

**$^{29}\text{Si}$  NMR によるジャイロライトの水熱合成過程におけるケイ酸イオンの挙動**

岡田能彦・増田嗣也・石田秀輝\*

秩父小野田(株)中央研究所, 285 千葉県佐倉市大作 2-4-2  
\*(株)INAX 基礎研究所, 479 愛知県常滑市港町 3-77**Behavior of Silicate Anions on the Formation Processes of Gyrolite Followed by  $^{29}\text{Si}$  NMR**

Yoshihiko OKADA, Tuguya MASUDA and Hideki ISHIDA\*

Central Research Laboratory, Chichibu Onoda Corp., 2-4-2, Ohosaku, Sakura-shi, Chiba 285  
\*Basic Research Center, INAX Corp., 3-77, Minato-machi, Tokoname-shi, Aichi 479

[Received June 27, 1994; Accepted November 22, 1994]

Using lime and amorphous silica as the starting materials, gyrolite ( $\text{Ca}_8(\text{Si}_{12}\text{O}_{30})(\text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) was prepared hydrothermally with the Ca/Si molar ratio of 0.66 and 0.50 at 200°C for 0.5-128h. The formation process was studied mainly by  $^{29}\text{Si}$  NMR. The initially formed C-S-H consisted mainly of long chains of silicate anions. For Ca/Si=0.66, the chain which had been formed was broken, and C-S-H changed into gyrolite and xonotlite. For Ca/Si=0.50, only gyrolite was formed from a long chain of the silicate anions. It is thought that the differences of the C-S-H structures, which were formed in the initial stage, greatly influenced the final products. In addition, for Ca/Si=0.50, the Z-phase was also formed as a precursor of gyrolite and its silicate anion structure was similar to that of the gyrolite.

**Key-words:**  $^{29}\text{Si}$  NMR, XRD, C-S-H, Gyrolite, Xonotlite, Hydrothermal synthesis, Ca/Si molar ratio, Precursor, Condensation

**1. 緒 言**

ジャイロライト ( $\text{Ca}_8(\text{Si}_{12}\text{O}_{30})(\text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) は、シート構造のケイ酸イオン<sup>1)</sup>からなるケイ酸カルシウム水和物である。理論 Ca/Si モル比0.66に設定した水熱合成では、ジャイロライトと他のケイ酸カルシウム水和物を生成し、純度の高いものは得られず、過剰のケイ酸イオンが共存する Ca/Si=0.50で合成した場合に純度の高いジャイロライトを生成することが知られている<sup>2),3)</sup>が、その原因は明らかにされていない。

水熱合成によって得られる各種の結晶性ケイ酸カルシウム水和物は、Ca/Si モル比の低い条件では、合成の初期に生成するシラノール (Si-OH) を多く持つ非晶性ケイ酸カルシウム水和物 (C-S-H) を経由し、縮合反応を経て結晶性ケイ酸カルシウムを生成すると考えられる<sup>4)</sup>。ジャイロライトの場合にも、Ca/Si モル比が低い条件であるために、同様に反応初期に生成する Si-OH 基の多い C-S-H を経由してシート構造の高次に縮合した結晶性ケイ酸カルシウム水和物が合成されると考えられるもののその詳細については不明である。

本研究は、ケイ酸イオンの構造の測定に有効な手段である固体  $^{29}\text{Si}$  NMR を使い、Ca/Si=0.50と0.66の組成比の

異なる条件で合成を行い、初期生成物からジャイロライトに結晶化するまでのケイ酸イオンの構造変化を追跡、その違いを解析したものである。

**2. 実験方法****2.1 出発物質及び合成条件**

試料の合成は、Meyer と Jaunaraja<sup>3)</sup>の方法に従い、CaO と silicic acid (ナカライテスク製, ig. loss 12 mass%) を使い、Ca/Si モル比0.50と0.66, 水/固体比=30.0のサスペンション200 ml を容量300 ml のかくはん型 (150 rpm) オートクレープに封入して行った。

