

## 《解説》

## Clinoptiloliteの水熱合成

里川重夫

東京ガス株式会社基礎技術研究所

Clinoptiloliteは天然に多く存在するゼオライトの一種で、わが国の鉱物資源としても重要なゼオライトである。しかし、これまで人工的に合成することは困難で、いくつかの研究例も再現性に乏しいと考えられてきた。著者らは過去の研究例をもとに原料の均一混合に着目して詳細な検討を行ったところ、純粋な(K, Na)-clinoptiloliteを合成できる条件を見出した。本解説ではclinoptiloliteの合成条件について述べる。

## 1. はじめに

Clinoptiloliteは $7.6 \text{ \AA} \times 3.0 \text{ \AA}$ の10員環と $4.6 \text{ \AA} \times 3.3 \text{ \AA}$ の8員環の2種類の細孔を有するゼオライトで、その結晶構造はheulanditeと同一(HEU type<sup>1)</sup>)である。ClinoptiloliteはNa端成分での典型組成が $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ で表されるゼオライトで、heulandite(典型組成： $\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ )と比較すると、高シリカ型で加熱による収縮相を持たないという相違点がある。Clinoptiloliteとheulanditeは同一構造でありながらイオン置換や熱的性質については大変複雑であり不明な点も多い<sup>2)</sup>。

Clinoptilolite-heulanditeグループの合成研究はKoizumi and Roy<sup>3)</sup>によるCa-heulanditeの合成に始まりいくつかの報告はあるが、一般に合成が困難なため研究は遅れていた。しかし、heulanditeについては高温(230–450℃)、高圧(1000気圧)条件下での系統的な研究が行われており<sup>4)</sup>、本誌にも解説記事があるので参考にされたい<sup>5)</sup>。一方、clinoptiloliteの合成された例は僅かで系統的な研究はない。本稿では、これまでのclinoptiloliteの研究例を紹介し、さらに最近筆者らが行った合成研究について述べる。

## 2. Clinoptiloliteの合成研究史

Clinoptilolite様の結晶を最初に合成したのは1963年のAmes<sup>6)</sup>で、Li系ゲル( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$ )を用い250–300℃、2–5日間の条件で合成している。天然物と同じNa, K型のclinoptiloliteを最初に合成したのはGoto<sup>7)</sup>で、 $(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2$  ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}=1$ )の

原料を弱アルカリ溶液中(pH=7.9) 200℃、25日間の条件で合成している。ほぼ同時にHawkinsら<sup>8)</sup>は特定の組成の火山灰質の原料( $0.4 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0.5 \text{ K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10.4 \text{ SiO}_2 \cdot 1.9 \text{ H}_2\text{O}$ )を用い、炭酸ナトリウムと炭酸カリウムの混合溶液中で143℃、10日間の条件で合成している。両者で共通している点は、原料組成が1種類であることと、原料中にはほぼ等モルのNaイオンとKイオンが存在し、比較的低温で長時間かけて合成していることである。これに対しChi and Sand<sup>9)</sup>は種晶を添加することで、Na又はK端成分のclinoptiloliteを合成した(表1)。また、反応速度の温度依存性から結晶化の活性化エネルギーを計算し、Na-clinoptiloliteは $13.8 \text{ kcal gmol}^{-1}$ 、K-clinoptiloliteは $14.5 \text{ kcal gmol}^{-1}$ であり、mordeniteの $15.0 \text{ kcal gmol}^{-1}$ より低温安定相であることを示した。しかし、単一相を得るには10%もの種晶を添加しており、合成条件も系統的には示されていない。以上の3つの研究報告では原料組成は異なっているが、いずれもmordeniteの生成領域<sup>10)</sup>の境界線付近でclinoptiloliteが生成している。筆者ら<sup>11, 12)</sup>は、これらの組成領域を中心に原料混合物の均一混合を考慮した実験を行ったところ、純粋な(K, Na)-clinoptiloliteの合成に成功した。また種晶を用いた実験では、かなり広い領域でclinoptiloliteが再現性良く合成できることを見出した。以下にclinoptiloliteの結晶化条件とその性質について述べる。

