

## 金属酸化物表面水酸基のイオン交換機能の評価

田村 紘基<sup>®</sup>, 古市隆三郎\*

(1991年6月20日受理)

難溶性金属酸化物による陰陽イオン交換量を滴定法によって測定した。低 pH では陰イオン交換、高 pH では陽イオン交換が優勢であり、イオン交換は酸化物表面水酸基の酸塩基解離によって生じた正負の荷電サイトへの陰陽イオンの静電吸着によって起こる。吸着イオンによる交換抑制を考慮して交換反応の平衡条件式を導出し、データへのあてはめにより式中のイオン交換パラメーターを決定した。その値は酸化物試料に特有で交換機能の評価に用い得る。パラメーター値から求めた酸化物表面水酸基の酸強度は  $\text{Fe}_3\text{O}_4 < \text{TiO}_2 < \text{MnO}_2$  の順に増加し、塩基強度はこの逆であった。この結果を酸化物格子金属イオンの電荷密度の違いによって説明した。電荷密度はイオンの価数が大きくサイズが小さいほど大きい ( $\text{Fe}^{2.7+} < \text{Ti}^{4+} < \text{Mn}^{4+}$ )、格子金属イオンの正電荷密度が大きいほど隣接水酸基のプロトン解離が促進 (酸強度の増加) され、逆にプロトン取り込みが抑制 (塩基強度の低下) されるものと考えられる。

### 1 緒 言

金属酸化物をはじめとする無機イオン交換体は、選択性、耐熱性、耐放射線性、耐溶媒性に優れ、化学分析におけるイオンの捕集と濃縮、海水からの有用希薄金属イオンの回収、原子力発電プラントにおける冷却水や放射性廃液の処理などにおいて重要である<sup>1)~3)</sup>。しかし、無機イオン交換体のイオン交換特性は調製条件によって変化するので、一定性能の交換体を多量に再現性よくつくることは難しい。その製造には品質管理上、各製造バッチごとに生成物のイオン交換特性の評価が必要である。又交換特性の定量的評価法の確立は、イオン交換技術にとって、適切な交換体の選択や最適操作条件の設定、逆に与えられた条件における交換量の予測などのためにも重要である。

イオン交換挙動の平衡論的記述には、質量作用の関係である“選択係数”が用いられる。しかし、これは定数とはならず、広い条件範囲の交換挙動を一つの数値で表すことはできない<sup>4)</sup>。イオン交換反応の平衡定数を得るには交換体上に吸着したイオンの活量係数が必要であるが、それを求める理論は確立されておらず、イオンの固液分配の定量的記述と予測は困難なのが実情である。

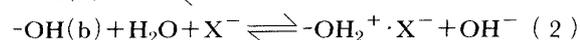
著者らはこれまで、水中の二酸化マンガンのイオン交換反応について、その表面水酸基の酸塩基解離の化

学量論を確立するとともに、交換生成物による交換抑制効果を考慮した複数のパラメーターを含む平衡関係式を導出し<sup>5)~8)</sup>、広い条件範囲の交換挙動を説明した。本研究では、同様な方法を種々の金属酸化物試料に適用し、得られた各パラメーター値によってそのイオン交換機能を評価した。

### 2 理 論

#### 2.1 イオン交換の化学量論

難溶性金属酸化物によるイオン交換は、格子構造の変化を伴わない表面の現象である。Schindler ら<sup>9)</sup>によると、酸化物表面には水分子の解離吸着によって生じた酸型及び塩基型水酸基が存在する。これらが解離すると固液両相で電気的中性を保つようにイオンの吸着が起こり (イオン交換)、一価陽陰イオン ( $\text{M}^+$ ,  $\text{X}^-$ ) の溶液について、その反応は次のように表すことができる。



酸型水酸基サイト  $-\text{OH}(\text{a})$  及び塩基型水酸基サイト  $-\text{OH}(\text{b})$  におけるイオン交換反応の化学量論比は、電氣量として 1:1 である<sup>10)</sup>。電氣泳動実験によれば<sup>11)</sup>、吸着イオンは界面からある距離において溶液相に位置し、静電気力によって荷電サイトと荷電対をつくっている。本研究ではこの吸着状態を一種の化合物とみなし、これを“表面イオン対”と呼ぶことにする。

\* 北海道大学工学部工業分析化学第一講座: 060 北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目