合成温度は、200°Cに設定し、合成時間を0.5h から64h まで任意に設定した。

合成した試料は、脱水後真空乾燥を行い炭酸化を防止するためにモレキュラーシーブ 4A を充填した真空デシケター内で保存した。また粉末 X 線回折 (XRD) により生成物の確認を行った。

**2.2 XRD の測定条件**

XRD パターンの測定には、理学電機製の X 線回折装置 (RINT1000) を使用し、印加電圧40 kV, 印加電流40 mA で Cu K $\alpha$  線を用いた。

**2.3  $^{29}\text{Si}$  NMR の測定条件**

本研究では、270 MHz の核磁気共鳴装置 (NMR: JEOL 製, GX-270) に CP-MAS ユニットを付加した固体 NMR を使用し、Si 測定核周波数53.5 MHz, 測定核出力400 W,  $^1\text{H}$  照射周波数270.0 MHz, 出力150 W, 緩和時間 6  $\mu\text{s}$ , サンプル回転数 3~4 kHz, 測定積算回数5000 回の条件で CPMAS 法 (Cross Polarization Magic Angle Spinning Method) で実施した。CPMAS NMR は、ケイ素核と水素核との相互作用をスペクトルへ強く反映する測定方法であることから、ジャイロライトの合成に際し Ca/Si モル比の低い条件で生成するシラノール基の検出、及び結晶化の過程でのシラノールの縮合反応の追跡には、有効な手段である。

ケミカルシフトの基準物質として、DDS (3-(trimethylsilyl)-propane-sulfonic acid, sodium salt)<sup>5)</sup> (1.67 ppm from TMS (tetramethylsilane)) を試料に20% 混合し、ポリカーボネート製の内容量0.5 ml のサンプルセルに封入し

て用いた。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 XRD による生成物の確認

##### 3.1.1 Ca/Si=0.66の場合

図1は、生成物のXRDパターンを各合成時間別に示した。合成開始後0.5hで既に出発原料のCa(OH)<sub>2</sub>は見られず、典型的な水熱生成のC-S-Hの回折線に一致した<sup>6),7)</sup>。その後、合成時間の経過とともにこれらの回折強度は増加し、2hで最大となり4hでは低下の傾向を示した。これに伴い5h以降では、ジャイロライト、Ca<sub>8</sub>(Si<sub>12</sub>O<sub>30</sub>)(OH)<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (JCPDSカードNo. 12-217)<sup>8)</sup>の生成が確認できる。また32h以降では、ゾノトライト、Ca<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(OH)<sub>2</sub> (JCPDSカードNo. 23-125)<sup>9)</sup>が生成を開始し、128hでは、ジャイロライトとゾノトライトの2種の結晶質ケイ酸カルシウムが確認できた。これらの結果は、MeyerとJaunaraja<sup>3)</sup>、Assarsson<sup>8)</sup>の報告とよく一致した。

##### 3.1.2 Ca/Si=0.50の場合

Ca/Si=0.50 (図2)では、合成の初期段階でCa/Si=0.66での合成と同様にC-S-Hのみが検出されるが、4h以降では、C-S-Hの回折強度の低下とともに1.53 nmに底面間隔を持つZ相、Ca(Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)·1.7~2.0H<sub>2</sub>O<sup>8)</sup>の生成が確認でき、5h以降で、更にジャイロライトの生成を確認した。その後、合成時間の経過とともにZ相が減少し、ジャイロライトの回折強度が増加する。16h以降では、

