

《解 説》

スメクタイトの水熱合成化学の新しい展開

鳥 居 一 雄

東北工業技術研究所

陽イオン交換能、水で膨潤し分散する性質、有機物あるいは無機物と複合体を形成する性質を有することなどから、スメクタイトは工業材料として着目されてきている。最近、我国ではヘクトライト、サポナイトおよびスチブンサイトの3-八面体型スメクタイト合成物を化学会社4社が商品として供給している。これらの合成スメクタイトは天然スメクタイトより良好なレオロジー特性を有し、加熱することによってマイクロ・メソ二元多孔体となる性質を有する。本稿はこれら工業的合成プロセスを含むスメクタイトの水熱合成法について概説する。また、高極性有機溶媒に分散する有機ヘクトライト、大きな比表面積を有するメソポア多孔体、蛇紋石/サポナイト混合層鉱物など合成スメクタイトより開発された新規の機能性材料についても紹介する。

1. はじめに

スメクタイトは膨潤するといった特異な特性を有する工業的にも重要な粘土鉱物である。天然ではスメクタイトを含有する粘土はベントナイト、それが風化したものは酸性白土と呼ばれている。ベントナイトは構成主要粘土鉱物であるスメクタイトが陽イオン交換能、膨潤性、層間化合物形成能などを有するため、カオリンなどの他の粘土の用途とは異なり、ボーリング泥水、鋳物砂粘結剤など特殊な用途に用いられている。また、酸性白土は石油精製や触媒に応用されている¹⁾。

工業製品としての天然スメクタイトの機能は産地に限定され、同一産地でも採掘場所や時期によって変動することが多い。また不純物を含有するため、白色度、触媒活性など、改質によっても高機能化が困難な場合も多い。そのため、工業材料として組成、構造および機能の設計を目指した工業的合成も行われており、いくつかの合成スメクタイト製品が販売されている。ベントナイトの成因の解明研究から天然ではヘクトライトなど3-八面体型スメクタイトが低温・低圧で生成することが知られており、工業的合成法も3-八面体型スメクタイトを対象とした例が多い。

本報では水熱合成といった観点からスメクタイトを概観し、最近のトピック的な研究を辿りつつ、合成スメクタイトの特性や合成スメクタイトから展開した新しい機能性材料などについて紹介したい。

2. スメクタイトの構造・機能および用途

スメクタイトは層状鉱物であり、ケイ酸塩層は1枚の八面体シートを2枚の四面体シートがサンドイッチ状にはさんだ構造をしている(図1)。ケイ酸塩層は構造内での価数の異なる陽イオンの同形置換によってマイナスの層電荷が発現し、層と層は陽イオンによって結合されている。

スメクタイトは2-八面体型と3-八面体型に大別され、 $O_{10}(OH)_2$ を基準とした場合、前者は八面

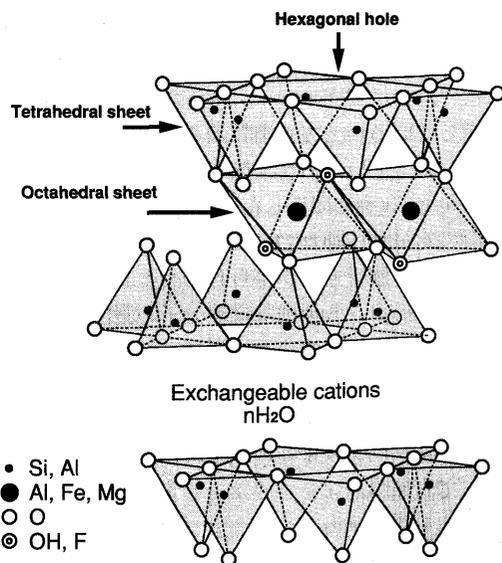


図1 スメクタイトの結晶構造

表1 スメクタイトの種類とその理想化学式

鉱物名	英語名	理想化学組成式
2-八面体型スメクタイト モンモリロナイト バイデライト	montmorillonite beidellite	$\text{Na}_{0.33}(\text{Al}_{1.67}\text{Mg}_{0.33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ $\text{Na}_{0.33}\text{Al}_2(\text{Si}_{3.67}\text{Al}_{0.33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
3-八面体型スメクタイト サポナイト ヘクトライト スチブンサイト	saponite hectorite stevensite	$\text{Na}_{0.33}\text{Mg}_3(\text{Si}_{3.67}\text{Al}_{0.33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ $\text{Na}_{0.33}(\text{Mg}_{2.67}\text{Li}_{0.33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ $\text{Na}_{0.16}\text{Mg}_{2.92}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

体シート構造中に3価のアルミニウム2個および後者は2価のマグネシウム3個が存在する場合が多い。両者とも八面体シートあるいは四面体シートで価数の異なる金属との置換によって層電荷が生じており、鉱物名もそれに対応している(表1)。

同様な構造を有する雲母と比べて層電荷量が1/3と小さいため、スメクタイトの層間結合力は弱く、陽イオンは交換性となっている(陽イオン交換能)。層間の交換性陽イオンは大気中では常に水を配位し、水和水分子の数の増加に伴い層間距離は広がる(膨潤特性)。

陽イオンが Na^+ の場合は水中では層間が無限に膨潤してケイ酸塩層は1枚1枚がバラバラに分散(コロイド性)してゾルあるいはゲルを形成する。ケイ酸塩層は厚さが約 10 \AA 、面方向の大きさがミクロンオーダーの薄片状であり、層面はマイナス、端面はプラスの電荷を有している。一方、層間陽イオンが Ca^{2+} の場合は電荷が大きいためケイ酸塩層との結合力が強く、水分子が2~3層の限定した膨潤性しか示さない。

