

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24510115

研究課題名(和文)ハイブリッドゲルによる新規陰イオン吸着剤の開発

研究課題名(英文)Synthesis of nanocomposite hybrid hydrogels as a new type of anion adsorbents

研究代表者

日比野 俊行(Hibino, Toshiyuki)

独立行政法人産業技術総合研究所・環境管理研究部門・研究グループ長

研究者番号：70357846

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：剥離させた層状複水酸化物(LDH)を孤立したナノプレート状態で、アガロースゲル内に均一に分散させたハイブリッドゲルを合成し、陰イオン吸着特性を検討した。粉体でのLDHと比較して、外表面が増加したことによる特殊な吸着はみられなかったが、未乾燥ゲルでも乾燥ゲルでもハイブリッドゲル内のLDHへのアクセスは良好であることがわかった。また、酸濃度をコントロールしての再生処理では、結晶性の低いLDHほど酸による溶解損失が多くなることが分かった。

研究成果の概要(英文)：Nanocomposite hybrid hydrogels, in which delaminated LDH sheets were uniformly dispersed as isolated nanoplates, were synthesized, and their adsorption abilities for anions was evaluated. Compared with powdery LDH, any particular absorption behavior due to large external surface area was not observed, but accessibility to LDH in the hybrid gels was found to be good either in undried or dried form. In terms of reactivation by using acids in controlled manners, it was found that loss of low-crystallinity LDH by dissolving was greater than that of high-crystallinity LDH.

研究分野：化学

キーワード：層状複水酸化物 ハイドロタルサイト ハイブリッドゲル ナノコンポジットゲル イオン交換 吸着

1. 研究開始当初の背景

層状複水酸化物 (LDH: Layered Double Hydroxide) は、 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2][A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O]$ で一般的に表される一群の化合物で、3 価金属が 2 価金属と置換した分だけ金属水酸化層が正に帯電しており、それらの層同士の間 (層間) には交換可能な陰イオンと層間水が存在している。基本的な構造の変化を伴わずに陰イオンが交換する特性を持っており、陰イオン交換体として様々な検討が行われてきた。イオン交換の検討は、これらバインダーを用いて造粒する場合もあるが、基本的には粉体そのものを用いて行われてきた。

一方、LDH は層剥離が可能であることが明らかになり、2000 年以降、様々な検討が行われている。層間陰イオンに有機溶媒と親和性の高い有機陰イオンを挿入することによって LDH の層剥離が行われていたなかで、Hibino ら (J. Mater. Chem., 2005, Vol. 15, pp. 653-656.) は、初めて水を媒質として LDH の層剥離を起こさせることに成功した。層剥離した LDH は 1-2nm という薄さのナノシートで、凝集体である粉体の LDH とは、形態において全く異なるものである。

ナノシートでの LDH は、金属水酸化物層が 1 枚ずつばらばらになった状態なので、層間に陰イオンが入るといよりは、LDH ナノプレートの外表面に吸着する反応が優勢と考えられる。このため、粉体としての LDH における、陰イオンの層間への浸入による陰イオン交換とは異なる特性を示すことが考えられ、興味深い特性の発現が期待された。

2. 研究の目的

高分子ゲルであるアガロースゲルをマトリックスとして、重量比で LDH : アガロース = 1 : 1 までは LDH がナノプレート状態でアガロース網目内に分散できることを確認し、報告した (Hibino, T., 2010, Appl. Clay Sci., Vol. 50, pp. 282-287.) が、本検討では、これを発展させ、アガロース - LDH 複合体ゲルの配合、複合化の方法の改良を行いつつ、陰イオン吸着特性を評価する。陰イオン吸着については少なくとも、フッ素、ホウ素、窒素が水質汚濁防止法で規制値を下回る吸着性能の発現を目指す。さらに、再生・繰返し使用のための最適条件を検討する。また、機械的強度の向上・耐久性向上を目指して、マクロポアを有する多孔体に液状状態でのアガロース - LDH 複合体前駆体を含浸させるなどの複合も試みる。輸送のためには乾燥させることが望ましいが、乾燥後の吸着特性、並びに、乾燥による空隙の喪失によって、徐放性を発現するのか否かの確認も併せて検討する。