## 2・2 交換サイトに関する質量均衡式

酸化物表面の酸塩基水酸基サイトは中性水分子の解離吸着によって生ずるので、両者の数は等しい<sup>12)</sup>。従って表面サイトに関する質量均衡は次式となる。

$$[-\text{OH}(\text{a})] + [-\text{O}^- \cdot \text{M}^+] = N_s/2 \quad (3)$$

$$[-\text{OH}(\text{b})] + [-\text{OH}_2^+ \cdot \text{X}^-] = N_s/2 \quad (4)$$

ここで、 $N_s$  は酸化物表面の全水酸基サイト密度 ( $\text{mol m}^{-2}$ ) であり、その半分が陰陽イオン交換容量である。

## 2・3 イオン交換反応の平衡条件式

イオン交換によって生成した荷電サイト-吸着イオン対は分極(電荷分離)しているので、それぞれの電荷が周囲に電気的影響を与えることになる。すなわち、もとの表面相格子の  $-\text{OH}$  サイトが  $-\text{O}^-$  サイトあるいは  $-\text{OH}_2^+$  サイトに変われば、格子内では電気的中性が破れ格子が不安定になるであろう。又、吸着した隣接同一種イオン間には静電反発力、あるいは  $\text{H}^+$  や  $\text{OH}^-$  イオンよりサイズの大きな陰陽イオンが表面サイトを占めることになるので立体障害が働くであろう。このため荷電サイト-吸着イオン対の化学ポテンシャルは、イオン交換の進行とともに、その濃度から予測される以上に増大していくものと予想できる。このことを考慮し、陰陽イオン交換反応(1)(2)の Gibbs 自由エネルギー変化を次のように表す。

$$\Delta G_a = \Delta G_a^\circ + RT \ln Q_a + m_a \theta_a \quad (5)$$

$$\Delta G_b = \Delta G_b^\circ + RT \ln Q_b + m_b \theta_b \quad (6)$$

ここで  $\Delta G_a^\circ$ ,  $\Delta G_b^\circ$  は標準 Gibbs 自由エネルギー変化、 $Q_a$ ,  $Q_b$  は濃度商であって

$$Q_a = \frac{[-\text{O}^- \cdot \text{M}^+][\text{H}^+]}{[-\text{OH}(\text{a})][\text{M}^+]} \quad (7)$$

$$Q_b = \frac{[-\text{OH}_2^+ \cdot \text{X}^-][\text{OH}^-]}{[-\text{OH}(\text{b})][\text{X}^-]} \quad (8)$$

$\theta_a$ ,  $\theta_b$  は酸及び塩基サイトの交換吸着イオンによる被覆率であって

$$\theta_a = \frac{[-\text{O}^- \cdot \text{M}^+]}{(N_s/2)} \quad (9)$$

$$\theta_b = \frac{[-\text{OH}_2^+ \cdot \text{X}^-]}{(N_s/2)} \quad (10)$$

$m_a$ ,  $m_b$  は比例定数 ( $\text{energy mol}^{-1}$ ) である。式(5)(6)の右辺第三項は、上記の交換吸着の進行に伴う荷電サイト-吸着イオン対の化学ポテンシャルの増加に対応し、被覆率に対し  $\Delta G$  値の線形増加を仮定している。この仮定は、吸着種による吸着抑制を考慮した Frumkin 吸着式<sup>13)</sup>の導出に用いられるものと同一である。

反応(1)(2)の平衡条件式は、式(5)(6)から

$\Delta G_a = 0$ ,  $\Delta G_b = 0$  とおくことによって次のように導出できる。

$$\exp(-\Delta G_a^\circ/RT) = K_a^\circ = K_a \exp(A_a \theta_a) \quad (11)$$

$$\exp(-\Delta G_b^\circ/RT) = K_b^\circ = K_b \exp(A_b \theta_b) \quad (12)$$

ここで  $K_a^\circ$ ,  $K_b^\circ$  は“固有”平衡定数、 $K_a$ ,  $K_b$  は濃度商  $Q_a$ ,  $Q_b$  {式(7)(8)} の平衡値であり、 $A_a = m_a/RT$ ,  $A_b = m_b/RT$  である。平衡濃度商  $K_a$ ,  $K_b$  は、質量作用の関係を表すものであるが、式(11)(12)からこれらは定数にならないことが分かる。イオン交換の進行とともに指数項が増大するが、 $K_a^\circ$ ,  $K_b^\circ$  は定数なので  $K_a$ ,  $K_b$  は減少する。すなわち指数項は既に生成している荷電サイト-吸着イオン対による交換抑制を表し、 $A_a$ ,  $A_b$  はその程度を示す定数である。

