

【論文】

層状ポリケイ酸中の遷移金属イオンの特性
—層空間および溶液中の遷移金属イオンのスペクトルの比較—

松尾 敦之*・村石 治人**

Characteristics of transition metal ion and in Layered Poly-Silicates
—Comparison of spectra of transition metal ions in interlayer space and bulk solution—

Atsushi MATSUO *・Haruto MURAISHI **

Abstract

The exchangeable sodium ion in layered poly-silicates was ion-exchanged by transition metal ions M^{2+} (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}). These ions formed complexes in the silicate layer. The complex consisted of cations and ligands (H_2O molecules, surface functional groups of $\equiv Si-OH$ and $\equiv Si-O^-$ on the silicate layer).

The ion-exchanged layered poly-silicates were investigated by VIS-UV spectrometry, and the strength of crystal field of interlayer space was determined by comparing the spectrum of the solid samples and ions in liquid (water, ethyl alcohol).

(1) When there were many H_2O molecules, M^{2+} ions between the silicate layers were influenced by the crystal field which was comparable to M^{2+} aquo complex.

(2) When there were few H_2O molecules, M^{2+} ions were affected by the crystal field which was analogous to M^{2+} alcoholic complex.

Keywords: layered poly-silicates, complex, transition metal ions, ion-exchange, crystal field

1. 緒言

層状ポリケイ酸塩は層間に Na_2O 、 H_2O を有し、2次元骨格中には SiO_2 だけを含む層状化合物で、インターカレーションやイオン交換のホスト化合物として期待される。層状ポリケイ酸塩の詳細な結晶構造は未解明であるが、層間にシラノール基をもつこと、8員環などのマイクロポアが存在すること、骨格中にアルミニウムを含まないこと、脱水・復水あるいはイオン交換に伴う層格子の移動の可逆性を示すこと、またイオン選択性等の点において他の層状ケイ酸塩と異なっている。

また、層状ポリケイ酸塩は単位シリケートシートが積層した一群の化合物の総称であり、アイラアイト、マガディアイト等数十種類が存在する。それらの単位シートの構造あるいは積層枚数が異なることから、同じゲストを同一条件でインターカレーションすることにより、細孔構造の異なる一群の多孔体の作製が可能である。

本実験で取り扱うマガディアイトは、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アイト湖でEugesterによって発見されたり。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⁾。

層状結晶の層間を引きつける引力としては、分子間力(ファンデル・ワールス力)に加え、水素結合、クーロン力等に基づいている。しかし、上下の層表面からのポテンシャルがぶつかる層間の空間の特異性については、不明な点が多く残されているのも事実である。とくに層状ケイ酸塩の層表面の構造は複雑であるため、層表面のポテンシャルとそれがぶつかる層間の空間に形成されるポテンシャルもまた複雑である。これまで、層状ポリケイ酸の層表面のエネルギー状態を層間イオンや水分子の熱的挙動に基づいて推測した研究例はあるものの、層空間の結晶場の強さに関する研究はほとんどなされていない。

本研究室ではこれまでに層空間中で $\equiv Si-O^-$ 、 $\equiv Si-OH$ および H_2O を配位子として錯体を形成していることを明らかにしてきた⁴⁾。

本研究はマガディアイトの層間陽イオンを2価の有色イオン(Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+})と交換し、水溶液のスペクトルとイオン交換固体試料のスペクトルを比較検討することによって、層空間の静電的特性、とりわけ結晶場の強さを調べることを目的とする。

* 九州産業大学大学院工学研究科工業化学専攻

**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℃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⁵⁾⁶⁾。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Na-magとする。

2-2 イオン交換法

Na-magに、各種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。層間Na⁺イオンと金属イオンの交換は初鹿らの方法⁷⁾⁸⁾を参考にして下記のような方法で行った。

Na-magを0.1mol/Lに調整した各種2価の有色金属イオン(Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺)の塩化物水溶液に浸し、1日攪拌する。攪拌後上澄み液を取り除き塩化物水溶液を加え、さらに1日攪拌する。これに吸引ろ過を行い、その後自然乾燥させたものを試料とした。このようにして調製した試料を今後M-magとする。さらにこの試料から水を取り除くために、120℃に設定した乾燥機中で乾燥させた試料をM-mag(dry)とする。