層間の水分子は種々の有機物によって置換し、スメクタイト有機複合体が得られる。エチレングリコール、グリセロールの様な中性分子が置換され、それぞれスメクタイトの底面間隔は 17.0 \AA および 17.8 \AA となり、スメクタイトの同定に用いられている。また、陽イオン交換によってアルキル第四級アンモニウムカチオンの様な有機物をスメクタイト層間に導入して有機複合体を作成することもできる。この様な反応をインターカレーションと呼び、様々なスメクタイト層間化合物の開発が検討されている。

1992年における我国のベントナイト使用量は約

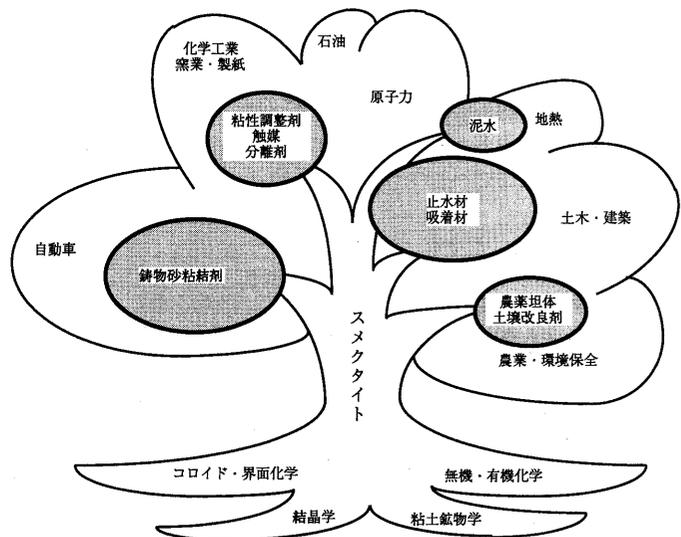


図2 スメクタイトの用途

80万トンであり、そのうち国内生産量が約59万トンである。我国のベントナイト中に含まれるスメクタイトはモンモリロナイト-バイデライト系の2-八面体型スメクタイトであり、その機能が鋳物砂、土木基礎工事、農業担体、止水バリア材などに用いられ、鋳物砂と土木基礎工食用泥水で使用量の74%を占めている。酸性白土も年間10万トンぐらいが生産され、吸着能を活用した石油生成や活性白土(年間約3万トン)の原料として用いられている。ベントナイトを改質した製品としては活性化ベントナイト、水簸ベントナイトがある。新しい機能を付与した代表的な製品としては有機ベントナイトがあり、年間2000トン程度が生産され、塗料やインキに用いられている。我が国における現在の合成スメクタイトの生産量は年間20トン前後と考えられる。スメクタイトの用途の例を図2に示す。

3. スメクタイトの合成

工業用鉱物資源として重要なベントナイトの成因を明らかにする目的で、天然でのスメクタイトの生成条件の解明に関連した多数の鉱物学的研究が行われてきている。

1930年代のEwell and Insley²⁾の合成研究に端を発し、多数の研究者により $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系の相関係がほぼ確立されている。Koizumi and Roy³⁾はNa型バイデライトを264~430°Cの水熱条件下で合成した。Roy and Roy⁴⁾は350~470°Cでモンモリロナイトを水熱合成した。Iiyama and Roy⁵⁾はNa型サポナイトは800°Cまで安定であることを示した。Siffert⁶⁾は低濃度の Mg^{2+} およびシリカ溶液からpH 9~10でサポナイトが沈殿することを報告した。Decarreau⁷⁾は低濃度の水ガラスおよび塩化マグネシウム溶液より90°C、1気圧および数週間の合成反応条件下でスチブンサイトおよびヘクトライトを合成した。大塚ら⁸⁾および坂本ら⁹⁾はケイカ石、ベクトライト、バスタマイトを出発原料としてスチブンサイトが出来ることを報告している。

Granquist and Pollack¹⁰⁾はシリカゲルと水酸化マグネシウムに Li^+ と F^- を添加して1~7日間の煮沸還流処理によってヘクトライトを合成した。得られた合成ヘクトライトの陽イオン交換容量の値は0.37~0.58 meq \cdot g⁻¹であり、4%分散水溶液のレオロジー特性は天然ヘクトライトより劣っていた。

スメクタイトのもつ有用な特異機能を更に活用することを目的とした工業的合成法も検討されてきている。工業的合成法に関しては次の様な事が重要と考えられる。

- (イ) 独自の製造方法であること
- (ロ) 製品特性が良好で品質が安定していること
- (ハ) 用途に応じて製品特性が設計可能であること
- (ニ) 合成条件が経済的であること

(イ)は当然のことであり、特許、ノウハウ等で製品の製造方法が保護されている必要がある。(ロ)、(ハ)の条件を満足するためには高純度のスメクタイトの合成が必要と考えられ、一般には不純物の混入を避けるため原料に高純度試薬を用いる場合が多い。(ニ)は製品コストに直接関連し、また製品特性も左右する。その要件については操作法が簡単であり、低温で且つ短時間で合成できることが望ましい。オートクレーブ中では200°Cを越えると自生水蒸気圧が急激に上昇するため、装置の安全性、装置コスト、