## 3. 合成方法

水熱合成は所定の組成に調製した原料混合物を自

表1 Sandらの合成条件と生成物

原料組成 NaOH/KOH/Al(OH) <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	種晶 (wt%)	温度 (°C)	時間 (h)	生成物
2.1:0:1:5:52.5	10	120	300	Na-clinoptilolite(100%)
2.1:0:1:5:52.5	10	140	64	Clinoptilolite(90%) Mordenite(10%)
1.68:0:1:4:42	10	175	15	Clinoptilolite(50%) Gismondine(20%) Mordenite(5%)
0.53:1.57:1:5:52.5	0	175	76	Clinoptilolite(75%) Mordenite(10%) Phillipsite(5%)
0:2.1:1:5:52.5	1	175	94	Clinoptilolite(95%) K-feldspar(5%)
0:2.1:1:5:52.5	10	195	37	K-clinoptilolite(100%)

生蒸気圧下で加熱、攪拌することで行う。原料混合物は市販の試薬(NaOH, KOH, Al(OH)<sub>3</sub>)を混合、加熱溶解して透明な溶液にした後、反応性の高いシリカ原料(ニップシルVN-3:日本シリカ工業社製)と蒸留水を混合して調製する。種晶を添加する場合は蒸留水を除く原料重量の1wt%にあたる種晶を添加する。種晶には天然 clinoptilolite (島根産)を種晶に用いて合成した clinoptilolite を用いた。原料混合物は 100 cm<sup>3</sup> 程度の反応容器に充填した後、120-180 °C の恒温器の中で回転させながら所定時間保持することで、温度や組成の均一性を保ちながら水熱反応を進行させる。比較実験として、反応容器を恒温器中で静置した場合や、原料の加熱溶解を行わない場合も検討しているが clinoptilolite は生成していない。

#### 4. 結晶化条件

種晶を用いないで合成を行う場合は、反応温度が 150 °C の場合のみ clinoptilolite が生成する。K/

(K+Na)=0.5 及び H<sub>2</sub>O/Si=25 の条件で、Si/Al 比及び (K+Na)/Si 比を変化させて行った実験の、原料組成と生成物(150 °C - 6 日間水熱処理)との関係を図1に示す。かなり限られた領域ではあるが、2つのポイントでほぼ単一相の結晶が得られる。低 Si/Al 条件でのポイント(条件1)は ferrierite と phillipsite の領域と接し、高 Si/Al 条件でのポイント(条件2)は mordenite と phillipsite の生成領域と密接な関係がある。次に Si/Al 比と (K+Na)/Si 比は条件1のポイントのままで、K/(K+Na) 比を変化させた場合の生成物の XRD パターンを図2に示す。K/(K+Na) ≥ 0.75 の場合は結晶化しておらず、逆に K/(K+Na) = 0.25 の場合は ferrierite との混合物であり、K/(K+Na) = 0.0 の場合は mordenite のみが結晶化していることがわかる。従って、Na イオンのみでは mordenite の生成領域であり、clinoptilolite の結晶化には K イオンの存在が重要である。

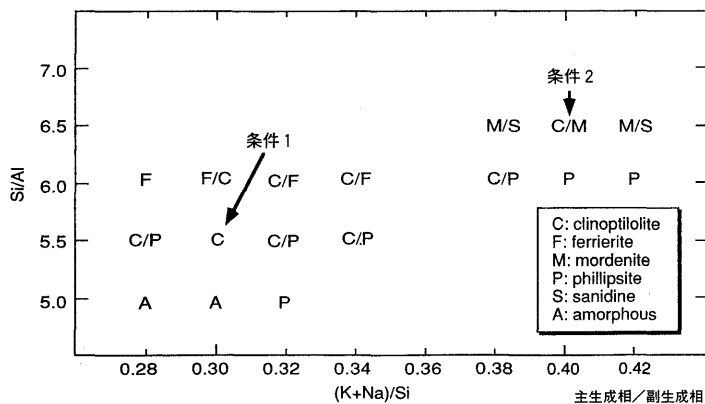


図1 原料の化学組成と生成物との関係(150 °C - 6 日間)

