

## 《解説》

## 層状粘土鉱物および層間化合物の固体NMR

林 繁 信

物質工学工業技術研究所

固体NMRを用いて、層状粘土鉱物及びその層間化合物における局所構造を調べた研究を紹介する。層状粘土鉱物としてはカオリナイトを取り上げる。 $^{29}\text{Si}$  NMRスペクトルからは結晶学的に非等価な2種類のサイトの存在が確認され、 $^{27}\text{Al}$  NMRスペクトルからも2種類の6配位Al原子の存在が示された。 $^1\text{H}$ 広幅NMRからは水酸基が空間的に固定されていることが示された。 $^1\text{H}$  CRAMPS NMRスペクトルから得られた化学シフト値はカオリナイトの水酸基が塩基性であることを示した。天然のカオリナイトは $\text{Fe}^{3+}$ などの常磁性不純物を含んでおり、これらの不純物はNMRスペクトルの線幅や緩和時間に大きな影響を与える。熱処理を加えたカオリナイトのNMRスペクトルからは、脱水過程における残留水酸基の分布、Al原子の配位数の変化などを知ることができる。層間化合物のNMRからは、インターカレーションによるホストの構造変化、ゲスト分子のサイト及び運動などについて知ることができる。ただし、サイトや運動を確定するためにはまだ今後の研究を必要としている。

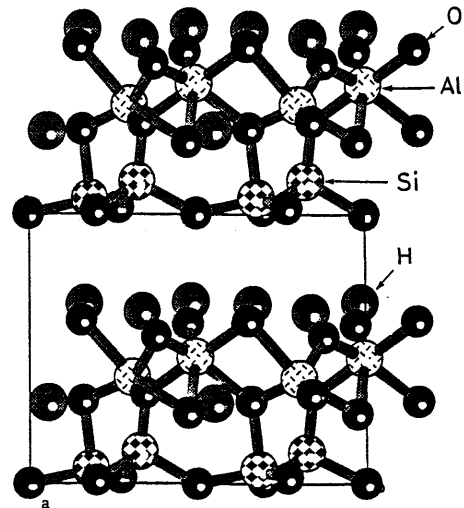
## 1. はじめに

Lippmaaら<sup>1,2)</sup>及びKlinowskiら<sup>3)</sup>のグループが、ケイ酸塩やアルミノケイ酸塩の $^{29}\text{Si}$ 固体高分解能NMRスペクトルの研究を発表して以来、これらの物質の局所構造を調べる上でNMRは非常に有力な手段となった。まだ、それから10年程度しか経っていないが、特にゼオライトについては膨大な報告がなされている<sup>4)</sup>。

ここでは、層状ケイ酸塩である粘土鉱物を取り上げ、我々の研究を交えて固体NMRを用いた研究について紹介したい。粘土鉱物は、その層間に小さな有機分子などをインターカレートすることができる。固体NMRを用いることにより、ホストの構造のみならず、ゲスト分子の動的挙動についても調べることができる。

## 2. 粘土鉱物の固体NMR

カオリン鉱物は最も代表的な粘土鉱物であり、2八面体型1:1層が積み重なった構造を持つ。組成式は $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ で表される。カオリン鉱物には、積層の違いにより、カオリナイト、ディッカイト、ナクライトの3種類のポリタイプが存在する。図1にカオリナイトの構造図を示した。水素以外の原子位置はほぼ確定しているが、水素の位置に関しては、まだ確定しているとはいえない<sup>6,7)</sup>。

図1 カオリナイトの構造<sup>5)</sup>

## 2.1 カオリナイトの構造

固定NMRから得られる構造的知見についてカオリナイトを例にとって紹介したい。カオリナイトは、Si, Al, O, Hの4種類の元素から成っており、そのうち、Si, Al, Hの3種類はNMR測定が比較的容易にできる。

## 2.1.1 Si原子の環境

図2に、関白カオリナイトの固体高分解能 $^{29}\text{Si}$  NMRスペクトルを示した。クロスポーラリゼーション

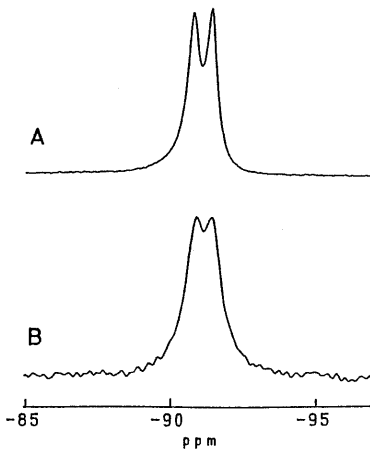


図2 関白カオリナイトの $^{29}\text{Si}$  CP/MAS NMR スペクトル<sup>5)</sup>

測定周波数：(A) 79.496 MHz, (B) 39.683 MHz.

