

《解 説》

層状ポリケイ酸塩

— その特性と材料化への展望 —

小 菅 勝 典

資源環境技術総合研究所素材資源部珪素珪素材料研究室

層状ポリケイ酸塩は、詳細な結晶構造は未解明であるが、層間にシラノール基を持つこと、8員環などのマイクロポアが存在すること、骨格中にアルミニウム等を含まないこと、またイオン選択性などの点において粘土鉱物と異なっていることから、層間を利用した材料合成のための新規ホスト化合物として期待される。

本解説では、層状ポリケイ酸塩の合成、脱水・復水に伴う構造安定性、イオン交換に伴う粒子の分散、ガス吸着特性による微細構造の検討結果並びにインターカレーションによる高耐熱性シリカ架橋多孔体の作製に関して紹介する。

1. はじめに

層状化合物はインターカレーションのホスト化合物として、新規な多孔体や触媒を始めとした機能性材料への応用が期待されている。スメクタイトおよびマイカ等の粘土鉱物はその代表的な化合物であるが、層間を利用した材料合成ではゲスト並びにホストの選択が重要な課題である^{1~8)}。ホストの1つとして、層格子がSiO₄四面体だけから成る層状ポリケイ酸塩とその酸処理生成物である層状ポリケイ酸がある^{4~8)}。その中でマガディアイト^{9,10)}、ケニヤイト^{11,12)}が良く知られ、その他にカネマイト¹³⁾、マカタイト¹⁴⁾、アイライト^{15,16)}等がある。本誌にも紹介されているように¹⁷⁾、カネマイトからのメソポーラス物質の合成並びにその生成機構が無機合成化学分野においてホットな話題となっている¹⁸⁾。

本稿では、主にマガディアイト、ケニヤイトおよびその層状ポリケイ酸に関する筆者らの研究、合成、層間水の脱水・復水挙動に伴う層構造の安定性、ガス吸着特性およびイオン交換に伴う粒子分散現象並びにインターカレーションによるシリカ架橋多孔体の作製に関して紹介する。

2. 層状ポリケイ酸塩について

4種類の層状ポリケイ酸塩の化学組成と底面間隔の実測値を表1に示す^{19,20)}。この中でマカタイト

の結晶構造は解明されているが¹⁴⁾、他の化合物に関する詳細な結晶構造データは得られていない。Schwiegerらはアイライト、マガディアイト及びケニヤイトについて、²⁹Si-NMRスペクトルのQ³/Q⁴比とマカタイトの結晶構造を基に構造モデルを提案したが、底面間隔の計算値と実測値には大きな差違があった²¹⁾。Brandtらはこれを修正し、表1のように実験値と計算値が良く一致するモデルを提案した^{19,20)}。図1(a)および(b)にその構造モデルを示す。上向きおよび下向きそれぞれ2個、計4個のSiO₄四面体の基本ユニット(図1(a))から構成される単位シートが3枚積み重なってシリケート層を形成し、層間にはNa⁺イオンとそれに配位するH₂O分子が存在する(図1(b))。マカタイト、アイライトおよびケニヤイトのシリケート層は図1(a)に類似の単位シートがそれぞれ1.2および4枚積層していると考えられる。層間に突き出た頂点酸素の一部には水素イオンが結合しシラノール基と

Table 1 Experimental and calculated values of basal spacings for layered polysilicates.

Material	Composition			Experimental value, nm	Calculated value, nm	
	Na ₂ O	SiO ₂	H ₂ O	Basal spacing	Basal spacing	Width of unit layer
Makatite	2	8	10	0.91	0.907	0.573
Ilerite	1	8	10	1.12	1.118	0.856
Magadiite	1	12	10	1.56	1.546	1.284
Kenyaite	1	20	10	1.97	1.974	1.712