操業コスト等を考慮に入れると200°C以下の水熱処理条件下での反応が望ましいことがわかる。

世界で初めて、英国Laporte社によって企業化されたのがNeumann¹¹⁾のヘクトライト合成法である。この合成法は大過剰の副生塩存在下で水熱反応させ、生成反応物から副生塩を除去する方法である。Laponiteの商品名で長い間唯一の商品として実績を有している。我国では最近あいついで4社がヘクトライト、サポナイトおよびスチブンサイト系の3-八面体型スメクタイトの企業化を行っている。

近藤ら¹²⁾はマグネシウム塩水溶液にアンモニア性水ガラス水溶液を加え、次いでアルミニウム塩水溶液を加えて沈殿させ、生成沈殿物を水洗・濾過した後、アルカリを加えてスラリーとし、水熱反応させる方法を考案した。280°C前後の水熱合成によって、合成サポナイトが製造されている。

一方、鳥居らはケイ酸とマグネシウム塩を溶解した酸性混合液をアルカリ溶液で沈殿させてMg-Si含水酸化物を得、濾過・水洗により副生塩を除去した後、 Li^+ 、 Na^+ 、 F^- を添加してヘクトライト^{13,14)}および3-八面体型マグネシウムスメクタイト(スチブンサイトを含む)^{15,16)}を合成している。この方法により、合成ヘクトライトを2社および合成スチブンサイトを1社が商品化している。ヘクトライトは180~230°Cの水熱条件下で製造されている。また、天然スメクタイトをアルカリと酸で処理して得られた活性アルミノケイ酸を出発原料とするヘクトライト¹⁷⁾および塩基性炭酸マグネシウムを出発原料とするスチブンサイト¹⁸⁾の製造方法が考案され、企業化されている。5社の合成スメクタイト製品のいくつかの特性を表2に示す。

上記3-八面体型スメクタイトの八面体シートの Mg^{2+} を2価重金属イオンで置換した重金属を含有するヘクトライト^{19~21)}、3-八面体型重金属スメクタイト^{22,23)}およびサポナイト²⁴⁾の物質特許や製造特許が知られている。

2-八面体型スメクタイトは3-八面体型スメクタイトより高温・高圧の水熱条件でないと生成し難いので商品化はされていない。しかしながら、バイデライトの場合アルミニウム組成を高くすることにより、合成温度が200°C程度まで下がることが記載されており²⁵⁾、また、天然原料を出発物質として用いることにより、より温和な条件で2-八面体型スメクタイトが合成できることが報告されている²⁶⁾ため、将来的には2-八面体型スメクタイト商品の出

表2 合成スメクタイト製品及び天然スメクタイト製品の特性

商品名	ハンター 白色度 (%)	MB吸着量 ($\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$)	透過率 (%) (1%溶液)	レオロジー特性 (2.5%分散液)					
				見掛け粘度($\text{mPa}\cdot\text{s}$)		塑性粘度 ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	降伏値 (h Pa)	ゲル強度(h Pa)	
				1022 s^{-1}	10.2 s^{-1}			10 s	600 s
Laponite XLG	89.4	1.04	90	3	25	3	0.5	0.2	0.2
Thyxyopy	88.1	1.00	90	25	1050	13	11.5	6.7	45.5
Lucentite SWN	93.5	1.01	95	25	900	9	15.3	7.7	41.2
Sumecton SA	91.5	1.12	80	21	1200	7	13.9	11.5	26.8
Sumecton ST	90.9	1.04	97	21	550	10	10.8	1.9	24.4
Ionite-T	85.7	0.84	98	3	25	2	0.7	0.5	0.5
Kunipia-F	59.1	1.12	0.8	8	25	7	1.0	0.5	0.5
DPI-AW	69.7	0.88	0.2	8	150	6	1.9	1.4	1.7

合成ヘクトライト：Laponite; Laporte社、Thyxyopy; 協和化学工業(株)、Lucentite SWN; コーブケミカル(株)、合成サポナイト：Sumecton SA; クニミネ工業(株)、合成ステブンスイト：Sumecton ST; クニミネ工業(株)、Ionite-T; 水沢化学工業(株)、水産ベントナイト：Kunipia F; クニミネ工業(株)、天然ヘクトライト：DPI-AW、American Colloid社

現も期待される。

4. 合成スメクタイトの特性

水熱合成スメクタイトの特性について代表例として合成ヘクトライトの場合を紹介したい。Si-Mg 含水酸化物を出発原料とする製造法¹⁸⁾に従って125~300℃で2時間水熱合成して得られた8個の合成ヘクトライト、出発物質Si-Mg 含水酸化物(SMH)および天然ヘクトライトDPI-AWのいくつかの特性を表3に示す。SMHは全くメチレンブルー(MB)を吸着せず、陽イオン交換能を持たないが、水熱処理後では処理温度が高くなるに従ってMB吸着量は大きくなっている。また、180℃以上の水熱合成温度で得られた試料は天然の純度の高いスメクタイトと同様に水に容易に分散してゾルあるいはゲルを形成する¹⁴⁾。これらの試料は300℃真空排気下1時間の加熱脱水により、270~620 m^2g^{-1} のかなり大きい比表面積を示すようになる²⁷⁾。SMHの比表面積は601 m^2g^{-1} と大きく、水熱処理温度の増加と共に多孔体としての性質が失われてゆき、逆にスメクタイトとしての性質が次第に発現していくと考えられる。

