

内 1-30

早稲田大学大学院理工学研究科

# 博 士 論 文 概 要

## 論 文 題 目

Preparation of Layered Double Hydroxides  
and Their Properties

層状複水酸化物の合成とその性質

申 請 者

朴 仁龍

IN YONG PARK

応用化学専攻  
無機材料化学研究

平成元年 12 月

層状複水酸化物はハイドロタルサイト（以下H Tと略す）様化合物とも呼ばれ、 $\text{CdI}_2$ 型構造を持つ二価金属水酸化物を基本として三価金属が一部置換し正に荷電した水酸化物層と電荷の補償のための層間アニオンと水分子による中間層からなっている。二価-三価金属の組合せにより種々の化合物が得られる。層状複水酸化物は陽イオン交換体の粘土鉱物とは異なって陰イオン交換体であり、触媒、制酸剤、吸着剤などに研究・応用され注目を浴びている。層状複水酸化物に関する研究は Mg-Al系を中心として無機イオン交換だけでなく、種々の有機アニオンのインターカレーションにより有機層間化合物の合成も知られている。しかしながら、二価-三価金属の組合せの違いによる三価金属の固溶範囲の相異の検討や、新しい合成法の開発、更に有機層間化合物の合成法や機能有機物質の取り込みによるホストゲスト機能発現の有無等未知の領域が多く残されている。これら有機層間化合物の合成は主にイオン交換法が用いられているが、一部直接合成も行われ、ある種のアニオン系では直接合成の方がより効果的である事が見いだされた。

本研究では、このような背景に基づき、Mg-Al系以外の種々の系の層状複水酸化物の合成とそれらの無機イオン交換、熱的性質などを調べると共に、Mg-Al系に関しては従来あまり研究されていない有機アニオンを取り上げ、イオン交換または直接合成により新しい有機層間化合物の合成の探索を目的とした。

本論文は6章で構成されている。第1章は本研究の意義と目的を明らかにした。第2章は共沈法による種々の層状複水酸化物の合成について述べ、第3章では金属錯体溶液からの合成の試みを論じた。第4章は一個及び二価有機アニオンを用いイオン交換及び直接合成により無機-有機複合体の合成、及びアクリル酸については層間での重合も試み、それらの成果をまとめた。また、第5章は機能性有機アニオンとの層間化合物の合成について述べた。第6章でそれらを総括した。

第1章では、研究の背景、層状複水酸化物の構造、合成法、及びインターカレーションについての従来の研究をまとめながら、それらの問題点も明らかにし、本研究の意義と目的を明確にした。

第2章では、従来あまり明らかにされていない Co-Al、Zn-Al、Cu-Al系複水酸化物を共沈法により合成し、イオン交換性、熱的性質などについて検討した。Co-Al系、Zn-Al系共にH T類に帰属できるものが得られた。Co-Al系のAlの固溶範囲は20-32%であり、水酸化物層の原子配列モデルにより得られた理論値（約20-33%）とよく一致した。また、塩素とのイオン交換では、イオンの大きさに応じた基本層間隔を持つ化合物が得られた。Zn-Al系もCo-Al系と同様に固溶範囲を求めたが、基本層間隔が組成比 $\text{Al}/(\text{Zn}+\text{Al})$ に対し反比例はするものの、Vegard則には従わなかった。しかし、イオン交換性、熱的性質については両系とも類似の結果が得られた。一方、Cu-Al系はH T類と類似のXRDパターンを示し、見掛け上の均一なものが得られたが、他のH T類とはかなり高い $\text{Al}/(\text{Cu}+\text{Al})$ 領域で得られた。H T類では炭酸イオンが最もイオン選択性が高いとされているが、この系

は大気中で合成を行っても炭酸イオンは取り込まなかった。一方、塩素とのイオン交換により一部他の物質に変わるが、イオン交換ができる事や層間水の脱離により層間隔が縮小する事などから層状構造を持っていると思われる。以上のように Cu-Al系は他の系とはかなり異なる性質を示す事が分かった。これは  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  が他の二価金属水酸化物とは異なって $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$ と類似の構造を取るためであると思われる。従って、Cu-Al系はH T類に帰属できない事が分かった。

第3章では、二価金属のアンミン錯体溶液からNi-Al、Zn-Al、Cu-Al系の層状複水酸化物を合成した結果について述べた。Ni-Al、Zn-Al系共に共沈法により合成されたものと同様なX線回折パターンを示した。Ni-Al系は共沈法により合成された Co-Al系と同様に固溶範囲では基本層間隔とAl比は反比例関係を示し、この関係から求めた固溶範囲は19-33%であった。一方、Cu-Al系もH T類と類似なXRDパターンを示したが、 $2\theta > 30^\circ$ のピークはアニオン交換によっても変化がなかった。また、この化合物は板状構造を示すが、SEM観察によりH T類とは形態が著しく異なる事が分かった。以上の事から錯体から合成した Cu-Al系も共沈法によるものと同様にH T類化合物に帰属はできないものの、層状構造である事が分かった。この化合物も種々のアニオンとの交換により得られた基本層間隔は Mg-Al系とほぼ同じであった。

