

# 膨潤性粘土：ヘクトライトの合成技術の開発

鳥居 一雄

旧 東北工業技術研究所

## 要旨

水で膨潤して分散する性質、有機物や無機物と複合体を形成する性質等の特異的且つ有用な特性がある為、ヘクトライトなどの膨潤性粘土は工業材料として着目されている。筆者らは高純度ヘクトライトの新規合成法を開発してその特性を明らかとした。得られた合成ヘクトライトは水溶液で増粘特性を有し、良好なレオロジー特性を与えた。更に加熱等で水分を除去すると通常の膨潤性粘土では認められていない新たな細孔特性が発現し、吸着剤、触媒、触媒担体等として有望なメソ多孔体が得られた。本稿は東北工業技術研究所で1980年代に開発された膨潤性粘土であるヘクトライトの新規工業合成法と得られた合成ヘクトライトの特性を紹介するものである。

## 1. はじめに

1974年7月に「環太平洋地域における堆積性ゼオライトの産状・成因及びその利用」に関する日米科学協力セミナーに大阪大学工学部産業科学研究所長の小泉光恵教授からお誘いを受け、2週間、渡米する機会を得た。日米両国からそれぞれ9名の研究者が参加した。日本側参加者は阪大、東大等の教授5名、助教授クラスの3名と筆者であった。当時、筆者が一番若い国研の30歳の研究員であり、参加できたのは幸運だったとしか言えない。

バスでサンフランシスコからラスベガスへ移動する途中、米国地質調査所の K. J. Murata 博士の案内でカルフォルニア州アロムロックパークのゼオライト産地を見学した折、彼の奥さんから話しかけられた。静岡の出身で、久し振りに日本語を使い、本当に懐かしく、楽しかったと。日本語が話せない Murata 博士は膨潤性粘土の中で最後に発見されたスチブンサイトの命名者として有名な研究者であった。

翌日の7月4日、バーストのホテルから斜プチロル沸石を採取する為にヘクター へ向かった。途中で、膨潤性粘土のヘクトライトを採掘・精製していた粘土会社に立ち寄った。バスから降りると気温は48℃だが、不思議なことに汗はかかない。当日、会社は操業を停止していたが、工場の前に積んであったヘクトライトの採取を許可された。後日、ワイオミング州ララミの郵便局から試料を入れた小荷物、6個を仙台へ送付した。しかしヘクトライトを入れた荷物だけが届かず、苦い思い出となった。その9年後に筆者がヘクトライトの合成特許を出願し、合成物がヘクトライトとスチブンサイトの中間構造をした鉱物になるとは夢にも思わなかった。なお、ヘクトライト(hectorite)の名称は産地名のヘクター (Hector)に由来している。

ヘクトライトの合成研究の端緒は1976年春に学会発表で渡米した折、ベントナイト採掘企業の研究所長から天然スメクタイトの活用研究をして頂きたいとの要請を受けた。しかし、当時、筆者はスメクタイトの特性を合成技術でコントロールして、産業技術に役立てたいという思いからスメクタイトの合成研究をしたいとの構想を抱いていた。経常研究で合成研究を開始したが予算が少なく、小型のオートクレーブを5台購入するのに3年を要した。当時、筆者はゼオライトのガス吸着分離に携わる研究者<sup>1)</sup>であったが、研究分野を完全に変えるという無謀な研究テーマ変更に挑み、試行錯誤の合成研究を開始した。最初は低純度のスメクタイトしか得られず、夢はかないそうもなかった。その後日本粘土学会に出席した折、有機ヘクトライトの低温合成の発表に出会い、更に倉庫で眠っていた内容積1リットルの研究用としては大型のオートクレーブを見つけた。目標をヘクトライトの短時間合成に的を絞り、大型オートクレーブだけを用い、試薬からの合成を重点的に検討した。

その結果、合成量が増加し、合成物の化学組成、粘性等多数の評価項目が検討でき、工業化に結びついたと思っている。初期の共同研究者二人は旧制中学と新制中学出身の親の世代であった。実験は3日間で1個のサンプルしか得られないのろまな亀の歩みのような進捗状況だったが、水熱合成の素人3人でどろくさい討論をしながら、原料作成方法にことん拘ったことによって新規のヘクトライト合成法の開発に成功できたと思っている。

## 2. 世界規模における合成ヘクトライトの製造技術の展開及び推移

ヘクトライトが属する膨潤性粘土(スメクタイト)は組成や構造から2-八面体型スメクタイト(化学組成: Si, Al, Na)と3-八面体型スメクタイト(化学組成: Si, Mg, Na)に分類される。2-八面体型スメクタイトはモンモリロナイトとバイデライトが挙げられる。一方、3-八面体型スメクタイトにはヘクトライト、サポナイト及びスチブンサイトが属している。

これまで多数の研究者によってヘクトライトの水熱合成研究が実施されてきたが、J. T. Kloprogge らは米国のClays and Clay minerals 誌に1999年に掲載された「スメクタイト粘土鉱物の水熱合成」の総説<sup>2)</sup>で、ヘクトライトについて下記のように記述している。

ラポナイトを開発した(1) Neumann の業績「1971~76年の米国特許3件<sup>3-5)</sup>と1970年の論文1報<sup>6)</sup>」、(2) 鳥居らの業績「1983年の日本特許1件<sup>7)</sup>と1985~89年の論文4報<sup>8-11)</sup>及び(3) Orlemann の業績「1972年の米国特許1件<sup>12)</sup>」が引用され、これらの3研究グループの水熱合成の業績だけが掲載されていた。Neumann は世界で初めて合成ヘクトライトをLaponiteとして商品化したラポート社の研究者であり、先駆者として評価されていた。