3. 研究の方法

(1) ハイブリッドゲルの吸着特性

ハイブリッドゲルの作製

NaOH 水溶液により徐々に pH を所定の値まで上げていく共沈法によって、Mg-Al-乳酸

系 LDH (pH=10) 及び Zn-Al-乳酸・重炭酸系 LDH (pH=8) を合成し、水洗後直ちに水中に分散させた。後者において乳酸イオンのほかに重炭酸イオンを添加したのは、過去の検討 (Hibino, T., (2011) Appl. Clay Sci., Vol. 54, pp. 83-89) において示されたように、Zn-Al 系 LDH では重炭酸イオンを添加することによって剥離が容易になるからである。懸濁液は、初めは不透明であったが、数日放置しておく、ほぼ透明なコロイド溶液となった。既知少量を乾燥させて、LDH コロイド溶液中の LDH 量を求めた。当初は水浴 95 でアガロースを水に溶かした後、必要量の LDH コロイド溶液を添加し、蒸発で失われた分の水を補充後に冷却・固化させてハイブリッドゲルを得た。Mg-Al-乳酸系 LDH において LDH 含有量を変化させて調整したハイブリッドゲル作製においては、作製方法を改良して簡便化させた (改良法 1)。すなわち、必要量の LDH コロイド溶液、アガロース及び水を混ぜた後、沸騰させてアガロースを溶かし、同じく蒸発によって失われた水を加えてから放冷してゲル化させた。いずれのハイブリッドゲルにおいてもアガロース量はゲル全体の 1% になるように調整し、吸着検討までは水中に保存した。ハイブリッドゲルは、初期においては、最短辺が 10mm 以下になるように切断していたが、専用の治具を作製してからは、各辺が約 3mm の立方体になるように切断してから用いた。

吸着検討 (Mg 系及び Zn 系 LDH の比較)

Mg-Al-乳酸系 LDH または Zn-Al-乳酸・重炭酸系 LDH を含有 (LDH:アガロース=1:1) するハイブリッドゲルでの陰イオン吸着量は、粉体の LDH と同様、24h 以内には、ほぼ平衡に達して一定値となっていた。5mM の Na_2SO_4 溶液に硝酸を加えて、初期 pH を 2 から 6 の間で調整した溶液を用意した。Mg-Al 系 LDH と Zn-Al 系 LDH を用いたハイブリッドゲル 2g を上記のように細かく切断した後、作製した溶液 8mL にそれぞれ 25、48h 浸して、吸着性能と耐酸性を検討した。

吸着検討 (LDH 含有量の影響)

重量比で LDH : アガロースを 25:100 から 200:100 まで変化させて、Mg-Al-乳酸系 LDH を含有するハイブリッドゲルを作製した。比較としてのアガロースゲルも作製した。ゲルはいずれも 1 辺が約 3mm の立方体に切断した。吸着検討直前に、ゲル中の水の量も考慮し、処理において酢酸 0.015M、酢酸 Na 0.085M、NaCl 1M になるように調整した (酢酸 - 酢酸 Na) / NaCl 水溶液を加えて、25、24h 処理した後、洗浄のため、水に浸して余分な塩を抜く操作を 5 回繰り返した。これにより、ゲル内の LDH を Cl 型とするとともに保存中にコンタミネーションした炭酸イオンの除去 (Iyi, N. and Sasaki, T. (2008) J. Colloid

Interface Sci., Vol. 322, pp. 237-245)も行った。吸着比較用 LDH 粉末は、LDH コロイド溶液から水を蒸発させ、剥離した LDH シートを再積層させたものを用意した。乾燥後、LDH はメノウ乳鉢で粉碎し、LDH 粉末とした。再積層した LDH も (酢酸 - 酢酸 Na) /NaCl 水溶液で同様に処理した。吸着試験は、バッチ式で行った。所定濃度に調整した Na_2SO_4 , Na_2HPO_4 及び NaI をサンプルに加え、密封容器に入れた。恒温水槽により 25 に保ち、時々手で攪拌を行った。吸着量は、フィルターで処理液を濾過後、対照実験との差をイオンクロマトグラフィーで測定して求めた。

