

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5317293号
(P5317293)

(45) 発行日 平成25年10月16日 (2013. 10. 16)

(24) 登録日 平成25年7月19日 (2013. 7. 19)

(51) Int. Cl.

F I

CO 1 F 7/00 (2006. 01)
 CO 1 G 53/00 (2006. 01)
 CO 1 G 51/00 (2006. 01)
 CO 1 G 45/00 (2006. 01)
 CO 1 G 37/00 (2006. 01)

CO 1 F 7/00 C
 CO 1 G 53/00 A
 CO 1 G 51/00 A
 CO 1 G 45/00
 CO 1 G 37/00

請求項の数 6 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-544675 (P2009-544675)
 (86) (22) 出願日 平成20年12月2日 (2008. 12. 2)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2008/071869
 (87) 国際公開番号 W02009/072488
 (87) 国際公開日 平成21年6月11日 (2009. 6. 11)
 審査請求日 平成23年10月4日 (2011. 10. 4)
 (31) 優先権主張番号 特願2007-314339 (P2007-314339)
 (32) 優先日 平成19年12月5日 (2007. 12. 5)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2008-119873 (P2008-119873)
 (32) 優先日 平成20年5月1日 (2008. 5. 1)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 301023238
 独立行政法人物質・材料研究機構
 茨城県つくば市千現一丁目2番地1
 (74) 代理人 100127513
 弁理士 松本 悟
 (72) 発明者 井伊 伸夫
 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立行政法人物質・材料研究機構内
 (72) 発明者 佐々木 高義
 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立行政法人物質・材料研究機構内

審査官 鮎沢 輝万

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 陰イオン交換性層状複水酸化物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式； $Q_x R(OH)_z (CO_3^{2-})_{0.5-y/2} (X^-)_y \cdot nH_2O$ （式中、 x は、 $1.8 \leq x \leq 4.2$ の数値範囲を示す。 z は、 $2(x+1)$ を示す。 y は、最小値0であり、陰イオン（ X^- ）が残存若しくは一部導入されている場合は、1未満まで増加する。 Q は、2価の金属イオン。 R は、3価の金属イオン。 n は、 2 ± 2 。）で表される組成を有する炭酸イオン型の層状複水酸化物（LDH）を出発原料とし、その炭酸イオンサイトに-1価の陰イオン（ X^- ）を置換して前記式中の y を最大1にまで増加する陰イオン交換性層状複水酸化物の製造方法において、前記出発原料を、その炭酸イオンサイトを置換するに足る-1価の陰イオン（ X^- ）を含む塩を混合した水溶液中に分散させて、置換するにあたり、その水溶液のpH（水素イオン指数）を4超かつ7未満に維持することを特徴とする陰イオン交換性層状複水酸化物の製造方法。

【請求項2】

請求項1に記載の製造方法において、前記pHは、酸とその共役塩基よりなる緩衝液の混合若しくは酸の補給により調整されてなることを特徴とする陰イオン交換性層状複水酸化物の製造方法。

【請求項3】

請求項2に記載の製造方法において、前記酸が酢酸であることを特徴とする陰イオン交換性層状複水酸化物の製造方法。

【請求項4】

請求項1に記載の製造方法において、前記陰イオン (X^-) が塩素イオンであることを特徴とする陰イオン交換性層状複水酸化物の製造方法。

【請求項5】

請求項1に記載の製造方法において、前記水溶液の温度が室温から100℃未満であることを特徴とする陰イオン交換性層状複水酸化物の製造方法。

【請求項6】

請求項1に記載の製造方法において、式中2価の金属イオンQがMg、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、および、Caからなる群から選択される一種以上の金属イオンであり、式中3価の金属イオンRがAl、Ga、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、および、Laからなる群から選択される一種以上の金属イオンであることを特徴とする陰イオン交換性層状複水酸化物の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、層間に難イオン交換性の炭酸イオン (CO_3^{2-}) を有した層状複水酸化物 (LDH、Layered double hydroxide；以降では単にLDHと記する。) を出発原料とし、その炭酸イオンを除去して得られる陰イオン交換性LDHと、その脱炭酸イオンによる製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

