

# 珪酸塩マクロモレキュル

2000

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第109号

# 目 次

1. 研究概要および構成 .....	1
1. 1 はじめに .....	1
1. 2 研究概要 .....	1
1. 3 研究構成員 .....	2
1. 4 有機無機複合体研究会 .....	2
1. 5 執筆分担 .....	2
2. 珪酸塩マクロモレキュルの概念 .....	4
3. 珪酸塩マクロモレキュルの純粹合成 .....	8
3. 1 有機原料・有機溶媒を用いた球状巨大分子の合成 .....	8
3. 2 層状珪酸塩の水による膨潤および二次元剝離 .....	12
3. 3 水熱条件下におけるスメクタイトの合成 .....	18
3. 4 ヘクトライト／アミノシラン複合体の合成 .....	27
4. 珪酸塩マクロモレキュルと有機・無機化合物の相互作用 .....	34
4. 1 アロフェンおよびスメクタイトとアミノ酸の相互作用 .....	34
4. 2 アロフェンリン酸誘導体の自己組織化 .....	46
4. 3 シロキサン重合における層状珪酸塩の触媒作用 .....	48
4. 4 アロフェンのイオン吸着 .....	52
5. 走査型 X 線分析顕微鏡の高機能化 .....	57
6. 残された問題と将来展望 .....	60
7. 研究成果 .....	61

## Abstract

### Aluminosilicate Macromolecules

Topological analogy between 'X-ray amorphous' clays and carbon clusters (Buckminster fullerene and carbon-nanotubes) has led us to propose that such clays are macromolecules having various but identical molecular weights and structures. Besides being capable of taking up a wide range and variety of organic compounds, these materials are environmentally friendly. Fundamental studies on them are, thus, necessary research on the background of world wide consensus of the sustainable development of the Earth. In this context we have also included studies on the origins of life because alumino-silicates must be key macromolecules on the primordial and prebiotic Earth.

The research programme comprised three projects in a tripod relation: (1) Synthesis, purification, and crystallization of alumino-silicate macromolecules, (2) Adsorption, catalysis, and conversion of organic molecules by alumino-silicate macromolecules, and (3) X-ray characterization of alumino-silicate macromolecules.

The central problem of our research was the identification of alumino-silicate macromolecules.

X-ray diffraction is a sensitive and powerful tool for identifying crystalline materials but is of limited applicability to characterizing non-crystalline macromolecules having identical structures and molecular weights. In this respect, the molecular weight fractionation of alumino-silicate macromolecules seems necessary but this approach has not yet been explored. For such central problems not solved during the research period, the research project has not fully been established.

Here we describe some highlights and success of the research: (1) Synthesis of spherical alumino-silicate macromolecules of nanometre dimensions in completely "organic" medium, (2) Exfoliation of layered alumino-silicates, (3) Preferential adsorption of L-amino acids by allophanes, (4) Self-organization of allophane in phosphoric acid solution and implications for the origins of cells, and (5) Catalysis of siloxane polymelization by layered alumino-silicates. (6) Application studies of smectite foam as environment-friendly material substitutable with foamed styrol are also a part of the present research but has previously reported (NIRIM Report No. 105, 1998).

## 第1章 研究概要および構成

### 1.1 はじめに

本プロジェクトは、「スメクタイトに関する研究」の成果の上に企画された。同研究では、ダイヤモンド合成と等しい超高温・超高压下で、含水珪酸塩熔融体を急冷するという特異な方法で、スメクタイトの単結晶が初めて合成された。この合成の成功によりスメクタイトの結晶としての性質がこれまで以上に明瞭になると共に、スメクタイトの結晶は水に接すると劈開して二次元の膜になることも初めて見出された。この現象は、単結晶が水溶液中で自己劈開して二次元の「無機巨大分子」ができることを意味している。天然の粘土鉱物には、非晶質でなご繊維状や球状の、独特の構造を有する超微粒子の存在が知られているので、スメクタイトを境界とした無機巨大分子の世界があることを示していた（2章「珪酸塩マクロモレキュルの概念」で詳述）。それらを純粋合成し、結晶化して無機巨大分子の世界を明らかにしようとしたのが本プロジェクトであった。

また粘土鉱物は地球の生物圏にあって環境に調和する物質であるので、スメクタイトの研究から引き続いて、本プロジェクトの一環として、無機材質特別研究「地球環境親和素材としての粘土鉱物」を行い、発泡スチロールを代替できる粘土/天然有機物複合多孔体を開発したが、その報告は既に別にまとめているので、本報告書では割愛する（無機材質研究所研究報告書第105号, 1998, および粘土科学, 1999）。

最近になって、フラーレン（99.5%純度）にも、粒子性と波性の両側面があることを示す、ド・ブロイ波を証明する干渉実験が成功して、電子顕微鏡で目視できる世界と量子の世界がつながったり（Arndt et al., 1999）、 $\text{BaCrO}_4$  のナノ微粒子の配列を任意に操作するなど（Li et al., 1999）、無機巨大分子をめぐる世界は急展開している。本プロジェクトも、この趨勢の中で世界に遅れずに企画され、幾つかの成果を挙げたが、上記のような世界の先端に伍する成果を挙げ得たとは言い難い。これを蓄積として、今後の研究の進展を期すものである。

本プロジェクトは、山岸皓彦北海道大学教授、和田信一郎九州大学教授、宮脇律朗科学博物館主任研究官など、御助力を頂いた客員研究官の方々をはじめ、国

内外の粘土学会・鉱物学会・化学会の諸先達、および無機材質研究所の諸学兄の御協力を得てはじめて、若干の成果を挙げ得たことを記して、謝辞とさせていただきます。

### 参考文献

- 無機材質研究所研究報告書第105号「地球環境親和材料としての粘土・有機複合素材の研究」1998.
- 中沢弘基, 「粘土/天然有機物複合多孔体—発泡ポリスチレン代替の試み—」粘土科学, 38, 153-161, 1999.
- Arndt, M., O. Nairz, J. Vos-Andreae, C. Keller, G. van der Zouw and A. Zellinger, Nature, 401, 680-682, 1999.
- Li, M., H. Schnablegger and S. Mann, Nature, 402, 393-395, 1999.

### 1.2 研究概要

天然の粘土鉱物には、X線回折を生ぜず非晶質であるが、電子顕微鏡の観察ではフラーレンやカーボンナノチューブと類似した独特の構造を有し、それぞれ一定の分子量を有すると推定される超微粒子が存在する。それぞれは、アロフェン（球状）およびイモゴライト（繊維状）と呼ばれ、酸性火山灰の風化生成物として知られている。スメクタイトは、超高压・高温では結晶が安定相として析出するが、水溶液中では層間が乖離した膜状となって分散して安定化するので、このスメクタイトが、結晶/巨大分子の境界を画し、零次、一次、二次元の多様な巨大分子で構成されるアルミノ珪酸塩巨大分子の世界があることが推定される（2章「珪酸塩マクロモレキュルの概念」で詳述）。

本プロジェクトでは、それらを純粋分子として合成し、その分子を溶解させた系から結晶化して無機巨大分子の世界を明らかにしようと、以下の三つのサブテーマを鼎立させて、同時に進行させた。(1)アルミノ珪酸塩巨大分子の合成、精製、結晶化の研究、(2)吸着、触媒などアルミノ珪酸塩巨大分子の、有機化合物との諸反応の研究、(3)アルミノ珪酸塩巨大分子のX線キャラクタリゼーション。

全てのサブテーマに共通した難問、すなわち本研究の本質的困難は、アルミノ珪酸塩巨大分子をどうやっ



て、容易にかつ正確に同定するか、と言う点にあった。一般の無機物質の同定で最も有力なのは、非破壊で検定のできる X 線を用いる方法であろうが、X 線回折は周期性のある結晶場があってはじめて生ずるので、“非晶質”のアルミノ珪酸塩巨大分子の鑑定には無力であった。また、無機巨大分子の精製に際しては、分子の構造や重合度の異なる巨大分子の正確な分離のために、何等かのクロマトグラフの手法を開発する必要があった。これらの難問は、無機巨大分子の研究にとっては、研究実施以前から予測された乗り越えなければならない問題であった。しかし、これまでの研究努力や全国の関連研究者への呼びかけにもかかわらず、未だに両者の解は見えていない。

従って、本プロジェクトは本質的な成功に至っていないが、研究の過程で得た成果を、本報告書に記述する。アルミノ珪酸塩巨大分子を純粋合成するために、原料も溶媒も高純度の有機物を用い、水蒸気を含んだ窒素ガスを接触させて加水分解により分子の生成を制御する方法では、直径 5 nm の中空巨大分子の合成に成功した (3. 1)。今後の巨大分子製造法やゾル/ゲル法の応用にとって画期的方法であった。スメクタイトや他の層状アルミノ珪酸塩の純粋合成 (3. 2) やその層間剝離による二次元巨大分子化 (3. 3) でも長足の進歩を遂げた。D/L アミノ酸のアロフェンへの選択吸着 (4. 1) やアロフェンのリン酸誘導体の自己組織化の研究 (4. 2) においては、生命の発生にとって不可欠な光学異性体の分離や細胞の起源の、無機分子起源を示唆する結果を得た。特異な結果であるが再現性が十分ではないので、今後の研究の蓄積を待たなければならない。アルミノ珪酸塩巨大分子を単離する目的でシロキサンを気体接触させる試みは逆に、シロキサンの重合度を制御する珪酸塩触媒を発見することとなった (4. 4)。ヘクトライト/アミノシラン複合体の合成 (3. 4)、水溶液中におけるアロフェン様物質のイオン交換 (4. 4) および走査型 X 線分析顕微鏡の高機能化の研究 (5) に於ける研究成果も合せて記述・報告する。

### 1. 3 研究構成員

珪酸塩マクロモレキュル研究グループの構成員ならびに客員研究官の官職、氏名、任期は以下の通りである。

総合研究官 中沢弘基 (平成 7 年 4 月～同12年 3 月)  
主任研究官 大庭茂樹 (平成 7 年 4 月～同12年 3 月)  
同 山田裕久 (平成 7 年 4 月～同12年 3 月)  
同 下村周一 (平成 7 年 4 月～同12年 3 月)

同 橋爪秀夫 (平成 7 年 4 月～同12年 3 月)  
研究員 藤井和子 (平成 7 年 4 月～同12年 3 月)  
STA 研究員 Gottlieb G. Lindner  
(平成 8 年 3 月～同10年 3 月)

客員研究官  
北海道大学教授 山岸皓彦  
(平成 7 年 4 月～同12年 3 月)  
九州大学教授 和田信一郎  
(平成 7 年 4 月～同12年 3 月)  
国立科学博物館 宮脇律郎  
(平成 7 年 4 月～同12年 3 月)  
地質調査所 月村勝宏  
(平成10年 4 月～同12年 3 月)

なお、西浜脩二 (資生堂)、田村堅志 (昭和電工)、太田俊一 (クニミネ工業) の各氏がそれぞれ 1 年あるいは短期、本研究に外来研究員として参加・協力された。

### 1. 4 有機/無機複合体研究会

第13回 平成 7 年 6 月14日「粘土鉱物の分離精製とその機能化」  
第14回 平成 7 年11月13～14日「珪酸塩マクロモレキュルの合成とキャラクタリゼーション」  
第15回 平成 8 年 8 月23日「ゼオライト A 中の銀クラスター」  
第16回 平成 8 年10月28日「アロフェンおよび関連物質の合成と生成機構」  
平成 8 年10月29日「アロフェンおよび関連物質の吸着現象」  
第17回 平成 9 年 4 月17日「脈動のダイナミクス」  
第18回 平成 9 年11月17～18日「珪酸塩マクロモレキュルの観察方法について」  
第19回 平成10年11月26～27日「珪酸塩マクロモレキュルの最近の研究」  
第20回 平成10年12月17日「無機/有機界面を利用した分子集合構造の構築」  
第21回 平成11年7月30日「金属ハライド：結晶中空球から液晶まで」  
第22回 平成11年11月18～19日「珪酸塩マクロモレキュルプロジェクトの総括」  
第23回 平成11年11月26日「韓国における粘土鉱物活用に関する研究状況」

### 1. 5 執筆分担

本報告書は下記の分担で執筆した。英文概要：中沢、

第1章：中沢，第2章：中沢，第3章1節：中沢，同 節：橋爪，同2節：中沢，同3節：山田，同4節：大  
2節：山田，同3節：山田，同4節：藤井，第4章1 庭，第5章：下村，第6章：中沢，第7章：中沢。

## 第2章 珪酸塩マクロモレキュルの概念

### 2.1 はじめに

粘土鉱物と呼ばれる一群のアルミノ珪酸塩は、すべて微細な粉体（定義：2 mm 以下）である。微細であるが故に、なかなか精度の高いキャラクタリゼーションができず、本質の判りにくい物質群である。1985年、本研究所が粘土鉱物に関する一連の研究を開始した第一の理由は、有機化合物と反応して人間の生活や環境に密着した物質であるにもかかわらず詳細不明の点の多い粘土鉱物を、「単結晶」を合成することで純粋な試料を得、精度の高い研究を目指すことにあった(中沢, 1990)。

ガラスを別にすると、無機化合物の粉体は一般に、微細な結晶か、または結晶が微細に粉碎されたものと考えられる。粘土鉱物のうち、陶磁器原料となるカオリン（またはカオリナイト）も、電子顕微鏡レベルでは美しい六方対称の単結晶が見出されることもあるし、セリサイトなど雲母系の粘土鉱物も単結晶を見出すことができる。粘土鉱物も従って、一般には結晶の粉体である。

ところがスメクタイト（モンモリロナイトはその一種）と呼ばれる一連の粘土鉱物群には、研究開始当時、単結晶の存在は知られていなかった。したがって、水を吸って泥土となる火山灰や凝灰岩の地層に多量に含まれていて、最も粘土らしい粘土鉱物であるにもかかわらず、その物理・化学的性質の詳細は不明であった。風化した火山砕屑物や土壌に産出が限定され、微細な非晶質物であるが故に鉱物として認知されたのが比較的新しいアロフェン、イモゴライトと呼ばれる粘土鉱物も、結晶の存在しない粘土鉱物の仲間である。それらは特に“X線非晶質”粘土鉱物と呼ばれて、他の粘土鉱物と区別されている。

卑近で典型的な粘土鉱物、スメクタイトの単結晶合成の問題に挑戦して約10年、超高温超高压装置にスメクタイト組成のアルミノ珪酸塩と水を白金チューブに封じて、人工ダイヤモンドを合成するのと同じ条件（～6 GPa, ～1700°C）を与えて、単結晶の合成に成功した（無機材質研究所研究報告書第82号, 1995）。天然の生成条件（火山灰の風化）と比較すると意表を衝いた独創的な合成法であり成果であったが、含水鉱物である粘土鉱物を合成するために、超高温超高压の水熱条件

を用いるのは理に適った方法であった。合成方法の詳細、生成機構、および得られたスメクタイト結晶のX線、電子顕微鏡観察結果等は上記報告書にすでに記述したので、ここでは省略する。

### 2.2 結晶と巨大分子の二面性を有するスメクタイト

合成されたスメクタイト単結晶には、形態的に2種類あった。六角板状の鱗片状（図2.8および2.9, 報告書82号, 10頁）と、短冊状結晶（図2.10, 同上, 11頁）である。六角鱗片状の結晶は雲母に良く似ている。しかし、多数の結晶片を電子顕微鏡像や電子回折で比較検討したところ、相対的に短冊状の結晶が多く、六角板状の結晶は短冊の平行連晶であると結論づけられた。結晶は、薄く劈開すると六方晶の回折対称を示し、一定の厚さのある試料は単斜または三斜晶系の回折対称であった。

電子顕微鏡観察のために、結晶を薄く劈開する操作を行ったが、その過程でスメクタイトの「結晶と巨大分子の二面性」がはじめて明瞭となってきた。粘土鉱物スメクタイトは、天然に広く分布するありふれた鉱物であるので、その現象論的な性質はよく調べられている。空気中でスメクタイトは、アルミノ珪酸塩の層が自由に面内回転して積層した（turbostratic）三次元の層状構造をとっている。湿度に応じて敏感に含水量を変え、層の間隔を変えて対応する。水に溶くと層間に水が浸入して、最後にはそれぞれの層が一枚毎に劈開されるものと、理解されていた。層一枚は、粉碎された（劈開された）三次元結晶の微細粒の極みと考えるわけである。数%の固/液比では、水溶性有機高分子の寒天やゼラチンと類似したチキソトロピーを示す。水溶液を乾燥すると再び、層と層は平行に並んでターボストラティック構造のスメクタイトに戻る。

一般に広く受け入れられているこの考え方は現象論的には正しいとしても、「ターボストラティックな三次元結晶」など如何にも曖昧な概念で、一般の結晶の概念とは大きく異なっている。しかも、加水によって相互に乖離したアルミノ珪酸塩層が、乾燥によって再び形成する「ターボストラティックな三次元結晶」は、薄い親水性の平板が、溶媒の乾燥に応じて、平行に積層する、表面張力だけで説明できる安定な構造である。

「単位胞」や「対称性」の定義できる結晶の概念とは大きく異なっている。そこで、もともとスメクタイトは膜状の「二次元結晶」で、「ターボストラティックな三次元結晶」は多結晶の集合体の構造であると考えた学派があった(Nadeu 等, 1984)。この、スメクタイト二次元結晶説の出現は、本研究所がスメクタイトの単結晶合成に挑戦した契機でもあった。

### 2. 3 珪酸塩マクロモレキュルの概念

本研究所においてスメクタイトの単結晶が合成された結果、スメクタイトが「結晶」として晶出することは明確となった。上記実験例の雲母状および短冊状の結晶形態(モルフォロジー)がそれを示している。合成された単結晶に水を加えると層間が乖離して分散する様子は、電子顕微鏡ではっきり観察された(図2.15, 同2.16, 同2.18, 報告書82号, 13頁)。特に、図2.17に見られる薄層は、雲母様の六角形の結晶として晶出した後、層間乖離して分散したことを示している。単結晶を拾い出して X 線単結晶法により「単位胞」や「対称性」を明らかにする研究が未完であるので、結晶学的手段で三次元結晶である証明はできていないが、すでに報告したとおり SEM や TEM で観察する限り、スメクタイトが雲母状および短冊状の結晶として晶出することは明瞭である。一度、加水により層間が乖離した後は、乾燥によって「ターボストラティック」な構造をとる(図2.15, 報告書82号, 13頁)。

これらの事実を矛盾なく説明するためには、高温高压の熱水条件(気体)では三次元単結晶が安定に存在し、常温の水溶液中では分解してアルミノ珪酸塩シートとなり、一旦、層間が乖離した後は空気(気体)中で準安定構造として「ターボストラティック」な構造をとる、と理解される。そうであるなら、アルミノ珪酸塩シートは二次元の巨大分子であり、高温高压で分子性結晶としてスメクタイトが晶出したと考えるのは自然である。また、そうであるなら、他にもアルミノ珪酸塩巨大分子が存在するはずであるし、ひいては無機化合物一般にも巨大分子として取り扱うべき物質群が存在するはずである。何故なら、物理的にも化学的にもスメクタイトだけが他の無機化合物と全く異なる挙動をとらなければならない理由はないからである。

そう言う視点から既知の粘土鉱物を見直すと、アロフェンおよびイモゴライトと呼ばれる“X 線非晶質”粘土鉱物は、後に詳述するように、それぞれ 0 次元, 1 次元で、数 nm サイズのアルミノ珪酸塩巨大分子と見做すことができる。オパールも、すこし大型の珪酸巨大

分子の立方細密分子結晶と見做せよう。そこで、巨大分子を「一定の分子構造を有する原子集団(従って、形体やサイズも一定)」と定義し、そのアルミノ珪酸塩の事例がスメクタイトであり、アロフェン、イモゴライトであるとする。

一般の有機高分子あるいは巨大分子がそうであるように、ナノメートルの無機巨大分子を、一定の分子量に純粋精製するのが難しいであろうことは、容易に推定できる。研究例が乏しいとしても、無機巨大分子として天然鉱物の事例しか枚挙できないのは、現状では地質時間を要した天然の淘汰によってのみ、精製が果たされているからであろうと推定される。

### 2. 4 珪酸塩マクロモレキュルと炭素巨大分子(フラーレン等)の形態的類似性

珪酸塩巨大分子として例示した“X 線非晶質”粘土鉱物は、それぞれアロフェンはフラーレンに、イモゴライトはカーボンナノチューブに、スメクタイトはグラファイトに、形態的によく似ている。珪酸塩巨大分子の存在を示唆する事実の一つであるが、アロフェンおよびイモゴライトは粘土鉱物学や土壌学など特定の分野でしか知られていない物質であるので、以下に少し説明を加える。

中空球状巨大分子、アロフェン(Allophane)

アロフェンは、土壌に含まれる天然の含水アルミノ珪酸塩で、一般には  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  のモル比が 1.0~2.0 の非晶質粘土鉱物であると言われている(Ross et al., 1934; Wells et al., 1977; Childs et al., 1990; Hagiwara, 1994)。本邦では、北上や鹿沼など、比較的新しい珪酸分の多い火山灰土に多く産することが知られ、中に含まれる軽石のガラス質が風化した部分には特に純度高く産する。電子顕微鏡観察では、真空や電子ビームによる試料の損傷は避けられないが、それでも多数の観察を総合すると、直径約 3~5 nm の中空球状で、殻の厚さは 0.7 nm、殻には水分子が出入りできる約 0.35 nm 径の小孔が空いている、と推定されている。殻の厚さ、0.7 nm は、カオリナイトグループの粘土鉱物が共通に有する、Al-O 八面体シートと Si-O 四面体シートが重なって 1 層となった厚さに相当するので、その構造もおよそカオリナイトに類似しているものと推定されている。球状構造の外側が Al-O 八面体シートか、それとも Si-O 四面体シートかについては、正確に解っていないが、Al-O 八面体が外側で Si-O 四面体が内側であろうと考える専門家が多い。(Henmi and Wada, 1976; Wada and Wada, 1977; Parfitt and Henmi,

1980; Childs et al., 1990; Hagiwara, 1994; Wada et al., 1997)。

Si-O 四面体の三つの稜を共有して結合すると、六角形を連ねた二次元の無限に広がる網ができる。この六角網目構造は、形態的には炭素（グラファイト）の構造に相当する（図1）。六角形の網目の一部が五角形になると、球状の炭素巨大分子（フラーレン、中空駕籠型）が形成される。球状の径に依存して、炭素原子は特定の値（60, 70, 78, 等々）をとる。同様の形態は、Si-O 四面体の網目でも実現され得る（図1）。アロフェンの厳密な化学組成も構造も判明していないので、幾つもの Si-O 四面体で中空球状の巨大分子が構成されているか、現在は未だ不明であるが、六角網目構造を基本として、フラーレンと形態的に類似するナノメートル径の中空球状アルミノ珪酸塩巨大分子が形成されることは十分にあり得るであろう。

管状巨大分子、イモゴライト (Imogolite)

イモゴライトは卑近にあるにも拘らず、比較的新しく認められた鉱物種の一つである (Yoshinaga & Aomine, 1962)。アロフェン同様、火山灰の風化した土壤中に、水を吸ってゲル状で産するが、一見、無機物より有機物のゼラチンやカンテンのように見える。化学組成は  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比はほぼ正確に1.0であって、構造式は  $(\text{OH})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiOH}$  が提案されている。電子顕微鏡観察では、直径1.8~2.2nm の管状で長さは同一視

野で測定ができないほど長い。低倍率では、径10~30 nm で長さ数ミクロンに達する繊維となると言われている (白水, 1988)。アスペクト比の最も大きな繊維の一つであろう。六角網目構造で管状構造をつくることは容易であり、カーボンナノチューブに相当する構造であろうと推定される。

## 2.5 ナノメートル構造制御のための無機巨大分子

六角網目構造のグラファイトには、一層に乖離したスメクタイトが相当するので、0次元、1次元、2次元の炭素巨大分子、バックミンスターフラーレン、カーボンナノチューブ、グラファイトはそれぞれ、珪酸塩マクロモレキュールのアロフェン、イモゴライト、スメクタイトに形態的に対応する。形態的対応がすぐにアルミノ珪酸塩巨大分子の存在を示すものではないが、強い示唆であろう。高分子や巨大分子は分子量が連続して変化し、原子配列の多様性もあって、分子として単離するのは難しいが、若し“X線非晶質”粘土鉱物が天然の長い地質時間の中で淘汰されて巨大分子らしく精製されたことが明瞭となれば、多様な無機巨大分子の世界が拓ける。特に、新しい機能を有する構造体や生体類似機能を有する組織体を、意識的に制御して創出しようとするとき、ナノメートル規模の巨大分子は基本単位として重要になるので、人工的に精製する意欲が生ずるのである。最近の興味ある成果の一つに、精製したフラーレンを加熱により加速してビームとして射出し、スリットを介して回折現象を検出して、「粒子性と波性」の二面性があると言う量子力学の基礎を証明する実験がなされた (Arndt et al., 1999)。量子論の世界と目で見える世界をつなぐ快挙であった。精製された巨大分子が拓いた世界である。カーボン以外の無機巨大分子が精製されれば、さらに有用な世界も拓けよう。アルミノ珪酸塩巨大分子の研究は、その端緒となることを目指すものである。

## 参考文献

- 中沢弘基, 粘土科学, 30, 131-136, 1990.  
 Nadeu, P. H., M. J. Wilson, W. J. McHardy and J. M. Tait, Science, 225, 923-925, 1984.  
 Nadeu, P. H., J. M. Tait, W. J. McHardy and M. J. Wilson, Clay Minerals, 19, 67-76, 1984.  
 Nadeu, P. H., M. J. Wilson, W. J. McHardy and J. M. Tait, Interparticle diffraction: A new concept for interstratified clays., Clay Minerals, 19, 757-769, 1984.

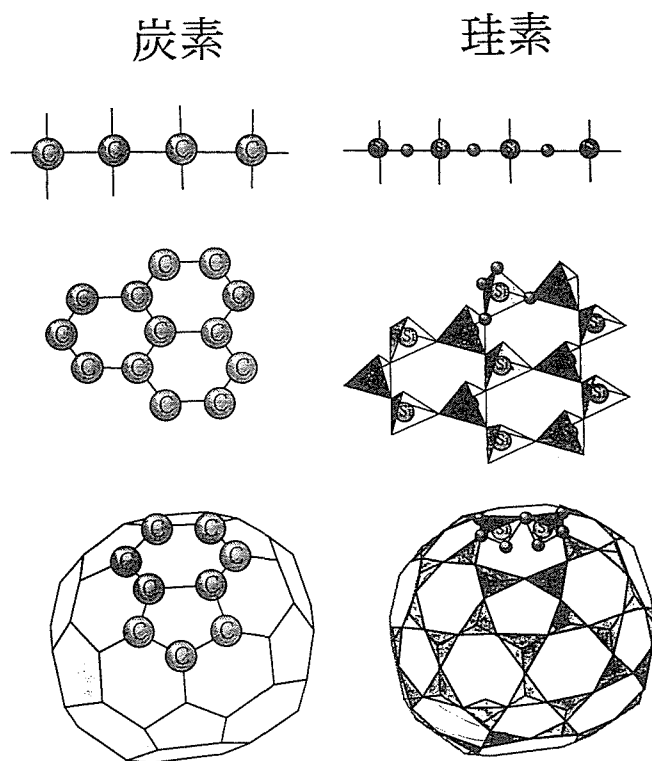


図2.4.1 ■■■■■■

- Hagiwara, M., Bull. Fac. Agricul. Hirosaki Univ., 25, 329 (1994)
- Ross, C. S., P. F. Kerr, US Geol. Survey Prof. Paper 185-G, 135 (1934)
- Wells, N., C. W. Childs, C. J. Downes, Geochim. Cosmochim. Acta, 41, 1497 (1977)
- Childs, C. W., R. L. Parfitt, R. H. Newman, Clay Miner., 25, 329 (1990)
- Henmi, T. K., Wada, Am. Miner., 61, 379 (1976) Wada, S. and K. Wada, Clay Minerals, 12, 289 (1977)
- Wada, S., A. Eto, K. Wada, Jour. Soil. Sci., 30, 347 (1997)
- Parfitt, R. L. and T. Henmi, Clay and Clay Minerals, 28, 285 (1980)
- 白水晴雄, 粘土鉱物学, 朝倉書店, pp167 (1988)
- Arndt, M., O. Nairz, J. Vos-Andreae, C. Keller, G. v. d. Zouw and A. Zellinger, Nature, 401, 680, (1999)

### 第3章 珪酸塩マクロモレキュルの純粹合成

#### 3.1 有機原料・有機溶媒を用いた球状巨大分子の合成

##### 3.1.1 はじめに

一般に分子量も分子構造も連続した多様な分子の存在することが推定される無機巨大分子であるが、天然では“X線非晶質”粘土鉱物がアルミノ珪酸塩巨大分子の事例として存在することを第2章に述べた。鉱物名でアロフェン（球状）、イモゴライト（繊維状）およびスメクタイト（膜状）である。先ずこれら天然例を参考に、アロフェン様の中空球状巨大分子の純粹合成を試みた。

アロフェンの合成はこれまで、天然における珪酸質火山灰の風化過程を模して、珪酸およびアルミニウムイオンを希薄に含む溶液の水熱処理によって果たされていた（Wada et al., 1976）。天然のアロフェンより大きな径（10nm）の中空球状分子がすでに合成されるなど、連続的で多様な分子量や分子構造の存在を予測させる実験例も報告されている（Wada et al., 1988）。したがって、珪酸塩マクロモレキュル合成の当初の目標はアロフェン様中空球状巨大分子の合成に置くとしても、将来は多様な巨大分子を任意につくことを目標として、水熱法よりも容易にかつ厳密に合成条件を任意に制御することが可能な方法を開発する必要がある。

そのためには、合成系は化学的に純粹であると共に、反応は分子レベルで制御されなければならない。この要請に応えるために、原料としてアルミニウムおよび珪素原子を有する有機化合物を用い、それらが無水の有機溶媒に希薄に溶解せしめ、蒸気圧を制御した気体の水を加えて加水分解させることでアルミノ珪酸塩巨大分子を析出させる方法を考案した（Lindner et al., 1998）。ゾルゲル法の応用であるが、希薄に溶解させた原料と気体の水を反応させることで、分子レベルに分散させた原料の反応を容易に制御できることが特徴である（図3.1.1）。また溶液が希薄であっても、多量の溶液の連続反応が可能である点で、将来の工業応用も可能である特徴も備えている。

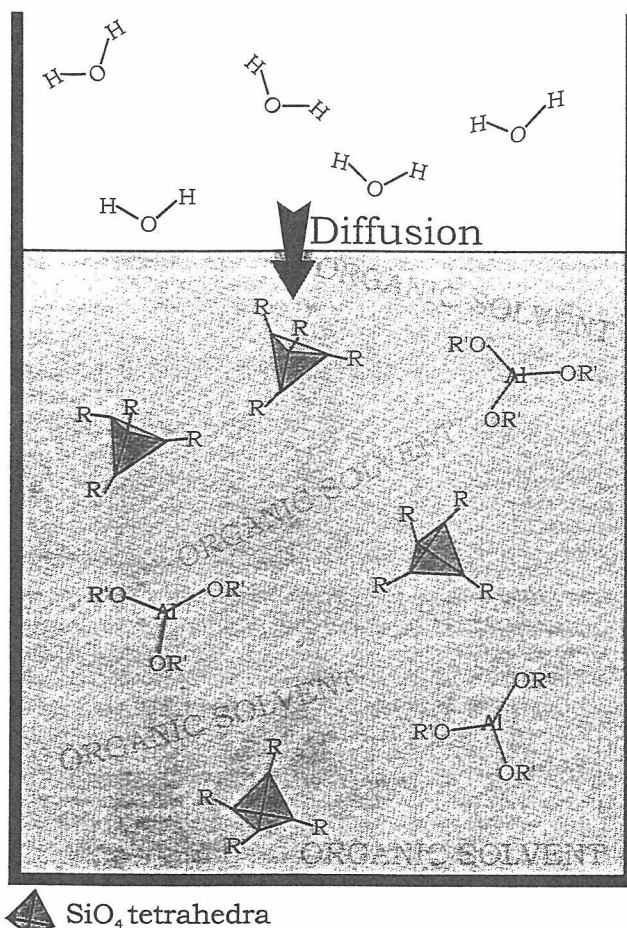


図3.1.1 アルミニウムおよび珪素有機化合物を有機溶媒に溶解し、気体の水を接触させる合成方法模式図

##### 3.1.2 実験方法

###### 合成

Alの原料として、アルミニウム・トリイソプロピレート、アルミニウムトリ sec ブチレート、Siの原料としてテトラエチルオルソシリケート、テトラメチルオルソシリケートを、無水のノルマルヘキサン、ドデカンおよびトルエン溶媒に溶解して濃度2または1ミリモル/リットルとし、両者を混合して、Al/Si比が2.0および1.0の溶液を準備した。原料となる有機分子と有機溶媒の組み合わせは、すべて試みた。

同混合溶液をテフロンフラスコに容れ、水の入った小瓶と共に大型のガラス容器に封じ、全体を水浴で30°Cに制御しながらフラスコの外部から磁気制御によって攪拌した（図3.1.2）。小瓶から気化した水が拡散して溶液に達し、AlおよびSi有機物を加水分解して、4～10



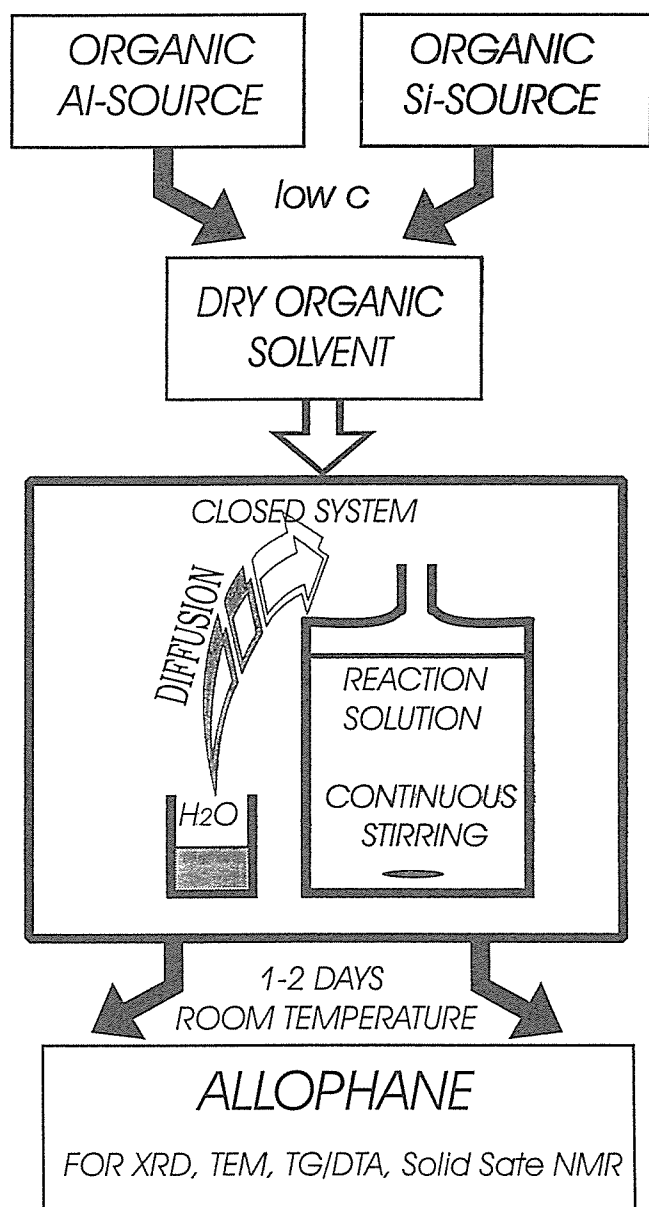


図3.1.2 全有機系アロフェン合成方法模式図

時間後に溶液に若干の濁りを生じ、12～16時間後には凝集体を生成した。反応の進行、すなわち濁りや凝集体の発生は Al/Si 比が小さいほど遅い。生成物は遠心分離後、室温の空气中で乾燥した。

#### 生成物のキャラクタリゼーション

生成物の粉末 X 線回折 (XRD) による観察は、Rigaku RINT X 線回折計 (Cu-Kα) を使い、電子顕微鏡の観察は JEOL JEM-200EX (加速電圧200KV) を用いた。電子顕微鏡観察用の試料は、合成反応後、遠心分離する以前の溶液を一滴、マイクログリッドに滴下して自然乾燥させて作り、カーボン被覆などの加工は一切行わなかった。TG/DTA 測定の試料は、CaCl<sub>2</sub>・H<sub>2</sub>O と平衡な相対湿度32.3%の空間に測定前5日間曝して条件の一定化をはかった。

<sup>29</sup>Si の NMR スペクトルは、Bruker ASX400を用い、Lamor 周波数79.49MHz、クロスポラリゼーション (CP) モードにより、<sup>1</sup>H 近傍の<sup>29</sup>Si のスピンのみ選択的に測定し、<sup>1</sup>H デカップリングシングルパルス (HD) モードでほぼすべての<sup>29</sup>Si のスピンのスペクトルを測定した。繰り返し時間は、CP では1秒、HD では5秒とした。試料のマジック角回転をすべての測定に適用した。化学遷移は純粋なテトラメチルシランを標準として用いた。<sup>27</sup>Al の NMR スペクトルは、Bruker AS400およびMSL400を用い、Lamor 周波数104.26MHz、他の条件はほぼ前述の<sup>29</sup>Si の場合と同様で測定した。化学遷移の標準には、Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>水溶液 (1 mol/dm<sup>3</sup>) を用いた。

#### 3. 1. 3 実験結果

アルミニウムイソプロピレートおよびテトラエチルオルソシリケートの加水分解で生成した粉体の XRD は、非晶質物質特有のハローパターンを示し、d=3.3 及び2.2Å にそれぞれゆるやかな極大を示す (図3.1.3)。Al の多い試料 (Al/Si=2.0) では、d=4.9Å の位置に、鋭い結晶性のピークを生じている。このピークは既知の物質とは同定できないが、アルミニウムイソプロピレートだけを加水分解したときに明瞭に観察されるので、水酸化アルミニウムの一種であろうと解釈される。

TG/DTA では、500°Cまでに36～38%の減量を示し、吸着した水分子および有機分子の離脱によるものと解釈された。上述の水酸化アルミニウムに帰属すると解釈された d=4.9Å のピーク強度が大きな試料については、480°Cで2～4%の減量を伴う発熱が観察されるので、生成物中の閉じた空隙に残存していた有機化合物の酸化に因るものと考えられる。アロフェンがムライトに転移する発熱反応は、Al/Si=2.0では965°C、Al/Si=1.0では985°Cで生ずることが知られているが、本試

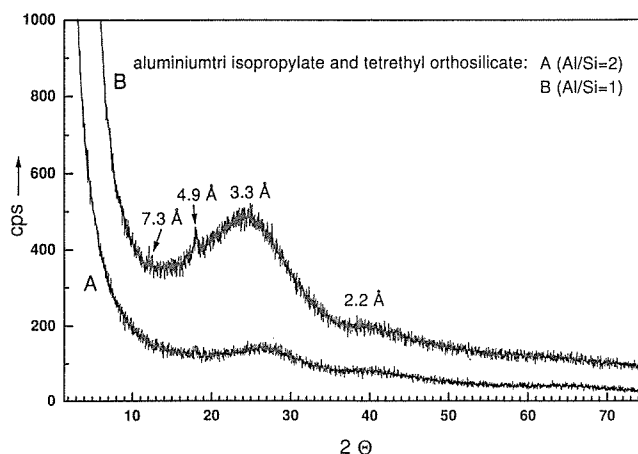


図3.1.3 生成物の粉末 X 線回折図形

料においてもそれらの温度で TG/DTA の発熱ピークが観察され, XRD によってムライトの生成を確認した。

一定の量の無機化合物の同定には一般に XRD が威力を発揮する。その純度の検定には TG/DTA も有力な手法である。後述の NMR および IR は, それらのデータの上で化学結合に関する情報を与える。しかし, アルミノ珪酸塩巨大分子と考えられるアロフェンやイモゴライトのように, 一定の分子量や分子構造を有していても, 周期構造をとらない物質に XRD は無力である。形態や構造を観察する唯一の手段は電子顕微鏡(TEM)である。図3.1.4に, アルミニウムトリイソプロピレートおよびテトラエチルオルソシリケート (Al/Si=2.0) より生成した試料の TEM 像を示す。天然のアロフェンも同様であるが, 構造中に水分子を含むために電子線照射に対して耐性がなく, TEM 像の観察はなかなか難しい。本図は機会に恵まれて撮影に成功した一枚である。生成物は凝集体として精製されているので, 個々の粒子の観察に不向きであるが, 丁度焦点のあった部位を観察すると, 粒子は直径約3.5nm の中空で, 殻の厚さは $<0.7\text{\AA}$ であることが解る。したがって, 天然のアロフェンと同様のアルミノ珪酸塩マクロモレキュルが, 純粋に有機原料と有機溶媒および水分子によって合成することに成功した。

アルミニウムトリイソプロピレートとテトラエチルオルソシリケートを原料として合成した中空球状珪酸塩マクロモレキュルの赤外線吸収スペクトル(図3.1.5)は, 1043-1008,  $\sim 865$ ,  $\sim 695$ ,  $\sim 608$ ,  $\sim 450\text{cm}^{-1}$  に吸収帯を示し, それらは天然のアロフェンでは, II型あるいはシリカスプリング型アロフェン(後述)と呼ばれるタイプの特徴と一致している。これらの強い吸収帯は, Si(Al)-O の伸縮振動に帰属され, 一般には Al/Si 比が小さいほど高エネルギー側にシフトする。