オン(CP), 双極子デカップリング(DD), マジック角回転(MAS)を併用して測定したスペクトルである。テトラメチルシラン基準で約-91 ppmに2つのピークが観測される。結晶構造及び化学シフト値から、2つのピークとも非架橋酸素を1つ持つ $\text{SiO}_4$ 四面体に帰属される。架橋酸素はいずれも2つのSi原子の間を架橋している。このようなSi原子を通常 $\text{Q}^3$  (0Al)と略記する。

カオリナイト, ディッカイト, ナクライトに2つのピークが観測されることは, Barronらが見つけている<sup>9)</sup>。ただ, ピークが分裂する原因としてはいくつかの可能性があり, 図2に示したような磁場強度を変えた測定を行うとその原因をはっきりさせることができる。Aに対しBでは磁場強度(測定周波数に相当する)を半分にしているがピーク位置は変化しない。このことは, ピークの分裂が化学シフトの違い, 即ち, Si原子のおかれていた環境の違いによるものであることを意味する。このことから, カオリナイトには結晶学的に非等価な2つのサイトが存在すると結論できる。X線及び中性子構造解析の結果も2つのサイトの存在を示しており, NMRの結果と一致する。Thompsonらは, 層間の水素結合が2つのサイトの存在の原因であると推定している<sup>9, 10)</sup>。

図2でもう1つ特徴的なことは, 磁場強度が下がるとピーク分離が悪くなることである。各ピークの線幅が広がるためであるが, この線幅の磁場依存性から線幅の原因を知ることができる。線幅の原因と

して, 化学シフトの分布, 常磁性不純物の影響,  $^{29}\text{Si}$ - $^{27}\text{Al}$ 間の双極子-双極子相互作用が考えられるが, 分解能の低下をもたらした原因は $^{29}\text{Si}$ - $^{27}\text{Al}$ 間の双極子-双極子相互作用である。このようにAl原子が近傍に存在する場合には, 高磁場下で測定した方が分解能が向上する。ゼオライトなどのアルミノケイ酸塩の測定を行う場合はこのことを念頭に入れておいた方がよい。

### 2.1.2 Al原子の環境

$^{27}\text{Al}$ の天然存在比は100%であり, 比較的短時間にスペクトルの測定ができる。図3に, 関白カオリナイトの $^{27}\text{Al}$  DD/MAS NMR スペクトルを示した。双極子デカップリング(DD)とマジック角回転(MAS)を行ってスペクトルの高分解能化をはかっている。図2と同じように磁場強度を変えて測定したスペクトルを示した。Aは, 測定周波数104.263 MHzのスペクトルであり, 1 M  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液基準で0 ppm付近にシグナルが観測される。この化学シフト値はAl原子が6個の酸素原子に配位されていることを示しており, 当然のことながら図1の構造と一致している。Bは52.051 MHzで測定したスペクトルであるが, Aに比べ, 線幅が広がりシグナルの重心が低周波数側(図の右方向)へシフトしている。また, シグナルが非対称形をしている。Bのスペクトルを見ていくつかの成分の重なりと即断してはいけない。 $^{27}\text{Al}$ 核は, スピン量子数 $I$ が $7/2$ であり, 核四極モーメントを持っている。このような核スピンは, 原子核周辺の電子のつくる電場と静電相互作用する(核四極相互作用と呼ぶ)。図3に現わ

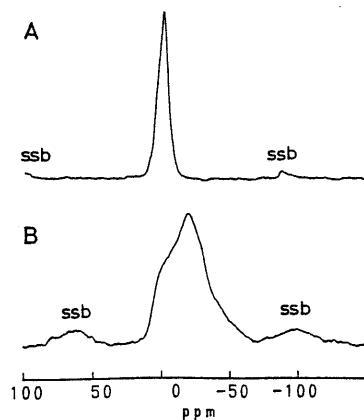


図3 関白カオリナイトの $^{27}\text{Al}$  DD/MAS NMR スペクトル<sup>5)</sup>

測定周波数：(A) 104.263 MHz, (B) 52.051 MHz.

