ヘクトライト無機層間化合物の特性

Properties of hectorite-inorganic interlayer complexes

岩 崎 孝 志 (Takashi Iwasaki)*
鳥 居 一 雄 (Kazuo Torii)*

Hectorite-inorganic interlayer complexes were synthesized from a slurry having hectorite composition (Si:Mg:Li:Na=8:5.4:0.6:0.7) under hydrothermal conditions of temperature between 125° and 300°C, autogenous water vapour pressure and duration time of 2 h. These complexes were examined by X-ray powder diffractometry, and chemical, thermal, and specific surface area (SSA) analyses. On dehydration, low temperature synthesized complexes formed porous materials which were characterized by nanometer-size pores, large SSAs, and high thermal stability. The SSAs, which were measured on the samples heated at 300°C, decreased from 376 to 110 m²g⁻¹ with increasing the formation temperature, and were correlated well ($r=0.99$) to the amount of low temperature dehydroxylation calculated from the thermogravimetric loss between 300° and 650°C. X-ray diffraction patterns of the samples dehydrated in vacuum at room temperature or in air at 300°-500°C showed abnormally large spacing reflections (ca. 27 Å), that were accompanied with reflection peaks from collapsed layers. These results suggest that unreacted Si-Mg gel particles are intercalated between the hectorite silicate layers.

1. はじめに

スメクタイトは雲母に類似した構造および化学組成を持つ層状珪酸塩であるが、同形置換の量が少なく陰電荷も雲母の1/3程度と小さいため、珪酸塩層と層間陽イオンとの間の結合は弱い。このためスメクタイトは水や他の溶媒で膨潤し、粒子径が非常に小さいため分散してゾル・ゲルを形成する。また、吸着能やイオン交換能を有し無機物あるいは有機物と層間化合物を形成するなど物理的・化学的に特異な性質を示す粘土鉱物である。

このスメクタイト層間に金属多核水酸化イオン、金属錯イオン、荷電ゾルなどをインターカレートし、更に焼成することにより無機層間架橋多孔体が合成されることはよく知られている(加藤・黒田, 1986)。これらのインターカレーションは通常イオン交換反応により達成されているが、pH、温度などの制御が煩雑であり、良好な多孔体の製造は容易ではない(Brindley and Semples, 1977)。

著者らは試薬を出発原料として用い、八面体シートにリチウムを含有する3-八面体型スメクタイトであ

るヘクトライトの水熱合成を行った(Torii and Iwasaki, 1987)。これらの性質を検討したところ低温条件下では層間に無機物を含有するヘクトライトすなわち「ヘクトライト無機層間化合物」が生成していることを見出した。このヘクトライト無機層間化合物はスメクタイトの性質を有するが、さらに焼成することにより多孔体としての性質が発現する。本報ではそれらの性質を検討し、形成機構を考察した。

2. 試料および測定方法

2-1. 試料

水ガラス、硝酸および塩化マグネシウムより調整したSi-Mg均質沈澱物に水酸化リチウムおよび水酸化ナトリウムを添加したヘクトライト組成のスラリーをオートクレーブ中で125~300°Cの所定温度自生圧力下で2時間水熱処理した。これらを80°Cで加熱脱水後粉碎したものを試料とした。

2-2. 測定方法

得られた試料は理学電機製X線回折装置RAD-IIBを用いてCuK α 線によりX線回折パターンを測定した。また配向試料を用いて3時間真空(約0.1

* 工業技術院東北工業技術試験所
〒983 仙台市苦竹4-2-1

(昭和63年1月30日受付
昭和63年3月18日受理)

