

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月20日現在

機関番号：15201

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22350090

研究課題名（和文）高選択的陰イオン交換実現に向けた層状複水酸化物の層-陰イオン相互作用の解明

研究課題名（英文）Clarification of Layer-Anion Interaction of Layered Double Hydroxide for Realizing Highly Selective Anion Exchange

研究代表者

笹井 亮 (SASAI RYO)

島根大学・総合理工学研究科・准教授

研究者番号：60314051

研究成果の概要（和文）：

陰イオン交換材料である層状複水酸化物(LDH)の水処理材としての利用をめざし、高結晶性と高純度のLDHとしてMg/Al系(Mg/Al=2)およびNi/Al系(Ni/Al=2, 3, 4)を水熱合成し、得られたLDHの陰イオン交換反応実験と結晶構造解析を行った。研究を進めた結果、Ni/Al系においてその組成比が硝酸イオンに対する選択性に大きな影響を与えることを明らかにした。また、この硝酸選択性がSPring-8で得られた粉末回折データの解析から層間でのイオンの可動性の違いにより説明できることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

For applying layered double hydroxide (LDH) with anion-exchangeable ability to water purification process, both anion exchange reaction experiments and crystal structure analysis of LDH consisting of Mg and Al (Mg/Al = 2), and Ni and Al (Ni/Al = 2, 3, 4) synthesized by hydrothermal method were investigated. It could be found that Ni/Al ratio had remarkable influence on nitrate selectivity of Ni/Al-LDH. Moreover, it could be found that his remarkable nitrate selectivity could be caused by the difference of movability of incorporated anions in interlayer space.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	8,300,000	2,490,000	10,790,000
2011年度	3,900,000	1,170,000	5,070,000
2012年度	2,600,000	780,000	3,380,000
年度			
年度			
総計	14,800,000	4,440,000	19,240,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業科学

キーワード：層状複水酸化物・陰イオン交換反応・選択性・精密結晶構造解析

1. 研究開始当初の背景

各種産業から排出される排水の浄化は、我々の生活環境保護には欠かせないものである。既存の技術の多くは、有害陰イオンをただ除去することを目的としたものであり、有価資源として分離回収できる実用技術は皆無である。排水からの資源回収による無害化のための技術の開発は、我が国にとって喫

緊の課題である。研究代表者はこれまでに、地球の鉱物生成機構の一つを模倣することで、排水中の有価・有害陰イオンを資源として回収することにより無害化できる技術「水熱鉱化廃水処理法」を提案し、ホウ素、フッ素、ヒ素、リンなど難処理性の高い陰イオンに対する有効性を示してきた。しかし、本技術は高濃度排水に対しては経済性を確保で

きるが、低濃度排水に対しては必ずしも有効であるとは言えない。低濃度排水の処理に本技術を適用するためには、目的とする有価・有害陰イオンを選択的に吸着・濃縮できる材料が必要となる。この選択的に陰イオンを吸着・濃縮可能な材料として、無機系では珍しく高い陰イオン交換能を有する層状複水酸化物(Layered Double Hydroxide: LDH)が注目されてきた。さらに、LDHは2・3価金属の組み合わせおよびその組成比を比較的簡単に広く変えることが可能であり、合成も比較的簡単であることが知られている。これまでに、多くの研究者が無機・有機にかかわらず様々な陰イオンとLDHとのイオン交換反応に関する研究を行い、無機イオン種のイオン交換序列、選択的なイオン交換の実現、さらには機能性有機イオンの導入による複合材料合成に関する成果を報告している。しかし、①LDHのイオン交換特性や②イオン選択性に対する構成元素種やその構成比の影響および陰イオンの吸着構造や結晶構造の詳細を系統的に研究する例は近年特に非常に少ない。イオン交換序列に至っては1983年に報告された宮田らの成果のみ(Clays Clay Miner. 1983, 31, 305.)といっても過言ではない。しかし、目的とする陰イオンを選択的かつ高効率に吸着・濃縮するための材料としてLDHを用いるためには、これらの項目について、その詳細を解明する必要がある。