既報<sup>8)</sup>では  $\Delta G$  値の荷電サイト-吸着イオン対濃度に関する線形増加を仮定したが、本報では被覆率を用いた。これにより抑制定数  $A_a$ ,  $A_b$  は無次元項になった。

## 3 実 験

### 3・1 金属酸化物試料

二酸化マンガン ( $\text{MnO}_2$ ) は国際共通試料 IC1, 12, 22 で、それぞれマンガン(II)イオンの電解酸化(IC1)及び化学酸化(IC12, 22)によって調製され、結晶構造は  $\gamma$ 型である。マグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) は関東化学一級試薬、チタニア ( $\text{TiO}_2$ ) は日本触媒学会参照触媒(JRC-TiO<sub>2</sub>-5)である。これらの粉末試料はいずれも硝酸溶液で洗浄した後水洗し、110°C で1日乾燥した。比表面積  $S_{\text{BET}}$  ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) は窒素ガス吸着による BET 法、表面水酸基量 ( $\text{mol}$ ) はエーテル中で臭化エチルマグネシウムとの反応により遊離するエタンの量 ( $\text{mol}$ ) から求めた<sup>5)~8)</sup>。表面水酸基密度  $N_s$  ( $\text{mol m}^{-2}$ ) は試料の表面水酸基量を表面積で割ることによって求めた。

### 3・2 イオン交換量の測定

イオン交換によって遊離する  $\text{H}^+$  及び  $\text{OH}^-$  イオンの量を酸塩基滴定によって測定し交換量を求めた。その操作は次のとおりである。窒素を吹き込んで空気からの二酸化炭素の汚染を防いだ 25°C の 0.1 M  $\text{NaNO}_3$ -0.002 M  $\text{NaOH}$  溶液 (200  $\text{cm}^3$ ) に酸化物粉末試料 (0.4~11 g) を懸濁し、0.2 M  $\text{HNO}_3$  溶液の滴下により滴定曲線を得た (Fig. 1, 曲線 A)。酸化物粉末を加えない溶液についても同様に滴定を行いブランクとした (Fig. 1, 曲線 B)。ブランクを基準として硝酸溶液滴下量の過不足を  $\Delta X$  ( $\text{mol}$ ) とすると、 $\Delta X$  は  $\text{OH}^-$  及び  $\text{H}^+$  イオン

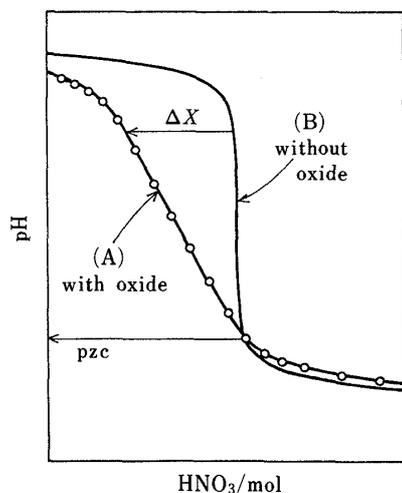


Fig. 1 Schematic titration curves for NaOH-NaNO<sub>3</sub> solutions (A) with and (B) without metal oxide

の遊離量,  $n(\text{OH}_{\text{rel}})$  と  $n(\text{H}_{\text{rel}})$  (mol) の差として次式のように表せる<sup>5)~8)</sup>.

$$\begin{aligned} \Delta X &= n(\text{OH}_{\text{rel}}) - n(\text{H}_{\text{rel}}) \\ &= ([-\text{OH}_2^+ \cdot \text{NO}_3^-] - [-\text{O}^- \cdot \text{Na}^+])S \\ &= \sigma S \end{aligned} \quad (13)$$

$n(\text{OH}_{\text{rel}})$ ,  $n(\text{H}_{\text{rel}})$  は, 式(1)(2)から荷電サイト-吸着イオン対量に等置できるので, その表面濃度差 ( $\text{mol m}^{-2}$ ) と試料表面積  $S(\text{m}^2)$  の積で置き換えている.  $\sigma$  は表面イオン対の濃度差であり, 本研究では滴定法により  $\Delta X$  を測定し  $\sigma$  を求めた.  $\sigma=0$  では正負の荷電サイト量が同一でこの pH をゼロ電荷点 (pzc) という.

