単結晶スメクタイトの超高压・高温水熱合成

無機材質研究所 中沢 弘基

Hiromoto NAKAZAWA: Hydrothermal synthesis of single crystals of smectite at very high pressure and temperature.

Single crystals of smectite have been synthesized by quenching a hydrous melt at very high pressure and temperatures (e.g. 5.5 GPa and 1600°C). The starting material was a glass with composition of a dehydrated smectite. A dominant phase of the quenched products was smectite identified by X-ray diffraction before and after intercalation of ethyleneglycol. Thin fragments of the smectite cleaved by water for electron microscopic observation were single crystals in the forms of extremely thin ribbons, laths and plates having partly hexagonal edges.

1. はじめに

スメクタイトとは火山噴出物が風化して普通に生成する粘土鉱物(層状アルミノ珪酸塩)の一族で、組成の少しづつ異なるモンモリナイト、パイアライトなどの総称である。有機化合物を吸着したり、包接(インターカレーション)したり、あるいは有機化合物の反応の触媒となる等の面白い性質のあることが知られている¹⁾。無機化合物でありながら有機化合物と反応するという点では、特異な無機化合物である。特異な性質は当然、機能として利用の対象となり無機材料となる。鑄型成型材、ボーリング泥漿材、脱色・発色材、等に加えて、僅かに制酸剤としての薬用など、天然物の多様な利用がなされている。

しかし、スメクタイトは水と混合するとゾルあるいは泥水になるなど身近な経験でも明らかなように、常に極端に微細な結晶粒であって個々に捉えることが難しい。発達したマテリアルサイエンスをもってしても未だに、状態の異なる多数の結晶粒の、時に不純物を含む平均の性質しか判っていない。利用のされ方も同様で、スメクタイト成分の多い火山噴出物を採掘・粉碎したままか、あるいは水鋳した程度の精製度のまま用いられている。

地表すなわち生態系を構成する要素の一つであ

ることに着目して筆者らは最近、スメクタイトと植物繊維を用いて粘土・繊維複合多孔体を作り、廃棄に難のある石油製品の発砲ポリスチレンを代替可能な「地球環境親和」素材になり得る一例として示して若干の注目を集めた²⁾。それは未解析ではあれ卑近な天然材料の積極的な利用の一側面である。しかしスメクタイトの利用の仕方やされ方の現状は、不純物や欠陥を原子レベルで制御して薄膜や単結晶として用いる近年の機能性セラミックスの利用とは全く異なった旧態にある。

結晶学的に未知であるだけでなく、物性の詳細が不明であることは、さまざまな分野にも影響している。例えば、スメクタイトは有機化合物と包接・吸着・触媒など反応することから、生命の起源に関係した物質ではないかとして早くから注目されていた。結晶学者 J.D. バナールの「生命の起源—その物理学的基礎—」は第二次大戦後間もない 1951 年、DNA の二重螺旋モデル (1953) やミラーの放電実験 (1953) などの新しい発見がなされる前に著されたにも拘らず、該博な知識と進化論や弁証法の哲学的思弁により、生命の起源に先立つ化学進化の段階における粘土鉱物の役割を洞察している³⁾。これを引き継いだとも発展させたとも言える「遺伝的引き継ぎと生命の鉱物起源」説が A.G. ケアンズ・スミスによって最近 (1982) 唱えられている。いずれも主役は、粘土鉱物の中でも火

山灰の風化物や海洋堆積物に多量に含まれる有機化合物と親和的なスメクタイトである。窯業原料となるカオリナイトの仲間ではない。にも拘らず実験的検証が進まず、説が説のまま日時を経ているのも、スメクタイトの「単結晶」による原子レベルの詳細で確実な知識が不足していることによる。スメクタイトは卑近な無機化合物でありながら未だに結晶構造解析がはたされていない希な物質である。

