

【論文】

層状ポリケイ酸のイオン交換基と表面水酸基の特性

松尾 敦之*・田中 久生**・村石 治人***

Characteristic of Ion Exchange Group and Surface Hydroxyl Group of Layered Poly-Silicates

Atsushi Matsuo *・Hisao Tanaka**・Haruto Muraishi***

Abstract: The layered poly-silicates (Magadiite) was hydrothermally synthesized at 140°C under saturated steam pressure. The exchangeable sodium ion in layered poly-silicates was ion-exchanged by M^+ , M^{2+} and M^{3+} ions, and the interaction with each cations and layer surface was studied. As a result,

(1) The distribution of layer charge ($\equiv Si-O^-$) and hydroxyl group on the surface ($\equiv Si-O-H$) was remarkably affected by the number of ionic valence of cations.

(2) The mobility of the cations in the layer space was governed by the atomic weight and the ionic valence.

Keywords: layered poly-silicates (Magadiite), ion-exchange, layer charge, atomic weight, ionic valence

1. 緒言

層状構造を持つ新しいタイプの層状ケイ酸塩であるマガディアイトは、1967年にケニアの Rift Vally に位置するアルカリ塩水湖のマガディ湖で Eugester によって発見された。また Lagaly らはこれらのケイ酸塩の性質調べたところ、粘土鉱物類と同様に有機イオンによるイオン交換性や有機分子をインターカレーションする性質があることを明らかにした²⁾³⁾。

含水ケイ酸ナトリウムの系のなかでは Na_2O 成分が少なく SiO_2 成分の多い領域に位置するマガディアイト ($Na_2Si_{14}O_{29} \cdot nH_2O$) は、層状構造化合物であり、その層間に種々のゲストを収容できるので吸着剤、触媒材料として近年注目されている。

マガディアイトは単斜晶で空間群は不明であるが格子定数は、 $a=b=0.725nm, c=1.569nm, \beta=96.8^\circ$ である。基本構造はそれぞれ2個の上向きの SiO_2 四面体と下向きの SiO_2 四面体が頂点を共有した四つの SiO_2 四面体を基本ユニットとし、 a 軸と b 軸の平面方向に単位シートを形成している。これを c 軸方向に

三枚積みかさねて単位層を形成し、その層間にナトリウムと水分子が配置している。これにより、単位層には a 軸、 b 軸の平面方向に4員環と6員環が形成され、 c 軸方向には8員環のチャンネルが形成されている。マガディアイトの骨格を形成している層は SiO_2 のみであり、 SiO_2 と Si の一部が Al で置き換えられた骨格により形成されているゼオライトなどの通常の無機イオン交換体とは異なるイオン交換が期待される。マガディアイトの層間に保持されている Na^+ イオンは水溶液中で他の陽イオンとイオン交換可能である。その際、特に H^+ イオンに対する選択性が大きく、層間の Na^+ イオンは容易に H^+ イオンと置き換わると報告されている。

我々の研究室ではこれまでに、マガディアイトとケニヤライトのイオン交換反応、層間水、表面特性などについて調べてきたが、層表面と層空間の特性が明らかにされたとは言い難い、そこで本研究では合成マガディアイトに、1価、2価、3価の陽イオンをインターカレーションさせ、イオンの価数の違いによる性質の違いを調べることによって、マガディアイトの層表面と層空間の特性を明らかにすることを試みた。

* 九州産業大学大学院工学研究科工業化学専攻

** 福岡教育大学大学院理科教育専攻

*** 九州産業大学工学部物質生命化学科

2. 実験

2-1 Na型マガディアイト合成法

シリカゲル(和光純製薬 ワコーゲルQ-22)のシリカ源と、0.3M・NaOH・1.0M・NaClのアルカリ源を混合し、このケイ酸懸濁溶液をテフロン製ボトルに入れ、140°Cの熱水条件下で155h反応させ、吸引ろ過後乾燥しNa型マガディアイトを合成した⁴⁾⁵⁾。以上のようにして合成したNa型のマガディアイトをこの後100NA Na-Yとする。

2-2 中和滴定

100NA Na-Y 0.5gを蒸留水50mlに懸濁させ一定速度で攪拌し0.1規定HCl溶液を滴定した。溶液のpHはガラス電極を用いて測定し、レコーダー滴定によってpHの変化を記録した。また酸の滴定には自動ビュレットを用い、滴定速度は0.5ml/hで行った。