東北工研のヘクトライト合成研究は18行の記述で紹介され、八面体層のMg欠損による陰電荷の寄与が大きいヘクトライトであると記述されていた。ヘクトライトの層電荷は八面体層でMgがLiと置換して発現するので、鳥居らの合成物はスチブンサイトとヘクトライトの両方の陰電荷構造が共存しているヘクトライトであると示唆されていた。引用文献の中にヘクトライトと共に、スチブンサイトとサポナイトの論文も含まれており、東北工

研の研究グループは3-八面体型スメクタイト全体の合成でも評価されたと考えられる。

Orlemann の米国特許は天然産タルク焼成物を原料としたヘクトライトの製造方法であり、製造コストが下がる可能性があるとして記述されている。従って 20 世紀最後の年に世界の粘土研究分野で最高レベルの学術論文誌に掲載されたスメクタイト合成の総説によって、東北工研のヘクトライト合成研究は学術分野及び特許応用面で世界的にトップクラスの成果を収めたとの評価を受けたと考えられる。文献調査した限りでは、現在も筆者らのヘクトライト合成技術を超えた文献（論文・特許）は未だ発表されていないと考えられる。

なお、上記の総説のスメクタイト全体では 1935～1997 年の 62 年間の論文が調査され、筆者を含む 42 研究グループの水熱合成の業績が記載され、更に表に纏められている。

Kloprogge 教授はご自身が投稿し、1993 年の Clays and Clay Minerals 誌に掲載されたバイデライト<sup>13)</sup>およびサポナイト<sup>14)</sup>の合成論文の中で、筆者らが研究目標として掲げた「工業材料として機能、構造、化学組成、及び純度を設計したヘクトライトを水熱合成する。」といった内容が高く評価され、筆者らのヘクトライトの合成論文<sup>8)</sup>が引用されたことに誇りを感じている。

### 3. ラポナイト製造技術と東北工研のヘクトライト製造技術の比較

ヘクトライトの工業合成法は（1）合成方法が経済的であること、（2）製品の特性が良好であること、及び（3）大量に合成できることが求められる。技術的には操作法が簡便で、低温且つ短時間での完結が望ましい。（2）の要件を満たすには純度の高いヘクトライトの合成が必要と考えられ、不純物の混入を避けるために原料として試薬を用いることが肝要と考えられる。

世界で初めて、英国の Laporte 社によって工業化されたのが Neumann<sup>3-5)</sup>のヘクトライト合成法である。この合成法は大過剰の副生塩の存在下で水熱反応させ、生成反応物から副生塩を除去する方法である。最終工程で合成ヘクトライトから不純物を取り除くのは困難を伴うと考えられる。

一方、鳥居らは 3 号水硝子と酸から作成した珪酸とマグネシウム塩を溶解した酸性混合液をアルカリ溶液で沈殿させて Si-Mg 含水酸化物を得て、ろ過・水洗によって副生塩を除去し、Li, Na を添加してヘクトライトを水熱合成する製造法<sup>7,8)</sup>を開発した。最終工程で水洗する必要がないことも特徴の一つである。常温で作成した原料の Si-Mg 含水酸化物は X線回折や電顕写真の結果などから層状の形態を示し、既に低結晶質のスメクタイト様構造になっており、水熱条件下でヘクトライトの合成が促進されたと考察される。

実際に Neumann の特許公報に従ってヘクトライトを製造すると不純物の為か水熱後のオートクレーブの生成物はシャバシャバしており、層間が限定膨潤の状態であった。水で洗浄しても変わらない。しかし、乾燥・粉碎して空気に晒すと層間が膨潤するようになり、通常のヘクトライトに変化したので、不思議だと思った。一方、鳥居らの方法で製造すると水熱後の生成物はねばねばしており、乾燥しなくてもそのままでも使用できると考えられる<sup>15)</sup>。

これら2種の合成ヘクトライトは例えば、エソカードで複合化して有機ヘクトライトが得られるが、エタノールに分散出来るのは鳥居らの方法で作成したヘクトライトだけであり、Neumannの方法で作成したヘクトライト有機複合体は沈殿した。従ってこれら二つのヘクトライト製品の特性は似て非なるものである。ラポナイトと比較すると東北工研の方法で得られたヘクトライトの方が合成ヘクトライトの結晶性が優れていると考察される。

#### 4. 東北工研開発の合成ヘクトライトの特性

鳥居らが考案した Si-Mg 含水酸化物を出発原料とする製造法<sup>7,8)</sup>によって 125~300°Cで2時間、水熱処理をした。これらの8個の合成ヘクトライト(H)、出発物質 Si-Mg 含水酸化物(SMH)及び参照試料の天然産ヘクトライト(DPI-AW)のいくつかの特性を表1に示す。

表1. 合成ヘクトライト(H)、Si-Mg 含水酸化物(SMH)及び天然ヘクトライト(DPI)のMB吸着量、2.5%分散水溶液の見掛け粘度及び比表面積に対する水熱合成温度の影響

試料	水熱合成温度 °C	MB 吸着量 meq/g	見掛け粘度 (1022/s) mPa · s	比表面積 m <sup>2</sup> /g
SMH	25	0.0	非分散	601
H-01	125	0.28	非分散	618
H-02	150	0.70	非分散	532
H-05	180	0.84	9	534
H-09	200	0.92	19	488
H-12	225	1.08	17	318
H-13	250	1.12	10	309
H-14	280	1.14	9	299
H-15	300	1.14	5	269
DPI-AW	-	0.88	8	43