合成ヘクトライトを水に分散させた場合のレオロジー特性と鉱物学的特性の関連を見ると、図3に示されるように合成ヘクトライトの試料粒子径は透過率($r = -0.88$)および高ずり速度での見掛け粘度($r = -0.71$)と負の相関を示し、一方、低ずり速度における見掛け粘度はゲル強度($r = 0.95$)と相関しゲル構造に支配されることが判明した¹⁴⁾。合成スメクタイトの1%分散液で測定した見掛けの粒子径は80~

表3 合成ヘクトライト(H)、Si-Mg 含水酸化物(SMH)と天然ヘクトライト(DPI-AW)のメチレンブルー(MB)吸着量、2.5%分散溶液の見掛け粘度および比表面積におよぼす水熱合成温度の影響

試料	水熱合成 温度 ℃	MB 吸着量 $\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$	見掛け粘度 1022 s^{-1} $\text{mPa}\cdot\text{s}$	比表面積 m^2g^{-1}
SMH	25	0.00	非分散	601
H-01	125	0.28	非分散	618
H-02	150	0.70	非分散	532
H-05	180	0.84	9	534
H-09	200	0.92	19	488
H-12	225	1.08	17	318
H-13	250	1.12	10	309
H-14	280	1.14	9	299
H-15	300	1.14	5	269
DPI-AW	—	0.88	8	43

300 nmであり、天然スメクタイトの約1/10と微細である(図3)。これは粒子表面に対して、中性~酸性のpH領域でプラスの電荷を持ったedgeの部分の寄与が相対的に大きくなることを意味しており、マイナスの層表面とedge-to-faceの結合(カードハウス構造)を作り易く、より強固なゲル構造を作ることができると考えられる。そのため、天然物と比べて高い粘性特性を示す。図4より、分散液の増粘性はフッ素を構造中に含有させることにより飛躍的に改善できることがわかる。このように、化学組成、合成温度あるいは合成時間を変えることにより、合成ヘクトライト分散水溶液のレオロジー特性を制御できる。

表4に未処理、エチレングリコール(EG)処理お

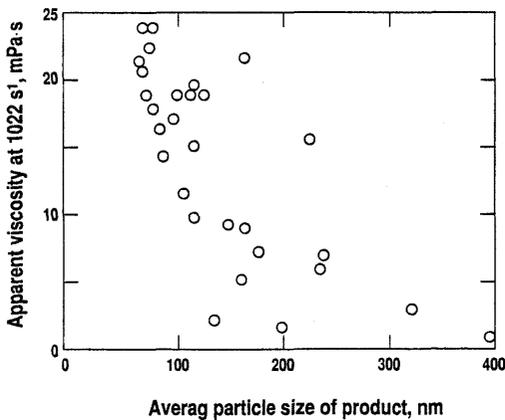


図3 29個の合成ヘクトライトの平均粒子径と2.5%分散水溶液のずり速度 1022 s^{-1} における見掛け粘度の関係

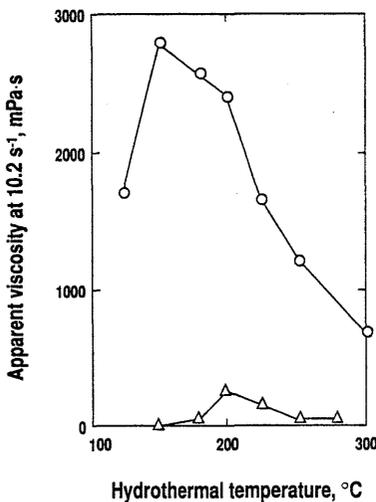


図4 合成ヘクトライト2.5%分散水溶液のずり速度 10.2 s^{-1} における見掛け粘度と水熱合成温度の関係 — フッ素イオン添加の効果 —

スラリー組成：○；Si:Ma:Li:Na:F = 8:5.4:0.6:0.7:3, △；Si:Ma:Li:Na = 8:5.4:0.6:0.7

および3時間真空排気した配向試料の001反射d値の変化を示す。未処理およびEG処理試料では水熱温度が低い合成ヘクトライト試料ほど大きい底面間隔を示し、225°C以上の温度で合成したものはほぼ一定のd値となっている。SMH(未処理試料)は合成ヘクトライトより更に大きい底面間隔を有する。EG処理したNa-スメクタイトは17.0Å程度の底面間隔を示すことが知られており、200°C以下の低温

表4 合成ヘクトライト(H)と天然ヘクトライト(DPI-AW)の底面反射の変化

試料	d (001) Å		
	未処理	EG処理	真空排気 3 h
SMH	21.5	不明瞭	不明瞭
H-01	18.8	23.9	不明瞭
H-02	17.4	20.0	不明瞭
H-05	17.3	18.5	不明瞭
H-09	14.3	17.4	11.8, 27.6
H-12	13.2	17.1	10.8, 28.5
H-13	13.5	17.2	10.8, 29.4
H-14	13.5	17.1	11.0, 29.4
H-15	13.6	17.1	11.3, 30.0
DPI-AW	14.7	17.1	10.0

合成試料では異常膨潤していることがわかる。真空排気して脱水することにより、通常のスメクタイトと同様にDPI-AWの底面間隔は、10.0Åに収縮しているが、合成ヘクトライトは特異な挙動を示す。すなわち、200°C以上の合成試料ではピークが2つに分離し、11Å前後および29Å前後の値の底面間隔を有する2つのピークが観察される²⁸⁾。この様に脱水によって底面間隔が特異挙動を示すことは、合成ヘクトライト層間に無機物質が存在しており、脱水後ピラーとして機能するため多孔体となると考えられる。窒素吸着測定結果から合成ヘクトライトの脱水によって形成された多孔体はメソポアおよびマイクロポアを有することがわかる。

