層状複水酸化物の熱分解物による 芳香族スルホン酸イオンの吸着

(1992 年 1 月 10 日 受理)

成田 榮一*・山岸 俊秀・鈴木 和子

1 緒 言

層状複水酸化物(以下, LDH と略記する)は, その特異な陰イオン交換能から最近注目されている層状の不定比化合物であり, つぎの一般式であらわされる^{1)~5)}。

ここで, M^{2+} は Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} などの二価金属イオン, M^{3+} は Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} などの三価金属イオン, A^{n-} は OH^- , Cl^- , CO_3^{2-} などの n 価の陰イオンで, x は一般に 0.2~0.33 の範囲である。結晶構造は, 正の電荷をもつ正八面体の brucite が並んだ二次元基本層と負の電荷をもつ中間層からなる積層構造をとっている。陰イオン性粘土鉱物として天然にもいくつか存在していることが知られており, 合成も比較的簡単である。このうち, Mg-Al 系炭酸型 LDH はハイドロタルサイトとして知られ, 合成と物理化学的性質についてはいくつかの報告がなされている^{6)~12)}。そのなかでユニークな性質として, 500~800 °C の温度で(1)式のように熱分解して, 岩塩型の酸化マグネシウム-アルミニウム固溶体となり, これを水中に添加すると(2)式のように共存する陰イオンと水分子を取り込んで, 再び層状の LDH 構造を形成することが知られている ($\square$ は vacancy)⁸⁾¹³⁾。

これらの反応に基づく Mg-Al 系 LDH の熱分解物による陰イオンの吸着*としては, これまで各種の無機オキソ酸^{13)~15)}, セバシン酸¹⁶⁾, 各種の脂肪族モノおよびジカルボン酸¹⁷⁾, グルタミン酸¹⁸⁾について調べられている。また, 上記のような熱分解-再水和反応を示す炭酸型 LDH として, Mg-Fe 系¹⁹⁾, Co-Al 系¹⁹⁾および Zn-Al 系²⁰⁾が知られているが, 詳しい検討はなされておらず, 特に有機陰イオンの吸着については研究例がない。そこで, 本研究では, ゲスト陰イオンとして芳香族スルホン酸イオンを取り上げ, Mg-Al 系と Zn-Al 系の炭酸型 LDH の熱分解-再水和反応に基づく有機陰イオンの吸着特性について比較・検討を行った。

2 実 験

2.1 炭酸型 LDH および LDH 熱分解物の合成

実験に用いた試薬はすべて市販特級試薬である。Mg-Al 系炭酸型 LDH の合成は, 宮田の方法⁸⁾に準拠して行った。すなわち, 0.5 M の $MgCl_2-AlCl_3$ 混合溶液 ($Mg^{2+}/Al^{3+}=2$) を 0.2 M $Na \cdot OH$ で pH 10 に保ちながら 0.02 M Na_2CO_3 溶液に $CO_3^{2-}/Al^{3+}=0.7$ になるまでかきまぜながら滴下した。反応温度は 60 °C とし, 滴下後もそのままの状態に 1 時間熟成を行った。Zn-Al 系炭酸型 LDH 合成は, 試薬濃度を上記の半分にした以外は同様に行った。生成物は十分水洗したのち, 60 °C で乾燥した。生成物の組成分析は既報²¹⁾と同様に行い, それぞれ $[Mg_{0.72}Al_{0.28} \cdot (OH)_2(CO_3)_{0.14} \cdot 0.24 H_2O]$ と $[Zn_{0.70}Al_{0.30}(OH)_2(CO_3)_{0.15} \cdot 0.72$

