

令和 6 年 6 月 7 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04640

研究課題名(和文) 高電荷密度マイカの六角スペースのサイズ制御によるイオン交換特性の向上

研究課題名(英文) Enhancement of ion-exchange properties of highly charged micas by size control of ditrigonal hole

研究代表者

樽田 誠一 (Taruta, Seiichi)

信州大学・学術研究院工学系・教授

研究者番号：00217209

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：既存の高電荷密度Na-4-マイカの四面体位置のAlとSiをより大きなGaとGeに置換すると、格子定数は増大したが六角スペースは縮小した。六角スペースが縮小すると層間のNa⁺イオンはその中に入りにくくなり、局所位置や結合状態が変化した。それに伴い、Sr²⁺イオンとのイオン交換量も変化した。四ケイ素型の新規高電荷密度マイカの合成に成功した。その四面体位置のSiをGeに八面体位置のLiをNaに置換すると、マイカの他にNa化合物も生成した。GeとNaの導入によって、格子定数と六角スペースがともに拡大した。新規高電荷密度マイカは小さなLi⁺イオンとは交換したが、大きなNH₄⁺イオンとは交換しにくかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で、四ケイ素型の新規高電荷密度マイカの合成方法を確立した。大きな理論イオン交換容量を有する新物質の合成という点で学術的・工業的に意義がある。また、既存の高電荷密度Na-4-マイカと新規高電荷密度マイカについて、同形置換による格子定数、六角スペースのサイズおよび層間のNa⁺イオンの位置と結合状態の変化を解明した。その中で、六角スペースのサイズ、層間イオンの位置と結合状態およびイオン交換能の関連性について、初めて明らかにした。これらの関係から、高電荷密度マイカの実際のイオン交換量を理論陽イオン交換容量まで高めることが可能になれば、有害な金属イオンを効率よく除去できるイオン交換体になり得る。

研究成果の概要(英文)：When Al and Si at the tetrahedral sites of the existing highly-charged Na-4-mica were replaced with larger Ga and Ge respectively, the lattice constants were increased but the ditrigonal holes were reduced. As the ditrigonal holes shrank, the Na⁺ ions in the interlayers became difficult to enter the ditrigonal holes, and the position and binding state of Na⁺ ions changed. Along with this, the amount of ion exchange with Sr²⁺ ions also changed. A synthesis of novel tetrasilic-type highly-charged mica was succeeded. When Si at the tetrahedral sites and Li at the octahedral sites were replaced with larger Ge and larger Na respectively, not only mica but also the compounds containing Na were produced. The incorporating of larger Ge and Na expanded not only the lattice constants but also the ditrigonal holes of the producing mica. Na⁺ ions in the interlayers of the novel highly-charged mica could be exchanged for smaller Li⁺ ions but were difficult to exchange for larger NH₄⁺ ions.

研究分野：無機材料化学

キーワード：層状化合物 マイカ 同形置換 結晶構造 イオン交換

1. 研究開始当初の背景

高電荷密度マイカの Na-4-マイカ ($\text{Na}_4\text{Mg}_6\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{20}\text{F}_4$) (図 1) は、 Cs^+ や Sr^{2+} イオンを選択的にイオン交換して固定化する、大きな理論陽イオン交換容量 (468 meq/100g) を有する、といった特徴をもつ。実際の陽イオン交換容量は、粒径を $0.2\mu\text{m}$ 以下にすると約 200 meq/100g 程度になる[1]。これは、現在吸着材として利用される天然のゼオライトの陽イオン交換容量 (120-180 meq/100g) と同程度であるが、理論陽イオン陽イオン交換容量の半分以下に過ぎず、かなり低い[2]。このように Na-4-マイカの陽イオン交換容量が理論陽イオン交換容量よりも低い原因は、いまだに解明されていない。この高電荷密度マイカが理論陽イオン交換容量までイオン交換が可能になれば、放射性 Cs^+ や Sr^{2+} イオンなど有害物を効率よく除去するイオン交換体になり得る。他方、Na-4-マイカを除く高電荷密度マイカについては、現状では、合成された報告例はないが、申請者は新しい高電荷密度マイカ (図 2) の合成に取り組み、再現性は低いものの合成に成功している[3]。この四ケイ素型の新規高電荷密度マイカ ($\text{Na}_4\text{Mg}_x\text{Li}_{2(4-x)}\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{F}_4$ ($x=2-4$)) は、理論陽イオン交換容量は Na-4-マイカと同じであるが、八面体シートで負電荷が発生するため、層と層間イオンの結合が弱く、四面体シートで負電荷が発生する Na-4-マイカよりも、イオン交換能が高いことが予想される。そこで、Na-4-マイカの陽イオン交換容量が理論陽イオン交換容量よりも低い原因を解明し、よりイオン交換容量を高めること、また、新規高電荷密度マイカがどのような特徴 (イオン交換特性) を解明することが望まれる。