(2) 繰返しイオン交換

脱炭酸処理における結晶性の影響

高分子ゲル - LDH 複合体の陰イオン吸着剤・繰返し使用を想定して、LDH での繰返し処理検討を行った。まず、炭酸イオンを含有する CO_3 型 LDH を合成し、脱炭酸と同時に目的イオン (本検討では塩化物イオン) と交換する方法で処理した。脱炭酸処理は、文献 (Iyi, N. and Sasaki, T. (2008) J. Colloid Interface Sci., Vol. 322, pp. 237-245.; Iyi, N. et al. (2011) Appl. Clay Sci., Vol. 54, pp. 132-137.) での方法を幾分修正した方法を用いた。得られた LDH を、 Na_2CO_3 水溶液で処理して塩化物イオンを炭酸イオンで交換して脱着し、その後、上記の脱炭酸の方法で再び塩化物イオンを含有させるという処理を繰り返した (図 1)。脱炭酸処理には、酢酸緩衝液に NaCl を加えた水溶液 (A 液) と HCl 水溶液をエタノールで希釈した液 (B 液) を用いて比較した。文献においては、高結晶性炭酸型 LDH で、かつ酸の量が適正範囲であれば、酸による溶解減量がほぼなく、炭酸イオンから塩化物イオンへの 100% 近い交換が報告されているが、ハイブリッドゲルにおいては、比較的低結晶性 LDH が用いられる状況が想定されることから、結晶性による相違を比較検討した。

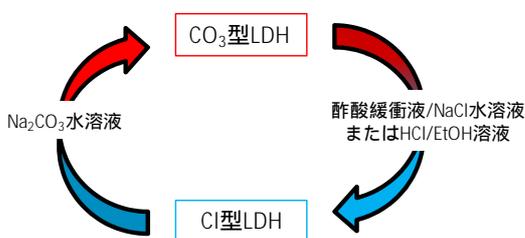


図 1 繰返しイオン交換の概念

低結晶 LDH としては室温・共沈 (一定 pH での方法) で合成した Mg-Al- CO_3 型 LDH を用意し、高結晶性 LDH としては共沈で Mg-Al- CO_3 型 LDH 合成した後、母液とともに 140 -24h 水熱処理して結晶育成した LDH を用意した。処理したサンプルは、化学分析並びに XRD での結晶相の確認を行っ

た。化学分析は、LDH を適当な酸に溶かして、Mg と Al 量を ICP-OES で測定、Cl 量はイオンクロマトグラフィーを用いて測定した。また、CHN 分析により、LDH に含まれる炭酸イオン量を C として測定した。

脱炭酸処理における洗浄の影響

脱炭酸処理後の洗浄方法として 2 つの方法を比較した。ひとつは、比較的少量のサンプルを吸引する過によりメンブレンフィルター上で短時間に数回水洗し、80 で乾燥させる方法 (洗浄法 1) で、もうひとつは、遠心分離により固液分離し、上澄みを捨てて新しい水を入れ、再度 LDH を分散させることを数回繰返し、最後に固液分離して得た固相スラリーを 80 で乾燥させる方法 (洗浄法 2) である。得られたサンプルはそれぞれ、化学分析並びに XRD での結晶相の確認を行った。

(3) ハイブリッドゲル乾燥体についての検討及びマクロポア構造体との複合

ハイブリッドゲル乾燥体の吸着剤としての特性

初めに、アガロース - Mg-Al-乳酸系 LDH ナノコンポジットのハイブリッドゲル (Lac/AG) を、(1) での酸処理・洗浄後、乾燥させてからの復水再生検討を行った (ゲル合成は (1) の改良法 1)。大気中で風乾後、風乾物または様々に復水 (水中で膨潤または水に入れて沸騰まで加熱処理) させたものを、硫酸イオンの吸着を行って、ゲル状態のままのものと比較し、その性能を評価した。

