

# モンモリロナイトに関する研究

1990

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第62号

# 目 次

1. 研究概要および構成	1
1.1 はじめに	1
1.2 研究概要	2
1.3 研究構成員	3
1.4 有機／無機複合体研究会	3
1.5 執筆分担	3
2. モンモロロナイトの高純度・高結晶度合成に関する研究	5
2.1 はじめに	5
2.2 高純度ガラスからの合成	5
2.3 合成フッ素金雲母からの合成	29
3. モンモロロナイトの膨潤性とその応用に関する研究	48
3.1 はじめに	48
3.2 モンモロロナイトの膨潤機構	48
3.3 モンモロロナイト多孔体	57
4. モンモロロナイトおよび関連層状化合物の複合化に関する研究	67
4.1 モンモロロナイトおよび関連層状化合物とシクロデキトリンとの複合化	67
4.2 モンモロロナイト／酸化チタン系複合体の合成	85
4.3 層状リン酸カルシウム／有機酸系複合化合物	87
4.4 リン酸ジルコニウムの合成	95
5. 微小結晶・微小領域X線解析法に関する研究	97
5.1 はじめに	97
5.2 X線導管：X線微細束化手法	97
5.3 制限視野X線回折法としての応用	99
5.4 走査型X線分析顕微鏡の開発	100

6. 将来展望 .....	104
7. 研究発表 .....	105
7.1 発表論文 .....	105
7.2 特許出願 .....	109
7.3 受賞・表彰 .....	110

# 1. 研究概要および構成

## 1.1 はじめに

本報告は無機材質研究所第15研究グループが昭和60年4月から平成2年3月まで5年間にわたって行った研究結果を纏めたものである。

粘土鉱物、特にモンモリロナイトが一般の無機結晶・無機化合物と比較して特異な性質を有していることは良く知られている。膨潤性、チクソトロピー、有機化合物との様々な反応性（吸着、包接、触媒能、他）或いはイオン交換能など、無機化合物として稀な性質はむしろ有機高分子に普通に見られる性質である。これらの性質のうち、どの一つであれ極限まで追及した物質ができれば、他の物質に替え難い機能を有する新素材になり得る<sup>1)</sup>。とくに有機物包接能は、それを利用して分子レベルの有機/無機複合体を創出し、両者の性質を機能として併せ持たせることを可能にする<sup>2,3,4,5)</sup>。

さらに、モンモリロナイトをはじめ類縁の粘土鉱物は、地球の表層に普遍的に存し、地球外天体にもその存在が推定されているので<sup>6,7)</sup>、その有機物親和性は地球環境や人間生活に直接・間接に関わっていることも良く知られている。例えば農業や石油などの産業、或いは保水や大気中のCO<sub>2</sub>濃度問題などの地球環境に関わる重要な研究対象であるが、それに加えて、バナールの指摘以来、粘土が「生命の起源」に関与した物質として重要な研究対象になっている<sup>8,9)</sup>。最近のケアンズ・スミスの「粘土鉱物生命前駆体」説は、遺伝メカニズムの起源を粘土鉱物に求めるものであるが、空論としてのみ放置できない魅力を有している<sup>10,11)</sup>。

さて重要で興味ある無機物質を、研究或いは利用しようとする時、最初に必要となるのは、一定量の“純粋”な対象物質である。そしてそれを用いた結晶構造や物性に関する基本的なデータである。モンモリロナイトをはじめスメクタイト族の粘土鉱物は純粋なものが得難く、かつ結晶が極端に微細（ $< 2$ ミクロン）であるために、その最も基本的データさえ曖昧のままである。天然の普通の

鉱物で結晶構造解析の成されていないものは他に無い。残された困難で基本的なこの物質の合成とキャラクタリゼーションの研究はそれ自体挑戦的な研究対象である。物質を“材料”と見る立場からは純度が性能を支配するので、欠陥や不純物は今や、濃度ではなくて個々に認識されて原子レベルでの制御が要求されている。そういう産業上の要請を背景に、無機物質の物理・化学的性質に関する我々の知識の量や精度は、高純度物質（化学的且つ結晶の完全性と言う物理的純度も含めて）が得られるものほど高い傾向があり、純度が研究の微細さのパロメーターになっていると言えよう。

然るに粘土鉱物の純度は、今以って「水箒」の段階にあり、選鉱後の分離・精製プロセスは無いに等しい。合成で純粋・高結晶度のモンモリロナイトを造ることも現状では果たし得ていない。分離・精製や純粋合成が出来ないと言う現実に基づいて、局部的に組成や構造の異なる微細で乱れた結晶が粘土鉱物の本質であるとする考え方もあり<sup>12)</sup>、或いは本質的に二次元結晶であるとの考えもある<sup>13,14)</sup>。アモルファスと結晶の中間状態とすれば理解し易い。また天然の粘土の理解としては正しいのかもしれない。しかし、それでは原子レベルでの局所構造や反応機構の理解は一步も進まない。高度な機能性利用もできない。厳密な理解や高度な利用のためには天然に存在しないとしても、特定の局所構造だけの純粋な状態としての“結晶”を必要としよう。粘土鉱物に関する近代的な研究の歴史が粘土鉱物を結晶としてとらえる努力の歴史であったにもかかわらず、知見の蓄積が一般の無機結晶と等しいレベルに至らなかったのは結晶の入手の難しさによっている。マテリアルサイエンスに関する諸技術が進歩した今日、粘土鉱物に関する研究を見直し、此の難点を改めて取り上げる時期に来ているのではなからうか。現状のままでは、長足の進歩を期待するのは難しい。物理的・化学的に高純度のモンモリロナイトを創出する研究は天然を理解する科学としても、新素材開発の側面からしても正統的な一つのアプローチ

であると考え。

この考えに立って本研究所の力量を勘案し、モンモリロナイトに関する研究を以下の三つのサブテーマに分けて一連の研究を開始した。第一は勿論、高純度・高結晶度モンモリロナイトの合成を目指した研究でその必要性は上述したとおりである。第二は、微粒・低結晶度であっても現存のモンモリロナイトを用いて、その特異な、膨潤性や有機物親和性などの性質を少しでも深く理解したり或いは新素材としての応用の可能性をさぐる研究であり、第三は微粒でも解析可能な新しいキャラクター化の研究手法の開発である。それぞれのサブテーマはそれだけで困難な研究対象であって、短時日の内に最終的な解が得られるとは考えられないがそれぞれの一步の前進は、新素材の開発或いは自然の仕組の理解にとって必要かつ重要な一步であると考え。

## 謝 辞

本研究の開始・遂行に際し、須藤俊男東京教育大名誉教授をはじめ、井上厚行(千葉大)、岩崎孝志(東北工試)、宇野泰章(大阪大)、神山宣彦(産医総研)、古賀慎(クニミネ工業)、沢井宏(群馬大)、下山晃(筑波大)、田崎和江(ウエスタンオンタリオ大)、綱島群(公資研)、床次正安(東京大)、富田克利(鹿児島大)、福島喜章(トヨタ中研)、松井佳久(島根大)、松田敏彦(岡山大)、宮原諄二(富士フィルム)、山岸皓彦(東京大)各先生には多くの御教示を頂き、原田馨(筑波大)、渡辺隆(上越教育大)両教授には当所客員研究官として始終御指導を仰ぎ、また山内俊吉当所顧問をはじめ当所運営委員の諸先生には常に暖かい激励を頂いた。本研究報告の初めに当たり厚く御礼申し上げます。当所同僚諸兄姉の陰陽両面のご協力も合わせて記し謝意を表す。

## 1.2 研究概要

モンモリロナイトの高純度・高結晶度合成の研究は、別の目的で作られた既存の水熱合成装置を借用して開始し、同時に本研究専用の装置の設計・自作を平行して開始し二年後に同装置が完成した後は主としてそれを用いた。

モンモリロナイトをはじめ粘土鉱物合成の報告は既に少なくないが、高純度・高結晶度のモンモリロナイトを目指す実験は勿論皆無である。その

主たる難点はモンモリロナイトが結晶構造中に水酸イオン及び水分子を含み、且つ一般に低温( $<450^{\circ}\text{C}$ )でのみ安定であることである。前者の理由で合成手法が一般には水熱法に限定され、しかも、モンモリロナイトが水を無限に吸って膨潤し自ら結晶構造を崩壊する性質があるので、結晶成長と相反することになり、後者は反応温度を上げて結晶成長を促進させることを不能にする。そこで第一は、理想的モンモリロナイトを脱水した組成の、化学的に高純度なガラスを造り、それを出発物質として水熱条件下でモンモリロナイトの結晶成長・安定関係を詳細に調べる正攻法的研究と、第二に、フッ素と水酸イオンのイオン半径がほぼ等しいことを利用して、フッ素置換モンモリロナイトを人工雲母で成功している熔融法で創り、水熱処理で再びF/OH置換を行なって高結晶度のモンモリロナイトを合成する研究の両側面の研究を行なうこととした。

高純度ガラスを出発物質とする研究では膨潤性と水熱条件下の結晶成長の関係、モンモリロナイトの安定関係の詳細が明らかにされ、研究の最終段階ではモンモリロナイトとは若干組成の異なるスメクタイトならば高結晶度試料合成の可能性を示唆するデータを得た(第2章2節)。合成装置の詳細も同章に記述する。

F/OH置換を利用して熔融法を適用しようとする試みは、フッ素金雲母及び他の人工フッ素雲母の水熱条件下でのOH置換機構の研究から始めたが、その結果、当初予測したF/OHの固相置換は生ぜず溶解・再析出機構に因る事が判明したのでモンモリロナイトの高結晶度合成のための研究としては中断した。その間フッ素金雲母の基礎・応用両面にわたる貴重なデータを得た(第2章3節)。

「膨潤性」及び有機化合物の「包接」はモンモリロナイト及び同族(スメクタイト)を特徴づける、無機化合物として特異な性質であり、有機界との接点である。現在入手可能な天然モンモリロナイトを用いた膨潤性の基礎的研究の中から、興味ある新素材としてモンモリロナイト多孔体を得た(第3章)。

“包接”現象を利用したイオン・分子レベルでの有機/無機複合体の研究の中からは、無機ホストであるモンモリロナイトと有機ホストであるシ

クロデキトリンを分子レベルで互層させた二重ホストの創出とその性質の解明の成果を得た（第4章1, 2節）。

類似の有機／無機複合体を他に求める研究から層状リン酸カルシウムとコハク酸等との新しい複合体を創出しその性質の解明に成果を得た（第4章3節）。

本プロジェクトのもう一つの側面、微小結晶・微小領域X線解析法に関する研究は、当所独特の手法であるX線導管（XGT）法に改良を加え、10ミクロン径程度の制限視野X線回折に成功するとともに走査型X線分析顕微鏡としての実用性を実証した（第5章）。

### 1.3 研究構成員

モンモリロナイト研究グループの構成員並びに客員研究官の官職、氏名、任期は次のとおりである。

第15研究グループ	昭和60年4月発足
総合研究官	中沢弘基(60年4月～平成2年3月)
主任研究官	岡村富士男(60年4月～平成2年3月)
同	藤田武敏(60年4月～平成2年3月)
同	小野 晃(60年4月～平成2年3月)
同	大庭茂樹(60年4月～平成2年3月)
同	門間英毅(60年4月～平成2年3月)
同	木島 剛(60年4月～平成2年3月)
研究員	山田裕久(61年7月～平成2年3月)
主任研究官	広田和士(60年4月～63年3月)
同	太田正恒(60年4月～63年3月)
客員研究官	原田 馨(60年4月～平成2年3月)
同	渡辺 隆(61年4月～平成2年3月)

### 1.4 有機／無機複合体研究会

第1回	60年4月23日 化学進化研究の現状 原田 馨(筑波大)
第2回	60年9月2日 モンモリロナイトの研究の現状 須藤俊男(東教大名誉教授), 宇野泰章(大阪大), 綱島群(秋田大), 岩崎孝志(東工試), 渡辺隆(上越教大), 松田敏彦(岡山大), 井上厚行(千葉大)
第3回	60年10月25日 光学活性の起源について

	原田 馨(筑波大)
第4回	61年4月25日 イメージングプレートの開発 宮原淳二(富士フィルム, 開発センター)
第5回	61年7月22日 モンモリロナイトの研究の現状 神山宣彦(産医研), 渡辺隆(上越教大), 大庭孝信(上越教大), 古賀慎(クニミネ工業)
第6回	61年9月29日 生命の起源と粘土鉱物 下山晃(筑波大), 富田克利(鹿児島大), 渡辺隆(上越教大)
第7回	62年2月27日 サポナイトアナログの合成 古賀慎, 足立昌義(クニミネ工業)
第8回	62年9月11日 化学進化とモンモリロナイト 沢井宏(群馬大), 田崎和江(W-オンタリオ大)
第9回	63年2月13日 モンモリロナイトの膨潤機構 福島喜章(トヨタ中研), 宇野泰章(大阪大), 鈴木啓三, 足立昌義, 杉山博道(クニミネ工業), 吉岡克昭(日本ペイント)
第10回	平成2年2月27日 モンモリロナイトによるセラミ分割 山岸皓彦(東京大), 谷口昌二(東京大)

### 1.5 執筆分担

本報告書は下記の如く分担して執筆した。第1章 中沢, 第2章 1節 中沢, 2節 山田, 3節 藤田, 第3章 1節 中沢, 2節 山田・木島, 3節 藤田, 第4章1, 2節 木島, 同3節 門間, 同4節 大庭, 第5章 中沢, 第6章 中沢, 第7章 中沢。

本研究の期間中に新超電導体が発見され本研究グループ員も一部その研究に従事したが、その果たした成果については別に報告されるのでここでは省略した。

### 参考文献

- 1) 中沢弘基(1989)日本結晶学会誌 31, 123～127.
- 2) ルイス・ロバート(1990)表面科学 11, 117～123.

- 3) Theng, B.K.G. (1974) *The Chemistry of Clayorganic Reactions*, John Wiley & Sons, New York, Tronto.
- 4) Nadeau, P.H. (1987) *Appl. Clay Sci.* **2**, 83-93. 5,
- 5) 山本貞明 (1987) 創造科学技術推進事業黒田固体表面プロジェクト研究報告, 新技術開発事業団, 6~13。
- 6) Tomeoka, K. & P.R. Buseck (1982) *Nature*, **299** 326~327.
- 7) Tomeoka, K. & P.R. Buseck (1982) *Nature*, **299** 327~329.
- 8) Weiss, A. (1981) *Angewandte Chemie*, **10**, 843~936.
- 9) 下山晃 (1981) *Jour. Clay Soc. Japan.* **21**, 93~101.
- 10) Cairns-Smith, A.G. (1982) *Genetic Takeover and the Mineral Origin of Life*. Cambridge University press. Cambridge.
- 11) Cairns-Smith, A.G. & Hartman, H. (1986) *Clay minerals and the Origin of Life*. Cambridge University Press, Cambridge.
- 12) Tardy, Yves (1989) 9th Inter. Clay Conf., Introductory Talk.
- 13) Nadeau, P.H., Tait, J.M., McHardy, W.J. and M.J. Wilson (1984) *Clay Minerals* **19**, 67-76.
- 14) Nadeau, p.H., Wilson M.J., McHardy, W.J. and J. M. Tait (1984) *Clay Minerals*, **19**, 757-69.

## 2. モンモリロナイトの高純度・高結晶度合成に関する研究

### 2.1 はじめに

もともと微細であることが自明（疑問を持たなければ）の粘土鉱物が結晶成長の研究対象になったことはなく、「何故粘土鉱物が常に微細であるか」の疑問に正面から答えた結晶成長の専門家の研究例は無い。他にも斯学の専門家の説明を必要とする天然現象の謎は多く、理論や実験が如何に良質の結晶を制御して作るかという技術への反映に加えて、自然からの手紙（雪華：中谷、ダイヤモンド：フランク）を読む方面への発達も期待するものである。従って、高結晶度モンモリロナイトを目指す際の結晶成長の専門家の指針はない。

「結晶」のモンモリロナイトが科学・技術の両側面から稀求されていることを前章に記述したが、しかし、膨大な粘土に関する研究の蓄積からして、結晶と呼べるサイズの結晶を得ることは容易に果たせざる遠い目標であることは当然である。むしろそこに至る前の粘土鉱物を材料科学の視点から見直す研究の過程で、より高純度・高結晶度のモンモリロナイトを創出することが出来れば、それだけ結晶化学的理解が進み、その関連諸科学への寄与も大きく、また新素材として工業利用の可能性も高くなるものと考えている。

現在、モンモリロナイトの高純度・高結晶度合成を試みようとして遭遇する困難の理由は、それが比較的低温（ $<450^{\circ}\text{C}$ ）でのみ安定な含水鉱物で、結晶構造中に $\text{H}_2\text{O}$ 分子やOH基を有する事にある。従って極く一般的には水熱合成法に拠らざるを得ず、高温で結晶成長を促進させることが難しい。研究開始当初、アルカリ塩の熔融など適当なフラックスを探す試みも行ったが成功していない。含水系でのスパッタリング法など様々な方法も可能性の有る限り試みることにし、着実な研究は以下の二つのアプローチに拠ることとした。

第一は、モンモリロナイトを加熱脱水した組成のガラスを高純度試薬から造り、それを出発物質として水熱条件下で加水によりモンモリロナイト

を結晶化させる方法で、ガラスが無限の三次元網目構造であるとすればその加水分解法と言えよう。この結晶化プロセスは天然のモンモリロナイトが火山灰からできるプロセスに類似している。モンモリロナイトの組成は複雑な同形置換があるので何が高純度か容易に決定できないが、組成をはっきり制御できるという意味で高純度と言えよう。この出発物質を用いて水熱条件と膨潤性との関係あるいは組成・圧力・温度などの熱力学的パラメーターと生成するモンモリロナイトの結晶度の関係など高結晶度化に必要な基礎データを得ることを基本路線の一つとした。この分野の手法として、手法自体は斬新なものではないが逆に最も基本的なデータであり結晶度に着目している点で大いに異なっている。

第二は、弗素と水酸イオンのイオン半径がほぼ等しいことを利用して、弗素置換モンモリロナイトを熔融法で創り、それを水熱条件下で再度F/OH置換をして高結晶度のモンモリロナイトを合成する研究である。合成雲母の製法として産業的にも成功している方法であるが、モンモリロナイトに適用する場合には、層間水の無い弗素モンモリロナイトがあり得るのか、あるいはそのF/OH置換が可能か否か、明らかにすべき問題がある。本研究では、既に合成された各種弗素雲母を出発物質としたF/OH置換の研究から開始した。

### 2.2 高純度ガラスからの合成

#### 2.2.1 モンモリロナイト

##### (1) はじめに

モンモリロナイトをはじめとする一連の膨潤性粘土鉱物（スメクタイト）は、他の無機化合物にない特徴—例えば膨潤性、包接能など—を有している。しかし、スメクタイトの正確なキャラクターゼーションは、十分な大きさを持つ”単結晶”が得られていないためになされていない。現在のところ、スメクタイトは、ミクロンサイズ以下の微粒子の集合体として理解されている。



最近の研究<sup>1),2),3),4),5)</sup>では、スメクタイトの結晶としての”単位”は、2:1層そのものであり、スメクタイトは”2次元結晶の積み重ね”と見なすことができると報告している。この説に従えば、スメクタイトのもつ”turbostratic構造”(”ランプの積み重ね”構造)及び、多種の混合層粘土鉱物の成因をうまく説明できる。もしこの説が正しければ、スメクタイトは本質的に3次元の周期をもついわゆる”単結晶”として存在し得ないこととなる。この説に対して、<sup>29</sup>SiのNMR測定に基づく最近の研究<sup>6)</sup>では、上に述べたスメクタイトの”2次元結晶性”は、層間のNa<sup>+</sup>による”osmotic”な膨潤によって引き起こされたと考えることができると報告している。しかしこの説が真実であれば、スメクタイトはなぜ常に”2次元結晶”として微細であるのか、さらにスメクタイトはいかにして結晶成長と膨潤・へき開・剝離とのバランスをとっているのかが疑問として残る。

従って、モンモリロナイトの結晶成長及び膨潤・へき開に対する水の役割を明らかにするために、従来の報告<sup>7)8)9)10)12)</sup>と異なりモンモリロナイトの水熱合成をその固液比を変数として行った。

## (2) 実 験

### (2.1) 出発物質

SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO及びNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を無水のNa-モンモリロナイト組成(Na<sub>0.66</sub>Mg<sub>0.68</sub>Al<sub>3.34</sub>Si<sub>8.00</sub>O<sub>22</sub>)に調合・混合した後に、試料容器等からの汚染を除くために、フローティングゾーン法による単結晶育成用の赤外線集中加熱炉を用いて急冷ガラス化した。得た急冷ガラスの平均化学組成は、EPMA分析の結果によれば、Na<sub>0.71</sub>Mg<sub>0.68</sub>Al<sub>3.53</sub>Si<sub>7.84</sub>O<sub>22</sub>である。この値は上の理想式に近いが若干Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に富み、SiO<sub>2</sub>にとぼしい。得たガラスを20μm以下に粉碎したものを水熱合成実験用の出発物質とした。

### (2.2) 水熱合成

ガラス粉末(100mg)を15.5, 31.0, 56.8, 108.4及び211.6mgの水と共にそれぞれ金管中に封入した。封入した水の量は、ガラスと水との反応が完全に終了し生成したモンモリロナイトの化学組成がNa<sub>0.66</sub>(Mg, Al)<sub>4</sub>(Al, Si)<sub>8</sub>O<sub>20</sub>(OH)<sub>4</sub>・nH<sub>2</sub>Oと見なせる場合のn値に対してそれぞれ4, 10, 20, 40及び80となる。このn値は、以下の議論で水の量を示す値として用いる。合成温度は、250, 300,

350, 400, 450, 475°C, 圧力は100MPa, 保持時間は7日間である。温度及び圧力の制御はそれぞれ±1°C, ±5 MPaである。水熱合成は全て急冷型水熱合成装置<sup>13)</sup>を用いて行った。

### (2.3) 粉末X線法(XRD)によるキャラクタリゼーション

合成した各モンモリロナイトの001反射プロファイルを、急冷・凍結後金管を開封してから10~20分間以内にその時点での相対湿度と共にすばやく測定した。さらにその後の001反射プロファイルの時間変化も測定した。

合成モンモリロナイトは、7日間空气中に保持し、その含水量を実験室内の相対湿度と平衡になるようにした。その後各合成物30mgを、石英無反射板上に不定方位になるように押し付けることなく乗せ、合成物の各ピークの積分強度を測定した。さらに各合成物は、スライドガラス上に水で定方位試料とした後に、エチレングリコールと共に容器中に密閉し、60°Cで16時間保持しエチレングリコール飽和試料とし、XRD測定を行った。

## (3) 結 果

### (3.1) 合成物の同定

表2.1に、合成物をXRDで同定した結果を示した。XRDプロファイルの解析の結果、低温での合成物及び固液比が小さい場合(n=4)の合成物は、非晶質物質(おそらく未反応のガラス)を含んでいた。このことは、図2.1に示した400°Cでの合成物のXRDプロファイル(未処理およびエチレングリコール処理試料)のn値に依る変化を見れば明かである。450°Cでの合成物はクリストバライトを、475°Cでの合成物はクリストバライト及び石英を不純物として含んでいた。

固液比が大きい(n≥40)場合の合成物は、分離した自由水(ph~7)と共存していた。固液比が小さい(n≤20)場合の合成物は、湿ったもしくはかなり乾燥状態に近い粉末固形物であった。いずれの合成物も空气中で一度乾燥した後は、水に対して膨潤した。

### (3.2) モンモリロナイトの生成量及び結晶度

全ての合成物の001反射及び11,02反射の積分強度のn値依存性、すなわちガラスからのモンモリロナイト生成量のn値依存性を図2.2(a)及び2.2(b)に示した。但し450°C及び475°Cの合成物に関する値は、これらがクリストバライト及び石英と共存

表2.1 熱水合成実験による生成物

T \ n	4	10	20	40	80
250	M	M	M	---	M+W
300	M	M	M	M+W	M+W
350	M	M	M	M+W	M+W
400	M	M	M	M+W	M+W
450	M+C	M+C	M+C	---	M+C+W
475	M+C+Q	M+C+Q	M+C+Q	---	M+C+Q+W

T = 合成温度(°C) n = 含水量 (本文参照のこと)

M = モンモリロナイト C = クリスタバライト

Q = 石英 W = 水 --- = 未実験

しているため除外した。図に明らかなように  $n \geq 10$  の場合、合成モンモリロナイトの生成量は  $n$  値に依存しない。生成量の温度依存性もこの図から読み取れるが今回全ての実験保持時間が同一であることを考慮すると、この温度依存性はガラスからのモンモリロナイトへの反応カイネティクスに依るものと考えられる。

合成物の001反射及び11,02反射の半価幅の  $n$  値依存性すなわち合成モンモリロナイトの結晶度の  $n$  値依存性を図2.3(a)及び2.3(b)に示した。比較のため半価幅の理想値として、似た構造を持つ合成フッ素金雲母の半価幅の値を一点鎖線で示した。図より次のことがいえる。

(1) 積層面方向すなわち001面に垂直な方向についての結晶度は  $n$  値が10までは  $n$  値に依存し、さらに合成温度にもわずかに依存している。

(2) 積層面内すなわち001面に平行な方向に関する結晶度は、 $n$  値及び合成温度に依存しない。

以上の結果は、以下に述べるモンモリロナイトの結晶成長メカニズムを示唆している。

**(3.3) 001反射プロファイルの湿度依存性**

急冷合成物の開封後の001反射のXRDプロファイルの変化を図2.4に示した。図中の数字は、開封後測定までに要した時間(分)を示す。同一試料の重ねたプロファイルは、相対湿度下47-56%で繰り返し測定した結果である。

典型的な例(450°C,  $n=20$ の場合)では、001反射は、時間経過と共に15.5Åから12.5Åへ変化した。Na-モンモリロナイトの底面間隔は相対湿度30-50%下では12.5Å(1分子水層)、60-80%下

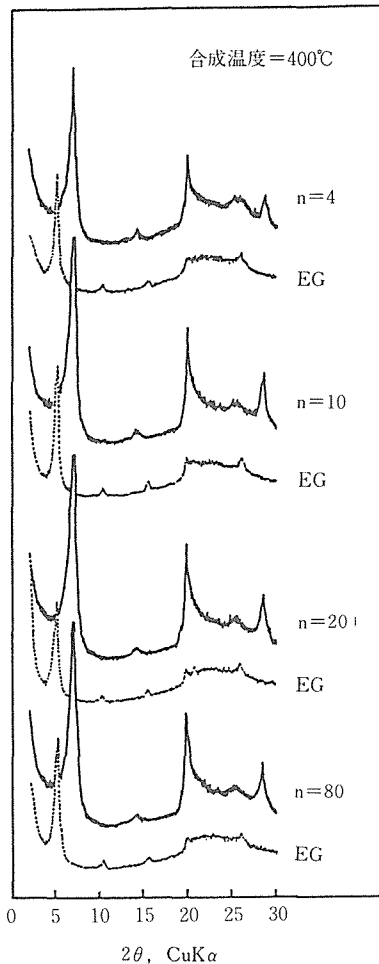


図2.1 100MPa, 400°Cでの合成物のXRDプロファイル。実線は無定方位試料、破線はエチレングリコール飽和試料(EG)のXRDプロファイルを示す。出発物質の含水量は、モンモリロナイトの構造化学式を  $\text{Na}_{0.66}(\text{Mg,Al})_2(\text{Al,Si})_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  と表した場合の  $n$  値で示した。

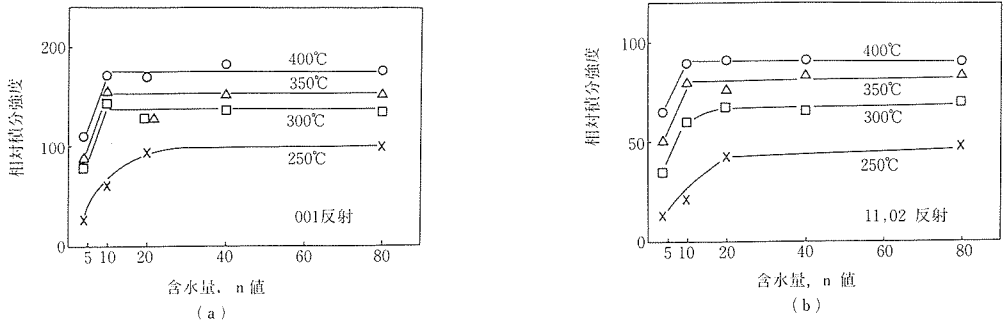


図2.2 合成物の(a)001反射及び(b)11,02反射の積分強度のn値依存性

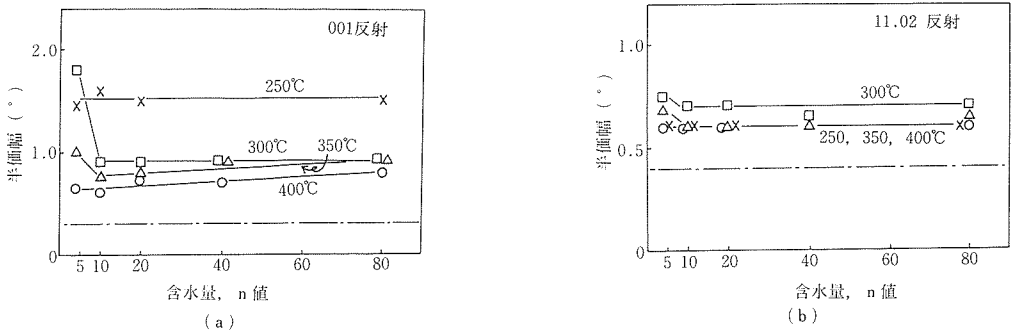


図2.3 合成物の(a)001反射及び(b)11,02反射の半値幅のn値依存性

では15.5Å（2分子水層<sup>14),15),16)</sup>であることを考慮すると観測したXRDプロファイルの変化は、試料開封後相対湿度の変化に伴って層間水量が減少した結果と解釈できる。従って、結晶成長時の水分子層及び急冷合成物の開封直後の水分子層数は、図2.4に示した一連のXRDプロファイルの時間変化より見積ることができる。

各図には、便宜のために15.5Åのピーク位置（2分子水層に対応）を一点鎖線で示した。全てのXRDプロファイルを比較すると、 $n=20$ 以上では底面間隔は15.5Å、 $n=20$ 以下では12.5Åである。従って結晶成長時のモンモリロナイトの水分子層数は、出発物質の固液比に依存している。

合成温度が低温でかつ出発物質の固液比が小さい場合（250°Cで $n=4$ 及び10、300°Cで $n=4$ ）は例外となる。なぜならば、これらの場合ガラスか

らモンモリロナイトへの変換反応が他の試料と比較して完全でなく（図2.2及び図2.4を参照のこと）、これらの系での固液比は見かけ上出発物質の固液比より大きくなったと見なせるからである。350°C、 $n=4$ の条件で合成急冷した試料には、15.5Åの主ピークに18.5Åの副ピークが共存する。XRD測定がin situ観測でなく、試料開封後10-20分経過していることを考慮すると、水が過剰にある場合結晶成長時のモンモリロナイトの安定な水分子層数は、3分子水層（18.5Å）と見なせる。18.5Åと15.5Åの二本のピークの共存は、相対湿度の変化に伴って水分子層が3分子水層から2分子水層に変化する過程を観測したと見なせる。もしXRD測定を”迅速に”行ったならば、 $n=40$ 以上の全ての急冷合成物に対して同様の現象が観測できたはずである。

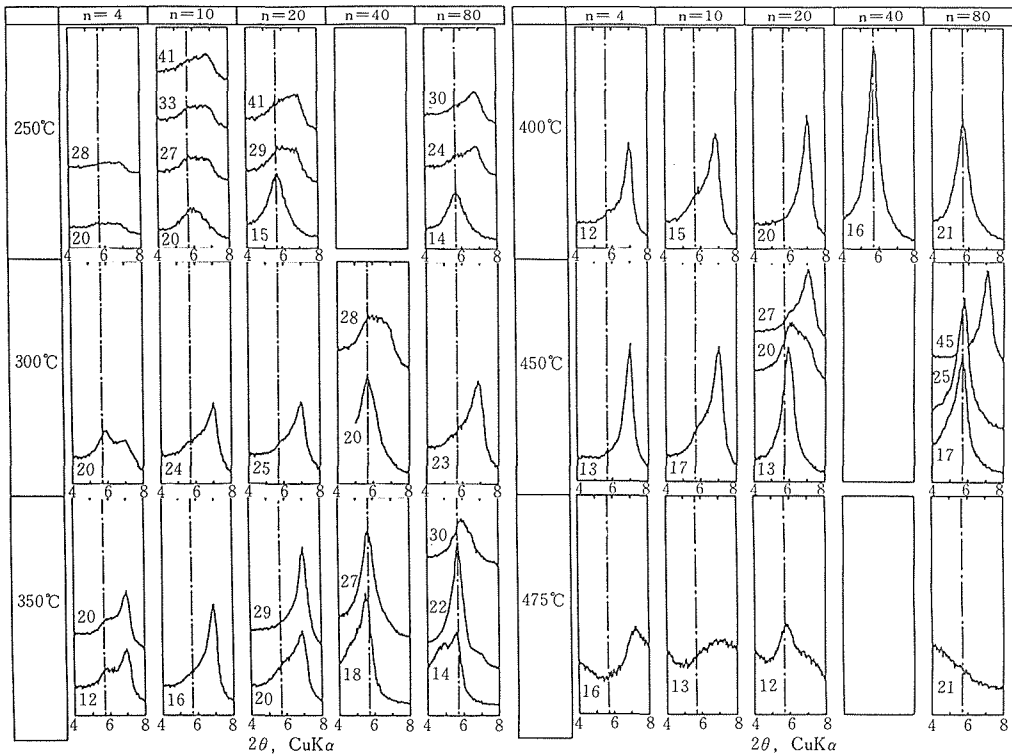


図2.4 合成物の001反射プロファイルの開封後の変化。図中の数字は、開封後測定までに要した時間(分)を示す。

従って以上の結果は、現象論的には次の事柄を示していると言える。(1) $n \geq 20$ 、すなわち水に富む条件では2分子水層が”安定”な層間水量であり、(2)水に乏しい条件では1分子水層が”安定”な層間水量であると言える。しかし水が過剰にある場合は、3分子水層が”安定”な層間水量であると言えるべきかも知れない。

#### (4) 検 討

##### (4.1) モンモリロナイトの単位構造水(層間水)量

実験結果(図2.2及び図2.3)によれば、ガラスからのモンモリロナイトの生成・結晶化に必要な最小限の水の量は、モンモリロナイトの単位構造式を $O_{20}$ で示した場合 $(Na_{0.66}(Mg, Al)_4(Al, Si)_8O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O)$ に約10モル( $n \sim 10$ )となる。しかしこの水の量はモンモリロナイトの単位構造式に対する正確な構造水量は示していない。なぜならば $n$ 値は、出発物質の水の量であり、合成物にはある程度の吸着水の存在が考えられ、さらに未反応のガラスが残っている可能性が考えられるか

らである。従って単位構造式の正確な構造水量は、10モルより少し多い程度と考えられる。なぜならば図2.2に示した生成量の $n$ 値依存性で、 $n \sim 10$ での生成量の急激な増加が、300°C、350°C、及び400°C合成物全てにおいて認められるからである。よって必要かつ最小限量の水の量は、 $11 \pm 1$ と推定できる。この構造水量は1分子水層に対応しており、この値の2倍及び3倍の値はそれぞれ2分子水層、3分子水層に対応する。出発物質に過剰の水が存在した場合に、急冷合成物が過剰の自由水と共存し、その自由水は合成モンモリロナイトを膨潤・剝離させていない。よってモンモリロナイト構造中の水は有限であり、ある程度化学量論的(ストイキオメトリック)と言え、構造中の水は結晶成長時には結晶水として振舞うと見なせる。

最近の in situ XRD 測定<sup>17)</sup>によれば、圧力45MPa、温度で200°Cの条件でNaCl水溶液中のモンモリロナイトは2分子水層の水を層間に包接(インターカレーション)する。さらに高压DTAを用いた研究により<sup>18)19)</sup>、含水モンモリロナイト

と無水モンモリロナイトとの相転移曲線が報告されている。モンモリロナイトの膨潤挙動は、この様に圧力・温度・イオン強度等の物理化学的因子に大いに依存しており、今回の結果及び上に述べた高圧下での実験結果を考慮すると、モンモリロナイトは高圧高温下では無限膨潤せず、0分子水層・1分子水層・2分子水層及び3分子水層に相当する構造水をもつモンモリロナイトが、P-T (圧力-温度) ダイアグラム上である安定領域を持つ可能性があるかと判断できる。

#### (4.2) ガラスからモンモリロナイトへの変換反応メカニズム

今回の合成実験では、ガラスの加水分解がモンモリロナイト結晶化の主ステップと考えられる。原子レベルでの反応メカニズムを考えると、これはBurnham<sup>20)</sup>が提唱した珩酸塩メルトと水との”混合”反応と同等と見なせる。加水分解反応の程度が含水量・合成温度に明らかに依存しているとすると、モンモリロナイトのガラスからの結晶成長メカニズムは含水量の変化・合成温度の変化に伴う半価幅の変化を比較することにより明確になるはずである。合成温度が250°C及び300°Cで含水量が少ない( $n=4$ )場合の合成モンモリロナイトの001反射及び11,02反射の半価幅から判断すると、初期のガラスの加水分解によって得られたモンモリロナイト”結晶”は非常に厚みが薄く、いわば”2次元結晶片”と言うべきものである。さらに興味深いことにガラスの加水分解反応が進行してもこの”2次元結晶片”の大きさはほとんど変化せず、図2.3aにみえる $n=5$ から $n=10$ にかけての変化から判断できるように、加水分解反応の進行に伴ってわずかに”2次元結晶片”の積層状態がよくなっただけである。すなわち水熱条件下では個々の”結晶片”は成長せず、図2.2に示したXRD積分強度の $n$ 値の増加は単に低結晶度の”2次元結晶片”数の増加を示しているに過ぎない。もし結晶成長メカニズムとしてオストワルド成長メカニズム(Ostwald ripening mechanism)が成立するならば、水熱合成の保持時間を単に増加させるだけでより大きな”結晶”が得られるはずである。しかしながら今回の結果は、モンモリロナイトのガラスからの結晶成長はガラスの加水分解反応の進行度だけには依存していない。また天然に産するモンモリロナイト”結晶”の大きさは、XRDプ

ロファイルから判断する限り非常に小さい。従ってモンモリロナイトが”微結晶”であることは単に水熱条件下での結晶成長に要した時間が短いのではなく、この物質の持つ”本質的”な性質を反映していると考えざるを得ない。

#### 参考文献

- 1) Nadeau, P. H., Wilson, M. J., McHardy, and Tait, J. M., *Science*, **225**, 923 (1984).
- 2) Nadeau, P. H., Tait, J. M., McHardy, W. J. and Wilson, M. J., *Clay Minerals*, **19**, 67 (1984).
- 3) Nadeau, P. H., Wilson, M. J., McHardy, W. J. and J. M. Tait, *Clay Minerals*, **19**, 757 (1984).
- 4) Nadeau, P. H., *Clay Minerals*, **20**, 499 (1985).
- 5) Eberl, D. D., Srodon, J., Lee, M., Nadeau, P. H., and Northrop, H. R., *Amer. Mineral.*, **72**, 914 (1987).
- 6) Altaner, S. P., Weiss, C.A.Jr., and Kirkpatrick, R. J., *Nature*, **331**, 699 (1988).
- 7) Noll, W., *Chemie der Erde*, **10**, 129 (1935a).
- 8) Noll, W. (1935b) *Neues Jahrbuch Miner. Geol.*, **A70**, 65 (1935b).
- 9) Hauser, E. A. and Reynolds, H. H., *Amer. Mineral.*, **24**, 590 (1939).
- 10) Koizumi, M. and Roy, R., *Amer. Mineral.*, **44**, 788 (1959).
- 11) Iiyama, J. T. and Roy, R., *Clay Miner. Bull.*, **5**, 161 (1963).
- 12) Suquet, H., Iiyama, J. T., Kodama, H. and Pezerat, H., *Clay and Clay Minerals*, **25**, 231 (1977).
- 13) Yamada, H., Fujita, T. and Nakazawa, H., *Jour. Ceramic Soc. Japan*, **96**, 1041 (1988).
- 14) Glaeser, R. and Mering, J., *Comp. Rend. Hebd. Seanc. Acad. Sci., Paris*, **267**, 436 (1968).
- 15) MacEwan, D. M. C. and Wilson, M. J., in: *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Diffraction*, G. W. Brindley and G. Brown eds., Mineral Soc., London, 197 (1980).
- 16) Watanabe, T. and Satoh, T., *Bull. Joetsu Univ. Education (in Japanese)*, **7**, 37 (1988).
- 17) Colten, V. A., *Clay Clay Minerals*, **34**, 385 (1986).
- 18) Köster van Groos, A. F. and Guggenheim, S., *Clays and Clay Minerals*, **34**, 281 (1986).
- 19) Köster van Groos, A. F. and Guggenheim, S., *Amer. Mineral.*, **72**, 292 (1987).
- 20) Burnham, C. W., *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **39**, 1077 (1975).

## 2.2.2 バイデライト

### (1) はじめに

膨潤性粘土鉱物（スメクタイト）を構成する要素として水はなくてはならないものである。しかしながら膨潤性粘土鉱物を形成するに際して水は以下に示すような相反する役割を果たしている。膨潤性粘土鉱物の結晶化にとって水は本質的に必要なことは明かである。一方水の存在下では膨潤性粘土鉱物の構造単位は、膨潤・剝離することも良く知られている。従来の数多くの合成研究<sup>1),2),3),4),5)</sup>はこの様な粘土鉱物の膨潤と結晶度との相反性にはあまり注目せずに、水が過剰な条件でのみ行われてきた。

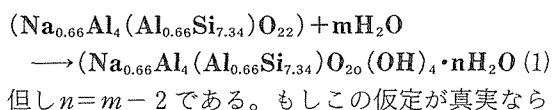
今回、スメクタイトの合成に関しての水の役割を明らかにするために、他のスメクタイトに比較して結晶度・モロフォロジーに関して優れているバイデライト<sup>6),7),8)</sup>の合成を、出発物質の固液比を変化させて水熱条件下で行った。その結果は、先のモンモリロナイト-水系<sup>9)</sup>の結果と比較検討した。

### (2) 実験

#### (2.1) 出発物質及び水熱合成

試薬 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及び  $\text{SiO}_2$ ) を無水Na-バイデライト組成 ( $\text{Na}_{0.66}\text{Al}_4(\text{Al}_{0.66}\text{Si}_{7.34})\text{O}_{22}$ ) に調合・混合した後、赤外線集中加熱炉を用いてガラス化した。急冷ガラスの化学組成はEPMAを用いて決定した。その化学組成は  $\text{Na}_{0.66}\text{Al}_{4.46}\text{Si}_{7.49}\text{O}_{22}$  である。その組成は理想無水Na-バイデライト組成に比較して少し  $\text{SiO}_2$  に富み、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  に乏しい。ガラスの組成の均質性はEPMAによって調べ、測定誤差範囲内にあることを確認した。

急冷ガラスは蒸留水もしくはエチルアルコールと共にアルミナ乳鉢で粉碎した。粉碎した急冷ガラスは水篩もしくは  $10\mu\text{m}$  の篩によって  $10\mu\text{m}$  以下に粒度を揃えた後、出発物質とした。分級したガラス  $200\text{mg}$  を  $30.9$ ,  $61.8$ ,  $113.4$  及び  $422.6\text{mg}$  の蒸留水と共に金管中にそれぞれ封入した。従って出発物質の固液比は、 $0.155$ ,  $0.309$ ,  $0.567$  及び  $2.113$  となった。ここでガラスが完全に水と反応してバイデライトを形成し、水はバイデライト構造中のOH及び層間水となる以下の反応式を仮定する：



ば、上に列記した水の量は(1)式の左辺に  $n$  値にしてそれぞれ  $4$ ,  $10$ ,  $20$ ,  $80$  となる。この  $n$  値を以下出発物質及び合成物の水の量の指標とする。

水熱合成は急冷型水熱合成装置<sup>10)</sup>を用いて行った。その場合異なった  $n$  値の  $4$  本のサンプルを同時に取り扱った。合成温度は、 $250\text{--}600^\circ\text{C}$ 、圧力は、 $100\text{MPa}$  で保持時間は  $7$  日間とした。合成物は急冷後粉末X線法によって調べた。

#### (2.2) 粉末X線法(XRD)による合成物のキャラクタリゼーション

合成物の初期の含水状態を測定するために、合成物を急凍凍結して金管を開封した後はできるだけすばやく各合成物の001反射プロファイルをXRDにて測定した。この場合開封後試料が実験室内の相対湿度によって変化するのをできる限り除くために、合成物は試料ホルダーに乗せ軽くへらで押しつぶした直後にXRD測定にかけた。

合成物はさらに、不定方位試料及びエチレングリコール飽和試料に対するXRD法によって解析すると共に、いわゆる”Greene-Kelly法”<sup>11),12)</sup>によっても解析した。

合成物の不定方位試料に対する解析は合成物の正確な積分強度を求めるために以下の様に行った。各合成物はアルミナ乳鉢で粉碎した後シリカゲルと共にデシケーター中に  $7$  日間保持して乾燥させた。乾燥させた合成物各  $30\text{mg}$  を石英無反射板上に定方位性を持たないように押し付けることなく乗せXRD測定を行った。その後001反射及び11,02反射の積分強度を面積測定法(プラニメータ法：この場合は反射プロファイルの面積を”重量”で測定した)で求めた。

エチレングリコール飽和試料に対する解析は、合成物がスメクタイトか否かを判定するために行った。合成物をスライドガラス上に水で定方位とし、エチレングリコールと共に密封容器に入れ恒温器中で  $60^\circ\text{C}$ 、 $16$  時間以上保持してエチレングリコール飽和試料とした。もし合成物がスメクタイトであれば、以上の処理後底面間隔は  $17\text{Å}$  に膨潤する。

”Greene-Kelly法”による解析は、得たスメクタイトがバイデライトか否かを判定するために行った。合成物各  $50\text{mg}$  を  $25\text{cc}$  の遠沈管に入れ、 $1\text{M}$  LiCl溶液を加え、超音波による分散・ $1$  夜放置・遠心分離し、この操作を  $3$  度繰り返した後、

表2.2 水熱合成実験による生成物

温度(°C)	n値	合 成 物
250	4	低結晶性Beid, Kaol
	10	低結晶性Beid, Kaol
	20	低結晶性Beid, Kaol
	80	低結晶性Beid, Kaol
300	4	Beid
	10	Beid
	20	Beid
	80	Beid
350	4	Beid
	10	Beid
	20	Beid
	80	Beid
400	4	Beid
	10	Beid
	20	Beid
	80	Beid
450	4	Beid, Al-mont, Crist, Qtz
	10	P/B ML, Al-mont, Crist, Qtz
	20	P/B ML, Al-mont, Crist, Qtz
	80	P/B ML, Al-mont, Crist, Qtz
500	4	P/B ML, Al-mont, Crist, Qtz
	10	P/B ML, Al-mont, Crist, Qtz
	20	P/B ML, Al-mont, Crist, Qtz
	80	P/B ML, Al-mont, Crist, Qtz
550	4	Al-mont, Al-chlor, Hyd, Qtz
	10	Al-mont, Al-chlor, Hyd, Qtz
	20	Al-mont, Al-chlor, Hyd, Qtz
	80	Al-mont, Al-chlor, Hyd, Qtz
600	4	Al-mont, Al-chlor, Hyd, Qtz, Analc
	10	Al-mont, Al-chlor, Hyd, Qtz, Analc
	20	Al-mont, Al-chlor, Hyd, Qtz, Analc
	80	Al-mont, Al-chlor, Hyd, Qtz, Analc

Beid=バイデライト, Kaol=カオリナイト

Al-mont=Al-モンモリロナイト

P/B ML=パラゴナイト/バイデラナイト混合層鉱物

Al-chlor=Al-緑泥石

Crist=クリストバライト

Qtz=石英

Hyd=ハイドラルサイト

Analc=方沸石

過剰な塩を80%エタノールで3回洗浄してリチウム飽和試料を得た。このリチウム飽和試料を金板上に乗せ、空气中300°Cで16時間加熱し、冷却後粉碎しスライドガラス上に押しひろげ、グリセロールと共に密封容器に入れ90°Cで16時間保持した。

その後XRD測定を行った。もし得られた合成物がモンモリロナイトすなわち構造中の8面体シートに空孔を持つスメクタイトであるならば、以上の処理後底面間隔は9.6Åに収縮する。しかしバイデライトすなわち8面体シートに空孔を持たないス

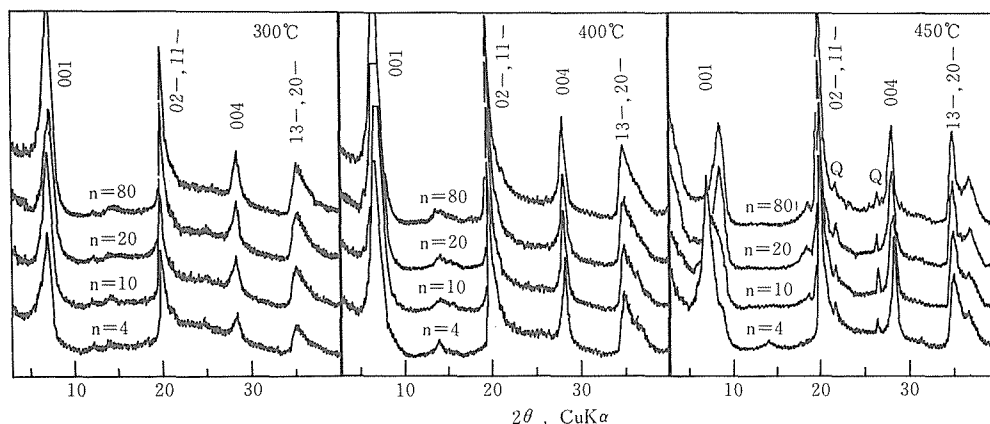


図2.5 合成物の無定方位試料のXRDプロファイルのn値及び合成温度依存性。

メクタイトであるならば、底面間隔は18Åに膨潤する。この現象は層間の小さなりチウムイオンが加熱により8面体シート中の空孔に移動し電荷を中和するために膨潤性を失うと理解されており、8面体シートに陰電荷(空孔)を持つスメクタイトに特有な現象とされている。

### (3) 結果

#### (3.1) 水熱合成による合成物

XRD測定によって同定した全ての合成物を表2.2に示した。合成物は明らかに出発物質の固液比には依存せず、合成温度に依存する。バイデライト単一相は、合成温度300°C~400°Cで得た(図2.5)。その底面間隔はエチレングリコール処理後に17Åに膨潤し、"Greene-Kelly"テスト後には18Åに膨潤した。この特徴は典型的なバイデライトのそれと一致する(図2.6)。合成バイデライトのhk-バンド(図2.5の02,11及び13,20)の積分強度は合成モンモリロナイトの積分強度<sup>9)</sup>に比較して強いが、合成バイデライトの半価幅は合成モンモリロナイトの半価幅と同程度である。合成バイデライトの結晶度及び生成量(以下で詳しく議論する)は、出発物質の固液比及び合成温度に依存する。合成温度が250°Cの場合、低結晶度のバイデライトがカオリナイト(底面間隔はエチレングリコール処理後及び"Greene-Kelly"テスト後も変化せず7.2Åのままである)及び非晶質物質(未反応のガラスと考えられる)と共存した(図2.6(a))。

合成温度が450°C以上の場合には、バイデライト

は出現せず、パラゴナイト/バイデライト混合層鉱物・Al-緑泥石・Al-モンモリロナイト・クリストバライト・石英・ハイドラルサイト(hydral-site)・方沸石が出現する。以下にパラゴナイト/バイデライト混合層鉱物・Al-緑泥石・Al-モンモリロナイトのXRDプロファイルの特徴を示す。

パラゴナイト/バイデライト混合層鉱物: 図2.6(c)に示したように、底面間隔( $d_{001}$ )はエチレングリコール処理後29Åに、"Greene-Kelly"テスト後も29Åに膨潤した。従って非膨潤性雲母(層間イオンがNaであるのでパラゴナイト)とバイデライトとの1:1規則型混合層鉱物と考えられる。

Al-緑泥石: 緑泥石( $(R^{2+}R^{3+})_3(Si_4-xAl_x)O_{10}(OH)_2$ ;  $R=Mg^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}$ )と同様に14Åの底面間隔を示す。しかしその化学組成はMg, Feを含まず8面体配位イオンとしてはAlしか含まないので先の報告<sup>1)</sup>に習ってAl-緑泥石とした。

Al-モンモリロナイト: 底面間隔( $d_{001}$ )はエチレングリコール処理後17Åに膨潤し、"Greene-Kelly"テスト後は9.6Åに収縮した。これらの特徴は、典型的なモンモリロナイトの特徴と一致する。しかしその化学組成は理想モンモリロナイトに比べて、Mgを含まず、Alに富むのでAl-モンモリロナイトとした。

合成物の色は化学組成より推定できるようにほとんどの場合は白である。しかしながら、エチルアルコールを用いて粉碎・分級したガラスを出発物質として合成したバイデライトの表面の色は"明るい青紫色"であった。出発物質の含水量が多



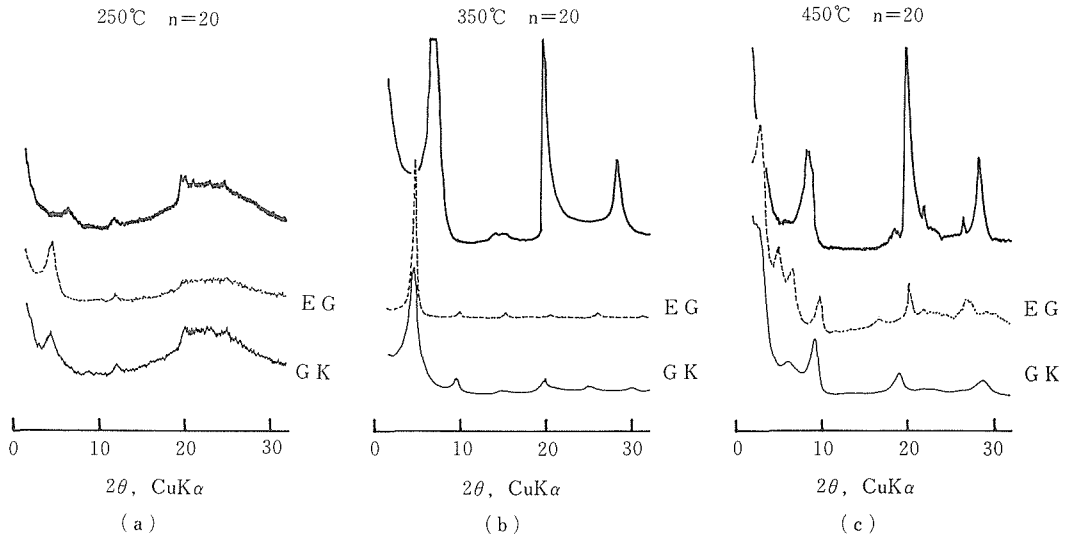


図2.6 合成物のXRDプロファイル。(a)250°C,  $n$  値が20での合成物。(b)350°C,  $n$  値が20での合成物。(c)450°C,  $n$  値が20での合成物。  
太線は不定方位試料, 破線はエチレングリコール飽和試料 (EG), 細線は“Greene-Kelly法”を行った試料 (GK) に対するXRDプロファイルを示す。

くなるに従って色がついた部分の表面からの深さは減少した。色がついた合成バイデライトのXRDプロファイルと、白色の合成バイデライトのXRDプロファイルとの差は認められなかった。従って、色がついた原因は水熱条件下でのアルコール（出発物質のガラスに吸着していたと考えられる）の分解に伴うある種の”有機不純物”が存在したためと考えられる。

### (3.2) 急冷凍結したバイデライトの底面間隔

固液比が大きい場合 ( $n=80$ ) の急冷凍結した合成バイデライトは膨潤しておらず、遊離した水 ( $\text{pH}\sim 7$ ) と共存していた。固液比が小さい場合 ( $n$  値が20以下) には、合成バイデライトは湿った状態かもしくはかなり乾いた状態に近かった。図2.7に、350°C及び400°Cで合成後急冷凍結したバイデライトの001反射のXRDプロファイルを示した。このプロファイルはさきに述べたように合成物を急冷凍結し、金管を開封した後できるだけすばやく測定した結果である。層間の水分子層数の指標となる底面間隔の値は、図2.7で判断する限り出発物質の固液比に依存している。出発物質の固液比の増加に伴って急冷凍結した合成物の層間水分子

層数は1層から3層に増加した。3分子水層は水が過剰な場合 ( $n=80$ ) に認めた。全ての合成物の001反射の $d$ -値は、急冷合成物を空气中で保持すると相対湿度に伴って変化し、1分子水層の値に変化した（その場合の相対湿度は40–50%であった）。従って急冷凍結後測定した $d_{001}$ は、水熱条件下すなわち結晶成長時の合成物の層間の水分子層数を示しているとみなせる。同様の観測は合成モンモリロナイト<sup>9)</sup>についても見られた。

### (3.3) バイデライトの生成量・結晶度の含水量依存性

合成バイデライトの001反射, 11,02反射の積分強度の含水量依存性すなわち $n$ 値依存性を図2.8に示した。合成温度が250°C及び400°C以上での合成物はバイデライト以外の相を含んでいたため除外した。積分強度から推定すると合成バイデライトの生成量は明らかに合成温度に依存している。すなわち生成量はガラスからバイデライトへの反応カイネティクスに依存していることを示している。生成量の $n$ 値依存性は含水量が少ない領域 ( $n$  値が10以下) において明らかである。しかし含水量が多い領域 ( $n$  値が20以上) では生成量は $n$ 値に

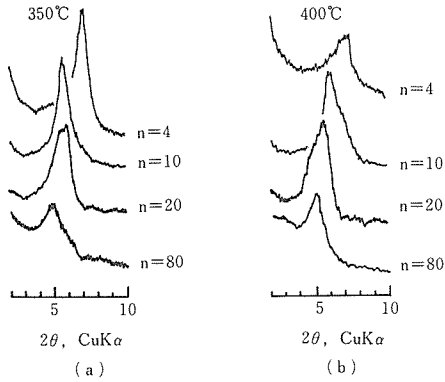


図2.7 350°C及び400°Cでの合成バイデライトの001反射の開封直後のXRDプロファイル。

依存せず一定となる。

合成バイデライトの001反射，11,02反射の半価幅の $n$ 値依存性を図2.9に示した。合成物の半価幅の $n$ 値依存性・温度依存性は001反射，11,02反射共に見られない。すなわち半価幅から推定すると合成バイデライトの結晶度は出発物質の含水量・合成温度によらないと言える。

#### (4) 検 討

##### (4.1) 水熱条件下でのバイデライトの膨潤状態

高压・高温下でバイデライトの層間に包接（インターカレーション）される水の量は合成物を急冷凍結後できる限りすばやくその底面間隔を測定することにより推定できる<sup>9)</sup>。今回の実験結果によれば，水が過剰な場合（ $n=80$ ）には，バイデライトは層間に3分子水層を包接すると共に遊離した水と共存した。層間に1分子水層もしくは2分子水層を包接したバイデライトは出発物質の含水量が少ない条件で認めた。急冷合成物を空气中に保持すると層間に包接される水の量は相対湿度の変化に伴って容易に変化する。しかしながら，層間に3分子水層を包接したバイデライトは常圧常温下では得られていない<sup>13)</sup>。従って高压・高温下でバイデライトの最大膨潤状態は，3分子水層とみなせる。高压・高温下ではバイデライトは無限膨潤せず，層間に包接される水分子層数（1分子水層，2分子水層及び3分子水層）に従ってP-T（圧力-温度）ダイアグラム上に各安定領域を持つと推定できる。この推定は，in situ測定実験により

45MPa，200°Cではモンモリロナイトは層間に2分子水層を包接<sup>14)</sup>することと矛盾しないし，モンモリロナイトに関する同様の実験<sup>9)</sup>の結果とも矛盾しない。

##### (4.2) バイデライト結晶化に必要な含水量

積分強度の $n$ 値依存性より，ガラスからのバイデライトの結晶化に必要な最少の含水量は $n$ 値にして約10である。しかし10と言う量はバイデライトの化学組成式中の正確な層間水量は示していない。なぜならば $n$ 値は出発物質の含水量を示しているだけで，合成物は多少の吸着水を含んでいる可能性もあり，さらに未反応のガラスが残っている可能性もあるからである。従ってバイデライトの結晶化に必要な最小の $n$ 値は10より若干大きいと考えられる。この値はXRD測定より1分子水層を層間に形成するのに必要な量を示していると推定できる。従って層間に2分子水層または3分子水層を包接したバイデライトの形成には上の $n$ 値の2倍または3倍の量の水が必要である。出発物質の含水量が過剰な場合には，上の $n$ 値の3倍以上の水は”結晶水（層間水）”として合成物には含まれず，遊離した水として存在する。

##### (4.3) バイデライトのガラスの生成メカニズム

今回の実験では，バイデライトのガラスからの結晶化の主プロセスは”ガラスの加水分解”と考えられる。合成物の001反射，11,02反射の半価幅すなわち2：1層に垂直及び平行な方向に関する結晶度が出発物質の含水量・ $n$ 値及び合成温度に依存しないことから推定すると，ガラスの加水分解により合成された初期のバイデライトは”薄膜状”すなわち”2次元結晶”的なものであり，より”加水分解”反応が進んでもこの”薄膜状”結晶は2次元方向に大きくならないと共に3次元方向の周期的な積み重なり（interstratification）も進行しないと考えられる。従って図2.8に示した001反射，11,02反射の積分強度の $n$ 値依存性（ $n \leq 20$ の領域で観測した積分強度の増加）は，”薄膜状”結晶の数の増加を示しているに過ぎない。

#### 参 考 文 献

- 1) Koizumi M. and Roy R., Amer. Mineral., 44, 788 (1959).
- 2) Iiyama J.T. and Roy R., Clay Minerals Bull., 5, 161

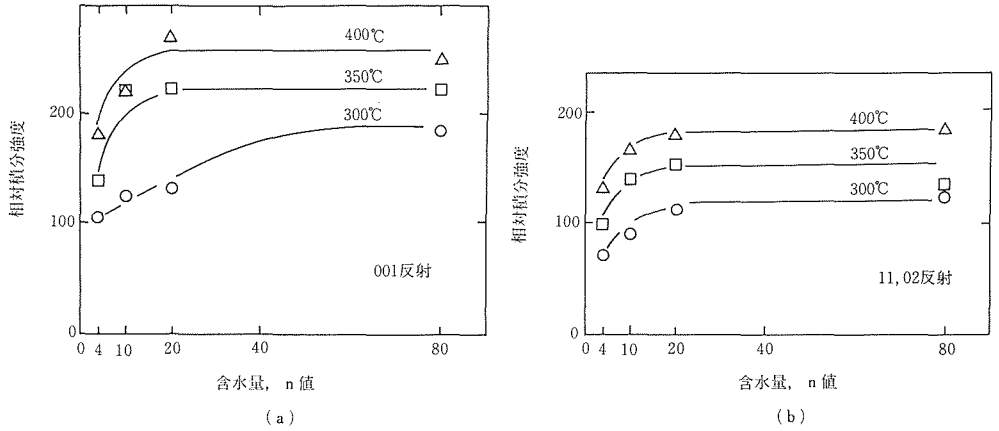


図2.8 合成バイデライトの001反射, 11,02反射の積分強度の含水量 (n 値) 依存性。

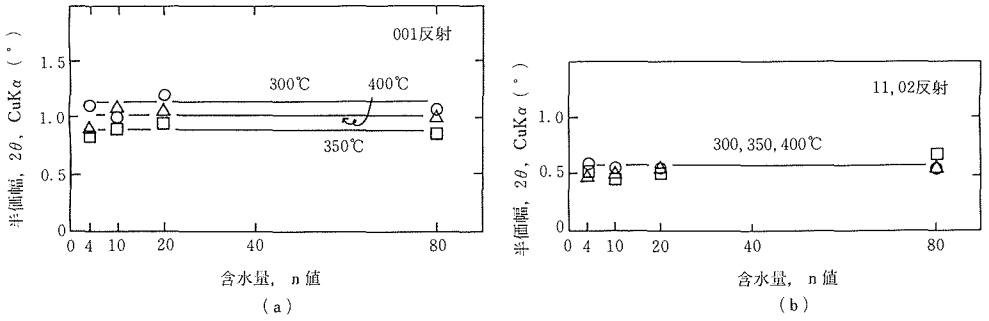


図2.9 合成バイデライトの001反射, 11,02反射の半価幅の含水量 (n 値) 依存性。

(1963).  
 3) Eberl D. and Hower J., *Clays & Clay Minerals*, **25**, 215 (1977).  
 4) Suquet H., Iiyama J.T., Kodama H. and Pezerat H., *Clays & Clay Minerals*, **25**, 231 (1977).  
 5) Eberl D., *Clays & Clay Minerals*, **26**, 327 (1978).  
 6) Weir, A. and Greene-Kelly, R., *Amer. Mineral.*, **47**, 137 (1962).  
 7) Güven N. and Pease R.W., *Clay Minerals*, **10**, 427 (1975).  
 8) Güven N., Pease R.W. and Murr L.E., *Clay Minerals*, **12**, 67 (1977).  
 9) Nakazawa H., Yamada H., Yoshioka K., Adachi M and Fujita T., Submitted to *Clays & Clay Minerals*, (1990).  
 10) Yamada H., Fujita T. and Nakazawa H., *Jour. Ceramic Soc. Japan*, **96**, 1041 (1988).  
 11) Greene-Kelly R., *Jour. Soil Sci.*, **4**, 233 (1953).