出発物質の Si-Mg 含水酸化物 (SMH) はメチレンブルー(MB)を吸着できず、陽イオン交換能は認められないが、2時間の水熱処理を行うと処理温度が高くなるに従って MB 吸着量は増加した。また、180°C以上の水熱処理によって得られた合成ヘクトライトは純度が高くなり、天然ヘクトライト DPI-AW と同様に水に分散してゾル或はゲルを形成した<sup>8,16,17)</sup>。

合成ヘクトライトを水に分散させた場合のレオロジー特性と鉱物学的特性の関係を調べると、合成ヘクトライトの粒子径は透過率と負の相関関係 ( $R=-0.88$ )を与え、及び高摺り速度における見掛け粘度も負の相関関係 ( $R=-0.71$ )があり、粒子径が小さい程、透過率が高くなり及び高摺り速度における見掛け粘度も大きくなることを示す。一方、低摺り速度における見掛け粘度はゲル強度と正の相関関係 ( $R=0.95$ )を示し、ゲル強度が高い程、低摺り速度での見掛け粘度が大きくなり、分散水溶液のゲル構造に支配されることが判明した<sup>8)</sup>。

合成スメクタイトの1%分散液で測定した見掛けの粒子径は80~300nmとなり<sup>16)</sup>、天然ス

メクタイトの約 1/10 と微細であることが判明した。このように合成ヘクトライト粒子が微細であることは、粒子表面に対して、中性～酸性の pH 領域でプラスの電荷を持った edge の部分の寄与が相対的に大きくなることを意味しており、edge to face の結合（カードハウス構造）を作り易く、より強固なゲル構造を形成すると考えられる。そのため、天然スメクタイトと比べて、これらの合成ヘクトライトは高い粘性特性を示すと推察される<sup>8)</sup>。

フッ素を構造中に含有させると分散液の粘性を更に飛躍的に改善できる<sup>16)</sup>。この様に化学組成、合成温度あるいは合成時間を制御することにより、合成ヘクトライトのレオロジー特性などをコントロールできる。

表 1 に示されるように、合成ヘクトライトは真空下 1 時間の 300°C 加熱脱水により 269～618m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> の大きい比表面積を有する多孔体の性質を示した<sup>17)</sup>。天然産のヘクトライトとは異なり、新たな多孔性が発現することが、東北工研が開発した合成ヘクトライトの大きな特徴と考えられる。

親油性スメクタイトの特性を調べる為、ケイ酸塩層内の陰電荷位置が異なる合成ヘクトライトと合成サポナイトを用いて、ジメチル・ジアルキルアンモニウムカチオンを層間に挿入して有機合成粘土化合物を作成した。両方ともトルエン中で分散して増粘特性を示すが、陰電荷発現位置がケイ酸塩層の中心にあるヘクトライト分散液ではメタノールを加えると、添加量が少量でも見かけ粘度の増加は著しいことが判明した<sup>11)</sup>。一方、サポナイト分散液ではメタノールの添加効果は小さい。サポナイトの陰電荷発現位置はケイ酸塩層の表面に近い為、有機物カチオンとケイ酸塩の結合力が強くなり、層の膨張が困難となり、安定したゲル構造を形成し難い為にメタノール添加の効果が得られないと考えられる<sup>11)</sup>。

表 1 に示されるように、合成ヘクトライトは真空下 1 時間の 300°C 加熱脱水により 270～620m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> の大きい比表面積を有する多孔体の性質を示す。天然産ヘクトライトとは異なり、新たな多孔性が発現することは、利用企業の新分野の技術開発を促進すると期待される。

次に東北工研が開発した多孔体としての合成ヘクトライトの特性を紹介したい。EG 処理した Na-スメクタイトは 17.0 Å 程度の底面間隔を示すことが知られている。合成ヘクトライトの未処理、エチレングリコール (EG) 処理及び 3 時間真空排気した配向試料の 001 反射 d 値の変化を表 2 に示す<sup>17)</sup>。

水熱温度 125～200°C の未処理試料の d 値は 18.8～14.3 Å の値となり、水熱合成温度が低い試料程、大きい底面間隔を示し、ヘクトライトの結晶性が低いことが認められた。これらの試料を EG 処理すると 23.9～17.4 Å となり、水熱温度が低い程異常膨潤していることが判明した。一方 225°C 以上の水熱温度で合成したヘクトライト試料はほぼ一定の 17.1Å の d 値を示し、結晶性が高いと考えられる。SMH（出発原料）は合成ヘクトライトより更に大きい底面間隔を示した。SMH の EG 処理ではピークは認められなかった。

真空排気で配向試料を脱水すると、通常のス멕タイトと同様に DPI-AW の面間隔は、10.0Å に収縮した。しかし合成ヘクトライトでは、面間隔が特異な挙動を示した。即ち、200°C 以上の合成試料ではピークが 2 つに分離し、11 Å 前後及び 29Å 前後の値の底面間隔を有す

表2 真空排気処理による合成ヘクトライト (H) と天然ヘクトライト (DPI-AW) の底面反射の変化の比較

飼料	d(001) 未処理 Å	d(001) EG 処理 Å	d(001) 真空排気処理 3 hrs Å	
SMH	21.5	Unclear	Unclear	
H-01	18.8	23.9	Unclear	
H-02	17.4	20.0	Unclear	
H-05	17.3	18.5	Unclear	
H-09	14.3	17.4	11.8	27.6
H-12	13.2	17.1	10.8	28.5
H-13	13.5	17.2	10.8	29.4
H-14	13.5	17.1	11.0	29.4
H-15	13.6	17.1	11.3	30.0
DPI-AW	14.7	17.1	10.0	