合成スメクタイトは多孔性を示すための通常のピラー化操作を行うことなく、触媒として用いることができ2-プロパノールの脱水反応活性を示す。2価金属イオンとしてマグネシウムイオンのみを含有する合成3-八面体型スメクタイトを触媒として用いた場合は完全脱水反応が進行し、プロピレンが優先的に得られた²⁸⁾。一方、マグネシウムイオンをニッケルイオンに置換した合成3-八面体型Ni-スメクタイトでは重合反応が起きガソリン留分の炭化水素が得られた²⁹⁾。このように合成ヘクトライトを触媒として用いる場合、化学組成を変化させることで触媒活性を制御することができ、今後様々な反応への応用が期待される。また、ケイ酸塩層の陰電荷位置の相違により、触媒活性が異なることが見いだされている³⁰⁾。

高レベル放射性廃棄物の地層処分に際して、緩衝材としてベントナイトが有力視されている³¹⁾。ベントナイトは膨潤性から止水性が、およびイオン交換

能から核種の収着性が期待されている。Cs 収着性については3-八面体型スメクタイトより2-八面体型スメクタイトの方が大きく、更に同じ2-八面体型でも天然物より合成物の方が陽イオン交換容量が小さいにもかかわらず、高いKd値を示すことが報告されている³²⁾。

5. 合成スメクタイトから展開した機能性材料

5.1 スメクタイト有機複合体

スメクタイトのインターカレーション機能を活用してアルキル第四級アンモニウムカチオンを複合させて作成したスメクタイト有機複合体は強い親油性を示す様になり、トルエンなどの有機溶媒中で膨潤、分散してオルガノクレーコロイドを生成し、濃度が高くなるとゲルを形成する。ベントナイトを原料としたものは有機ベントナイト³³⁾と称され、塗料、印刷インキ、グリース、合成樹脂ペーストなどに用いられている。

親油性スメクタイトの特性を調べるため、ケイ酸塩層内の陰電荷位置の異なる合成ヘクトライトと合成サポナイトを用いて、ジメチル・ジアルキル・アンモニウムカチオンをインターカレートして有機複合体を合成した。図5はヘクトライト有機複合体とサポナイト有機複合体のトルエン中での粘性特性を示す³⁴⁾。左上に近い値ほど見掛け粘度が高く、チキソトロピー性が著しい。層電荷発現位置がケイ酸塩層の中心にあるヘクトライト分散液では極性活性剤としてメタノールを加えた場合、添加量が少量でも見掛け粘度の増加は著しい。一方、サポナイト分散液ではメタノールの添加効果は小さい。サポナイトの陰電荷発現位置はケイ酸塩層表面に近いので、有機物カチオンと強く結合して層の膨張が困難となり、安定したゲル構造を形成しにくいものと考えられる。

これまで商品化されている有機ベントナイトはトルエンなどの非極性溶媒に有効に機能するものが多いが、アルコール等の高極性有機溶媒に完全に分散し、良好な粘性特性を示す有機

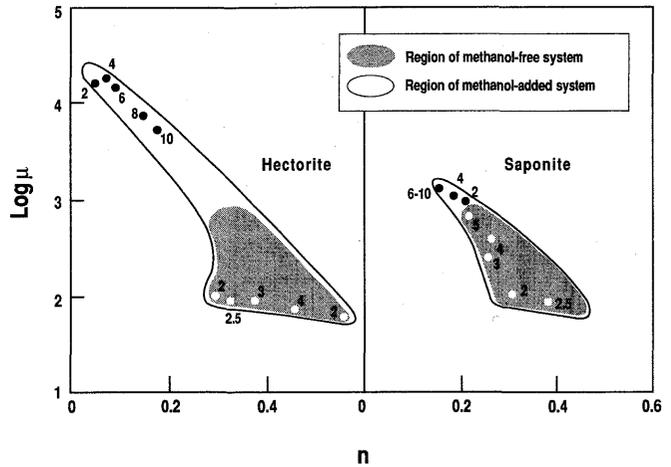


図5 合成スメクタイト-有機複合体のトルエン分散液の粘性特性

凝塑性流体に分類され、見掛け粘度 η_a (mPa·s) はずり速度 D (/s) に対して、 $\eta_a = \mu D^{n-1}$ ($1 > n > 0$) の関係にある。全体を領域として示したが、それぞれ一例のみ値を記した。○はトルエンのみに分散したときで添字は複合体濃度、●は複合体濃度5%で、トルエンにメタノールを添加した時のメタノール濃度を示している。

スメクタイト商品は知られていなかった。著者らはコープケミカル(株)社と共同で合成ヘクトライトにヒドロキシポリオキシエチレン基をインターカレートすることにより、アルコールやケトン等に分散し、増粘することのできる親油性スメクタイト製品(Lucentite SE)を開発している³⁵⁾。表5に本有機スメクタイトのメタノール、エタノールおよびジメチルホルムアミドに対する増粘特性を示す。水を添加することなしに高極性溶媒を増粘できることがわかる。塗料や化粧品等に含まれる有機溶媒は、作業環境あるいは使用環境の問題から高極性のものに移行しつつあり、これらの方面での使用が期待される。また、今までになかった特性を有する材料なので新しい使用法の開発も期待される。