20

従来、粘土鉱物などの層状化合物を使用し、各種の陽イオンや陽イオン性の機能性有機物を包接することによって多くの層状化合物が開発されてきた。これは、粘土鉱物において層が陰電荷を持ち、層間の陽イオンが容易にイオン交換することを利用したものである。LDHは、粘土鉱物と異なり、層は陽電荷を持ち、層間に陰イオン (アニオン) を有し、陰イオン交換性を有する。天然の鉱物では、ハイドロタルサイト ($Mg_3Al(OH)_8(CO_3^{2-})_{0.5} \cdot 2H_2O$) が代表的なものである。無機の陰イオン交換性材料は、陽イオン交換性の化合物に比べ種類が極端に少なく、LDHは、その点において注目されている (非特許文献1)。

【0003】

ハイドロタルサイトをはじめLDHは、層間に炭酸イオンを含むことが多い。これは、他の陰イオンに比べ、炭酸イオンがLDHに対し、極端に強い親和性があるためである (非特許文献2)。そのため炭酸イオンを含むLDH (炭酸イオン型) はイオン交換性が極めて低く、通常の条件ではほとんど陰イオン交換が起こらないため、その陰イオン交換剤としての用途は、極めて限られていた。

30

【0004】

一般的に、LDHは、マグネシウム塩とアルミニウム塩の水溶液に対し、水酸化ナトリウム水溶液をpH=10程度のアルカリに保ちつつ混合させる共沈反応により合成する。この際、炭酸イオン以外の陰イオン (例えば、硝酸イオン、塩素イオンなど) を共存させれば、交換が容易な陰イオンを含むLDHを合成することが可能である。しかし、二酸化炭素を含まない脱ガスの蒸留水やアルカリ試薬を用い、窒素気流中など二酸化炭素の無い雰囲気下で反応を行う必要がある。また、ろ過分離および乾燥の段階においても、すべて二酸化炭素のない雰囲気下で行う必要があった。また、陰イオンの種類によって、合成条件が異なるため、合成条件の最適化が困難で、実際、炭酸イオン型以外のものについては、合成されたLDHの結晶性は良くない。 (非特許文献3)

40

【0005】

最近では、特に「尿素」や「ヘキサメチレンテトラミン」など高温水でアンモニアを発生する試薬を用いて、均一に核形成を行い、粒径が均一で結晶径が大きくしかも制御されたLDHが合成されている。ただ、この場合においては、得られるLDHは、炭酸イオン型のみである。 (非特許文献4, 5, 6)

【0006】

50

また、別法では、加熱による構造変化を利用する。すなわち、500℃程度の加熱により、ハイドロタルサイトは、構造変化を起こし脱炭酸するが、得られた生成物を炭酸以外の陰イオン（例えば、硝酸イオン、塩素イオンなど）を含む水溶液に投入することによって、その陰イオンを含むLDHが再構築されることが知られている（非特許文献7）。この「再構築法」を用いて、任意の陰イオンを層間に包接し、層間に機能性の分子や有機物をナノレベルで包接したナノ層状化合物が合成されてきた。しかし、加熱によって構造が変化しているため、出発物と同一のものが再生されるとはいえず、繰り返しの再生で結晶性が低下したり（非特許文献8）、結晶外形・粒径・均一性・組成に変化を起こす（非特許文献9）、といった問題がある。また、脱炭酸のために、500℃の高温で数時間の加熱という条件を要し、エネルギー的にも時間的にも実用的でなかった。

10

【0007】

炭酸イオン型は合成が容易であり、実際、工業的に最も多く製造されているLDHのほとんどがこの炭酸イオン型である。このような炭酸イオン型のLDHを簡単な化学的手法によって、イオン交換が容易な陰イオン（例えば、硝酸イオン、塩素イオンなど）を含む陰イオン交換性LDHに変換できるならば、工業的にも研究・試験レベルにも広い応用が期待できる。

