

《解説》

粘土層間架橋多孔体，合成と吸着特性

広島大学工学部 山中昭司，服部 信

1. 緒言

ある種の粘土鉱物は、そのケイ酸塩層間に種々の有機化合物をインターカレートして、有機粘土複合体と呼ばれる一群の層間化合物を作る^{1,2)}。粘土のこの特性を生かして、ケイ酸塩層間の界面を自由に利用することができれば、粘土は理論的には800m²/g以上の高比表面積を有する二次元多孔体であり、ゼオライトとは趣を異にする触媒や触媒担体、吸着剤として広範な利用が期待できるはずである。しかし、この層間には無極性の分子はインターカレートできないことや、加熱や減圧処理によって、開いた層間が容易に収縮し、層間の界面が閉じて利用できなくなるなどの問題があった。そこで考えられたのが、ケイ酸塩層間に支柱(pillar)を立て、層間を支えてゼオライトのように開かれた空洞を作ることである。

Barrerら³⁾は1955年このような着想から、イオン交換によって(CH₃)₄N⁺や(C₂H₅)₄N⁺などのかさ高い4級アンモニウムイオンを支柱として層間に固定し、ゼオライトに類似の特性を有する多孔体を合成することに成功した。支柱を立てた粘土層間にはO₂やN₂、Ar、アルカンなどの無極性分子も吸着されることが示された。有機イオンによる層間架橋は耐熱性に問題があり、合成ゼオライトの華やかな発展のかげにかくれて、このアイデアはその後あまり顧みられることはなかったが、最近になり、層間を微細な酸化物粒子で架橋した耐熱性の高い多孔体が合成され、再び話題となっている。本稿では、今までに報告のあるいろいろな層間架橋多孔体の合成法と熱安定性、吸着特性について紹介する。

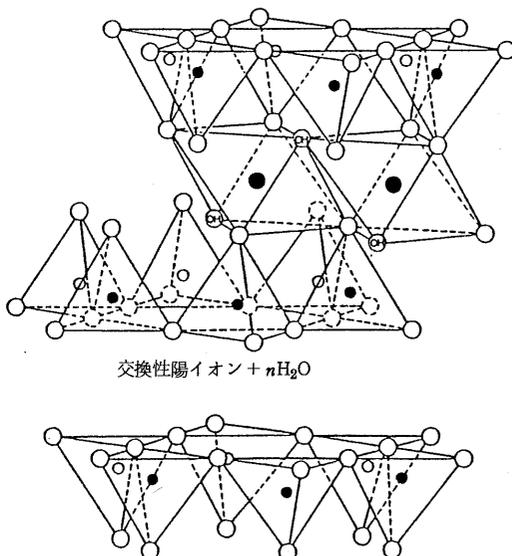
2. 層間架橋に用いる粘土

天然の粘土鉱物だけでなく、膨潤性の合成粘土を用いることができる。層間架橋に用いられる粘土(層状ケイ酸塩)とその代表的な組成を表1にまとめて示す。モンモリロナイトは天然に豊富に産出する

代表的な膨潤性粘土鉱物で、反応性が高く、層間架橋だけでなく粘土有機複合体の合成にもよく用いられる。その構造は図1に示すように、2枚のシリカ4面体層がアルミナ8面体層をはさんで連結した3層格子から成っている。8面体層のAl³⁺が一部電荷の低いMg²⁺やFe²⁺で置換されているため、この電荷の不足を補って、層間にNa⁺やK⁺、Ca²⁺のような陽イオンが交換性イオンとして含まれる。粘土の反応性や特性(膨潤性など)はこの交換性陽イオンの種類と交換容量(CEC)に大きく左右される。層

表1 層間架橋に用いる粘土と組成

モンモリロナイト	$Na_x [Si_4] [Al_{2-x} Mg_x] O_{10} (OH)_2 \cdot nH_2O$
バイデライト	$Na_x [Si_{4-x} Al_x] [Al_2] O_{10} (OH)_2 \cdot nH_2O$
サポナイト	$Na_x [Si_{4-x} Al_x] [Mg_3] O_{10} (OH, F)_2 \cdot nH_2O$
ヘクトライト	$Li_x [Si_4] [Mg_{3-x} Li_x] O_{10} (OH, F)_2 \cdot nH_2O$
フッ素四ケイ素雲母	$Na [Mg_{2.5}] [Si_4] O_{10} F_2 \cdot nH_2O$



交換性陽イオン+nH₂O

○ 酸素 ⊕ 水酸基 ● アルミニウム (一部鉄, マグネシウム)
○, ● ケイ素

図1 モンモリロナイトの構造

間陽イオンには、通常、水分子が配位している。脱水して閉じた層間に、中性の有機分子がインターカレートして有機粘土複合体を形成するのは、主として、層間陽イオンと極性分子間の電荷-双極子相互作用に基づくものであり、この相互作用が弱い無極性分子は、層間を押し抜けてまでインターカレートしない。