る2つの(001)ピークが観察された<sup>16)</sup>。

このことは層間に29Å前後の物質が存在していることを示唆し、厚さ11Å及び縦、横の幅が29Å前後の物質が多数、ヘクトライト層間に存在すると考えられる。層間に水が存在する場合は恰もヘクトライト層のように機能し、脱水すると長さ29Åのピラーとして機能して多孔体の性質を示すと考えられる。

水熱処理時間を長くするとこれらの層間物質は結合してヘクトライト層に変化すると想定される。窒素吸着測定結果から合成ヘクトライトの脱水によって形成された多孔体はメソ細孔及びマイクロ細孔が存在することが判明した(表3)<sup>17)</sup>。

合成ヘクトライトのメソ細孔とマイクロ細孔の細孔容積及び平均細孔直径の変化を表3に示す。メソ細孔の平均細孔直径は2.4~4.1nmの範囲で合成温度が高くなるにしたがって大きくなる傾向を示し、マイクロ細孔容積は逆に減少していく傾向が認められる。この様に窒素吸脱着測定結果から合成ヘクトライトの脱水によってマイクロ・メソ二元多孔体が形成されることが判明した。

層間の水を脱離させていくと異方性層状物質は端面をヘクトライト層面にほぼ垂直に立てた状態に配置を変えて層間を広げてメソ細孔を形成する。一方、配置が変化しない部分は1.1nm程度の厚さ迄収縮してマイクロ細孔を形成すると考察される<sup>17)</sup>。

合成ヘクトライトの熱分析の結果<sup>18)</sup>を纏めると以下の通りである。

(1) DTA 曲線から、RT~300℃にかけての層間水による大きい脱水ピーク、700℃付近の構造水脱水ピーク及びその後のエンスタタイト生成に伴う二段或は一段の発熱ピークが認められた。21 試料の内、16 個に二段の発熱ピークが出現した。

(2) 層間のLi量と一段目の発熱ピーク温度は強い相関関係(R=-0.92)が認められ、層間の無機物質の存在を裏付けている。更に発熱ピーク面積と比表面積の間で強い相関関係：

表3 300°C加熱処理した合成ヘクトライト (H) と天然産ヘクトライト (DPI-AW)の細孔容積及び平均細孔径の変化

試料	メソ細孔		マイクロ細孔		全細孔		メソ細孔率 %
	容積 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	細孔径 nm	容積 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	細孔径 nm	容積 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	細孔径 nm	
SMH	0.155	2.89	0.106	1.10	0.261	1.74	59
H-01	0.142	2.43	0.101	1.06	0.243	1.57	58
H-02	0.147	2.74	0.082	1.03	0.228	1.71	67
H-05	0.151	2.71	0.078	1.00	0.230	1.72	66
H-09	0.168	3.62	0.081	1.07	0.249	2.04	68
H-12	0.115	3.54	0.048	1.01	0.162	2.04	71
H-13	0.103	3.51	0.051	1.07	0.154	1.99	67
H-14	0.119	3.91	0.045	1.02	0.164	2.19	73
H-15	0.113	4.11	0.040	1.01	0.154	2.29	73
DPI-AW	0.059	5.49	0.000	—	0.059	5.49	—

(R=0.94)が認められる。無機物質がピラーとして機能し、細孔が形成され、比表面積は層間の無機物質の含有量と正の相関関係が認められたと考えられる。従って一段目のピークは無機物質の存在と関係がある。層間の無機物質がピラーとして機能し、細孔が形成され、比表面積は層間の無機物質の含有量と正の相関関係が認められると考察できる。従って一段目のピークは層間に存在する無機物質の加熱でエンスタタイトに変化した際に生成したと考えられる。

(3) 一方2段目の発熱ピーク温度は八面体層中のLi量と負の相関性(R=-0.92)が強く、ヘクトライトシリケート層がエンスタタイトに変化する際に生成したと判断される。

(4) DTG曲線から合成ヘクトライトに含有されている水はRT~300°Cで脱水する層間水、300~650°Cの低温域で徐々に脱水する低温の構造水(L-OH)及び650~850°Cの高温域で脱水する高温の構造水(H-OH)に分類される。L-OHは比表面積と相関性が非常に強く(R=0.99)、層間に存在してピラーの役割を果たしている無機物質の構造水の脱水特性を反映していると考えられる。一方、H-OHはMB吸着量と相関性が強く(R=0.96)、ヘクトライトのシリケート層中の構造水であると考察される。

乾燥した合成スメクタイトは多孔体になっている為、通常のピラー操作を行うことなく吸着剤、触媒や触媒担体として利用でき、例えばアルコール類の脱水反応活性を示す。合成ヘクトライトを触媒として用いると、エチルアルコールからブタジエンが生成し、2-プロパノールからプロピレンが優先的に得られている<sup>19)</sup>。一方、八面体シートのMgをNiに置換したNi-ヘクトライトでは重合反応が起きて、2-プロパノールからガソリン留分の炭化水素が得られた<sup>20,21)</sup>。