2-3 反射および透過スペクトル

ダブルモノクロ紫外可視分光光度計(日本分光 V-560)を用いて各固体試料の反射率および液体試料の透過率の測定をおこなった。液体試料については各種金属の塩化物を水に溶解させた試料と、下記に示すような方法で水分子を取り除いた無水エタノール試料を用いた。まず結晶水を取り除く為に各種金属の塩化物を乾燥機中(120℃)で一晩乾燥させた。エタノールについても水分子の影響を少なくする為に、乾燥させたモレキュラシーブスをエタノール中に加え一晩放置し水を取り除くことにより、無水エタノールを調製した。この無水エタノールに乾燥させた各種金属の塩化物を溶解させた。

スペクトルの解析法

Fig.1にTi³⁺透過率のグラフを示す。このグラフよりd軌道の分裂のエネルギーを求めるには、まずグラフから極大吸収ピークを読み取り、そのピーク時の周波数の値を下記の式に代入することにより求められる。

$$E[eV] = \frac{h[J \cdot s]}{\lambda[m]e[C]} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^8}{\lambda[nm] \times 10^{-9} \times 1.602 \times 10^{-19}} = \frac{1240}{\lambda[nm]} \quad (1)$$

Ti³⁺の場合は502nmに極大吸収ピークが現れ、エネルギーの値は2.47eVとなり、文献値2.48eVとほぼ同じ値が得られた。

その他の試料においても同様の方法でd軌道の分裂のエネルギーを求めた。

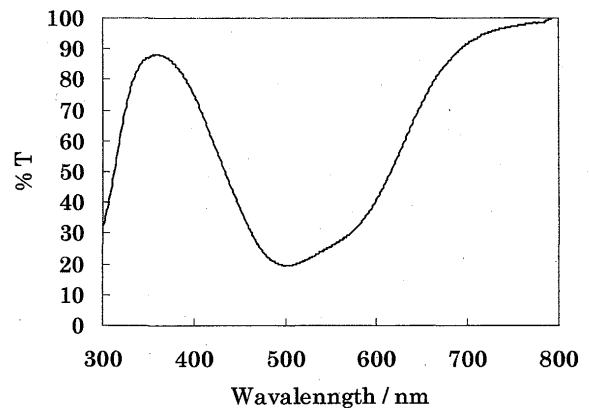


Fig.1 Transmission rate of $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

2-4 諸測定

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)を用いて測定した。

3. 結果および考察

3-1 各試料の脱水量および層間距離の変化

Table 1に各イオン交換試料の感想前後の脱水量および層間距離d(001)を示す。Co²⁺, Ni²⁺イオンを取り込んだ試料の層間距離d(001)は共に15.2Åとなり、Na-magの層間距離d(001) 15.6Åと同程度の値となった。またCu²⁺イオンを取り込んだ試料の底面間

Table1 The change of the amount of drying of each sample and the distance between layers

Sample	The amount of drying (%)	d(001)(Å)
Co-mag	14.86	15.2
Co-mag(dry)	6.82	13.5
Ni-mag	16.53	15.2
Ni-mag(dry)	6.15	13.4
Cu-mag	9.48	12.7
Cu-mag(dry)	7.68	12.4

隔はそれぞれ12.7Åとなり、Na-magの層間距離よりも小さな値を示した。Co²⁺の場合、乾燥前の試料に比べ乾燥後の試料では層間距離d(001)は15.2Åから13.5Å、脱水量は14.86%から6.82%へと共に減少する傾向が見られた。Ni²⁺についても同様の傾向が見られた。またCu²⁺をイオン交換した試料においては他の試料(Co²⁺, Ni²⁺)に比べ、乾燥の前後で大きな差は見られなかったが、これはCu²⁺が水を配位していない状態で層間に取り込まれているためであると考えられる。

3-2 層間中および溶媒中のスペクトルの変化

Fig.2にCo-magの乾燥前後の反射スペクトルを、Fig.3にCo²⁺の溶媒中での透過スペクトルを示す。またTable 2に各試料の極大吸収スペクトルの値およびd軌道の分裂のエネルギーを示す。