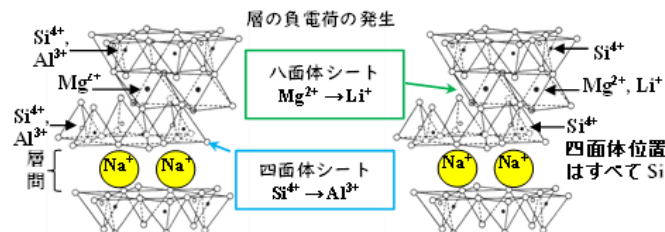


図1 Na-4-マイカ

図2 四ケイ素型の高電荷化密度マイカ

2. 研究の目的

Na-4-マイカのイオン交換は Na^+ イオンの移動によるものである。マイカの六角スペース (図 3) に入り込んだ Na^+ イオンは可動性 (イオン伝導性) が低

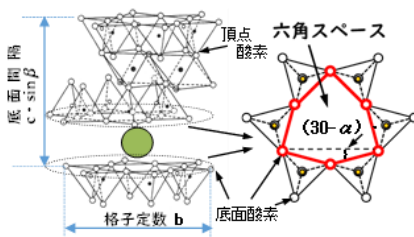
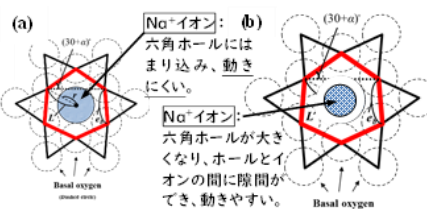


図3 マイカの構造

図4 (a) 動きにくい Na^+ イオン、(b) 動きやすい Na^+ イオン

くなる[4-6]ことに着目し、本研究では、Na-4-マイカおよび四ケイ素型の高電荷密度マイカを同形置換して六角スペースのサイズを大きくし、 Na^+ イオンの可動性を高くする (図 4) ことで、イオン交換特性を向上させる。具体的には、以下の2点を目的とする。

- ①六角スペースのサイズ、層間の Na^+ イオンの位置およびイオン交換特性の関係の解明。
- ②六角スペースのサイズを制御し、放射性 Cs^+ や Sr^{2+} イオンなど特定のサイズの陽イオンを選択的に効率よく取り込み六角スペースに固定化する新規イオン交換体の設計。

3. 研究の方法

(1) Na-4-マイカについて

①四面体位置の同形置換による構造および Na^+ イオン位置の変化

Na-4-マイカ ($\text{Na}_4\text{Mg}_6\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{20}\text{F}_4$) の四面体位置にある Al^{3+} および Si^{4+} イオン (図 1) をそれぞれより大きな Ga^{3+} および Ge^{4+} イオンへ置換した Ga 置換体 ($\text{Na}_4\text{Mg}_6\text{Al}_{4-x}\text{Si}_4\text{Ga}_x\text{O}_{20}\text{F}_4$)、Ge 置換体 ($\text{Na}_4\text{Mg}_6\text{Al}_4\text{Si}_{4-y}\text{Ge}_y\text{O}_{20}\text{F}_4$) および GaGe 両置換体 ($\text{Na}_4\text{Mg}_6\text{Al}_{4-x}\text{Si}_{4-y}\text{Ga}_x\text{Ge}_y\text{O}_{20}\text{F}_4$) について、原料を混合、成形および乾燥し、白金密封中、 1000°C で 24h 焼成することで合成した。なお、試料名については、置換した物質とその数によって命名した。Ga0 および Ge0 は Na-4-マイカと同義で、例えば、2つの Al を 2つの Ga で置換 ($x=2$) した置換体を Ga2、3つの Si を 3つの Ge で置換 ($y=3$) した置換体を Ge3 と示す。得られた生成物を XRD 分析で同定し、マイカ単一相として得られた置換体については、XRD および FT-IR 分析で格子定数などの構造を、NMR 分析により Na^+ イオン位置を解析した。また、得られた格子定数などから六角スペースのサイズを計算した。

