

ペンチルアミン型ペロブスカイトへの 金属イオンの交換反応

今川拓昌^{*}, 村上良子^{*}, 佐々木義明^{*}, 田頭昭二^{*}

Ion-Exchange Reaction of n-Pentylamine-Intercalated Layered Perovskite with Metal Ions in Aqueous Solution

Hiroaki Imagawa^{*}, Yoshiko Murakami^{*}, Yoshiaki Sasaki^{*} and Shoji Tagashira^{*}

An oxide of the layered perovskite type, $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, can trap mono- and divalent metal ions in aqueous solution. n-Pentylamine intercalate into the interlayer of $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ and the resulting oxide had an excellent reactivity with metal ions such as Cs^+ , Ca^{2+} or Sr^{2+} . The mechanism for the intercalation of metal ions into hydrophobic interlayer in aqueous medium was studied.

1 はじめに

$\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ はニオブとカルシウムのペロブスカイト型酸化物からなる層とカリウムの層が交互に積み重なった構造を持っている。カリウム1個当たりの層面積は 0.147nm^2 と非常に狭く、スメクタイトなどの粘土鉱物に比べ高い層電荷密度を持っていることから、イオン交換容量の高い交換体となる可能性がある^{1,2)}。

これまでにアルカリ金属塩化物、あるいは硝酸塩との溶融条件下でのアルカリ金属イオンへの交換反応¹⁾や、プロトン置換体 $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ を用いた水溶液中でのアルカリ金属イオンとの交換反応が報告されている^{1,3)}。溶融条件下では完全交換が達成されたが、水溶液中では60分、18時間という条件においても30-70%の交換率で、層間イオンの完全交換は起こらなかった。これは、この化合物のような狭い層間には水和水を伴ったイオンが侵入しにくいこと、さらに層間でのイオンの拡散が困難であることを示している。この困難さを克服するためには積層構造を壊し、層を剥離することが有効であると考えられる。しかし、 $[\text{Zr}(\text{PO}_4)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ⁴⁾ や HTiNbO_5 ⁵⁾ などのような単層剥離

が容易な化合物とは異なり、この $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ の単層剥離操作には多くの労力を要する⁶⁾。

我々は水溶液中の金属イオンを捕集することを目的とし、反応時間や反応温度が穏やかで且つ高い交換容量を持つ交換体の開発を行っている。ここでは $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ への直鎖アルキルアミンのインターカレーション現象を利用したアルカリ金属・アルカリ土類金属のイオン交換反応挙動を、アミンの役割に着目して検討した (Fig.1)。

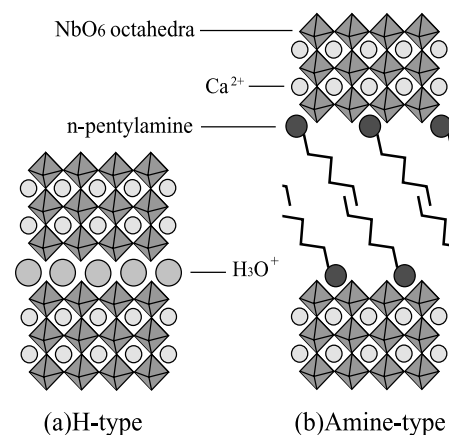


Fig.1 Schematic representation of the structure of H-type and amine-type perovskite.

