

学 位 論 文 題 名

Study on Layered Double Hydroxide

（層状複水酸化物に関する研究）

学位論文内容の要旨

層状複水酸化物（LDH）は、水酸化マグネシウム（ブルサイト）の構造を基本とし、その一部が 3 価陽イオンで置換されることにより生じる正荷電シートの層間に、交換可能な陰イオンと結晶水が挿入している層状物質である。2 価陽イオンとして、Mg、Co、Ni、Cu、Zn など、3 価陽イオンとして、Al、Cr、Fe などをシート構成成分として含むことができ、また層間陰イオンとしては多くの無機および有機陰イオンが可能である。LDH は、陰イオン交換性、塩基性、焼成して得られる酸化物の高い比表面積などのため、各種触媒およびその担体、特定陰イオンの回収、吸着剤、層間を反応場とした機能性分子の配列など幅広い応用が可能である。

ニトリロ三酢酸（NTA）陰イオンが挿入した Mg-Al LDH の生成について調べた。この研究は、環境に放出されるのが好ましくない物質を LDH を用いて吸着除去することの可能性に結びつくものである。NTA 挿入 LDH は、pH を 10 に保って、NTA 共存下で金属塩とアルカリを反応させる共沈法によって得られた。ただし、かなりの Mg および Al が沈殿せずに溶液中に残留した。この LDH は、層間隔が約 12 Å（挿入層厚みは 7.2 Å）であった。炭酸イオン挿入 LDH の焼成（500 °C）で得られた Mg-Al 混合酸化物の再水和によっても NTA-LDH は得られた。このことは、この混合酸化物が NTA の吸着除去に使える可能性を示す。さらに、硝酸イオンを含む LDH も NTA によって陰イオン交換されたが、炭酸イオン型 LDH のイオン交換は困難だった。また、逆イオン交換の実験からも NTA の層間挿入への親和性は硝酸イオンと炭酸イオンの間であることは裏付けられた。NTA は 2 価陰イオンまたは、3 価陰イオンとして層間に存在した。特殊な場合には $[\text{Mg-NTA}]$ として挿入されることも示唆された。

一方、NTA はキレート配位能を有するので、LDH のさらなる修飾に使えると期待できる。NTA 挿入 Mg-Al-LDH を硝酸ランタンの溶液と反応させたところ、キレート錯体を生成しながら、La が層間に取り込まれ、硝酸イオンも、同時に電荷の補償のため取り込まれた。またこの反応で、層間隔は 11.9 Å から 13.9 Å に増加した。La と NTA は層間で 1:1 および 1:2 の錯体を形成している。この La と NTA を含む水酸化物を焼成すると、粉体混合法よりかなり低い温度（1100 °C）で LaAlO_3 相が生じた。しかも、この相のほかに La を含有する相は

生じなかった。これは、焼成前の前駆体中に La が極めて良く分散しているために、反応が起こりやすいことを示している。

Mg-Al-La 酸化物触媒を、上記のように、NTA と La を含む LDH を前駆体として調製した。この触媒の活性を、アセトンの転化反応について、やはり LDH の焼成によって得られた Mg-Al 酸化物触媒と比較した。Mg-Al-La 触媒は Mg-Al 触媒と比べて、活性が高く（最高時 37% 対 31%）、その持続性も良かった。Mg-Al 触媒の失活は炭素数 12 以上の生成物の増加を伴って起こってくるのに対し、Mg-Al-La 触媒では、炭素数 12 以上の化合物が殆ど生じず、高活性が維持された。また、生成物の選択性の点でも、Mg-Al-La 触媒は商品価値の高いイソホロンへの選択性が高かった。さらに Mg-Al-La 触媒の特徴として、初期にのみ、高い選択性でメシチレンを生じた、これは、塩基性活性中心の他に、失活しやすい酸性活性中心があることを示唆する。二つの酸化物の細孔分布では、Mg-Al 触媒の細孔は 20~80 nm に広く分布しているのに対し、Mg-Al-La 触媒は、殆ど 6 nm 程度の細孔からなっており、この特徴的な細孔分布が、高い触媒活性と選択性に関係していることが示唆された。

層間に挿入された、テレフタル酸 (TA) 陰イオンのイオン交換について、いくつかの陰イオンを用いて調べた。この研究は、LDH 挿入化合物の分子設計につながるものである。TA は、炭酸イオンおよび硫酸イオンでは、十分イオン交換されるが、塩化物イオン、硝酸イオンでは、ほんの一部しか交換されなかった。イオン交換反応の過程で、交互積層 (interstratified) 相が生成することを見出した。このような交互積層相は、これまでは合成時の生成のみが知られていた。交互積層相の起源は、TA の二つの配向、つまり LDH 層に対して垂直か平行かによるものと考えられる。