## 5. 層間架橋メソ多孔体の特性

多孔体は多くの細孔を有し、吸着分離剤、触媒、触媒担体等として種々の産業分野で利用されている。細孔径が 2nm 以下の細孔をマイクロポア、2~50 nm の細孔をメソポアおよび 50nm 以上の細孔をマクロポアと称している。ゼオライトやアルミナ架橋粘土はマイクロ多孔体であり、2 nm より大きい分子に対しては吸着材や触媒として用いることは出来ない。その為、2~5 nm の細孔径で狭い細孔分布を示すメソ多孔体の開発が要望されていた。

鳥居らは 1987 年に合成ヘクトライトと界面活性剤からメソ多孔体<sup>24,25)</sup>を合成した。一方、黒田らは 1988 年に層状ポリケイ酸のカネマイトと界面活性剤からメソ多孔体<sup>26)</sup>を合成し、この方法の改良によって 1993 年に FSM-16<sup>27)</sup> が開発された。Kresge らは 1992 年に界面活性剤と水ガラスから MCM-41<sup>28)</sup>を開発した。FSM と MCM は六方晶系の構造をしており、蜂の巣状の一次元構造のメソ細孔を有し、両者は類似した物理化学的特性を示す。FSM と MCM の材料そのものは非晶質物質であり、大気中に放置していると空気中の水分と反応して表面で Si-OH が形成されて<sup>29)</sup>、触媒として不適となる場合も想定され得る。

一方、スメクタイト構造の層間架橋メソ多孔体は 2 次元構造であり、1 次元構造のメソ多孔体よりは反応性が高く、しかもメソ多孔体を形成する層状物質が結晶質である。

表 1~3 に記載の 150℃ で 2 時間水熱合成した H-02 を用い、第四級アルキルアンモニウムカチオン（アーカード 2HT-75）を層間に導入して、H-02 の層間に存在する異方性層状物質の配置を変えてピラーとし、得られた親油性ヘクトライトを空気中で焼成して有機物を除去した処、細孔容積が大きくなった新規の層間架橋メソ多孔体を作成できた<sup>30,31)</sup>。マイクロ・メソ二元多孔体 H-02 はタイプ 1 の吸着であるのに対して、層間架橋メソ多孔体はタイプ IV の吸着に変化し、窒素吸着量も 6 倍程度多くなっており、多孔体としての機能は極

表 4 ヘクトライト H-02 及びメソ多孔体 OH-02 の細孔特性の比較

試料	比表面積 $\text{m}^2\text{g}^{-1}$			細孔容積 $\text{mlg}^{-1}$			平均細孔直径 $\text{\AA}$		
	メソ孔	マイクロ孔	全孔	メソ孔	マイクロ孔	全孔	メソ孔	マイクロ孔	全孔
H-02	214	318	532	0.147	0.082	0.228	27.4	10.3	17.1
OH-02	848	-	848	0.984	-	0.984	46.4	-	46.4

端に変化している<sup>31)</sup>。BJH 法で求めた層間架橋メソ多孔体 OH-02 は 2.0~4.0nm にかけてシャープなピークとなっている。これら 2 種の多孔体の大きな変化は有機物導入によって層間のほぼ全ての異方性層状物質の配置が変化したこと起因すると考えられる。その細孔特性は出発原料の合成ヘクトライト層間の異方性層状化合物の大きさや量、導入有機化合物の種類と量及び脱有機物の加熱温度を変化させることによって制御できる。

調製した層間架橋メソ多孔体は細孔径が大きくなっている為、ゼオライトでは分離できない大きな分子径を有する有機分子を分離可能とし、例えば、高速液体クロマトグラフィーの固定相に用いてビタミン E の異性体を分離できる<sup>23)</sup>。

2 次元メソ多孔体である層間架橋メソ多孔体中で  $^4\text{He}$  の超流動現象が観測され<sup>32)</sup>、原子ス



ケールにおけるヘリウム吸着膜の摩擦研究が行われている。このように特徴ある二次元構造を有する層間架橋メソ多孔体は吸着剤や触媒として工業分野に役立つだけでなく、基礎的な物理学の研究探索にも貢献できたと考えられる<sup>33,34)</sup>。

層間架橋メソ多孔体の結晶構造中のマグネシウムはニッケル、亜鉛、鉄、銅などの二価金属と容易に置換でき<sup>25)</sup>、あるいは層間架橋メソ多孔体の陽イオン交換能を利用して触媒活性等の特性を制御できる。また層間架橋メソ多孔体は FSM や MCM とは結晶構造、細孔構造或は化学組成が全く相違しており、両者とは異なった表面機能を有する為、独自の応用分野への展開が可能である。

ここでは八面体構造中のカチオンを同型置換した層間架橋多孔体の調製方法、及び骨格内カチオンによる多機能の表面機能の制御による触媒特性の変化について紹介する。Co, Ni 等の塩化物水溶液と出発物質の SMH を水熱処理することにより、種々の 2 価の重金属イオンをヘクトライト八面体層の Mg の一部と置換させた層間架橋メソ多孔体を調製できる（以後例えば、八面体層中にカチオン Ni<sup>2+</sup>を導入した層間架橋メソ多孔体を SMM(Ni)と略する。）

2 価カチオン種に関係なく SMM(M)のケイ酸塩層端面にはルイス型の酸点が存在し、酸触媒能を示す。表面積が大きく、アルカリ金属カチオン含有量の少ない SMM(Ni)はブテンの異性化反応に活性を示す<sup>20)</sup>。

更に酸塩基以外にも金属含有スメクタイト SMM(M)の骨格カチオン種が高い触媒作用を示す。例えば、SMM(Co)はチオフェンの水素化脱硫反応に市販のコバルトモリブデン触媒よりも高い添加率（脱硫率）を示す(表 5)<sup>35)</sup>。SMM(Co)はメソ細孔を有し反応物の拡散が容易であり、且つ活性点であるコバルトが高分散化している為に触媒活性が高いと考えられる。