#### 4 結 果

##### 4.1 金属酸化物試料の比表面積と表面水酸基密度

Table 1 に比表面積  $S_{\text{BET}}$  と表面水酸基密度  $N_s$  の測定結果を示す ( $\text{MnO}_2$  試料については既報<sup>5)~8)</sup>). 比表面積の値は酸化物試料によって大きく異なり, 同種の酸化物であっても調製方法によりその値は変化している. しかし表面水酸基密度  $N_s$  は試料によってそれほど変わらない. 水酸化物イオンの結晶半径は  $1.45 \text{ \AA}$  なので<sup>14)</sup> 1層に並ぶ最大密度は  $1.95 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2}$ , 従って2層分では  $3.90 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2}$  であり, Table 1 の  $N_s$  値はこの値に近い.

##### 4.2 表面イオン対濃度差 $\sigma$ と pH との関係

種々の酸化物試料について, 滴定法によって求めた表

Table 1 Specific surface areas ( $S_{\text{BET}}$ ) and densities of surface hydroxyl groups ( $N_s$ ) for metal oxide samples

Sample	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$N_s/\text{mol m}^{-2}$
$\text{MnO}_2\text{IC1}^{6)}$	43.0	$2.25 \times 10^{-5}$
$\text{MnO}_2\text{IC12}^{5)~7)}$	80.0	$2.35 \times 10^{-5}$
$\text{MnO}_2\text{IC22}^{8)}$	45.1	$2.41 \times 10^{-5}$
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	4.32	$3.31 \times 10^{-5}$
$\text{TiO}_2$	2.60	$1.80 \times 10^{-5}$

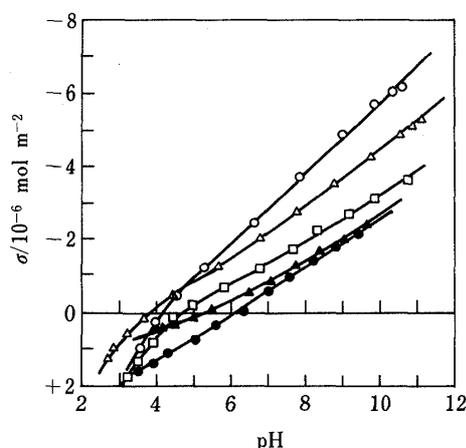


Fig. 2 Concentration difference ( $\sigma$ ) between positive site-anion and negative site-cation pairs as a function of pH at  $[\text{NaNO}_3]=0.1 \text{ M}$  and  $25^\circ\text{C}$  for metal oxide samples

○  $\text{MnO}_2\text{IC1}^{6)}$ , △  $\text{MnO}_2\text{IC12}^{5)~7)}$ , □  $\text{MnO}_2\text{IC22}^{8)}$ , ▲  $\text{TiO}_2$ , ●  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; Curves, calculated; points, experimental.

面イオン対濃度差  $\sigma$  と pH との関係を Fig. 2 に示す ( $\text{MnO}_2$  試料については既報<sup>5)~8)</sup>). いずれの酸化物についても, pH が低下すれば塩基解離が優勢になるので正サイト-陰イオン対濃度が増大し, pH が上昇すれば酸解離が優勢になって負サイト-陽イオン対濃度が増大する.  $\sigma=0$  の横軸と  $\sigma$  曲線の交点が pzc である. 酸化物の種類により, 又同一酸化物であっても調製方法によって  $\sigma$ -pH 曲線が異なり, pzc の値は,  $\text{MnO}_2(\text{IC12}) < \text{MnO}_2(\text{IC1}) < \text{MnO}_2(\text{IC22}) < \text{TiO}_2 < \text{Fe}_3\text{O}_4$  の順に増大する.

