

# モンモリロナイトのインターカレーション

無機材研 遠藤 忠

## 1. はじめに

粘土の膨潤性は、古くから注目されており、広範な分野(例えば、鉱物、地質、土壌、農業、石油化学など)ですでに利用されてきた。近年、測定手段の多様化に伴い、吸着分子の反応性が粘土層構造の特徴に基づいて議論される様になり、物理化学面からも新たな興味の対象となるに至っている。さらには、インターカレーション現象と、材料開発と結びつけた応用研究も、数多くみられる様になった。

本稿では、モンモリロナイトを取り上げ、不均一反応系で擬二次元的なモデルとして作用する層表面の特徴を概説したい。また、層間架橋によって三次元多孔体とする最近の話題を紹介し、インターカレーション化合物に新しい機能を付与し得る可能性を、導理、応用両面に亘って探ってみたいと思う。

## 2. モンモリロナイトの膨潤性

図1に示す様に、モンモリロナイトの結晶構造は、2枚の $(Si_4O_{10})$ 層と $(Al-O)$ 層を、単位とする層格子からなっている。(3層構造) 通常、これら層間には、水分子が介在しており、その含有量に応じて、層間距離(c軸)は、完全に脱水した時の9.6Åから飽和時の21.4Åまで変化する。(膨潤性格子) また、理想的な層格子の6配位位置にある $Al^{3+}$ は、一部他種金属イオンを置換する。したがって、化学組成の変動した構造群(スナクタイトとも呼ばれる)が形成される。この原子置換により、層格子内部に負電荷が発現し、電荷密度分布に応じた対向イオンが層間に存在している。この大きさは、陽イオン交換容量(CEC)として評価され、モンモリロナイトでは、他の粘土鉱物と比較して、大きな値(80~150 meq/100g)を示す。ちなみに、カオリンでは、3~15 meq/100gである。

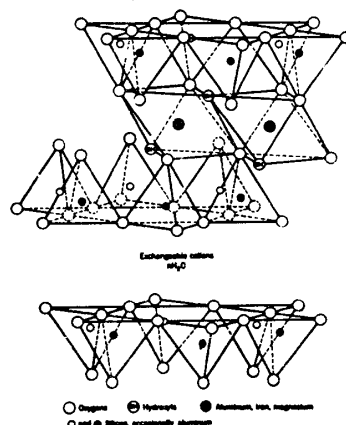
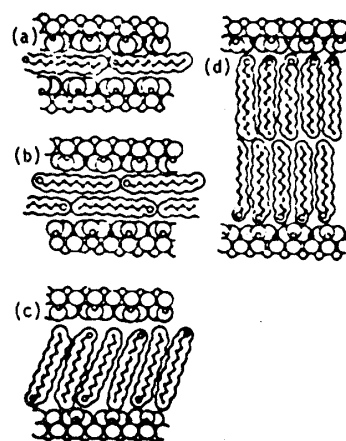


図1. モンモリロナイトの結晶構造

## 3. インターカレーションの特徴

モンモリロナイトを、適当な有機物や錯体を含む溶液の中に置くと、イオンあるいは中性分子の型で層間に吸着される。層間の水分子が有機分子等と交換した型の化合物と、分子性インターカレーション化合物、層間陽イオンが有機陽イオン等と交換したものを、イオン性インターカレーション化合物と呼んでいる。いずれも、この様な交換が行われた事は、粉末X線回折法から求められる c-spacing の変化によって、確認される。しかし、この吸着量は、出発物質の性状(交換陽イオンの種類等)、合成条件(有機物等を含む溶液のpH、濃度、温度及び圧力)の要素に支配される他、吸着分子の大きさ、型、配列状態によっても影響される。

図2に、アルキル鎖をもつ有機分子の層間での配列状態を模式的に示した。極性分子では、層電荷との静電的な力の大きさに依存して、(a)乃至(b)型を示すものが多い。この交換反応は、溶液のpHによって左右され、等電点より酸性側にずれる程、速やかに、しかも完全に、層間陽イオンを交換する。つまり、酸-塩基平衡の立場で、この過程は理解された。他方、弱い極性ないしは無極性分子では、層間陽イオンとの相互作用によって、新たに生ずる分極(動的な分極)により(c)乃至(d)型の配列を示す。



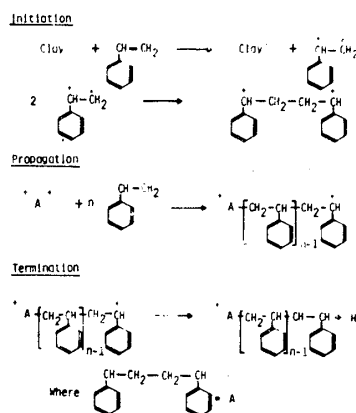
こうした分類に加えて、有機分子の-OH基、-NH<sub>2</sub>基と、層表面の酸素イオンとの間での水素結合、非荷電部分のファンデルワールス相互作用、電荷移動による相互作用等に影響された配列が、実現される。芳香族化合物では、他に立体位置障害等の効果も無視できない。