れているスペクトルの磁場依存性及び線形はすべて核四極相互作用の2次の効果に起因するものである。線幅を狭くして高分解能化をはかりたければ高磁場、核四極相互作用の効果を見積りたければ低磁場で測定した方がよい。

図3の線形を解析することにより、化学結合を反映したAl原子周辺の電場に関する知見が得られる。線形をコンピュータシミュレーションした結果、等強度の2つの成分からできていることが示された。X線回折の結果もAl原子に2種類存在することが示されており、矛盾しない結果が得られた。核四極相互作用の2次の効果が観測されたことは、 $\text{AlO}_6$ 八面体が正八面体から歪んだ形をしていることを示している。

### 2.1.3 水素原子の環境

$^1\text{H}$ は、天然存在比がほぼ100%であり、しかも核磁気回転比が大きい(同一強度の磁場下で共鳴周波数が高いことに相当する)ため、最も感度の高い核種である。線幅の広いシグナルをそのまま測定する広幅NMRの測定は古くから行われている。図4Aに、カオリナイトの $^1\text{H}$ 広幅NMRスペクトルを示した。約30 kHzの線幅を示すガウス型の成分と約1 kHzの線幅のローレンツ型の成分が観測される。前者が水酸基、後者が吸着水に帰属される。カオリナイトの場合、層間に水分子が入らないため、外表面に吸着した水に帰属される。狭い成分は、室温で真空排気するだけで容易に消えてしまう。線幅は、分子運動の速さを反映している。水酸基はAl原子と結合して空間的に固定されている。このため、 $^1\text{H}$ スピンは他の $^1\text{H}$ スピン及び $^{27}\text{Al}$ スピンと双極子-双極子相互作用をして線幅を広げる。一方、水分子の方は表面上を動きまわっているため、双極子-双極子相互作用の平均化が起これ、線幅の狭いシグナルを与える。

このように広幅NMRのスペクトルからは分子運動に関する知見が得られるが、線幅があまりにも広いと化学シフト値を求めることは困難である。 $^1\text{H}$ 核の固体高分解能スペクトルの測定は、前述の $^{29}\text{Si}$ や $^{27}\text{Al}$ とは状況が異なり、同じ方法をとることができない。 $^1\text{H}$ スペクトルの線幅の大半は $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ 間の双極子-双極子相互作用に起因している。 $^1\text{H}$ 自身を観測しなければならぬため、 $^1\text{H}$ 核の双極子デカップリングは使えない。また、30 kHzの線幅を5 kHz程度のマジック角回転で完全に消すことも困難である。このような場合は、多重パルス法とマジック角

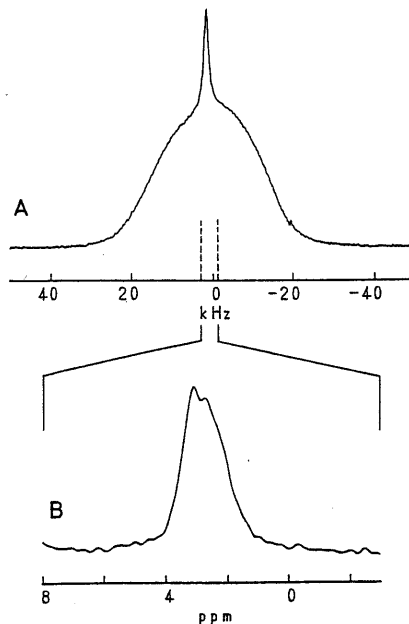


図4 関白カオリナイトの $^1\text{H}$  NMRスペクトル<sup>5)</sup>  
測定周波数 400.136 MHz.  
(A) 通常のシングルパルスによって測定したスペクトル、  
(B) CRAMPS法を用いた高分解能スペクトル。

回転法を併用したCRAMPS法を用いてスペクトルの高分解能化をはかる。前者で、 $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ 間の双極子-双極子相互作用による線幅を消去する。図4Bに、CRAMPS法を用いて測定したカオリナイトの固体高分解能スペクトルを示した。約600 Hzの線幅になり、化学シフト値がテトラメチルシラン基準で2.8 ppmと決めることができる。水素原子の酸性度が高いほど化学シフト値は大きくなる。2.8 ppmという値はこの水酸基が塩基性であることを示している。結晶学的には4種類の水素原子が存在するが、 $^1\text{H}$ スペクトルの化学シフト範囲が狭いこともあってシグナルとしては1つのみ観測された。