②Na-4-マイカおよび同形置換体のイオン交換特性

Na-4-マイカおよびその同形置換体について、層間の Na^+ イオンを Cs^+ イオンまたは Sr^{2+} イオンとの交換を行った。試料粉末 0.5g を 1M の CsCl 水溶液あるいは SrCl_2 水溶液 50mL に加え、室温で 100h 攪拌した。その後、吸引ろ過によって粉末を回収した。それらを 60°C で 24 時間乾燥させることで、イオン交換体粉末とした。これを、XRD および EDS を用いて、交換された Na^+ イオン量とマイカ中に残留している Na^+ イオン量を評価した。

(2) 四ケイ素型の高電荷密度マイカについて

①四ケイ素型の高電荷密度マイカの合成法の確立

四ケイ素型の高電荷密度マイカ ($\text{Na}_4\text{Mg}_x\text{Li}_{2(4-x)}\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{F}_4$ ($x=2-4$): Na-4-TAx) の合成について、原料を混合、成形および乾燥し、白金密封中で焼成することで実施した。得られた生成物につい

て、XRD 分析により同定し、マイカ単一相の場合は格子定数を求めた。

②四面体位置および八面体位置の同形置換による構造と Na⁺イオンの位置の変化

四ケイ素型高電荷密度マイカ Na-4-TA2 について、はじめに四面体位置にある Si⁴⁺イオン (図 2) をより大きな Ge⁴⁺イオンへ置換した (Ge 置換体)。次に、四面体位置の Si を Ge に置換するだけではなく、八面体位置にある Li⁺イオン (図 2) もより大きな Na⁺イオンへ同時同形置換した (NaGe 置換体)。これら置換体についても、Na-4-TA2 と同様に合成し、マイカ単一相として得られた置換体については、XRD および FT-IR 分析で格子定数などの構造を、NMR 分析により Na⁺イオン位置を解析した。また、得られた格子定数などから六角スペースのサイズを計算した。

③四ケイ素型の高電荷密度マイカのイオン交換特性

Na-4-TA2 について、層間の Na⁺イオンを NH₄⁺イオンおよび Li⁺イオンとの交換を行った。Na-4-TA2 粉末 0.5 g を 50 mL の脱イオン水に加えて、90°C で 1 時間攪拌することで、マイカを膨潤させた後、1.0 mol/L に希釈したアンモニア水あるいは 1.0 mol/L の LiCl 水溶液 50 mL を加え、さらに 90°C で 1 時間攪拌してイオン交換した。また、Na-4-TA2 および四ケイ素型マイカである Na テニオライトについて、Na-4-マイカと同様に層間の Na⁺イオンを Cs⁺イオンと交換した。

4. 研究成果

(1) Na-4-マイカについて

①四面体位置の同形置換による構造および Na⁺イオン位置の変化

Ga 置換体 (x=1-4,y=0), Ge 置換体 (x=0,y=1-4), および GaGe 両置換体 (x=y=2,4) を 1000°C, 10h で焼成することによって単一相のマイカとして得られた。それら置換体と Na-4-マイカの格子定数 (a, b, c, β) および底面間隔 ($c \cdot \sin \beta$) の測定値, および底面酸素間距離 e_b 、四面体回転角 α 、八面体扁平角 Ψ および六角スペースのサイズ r の計算値を表 1 に示す。格子定数 (a, b, c) および底面間隔 $c \cdot \sin \beta$ に関して、Na-4-マイカと置換体を比べると、どの置換体も値が増大し、大きなイオンの置換によって構造が大きくなることが示された。特に、Ga4Ge4 の格子定数および底面間隔は最も大きな値を示した。一方、六角スペースの大きさ r に関して、最も大きなのは Na-4-マイカであり、Ga および Ge の置換によって六角スペースは縮小した。特に Ga4Ge4 が最も縮小した。これら置換体は四面体回転角 α が Na-4-マイカよりも大きく増加していることから、四面体と八面体との大きさの missfit が大きくなっていると考えられ、この missfit による構造の歪みから六角スペースは縮小したと考えられた。

