

ヘキサゴナル構造を持つロッド状ミセルの間隔に及ぼす添加無機塩の影響

日大生産工(院) ○中西 弘

日大生産工 田中 智, 町長 治

【緒言】

近年, 温室効果ガスである二酸化炭素の増加による地球温暖化が懸念されている. この二酸化炭素からメタンを効率良く得られた場合, 二酸化炭素の増加の抑制と C1 化学による二酸化炭素の有効活用が同時に可能となる. Lim らはメソ多孔質シリカの MCM-41 に Ni 金属を担持した触媒により, 二酸化炭素からメタンが得られることを報告した¹⁾. メタン化の効率を向上するためには, MCM-41 の比表面積を向上することが最も効果的である. 田中らは, MCM-41 前駆体の生成時に NaCl を添加することで, 比表面積が約 2000m²/g の高比表面積の MCM-41 の合成に成功している²⁾.

MCM-41 は, 1992 年米国の Mobil 社により開発され, 2~50nm の細孔をもつメソ多孔質シリカである. ハニカム構造の規則的に配列された細孔と狭い細孔径分布, 数 100~1000m²/g という高い比表面積を有しており, 合成時に細孔径の調節も可能である. メソ多孔質シリカの合成は, 界面活性剤ミセルを鋳型に見立てた分子テンプレート法を用い, 棒状のミセル集合体の間隙にゲル状シリカを充填した前駆体を焼成することにより行われる. 高比表面積の MCM-41 が合成できれば Ni 金属担持体の触媒としてさらに期待することができる. 本実験では, 塩添加を行うことでロッド状ミ

セルの間隔に及ぼす影響を検討した. ロッド状ミセルの溶液内での挙動は DLVO 理論に従っている. 各ミセルは, 周囲を対イオンで囲まれた拡散電気二重層を保持しており, ミセル同士が接近すると拡散電気二重層の重なりによる反発力が働き分散する. また, 添加塩により電解質濃度が高くなると拡散電気二重層の層が薄くなり各ミセルの反発力が減少し, ファンデルワールス力が強くなるため凝集がおきる. 無機塩を添加して凝集を起こさせる時は, コロイド粒子と電荷と逆符号のイオンが有効であるので, 本実験では, ミセルを自己集合させるために陽イオンのミセルと陰イオンとして Cl⁻を用いた.

本研究では, 高比表面積を有する MCM-41 の触媒担持体への応用を念頭に置き田中らの報告を参考に, 高比表面積を有する MCM-41 の最適合成条件の検討ならびにその生成機構を見いだすために, MCM-41 のロッド状ミセルの間隔に及ぼす NaCl 添加の影響について検討した.

【実験方法】

MCM-41 前駆体の合成は, 田中らの方法を参考に行った. 田中らは, NaCl を 0~0.296g の範囲で添加したが, 本実験では, NaCl を 0~6.85×10⁻³mol の範囲で添加した. ケイ酸ナトリウム(Na/Si=0.56) 0.800g, cetyltrimethylammonium bromide (以下, CTAB と記す) 1.12g, を純水 336g に溶解後, NaCl

Influence of adding inorganic salts on an interval of rod-like micelles with hexagonal structure

Hiroshi NAKANISHI, Satoshi TANAKA, and Osamu MACHINAGA

を添加させ溶解した後、酢酸エチル $5 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$ 加え、30 秒間激しくかくはんした。反応溶液を室温で 1 日静置し、吸引ろ過したのちエタノールで洗浄した。得られた生成物をシリカゲル入りのデシケーター中で 1 日乾燥した。XRD 法で回折線からミセルの面間隔のキャラクタリゼーションを行い評価した。XRD 法のキャラクタリゼーションは、生成物中にヘキサゴナル周期配列が存在する場合、低角度側に現れる、特有の回折線の面間隔値 (d_{100}) を基準とすると、 $d_{100} : d_{110} : d_{200}$ の面間隔値の相対値が、 $1:0.577:0.5$ となることから行った。

【結果および考察】

添加無機塩として、NaCl を使用した場合にロッド状ミセルの自己組織化状態に与える影響を検討するため、NaCl の添加量を変化させた時の生成物の XRD 回折パターンを図 1 に示す。図 1 中から、低角度側に現れる、特有の回折線の面間隔値 (d_{100}) を基準とすると、 d_{100} 、 $d_{110} : d_{200}$ の面間隔値の相対値が、 $1:0.577:0.5$ になった。以上の結果から、この条件の生成物は MCM-41 前駆体であることが確認された。図 2 に面間隔値の変化および図 3 に強度の変化の図をそれぞれ示す。強度から見るとミセルの規則性が、 0.004 mol 付近で、高い強度が出ていることが確認された。所を見るとその濃度において、ファンデルワールス力の引力と電気二重層の斥力のバランスがとれていると考えられる。一方、面間隔値から見ると密に凝集している状態から分散している状態になりつつあるところに対応していた。このことから、凝集状態と分散状態の中間値に理想となっている部分の濃度が存在することが示唆される。

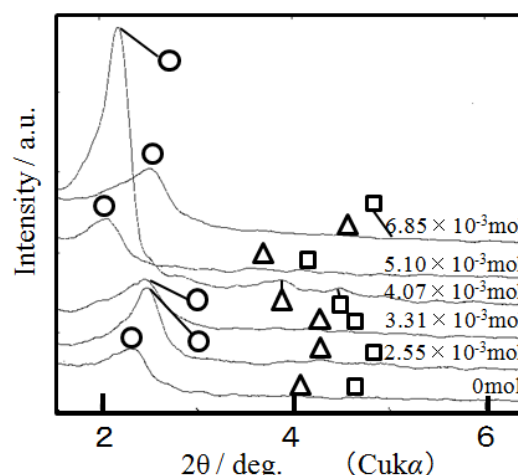


図 1 NaCl の添加量を変化して得た生成物の XRD パターン

○ : d_{100} △ : d_{110} □ : d_{200}

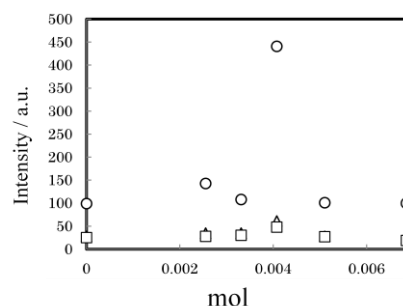


図 2 NaCl の添加量を変化させて得た MCM-41 前駆体の強度の変化

○ : d_{100} △ : d_{110} □ : d_{200}

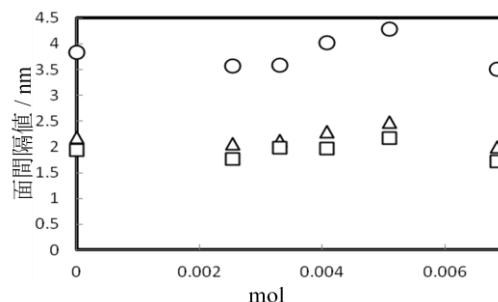


図 3 NaCl の添加量を変化させて得た MCM-41 前駆体の面間隔値の変化

○ : d_{100} △ : d_{110} □ : d_{200}

【参考文献】

- 1) S.Lim, et al., *Journal of Catalysis*, 249 (2007) p. 370-379.
- 2) S.Tanaka, B.Tavakkoli, O. Machinaga, A. Sayari, *International Symposium on Nanoporous Materials-VI*, 6 (2011) p. 108.