Yesinowskiらは、水酸基の濃度が低い鉱物について $^1\text{H}$  MAS NMRスペクトルの測定を行っている<sup>11)</sup>。彼らは、水素結合が強いほど化学シフト値が大きくなると報告している。

### 2.1.4 不純物とNMR

天然の鉱物は多くの場合不純物を含んでいる。この不純物は構造的な欠陥となり、多量に含まれている場合は結晶性の低下となる。結晶性が低下すれば、局所構造も乱れていると考えられるので化学シフトの分布が広がり、NMRスペクトルの線幅が広がる。

不純物のなかでも常磁性不純物はNMR測定に大きな影響を与える。常磁性不純物のごく近傍の核ス

ピンは、常磁性不純物の持つ電子スピンとの大きな双極子-双極子相互作用のため観測できなくなる。また、ある程度離れた位置の核スピンも線幅が多少広がる。常磁性不純物が多いと試料自身の磁化率も大きくなり、これがやはりNMRシグナルの線幅を広げる。

常磁性不純物は、スペクトルの形以上に核スピンの緩和時間に大きな影響を与える。緩和時間はスペクトルを実際に測定する際非常に重要なパラメータである。NMRは感度の悪い測定法であるため、かならずといってよいほどシグナルの積算を行う。シグナルの積算を行う際、緩和時間以上に速く積算をしようとしてもシグナルが飽和してしまい、積算効率率は上がらない。パルス照射後、充分時間をおいて核スピンを緩和させてから、再度パルスを照射しなければならない。

カオリナイトの場合は、 $Fe^{3+}$ が $Al^{3+}$ を置換して入り込む。この $Fe^{3+}$ が核スピンの緩和中心となる。この $Fe^{3+}$ に相当するESRシグナルの強度と $^1H$ 核のスピナー格子緩和時間の逆数を種々のカオリナイトについてプロットすると、図5に示すようによい相関関係が得られる。このような関係は、 $^{27}Al$ 、 $^{29}Si$ 核についても得られ、カオリナイトにおけるどの核種も常磁性不純物によって緩和していることが結論される。ただし、 $^1H$ 、 $^{27}Al$ 核においてはスピナー拡散が緩和に寄与しており、その拡散速度が緩和の律速過程となっているのに対し、 $^{29}Si$ 核ではスピナー拡散が働かなく $^{29}Si$ 核と電子スピンとの双極子-双極子相互作用で直接緩和する。このため、 $^1H$ 、 $^{27}Al$ に比べ、 $^{29}Si$ 核のスピナー格子緩和時間は非常に長い。図2にスペクトルを示した関白カオリナイトの場合、 $^{29}Si$ 核の平均緩和時間は1000秒のオーダーである。図2ではクロスポーラリゼーションを行ってシグナルの飽和を避けているが、通常のシグナルパルスで $^{29}Si$ を直接励起して観測するとシグナルの飽和が起きる。図6にその結果を示した。B、Cと繰り返し時間を短くするにつれて線幅が広がっていく。これは、繰り返し時間を短くするにつれて、緩和時間の短い $^{29}Si$ 核のみを観測しているためである。このような $^{29}Si$ 核は常磁性不純物との距離が比較的近いとその相互作用も大きく、それが線幅の広がりとなってスペクトル上に現われる。