2. 研究の目的

1. に示したような背景の下、当該研究では目的とする陰イオンを選択的かつ高効率に吸着・濃縮できるLDHの創製を最終的な大目標として、そのためにLDHの陰イオン交換反応の機構、序列の発現機構や陰イオン交換能と金属組成との相関などについて、物性と構造の両面から詳細に研究することを目的とした。

3. 研究の方法

2. の目標と達成するために、次のような課題について研究を進めた。

[1] 高結晶性かつ高純度LDHの合成

尿素もしくはヘキサメチレンテトラミン(HMT)を共存させた水熱合成法により、当該研究ではMg/Al系(Mg/Al=2)およびNi/Al系(Ni/Al=2, 3, 4)の炭酸イオン型LDHを得た。この炭酸イオン型LDHを井伊らの報告した塩化ナトリウム-酢酸緩衝液処理法¹⁾ Iyi, N., et al., *J. Colloid Interface Sci.*, 2008, 322, 237. により、結晶の質を保ったまま層間の炭酸イオンを塩化物イオンに変換することで、塩化物イオン型LDHを得た。さらに、この塩化物イオン型LDHを硝酸ナトリウム水溶液にて処理することで、結晶の質を保ったまま塩化物イオンをさらに硝酸イオンに変換し、硝酸イオン型LDHを得た。得られたすべてのLDHについて、SPring-8での放射線X線粉末実験により結晶

性および結晶学的な純度を明らかにした。ここで得られた情報に基づき、LDHの基礎物性ならびに結晶構造を解明するために十分な量のLDH試料を合成する条件の最適化を行った。以下の実験ではすべてこの最適条件で合成されたLDHを用いた。

[2] 放射光X線粉末(SXDR)実験によるLDHの結晶構造解析

SXRD実験は、SPring-8のBL02B2粉末回折ビームラインに設置された、イメージングプレートを設置した大型デバイセラーカメラを用いて行った。測定用のLDH結晶粉末は、均一にすり潰した後に、内径0.3 mmのホウケイ酸キャピラリーに封入し、測定に供した。

詳細な結晶構造解析は、得られた回折パターンを最大エントロピー法とリートベルト法を組み合わせた解析手法^(a) Tanaka, N., et al., *Acta Crystallogr., Sect. A*, 2008, A64, 232. ^(b) Takana, H. et al., *J. Appl. Crystallogr.*, 2002, 35, 282. により行った。また解析を行うに当たり、LDHの空間群はR-3Mとした^(a) Belloto, M., et al., *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 8527. ^(b) Radha, A., et al., *Acta Crystallogr. Sect. B*, 2007, B63, 243.。

[3] 陰イオン交換実験

すべての塩化物イオン型LDHの陰イオン交換特性を明らかにするために、塩化物イオンから炭酸イオン、硝酸イオン、硫酸イオンなどへの陰イオン交換実験を行った。実験の手順および解析の手順については、宮田の論文に従った^{Miyata, S. Clays Clay Miner., 1983, 31, 305.} 得られた陰イオン交換反応の平衡定数の大小関係から、陰イオン選択性の序列を決定した。

4. 研究成果

[1] 高結晶性かつ高純度LDHの合成

様々な合成条件で得られた炭酸イオン型LDH(Mg/Al系(Mg/Al=2)およびNi/Al系(Ni/Al=2, 3, 4))を汎用XRD, FTIR分析, TG/DTA, ICP-AES, IC, CHN元素分析, SXRDにより詳細に分析した結果、表1に示すような条件で目的とする炭酸イオン型LDHをそれぞれ合成できることが明らかとなった。

表1. 炭酸イオン型LDHの最適合成条件

	Mg/Al系		Ni/Al系	
	2	2	3	4
硝酸塩 (Mg/Al) (mol/dm ³)	100.0	100.0	112.5	120.0
硝酸塩 (Ni/Al) (mol/dm ³)	50.0	50.0	37.5	30.0
尿素/HMT (mol/dm ³)	175.0 (HMT)	330.0 (尿素)	335.3 (尿素)	327.3 (尿素)
温度(K)	413	453	503	503
時間(h)	24	72	72	72