表5 Lucentite SEの高極性有機溶媒に対する増粘効果(25℃)

剪断速度5.58 s ⁻¹ での見掛け粘度 (mPa·s)					
メタノール		エタノール		N, N-ジメチルホルムアミド	
濃度 (%)	粘度	濃度 (%)	粘度	濃度 (%)	粘度
2	230	2	23	3	16
3	1400	4	520	4	33
4	2500	6	2600	5	2000
5	13000	8	15000	6	30000
6	23000	10	33000		

B型粘度計で測定

表6 合成ヘクトライトH-02 (300°C加熱処理)およびメソポア多孔体OH-02 (600°C加熱処理)の比表面積, 細孔容積および平均細孔直径

試料	比表面積 m^2g^{-1}			細孔容積 cm^3g^{-1}			平均細孔直径 \AA		
	メソポア	マイクロポア	全ポア	メソポア	マイクロポア	全ポア	メソポア	マイクロポア	全ポア
H-02	214	381	532	0.147	0.082	0.228	27.4	10.3	17.1
OH-02	848	—	848	0.987	—	0.984	46.4	—	46.4

5.2 メソポア多孔体

スメクタイトの層間を自由に利用することが可能であれば, 理論的には $800\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 以上の高い比表面積を持つ二次元多孔体の開発が期待できる。スメクタイト層間にアルミニウムやジルコニウムの金属多核水酸化物イオンをインターカレートし焼成して金属酸化物の柱を立てた多孔体(ピラードクレ)が触媒や吸着剤として研究されている。金属酸化物を用いたピラードクレは細孔径が $7\sim 9\text{ \AA}$ 程度でファジャサイトと同じぐらいである。分子篩機能を有する多孔体としてはゼオライトが有名であり, その細孔径は 8 \AA 程度まであり, 10 \AA 以上の多孔体の開発が要望されている。

5章で述べた様に低温で水熱合成したスメクタイトは脱水することによって, ミクロ・メソポアを有する二元多孔体となる³⁷⁾。このシリケート含有ヘクトライトを有機複合化し, 焼成することによってメソポア多孔体となることを見いだしている(図6, 表6)。第四級アルキルアンモニウムカチオンを層間に導入することにより, 水熱合成反応でヘクトライト層間にインターカレートしていたシリケートが配置を完全に变化させて層間を更に拡大するような大きいピラーとして機能することが示唆されている³⁷⁾。

表7は水熱処理で作製した合成ヘクトライトに有機物を複合させて得られたメソポア多孔体とあらかじめ第四級アルキルアンモニウムカチオンをスラリーに添加して水熱合成時に複合化させて得られたメソポア多孔体の細孔特性の比較を示す。水熱合成温度が 200°C までは両者ともほぼ同様な細孔特性を有するメソポア多孔体となっている。しかしながら水熱合成温度が $225\sim 300^\circ\text{C}$ では両者の特性は異なってくる。すなわち, 前者では水熱合成ヘクトライトの含有シリケートの量が減少して³⁷⁾, それに伴って細孔容積が減少している。一方,

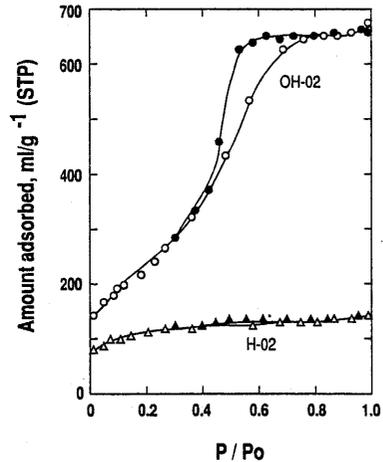


図6 合成ヘクトライトH-02 (300°C加熱処理)およびH-02より作製したメソポア多孔体OH-02 (600°C加熱処理)の -196°C における窒素ガスの吸・脱着等温線

表7 製造法の異なるメソポア多孔体の細孔特性—水熱合成温度の影響

試料	水熱合成温度 $^\circ\text{C}$	比表面積 m^2g^{-1}	細孔容積 cm^3g^{-1}	平均細孔直径 \AA
OH-01	125	738	0.779	42.2
OH-02	150	848	0.984	46.4
OH-05	180	560	0.622	44.4
OH-10	200	410	0.598	58.3
OH-12	225	261	0.243	37.2
OH-15	300	229	0.255	44.5
P62	125	820	0.931	45.4
P63	150	751	0.804	42.8
P64	175	673	0.792	47.1
P65	200	576	0.767	53.3
P66	225	477	0.752	63.0
P67	250	340	0.727	85.4
P68	275	252	0.791	125
P69	300	220	0.724	132

OH-01~OH-15: 合成ヘクトライトに有機物を複合させた後, 600°C , 1h加熱処理
P62~P69: 有機物を水熱合成時に複合させた後, 600°C , 1h加熱処理

後者では細孔容積は減少せず, 平均細孔径が大きくなっているのがわかる。これは 225°C 以上の水熱合成時に有機物が共存する場合にはピラーとなる層間シリケートの粒子成長が起きることを示すものと考

えられる。いずれにしても後者の場合は水熱合成温度を変化させることにより、細孔径をコントロールすることが可能である。

図7に合成スメクタイトから得られたメソポア多孔体のビタミンEの分離特性を示す。この様に細孔径の小さいゼオライトでは取り扱うことが困難な大きな有機分子を対象とする分離や触媒・触媒担体として有望な多孔体が合成スメクタイトより開発可能と考えられる。

