによる二元触媒機能³⁰⁾

前述①の高温安定な酸触媒上にPt金属を分散させることにより、二元機能を利用して直鎖型飽和炭化水素の骨格異性化(改質)反応への適用が可能となる。明らかにラポナイトより酸性が強いサポナイトの方が効果的であり、Pt担持Alイオン交換サポナイト(Pt/Al³⁺-S)は反応温度400℃にてn-ヘキサン転化率42%、改質選択率85%の高性能を発揮する。比較のため酸性ゼオライト担体(Y型, ZSM-5, モルデナイト)を用いると、酸性が強すぎ転化率は高いがミクロ孔のためクラッキングが優先し、改質成分の収率はPt/Al³⁺-S触媒より低いものとなる。またSiO₂-Al₂O₃担体では、Pt/Al³⁺-Sと比べ選択率はほぼ同じであるが、酸密度が小さいため転化率は約1/4にすぎない。

以上、層状の粘土粒子に特有なカードハウス構造に基づき合成サポナイト、ラポナイトはメソ孔主体の高温安定なイオン担体として機能する。その酸性質を使い分けつつ更に他の触媒活性な元素を導入することにより、今後広範な触媒反応への応用が可能である。ごく最近、Lewisら³¹⁾はラポナイトの端面edge surfaceへのFeカルボニル・クラスター化合物の固定化を試み始めた。

4. “層間陽イオンの固着”を利用した酸点の導入:合成フッ素四ケイ素雲母(Fluor-tetra-silicic Mica)のシリケート面への陽イオンの埋込み

天然の雲母は全てが非膨潤性である。雲母の層電荷はサポナイトなどスメクタイト族の2~3倍大きい。ところで、北島ら³²⁾によって溶融法により初めて合成されたフッ素四ケイ素雲母(TSM)は、大きな層電荷(約200 meq/100 g)を持ちながら膨潤性を示す極めてユニークな雲母である。組成式は、Na(Mg_{2.5})^{oct}(Si₄)^{tet}O₁₀F₂であり八面体層のMgイオンの欠損が負電荷の起源である。このTSMはそのシート自身には殆ど固体酸性を持たない³³⁾ことが報告されている。森川ら³⁴⁾は、これを金属イオン担体として利用し、Cu²⁺イオン交換体上でのメタノールからギ酸メチルの選択的合成など巧みな触媒的応用を展開している。筆者らは、このTSMの架橋体を作ることで一つ興味深い事実を見出した。

TSMのAl^{13b, 35)}, Zr¹⁴⁾及びCr架橋体³⁶⁾は、対応するモンモリロナイトの架橋体と極めて類似したミクロ孔を主体とする明確な架橋構造を持っている。ところが、前述の通りモンモリロナイトの架橋体は高い酸触媒活性を示すのに対し、TSMの架橋体の酸触媒能は極めて低く、酸量もごくわずかにすぎない。これらの知見は、2節における『Pillared clayの酸触媒能は主に粘土シリケート層によって決まる』という筆者らの見解を最も端的に示すものである。そこで架橋剤ではなくシリケート層を化学的に修飾することで酸性の付与が可能になると考えた。化学的に修飾するために、TSMの持つ大きなCECが由来するシリケート面上の交換サイトに着目した。

さて交換サイトに関係した面白い現象が既に知られている。La³⁷⁾やCa³⁸⁾イオン交換モンモリロナイトを約200℃以上で加熱すると層間のLaやCaイオンの一部が非交換性になるというものである。それでTSMのLaイオン交換体について加熱(焼成④)に伴うCECの変化を調べた³⁹⁾。その結果を図5に示す。モンモリロナイトの場合と同様、加熱に伴うCECの低下が観測された。この事実は加熱に伴いLaイオンの一部が交換サイトであるシリケート面上のhexagonal hole部分に捕捉され、結果として非交換性になる(固着現象)ことを意味している。次いで、このシリケート面にLaイオンを捕捉したTSMの層間に水-アセトンの混合溶媒中からAlポリカチオンの架橋を行った^{39, 40)}。この固着操作によ