* 化合物生成にともなう「取り込み」現象であるが, ここでは便宜上吸着とした。

- 14) T. Sato, M. Tezuka, T. Endo, M. Shimada, *Reac. Solids*, **3**, 287(1987).
- 15) K. Chibwe, W. Jones, *Chem. Mater.*, **1**, 489(1989).
- 16) K. Chibew, W. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 926.
- 17) E. Narita, T. Yamagishi, *Proc. 9th Int. Clay Conf., Strasbourg*, 1989, *Sci. Géol. Mém.*, **86**, 145(1990).
- 18) 成田榮一, 山岸俊秀, 八戸工業高等専門学校廃棄物・エネルギー利用教育研究センター報告, **8**, 7(1990).
- 19) T. Sato, H. Fujita, T. Endo, M. Shimada, *Reac. Solids*, **5**, 219(1988).
- 20) E. Narita, P. Kaviratna, T. J. Pinnavaia, *Chem. Lett.*, **1991**, 805.
- 21) 成田榮一, 山岸俊秀, 兎内辰夫, 日化, **1992**, 291.

八戸工業高等専門学校物質工学科, 039-11 八戸市田面木字上野平

- 1) C. Frondel, *Am. Mineral.*, **26**, 295(1941).
- 2) M. C. Gastuche, G. Brown, M. M. Mortland, *Clay Miner.*, **7**, 177(1967).
- 3) R. Allmann, *Acta Cryst.*, **B24**, 972(1968).
- 4) H. F. W. Taylor, *Mineral. Mag.*, **39**, 377(1973).
- 5) G. W. Brindley, S. Kikkawa, *Am. Mineral.*, **64**, 836(1979).
- 6) W. Feitknecht, M. Gerber, *Helv. Chim. Acta*, **25**, 131(1942).
- 7) S. Miyata, T. Kumura, *Chem. Lett.*, **1973**, 843.
- 8) S. Miyata, *Clays Clay Miner.*, **28**, 50(1980).
- 9) S. Miyata, *ibid.*, **31**, 305(1983).
- 10) W. T. Reichle, *Solid States Ionics*, **22**, 135(1986).
- 11) W. T. Reichle, *CHEMTECH, Jan.*, 58(1986).
- 12) 宮田茂男, 石膏と石灰, **No. 187**, 333(1983); ゼオライト, **8**, 7(1991).
- 13) T. Sato, T. Wakabayashi, M. Shimada, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **25**, 89(1986).

H₂O] であった。熱分解物 (Mg_{0.72}Al_{0.28}□_{0.14}O および Zn_{0.70}Al_{0.30}□_{0.16}O) は、得られた LDH を 500 °C で 2 時間加熱することによって調製した。

2.2 芳香族スルホン酸イオンの吸着

被吸着物質としては、2-ナフトール-3,6-ジスルホン酸ナトリウム (以下, NDS と略記する) と *m*-ベンゼンジスルホン酸ナトリウム (以下, BDS と略記する) の 2 種を取り上げた。吸着実験は、所定量の芳香族スルホン酸イオンを含む水溶液 50 cm³ を内容積 0.1 dm³ の栓付三角フラスコに入れ、これに熱分解物 0.2 g を添加したのち、pH の調整を行うことなく 25 °C で 20 時間ふりまぜることによって行った (16 時間で平衡に到達)。吸着後の懸濁液を遠心分離し、上澄み液については、島津製作所製全有機炭素計 TOC-500 型を用いて芳香族スルホン酸イオンの濃度を測定した。吸着量は吸着前後の濃度差から求めた。固体生成物は、水洗し、60 °C で乾燥したのち、既報²¹⁾と同じく粉末 X 線回折によって検討を行った。