Torr) 脱水処理, およびエチレングリコール (EG) 処理したもの, あるいは 100~700°C の間の所定温度で 1 時間加熱処理したものについても測定した。加熱減量測定は理学電機 (株) 製 DTA・TG 同時測定装置を用い, 昇温速度 20°C/min にて室温~1000°C の温度範囲で行った。BET 比表面積は Quantachrome 社製カウンターソーブ QS-7 を用い, 100~700°C で 20 min 加熱処理した試料について 1 点法で求めた。また細孔分布, 細孔直径および細孔容積は 300°C, 1 h 加熱試料について液体窒素温度における窒素吸着測定より求めた。化学組成はガラスビート法を用いた蛍光 X 線分析法により求めた。またメチレンブルー (MB) 吸着量は日本ベントナイト工業会標準試験方法 JBAS-107-77 (1977) により測定した。

3. 結 果

3-1. 試料のメチレンブルー吸着量, 透過率, 見かけ粘度及び比表面積

合成温度の異なる 8 試料のいくつかの特性を Table 1 に示す。原料の Si-Mg 均質沈澱物の 80°C 加熱乾燥物は全く MB を吸着せず陽イオン交換能を持たない

が, アルカリを添加し水熱処理した後では処理温度が高いほど MB 吸着量の値は大きくなっている。また 180°C 以上の温度の水熱合成で得られた試料は通常のス멕タイトと同様に水に容易に分散してゾルあるいはゲル溶液を形成する。分散水溶液の透過率と高ずり速度での見掛け粘度の間には正の相関が認められるが, これは試料の平均粒子径の違いに基づくと考えられる (Torii and Iwasaki, 1987)。

これらの試料は 300°C で 20 min の加熱処理によって 110~380 m²g⁻¹ のかなり大きい比表面積を示す。この値は MB 吸着量とは逆に低温で合成したものほど大きい。出発原料として用いた Si-Mg 均質沈澱物の比表面積は 375 m²g⁻¹ と高く, 水熱処理の温度の増加とともに多孔体としての性質が失われてゆき, 逆にス멕タイトとしての性質が次第に強く現れてきている。

3-2. 化学組成

Table 2 に出発原料スラリー及び合成試料の化学組成を原子比で示す。水熱合成温度が低いときには若干 Mg 量が高く, Li 比が低い傾向が認められるが原料スラリーの組成からはほとんど変化しない。

Table 1. Effect of hydrothermal temperature on the methylene blue (MB) adsorbed, transmittance (T), apparent viscosity (AV), and specific surface area (SSA) of samples compared with those of a Si-Mg precipitate

Sample	Hydro temp ^{a)} °C	MB adsorbed meq/100g	Trans ^{b)} %	AV ^{c)} mPa·s	SSA ^{d)} m ² g ⁻¹
Si-Mg precipitate	—	0	—	—	375
H-01	125	28	0.5	—	376
H-02	150	70	5	1	331
H-05	180	84	60	9	290
H-09	200	92	89	19	246
H-12	225	108	90	17	172
H-13	250	112	71	10	149
H-14	280	114	52	9	127
H-15	300	114	61	5	110

Samples were formed hydrothermally in the autoclave under autogenous water vapour pressure for 2 h.

a) Hydrothermal temperature.

b) Transmittance measured with 500-nm light transmitted through the 1% dispersion (water=100%).

c) Apparent viscosity at the shear rate of 1022/s measured on the 2.5% dispersion at 25°C with Fann VG viscometer.

d) Specific surface area measured on the samples heated at 300°C in the nitrogen streams for 20 min.

Table 2. Chemical composition of the starting slurry and samples calculated from chemical analyses (atomic ratio)

Sample	Si	Al	Mg	Li	Na	K
Starting slurry	4.00	—	2.70	0.30	0.35	—
H-01	3.99	0.01	2.78	0.26	0.36	0.01
H-02	3.99	0.01	2.81	0.20	0.33	0.02
H-05	3.99	0.01	2.78	0.18	0.42	0.02
H-09	3.99	0.01	2.74	0.24	0.29	0.02
H-12	3.98	0.02	2.69	0.27	0.34	0.01
H-13	3.98	0.02	2.68	0.27	0.31	0.01
H-14	3.98	0.02	2.67	0.25	0.34	0.01
H-15	3.99	0.01	2.64	0.27	0.31	0.01