【0008】

たとえば、LDHの応用の1つとして二酸化炭素（CO₂）の捕捉がある。二酸化炭素は、地球温暖化の原因の大きな要素であり、排出の際の捕捉が、重要であることは周知の事実である。LDHは、これまでCO₂の捕捉目的で検討されており、無機のCO₂固定材料の代表的なものである。CO₂の捕捉には、500℃程度の加熱によりハイドロタルサイトに構造変化を起こし、脱炭酸し、構造の変化した生成物を使う。これは、既に述べたような、「再構築」という現象を利用したものであるが、脱炭酸に高温を必要とするため、エネルギー的・時間的にも不利であり、有効なプロセスとして普及していない。また、CO₂との反応によって生じた炭酸イオン型LDHは、再度500℃程度の加熱により脱炭酸しないと、再利用できないため、主としてCO₂を固定化しそのまま廃棄する固定化材料としてのみ考えられていた（非特許文献10）。

20

【0009】

このような再利用できない固定化ではなく、繰り返しCO₂を分離・回収する方法としては、例えばアルカノールアミンを用いた化学吸収法が検討されているが、この方法における最大の問題点は、CO₂回収のために100℃程度の温度が必要なことであった（非特許文献11）。この脱炭酸が、室温のような温和な条件で、しかも簡単な化学的手法によって達成され、さらに、陰イオン交換が容易な陰イオン（例えば、硝酸イオン、塩素イオンなど）を含むLDHに変換して、繰り返し使用できるならば、CO₂の分離・回収材料としてもたいへん有望であるといえる。

30

【0010】

また、LDHの陰イオン交換性を利用した水中の有害もしくは有益な陰イオンの分離・回収も応用の1つとして考えられている。すでに文献においても陰イオン交換性が注目され、親和性の序列が調べられている（非特許文献2）。これを利用すれば、当然、水中の有害もしくは有益な陰イオンを捕捉することができ、実際、水中のリン成分についてLDHを利用した除去法が提案されている。しかし炭酸イオン型に変化したLDHの再生については、500℃程度の加熱による「再構築」もしくは完全溶解した後、「共沈法」によって再度、LDHを合成するという非効率なやり方しか提示されていない（特許文献1）。もし、陰イオン交換が容易なLDHに簡便に変換できるのであれば、水中の有害もしくは有益な陰イオンの分離・回収も可能で、LDHに取り込まれたこれらの陰イオンを炭酸イオンで処理して回収できる。そして、炭酸イオン型に変化したLDHを簡便な脱炭酸操作で易陰イオン交換性のLDHに再生して繰り返し使用できることになるので、有害・有益な陰イオンを分離・回収する材料としてもたいへん有望であるといえる。

40

【0011】

また、さらにLDHの応用の1つとして、汎用ポリマーの機械的強度を向上させるフィ

50

ラーとしての用途がある。粘土鉱物など2次元レイヤーを含む化合物がフィラーに用いられているが、レイヤーの剥離が完全に行なわれない点やマトリックスとの親和性が充分でない点で問題があり、分散性などに多くの解決すべき課題が残っていた。LDHの層は、粘土鉱物と異なり、陽イオン性であり、粘土では対応できない陰イオン性のモノマーを包接することができる。もし、層間に高分子のモノマーを包接し、反応を起こさせることができるなら、粘土鉱物の使用できないような高分子についても、用いることが可能となり、また、レイヤーまでの剥離が期待でき、機械的強度、ガスバリアー性の改善がおおいに期待できる（非特許文献12, 13）。

【0012】

このように炭酸イオン型LDHが、簡単な化学的手法によって、易陰イオン交換性LDHに変換できるならば、実験室レベルから工業レベルまで、また、環境問題からナノテクノロジーまで広い分野で、ブレークスルーが期待できると考えられる（非特許文献14）