表 1 測定した格子定数 (a, b, c, β) および底面間隔 ($c \cdot \sin \beta$)、算出した底面酸素間距離 e_b 、四面体回転角 α 、八面体扁平角 Ψ および六角スペースのサイズ r

	a/Å	b/Å	c/Å	β /°	$c \cdot \sin \beta$ / Å	e_b / Å	d_0 / Å	α /°	ψ /°	r / Å
Na-4-mica	5.329	9.232	9.960	99.649	9.819	2.725	2.061 ⁽¹²⁾	12.040	59.548	0.974
Ga1(x=1)	5.337	9.243	9.973	100.03	9.821	2.757	2.0621	14.579	59.612	0.889
Ga2(x=2)*	5.337	9.250	9.986	100.10	9.833	2.789	2.0642	16.780	59.586	0.810
Ga3(x=3)*	5.353	9.267	10.054	100.63	9.888	2.822	2.0658	18.564	59.691	0.745
Ga4(x=4)	5.359	9.286	10.115	99.833	9.967	2.854	2.0675 ⁽¹¹⁾	20.072	59.811	0.688
Ge1(y=1)	5.341	9.268	10.000	99.569	9.861	2.756	2.062	13.887	59.882	0.915
Ge2(y=2)*	5.362	9.298	10.082	100.10	9.925	2.787	2.063	15.617	60.155	0.857
Ge3(y=3)*	5.367	9.309	10.149	100.50	9.996	2.818	2.064	17.520	60.225	0.788
Ge4(y=4)	5.383	9.368	10.204	99.825	10.059	2.849	2.065 ⁽¹¹⁾	18.338	60.816	0.762
Ga2Ge2(x=2,y=2)	5.369	9.270	10.153	99.857	10.003	2.822	2.070 ⁽¹²⁾	18.510	59.524	0.747
Ga4Ge4(x=4,y=4)	5.474	9.387	10.351	100.16	10.191	2.919	2.076 ⁽¹¹⁾	21.824	60.481	0.623

e_b :底面酸素間距離 (Fig.3-1より予測された値) * 1050°C, 10hによる焼成によって得た試料のデータ
 d_0 :陽イオン-陰イオン間距離 (報告された値)

次に、Na-4-マイカおよびその同形置換体の ²³Na MAS-NMR スペクトルを図 5 に示す。これより、Na⁺イオンには、(i)層間で水和している Na⁺イオン、(ii)底面酸素と水分子に 6 配位した Na⁺イオン[7]、(iii)六角スペースの入り口に位置している非水和の Na⁺イオン[8]および(iv)非称性に配位をした不安定な Na⁺イオンが存在すると推察した。Na-4-マイカでは (i)と(iii)の位置に Na⁺イオンが存在しているが、六角スペースが小さくなると(iii)が消失あるいは激減し、Ge4 では(i)と(ii)の位置に変化し、Ga4 および Ga2Ge2 では(i)~(iv)の全ての位置に存在し、Ga4Ge4 では(i)、(ii)および(iv)の位置に存在していた。これらの 4 つの位置のうち、特に、(ii)の Na⁺イオンは Si を全て Ge で置換した試料で多くみられ、(iv)の Na⁺イオンは Al を Ga で置換した試料で多くみられた。

