

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月 1日現在

機関番号：13601

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21750206

研究課題名（和文） 新規置換型マイカ群の創製と層間架橋型ナノ多孔体の高機能化

研究課題名（英文） Synthesis of novel substituted micas and interlayer pillared nanoporous solids

研究代表者

山口 朋浩（YAMAGUCHI TOMOHIRO）

信州大学・工学部・准教授

研究者番号：30283237

研究成果の概要（和文）：各種の新規置換型膨潤性マイカ群の合成と、それらをホスト結晶として用いた層間架橋マイクロ多孔体(架橋マイカ)の作製を行った。Ge置換系やB置換系の一連の膨潤性マイカが合成でき、インターカレーションのホスト結晶として利用できること、及び置換に伴い架橋マイカの細孔特性が変化することを明らかにした。また、NaClフラックスを含有する原料から六角板状の自形をもつ高アスペクト比の膨潤性マイカ結晶が得られた。

研究成果の概要（英文）：Synthesis of novel substituted swellable micas was undertaken. Preparation of interlayer pillared microporous solids, i.e. pillared micas, was also undertaken using the substituted micas as host crystals. Series of Ge-substituted and B-substituted swellable micas were successfully synthesized and allowed to use as host crystals for intercalation. The pore properties of the pillared micas thus obtained by the intercalation changed, depending on the composition of host substituted micas. Raw materials containing NaCl as a flux yielded swellable mica crystals having a hexagonal, plate-like morphology with a larger aspect ratio.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：膨潤性マイカ、架橋マイカ、インターカレーション、多孔体、フラックス

1. 研究開始当初の背景

層状結晶及び層状構造を持つメソ構造体は、ナノメートルオーダーの厚さのシートが積層して形成されており、その層間域を特異な空間として利用可能である。特に、モンモリロナイト等のスメクタイト族の天然粘土鉱物をホスト結晶とし、その層間域にイオンや分子を挿入した化合物の報告例は多く、こ

のような層間化合物は積層するホスト層とゲスト層がともにナノオーダーであるナノナノ複合体と位置づけられる。しかしながら、このような複合体をより高機能・多機能化するためには、不純物を含まず、結晶性が良好で、熱安定性に優れ、さらにホスト結晶自体の性質を化学的に制御・変調できるような、新たなホスト結晶群の創製が必須である。こ

のような観点から、申請者は層間域を積極的に利用したナノ複合体の形成を志向して、一連の新規層状化合物群の創製を着想した。

申請者はこれまでに、膨潤性合成マイカを利用したインターカレーションを経由する手法によるマイクロ多孔性架橋マイカの合成並びにその性質について研究を行い、架橋マイカがイオン交換能を有すること (Clay Miner., 38 (2003) 41), 架橋マイカの急速焼結によりマイクロ多孔性マイカセラミックスを作製できること (J. Ceram. Soc. Japan., 112 (2004) S21), 架橋マイカの層間マイクロ孔内で金属イオンを *in situ* 還元した新規複合体が作製できること (Mater. Res. Bull., 42 (2007) 2143), 架橋マイカの酸処理によりユニークなメソ多孔体が生成すること (Micropor. Mesopor. Mater., 111 (2008) 285) 等の成果を報告してきた。架橋マイカはマイカ結晶のケイ酸塩層間にピラーを立てた構造を持ち、層間にマイクロ孔が形成された多孔体である。層間架橋プロセスにおいて、有機物を共存させる手法等により細孔径を制御する試みや、薄層化したフレークの絡み合いによるメソ孔の形成例は国内外で報告されているが、ホスト結晶自体の性質を化学的に制御・変調する方法によりマイクロ～メソ孔の制御を行おうとする研究例はない。申請者はこれまでのマイカの合成及び多孔体化についての研究過程の中で、ナノ複合体の高機能化のための新規マイカ群の創製を着想した。マイカ結晶の四面体席同形置換と性質変化との関係の体系的解明、及び膨潤能や結晶性及び屈折率等を意図的に制御(変調)した一連の新規置換型マイカ群の創製を通じて、多孔体科学への貢献のみならず、インターカレーションを用いる様々な分野、例えば光化学分野などへの展開が期待できる。