滴定曲線(Fig.1)急激なpH変化は式(1)に示すように、試料中のNa⁺イオンがH⁺と完全にイオン交換したことを表す。すなわち当量点に相当する。この結果より、合成した100NA Na-Y 1g当たり1.74mmeqのNa⁺イオンが存在していることがわかる。

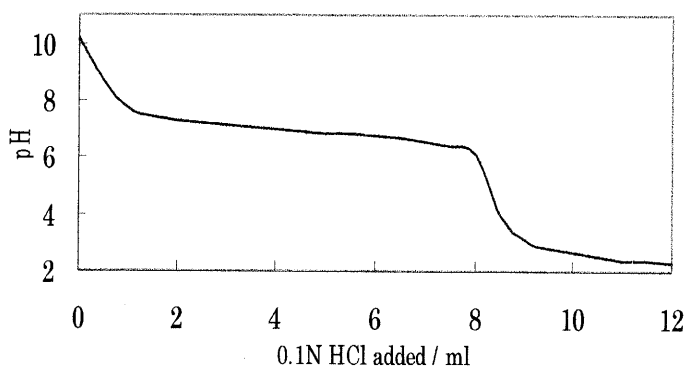
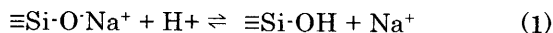


Fig.1 Titration curve of 100NA Magadiite

2-3 Na⁺~H⁺型マガディアイトの調整

100NA Na-YをHClにより酸処理を行い、100NA Na-Y中からNaを取り除いた試料を調製した。各試料中のNa残留率を100NA Na-Yに対する割合で表し、残留割合に応じて酸処理を行った試料を50NA Na-Y、0NA Na-Y(H-Y)と呼ぶこととする。

2-4 イオン交換法

100NA~0NAの各試料1.0gに、1価、2価、3価の

金属イオンの塩化物水溶液を用いて、イオン交換法によりインターカレーションさせた⁶⁾⁷⁾⁸⁾。

2-5 誘電特性測定

イオン交換により調整した各試料を200mg採り、IR測定用KBr錠剤成型機を用いてディスクを作成し表面に銀ペーストを塗った後、このディスクをLCRメーター(HIPOKI製3532-50 LCR Hi Tester)で周波数をかえて各パラメーターCp, D(tanδ), Rs, Xを測定した。また、そのデータを解析することにより各試料の緩和時間を求めた。

緩和時間の解析法

Fig.2にLi-YのD(tanδ)の周波数特性のグラフを示す。このグラフより緩和時間を求めるには、まずピークを読み取り、そのピーク時の周波数の値を $\tau = 1 / 2\pi f$ (f:周波数)の式に代入することにより求められる。その他のインターカレーション試料においても同様の方法で緩和時間を求めた。ここで低周波領域において得られる緩和時間を τ_1 、高周波領域において得られる緩和時間を τ_2 とする。

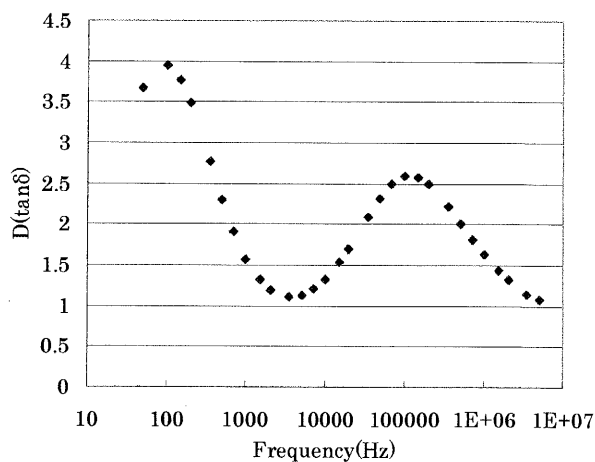


Fig.2 Li-Y The frequency characteristic of D

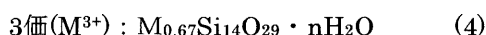
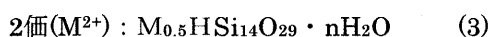
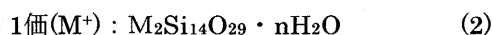
2-6 諸測定