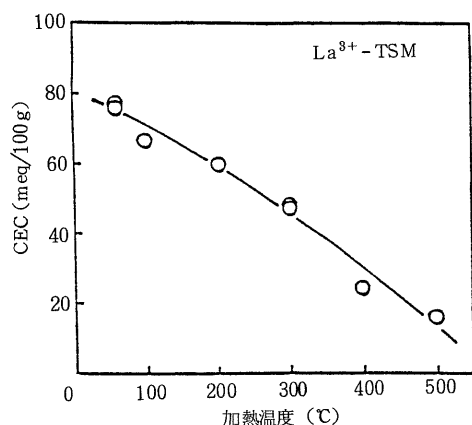


図5 La³⁺-TSMの加熱に伴うCECの変化

表6 各種イオンで修飾した架橋TSMのクメンクラッキング活性^{a)}

触媒	焼成温度(°C)		d_{001} (Å)	表面積 (m ² /g)	クメン転化率 (%)
	① ^{b)}	② ^{b)}			
PTSM	—	300	—	—	0.18
Na ⁺ -PTSM	300	300	18.8	207 ^{c)}	0.27
Al ³⁺ -PTSM	300	300	9.9	26.8 ^{d)}	0.26
Mg ²⁺ -PTSM	300	300	9.9	175 ^{c)}	1.2
Ce ³⁺ -PTSM	300	300	18.0	247 ^{c)}	2.7
Ca ²⁺ -PTSM	300	300	18.2	360 ^{c)}	4.7
Sr ²⁺ -PTSM	300	300	16.7	249 ^{c)}	6.9
La ³⁺ -PTSM	300	300	18.4	303 ^{c)}	7.5
PM	—	300	—	—	14.3

a) 反応温度300°C, $W/F=33\text{g}\cdot\text{cat}\cdot\text{h}/\text{mol}$, 反応開始後1時間の平均活性

b) 各温度で3時間焼成

c) Langmuirプロットによる

d) BETプロットによる

る酸触媒能(クメンのクラッキング)への影響を調べた結果を表6に示す^{39a)}。La, Ce, Sr, Caなどサイズの大きな多価イオンの場合は、架橋体形成後の焼成操作(焼成②)の後でも17~18Åの底面間隔と250m²/g以上の大きな表面積を保持し熱的にも安定であると共に、未修飾の架橋TSMに比べその酸触媒活性は数十倍と顕著な増加を示すことが分る。実際、酸量の増加も確認された⁴⁰⁾。吸着ピリジンのIRスペクトル³⁹⁾から、形成された酸点は殆どがルイス酸であり、固着した金属イオン自身に基づくものと考えられる。しかし多価イオンでも1Å以下の半径を持つAlやMgでは、架橋体は形成せず、活性も低い。

以上、TSMという大きなCECを持つ特異な膨

潤性雲母に着目することにより、粘土シリケート面上の交換サイトへの陽イオンの固着現象という粘土に固有な特性を利用して新たな酸点の埋込みが可能であることを示した。生成した架橋体は、構造的に見ると専らシート面のみ酸点を持つPillared clayであると記述できる。この手法は、触媒活性サイトの埋込み方としては全く新規なものであり、酸点の導入だけでなく多様な展開が可能である。殆ど同じ原理に基づいて、モンモリロナイトへNiイオンを固着させた架橋体の形成が鈴木ら⁴¹⁾によって報告されている。

5. 八面体層格子にNiイオンを持つNi同型置換サポナイト(Ni-Substituted Saponite)の合成: 粘土シート内への触媒活性元素の導入

現在 Uniform heterogeneous catalyst²⁾ を求めて非アルミノシリケート型のモレキュラー・シーブの合成が世界中で注目されている。つまり、米国UCC社で合成された⁴²⁾酸素12員環構造のAlPO₄-*n*や金属を含むMAPO₄-*n*シリーズ、更にはつい最近合成された大孔径の酸素18員環構造を持つVPI-5⁴³⁾など興味尽きない新物質の登場である。これらは、ゼオアルポ(Zeolpo)として分類されるゼオライト類縁化合物である。しかし、これらは構造化学的には四面体骨格の連結により構成されるテクトケイ酸塩である。従って、四面体骨格に導入し得る元素の種類は、サイズと価数により制限されてしまう。ところが、主な粘土は四面体と八面体骨格とから構成されている点で、

