— 論 文 —

(日本化学会誌, 1993, (7), p.813~817)

© 1993 The Chemical Society of Japan

ニッケル-モンモリロナイトの陽イオン交換容量の水熱処理による回復

(1992 年 11 月 12 日 受理)

鈴木 憲 司*・森 聡 明

加熱処理により陽イオン交換容量 (CEC) の減少したニッケル-モンモリロナイト (Ni-Mt) を調製し、それに Al^{3+} 共存下で水熱処理を施した。減少した CEC の回復が、水熱処理後の Ni-Mt が $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中でイオン交換することにより明らかとなった。

300 °C, 1 時間加熱して 1.12 から 0.45 meq/g に減少した CEC は 150 °C, 5 時間水熱処理を施すことにより 0.89 meq/g まで回復し, 200 °C, 5 時間水熱処理を施すと加熱前の CEC にほぼ等しい 1.09 meq/g まで回復した。また, 500 °C, 1 時間加熱して 0.08 meq/g に減少した CEC は, 200 °C, 5 時間の水熱処理で 0.56, 200 °C, 25 時間の水熱処理で 0.74, さらに 275 °C, 5 時間の水熱処理で 0.82 meq/g まで回復した。

1 は じ め に

層間架橋粘土の母材粘土として用いられる層状粘土鉱物のモンモリロナイトやヘクトライトはシリケート層間に Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} などの交換性陽イオンを有している。それらのイオン量を合計した値は陽イオン交換容量 (CEC) と呼ばれ, 粘土鉱物の種類や産地などにより異なる。たとえば, モンモリロナイトの場合, 産地により CEC は 0.80 から 1.50 meq/g の範囲で変化する¹⁾。また, 層状粘土鉱物の CEC は, 加熱すると減少することも知られている。これは交換性陽イオンがシリケート層に固着し, 交換能を喪失するためと考えられている^{2)~5)}。

交換性陽イオンの固着現象を利用した研究例が最近いくつか見られる。たとえば, Yamanaka らは加熱処理により CEC を減少させたモンモリロナイトを母材粘土として, ピラー量の異なるジルコニア架橋モンモリロナイトを合成している⁶⁾。著者らは加熱処理により CEC を制御した (Na/Ni)-モンモリロナイトを母材粘土としてピラー量の異なるアルミナ架橋モンモリロナイトを合成した。それを触媒としてトルエンのアルキル化反応および *m*-キシレンの転化反応を調べたところ, 前者の反応ではコーク形成による活性劣化とピラー間隔の間に相関があることを見いだ

した⁷⁾⁸⁾。一方, 後者の反応では異性化反応と不均化反応が同時に進行し, ピラー数が増すと両反応とも促進されるが, 異性化反応に比べて不均化反応の促進のされ方が極めて緩やかであることを見いだした⁹⁾¹⁰⁾。また, 粘土鉱物の触媒作用において, 固体酸発現の機構が重要であるが, その機構については各種陽イオンをシリケート層に固着現象を利用して埋め込むことにより調べられている¹⁰⁾¹¹⁾。

陽イオン交換能を有するナトリウム-モンモリロナイトは大量のメチレンブルーを吸着するが, 二次元構造のミクロ細孔を有するアルミナ架橋モンモリロナイトはメチレンブルーをほとんど吸着しない¹²⁾。このことはアルミナ架橋モンモリロナイトが陽イオン交換能を有しないことを示唆している。アルミナ架橋モンモリロナイトなどの層間架橋粘土に陽イオン交換能が付与されれば利用分野がいっそう広がるものと考えられる。陽イオン交換能を有する層間架橋粘土の合成法として次の方法が考えられる: 固着により CEC の減少した粘土鉱物を母材粘土に用い, 層間架橋後に CEC を回復させる方法である。この方法を可能にするためには粘土鉱物の CEC の減少あるいは回復を自由に制御できることが必要である。従来, 粘土鉱物の CEC が加熱処理により減少することは知られているが, 減少した CEC を回復させる方法については知られていない。本論文では粘土鉱物にニッケル-モンモリロナイトを選び, その加熱あるいは水熱処理後の CEC を調べ,

名古屋工業技術試験所, 462 名古屋市区平手町

- 1) 日本粘土学会編, “粘土ハンドブック”, 第二版, 技報堂 (1987) p.114.
- 2) Von U. Hofmann, R. Klemen, Z. Anorg. Chemie, 262, 95(1950).
- 3) T. Mozas, S. Bruque, A. Rodriguez, Clay Miner., 15, 421(1980).
- 4) 加藤忠蔵, 黒田一幸編, “層間化合物の開発と応用”, シーエムシー (1985) p.154.
- 5) 福嶋喜章, 稲垣伸二, 岡本篤彦, 粘土科学, 26, 187(1986).
- 6) S. Yamanaka, G. W. Brindley, Clays Clay Miner., 27, 119(1979).