次に、ハイブリッドゲルの乾燥法についての検証を行った。ハイブリッドゲルは上記の Lac/AG も含めて、いずれも LDH : アガロースは重量比で 1:1、アガロースが水を含めた全重量の 1% になるよう調整した。LDH の結晶の差もみるため、Cl 型 LDH または CO_3 型 LDH の懸濁液とアガロースを用いてのハイブリッドゲルも作製した。追加のハイブリッドゲルは上記 (1) での改良法 1 に準じた方法 (改良法 1' : アガロースだけを水に溶かしてから一旦放冷固化させた後、LDH 懸濁液を加えて再び沸騰させた) を用いた。LDH は共沈で作製したものと、それをさらに水熱育成 (140 -24h) して結晶性を向上させたものを用意した。共沈での Cl 型 LDH、水熱処理での Cl 型 LDH を用いたハイブリッドゲルは、それぞれ CL/AG-con1 と CL/AG-hyd1 と呼ぶことにする。 CO_3 型 LDH の場合は、ゲル作製後、1M-HCl 水溶液をエタノールで 0.07M まで希釈した溶液に 1 晩浸して脱炭酸処理した後、上記 (1) の方法に準じて洗浄し、 CO_3 /AG-con (共沈での CO_3 型 LDH を含有) と CO_3 /AG-hyd (水熱育成での CO_3 型 LDH を含有) を得た。Cl 型 LDH とアガロースのハイブリッドゲルでは、さらに改良した方法 (改良法 2) でのハイブリッドゲルも用意した (CL/AG-con2 と CL/AG-hyd2 : 前者は共沈法での Cl 型 LDH

を含有、後者は水熱育成した Cl 型 LDH を含有)。改良法 2 は、アガロースを沸騰状態で水に溶かした後、70 °C の水浴に浸しながら必要量の LDH 懸濁液を加えてよく混ぜ、蒸発によって失われた水を加えてから放冷してゲル化させた。いずれも、得られたハイブリッドゲルを一辺 3mm のキューブに切断してから、未乾燥の状態では密封容器に取り分けるとともに、乾燥用ゲルはテフロンピーカーに取り分けて風乾、110 °C (空气中) 及び真空乾燥(20hPa, 25 °C 前後)の異なる方法で乾燥させた。上記サンプルを用いて SO_4^{2-} の吸着量の差(Na_2SO_4 水溶液に 24h, 25 °C で沈積)を検討した。吸着量は上記(1)と同様にして求めた。共沈での Mg-Al- CO_3 型 LDH の懸濁液では、懸濁は安定でなく、沈殿が起こりやすかったが、3mm の厚さのゲルを一辺 3mm のキューブに切断ものでは、同じように処理して測定したサンプル間で SO_4^{2-} 吸着量において大きくばらつくことはみられず、LDH の沈殿による影響は本条件では無視できた。

最後に、ハイブリッドゲルの乾燥体(真空乾燥物)を用いて、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 、 F^- 、 NO_3^- の吸着除去を検討し、各種陰イオンに対する吸着剤としての能力を評価した。

ハイブリッドゲル乾燥体の徐放性

上記(3)の改良法 1' で作製した Cl 型 LDH (共沈) とアガロースのハイブリッドゲル (CL/AG-con1) を、未乾燥ゲルの状態で、1M NaNO_3 、0.5M Na_2SO_4 及び 0.5M Na_2HPO_4 に浸して(3 回溶液を取り換えた)、十分に SO_4^{2-} 、 HPO_4^{2-} 、 NO_3^- を複合体内の LDH に含有させ、洗浄(上記(1)の洗浄法に準じる)した後、110 °C で乾燥を行った。上記乾燥サンプルを 0.075M Na_2CO_3 あるいは 0.15M NaCl 水溶液に浸して徐放性を検討した。LDH 懸濁液から水を蒸発させて得た LDH 粉末も同様に処理して比較を行った。放出量は液中イオン濃度から求めた。

マクロポア構造体との複合

アガロース溶液に LDH が懸濁した液状物(組成としては CL/AG-con2 と CL/AG-hyd2 相当)をポリウレタンのスポンジに含浸させた後、冷却して固化させ、新規な構造体作製を試みた。また、ハイブリッドゲル並びにアガロースと他の高分子(ローカストビーンガム)を混ぜた複合体の圧縮強度をアガロースと比較して検討した。