表に示した粘土は合成が容易なものが多く、水熱法あるいは溶融法によって合成できる。市販されているものもある。粘土の鉱物名は、層間陽イオンが由来する原子の置換位置(4面体層または8面体層)と、置換の仕方、八面体層の種類(Al_2 または Mg_3)によって決まる。ヘクトライトは Mg_3 型8面体の Mg^{2+} を一部 Li^+ で置換した粘土鉱物である。構造の水酸基(構造水)の一部あるいは全部をフッ素で置換した粘土は、フッ素粘土と呼ばれる。フッ素粘土を層間架橋に用いると、構造水の脱離に伴う熱分解が抑えられるので、架橋多孔体の耐熱性は一般に、向上する。

粘土のケイ酸塩層の厚さは、種類によらずほぼ一定で、層間表面の酸素イオンの van der Waals 径を含めて、 9.6 \AA と見積ることができる。したがって、層間にある支柱の高さはX線回折測定から求まる架

橋多孔体の層間距離(basal spacing)を用いて、次式により算出される。

$$\text{支柱の高さ} = \text{層間距離} - \text{ケイ酸塩層の厚さ} (9.6 \text{ \AA})$$

3. 層間架橋体の合成プロセス

粘土層間架橋多孔体の合成はすべて、イオン交換反応で始まる。先に述べた Barrer らは粘土層間の交換性陽イオンをかき高い有機陽イオンで交換して架橋多孔体を合成した。酸化物架橋では、図2に示すように、まず、酸化物の前駆体となる金属多核陽イオン(通常、水酸化イオン)をイオン交換で層間に導入し、これを洗浄して粘土外部表面の余分なイオンを除く。その後、層間の多核イオンを加熱脱水して酸化物支柱に変える。この反応では、酸化物支柱の前駆体となる安定な可溶性の多核金属陽イオンを探すことが、最も重要な課題であり、前駆体の多核イオンが層間で安定な酸化物支柱に変わる必要がある。

4. いろいろな層間架橋と前駆体イオン

今までに粘土のケイ酸塩層間に導入された支柱酸化物と、それに用いられた前駆体イオンの種類、架橋多孔体の層間距離を表2にまとめて示す。これら

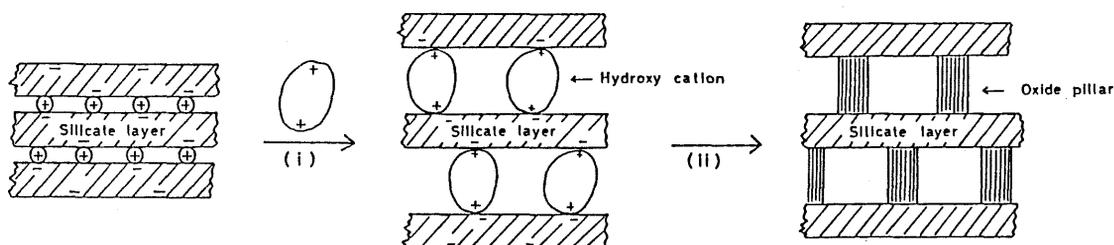


図2 イオン交換反応による粘土層間架橋多孔体の合成過程

(i) イオン交換, (ii) 加熱脱水

表2 粘土層間に挿入できる架橋酸化物と反応に用いる前駆体イオンおよび架橋体の層間距離

Pillar oxide	Precursor	Basal spacing, \AA
Al_2O_3	$\{Al_{13}O_4(OH)_{24}\}^{7+}$	17-19
ZrO_2	$\{Zr_4(OH)_{14}\}^{2+}$	~17
Fe_2O_3	$\{Fe_3O(OCOCH_3)_6\}^+$	~17
Cr_2O_3	$\{Cr_n(OH)_m\}^{(3n-m)+}$	21-17
$Al_2O_3-SiO_2$	$\{Al_{13}O_4(OH)_{24-n}\} - \{OSi(OH)_3\}_n^{7+}$	17-19
TiO_2	Sol solution	24-27
SiO_2-TiO_2	Sol solution	40-50
$SiO_2-Fe_2O_3$	Sol solution	40-50

の多孔体は、合成条件によっても異なるが、いずれも 500℃ 以上の高温まで安定で、200~500 m²/g の高い比表面積を保持できる。

アルミナ架橋多孔体は Brindley と Sempels⁶⁾ によって初めて合成され、層間にゼオライト類似の細孔が形成されることが報告されて以来、その生成機構や性質について、数多くの研究報告がある。粘土層間に取り込まれる前駆体イオンの形態は、酸化物支柱の大きさや、得られる多孔体の細孔径分布と密接な関係があると思われるが、前駆体イオンの構造が分かっていることはほとんどない。しかし、アルミニウムイオンは例外的に、²⁷Al NMR を用いた研究が行なわれており、Keggin 構造をとる [Al₁₈O₄(OH)_{24+x}]_{7-x} イオンが Al³⁺ 加水分解溶液中に存在し、これがほぼそのままの形で層間にイオン交換されることが調べられている⁷⁾。

Keggin 構造の外殻をケイ酸化したケイ酸アルミニウム多核イオンを用いると、シリカーアルミナ架橋多孔体が得られる⁸⁾。この多孔体もアルミナ架橋多孔体とはほぼ同じ構造を持つと考えられるが、より高い固体酸性と耐熱性を示す。アルミナ架橋多孔体の優れた熱安定性を利用して、シリカの他にも Cr⁹⁾ や Zr¹⁰⁾, Ni, Co¹¹⁾, La, Ce¹²⁾ などのイオンを導入してアルミナ架橋を修飾し、触媒活性な多孔体を得ようとする研究が行なわれている。