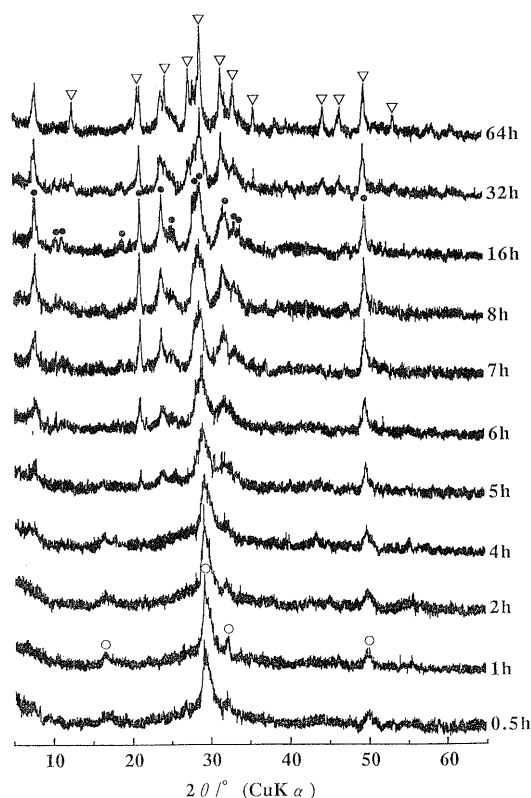


Fig. 1. XRD patterns of the specimens prepared at Ca/Si=0.66 for specified time.

○ C-S-H, ● Gyrolite, ▽ Xonotlite

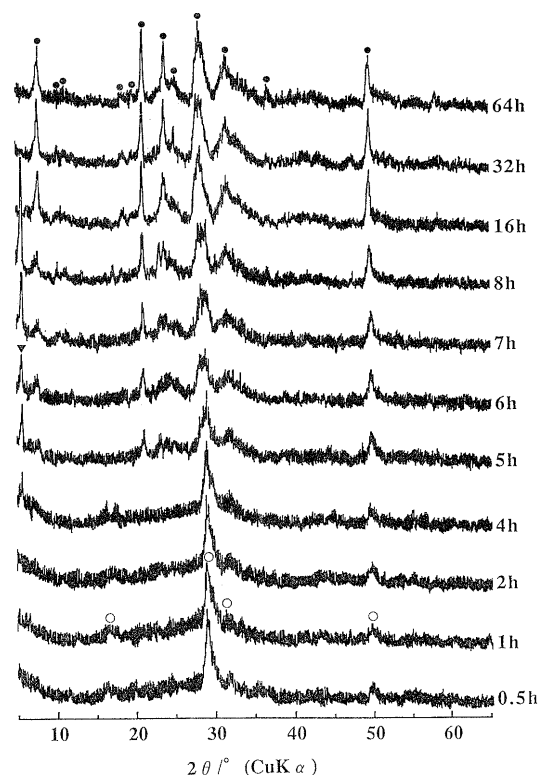


Fig. 2. XRD patterns of the specimens prepared at Ca/Si=0.50 for specified time.

○ C-S-H, ● Gyrolite, ▼ Z-Phase

ジャイロライトの単一相のように見えるが、ジャイロライトの理論Ca/Siモル比を考慮すると化学量論的にシリカが過剰となりXRDでは検出されない低結晶質ケイ酸分が共存していると考えられる。

#### 3.2 <sup>29</sup>Si NMR によるケイ酸イオンの構造解析

##### 3.2.1 初期生成物のケイ酸イオンの構造

4h以内の生成物はXRDによると、すべて0.30 nm, 0.28 nm, 0.18 nmに特徴的な回折線を持つ低結晶質ケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)であり、これまで報告されている種々のCa/Siモル比で合成したC-S-Hと回折線パターンに大きな差は見られなかった<sup>6),10)</sup>。しかし、図3に示したNMRの結果では、ジャイロライトよりカルシウムに富むトバモライト(Ca/Si=0.8)、ゾノトライト(Ca/Si=1.0)が、反応の初期に生成する富カルシウムC-S-Hのケイ酸イオン構造(Q<sup>1</sup>とQ<sup>2</sup>で構成され、Q<sup>2</sup>/Q<sup>1</sup>=1~2程度の比較的短い鎖構造)<sup>4),11)</sup>と異なり、Q<sup>2</sup>のシグナルが非常に強く検出される。すなわち、ジャイロライトの合成の初期に見られるC-S-Hのケイ酸イオンの構造は、長い鎖構造であると考えられる。また、Q<sup>2</sup>のケミカルシフト値は、Ca/Si=0.66, 0.50の生成物で一致(-85.3 ppm)しており、ケイ素の周辺での水素との相互作用は、同じであると判断できる。また、-85.3 ppmのシグナルは、Ca/Siモル比の異なるC-S-Hのケイ酸イオンの構造について、NMRを用いて解析したGrutzeckら<sup>12)</sup>の富ケイ酸C-S-H(Ca/Si=0.65から1.0)、同様に著者ら<sup>4)</sup>が解析した富シラノール(Si-OH)C-S-Hのシグナ

