

ハイドロタルサイト様化合物の結晶構造に及ぼすホスト層電荷の影響

日大生産工(院) ○小佐野 雄平
日大生産工 田中 智・町長 治

【緒言】

粘土鉱物の大部分を構成する層状複水酸化物(以下, LDH と記す)は, テイラーメイド可能な無機/有機ハイブリット材料の基盤物質として期待されている. 代表的な LDH であるハイドロタルサイトと同形の基本構造を有する化合物はハイドロタルサイト様化合物(以下, HTLC と記す)と呼ばれ, その一般式は $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2][\text{An}^{-x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}]$ で表される. HTLC は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を基本骨格とするホスト層と陰イオンおよび水分子からなるゲスト層の積層構造を有する.

HTLC の層間の水分子の量について, Cavani¹⁾らは HTLC の水分子量(y)が $y=1-Nx/n$ の経験式で求められることを示した. ここで, N は陰イオンによって占められるサイト数, n は陰イオンの電荷, x は $\text{Al}/(\text{Mg}+\text{Al})$ 比である. 無機/有機ハイブリット材料中のゲスト種の配向状態に水分子が関わっていることが予想されるが, その詳細は明らかになっていない. HTLC のゲスト層内の水分子の役割を明らかにすることは, HTLC と機能性ゲスト種を複合化・配向することで発現する機能の制御方法の開発に貢献する. 本研究では, HTLC 中の水分子の量とゲスト層の陰イオンと水分子の相互作用を明らかにするためのモデル化合物として, ゲスト層中にイオン形状の異方性がない塩化物イオンを含む HTLC(以下, CI 型 HT と記す)を合成し, ホスト層電荷の変化が及ぼす HTLC の結晶構造の影響について検討した.

【実験方法】

CI 型 HT の合成は共沈法²⁾により行った. 出発原料として関東化学特級試薬 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 和光純薬特級試薬 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 和光純薬試薬特級の NaOH を用いた. 1.0M MgCl_2 溶液と 1.0M AlCl_3 溶液を所定配合比 ($\text{Mg}/\text{Al}=2\sim5$; 以下, Mg/Al 比と記す)で混合した溶液を 55°C に保ちながら, 1.0M NaOH 溶液をゆっくり加えて pH10 に調整した後, 懸濁液を 24 時間かくはんした. 反応後の懸濁液を吸引ろ過, 洗浄後, 生成物をシリカゲルの入ったデシケーター中, 室温で 24 時間乾燥した. 得られた生成物は粉末 X 線回折(以下, XRD と記す), フーリエ変換型赤外線吸収スペクトル(以下, FT-IR と記す), 蛍光 X 線分析(以下, XRF と記す), 熱重量-示差熱分析(以下, TG-DTA と記す)により評価した.

CI 型 HT の生成が確認された場合, CI 型 HT の格子定数 a , c (六方晶系)を Si 内部標準法により求めた. すなわち, CI 型 HT の格子定数は(003), (006), (009), (110)面の面間隔を次式に代入して算出した.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

ここで, d は面間隔, h , k , l はミラー指数, a , c は格子定数である.

【結果及び考察】

各条件で得られた生成物の XRD パターンを図 1, FT-IR スペクトルを図 2 に示す. 図 1 中の全ての条件において HT³⁾と相似形の底面配向型回折線の回折線が確認された. また, XRF, IR の結果からほぼ純粋な CI 型 HT の単一相の生成条件は Mg/Al 比 =2.5~4.0 であった.