鉱物のNMR測定、特に $^{29}Si$ 核の測定の際には、緩和時間が非常に長い試料もあることを念頭におく必要がある。全体の一部の核スピンのみを観測して

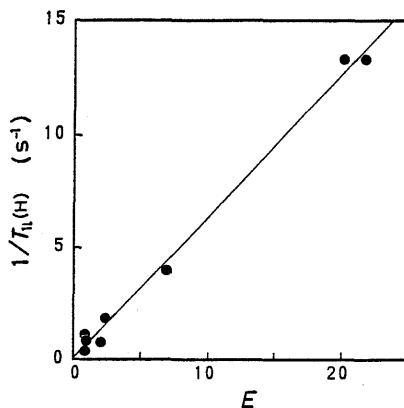


図5  $g=4.1$ のESRシグナルの強度と $^1H$ 核のスピナー格子緩和速度の相関関係<sup>12)</sup>

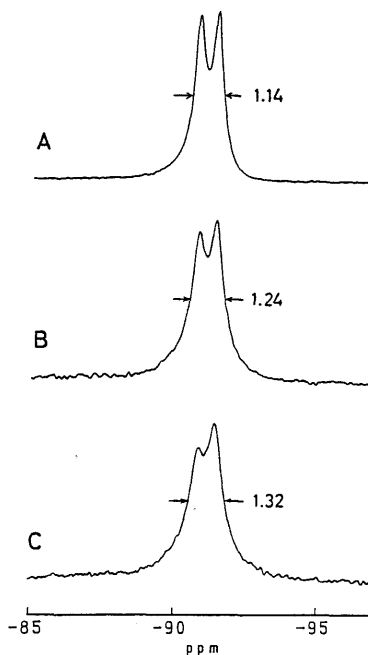


図6 関白カオリナイトの $^{29}Si$  MAS NMRスペクトル<sup>12)</sup>

測定周波数 79.496 MHz. (A) CP/MAS, (B, C) DD/MAS. パルス繰り返し時間: (B) 100 s, (C) 5 s.

いながら全体の構造を議論することはできない。

### 2.2 熱処理によるカオリナイトの構造変化

カオリン鉱物は、加熱処理することにより、500~700℃で脱水してメタカオリンに変化し、さらに1000℃でムライトとクリストバライトに変化する。脱水過程については $^1H$ 広幅NMRを用いた研究が

なされている<sup>13,14</sup>。線幅の解析から、脱水は1層ごとに行進し、さらに脱水が進行すると脱水されていない領域が島状に残ることが示された。

一方、<sup>29</sup>Si 及び <sup>27</sup>Al 核の固体高分解能 NMR によって Si 及び Al 原子の局所構造が調べられている<sup>15~21</sup>。<sup>29</sup>Si スペクトルは加熱処理によって線幅の広いシグナルを示すようになる。この広い線幅は非晶質構造を反映している。<sup>27</sup>Al スペクトルからは Al 原子の配位数の変化を知ることができる。図7に、加熱処理によるカオリナイトの <sup>27</sup>Al スペクトルの変化を示した。未処理の試料では 0 ppm 付近に 6 配位の Al が観測されるが、500°C 付近で 5 配位の Al (28 ppm) と 4 配位の Al (57 ppm) が現われる。800°C 付近までは 6 配位の Al が減少し、4 配位と 5 配位の Al が増加する。それ以上の温度になると、5 配位の Al が減少し、4 配位と 6 配位の Al が増加

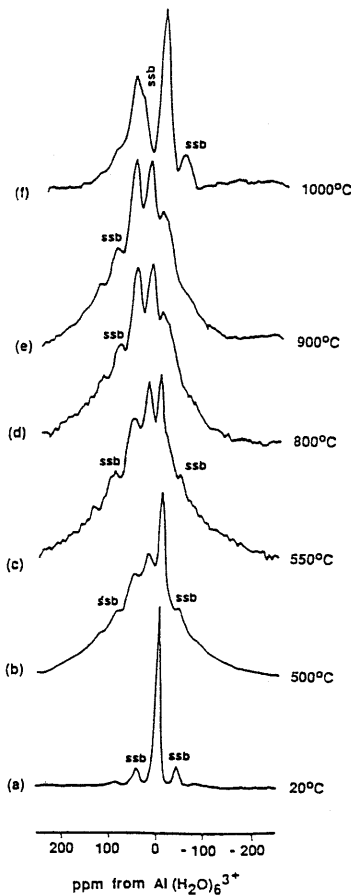


図7 加熱処理後のカオリナイトの <sup>27</sup>Al MAS NMR スペクトル<sup>20</sup>  
測定周波数：104.2 MHz.

する。1000°C では 4 配位と 6 配位の Al のみが観測される。

このように局所構造についてある程度の知見が得られるが、非晶質構造に起因する広い線幅のため、構造ユニットを組み上げるのは困難である。

### 3. 層間化合物の固体 NMR

カオリン鉱物は、ホルムアミド、ヒドラジン、酢酸カリウム、ジメチルスルホキシド、尿素などと直接反応して層間にインターカレートする<sup>22</sup>。また、ニトロベンゼン、アセトニトリル、グリコール、長鎖アルキルアミンなども、先にインターカレートした別の化合物を置換する形でインターカレートすることができる。ゲスト分子をインターカレートすることで層間隔は広がる。

Thompson は、カオリナイトにホルムアミド、ヒドラジン、ジメチルスルホキシド、ピリジン-N-オキシドをインターカレートさせ、<sup>29</sup>Si 及び <sup>13</sup>C NMR スペクトルを測定した<sup>23</sup>。図8に、<sup>29</sup>Si CP/MAS NMR スペクトルを示した。インターカレートすることによってピーク位置が低周波数側(図の右方向)にシフトし、しかも全体の線幅が狭くなる。ホスト側のカオリナイトとゲスト分子の相互作用が弱くなるにつれて低周波数側にシフトする傾向がある。また、図2に示したように Si 原子には 2 つの非等価

