

ポリヒドロキシ Al 錯体水溶液を Al 源とする有機アニオン-MgAl 系層状複水酸化物 (LDH) 複合体の合成

(信州大院総合理工¹・信州大工²)○滝波 千紘¹・山口 朋浩²・樽田 誠一²

Synthesis of organic anion-MgAl layered double hydroxide composites using polyhydroxoaluminum solution as an Al source

(¹Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, ²Faculty of Engineering, Shinshu University) ○Chihiro Takinami¹, Tomohiro Yamaguchi², Seiichi Taruta²

Organic anion-MgAl layered double hydroxide (LDH) composites were synthesized by a one-step reaction using a polyhydroxoaluminum solution as an Al source. The effects of the Mg/Al ratio in the starting solutions, as well as the species and amount of organic species, on the formation of the LDH composites were investigated. Under lower Mg/Al ratios, organic anions were preferentially intercalated into the interlayer of LDH even with smaller amounts of organic additives, increasing interlayer distance of the LDH composites. Organic anions with higher charge, such as citrate ion, were readily intercalated into the interlayer of LDH.

Keywords: Polyhydroxoaluminum solution, LDH composites, Intercalation, Citrate anion, Interlayer distance

層状複水酸化物 (LDH) は、正の電荷を持つ層と層電荷を補償する層間アニオンからなり、陰イオン交換能を有する。LDH をホストとしてその層間に有機物を導入することにより、LDH の層間距離の拡大や特定の吸着物質との相互作用を制御することも可能である。本研究では、ポリヒドロキシ Al 錯体 (PHA) 水溶液を出発原料として、有機アニオンの共存下で尿素を用いる均一沈殿法を利用して、層間距離が拡大した MgAl 系 LDH 複合体を一段階で合成した。原料 Mg/Al 比と添加有機種および添加量が、LDH 複合体の生成に及ぼす影響を調べた。

PHA 水溶液 ($[Al^{3+}] = 0.625M$) に、 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (Mg/Al=3, 2 または 1) と尿素 (尿素/Al=2) をそれぞれ加えた。この混合溶液に、有機種としてクエン酸三 Na (TC) またはリンゴ酸二 Na (DM) またはグリコール酸 Na (SG) (有機種/Al=0~2.0) を添加し、約 100 °C で 24 時間還流した。還流により生じた固相成分を、蒸留水で洗浄して 60°C で 48 時間乾燥させ、白色の生成物を得た。これらの試料を XRD や TG-DTA 等で分析評価した。

生成物の XRD パターンを比較したところ、Mg/Al 比を低下させるにつれて、より少ない有機種添加量で LDH の 003 回折線が低角側にシフトしてブロードな回折線を与え、層間距離が拡大した LDH 複合体が生成することが分かった。本実験条件の pH 下では、反応溶液中で TC は三価、DM は二価、SG は一価のアニオンとして存在していると考えられる。実験結果から、価数が大きい TC イオン > DM イオン > SG イオンの順で、より少ない添加量で LDH の層間に挿入されやすいことが分かった。有機種を添加して作製した試料の TG-DTA 曲線には、約 430°C 付近に重量減少を伴う発熱ピークが観測された。この発熱ピークは、有機種を添加していない試料では生じないことから、LDH 層間に取り込まれた有機アニオンの燃焼・脱離に起因するものと考えられる。この温度付近における重量減少量は、LDH 層間に取り込まれた有機アニオンの量を反映すると考えると、TC イオン > DM イオン > SG イオンの順に層電荷に占める有機アニオンの割合が大きいことが分かった。