合成スメクタイト-有機複合体の熱分解挙動と多孔体の生成

(1990 年 9 月 19 日 受理)

岩崎 孝志*・林 拓道・小野寺嘉郎・鳥居 一雄

加熱による脱有機物処理を行うと、多孔体となるヘクトライト-有機複合体の熱分解挙動を熱分析、比表面積、赤外 (IR) 分光および X 線回折 (XRD) により調べた。この有機複合体は水熱合成したヘクトライトに主としてオクタデシル基をアルキル基としてもつジメチルジアルキルアンモニウムイオンをインターカレートして作製した。

比表面積は 600 °C 加熱試料で最大値を示す。この温度は赤外吸収により層間有機カチオン中のアルキル基の分解が終了する温度と考えられ、それを鑄型として多孔体が生成したと思われる。分解生成物は雰囲気により異なり、窒素流通下では炭化水素ガスなどとして 400 °C 程度の比較的低温で揮発してしまうのに対し、空気流通下では 400 °C 前後で酸化物も一部生成し、それがさらに高温まで存在し層間に残留する。また、有機複合体のケイ酸塩層構造中の OH 脱水は、ヘクトライト単独の場合にくらべて 90 °C 程度高温側へ移動し耐熱性が向上した。これは 400~700 °C の範囲で赤外吸収において N-H 変角振動の吸収バンドが認められることから層間陽イオンとしてアンモニウムイオンが高温まで存在してケイ酸塩層との電荷バランスをとり、多孔体としての耐熱性に寄与していると考えられる。

1 緒 言

膨潤性の粘土鉱物であるスメクタイトの層間を金属酸化物で架橋した層間架橋多孔体の作製法としては、Al や Zr, Cr などの多核水酸化金属イオンを層間にインターカレートし、加熱処理により金属酸化物のピラーを生じさせる方法がよく知られている^{1)~4)}。この方法で得られる多孔体は 200~500 m²・g⁻¹ の比表面積で 7~9 Å のピラーをもち、500 °C 程度の温度まで安定である。一方、近年、メソポア領域の細孔をもつ多孔体の新たな作製法が考案され、分離材や触媒などへの応用が進められている⁵⁾。ヘクトライト組成の原料を 150 °C 程度の比較的低温で水熱処理した低結晶度のヘクトライトに第四級アンモニウムカチオンなどの有機イオンをインターカレートし (有機複合体)、さらに加熱により脱有機物処理を行うものである。この作製法では、生成する多孔体の細孔特性は合成ヘクトライトの合成条件やその有機複合体の焼成条件により大きく異なる。しかし、有機複合体の熱分解挙動は本作製法における多孔体生成のポイントであるにもかかわらず、その詳細、例えば有機カチオンが加熱分解した後に構造の電荷平

衡はいかにして保ちうるのか、あるいは他の層間架橋多孔体⁶⁾にくらべると 500~700 °C と高い加熱処理温度のときに有機複合体の比表面積が最大になるが、それは有機物のいかなる変化に対応するものかなど不明な点が多い。本報では、これらの点を明らかにするため水熱合成ヘクトライトと第四級アンモニウム塩より作製した有機複合体の熱分解挙動について比表面積、熱分析、赤外吸収および X 線回折を用いて検討し、多孔体の生成過程について考察した。

2 試料および実験

2.1 試 料

Si : Mg : Li : Na = 8 : 5.4 : 0.6 : 0.7 の原子比のスラリーをオートクレープ中 225 °C、自生圧力下で 2 時間水熱処理⁷⁾してヘクトライト試料を得た。有機複合体はヘクトライト試料を水に分散させ煮沸させながらメチレンブルー吸着量と当量のジメチルジアルキル第四級アンモニウム塩 (ライオンアクゾ社製 Arquard 2 HT-75) を加えて 2 時間反応させ、汙過、水洗して 80 °C 乾燥後供試料とした。なお、Arquard 2 HT-75 製品はアルキル基としてオクタデシル基 75%、ヘキサデシル基 24% およびオクタデセニル基 1% を含む。また、焼成後生成する多孔体としては、より低い水熱温度で合成したヘクトライトを用いた方が比表面積の高いものが得られるが⁸⁾、多孔体の生成機構を明確にするためには構造に対する知見が得やすい、より結晶度の高い試料を用いる必要があると考え、ヘクトライト合成の水熱条件を高い温度に設定した。

6) S. Yamanaka, T. Nishihara, M. Hattori, Y. Suzuki, *Material Chem. Phys.*, **17**, 87(1987).