合理的には元素的多様性に富むはずである。

3節で述べた粒子の細かい合成サポナイトはカードハウス構造に基づく耐熱性を発揮するメソ多孔体である。また、2-③から四面体同型置換体であるサポナイトは八面体置換体であるラポナイトより酸触媒として高性能である。そこで、通常のサポナイトNa_x(Mg₃)^{oct}(Si_{4-x}Al_x)^{tet}O₁₀(OH)₂の八面体格子中のMgイオンを、これと良く似た遷移金属Niイオンで全て同型置換したサポナイトの合成が初めて吉賀⁴⁴⁾により行なわれた。合成物は美しい緑色固体である。XRD、熱分析、CEC測定などの結果は全て生成物が3八面体型スメクタイトであることを示している⁴⁵⁾。その1%分散液は緑色かつ透明であ

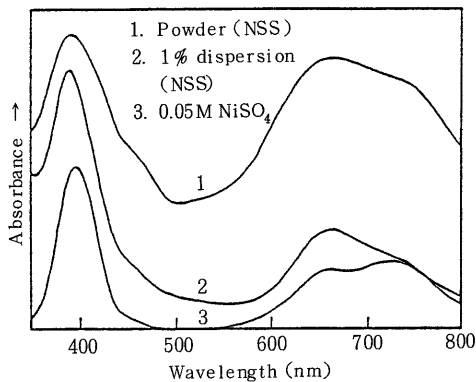


図6 Ni置換サポナイト(NSS)の電子スペクトル

1. NSS粉末の拡散反射スペクトル, 2. NSSの1%分散液, 3. 0.05M NiSO₄水溶液

り, そのままの状態での電子スペクトルの測定が可能である。その結果を比較のための 0.05 M NiSO₄ 水溶液の電子スペクトルと共に図6に示す。NiSO₄ 水溶液中でNiは, [Ni(H₂O)₆]²⁺ アコイオンとして存在することが良く知られている。両者の吸収波長が極めて類似していることは, 合成品中のNiが2価であると同時に6配位であることを明確に示している。つまり, 天然には全く存在しない人工粘土: Ni同型置換サポナイト(NSS)Na_x(Ni₃)^{oct}(Si_{4-x}Al_x)^{tet}O₁₀(OH)₂である。また, Ni八面体置換ヘクトライトの合成が鳥居ら⁴⁶⁾により行なわれた。しかし, Niの四面体骨格置換は困難であり, 実際先のMAPO₄型ゼオアルポにはNi置換体の報告はない⁴²⁾。

このNSS格子内のNiによる触媒機能を調べるため, エチレンの二量化反応に適用し他の触媒と比較して表7に示した⁴⁶⁾。単にNiイオンを高表面積の

表7 各触媒のエチレン二量化活性^{a)}

触媒 ^{b)}	表面積 (m ² /g)	ブテン収率 (%)	2-ブテン選択率 (%)
Na ⁺ -NSS	136 ^{c)}	6.8	38
Ni ²⁺ /SiO ₂	394 ^{c)}	0	—
Ni ²⁺ /Al ₂ O ₃	114 ^{c)}	0.2	—
NiO-SiO ₂	341 ^{c)}	5.8	59
Ni ²⁺ -Y	654 ^{d)}	7.1	90

a) 反応温度 100℃, エチレン初圧 150Torr, 反応開始後 25分のブテン生成能

b) 400℃, 3h焼成, 反応前に600℃, 2h真空排気

c) BETプロットによる

d) Langmuirプロットによる

SiO₂やAl₂O₃の表面上に担持したものでは殆ど活性はない。これに対し, 格子内にNiイオンを組み込んだNSSは良く知られた二量化触媒であるNiO-SiO₂²⁸⁾やNi²⁺-Yゼオライト²⁹⁾に匹敵する高活性を示すことが分った。また, 二量化の性能はNSS層間の交換性イオンの種類によっても異なる。酸性な陽イオンであるAlやNiで交換すると, 高活性を保つが生成ブテンは全て2-ブテンとなる。一方, 塩基性のCsイオンで交換すると, ブテン収率は1.6%と低下し2-ブテン選択率も32%と低い値を示す。NSSは, 136m²/gというカードハウス構造由来の大きな比表面積を持つためバルク全体に均質に分布したNiイオンが反応分子と有効に相互作用する結果高活性を発揮すると考えられる。