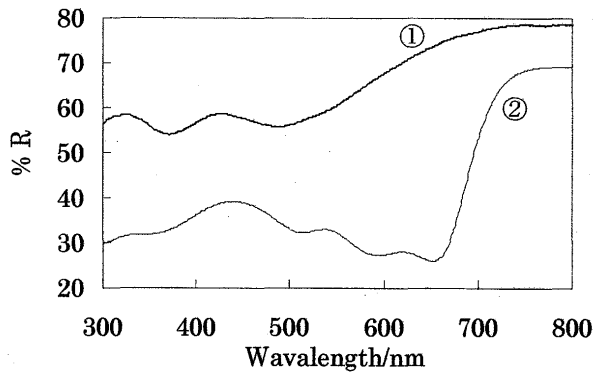


Fig.2 The reflection spectrum of Co-mag

- ① Co-mag
- ② Co-mag(dry)

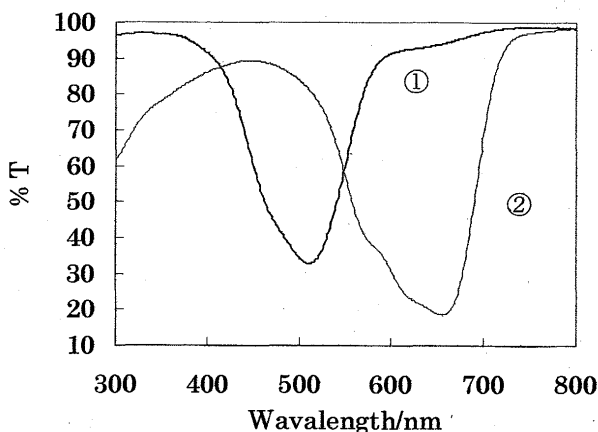


Fig.3 The transmission spectrum of Co²⁺

- ① Co²⁺ (H₂O)
- ② Co²⁺ (Ethanol)

Table2 The maximum absorption peak and division energy of each sample

Sample	Wavelength(nm)	E [eV]
Co-mag	484	2.56
Co-mag(dry)	652	1.90
Ni-mag	394	3.15
Ni-mag(dry)	419	2.96
Cu-mag	714	1.74
Cu-mag(dry)	718	1.73
Co ²⁺ H ₂ O	511	2.43
Co ²⁺ Ethanol	655	1.89
Ni ²⁺ H ₂ O	395	3.14
Ni ²⁺ Ethanol	424	2.92
Cu ²⁺ H ₂ O	715	1.73
Cu ²⁺ Ethanol	736	1.68

まずCoについて比較してみると、バルク中のイオンと層間中のイオンとでは、水が多く配位している場合は、2.43eVから2.56eVへとd軌道の分裂幅は大きくなっている。また水分子がほとんど配位していない場合もやはり1.89eVから1.90eVへと分裂幅は多少大きくなっている。すなわち層間中のイオンは強い結晶場の影響を受けてd軌道の分裂幅が大きくなる傾向が見られた。ここで得られた結果を図示したものをFig.4に示す。

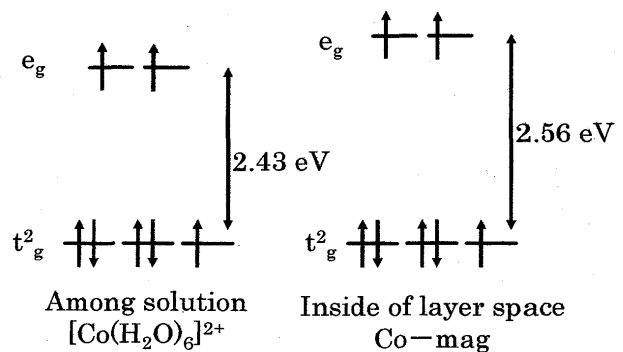


Fig.2 d-d transition of a Co complex
(hydration state)

次に層間中のイオンを比較すると、水分子の数が多ほどd軌道の分裂幅が大きくなっており、またバルク中においても水分子の数が多ほどd軌道の分裂幅が大きくなる傾向が見られた。

これらのことはNiにおいても同じことが言え、バルク中のイオンと層間中のイオンとでは、Coと同様

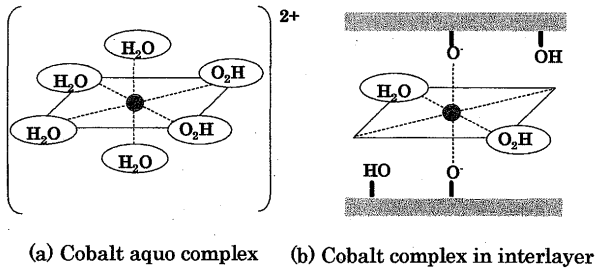


Fig. 5 Scheme of structure for cobalt complex in aqueous solution (a) and interlayer space on wetting (b)