12) Lim C.H. and Jackson M.L., *Clays & Clay Minerals*, **34**, 346 (1986).  
 13) Glaeser R. and Mering J., *C.r. hebdom. Seanc. Acad. Sci. Paris*, **267**, 536 (1968).  
 14) Colten, V. A., *Clay Clay Minerals*, **34**, 385 (1986).

### 2.2.3 モンモリロナイトーバイデライト擬二成分系スメクタイトの相関係に関する研究

#### (1) はじめに

モンモリロナイトーバイデライト擬二成分系の2八面体型スメクタイトは、天然に多く産出するスメクタイトである。この系のスメクタイトは、火山灰・凝灰岩等の風化による鉱物、熱水鉱床起源の鉱物及び海洋底堆積物の続成作用による鉱物として産出する。この系ではモンモリロナイトは

比較的広い地域において見いだされるが、バイデライトの産出は限られている<sup>11,2)</sup>。

Nadeau<sup>3)</sup>らは、この系のスメクタイトがモンモリロナイト”粒子”(粒系は $1.4\mu\text{m}$ 以下)とバイデライト”粒子”(粒系は $3\mu\text{m}$ 以上)とに分離可能であると報告した。一方LimとJacksonの研究<sup>4)</sup>によればこの系のモンモリロナイト成分に富むある種のスメクタイトは、バイデライトとの不規則型混合層鉱物として産出すると報告されている。モンモリロナイト—バイデライト擬二成分系の間化学組成に対応するスメクタイトの以上のような結果を無理なく説明することは、現在のところこの系の相関係が確立されていないため非常に困難である。

Köster<sup>5)</sup>は天然に産出する2:1型層状ケイ酸塩鉱物の化学組成値を統計処理し、各鉱物の組成変化領域を見積った。その結果にもとづいて彼は、モンモリロナイトとバイデライトとの間には完全固溶体は存在しないと推定した。しかしながら多成分系の天然サンプルの化学分析値からだけで、この系のスメクタイトは(1)モンモリロナイトとバイデライトの二相共存か(2)固溶体の一部かを決定することは困難である。

従来の数多くの研究<sup>6),7),8),9)</sup>は、モンモリロナイト、バイデライト、サポナイト等の端成分に関して、特に層間イオン種・層間イオン量を変数とし、その相変化およびイオン交換量・触媒能等の性質を調べたものであり、モンモリロナイト—バイデライト間の相関係を絞った研究は未だなされていない。

本研究はモンモリロナイト—バイデライト擬二成分系スメクタイトを系統的に合成し、これらの特徴を粉末X線法及び”Greene-Kelly法”<sup>10)</sup>によって調べた。その結果にもとづいてこの擬二成分系の相関係図を提唱した。

## (2) 実 験

### (2.1) 出 発 物 質

2種類の出発物質を用いた。1種類は熔融急冷ガラスである。特級試薬 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 及び $\text{SiO}_2$ をモンモリロナイト—バイデライト系の無水Na—スメクタイト理想構造組成式( $\text{Na}_{0.66}(\text{Mg}_x\text{Al}_{4-x})(\text{Al}_{0.66-x}\text{Si}_{7.34+x})\text{O}_{22}$ 、但し $x=0\sim 0.66$ )に混合し、赤外線集中加熱炉を用いて溶解した後水中へ急冷した。急冷ガラスの化学組成

はEPMAで決定し、表2.3に示した。先の報告<sup>11)</sup>にあるようにガラスのMg含有量は、この擬二成分系のモンモリロナイト成分の指標に適している。出発物質のガラスの化学組成は、理想Na—モンモリロナイトの組成(上の式で $x=0$ の場合)を”M”, 理想Na—バイデライトの組成( $x=0.66$ の場合)を”B”と表すと $M_{100}B_0$ 、 $M_{78}B_{22}$ 、 $M_{48}B_{52}$ 、 $M_{25}B_{75}$ 及び $M_0B_{100}$ と表現できる。以後この表現式を用いて出発物質の化学組成を示す。急冷ガラスはアルミナ乳鉢で蒸留水と共に粉砕し、水篩法によって $10\mu\text{m}$ 以下に分級した後、出発物質とした。

もう1種類の出発物質は、天然のモンモリロナイトである。このモンモリロナイトは山形県月布鉱山産で、新世代第三紀中新生の凝灰岩が変成してできたベントナイトを水篩・分級したものである。このモンモリロナイトは不純物として微量の石英及び $\text{Fe}^{2+}$ (重量%にして約2%)を含んでいる。層間の交換性陽イオンとしては、 $\text{Na}^+$ (87%)、 $\text{Ca}^{2+}$ (10%)及び $\text{K}^+$ (3%)を含んでいる<sup>12)</sup>。この $\text{Na}^+$ に富むモンモリロナイトは以後、天然Na—モンモリロナイトと呼ぶことにする。

### (2.2) 水 熱 合 成

全ての合成実験は急冷型水熱合成装置<sup>13)</sup>を用いて行った。粉砕ガラス200mgを蒸留水200mgと共に金管に封入した。このガラスと蒸留水との1:1混合物を、温度 $250^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$ 、圧力100MPa及び保持時間7日の条件で処理した。天然Na—モンモリロナイトは、 $400^\circ\text{C}$ 、100MPa、保持時間16日の条件だけで処理した。合成物は急冷凍結後粉末X線法によって解析した。

### (2.3) 粉末X線法によるキャラクタリゼーション

粉末X線法による測定は、不定方位試料及びエチレングリコール処理試料に対して、さらにいわゆる”Greene-Kelly法”<sup>4),10)</sup>による処理を行った試料に対して行った。不定方位試料は石英無反射板に急冷合成物を押し付けずに乗せて作製した。エチレングリコール飽和試料は以下の方法で作製した。合成物をスライドガラス上に水でひろげて不定方位試料としたのち、エチレングリコールと共に密封容器に入れ、 $60^\circ\text{C}$ で一晩保持してエチレングリコール飽和試料とした。”Greene-Kellyテスト”用試料は以下の手順に従って作製した。合成物を1M LiCl溶液で3回洗浄し、その後80%エタ

表2.3 出発物質用ガラスの化学組成

	M <sub>100</sub> B <sub>0</sub>	M <sub>78</sub> B <sub>22</sub>	M <sub>48</sub> B <sub>52</sub>	M <sub>25</sub> B <sub>75</sub>	M <sub>0</sub> B <sub>100</sub>
SiO <sub>2</sub>	69.59	67.78	66.80	64.90	64.84
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.41	26.00	28.16	31.00	32.11
MgO	3.88	3.02	1.93	0.98	0.00
Na <sub>2</sub> O	3.12	3.20	3.22	3.12	3.05
Cations per 22 oxygens					
Si	8.08	7.88	7.77	7.55	7.53
Al	3.21	3.56	3.86	4.25	4.40
Mg	0.67	0.52	0.32	0.17	0.00
Na	0.70	0.72	0.72	0.70	0.69
M* mol%	100	78	48	25	0

\* Mg含有量から求めたモンモリロナイト-バイデライト系スメクタイトのモンモリロナイトモル分率。

ノール溶液で3度洗浄して層間イオンをLiイオンに変換したサンプルを得た。このLi-変換試料をシリカガラス板上にひろげ300°Cで一晩保持した後、グリセロールと共に密封容器に入れ90°Cで一晩保持して”Greene-Kellyテスト”用試料とした。

合成物のキャラクタリゼーションは以上の3種類の試料のXRDプロファイルを用いて行った。エチレングリコール飽和試料の解析は、合成物がスメクタイトか否かを判定するために行った。エチレングリコール飽和試料の底面間隔が17Åに膨潤したならば、その合成物はスメクタイトと判定した。”Greene-Kellyテスト”は以下に述べるメカニズムを仮定してスメクタイト構造中の”空孔”位置を記述するために行った。”Greene-Kellyテスト”のメカニズムは層間のLiイオンが加熱により層間位置より八面体シート中の空孔に移動し、その結果八面体シート中に空孔をもつ2八面体型スメクタイトは膨潤挙動を示さなくなる。従って”Greene-Kellyテスト”後に、八面体シート中に空孔(陰電荷)をもたないスメクタイトの底面間隔が18Åに膨潤するのに対し、八面体シート中に空孔をもつスメクタイトの底面間隔は9.6Åに収縮する。不定方位試料の06反射の*d*値より、合成スメクタイトが2八面体型スメクタイト(*d*<sub>06</sub>=1.49Å)か、3八面体型スメクタイト(*d*<sub>06</sub>=1.54Å)かを決定した。

### (3) 結 果

#### (3.1) ガラスからの合成物

合成物の同定基準は表2.4にまとめた。同定した

全ての合成物は表2.5に示した。

(a)モンモリロナイトとバイデライト：典型的なモンモリロナイトは、温度350°C以下で今回の擬二成分系のモンモリロナイト成分に富む領域(M<sub>100</sub>B<sub>0</sub>及びM<sub>78</sub>B<sub>22</sub>)で得た。その底面間隔は、エチレングリコールを包接した場合17.1Åに膨潤(図2.10aのROとEGを比較)し、”Greene-Kellyテスト”後は9.6Åに収縮した(図2.10aのGK)。06反射の*d*

表2.4 合成物の粉末X線法による同定基準

	d(001)(Å)		d(06)(Å)
	EG*	GK*	RO*
モンモリロナイト(M)	17	9.6	1.49
バイデライト(B)	17	17	1.49
サポナイト(Sp)	17	17	1.54
八面体配位位置に空孔をもつ 2八面体型スメクタイト (DSm(M))	17	9.6	1.49
八面体配位位置に空孔をもつ 3八面体型スメクタイト (TSm(M))	17	9.6	1.54
モンモリロナイト/バイデラ イト規則型混合層鉱物(r.i. M/B)	17**	28	1.49
パラゴナイト/バイデライト 規則型混合層鉱物(r.i.Pa/B)	27	28	1.49
パラゴナイト/バイデライト 不規則型混合層鉱物(Pa/B)	13.5	14	1.49

\*EG: エチレングリコール飽和試料; GK: Greene-Kellyテストを行った試料; RO: 不定方位試料

\*\* : この値は002反射の値である。本文参照のこと。

モンモリロナイトに関する研究

表2.5 水熱合成実験による生成物

出発物質の化学組成	温度(°C)	合 成 物
M <sub>100</sub> B <sub>0</sub>	250	低結晶性mont
	275	mont
	300	mont
	350	mont
	375	beid, sap
	400	beid, sap
	450	beid, sap, r.i.Pa/B, crist
	500	r.i. Pa/B, DSm(M), TSm(M), crist, qtz
M <sub>78</sub> B <sub>22</sub>	250	低結晶性mont
	275	mont
	300	mont
	350	mont
	375	beid
	400	beid
	450	beid, sap, r.i.Pa/B, crist
	500	Pa/B, DSm(M), TSm(M), crist, qtz
M <sub>48</sub> B <sub>52</sub>	250	低結晶性mont, beid
	275	r.i.M/B
	300	r.i.M/B
	350	r.i.M/B
	375	r.i.M/B
	400	beid, crist
	450	beid, r.i.Pa/B, crist
	500	Pa/B, DSm(M), TSm(M), crist, qtz
M <sub>25</sub> B <sub>75</sub>	250	低結晶性beid, kaol
	275	beid
	300	r.i.M/B, beid
	350	r.i.M/B, beid
	375	beid
	400	beid, crist
	450	beid, r.i.Pa/B, crist
	500	Pa/B, DSm(M), crist, qtz
M <sub>0</sub> B <sub>100</sub>	250	低結晶性beid, kaol
	275	beid
	300	beid
	350	beid
	375	beid
	400	beid
	450	r.i.Pa/B, DSm(M),
	500	Pa/B, DSm(M), crist
天然Na—モンモリロナイト	400	beid, sap, crist, qtz

\*mont=モンモリロナイト, beid=バイデライト, sap=サポナイト  
 DSm(M)=八面体配位位置に空孔をもつ2八面体型スメクタイト  
 TSm(M)=八面体配位位置に空孔をもつ3八面体型スメクタイト  
 r.i.M/B=モンモリロナイト/バイデライト規則型混合層鉱物  
 r.i.Pa/B=パラゴナイト/バイデライト規則型混合層鉱物  
 Pa/B=パラゴナイト/バイデライト不規則型混合層鉱物  
 crist=クリストバライト, qtz=石英, kaol=カオリナイト

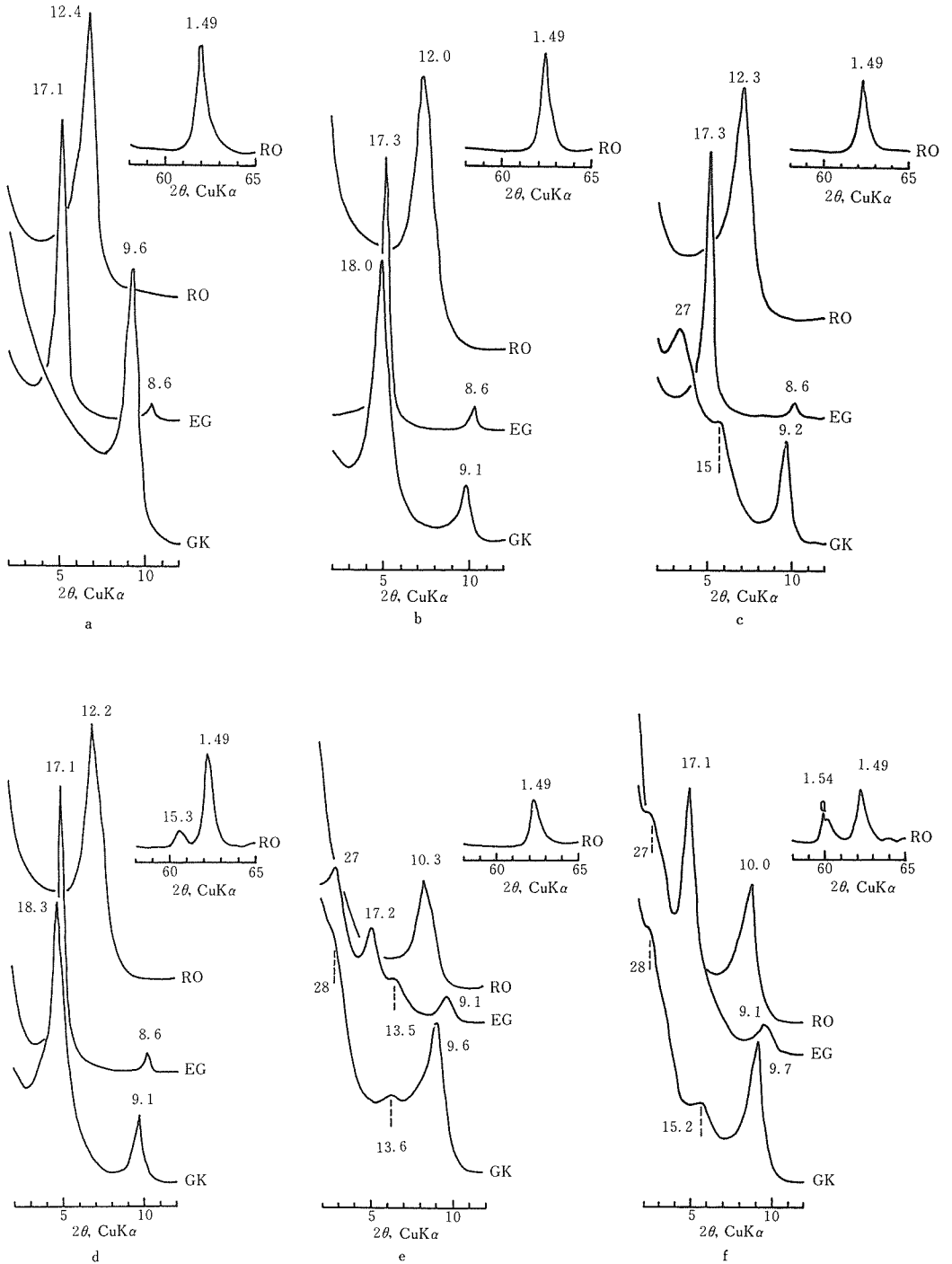


図2.10 出発物質としてガラスを用いた場合の合成物のXRDプロファイル。RO：無定方位試料の00 $l$ 及び06反射。EG：エチレングリコール処理試料の00 $l$ 反射。GK：“Greene-Kelly法”による処理を行った試料の00 $l$ 反射。(a)300°Cでの $M_{100}B_0$ からの合成物。(b)400°Cでの $M_0B_{100}$ からの合成物。(c)300°Cでの $M_{25}B_{75}$ からの合成物。(d)400°Cでの $M_{100}B_0$ からの合成物。(e)450°Cでの $M_0B_{100}$ からの合成物。(f)500°Cでの $M_{100}B_0$ からの合成物。図中の数字は観測したピークの $d$ -値(単位はÅ)である。Q = 石英。

一値は1.49 Åであった。以上の特徴は、この合成物が正しく八面体シート中に空孔をもつ2八面体型スメクタイト、すなわちモンモリロナイトであることを示している。バイデライト単一相は温度400°C以下で $M_0B_{100}$ に対して得た。その底面間隔値は、エチレングリコール飽和処理後は17.3 Å, "Greene-Kellyテスト"後は18.0 Åであり、06反射の $d$ -値は1.49 Åであった。以上の特徴は、この合成物が正しく八面体配位位置に空孔をもたない2八面体型スメクタイト、すなわち典型的なバイデライトの特徴と一致する。

(b)モンモリロナイト/バイデライト規則型混合層鉱物、新規規則型混合層鉱物：今回の擬二成分系の中間組成領域( $M_{48}B_{52}$ 及び $M_{25}B_{75}$ )で新しい型式の規則型混合層鉱物を得た(図2.10c)。不定方位試料及びエチレングリコール飽和試料のXRDプロファイルから判断する限り、合成相は単一の2八面体型スメクタイトとみなせる(図2.10cのRO及びEG)。しかし"Greene-Kellyテスト"後のXRDプロファイルは27 Åの長周期を示した(図2.10cのGK)。従ってこの合成相は2種類の2八面体型スメクタイト、すなわちモンモリロナイトとバイデライトの規則型混合層鉱物と判断できる。不定方位試料及びエチレングリコール飽和処理試料のXRDプロファイルに規則的積層に伴う長周期(不定方位試料に対しては25 Å及びエチレングリコール処理試料に対しては34 Å)が観測できない理由は、混合層中のモンモリロナイト層とバイデライト層の構造の違いが小さく底面反射(001)の強度が弱いためと推定できる。図2.10cのRO(不定方位試料)及びEG(エチレングリコール飽和処理試料)の反射ピークの指数は002である。 $M_{25}B_{75}$ を出発物質とした場合の合成物は、"Greene-Kellyテスト"後の27 Åの長周期反射の強度が弱くさらにさらに出発物質の化学組成は $M_{48}B_{52}$ に比較してバイデライト成分に富んでいるので、モンモリロナイト/バイデライト規則型混合層鉱物とバイデライトの混合物と判定した。

(c)モンモリロナイトの分解：温度375°C~400°Cで、 $M_{100}B_0$ を出発物質とした場合の合成物の底面間隔は、エチレングリコール飽和後は17.1 Å, "Greene-Kellyテスト"後は18.3 Åであった(図2.10dのEG及びGK)。06反射プロファイルは2本に分離し、各々の $d$ -値は1.49 Å, 1.53 Åであった。

従ってこの合成物は八面体配位位置に空孔をもたない2八面体型スメクタイト及び3八面体型スメクタイトすなわちバイデライトとサポナイトの共存相と判定した。

(d)高温相：温度450°Cで、バイデライト端成分( $M_0B_{100}$ )に対しては、以下の2組の特徴的なXRDプロファイルを得た。(1)エチレングリコール飽和処理試料に対しては27 Å, 13.5 Å及び9.1 Å, "Greene-Kellyテスト"後の試料に対しては28 Å及び13.6 ÅのXRD反射ピークを示した。(2)エチレングリコール飽和処理試料に対しては17.1 Å, "Greene-Kellyテスト"後の試料に対しては9.6 ÅのXRD反射ピークを示した。以上の2組の001反射プロファイルに対して、06反射プロファイルは1本でその $d$ -値は1.49 Åであった(図2.10e)。

1組目のXRDプロファイルはバイデライト(エチレングリコール飽和後は17.3 Å, "Greene-Kellyテスト"後は18.0 Å)と非膨潤性雲母層(エチレングリコール飽和処理後及び"Greene-Kellyテスト"後も10 Å)の規則的積層で説明できる。非膨潤性雲母層は層間にNaイオンを含んでいるので、以後はこの非膨潤性雲母をパラゴナイトと定義する。従ってこの相はパラゴナイト/バイデライト規則型混合層鉱物と同定できる。

2組目のXRDプロファイルは、この相が八面体配位位置に空孔をもつ2八面体型スメクタイトであることを示している。この2八面体型スメクタイトは、"Greene-Kellyテスト"に対してはモンモリロナイトと同一の挙動を示すが、その化学組成は全くMgイオンを含まない点で興味深い。よってこの2八面体型スメクタイトは、四面体配位位置はSiで、八面体配位位置はAlで空孔をもつ"Mgを含まないモンモリロナイト"と言える。この2八面体型スメクタイトは、以後DSm(M)と記述することにする。

合成温度500°Cでは、この擬二成分系の全ての組成領域にわたってパラゴナイト/バイデライト混合層鉱物及びDSm(M)がクリストバライト、石英の両方ともまたはいずれか一方と共存した。この擬二成分系のモンモリロナイトよりの領域( $M_{100}B_0$ ,  $M_{78}B_{22}$ 及び $M_{48}B_{52}$ )では、新しいスメクタイトがさらに共存した。このスメクタイトはDSm(M)と同一の膨潤挙動を示すが、その06反射の $d$ -値は典型的な3八面体型スメクタイトの



値1.54Åであった(図2.10f)。従ってこのスメクタイトは、出発物質の化学組成を考慮にいと、四面体配位位置はSiで、八面体配位位置はMgで空孔をもつ”Mgに富む3八面体型スメクタイト”である。この3八面体型スメクタイトは、以後TSm(M)と記述することにする。

合成温度250°Cでは、低結晶度のスメクタイトが、カオリナイト、アモルファス物質(おそらく未反応のガラス)の両方もまたはいずれか一方と共存した。従って250°Cでの結果は以下の議論からは除外した。

### (3.2) 天然のNa-モンモリロナイトの分解

図2.11aに天然のNa-モンモリロナイトの不定方位試料、エチレングリコール飽和試料に対するXRDプロファイル及び”Greene-Kellyテスト”後のXRDプロファイルを示した。このXRDプロファイルは典型的なモンモリロナイトのプロファイルであり、不純物として微量の石英が共存することを除けば $M_{100}B_0$ からの合成したモンモリロナイトのプロファイル(図2.10a)と同一である。この天然のNa-モンモリロナイトを400°C、100MPa、保持時間16日の条件で処理した結果の

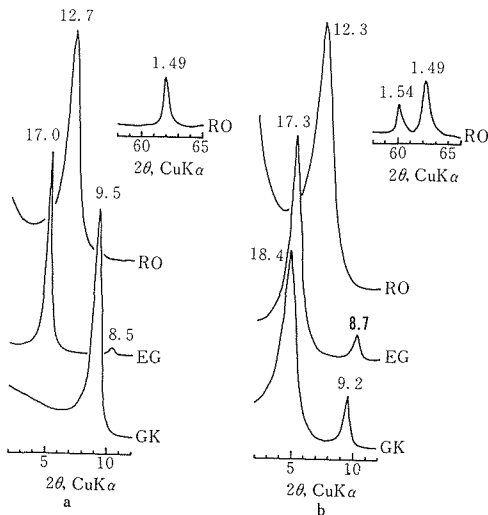


図2.11 (a)未処理の天然のNa-モンモリロナイト、及び(b)水熱条件下(400°C, 100MPa, 16日)で処理した天然のNa-モンモリロナイトのXRDプロファイル。

RO: 不定方位試料の001及び06反射。EG: エチレングリコール処理試料の001反射。GK: “Greene-Kelly法”による処理を行った試料の001反射。図中の数字は観測したピークのd一値(単位はÅ)である。

XRDプロファイルを図2.11bに示した。このXRDプロファイルは不純物として微量の石英・クリストバライトが共存することを除けば図2.10bのプロファイルと同一である。従ってこの結果はガラスからの合成結果、すなわちモンモリロナイトは400°C、100MPaでバイデライトとサポナイトの共存相に転移することを確証したと言える。

## (4) 検 討

### (4.1) モンモリロナイト/バイデライト規則型混合層鉱物

本実験結果を得た要因は、合成スメクタイトに対して”Greene-Kellyテスト”を適用したことである。本報文では、実験結果を説明するためによく知られた”Greene-Kellyの仮説”すなわち熱処理の結果Liイオンは層間位置から八面体配位位置の”空孔”に移動し電荷を中和するために膨潤性を失うと言う仮説を採用した。従ってモンモリロナイトの様に八面体配位位置に”空孔(陰電荷)”をもつ”スメクタイトは”Greene-Kellyテスト”後グリセロールに対して膨潤性を失う。一方八面体配位位置に”空孔をもたない”スメクタイトは膨潤性を失わない<sup>4),10)</sup>。従って”Greene-Kellyテスト”の結晶化学的妥当性は本実験結果の解釈のみならず他の様々なスメクタイトの解釈にとって必要不可欠である。

モンモリロナイト/バイデライト規則型混合層鉱物はモンモリロナイト-バイデライト擬二成分系の中間組成領域で今回新たに見つかった。この様なモンモリロナイトとバイデライトとの規則的積層は結晶化学的観点からも極めて合理的に解釈できる。すなわちモンモリロナイトとバイデライトとが規則的に積層することにより、連続した-TOTTOT-(T:四面体層, O:八面体層)の積層で”空孔”は2層目毎に現れ、その結果電荷分布は非常に均質となっている。今回の同定に関しては合成物の分離・剥離/沈澱のプロセスは採っておらず、モンモリロナイト/バイデライト規則型混合層鉱物はXRD測定用サンプルの作成時にできたものでないことは明かである。 $M_{25}B_{75}$ を出発物質とした場合の合成物は、 $M_{48}B_{52}$ を出発物質とした場合の合成物に比較して、”Greene-Kellyテスト”後の27Åの長周期反射の強度は弱く17Åの反射の強度は強い。この結果は $M_{25}B_{75}$ を出発物質とした場合の合成物が、モンモリロナイト/バ

イデライト規則型混合層鉱物とバイデライトの混合物であり、モンモリロナイト／バイデライト規則型混合層鉱物とバイデライトとの間に2相共存領域があることを示している。しかしながら、モンモリロナイト／バイデライト規則型混合層鉱物が熱力学的に安定か準安定かの疑問は残っている。

先に述べた様にモンモリロナイト／バイデライト規則型混合層鉱物の規則構造は、水中での分離・剥離／沈澱のプロセスは採らずに処理した試料に対して同定できた。従ってこの事は、この規則型構造は本質的であり、”fundamental particle”モデル<sup>14)</sup>にもとづいてイライト／スメクタイト規則型混合層鉱物の構造に対して提唱された”沈澱にもとづく2次的構造”でないことを示唆している。イライト／スメクタイト規則型混合層鉱物の構造に対して提唱されたもう一つのモデル、”Markovian model”<sup>15)</sup>ではイライト／スメクタイト規則型混合層鉱物は熱力学的には無水層（イライト）と膨潤相（スメクタイト）からなると仮定している。最近の<sup>29</sup>Siを用いたNMR測定の結果<sup>16)</sup>によれば、イライト／スメクタイト規則型混合層鉱物の構造は”Markovian model”で矛盾なく説明されている。モンモリロナイト／バイデライト規則型混合層鉱物は少なくとも本実験条件では”安定相”であり、ストイキオメトリーな相である実験結果を考慮すれば、イライト／スメクタイト規則型混合層鉱物の構造の説明に対しては”Markovian model”が妥当と考えられる。

#### (4.2) モンモリロナイト／バイデライトの相関係図

本実験結果にもとづいて、図2.12にモンモリロナイトーバイデライト擬二成分系の相関係図を示した。この相関係図は以下のことを示唆している。

(1)擬二成分系の中間組成領域に、化学組成がほぼ $M_{50}B_{50}$ のストイキオメトリーな相すなわちモンモリロナイト／バイデライト規則型混合層鉱物を”安定相”として示した。しかしながら天然でのモンモリロナイト／バイデライト規則型混合層鉱物の報告は未だない<sup>3)4)17)18)</sup>。天然に産するスメクタイトの化学組成値を統計処理した結果<sup>9)</sup>では、モンモリロナイトーバイデライト間に二相分離領域が推定されている。この二相分離領域は今回の実験結果においてモンモリロナイト／バイデライト規則型混合層鉱物の存在領域を無視した場合の

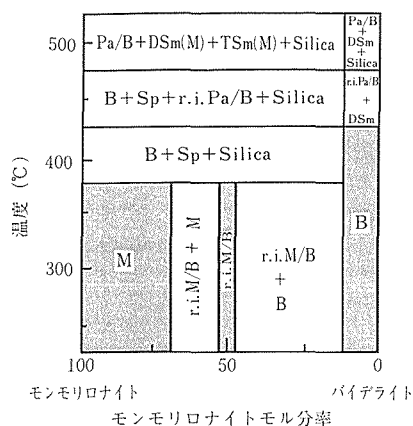


図2.12 モンモリロナイトーバイデライト擬二成分系の相関係図。M=モンモリロナイト、B=バイデライト、Sp=サポナイト、r.i.M/B=モンモリロナイト／バイデライト規則型混合層鉱物、r.i.Pa/B=パラゴナイト／バイデライト規則型混合層鉱物、Pa/B=パラゴナイト／バイデライト不規則型混合層鉱物、DSsm(M)=八面体配位位置に”空孔”をもつ2八面体型スメクタイト、TSm(M)=八面体配位位置に”空孔”をもつ3八面体型スメクタイト、Silica=シリカ鉱物（クリストバライト、石英）。

二相分離領域と一致する。この結果はモンモリロナイト／バイデライト規則型混合層鉱物が準安定相であることを示唆しているとも考えられるが、この規則型混合層鉱物が安定相である可能性は残されている。なぜならば本合成実験での物理・化学的条件は天然でのスメクタイトの一般的な産出条件と異なっていると考えられるからである。さらに本実験においてモンモリロナイト／バイデライト規則型混合層鉱物とバイデライトとの二相共存領域を確認したこと、及びモンモリロナイト／バイデライト不規則型混合層鉱物の産出が天然で確認されたこと<sup>4)</sup>は間接的ながら本結論を指示していると考えられる。

(2)モンモリロナイト及びモンモリロナイト／バイデライト規則型混合層鉱物は低温相であり、375°C以上ではバイデライト・サポナイト・シリカ鉱物の組合せに分解し、さらに高温（450°C以上）ではパラゴナイト／バイデライト混合層鉱物・DSsm(M)・TSm(M)の組合せに分解する。高温で安定な合成サポナイトの報告<sup>7)</sup>を考慮にいれ、さらにサポナイトとDSsm(M)との区別には”Greene-Kellyテスト”が必要であることを考慮す

れば, DSm (M), TSm (M) 等のスメクタイトが高温で安定領域を持つ可能性は十分に考えられる。

(3)高温での相組合せは出発物質の化学組成にMgイオンが含まれるか否かによって異なる。Mgイオンを含まない系 ( $M_0B_{100}$ ) では, 3八面体型スメクタイト (サポナイト・TSm (M)) は観測できなかったが, Mgイオンを含む系 ( $M_{100}B_0$ — $M_{25}B_{75}$ ) では, 2八面体型及び3八面体型スメクタイトの両スメクタイトを観測した。この結果は, Mgイオンが今回の擬二成分系で唯一の2価イオンであり, 3八面体型スメクタイトの結晶化にとっては必須であることを考慮すれば無理なく説明できる。

(4)450°C以上では, パラゴナイト/バイデライト混合層鉱物が擬二成分系の全域にわたって観測できた。450°Cでは, パラゴナイト/バイデライト規則型混合層鉱物を確認したのに対し, 500°Cでは,  $M_{100}B_0$ の合成物を除いてパラゴナイト/バイデライト不規則型混合層鉱物を確認した。温度上昇にともなって”不規則度”が増加したこの結果は, 熱力学的見地からも理解できる。さらにパラゴナイト/スメクタイト混合層鉱物のスメクタイト層がモンモリロナイトでなくバイデライトであるのは, バイデライトがモンモリロナイトの高温相であることを考えれば説明できる。

(5)八面体配位位置に”空孔をもつ”スメクタイト, DSm (M) 及びTSm (M) が高温で”安定領域”を持つことは非常に興味深い。本実験結果によれば, DSm (M) はその化学組成がMgを含まないのに対して, TSm (M) はMgに富みおそらくAlを含まないと考えられる。従ってこれらのスメクタイトの化学組成は天然に産するスメクタイトの組成に比較してかなり単純であり, この組成上の単純さがこれらのスメクタイトが高温で安定な理由の一つと考えられる。

本実験での全ての合成相及びそれらの相関係は, XRD測定の結果に基づいて推定した合成相の化学組成が正しいと仮定すると,  $\text{SiO}_2$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{MgO}$ — $\text{Na}_2\text{O}$ の4成分系で矛盾なく説明できる。しかしながら高温でのさらに詳しい研究が特に必要と考えられる。

## 参考文献

- 1) Velde B., CLAY MINERALS A Physico-Chemical Explanation of their Occurrence, Elsevier Publ. Co., 104, (1985).
- 2) Güven N., in: Hydrous Phyllosilicates (exclusive of mica), S.W. Baily editor, Mineralogical Society of America, 497, (1988).
- 3) Nadeau P.H., Farmer V.C., McHardy W.J. and Bain D.C., Amer. Miner., **70**, 1004 (1985).
- 4) Lim C.H. & Jackson M.L., Clays Clay Miner., **34**, 346 (1986).
- 5) Köster H.M., in: International Clay Conference 1981, H.V. Olphen & F. Veniale editors, Elsevier Publ. Co., 41, (1982).
- 6) Koizumi M. & Roy R., Amer. Miner., **44**, 788 (1959).
- 7) Iiyama J.T. & Roy R., Clay Miner. Bull., **5**, 161 (1963).
- 8) Eberl D. & Hower J., Clays Clay Miner., **25**, 215, (1977).
- 9) Suquet H., Iiyama J.T., Kodama H. & Pezerat H., Clays Clay Miner., **25**, 231 (1977).
- 10) Greene-Kelly R., Jour. Soil Sci., **4**, 233 (1953).
- 11) Güven N. & Pease R.W., Clays Clay Miner., **23**, 187 (1975).
- 12) Kunimine Industries Co. Ltd. (1978) Catalogue of high purity Namontmorillonite, KUNIPIA-F. Tokyo (1978).
- 13) Yamada H. Fujita T. & Nakazawa H., Jour. Ceramic. Soc. Japan, **96**, 1041 (1988).
- 14) Nadeau P.H., Wilson M.J., McHardy W.J. & Tait J.M., Nature, **225**, 923 (1984).
- 15) Reynolds R.C., in: Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification, G.W. Brindley & G. Brown editors. Mineralogical Society, London, 249, (1980).
- 16) Altaner S.P., Weiss Jr C.A. & Kirkpatrick R.J., Nature, **331**, 699 (1988).
- 17) Uno Y., in: Abstract of Annual meeting of the Clay Science Society of Japan, (in Japanese), **64**, (1986).
- 18) Uno Y. & Kohyama N., in: Abstract of Annual meeting of the Clay Society of Japan, (in Japanese), **81** (1988).

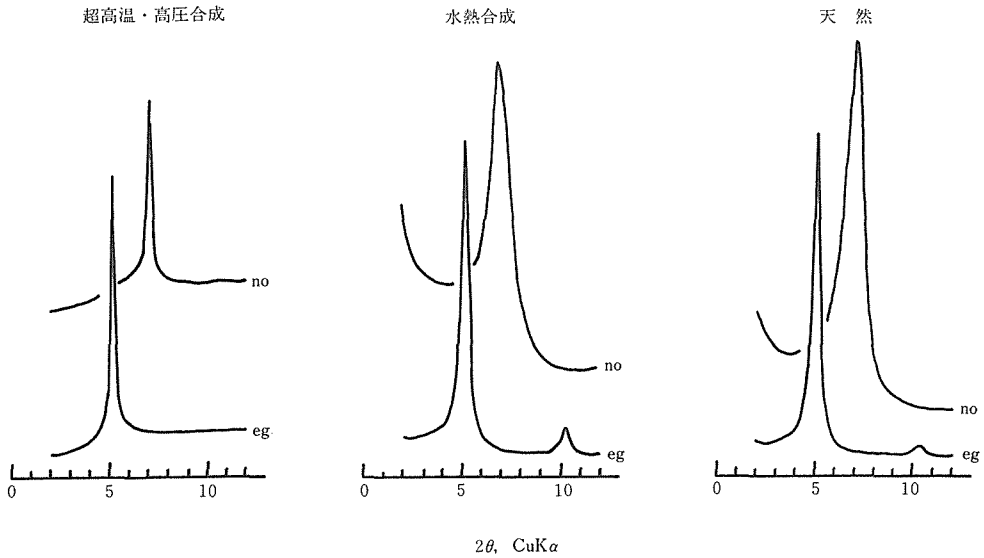


図2.13 超高温・高圧で得られた“12Å相”と天然および水熱合成モンモリロナイトの001反射付近のX線回折プロファイル(図no)。エチレングリコールの包接による17Åへの膨潤も確認した(図eg)

## 2.2.4 モンモリロナイト単結晶化の可能性

### (1) はじめに

天然のモンモリロナイトをはじめとする一連の膨潤性粘土鉱物(スメクタイト)は、微細な”結晶片”(数百オングストロームの大きさ)集合体としてしか存在しない。水熱条件下で(100MPa, 250—400°C)で合成したスメクタイトも、本章2節3項で述べたようにその結晶成長はいわゆる”Ostwald ripening則”には従わず、その結晶度・生成量は合成温度・含水量に依存しない。従ってスメクタイトが通常生成する物理条件、数百MPa・数百°Cの水熱条件下では、モンモリロナイト”単結晶”を得る可能性は低い。

モンモリロナイト”単結晶”化の模索の一つとして安定関係の研究の範囲を超高圧・超高温条件まで拡大しモンモリロナイトの合成を試みた。その結果”単結晶”化の手がかりを得たので報告する。

### (2) 実験

2.2節で作製した急冷ガラス(理想モンモリロナイト組成)を蒸留水と共に白金管中に封入し、極端な高圧・高温条件(詳細は別に報告予定)で処理した。

試料は急冷後、未処理試料・水簸(10μm以下)

処理試料及びエチレングリコール飽和処理試料に対する粉末X線法によって調べた。さらに水簸(10μm以下)処理試料に対しては透過電子顕微鏡(TEM)観察を行った。

### (3) 結果及び議論

#### (3.1) 粉末X線法によるキャラクタリゼーション

本法による合成物のXRDプロファイル,(001)反射,を天然および通常水熱法によるモンモリロナイトのプロファイルと比較した図を図2.13に示した。それぞれ、スメクタイトの検定法であるエチレングリコールの包接により格子面間隔が12.5Åから17.0Åに膨潤したX線プロファイルも確認のため重ねて図示してある。未処理試料のXRDプロファイルの解析の結果より、合成物は未知の”12Å相”・単斜ガン火輝石・藍晶石・コーサイト・ジェード輝石及び非晶質物質(急冷ガラス、未反応のガラスとは異なると考えられる)からなることがわかった。水簸後の試料のXRDプロファイルでは未知の”12Å相”とその001反射だけを認めた。エチレングリコール飽和処理後(図2.13)には、001ピークはスメクタイトと同様に17Åに膨潤した。従って超高圧・超高温下で得た未知の”12Å相”はスメクタイトと判定できる。以下この



図2.14“12Å相”の制限視野回折像

相を“12Å”スメクタイトと呼ぶことにする。

“12Å”スメクタイトの001ピークの半価幅は0.3度である。この値は似た構造を持つ合成フッ素金雲母の半価幅の値と同等であり、水熱合成スメクタイト・天然のスメクタイトの半価幅の1/5~1/3である。従って“12Å”スメクタイトの結晶度は水熱合成スメクタイト・天然のスメクタイトの結晶度よりはるかに高く、合成フッ素金雲母の結晶度と同等と見なせる。

### (3.2) 透過電子顕微鏡(TEM)によるキャラクタリゼーション

“12Å”スメクタイトの制限視野回折像(SAD)を図2.14に示した。天然に産するほとんどのスメクタイトおよび水熱合成によるスメクタイトのSADパターンが“デバイ環”であるのに対して、“12Å”スメクタイトのSADパターンは六角網状のスポット、すなわち“単結晶”のパターンを示した。これは特異なスメクタイト(バイデライト)に対して得られたSADパターン<sup>1),2)</sup>と類似している。しかしながらTEM像で見る限りそのモロフォロジーは、水熱合成スメクタイト・天然のスメクタイトのそれと変わりなく雲母類似の六角板状の形態は得られなかった。

### (4) まとめ

合成物は“12Å”スメクタイト単一相でなく、単斜ガン火輝石・藍晶石・コーサイト・ジェード輝石及び非晶質物質と共存していた。従って得た“12Å”スメクタイトの化学組成は理想モンモリロナイト組成と大きく異なっていることは明らかである。

今後この“12Å”スメクタイトの化学組成を決

定すると共に、この相が熱力学的に“安定”か“準安定”かを決定する必要がある。さらに“安定相”か“準安定相”かに関わらず、この相が存在するP-T-X(圧力・温度・組成)条件を求めることにより、スメクタイト“単結晶”化は十分に可能である。

## 2.2.5 急冷型水熱合成装置の開発

### (1) はじめに

通常cold-seal型水熱合成装置では実験終了後に試料を急冷凍結することは困難である。この困難さを解決するために、压力容器の一端に水冷装置(水ジャケット)を取り付け、実験終了後に压力容器を操作し試料を加圧下で高温部から低温部に移すことにより、試料を急冷する装置が開発された<sup>1)</sup>。しかし压力容器内の高温部での温度分布は水ジャケットを取り付けたため、通常の压力容器内の温度分布より悪いという欠点が現れた。その後の研究<sup>2),3),4)</sup>により急冷型水熱合成用压力容器の特性、操作法の改善等が報告されているが、その試料容積は小さく多量のサンプルの合成には適切でない。

今回<sup>5)</sup>压力容器内の高温部での温度勾配の改善、試料容積の増大のために、新しく急冷型水熱合成用压力容器を試作した。その特性を調べ、容器内の温度勾配を減少させる要因を明らかにした。さらに先の報告で不明であった試料の急冷時間を明らかにした。

### (2) 実験

#### (2.1) 急冷型水熱合成用压力容器の概要

新しくデザインした急冷型水熱合成用压力容器の断面図を図2.15に示す。压力容器の材質はニッケル系耐圧耐熱用合金、Rène41であり、その長さは540mm、外径は54mm、有効長は515mm、有効内径は13mmφである。キャップ、コーンシール部及びワッシャーの材質はSUS316である。压力容器内部のシース型熱電対はフィラーロッド(ステンレス製、長さ20mm)を通して固定した。

水冷機構として外径8mmφ、内径6mmφの銅パイプをキャップ部に巻き付け銀鍍付けした。冷却水量は毎分1ℓとした。

#### (2.2) 測定

压力容器は傾斜角度可変式のカンタル炉(図2.16)に入れ加熱した。カンタル炉の仕様は以下の2様式とした。(1)炉底を断熱材(長さ60mm、外

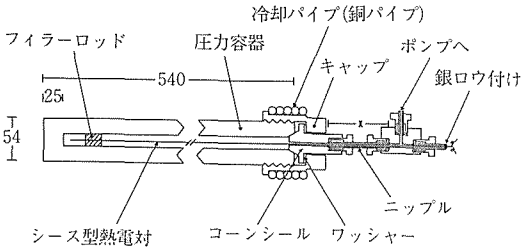


図2.15 急冷型水熱合成用压力容器の断面図。  
単位はmm。

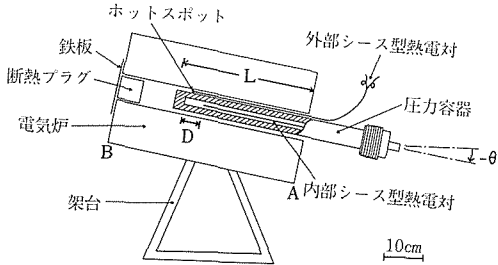


図2.16 急冷型水熱合成装置の模式図。

径60mmφの耐火レンガ)及び鉄板(厚さ1mm)でふさぐ。(2)炉底を鉄板(厚さ1mm)だけでふさぐ。その結果各様式での炉内温度分布は異なり(図2.17),様式(2)は様式(1)に比較してその温度勾配は急となっている。

压力容器の温度制御は外部に固定したシース型熱電対で行った。熱電対は压力容器の底部より40mmの位置(以下この点を”ホットスポット”と呼ぶ)にニッケル箔(厚さ0.1mm)で固定した。制御温度のふらつきは±1°C以内であった。

压力容器内部の温度勾配を最小にする最適条件を求めるために、実験は以下の3要素を可変として行った。

- (1)炉内に差し込んだ压力容器の長さ(図2.16のL; L=31, 36及び40cm)。
- (2)压力容器の傾斜角度(図2.16のθ; θは水平位置から測定した値で, θ=+15°, +10°, +5°, +2.5°, ±0°, -2.5°, -5°, -10°及び-15°)。
- (3)炉内の温度分布(図2.17; 上記の様式(1)及び(2))。

压力容器内の高温部(試料部)の温度は5点(压力容器内底より, 0.7, 2.7, 5.3, 7.2及び9.9cm; 図2.16のDで示した)で測定した。压力容器内の温度測定用の熱電対の位置は, 図2.15のニッパルの

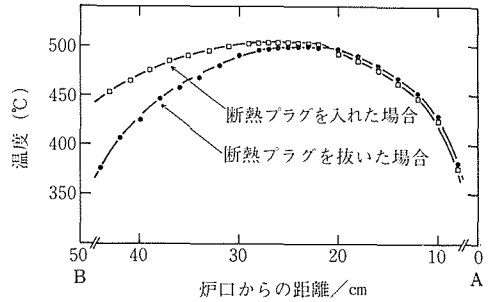


図2.17 傾斜角度可変式のカンタル炉の500°Cでの炉内温度分布。炉底に断熱プラグを入れた場合(□)及び抜いた場合(●)の違いを示した。実験温度は炉の中心部で制御した。

長さ(X)で調整した。温度分布測定はホットスポット部での温度で, 300°C, 500°C及び700°Cで行った。測定時の圧力は, 100MPaとした。

### (3) 結果及び議論

#### (3.1) 压力容器内高温部温度勾配の傾斜角度依存性

ホットスポット部と压力容器内部との温度差(ΔT)を压力容器の傾斜角度(θ)を変化させて測定した(図2.18)。測定は压力容器内に試料を入れない状態で行った。炉内に挿入した压力容器の長さ(L)は31cmに固定し, 電気炉内の温度分布は, 炉底を断熱材及び鉄板でふさぐ上記の様式(1)(図2.17で”断熱プラグを入れた場合”で示した)に固定して測定を行った。

傾斜角度(θ)が+15°から±0°の間では, 温度差(ΔT)は压力容器内高温部の領域(7cmの長さ)で30°~80°と大きな値を示した。傾斜角度を-2.5°から-15°へと減少させるに従って温度差は減少した。温度勾配を最小にする傾斜角度の最適値は, 図2.18より-10°もしくは-15°である。

試料スペースとしては温度差(ΔT)が±10°C以内が必要条件とすると, 傾斜角度を-10°とした場合の試料スペース長はホットスポット部の温度が, 300°Cの場合は5cm, 500°Cの場合は4cm, 700°Cの場合は3cmとなる。これらの試料スペース長は先の報告<sup>2),4)</sup>と遜色ない。

試料容積の増大のためには, 炉内に差し込む压力容器の長さ及び電気炉自体の温度分布が最適かつ可変な要素と考えられる。

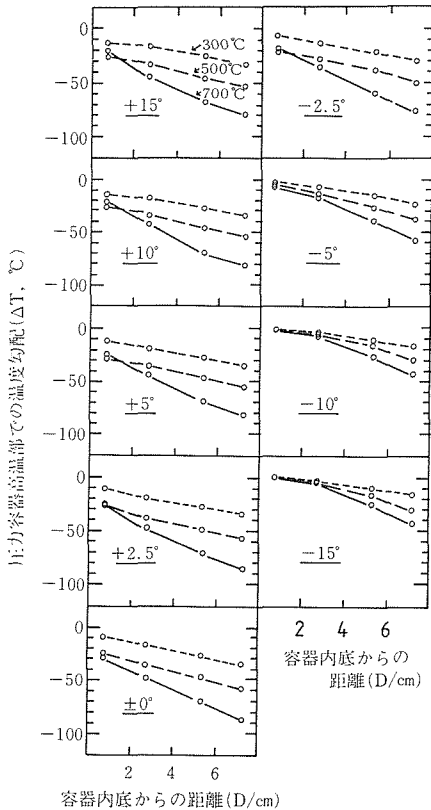


図2.18 压力容器高温部の温度勾配 ( $\Delta T$ ) の傾斜角度 ( $\theta$ ) 依存性。

**(3.2) 压力容器内高温部温度勾配のL値及び炉内温度分布依存性**

温度差 ( $\Delta T$ ) を压力容器の傾斜角度を  $-10^\circ$  に固定して下記の4条件で測定した (図2.19)。

- (I) 炉内に挿入した压力容器の長さ ( $L$ ) は31cmで、炉底に断熱材を入れ、炉内の温度勾配を小さくした場合。
- (II) 炉底に断熱材を入れ、 $L=36$ cmに固定した場合。
- (III) 炉底に断熱材を入れず炉内の温度勾配を大きくし、 $L=36$ cmに固定した場合。
- (IV) 炉底に断熱材を入れず、 $L=40$ cmに固定した場合。

炉内に挿入する压力容器の長さ ( $L$ ) 及び炉内の温度勾配が増大するに従って温度差 ( $\Delta T$ ) は明らかに減少する。この傾向はホットスポット部の温度が、 $700^\circ\text{C}$ の場合に顕著に現れている。条件(IV)が最適条件であり、その場合10cmの長さの試料スペースにわたって温度差は $2^\circ\text{C}$ しかない。この試

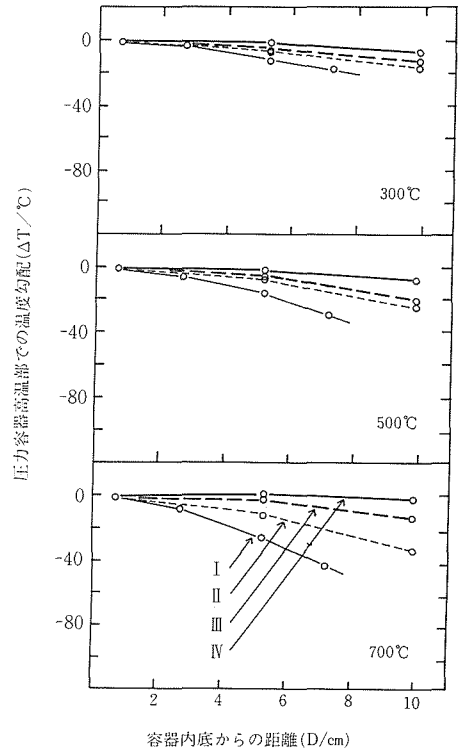


図2.19 压力容器高温部の温度勾配 ( $\Delta T$ ) のL値及び炉内温度分布依存性。

- (I) 炉底に断熱材を入れ、 $L=31$ cmに固定した場合。
- (II) 炉底に断熱材を入れ、 $L=36$ cmに固定した場合。
- (III) 炉底に断熱材を入れず、 $L=36$ cmに固定した場合。
- (IV) 炉底に断熱材を入れず、 $L=40$ cmに固定した場合。

料スペース長は先の報告<sup>2),4)</sup>に比較して2倍もしくはそれ以上である。ここで興味深いことは、炉自体の温度勾配が急な炉の方が、勾配が緩いものより適合していることである。この事実は炉の温度勾配と压力容器による熱伝導との熱的打ち消し合いを考えれば理解できる。試料容積を大きくするには以上に述べた条件が必須と考えられる。

**(3.3) 試料の急冷時間**

試料自体の急冷時間を直接測定することは不可能である。従って試料を压力容器の高温部から冷却部に移動させた場合のコーンシール部上部での温度変化から試料の急冷時間を見積った。

試料としては、金管 ( $7\text{mm}\phi$ ,  $1.5\text{mm}$ 厚, 長さ30mm) に石英粉末 (200mg) と蒸留水 ( $200\mu\text{l}$ ) を封入したものを用いた。

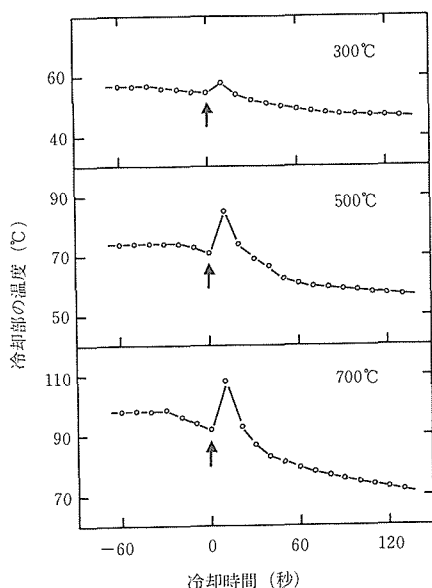


図2.20 試料を急冷凍した場合の冷却部の温度変化。図中の矢印は試料を压力容器の高温部から冷却部に移動させた瞬間を示している。試料を移動させる前の温度減少は压力容器を操作したことによる。

試料を700°Cで処理した後冷却部に移動させた場合、試料が移動後20秒間に冷却部の温度は98°Cから113°Cに上昇し、その後40秒で80°Cまで下がった(図2.20)。従って試料を700°Cから急冷凍するのに要する時間は約1分と見積ることができる。試料を500°Cから急冷した場合、冷却部の温度は74°Cから85°Cに急激に上昇した後30秒で60°Cまで下がった。

#### (4) まとめ

結論として、今回新しくデザインした大容量急冷型水熱合成用压力容器は上に述べた操作条件で従来のものより広範囲の温度勾配のない試料スペースを得ることができる。従って本压力容器は多量の試料を合成する場合、1度に多数の試料を合成するのに適しているだけでなく、“2重キャプセル法”<sup>9)</sup>を用いて水熱条件下で酸素分圧を制御する実験に於いても試料を実験終了後急冷することができる。さらにこの压力容器はその内部に生じる温度勾配を積極的に取り入れることにより水熱条件下での結晶成長用压力容器としても用いることができる。

## 参考文献

- 1) T.R. Wellman, J. Petrol., **11**, 49 (1970).
- 2) V. Rudert, I-M Chou and H.P. Eugster, Am. Mineral., **61**, 1012 (1976).
- 3) S. Ludington, Am. Geophys. Union Abstract, **10**, 447 (1978).
- 4) R.W. Charles and R. Vidale, Am. Mineral., **67**, 175 (1982).
- 5) Yamada H. Fujita T. & Nakazawa H., Jour. Ceramic. Soc. Japan, **96**, 1041 (1988).
- 6) J.S. Huebner, in: Research Techniques for High Pressure and High Temperature, G.C. Ulmer ed., 123 (1971).