##### 4.3 イオン交換パラメーターの決定

実測の  $\sigma$ -pH 関係に対し既報<sup>8)</sup>のように上記の式(3)(4)(7)~(13)をあてはめ, 定数項をパラメーターとし

Table 2 Values of  $K_a^\circ$ ,  $K_b^\circ$ ,  $A_a$ ,  $A_b$ , and pzc for metal oxide samples at  $[\text{NaNO}_3] = 0.1 \text{ M}$  and  $25^\circ\text{C}$

Sample	$\log K_a^\circ$	$\log K_b^\circ$	$\log A_a$	$\log A_b$	pzc
$\text{MnO}_2\text{IC1}$	-3.98	-9.95	1.35	0.96	4.15
$\text{MnO}_2\text{IC12}$	-4.25	-10.9	1.47	0.91	3.76
$\text{MnO}_2\text{IC22}$	-5.11	-9.89	1.57	0.99	4.72
$\text{TiO}_2$	-6.10	-9.20	1.39	1.63	5.36
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	-6.66	-8.04	1.65	1.76	6.25

て非線形最小二乗法のプログラム<sup>15)</sup>により最適値を決定した。得られた結果を Table 2 に示す。Fig. 2 の各曲線は最適パラメーター値から逆算したもので、実測点とよく一致しており、本研究で導出した理論式は実測結果によく適合することが分かる。同一酸化物 ( $\text{MnO}_2$ ) でも調製法によりパラメーター値は多少変化するが、 $K_a^\circ$  値は  $\text{Fe}_3\text{O}_4 < \text{TiO}_2 < \text{MnO}_2$  の順に増加し、 $K_b^\circ$  については逆である。抑制定数  $A_a$  の値はどの試料についてもほぼ同一である。 $A_b$  の値は  $\text{MnO}_2$  試料については同一であるが、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$  の値は  $\text{MnO}_2$  よりやや大きい。

## 5 考 察

まず、本研究で用いた平衡条件式(11)(12)の適合性を、更に図式法によっても示す。式(11)(12)の両辺の対数を取り整理すると次式が得られる。

$$\log K_a = \log K_a^\circ - \theta_a A_a \log e \quad (14)$$

$$\log K_b = \log K_b^\circ - \theta_b A_b \log e \quad (15)$$

ここで  $e$  は自然対数の底であり、これらの式は、 $\log K_a$  vs.  $\theta_a$  あるいは  $\log K_b$  vs.  $\theta_b$  のプロットをとると  $\log K_a^\circ$  あるいは  $\log K_b^\circ$  を切片とし  $-A_a \log e$  あるいは  $-A_b \log e$  を傾きとする直線になることを意味する。pzc より十分高い pH では  $[-\text{O}^- \cdot \text{Na}^+] \approx |\sigma|$ , 低い pH では  $[-\text{OH}_2^+ \cdot \text{NO}_3^-] \approx \sigma$  とおけるので、 $K_a \approx |\sigma|[\text{H}^+]/(N_s/2 - |\sigma|)[\text{Na}^+]$ ,  $\theta_a \approx |\sigma|/(N_s/2)$ ,  $K_b \approx \sigma[\text{OH}^-]/(N_s/2 - \sigma)[\text{NO}_3^-]$ ,  $\theta_b \approx \sigma/(N_s/2)$ 。これを考慮して Fig. 3 及び 4 に式(14)及び(15)に対応するプロットをとった。 $\sigma=0$  に近い部分を除けばいずれの場合も極めてよい直線関係が成立している。 $\sigma=0$  に近いデータについては、 $|\sigma|$  が個々の陰陽イオン交換量と等しくならないため直線プロットから外れる。各直線の切片と傾きから読み取った  $K_a^\circ$ ,  $K_b^\circ$ ,  $A_a$ ,  $A_b$  の値はコンピューターによりすべてのデータを考慮して得た Table 2 の値と同一であった。従って式(11)(12)の成立することは図式法

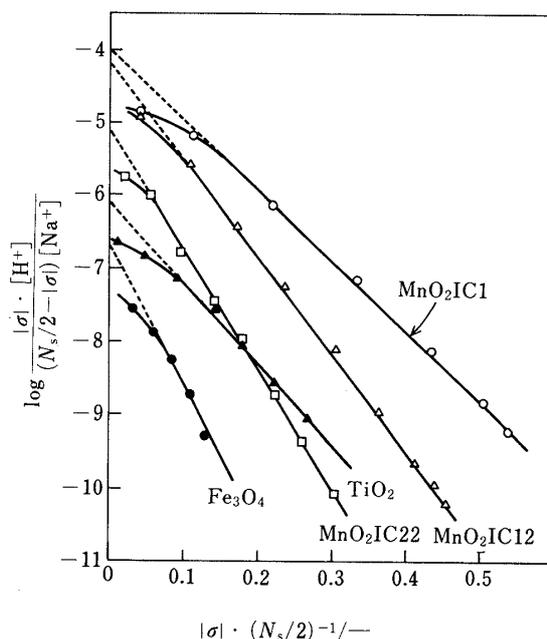


Fig. 3 Plot of  $\log(|\sigma|[\text{H}^+]/(N_s/2-|\sigma|)[\text{Na}^+])$  against  $|\sigma|/(N_s/2)$