表1の条件で合成し得られた炭酸イオン型LDHから作製した塩化物イオン型LDHも、塩

化物イオン型 LDH から作製した硝酸イオン型 LDH も、炭酸イオン型 LDH と同様に結晶性の高い高純度 LDH 結晶であることが明らかとなった。

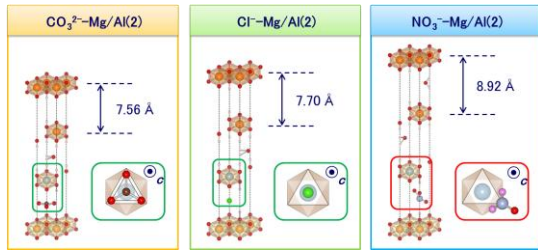


図 1. Mg/Al 系(Mg/Al=2)の詳細な結晶構造と陰イオン(炭酸イオン、塩化物イオン、硝酸イオン)の配置

[2] SXRD 実験による LDH の結晶構造解析

SXRD 測定で得られた回折データから各 LDH の結晶構造の解明を進めた。Mg/Al 系の結晶構造の特徴を図 1 に示す。炭酸イオンと塩化物イオンについては、イオン交換サイトとなる Al 元素の直上に位置しているのに対して、硝酸イオンのみが、わずかにずれた位置に存在することが分かった。またこのとき、層間の陰イオンの熱振動の序列が、炭酸イオン>塩化物イオン>硝酸イオンとなっていた。この序列は、イオン交換の容易性の序列と一致した。これらのことから、層間での陰イオンの束縛状態がルーズな陰イオンほどイオン交換されやすいことが予想される。

Ni/Al 系の結晶構造を図 2 に示す。図に示すように、電子密度分布まで求めることが可能であった。このようにして得られた詳細な結晶構造から、原子の位置情報や各元素の熱振動パラメータを決定することができた。ここで得られたパラメータと Ni/Al 系のイオン交換選択性に関する議論は[3]にて行う。