各イオンの定量分析はICP発光分析装置(HITACHI製P-5200)によって、反応前後の各試料の構造変化は、多機能X線構造解析装置(理学電機製RINT2400)、TG-DTA(理学電機製TAS200)、およびFT-IR(Nicolet, Avatar360)を用いて測定した。

3. 結果および考察

3-1 イオン交換試料の化学組成

Table 1に各イオン交換試料の化学組成を示す。イオン交換が理想的に進行した場合の化学式を以下に示す。



1価、2価のイオン交換試料はほぼ理想値に近い化学組成であった。しかし3価のイオン交換試料のイオン含有量は Fe^{3+} を除き非常に小さな値を示した。これはイオン交換の条件が適切ではなかった為であると考えられ、適切なイオン交換条件を検討する必要がある。

3-2 イオン交換試料の構造、振動スペクトルおよび熱挙動

Table 2にイオン交換試料の(1)底面間隔(d(001)), (2)表面水酸基の吸収波数、および(3)表面水酸基の脱水開始温度を示す。

3-2-1 底面間隔(d(001))

100NAマガディアイトの底面間隔(d(001))は

15.66 Åで50NAにおいてもその値は変わらなかったが、0NAではその底面間隔は12.2 Åに減少した。二価のイオン交換試料においては、 $Mg^{2+}, Ca^{2+}, Co^{2+}$ イオンを取り込んだ試料の底面間隔がそれぞれ15.44 Å, 15.71 Å, 15.23 Åとなり、100NAおよび50NAマガディアイトの底面間隔と同程度の値となっているが、これは $Mg^{2+}, Ca^{2+}, Co^{2+}$ イオンが水分子を配位してマガディアイトに取り込まれたためであると考えられる。その他の Cu^{2+}, Zn^{2+} イオンを取り込んだ試料の底面間隔はそれぞれ13.46 Å, 13.89 Åとなり、マガディアイトの底面間隔よりも小さな値となっているが、これは Cu^{2+}, Zn^{2+} イオンが水分子を配位しないでマガディアイトに取り込まれたためであると考えられる。またいずれの場合でもイオン半径およびイオン直径の増加に比例して底面間隔も増加する傾向が見られた。このことから底面間隔はイオン半径およびイオン直径に関係していると考えられる。

3-2-2 表面水酸基の吸収波数

Table 2第2欄に最も高い吸収波数に表れる表面水酸基の吸収スペクトルを示す。FT-IRを利用しイオンの価数と表面水酸基の状態の関係を調べた。そもそも層状ポリケイ酸中の水分子には、①粒子表面への吸着水分子、②M+イオンの水和分子、③層間表面の表面水酸基と水素結合した水分子、④2個の表面水酸基から脱水縮合して生成した水分子がある。

Table 1 Composition of ion exchange samples

	MS(Atomic ratio)		Composition Formula
M ⁺ ion	Li ⁺ /Si	2/14	Li ₂ Si ₁₄ O ₂₉ · nH ₂ O
	Na ⁺ /Si	2/14	Na ₂ Si ₁₄ O ₂₉ · nH ₂ O
	K ⁺ /Si	2/14	K ₂ Si ₁₄ O ₂₉ · nH ₂ O
	Rb ⁺ /Si	2/14	Rb ₂ Si ₁₄ O ₂₉ · nH ₂ O
	Cs ⁺ /Si	2/14	Cs ₂ Si ₁₄ O ₂₉ · nH ₂ O
M ²⁺ ion	Mg ²⁺ /Si	0.25/14	Mg _{0.25} H _{1.5} Si ₁₄ O ₂₉ · nH ₂ O
	Ca ²⁺ /Si	0.5/14	Ca _{0.5} H _{1.5} Si ₁₄ O ₂₉ · nH ₂ O
	Co ²⁺ /Si	0.25/14	Co _{0.25} H _{1.5} Si ₁₄ O ₂₉ · nH ₂ O
	Cu ²⁺ /Si	0.5/14	Cu _{0.5} H _{1.5} Si ₁₄ O ₂₉ · nH ₂ O
	Zn ²⁺ /Si	0.5/14	Zn _{0.5} H _{1.5} Si ₁₄ O ₂₉ · nH ₂ O
M ³⁺ ion	Al ³⁺ /Si	0.17/14	Al _{0.17} H _{1.6} Si ₁₄ O ₂₉ · nH ₂ O
	Fe ³⁺ /Si	0.25/14	Fe _{0.25} H _{1.25} Si ₁₄ O ₂₉ · nH ₂ O
	Sm ³⁺ /Si	0.005/14	Sm _{0.005} H _{1.995} Si ₁₄ O ₂₉ · nH ₂ O
	Eu ³⁺ /Si	0.009/14	Eu _{0.009} H _{1.991} Si ₁₄ O ₂₉ · nH ₂ O
100NA	Na ⁺ /Si	2/14	Na ₂ Si ₁₄ O ₂₉ · nH ₂ O
50NA	Na ⁺ /Si	1/14	NaHSi ₁₄ O ₂₉ · nH ₂ O
0NA	Na ⁺ /Si	0/14	H ₂ Si ₁₄ O ₂₉ · nH ₂ O