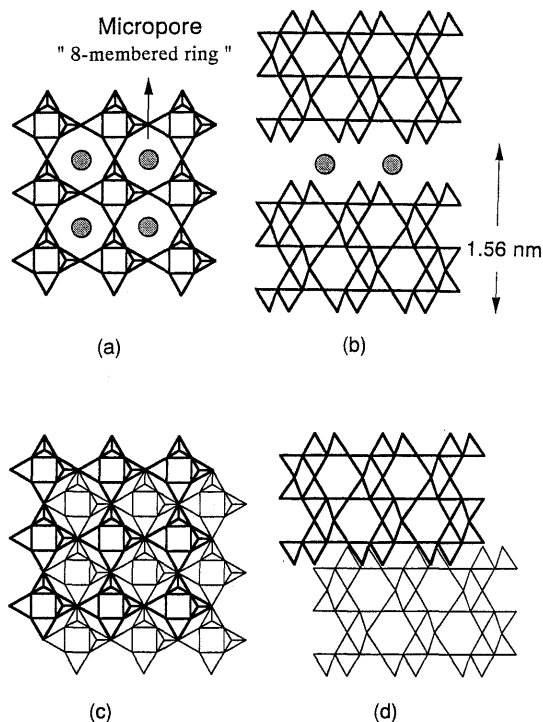


Fig. 1 Crystal model of (a), (b) magadiite by A. Brandt (1987), and (c), (d) H-magadiite. ○ Na⁺, △ SiO₄ tetrahedron.

して存在する。また、マガディアイトの構造中最も大きな径をもつマイクロポアが8員環としてc軸方向に存在する。Si-OとO-Oの結合距離をそれぞれ0.162 nm, 0.264 nmとすると、8員環の幾何学的直径は約0.37 nmである。一方、マガディアイトのAFM観察により、単位シートのSiO₄四面体の向きの組み合わせが図1と異なることが示唆されており²³⁾、層状ポリケイ酸塩の結晶構造の解明は今後さらに検討を要する課題である^{23, 24, 25)}。

マガディアイトから誘導される層状ポリケイ酸の構造を、図1(a)と(b)から類推し、図1(c)と(d)に示した。Brandtらがマガディアイトの脱水機構で述べた隣接のシリケート層の移動様式“great toothing”により上側のシリケート層の8員環に下側の層の4員環が噛み合った状態に対応していると考えられる²⁶⁾。ただし、層間のNa⁺イオンは除去されているので、隣接層は密着し底面間隔は1.12 nmを示す。また、層間のNa⁺イオンはK⁺, Li⁺, Ca²⁺など他の陽イオンと交換可能である。特に、H⁺で交換したものは前記の通り層状ポリケイ酸と呼ばれ、マガディアイトに対してはH-マガディアイトと表

記される。

したがって、層状ポリケイ酸塩は、①層状構造を呈する、②陽イオン交換性を示す、③アルカリ陽イオンの種類により底面間隔が変動するなどの点から、粘土鉱物に類似している。しかし、④構造内にアルミニウムを含まず、⑤層間にシラノール基が存在し、⑥アルカリイオンを酸処理によって除去すると結晶性の層状シリカ(層状ポリケイ酸)が生成し、⑦SiO₄四面体シートの独特な積み重さなりに起因して8員環などのマイクロポアが存在することから、構造や層間域の性質はゼオライトや粘土鉱物とは異なる新しいタイプのケイ酸塩と見ることができる。

層状ポリケイ酸塩の構造安定性、層間における脱水・復水挙動、イオン交換およびインターカレーションとそれに伴う形態制御、あるいはガス吸着現象など種々の物理化学的特性は、図1(a), (b)と図1(c), (d)に描いた2つの構造モデルと、両者間の可逆的な変化によって説明することが可能である。

3. 合成

層状ポリケイ酸塩はアルカリ塩湖に特有の鉱物であり、マガディアイトが1967年ケニアのマガディ湖で発見され、ついでケニアアイト、マカタイトの存在が知られるようになった^{27, 28)}。しかし、高純度のものを大量に確保することは難しく、アイライトは自然界では確認されていない。このため層状ポリケイ酸塩の基礎的特性並びに応用研究を行う際には、Lagaly等の方法^{9, 11, 12)}により100℃付近で数週間かけて合成するのが一般的である。

短時間で結晶性の高い純粋相を作製するには水熱合成が有用であるが、生成過程が非晶質シリカの溶解・析出反応に支配されるため、合成条件はシリカ原料の種類および反応温度やNaOH濃度に大きく左右される^{4, 11, 29)}。湿式法で得られた非晶質シリカを使用し、SiO₂, NaOH, H₂O懸濁液(混合モル比=1:0.23:18.5)からマガディアイトは150℃, 24時間で生成するが、ケニアアイトは200℃を要することが分かった²⁹⁾。さらに、前者の生成では1-ブタノールの添加が効果的で、合成条件の多少の変動には影響されず、反応温度やNaOH濃度を低下させることが可能であった³⁰⁾。ケニアアイトの合成温度を低下させるには、ナトリウム塩の他にKOHあるいはK₂CO₃などカリウム塩の添加が有効で、170℃以下、24時間以内で結晶化する²⁹⁾。アイライトの作製には、SiO₂:NaOH:H₂O=1:0.5:7の高アルカリ性懸濁液を

