ディッカイトとカオリナイトにおける ヒドラジンの層間侵入

井 上 圭 吉・奥 田 進

(京都工芸繊維大学 無機材料工学科)

Hydrazine Intercalation in Dickite and Kaolinite

By

Keikichi INOUE and Susumu OKUDA

(Department of Inorganic Materials, Kyoto Technical University)

The reaction processes of hydrazine intercalation in dickite and kaolinite were examined under various reaction temperatures and concentrations of hydrazine. The intercalated clay samples were ground in hydrazine solutions of the minimum concentrations to retain the previous extent of intercalation. The grinding characteristics were compared with those of non-intercalated materials. The extent of intercalation was evaluated from the ratio of the two peak intensities ($I_{10.41\text{\AA}}/I_{7.16\text{\AA}} + I_{10.41\text{\AA}}$) in X-ray diffraction.

The results obtained are summarized as follows.

1) The dickite and the kaolinite showed maximum intercalation, so far tested, reaching 90% in the aqueous solution of 15.6 mol concentration of hydrazine at 25°C after 24 hrs. The kaolinite exhibited greater rate of intercalation and somewhat larger difficulty for the removal of intercalated hydrazine molecules than the dickite, suggesting that the rate of intercalation depends primarily on stacking disorder rather than grain size.

2) The efficiency of wet-mill-grinding for intercalated dickite was 4~5 times larger than that of non-intercalated sample, whereas no notable effect of the intercalation on grinding efficiency was detected with the kaolinite.

3) The observation of particle shapes of the intercalated ground materials revealed no distinct predominant delamination. However, the density of negative charge of intercalated dickite diminished much more drastically as grinding proceeds than the non-intercalated sample, which might indicate predominant creation of basal planes having no or fewer negative charges.

[Received October 6, 1972]

1. 緒 言

ヒドラジン分子は Dioctahedral 型二層構造粘土鉱物の層間に侵入し、これら粘土鉱物の結晶格子をc軸方向に膨脹させることが知られており^{1),2)}、ヒドラジン、尿素、フォルムアミドやアセトアミド²⁾のような、それ自体強い水素結合形成能を有している低分子有機化合物および酢酸カリウムを始めとする塩類³⁾などの層間侵入現象は、“Intercalation”と呼ばれている^{1),4)}。また、和田と Jackson⁴⁾は酢酸カリウムによる層間侵入を“Intersalation”と名付けている。A. Weiss ら^{2),5)}はヒドラジンがカオリナイト結晶の層間に侵入する過程を詳細に報告している。

著者らは、従来の諸研究によるこの Intercalation が、粘土鉱物の粉碎効果におよぼす影響、特に粘土鉱物の Intercalation 化合物を湿式でボールミル粉碎すれば、

層間に沿った結晶の剝離が優先し、層面の多い薄い粒子が得やすいかもしれないことに興味をもって本研究に着手した。

層間に侵入させる有機物として、反応の進行が最も速いとされているヒドラジン^{2),4)}を選び、結晶化度が高く粒子の大きなディッカイトと結晶化度が普通で粒径の小さいカオリナイトについて、まず、Intercalation の過程を調べ、次に、これら粘土鉱物の粉碎特性におよぼす Intercalation の影響を検討した結果を報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

最も純度が高い部分を直接現地で採集した兵庫県平木鉱山産のディッカイトおよび山形県板谷鉱山産のジークライト化学鉱業(株)で精製された製紙用水簾カオリナ

イトを粘土鉱物試料として用いた。ヒドラジンは試薬特級のヒドラジン—水和物 ($\text{H}_2\text{N}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$) の 80% 水溶液を使用した。

ディッカイトはX線回折の結果、随伴鉱物は全く認められず、電子顕微鏡観察の結果、粒径が $20\sim 30\mu$ で厚さが 1.2μ 程度の細長い六角板状粒子で、BET 法による表面積が $1.9\text{ m}^2/\text{g}$ である。