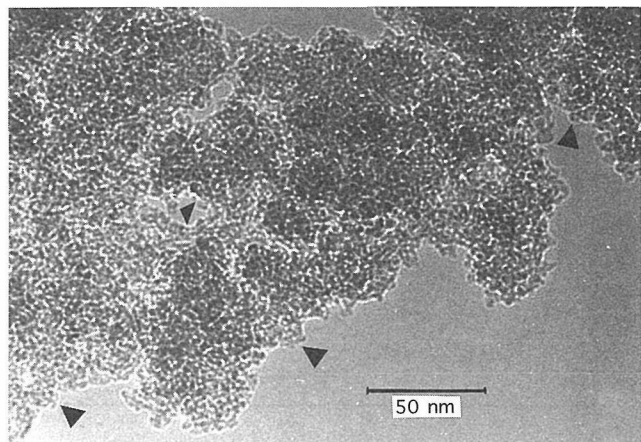


図3.1.4 アルミニウムトリイソプロピレートおよびテトラエチルオルソシリケート (Al/Si=2.0) より生成した試料の TEM 像

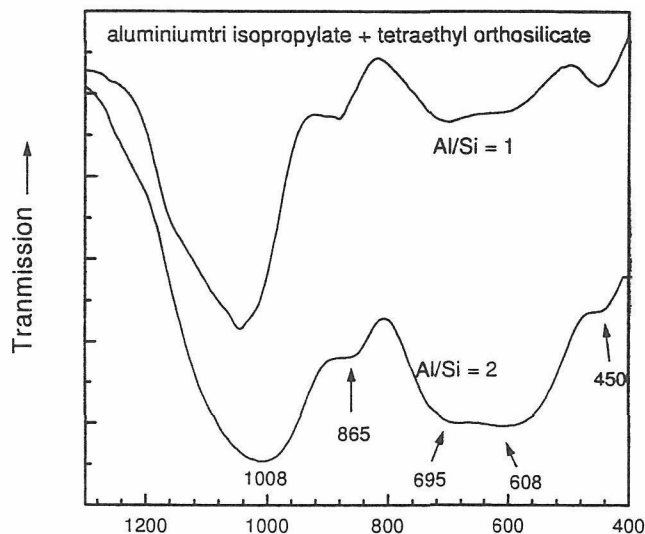


図3.1.5 アルミニウムトリイソプロピレートおよびテトラエチルオルソシリケートより生成した試料の赤外吸収スペクトル

アルミニウムトリイソプロピレートとテトラエチルオルソシリケートから合成した中空球状珪酸塩マクロモレキュル (Al/Si=2.0) は,  $^{29}\text{Si}$  固体 NMR スペクトルの  $-78\text{ppm}$  に鋭いピーク,  $-82\text{ppm}$  にゆるやかなピークを示す。前者はアロフェンとイモゴライト構造に特徴的で, 一個の OH 基と結合した  $\text{Q}^0$  サイトにある Si に起因している。後者がゆるやかなピークであることは, Si が  $\text{Q}^0$ ,  $\text{Q}^1$ ,  $\text{Q}^2$ ,  $\text{Q}^3$  の多様な配位に分散して存在することをしめしている。

同試料の  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR スペクトル(図3.1.6)は, 三種の Al の配位があることを示している, 即ち八面体配位(約 3 ppm), 四面体配位(約 57 ppm) および微量ながら五面体配位(34 ppm)と推定される Al である。試料の Al/Si 比が 2.0 から 1.0 に減少すると, Al(六配位)/Al(四配位)比は 2 から 1.3 に減少した。この事実も, 天然のアロフェンに見られる現象と同じである (Ildefonse et al., 1994; MacKenzie et al., 1991)。

### 3. 1. 4 考察

本研究により, Si および Al を端に有する一連の有機分子を原料とし, 無水の有機溶媒に希薄に溶解し, 分子状の水による加水分解で, 天然の“非晶質”粘土鉱物アロフェンに類似した中空球状のアルミノ珪酸塩マクロモレキュルを創出することに成功した。ナノバルーンと表現することもできる。XRD, TG/DTA, IR, NMR 等のデータのほとんどが既知データと矛盾しない。

中空球状のアロフェンの殻は, その厚さ ( $0.7\text{\AA}$  厚) からカオリナイトに代表される一群の粘土鉱物と同じ構造, 即ち Al 八面体層と Si 四面体層の二層構造 (1 :

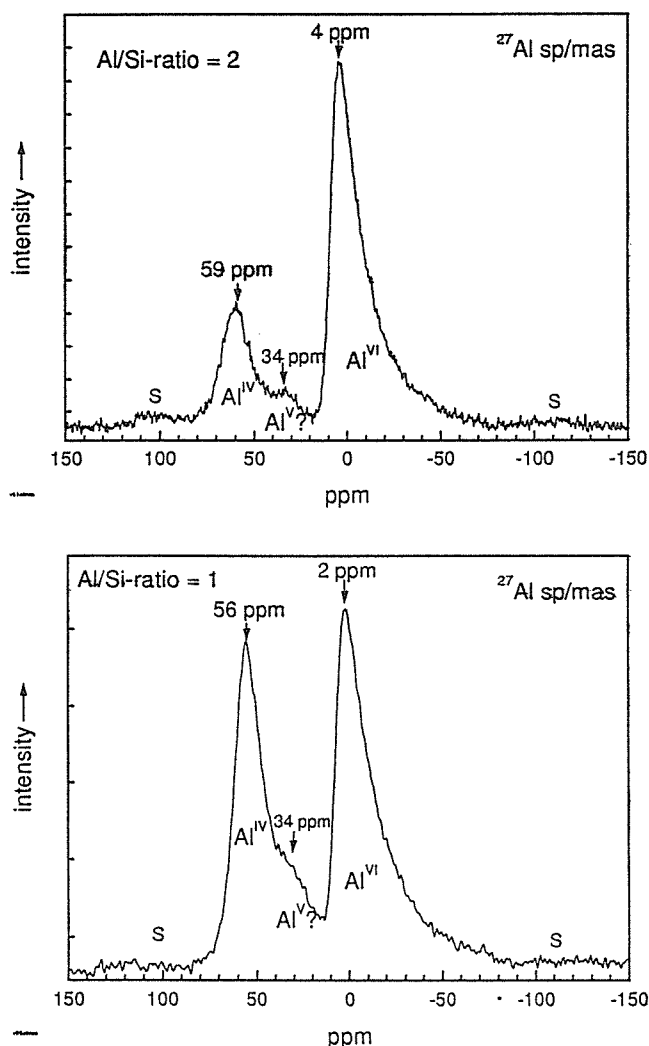


図3.1.6 アルミニウムトリイソプロピレートおよびテトラエチルオルソシリケートより生成した試料の NMR スペクトル

1 型), を有すると考えられている。一般には, 球の外側に Al 層, 内側に Si 層があるものとさまざまな根拠によって推定されている。ただし, 逆のケースも知られている (II 型アロフェンまたはシリカスプリングアロフェン, Well et al., 1977; Childs et al., 1990; Parfitt and Hennmi, 1980; Parfitt, 1990)。図3.1.7 にその構造モデルを示す。本研究の中空球状アルミノ珪酸塩マクロモレキュルは, 赤外線吸収スペクトルで, II 型アロフェンと類似の構造であろうことを示唆する特徴を示した。球の外側が Si 層で, 内側に Al 層の構造である。この違いは, 中空球状巨大分子の生成機構を示唆している。即ち, 天然あるいは水熱合成などで生成した既知のアロフェンはすべて極性の大きな水溶液の中であり, 本実験では極性のほとんどない有機溶媒の中であった。原料の有機分子は希薄に溶解して完全に極性のない環境にあり, 水分子が加わり加水分解, 極性の高い六配位 Al が非極性の環境から阻害されて内

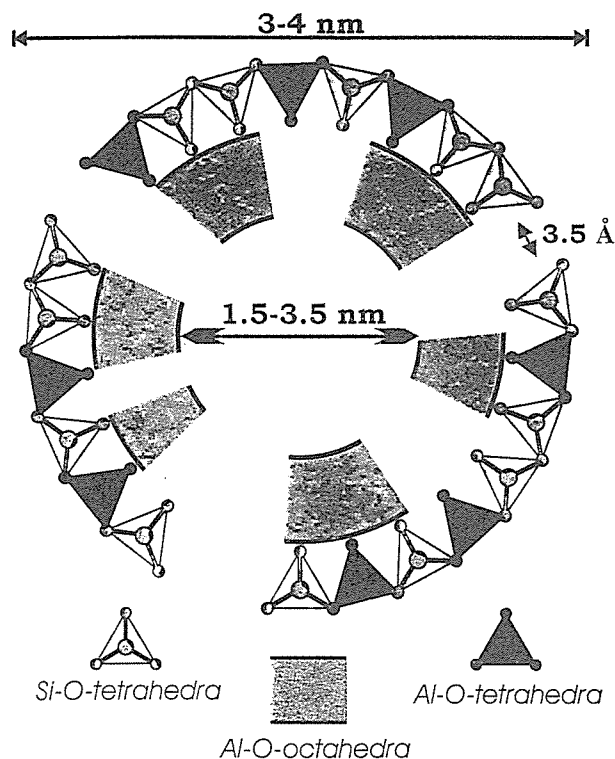


図3.1.7 全有機系で合成されたアロフェン様中空球状巨大分子の構造モデル

側になるものと考えれば合理的である。水溶液から析出する場合は, その逆になるであろう。したがって推定の域を出ないが, 本研究で得られたアロフェン様の中空球状巨大分子は, 一般のアロフェンと表裏の関係にある構造であろう。正確な構造は,  $C_{60}$  フラーレンがそうであったように, 本巨大分子を結晶化して周期構造を持たせて通常の結晶構造解析の方法によって解かれなければならない。

#### 参考文献

- Wada, S., A. Eto and K. Wada, Jour. Soil Sci., 30, 347 (1976)  
 Wada, K., M. Wilson, Y. Kakuto and S. Wada, Clay and Clay Min., 36, 11 (1988)  
 Lindner, G. G., H. Nakazawa and S. Hayashi, Microporous and Mesoporous Materials 21, 381 (1998)  
 Ildefonse, Ph., R. J. Kirkpatrick, B. Montez, G. Gulas, A. M. Flank, P. Lagarde, Clay and Clay Min., 42, 276 (1994)  
 MacKenzie, K. J. D., M. E. Bowden, R. H. Meinhold, Clay and Clay Min., 39, 337 (1991)  
 Wells, N., C. W. Childs, C. J. Downes, Geochim. Cosmochim. Acta, 41, 1497 (1977)  
 Childs, C. W., R. L. Parfitt, R. H. Newman, Clay Miner., 25, 329 (1990)

Parfitt, R. L., T. Henmi, Clay and Clay Min., 28, 285 (1980)

Parfitt, R. L., Aust. Jour. Soil Res., 28, 343 (1990)

### 3. 2 層状ケイ酸塩の水による膨潤および二次元剥離

#### 3. 2. 1 はじめに

スメクタイトは、マイカ（雲母）によく似た膨潤性層状ケイ酸塩化合物の総称であり、サブナノメートルの厚さのシリケート層が積層したものとも考えられる。Nadeau ら<sup>11-14)</sup>は、一連の研究結果よりスメクタイトの構造単位は 2 : 1 層そのものであり、スメクタイトは“二次元結晶の積み重ね”とする説を唱えている。言葉を変えれば、スメクタイトは、二次元状巨大分子、二次元ケイ酸塩マクロモレキュルの集合体ともいえる。

本章では、上のような観点からスメクタイトをはじめとする膨潤性層状ケイ酸塩のもつ特質である水による膨潤および二次元剥離について検討した。この性質ゆえに、これらの化合物はその層間に異種の原子、イオン、分子などが入り込み、新たな化合物・層間化合物を形成しやすい。言葉を変えれば、層間化合物は分子レベルにまで薄い無機結晶層の層間に異種の物質を取り込んだ理想的なナノコンポジットといえる。

#### 3. 2. 2 高圧合成スメクタイト結晶の水和：交換性陽イオン依存<sup>5)</sup>

スメクタイトの層間水和は、相対湿度制御下で詳しく調べられており、その底面間隔は層間の交換性陽イオン種や層電荷密度等のシリケート層の特性に大きく影響を受けることはよく知られている<sup>6)-9)</sup>。スメクタイトの底面間隔は相対湿度の増加にともなって連続的に増加し、4 種類の水和状態をとることが知られている。各状態はスメクタイトの層間に、0, 1, 2, 3 分子水層がインターカレーションしたと解釈されている。しかし一般に X 線回折によるシリケート層の底面反射は、ブロード、非整数、非対称等の複雑な挙動を示し、その水和状態の構造や挙動を詳しく解釈することが困難であった。その原因としては、スメクタイトは、微小で、欠陥等が多く、層電荷が不均質であることによると解釈されてきた<sup>10), 11)</sup>。

先に我々は、超高圧高温条件下において数  $\mu\text{m}$ ～数10  $\mu\text{m}$  の一次粒子をもつスメクタイト結晶を合成することに成功した<sup>12), 13)</sup>。このスメクタイト結晶は、非常に鋭い 001 反射を示し、相対湿度の増加にともなう明確な階段状の水和状態を示す<sup>14)</sup>。本節ではこの高圧合成スメクタイト結晶の層間陽イオン種を変え、層間水和への影響について詳細に調べた。

スメクタイト結晶の合成は無機材質研究所既設のフラットベルト型超高圧高温装置 (FB30H) を用いて行った。出発物質としては、無水モンモリロナイト組成に混合した試薬から溶融、冷却、粉碎して得たガラスをもちいた。上記出発物質と蒸留水とを固液比 3 : 1 で白金管に封入した後、1500°C, 5.5 GPa の条件で 30 分保持後、急冷、除圧することにより、スメクタイト結晶を合成した。陽イオン交換は、KCl, NaCl, LiCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> の 1 N 水溶液をポリエチレン製の 50 ml 用共栓付遠沈管にスメクタイト結晶を 40 mg と各種アルカリ金属塩化物を含む水溶液 25 ml を入れ密閉し、横型振とう器 (200 storke/min) で、1 昼夜振とう、15000 r.p.m. で遠心分離を繰り返し 5 回行い、蒸留水で十分に洗浄して調整した。

各々の陽イオン交換スメクタイト結晶をスライドガラス上に塗布し、相対湿度 (RH) 制御 X 線回折装置<sup>15)</sup>にて、30°C, 0～95% の RH 領域で、底面間隔の変化を観察した。以下では、このスメクタイト結晶を HQSm と略す。

各陽イオンに置換された HQSm の RH 下での XRD パターンを図 3.2.1 に、各 HQSm の底面間隔の RH 依存性を図 3.2.2 に示す。

Na-HQSm は、鋭い 001 反射を示し、RH 0～95% の範囲で、0 分子水層、1 分子水層および 2 分子水層に対応する X 線反射が観察された。水和の転移領域で二つの 001 反射を観測した。RH 10～95% の範囲で観測された強度の弱い反射（図中に点線で示す）は、2 つの水和状態の不規則型混合相 (R 相) であり、脱水反応のカイネテクス等の解析により 1 分子水層から 2 分子水層への転移に伴う準安定相であることが明らかとなった。

Li-HQSm は、Na-HQSm と同様に RH 0～95% の範囲で、0 分子水層、1 分子水層および 2 分子水層に対応する鋭い 001 反射を示した。また RH 0～95% の範囲で、R 相も観測された。

K-HQSm は、RH 0～95% の範囲でブロードで非整数でさらに非対称な 0 分子水層および 1 分子水層に対応する 001 反射を示した。底面間隔の RH 依存性において、0 分子水層から 1 分子水層への明確な階段状の増加が認められた。

Ca-HQSm は、1 価の陽イオンに置換された Sm 結晶で得られた 001 反射よりさらに鋭い 1 分子水層、2 分子水層および 3 分子水層に対応する反射を示した。RH 90% 以上で、2 分子水層および 3 分子水層の共存を認めた。RH 50% 以下での底面間隔の RH 依存性は、1

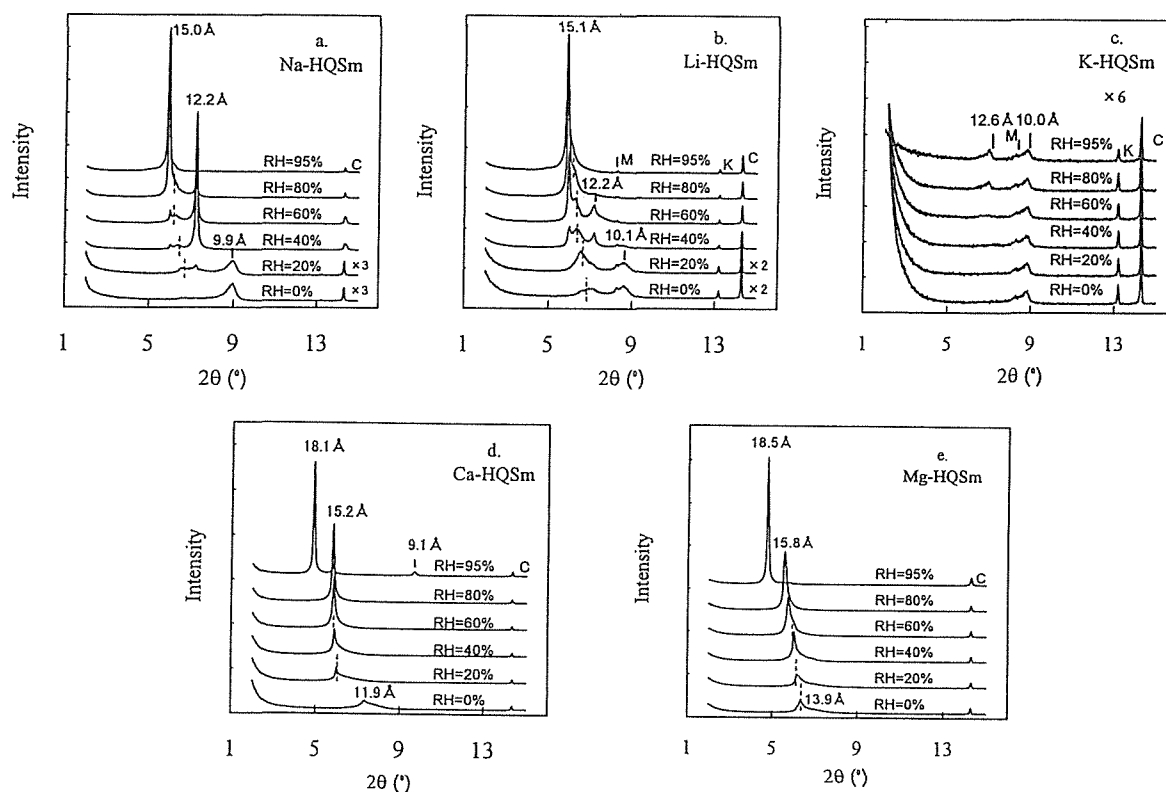


Fig. 3.2.1 X-ray basal reflections of HQSm with various exchangeable cations at 0, 20, 40, 60, 80, and 95% relative humidity. (a) Na<sup>-</sup>, (b) Li<sup>-</sup>, (c) K<sup>-</sup>, (d) Ca<sup>-</sup>, and (e) Mg-HQSm. The numbers indicate the observed *d* value. M=micaceous phase. K=kyanite. C=coesite.

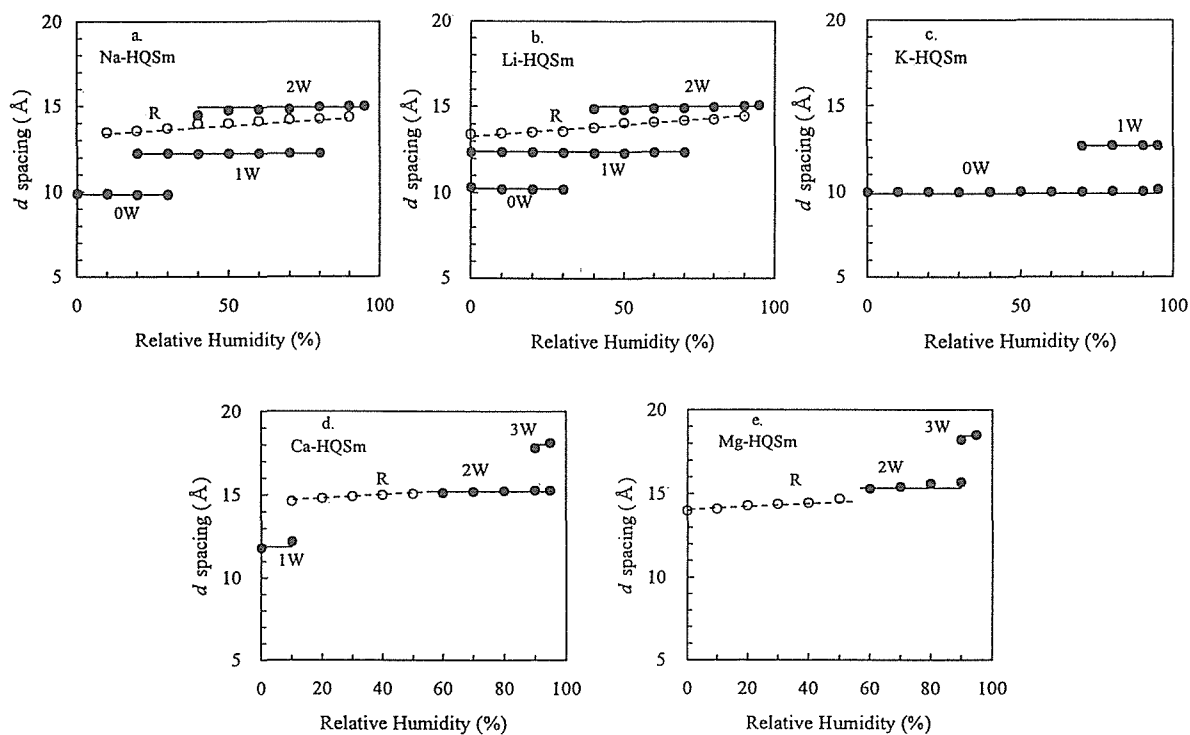


Fig. 3.2.2 Basal spacing of HQSm at various relative humidities. (a) Na<sup>-</sup>, (b) Li<sup>-</sup>, (c) K<sup>-</sup>, (d) Ca<sup>-</sup>, and (e) Mg-HQSm. The symbols 0W, 1W, and 2W mean the 0-, 1-, and 2-layer hydration states and R means a random mixture of them. A solid circle represents the basal spacing of the normal peak and an open circle that of the random mixture.

分子水層と2分子水層の不規則型混合相(R相)を示している。

Mg-HQSmは、Ca-HQSmと同様の挙動を示す。RH50%以下ではR相の存在を、RH90%では2分子水層および3分子水層の共存を認めた。RH95%では、3分子水層を単独で認めた。

以上より、HQSmは、1)天然スメクタイトと異なり、明確な水和状態を識別できる、2)001反射の半値幅が非常に狭い、3)天然のNa-スメクタイトが、RH90~100%で3分子水層の水和状態をとるのに対し、本Na-HQSmでは、2分子水層になる、という特徴を示した。これは、シリケート層の電荷分布が均一で、かつ高い結晶性を有することを示唆している。RHに対する水和状態及び水和の転移点から、本HQSmの交換イオン種と水和との関係について整理すると、水和膨潤のしやすさは、層間陽イオンの水和エネルギー順位、すなわち $Mg > Ca > Li > Na > K$ の順になり、天然スメクタイトと同様の結果が得られた。しかし、天然スメクタイトと異なる点として、本HQSmは、水和の転移領域で二つの001反射を示すことが挙げられる。この領域は、二つの水和状態の二相共存領域であると推察される。このような挙動は、熱力学的な取り扱いが可能であり、これまで非常に曖昧であったスメクタイトの水和、脱水に関する問題について、より定量的な記述ができるものと考えられる。

### 3.2.3 膨潤性テニオライトの水中剥離：ラウエ関数解析<sup>16)</sup>

粘土鉱物スメクタイトは、含水量の増加に伴って2段階の膨潤を示すことはよく知られている。第一段階においては、シリケート層は層間の水分子層数に従って不連続的に増加する。第二段階においては、含水量の増加に伴って、連続的にシリケート層間は増加、剥離化し、ついにはコロイド化する。第一段階の現象はCrystalline swelling、第二段階の現象はOsmotic swellingと区別され、多くの研究が報告されている<sup>17)-33)</sup>。しかしその詳細な構造やプロセスについては理解が十分でない。

最近、粘土鉱物に類似した層状構造をもつチタン酸塩のアミン水溶液中での単層剥離コロイド化現象が確認された。その中で二枚のチタネートが100Åを越える層間隔で水を挟み込むという異常に高い水和状態の存在がIn situ XRD観測とX線回折線のプロファイル解析(ラウエ関数解析)によって明らかにされた<sup>34),35)</sup>。

本節では、高結晶性の合成Li型テニオライト(Li-

TN)に注目した。Li-TNは、膨潤性マイカ(雲母)の一種であり、スメクタイトと同様に水中において完全な剥離現象を示す。従ってスメクタイトの膨潤・剥離現象解明のモデル物質として、Li-TNをとり上げた。以下において、Li-TNの水中における剥離/再積層過程、コロイド構造に関して、In situ XRD観測とラウエ関数解析によって検討した。

合成Li-テニオライト(Li-TN)  $[LiMg_2Li(Si_4O_{10})F_2]$  (トピー工業製)を研究に用いた。試料調製には、以下の2方法を用いた。(1)剥離過程を観察するために、コロイド試料の[水]/[Li-TN]の重量比を0.8-8.9(wt/wt)で混合し、密閉容器中で数週間保持して均一な試料を得た。最終的なコロイド濃度は、XRD測定直後に測定した。(2)再積層過程を観察するために、100mlの水中で1gのLi-TNを攪拌し、一旦分散させてから、遠心分離(15000rpm, 10分)をかけてコロイド試料を集めた。

コロイド試料のIn situ XRD観測には、温度・湿度制御可能なチャンバーと水平型ゴニオメーターを持つX線回折装置を用いた<sup>15)</sup>。異なるコロイド濃度の試料は、厚さ4μmのマイラー膜で被覆され(水の蒸発を防ぎ)XRD観測された。遠心分離された試料は、被覆せずに30°C、相対湿度90%に保ったチャンバー内でゆっくり乾燥し、変化をIn situ XRDで観察した。

Li-TNコロイド試料の含水量の増加/減少に伴うXRDパターンは、図3.2.3および図3.2.4に示した。含水量の増加に伴って特徴的な振動的・連続的パターン間の平らな領域が、次第に無くなっていく様子が観測できた。この波形は、回折に寄与するシート数が非常に少なくなっていることを意味しており、積層していたTNシートが剥離していく過程を示していると考えられる。含水量の増加に伴い001反射が低角側へシフトし、無定形成分の増加を示唆するようにバックグラウンドが増加した(図3.2.3a-d)。 $[水]/[Li-TN]$ の重量比=6.7のコロイド試料のXRDパターンにおいて観測された3つの反射のd値は、5.6, 3.8, そして、2.9nmであり、それぞれ、指数002, 003, 004に帰属される。その時、底面間隔は、約114Åと推定される。 $[水]/[Li-TN]$ 比=8.0以上においては、回折線は認められなかった。

Li-TNコロイド試料の二次元性は、高角側のXRDパターンにおいて認められた(図3.2.5)。2θで約20度、及び63度に認められる弱い回折線は、TNシートを考慮すると各々02, 06と指数づけできる。これらの回折線が非対称で高角側に裾を引いているのは、二次元格子

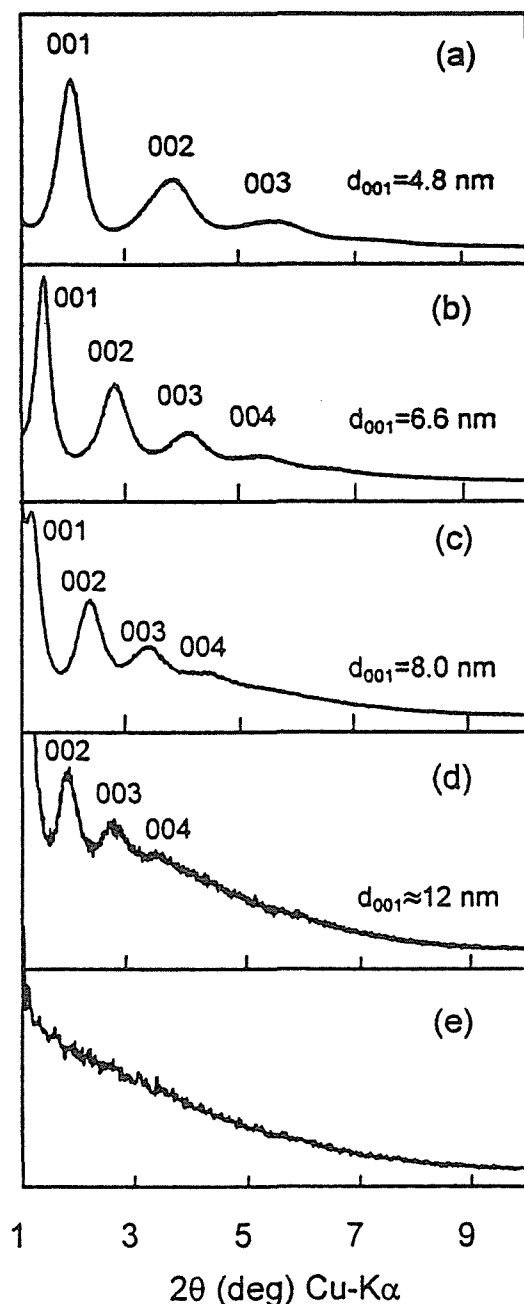


Fig. 3.2.3 Typical XRD patterns for Li-TN aqueous suspensions containing various amounts of water : (a) a weight ratio  $[H_2O]/[Li-TN]$  of 1.4, (b) 2.6, (c) 4.5, (d) 6.7 and (e) 8.9.

からの反射に見られる特徴である。

Li-TN コロイド試料を相対湿度90%でゆっくりと乾燥することによって、底面反射が高角側へシフトし、最終的には、1.9nm の Crystalline swelling の領域に到達した (図3.2.4)。

図3.2.3および図3.2.4に明らかなように、Li-TN コロイド試料の XRD パターンは、回折線間の平坦部がなく振動的・連続的という特徴を持つ。この特徴は、非常に少ない数の TN シートが積層した場合の現象であ

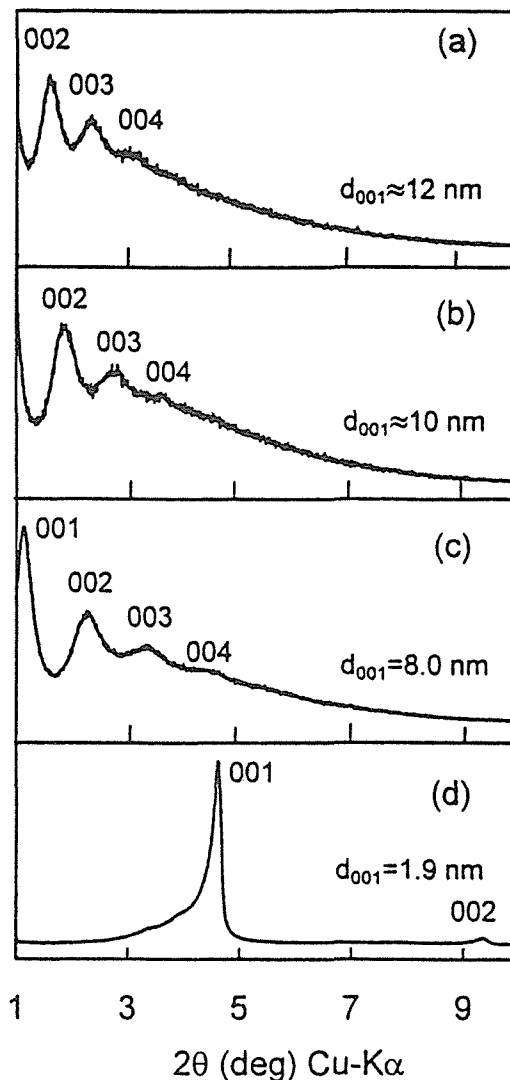


Fig. 3.2.4 Change in XRD patterns in the drying process of the centrifuged sample: (a) Immediately after separation from the liquid phase, (b) conditioned at a relative humidity of 90% for 1.2 hours, (c) conditioned at a relative humidity of 90% for 2.7 hours and (d) air dried sample. The intensity scale in (d) is 10 times that in (a). Temperature was regulated at 30°C and relative humidity was 90%.

ること判定できる。同様の現象が最近、レピドクロサイト型層状チタン酸塩において確認され、その特徴が X 線回折線のプロファイル解析 (ラウエ関数解析) によって明らかにされた<sup>34),35)</sup>。同方法を、Li-TN コロイド試料に適用し、水和した TN シートの格子モデル (図 3.2.6) からそのシート数を推定するため、001プロファイルについてラウエ関数解析を行った。

$$I(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \cdot F^2(\theta) \cdot \frac{\sin^2(2\pi N d_{001} \sin \theta / \lambda)}{\sin^2(2\pi d_{001} \sin \theta / \lambda)} \quad [1]$$



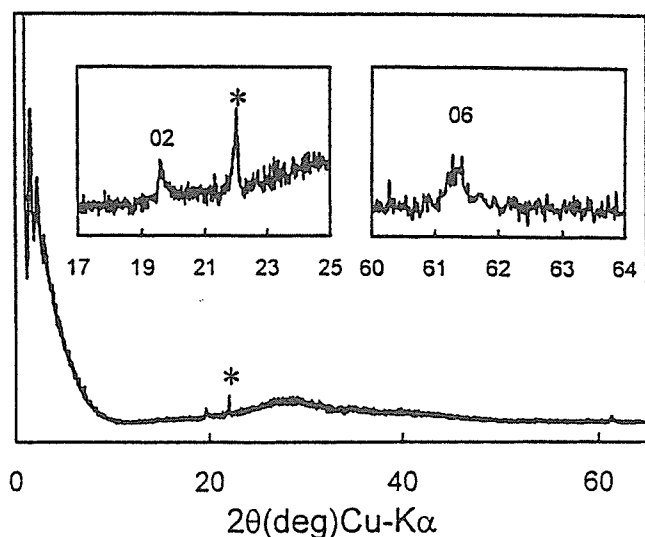


Fig. 3.2.5 The entire range of XRD pattern observed. The data are the same with that of Figure 1d. Faint reflections are enlarged in insets. \*: XRD peak of  $\alpha$ -cristobalite contaminated.

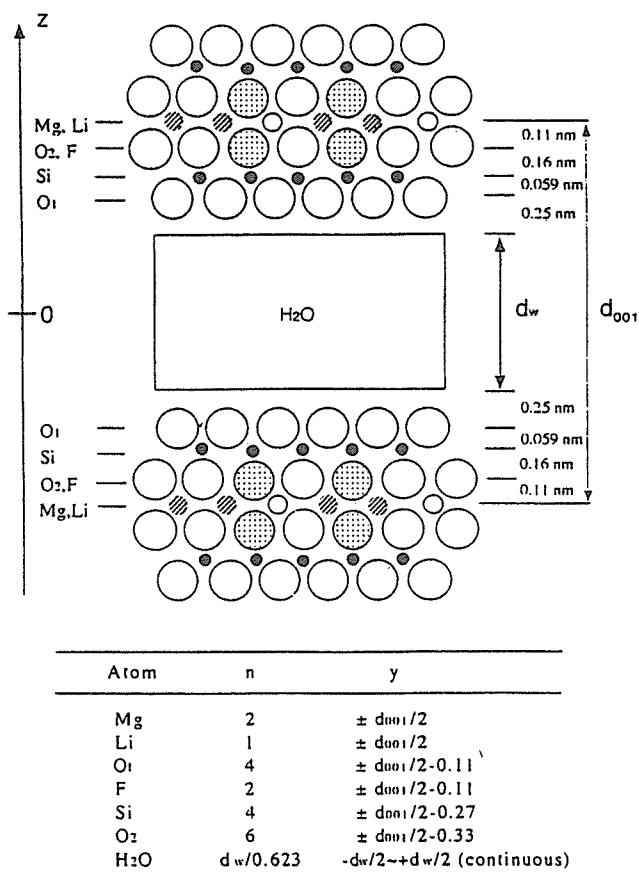


Fig. 3.2.6 Structural model for the highly swollen Li-TN. Positional parameters are listed at the bottom.

第一項, 第二項, 第三項は, それぞれ Lorentz 偏光因子, 構造因子, ラウエ関数である。ラウエ関数中の  $N$  は, 反射に関わる周期格子の数である。このモデルの単位格子内の原子団の散乱  $F(q)$  は, 次式で表される。

$$F(q) = 2 \int_0^{dw/2} \left( \frac{f_0}{0.623} \right) \cdot \cos 2p(2z \sin q/l) dz$$

$$+ 4f_{Mg} \cos 2p(d_{001} \cdot \sin q/l)$$

$$+ 2f_{Li} \cos 2p(d_{001} \cdot \sin q/l)$$

$$+ 8f_O \cos 2p[2(d_{001}/2 - 0.11) \sin q/l]$$

$$+ 4f_F \cos 2p[2(d_{001}/2 - 0.11) \sin q/l]$$

$$+ 8f_{Si} \cos 2p[2(d_{001}/2 - 0.27) \sin q/l]$$

$$+ 12f_O \cos 2p[2(d_{001}/2 - 0.33) \sin q/l] \quad [2]$$

図3.2.7に,  $d=8.0\text{nm}$  としたシミュレーション結果を示した。観測された001のラインプロファイルと  $N=1$  で計算されたプロファイルは, よい一致を示した。従って, この懸濁液中では, 二枚の TN シートが水を挟んだ構造で分散していると判定できる。図6.3のプロファイルにおいて, 含水量の減少に伴って高次反射の回折線幅が徐々に広がっていく。これは格子の不均一歪みに基づくものと考えられ, TN シートの屈曲を示唆するものである。

#### 参考文献

- 1) P. H. Nadeau, V. C. Farmer, W. J. McHardy, D. C. Bain, Am. Mineral., **70**, 1004 (1985).
- 2) P. H. Nadeau, M. J. Wilson, W. J. McHardy, J. M. Tait, Science., **225**, 923 (1984).
- 3) P. H. Nadeau, J. M. Tait, M. J. Wilson, W. J. McHardy, Clay Miner., **19**, 67 (1984).
- 4) P. H. Nadeau, M. J. Wilson, W. J. McHardy, J. M. Tait, Clay Miner., **19**, 499 (1984).
- 5) K. Tamura, H. Yamada, and H. Nakazawa, Clays & Clay, Minerals, **48**, (2000) in press.
- 6) K. Norrish, K. Discussion of the Faraday Society, **18**, 120 (1954).
- 7) G. Sposito, and R. Prost, Chemical Reviews, **82**, 553 (1982).
- 8) I. Bérend, J. M. Cases, M. François, J. P. Uriot, L. Michot, A. Masion, and F. Thomas, Clays & Clay Minerals, **43**, 324 (1995).
- 9) D. A. Laird, Clays and Clay Minerals, **44**, 553 (1996).

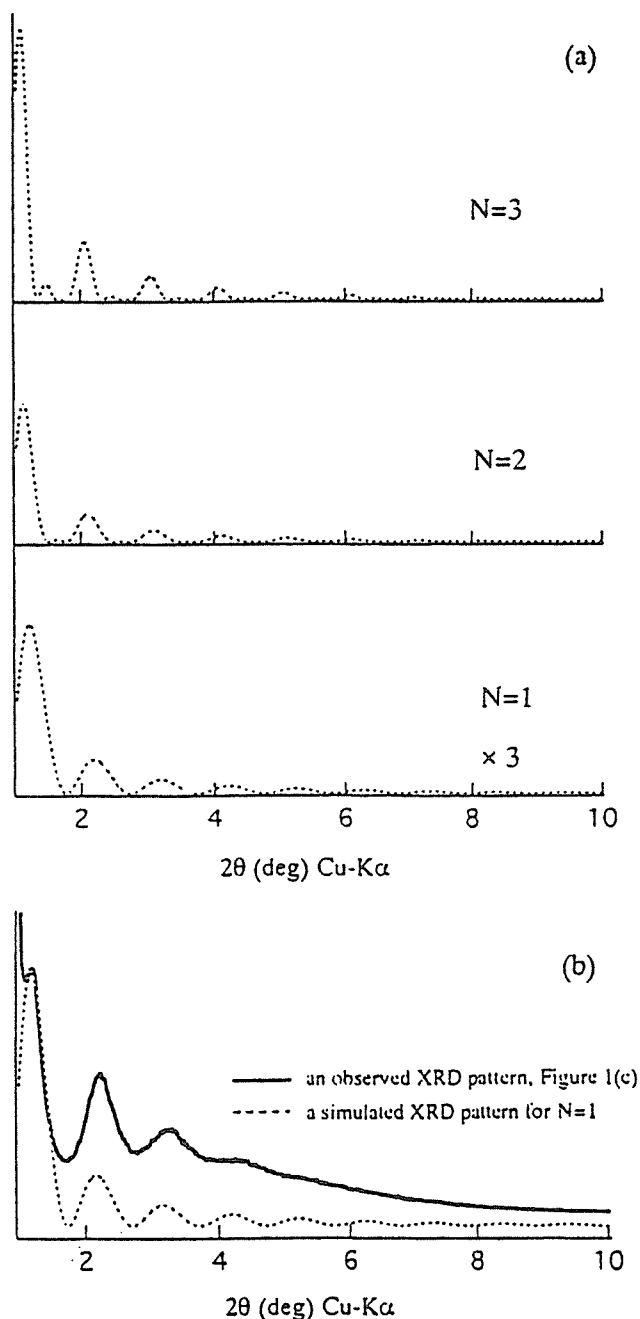


Fig. 3.2.7 (a) The simulated 001 diffraction patterns for the N parallel sheets with the spacing of 8.0 nm: N=1, N=2, and N=3. (b) Comparison of the diffraction patterns between the experimental data and the simulated line profile. Solid line indicate the XRD pattern at a weight ratio  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Li-TN}]$  of 4.5, and dotted line is simulated line profile for N=1,  $d(001)=8.0$  nm.