2. 研究の目的

上述の背景のもとに、本研究では、層状ケイ酸塩のうち四ケイ素マイカを基本組成とするマイカに焦点を絞り、インターカレーション用のホスト結晶として優れた機能を有する新規置換型マイカ群の創製、及びこれらの新規置換型マイカを実際にホスト結晶として用いた複合体(特に多孔体である架橋マイカ)の作製と評価を行うことを目的とした。また、ホスト結晶としての膨潤性合成マイカの特徴をより積極的に活用するために、フラックスを用いる方法によって膨潤性マイカ結晶の粒子形態の制御を行うことも目的とした。生成する新規置換型マイカの基礎的な性質を評価するとともに、複合体・多孔体の作製を通じてホスト結晶としての新規置換型マイカの有用性を実証すること、また細孔特性や耐熱性の向上による架橋マイカの高機能化を目指した。

3. 研究の方法

(1) Ge 置換型新規膨潤性マイカ結晶の合成と層間架橋

Na 型フッ素四ケイ素雲母 [$\text{NaMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$] を基本組成とし、その四面体席の Si の一部または全てを Ge に置換した組成をもつマイカ結晶 [$\text{NaMg}_{2.5}\text{Si}_{4-x}\text{Ge}_x\text{O}_{10}\text{F}_2$; $0 \leq x \leq 4$] の合成を行い、新規置換型マイカ群の創製を目指した。Ge 置換型マイカは、化学量論組成の原料混合物を用い、密封白金容器中で溶融したのち徐冷して合成した。XRD, ICP, SEM, FT-IR 等により置換限界、置換に伴うマイカ結晶の粒径や形状、膨潤能の変化を調査した。

また、これらの Ge 置換型膨潤性マイカをホスト結晶として、多核ヒドロキソアルミニウム (PHA) 水溶液と反応 (インターカレーション) させて得られる複合体を仮焼することにより、層間架橋構造をもつアルミナ架橋マイカを合成した。架橋マイカの生成は XRD で、また細孔特性は N_2 吸脱着法で評価した。

(2) B 置換型新規膨潤性マイカ結晶の合成と層間架橋

Na 型フッ素四ケイ素雲母 [$\text{NaMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$] を基本組成とし、四面体席に B を置換したマイカ結晶 [$\text{NaMg}_{2.5+0.5x}\text{Si}_{4-x}\text{B}_x\text{O}_{10}\text{F}_2$; $0 \leq x \leq 1$] の合成を行い、B 置換量の異なる一連の新規置換型マイカ群の創製を目指した。B 置換型マイカは、化学量論組成の原料混合物を用い、密封白金容器中で溶融したのち徐冷して合成した。また、比較対象系として、B と同族の Al および Ga を置換したマイカについても検討を行った。置換限界、置換に伴うマイカ結晶の粒径や形状、膨潤能の変化を調査した。

続いて、得られた各種の置換型膨潤性マイカをホスト結晶として、様々な条件下で PHA 水溶液と反応 (インターカレーション) させた後に仮焼することによりアルミナ架橋マイカを調製し、主に XRD および N_2 吸脱着法により分析・評価を行った。

(3) フラックスを用いる Na 型テニオライト系膨潤性マイカ結晶の形態制御と層間架橋

マイカ結晶の形状制御及び大粒化を目指し、NaF または NaCl をフラックスとして含む原料混合物を用いる方法により Na 型膨潤性マイカ結晶の合成を試みた。Na 型テニオライト系膨潤性マイカを選定し、化学量論組成およびフラックスを含有する組成の原料混合物を用い、密封白金容器中で熱処理することにより生成物結晶塊を得た。洗浄により結晶塊からフラックスを溶解・除去し、マイカ結晶を精製した。生成物について、XRD, FT-IR 等により同定するとともに SEM による観察を行った。

また、得られた Na 型テニオライト系膨潤

性マイカを宿主結晶として、(1)および(2)と同様に層間架橋・マイクロ多孔化を試みた。特に、宿主マイカ結晶の合成時にフラックスを用いることが、架橋体の生成とマイクロ孔特性に及ぼす影響について調査した。

