

《解説》

粘土鉱物の水熱合成

水谷 義

京都大学工学部合成化学科

1:1型, 2:1型層状構造およびセピオライトなどの鎖状構造の粘土鉱物を合成する方法として, 水溶性のモノマー化合物(例えば, $\text{Si}(\text{OH})_4$, MgCl_2 など)を原料に用いて重合反応を制御することによって選択的に粘土鉱物を合成する方法(ゲル化-結晶化法)を中心に述べる。この方法は, (1)モノマー原料の重合に伴うゲル化過程, (2)それに引き続く結晶化過程, の2つの過程からなっている。ゲル化過程においては, 金属イオンのルイス酸性が珪酸よりも強いかわりに弱いかによって, 異なった重合がおこり, 重合条件を制御することによって, ゲルの組成, および, 部分構造がコントロールできる。適当な条件の下でつくったゲルを, 結晶化させることで1:1型, 2:1型の層状珪酸塩を選択的につくり出すことができる。この方法の, セピオライトの合成への応用についても述べる。

1. はじめに

粘土鉱物は, 主として層状の珪酸塩であって, 比較的低い温度で生成すること, 表面積の大きい結晶が含まれること, 4価の珪素が3価のアルミニウムなどのイオンによって置換して, イオン交換性を示すなど, ゼオライトとの共通点が多い。しかし, ゼオライトでは, 珪素が酸素と四配位で結合し, 三次元構造を取るのに対して, 粘土鉱物は, 六配位の金属イオンが酸素と結合した八面体が二次元平面にならんだ繰り返し単位をとる。この金属イオンの水酸化物の平面に, 片側のみから珪酸の四面体が付加したものを, 1:1型層状珪酸塩, 金属イオンの水酸化物の平面に, 両側からサンドイッチする形で珪酸の四面体が付加したものを, 2:1型層状珪酸塩と呼ん

でいる¹⁾(図1)。層状珪酸塩の層が細長く切れ, リボン状の2:1型層構造が反転 SiO 結合によってつながった, セピオライトのような粘土鉱物も知られている(図1)。セピオライトの場合は, マグネシウムが8つ並んだところでリボンが途切れ, リボンとリボンの間にトンネル状の細孔が存在する。

層状珪酸塩の八面体層の一層の構造は, 六配位の金属イオンの水酸化物であるブルサイト ($\text{Mg}(\text{OH})_2$)の一層と同じ結晶構造であって, 粘土鉱物が層状になるのはこの八面体層のためと考えてよいであろう。珪素原子はあくまで, 側鎖的な役割を果たしていると考えられる。この側鎖の役割としては, 粘土鉱物特有の膨潤挙動(水などの極性溶媒中で2:1型の珪酸塩層間に溶媒分子が入ってコロイドになる)を挙

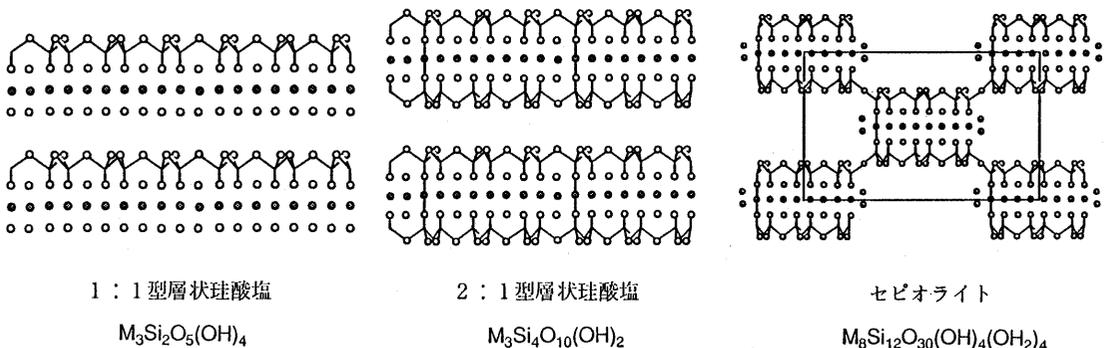


図1 1:1型, 2:1型層状珪酸塩, およびセピオライトの結晶構造(層に平行な方向から見た図)

