

MCM-41 の比表面積に及ぼす CTAB / Si 比の影響

日大生産工(院)・(株)パーカーコーポレーション ○西座 弘明

日大生産工 田中 智

1. 緒言

MCM-41は、1992年にMobilのKresgeら¹⁾によって合成されたメソポーラスシリカであり、ヘキサゴナル構造のメソ細孔をもつことから、 $1,000\text{m}^2/\text{g}$ を超える高い比表面積を有する。このため、触媒²⁾や吸着材³⁾などへの応用が期待されている。これまでMCM-41の細孔径の制御に関する報告^{4, 5)}は存在するが、比表面積の制御に着目した報告は僅少である。比表面積は触媒や吸着材などの性能を向上することができる重要な要素であり、一般論として比表面積の増大によって高性能化が期待できる。このことから、MCM-41の比表面積を制御する手法の開発は工業的に価値がある。MCM-41の比表面積を高める要素として、細孔間のシリカ層の厚さ（以下、シリカ壁厚と記す）と細孔配列の規則性の関与が考えられる。シリカ壁厚を薄くすることで、MCM-41の単位体積中に含まれる壁材であるシリカ量は減少する。またMCM-41中の細孔の配列が規則正しくなることで、MCM-41の単位体積中に含まれる壁材であるシリカ量を最小にすることができるという考えに基づく。この考えに基づき、高比表面積MCM-41の合成を本研究の目的として、MCM-41の比表面積に及ぼすCTAB / Si比の影響について検討した。

2. 実験方法および測定方法

MCM-41の合成は、Liangら⁶⁾の方法を参考に行った。すなわち、臭化セチルトリメチルアンモニウム（以下、CTABと記す）溶液に、約412mmolの28%アンモニア水と約27.5mmolのオルトケイ酸テトラエチル（以下、TEOSと記す）を加えた。この際、アンモニアとTEOSの物質質量比（以下、 NH_3 / Si と記す）は15、CTAB濃度は20mMにそれぞれ固定し、CTABとTEOSの物質質量比（以下、CTAB / Siと記す）を0.03～0.3とした原料混合溶液を調製した。原料混合溶液を室温で1時間かくはん後、3時間静置した。得られた反応液を固液分離した後、純水とエタノールで洗浄した。固相生成物をデシケーター内で一晚乾燥させて前駆体生成物（以下、前駆体と記す）を得た。窒素気流中、前駆体を823Kで5時間仮焼し、仮焼生成物（以下、焼成物と記す）を得た。

前駆体ならびに焼成物の同定は、Bruker AXS製D2 PHASERを用いて行った。MCM-41の細孔配列に特徴的な規則性が確認された場合、(100), (110), (200), (210)面の回折線の d 値から、六方晶系 a 面の格子定数を算出した。各ミラー指数で算出された格子定数を母集団とし、この標準偏差を求めた。

比表面積と細孔径の測定は、日本ベル製BELSORP 18を用いて行った。比表面積はBET法を用いて評価し、細孔径はBJH法を用いて求めた。

MCM-41のシリカ壁厚は、MCM-41の細孔配列に特徴的な回折線が確認された場合、(100)面の回折線の d 値からBJH法により求めた細孔径を減算することにより算出した。

3. 実験結果および考察

CTAB / Si比0.03～0.3の条件で得られた前駆体と焼成物をXRD測定した結果、ヘキサゴナル構造に特有な回折線が確認され、焼成物はMCM-41と同定された。CTAB / Si比に対する焼成物の比表面積の変化を図1に示す。図1中、CTAB / Si比の増加に伴い、焼成物の比表面積は増加した。CTAB / Si比0.2以上の条件で、 $1,600\text{m}^2/\text{g}$ を超える高い比表面積をもつMCM-41が得られた。CTAB / Si比0.25の条件が至適であり、焼成物の比表面積は $1,688\text{m}^2/\text{g}$ を示した。

