研究論文

再構築プロセスを利用した Ni 置換層状複水酸化物の合成と評価

飯田 桃子, 吉川 晃平, 東郷 政一, 中平 敦*

大阪府立大学大学院工学研究科物質・化学系専攻マテリアル工学分野, 〒599-8531 堺市中区学園町1番1号.

Ni-substituted Layered Double Hydroxide by Aqueous Reconstruction Process

Momoko IIDA, Kohei YOSHIKAWA, Masakazu TOGO and Atsushi NAKAHIRA*

Osaka Prefecture University, 1-1 Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai 599-8531, Japan.

Received July 11, 2017; Revised August 22, 2017; Accepted August 28, 2017

ABSTRACT

Aqueous reconstruction process (dissolution and reprecipitation) has been investigated at room temperature for Mg-Al LDH (layered double hydroxides: LDH). Especially, the effect of addition of Ni acetate solution on the microstructure of LDH was in detail examined through the reconstruction process for Mg-Al LDH calcined at 500°C. As a result, the layer spacing and adsorption amount of cation depended on reaction time and reaction solution. Furthermore, the substitution of Ni²⁺ for Mg²⁺ in LDH was carried out and the Ni content increased with the time of reconstruction process. Based on these results, it was found that the reconstruction process can be applicable to the synthesis of various dication-substituted LDHs.

KEY WORDS

layered double hydroxides, reconstruction, cation adsorption, isomorphous substitution, anion exchange

1 緒 言

層状複水酸化物 (LDH) の一般式は $[M(II)^{2+}_{1-x}M(III)^{3+}_x(OH)_2] \cdot [A^{n-}_{x/n} \cdot yH_2O]$ で表される. ここで, M(II) は Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} などの2価金属カチオン, M(III) は Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} などの3価金属カチオン, A^{n-} は Cl^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} などのアニオンである. また, x は 0.2~0.33 の値をとり, 正帯電するホスト層である水酸化物層の電荷密度を決定する. LDH を構成している水酸化物層はブルサイト (brucite: $Mg(OH)_2$) に類似しており, 水酸化物層の2価金属カチオンの一部が3価金属カチオンに置換されることで正電荷を帯びている. この正電荷については層間の水分子とアニオンにより構造全体で電気的中性を保っている. LDH は構成元素の自由度が高く, これまで多様な組み合わせの2価金属カチオンと3価金属カチオンからなるLDHについて多くの研究がなされている. その他の特徴としてアニオン交換能, 酸中和能などがあり, それらを活かして有害イオンの除去剤, 触媒, 医薬成分のデリバリー剤等の生体関連物質の取り込みなどに応用がなされている^{1,2)}. 近年では重金属イオンの吸着にも注目が集まっており, オキソ酸を層間に吸着させる方法や, 水酸化物

層に取り込む方法など様々な方法が報告されている³⁻¹⁵⁾. また, LDH はその層間にアニオンが取り込まれると, アニオンのサイズに対応した層間の拡大が起こる. そして, この層間拡大が進行させると剥離に至り, 剥離ナノシートが得られるという報告も多い²¹⁻²³⁾. この剥離ナノシートの作製において, 溶媒としてホルムアミドなど有機溶媒を用いる例が多く報告されている.

一方, LDH の特徴として, 熱処理を行うと, 層間のアニオンや水分子の脱離と水酸化物層の縮合脱水により NaCl 型の複酸化物となり, これを水中に浸漬すると再度層間にアニオンを含むLDH構造に戻るというユニークな挙動 (再構築反応) が知られている¹⁶⁻²⁰⁾. さらにこの時, 浸漬させる溶液中に存在するアニオン種により層間を拡大する事も可能である¹⁷⁾. 近年では剥離ナノシートをより低環境負荷な方法で作製する方法としてこの再構築反応が注目されている²⁵⁾. しかし, 再構築反応を用いる場合, LDH を構成する金属種によって必要な反応条件が異なる²⁰⁾. 例えば, Mg-Al LDH では室温条件で反応が進行するが, Ni-Al LDH の場合は高温高压条件でなければ反応は進行しない. そのため, この方法においては再構築反応の挙動を制御するなど, 異なる金属種で構成されたLDHでも同様の反応条件で層間の拡大等が可能な方法