3 結果と考察

3.1 炭酸型 LDH の熱分解

2.1 において得られた Mg-Al 系と Zn-Al 系の炭酸型 LDH およびそれらの熱分解物の粉末 X 線回折図を Fig. 1 に示す。60 °C 乾燥物については、いずれの場合も典型的な LDH 構造 ($d_{003} = 7.7 \text{ \AA}$) を示しているが、500 °C 加熱物には違いが認められた。すなわち、Mg-Al 系では $2\theta = 43.3^\circ$ に岩塩型構造に基づくブロードな回折ピークが現れるのに対し、Zn-Al 系では $2\theta = 31 \sim 37^\circ$ に Zincite (ZnO)²²⁾ および Gahnite (ZnO·Al₂O₃)²³⁾ の前駆体と考えられるブロードな回折ピークが現れた。TG-DTA によれば、Mg-Al 系より Zn-Al 系の方がより低い温度で層間水の脱離や脱炭酸が起こることが観察された。このことは、Zn-Al 系の方が加熱による LDH 構造の破壊と酸化物への再結晶化が進みやすいことを示唆している。Fig. 1 からわかるように、Zn-Al 系の場合、900 °C で Zincite と Gahnite に変化しているのに対し、Mg-Al 系では 900 °C でもほとんど変わらず、1100 °C でようやく Periclase (MgO)²⁴⁾ と Spinel (MgO·Al₂O₃)²⁵⁾ に変化している。Mg-Al 系と同様、Co-Al 系と Ni-Al 系の炭酸型 LDH の熱分解挙動については、すでに調べられているが¹⁹⁾、脱炭酸の起こる温度を比較すると、Co-Al 系 < Ni-Al 系 < Zn-Al 系 < Mg-Al 系の順に二価金属イオンの塩基度に応じて高くなることがわかった。

3.2 芳香族スルホン酸イオンの吸着等温線

Mg-Al 系および Zn-Al 系の炭酸型 LDH の熱分解物による NDS と BDS の吸着等温線を Fig. 2 にまとめて示す。いずれの熱分解物も BDS より NDS に対する吸着能が大きく、その差は Zn-Al 系の方が顕著であった。無機陰イオンの場合は、電荷密度の大きなものほど吸着されやすいことが知られているが¹⁹⁾、本実験の場合は逆の結果となった。脂肪族カルボン酸イオンの場合には、ゲスト陰イオン同士の van der Waals 力による引きつけのため、炭素鎖の長いものほど吸着されやすかったことから¹⁷⁾、本実験の結果も同じくベンゼン環同士よりもナフタレン環同士の方が

Fig. 1 X-Ray diffraction patterns for [Mg_{0.72}Al_{0.28}·(OH)₂(CO₃)_{0.14}·0.24 H₂O] and [Zn_{0.70}Al_{0.30}(OH)₂·(CO₃)_{0.15}·0.72 H₂O] and for the products formed by calcining at various temperatures in air for 2 h

○ : Spinel (MgO·Al₂O₃), ● : Periclase (MgO),
△ : Gahnite (ZnO·Al₂O₃), ▲ : Zincite (ZnO)

Fig. 2 Adsorption isotherms of NDS ion (○, △) and BDS ion (●, ▲) with the oxide solid solutions at 25 °C

引きつけが大きい吸着されやすいものと考えられた。さらに、ホスト層の構成元素の違いによる吸着特性にはいじりしい違いが認められた。すなわち、Zn-Al 系の場合には直線の吸着等温線が得られたが、Mg-Al 系の場合には平衡濃度 0.2~0.3 mol·dm⁻³ 付近で折れ曲がった吸着等温線となった。これは、熱分解物の一部が溶解し、それぞれ平衡 pH が異なることに起因していると考えられた。水溶液中には陰イオンとして芳香族スルホン酸イオンのほか水酸化物イオンが共存し、(2) 式の再水和反応では両者のイオンの競争反応となる。吸着後の溶液 pH を表 1 に示したが、Mg-Al 系の方が Zn-Al 系よりも pH が高い。したがっ

22) ASTM-card 5-0664.

23) ASTM-card 5-0669.

24) ASTM-card 4-0829.

25) ASTM-card 5-0672.