表 5 Co 系層間架橋メソ多孔体 SMM(Co)、シリカ担持 Co 触媒 35%Co/SiO<sub>2</sub>及び市販脱硫触媒 G-51B のチオフェン水素化脱硫活性<sup>35)</sup>の比較

触 媒	表 面 積 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	転 化 率 %	収 率 (%)			
			n-butane	1-butene	t-2-butene	s-2-butene
SMM(Co) <sup>c)</sup>	432	60	10	16	42	31
35%Co/SiO <sub>2</sub>	265	23	5	23	41	30
G-51B <sup>d)</sup>		28	18	17	35	26

FSM と MCM とは異なり、SMM は細孔径を容易に制御できる。メソ細孔を制御した層間架橋メソ多孔体は金属を保持することで高分子化合物の水素化触媒が得られる。アクリロニトリル-ブタジエン共重合体(NBR)はシアノ基とオレフィンの不飽和結合を有し、オレフィン部のみを水素化した水素化 NBR は耐熱性、機械強度、耐油性に優れているゴムとして用いることが出来有用である。

パラジウムを担持した Pd/SMM(Mg)を触媒として用い、分子量 3000 である NBR の水素化を検討した<sup>36)</sup>。NBR の貧溶媒である四塩化炭素を用いると、SMM(Mg)の細孔径が 8nm 以上で添加率は 100%であるが、それ以下では細孔が小さくなると共に転化率が減少する。SMM(Mg)

の細孔サイズによって水素化される NBR ポリマー分子のサイズが規制され、細孔よりも小さいポリマーだけが細孔内のパラジウム微粒子によって水素化される為と考えられる。

更に SMM(M)に塩基点を存在させることによって、二酸化炭素を活性化吸着させることを可能とした。ニッケル及び/或はマグネシウムを八面体層に含有する層間架橋メソ多孔体触媒を用いて、プロピレンオキサイドと二酸化炭素からのプロピレンカーボネート合成<sup>37)</sup>及びメタノールとエチレンカーボネートからのトランスエステル化反応<sup>38)</sup>に対して高活性を示す。

例えば、高アルカリ含有 SMM(Mg)触媒はプロピレンオキサイド転化率 85.6%、プロピレンカーボネート選択率 94.3%の値を示し<sup>38)</sup>、ターンオーバー数で  $9.7 \text{ mmol g}^{-1}$  となり、これまでに報告されている塩基性触媒であるヒドロタルサイト<sup>38)</sup>や酸化マグネシウム<sup>39)</sup>よりも極めて高い値を示した。

## 6. ヘクトライトの合成研究の波及効果の例

### (1) 合成ヘクトライト製品「ルーセントライト」(コープケミカル社)

合成ヘクトライトは1992年5月にコープケミカル株式会社で実施された。パンフレットには「製品はリチウムが八面体層に入っている三八面体型スメクタイトの製品である」と記載され、イオン交換能、膨潤能、コロイド形成能、沈殿防止能などに優れている。塗料、化粧品、軟膏薬等の粘性の調整などに用いられている<sup>41)</sup>。

### (2) 親油性ヘクトライト製品(コープケミカル社)

ヘクトライト層間に第四級アンモニウムイオンをインターカレートした有機-無機複合体製品。第四級アンモニウムイオンの種類を変えることによって、殆どの有機溶媒に分散可能となっている。天然産スメクタイト(ベントナイト)を用いた製品はトルエン等の低極性溶媒しか使用できない<sup>42)</sup>。

### (3) 高温用ボーリング泥水調泥剤

従来のベントナイトでは対応できない200℃以上の高温下での石油、天然ガスなどの掘削用の泥水調泥剤。合成ヘクトライトを主成分としている。

### (4) 透湿防水衣料

汗を放出して、雨を通さない繊維は人類の夢だった。合成繊維と親油性ヘクトライトとの複合材料がその機能を達成したとか。親油性ヘクトライトが水分子と程良い親和性をもつためにこの機能が発現したとか。全天候型作業衣やスポーツウェアとして有望である。

### (5) テレビ等の液晶

液晶の中でヘクトライトは単なる沈降防止剤だけの役割だけでなく、カラーの調整にも良い効果を与えているという。大手3社の内、2社が採用し、残りの1社も採用の検討をしているとか。合成ヘクトライトという粘土が電子部品の中で機能する時代が訪れるとは研究者冥利に尽きるのかな？

## 謝辞

ヘクトライト合成研究を開始する切っ掛けを与えて下さった小泉光恵先生（大阪大学）及び本研究でご指導及び学位を頂いた島田昌彦先生（東北大学）に深く感謝の意を表します。共に合成研究に傾注して頂いた浅賀 質氏、堀田正巳氏及び岩崎孝志博士に感謝致します。ヘクトライト多孔体の特性解明研究をして頂いた和田信雄先生（東京大学、名古屋大学）、荒井正彦先生（北海道大学）と白井誠之先生（岩手大学）に御礼申し上げます。また、ヘクトライトの製品化開発に傾注して頂いたコープケミカル社の皆様方に感謝致す次第です。