塩化物イオン型 Mg/Al 系 LDH の結晶構造に関しては、温度変化が構造に与える影響を明らかにした。図 3 に炭酸イオン型および塩化

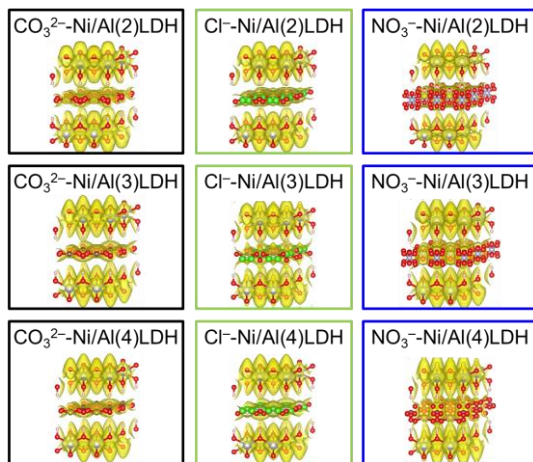


図 2. Ni/Al 系(Mg/Al=2, 3, 4)の詳細な結晶構造

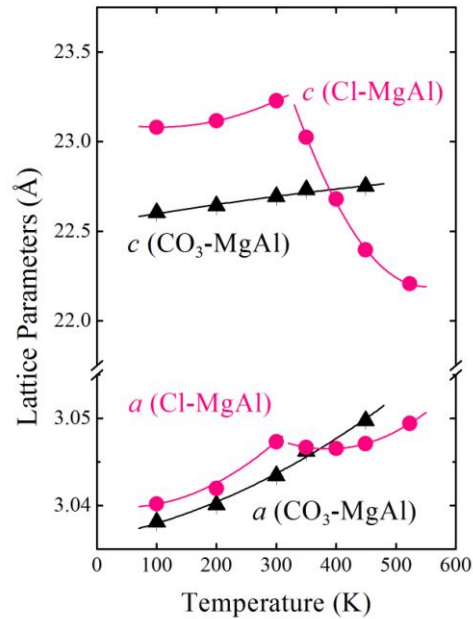


図 3. 炭酸イオン型ならびに塩化物イオン型 Mg/Al 系 LDH の格子定数の温度依存性

物イオン型 Mg/Al 系 LDH の格子定数の温度依存性を示す。炭酸イオン型の場合、温度上昇に伴う熱膨張のために、格子定数は単調増加を示したのに対して、塩化物イオン型の場合、300K 前後で温度に対する依存性が大きく変化することが明らかとなった。このとき塩化物イオン型 Mg/Al 系 LDH 中に含まれる水と水量は、温度の上層に伴い急激に減少したことを合わせて考えると、300K を境に観測された特に c 軸の格子定数の減少は、脱水に伴うものと考えられる。また、層間内の水分子の数が減ることにより、塩化物イオンの配列の規則性が多少なりとも変化するために、a 軸の格子定数も同様な変化を示したものと考えられる。さらに構造解析から得られる塩化物イオンの熱振動パラメータが 300K 以上で温度の増加に伴い急激に低下したことから、300K で観測された塩化物イオンの大きな熱振動パラメータは、層間に水分子が存在し、それに伴い層と塩化物イオン間の静電相互作用が遮蔽されたためと考えられる。

[3] 陰イオン交換実験

陰イオン交換実験から得られた各 LDH の陰イオン交換順序を以下に示す。Mg/Al 系と

[Mg/Al 系(Mg/Al = 2)]
 $\text{CO}_3^{2-} \gg \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$
 [Ni/Al 系(Ni/Al = 2)]
 $\text{CO}_3^{2-} \gg \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$
 [Ni/Al 系(Ni/Al = 3)]
 $\text{CO}_3^{2-} \gg \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- \approx \text{NO}_3^-$
 [Ni/Al 系(Ni/Al = 4)]
 $\text{CO}_3^{2-} \gg \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$

Ni/Al 系を比較した場合、その序列に大きな差は観測されなかったことから、基本層をな

す2 価の金属種の違いは、序列に対して大きな影響を与えないことが明らかとなった。一方で、Ni/Al 系において Ni/Al 比を変化させた場合、序列に変化が現れることが明らかとなった。特に Ni/Al=4 の場合に硝酸イオンの選択性が向上し、電荷密度の観点で考えると選択性が高いはずの硫酸の序列が低下した。図4に Ni/Al 比に対する炭酸イオン型、塩化物イオン型ならびに硝酸イオン型 Ni/Al 系 LDH の格子定数の変化を示す。格子定数 a および炭酸イオン型と塩化物イオン型の格子定数 c は、Ni/Al 比が増加に伴い、平均イオン半径の増加することによる増加が観測された。一方で、硝酸イオン型の格子定数 c は、Ni/Al 比の増加とともに顕著な減少を示した。構造解析の結果、この格子定数 c の増加は層間の硝酸イオンの配向構造の違いであることが明らかとなった。このことから、硝酸イオンの層間での配向変化に伴い変化する硝酸イオンと層表面との距離の減少が、硝酸イオン選択性と相関関係にあることが明らかとなった。さらに、層内での陰イオンの動き

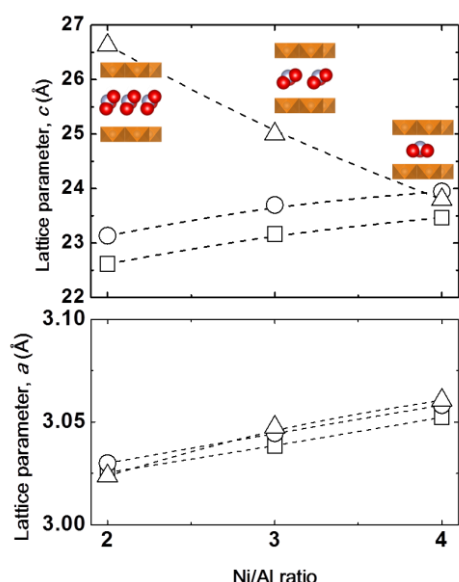


図4. 格子定数の Ni/Al 比依存性。□ : 炭酸イオン型、○ : 塩化物イオン型、△ : 硝酸イオン型。

やすさの指標、すなわち束縛エネルギーの大きさに関連した物性値である熱振動パラメータの比較を行った結果(表2参照)、陰イオン交換反応の始状態である塩化物イオン型と終状態である炭酸イオン型もしくは硝酸イオン型での、各陰イオンの熱振動パラメータの大小関係と選択性の序列とが明確な相関を示すことが明らかとなった。すなわち、熱振動パラメータの値が小さい状態へ自発的に反応が進行しやすいため、Ni/Al 比が 4 の場合に高い硝酸イオン選択性が発現したものと結論付けることができる。

