

独立行政法人日本学術振興会
「特定国派遣研究者事業」
研究報告書

研究課題名「粘土鉱物を利用するナノ構造体の創製とグリーンケミストリーへの応用」

用務先(国名) Gadjah Mada 大学、DGHE、LIPI (インドネシア)

旅行期間 平成16年8月25日～16年9月14日(21日間)

氏 名 島 津 省 吾

所属機関名 千葉大学工学部共生応用化学科

研究報告書

事業名 特定国派遣研究者事業
研究課題 粘土鉱物を利用するナノ構造体の創製とグリーンケミストリーへの応用
用務 上記研究実施のため
用務先(国名) Gadjah Mada 大学、DGHE、LIPI (インドネシア)
旅行期間 平成 16 年 8 月 25 日 ~ 16 年 9 月 14 日 (21 日間)
氏名 島津省吾
所属機関名 千葉大学工学部共生応用化学科

1. 序論

層状化合物は、結晶単位層が幾層に積み重なった特異な構造を持っている。無機層状化合物の層間を取り込み場とするホスト・ゲスト反応は、原子・分子レベルでの材料設計が可能になることから、従来に無い高機能性ナノ複合化合物を合成する方法として注目されている¹⁻³⁾。その応用範囲は記録表示材料や伝導性材料などの電子材料、イオンや分子の分離材料、あるいは官能基⁴⁾、分子サイズ⁵⁾、立体構造⁶⁾、不斉構造⁷⁾を認識する分子認識触媒などへの広範囲にわたる開発が行われている。

われわれは、層状化合物の中でも、種類が豊富で、また、高純度の合成化合物が得られる粘土鉱物に着目して、種々の化学修飾を試み、新規な固定化錯体触媒を試みてきた⁴⁾。その多くは、合成スメクタイトを宿主材料として利用して来た。しかしながら、豊富で安価に入手できる天然資源の粘土鉱物を原料として利用することは、グリーンケミストリーの観点から重要なことである。最近、われわれは、インドネシア産のベントナイト (bentonite) を利用することで、従来の触媒より高活性・高選択性の固体酸触媒を得ることに成功した。さらに、その他の種類の粘土鉱物資源を探索すべく、調査を行った結果を報告する。

2. 粘土鉱物の分類

粘土鉱物の多くは、シリカ四面体 (Td) の二次元シートとアルミ、マグネシウムなどの典型金属からなる八面体 (Oh) シートが組み合わさって複合層が形成された層状ケイ酸塩である。粘土鉱物の代表例である層状ケイ酸塩を分類すると、Tab. 1 のようになる。1:1 層と 2:1 層が主要な層構造になる。これらの各構造型は、鉱物分類上

Tab. 1 Classification of layered phyllosilicates ⁸⁾

Type of layer structure	Group ^{a)}	Subgroup	Species
1 : 1	kaolinite (kaolin minerals) - serpentine	kaolinite (kaolin minerals)	kaolinite, dickite, halloysite,
	x = 0	serpentine	chrysotile, lizardite, amesite
	pyrophyllite - talc	pyrophyllite	pyrophyllite
2 : 1	x = 0	talc	talc
	smectite	dioctahedral	montmorillonite, beidellite
	x = 0.2~0.6	trioctahedral	saponite, hectorite, stevensite
	vermiculite	dioctahedral	dioctahedral vermiculite
	x = 0.6~0.9	trioctahedral	trioctahedral vermiculite
	mica	dioctahedral	muscovite, paragonite
	x = 1	trioctahedral	phlogopite, biotite, lepidolite

^{a)} x indicates layer charge per structure unit.