従って、「スメクタイトの単結晶化」が科学的にも工業利用の面でもこの物質の持つ魅力が發揮されるための鍵になっていると言えよう。もともと極端に微細で乱れた構造でしか存在せず、単結晶があり得るか否か判然としない粘土鉱物の、単結晶化が鍵であると言う従来と異なった研究視点は既に、本誌及び他の学術誌上でも述べてきた⁴⁾。数人のグループで研究を開始して7年、漸く単結晶化の手掛かりを得た。天然で火山灰が風化してできることから推定されるマイルドな条件ではなく、ダイヤモンドができる超高压・高温であった。しかし得られた結晶は未だ小さく、本誌に記述するのに単結晶X線回折像が間に合わないのは残念であるが、電子顕微鏡像のレベルで「結晶」が得られたことをとりあえず報告する⁵⁾。

2. スメクタイト単結晶の超高压・高温合成

水を吸って膨潤する有機高分子のような性質は、スメクタイトの属性の一つである。膨潤は結晶の層間に無限に水分子を包接することであるので、結晶を劈開することに等しい。然るにスメクタイトは結晶構造中にOH基およびH₂O分子を含み、その合成には水溶液環境を必要とする。水溶液環境中で結晶合成を行わねばならないのに、結晶は水中で劈開(膨潤)するという矛盾は研究開始直後の難問であったが、膨潤挙動の研究や100MPa程度の水熱合成実験で、膨潤には圧力依存性があり加圧条件下では過剰の水が存在しても無限には膨潤しないことが明らかとなった^{6,7)}。

水熱条件で膨潤しないならば、高温で処理して結晶成長を促進しようとするのは論理的帰結である。水熱条件下の実験で「高温」は、すなわち高压を必要とする。超高压・高温の発生技術は、地球深部の研究やダイヤモンドの合成の研究あるいはその工業化のために急速に進歩し、今や安定

化した技術である。

そこでスメクタイト族の中でも最も普通に存在するモンモリロナイトを脱水した組成のガラスを出発物質として、超高压・高温条件で処理して急冷する合成法を試みた。

出発物質のガラスは下記の組成比(重量比)の金属酸化物・同炭酸塩を混合して赤外線集中加熱によって熔融し、水中に急冷して得た：SiO₂：Al₂O₃：MgO：Na₂CO₃ = 67.09：23.72：3.79：5.43。熔融に際しての組成のずれを予測して炭酸ナトリウムは過剰に加えられている。EPMAで分析したガラスの組成(原子比)は、Na_{0.66}Mg_{0.66}Al_{3.33}Si_{8.00}O₂₂で、モンモリロナイトをガラス化した理想的な組成、Na_{0.33}Mg_{0.33}Al_{3.66}Si_{8.00}O₂₂、に比べてNa、Mgが多い。熔融に際しての揮発が予想より少なかったことによる。このガラスを粉碎、粒度を分級して径10μm以下の粉体とし、同ガラス粉100mgと純水200μlを白金管(径3mm、長さ10mm)に熔封して、超高压・高温の実験に供した。

超高压発生装置は無機材質研究所が開発したベルト型と呼ばれるタイプの高圧発生装置で、径75mmの試料空間が取れる。詳細は別に記述されているが⁸⁾、同空間には試料を詰めた上記のサイズの白金管と加熱体が工夫された形状で圧力媒体と共に充填される。圧力媒体には仮成型した岩塩が用いられる。

この実験を始めるに至る思考過程は記述程単純ではなくむしろ、超高压・高温でモンモリロナイト組成の融体にてできるだけ水を溶解して急冷し含水ガラスをつくり、その含水ガラスを通常の水熱条件(100MPa<500℃)で再処理することにより大型のモンモリロナイト結晶が得られるのではなかろうかとのアイディアが契機であった。高压のDTAやシンクロトロン放射光によるin-situの観測が先であるとの考えもあったが、試行錯誤の一つが成功したので、それぞれは今後の課題として残されている。ともかくも超高压・高温の上記条件の近傍で実験を繰り返し、後述の自形をしめすスメクタイトの結晶を得た。