CI 型 HT の単一相の格子定数 a , c を求めた結果, Mg/Al 比の増加に伴い格子定数 a は 0.3069nm から 0.3076nm, 格子定数 c は 2.346nm から 2.408nm へと, ともに増加する傾向を示した. Mg/Al 比の増加に伴う CI 型 HT の格子定数の増加は CI 型 HT のゲスト層中の塩化物イオンの取り込み量の減少と水分子量の増加によることが考えられる. このことは, Cavani らが示した HTLC の Al/(Mg+Al)比に対する水分子量の関係式と対応する. さらに, 図 2 中の 3500cm^{-1} 付近の水分子の伸縮振動のスペクトル変化から, Mg/Al 比の増加に伴い CI 型 HT 中の水分子量が増加していること, 水分子と宿主層または水分子とゲスト層間の相互作用力が変化していることが考えられる.

以上の結果から, HTLC の宿主層電荷 (Mg/Al 比) を大きくすることで, ホスト層とゲスト層に働く静電気力は小さくなり, HTLC の格子定数 a , c (単位胞) は大きくなる. この際, HTLC 単位胞中のゲスト層の陰イオン量は減少し, 水分子量は増加する. このことから, HTLC の宿主層電荷に直接作用しない双極子を有する水分子間の相互作用が HTLC の結晶構造に影響を及ぼすと考えられる.

【参考文献】

- 1) F.Cavani, F.Trifirò, A.Vaccari, *Catalysis Today*, **11**(1991) p.173-301
- 2) S.Miyata, *Clays and Clay Minerals*, **28**(1980) p.50-56
- 3) JCPDS No.22-700, $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

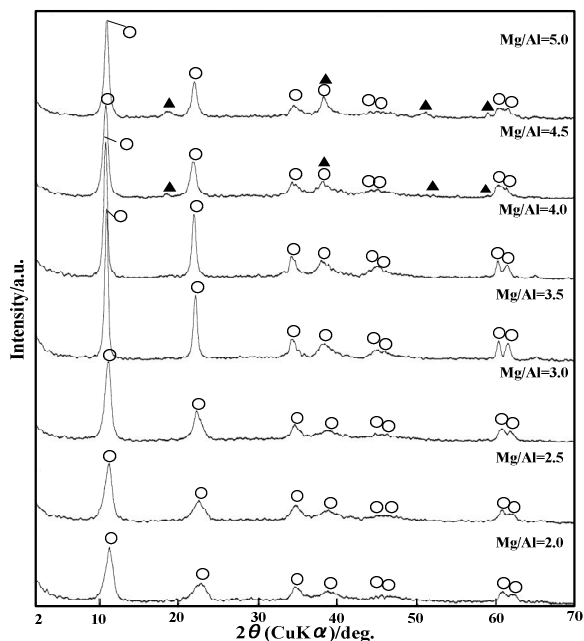


図1 各Mg/Al比で得られた生成物のXRDパターン
○:CI型HT ▲:Mg(OH)₂

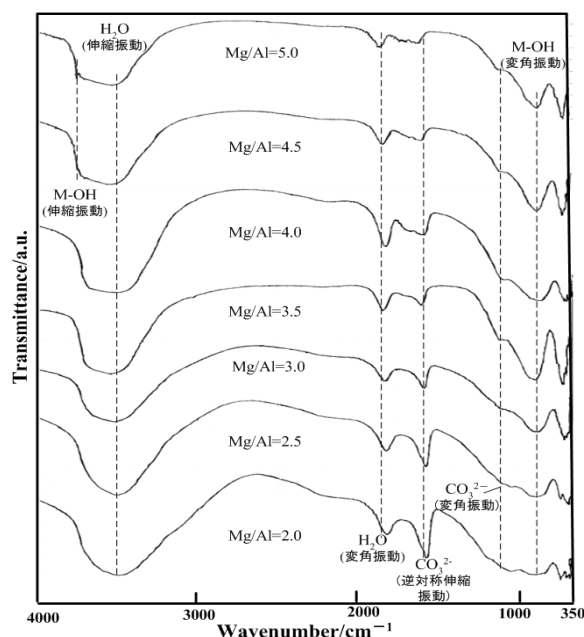


図2 各Mg/Al比で得られた生成物のFT-IRスペクトル