

A Study of Control Method for Hydrothermal Synthesis of Metastable Phases between Solid-liquid Interfaces; Smectite, Zeolite and Brookite

準安定相の固液界面における水熱合成制御；スメクタイト、ゼオライト及びブルッカイト

環境動態 講座 2年 Environmental Dynamics, 2nd year

長瀬 多加子 Nagase, Takako

主任指導教員 田崎 和江 Tazaki, Kazue

本研究では、スメクタイト、ゼオライトをはじめとする工業用シリケート材料の自在設計のため、一貫性のある汎用的な合成指針の確立を目的に、これらの準安定相の生成メカニズムとその晶出領域について検討を行った。まず土台としてTEMによりスメクタイトの結晶化メカニズムを調べた。合成スメクタイトの材料特性は、結晶性や粒子サイズを反映し、原料や微粒結晶の溶解速度にコントロールされることが明らかになったため、溶解度曲線によるスメクタイトの相図の作成を試みた。これを単相合成条件の最適化に応用した結果、従来困難とされていた鉄モンモリロナイトとノントロナイト単相の短時間合成に初めて成功した。更に、スメクタイト及び各種ゼオライト相の安定関係について調べるため、Si-Al, Si-Al-Co(Fe)系において、含水酸化物をアルカリ水溶液で処理して晶出相を調べた。その結果、水熱条件下でpHに応じてスメクタイトは結晶化するが、Naの添加量が増えるとゼオライトに交代されること、晶出するゼオライト相は固液反応の進行につれ図1に例示する様に溶解・再結晶化を通じて熱力学的により安定な方向へと規則的に変化することが明らかになった。これらの合成研究において、原料となる固相と新たな結晶相との関係は構造的な類似性よりも溶解度曲線図の関係に添っていることから、固液界面が局所的に高い過飽和条件を満たすために、溶解度の高い準安定相が結晶化し、固液反応の進行に従って安定相へと変化するのではないかと推察される。これをシリケートの系からチタン酸へと応用したところブルッカイトの単相合成にも成功した。以上の結果から、溶解度曲線による相安定関係図を作成し、水熱合成条件を最適化したうえ、固液間反応の進行制御を行うことによって、単相の合成が困難である準安定相を比較的容易に合成できることを見出した。

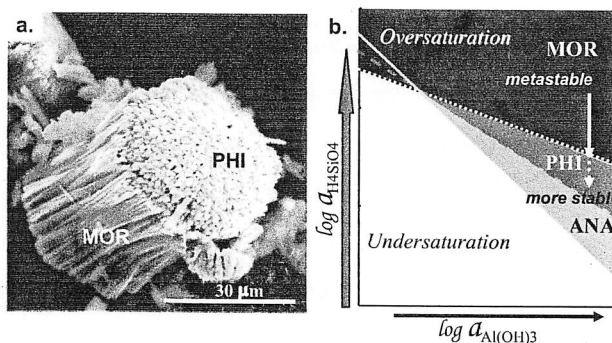


図-1 モルデナイト(MOR)粒子表面に晶出したフィリップサイト(PHI)のSEM像(a)と溶解度曲線図上のこれらの相安定関係(b)

関連既発表論文

- 1) Hydrothermal Synthesis of Fe-montmorillonite in Si-Fe-Mg System, T. Nagase, T. Iwasaki, T. Ebina, H. Hayashi, Y. Onodera, and N. C. Dutta, *Chemistry Letters*, 1999, pp. 303-304, 1999.
- 2) Hydrothermal Synthesis of Brookite, T. Nagase, T. Ebina, T. Iwasaki, H. Hayashi, Y. Onodera, and M. Chatterjee, *Chemistry Letters*, 1999, pp.911-912, 1999.
- 3) Hydrothermal Synthesis and Characterization of Fe(III) and Fe(II)-Bearing Smectite, T. Nagase, T. Ebina, and H. Hayashi, *Applied Mineralogy - Developments in Science and Technology*, Vol. 2, (PROCEEDINGS of ICAM-BR 2004), ed. by M. Pecchio, F. R. D. Andrade, L.Z.D'Agostino, H. Kahn, L. M. Sant'Agostino, and M. M. L. Tassinari, pp.717-720, ISBN 85-98656-02-X, ICAM-BR, São Paulo, Brazil, 2004.
- 4) Structural Change and Cobalt Fixation in the Hydrothermally Synthesized Zeolite Phases from a Si-Al-Co Hydrated Oxide, T. Nagase, A. Chatterjee, A. P. Tanaka, M. L. Tanco, and K. Tazaki, *Chemistry Letters*, vol. 33, No. 11, pp. 1416-1417, 2004.
- 5) Synthesis and Phase Relationships between Smectite and Low-silica Zeolite, T. Nagase and K. Tazaki, *Clay Science*, vol. 12, Supplement 2 (PROCEEDINGS of ICC 2005) Accepted, In press.