10) T. Watanabe and T. Sato, *Clay Science*, **7**, 129 (1988).  
 11) T. Sato, T. Watanabe, and R. Otsuka, *Clays & Clay Minerals*, **40**, 103 (1992).  
 12) H. Nakazawa, H. Yamada, T. Fujita, *App. Clay Science*, **6**, 395 (1992).  
 13) H. Yamada, H. Nakazawa, H. Hashizume, *Clays & Clay*

*Minerals*, **42**, 674 (1994).  
 14) H. Yamada, H. Nakazawa, H. Hashizume, S. Shimomura, and T. Watanabe, *Clays & Clay Minerals*, **42**, 77 (1994).  
 15) H. Hashizume, S. Shimomura, H. Yamada, T. Fujita, H. Nakazawa, and O. Akutsu, *Powder Diffraction*, **11**, 288 (1996).  
 16) K. Tamura, T. Sasaki, H. Yamada, and H. Nakazawa, *Langmuir*, **15**, 5509 (1999).  
 17) van Olphen, H. *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*, 2nd ed; Wiley: New York (1977).  
 18) K. Norrish, *Faraday Soc. Discuss.* **18**, 120 (1954).  
 19) W. R. Foster, J. G. Savins, and J. M. Wait, *Clays & Clay Minerals*, **3**, 296 (1955).  
 20) D. M. C. MacEvan, and M. Wilson, *Crystal Structures of Clay and their X-ray Identification*; Mineralogical Society: London (1980).  
 21) D. J. Cebura, R. K. Thomas, S. Middleton, R. H. Ottewill, and J. W. White, *Clays & Clay Minerals*, **27**, 39 (1979).  
 22) G. Sposito, and R. Prost, *Chem. Rev.*, **82**, 553 (1982).  
 23) D. J. Mulla, and P. F. Low, *J. Colloid Interface Sci.*, **95**, 51 (1983).  
 24) B. E. Viani, P. F. Low., and C. B. Roth, *J. Colloid Interface Sci.*, **96**, 229 (1983).  
 25) Y. Fukushima, *Clays & Clay Minerals*, **32**, 320 (1984).  
 26) R. E. Viani, C. B. Roth, and P. F. Low., *Clays & Clay Minerals*, **33**, 244 (1985).  
 27) J. Wu, P. F. Low, and C. B. Roth, *Clays & Clay Minerals*, **37**, 211 (1989).  
 28) H. Vali, R. Hesse, and E. E. Kohler, *Clays & Clay Minerals*, **40**, 620 (1992).  
 29) B. Gu, H. E. Doner, *Clays & Clay Minerals*, **40**, 246 (1992).  
 30) Güven, N. *Clay-Water Interface and its Rheological Implications*; The Clay Minerals Society (1992).  
 31) B. Gu, H. E. Doner, *Clays & Clay Minerals*, **41**, 114 (1993).  
 32) F. Zhang, P. F. Low, and C. B. Roth, *J. Colloid Interface Sci.*, **173**, 34 (1995).  
 33) H. Tateyama, P. J. Scales, M. Ooi, M. S. Nishimura, K. Rees, and T. W. Healy, *Langmuir*, **13**, 2440 (1997).  
 34) T. Sasaki, M. Watanabe, H. Hashizume, H. Yamada, and H. Nakazawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 8329 (1996).  
 35) T. Sasaki, and M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 4682 (1998).

## 3. 3 水熱条件下におけるスメクタイトの合成

## 3. 3. 1 はじめに

スメクタイトは、膨潤性層状ケイ酸塩・粘土鉱物の総称であり、その化学組成は、構造中の同形置換により多様性に富み、八面体シート中の3価もしくは2価の陽イオン置換によって、大きく2-八面体型と3-八面体型に分けられる<sup>1)</sup>。天然に産する層状ケイ酸塩鉱物の化学組成の統計処理によれば、これらスメクタイト間には大きな化学組成の不連続領域が推定されている<sup>2),3)</sup>。また Nadeau ら<sup>4)</sup>は彼らの“fundamental particle”説<sup>5),6),7)</sup>を踏まえてこれらのスメクタイトが数種の“基本粒子”に分離可能であると報告した。しかしこれらの相関係は明確にされていない。本節においては系統的に行われた低圧水熱合成実験、超高压高温水熱合成実験により、この複雑な性質を示すスメクタイトの相関係、熱力学的安定性について検討した。

3. 3. 2 バイデライトーサポナイト擬二成分系スメクタイトの相関係<sup>8)</sup>

バイデライト (beidellite) は、 $Al^{3+}$ に富む2-八面体型の代表的スメクタイトであり、サポナイト (saponite) は  $Mg^{2+}$ に富む3-八面体型の代表的スメクタイトである。バイデライトーサポナイト擬二成分系の中間組成のスメクタイトは、天然試料の化学組成の統計解析<sup>2),3)</sup>およびその単位格子定数の理論的解析<sup>9)-13)</sup>により、端成分であるバイデライトとサポナイトの混合物であると推定されていた。しかし天然においては、中間組成のスメクタイトも見い出されており、その相関係は明確にされていない<sup>14)-16)</sup>。

本節においては、バイデライトーサポナイト擬二成分系スメクタイトの水熱合成を反応温度・保持時間の関数として系統的に行い、その相関係、熱力学的安定性および相変化経路について検討した。

Table 3.3.1 Criteria for X-ray identification of phases.

	$d(001)$ (Å)		$d(060)$ (Å)
	EG <sup>1</sup>	GK <sup>1</sup>	CF <sup>1</sup>
Beidellite	17	17	1.49
Saponite	17	17	1.53
Diocahedral rectorite (di-rectorite)	27	28	1.49
Triocahedral rectorite (tri-rectorite)	27	28	1.53
Mixed-layer phase of smectite and the 1:1 regular interstratification of montmorillonite and beidellite (S/r.i.M-B)	17 <sup>2</sup>	20-27	1.49
Regularly interstratified saponite-chlorite	30-33	31-35	ND <sup>3</sup>
Diocahedral mica-like phase expanded with ethylene glycol (DM(EG)) <sup>4</sup>	17	9.5	1.49
Randomly interstratified paragonite-beidellite (Pa-B)	14	14	1.49
Randomly interstratified chlorite-smectite	15	15	ND <sup>3</sup>

1. EG: ethylene glycolated sample; GK: sample treated by the Greene-Kelly test;

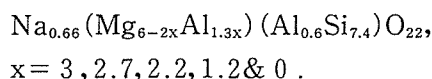
CF: compression-free sample for avoiding preferred orientation.

2. This value is  $d(002)$ .

3. Not determined.

4. Yamada *et al.* (1991a), Yamada and Nakazawa (1993).

実験は、無水バイデライトーサポナイト擬二成分系  
スメクタイト組成の熔融急冷ガラス



を、出発物質として用いた。x = 0 は、サポナイトを、

x = 3 は、バイデライト組成に対応する。水熱処理は、  
ガラスを粉碎後、蒸留水と共に固液重量比 1 : 1 で金  
管に封入した後、圧力100MPa、温度250-500°C、保持  
時間 1-151日の条件で行った。生成物は、急冷後粉末  
X 線回折法により解析した。X 線分析では、不定方位  
試料(CF)・エチレングリコール飽和処理後の試料(EG)  
に対する測定と、Greene-Kelly test (GK)<sup>17)</sup>を行った。

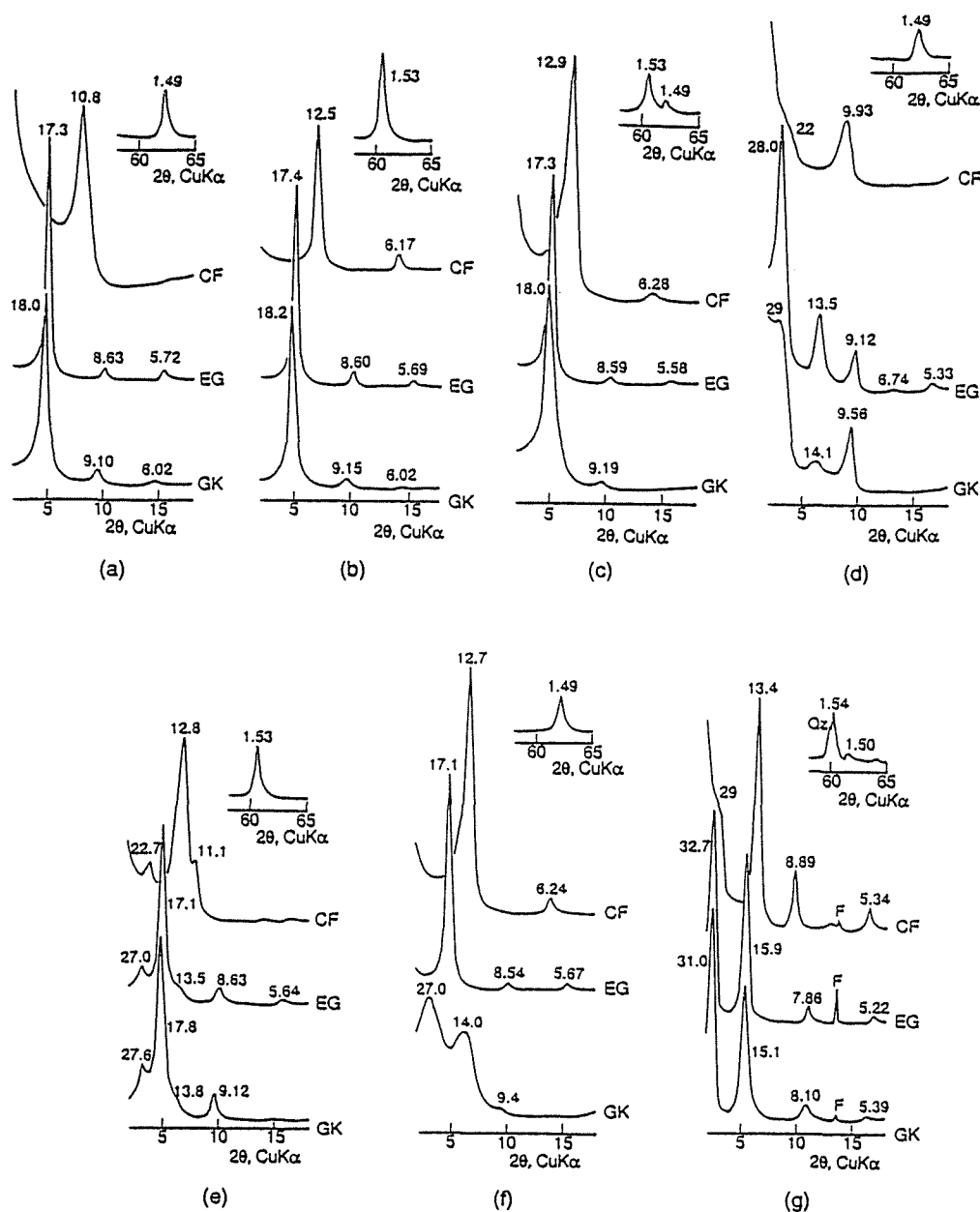


Fig. 3.3.1 XRD patterns of hydrothermal products from synthetic glass. CF=compression-free sample to reduce preferred orientation. EG=ethylene glycolated sample. GK=sample after the Greene-Kelly test. (a) Beidellite from  $\text{Na}_{0.6}\text{Al}_4(\text{Al}_{0.6}\text{Si}_{7.4})\text{O}_{22}$  ( $x=3$ ) glass at 350°C for 55 d. (b) Saponite from  $\text{Na}_{0.6}\text{Mg}_6(\text{Al}_{0.6}\text{Si}_{7.4})\text{O}_{22}$  ( $x=0$ ) glass at 400°C for 31 d. (c) Beidellite and saponite from  $\text{Na}_{0.6}(\text{Mg}_{3.7}\text{Al}_{1.5})(\text{Al}_{0.6}\text{Si}_{7.4})\text{O}_{22}$  ( $x=1.2$ ) glass at 350°C for 7 d. (d) di-rectorite and quartz from  $\text{Na}_{0.6}\text{Al}_4(\text{Al}_{0.6}\text{Si}_{7.4})\text{O}_{22}$  ( $x=3$ ) glass at 400°C for 112 d. (e) Saponite and tri-rectorite from  $\text{Na}_{0.6}\text{Mg}_6(\text{Al}_{0.6}\text{Si}_{7.4})\text{O}_{22}$  ( $x=0$ ) glass at 500°C for 2 d. (f) S/r.i.M-B and quartz from  $\text{Na}_{0.6}(\text{Mg}_{0.7}\text{Al}_{3.5})(\text{Al}_{0.6}\text{Si}_{7.4})\text{O}_{22}$  ( $x=2.7$ ) glass at 350°C for 7 d. (g) r. Ch-Sm, quartz and feldspar from  $\text{Na}_{0.6}(\text{Mg}_{3.7}\text{Al}_{1.5})(\text{Al}_{0.6}\text{Si}_{7.4})\text{O}_{22}$  ( $x=1.2$ ) glass at 450°C for 66 d. The numbers indicate the observed d-spacing in Å. Qz = quartz. F = feldspar.

生成物の同定は、表3.3.1に従って行った。また生成物の典型的 XRD パターンを図3.3.1に示した。

実験結果は反応温度-保持時間関係図 (図3.3.2-3.3.6) 上に表わした。全てにおいて、ガラスからの初期結晶相として生成したスメクタイトが、反応に伴い他の相に変化する系列を認めた。得られた鉱物組み合わせは、反応温度、保持時間および出発物質の化学組成に依存していることが明らかとなった。

$Al^{3+}$ に富む領域 ( $x = 3, 2.7$ ) では、初期結晶相として低結晶性バイデライトとカオリナイト、もしくはモンモリロナイト-バイデライト規則型混合層とスメクタイトとの混合層 (S/r.i.M-B) と石英の組み合わせを得た。反応温度、保持時間の増加に伴い、2-八面体型レクトライト (di-rectorite) と石英の組み合わせから、2-八面体型マイカの相 (DM(EG)) と石英の組み合わせに変化した。この結果は、先の我々の報告<sup>18),19)</sup>および他の報告<sup>20),24)</sup>と矛盾しない。

$x=2.2$ の組成のガラスからは、初期結晶相として S/r.i.M-B と石英を得た。反応温度、保持時間の増加に伴い、サポナイト+バイデライト+石英、緑泥石 (Chlorite) とスメクタイトとの混合層へと変化した。ここでサポナイト+バイデライトの組み合わせにおいて、 $1.49 \text{ \AA}$  と  $1.53 \text{ \AA}$  に現われる (060) 反射の積分強度比は 2 : 1 であった。 $1.49 \text{ \AA}$  と  $1.53 \text{ \AA}$  に現われる二本のピークは、それぞれ 2-八面体型のスメクタイトと 3-八面体型の

スメクタイトの特徴的反射であり、その強度比より各スメクタイトの存在量を見積もることができる。

$x=1.2$ の組成のガラスからは、サポナイト+バイデライト+石英の組み合わせから、サポナイト+石英、緑泥石とスメクタイトとの混合層+石英+長石の組み合わせへの変化系列を認めた。サポナイト+バイデラ

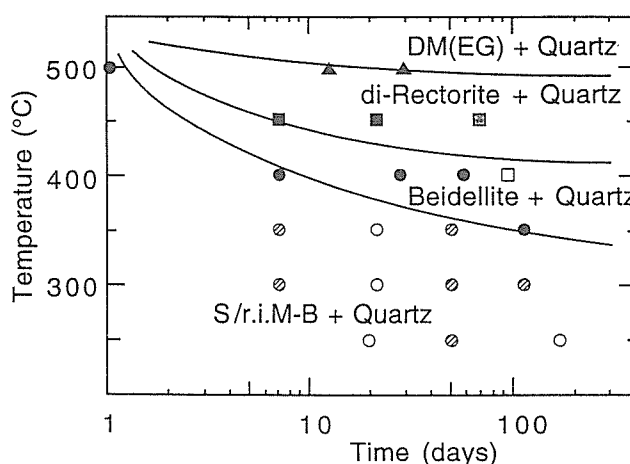


Fig. 3.3.3 Time-temperature relations of products from  $Na_{0.6}(Mg_{0.7}Al_{3.5})(Al_{0.6}Si_{7.4})O_{22}$  ( $x=2.7$ ) glass.  $\circ$ =S/r.i.M-B.  $\otimes$ =S/r.i.M-B+quartz.  $\bullet$ =beidellite+quartz.  $\square$ =beidellite+di-rectonite+lizardite+felspar.  $\blacksquare$ =di-rectonite+quartz.  $\boxtimes$ =di-rectonite+DM(EG)+quartz.  $\blacktriangle$ =DM(EG)+quartz+lizardite.

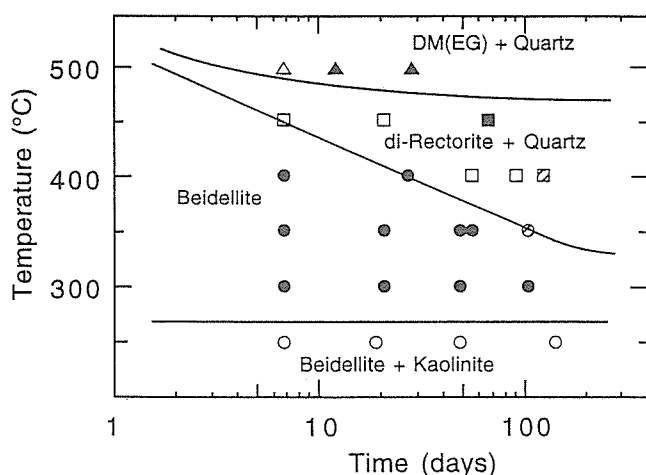


Fig. 3.3.2 Time-temperature relations of products from  $Na_{0.6}Al(Al_{0.6}Si_{7.4})O_{22}$  ( $x=3$ ) glass.  $\circ$ =beidellite+kaolinite.  $\bullet$ =beidellite.  $\otimes$ =beidellite+di-rectonite.  $\square$ =di-rectonite.  $\boxtimes$ =di-rectonite+quartz.  $\boxplus$ =di-rectonite+DM(EG).  $\blacksquare$ =di-rectonite+DM(EG)+quartz.  $\triangle$ =Pa-B+DM(EG)+cristobalite.  $\blacktriangle$ =DM(EG)+silica mineral (quartz or cristobalite).

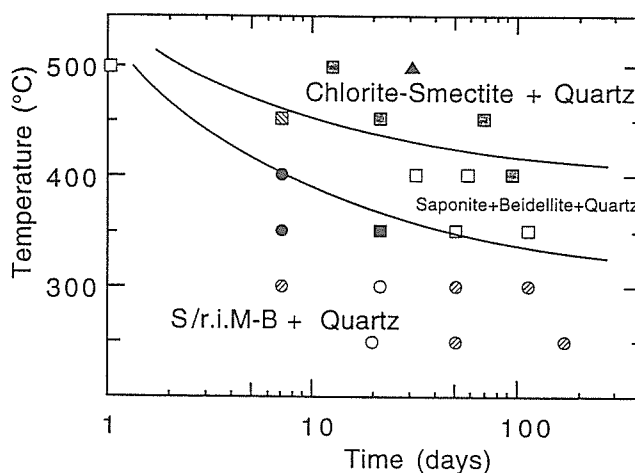


Fig. 3.3.4 Time-temperature relations of products from  $Na_{0.6}(Mg_{1.7}Al_{2.8})(Al_{0.6}Si_{7.4})O_{22}$  ( $x=2.2$ ) glass.  $\circ$ =S/r.i.M-B.  $\otimes$ =S/r.i.M-B+quartz.  $\bullet$ =beidellite+saponite+S/r.i.M-B.  $\blacksquare$ =beidellite+saponite+S/r.i.M-B+quartz.  $\square$ =beidellite+saponite+quartz.  $\boxtimes$ =beidellite+saponite+r.Ch-Sm+quartz.  $\boxplus$ =r.Ch-Sm+quartz.  $\blacktriangle$ =Ch-Sm+quartz.

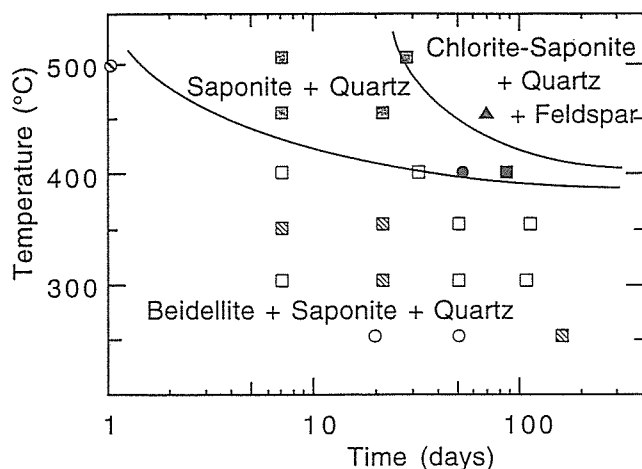


Fig. 3.3.5 Time-temperature relations of products from  $\text{Na}_{0.6}(\text{Mg}_{3.7}\text{Al}_{1.5})(\text{Al}_{0.6}\text{Si}_{7.4})\text{O}_{22}$  ( $x=1.2$ ) glass. ○=poorly crystallized saponite. □=beidellite+saponite+quartz. ▨=beidellite+saponite. ●=saponite. ▤=r.Ch-Sm+quartz+feldspar. ▥=saponite+r.Ch-Sm+quartz. ▲=r.Ch-Sm+quartz+feldspar.

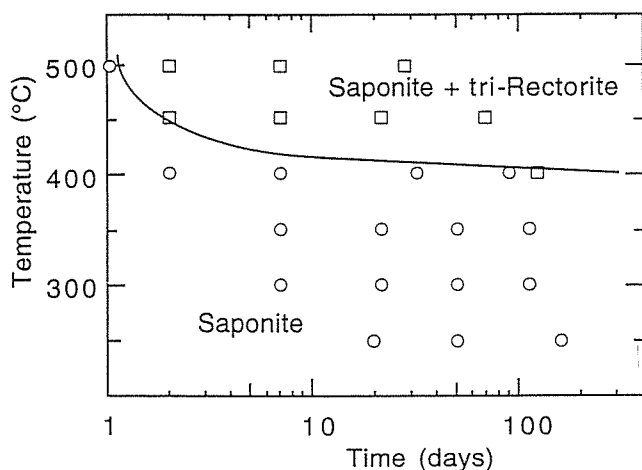


Fig. 3.3.6 Time-temperature relations of products from  $\text{Na}_{0.6}\text{Mg}_6(\text{Al}_{0.6}\text{Si}_{7.4})\text{O}_{22}$  ( $x=0$ ) glass. ○=saponite. □=saponite+tri-rectorite.

イトの組み合わせにおける(060)反射の積分強度比は300°Cでは5:1, 350°Cでは8:1であった。

サポナイト組成のガラスからは、サポナイトが低温相として生成した。温度、保持時間の増加に伴い、3-八面体型レクトライト(tri-rectorite)がサポナイトと石英と共存した。

以上の反応温度-保持時間関係図より得られたバイデライト-サポナイト擬二成分系の相関係図を図3.3.7に示す。この図に明らかなように、本擬二成分系においてはバイデライト-サポナイト間に二相分離領域が存在する。この結果は、天然のスメクタイトでの  $\text{Al}^{3+}$

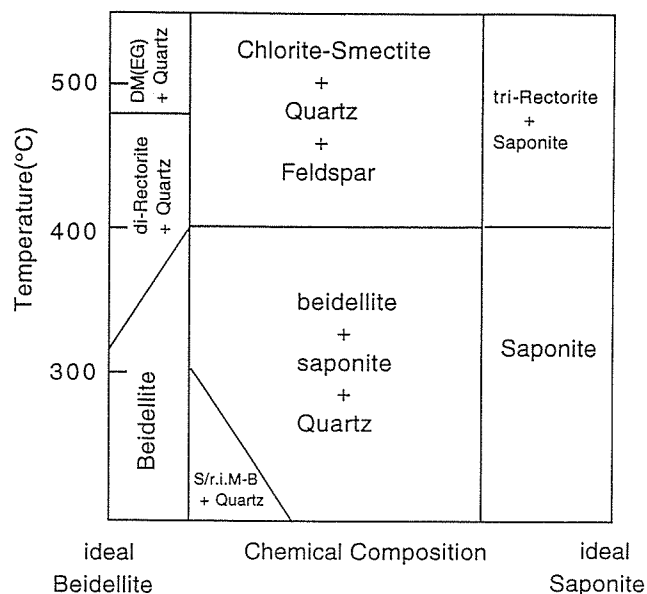


Fig. 3.3.7 Schematic phase relation in the beidellite-saponite pseudo-binary system. S/r.i.M-B=mixed-layer phase of smectite and the 1:1 regularly interstratified montmorillonite-beidellite. di-rectorite=di octahedral rectorite. tri-rectorite=trioctahedral rectorite. DM(EG)=di octahedral mica-like phase expanded with ethylene glycol. Chlorite-smectite=interstratified chlorite and smectite.

- $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{Mg}^{2+}$  3成分系相図において2-八面体型および3-八面体型スメクタイト間に大きな化学組成間隙が認められていることと矛盾しない。さらに得られたバイデライト-サポナイト間の組成間隙は、最近の報告<sup>25),26)</sup>とも矛盾していない。

### 3.3.3 Na-モンモリロナイトの水熱再処理による安定性の検討<sup>27)</sup>

モンモリロナイト(montmorillonite)は、 $\text{Al}^{3+}$ に富む2-八面体型の代表的スメクタイトであると共に、地殻表層を形成する主要な粘土鉱物の一つである。モンモリロナイトは続成作用・熱水変質作用により、混合層鉱物を経てイライトに変化することが明らかにされている。またこの変換過程は、熱水合成実験においても認められている。しかし、我々<sup>18)</sup>は、先にNa-モンモリロナイトの水熱条件下での変化過程において、混合層鉱物レクトライトに変換する前に、バイデライト・サポナイト・石英の組み合わせが出現する可能性を示し、変化過程における四面体置換型スメクタイト(バイデライト等)の重要性を指摘した。本研究においては、Na-モンモリロナイトの水熱再処理を反応温度・保持時間の関数として系統的に行い、その変質経路を

明らかにした。

出発物質としては、山形県月布鉱山産の Na-モンモリロナイトを用いた<sup>27)</sup>。出発物質と蒸留水とを重量比 1 : 1 で金管に封入した後、圧力100MPa、温度250-500°C、保持時間 1-151日の条件で水熱処理を行った。生成物は、急冷後粉末 X 線回折法により解析した。X 線分析では、不定方位試料(CF)・エチレングリコール飽和処理後の試料(EG)に対する測定と、Greene-Kelly test (GK)<sup>17)</sup>を行った。生成物の同定は、表3.3.1に従って行った。

全ての実験結果は、反応温度-保持時間関係図(図3.3.8)上に表わした。出発物質の Na-モンモリロナイトの X 線回折図は、図3.3.9に示した。このパターンより、出発物質は、典型的な 2-八面体型スメクタイト、モンモリロナイトと判定できる。

300°C以下及び350°C、21日間以下の処理による生成物の X 線回折図(図3.3.10)の特徴として、GK の X 線回折図にモンモリロナイトの反射の他に、20-28Å 付近のブロードな反射の存在があげられる。CF・EG の

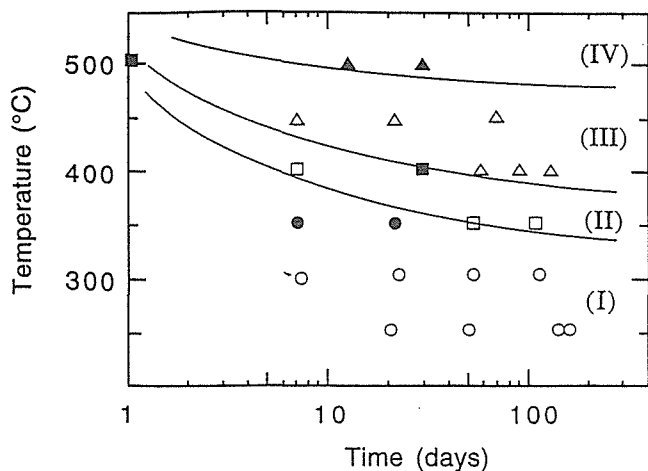


Fig. 3.3.8 Time-temperature relations of products. Open circle=montmorillonite+mixed-layered phase of smectite and the 1 : 1 regular interstratification of beidellite/montmorillonite (S/r.i.M - B)+quartz+analcmite. Solid circle=montmorillonite+S/r.i.M-B+quartz+feldspar. Open square=beidellite+saponite+quartz+feldspar. Solid square=beidellite+saponite+rectorite+quartz+feldspar. Open triangle=rectorite+quartz+feldspar. Solid triangle=randomly interstratified mica/smectite+mica+quartz. Roman letters indicate the proposed phase assemblage: (I) montmorillonite+S/r.i.M - B+quartz+analcmite, (II) beidellite+saponite+quartz+feldspar, (III) rectorite+quartz+feldspar, (IV) randomly interstratified mica/smectite+mica+quartz+feldspar.

X 線回折図に粘土鉱物としてはスメクタイト以外の反射の存在が認められないことより、20-28Å 付近の反射は、モンモリロナイト-バイデライト規則型混合層と 2-八面体型スメクタイトとの混合層 (S/r.i.M-B) と解釈できる。

処理温度、保持時間の増加に伴い、モンモリロナイト及び S/r.i.M-B に代わり、X 線回折図上(図3.3.11)、粘土鉱物としてはバイデライトとサポナイトを認めた。さらに Na-レクトライト (rectorite)(図3.3.12)を経て、不規則型マイカースメクタイト混合層 (randomly interstratified mica/smectite)、マイカへの変質経路を認めた。

反応温度-保持時間関係図(図3.3.8)は、以上の結果より以下の 4 領域、すなわち (I) S/r.i.M-B+モンモリロナイト+石英+方沸石(analcime), (II) バイデラ

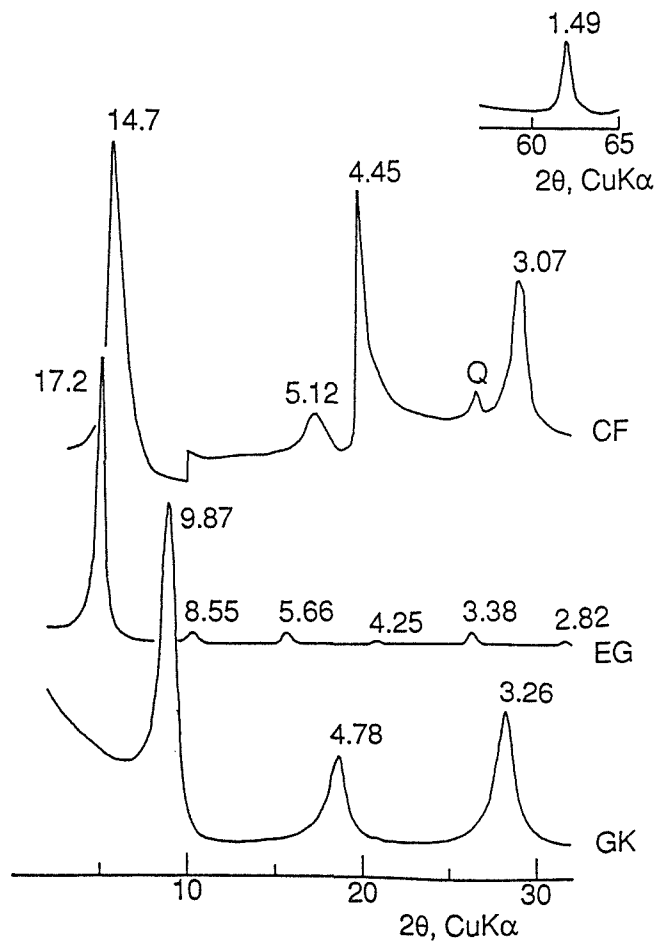


Fig. 3.3.9 Powder X-ray diffraction patterns of starting material, natural Na - montmorillonite (Kunipia F, Kunimine Indust.). CF=compression-free sample for avoiding preferred orientation. EG=ethylene glycolated sample. GK=sample after the Greene-Kelly test. The numbers indicate the observed d-spacing in Å. Q=quartz.



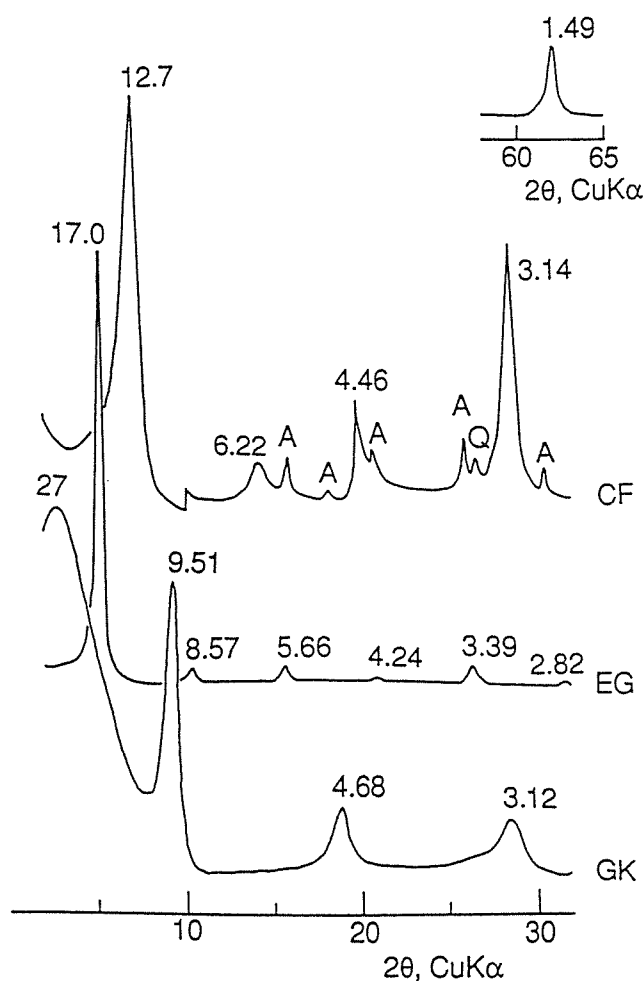


Fig. 3.3.10 Powder X-ray diffraction patterns of product, beidelite+saponite+quartz+feldspar, at 350°C for 105 days. Notations in the figure are the same as those in Figures 1. F=feldspar. Q=quartz. ?=unknown.

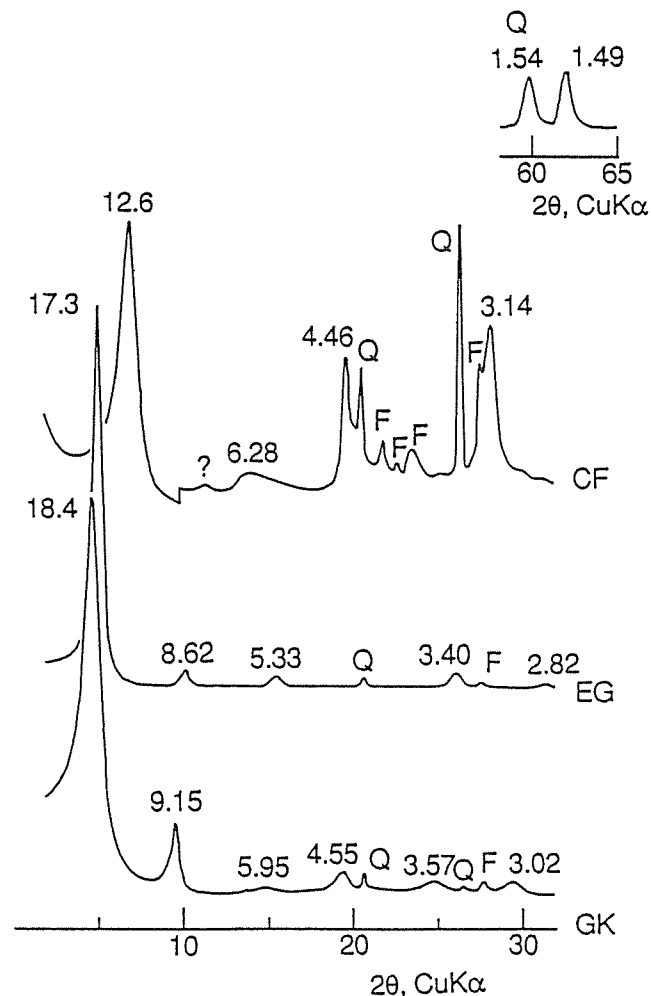


Fig. 3.3.11 Powder X-ray diffraction patterns of product, montmorillonite+S/r.i.M-B+quartz+analcime, at 250°C for 129 days. Notations in the figure are the same as those in Figure 1. A=analcime. Q=quartz.

イト+サポナイト+石英+長石 (feldspar), (III) Na-レクトライト+石英+長石, (IV) 不規則型マイカースメクタイト混合層+マイカ+石英+長石に分けることができる。従って450°C以下では、処理温度、保持時間の増加に伴いモンモリロナイト→(I)→(II)→(III)の反応系列が認められる。Na型2-八面体型スメクタイトのレクトライトへの変化は、先の水熱合成実験においても認められている<sup>21), 22), 29)</sup>。これらの研究より、処理温度、保持時間の増加に伴い、非膨潤型構造が形成されることが結論づけられてきた。言葉を換えれば、Na-スメクタイトは、マイカ形成系列(スメクタイト→レクトライト→パラゴナイト反応系列)に従ってその構造が再配列されるといえる。これら先の報告において認められた反応系列は、大筋では本研究において認められた系列と同等である。

しかし本研究においては、スメクタイト→レクトライト間に以下のような興味深い反応系列を見出した。

S/r.i.M-B とバイデライト+サポナイトの組み合わせを再認識させたことである。250°Cにおいて、モンモリロナイトの他に、S/r.i.M-B を認めたことにより、この条件においては八面体置換型スメクタイト単相は不安定となり、四面体置換型スメクタイトの共存が必要と考えられる。この解釈は、高温相としてバイデライトとサポナイトを認めたことと矛盾しない。このことは先のモンモリロナイト→バイデライト擬二成分系の相図とも矛盾しない。また八面体置換型スメクタイトのイライト化が進むにつれて四面体置換が増加するという続成作用での結果<sup>30)</sup>とも調和的と考えられる。

以上より、Na-モンモリロナイトの変質経路として、粘土鉱物に注目すると(モンモリロナイト+S/r.i.M-B)→(バイデライト+サポナイト)→(レクトライト)→(不規則型マイカースメクタイト混合層, マイカ)が考えられる。

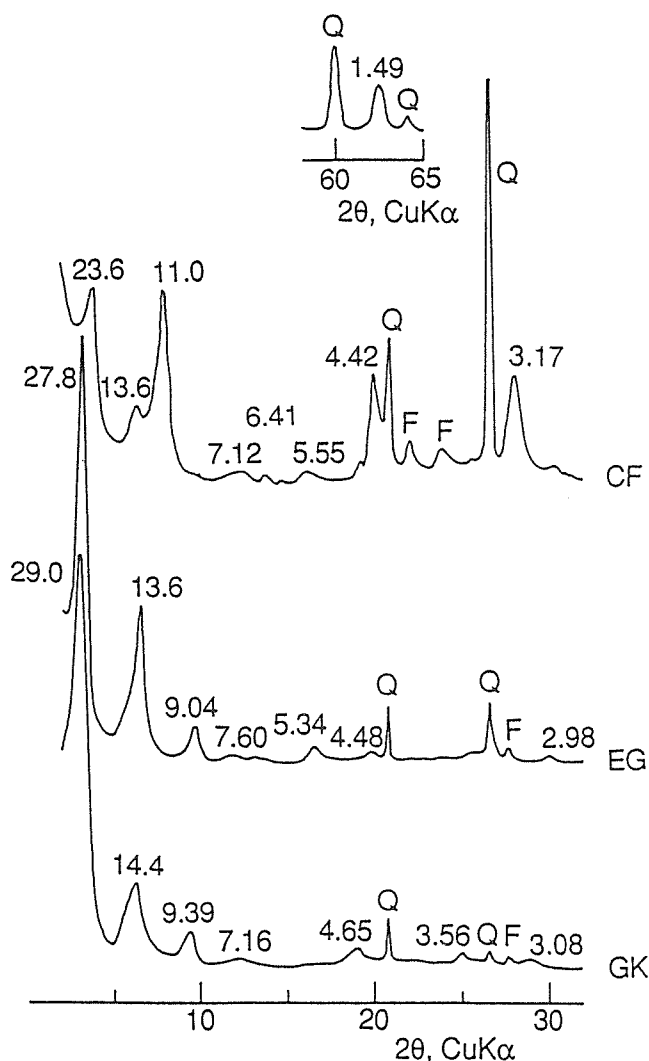


Fig. 3.3.12 Powder X-ray diffraction patterns of product, rectorite + quartz + feldspar, at 400°C for 91 days. Notations in the figure are the same as those in Figure 1. F = feldspar. Q = quartz.

### 3. 3. 4 スメクタイト結晶の生成：Na<sub>2</sub>O-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系での組成依存

スメクタイトは、“低結晶質・微細粉”として認識され、天然物・合成物を問わず“単結晶”は存在しなかった。しかし先に我々は人工ダイヤモンドの合成条件、地球マントルの圧力・温度条件に相当する“超高温高温水熱処理（圧力5.5GPa，温度1500°C）”により、モンモリロナイトの単結晶化に成功した<sup>31),32)</sup>。その後のモンモリロナイト結晶生成の冷却速度依存性に関する研究により、モンモリロナイト結晶は高压・高温下で化学平衡の条件で生成されたものでなく、超高温・高温含水珪酸塩メルトの急冷条件でのみ生成する準安定相であることも明かにした<sup>33)</sup>。

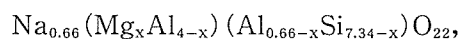
合成モンモリロナイト結晶は、高压鉱物であるコーサイト（石英の高压相）・藍晶石・ひすい輝石と共存し

た。その粉末 XRD プロファイルの底面反射のピークは鋭く、半価巾は0.3°(CuKα, 2θ)程度と共存する高压鉱物の値に等しい。回折ピークの鋭さが結晶の規則度、大きさを反映することを考慮すると、モンモリロナイト結晶は「普通の結晶」と同等であると判断できる。さらにモンモリロナイト結晶の透過電子顕微鏡像は、試料支持用のコロジオン膜がすけてみえる程薄いリボン状であり、その大きさは数十ミクロンであったと考えられる。その制限視野回折像は、通常のモンモリロナイトがターボストラティックな構造であるリング状の回折像を示すのに対して、「普通の結晶」と同様にhk0の斑点を示している。

本節では、スメクタイトの詳細な結晶化学的性質の解明のために、先と同様の“超高温高温水熱処理法”を用いて、Na<sub>2</sub>O-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系での種々のスメクタイトの単結晶化を試みた。

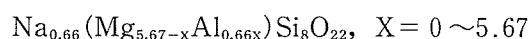
出発物質として、以下の無水スメクタイト組成の熔融急冷ガラス(20種類)を用いた(図2.9に丸印で表示)。

- (1) 無水モンモリロナイト (M) - バイデライト (B) 擬二成分系 (9 種)

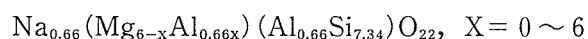


$$X = 0 \sim 1.32$$

- (2) 無水モンモリロナイトースティープンサイト 擬二成分系 (8 種)



- (3) 無水バイデライトーサポナイト 擬二成分系 (5 種)



実験は無機材質研究所で開発されたフラットベルト型高压装置 (FB30H: シリンダー口径32mm) を用いて行った<sup>34)</sup>。出発物質と蒸留水とを固液比 3 : 1 (重量比) で白金管に封入し、圧力5.5GPa，温度1500°Cで20分間処理した。合成物は急冷・除圧後、無定方位試料およびエチレングリコール処理試料に対する粉末 X 線法によって解析した。生成物の化学組成の見積もりは、SEM 付属の EDX を用いて行った。

図3.3.13において、黒丸で示した出発物質を用いた場合に、高压高温鉱物であるコーサイト（石英の高压相）・ひすい輝石・藍晶石・単斜輝石に加えて、エチレングリコール飽和処理により16.7Åに膨潤するスメクタイト結晶を得た。

- (1) モンモリロナイト (M) - バイデライト (B) 擬二成分系

Mg イオンを含む出発物質 (M および B を端成分とした場合、mol%にして M<sub>100</sub>B<sub>0</sub>, M<sub>78</sub>B<sub>22</sub>, M<sub>48</sub>B<sub>52</sub>, M<sub>25</sub>B<sub>75</sub>と表現できる) を用いた場合には、高压高温鉱物で

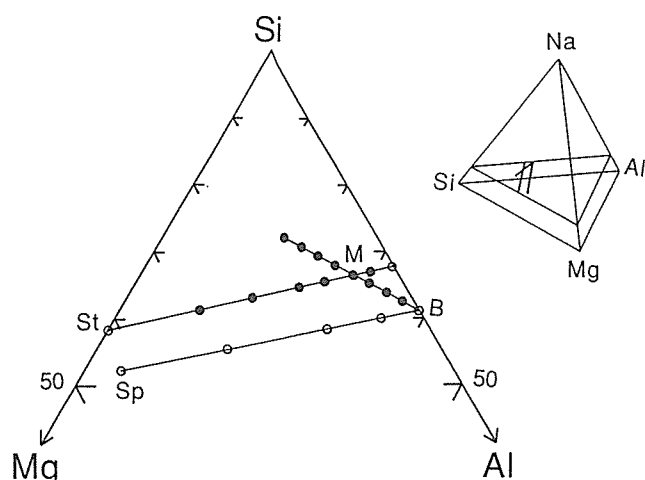


Fig. 3.3.13 Representation of the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  showing the position of the composition studied. Solid circle: Product with smectite crystal. Open circle: Product without smectite crystal. M: montmorillonite. B: beidellite. St: stevensite. Sp: saponite.