Zr⁴⁺ イオンは ZrOCl₂ · 8H₂O 結晶中では 4 量体イオン [Zr₄(OH)₈]⁸⁺ として存在する。水溶液からのイオン交換では、さらに加水分解を受けた [Zr₄(OH)₁₂]²⁺ や、これらの 4 量体イオンが縮合して層間に取り込まれると考えられる^{13, 14)}。

酸化鉄架橋の作成には、三核酢酸鉄イオン [Fe₃O(OCOCH₃)₆]⁺ が用いられる。水溶液中でこのイオンは一部加水分解されてイオン交換される。生成した酸化鉄架橋は高温での水素還元に対しても安定である^{15, 16)}。最近、Burch ら¹⁷⁾ は、酸化鉄架橋多孔体を H₂ + H₂S ガスで処理して硫化鉄で架橋した多孔体を合成している。この多孔体は、金属除去触媒として優れた性能を持っており、原油を用いた実験において、Ni と V をそれぞれ 53.8, 58.1% 回収している。原油中には含硫黄化合物が含まれるので、この反応では、金属除去に使われた触媒は自動的に再生される¹⁸⁾。

酸化クロム架橋多孔体はアルミナ架橋多孔体とはほぼ同じようにして合成できるが、この多孔体は空气中 300℃ 以上に加熱すると、層間より酸化クロムが

除かれ、粘土層間は完全に収縮する¹⁹⁾。Pinnavaia ら²⁰⁾ は Cr³⁺ イオンを高温で加水分解して前駆体多核イオンを調製し、層間距離が 20 Å 以上の多孔体を合成した。この多孔体は非酸化雰囲気では安定で、300℃ 以上に加熱しても層間は収縮しない。

5. 酸化物ゾルによる層間架橋

粘土層間には多核金属イオンだけでなく、表 2 に示したように、さらにかさ高い酸化物ゾル粒子も直接挿入することができる。この場合にもゾル粒子は正に荷電しており、反応はイオン交換で進行すると考えられる。筆者ら²¹⁾ はチタンイソプロポキシドの加水分解で生じる白色ゲル沈澱を塩酸で解膠して TiO₂ ゾル溶液を調製し、これを前駆体とする層間架橋を試みた。解膠時の HCl/TiO₂ 比がゾルのサイズや分布を決めるようである。4 倍当量の塩酸で解膠して得られるゾル溶液をモンモリロナイトに反応させると、層間距離が 26 Å 以上にも拡大した多孔体を得られた。分析によるとこの試料には約 50% の TiO₂ が含まれるが、XRD パターンには TiO₂ 結晶相の生成は認められない。また、窒素ガスの吸着等温線は、大きい層間距離を反映して、BET 型となる。細孔構造は、500℃ まで安定で、約 300 m²/g の比表面積を保持できる。

この多孔体の細孔構造はチタニアゾルの解膠の仕方やモンモリロナイトとの反応温度によって変化する。図 3 に解膠に用いた塩酸量 (モル比 HCl/TiO₂)

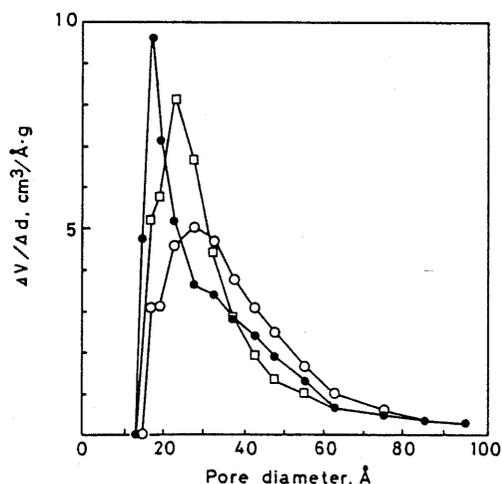


図 3 TiO₂ ゾルの解膠条件 ($n = \text{HCl}/\text{TiO}_2$) と得られた TiO₂-モンモリロナイトの細孔分布

●, $n = 4$; □, $n = 1$; ○, $n = 1/2$

とこれらのゾルを用いて合成した多孔体の細孔分布曲線を示す。塩酸量の増加と共に細孔径は小さくなり、分布が鋭くなる傾向が認められる。HCl/TiO₂=4では、細孔径15~20 Åに鋭い分布が見られるが、この値は、層間距離から推定されるTiO₂支柱の高さ、約16 Åにほぼ対応する。塩酸量の少ないゾル溶液を用いると、細孔径が大きくなり、分布も広くなる傾向が見られる。これは塩酸量の少ないゾルでは、解膠が不十分で、ゾル粒子が大きく、分布を持つためと考えられる。

図4に水および種々の有機溶媒分子の吸着等温曲線を示す。吸着等温線は全てBET型であり、チタニア架橋多孔体の細孔径はキシレンやメジチレンのように大きい分子でも多分子層吸着ができる程度に大きいと思われる。また、吸着曲線から分かるように、全細孔容量は有機分子の種類にかかわらず、ほぼ0.27 ml/gであり、Gurvitsch則がよく成立している。水分子の吸着から求めた細孔容量は有機分子の吸着から求めた値に比較してかなり小さいが、これは後にも述べる細孔の疎水性を示唆しており、層間表面の特異性として注目できる。

