

第 48 回粘土科学討論会講演概要（口頭発表 B 会場）

B 1 . 粘土表面の電荷分布と色素吸着 - MO法による解析 -

立花 宏（都立大院工 / CREST ・ JST）・田島正弘（東洋大・工）・江口美陽・武井秀晃
（都立大院工）・高木慎介・井上晴夫（都立大院工 / CREST ・ JST）

サポナイト、ヘクトライト、モンモリロナイト等の粘土について、その電荷分布を半経験的分子軌道法（MOPAC/PM3,PM5）により算出した。粘土表面にカチオン性色素を吸着させた場合の、色素の構造変化について検討した。粘土の電荷分布の変化について、同形置換部位付近を部分構造最適化などによって、カチオン性色素との相互作用について検討した。

B 2 . モンモリロナイト触媒による高圧下でのペプチド合成

大原祥平・掛川 武（東北大院・理）・中沢弘基（物材機）

アミノ酸からタンパク質へと高分子化するための脱水重合反応は、生命の起源を考える上で重要な反応のひとつである。我々のグループではこの反応が地下深部で進行したとする仮説をたて、アミノ酸とモンモリロナイトの混合物に水を加え、高温・高圧下（150 °C ・ 100MPa）でのペプチドの生成率を調べた。その結果、含水量 10~30wt% ではペプチドが生成するが、40wt% 以上ではペプチドがほとんど生成せず、過剰な水の存在がアミノ酸の高分子化を妨げることが明らかとなった。

B 3 . ベヘニルアンモニウムスメクタイトの特性

皆瀬 慎・近藤三二（ホージュン）・河村雄行（東工大院・理工）

一般に有機ベントナイト(OB)には、四級アンモニウムとして長鎖アルキル基は C18 であるが、本研究では、さらに炭素数の多い四級アンモニウムとしてトリメチルベヘニル(C22)アンモニウム塩(TMV)を反応させた OB を生成した。生成物の TMV 添加量の増加に伴う底面間隔の変化は特異な段階状で増大し、その基本面積あたりの半値幅には最大値が現れた。その最大値を示す生成物が、トルエン中で最大の膨潤力を示した。

B 4 . モンモリロナイトを用いた新規な極性有機溶剤用レオロジーコントロール材料

鬼形正伸（ホージュン）

粘土鉱物モンモリロナイト及びその有機変性粘土である有機ベントナイトは、アルコールのような極性有機溶剤中では膨潤性を発現せず、凝集、沈殿してしまうため工業的な利用はできなかった。しかし、モンモリロナイトを水またはホルムアミド、N-メチルホルムアミドで予め膨潤させた後、各種電解質を添加して溶解させた複合体が、極性有機溶剤中で高い分散性、粘性、チキソトロピー性を示すことを見出した。

B 5 . 合成粘土表面におけるカチオン性ポルフィリン分子の吸着配向制御

高木慎介・江口美陽・立花 宏（都立大院・工）・井上晴夫（都立大院工 / CREST ・ JST）

我々はこれまでに、粘土-カチオン性ポルフィリン複合体について検討してきた。本研究ではポルフィリンの吸着配向について、偏光測定などにより検討した。四価のカチオン性ポルフィリンでは、ポルフィリン分子は粘土平面に平行に吸着する。二価のカチオン性ポルフィリンにおいては、バルク溶媒組成など外部の環境変化により、水平吸着から非水平吸着へと配向制御が可能であることを見出した。

B 6 . 粘土 鉄錯体ハイブリッド LB 膜の作製

東 達郎（山口大・理）・宮崎総司（九大院・理）・仲村沙弥香・谷 誠治（山口大・理）・速水真也（九大院・理）・川俣 純（山口大・理）

今回我々は粘土鉱物と複合化させることで、スピנקロスオーバー現象を示す鉄錯体を用いたラングミュア ブロジェット（LB）膜を作製することに成功した。一部の鉄錯体は、粘土と複合化し圧縮したときのみ表面圧の上昇が観測された。このように粘土との複合 LB 膜化は機能性分子の配列制御に有効であることを報告する。加えて、得られた膜の分光学的な性質や AFM により調査したモルフォロジーの特徴についても報告する。

B 7 . 粘土鉱物表面におけるスルフィドの立体選択的光酸化反応

藤田修二 (東大院・理)・佐藤久子・山岸皓彦 (東大院・理 / CREST・JST)

プロキラルな有機分子であるスルフィドが、キラルな錯体で修飾した粘土表面上で立体選択的に酸化されるかを調べた。その結果、均一系ではキラルな錯体を用いても、エナンチオ選択性は見られなかった。錯体修飾粘土での不均一反応で、はじめてエナンチオ選択性が実現した。