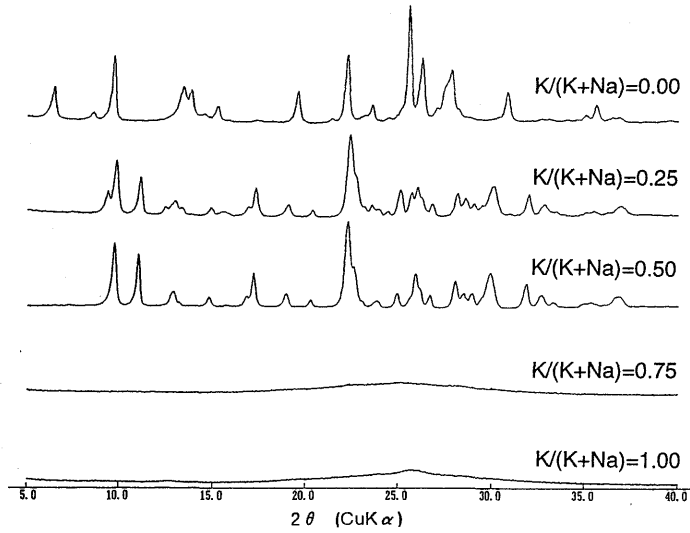


図2 K/(K+Na)比を変化させた場合の生成物のXRDパターン

一方、1 wt%の種晶を添加して合成した場合は、120℃から180℃までの反応温度領域で単一相のclinoptiloliteを結晶化させることができる。図3に各温度条件での結晶化曲線を示す。150℃での結晶化曲線では、種晶無しでは結晶化が始まるまで（誘導期間）に4日間かかるが、種晶を添加した場合は24時間に短縮される。さらに180℃の場合は12時間で結晶化が始まり24時間で終了する。種晶を添加する場合はclinoptiloliteが結晶化する原料組成領域も大幅に拡大する。図4に180℃で24時間水熱処理を行った場合の生成物を示す。種晶を添加しない場合に比べて広い領域でclinoptiloliteが生成している。また、その生成領域は種晶無添加での2つの生成ポイント(条件1, 2)を中心とした領域である。この場合も周辺の生成物は高Si/Al比側にferrieriteとmordeniteが、低Si/Al側にphillipsiteが生成しており種晶無添加の場合と同様である。

5. 合成 clinoptilolite の性質

Clinoptilolite と heulandite は同一の構造であり、XRD パターンだけでは同定ができない。そこで以前からこれらの違いについて議論されているが、両者が連続的に変化するものなのか、不連続で全く別のものなのかは明確ではない。1960年にMason and Sand<sup>13)</sup>は両者の関係について  $(Na+K) > Ca$  であれば clinoptilolite であると提案した。一方、Mumpton<sup>14)</sup>は熱安定性の違いから、450℃で一晩以上加熱しても構造を維持できるのが clinoptilolite、

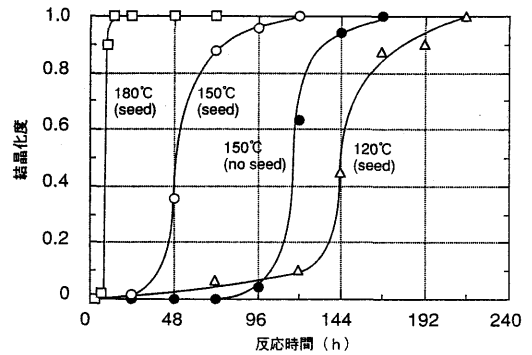


図3 各条件での結晶化曲線

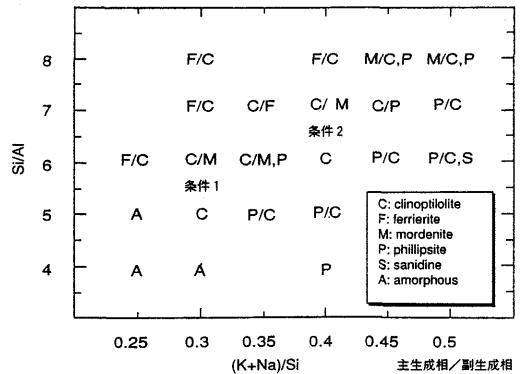


図4 原料組成と生成物との関係 (種晶添加, 180℃ - 24時間)