100℃付近で7~14日間反応させる必要があった。また、アイライトとマガディアイトに関しては、カネマイトと同様固相反応を利用して合成可能なのが報告されている³¹⁾。

4. 脱水・復水挙動と層構造の安定性

層状ポリケイ酸塩の加熱に伴うシラノール基³²⁾とシリケート層の構造変化^{9, 10, 12, 13, 33)}は、層間域の性質を明らかにしその応用を図るための基本的検討課題である。

マガディアイトおよびケニヤイトの層間水のうち約85%は200℃で脱離し、脱水相は図1(c), (d)とほぼ同様な構造を呈すると考えられる。図2の高温X線回折図からマガディアイトとケニヤイトの底面間隔は80~100℃でステップ状に変化すること、さらにこの状態での脱水率は200℃までの50%であることがTG曲線から分かった³³⁾。また、180℃、

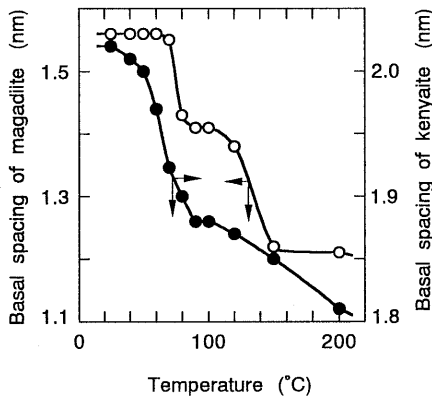


Fig. 2 Basal spacing of magadiite and kenyaite on heating.

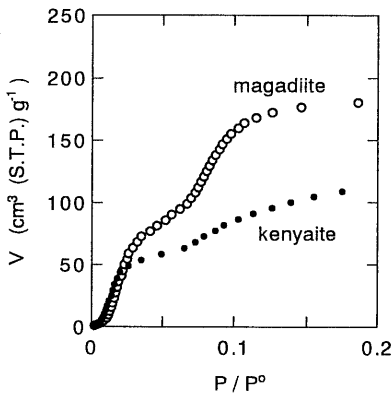


Fig. 3 Adsorption isotherms of H₂O at 25°C for magadiite and kenyaite.

10⁻³ Torrで前処理した両化合物の水蒸気吸着等温線も、図3のように低相対圧部で2段階の吸着過程を経て復水することを示している³⁴⁾。1段目の吸着量は全吸着量の約50%であり、このステップは前記の底面間隔が一定値となった状態に対応している。200℃以下の脱水・復水過程において、シリケート層は、図1(a), (b)と(c), (d)との間の中間相を経由して可逆的に移動することになる。Brandtらは中間相への隣接のシリケート層の移動様式を“great toothing”に対し“little toothing”と呼んでいる³⁵⁾。

200℃以上に加熱すると、層間のシラノール基が縮合・脱水し始め、復水しても完全には元の結晶構造に戻らない³⁴⁾。しかし、500℃以下ではエチレングリコール処理により膨潤することから、両化合物とも層構造は保持している。600℃付近からシリケート層は分解し、α-石英、クリストバライトあるいはトリディマイトが結晶化し始める。しかし、ケニヤイトの方が分解し難く、耐熱性はシリケート層の厚さによって異なることが分かった。

5. ガス吸着法による微細構造の検討

層状ポリケイ酸塩の吸着サイトは層間の他に、外表面と8員環が考えられる。層状ポリケイ酸塩および層状ポリケイ酸のBET比表面積は20~30 m²/gである^{7, 35)}が、H-ケニヤイトの層間にはN₂分子は吸着し易く比表面積は100 m²/g以上を示す³⁶⁾。また、ガス吸着の応用として、層状ポリケイ酸による有機分子の分離がある。しかし、特定の分子を吸着し分離効果は認められるものの、層間あるいはマイクロポアではなく粒子間隙に起因した現象である⁷⁾。これまでのガス吸着の研究からはマイクロポアあるいは層間の構造および化学的特性に関する知見はほとんど得られていない。

表2にN₂およびCO₂等の吸着等温線の解析結果³⁴⁾を示す。脱ガス条件は180℃、10⁻³ Torrであり、この時シリケート層は図1(d)のように密着している。N₂吸着等温線のBET並びにt曲線の解析³⁶⁾から、マガディアイト、ケニヤイトの層間イオンを除去するとマイクロポアが生起するが、再度NaOH溶液で処理しそれぞれの層状ポリケイ酸塩に戻すと、全比表面積は元の値に戻ることが分かった。N₂の分子径が0.42 nm、8員環の有効径は0.37 nmであることから、N₂分子は8員環には吸着されない。したがって、N₂分子の吸着サイトは層間と考え

Table 2 Adsorption properties of magadiite, kenyaite and their silicic acids.