4. 研究成果

(1) ハイブリッドゲルの吸着特性

ハイブリッドゲルの作製

改良した作製法(改良法 1)での Mg-Al-乳酸系 LDH を含有するハイブリッドゲルを、エタノール/水、エタノール、エタノール/トプタノールと順次段階的に浸し、最終的にトプタノールに浸してから凍結乾燥させたサンプルの内部を FE-SEM にて形態観察した。

LDH:アガロース=1:1 で、(酢酸 - 酢酸 Na) /NaCl 水溶液で処理した後のハイブリッドゲルの様子を図 2 に示す。100-150nm 巾の LDH ナノプレートが、アガロースポリマーの網目の中に、均一に分散している様子が確認される。処理前でも同様な形態をしていた。LDH コロイド溶液から水を蒸発させて LDH を再積層させた LDH 粉末では、これらのプレート状粒子が互いに積み重なって凝集している様子が観察された。

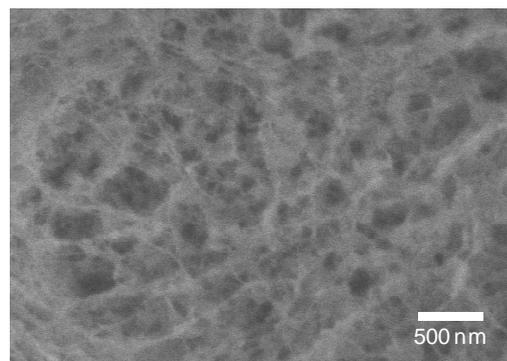


図 2 凍結乾燥したハイブリッドゲル内部の SEM 像 (LDH:アガロース=1:1, (酢酸 - 酢酸 Na) /NaCl 水溶液処理後)

吸着検討 (Mg 系及び Zn 系 LDH の比較)

Mg-Al-乳酸系 LDH または Zn-Al-乳酸・重碳酸系 LDH を含有するハイブリッドゲルで pH を変化させて SO_4^{2-} の吸着を検討した。バッチ式での吸着実験においては、LDH のバッファー効果によって pH が上昇する。Zn 系 LDH に比べて、Mg 系 LDH はより高い pH で溶解するが、上記のバッファー効果によって、多少の酸が加わっても、Mg-Al-乳酸系 LDH 含有ハイブリッドゲルは、適当な条件では、十分に吸着を示すことが分かった。このため、以後の検討では、多くの基本的検討が行われている Mg 系 LDH を用いた検討を行うこととした。

吸着検討 (LDH 含有量の影響)

Mg-Al 系 LDH でのハイブリッドゲルにおいて、LDH 含有量を変化させて、吸着性能を検討した。LDH 含有量が低いと吸着能力が低かったが、重量比で LDH とアガロースが 1:1 前後までになると、粉体の LDH と LDH 換算では、ほぼ同等な吸着能を示すようになることが分かった。ハイブリッドゲルでは図 2 のように、LDH はナノプレートとして孤立分散しているため、露出している外表面積が大きく、表面へのアクセスがよい。これによって電荷密度が低くて高価なイオンの吸着性能向上も期待されたが、Mg-Al-乳酸系 LDH を用いたハイブリッドゲルは、粉体の吸着特性と比較して、特別な吸着・選択性の発現はみられなかった。以上より、粉体との比較において著しい吸着能力向上はみられていないが、高分子ゲルは成形やハンド

リング等において興味深く、バインダーとしての特性は良好であることが分かったので、バインダーとしての観点からの検討を中心に進めていくこととした。

(2) 繰返しイオン交換

脱炭酸処理における結晶性の影響

低結晶 LDH では脱炭酸処理において、処理液中のプロトンが LDH の金属水酸化物層を溶解させる反応に、高結晶性 LDH と比べてより多く使われ、その分、炭酸イオンを CO₂ ガスとして系外に追い出す脱炭酸効率が落ち、結果として塩化物イオンへの交換率と LDH の回収率が低下する傾向がみられた。すなわち、結晶性が落ちると、LDH の一部が溶ける割合が大きくなり、その分脱炭酸される割合が減少することが分かった。A 液と B 液の比較では、繰返し交換全体においては、B 液のほうが、低結晶 LDH に適していることが示唆された。