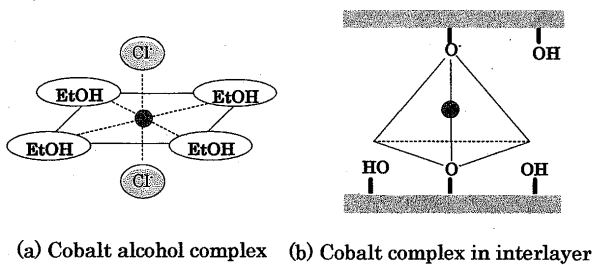


Fig. 6 Scheme of structure for cobalt complex in alcohol (a) and interlayer space on drying (b)

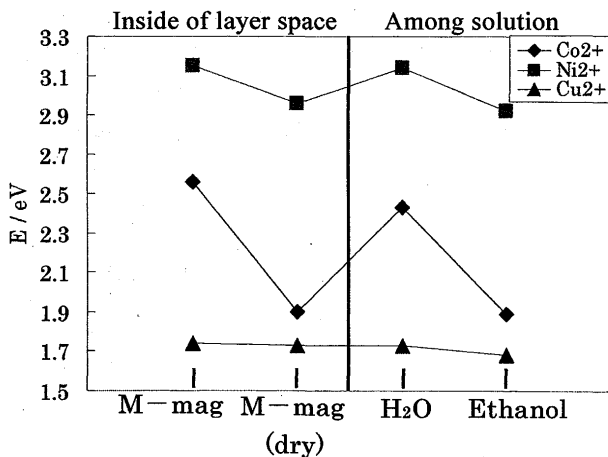


Fig. 7. Comparison of the division energy of each sample

に水が多く配位している場合も水が少なく配位している場合も層間中のイオンの方がd軌道の分裂幅が大きくなる傾向が見られた。また層間中のイオン同士、バルク中のイオン同士を比較してみてもCoと同様の傾向が見られた。

次のCuは水をほとんど配位しないで層間に取り込まれているため、層間中のイオン同士ではほとんど差は見られなかった。しかし層間中のイオン同士とバルク中のイオン同士とで比較するとCoやNiと同様にそれぞれ1.73eVから1.74eV、1.68eVから

1.73eVへと分裂幅は大きくなる傾向が見られた。

以上のことから層間中のイオンは水分子が多い場合にはアコ錯体 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ と類似した結晶場の効果を受けており、しかも水分子の結晶場の強さよりも大きい環境にあるということがいえる。層空間では $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ 、 $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ および H_2O が配位子となっているため配位子場が強くなっていると考えられる。Fig. 5に水溶液中と層空間中の錯体の概念図を示す。一方水分子が少ない場合にはアルコール錯体 $[\text{CoCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4]$ と類似した結晶場の効果を受けていることからFig. 6に示すような構造が考えられた。

Fig. 7に各試料のエネルギーの比較を示す。これからも層間中のイオンとバルク中のイオンでは層間中のイオンの方がd軌道の分裂幅は大きくなる傾向が見られた。また層間中のイオン同士とバルク中のイオン同士とでも、水分子の多い方が分裂幅は大きくなるのがすべてのイオンにおいて見られた。

4. 結言

層間中のイオンとバルク中のイオンでは層間中のイオンの方がd軌道の分裂幅は大きくなることがわかった。また層間中のイオン同士とバルク中のイオン同士とでも、水分子の多い方が分裂幅は大きくなるのがすべてのイオンにおいて見られた。

層間中のイオンは水分子が多い場合には、アコ錯体と類似した結晶場の効果を受けることがわかった。一方水分子が少ない場合には、アルコール錯体と類似した結晶場の効果を受けることがわかった。

5. 参考文献

- 1) H.P. 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、松尾 敦之 粘土科学 印刷中
- 5) 村石 治人 粘土科学、36(1)、22-34 (1996)
- 6) 村石 治人 粘土科学、37(2)、37-46 (1996)
- 7) 初鹿 敏明、友泉 和紀、鈴木 喬、大矢 晴彦 J. ION EXCHANGE, 7(2), 117-128 (1996)
- 8) 初鹿 敏明、友泉 和紀、鈴木 喬、大矢 晴彦 Inorganic Materials, 3(263), 319-326 (1996)