Gas used	Magadiite	H-magadiite	Kenyaite	H-kenyaite
Total specific surface area by N ₂ adsorption (m ² /g)	22.6	32.2	30.6	105.5
Internal specific surface area by t-plot (m ² /g)	—	10.4	—	74.6
Amount of CO ₂ adsorbed at relative pressure of 0.016 (cm ³ (S.T.P.)/g)	1.9	2.0	11.1	7.2
Amount of NH ₃ chemically adsorbed (cm ³ (S.T.P.)/g)	18.9	13.5	16.7	12.0

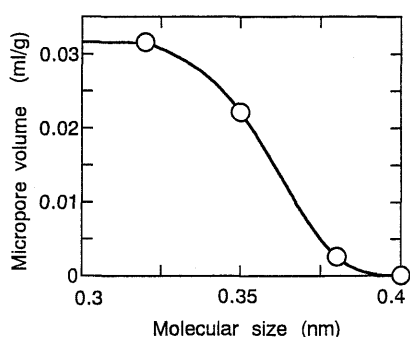
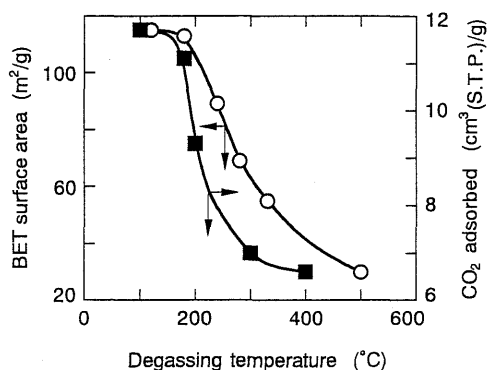


Fig. 4 Relation between molecular size and total micropore volume evaluated by DR plots.

るのが妥当で、N₂分子は層間を押し開いて吸着し、特にH-ケニヤイトの層間は0.8 nm程度広げられる。さらに、図4に示すように脱ガス温度が200℃以上では比表面積は減少し、前節のシラノール基の縮合・脱水が200℃付近から開始することに対応している。また、H-マガディアイトとH-ケニヤイトに対するN₂分子の吸着量の相違はSiO₄四面体シートの積層枚数に起因し、その数が多いほど隣接シート間の結合力が弱いことが推定できる。

CO₂分子は無極性で分子径は0.32 nm、さらに吸着温度が25℃であることから、8員環にマイクロポア充填⁸⁷⁾すると考えられる。また、図1の構造モデルではマガディアイトとケニヤイトの8員環には同程度吸着するはずである。しかし、表2に示す通り、CO₂吸着量は構造タイプにより顕著に異なり、8員環の有効径はマガディアイトよりもケニヤイトの方が大きいと考えられる。ケニヤイトの8員環の有効径を求めるため、CO₂より大きな分子径を持つCH₄(0.35 nm)、C₂H₆(0.38 nm)および1-C₄H₁₀

Fig. 5 Variation of BET surface area and amount of CO₂ adsorbed for H-kenyaite as a function of degassing temperature.

(0.40 nm)の吸着等温線をDRプロット⁸⁷⁾により解析した。図5は、それぞれのガス吸着で得られる全細孔容積と分子径の関係を示している。この微分曲線のピーク値から、ケニヤイトの8員環の有効径は0.36 nmと推定できる。Brandtらの構造モデルでは、両構造型の8員環の大きさは同じである。しかし、ガス吸着法により得られた8員環の有効径は、マガディアイト型0.32 nm程度、ケニヤイト型0.36 nmであり、後者の8員環の形状は図1に描いた正8角形に近く、マガディアイトの8員環はa軸、あるいはb軸方向に引き伸ばされて歪んでいると考えられる。このことは、両構造型のSiO₄四面体の連結様式に差異があることを示唆している。

6. 粒子分散

マガディアイト、ケニヤイトは葉片状結晶が集めた球形粒子である(図6(a))。これらを酸処理して作製した層状ポリケイ酸も元の形態を保持し、さらにNaOH溶液で処理すると、形態変化は全く認