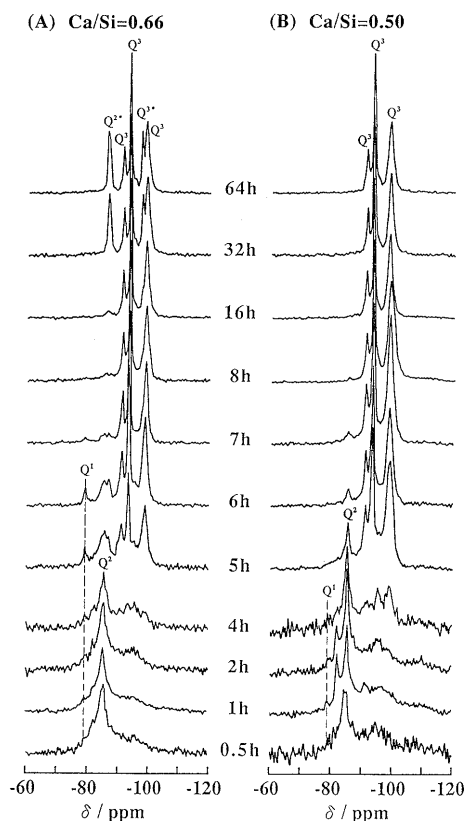


Fig. 3.  $^{29}\text{Si}$  NMR spectra of the hydrothermally prepared specimens at several reaction times by CPMAS method.

(A): Ca/Si=0.66, (B): Ca/Si=0.50

$Q^1$ : end of chain silicate structure of C-S-H,

$Q^2$ : middle chain site silicate for C-S-H,

$Q^{2*}$ : middle chain site silicate for xonotlite,

$Q^3$ : sheet silicate structure for gyrolite,

$Q^{3*}$ : branch site silicate structure for xonotlite.

ルと一致することから、反応初期の大きなシグナル強度を有する  $Q^2$  は、この後の縮合反応で重要な役割を持つ富シラノール C-S-H の存在を示すものと考えられる。

更に、詳細に組成比による NMR スペクトルの違いを検討すると、Ca/Si=0.66 と 0.50 の間に次のような差異を認めることができる。

### 3.2.2 Ca/Si=0.66の場合

図 3 (A) に合成時間の異なる試料の CPMAS  $^{29}\text{Si}$  NMR スペクトルを示した。反応開始後 1h 以内では、出発物質の非晶質ケイ酸が加水分解して生成したと思われる少量の  $Q^3$  (約  $-95$  ppm: 枝分かれ構造のケイ酸イオン<sup>13)</sup>) が生成している。また  $Q^2$  ( $-85.6$  ppm) が多く生成する。これは、水熱合成によって生成した C-S-H の鎖構造が主であると考えられるが、このほか、出発物質から加水分解して生成した鎖構造のケイ酸イオンも含まれている可能性がある。

合成時間 2h 以降で  $-90$  ppm から  $-100$  ppm の間で加水分解で生成した  $Q^3$  と同じケミカルシフトの範囲でシグナル強度の増加が見られる。これは 1h で一度強度が低下した後再び強度を増していること、5h 以降で明瞭なシグナルとして検出されることから、加水分解生成物ではな