以上のように、層状複水酸化物の化学において、応用展開へもつながるいくつかの有意義な新知見を加えることができた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 山 岸 皓 彦

副 査 教 授 長 田 義 仁

副 査 教 授 中 田 允 夫

学 位 論 文 題 名

Study on Layered Double Hydroxide

(層状複水酸化物に関する研究)

粘土は、層状結晶であり層間にイオンや極性分子を自発的に取り込む性質がある。その結果生成する層間化合物は、分子オーダーで有機物質と無機物質が融合した有機・無機ハイブリッド材料としての現在多くの応用がなされている。本研究はこのような粘土鉱物のなかで層状複水酸化物 (LDH) として知られている鉱物群を用いた機能材料への展開研究である。

LDHはブルサイト (水酸化マグネシウムの8面体シート) の構造を基本としている。このうちでMg(II)イオンの一部がAl(III)によって置き換わったものはMg-Al型LDHとよばれ、本研究においてとりあげられた。その顕著な特徴は大きな陰イオン交換性を有することで、触媒担体、有害陰イオンの回収あるいは吸着剤として広く用いられている。この粘土粒子と有機分子をナノメートルレベルで複合化した新しい分子組織膜の構築を目的としたものである。本研究の主要な内容は大きく2つに分かれる。まず始めに、ニトリロ三酢酸 (NTA) 陰イオンが挿入したLDHの構造と、希土類元素を含んだ新材料の開発および触媒への応用についてである。次に、芳香族陰イオンであるテレフタル酸 (TA) がつくる交互積層化合物の形成についてである。以下にその詳細を述べる。

1. ニトリロ三酢酸 (NTA) 陰イオンが挿入したLDHの構造

これについては本論文の3, 4, 5章に述べられている。この研究は、環境に放出されるのが好ましくない物質をLDHを用いて吸着除去するための新方法の開発をめざして始められた。まずNTAのLDHへの挿入の条件を確立し、挿入のための2つの方法を開発した (共沈法と混合酸化物の再水和法)。得られたNTA挿入型LDHの構造はX線解析によって詳細に調べられた。特にNTA分子の配向と挿入条件との関係が明らかにされた点は特筆すべきである。さらにNTAが強いキレート化剤であることに着目して、別の金属イオンをNTA錯体としてLDHの層間に取り込むことが試みられた。たとえばNTA挿入型LDHに

硝酸ランタン La を反応させると La を含む LDH が容易に得られた (Mg-Al-La)。この物質を 1100°C において焼成すると、 LaAlO_3 相が出現した。このような比較的低い温度において稀土類元素をふくむ酸化物が形成される手法が開発されたことは、今後磁性材料の開発など大きな応用的価値を持ちものと評価される。焼成前の前駆体である La を含む LDH において、La が極めて均一な分布をしているために形成が容易であったためと考えられる。

上記で得られた Mg-Al-La は、触媒としても有用なことがわかった。たとえばアセトンの転化反応に対して大きな活性を示し、商品価値の高いイソホロンを高収率で与えた。また活性の持続時間も長かった。炭素数 12 以上の化合物をほとんど生ぜず、不要な副産物を与えなかった。細孔分布を調べると、触媒は 6 nm の細孔からなっており、このことが上で見られた高い活性と選択制性の原因であると考えられた。

2. テレフタル酸 (TA) がつくる交互積層化合物の形成

これについては本論文の 6 章に述べられている。芳香族陰イオンである TA が層間に挿入した化合物をイオン交換によって合成し、主に X 線解析による構造的研究を行った。その結果、本来 LDH に強く結合する事が知られている炭酸イオンとは容易に交換して TA-LDH 化合物をつくるが、弱い相互作用をすると考えられている硝酸イオンとはわずかしき交換しないことが見出された。このイオン交換の過程で、2 種の TA が異なる配向をしている層が交互に積み重なった化合物 (交互積層相) を出現させることが解った。粘土鉱物の交互積層相は天然においては知られているが、人工生成物では極めてめずらしい。本研究者はここで見出した例について、交互積層相ができる条件 (交換の程度、水和度、温度等) について詳しく研究し、その出現するための因子を明らかにした。

これらの研究は、イギリス化学会等の雑誌に 8 報の論文としてまとめられている。本論文は層状複水酸化物の化学において、合成と反応さらには応用にもつながるいくつかの新しい知見を得ており、粘土化学分野に対して貢献するところが大きい。よって著者は、北海道大学 (理学) の学位を授与される資格あるものと認める。