* Corresponding author, E-mail: nakahira@mtr.osakafu-u.ac.jp

が求められている。

そこで本研究では多種剥離ナノシートを同一条件で作製する方法としてLDHの水酸化物層における金属イオンの吸着挙動に着目した。LDHの中でも最も基礎的である炭酸型Mg-Al LDHを用いた他種の金属イオンから構成されるLDHの合成のため、再構築プロセスを用いて水酸化物中の Mg^{2+} イオンの他種金属イオンへの全置換及び室温条件下でのその層間の拡大（インターカレーション）を目指した。

2 実験方法

2.1 出発原料

Mg-Al LDHを作製するにあたり出発原料として、二価金属イオン源に塩化マグネシウム（II）六水和物（和光純薬工業製）、三価金属イオン源に塩化アルミニウム六水和物（和光純薬工業製）、アニオン源に尿素（和光純薬工業製）を用いた。また、焼成試料を浸漬する際の水溶液（再構築反応溶液）については酢酸ニッケル（II）四水和物（関西触媒製）を用いて調整した。

2.2 合成

2価金属イオン源、3価金属イオン源、アニオン源をそれぞれ水に溶解させることにより、金属塩水溶液を作製した。このとき水溶液の濃度はそれぞれ、塩化マグネシウム水溶液（ MgCl_2 aq.）は0.2 M、塩化アルミニウム水溶液（ AlCl_3 aq.）は0.1 M、尿素（ NH_2CONH_2 ）は0.5 Mとした。

作製した塩化マグネシウム水溶液と塩化アルミニウム水溶液と尿素を等量混合し、150°C、24時間水熱合成した。得られた生成物を吸引ビン、プフナー漏斗、濾紙を用いて吸引濾過を行うことにより液相と分離回収しさらにイオン交換水で十分に洗浄した。その後50°Cの乾燥炉で24時間乾燥し、最後に粉碎することによりMg-Al LDH試料とした。

2.3 再構築反応

合成したMg-Al LDH試料を大気雰囲気中、500°Cで2時間焼成し、焼成試料とした。次に酢酸ニッケル（II）四水和物を水に溶解させることにより、再構築反応溶液を作製した。このとき水溶液の濃度は0.2 M、0.5 Mとした。この溶液15 mlに焼成試料0.15 gをそれぞれ浸漬させ、室温条件下で静置させた。この際の浸漬時間を1～72時間とした。各処理後の溶液を10000 rpm、30分の条件で遠心分離を行い、イオン交換水で洗浄した後、沈降物を50°Cで24時間乾燥し、粉碎したものを再構築試料とした。

2.4 評価

得られた試料は粉末X線回折分光法（XRD, Rigaku MiniFlexII/CuK α , Rigaku 社製）で相を同定した。測定条件は、CuK α 線で、走査範囲 $2\theta = 5^\circ \sim 70^\circ$ 、管電圧30 kV、管電流15 mA、スキンスピード4°/min、スリット幅0.625°とした。

分子構造の解析は、フーリエ変換型赤外吸収スペクトル（FT-IR: ALPHA-OPT, Bruker optic GMBH 社）を用いた。測定条件は、KBrペレット法を用い、4000～400 cm^{-1} の範囲とした。試料表面の微細組織観察には、電界放射型走査型電子顕微鏡（FE-SEM, 日立製作所 S-4800, 加速電圧15 kV）を

用いた。試料の元素分析はICP（誘導結合プラズマ：ICPS-7000 ver. 2, 島津製作所製）を用いて行った。

3 結果と考察

Fig. 1に作製したLDH試料及び焼成試料のXRD測定結果を示す。作製したLDH試料は層構造特有のXRDパターンに対応し、目的のLDH試料が作製されたことが示唆された。また、500°Cで焼成した試料ではLDH構造を示すピークは確認できず、複酸化物のピークのみ確認できたため、焼成により試料のLDH構造が崩壊し、複酸化物となったことが示唆された。

得られた焼成試料を0.5 M酢酸ニッケル水溶液を用いて各浸漬時間で再構築反応を行った時のXRD測定結果とFT-IR測定結果をFig. 2とFig. 3に示す。XRDパターンからは再構築反応溶液への浸漬時間が1～3時間では複酸化物のピークが確認できたため、この時点ではまだ再構築反応が完了していないことが示唆された。一方で浸漬時間が6時間以降では

Fig. 1 XRD pattern of (a) Mg-Al LDHs sample and (b) calcination sample.

Fig. 2 XRD pattern of Mg-Al LDHs sample after reconstruction reaction at RT under 0.5 M nickel acetate solution for (a) 1 h., (b) 3 h., (c) 6 h., (d) 12 h., (e) 15 h., (f) 18 h., (g) 24 h., (h) 48 h. and (i) 72 h.