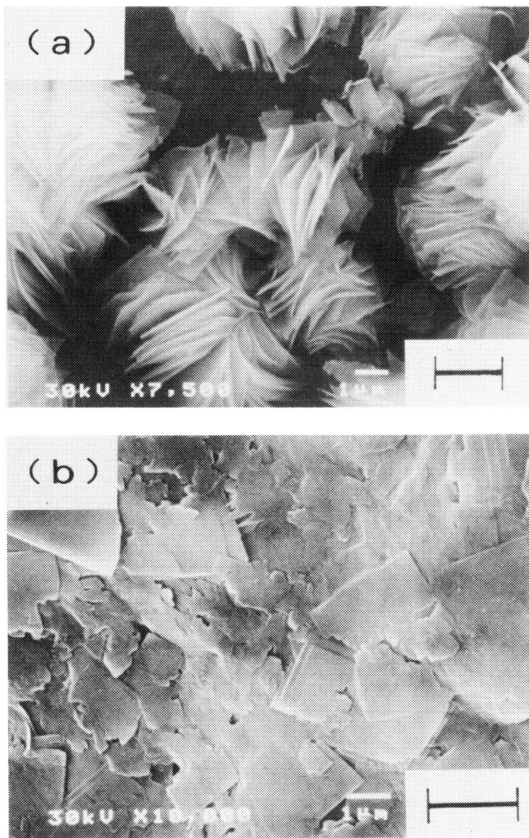


Fig. 6 SEM photographs of (a) magadiite and (b) showing dispersion of the K-magadiite particles. Scale bars indicate 2 μm.

められずそれぞれの層状ポリケイ酸塩に復帰する^{38,39)}。しかし、NaOH以外のアルカリ溶液を添加すると球形粒子を構成する葉片状結晶に分散する傾向が認められ(図6(b))、SEM観察によりLiOH>KOH>NH₄OHの順に分散し易いことが分かった³⁹⁾。図7に懸濁水溶液中にアルカリ溶液を滴下した場合のイオン伝導度(a)と粒子の表面電位の変化(b)を示す⁴⁰⁾。Na⁺は他のアルカリイオンに比べH⁺との交換が速やかに進行することが分かる。また、水溶液中で負に帯電した粒子にNaOH溶液を加えても帯電状態に変化はないが、他のアルカリ溶液では少量添加しただけで負の電荷量が増加する。その増加割合はLiOH>KOH>NH₄OH溶液の順で、SEM観察の結果と一致している。図7およびpH滴定曲線から、層間におけるイオン交換反応は次の2つの式で表せる。

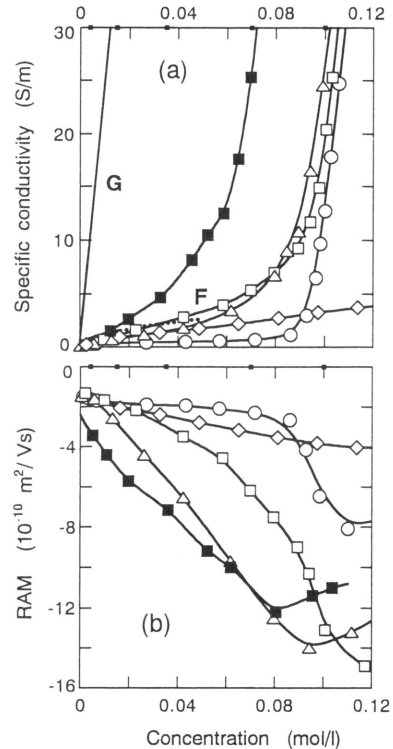
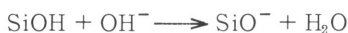


Fig. 7 (a) Solution specific conductivity for suspensions and (b) relative acoustophoretic mobility (RAM) of H-magadiite in various alkaline solutions as a function of concentration. Open marks are for H-magadiite, ○ NaOH, □ KOH, △ LiOH and ◇ NH₄OH, and ■ KOH for H-kenyaite. Dashed curve F and straight line G indicate the specific conductivities for NH₄OH and for the other alkaline solutions during titration without the solids.

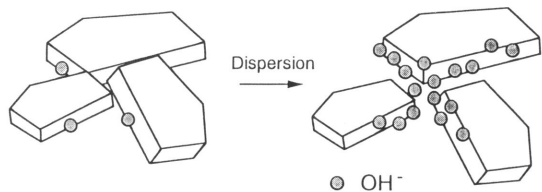


Fig. 8 Schematic representation of the particle dispersion mechanism.