3. 超高压・高温合成スメクタイト

急冷して得た試料を軽く粉碎したままの状態の粉末X線回折像を第1図(上部)に示す。スメクタイトの001に相当する12.3Åの回折ピークを除い

第1図 超高压・高温(5.5GPa, 1600℃, 保持時間~hr)生成物の粉末X線回折像上: 無処理試料。スメクタイト(S)がコース石(C), 藍青石(K), ジェード輝石(J), 未同定(U)と共に生成。001反射の半価幅は一般の結晶と同程度。

下: エチレングリコール処理(スメクタイトがエチレングリコールの包接により両間隔を拡大することで同定する方法)。方位配列により強度も相対的に増加している。

て他は殆ど全て高压鉱物として知られているコース石, 藍青石, ジェード輝石に帰属される。6.94Åの小さなピークだけは未同定である。同試料をエチレングリコール蒸気に一昼夜曝して再び粉末X線回折像を撮ると第1図(下部)のように, スメクタイト特有の格子面間隔の拡大(12.3→16.7Å)が見られる。結晶層間にエチレングリコール分子を包接することによる面間隔の拡大である。相対強度の増大はエチレングリコール処理の間にスメクタイトの方位配列がより顕著になったことに因ると解釈される。

一見してスメクタイトと他の結晶の回折ピークの形状に差異はない。回折ピークの半値幅, 対称性は結晶の規則度, 大きさを反映するので, このスメクタイトは「普通の結晶」であることを示している。既知のスメクタイトのX線回折像は遥かに大きな半値幅と低角側へのデルタ型の非対称性を有する。そのプロファイルは, 微細な平板状の粒子が積層方向は極端に乱れてダーボストラティックな構造をとっているからであろうと推定さ

れている。電子顕微鏡暗視野法でも単結晶の区域は識別されていない。天然にも存在しない, 普通の結晶と同じ3次元周期構造の「スメクタイトの結晶」が超高压・高温合成で初めて得られた。

この超高压・高温試料を軽く粉碎し, 水に分散して遠心分離して一定の上澄み部分を乾燥するとX線回折像では他の結晶の混入のない純粋なスメクタイトが得られる。ガラス板に塗布して乾燥すると方位配列して膜状になる。同膜の蛍光X線分析を走査型電子顕微鏡に付属したエネルギー分散型のX線検出器で行うと, 予備的な値であるが, Na:Mg:Si:Al=0.5:1.1:8.0:3.0を得た。雲母と同じ2:1型構造を仮定すると, 通常のモンモリロナイトの組成とは若干異なり, より詳細な分析と解釈を要するが, Na⁺の不足分をH⁺が補うものと解釈すれば, スメクタイトの組成として不自然ではなく, スメクタイトのうちでもモンモリロナイトの組成範囲であろうと推定される。

4. 超高压・高温合成スメクタイトの結晶形態

合成試料の一部を電子顕微鏡用の銅網上に載せ, 水滴で覆って放置すると, スメクタイトの結晶は水を吸って膨潤し, 劈開して電子線透過可能な薄膜状になる。多数の観察のうち典型的な数葉の電子顕微鏡像と同回折像を第2図に示す。同図aは極端に薄いリボン状で, 透けて試料支持膜がはっきり見えている。このリボンが剥離する母体となった結晶は同図から推定して, すくなくとも数十μmはあったであろう。hk0の回折像は均質な六回対称を示している。同図bは最も平均的な形状である。薄い短冊状と表現すべきであろうか。この長軸はa*軸に平行である。また電子回折像は強度分布を含めると六回対称を消失している。電子回折像における強度分布は動力学的現象に依存し解釈に注意を要するが, 像のコントラストから推定して厚いと考えられる結晶が六回対称を示さず, 単斜または三斜対称が推定されることは興味ある事実である。同図cは六回対称の形態を示す稀な結晶片である。しかし同像の僅かなコントラスト差を注意深く観察すると, 短冊状の結晶が長軸を揃えて平行連晶し, その最外縁が六角形の形態を示しているのが判かる。制限視野回折像も単斜晶以下の対称を示している。