以上の結果から、図5に示すようなTiO₂架橋多孔体の構造モデルを提出した。XRD測定によって測定されるのは、図のケイ酸塩層が規則的に繰り返す積重なった部分の層間距離(23~27 Å)であるが、これは架橋多孔体の構造の一部であって、XRDでは測定できない構造的に乱れた、大きいゾル粒子の入った細孔径の大きい部分が存在すると思われる。図3に見られる細孔分布の広がり、は、このような部分の存在に起因すると思われる。

TiO₂架橋体の合成には、TiCl₄の部分加水分解から得られるTiO₂ゾル溶液を用いることもできる。Sterte²²⁾は、この溶液を用いて層間距離28 Å、比表面積200~350 m²/gの架橋多孔体を合成している。

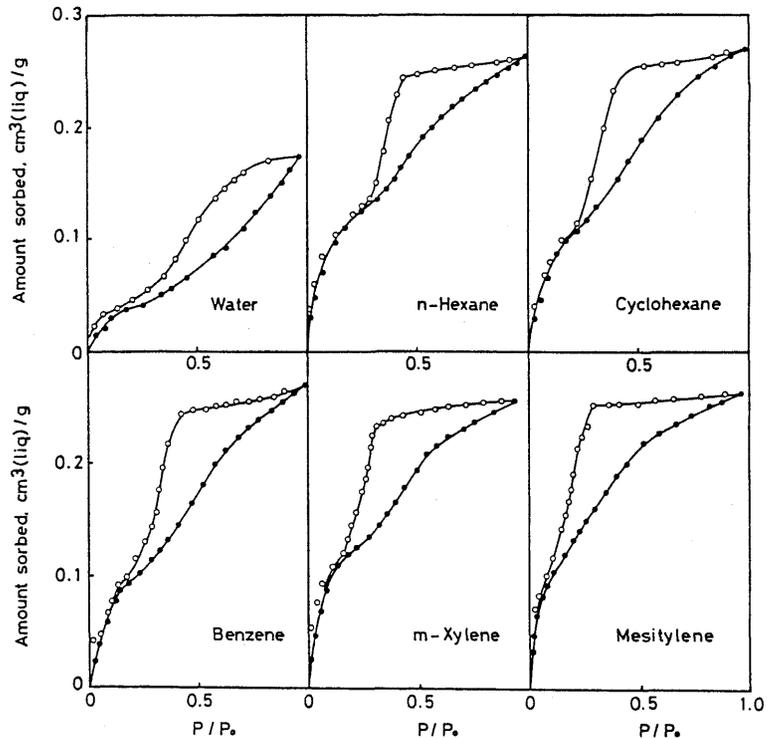


図4 TiO₂-モンモリロナイト多孔体への水および種々の有機分子の吸着等温曲線(25℃)

●, 吸着; ○, 脱着

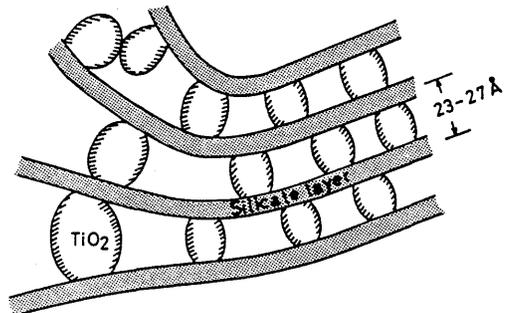


図5 TiO₂-モンモリロナイトの構造モデル

シリカゾル粒子による層間架橋は以前から興味を持たれていた。しかし、ケイ酸テトラエチルの加水分解から得られるシリカゾルを、単に先のTiO₂ゾルの場合と同様にモンモリロナイトに反応させても、ゾル粒子が負に荷電しているためか、粘土の層間に入れることはできなかった。最近、筆者らは、シリカゾルに1/40当量程度のTi⁴⁺イオンを添加するだけでも、粘土層間にシリカゾルが挿入され、層間距

離は 40~50 Å にも拡大することを見出した。これは Ti^{4+} イオンがシリカゾル粒子に付着し、ゾルを正に荷電するためと考えられる。加えるチタン源の種類によって、ゾルの反応性や、生成物の層間距離は異なるが、どれを用いても層間は拡大する。ここでは以下に、チタンテトライソプロポキッドから得られるチタニアゾルを加えて、モル比 $TiO_2/SiO_2 = 1/10$ のシリカチタニアゾルを調製し、モンモリロナイトと反応させた結果について述べる²⁸⁾。

図 6 に代表的な生成物の XRD パターンを示す。層間距離は規則的にほぼ 40 Å に拡大し、 TiO_2 ゾル架橋体よりもさらに大きい層間距離が得られる事が分かった。反応の完結には、粘土のイオン交換容量に対して 30 倍当量以上のゾルが必要であった。得られた代表的な生成物の熱処理による層間距離と比表面積の変化を図 7 に示す。500°C まで熱処理を行っても大きい層間距離と比表面積が保持されることが分かる。しかし、層間距離が ~40 Å と、きわめ