○  $\text{MnO}_2\text{IC1}$ , △  $\text{MnO}_2\text{IC12}$ , □  $\text{MnO}_2\text{IC22}$ , ▲  $\text{TiO}_2$ , ●  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

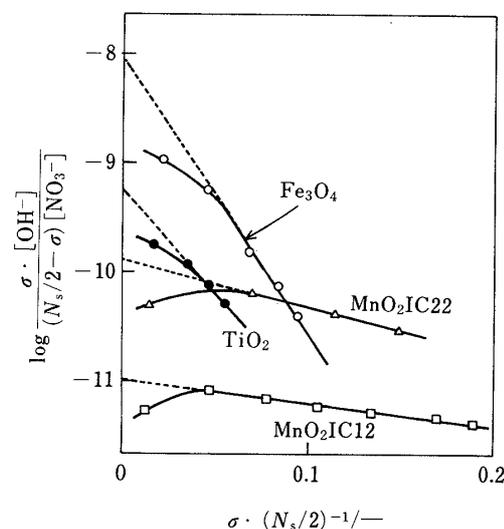


Fig. 4 Plot of  $\log(\sigma[\text{OH}^-]/(N_s/2-\sigma)[\text{NO}_3^-])$  against  $\sigma/(N_s/2)$

○  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ●  $\text{TiO}_2$ , □  $\text{MnO}_2\text{IC12}$ , △  $\text{MnO}_2\text{IC22}$

からも明らかである。

次に、酸化物試料による表面水酸基の酸塩基解離定数  $K_a^\circ$ ,  $K_b^\circ$  の違い、すなわち陽陰イオン交換平衡定数の違いは、格子金属イオンの正電荷密度の違いによるものとして以下のように説明できる。格子金属イオンの正電荷

密度はその価数が大きいほど、又イオン半径が小さいほど大きい。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> は Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> から成り、Fe イオンの平均価数は +2.7, MnO<sub>2</sub> と TiO<sub>2</sub> とでは価数はいずれも 4+ であるが、イオン半径は Mn<sup>4+</sup> が 0.60 Å, Ti<sup>4+</sup> が 0.68 Å である<sup>14)</sup>。従ってこれらの格子金属イオンの正電荷密度は Fe<sup>2.7+</sup> < Ti<sup>4+</sup> < Mn<sup>4+</sup> の順に増加するものと考えられる。酸型水酸基は、隣接する金属イオンの正電荷が大きいほど水素イオンを解離しやすく酸強度が増すものと予想でき、事実  $K_a^\circ$  の値はこの順に一致している (Table 2)。塩基型水酸基の塩基強度  $K_b^\circ$  は逆に隣接金属イオンの正電荷が小さいほど大きいことになるが、本研究の測定結果はこれを支持している。

交換抑制定数  $A_a$ ,  $A_b$  は、前述のように同種吸着イオン間の静電反発による交換抑制の程度を表す。TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> は MnO<sub>2</sub> より大きな  $A_b$  値をもち、これらの酸化物上では吸着陰イオン間により大きな反発力が生ずることを示している。これは吸着陰イオンの電荷密度が、次の理由で酸化物によって異なるためであろう。TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> は MnO<sub>2</sub> より大きな  $K_b^\circ$  値をもち (Table 2), OH<sup>-</sup> イオンを放出しやすい。従って陰イオンとの結合力は弱く、結合距離は長いものと考えられる。結合距離が長いほど吸着陰イオンの電荷は正電荷サイトによる中和を受けないので、電荷密度が大で反発力が大きく、強い交換抑制作用を生じるものと考えられる。一方  $A_a$  値は酸化物によりほとんど変わらず、 $K_a^\circ$  値との相関が認められない。従って吸着陽イオン間の反発力、すなわち吸着陽イオンの電荷密度は酸化物によって変化しないことになるが、これも負荷電サイト-吸着陽イオン間距離によって次のように説明できる。負荷電サイトは、酸化物格子の表面第二層に位置し、塩基型表面水酸基により溶液から隔てられている<sup>9)</sup>。このため吸着陽イオンはある距離以上に負荷電サイトへ接近することができず、電荷は中和を受けない。吸着陽イオンの電荷密度が酸化物試料によってほとんど変わらないため  $A_a$  値が変わらないものと考えられる。