以上, フィロケイ酸塩である粘土には同型置換可能な2種の四面体層と八面体層があることに着目し, テクトケイ酸塩であるゼオアルポには不可能な遷移金属Niを骨格内に取り込んだNi置換サポナイトの合成が可能であることを示した。骨格内に組み込まれたNiはここで示した二量化触媒能以外にも特異な機能が期待できる。そこでNi以外の金属へと拡張した“メタル・クレイ”の合成とその機能評価が筆者らの今後の重要な課題の一つである。

6. おわりに

新しい元素組成と構造を持つ物質には, 確かに未知の機能が期待できる。材料化学的にはその物質が元素的柔軟性を有するなら更に面白い。最後に, 粘土物質を次のように定義してみよう。

“微粒子(<2μm)の結晶性フィロ(層状)ケイ酸塩であり, ①陽イオン交換, ②インターカレーション, ③膨潤, 特性を併せ持つユニークな無機高分子化合物である。”

粘土はこのような触媒機能に係る特性を持ちかつ元素的柔軟性を有する素材である。それで, ①~③の特徴に関する分子レベルでの理解を通じて粘土の物質機能は十分に引き出されるであろう。このような視点から研究している著名な粘土科学者⁴⁷⁾は, 粘土を次のように言い当てている。

“A homoionic clay is essentially a salt that consists of a polyanion of infinite radius of curvature and exchangeable cations.”