4. 研究成果

(1) Ge 置換型新規膨潤性マイカ結晶の合成と層間架橋

XRD 及び IR の結果から、所期組成の Ge 置換型マイカの生成が確認できた。比較的置換量の少ない ($x \leq 1.0$) マイカ結晶においては微量の共生物が析出したが、置換量の増加に伴い共生物の生成は抑制された。また、Ge 置換することで無置換のマイカ結晶より粒径およびアスペクト比の大きいマイカ結晶が生成した (図 1)。得られた置換型マイカ結晶は膨潤性を示し、インターカレーション用の宿主結晶として利用可能と判断した。

置換量の少ない ($x \leq 2.0$) ホスト結晶を PHA 水溶液と室温で反応させると、マイカの底面間隔は約 1.9 nm に拡大し、層間に嵩高い PHA イオンが挿入された複合体が生成した。また、少量の Ge 置換によりアルミナ架橋マイカの細孔特性は向上し、 $x=1.5$ の宿主結晶を用いた場合最大の比表面積 (約 280 m^2/g) を有した。一方、同じ反応条件で置換量の大きい ($x \geq 3.0$) 置換型マイカを用いた場合、宿主結晶の膨潤能がやや低下したため PHA イオンの挿入が困難であり、層間架橋構造を持つ多孔体の生成は困難であった。なお、比較的置換量の大きい宿主結晶でも、反応温度を上昇させ、かつ反応時間を長くすると、約 150 m^2/g の比表面積を有する架橋体が得られた。また、ポリビニルアルコールをあらかじめ層間挿入した宿主結晶を用いた場合、置換量が小さい ($x \leq 2.0$) ホスト結晶からは、マイクロ孔のみを持つ架橋体が得られるのに対し、置換量の大きい ($x \geq 3.0$) ホスト結晶からの生成物には、周期性の高い層間架橋構造は持たないものの、カードハウス構造に由来すると考えられるメソ孔が形成された (図 2)。

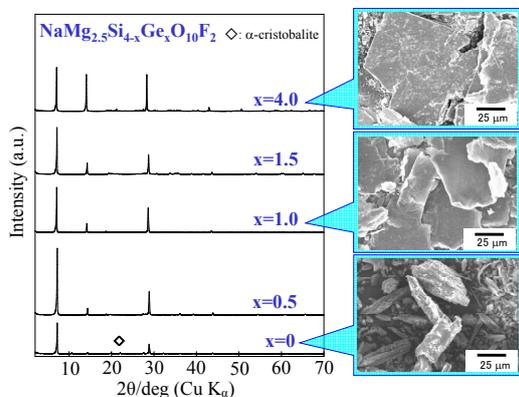


図 1 Ge 置換型マイカの XRD と SEM 写真

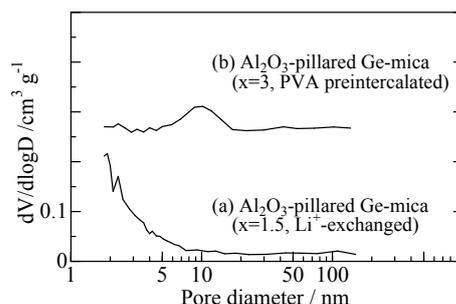


図 2 Ge 置換系架橋マイカの細孔径分布

(2) B 置換型新規膨潤性マイカ結晶の合成と層間架橋

B 置換系の生成マイカ結晶の XRD パターン (図 3) には、いずれの x 値においても 7.1° 付近 ($d=1.2$ nm) に一水層型膨潤相に帰属されるシャープな 001 回折線が出現し、膨潤性マイカが生成したことがわかった。 $x=0$ では微量の共生物が析出したが、置換量の増加に伴いこれらの回折線強度は低下した。置換量の増加に伴い、マイカ結晶の底面間隔 ($c \sin \beta$) 及び格子定数 b は直線的に減少した。これは、イオン半径の小さい B がマイカ結晶の四面体席に置換して結晶格子が収縮したためと考えられる。また、FT-IR スペクトルに現れる $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$ 基準振動に帰属される吸収帯の波数が置換量の増加に伴い系統的にシフトしたことから、目的組成の B 置換型マイカ結晶群が生成したと判断でき、かつその性質は連続的に変化すると予想された。同様に、Ga 置換型マイカでは x 値の全域で、また Al 置換型マイカでは $0 \leq x \leq 0.4$ の範囲で目的組成に十分近似できる置換型膨潤性マイカをほぼ単一相として合成できた。