カオリナイトはX線で $4\sim 5\%$ 程度の石英を含有し、粒径範囲は $0.5\sim 2\mu$ 程度の六角板状粒子で表面積は $12.0\text{ m}^2/\text{g}$ である。

2.2 Intercalation の反応率測定

80°C に乾燥した各試料 4 g をそれぞれ直径 5 cm 、高さ 12 cm の気密性ポリエチレン製の容器に入れ、所定濃度のヒドラジン水溶液をそれぞれ 20 cc 加えて所定濃度に放置し、ヒドラジン分子による Intercalation の過程を所定時間毎に追跡した。反応は 2° 、 25° 、 40°C の各温度で、 2°C は冷蔵庫中で、 25°C と 40°C は乾燥器中でそれぞれ行なった。ヒドラジン水溶液の濃度は 4.7 、 10.9 、 15.6 mol 濃度の 3 種について実験を行なった。

以上の各温度と濃度の反応条件下で、原則として反応開始後 10 分、 1 、 2 、 3 、 4 、 6 、 24 時間の各時間毎に充分攪拌後、容器からスポイトで懸濁液を採取し、この各試料を吸引濾過し、ペースト状のままX線回折により反応率を測定した。

この反応率は A. Weiss らの方法⁵⁾にしたがって求めた。すなわち、ディッカイトやカオリナイトは (001) 面の回折ピークが d (面間距離) $=7.16\text{ \AA}$ に生じるが、これらの結晶の層間に 2 分子⁵⁾のヒドラジンが侵入して $d=10.41\text{ \AA}$ に新しい回折ピークを生じ、この Intercalation の進行に伴って $7.16\text{ \AA}$ のピークは漸次消失し、 $10.41\text{ \AA}$ のピークが大きくなるので、この両者のピーク強度 (I) を測定し、 $I_{10.41\text{ \AA}}/I_{7.16\text{ \AA}}+I_{10.41\text{ \AA}}$ を反応率として求めた。ここで最大反応時には、この強度比は 1 となり、全く反応しない時には 0 である。

2.3 粉碎方法

ヒドラジン—ディッカイト、またはカオリナイトの Intercalation 化合物を粉碎する際、この Intercalation は可逆反応である⁵⁾ので、もし、この化合物を純水を媒液として粉碎すれば、粉碎過程に層間に侵入しているヒドラジン分子が媒液中に溶出する恐れが充分考えられる。

一方、この方法によって粉碎した試料の表面化学的研究を行なうには、ヒドラジンを除去する必要がある。この操作を考えるとヒドラジン濃度は薄い方が望ましい。

これらの観点から、粉碎実験に先だって 2.2 項による最大反応条件下で反応させた試料について、ヒドラジン水溶液の濃度を希釈し、反応率の時間的変化を 2.2 項と同様の方法で調べた。この実験結果から、反応率がほと

んど変化しないヒドラジンの最低濃度を、ディッカイトとカオリナイトについてそれぞれ決定した。

粘土試料各 20 g にヒドラジン水溶液 40 cc をそれぞれ加えて、2.2 項で得た最大反応条件下で一旦反応させた後、この懸濁液に上記の最低濃度になるまで水を加えて希釈した。反応率が変化しないヒドラジンの最低濃度が、ディッカイトとカオリナイトで異なる (3.2 項参照) ため、ディッカイトでは試料 20 g に対して媒液 140 cc 、カオリナイトでは試料 20 g に対して媒液 240 cc の割合で内容積 500 cc のポリエチレン製の広口瓶中で、 $13\text{ mm}\phi$ 高さ 13 mm の円柱状アルミナボール 10 個を使用して、 60 r.p.m. で湿式粉碎を行なった。この粉碎条件の選定には、衝撃粉碎をできるだけ避けるように配慮した。

一方、比較のため、ヒドラジン処理をしないディッカイトおよびカオリナイトをそれぞれ上記と全く同一の粉碎条件で、純水を媒液として粉碎し、Intercalation の粉碎におよぼす影響を調べた。