②Na-4-マイカおよび同形置換体のイオン交換特性

Na-4-マイカおよびその同形置換体を Cs⁺イオンとイオン

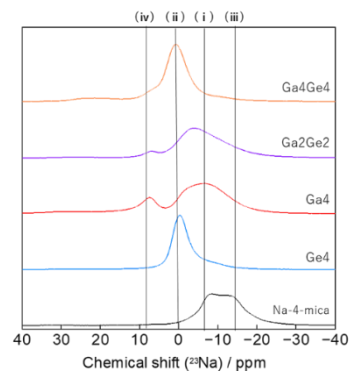


図 5 Na-4-マイカおよび同形置換体の ²³Na MAS-NMR スペクトル

交換した後、Na-4-マイカおよびその同形置換体に存在するNa⁺イオンとCs⁺イオンの存在比を図6に示す。これより、マイカ層間のNa⁺イオンはCs⁺イ

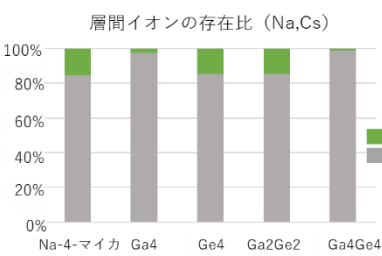


図6 Cs⁺イオンとのイオン交換後のNa-4-マイカおよび同形置換体中のNa⁺イオンとCs⁺イオンの存在比

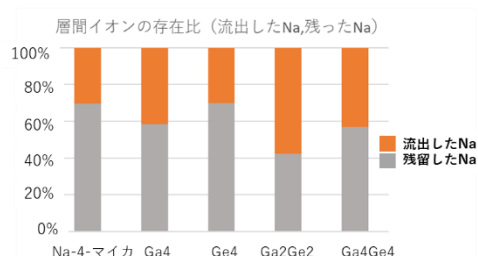


図7 Sr²⁺イオンとのイオン交換によってNa-4-マイカおよび同形置換体から流出したNa⁺イオンと残留したNa⁺イオンの比率

オンとほとんどイオン交換しなかったことがわかる。これは、Cs⁺イオンがNa⁺イオンに比べ大きく、層間に侵入できなかった結果と考えられる。次に、Sr²⁺イオンとイオン交換によって、Na-4-マイカおよび同形置換体から流出したNa⁺イオンと残留したNa⁺イオンの比率を図7に示す。これは、流出したNa⁺イオンが多いほど、イオン交換によって多くのSr²⁺イオンが層間に入ったことを示し、図7よりマイカによってSr²⁺イオンとのイオン交換量が異なることがわかる。Na-4-マイカでは、約30%のNa⁺イオンがSr²⁺イオンと交換されており、それよりもGa4やGa2Ge2のイオン交換量はより多く、Ge4のイオン交換量は減少することがわかる。また、Ga4Ge4のイオン交換量はGa2Ge2のイオン交換量よりも減少した。これらとNMRの結果より、Na-4-マイカでみられる六角スペースの入り口で底面酸素に囲まれる非水和Na⁺イオンが減少して、Ga4やGa2Ge2でみられる非対称に配位をした不安定なNa⁺イオンが発生するとイオン交換能は増大し、Ge4やGa4Ge4でみられる底面酸素と水分子に6配位したNa⁺イオンが現れると底面酸素に結合したNa⁺イオンは可動性が低下して、イオン交換能が低下すると考えられた。

(2) 四ケイ素型の高電荷密度マイカについて

①四ケイ素型の高電荷密度マイカの合成法の確立

四ケイ素型の新規高電荷密度マイカ(Na₄Mg_xLi_{2(4-x)}Si₈O₂₀F₄(x=2-4): Na-4-TAx)は、原料試薬(NaF, MgO, SiO₂, LiCO₃)をNa-4-TAxの組成として秤取・混合し、乾燥後200MPaで静水圧成形して得られた成形体を白金に封入し、x=2では1000℃、x=3では1100℃およびx=4では1150℃で2h焼成することによって、単一相のマイカとして得られた。ただし、Na-4-TA4(Na₄Mg₄Si₈O₂₀F₄)については、本来層間に配置するはずのNa⁺イオンの一部が八面体シートにある欠陥サイトに配置していることがNMR分析から確認され、目標とするNa-4-TA4とは異なるマイカであった。

②四面体位置および八面体位置の同形置換による構造とNa⁺イオンの位置の変化

Na-4-TA2(Na₄Mg₂Li₆Si₈O₂₀F₄)についてSiをGeに交換した結果、SiをすべてGeとしたGe置換体は合成できなかったが、8あるSiを6個までGeとしたGe6置換体までをほぼマイカ単一相として合成することができた。Na-4-TA2とそのGe置換体(Ge2, Ge4, Ge6)の格子定数(a, b, c)および底面間隔(c・sinβ)の測定値、および底面酸素間距離e_b、四面体回転角αおよび六角スペースのサイズrの計算値を表2に示す。

表2 測定した格子定数(a, b, c, β)および底面間隔(c・sinβ)、算出した底面酸素間距離e_b、四面体回転角α、八面体扁平角ψおよび六角スペースのサイズr