- 7) M. Horio, K. Suzuki, H. Masuda, T. Mori, Appl. Catal., 72, 109(1991).
- 8) 堀尾正和, 鈴木憲司, 増田浩之, 森 聡明, 日化, 1991, 1050.
- 9) T. Mori, K. Suzuki, Chem. Lett., 1989, 2165.
- 10) H. Sakurai, J. Urabe, Y. Izumi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, 3221(1989).
- 11) H. Sakurai, K. Urabe, Y. Izumi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 64, 227(1991).
- 12) 未発表データ.

CEC 制御の可能性について検討した。

2 実 験

2.1 試料調製

ニッケル-モンモリロナイト (以下 Ni-Mt と略記する) はナトリウム-モンモリロナイト (クニミネ工業製, クニピア-F, 以下 Na-Mt と略記する) 100 g を NiCl_2 水溶液 (濃度; 0.06 mol/dm^3) 5 l 中に添加し, 十分かきまぜた後室温で 24 時間静置してイオン交換を行い調製した。濾過後, 濾液中の陽イオン量を原子吸光法 (島津製, AA-610) により定量した。Na⁺ 量は原料モンモリロナイト中のそれにほぼ等しく, Ni²⁺ 量については, 原料モンモリロナイトの CEC 相当分 (1.19 meq/g) の減量が確認された。したがって, イオン交換後のモンモリロナイトはほぼ完全に Ni-型になっているものと考えられる。

このようにして調製した Ni-Mt を分取し, 空気雰囲気下の電気炉で 300, 400, 500 °C の各温度で 1~65 時間の範囲で加熱処理したものを試料とした。

2.2 水熱処理

試験管に各種条件で加熱処理した Ni-Mt 1.00 g と 0.1 mol/dm^3 AlCl_3 水溶液 20 ml を採り, よくかきまぜて懸濁液を調製し, それにオートクレーブ中で水熱処理 ($100\sim 275^\circ\text{C}$, 1~25 時間) を施した。また, 各種条件で加熱処理した Ni-Mt 1.00 g に蒸留水 20 ml を加えて調製した懸濁液に, 上記と同じ条件で水熱処理を施した。

2.3 測定

2.3.1 Ni²⁺ の定量

a) 加熱処理後の Ni²⁺ 量: ビーカーに各種条件で加熱処理した Ni-Mt 1.00 g と 0.04 mol/dm^3 AlCl_3 水溶液 50 ml を採り, よくかきまぜた後, 室温で 48 時間静置した。その後遠心分離して溶液に含まれる Ni²⁺ 量を原子吸光法で定量した。

b) 水熱処理後の Ni²⁺ 量: Ni-Mt と AlCl_3 水溶液の懸濁液に水熱処理を施し, 処理終了後室温まで放冷してから試料を取り出し, 遠心分離して溶液に含まれる Ni²⁺ 量を原子吸光法で定量した。Ni-Mt と蒸留水の懸濁液を水熱処理したものは, 処理終了後, 懸濁液に 0.1 mol/dm^3 AlCl_3 水溶液 20 ml を添加し, 室温で 48 時間静置した後, 遠心分離して溶液に含まれる Ni²⁺ を定量した。

2.3.2 Al³⁺ の定量: 2.3.1 b) で回収した粘土鉱物 0.50 g を 0.05 mol/dm^3 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 水溶液 50 ml に添加し, よくかきまぜた後, 室温で 48 時間静置した。その後遠心分離して溶液に含まれる Al³⁺ 量を原子吸光法で定量した。

2.3.3 粉末 X 線回折: 水熱処理後の粘土鉱物を回収し, 乾燥後粉末 X 線回折測定 (理学電機製, RAD-1 VC, $\text{CuK}\alpha$, 30 kV, 30 mA) を行った。

3 結果および考察

3.1 Ni-Mt の加熱処理による交換性 Ni²⁺ 量の変化

Ni-Mt の交換性 Ni²⁺ 量に及ぼす加熱温度の影響について調べた。300, 400, 500 °C の各温度で 1 時間加熱した Ni-Mt を AlCl_3 水溶液に添加し, Al³⁺ とのイオン交換で Ni-Mt から溶出した Ni²⁺, すなわち交換性 Ni²⁺ 量と加熱温度の関係を表 1 に示す。加熱処理した Ni-Mt の交換性 Ni²⁺ 量は加熱温度の上昇と

Table 1 Effect of heating temperature^{a)} on the amount of exchangeable Ni²⁺ ions in nickel montmorillonite

Temperature/°C	Before calcination	300	400	500
Amount of exchangeable Ni ²⁺ /meq·g ⁻¹	1.12	0.45	0.19	0.08

a) Heating for 1 h.