$\text{SiO}^- + \text{M}^- \longrightarrow \text{SiOM}$ (Mはアルカリイオン)
NaOH溶液以外のアルカリ溶液中では上式のイオン交換速度が遅いため、図8に示すようにOH⁻イオンがH-マガディアイト粒子表面を取り囲み、葉片状結晶間に反発力が生ずると考えられる。また、H-

マガディアイトよりも H-ケニヤイトの方が分散し易い。本分散現象を利用すると、図 1 (a) に示したマイクロポアが一方向に配向した膜状あるいは平板状の層状ポリケイ酸塩が作製が可能である。一般に材料化においてマクロ形態の制御は重要であり、粒子分散現象は層状ポリケイ酸塩(層状ポリケイ酸)をイオン交換体や吸着剤に応用する際の有用な基礎技術と考えられる。

層状ポリケイ酸塩粒子の分散現象は、H-ケニヤイトへの陰イオン型界面活性剤の吸着⁴¹⁾、H-マガディアイトへのオクチルアミンのインターカレーション⁴²⁾の際にも観察されている。さらに、前者では H-ケニヤイトと H-マガディアイト粒子の陰イオン型界面活性剤による分散の難易が 8 員環の有効径の差異に起因し、前者の方が大きいことを示唆している。このことは、前記のガス分子吸着法の結果を支持しており、分子径および化学的性質の異なる分子やイオンの吸着等温線の解析、吸着サイトの解明は、層状ポリケイ酸塩の化学的性質や微細構造を検討するための有用な方法である。

7. インターカレーションによる多孔体の作製

表 1 に示したように、層状ポリケイ酸塩(および層状ポリケイ酸)にはシリケート層の単位シートの積層枚数が異なるものが存在し、その相違によってガス吸着特性やイオン交換特性などの基礎的性質に差異が認められる。したがって、同一条件でインターカレーション反応を行っても、ホストにより異なる細孔径を持った多孔体の作製が可能と考えられる⁴³⁾。H-アイライトに 1-オクチルアミンと Si-アルコキシド (TEOS) をインターカレーションして得られた生成物の加熱変化を図 9 の XRD 図に示す⁴⁴⁾。1000 °C では底面反射が消失することから架橋構造は破壊されるが、比表面積は 600, 800 °C, 900 °C でそれぞれ 1152, 828, 586 m²/g とこれまでに報告されたシリカ架橋多孔体の中で最も高い耐熱性を有することが分かった^{42, 45~47)}。H-マガディアイト及び H-ケニヤイトをホストとした場合、比表面積は 600 °C でそれぞれ 870, 940 m²/g, 800 °C で 600, 390 m²/g であった。柱の高さは層格子の厚さを差し引くとアイライト、マガディアイト、ケニヤイトの順に 2.6 nm, 2.2 nm, 1.8 nm となる。ホストによらず N₂ 吸着等温線から得られた t 曲線はいずれもマイクロポア特有の形状を示し、MP プロット⁴⁸⁾ (図 10) から求めた細孔径分布は比較的鋭く

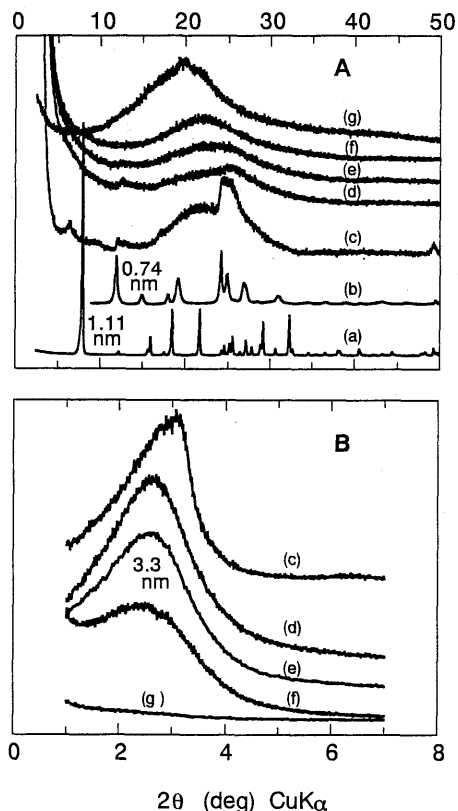


Fig. 9 (A) X-ray powder diffraction patterns of (a) ilerite, (b) H-ilerite, (c) intercalated material of H-ilerite with octylamine and TEOS, and (c) calcined at (d) 600, (e) 700, (f) 900 and (g) 1000°C. (B) Expansion of $2\theta = 0-8^\circ$ region.