7) K. Torii, T. Iwasaki, *Clay Science*, **7**, 1(1987).

東北工業技術試験所, 983 仙台市宮城野区苦竹

1) G. W. Brindley, R. E. Semples, *Clay Miner.*, **12**, 229 (1977).

2) T. Endo, N. Ikawa, T. Sato, M. Shimoda, *Clay Sci.*, **7**, 59(1988).

3) S. Yamanaka, G. W. Brindley, *Clays Clay Miner.*, **27**, 119(1979).

4) G. W. Brindley, S. Ymanaka, *Am. Mineral.*, **64**, 830 (1979).

5) K. Torii, T. Iwasaki, Y. Onodera, K. Hatakeda, "Chemistry of Microporous Crystals," **81**, Kodansha (1991).

2.2 実験方法

比表面積は昇温速度 $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ にて窒素ガスあるいは空気流通下で有機複合体を加熱し、所定温度到達後すぐに炉より取り出し、デシケーター中で室温まで冷却したものを対象に Quantachrome 社製表面積測定装置 QS-7 を用い、 250°C (200°C 加熱試料については 180°C) で 20 分間加熱後 N_2 -BET 1 点法で求めた。また、試料の示差熱 (DTA) 曲線、微分加熱重量変化 (DTG) 曲線および加熱重量変化 (TG) 曲線は、理学電機 (株) 製示差熱・熱てんびん同時測定装置を用い、 $60\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ の窒素ガスあるいは空気流通下で昇温速度 $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ にて室温 $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で測定した。なお、有機物分解過程を詳細に検討するため、所定の温度まで $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ で昇温させた後、 $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ で冷却させて得た試料の赤外 (IR) 吸収および X 線回折 (XRD) の測定を行った。IR 吸収は Perkin-Elmer 社製 IR 分光測定装置 1330 を用い、KBr 錠剤法にて測定した。XRD は配向試料あるいは粉末試料について理学電機 (株) 製 X 線回折装置 RAD-II B を用いて $\text{CuK}\alpha$ 線にて測定した。化学組成は、フラックスとしてホウ酸リチウムを用いてビードを作製し、蛍光 X 線分析法により求めた。なお、Li 量はフッ化水素酸を用いて加熱溶解後、希釈液を原子吸光法によって測定し求めた。またメチレンブルー (MB) 吸着量は日本ベントナイト工業会標準試験方法 JBAS-107-77 (1977) に準じて測定した。

3 結果および考察

3.1 合成ヘクトライトとその有機複合体の化学組成, XRD および赤外吸収スペクトル

表 1 に水熱合成ヘクトライト試料およびその有機複合体の構造式を示す。ヘクトライト試料の MB 吸着量 ($1.04\text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$) より得られる層電荷の値は $0.45\text{ eq}/\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ であり、八面体シートの化学組成より計算される値 $0.47\text{ eq}/\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ とほぼ一致する。有機複合体中の有機物カチオン量は $0.47\text{ eq}/\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ であり、層電荷量にほぼ対応した量が層間に存在すると考えられる。

Table 1 Structural formula of synthesized hectorite and the hectorite-organic complex

Sample	Composition
Hectorite	$\text{Na}_{0.33}\text{Li}_{0.15}\text{Si}_4\text{Mg}_{2.68}\text{Li}_{0.17}\text{O}_{10}(\text{OH})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$
Organic complex	$(\text{Org})_{0.47}\text{Si}_4\text{Mg}_{2.68}\text{Li}_{0.17}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Org: Quaternary ammonium cation.	