## 2.3 合成フッ素雲母からの合成

### 2.3.1 はじめに

合成フッ素雲母からの合成の狙いと考え方  
 高純度粘土、及び良結晶性粘土・あわよくば粘土単結晶の合成を目標に置いて、前章で述べた高純度原料から作製したガラスの加水分解を利用した合成というアプローチに加え合成フッ素雲母からの合成を試みた。この考え方の要点は以下の5項にまとめられる。”①雲母と粘土の結晶構造は殆ど同じであり<sup>1)</sup>、違いは骨格構造中のイオンが異なることによる。八面体あるいは四面体位置の陽イオンの置換に基づく、T—O—Tシートのマイナス荷電が雲母では1(脆雲母では2)なのに対し、ここで目標とする膨潤性をもつ典型的な粘土であるスメクタイト族(モンモリロナイトもこの一員)では約1/3であるという相違が両者の差を代表する。②我が国での雲母の合成の研究は戦争中の天然雲母の不足を乗り切る目的で始められた<sup>2)</sup>。現在工業的規模で生産されているものは数種類あるが、いずれも結晶構造中の水酸基をフッ素で置換したフッ素型である。中でも歴史も古く生産量の最も多いのはフッ素金雲母でありマイカセラミックス等に利用されている<sup>3)</sup>。熔融法、内でも内熱法<sup>4)5)</sup>で製造されているがその単結晶も大きなものが実験室<sup>6)</sup>でもあるいは工業的レベルでも得られている。③このようにしてフッ素金雲母に代表されるように大きな単結晶が粘土に比べると容易に得られており、合成物故に天然雲母に比べ不純物が少なく原料として高純度である。④通常の粘



土、雲母では八面体位置の陽イオンを囲む六個の陰イオンの内4個が酸素、2個が水酸イオンであるのにフッ素雲母では水酸イオンがフッ素に置き変わっている<sup>7),8)</sup>。⑤望みのイオン組成になるように、単結晶雲母の構造中のイオンを置き換えることが出来れば単結晶粘土が可能であろう。”このような考えに基づいてフッ素金雲母のアルカリを用いたF/OH交換の検討を手始めに次節以下に述べるような検討を行った。

### 2.3.2 合成フッ素金雲母のKOHによるF/OH交換

#### 2.3.2.1 はじめに

前節に述べたような考えに基づいて、先ず合成フッ素金雲母を原料としてこの変換を試みることとした。これを選ぶことの利点は、②大きな単結晶を得ることが比較的容易 ②天然にもフッ素を含むものを産出しフッ素、及びOH基の地球科学的な研究がなされており参照できるデータがある<sup>9,10,11)</sup>、等の点にある。野田とRoy<sup>12)</sup>はフッ素金雲母を出発物質として、KOHと共に水熱処理を行いF/OH変換を試みた結果の簡単な報告をしている。その結論は、a) 0.44Nより高濃度のKOHを用いた275°C以上の処理によりOH型の金雲母(以下、OH-phまたはOH金雲母と記す)が生成する。b) OH-phの変換率は最大で約30%である。c) OH-phのc-軸の長さは純粹のOH-phの値に非常に近く変換率によらず一定である。というものであるがその記述は簡単なもので終わっている。ここではKOHを用いた変換実験をより包括的に行って、F/OH変換の可能性と限界と共に、最終目標である単結晶粘土の可能性について検討を行った。

#### 2.3.2.2 実験

大部分の交換反応実験は我々が組み上げた急冷型水熱反応装置<sup>13)</sup>を用いて行った。従って反応温度から室温までは、数秒以内に冷却される。出発原料のフッ素金雲母(以下、F-phまたはF金雲母と記す)は溶融法で合成したものを粉碎した400メッシュ以下の部分のもの(トピー工業製)を用いた。この粉末F金雲母の100mgを前もって調整した種々の濃度のKOH(通常100 $\mu$ l)と共に白金カプセル中に入れ、アーク溶接にて溶封した。複数のカプセルを同時に水熱容器に入れ反応処理を行った。その条件は、温度は300、450、600及び800°C、

反応時間は7~23日、圧力40または100MPaである。急冷型水熱装置の反応温度は容器内にセットした熱電対によって測定されており、事前のキャリブレーションによればカプセルの温度との差は1°C以下となる。また温度の制御精度は実験時間の範囲で $\pm 2$ 度以下であった。800°Cの反応はArガスを圧媒体としたHIP装置を用いて行った。600°C以下の実験の圧媒体は水である。反応後カプセルの内容物を洗い出し、超音波照射によって固形分をほぐした後遠心分離操作により固形分と液相を分離した。

こうして洗浄・分離して回収した固相は、通常それぞれ次の2つの粉末x-線測定を行った。a) 全体の様子を見るために $5^\circ < 2\theta(\text{CuK}\alpha) < 70^\circ$ の測定、b) OH-phが生成している試料についてはNBS標準Siを用いた内部標準法による $43.5^\circ < 2\theta(\text{CuK}\alpha) < 48.5^\circ$ の範囲のステップスキャン精密測定(理学RAD-IIB:モノクロ付き)。必要に応じてSEM観察をいくつかの試料及び出発のF-金雲母について行い、更に酸素及びフッ素の濃度及びその分布の測定をEPMAにより行った。一方、液相についてはF-金雲母の構成成分の大部分についての分析を行った。各元素の分析方法は、Kについては蛍光分析法、Mg及びAlについては原子吸光分析法、Fはランタン-アリザリン-コンプレクソン法によって行った。

圧力効果をチェックするために450°C-7日の実験を、40MPa及び100MPa各々について行った。その結果を表2.6に示した。ここで明らかのように圧力効果はこの2つの圧については認められない。従ってこの他の反応は実験のより容易な100MPaにて行うこととした。

#### 2.3.2.3 結果

殆どの生成物のx-線粉末測定結果は、底面反射(ここで扱う粘土・雲母化合物は層状であり、通常その強度の卓越する00 $l$ 反射のこと)の分裂が

表2.6 反応に対する圧力効果  
(450°C: 7日間)

KOH conc. (N)	P (MPa)	F-released (%)	OH-ph (%)
5	40	19.2	19.3
	100	18.5	19.3
10	40	22.9	23.0
	100	23.3	22.7

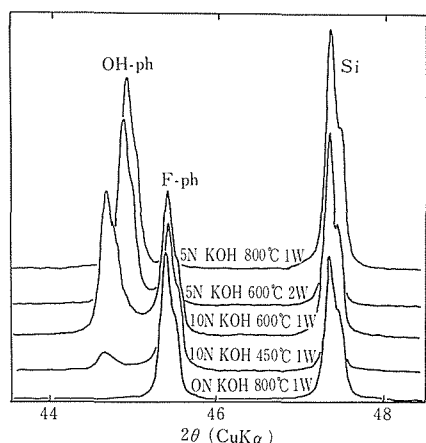


図2.21 生成物のXRDパターン例  
Si内部標準・ステップ走査法

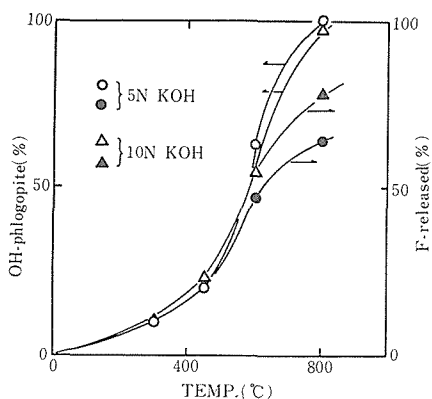


図2.22 反応の温度依存  
(100MPa : 7日間)

認められる。一つは原料のF-金雲母に対応するもので、もう一方の新たに出現する反射はより低角側に位置する。金雲母の格子定数についてはSmith & Yoder<sup>14)</sup>そして野田及び潮<sup>15)</sup>の報告があるが、ここで測定値から得るc-軸の長さは、前者の値に近い。また全体的な様子はNoda & Royの報告<sup>12)</sup>と一致する。反応の結果を表2.7にまとめて示した。液相へ溶け出した陽イオンの量は0.2-2%程度の大きさで、塩化物についての報告<sup>16)</sup>と同じ程度である。

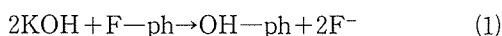
(1) 変換反応の全般的な様子

ステップ走査法によって測定した代表的なx-線図形を図2.21に示した。この角度範囲には、F-ph及びOH-phの005反射に加え内部標準としたシリコンの220反射が含まれる。ここで特徴的なことは、F-phに対応するピーク的位置が全ての生成物について一定なのに対し、F-phに対するOH-phの強度比及びOH-phの位置がかなり変化することである。変換率 [≡OH-ph/(OH-ph+F-ph)]、及びc-軸の長さはこれらのデータから求められる。ピーク強度(回折図形のピークを切り出してその重量から求めた積分強度2個の平均値を採用：ピーク高さを強度とした場合との差は数%以下であった)及びピーク位置、そしてF-phとOH-phの擬2成分系においてc以外のa, b,  $\beta$ が一定である<sup>15)</sup>という仮定をおいて求められた。

(2) 交換反応の温度依存性

7日間の反応時間を行った場合の、変換率(図中、丸印)と液相中のフッ素イオン濃度(三角印；

$[F^-] \times (\text{溶液の体積}) / [F\text{-金雲母の封入量}] \times 2$ )の温度依存性を図2.22に示した。後者も百分率で表わされているが反応率は450~600°Cの間に急激に上がり、800°Cではほぼ100%に達する。交換反応が(1)式のような単純に起こればこのフッ素イオン濃度と、x-線から求めた変換率が一致するはずである。



450°C迄は実際にこのモデルのとうり両者は殆ど同じ値だが、それ以上の温度になるとフッ素イオン濃度の値がx-線からの変換率に比べ小さめとなり、この差は温度と共に増加する。

(3) KOH濃度の効果

フッ素/OHの変換についてのKOHの効果を図2.23に示した。これは最長の23日間の反応時間をとった場合である。KOH濃度が5N迄は濃度効果が明らかであるが、それ以上ではx-線変換率は濃度によらず一定となる。x-線変換率とフッ素放出率は、450°Cでは1:1の対応があるが、600°Cの反応では両者の差は各濃度についてかなり大きい。

(4) c-軸の変化

温度を上げ、KOH濃度を上げた場合のc-軸の変化を図2.24にまとめて示した。同図のOH-phのc-軸の値が高温で、あるいは特に比較的低濃度のKOHの場合短くなる傾向が著しい。野田と潮<sup>15)</sup>は、F-phとOH-phとの間の組成とc-軸の変化に、直線的な関係のあることを報告している。c-軸長は図2.21に示したような内部標準を入れた、ステップ走査法の005値から求めた。cの値を

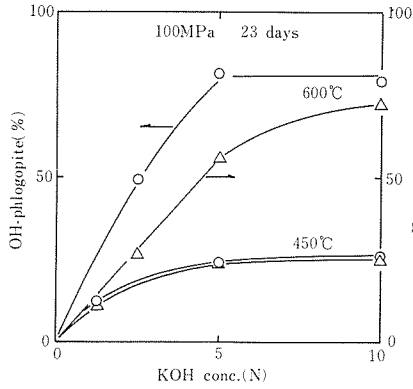


図2.23 最長の23日間の反応のアルカリ濃度依存性

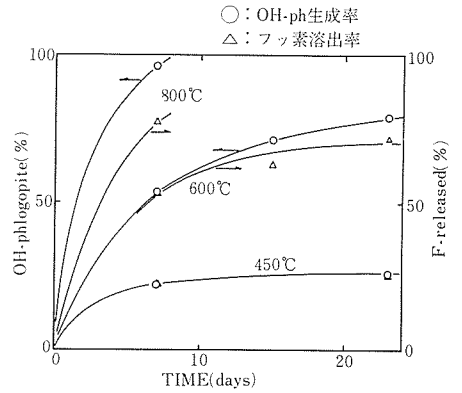


図2.25 反応の時間による変化

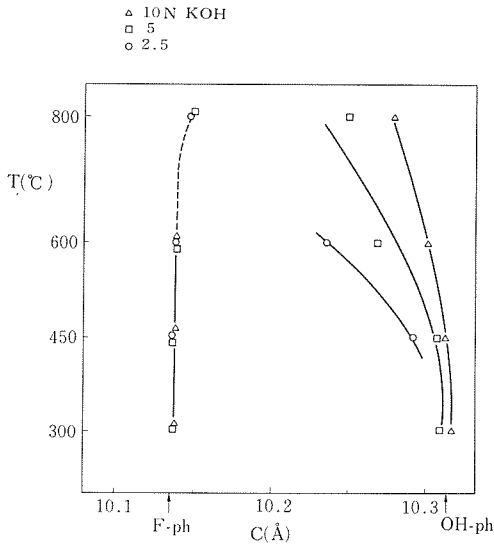


図2.24 生成物のC軸長のKOH濃度と温度依存性  
左右の矢印はそれぞれF-ph及びOH-phの値  
(Smith and Yoder: 1954)  
100MPa・7日間

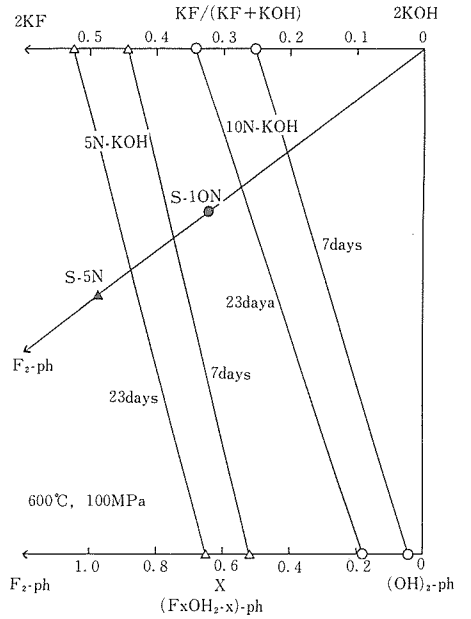


図2.26 反応図：上の横軸は溶液の組成・下の横軸は  
〔OH-ph〕<sub>ss</sub>の組成  
対角線上の2点は、出発組成

S-10N: 10N-KOH  
S-5N: 5N-KOH

計算するのに必要な $\beta$ 値は彼らによるF-phからOH-phに至る6個の組成についてのデータを平均した100.02度を採用した。こうして求めたc-軸の値と組成との直線性より図2.26に示したようなOH-phの組成が求められた。

(5) 変換反応の時間依存

10NのKOHを用い、反応時間を7日~23日とした場合の反応の進行を図2.25に示した。800°Cの場合は7日間の反応時間で、ほぼ十分な反応が起こる。600°C及び450°Cでは、反応は100%からかなり低いところではあるが、飽和状態に近いと判断される。このことは反応図である、図2.26を参照するとより分かりやすい。この図の上及び下の横軸

は液相及び固相（即ち金雲母）の組成を表す。この液相及び固相の組成を結ぶ線（tie-line）は、実験で得られた値を示したものである。図2.26の2つの頂点F-phと2KOHを結ぶ対角線上の2つの点は、それぞれ5N-KOH、10N-KOHを用いた場合の出発組成を示す。つまり出発時にはF-金雲母とKOHのみが封入されているので、その組成は両者の混合割合にしたがってこの対角線上の違った位置にくる。実験が平衡状態に達することがあれば、そのときのtie-lineは対角線の出発組成位置と交差するはずである。図2.26には描か

表2.7 フッ素金雲母のKOH添加水熱処理条件と結果

処理温度(°C)		300		450			600			800	
アルカリ濃度(N)		5	10	2.5	5	10	2.5	5	10	5	10
C軸長 (Å)	F側固溶体	10.137	10.138	10.137	10.137	10.139	10.139	10.139	10.139	10.148	10.151
	OH //	10.309	10.316	10.292	10.307	10.312	10.235	10.268	10.301	10.249	10.278
005ピーク の巾	F //	0.09	0.08	0.1	0.09	0.1	0.11	0.09	0.10	—	0.15
	OH //	0.17	0.16	0.18	0.15	0.17	0.13	0.17	0.16	0.10	0.12
変換率(%)		4	5	13	13	15	59	65	58	95	94
イオン 溶出率 (%)	Si	—	—	1.3	1.5	1.6	3.0	1.1	2.4	1.9	0.5
	Al	—	—	1.0	0.8	1.1	0.7	0.8	1.5	0.9	1.6
	Mg	—	—	—	0.1	0.1	0.4	0.3	0.1	0.1	—
	K	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	F	9	10	16	19	23	23	47	53	63	77

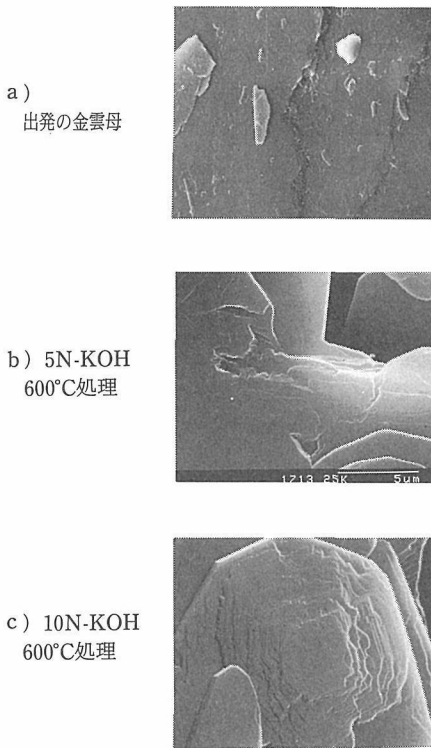


図2.27 金雲母及びKOH処理物のSEM像

れていないが実際、800°C・5N KOHの場合のtie-lineは出発組成点・S-5N上を通っている。その他の実験結果では、tie-lineは図に示した結果と同じように、出発組成点の2KOH側で対角線と交差する。図2.25の600°C・10Nの結果に加え同じ

温度の5N-KOHの結果を示したが、tie-lineはKOHの濃度に関わらず長時間の反応により同程度平衡点へ向かって移動し、かなり近いところに位置する。この傾向を外挿すれば、数十日の反応時間をとれば殆ど平衡に達するものと判断されよう。

(6) SEM観察及びEPMA解析

代表的なSEM写真を図2.27.a, b, cに示した。出発のF-金雲母(図2.27.a)は、粒子サイズに関わらず粒子の端が鋭く、外形も不定形であることが特徴である。これは溶融法で作られたF-金雲母を粉砕していることの影響である。水熱処理をするとおよそ0.1μmより小さな粒子が消失し、端面は一般に丸みを帯びる。この傾向はKOH濃度が高く、温度も高い場合に顕著となる。場合によっては雲母の自形をもった結晶及び溶解の痕跡が認められた(図2.27.b, c)。図2.27.cに見られる結晶面上の等高線のような高まりは、Baronnetが報告した<sup>17)</sup>渦巻状の成長模様が互いに積み重なったものであろう。EPMAによる酸素、フッ素の分析を10~30μmと比較的大きな結晶について行った。具体的なデータはここには示さないが、一つの粒子内での組成のパラツキは殆どなく、組成の違いは粒子・粒子間において認められた。

2.3.2.4 検 討

(1) [F-金雲母/OH-金雲母] 変換反応速度を決める要因

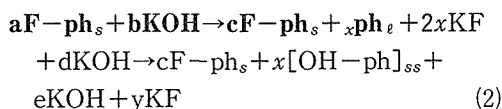
KOHの存在は、この反応の必要条件である。最

も反応が進み易い800°CでもKOHがなければ、図2.21, 2.23に見るようにOH—phは生成し得ない。このようにF—ph/OH—ph変換にアルカリ由来のOH<sup>-</sup>イオンが必要であることは明かである。5N—KOHは今回の実験条件では、封入したF—phに含まれるフッ素イオン量と等量でありこれを越すKOHは反応速度の増加には寄与しない(図2.23)。しかしながらKOHの量は後に触れるように、生成するOH—phの組成に関連する。

これ以外に変換反応に対し、最も効果の大きな因子は明らかに温度である。600°Cの近辺までは反応率は、温度の上昇に従って指数関数的に増加する(図2.22)。40と100MPaの圧力差は、変換率に対しまったく差をもたらしめない(表2.6)。しかしながらこれをもって圧力は今回取り扱った系の反応に対し効果がないとは言えない。なぜならばOH—phとF—Phの格子容積を比較すると、前者がやや大きく従って圧力効果は必ず存在し、非常に大きな圧力は、OH—phの生成に不利である筈である。圧力効果の確認にはより高い圧力下の実験による検証を必要とする。

## (2) 変換の機構

変換反応の機構はF—phの溶解とOH—phの再析出によるものと推論できる。このことはSEM観察によりその過程を追うことが出来る。出発原料と水熱処理を経たものの観察によれば、最初の溶解は粒子サイズに従って小さいものから溶解消失する(図2.27aとb, cを比べよ)。溶解度は小粒子ほど大きいという物理化学の一般則に沿った現象でありこれが進行すれば、いわゆる Ostwald ripening<sup>18)</sup>として知られている溶解・再析出現象が進み、時間の経過に従って系内の粒度分布が特有のものとなり、時間と共に平均粒径は増加する。注意せねばならないことは、ここで取り扱っている現象は閉鎖系ではあるが、イオンの交換反応を伴っているということである。(1)式により表される反応をより厳密に扱うと、次式ようになる。



ここで、F—ph<sub>s</sub>, ph<sub>ℓ</sub>, [OH—ph]<sub>ss</sub>はそれぞれ固相のF—ph, 液相に溶解した金雲母の骨格, 固相の水酸型金雲母固溶体である。(2)式の中辺は反応の中間状態を表すが、左右の両辺は固相と液相を同

時に含む。右辺のF—ph<sub>s</sub>は溶け残った金雲母であり、等モル以上のKOHがある条件で十分な反応時間をとればなくなるべきものである。中間状態でph<sub>ℓ</sub>がKOHと結合し [OH—ph]<sub>ss</sub>として結晶化する。反応時間に従って[OH—ph]<sub>ss</sub>が増加しその粒子サイズも大きくなるという観測事実(例: 3.9→8.1→10.6μm) だけでは、Ostwald ripening<sup>18), 19)</sup>が起きているとは言い切れずその粒度分布データによる裏打ちが必要である。今回の粒度分布測定データは、粒子の形状の大きな異方性のため絶対値の信頼性が少ない。従ってF—phが残っている間は、粒径の増大は、再析出によるものが多く時間の進行に伴いOstwald ripeningによるものが増えると考えるのが合理的であろう。

EPMAにより測定されたOH—ph粒子内での組成の一定性は、測定時に試料粒子に入射する電子線の進入深さの範囲内で組成が一定であることを意味する。一方水熱処理した試料に見られるOH—phに相当するピークの線幅は、図2.21に示されたようにF—phのそれよりやや大きめながら十分鋭い。これは組成がF—ph程ではなくともかなり均一であることを示すものである。x—線の浸透深さが常用の波長で20~30μ程度<sup>20)</sup>、電子線のそれが数十nmであることを考え、結晶の横方向のサイズが大きくても数十μmで厚さはその数分の一以下であるからこのことは結晶全体にわたり組成がほぼ均一であることを意味する。図2.21に見られるOH—phピークの条件による移動、図2.26に示した連結線の時間的移動をこの組成の均一性と比較すると興味深い。即ち、生成したOH—ph粒子の組成は図2.26の例のように下の線に沿って移動し粒子中のF含量が増える。もちろん連結線により対をなす液相の組成も変化し、フッ素イオン濃度が増大する。

## 2.3.b.5 結 論

以上の実験・検討によりフッ素金雲母にKOHを加え熱水処理をすることにより [OH—ph]<sub>ss</sub>が生成することが確認できた。生成物の組成も出発の(F—ph/KOH)比の値を選ぶことにより制御が可能である。即ちより固溶の少ないOH—phを得るにはアルカリ量を増やして、比の値の小さな出発組成とする必要があり、逆に固溶量の大きなOH—phを得るにはアルカリ量を少な目とする。生成機構は①アルカリによるF—phの溶解、②液

表2.8 フッ素金雲母のNaOH添加水熱処理・条件と結果

(100MPa・7日間)

処理温度(°C)		300		450		600		
アルカリ濃度(N)		5	10	5	10	2.5	5	10
C軸長 (Å)	F側固溶体	10.137	10.137	10.138	10.138	10.140	10.139	10.141
	OH //	—	10.309	10.266	10.271	10.233	10.276	10.289
005 ピークの巾 (°)	F //	0.069	0.068	0.075	0.080	0.065	0.091	0.091
	OH //	—	—	0.069	0.136	0.179	0.093	0.081
変換率(%)		3	3	22	45	45	87	94
イオン 溶出率 (%)	Si	1.2	3.5	1.1	(1.5)	0.9	1.5	4.6
	Al	0.7	1.8	0.8	1.3	0.2	0.4	1.1
	Mg	—	—	—	—	0.1	—	—
	K	1.0	1.4	1.8	3.3	0.5	3.5	6.3
	F	10.4	9.2	32	54	43	80	91

表2.9 フッ素金雲母のLiOH添加水熱処理・条件と結果

(100MPa・7日間)

処理温度(°C)		300		450			600		
アルカリ濃度(N)		2.5	5	2.5	5	10	2.5	5	10
C軸長 (Å)	F側固溶体	10.138	10.138	10.137	10.141	10.141	10.143	10.140	10.146
	OH //	10.284	—	10.251	10.265	10.271	10.233	10.236	10.214
005ピーク の巾	F //	0.09	0.07	0.09	0.08	0.08	0.10	0.10	0.12
	OH //	—	—	0.17	0.14	0.15	0.20	0.19	0.18
変換率(%)		—	—	6	7	7	—	36	56
F溶出率(%)		11	15	15	21	28	—	35	45

中でのF/OH交換, ③溶解度の小さなOH—phの析出, という溶解再析出反応による。更に④[OH—ph]<sub>ss</sub>へのF<sup>-</sup>の進入は容易で溶液のOH<sup>-</sup>濃度の減少に応じて結晶全体の組成がほぼ均一な状態を保ちつつ変化する。①～④の反応の進行によりF—phがある限り [OH—ph]<sub>ss</sub>のサイズは増加し, 消失後はOstwald ripeningにより結晶は成長する。④の過程は今のところ直接的な証拠がなく, やや奇異にも感じるが, 実験事実の説明には現在のところこれが最も合理的である。これが事実であれば, かなり大きな結晶であっても条件付きではあるが, イオン交換が結晶の形状を保ったまま可能であるということになり, 当初の目的も場合によっては的外れでないことが有り得るかも知れない。F—ph→OH—ph反応の実際の最適変換条件は, 目的とする組成及び結晶サイズにもよるが, ”①出発のF—phは溶解反応が進み易いように十分

細かいものとする。② (F—ph/KOH) 比を十分小さくする。即ちF—ph量に対し十分多量のKOHを加える。③反応温度は600°C以上とする”という3つの条件で示される。

### 2.3.3 フッ素金雲母のF/OH変換のアルカリ種依存性

#### 2.3.3.1 はじめに

前節で記したようにフッ素金雲母を原料としてKOHの存在下でのイオン交換反応を行わせた。その結果, OH—phの生成する条件・その変換機構について可能なものを推定することが出来た。KOHに変えて他の強アルカリを用いた場合も基本的には, 同様の機構により変換が起きることが予測される。ここではLiOH及びNaOHを用いた実験を加え3種の強アルカリの変換反応上での特徴, 実際的にはどの条件が有利であるかを探ることを目的として検討を行った。

2.3.3.2 実験及び結果

基本的な手法は、前節と同じである。但し圧力については100MPaについてのみ行い、アルカリ濃度・量については必要に応じて各種の値を選んだ。溶出イオンの分析は、LiOHの場合にはF<sup>-</sup>についてのみ行った。

NaOH及びLiOHを用いた実験の結果をそれぞれ表2.8及び2.9に示した。又、アルカリ濃度が10Nの場合の反応の変換率及びフッ素イオンの溶出率の温度変化をKOHのデータと併せ図2.28に示した。各温度でNaOHを用いた場合の変換率・

フッ素イオン溶出率が共に高く、600°C・7日の条件で90%を越えるものがある。LiOHの温度変化は他の2種に比べやや変わった様相を示す。即ち450°Cの変換率・フッ素イオン溶出率に比べて600°Cの値が低くこの温度での反応が最も進まない。

又同様に3種のアルカリ各々の濃度の反応に対する影響を図2.29に示した。温度、時間は600°C、7日間と一定の条件である。各濃度についてNaOHの反応性が最も高く次いでKOH、LiOHの順となる。アルカリ濃度についての飽和は、KOHが5N付近で始まりついでNaOHにその傾向がや

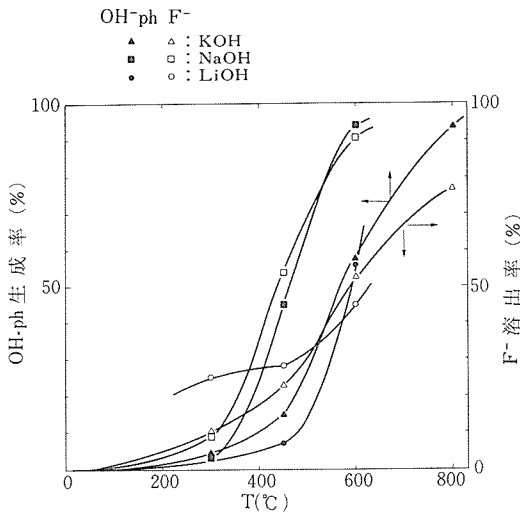


図2.28 各種アルカリ (濃度=10N) の反応の温度依存 (100MPa : 7日間)

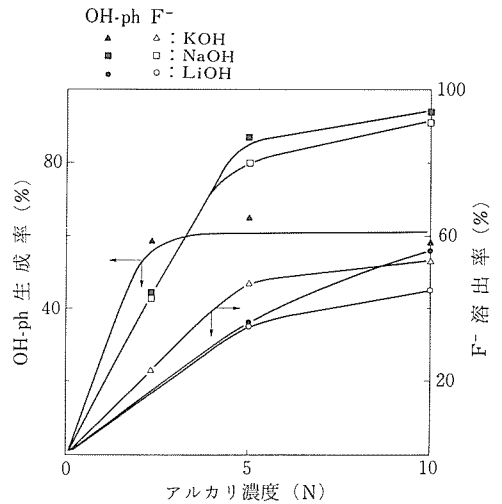


図2.29 各種アルカリによる反応の濃度依存 (600°C : 100MPa : 7日間)

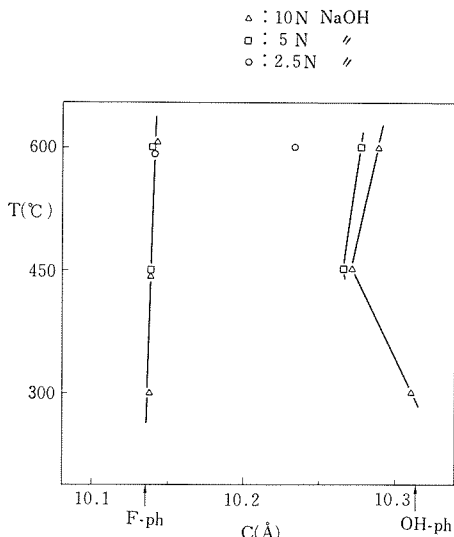


図2.30 NaOH濃度と温度によるC軸の変化  
F-phとOH-phの値はSmith and Yoder<sup>14)</sup>

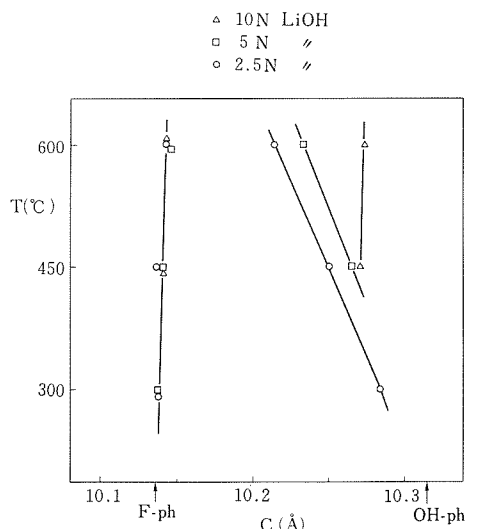


図2.31 LiOH濃度と温度によるC軸の変化  
F-phとOH-phの値はSmith and Yoder<sup>14)</sup>

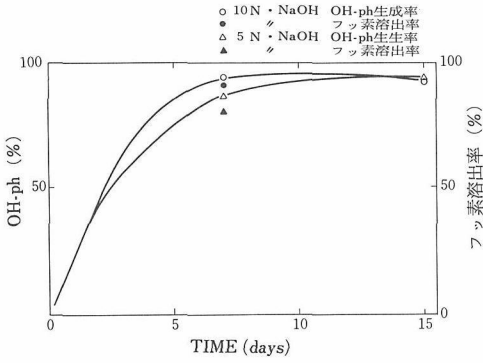


図2.32 反応の時間依存  
(100MPa・NaOH)

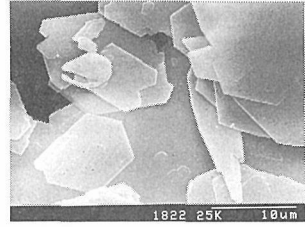
や認められ、LiOHについては最も飽和の傾向が少ない。

図2.23のKOH添加の場合と同様にc一軸変化の様子をNaOHについては図2.30に、LiOH添加の結果を図2.31に示した。450°C迄の低温側の傾向は3種共に同じ様に温度の上昇に伴いOH—ph固溶体のc一軸が小さくなり、高濃度のアルカリ程、OH—ph固溶体のc一軸が大きい。即ちFの固溶体への溶け込みが少ない。しかしNaOHの600°Cの同じ固溶体は450°Cのc一軸より大きな値を示す。10NのLiOHの場合も同じ温度間で似た傾向がわずかに認められる。

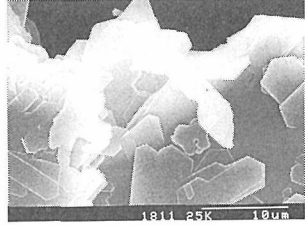
反応時間の影響を14日までNaOHについて実験した結果を図2.32に示した。前節の図2.25に示したKOHの場合と比べ、時間飽和の傾向が早く7、8日ですでに最長の14日と同じレベルに到達する。10Nと同じく5Nでも同様な時間反応傾向がある。

5NのNaOHを用い600°C、7日間反応させた試料のSEM像を図2.23に示した。図2.33,a,b)に見るように生成物の外形は直線的で、明らかに雲母の自形を持つものが多い。中には図2.33,c)のような肉眼で見ることの出来るような大型の粒子も600°Cの生成物中には認められた。又再結晶粒子は厚さ方向の発達が比較的著しいという特徴も併せ持つのが認められた。このような結晶性の高い生成物を生ずる傾向は、NaOH>LiOH>~KOHの順がある。LiOHの場合のSEM写真は図2.33,d,e)に示した。NaOHの場合程ではないが自形の発達はかなりよい。更にLiOHの生成物については、x一線回折図上の底面反射の卓越性が他のアルカリ処理物

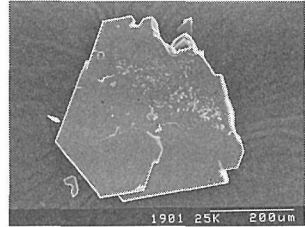
a) 5N-NaOH



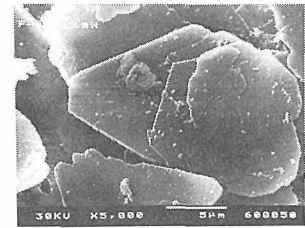
b) 5N-NaOH



c) 5N-NaOH  
大型結晶の例



d) 5N-LiOH



e) 10N-LiOH

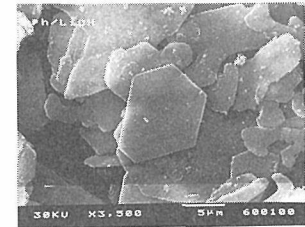


図2.33 NaOH及びLiOH処理物のSEM像  
いずれも600°C・7日間

に比べて低い、即ち試料の配向度が低いという特徴が認められた。

### 2.3.3.3 検討及び結論

この節の検討によりF/OH変換という目的に絞れば3種のアルカリの中で最も優れた性能を示すものはNaOHである。即ち変換反応の早さ、生成



する  $[\text{OH-ph}]_{ss}$  の結晶性共に他の 2 種に比べよい結果を示した。これを用いることにより  $600^{\circ}\text{C}$  で  $800^{\circ}\text{C}$  の  $\text{KOH}$  並の変換効率と、他ではどの条件でも得ることの出来ない良結晶性を有する大きな  $[\text{OH-ph}]_{ss}$  が生成する。

今回比較の対象とする 3 種の強アルカリの内最も大きな陽イオンを有する  $\text{KOH}$  については前節で詳細に検討した。ここではより小さな  $\text{NaOH}$ 、及び  $\text{LiOH}$  について実験を行ったが反応性は図 2.28, 2.29 に示したように  $\text{NaOH} > \text{KOH} > \text{LiOH}$  の順である。この順はイオン半径の逆数に関連するイオン強度が  $\text{LiOH} > \text{NaOH} > \text{KOH}$  の順に小さくなることと比べ何の序列もないように見える。更に生成物が自形を持つ傾向は、既に記したような順となっておりこれらのいずれとも異なる。

$\text{NaOH}$  では変換率とフッ素イオン溶出率の差は他の 2 種に比べ小さい。 $\text{OH-ph}$  への  $\text{F}^-$  も表 2.8 の数値にみるように、純粋の  $\text{OH-ph}$  の  $c$  値の 10.314A<sup>14)</sup> と比べて差が小さくこのことと調和する。 $600^{\circ}\text{C}$  に於ける  $\text{OH-ph}$  の  $c$  値が他のアルカリと異なり  $450^{\circ}\text{C}$  の値と逆に大きくなる (図 2.30) ことが、さきに記したことの原因であるが、この逆行現象の原因については確度の高い仮説を作り得ていない。 $\text{LiOH}$  に於いても  $10N$  の  $600^{\circ}\text{C}$  と  $450^{\circ}\text{C}$  の間にそれに似た関係が認められるので (図 2.31) 普遍性のある現象の可能性もある。

結晶性に於いては明らかに  $\text{NaOH}$  を用いた場合が断然優れており、水熱処理後のカプセルから処理試料を取り出す際にも出発物と比べての結晶性の増加を明瞭に感じることができる。中には肉眼で区別できるほどのサイズのものもある。一般的に溶解・再折出反応が活発であることを反映して個々の結晶の形態もきれいな自形を持つ (図 2.33)。

$x$ -線回折図での  $\text{LiOH}$  処理物の配向性の低さを伺わせるような形態上の特徴は、SEM 写真では認められなかったが、回折測定をする試料を調整する際の手ごたえは他の試料とは違っていた。SEM 分析との中間的大きさの領域にこの原因があり観察に掛からなかったことが考えられる。

### 2.3.4 各種合成フッ素雲母のアルカリ水熱処理

#### 2.3.4.1 はじめに

フッ素金雲母の各種アルカリによる熱水処理を

行い  $\text{F/OH}$  交換について検討し、交換反応の機構・アルカリ種の特徴などについて明らかにしてきた。ここでは処理する雲母自体を変えてみた。フッ素金雲母は骨格の  $\text{T-O-T}$  に挟まれたイオンが  $\text{K}$  であり、 $\text{T-O-T}$  シート間への陽イオンを取り込む、あるいは有機物をインターカレートするような能力のない、いわゆる非膨潤性の雲母であった。同じく合成雲母で溶融法によるフッ素型ではあるが、モンモリロナイトのような膨潤性を有する  $\text{Na}$  型四珪素雲母 ( $\text{Na}(\text{Mg}_{2.5})\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ )、及び  $\text{Na}$  型テニオライト ( $\text{Na}(\text{Mg}_2\text{Li})\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ ) を変換対象に選んでみた。前者はスメクタイト族粘土と同様の性質を、後者は二水層迄の水を層間に取り込む。両者とも金雲母とは違い  $x$ -線回折図形の様子もスメクタイト族粘土で類似しており、粒子サイズもかなり細かいものと推定される。良質の結晶の得ることの出来る金雲母での  $\text{F/OH}$  交換は、溶解再析出によって行われるために出発物の高結晶性は生成物に反映することはなかった。このプロセスが膨潤性の微細な合成フッ素雲母にも働くとすれば、溶解・交換は速やかに進み反応の律速は再析出過程であろうと予測できる。熱力学的には、四珪素雲母は  $800^{\circ}\text{C}$  以上では安定ではないことから<sup>21)</sup> 交換により生成するものが単なる  $\text{OH}$  置換体であるかどうかとも興味のあるところである。

#### 2.3.4.2 実験及び結果

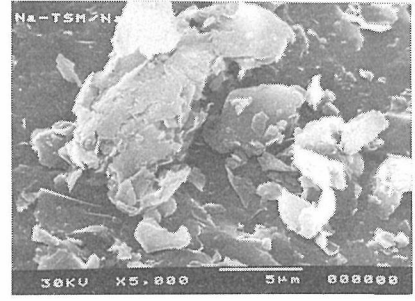
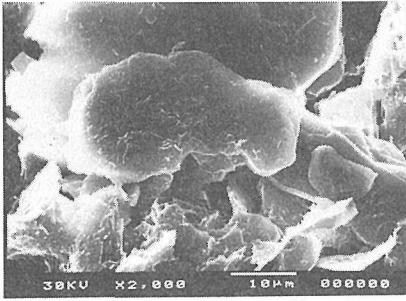
実験の方法はフッ素金雲母の場合と同じである。圧力は  $100\text{MPa}$  で行い、温度は  $300$ 、 $450$  及び  $600^{\circ}\text{C}$  選び、アルカリとして  $\text{KOH}$  と  $\text{NaOH}$  を用い濃度を  $2.5$ 、 $5$ 、 $10N$  と変えて組織的に実験を行った。対照としてアルカリを加えない条件での反応も行った。

アルカリを加えない場合の結果を表 2.10 に示した。表 2.11, 12 に  $\text{Na}$ -テニオライト及び  $\text{Na}$ -四珪素雲母の反応結果を、反応温度とアルカリ濃度についてまとめて示した。記載したデータは  $x$ -線及び SEM 観察に基づいたものである。この表とほぼ同じ配列で代表的な SEM 写真を、 $\text{Na}$ -テニオライト及び  $\text{Na}$ -四珪素雲母についてそれぞれ図 2.34 から 2.38 にまとめて示した。

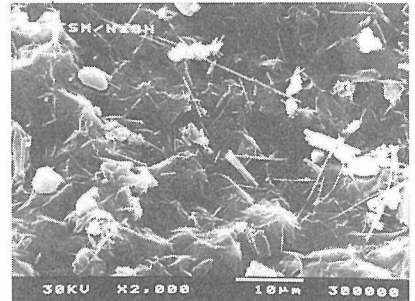
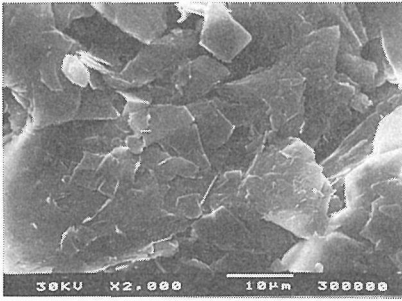
(a)  
Na-テニオライト

(b)  
Na-四珪素雲母

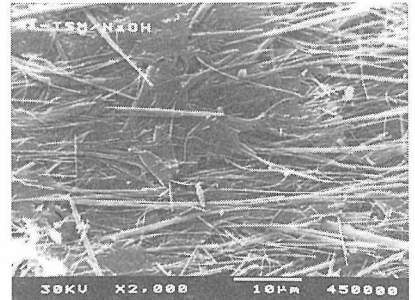
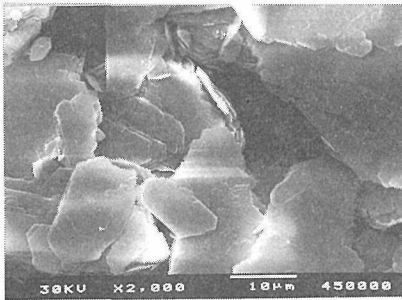
無処理



300°C



450°C



600°C

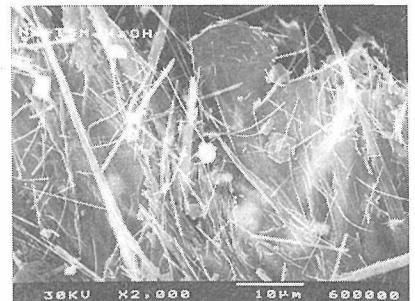
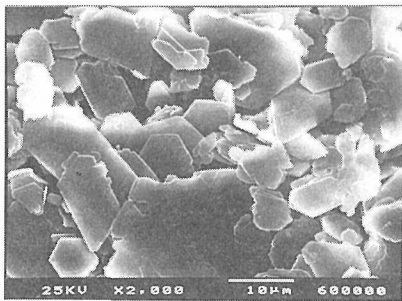


図2.34 原料及び無アルカリ条件での処理 (100MPa・7日間)

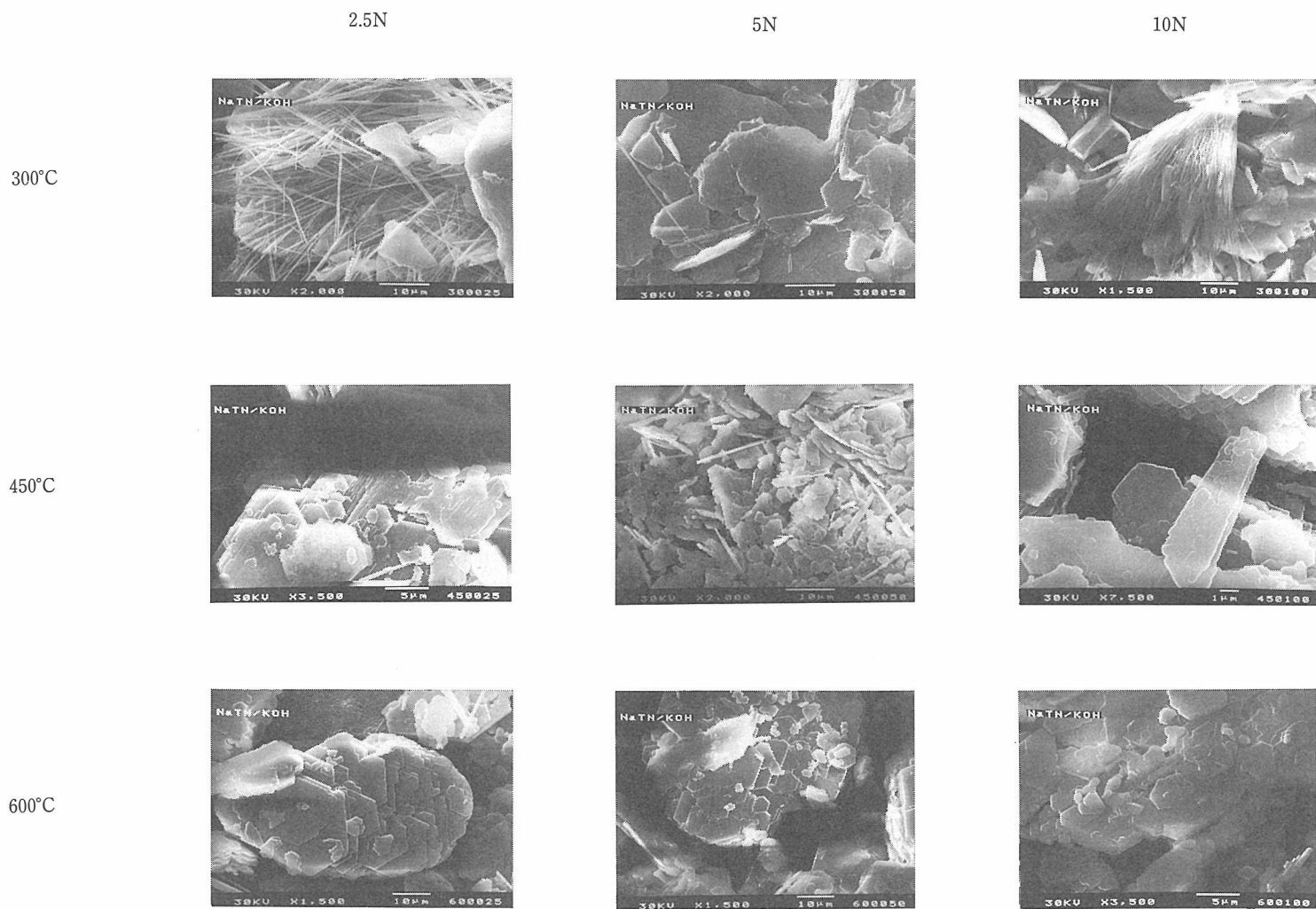


図2.35 Na-TNのKOH添加水熱処理 (100MPa・7日間)

モンモリロナイトに関する研究

表2.10 膨潤性雲母の出発物及び無アルカリ条件下での水熱処理

Na-TSM : Na-四珪素雲母

Na-TN : Na-テニオライト

各欄の左: 相の略号<sup>a)</sup>

// 中: 雲母の底面間隔 (Å)

// 右: X-線での相対強度<sup>b)</sup>

a)

M = 雲母

Q = 石英

Cr = クリストバライト

F = 繊維状鉱物

: NaMg<sub>4</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>15</sub>(OH)

R = リヒテライト

: Na<sub>2</sub>Mg<sub>6</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>22</sub>(OH)<sub>2</sub>

S = 蛇紋石

: Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>

N = NaMgF<sub>3</sub>

b)

VS > S > MS > M > W > VW > tr

	Na-TSM			Na-TN		
出発物	M	12.457	VS	M	12.263	VS
		14.941	S			
	Cr		VW	Cr		VW
300°C	M	15.254	VS	M	12.269	VS
					11.3	W
					9.60	VW
	Cr		VW			
	Q		VW	q		VW
450°C	M	15.145	VS	M	12.258	VS
					9.61	W
	R		VW			
	Q		VW	Q		VW
	F		VW	S		tr
600°C	M	15.02	S	M	12.232	VS
		12.64	W		9.59	S
	Q		MS		14.31	W
	F		MS			
	R		M	Q		VW
	N		W			

表2.11 Na-テニオライトのアルカリ水熱処理  
(100MPa/7日間)

記号等は, 表2.5を参照

アルカリ濃度 温度(°C)	KOH						NaOH											
	2.5N		5N		10N		2.5N		5N		10N							
300	M	10.024	S	M	9.980	S	M	12.212	S	M	12.258	VS	M	12.250	VS	M	12.257	VS
		10.47	S		22.05	M		22.14	MS		9.610	W		14.87	MS		9.623	W
		22.02	MS		9.64	M		9.63	M					9.623	W			
		9.61	M														S	tr
450	M	9.965	VS	M	9.965	VS	M	10.021	VS	M	12.246	VS	M	12.220	S	M	12.228	S
										R	W		9.620	W		9.622	W	
										F	W	F	MW			F	M	
600	M	9.986	VS	M	10.025	VS	M	10.088	VS	M	12.214	VS	M	12.214	S	M	12.56	M
											9.612	MW		9.628	MW			
										F	VW	F	MS	F	MS	F	S	

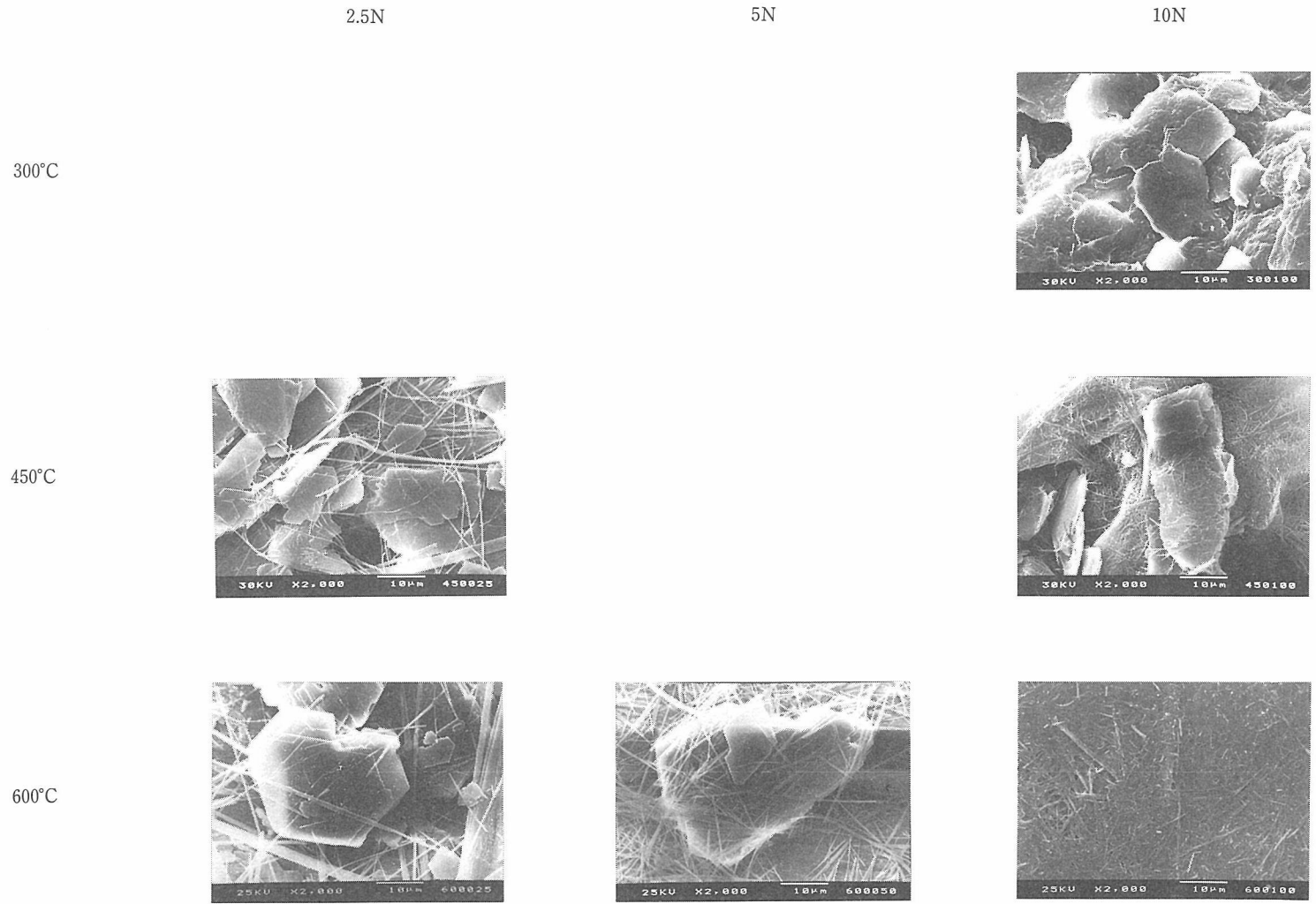


図2.36 Na-チタノライトのNaOH添加水熱処理 (100MPa・7日間)

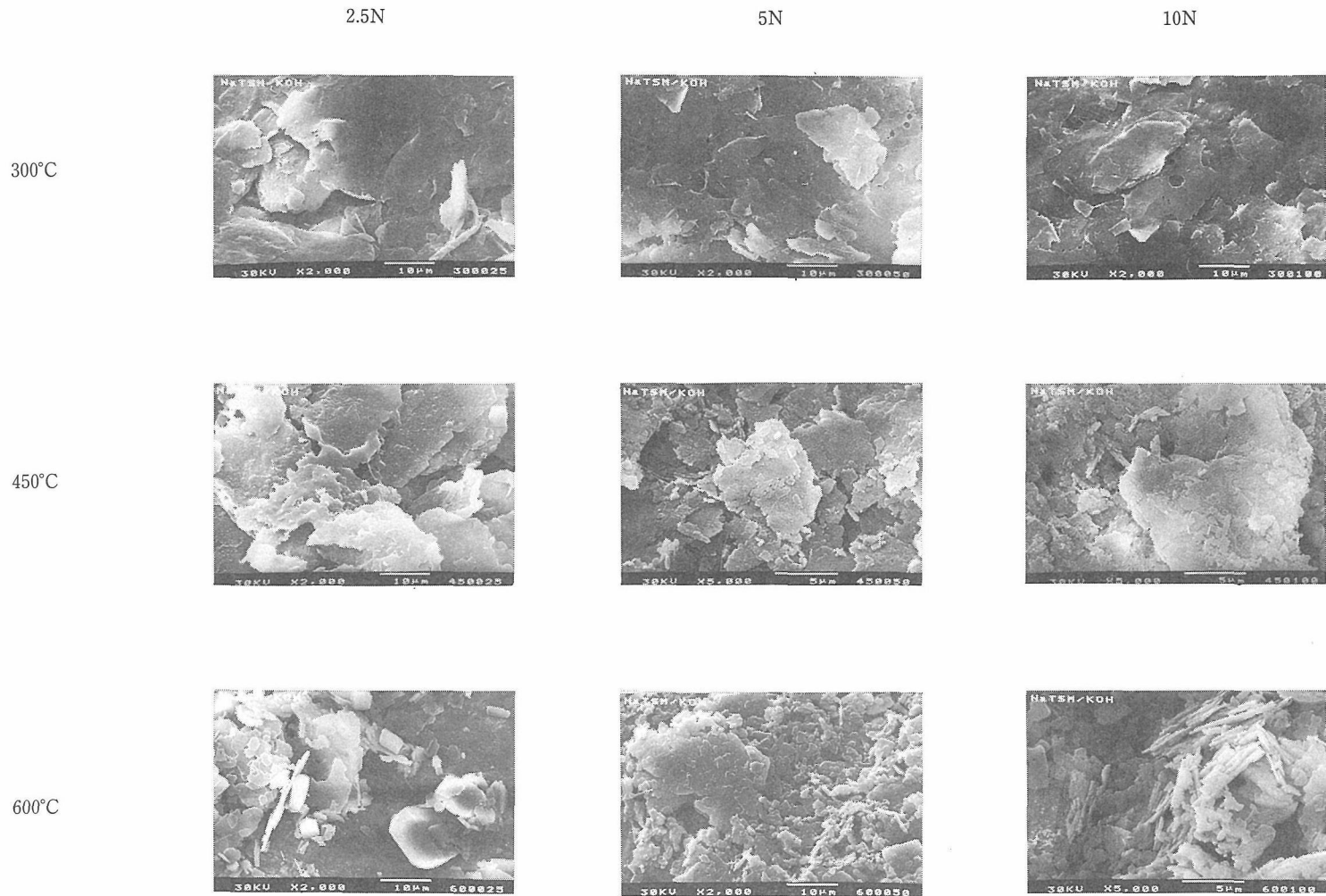


図2.37 Na—四珪素雲母のKOH添加水熱処理 (100MPa・7日間)