試料が同じ酸化物 (MnO<sub>2</sub>) であっても、調製条件によって特に  $K_a^\circ$ ,  $K_b^\circ$  値が変化した。これはその構造や組成が変化するためであろう。結晶構造はいずれも  $\gamma$  型とされているが、実際には種々の結晶形態及び無定形のもものが混在している<sup>16)</sup>。従って平均的な格子イオン間距離は調製条件によって種々異なるものと考えられる。又 MnO<sub>2</sub> 試料は非化学量論組成をもち、電池材料としては MnO<sub>1.95</sub> 程度のものが用いられる<sup>17)</sup>。試料中には多少の Mn<sup>3+</sup> イオンが存在し、その量は調製条件によって変化する。このような構造や組成の違いによって

$K_a^\circ$ ,  $K_b^\circ$  値が変化するものと考えられる。

酸化物試料の pzc は、酸化物試料の特性値の一つとしてその評価によく用いられるが<sup>18)19)</sup>、これは酸化物の酸及び塩基としての強さの相対比を示す値である<sup>8)</sup>。Table 2 の pzc 値は上記理論式と最適パラメーター値から計算したものであり、Fig. 2 の  $\sigma=0$  の実測点からの値とよく一致している。

式(11)(12)から、分かるように、酸化物試料の酸塩基水酸基サイトについて、それぞれ一組の“固有”平衡定数値と、“抑制”定数値が得られた ( $K_a^\circ$  と  $A_a$ ,  $K_b^\circ$  と  $A_b$ )。このことは、表面水酸基サイトは最初はみな均一な反応性をもつが、交換反応の進行とともに残されたサイトの反応性が一定割合で減少することを意味する。一方、これに対し金属酸化物触媒では、表面に強度の異なる多数の酸塩基点が存在することが知られている。この違いは、以下のように酸化物試料の表面状態の違いによるものであろう。酸化物触媒では、多くの場合気相あるいは非水溶媒中で直接酸塩基点強度が測定されるが<sup>20)</sup>、本研究では酸化物を水溶液に懸濁しているので、酸塩基点は既に水分子と酸塩基反応をしている。生じた表面水酸基は酸塩基点とは共役酸塩基対の関係にあり、本来の酸塩基点の多様性は平均化されるものと考えられる。表面水酸基サイトの本質的均一性を実証することは難しいが、この取り扱いには他の多くの研究でも採用されている<sup>9)21)~23)</sup>。

近年、酸化物/水溶液界面を金属電極/水溶液界面のように扱い、電気二重層の微視的構造を仮定して界面反応に対する界面電位差の影響を考慮した理論が発展している<sup>9)21)~23)</sup>。しかし、酸化物表面の電荷は金属電極とは異なり荷電サイトとして局所的に分布し、界面電位差を実測し、制御することはできない。本研究では、実測可能な陰陽イオン交換量に関する熱力学的仮定を用いて、金属酸化物表面水酸基のイオン交換機能の評価した。

## 文 献

- 1) 寺田喜久雄: ぶんせき, **1980**, 539.
- 2) 黒田六郎, 澁川雅美共訳: “イオン交換—理論と応用への手引—”, p. 124 (1981), (丸善); {R. W. Grimshaw, C. E. Harland: “Ion Exchange: Introduction to Theory and Practice”, (1975), (The Chemical Society, London)}.
- 3) 妹尾 学, 阿部光雄, 鈴木 喬: “イオン交換—高度分離の基礎—”, p. 71 (1991), (講談社).
- 4) W. Rieman, III, H. F. Walton: “Ion Exchange in Analytical Chemistry”, p. 40 (1970), (Pergamon, Oxford).
- 5) 田村絃基, 満田匡彦, 永山政一: 分析化学, **34**, 627 (1985).