対称や結晶構造に関する詳細はこれから研究を

第2図 超高压・高温合成スメクタイトの電子顕微鏡像および同回折像。a) 水により極端に薄く剥離したリボン状結晶片、折り重ならない部分は奇麗な6回対称を示す。b) 最も典型的な短冊状の結晶片。c) 短冊状の結晶片が平行連晶して見掛け上、六方晶らしい外形を示す結晶片。b, cの結晶片は共に六回対称を示さない。

開始するが、剥離した結晶片が薄くなると対称が上がる現象は、二次元結晶片と三次元結晶の基本的な違いを示すもので、スメクタイトであるか否かに拘らず面白い研究対象であろう。

おわりに

無機物質の性質の詳細は結晶構造の知識を基に理解される。その意味では「結晶」が入手できて初めて詳細な理解が可能になると言えよう。スメクタイトについては漸くその出発点が見えてきた段階に相当する。長い粘土の研究の歴史はもとより地質時間をかけて生成した天然にさえ無かった「結晶」のスメクタイトが明かすその構造は、既に推定されたモデルと大きく変わるものではないであろうが、有機物の包接や吸着や触媒の機構など原子・分子レベルで理解されることへの期待は大きい。有機物を包接した原子レベルの複合体が、推定されたモデルどおりに周期構造を有するのなら、有機分子の配列を制御する無機ホストとして新素材の可能性も有しよう。超高压・高温処理後急冷というプロセスで創出されたスメクタイトの結晶は含水珪酸塩融体の急冷条件でのみ生成する準安定な相である可能性も高い。急冷条件を任意に制御するのはなかなか難しいので、構造や物性の詳細な研究の試料に供し得るような、より大きな結晶を得るには、更なる研究努力が必要であろう。研究の当事者達は新素材の創出と共に、有機分子を包接した構造や触媒の機構をより詳細に明らかにすることによって化学進化の研究に大きく寄与する可能性や、若しこのスメクタイトの結晶が超高压・高温条件でも安定であるならば、地球内部に「水熱の」超高压・高温があり得た地球の創世記に登場したかもしれないと言う可能性にも大きな夢を描きつつ研究を続行している。

文 献

- 1) 中沢弘基：日本結晶学会誌 **31**, 123 (1989).
- 2) 中沢弘基：月刊「機能材料」**12**, No.6, 22 (1992).
- 3) 中沢弘基：セラミックス**26**, 326 (1991).
- 4) 中沢弘基：粘土科学**30**, 131 (1990).
- 5) H. Nakazawa, H. Yamada, and T. Fujita, Appl. Clay Science, **6**, 395 (1992).
- 6) H. Nakazawa, H. Yamada, K. Yoshioka, M.

Adachi and T. Fujita, Clay Science 8, 59 (1991).

7) 無機材質研究所, 研究報告書第62号, (1990).

8) O. Fukunaga, S. Yamaoka, T. Endoh, M.

Akaishi and H. Kanda, High Pressure Science Technology 1, Ed. Timmerhause K. D. and Barber,

M. S., Plenum Press, New York, 846 (1979).

〔新刊紹介〕

物理工学実験15

X線回折・散乱技術(上)

菊田惺志 著

出版社名：東京大学出版会

出版日：1992年6月10日

価格：3296円(本体3200円，税96円)

著者が「はしがき」に述べているように，シンクロトロン放射光の実用化も伴って，この10年程，X線回折・散乱が技術として定常的に使われるようになった。X線回折・散乱には日本語に限っても，仁田勇監修による著書を始めとして，既に定評のある解説書が幾つか存在する。しかしながら，これらはいずれも教科書として用いられることを意図しているようであり，産業界における応用を含めた技術書と呼べるような書籍の出現が待たれていたことと思う。

本書は上，下2巻から成り立っており，今回は上巻の出版である。X線回折を技術として用いるのに必要な基本的な知識，回折理論，および実験の道具立てが一通り述べられている。特に，シンクロトロン放射光に関連する事項には頁が割かれているので，シンクロトロン放射光を利用する場合には有用であろう。

下巻において回折・散乱技術を駆使した豊富な応用例が紹介されるのが待たれる。

(安阿彌 繁)