Table 2 Distance between layers, dehydration start temperature and absorption wavelength of each ion exchange samples

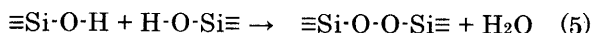
Ion exchange sample	d(001) (Å)	Absorption wavelength (cm ⁻¹)	Dehydration start temperature (°C)
Li-Y	15.49	3644	—
Na-Y	15.66	3657	—
K-Y	15.17	3653	489.1
Rb-Y	15.23	3650	577.0
Cs-Y	13.70	3650	628.4
Mg-Y	15.44	3610	362.6
Ca-Y	15.71	3629	354.0
Co-Y	15.23	3621	374.5
Cu-Y	13.46	3585	397.1
Zn-Y	13.89	3610	332.6
Al-Y	13.34	3579	328.8
Fe-Y	14.29	3579	359.6
Sm-Y	13.42	3588	330.4
Eu-Y	13.22	3588	339.8

④の水分子を構造水と呼び、表面水酸基が隣接している場合には350℃付近で脱水を開始し、離れている場合にはより高い温度で脱水を開始する。ここでは④の構造水に着目した。Table 2から1価、2価、3価と価数が増すほど吸収スペクトルは低波数側にシフトする傾向が見られた。これは層状ポリケイ酸中の表面水酸基間の相互作用が価数の大きいイオンが入ることにより、大きくなるためであると考えられる。

3-2-3 表面水酸基の脱水開始温度

ここでは④の構造水の脱離開始温度に着目し、考察を行った。Table2に各試料の脱離開始温度を示す。Table2より1価、2価、3価の各試料の平均脱水開始温度は、それぞれ1価：578.8℃、2価：375.5℃、3価：339.1℃であり、価数が増すほど脱離開始温度が低下する傾向が見られた。

一般にOH基間の距離が近い場合は300~400℃付近で脱水縮合反応が起こる(式(5)参照)。



OH基間の距離が遠い場合は、OH基の表面上での移動を伴わなくてはならないので、反応速度は遅くなり反応温度も上昇する。この結果から表面に分布するOH基は1価イオン交換試料では互いに離れており、2価、3価になるに従いOH基は接近あるいは局在化したものと考えられる。

FT-IRとTG-DTAの結果よりFig.3のようなモデルが考えられた。1価のイオンの場合には層間に陽イオンの数が多く均一に配列しているため、表面水酸は飛び飛びに存在している。したがって、この状態から脱水縮合するには高い温度が必要となる。2価では層間の陽イオンの個数が1価よりも減り、縦

方向に水酸基が配列し表面水酸基がより多く隣接した状態になっているために、1価より低温で構造水が脱離を開始したと考えられる。3価では層間の陽イオンの個数がさらに減少し、縦と横で隣接する表面水酸基が増加するので、1価、2価、より低温で構造水が脱離を開始したと考えられる。

以上の結果から層状ポリケイ酸塩はイオンの価数に合わせて表面負電荷の位置を自由に変化出来ることが推測される。

3-3 誘電特性

Table 3に各イオン交換試料の緩和時間 τ_1 、 τ_2 、および原子量の値を示す。 τ_1 の値は τ_2 に比べて大きく、層空間中におけるイオンの並進に伴う緩和時間を示していると考えられる。また τ_2 の値は τ_1 よりも小さな値を示し、層空間中におけるイオンの振動に伴う緩和時間を示していると考えられる。また、層間イオンの移動には原子量もしくは、イオン半径に関係していると考えられるので、今回は各イオン交換試料の緩和時間と原子量の関係について検討した。