は族 (group) とみなすことができる。各族は、八面体シートが2八面体 (dioctahedral) であるか3八面体 (trioctahedral) であるかにより⁹⁾、2つの亜属 (subgroup) に分類され、さらには構成する主要な陽イオンにより、種 (species) に分けられる。これらの中で、カオリナイト (カオリン鉱物)、蛇紋石 (serpentine)、パイロフィライト (pyrophyllite)、そしてタルク (talc) は層電荷を持たない。よって、イオン交換性を示さない。しかし、その他の多くの粘土鉱物は、八面体中あるいは四面体中の陽イオンがより原子価の低い金属イオンで部分置換されているために、粘土層に負電荷 (-) を持つために (Tab. 1中のxが0以上)、陽イオン交換性を示す。

これら陽イオン交換性粘土鉱物の中でも、スメクタイト系粘土鉱物 (smectite) は、優れた陽イオン交換性能を持ち、膨潤性に富んでいるため、イオン交換性を利用した化学修飾に適している。そのスメクタイト系粘土鉱物を詳細に分類して、その代表例の単位組成式を Tab. 2 に示した。また、2:1型スメクタイトの単位構造を Fig. 1

Tab. 2 Typical 2:1 type smectite clays

Clay	In Td sheet	In Oh sheet	Unit equation ^{a)}
pyrophyllite	Si	Al	$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
talc	Si	Mg	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
beidellite	Si, Al	Al	$\text{M}^{n+}_{x/n}\text{Al}_2[\text{Al}_x\text{Si}_{4-x}]\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O} (x=0.2\sim0.6)$
saponite	Si, Al	Mg	$\text{M}^{n+}_{x/n}\text{Mg}_3[\text{Al}_x\text{Si}_{4-x}]\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O} (x=0.2\sim0.6)$
montmorillonite	Si	Al, Mg	$\text{M}^{n+}_{x/n}[\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x]\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O} (x=0.2\sim0.6)$
hectorite	Si	Mg, Li	$\text{M}^{n+}_{x/n}[\text{Mg}_{3-x}\text{Li}_x]\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O} (x=0.3)$
fluorhectorite	Si	Mg, Li	$\text{M}^{n+}_{x/n}[\text{Mg}_{3-x}\text{Li}_x]\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{F})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O} (x=0.3)$
fluortaeliolite	Si	Mg, Li	$\text{M}^{n+}_{x/n}[\text{Mg}_{3-x}\text{Li}_x]\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{F})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O} (x=1)$

a) M^{n+} is exchangeable cation located between clay sheets. [] indicates the composition of partially substituted cations located in Td or Oh sheets.

に示す。これは、 SiO_4 四面体(Td)層と、AlあるいはMgが中心元素の八面体(Oh)層が組成比2:1からなり、Oh層を2つのTd層で挟み込んだTOT構造を形成している。優れたイオン交換性は、これらのTd層あるいはOh層の中心元素が他の原子価の低い金属イオンに同型置換され、各層が負電荷を帯びることにより起因している。この負電荷層を効果的に補償するために、陽イオンが粘土層の間に存在する (Fig. 1)。Tab. 2の中で、電気的に中性なスメクタイトは、パイロフィライトおよびタルクで、Oh層にそれぞれAlあるいはMgが存在している。これらの四面体層あるいは八面体層の中心金属イオンが他の金属イオンに置換されて負電荷を持つと、イオン交換性を示すようになる。例えば、八面体層の Al^{3+} が Mg^{2+} に部分的に置換されるとmontmorilloniteになる。

これらスメクタイト系粘土鉱物の主な物理的性質は、(1) 溶媒に対する膨潤性と剥離、(2) イオン交換性がある。従って、溶媒 (特に、水など) に膨潤させると、層間が大きく拡大して劈開し、高分子量のゲスト分子さえもインターカレートさせるこ

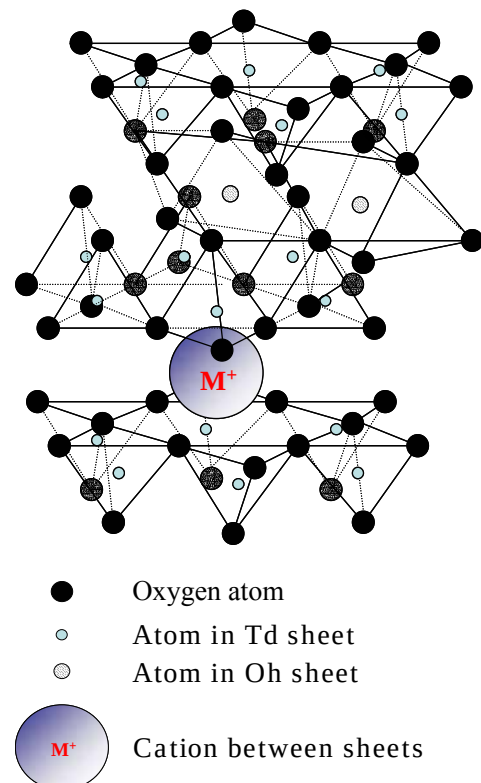


Fig.1 Unit structure of typical smectites (2:1 type).