Table 2 001 and 06 spacings of synthesized hectorite and the hectorite-organic complex

Treatment	$d(001)/\text{\AA}$		$d(06)$ ($\text{\AA}$)
	Hectorite	Organic complex	
Air dried	12.8	26.0	1.523
Vacuum for 6 h	—	25.4	
Ethylene glycolated	16.7	—	
Toluen saturated vapor	—	35.8	

XRD による (001) 反射および (06) 反射の d 値を表 2 に示す。ヘクトライト試料の (06) は $1.523\text{ \AA}$ の d 値であり三八面体型スメクタイトであることを示している。また、(001) 底面間隔はエチレングリコール (EG) 処理によって $12.8\text{ \AA}$ から $16.7\text{ \AA}$ に膨張しており、スメクタイトとしての特性を示す。有機複合体は、層間距離は $26.0\text{ \AA}$ へと大きく膨張したが、真空下で $25.4\text{ \AA}$ に若干収縮した。これは少量含有する付着水の脱離のためと考えられる。また、トルエン飽和蒸気中では $35.8\text{ \AA}$ に膨張し、トルエンが層間に侵入しやすい性質が認められる。

試料の $200\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ における IR 吸収スペクトルを図 1 に示す。ヘクトライト試料では三八面体型スメクタイトに基づく IR スペクトルのみであるが、有機複合体ではさらに CH_2 基の C-H 伸縮振動が 2910 と 2840 cm^{-1} に、 CH_2 基の C-H 変角振動が 1455 と 1370 cm^{-1} に認められる⁸⁾。また、 3400 cm^{-1} と 1620 cm^{-1} の水の吸収バンドは弱まり、層間水は減少したと考えられる。

Fig. 1 IR spectra of synthesized hectorite and the hectorite-organic complex

る。300~1200 cm^{-1} 領域の吸収スペクトルは主としてケイ酸塩層構造に基因するものであるが、Si-O 伸縮振動では 995 cm^{-1} の E_1^1 モードのほかには有機物との複合化によって c 軸垂直方向の振動を示す A_1^1 モードによる吸収ピークが 1070 cm^{-1} に出現した。Mg-OH 振動による 650 cm^{-1} の吸収はシャープとなり強度も 2 倍程度となっており、その結果 Si-O 伸縮振動 E_2^1 モードのピーク (695 cm^{-1}) と分離した。さらに 535 cm^{-1} の Mg-O 振動のピークが明瞭となった。これらの IR 吸収バンドの強度変化は有機物カチオンがケイ酸塩層と強く結合しているため、ケイ酸塩層内部のケイ素やマグネシウムに関連した吸収バンドが強まったものと考えられる。

3.2 有機複合体の加熱による比表面積の変化

図2に有機複合体の窒素および空気流通下での加熱処理による比表面積、底面間隔および減量の変化を示す。雰囲気の影響はほとんど認められない。比表面積は 500~700 $^{\circ}\text{C}$ で高く、600 $^{\circ}\text{C}$ 加熱のときに最大であり、800 $^{\circ}\text{C}$ では急激に減少した。XRD から求めた底面間隔は 300 $^{\circ}\text{C}$ 加熱でやや増加し、有機物カチオンが再配列したと考えられるが、400 $^{\circ}\text{C}$ では約 15 Å 程度に急激に減少し、さらに加熱温度が上がると炭素原子 1 層に相当する 13.5 Å 程度、700 $^{\circ}\text{C}$ で層間が収縮した 10 Å の状態を経て 800 $^{\circ}\text{C}$ で層構造が認められなくなる。重量は単調に減少していることから、600 $^{\circ}\text{C}$ の状態では層間に残留する有機物の密度が低くなり空間ができるためそれが比表面積に寄与していると考えられる。しかし、700 $^{\circ}\text{C}$ の層間が収縮した状態となってもかなりの比表面積があることから、残留有機物が、通常の層間架橋多孔体のケイ酸塩

Fig.2 Change in specific surface area, basal spacing and weight loss of the hectorite-organic complex as a function of increasing heating temperature

層を支える柱である多核水酸化金属イオンや金属酸化物と同様に、機能しているとは考えにくい。有機複合体の場合、800 $^{\circ}\text{C}$ で層構造がこわれると比表面積が急激に減少することから、多孔体としてはヘクトライトケイ酸塩層の存在が不可欠であることは確かである。XRD で底面反射を示すのは積層が規則正しい部分であることを考慮するならば、底面間隔は細孔の大きさを表すと考えるよりもむしろ層間有機物カチオンの状態を反映していると考えられる。すなわち、細孔は有機物が脱離した後形成されるケイ酸塩層、あるいはそれらが積層した粒子間のすき間に相当するものと思われる。