あるコーサイト・ひすい輝石・藍晶石に加えて、エチレングリコール飽和処理により  $16.7\text{Å}$  に膨潤するスメクタイト結晶が共存した。底面反射の XRD パターンの積分強度より見積ったスメクタイト結晶の生成量は、Mg 含有量の低下と共に減少した (図3.3.14)。得られたスメクタイト結晶の組成は、理想モンモリロナイト組成に近い。Mg イオンを含まないバイデライト組成 ( $\text{M}_0\text{B}_{100}$ ) のガラスを用いた場合には、スメクタイト結晶は得られなかった。生成物は、コーサイト・ひすい輝石・藍晶石及び非晶質相 (エチレングリコール飽和処理により約  $16\text{Å}$  に弱いハローを示す) であった。

以上より M-B 擬二成分系のガラスを用いてスメクタイト結晶を合成するには、Mg イオンが必須であり、その生成量は、Mg イオン含有量に大きく依存することが明らかになった。Mg イオンを含まない場合には、少量の層状珪酸塩の前駆物質が得られた。

## (2) モンモリロナイトースティーブンスサイト擬二成分系

スメクタイト結晶は、本擬二成分系の中間組成においてコーサイト・ひすい輝石・藍晶石・単斜輝石と共存した。スティブンスサイト組成及び Mg イオンを含まない組成のガラスからは、スメクタイト結晶は生成しなかった。スメクタイト結晶の生成量は、モンモリロナイト組成付近において最大であり、スティブンスサイト成分の増加と共に減少した。一方スティブンスサイト成分の増加と共に単斜輝石の生成量は増加した。得られたスメクタイト結晶の組成は、理想モンモリロ

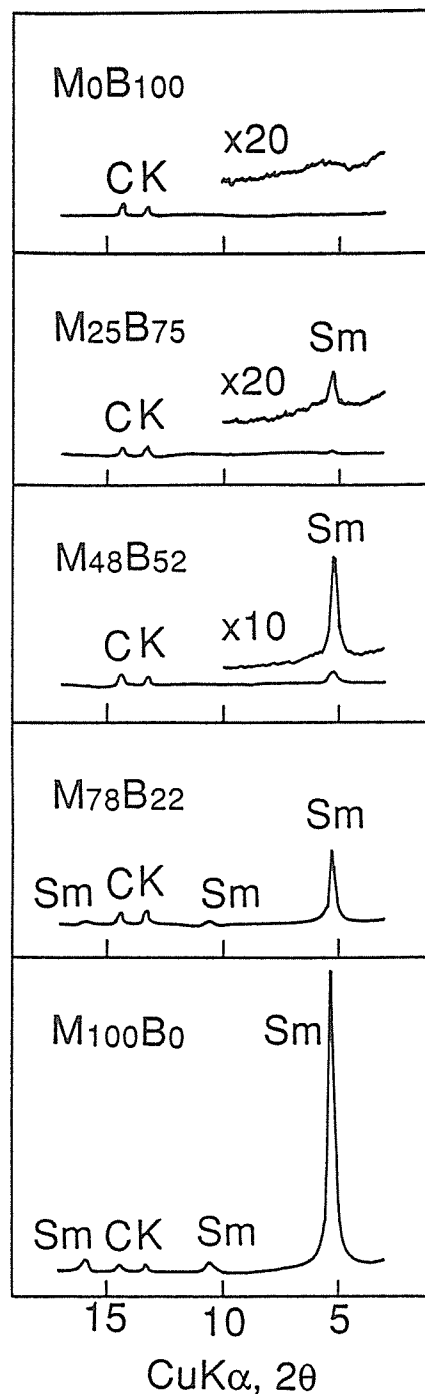


Fig. 3.3.14 X-ray powder diffraction patterns of high-pressure and high-temperature products after ethylene glycole treatment in montmorillonite-beidellite pseudo-binary join. Sm: smectite crystal. C: coesite. K: kyanite.

ナイト組成に近い。

## (3) バイデライトーサポナイト擬二成分系

スメクタイト結晶は生成せず、コーサイト・ひすい輝石・藍晶石・単斜輝石を得た。

$\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系のスメクタイト組成ガラスを用いてスメクタイト結晶を合成する際には、明かに組成依存性があり、その生成量は、モンモリロナイ

ト組成付近において最大値をとることが明かになった。

モンモリロナイト結晶が、超高压・高温含水メルトの急冷による準安定相であると言う先の報告を考慮すると、含水珪酸塩メルトの構造がスメクタイト結晶の生成にとって重要であると考えられる。従って、局所的にモンモリロナイト組成のメルトの構造が出来る時にのみスメクタイトの結晶が生成するものと解釈できる。スメクタイトの詳細な結晶化学的性質の解明のために、“超高压高温水熱処理法”をもちいて種々のスメクタイトの単結晶化を試みたが、意に反して得られた結晶は“モンモリロナイト結晶”だけと見做さざるを得ない。“モンモリロナイト組成”が“特異点”であるか否か、さらに得られた結晶の単結晶構造解析は今後の課題である。

#### 参考文献

- 1) G. W. Brindley and G. Brown, Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification. Mineralogical Society, London, 495 pp (1980)
- 2) N. Güven, Smectites. In *Hydrous phyllosilicates (exclusive of micas)*, S. W. Bailey, ed., Mineralogical Society of America, Washington, 497-559, (1988).
- 3) C. E. Weaver and Pollard, L. D., *The Chemistry of Clay Minerals. Elsevier*, Amsterdam, 213 pp, (1975).
- 4) P. H. Nadeau, V. C. Farmer, W. J. McHardy, D. C. Bain, *American Mineralogist*, **70**, 1004 (1985).
- 5) P. H. Nadeau, M. J. Wilson, W. J. McHardy, J. M. Tait, *Science*, **225**, 923 (1984).
- 6) P. H. Nadeau, J. M. Tait, M. J. Wilson, W. J. McHardy, *Clay Minerals*, **19**, 67 (1984).
- 7) P. H. Nadeau, M. J. Wilson, W. J. McHardy, J. M. Tait, *Clay Minerals*, **19**, 499 (1984).
- 8) H. Yamada, K. Yoshioka, K. Tamura, K. Fujii and H. Nakazawa, *Clays & Clay Minerals*, **47**, 803 (1999).
- 9) E. W. Radoslovich, *American Mineralogist*, **47**, 617 (1962).
- 10) E. W. Radoslovich, *American Mineralogist*, **48**, 76 (1963a).
- 11) E. W. Radoslovich, *American Mineralogist*, **48**, 348 (1963b).
- 12) E. W. Radoslovich, and K. Norrish, *American Mineralogist*, **47**, 599 (1962).
- 13) L. G. Veitch and E. W. Radoslovich, *American Mineralogist*, **48**, 62 (1963).
- 14) D. Curtin and G. W. Smile, *Clays and Clay Minerals*, **29**, 277 (1981).
- 15) H. Kodama, C. R. De Kimpe, and J. Dejou, *Clays & Clay Minerals*, **36**, 102 (1988).
- 16) D. Nahon, F. Colin, and Y. Tardy, *Clay Minerals*, **17**, 339 (1982).
- 17) C. H. Lim and M. L. Jackson, *Clays & Clay Minerals*, **34**, 346 (1986).
- 18) H. Yamada, H. Nakazawa, K. Yoshioka, and T. Fujita, *Clay Minerals*, **26**, 359 (1991a).
- 19) H. Yamada, K. Yoshioka, and H. Nakazawa, *Mineralogical Journal*, **15**, 300 (1991b).
- 20) J. H. Carman, *American Mineralogist*, **59**, 261 (1974).
- 20) D. Eberl and J. Hower, *Clays & Clay Minerals*, **25**, 215 (1977).
- 22) D. Eberl, *Clays and Clay Minerals*, **26**, 327 (1978).
- 23) J. T. Kloprogge, J. B. H. Jansen, and J. W. Geus, *Clays & Clay Minerals*, **38**, 409 (1990).
- 24) J. T. Kloprogge, A. M. J. Van der Eerden, J. B. H. Jansen, J. W. Geus, and R. D. Schuiling, *Clays and Clay Minerals*, **41**, 423 (1993).
- 25) A. Decarreau, O. Grauby, and S. Petit, *Applied Clay Science*, **7**, 147 (1992).
- 26) O. Grauby, S. Petit, A. Decarreau, and A. Boronnet, *European Journal of Mineralogy*, **5**, 623 (1993).
- 27) H. Yamada, K. Yoshioka, K. Tamura, K. Fujii and H. Nakazawa, *Clay Science*, **10**, 385 (1998).
- 28) Kunimine Industries Co. Ltd, Catalogue of high purity Na-montmorillonite, KUNIPIA-F. Tokyo (1978).
- 29) D. Eberl, G. Whitney, and H. Khoury, *American Mineralogist*, **63**, 401 (1978).
- 30) 佐藤 努・藤井美香・渡辺 隆・大塚良平, 鉱物学雑誌, **19**, 17 (1990).
- 31) H. Nakazawa, H. Yamada, T. Fujita, *App. Clay Science*, **6**, 395 (1992).
- 32) H. Yamada, H. Nakazawa, H. Hashizume, *Clays & Clay Minerals*, **42**, 674, (1994).
- 33) H. Yamada, H. Nakazawa, E. Ito, *Clays & Clay Minerals*, **43**, 693, (1995).
- 34) S. Yamaoka, N. Akaishi, H. Kanda, T. Osawa, T. Taniguchi, H. Sei, O. Fukunaga, *J. High Pressure Inst. Japan*, **30**, 249 (1992).

### 3. 4 ヘクトライト/アミノシラン複合体の合成

#### 3. 4. 1 はじめに

層状ケイ酸塩は、地表構成物の主な成分であり、材質として用いた場合、採取および廃棄の際の地球環境に及ぼす影響が石油製品などに比べると非常に小さいと考えられる。このため、層状ケイ酸塩を用いた新素材の研究・開発が広く行われている。有機物との複合化も層状ケイ酸塩から新素材を得る方法の一つであり、精力的な研究が行われていて<sup>1-7)</sup>、例えば、層状ケイ酸塩の特性を利用したインターカレーション反応により得られた興味深い層状ケイ酸塩/有機物複合体が多数報告されている<sup>1-5)</sup>。これらの複合体中では層状ケイ酸塩と有機物はイオン結合や静電相互作用により複合化していると考えられる。

もし、共有結合により複合化出来れば、層状ケイ酸塩と有機物との間での電子の授受が期待できるなど新素材としての可能性が大きく拡がると期待できるし、材料科学の立場からも非常に興味深い。層状ケイ酸塩のシリル化によって共有結合を介した有機物との複合化に成功した例も報告されている。が、層状ケイ酸塩の幾種かは同様の処理により構造が崩壊してしまう。

そこで、本研究では層状ケイ酸塩構造の生成時に無機/有機間の共有結合を持つクラスターイオンまたは分子の存在が重要と考え、シリカゾルと有機ケイ素化合物を用いて、無機/有機の複合化と層状ケイ酸塩構造の生成反応を同時に進行させることにより、共有結合により複合化した複合体の合成を試みた。有機ケイ素化合物を用いて層状ケイ酸塩/有機物複合体の合成に成功した福嶋・谷らの報告<sup>8,9)</sup>があるが、本研究では出発試薬に有機ケイ素化合物のみではなくシリカゾルも併用し、無機部分の結晶性の向上を試みた。得られた試料はヘクトライト類似の構造を持つ無機部分の層間に有機部分が存在し共有結合によって無機部分と有機部分が複合化していることを示す結果が得られた(3.4.3)。ヘクトライトはスメクタイト族の一種で2:1型構造を持ち八面体シートは3八面体型である。ヘクトライトの構造や性質については文献などを参照されたい<sup>10)</sup>。また、反応条件によっては積層枚数が非常に少ない、すなわち1つの方向について非常に薄い複合体が得られた(3.4.4)。

#### 3. 4. 2 複合体の合成

出発試薬には、シリカゾル(Ludox<sup>®</sup> HS-30Du Pont製)、アミノシラン、LiF及びMg(OH)<sub>2</sub>ゲルまたは市販のMg(OH)<sub>2</sub>試薬を用いた。アミノシランには、層状

ケイ酸塩の生成に有利に働くと予想されるオクタデシルジメチル[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アンモニウムクロライド(東レ・ダウ コーニング シリコーン(株)製)を選んだ(Fig. 3.4.1)。シリカゾルとアミノシランを混合し、室温で反応させた。シリカゾル表面のOH基とアミノシランのメトキシ基が加水分解・重縮合しSi-O-Si-C結合を生成すると考えられる。アミノシラン:Siの混合比はモル比(以下Xと呼ぶ)で、0.04, 0.06, 0.1, 1.0とした。但し、モル比の計算ではシリカゾル中とアミノシラン中双方のSiを考慮した。残りの試薬を加えた後混合物を水熱反応させ目的の試料を得た。次項に述べる結果は特にことわりのない場合X=0.04の試料について得られた結果である。

#### 3. 4. 3 ヘクトライト/アミノシラン複合体の評価

図3.4.2(a)に出発試薬の混合物のX線回折パターンを示す。図3.4.2(a), (b)はいずれもX=0.04の試料について得られた結果である。以下、特に指定しないときはX=0.04の試料についての記述である。X線回折測定は粉末X線回折計(Rint-2000S)を用いて測定した。△を付した反射はMg(OH)<sub>2</sub>に帰属できるピークである。図3.4.2(b)の得られた試料のXRDパターンではMg(OH)<sub>2</sub>のピークは認められずかわりに●を付したピークが現れた。図3.4.2(c)のヘクトライトのXRDパターンと比較すると●を付したピーク位置はヘクトライトのピーク位置と一致する。出発試薬からも3八面体型の層状ケイ酸塩が得られるのが妥当である。但し、後述するようにヘクトライトの構造のケイ酸塩4面体の一部がSi-C結合を持つSiで置き換わっていると考えられる。

また、低角側の反射は1.4nmに相当する。以上の結果から得られた試料はヘクトライトと同様に層状で面間隔は1.4nm程度であると考えられる。

出発試薬のケイ素源として有機ケイ素化合物のみを用いた既報<sup>8,9)</sup>の複合体のX線回折パターンと比べ本研究で得られた複合体のX線回折パターンでは各反射ピークは比較的明瞭に認められた。これは、ケイ素源としてシリカゾルも用いたのでT型のケイ素(CSiO<sub>3</sub>)だ

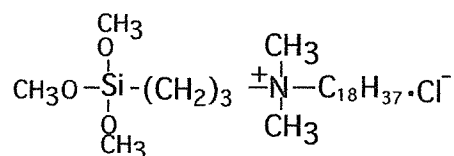


Fig. 3.4.1 The chemical formula of octadecyldimethyl (3-trimethoxysilyl-propyl) ammonium chloride.

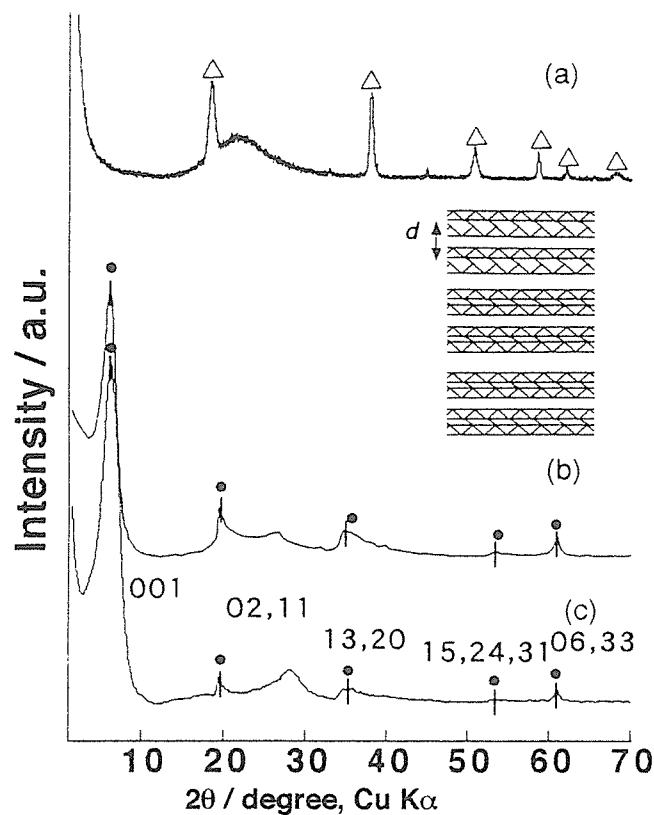


Fig. 3.4.2 X-ray diffraction patterns; (a) for the mixture of the starting materials, (b) for the obtained sample and (c) for hectorite.

けでなく Q 型のケイ素 ( $\text{SiO}_4$ ) が存在するためヘクトライトのケイ酸塩四面体シートと同様の構造の酸化物シートを形成することが出来たためではないかと考えられる。ケイ素の局所的な環境については後述する(図 3.4.9)。

次に、得られた試料の層間の特性について述べたい。ヘクトライトは層間に水分子を容易にインターカレートでき、空気中の水分でさえ層間にインターカレート出来る。図 3.4.3 にヘクトライトの X 線回折パターンを温度湿度制御可能な粉末 X 線回折計 (Rint-2000S) で測定した結果を示すが、図の様に相対湿度が高くなると底面間隔が広がる。しかしながら、図 3.4.4 に示したように得られた試料の低角側の反射は湿度による変化がほとんどない。図 3.4.5 に低角側の反射の湿度依存性をプロットした。この結果から得られた試料の層間は疎水性であり層間に何らかの有機物が存在するのではないかと考えられる。有機物が層間に存在しなくても水分子を層間に導入しにくい層状ケイ酸塩もあるが、本研究で得られた試料の無機部分はヘクトライト類似の構造をとっており、層間に有機物が存在すると考えられる。また、図 3.4.5 で相対湿度が下がるとヘクトラ

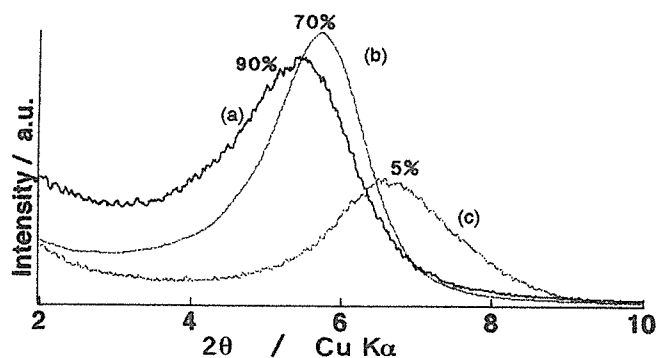


Fig. 3.4.3 X-ray diffraction patterns of hectorite at various relative humidity (a) 90%, (b) 70% and (c) 5%.

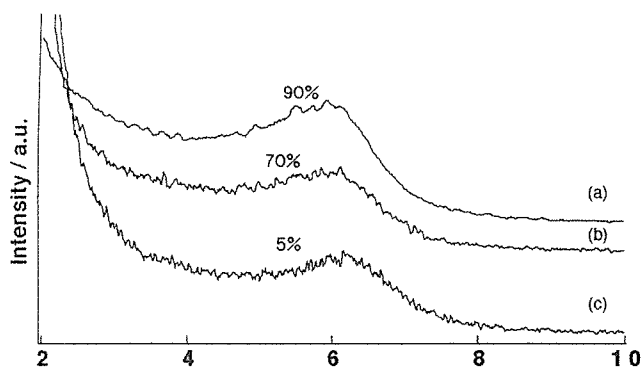


Fig. 3.4.4 X-ray diffraction patterns of the obtained sample at various relative humidity (a) 90%, (b) 70% and (c) 5%.

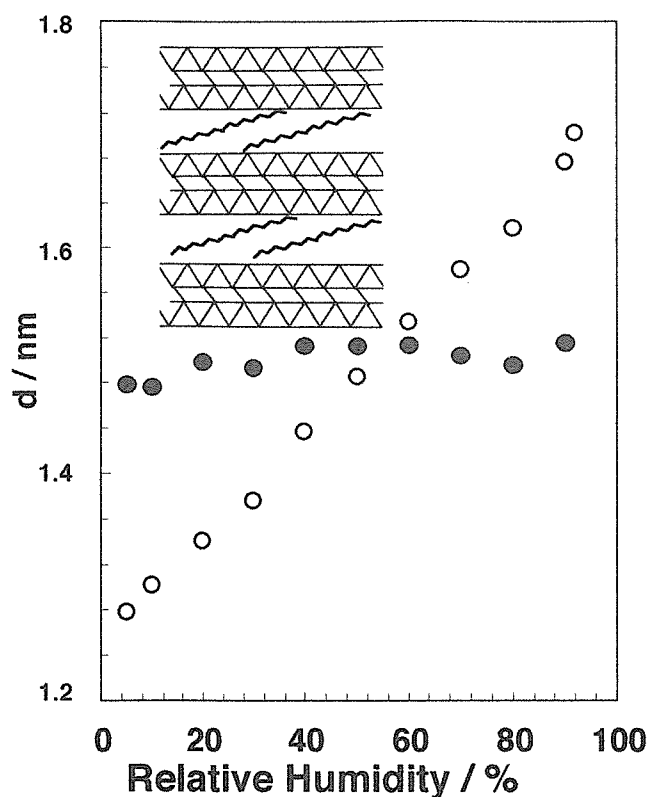


Fig. 3.4.5 Dependence of the d-spacing for the relative humidity. ●; the obtained sample ○; hectorite

イトの底面間隔は1.3nm 付近まで小さくなるのに対し、得られた試料の面間隔は1.4nm 以上であることから層間に有機物が存在すると考えるのが妥当である。

次に、得られた複合体中で無機部分の層間に存在する有機部分の構造について得られた結果を示す。高分解能固体 NMR (核磁気共鳴) 測定装置 (ASX400または MSL400)を用いて $^{13}\text{C}$ クロスポーラリゼーション(CP)MAS(マジック核回転)NMR 測定を行った。固体 NMR 測定装置は工業技術院物質工学工業技術研究所基礎部 相関化学研究室でお借りし、林氏のご指導の下測定した。NMR では、観測核の局所的な情報(化学的環境など)を得ることが出来る。CP 法は、パルステクニックの名称のひとつで磁場パルスをプロトンに当てて観測核からのシグナルを検出する方法で比較的短時間でスペクトルが得られるので、固体試料について高分解能のスペクトルを得たい時に広く用いられるパルステクニックである。但し、定量性はない。図3.4.6に得られた試料の $^{13}\text{C}$  CP MAS NMR スペクトルを示す。オクタデシルジメチル [3-(トリメトキシシリル) プロピル] アンモニウムクロライドのメタノール溶液についても NMR 測定を行い、オクタデシルジメチル[3-(トリメトキシシリル) プロピル] アンモニウムクロライドのシグナル位置を参考にして複合体について得られたスペクトルを解釈した。観測されたシグナルは各々図に示した化学的環境を持つ C 種に帰属できると考えられる。オクタデシルジメチル [3-(トリメトキシシリル) プロピル] アンモニウムクロライドでは、メトキシ基のシグナルが50ppm 付近に観測されるのに対して図3.4.6の様に複合体についてはメトキシ基に起因するシグナルが観測されず、予想通り合成反応過程でメトキシ基が反応したことがわかる。その他のシグナル

はオクタデシルジメチル [3-(トリメトキシシリル) プロピル] アンモニウムクロライドの各炭素に相当する C 種が存在し、得られた複合体中の有機部分はオクタデシルジメチル [3-(トリメトキシシリル) プロピル] アンモニウムクロライドのアルキル基部分、すなわち $(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ 同様の構造をとっていると考えられる。C 6 及び C 8 に対応するシグナルが図3.4.6に示されていないが、これは、ケミカルシフトが C 2 または C 4 のケミカルシフトと非常に近いため C 2 および C 4 のシグナルと重なっているのではないかと考えられる。固体の NMR スペクトルは液体の NMR スペクトルに比べ分解能が劣り線幅が広がるため、液体試料については C 2, C 6, C 8, C 4 のシグナルが分離できたが固体試料では重なってしまったと考えられる。C 7 シグナルは溶液についても同様のケミカルシフト位置にあらわれた。運動性やオクタデシルジメチル [3-(トリメトキシシリル) プロピル] アンモニウムクロライドの cosy 測定の結果から C 7 であると思われるが一般論とはあわない点もあるので仮の帰属として扱う。★印はスピニングサイドバンドである。これは、試料を回転させているために現れるシグナルであり、試料回転の周波数を変えてやれば異なる位置に現れるので容易に確認できる。また、得られたシグナルはすべてオクタデシルジメチル[3-(トリメトキシシリル) プロピル] アンモニウムクロライドと同様の C 種に帰属でき、それ以外のシグナルは観測されなかった。

図3.4.7(b)に得られた複合体の赤外吸収スペクトルを示す。図3.4.7(a)にはオクタデシルジメチル[3-(トリメトキシシリル) プロピル] アンモニウムクロライドのスペクトルを示した。2900 $\text{cm}^{-1}$ 付近に見られる C-H 対称伸縮振動及び逆対称伸縮振動についても、1400 $\text{cm}^{-1}$ 付近に見られる C-C 変角振動についても複合体ではオクタデシルジメチル [3-(トリメトキシシリル) プロピル] アンモニウムクロライドと同様の波数位置に吸収ピークが見られ赤外吸収スペクトルからも複合体中の有機部分はアミノシラン類似の構造を持っておりその他の有機物は存在しないことがわかる。また、(c)にヘクトライトの赤外吸収スペクトルを示したが、図3.4.7(b)の複合体のスペクトルでヘクトライトと同じ波数位置に OH 及び Si-O-Si の吸収が見られ赤外吸収測定の結果からも X 線回折測定の結果と同様得られた試料中の無機部分がヘクトライト類似の構造をとっていることがわかる。

以上のように、得られた複合体中の有機部分はオクタデシルジメチル [3-(トリメトキシシリル) プロピル]

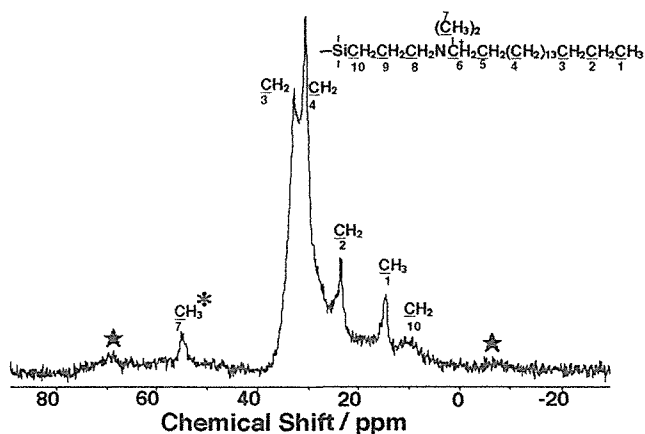


Fig. 3.4.6  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spectrum of the obtained sample.

\*; tentative ★; spinning sideband



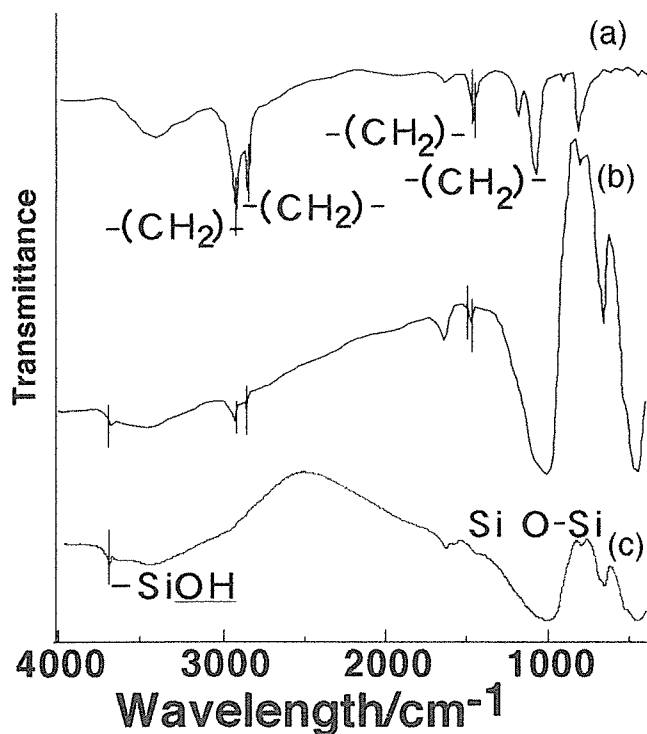


Fig. 3.4.7 Infrared spectra.; (a) for aminosilane (b) for the obtained complex and (c) for hectorite.

ル] アンモニウムクロライドと同様の構造をとっていると考えられる。無機部分の構造がヘクトライトに類似しており、有機部分の構造が用いたアミノシランに類似していることから、以下得られた複合体を“ヘクトライト/アミノシラン複合体”と呼ぶ。

ここまでで複合体は図3.4.8に模式的に示したような構造をとっていると考えられる。

ここからは、主に無機部分と有機部分の複合化挙動について議論したい。本研究では、共有結合により複合化した複合体の合成を目指している。例えば C-Si 結合が確認できたり、C-Si 近傍の局所的な環境について情報が得られれば複合化挙動について知見が得られる可能性が高い。NMR は測定核種の局所的な情報を得ることが出来る方法であるので、 $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 測定を行った。固体 NMR 測定装置 (ASX400 または MSL400) は工業技術院物質工学工業技術研究所基礎部相関化学研究室でお借りした。図3.4.9(a) にヘクトライト/アミノシラン複合体の (b) に比較のために、オクタデシルジメチル [3-(トリメトキシシリル) プロピル] アンモニウムクロライドの重合体 (以下 poly-aminosilane とよぶ) の  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS NMR スペクトルを示す。また、図3.4.10 に  $X=0.04\sim 0.1$  で得られたヘクトライト/アミノシラン複合体の  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS NMR スペクトルを示す。T 型のケイ素 ( $\text{CSiO}_3$ ) はケミカルシフト位置-

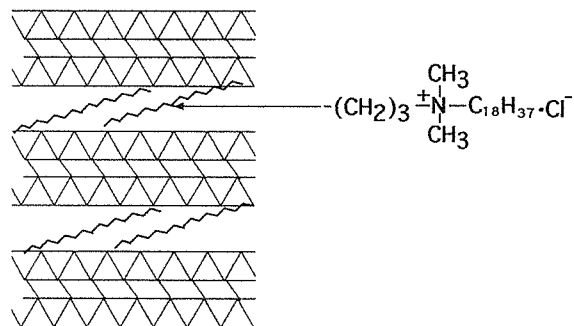


Fig. 3.4.8 Schematic drawing of hectorite/aminosilane complex.

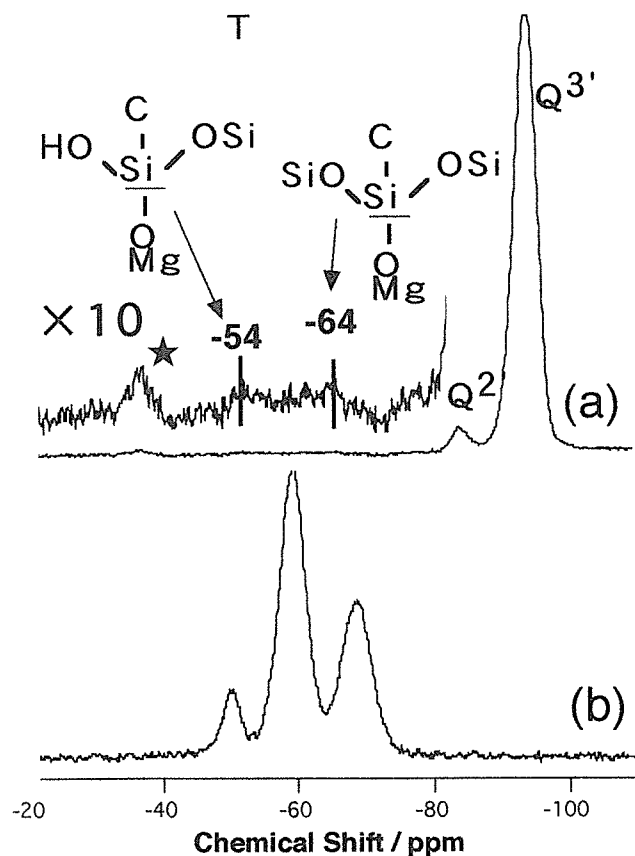


Fig. 3.4.9  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS NMR spectra of hectorite/aminosilane complex (a) and poly-aminosilane (b).

40 $\sim$ -75ppm の範囲に、Q 型のケイ素 ( $\text{SiO}_4$ ) は -75 $\sim$ -115ppm の範囲にシグナルが現れることが知られている。得られたヘクトライト/アミノシラン複合体では、T 型及び Q 型の Si に起因するシグナルが各々 2 本ずつ観測された。T 型のシグナルはヘクトライト/アミノシラン複合体では -54 及び -64ppm 付近に見られるのに対し、poly-aminosilane では、-50、-60、-69ppm に現れた。このことから、複合体中の有機部分はオクタデシルジメチル [3-(トリメトキシシリル) プロピル] アンモニウムクロライドの単なる重合体ではないと考えられる。T 型のシグナルについて、文献<sup>8)</sup>などを参考にする

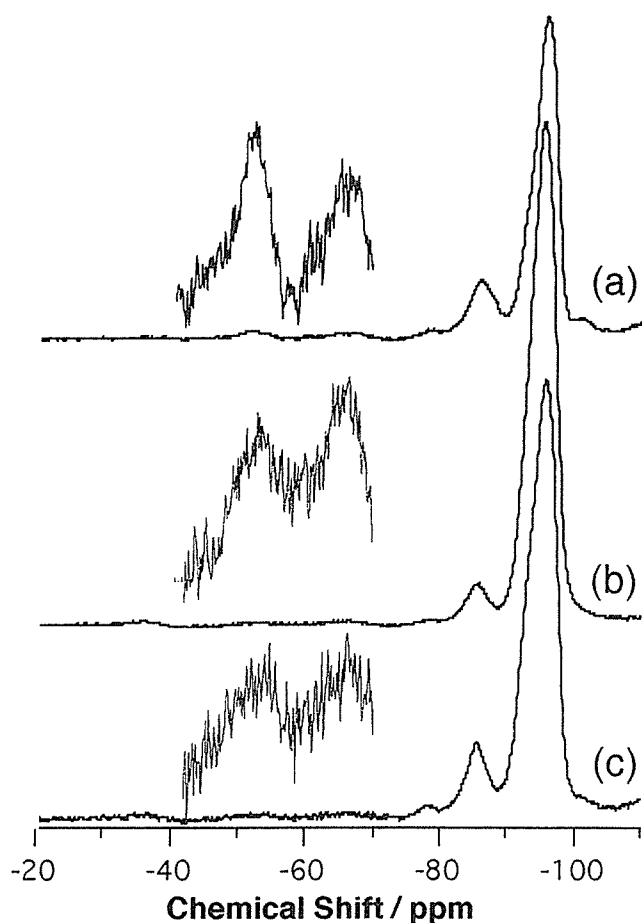


Fig. 3.4.10  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS NMR spectra of hectorite/aminosilane complexes for (a)  $X=0.1$  (b)  $X=0.06$  and (c)  $X=0.04$ .

と  $-54\text{ppm}$  付近のシグナルは  $\text{T}^{1'}(\text{CSi}(\text{OSi})(\text{OMg})(\text{OH}))$  に  $-64\text{ppm}$  付近のシグナルは  $\text{T}^{2'}(\text{CSi}(\text{OSi})_2(\text{OMg}))$  に帰属できると考えられる。Q 型のケイ素のシグナルは各々ヘクトライトの  $\text{Q}^{2'}(\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OMg})(\text{OH}))$  および  $\text{Q}^{3'}(\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OMg}))$  と同様のケミカルシフト位置に現れた。前述したように X 線回折測定で得られた結果と同様に  $^{29}\text{Si}$ NMR の結果からも本研究で得られたヘクトライト/アミノシラン複合体中にはヘクトライトと同様の局所的環境にある Si が存在することがわかった。

次に T 型のケイ素と酸素を介して結合しているケイ素 ( $\text{T}^{1'}(\text{CSi}(\text{OSi})(\text{OMg})(\text{OH}))$ ,  $\text{T}^{2'}(\text{CSi}(\text{OSi})_2(\text{OMg}))$ ; 下線を付した Si) について議論したい。この Si がすべて T 型である時、局所的環境はオクタデシルジメチル [3-(トリメトキシシリル) プロピル] アンモニウムクロライドの重合体と同様になるはずであるが、上述した様にヘクトライト/アミノシラン複合体の T 型シグナルのケミカルシフト位置から有機部分はオクタデシルジメチル [3-(トリメトキシシリル) プロピル] アンモニウムクロライドの単なる重合体では

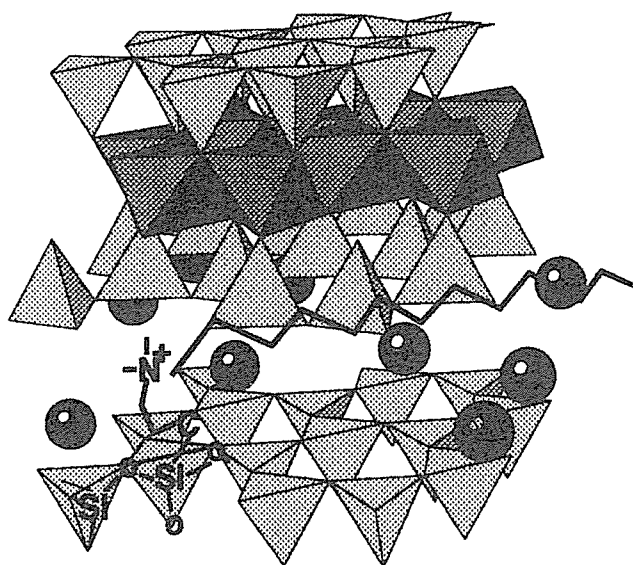


Fig. 3.4.11 Schematic structure of hectorite/aminosilane complex.

ないことがわかっている。図3.4.9および Fig 3.4.10 に示すように T 型の Si 以外では Q 型の Si しか見られず、T 型の Si と Q 型の Si が酸素を介して結合していると考えられる。従って、無機部分とその層間に位置する有機部分の関係は Fig. 3.4.11 に示したようであると思われる。

以上の様に、シリカゾル、オクタデシルジメチル [3-(トリメトキシシリル) プロピル] アンモニウムクロライド、LiF 及び  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  を水熱反応させることにより目的のヘクトライト/アミノシラン複合体が得られたと思われる。

#### 3. 4. 4 シート状ヘクトライト/アミノシラン複合体の合成及び評価

スメクタイト<sup>11)</sup>や層状のチタン酸塩<sup>12,13)</sup>が水溶液中で剥離し、層の積重なりの枚数が非常に低い、すなわち非常に薄い物質が得られることが知られている。これらの薄い物質は光学素子や電子素子としての可能性が有り興味を持たれている。調査した範囲では、これらの剥離物質は水溶液中または懸濁液中で得られている。

本研究で、ヘクトライト/アミノシラン複合体の合成を試みたところ、ある反応条件で積層枚数の非常に薄い試料が乾燥状態でも得られた。調査した範囲では、乾燥状態で積層枚数の非常に少ない物質が得られた報告はなく、材料科学の見地からも応用の面からも非常に興味深い。これを、前項に述べた複合体試料とは区別しシート状ヘクトライト/アミノシラン複合体と呼びこの項で述べる。

合成方法は、3.4.2の通りである。

図3.4.12に  $X=1.0$  で得られた試料の粉末 XRD パターンを示す。低角側 ( $1.0 \sim 4.3 \text{ nm}$  付近) にオシレーションを描く X 線回折プロファイルが見られた。X 線回折強度は以下の式で近似できる<sup>12,13)</sup>。

$$I(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \cdot F^2(\theta) \cdot \frac{\sin^2(2\pi N d \sin \theta / \lambda)}{\sin^2(2\pi d \sin \theta / \lambda)}$$

$\theta$  は散乱角,  $N$  は積層枚数,  $d$  は面間隔,  $\lambda$  は入射 X 線の波長である。 $N$  が 8 枚以下の時第 3 項のラウエ関数が振動し X 線プロファイルはオシレーションを描くため、前述の剝離したスメクタイト<sup>11)</sup>やチタン酸塩<sup>12,13)</sup>の XRD パターンもオシレーションを描く。図3.4.12の様に乾燥粉末状態で積層枚数の非常に小さい化合物が得られたことがわかった。

次に、得られた試料の構造について述べる。図3.4.12の XRD パターンの  $2\theta$  が  $35^\circ$  ( $d=0.26 \text{ nm}$ ) 付近のデルタ反射及び  $60^\circ$  ( $d=0.15 \text{ nm}$ ) 付近の反射はスメクタイトで見られる反射と同様である。また、図3.4.13に得られた試料の  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS NMR スペクトルを示すが、 $-85$  及び  $-95 \text{ ppm}$  付近のシグナルもヘクトライトで見られるシグナルと同様であり、得られた試料の無機部分はスメクタイト類似の構造をとっているのではないかと考えられる。

次に、有機部分の構造について述べる。図3.4.14に得られた試料の  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR スペクトルを示す。図3.4.6と同様オクタデシルジメチル[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アンモニウムクロライドのメトキシ基以外の C 種のシグナルが観測でき、水熱反応中

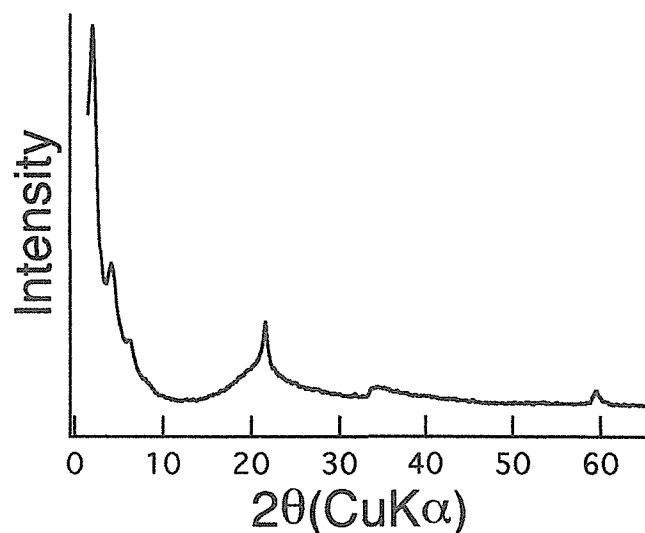


Fig. 3.4.12 X-ray powder diffraction pattern of hectorite/aminosilane complex for  $X=1.0$ .