#### 4. インターカレーションの応用

上述の様に、インターカレーション現象の他に、層間が特殊な反応場となる事に注目した研究が行われている。そこで、ここでは応用面からも期待される重合反応、水素添加及びナタリ化反応について述べる事とする。

##### i) 重合反応

吸着分子が、スチレン等の様に重合可能なモノマーの場合、層格子の負電荷により、陽イオンラジカルが形成され、これを引金とした重合が開始される。(図3) 他に、動力学的な立場より、層間のH<sup>+</sup>が、ポリマーラジカルの光活性などに与える影響も調べられている。



ポリマーの重合度や、立体構造などとモノマーの配列状態との関係を調べた研究例もある。

##### ii) 水素添加およびナタリ化反応

インターカレーション化合物の生成にも、極めて強い影響を与える層間水には、部分的に解離してH<sup>+</sup>と生成し、有機分子を水素化する例が報告された。これらH<sup>+</sup>の授受を形式的に図4で表わした。(1)式は、陽イオンの加水分解により解離するプロトンと有機分子(B)との反応を示す。(2)式は、遊離層間水と大きな分極率をもつ有機分子との間で生ずる水素添加反応を示す。(3)式は、過剰量有機分子との間で二量体が生成する反応である。また、二種類の有機分子の間で、水素の関与する反応が報告された(4式)。

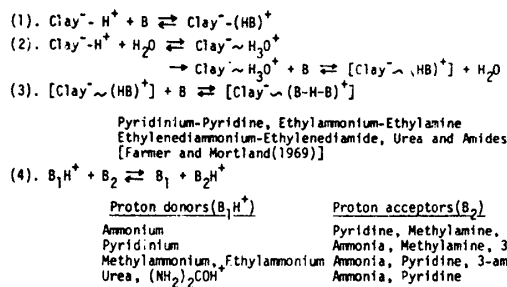


図3. 粘土の触媒作用を受けた重合モデル

図4. モンテロライト層間での水素添加反応の機構

TPyP (mesotetra pyridyl porphyrin) と  $\text{Sn}^{4+}$  のメタル化反応は、水素添加反応の一種と考えられる。しかし、 $\text{Sn}^{4+}$  が層内に残留して、層間水の解離条件、すなわち、 $\text{H}^+$  濃度に左右される可逆反応となる点は、重要である。(図5及び図6)

### iii) 架橋反応

層間架橋によって、三次元多孔体としての機能を付加させようとする複合体の研究が最近報告されている。特に、無機多核錯イオンと層間に吸着させ、加水分解、加熱脱水等の操作により、水酸化物、乃至酸化物を層間の“うすえ”とする点(無機-粘土複合体と呼ばれている)は、興味深い。これらは、数百度Cの温度でも安定な、セライト様多孔体となる地、“あきま”の元々が合成条件により、任意に制御される等の特徴を示した。

以下に合成法の具体例と、得られた複合体の特徴的な性質について概説する。

#### a) 水酸化ニッケル-粘土複合体

0.1M- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  溶液に、粘土を分散させ 0.1M- $\text{NaOH}$  溶液を徐々に加えて加水分解を行い、層間に水酸化物を生成させる方法(滴加法)より、この複合体は合成された。

図7は、複合体生成過程のpH変化を示したものである。

#### b) 水酸化アルミニウム-粘土複合体

可溶性の多核水酸化物イオンを形成する適当な溶液条件を選び、層間陽イオンとの交換により、この複合体は調製される。この交換反応では、溶液の塩基性度よりも高い水酸化物イオンが層内に取り込まれる。水酸化アルミニウム層は、約500°Cの加熱操作により酸化アルミニウムとなり、約500 m<sup>2</sup>/gの比表面積をもつ多孔体を形成する。ちなみに、この層間距離は、16.8 Åであった。

#### c) シリカ-粘土複合体

層間陽イオンとの交換反応によって、水酸化ケイ素もしくは、多核水酸化物イオンを層間に挿入する事は、その親和性からみて、難しい。そこで、この複合体を得る為に試みられた合成法を右に要約した。ここで、(acac) は、アセチルアセトン基を示す。

最初に  $\text{Si}(\text{acac})_3 \cdot \text{Cl} \cdot \text{HCl}$  錯体を調製し、層間にインターカレートする。この反応は、層間陽イオンとの交換反応であり、ほぼ完全に置換された。その後(1)式に従って加水分解する。とすると、水酸化ケイ素を架橋した複合体の層間距離は 15.7 Å となる。500~550°Cの加熱操作に

図5.