Sample	置換量	格子定数			底面間隔 c・sinβ/Å	底面酸素 間距離 e _b /Å	四面体 回転角 α/°	六角ス ペースの サイズ r/Å
		a/Å	b/Å	c/Å				
Na-4-TA2	x=0	5.158	9.009	9.695	9.629	2.617	6.40	1.12
Ge2	x=2	5.178	9.102	9.758	9.735	2.717	8.39	1.08
Ge4	x=4	5.273	9.129	9.921	9.862	2.7415	11.9	0.966
Ge6	x=6	5.301	9.150	9.990	9.944	2.767	14.9	0.869
Na2Ge2	x=2,y=2	5.273	9.111	9.908	9.755	2.717	7.97	1.09
Na2Ge4	x=4,y=2	5.323	9.187	10.12	9.869	2.7415	10.1	1.03
Na2Ge6	x=6,y=2	5.449	9.211	10.53	9.959	2.767	13.4	0.928
Na4Ge4	x=4,y=4	5.428	9.301	10.39	9.868	2.7415	4.73	1.21
Na4Ge6	x=6,y=4	5.517	9.325	10.54	9.871	2.767	9.94	1.05

表2に示す。Na-4-TA2の四面体位置のSiをより大きなGeに置換することで、Na-4-マイカと同様に、格子定数および底面間隔は増大したが、四面体と八面体との大きさのmissfit(四面体回転角の増大)により六角スペースは縮小した。

次に、四面体と八面体の大きさのmissfitを解消するために、四面体位置のSiをより大きなGeに置換するだけでなく、八面体位置のLiをより大きなNaに置換するNaGe両置換体(Na2Ge4, Na2Ge6, Na4Ge4, Ge4Ge6)の合成を試みた。しかし、いずれの置換体においてもマイカ単一相としては得られず、マイカの他に水溶性のNa化合物も生成した。このNaGe両置換体で生成したマイカの格子定数と底面間隔を測定し、六角スペースのサイズを計算した。その結果も表2に示す。これより、Naの導入により、生成したマイカの格子定数と底面間隔は増大し、四面体回転角は小さくなると、六角スペースは増大する傾向にあった。そして、生成したマイカは

目的のマイカでない可能性が高いが、Na₄Ge₄ 置換体で生成したマイカの六角スペースはNa-4TA2 よりも大きくなった。

Na-4-TA2、その Ge 置換体および NaGe 両置換体の ²³Na MAS-NMR スペクトルを図 8 に示す。Na-4-TA2 と Ge 置換体の NMR スペクトルに大きな違いはなく、Na⁺イオンは、層間で水和したもの (Ⅲ)、六角スペースの入口にいるもの (Ⅳ) および六角スペースの内部にいるもの (Ⅴ) に分けられた。それらと両置換体の NMR スペクトルは大きく異なり、(Ⅳ) と (Ⅴ) の Na⁺イオンはほぼなくなり、層間で水和している Na⁺イオン (Ⅱ) と (Ⅲ) のほかに水溶性 Na 化合物に起因するピーク (赤○) が現れた。そこで、両置換体を水洗 (ろ過あるいは遠心分離法) して、NMR 分析を行った。その結果を図 9 に示す。水洗してマイカ単一相になっても 20-30ppm のピークは消えず、わずかにプラス側へシフトした。これより、このピークは水溶性 Na 化合物だけに起因するのではなく、マイカ構造内の Na⁺イオンにも起因するピークと考えられる。おそらく、本来 40ppm 付近に現れる八面体位置にある Na⁺イオンのピークがマイカの構造変化によって、20-30ppm にシフトしたものと推定される。

③四ケイ素型の高電荷密度マイカのイオン交換特性

Na-4-TA2 を NH₄⁺イオンとイオン交換すると、ほとんどイオン交換できなかった。一方、四ケイ素型の Na テニオライトが NH₄⁺イオンとほぼ完全にイオン交換できた [4] ことから、高電荷密度型にすると、層間の結合力が強くなりイオン交換しにくくなるといえる。一方、Na-4-TA2 を Li⁺イオンとイオン交換すると、ほぼ完全にイオン交換することができた。これは Li⁺イオンが Na⁺イオンよりも小さいため、層間に入りやすく、いったん層間に入ると水和して層間をより広げるためと考えられる。さらに、Li⁺イオンとイオン交換した Na-4-TA2 を NH₄⁺イオンとイオン交換するとほぼ完全にイオン交換することができた。これは、層間イオンの Li⁺イオンが水和して層間を広げるため、おおきな NH₄⁺イオンが入りやすくなったためと考えられる。