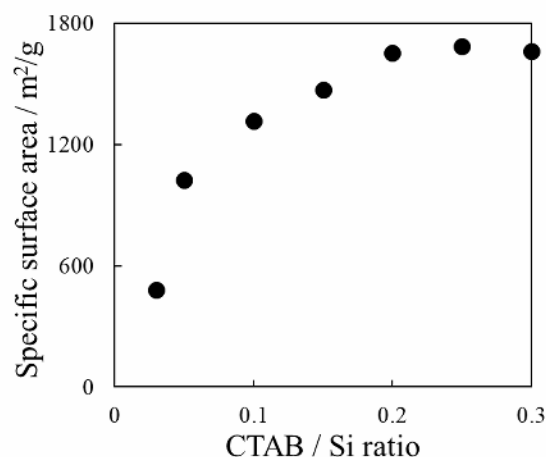


Fig. 1 CTAB / Si比に対する焼成物の比表面積の変化

Effect of CTAB / Si ratio on the Specific Surface Area of MCM-41

Hiroaki NISHIZA and Satoshi TANAKA

シリカ壁厚に対する焼成物の比表面積の変化を図2に示す。図2中、シリカ壁厚の減少に伴い、焼成物の比表面積は増加した。これは、シリカ壁厚が減少することで、単位体積中に含まれる壁材であるシリカの量が減少したためと考えられる。図1において、CTAB/Si比の増加に伴い、焼成物の比表面積が増加したことと、図2におけるシリカ壁厚の減少は対応している。このことから、CTAB/Si比の変化により、焼成物の比表面積の制御が可能であることが示唆された。標準偏差 σ に対する焼成物の比表面積の変化を図3に示す。図3中、標準偏差 σ の増加に伴い、焼成物の比表面積が増加する傾向と減少する傾向の双方の規則性が確認された。このことから、標準偏差 σ と焼成物の比表面積の間に明確な相関関係は認められなかった。したがって、本条件において、焼成物の比表面積の増加には、細孔配列の規則性の影響よりも、シリカ壁厚の影響が支配的であることが示唆された。

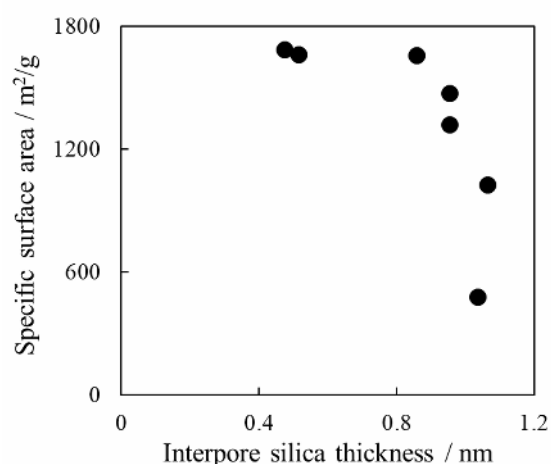


Fig. 2 シリカ壁厚に対する焼成物の比表面積の変化

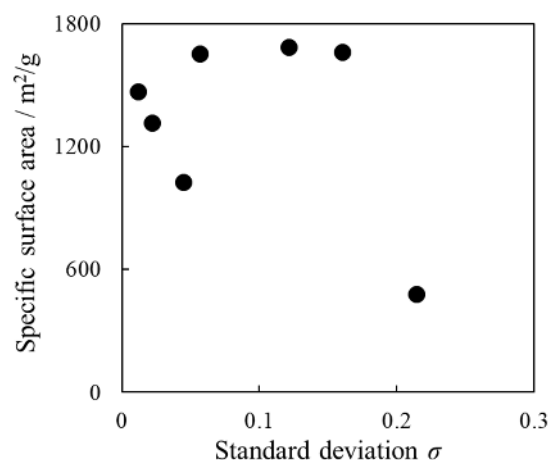


Fig. 3 標準偏差 σ に対する焼成物の比表面積の変化

4. まとめ

高比表面積MCM-41の合成を目的とし、MCM-41の比表面積に及ぼすCTAB/Si比の影響を検討した結果、以下の結論を得た。

- 1) CTAB/Si比の増加に伴い、焼成物の比表面積は増加し、CTAB/Si比0.2以上の条件で、1,600m²/gを超える高い比表面積のMCM-41が合成された。CTAB/Si比0.25の条件が至適であり、焼成物の比表面積は1,688m²/gを示した。
- 2) 焼成物の比表面積が増加したことと、焼成物のシリカ壁厚の減少は対応している。このことから、CTAB/Si比の変化により、焼成物の比表面積の制御が可能であることが示唆された。
- 3) 焼成物の比表面積の増加には、細孔配列の規則性の影響よりも、シリカ壁厚の影響が支配的であることが示唆された。

参考文献

- 1) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, 359, 1992 pp.710-712.
- 2) W. S. A. El-Yazeed, S. A. El-Hakam, R. S. Salama, A. A. Ibrahim, A. I. Ahmed, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 102, 2022, pp.387-399.
- 3) M. Lashaki, H. Ziaei-Azad, A. Sayari, *Chem. Eng. J.*, 450, 2022, 138393.
- 4) A. Sayari, Y. Yang, M. Kruk, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B*, 103, 1999, pp.3651-3658.
- 5) M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, *J. Phys. Chem. B*, 101, 1997, pp.583-589.
- 6) M. Liang, Z. He, L. Deng, J. Li, X. Luo, H. Huang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 17, 2025, pp.1025-1037.