1価のイオンの緩和時間 τ_1 を原子量が大きくなる順に並べると、1価のイオン交換試料の緩和時間 τ_1 は、 $\text{Li}^+(6.64) < \text{Na}^+(22.99) < \text{K}^+(39.10) < \text{Cs}^+(132.90)$ のように原子量の増加に伴い大きくなる傾向が観られた。2価、3価のイオン交換試料の緩和時間 τ_1 においても、1価のイオンと同様に緩和時

Table 3 Relief time of each ion exchange samples

Ionexchange sample	Relief time		Atomic weight
	$\tau_1(\times 10^9)$	$\tau_2(\times 10^6)$	
Li-Y	1.592	1.592	6.94
Na-Y	1.592	1.592	22.99
K-Y	2.2736	—	39.10
Rb-Y	—	—	85.47
Cs-Y	3.183	1.592	132.90
Mg-Y	1.056	0.019	24.31
Ca-Y	1.061	0.079	40.08
Cr-Y	3.288	0.019	58.98
Co-Y	1.061	0.019	63.55
Zn-Y	3.288	0.019	65.41
Al-Y	0.04547	0.079	26.98
Fe-Y	0.04547	0.079	55.85
Sr-Y	0.1224	0.019	150.40
Er-Y	0.7958	0.019	152.00

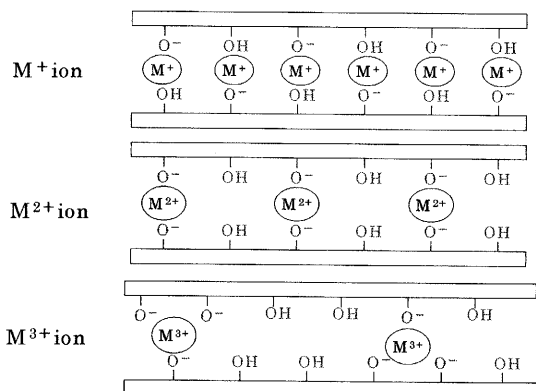


Fig.3 The hydroxyl group model of M⁺, M²⁺, M³⁺ ion exchange sample

間 τ_1 は原子量の増加に伴い大きくなる傾向が観られた。

以上のことを踏まえるとFig.4のようなモデルが考えられた。この図から1価のイオンは層空間中の負電荷が分散しているために、相互作用には捕らわれずに長い距離を移動するので、緩和時間が大きくなると考えられる。2価のイオンにおいては1価に比べて負電荷が集中するので相互作用が大きくなるので、その結果移動距離が短くなり緩和時間が小さくなるのが考えられる。3価においてはさらに負電荷が集中するので相互作用が大きくなり、移動距離が短くなり緩和時間が小さくなると考えられる。このことを踏まえると低周波領域において得られる緩和時間を τ_1 は原子量と移動距離に関連していることがわかる。

1価のイオン交換試料の緩和時間 τ_2 を原子量が大きくなる順に並べると、1価のイオンの緩和時間 τ_2 は、 Cs^+ イオンを除き原子量の増加に伴い大きくなる傾向が観られた。2価、3価のイオン交換試料の緩和時間 τ_2 においては、原子量との関連は観られなかった。

1価のイオンの緩和時間 τ_2 において Cs^+ イオンに異常性が観られたが、これは層状ケイ酸には、底面酸素3つと頂点酸素1つの SiO_4 四面体により形成される層が重なりあってできるトンネル構造が存在し、O⁻イオン8つにより形成されるトンネル構造を酸素八員環という、この酸素八員環の直径は Cs^+ イオンのイオン直径(3.6Å)とほぼ同じ大きさであり、 Cs^+ イオンはここに入り込んで抜け出せない状態になっていると考えられる。このことにより、電場をかけた場合に他の1価のイオンがFig.4のような挙動を示すのに対し、 Cs^+ イオンは酸素八員環の中で振動のみを行っており、その結果緩和時間は小さな値を示したと考えられる。このことより Cs^+ イオンの特殊性が考えられた。