脱炭酸処理における洗浄の影響

A 液においては、洗浄法 1 では、LDH 相のみが XRD で確認されるが、洗浄法 2 では Al(OH)₃ 相が現れることが分かった。洗浄法 2 で、脱炭酸処理と Na₂CO₃ 水溶液の処理を繰り返していくと、A 液では Al(OH)₃ 相が回数が増加とともにピークが大きくなることが確認され、B 液においても 3 回目 (低結晶性 LDH でのテスト) に Al(OH)₃ 相が現れた。水に浸した場合 (24h) においてさえも、Cl 含有 LDH は、ろ液を分析したところ、Mg と Cl が検出され、LDH 中の Mg(OH)₂ 部が一部溶解、これにより生成した OH が層間中の Cl と交換していることが示唆された。従って、水との接触時間が長い洗浄法 2 では LDH の表面がより多く溶解、加えて、洗浄の初期では脱炭酸処理に用いた酸が残留しているため余計に溶解やすく、そのため、Al(OH)₃ 相が現れたと推測された。

(3) ハイブリッドゲル乾燥体についての検討及びマクロポア構造体との複合

ハイブリッドゲル乾燥体の吸着剤としての特性

アガロース - LDH ハイブリッドゲルを乾燥させてからの復水再生検討を行った。ここで用いたハイブリッドゲルは、Mg-Al-乳酸系 LDH コロイド溶液を用いたハイブリッドゲル (Lac/AG) である。これを 3.(1) の (酢酸 - 酢酸 Na) / NaCl 水溶液での処理・洗浄後 (Lac/AG-abCL)、大気中で風乾させ、水中で膨潤または水に入れて沸騰まで加熱処理するなど様々に復水させた。SO₄²⁻ の吸着量をゲル状態のままのものと比較し、その性能を評価した。いずれも、風乾しただけのサンプルも含めて、元の乾燥前状態での単位重量当たりの吸着量と比較すると、吸着量が初めの未乾燥ゲルでの吸着量の 1/5 から 1/3 となっており、単純な風乾では吸着能力の低下があ

ることが分かった。

ハイブリッドゲルの乾燥法についての検証では、前述の Lac/AG-abCL を含め、CL/AG-con1、CL/AG-hyd1、CL/AG-con2、CL/AG-hyd2、CO₃/AG-con と CO₃/AG-hyd の各種ハイブリッドゲルを風乾、110 (空气中) 及び真空乾燥 (20hPa, 25 前後) の異なる方法で乾燥させてから SO₄²⁻ の吸着量を比較した。図 3 に、乾燥ゲルも未乾燥状態での単位重量当たりでの吸着量で計算した値で、乾燥ゲル SO₄ 吸着量 / 未乾燥ゲル SO₄ 吸着量の比を示した。従って、乾燥前と吸着能力が同じであれば、この比は 1 となる。測定誤差により、1.0 を若干超える場合もあったが、同じサンプルであれば、真空乾燥、110 乾燥、風乾の順で吸着能力が下がることが分かった。特に、風乾での吸着能力低下が著しかった。これより、空气中の CO₂ が水を介して炭酸イオンとなって LDH 内の陰イオンと交換してしまうため、LDH への選択性が高い炭酸イオンが入った分だけ結果として吸着能力が低下したと推察された。Cl 型 LDH と CO₃ 型 LDH を用いたハイブリッドゲル同士では結晶性の低い共沈での LDH を用いたハイブリッドゲルのほうが風乾での吸着能力低下が大きい。しかし、CO₃ 型 LDH を用いたものでは脱炭酸処理をしている影響で LDH 粒子の凝集の仕方などが異なり、露出している外表面積に Cl 型 LDH とは違いが生じるなどの影響があるため、異なる系列の LDH (Cl 型 LDH と CO₃ 型 LDH など) では、結晶性の違いによる炭酸イオン混入による吸着性能低下の程度は、一概には比較できないようであった。

最後に、CL/AG-con2 の真空乾燥物を用いて、B(OH)₄⁻、F⁻、NO₃⁻ の吸着除去を検討したが、いずれも水質汚濁法での基準値以下まで処理水の濃度を下げる能力を示した。