2. 実験

2.1 材料と試薬

化学量論に対応した量の炭酸カリウム、炭酸カルシウム及び酸化ニオブを混合・粉碎し、750 で12時間加熱後、化学量論量20%に相当する炭酸カリウムを追加し、さらに1200 で48時間加熱し $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ を得た。この $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ を 6 mol dm^{-3} 塩酸で60 , 24時間処理し $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ に変換した。生成物はろ過・洗浄後、110 で24時間乾燥した。

金属イオン溶液は硫酸塩から調製したセシウム以外は対応する金属イオンの塩化物から調製した。各種アミンは購入したままで使用した。

2.2 イオン交換反応

$\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ と金属イオンの交換反応： $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 0.1gをプラスチック製遠心分離管にとり、金属溶液 20 cm^3 を加え密栓した。60 の恒温槽中で24時間反応させた後、遠心分離した。固体は水で洗浄し 6 mol dm^{-3} 塩酸 20 cm^3 を加え60 で24時間反応させ層間イオンを溶出した。

アミンをインターカレートした $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ と金属イオンの交換反応： $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 0.1gをプラスチック製遠心分離管にとり、窒素気流中でアミンを適量加え密栓した。引き続き窒素気流中で2時間放置後、金属溶液 20 cm^3 を加え再び密栓し60 の恒温槽中で24時間反応させた。遠心分離後、固体は水で洗浄し、さらに 6 mol dm^{-3} 塩酸 20 cm^3 を加え60 で24時間反応させ層間イオンを溶出した。

2.3 装置

イオン交換反応後の上澄み液、及び塩酸による溶出液中の金属イオン濃度は島津製 AA625型原子吸光光度計あるいは Varian 製 Liberty Series 型 ICP-AES を用いて定量した。X線回折 (XRD) パターンは理学製 LINT2000 (Cu K 線) を用いて測定した。熱重量-示差熱分析に MACサイエンス製 TG-DTA2010T-R を用いた。試料表面の観察には日本電子製 JSM-820 型走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた。

3. 結果及び考察

$\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 及び110 乾燥した $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ の XRD パターンは文献値と良く一致した¹⁻³⁾。十分な水が存在する条件下では $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ は1.5分子の水を含んでいるが、110 乾燥により無水物となることを TG-DTA により確認した。

3.1 プロトン型 $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ への金属イオンのイオン交換

プロトン型 $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ のイオン交換反応は A 式のように表される。



Fig.2 にアルカリ金属イオン及びアルカリ土類金属イオンとのイオン交換を示す。縦軸の E は交換率で、使用した $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ に対する交換した金属イオンの物質量の割合を示している。リチウム、ナトリウム及びカリウムイオンのイオン交換は完全には起こらず5割程度であった。また、セシウムイオンとの交換率は他のイオンの半分程度であった。これは大きなイオン半径を持つセシウムイオンは狭い層間内部での移動が困難であることを示している。一方、アルカリ土類金属イオンの交換反応は、イオン半径が大きいものほど交換性が高くなり、リン酸塩系⁷⁾や粘土系と一致した傾向を示した。

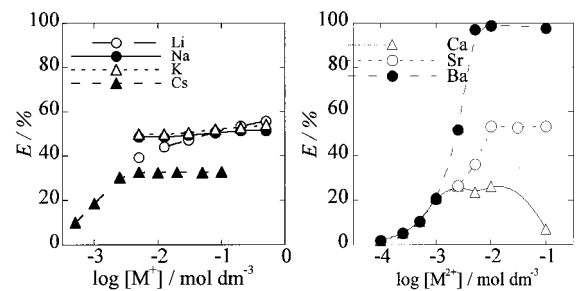


Fig.2 Ion-exchange of $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ by alkali and alkaline earth metal ions.

3.2 $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ へのアミンのインターカレーション

$\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ に炭素数3から10までの直鎖アルキルアミンを3倍モル量で反応させ XRD パターンを測定したところ、すべての種類のアミンが

$\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ にインターカレートすることが分かった。底面間隔 h (nm) とアミンの炭素数 n のプロットが、 $h = 0.243n + 1.45$ という直線を与えたこと、及び炭素-炭素結合が 0.1541nm であることより、層間においてバイレイヤー構造をとったアミンは 36 度傾いて存在していることが推定される。