2.4 粉碎度と表面荷電の測定

粉碎度を調べるため、各粉碎試料について BET 法 (N_2 ガス吸着) による比表面積の測定、および 30° の角度から金属クロムを蒸着して、粉碎粒子の粒径や粒子形態を電子顕微鏡で観察した。また、各粉碎物の表面荷電が、ヒドラジンを層間に侵入させた場合と、させない場合でどのように異なるか検討した。ヒドラジンと反応させた各試料は、あらかじめ蒸留水で反復洗滌してヒドラジンを充分除去後、他の試料と同様に Na^+ を吸着させ、 $\text{pH } 7$ における Na^+ の化学吸着量、つまり陽イオン交換容量を既報⁹⁾と同様にして求めた。

3. 結果 と 考 察

3.1 ディッカイトとカオリナイトにおける Intercalation の比較

図-1 にディッカイトおよびカオリナイトの各反応温度、ヒドラジン濃度における反応率の時間的変化を示す。ディッカイト、カオリナイトのいずれもヒドラジン分子の Intercalation は、その反応温度およびヒドラジンの濃度によって相当異なるが、ディッカイトの 2°C の場合を除いて、いずれの場合も一定の反応温度では、ヒドラジン濃度が高いほど最大反応率は大きく、その反応速度も大きい傾向にある。これは粘土粒子の界面におけるヒドラジンの濃度勾配が大きいかほど反応は起りやすいと考えれば拡散現象から理解されよう。

一定のヒドラジン濃度における Intercalation の反応温度依存性は、各ヒドラジン濃度によってまちまちの結果になっている。A. Weiss ら⁹⁾も反応の温度依存性は、ヒドラジン濃度によって異なる結果を報告しており、この原因として、ヒドラジン水溶液中におけるまだ解明さ

Fig. 1. Degree of intercalation ($I_{10.41\text{\AA}}/I_{7.16\text{\AA}} + I_{10.41\text{\AA}}$) as a function of concentration of hydrazine, reaction temperature and reaction time.

れていないヒドラジン分子の会合平衡をあげている。

次にディッカイトとカオリナイトの Intercalation 反応を比較してみよう。図-1 に示したように、カオリナイトの方がディッカイトより Intercalation の反応速度が大きい傾向にある。この反応速度はカオリナイト族鉱物の結晶格子の規則性に非常に影響されるといわれている^{1),7)}。また、A. Wiewiora と G.W. Brindley⁸⁾ は多くのカオリナイトを用いて研究した結果、酢酸カリウムの Intercalation は構造の規則性よりもむしろ粒子径に依存しており、粒子径が小さくなるにしたがって、この Intercalation は減少する実験事実を報告している。この結果に対する確実な説明はなされていないが、Intercalation の過程は、積層欠陥のような高度の欠陥よりも、転位のようなより次元の低い構造欠陥に依存するかもしれないことが議論されている⁹⁾。なお、A. Weiss¹⁰⁾ もカオリナイトと尿素との Intercalation 反応は大きな粒子径のものほど、その速度が大きい結果を報告している。本実験に用いたディッカイトとカオリナイトでは、粒子径は明らかにカオリナイトの方が小さく、積層欠陥はカオリナイトの方が多い¹⁰⁾とされている。したがって、著者らは上述の従来の研究結果から考えて、図-1 のカオリナイトの方が、ディッカイトより Intercalation の反応速度が大きい原因は、粒子径よりもむしろカオリナイトのディッカイトよりも多い積層欠陥によるものではないかと推察している。

3.2 Intercalation の可逆性

図-1 よりディッカイト、カオリナイトの両者とも反応温度 25°C、ヒドラジン濃度 15.6 mol で 24 時間後に最大反応率 0.9 を示す。したがって、この条件で反応させた各ヒドラジン水溶液の懸濁液にそれぞれ適量の水を添加して、ヒドラジン水溶液の濃度を希釈し、25°C で Intercalation 反応の可逆性を調べた結果を図-2 に示す。

Fig. 2. Reduction of degree of intercalation due to dilution of the ambient hydrazine solution. Dickite (A) and kaolinite (B) had previously been intercalated in aqueous hydrazine solution of 15.6 mol.