3-3. X線回折

Fig. 1にH-01, H-09およびH-15のX線粉末回折結果を示す。天然産ヘクトライト (Brindley, 1980) と同様な d 値を示すが、高温で合成したものほど各反射の強度は増しシャープになる傾向が認められる。

Table 3に未処理およびEG処理試料に対する001反射の d 値を示した。未処理試料では低温で合成した試料ほど大きい底面間隔を示すが225℃以上で合成したものはほぼ一定の値を示す。EG処理においても同様の傾向があり、一般にEG処理Na-スメクタイトで

Fig. 1. X-ray powder diffraction patterns of a Si-Mg precipitate and samples H-01, H-09, and H-15.

Table 3. 001 spacings of samples

Sample	d(001)Å	
	UT ^{a)}	EG ^{b)}
H-01	18.8	23.9
H-02	17.4	20.0
H-05	17.3	18.5
H-09	14.3	17.4
H-12	13.2	17.1
H-13	13.5	17.2
H-14	13.5	17.1
H-15	13.6	17.1

a) Oriented samples dried at room temperature.

b) Ethylene glycol treated oriented samples.

は17.0 Å程度の底面間隔を有することが知られている (Lagaly, 1981) が, 200°C 以下の低温合成試料では異常に大きい値を示す。

Fig. 2 に 150°C および 225°C で合成したヘクトライト無機層間化合物 H-02 および H-12 の配向試料の加熱によるX線回折パターンの変化を示す。H-12 は良好に配向するが, H-02 の底面反射は明瞭でなく配向性も悪いいため 11, 02 あるいは 20, 13 のピークが認められる。

H-02 試料は加熱により 001 ピークは不明瞭となり, いわゆる delamination (Pinnavaia *et al.*, 1984) の状態に類似したパターンとなっている。700°C 加熱で層状構造に基因する反射は消滅し, エンスタタイトが生成する。

一方, H-12 試料では加熱温度が高くなるに従って, 001 反射の半価巾は増大し, 300°C 加熱では2つのピーク

Fig. 2. X-ray powder diffraction basal reflections of samples H-02 and H-12 after heat-treatment for 1 h. UT: untreated sample.

Fig. 3. X-ray powder diffraction basal reflections of sample H-12 measured in vacuum (about 0.1 Torr).

Fig. 4. Derivative thermogravimetric analysis (DTG) curves of samples H-02 and H-13 and the initial Si-Mg precipitate. Heating rate, $20^\circ\text{C}/\text{min}$; Sample weight, 20.0 mg.

クに分離し始める。低角側の反射の回折位置は加熱温度の上昇とともにさらに低角側へ移行するが500℃をこえると消滅する。逆に高角側の反射は加熱温度とともに d 値は10Å付近に収縮してゆく。600℃では雲母に類似した約10Åの底面間隔を示すシャープな整数反射のみとなる。700℃加熱では層構造に基因するピークは消滅し角閃石とエンスタタイトが生成している。

H-12について真空中で3h脱水させた場合のX線回折パターンをFig. 3に示す。脱水前には13.2Åであった001反射の d 値は真空排気による脱水に伴わない27Å及び10.6Åの2つのピークに分離しており、加熱脱水した場合のX線回折と同様な結果が得られた。

3-4. 加熱減量

Fig. 4に合成試料およびSi-Mg均質沈澱物の微分加熱減量(DTG)曲線を示す。室温~300℃にかけての層間水による大きい脱水ピークおよび700℃付近にヘクトライト構造水の脱水に相当する小ピークが観察される。300~700℃の間でも温度の上昇とともにわずかに連続して減量が認められる。Si-Mg均質沈澱物の場合、700℃付近のピークは存在せず300~800℃の間で徐々に減量するのが認められる。

Table 4に加熱による脱水量を層間水あるいは付着水(H_2O)と低温領域での構造水(L-OH)および高温領域での構造水(H-OH)に区別したときの値を示す。 H_2O とL-OHの境界温度は300℃とした。L-OHとH-OHの境界は明確でないが、DTG曲線から判断して700℃付近のピークの減量開始温度は650℃以上で

Fig. 5. BET surface areas of samples H-01, H-09, H-13, and H-15 as a function of heat-treatment temperature.