表2. 熱振動パラメータ

Ni/Al 比	U (10^{-2} \AA^2)		
	2	3	4
炭酸イオン	4.4(8)	5.4(25)	8.1(18)
塩化物イオン	7.5(4)	16.1(10)	22.5(14)
硝酸イオン	23.2(14)	—	1.3(4)

[4] 結論

当該研究の遂行により、Mg/Al 系ならびに Ni/Al 系の LDH について、その陰イオン交換序列の発現機構に対して、①層間の陰イオンの熱振動パラメータ(運動性)、②層間での配置・配向構造、および③層間での陰イオンと水分子との相互作用が非常に重要な役割を果たしており、これらの詳細を明確化することにより LDH の基礎物性である陰イオン交換反応の詳細を明らかに出来る可能性が高いことが明らかとなった。今後は、LDH を構成する金属のラインナップを増やし、それらについて同様の検討を進め、得られたデータの統計的な処理を進めることでさらに詳しく LDH の陰イオン交換能を中心とした本質を解明できるものと考えている。

さらに現在、層間の水の状態や層内での原子配列についての知見を得るための初実験を計画・実施中である。これの知見を加えることで今後さらなる発展も期待できる。

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1件)

- ① SASAI, R.; NORIMATSU, W.; MATSUMOTO, Y. "Nitrate-Ion-Selective Exchange Ability of Layered Double Hydroxide Consisting of Mg^{II} and Fe^{III} ," *J. Hazard. Mater.*, 査読有, 215-216, 2012, pp. 311-314.

[学会発表] (計15件)

- ① 森吉千佳子, 帆足宏一, 松岡良樹, 黒岩芳弘, 佐藤宏亮, 笹井亮, 「結晶構造からみた Mg/Al 型層状複水酸化物の陰イオン交換特性」, 日本セラミックス協会 2013 年年会, 2013 年 3 月 19 日, 東京工業大学(東京都)
- ② トピックス発表: 笹井亮, 佐藤宏亮, 帆足宏一, 森吉千佳子, 黒岩芳弘, 「Ni/Al 型層状複水酸化物の硝酸イオン選択性に対する Ni/Al 比の影響」, 日本セラミックス協会 2013 年年会, 2013 年 3 月 19 日, 東京工業大学(東京都)