そうでないものが heulandite と提案した。さらに Boles<sup>15)</sup> は  $Si/Al > 4$  であれば clinoptilolite,  $Si/Al < 4$  であれば heulandite と分類することを提案した。現在では Mumpton の提案が一般的に用いられている。加熱変化を比較すると, clinoptilolite は 700℃ 程度まで著しい構造変化はないが, heulandite は 230℃ 付近で収縮相に変化し, 300℃ 付近では DTA 曲線に非晶質化にともなう明瞭な吸熱ピークが現れ, 450℃ では構造が崩壊する<sup>16)</sup>。

ここで筆者らの合成した結晶の性質について述べる。代表的な結晶として種晶無しで合成(条件 2)した結晶の FE-SEM 写真を図 5 に示す。ご記憶の方も多いと思われるが, 本写真は以前にも本誌の表紙裏を飾らせて頂いた。電子線回折の結果から板状結晶の広い面は (010) 面であり, 天然の heulandite / clinoptilolite と同様の形態である<sup>16)</sup>。同結晶の加熱変化を調べたところ, DTA 曲線には 300℃ 付近の明瞭な吸熱ピークはなく, 700℃ -12 時間加熱処理後も結晶構造を維持していることから, 同結晶は clinoptilolite と同定できる。種晶無しで合成(条件 1 及び条件 2)した clinoptilolite と天然サンプルの

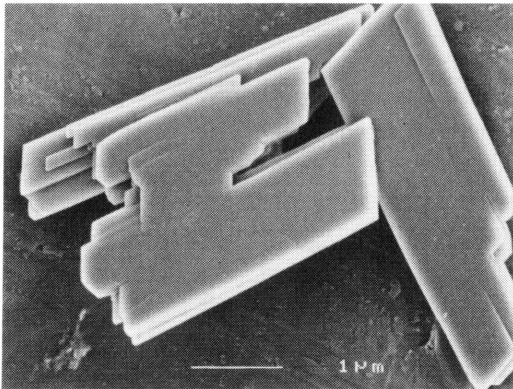


図 5 合成 clinoptilolite の SEM 写真

化学組成を単位格子あたりの原子数で示す(表 2)。単位格子あたりの骨格金属原子サイト (36 T/u.c.) のうち Si, Al の構成比率を比較すると, 条件 1 では  $(29Si + 7Al) / u.c.$  の組成の結晶が, また条件 2 では  $(30Si + 6Al) / u.c.$  の組成の結晶が得られている。2つの生成ポイントはともに Si と Al が整数比をとる値であり, 安定な構造を得るためのポイントであると考えられる。Si/Al 比に関して clinoptilolite と heulandite の典型組成から考えると, 条件 2 で得られた生成物は clinoptilolite の典型組成であり, 条件 1 で得られた結晶は clinoptilolite と heulandite の中間的な組成である。また交換性カチオンとしては K イオンが選択的に取り込まれている。

現在, 合成 clinoptilolite を用いた研究は始まったばかりである。合成 clinoptilolite は単に化学組成が純粋であるだけでなく, イオン交換性や耐熱性, 固体酸としての性質についても天然のサンプルより優れていると考えられる<sup>17, 18)</sup>。

## 6. おわりに

本稿では主に clinoptilolite の合成方法に関して紹介してきた。最近のゼオライトの合成研究は有機化合物を用いた新規構造の合成が盛んであるが, 天然ゼオライトの中にも合成されていないものや合成の困難なものは少なくない。これまで水熱合成では難しいと言われてきた clinoptilolite も, 僅かな実験手法の工夫で生成領域が明らかになり安定的な合成も可能になった。これは天然ゼオライトの成因等を知る上でも重要であるし, また純粋な clinoptilolite の物性を知る点でも重要である。もちろん, イオン交換などにより触媒, 吸着分離など工業分野での応用も可能であり, 天然サンプルでは得られない特性の発現も期待したい。