Fig. 1 Effect of heating time on the amount of exchangeable Ni²⁺ ions in nickel montmorillonite

Heating temperature: ○: 300 °C, ⊕: 400 °C, ●: 500 °C

ともに減少し, 300 °C 加熱後のそれは 0.45, 400 °C 加熱後のそれは 0.19, 500 °C 加熱後のそれは 0.08 meq/g であった。なお, 加熱前の Ni-Mt の交換性 Ni²⁺ 量は 1.12 meq/g であった。

つぎに Ni-Mt の交換性 Ni²⁺ 量に及ぼす加熱時間の影響について調べた。加熱温度が 300, 400, 500 °C のとき, Ni-Mt の交換性 Ni²⁺ 量と加熱時間の関係を図 1 に示す。交換性 Ni²⁺ 量は各加熱温度とも加熱時間とともに減少し, その減少量は加熱開始後 20 時間までが大きい。加熱時間がそれより長くなると交換性 Ni²⁺ の減少率は緩やかになり, 65 時間加熱後の交換性 Ni²⁺ 量は 300, 400, 500 °C の各温度でそれぞれ 0.22, 0.10, 0.02 meq/g であった。

300~500 °C で加熱処理した Ni-Mt の交換性 Ni²⁺ 量は加熱前の Ni-Mt が有するそれより少ない。交換性陽イオン量, すなわち CEC の加熱処理による減少は交換性陽イオンのシリケート層への固着と考えられており^{2)~5)}, 固着量は交換性陽イオン量の加熱前後の差に相当する。本結果において Ni-Mt の固着 Ni²⁺ 量は, 300 °C, 1 時間加熱後で 0.67, 400 °C, 1 時間加熱後で 0.93, 500 °C, 1 時間加熱後では 1.04 meq/g と求められる。したがって, 300 °C, 1 時間加熱した Ni-Mt では約 60% の交換性 Ni²⁺ 量が固着していることになり, 400 °C, 1 時間加熱後では約 80% が, さらに 500 °C, 1 時間加熱後では約 90% の交換性 Ni²⁺ 量が固着しているものと考えられる。また, 加熱時間が長くなると交換性 Ni²⁺ 量はさらに減少することから, 交換性 Ni²⁺ の固着量はますます増加する。たとえば, 500 °C で 65 時間加熱した Ni-Mt の有する交換性 Ni²⁺ 量は 0.02 meq/g と得

Fig. 2 X-Ray powder diffraction patterns of montmorillonite before (a) and after hydrothermal treatment for 24 h at 200 °C (b) and at 300 °C (c)

られるので、固着 Ni^{2+} 量は 1.10 meq/g と求められ、交換性 Ni^{2+} の 98% が固着していることになる。

以上の結果、Ni-Mt の CEC は加熱処理により減少し、その減少量は温度と時間に大きく影響されることがわかった。

3.2 モンモリロナイトの水熱処理による結晶構造の変化

0.04 mol/dm³ AlCl_3 水溶液 20 ml に Na-Mt 1.0 g を添加し、十分かきまぜて調製した懸濁液をオートクレーブ中で 200 あるいは 300 °C で 24 時間水熱処理を施した。遠心分離にてモンモリロナイトを回収し、乾燥・粉碎した後、粉末 X 線回折測定を行った。得られた粉末 X 線回折パターンを図 2 に示す。なお、同図には水熱処理を施していない原料モンモリロナイトの粉末 X 線回折パターンを併記してある。原料モンモリロナイトの (001) 反射による回折ピークは 2θ 角度の約 7° ($d(001)=13\text{Å}$) に認められるが、水熱処理を施したモンモリロナイトのそれは約 7° で変わらないものの回折線強度の低下とピーク幅の増大が認められる。この傾向は水熱処理温度が高くなることによりいっそう顕著である。X 線回折パターンのこれらの変化から、モンモリロナイトの長周期にわたるシリケート層の積層構造は水熱処理を施すことにより乱れるものと考えられる。一方、 2θ 角度が 10~50° の高角側における X 線回折プロファイルは、水熱処理の有無あるいは処理条件の違いによるモンモリロナイト間の変化は認められない。