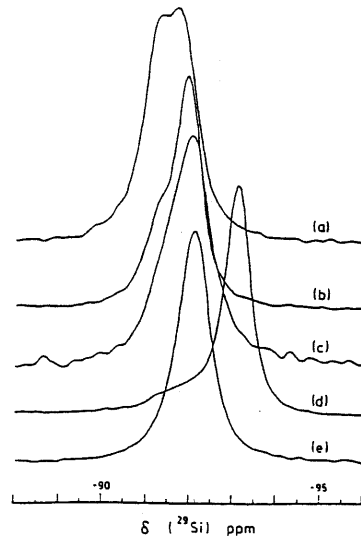


図8 <sup>29</sup>Si CP/MAS NMR スペクトル<sup>23</sup>  
測定周波数：59.61 MHz. (A) 未処理のカオリナイト、(b)ホルムアミド、(c)ヒドラジン、(d)ジメチルスルホキシド、(e)ピリジン-N-オキシドをインターカレートしたカオリナイト。

なサイトがあったが、インターカレーションによつてすべてのSi原子の環境がほぼ等しくなる。

図9に、ジメチルスルホキシドをインターカレートしたカオリナイトの $^{13}\text{C}$ スペクトルを示した。3本のピークが観測される。43.7 ppm及び42.5 ppmの2つのピークは層間にインターカレートしたジメチルスルホキシド分子のメチル基のシグナルである。一方、40.3 ppmのピークは外表面に吸着した分子のシグナルである。DD/MASに比べてCP/MASスペクトルの方で40.3 ppmのピーク強度が著しく減少しているのは、外表面に吸着したジメチルスルホキシド分子が非常に速い分子運動をしているためである。クロスポーラリゼーション(CP)法は $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ 間の双極子-双極子相互作用を通して $^{13}\text{C}$ シグナルを励起する。分子運動が速いと $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ 間の双極子-双極子相互作用が平均化されてしまいCPが有効に働かない。

カオリナイトにインターカレートしたホルムアミド、ピリジン-N-オキシドとも $^{13}\text{C}$ スペクトルには1種類の分子からのシグナルしか観測されない。一方、インターカレートしたジメチルスルホキシドの

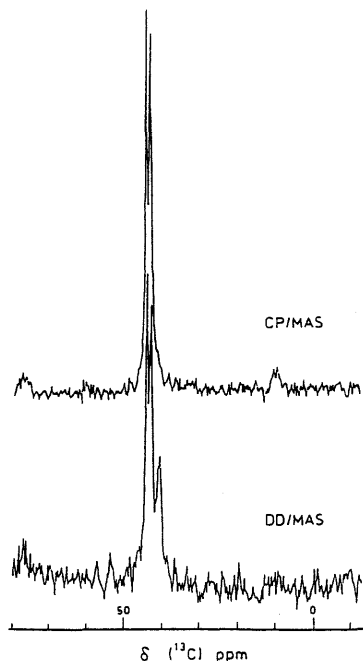


図9 ジメチルスルホキシドをインターカレートしたカオリナイトの $^{13}\text{C}$  MAS NMR スペクトル<sup>23)</sup>

測定周波数 75.46 MHz.

メチル基からは2本のシグナルが観測される。非等価な2つのメチル基の存在は結論できる。しかし、分子内の2つのメチル基が非等価なのか、2つの非等価な分子が存在するのかは確定できない。

$^2\text{H}$  NMRは分子運動を調べる有力な手法であり、スペクトルの線形の温度変化をシミュレーションスペクトルの線形と比較することにより分子運動のモードや速さを推定することができる。Duerらは、重水素化ジメチルスルホキシドをカオリナイトにインターカレートさせて、 $^2\text{H}$  NMRスペクトルの測定を行った<sup>24)</sup>。線形を解析した結果、運動のモード及び速さの異なる2つのメチル基の存在が確認されたが、運動のモデルとして最低3種類が提案されいづれも実験結果を満足した。さらに、彼らは、固体2次元 $^2\text{H}$ 交換NMR法を用いて運動のモードの決定を試みた<sup>25)</sup>。その結果、2つの非等価な分子の存在を仮定した方がよいという結論を得た。しかし、彼らのモデルはX線及び中性子回折による構造解析から得られたモデル<sup>26)</sup>とは合いいれないものとなっている。