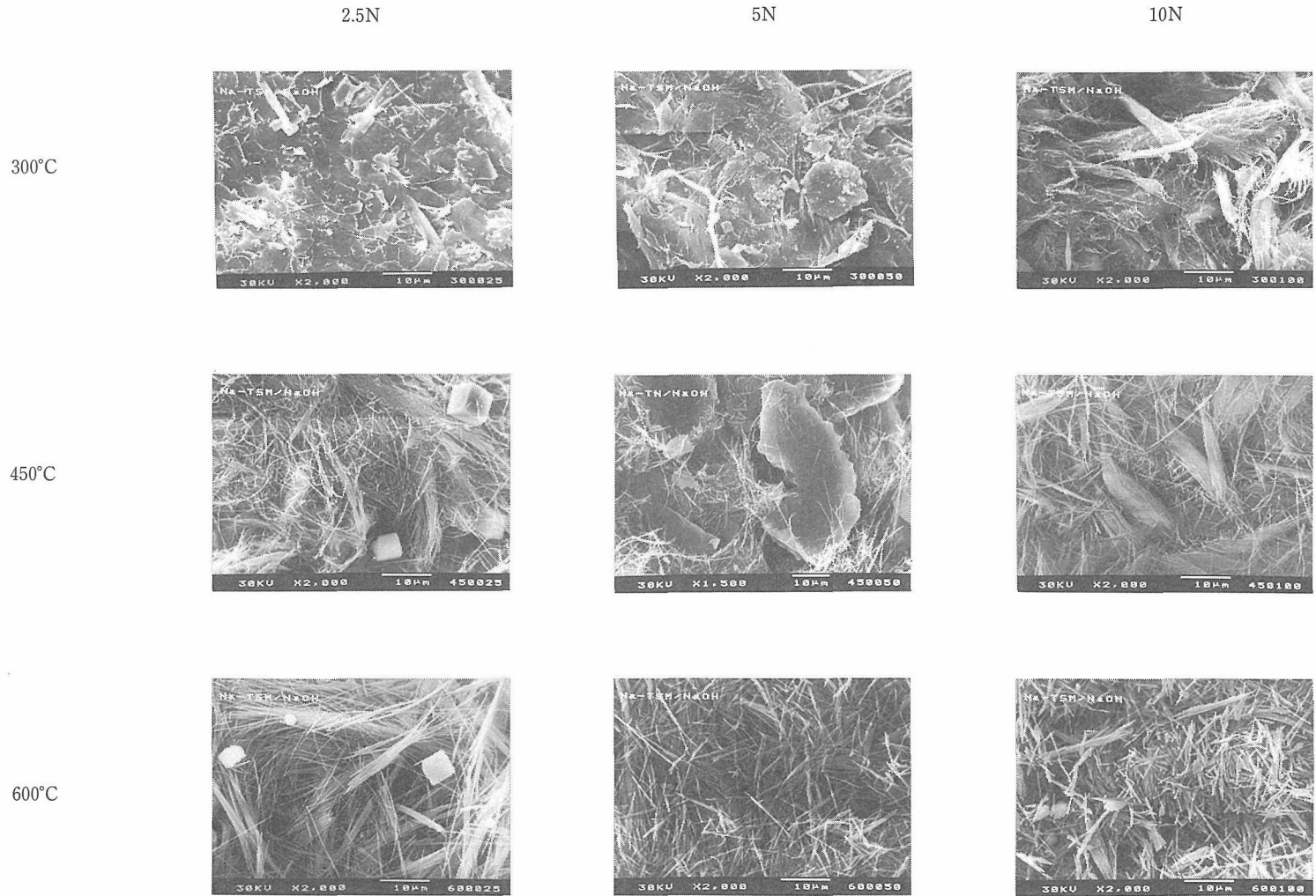


図2.38 Na-四珪素雲母のKOH添加水熱処理 (100MPa・7日間)

(1)テニオライト・無添加： アルカリを添加しない条件で水熱処理をすると(図2.34・a, 表2.10), 処理温度の上昇に伴い結晶性の向上がみられる。出発物は特定の外形をもたないほぼ平板の粒子であり, おおのこの粒子の表面には微細な粒子がほこりのように見える。300°C処理では粒子の形状がより平板的になり更に表面の微粒子も減少する。450°C処理では粒子の結晶性が上がり, 六角板状の雲母の自形が認められ表面の微粒子は全て消失する。最高温度の600°Cの処理では, 結晶性は更に上がり結晶成長の痕跡も明かである。このような処理温度による結晶性の違いは, X一線的には明確ではない。出発物にわずかに認められたクリストバライトが消え石英が現れることその他, 600°Cの処理では雲母のピークの分裂傾向がやや著しくなる。

(2)テニオライト・KOH： KOHを添加した条件での水熱処理によるテニオライトの変化は基本的には, 無添加と同じ傾向である。即ち温度が高い程, 結晶性がよくなる(図2.35)。600°Cでは結晶の外形はもちろんのこと厚み方向の成長も認められる。無添加の場合との最も大きな違いは, 繊維状の生成物が低温処理物には見られることである。これに対応する300°Cの反応物のX一線回折図には繊維状物質に相当する反射はない(表2.11)。雲母の基本ピークである001が, 12.3→9.61~10.5Åとなり, 分裂したりややピーク幅が広がる他に22Å付近にブロードな反射が現れる。450°C及び600°Cではアルカリ濃度の上昇につれ底面間隔がわずかに広がる。さらに反射ピークが鋭くなる傾向も顕著である。

(3)テニオライト・NaOH： この系のSEM写真は一部欠けているが雲母粒子の変化の基本的傾向は, (1), (2)と同様であるが結晶化の程度はやや落ちる(図2.36)。繊維状物質の生成はKOHに比べ明確で, 高温・高アルカリ条件ほど著しく, 600°C・10Nでは粒子の表面は全て繊維に覆われてしまう。繊維の形状は高アルカリ濃度ほど細く, 450°Cの方がやや細い。X一線のデータ(表2.11)との対応で繊維状物は,  $\text{NaMg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_3$ <sup>22)</sup>と同定される。雲母のパターンは出発物と同様であるが, 600°C・10Nでは粘土に似た形状で002以下の高次反射は認められない。

(4)四珪素雲母・無添加： この条件での四珪素

雲母粒子の形状変化は(図2.34,b) テニオライトに比べ著しくなく, 自形を示すようなものは確認できない。即ち結晶性の向上する温度領域では繊維状物質が粒子の表面を覆ってしまう。水熱処理により粒子の独立性は乏しくなり互いに融合したものを生ずるようになる。繊維状物質の形態はやや太く直線的な状態のものが多。300°Cの処理でも繊維の存在が認められるが, X一線的には, 450°Cの試料から(3)で同定したのと同じ $\text{NaMg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_3$ の反射が現れる(表2.10)。

(5)四珪素雲母・KOH： 図2.37に示したように最初不定形の雲母粒子はKOH添加水熱処理温度が上がるにつれ, 300°Cでは雲母の板同志が出発時より更に平べったくなり互いに融合し合う状態になる。450°Cでは縁が丸みを帯びた, 0.5μ程度の粒子が独立して認められる。アルカリ濃度が低い場合は, 融合した板がまだ存在する。650°Cでは粒子は厚みを増し, 独立性が高い。およそ10μ程度の自形を持つ粒子も2.5, 5Nでは見いだされる。これら試料のX一線回折データ(表2.12)は, おしなべて互いによく似ており, 300°C以外の6種の類似性は高い。KOHを添加した水熱処理では, 雲母以外の相の存在はまったく見られない。

(6)四珪素雲母・NaOH： この条件での生成物のSEM写真を図2.38に示したが, 全体にわたり繊維状のものが存在する。繊維の太さは温度が高く, アルカリ濃度が高いほど太くなり, 長さは短くなる。母粒子の四珪素雲母の変化は繊維状物( $\text{NaMg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_3$ )が卓越する高温では不明確となるが, 300°C/2.5, 5Nの様子はKOHを添加した場合に似て互いに融合した平板に見える。X一線で認められる生成物は他に石英, リヒテライト( $\text{Na}_2\text{Mg}_6(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2\text{F}_2$ )等である。

### 2.3.4.3 検討及び結論

通常雲母の層間イオンはKであり, この場合無水状態の底面間隔は殆ど10.0と一定である。層間イオンがNa及びNH<sub>4</sub>に変化すると底面間隔はそれぞれ9.6と10.25へと変わる<sup>23)</sup>。KOH添加処理により得られた雲母の底面間隔は, 層間イオンがNa→Kと変わった場合に予期される値とほぼ同じであり, 層間イオンがKに変わっていると判断できよう。アルカリ濃度及び温度による底面間隔の変化の傾向はテニオライト及び四珪素雲母について同様である。即ちアルカリ濃度が高くなるにつれ



表2.12 Na-TSMのアルカリ・水熱処理  
(100MPa/7日間)  
記号等は、表2.5を参照

アルカリ濃度 温度(°C)	KOH						NaOH					
	2.5N		5N		10N		2.5N		5N		10N	
300	M 9.965 10.34	S	M 9.960 10.3	S	M 9.978	VS	M 12.385	S	M 12.403	VS	M 12.5 10.3	W MW
									F	W	F	S
450	M 10.032	VS	M 10.065	VS	M 10.100	VS	F	S	F	S	F	S
							Q	MS			R	W
							N	M				
							MgF <sub>2</sub> ?	M				
600	M 10.028 9.654	S M	M 10.063 9.7	VS W	M 10.105	VS	F	S	F	S	M 12.7	M
							N	MW	R	W	F	S
											R	W

間隔が開き高温処理でも同様の傾向が認められる。これは金雲母をKOH処理した場合とよく似た傾向でありF/OH交換が起こっている可能性をも示す。更に繊維状物質が卓越しない限り生成物の結晶性は、金雲母の場合と同様に向上し溶解再析出を強く示唆する。KOH添加の場合のみ測定した溶出フッ素イオンの量も600度領域では数十パーセントになっていることは繊維状物の殆ど認められないテニオライト-KOH系ではその可能性が高い。しかしながら二八面体型雲母のF-及びOH-型の底面間隔には違がないことから<sup>24)</sup>八面体面体位置がすべて占められている三八面体型の金雲母に対し、この位置の内1/6が空の四珩素雲母で予測されるF-及びOH-型の底面間隔の違いは、小さいと予測できる。本実験で八面体位置がすべて占められているテニオライト及び四珩素雲母について変化の傾向及びその絶対値が同じことはF/OH交換を主張するには否定的材料である。

テニオライトのKOH添加の場合SEM観察とX-線図形の対応は、比較的よい。出発物は外形が様々な不定形粒子だが、水熱処理により雲母の自形の発達が高温度側で顕著になる傾向が認められる。これはアルカリの有無に関わらず共通である。X-線図形でも結晶性の向上に対応するように雲母のピークが鋭くなる。KOH添加、450, 600°C処理での雲母のパターンは互いによく似ている。双方の雲母共KOH濃度の増加と温度上昇に伴い底面間隔がやや大きくなる傾向がある。

冷却速度を遅くして合成した四珩素雲母には角閃石系石綿であるフッ素リヒテライトが著しく多く共生する傾向が報告されているが<sup>25)</sup>、本研究でこの系に多く認められた繊維状生成物も母体のこのような性質を反映したものであろう。この数百度で長時間保持するという実験条件が、徐冷と似た効果を与えたと考えられる。特にアルカリの無い条件での生成はこのことを強く支持する。従ってこの繊維状物質の生成には、溶解再析出は関わらず、直接雲母から生成すると推定される。

F/OH交換については明確な結論を下すことが出来なかったが、ここで取り扱った膨潤性雲母の反応性は金雲母に比べ当初の予想どうり高く、600°CではX-線的には100%の反応率を示した。双方の雲母共にNaOHを用いた条件で繊維状物質を多量に生成することは、三種のアルカリを用いた金雲母の処理で、NaOHを用いた場合の効果が最も大きかったことと関連し、NaOHの強い溶解作用を再確認することとなった。又本実験で出発物及びアルカリに関係なく共通にNaMg<sub>4</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>15</sub>(OH)<sub>3</sub>を生成したのも雲母と石綿の構造上の類縁からも興味深い。

#### 参考文献

- 1) 須藤俊男, "粘土鉱物学", 岩波書店 (1974) 等
- 2) 野田稻吉, 特許, 138642, (1940).
- 3) 後藤一敏, 花房道爾, 山内力, "ファインセラミックス", 1, 200, (1980).

- 4) R.A. Hatch, R.A. Humphrey & C.E. Worden, U.S. Bur. Mines, Rept. Invest., No. 5283, 1 (1956).
- 5) 野田稲吉, 住吉義博, 若山俊彦, 工業化学雑誌, 59, 13, 30, (1956).
- 6) N. Daimon, Y. Ito & M. Hirao, Mem. Fac. Eng. Nagoya Univ., 12, 136, (1960); 大門信利, 伊藤洋治, 平尾穂, 工業化学雑誌, 64, 1530, (1961).
- 7) H. Takeda & J.D.H. Donnay, Acta Cryst., 20, 638 (1966).
- 8) H. Toraya, S. Iwai, F. Marumo, M. Daimon & R. Kondo, Z. Krist., 146, 42 (1976).
- 9) J.L. Munoz & H.P. Euguste, Am. Mineral., 54, 943 (1969).
- 10) J.L. Munoz & S. Ludington, Am. J. Sci., 274, 396 (1974).
- 11) J.L. Munoz & S. Ludington, Am. Mineral., 62, 304 (1977).
- 12) T. Noda & R. Roy, Am. Mineral., 41, 929 (1956).
- 13) H. Yamada, T. Fujita & H. Nakazawa, 日本セラミックス協会論文誌, 96, 1041 (1988).
- 14) J.V. Smith & H.S. Yoder, Am. Mineral., 39, 326 (1954).
- 15) 野田稲吉, 潮真澄, 工業化学雑誌, 67, 292 (1964).
- 16) S. Komarneni & R. Roy, Clay Minerals, 21, 125 (1986).
- 17) A. Baronnet, Am. Mineral., 57, 1272 (1972).
- 18) J.W. Morse & E.H. Casey, Am. J. Science, 288, 537 (1988).
- 19) A. Baronnet, Estudios geol., 38, 185 (1982).
- 20) カリテイ, "X-線回折要論", アグネ, p. 271-274 (1961).
- 21) 宇田川重和・浦部和順・井川博行・三浦直樹, 粘土科学, 21, 101 (1981).
- 22) Drits et al., Sov. Phys. Crystallogr., 19, 737 (1974): JPCDS No. 33-1264.
- 23) 白水晴雄, "粘土鉱物学", 朝倉書店, p. 140 (1988).
- 24) H.S. Yoder & H.P. Eugster, Geochim. Cosmochim. Acta, 8, 225 (1955).
- 25) 西川直宏・北島罔夫・浅賀喜与志・大門正機・近藤連一, 窯業協会誌, 88, 204 (1980)

### 3. モンモリロナイトの膨潤性とその応用に関する研究

#### 3.1 はじめに

モンモリロナイトおよびその一族であるスメクタイトが、他の無機化合物と大きく異なり、有機巨大分子と類似した挙動をとる最も特徴的な性質の一つが、水に対する「膨潤性」である。粒径2ミクロン程度以下のモンモリロナイトの粉体に水を加えて固/液比5%程度にしたものは粘性のある液状となり、静置すると容器を逆さにしても流出せず、強く震蕩することにより再び流動性を取り戻すチクソトロピーを示す。寒天液など有機高分子に見られるこの性質は、モンモリロナイトが結晶の層間に多量の水を含み、ほとんど層間が解離して、二次元の珪酸塩の巨大分子が水に分散した状態になった時の性質として説明できる。

上記のモンモリロナイトの粉体は加水せずにそのまま空中に放置すると、空中の相対湿度の多寡に応じて層間の水分子の層の数を1, 2, 3層と段階的に変え、湿度センサーと湿度緩衝機能の両者を併せ有している。

これらの興味ある性質は後述する有機化合物包接能とともに、モンモリロナイトが水や有機物など生命体の構成要素と極めて親和的であって、例えば化学進化が無機界から有機界に引き継がれたとする生命の起源の新しい考え方にとって詳細に調べられるべき重要な性質である。

膨潤性は結晶の側から見ると層間の解離すなわち劈開であって水熱条件下での結晶成長とは矛盾する現象である。その上、膨潤性の有無、程度、挙動はモンモリロナイトの層間にある交換性陽イオンの種、量あるいは結晶のサイズ、完全性の程度など様々なパラメータに因って大きく変化する。従ってモンモリロナイトの高結晶度化にとってもその機構をできるだけ明らかにする必要がある。本研究でもこの問題に努力を傾注したが、天然試料を用いた実験では、なかなか明瞭な結論を得るのは難しい。高結晶度モンモリロナイトを得る研究とそのために必要な膨潤機構の理解とは現在のところ鶏卵関係にある。その成果を本章2節に詳

述した。

一方、膨潤機構に関する研究の進展を待つまでもなく現象が他の無機化合物に比べて特異であるので、現在の知識の上にこの現象を利用した応用研究は可能である。粘土が利用されて来た歴史は長いのでその利用の態様には人間の知恵の集積があるが、それらは全て各種粘土鉱物の集合体としての粘土の利用であって低コストの土石利用である。この粘土の利用形態に比べて、最近のファインセラミックスはむしろ、物理・化学的に高純度・超高純度な高価な素材を用いて新しい機能・高度な機能を果たせることにより可能性の枠を広げコストのバランスを取る考えに立っている。その意味では粘土の精製が「水簸」だけであり、また高度に水簸されたモンモリロナイトが市販されているにも拘らずその利用に見るべき物がない現状は、精製法と精製されたものの応用に関する研究の必要性を示している。本研究では精製法に関して報告すべき成果が得られなかったが、「モンモリロナイト多孔体」と言う興味ある材料候補を得たので本章3節に詳述した。

#### 3.2 モンモリロナイトの膨潤機構

##### 3.2.1 はじめに

モンモリロナイトをはじめとする膨潤性粘土鉱物(スメクタイト)は、2:1層内の強いイオン共有性結合に比べて比較的弱い結合よりなる2:1層間に無機化合物及び有機化合物を包接(インターカレーション)し、容易に複合体を形成する。最も一般的なゲストは水であり、スメクタイトには通常包接されている。

スメクタイト層間中に包接された水(層間水)の構造に関しては数多くの研究があるが、現在のところ層間水分子は多かれ少なかれ規則的に配置され、水分子同志、ケイ酸塩層表面及び層間の陽イオンと相互に影響しあっていると考えられている<sup>1)</sup>。層間水の構造は基本的には氷Iの構造に似た六角網状と推定されている<sup>2)</sup>が、その詳細な点に関しては未だ解決されていない。

水分子のスメクタイト層間への包接に関する報告は数多くある。特に相対湿度変化に伴う層間水量の変化すなわち底面間隔の変化に関しては詳しく研究され、層間の交換性陽イオンの種類・ケイ酸塩層の化学組成・層電荷の大きさ・電荷を有する位置・構造中の水酸基の配向角度等の結晶化学的因子の違いによってその膨潤挙動が異なることが明らかにされつつある<sup>3),4),5),6)</sup>。例えば、Na-モンモリロナイトは相対湿度の変化に伴ってその底面間隔を、約10Å（相対湿度0%）・12.4Å（40—50%）・15.6Å（70—90%）・18.8Å（100%）へと段階的に変化させる。この底面間隔値は、先の層間水構造モデルを考慮するとそれぞれ層間領域に0分子水層・1分子水層・2分子水層・3分子水層の水分子が存在することに対応する。

層間の交換性陽イオンをNaイオン、Liイオンで置き換えたモンモリロナイトを水に膨潤させると、その底面間隔値は上記のいわゆる“interlamellar swelling”（層間内膨潤）で観測した底面間隔値より大きな値を示し、無限にまで広がるとも考えられている<sup>7),8),9),10)</sup>。このような膨潤挙動は上記と区別し、特に“osmotic swelling”と呼ばれている。この要因は上に述べた“結晶化学的因子の違い”と考えられているが未だ確立していない。さらにその要因もさることながら“osmotic swelling”状態にある場合のケイ酸塩層と水分子層との配置関係も未だ確立していない。

今回数種の“homoinonic”（層間の交換性陽イオンを特定のイオンのみにした状態）なスメクタイトの膨潤挙動を系統的に調べ、その現象の初等統計力学的取り扱いを試みた。

## 3.2.2 実 験

### 3.2.2.1 出発物質

(a) Na-モンモリロナイト：山形県左沢月布鉱山産ベントナイト（新世代第三紀中新世の凝灰岩の変質）を水簸・精製したモンモリロナイトを用いた。このモンモリロナイトは層間イオンとして、Na<sup>+</sup>（87%）・Ca<sup>2+</sup>（10%）・K<sup>+</sup>（3%）を含んでいる<sup>11)</sup>。以下このNaに富むモンモリロナイトをNa-モンモリロナイトと呼ぶ。

(b) Li-モンモリロナイト：上のNa-モンモリロナイトを1MのLiCl溶液に加え、攪拌・一晚保持・遠心分離の操作を3回繰り返し、層間陽イオンをLiに置換した。その後このLi飽和モンモリ

ロナイトを繰り返し蒸留水で洗浄し、過剰の塩を取り除いた。その場合残存しているClイオンはAgNO<sub>3</sub>でチェックした。この様にして得たLi飽和モンモリロナイトを以下Li-モンモリロナイトと呼ぶ。

(c) K-モンモリロナイト：Li-モンモリロナイト作製と同様のバッチ法に従い、KCl溶液を用いてK飽和モンモリロナイトを得た。以下このK飽和モンモリロナイトをK-モンモリロナイトと呼ぶ。

### 3.2.2.2 XRD測定用試料

以上3種類のモンモリロナイトを各々所定量の蒸留水と機械的に均質に混合してゾルを作製した。その場合の固/液比は約0.2~8まで変化させた。各ゾルは密閉容器に7日間保持した後XRD測定用試料とした。各試料の含水量はゾルを160°Cで50時間保持した後の脱水減量より求めた。

### 3.2.2.3 XRD測定

XRD測定はゾルを密閉容器から取り出しガラス板上に塗り付けた後できるだけすばやく行った。その場合試料の相対湿度は制御しなかった。XRD測定は開封直後だけでなくその後の底面間隔の時間変化さらに温風乾燥による底面間隔変化も測定した。

XRDの測定条件は、FeK $\alpha$ 線を用い、2 $\theta$ で1度まで測定するために発散スリット（DS）は1/6度、受光スリット（RS）は0.2mm、散乱スリット（SS）は1/6度とした。但し、K-モンモリロナイトで2 $\theta$ が3度から11度の測定に際しては、DSを1/2度、RSを0.2mm、SSを1/2度とした。

測定の補正は合成フッ素雲母（ $d(001) = 9.981\text{\AA}$ ）及び1-テトラデカノール（ $d(001) = 39.90\text{\AA}$ ）を外部標準試料として行った。

## 3.2.3 結 果

### 3.2.3.1 Li-モンモリロナイトの膨潤

Li-モンモリロナイトの含水量の増加に伴うXRDプロファイルの変化を図3.1に、図3.1のL-65のサンプルのXRDプロファイルの時間変化を図3.2に示した。さらにLi-モンモリロナイトと含水量との関係を表3.1及び図3.3に示した。図3.1に示したようにLi-モンモリロナイトの001ピークは含水量の増加に伴い底角側に単調に移動する。さらにその逆のプロファイル変化が図3.2に認められた。従ってLi-モンモリロナイトの底面間隔

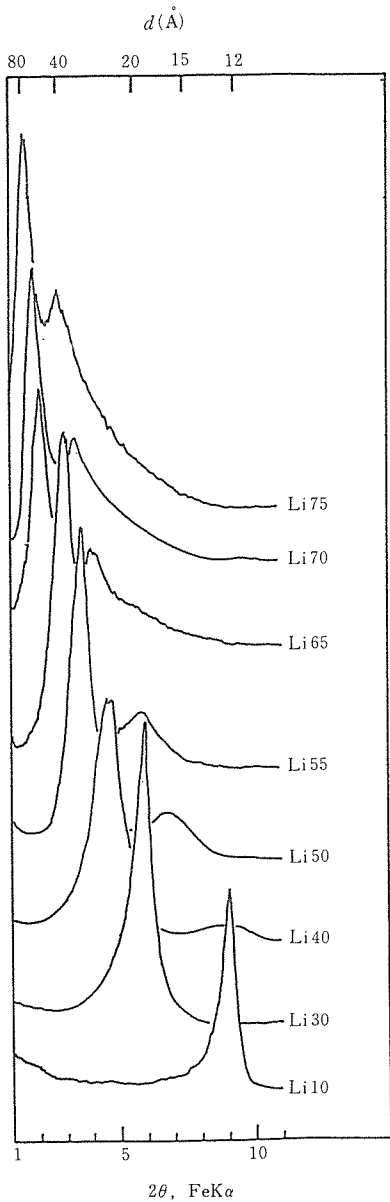


図3.1 Li-モンモリロナイトの含水量の増加に伴うXRDプロファイルの変化。

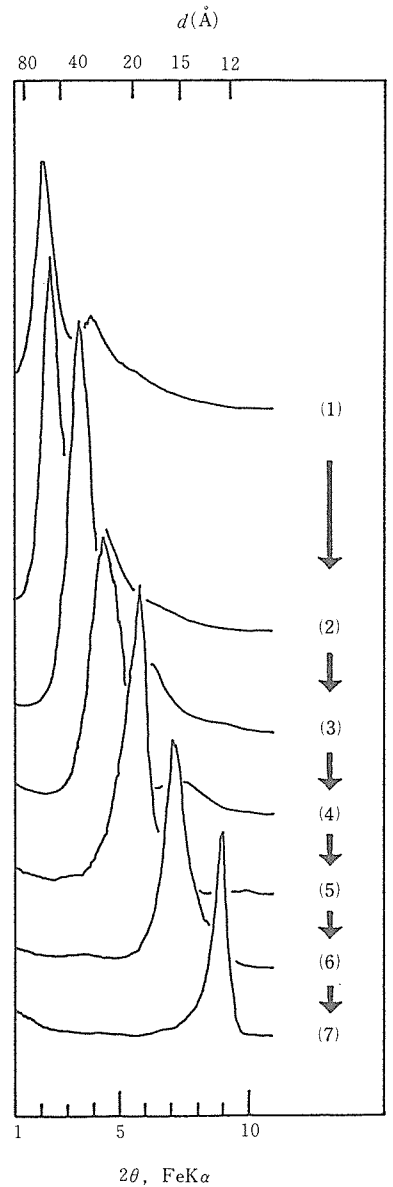


図3.2 Li-モンモリロナイト(L-65)のXRDプロファイルの時間変化。(1)から(7)へ時間経過を示す。

の増加は、単に層間水の出入りだけに依存していることは明らかである。図3.3に示したLi-モンモリロナイトの底面間隔と含水量すなわち $n$ 値 (Li-モンモリロナイトの構造化学式を $\text{Li}_{0.66}(\text{Mg}_{0.66}\text{Al}_{3.34})\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と表現した場合の $n$ 倍の $\text{H}_2\text{O}$ の $n$ 値)との1次の関係は、Li-モンモリロナイトの膨潤は見かけ上“水分子層の規則的積み重ね”によることを示している。この結果は先の報告<sup>7),8)</sup>と矛盾していない。

### 3.2.3.2 Na-モンモリロナイトの膨潤

Na-モンモリロナイトの含水量の増加に伴うXRDプロファイルの変化を図3.4に示した。図3.4中のサンプルNa75及びNa50のXRDプロファイルの時間変化を図3.5(a)及び(b)に示した。Na-モンモリロナイトの底面間隔と含水量すなわち $n$ 値 (Na-モンモリロナイトの構造化学式を $\text{Na}_{0.66}(\text{Mg}_{0.66}\text{Al}_{3.34})\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と表現した場合の $n$ 値)との関係を表3.2, 図3.6に示した。図

表3.1 Li-モンモリロナイトの膨潤

#	Li-モンモリロナイト (重量分率)	水 (重量分率)	n 値	底面間隔(Å)
Li0	100	0	0	10
Li10	80.8	19.2	9.5	12.2
Li25	65.5	34.5	21.1	19.3
Li35	58.3	41.7	28.7	22.4
Li40	52.6	47.4	36.2	24.4
Li45	48.2	51.8	43.3	30.7
Li50	43.7	56.3	51.7	31.3
Li55	40.5	59.5	59.0	37.4
Li60	34.5	65.5	76.3	42.7
Li65	30.2	69.8	92.8	52.9
Li70	25.8	74.2	115.5	58.2
Li75	22.3	77.7	139.9	71.2

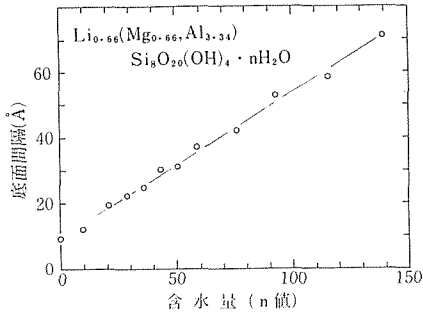


図3.3 Li-モンモリロナイトの底面間隔の含水量・n 値依存性。n 値については本文参照のこと。

3.4及び図3.5に示したような“可逆的”XRDプロファイルが得られたことにより, Na-モンモリロナイトの膨潤はLi-モンモリロナイトのそれと同様に単に“層間水”の包接・離脱によると考えられる。

含水量の増加に伴いNa-モンモリロナイトの底面間隔は, n 値が25以下では10Å, 12.4Å, 15.5Å, 19Åと段階的に増加する。このd-値は従来の報告<sup>3),4),5),6)</sup>にある相対湿度変化下での挙動と同一で, 各々層間に水分子が0層・1層・2層・3層積み重なった場合と見なすことができる。

n 値が25~50でのNa-モンモリロナイトの膨潤はLi-モンモリロナイトの挙動と大きく異なる。底面間隔が19Åの相が出現した後, Na-モンモリロナイトの底面間隔は含水量の増加に伴って単調に増加せず, 39Åの高膨潤度相との共存を確認し

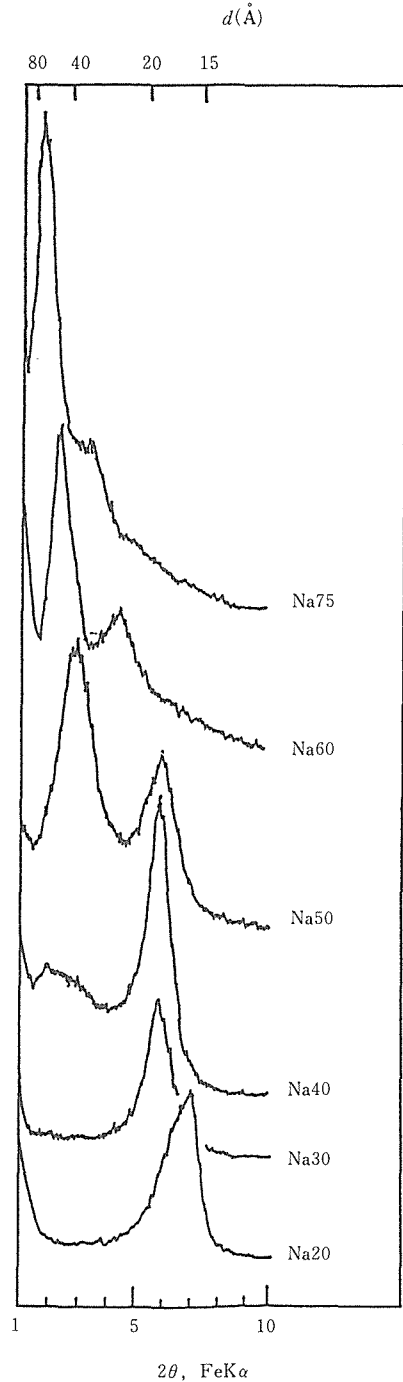


図3.4 Na-モンモリロナイトの含水量の増加に伴うXRDプロファイルの変化。

た。含水量の増加に伴い19Å相の積分強度は弱くなる一方, 39Å相の積分強度は強くなった(図3.4)。39Å相の(002)ピークと, 19Å相のピークとが重なり会うためその強度比すなわち存在比の

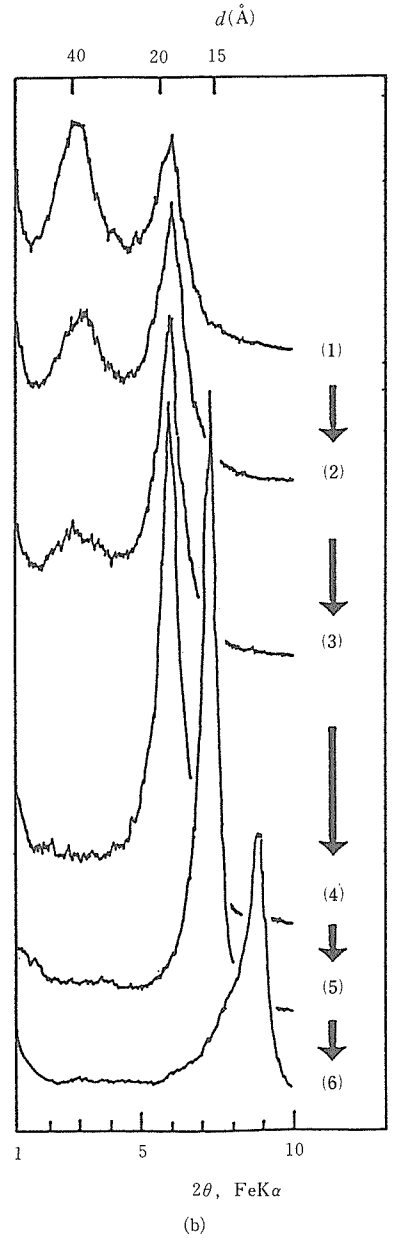
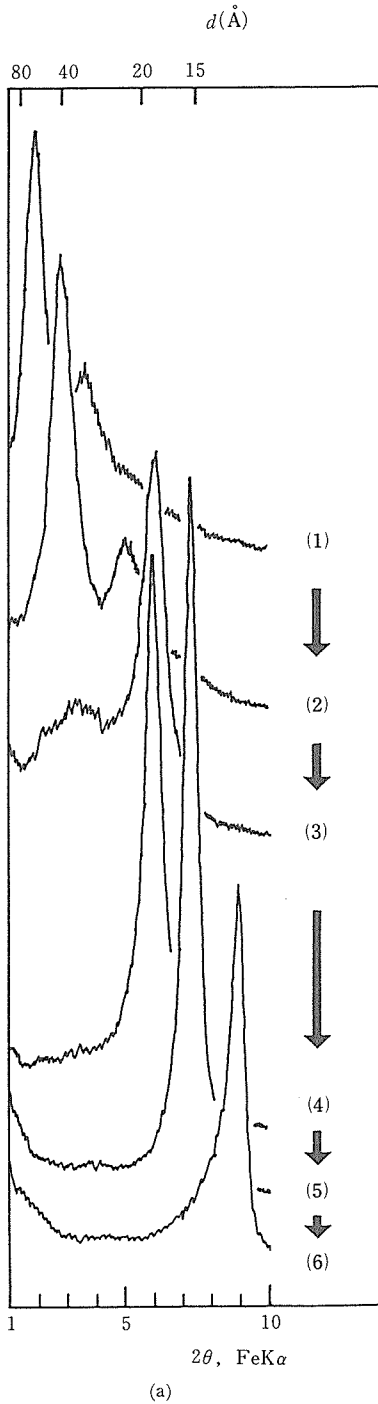


図3.5 Na-モンモリロナイトのXRDプロファイルの時間変化を示した。(a)試料Na75。(b)Na50。(1)から(6)へ時間経過を示す。

定量的見積りは困難である。

$n$ 値が60以上では001のピークは含水量の増加に伴って単調に低角側に移動し(図3.4), 底面間隔と含水量・ $n$ 値との関係は, Li-モンモリロナイ

トの場合と同様に一次の関係であった(図3.6)。以上の挙動は先の報告<sup>7),8),9),10)</sup>と矛盾しない。

### 3.2.3.3 K-モンモリロナイトの膨潤

K-モンモリロナイトの含水量の増加に伴う

表3.2 Na-モンモリロナイトの膨潤

#	Na-モンモリロナイト (重量分率)	水 (重量分率)	n 値	底面間隔(Å)
Na0	100	0	0	10
Na5	88.9	11.1	5.1	12
Na10	80.8	19.2	9.7	15.3
Na15	77.7	22.3	11.7	15.4
Na20	71.2	28.8	16.5	16
Na25	66.4	33.6	20.6	18.2
Na30	62.2	37.8	24.8	18.8
Na35	57.5	42.5	30.1	18.8, ~39
Na40	52.7	47.3	36.6	18.8, ~39
Na45	48.9	51.1	42.6	18.8, 39
Na50	44.8	54.2	49.3	18.8, 39
Na54	41.7	59.3	58.0	39
Na58	36.5	63.5	71.0	42
Na60	32.6	67.4	84.3	44.4
Na70	31.0	69.0	92.7	49.3
Na75	25.9	74.1	116.6	61.6

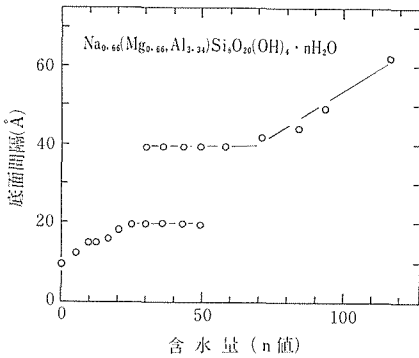


図3.6 Na-モンモリロナイトの底面間隔の含水量・n 値依存性。

XRDプロファイルの変化を図3.7に示した。図3.7の左図は2θで0-5度、右図は3-11度の領域のXRDプロファイルをフルスケール及びスリット系を変えて測定した結果である。

Li-モンモリロナイト及びNa-モンモリロナイトのXRDピークに比較して、K-モンモリロナイトのピーク強度は弱くかつブロードであった。含水量の増加に伴って001ピークは低角側に移動せず約15Åの値を示した。さらにサンプルK70より含水量が多い場合のXRDプロファイルは、“純粋な水”のXRDプロファイル<sup>9),12)</sup>と同様と見なせる。

各試料ゾルの粘性はLi-モンモリロナイト及び

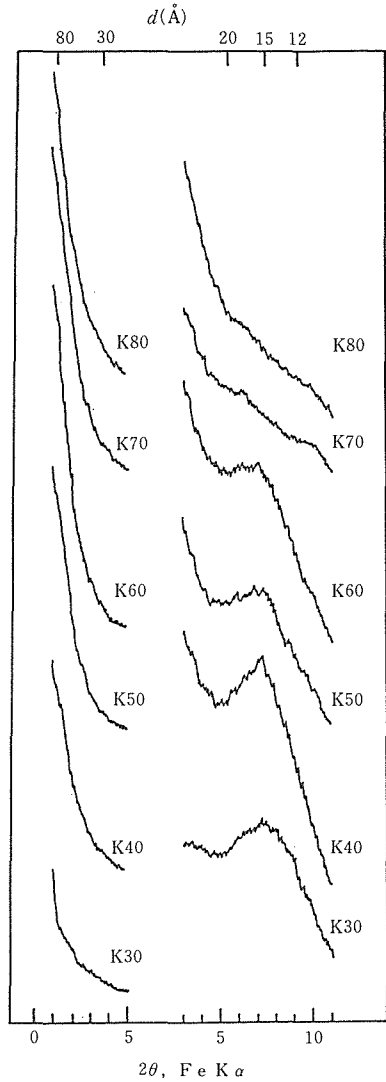


図3.7 K-モンモリロナイトの含水量の増加に伴うXRDプロファイルの変化。

Na-モンモリロナイト試料の粘性に比較して明らかに低く、均質なゾルを形成していないと見なせる。さらに水の重量%が90に近い試料では、ゾルと“水”との2相共存がみられた。

K-モンモリロナイトの底面間隔は含水量・n 値に依存せず約15Åの値を示した(図3.8及び表3.3)。この結果は、“無限膨潤”説<sup>13)</sup>及び“15Å相と90Å相との共存”説<sup>9)</sup>と異なる。しかしながらゾルと“水”との2相共存を確認したこと、さらに90Å相に相当するピークが存在しないことより、K-モンモリロナイトの膨潤は15Åすなわち2分子水層までと考えられる。



### 3.2.4 議 論

#### 3.2.4.1 Li-, Na-, K-モンモリロナイトの膨潤構造

Li-, Na-, K-モンモリロナイトの底面間隔の含水量依存性すなわち  $n$  値依存性を図3.9にまとめた。

$n$  値が20以下ではLi-, Na-, K-モンモリロナイトの膨潤挙動は異ならず10Å, 12.4Å, 15.5Åと段階的に増加する。この挙動は、各々層間に水分子が0層・1層・2層積み重なった場合と考えられる。従って層間に水分子層を1層形成するのに必要な水分子の数は約7となる。

$n$  値が20以上のLi-, Na-, K-モンモリロナイトの膨潤挙動の違いは、交換性陽イオンの違いに由来していると考えざるをえない。

$n$  値が60以上の領域において、K-モンモリロナイトが2分子水層までしか膨潤しないのを除くと、Li-及び、Na-モンモリロナイトの底面間隔と  $n$  値との関係が同一であるのは、これらの膨潤挙動は“シリケート層と水分子層の単なる積層”によることを示唆していると考えられる。

#### 3.2.4.2 Li-, Na-, K-モンモリロナイトの膨潤挙動の初等統計力学的取り扱い

図3.8よりLi-, Na-, K-モンモリロナイトの水に対する膨潤挙動は“シリケート層と水分子層の単なる積層”と仮定できる。さらに40Å以上の底面間隔は二層間の統計上の平均値であるとする、この挙動には2成分系合金の規則-不規則転移に対するBragg-Williamsの理論的取扱いを適用することができる。

AB $n$ 型合金の取り扱いで、副格子への各元素の

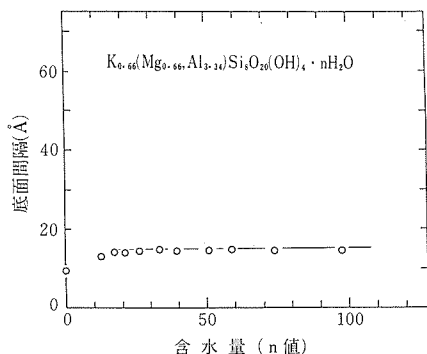


図3.8 K-モンモリロナイトの底面間隔の含水量・ $n$  値依存性。

分配を決める目安としてorder parameterを導入し規則、不規則状態を記述したと同様に、今回のモンモリロナイト/水系では、シリケート層と水分子層の一次元積層を考え、副格子へ占めるべきシリケート層と水分子層が入った規則型と、副格子へまったくrandomにシリケート層と水分子層が入った完全不規則型を考える。従ってモンモリロナイト/水系の内部エネルギーは、最隣接原子仮定にしたがって、シリケート層間の相互作用エネルギー、水分子層間の相互作用エネルギーとシリケート層-水分子層間の相互作用エネルギーと各々の対の数の積の和と、配列の総数からBoltzmanの関係式で導かれるエントロピーとの和と表現できる。この取り扱いには付録に詳しく説明した。

モンモリロナイト/水系の自由エネルギーのモデル計算の一例を図3.10に示した。水分子層-水

表3.3 K-モンモリロナイトの膨潤

#	K-モンモリロナイト (重量分率)	水 (重量分率)	$n$ 値	底面間隔(Å)
K0	100	0	0	10
K25	75.8	24.2	13.2	13.5
K30	70.5	29.5	17.3	14.2
K35	66.3	33.7	21.0	14.0
K40	61.2	38.8	26.2	14.6
K45	55.1	44.9	33.7	15.3
K50	50.8	49.2	40.1	14.7
K55	44.4	55.6	51.8	14.7
K60	40.9	59.1	59.8	15.0
K65	35.6	64.4	74.9	14.6
K70	29.5	70.5	98.9	14.6

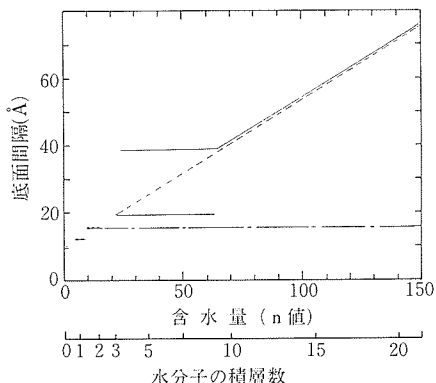


図3.9 Li-, Na-及びK-モンモリロナイトの底面間隔の含水量・ $n$  値依存性。点線：Li-モンモリロナイト。実線：Na-モンモリロナイト。一点鎖線：K-モンモリロナイト。

分子層間の相互作用エネルギーは、水の融解エネルギーと見なして1.5kcal/mol, シリケート層—シリケート層間の相互作用エネルギーはマイカの層分離に必要なエネルギーと見なして3 kcal/molと仮定した。交換性陽イオンの違いを水分子層—シリケート層の相互作用エネルギーの差で表現し、ここでは3, 6, 12kcal/molとした。水分子層—シリケート層間の相互作用エネルギーの増加にともない完全不規則型より規則型の内部エネルギーが低くなる。3 kcal/molの場合、完全不規則型のエネルギーが低く、この場合底面間隔は統計学上の平均値として含水量と共に単調に増加すると考えられ、Li—モンモリロナイトの膨潤挙動に相当すると見なせる。6 kcal/molの場合、規則型の3分子水層と完全不規則型の10分子水層が共存する場合の方が規則型の5分子水層, 6分子水層が共存する場合よりエネルギー的には有利で、これはNa—モンモリロナイトの19Åと40Åの存在を示唆していると思なせる。しかし規則型の3分子水層と完全不規則型の10分子水層の共存は一義的に決まらず、他の組合せもあり、この点は今後の問題点である。12kcal/molの場合には、規則型の2分子水層とliquid waterとの共存がエネルギー的には完全不規則型のそれに対応する相より得であり、このことはK—モンモリロナイトの膨潤挙動に相当すると見なせる。しかしこの組合せも一義的に決まらず、この点が問題点として残る。

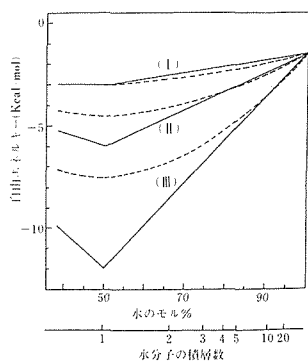


図3.10 モンモリロナイト/水系の自由エネルギーのモデル計算。水分子層間の相互作用エネルギーは1.5kcal/mol, シリケート層間の相互作用エネルギーは3 kcal/molと仮定した。さらに水分子層—シリケート層間の相互作用エネルギーとしては、(I) 3 kcal/mol, (II) 6 kcal/mol, (III) 12kcal/molの値を仮定した。実線：規則型。破線：完全不規則型。

この要因は、今回のモデルでは、相互作用エネルギー等のパラメータの最適化の不備、各相互作用エネルギーを空間的に平均化した点にも問題はあがあるが、最大の問題点は、このモデルでは規則型モンモリロナイト結晶は無限の大きさを持つ完全結晶と仮定した点にあると思われる。従ってその内部エネルギーのエントロピー項が0となり、内部エネルギー曲線は直線として表現された。今後は結晶の大きさを考慮にいれ、それに伴うエントロピー項を含む計算を行えばNa—モンモリロナイトに見られた2相共存を一義的に説明できると考えられる。

しかしながら、水分子層間、シリケート層間、及び両層間の相互作用エネルギーだけを考慮にいられた今回の規則—不規則型転移モデルで交換性陽イオンの違いによる膨潤挙動の違いを一応説明できたことは成功に値すると判断できる。

#### 参考文献

- 1) V.C. Farmer and J.D. russell, Trans. Faraday Soc., **67**, 2737 (1971).
- 2) S.B. Hendricks and M.E. Jefferson, Amer. Mineral., **23**, 863 (1938).
- 3) Glaeser, R. and Mering, J., Comp. Rend. Hebd. Seanc. Acad. Sci., Paris, **267**, 436 (1968).
- 4) MacEwan, D.M.C. and Wilson, M.J., in: Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Diffraction, G.W. Brindley and G. Brown eds., Mineral Soc., London, 197 (1980).
- 5) Watanabe, T. and Satoh, T., Bull. Joetsu Univ. Education (in Japanese), **7**, 37 (1988).
- 6) Watanabe, T. and Satoh, T., Clay Science, **7**, 129 (1988).
- 7) Norrish, K., Disc. Faraday Soc., **18**, 120 (1954).
- 8) Foster, W.R., Savins, J.G. and Waite, J.M., Clays Miner., **3**, (1955).
- 9) Fukushima, Y., Clays Clay Miner., **32**, 320 (1984).
- 10) Suzuki, K., Kawase, K., Sakami, H. and Iida, S., Nendo Kagaku (in Japanese with English Abstract), **27**, 1 (1987).
- 11) Kunimine Industries Co. Ltd. (1978) Catalogue of high purity Na-montmorillonite, KUNIPIA-F. Tokyo (1978).
- 12) Narten, A.H., J. Chem. Phys., **56**, 5681 (1972).
- 13) Suquet, H., De La Calle, C. and Pezerat, H., Clays Clay Miner., **23**, 1 (1975).

### 3.2 付 録

AB<sub>n</sub>型層間化合物系の初等統計力学的取扱い  
組成比 1 : n のシリケート層(A)と水分子層(B)から成る含水モンモリロナイト相は、Aと水のn分子層B<sub>n</sub>の互層を標準配列(図3.11(1))とする層間化合物(組成AB<sub>n</sub>)の集合体とみることができる。そしてそのような層間化合物相の熱力学関数は、AB型合金<sup>1)</sup>と同様な取扱いにより、以下のようにしてもとめられる。

(1) 層間化合物相が温度 T の熱浴に接触している場合

層間化合物 1 個当りの A, B の数を N<sub>A</sub>, N<sub>B</sub> とする。標準配列状態で A, B が占める部分格子を a, b とし、各々の格子点の数を N<sub>a</sub>, N<sub>b</sub>, 全格子点の数を N とすると、

$$\begin{aligned} N &= N_A + N_B = (1+n)N_A \\ N_a &= N_A = \frac{N}{n+1} \\ N_b &= N_B = \frac{nN}{n+1} \end{aligned} \quad (1)$$

いま、秩序パラメータ x を用いて、A が a, B が b を占める標準配列状態(完全規則状態)を x = 1 の状態、完全無秩序状態を x = 0 の状態と定義する。そして、部分格子 a の上にある A の数を N<sub>A/a</sub> などと書くと、N<sub>A/a</sub>, N<sub>B/a</sub>, N<sub>A/b</sub>, N<sub>B/b</sub> の x = 1 および x = 0 における値は各々 Na, Na<sup>2</sup>/N; 0, NaNb/N; 0, NaNb/N; Nb, Nb<sup>2</sup>/N である。さらに、0 ≤ x ≤ 1 におけるこれらの値は x の 1 次式で与えられるものとする、

$$\begin{aligned} N_{A/a} &= \frac{N}{(n+1)^2}(1+nx), \\ N_{A/b} &= \frac{nN}{(n+1)^2}(1-x), \\ N_{B/a} &= \frac{nN}{(n+1)^2}(1-x), \\ N_{B/b} &= \frac{n^2N}{(n+1)^2}\left(1+\frac{x}{n}\right) \end{aligned} \quad (2)$$

- (1) A(BB...B)A(BB...B).....A(BB...B)
- (2) A(BB...B)A(BB...B).....A(BB...B)
- (3) A(BB...B)A(BB...B).....A(BB...B)

図3.11 (1)AB<sub>n</sub>型層間化合物におけるA, B層の標準配列,  
(2)部分格子 a (格子点を●で示す)  
(3)部分格子 b (同)

となる。また A が a の格子点の 1 つを占める確率を P<sub>A/a</sub> などと書くと、

$$\begin{aligned} P_{A/a} &= \frac{N_{A/a}}{N_a} = \frac{1+nx}{n+1}, \\ P_{B/a} &= \frac{N_{B/a}}{N_a} = \frac{n}{n+1}(1-x), \\ P_{A/b} &= \frac{N_{A/b}}{N_b} = \frac{1}{n+1}(1-x), \\ P_{B/b} &= \frac{N_{B/b}}{N_b} = \frac{n+x}{n+1} \end{aligned} \quad (3)$$

である。

次に A-A, A-B などの最隣接対の数は、N-1 個であり、そのうち a-b 対が 2N<sub>a</sub>-1 個、b 格子内での対が (n-1)N<sub>a</sub> 個である。従って、a 上にある A と b 上にある A との対の数を N<sub>A/a.A/b</sub> などと書くと、以下の式がえられる。

$$\begin{aligned} (a-b \text{ 対}) \\ N_{A/a.A/b} &= P_{A/a} \cdot P_{A/b} \cdot (2N_a - 1) \\ &= \frac{(1-x)(1+nx)(2N_a - 1)}{(n+1)^2} \\ N_{A/a.B/b} &= P_{A/a} \cdot P_{B/b} \cdot (2N_a - 1) \\ &= \frac{(1-nx)(n+x)(2N_a - 1)}{(n+1)^2} \\ N_{B/a.A/b} &= P_{B/a} \cdot P_{A/b} \cdot (2N_a - 1) \\ &= \frac{n(1-x)^2(2N_a - 1)}{(n+1)^2} \\ N_{B/a.B/b} &= P_{B/a} \cdot P_{B/b} \cdot (2N_a - 1) \\ &= \frac{n(1-x)(n+x)(2N_a - 1)}{(n+1)^2} \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} (b \text{ 内対}) \\ N_{A/b.A/b} &= P_{A/b} \cdot P_{A/b} \cdot (n-1)N_a \\ &= \frac{(n-1)(1-x)^2 N_a}{(n+1)^2} \\ N_{A/b.B/b} &= P_{A/b} \cdot P_{B/b} \cdot (n-1)N_a \\ &= \frac{(n-1)(n+x)(1-x)N_a}{(n+1)^2} \\ N_{B/b.A/b} &= N_{A/b.B/b} \\ N_{B/b.B/b} &= P_{B/b} \cdot P_{B/b} \cdot (n-1)N_a \\ &= \frac{(n-1)(n+x)^2 N_a}{(n+1)^2} \end{aligned}$$

そこで、A-A間の相互作用エネルギーを J<sub>AA</sub> などと書くと、系のエネルギー E は次式のように表わされる。

$$E = J_{AA}(N_{A/a,A/b} + N_{A/b,A/b}) + J_{AB}(N_{A/a,B/b} + N_{B/a,A/b} + 2N_{A/b,B/b}) + J_{BB}(N_{B/a,B/b} + N_{B/b,B/b}) \quad (5)$$

一方、 $N_A$ 個のAと $N_B$ 個のBの配列の総数 $W$ は、

$$W = (\text{部分格子 a への配置の数}) \times (\text{部分格子 b への配置の数}) \\ = \frac{N_a!}{N_{A/a}! N_{B/a}!} \cdot \frac{N_b!}{N_{A/b}! N_{B/b}!} \quad (6)$$

であるから、系のエントロピー $S$ は、(1), (2)より

$$S = k \ln W = \frac{Nk}{n+1} \{ (n+1) \ln(n+1) - \ln n \} - \frac{Nk}{(n+1)^2 \{ (1+nx) \ln \frac{1+nx}{n} + 2n(1-x) \ln(1-x) + n(n+x) \ln(n+x) \}} \quad (7)$$

(Sterlingの公式  $\ln n! = n \ln n - n$  を利用)

となる。さらに、(5), (6)式と

$$F = E - TS \quad (8)$$

の関係から系のHelmholtzの自由エネルギー $F$ を $n$ ,  $x$ ,  $T$ の関数として計算できる。

エネルギー $E$ の式(5)は、簡単のため、最隣接対の相互作用のみを考慮して導いた。しかし一般には、第2次近傍以上の高次の相互作用を取り入れなければならない。例えば、本節の含水モンモリロナイト系の場合、水和イオンがシリケート層のすぐ隣りの水分子層内ではなく、より遠くの水分子層内に存在しているとすれば、その間のクーロンエネルギーも無視できなくなる。そのような系については、部分格子b内の $m$ 次近傍対数が $(n-m)N_a$ 個となることを考慮すれば、(4)式と同様な手順で全ての対の数を容易にもとめることができる。そしてエネルギー $E$ は(5)の一般式

$$E = \sum_{ij} J_{ij} \cdot N_{ij} \quad (9)$$

から計算できる。

また以上のモデルでは、 $n$ 個のゲスト分子層(B)を等価な層として取扱っているが、含水モンモリロナイト系では、水和イオンの分布状態を考慮した補正が必要であろう。

(2) 層間化合物相がゲスト分子を含む溶液または気体と接触している場合

(1)で取り扱った系についての分配関数 $Z(T, V, n, x)$ は(5)または(9)式の $E$ と(6)式の $W$ を用いて

$$Z = W e^{-E/kT} \quad (10)$$

で定義される。

これに対してゲスト分子( $X$ とする)が層間化合物相とそれに接触した溶液または気体の間を出入りできる場合の分配関数 $\Xi(T, P, n, x)$ は、両相での $X$ の化学ポテンシャルを $\mu_x$ として、

$$\Xi = \sum_{n_x} Z e^{n_x \mu_x / kT} \quad (11)$$

で定義される<sup>2)</sup>。但し、単位ゲスト分子層当りの分子数を $n_0$ とすると $n_x = n_0 n$ である。

(11)式より、 $n_x$ の期待値 $\bar{n}_x$ は、

$$\bar{n}_x = \frac{\sum n_x Z e^{n_x \mu_x / kT}}{\Xi} \quad (12)$$

含水モンモリロナイト相が分圧 $P$ の飽和水蒸気と平衡にある場合、水蒸気を理想気体で近似すると、

$$e^{\mu_x / kT} = \frac{P}{kT} \left( \frac{h^2}{2\pi m kT} \right)^{3/2} \quad (13)$$

とおけるから、(12), (13)より水分子層の平均層数 $\bar{n}$ は、 $P$ の関数として

$$\bar{n} = \frac{\sum n P^{n_0 n} Z}{\sum_{n_x} P^{n_0 n} Z} \quad (14)$$

で与えられる。

## 参考文献

- 1) 久保亮五編, "熱力・統計力学", 裳華房 (1969) P. 394.
- 2) 久保亮五編, 5章.