次に、Na-4-TA2 および四ケイ素型マイカである Na テニオライトについて、Na-4-マイカと同様に層間の Na⁺イオンを Cs⁺イオンと交換した。Na テニオライトについて、イオン交換前後に XRD 分析を行った結果を図 10 に示す。これより、イオン交換後にマイカではない結晶の回折ピークが現れ、Cs⁺イオンとのイオン交換によってマイカが一部、変質していることがわかる。また、イオン交換後の EDS による元素分析の結果を図 11 に示す。これより、層状粒子には、Na のほか Cs も存在し、Cs は Na よりも多きことがわかる。これらより、四ケイ素型マイカは、Na-4-マイカとは異なり、マイカ層間にも Cs⁺イオンが挿入している可能性があり、Cs⁺イオンの挿入によりマイカが別の結晶へと変質する可能性が考えられる。また、Cs⁺イオンはマイカの層間だけでなく表面に吸着している可能性も考えられる。

<引用文献>

- [1] T. Kodama, M. Ueda, Y. Nakamuro, K. Shimizu, S. Komarneni, "Ultrafine Na-4-mica: Uptake of alkali and alkaline earth metal cations by ion exchange", Langmuir, 20, 4920-4925, 2004.
- [2] J. H. Kim, H.-J. Kim, M. Park, "Stabilization of alkali earth metal cations in Na-4-mica", Appl. Clay Sci., 101, 272-276, 2014.
- [3] 樽田誠一, 「ナトリウムフッ素雲母及びその合成方法」, 特願 2019-155221, 2019.
- [4] 毛見隼之介・山口朋浩・岡田友彦・樽田誠一, 「Na テニオライトからのプロトンテニオライトの調製およびそのイオン伝導」, 粘土科学, 59 [3], 60-69, 2020.
- [5] 毛見隼之介・山口朋浩・岡田友彦・樽田誠一, 「Ge 置換 Na-テニオライトのイオン伝導に与える ditrigonal hole の大きさと Na⁺イオンの位置の影響」, 粘土科学, 59[1], 18-27, 2020.
- [6] J. Kemi, T. Yamaguchi, T. Okada, S. Taruta, "Influence of negative charge distribution and location of Na⁺ ions on ionic conductivity of Na-micas", Clay Sci., 23, 31-39, 2019.
- [7] H. Koller, G. Engelhardt, A. P. M. Kentgens, J. Sauer, "23Na NMR Spectroscopy of Solids: Interpretation of Quadrupole Interaction Parameters and Chemical Shifts", J. Phys. Chem., 98, 1544-1551, 1994.
- [8] A.V. Borhade and S. G. Wakchaure, "One-Pot Synthesis, X-Ray Diffraction and MAS NMR Spectroscopic Study of Gallosilicate Nitrate Cancrinite Na₈[GaSiO₄]₆(NO₃)₄(H₂O)₆", E-Journal of Chemistry, 7(2), 369-376, 2010.

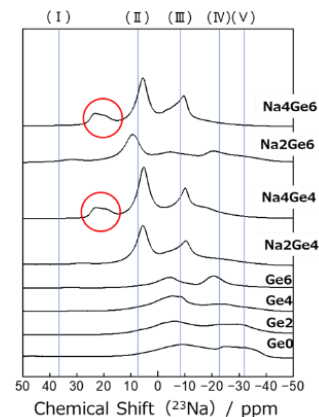


図 8 Na-4-TA2, Ge 置換体および NaGe 置換体の ²³Na MAS-NMR スペクトル

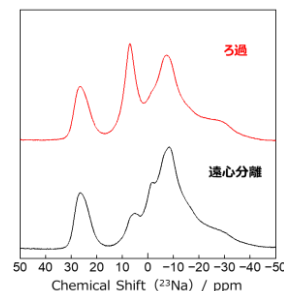


図 9 水洗した Na₄Ge₄ 置換体の ²³Na MAS-NMR スペクトル

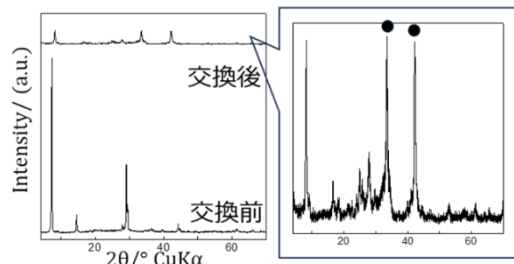
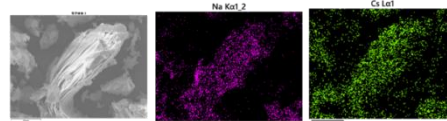