Fig. 3 FT-IR spectra of Mg-Al LDHs sample after reconstruction reaction at RT under 0.5 M nickel acetate solution for (a) 1 h., (b) 3 h., (c) 6 h., (d) 12 h., (e) 15 h., (f) 18 h., (g) 24 h., (h) 48 h. and (i) 72 h.

複酸化物のピークは確認できず、再構築反応が完了したことが確認された。さらに時間が経過するほど(003)面の低角度側へのピークシフトを確認でき、時間経過とともに層間の拡大が行われていることが確認された。FT-IR測定結果から

は1時間の時点では 1370 cm^{-1} 付近の炭酸イオンに起因するC=O伸縮振動による吸収ピークの強度が大きく、 1550 cm^{-1} 付近のカルボン酸イオンに起因する COO^- の非対称伸縮振動による吸収ピークの強度が小さいことが確認できたが、時間の経過とともに炭酸イオンに起因するピークの強度が減少し、カルボン酸イオンに起因するピークの強度が増加していることが確認された。このことから、時間経過とともに酢酸イオンが層間に取り込まれ、これが層間の拡大に寄与したと考えられる。一方で、15時間以降ではFT-IRの結果に大きな差はないが、XRDパターンは(003)面の低角度側へのピークシフトが進行していることから、層間アニオン以外の因子が層間拡大に寄与していることが示唆された。

次にFig. 4に各浸漬時間で得られた試料のSEM画像を示す。反応開始直後は六角板状粒子が確認できたが、6時間以降からは六角板状粒子が確認できず、さらに粒子の成長または凝集が確認された。これは過去の報告における再構築反応過程での溶解と再析出現象によるものであると考えられる^{6,16)}。

Fig. 5にはICPによる各浸漬時間で得られた試料の元素分析結果と2価金属カチオンと3価金属カチオンの比である

Fig. 4 SEM images of Mg-Al LDHs sample (a) before calcination, (b) after calcination, (c) after reconstruction reaction at RT under 0.5 M nickel acetate solution for 3 h., (d) 6 h., (e) 12 h., (f) 24 h., (g) 48 h. and (h) 72 h.

Fig. 5 Elemental analysis results of Mg-Al LDHs sample (a) before calcination, (b) after reconstruction reaction at RT under 0.5 M nickel acetate solution for 1 h., (c) 3 h., (d) 6 h., (e) 12 h., (f) 15 h., (g) 18 h., (h) 24 h., (i) 48 h. and (j) 72 h.

M^{2+}/M^{3+} 比を示した。時間経過とともに Mg^{2+} イオンの含有量が減少し、 Ni^{2+} イオンの含有量が増加していることが分かる。さらに 48 時間以降では試料中に Mg^{2+} イオンが存在せず、 Ni^{2+} イオンによる Mg^{2+} イオンの全置換が行われたことが示唆された。Wu らは共沈法で作製した LDH を硝酸塩水溶液で再構築した際のカチオン吸着において、一部置換が生じると報告している²⁴⁾。

このことから、硝酸イオン下での再構築とは異なり、 Mg - Al LDH を酢酸ニッケル水溶液により再構築させることで試料中の Mg^{2+} イオンが Ni^{2+} イオンにより全置換され、酢酸イオンをインターカレーションした Ni - Al LDH が室温で合成されたことが確認された。したがって再構築による置換にはアニオン種が影響することが判明した。さらに、 M^{2+}/Al^{3+} 比に着目すると、反応時間の経過とともに M^{2+}/Al^{3+} 比が増加する傾向にあった。

これらの反応について以下のように考察した。LDH を焼成した際、LDH は $NaCl$ 型構造を有する複酸化物 $Mg_4Al_2O_7$ に熱分解される^{4,6)}。

この複酸化物を酢酸イオンの存在する水溶液に浸漬させると次のように層間に酢酸イオンが挿入された LDH が合成される。

この時、水中に Ni^{2+} イオンが存在すると、金属水酸化物の溶解度積に従い、 Mg^{2+} イオンが溶解し、 Ni^{2+} イオンが LDH 中に組み込まれる。この結果は Ca^{2+} イオンや Co^{2+} イオンを共存させた場合で同様の実験を行った際の結果にも矛盾しない²⁶⁾。