○は, 酸素または水酸基, ・は, 珪素, ●は, 八面体金属イオンを示す。

げることができる。すなわち、六配位の金属イオンのみからなる酸化物、水酸化物は通常、二次元の繰り返し単位平面間の相互作用が強くて、水などの溶媒中で分散しないのに対して、粘土鉱物では、珪素原子が繰り返し単位平面の間にはさまっているので、層間の相互作用が弱められ、粘土鉱物特有の層間が広がる現象を示すようになる。

次に、合成と関係深い粘土鉱物の熱的な安定性について簡単に触れる。ほとんどの粘土鉱物は、560℃以上の温度で水酸基の脱水がおり結晶が変化するので、安定性はこの温度以下である。多くの粘土鉱物では、条件によってはもっと低い温度で、他の結晶に変化することが知られている。図2には、セピオライトが150~200℃で2:1型のスメクタイトに変化する際の添加物の効果を示している²⁾。蒸留水中でも、200℃で、数パーセントのセピオライトが分解し、塩化ナトリウムの存在下では60%ものセピオライトが分解している。このような、熱的に不安定なものの合成は極めて困難で、精密な反応条件の制御が必要である。

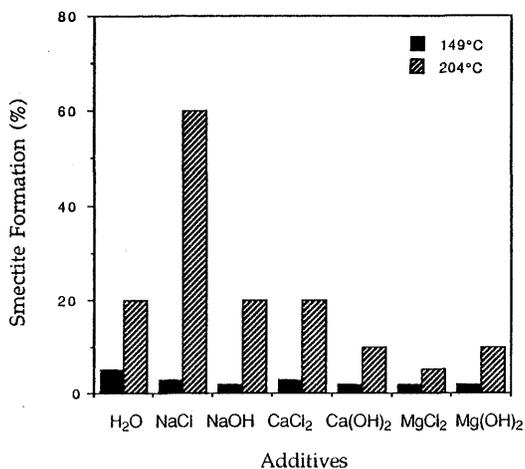


図2 セピオライトの水熱処理によるスメクタイトへの分解

2. 粘土鉱物の合成方法

粘土鉱物の合成法には大きく分けて次の3つの方法がある。(1)十分な熱エネルギーと時間を与えて、主に、溶解析出型(あるいは、固相反応で)熱力学的に平衡な相として合成しようとする方法。(2)室温あるいは、室温に近い条件でモノマーである出発原料を選び、通常、希薄な溶液から直接結晶化させようとする方法。(3)両者の中間的な方法で、一旦、

モノマー原料を重合させて、非晶質にちかい重合物をつくり、これを、適当な条件下で結晶化させる方法の3つである。(1)の方法は、例えば、Royら³⁾によって、いくつかの粘土鉱物の合成が報告されている。この方法は、出発原料の選択には比較的よらないと思われるが、当然のことながら、合成時の温度で不安定な結晶は合成できない。(2)の方法は、どのような出発原料を選ぶかによって、成否が大きく左右され、合成反応が、熱力学支配ではなくて速度論支配であるので、熱力学的に不安定なものでもつくり得る。しかし、この方法の欠点は、珪酸の水に対する溶解度が、たとえば室温で100 ppmであり、これよりも、濃度を高くすると容易に非晶質のゲルが析出するために、通常、結晶化の溶液の濃度が、数 ppm 程度の希薄溶液とせざるを得ず、合成法としては余り実際的ではないことである。たとえば、Harder⁴⁾らの報告している条件では、1 l の溶液から40 mg の結晶がとれるにすぎない。ここでは、主として、(3)の方法、すなわち、まず、モノマーの原料から、非晶質に近いゲルをつくり、これを、できるだけ低い温度で、粘土鉱物に結晶化させる合成法(ここでは、ゲル化-結晶化法と呼ぶことにする)を中心に述べる。この方法の特徴は、ゲル化の条件、結晶化の条件を適切に選ぶことによって、高温では熱力学的に不安定な結晶でも比較的大量スケールで合成し得ることである。図3に示すように、Aは、BやCよりも熱力学的に不安定であるとする、充分な熱エネルギーや時間をかけて合成すると、BやCが生成し、Aを合成することはできない。しかし、ゲル化-結晶化法では、実線で示すようなAが生成する活性化エネルギーを最も低くするような