あり、L-OH の脱水は温度上昇に対してゆるやかであることから両者の境界温度を 650℃ とした。H₂O 量は低温で合成したものほど多い。また、OH 脱水が

Table 4. Water contents of a Si-Mg precipitate and samples (wt.%)

Sample	H ₂ O ^{a)}	Structural water	
		L-OH ^{b)}	H-OH ^{c)}
Si-Mg precipitate	21.4	5.3	1.1
H-01	17.9	4.4	1.6
H-02	15.7	3.4	2.0
H-05	16.1	3.1	2.3
H-09	15.4	2.7	2.8
H-12	15.0	2.0	3.1
H-13	14.6	1.4	3.2
H-14	13.5	1.0	3.2
H-15	13.1	1.0	3.3

- a) Calculated from the thermogravimetric loss between room temperature and 300℃.
 b) Low-temperature structural water calculated from the thermogravimetric loss between 300℃ and 650℃.
 c) High-temperature structural water calculated from the thermogravimetric loss between 650℃ and 850℃.

の状態で行われるとすれば、本実験で理想的にヘクトライトが生成した場合の試料の OH 脱水量は層間水をのぞいた重量に対して 4.6% と見積もられる。高温で合成した試料 (H-14, H-15) では L-OH と H-OH の総量はほぼそれに見合うが、低温で合成した試料ほど過剰な OH を含む。低温になるほど L-OH が増加するためであるが H-OH 量は逆に減少し Si-Mg 均質沈殿物の L-OH/H-OH 比に近づく。

3-5. 窒素吸着

300℃, 1 h 加熱試料について 1 点法により求めた比表面積の値 (Table 1) は水熱合成温度の上昇とともに低下する。

H-01, H-09, H-13 および H-15 の比表面積におよぼす加熱温度の影響を Fig. 5 に示す。比表面積はいずれの試料でも 300℃ 以上の加熱で低下する傾向を示したが、水熱合成温度の低い試料ほど高温まで高い値を維持している。

300℃, 1 h 加熱後の H-01 に対する液体窒素温度における窒素の吸・脱着曲線を Fig. 6 に示す。この吸着等温度は、Gregg and Sing (1982) による分類のうち I 型吸着に相当し、細孔径が小さいことを示唆している。またわずかにヒステリシスが認められる。

Fig. 6. Nitrogen adsorption-desorption isotherm at -196℃ for sample H-01.
 ○: adsorption; ●: desorption.

Table 5. Effect of hydrothermal temperature on the pore size distribution, average pore diameter and pore volume for samples H-01, H-09 and H-13

Sample	Hydro temp °C	SSA distribution, m^2g^{-1}					Average	
		Pore diameter, Å				Total	Pore diameter	Pore volume
		-20	20-30	30-40	+40		Å	$\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$
H-01	125	280.6	63.1	4.4	11.8	359.9	24.8	0.212
H-09	200	131.3	38.8	15.5	26.0	211.6	31.8	0.167
H-13	250	90.0	20.7	8.7	16.0	135.4	35.2	0.114

窒素吸着等温線から求められる細孔分布, 平均細孔直径および細孔容量の計算結果を Table 5 に示す。いずれの試料でも 20 Å 以下の細孔の比表面積に占める割合は高いが水熱合成温度の上昇とともに平均細孔直径は 24.8 から 35.2 Å へと大きくなり, 逆に細孔容量は 0.212 から 0.114 ml/g へ減少した。