ペンチルアミンの反応比を変化させて XRD 測定を行った (Fig.3)。等モル量以上のペンチルアミンを加えれば、最大かつ一定の底面間隔 2.69nm を与えることが明らかとなった。実験に用いたアルキルアミンはいずれも常温で液体である。アミンが等モル量以下の場合には、アミンを添加すると液体は直ちに $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 固体に吸収され、過剰の液体が観測できなかったのに対し、2倍モル量以上のアミンを添加すると固体のまわりに液体が残っているのが観測された。これらのことから、等モル量までのアミンは容易に吸収 (インターカレート) され、等モル量で飽和に達し、それ以上のアミンが存在しても吸収量は増加しないと考えられる。なお、過剰のアミンは徐々に蒸発し、層内には常時一定のアミンが存在していることが、TG-DTA の結果からも示された。

層内でのアミンの位置はプロトンの位置に限定され、アンモニウムイオンとしてのみ存在しているに違いない。そうであるなら、アミンの断面積 (0.20nm^2) はプロトン1個当たりの層面積より大きいいため、アミンは層間でバイレイヤー構造をと

らざるをえない。そのとき、アミンがシート面に垂直に配向するのでは層間に多くの隙間ができ不安定となるだろう。しかし、この隙間をアミン分子で満たすには狭すぎる。したがって、 $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 中ではアミンが 36 度傾いたバイレイヤーで存在し、等モル量以上のアミンのインターカレーションは起こらないと考えられる。

3.3 アミン型 $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ とストロンチウムイオンの反応

B 式に示すようにアミン型 $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ へのイオン交換反応が起こると考えられる。



炭素数3から10までのアルキルアミンをアミン量を変化させて添加した $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ とストロンチウムとのイオン交換反応を調べた (Fig.4)。ストロンチウムとの反応性が低いプロピルアミン型に比べ、ペンチル、ヘキシル及びオクチルアミン型では同程度の高い交換率が得られた。さらに、最も大きな層間隔を示したデシルアミン型では、 $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ と同程度しか交換しないことが明らかとなった。Jacobsen は、 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_3\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ を用いてカリウムイオンの交換を行い、 $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ を用いるよりも交換率が増加することを見出したが、その場合でも完全交換はできなかった³⁾。

アルキル基の小さなプロピルアミンは親水性が強いいため水への溶解性が高く、 $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ は金

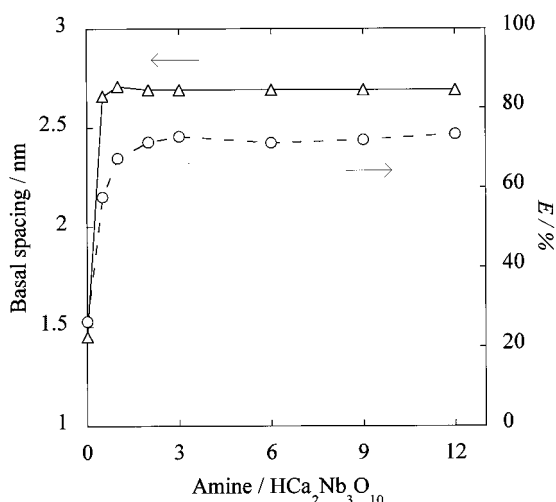


Fig.3 Variation in the molar ratio of n-pentylamine to $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$.

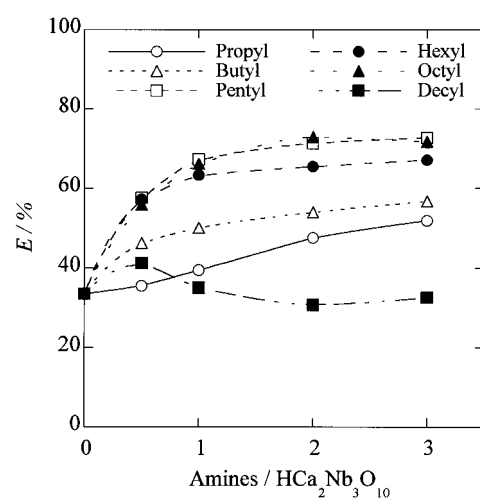


Fig.4 Effect of the molar ratio of n-alkylamines to $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ on E.