B 8 . コンシステンシー限界を用いた粘土鉱物分類法の提案

近藤三二・岡田朋子・水野克巳 (ホージュン)・遠藤和人 (環境研)

一般廃棄物最終処分場の遮水工を構成する材料のひとつである、ベントナイト混合土の透水性やトラフィカビリティーを設計時に事前評価するために、コンシステンシー限界測定を行った。塑性指数-A線と最適含水比=0のコンシステンシー指数の関係をベントナイト混合土及び一般的な粘土について評価を行ったところ、アロフェンやイモゴライトのような非晶質及び準結晶質とよばれる二次鉱物とベントナイトやカオリンのような板状粘土鉱物の判別が可能となったので、報告する。

B 9 . 種々の方法により作製した酸化チタン/セピオライト複合体の脱臭性能

深谷哲生 (名大院・工 / JR 東海)・由井樹人・高木克彦 (名大院・工)・仲村亮正・文 相吉・志知哲也 (JR 東海)・藤嶋 昭 (JR 東海 / KAST)

セピオライトはタバコの臭い成分をよく吸着することが知られている。そのためタバコ用脱臭剤としてさまざまな分野に利用されているが、セピオライトの脱臭能力はすぐに性能が低下してしまう。そこでわれわれはセピオライトに吸着した臭い成分を光触媒により分解することで脱臭性能の向上ができると考えた。本発表では、セピオライトと酸化チタンを複合化した手法とそれら複合体の脱臭性能について検討した結果を報告する。

B 10 . 種々の粘土鉱物の選択溶解による活性化とそれらの固体酸性

有光直樹・亀島欣一・中島 章・ 岡田 清 (東工大院・理工)・MacKenzie Kenneth (Victoria U. of Wellington)

四面体層への Al 置換量の異なる 2:1 型粘土鉱物、モンモリロナイト(Mon), サポナイト(Sap), パーミキュライト(Ver), フロゴパイト(Phl)を酸で選択溶解し、それらの固体酸性をアンモニア昇温脱離法で評価した。その結果、固体酸量は $Phl < Mon < Ver < Sap$ の順に大きくなること、また、Sap ではその他の試料と比べ、強い酸点に対応する高温ピークが著しく強いことなどが明らかとなった。

B 11 . 福井県産川西ゼオライトのキャラクタリゼーション

呉藤勝彦・寺尾 奉 (福井県工業技術センター)

福井県川西地区で採掘されるゼオライトのリートベルト解析を行い、構造を解明するとともにイオン交換能についての考察を行った。その結果、1 M酢酸アンモニウム溶液を用いたイオン交換において、希釈率を 200 倍としても交換されない陽イオンの存在を確認した。

B 12 . アロフェン成形体のゼオライト化

松本泰治・飯沼友英・磯 文夫 (栃木県産業技術センター)・山村 隆・三星敏雄 (品川化成(株))・後藤義昭 (龍谷大)

アロフェン成形体の直接結晶化法によりゼオライト A 成形体を作製した。直径 5.75mm、長さ 4.40mm の円柱状に成形されたアロフェン成形体を 3 mol dm⁻³ の NaOH 溶液中、80 で水熱処理を行った。アロフェン成形体はその形態を保持したまま、ゼオライト A へと変化した。ゼオライト A の結晶化速度は成形体の表面が内部よりも速いが、熟成処理はその差を減少させた。ゼオライト A の結晶形態は表面では{100}面からなる立方体であり、内部では{100}と{110}面が現れた。

B 13 . アルコール修飾層状オクトシリケートの合成

木場祥介・渡辺真太郎・板垣哲朗(早大・理工)・黒田一幸(早大・理工/CREST・JST/早大材研)

H型オクトシリケートとアルコールを反応させて、エステル化オクトシリケートを合成した。アルキル鎖長が3以上のアルコールはH型オクトシリケートと直接反応せず、ジメチルスルホキシドなどの有機分子をインターカレートした中間体が必要であった。生成物のXRD, IR, 固体¹³C NMRから、層間にアルコールが導入されたことが、TG-DTAにより層間のアルコールが層表面に固定化されていることを明らかにした。

B14．蛍光顕微鏡を利用した固体間における色素の移動の観察

田中佑介(早大院・理工)・岡田友彦(早大・教育)・小川 誠(早大院・理工/早大・教育)