図 10 Na テニオライトの Cs⁺イオン交換後の XRD パターン ● : マイカではない結晶の回折ピーク



元素	重量 %	質量 %	原子数濃度 %
Na	1.92	0.09	1.53
Cs	9.33	0.25	1.28

図 11 Na テニオライトの Cs⁺イオン交換後の EDS による元素分析

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Seiichi Taruta, Tomohiro Inoue, Shoya Miyake, Ayana Tsubata, Junnosuke Kemi	4. 巻 229
2. 論文標題 Synthesis and ionic conductivity of novel high charged tetrasilic type micas	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Applied Clay Science	6. 最初と最後の頁 106670
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 —

1. 著者名 樽田誠一	4. 巻 49
2. 論文標題 雲母材料の合成と機能化	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 セラミックデータブック 2021/22	6. 最初と最後の頁 74-77
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 —

1. 著者名 Seiichi Taruta, Koji Matsuyama, Kouichi Nozaki	4. 巻 49
2. 論文標題 Antimicrobial and mechanical properties of silver ion-exchanged transparent lithium-mica glass-ceramics	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Ceramics International	6. 最初と最後の頁 15959-15968
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 —

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 峰松治生, 樽田誠一	
2. 発表標題 Na-4-マイカの四面体位置の同形置換がDitrigonal holeのサイズおよび層間Na+イオンの位置に与える影響	
3. 学会等名 日本セラミックス協会2023年年会	
4. 発表年 2023年	

1. 発表者名 高橋季暉, 樽田誠一
2. 発表標題 透明なリチウムマイカ結晶化ガラスのCu ⁺ イオン交換およびイオン交換体の性質
3. 学会等名 第 38 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高野鉄平, 菊地理佳, 樽田誠一
2. 発表標題 フルオロアパタイト/Naマイカ複合体の作製とイオン交換
3. 学会等名 日本セラミックス協会第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 峰松治生, 樽田誠一
2. 発表標題 Na-4-マイカの四配位位置および六配位位置の同形置換によるDitrigonal holeのサイズ変化
3. 学会等名 第65回粘土科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山地翔大, 山上朋彦, 山口朋浩, 樽田誠一
2. 発表標題 異なる熔融塩を用いたイオン交換によるジルコニア/Na-4-マイカ複合体の化学強化
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松山貢士，野崎功一，樽田誠一
2. 発表標題 透明なリチウムマイカ結晶化ガラスのAg+イオン交換およびイオン交換体の抗菌性
3. 学会等名 第37回日本セラミックス協会関東支部研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 三宅翔也，樽田誠一
2. 発表標題 高電荷密度型Naテニオライトのイオン交換とイオン交換体の加熱変化
3. 学会等名 第64回粘土科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松山 貢士，野崎功一，樽田誠一
2. 発表標題 透明なリチウムマイカ結晶化ガラスのAg+イオン交換 およびイオン交換体の性質
3. 学会等名 日本セラミックス協会2022年年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 蜜田寧々，樽田誠一
2. 発表標題 層電荷の異なる四ケイ素型Naマイカの構造と膨潤能
3. 学会等名 日本セラミックス協会2024年年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 峰松治生, 樽田誠一
2. 発表標題 Na-4-マイカの四面体位置の同形置換がDitrigonal holeのサイズ、層間Na+イオンの位置および膨潤性に与える影響
3. 学会等名 第39回日本セラミックス協会関東支部研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 池山 匠 , 樽田誠一
2. 発表標題 四ケイ素型高電荷密度マイカの四面体位置と八面体位置の同時同形置換による構造変化
3. 学会等名 第66回粘土科学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 鈴木 魁, 樽田誠一
2. 発表標題 四ケイ素型高電荷密度マイカのNH4+イオン交換およびイオン交換体の加熱変化
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第5回資源・環境関連材料部会討論会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

—

6. 研究組織			
	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------