ディッカイトではヒドラジン濃度を 4.5 mol 濃度に希釈しても反応率はほとんど変化しないが、3.5 mol 濃度になると、反応率が 0.85 から 0.5 に低下する。これに対して、カオリナイトではヒドラジン水溶液を 2.6 mol 濃度にまで希釈しても顕著な反応率の低下は起らない。この実験事実に対する説明は現段階ではなし得ない。

図-1, 2 の結果を総合すると、ディッカイトではヒドラジン分子の Intercalation 反応は、カオリナイトより起りにくくて、逆反応が起りやすい。カオリナイトはディッカイトとは反対に反応しやすく、逆反応は進行しにくいことになる。

図-2 の結果に基づいて、ディッカイトおよびカオリナイトは、ヒドラジン水溶液をそれぞれ 4.5 mol と 2.6 mol 濃度にして、2.3 項にしたがって粉碎し、ヒドラジンの Intercalation が、これら粘土鉱物の粉碎におよぼす影響を調べた。

3.3 Intercalation が粉碎におよぼす影響

Fig. 3. Increase of surface area with grinding time comparing intercalated and non-intercalated samples with each other.

各粉砕試料の粉砕時間による表面積の増加を図-3に示す。

カオリナイトでは160時間の粉砕後、表面積は12 m²/gから約25 m²/gに約2倍の増加を示しているが、粉砕におよぼす Intercalation の影響はほとんどみられない。

ディッカイトではヒドラジンを層間に侵入させた場合には、表面積が約20倍近くに増加するが、ヒドラジン処理しない場合には、5倍程度しか表面積の増加を示さず、粉砕におよぼす Intercalation の影響が非常に顕著に現われている。

この原因を考察してみよう。いま1つの単結晶粒子に注目して Intercalation の過程を考えてみると、結晶の端面からヒドラジン分子が層間に侵入し、まず、この単結晶の周辺部のみがc軸方向に膨脹し、結晶の中心部はもとのままでこの膨脹が起らず、反応の進行に伴って中心部まで完全に膨脹する⁹⁾。本実験のカオリナイトは0.5~2 μであるが、ディッカイトは20~30 μで粒子径がカオリナイトより10倍以上も大きい。したがって、ディッカイトではヒドラジン分子がその層間に侵入する過程における至の蓄積量が、粒子の小さなカオリナイトより単一粒子全体として大きいため、Intercalation によって粉砕が著しく助長されるものと思われる。

ディッカイトでは図-3の表面積測定結果からも明らかなように、ヒドラジンを層間に侵入させた場合、粒子径の減少が水中粉砕に比べ顕著である。しかし、Intercalation によって層間に平行な結晶の剝離が優先するという A. Weiss による報告結果¹¹⁾は、本実験のボールミル粉砕では、粒子形状の電子顕微鏡観察で認められず、むしろc軸に平行に結晶が破碎されていることが観察された。

未粉砕および各粉砕試料の陽イオン交換容量から求めた負荷電密度を表-1に示す。

カオリナイトでは、粉砕による負荷電密度の変化に Intercalation の影響がほとんどみられないが、ディッカイトでは層間に侵入させた粉砕試料の負荷電密度が、

Table 1. Changes in density of negative site as shown in m.eq./m²×10⁻² with grinding in a medium of hydrazine solution or pure water.