しかし、本研究で得られた再構築後の LDH の M^{2+}/Al 比は Fig. 5 に示す通り、反応時間とともに増加している。これは反応時に Ni^{2+} イオンが過剰に存在しているためであると考えられ、これにより水酸化物層の電荷密度が下がり、層間の拡大が生じたと考えられる。

このように ICP および SEM の結果より浸漬時に試料中の Mg^{2+} イオンの溶解及び Ni^{2+} イオンを含有する LDH の析出が生じていると考えられ、この溶解再析出反応が、試料の金属イオンの置換および成長を進めたと考えられる。

さらに、0.2 M の酢酸ニッケル水溶液で同様の実験を行った結果を Fig. 6~Fig. 9 に示す。いずれの試料においても 0.5 M 酢酸ニッケル水溶液の場合と比較して、大きな層間の拡大は確認されず、層間の拡大には酢酸イオンの濃度が重要であることが示唆された。この結果は、Wu らの報告結果とも一致した²⁴⁾。また、ICP による元素分析結果より、試料に残存する Mg^{2+} の割合が大きく、共存する Ni^{2+} イオンの濃度

Fig. 6 XRD pattern of Mg - Al LDHs sample after reconstruction reaction at RT under 0.2 M nickel acetate solution for (a) 1 h., (b) 6 h., (c) 12 h., (d) 24 h., (e) 48 h. and (f) 72 h.

Fig. 7 FT-IR spectra of Mg - Al LDHs sample after reconstruction reaction at RT under 0.2 M nickel acetate solution for (a) 1 h., (b) 6 h., (c) 12 h., (d) 24 h., (e) 48 h. and (f) 72 h.

が小さければ、全置換に要する時間が長くなることが示唆された。さらに SEM 画像では 0.5 M の場合と比べて粒子の凝集及び成長が確認されなかったことから Mg^{2+} イオンの Ni^{2+} イオンへの置換反応が進んでいないことが示唆された。これらの結果より酢酸イオン下での再構築では、焼成 LDH の構造や再構築溶液の濃度を変えることで反応後の試料の置換率 (Mg^{2+}/Ni^{2+}) と平衡状態が異なることが明らかとなった。

さらに焼成試料を 0.5 M, 0.2 M の酢酸ニッケル水溶液に 24 時間浸漬させた際に得られたろ液には溶解した Mg^{2+} イオンの存在が確認され、この反応が Mg^{2+} イオンの Ni^{2+} イオンによる同一構造の置換反応であることが示唆された²⁶⁾。さらにろ液中に Al^{3+} イオンが存在しないこと、反応溶液は pH 6~7 の中性域であることから、再構築反応は、 Mg^{2+} イオンの溶解と Ni^{2+} イオンと Al^{3+} イオンの共沈現象による反応であることが考えられる。

このように再構築反応を用いることにより、アニオンのインターカレーションおよびカチオン交換なども可能であることが判明した。さらにこの再構築プロセスを利用することで

Fig. 8 SEM images of Mg-Al LDHs sample (a) after reconstruction reaction at RT under 0.2 M nickel acetate solution for 1 h., (b) 6 h., (c) 12 h., (d) 24 h., (e) 48 h. and (f) 72 h.

Fig. 9 Elemental analysis results of Mg-Al LDHs sample (a) after reconstruction reaction at RT under 0.2 M nickel acetate solution for 1 h., (b) 6 h., (c) 24 h. and (d) 48 h.

LDH剥離ナノシートを作製することも可能であり、金属カチオンの置換を利用することで、構成する金属カチオンに依存せず、再構築によって種々のカチオン置換ナノシートの作製が可能である²⁶⁾。

4 結 論

Mg-Al LDH 試料を焼成し、再構築溶液として酢酸ニッケル水溶液を用いた場合、浸漬時間（反応時間）を長くすることで得られる再構築試料の層間の酢酸イオンが増加した。さらに水酸化物層の M^{2+}/Al^{3+} 比の増加により、水酸化物層の電荷密度が小さくなったことで層間の拡大が進むことが示唆された。またその際、再構築反応後に得られる試料を構成する金属カチオンは浸漬時間の経過とともに元の Mg^{2+} イオンから Ni^{2+} イオンに置換されていた。さらにこの反応では Ni^{2+} イオンは Mg^{2+} イオンと同一構造の置換反応を起こしており、これは LDH 構造の再構築反応によるものであると考えられる。

