

ハイドロタルサイト様化合物中の陰イオン周辺の水分子の配位状態

日大生産工(院) ○小佐野 雄平
日大生産工 田中 智・町長 治

【緒言】

現在、医療用制酸剤、イオン交換体、触媒等として応用が期待されているハイドロタルサイト(以下、HT と記す)は、層状複水酸化物(以下、LDH と記す)の一種である。HT の一般式は、 $[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2][An^{-x/n} \cdot yH_2O]$ で表され、 $Mg(OH)_2$ を基本骨格とするホスト層と炭酸イオンおよび水分子からなるゲスト層が積層した構造を有する。ここで、 An^{-} は CO_3^{2-} 、 Cl^{-} 、 SO_4^{2-} などの陰イオンであり、HT のゲスト層には種々の陰イオンがインターカレーションされる。HT の合成、性質、利用などの基礎研究は、1960 年代後半から宮田ら^{1)~3)}を中心に行われた。これらの報告の中で、HT の構造柔軟性を利用し、HT の新しい応用を実現するための特異的な HT の性質を以下に示す。

HT の層間に 1 種類の陰イオンをインターカレーションした場合、HT の中間層の厚さとイオンの大きさは概ね一致する^{1), 2)}。また、層間に炭酸イオンがインターカレーションされた炭酸型 HT を合成する際の Mg/Al 原料仕込みの配合モル比(以後、配合比と記す)を変化させた場合、配合比に応じて得られた HT の結晶構造(格子定数 a , c)は変化する³⁾。これは、配合比に対応して、HT 中のホスト層の化学組成(金属イオンの電荷の割合)が変化することで、ゲスト層にインターカレーションされる陰イオン(ゲスト種)量が変化することに原因する。換言すれば、HT の合成条件を変化させることで、HT 層間内のゲスト種に働く相互作用の程

度を制御できることになる。このことを応用して、HT の層間にインターカレーションされた化学種の幾何学的大きさ(イオン半径、水和イオン半径)の評価が期待できる。

本研究は、ホスト層の陰イオンとして Cl^{-} を含む HT(以後、CI 型 HT 記す)の層間に含まれる陰イオンと水分子の配位状態を検討することを目的とする。そのためには、CI 型 HT の結晶構造と化学組成の双方を知ることが必須となる。本報告では、CI 型 HT の単一相の生成条件を検討した結果について報告する。

【実験方法】

CI 型 HT の単一相の合成原料として、関東化学特級試薬 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 、和光純薬特級試薬 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 、和光純薬試薬特級の $NaOH$ を用いた。 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ と $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ を所定温度(25~55℃)、所定配合比(2.5 から 20)の条件で、 $NaOH$ 水溶液を pH10 になるように加え 1 時間カクハンした。反応後の懸濁液を吸引ろ過して得た固相はシリカゲルの入ったデシケーター内で 2 日間乾燥させた。得られた生成物は粉末 X 線回折法(以下、XRD と記す)により結晶相の同定を行った。この際、CI 型 HT の生成が確認された場合、CI 型 HT の格子定数 a , c の算出を行った。格子定数の算出に用いた回折線は(003)、(006)、(009)、(110)である。