5.3 蛇紋石/サポナイト型混合層鉱物

雲母/スメクタイトなどの様々な混合層鉱物が天然には存在することが知られているが、良質なものは少量しか産出せず、工業材料としては殆ど省みられていない。しかしながら、大部分の混合層鉱物は非膨潤層と膨潤層が混在して積層した構造を有する特異な素材であり、両者の特性を合わせ持っているため、混合層構造を制御することによって新たな機能の発現が期待される。すでに水熱合成によって新規の蛇紋石/サポナイト型混合層化合物が合成されており³⁷⁾、混合層鉱物はスメクタイト系新素材の一つとして今後の進展が楽しみな材料と考えられる。

蛇紋石とサポナイトの積層比をかえた蛇紋石/サポナイト型混合層鉱物を合成したところ、層構造中に蛇紋石が入っても水に容易に分散して増粘効果を示すことが判明した(表8)。合成スメクタイト(表2)に比べると蛇紋石/サポナイト型混合層鉱物の水分散液での増粘効果は小さいが、合成スメクタイトでは認められていない様な新しい性質が発現している。たとえば、表9にみられる様に海水、水酸化ナトリウム溶液あるいは塩酸溶液中で特異な増粘効果を示し、新たな使用方法の展開が考えられる。また、この新規混合層鉱物は合成スメクタイトと同様に多孔体としての性質も示し、触媒や吸着剤としての用途も期待される。

6. 終わりに

以上紹介してきた様に、我国では工業的に有用な種々の興味ある特性を有する合成スメクタイトを工業材料として提供しようとする段階にさしかかりつつある。1930年代初期に端を発し

トコフェロール ($\alpha, \beta, \gamma, \delta$)
 α : 5,7,8-trimethyl-tocol
 β : 5,8-dimethyl-tocol
 γ : 7,8-dimethyl-tocol
 δ : 8-methyl-tocol

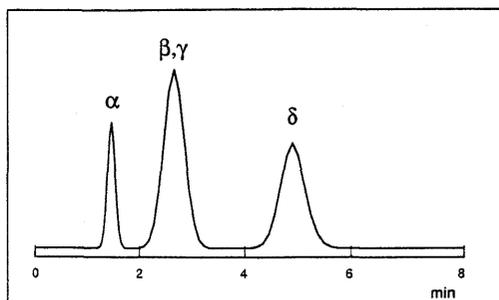
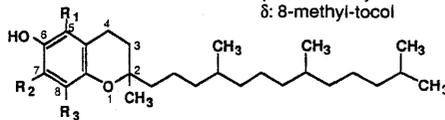


図7 メソポア多孔体を高速液体クロマトグラフィーの固定相に用いたときのビタミンEのクロマトグラム

カラム: ϕ 2.1 \times 250 nm, 移動相: *n*-ヘキサン/2-プロパノール=100/0.6, 流速 2ml/min, 検出: Ex 295 nm, Em 340 nm

表8 蛇紋石/サポナイト混合層鉱物のレオロジー特性 (25°C)

試料	レオロジー特性(2.5%分散液)					
	見掛け粘度(mPa·s)	見掛け粘度(mPa·s)	塑性粘度(mPa·s)	降伏値(h Pa)	ゲル強度(h Pa)	ゲル強度(h Pa)
	1022 s ⁻¹	10.2 s ⁻¹			10 s	600 s
蛇紋石/サポナイト=1/1	575	12	5	6.7	11.0	20.6
蛇紋石/サポナイト=2/1	50	4	3	1.2	0.5	2.9
蛇紋石/サポナイト=1/3	400	11	5	5.3	3.8	12.4
Kunipia F	25	8	7	1.0	1.0	0.5

Fan VG メータで測定

表9 蛇紋石/サポナイト混合層鉱物の海水、水酸化ナトリウム溶液および塩酸溶液中での増粘効果 (25°C)

試料	溶液	濃度(%)	見掛け粘度(mPa·s)		
			3.96 s ⁻¹	15.8 s ⁻¹	79.2 s ⁻¹
蛇紋石/サポナイト=2/1	海水	8	2100	660	—
Kunipia F	〃	8	25	5	—
蛇紋石/サポナイト=1/1	1 N-NaOH	8	650	159	39
蛇紋石/サポナイト=2/1	〃	3	670	113	34
Kunipia F	〃	8	33	9	4
蛇紋石/サポナイト=1/1	1 N-HCl	10	129	50	14
蛇紋石/サポナイト=1/3	〃	8	490	147	37
Kunipia F	〃	10	40	12	6

B型粘度計で測定

た天然での生成条件の解明という鉱物学的研究が、工業的合成法として展開してきて花開きつつあると言える。今後は合成スメクタイトのインターカレーション機能などを応用することによる新たな機能性素材の創製などの果実が稔り、更には新たなシーズ(種)が蒔かれんことを期待したい。

近年のスメクタイト関連材料の研究開発に対する関心の高まりを背景に、平成3年5月にスメクタイト研究会が発足している。30社の企業を含む62機関の研究者・技術者で組織され、事務局は東北工業技術研究所内に設置されている。スメクタイトに関心のある方の参加をお願いしたい。