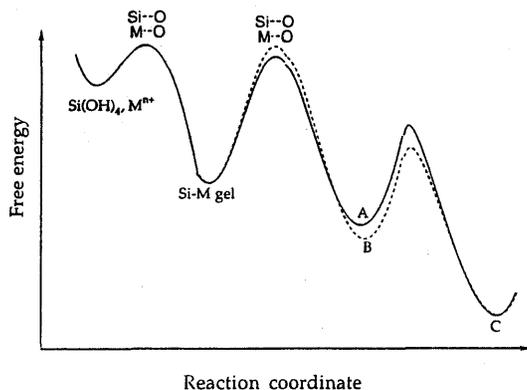


図3 ゲル化-結晶化法における反応に伴うエネルギー変化

適切な条件を選ぶことによってAを合成し得るものと考えられる。

2.1 ゲル化-結晶化法

粘土鉱物をゲル化-結晶化法で合成する簡単な実験を説明すると(図4), 用意するものは, ビーカーとオルソ珪酸ナトリウム, 塩化マグネシウムなどの八面体に入る水溶性金属塩である。このうち, オルソ珪酸ナトリウムは, 主としてモノマーからなる珪酸水溶液を調製するのに用いる。まず, 図4に示すように, ビーカーに珪酸ナトリウムを量り取り, 蒸留水に溶解させる。ここへ, 塩化マグネシウムを溶解させる。この時点では, 溶液は均一で透明な溶液である。ここへ, 0.1~1Mの水酸化ナトリウム水溶液をゆっくり滴下すると, 沈澱が生ずる。これを, 適当な条件(温度, pH, 他のイオン濃度)のもとに結晶化させる。このとき, 反応の温度によっては, オートクレーブなどが必要となる。この実験では, パラメーターとして考慮すべきは, (1)アルカリを添加時の温度, 珪酸の濃度, 金属塩の種類, 濃度, アルカリの種類, 濃度, さらに, (2)結晶化時の温度, pH, 他のイオン濃度などが考えられる。これらの, どのパラメーターを制御することが重要であるのかを以下に述べていきたいと思う。

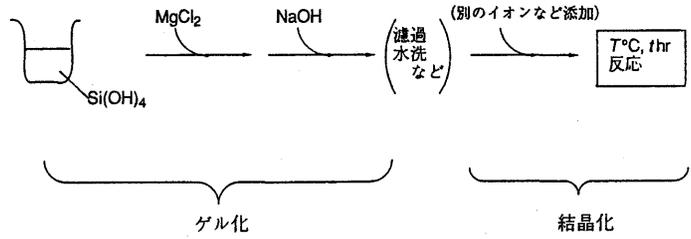


図4 ゲル化-結晶化法による粘土鉱物の合成

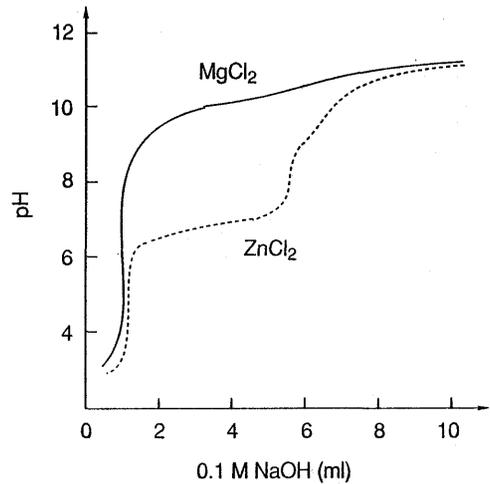


図5 MgCl₂-Si(OH)₄, ZnCl₂-Si(OH)₄の滴定曲線

2.2 モノマー原料の重合反応(ゲル化過程)

モノマーからまずゲルをつくる反応について, 簡単なモデル実験を行ってみた⁵⁾。オルソ珪酸ナトリウムから調製した珪酸水溶液に, 八面体に入り得る金属イオンの塩を溶解し, 0.1Mの水酸化ナトリウム水溶液を室温で滴下し, 水酸化ナトリウムの滴下量と, pH, ゲルの元素組成を調べた。図5に代表的な滴定曲線を示す。ここで, 滴定曲線が水平になっている部分で, 重合反応が進行し, 溶液がゲル化する。これは, 光散乱などの実験からも確認されている。このゲル化するpHが金属イオンの種類によって異なる。ゲル化するpHを水和金属イオンの酸解離定数 p^*K_1 に対してプロットしたものを図6に示す。横軸の p^*K_1 は, 次式で定義される酸解離定数である。