これらの結果から炭酸型 Mg-Al LDH を酢酸ニッケル水溶液により再構築させることで酢酸イオンをインターカレーションした Ni-Al LDH を合成することが可能であることが確認された。また、反応時に共存する Ni^{2+} イオンの濃度は反応試料の水酸化物層中の Mg^{2+} イオンの残存量や試料の形態に大きく影響を及ぼしていたことからこれらの条件を操作することで、 Mg^{2+} イオンの Ni^{2+} イオンへの全置換だけでなく、目的の組成に制御することも可能であることが示唆された。

5 謝 辞

本研究の一部は文部科学省科学研究費補助金新学術領域研究「ナノ構造情報のフロンティア開拓—材料科学の新展開」の公募研究（16H00892）のサポートを受けて行なわれた。ここに謝意を表します。

文 献

- 1) P. Gunawan, R. Xu: J. Mater. Chem., **18** (2008) 2112-2120.
- 2) Y. You, H. Zhao, G. F. Vance: Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, **205** (2002) 161-172.
- 3) X. Liang, Y. Zang, Y. Xu, X. Tan, W. Hou, L. Wang, Y. Sun: Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, **433** (2013) 122-131.
- 4) T. Stanimirova, T. Stoilkova, G. Kirov: Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry, **45** (2007) 119-127.
- 5) Q. Liu, Y. Li, J. Zhang, Y. Chi, X. Ruan, J. Liu, G. Qian: Chemical Engineering Journal, **175** (2011) 33-38.
- 6) T. Stanimirova, G. Kirov: Applied Clay Science, **22** (2003) 295-301.
- 7) F. Yang, S. Sun, X. Chen, Y. Chang, F. Zha, Z. Lei: Applied Clay Science, **123** (2016) 134-140.
- 8) T. Kameda, H. Takeuchi, T. Yoshioka: J. of Physics and Chemistry

- of Solids, **72** (2011) 846-851.
- 9) X. Yue, W. Liu, Z. Chen, Z. Lin: J. of Environmental Sciences, **53** (2017) 16-26.
- 10) L. N. Puzyrnaya, A. A. Kosorukov, G. N. Pshinko, V. Ya. Demchenko: J. of Water Chemistry and Technology, **36** (2014) 62-69.
- 11) M. Sun, Y. Xiao, L. Zhang, X. Gao, Wenbao, D. Wang, J. Su: Chemical Engineering Journal, **272** (2015) 17-27.
- 12) M. C. Richardson, P. S. Braterman: J. Mater. Chem., **19** (2009) 7965-7975.
- 13) I. Pavlovic, M. R. Pérez, C. Brriga, M. A. Ulibarri: Applied Clay Science, **43** (2009) 125-129.
- 14) S. Komarnemi, N. Kozai, R. Roy: J. Mater. Chem., **8** (1998) 1329-1331.
- 15) T. H. Kim, W. J. Lee, J. Y. Lee, S. M. Paek, J. M. Oh: Dalton Trans., **43** (2014) 10430-10437.
- 16) T. S. Stanimirova, G. Kirov: J. of Mater. Sci. Lett., **20** (2001) 453-455.
- 17) Z. M. Ni, S. J. Xia, L. G. Wang, F. F. Xing, G.-X. Pan: Journal of Colloid and Interface Science, **316** (2007) 284-291.
- 18) E. L. Crepaldi, J. Tronto, L. P. Cardoso, J. B. Valim: Colloides and Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects, **211** (2002) 103-114.
- 19) R. L. Goswamee, P. Sengupta, K. G. Bhattacharyya, D. K. Dutta: Applied Clay Science, **13** (1998) 21-34.
- 20) F. Prinetto, D. Tichit, R. Teissier, B. Coq: Catalysis Today, **55** (2000) 103-116.
- 21) Z. Liu, R. Ma, M. Osada, N. Iyi, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki: J. Am Chem. Soc., **128** (2006) 4872-4880.
- 22) K. Okudaira, Y. Kameshima, T. Isobe, A. Nakajima, K. Okada: J. Jpn. Soc. Colour Mater., **84** [1] (2011) 2-6.
- 23) Q. Wang, D. O'Hare: Chem. Rev., **112** (2012) 4124-4155.
- 24) M. Wu, J. Zhang, Y. Peng, J. Zhou, X. Ruan, J. Liu, Q. Liu, Y. Xi, R. Frost, G. Qian: Microporous and Mesoporous Materials, **242** (2017) 182-189.
- 25) T. Hibino, M. Kobayashi: J. Mater. Chem., **15** (2005) 653-656.
- 26) M. Iida, K. Yoshikawa, A. Nakahira, in preparation.