4. 考 察

ここで示した 125~300°C の水熱合成温度の範囲では低温ほど比表面積が大きく高温ほどメチレンブルー吸着量で示されるイオン交換容量が増す。すなわち, 低温で合成した試料ほど原料の Si-Mg 均質沈澱物の多孔体としての性質を残している。しかし, これらは水熱合成により生成したスメクタイトと未反応物の単なる混合物としての性質として解釈はできない。

200~250°C で水熱合成した試料では常温真空下での脱水状態で X 線回折を測定すると通常のスメクタイトの脱水相である約 10 Å の反射に加え約 27 Å にも回折線が認められる。これは層間にアルカリイオン以外の物質も存在していることを示している。低温合成試料も反射は不明瞭であるが, 底面間隔は異常に大きく同様に考えることができる。水熱反応後の陽イオン組成は出発原料と変わらないこと, また, 27 Å の底面間隔から判断してこの層間物質は 17 Å 程度の高さを有するヘクトライト組成のものと推定される。Decarreau (1981) は水ガラスと塩化マグネシウムが反応し生成した沈澱物は 15 Å 程度の厚みをもつスメクタイト結晶核で構成されていることを報告している。この沈澱物と Fig. 1 における Si-Mg 均質沈澱物の X 線粉末回折パターンは非常に類似しており, 本報の Si-Mg 均質沈澱物中にも同様な結晶核が存在していると思われる。この Si-Mg 均質沈澱物とアルカリの水熱反応の過程で結晶核の一部は成長しヘクトライト珪酸塩層と

なり, 残りの結晶成長が進んでいない Si, Mg を含むゲルをその層間に取り込んだものと考えられる。

合成試料の 300°C 加熱処理後の比表面積と低温側の OH 脱水量 (L-OH) には相関が認められ (相関係数: $r=0.99$), このゲルが OH 基を含んでいることは明らかであるが, それは加熱処理温度変化に伴う比表面積の変化にも明確に現れている。比表面積は 300°C 加熱で最大値を示すが (Fig. 5), この温度は, 層間水および付着水の脱水が終了し, OH 脱水が始まる温度に相当する。また, 加熱温度の上昇とともに比表面積は低下し低温側 OH 脱水の終了する 600~700°C の加熱処理で 0 に近づく。すなわち, 層間のゲルの OH 脱水に伴って比表面積が低下しており Si-Mg 水酸化物ゲルがヘクトライト珪酸塩層を支える多孔体としての機能が発現していると考えられる。

低温で合成した試料の脱水に伴う層間での変化は X 線回折パターン (Fig. 2) 上明瞭ではない。これはヘクトライト珪酸塩層が未発達な状態では, 積層数が少なくかつ層間の Si-Mg ゲルの大きさも均一でないため層間の距離が不均一となり, 底面反射も明瞭でないと考えられる。しかし, 高温で合成した試料では 001 ピークの変化が良好に観察される。加熱処理による L-OH 脱水に伴い柱となるゲルは減少し, 全体的には 10 Å に縮まった部分が増すため比表面積は加熱温度の上昇に伴い減少する。最終的に層状構造が崩壊する直前には雲母に類似したシャープな X 線回折パターンを示すようになる。

また, 層間におけるゲルの分布は均一でない。加熱あるいは真空中の X 線回折パターンは層間が脱水して縮まった約 10 Å と Si-Mg ゲルを含む約 20~30 Å の底面間隔の異なった 2 種の層が segregation に近い不規則混合層構造 (Iwasaki and Watanabe, 1988) をとっていることを示している。すなわち Si-Mg ゲルが

Fig. 7. Schematic diagram for the effects of hydrothermal temperature (125–300°C) and heat-treatment temperature (about 300–600°C) on the formation of hectorite-inorganic interlayer complex and hectorite.

