

セピオライトの ESR による研究

ESR study of sepiolite

松田 時宜[1], 池谷 元伺[2]

Tokiyoshi Matsuda[1], Motoji Ikeya[2]

[1] 阪大院理・宇宙地球, [2] 阪大・理・宇宙地球

[1] Earth and Space Sci.

Graduate School of Science, Osaka Univ., [2] Earth and Space Sci. Osaka Univ.

セピオライト($Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$)はミクロなトンネルからなる繊維状粘土鉱物であり、様々な気体状、液体状の分子を吸着する。特に、CO₂をはじめとする NO、NO₂、H₂O 等の親水性の分子をよく吸着する。

セピオライト(N)に吸着したCO₂-と同じ電子配置をもつNO₂は熱安定性に2種類の成分があることが示唆された。おそらく、セピオライトに含まれる炭酸塩に吸着されたNO₂分子が早く脱着し、セピオライトに吸着したNO₂がゆっくり脱着したと考えられる。

また、セピオライトにガンマ線を照射することによって作られる ESR 中心についても液体窒素温度から室温について調べた。

セピオライト($Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$)は繊維状粘土鉱物である。セピオライトはミクロな"トンネル"から成っている。その断面積は約 3.7x9.3 Å であり、セピオライトは様々な気体状、液体状の分子を吸着する。特に CO₂をはじめとする親水性の分子を吸着しやすいと言われている。主に吸着剤として脱湿剤、脱臭剤、分子ふるい、多孔質セラミックス、酵素担体などに利用されている。電子スピン共鳴(ESR)を用いた研究は今のところほとんどなされていない。我々は、セピオライトの表面の状態、格子欠陥、塩酸処理による表面状態の変化、表面へのNO₂の吸着を液体窒素温度から常温までにおいて ESR を用いることにより調べた。

セピオライトに常温でガンマ線を照射することにより作られる ESR 中心が塩酸処理されていないセピオライト(セピオライト(N))中に確認され、塩酸処理されたセピオライト(セピオライト(HCl))中には確認されなかった。その ESR パラメータはアラゴナイト中の S03-の信号とほとんど一致している。セピオライトはドロマイトあるいはアラゴナイトなどの炭酸塩を含んで産出することが知られている。したがって、おそらくその ESR 中心はセピオライトに含まれて産出するドロマイトあるいはアラゴナイト中にできている S03-中心であると考えられる。

セピオライト(N)及びセピオライト(HCl)に吸着したNO₂の液体窒素温度での ESR パラメータはセピオライトに吸着したNO₂分子の信号のものとよく一致しているので、NO₂は分子の状態で表面に吸着していることが分かる。超微細構造定数は他のマトリックスに吸着したものより少し小さい。したがって、不対電子の波動関数がマトリックス上に広がっていることを示唆している。吸着したNO₂の熱安定性を調べるため、等時焼鈍実験を行った。その過程より、セピオライト(N)に吸着したNO₂の熱安定性には2種類の成分があることが示唆された。おそらく、セピオライトに含まれる炭酸塩に吸着したNO₂分子が早く脱着し、セピオライトに吸着したNO₂がゆっくり脱着したと考えられる。また、セピオライト(HCl)に吸着したNO₂は単成分で脱着し、セピオライト(N)に吸着したものより熱的に不安定であるという結果をえた。このことは、塩酸処理することによってセピオライトの表面状態が変化したことを示しているかもしれない。

ガンマ線によって77 Kでセピオライト中に作られる ESR 中心がセピオライト(N)にもセピオライト(HCl)にも確認された。このことから、その不対電子は炭酸塩中ではなく、セピオライトマトリックス中にあると考えられる。3本の信号がマイクロ波パワー依存性と等時焼鈍実験により分離できた。これらの信号は水素原子を失ったセピオライト中のOH基の0・ラジカルにある不対電子の信号が2つの隣にあるOH基とスーパーハイパーファイン相互作用することによって分離されたものであると考えられる。各信号の熱安定性はセピオライト(N)中のもののほうが悪い。したがって、塩酸処理することによって信号を消す要因が変化していることが示唆されている。表面の状態を反映したものであるかもしれない。