10

【0013】

既に我々は、炭酸イオン型のLDHに、塩酸-NaCl（塩化ナトリウム）混合溶液を室温で作用させると、脱炭酸イオンが起こり、添加した陰イオンを含むLDHに変換することを見出し、特許出願している。XRD回折やSEM（走査電子顕微鏡）観察、重量測定により、最適な条件下、この脱炭酸イオン法で、結晶外形・結晶構造・結晶性は保たれ、溶解による重量変化はほとんど無いことが示された。（非特許文献15, 16）（特許文献2）

20

【0014】

しかしながら、この塩酸-NaCl混合溶液を使用する方法には、溶液が強酸性であることに由来するいくつかの欠点がある。本来、LDHは酸に弱く、pH（水素イオン指数）の低い状態（強酸性）では、LDH自体が溶ける。実測では、LDHは、pHが4以下であると数時間の接触で明らかな溶解が生じる。例えば、陰イオン交換材として、最も一般的なプロセスである連続的に陰イオン交換材を充填したカラムを使用するといった場合には、必ずしも溶液と均一に接触しない。工業的用途の場合、大量に処理する必要があるため、なるべく中性に近いpHで、しかも、反応によるpHの変化を抑えることが重要である。また、そもそもpH=1~2の溶液は強酸性であるため、取り扱いも細心の注意が必要で、塩酸のような揮発性の酸を使用するため装置などの腐食も問題となる。

30

【0015】

このように、塩酸-NaCl混合溶液による脱炭酸イオンは、簡単な化学的手法によって、イオン交換が容易な陰イオン（例えば、硝酸イオン、塩素イオンなど）を含むLDHを、粒径や均一性に变化を及ぼすことがなく合成する方法として画期的ではあるものの、強酸性水溶液であることから派生する問題点を有しており、工業的に広く利用されるには、さらなる改良が必要であった。

【特許文献1】特開2001-187336号公報

【特許文献2】特開2005-255441号公報

【特許文献3】特開2007-31189号公報（段落[0052]参照）

40

【非特許文献1】Cavani, F., Trifiro, F., Vaccari, A., Catal. Today 11, 173-301 (1991)

【非特許文献2】Miyata, S., Clays Clay Miner. 31, 305-311 (1983)

【非特許文献3】Reichle, W. T., Solid States Ionics 22, 135-141 (1986)

【非特許文献4】Costantino, U., Marmottini, F., Nochetti, M., Vivani, R., Eur. J. Inorg. Chem. 1439-1446 (1998)

【非特許文献5】Ogawa, M., Kaiho, H., Langmuir 18,

50

4 2 4 0 - 4 2 4 2 (2 0 0 2)

【非特許文献6】I y i, N. , M a t s u m o t o, T. , K a n e k o, Y. ,
K i t a m u r a, K. , C h e m. L e t t. 3 3, 1 1 2 2 - 1 1 2 3
(2 0 0 4)

【非特許文献7】H i b i n o, T. , Y a m a s h i t a, Y. , K o s u g e,
K. , C a l y C l a y M i n e r. 4 3, 4 2 7 - 4 3 2 (1 9 9 5)

【非特許文献8】H i b i n o, T. , T s u n a s h i m a, A. , C h e m.
M a t e r. 1 0, 4 0 5 5 - 4 0 6 1 (1 9 9 8)

【非特許文献9】S t a n i m i r o v a, T. S. , K i r o v, G. , D i n o
l o v a, E. , J. M a t e r. S c i. L e t t. 2 0, 4 5 3 - 4 5 5 (2 0 0 1) 10

【非特許文献10】鈴木 款「CO₂の鉱物隔離」(乾 智行 編「CO₂固定化・隔離
の最新技術」、p p. 1 2 4 - 1 3 5) シーエムシー (2 0 0 0)

【非特許文献11】松本公治「化学吸収法による炭酸ガス分離技術」(乾 智行 編「C
O₂固定化・隔離の最新技術」、p p. 8 7 - 9 7) シーエムシー (2 0 0 0)

【非特許文献12】L e r o u x, F. ; B e s s e, J. - P. , C h e m. M
a t e r. 1 3, 3 5 0 7 - 3 5 1 5 (2 0 0 1)