参考文献

- 1) I. M. Campbell, "Catalysis at Surfaces", Chapman & Hall (London), 1988, p. 7.
- 2) J. M. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **27**, 1673 (1988).
- 3) J.-M. Basset et al. eds., "Surface Organometallic Chemistry: Molecular Approaches to Surface Catalysis", Kluwer Academic Pub. (Dordrecht), 1988.
- 4) R. Burch ed., *Catal. Today*, **2**, nos. 2-3 (1988).
- 5) 山中, 服部, ゼオライト, **6** (2), 10 (1989).
- 6) 松田, 菊地, ゼオライト, **5** (3), 18 (1988).
- 7) 日本粘土学会編, "粘土ハンドブック"第2版, 技報堂(1987).
- 8) Y. Murakami, A. Iijima, J. W. Ward eds., Proc. 7th Int. Zeolite Conf., 1986 (Tokyo).
- 9) L. Schultz, H. van Olphen, F. A. Mumpton eds., Proc. 8th Int. Clay Conf., 1985 (Denver).
- 10) a) 古賀, "土をみつめる - 粘土鉱物の世界", 須藤談話会編, 三共出版(1986), p. 115.
b) 鳥居, ニューセラミックス, **2** (7), 1 (1989).
- 11) 小野, 触媒, **29**, 253 (1987).
- 12) M. L. Occelli, S. D. Landau, T. J. Pinnavaia, *J. Catal.*, **90**, 256 (1984).
- 13) a) K. Urabe, G. Sakurai, Y. Izumi, *J.C.S., Chem. Commun.*, 1986, 1074.
b) 桜井, 卜部, 泉, 触媒, **28**, 397 (1986).
- 14) 森, 桜井, 卜部, 泉, 第19回中部化学連合秋季大会講演予稿集, p. 123 (1988).
- 15) K. Urabe, H. Sakurai, Y. Izumi, Proc. 9th Int. Congr. Catal., Vol. IV, p. 1858 (1988).
- 16) J.-Y. Bottero, J. P. Marchal, J.-E. Poirier, J. Cases, F. Fiessinger, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1982, 439.
- 17) a) K. Urabe, H. Sakurai, Y. Izumi, *J.C.S., Chem. Commun.*, 1988, 1520.
b) 桜井, 卜部, 泉, 触媒, **29**, 214 (1987).
- 18) H. van Olphen, "An Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2nd ed., John Wiley & Sons (New York), 1977, p. 95.
- 19) 川辺, 桜井, 卜部, 泉, 日本化学会第58春季年会講演予稿集 I, p. 884 (1989).
- 20) 卜部, 桜井, 泉, 触媒, **29**, 422 (1987).
- 21) G. Poncelet, A. Schutz, "Chemical Reactions in Organic and Inorganic Constrained Systems", ed. R. Setton, D. Reidel Pub. (Dordrecht), 1986, p. 165.
- 22) D. E. W. Vaughan, R. J. Lussier, J. S. Magee, US Patent 4271043 (1981).
- 23) J. A. Raussell-Colom, J. M. Serratos, "Chemistry of Clays and Clay Minerals", ed. A. C. D. Newman, Mineralogical Society (London), 1987, p. 394.
- 24) T. J. Pinnavaia, M.-S. Tzou, S. D. Landau, R. H. Raythatha, *J. Mol. Catal.*, **27**, 195 (1984).
- 25) M. L. Occelli, *Catal. Today*, **2**, 339 (1988).
- 26) 卜部, 川口, 桜井, 泉, 日本化学会第56春季年会講演予稿集 I, p. 277 (1988).
- 27) 卜部, 古賀, 泉, 第62回触媒討論会(A)講演予稿集, 4B423, p. 306 (1988).
- 28) J. R. Sohn, A. Ozaki, *J. Catal.*, **61**, 29 (1980) and references cited therein.
- 29) I. E. Maxwell, *Adv. Catal.*, **31**, 24 (1982).
- 30) 田島, 桜井, 卜部, 泉, 日本化学会第58春季年会講演予稿集 I, p. 856 (1989).
- 31) R. M. Lewis, H. Kuroda, *Solid State Ionics*, **32/33**, 373 (1989).
- 32) 北島, 大門, 日本化学会誌, 991 (1975).
- 33) Y. Morikawa, K. Takagi, Y. Moro-oka, T. Ikawa, *J.C.S., Chem. Commun.*, 1983, 845.
- 34) Y. Morikawa, K. Takagi, Y. Moro-oka, T. Ikawa, Proc. 8th Int. Congr. Catal., **5**, 679 (1984).
- 35) K. Urabe, H. Sakurai, Y. Izumi, Abstracts 6th Int. Conf. Surf. Colloid. Sci., 1988, p. 194.
- 36) 卜部, 森, 泉, 1989年度触媒研究発表会講演予稿集, 4C12, p. 200 (1989).
- 37) T. Mozas, S. Bruque, A. Rodriguez, *Clay Miner.*, **15**, 421 (1980).
- 38) 鈴木, 近藤, 堀籠, 第21回粘土科学討論会, p. 18 (1977).
- 39) a) 桜井, 卜部, 泉, 触媒, **31**, 108 (1989).
b) H. Sakurai, K. Urabe, Y. Izumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 3221 (1989).
- 40) H. Sakurai, K. Urabe, Y. Izumi, *J.C.S., Chem. Commun.*, 1988, 1519.
- 41) K. Suzuki, T. Mori, *J.C.S., Chem. Commun.*, 1989, 7.
- 42) E. M. Flanigen, B. M. Lok, R. L. Patton, S. T. Wilson, Proc. 7th Int. Zeolite Conf., 103 (1986).
- 43) M. E. Davis et al., *Nature*, **331**, 698 (1988).
- 44) 古賀, 昭和62年窯業協会年会要旨集, 1G01, p. 117 (1987).
- 45) K. Urabe, M. Koga, Y. Izumi, *J.C.S., Chem. Commun.*, 1989, 807.
- 46) K. Torii, T. Iwasaki, *Chem. Lett.*, 1988, 2045.
- 47) J. J. Fripiat, *Clays Clay Miner.*, **34**, 501 (1986).