B 置換型マイカを宿主結晶として用いてアルミナ架橋マイカの合成を試みたところ、約 1.8 nm の底面間隔を持つ架橋マイカが得られた。また、マイクロ孔領域の細孔径分布を HK 法により調べたところ、約 0.8 nm を極大とする分布を示し、底面間隔からケイ酸塩層の厚さを差し引いた値とほぼ一致した。仮焼温度 500°C における架橋マイカの BET 比表面積は、 $x=0$ のマイカを宿主結晶とした場合は 146 m^2/g であったのに対して、 $x=0.4$ の置換型マイカを宿主結晶とした場合では 229 m^2/g となり、B 置換型マイカを用いると架橋マイカの比表面積を増大できることがわかった。また、置換量の増加に伴い底面間隔及び細孔径は連続的に増加する (図 4) とともに、層間架橋構造の耐熱性が向上した。これは、B 置換によってマイカ結晶中の陽電荷不足位置が八面体シートから四面体シートへシフトしたことに起因して、ケイ酸塩層とアルミナピラーとの相互作用が増し、アルミナピラーの層間域での安定性が向上した。

ためと考えられる。以上より、B置換型マイカを宿主結晶として用いることにより、アルミナ架橋マイカの細孔特性を変調できることがわかった。また、これらの架橋マイカ粉末を低温焼成することにより、マイクロ多孔性焼結体を作製できることを見出した。

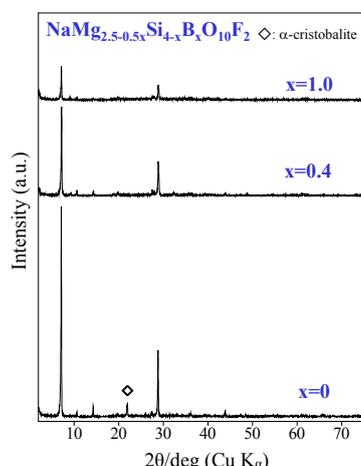


図3 B置換型マイカのXRDパターン

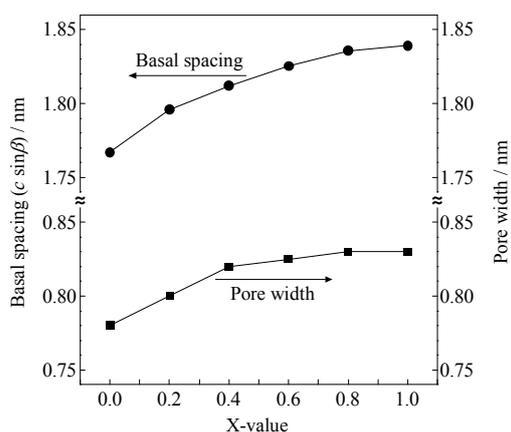


図4 B置換系架橋マイカのx値と底面間隔および細孔径(HK法)の関係

(3) フラックスを用いるNa型テニオライト系膨潤性マイカ結晶の形態制御と層間架橋
 フラックスとしてNaFを用いた場合の生成物は非晶質であり、マイカは得られなかった。一方、フラックスとして比較的少量のNaClを用いた場合にはマイカが生成した。特に、生成するマイカ1モルあたりにNaClを1モル程度添加した原料混合物の場合、完全には溶解しない低温域(950°Cおよび1100°C)で明瞭な六角板状の自形を持ったマイカ結晶(図5(b)および(d))が単一相として得られた。これらのことから、塩化物がフラックスとして液相を形成し、マイカの生成や形態制御に有効に作用することが判明した。また、生成したマイカは膨潤能を有した。

これらのマイカを宿主結晶としてPHA水溶液と反応・仮焼したところ、マイクロ多孔性

を示し最大約150 m²/g程度のBET比表面積をもつ架橋マイカが生成した。架橋マイカの比表面積は、NaClを添加した原料混合物からの宿主マイカ結晶を用いた場合の方が大きく、NaClの添加はマイカ結晶の膨潤性や陽イオン交換特性にも影響を与えることが示唆された。