以上のことを踏まえるとFig.5のようなモデルが考えられた。1価のイオンはO⁻イオンと1:1の対応しかしていないのに対し、2価、3価のイオンは複数のO⁻イオンに囲まれそこでのみ振動しているのではないかと考えられる。以上のことから2価、3価のイオンの緩和時間 τ_2 は原子量よりもむしろ電場の強さが関係しており、強い相互作用の下では格子振動に近い挙動を示していると考えられた。

4. 結言

層状構造を持つマガディアイトを合成し、1価、2価、3価の陽イオンをインターカレーションさせ、

イオンの価数の違いによる性質の違いを調べることにより以下のことが判明した。X線回折により、イオン交換後もマガディアイトの構造は保持され、底面間隔は各イオンのイオン半径に関係していることがわかった。赤外吸収スペクトル測定、TG-DTAにより、層状ポリケイ酸塩はイオンの価数に合わせて表面負

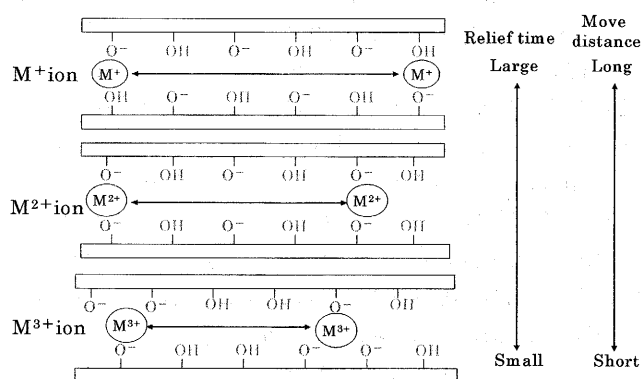


Fig.4 The advancing side by side model of M^+ , M^{2+} , M^{3+} ion exchange sample

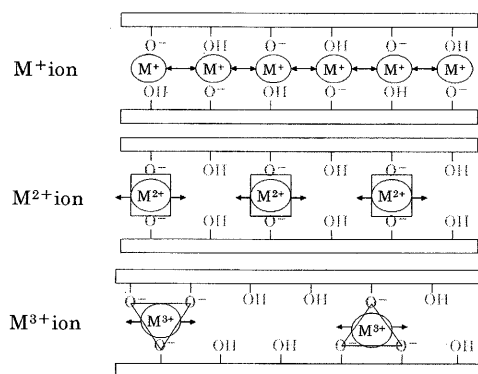


Fig.5 Oscillating model of M^+ , M^{2+} , M^{3+} ion exchange sample

電荷の位置を自由に変化出来ることがわかった。

誘電特性測定により、緩和時間 τ_1 では1価、2価、3価のイオンの緩和時間は原子量、移動距離の増加に伴い大きくなる傾向が見られた。緩和時間 τ_2 では、1価のイオンについては原子量との関連性が見られた。また Cs^+ イオンの異常性が見られたが、これは Cs^+ イオンが酸素八員環の中で振動のみを行っているためであると考えられる。2価、3価では原子量との関連性は見られなかったが、これは原子量よりも電場の強さが関与しており、複数のO⁻イオンに囲まれそこで振動しているためであると考えられる。また、誘電特性測定から得られた結果 (Fig.3~Fig.5) においても層状ポリケイ酸塩は、イオンの価数に合わ

せて表面負電荷の位置を自由に変化出来ることがわかった。

5. 参考文献

- 1) HP.Eugester, Science, 157, 1177-1180(1967)
- 2) G. Lagaly, K. Beneke, American Mineralogist, 60, 642-649 (1975)
- 3) G. Lagaly, Advance in Colloid Interface Science, 11, 105-148 (1979)
- 4) 村石 治人 粘土科学、36(1)、22-34 (1996)
- 5) 村石 治人 粘土科学、37(2)、37-46 (1996)
- 6) 初鹿 敏明、友泉 和紀、鈴木 喬、大矢 晴彦 J,ION EXCHANGE, 7(2), 117-128 (1996)
- 7) 初鹿 敏明、友泉 和紀、鈴木 喬、大矢 晴彦 Inorganic Materials, 3(263), 319-326(1996)
- 8) Naoko mizukami, Masashi Tsujimura, Kazuyuki Kuroda, Makoto Ogawa, (2002) Clays and Clay Minerals, 50(6), 799-806