属イオンと反応するときC式のようにすでにアミンを放出し、プロトン型になってしまうのであろう。このためアミンをインターカレートした効果が見られないと考えられる。

デシルアミンは層内での安定性が大きく、交換可能なイオンが存在しても層内に留まるのではないかと考えられる。疎水基の大きなアミンは水溶液中での安定性が悪く、アミンは層内で疎水基を互いに近づけ安定化して存在する方が有利であると考えられる。

一方、炭素数4から6のアミンは水溶液中では層から脱離しにくい。しかし、交換可能な金属イオンがあるとアミンは脱離し金属イオンに置き換わる。このことは、ペロブスカイトのシートに金属イオンを取り込むことの方が、アミンをインターカレートすることによる安定性を上回るメリットがあることを示す。アミンがインターカレートするとアミンの安定性は増加するが、層間距離の増加に伴いシートは安定性は低下しているのではないかと考えられる。

3.4 ペンチルアミン型 $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ とストロンチウムイオンの反応

アミン添加量のイオン交換反応に及ぼす影響を調べた (Fig.3)。アミン量の増加に伴って、ストロンチウムのイオン交換量も増加し、 $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ に対して3倍モル量でほぼ一定の交換量となった。しかし、 $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ は1分子当たり1分子のアミンをインターカレートしていることから、水溶液中のイオン交換には過剰のアミンが効果的に働いていることが分かる。

反応時間が交換量に及ぼす影響を調べたところ、アミン型はプロトン型に比べ平衡に達するのが早く、また反応量も大きいことが分かった (Fig.5)。XRDパターンの経時変化をFig.6に示す。ペンチルアミン型を表す2.7nmのピークが時間とともに減少し、新たに1.6nmにピークが出現し、このピーク強度は時間が経つにつれ増加した。しかし、アミン型を示すピークは72時間後でも完全には消失しておらず、完全交換は起こっていない。

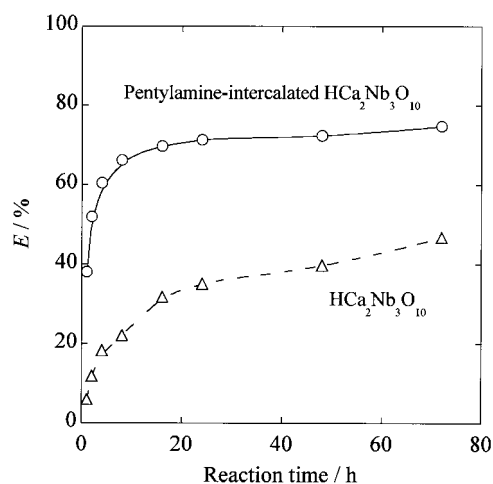


Fig.5 Effect of the reaction time on E.

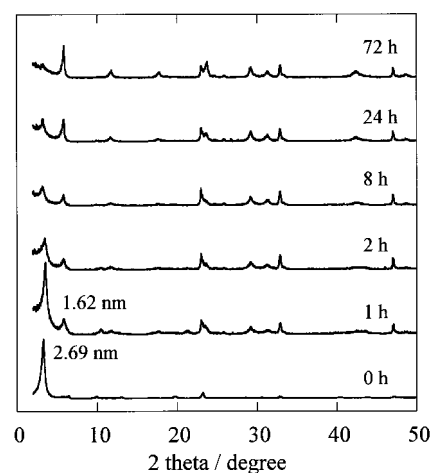


Fig.6 Effect of reaction time on the XRD patterns of n-pentylamine-intercalated $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$.