## 3.3 モンモリロナイト多孔体

### 3.3.1 ゾル凍結速度による多孔体の組織制御

#### 3.3.1.1 はじめに

粘土の懸濁液を凍結した後真空中で水を昇華除去することにより、最終的に粘土多孔体 (clay-aerogel) が得られることが知られている<sup>1),2)</sup>。こうした研究は粘土懸濁液 (ゾル) のいわゆるカードハウス構造を凍結して直接観察することを目的として始められた。これらの研究でのゾル濃度は希薄なものが用いられ生成物にはレンズ状に発達したと考えられる大きな氷の抜け殻も認められた。こうした凍結乾燥法による多孔体はゾルの液体状態を直接固定化したものではないことが明らかになり<sup>3),4)</sup>こうした目的的研究が下火になると共に

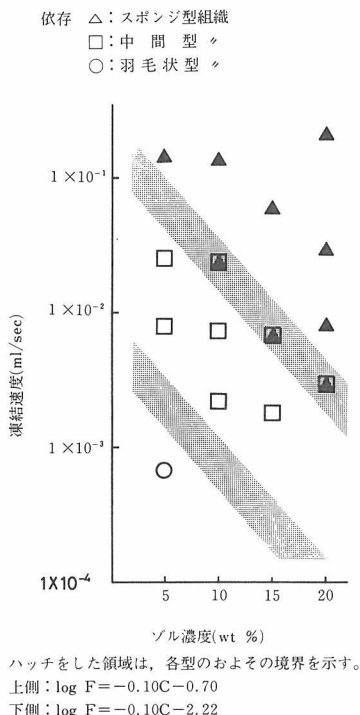


図3.12 粘土多孔体組織のゾル濃度(wt%), 凍結速度(ml/sec)

凍結乾燥法も忘れられかけていた。

我々は多孔体の組織を支配する要因として氷の結晶成長に注目した。即ち融液からの結晶成長の制御にヒントを得てその場合と同様に核発生と成長の異方性をコントロールすることにより氷の結晶の抜け殻である多孔体の組織を変化させることを目的とした。これを支配すると考えられる凍結速度、ゾル濃度をパラメータとして研究を行うこととした。

### 3.3.1.2 実 験

基本成分の粘土は山形県の月布鉱山からの天然ベントナイトを水簸により精製した $2\mu$ 以下の、Na型天然ベントナイト(クニピアールF:クニミネ工業;主成分の鉱物はモンモリロナイト)である。原料粘土に脱イオン水を加えて調整したゾル濃度は、5~20wt%である。このゾル約3mlを底面を研磨して平にしたガラスシャーレ、プラスチック容器等に入れる。ゾルの凍結速度は冷媒である液体窒素との熱伝導体として用いた真鍮との接触を近似的に、点・線・面と変えることにより行った。凍結速度(ml/sec)は用いたゾルの重量と凍結が完了するに要した時間から求めた。凍結したゾルは

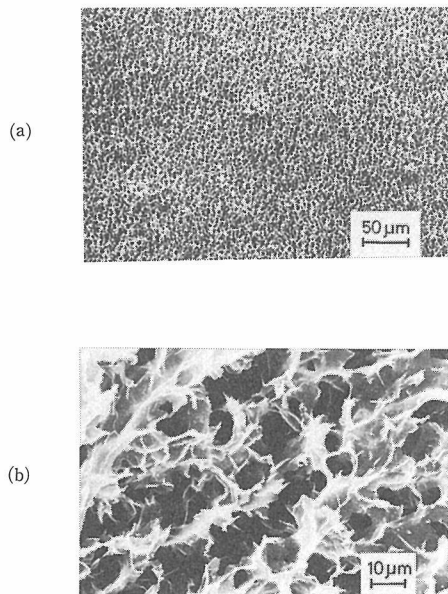


図3.13 スポンジ型組織のSEM像

- (a) ゾル濃度=15wt%, 凍結速度=  $1 \times 10^{-1}$  ml/secの条件で作成したものの表面  
(b) ゾル濃度=10wt%, 凍結速度=  $2.4 \times 10^{-2}$  ml/secの条件で作成したものの破断面

凍結乾燥機(エドワーズ12K)により氷を昇華除去し多孔体とした。その組織は実体顕微鏡あるいはSEMにより観察した。

### 3.3.1.3 結果及び検討

当初予測したように多孔体中の空孔のサイズ及びその形状はゾルの濃度と凍結速度に著しく依存する(図3.12)。生成物の組織はその外観より三つに区分される。但し各々の境界領域では組織は明瞭ではない。区分できたタイプは組織の密なものから順に、①スポンジ型、②中間型、③羽毛状型、と名付けた。空孔の大きさ、即ち、氷の結晶の大きさは氷晶の核の数とゾル状態での水の易動度に大きく依存する成長速度とのバランスにより決定される。つまり核発生が優勢な場合にはスポンジ型となり、氷の成長が優勢ならば羽毛状の組織の多孔体それぞれ生ずる。

#### (1) スポンジ型

典型的なスポンジ型組織のSEM像を図3.13に示す。ゾル濃度15wt%, 凍結速度  $1 \times 10^{-1}$  ml/secの条件で得たものの上面をaに、10wt%,  $2.4 \times 10^{-2}$  の条件の生成物の破断面をbに示した。空孔の大きさは2,3~10 $\mu$ 程度である。ゾル濃度を15wt%よ

り大きくすると、よく似たより細かな組織のものが得られる。高凍結速度そして高いゾル濃度によりこの型の組織となる。

### (2) 中間型

スポンジ型組織を生ずる条件より凍結速度を落とし又はゾル濃度を低くすると基本的にはスポンジ状組織であるが、その組織を分けるように大きな板状の空孔を伴うようになる(図3.14, 3.15)。この空孔の発達方向は伝熱方向に平行なものが優勢であるがその方向によって区分されるいくつかの分域構造がある(図3.15)。この空孔の大きさは、幅がほぼ $50\mu\text{m}$ 程度だが長いものでは図3.15に示したように $1\text{cm}$ に近く、肉眼でも認めることができる。この空孔には対応する氷晶の形状はレン

ズ或は板状のものである。

### (3) 羽毛状型

凍結速度がゾル濃度に対し十分に遅い場合には、薄いレンズ状の氷晶が発達し粘土部分はそれらの周辺に薄いフィルム状に存在するのみである。全体としての形状を保つことなく各々が羽毛状のバラバラの破片となる(図3.16 a, b)。これと似た組織が、BorstとShell<sup>9)</sup>により既に報告されている。

### (4) 空孔の線状配列

以上三つのタイプの共通点は水の平行連晶によると考えられる空孔のオープンタイプであることである(図3.13, 3.14)。この空孔の多い構造の粘土を実際的な用途、例えば触媒の担体として使う

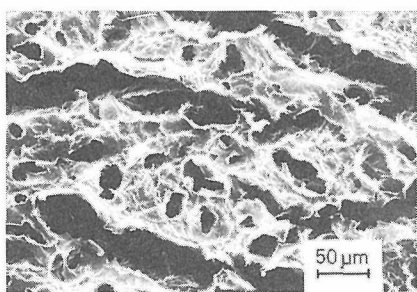


図3.14 中間型組織のSEM像  
作成条件はゾル濃度=15wt%, 凍結速度= $2 \times 10^{-2}\text{ml/sec}$   
図3.6 a, bも同じ型の組織(本文参照)

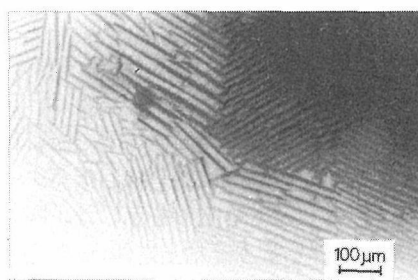


図3.15 中間型組織の上面の光学顕微鏡像  
作成条件はゾル濃度=5 wt%, 凍結速度= $2.5 \times 10^{-2}\text{ml/sec}$

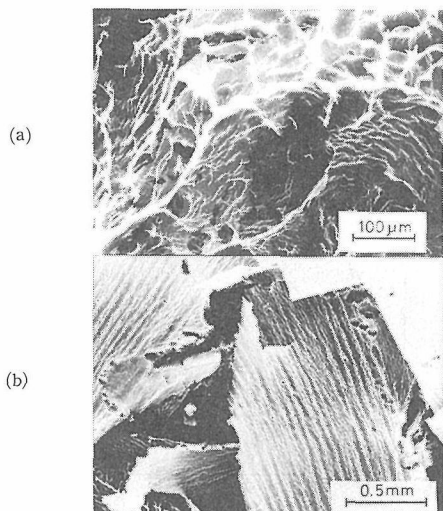


図3.16 羽毛状型組織の破片のSEM像  
作成条件は, (a), (b)共に凍結速度= $1 \times 10^{-2}\text{ml/sec}$ 又はそれ以下  
(a) ゾル濃度=0.5wt%  
(b) // = 5 wt%

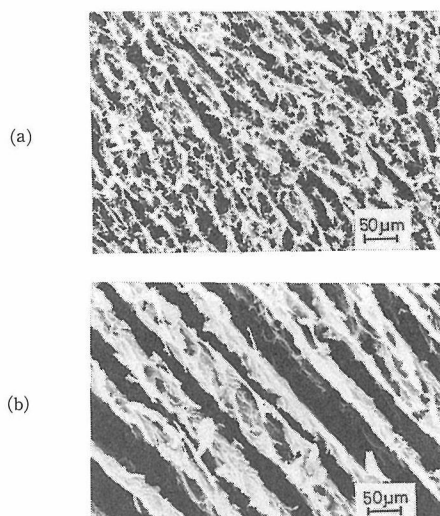


図3.17 線状に並んだ空孔のSEM像  
作成条件はゾル濃度=10wt%, 凍結速度= $2 \times 10^{-3}\text{ml/sec}$ 組織は, 冷却物体との距離が大きくなるに伴って(a)→(b)と変化

場合には、どの様に開いた空孔が分布しているかが重要な要素となろう。既に記したように空孔は氷晶の抜け殻である。従って氷晶の結晶化過程における熱伝導の流れの方向を制御することが出来れば、その並び方を制御することは全く不可能ではない。図3.17はこのように配列した組織の例であり、図の対角線方向に沿った線上に空孔が並んでいるのが認められる。この組織は粘土ゾルが入ったガラスシャーレの底の3mmφの部分に限って熱伝導体の真鍮と接触させた場合に得られた。氷の結晶化は接触位置から始まり放射状に周辺部へと次第に広がる。他のいくつかの接触方法の実験の結果とも併せると、空孔の配列と延びる方向は殆どが熱の流れる方向に平行であり、熱の流れの乱れが組織を複雑にしている。

#### (5) 粘土多孔体の熱処理

多孔体の組織は熱処理をしても保たれる。例えば15wt%のゾルから作ったものを800°C、5時間の熱処理を行ったものの表面の様子を図3.18に示した。熱処理した多孔体のX線回折パターンは脱水モンモリロナイトの図形を示した。同じ温度で100時間の処理を行うと粘土自体は、非晶質化してしまい多孔体のサイズも長さにして約2/3に縮んでしまう。この収縮は熱処理の温度及び時間は無論のこと、多孔体の組織にも依存すると予測されるので、応用を考える場合には各々に応じた方法をとることとなろう。

以上述べたように粘土多孔体の空孔のサイズとその配列はある程度は可能である。本研究で実現されたように発泡剤等の化学的添加剤を使用することなく組織の制御を行うことが可能ということは環境の汚染問題を考えるとメリットがあると思われる。

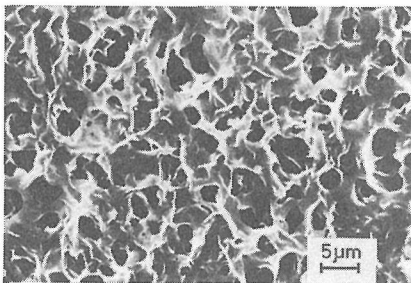


図3.18 800°C、5時間の熱処理をした多孔体のSEM像

もとの組織は、図3.2aとほぼ同じもの

## 参考文献

- 1) A. Weiss, R. Fahn & U. Hofmann, Naturwissenschaften, **15**, 351 (1952)
- 2) H. Van Olphen, "An Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, p. 181, (1977)
- 3) K. Norrish & J.A. Rusal-Colom, Clay Min. Bull., **5**, 9 (1962)
- 4) J.L. Ahlrichs & J.L. White, Science, **136**, 1116, (1962)
- 5) R.L. Borst & F.J. Shell, J. Petroleum Tech., **23**, 1193, (1971)

### 3.3.2 モンモリロナイト多孔体の圧縮強度

#### 3.3.2.1 はじめに

凍結乾燥法によって得られるモンモリロナイト多孔体は、前節で述べたような凍結速度、及び粘土のゾル濃度の選択により3種類の組織を示す<sup>1)</sup>。これらの多孔体はその密度が小さいという特徴をもつ<sup>2),3)</sup>。Van Olphen<sup>4)</sup>は「このような多孔体は熱絶縁体あるいはガスクロマトグラフィー用材料として用いられる可能性がある」と述べている。最も凍結速度が速くゾル濃度が高い条件で得られる多孔体は、SEM観察では数~数十μmの空孔が一様に分布するスポンジ様の組織に見える。このスポンジ様組織はその均一性から、他の組織に比べ機械的強度が大きい。材料として応用するには最も基本的なこの機械的強度を向上させ材料としての可能性を探ることを目的として、凍結乾燥処理のみの多孔体及び焼成脱水処理を行った多孔体について検討を加えた。

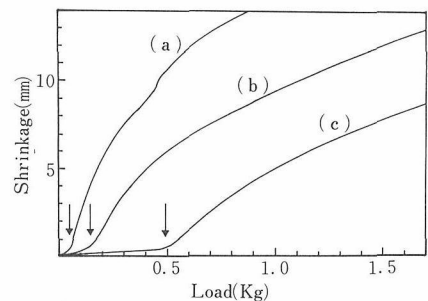


図3.19 多孔体の加重・圧縮量関係：矢印=圧縮強度

- (a) 5.0wt%ゾルから作成した多孔体
- (b) 7.5wt%ゾルから作成した多孔体
- (c) 10wt%ゾルから作成した多孔体

### 3.3.2.2 実 験

モンモリロナイト多孔体製作に関する基本的な実験手法は前節と同様であり、基本的原料としてのモンモリロナイトは水簾により得た $2\mu$ 以下の、Na型天然ベントナイト(クニピアールF:クニミネ工業)である。調整した粘土ゾル濃度は、5.0~15.0wt%である。目的の濃度のゾルを円筒型のプラスチック容器(17φ×30mm/壁厚~1mm)に満たしゾルの入った部分を手早く液体窒素中に入れ、~0.1ml/secという速度で急速に凍結させる。この際容器の下面及び、底面に接する周辺のゾルから凍結が進行する。従って水の固化に伴う体積膨張により未凍結のゾルは中心方向へ押され最後の段階では最も固化の遅い上面の中心付近から押し出される。その結果上面に溶岩丘様の付加体が生ずる。完全に凍結したゾルはその後真空凍結乾燥機により、凍結したゾル中の氷を昇華除去し粘土多孔体とする。圧縮強度は、材料の機械強度の試験機(INSTRON Model 1123)を用い、0.1mm/minの一定速度の変形に対する応力を測定し、圧縮量-応力曲線の変曲点から求める。この際試料の長さは約25mmとなるように整形・調整した。測定試料は凍結乾燥により作製されたもの他、800°C、1時間の脱水化処理をしたものを供した。いくつかの試料については水銀圧入式ポロシメーター(CARLO ERBA model 220)によりその細孔径及び、分布を測定した。多孔体組織の詳細については実体顕微鏡及びSEMにより観察を行った。

### 3.3.2.3 結果及び検討

#### (1) モンモリロナイト多孔体の破壊過程

代表的な加重・圧縮量曲線を図3.19に示す。この場合の試料は5.0、7.5及び10.0wt%のゾルから作製されたものである。いずれもおよそS字型の曲線となる。即ち、まずLoadの増大に比べ縮み量が少ない直線的な領域がある。次に曲率の最大点を過ぎ、縮み量はLoadに対し大きく変化する勾配の大きな領域があり、見かけの強度は弱くなる。それから次第に勾配は小さくなり見かけの強度は増加する。更に圧縮を続けると見かけ強度はやや増大する。図中に示した矢印の位置(~曲率の最大点)をそれぞれの圧縮強度とした。つまり、多孔体の圧縮強度はこの点を過ぎてもある値を示すが、この前後の見かけの強度差は大きい。観察される現象としては、この点までの変形はきわめて

少なく肉眼で感知できるような変化は認められないのに対し、これ以降の試料の変形は大きく一般的には円筒型の試料の中程が張り出して鼓型を呈するようになる。未焼成試料の圧縮試験前後の試料断面のSEM写真をそれぞれ図3.20 a, bに示す。試験後の各空孔の変形が認められる。しかしながら空孔の壁の切断などの様子はなく、巨視的には大きな変形を受けても微視的には粘り強く、

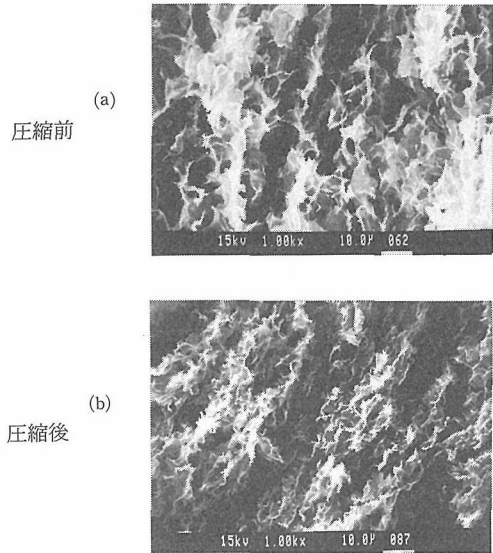


図3.20 粘土多孔体の圧縮前後の組織の変化(10wt%の粘土ゾルから作成したもの)

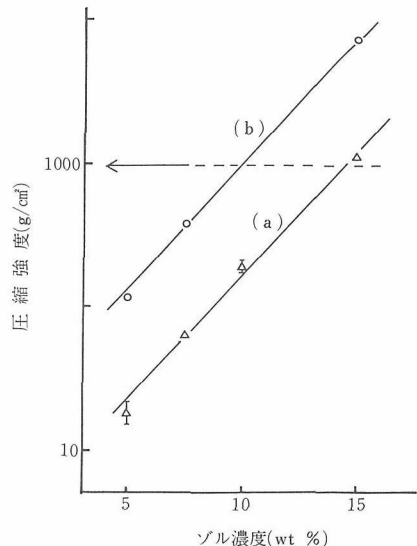


図3.21 モンモリロナイト多孔体の圧縮強度の発生ゾル濃度依存  
(a): 未焼成試料  
(b): 焼成試料  
矢印: 発泡スチロール(市販)の圧縮強度



圧縮強度をはるかに越えても形を保っているのが特徴的で、図3.19の最終段階での強度の増加に対応していると推定される。800度で焼成処理をした試料の強度は未焼成のものと同じ見かけ密度で約10倍の強度増加を示す。加重・圧縮量曲線は図3.19のようなS字型とはならず、矢印に相当する点を過ぎると圧縮量が増えても加重 (Load) の増加は見られず増減を繰り返すといった不安定なパターンとなる。試験試料は未焼成のものとなり圧縮に伴いその方向に平行な巨視的な割れを生じ脆くバラバラに砕けてしまう。

## (2) モンモリロナイト多孔体の圧縮強度

前節に述べたことよりモンモリロナイト多孔体の強度は、ゾルの冷凍・固化速度が  $1 \times 10^{-1}$  ml/sec と一定であれば出発ゾルの濃度に応じて変化することが予測される。これはスポンジ様組織中の細

孔のサイズが粘土の濃度増に従って減少するからである。図3.21, a は圧縮強度の対数を出発の粘土ゾル濃度に対しプロットしたものであり、濃度に対し強度はほぼ直線的に増加する。同図の b は脱水処理をしたものについての同様のプロットであり、同様にゾル濃度に対し強度は直線的に増加する。双方の勾配はほぼ平行であり、濃度に関わらず脱水処理により強度は約10倍増加している。参照データとして市販のポリスチレンの強度を同図に矢印で示した。

この実験を高濃度領域まで広げて行ったところ、この領域で強度の飽和傾向が認められた。さらにゾル濃度、20%付近のデータにはバラツキが大きいという傾向がある。この原因は実験の不完全性によるものと推定される。この濃度領域になると粘土ゾルの粘性が上がり、ゾルの均一化が技術的

表3.4 複合化粘土多孔体の圧縮強度

Component	Ratio	A.D.	C.S.	Component	Ratio	A.D.	C.S.
M5+H.A.	1 : 0.25	0.063	346	M5+W.G.	1 : 0.25	0.058	246
M5+H.A.	1 : 0.5	0.075	937	M5+W.G.	1 : 0.5	0.072	399
M5+H.A.	1 : 1	0.100	2051	M5+W.G.	1 : 1	0.095	741
				M5+W.G.	1 : 2	0.129	1753
M7.5+H.A.	1 : 0.25	0.095	1141	M7.5+W.G.	1 : 0.25	0.090	335
M7.5+H.A.	1 : 0.5	0.114	2570	M7.5+W.G.	1 : 0.5	0.106	581
M7.5+H.A.	1 : 1	0.152	4953	M7.5+W.G.	1 : 1	0.135	1049
M10+H.A.	100 : 1	0.098	884	M10+SER	9 : 1	0.104	448
M10+H.A.	100 : 4	0.103	1277	M10+SER	4 : 1	0.100	488
M5+KAO	1 : 0.5	0.075	31	M10+SER	1 : 1	0.099	385
M5+KAO	1 : 1	0.099	43	M10+SER	1 : 4	0.103	244
M5+KAO	1 : 2	0.146	92	M10+SER	1 : 9	0.105	97
M5+R.W.	1 : 0.25	0.061	196	M10+SER+H.A.	9 : 1 : 1.25	0.104	1426
M5+R.W.	2 : 3	0.123	555	M10+SER+H.A.	8 : 2 : 1.25	0.102	1556
				M10+SER+H.A.	5 : 5 : 1.25	0.102	1696
M5+G.F.	1 : 0.25	0.063	73	M10+SER+H.A.	2 : 8 : 1.25	0.102	992
M5+G.F.	1 : 1	0.101	87	M10+SER+H.A.	1 : 9 : 1.25	0.104	709
M5+G.F.	2 : 3	0.121	194				

Component : M = Na-モンモリロナイト,  $< 2 \mu\text{m}$  (クニピア F, クミニネ工業)

数 値 = ゾル中でのモンモリロナイトの wt%

H.A. = アンモニウム型フミン酸 (CHA-07: テルナイト工業)

W.G. = 水ガラス (市販の試薬)

KAO = カオリナイト (米国・ジョージア産)

G.F. = ガラスファイバー, 直径  $2 \sim 3 \mu\text{m}$ , 長さ = 約  $14 \mu\text{m}$  (ニチアス)

R.W. = ロックウール, 直径 =  $2.6 \mu\text{m}$ , 長さ = 約  $150 \text{mm}$  (イソライト工業)

SER = 絹雲母 ( $< 20 \mu\text{m}$ ), 斐川 (島根)

Ratio : 固形物の重量比 A.D. : 見掛け濃度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) C.S. : 圧縮強度 ( $\text{g}/\text{cm}^2$ )

に困難となり、気泡の混入が避けられないことによる。この場合の加重・圧縮曲線は図3.19に示したような滑らかなものとはならず、多孔体の不均一性によるガタツキが生ずる。従って今回の報告からはこの領域のデータは省きこのような問題の生じない図3.21の範囲に限った。

図3.21に見られる濃度に対する強度の対数的な増大は、多孔体の破壊機構の理解の上でヒントを与えるものではあるが今のところうまい説明は出来ない。粘土の濃度に対し指数関数的に変化する統計的な現象がこの原因になっているものと推測する。なぜならば、加重の印加方向の剪断応力の増大に伴い、細孔をとりまく壁の内の最も弱い部分が破壊する現象は、確率的に起こると考えられるからである。

非焼成多孔体及び焼成した多孔体の圧縮強度が  $1 \text{ kg/cm}^2$  を越えるのはそれぞれゾル濃度が、14wt%及び10wt%から作製した場合である。この圧縮強度は市販のポリスチレンフォームの強度に相当し、実用化する上の一つの目安である。この濃度より高濃度のゾルから作製すれば、より高強度の多孔体が得られる。従って強度の面からは、非焼成多孔体・及び焼成多孔体ともに実用性のある程度備えているといえよう。しかし、焼成多孔体は脱水しているため、スメクタイトの示す特性のほとんどを失っており、膨潤性・包接能・有機物との親和性などは示さない。従ってこの脱水多孔体の用途は非焼成のものとは異なってくるであろう。材料としての実用性を視野に入れた場合強度は十分とは言えずこの機械的な強度の一層の改善が必要であろう。

### 3.3.3 第2成分添加による高強度化

#### 3.3.3.1 はじめに

前節で記したようにスポンジ型組織のモンモリロナイト多孔体の強度は、その見かけ比重に対し対数的に増加する。焼成によっておよそ10倍の強度増が得られるが脆さが伴うようになり、これは好ましいことではない。見掛け密度  $0.15 \text{ g/cm}^3$  の多孔体の強度は  $1 \text{ kg/cm}^2$  を達成し市販のポリスチロールとほぼ同様な値となる。又、焼成試料では見掛け密度  $0.10 \text{ g/cm}^3$  の多孔体がこの強度をクリアする。多孔体の材料としての可能性を拓くためには機械強度の更なる向上が不可欠である。

そこで添加物を加えた複合化粘土多孔体を作製

し、強度増に対し有効な添加物を検討・探索した。多孔体強化に有効な添加物探索についてここで選択した二つの方法は、“①機械的に多孔体を強化するような不溶性の添加物について探す、②化学的にゾルの性質を変えそれにより多孔体の性質も変えるような水溶性の添加物を探す”である。①の考え方は、FRP (Fiber-reinforced plastics) と同様であり添加物として、ガラスファイバー、ロックウール、絹雲母、セピオライト及びカオリンについて検討した。②の考えにより検討された添加物は、食塩、ピロリン酸ソーダ、水ガラス及びフミン酸である。

#### 3.3.3.2 実験

使用したモンモリロナイトは今までと同じくNaで飽和した天然ベントナイトであり、添加物の素性については表3.4に簡単に記した。

種々の添加物を用いたので所望の混合ゾルの作製に際してはそれぞれ異なった方法で行った。繊維状のロックウール及びガラスファイバーは、所望の水を加えた後なるべく均一になるまで攪拌と超音波照射を繰り返した。こうして調整した繊維の混ざったスラリーをモンモリロナイトゾルに加え再び機械的に混合を行った。カオリン、食塩及びピロリン酸ソーダは各々粉状のまま粘土ゾルに直接加え混合した。水ガラス及びフミン酸は先ず所望の濃度の各々の水溶液を調整し粘土ゾルと混合する。このようにして調整した添加物を一種あるいは二種含む混合ゾルを出発スラリーとしこれを凍結・乾燥して用い複合化多孔体を作製した。

3.3.2.2と同様な処理により複合化粘土多孔体を作製し、圧縮強度を測定した。又各々の添加物について代表的な組成のSEM観察を行った。フミン酸及び水ガラス添加の複合化多孔体については系統的に細孔径及びその分布を測定した。

#### 3.3.3.3 結果

##### (1) 複合化多孔体の見掛け密度と圧縮強度

実験結果の大部分を表3.4にまとめて示した。添加物による強化の評価は同じ見掛け密度の粘土単味の多孔体の圧縮強度との比較によって行った。つまりより軽くて強いものを評価のポイントとした。添加効果の大きなものの例としてフミン酸及び水ガラス添加複合化多孔体の圧縮強度を粘土単味のものと共に図3.22に示した。添加物の量が少ない場合を除き複合化多孔体の圧縮強度の対数は

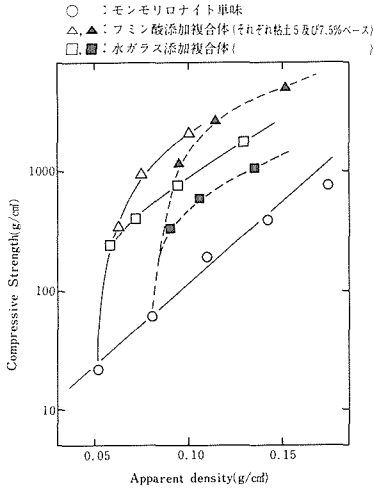


図3.22 多孔体の見掛け密度と圧縮強度の関係

- ：モンモリロナイト単味
- △, ▲：フミン酸添加複合体 (それぞれ粘土5及び7.5%ベース)
- , ■：水ガラス添加複合体 (それぞれ粘土5及び7.5%ベース)

多孔体の見掛け密度に対し直線的に増加し、その勾配は図に見るようにほぼ同じである。この事実は通常多孔質セラミックスに見られる機械的強度の対数が体積空孔率に比例する事実<sup>5)</sup>と同様であると考えられる。

図3.22に示したようにフミン酸と水ガラスの添加効果は著しい。即ち同じ密度の粘土単味の多孔体に比べ強度は、10~20倍になりわずかの添加量、例えばフミン酸を1又は4 wt%添加するだけで強度はほぼ10倍となる(表3.4)。

表にみるようにカオリンの添加は強度に対してマイナスの効果をもたらし、カオリン添加複合体の強度は粘土単味のものより弱くなる。繊維状添加物の効果は中間的で、カオリンより大きくフミン酸・水ガラスより少ない。今回の実験で取り上げた添加物の効果は、フミン酸>ロックウール>セリサイト>ガラスファイバー>カオリン、の順で小さくなる。食塩及びピロリン酸ソーダを添加物とした場合は著しい強度変化が認められなかったため系統的な検討は行わずここでは結果を省略する。

(2) 細孔径及び圧縮強度

細孔径の測定は圧縮強度の大きな複合多孔体、即ちフミン酸及びガラスを添加物としたものについて行った。測定した二つの系列は粘土を5.0又は7.5wt%含むゾルにフミン酸を加えたもの。そして

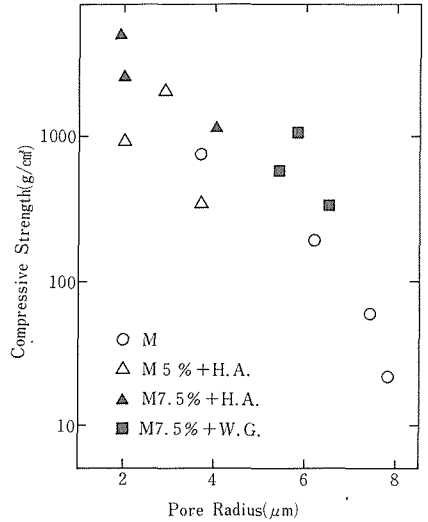


図3.23 多孔体の圧縮強度と細孔径

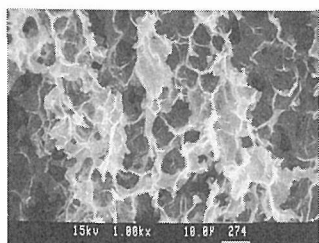
- M
  - △ M 5% + H.A.
  - ▲ M 7.5% + H.A.
  - M 7.5% + W.G.
- M: モンモリロナイト  
H.A.: フミン酸  
W.G.: 水ガラス

粘土を7.5wt%含むゾルに水ガラスを系統的に加えたものである。測定値は細孔径の平均値を代表させてプロットに用いているが、その値は細孔サイズ分布の最高値に対応する値にきわめて近い。細孔サイズの平均値(以下、特に断わらない限りこの平均値を単に細孔径と記す)を、粘土単味の多孔体の値と共に図3.23に圧縮強度の対数に対しプロットして示した。図に見るように圧縮強度の対数と細孔径には反比例関係が明らかに認められる。即ち、細孔径が小さな多孔体の圧縮強度は大きく反対に大きな細孔径を有するものの強度は小さい。更に図3.23の全ての測定点は一本の線上に落ち多孔体の組成には関係なく細孔径が強度を決めているように見える。このように多孔体の圧縮強度の向上には、細孔径を小さくするような添加物を選び調整に留意することが大切である。

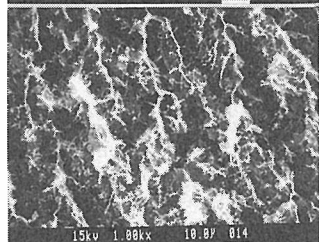
多孔体の単位重量当りの空孔体積も水銀ポシメーターで細孔径と共に測定した。もし多孔体の細孔が多孔体の生成プロセス<sup>1)</sup>から予測されるような開孔(open pore)からのみなる場合、この値の逆数は見かけ密度となる筈である。実際、実測した多孔体の重量とサイズから計算した見かけ密度(表3.4中のA.D.)とは2~3%の誤差しかなく測定及び生成プロセスの予測の正しさを保証している。

ほぼ同じ見かけ密度のモンモリロナイト多孔体

a) モンモリロナイト



b) モンモリロナイト  
+フミン酸 (1:1)



c) モンモリロナイト  
+水ガラス (1:1)

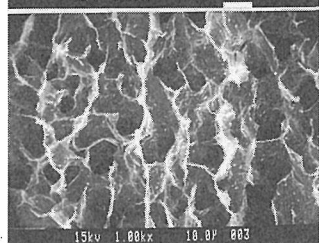


図3.24 見掛け密度 0.1g/cm<sup>2</sup>の多孔体のSEM像

3.24 b) では細孔径の減少に対応すると思われる細かい組織が見られる。ガラスファイバー、ロックウール等の繊維状添加物の入った複合多孔体では、添加量から予測されるよりはるかに少ない繊維が観察された。これは大部分の繊維が粘土の壁に塗り込まれているためであり、馴染みがよいことを示す。

### (3) 第一添加物の最適量

絹雲母(セリサイト)を第一添加物に選び添加物の効果が最適である濃度を明らかにするための次のような実験を行った。いずれも多孔体の見かけ密度が一定となるようにコントロールして、①セリサイト/粘土(モンモリロナイト)の量比を変える(図3.25白丸)②セリサイト/モンモリロナイトの量比を変えるが全重量の1/8は第2添加物のフミン酸とする(図3.25黒丸)；の二つの系列について実験を行った。その結果は表3.1及び図3.25に示した。同図に見られるようにセリサイト添加の最適量はフミン酸の有無に関わらずほぼ同じでありモンモリロナイトに対し約1/2~1/4添加したものが最高強度となるような最適添加の割合である。

### 3.3.3.4 検討及び結論

この研究の結果フミン酸を添加物に選ぶことにより粘土多孔体の機械的強度は著しく改善された。しかしながら、約5 kg/cm<sup>2</sup>という圧縮強度は広範な応用を考える場合には必ずしも十分ではなく更なる改善が必要である。今まで述べてきた実験結果にそのポイントがあり以下に検討を加える。

#### (1) 細孔径の小さな多孔体を作ること。

図3.23に示したように、多孔体の圧縮強度の対数は細孔径の減少に対しほぼ直線的に増大する。従って細孔径を小さくする方法の開発は強度の一段の改善に対し第一の目標である。多孔体の圧縮強度の改善のための、より小さな細孔をもつ多孔体作製方法に対し以下の3つの要請を考慮すべきである。

a) ゾルをなるべく均質にすること—フミン酸添加の場合の細孔径の減少は図3.23に示したように明らかである。この現象の起こる機構については現在のところ明かではないがフミン酸の示す挙動、性質から以下のようなことを推測している。；フミン酸は表面活性剤あるいは泥醬などの分散剤として用いられるが、この性質故に粘土の微粒子

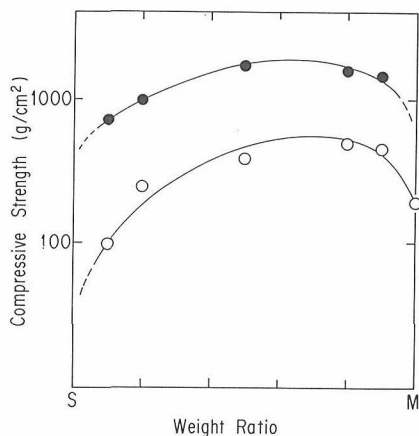


図3.25 絹雲母添加の最適割合：見掛け密度0.1g/cm<sup>2</sup>で一定  
○：モンモリロナイト—絹雲母  
●：モンモリロナイト—絹雲母—フミン酸

とフミン酸及び水ガラスとの複合化多孔体の典型的なSEM写真を図3.24に示した。写真にみる各種多孔体の相違は今まで取り扱ってきた細孔径のデータと比較して余り顕著ではない。特に水ガラス複合多孔体(図3.24 c)と粘土単味の多孔体の差は殆ど認められない。フミン酸複合多孔体(図

をより完全に、より均一に分散する。このためフミン酸添加ゾルの凍結開始の際の水の結晶の核の数が増え、その結果氷晶の数が多くなり一つ一つのサイズは小さくなり氷晶の抜け殻である細孔も小さくなる。フミン酸添加は更にゾルの粘性を低下させる効果もある。これにより混合の際生ずる巨視的な泡の除去が容易となるプラスの作用もする。しかしこの混合系でもゾル濃度が20wt%を越すと泡の完全な除去は困難となる。図3.22にみられる粘土単味の多孔体の高濃度領域での片対数的な関係からのずれは泡を含むようになるための強度低下による。フミン酸より以上に粘土ゾルの均一化作用のある分散剤を見いだせばより一層の強度増が期待されるであろう。

b) 強度のことも考え併せるとゾルには最適の濃度がある—我々がすでに報告した<sup>1)</sup>ようにゾル濃度を上げるに従って出来る多孔体の組織はより細かくなる。しかし前項で触れたようにこの方向には巨視的な泡の除去の困難という問題が立ちただかり限界がある。

c) ゾルはできるだけ速やかに凍結すべきである—これも既に我々が見いだしていることであるが、今回はこの方向での努力は払わなかった。冷却剤の温度をより低いものとしたりゾルと冷却剤との接触面積を増やすことが有効であろう。

(2) 多孔体の細孔壁自身を強化すること。

この効果の例は今回扱った水ガラスを添加剤とした場合に示される。細孔径はモンモリロナイト単味の多孔体とさほど差がないが、その強度には明かな違いがある (図3.22及び3.23の黒の四角印)。水ガラスについて知られている接着及び解膠剤としての性質に因るものであろう。多孔体中の粘土の含有割合を高めることにより更に壁を強化することが可能であろう (cf.表3.4; 図3.22での粘土5及び7.5wt%系列を比べよ)。

水に解けない機械的強度の強い添加物も図3.25

のセリサイトのようにある程度の強化を果たす。フミン酸、水ガラスと比べると繊維状あるいは板状の添加物の効果は少なかった。しかし、他の因子例えば組成、形態、繊維・板のアスペクト比、粒子サイズ分布、表面電位などをより詳しく検討する余地がある。カオリン添加したものの強度の弱さは、カオリン粒子上のマイナス電価と同じくマイナスに帯電した、粘土粒子の反発に起因するとも考えられよう。

図3.23の細孔径と圧縮強度の関係を細孔径を小さくして、そのサイズをゼロにまで外挿すると、対応する仮想的な多孔体の圧縮強度は10~20kg/cm<sup>2</sup>となる。この値はポアーのない粘土のそれに対応するとも考えられる。この値は様々なベントナイトのグリーン圧縮強度<sup>6)</sup>が高々2 kg/cm<sup>2</sup>であるのと比べるときわめて高い。このようなデータを見るとこの研究で達成された5 kg/cm<sup>2</sup>という複合化粘土多孔体の強度は絶対的にはともかく、粘土を主成分としたものとしては十分に高い領域に達したと評価できよう。

#### 参考文献

- 1) H. Nakazawa, H. Yamada, T. Fujita & Y. Ito, *Clay Sciences*, **6**, 269 (1987)
- 2) A. Weiss, R. Fahn & U. Hofmann, *Naturwissenschaften*, **15**, 351 (1952)
- 3) A. Weiss, *Rheologica Acta*, **2**, 292 (1962)
- 4) H. Van Olphen, "An Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, p. 181, (1977)
- 5) R.W. Rice, "Microstructure Dependence of Mechanical Behavior of Ceramics", 2, *Properties and Microstructure*, Academic Press, New York, p. 200-381 (1977)
- 6) R.E. Grim & N. Guven, "Bentonite, Development in Sedimentology", 24, Elsevier, Amsterdam, p. 223 (1978)

## 4. モンモリロナイトおよび関連層状化合物の複合化に関する研究

### 4.1 モンモリロナイトおよび関連層状化合物とシクロデキストリンとの複合化

#### 4.1.1 はじめに

尿素やチオ尿素をホスト成分とする古典的な包接化合物の研究に始まった包接化学は、近年、包接化を利用した分子・イオンの分離や立体特異的有機合成の例にみられるように、機能材料を創出する有力な手段の一つを提供している<sup>1)</sup>。無機材料の分野においても、(1) 無機-有機複合化、(2) 無機-無機複合化、(3) 無機-有機複合体を前駆体とする無機多孔体化（ゼオライトなど）の三系列の材料合成に包接化の手法が活用されている。

我々は、先に、無機-有機複合化の一つとして、従来単一の化学種として用いられてきたホスト成分を2個以上組合せることにより機能を高度化し、さらには新機能の開拓をはかれるのではないかと、層状無機化合物と筒状ホストであるシクロデキストリンとの複合化を試み、複合型という新しいタイプのホスト化合物を合成することができた<sup>2,3)</sup>。本研究では、モンモリロナイト系を中心に、この新しい層状無機-シクロデキストリン系ホスト化合物族に属する新規化合物の合成をさらに進めるとともに、化合物の構造と複合化機構の解明ならびに包接特性の検討を行なった。

無機-有機複合体のホストには、層状構造型、ゼオライトなどのトンネル構造型およびゾル・ゲル法によってできるガラスのような孤立空洞型がある。層状型（結晶）は、さらに(a)負に荷電した二次元骨格層（シート）と層間陽イオン層とが弱い静電力で結合し、交互に積層したもの、(b)同様に、正に荷電した二次元シートと層間陰イオン層から成るもの、(c)層間にイオンを含まず、電気的に中性のシートが互いにvan der Waals力や水素結合力で結びつけられているものに分けられる。本研究で用いたモンモリロナイトとリン酸ジルコニウムはいずれも、(a)に属し、層間結合力の比較的弱

い陽イオン交換体であり、各種の有機分子を包接する性質を併せもっている<sup>4,5)</sup>。このため、それらの層間に嵩高い有機分子や不斉水素化触媒等を導入することにより機能材料化する試みがすでに数多く行なわれてきた<sup>6,7)</sup>。典型組成 $\text{Na}_x(\text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ をもつモンモリロナイトは、2.3章ですでに説明されているように、Al・Mgからなる八面体層の上下に六角網状に連結したケイ酸シートとNaなどの層間陽イオン層の繰り返しから成る図4.1のような構造をもっている。関連物質として取り扱った層状リン酸ジルコニウム $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （以下、ZrPと略す）には $\alpha$ 型（ $n=1$ 、層間距離7.6Å）と $\gamma$ 型（ $n=2$ 、同12.3Å）があり、それらの構造は図4.2(a), (b)に示した<sup>5,8)</sup>。

シクロデキストリンは、図4.3に示すように、デンプンの構成単位であるD-グルコースの環状重合体であり、重合度6～9のものを順に $\alpha$ -CD、 $\beta$ -CD、 $\gamma$ -CD、 $\delta$ -CD（CD：シクロデキストリン）と呼んでいる。分子量は1000程度で、中央部に直径5～8Åの空洞をもち、側鎖である一級および二級水酸基は触媒活性があり、また各様の修飾が可能である。このため、プロスタグランディンなどの医薬品のマイクロカプセル剤などとして利用

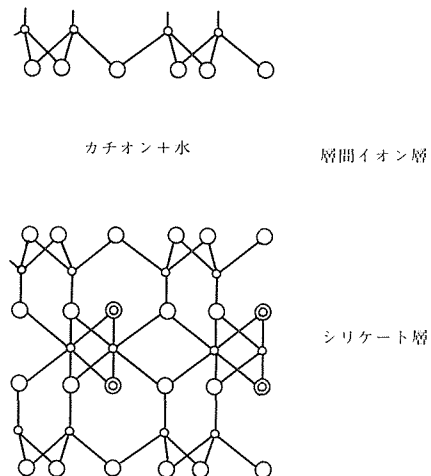


図4.1 モンモリロナイトの構造<sup>4)</sup>

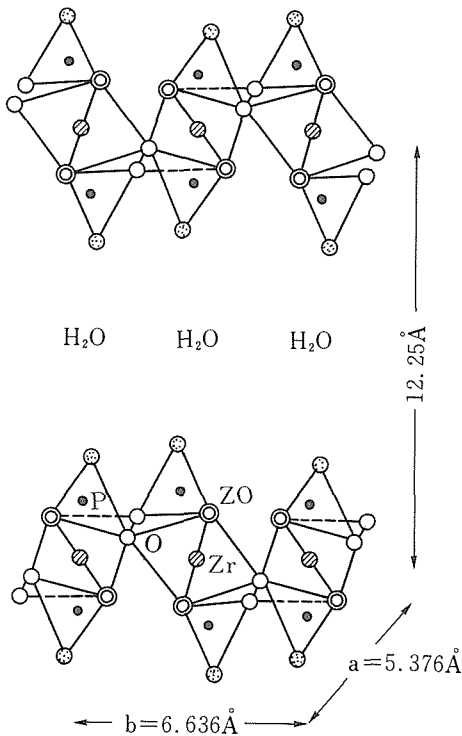
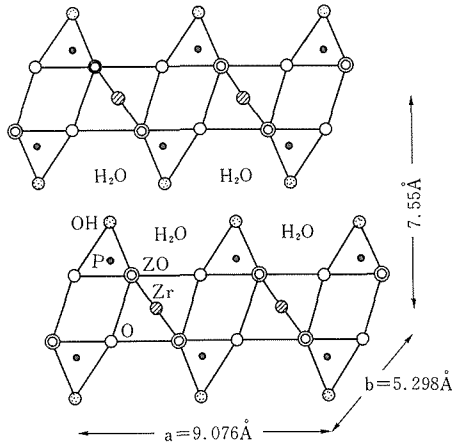


図4.2 (a) $\alpha$ -リン酸ジルコニウムと(b) $\gamma$ -リン酸ジルコニウムの結晶構造<sup>5,6)</sup>

されているほか、特定の化学種を包接してそれに化学反応を起こさせる基質特異的な触媒作用に着目した酵素モデルとしての研究も広く行なわれている<sup>9)</sup>。

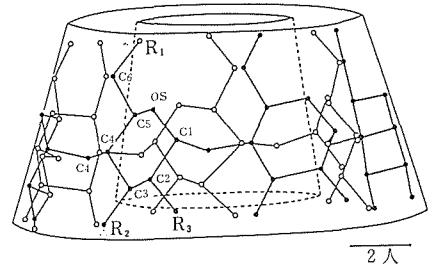


図4.3 シクロデキストリン分子の構造<sup>9)</sup>

#### 4.1.2 実験方法

##### (1) 試料

モンモリナイトは $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ および $\text{Cu}^{2+}$ を層間イオンとする4種類の試料を用いた。左沢産モンモリロナイトをNa置換したクニミネ工業製クニピアFをNa型として用い、その他はこのNa型試料を各イオンの $1\text{mol}/\text{dm}^3$ 水溶液に水浸し、 $25^\circ\text{C}$ で7日間かく拌した後、水洗・凍結乾燥することにより作製した。各試料の組成(表4.1)は、骨格元素を含む全陽性元素(Na型試料)または置換イオン種とK, Caおよび骨格元素のMg(その他の試料)の化学分析値から決定した。 $\alpha$ -および $\gamma$ -リン酸ジルコニウム(ZrP)は先に調製した試料<sup>4)</sup>を用いた。シクロデキストリンは表4.2に示した9種類の試料を用いた。非置換型の $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -CDおよび水酸基の一部または全部をメチル基で置換したDM- $\alpha$ -、DM- $\beta$ -、TM- $\beta$ -CDは市販試薬をそのまま用いた。 $\beta$ -CDの1級水酸基の一つを各種ポリアミン(en=エチレンジアミン, pn=プロピレンジアミン, trien=トリエチレンテトラミン)で置換したCDen, CDpn, CDtrienは、松井らの方法<sup>10)</sup>により次のようにして合成した。 $\beta$ -CDを乾燥ピリジン中、 $5^\circ\text{C}$ で0.5当量のp-トルエンスルホンクロリドと2日間反応させた後、生成したモノ[6-O-p-トルエンスルホンル]- $\beta$ -CD(CDt)を水から再結晶した。このCDTsと上記ポリアミンを窒素ガスを通じながら $70^\circ\text{C}$ で5時間反応させ、粗生成物をCM-セルロースカラムで分別した後、希アンモニア水への溶解と吸引脱水をくり返し、目的物を精製した。生成物の確認は元素分析によった。

(2) 複合化と生成物のキャラクタリゼーション  
複合化は、特にことわらないかぎり、無機試料(粉末) 0.05~0.1gを各種濃度の水溶液に浸漬し、

表4.1 モンモリロナイト試料の組成と層間距離

記号	組成	W <sup>a</sup>	層間距離/Å	Ai <sup>b</sup>
Na-mont	Na <sub>0.34</sub> K <sub>0.008</sub> Ca <sub>0.03</sub> (Al <sub>1.60</sub> Fe <sub>0.10</sub> Mg <sub>0.32</sub> )[Si <sub>3.83</sub> Al <sub>0.17</sub> ]O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	744	12.6	56.4
Ca-mont	Ca <sub>2.278</sub> (Al <sub>1.60</sub> Fe <sub>0.10</sub> Mg <sub>0.32</sub> )[Si <sub>3.83</sub> Al <sub>0.17</sub> ]O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O	748	14.9	113
Cu-mont	Cu <sub>2.237</sub> (Al <sub>1.60</sub> Fe <sub>0.10</sub> Mg <sub>0.32</sub> )[Si <sub>3.83</sub> Al <sub>0.17</sub> ]O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	756	12.4	113
Zn-mont	Na <sub>0.005</sub> Zn <sub>0.250</sub> (Al <sub>1.60</sub> Fe <sub>0.10</sub> Mg <sub>0.32</sub> )[Si <sub>3.83</sub> Al <sub>0.17</sub> ]O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ·11H <sub>2</sub> O	777	12.3	113

<sup>a</sup>単位格子式量 <sup>b</sup>層間イオン1個当たりの実効占有面積/Å<sup>2</sup>

表4.2 シクロデキストリン試料の化学式(C<sub>6</sub>O<sub>2</sub>H<sub>7</sub>R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>)<sub>n</sub>  
(置換基R<sub>1</sub>~R<sub>3</sub>は図3参照)

型	記号	n	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
非置換	α-CD	6			
	β-CD	7	OH	OH	OH
	γ-CD	8			
メチル化	DM-α-CD	6			OH
	DM-β-CD	7	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OH
	TM-β-CD	7			OCH <sub>3</sub>
アミノ化	CDen	7	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>		
	CDpn	7	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	OH	OH
	CDtrien	7	NH(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH) <sub>2</sub> H		

25°Cで10~14日間反応させた後、水洗、凍結乾燥するという手順で行った。得られた複合体中のCDおよび水の含有量をTG法、層間距離をX線回析法により測定した。モンモリロナイト系については、溶液を化学分析し、反応に伴う層間陽イオンの溶出量をもとめた。

#### 4.1.3 モンモリロナイトとシクロデキストリンとの複合体

複合ホスト化合物に関する初期の研究において、(1) 非置換型の中性分子であるβ-CDとCu-モンモリロナイト (Cu-Mont) は複合体を形成しないのに対し、(2) 水溶液中で陽イオン型となるCDenとCu-MontはCD分子の空洞を無機シート側に向けた単分子層また二分子層型複合体を形成することが見いだされた<sup>3,11)</sup>。本研究では、まず、中性型のシクロデキストリンとモンモリロナイトとの複合体の起否を明かにするため、非置換型のα-, β-, γ-CDおよびメチル化型のDM-α-, DM-β-, TM-β-CDとNa-, Ca-, Cu-モンモリロナイト (Na-, Ca-, Cu-Mont)との反応性を改めて検討した。

シクロデキストリンのポリアミン誘導体とCu<sup>2+</sup>あるいはZn<sup>2+</sup>イオンとの錯体は、水溶液中

で、金属と基質とが特異的に結合する金属酵素モデルとして振舞うことが知られている。これらの錯体をモンモリロナイトなどの層間に固定すると、立体規制効果など新たな機能を付与できる可能性がある。ここでは、その基礎素材に関する研究として、β-CDのジアミノ化物であるCDenとNa-, Ca-およびZn-Montとの組合せについて検討し、Cu-Mont-CDen系との比較を行った。さらに、β-CDのテトラアミノ化物で、金属イオンと分子内キレートを形成すると予想されているCDtrienと各種モンモリロナイトとの複合体について調べた。

以上の二元系に加えて、モンモリロナイトにメチル化シクロデキストリンとベンゼンスルホン酸ナトリウムを二重包接させた三元系についても検討した。

(1) Na-, Ca-, Cu-Mont/α-, β-, γ-, DM-α-, DM-β-, TM-β-CD系<sup>12)</sup>

シクロデキストリン濃度を変えて得られた反応生成物のX線回折図形を図4.4に示す。これより、α-CDとDM-α-, DM-β-, TM-β-CDがNa-, Ca-, Cu-Montのすべての複合体を形成するのに対して、γ-CDはNa-Montとのみ複合化し、β-CDはいずれとも反応しないことがわかる。さらに前四



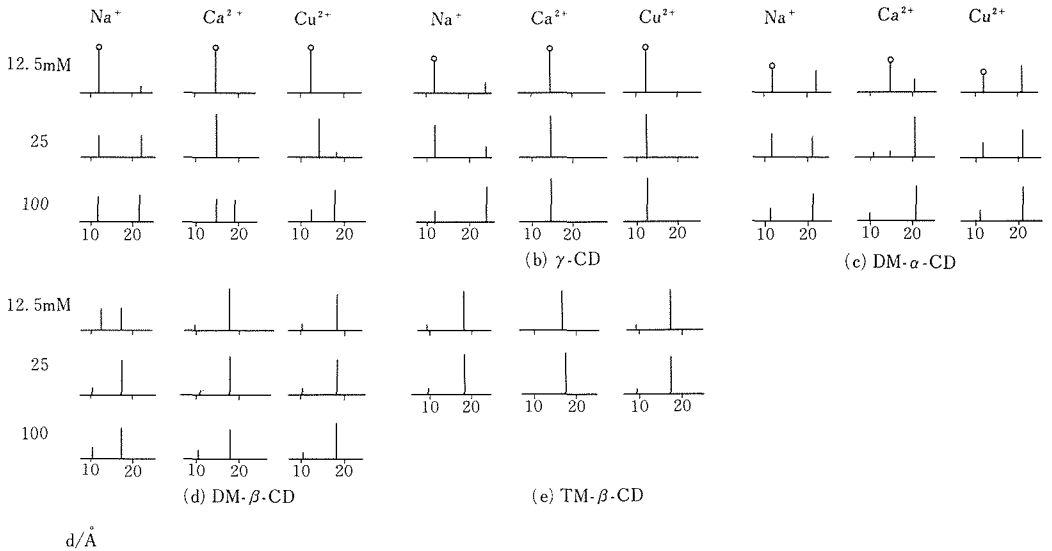


図4.4 Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>-モンモリロナイトと $\alpha$ -,  $\gamma$ -, DM- $\alpha$ -, TM- $\beta$ -シクロデキストリンとの反応生成物のX線回折図形(横軸d値)。左側数値はシクロデキストリン溶液の初濃度。○印はホスト相の001反射を示す。

者の中では、メチル化CDの方がより低い濃度域で包接の結合を破壊して内部へ浸透し易いものと考えられる。

次にモンモリロナイト層間でのシクロデキストリン分子の配列状態について考察する。各CD分子の(D)と厚さ(h)は表4.3に与えた程度であり、一方、層間陽イオンは厚さは約3 Åの平面四配位水和イオンとして存在していると考えられる。また、包接されたCD分子が最密充填していると仮定した時の複合体中の陽イオン数とCD分子通の比 $\delta$ は、CD分子の実効断面積 $A_m$ と陽イオン一個当たりの面積 $A_i$ の比としてもとめられる(表4.3)。ここで、 $A_m = 23(D/N)$ であり、 $A_i$ はモンモリロナイトの単位格子の一つの面積(=46 Å<sup>2</sup>)を単位格子当たりの陽イオン数で割った量(表4.1)である。表4.3に示しているように、 $\alpha$ -CD複合体の包接層の厚さはイオン種により8.5 Åから12.0 Åまで変化する。このことと上記の幾何学的パラメータを考慮すると、 $\alpha$ -および $\gamma$ -CD複合体では、包接分子はその空洞軸がシリケート層と直交する傾向が認められる。複合体試料を水で洗うと包接されたCDが脱離することがわかったので、試料は遠心分離後そのまま乾燥した。得られた複合体の層間距離と包接層の厚さ( $\Delta$ 値=層間距離-シリケート層の厚さ9.5 Å)を表4.3に示す。

上釜ら<sup>13)</sup>は、DM- $\beta$ -とTM- $\beta$ -CDの水に対する

表面活性は $\beta$ -CDに比べてはるかに大きいと指摘している。そこで、各CDの12.5mmol dm<sup>-3</sup>(25°C)水溶液の表面張力をWilhelmey法により測定したところ、CDの表面活性度はTM- $\beta$ -CD(48)>>DM- $\beta$ -CD(57)>DM- $\alpha$ -CD(61)>> $\gamma$ -CD(68)> $\alpha$ -CD(72)> $\beta$ -CD(74) (括弧内はmN/m単位で表した表面張力値)の順に低下した。この結果は、図4.3のデータから推定される、モンモリロナイトに対する各CDの包接し易さの順序(TM- $\beta$ -CD>DM- $\beta$ -CD~DM- $\alpha$ -CD> $\alpha$ -CD> $\gamma$ -CD>> $\beta$ -CD)とよく一致している。従って、表面活性度の大きいCD分子ほど層間の水分子の間向きに単分子層型配列をし、各層間水和陽イオンはCD分子と無機シートとの両側(Na)または片側(Ca, Cu)の間隙にあるものと考えられる(図4.5)。さらに、単にCD分子と水和イオン層の厚さの和としてもとめた $\Delta$ の計算値と測定値との差がNa<Ca<Cuの順に大きくなるのは、分極力の大きいイオンに配位した水分子は空洞内の水分子と強く相互作用し、内部に引き寄せられるためと解釈される。一方、メチル化 $\alpha$ -および $\beta$ -CD複合体の $\Delta$ 値は、陽イオンの種類によらず一定であり、その値は各々メチル化側鎖が伸びきっている時と折りたたまれている時のCD分子の厚さに相当する。従って、メチル化CD複合体では、CD分子は図4.6のような単分子層を形成し、水和陽イオンは疎水生のメチル化

表4.3 モンモリロナイト-非イオン化型シクロデキストリン複合体の層間距離  
( $\Delta$ は包接層の厚さ)

層間イオン	シクロデキストリン	D/Å	h/Å	Am/Å <sup>2</sup>	層間距離 (Å)	$\Delta$ /Å	
						実測	計算 <sup>a</sup>
Na	α-CD	13.2	8.0	151	21.5	12.0	14.0
Ca					19.2	9.7	11.0
Cu					18.0	8.5	11.0
Na	γ-CD	17.5	8.0	265	24.2	14.7	14.0
Na	DM-α-CD	13.2	8.0-12.0	151	21.4	11.9	
Ca					21.3	11.8	12.0
Cu					21.2	11.7	
Na	DM-β-CD	15.4	8.0-12.0	205	17.1	7.6	
Ca					17.9	8.4	8.0
Cu					18.3	8.8	
Na	TM-β-CD	15.4	8.0-12.0	205	18.1	8.6	
Ca					17.4	7.9	8.0
Cu					17.4	7.9	