て大きい値であるにもかかわらず、窒素ガスの吸着等温線はラングミュア型であった。これはこの多孔体が窒素分子の多分子層吸着が困難である程度にマイクロな細孔 (10 Å 以下) を有することを示している。層間の拡りに比較して細孔径が小さい事は、図 8 に構造モデルを示すように、ゾル粒子は層間に 2 層あるいは多層構造で取込まれるためであると考えられる。ゾルとゾル粒子間およびケイ酸塩層との間の隙間が細孔になると思われる。シリカチタニアゾルがどのような形態で層間に取込まれるのか不明であるが、シリカゾルにチタンが反応することにより、ゾルの等電点が上がり、ゾル粒子が正に荷電し、イオン交換で層間に取込まれるものと考えられる。

シリカゾルの等電点の調整にはこの他に、水酸化

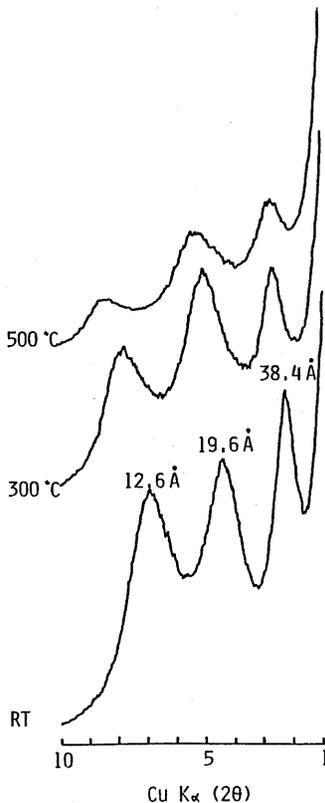


図 6 SiO_2-TiO_2 ゾルモンモリロナイトの XRD パターン
加熱処理温度, 室温 (RT)~500°C

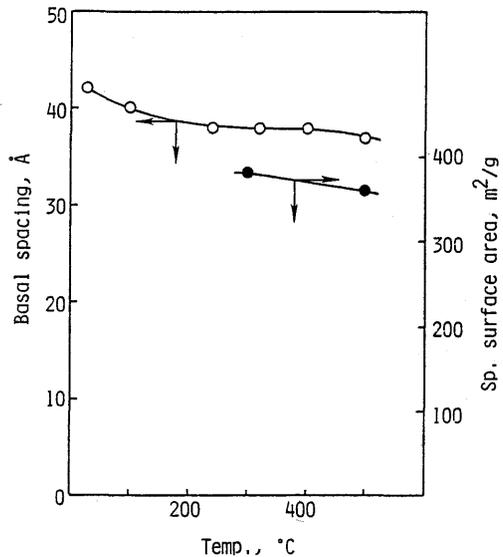


図 7 加熱処理に伴う SiO_2-TiO_2 ゾル架橋モンモリロナイトの層間距離および比表面積の変化

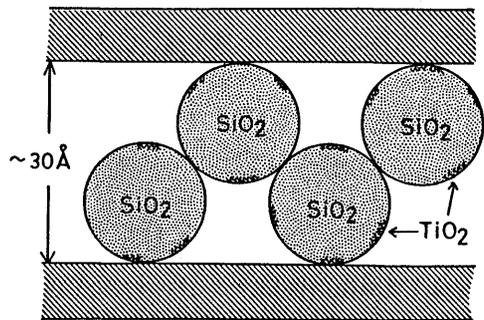


図 8 SiO_2-TiO_2 ゾル架橋多孔体の構造モデル

鉄イオンを用いることもできる。また、シリカゲルには、本研究で用いたアルコキシドの加水分解ゾルだけでなく、水ガラスの縮合によるゾルや、粒径の大きい市販のゾル分散溶液も用いることができるので、反応条件を検討することによって、かなり自由度のある細孔の分子設計が可能になるものと思われる。

6. 粘土架橋多孔体の固体酸性

架橋多孔体の特色の一つは、従来のゼオライトでは得られない大きい細孔径が得られることであり、分子量の大きい重質油などのクラッキング触媒への利用が考えられている。架橋多孔体の触媒や触媒担体への応用を考える時、その固体酸性は最初に評価される基本特性である。アルミナ架橋多孔体の酸性発現に及ぼす粘土の影響については、桜井ら²⁴⁾の詳しい研究がある。また、多孔体の形状選択性触媒機能や、クラッキング酸触媒への利用については最近総説が発表されている^{25~28)}。筆者ら²⁹⁾は、ゾル粒子で架橋したTiO₂、TiO₂-SiO₂、およびSiO₂-Fe₂O₃架橋多孔体の酸強度分布をブチルアミン滴定法により調べた。その結果を図9に示す。図から明らかのように、TiO₂とTiO₂-SiO₂架橋多孔体ではH₀=-3.3以上の強酸点の酸性度がきわめて高い。TiO₂とSiO₂は単独ではほとんど酸点を持たない酸化物であるが、二つを混合することにより、SiO₂-