## 引用文献

- 1) 含フッ石凝灰岩による窒素・酸素混合ガスの吸着, 鳥居一雄, 堀田正巳, 小野寺嘉郎, 浅賀 質, 日本化学会誌, 1973, 225-232.
- 2) J. T. Klopogge, S. Komarneni and J. E. Amonette, Synthesis of smectite clay minerals: A Critical Review, *Clays and Clay Minerals*, 47, 529-554, 1999.
- 3) B. S. Neumann, Synthetic hectorite-type clay minerals. US Patent 3, 586, 478. Date Issued: 22 June 1971.
- 4) B. S. Neumann, Synthetic clay-like minerals of the smectite type and method of preparation. US Patent 3, 671, 190. Date Issued: 20 June 1972.
- 5) B. S. Neumann and K. G. Sansom, Synthesis of hydrous magnesium silicates. US Patent 3, 954, 943. Date Issued: 4 May 1976.
- 6) B. S. Neumann and K. G. Sansom, The formation of stable sols from Laponite, a synthetic hectorite-like clay, *Clay Minerals*, 8, 389-404, 1970.
- 7) K. Torii, M. Asaka and M. Hotta, Synthesis of silicates, Japanese Patent 58/185, 431. Date Issued: 29 October, 1983. (鳥居一雄, 浅賀 質, 堀田正巳, 特公昭 61-012848(1986)) .
- 8) K. Torii and T. Iwasaki, Synthesis of hectorite, *Clay Science*, 7, 1-16, 1987.
- 9) K. Torii, Synthesis of trioctahedral smectite, *Journal of the Clay Science Society of Japan*, 25, 71-78, 1985. (鳥居一雄, 総説: 3-八面体型スメクタイトの合成, 粘土科学, 25, No. 2, 71-78.)
- 10) K. Torii and T. Iwasaki, Synthesis of new trioctahedral Mg-smectite, *Chemistry Letters (Tokyo)*, 1986, 2021-2024.
- 11) T. Iwasaki, Y. Onodera and K. Torii, Rheological properties of organophilic synthetic hectorites and saponites, *Clays and Clay Minerals*, 37, 248-257, 1989.
- 12) J. K. Orlemann, Process for producing synthetic hectorite-type clays. US Patent 3, 666, 407. Date Issued: 30 May 1972.
- 13) J. T. Klopogge, A. M. J. Van Der Eerden, J. B. H. Jansen, J. W. Geus and R. D. Schuiling, Synthesis and paragenesis of Na-beidellite as a function of temperature, water

- pressure, and sodium activity, *Clays and Clay Minerals*, Vol. 41, No. 4, 423-430, 1993.
- 14) J. T. Kloprogge, J. Breukelaar, J. B. H. Jansen, and J. W. Geus (1993), Development of ammonium-saponites from gels with variable ammonium concentration and water content at low temperatures, *Clays and Clay Minerals*, 41, 103-110.
  - 15) 第2編 6.3 ヘクトライトの工業的合成法の比較, 174-175, 機能性粘土素材の工業応用史、鳥居一雄, 機能性粘土素材の最新動向, シーエムシー出版 (2010) .
  - 16) 鳥居一雄, 新素材—水熱合成スメクタイト無機層間化合物の特性, 表面, Vol. 27, 349-359(1989).
  - 17) 鳥居一雄, 岩崎孝志, 小野寺嘉郎, 島田昌彦, 水熱合成ヘクトライト層間化合物の細孔特性, 日本化学会誌, 1989, (3), 345-351.
  - 18) 鳥居一雄, 岩崎孝志, 小野寺嘉郎, 島田昌彦, 水熱合成ヘクトライト無機層間化合物の熱分析, 日本セラミックス協会学術論文誌, 97(2), 161-165, 1989.
  - 19) E. Suzuki, S. Idemura and U. Ono, *Applied Clay Science*, 3, 123-134(1988).
  - 20) Y. Nishiyama, M. Arai, S. Guo, N. Sonehara, T. Naito, and K. Torii, *Applied Catalysis, A: general*, 95, 171-181(1993).
  - 21) 特許第 2676003 号(1997).
  - 22) 鳥居一雄, 新素材—水熱合成スメクタイト無機層間化合物, 表面, Vol. 27, No. 5, 349-359, (1989).
  - 23) 鳥居一雄, スメクタイトの水熱合成化学の新しい展開, ゼオライト, Vol. 11, No. 4, 161-170, (1994)
  - 24) 特願昭 62-224934(1987).
  - 25) 鳥居一雄, 創立 20 周年記念東北工業技術試験所研究講演会講演資料, 9-23(1987).
  - 26) 柳澤恒夫他, 日本化学会第 56 春季年会講演予稿集 1, 761(1988).
  - 27) S. Inagaki et al., *Chem. Commun.*, 1988, 680-682.
  - 28) C. T. Kresge et al., *Nature*, 359, 710-712(1992).
  - 29) T. Tatsumi et al., *Chemistry Letters*, 1997, 469-470.
  - 30) K. Torii et al., *Chemistry of Microporous Crystals*, Elsevier, Tokyo, 81-88(1991).
  - 31) 鳥居一雄, スメクタイト様メソポーラスマテリアルの合成と特性, ゼオライト, Vol. 15, No. 2, 53-58, 1998.
  - 32) Noboru Wada, Atsuo Inoue, Hideo Yano and Kazuo Torii, Registered state and a two-dimensional Bose liquid of  $^4\text{He}$  in mesopores of hectorite, *Physical Review B*, Vol. 52, No. 2, 1167-1175(1995).
  - 33) H. Yano et al., *J. Low Temp. Phys.*, 110, 357(1998).
  - 34) M. Hieda, T. Nishino, M. Suzuki, N. Wada and K. Torii, Mechanical response of bilayer films on an oscillating hectorite, *Jour. of Low Temp. Physica*, Vol. 121, 507-512 (2000).