Table 1 Adsorption data of NDS and BDS ions with the oxide solid solutions at 25 °C

LDH	Adsorb- ate	Equilib- rium pH	Freundlich's parameters	
			k (mmol/ mol)	n (—)
Mg-Al system	NDS	11~12	42.0	6.5
	BDS	11~12	11.3	8.3
Zn-Al system	NDS	9~10	32.1	3.3
	BDS	9~10	4.4	2.7

て、Mg-Al 系の場合のみ、芳香族スルホン酸イオンの平衡濃度が低い領域では水酸化物イオンの方が吸着されやすくなり、折れ曲がった吸着等温線になったものと考えられた。Mg-Al 系では $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以上、Zn-Al 系では測定範囲の平衡濃度におけるデータを (3) 式の Freundlich の吸着等温式²⁶⁾によって整理した。

$$\log (X/M) = 1/n (\log C) + \log k \quad (3)$$

ここで、 X : 吸着量 (mg), M : 吸着剤の添加量 (g), C : 平衡濃度 ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), n と k は定数である。その結果を表 1 に示す。いずれの場合も n 値が 2 以上となり、吸着剤として優れていることがわかった。

吸着後の固体生成物はすべて LDH 構造をもっていることが確認された。一例として、図 3 に NDS 吸着後の固体生成物の X 線回折図を示す。いずれの系でも、吸着量の少ない場合は層間距離が狭く ($7.7 \text{ \AA}$), 吸着量の多い場合には広い ($15.7 \sim 16.1 \text{ \AA}$) LDH となった。前者ではゲスト陰イオンはおもに水酸化物イオンであり、少量取り込まれた NDS イオンの配位状態については明確なことはいえないが、飽和脂肪族カルボン酸イオンの同様な場合は基本層に対して平行に取り込まれたこと¹⁷⁾、図 3-a の結晶化度が高いことから、平行に取り込まれている可能性が高い。これに対し、後者ではゲスト陰イオンの大きさから考えてスルホン酸基を上下に垂直に配位して取り込まれているものと推定した。

Fig. 3 X-Ray diffraction patterns for the rehydrated products obtained in the NDS solutions

Adsorbed amount ($\text{mmol} \cdot \text{mol}^{-1}$)—(a) 6~10, (b) 90~120

結晶化度はいずれの場合でも Zn-Al 系の方がより高かった。同様の傾向が BDS 吸着後の固体生成物の場合にも認められ、層間距離は、吸着量の少ない場合には $7.7 \text{ \AA}$ と同じであり、吸着量の多い場合には $11.1 \text{ \AA}$ と陰イオンのサイズに応じて広がった。

2 種類の LDH 熱分解物による芳香族スルホン酸イオンの吸着特性を調べることで、基本層の構成元素の違いによる影響を明らかにすることができた。

本研究は、平成 3 年度(財)みやぎ産業科学振興基金からの研究助成金により実施いたしました。ここに厚く御礼申し上げます。

(1991 年 9 月, 日本化学会第 62 秋季年会発表)

26) 慶伊富長, “吸着”, 共立出版 (1976), p. 56.

—Note—

Adsorption Property of Aromatic Sulfonate Ions by Heat-treated Layered Double Hydroxides

Eiichi NARITA*, Toshihide YAMAGISHI and Kazuko SUZUKI

Department of Chemical and Biological Engineering, Hachinohe National College of Technology; Uwanotai, Tamonoki, Hachinohe-shi 039-11 Japan

The adsorption of 2-naphthol-3,6-disulfonate (NDS) and *m*-benzenedisulfonate (BDS) ions with the oxide solid solutions prepared by the thermal decomposition of synthetic Mg-Al and Zn-Al carbonated layered double hydroxides was investigated at 25 °C. Both of the oxides were found to adsorb these anions to reconstruct the layered double hydroxide structure. In the case of the Mg-Al system, the Freundlich adsorption isotherms bent at about $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ of the equilibrium concentration were obtained. This is due to the fact that the higher equilibrium pH of 11~12 causes a preferential adsorption of OH^- in the low concentration region of the sulfonate ions. On the other hand, the Freundlich adsorption isotherms obtained in the Zn-Al system became straight line because of the lower equilibrium pH of 9~10 (Fig. 2). In both systems, the adsorbed amount of NDS was larger than that of BDS, and the interlayer distance of the solid products varied with the size and adsorbed amount of the guest anions (Fig. 3).