Al₂O₃に匹敵する強い酸点を示すことはよく知られている。このことを考えると、TiO₂-SiO₂架橋多孔体が強い酸強度を有することは特筆することではないが、TiO₂ゾルだけを層間に含む架橋多孔体も極めて強い固体酸であることは興味深い。TiO₂が20 Å程度のミクロな粒子で層間に存在すること、あるいは、TiO₂粒子と層間表面とのなんらかの強い相互作用が、強い酸点の発現に関係しているのではないかと思われる。図9に示した破線はShibataら³⁰⁾によって測定されたTiO₂-SiO₂(1:1)ゲルの酸強度分布である。TiO₂層間架橋多孔体のそれとよく似ていることが分かる。SiO₂-Fe₂O₃架橋多孔体では強酸点の分布は少ないが、弱酸点の酸性度は高い。

図10はアンモニアの昇温脱離(TPD)による酸強度分布測定の結果を示している。二種類のアンモニア脱離ピークが見られる。200℃付近までのピークは弱酸点、500℃付近からのピークは強酸点からのアンモニア脱離に対応すると考えられる。図9の酸強度分布曲線と比較して、TPD曲線は滴定から得られた酸強度分布によく対応していると言える。

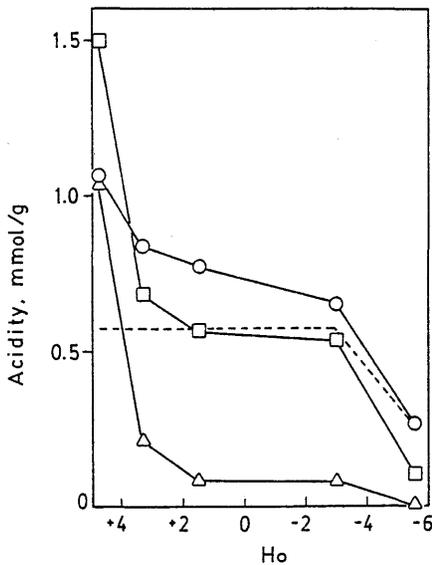


図9 酸化物ゾル層間架橋多孔体の酸強度分布
○ TiO₂; □ SiO₂-TiO₂; △ SiO₂-Fe₂O₃

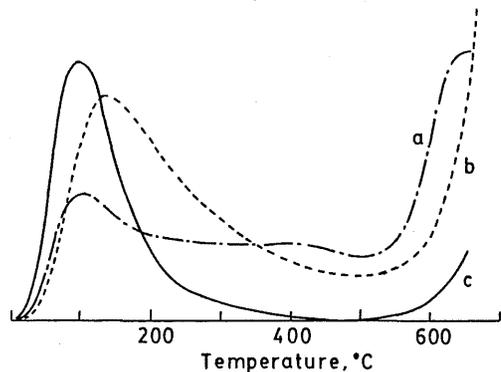


図10 酸化物ゾル層間架橋多孔体の TPD 曲線
(a) TiO₂; (b) SiO₂-TiO₂; (c) SiO₂-Fe₂O₃

7. 層間架橋多孔体の疎水性

ゼオライトは有機溶媒や気体の乾燥剤として用いられるほど水との親和性が強く、水の等温吸着曲線は非常に急峻なラングミュア型となる。筆者ら^{31,32)}は、モンモリロナイト-アルミナ架橋多孔体への水の吸着特性を調べた。図11に各温度で処理した多孔体の窒素と水の吸着曲線を比較して示す。窒素吸着は、ミクロな細孔を有する多孔体に特有なラングミュア型であるが、水の吸着曲線は予想に反して、