ジメチルスルホキシド類似の化合物であるジメチルセレンオキシド( $\text{CH}_3)_2\text{SeO}$ もカオリナイトにインターカレートさせることができる。層間隔の異なる3種類のインターカレーション化合物ができる。Raupachらは、ジメチルセレンオキシドをインターカレートさせたカオリナイトの構造を、 $^{77}\text{Se}$ 、 $^{13}\text{C}$  NMR、赤外分光、X線回折で調べた<sup>27)</sup>。得られた構造モデルを図10に示した。ジメチルスルホキシドをインターカレートした化合物と構造的に類似している、11.26 Åの層間隔を持つ化合物は、C面中心の対称性を示し、すべてのジメチルセレンオキシドが等価である。 $^{77}\text{Se}$  NMRスペクトルにはシグナルが1本のみ観測される。分子内の2つのメチル基は非等価であり、 $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルにはシグナルが2本観測される。

層間隔が11.38 Å及び10.95 Åの化合物では、 $^{77}\text{Se}$ 、 $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルともにシグナルが1本のみ観測される。ただし、 $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルの線幅は広がる。赤外分光及びX線回折の結果と考え合わせると、11.38 Å化合物は2つのジメチルセレンオキシド分子が鏡面対称をもって存在している構造をとり、10.95 Åの化合物では分子が層面に平行に配列した構造をとっていると推定される。

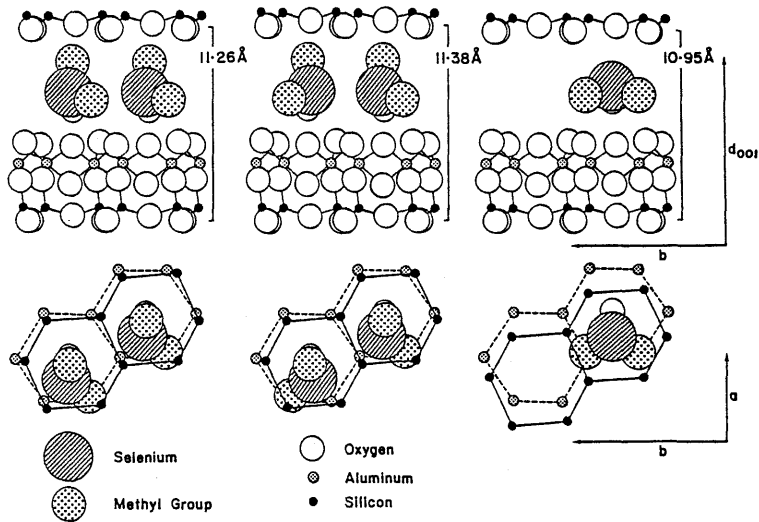


図10 ジメチルセレンオキシドをインターカレートしたカオリナイトの構造モデル<sup>27)</sup>

#### 4. おわりに

固体NMRを用いた層状粘土鉱物及び層間化合物の構造に関する研究を紹介した。NMRは原理的に原子周辺の局所構造を調べる手段であり、X線及び中性子回折、赤外分光などの他の構造解析手法と相補的に用いることが望まれる。ただし、層間化合物においてホスト、ゲストを選択的に観測できる点や、ゲスト分子の運動を調べることのできる点は固体NMRの特徴である。

本稿ではカオリナイトを中心に取上げたが、カオリナイト以外にも多くの種類の層状粘土鉱物がある。それらについても固体NMRを用いた研究は行われているが、現時点ではカオリナイトが最も研究がなされている粘土鉱物である。それでも層間における水素結合の性質、ゲスト分子の挙動などまだ不明な点が多い。他の新しい測定手法や、計算化学的手法の導入などともに、最近進展の著しい固体NMRにおける新しいテクニックにより、徐々にそのベールが剥かれていくものと期待している。