にメトキシ基が反応したものと考えられる。また、オクタデシルジメチル[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アンモニウムクロライドのメトキシ基以外すなわち、 $-(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_{18}\text{H}_{37}$  は分解せずに得られた試料中に存在することがわかった。

また、無機部分と有機部分の関係であるが、図3.4.12の XRD パターンの最も低角側の反射ピークは  $d=4.3 \text{ nm}$  に相当するが、これが得られたシート状ヘクトライト/アミノシラン複合体の面間隔であると考えられる。スメクタイトの底面間隔は一般に  $1.2 \sim 1.5 \text{ nm}$  であるので、シート状ヘクトライト/アミノシラン複合体の無機

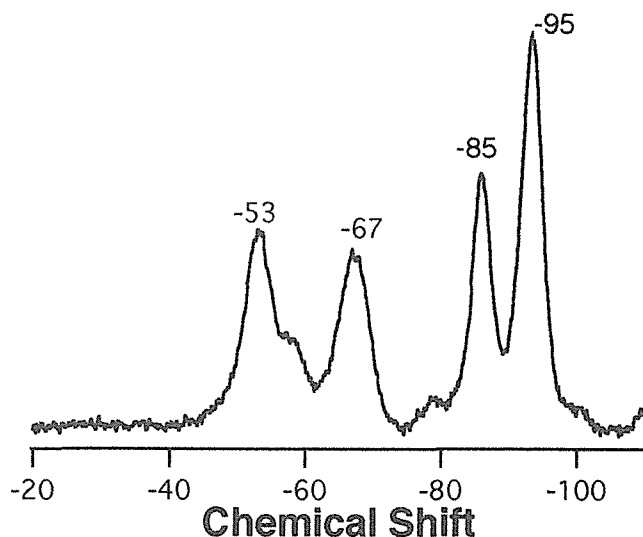


Fig. 3.4.13 Solid-state  $^{29}\text{Si}$  CP MAS NMR spectrum of hectorite/aminosilane complex for  $X=1.0$ .

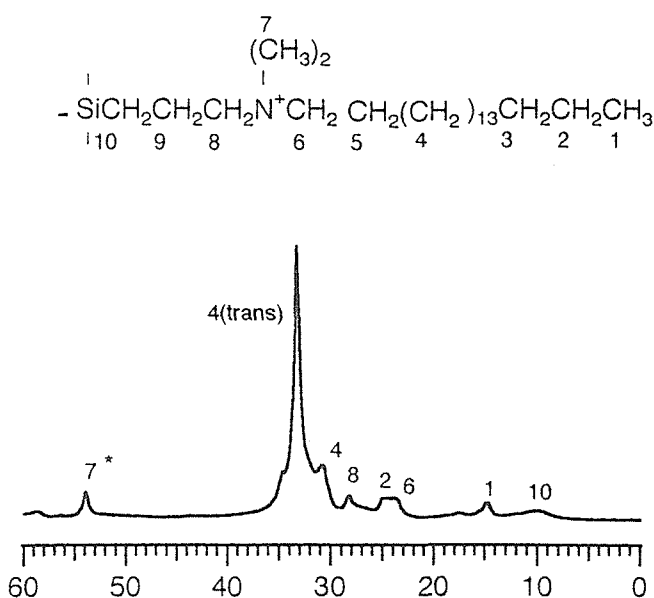


Fig. 3.4.14 Solid-state  $^{13}\text{C}$  CP MAS NMR spectrum of hectorite/aminosilane complex for  $X=1.0$ .

部分の層の間に有機部分が存在していると考えられる。前項で述べたヘクトライト/アミノシラン複合体よりも面間隔が大幅に広がったのは無機部分に対する有機部分の割合が大きくなったためであると考えられる。ヘクトライト/アミノシラン複合体では、有機部分の炭素鎖の無機部分に対する傾斜角度が低く、無機部分に対してほぼ平行に配置していると考えられるのに対し、シート状ヘクトライト/アミノシラン複合体では、傾斜角度が高くなっていると考えられる。さらに、図3.4.13に示すように図3.4.9と同様、シート状ヘクトライト/アミノシラン複合体についてもT型のSiがpoly-aminosilaneのシグナルとは異なる位置に観測されており、-C-Si-O-Si-結合を介して、無機部分と有機部分が複合化していると考えられる。

以上のように、 $X=1.0$ の反応条件でシート状の複合体が得られることがわかった。

## 参考文献

- 1) K. Tamura and H. Nakazawa, *Clays Clay Miner.* **44**(4), 501 (1996).
- 2) T. Fujita, N. Iyi, T. Kosugi, A. Ando, T. Deguchi and T. Sota, *Clays Clay Miner.* **45**(1), 77 (1997).
- 3) T. Endo, T. Sato and M. Shimada, *J. Phys. Chem. Solids.* **47**, 799 (1986).
- 4) K. Takagi, H. Usami, H. Fukaya and Y. Sawaki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1174 (1989).
- 5) M. Ogawa, T. Hanada, K. Kuroda and C. Kato, *Chem. Lett.* 71 (1990).
- 6) K. A. Carrado, P. Thiyagarajan, R. E. Winans and R. E. Botto, *Inorg. Chem.* **30** 794 (1991).
- 7) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **63**, 1535 (1990).
- 8) Y. Fukushima and M. Tani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **69**, 3667 (1996).
- 9) Y. Fukushima and M. Tani, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 241 (1995).
- 10) 日本粘土学会編, “粘土ハンドブック 第二版”, (技報堂出版株式会社, 1987) など
- 11) P. H. Nadeau, M. J. Wilson, W. J. McHardy and J. M. Tait, *Nature*, 923 (1984).
- 12) T. Sasaki, M. Watanabe, H. Hashizume, H. Yamada and H. Nakazawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 229 (1996).
- 13) T. Sasaki, M. Watanabe, H. Hashizume, H. Yamada and H. Nakazawa, *J. Am. Chem. Soc.* **118** 8329 (1996).

## 第4章 珪酸塩マクロモレキュルと有機・無機化合物の相互作用

### 4.1 アロフェン及びスメクタイトとアミノ酸の相互作用

#### 4.1.1 アロフェンに対する DL-アラニンの吸着

##### 4.1.1.1 はじめに

層状粘土鉱物、たとえばモンモリロナイトやカオリナイトとアミノ酸の相互作用、つまり包接や吸着関係は良く研究されているところである<sup>1-3)</sup>。アロフェンのような short-range-order の粘土鉱物は火山灰や、テフラが風化作用によって生成した物質で、地球表面に広く分布している<sup>4,5)</sup>。アロフェンの有機物との親和性に関しては、モンモリロナイトやカオリナイトと同程度の吸着関係はあると言われながらも、アミノ酸との吸着関係のみならず有機物との相互作用についてはほとんど全く調べられていない<sup>6,7)</sup>。ここではニュージーランド産の天然のアロフェンを用いてアミノ酸の一種類である DL-アラニンの吸着関係を pH 4, 6, 8 の条件下で調べたので報告する。また、アロフェンを wet な条件と dry な条件で保存したものをを用いて吸着量の変化についても報告する。

##### 4.1.1.2 実験

アロフェンはニュージーランドの Te Kuiti 地域のアロフェン質土壌から分離した<sup>8)</sup>。アロフェン質土壌からのアロフェンの分離について、まず土壌を適度な大きさに潰し、25g の土壌を 1 M の HCl で pH3.5 にした水 1 l に分散させる。分散した溶液から 2 ミクロン以下の粒子を水ひする。水ひした溶液を 1 M の NaOH により pH6.5 に調節する。その後、1 M の NaCl を加え、アロフェンを凝集させる。凝集したアロフェンを遠心分離により固液を分離し、固相のアロフェンを透析膜を用いて、NaCl がアロフェンからなくなるまで透析を行う。土壌から分離したアロフェンの一部は 50°C のオーブンで乾燥した。残りのアロフェンはそのまま保存した。

吸着実験は、6 から 200mM の DL-アラニンの水溶液に 4 mM の塩化ナトリウムと 1 mM のアジ化ナトリウムを加え、それを出発溶液とした。塩化ナトリウムは電解質として用いた。アジ化ナトリウムは溶液中の微生物の発生を抑えるために加えた。また wet アロフェン 5 ml を試料ビンに取り、重量を測り、100°C のオーブンで乾燥した後、再び重量を測定することにより、水

溶液中の wet アロフェン中の実際のアロフェン量を求めた。100mg の wet アロフェンを遠沈管に取り、10ml のアラニン溶液を加え、0.1M の HCl と NaOH により pH を 4, 6, 8 に調節し、66時間攪拌した。また dry アロフェンでは 200mg のアロフェンを使用し、同様の処理を行った。攪拌終了後、pH を測定し、遠心分離により固相と液相を分離した。全有機炭素計（島津 TOC-5000 シリーズ）により、上澄み液中の炭素量を測定し、上澄み液中のアラニンの濃度を求め、その値から、アロフェンに対する吸着量を見積もった。

##### 4.1.1.3 結果

図 4.1.1, 4.1.2 はそれぞれ wet アロフェンと dry アロフェンにおける pH 4, 6, 8 の吸着等温線を示している。図 4.1.1 と 4.1.2 から wet アロフェンは dry アロフェンよりも吸着量が多いことが分かる。また両者とも吸着量の高い順に  $\text{pH } 6 > \text{pH } 8 > \text{pH } 4$  となった。

吸着等温線はアロフェンが wet あるいは dry な状態、pH の違いと関係なく同じ形になった。つまり、平衡濃度が増加するに従って、吸着量は増加（領域 1）、一定（領域 2）、再び増加（領域 3）を示した。dry アロフェンの場合には最初の吸着量の増加は平衡濃度が 0 から 10mM、吸着量が一定値では 10mM から 100mM、再び増加が 100mM 以上となったのに対し、wet アロフェンでは最初の吸着量の増加は 0 から 30mM、吸着量が一定値は 30mM から 80mM、再び吸着量の増加は 80mM 以上の平衡濃度であった。

##### 4.1.1.4 考察

溶液中でのアロフェンの特徴について、アロフェンの 1 個の粒子は直径が 3.5 から 5 nm の中空球状で、外側がアルミニウムハイドロオキサイドの層であり、内側がハイドロシリケートの層より構成されている。またアロフェン表面には幾つかの構造の欠陥より生じたと思われる孔がある。構造の欠陥には  $(\text{OH})\text{Al}(\text{H}_2\text{O})$  基が存在している。溶液の pH により  $(\text{OH})\text{Al}(\text{H}_2\text{O})$  基が正電荷または負電荷をもつことが知られている。正電荷と負電荷が等量存在した場合は見かけ上電荷が 0 になる pH がある。これを等電荷点 (PZC) と呼んでいる。pH < PZC の場合アロフェンは正電荷、pH > PZC では

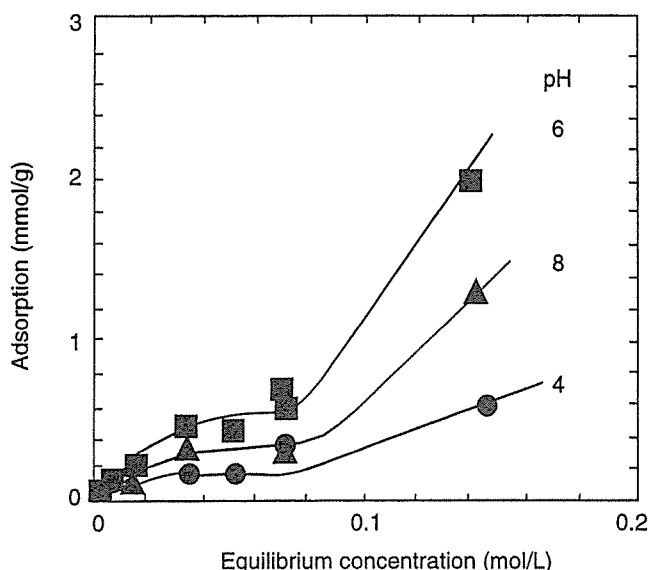


Fig. 4.1.1 Isotherms for the adsorption of DL-alanine by "wet" allophane.

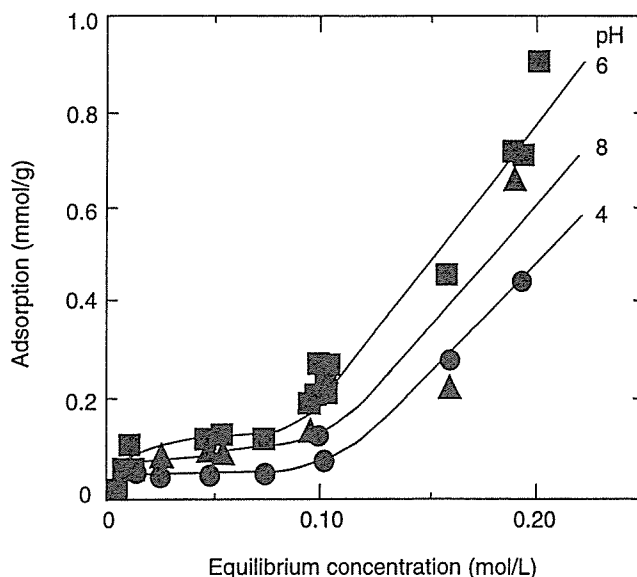


Fig. 4.1.2 Isotherms for the adsorption of DL-alanine by "dry" allophane.

負電荷となる<sup>8)</sup>。

アロフェン粒子は一般的に溶液中では凝集体として存在することが知られている<sup>9)</sup>。透過型電子顕微鏡観察では、その大きさは約30~35nm程度である<sup>10)</sup>。またアロフェン粒子単体の直径は約4nmである。これらからアロフェンの被表面積は凝集体では66~77m<sup>2</sup>/g、アロフェン単体では537m<sup>2</sup>/gと見積もられている。

アロフェンの性質から吸着等温線の形について考察する。アラニンは双極性イオンであり、等電点はpH6.11である。用いたアロフェンの等電荷点はpH6であることが知られている<sup>8)</sup>。これらの事から、アラニンはpH6の溶液中ではアミノ基がプラス、カルボキシル基がマイナスとなって存在している。またアロフェンに関しては、(OH)Al(H<sub>2</sub>O)基が(OH<sub>2</sub>)<sup>+</sup>Al(H<sub>2</sub>O)、(OH)Al(OH)<sup>-</sup>基が双方存在していると考えられる。

pH6におけるwetアロフェンの吸着等温線の領域1ではアラニンがアロフェンの凝集体に吸着していくが、凝集体表面を覆いつくしていないため、平衡濃度に対して直線的になった。領域2においては、アラニンがアロフェン凝集体を覆いつくしたため平衡濃度に対して吸着量が一定値になった。アラニン分子の面積は約0.28nm<sup>2</sup>であり、また吸着等温線の領域2の吸着量は約0.42mmol/gであることから、71m<sup>2</sup>/gのアロフェン凝集体の表面積を覆っていることになる。これは、上で述べた、アロフェン凝集体の被表面積(66~77m<sup>2</sup>/g)と良い一致をしていた。次に領域3について、アロフェン凝集体表面にアラニンが十分に吸着し尽くしたため、アロフェン凝集体が徐々に壊れ始め、アラニンが吸着

することができる新たな面が現れたと考えられる。そのために吸着等温線は平衡濃度に従って吸着量が直線的に増加した。アロフェン単体の被表面積は537m<sup>2</sup>/gであることから、アラニンは3.2mmol/gまで吸着することが可能であり、図4.1.1では吸着量が3.2mmol/gまでは至っていない。

次にpH4と8の吸着等温線については、pH6とほぼ同じ形であるが、アラニンのアロフェンに対する吸着量はpH6の場合よりも少なくなった。吸着量の違いは、pHにより電荷の変化に依存していると考えられる。pH8ではアロフェンとアラニン双方とも負電荷を示すものが多く、pH4では正電荷をもつものが多い傾向になる。そのためpH4または8では、アロフェンとアラニンが同じ電荷をもつものが多くなり、反発することで、吸着量がpH6よりも少なくなったと考えられる。アロフェンのネット負電荷はpH8で20cmol(-)/kgであり、pH4でのネット正電荷は18cmol(+)/kgである<sup>8)</sup>。このことから、アロフェン凝集体はpH8でアロフェン同士の反発がpH4よりも大きく、凝集体はpH8でpH4よりも小さいと予想される。このため、凝集体の被表面積はpH8のほうがpH4よりも大きくなるため、吸着量がpH8のほうがpH4よりも大きくなったと考えられる。

Dryアロフェンにおける吸着等温線はwetアロフェンのそれと同様にpHの依存性はpH6 > 8 > 4となった。しかしながら吸着量はwetアロフェンよりも小さくなった。このことについて、アロフェンを乾燥することにより、アロフェンの凝集体の形体が変化するた

めと予想される。凝集体の形体に変化により、凝集体の被表面積が小さくなったと考えられる。図4.1.2の領域2でのアラニンの吸着量から見積もられるアロフェン凝集体の直径は $0.136\mu\text{m}$ であり、wet アロフェンの凝集体の直径 $0.030\sim 0.035\mu\text{m}$ に比べて4倍大きく、アロフェン凝集体が大きくなっていることを示唆している。アロフェン質土壤にポリエチレングリコールを吸着した例ではdry な土壤はwet な土壤よりも吸着量が少なくなるという報告もあり<sup>11)</sup>、本研究と一致していた。dry アロフェンにおける吸着関係はwet アロフェンのそれよりも小さいと言える。

#### 4. 1. 2 アロフェンに対するアラニンオリゴマーの吸着

##### 4. 1. 2. 1 はじめに

アミノ酸やペプチドは天然の土壤や粘土中に存在することは良く知られており<sup>12)</sup>、これらの生体有機物は、土壤や粘土に吸着や包接関係があることは良く知られている<sup>13)</sup>。これらの天然現象を解明するために粘土鉱物とアミノ酸やペプチドの吸着や包接関係は現在でも研究がさかんに行われている<sup>14,15)</sup>。

天然に存在する土壤中の鉱物と有機物との関係はほとんど調べられていない<sup>6,7)</sup>。わずかな例としてpH 6と7の条件下で牛アルブミンとアロフェンの吸着関係が知られているのみである<sup>16)</sup>。この結果では吸着量はpH 6のほうがpH 7よりも大きいという結果を得ている。

ここでは土壤中のアロフェンとアミノ酸のオリゴマーとの吸着関係を調べる。アロフェンは3つの異なる地域のものを用い、Al/Si 比の異なる場合の吸着量の変化をpH 6の条件で調べた。またアミノ酸とそのオリゴマーはL-アラニン単量体から5量体を用い、分子の大きさによる吸着量の違いについても調べた。

##### 4. 1. 2. 2 実験

使用したアロフェンは4.1.1項で用いたニュージーランドのTe Kuiti産、日本の鹿沼、北上産である。これらのアロフェン質土壤からのアロフェンの分離は4.1.1.2項の方法に従った。また吸着実験においてもほぼ4.1.1.2項の実験方法に従っている。アラニンとそのオリゴマー溶液は単量体と2量体、3量体が0.1から2 mM、4量体が0.1から1.5 mM、5量体が0.1から1 mMの溶液を用いた。4と5量体の1.5、1 mMは飽和状態である。使用したアロフェンは50°Cのオーブンで乾燥したものを用いた。

#### 4. 1. 2. 3 結果と考察

図4.1.3と4.1.4、4.1.5に鹿沼と北上、Te Kuiti アロフェンとL-アラニンとそのオリゴマーの吸着等温線を示した。今回の平衡濃度の範囲内で3つのアロフェンに対するアラニンの単量体とオリゴマーの吸着等温線ほぼ同じ値を示した。モンモリロナイトに対するグリシンの単量体とそのオリゴマーについての吸着関係<sup>17)</sup>、またはアルキルアンモニウムイオンの吸着関係<sup>1)</sup>では、分子量が大きくなるに従い吸着量は同じ平衡濃度で大きくなることが知られている。分子量が大きいほど、低い平衡濃度で吸着量は一定値となる。このことからモンモリロナイトのような層状珪酸塩では、吸着した有機分子が高分子になるほど、ファンデルワールス力により層状珪酸塩表面を覆うように吸着すると予想されている。しかしながら、アロフェンは直径が3.5から5.5 nmの中空球状の形体をしており、外表面はギブサイト構造で、内表面は $(\text{O}_3)\text{Si}(\text{OH})$ 構造を取っている。またアロフェン表面には0.3 nmの孔があり $(\text{OH})\text{Al}(\text{H}_2\text{O})$ が露出している。pH 6ではアラニンやそのオリゴマーの等電点付近であり、アミノ基は $\text{NH}_3^+$ となりカルボキシル基は $\text{COO}^-$ となる。またアロフェンの $(\text{OH})\text{Al}(\text{H}_2\text{O})$ 基は $(\text{OH}_2)^+\text{Al}(\text{H}_2\text{O})$ と $(\text{OH})\text{Al}(\text{OH})^-$ の双方が共存していると予想される。アラニンやそのオリゴマーの $\text{NH}_3^+$ は $(\text{OH})\text{Al}(\text{OH})^-$ と $\text{COO}^-$ は $(\text{OH}_2)^+\text{Al}(\text{H}_2\text{O})$

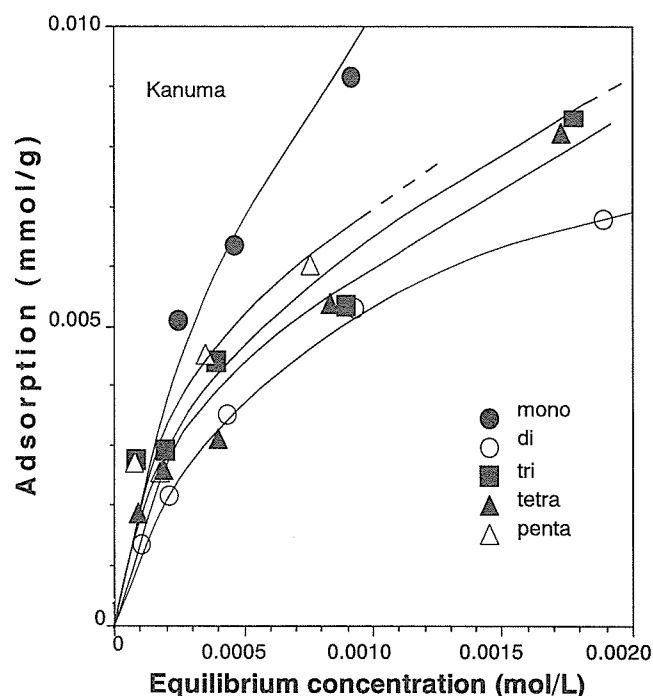


Fig. 4.1.3 Isotherms for the adsorption of L-alanine, monomer, dimer, trimer, tetramer and pentamer by Kanuma allophane at pH6.

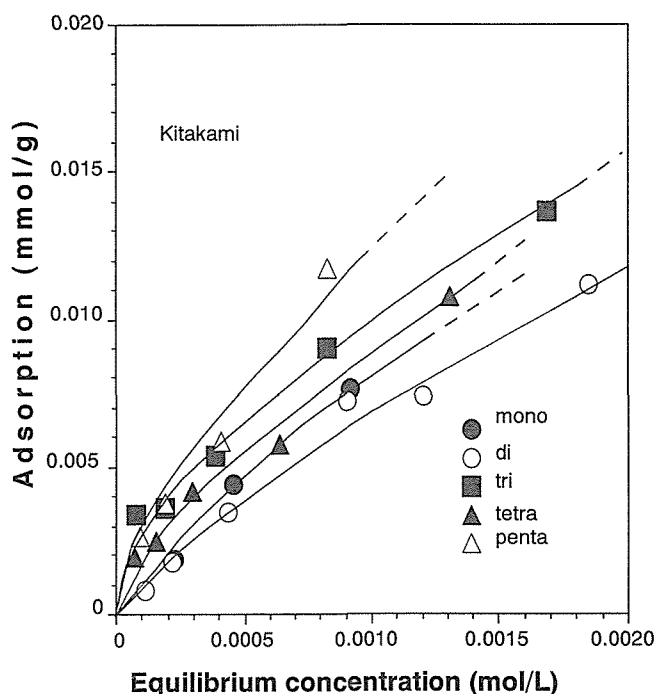


Fig. 4.1.4 Isotherms for the adsorption of L-alanine, monomer, dimer, trimer, tetramer and pentamer by Kitakami allophane at pH6.

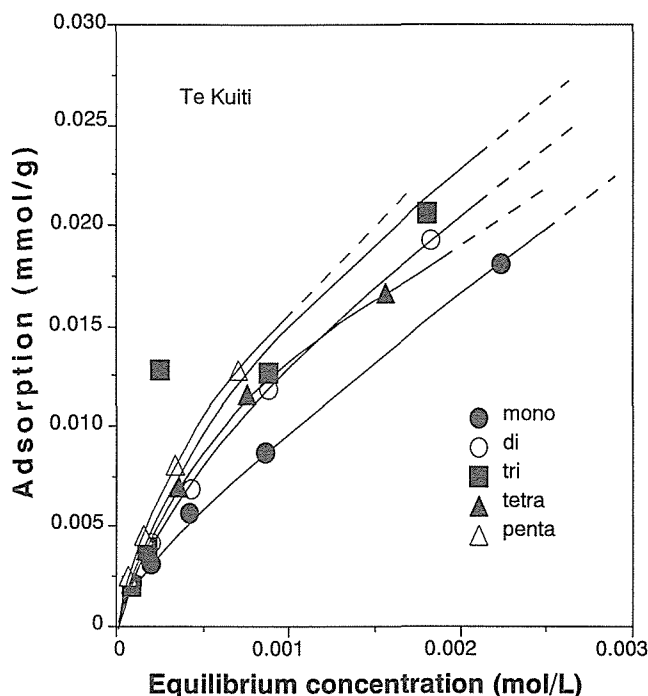


Fig. 4.1.5 Isotherms for the adsorption of L-alanine, monomer, dimer, trimer, tetramer and pentamer by Te Kuiti allophane at pH6.

と吸着すると予想される。アラニンの側鎖はアルキル基であるため疎水性である。またアロフェンの表面は親水性である。これらのことからアラニンのオリゴマーとアロフェン表面は反発しあい、アラニンのオリゴマーがアロフェン表面を覆うことができないと考えられる。そのためアラニンやそのオリゴマー分子がアロフェンに吸着した場合、他のアロフェン上の吸着サイトを覆うことは少ないと考えられる。そのため単量体から5量体の吸着等温線はほぼ同じ直線になった。

使用したアロフェンの Al/Si 比は鹿沼, 北上, Te Kuiti それぞれ1.2, 1.5, 1.6である。図4.1.3, 4.1.4, 4.1.5から分かるように、それぞれアラニンやそのオリゴマーの吸着等温線は Te Kuiti, 北上, 鹿沼の順で大きくなっていった。この傾向はアロフェンにリンイオンを吸着した場合に Al/Si 比が大きいアロフェンほどリンを多く吸着する報告があるが<sup>5)</sup>、その報告と良く似ている。Al/Si 比が異なるアロフェンでは構造の変化、特に吸着サイトの数や、形体の変化によると考えられる。

#### 4. 1. 3 アロフェンによるアラニンの光学異性体分離の可能性

##### 4. 1. 3. 1 はじめに

Bernal(1954)が粘土鉱物が生命の起源に重要な役割を果たしたとあって以来、粘土鉱物と生体有機物の相

互作用については多くの研究が行われている<sup>18)</sup>。生命の起源に関する研究の中で、アミノ酸は無生物的に合成するとラセミ体として合成される<sup>19)</sup>。しかしながら、生命体はL体のアミノ酸のみを使用している。このラセミ体からL体を分離する可能性として粘土鉱物は有機物と親和的であるため有力な物質とされていた<sup>18)</sup>。そのため粘土鉱物を用いた光学異性体の吸着分離に関しては多くの研究が行われていた<sup>20)</sup>。特にモンモリロナイトやカオリナイトは生体有機物の高分子化の研究では触媒として利用することも多くあり<sup>21)</sup>、これらの層状の珪酸塩でもアミノ酸の光学異性体分離は勢力的に行われた。しかしながら、これらの層状珪酸塩の構造にはキラルな場がないため、アミノ酸の光学異性体の分離は難しいと結論付けられた<sup>22)</sup>。ただしこれらの層状珪酸塩のエッジ部分には構造の乱れがある可能性があり、その構造の乱れの部分にキラルな場があると予想されている<sup>22)</sup>。

アロフェンには構造の欠陥による構造の乱れがあり、アミノ酸の吸着サイトはその構造の乱れの部分である<sup>23)</sup>。この構造の欠陥の部分がキラルな場の可能性がある<sup>6)</sup>。アロフェンにキラルな場が存在するとすれば、アミノ酸の光学活性体の吸着分離がアロフェンによって行われる可能性があると言える。

アロフェンにアミノ酸の一種であるアラニンの光学異性体である D-アラニンと L-アラニン、あるいはその



2 量体の D-アラニル-D-アラニンや L-アラニル-L-アラニンを吸着し、吸着等温線を作成し、吸着量の違いを調べた。さらにアラニンのラセミ体(D 体:L 体=1:1)を用いて競争吸着を行いアラニンの光学異性体の吸着分離を調べた。

#### 4. 1. 3. 2 実験

アロフェンは4.1.2項で用いた3地域に天然産のアロフェンと、ニュージーランドの One Tree Point 産の砂質土壌から得られたアロフェンを用いた。アラニン溶液は単量体では0.5mM から100mM までの溶液を、また2量体では0.5mM から25mM の溶液を用意した。吸着等温線の作成では、pH を6に調節し、4.1.1.2項と同様の方法で行った。

また競争吸着では50mM の DL-アラニン溶液と、25mM の D-アラニル-D-アラニンと L-アラニル-L-アラニン溶液の混合溶液を10ml 用い、それぞれ4種類のアロフェン200mg を加え65時間攪拌し、固液を分離し、上澄み液を円二色性分光計 (JUSCO J720)により、D 体が多いか L 体が多いかを調べた。また単量体に関しては、上澄み液を除去した後の固相を脱イオン水で洗浄した後に1M の塩化カリウム溶液を10ml 加え、40時間攪拌し、アロフェンに吸着したアラニンを脱離した。固液を分離した後、上澄み液を円二色性分光計を用いて溶液中の D 体と L 体の濃度の違いを調べた。

#### 4. 1. 3. 3 結果と考察

##### 4. 1. 3. 3. 1 4種類のアロフェンと D-, L-アラニン単量体の選択吸着性

図4.1.6, 4.1.7, 4.1.8, 4.1.9に D-と L-アラニン単量体の鹿沼と北上, Te Kuiti, One Tree Point アロフェンの吸着等温線を示した。また図4.1.10, 4.1.11, 4.1.12, 4.1.13にはそれぞれ4種類のアロフェンに DL-アラニンを競争吸着した後の、上澄み液とアロフェンからアラニンを脱離した後の溶液の円二色性 (CD) スペクトルを示した。比較のために図4.1.14に試薬の D-と L-, DL-アラニンの CD スペクトルを示した。

鹿沼アロフェンを用いた D-と L-アラニンの吸着等温線では若干であるが、L-アラニンが D-アラニンよりも多く吸着する傾向がある (図4.1.6)。しかしながら、CD スペクトルの分析では、吸着後の上澄み液、脱離後の溶液とも CD スペクトルはほぼ零付近であり、L-または D-アラニンのどちらが多く溶液に含まれているかはわからない (図4.1.10)。

次に北上アロフェンの場合の D-と L-アラニンの吸着

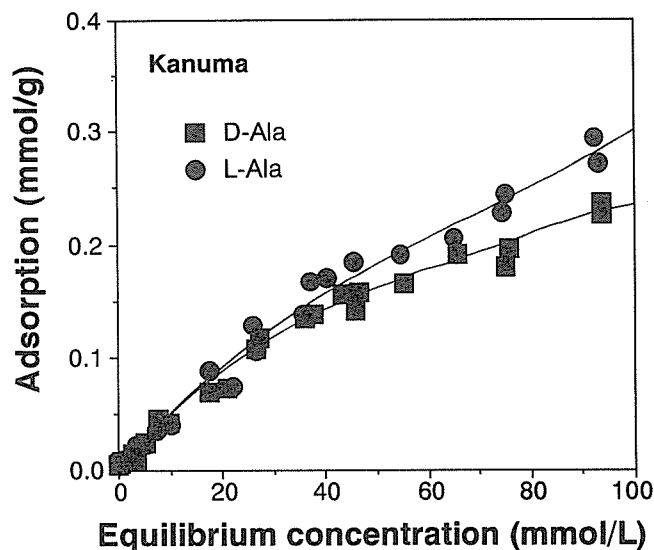


Fig. 4.1.6 Isotherms for D- and L-alanine by Kanuma allophane at pH6.

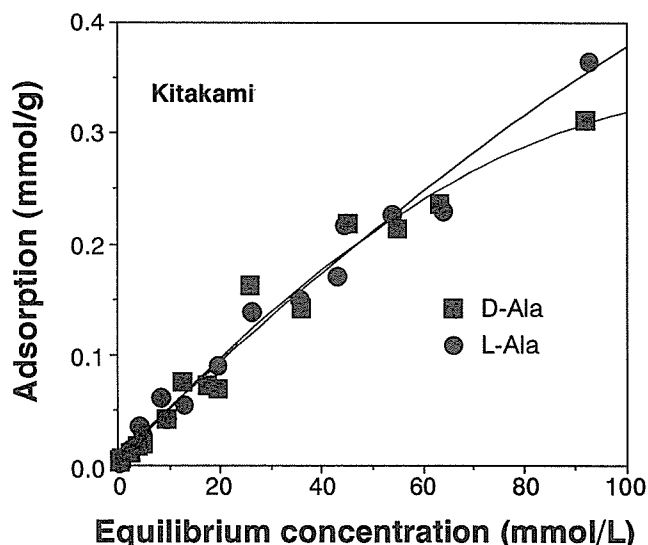


Fig. 4.1.7 Isotherms for D- and L-alanine by Kitakami allophane at pH6.

等温線は平衡濃度が50mmol 付近までは吸着等温線が同じであるが、それ以上では吸着等温線は L-アラニンのほうが D-アラニンよりも大きくなった (図4.1.7)。また CD スペクトルでは吸着後の上澄み液では、わずかながら吸収が零線より下にあり、また脱離後の溶液では吸収が零線よりも上になった (図4.1.11)。

Te Kuiti アロフェンにおける D-と L-アラニンの吸着等温線はほぼ同じであるが、わずかに L-アラニンの吸着等温線が大きくなった (図4.1.8)。しかしながら、CD スペクトル分析ではスペクトルは吸着後の上澄み液では零線よりも下にあり脱離後の溶液は零線よりも上

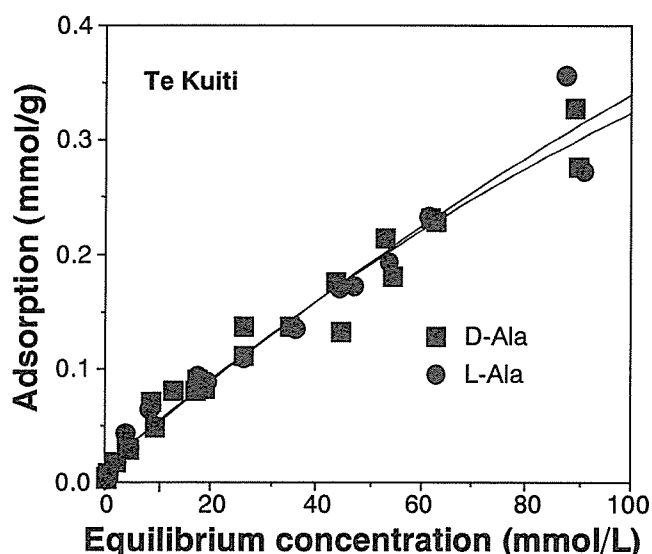


Fig. 4.1.8 Isotherms for D- and L-alanine by Te Kuiti allophane at pH6.

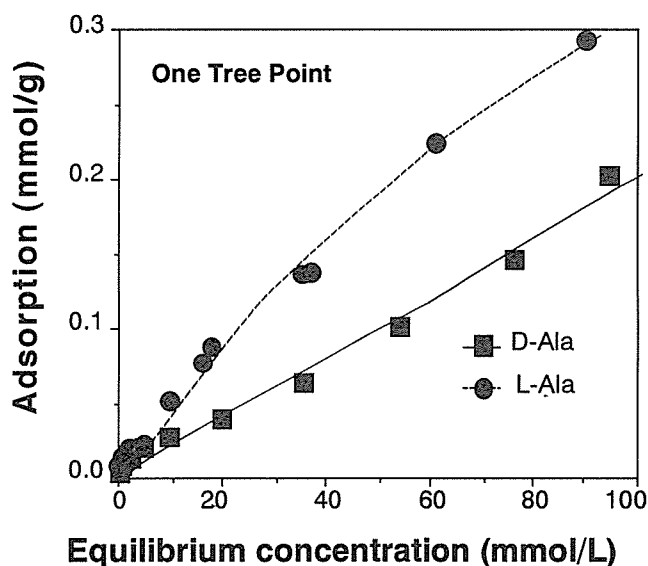


Fig. 4.1.9 Isotherms for D- and L-alanine by One Tree Point allophane at pH6.

向きになった (図4.1.12)。

One Tree Point アロフェンの D-と L-アラニンの吸着等温線は L-アラニンが D-アラニンよりも明らかに吸着量が多くなった (図4.1.9)。CD スペクトルにおいても、上澄み液は零線よりも下にあり、また脱離後の溶液においては零線よりは上にあった (図4.1.13)。

吸着等温線と CD スペクトルから鹿沼アロフェンでは吸着等温線ではわずかに L-アラニンの吸着量が多いが、CD スペクトル分析ではほとんど吸着後の上澄み液、脱離後の溶液がゼロ付近にあったことからアラニンの光学異性体の選択吸着は行われなと思われる。しかし

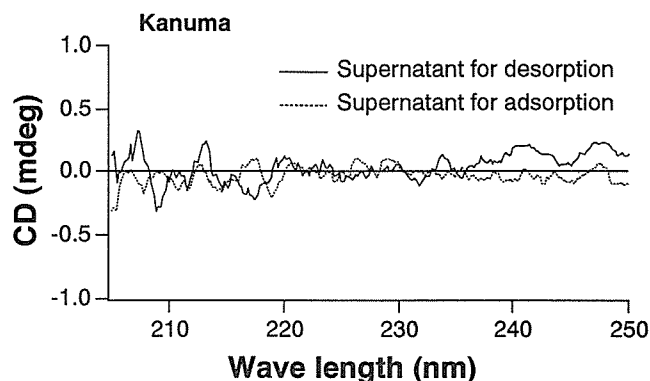


Fig. 4.1.10 CD spectrums for the supernatants after adsorption and after desorption of DL-alanine by Kanuma allophane.

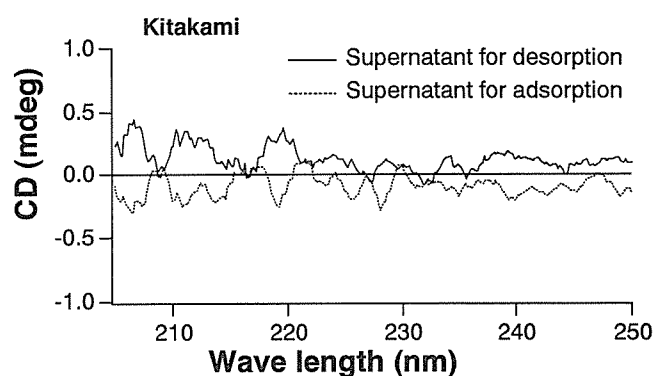


Fig. 4.1.11 CD spectrums for the supernatants after adsorption and after desorption of DL-alanine by Kitakami allophane.

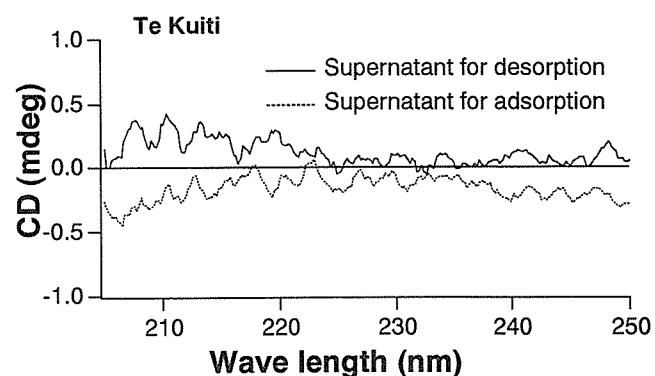


Fig. 4.1.12 CD spectrums for the supernatants after adsorption and after desorption of DL-alanine by Te Kuiti allophane.