- 35) K. Aoki, Y. Minato, K. Torii, M. SHIRAI and M. Arai, Hydrodesulfurization of thiophene over synthetic cobalt-containing smectite-like mesoporous materials, *Applied Catalysis a:General* 215(2001)47-53.
- 36) M. Shirai, et al., (a) *Appl. Catal. A:General*, 177, 215(1999), (b) *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 130, 2105-2110(2000), (c) *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 341, 321-326(2000).
- 37) S. Fujita et al., *Appl. Catal, A:General*, 187, 141-146(1999).
- 38) B. M. Bhanage et al., *Catal. Lett.*, 83, 137-141(2002).
- 39) K. Yamaguchi et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 4526-4527(1999).
- 40) T. Yano et al., *Chem. Commun.*, 997, 1129-1130
- 41) 芥木 博, 第 10 章 市販品, 4. コーブケミカル (株), 4. 3. 合成スメクタイト, 134-136, 機能性粘土素材の最新動向, シーエムシー出版(2010).
- 42) 芥木博, 第 10 章 市販品, 4. コーブケミカル(株), 4. 4 有機クレイとしての応用, 136- 138, 機能性粘土素材の最新動向, シーエムシー出版(2010).

#### 著書 (鳥居一雄)

1. Utilization of Natural Zeolite in Japan, Kazuo Torii, *Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use*, Pergamon Press Ltd, 441-450(1978).
2. 18 章 土壌改良資材, 鳥居一雄, *ゼオライトの最新応用技術*, シーエムシー, 211-220(1986).
3. 19 章 飼料添加剤, 鳥居一雄, *ゼオライトの最新応用技術*, シーエムシー, 221-226(1986).
4. その他の粘土鉱物の水熱合成, 鳥居一雄, *粘土ハンドブック*, 技報堂出版, 213-216(1987).
5. 合成スメクタイト系メソポア多孔体の開発, 鳥居一雄, *高機能ゼオライトの合成と応用*, シーエムシー, 42-50(1995).
6. スメクタイト、鳥居一雄, *人工粘土*, 人工粘土研究会, 34-38(1999).
7. 合成スメクタイト系メソポア多孔体の開発, 鳥居一雄, *機能性ゼオライトの合成と応用：普及版*, シーエムシー, 42-50(1999).
8. 第 3 章 次元の変換, 3 層間架橋メソ多孔体, 白井誠之, 鳥居一雄, *無機ナノシートの科学と応用*, シーエムシー出版, 200-207(2005).
9. 第 2 編第 2 章無機系吸着剤第 4 節スメクタイト系吸着剤, 白井誠之, 鳥居一雄, 248-270, *多孔質吸着剤ハンドブック*, フジテクノシステム(2005).
10. 第 2 編 機能性粘土素材の工業応用史, 鳥居一雄, 151-189 頁, *機能性粘土素材の最新動向*, シーエムシー出版 (2010) .

## 略 歴

1943年 7月 関東州大連市（現在の中国）で出生。  
1966年 3月 愛媛大学工学部工業化学科 卒業  
1966年 4月 通商産業省工業技術院産業工芸試験所 入所  
1967年 6月 同 東北工業技術試験所へ出向  
1974年 10月 同 機械金属部資源開発課 主任研究官  
1981年 4月 同 資源開発課長  
1990年 6月 東北工業技術試験所 企画課長  
1993年 3月 化学部資源化学課長  
1993年 4月 東北工業技術研究所 機能化学部無機素材研究室長  
1995年 4月 東北工業技術研究所 首席研究官  
1996年 5月 同 機能化学部長  
2000年 4月 独立行政法人産業技術総合研究所 超臨界流体研究センター副センター長  
2004年 3月 産業技術総合研究所を退職

## 受賞歴（鳥居一雄）

1. 科学技術庁長官賞（第 18 回研究功績者）「3－八面体型スメクタイト合成の研究」（1992）.
2. 日本粘土学会賞「3－八面体型スメクタイトの合成及び特性に関する研究」（2001）.
3. 第 47 回科学技術庁長官選定注目発明「合成膨潤性ケイ酸塩及びその製造方法」（1988）  
鳥居、浅賀、堀田.
4. 第 49 回科学技術庁長官選定注目発明「合成多孔体およびその製造方法」（1990）  
鳥居、岩崎.
5. 第 50 回科学技術庁長官選定注目発明「高性能リチウム吸着剤及びその製造方法」（1991）小野寺、林、鳥居.
6. 第 54 回科学技術庁長官選定注目発明「粘土－有機複合体」岩崎、林、鳥居、他 4 名  
（1995）.
7. 第 55 回科学技術庁長官選定注目発明「粘土有機複合体」岩崎、鳥居、林他 4 名（1996）.
8. 第 57 回科学技術庁長官選定注目発明「氷核形成促進剤及び氷蓄熱方法」鳥居、村瀬、  
宮地、山本（1998）.
9. 第 58 回科学技術庁長官選定注目発明「合成混合層ケイ酸塩及びその製造方法」鳥居、  
岩崎、小野寺（1999）.
10. 第 58 回科学技術庁長官選定注目発明「耐熱性コバルトイオン吸着剤及びその製造方法」  
林、岩崎、小野寺、蛭名、鳥居（1999）.
11. 第 59 回科学技術庁長官選定注目発明「組成変換アロフェン殺菌剤及び殺菌方法」小  
野寺、佐藤、岩崎、林、蛭名、鳥居、鈴木（2000）.