

B123

層状複水酸化物層間への有機陰イオンの取り込みについて

(関西大・環境都市工) ○(正)村山憲弘・後 裕之・藤原広治・(正)芝田隼次*

1. 緒言

陰イオン交換能を有する価値の高い無機化合物の一つとして、層状複水酸化物 (Layered Double Hydroxide、以下 LDH) が知られている。LDH は、ホスト層である金属水酸化物とゲスト層である陰イオンおよび水分子が交互に積層した構造を持ち、ゲスト層中の陰イオンは層状構造を維持しながら交換できるところに特徴がある。近年、LDH 層間に有機陰イオン種を取り込ませることによって新たな機能を付与すること、例えば、LDH をドラッグデリバリーシステムの担体として利用する方法や、無機-有機ナノ材料への応用が検討されている。しかし、LDH 層間への取り込み現象やその機構は不明な点が多く、その定量的な考察も十分ではない。

本研究では、カルボン酸陰イオンである安息香酸イオンをモデル物質として、LDH 層間への取り込み挙動について定量的な検討を行った。

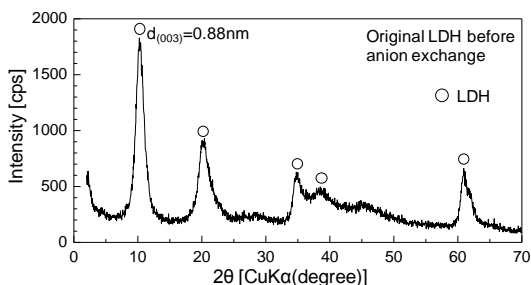
2. 試薬および実験方法

Mg-Al-NO₃ LDH を以下の方法で合成した。ここでは、ホスト層が Mg²⁺、Al³⁺ および OH⁻ により構成され、ゲスト層に NO₃⁻ を保持している NO₃ 型 LDH を Mg-Al-NO₃ LDH と表記した。NH₄NO₃ 水溶液 250cm³ に Mg(NO₃)₂ と Al(NO₃)₃ の混合水溶液 500cm³ (Mg²⁺/Al³⁺=2.5) を滴下した。同時に、30w/v% NaOH を滴下することにより pH を 11 に保った。Mg²⁺/Al³⁺ 混合溶液を全量滴下した後、生成物を 24 時間攪拌して熟成させた Mg-Al-NO₃ LDH を得た。生成物の同定は XRD を用いて行った。

30cm³ の C₆H₅COONa 水溶液と 0.3g の Mg-Al-NO₃ LDH を種々の条件下で接触させて陰イオン交換操作を行った。反応前後での C₆H₅COO⁻ の濃度をイオンクロマトグラフにて測定し、LDH に取り込まれた C₆H₅COO⁻ の量を算出した。

3. 実験結果および考察

合成した Mg-Al-NO₃ LDH の X 線回折パターンを Fig.1 に示した。LDH 由来のピークが認められ、面間隔 d₍₀₀₃₎ の値は 0.88nm であった。Mg-Al-NO₃ LDH の層間隙は、面間隔からホスト層の厚み (Mg(OH)₂; 0.48nm) を差し引くことにより、約 0.40nm と見積もられる。

Fig.1 X-ray diffraction pattern of Mg-Al-NO₃-LDH

イオン交換選択性の小さい NO₃⁻ を取り込んでいる LDH を目的物質の C₆H₅COO⁻ を含む水溶液に添加し、陰イオン交換反応によって LDH 層間に C₆H₅COO⁻ を取り込ませた (陰イオン交換法)。得られた結果の一例として、Mg-Al-NO₃ LDH による C₆H₅COO⁻ の捕捉におよぼす接触時間の影響を Fig.2 に示した。初期 C₆H₅COO⁻ 濃度により平衡到達時間にくらかの差が生じた。いずれの C₆H₅COO⁻ 濃度でも接触時間 120 分で陰イオン交換平衡に達したと考えられる。C₆H₅COO⁻ 濃度を増加させると、C₆H₅COO⁻ の捕捉量が増加した。64.6mmol/dm³ C₆H₅COONa 水溶液を用いると、2.15 meq/g_{LDH} の C₆H₅COO⁻ が捕捉された。

C₆H₅COO⁻ を捕捉させた LDH の X 線回折パターンを Fig.3 に示した。ブロードな形状を示しているが、2θ=5° でイオン交換前には存在しないピークが新たに現れた。d₍₀₀₃₎ 値の変化と Fig.4 に示す C₆H₅COO⁻ の大きさから推定すると、C₆H₅COO⁻ は LDH 層間に平面状に取り込まれたと考えられる。

陰イオン交換法の他に、共沈法や再構築法と呼ばれる方法にて C₆H₅COO⁻ を取り込ませた結果は当日報告する。

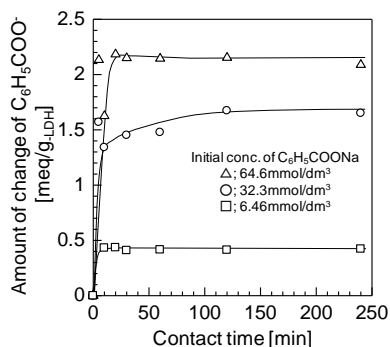
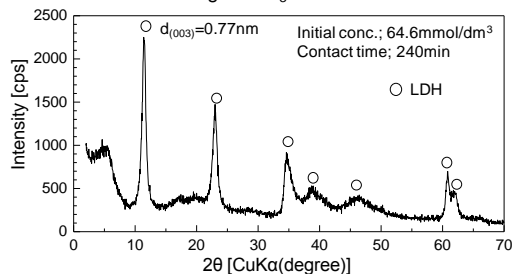
* TEL: 06-6368-0856, E-mail: shibata@kansai-u.ac.jpFig.2 Change in uptake amount of C₆H₅COO⁻ with Mg-Al-NO₃-LDH

Fig.3 X-ray diffraction pattern of LDH after anion exchange reaction

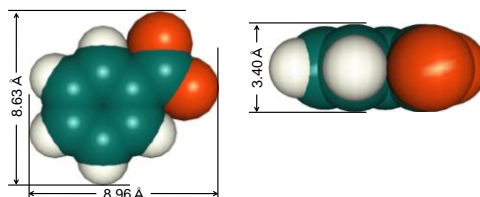


Fig.4 Structure of benzoate ion estimated by CPK model