$$^*K_1 = \frac{[M(OH)^{(n-1)+}][H^+]}{[M^{n+}][H_2O]}$$

$$p^*K_1 = -\log ^*K_1$$

この図から明らかなように, 金属水和イオンの酸解

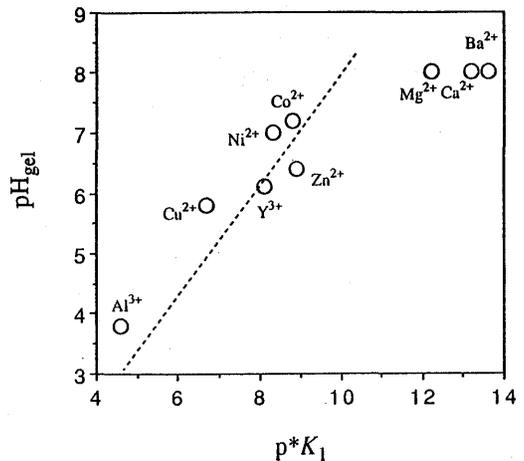
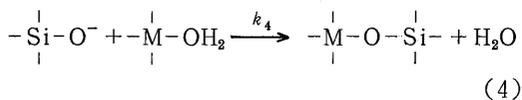
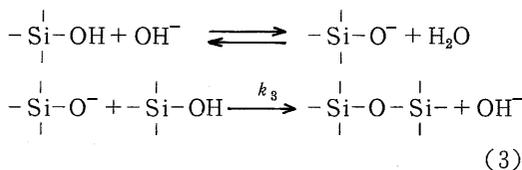
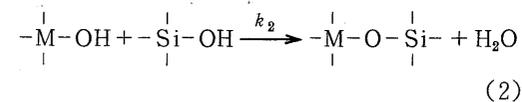
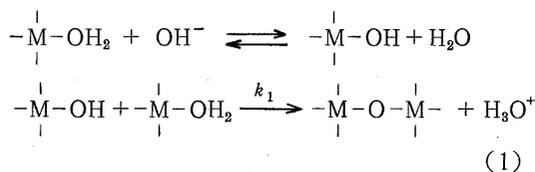


図6 重合開始pHと金属イオンのルイス酸性との関係

離定数が、珪酸の酸解離定数 ($pK_a=9.8$) よりも、小さい金属イオン (Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} など、これを、ここでは、ルイス酸性の大きい金属イオンとよぶ) では、ゲル化の pH は、金属水和イオンの酸性度と直線関係にあるのに対して、金属水和イオンの酸解離定数が、珪酸の酸解離定数 ($pK_a=9.8$) よりも、大きい金属イオン (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} など、これを、ここでは、ルイス酸性の小さい金属イオンとよぶ) では、ゲル化の pH は、金属水和イオンの酸性度と無関係である。これは、ゲル化反応のメカニズムに関して、ルイス酸性の大きい金属イオンでは、式(1)、(2)の反応が主として進行し、ルイス酸性の小さい金属イオンでは、式(3)、(4)の反応が主として進行することを示している。これらの速度定数 k_1 , k_2 , k_3 , k_4 が適切に制御されることが、ゲル化-結晶化法、および、直接結晶化法で



は極めて重要である。例えば、 $k_3 \gg k_1, k_2, k_4$ であれば、シリカゲルしか生成しないし、 $k_1 \gg k_2, k_3, k_4$ であれば、金属イオンの水酸化物しか生成しないことになる。この速度定数の比は、生成するゲルの組成を調べることで評価できる。図7に、塩化マグネシウム、塩化亜鉛に水酸化ナトリウムを加えて、ゲルをつくったときのゲルの組成と、加えた、水酸化ナトリウムの量の関係を示す。この図からも明らかかなように、速度定数、 k_1 と k_2 , k_3 と k_4 は、それぞれ、大きく異なるということはない。たとえば、 $k_1 \gg k_2$ ならば、生成するゲルはほとんど、金属イオンのみを含むことになるが、実際にはそうではな