文 献

- 1) 鳥居一雄, ニューセラミックス, Vol. 6 (No. 1), 41~45 (1993).
- 2) R. H. Ewell and H. Insley, *J. Research Natl. Bur. Stand.*, **15**, 173 (1935).
- 3) M. Koizumi and R. Roy, *Am. Mineral.*, **44**, 788 (1959).
- 4) D. Roy and R. Roy, *Am. Mineral.*, **40**, 147 (1955).
- 5) J. T. Iiyama and R. Roy, *Clays Clay Miner.*, **10**, 4 (1963).
- 6) B. Siffert, *Mem. Serv. Carte Geol. Als. Lorr.*, **21**, 86 (1962).
- 7) A. Decarreau, *Bull. Miner.*, **103**, 579 (1980).
- 8) 大塚良平, 坂本尚史, 鈴木 滋, 篠田晋治, 興水 仁, 鉱物学雑誌, **14**, 170 (1979).
- 9) 坂本尚史, 興水 仁, 大塚良平, 鉱物学雑誌, **15**, 特別号, 55 (1981).
- 10) W. T. Granquist and S. S. Pollack, *Clays Clay Miner.*, **8**, 150 (1960).
- 11) バーバラ・スーザン・ニューマン, 特公昭46-813 (1971).
- 12) 近藤三二, 古賀 慎, 足立昌義, 兼子正幸, 特公昭63-6486 (1988).
- 13) 鳥居一雄, 浅賀 質, 堀田正巳, 特公昭61-012848 (1986).
- 14) K. Torii and T. Iwasaki, *Clay Science*, **7**, 1-16 (1987).
- 15) 鳥居一雄, 浅賀 質, 堀田正巳, 特公昭63-6485 (1988).
- 16) K. Torii and T. Iwasaki, *Chem. Lett.*, **1986**, 2021-2024.
- 17) 中澤忠久, 薄井耕一, 小川政英, 佐藤悌治, 田中正範, 中田 斉, 特公平5-59843 (1993).
- 18) 小川政英, 佐藤悌治, 佐藤悌治, 高橋範行, 特公平6-39323 (1994).
- 19) 鳥居一雄, 岩崎孝志, 特公平5-069769 (1993).
- 20) K. Torii and T. Iwasaki, *Chem. Lett.*, **1988**, 2045-2048.
- 21) 薄井耕一, 佐藤悌治, 佐藤悌治, 特公平5-13889 (1993).
- 22) 鳥居一雄, 岩崎孝志, 特公平5-069770 (1993).
- 23) K. Torii, T. Iwasaki, Y. Onodera and Y. Nishiyama, *J. Ceramic Soc. Jpn.*, **100**, 363-372 (1992).
- 24) 古賀 慎, 特開昭63-182213 (1988).
- 25) J. T. Klopogge, A. M. J. Eerden, J. B. H. Jansen, J. W. Geus and R. D. Schuiling, *Clays Clay Miner.*, **41**, 423-430 (1993).
- 26) 富田克利, 河野元治, 山根久典, スメクタイト, Vol. 4 (No. 1), 24-37 (1994).
- 27) 鳥居一雄, 岩崎孝志, 小野寺嘉郎, 島田昌彦, 日化, 1989, 345-351.
- 28) E. Suzuki, S. Idemura and Y. Ono, *Applied Clay Science*, **3**, 123-134 (1988).
- 29) Y. Nishiyama, M. Arai, S. Guo, N. Sonehara, T. Naito and K. Torii, *Applied Catalysis*, **G. 95**, 171-181 (1993).
- 30) 卜部和夫, 平成5年度工業技術院集中移動型研究室「メソポー多孔体材料の設計技術」講演要旨, 18-19 (1993).
- 31) 佐藤 努, 日本原子力学会誌, **36**, 405-412 (1994).
- 32) 小野寺嘉郎, 岩崎孝志, 林 拓道, 鳥居一雄, 三村均, 秋葉健一, 放射性廃棄物研究, **1**, 53-64 (1994).
- 33) 近藤三二, 粘土科学, **21**, 1-13 (1981).
- 34) T. Iwasaki, Y. Onodera and K. Torii, *Clays Clay Miner.*, **37**, 248-257 (1989).
- 35) 岩崎孝志, 林 拓道, 鳥居一雄, 関本貴裕, 藤崎敏和, 池上元之, 石田雄太郎, 特開平6-24732 (1994).
- 36) K. Torii, T. Iwasaki, Y. Onodera and K. Hatakeda, *Chemistry of Microporous Crystals*, 81-77, Elsevier and Kodansha, Tokyo (1991).
- 37) 鳥居一雄, 岩崎孝志, 嶋名武雄, 長瀬多加子, 小野寺嘉郎, 第38回粘土科学討論会講演要旨集 (1994).

New Development in Hydrothermally Synthesized Smectites

Kazuo TORII

Tohoku National Industrial Research Institute

Because of their cation-exchange properties, their ability to swell and disperse in water and to form from organic and inorganic inter layer complexes, smectites have been of interest as the

possible materials for industrial applications. Recently in Japan, four chemical companies have been prepared synthetic trioctahedral smectites such as hectorite, saponite and stevensite as industrial raw materials. Dispersions of these synthetic materials show good rheological properties compared with natural smectites and, on heating, form porous materials with micro pores and meso pores. Several hydrothermal synthesis methods of smectites, including industrial production processes, are reviewed here. Moreover, some novel attractive materials, such as organophilic hectorites possessing ability to disperse in highpolar organic solvents, mesoporous materials having exceptionally large surface areas, and serpentine/saponite interstratified mineral, are prepared from synthesized smectites.

Key words: Synthesized smectite, Hydrothermal, Dispersions, Mesoporous, Organophilic, Hectorite.