<sup>a</sup>構造モデルからの計算値

側鎖に反発してCD分子間の間隙にあるものと推定される。

図4.4からまた、α-CDとγ-CDはCa型あるいはCu型よりもNa型によってより包接されやすく、メチル化CDはその逆の傾向を示すことがわかる。一方、Na型の懸濁液中での分散性は他の二つに比べてはるかに高い。従って、メチル化CDではメトキシル基部とシリケート表面との引力相互作用、

非置換型CDでは浸透圧効果が各々包接の主要な駆動力となっているのであろう。

(2) Na-, Ca-, Cu-, Zn-Mont/CD系<sup>14)</sup>

β-CDのエチレンジアミン置換体モノ(6-アミノエチルアミノ-6-デオキシ)-β-CD(CDen)を各モンモリロナイト試料1g当たり1.0または2.0mmol加えた時の反応生成物のX線回析形を図4.7に示す。NaおよびCa型では一種類、Zn型では

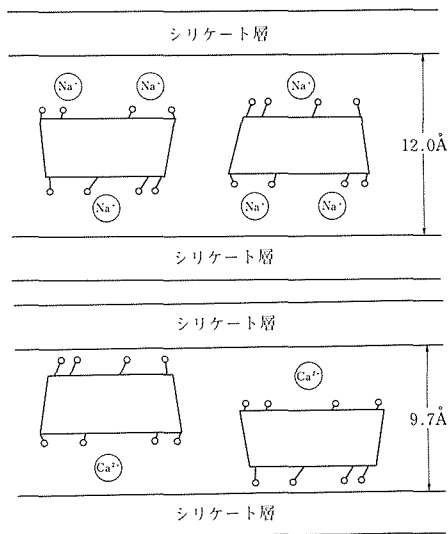
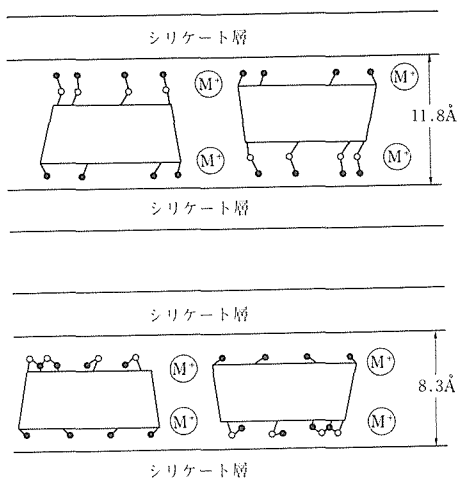


図4.5 Na-, Ca-, Cu-Mont/α-, γ-CD系複合体の構造モデル。  
(上) Na<sup>+</sup> (一価イオン型) (下) Ca<sup>2+</sup> (二価イオン) 型



○ O      ● CH<sub>3</sub>      ○ 水和陽イオン

図4.6 Na-, Ca-, Cu-Mont/DM-α-CD系(上)および同/DM-β-, TM-β-CD系複合体の構造モデル

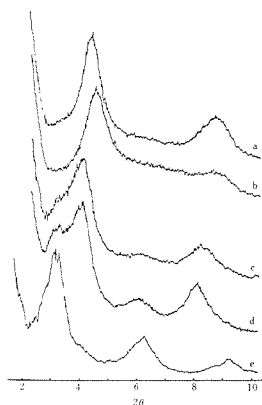


図4.7 (a)Na-, (b)Ca-, (c,d)Zn-および(e)Cu-モンモリロナイト-CDen複合体のX線回折図形(FeK $\alpha$ )。CDenの添加量(mm $olg^{-1}$ ):(a-c) 1.0, (d)2.0, (e)1.4

二種類の複合体が生成することを示唆している。各複合体の層間距離、包接層の厚さとCDen、水および層間陽イオンの含有量を表4.4に示す。Ca-Mont系の場合、反応液中へのCa $^{2+}$ イオンの溶出は極めて微量しか認められなかった(粘土1g当たり0.007mmol)<sup>8)</sup>が、分析SEMにより、Si、Alを主成分とする複合体相の間隙にCaに富んだ第二の相が検出された。X線回折の結果と照合すると、この第二の相は水酸化カルシウムと同定される。図4.7と表4.4にはCu複合体に関するデータ<sup>3,12)</sup>を併せて示した。

Cu-Mont-CDen系では、複合反応過程での層間陽イオンの溶出はほとんど認められず、複合化は層間でのCu-CDen 1:1錯体の形成によるものであった。これに対してNa-Mont-CDen系では、モル比にして、包接されたCDenのちょうど2倍にあたる0.70mmol/gのNa $^{+}$ イオンが溶出している。

従ってこの場合、溶液中に二価イオンとして存在するCDen2H $^{+}$ と層間Na $^{+}$ イオンとのイオン交換により包接化が起こるものと考えられる。Ca-Mont-CDen系においても同様にCDen2H $^{+}$ とCa $^{2+}$ とのイオン交換が起こり、液中へ溶出したCa $^{2+}$ イオンはCa(OH) $_2$ として析出するものとみなすことができる。一方、Zn-Mont-CDen系では、Cu-Mont-CDen系と同じく中性分子のCDenと層間Zn $^{2+}$ イオンとの錯形成が包接化に関与していることはZnの溶出レベルの低さからみて明らかである。またZn系はCu系に比べて層間距離の大きい方の相を生成しにくい傾向が認められる。これは、溶液中での1:1 en-Zn錯体の安定度定数(10 $^{5.71}mol^{-1}dm^3$ )が1:1 en-Cuのそれ(10 $^{10.55}mol^{-1}dm^3$ )より小さい<sup>15)</sup>ことから考えて、層間でのCDen-Zn錯体の形成によるエネルギーの利得がCu系に比べて小さいためであろう。以上の結果より、モンモリロナイトに対するCDenの包接は、層間イオンの錯形成能の有無により、錯形成あるいはイオン交換機構により進行するものと結論される。

Na-Mont-CDen複合体のCDen包接層の厚さ16.1ÅはCDen分子の厚さ(8.0Å)の2倍であり、包接量はCD分子が六方最密充填型の単分子層および二分子層を形成しているときの理論量0.3mmol/gと0.6mmol/g<sup>11)</sup>の間にある。従って、包接分子層は、図4.12に示したCu-Mont-CDtrien複合体と同様に、空洞軸をシリケート層に垂直に向けて互いにvan der Waals接触したCDen二分子層で形成され、上下各層の分子間隙は反対層から突き出したエチレンジアミン鎖と水分子で占められているものと推定される。Ca-Mont-CDen複合体

表4.4 モンモリロナイト-CDen複合体の層間距離と組成

層間イオン	層間距離(Å)	$\Delta/\text{Å}$		CDen含有量 $^{+}/mmolg^{-1}$		水の含有量 $^{+}/mmolg^{-1}$	層間イオン量 $^{+}/mmolg^{-1}$	
		実測	計算	実測	計算		溶出量	残留量
Na	25.6	16.1	15.8	0.35	0.30	6.0	0.70	0.22
Ca	24.0	14.5	13.5	0.32	0.30	7.7	0.007***	
Zn	26.9	17.4	13.5		0.30			
	34.7	25.2	22.0*	0.69**	0.60	11	0.046	0.645
Cu	23.2	13.7	13.5	0.28	0.30	5.5	0.01	0.681
	33.4	23.9	22.0*	0.58	0.60	6.7	0.144	0.547

\*tail-tail型=量体モデル \*\*混合物 \*\*\*液相へのみかけの溶出量

<sup>+</sup>母宿主無水物1g当り

の $\Delta$ 値が $16.0\text{\AA}$ より小さいのは、後述のCa-Mont-CDtrien系の結果を考慮すると、完全な垂直二分子層型配列状態になっていないためと思われる。一方、Zn-Mont-CDen系でえられた $\Delta$ 値 $=17.4\text{\AA}$ と $25.2\text{\AA}$ の二種の複合体は、Cu-Mont-CDen系の $13.7\text{\AA}$ と $25.2\text{\AA}$ の二種の複合体は、Cu-Mont-CDen系の $13.7\text{\AA}$ と $23.9\text{\AA}$ 相に相当している。よく知られた $\text{Cu}^{2+}$ と $\text{Zn}^{2+}$ イオン錯体の構造的特徴から考えて、層間に包接されたCDen分子は $\text{Cu}^{2+}$ イオンと平面4配位型錯グループ $[\text{Cu}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ を形成するのに対し、 $\text{Zn}^{2+}$ イオンとは四面体配位型の $[\text{Zn}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ を形成すると考えられる<sup>16)</sup>。従って、Zn系の二つの相は、図4.8に示すように、各CD分子の空洞軸がシリケート層と直交した単分子層型または上下の錯体部分がさらに水素結合して二量体化した二分子層型配列をとっていると考えられる。

(3) Na-, Ca-, Cu-, Zn-Mont/CDtrien系<sup>17)</sup>  
 $\beta$ -CDのトリエチレンテトラミン置換体モノ[6-[(8-アミノ-3,6-ジアザオクチル)アミノ]-6-デオキシ]- $\beta$ -シクロデキストリン(CDtrienと略す)の各モンモリロナイト1g当たりの包接量と添加量との関係を図4.9に示す。CDtrienの包接に伴う層間陽イオンの溶出量の変化を同図に点線

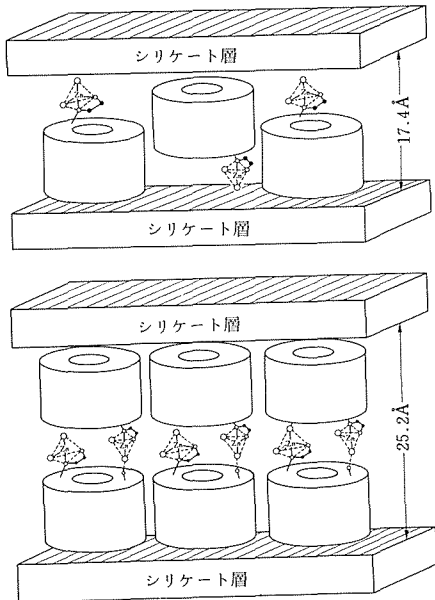


図4.8 Zn-モンモリロナイト-CDen複合体の構造モデル。(上)単分子層型(下)二分子層型●C ◎NOOH $\text{H}_2\text{O}$

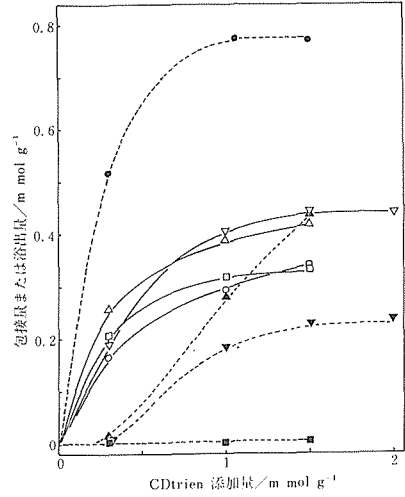


図4.9 Na-, Ca-, Cu-, Zn-モンモリロナイトとCDtrienの複合反応—CDtrienの包接量(白印)と層間イオンの溶出量(黒印)の変化。○, ● Na型; □■Ca型; ▽▽Cu型, △▲Zn型

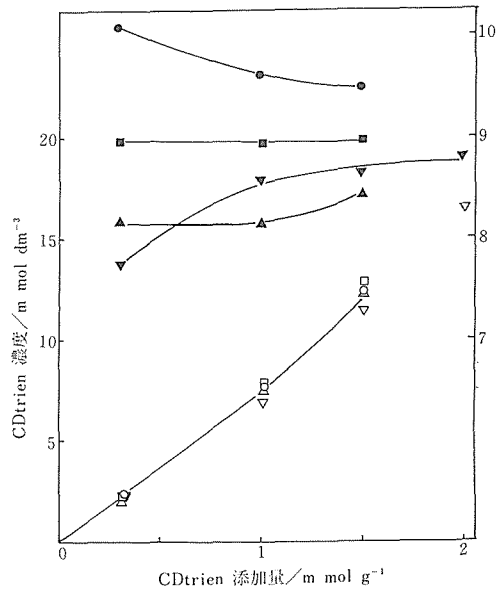


図4.10 Na-, Ca-, Cu-, Zn-モンモリロナイトとCDtrienの複合反応におけるCDtrien濃度(黒印)およびpH(白印)と添加量との関係

で示している。Ca系においてはCaイオンの液中への溶出はほとんど検出されなかったが、分析SEMとX線分析の結果から、Ca-Mont-CDen系の場合と同様にいったん層間外へ溶出した $\text{Ca}^{2+}$ イオンが水酸化カルシウムとして析出していることがわかった。同様なことはSr-Mont-CDtrienにおいても認められた。図4.10は液相のCDtrien濃度とpHの変化を示している。

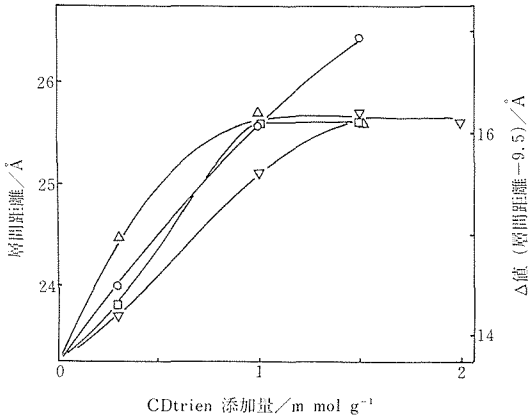


図4.11 Na-, Ca-, Cu-, Zn-モンモリロナイト-CDtrien複合相の層間距離の変化

X線回析からもとめた生成複合体の層間距離の変化を図4.11に示す。低添加量の領域では包接層の厚さ $\Delta = 14.2 \sim 14.7 \text{ \AA}$ の複合相が未反応のホスト相と共存したが、添加量 $1.5 \text{ mmol/g}$ 以上では $\Delta = 16.9 \text{ \AA}$  (Na系) または $16.1 \text{ \AA}$  (その他の系)の複合体の単一相となった。この単一相生成物の層間距離と組成を表4.5に示す。我々は先にCu-モンモリロナイトに含まれるCu成分には溶離性の異なる二つのタイプがあり、一つはシリケート層の負電荷を中和する層間陽イオンとして層間に強く保持され、もう一つは中性化学種として結晶表面にゆるく捕捉されていることを示した<sup>4)</sup>。ここで用いたCa-, Cu-, Zn-モンモリロナイト試料も過剰の置換イオンを含んでおり、表4.5には各々の層間イオン量と過剰イオン量を示した。

そこで、CDtrienの包接機構について考察する。図4.9からわかるように、Na-Mont-CDtrien系の反応過程での $\text{Na}^+$ の溶出量とCDtrienの包接量とのモル比は全領域にわたって2倍または2倍強で

ある。一方、ZnおよびCu系での層間イオンの溶出は、CDtrienの低添加量領域では極めて低いレベルに留まっているが、添加量がさらに増加すると顕著になる。図4.10より、包接反応の起こるpH範囲はNa系では $9.5 \sim 10.1$ 、その他の系では9以下である。trienの解離定数 $\text{pK}_a_i$  ( $i = 1 - 4$ :  $3.32, 6.67, 9.20, 9.92$ )<sup>15)</sup>を考慮すると、CDtrien分子は前者のpH領域では中性分子および一価イオン $\text{CD-NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3^+$  (CDtrien $\text{H}^+$ )、後者の領域ではCDtrien $\text{H}^+$ および二価イオン $\text{CD-NH}_2^+(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3^+$  (CDtrien $2\text{H}^+$ )として存在していると考えられる。従って、Na系でのCDtrienの取り込みは、CDtrien $\text{H}^+$ イオンと層間 $\text{Na}^+$ イオンとの1:1イオン交換とその後の $\text{Na}^+$ イオンと $\text{OH}^-$ イオンの放出を伴ったCDtrien $\text{H}^+$ のCDtrien $2\text{H}^+$ への交換という二段階反応をへるものと解釈できる。Cs系でもCDtrien $2\text{H}^+$ またはCDtrien $\text{H}^+$ イオンと $\text{Ca}^{2+}$ イオンとのイオン交換で反応が進むものと思われる。一方、Cu-およびZn-モンモリロナイトによるCDtrienの取り込みは、低添加量域ではCDtrienと層間イオンとの錯形成、高添加量域では錯形成およびCDtrien $2\text{H}^+$ またはCDtrien $\text{H}^+$ イオンと層間イオンとのイオン交換の両方の機構で進行するものと考えられる。

前項のCDenとの包接反応の場合には、Cu系では過剰成分であるタイプIのCuが溶出するのに対し、Zn系では表5の過剰成分に相当するZnの溶出は認められなかった。これは1:1 CDen-Zn錯体の溶液中での安定度が1:1 CDen-Cu $^{2+}$ 錯体に比べて低く、固相のZn成分を液相に引き込むのに十分な駆動力が働かないためと考えられる。一方、CDtrienとの包接反応では、Cu, Zn系ともに

表4.5 モンモリロナイト-CDtrien複合体の層間距離と組成

層間イオン	層間距離 (Å)	$\Delta / \text{Å}$	溶離性金属イオン量/ $\text{mmol g}^{-1}$						CDtrien含有量/ $\text{mmol g}^{-1}$		
			出発時			溶出量*	残留量	CDtrien含有量/ $\text{mmol g}^{-1}$			
			総量	層間成分	過剰成分			総量	中性型***	二価陽イオン型**	
Na	26.4	16.9	0.91	0.91	0	0.77 (0.77)	0.14	0.34	0 (0)	0.34 (100)	
Ca	25.6	16.1	0.74	0.54	0.20	0.02**(-)	—	0.33	0.33 (100)	0 (0)	
Zn	25.6	16.1	0.66	0.54	0.12	0.44 (0.32)	0.22	0.42	0.10 (23.8)	0.32 (76.2)	
Cu	25.6	16.1	0.63	0.54	0.09	0.24 (0.15)	0.38	0.44	0.29 (65.9)	0.15 (34.1)	

\*括弧内は層間イオンの溶出量 \*\*液相中に検出されたみかけの溶出量 \*\*\*括弧内は百分率

相当量のCuあるいはZn成分が溶出している。これはCu<sup>2+</sup>およびZn<sup>2+</sup>の配位子がenからtrienへかわると錯体の安定度定数が各々10<sup>10.55</sup>から10<sup>20.4</sup> mol<sup>-1</sup>dm<sup>3</sup>, 10<sup>5.71</sup>から10<sup>12.1</sup> mol<sup>-1</sup>dm<sup>3</sup>程度へと増大し、各金属成分の固相から液相への移行が促進されるからであると理解される。また、CDtrienの取り込み量を考慮すると、Ca, Cu, Zn系でのイオン交換はM<sup>2+</sup>/CDtrienH<sup>+</sup>型ではなく、M<sup>2+</sup>/CDtrien2H<sup>+</sup>を錯体を形成している中性分子型と二価陽イオン型にわけると、表4.5に示すように、Cu系では66%が前者、Zn系では76%が後者のタイプになっていることがわかる。

CDtrienの高添加量領域で生成したCa, CuおよびZn-Mont系複合体の包接層の厚さは、層間イオンの種類によらずいずれも16.1Åであり、CDtrien分子のvan der Waals厚さ8.0Åのちょうど2倍になっている。Na系複合体の包接層もこれよりわずかに膨んでいるだけである。また、CuおよびZn系において層間Cu<sup>2+</sup>またはZn<sup>2+</sup>イオンの配位子として包接されているCDtrien分子は、前項のCDen系の場合と同様に、各々平面4配位型キレート [Cu(trien)]<sup>2+</sup>四面体配位型キレート [Zn(trien)]<sup>2+</sup>を形成していると考えられる (図4.12(a))。従って、Mont-CDtrien系複合体の高Δ相は、イオン化型のMont-CDen系複合体と同様に、

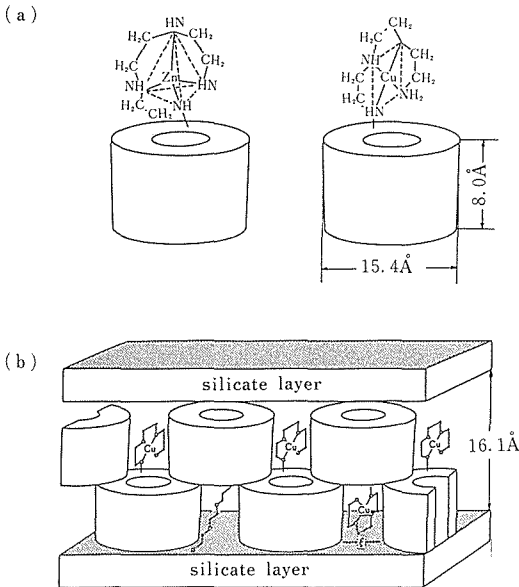


図4.12 (a)Zn-CDtrienおよびCu-CDtrien錯体と(b)Cu-モンモリロナイト-CDtrien複合体の構造モデル。●C ○N

CDtrien分子のトラス部が空洞開口部をシリケート層側へ向けてvan der Waals接触し、二価陽イオンまたはキレート型のトリエチレンテトラミン鎖部が反対層側へ突きだした図4.12(b)のような二分子層配列をしていると推定される。ここで、直径15.4ÅのCDtrien分子が上下各層内で六方対称型に配列し、各空洞軸間距離が15.4+ξÅであるとする、分子当たりの実効占有面積Sは $S = (\sqrt{3}/2)(15.4 + \xi)^2 \text{Å}^2$ と与えられる。一方、各モンモリロナイトの単位胞当たりの式量をwとすると、単位胞のab面の面積は46Å<sup>2</sup>であるから、複合体のCDtrien含有量vは $v = 2 \times 46 / (S \cdot w)$ となる。両式より計算したξ値を表4.5に与えた。一方、Δ=14.2~14.7Åの低Δ相では、上記の二価陽イオンまたはキレート型のCDtrien単分子層を形成しているものと思われる。

我々は先にCu-Mont-CDen系二分子層型複合体の構造として図4.8(b)のようなtail-to-tail型とその逆のhead-to-head型の二つが想定されるが、前者の方が可能性は高いと報告した<sup>2)</sup>。もし後者だとすると、それは二級水酸基間と水素結合が支配的に働いて上下の分子が二量体化することを意味し、従ってCDenをCDtrienに置き代えた場合も同様な構造となるはずである。しかし、CDtrienの場合は明かにhead-to-head型ではない。従って、Cu-Mont-CDenあるいはZn-Mont-CDen系二分子層型複合体の構造がtail-to-tail型であることは一段と確実になった。

(4) Na-, Ca-, Cu-Mont/DM-α-, DM-β-CD/NaBS系<sup>18)</sup>

前項まではモンモリロナイトとシクロデキストリンから成る二元複合体を取り扱った。これに対し、シクロデキストリンに予め純ゲスト分子を包接させておき、これをさらに親ホストであるモンモリロナイトに包接させる二重包接も興味あるテーマである。ここでは、シクロデキストリンとしてメチル化CD、純ゲストとして単独ではモンモリロナイトへ層間吸着しないベンゼンスルホン酸(BS)のNa塩を用いた系について検討した。

メチル化CDとベンゼンスルホン酸ナトリウム(NaBS)との混合溶液と各種モンモリロナイトとを反応させて複合体を合成した。この複合体を純水で洗うとCD成分が溶出するので、遠心分離した反応固相はCD原液で洗浄後、乾燥した。このよ

うにして得られた複合体のX線回折図形を図4.13に示す。DM- $\alpha$ -CD系では一種類、DM- $\beta$ -CD系では二種類の複合体相の生成が認められ、その $\Delta$ 値(包接層の厚さ)はNaBSの関与しない二元複合体に比べていずれも増大している(表4.6)。これはBS<sup>-</sup>を包接したCD分子が単分子層としてモンモリロナイト層間へインターカレートされて三元複合体が生成していることを示唆する。

表4.6で注目されることは、DM- $\alpha$ -CD系では $\Delta$ 値が層間イオン種によらない複合体相のみが生成し、DM- $\beta$ -CD系では $\Delta$ 値が層間イオン種に依存する相(I相)と依存しない相(II相)が生成していることである。 $\alpha$ -CDとNaBSとの包接化合

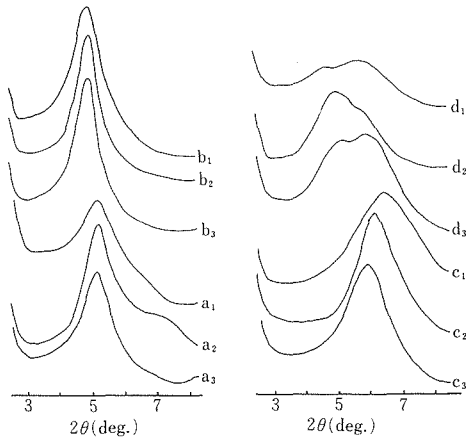


図4.13 (a<sub>1</sub>~a<sub>3</sub>) Mont-DM- $\alpha$ -CD系, (b<sub>1</sub>~b<sub>3</sub>) Mont-DM- $\alpha$ -CD-NaBS系, (c<sub>1</sub>~c<sub>3</sub>) Mont-DM- $\beta$ -CD系, (d<sub>1</sub>~d<sub>3</sub>) Mont-DM- $\beta$ -CD-NaBS系複合体のX線回折図形(FeK $\alpha$ )。添字は層間イオン(1:Na, 2:Ca, 3:Cu)

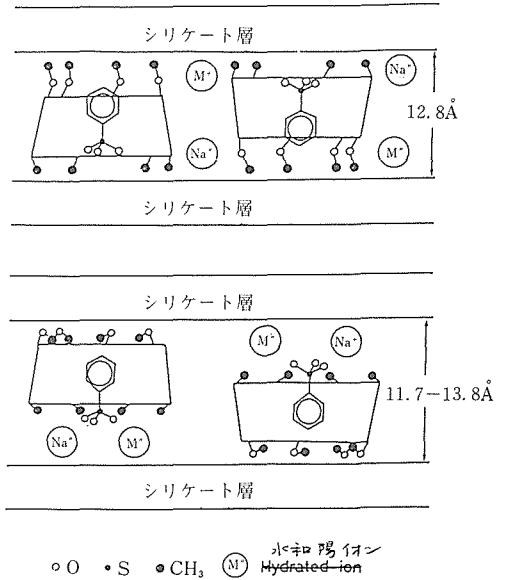


図4.14 Mont-メチル化CD-NaBS系三元複合体の構造モデル(上) DM- $\alpha$ -CD (下) DM- $\beta$ -CD

物の結晶構造解析によれば、CD分子と長さ9.0ÅのBS<sup>-</sup>イオンとはベンゼン環部分がCD空洞内にあり、一方スルホンサン酸基は空洞外にあって隣接するCD分子の一級水酸基に水素結合しているという関係にある<sup>19)</sup>。これらの観測事実とCD、BS<sup>-</sup>の幾何学的寸法および(1)で述べたメチル化CD-Mont系複合体に関する結果を総合すると、図4.14に示すように、DM- $\alpha$ -CD複合体中のBSイオンはメトキシル鎖が伸びきってできた深さ12.8Åの円筒型空洞内に完全に納まり、Na<sup>+</sup>などの水和陽イオンは疎水性のメトキシル基に反発してCD

表4.6 モンモリロナイト-シクロデキストリン-ベンゼルスルホン酸ナトリウム系複合体とモンモリロナイト-シクロデキストリン系複合体の層間距離の比較

層間イオン	シクロデキストリン	Mont-CD複合体		Mont-CD-NaBS複合体	
		層間距離/Å	$\Delta$ /Å	層間距離*/Å	$\Delta$ */Å
Na	DM- $\alpha$ -CD	21.4	11.9	22.1	12.6
Ca		21.3	11.8	22.2	12.7
Cu		21.2	11.7	22.4	12.9
Na	DM- $\beta$ -CD	17.1	7.6	23.3(19.2)	13.8(9.7)
Ca		17.9	8.4	22.0(19.4)	12.5(9.9)
Cu		18.3	8.8	21.2(18.6)	11.7(9.1)

\*括弧内は低 $\Delta$ 相

分子間の間隙に位置していると考えられる。一方、DM- $\beta$ -CDのI相では、BS-のベンゼン環部のみがCD空洞内に入り、親水性のスルホン酸基部分は折りたたまれた二級メトキシル基よりさらに外側へ突き出して水和陽イオンを近傍に引き寄せているとみられる。 $\Delta$ 値が $\text{Na} > \text{Ca} > \text{Cu}$ となるのは $\alpha$ -CD-Mont系の場合と同様にイオンの分極力の差で説明される。II相はBS-を包接したCD分子と単独のCD分子が混在した相であると思われる。

#### 4.1.4 リン酸ジルコニウムとシクロデキストリンとの複合化

複合宿主化合物に関する初期の研究において、モンモリロナイト系と並んで、同じく層状の $\alpha$ -リン酸ジルコニウム ( $\alpha$ -ZrP) 系についても調べた。 $\alpha$ -ZrPは、モンモリロナイトと異なり、 $\alpha$ -CDや $\beta$ -CDのような非イオン化型CDとは反応しなかった。また、イオン化型のCDenとは複合化することがわかったが、単一相またはそれに近い結晶質複合体を得ることはできなかった<sup>4)</sup>。しかしその後、用いたCDen試料の主成分は重炭酸塩になっていたことがわかったので、希アンモニア水への溶解と濃縮を繰り返して精製処理したCDen試料を用いて改めて検討を行なった。次に、エチレンジアミンよりもメチレン基数の一つ多いプロプレンジアミンを一級位置換基とするモノ(6-アミノプロ

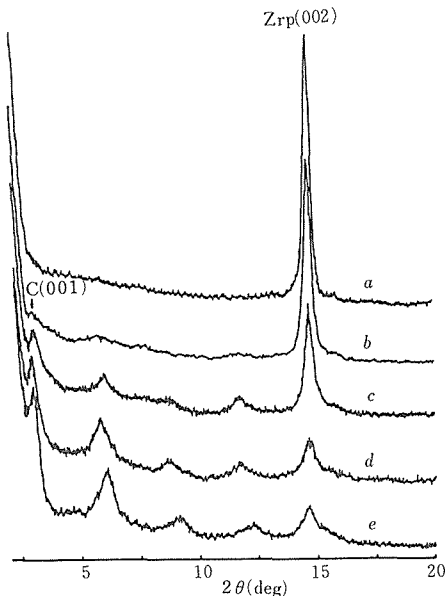


図4.15  $\alpha$ -ZrP-CDen系反応生成物のX線回折図形(FeK $\alpha$ )。CDen添加量 (mmol g<sup>-1</sup>) (a) 0 (b) 0.43(c)1.3(d)2.3(e)5.2

ピルアミノ-6-デオキシ)- $\beta$ -CD(CDpn) と $\alpha$ -および $\gamma$ -ZrPとの複合化について比較検討した。さらに、複合型ホストの分子包接特性を調べる手始めとして $\alpha$ -および $\beta$ -ZrP-CDpn複合体に対する安息香酸の包接挙動を検討した。

#### (1) $\alpha$ -ZrP/CDen系<sup>20)</sup>

CDenの添加量を増していくと、前回の実験で包接初期に生成した層間距離28.9Åの複合体相は現れず、 $\alpha$ -ZrP相は層距離約36Åの相へ漸次転化した(図4.15)。ZrP 1 g当たりのCDenの包接量および生成物に含まれる複合体相の割合 $x$  (ZrPの002反射強度からの概算値) と添加量との関係を図4.16に示す。CDenを5.2mmol/g(本実験での最高値) 添加して得られた生成物に含まれる層間距離35.6Åの複合体相の割合は88%である。この生成物の見掛けの組成を $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2(\text{CDen})_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ とすると、TGより $x=0.368$ ,  $y=5.3$ であった。35.6Å相のCDen包接層の厚さ $\Delta$ は、 $35.6 - 7.4(\alpha\text{-ZrP層の厚さ}^4)) = 28.2\text{Å}$ と見積られる。そこで、いまCDen層中の外径15.4Å, 厚さ8.0Åの $\beta$ -CD環部がその空洞軸をZrP層に垂直に向けて二分子層を形成しているとする、CDenの末端アミノ基と結合するPOHサイト1個当たりの占有面積は24.3Å<sup>2</sup>であるから

$$x \leq 2 \times 24.3 / \{2 \sqrt{3} (15.4/2)^2\} = 0.24$$

$$\Delta \leq (8.0 + 3.8) \times 2 = 23.6 \text{Å}$$

となり ( $x$ に関する式の等号は六方最密充填の場合)、共に実測値との差が大きい。これに対して、 $\beta$ -CD環がその空洞軸をZrP層に平行にして二分子層配列をしているとすると、

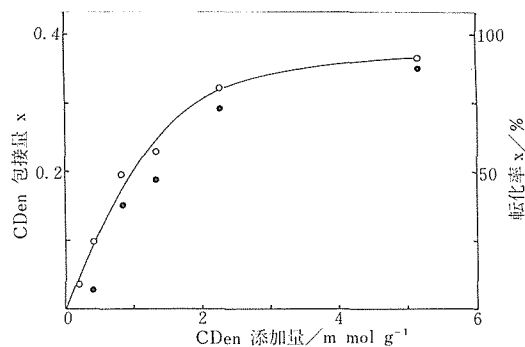


図4.16  $\alpha$ -ZrPに対するCDenの包接量 ( $x$ は式量当りのモル数) およびX線図形からもとめた複合体への転化率と添加量との関係。



$$x \leq 2 \times 24.3 / (15.4 \times 8.0) = 0.40$$

$$\Delta \geq 15.4(1 + \sqrt{3}/2) = 28.7 \text{ \AA}$$

であり、実測値をよく説明する。さらに、前者より  $x = 100 \times 0.368 / 0.40 = 92.0\%$  がえられ、X線分析からの概算値とも合う。従って、 $\alpha$ -ZrP-CDen複合体は図4.17のような平行二分子層型構造をとっているものと推定される。

$\alpha$ -ZrPの結晶構造を参照すると、各ZrPシートの上下に突き出したPOH基は、図4.18に示すように、 $a$ 、 $b$ 軸に沿って各々9.2Å、5.3Åの間隔で並び、そして隣り合う二つのZrP層は互いに、下層から上向きに突き出したPOH基が上層に対して $a$ 軸に沿って3.07Åだけ変位した関係にある<sup>5)</sup>。そこでいま、下層のOOH基の配列を $a$ 、 $b$ 軸に添って各々9.2Å、15.9 (5.3×3) Å基の単位長さをもつ格子(図4.18の実線)に分割し、外径15.4Å、厚さ8.0ÅのCDen分子をその空洞軸が $a$ 軸と平行になる向きに一個ずつ配置したとすると、各格子の四隅の一つが各分子のアミノ基の結合サイトとなる。この場合、ZrP結晶のPOH基六個当たりCDen分子一個が包接されることになり、この配列モデルに基づき  $x$  の理論値  $= 2/6 = 0.333$  は実測値より小さい。これは側鎖を含むCDen分子全体を剛体的にみたためであり、CDen分子の実際の配列は、側鎖の空間的自由度のために図4.18のモデルに比べるとより密になっているものと考えられる。

得られた $\alpha$ -ZrP-CDen複合体試料を120°Cに加

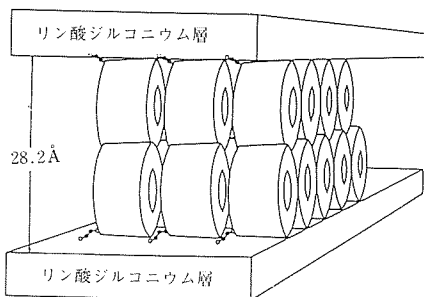
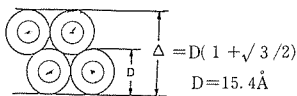


図4.17 CD二分子層の厚さ $\Delta$ と分子直径●との関係(上)と $\alpha$ -ZrP-CDen複合体の構造モデル(下)

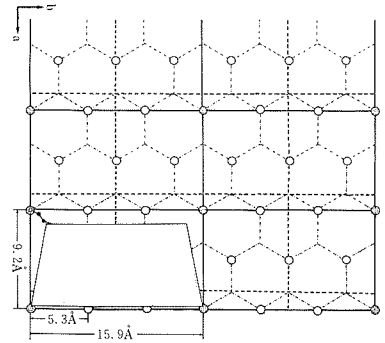


図4.18  $\alpha$ -ZrP層表面のPOH基(O, ●)の分布とCDen分子(実線格子内の台形)の大きさとの関係(図はPOH基6個に1つの割合で結合している場合)。隣接するPOH基を太い点線で示している。

熱すると、それに含まれる水の85mol%が失われ、この脱水物を25°Cの飽和水蒸気さらすと、失われた水の92mol%が回復した(図4.19)。これは包接されたCDen分子の直径6Åの空洞に捕捉された水分子が包接層内を自由に移動できることを意味する。すなわち、水平二分子層型配列をしたCDen分子は各層内で空洞同士を一次的に連結してゼオライト様のトンネルを形成しているものと推定される。

(2)  $\alpha$ -、 $\gamma$ -ZrP-CDen系<sup>21)</sup>

TG分析からもとめた $\alpha$ -および $\gamma$ -ZrP 1モル(Zr基準)当たりのCDpnの包接量(モル数) $x$ と添加量との関係を図4.20に示す。 $\alpha$ -ZrP系では、 $x$ の値は添加量と共に単調に増大し、添加量が2mmol/gを超えると $x \sim 0.40$ となった。これに対して $\gamma$ -ZrP系では、添加量が2-3mmol/gの時に $x$ の

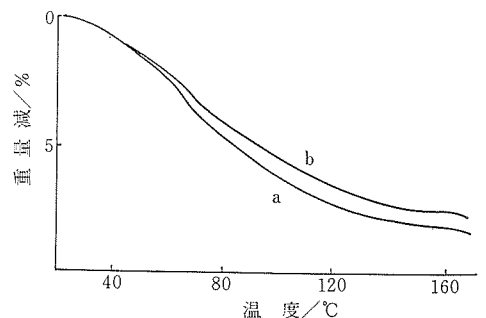


図4.19 履歴の異なる $\alpha$ -ZrP-CDen複合体のTG曲線。(a)原試料(40°Cで乾燥)(b)原試料を120°C加熱脱水後、20°C飽和水蒸気への暴露を経て40°Cで再乾燥

値は最大 ( $x=0.31$ ) となり、CDpnをさらに添加すると $x$ の値はむしろ減少するという異常な傾向がみられた。一方この高添加量域において、両系の反応溶液のpHには特に差は認められなかった(図4.21)。

包接曲線上に現れた $\alpha$ -ZrPと $\gamma$ -ZrPに対するCDpnの包接挙動の違いは、図4.22と図4.23に示すように、生成物のX線回折により確認された。同図形からもとめた複合体の層間距離をCDpnの添加量に対してプロットすると図4.24がえられ、

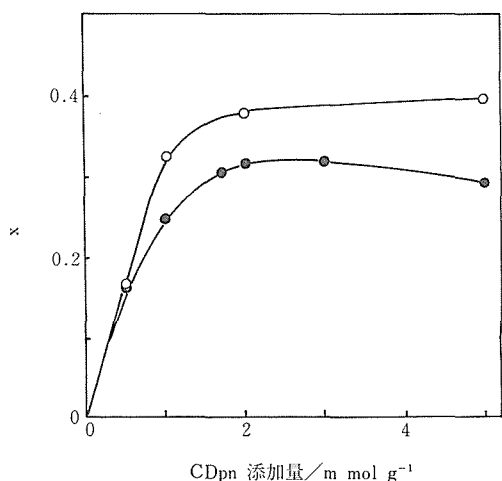


図4.20  $\alpha$ -および $\gamma$ -ZrPに対するCDpnの包接量 ( $x$ は式量当りのモル数) と添加量との関係。○  $\alpha$ -ZrP, ●  $\gamma$ -ZrP

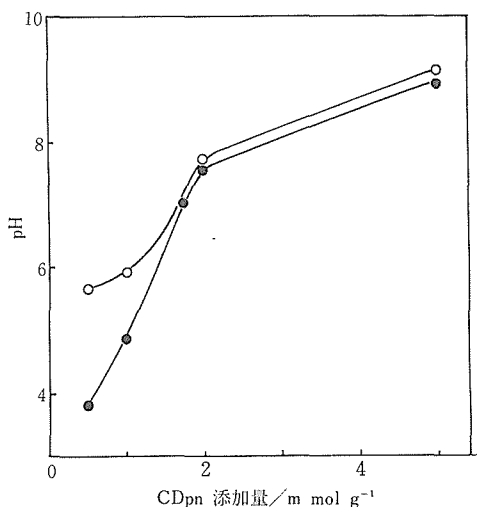


図4.21 ZrP-CDpn系反応溶液のpHと添加量との関係  
○  $\alpha$ -ZrP ●  $\gamma$ -ZrP

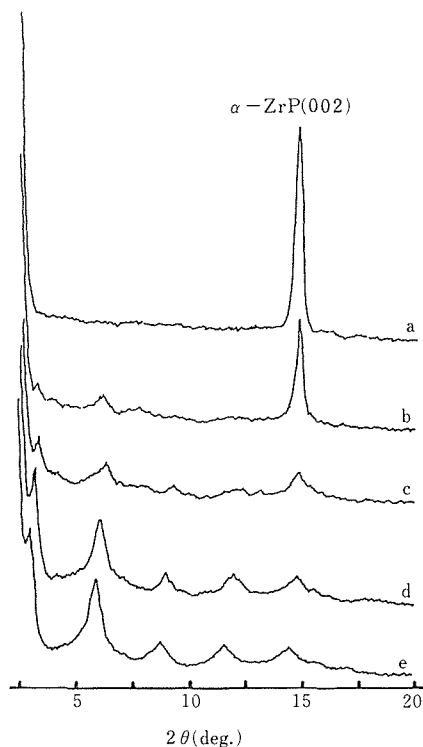


図4.22  $\alpha$ -ZrP-CDpn系反応生成物のX線回折図形 (FeK $\alpha$ ) CDpn添加量 ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) (a)0(b)0.5 (c)1.0(d)2.0(e)5.0

両系の包接挙動の違いは極めて明白である。 $\alpha$ -および $\alpha$ -複合体のCDpn包接層の厚さ $\Delta$ は、層間距離から各々のZrP層の厚さ7.4 Å, 9.4 Åを差し引いてもとめた。代表的な生成物の層間距離と組成を表4.7に示した。図4.20~4.24および表4.7の結果から、 $\alpha$ -および $\gamma$ -ZrPに対するCDpnの包接挙動は次のように特徴づけられる。まず、ホスト相の002反射強度の変化からわかるように、 $\gamma$ -ZrP相がCDpnを1 mmol/g程度添加することによりすべて複合体相へ転化するのに対して、 $\alpha$ -ZrP系では、2 mmol/gの添加でもまだ微量のホスト相が残留している。すなわち、 $\gamma$ -ZrPの方が複合体相を形成しやすい。次に、複合体の包接層の厚さは、 $\alpha$ -ZrP系では低添加量域の29.2-29.4 Åから徐々に増大して31.3 Åの一定値をとるのに対して、 $\gamma$ -ZrP系では30.6 Å程度から始めて途中急激に増大して33.1 Åに達した後、包接量の低下に呼応して再び31.1 Åまで減少している。さらに、複合体の $\Delta$ 値が減少する領域では回折ピークの強度も低下しており、構造の乱れを起しているものと思

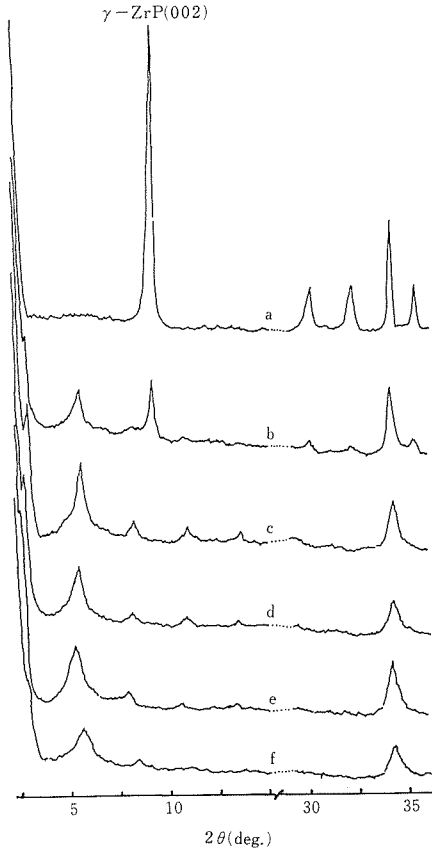


図4.23  $\gamma$ -ZrP-CDpn系反応生成物のX線回折図形 (FeK $\alpha$ ) CDpn添加量 (mmol g $^{-1}$ ) (a)0 (b)0.5 (c)1.0(d)1.75(e)2.0(f)5.0

われる。そこで以下、両複合体の包接構造と $\gamma$ -ZrP系の異常な振舞いについて考察する。

まず、 $\alpha$ -ZrP-CDpn複合体のCDpn包接量の実測値 ( $x=0.40$ ) は前項でもとめた $\beta$ -CD環の平行二分子層型配列モデルについての計算値とよく一致している。そして包接層の厚さ29.5–31.3 Åも同モデルの28.7 Åに側鎖のアミノプロピルアミノ

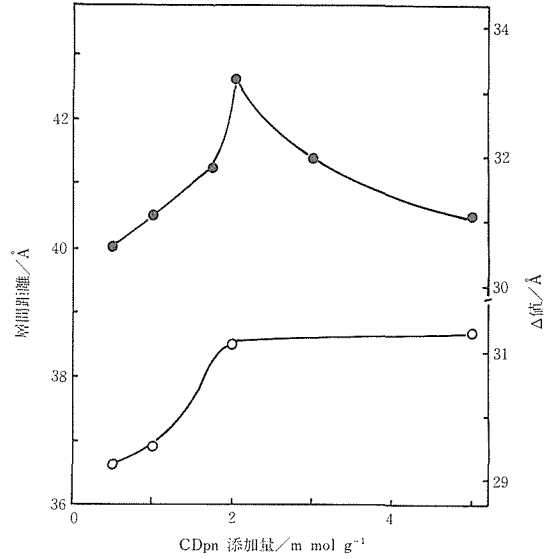


図4.24  $\alpha$ -ZrP-CDpn(○)および $\gamma$ -ZrP-CDpn(●)複合体の層間距離および包接量の厚さ $\Delta$ と添加量との関係

基による膨脹分が加わったと考えればそれほど食い違う値ではない。従って、 $\alpha$ -ZrP-CDpn複合体は、 $\alpha$ -ZrP-CDpn複合体と同様に、図4.25(a)に示すようなCDpn分子の空洞軸をリン酸層に平行にした二分子層型配列をしていると推定される。一方、複合体の包接層の厚さは31.1から33.2 Åの範囲にあり、この場合もCDpn分子は、基本的には、分子の空洞軸がリン酸層に平行に向いた二分子層を形成していると予想される。そこで、包接分子のCD環部の積層様式が $\alpha$ 複合体と同じであるとすると、 $\gamma$ -ZrPのPOHサイト当たりの実効占有面積は17.6 Å $^2$ であるから、 $x$ は最大0.289である。しかし、 $x$ の実測値はこれより大きく、また実測の $\Delta$ 値とCD環二分子層の厚さ28.7 Åの最大差は複合

表4.7  $\alpha$ -および $\gamma$ -ZrP-CDpn系反応生成物の層間距離とCDpn含有量

ZrP	CDpn添加量 / mmol g $^{-1}$	層間距離 / Å	$\Delta$ / Å	CDpn含有量*
$\alpha$ -ZrP	1.0	36.9	29.5	0.32
	5.0	38.7	31.3	0.40
$\gamma$ -ZrP	1.0	40.5	31.1	0.25
	1.75	41.2	31.8	0.30
	2.0	42.6	33.2	0.31
	5.0	40.5	31.1	0.29

\*複合体組成をZr(HPO $_4$ ) $_2$ (CDpn) $_x$ ·yH $_2$ Oと表したときのXの値

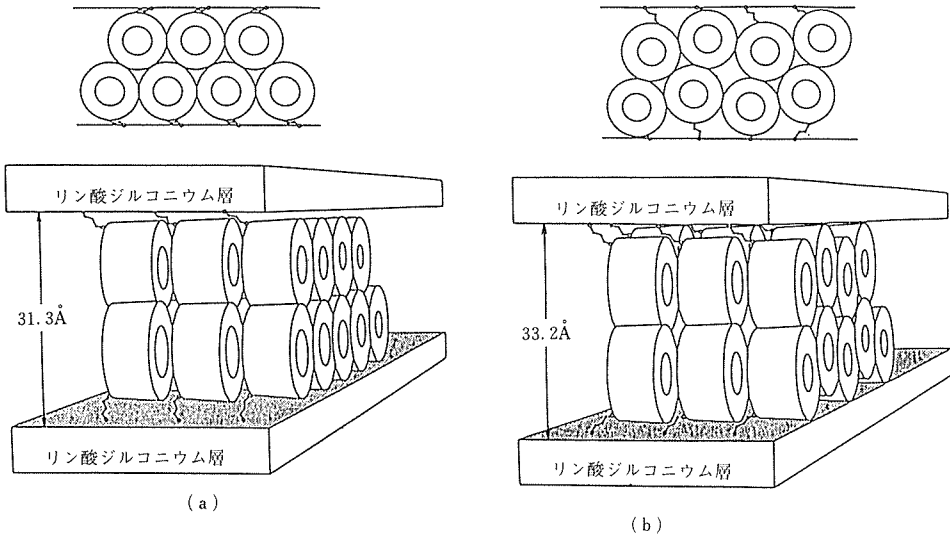


図4.25  $\alpha$ -および $\gamma$ -ZrP-CDpn複合体の構造モデル  
(a) $\alpha$ -ZrP系 (b) $\gamma$ -ZrP系

体の場合よりも $1.9\text{\AA}$ も大きくなっている。従って、複合体のCDpn包接層の配列様式は、隣接するCD環が図4.25(b)の様に互いに対角方向に変位したひだ折れ型になっているものと推定される。これは恐らく、図4.2の結晶構造モデルからわかるように、CDpnの側鎖アミノ基の結合サイトであるリン酸層表面のPOH基の間隔が $\alpha$ -ZrPに比べて狭く、かつ隣りあう上下二層のPOH基が互いに対向していることに起因している。すなわち、CDpn二分子層内での分子間相互作用のみをみればタイプbよりもタイプaの方がエネルギー的に得であろうが、ホスト相による幾何学的束縛のためにbのような歪んだ構造に向かわせたものと思われる。そして、このような相反する二つの効果の結果、CDpn高添加量域において、構造的乱れを伴った層間距離と組成の後もどりという異常な振舞いを起していると解釈される。

(3)  $\alpha$ -および $\gamma$ -ZrP-CDpn複合体による安息香酸の包接<sup>22)</sup>

実験は、前項で得られた $\alpha$ -複合体 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)(\text{CDpn})_{0.38} \cdot 5.4\text{H}_2\text{O}$  (層間距離 $38.5\text{\AA}$ ) および $\gamma$ -複合体 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2(\text{CDpn})_{0.31} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (同 $42.6\text{\AA}$ ) の二つの試料を用いて行なった。複合体試料(粉末)を各種濃度の安息香酸(BA)水溶液に浸しせきし、 $25^\circ\text{C}$ で5日間反応させた後、水洗、乾燥した。得られた生成物中のBAとCDpnの含有量は、残液の $233\text{nm}$ 吸光度測定によりとめたBA濃度とニンヒドリン法によりとめたCDpn濃度から決定

した。

反応後の固相の組成と安息香酸(BA)添加量との関係を図4.26に示す。溶液中で中性分子または陰イオンとして存在する安息香酸は、陽イオン交換体である $\alpha$ -あるいは $\gamma$ -ZrPそのものには包接されないが、図4.26の結果(実線)は、CDpnが介在することによって安息香酸の取り込みが起こることを示している。安息香酸の取り込みに付随して、CDpnのデインターカレーション(固相からの脱離)も起こった(図4.26点線)。そして複合体組

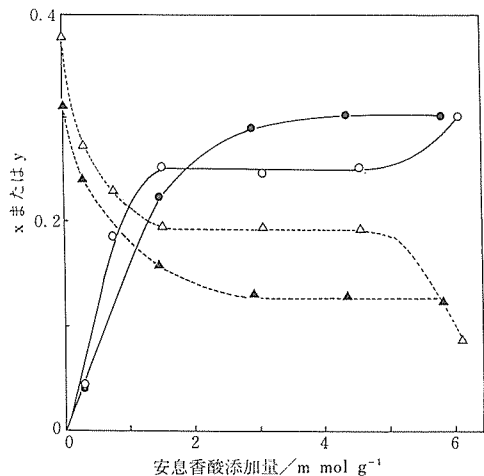


図4.26  $\alpha$ -および $\gamma$ -ZrP-CDpn複合体と安息香酸(BA)との反応生成物の組成 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2(\text{CDpn})_x(\text{BA})_y \cdot \text{ZH}_2\text{O}$ と添加量との関係。○, ● x ; △, ▲ y (白印 $\alpha$ -ZrP系, 黒印 $\gamma$ -ZrP系)

成のこのような変化に伴って、包接分子層の厚さ  $\Delta$  は、 $\alpha$ 型では31.1Åから16.9Åへ著しく減少し、 $\gamma$ 型でも33.2Åから28.3Åへ低下した(図4.27)。また、生成したZrP-CDpn-BA三元複合体中の組成を表4.8に示す。これらの結果に基づいて以下、安息香酸の取り込み機構と精製物の構造について考察する。

水溶液中で $\beta$ -CDによるBAの包接が起ることはすでによく知られている<sup>23,24</sup>)。一方、本実験における $\alpha$ -および $\gamma$ -ZrP-CDpn複合体によるBA (pKa=4.2) の取り込み反応は初期を除けばpH<4の領域で進行し、また生成物中のBAと残留CDpnのモル比は、表4.8より、 $\alpha$ 型では約1.3、 $\gamma$ 型では約2.4である。従って、BA分子は、第一の層間にあるCDpn分子の空洞内への包接、第二に

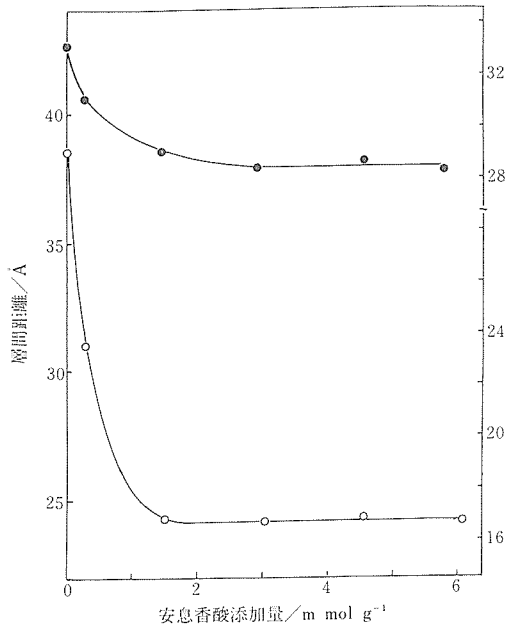


図4.27  $\alpha$ -ZrP-CDpn-BA (○) および $\gamma$ -ZrP-CDpn-BA (●) 系三元複合体の層間距離および包接層の厚さ $\Delta$ と安息香酸(BA)添加量との関係

空洞外の側鎖水酸基あるいはアミノ基との水素結合により複合体内に取り込まれるものと考えられる。また、複合体からのCDpnの脱離は、溶液中でのCDpn-BA 1 : 1 包接化合物の生成が駆動源となっているのであろう。

$\alpha$ -ZrP-CDpn-BA複合体の $\Delta$ 値16.9Åは、CD環の垂直二分子層型配列の厚さ16.0Åにほぼ相当し、また前者の $x$ 値0.191も前項でもとめた後者の最大値 $x=0.20$ 以内にある。これに対して、仮想しうもう一つのモデルである水平単分子層配列は、その厚さ(15.4Å)の実測値との開きがやや大きく、後述の議論からわかるように、エネルギー的にも不利である。従って、 $\alpha$ 型複合体では、残留CDpn分子の配列は空洞軸をリン酸層に平行に向けた平行二分子層型から垂直に向けた垂直二分子層型へ転換し、BA分子はCDpn分子空洞内および外部間隙に包接されているものと考えられる(図

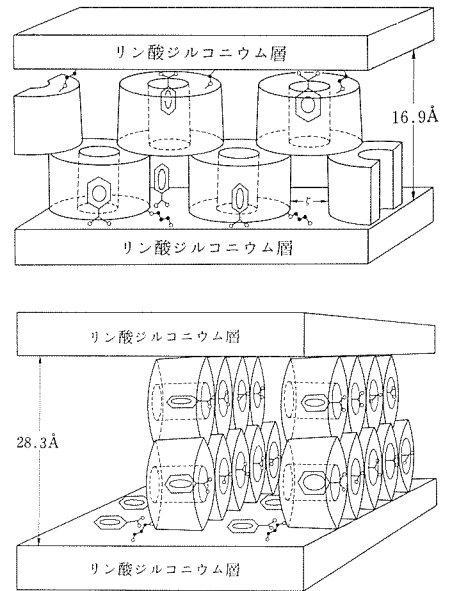


図4.28  $\alpha$ -および $\gamma$ -ZrP-CDpn-BA複合体の構造モデル  
(上)  $\alpha$ -ZrP系 (下)  $\gamma$ -ZrP系

表4.8 図26の定常反応域で生成したZrP-CDpn-BA系三元複合体の層間距離と組成

ホスト複合体	安息香酸 添加量 / mmol g <sup>-1</sup>	層間距離 / Å	$\Delta$ / Å	生成物の組成*			
				x	y	z	y / x
$\alpha$ -ZrP-CDpn	4.57	24.3	16.9	0.191	0.252	2.1	1.32
$\gamma$ -ZrP-CDpn	5.82	37.7	28.3	0.124	0.301	2.3	2.43

\*Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(CDpn)<sub>x</sub>(BA)<sub>y</sub>·ZH<sub>2</sub>O

表4.9  $\alpha$ -および $\gamma$ -ZrP-CDpn-BA複合体の層間成分の占有体積

複合体	BA含有量/mol mol <sup>-1</sup> ZrP*			層間占有体積/cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> **				総和
	y <sub>intra</sub>	y <sub>inter</sub>	y	CDpn	BA	水	空孔***	
$\alpha$ -ZrP-CDpn-BA	0.19	0.06	0.25	181	6.3	17.7	41.5(0.071)	247
$\gamma$ -ZrP-CDpn-BA	0.12	0.18	0.30	117	18.1	27.8	136 (0.288)	300

\*CDpn分子空洞の内と外にあるBA分子の量を各々y<sub>intra</sub>・y<sub>inter</sub>とした

\*\*ZrP結晶層間に存在するCDpn, BA, 水分子および空孔が単独で占める体積 (ZrP 1 モル当り)

\*\*\*括弧内は, 複合体 1g当りの体積

4.28)。さらに、 $\alpha$ -ZrP-CDpn-BA複合体との層間部分をCDpn, BA, 水の各分子が単独で占める体積と残りの空孔容積を見積ると表4.9のようになる(詳細は文献22参照)。ただし、水分子は便宜上すべてCDpn空洞外にあるとして計算した。