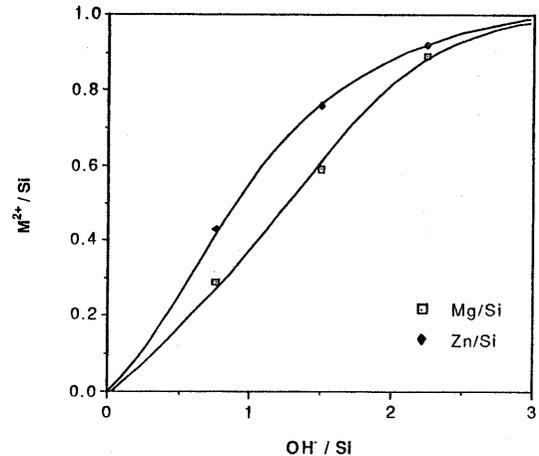


図7 ゲルの組成とアルカリの添加量との関係

い。ルイス酸性の強い金属イオンでは、 k_1, k_2 が大きいので、八面体層ができてから、それに、珪酸の四面体が付加する機構と、八面体と四面体とが結合しながら層状になる機構とが考えられる。実際の実験では、Ni を金属イオンに用いた場合、室温でも、1:1型、2:1型の層状珪酸塩の構造ができることから、最初に、八面体層ができてから、それに、珪酸の四面体が付加する機構で層状珪酸塩の構造ができていていると考えている。一方、ルイス酸性の弱い金属では、 k_3, k_4 が大きく、珪酸の重合が優先しておくるので、層状珪酸塩のような八面体の層状金属イオン酸化物を基本骨格とする構造を比較的とりやすいことを意味している。実際、マグネシウムを用いた合成実験で、室温での層状珪酸塩の結晶性は低い。このメカニズムは、マグネシウムとニッケルの層状珪酸塩をゲル化-結晶化法で合成したときに、ニッケルの方がマグネシウムよりも、結晶速度が速いことから支持される⁶⁾。

3. 結晶化過程 (1:1型, 2:1型層状粘土鉱物の選択的合成)

粘土鉱物を合成の観点から、八面体金属イオンの種類、四面体金属イオンの種類、層状以外の粘土鉱物の3つの項目について順に述べていきたい。

3.1 八面体金属イオンの種類

どのような金属イオンなら粘土鉱物の結晶構造のなかに組み入れることが可能だろうか? 図6に示すように、ゲル化の過程では、多くの金属イオンを用いてゲルをつくることができた。しかし、層状の珪酸塩に結晶化させることのできる金属イオンはか

表1 粘土鉱物の合成(八面体位置にはいる元素)

元素	低温合成 (Harder ^a)		水熱合成 (Roy ^b)	
	1:1	2:1	1:1	2:1
Mg ²⁺	○	○	○	
Al ³⁺	×	×		
V ³⁺	×	×		
Cr ³⁺	×	×	×	
Mn ²⁺	×	×	×	
Fe ²⁺	○	○	○	
Co ²⁺	○	○	×	
Ni ²⁺	○	○	○	
Cu ²⁺	×	×		
Zn ²⁺	○	○	×	○ ^c
Ga ³⁺			×	○

^a 20°C, pH8, SiO₂ 5~60ppm, metal 1~20 ppm.⁴⁾

^b 150~900°C, 500~30,000 psi.³⁾

^c an end-member of saucornite

なり限定されている。これに関しては、Harderの報告⁴⁾をRoy³⁾らの報告と共に表1にまとめた。Harderは、室温で非常に希薄な水溶液から長時間かけて珪酸塩を結晶化させ、どのような粘土鉱物が生成するかを調べている(ここでいう、直接結晶化法)。一方、Royらは、充分な熱エネルギーをあたえて、熱平衡としてどのような組み合わせの層状珪酸塩が合成できるかを調べたものである。いずれの方法でも、Mg²⁺、Fe²⁺、Ni²⁺に関しては、層状珪酸塩が合成されている。これらの結果より、八面体に入る金属イオンのイオン半径は、0.66~0.74 Åの範囲であることがわかる。しかし、たとえば、イオン半径が0.72 ÅのCu²⁺では、層状珪酸塩の合成は困難であることから、イオン半径以外の因子も重要であると思われる。