Grinding time (h)	Density of negative site m.eq./m ² ×10 ⁻²			
	Dickite		Kaolinite	
	Hydrazine	Water	Hydrazine	Water
0	0.91	0.60	0.14	0.12
80	(0.09)	0.31	0.13	0.12
160	(0.08)	0.24	0.08	0.07

水中粉砕試料に比べ明らかに小さい。既報⁹⁾でディッカイトの層面上の負荷電密度は粉砕の進行に伴って減少し、この原因は陽イオンの同置換量が、結晶の表面から内部に向かって漸次減少する結果によることを報告した。表-1の負荷電密度の粉砕による変化から、ヒドラジンを層間に侵入させたディッカイトは、粉砕によって同置換量の少ない結晶内部の層面が、水中粉砕の場合よりも優先的に生成すると考えられる。電子顕微鏡観察による粉砕粒子の形状からは、Intercalation による層面に平行な結晶の剝離を確認できなかったが、負荷電密度の測定結果は、Intercalation によって、層面に平行な結晶の破碎が優先的に進行することを暗示していると思われる。

4. 総 括

ディッカイトおよびカオリナイトとヒドラジンとの Intercalation 反応の過程を種々の反応温度とヒドラジン濃度で調べ、逆反応が起らないヒドラジンの限界濃度を決定した後、Intercalation がディッカイトやカオリナイトの粉砕効率におよぼす影響を検討した。

得られた結果を要約すると次の通りである。

- 1) ディッカイト、カオリナイトのいずれも反応温度25°C、15.6 mol 濃度のヒドラジン水溶液中で24時間後に最大反応率0.9を示し、カオリナイトはディッカイトより反応速度が大きく、逆反応は起りにくい。
- 2) ディッカイト、カオリナイトの Intercalation 化合物はヒドラジン水溶液をそれぞれ4.5, 2.6 mol 濃度までにまで希釈しても、逆反応はほとんど認められない。
- 3) ディッカイトでは湿式ボールミルによる粉砕効率がヒドラジンの Intercalation によって4~5倍向上するが、カオリナイトでは粉砕におよぼす Intercalation の影響がほとんどみられない。
- 4) ディッカイトの Intercalation 化合物は、粉砕に伴う負荷電密度の減少がヒドラジン処理しない試料に比べ顕著である。これは Intercalation によって、粉砕過程中にディッカイト結晶の層面に平行な剝離が優先し、負荷電量の少ない結晶内部の層面が生成する結果によるものと思われる。

謝 辞 本研究に熱心に協力された元本学学生の山名 匠氏
(現在 神戸電機(株)),および試料を提供頂いた服部鉾業(株)
平木鉾業所, ジークライト工業(株)に深謝する.

文 献

- 1) K.J. Range, A. Range, A. Weiss, "Proc. Int. Clay Conf." vol. 1, Israel Univ. Press (1969) p. 3-13.
- 2) A. Weiss, W. Thielepape, G. Göring, W. Ritter, H. Schäfer, "Proc. Int. Clay Conf.", vol. 1, The Macmillan Company (1963) p. 287-305.
- 3) K. Wada, *Am. Mineral.* **46**, 78 (1961).
- 4) 和田光史, 科学 **36** [11] 612-18 (1966).
- 5) A. Weiss, W. Thielepape, W. Ritter, H. Schäfer, G. Göring, *Zeit. für anorg. und all. Chem.* **320** [5-6] 183-204 (1963).
- 6) 井上圭吉, 奥田 進, 窯協 **80** [5] 188-92 (1972).
- 7) A. Weiss, K.J. Range, H. Lechner, W. Thielepape, "Proc. Int. Clay Conf." vol. 2, Israel Program for Scientific Translations (1967) p. 8-15.
- 8) A. Wiewiora, G.W. Brindley, "Proc. Int. Clay Conf." vol. 1, Israel Univ. Press (1969) p. 723-33.
- 9) A. Weiss, H.O. Becker, H. Orth, G. Mai, H. Lechner, K.J. Range, "Proc. Int. Clay Conf." vol. 2, Israel Univ. Press (1970) p. 180-84.
- 10) R.E. Grim, "Clay Mineralogy" McGraw-Hill Book Company, Inc (1953) p. 46-52.
- 11) A. Weiss, *Angew. Chem.* **75**, 755 (1963).

(10/6/1972 受付)