3.5 ペンチルアミン型 $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ への金属イオンのイオン交換

ペンチルアミンをインターカレートした $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ を用いて金属イオンのイオン交換反応を行った結果をFig.7に示す。小さいアルカリ金属イオンに対して $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ での不完全な交換率はアミン型を用いても向上しなかった。しかし、大きなイオン半径を持つセシウムイオンでは、アミン型を用いると他のアルカリ金属イオンと同程度の交換率に増加した。また、 $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ で反応が進みにくかった小さなカルシウムイオンではアミンの効果を用いることにより3倍の交換率となった。

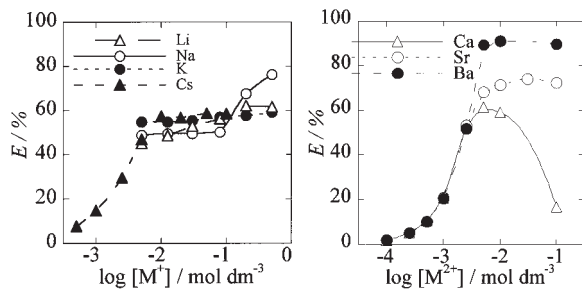


Fig. 7 Ion-exchange of n-pentylamine-intercalated $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ by alkali and alkaline earth metal ions.

3.6 イオン交換メカニズム

ペンチルアミン型 $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ に Sr^{2+} がイオン交換した試料の SEM 画像を Fig.8 に示す。シート 1 枚の厚さは約 1.5nm であり、これが何層にも重なり板状結晶を形成している。また、この積層構

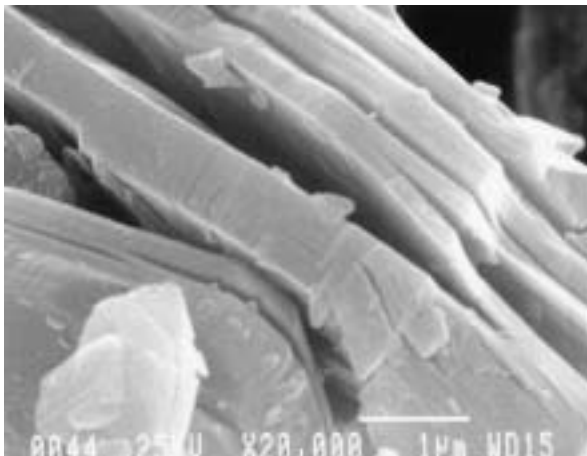


Fig.8 SEM image of ion-exchanged sample of n-pentylamine-intercalated $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ by strontium ion.

造が部分的に崩れている様子も見られる。イオン交換前のペンチルアミン型 $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ には、このような画像が見られなかった。イオン交換可能な金属イオンの存在する水溶液中では、アミンの挿入により層間隔が広げられた $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ は膨潤し、強固であった積層構造がゆるむ。さらにシートが一時的に剥離し、そこで金属イオンとの交換が起こり、イオン交換されたシートが再積層しているのではないかと考えられる。

参考文献

- 1 . M. Dion, M. Ganne and M. Tournoux, *Mat. Res. Bull.*, **16**, 1429-1435 (1981).
- 2 . A. J. Jacobson, J. W. Johnson and J. T. Lewandowski, *Inorg. Chem.*, **24**, 3727-3729 (1985).
- 3 . A. J. Jacobson, J. T. Lewandowski and J. W. Johnson, *Mat. Res. Bull.*, **25**, 679-686 (1990).
- 4 . G. Alberti, M. Casciola and U. Constantino, *J. Colloid Interfacial. Sci.*, **107**, 236-263 (1985).
- 5 . H. Rebbah, M. M. Borel and B. Raveau, *Mat. Res. Bull.*, **15**, 317-321 (1980).
- 6 . M. M. H. Treacy, S. B. Rice, A. J. Jacobson and J. T. Lewandowski, *Chem. Mater.*, **2**, 279-286 (1990).
- 7 . L. Kullberg and A. Clearfield, *J. Phys. Chem.*, **85**, 1578-1584 (1981).