以上の結果から、水熱処理温度 300 °C、処理時間 24 時間の苛酷な水熱条件下でもモンモリロナイトにはシリケート層の積層構造の規則性が乱れること以外、結晶構造が変化するほどの重大な影響は認められないことがわかった。

3.3 加熱処理後の Ni-Mt の水熱処理

3.3.1 溶出 Ni^{2+} 量に及ぼす水熱処理温度の影響: 300, 400, 500 °C の各温度で 1 時間加熱して交換性 Ni^{2+} 量の減少した Ni-Mt を AlCl_3 水溶液に添加し、よくかきまぜて懸濁液を調製した。それをオートクレーブに入れ、100~275 °C でそれぞれ 5 時間水熱処理を行った。ついで固液分離を行い、液相に含まれる Ni^{2+} を定量した。図 3 に溶出した Ni^{2+} 量と水熱処理温度の関係を示す。なお、図 3 中の 20 °C における Ni^{2+} 量は水熱処理を行っていない Ni-Mt から求めたそれである。300 °C、1 時間加熱した Ni-Mt に水熱処理を施した場合は、 Ni^{2+} 量は水熱処理温度

Fig. 3 Relationship between the amount of exchangeable Ni^{2+} ions in nickel montmorillonite and hydrothermally treating temperature

Heating temperature: ○: 300 °C, ⊕: 400 °C, ●: 500 °C

□: For the suspensio of the nickel montmorillonite, heated at 500 °C, in water hydrothermally treated

の上昇とともに増加し、200 °C 以上で処理した後の交換性 Ni^{2+} 量は未加熱 Ni-Mt の有するそれに等しい。400 °C、1 時間加熱した Ni-Mt の場合は、 Ni^{2+} 量は水熱処理温度の上昇とともに増加するが、275 °C での水熱処理でも 0.91 meq/g であり、未加熱 Ni-Mt の有する交換性 Ni^{2+} 量に比べて少ない。さらに 500 °C、1 時間加熱した Ni-Mt では、水熱処理により溶出する Ni^{2+} 量の増加が認められるものの、その量は 400 °C、1 時間加熱した Ni-Mt より各水熱処理温度で 0.1 meq/g 程度少ない。なお、500 °C、1 時間加熱した Ni-Mt に蒸留水を添加して調製した懸濁液に水熱処理を施した後、懸濁液に Al^{3+} を添加して溶出した Ni^{2+} 量はわずかしき増加せず、250 °C、5 時間処理後でもその増加量は約 0.08 meq/g であった。以上の結果、 Al^{3+} 共存下で水熱処理を施すと、溶出 Ni^{2+} 量の増加することがわかった。

図 3 の各水熱処理温度において、溶出した Ni^{2+} 量と水熱処理を施していない Ni-Mt から溶出したそれとの差は固着状態の Ni^{2+} が水熱処理により溶出した量、すなわち脱固着した Ni^{2+} 量に相当すると考えられる。水熱処理により脱固着した Ni^{2+} 量と水熱処理温度との関係を図 4 に示すが、脱固着量は水熱処理温度が高いほど多くなる傾向である。300 °C、1 時間加熱し、固着 Ni^{2+} 量が 0.67 meq/g の Ni-Mt では、200 °C 以上で水熱処理すると脱固着した Ni^{2+} 量は固着量と等しいことから、固着して存在する Ni^{2+} はないものと考えられる。一方、500 °C、1 時間加熱した Ni-Mt の水熱処理による脱固着量は 100~275 °C までほぼ直線的に増加し、275 °C で 0.74 meq/g である。500 °C、1 時間加熱後の固着量が 1.04 meq/g であるので、脱固着量との差の 0.30 meq/g の Ni^{2+} が依然脱固着せずにシリケート層中に存在しているものと考えられる。400 °C、1 時間加熱した Ni-Mt の水熱処理による脱固着量は 300 °C 加熱した Ni-Mt と 500 °C 加熱したそれとの間に測定された。

図 4 に示した結果は、固着 Ni^{2+} の脱固着に及ぼす水熱処理の

Fig. 4 Relationship between the amount of Ni^{2+} ions defixed in nickel montmorillonite and hydrothermally treating temperature