第4章では、Mg-Al系を用い、種々の有機アニオンのインターカレーションについて調べた。層間陰イオンとして $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ を含むいわゆる硝酸型、塩素型、及び炭酸型複水酸化物からアクリル酸の濃度を変化させながらイオン交換を試みた。その結果、硝酸型はいずれも交換性を示し、濃度が高いほど再現性が高かった。塩素型は低い濃度では交換性を示せず、かなり高い濃度では一部イオン交換ができ硝酸型と同様な基本層間隔13.8Åを示した。炭酸型は全くイオン交換性を示さなかった。これらの結果より、出発物質の層間アニオンの種類がアクリル酸型層間化合物の生成に大きく影響を及ぼす事が分かった。硝酸型から得られたアクリル酸型層間化合物を重合開始剤存在下で $80^\circ\text{C}$ で乾燥・重合し、XRD、IR、DTA、NMRで層間重合を確認した。次に、Alアルコキシド-MgCl<sub>2</sub>系からジカルボン酸系有機層間化合物を直接合成し、塩素型からのイオン交換による生成物と比較した。この系から得られた複水酸化物も共沈法によるものと同様なXRDパターンと $^{27}\text{Al}$ -MASNMRにより水酸化物層Alが六配位を示す事や、IR、DTAなども同様であることなどから合成が確認された。直接合成による層間化合物の基本層間隔はイオンの大きさから予想される値よりは少し小さいものの炭素鎖の長さの増加に伴い増加した。一方、イオン交換による生成物は炭素鎖が短いもの程交換量は大きくなるが、基本層間隔はほとんど広がらなかった。従って、ジカルボン酸系の層間化合物の合成には直接法が適しており、アルコキシド系は有機溶媒を用いるため水に難溶性のアニオン種の層間化合物の合成に適した方法である事が分かった。また、有機種としてフマル酸を選び、二価と三価カチオン比の異なる層間化合物

を直接合成した。格子定数と $Al/(Mg+Al)$ 比との関係から水酸化物層の電荷密度は $Al$ 置換量とほぼ比例関係を示し、 $Al$ 量の増加に伴い層間化合物の基本面間隔も徐々に増加する事が期待されたが、 $8\text{\AA}$ と $12\text{\AA}$ 層だけが存在し、 $Al/(Mg+Al)$ 比が30%前後を限界域としてそれ以下では $8\text{\AA}$ 層が、以上では $12\text{\AA}$ 層が現れた。

第5章では、有機ゲスト種として色素とポルフィリンを用いた層間化合物の合成について述べた。色素としてはindigo carmine (二価、ICと略す)と new coccine (三価、NCと略す)を用い、 $Al$ と $Mg$ の硝酸塩との混合溶液から層間化合物を直接合成した。比較のために硝酸型、塩素型、及び炭酸型を出発物質に用いイオン交換も行った。直接合成及びイオン交換のいずれの場合も同様な生成物が得られた。基本面間隔と色素のサイズ、層の電荷密度等から、層間のICイオンは分子面が水酸化物層に垂直に配向していると考えられた。一方、NCの場合、未洗浄試料では色素分子面が層に垂直に配向していると考えられたが、洗浄による基本面間隔の変化は層間NCイオンの配向に変化が生じた事を示した。直接合成により得られた生成物の元素分析では $Al$ 含有量からの計算値にほぼ一致し、IRでも炭酸イオンの存在は観察できなかった。硝酸及び塩素型からのイオン交換ではイオン交換容量にほぼ対応する量が交換できた。しかし、出発物質に含まれた炭酸は交換できなかったため有機含有量は直接合成したものよりは少なかった。色素イオンが大きいにもかかわらず塩素型を出発物質に用いた場合でもアクリル酸とは異なって反応性が高かった。これらの結果よりイオン交換ではイオンの大きさよりもイオンの価数などによるイオン選択性または安定性の違いによって反応が支配されると思われる。一方、ポルフィリンの層間化合物は塩素型を出発物質に用いイオン交換によって合成した。生成物のX線回折分析による基本面間隔の増加や、IR, UV,  $^{27}Al$ -MASNMR, 元素分析などの結果によりインターカレーションを確認した。基本面間隔、イオンの大きさ、有機含有量、電荷密度などの関係から分子面が水酸化物層に垂直に配向していると推定した。色素、ポルフィリン共に $^{27}Al$ -MASNMRで六配位の $Al$ 原子の存在を示し、アニオンの大きさ、種類などが複水酸化物の層の形成にあまり影響しない事が分かった。

第4章、第5章の結果より層間化合物の合成時に出発物質同士が不溶性の化合物を形成しなければ、複水酸化物における層間化合物の合成には直接合成法がイオン交換法より効果的である事が明かとなった。

第6章では、本研究で得られた結果について総括した。また機能材料として更に展開を図る上での将来展望についてもまとめた。

以上の結果より、 $Mg-Al$ 系以外の種々の層状複水酸化物の合成とその固溶範囲を明らかにすると共に、金属アンミン錯体を用いる合成法の有効性を示した。また、無機有機積層化合物の合成を従来報告のない種々の有機分子で行うと共に、その合成法として直接合成の有効性を明らかにし、層間化合物の合成方法の開発への新しい指針を得る事ができた。