【結果及び考察】

CI 型 HT の単一相の生成条件の検討結果を以下に示す．実験を行った範囲での CI 型 HT の格子定数 a , c を図 1 に示す．図 1 中，配合比 2.5 ~ 4.5 の条件で CI 型 HT 単一相が確認された．このとき，配合比の増加に伴い格子定数 a , c はともに増加した．これは，配合比の増加に伴い，Mg 成分の多いホスト層が形成されることでホスト層とゲスト層の間に働く相互作用が弱くなるために CI 型 HT の層間距離が増加したことが考えられる．図 1 中，配合比 4.5 以上の条件において CI 型 HT と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の混合物が確認された．このとき，配合比の増加に伴い CI 型 HT の格子定数 a , c は緩やかに増加した．CI 型 HT と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の共存が，CI 型 HT の格子定数 a , c に与える影響について以下に考察する．各配合比における，(003) 面の CI 型 HT の回折強度と(001)面の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の回折線強度を図 2 に示す．図 2 中，配合比 4.5 以上の条件で $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の回折線強度の増加に伴い，CI 型 HT の回折線強度が減少する傾向を示した．この際， $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の回折線強度の増加は，CI 型 HT の結晶性の低下を示し，図 1 の CI 型 HT の格子定数 a , c の減少に対応した．これは，カクハン 1 時間の熟成時間において，過剰な Mg が $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と CI 型 HT 間で拡散していると考えられる．つまり， $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と CI 型 HT の結晶状態が安定でないため，更なる熟成時間の検討が必要である．

今後，CI 型 HT の結晶構造と化学組成の双方を知る上で，安定な CI 型 HT の生成条件の必要がある．

【参考文献】

- 1) S.Miyata, *Clays and Clay Minerals*, 23(1975)369-375 .
- 2) S.Miyata, *Clays and Clay Minerals*, 26(1978)441-447 .
- 3) S.Miyata, *Clays and Clay Minerals*, 28(1980)50-56 .

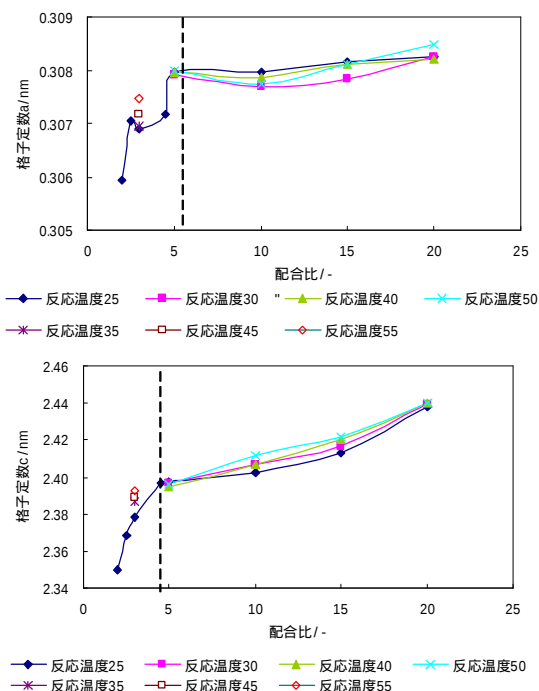


図 1 各配合比において得られた CI 型 HT の格子定数 a , c

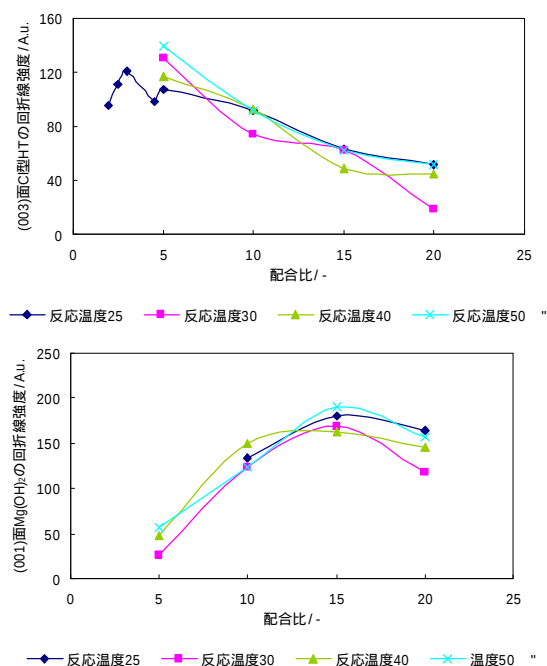


図 2 各配合比における生成物の回折線強度の変化