ながら、その他のアロフェンに関しては、選択吸着を行う可能性があった。北上アロフェンでは高い平衡濃度では、吸着等温線の L-アラニンが D-アラニンよりも大きくなり、また、CD スペクトルにおける吸着後の上澄み液と脱離後の溶液のスペクトルでは零線を軸にほぼ対照になっている。図4.1.14から試薬のアラニンの

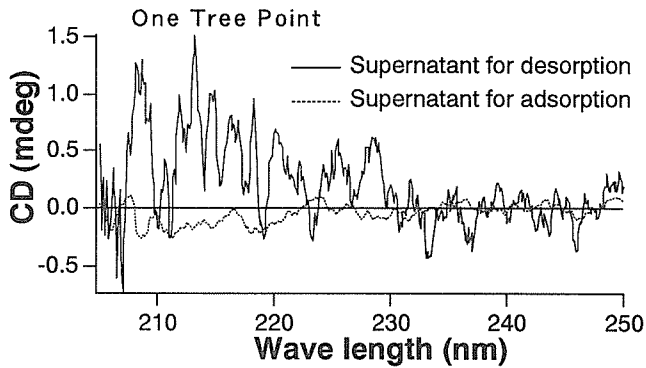


Fig. 4.1.13 CD spectra for the supernatants after adsorption and after desorption of DL-alanine by One Tree Point allophane.

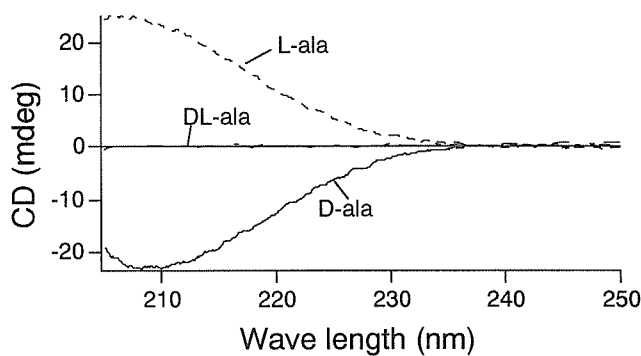


Fig. 4.1.14 CD spectra for reagents of D-, L- and DL-alanine.

スペクトルで、上に凸なものはL-アラニンで下に凸なものはD-アラニンであることから、上澄み液にはD-アラニンが若干ではあるが、L体よりも多くあり、また脱離後の溶液には溶液中にL-アラニンが多く存在することを示している。このことから、若干ではあるが、L-アラニンは北上アロフェンに吸着しやすいと考えられる。Te Kuiti アロフェンではD-とL-アラニンの吸着等温線はほぼ同じ値であるが、CD スペクトルから、北上アロフェンと同様に Te Kuiti アロフェンにL-アラニンがD-アラニンよりも吸着しやすい傾向があると考えられる。最後に One Tree Point アロフェンに関しては、D-, L-アラニンの吸着等温線、CD スペクトル共に、L-アラニンがアロフェンに多く吸着することを示唆した。

#### 4. 1. 3. 3. 2 3 種類のアロフェンと D-, L-アラニン 2 量体の選択吸着性

3 種類のアロフェン(鹿沼, 北上, Te Kuiti アロフェン)と D-アラニン 2 量体 (D-Ala-D-Ala) と L-アラニン 2 量体 (L-Ala-L-Ala) の吸着等温線, および競争吸

着した上澄み液の CD スペクトルを図4.1.15, 4.1.16, 4.1.17, および図4.1.18, 4.1.19, 4.1.20に示した。また試薬の D-Ala-D-Ala, L-Ala-L-Ala とそれらの 1 : 1 混合溶液の CD スペクトルと図4.1.21に示した。鹿沼アロフェンに対するアラニンの D-と L- 2 量体についての吸着等温線については、L 体が D 体よりもわずかに多く吸着する傾向を示した (図4.1.15)。一方、競争吸着した上澄み液の CD スペクトルはほぼ零線上にあった (図4.1.18)。

北上アロフェンについての D-と L-アラニン 2 量体の吸着等温線はほとんど同じであり (図4.1.16), CD スペクトルにおいては若干ではあるが、短波長側で若干の上昇があった (図4.1.119)。最後に Te Kuiti アロフェ

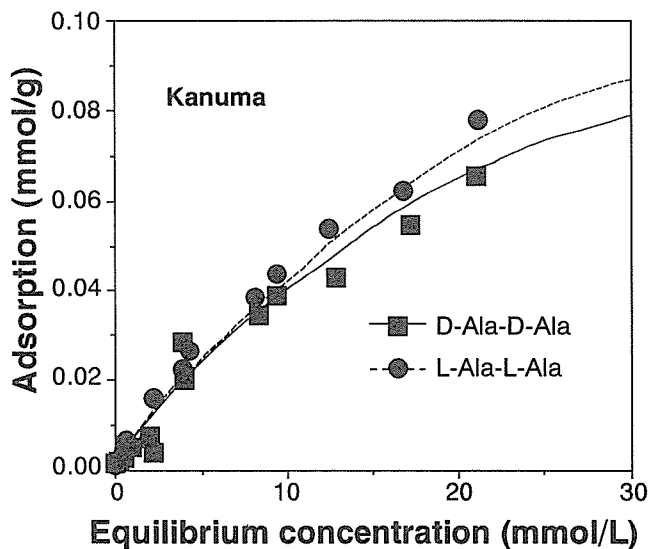


Fig. 4.1.15 Isotherms for D- alanyl-D-alanine and L-alanyl-L-alanine by Kanuma allophane at pH6.

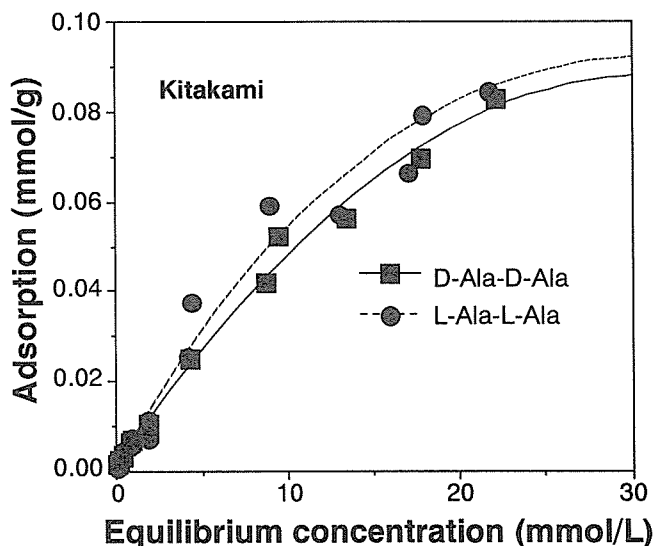


Fig. 4.1.16 Isotherms for D-alanyl-D-alanine and L-alanyl-L-alanine by Kitakami allophane at pH6.

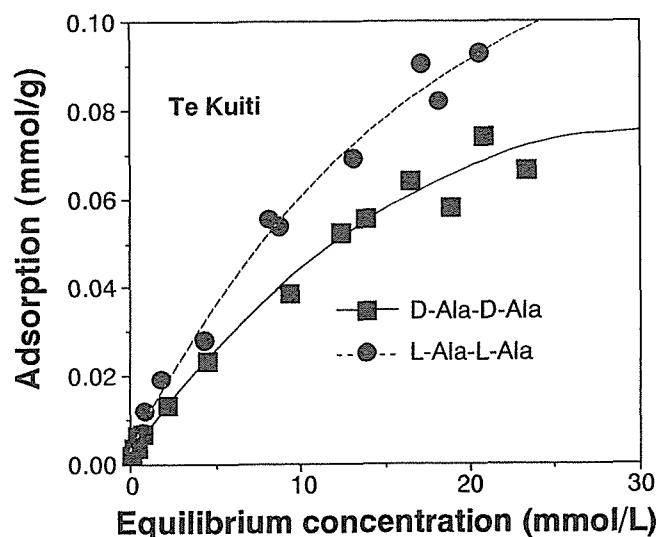


Fig. 4.1.17 Isotherms for D-alanyl-D-alanine and L-alanyl-L-alanine by Te Kuiti allophane at pH6.

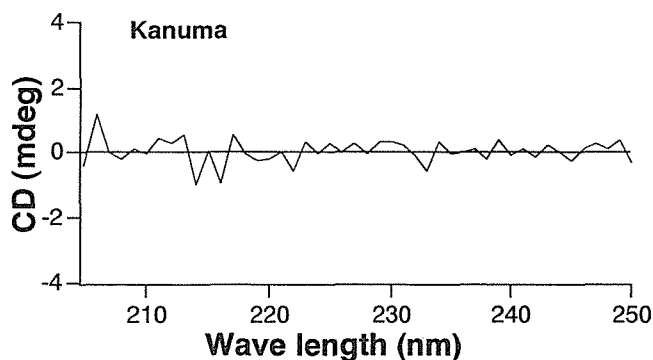


Fig. 4.1.18 CD spectrums for the supernatants after adsorption of the 1:1 mixture of D-alanyl-D-alanine and L-alanyl-L-alanine by Kanuma allophane.

ンについて、吸着等温線は L-アラニン 2 量体は D-アラニン 2 量体よりも吸着量が大きくなった。(図4.1.17) また CD スペクトルにおいても、短波長側で若干の上昇がみられた (図4.1.20)。

これらの結果から、Te Kuiti アロフェンは吸着等温線と CD スペクトルから、L-アラニンの 2 量体が D-アラニンの 2 量体よりも吸着しやすいといえる。試薬を用いた CD スペクトルでは L 体は下に凸になり、D 体は上に凸になったことから(図4.1.21)、Te Kuiti アロフェンの CD スペクトルから上澄み液には D 体のアラニン 2 量体が多く存在すると言えるためである。また北上アロフェンでは、吸着等温線からは D 体と L 体の吸着量に差がほとんど見られないが、CD スペクトルから北上アロフェンには若干 L-アラニン 2 量体が多く吸着すると予想される。しかしながら、単量体の吸着と同様に鹿沼アロフェンでは D 体と L 体において吸着量

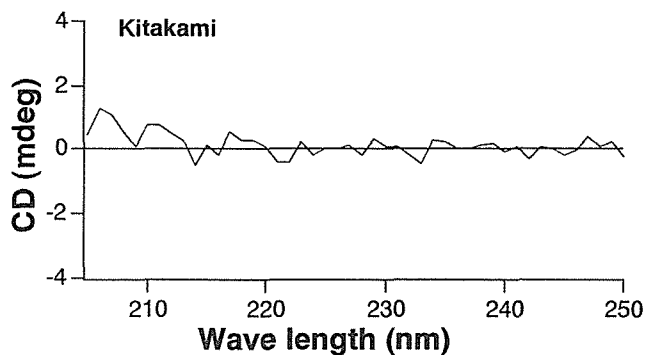


Fig. 4.1.19 CD spectrums for the supernatants after adsorption of the 1:1 mixture of D-alanyl-D-alanine and L-alanyl-L-alanine by Kitakami allophane.

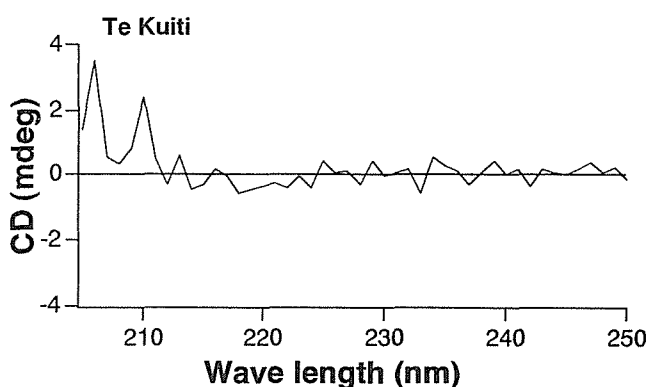


Fig. 4.1.20 CD spectrums for the supernatants after adsorption of the 1:1 mixture of D-alanyl-D-alanine and L-alanyl-L-alanine by Te Kuiti allophane.

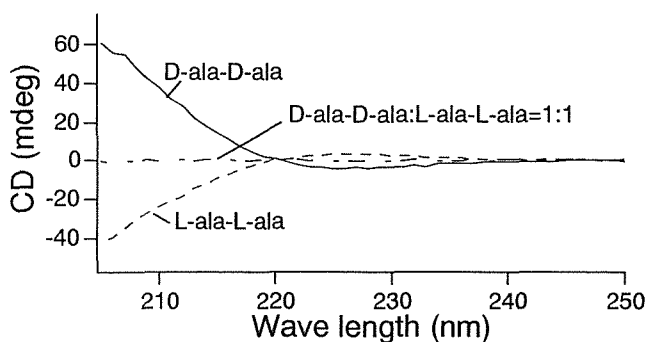


Fig. 4.1.21 CD spectrums for reagents of D-alanyl-D-alanine, L-alanyl-L-alanine and the 1:1 mixture of D-alanyl-D-alanine and L-alanyl-L-alanine.

に差はみられないことから、選択的な吸着はおこなわれないと言える。

#### 4. 1. 3. 3.3 アロフェンの D-, L-アラニンの選択吸着性の原因

北上と Te Kuiti, One Tree Point 地域のアロフェンでは D-と L-アラニンの吸着量に差が生じた。しかし

ながら鹿沼地域のアロフェンについては吸着量はD体、L体ともほぼ同じであった。この違いを説明する一つの考え方として、化学組成(Al/Si比)が影響を与えると予想される。鹿沼アロフェン(Al/Si=1.2)は北上(Al/Si=1.5)やTe Kuiti(Al/Si=1.6), One Tree Point(Al/Si=2.0)アロフェンに比べて、Al/Si比が小さい。アロフェンにはいくつかの構造の欠陥による孔があり、Al/Si比の違いがこの孔の形体に影響を与えると予想される。アラニンは構造欠陥の孔の(OH)Al(H<sub>2</sub>O)基に吸着するため、鹿沼アロフェンはこの基と孔の形状がキラルな場ではないと予想される。北上やTe KuitiアロフェンはAl/Si比はほぼ同じであり、アロフェン上の孔のいくつかに構造の乱れがありキラルな場として存在し、そのため吸着等温線ではほとんどアラニンのDとL体の差は見られなかったが、CDスペクトルでは若干の違いが現れたと予想される。One Tree Pointアロフェンでは構造欠陥の部分にキラルな場が北上やTe Kuitiアロフェンに比べて多く存在しているためD体とL体において吸着量が大きく異なると予想される。

また、アロフェンは通常、水溶液中においても凝集体として存在している。アラニンはアロフェン粒子に吸着するというよりも、この凝集体に吸着することになる。このことから凝集体の形体、つまり粒子の間隙の形などが光学異性体の分離に影響する可能性がある<sup>19)</sup>。モンモリロナイトを用いた光学異性体の分離で、モンモリロナイト自身にはキラルな場がないため、光学異性体の選択的吸着はないとされているが、モンモリロナイトが水溶液中で形成する凝集体の間隙の構造がキラルな場となる可能性があるという報告もある<sup>20)</sup>。このようなことから、アロフェンにおいても凝集体が形成するキラルな場の存在は予想される。また凝集体の形成においてもAl/Si比やpHに依存する電荷の影響により凝集体が作るキラルな場が形成されたり、されなかったりすると予想される。

アロフェンを用いた光学異性体の選択的吸着分離の可能性は全くないとは言えないが、明瞭に吸着量に差が生じるということもなかった。今後の検討としては、アロフェンの吸着サイトの構造を個々の孔について、あるいは凝集体の形体など詳しく調べることを行う必要があると思われる。

#### 4. 1. 3. 3. 4 生命体のL-アミノ酸選択の起源について

生命の起源に関する研究において、多くの蛋白質はL-アミノ酸を使用しており、D-アミノ酸はほとんど用

いられていない。この起源は古くから調べられているが今だに解決には至っていない。現在有力とされている仮説の中に、 $\gamma$ 線や中性子線をラセミ体のアミノ酸に照射することでD-アミノ酸が分解することにより、L-アミノ酸のみで蛋白質が合成されたという仮説がある<sup>24)</sup>。しかしながら、照射時間に対するD-アミノ酸の分解率があまり良くない。他の仮説では、L-アミノ酸同士が偶然に反応し、L-アミノ酸のオリゴマーが合成された場合、L体のみのアミノ酸オリゴマーがさらに高分子化する場合、L体のみが反応できD体は反応できないという仮説もある<sup>25)</sup>。この場合オリゴマーは30量体かそれ以上の高分子でなければ、このようなことが起らない。30量体のL-アミノ酸のポリマーを如何にして合成するかという問題もある。 $\gamma$ 線や中性子線の照射によるD体の分解のみではL体のアミノ酸ポリマーの合成は非常に難しいと考えられる。

若干ではあるが、アロフェンを用いることにより、L体のアミノ酸が多く吸着する。アロフェンはアミノ酸を吸着することによりわずかにL-アミノ酸を濃縮することが可能であったと思われる。またアロフェンでは確認はされていないが、モンモリロナイトなどのような触媒作用があると予想でき、L体を多く吸着したアロフェンの触媒作用によりL体が多く結合したオリゴマーの合成も可能と予想される。

#### 4. 1. 4 スメクタイト/アミノ酸複合体の相対湿度による底面間隔の変化

##### 4. 1. 4. 1 はじめに

モンモリロナイト(Mt)のような粘土鉱物には有機物が包接することは良く知られている<sup>2,17,26)</sup>。特にアミノ酸などの有機物は容易にモンモリロナイトに包接されるため、古くから研究が行われている。しかしながら、モンモリロナイトにアミノ酸を包接するにもかかわらず底面間隔が異なる結果が示されることがある<sup>15,26)</sup>。モンモリロナイトそれ自身は相対湿度の変化により、層間に水分子を包接する性質があることや、アミノ酸は水分子を吸着しやすいことから、アミノ酸を包接したモンモリロナイト/アミノ酸複合体(A.A./Mt)においても水分子が包接する可能性が考えられる。しかしながらこのような複合体の相対湿度による底面間隔の変化は調べる方法がなかった。

ここでは、5種類のアミノ酸(リシン、アルギニン、ヒスチジン、アスパラギン酸、グルタミン酸)を用いてアミノ酸/モンモリロナイト複合体を作成し、温湿度制御粉末X線装置を用いてこれら複合体の相対湿度に

対する底面間隔の変化を調べた。

#### 4. 1. 4. 2 実験

天然のモンモリロナイト (クニピア-F, クニミネ工業(株)) と 5 種の極性電荷アミノ酸に試薬の DL-リシン塩酸塩 (Lys), L-アルギニン (Arg), DL-ヒスチジン (His), DL-アスパラギン酸 (Asp), DL-グルタミン酸一水和物 (Glu) を用いた。それぞれのアミノ酸の 20mM 溶液の pH を 1.5, 4, 7, 10, 13 として無調節の 6 種類を用意した。150mg のモンモリロナイトを 15ml のアミノ酸溶液に加え 24 時間攪拌した。その後遠心分離により, 固相と液相に分離し, 分離後の固相に出発溶液を 15ml 加え, 固相を分散し, 24 時間攪拌した。この操作を 6 回繰り返した。6 回繰り返すことにより, 分散溶液の pH は出発溶液の pH と同じになった。6 回繰り返した後の固相は 3 回脱イオン水によって洗われた。このようにして作成された複合体は凍結乾燥により乾燥した。

作成された複合体は温湿度制御粉末 X 線回折装置により相対湿度に対する底面間隔の変化を調べた。試料を定方位にし, 試料室の相対湿度は 6 % で 1 時間保ち, 10% から 90% まで 10% 毎に 30 分間保持し測定を行った。このときの試料室の温度は 30°C に制御した。比較のため,

めに, モンモリロナイト (Mt) のみでも同様の実験を行った。

#### 4. 1. 4. 3 結果と考察

図 4.1.22, 4.1.23, 4.1.24, 4.1.25, 4.1.26 にそれぞれの複合体 (Lys/Mt, Arg/Mt, His/Mt, Asp/Mt, Glu/Mt) の底面間隔の相対湿度に対する変化を示した。相対湿度の変化に対する複合体の底面間隔の変化は主に 4 つのタイプに分類できた。相対湿度の変化に対して底面間隔が (1) 一定, (2) 相対湿度が 50% までは一定 50% 以上では増加, (3) 直線的に増加, (4) モンモリロナイトと同じ挙動したであった。(1) は pH 無調節と pH 1.5, 4, 7 の Lys/Mt, Arg/Mt, His/Mt, pH 10 の Arg/Mt, (2) は pH 10 の Lys/Mt, (3) は pH 無調節と pH 1.5, 4 の Asp/Mt, Glu/Mt, (4) は pH 7, 10 の Asp/Mt, Glu/Mt, pH 13 のすべての複合体であった。それぞれのタイプについて次に考察する。

塩基性アミノ酸 (Lys, Arg, His) はアミノ基が骨格と側鎖にあり, また酸性アミノ酸 (Asp, Glu) はカルボキシル基がアミノ酸の骨格と側鎖にある。これらのアミノ酸の解離定数を表 4.1 に示した。表 4.1 を参考にしながら, アミノ酸の解離と相対湿度に対する底面間隔の 4 つの変化のパターンについて考察する。

pH 1.5 や 4, 7, 未調節で作成した Lys/Mt 複合体

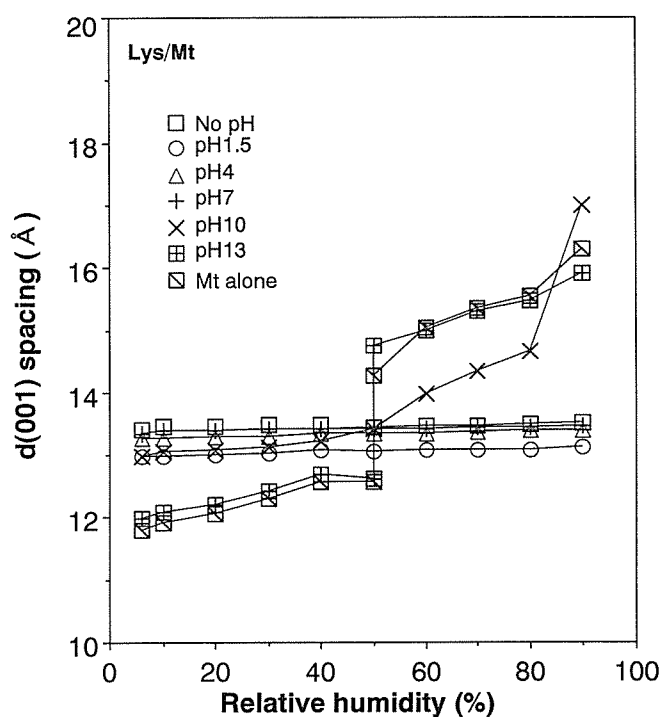


Fig. 4.1.22 Relationship between the basal spacing of Lys/Mt complexes and relative humidity; the complexes were prepared at controlled pH values or with no adjustment of pH.

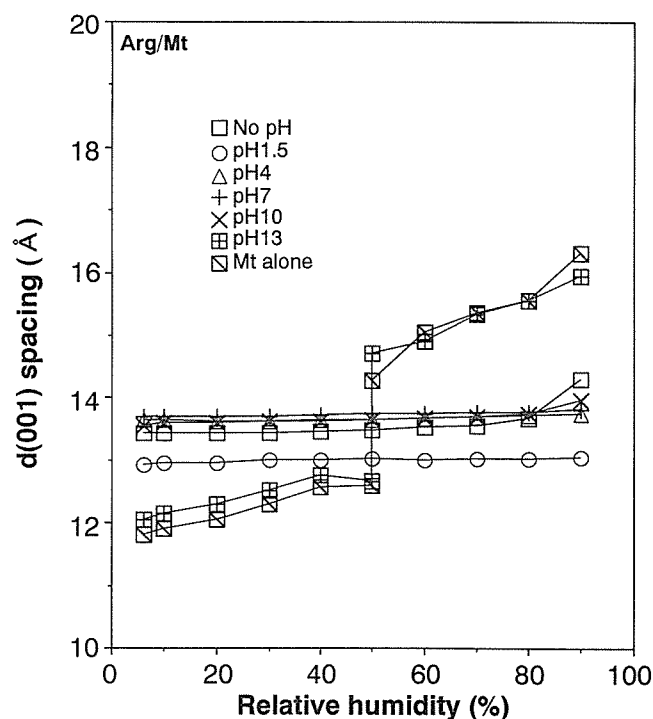


Fig. 4.1.23 Relationship between the basal spacing of Arg/Mt complexes and relative humidity; the complexes were prepared at controlled pH values or with no adjustment of pH.

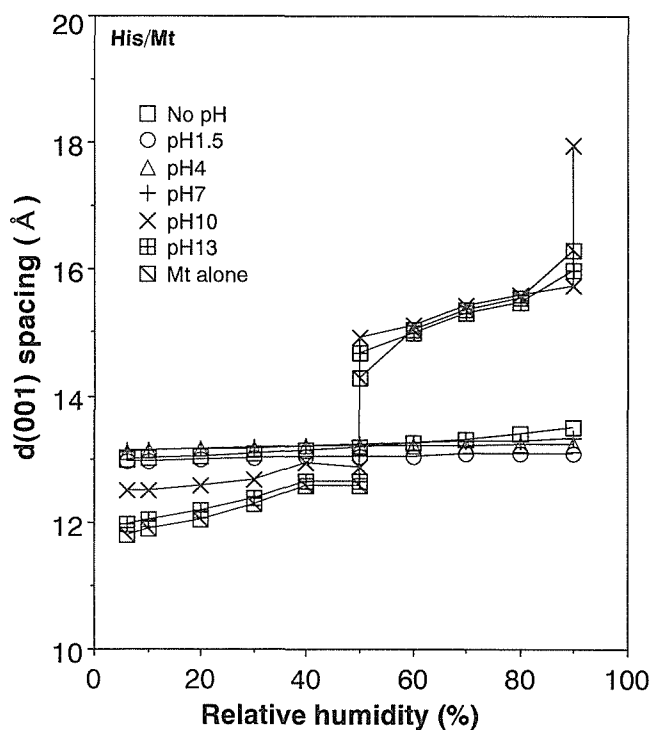


Fig. 4.1.24 Relationship between the basal spacing of His/Mt complexes and relative humidity; the complexes were prepared at controlled pH values or with no adjustment of pH.

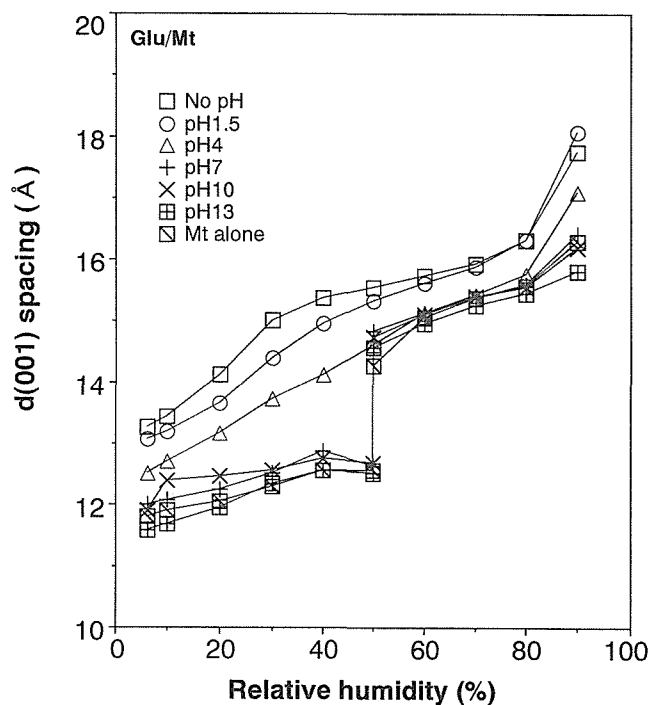


Fig. 4.1.26 Relationship between the basal spacing of Glu/Mt complexes and relative humidity; the complexes were prepared at controlled pH values or with no adjustment of pH.

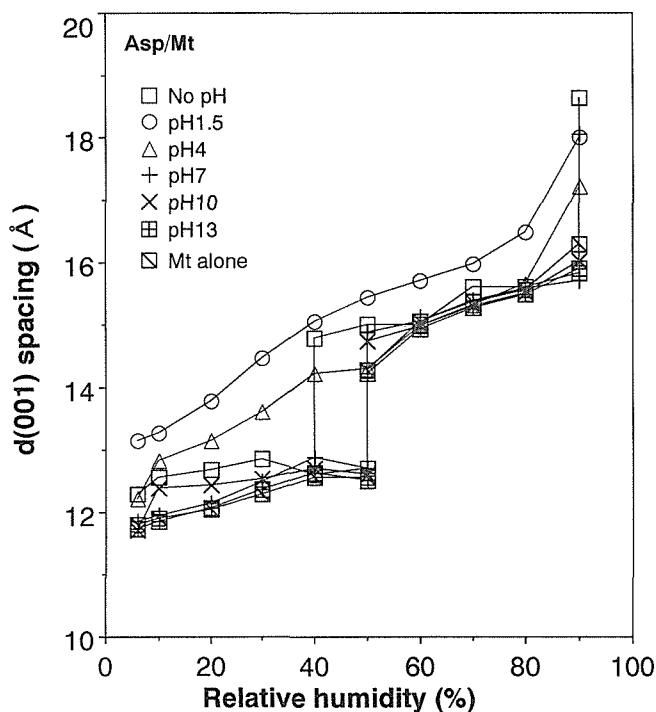


Fig. 4.1.25 Relationship between the basal spacing of Asp/Mt complexes and relative humidity; the complexes were prepared at controlled pH values or with no adjustment of pH.

Table 1. Dissociation constants (pK) of Lys, Arg, His, Asp and Glu (Dawson *et al.*, 1969)

Amino acid	pK <sub>1</sub> -COOH	pK <sub>2</sub> -NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	pK <sub>R</sub> Side chain
Lys	2.16	9.18	10.79
Arg	1.82	8.99	12.48
His	1.80	9.33	6.04
Asp	1.99	9.90	3.90
Glu	2.10	9.47	4.07

(図4.1.22) は Lys の 2 つのアミノ基は  $\text{-NH}_3^+$  になっており、カルボキシル基は pH1.5 では  $\text{-COOH}$  のままであり、pH 4, 7 や無調節では  $\text{-COO}^-$  となっていた。pH1.5 ではアミノ酸は 2 価の陽イオンとして振る舞う。また pH 4, 7, 未調節ではカルボキシル基は  $\text{-COO}^-$  となるが、Lys 自身は 1 価の陽イオンとして振る舞うためモンモリロナイト層間の Na イオンと容易に交換が可能である。層間に入った Lys は 2 つのアミノ基が上下の層と水素結合することにより、層間を固定する。そのため、相対湿度が高い状態でも水分子が複合体に包接

されないため、層間は固定される。また pH10 の場合は  $pK_R$  が 10.79 であるため、側鎖のアミノ基が  $-NH_2$  と  $-NH_3^+$  のものが共存した状態と考えられる。これらの Lys がモンモリロナイトに包接すると、部分的に層間を固定できなくなるため、高い湿度 (50% 以上) では水分子の包接が可能になると予想される。また pH13 の場合はアミノ基は解離せずカルボキシル基のみが解離しているため、アミノ酸は陰イオンになるため、モンモリロナイトに包接しない。そのため相対湿度に対する底面間隔はモンモリロナイトそれ自身と同じ挙動を示した。

Arg/Mt の場合においても (図 4.1.23) 同様に pH1.5, 4, 7, 10 と未調節において、アミノ酸の骨格と側鎖のアミノ基が  $-NH_3^+$  となり、pH1.5 ではカルボキシル基が  $-COOH$  のままで、pH1.82 以上では  $-COO^-$  となる。しかしながら、これらの pH では Lys と同様に、Arg は 2 価または 1 価の陽イオンであるため、モンモリロナイトに容易に包接し、Arg のアミノ基が上下の層と水素結合し、層間を固定するため、水分子が包接されにくくなる。また pH13 のときのみ Arg は陰イオンになるため、Arg はモンモリロナイトには包接しなかった。そのため、相対湿度に対する底面間隔はモンモリロナイトそれ自身と同じ挙動を示した。

His/Mt の場合においても同様に考えると (図 4.1.24)、pH1.5 と 4 ではアミノ酸の骨格のアミノ基と側鎖のイミダゾール基が陽イオンとして振る舞うため、包接した His はモンモリロナイトの層間と水素結合で固定する。pH 7 や pH 無調節では側鎖のイミダゾール基の  $pK_R$  が 6.04 であるが、イミダゾール基の多くは陽イオンとして振る舞うため、モンモリロナイト層間を固定していると予想される。pH10 ではアミノ基が  $-NH_3^+$  の His もあるため、モンモリロナイトに包接するが層間を固定することはできない。pH13 ではアミノ酸は陰イオンとして振る舞うためモンモリロナイトには包接しない。そのため相対湿度に対する底面間隔の変化はモンモリロナイトと同じ挙動を示す。

Asp, Glu は酸性アミノ酸のため、相対湿度に対する Asp/Mt や Glu/Mt 複合体の底面間隔は塩基性アミノ酸のそれとは異なった挙動を示した。Asp/Mt の場合 (図 4.1.25)、pH1.5 では Asp はアミノ酸のアミノ基は  $-NH_3^+$  であり、また骨格と側鎖のカルボキシル基は  $-COOH$  と変化していないため、モンモリロナイトに包接するが、アミノ基が 1 つのため層間の一方の層のみとアミノ基が水素結合するため、塩基性アミノ酸の場合とは異なり層間を固定することができない。さらに

カルボキシル基は親水性であるため、相対湿度が高くなるに従い水分子がカルボキシル基に吸着するため、底面間隔が相対湿度の変化に従って大きくなったと予想される。pH 4 においてはアミノ酸の骨格のカルボキシル基が  $-COO^-$  となり、側鎖のカルボキシル基においても  $pK_R$  が 3.90 であるため、 $-COO^-$  と  $-COOH$  の両方が存在したと予想される。またアミノ基は  $-NH_3^+$  であるため、側鎖が  $-COOH$  の Asp はモンモリロナイトに包接することができる。しかしながら、pH1.5 の時と同様に水分子が包接が容易に行われるため、相対湿度が高くなるに従い底面間隔が大きくなったと考えられる。pH 7, 10, 13 と pH 無調節では 2 つのカルボキシル基が  $-COO^-$  となるため、Asp は陰イオンとして振る舞うためモンモリロナイトには包接しない。

Glu/Mt の場合 (図 4.1.26) も Asp/Mt と同様に、pH1.5 ではアミノ基が  $-NH_3^+$  となり 2 つのカルボキシル基が  $-COOH$  である。そのためアミノ酸は陽イオンとなり、モンモリロナイトに包接することができる。しかしながら、モンモリロナイトの層間を十分に固定できないため相対湿度が高くなるに従い、層間に水分子が包接することが可能となる。pH 無調節や pH 4 では Glu 骨格のカルボキシル基が  $-COO^-$  と変化するが、アミノ基が  $-NH_3^+$  であるためモンモリロナイトに包接するが、相対湿度が高くなるに従い、水分子は複合体に包接される。このため、相対湿度の変化に応じて水分子が包接されるため、底面間隔は直線的に変化したと予想される。pH 7, 10, 13 では Glu が陰イオンとして振る舞うため、モンモリロナイトにはほとんど包接しないため、相対湿度に対してモンモリロナイトのみの底面間隔と同じ挙動を示した。

pH1.5, 4 や pH 無調節で作成した Glu/Mt 複合体や pH1.5, 4 で作成した Asp/Mt は相対湿度に対してほぼ直線的に底面間隔が変化した。このことから、これらの複合体は湿度センサーとしての利用が可能と考えられる。特に pH 4 の Glu/Mt 複合体では相対湿度に対して直線的に変化し、また、湿度の上昇、下降にでの底面間隔の変化はヒステリシスもなく同じ直線上を変化するため、pH 4 で作成した Glu/Mt 複合体は湿度センサーとして十分に利用可能と考えられる。

#### 参考文献

- 1) B. K. G. Theng, "The Chemistry of Clay-Organic Reactions", p343 Adam Hilger, London, (1974).
- 2) J. I. Hedges and P. E. Hare, Geochim. Cosmochim. Acta



- 51, 255 (1987).
- 3) B. Siffert, and S. Kessaissia, Clay Miner. 13, 155 (1978).
- 4) K. Wada, "Minerals in Soil Environments, 2nd edition", p 1051, Ed. by J. B. Dixon, and S. B. Weed, (Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, 1989).
- 5) R. L. Parfitt, B. K. G. Theng, J. S. Whitton and T. G. Shepherd, Geodrama, 75, 1, (1997).
- 6) H. Hashizume and B. K. G. Theng, Clay Miner. 34, 233, (1999).
- 7) H. Hashizume and B. K. G. Theng, "Proc. of The 9th International Symposium on Water-Rock Interaction" p105, Ed. by G. B. Archart and J. R. Hulston, (A. A. Balkema Publisher, Netherlands, 1998).
- 8) B. K. G. Theng, M. Russell, G. J. Churchman and R. L. Parfitt, Clays Clay Miner. 30, 143 (1982).
- 9) N. Wells and B. K. G. Theng, Appl. Clay Sci. 3, 237, (1988).
- 10) P. L. Hall, G. J. Churchman and B. K. G. Theng, Clays Clay Miner. 33, 345, (1985).
- 11) T. Ishida, Aust. J. Soil Res. 29, 515, (1991).
- 12) M. H. B. Hayes and F. L. Himes, "Interactions of Soil Minerals with Natural Organics and Microbes", p103, Ed. P. M. Huang and M. Shnitzer, (Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, 1986).
- 13) C. G. Curry, B. K. G. Theng and H. Zheng, Org. Geochem. 22, 287, (1994).
- 14) B. K. G. Theng, "Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes" p362 (Elsevier, Amsterdam, 1979).
- 15) T. Dashman and G. Stotzky, Soil Biol. Biochem. 17, 189, (1985).
- 16) N. B. Milestone, New Zealand Inst. Chem. 35, 191, (1971).
- 17) D. J. Greenland, R. H. Laby and J. P. Quirk, Trans. Faraday Soc. 58, 829, (1962).
- 18) J. D. Bernal, New Biologist 16, 28, (1954).
- 19) S. L. Miller and H. C. Urey, Science 130, 245, (1959).
- 20) B. Siffert and A. Naidja, Clay Miner. 27, 109, (1992).
- 21) N. Lahav, D. White and S. Chang, Science 201, 67, (1978).
- 22) J. P. Ferris, C.-H. Huang and W. J. Hagen Jr., Origins of Life Evolution of the Biosphere 18, 121, (1981).
- 23) S.-I. Wada and K. Wada, Clay Miner. 12, 189, (1977).
- 24) 赤星光彦 現代化学 124, 40, (1981).
- 25) W. A. Bonner, N. E. Blair and F. M. Diebas, Origins of Life 11, 119, (1981).
- 26) D. J. Greenland, R. H. Laby and J. P. Quirk, Trans. Faraday Soc. 61, 2024, (1965).