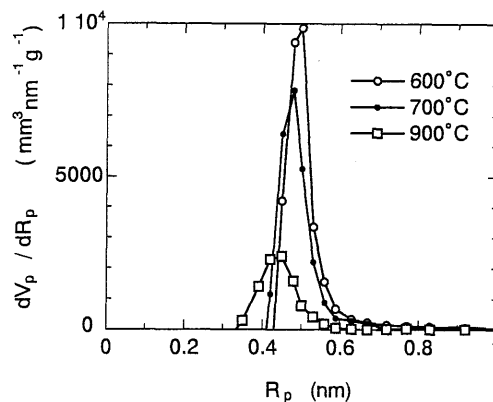


Fig. 10 Micropore size distribution evaluated by MP plots for the calcined products of the intercalated material of H-ilerite with octylamine and TEOS.

約1 nmにピーク値を持っている。1 nmは柱の間隔と考えられることから、層状ポリケイ酸塩のインターカレーションを利用して一方向に長細い細孔を持った多孔体が作製できたことになる。以上の結果は、ホストの種類さらにはゲストの選択などインターカレーションの条件を変化させることによって、細孔径の異なる化学的性質が類似した一群の多孔体の作製が可能なることを示唆している。

8. まとめ

SiO₂だけを含む層格子を持つ層状ポリケイ酸塩は、その耐熱性、層間に存在するシラノール基や層格子の可逆的な移動などを利用した応用が期待される。しかし、結晶構造は一部のものしか解明されておらず、またイオン交換特性についても粘土鉱物、ゼオライトのような包括的な検討は行われていない。

これまでの研究において、高結晶度のマガディアイトおよびケニヤアイト単一相の合成条件を見だし、構造の安定性、イオン交換特性、ガス吸着特性を検討した。層状ポリケイ酸が耐熱性や耐酸性に優れていること、イオン交換によりマイクロポアが一定方向に配向した膜状の層状ポリケイ酸塩が作製可能なこと、また分子吸着法が未解明な微細構造の解明に有効であることを明らかにした。また、インターカレーションによるシリカ多孔体を作製し、従来の架橋型多孔体と比較して耐熱性の点で優れ、細孔も一方向に長い独特な形状であることが明らかになった。今後さらに、ガス吸着あるいはイオン交換特性などの基本的な諸特性を検討し、層状ポリケイ酸塩の層間を利用した新規素材の合成を行いたいと考えている。