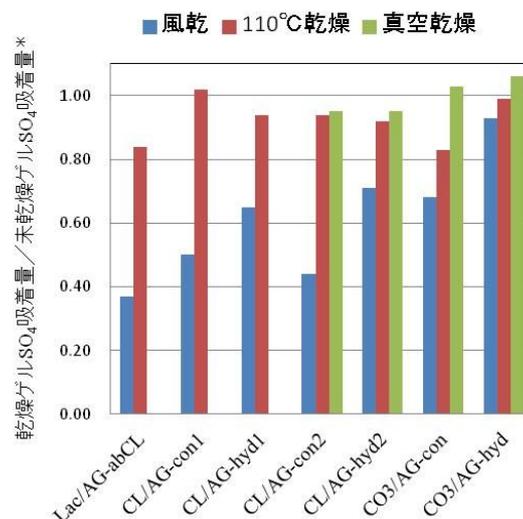


図 3 乾燥の違いによる吸着能力比較
* : 乾燥ゲルも未乾燥状態での単位重量当たりの吸着量で計算した値での比

ハイブリッドゲル乾燥体の徐放性
SO₄²⁻、HPO₄²⁻、NO₃⁻をそれぞれ含有させたハイブリッドゲル乾燥物と LDH 粉末で、0.075M Na₂CO₃ あるいは 0.15M NaCl 水溶液中での徐放性を検討したが、総合的にみて徐放する速度に顕著な差はなかった。しかし、逆に、上の結果は、複合体ゲル乾燥物内へのアクセスは阻害が小さいことを意味しており、前項「ハイブリッドゲル乾燥体の吸着剤としての特性」の真空乾燥での結果も示すように、アガロースは吸着剤バインダーとして有効である可能性を示している。

マクロポア構造体との複合

アガロース溶液に LDH が懸濁した液状物をポリウレタンのスポンジに含浸させた後、冷却して固化させた。スポンジをつぶして内部の空気をよく追い出してから液状物内でスポンジを開放することによって簡単に含浸させることができた。SO₄²⁻吸着能力を測定したが、スポンジの重量分を差し引けば、スポンジのないハイブリッドゲル (CL/AG-con2 と CL/AG-hyd2) の吸着能力と誤差範囲で同じであった。また、ハイブリッドゲル (CL/AG-con2 と CL/AG-hyd2) 並びにアガロースと他の高分子 (ローカストビーンガム) を混ぜた複合体の圧縮強度をアガロースと比較したが、上記のスポンジとの複合体も含めて、いずれも圧縮強度としては向上しなかった。しかし、スポンジとの複合体は、マクロポア構造体への複合が可能であるということを示し、圧縮されても復水すると直ちに元の大きさに戻るなど、強度以外での興味深い特性を示した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 2 件)

(1) Hibino, T., Acid Treatment of Layered Double Hydroxides containing Carbonate, EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY, 査読有, Vol. 31 (2014) pp.5311-532.

(2) Hibino, T., Evaluation of anion adsorption properties of nanocomposite polymer hydrogels containing layered double hydroxides, APPLIED CLAY SCIENCE, 査読有, Vol. 87, (2014), pp.150-156.

〔学会発表〕(計 3 件)

(1) 日比野俊行, Synthesis of agarose-layered double hydroxide hybrid hydrogels, 第 24 回日本 MRS 年次大会, 2014/12/11, 横浜

(2) Hibino, T., Application of agarose-layered double hydroxide nanocomposite hydrogels as adsorbent, 7th Mid-European Clay Conference, 2014/09/17, ラーデボイル (ドイツ)

(3) 日比野俊行, 層状複水酸化物含有ハイ

ブリッドゲルの陰イオン吸着特性, 第 57 回粘土科学討論会, 2013/09/05, 高知

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: 層状複水酸化物含有高分子ゲル複合体乾燥体の製造方法

発明者: 日比野俊行

権利者: 産業技術総合研究所

種類: 特願

番号: 特願 2015-117017

出願年月日: 2015 年 6 月 9 日

国内外の別: 国内

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.aist.go.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

日比野 俊行 (Hibino Toshiyuki)

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

環境管理研究部門 水環境技術研究グル

ープ・研究グループ長

研究者番号: 70357846

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし