

学位論文題名

Synthesis and Applications of
Hydrotalcite-type Anionic Clays

(ハイドロタルサイト型陰イオン交換性粘土の合成とその応用)

学位論文内容の要旨

近年の材料開発においては、資源の安定確保と環境面への影響が問われるようになってきている。ハイドロタルサイト様化合物(以下、単にハイドロタルサイトと呼ぶ)は陰イオン交換性粘土であり、機能性材料として有用な層間化合物である。この主骨格はマグネシウムやアルミニウムなど地球上に豊富に存在する金属元素の水酸化物であり、その合成も室温・大気圧で行うことができる。また、構造中のアニオンに有害な物質を使用しないかぎりは環境面において問題になることもない。

ハイドロタルサイトは、一般式 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2][A^{n-}_{x/n} \cdot zH_2O]$ で表され、2価金属(M^{2+})の一部が3価の金属(M^{3+})に置換されることによってホスト層である水酸化物層が正に荷電し、その電荷を補償するアニオン(A^{n-})がホスト層間に存在する。層間アニオンの隙間は層間水が埋めており、互いに水素結合している。また、炭酸イオンを層間アニオンとするハイドロタルサイト(炭酸イオン型ハイドロタルサイト)は500°Cで脱水、脱炭酸し、得られた酸化物を水溶液に浸すと水溶液中のアニオンと水を得て再びハイドロタルサイトを生成するという性質がある。この性質を利用したインターカレーション(再生法)は、ハイドロタルサイトにおいて重要な研究テーマの一つになってきている。

ハイドロタルサイトの機能材料化は、とくに焼成して得られた複酸化物を触媒として応用する検討がなされてきた。ハイドロタルサイトをそのまま利用することは、まだ検討が始まったばかりの段階であるが、ホスト層間に様々なアニオンをインターカレーションして機能性を持たせる検討は多くなされている。なかでも、酸性溶液中でのみ安定なアニオンのインターカレーションと再生法によるインターカレーションはとくに注目されてきている。前者においては、ホストのハイドロタルサイトが酸性溶液中では加水分解し、結晶性の悪い試料しか得られないことが課題であり、後者においては出発物質である炭酸イオン型ハイドロタルサイトの熱分解挙動についての研究がなされていない問題がある。本研究では、これらハイドロタルサイトのインターカレーションに焦点を当て、その合成と熱分解挙動について明らかにすることを目的とした。

酸性溶液中でのみ安定なアニオンのインターカレーションでは、パラモリブデン酸イオン($Mb_7O_{24}^{6-}$)を用いて検討を行った。水溶液中でのイオン交換ではなく、加水分解を抑

制するためパラモリブデン酸塩の溶解に必要な最少量の水の他はエタノールを媒質に用いたイオン交換を試みた。その結果、エタノール/水混合媒質はハイドロタルサイトの加水分解を抑え、良好な結晶性を保ったままパラモリブデン酸イオンをインターカレーションできることがわかった。

再生法によるインターカレーションの検討では、ハイドロタルサイトの熱分解挙動は、従来考えられていたものとはかなり異なる結果を得た。すなわち、従来は400°Cで脱炭酸が起り、500°Cでは焼成物の中には炭酸イオンは残っていないと考えられていた。しかし、脱炭酸挙動そのものがハイドロタルサイトの組成によって異なり、炭酸イオン量が最も多い組成 ($x=0.33$) では、もとの量の20–30%もの炭酸イオンが焼成物中に残っていることがわかった。カーボンのクラスターを層間に挿入することによって500°Cまでの脱炭酸挙動を変化させることはできたが、500°Cでの炭酸イオンの残留量を減少させることはできなかった。この結果は、再生法によって炭酸イオン以外のアニオンをインターカレーションしてもかなりの量の炭酸イオンが層間に混在することを意味している。しかし、層間のアニオン量を減らした $x=0.25$ の組成の炭酸イオン型ハイドロタルサイトであれば500°C加熱後の残留炭酸イオンはほとんどなく、再生法において最適の前駆体となることが明らかとなった。

ハイドロタルサイトの焼成物を水溶液中で再生させた場合、その後の加熱分解過程で興味ある新しい知見を得た。通常は900°C以上で生成するMg-Alスピネル($MgAl_2O_4$)が、加熱と再生の繰返しの操作によって、400°Cで生成した。スピネルは耐熱性および透明性が良好なセラミック原料になる有用な酸化物で、これがこのような低温で生成したことはエネルギー的にかなり有利な反応である。このスピネルの生成機構はハイドロタルサイトの結晶子が固く凝集したときに起り、これらの結晶子端部が核になって反応がつぎつぎに進んだものと推察した。さらに、この炭酸イオン型ハイドロタルサイトの熱分解挙動の知見をもとにして、最近、温室効果ガスとして注目され始めている亜酸化窒素の分解に対する触媒としての応用の可能性を検討した。この結果、ハイドロタルサイトにごくわずかのロジウムを加えて500°C焼成物とすると、亜酸化窒素の分解に対して効果的な触媒活性を示し、環境にやさしい新しい触媒であることがわかった。

以上、本研究はハイドロタルサイトを機能材料化するためのインターカレーションについて有用な知見を提供し、これによって新しい材料の合成法を確立すると共に、いくつかの応用の可能性を提示することができた。

学位論文審査の要旨

主査 教授 小平 紘 平
副査 教授 稲垣 道 夫
副査 教授 岩本 正 和
副査 教授 嶋田 志 郎

学位論文題名

Synthesis and Applications of Hydrotalcite-type Anionic Clays

(ハイドロタルサイト型陰イオン交換性粘土の合成とその応用)

近年、材料開発においては資源の安定確保と環境面への影響が問われるようになってきている。ハイドロタルサイトは陰イオン交換性粘土であり、この主骨格は マグネシウムやアルミニウムなど地球上に豊富に存在する金属元素で構成されている。その合成も室温・大気圧で行うことができ、環境面において問題になることもない。

ハイドロタルサイトの機能材料化は、焼成して得た複酸化物を触媒として応用する検討がなされてきた。ハイドロタルサイトをそのまま利用することは、まだ検討が始まったばかりの段階であるが、ホスト層間に様々なアニオンをインターカレーションして機能性を持たせる検討が多くなされている。なかでも、酸性溶液中でのみ安定なポリ酸イオンのインターカレーションと再生法によるインターカレーションはとくに注目されてきている。

本論文は、これらハイドロタルサイトのインターカレーションに焦点を当て、その合成と熱分解挙動について明らかにすることを目的として研究を行った。

酸性溶液中で安定なポリ酸イオンのインターカレーションでは、パラモリブデン酸イオン ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$) を用いて、その加水分解を抑制するためパラモリブデン酸塩の溶解に必要な最少量の水の他はエタノールを媒質にしてイオン交換を試みた。その結果、エタノール/水混合媒質はハイドロタルサイトの加水分解を抑制し、良好な結晶性を保ったままパラモリブデン酸イオンがインターカレーションすることを明らかにした。

再生法によるインターカレーションでは、従来、400℃で脱炭酸が起り、500℃では焼成物の中には炭酸イオンは残っていないと考えられていた。しかし、脱炭酸挙動そのものがハイドロタルサイトの組成によって異なり、炭酸イオン量が最も多い組成 ($x=0.33$) では、もとの量の20-30%もの炭酸イオンが焼成物中に残っていることを見出している。カーボンのクラスターを層間に挿入すると、500℃までの脱炭酸挙動を変化させることはできたが、500℃での炭酸イオンの残留量を減少させることはできなかった。これは、再生法によって炭酸イオン以外のアニオンをインターカレーションしてもかなりの量の炭酸イオンが層間に混在することを意味している。しかし、層間のアニオン量を減らした $x=0.25$ の組成の炭酸イオン型ハイドロタルサイトであれば500℃加熱後の残留炭酸イオンはほとんどなく、再生法において最適の前駆体となることを明らかにしている。

ハイドロタルサイトの焼成物を水溶液中で再生した場合、その加熱分解過程において通常は900℃以上で生成するMg-Alスピネル($MgAl_2O_4$)が、加熱と再生の繰返しの操作によって、400℃で生成した。これがこのような低温で生成することはエネルギー的にかなり有利な反応である。このスピネルの生成機構はハイドロタルサイトの結晶子が固く凝集したときに起こり、これらの結晶子端部が核になって反応がずっと進んだものと推論している。さらに、この炭酸イオン型ハイドロタルサイトを、温室効果ガスとしてその対策が始められている亜酸化窒素の分解に対する触媒としての応用の可能性を検討している。この結果、ハイドロタルサイトにごくわずかのロジウムを加えて500℃焼成したものは亜酸化窒素の分解に対して効果的な触媒活性を示し、環境にやさしい新しい触媒であると結論している。

以上、本論文はハイドロタルサイトの機能材料化について詳細に検討し、これによって新しい材料の合成法を確立すると共に、いくつかの応用の可能性を提示している。

これを要するに、著者はハイドロタルサイトのインターカレーションについて、その合成と応用に対して有用な知見を得たものであり、無機材料化学の分野に対して貢献するところ大である。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。