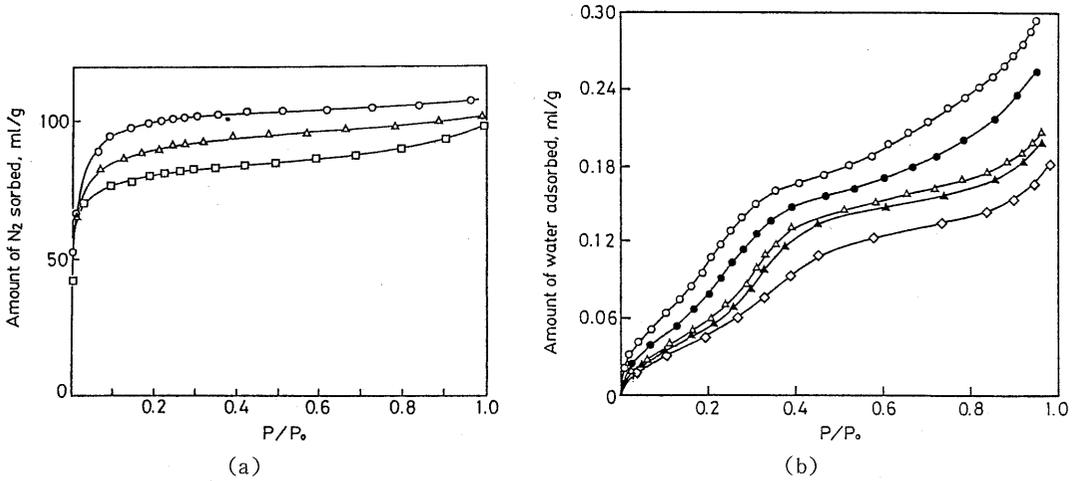


図 11 加熱処理したアルミナ層間架橋多孔体の吸着特性

(a) 窒素吸着等温線：○ 300, △ 400, □ 500℃

(b) 水の吸着等温線(20℃)：○ 200, ● 300, △ 400, ▲ 500, ◇ 600℃

ラングミュア型でもBET型でも説明できない。

吸着曲線の解析には、吸着分子の統計的な平均の厚さを用いる t -プロットがよく使われる。図 12 の t -プロットは Hagymassy と Brunauer⁸⁹⁾ による水の t 値を用いて図 11 (b) の吸着曲線を書き直したものである。400~600℃ で加熱処理した試料では、 t -プロットは $t=2\text{Å}$ 付近から急激に立ち上がり、 $t=3.5\sim 4\text{Å}$ に変曲点を持ち、その後、直線となる。この直線の勾配から、外部比表面積が計算され、直線部を外挿した縦軸の切片から、ミクロポア容量が求まる。ミクロポアは変曲点の蒸気圧で水分子で満たされると考えられる。平行平板の細孔モデルでは細孔のスリット幅は変曲点での t 値の 2 倍、約 $7\sim 8\text{Å}$ となり、これは X 線回折から求めたピラーの高さにはほぼ対応している。ミクロポアへの水分子の充填が吸着初期から起こらず、 t -プロットが途中から立ち上がることは、多孔体が疎水性であることを示唆している。200~300℃ で熱処理した試料では t -プロットは、変曲点を過ぎて一つの直線にならないが、これは、メソポアが存在するためである。加熱脱水によって、このメソポアは消失している。表 3 に窒素吸着より求めたラングミュア吸着量と、水の t -プロットから求めたミクロポア容量、およ

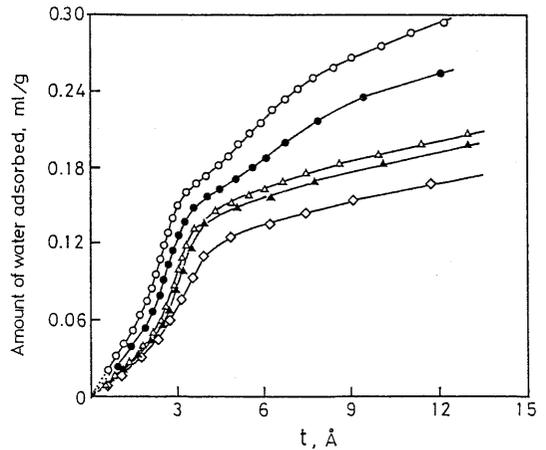


図 12 図 11 (b) の水の吸着等温線の t -プロット

○ 200, ● 300, △ 400, ▲ 500, ◇ 600℃

表 3 窒素および水の吸着量から求めたアルミナ架橋多孔体の細孔容積と外部比表面積

加熱処理温度 (℃)	窒素, ラングミュアプロット		水, t -プロット	
	細孔容積 (ml/g)		細孔容積 (ml/g)	外部比表面積 (m^2/g)
200	0.17		0.18	99
300	0.16		0.17	74
400	0.15		0.14	56
500	0.15		0.13	55
600	0.12		0.11	51

び外部比表面積を示す。二つの方法で求めた細孔容量は、ほぼ一致していることが分かる。外部比表面積も妥当な値と思われる。

シリカライト⁸⁴⁾や AlPO_4 系⁸⁵⁾の新しい合成ゼオライトは従来のゼオライトと異なり、疎水性を示すことが特徴であり、これがこれらの特異な触媒作用とも関係があると考えられている。図13にアルミナ架橋多孔体およびいろいろなゼオライトの水の吸着曲線を比較して示す。吸着量は異なるが、アルミナ架橋多孔体の吸着曲線は疎水性を示す AlPO_4-5 のそれによく似ていることは興味深い。

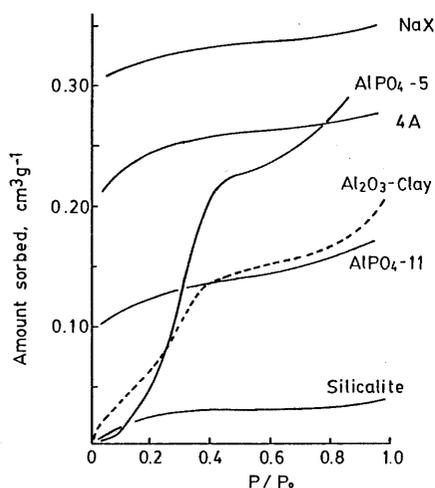


図13 アルミナ架橋多孔体および種々のゼオライトの水吸着等温線

シリカゲルも高温で脱水して、表面の SiOH 基を Si-O-Si に変えると、著しく疎水性になることはよく知られている⁸⁶⁾。しかし、 $200\sim 300^\circ\text{C}$ の低い温度で熱処理したアルミナ架橋多孔体では、層間の多核水酸化アルミニウムイオンはまだ酸化物まで脱水されていない。このような状態にある多孔体が、図11(b)の吸着曲線に見られるような疎水性を示す。これは他に例を見ない特異な現象であるといえる。アルミナ架橋多孔体の他にも、 ZrO_2 や TiO_2 で架橋した多孔体への水の吸着測定を行なっているが、いずれも疎水性を示すことを見出している。この原因は分からないが、細孔の二次元性が関係するようにも思われる。粘土層間架橋多孔体への吸着を考える時、その疎水性は、まず念頭におくべき基本特性であると思う。