【非特許文献13】N e w m a n, S. P. , J o n e s, W. , N e w J. C
h e m. 2 2, 1 0 5 - 1 1 5 (1 9 9 8)

【非特許文献14】K h a n, A. I. , O ' H a r e, D. J. , J. M a t.
C h e m. 1 2, 3 1 9 1 - 3 1 9 8 (2 0 0 2) 20

【非特許文献15】I y i, N. , M a t s u m o t o, T. , K a n e k o, Y.
, K i t a m u r a, K. , C h e m. M a t e r. 1 6, 2 9 2 6 - 2 9 3
2 (2 0 0 4)

【非特許文献16】I y i, N. , O k a m o t o, K. , K a n e k o, Y. ,
M a t s u m o t o, T. , C h e m. L e t t. 3 4, 9 3 2 - 9 3 3 (2
0 0 5)

【非特許文献17】O k a m o t o, K. , S a s a k i, T. , F u j i t a, T
. , I y i, N. , J. M a t e r. C h e m. , 1 6, 1 6 0 8 - 1 6 1
6 (2 0 0 6) (段落 [0 0 5 2] 参照) 30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 1 6】

本発明は、このような実情に鑑み、炭酸イオン型LDHの脱炭酸イオンによる陰イオン
交換性LDHの製造において、安全確実に、連続的に、結晶外形・結晶構造・結晶性を保
ったまま脱炭酸イオンが行える方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0 0 1 7】

上記課題を解決するために以下の発明を提供するものである。

発明1は、一般式； $Q_x R(OH)_z (CO_3^{2-})_{0.5-y/2} (X^-)_y \cdot nH_2O$ (式中、xは、 $1.8 \leq x \leq 4.2$ の数値範囲を示す。zは、 $2(x+1)$ を示す。
yは、最小値0であり、陰イオン(X⁻)が残存若しくは一部導入されている場合は、1
未満まで増加する。Qは、2価の金属イオン。Rは、3価の金属イオン。nは 2 ± 2 。) 40
で表される組成を有する炭酸イオン型の層状複水酸化物(LDH)を出発原料とし、その
炭酸イオンサイトに-1価の陰イオン(X⁻)を置換して前記式中のyを最大1にまで増
加する陰イオン交換性層状複水酸化物の製造方法において、前記出発原料を、その炭酸イ
オンサイトを置換するに足る-1価の陰イオン(X⁻)を含む塩を混合した水溶液中に分散
させて、置換するにあたり、その水溶液のpH(水素イオン指数)を4超かつ7未満に
維持することを特徴とする。

ここで、nは、環境の湿度により変化し、一般的に湿度が60%RH位の室温において 50

、ほぼ2であるが、湿度が0%RHでは、0に近くなり、湿度が95%RH位になると、3～4になるので、 $n = 2 \pm 2$ とした。

【0018】

発明2は、発明1の製造方法において、前記pHは、酸とその共役塩基よりなる緩衝液の混合若しくは酸の補給により調整されてなることを特徴とする。

【0019】

発明3は、発明2の製造方法において、前記酸が酢酸であることを特徴とする。

【0020】

発明4は、発明1から3のいずれかの製造方法において、 -1 価の陰イオン(X^-)が塩素イオンであることを特徴とする。

10

【0021】

発明5は、発明1から4のいずれかの製造方法において、その水溶液の温度が室温から100℃未満であることを特徴とする。

【0022】

発明6は、発明1から5のいずれかの製造方法において、式中2価の金属イオンQがMg、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、および、Caからなる群から選択される一種以上の金属イオンであり、式中3価の金属イオンRがAl、Ga、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、および、Laからなる群から選択される一種以上の金属イオンであることを特徴とする。

【発明の効果】

20

【0023】

本発明は、LDHの溶解は、pHが4.0以下の場合に生じるものであり、それをこえればLDHは溶解しないことを知見するに至ったものである。そして、水溶液を強酸性に維持しなくとも、脱炭酸イオンが生じることを知見するに至ったものである。