く、ジャイロライトの前駆体であると思われる。

合成時間 4h から 5h の間で、合成の初期に現れた C-S-H を構成する  $Q^2$  ( $-85.6$  ppm) シグナルが減少し、これに伴い、それまで極微量であった  $Q^1$  が明瞭な  $Q^1$  ( $-79.2$  ppm) シグナルとして検出される。また同時にジャイロライトを構成している 3 本の  $Q^3$  ( $-91.1$  ppm,  $-93.2$  ppm,  $-98.7$  ppm)<sup>14)</sup> のシグナルがシャープになり、ジャイロライトの生成が進んでいることを示している。このことは、合成の初期に生成した長い鎖構造のケイ酸イオンが、カルシウムイオンにより切断され、短い鎖構造のケイ酸イオンを形成した後にジャイロライト化したと考えられる。

合成時間 16h 以降で、XRD では明らかではないが、NMR スペクトルでは、既に  $-86.1$  ppm と  $-97.2$  ppm にシグナルを持つゾノトライト ( $Q^2$  と  $Q^3$  からなる二重鎖構造)<sup>15),16)</sup> が生成し、反応時間とともにジャイロライトは減少し、ゾノトライトが増加することを示している。

### 3.2.3 Ca/Si=0.50の場合

Ca/Si=0.50 (Fig. 3(B)) では、反応開始 0.5h のスペクトルには、Ca/Si=0.66 と同様に C-S-H の鎖構造を示す  $Q^2$  シグナルのほかに  $-107$  ppm から  $-110$  ppm 及び  $-90$  ppm から  $-100$  ppm の間にブロードな  $Q^4$  と  $Q^3$  のシグナルが検出される。これは、非晶質シリカの加水分解生成物であると推定される。2h から 4h の間で見られるブロードな  $Q^3$  は、Ca/Si=0.66 と同様な傾向が見られ、ジャイロライトを構成している  $Q^3$  であり、時間とともにシャープなシグナルとなる。

1h から 4h の間で  $Q^2$  に相当する 2 本のシグナル ( $-82.3$  ppm, 及び  $-85.6$  ppm) が検出される。 $-82.3$  ppm のシグナルは、Ca/Si=0.66 でも微量に検出されるが、Ca/Si=0.50 では、明瞭である。このシグナルの詳細については不明であるが、1h で最大になり、その後は減少することから、出発物質の加水分解で生成したケイ酸イオンに起因する可能性が高い。また、 $-85.6$  ppm のシグナルは、4h まで増加しその後減少しており、C-S-H を構成している  $Q^2$  と推定される。 $-79$  ppm 付近に極微量の  $Q^1$  に相当するシグナルが検出されるが、4h 以降は消滅した。

$Q^2$  は 4h 以降で減少し、8h で消失する。これに伴いジャイロライトの 3 本の  $Q^3$  シグナルはシャープになるが、Ca/Si=0.66 で見られた  $Q^2$  の減少に伴う  $Q^1$  シグナルの出現は認められなかった。これは、C-S-H を構成している長い鎖構造のケイ酸イオン ( $Q^2$ ) が、長い鎖のまま切断されることなくジャイロライト化したことを示している。また  $Q^2$  の解釈として、環状構造が考えられる。この場合、開環することなく、この構造を保ったままジャイロライトの構造へ変化した可能性もある。

8h 以降 64h までの間でジャイロライトのシート構造に起因する 3 本の  $Q^3$  のシグナル ( $-91.1$  ppm,  $-93.2$  ppm,  $-98.7$  ppm) は、時間とともにシャープになり、ケミカルシフトの変化はなく、新たなシグナルも検出されず安定しておりゾノトライトの生成の挙動は見られない。

XRD では、4h から 8h の間で Z 相の生成が確認されて

いるが、NMR ではジャイロライトと全く同じケミカルシフト値を示し、両者を区別することができなかった。ジャイロライトとZ相のケイ酸イオンが極めて類似し、同じシート状のケイ酸イオンの構造を持っていることを示すものである。これは、Z相とジャイロライトのケイ酸イオン構造 ( $\text{Si}_8\text{O}_{20}$  シート) の類似性を指摘した Gard ら<sup>17)</sup>の報告と一致する。