#### 文 献

- 1) E. Lippmaa, M. Maegi, A. Samoson, G. Engelhardt, A.-R. Grimmer, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4889 (1980).
- 2) E. Lippmaa, M. Maegi, A. Samoson, M. Tarmak, G. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4992 (1981).
- 3) J. Klinowski, J. M. Thomas, C. A. Fyfe, J. S. Hartman, *J. Phys. Chem.*, **85**, 2590 (1981).
- 4) G. Engelhardt, D. Michel, *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, John Wiley & Sons (1987).
- 5) S. Hayashi, T. Ueda, K. Hayamizu, E. Akiba, *J. Phys. Chem.*, **96**, 10922 (1992).
- 6) D. L. Bish, R. B. Von Dreele, *Clays Clay Miner.*, **37**, 289 (1989).
- 7) R. A. Young, A. W. Hewat, *Clays Clay Miner.*, **36**, 225 (1988).
- 8) P. F. Barron, R. L. Frost, J. O. Skjemstad, A. J. Koppi, *Nature (London)*, **302**, 49 (1983).
- 9) J. G. Thompson, *Clays Clay Miner.*, **32**, 233 (1984).
- 10) J. G. Thompson, P. F. Barron, *Clays Clay Miner.*, **35**, 38 (1987).
- 11) J. P. Yesinowski, H. Eckert, G. R. Rossman, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1367 (1988).
- 12) S. Hayashi, T. Ueda, K. Hayamizu, E. Akiba, *J. Phys. Chem.*, **96**, 10928 (1992).
- 13) M. C. Gastuche, F. Toussaint, J. J. Fripiat, *Clay Miner. Bull.*, **5**, 227 (1963).
- 14) C. Otero-Arean, M. Letellier, B. C. Gerstein, J. J. Fripiat, Proc. Int. Clay Conf., Bologna and Pavia, 1981, ed by Van Olphen, F. Veniale, Elsevier, Amsterdam, p. 73 (1982).
- 15) R. H. Meinhold, K. J. D. MacKenzie, I. W. M. Brown, *J. Mater. Sci. Lett.*, **4**, 163 (1985).
- 16) T. Watanabe, H. Shimizu, K. Nagasawa, A. Masuda, H. Saito, *Clay Miner.*, **22**, 37 (1987).
- 17) J.-P. Gilson, G. C. Edwards, A. W. Peters, K. Rajagopalan, R. F. Wormsbecher, T. G. Roberie, M. P. Shatlock, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 91.
- 18) J. Sanz, A. Madani, J. M. Serratos, J. S. Moya, S. Aza, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, C-418 (1988).
- 19) J. F. Lambert, W. S. Millman, J. J. Fripiat, *J. Am.*

- Chem. Soc.*, **111**, 3517 (1989).
- 20) J. Rocha, J. Klinowski, *Phys. Chem. Miner.*, **17**, 179 (1990).
- 21) J. Rocha, J. Klinowski, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **29**, 553 (1990).
- 22) S. Olejnik, A. M. Posner, J. P. Quirk, *Clay Miner.*, **8**, 421 (1970) 及びその引用文献.
- 23) J. G. Thompson, *Clays Clay Miner.*, **33**, 173 (1985).
- 24) M. J. Duer, J. Rocha, J. Klinowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6867 (1992).
- 25) M. J. Duer, J. Rocha, *J. Magn. Reson.*, **98**, 524 (1992).
- 26) J. G. Thompson, C. Cuff, *Clays Clay Miner.*, **33**, 490 (1985).
- 27) M. Raupach, P. F. Barron, J. G. Thompson, *Clays Clay Miner.*, **35**, 208 (1987).

### Solid-state NMR Study of Layered Clay Minerals and Their Intercalation Compounds

Shigenobu HAYASHI

National Institute of Materials and Chemical Research

Solid-state NMR studies of layered clay minerals and their intercalation compounds are reviewed. Kaolinite is treated as a representative of the clay minerals in this article.  $^{29}\text{Si}$  NMR spectra confirm the presence of two inequivalent Si sites, and  $^{27}\text{Al}$  NMR spectra also suggest the presence of two inequivalent Al sites.  $^1\text{H}$  wide-line NMR spectra demonstrate rigidity of the hydroxy groups. The  $^1\text{H}$  chemical shift obtained by use of the CRAMPS technique indicates the basic nature of the hydroxyl groups. Natural kaolinites contain a considerable amount of paramagnetic impurities such as  $\text{Fe}^{3+}$ , which have a great effect on the linewidth of the NMR spectrum and the nuclear relaxation time. NMR studies of heat-treated kaolinite samples give us information on spatial distribution of residual hydroxyl groups in the dehydroxylation process and change in the coordination number of Al atoms. NMR studies of the intercalation compounds present changes in the structure of the host lattice caused by the intercalation and the sites and the dynamics of guest molecules. However, further studies are necessary to specify the sites and the dynamics unequivocally.