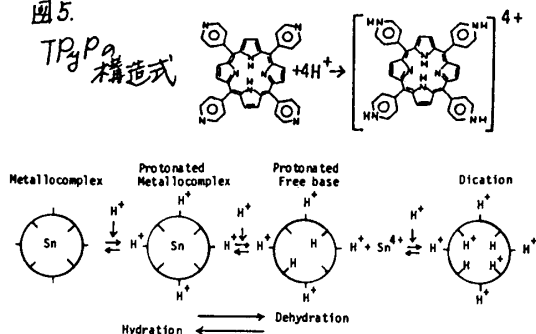
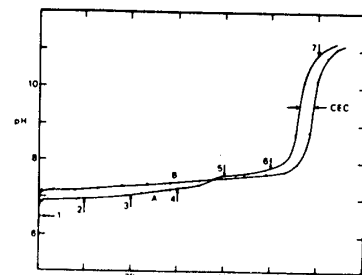


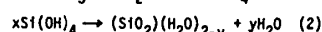
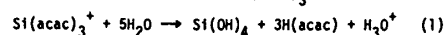
図6 metalation-demetalationの機構図



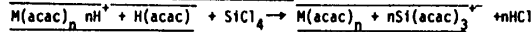
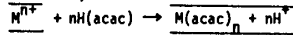
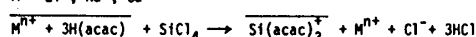
Titration of nickel nitrate solution (30 ml. 0.1 M solution) by 0.1 N NaOH solution: (A) In the presence of Na-montmorillonite (300 mg); (B) Without clay.

図7 中和滴定曲線

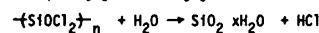
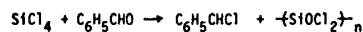
#### (1). Hydrolysis of intercalated $\text{Si}(\text{acac})_3^+$ ion



#### (2). Reactions with acetylacetone and $\text{SiCl}_4$



#### (3). Reaction with benzaldehyde and $\text{SiCl}_4$



より、約3Åのシクカと層間に架橋し得た。(層間距離 12.6Å)

式(2)は、初めに、アセチルアセトンと挿入し、層間(図中二で示す)で、錯体と生成する過程を模式的に示したものである。

この方法では、層間陽イオンの違いにより生成する  $\text{Si}(\text{acac})_3^+$  の量が変化する。したがって、“あきま”の横方向の大きさを変える事ができた。

式(3)は、ベンズアルデヒドを用いた場合の反応を示す。この様にし得られた複合体は 620°C においても安定であった。ちなみに、比表面積は、約 240  $\text{m}^2/\text{g}$  となった。

他の特徴的な性質の1つに、この複合体では、層間に Brönsted 酸点が発現する。

図8は、 $\text{NH}_3$  ガス吸着による複合体の赤外線スペクトルを示している。いずれのピークも  $\text{NH}_4^+$  に帰属されるもので、粘土層の負電荷と償う為に、合成過程で残留した  $\text{H}^+$  の反応によるものと考えられた。

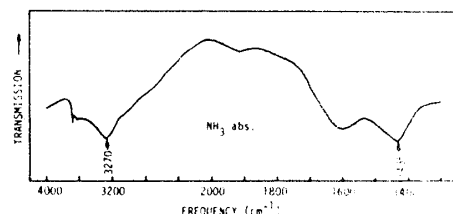
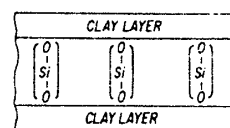


図8  $\text{NH}_3$  ガス吸着によるIRスペクトル

## 5. おわりに

モンモリロイトのインターカレーションは、層内部に発現する負電荷に支配された層間陽イオンもしくは、水分子との交換により実現される。これと述べて来た様に、多種多様な分子が、層間に吸着し、複合体を形成する。

吸着分子の配列状態は、大きさや型などの要素に加えて、ナディアとしての層表面における電荷密度分布に著しく左右されている。したがって、層間反応の中には、特異性や選択性を示すものも顕れた(例えば、光学異性体の生成など)。また、層間に、不安定化合物を生成、貯蔵する事も可能とされた。こうした反応場としての特殊性を利用して、新しい材料(例えば、有機半導体化合物、一次元伝導体等)の開発を望みたいものである。

層間での  $\text{H}^+$  は、水素添加、ナタリ化反応、及び重合反応で、重要な役割を果たす事を示したが、他に、石油化学反応では、固体酸触媒として、極めて有用な特性を示す事が予測される。現在、多くの有機化合物が、ナフサを主原料として、炭縮されている。しかし、天然資源が枯渇の傾向にある事からみると、他の炭素源を有効に利用する技術開発が必須となるであろう。このような背景からも、無機-粘土複合体などの材料が、今後利用される可能性は大きい。

粘土複合体では、物性面からの研究が極めて少ない。また、現在その様な視点から、合成された材料の報告もない。しかし、例えば、混合原子価をもつ金属錯体の磁気的性質など、ある種の特徴を修飾する材料として捉えるなら、複合体の開発研究にも新しい展開が期待できるだろう。