層状ポリケイ酸塩アイライトの水熱合成における 結晶成長機構

Crystal Growth Mechanism of Layered Octosilicate Ilerite in the Hydrothermal Synthesis

岩崎 智宏, 村井 賢司, 綿野 哲

Tomohiro Iwasaki, Kenji Murai, Satoru Watano

Received 11 December 2006 ; Accepted 7 March 2007

This paper deals with the mechanism of crystal growth of layered octosilicate, called ilerite, in the hydrothermal synthesis in the presence of seed crystals. The seed crystals grew efficiently at the initial period of the crystallization process; however, the crystal growth rate decreased with an increase in their size. In addition, the seeding promoted the production of crystal nuclei and their growth, resulting in an increase in the formation of finer particles. The pH value of the solution increased as the progress of the synthesis reaction, resulting in inhibition of the crystal growth. In order to enhance the crystal growth, the hydrothermal synthesis with controlling the pH value was carried out. By decreasing the pH value to the initial one, the yield of ilerite reached over 80%, however, the particle size of products increased slightly because of the production of crystal nuclei and their growth.

Keywords : Layered polysilicate, Seeding, pH control, Hydrothermal synthesis, Crystallization

1. 緒 言

層状ポリケイ酸塩は平面状ケイ素骨格の積層構造を有し、粘土鉱物の一つとして分類されるが、アルミニウムやマグネシウムなどケイ素以外の金属元素を骨格中に含まず、層格子が SiO_4 四面体のみで構成されていることや、層間にシラノール基を有することなど、他の粘土鉱物では見られない特徴的な性質をもっている。このため、耐熱性に優れた高比表面積架橋多孔体を作製するインターカレーションのホスト化合物や、新規な触媒などへの利用に関する研究が盛んに行われており、様々な展開が期待されている無機材料である¹⁻³⁾。層状ポリケイ酸塩の化学式は一般式として $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ で表され、 x および y の値によってマガディアイト ($x=12, y=10$) やケニヤイト ($x=20, y=10$) など結晶構造の異なる層状ポ

Fig. 1 SEM photograph of layered sodium octosilicate (ilerite) crystals

リケイ酸塩がいくつか存在する³⁾が、なかでも $x=8, y=10$ のアイライトは、他の層状ポリケイ酸塩と大きく異なり、その粒子形状は Fig. 1 に示したように非常に規則的な矩形板状となっているため、各種機能性材料におけるホスト化合物としての利用が注目されている。

層状ポリケイ酸塩の多くはアルカリ塩湖に特有の鉱物で天然に産出するが、アイライトは自然界で

大阪府立大学大学院 工学研究科 化学工学分野
(〒599-8531 大阪府堺市中区学園町1-1) TEL 072-254-9307
Department of Chemical Engineering, Osaka Prefecture University
(1-1 Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai, Osaka 599-8531, Japan)

確認されておらず、固相反応（焼結）を利用した合成方法⁴⁾が提案されているものの、通常は組成を調整したケイ酸ナトリウム水溶液を水熱条件下において合成する方法が簡便なために広く採用されており、McCulloch⁵⁾によって初めて報告された。その後Iler⁶⁾によって結晶面の間隔やイオン交換特性などの基礎的な物性が明らかにされたため、アイライトと呼ばれるようになった。1980年代以降、アイライトの合成条件⁷⁾、熱的特性^{8, 9)}や気体の吸脱着特性¹⁰⁾などの基礎的な特性の解析、結晶の構造解析^{8, 11~17)}に関する研究が盛んに行われ、最近ではゼオライトへの変換^{18~21)}やイオン交換による重金属元素の導入²²⁾、インターカレーションによるメソポア多孔体^{23~28)}、触媒^{29~33)}、有機・無機ハイブリッド材料³⁴⁾の合成などが試みられている。また、粒子の表面改質を行った例³⁵⁾や複合材料の基材としての利用³⁶⁾も報告されている。

アイライトの水熱合成に関する既往の研究においては、出発原料として比較的高価な試薬原料が用いられており、最適な合成条件についての検討もほとんど行われておらず、長期間（数週間から1ヶ月程度）の水熱合成が行われる場合が多い^{6, 8, 11)}。筆者らは、これまでに安価な水ガラスを出発原料に用い、合成条件、とくに水溶液のpHとシード粒子の粒子径および添加量が合成反応速度に及ぼす影響を検討し、これらの操作因子によって生成物の収率と粒子径が制御できることを示した^{37, 38)}。合成したアイライトを様々な機能性粒子へ応用展開する際には、幅広い範囲で粒子径が制御されたものが必要とされるが、合成反応や結晶成長のメカニズムが十分明らかになっていないため、生成物の粒子径、すなわち、結晶成長を精密に制御することは困難である。そこで本研究では、結晶成長メカニズムに関する基礎的な知見を得ることを目的として、シード粒子存在下で水溶液のpHを制御した水熱合成を行い、シード粒子の添加がシード粒子上および液相中での結晶核の生成に及ぼす影響について検討した。

2. 実験

本研究では、アイライトの水熱合成における原料コストの低減を目的として、原料となるケイ酸ナトリウム水溶液の最適なモル比（ $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}=4/1/30$ ）¹¹⁾に比較的近い組成を有する、4号水ガラス（日本化学工業（株）製、 SiO_2 23.3wt%、 Na_2O 6.3wt%、モル比 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}=3.8/1/38.6$ 、比重

1.28）を出発原料として使用した。この水溶液 50 ml を所定量のシード粒子（Fig. 1、中位径 $3.2\mu\text{m}$ ；体積基準等体積球相当径）とともに容量 200 ml の SUS304 製密閉容器に封入し、ドライバスを用いて合成温度を 110°C で一定として水熱合成を行った。ここでは、シード粒子の添加量を、密閉容器に仕込んだ水ガラスに対する質量比 $m(-)$ で表し、 $m=0$ （すなわち、シード粒子添加なし） ~ 0.1 の範囲で変化させた。水溶液の pH 値を調整する実験では、加熱を開始して 24 時間ごとに密閉容器を室温まで冷却した後、水溶液の pH を測定して所定量の 0.5mol/l 塩酸を添加することで、pH 値が水ガラスの初期 pH 値の 11.3 に等しくなるように調整し、再び加熱して合成を継続した。所定の合成時間が経過した後、反応生成物（固相）を遠心分離し、ガラスフィルター上で洗浄液の pH 値が中性域に達するまでイオン交換水で洗浄した。このようにして得られた固相を 40°C で 3 日間乾燥させた後、質量を測定して収率を決定するとともに、SEM 観察および X 線回折パターンの測定を行うことでアイライトの生成を確認した。なお、ここでは収率を、容器に仕込んだ水溶液から量論的に合成しうる最大のアイライト質量に対する、新たに生成した固相質量の割合（%）として定義した。また、生成物の粒度分布（等体積球相当径）をレーザー回折散乱法（日機装（株）製、マイクロトラック FRA）で測定し、これを粒子径の相対的な変化の指標として用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 シード粒子存在下での結晶成長

アイライトはシート状のケイ酸骨格層と水和されたナトリウムイオンが積層した結晶構造を有している¹⁴⁾ことから、ケイ酸塩の代表的化合物であるゼオライトと同様な縮合ケイ酸塩とみることができる。そこで、ゼオライトの一般的な反応機構に準じて、アイライトの合成反応機構に関するモデルを以下のように提案した。すなわち、原料水ガラスを水熱条件下におくことでケイ酸ナトリウムは加水分解され、長鎖状分子構造から比較的分子量の小さい可溶性シリケート種（ケイ酸オリゴマー）が生成する。さらに反応溶液を水熱状態に保ち続けることで、高い活性状態となったシリケート種は、部分的に脱水縮合を起こし、アイライトの合成に適切な温度条件のもとでは、五角形からなる多面体の縮合シリケート種（二次構造ユニット）¹⁴⁾が形成される。さらに、これらは溶液中を拡散

Fig. 2 Effect of seeding amount on yield of ilerite

し、ある飽和量に到達した段階で二次構造ユニット間の縮合が生じて結晶核が形成され、アイライトの結晶成長につながると仮定した。シード粒子が水溶液中に存在する場合、シード粒子端部においても縮合が起こるため、合成反応が速やかに進行すると考えられる。そこで、水溶液の pH を調整せずにシード粒子の添加割合 m を変化させた場合の収率の経時変化を Fig. 2 に示した。 m の増加とともに固相の生成速度は増加し、平衡に達するまでに要する時間は短縮されたが、 m によらず収率がおよそ 40 % を超えた時点で合成反応は平衡に達した。また、シード粒子を添加していない場合（すなわち $m=0$ ）、5 日間の合成では固相として回収できる粒子はほとんどなかったが、シード粒子を添加した場合では、収率はこの期間でも合成時間とともに増加しており、シード粒子の添加効果が確認できた。なお、本水熱合成プロセスにより生成した結晶は、XRD 解析によりアイライトであることを確認している。

Fig. 3 に、 $m=0.01$ とした場合について生成物の粒度分布の経時変化を例示した。合成期間の初期段階では時間の経過とともに粒度分布曲線は粒子径の大きい方へシフトし、シード粒子の成長が見られたが、合成反応が平衡に達する前に微粒子の生成が顕著となったために粒度分布曲線は粒子径の小さい方へシフトした。Fig. 4 には、各 m における生成物の中位径 D_{50} の合成時間に対する変化を示した。すべての m において、反応の進行とともに D_{50} は増加したが、最大値に達した後、減少した。水溶液中にシード粒子が比較的多く存在する、 $m=0.1$ の場合には、Fig. 2 に示したように合成開始後数時間で固相が生成し始めていることから、長鎖状ケイ酸ナトリウム分子の加水分解によ

Fig. 3 Change in size distribution of products obtained at $m=0.01$ with crystallization time

るケイ酸オリゴマーの生成は、合成開始直後から速やかに行われていると考えられる。他方、微量のシード粒子を添加した場合（ $m=0.0001$ ）、シード粒子を添加しなかった場合に回収できる粒子がほとんど無かった 5 日間の合成において、新たな固相の生成が確認できたものの粒子径は減少していたことから、この期間ではシード粒子の成長よりも自発的な核発生で生成した結晶核からの成長が支配的であり、この場合もケイ酸オリゴマーは十分に水溶液中に存在していたと考えられる。したがって、溶液中にシード粒子が存在する場合、ケイ酸オリゴマーの生成速度に変化は見られないが、液相中での自発的な核生成に比べ、シード粒子表面上での核生成が速やかに進行し、その一部が液相中に拡散して成長したために、微粒子が生成しやすくなったと推察されるが、詳細は不明であり、今後の検

Fig. 4 Change in median size of products with crystallization time

討課題である。また、 $m=0.002$ および 0.01 の場合はシード粒子が効果的に成長するものの、時間の経過とともに自発的核生成とその成長が顕著となったために D_{50} は低下したが、この現象は粘土鉱物に特有の結晶構造に起因する結晶成長速度の変化によって生じたと考えられる。すなわち、多くの粘土鉱物は多面体ケイ酸骨格の周期的な結晶構造 (Periodic Bond Chains: PBCs) を有しており、これが成長することで粒子成長が起こる³⁹⁾。成長が進むにつれて、ケイ酸層間に存在する陽イオンの配列の秩序が乱れて電荷の偏りが生じるためにその周期性が失われ、結晶構造に欠陥が生じる。このようにして欠陥が蓄積した粒子が成長するのに必要なエネルギーは、自発的核生成とその成長に要するエネルギーよりも大きくなり、この傾向は本合成系のような低温・低圧の条件では顕著となる⁴⁰⁾。したがって、アイライトの結晶成長においても同様の現象が起こったために、粒子径の増大とともにその成長速度が低下し、自発的核生成とその成長速度が相対的に増加したことで、 D_{50} が急激に減少したと考えられる。

次に、シード粒子の成長の程度を評価するために、シード粒子および生成物を直径がこれらの中位径に等しい球形単分散粒子群とみなし、自発的核生成が起きることなく、生成した固相がすべてシード粒子の成長によるものと仮定して、物質収支より生成物粒子径の理論値 D_t を求め、実際の生成物の中位径 D_{50} との比 D_{50}/D_t として次式で表した。

$$D_{50}/D_t = [m/(m+M)]^{1/3} (D_{50}/D_s) \quad (1)$$

ここで、 D_s はシード粒子の中位径、 m および M はそれぞれ出発原料の水ガラスに対するシード粒子、および、新たに生成した固相の質量比である。Fig. 5 に、粒径比 D_{50}/D_t と収率の関係を示した。微量のシード粒子を添加した場合には、固相生成の初期段階から D_{50}/D_t は小さい値を示し、合成反応が進むにつれて単調減少したことから、この場合の固相の生成は自発的核生成とその成長が支配的といえる。 m の増加とともに D_{50}/D_t は増加し、合成反応の進行に対して最大値をもつ傾向を示した。すなわち、収率の増加に対して D_{50}/D_t が増加する範囲ではシード粒子の成長が見られるものの、その後は自発的核生成とその成長が顕著となっていると考えられる。また、 D_{50}/D_t が最大値を示す収率は m とともに増加し、シード粒子の生長期間は長くなるものの、シード粒子数が増加するために個々のシード粒子の成長割合は小さくなり、Fig.

Fig. 5 Effect of seeding amount on crystal growth of seed particles

3に見られるように D_{50} の最大値は低下した。 m を十分に大きくした場合には D_{50}/D_t は収率によらずほぼ一定値を示す期間があり、ここでは自発的核生成を抑制しつつ、シード粒子および自発的に生成した結晶核の成長が進行したと考えられる。 D_{50}/D_t が収率に対して増加もしくは一定となっている合成条件の範囲より、自発的核生成を抑制してシード粒子が効果的に成長している領域と、自発的核生成とその成長が多く見られる領域との境界を Fig. 2 中に破線 XY で示した。この境界よりも合成時間が短い期間では、主としてシード粒子の成長が進行しているといえる。

3.2 pH による結晶成長の制御

一般に、シリケート溶液内においては以下の Eqs. (2), (3) に示した平衡関係が知られている⁴¹⁾。

重合・解重合の平衡：

酸・塩基の平衡：

本合成系においては、二次構造ユニット間での脱水縮合 (固相の形成) の段階で、重合反応が同時に数多く起こるため、Eq. (2) の反応は大きく右辺に移動するといえる。これに伴って Eq. (3) の平衡は左辺へ移動し、反応液中の水酸化イオン濃度の上昇、すなわち、pH 値の増加が予測される。そこで、結晶成長の制御を検討するための実験の一つとして、反応液 pH 値に注目した実験を行った。Fig. 6 に、 $m=0.02$ として水溶液の pH を調整した場合の pH 値、収率および生成物の D_{50} の経時変化を、pH の調整を行わなかった場合の結果とともに示した。pH の調整を行わな

Fig. 6 Temporal variation of pH value of solution, yield and median size of products in syntheses with/without pH-control ($m=0.02$)

かった場合 (図中▲印), 合成反応の進行とともに pH 値が上昇し, 3 日間の合成でおよそ 11.6 となった後はほぼ一定値を示しており, この傾向は収率の経時変化のそれと一致した。反応の進行に伴って上昇した pH 値をその初期値である 11.3 まで低下させた場合には (図中○印), 合成反応は 3 日以降も平衡に達することなく進行し, 7 日間の合成で収率は約 80 % に到達した。このように, 水酸化物イオン濃度の上昇が合成反応に著しい影響を与えていることが分かった。しかしながら, 水溶液の pH を調整した場合には, pH の調整を行わなかった場合に見られていた, 合成初期段階でのシード粒子の成長が起りにくくなっていることが, D_{50} の経時変化より明らかになった。Fig. 7 に, 本実験における粒径比 D_{50}/D_t と収率の関係を示したが, pH を調整した場合には D_{50}/D_t は単調に減

Fig. 7 Effect of pH-control on crystal growth of seed particles ($m=0.02$)

少したことから, 合成反応の進行に伴って上昇した pH 値を低下させることで, ケイ酸オリゴマーがより多く生成するため, 合成の初期段階から自発的核生成とその成長が起りやすくなり, 合成期間が 3 日以降の D_{50} は pH を調整しなかった場合と同様の値を示したと考えられる。

4. 結 論

水ガラスを出発原料としたアイライトの水熱合成において, シード粒子の添加および水溶液の pH の調整を行い, 結晶成長のメカニズムについて検討した結果, 以下に示す知見を得た。

- 1) 合成の初期段階では添加したシード粒子の成長が顕著であるが, 粒子径の増大とともに結晶の成長速度が低下することに加え, シード粒子の添加によって自発的核生成とその成長が促進されるため, 合成反応が平衡に達した時点で得られる生成物の粒子径の大幅な上昇は見られなかった。
- 2) 合成反応の進行とともに水溶液中の水酸化物イオン濃度が増加するために合成反応は平衡に達していたが, pH 値を低下させることで合成反応を継続することが可能となることを示した。pH 値の低下によってケイ酸オリゴマー濃度が上昇するために, シード粒子の成長よりも自発的核生成とその成長が起りやすくなり, 全体的な結晶の成長は緩やかであった。

Nomenclature

D_{50} : median size of products

(μm)

D_s : median size of seed particles

(μm)

D_t : theoretical median size of grown seed particles

(μm)

M : mass ratio of products to water glass (—) glass (—)
 m : loading mass ratio of seed particles to water

References

- 1) Kato, C. and K. Kuroda ed.: "Soukan Kagoubutsu no Kaihatsu to Ouyou", pp. 64-71, CMC (1985)
- 2) Kuroda, K.: "Keisanen-kei Soujo-busshitsu no Intercalation Kagaku", *Hyomen*, **27**, 77-88 (1989)
- 3) Kosuge, K.: "Layered Polysilicate - Properties and Perspectives in Application -", *Zeolite News Letter*, **13**, 89-96 (1996)
- 4) Crone, Ian A., K. R. Franklin and P. Graham: "A New Route for the Preparation of Hydrated Alkali-metal Silicates", *J. Mater. Chem.*, **5**, 2007-2011 (1995)
- 5) McCulloch, L.: "A New Highly Silicious Soda-silica Compound", *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2453-2456 (1952)
- 6) Iler, R. K.: "Ion Exchange Properties of a Crystalline Hydrated Silica", *J. Colloid Sci.*, **19**, 648-657 (1964)
- 7) Schwieger, W., M. Heyer, F. Wolf and K.-H. Bergk: "Synthesis of Crystalline Metal Silicate Hydrates of Layer Structure", *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **548**, 204-216 (1987)
- 8) Borbely, G., H. K. Beyer, H. G. Karge, W. Schwieger, A. Brandt and K.-H. Bergk: "Chemical Characterization, Structural Features, and Thermal Behavior of Sodium and Hydrogen Octosilicate", *Clays Clay Miner.*, **39**, 490-497 (1991)
- 9) Schwieger, W., U. Brenn, P. Grabner and H. Utschick: "Thermal Analysis of Layered Materials - Influence of Cations on Thermal Behavior", *J. Therm. Anal.*, **52**, 21-32 (1998)
- 10) Kruse, H.-H., K. Beneke and G. Lagaly: "Gas Adsorption by a Crystalline Silicic acid", *Colloid Polym. Sci.*, **267**, 844-852 (1989)
- 11) Schwieger, W., D. Heidemann and K.-H. Bergk: "High-resolution Solid-state Silicon-29 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic Studies of Synthetic Sodium Silicate Hydrates", *Rev. Chim. Miner.*, **22**, 639-650 (1985)
- 12) Brandt, A., W. Schwieger and K.-H. Bergk: "Development of a Model Structure for the Sheet Silicate Hydrates Ilerite, Magadiite, and Kenyaite", *Cryst. Res. Technol.*, **23**, 1201-1203 (1988)
- 13) Garcés, J. M., S. C. Rocke, C. E. Crowder and D. L. Hasha: "Hypothetical Structures of Magadiite and Sodium Octosilicate and Structural Relationships between the Layered Alkali Metal Silicates and the Mordenite- and Pentasil-group Zeolites", *Clays Clay Miner.*, **36**, 409-418 (1988)
- 14) Vortmann, S., J. Rius, S. Siegmann and H. Gies: "Ab Initio Structure Solution from X-ray Powder Data at Moderate Resolution: Crystal Structure of a Microporous Layer Silicate", *J. Phys. Chem. B*, **101**, 1292-1297 (1997)
- 15) Almond, G. G., R. K. Harris and K. R. Franklin: "A Structural Consideration of Kanemite, Octosilicate, Magadiite and Kenyaite", *J. Mater. Chem.*, **7**, 681-687 (1997)
- 16) Brenn, U., H. Ernst, D. Freude, R. Herrmann, R. Jähnig, H. G. Karge, J. Kärger, T. König, B. Mädlar, U.-T. Pingel, D. Prochnow and W. Schwieger: "Synthesis and Characterization of the Layered Sodium Silicate Ilerite", *Micropor. Mesopor. Mat.*, **40**, 43-52 (2000)
- 17) Borowski, M., I. Wolf and H. Gies: "Investigation of Proton Dynamics within the Hydrogen-bond Network of the Layer Silicate Na-RUB-18", *Chem. Mater.*, **14**, 38-43 (2002)
- 18) Selvam, T., B. Bandarapu, G. T. P. Mabande, H. Toufar and W. Schwieger: "Hydrothermal Transformation of a Layered Sodium Silicate, Kanemite, into Zeolite Beta (BEA)", *Micropor. Mesopor. Mat.*, **64**, 41-50 (2003)
- 19) Feng, F. X. and K. J. Balkus: "Recrystallization of Layered Silicates to Silicalite-1", *Micropor. Mesopor. Mat.*, **69**, 85-96 (2004)
- 20) Marler, B., N. Ströter and H. Gies: "The Structure of the New Pure Silica Zeolite RUB-24, Si₃₂O₆₄, Obtained by Topotactic Condensation of the Intercalated Layer Silicate RUB-18", *Micropor. Mesopor. Mat.*, **83**, 201-211 (2005)
- 21) García, R., I. Díaz, C. Márquez-Álvarez and J. Pérez-Pariente: "An Approach Toward the Synthesis of Platelike Ordered Mesoporous Materials from Layered Zeolite Precursors", *Chem. Mater.*, **18**, 2283-2292 (2006)
- 22) Dubiel, M., S. Brunsch, W. Schwieger and U. Brenn: "Valence State of Cerium Incorporated in Aluminum-free Layered Silicates", *J. Phys. IV FRANCE*, **7**, C2-813-814 (1997)
- 23) Binder, H., B. Kohlstrunk, U. Brenn, W. Schwieger and G. Klöse: "Infrared Dichroism Measurements on the Alkyl Chain Packing of an Ionic Detergent Intercalated between Silicate Layers", *Colloid Polym. Sci.*, **267**, 1098-1109 (1998)
- 24) Werthmann, U., B. Marler and H. Gies: "Pyrrolidine Silica Sodalite and Ethylamine Silica Sodalite - Two New Silica Sodalite Materials Synthesized from Different Solid Silica Sources", *Micropor. Mesopor. Mat.*, **39**, 549-562 (2000)
- 25) Kosuge, K. and P. S. Singh: "Mixed-oxide Pillared Silicates from H-ilerite by Intercalation", *Chem. Mater.*, **12**, 421-427 (2000)
- 26) Wang, Z. and T. J. Pinnavaia: "Intercalation of Poly(propyleneoxide) Amines (Jeffamines) in Synthetic Layered Silicas Derived from Ilerite, Magadiite, and Kenyaite", *J. Mater. Chem.*, **13**, 2127-2131 (2003)
- 27) Ishimaru, S., M. Togawa, E. Shinohara, R. Ikeda, H. Kawasaki and H. Maeda: "Structures and Dynamics of

- Dodecyldimethylamine Oxide Intercalated into RUB-18", *J. Phys. Chem. Solids*, **65**, 425-427 (2004)
- 28) Iwasaki, T., E. Horiguchi, H. Kawabata and S. Watano : "Hydrothermal Synthesis of Layered Octosilicate and Its Application to Mesoporous Material", Proc. of International Workshop on Process Intensification in Fluid and Particle Engineering, pp. 144-145, Kobe (2006)
 - 29) Schwieger, W., O. Gravenhorst, T. Selvam, F. Roessner, R. Schlögl, D. Su and G. T. P. Mabande : "Preparation of Highly Loaded Platinum Nanoparticles on Silica by Intercalation of $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ Ions into Layered Sodium Silicate Ilerite", *Colloid Polym. Sci.*, **281**, 584-588 (2003)
 - 30) Kuhlmann, A., F. Roessner, W. Schwieger, O. Gravenhorst and T. Selvam : "New Bifunctional Catalyst Based on Pt Containing Layered Silicate Na-ilerite", *Catal. Today*, **97**, 303-306 (2004)
 - 31) Kim, S. J., K.-D. Jung and O.-S. Joo : "Vapor Phase Beckmann Rearrangement of Cyclohexanone Oxime over Metal Loaded Nb-ilerite", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **154C**, 2815-2822 (2004)
 - 32) Kim, S. J., M. J. Park, H. Jung, K.-D. Jung and O.-S. Joo : "Synthesis and Catalytic Application of Tantalum and Silica Pillared Porous Materials from Layered Silicate Ilerite", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **156**, 363-370 (2005)
 - 33) Kim, S. J., E. J. Kim, T. B. Kang, K.-D. Jung, Oh-S. Joo and C.-Ho Shin : "Synthesis and Characterization of Transition Metal Oxide-pillared Materials with Mesoporosity from Layered Silicate Ilerite", *J. Porous Mat.*, **13**, 27-35 (2006)
 - 34) Ishii, R., T. Ikeda, T. Itoh, T. Ebina, T. Yokoyama, T. Hanaoka and F. Mizukami : "Synthesis of New Microporous Layered Organic-inorganic Hybrid Nanocomposites by Alkoxysilylation of a Crystalline Layered Silicate, Ilerite", *J. Mater. Chem.*, **16**, 4035-4043 (2006)
 - 35) Mochizuki, D., A. Shimojima and K. Kuroda : "Formation of a New Crystalline Silicate Structure by Grafting Dialkoxysilyl Groups on Layered Octosilicate", *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 12082-12083 (2002)
 - 36) Iwasaki, T., M. Satoh, T. Masuda and T. Fujita : "Powder Design for UV-attenuating Agent with High Transparency for Visible Light", *J. Mater. Sci.*, **35**, 4025-4029 (2000)
 - 37) Iwasaki, T., T. Kuroda, K. Murai, M. Satoh and T. Fujita : "Hydrothermal Synthesis of Layered Sodium Silicate (Ilerite) - Effect of pH on Conversion -", Preprints of 41th Symposium on Powder Science and Technology, pp. 34-37, Yonezawa (2003)
 - 38) Iwasaki, T., T. Kuroda, S. Ichio, M. Satoh and T. Fujita : "Seeding Effect on Crystal Growth in Hydrothermal Synthesis of Layered Octosilicate", *Chem. Eng. Comm.*, **193**, 69-76 (2006)
 - 39) Hartman, P. : "Crystal Growth : an Introduction", p. 367, North-Holland Publications (1973)
 - 40) Meunier, A. : "Why Are Clay Minerals Small?", *Clay Miner.*, **41**, 551-566 (2006)
 - 41) Szostak, R. : "Molecular Sieves", 2nd ed., p.128, Blackie Academic & Professional (1997)