とくに、ゲル化-結晶化法において、層状珪酸塩を合成する場合には、八面体に入る金属イオンが、水溶液から結晶化するときにどのような結晶形をとり易いかが、重要な点であると思われる。粘土鉱物の八面体層は水酸化マグネシウム(ブルサイト)と同じ結晶構造であるので、金属イオンを次の3つに分類するのが適当と考えられる。(1)ブルサイト型の水酸化物を水溶液から容易に析出させられる金属イオン(Mg²⁺、Ni²⁺など)、(2)ペーサイト型の水酸化物-酸化物が容易に生成する金属イオン(Al³⁺、Fe³⁺など)、(3)ブルサイト、ペーサイトいずれの

水酸化物も容易に結晶化しない金属イオン(Mn²⁺、Cu²⁺など)。

(1)の場合には、単に水溶性の金属イオンを、珪酸の存在下水酸化ナトリウムなどで沈澱させることにより層状の珪酸塩とすることができる。層状珪酸塩の1:1型と2:1型の選択性に関しては、モノマーの重合反応における金属イオンと珪酸とのモル比を制御することで生成物を選択的に得ることが可能である。たとえば、ニッケル珪酸塩のとき、Ni/Si比が1.5では1:1型、0.75では、2:1型の結晶が生成した。この比は、理想的な1:1型、2:1型の組成式(1:1型: Ni₃Si₂O₅(OH)₄、および、2:1型: Ni₃Si₄O₁₀(OH)₂)におけるNi/Si比に一致している。1:1型と、2:1型の層状珪酸塩のつくり分けは、モノマーの重合時の水酸化物イオンの量を制御することでも可能であると思われるが、現実には、水酸化物イオンの量を減らすと、結晶化速度が遅くなるために困難である。

Mg²⁺、Ni²⁺の場合、1:1型、2:1型層状珪酸塩への結晶化は、室温でもゆっくり進行するが、結晶化の温度を100°C~200°Cに上げると、1~2日間で十分に結晶化が進行する^{6,7)}。Fe²⁺の場合、室温では結晶化はほとんど進行しない。Mg²⁺、Ni²⁺、Fe²⁺のいずれにおいても、ゲルからの結晶化は直接おこり、他の中間体を経るおこるのではない。

なお、1:1型と、2:1型では、われわれの実験した、Mg²⁺、Ni²⁺、Fe²⁺に関してはいずれも、1:1型の方が結晶性がよいものが合成できた。2:1型の層状珪酸塩の結晶は、透過型電子顕微鏡で観察すると、短い繊維が凝集したような形をしていて、天然のモンモリロナイトのような、例えば、2000 Å × 2000 Åのような大きな板状の結晶とは明らかに異なっている。これは、ゲル化の過程でSi-O-Ni-OHとHO-Ni-OHとでは、Niに結合したOHの珪酸に対する反応性が後者の方が高いことによるのかも知れない。また、八面体と四面体の金属イオンのイオン半径がうまく整合せず、1:1型の層状珪酸塩では、例えば、ニッケルの場合のように、管状になることによって、歪みエネルギーを解消できるのに対して、2:1型では大きな結晶になってしまうと、歪みエネルギーが解消できないために、小さな結晶のみで残るのかも知れない。

3.2 四面体金属イオンの種類

四面体に入る金属イオンは、イオン半径が0.4~0.6 Åのもので、珪素、アルミニウム、鉄(+3)、ゲ

ルマンニウムなどがある。アルミニウムと鉄は、四面体、八面体の両方に入り得る。このうち、鉄に関しては、かなり統計的に、四面体位置と、八面体位置にはいることがわかっている⁷⁾。

4. 層状でない粘土鉱物の合成

層状でない粘土鉱物の例として、セピオライトの合成⁸⁾について考える。

前述のように、層状フィロ珪酸塩の1:1型と、2:1型の合成を制御する方法として、仕込みのMg/Si比を1.5と0.75に設定することによってそれぞれ、1:1型、2:1型が合成し得ることが分かった。図1の組成から考えると、1:1型M/Si=3/2=1.5、2:1型M/Si=3/4=0.75、セピオライトM/Si=8/12=0.67であり、セピオライトは、1:1型、2:1型いずれよりも、さらにSiに対するMgの割合がすくなくなっている。従って、セピオライトを合成するには、出発原料の仕込み比として、Mg/Si比を更に低く設定する必要がある。また、別の方法として、出発原料を重合させるときに、pHをもっと低く抑えるということも有効かも知れない。しかしながら、pHをあまり低くすると、珪酸の重合のみがおこり、これは、また、珪酸、マグネシウムの全濃度とも関連している。このあたりの、パラメーターの最適な値については、まだ、分かっておらず、更に検討の余地が残っている。