本発明は、このような知見に基づき、上記構成を採用することで、工業的な大量生産にも耐える方法を提供するに至ったものである。

【0024】

さらに、特許文献2のメカニズムは、塩酸中のプロトンが、層間の炭酸イオンと反応し炭酸水素イオンとなり、イオン交換性に変化が生じ、塩素イオンが入るような方向に平衡がずれ、結局、脱炭酸反応が生じ、塩素イオンを含むLDHが得られると考えた。そして、脱炭酸イオンに使う塩酸-NaCl混合溶液が、強酸性であるのは、それに必要なプロトンが全て系内に最初から存在しているためである。このことから、もし緩衝液のように溶液から消費された分を補うように放出されるなら、最初にプロトンが全て存在する必要がなく、弱酸性条件下で、より穏和に脱炭酸イオンが出来るのではとの考えに至り本発明を得るに至った。

30

【0025】

本発明は、すでに開発した塩酸-NaCl混合溶液による脱炭酸法の欠点を克服し、炭酸イオンを層間に有するLDHの簡便な脱炭酸イオンに成功したものであり、

1) 脱炭酸溶液である酢酸緩衝液-NaCl溶液のpHは、4超かつ7未満と弱酸性で、LDHの溶解がほとんど無く、取り扱いの安全性に優れること。

40

2) 試薬は全て容易かつ安価に入手できるものであり、毒性・危険性のないこと。

3) 反応によるpHの変化は、0.5程度と極めて少ないこと。

4) 必要となるNaCl濃度も4重量%と、塩酸-NaCl法に比べ、1/5程度で充分であり、海水よりやや濃い程度のNaCl濃度で反応が起こること、など多くの利点がある。これらの利点のため、連続化が可能で、LDHと緩衝液との量的制約がかなり緩やかで許容範囲が広いと、工業的用途に適しており、その意義は大きい。

【0026】

このようにして得られた易陰イオン交換性を示すLDHは、陰イオン交換によって容易に、各種の無機や有機の陰イオンと交換する。そのため、陰イオン性機能性分子の導入による新規な機能性層状化合物の合成、また、水中の有害な陰イオンや資源となる陰イオン

50

の分離・回収、そして二酸化炭素の吸着・回収などに適用することができ、環境問題の分野からナノデバイスの構築といった新しい応用分野にまで波及・発展することが考えられる。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】実施例1における重量変化を示すグラフ。回収率100%は、重量減が無いことを示している。図中、AcOHは酢酸、AcONaは酢酸ナトリウムを示す。酢酸比は、酢酸ナトリウム+酢酸に対する酢酸の割合（モル比）。図中、aは、LDH3に対する重量減が無い酢酸比の範囲、bはLDH2に対する重量減が無い酢酸比の範囲を示す。

【図2】実施例1における反応前と反応後の溶液のpHを示すグラフ。図中、aは、図1でのLDH3に対する重量減が無い酢酸比の上限に対するpHの値、bはLDH2に対する重量減が無い酢酸比の上限に対するpHの値を示す。

【図3】実施例2における酢酸緩衝液（0.1mol/L）に対し、NaCl濃度を变化させた溶液を作用させたときのLDH2の残余炭酸イオン含有率変化を示すグラフ。

【図4】実施例2における脱炭酸処理した試料の粉末X線回折プロファイル。（a）出発物の炭酸型LDH3、（b）脱炭酸処理後のLDH3（Cl⁻型）。（c）出発物の炭酸型LDH2、（d）脱炭酸処理後のLDH2（Cl⁻型）。脱炭酸後のCl⁻-LDHのプロファイルには、いずれも、出発物のピークの残余が全くない。

【図5】実施例2における脱炭酸処理したLDH3の試料のSEM（走査電子顕微鏡）像写真。（a）出発物の炭酸型LDH3、（b）脱炭酸処理後のLDH3（Cl⁻型）。結晶外形・結晶径に変化はない。図は両者、同一倍率で、図中のバーは1μm。

【図6】実施例2におけるLDH2の試料のSEM（走査電子顕微鏡）像写真。（a）出発物の炭酸型LDH2、（b）脱炭酸処理後のLDH2（Cl⁻型）。結晶外形・結晶径に変化はない。図は両者、同一倍率で、図中のバーは1μm。