とが出来る。⁴⁾ インターカレートされたゲスト分子は、粘土層の負電荷と強く均等に相互作用することから、ゲスト分子の配向性も規則的になる。さらには、ゲストーゲスト分子間相互作用が得られるような形状のゲスト分子を選べば、合成される新たな層間化合物の結晶性が著しく高まることを、最近、われわれは見いだした。¹⁰⁾

3. インドネシアでの粘土鉱物採取

今回のインドネシア訪問で、3種類のベントナイト(bentonite)¹¹⁾を採取した。これら3種類のbentonite試料は、採取地区の名称により、tulakan、punung、wonosegoroと呼ぶ。各試料の採取地は、Tab. 3 に示す。tulakanとpunungはYogyakartaの南東約 100 km、wonosegoroは北東約 50 kmにそれぞれ位置する。特に、wonosegoroは、Merapi山(火山)の東麓に位置する。

Tab. 3 The names of quarries for natural bentonites in Java

Bentonite	Quarry
tulakan	Pacitan, East Java
punung	Pacitan, East Java
wonosegoro	Boyolali, Central Java

4. 採取ベントナイトの化学組成と構造解析

Tulakanとpunungの化学組成分析結果(Tab. 4)を見ると、 Na_2O が、それぞれ 0.13 と 0.03wt%である。 CaO は、それぞれ 2.7 と 1.1wt%である。膨潤性のNa型と言われる日本の月布産出のbentoniteは Na_2O を 2.50wt%含んでおり、 CaO は 1.46wt%しか含まない。従って、tulakanは、CaやMg型のbentoniteと言える。Punungは、CaやMgは多くなく、FeやTiをそれぞれ、5.4 (Fe_2O_3 として)、1.2wt% (TiO_2 として)含んでいる。Feに富んだbentoniteあるいは酸性白土としてわが国では、岡山・落合産(4.2wt%- Fe_2O_3)、新潟・水沢産(5.34wt%- Fe_2O_3)がある。¹²⁾ しかし、Tiを1wt%以上含むものはわが国では希で、多くて水沢産の



Fig. 2. The location of quarries for natural bentonite in Central and East Java.

0.47wt% (TiO_2 として)である。従って、punungはTiに富む特徴的なbentoniteと言える。

採取したbentoniteの粉末X線回折測定を行った(Fig. 3)。その結果、試料には石英、 α - cristobaliteが含まれていることわかり、試料により含有料が大きく異なることが分かった。Wonosegoro、punungには石英が多く含まれているが、tulakanには少ない。また、層状構造に由来する d_{001} ピークの半値幅より、punungとtulakanは結晶性が高いbentoniteと言える。

Tab. 4 Chemical composition of natural bentonite ^{a)}

Compounds	Composition / wt%	
	Tulakan	Punung
SiO ₂	58.810	49.770
TiO ₂	0.244	1.201
Al ₂ O ₃	13.510	20.960
Fe ₂ O ₃	2.130	5.400
MnO	0.017	0.019
MgO	3.090	1.920
CaO	2.733	1.098
Na ₂ O	0.130	0.030
K ₂ O	0.549	0.068
P ₂ O ₅	0.072	0.040
SO ₃	0.010	0.010
Cl	<0.002	<0.002
F	<0.050	<0.050
Ig. loss	18.350	19.260
Total	99.630	99.740

^{a)} Composition was determined by X-ray fluorescence spectroscopy measurements.