水溶液中での、珪酸や、マグネシウムの水和イオンの重合反応のメカニズムとの関係でいうと、ニッケルなどのルイス酸性の強い金属イオンでは、珪酸の重合よりも、金属イオンの重合が優先するので、層状の八面体がまず生成して、その後、珪酸の四面体がそれに付加するというルートが考えられる。この、ルートでは、八面体のサイズをコントロールすることが極めて困難で、セピオライト型の結晶構造にはなりにくい。一方、マグネシウムなどのルイス

酸性の弱い金属では、珪酸の重合が優先しておこるので、八面体の平面構造が発達し過ぎてスメクタイト的な構造になるのを防ぐ可能性が残されていると考えられる。しかし、重合反応を制御して、セピオライトのみを直接つくるにはもうひと工夫必要かも知れない。

また、結晶化をさせる段階では、Güvenらの報告²⁾にもあるように、水溶性のマグネシウム塩を加えることが有効であるので、むしろ、マグネシウムの濃度を高くした方がよいのかも知れない。これは、種結晶を用いたセピオライトの水熱合成でも、マグネシウム塩が加速効果を示すことから、結晶化時のマグネシウム塩濃度は、高い方がいいようである^{8g)}。

文 献

- 1) S. W. Bailey, *Structures of Layer Silicates*. in: *Crystal Structure of Clay Minerals and their X-ray Identification* (G. W. Brindley and G. Brown ed.). Mineralogical Society, London (1980).
- 2) N. Güven and L. L. Carney, *Clays and Clay Minerals*, **27**, 253 (1979).
- 3) D. M. Roy and R. Roy, *Am. Mineralogist*, **39**, 957 (1954).
- 4) H. Harder, *Clay Minerals*, **12**, 281 (1977).
- 5) T. Mizutani, Y. Fukushima, O. Kamigaito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**(2), 618–619 (1990).
- 6) T. Mizutani, Y. Fukushima, A. Okada, O. Kamigaito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**(7), 2094–2098 (1990).
- 7) T. Mizutani, Y. Fukushima, A. Okada, O. Kamigaito, T. Kobayashi, *Clays and Clay Minerals*, **39**(4), 381–386 (1991).
- 8) (a) N. Glass, *Q. J. Pharm. Pharmacol.*, **9**, 445 (1936). (b) N. Hast, *Arkiv. Kemi.*, **9**, 343 (1956). (c) J. Weigman and C. H. Horte, *Silicattechn.*, **11**, 380 (1960). (d) B. Siffert and R. Wey, *Compt. Rend.*, **254**, 1460 (1962). (e) R. Wollast, F. T. Mackenzie, and O. P. Bricker, *Am. Miner.*, **53**, 1645 (1968). (f) A. Abtahi, *Clay Minerals*, **20**, 521 (1985). (g) T. Mizutani, Y. Fukushima, A. Okada, O. Kamigaito, *Clay Minerals*, **26**(3), 441–445 (1991).

Hydrothermal Synthesis of Clay Minerals

Tadashi MIZUTANI

Department of Synthetic Chemistry,
Faculty of Engineering, Kyoto University

Gel-crystallization method for the selective synthesis of clay minerals (1:1 and 2:1 phyllosilicates and other silicates like sepiolite), in which monomeric species such as silicic acid and

magnesium chloride are polymerized in water to give phyllosilicates, was summarized. This procedure consists of two processes: (1) gelation caused by polycondensation of silicic acid and aqua-metal ions, and (2) crystallization of gels. Gelation reaction proceeds in one of two pathways depending on the Lewis acidity of metal ions: for more acidic metal ions than silicic acid, metal aqua ion – metal aqua ion condensation occurs predominantly, while for less acidic metal ions than silicic acid, silicic acid – silicic acid condensation occurs predominantly. Gel composition and its local structure can be controlled by varying concentrations of metal ions, silicic acid, and proton. Following crystallization process yields 1:1 and 2:1 phyllosilicates selectively. Application of this method to sepiolite synthesis is also described.