参考文献

- 1) 山中昭司, 服部 信, 表面, **19**, 54 (1981).
- 2) D. E. W. Vaughan, *Catalysis Today*, **2**, 187 (1988).
- 3) G. Lagaly and K. Beneke, *Colloid Polym. Sci.*, **269**, 1198 (1991).
- 4) K.-H. Bergk, W. Schwiege and M. Porsch, *Chem. Techn.*, **39**, 459 (1987).
- 5) K.-H. Berk, W. Schwiege and M. Porsch, *Chem. Techn.*, **39**, 508 (1987).
- 6) G. Lagaly, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **11**, 105 (1979).
- 7) G. Lagaly, H.-M. Riekert and H.-H. Kruse, *Chemical Reactions in Organic and In-organic Constrained Systems* (R. Setton, eds.), p. 361-379, Reidel Publ. Comp., Dordrecht (1986).
- 8) 黒田一幸, 表面, **27**, 77 (1989).
- 9) G. Lagaly and K. Beneke, *Am. Mineral.*, **60**, 642 (1975).
- 10) G. Lagaly and K. Beneke, *Am. Mineral.*, **60**, 650 (1975).
- 11) K. Beneke and G. Lagaly, *Am. Mineral.*, **63**, 818 (1983).
- 12) K. Beneke and G. Lagaly, *Am. Mineral.*, **74**, 224 (1989).
- 13) K. Beneke and G. Lagaly, *Am. Mineral.*, **62**, 763 (1977).
- 14) H. Annehed, L. Falth and F. J. Lincoln, *Zeit. Kristall.*, **159**, 203 (1982).
- 15) R. K. Iler, *J. Colloid Sci.*, **19**, 648 (1964).
- 16) G. Borbely, H. K. Beyer, H. G. Karge, W. Schwiege, A. Brandt and K.-H. Bergk, *Clays Clay Mineral.*, **39**, 490 (1991).
- 17) 黒田一幸, ゼオライト, **12**, 48 (1995).
- 18) a) S. Inagaki, Y. Fukushima and K. Kuroda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 680 (1993). b) 福嶋喜章, 稲垣伸二, 黒田一幸, 日化誌, **1995**, 327 (1995). c) S. Inagaki, A. Koiwai, N. Suzuki, Y. Fukushima and K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 1449 (1996).
- 19) A. Brandt, W. Schwiege and K.-H. Bergk, *Rev. Chim. Miner.*, **24**, 564 (1987).
- 20) A. Brandt, W. Schwiege and K.-H. Bergk, *Cryst. Res. Technol.*, **23**, 1201 (1988).
- 21) W. Schwiege, D. Heidemann and K.-H. Bergk, *Rev. Chim. Miner.*, **22**, 639 (1985).
- 22) 黒田一幸, 第10回ゼオライト研究発表会講演要旨集, p.1-4 (1994).
- 23) G. G. Almond, R. K. Harris and P. Graham, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 851 (1994).
- 24) D. C. Apperley, M. J. Hudson, M. T. J. Keene and J. A. Knowles, *J. Mater. Chem.*, **5**, 577 (1995).
- 25) G. G. Almond, R. K. Harris, K. R. Franklin and P. Graham, *J. Mater. Chem.*, **6**, 843 (1996).
- 26) A. Brandt, W. Schwiege and K.-H. Bergk, P. Grabner and M. Porsch, *Cryst. Res. Technol.*, **24**, 47 (1989).
- 27) H. P. Eugster, *Science*, **157**, 1177 (1967).
- 28) 水谷伸治郎, 科学, **46**, 420 (1976).
- 29) 小菅勝典, 山崎淳司, 綱島 群, 大塚良平, セラミックス論文誌, **100**, 326 (1992).
- 30) 小菅勝典, 綱島 群, 大塚良平, 日化誌, **1991**, 1398 (1991).
- 31) Ian A. Crone, K. R. Franklin and P. Graham, *J. Mater. Chem.*, **5**, 2007 (1995).
- 32) J. M. Rojo, E. Ruiz-Hitzky and J. Sanz, *Inorg. Chem.*, **27**, 2785 (1983).
- 33) 小菅勝典, 綱島 群, 大塚良平, セラミックス論文誌, **100**, 738 (1992).
- 34) 小菅勝典, 綱島 群, 大塚良平, 日化誌, **1993**, 243 (1993).
- 35) H.-H. Kruse, K. Beneke and G. Lagaly, *Colloid Polym. Sci.*, **267**, 844 (1992).
- 36) S. J. Gregg and K. S. W. Sing, *Adsorption Surface Area and Porosity*, 2nd edn., Academic Press, New York, p. 195-247 (1982).
- 37) M. M. Dubinin, *Chem. Rev.*, **60**, 235 (1960).
- 38) K. Beneke and G. Lagaly, *Clay Minerals*, **12**, 363 (1975).

- (1977).
- 39) 小菅勝典, 網島 群, 大塚良平, セラミックス論文誌, **100**, 872 (1992).
- 40) K. Kosuge and A. Tsunashima, *Langmuir*, **12**, 1124 (1996).
- 41) J. Döring, K. Beneke and G. Lagaly, *Colloid Polym. Sci.*, **270**, 609 (1992).
- 42) J. S. Dailey and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **4**, 855 (1992).
- 43) a) 小菅勝典, 網島 群, 資源と環境, **2**, 199 (1993).
b) 小菅勝典, 粘土科学, **33**, 215 (1994).
- 44) K. Kosuge and A. Tsunashima, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 2427 (1995).
- 45) R. Sprung, M. E. Davis, J. S. Kauffman and C. Dybowski, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 213 (1990).
- 46) M. E. Landis, B. A. Aufdembrink, P. Chu, I. D. Johnson, G. W. Kirker and M. K. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3189 (1991).
- 47) S.-Y. Jeong, O.-Y. Kwon, J.-K. Suh, H. Jin and J. M. Lee, *J. Colloid Interface Sci.*, **175**, 253 (1995).
- 48) R. S. H. Mikhail, S. Brunauer and E. E. Bodor, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 54 (1968).

Layered Polysilicate

– Properties and Perspectives in Application –

Katsunori KOSUGE

National Institute for Resources and Environment

Layered polysilicates show different properties in interlayers from those of clay minerals and expected to provide new materials by intercalation as a new silicate mineral.

This paper summarizes the chemical properties of layered polysilicates based on the crystal structure model, and reviews our studies on synthesis, stability of the layer structure, particle dispersion, gas adsorption and preparation of silica-pillared materials.

Key words: Layered polysilicate, Synthesis, Stability of the layer structure, Particle dispersion, Gas adsorption, Silica-pillared material.