表 2 生成物と天然試料の単位格子あたりの原子数(O=72 基準)

	合成 clinoptilolite		天然 clinoptilolite (Arizona, USA)	天然 heulandite (Maharashtra, India)
	条件 1	条件 2		
Si	29.1	30.0	30.1	27.6
Al	6.90	6.05	5.91	8.45
Na	1.80	1.27	2.93	0.95
K	4.97	5.49	2.36	0.12
Ca	n.d.	n.d.	0.45	3.52
Si/Al	4.22	4.95	5.16	3.26
K/(K+Na)	0.73	0.81	0.45	0.11

## 謝 辞

本稿で紹介した合成実験は東ソー株式会社南陽研究所で行ったものであり、ご指導いただいた板橋慶治博士及び実験をサポートしていただいた南陽研究所の方々に感謝致します。

## 参 考 文 献

- 1) W. M. Meier, D. H. Olson and Ch. Baerlocher, *Atlas of zeolite structure types*, Elsevier (1990).
- 2) A. Alietti, *Amer. Miner.*, **57**, 1448-1462 (1972).
- 3) M. Koizumi and R. Roy, *Jour. Geol.*, **68**, 41-53 (1960).
- 4) 中島和一, 松末ルミ, 粘土科学, **30**(1), 31-38 (1989).
- 5) 中島和一, ゼオライト, **7**(4), 1-6 (1990).
- 6) L. L. Ames, Jr., *Am. Miner.*, **48**, 1374-1380 (1963).
- 7) Y. Goto, *Am. Miner.*, **62**, 330-331 (1977).
- 8) D. B. Hawkins, R. A. Sheppard and A. J. Gude, 3rd, *Natural Zeolites*, ed. by L. B. Sand and F. A. Mumpton, Pergamon (1978), pp. 337-343.
- 9) C.-H. Chi and L. B. Sand, *Nature*, **304**, 255-257 (1983).
- 10) K. Itabashi, T. Fukushima and K. Igawa, *Zeolite*, **6**, 30-33 (1985).
- 11) S. Satokawa and K. Itabashi, *Microporous Mater.*, **8**, 49-55 (1997).
- 12) M. Kato, S. Satokawa and K. Itabashi, *Progress in Zeolite and Microporous Materials*, ed. by H. Chon, S.-K. Ihn and Y. S. Uh, Elsevier (1997), pp. 229-235.
- 13) B. Mason and L. B. Sand, *Am. Miner.*, **45**, 341-350 (1960).
- 14) F. A. Mumpton, *Am. Miner.*, **45**, 351-369 (1960).
- 15) J. R. Boles, *Am. Miner.*, **57**, 1463-1493 (1972).
- 16) G. Gottardi and E. Galli, *Natural Zeolites*, Springer-Verlag (1985), pp. 256-284.
- 17) 里川重夫, 加藤正直, 板橋慶治, 第12回ゼオライト研究発表会講演予稿集(1996), 171-172.
- 18) 里川重夫, 山関憲一, 星文之, 内田洋, 日本化学会第72春季年会講演予稿集(1997), 534.

## Hydrothermal Synthesis of Clinoptilolite

Shigeo SATOKAWA

Fundamental Technology Research Laboratory, Tokyo Gas Co., Ltd.  
16-25, Shibaura 1-chome, Minato-ku, Tokyo 105, Japan

Clinoptilolite is one of the most abundant zeolites in nature. However, it was very difficult to obtain the artificial crystals in laboratory, and there were only a few paper concerning to the synthesis of clinoptilolite. Recently, single phase (K, Na)-clinoptilolite was crystallized without seed crystals through the homogeneous mixing of a reactant mixture during reaction. The synthetic conditions, temperatures and chemical compositions of the reactants, were expanded into wide ranges in the case of syntheses with seed crystals.

Key words: Zeolite, Clinoptilolite, Hydrothermal synthesis, Crystallization, Reactant mixture, Heulandite.