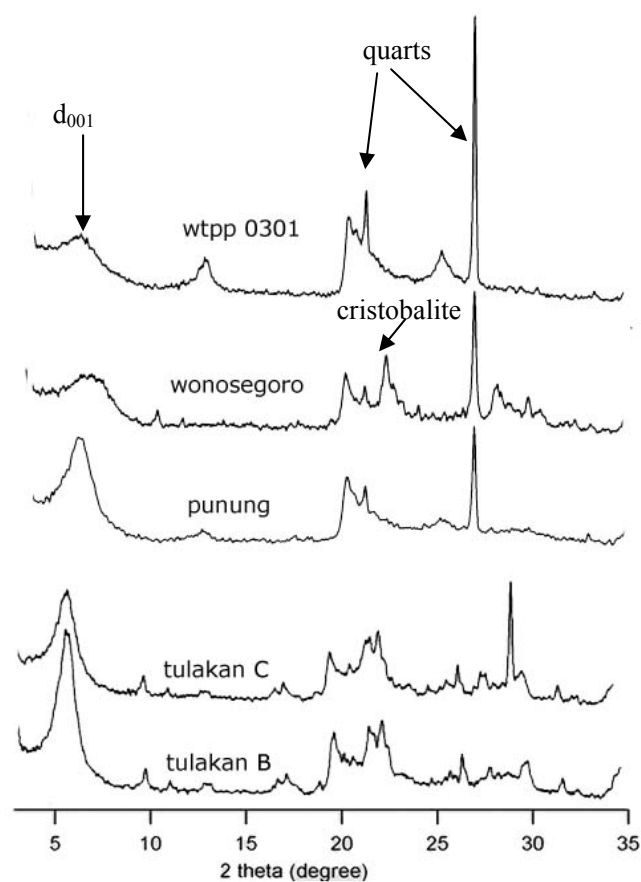


Fig. 3. XRD patterns of natural bentonites. The wtp0 0301 sample is also taken from Wonosegoro area. Tulakan C is the sample taken from the surface area and tulakan B is the bulk sample.

5. まとめ

インドネシアで3種類の bentonite (tulakan, punung, wonosegoro) を入手することができた。それぞれ、含有元素および結晶性に特徴があり、触媒への応用で異なる挙動が期待できる。今後、これらの bentonite に種々の金属錯体をインターカレートさせて新規触媒合成を行う予定である。

6. 参加学会

- 1) 14th Meeting of Indonesian Chemical Society, Yogyakarta, September 6-7, 2004

発表タイトル: Preparation of Clay-Metal Complex Nanocomposites and Application to the Catalysis

- 2) 4th Seminar of Indonesian Zeolite Society, Bandung, September 9, 2004

発表タイトル: Preparation of Clay-Supported Metal Complex Catalysts

7. 発表論文

- 1) Permana, Yessi; Shimazu, Shogo; Ichikuni, Nobuyuki; Uematsu, Takayoshi, **Selective Synthesis of Primary Methoxypropanol Using Clay Supported Tris(2,4- pentadionato)zirconium(IV)**, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2004**, 221(1-2), 141-144.
- 2) SHIMAZU, Shogo; SHOJI, Hiroshi; ODASHIMA, Takayuki; SEKI, Takahisa; UEMATSU, Takayoshi, **Acidic Property of Fe(III)-Taeniolite**, *Journal of Ion Exchange*, **2005**, 16(1), in press.

8. 訪問先と面会者

- 1) Gadjah Mada University

Administration Office:

Retno Sunarminingsih Sudibyo (Vice rector for research and community service)

Bambang Purwono (Assistant to vice rector for Cooperation and Business Development)

Department of Chemistry: Arryanto Yateman (Head of Inorganic Chemistry Division), Sri Juari Santosa (Lecturer), Narsito (Professor), Lip Izul Falah (Head of Department), Subanar (Dean of MIPA)

- 2) Ministry of National Education, Research and Development Agency:

Dodi Nandika (Professor, Head of Agency)

- 3) Ministry of Research and Technology:

Lilik Hendrajaya (Professor, Deputy of Ministry), Neni Sintawardani (Assistant to the Deputy of Ministry), Siti Amini (Head of Chemistry and Material Division)

- 4) Indonesian Institute of Sciences (LIPI), Research Center for Chemistry

Silvester Tursiloadi (Senior Researcher), Achmad Hanafi Setiawan (Researcher), Blasius Hangkoso (Researcher),

- 5) University of Surabaya, Department of Chemistry

Hazrul Iswadi (Head of Department), Arief Budhyantoro (Lecturer)

- 6) Diponegoro University, Semarang

Sriani Hendarko (Dean of MIPA), Adi Darmawan (Lecturer)