一方、 $\gamma$ -ZrP-CDpn-BA複合体の包接層の厚さは、出発複合体に比べて4.7Å減少しているものの、CD環の平行二分子層型配列の厚さ(理論値28.7Å)に相当する28.5Åに保たれている。従ってこの場合は、図4.28に示すように、CDpnの平行二分子層型配列の柱となる部分が保持され、しかもCDpnの部分離脱のために非常にすき間の多い構造になっているものと思われる。構造モデルから見積った $\gamma$ 型複合体の分子占有体積と空孔容積は表4.9に記載している。 $\gamma$ 型複合体の空孔容積は $\alpha$ 型の3.3倍であり、ゼオライトCaAの0.32cm<sup>3</sup>/g<sup>25</sup>)

に匹敵している。

#### 4.1.5 層状無機—シクロデキストリン系複合体の構造決定因子について

これまでに合成した複合体の構造タイプは表4.10のようになる。Na-Mont-CDpnおよびCa-Mont-CDen系の垂直単分子層型あるいは垂直二分子層型は、合成条件を限定したためその存在を確認できていないが、CDenの添加量範囲を広げることにより容易にえられる相であることは確実である。従って、表4.10より、CDの側鎖の種類によらず、Mont系は垂直単分子層または二分子層型をとり、ZrP系は平行二分子層型をとる傾向があることを明かに読みとることができる。

この一般側は、CD分子の空洞開口部が親水性、外側面部が疎水性であり、さらにZrPよりもmontの方が層間表面または層間陽イオンを含む表面近

表4.10 これまでに合成された層状モンモリロナイトおよびリン酸ジルコニウム-シクロデキストリン系二元複合体の構造タイプのまとめ

層状ホスト	シクロデキストリン	包接層の厚さ/Å	構造タイプ
Na-, Ca-, Cu-Mont	$\alpha$ -CD	8.5—12.0	垂直単分子層型
Na-Mont	$\gamma$ -CD	14.7	同上
Na-, Ca-, Cu-Mont	DM- $\alpha$ -CD	11.7—11.9	同上
	DM- $\beta$ -CD	7.6—8.8	同上
	TM- $\beta$ -CD	7.9—8.6	同上
Na-Mont	CDen	16.1	垂直二分子層型*
Ca-Mont		14.5	垂直単分子層型
Cu-Mont		13.7, 23.9	垂直単・二分子層型**
Zn-Mont		13.5, 25.2	同上**
Na-Mont	CDtrien	15.0, 16.9	同上*
Ca-, Cu-, Zn-Mont		14.2~14.5, 16.1	同上*
$\alpha$ -ZrP	CDen	28.2	平行二分子層型
$\alpha$ -ZrP	CDpn	31.3	同上
$\gamma$ -ZrP		33.1	同上

\*van der Waals接触型 \*\*tail-to-tail二量体型

傍層の親水性がはるかに大きいことに起因している。すなわち、Mont中のCD層の配列は、CD分子の空洞開口部とシリケート層表面の間の強い親水性相互作用に支配され、単分子層、二分子層の別なく常に垂直型となる。そして、CD分子の層間保持力がそのような親水性相互作用に限られる系では単分子層型となり、イオン結合力、配位結合力のような強い結合力が併せて作用する系では単分子層型を経て二分子層型配列に移行する。さらに、この二分子層型配列は、イオン交換あるいは分子内キレート形成による場合は $\Delta \sim 16 \text{ \AA}$ のvan der Waals接触型となり、水分子の関与する錯形成による場合は $\Delta \gg 16 \text{ \AA}$ の二量体型となる。

これに対してZrP系では、上に述べた親水的相互作用は弱く、むしろCD分子外側面間に働く疎水性およびvan der Waals相互作用が支配的に働いて平行二分子層型配列をとるものと解釈される。 $\gamma$ -ZrP-CDpn系では、前述したように、ホスト格子による束縛力がDEpn分子間相互作用に対する摂動として働き構造が変形することになる。一方、ZrP-CDpn-BA三元系では、 $\gamma$ 型が先の一般側に従った構造をとるのに対して、 $\alpha$ 型は本来Mont系に特徴的な平行二分子層型構造をとることが見い出された。これは、 $\alpha$ 型では、包接層中での空孔生成にともなう自由エネルギーの増加をCDpn分子間相互作用に基ずく利得で補償するよりも、むしろMont型に構造転換して空孔を減らした方がエネルギー的に得であることを意味する。この場合、CDpn分子に包接されたBA分子のカルボキシル基と $\alpha$ -ZrPシート表面のPOH基との間で水素結合が形成され、それがMont型構造の構築に有利に働いていることが考えられる。これは層間水と二つのPOH基との間の水素結合が $\alpha$ -ZrPではシート内、 $\gamma$ -ZrPではシート間で形成される事実<sup>9)</sup>に照らすと十分ありうることである。

#### 4.1.6 ま と め

(1) モンモリロナイト (Mont) および関連化合物のリン酸ジルコニウム (ZrP) とシクロデキストリン (CD) から成る複合型ホスト化合物23種を新規に合成した。

(2) Na-, Ca-, Cu-Mont/ $\alpha$ -,  $\gamma$ -, DM- $\alpha$ -, DM- $\beta$ -, TM- $\beta$ -CD系

これらの非イオン化型CDはいずれも、空洞軸がシリケート層に垂直に配向した垂直単分子層型複

合体を生成した。CD包接層の厚さ( $\Delta$ )は、 $\alpha$ -CD系では層間イオン種によって異なるのに対して、メチル化CD系では一定であり、しかも $\alpha$ 型の方が $\beta$ 型よりも $3.5 \text{ \AA}$ 厚くなっていることがわかった。この挙動はCD置換基の特性とコンホーメーション、層間イオンの分極力の差より説明できた。

#### (3) Na-, Ca-, Zn-Mont/CDen系

Na-およびCa-MontとCDenとの複合化は、いずれもCDenHとのイオン交換により進行し、上下二層がvan der Waals接触した $\Delta = 16.1 \text{ \AA}$ の垂直二分子層型またはその先行型複合体の生成を確認した。Zn-Montは、Cu-Mont-CDen系と同様に、側鎖en基と水分子の関与した錯形成により、 $\Delta = 17.4 \text{ \AA}$ の垂直単分子層型および上下二層が二量体(tail-to-tail型)化した $\Delta = 25.2 \text{ \AA}$ の垂直二分子層型複合体を生成した。

#### (4) Na-, Ca-, Cu-Mont/CDtrien系

Na-およびCa-Montは、CDen系と同様に、CDtrien $2\text{H}^+$ とのイオン交換により、各々 $\Delta = 14.7, 14.5 \text{ \AA}$ の垂直単分子層型および $\Delta = 16.9, 16.1 \text{ \AA}$ の垂直二分子層型複合体を生成した。一方、Cu-およびZn-Montはまず、層間イオンとCDtrienとの分子内キレート形成により $\Delta = 14.2 \text{ \AA}$ の垂直単分子層型複合体を与え、さらにイオン交換と錯形成の混合機構によりvan der Waals接触タイプの垂直二分子層型複合体( $\Delta = 16.1 \text{ \AA}$ )を生成した。

#### (5) Na-, Ca-, Ca-Mont/DM- $\alpha$ -, DM- $\beta$ -CD/NaBS系

Montによるメチル化CDとベンゼンスルホン酸ナトリウム(NaBS)の二重包接も検討した。得られた三元複合体は、包接層の厚さが層間イオン種に依存する相(DM- $\beta$ -CD系)と依存しない相(DM- $\alpha$ -CD系)にわかれた。この挙動も(2)の二元系と同様に解釈できた。

#### (6) $\alpha$ -ZrP/CDen系

この系では、CDen分子の空洞軸をリン酸シートに平行に配向した平行二分子層型複合体( $\Delta = 28.3 \text{ \AA}$ )が生成することを見い出した。複合体への水分子の吸脱着挙動は、CDen分子空洞の一次元的連なりによるゼオライト様のトンネルが形成されていることを示唆している。

#### (7) $\alpha$ -, $\gamma$ -ZrP/CDpn系

$\alpha$ -ZrPが、 $\alpha$ -ZrP-CDen系と同様な、CDpnの水

平型二分子層 (=31.3 Å) を形成するのに対して、 $\gamma$ -ZrPは、層間距離等の異常な振舞いから、類似の二分子層型ながら、CDpn分子が層の上下方向に変位した構造 (=33.1 Å) をとることがわかった。

(8)  $\alpha$ -および $\gamma$ -ZrP-CDpn複合体による安息香酸 (BA) の包接挙動

いずれの系においても、CDpnの介在によりBAの取り込みが起こった。同時にCDpnが部分溶出して、残ったCDpn分子は、 $\alpha$ 型では、平行二分子層型から垂直二分子層型へ再配列し、 $\gamma$ 型では、出発時の平行二分子層型配列の柱となる部分を保持した、隙間の多い構造を形成した。

(9) 複合体の構造タイプを整理し、Mont系は、垂直単分子層あるいはvan der Waals型ないし二量体型の垂直二分子層を形成し、ZrP系は平行二分子層型配列をとるという一般則が成立することを明かにした。この一般則は無機シートとCD分子の親・疎水的性質、イオン・非イオン性、錯形成能およびその様式などの物理化学的特性から合理的に説明できる。

(10) 以上のように、層状無機—シクロデキストリン系複合型ホストという新しいタイプのホスト化合物に関する基礎的研究を行なった。今後はゲスト分子の多段規制・ふるい・認識効果をもつ超分子的系への発展をにらんで、機能性分子・置換基の導入を計っていく必要がある。そのためには、多様な複合構造に対応していくための単結晶を用いた構造解析、共有結合型複合体の合成なども重要になってくると思われる。

#### 参考文献

- 1) 平岡道夫, 柳田博明, 小原正明, 古賀憲司, “ホスト・ゲストケミストリー”, 講談社 (1984).
- 2) T. Kijima, J. Tanaka, M. Goto and Y. Matsui, *Nature*, **310**, 45 (1984).
- 3) 木島剛, 無機材質研究所報告書, 第43号, 19 (1985).
- 4) B.K.G. Theng, “The Chemistry of Clay-Organic Reactions”, Adam-Hilger, London (1974).
- 5) A. Clearfield, G.H. Nancollas, and R. Blessing, “Ion Exchange and Solvent Extraction” eds J.A. Marinsky and Y. Marcus, Marcel Dekker, New York, 1973, Vol. 5, Ch. 1.
- 6) T.J. Pinnavia, *Science*, **220**, 365 (1983).
- 7) 山中昭司, 化学総説, No. 40, 65 (1983).
- 8) S. Yamanaka and M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41**, 45 (1979).

- 9) M.L.ベンダー, M.コミヤマ, “シクロデキストリンの化学”, (小宮山真, 平井英訳), 学会出版センター (1975).
- 10) Y. Matsui, T. Yokoi, and K. Mochida, *Chem. Lett.*, 1037 (1984).
- 11) T. Kijima, M. Kobayashi, and Y. Matsui, *J. Inclusion Phenom.*, **2**, 807 (1985).
- 12) T. Kijima, *J. Inclusion Phenom.*, **4**, 333 (1986).
- 13) K. Uekama, *Pharmacy International*, **61** (1985).
- 14) T. Kijima, *J. Inclusion Phenom.*, **5**, 469 (1987).
- 15) 中須賀徳行, 土井邦雄, “錯形成反応”, 日本分析科学会編, **42** (1974).
- 16) 上野景平, “キレート化学入門”, 南紅堂, 4章 (1969).
- 17) T. Kijima, H. Nakzawa, M. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 4277 (1988).
- 18) T. Kijima, *ibid.*, **60**, 765 (1987).
- 19) K. Harata, *ibid.*, **49**, 2066 (1976).
- 20) Y. Kijima and Y. Matsui, *Nature*, **322**, 533 (1986).
- 21) T. Kijima, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 425 (1990).
- 22) T. Kijima, *J. Inclusion Phenom.*, (1990), in press.
- 23) K. Harata, *Bioorg. Chem.*, **10**, 255 (1981).
- 24) Y. Matsui, T. Nishioka, and T. Fujita, *Topics in Current Chemistry*, **123**, 61 (1985).
- 25) D.W. Breck and R.W. Grose, *Preprint 3rd Conf. MS Zeolite*, 319 (1973).

## 4.2 モンモリロナイト/酸化チタン系複合体の合成

### 4.2.1 はじめに

前節で取り扱った層状無機—有機複合体に加えて、近年、層状酸化物の層間を金属酸化物で橋かけした多孔質の無機—有機複合体にも関心がもたれている<sup>1,2)</sup>。これは、層状基材と層間に導入するピラー (支柱) の組成、濃度、大きさを多様に調節することにより、周知のゼオライトにはない細孔構造や触媒特性をもった多孔体の創製を期待できるからである。現在のところ、この種の多孔体の大半は、モンモリロナイトなどの層状ケイ酸塩を基材とする、Pillared Interlayer Clays (PILC) あるいはCross-Linked Smectites (CLS) と呼ばれる多孔体である。本研究開始時 (1985年4月) においてすでに、PILCの最初の例である水酸化アルミニウム—粘土複合体 (Al-PILC)<sup>3)</sup> に続いて、Ni, Zr, Cr, Si, Fe, Nb, Taの多核または単核錯イオン由来の酸化物をピラーとする多孔体が合成されている<sup>1,4,5)</sup>。しかし、これらはPILCの合成



それ自体あるいはクラッキング触媒活性<sup>9)</sup>など従来のゼオライト型触媒活性をもつ新規多孔体の開発をめざしたものであった。

一方、触媒の分野では、近年の太陽エネルギー利用技術に対する社会的要請から、光励起によって酸化・還元反応を駆動する色素や半導体すなわち光触媒に関する研究が増大している<sup>7)</sup>。その典型例は、本田一藤島効果として知られる、TiO<sub>2</sub>電極の光触媒作用による水の分解<sup>8)</sup>である。さらに有機合成への応用としてTiO<sub>2</sub>/pt系によるベンゼンからフェノール<sup>9)</sup>、トルエンからクレゾール<sup>10)</sup>の一段階合成など無機半導体であるTiO<sub>2</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CdSなどを用いた反応例が数多く報告されてきている<sup>7)</sup>。しかし、従来の研究はいずれも触媒粉末表面を利用するものであり、ゼオライトのような結晶内微小空間を利用した例はない。

そこで本研究では、モンモリロナイト (Mont) の層間に光触媒能をもつピラーを導入することにより、ゼオライト型の形状選択性と光触媒能を併せもつ新規物質 (図4.29) を創出することを考察し、その手始めとして典型的な光触媒であるTiO<sub>2</sub>をピラーとするMont-TiO<sub>2</sub>複合体の合成を試みた。

#### 4.2.2 実験方法および結果

まず、TiO<sub>2</sub>ピラー前駆体として三核錯体であるTi(IV)のアセチルアセトン塩化物 [Ti(acac)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>TiCl<sub>6</sub> (以下TAACと略す。acac: アセチルアセトン) を取り上げ、Montとの反応性を調べた。TAACは文献<sup>11)</sup>に従って合成した。TiCl<sub>4</sub>20g, acac45g, 無水ベンゼン300mlの混合物を3時間加熱環流、全量を100ml位にした後、口過し、固相をエーテルで洗浄して赤橙色の目的物16.0gをえた。

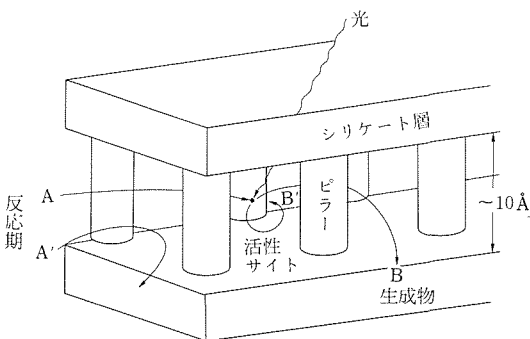


図4.29 層間架橋型形状選択性光触媒の概念図

Na-Montの乾燥試料0.1gを直接または水に分散→遠心分離後、TAACの10mMアセトンまたはベンゼン溶液20mlと混合し、25°Cで2日間攪拌した。しかし、Montの層間距離の増加は認められなかった。

そこで、山中ら<sup>12)</sup>によりFe-PILCの酸化鉄ピラー前駆体として用いられた [Fe<sub>3</sub>(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>7</sub>OH·2H<sub>2</sub>O]NO<sub>3</sub>タイプのTi(III)の三核錯体を利用する方法を検討した。文献的にはこの種の三核錯体としてはFe以外にCr(III)とAlの化合物が報告されているのみである<sup>13)</sup>。まず、Ti(IV)の酢酸錯体 ([Ti(III)<sub>3</sub>(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>7</sub>OH·2H<sub>2</sub>O]Cl)を想定)を文献13の方法に準じて合成した。N<sub>2</sub>ガスを十分通気したエタノール10mlと水5.8mlの混合溶液にTiCl<sub>3</sub>6.17gを加え、攪拌した後、無水酢酸50mlをゆっくり滴下した。そのまま12時間放置した後、液相を吸引除去し、約15gの黒色ないし黒紫色生成物をえた。これらの操作はグローブボックス中、N<sub>2</sub>ガス雰囲気で行なった。このようにして得られたTi(III)化合物 (以下、TiACと略記) は空气中で酸化されて白色化し、水に溶けなくなる。そこで、生成したTiACをすぐ所定量の水 (TiAC10gに対し水100ml) に溶解し、これにNa-, Ca-, Cu-Mont (同10g)を加えて、空气中に開放したフラスコ中で24時間攪拌し反応させた。

Ca-およびCu-Montから出発した反応生成物 (白色) のas-grown試料とその400°C熱処理物のX線回折図形を図4.30に示す。MontとTiAcとの反応により層間距離18.2~18.8 Å (Δ=8.7~9.3 Å)のPILC相が生成し、これを加熱すると層間距離が2.5 Å程度増大している。Cu-Mont起源のas-grown試料の化学組成は、{Ti<sub>1.5</sub>(O, OH)<sub>x</sub>}(Al<sub>1.60</sub>Fe<sub>0.10</sub>Mg<sub>0.32</sub>)[Si<sub>3.83</sub>Al<sub>0.17</sub>]O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O ({ }内は交換性イオン部分に相当)と分析された。従って、Cu-Montの交換性Cu<sup>2+</sup>イオンはすべて酢酸基を含まないTi(IV)系イオンで置換され、TiとCuの交換比は1.5/0.238 (表1)=6.3であることがわかる。さらに、包接層の厚さΔ=8.7 Åを考慮すると、このTi(IV)系イオンは、TiAcの加水分解生成物の重合によって生じた4個以上のTi核を含む多核酸化物イオンであると推定される。

以上のように、MontとTiAcとの反応によりTiO<sub>2</sub>-Mont複合体が生成することが確認された。

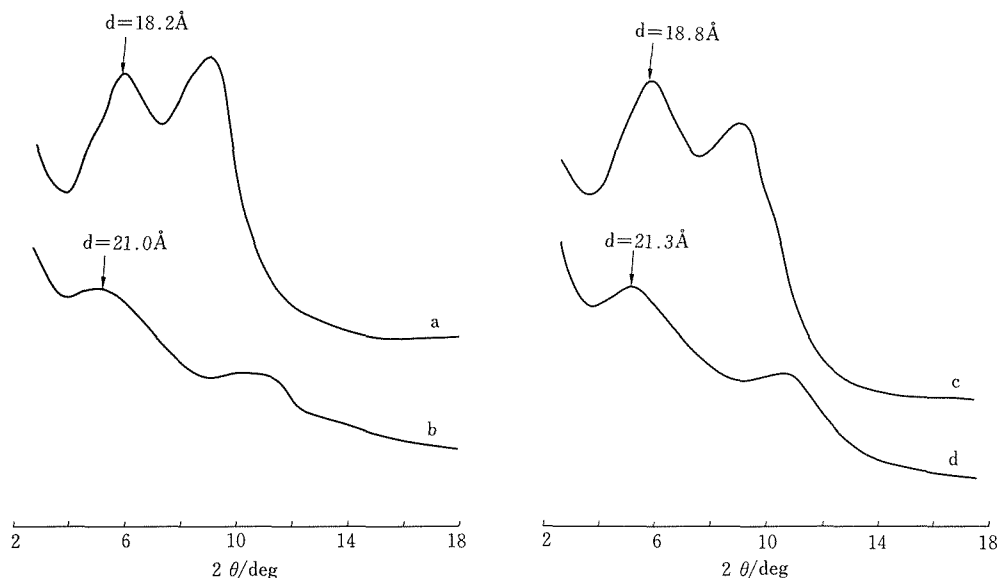


図4.30 モンモリロナイトとTi(III)-酢酸系錯体との反応生成物のX線回折図形。(a) Ca-Mont起源のas-grown試料(b)同400°C, 15h熱処理(c)Cu-Mont起源のas-grown試料(d)400°C, 5h熱処理物

しかし、本実験でえられたTiO<sub>2</sub>-PILCは、X線回折形からわかるように、結晶性がまだ十分ではなく、そのため300~400°C熱処理物の比表面積も105~128m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> (原料のCu-Mont試料は20m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)程度の比較的小さい値にとどまっている。さらに、ホスト相としてNa-MontよりもCa-あるいはCu-Montを用いる方がPILC相を生成しやすい傾向が認められた以外は、PILC相の発達の度合と反応温度(主に25°C)、反応液のPH、TiAcの合成条件などとの明瞭な相関は認められず、反応の再現性も十分ではなかった。これは、ピラーの前駆体のTi源として三価のTiを用いているため、TiAcの合成過程でのTi(III)の部分酸化の程度、水に溶解したTiAcの加水分解・重号合の進行具合がMontとTiAcの反応に複雑に影響し、本実験ではこれらの因子を十分制御できていないためと考えられる。

尚、本研究と同時期に、チタンのゾルを用いるTiO<sub>2</sub>-Mont複合体の合成法が山中ら<sup>14)</sup>により報告され、さらにその後、同複合体の光触媒活性に関する報告がYoneyamaら<sup>15)</sup>によってなされている。

#### 参考文献

- 1) 木野村暢一, 粘土科学, **21**, 78(1984).
- 2) ルイス・ロバート, 表面科学, **11**, 43(1990).

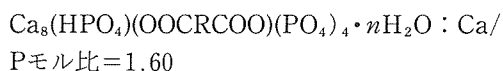
- 3) H. Kodama and M.D. Weber, Can. J. Soil Sci. **55**, 22 (1975).
- 4) 山中昭司, 粘土科学, **21**, 78(1981).
- 5) T.J. Pinnavaia, Science, **220**, 365(1983).
- 6) J. Shabtai, U.S. Patent, 4238364, 5(1980).
- 7) 坂田忠良, “無機光化学”, (日本化学会編) p118 (1983).
- 8) A. Fujishima and K. Honda, Bull. Chem. Soc. Jpn., **44**, 1148 (1971).
- 9) I. Izumi, W.W. Dunn, K.O. Wilbourn, F.F. Fan and A.J. Bord, J. Phys. Chem. **84**, 3207 (1980).
- 10) M. Fujihira, Y. Sato and T. Osa, Nature, **293**, 206 (1981).
- 11) “Inorganic Synthesis” volume VII p50.
- 12) S. Yamanaka, T. Doi, S. Sako and M. Hattori, Mat. Res. Bull, **19**, 161 (1984).
- 13) K. Starke, J. Inorg. Nucl. Chem., **13**, 254 (1960).
- 14) 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.
- 15) H. Yoneyama, S. Haga and S. Yamanaka, J. Phys. Chem. **93**, 4833 (1989).

### 4.3 層状リン酸カルシウム/有機酸系複化合物

#### 4.3.1 緒言

リン酸カルシウム化合物のなかでブラッシャイト(CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)はセッコウ(CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)

と似た層状結晶構造をもつことで知られるが、そのCaHPO<sub>4</sub>波状シート層とH<sub>2</sub>O層との互層構造の層間への異種イオンあるいは分子などのインターカレーションは知られていない。これはおそらくCaHPO<sub>4</sub>層が全面にわたってH<sub>2</sub>O層と水素結合を介して強く結合しているからであろう。そこで、これまであまり層状物質としての視点からその性質が調べられてこなかったオクタカルシウムホスフェート (Ca<sub>8</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O: 以下OCPと略記する) に注目した。OCPはアパタイト構造層 (A層) とブラッシャイト組成層 (B層) の互層構造からなるアパタイト類似化合物である。A層間 (すなわちB層) はブラッシャイトよりもっと余裕のありそうな構造になっている。この場合のゲスト部分としてはB層内のH<sub>2</sub>O, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>あるいはCa<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub><sup>-</sup>に対応させる分子あるいはイオンを考えることになる。しかし、A層間が多数のH<sub>2</sub>O分子とともにA層-[Ca-HPO<sub>4</sub>-Ca]-A層のようにB層内のHPO<sub>4</sub>基の化学結合によって固定されているとすれば、A層間へのインターカレーションは容易ではないと思われる。予備的に各種の陰イオンを溶解した液相イオン交換反応を試みたが、困難であった。そこで、OCP構造の形成のときに導入することを試みた。すなわち、種々の2価陰イオンの共存下でOCPを生成させるものである。その結果、一連の飽和アルキルジカルボン酸イオン (-OOC(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COO<sup>-</sup>; n = 1 - 6) と層間HPO<sub>4</sub>基との交換複合化に成功した。複合化合物の理想的な化学組成は



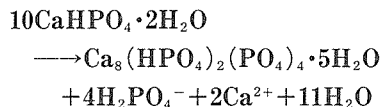
となる<sup>1,2)</sup>。ここでRは有機基である。

本節では、コハク酸イオン (-OOC(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>)、アジピン酸イオン (-OOC(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>COO<sup>-</sup>) および新たに複合化の認められた側鎖基をもつメチルコハク酸イオン (-OOC(CH)(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>)COO<sup>-</sup>) の各複合OCPについて、いくつかの性質を明らかにした。

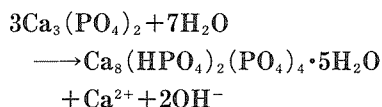
#### 4.3.2 複合化合物の合成

水溶液系でのOCPと析出pH範囲は、図4.31に示したようにブラッシャイトとアパタイトの生成領域にはさまれた比較的せまい範囲にある<sup>3)</sup>。従って、OCPの合成ではpHの制御が重要である。これまで広く採用されてきた方法は、ブラッシャ

イトの加水分解を利用するもので、



のような反応を酢酸ナトリウム水溶液中で、pH6以下にならないように調整しながら、40°Cでゆっくり数十時間から数日間かけて進める<sup>4)</sup>。一方、筆者の開発した簡便な方法は、ブラッシャイトよりもっと難水溶性であるα-リン酸三カルシウム (α-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; 以下α-TCP) を出発物質にして、合成時間を大幅に短縮したものである。すなわち、



の反応を、例えば、0.5mol/dm<sup>3</sup>のCH<sub>3</sub>COONa水溶液中、1g/50molの混合比、50°C、カクハン保持3時間で実施すると、ほぼ100%のOCPが得られる<sup>5)</sup>。pHは初期に5.5に調節するだけで終了時までほぼ安定したままであるので、途中の反応管理はきわめて楽である。

ジカルボン酸複合OCPは、α-TCP粉末1gを40°Cに保持したコハク酸、メチルコハク酸あるいはアジピン酸の各0.25mol/dm<sup>3</sup>水溶液50ml中 (アンモニア水でpH6.0調整) において、かきまぜながら3時間加水分解して、合成した。各合成物の見かけ上の組成は

OCP:

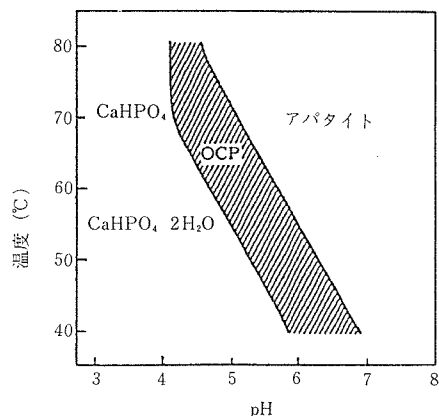
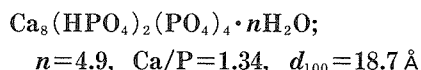
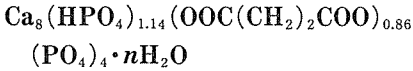


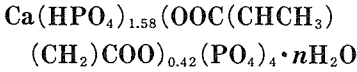
図4.31 α-TCPの水和反応生成物の生成領域 (3時間後)<sup>3)</sup>

コハク酸複合OCP：



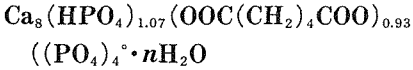
$$n=4.8, \text{Ca/P}=1.56, d_{100}=21.7 \text{ \AA}$$

メチルコハク酸複合OCP：



$$n=4.3, \text{Ca/P}=1.43, d_{100}=20.2 \text{ \AA}$$

アジピン酸複合OCP：



$$n=6.0, \text{Ca/P}=1.58, d_{100}=23.7 \text{ \AA}$$

ここで $d_{100}$ はOCPの層構造の積層方向(a軸方向)での面間隔である。また、Ca/P比が理論比1.60まで達していないが、本実験での検討項目に関しては差し支えないので、試料として使用した。

CaおよびPはEDTA法およびバナドモリブデン酸比色法により、ジカルボン酸は等速電気泳動法(島津製IP-3A型使用)により、それぞれ定量した。OCPの結晶水は定量したCaOと $\text{P}_2\text{O}_5$ 以外の残量から求めた。 $n$ は400°Cまでの熱天秤測定法(TG)による減量の85%に相当するとして見積った(種々の実験結果から、400°Cまでの減量は結晶水 $n$ と $\text{HPO}_4$ の一部からの縮合脱水によるもので、複合ジカルボン酸の熱分解減量はない、と仮定した)。これらの試料についてTG(真空理工製TGD-3000RH型示差熱天秤装置、静止空气中、昇温速度=10°C/min)、DSC(マック・サイエンス製DSC3200型示差査作熱量計、昇温速度5°C/min)、OCPの底面間隔( $d_{100}$ )の測定、XRD(Philips製PW-1130型粉末X線回析装置)、IR(Digilab製FTS-60型赤外分光分析装置)、などを実施した。加熱後の試料およびそれらの室温(24±1°C)飽和水蒸気下で水蒸気平衡吸着(約4時間)させたのち、空气中で脱水平衡(約40分)させた復水試料についても同様の各種測定を行った。

#### 4.3.3 複合化合物の構造モデル

図4.32はすでに提案したモデル<sup>1,2)</sup>をアジピン酸の場合について描いたものである<sup>6)</sup>。これまでのところこのようなモデルでジカルボン酸複合OCPの各種性質をみるのに不都合は生じていない。別の考えとして、コハク酸複合についてはOCPとコハク酸カルシウム三水和物との結晶構造上の類似性から複合化を考察した報告が<sup>7)</sup>だが、

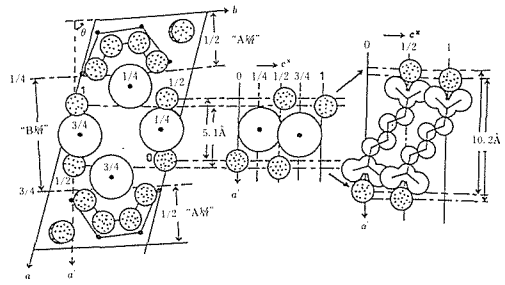


図4.32 OCP結晶構造の模式図(左)、OCP中の $\text{HPO}_4^{2-}$ の側方からみた状態(中)およびアジピン酸イオン置換のモデル(右)。 $\bullet$ : P,  $\circ$ : Ca,  $\odot$ :  $\text{HPO}_4$ ,  $c^*$ : a-b面に垂直な軸,  $\theta=94^\circ$ 。 $\text{H}_2\text{O}$ 分子とA層内のO原子は省略してある。

結果的には筆者らと同様に $\text{HPO}_4^{2-}$ に対するコハク酸イオンの置換による複合を結論している<sup>7)</sup>。

#### 4.3.4 粉末X線回析データ

図4.33にOCPおよびジカルボン酸複合OCPのXRDパターンの特徴的な部分を示した。最低角の回析ピーク( $d_{100}$ )の角度がジカルボン酸複合によって明瞭に低角度へシフトしA層間隔の拡張を示している。一方、 $2\theta$ ( $\text{CuK}\alpha$ 使用)= $9.35^\circ$ ( $d_{200}$ ),  $9.75^\circ$ ( $d_{110}$ )もシャープに観察できるが、これらのシフトは誤差範囲内で認められない。また $2\theta=26.0^\circ$ ( $d_{002}$ )ピークは少し高角度へシフト( $2\theta=0.05\sim 0.2^\circ$ 程度、面間隔では0.01~0.03 Å収縮)する。これらのことから、これらのジカルボン酸イオンはa軸方向の拡張にのみ寄与し、b軸およびc軸方向の変化をほとんど起こさないような配置になっている、と考えられる。

表4.11に精密に測定した回析データを、OCPデータ<sup>8)</sup>と比較して、まとめた<sup>9,10)</sup>。ここでジカルボン酸複合化合物における指数付けはOCPデータとの対比による推定である。

#### 4.3.5 赤外吸収スペクトル

図4.34にOCPおよびカルボン酸複合OCPのIRスペクトルを示す。 $\nu_1\sim\nu_4$ は $\text{PO}_4$ の振動に帰属される吸収である。OCPには $\text{HPO}_4$ に帰属する特徴的な $910$ と $866\text{cm}^{-1}$ が確認される。 $3231$ および $1644\text{cm}^{-1}$ の幅広いバンドは水素結合している $\text{H}_2\text{O}$ 分子による。一方、カルボン酸複合OCPでは共通して $1600\sim 1280\text{cm}^{-1}$ にカルボキシル基 $\text{COO}$ による複雑な吸収をみることができ。また $\text{H}_2\text{O}$ 分子によるバンドも影響を受けている様子が観察された。

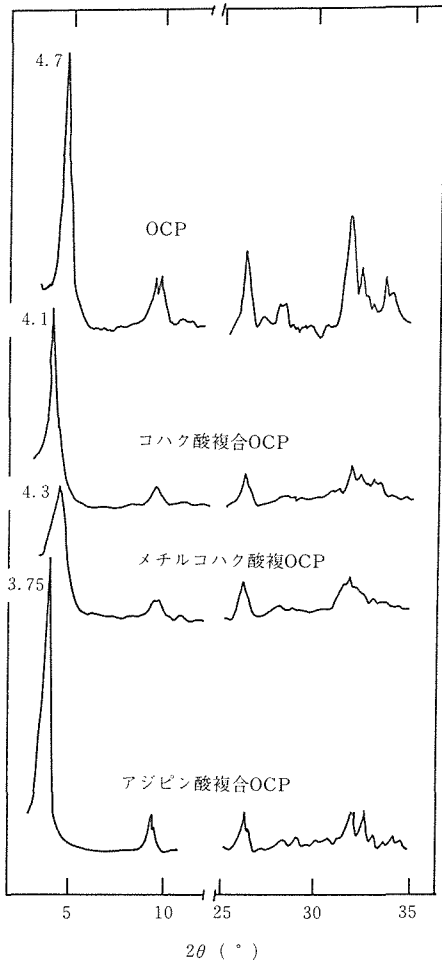


図4.33 OCPおよびジカルボン酸複合OCPの粉末X線回折パターン (CuKα線使用)

ジカルボン酸イオンのOCP層間侵入が容易ではないことを示唆するものであろう。

4.3.6 コハク酸, メチルコハク酸複合OCP<sup>11)</sup>

(1) 脱水・復水に伴う重量および底面間隔の変化

図4.35はOCP, コハク酸およびメチルコハク酸複合OCPのTG曲線とTG加熱後の復水試料の再TG減量のプロットである。斜線部分は可逆的なH<sub>2</sub>O (ゼオライト様の水) の割合を示している。いずれの復水性も200°C付近までで、それ以上では急速に失われた。可逆水は1~2モルでこれ以上のH<sub>2</sub>Oは不可逆であった。コハク酸およびメチルコハク酸複合による復水性の向上はほとんどみられなかった。

一方、脱水・復水によってOCPの $d_{100}$ は図4.36の

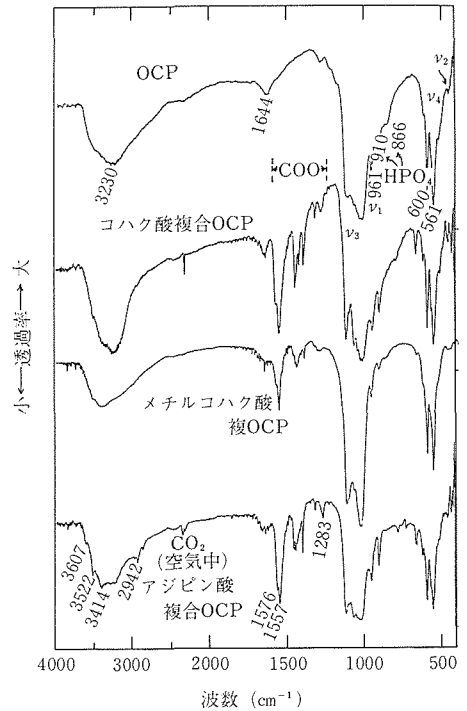


図4.34 OCPおよびジカルボン酸複合OCPの赤外吸収スペクトル

ように変動した。図中の×印はこの温度でOCP相が消失したことを示す。変動の温度範囲はTGにおける復水性の温度範囲に対応しており、層間への水の出入りは層間距離の変化を伴うことを示唆している。 $d_{100}$ の変動幅はコハク酸およびメチルコハク酸複合によってOCPの2 Åから3 Åへと少し大きくなり、カルボン酸分子軸の若干の屈曲が生じている可能性が考えられる。OCPの場合は250°C付近で生じる $2\text{HPO}_4^{2-} \rightarrow \text{P}_2\text{O}_7^{4-} + \text{H}_2\text{O} \uparrow$  (次項, 表4.12参照) と相応して復水性が減退しており、脱水とHPO<sub>4</sub>ピラーの崩壊によってA層間間隔が17 Å位まで収縮すると、層間へのH<sub>2</sub>Oの侵入は困難になった、と考えられる。支柱であるカルボン酸分子軸の崩壊は400°Cまで無いと判断されたが、脱水によるA層間間隔が収縮して、 $d_{100}$ で18 Åに達すると、復水性は失われた。すなわち、A層間収縮が進むと、層構造がまだ保持されていても、A層間同志に強い相互作用が生じてH<sub>2</sub>Oは侵入しにくくなるものと思われる。このようなピラー崩壊以前でもA層間近接による可逆性消失もあると推察される。側鎖のCH<sub>3</sub>の有無によって、 $d_{100}$ には差が生じたが、復水性の差異ははっきり

表4.11 OCPおよびジカルボン酸複合OCPの粉末X線回折データ (標準物質: Si)

OCP (文献値) <sup>a)</sup>			OCP		コハク酸複合OCP <sup>b)</sup>		メチルコハク酸複合OCP		アジピン酸複合OCP <sup>b)</sup>	
d(Å)	I/I <sub>0</sub>	hkl <sup>a)</sup>	d(Å)	I/I <sub>0</sub>	d(Å)	I/I <sub>0</sub>	d(Å)	I/I <sub>0</sub>	d(Å)	I/I <sub>0</sub>
18.67	300	010	18.70	300	21.65	300	20.18	300	23.73	300
					10.87	3			11.98	2
9.36	45	100, 020	9.39	39	9.43	24	9.41	54	9.48	18
9.05	40	$\bar{1}10$	9.04	39	9.18	15	9.08	45	9.33	12
6.10	6	$\bar{1}20$	6.11	6						
5.52	25	$\bar{1}01$	5.52	18	5.56	6	5.54	27	5.57	9
5.417	7	111, $\bar{0}21$			5.38	6			5.43	6
5.211	4	$\bar{1}11$			5.26	3				
5.101	12	$\bar{1}11$	5.105	6					5.10	3
4.815	6	$\bar{1}30$	4.825	3	4.95	3			4.95	6
4.706	5	$\bar{0}31$			469	3				
4.670	4	040								
4.514	10	031, $\bar{1}40+$								
4.492	10	$\bar{1}21$	4.496	5					4.47	3
4.294	7	$\bar{1}31$	4.276	4	4.38	6				
4.111	5	$\bar{2}30$								
3.919	16	$\bar{2}20, \bar{1}40+$	3.911	9					3.90	3
3.879	12	$\bar{2}01, \bar{1}31$			3.88	6	3.88	18	3.87	3
3.862	10	$\bar{2}01$								
3.786	10	041			3.76	6				
3.745	14	$\bar{2}21$	3.747	9					3.74	6
3.660	30	$\bar{2}11$	3.656	24	3.67	12	3.67	24	3.66	21
3.492	25	$\bar{2}31$								
3.441	50	$\bar{2}21$								
3.424	60	002	3.420	66	3.40	24	3.43	111	3.42	30
3.378	18	$\bar{2}21$	3.373	27					3.39	15
3.311	20	$\bar{1}51$								
3.278	18	$\bar{1}50$	3.284	15	3.29	3			3.29	3
3.209	25	$\bar{1}02, \bar{2}50+$	3.205	18					3.20	6
3.180	25	$\bar{2}41, \bar{3}10$	3.170	18	3.18	6	3.17	27	3.16	9
3.132	10	$\bar{1}22, \bar{3}00+$								
3.117	7	$\bar{1}12, \bar{0}60$			3.09	3				
3.055	14	032, $\bar{2}40$	3.056	6					3.07	12
3.015	8	$\bar{3}30$	3.010	6	3.00	9			3.03	6
2.946	14	$\bar{1}22, \bar{2}51$	2.948	18					2.97	12
2.914	12	$\bar{1}51$			2.92	9			2.92	12
2.873	30	$\bar{2}51$	2.880	21	2.89	12			2.88	12
2.833	100	$\bar{2}60$							2.83	24
2.820	95	$\bar{3}20, \bar{2}41$	2.817	75	2.82	30	2.81	120	2.81	27
2.779	45	$\bar{1}42, \bar{3}31$	2.778	48	2.78	27	2.78	90	2.77	30
2.745	35	$\bar{1}32, \bar{3}31$			2.75	12				
					2.72	21	2.72	51		
2.707	25	$\bar{2}22, \bar{0}42$	2.719	30	2.69	18			2.71	15
2.671	50	$\bar{0}70$	2.665	36					2.67	9
2.637	35	$\bar{1}61, \bar{3}50$	2.631	27	2.63	6				
2.617	20	$\bar{3}30$	2.620	21					2.63	15
2.606	20	$\bar{2}22, \bar{3}41$					2.61	9	2.60	9
2.567	16	$\bar{1}61, \bar{1}52$			2.57	6				
2.544	12	$\bar{1}71, \bar{2}51$			2.54	3			2.54	3
2.486	5	$\bar{2}51$			2.48	3				
2.475	8	052, $\bar{1}71$								
2.458	5	$\bar{1}70$	2.459	3						
2.365	7	$\bar{1}80$			2.35	3			2.38	3
2.335	8	080, $\bar{2}71+$	2.331	6					2.31	3
2.304	7	$\bar{2}52, \bar{3}02+$	2.330	6	2.35	3			2.31	3
2.271	5	$\bar{3}61, \bar{3}12$			2.29	6				
2.265	6	$\bar{1}81, \bar{1}62$	2.261	9	2.26	3	2.26	12	2.28	6

a) 本文中では010→100のように入れ換えている (参考: ASTM powder X-ray diffraction cards 11-184)。

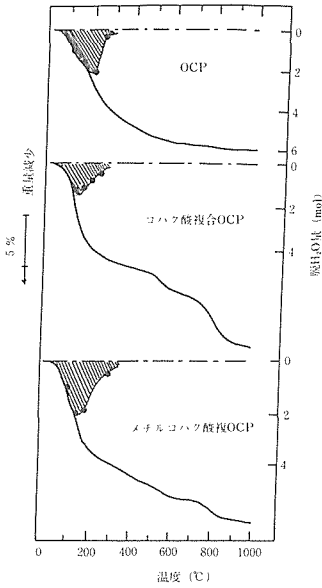


図4.35 加熱重量変化。——：TG曲線(昇温度速度10°C/分，—●—：いったん各々の温度までTG加熱したのち復水処理(室温，空气中放置)した試料のTG加熱減量プロット，斜線部：ゼオライト様の可逆水の割合を示す

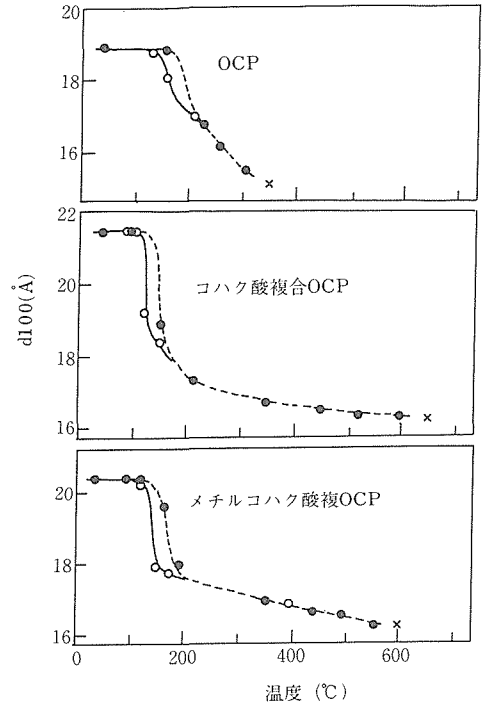


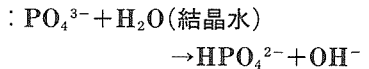
図4.36 加熱脱水および復水処理(室温，空气中放置)によるOCP層構造の底面間隔( $d_{100}$ )の変化。xはOCP相消失温度。

しなかった。

(3) 加熱組成・構造変化

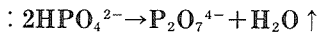
図4.35中xで示したコハク酸およびメチルコハク酸複合によってOCP層構造の残留は約300°Cから600°C付近までに向上した。TG減量，加熱生成物のXRDおよびIR，さらに加熱試料の色(450°C：薄茶，600—800°C：黒，900°C：灰～白)の観察も考慮して

250°C～

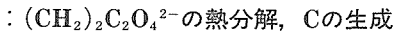


OCPの分解開始(→アパタイト)

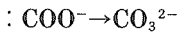
400～500°C



450°C～



550°C～

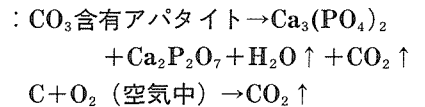


600～700°C

: OCP相消失

CO<sub>3</sub>およびP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>含有アパタイト

700～800°C



のような加熱変化を結論した。250°C付近からのアパタイトの生成はXRDでは判定しにくかったが，アパタイト帰属のOH基のIR吸収の出現によって判定した。このアパタイトも上述と同様にP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>含有と思われる。OCP相の残留は600°C付近まであり，それ以上で消失し，XRDではアパタイトのみとなった。ここでのアパタイトはOHサイトにCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>を一部置換したいわゆるAタイプの炭酸アパタイト<sup>12)</sup>と同定された(アパタイト中でのCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>のIR吸収：1540，1465および880cm<sup>-1</sup>)。

4.3.7 アジピン酸複合OCP<sup>6)</sup>

コハク酸のアルキル鎖はカーボン数2であるが，アジピン酸では4であるので，より層間化合物としての特徴がみられると期待して，前項と同様の実験を行った。

(1) 脱水・復水に伴う重量および底面間隔の変化

図4.37はOCPとアジピン酸複合OCPのTGカー

ブ(——)とTG加熱後の復水試量のTG加熱減量プロット(—●—)である。アジピン酸複合によって可逆復水温度域および可逆H<sub>2</sub>O量は、コハク酸およびメチルコハク酸複合ではOCPとほとんど変わらなかった(図4.35)のに対して、約400°C付近、6モルまで増大した。

$d_{100}$ の変動幅は図4.38のようになった。コハク酸およびメチルコハク酸複合の場合(図4.36)はOCPの2 Åから3 Åへと少し大きくなっただけであったが、アジピン酸複合では5—6 Åまで増大した。これはジクザグCH<sub>2</sub>鎖が長くなったので、それだけ大きく屈曲できることを示唆している。400°C以上での可逆性の消失はA層間の支柱であるCH<sub>2</sub>鎖の崩壊によってH<sub>2</sub>Oの侵入ができなくなったためと考えられる(OCP層構造は600°Cまで残留)。

アジピン酸の場合は、支柱の崩壊と復水性保持温度の上限がほぼ400°Cで一致していたことから、OCP層構造の崩壊と復水性の消失とが対応して

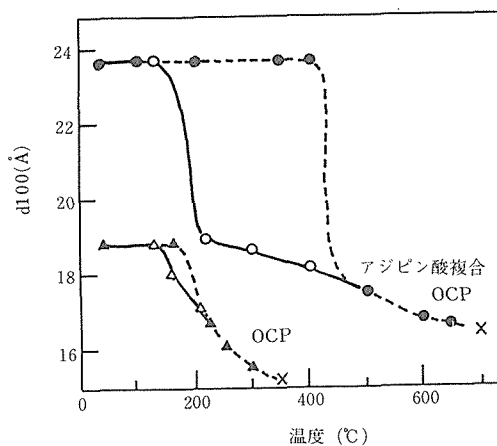


図4.38 加熱脱水および復水処理(室温, 空气中放置)によるOCP層構造の底面間隔( $d_{100}$ )の変化。xはOCP相消失温度

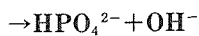
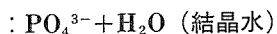
いる。そのときの脱水によるA層間隔は $d_{100}$ で18 Åに達しており、前項4.3.6でのコハク酸、メチルコハク酸の場合のようなピラー崩壊のA層間接近による相互作用の高まりによる可逆性消失も寄与していると考えられる。

### (2) 加熱組成・構造変化

図4.38中xで示したようにアジピン酸複合によってOCP層構造の残留はOCPの約300°Cから650°C付近までに向上した。さらに詳しく加熱途中についてしらべ、表4.12のようなデータを得た。これより、

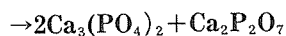
OCPは

250°C～



OCPの分解開始 (→アパタイト)

600～700°C : アパタイト



のように変化した。加熱中にHPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とOH<sup>-</sup>を付加的に生成する反応は非化学量論組成のアパタイトにおいてもすでに結論したもので<sup>13)</sup>、アパタイトのOH基に帰属されるIR吸収(3570cm<sup>-1</sup>)の強度増加により推定した。CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>Oの加熱によるP<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>は400°Cでは確実にγ-Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>相として結晶化することを考えると、OCPからのP<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>が400°C—600°C加熱でもCa<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>相としてXRDで検出されなかったことは、中間生成アパタ

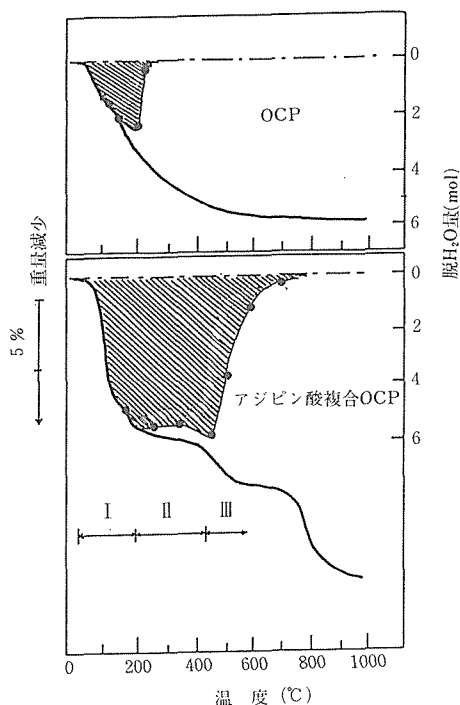


図4.37 OCPおよびアジピン酸複合OCPの加熱重量変化。——: TG曲線(昇温速度10°C/分)、—●—: いったん加熱した試料の復水処理(室温, 空气中放置)した試料のTG加熱減量プロット, 斜線部: ゼオライト様の可逆水の割合を示す



表4.12 アジピン酸複合OCPの加熱構造変化

温度	加熱生成物*			
	アジピン酸複合OCP		OCP	
	XRD	IR	XRD	IR
室温	OCP	COO.HPO <sub>4</sub>	OCP	HPO <sub>4</sub>
150	OCP	COO.HPO <sub>4</sub>	OCP	HPO <sub>4</sub>
200	OCP	COO.HPO <sub>4</sub>	OCP	OH.HPO <sub>4</sub>
250	OCP	COO.HPO <sub>4</sub>	OCP	OH.HPO <sub>4</sub> .P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
300	OCP	COO.HPO <sub>4</sub>	A	OH.P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
350	OCP	COO.HPO <sub>4</sub>	A	OH.P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
400	OCP	COO.HPO <sub>4</sub>	A	OH.P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
450	OCP	COO.HPO <sub>4</sub> .P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	A	OH.P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
500	OCP	OH.CO <sub>3</sub>	A	OH.P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
600	OCP	OH.CO <sub>3</sub>	A.T	OH.P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
700	A	OH.CO <sub>3</sub> .P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	A.T.Py	OH.P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
800	A.T	OH.CO <sub>3</sub> .P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	T.Py	P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
900	A.T	OH.CO <sub>3</sub>	T.Py	P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>

\*A：アパタイト，T：Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>，Py：Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>，COO：カルボキシル基，CO<sub>3</sub>：Aタイプ炭酸アパタイト中のCO<sub>3</sub>，OH：アパタイト中のOH

イトがP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>を含有している可能性がある（例えば，Ca<sub>8</sub>□<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>1.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH,□)<sub>2</sub>；□：空孔）。なお，P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>含有アパタイトは非化学量論組成のアパタイトの加熱過程でも生成することが報告されている<sup>14,15)</sup>。

アジピン酸複合OCPにおいては，TG減量および加熱試料の色（450°C：薄茶，600—900°C：黒，1000°C：灰～白）の観察も考慮すると，前項でまとめたコハク酸およびメチルコハク酸複合での加熱変化とほとんど変わらなかった。中間生成したアパタイトも前項と同様にP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>含有したAタイプの炭酸含有アパタイトと判断された。

### (3) DSC曲線

TG曲線より明瞭に脱水反応の段階的進行および脱水・復水性が観察されたので，脱水・復水挙動について熱測定によって検討した。図4.39はOCPおよびアジピン酸複合OCP試料のDSC曲線である。OCPにおける室温～130°Cまでの吸熱（脱水反応熱は22kJ/mol(OCP)，約1モルH<sub>2</sub>Oが離脱）は復水処理によって可逆的に現われた。一方，強い130～170°Cと微弱な200～250°Cでの吸熱はそれぞれのバンドの終わりまで加熱すると，復水処理しても再現せず，不可逆であった。200°Cまでの全吸熱量（約90kJ/mol(OCP)，3モルH<sub>2</sub>O離脱）

は，水1モル当りにすると水の蒸発熱（100°Cで40.66kJ/mol(H<sub>2</sub>O)）に比較して小さかった。

アジピン酸複合OCPは可逆な100°C付近と140～180°Cの2つの吸熱ピークを示した。100°C付近のピークは400°Cで加熱しても復水処理によって可逆的に観察された。180°Cまでの脱水は5.5モルH<sub>2</sub>Oであったので（図4.37），この温度までの吸熱量は235±10kJ/mol（5.5モルのH<sub>2</sub>Oが離脱）で，水の蒸発熱に近い43kJ/mol(H<sub>2</sub>O）となった。コハク酸およびメチルコハク酸複合における200°Cまでの全吸熱量も136kJ/mol（3.5モルのH<sub>2</sub>Oが離脱）36kJ/mol(H<sub>2</sub>O）であったことから（図省略），ジカルボン酸複合OCP中での可逆水は，おそらく疎水性のCH<sub>2</sub>鎖の影響もあって，OCP中よりも自由水に近い状態にあると想像される。

### 4.3.7 結 語

層状リン酸カルシウム（Ca<sub>8</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>O；以下OCP）中のジカルボン酸交換性である層間支柱HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>をコハク酸，メチルコハク酸およびアジピン酸の各イオンによって置換した複合化合物を合成し，次の結果を得た。

(1) OCP層間間隔（d<sub>100</sub>；18.7Å）は，コハク酸複合によって21.7Åに，メチルコハク酸では20.2Åに，アジピン酸では23.7Åに，それぞれ拡

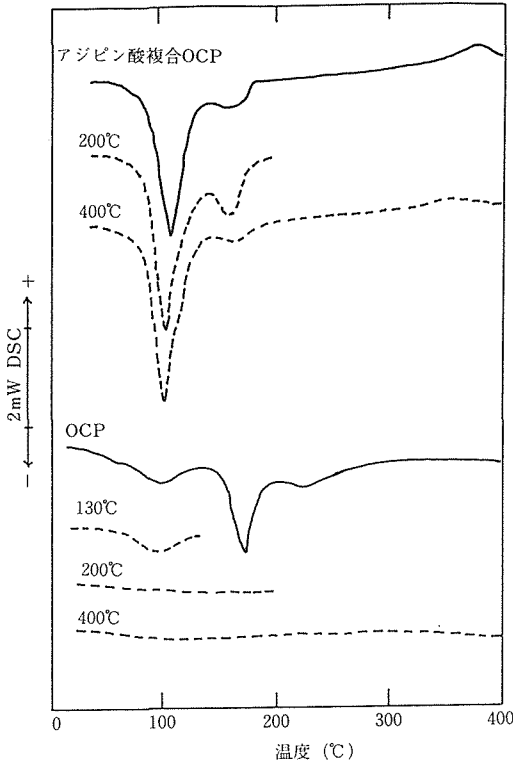


図4.39 OCP (8.40mg) およびアジピン酸複合OCP (9.45mg) のDSC曲線(昇温速度 5°C/分)。——: 合成直後の試料, ---: 記してある温度までいったん加熱後空气中に放置した試料

張した。

(2) 加熱脱水・復水性は、OCPおよびコハク酸およびメチルコハク酸複合では約200°Cまであり、複合による影響はほとんど見られなかった。しかし、アジピン酸では400°Cまで拡大し、著しい複合効果を示した。

(3)  $d_{100}$ の収縮・復帰が脱水・復水に応じて生じ、層間への水の可逆的出入りが観察された。複合OCP中の可逆水は自由水に近い状態にあることが想像された。

(4) 200°Cあるいは400°C以上での復水性の消失は、脱水および層間支柱の屈曲あるいは崩壊によって層間近接が過度に進み、水の層間侵入が困難になったためと推察した。

(5) OCPおよび複合OCPともに250°C付近から、 $HPO_4 \rightarrow P_2O_7$ 反応とOCP→アパタイトへの分解開始を示したが、層構造の残留はOCPの約300°Cから複合OCPの600°C付近まで向上した。

以上、新しい無機/有機複合化合物としての物

質特性のいくつかを明らかにした。さらに各種の性質、生体内石灰化現象との関連、そして材料としての可能性、などが今後の追求の視点になると考えている。

### 参考文献

- 1) H. Monma and M. Goto, Bull. Chem. Soc. Jpn., **56**, 3843 (1983).
- 2) H. Monma, Bull. Chem. Soc. Jpn., **57**, 599 (1984).
- 3) 門間英毅, "セラミックスデータブック'88", 工業製品技術協会 (1988) p. 321.
- 4) W.E. Brown, J.R. Lehr, J.P. Smith and A.W. Frazier, J. Amer. Chem. Soc., **79**, 5318 (1975).
- 5) H. Monma and M. Goto, J. Mater. Sci. Lett., **4**, 147 (1985).
- 6) H. Monma and Y. Moriyoshi, J. Mater. sci: Materials in Medicine, **1**, 21 (1990).
- 7) M. Mathew and W.E. Brown, J. Dent. Res., **65**, (Spec. Issue), 263 (1986).
- 8) JCPOS cards No. 26-1056.
- 9) H. Monma, JCPDS cards投稿中
- 10) H. Monma, JCPDS cards投稿中
- 11) 門間英毅, 石膏と石灰, No. 226, 印刷中 (1990).
- 12) G. Bonel and G. Montel, C.R. Acad. Sc. (Paris), **258**, 923 (1964).
- 13) H. Monma and T. Kanazawa, Yogyo-Kyokai-Shi, **84**, 209 (1976).
- 14) 門間英毅, 田中順三, 上野精一, 石膏と石灰, No. 165, 16 (1980).
- 15) H. Monma, Proc. MRS Int'l Mtg. on Adv. Mats., **13**, 15 (1989).

