

先端追跡

[R-80] MCM-41 と FSM-16

結晶内に“隙間”が規則配列した zeolite は、その“隙間”の寸法や配列の多様性が体系的に研究され、独特の“zeolite 化学”を生み出し、触媒、吸着、分子篩、イオン交換等の分野で広く利用されてきた。しかし、これまでどうしても、この“隙間”の大きさを内径 1.5nm 以上 (meso 孔) にできなかった。ところが最近、米国と日本の二つの研究グループが界面活性剤 alkyltrimethylammonium を利用してこの壁を突破し、内径数 nm の蜂の巣構造をもつ silica の合成に成功した。内径は alkyl 鎖の長さで調節可能である。しかし、両者の手法は全く異なっている。

界面活性剤は、その濃厚水溶液中で自己組織的に、nm オーダーの六方構造の分子集合体 (液晶) を形成する。米国側はこれを“鑄型”とし、その回りに silica を析出させ、その後焼成により“鑄型”を取り除いた。zeolite 合成と同じ手法である。1992年、この新物質は MCM-41 と命名、報告された¹⁾。一方、日本側は1990年、新しい現象を報告した²⁾。彼らは intercalation(IC)により層状 silicate の一種 kanemite の層間に界面活性剤を挿入し、その後焼成して除去した。IC により広がった層間隔は、焼成により元に戻るはずだが、彼らの場合はそうならなかった。彼らは IC と共に kanemite の各層 (sheet) が折り曲げられて相互に架橋したため、焼成後も層間隔が保たれたと考えた。その後、合成条件が最適化され、MCM と類似の蜂の巣構造が確認された (図 1)³⁾。細

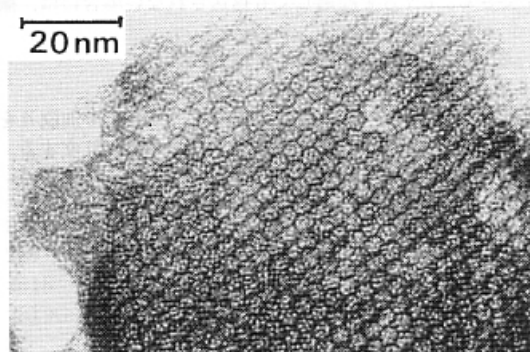


図 1 FSM-16 の TEM 像

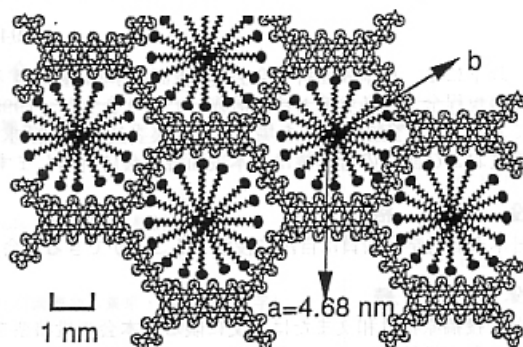


図 2 FSM 前駆体の構造モデル

孔容積: 1.2ml/g, 比表面積: 1200m²/g と、極めて多孔質な構造は、空気中で 1000℃ まで保たれた。図 2 に焼成前の折り曲げられた silicate と界面活性剤の複合構造のモデルを示す。細孔壁は SiO₂ 四面体 sheet が一層の部分と二層の部分からなる。これは MCM の生成機構では現れない特徴である。この新物質は、その生成機構から FSM-16 (Folded Sheets Mesoporous Material) と命名された。1 次元細孔の長さは、0.5μm 以上で、MCM より長いと考えられる。また、MCM では分子集合体を作成するために、界面活性剤の濃厚水溶液が必要だが、FSM ではその 1/8 程度の濃度でよい。

MCM も FSM も生成機構が完全に解明されたとはいえない。界面活性剤の分子集合体の回りに silicate が再配列するのか、まず層状 silicate ができて、それが折り曲げられるのか、他の研究グループも巻き込んで活発な論争が続けられている。いずれにせよ、これらの新規 meso 多孔体の合成により、zeolite が担ってきた“隙間”を利用した触媒、吸着等の応用分野が拡大する他、特異な現象発現が期待される調節可能な nm オーダーの実験空間 (ナノスペースラボ)⁴⁾ の規則配列が提供されたことになり、今後の展開が注目される。

文 献

- 1) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Beck : Nature **359**, 710 (1992).
- 2) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda and C. Kato : Bull. Chem. Soc. Jpn. **63**, 988 (1990).
- 3) S. Inagaki, Y. Fukushima and K. Kuroda : J. Chem. Soc., Chem. Commun. **8**, 680 (1993).
- 4) 平成 5 年度科学技術振興調査費“ナノスペースラボによる新材料創製に関する調査報告書”(科学技術庁研究開発局, 平成 6 年 3 月).

(豊田中研 元廣友美)