- 7) The Mochtar Riady Center for Nanotechnology and Bioengineering

Felix M. Mesak (Research director), Kebamoto (Head of Materials and Manufacturing Division)

9. 謝辞

本研究にあたり、粘土鉱物採取および構造解析に惜しめない援助を提供して頂いた Gadjah Mada 大学化学科 Arryanto Yateman 講師に深く感謝いたします。

本研究は、独立行政法人日本学術振興会「特定国派遣研究者事業」により資金援助されました。深く感謝いたします。

文献

- 1) Decher, G. *Science*, **1997**, 277, 1232.
- 2) Sasaki, T.; et al., *JACS*, **1998**, 120, 4682.
- 3) Sanchez, C.; Soler-Illia, G. J. de A. A.; Ribot, F.; Lalot, T.; Mayer, C. R.; Cabuil, V. *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3061-3083.
- 4) Shimazu, S. *Clay Sci.*, **2001**, 40, 166-172.
- 5) a) Shimazu, S.; Hirano, T.; Uematsu, T. *Appl. Catal.*, **1987**, 34, 255-261. b) Shimazu, S.; Teramoto, W.; Iba, T.; Miura, M.; Uematsu, T. *Catal. Today*, **1989**, 6, 141-146. c) Shimazu, S.; Ishida, T.; Uematsu, T. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1989**, 55, 353 -360. d) Shimazu, S.; Teramoto, W.; Uematsu, T. *日本イオン交換学会誌*, **1993**, 4, 123-129.
- 6) a) Shimazu, S.; Uematsu, T. *Ceramics*, **1992**, 27, 411-416. b) Shimazu, S.; Uematsu, T. *有機合成協会誌*, **1993**, 51, 664-670.
- 7) a) Shimazu, S.; Ro, K.; Sento, T.; Ichikuni, N.; Uematsu, T. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1996**, 107, 297-303. b) Sento, T.; Shimazu, S.; Ichikuni, N.; Uematsu, T. *Chem. Lett.*, **1998**, 1191-1192. c) Sento, T.; Shimazu, S.; Ichikuni, N.; Uematsu, T. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, 137, 263-267. d) SHIMAZU, S.; SUZUKI, M.; ICHIKUNI, N.; UEMATSU, T., *日本イオン交換学会誌*, **2003**, 14, 397-400.
- 8) Bailey, S. W., *Clay Sci.*, **1979**, 5, 209-220.
- 9) 八面体シートは、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、あるいは部分的に含まれる Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Li^{+} などの陽イオンを6つの(OH)⁻、または O^{2-} が囲んだ八面体の稜を共有して2次元的に広がって形成されている。 Al^{3+} のような3価の陽イオンが中心に存在するときには八面体の中心陽イオンの1/3は空席になり、一方 Mg^{2+} のような2価の陽イオンが存在するときにはすべてのサイトが占められている。前者を2八面体 (dioctahedral)、後者を3八面体 (trioctahedral) と呼び、亜属として区別される。
- 10) Yamaguchi, Norihito; Shimazu, Shogo; Ichikuni, Nobuyuki; Uematsu, Takayoshi, *Chem. Lett.*, **2004**, 33, 208-209.
- 11) Bentoniteは、montmorillonite、石英、 α -cristobalite、沸石、方解石等の集合体であり、montmorilloniteを主成分とする。粘土層間に Na^{+} 、 Ca^{2+} や Mg^{2+} を含んでおり、一般に、 Na^{+} を含むものは膨潤性に富み膨潤性 bentoniteと呼ばれ、 Ca^{2+} や Mg^{2+} を含むものは非膨潤性 bentoniteと呼ばれる。これら bentonite が風化して、層間陽イオンが H^{+} に置換されたものを酸性白土と呼ぶ(懸濁液は酸性を示す)。Bentoniteは他の粘土鉱物に比べると非常に微細で、比表面積が著しく大きい(最大で約 $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)。¹³⁾ 名前は、19世紀後半に米国 Wyoming州Fort Benton地層で発見されたことに由来する。
- 12) 日本粘土学会編、*粘土ハンドブック第二版*、技報堂、**1987**、pp. 784-788.
- 13) *ibid.*, 1053-1054.