濃集した層が集まったドメインが存在すると考えられる。

それぞれの条件下での粒子の状態を一次元的な模式図として Fig. 7 に示した。未加熱状態では Si-Mg ゲルを含んで様々な底面間隔をもつ少数の層が積層したものが低温の水熱合成で生成する。一方、合成温度の上昇に従い積層数が増しゲルを含む部分が減少し、最終的にはヘクトライトになる。これらの物質を 300°C 程度の低温で加熱すると層間水あるいは付着水が除かれるためゲルを含む層の割合が大きい低湿合成物ほど比表面積は大きくなっている。加熱温度が上昇するのに伴って L-OH 脱水により Si-Mg ゲルが構造破壊さ

れあるいは他の物質、たとえばリチウムイオンと反応してヘクトライト珪酸塩層様の物質へと変化し、柱となる Si-Mg ゲルが減少するため比表面積も減少すると思われる。

Si-Mg ゲルがどのような構造を有するのか、あるいは加熱によるゲルの変化については現在検討中であり今後の問題としたい。

5. おわりに

微細な細孔を有する多孔体としての粘土層間化合物は触媒あるいは触媒担体としての利用が検討されており、出村ら (1986) はヘクトライト層間化合物が酸塩

基二元触媒として働きエタノールからブタジエンができることを報告している。本報で得られたヘクトライト層間化合物はこれまで報告されたもので耐熱性が高いとされているアルミニウム架橋フッ素ヘクトライト(中山ら, 1983)より 600℃ 以下では高い比表面積を示す。層間物質が Si-Mg 水酸化物ゲルである層間化合物の報告はなく、機能についても検討すべきことが多いが、本化合物は作製が容易であることから工業材料としての利用が期待される。

謝 辞 本研究をすすめるにあたって、元東北工業技術試験所浅賀 質氏及び堀田正己氏には実験の助力及び助言をいただいた。また、富士化学工業 ㈱ 奥村文男氏には試料の細孔分布などを測定していただいた。以上の方々に記して謝辞を表わす。

引用文献

- Brindley, G.W. (1980), Order-disorder in clay mineral structures. In *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification* (Brindley, G.W. and Brown, G. eds.) pp. 495, Mineralogical Society, London.
- Brindley, G.W. and Semples, R.E. (1977), Preparation and properties of some hydroxy-aluminum beidellites. *Clay Miner.*, **12**, 229-237.
- Decarreau, A. (1981), Cristallogenèse à basse température de smectites trioctaédriques par vieillissement de coprécipités silicométalliques de formule $(\text{Si}_{(4-x)}\text{Al}_x)\text{M}_3^{2+}\text{O}_{11}, n\text{H}_2\text{O}$, où x varie de 0 à 1 et où $\text{M}^{2+} = \text{Mg-Ni-Co-Zn-Fe-Cu-Mn}$. *C.R. Seances Acad. Sci.*, Ser. 2, **292**, 61-64.
- Gregg, S.J. and Sing, K.S.W. (1982), Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd ed. pp. 303, Academic Press, London.
- Iwasaki, T. and Watanabe, T. (1988), Distribution of Ca and Na ions in dioctahedral smectites and interstratified dioctahedral mica/smectites. *Clays Clay Miner.*, **36**, 73-82.
- 出村 智, 鈴木栄一, 小野嘉夫 (1986), 合成ヘクトライトの酸塩基触媒作用, 昭和 61 年度触媒研究発表会要旨, 38-39.
- 加藤忠蔵, 黒田一幸 (1986), 粘土層間化合物, 粘土科学, **26**, 292-305.
- Lagaly, G. (1981), Characterization of clays by organic compounds. *Clay Miner.*, **16**, 1-21.
- Pinnavaia, T.J., Ming-Shin Tzou, Landau, S.D. and Raythatha, R.H. (1984), On the pillaring and delamination of smectite clay catalysts by polyoxo cations of aluminum. *J. Mol. Catal.*, **27**, 195-212.
- Torii, K. and Iwasaki, T. (1987), Synthesis of hecto-rite. *Clay Sci.*, **7**, 1-16.
- 山中昭可, 沼田幸一, 服部 信 (1983), ケイ酸塩層間を酸化物粒子で架橋したミクロ多孔体の合成と性質, 第 27 回粘土科学討論会要旨, 76.