## 4.4 りん酸ジルコニウムの合成

### 4.4.1 はじめに

イオン交換を行う無機物質として、スメクタイトが知られている。イオン交換の反応は、中和反応に比べて、早くない。またバッチ法では、多量の試料が必要である。これらを考慮して、少量でイオン交換を測定できる装置を組立てた。この装置を用いて、りん酸ジルコニウムのイオン交換を調べた。

### 4.4.2 合成

りん酸濃度および時間を変えて、ゲル状りん酸ジルコニウムを加熱環流している<sup>12)</sup>。フッ酸を加え溶液を蒸発し<sup>3)</sup>、この溶液<sup>4)</sup>を、さらに、pHを調整して<sup>5)</sup>、オートクレイブで処理して合成してい

る。ここでは、フッ素およびナトリウムを含む溶液から80°Cで合成した。合成の概略は以下の通りである。オキシ塩化ジルコニウム、りん酸水素二ナトリウム、水酸化ナトリウム及びフッ化アンモニウムの水溶液を加え、80°Cの恒温槽中で、約一カ月攪拌しながら、合成した。この固形物を遠心分離器で水溶液から分離し、数回水洗した。一規定塩酸水溶液中にこの固形物を分散し、攪拌しながら溶液の水素イオン濃度が約2になるまで、この操作を繰り返した後、蒸留水で水洗、80°Cで乾燥した。この粉末X線回折線をに示す。

d 7.58 4.47 3.56 3.30 3.21 2.64 2.62 2.40 2.04  
1 79 54 100 4 5 24 28 6 7  
4.43, 3.52Åの2線の検出はできなかったが、りん酸ジルコニウム ( $\alpha$ -Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O<sup>9</sup>)と一致した。

示差熱分析および熱重量変化を図4.40に示す。これらには2つのステップがある。1段目は、2つのピークがあるが300°Cまでの広い温度領域で、2段目は、約500—590°Cの温度領域で、りん酸グループの縮合による脱水が起っている。

#### 4.4.3 イオン交換

自動ビューレット、イオンメータおよびマルチメータとPC-9801とを組み合わせ、滴下と水素イオン濃度を行える装置を作製し、ナトリウムイオンのイオン交換を行った。

りん酸ジルコニウムを0.15gr採り、0.1規定塩化ナトリウム水溶液50mlとともに、pH電極および滴定ノズルを取り付けた容器に入れ、密栓し、25°Cの恒温槽に漬け、攪拌する。pHが一定になった

後、0.1N NaClと0.1N NaOHを含む溶液を一定量滴かし、pHを測定しながら、pHが一定になるまで放置する。さらに、この溶液を加え、測定を繰り返した。この結果を図4.41に示す。

滴定曲線は2段階であり、1段では、pHは3.2—3.5の範囲で、滴定量にたいしpHの変化が最大のところを滴定量とすると4.7ml (47meq) 2段では、pHはほぼ6で、滴定量は9.7mlであった。ナトリウムイオンの交換は1段で約94%、2段で約100%、全体でほぼ100%行われている。

#### 4.4.4 まとめ

この自動滴定装置は少量の試料で、より短い時間でイオン交換に使用できることが解った。さらに粘土鉱物などのイオン交換だけではなく、反応の遅い沈澱、酸化還元滴定などに応用できると思われる。

#### 参考文献

- 1) A. Clearfield and J.A. Stynes, J. Inorg. Nucl. chem., **26**, 117 (1964).
- 2) T. Hattori, A. Ishiguro and Y. Murakami, J. Inorg. Nucl. Chem., **40**, 1107 (1978).
- 3) Y. Hasegawa and G. Yamame, Bull. Chem. Soc. Jpn., **56**, 3765 (1983).
- 4) M. Tshako, Y. Harii and H. Narai, 日化., 1987, 1541
- 5) S. Yamanaka and M. Tanaka, J. Inorg. Nucl. Chem., **41**, 45 (1978).
- 6) A. Clearfield and S.P. Pack, J. Inorg. Nucl. Chem., **37**, 1283 (1975).

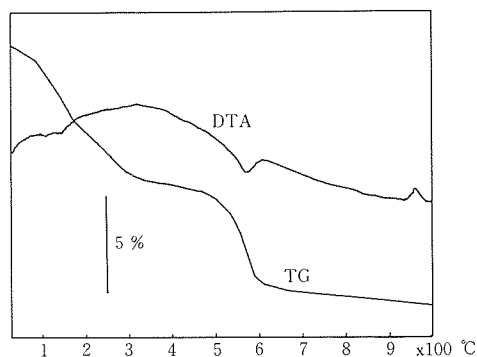


図4.40 りん酸ジルコニウムのDTA, TG

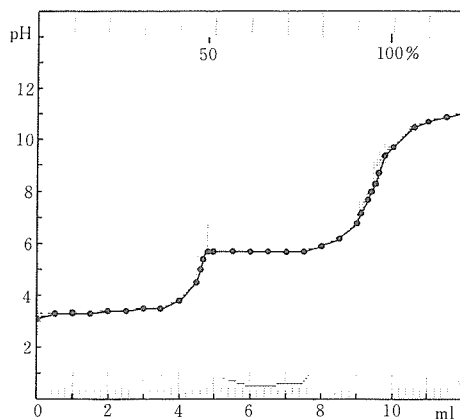


図4.41 りん酸ジルコニウムの滴定曲線

## 5. 微小結晶・微小領域X線解析法に関する研究

### 5.1 はじめに

モンモリロナイトが極く普通に産する鉱物であるにも拘らずミクロン以下の微細な結晶しか入手出来ないために結晶構造解析が果たされていない現状については、第1章に述べた。電子顕微鏡の暗視野法で見て普通のモンモリロナイトは、層構造に平行な面内でも明瞭な結晶区域は見られず高々数百オングストロームの径と推定される。層構造に垂直な方向に関しては多くの電顕格子像が報告されており、歪んだ数層から十数層の、積層が観察されるので、やはり高々数百オングストロームと推定される。

このレベルの結晶に適用出来る構造解析の手段は現在のところなく、最も信頼性の高い単結晶X線構造解析は無機結晶の場合、普通 $50 \times 50 \times 50 \mu\text{m}^3$ 程度以上の結晶を用いて行われている。それ以下の結晶を取り扱う技術的困難さもあるが、X線の回折強度が結晶の体積に依存するので測定可能な強度を得る限界サイズがこの程度であることを示している。これ以下のサイズの結晶構造解析が可能か否かは、測定可能な回折強度が得られるか否かによっている。最近の報告によれば $800 \mu\text{m}^3$  ( $20 \times 10 \times 4 \mu\text{m}^3$ )の沸石<sup>1)</sup>あるいは $200 \mu\text{m}^3$  ( $6 \times 6 \times 6 \mu\text{m}^3$ )の $\text{CaF}_2$ <sup>2)</sup>の結晶のX線回折パターンが米国、西独の放射光を用いて観測され、さらに最近では我が国のPFの微小結晶専用のステーションで $1 \mu\text{m}^3$ の結晶のラウエ像の測定に成功している。既に広く普及している粉末X線回折で均質なデバイ環を得るための粒径は数ミクロン程度であるので、その微粉体の1粒子があれば単結晶X線回折の測定ひいては構造解析が出来る条件があると言える。

第2章で述べた高結晶度化の努力でも、X線回折実験に十分なサイズの良質なモンモリロナイト結晶を得るのは容易であり得ないので、逆にX線構造解析の実験手法を改善して、より微小な結晶を取り扱えるようにするのも本研究の重要なアプローチである。放射光を用いて1ミクロン程度の

結晶のラウエ像が観察出来る条件があるとは言え確立されたものではなく、さらに微細な結晶への努力はモンモリロナイトのみならず固体科学一般の進歩にとって基本的に必要な研究である。

ここに述べるX線導管(XGT)の技術は、ガラス細管内壁でのX線全反射を利用してX線を遠方まで導く方法で、もともと筆者が我が国の放射光実験施設の建設に際して、その開発と利用を提案していたものである(1982)。放射光施設には様々な事情で実現していないが、その後のシミュレーションで、XGTを用いることにより実験室規模のX線発生装置を用いてもミクロン程度の結晶のX線回折強度が測定可能と考えられ、研究の主目的を研究室規模の装置へXGTを適用して微小結晶・微小領域X線分析を実現することとした。XGTの有効性は簡単な実験<sup>3,4)</sup>で既に証明した。 $0.1 \times 0.1 \text{mm}^2$ のX線源を用いて750mm離れた位置でのX線強度は、内径0.5mmのXGTを用いた場合、それが無い場合に比べて約35倍であった。この実験では市販のパイレックスガラス細管が用いられたが、若し細管内壁の形状を制御して製作することができれば、XGTによるX線の集光も可能であろう。ガラス細管を微小X線束コリメーターとして用いることは1930~40年頃既に試みられていたが<sup>5,6)</sup>、細孔を作る技術として、金属よりもむしろガラスの方が容易であったことによる。ガラス細管の内壁形状を制御して製作することはなかなか難しいが、最近の技術的進歩をもってすれば越えられない境ではないであろう。XGTの進歩の度合いによっては、XGTを用いた微小領域にX線を照射する技術は走査型X線顕微鏡をも実現する。本章の後半に走査型X線分析顕微鏡のプロトタイプの実験結果を記述する。

### 5.2 X線導管：X線微細束化手法

#### 5.2.1 はじめに

X線導管(XGT)はガラス細管の内壁でのX線の全反射を利用しているのですべての実験目的にXGTの利用が有効であるわけではなく、光源

—XGT—試料のそれぞれの距離と大きさの関係および試料に入射する時のX線の平行性に関する制限で、XGTの効果の有無が決定される。一般的に言えば、光源と試料のサイズが小さく且つX線の平行性が全反射臨界角と同程度である場合に最も効果が大きい。以下放射光および実験室規模のX線源についてそれぞれ検討する。

5.2.2 放射光用XGT

放射光の平行性は水平面内で発散各 $10^{-3}$ rad, 同垂直面内で $10^{-4}$ rad程度である。この値は, Cu-K $\alpha$ 程度の波長のX線のガラスに対する全反射臨界角,  $3 \times 10^{-3}$ radと同程度かそれ以下である。従って, XGTの最初の発想は, シンクロトロン放射光の発光点から実験ステーションまで10~20mを円筒状のガラス細管で繋ぎ, ガラス細管内壁の全反射で放射光の距離による減衰を防いで輸送することにあつた。光ファイバーと同じ理である。その効果については既に実験的に証明した<sup>3,4)</sup>。

しかし, 例えば超高真空部にガラス製のXGTを挿入しなければならないこと, X線損傷によるXGTの交換が必要である事, あるいは10~20mにおよぶXGTの光軸合わせをその都度しなければならないこと, ビームラインの性質を限定してしまうことなど実現に際しては, 技術的に難しい多くの要素がある。円筒状XGTの製作が容易であるので筆者は今でも, 発光源からステーションを繋ぐXGTの有効性を疑がってはいないが, こういう条件の中では, 二次曲面の内壁を有するXGTを用いてビームラインの末端でX線を集束させるのも軽便な一つの方法であろう。

天体望遠鏡と同理のXGT (図5.1) はその一つの方法である。図5.1のPは放物線で, その回転体Gを反射鏡として用いる。X線全反射臨界角( $\theta_c$ )の制限があるので, 集光出来るX線の最大角度は $4\theta_c$ であり, 放物線の形状は,  $y^2 = 4fx$ (ただし, 焦

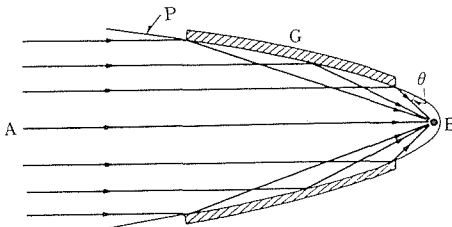


図5.1 回転方物面集光型XGTによる平行X線の収束

点 $f = (r_1 \cdot \theta_c) / 2$ ,  $r_1$ はXGTの射出側の半径) で与えられる。回転放物面で集光されるX線は, 原理的には平行成分だけであるが, 非平行成分は焦点ぼけとなる。有限の面積を有する微小結晶であればそれも有効に利用できる。このXGTで得られる強度利得は, 管の入射側と射出側の断面積の比に相当し, mm単位のサイズの放射光源と10 $\mu$ m単位あるいはそれ以下の試料の場合は桁数の異なる利得が予想される。

ガラス細管を作る技術は, しかし, 管の内壁形状を自由に制御して製作できるレベルにはない。製作のより容易な円錐型 (図5.2) でも相応の効果があるが, 実験室のガラス工作ではロート状の形状しか得られず, 単純幾何学的利得はまだ実証し得ていない。予想される効果が大きいので専門のメーカーの開発努力に期待する。

5.2.3 実験室用XGT

封入型X線管と四軸自動回折計を用いた通常システムでは, 約50 $\mu$ m径程度以上の結晶が回折強度測定の対象となっている。この測定系でX線の焦点サイズは大略 $0.8 \times 0.4$ mm<sup>2</sup>, X線源—結晶間距離は250~300mmである。結晶から線源をのぞむ角度は $1 \sim 3 \times 10^{-3}$ rad, 逆に線源上の一点から結晶をのぞむ角度は $2 \times 10^{-4}$ rad程度で一桁小さい。従って線源から $3 \times 10^{-3}$ rad程度に発散するX線を図5.3に示すような回転楕円体型のXGTで集光するこ

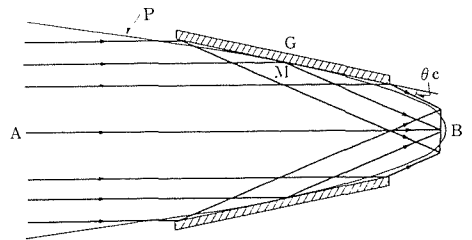


図5.2 円錐集光型XGTで回転方物面を近似した場合のX線の収束

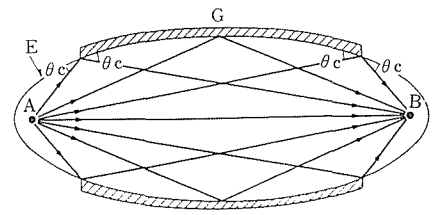


図5.3 回転楕円体型XGTによる微焦点発散X線の収束。 $\theta_c$ が小さいために, 200mm程度の長さのXGTの場合, 最大内径が0.5mm程度の細管になる

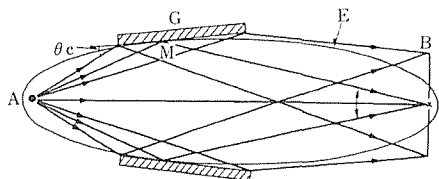


図5.4 回転楕円体の一部を逆円錐型XGTで近似した場合のX線の収束

とが出来れば、全く同じ輝度分布のX線源の $50\mu$ 径の領域(結晶と同じサイズの意)から発生するX線量だけで通常と同じ強度を得ることが出来るはずである。更に電子線照射によるX線発生の輝度は電子ビームの径に逆比例して大きく出来るのでその分だけ小さな結晶でも通常と同じ回折強度が得られることになる。現存しない実験系の性能を云々することは無意味であるが、上記の効果でXGTによる利得の4割が実現したとしても、実験室規模のX線発生装置で充分 $10\mu$ 径以下の結晶で回折強度の測定が可能になると推定される。

極端に細い回転楕円体型のXGTを製作することは、現時点では困難である。そこで回転楕円体の一部を円錐で近似した実験系(図5.4,口径の小さい側から入射する逆円錐型)によりXGTの効果を実証する実験を行ったがその結果については既に別に報告したので本報告書では省略する(本研究報告書51号4,3)。

### 5.3 制限視野X線回折法としての応用

#### 5.3.1 はじめに

円錐型X線導管を本研究所で常用されているプレセッションカメラのコリメーターとして用い、微小試料および大きな試料の一部分の回折像を撮影することを試みた。X線導管の最初の発想は前節で述べたごとく、円筒状のガラス細管で、細管内壁での全反射を利用してX線の距離による減衰を防いで遠距離までX線を輸送することにあつたが、X線源と試料結晶を二焦点とする極端に長い楕円状のXGTを用いればX線を収束する光学系となる。しかし長楕円体を製作することは技術的に難しいので楕円体を半切した形状を円錐体で近似し、口径の大きい側および小さい側をそれぞれ入射口とした場合を、円錐型および逆円錐型XGTとしてそれぞれの適する応用面を開発しているが、本実験

もその一部である。いわば制限視野X線回折法であるが、この方法はXGTを微細化することにより次節、5.4で述べる走査型X線顕微鏡の手法に発展した。

#### 5.3.2 実験

円錐型XGTの利得のシミュレーション。

XGTの製作に先立ち、入射口径 $0.5\text{mm}$ 、同出射口径 $0.3\text{mm}$ 、長さ $90\text{mm}$ のXGTを通常のプレセッションカメラに装着したとして、XGTの効果の計算機シミュレーションを行った。図55左側に示す如く、X線源、入射・出射口をそれぞれを $10\times 10$ の網目に区切り、線源の1交点からXGT入射口の網目の各点にX線光子が一個発射されたとしてその線跡を追跡し、全反射の条件を満たして結晶に到達する光子の数を数えた。XGTの効果は当然、微小焦点の場合に高く、現実のX線源サイズ直径 $1.0\text{mm}$ 及び $0/4\text{mm}$ 、結晶径 $0.01\text{mm}$ の場合、それぞれXGTを用いない時の $1.4$ および $8.5$ 倍であつた。

#### 実験例

実際に製作したプレセッションカメラ用のコリメーターを図5.6に示す。図は縦方向が10倍に誇張拡大されている。XGTの外径は $5\text{mm}$ 程度で真鍮円筒で被覆されカメラに装着できる構造になっている。出射口端のガラス部分から散乱X線が生ずるので、2枚の鉛板で防いでいる。このコリメーターを使って雲母結晶の小片、 $20\times 10\times 6\mu\text{m}^2$ 、の回折像がほぼ通常の手続きで撮影され、その後常用している。この実験は主として現在の装置での実用を目指

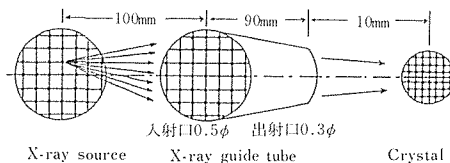


図5.5 プレセッションカメラを想定した円錐型XGTの利得のシミュレーション

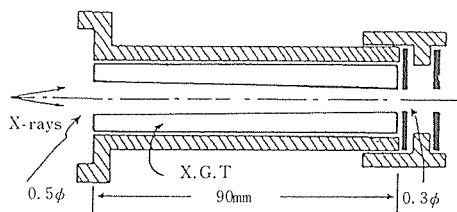


図5.6 プレセッションカメラ用X線導管の模式断面図

していたので、強度利得の数値的解析はしていない。微焦点高輝度X線発生装置などXGTに適する実験系を用いればさらに有効であろうし、XGTの形状も理想形ではないので、広い実用のためには改善されるべきであろう。X線源と試料の距離が短いプレセッションカメラの場合(150mm程度)で有効であるので、4軸回折計などその距離の大きい測定器の場合は格段に有効であろうと推定される。

## 5.4 走査型X線分析顕微鏡の開発

### 5.4.1 はじめに

ガラス細管内壁でのX線の全反射現象を利用したX線導管(X-ray guide tube, XGT)が、X線の発散に因る減衰を防ぐX線遠達光学素子となること<sup>1)</sup>およびX線ビームの方向を一定の角度範囲で任意に変え白色X線に用いれば高エネルギーX線を選択的に遮断するフィルターにも成り得ること<sup>2)</sup>を実証してきた。

内径が1mm以下のXGTの、内壁形状を制御して製作することは技術的に困難であるが、将来それが可能となれば、原理的には回転楕円体型のXGTを用いることによりX線源サイズと等しい微小点に収束することが可能であると考えられる<sup>3)</sup>。逆円錐型XGTを用いた光学系はその一次近似的な光学系で、それによると10ミクロン以下の結晶で

も実用性のある回折強度測定が可能であることを実証した<sup>4)</sup>。今回その光学系を走査型X線顕微鏡の入射光学系として用いその実用性を検討した。

本法に依れば白色X線の微小点(現状、4~10ミクロン)への収束が可能でありX線固体検出器(SSD)と組み合わせることにより、試料から発する二次X線を分析して散乱・回折・蛍光・吸収等定量的で物理的に意味の明瞭な画像が得られるので、光学顕微鏡と同程度の空間解像度になり得れば、分析能のある新型顕微鏡として生物・医学のみならず科学・産業の広い分野の要請に答えるものとする。

### 5.4.2 研究方法

本手法に依る走査型X線顕微鏡の原理は極めて単純である。X線源から発散するX線を効率良くXGTで導き、試料上の可能な限り微小な一点に照射する。同点から発する二次X線の強度をエネルギー分析能のある検出器で測定・記憶し、測定点を逐次移動させ、一定の面積を走査した後、必要なエネルギーの測定データを用いてその強度分布を画像として描出する。この方法ではX線源の輝度、焦点サイズ、XGT内壁形状の精度、測定系のデータ処理速度、画質及び描像時間を決定し、ひいては実用性を決定する。それらの要素技術はいずれも、これまで需要が大きくなり現在の先端技術を駆使した段階迄進歩が遂げられてはいない。

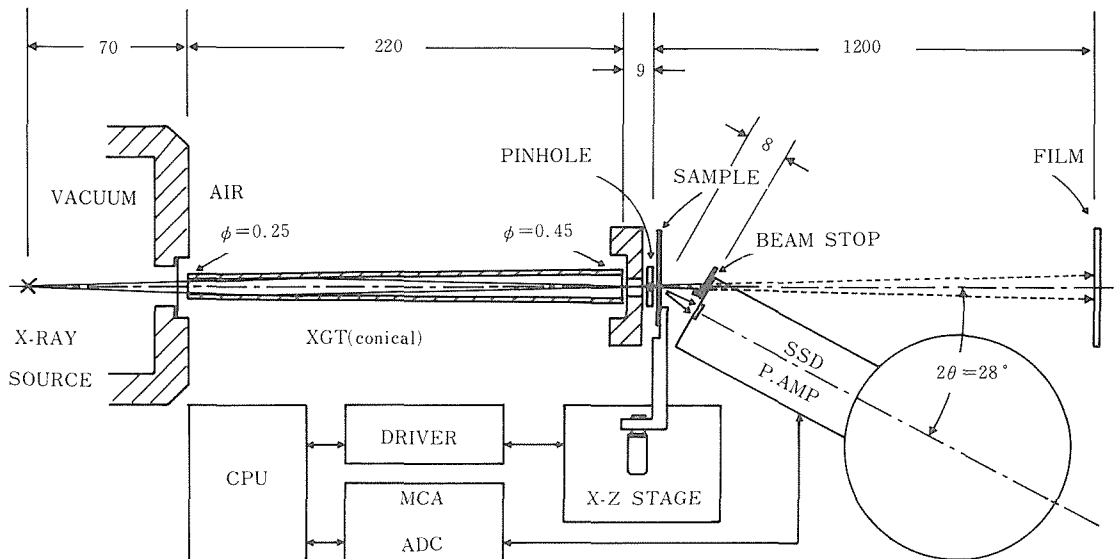


図5.7 走査型X線分析顕微鏡実験系の構成図

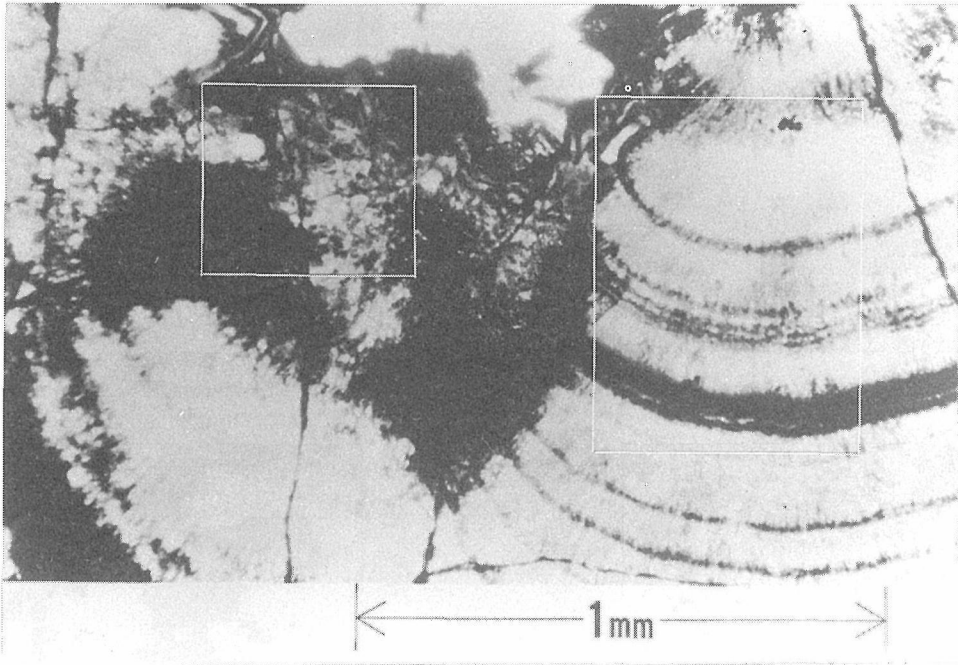


図5.8 コロフォーム組織を有する閃亜鉛鉱 (ZnS) の光学顕微鏡像  
 正方形 (0.4×0.4mm<sup>2</sup> 5 8 1) および長方形 (0.74×0.5mm<sup>2</sup>) の部分について、それぞれ4 μmおよび10 μmステップで、X線細束を照射。各点から発する蛍光、回折X線を測定して、画像化した。

従って改良の余地が多く将来性も高いと考えられる。今回の実験には全て、筆者の実験室に既存の、X線回折実験用に開発された装置・部品を用いた。

実験系を模式的に図5.7に示す。X線源は回転対陰極型高輝度X線発生装置で、銅対陰極、焦点サイズ0.1×0.1mm<sup>2</sup>(取り出し角: 6°), X線管電圧・電流45kv, 15mA。X線導管は光軸に沿って線源側から試料側に口径が大きくなる逆円錐型で長さ220mm, 入射側口径0.25出射側0.45mm。同管の出射口に10×14ミクロンのピンホールを装着し、偽焦点とした。ピンホールの直後 (< 1mm) に試料を置き、適当な角度(後述)に置いたX線固体検出器(SSD, Li添加Si, 5×5mm<sup>2</sup>)で二次X線エネルギースペクトルを測定し、データを格納後、試料を保持するステージを10または4ミクロン間隔で二次元(最大100×100測定点)に移動して上記測定を繰り返した。各測定点でのX線照射時間及びデータ格納時間は、現状のシステムでそれぞれ20秒を要した。測定終了後、蛍光および回折X線の各点での強度を用いて顕微鏡像を合成した。

試料は天然の閃亜鉛鉱 (ZnS) の多結晶体を切断・研磨した薄片(厚さ, 0.04mm, 大きさ10×10mm<sup>2</sup>)であるが、同鉱は原子レベルで0~10%の範囲で

ZnとFeが置換されている。図5.8にその光学顕微鏡像を示すように、本試料は、高々10ミクロン程度の結晶粒が析出の順に積層し、析出時の溶液のFeの含有率に従った無色~黒褐色の縞模様を生じている。Feの蛍光X線像はこの図と対応するはずである。また検出器の位置を特定のBragg角(図5.7, ZnSの(111)は, Cu-Kαで2θ=28°)に設定すれば、その方位の結晶粒の分布も画像として得られるはずである。今回は試みなかったが、試料が結晶でなく、検出器の位置を入射X線の方向あるいは適当な反射の位置に設定すれば、X線の吸収、散乱等のコントラストも得られよう。

### 5.4.3 研究成果

#### 1) 逆円錐型XGTの効果

微小試料或は微小領域にX線を集光するために逆円錐型のXGTが有効であることは既に報告したが(Nozaki & Nakazawa, 1986), 今回の実験系でも定性的に確認した。図5.9は、ピンホールから122mm離れた位置にフィルムを置いて拡大・記録したビームの断面形状である。小円とその中心点より成るが、前者はXGTによって全反射してピンホールを抜けたX線であり後者は直接ピンホールを抜けてきたものである。試料はピンホールの



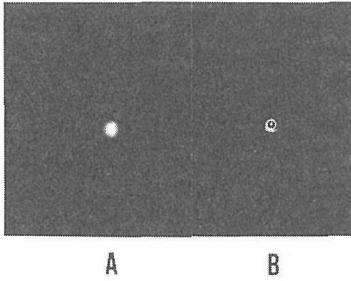


図5.9 本実験でのX線束の断面。(A)ピンホールなし, (B)ピンホールあり

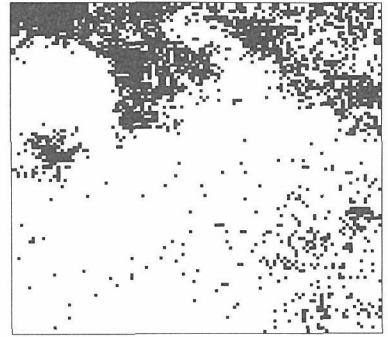
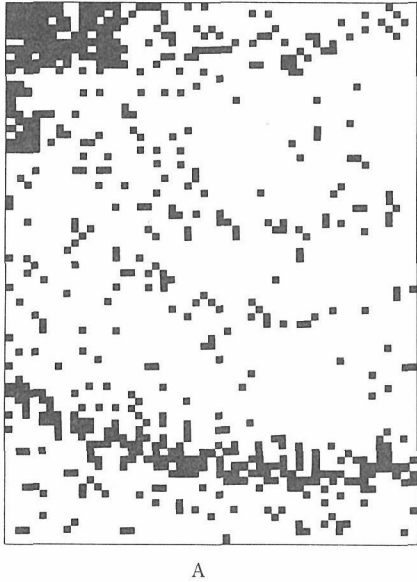
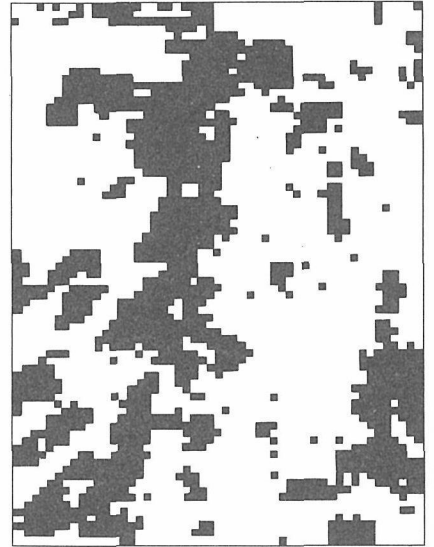


図5.10C 走査型X線分析顕微鏡像。図5.8の正方形(0.4×0.4mm<sup>2</sup>)で囲んだ部分の蛍光X線(Fe-Kα)の分布像。画素 $\pi$ m



A



B

図5.10 走査型X線分析顕微鏡像。像は図5.8の長方形で囲んだ部分に相当する。(0.74×0.5mm<sup>2</sup>)。(A)Fe-Kαによる蛍光X線像, (B)ZnS (111)の回折X線像

直後 (< 1mm)にあるので試料上では、両者は同一点を照射する。小円分がXGTを用いたことによる利得であり、ピンホール即ち照射領域が小さくなるほどその寄与は相対的に大きくなる。

## 2) 蛍光X線及び回折X線像

図5.8の正方形及び長方形で示した領域について、それぞれ4ミクロン及び10ミクロンの間隔で二次X線の測定を行ない、Feの蛍光X線及び(111)回折X線の強度データを用いて顕微鏡像を合成した(図5.10)。得られた顕微鏡像の詳しい解釈はここでは省略するが、Feの蛍光X線像は大略光学微鏡像に見られる暗部と一致し個々の結晶粒の析出の際の溶液の組成変化を反映し、また回折線像は溶液の組成変化を横切って結晶が成長した

ことを明瞭に示している。

## 結論

X線導管(XGT)を用いることにより、4~10ミクロン程度の空間解像度を有する走査型X線顕微鏡が実現し得ることを実証した。エネルギー分解能のあるX線固体検出器を用いているので、得られた像のコントラストは蛍光、回折、散乱、吸収等定量的・物理的に解釈可能な点で優れている。

空間解像度をさらに良くするためには、X線発生源、走査機構、検出器、計測ソフトの改良が必要であるが、本実験には研究室に既存の、別の目的に発達した装置を組み合わせ用いているので、改良出来る技術的余地は十分にあると考えられる。本報告の一部は別に公表した<sup>5)</sup>。

参考文献

- 1) H. Nakazawa : Jour. Appl. Crystallography. **16**, 239—241 (1983)
- 2) H. Nakazawa. T. Tagai and Y. Satow : Photon Factory Activity Report. 1982/83. VI—24 (1983)
- 3) 中沢弘基 : 金属学会報, **24**, 939—946 (1985)
- 4) H. Nozaki and H. Nakazawa : Jour. Appl. Crystallography. **19**, 453— 455 (1986)
- 5) H. Nakazawa. Y. Kanazawa. H. Nozaki. Y. Hosokawa. Y. Wakiyama and S. Komatani : X-ray Microscopy in Biology and Medicine. Ed. Shinohara et al., Japan Sci. Soc. Press, Tokyo / Springer Verlag. Berlin, pp.81~86 (1990)

## 6. 将 来 展 望

第1章に述べたように、モンモリロナイトは旧知の粘土鉱物の一つであり、しかも有機化合物と様々な反応をする稀な無機化合物である。にも拘らず、構造や物性の基本的性質に不明な点が甚だ多い。その原因は結晶が常に微細でかつ極度に乱れていることによっている。従ってその合成からキャラクターゼーションの詳細な研究が有機界に接する自然科学および材料科学の両側面から求められ、また両側面から見て魅力ある研究対象である。

本研究グループは、モンモリロナイトの詳細な研究や高度な利用の鍵が、高純度・高結晶度のモンモリロナイトを創ることであり、それと平行して多様な有機化合物との相互作用の研究にあると考えて研究を開始した。もとより粘土は縄文時代からのセラミックスであり、近代科学の研究対象としての歴史も長く、粘土鉱物学としてその知識の蓄積は膨大である。しかし粘土鉱物としては旧知であっても、極く普通の無機結晶の一つと考える視点からの知識は乏しい。結晶構造はもとより、どんな結晶外形なのか、あるいは何故微細な結晶でしか存在しないのか、等の単純な疑問に答える研究さえ無い。本研究グループのアプローチは従って、無機物質の最も正統的な研究手順であり、かつ伝統的な粘土鉱物の研究の意表を衝く事にもなった。5年間の研究の成果は前章までの記述のように、それほど華々しいものではないが、第2章2節4項に記述したように、高結晶度スメクタイト（モンモリロナイトを含む類似の粘土鉱物の一族）の合成の可能性は高く、また世界的にも粘土鉱物生命前駆体説の提唱を期に、類似の研究が開始されつつあるので、短期的な研究目標はともかく、この研究の視点は継続されるべきものと考えられる。むしろ我々のみならず、シリコンをはじめ現在の経済に直接寄与している結晶の大型化・無欠陥化に大きく貢献した結晶成長の研究者の興味が「粘土鉱物が何故いつも小さいか」など自然の

単純な疑問、「自然からの手紙」を読む分野にも注がれてこの方面の研究が進展し、ひいては将来の経済に貢献する新材料の開発に資することを期待する。

モンモリロナイトの膨潤性、有機化合物親和性の基礎・応用両面の研究は第3章・4章に記述した如く興味ある一連の研究成果を得た。成果の一部（モンモリロナイト多孔体）を1989年、フランスのストラスブルクで開かれた国際粘土会議で発表したところ、特に英、仏、西、米など欧米の研究者の注目を集め、発表者が驚くほどの好評を得た。彼等との討論の中で判明したその第一の理由は、天然に広く存し無毒・無公害のモンモリロナイトを水だけで、ともかくも利用可能な製品の状態にしたことに加えて、その利用後の処理が廃棄に関するエネルギーも要さずCO<sub>2</sub>も排出しない地球環境に調和的な材料になりそうな点にあった。科学的先進国の研究者として、地球環境に関する彼等の関心は本邦の一般的研究者に比べて遙かに高い。経済コスト（現在の）だけを尺度として材料の価値を評価しがちな研究姿勢を強く反省させられ、若干は将来をも予測し得る研究者として今よりも更に視点を遠くに置くべき責任を痛感した。そういう視点からはモンモリロナイトに限らず無毒・無公害・無環境汚染でも利用可能な粘土鉱物は、材料としての可能性を最大限に追及されなければならない研究対象の一つであると考えられる。それが多少現在の経済コストに乗らないとしても、である。さらに天然を振り返れば、モンモリロナイトを含む一族のスメクタイトは有機化合物を吸着し泥土として海底に沈殿する。地球環境にとってはより積極的な役割を演じ、生命の起源に関与したと推定される所以でもある。有機/無機複合体のインテリジェント材料のホストとしては勿論、有機/無機界の接点の物質として、その研究の重要性は未だ変わっていない。

## 7. 研 究 発 表

### 7-1 発表論文

#### 7-1-1 投 稿

1. 木島剛, 「橋かけ型粘土多孔体の構造—固体高分解能NMRによる解析」化学と工業, 39(2), 140(1986).
2. T. Kijima and S. Ueno “Intercalation of Basic Amino-acids by  $\gamma$ -Zirconium phosphate” J. Chem. Soc. Dalton Trans. 61 (1986).
3. 木島剛, 「無機・有機複合ホスト」ペトロテック, 8, 310 (1985).
4. 門間英毅, 後藤優, “Complexes of apatitic layered compound  $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  with dicarboxylates” J. Inclusion phenomena 2, 127 (1985).
5. 中沢弘基, 「結晶中の金属原子識別と微小結晶回折」日本金属学会々報24, 939~946 (1985)
6. 金沢康夫, 中沢弘基, 「X線を“絞る”」地質ニュース, 378, 6~13(1986)
7. 中沢弘基, 「薄膜ダイヤモンドのX線セクショントポグラフ」材料化学, 22, 30~34 (1985)
8. H. Nakazawa, T. Tagai, H. Hirai and Y. Satow, 「X-ray section topographs of a cube-shaped diamond」 Mineral. Journal, 12, 245~250 (1985)
9. 花崎文一, 中沢弘基, 塩田一路, 「固体撮像素子を用いた軟X線テレビカメラの試作」軟X線の科学, 1, 16~19 (1985)
10. H. Hirai & H. Nakazawa 「Grandite garnet from Nevada: confirmation of origin of iridescence by electron microscopy and interpretation of a moire-like texture」 Amer. Mineral. 71, 123~126 (1986)
11. T. Kijima 「Complexation of Na-, Ca-, and Cu-montmorillonite with some parent and methylated cyclodextrin」 Jour. Inclusion Phenomn. 4, 333-338 (1986)
12. T. Kijima 「Double inclusion of methylated cyclodextrin and sodium benzene sulfonate by Na-, Ca-, and Cu-montmorillonites」 Bull. Chem. Soc. Japan. 60, 765-766 (1987)
13. T. Kijima, M. Kobayashi and Y. Matsui 「Complexes of Na-, Ca- and Zn-montmorillonites with an aminated cyclodextrin」 Jour. Inclusion Phenomn. in Press.
14. T. Kijima and Y. Matsui 「A new type of host compound consisting of  $\alpha$ -zirconium phosphate and an aminated cyclodextrin」 Nature, 322, 533 (1986)
15. 木島剛「 $\alpha$ -および $\gamma$ -リン酸—水素ジルコニウムによるヒスタミンのインターカレーション」日化誌, 1145 (1986)
16. H. Nakazawa, T. Fujita, H. Yamada and Y. Ito 「Texture control of clay-aerogel through the crystallization process of ice」 Clay Science, vol. 6, (1987) 269~276
17. H. Nozaki and H. Nakazawa 「A conical-type X-ray guide tube for diffraction experiments with small crystals」 Jour. Appl. Cryst. (1986) 19, 453-455
18. Y. Kanazawa and H. Nakazawa 「A thin-section holder for selected area X-ray diffraction」 Min. Jour. 13, (1986) 187-194
19. A. Ono and M. Kobayashi 「Stability of alumino orthophosphate in system  $\text{NH}_3\text{-AlPO}_4\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ 」 Jour. Mat. Sci. Lett., 6, (1987) 178-180
20. H. Hirai & H. Nakazawa 「Visualizing low symmetry of a grandite garnet on precession photographs」 Am. Min. 71, (1986) 1210-1213
21. 岡村富士夫「生体機能セラミックス」BME, 1, No. 2, 34-40 (1987)
22. 太田正恒, 岡村富士夫, 広田和士, 小野晃 「Dielectric Properties of  $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$  and  $\text{H}_3\text{OZr}_2(\text{PO}_4)_3$  crystals」 Jour. Mater. Sci. Lett. 5, (1986) 511
23. ・中沢弘基「モンモリロナイト多孔体」ファインセラミックス, 8, 127-131, 1987

24. S. Ghose, Chéng Wan, 岡村富士夫, 「Crystal structures of  $\text{CaNiSi}_2\text{O}_6$  and crystal-chemical relations in C/2C clinopyroxenes」 Amer. Mineral., **72**, 375-381 (1978).
25. 中沢弘基「未解析の素材, モンモリロナイト」日本結晶学会誌, **31**, 123 (1989)
26. 中沢弘基, 金沢康夫, 加茂睦和, 大隅一政, 「X-ray section topographs of a vapour-grown diamond film on a diamond substrate」 Thin Solid Films, **151**, 199-206, 1987
27. 木島剛, 中沢弘基, 小林美智子, 「Intercalation of a triethylenetetraminated Cyclodextrin by  $\text{Na}^-$ ,  $\text{Ca}^-$ ,  $\text{Zn}^-$  and  $\text{Cu}^-$  Montmorillonites」 Bull. Chem. Soc. Japan, **61**, 4277 (1988)
28. 中沢弘基「マシュマロみたいな粘土—モンモリロナイト多孔体は有望な新素材である—」 Boundary, **4** [11], 40 (1988)
29. 中沢弘基, 金沢康夫, 野崎浩司, 細川好則, 脇山芳博, 駒谷慎太郎, 「X-ray Guide Tube, a potential tool for a scanning X-ray analytical microscope」 X-ray Microscopy in Biology and Medicine, Ed. Shinohara, Japan Scientific Soc. Press. Tokyo/ Springer-Verlag, Berlin, pp. 81~86 (1990).
30. 木島剛「Intercalation of 2-Amino propylamino-substituted  $\beta$ -Cyclodextrin by  $\alpha$ - and  $\gamma$ -Zirconium Phosphates」 Jour. Chem. Soc. Dalton-Trans, (1990), 425.
31. 山田裕久, 中沢弘基, 吉岡克昭, 藤田武敏, 「Smectites in montmorillonite-beidellite Series」 Clay Minerals, in press.
32. 山田裕久, 吉岡克昭, 藤田武敏, 中沢弘基 「Beidellite synthesis from aluminosilicate glass varying initial water/ solid ratio」 Sciences Géologiques-Bulletin, in press
33. 山田裕久「混合層粘土鉱物は“二次元結晶”の積み重ねか?」化学と工業, **43**, (1990), 674-675
34. 北村雅夫, 山田裕久「Origin of sector trilling in cordierite in Daimonji hornfels, Kyoto, Japan」 Contrib. Mineral. Petrol (1987) **97**, 1~6
35. 藤田武敏, 杉山博道, 足立昌義, 中沢弘基 「Strengthening of clay aerogel by use of additives」 Proc. 9th, Int. Clay Conf. Strasbourg, 1989, in press.
36. 木島剛「Inclusion Behaviour of Benzoic Acid towards Intercalates of  $\alpha$ - and  $\gamma$ -Zirconium Phosphates with 2-Aminopropylamino-Substituted  $\beta$ -Cyclodextrin」 J. Inclusion Phenom., (1990)印刷中
37. 門間英毅, 守吉佑介, “Zeolitic Dehydration and Rehydration of Adipate-intercalated Octacalcium phosphato” J. Mater. SCI: Materials in Medicine, **1**, 21 (1990)
38. 門間英毅, “コハク酸およびメチルコハク酸複合層状リン酸カルシウムの熱的挙動”石育と石天, No. 229, 印刷中 (1990)
39. 門間英毅, “Calcium succinate hydrogen phosphate hydrate”, JCPDS cards 投稿中
40. 門間英毅, “Calcium adipate hydrogen phosphate hydrate”, JCPDS cards 投稿中
- 7-1-2 講 演**
1. 木島剛「無機有機複合ホスト(2)モンモリロナイト—メチル化シクロデキストリン複合体の合成」日化秋季年会 10月
2. 木島剛, 松井佳久「同上(3)特異構造を有する $\alpha$ -リン酸ジルコニウム—シクロデキストリン複合体の合成」第3回シクロデキストリンシンポジウム 11月
3. 中島裕, 橋本弘一, 門間英毅, 後藤優, “ $\alpha$ -リン酸カルシウム—ポリアクリル酸混合物の歯科材料学的性質”日本歯科理工学会学術講演会 昭和60年10月
4. 中島裕, 橋本弘一, 門間英毅, 後藤優“Properties of  $\alpha$ -Tricalcium phosphate-Polycarboxylic acid Mixture and Apatite formation”アメリカ歯科学会 昭和61年3月
5. 中沢弘基, 加茂睦和, 金沢康夫, 「薄膜ダイアモンドの微細組織」日本鉱物学会, 1985. 6.
6. 雪野健, 岡村富士夫, 「 $\epsilon$ 走査法による回析面の分布確率の決定法」日本結晶学会, 1985. 11.
7. 太田正恒, 小野晃, 「立方晶 $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ のアドミッタンス特性」日本物理学会, 1985. 10.
8. 太田正恒, 岡村富士夫, 小野晃, 「立方晶及び六方晶 $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ のプロトン伝導」固体イオニクス討論会, 1985. 10.

9. 藤田武敏, 杉森健一郎・小杉哲史・中沢弘基  
「金雲母のF/OH交換反応」日本鉱物学会, 1986  
年5月
10. 藤田武敏・杉森健一郎・小杉哲史・中沢弘基  
「熱水処理によるフッ素金雲母の改質」粘土科学  
討論会, 1986年10月.
11. 足立昌義・藤田武敏・中沢弘基「溶融ガラス  
からのモンモリロナイトの合成」日本鉱物学会,  
1986年5月
12. 足立昌義・藤田武敏・中沢弘基「モンモリロ  
ナイト組成ガラスの加水分解」粘土科学討論会,  
1986年10月
13. T. Kijima, M. Kobayashi and Y. Matsui  
「Complexes of Layered Montmorillonite and  
 $\alpha$ -zirconium phosphate with an aminated  
cyclodextrin」4th Int. Symposium on Inclu-  
sion Phenomena, 1986. 7, Lancaster.
14. 中島裕, 橋本弘一, 門間英毅, 後藤優 “リン  
酸カルシウム-ポリカルボン酸系複合体の性  
質”日本歯科理工学会, 昭和61年4月
15. 岡村富士夫, 雪野健, 佐藤忠夫, 森泰道, 石  
井敏彦「 $\text{Li}_3\text{N}$ の電子分布」1986年7月米国  
ニューハンプシャー, 電子密度と化学結合に関  
するゴードン会議
16. 岡村富士夫「データベースの無機材質のCAD  
への応用」1986年7月カナダ, オタワ, 第10回  
CODATA会議招待講演
17. 杉森健一郎, 藤田武敏, 中沢弘基, 「フッ素金  
雲母のアルカリ熱水処理による改質」窯業協会  
関東支部発表会1987. 8.
18. 山田裕久・藤田武敏・中沢弘基・伊藤良勝,  
「急冷型水熱合成装置の試作」. 日本鉱物学会  
1987年会 1987. 6
19. 山田裕久・藤田武敏・中沢弘基・吉岡克昭・  
足立昌義. 「ガラスからのバイデライトの合成」  
日本粘土科学討論会, 1987. 10
20. 中沢弘基・足立昌義・藤田武敏, 「モンモリロ  
ナイトの層間水のP/T依存性」日本粘土科学討  
論会, 1987. 10
21. 木島剛「層状無機/有機ハイブリッド材料」  
第12回. 日本化学会九州支部夏季セミナー  
1987. 7.
22. 木島剛「無機-有機分子結合型複合材料」第  
55回日本化学会, 秋季大会 1987. 10
23. 木島剛, 「無機・有機複合ホストに関する研究  
(4). モンモリロナイトによるメチル化シクロデ  
キストシンとベンゼンスルホン酸ナトリウムの  
二重包接」日本化学会, 第54回春季年会, 1987.  
4.
24. 藤田武敏, 山田裕久, 中沢弘基, 伊藤良勝,  
「モンモリロナイトエアロゲル(粘土多孔体)  
の組織制御の研究」日本鉱物学会, 1987年々会,  
1987. 6.
25. 藤田武敏, 中沢弘基, 足立昌義, 「複合化モン  
モリロナイト多孔体の組織」粘土科学討論会,  
1987, 10
26. 橋本弘一, 中島裕, 門間英毅, 「 $\alpha$ -リン酸カル  
シウムとリン酸カルシウムの歯科領域への応  
用」第16回歯科医学会総会 1987. 10
27. 中沢弘基, 金沢康夫, 「微小結晶X線回析実験  
用円錐型X線導管の試作」日本結晶学会, 1987.  
11
28. 中沢弘基, 山田裕久, 足立昌義, 吉岡克昭,  
藤田武敏「ガラスの加水分解によるモンモリロ  
ナイトの合成-同定時の湿度を考慮した再実験  
-」日本鉱物学会1988年会, (1988. 6. 8.)
29. 山田裕久, 吉岡克昭, 藤田武敏, 中沢弘基「Na  
-モンモリロナイトの層間水による長周期構  
造」日本鉱物学会1988年会, (1988. 6. 8.)
30. 山田裕久, 吉岡克昭, 藤田武敏, 中沢弘基「モ  
ンモリロナイト-バイデライト系ス멕タイト  
の合成」第32回粘土科学討論会, (1988. 10. 5)
31. 藤田武敏, 杉森健一郎, 中沢弘基「フッ素金  
雲母のアルカリ熱水処理による反応」第32回粘  
土科学討論会, (1988. 10. 3.)
32. 藤田武敏, 足立昌義, 杉山博道, 山田裕久,  
中沢弘基「モンモリロナイトエアロゲルの圧縮  
強度」, 日本鉱物学会1988年会 (1988. 6. 8.)
33. 藤田武敏, 足立昌義, 杉山博道, 宮沢伸一,  
中沢弘基「粘土多孔体の圧縮強度及び断熱性」  
第27回セラミックス基礎討論会, (1989. 1.  
30.)
34. 杉山博道, 藤田武敏, 中沢弘基「複合化粘土  
多孔体の圧縮強度」第32回粘土科学討論会,  
(1988. 10. 5)
35. 足立昌義, 宮沢伸一, 藤田武敏, 中沢弘基「粘  
土多孔体の熱伝導率」第32回粘土科学討論会,  
(1988. 10. 3)

36. 中沢弘基, 金沢康夫, 野崎浩司, 細川好則, 脇山芳博, 駒谷慎太郎「X-ray Guide Tube, a potential tool for a scanning X-ray analytical microscope」Tochigi Meeting on X-ray Microscopy '88, (1988. 8. 26)
37. 中沢弘基, 金沢康夫, 野崎浩司, 細川好則, 脇山芳博, 駒谷慎太郎「X線導管を用いた走査型X線顕微鏡の実用性の検討」日本結晶学会1988年会(1988. 11. 9)
38. 門間英毅「アジピン酸複合層状リン酸カルシウムの加熱脱水・復水挙動」日本セラミックス協会秋季シンポジウム, (1989. 10)
39. 門間英毅「コハク酸およびメチルコハク酸一層状リン酸カルシウム系複合化合物の熱的挙動」第11回バイオマテリアル学会大会(1989. 10)
40. 門間英毅「 $\beta$ -ジヒドロムコン酸複合層状リン酸カルシウムの加熱変化」第5回アパタイト研究会(1990. 12)
41. 藤田武敏, 杉山博道, 足立昌義, 中沢弘基「Strengthening of clay aerogel by addition of some second materials」第9回国際粘土会議, フランス(1989. 9. 30)
42. 藤田武敏, 足立昌義, 杉山博道, 宮沢伸一, 中沢弘基「粘土多孔体の圧縮強度および断熱性」第27回セラミックス基礎討論会(1989. 1. 30)
43. 藤田武敏, 杉森健一郎, 中沢弘基「Tiを含む粘土鉱物の合成」第33回粘土科学討論会(1989. 10. 2)
44. 山田裕久, 藤田武敏, 中沢弘基, 吉岡克昭「モンモリロナイト-バイデライト系スメクタイトの相関係」日本鉱物学会年会(1989. 6. 10)
45. 山田裕久, 藤田武敏, 中沢弘基, 木島剛, 吉岡克昭「 $\text{Li}^-$ ,  $\text{Na}^-$ ,  $\text{K}^-$ -モンモリロナイトの膨潤現象の再検討」第33回粘土科学討論会(1989. 10. 1)
46. 中沢弘基, 金沢康夫, 野崎浩司, 細川好則「X線顕微法による閃亜鉛鉱のコロフォーム組織の観察」日本鉱物学会年会(1989. 6. 10)
47. 中沢弘基「スメクタイトの理解, “結晶”が鍵?」第33回粘土科学討論会(1989. 10. 1)
48. 木島剛「モンモリロナイトおよび $\alpha$ - $\gamma$ -リン酸ジルコニウム/アミノ化シクロデキトリン系新規複合体の合成と複合構造」第8回無機高分子研究討論会(1989. 11)
49. 木島剛「層状無機-シクロデキトリン系ホスト化合物の開拓」ハイブリッド化材料シンポジウム(1989. 11)
50. 木島剛「 $\alpha$ -および $\gamma$ -リン酸ジルコニウム-アミノ化シクロデキトリン複合体による安息香酸の包接挙動」日本化学会(1990. 3)
51. 中沢弘基, 山田裕久, 吉岡克昭, 藤田武敏「Beidellite synthesis from aluminosilicate glass varying initial water/ solid ratio」第9回国際粘土会議, フランス(1989. 10. 1)
52. 門間英毅, 中島 裕, 橋本弘一, 後藤 優, “リン酸カルシウムへの不飽和ジカルボン酸の複合化”日化春季年合 昭和60年4月
53. 三友 護, 牧島亮男, 門間英毅, 池上隆康, “窒化けい素と酸化物の反応に関する一般則”日本セラミックス協会関東支部発表会 昭和63年8月
54. 牧島亮男, 三友 護, 門間英毅, 池上隆康, 水谷惟恭, 安井 至, 二上俊郎, “ガラスの材料設計用エキスパートシステムの構築”日本セラミックス協会 平成1年5月

7-2 特許出願

7-2-1 国 内

モンモリロナイトに関する研究

出願日	出願番号	発 明 の 名 称	発 明 者
59. 6. 15	59-124028	「X線発散角度制限器」	中沢 弘基
59. 2. 10	59-23825	「モンモリロナイト-シクロデキストリン化合物の結晶 質複合体およびその製造法」	木島 剛
60. 8. 23	60-185150	水酸化アパタイトの製造方法	門間 英毅・神谷 貴志
60. 9. 17	60-203490	「色素レーザー材料」	中沢 弘基・南 不二雄 遠藤 忠・市瀬 茂男 小杉 哲史・安藤 彰嗣
60. 10. 8	60-223238	立方晶リン酸アンモニウムジルコニウム ( $\text{NH}_4 \cdot \text{Zr}_2$ ( $\text{PO}_4$ ) $_3$ )の製造法	小野 晃
60. 10. 17	60-231900	アパタイト被膜を有する成形体の製造方法	門間 英毅
60. 10. 30	60-243617	「リン酸ジルコニウム-シクロデキストリン化合物の結 晶質複合体およびその製造法」	木島 剛
60. 11. 1	60-246510	「走査型X線顕微鏡」	中沢 弘基・野崎 浩司
61. 2. 14	61-030523	「モンモリロナイト-メチル化シクロデキストリン系複 合体およびその製造法」	木島 剛
61. 9. 24	61-223681	「水酸雲母の合成方法」	中沢 弘基・藤田 武敏 小杉 哲史・杉森健一郎
62. 2. 10	62-029210	アパタイト成形焼結体の製造方法	門間 英毅・高橋 卓二
62. 3. 13	62-057987	炭酸アパタイト粉体の製造方法	門間 英毅・高橋 卓二
62. 3. 17	62-062183	バリウム・イットリウム・銅化合物 ( $\text{Ba}_4\text{Y}_2\text{Cu}_7\text{O}_{14}$ ) 超伝 導体及びその製造法	小野 晃・堤 正幸
62. 3. 17	62-062184	開放型微細空孔の粘土多孔体の製造方法	中沢 弘基・藤田 武敏
62. 1. 12	62-004637	アパタイト多孔体の製造方法	門間 英毅
61. 9. 24	61-223681	水酸雲母の合成方法 (トピー工業と共同出願)	中沢 弘基・小杉 哲史 藤田 武敏・杉森健一郎
61. 9. 30	61-229840	包摂体の製造方法 (トピー工業と共同出願)	中沢 弘基・藤田 武敏 小杉 哲史・安藤 彰嗣
61. 10. 9	61-239055	X線モノクロメータ用材料 (トピー工業と共同出願)	中沢 弘基・雪野 健 小杉 哲史・安藤 彰嗣
61. 10. 23	61-252391	リン酸カルシウムセラミックス多孔体の製造方法	門間 英毅・高橋 卓二
61. 12. 2	61-287423	一次元走査X線回折顕微鏡	雪野 健・中沢 弘基 岡村富士夫・和田 壽璋
61. 12. 2	61-287424	一次元位置検出器付走査X線回折顕微鏡	雪野 健・中沢 弘基 岡村富士夫・和田 壽璋
62. 4. 23	62-100948	$\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$ 化合物の製造方法	竹川 俊二・井伊 伸夫 小野 晃・室町 英治
62. 7. 31	62-193482	リン酸カルシウム水硬性セメント組成物	門間 英毅
63. 6. 2	63-136192	高Tc相酸化物超伝導体	小野 晃・小須田幸助
63. 6. 17	63-149516	「X線検出装置」(掘場製作所と共同出願)	中沢 弘基・細川 好則



### 7-3 受賞・表彰

- 木島 剛 科学技術庁注目発明選定証  
モンモリロナイトーシクロデキストリン化合物  
の結晶質複合体およびその製造法 (63. 4)
- 門間英毅 市村賞貢献賞 (新技術開発財団)
- 門間英毅 日本セラミックス協会学術賞  
新しい水和凝結反応の基礎と応用に関する研究  
(63. 5. 25)
- 門間英毅 多孔隙アパタイト成形体の製造に関する研究  
(62. 4. 28)

---

発行日 平成2年11月21日

無機材質研究所研究報告書第62号

モンモリロナイトに関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所  
〒305 茨城県つくば市並木1丁目1番地

電話 0298-51-3351

---