#### 4. 結 論

出発物質の Ca/Si モル比を、ジャイロライトの理論組成の0.66とシリカ富配合の0.50に調整して水熱合成を行い、ジャイロライトの生成過程を主に  $^{29}\text{Si}$  NMR を用いて解析し、以下の結果を得た。

(1) 水熱反応は、単鎖のケイ酸イオンからなる非晶質ケイ酸カルシウム水和物 (C-S-H) を生成した後、ジャイロライトが結晶化する。この場合、出発物質の Ca/Si モル比により、異なる反応経路をとる。すなわち、Ca/Si=0.50では、C-S-H から、ジャイロライトと同じシート構造を有し、積層状態の異なるZ相を経由してジャイロライトへ結晶化する。

他方、Ca/Si=0.66の理論組成では、C-S-H からジャイロライトが結晶化するが、長時間の処理でゾノトライトへ再結晶化する。

(2) NMR による解析の結果、ジャイロライトの合成過程で生成する C-S-H は、他のケイ酸カルシウム水和物の生成過程で見られるものと比較して、単鎖のケイ酸イオンは、長い構造を有し、シラノールに富む。Ca/Si=0.50の場合、長い単鎖構造が直接シート構造へ変化し、ジャイロライト化するが、Ca/Si=0.66では、短い単鎖へ変化してジャイロライト化する。このことが、Ca/Si=0.66で合

成したジャイロライトが、長時間の水熱処理で容易にゾノトライトへ再結晶化する原因であると考えられる。

(3) Z相は、ジャイロライトと基本的には同一のケイ酸イオンの構造をとる。

#### 文 献

- 1) S. Merlino, *Mineral. Mag.*, **52**, 377-87 (1988).
- 2) E. P. Flint, H. F. Mcmurdie and L. S. Wells, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **21**, 617-38 (1938).
- 3) J. W. Meyer and K. L. Jaunaraja, *Am. Mineral.*, **46**, 913-33 (1961).
- 4) Y. Okada, H. Ishida and T. Mitsuda, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 765-68 (1994).
- 5) 林 繁信, 田中真一編, “材料の固体 NMR”, 講談社サイエンティフィック (1993) p. 174.
- 6) T. Mitsuda, S. Kobayakawa and H. Toraya, Proc. 8th, Int. Symp. Chem. Cem., Vol. 3 (1986) pp. 173-78.
- 7) L. Heller and H. F. W. Taylor, *Crytallographic Data for the Calcium Silicate*, London, HMSO (1956) p. 32.
- 8) G. O. Assarsson, *J. Phys. Chem.*, **61**, 473-79 (1957).
- 9) L. Heller and H. F. W. Taylor, *Crytallographic Data for the Calcium Silicate*, London, HMSO (1956) p. 46.
- 10) H. F. W. Taylor, “Cement Chemistry”, London, Academic Press (1990) pp. 142-47.
- 11) H. Sato and M. Grutzeck, *Mater. Res. Soc. Proc.*, Vol. 245, Mater. Res. Soc. (1991) pp. 235-40.
- 12) M. Grutzeck, A. Benesi and B. Fanning, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 665-68 (1989).
- 13) M. Magi, E. Lippmaa, A. Samoson, G. Engelhardt and A.-R. Grimmer, *J. Phys. Chem.*, **88**, 1518-21 (1984).
- 14) 岡田能彦, 方 永浩, 石田秀輝, 西戸裕嗣, *J. Ceram. Soc. Japan*, **102**, 449-55 (1994).
- 15) W. Wieker, A.-R. Grimmer, A. Winkler, M. Magi, M. Tarmak and E. Lippmaa, *Cem. Conc. Res.*, **12**, 333-39 (1982).
- 16) Y. Okada, K. Sasaki, H. Ishida and T. Mitsuda, “Ceramic Transactions, Vol. 37”, *Am. Ceram. Soc.* (1993) pp. 11-20.
- 17) J. A. Gard, T. Mitsuda and H. F. W. Taylor, *Mineral. Mag.*, **40**, 325-33 (1975).