3.3 DTA-DTG 曲線

ヘクトライト試料、その有機複合体および第四級アンモニウム塩 2HT-75 の DTA-DTG 曲線を図3に示す。ヘクトライト試料の DTA 曲線の場合、室温~300 $^{\circ}\text{C}$ にかけての層間水脱水および 700 $^{\circ}\text{C}$ 付近の構造水脱水による吸熱ピークとそれらの減量による DTG ピークが観察された。また、構造水脱水の吸熱ピークのすぐ後にはケイ酸塩層が分解してエンスタタイトが生成する発熱ピークが認められた。構造水の脱水中にエンスタタイト生成による発熱反応が起こるため、DTG 曲線が2段になっていると考えられる。

2HT-75 単独の空気流通下での測定では 180~600 $^{\circ}\text{C}$ にかけて5段階の熱分解にともなう DTG 曲線が認められた。しかし、この 2HT-75 をインターカレートした有機複合体の空気流通下

Fig.3 DTA and DTG curves of synthesized hectorite, the hectorite-organic complex and quaternary ammonium salt 2HT-75

Bold curves : DTA curves, Fine curves : DTG curves, Heating rate : 20 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, Flow rate of air or N_2 : 60 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, Sample weight : 20 mg

における有機物の熱分解ではバルクの状態とはまったく異なった DTA と DTG パターンとなった。これは有機複合体では 2HT-75 の成分のうち、主として第四級アンモニウムイオンが層間にイオン交換され、不純物はほとんど吸着されなかったため有機物組成が異なっていることがその理由の一つと考えられる。しかし、同様に 5 段階の DTG ピークが 230~720 °C の間で観察され、全体としてそれらのピーク温度は上昇しており、ヘクトライトの層間にインターカレートされることにより第四級アンモニウムイオンの熱分解挙動が変化しと考えることができる。

測定温度範囲で認められた 8 本の DTG ピークに、便宜上低温側から A, B, C, ..., H の記号を付し、窒素ガス流通下で測定した場合と比較すると、A, B および H にはピークの高さ、温度ともに雰囲気の違いによる変化は認められなかった。しかし、その他の C~G に相当する C'~F' のピークは大きく変化し、C' は小さく、D' は低温側へ移行し、E' は大きくなった。また F および G は、F' として示した不明瞭なピークとなった。それぞれの DTG ピークのピーク温度および加熱減量の値を表 3 に示した。空気流通下では DTG ピーク C, D, E, F で、ほぼ均等に減量したのに対し、窒素流通下では D', E' で大きく減量し、E' の減量はとくにいちじるしい。

A, B および H の DTG ピークにはそれぞれに対応する DTA 吸熱ピーク n1, n2 および n4 が認められた。DTG ピーク A は 150 °C 乾燥後大気中に放置すると再度観察されることから有機複合体化後にも少量ながら存在する層間水あるいは付着水の脱離によるピークと考えられる。また、B はケイ酸塩層との相互作用の弱い揮発性の有機物、あるいは有機物に結合した水分の脱離によると考えられる。DTG ピーク H は対応する DTA 吸熱ピーク n4 とともにヘクトライト単独試料の 673 °C にくらべて高温側に移動し、760 °C のシャープなピークとなったが、同様にケイ酸塩層の構造水脱離によると解釈される。この理由については後述する。発熱ピーク x5, x6 が観察される直後のそれぞれの温度で測定を止めて得た試料の XRD 測定結果では、エンスタタイトと α -石英のピークが認められた。それゆえ x5 は水熱合成ヘクトライト⁹⁾の場合と同様にケイ酸塩層がエンスタタイトに再結晶化するときの発熱ピークと考えられる。一方、x6 はケイ酸塩層が熱分解したリチウムを含有する非結晶質シリカが α -石英に結晶化する際の発熱ピークであると考えられる。結果的に C~G および C'~F' までの DTG ピークは層間の第四級アンモニウムイオンの熱分解にともなう減量ピークと考えられる。このうち、空気流通下での DTG ピーク C では対応する発熱ピーク x1 が認められ、F, G にも関連する発熱ピーク x3, x4 が観察された。同様に窒素ガス流通下でも C', F' に対してそれぞれ x1', x3' が認められ、雰囲気によらずほぼ同様な反応であると推定される。しかし、DTG ピーク D, E および D', E' に関しては、雰囲気によりまったく様相が異なる。すなわち空気流通下では D は、吸熱 (n3), E は減量後ではあるが発熱ピーク (x2) をともなうのに対して、窒素流通下では D' に対して非常に弱い発熱、E' には 2 本の吸熱ピーク (n3', n3'') が認められた。これらについては、以下にさらに詳しく検討する。

3.4 有機物の分解過程

有機カチオンの熱分解過程をさらに詳しく検討するため、空気および窒素流通下で熱分析測定を所定の温度で昇温を停止し、室

Table 3 Effect of measuring atmosphere on the DTG peak temperature and weight loss for the hectorite-organic complex

Air			Nitrogen		
DTG peak	Peak temp/°C	Weight loss/%	DTG peak	Peak temp/°C	Weight loss/%
A	65	0.9	A	64	0.6
B	210	1.6	B	192	1.2
C	266	8.3	C'	262	2.6
D	350	10.2	D'	327	8.7
E	422	11.2	E'	427	25.2
F	577	6.1			
G	646	3.0	F'	634	1.7
H	760	2.5	H	771	2.6

Table 4 Effect of the heat-treated condition of the hectorite-organic complex on its decomposition DTG peak of interlayer organic materials and product color

Sample	Atmosphere ^{a)}	Max temp °C	Observed DTG peak	Color of products
A 1	Air	276	C	Brown
A 2		360	C, D	Dark Brown
A 3		423	C, D, E	Black
A 4		512	C, D, E, F	Black
A 5		710	C, D, E, F, G	Grey
N 1	Nitrogen	270	C', D'	Pale Yellow
N 2		331	C', D'	Pale Orange
N 3		371	C', D', E'	Pale Brown
N 4		440	C', D', E'	Dark Grey
N 5		721	C', D', E', F'	Grey

a) Flow rate : 60 cm³·min⁻¹.

温まで冷却して得られた試料について XRD、熱重量変化および IR の測定を行った。それぞれの試料の加熱条件、その温度にいたるまでに観察された DTG ピークおよび試料の色調を表 4 に示す。空気中では DTG ピーク E の段階 (A3) で黒色化するのに対し、窒素中では黒色化せず E'(N3) でも淡褐色を呈する程度であり、雰囲気により加熱分解生成物が異なると思われる。XRD パターンは雰囲気によらずほぼ同様な変化をし、高温ほど底面間隔が小さく層間有機物量は減少する (図 4)。250~350 °C の範囲の加熱温度の試料 (N1, N2, A1) では、低角側にブロードな反射が認められ、様々な面間隔の層が共存するいわゆる delamination⁹⁾ の状態となっている。また、高温になるほどピークは高角側に移動し、600 °C を越えると (A5, N5) 10 Å の底面間隔となり層構造は保持されるものの層間はほぼ収縮してしまう。この間の加熱温度の試料では、炭素原子にして 1 層あるいは 2 層の層間物質の存在を示す 13.5~15 Å の底面反射を示すが、温度、雰囲気による違いはほとんど認められない。

一方、IR スペクトルは雰囲気によりやや異なり、とくに 1700 cm⁻¹ 付近の吸収バンドは空気流通下加熱試料では A5 をのぞき明瞭なのに対し、窒素中加熱試料ではまったく認められない (図 5)。空気中では有機物の酸化反応により C=O 伸縮振動を示す物質が生成したと考えられる。その他の吸収バンドはいずれの雰囲気下でもほぼ同様な変化を示す。表 5 は 1300~3000 cm⁻¹ に認

9) T. J. Pinnavaia, Ming-shin Tzou, S. D. Landau, R. H. Raythatha, *J. Mol. Catal.*, 27, 195(1984).

Fig. 4 X-Ray powder diffraction patterns of the heat-treated products of the hectorite-organic complex (oriented specimens)

Symbols are the same as those in Table 4

められる吸収バンドの吸光度の変化をまとめたものである。このうち 2910, 2840 cm^{-1} 吸収バンドは、それぞれ CH_3 の C-H 伸縮, CH_2 の C-H 伸縮振動であり、1455 と 1370 cm^{-1} の吸収バンドはいずれも $-(\text{CH}_2)_n$ の C-H 対称変角振動に基づくものと考えられている⁸⁾。これらの吸収バンドの吸光度は高温ほど減少しその減少傾向はほとんど一致している。2910 cm^{-1} の吸収バンドの吸光度と 2840, 1455 cm^{-1} の吸光度との相関係数はそれぞれ 0.999, 0.985 であり非常に高い相関を示し、アルキル基は特定の部位から切断することなく、ランダムに熱分解していると考えられる。また、1600 cm^{-1} の吸収バンドは低温での加熱試料では水の吸収に相当するが、A3, A4 および N4 にみられるように比較的高い温度の加熱試料に認められる吸収バンドは、たとえ有機物の分解過程で水が生成しても揮発してしまうため、3400 cm^{-1} 付

Fig. 5 Comparison of IR spectra between the hectorite-organic complex and its heat-treated products under air (A3) and nitrogen flow (N4)

近のブロードな吸収とともに N-H の変角振動に帰することができると思われる。

2900 および 1400 cm^{-1} 付近の 4 つのアルキル基に基づく吸収を 2910 cm^{-1} に代表させ、C=O 伸縮、水 (O-H) あるいは N-H 変角振動に帰せられるそれぞれの吸収バンドの吸光度を加熱温度に対してプロットしたものを図 6 に示した。図 3, 表 4 を合わせ考察すると空気流通下の場合、吸熱反応をとまなう DTG ピーク D の時点で、アルキル基の C-C 結合が切断され、大部分は炭化水素ガスや CO, CO_2 として系外に出るものの一部はやや遅れて発熱反応をとまなう DTG ピーク E の段階で酸化して、たとえばアルデヒドやケトンなどに変化し¹⁰⁾、C=O の結合が生じたため 1695 cm^{-1} の吸収が現れたものと考えられる。この段階で、試料

Table 5 Change of weight loss and IR absorbance for the heat-treated products of the hectorite-organic complex

Sample	Weight loss (%)	IR absorbance (cm^{-1})					
		2910	2840	1695	1600	1455	1370
Organic complex	—	0.308	0.205	—	0.021	0.083	0.040
A 1	13.0	0.203	0.132	0.028	0.021	0.040	0.006
A 2	23.5	0.037	0.022	0.021	0.021	0.007	—
A 3	30.0	0.003	0.001	0.034	0.061	—	—
A 4	34.6	—	—	0.024	0.056	—	—
A 5	42.1	—	—	—	0.007	—	—
N 1	9.6	0.245	0.167	—	0.012	0.012	0.050
N 2	16.2	0.217	0.133	—	0.024	0.048	0.010
N 3	23.8	0.072	0.044	—	0.013	0.021	0.008
N 4	39.1	0.005	0.003	—	0.035	0.005	—
N 5	42.0	—	—	—	0.017	0.006	—

Fig. 6 Change in IR absorbance of some absorption bands and weight loss with increasing heat treating temperature of the hectorite-organic complex

○: C-H, □: O-H or N-H and △: C=O IR absorbance, ●: Weight loss

が黒色を呈するのは切断された直鎖の一部が酸素を介して環化し、黒鉛の前駆体が生成したためであろう。これらの酸化物はDTGピークGの反応で分解する。これにくらべ窒素流通下での反応は比較的単純であり、DTGピークE'の段階の吸熱反応でアルキル基の大部分は分解し、酸化が起らないためいじりしい減量をともなう炭化水素ガスなどの小さな分子として揮発したものと考えられる。

多孔体としての構造が高温まで維持される理由としては、 1600 cm^{-1} のN-H変角振動の加熱温度変化が注目される。この吸収バンドはアンモニウム基がアルキル基の分解した後も残留することを意味しており、窒素が水素を直接配位したジメチルアンモニウムイオンなどの陽イオンに変化していると考えられる。700°Cを越える温度で加熱した試料においても吸光度は低下す