## 4. 2 アロフェンリン酸誘導体の自己組織化

### 4. 2. 1 はじめに

アロフェンや本研究で有機系で合成された中空球状マクロモレキュルも、真に巨大分子であるか否かを最終的に証明する手段は、分子結晶をつくることであり、その結晶を用いた X 線構造解析によってはじめて分子構造も解明できるはずである。この事情は、蛋白質のを研究対象とする場合に似ている。アロフェンは巨大分子であるので蛋白質の構想解析の手法を応用する必要があるであろうが、蛋白質に比べて分子量も原子種も少ないので、結晶化に成功すれば、その解析は難しくないであろう。

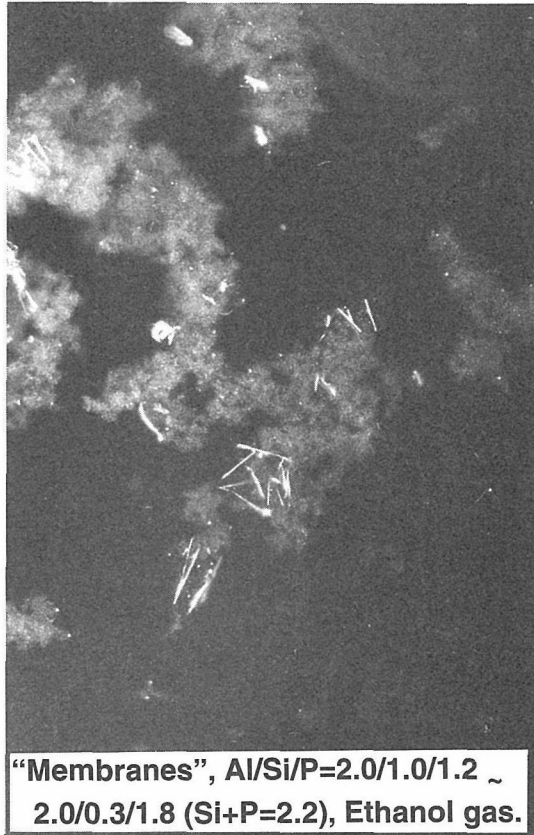
蛋白質の場合も、結晶化の第一歩は分子の高純度化である。全有機系で高純度の有機化学試薬から合成された中空球状マクロモレキュルは、十分な量が確保できれば有力な高純度巨大分子の原料である。しかし、本報告書を記述する時点までには原料として用いる結晶化実験は実施されていない。一方、天然に産するアロフェンは、地質時間の淘汰によって 3～5 nm 径の中空球に揃い多量にあるので、結晶化に伴うさまざまな試行錯誤実験に用いることができる。研究の正しい手順としてはまず、液体クロマトグラフや薄層クロマトグラフの適当な素材を探索し、多量にある原料から巨大分子を高純度に精製分離する方法を見つけるべきであろう。この方向での研究も開始したが、時間と人力を要し中断せざるを得なくなった。結晶化は、勿論、高純度溶液からの析出の方が確度高く所望の結晶が得られるが、複数の成分を含む溶液から複数の結晶が析出して、中に所望の結晶がある場合もあるので、水簸を繰り返す既知の方法の範囲で高純度化し、それを原料にした結晶化実験を試みた。

結論を先に述べるが、未だアロフェンの結晶化には成功していない。しかし、結晶化の試行錯誤の中で、アロフェンの  $\text{SiO}_4$  がリン酸基  $\text{PO}_4$  と置換して膜状あるいは時に細胞状の球胞をつくることが見出された。アロフェンのリン酸修飾体の自己組織化である。現象の再現性が充分でなく、未だ研究の完成を見ていないが、興味ある現象であるので報告書に典型例を記述して今後の研究の発展を期したい。

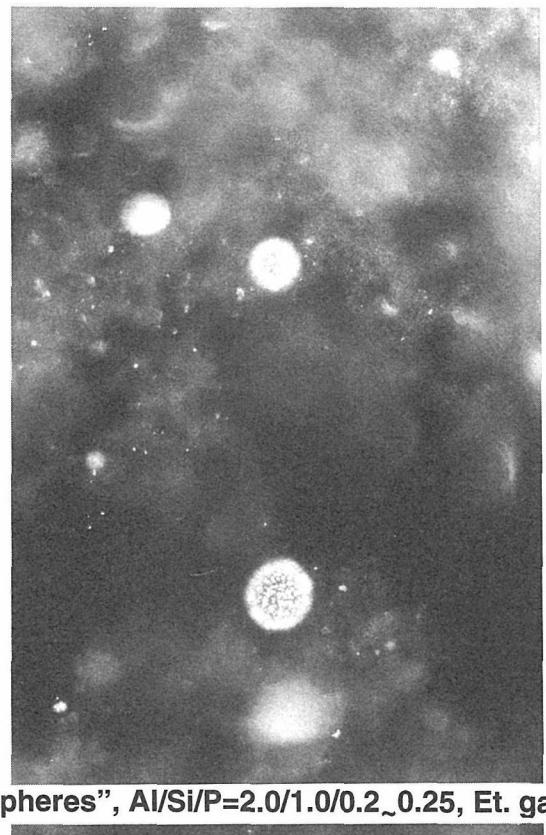
### 4. 2. 2 実験

アロフェン（北上産， $\text{Al/Si}=2/1.2$ ）を水簸により

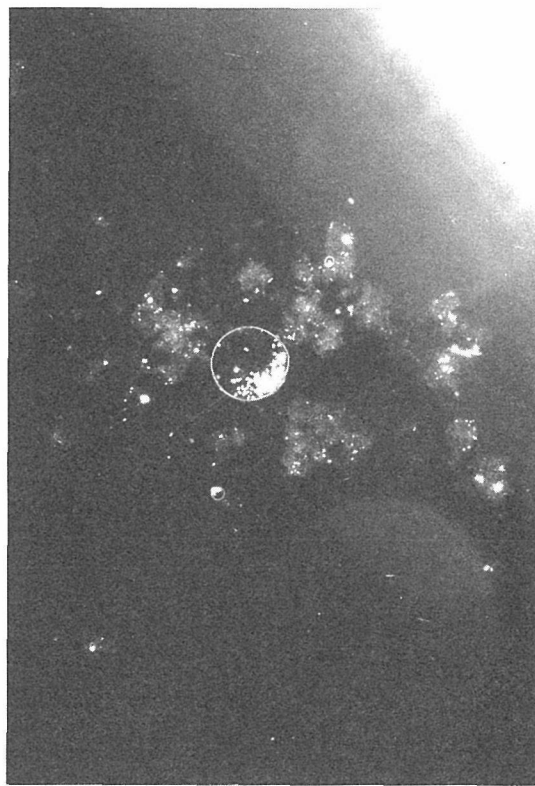
(A) Scale: — 50  $\mu\text{m}$



(B) Scale: — 50  $\mu\text{m}$



(C) Scale: — 50  $\mu\text{m}$



(D) Scale: — 50  $\mu\text{m}$

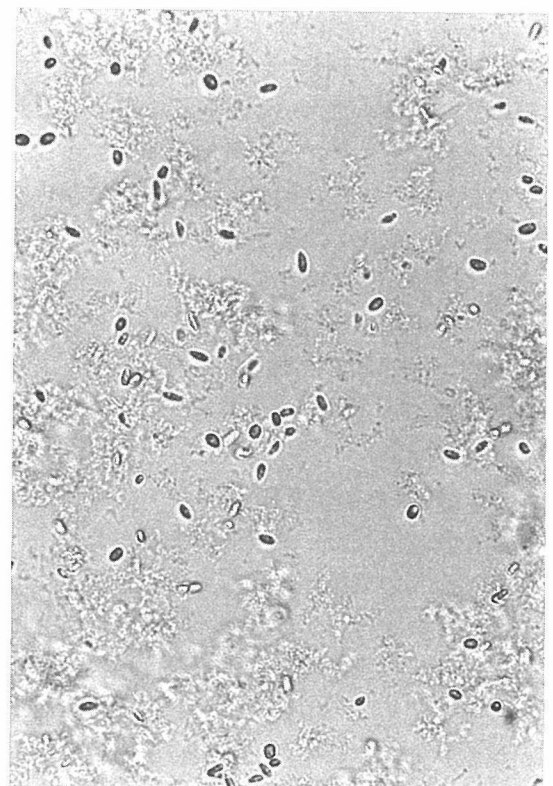


図4.2.1 光学顕微鏡で観察された自己組織体（暗視野像）

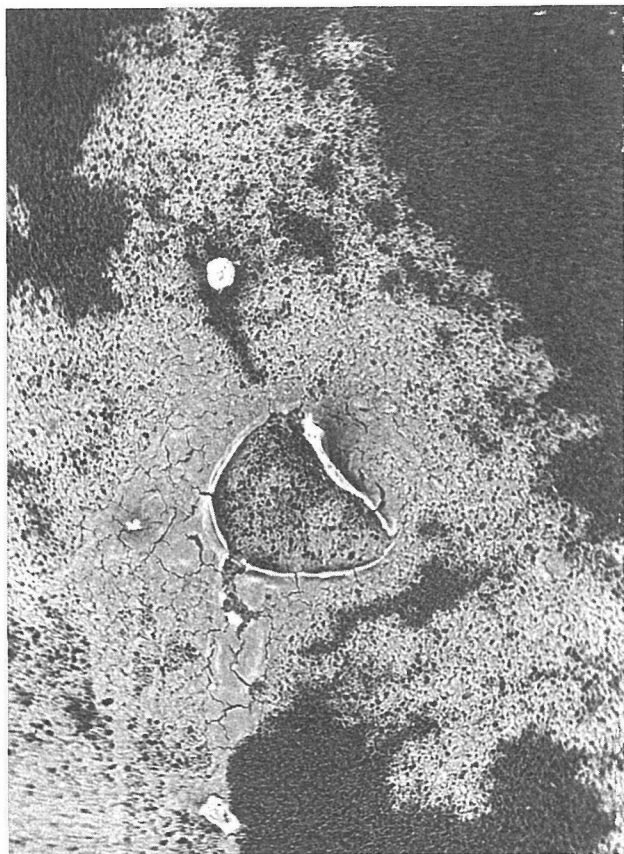
Scale: ——— 60  $\mu\text{m}$ 

図4.2.2 球胞 (図4.2.1(C)) の乾燥体の SEM 像

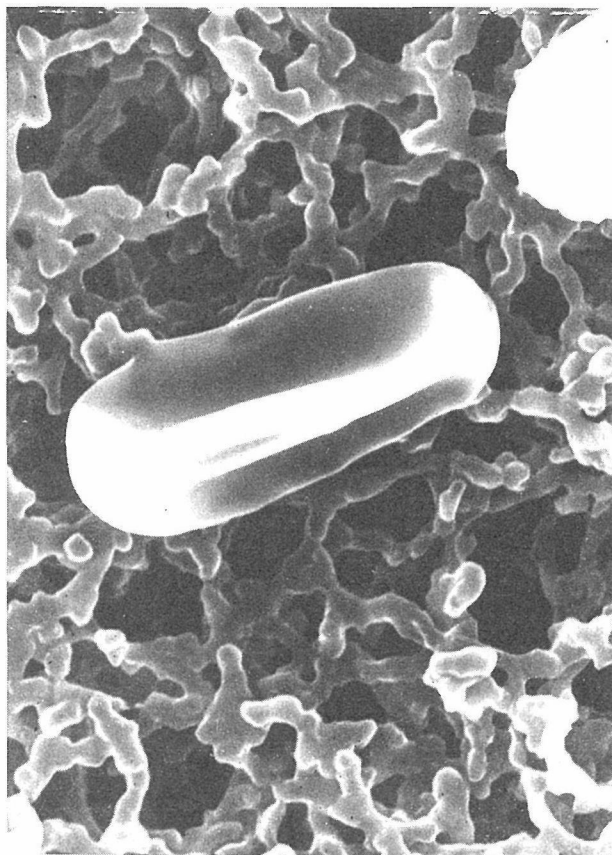
Scale: ——— 1  $\mu\text{m}$ 

図4.2.3 楕円胞 (図4.2.1(D)) の乾燥体の SEM 像。背景はマイクロフィルターの粒子。

精製。水を加えて希薄溶液 ( $<0.03\%$ ) とする。同溶液にリン酸を加えて  $\text{pH}=4$  に調整。同液を開封した小瓶に容れて、予めエタノールを底部に満たしたデシケーター内に封じてエタノール気体と接触させるか、または空のデシケーターに封じて空気に接触させる。数日後、溶液内に生成した凝集体を溶液のまま光学顕微鏡 (OM, 暗視野像) で観察すると共に、一部は取り出して風乾し、走査型電子顕微鏡 (SEM) および透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察すると共に、付属する蛍光 X 線分析装置によって化学組成を分析した。

#### 4. 2. 3 結果および考察

光学顕微鏡 (暗視野) で溶液内を観察すると、一般に不規則ゲル状の凝集体が生成する。エタノール気体が溶解してアロフェン分散溶液の溶解度が徐々に低下したか、あるいは水の蒸発により濃度が上昇したものと理解できる。その不規則ゲル状集合体の中に、時に膜状、球胞状あるいは楕円胞状の自己組織体が生成されることがある。それぞれは、アロフェンの組成 ( $\text{Al}/\text{Si}=2/1.2$ ) が修飾されて、 $\text{Al}/\text{Si}/\text{P}=2/1/0.2\sim 2/0/2.2$  の範囲で変化する。ただし、 $\text{Si}+\text{P}=1.2$  または  $2.2$  であ

るので、 $\text{SiO}_4$  が  $\text{PO}_4$  で置換されていると考えられる。

以下に OM および SEM で観察された特徴的な自己組織体を、その化学組成と共に図示するが、これらの形態は繰り返し実験の中で微妙に変化して、完全な再現性が得られていないので、形態間の生成エネルギー差はなほだ乏しいと推定され、今後の研究継続を要する (図4.2.1, A, B, C, D および図4.2.2, 同4.2.3)。

#### 4. 3 シロキサン重合における層状ケイ酸塩の触媒作用

##### 4. 3. 1 はじめに

スメクタイトを代表とする粘土鉱物は、比表面積が大きいこと、さらにゼオライトと同様固体酸としての表面特性を持つことより、触媒として広く用いられてきた。古くは、酸性白土に代表される有機物の吸着除去剤や洗い粉、石油、油脂の脱色剤としての応用がある。最近においてもその触媒としての機能は注目され、有機物のアルキル化、シリコンの重合剤とその応用範囲が広がっており、粘土鉱物等の層状ケイ酸塩は今後ますます注目される素材の 1 つである。

本章においては、今後工業的にも重要な物質と思われるポリシロキサン類の重合触媒反応に着目した。層状ケイ酸塩は、シロキサンモノマーの重合に関して触媒活性であることは知られている。例えば、酸性白土は油状シロキサン重合物を生成するのに有用である<sup>1),2)</sup>。雲母が共存する場合には、ゴム状シロキサン重合物が形成される<sup>3)</sup>。またカオリナイトは酸性白土と同様に、油状シロキサン重合物の触媒として作用した<sup>4)</sup>。このようにシロキサンモノマーの重合は、触媒としての層状ケイ酸塩の種類に大きく依存している。以下では各種層状ケイ酸塩（イオン交換モンモリロナイト、フッ素金雲母、イオン交換膨潤性マイカ）の存在下において、CVD(Chemical Vapor Deposition)法でシロキサンモノマーを重合させ、各種層状ケイ酸塩の触媒活性、重合メカニズムについて検討した。

#### 4. 3. 2 ポリシロキサン重合反応におけるイオン交換モンモリロナイトの触媒機能<sup>5)</sup>

シロキサンモノマー重合物の種類は、触媒として作用する層状ケイ酸塩に大きく依存する。しかしシロキサンモノマー重合に関する層状ケイ酸塩の層間陽イオン依存性は、報告されていない。本節では、膨潤性粘土鉱物スメクタイトを代表するモンモリロナイトが、大きな陽イオン交換反応を持つことに注目した。1価および2価陽イオン交換モンモリロナイトを触媒として用いて、シロキサンモノマーを重合させた。重合物生成量、平均分子量の層間陽イオン依存性から、陽イオン交換モンモリロナイトの触媒活性の変化について検討した。

重合の出発原料としては、2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサン（環状シロキサンモノマー。信越化学製。純度99%以上。以下ではTMCTSと略する）を用いた。このシロキサンモノマーは、沸点が136°Cと比較的低く、潜熱も小さいため気化しやすく、CVD法に適している<sup>4)</sup>。

陽イオン交換モンモリロナイトの出発物質としては、山形県月布鉱山産のベントナイトを精製して得たNa-モンモリロナイト（クニピアF：クニミネ工業製）を用いた<sup>6)</sup>。陽イオン交換は塩化物溶液を用いて以下のように行った。Na-モンモリロナイト（1g）を、金属塩化物の1M溶液（1ℓ）に加え、攪拌・一晚保持遠心分離の操作を3回繰り返し、層間陽イオンを目的のイオンに置換した。さらに、各イオン交換モンモリロナイトを繰り返し蒸留水で洗浄し、表面に付着している過剰の塩を取り除いた後、凍結乾燥させ目的の物質を得

た。H-モンモリロナイトは、塩酸の1M溶液を用いて同様の方法により調整した。

イオン交換モンモリロナイトは100メッシュのふるいを通し、120°Cのオープンで吸着水を取り除いた後、重合反応に用いた。反応は、各イオン交換モンモリロナイトの入れたサンプル管およびTMCTSを入れたサンプル管を気密容器中に並べた後、80°C、72hの条件でTMCTSを気相接触させることにより行った。

TMCTS重合は、気相接触後の重量増加量で確認すると共に、重合物の分子量はGPCにて測定した。陽イオン交換モンモリロナイトの酸性度の特徴づけは、ピリジン吸着後のFTIR測定により行った。詳細な測定条件は原報<sup>5)</sup>に記載した。

陽イオン交換モンモリロナイト数種において、ポリシロキサン重合反応が十分に認められた。重合物は、粘性度が異なる透明油状物質であった。ポリシロキサン重合量は、イオン交換モンモリロナイトの陽イオン種に大きく依存している（図4.3.1）。1価のアルカリ金属（Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>）に層間イオンを置換したモンモリロナイトは、ポリシロキサン重合能はほとんどないのに対して、Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, 及びNi<sup>2+</sup>置換モンモリロナイトとH型モンモリロナイトは、Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, H<sup>+</sup>の順で高いポリシロキサン重合能を示した。

重合ポリシロキサンの平均分子量にも、イオン交換モンモリロナイトの陽イオン依存性が認められる。ポリシロキサン重合量とその平均分子量に1次の関係が認められることより、ポリシロキサン重合能が高い陽イオン交換モンモリロナイトは、大きな分子量を持つ重合物を生成することが明らかとなった（図4.3.2）。

先の研究<sup>7-9)</sup>より、ピリジン吸着モンモリロナイトの

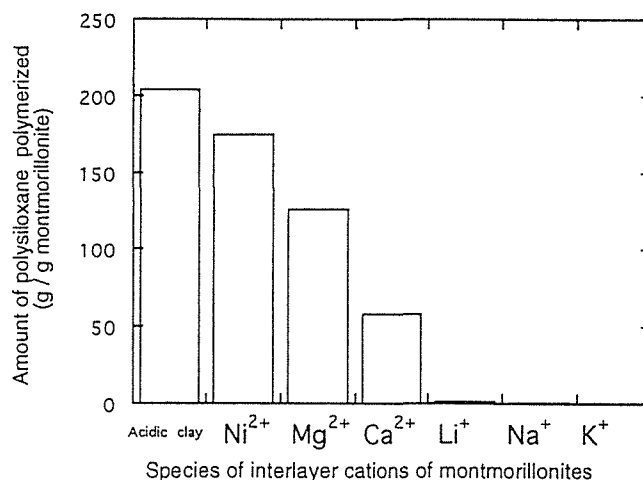


Fig. 4.3.1 Amount of TMCTS polymerized by various ion-exchanged montmorillonite.

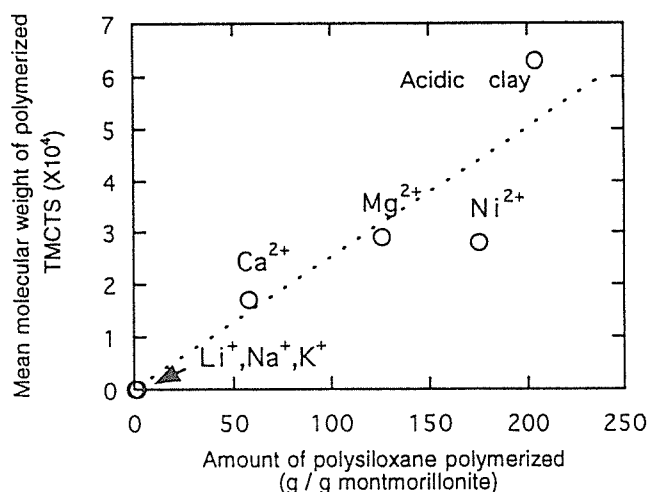


Fig. 4.3.2 Relationship between mean molecular weights of polymerized siloxine oil and interlayer cations in the montmorillonite catalysts.

IR スペクトルに見られる 2 つのピーク ( $1570\text{--}1510\text{cm}^{-1}$  及び  $1510\text{--}1470\text{cm}^{-1}$ ) は、Brønsted 酸点に関するものであることが報告されている。図4.3.3に明らかなように、ポリシロキサン重合量と IR スペクトルより見積もった Brønsted 酸点量の間にも 1 次の関係が認められる。

以上より、TMCTS 重合に関してのモンモリロナイトの触媒活性度は、層間陽イオン種に大きく依存しており、ポリシロキサン重合量は陽イオン交換モンモリロナイトの Brønsted 酸点量に比例することが明らかとなった。詳細な議論は原報<sup>5)</sup>に譲るが、層間イオンと層間水の分極によって生じた Brønsted 酸点が触媒活性点となり、図4.3.4に示すメカニズムによりシロキサン結合の開裂による重合が生じたと考えられる。

#### 4. 3. 3 環状シロキサン重合反応におけるマイカ表面・端面の触媒能

前節において、イオン交換モンモリロナイトを触媒として用いた環状シロキサンモノマーの重合挙動を検討した。その結果、層間イオン種の違いによって生じる Brønsted 酸点量の違いによりポリシロキサンの生成量および平均分子量が異なることが明らかとなった。本節ではモンモリロナイト以外の層状ケイ酸塩の触媒機構を解明するために、比較的大型結晶が得やすい合成マイカに注し、環状シロキサンモノマーの重合挙動に関するマイカ表面・端面の触媒能について検討した。

出発物質として、非膨潤型合成マイカ（フッ素金雲母；トピー工業製）を用いた。粗砕した合成マイカを水ヒ分級し、異なるメッシュ（10～14、14～20、20～32

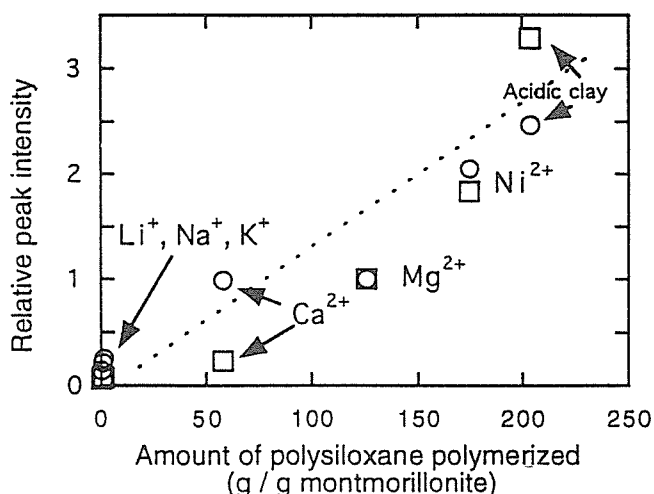


Fig. 4.3.3 Relationship between the amount of TMCTS polymerized per 1 g of various ion-exchanged montmorillonite and their relative intensity in FTIR spectra for absorbed pyridine. The integrated peak intensity is normalized to that of Mg-montmorillonite as 1. Open square: integrated peak intensity between  $1570$  and  $1510\text{ cm}^{-1}$ . Open circle: integrated peak intensity between  $1510$  and  $1470\text{ cm}^{-1}$ .

メッシュ）に分けたものを使用した。

重合の出発原料は前節と同様に、2.4.6.8-テトラメチルシクロテトラシロキサンを用い、重合反応も、同様の方法で行った。

環状シロキサンモノマーを気相接触させた合成マイカのメッシュとシロキサン重合量の関係を表4.3.1に示す。イオン交換モンモリロナイトの場合は重合物がすべてオイル状であったのとは異なり、得られた重合物はすべて白色の固形物であった。表1よりメッシュが細かいマイカほどシロキサン重合物の生成量が多くなっていることがわかる。マイカのような粒子型のはっきりしている層状ケイ酸塩は表面とエッジの区別がはっきりしており粒径が細かいほどマイカ表面に対してエッジの占める割合が多くなっていると考えられる。このことよりマイカ上におけるシロキサンの重合は主にマイカエッジ近傍で起こり、この時白色固形状の重合物を生成すると考えられる。それに対し、モンモリロナイトの様な表面とエッジの区別がつかないものは層間の触媒能が強く出たため異なる重合挙動を示すと考えられる。

#### 4. 3. 4 シロキサン重合反応におけるイオン交換テニオライトの触媒機能

4. 3. 2及び4. 3. 3において、イオン交換モンモリロナイトおよび非膨潤型の合成フッ素金雲母を用いて、

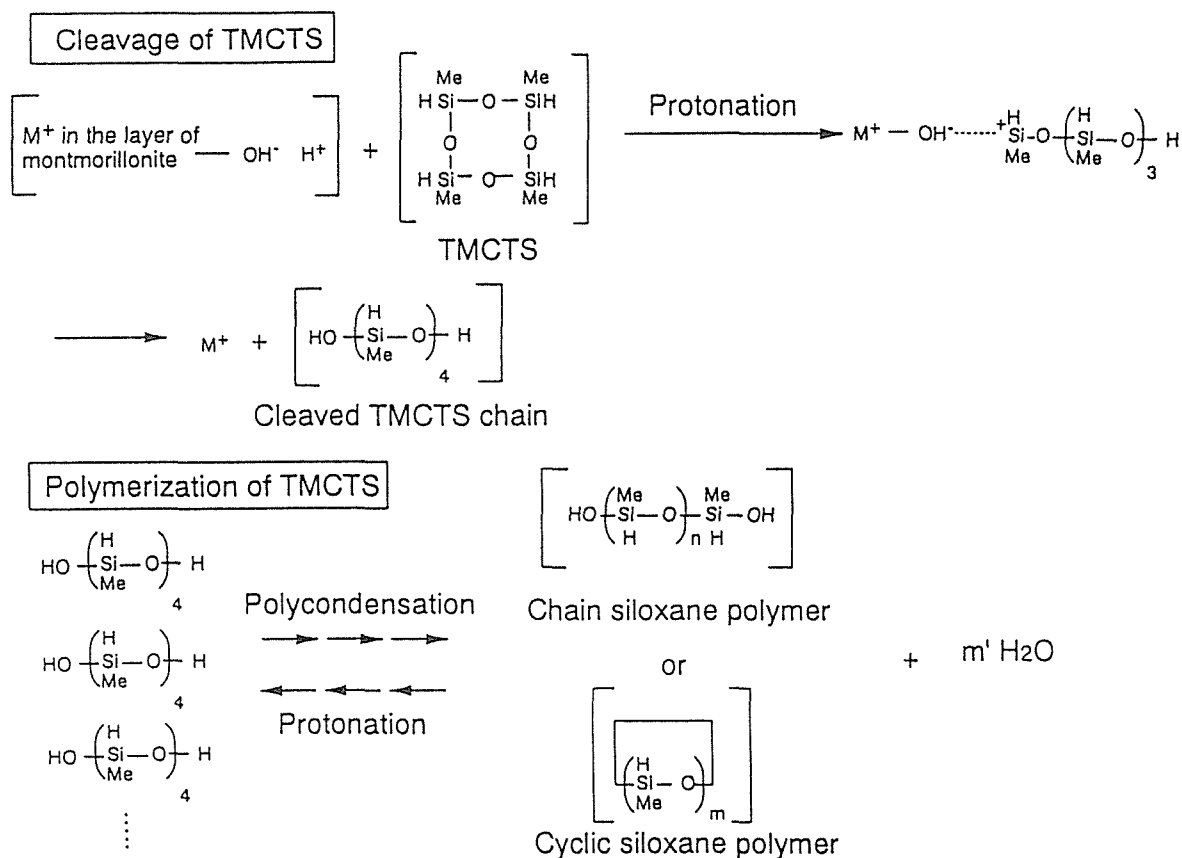


Fig. 4.3.4 Schematic view of TMCTS polymerization in the presence of ion-exchanged montmorillonite.

Table 4.3.1 Amount of TMCTS polymerized by synthetic fluor-phlogopite

particle size (mesh)	Amount of polysiloxane polymerized (g/g synthetic fluor-phlogopite)
10 - 14	9.37
14 - 20	14.07
20 - 32	14.89

環状シロキサンモノマーの重合に対する触媒能を検討した。その結果、モンモリロナイトでは、層間イオンと層間水の分極によって生じた Brønsted 酸点が触媒活性点となり、非膨潤型合成フッ素金雲母では、主に結晶端面に存在する OH 基が触媒活性点となり、両者の触媒作用が明らかに異なることを示した。本節では、前述した 2 つの層状ケイ酸塩の中間的性質を有する膨潤型合成マイカ（テニオライト）に注目し、シロキサンモノマーの重合に対する触媒能について検討した。テニオライトは、モンモリロナイトと同様に膨潤性があり、イオン交換により層間の触媒活性をデザインすることが可能である。さらに雲母のように比較的広い結晶端面を有しており、先の結果に加えて層間イオン

種およびフィロシリケート層の構造の違いによる触媒機能への検討が可能となる。

出発物質としては膨潤型のテニオライトである Li-テニオライト（トピー工業製）を用いた。陽イオン交換は金属塩化物溶液を用いて以下のように行った。Li-テニオライト（1 g）を、金属塩化物の 0.1M 溶液（1 ℓ）に加え、攪拌・一晚保持遠心分離の操作を 3 回繰り返す、層間陽イオンを目的のイオンに置換した。さらに、蒸留水中で 1 時間攪拌・遠心分離の操作を 5 回繰り返す、テニオライト表面に付着している過剰の塩を取り除いた後、凍結乾燥させ目的の物質を得た。このイオン交換テニオライトは 100 メッシュのふるいを通し、120°C のオーブンで吸着水を取り除いた後、実験に用いた。



Table 4.3.2 Amount of TMCTS polymerized by synthetic taeniolite

interlayer cation	Amount of polysiloxane polymerized (g/g synthetic taeniolite)	Form of product
Li <sup>+</sup>	0.3	N.D.*
K <sup>+</sup>	0.2	N.D.
Co <sup>2+</sup>	244.8	solid
Ni <sup>2+</sup>	377.5	solid
Cu <sup>2+</sup>	304.3	oil
Al <sup>3+</sup>	205.2	oil
Fe <sup>3+</sup>	251.2	oil

\*N.D.: Not determined.

重合の出発原料は前節と同様に、2.4.6.8-テトラメチルシクロテトラシロキサンを用い、重合反応も、同様の方法で行った。

シロキサンモノマーを気相接触させた各イオン交換テニオライト1g当たりのポリシロキサン重合量および重合物の形状を表4.3.2に示す。各イオン交換テニオライトのシロキサン重合能を調べると、銅(2価)、および3価の鉄、アルミニウム置換テニオライトは、イオン交換モンモリロナイト同様油状のシロキサン重合物を生成した。他の2価イオン、コバルト及びニッケル置換テニオライトは非膨潤型合成フッ素金雲母と同様な白色固形状のシロキサン重合物を生成した。

銅、鉄、アルミニウム置換テニオライトに関してはイオン交換モンモリロナイトみられたものと同様に、層間イオンが層間水を分極させ、Brønsted酸点を発生させるため、油状シロキサン重合物を生成したと考えられる。一方コバルト及びニッケル置換テニオライトは、合成フッ素金雲母と類似の現象を示したことより、結晶端面に存在する塩基点の性質が優越し、固形状のシロキサン重合物を生じたと考えられる。しかし、XRD分析による底面間隔より見積もった層間水量に関しては試料による差がなく、層間水量がBrønsted酸点の生成に影響したとは考え難い。従ってシリケート層の構造自体も層内のBrønsted酸点と端面の塩基点の作用の優劣度に影響を及ぼしていると考えられるが、全く別の固形状シロキサン重合物を生成する活性点の存在も否定できい。

## 参考文献

- 1) H. R. Allcock, Polymerization of cyclosiloxanes. Pp. 199-216 in: Heteroatom Ring Systems and Polymers. Academic Press, New York (1967).
- 2) J. B. Carmichael, and J. Heffel, J. Phys. Chem. **69**, 2213 (1965).
- 3) H. Fukui, Y. Ohtsu, and H. Kutsuna, and M. Yamaguchi, J. Chem. Soc. Japan, **3**, 217 (1993).
- 4) H. Fukui, T. Suhara, T. Ogawa and M. Yamaguchi, J. Japan Soc. Colour Material, **65**, 170 (1992).
- 5) S. Nishihama, H. Yamada, and H. Nakazawa, Clay Minerals, **32**, 645 (1997).
- 6) Kunimine Industries Co. Ltd, Catalogue of high purity Na-montmorillonite, KUNIPIA-F. Tokyo (1978).
- 7) C. Breen, Clay Minerals, **26**, 473 (1991).
- 8) G. W. Brindley and G. Brown, Acid treatment. Pp.234-236 in: Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification, Mineralogical Society, London (1984).
- 9) G. Connell and J. A. Dumestic, J. Catal. **105**, 285 (1987).

## 4. 4 アロフェンのイオン吸着

## 4. 4. 1 滴定による溶液の決定

比較的反応速度の遅いリン酸ジルコニウムのイオン交換能に関して、独自に開発した自動滴定装置<sup>1</sup>による滴定法を用いて、測定を行い正確なイオン交換容量の値を得ている。

本報告では、広い範囲の濃度領域における多段階解

離イオンを含む水溶液中の各イオン濃度および活量を簡便に決定する目的のため、各滴定量における pH を測定し、これらの値を集約した滴定曲線を作成し、これらのデータを用いて平衡定数を求めた。この目的のため、三個の平衡定数をもつリン酸を対象にした。更に、リン酸の解析に基づき、反応の完結により長時間を要するイオン交換反応について溶液中の各イオンの濃度を計算し、イオン交換定数（補正選択係数）を求めた。

リン酸の平衡定数については、Y. Hentola<sup>2</sup>は滴定法で定数を決めている。この方法はリン酸塩と濃度を変えたアルカリ金属リン酸塩とアルカリ金属塩化物と塩酸を用いた 3 種類の溶液を使用して、イオン強度と塩の影響を調べた。この方法はそれぞれの溶液について 1 個の平衡定数の計算を行い、三段階の計算を経て 3 つの平衡定数を決めている。そのほかに、第一解離定数は、電導度法<sup>3</sup>、電位測定法<sup>4,5</sup>、第二解離定数は電位測定法<sup>6,7,8</sup>、第三解離定数はスペクトロメトリー<sup>9</sup>などによつて報告されている。それらの報告によれば、各平衡定数を個別に正確に求めるために、最適な狭いリン酸塩濃度範囲を選んで研究を行った。

この研究においては、塩化カリウム存在下で水酸化カリウム溶液で滴定を行い、滴定曲線を作成した。多くの測定点をもつ滴定曲線を用いリン酸の三つの解離定数を一轄して決めた。本法によれば、一溶液で、pH の測定値と計算値の差を少なくする事により、各リン酸の解離定数を、また、水溶液に存在するイオンの濃度も同時に決められるという利点をもっている。イオン交換反応において、交換体に接する溶液のイオン組成の解析を行うことにより、イオン交換定数（補正選択係数）を決められる。この方法をイオン交換樹脂、粘土鉱物のモンシロナイトに適用して満足な結果を得た。

#### 実験

滴定液としてメルク製を使用し 1 mol dm<sup>-3</sup>水酸化カリウム溶液を作製し、それに 1 mol dm<sup>-3</sup>の塩化物塩溶液を加え、各の水酸化物、塩化物塩濃度がそれぞれ 0.1 mol dm<sup>-3</sup>になるように調整し、水酸化カリウムの滴定液を作製した。

#### 滴定：

約 0.1 mol dm<sup>-3</sup>のリン酸溶液 5 ml, 1 mol dm<sup>-3</sup>塩化カリウムを 0-5 ml を採り、被滴定溶液の全量を 50 ml とした。pH 電極及び滴定ノズルを取り付けた容器に入れ、密封し、25°C の恒温水槽に入れ、攪拌子で攪拌する。容器の外側に窒素ガスを流す。pH が一定値になっ

た後、自動滴定装置<sup>1</sup>による滴定を開始した。滴定液を一定量滴加し、pH を測定、記録しながら、pH が一定になるまで測定する。一定となった後、この滴定値、時刻、pH を記録する。更に、滴定液を加え、所定の滴定量になるまで上記の操作を繰り返す。データとして、各滴定量における pH の時間変化および、最終 pH が得られる。さらに各滴定量とその最終 pH から滴定曲線が得られる。

#### 装置：

自動滴定装置は既に報告した装置を使用した。なを pH メーターは DKK 製 PHL-20TYPE を、pH 電極は DKK 製 3052-0.62TYPE を使用し、pH 標準液 4.01, 6.88, または 1.96 で pH 電極の校正をおこなった後、測定を行った。

#### 結果及び考察

##### リン酸の解離定数：

化学種 A と B が反応して C と D が出来るとき、反応式は一般には次のように表わせる。



反応物及び生成物の濃度で表した平衡定数  $k_m$  は

$$k_m = (C_c^c \times C_d^d) / (C_A^a \times C_B^b)$$

活量を用いた平衡定数は次のように表せる。

$$K = (a_c^c \times a_d^d) / (a_A^a \times a_B^b)$$

モル濃度及び活動度係数を用いると平衡定数は

$$K = \{ (C_c^c \times C_d^d) / (C_A^a \times C_B^b) \} \times \{ (\gamma_c^c \times \gamma_d^d) / (\gamma_A^a \times \gamma_B^b) \}$$

と表せる。

ここで、Debye Hückel<sup>10</sup>が確立した理論によれば、イオン強度  $\mu$  ( $1/2 \sum c_i z_i^2$ ) の溶液中で、 $Z_i$  の電荷をもつイオンの活動度係数は次の式で表せる。

$$-\log \gamma_i = A Z_i^2 \times \text{sqr}(\mu) / (1 + B a \times \text{sqr}(\mu))$$

A, B は定数であり、a は水溶液中における各イオンサイズパラメーターである。

ここで、Kielland<sup>11</sup>の報告している水溶液中における各イオンサイズパラメーター、 $H^+$  は 9,  $Na^+$ ,  $H_2PO_4^{3-}$ ,



$\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  は 4,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  は 3 オングストロームを, 水の活量係数<sup>12)</sup>  $K_w = [\text{H}] \times [\text{OH}] = 10^{-13.998}$  を, Debye Hückel の式中の常数の A, B, は 0.5092,  $0.3286 \times 10^{-8} \text{ }^{13}$  として使用した。

カリウム, 塩素イオンは加えた滴定液と溶液中の塩化カリウムの和とし, 滴定による体積変化は加えた滴定量と初期の溶液量の和とした補正を行った。これらのデータと pH の値を用い, 荷電のバランス等を考慮し, 解離常数の計算を行った。

計算方法としては, 初めに仮定した解離定数を与え, リン酸および各リン酸イオン, 水素イオン, 水酸化イオンの濃度を求め, イオン強度, 各活量係数を求め, 解離定数を計算する。これらの値と滴定曲線の各滴定量の pH の値を使用し, 測定と計算の pH の差の二乗の和が最小となるように繰り返して計算し, 最適な 3 個の解離定数を求めた。pH 電極からの塩化カリウムの溶出を考慮して計算した解離常数の結果を図 1, 滴定曲線を図 2 に示す。

計算よりリン酸の加えた量の各滴定間の誤差は 0.5 % 以下であった。文献値は第一解離常数は 2.129-2.172, 第 2 解離常数は 7.0002-7.211, 第 3 解離常数は 12.360-12.375 であり, 今回の第 3 解離常数が少し小さいが, 溶液の各イオンの濃度等を計算でき平衡常数も満足する値を得た。

#### 陽イオン交換樹脂:

DOWEX 50W H-FORM の 100-200 mesh をそのまま使用した。樹脂を 110°C で乾燥し, 約 0.1 gr をとり, 反応容器に入れる。1 mol  $\text{dm}^{-3}$  の塩酸溶液 1 ml を含む溶液 50 ml を加え, 恒温水槽にいれ攪拌を行い, 滴定した。1 回の滴定につき, 測定時間は 2.5, 10, 30, 140 分とした。この樹脂は 30 分で平衡に達する。pH の測定

値と計算値の差の二乗が最小になる値における交換常数は 2.24 で, 交換容量は 4.95 であった。Bonner<sup>14,15</sup> の結果の交換常数 2.28 に近い値を得た。交換常数を決めるとき, 交換容量の値が約 0.6% 変わることにより常数は約 1.95, または, 約 2.6 に変わる。樹脂の交換容量の決定が平衡常数を決めるのに重要であることが分かった結果を図 3, 4 に示す。

#### モンモリロナイト:

この方法を用いて粘土鉱物のモンモリロナイトのイオン交換における平衡定数(補正選択係数)を調べた。試料としては, クニミネ工業株式会社製クニピアール F (カチオン交換量(能) CEC 115 meq/100gr) を使用した。この試料を 1:4 に薄めた塩酸で酸洗いをを行い, 自然乾燥した 0.25 gr を使用した。0.1 mol/ $\text{dm}^{-3}$  の塩化ナトリウム, または塩化カリウム溶液 50 ml とともに反応容器に入れる。0.1 mol/ $\text{dm}^{-3}$  の塩化物塩を含む 0.1 mol/ $\text{dm}^{-3}$  水酸化ナトリウム, カリウム溶液で滴定し, カチオン交換量, 平衡定数を決めた。原料, 精製したモンモリロナイトの化学組成, 参考として大都賀<sup>17)</sup> を表 1 に示す。

自然乾燥を基準としたときの交換能は 73.9 (ナトリウム) 72.1 meq/100gr (カリウム) であった。交換容量の基準となる重量は, 和田の報告<sup>16)</sup> に従い, 105°C で乾燥したものとした。この場合の CEC はそれぞれ 83.4, 82.2 meq/100gr であった。この数値は, 産地が違うので比べられないが, 参考として, 大都賀<sup>17)</sup> は, 新潟県岩船郡朝日村大須戸地区のモンモリロナイトを酸性溶液および脱イオン水で傾斜法で洗浄を繰り返して行った試料の CEC は 88 meq/100gr であり, 適当であると考ええる。さらに平衡定数(補正選択係数)の pK (-logK) はカリウムについては 2.08 であった。

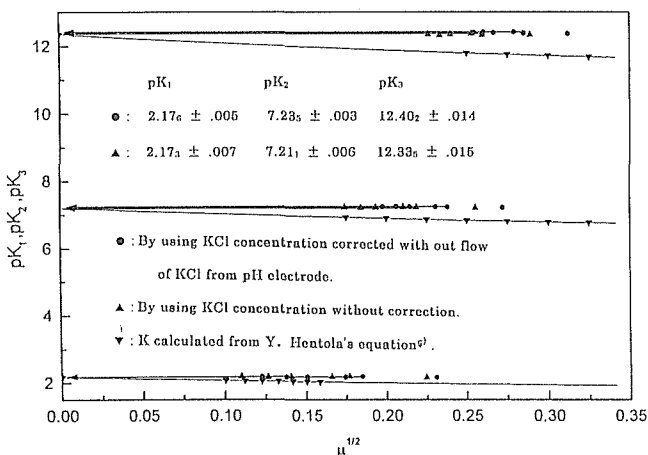


Fig. 1 Relation between dissociation constants and ionic strength.

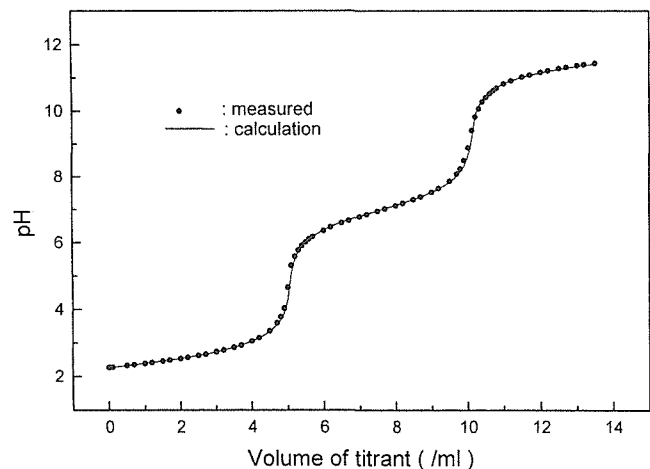


Fig. 2 Titration curve of phosphoric acid

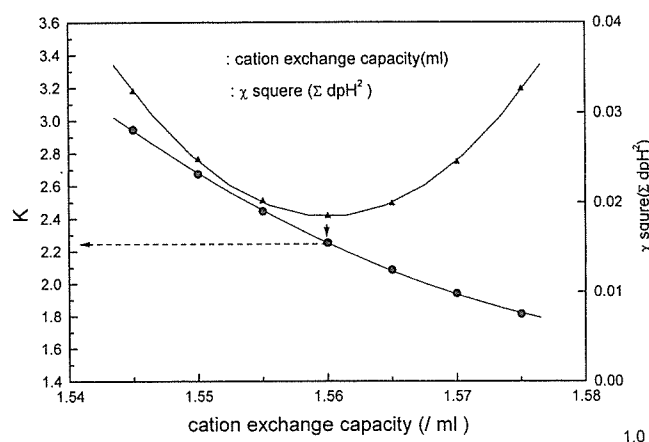


Fig. 3 Relation between cation exchange capacity (C.E.C.) and  $\chi$  square and between C.E.C and K at minimum  $\chi$  square.