8. 結 言

粘土層間架橋多孔体の合成と吸着特性について紹介した。層間に形成される細孔は、ゼオライトのそれと比較して、形状の規則性、均一性、耐熱性にもう一步及ばないところがあるが、ゼオライトでは実現できそうにない大きい細孔が得られることや、遷移金属酸化物を骨格に含む細孔が合成できること、細孔の化学修飾が容易なこと、細孔が二次元的であることなど、既存のゼオライトには見られない興味ある特徴がある。今後、層間架橋多孔体のこれらの特徴を生かした積極的な利用が期待される。なお、本稿は、先に発表した文献4)および5)より一部転載した。

参 考 文 献

- 1) 山中昭司, 科学, 52, 651 (1982).
- 2) B. K. G. Theng, "The Chemistry of Clay-Organic Reactions", Adam Hilger (1974).
- 3) R. M. Barrer and D. M. MacLeod, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1290 (1955).
- 4) 山中昭司, ゼオライトフォーラム — 粘土層間化合物の最近の展開 — 講演資料集 p. 45 (昭和63年7月28日).
- 5) 山中昭司, 服部 信, 表面, 27, 290 (1989)
- 6) G. W. Brindley and R. E. Sempels, *Clay Miner.*, **12**, 229 (1977).
- 7) T. J. Pinnavaia, S. D. Landau, Ming-Shin Tzou, I. D. Johnson and M. Lipsicas, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7222 (1985).
- 8) J. Sterte and J. Shabtai, *Clays Clay Miner.*, **35**, 429 (1987).
- 9) K. A. Carrado, S. L. Suib, N. D. Skoularikis and R. W. Coughlin, *Inorg. Chem.*, **25**, 4217 (1986).
- 10) M. L. Occelli, *J. Mol. Catal.*, **35**, 377 (1986).
- 11) J. Shabtai and J. Fijal, U.S. Patent 4,579,832 (1986).
- 12) M. Tokarz and J. Shabtai, *Clays Clay Miner.*, **33**, 89 (1985).
- 13) S. Yamanaka and G. W. Brindley, *Clays Clay Miner.*, **27**, 119 (1979).
- 14) G. J. J. Bartley, *Catal. Today*, **2**, 233 (1988).
- 15) S. Yamanaka, T. Doi, S. Sako and M. Hattori, *Mat. Res. Bull.*, **19**, 161 (1984).
- 16) S. Yamanaka and M. Hattori, *Catal. Today*, **2**, 261 (1988).
- 17) R. Burch and C. I. Warburton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 117 (1987).
- 18) C. I. Warburton, *Catal. Today*, **2**, 271 (1988).
- 19) G. W. Brindley and S. Yamanaka, *Amer. Miner.*, **64**, 830 (1979).
- 20) T. J. Pinnavaia, M. S. Tzou and S. D. Landau, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 4783 (1985).
- 21) S. Yamanaka, T. Nishihara, M. Hattori and Y. Suzuki, *Mat. Chem. Phys.*, **17**, 87 (1987).
- 22) J. Sterte, *Clays Clay Miner.*, **34**, 658 (1986).

- 23) 山中昭司, 奥村文男, 服部 信, 昭和61年窯業協会
年会講演要旨集 p.133 (1986).
- 24) 桜井宏昭, 卜部和夫, 泉 有亮, 触媒, 28, 397
(1986).
- 25) E. Kikuchi and T. Matsuda, *Catal. Today*, **2**, 297
(1988).
- 26) M. L. Occelli and R. J. Rennard, *Catal. Today*,
2, 309 (1988).
- 27) H. Ming-Yuan, L. Zhonghui and M. Enze, *Catal.*
Today, **2**, 321 (1988).
- 28) M. L. Occelli, *Catal. Today*, **2**, 339 (1988).
- 29) S. Yamanaka, T. Nishihara and M. Hattori, *Mat.*
Res. Symp. Proc., **111**, 283 (1988).
- 30) K. Shibata, T. Kiyoura, J. Kitagawa, T. Sumiyoshi
and K. Tanaba, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 2985
(1973).
- 31) S. Yamanaka, P. B. Malla and S. Komarneni, *J.*
Colloid and Interface Sci., (印刷中).
- 32) P. B. Malla, S. Yamanaka and S. Komarneni,
Proc. 11th Inter. Symp. Reactivity of Solids,
(印刷中).
- 33) J. Hagymassy, Jr., and S. Brunauer, *J. Colloid*
Interface Sci., **33**, 317 (1970).
- 34) E. M. Flanigen, J. M. Bennett, R. W. Grose, J. P.
Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner and J. V.
Smith, *Nature*, 271 (1978).
- 35) S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R.
Cannan and E. M. Flanigen, *ACS Symp. Ser.*
No. 218, "Intrazeolite Chemistry", G. D. Stucky
and F. G. Dwyer Eds., p.79 (1983).
- 36) A. Naono, R. Fujimura and M. Yagi, *J. Colloid*
Interface Sci., **76**, 74 (1980).