るものの、その存在が認められることから、高温でも陽イオンとして機能し、スメクタイトケイ酸塩層の陰電荷と電荷的なバランスをとっていると思われる。ヘクトライト試料と有機複合体のOH脱水温度の違いもこれによって説明することができる。すなわち、合成ヘクトライトに層間に存在するナトリウムでは、ケイ酸塩層表面酸素六角環空き間に侵入してプロトンと反発しあうことによりOH脱水を促進し、その結果670°C程度の脱水温度が観測されたと考えられるのに対し、アンモニウムイオンでは当該位置に侵入しえないため、それより90°C程度高温でOH脱水が起こったものと考えられる。また、本試料のOH脱水温度は760~770°C程度にもかかわらず、図2において700°C加熱で比表面積が低下し始めるのは、この最終に残った陽イオンの熱分解が始まり、部分的に電荷バランスがくずれてケイ酸塩層の構造が破壊するにともなうものと推定される。

4 ま と め

水熱合成ヘクトライトの層間に第四級アンモニウムイオンをインターカレートして作製した有機複合体の加熱にともなう種々の物性の変化を検討し、多孔体の生成要因を考察した。結果をまとめると以下ようになる。

比表面積は層間有機物のアルキル基の分解が終了した600°Cの加熱で最大値を示し、有機物は鋳型として作用していると思われる。また、700°Cでも高い比表面積を示すことから従来のアルミニウム層間架橋スメクタイトなどの多孔体にくらべ耐熱性が高い。層間有機カチオンのアルキル基の加熱分解はIRスペクトルから CH_3 、 CH_2 および $-(\text{CH}_2)_n-$ のC-H振動の挙動が同じとみなせるため特定の部位から始まることなくランダムに起こると考えられる。また、空気流通下ではアルキル基の分解に酸化反応をとめない、C=O伸縮振動を示す酸化物が中間生成物として層間に残留するため、加熱温度の上昇とともに200°Cから700°Cにかけてゆるやかな減量を示す。しかし、窒素流通下では主として約400°Cで急激に分子量の小さな炭化水素などのガスとなって揮発する。一方、アルキル基の分解後にもアンモニウム基は雰囲気にかかわらず赤外吸収でN-H伸縮振動が認められるようにジメチルアンモニウムイオンなどの陽イオンとして700°C加熱試料においても存在し、ヘクトライトケイ酸塩層との電荷バランスをとっていると考えられる。ナトリウムなど無機イオンに比べ、構造中のヒドロキシル基に接近しえないアンモニウムイオンが高温まで存在するため合成ヘクトライトより高いOH脱水温度となり層構造の耐熱性が増加し、それとともに多孔体としての性質も高温まで維持されたものと推定される。

10) 小竹無二雄監修, “大有機化学第2巻脂肪族化合物I”, 朝倉書店(1957).

Thermal Behavior of Synthesized Smectite-organic Complex and Formation of a Porous Material

Takashi IWASAKI*, Hiromichi HAYASHI, Yoshio ONODERA
and Kazuo TORII

*Government Industrial Research Institute, Tohoku ; Nigatake 4-2-1,
Miyagino-ku, Sendai-shi 983 Japan*

Thermal behavior of a synthesized hectorite-organic complex, which transforms to a porous material by heating the complex and removing the organic material from interlayers, were examined by thermal, specific surface area (SSA), infrared spectra (IR) and X-ray diffraction analyses. This complex was made from a hydrothermally synthesized hectorite and dialkyl-dimethylammonium ion having mainly octadecyl group as alkyl.

The largest SSA was obtained in a sample heated at 600°C. This temperature corresponds to that the IR absorption bands originated in alkyl chain of organic ion disappear. Pores of the porous material were, therefore, considered to be formed by eliminating the organic ion, which acted as a template, from hectorite interlayers. Products of heating the alkyl group depended on the atmosphere; under nitrogen flow, the alkyl group decomposed into hydrocarbon gases to volatilize at relatively low temperature, about 400°C. Under air flow, on the other hand, oxides showing C=O IR absorption band were generated about 400°C and remained in the interlayers up to over 700°C.

The dehydroxylation of the organic complex shifted about 90°C to higher temperature than the synthesized hectorite. As N-H bending vibration band was recognized in IR spectra of specimens heated between 400 and 700°C, ammonium ion balanced the charge with silicate negative charge and, consequently, contributed to the thermal stability of a produced porous material.