- ③ 招待講演：佐藤宏亮，竹川雅俊，新井栄作，笹井亮，帆足宏一，松岡良樹，森吉千佳子，黒岩芳弘，「高選択的陰イオン交換実現に向けた層状複水酸化物の層-陰イオン相互作用の解明」，層状複水酸化物の化学に関する研究会，2013年3月6日，早稲田大学(東京都)
- ④ 招待講演：笹井亮，「層状複水酸化物の陰イオン交換特性の解明」，ジオ機能材料研究会，2013年2月1日，物質・材料研究機構(つくば市)
- ⑤ 帆足宏一，佐藤宏亮，笹井亮，森吉千佳子，黒岩芳弘，「陰イオン交換特性をもつ $[\text{Ni}^{2+}_{1-x}\text{Al}^{3+}_x(\text{OH})_2](\text{A}^n)_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ の精密構造解析」，第26回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム，2013年1月14日，名古屋大学(名古屋市)
- ⑥ 佐藤宏亮，帆足宏一，森吉千佳子，黒岩芳弘，笹井亮，「NiとAlとからなる層状複水酸化物の陰イオン交換特性に対するNi/Al比の影響」，日本セラミックス協会第51回セラミックス基礎科学討論会，2013年1月10日，仙台国際センター(仙台市)
- ⑦ 佐藤宏亮，笹井亮，「層状複水酸化物の構成元素比による陰イオン交換反応への影響」，日本セラミックス協会中国四国支部ヤングセラミスト・ミーティング in 中四国，2012年11月17日，徳島大学(徳島市)
- ⑧ 竹川雅俊，笹井亮，「層状複水酸化物のメタノール-水混合溶媒中での陰イオン交換反応」，日本セラミックス協会中国四国支部ヤングセラミスト・ミーティング in 中四国，2012年11月17日，徳島大学(徳島市)
- ⑨ 佐藤宏亮，笹井亮，「層状複水酸化物とリンオキソ酸イオンの陰イオン交換反応」，日本化学会第2回CSJフェスタ2012，2012年10月16日，東京工業大学(東京都)
- ⑩ 竹川雅俊，笹井亮，「層状複水酸化物の水-メタノール混合溶媒中での陰イオン交換反応」，日本セラミックス協会第25回秋季シンポジウム，2012年9月19日，名古屋大学(名古屋市)
- ⑪ 佐藤宏亮，笹井亮，「層状複水酸化物のリンオキソ酸との陰イオン交換反応」，日本セラミックス協会2012年年会サテライトプログラム第4回資源・環境対応セラミックス材料/技術研究講演会，2012年3月19日，京都大学(京都市)
- ⑫ 笹井亮，松本千誉，「層間に酸化物ピラーを有する層状複水酸化物の陰イオン交換反応」，日本セラミックス協会第24回秋季シンポジウム，2011年9月9日，北海道大学(札幌市)
- ⑬ 松岡良樹，森吉千佳子，黒岩芳弘，佐藤宏亮，竹川雅俊，笹井亮，「陰イオン交換特性をもつ層状複水酸化物の放射光精密構造解析」，日本セラミックス協会第24回秋季シンポジウム，2011年9月8日，北海道大学(札幌市)
- ⑭ 佐藤宏亮，笹井亮，「リンを含むオキソ酸イオンを層間にもつ層状複水酸化物の作成と評価」，日本セラミックス協会第24回秋季シンポジウム，2011年9月8日，北海道大学(札幌市)
- ⑮ MORIYOSHI, C.; MATSUOKA, Y.; SATO, H.; SASAI, R.; KUROIWA, Y. "Crystal Structure of Anion Exchangeable $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}$ Layered Double Hydroxides," XXII Congress and General Assembly of International Union of Crystallography (IUCr2011), 2011年8月24日, Madrid (SPAIN)
- ⑯ 笹井亮，松本千誉，「層状複水酸化物の陰イオン交換反応への金属組成の影響」，日本セラミックス協会第49回セラミックス基礎科学討論会，2011年1月11日，岡山コンベンションセンター(岡山市)
- 〔その他〕
- ① 主催した研究講演会
- [1] ミニシンポジウム「層状複水酸化物の機能化に向けた取り組み」，2012年12月26日，島根大学(松江市)
- [2] 研究講演会「資源・環境・エネルギー分野に向けたナノ材料の可能性」，2010年12月27日，島根大学(松江市)
- [3] 層状複水酸化物(LDH)勉強会，2010年10月7日，島根大学(松江市)
- ② SPRing-8 利用研究課題の取得状況
- [1] 「層状複水酸化物の選択的陰イオン交換反応の機構解明のための構造的な研究」，一般課題(2010A1287)
- [2] 「層状複水酸化物層間に存在する水和水と交換性イオンとの相互作用に関する構造的な研究」，一般課題(2010B1279)
- [3] 「高度水処理システム構築に向けた層状複水酸化物の陰イオン交換反応の詳細解明のための構造的な描像」，一般課題(2012B1770)
- ③ 研究代表者主宰の研究室のHP：
http://www.phys.shimane-u.ac.jp/ryo_lab/index.html
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
笹井 亮 (SASAI RYO)

島根大学・総合理工学研究科・准教授
研究者番号：60314051

(2)研究分担者

森吉 千佳子 (MORIYOSHI CHIKAKO)
広島大学・理学研究科・准教授
研究者番号：00325143

(3)連携研究者

井伊 伸夫 (IYI NOBUO)
独立行政法人物質・材料研究機構・主席研
究員
研究者番号：50343851

(4)連携研究者

亀島 欣一 (KAMESHIMA YOSHIKAZU)
岡山大学・環境理工学研究科・准教授
研究者番号：50251616

(5)連携研究者

乗松 航 (NORIMATSU WATARU)
名古屋大学・工学研究科・助教
研究者番号：30409669