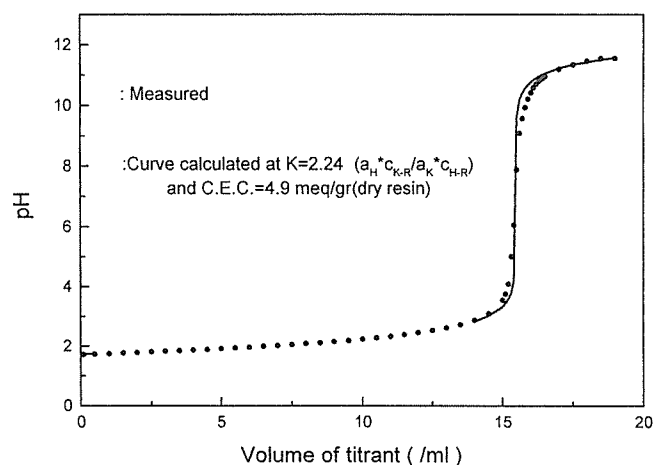


Fig. 4 Titration curve of resin

#### 4. 4. 2 アロフェンのイオン吸着

アルミニウムを塩酸及び硫酸に溶かした溶液と二酸化珪素を水酸化ナトリウムで溶解した溶液を使用した。組成としては、酸化アルミニウムと二酸化珪素の比を1-1.4とした。両液を素早く混合し、室温で二四時間以上攪拌する。混合液を遠心分離し、更に蒸留水を加え、攪拌し、遠心分離を二-三回繰り返す。最終の溶液のpHを約4-6であることを確認した後、冷却管を付けた丸底フラスコにいれ、沸騰を伴う状態になるように加熱する。加熱時間は3-4日とした。生成物を遠心分離器で溶液から分離した。2-5回蒸留水を加え、攪拌、分離を行った。

エバポレータ、105°C、自然乾燥により試料を作成した。

珪素、アルミニウム、鉄、カルシウム、マグネシウム、リン、は炭酸ナトリウムとほう酸で融解し、塩酸、或いは、硝酸にとかし、ICP分析法で定量した。塩素

表1 Chemical analyses of montmorillonite

	1	2	3
SiO <sub>2</sub>	54.0	61.3	61.34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.9	21.9	16.43
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.60	0.31	0.22
FeO		1.90	0.1
TiO <sub>2</sub>	0.14	0.15	0.15
Na <sub>2</sub> O	0.18	4.06	0.17
K <sub>2</sub> O	0.06	0.12	0.90
MgO	2.6	3.43	1.65
CaO	0.004	0.46	0.1

1) Oh-e cho Yamagata (refine)

(row)

3) Asahi-mura iwahune-gun Niigata (refine)

1) 山形県大江町(精製物)

2) 山形県大江町(原料)

3) 新潟県岩船郡朝日村大須戸(精製物)

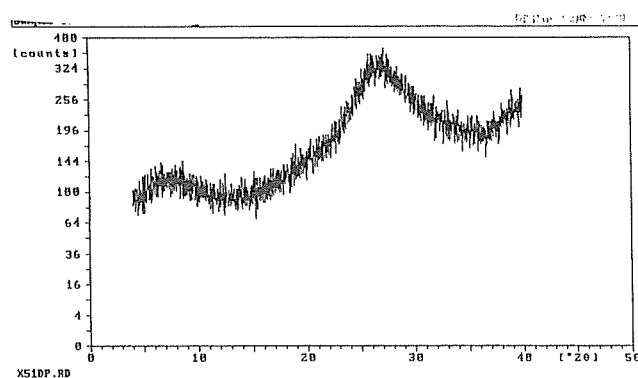


Fig. 5 X-ray Diffraction of X5.

は、上記方法の塩酸の代わりに硝酸を用いて溶液とし、塩化銀比濁法により定量した。ナトリウム、カリウムはフッ酸と硫酸で加熱溶解後、蒸発乾固を繰り返し、塩酸に溶解し、ICP分析法で定量した。

試料の分析結果を示す。

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al/Si(found)	Al/Si(taken)
	(wt%)	(wt%)	(mol/mol)	
x 1	30.8	28.34	1.08	1.00
x 4	31.4	31.17	1.16	1.11
x 2	21.13	24.94	1.39	1.17
x 3	28.23	37.78	1.57	1.33
鹿	26.52	28.15	1.25	—

鹿：鹿沼産鹿沼土の精製物

合成した試料の粒子の大きさによる組成の変化は2%以下であった。合成物は仕込み値よりアルミニウムの値が大きい。粉末X線回折図には得意な回折線は見えずブロードであった。

合成試料を110°Cで乾燥した後、約0.4grを蒸留水50mlとともに容器に入れ、滴定装置で測定を行った。滴定液は0.05mol/lのKH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>を使用した。それらの結果を図6に示す。

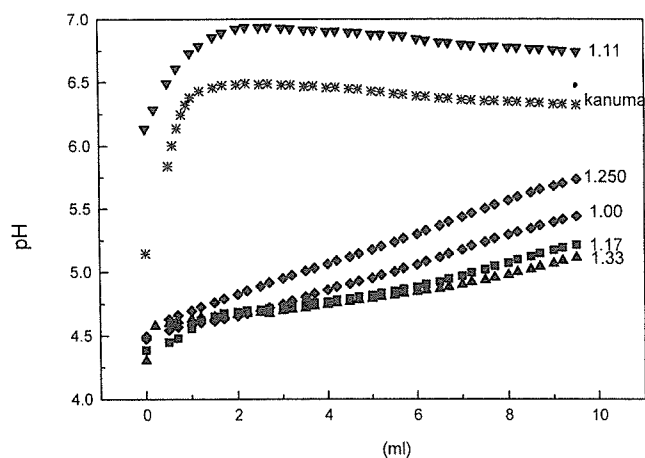


Fig. 6-1 Titration curve of allophanes

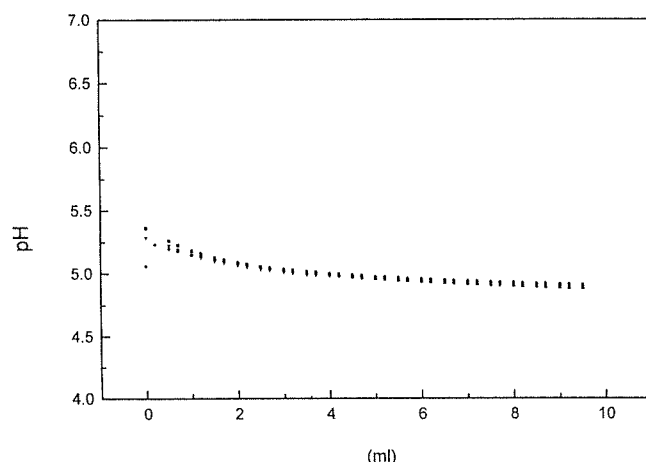


Fig. 6-2 Titration curve (blank)

滴定後、試料を濾過し、濾紙上の固形物を蒸留水で5回以上洗浄する。固形物に関しては上記の方法で組成分析を行った。濾液に関してはイオンクロマト法で各成分を決めた。日立製イオンクロマト7000型に陰イオンには東ソ製 TSK-GEL IC-ANION-PWX と溶離液に酒石酸を用い、陽イオンには昭和電工製 YK421 と溶離液には硝酸を用いて、溶解している塩素、リン酸、ナトリウム、カリウムを定量した。個体物の X 線回折の 1 例を図 5 に示すように出発物質と同様に得意な回折線は見られない。

## 参考文献

- 1) S. Ooba, 分析化学 40, T87 (1991)
- 2) Y. Hentola, Akad. Avh. Julk. aisujkkja, 13, Nr2, 62 (1946), C. A. 1950, 5192 (2.172, 7.211, 12.360)
- 3) C. M. Mason, J. B. Culver, J. Am. Chem. Soc. 71, 2387 (1949) (2.126)
- 4) L. F. Nims, J. Am. Chem. Soc., 56, 1110 (1934) (2.1229)
- 5) R. G. Bates, J. Resercha NBS, 47, 2236 (1951) (2.1483)
- 6) A. K. Grzybowski, J. Am. Soc., 62, 555 (1958) A1 (7.0002)
- 7) R. G. Bates, S. F. Acree, J. Research. Natl. Bur. Standards, 34, 373 (1945) (7.1974)
- 8) L. F. Nims, J. Am. Chem. Soc., 55, 1946 (1933) (7.2058)
- 9) C. S. Vanderzee, A. S. Quist, J. Phys. Chem., 65, 118 (1961) (12.375)
- 10) P. Debye, E. Huckel, Physik. Z., 24, 185 (1923)
- 11) J. Kielland, J. Am. Chem. Soc., 59, 1675 (1937)
- 12) International Critical Table 152
- 13) J. T. Edsall, J. Am. Chem., 65, 1767 (1934)
- 14) O. D. Bonner, and W. H. Payne, J. Phys. Chem., 58, 183 (1954)
- 15) O. D. Bonner, C. F. Jumper and O. C. Rogers, J. Phys. Chem., 62, 250 (1958)
- 16) 和田光史, 粘土科学, 21, 160 (1980)
- 17) 大都賀望, 林 剛, 矢野豊彦, 斉藤勝一, 吉田秀治, 粘土科学, 23, 159 (1983)

## リン酸の吸着量

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		(m.mol/dry100gr)	
	(wt%)	(wt%)		a)	b)
x 1	28.8	27.54	1.125	108.9	99.66
x 4	29.5	29.85	1.191	58.48	49.11
x 2	27.38	30.79	1.325	139.64	139.8
x 5	25.88	31.36	1.428	89.83	93.8
x 3	26.1	32.87	1.48	107.66	110.1
鹿	22.44	24.37	1.291	70.03	61.4

a) イオンクロマト法 b) 化学分析

合成した試料は X 線回折より非晶質であり、またリン酸の吸着も天然の物と同様な挙動を取ることでアロフェンであると考えているが、今後の更に多くの知見を必要とする。

## 第5章 走査型 X 線分析顕微鏡の高機能化

### 5.1 はじめに

X 線は回折や蛍光という現象を利用することにより、物質内部の結晶構造や組成などの情報を得ることが可能である。特に X 線を利用した分析は、その透過能力を生かして試料内部の情報を非破壊で観察できる点が、他の分析手法と異なる特徴である。

走査型 X 線分析顕微鏡<sup>1,2)</sup>は、これまで無機材質研究所で研究されてきた X 線導管<sup>3)</sup>の技術を生かした顕微鏡である。この技術により細くて高輝度の X 線ビームが得られ、様々な材料の微小領域の分析画像を得ることが可能になってきた。

本研究では、試作した走査型 X 線分析顕微鏡が、従来では分析が困難であった試料に対して有効であることを示すことを目的とした。この成果は、放射光などへの応用も期待されるものである。

### 5.2 装置構成

本装置は細い X 線ビームで試料の微小な範囲を走査しながら分析画像を得るものであり、X 線源、X 線導管、試料走査機構、X 線検出器から構成されるものである。

本装置の X 線源には、微小焦点の X 線源を用いた。電子線をターゲット上に収束させて X 線源のサイズを  $10\mu\text{m}\phi$  程度にすることにより、微小で高輝度の X 線源を実現している。X 線導管で細い X 線ビームを得るためには、このような微小で高輝度の X 線源が適している。

X 線導管は、中空のガラス管で作られているものであり、回転放物面形状をしていて、入り口の径は  $33\mu\text{m}\phi$ 、出口は  $3.4\mu\text{m}\phi$  ある。入り口から入射した X 線は、管の内壁で全反射をして出口まで導かれるので、入射した X 線は収束されて、より高輝度の X 線となって試料を照射することができる。

X 線の位置は固定されているので、試料の方を走査する。試料はステッピングモーターで駆動されるステージの上に固定され、ミクロンオーダーでの移動が可能である。

X 線の検出には、直径が  $10\text{mm}\phi$  の Si の固体検出器を用いて、特定のエネルギーの X 線を検出できるようにしている。

実際の測定手順は、まずステージ上に固定された試料上の一点に X 線ビームを照射する。その照射された位置から出てくる 2 次 X 線を固体検出器で一定時間計測して、その値をメモリーに蓄積する。次に、試料を定めた微小量だけ移動させて、隣の点について同様に測定を行う。このように測定を繰り返して、ある一定の範囲を走査すると、その範囲のデータが収集されるので、それにより 2 次 X 線による画像が構成される。

### 5.3 ダイヤモンド中の微粒不純物の観察

ダイヤモンドは硬度、熱伝導性、半導体性などで有用な材料である。高圧合成法<sup>4,5)</sup>により作られたダイヤモンドの中には、非常に小さな不純物が含まれることがある。内部に分布している不純物を分析するには、従来はダイヤモンドを研磨して、不純物を取り出す必要があった。ダイヤモンドは非常に硬いために研磨そのものが困難であり、また研磨中に汚染される可能性や、さらには不純物が小さい場合は研磨中に失われる場合もある。走査型 X 線分析顕微鏡はこのような試料の分析に有効な手段である。

ダイヤモンド試料<sup>6,7)</sup>は図5.1のように、試料走査ステージ上に固定され、X 線検出器は出来るかぎり試料の近くに配置し、試料からの蛍光 X 線を検出する。図5.2(a)に試料の光学顕微鏡写真を示す。測定範囲は図5.2(a)の四角で囲んだ範囲を  $128 \times 128$  の点について測定した。測定点の間隔は  $12\mu\text{m}$  である。X 線源には銅のターゲットを用い、管電圧  $50\text{kV}$ 、管電流  $47\mu\text{A}$  で使用した。1 点あたりの測定時間は 10 秒である。試料から出てきた Co-K $\alpha$  の蛍光 X 線を検出して、その強度分布を表わしたのが図5.2(b)である。また、微粒の不純物が存在する B で示される四角の範囲を、 $3\mu\text{m}$  間隔で  $128 \times 128$  の点について測定した詳細な測定結果が図5.2(c)である。

ダイヤモンドが種結晶から成長を始めた部分(5.2(b), A 1)には  $30\mu\text{m}$  から  $100\mu\text{m}$  の大きな粒が存在することが解かる。またその上部を囲むように(5.2(b), A 2)コバルトが入っていることが解かる。これらは成長の初期の段階で溶媒が結晶に取り込まれたものである。

微粒の不純物が集まっている部分(5.2(b), B)もコバルトを含んでいる。Na より重いその他の元素は検出

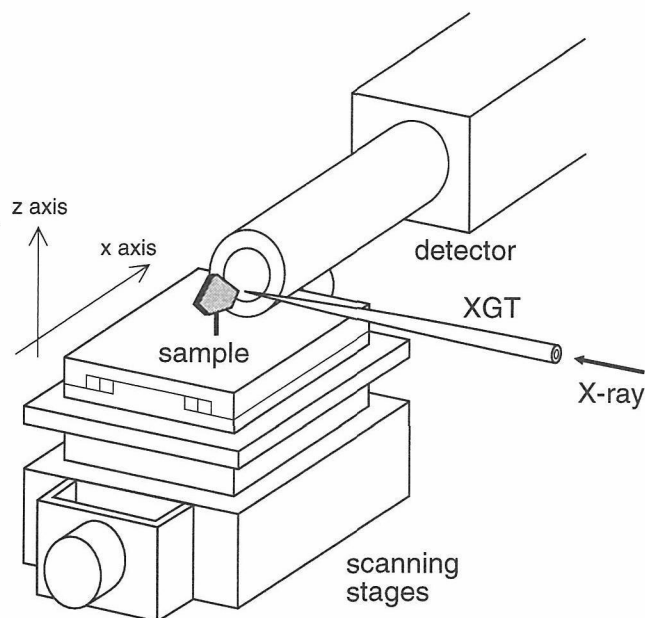


図5.1 走査型 X 線分析顕微鏡の構成

されなかったもので、これらは、コバルトの酸化物あるいは窒化物などように融点の高い微粒が溶媒中に存在して、それが取り込まれたのではないかと考えられる。この部分の X 線回折写真の撮影も試みたが、十分な強度が得られないためにできなかった。

走査型 X 線分析顕微鏡により、試料の内部に分布している微小部分の不純物の同定を非破壊で出来ることが示された。

#### 5. 4 ラットの大腿骨のカルシウム

走査型 X 線分析顕微鏡は試料に特別な処理をすることなく、空气中で測定ができるので、生体試料などに対しても有効な分析手法となる。近年、骨粗鬆症が一つの問題となっているが、どのように骨粗鬆症がおきているかを調べるのには、骨のカルシウムの分布を調べることが有効である。ラットを使った実験において、骨に現われる影響を調べるために、走査型 X 線分析顕微鏡が利用できることを確かめた。

試料にはラットの大腿骨を縦に割ったものを用いた。骨盤側と膝側の部分について測定を行った。X 線検出器を試料の後方に配置することにより、透過 X 線像が得られ、また検出器を側面に配置することにより、蛍光 X 線像が得られる。Ca-K $\alpha$  の蛍光 X 線を検出して画像を構成することにより、骨の組織におけるカルシウムの分布の様子が画像として得られる。この測定画像を図5.3に示す。この画像から、骨折を起こしやすい部位におけるカルシウムの分布の様子が解かる。異なる環境に置かれたラットの、骨を比較することにより、

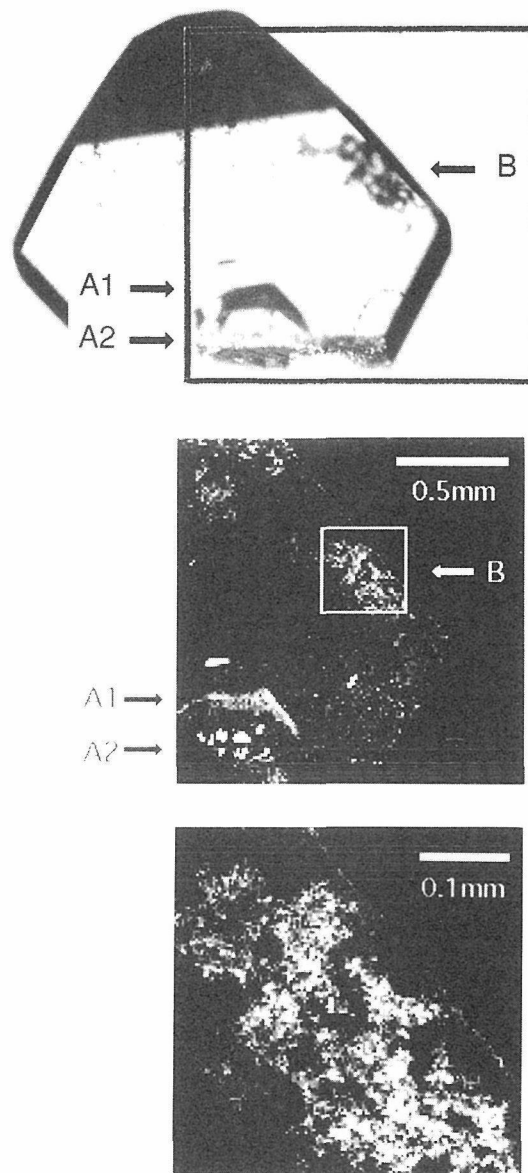


図5.2 (a) ダイヤモンド試料の光学顕微鏡写真、(b) Co-K $\alpha$  蛍光 X 線による顕微画像、(b) の四角の範囲の詳細顕微画像。  
(白い部分ほど、蛍光 X 線の強度が強いことを示す。)

どのような要素が骨粗鬆症という形で骨に影響を及ぼすのかを調べることができる。延いては、アパタイトがどのようなかたちで、骨に寄与すべきかの指針を与える可能性もある。

走査型 X 線分析顕微鏡では SEM で分析する時のようにカーボンコーティングをする必要がないので、そのまますぐに測定が可能である。また一度に測定できる面積が SEM に比較して広いので、数 mm 程度の大きさの試料を調べるのには適している。

本装置では各構成要素の最適化により、通常では測定が困難な試料でも、有効な分析画像が得られることを示すことができた。多くの材料の開発における分析手法の一つとしての寄与が期待されるものである。

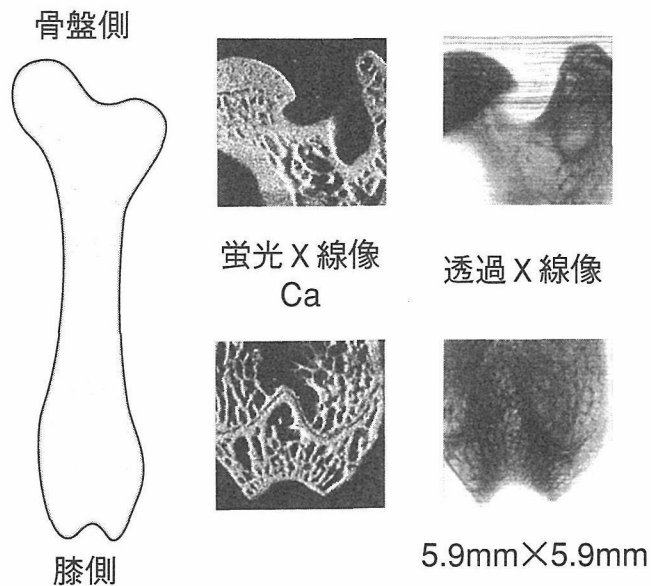


図5.3 ラットの大腿骨の顕微画像。蛍光 X 線によるカルシウムの分布像と透過 X 線による像。

#### 参考文献

- 1) H. Nakazawa, Y. Kanazawa, H. Nozaki, Y. Hosokawa, Y. Wakiyama and S. Komatani, X-ray Microscopy in Biology and Medicine, edited by K. Shinohara et al., Japan Sci. Press. Tokyo/Springer-Verlag, Berlin, 81 (1990).
- 2) S. Shimomura and H. Nakazawa, Advances in X-ray Analysis, edited by C. S. Barrett et al., Plenum Press, New York, 35, 1289 (1992).
- 3) H. Nakazawa, J. Appl. Cryst., 16, 239 (1983).
- 4) R. H. Wentorf, J. Phys. Chem., 75, 1833 (1971).
- 5) H. M. Strong and R. M. Cherenko, J. Phys. Chem., 75, 1838 (1971).
- 6) H. Kanda, T. Ohsawa, O. Fukunaga and I. Sunagawa, J. Crystal Growth, 94, 115 (1989).
- 7) H. Kanda, NEW DIAMOND, 5, 22 (1989).

## 第6章 残された問題と将来展望

本「珪酸塩マクロモレキュルに関する研究」は、「モンモリロナイト」および「スメクタイトに関する研究」の成果の上に企画された。一連の研究は、有機化合物と反応する特異な無機化合物としての粘土鉱物に着目し、単結晶を合成して精度高い研究をすることを目指して1985年開始された。粘土鉱物は生物圏にあって環境に調和する物質であるので、環境保全のための材料応用に資する目的もあった。当時、環境問題に関する国民の声は未だ高くなく、国研の先見を示すことができた。

超高压・高温（ダイヤモンド合成と同じ程度）から含水珪酸塩熔融体を急冷すると言う特異な方法で、スメクタイト単結晶の合成に成功して、「スメクタイトに関する研究」は終了した。しかし、合成された「単結晶」スメクタイトの解析の中で、スメクタイトがむしろ逆に、「巨大分子」らしい性質を示すことが明かとなった。そこで既知の粘土鉱物を見直し、0次元、1次元、2次元の巨大分子に相当するアロフェン、イモゴライト、スメクタイトを例として、あらためて「アルミノ珪酸塩マクロモレキュル」の高純度合成、分子結晶化を目指した研究を開始した。

本研究では、新しい概念に基づいて、純粋な有機試薬と無水有機溶媒でアルミノ珪酸塩マクロモレキュルの合成に成功したのをはじめ、アロフェン、スメクタイトなどに関して若干の成果を挙げた。しかし、無機巨大分子を取り扱う最も困難な点は、巨大分子が一定の分子構造をもっているとしても周期構造でないために、手慣れたX線回折の諸手法がすぐに適用できず、同定が容易でないことにある。また、巨大分子は一定の分子量をもっているはずであるが、一般の無機化合

物の合成方法では分子量の連続した多様な分子種の混合物が合成されるので、個々の分子量に対応した分子だけを精製分離するクロマトグラフの手法が不可欠であるが、既存の方法はなく新たに開発しなければならないことも、基本的な難点であった。これらの基本的問題点について本研究で進歩を見ることができなかった。

有機物と反応することに着目して開始した粘土鉱物の一連の研究であったが、本研究に至って、“X線非晶質”粘土鉱物はむしろそれ自体が、蛋白質など有機化合物と類似した性格も有する“巨大分子”であることが、少しずつ確かなものになってきた。有機界と無機界をつなぐ物質である。アルミノ珪酸塩巨大分子の研究は、本研究で世界に誇れる成果が乏しいとしても、新しい無機化合物の領域を拓くためにさらに研究を続けるべき研究対象であろうと考える。

ナノメートル程度のサイズの無機膜、多孔体、球胞などの組織体は、次世代の材料としてすでに多くの研究機関でさまざまな角度から研究が開始されている。しかし未だ、多様な化合物を任意に制御してナノメートルの組織体を創出できるレベルには達していない。無機巨大分子は一般にオーダーとしてナノメートルであるので、その同定法や分離精製に関する基本的難点を解決して、無機巨大分子を自由に得る方法を確立すれば、それを制御して結晶化、薄膜化、繊維化することで、無機化合物の新しい領域が拓けるはずである。その端緒として、天然にも存在するアルミノ珪酸塩巨大分子の研究は、もう一度基本的難点を越えるために挑戦すべき研究であろうと考える。

## 第7章 研究成果

## 7.1 発表論文

- 生命の起源：地殻内化学進化仮説 (Origins of Life: A hypothesis of chemical evolution in the crust), 中沢弘基, アカデミア (Academia), 167, 18-28, 1995
- Alteration of smectite in a system including alanine at high pressure and temperature, 橋爪秀夫, 山田裕久, 中沢弘基, Clays and Clay Minerals, 43, 184-190, (1995)
- Porous clay-organic composites : Potential substitutes of polystyren foarm, 太田俊一, 中沢弘基, Applied Clay Science, 9, 425-431 (1995)
- Intercalation of hinokitiol in montmorillonite and its extraction behavior to aqueous solutions. 吉岡克昭, 松川正義, 中沢弘基, Clays Controlling the Envirnmnt, CSIRO Publishing, Melbourne, Ed. G. J. Churchman, R. W. Fitzpatrick and R. A. Eggleton, 169-172 (1995)
- Annular type solid state detector for scanning X-ray analytical microscope. 下村周一, 中沢弘基, Review of Scientific Instruments, 66, 4544-4546 (1995)
- Cooling rate dependency of the formation of smectite crystals from a high-pressure and high-temperature hydrous melt. 山田裕久, 中沢弘基, 伊藤英治, Clays and Clay Minerals, 43, 693-696, (1995)
- Electron spin resonance and electron spin echo modulation sutudies of Cu(II)-doped, Al13-pillared tetrasilicic maica, 山田裕久, 東直人, L. Kevan, Jour. Phys. Chem. 99, 2110-2113 (1995)
- Characterization of Cu(II)-doped mesoporous material from organophillic hectorite by electron spin resonance and electron spin echo modulation spectroscopies, 山田裕久, 東直人, L. Kevan, Jour. Phys. Chem., 99, 11190-11193 (1995)
- Pulsed electron spin resonance studies of silver atoms and clusters in smectite clays. Michalik, J., 山田裕久, T. Wasowicz, L. Kevan, Imaging Science and Technology 48th Conference Proceedings: Imaging on the Information Superhighway; The Soc. Imaging Sci. Tech., 309-311 (1995)
- 生命の起源の諸問題—現状と鉱物学的一考察—, 橋爪秀夫, 鉱物学雑誌, 24, 36 (1995)
- エコマテリアル：粘土・有機物複合新素材, 山田裕久, 太田俊一, つくば・けいはんな岐阜県情報誌, 34, 2-3 (1995)
- Development of type artificiaial bone marrow chamber and new concept for immunology. 西原克成, 広田和士, 藤井和子, 田中順三, Proc. 2nd Inter. Symposium on Apatite, Tokyo, page 21 (1995)
- Preparation of single crystals of carbonateapatite. 末次寧, 田中順三, 藤井和子, 広田和士, Proc. 12th Japa-Korea Seminor on Ceramics, page 547 (1995)
- Effects of addition of hyaluronate segments with defferent chain lengths on viscoelasticity of hyaluronic acid solutions. 川田正寿, 藤井和子, 岡本章夫, 小林良之, 西成勝好, Reports on Progress in Polymer Physics in Japan, 38, 631 (1995)
- Effects of the addition of hyaluronate segments with different chain length on the viscoelasticity of hyaluronic acid solutions. 藤井和子, 川田正寿, 小林良之, 岡本章夫, 西成勝好, Biopolymers, 38, 583 (1996)
- Compositional distribution of hydroxyapatite surface and interface observed by electron spectroscopy. 末次寧, 広田和士, 藤井和子, 田中順三, Jour. Mater. Sci. 31, 4541 (1996)
- Microstructure of the humic acid and montmorillonite complex. 大橋弘子, 中沢弘基, Clay Minerals, 31, 347-354 (1996)
- Intercalation of N-alkylpolymethylammonium into swelling fluoro-mica. 田村堅志, 中沢弘基, Clays and Clay Minerals, 44, 501-505 (1996)
- Resembling process of colloidal single-layers of



- an exfoliated titanate. 佐々木高義, 渡辺 遵, 橋爪秀夫, 山田裕久, 中沢弘基, Chem. Commun., 229-230 (1996)
- パネル型凍結装置による粘土・有機複合多孔体の製作 (The productive method of porous clay-organic composites), 太田俊一, 中沢弘基, 粘土科学35巻 165-169 (1996)
- 回折 X 線による顕微画像, 下村周一, 中沢弘基, X 線分析の進歩 27, 271-275, (1996)
- Macromolecule-like aspects for a colloidal suspension of an exfoliated titanate. Pairwise association of nanosheets and dynamic ressembling process initiated from it. 佐々木高義, 渡辺 遵, 橋爪秀夫, 山田裕久, 中沢弘基, Jour. Amer. Chem. Soc. 118, 8329-8335 (1996)
- An X-ray diffraction system with controlled relative humidity and temperature. 橋爪秀夫, 下村周一, 山田裕久, 藤田武敏, 中沢弘基, Powder Diffraction, 11, 288-289 (1996)
- 珪酸塩マクロモレキュル: 環境に優しい素材 (Aluminosilicate macromolecules: the environment friendly material), 中沢弘基, エコマテリアル, Ecomaterials Forum News, No.11, 6~8, 1996, 3, 31, 未踏科学技術協会
- X 線導管光学系とその応用, 中沢弘基, ぶんせき (日本分析学会), 1996年11月号, 927-934, 1996
- 地球にやさしい粘土, これからの研究, 中沢弘基, 粘土学会40周年記念出版, 第7章, 粘土の展望, 1996
- Diamond formation in the graphite-MgO-H<sub>2</sub>O system. 山田裕久, 赤石 実, 山岡信夫, Proc 3rd NIRIM Int. Symp. on Advanced Materials, 245-250 (1996)
- Small silver clusters in smectite clay interlayers. Michalik, J., 山田裕久, D. R. Brown, L. Kevan, Jour. Phys. Chem., 100, 4213-4218 (1996)
- Clay-activated transformation of humic acid at high pressure and temperature. Theng. B. K. G., 橋爪秀夫, Applied Clay Sci., 10, 431 (1996)
- An XGT and a Desk-Top Scanning X-ray Analytical Microscope. 細川好則, 大沢澄人, 中沢弘基, 中山泰之, X-ray Spectrometry, 26, 380-387 (1997)
- Crystallization of aluminosilicate macromolecules. 中沢弘基, The latest frontiers of the clay chemistry, Proc. Sapporo Conference on the Chemistry of clays and clay minerals, Yamagishi, A., Aramata, A. and M. Taniguchi Ed., 95-100 (1998)
- Polymerization of tetramethylcyclotetra-siloxane monomer by iron-exchanged montmorillonite catalysts. 西浜脩二, 山田裕久, 中沢弘基, Clay Minerals, 32, 645-651 (1997)
- Observation of micro-inclusions in diamond by scanning X-ray analytical microscope. 下村周一, 神田久人, 中沢弘基, Diamond and Related Materials, 6, 1680-1682 (1997)
- X 線導管(XGT, キャピラリー)光学系, 中沢弘基, 放射光実験の基礎, PF 懇談会編, III X 線マイクロビームとその応用, 104-119, 1997
- 生命は地殻で準備された?, 中沢弘基, SUT Bulletin, 東京理科大出版会編, 5, 14-20, 1997
- Diamond synthesis from graphite in the presence of MnCO<sub>3</sub>. Srikanth, V., 赤石 実, 山岡信夫, 山田裕久, 谷口 尚, Jour. Amer. Ceram. Soc., 80, 786-790 (1997)
- Hollow nanospheres, allophanes: "All-organic" synthesis and characterization, Lindner, G. G., 中沢弘基, 林 繁信, Microporous and Mesoporous Materials, 21, 381-386 (1998)
- 古くて新しいセラミックス: 粘土鉱物, 山田裕久, つくば・けいはんな岐阜県情報センター情報誌, 49, 1-3 (1998)
- Characterization of allophanes synthesized by the use of organic sources and organic solvent. Lindner, G. G., 中沢弘基, 林 繁信, Clays for our future, Proc. 11th Int. Clay Conf., 457-459 (1999)
- Reaction sequence of sodium montmorillonite under hydrothermal conditions. 山田裕久, 吉岡克昭, 田村堅志, 藤井和子, 中沢弘基, Clay Science, 10, 385-394 (1998)
- ESR and optical studies of cationic silver clusters in zeolite rho. Michalik, J., j. Sadlo, T. Kodaira, 下村周一, 山田裕久, Chemistry, 232, 135-137 (1998)
- Adsorption of L-alanine monomer, dimer, trimer, tetramer and pentamer by some allophanes. 橋爪秀夫, B. K. G. Theng, Proc. 9th Inter. Sympo. on water-rock interaction, 105 (1998)

- Laue function analysis of colloidal lithium taeniolite. 田村堅志, 佐々木高義, 山田裕久, 中沢弘基, *Langmuir* (Amer. Chem. Soc.), 15, 5509-5512 (1999)
- Compositional gap in dioctahedral-trioctahedral smectite system: Beidellite-Saponite pseudo-binary join. 山田裕久, 吉岡克昭, 田村堅志, 藤井和子, 中沢弘基, *Clay and Clay Minerals*, 47, 803-810 (1999)
- 利用法開発途上の走査型 X 線分析顕微鏡, 中沢弘基, *Ceramics Japan* (日本セラミックス協会誌), 34, 162, 1999
- 粘土/天然有機物複合多孔体—発泡ポリスチレン代替の試み—, 中沢弘基, *粘土科学*, 38巻, 153-161, (1999)
- Adsorption of DL-alanine by allophane. 橋爪秀夫, B. K. G. Theng, *Clay Minerals*, 34, 235 (1999)
- Electron transport by dehydration of subducted sediments: Implication for arc and ocean island magmatism. Aizawa, Y., Y. Tatsumi, 山田裕久, *The Island Arc*, 8, 38-46 (1999)
- 二八面体型スメクタイトの水熱合成とその安定性について, 山田裕久, *スメクタイト研究会会報*, 9, 2-9 (1999)
- ## 7. 2 国際学会要旨集
- The upper crust origin of life, a hypothesis based on miscellaneous roles of clays in chemical evolution. 中沢弘基, 山田裕久, 橋爪秀夫, *Euroclay'95*, Book of Abstracts, 200-201 (1995)
- Microstructure of humic acid/Na-montmorillonite complex. 大橋弘子, 中沢弘基, *Euroclay'95*, Book of Abstracts, 156-157 (1995)
- Porous clay-organic composites prepared by conventional lyophilization. 太田俊一, 中沢弘基, *Euroclay'95*, Book of Abstracts, 152-153 (1995)
- Intercalation of N-alkylammonium chloride into swelling fluoro-mica. 田村堅志, 藤田武敏, 中沢弘基, *Euroclay'95*, Book of Abstracts, 128-129 (1995)
- Smectite crystals: Mg-content dependency of formation at high pressure and high temperature. 山田裕久, 中沢弘基, *Euroclay'95*, Book of Abstracts, 9-10 (1995)
- Low temperature pressure sintering of apaite-colagen complex. 藤井和子, 末次 寧, 田中順三, 広田和士, *Proc. 12th Japan-Korea Seminar on Ceramics* 485 (1995)
- Diamond formation in the graphite-MgO-H<sub>2</sub>O system. 山田裕久, 赤石 実, 山岡信夫, *The 3rd NIRIM International Symposium on Advanced Materials*, Tukuba (1996)
- Crystallization of aluminosilicate macromolecules. 中沢弘基, *Sapporo Conference on the Chemistry of clays and clay minerals*, Sapporo, Japan (1996)
- Stability of smectite in montmorillonite-stevensite system. 山田裕久, 吉岡克昭, 中沢弘基, *Sapporo Conference on the Chemistry of clays and clay minerals*, Sapporo, Japan (1996)
- Exfoliating-reassembling process of colloidal Li-taeniolite. 田村堅志, 佐々木高義, 山田裕久, 中沢弘基, *Sapporo Conference on the Chemistry of clays and clay minerals*, Sapporo, Japan (1996)
- Can allophane discriminate between optical isomers of aminoacid? 橋爪秀夫, B. K. G. Theng, *Sapporo Conference on the Chemistry of clays and clay minerals*, Sapporo, Japan (1996)
- Adsorption of alanine by allophane. 橋爪秀夫, B. K. G. Theng, *Australia and New Zealand National soil Conference* (1996)
- Stability of smectites in beidellite-saponite system. 山田裕久, 吉岡克昭, 田村堅志, 藤井和子, 中沢弘基, *11th Int. Clay Conf.*, Ottawa, Canada (1997)
- Allophane and smectite as macromolecules. 中沢弘基, *11th Int. Clay Conf.*, Ottawa, Canada, Abstracts A54 (1997)
- Hydration behavior of a high crystallinity smectite in stevensite-montmorillonite system. 田村堅志, 山田裕久, 中沢弘基, *11th Int. Clay Conf.*, Ottawa, Canada (1997)
- Possible discrimination between D- and L-alanine dimers by allophane. 橋爪秀夫, B. K. G. Theng, *11th Int. Clay Conf.*, Ottawa, Canada (1997)
- Synthesis and characterization of hectorite-guaternary amine hybrid. 藤井和子, 林 繁信, 小野田義人, 丹所正孝, 中沢弘基, *11th Int. clay*

- conf., Ottawa, Canada (1997)
- A large volume belt-type high pressure apparatus in the 10GPa region. 赤石 実, 山岡信夫, 山田裕久, International Pressure Calibration Workshop, Misasa, Japan (1997)
- Formation of diamond in the MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-graphite system. 山田裕久, 赤石 実, 山岡信夫, Inter. Conf. on High Pressure Sci. Tech., Kyoto, Japan (1997)
- Synthesis of diamond from graphite in the presence of AgCO<sub>3</sub>. Sun, L., 赤石 実, 山岡信夫, 山田裕久, 中野智志, Inter. Conf. on High Pressure Sci. Tech., Kyoto, Japan (1997)
- Diamond synthesis from graphite-fluid phase system. 赤石 実, L. Sun, 山岡信夫, 山田裕久, Inter. Conf. for Hard Material, Edinburgh, UK (1997)
- ESR and optical studies on silver clusters in sodalites and zeolite rho. Michalik, J., J. Sadlo, T. Kodaira, 下村周一, 山田裕久, Pulse Investigation in Chemistry, Biology and Physics, Szczyrk, Poland (1997)
- ESR and optical studies on silver clusters in sodalite and zeolite rho. Michalik, J., J. Sadlo, T. Kodaira, 下村周一, 山田裕久, 6th Meeting of the Benelux ESR Soc., Antwerp, Belgium (1998)
- Self-organized clusters in dilute allophane suspensions. 中沢弘基, Inter. Mineral. Acc. Toronto, Canada (1998. 9)
- Adsorption of L-alanine monomer, dimer, trimer, tetramer and pentamer by some allophanes. 橋爪秀夫, B. K. G. Theng, 9th Inter. Symp on water-rock interaction, Place (1998)
- Self-organization of phosphoric derivatives of allophane, 中沢弘基, 9th Euroclay Conf. '99, Krakow, Poland, Abstracts 115 (1999)
- Silver atoms and clusters in imogolite fibers. 山田裕久, J. Michalik, 下村周一, 内田吉茂, 9th Euroclay Conf. '99, Krakow, Poland, (1999)
- Paramagnetic silver clusters in sodalites with oxyanion. Michalik, J., 山田裕久, J. Sadlo, 下村周一, 竹之内智, 内田吉茂, 9th Euroclay Conf. '99, Krakow, Poland (1999)
- Paramagnetic silver clusters in sodalite. Michalik, J., J. Sadlo, 下村周一, 山田裕久, Workshop: Spectroscopy of transition metal ions on surfaces and defects sites in solids, Nieuwpoort, Belgium (1999)
- ### 7. 3 特許出願
- 粘土-フミン酸複合多孔体およびその製造方法(1995), 特願平7-103111号  
中沢弘基, 下条芳範
- 無機質フィラー含有樹脂組成物の製造方法(1995), 特願平7-108667号  
中沢弘基, 藤田武敏, 細川輝夫, 井上浩文, 田村堅志
- 無機質フィラー含有エラストマーの製造方法および複合樹脂材料 (1995), 特願平7-108668号  
中沢弘基, 藤田武敏, 細川輝夫, 井上浩文, 田村堅志
- 流動試料法 X 線回折装置 (1995), 特許第2718468号  
中沢弘基, 下村周一
- ポリマー重合触媒 (1995), 特願平7-269296号  
山田裕久, 中沢弘基, 西浜修二, 大野和久, 熊谷重則
- 親油性無機充填材および複合樹脂組成物(1995), 特願平7-248167号  
山田裕久, 中沢弘基, 田村堅志, 細川輝夫, 井上浩文, 茂木義博
- 粘土多孔体の製造方法 (1995), 特願平7-314868号  
中沢弘基, 太田俊一
- 粘土複合多孔体とその製造方法 (1995), 特願平7-314869号  
中沢弘基, 太田俊一
- 粘土多孔体の製造方法 (1996), 特願平8-136612号  
中沢弘基, 太田俊一, 黒坂恵一
- 曲面を構成する多孔質セラミックス体の製造方法(1997)  
特願平9-23455  
中沢弘基, 太田俊一
- 粘土/有機複合体湿度センサー (1999), 特願平11-352440  
橋爪秀夫
- ### 7. 4 受賞
- 井上春成賞  
中沢弘基, 平成10年 7 月  
(X 線導管による走査型 X 線分析顕微鏡の発明と実用化, 堀場厚堀場製作所社長堀場厚と連名)  
発明賞 (日本発明協会全国発明表彰)

中沢弘基，平成11年 6 月

(X 線導管を用いた走査型 X 線分析顕微鏡の発明，  
野崎浩司と連名)

---

発 行 日      平成12年 5 月22日

無機材質研究所研究報告書第109号

珪酸塩マクロモレキュル

編集・発行      科学技術庁   無機材質研究所

〒305-0044   茨城県つくば市並木1丁目1番

電 話   0298-51-3351

F A X   0298-52-7449

---