- 6) 田村紘基, 満田匡彦, 永山政一: 電化, **54**, 250 (1986).
- 7) 田村紘基, 片山則昭, 永山政一, 古市隆三郎: 日化, **1987**, 1524.
- 8) H. Tamura, T. Oda, M. Nagayama, R. Furuichi: *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 2782 (1989).
- 9) P. W. Schindler, W. Stumm: "Aquatic Surface Chemistry", Edited by W. Stumm, p. 87 (1987), (John Wiley and Sons, New York).
- 10) B. Gohsh, S. N. Chakravarty, M. L. Kundu: *J. Indian Chem. Soc.*, **28**, 319 (1951).
- 11) J. W. Murray: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **39**, 635 (1975).
- 12) H. P. Boem: *Discuss. Faraday Soc.*, **52**, 264 (1971).
- 13) E. Gileade, E. Kirowa-Eisner, J. Penciner: "Interfacial Electrochemistry", p. 82 (1975), (Adison-Wesley, Reading, Massachusetts).
- 14) 桐山良一, 桐山秀子: "構造無機化学 I", p. 283 (1964), (共立出版).
- 15) 山岡 清: "薬物体内動態解析法", p. 79 (1984), (南江堂).
- 16) A. Kozawa: "Proceedings of Manganese Dioxide Symposium", Vol. 2, p. 562 (1980), Tokyo.
- 17) "Measurements on Batteries and Battery Materials", Edited by D. G. Glover, B. Schumm Jr., A. Kozawa, p. 173 (1988), (IBA, Cleveland, Ohio).
- 18) G. A. Parks: *Cehm. Rev.*, **65**, 177 (1965).
- 19) 虫明克彦, 増子 昇: 生産研究, **29**, 2 (1977).
- 20) 触媒学会編: "触媒講座 3 固体触媒のキャラクターゼーション", p. 220 (1989), (講談社).
- 21) R. O. James, G. A. Parks: "Surface and Colloid Science", Vol. 12, Edited by E. Matijević, p. 119 (1982); (Plenum Press, New York).
- 22) J. C. Westall: "Aquatic Surface Chemistry", Edited by W. Stumm, p. 3 (1987), (John Wiley and Sons, New York).
- 23) K. F. Hayes, G. Redden, W. Ela, J. O. Leckie: *J. Colloid Interface Sci.*, **142**, 448 (1991).



**Characterization of the ion-exchange properties of surface hydroxyl groups on metal oxides.** Hiroki TAMURA and Ryusaburo FURUICHI (Analytical Chemistry Laboratory, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Kita-13, Nishi-8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060)

The extent of cation and anion exchange on sparingly soluble metal oxides was measured by titration. Anion exchange was predominant at lower pH, and cation exchange at higher pH. Ion exchange occurs through an acid-base dissociation of the surface hydroxyl groups on the oxides followed by electrostatic adsorption of ions on the formed charge sites. The equilibrium conditions of the ion exchanges were derived by considering a suppression of the ion exchange due to electrostatic repulsion between the adsorbed ions,  $K_a^\circ = K_a \exp(A_a \theta_a)$ ,  $K_b^\circ = K_b \exp(A_b \theta_b)$ , where  $K_a^\circ$  and  $K_b^\circ$  are the intrinsic equilibrium constants,  $K_a$  and  $K_b$  are the concentration ratios at equilibrium,  $A_a$  and  $A_b$  are the suppression constants, and  $\theta_a$  and  $\theta_b$  are the coverages of the exchanged acid and base hydroxyl sites. The  $K_a^\circ$  and  $K_b^\circ$  values included in the equilibrium equations were determined by multiparametric curve-fitting. The parameter values for an oxide sample are specific; these values can be used to characterize the ion-exchange properties of oxide samples. The  $K_a^\circ$  values increased in the order  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ , and  $\text{MnO}_2$ ; the order of the  $K_b^\circ$  values was opposite. The different acidities and basicities of oxide samples could be explained in terms of the different positive charge densities of the lattice metal ions. The charge density increases with increasing valency and decreasing radius of the ions; the order of the density is  $\text{Fe}^{2.7+} < \text{Ti}^{4+} < \text{Mn}^{4+}$ . The larger positive charge densities promote the release of protons from adjacent hydroxyl groups (increase in acidity), and suppress the uptake of protons on the hydroxyl groups (decrease in basicity).

(Received June 20, 1991)

#### Keyword phrases

characterization of ion-exchange properties; surface hydroxyl groups on metal oxides; ion-exchange equilibria; multiparametric curve-fitting.