スメクタイトを含む固体表面における陽イオン性または非イオン性色素の移動について蛍光顕微鏡を用いて観察した。色素としては強いルミネッセンスを示すルテニウム(II)トリスビピリジン錯体、ピレンなどを用いた。

B15．スメクタイト層間反応場を用いた電気化学的手法によるナノ粒子の合成

山内悠輔(早大・理工)・板垣哲朗(早大・材研)・黒田一幸(早大・理工/材研/CREST, JST)

Ni型スメクタイト層間に還元剤種をインターカレートした後、層間化合物を加熱処理することでナノ粒子を合成した。Niの析出に伴い試料色が黄緑色から灰色に変化し、反応終了後も層間隔を保持していた。また、FE-SEM、EDXによって、試料表面にはNi粒子の析出はなく、Niがほぼ均一に分散していることを確認した。以上のことから層間を反応場を用いたNiの無電解析出反応が進行したことが示された。

B16．層状複水酸化物への水素結合によるシクロデキストリンのインターカレーション

佐々木 啓・中村江理子・會澤純雄・平原英俊・高橋 諭・成田榮一(岩手大院・工)

本研究では、Mg-Al系層状複水酸化物(LDH)の熱分解物を用いる再構築法により、非イオン性大環状有機分子であるシクロデキストリン(α-, β-, γ-CD)をLDH層間へ取り込み、CD/LDH複合体を合成するとともに、その性状について検討した。複合体は約2nmの底面間隔を持つLDH構造を示し、CDはC軸がLDH基本層に対して垂直に二分子層を形成して水素結合により取り込まれているものと推定された。

B17．ヌクレオチド/層状複水酸化物複合体の合成とその熱分解挙動

安武愛子・會澤純雄・高橋 諭・平原英俊・成田榮一(岩手大院・工)

近年、ヌクレオチドは遺伝子治療薬などの分野において注目されており、層状複水酸化物(LDH)層間へのヌクレオチドの取り込みが可能であれば分子コンテナなどへの応用が期待される。本研究では、LDHを用いるイオン交換法により、ヌクレオチド/LDH複合体を合成し、その熱安定性についての検討を行った。TG-IR、TG-MSによる分析の結果、LDH層間へ取り込まれることによるヌクレオチドの熱安定性の向上が確認された。

B18．ローダミン6G/界面活性剤/粘土複合体の分光学的特性への界面活性剤種の影響

笹井 亮・伊藤崇倫(名大エコトピア科学研究機構)・井伊伸夫・藤田武敏(物材機構)・高木克彦(名大院・工)・伊藤秀章(名大エコトピア科学研究機構)

我々はこれまでにレーザー色素であるローダミン6Gを界面活性剤と共に粘土と複合化することにより、層間でのローダミン6Gの会合を抑制できることを明らかにしてきた。この界面活性剤による会合抑制効果への界面活性剤の種類の影響を明らかにするための研究を行った。その結果について報告する。

B19．層状化合物の環境浄化への応用 水環境からのリン除去

川本有洋・大久保 彰・柚木正志(富田製薬(株)・総合研究所)

近年、水環境の富栄養化が進行し、深厚な問題となっている。そこで、層状化合物の一種であり陰イオン交換能を有するハイドロタルサイト様化合物を用い、水環境からのリン除去を検討した。ハイドロタルサイト様化合物は高いリン酸イオン吸着能力を有し、汽水河川のような低リン濃度域から効率的にリンを除去することが可能であった。また、水環境からリンを除去することによって、富栄養化を抑制できることが示唆された。

B20 . 多フッ素アゾベンゼン ニオブ酸ハイブリット薄膜の光制御特性

童 志偉・笹本 慎・高木慎介・嶋田哲也・立花 宏 (都立大)・井上晴夫 (都立大 / CREST・JST)

層状半導体であるニオブ酸カリウムの層間に多フッ素アゾベンゼンカチオンをインターカレートし、新規な光機能材料を合成した。その複合体の薄膜は透明であり、XRD, AFM, IR, UV可視スペクトルなどによりその特性を評価した。さらに、シーストランス異性化などの光応答性および、その微小空間の光制御を検討した。

B21 . ルテニウムフェナントロリン錯体 / アルカロイド誘導体-ヘクトライト層間化合物の合成及び HPLC カラム充填剤としての光学分割能の評価

掛川法重・柴山貴洋 (東大院・理)・山岸皓彦 (東大院・理 / CREST, JST)

光学活性なルテニウムフェナントロリン錯体とアルカロイド誘導体カチオンの合成ヘクトライト層間へのインターカレーションを試みた。XRDの結果より、二種のゲストはヘクトライト層間に共吸着していると考えられた。合成した層間化合物をカラム充填剤に用い HPLC カラムを作成し、ルテニウムアセチルアセトナート錯体、ピナフトールおよびアミノ酸ラセミ混合物の光学分割を試みた。