Heating temperature: ○ : 300 °C, ⊕ : 400 °C, ● : 500 °C

効果が Ni-Mt の加熱処理の違いにより異なることを示している。すなわち、水熱処理により脱固着する Ni^{2+} 量は、300 °C、1 時間加熱した固着 Ni^{2+} 量の最も少ない Ni-Mt が最も多く、次に 400 °C、1 時間加熱した Ni-Mt、最も少ないのが固着 Ni^{2+} 量の最も多い 500 °C、1 時間加熱した Ni-Mt である。水熱処理により脱固着する Ni^{2+} 量は固着 Ni^{2+} 量に比例するものと考えられるが、結果は脱固着量は固着量に比例せず、固着量の最も少ない Ni-Mt の脱固着量が最も多い。この事実は Ni^{2+} の固着状態が加熱条件により異なることを示唆しており、加熱温度の低いときは脱固着しやすく、加熱温度の高いときは脱固着し難い状態で固着しているものと考えられる。

3.3.2 処理時間の影響 300, 400, 500 °C の各温度で 1 時間加熱した Ni-Mt と AlCl_3 水溶液の懸濁液に温度を変えずに時間のみを変えて水熱処理を施した。図 5 は温度が 200 °C で時間を 1~25 時間まで変えて得られた溶出 Ni^{2+} 量の結果である。水熱処理開始後 5 時間までは Ni^{2+} 量の急激な増加が認められるが、その後は時間とともにわずかな Ni^{2+} 量の増加があるものの、あまり顕著な時間効果は認められない。300 °C、1 時間加熱後の Ni-Mt の場合、水熱処理以前に Al^{3+} とのイオン交換で溶出した Ni^{2+} 量は 0.45 meq/g であるが、それは時間とともに増加し、5 時間後において加熱前の Ni-Mt の有するそれとほぼ同じである。このことから、300 °C、1 時間加熱後の Ni-Mt は、200 °C、5 時間水熱処理することにより固着状態の Ni^{2+} の全量が脱固着したのと考えられる。400 °C、1 時間あるいは 500 °C、1 時間加熱した Ni-Mt に水熱処理を施して定量された Ni^{2+} 量は、200 °C、25 時間水熱処理後においても 1.12 meq/g より少ない。これは固着した Ni^{2+} が依然存在していることを示唆している。したがって、固着して存在する Ni^{2+} の全量を脱固着させるにはさらに長時間の水熱処理を必要とする。

500 °C、1 時間加熱した Ni-Mt 1.0 g を蒸留水 20 ml に添加し、十分にかきまぜて調製した懸濁液を Al^{3+} が共存したときと同様にして水熱処理を施した。水熱処理後に Al^{3+} を添加して溶

Fig. 5 Relationship between the amount of exchangeable Ni^{2+} ions in nickel montmorillonite and hydrothermally treating time

Heating temperature: ○ : 300 °C, ● : 400 °C, ⊕ : 500 °C
□ : For the suspension of the nickel montmorillonite, heated at 500 °C, in water hydrothermally treated

出した Ni^{2+} を定量し、結果を図 5 に併記する。200 °C、25 時間水熱処理を施しても、0.07 meq/g 程度のわずかな Ni^{2+} の溶出増加が認められるのみである。以上のことから、モンモリロナイトに固着して存在する Ni^{2+} は水熱処理により脱固着するが、その量は水熱処理の温度と時間により異なる。また、 Al^{3+} 共存下で水熱処理を行うことで脱固着する Ni^{2+} 量は多くなることが明らかとなった。

3.3.3 水熱処理後の Ni-Mt が有する交換性 Al^{3+} 量 加熱処理を施していない Ni-Mt に AlCl_3 水溶液を添加すると、Ni-Mt は Al^{3+} とのイオン交換によりアルミニウム-モンモリロナイト (Al-Mt) に変化する。溶出した交換性 Ni^{2+} は 1.12 meq/g であることから (表 1)、同量の Al^{3+} がシリケート層間に取り込まれたものと考えられる。Al-Mt 0.50 g を 0.05 mol/dm³ $\text{ZrO} \cdot \text{Cl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ 水溶液 50 ml に添加し、室温で 48 時間静置したところ、溶液中には 0.85 meq/g の Al^{3+} の存在することがわかった。この結果、交換性 Al^{3+} の存在については、水熱処理後の Ni-Mt を $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ 水溶液に添加することにより調べられることがわかった。