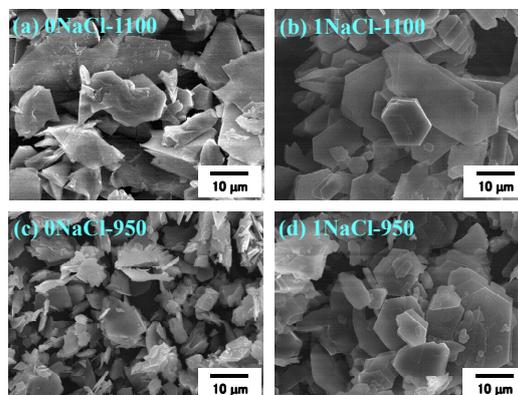


図5 Na型テニオライト系膨潤性マイカ結晶のSEM写真

以上、従来検討されていなかった置換型新規膨潤性マイカ結晶の合成を行い、各置換系について置換限界および置換に伴うマイカ結晶の粒径や宿主結晶としての性質の変化を明らかにした。宿主結晶の高性能化の観点に基づきマイカ結晶の同形置換を試みる研究例は、国内外を通じて見当たらない。本研究で得られた四面体席同形置換とマイカ結晶の性質変化との関係の体系的な知見は、インターカレーションを用いる様々な分野への展開が期待できる。また、環境負荷の小さいNaClフラックスを用いる方法によって析出マイカ結晶の粒子形態を制御することも、天然類縁鉱物では成し得ない高品質宿主結晶の作製法として注目される。特に粒径・アスペクト比が大きいマイカ結晶については、インターカレーションの宿主結晶として用いる場合のみならず、フィラーやシール材として用いる場合についての高機能化も期待できると考える。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

- ① Tomohiro Yamaguchi, Kazuya Ikuta, Seiichi Taruta, Kunio Kitajima, Morphology control and interlayer pillaring of swellable Na-taeniolite mica crystals, Materials Science and Engineering B, 177 (2012) 524-527. 査読有

〔学会発表〕(計7件)

- ①小澤 怜治, 山口朋浩, 山上朋彦, 樽田誠一, 北島 罔夫, B 置換型膨潤性マイカを用いたアルミナ架橋マイカの調製と細孔特性, 第55回粘土科学討論会, 2011年9月15日, 鹿児島県鹿児島市
- ② Tomohiro Yamaguchi, Kazuya Ikuta, Seiichi Taruta, Kunio Kitajima, Morphology Control and Interlayer Pillaring of Swellable Na-Taeniolite Mica Crystals, 5th International Conference on Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC5), 2011年6月23日, 神奈川県横浜市
- ③山口朋浩, 生田和也, 樽田誠一, 北島 罔夫, 膨潤性マイカ ($\text{NaMg}_2\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$) 結晶の形態制御と層間架橋, 日本化学会第91春季年会, 2011年3月26日, 神奈川県横浜市
- ④小澤 怜治, 山口朋浩, 樽田誠一, 北島 罔夫, 四面体席B置換型膨潤性マイカの合成とインターカレーション, 第5回日本フラックス成長研究発表会, 2010年12月3日, 長野県長野市
- ⑤小澤 怜治, 山口朋浩, 樽田誠一, 北島 罔夫, B 置換型膨潤性マイカの合成と層間架橋によるマイクロ多孔化, 第26回日本セラミックス協会関東支部研究発表会, 2010年7月22日, 茨城県日立市
- ⑥山口朋浩, 大庭洋信, 樽田誠一, 北島 罔夫, Ge 置換型新規膨潤性マイカを用いる架橋マイカの合成と細孔特性, 日本化学会第90春季年会, 2010年3月26日, 大阪府東大阪市
- ⑦生田和也, 山口朋浩, 樽田誠一, 北島 罔夫, フラックスを用いる膨潤性マイカ結晶 ($\text{NaMg}_2\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$) の合成, 日本化学会第90春季年会, 2010年3月26日, 大阪府東大阪市

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山口 朋浩 (YAMAGUCHI TOMOHIRO)
信州大学・工学部・准教授
研究者番号: 30283237

(2) 研究分担者

なし ()

研究者番号:

(3) 連携研究者

なし ()

研究者番号:

(4) 研究協力者

小澤 怜治(OZAWA REIJI)
信州大学・工学系研究科・学生
研究者番号: なし

生田 和也(IKUTA KAZUYA)
信州大学・工学系研究科・学生
研究者番号: なし