B22 . アミノ酸 層状複水酸化物のデラミネーション：メカニズムの検討

日比野俊行 (産総研)

様々なアミノ酸をインターカレーションした層状複水酸化物を、ホルムアミドに投入するとデラミネーションが起こることを確認し、すでに報告してきている。本発表では、デラミネーションが起こる条件を詳細に検討し、そのメカニズムを推察した結果を報告する。

B23 . Mg-Al 系層状複水酸化物の脱炭酸イオン反応

井伊伸夫・松本太輝・金子芳郎・北村健二 (物材機構)

共沈法で合成したハイドロタルサイト (Mg-Al 系層状複水酸化物) を、酸-塩の混合溶媒で処理することにより、重量減少また外観変化なく、炭酸イオンをほぼ完全に脱離させることに成功した。この脱炭酸イオンは室温で行うことができ、また、反応時間は分のオーダーであり、きわめて簡便な方法である。反応条件 (酸および塩濃度) および反応メカニズムについて報告する。

B24 . ベントナイトの液性限界、膨潤力、および相対沈降体積の相互関係

皆瀬 慎・近藤三二 ((株) ホーゲン)・河村雄行 (東工大院・理工)

高濃度固体懸濁液の粘度は、ロビンソン、江頭・和田、森・乙竹らによってアインシュタインの粘度式に修正が加えられて、材料係数として相対沈降容積なる概念が開発された。従来、ベントナイトの水和態の体積は、もっぱら液性限界や膨潤力によって工業的に評価してきた。本研究では、API 試験法による懸濁液の塑性粘度から求めた相対沈降容積と、これら液性限界における体積比および膨潤体積比とが高い相関関係を示す結果を得た。

B25 . シュベルトマナイトへの陰イオンの吸着挙動に関する研究

高田盛生 (金沢大・自然)・福士圭介 (産総研)・佐藤 努 (金沢大・自然計測応用センター)・柳瀬信之 (日本原子力研究所)

天然においてシュベルトマナイトという低結晶性鉄鉱物にヒ酸イオンが吸着される例が報告された。本報告では、シュベルトマナイトに対してヒ酸イオン (HAsO_4^{2-})、クロム酸イオン (CrO_4^{2-})、セレン酸イオン (SeO_4^{2-})、リン酸イオン (PO_4^{3-})、そしてアンチモン酸イオン (SbO_4^{3-}) の吸着実験をおこない、その吸着と吸着後の挙動を比較・検討した結果について発表する。

B26 . ノニルフェノールの粘土への吸着に及ぼす層間陽イオンの影響

岡田友彦 (早大・教育)・江原祐介 (早大院・理工)・小川 誠 (早大・教育 / 院・理工)

スメクタイト層間陽イオンを種々の陽イオン (希土類金属イオン、アルキルピオロゲン類など) で交換した層間化合物への 4 ノニルフェノールの水溶液からの吸着を試みた。吸着等温線およびスペクトル特性から、層間化合物のミク

口構造が吸着挙動に及ぼす影響について検討した。

B27．スメクタイト-層状複水酸化物複合体のキャラクタリゼーション

亀島欣一・新井裕之・中島 章・岡田 清（東工大院・理工）

市販のサポナイトと共沈法で作製した層状複水酸化物(LDH)を原料に、スメクタイト/LDH 複合体を作製した。複合化には LDH の再構築性とミルによる物理混合を用いた。得られた試料は、粉碎に伴い親水性の向上が見られたが、親アルコール性は差が見られなかった。脂肪酸の吸着特性をオレイン酸ナトリウムで評価したところ、正の層電荷を持つ LDH の影響が見られた。また、20nm 以上のメソ孔を有する試料で、吸着量が顕著に増加した。

B28．酸性白土による尿酸の吸着挙動について

佐藤悌治・田中正範・鈴木一彦（黒崎白土工業株式会社）

尿酸の水溶液は弱酸性を呈し、塩基性物質との相互作用が先ず予想されやすい。一方、酸性白土の主要成分であるモンモリロナイトは、陽イオン交換性を有する層状の粘土鉱物であるため、その層間には含窒素環状化合物イオンのように大きな陽イオンも受容（吸着）できる。本報では、異なる pH 域での酸性白土に対する尿酸分子の吸着挙動を、そのトートメリズムと酸・アルカリ添加によるイオン性の変化との関係から考察する。