300, 400, 500 °C でそれぞれ 1 時間加熱した Ni-Mt を AlCl_3 水溶液に添加し、250 °C、5 時間水熱処理を施した。処理後に遠心分離して回収したモンモリロナイトを $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ 水溶液に添加し、イオン交換で溶出した Al^{3+} 量を表 2 に示す。 Al^{3+} 量は 300, 400, 500 °C の各温度で加熱した Ni-Mt に対してそれぞれ 0.82, 0.47, 0.26 meq/g であった。イオン交換により Al^{3+} が検出されたことから、加熱処理により減少した Ni-Mt の CEC は水熱処理により回復することが明らかとなった。

表 2 には水熱処理で溶出した Ni^{2+} 量を併記した。溶出した Al^{3+} 量の Ni^{2+} 量に対する割合 (イオン交換率) は、加熱温度が 300, 400, 500 °C の各 Ni-Mt に対してそれぞれ 73, 53, 34% であった。溶出 Ni^{2+} 量の少ない Ni-Mt はイオン交換率は小さ

Table 2 The amounts of Ni^{2+} ions released from nickel montmorillonite during hydrothermal treatment^{a)} and of Al^{3+} ions by the exchange of the resultant aluminum montmorillonite in a $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ solution

Temperature/°C	300	400	500
Amount of exchangeable $\text{Ni}^{2+}/\text{meq} \cdot \text{g}^{-1}$	1.12	0.88	0.76
Amount of exchangeable $\text{Al}^{3+}/\text{meq} \cdot \text{g}^{-1}$	0.82	0.47	0.26

a) Treatment at 250 °C for 5 h.

い。 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の水溶液中には陽イオン性オリゴマー ($[\text{Zr}_4(\text{OH})_8 \cdot 16\text{H}_2\text{O}]^{8+}$) が存在し¹³⁾, これと Ni-Mt のシリケート層間に存在する Al^{3+} がイオン交換するものと考えられる。モンモリロナイトは水中でシリケート層間に水分子を取り込んで膨潤するが, CEC の小さなモンモリロナイトは膨潤が抑制される¹⁴⁾。膨潤が抑制されてシリケート層間が十分拡がっていないモンモリロナイトは, 約 10 Å の大きさ¹⁵⁾の $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8 \cdot 16\text{H}_2\text{O}]^{8+}$ が層間に

13) G. M. Muha, P. A. Vaughan, *J. Chem. Phys.*, 33, 194 (1960).

14) 北島関夫, 伊串純一, 田草井信夫, 日化, 1991, 32.

侵入することができない。そのためにイオン交換が妨害される。水熱処理後の Ni-Mt が有する CEC の大小が膨潤能に影響し, イオン交換率が異なったものと考えられる。

4 ま と め

Ni-Mt の加熱処理後の交換性 Ni^{2+} 量, あるいは加熱処理した Ni-Mt に Al^{3+} 共存下で水熱処理を施し, 溶出した Ni^{2+} 量および交換性 Al^{3+} 量を調べ, 以下のことが明らかとなった。

(1) Ni-Mt の CEC は加熱処理することにより減少する。その減少量は加熱温度と加熱時間に影響され, 温度が高いほど, 時間の長いほど多い。

(2) 加熱処理して CEC の減少した Ni-Mt に Al^{3+} 共存下で水熱処理を施すと, CEC が回復する。回復の程度は水熱処理温度と処理時間に影響され, 水熱処理温度が高いほど, 処理時間の長いほど大きい。

(3) (1) および (2) より Ni-Mt の CEC は適当な加熱処理あるいは水熱処理条件を選ぶことにより制御することができる。

本研究の一部を日本化学会第 63 春季年会 (1992 年 3 月) において発表した。

Restoration of Cation-Exchange Capacity of Nickel Montmorillonite by Hydrothermal Treatment

Kenzi SUZUKI* and Toshiaki MORI

Government Industrial Research Institute, Nagoya ; Hirate-cho, Kita-ku,
Nagoya-shi 462 Japan

Cation-exchange capacity (CEC) was decreased by heating nickel montmorillonite. Ion exchange of nickel montmorillonite, hydrothermally treated, in a $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ solution revealed the restoration of the decreased CEC. The degree of the restoration varied with the conditions of hydrothermal treatment, such as temperature and time. For example, the CEC of nickel montmorillonite heated at 300 °C for 1 h was restored to be 0.89 meq/g by hydrothermally treating at 150 °C for 5 h, and to 1.09 meq/g at 200 °C for 5 h. The observed results indicate that the CEC of nickel montmorillonite can be decreased by heating the clay and restored by treating hydrothermally the clay.