【図7】実施例3における酢酸比を变化させたときのLDH2の残余炭酸イオン含有率変化および重量（回収率）変化を示すグラフ。

【図8】実施例3におけるLDH3のフーリエ変換赤外分光スペクトル。反応前のLDH3（a）、および、酢酸比が各々、0.010（b）、0.025（c）、0.050（d）、0.100（e）、0.250（f）の酢酸緩衝液-NaCl溶液を作用させた場合のLDH3の赤外吸収プロファイル。

【図9】実施例3におけるLDH3の反応前・後のpH変化を示すグラフ。

【図10】実施例4における緩衝液濃度を变化させたときのLDH2の残余炭酸イオン含有率変化および重量（回収率）変化を示すグラフ。

【図11】実施例5におけるLDH2の残余炭酸イオン含有率および回収率の時間変化を示すグラフ。

【図12】実施例6において、NaClO₄濃度を变化させた酢酸緩衝液-NaClO₄溶液を作用させたときのLDH3の残余炭酸イオン割合を示すグラフ。（a）酢酸緩衝液濃度が0.10mol/L、酢酸比=0.150の場合、（b）酢酸緩衝液濃度が0.20mol/L、酢酸比=0.126の場合、（c）酢酸緩衝液濃度が0.10mol/L、酢酸比=0.126の場合。また、比較のため、（d）0.005規定の過塩素酸、および（e）0.0025規定の過塩素酸に対し、NaClO₄濃度を变化させた溶液を作用させた場合のグラフも示した。

【図13】実施例7において、NaNO₃濃度を变化させた酢酸緩衝液（0.10mol/L）-NaNO₃溶液を作用させたときのLDH3の残余炭酸イオン含有率変化を示すグラフで、（a）酢酸緩衝液の酢酸比=0.150の場合、（b）酢酸緩衝液の酢酸比=0.126の場合。また、比較のため、（c）0.005規定の硝酸、および（d）0.0025規定の硝酸に対し、NaNO₃濃度を变化させた溶液を作用させた場合のグラフも示した。

【図14】酢酸緩衝液（0.10mol/L、酢酸比=0.150）に対し、NaCl濃度を变化させた溶液を作用させたときの残余炭酸イオン含有率変化を示すグラフで、（a

10

20

30

40

50

）実施例9のZnAl-LDHの場合、（b）実施例8のNiAl-LDHの場合。

【図15】実施例8、9における脱炭酸処理した試料の粉末X線回折プロファイル。（a）出発物の炭酸型NiAl-LDH、（b）脱炭酸処理後のNiAl-LDH（Cl⁻型）。（c）出発物の炭酸型ZnAl-LDH、（d）脱炭酸処理後のZnAl-LDH（Cl⁻型）。脱炭酸後のCl⁻-LDHのプロファイルには、いずれも、出発物のピークが全く残っていない。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

出発原料であるLDHの化学式において、出発原料中に含まれる炭酸イオン（CO₃²⁻）を最大0.5としたのは、最も炭酸イオンが多く、脱炭酸イオンが最も困難な組成を代表させたものであり、当然、一部が他の陰イオンに交換された炭酸イオンの少ない原料においては、当該方法により簡単に脱炭酸イオンが起こるため、これより少ない例をわざわざ規定することをしなかったという理由によるものである。

【0029】

LDHの化学式をQ_xR（OH）_z（CO₃²⁻）_{0.5-y/2}（X⁻）_y・nH₂O（式中、xは、1.8 ≤ x ≤ 4.2の数値範囲を示す。zは、2（x+1）を示す。yは、最小値0であり、陰イオン（X⁻）が残存若しくは一部導入されている場合は、1未満まで増加する。Qは、2価の金属イオン。Rは、3価の金属イオン。nは、環境の湿度により変化するが、ほぼ2。）とし、yを最大1とし、完全に陰イオン（X⁻）に置換した化学式を示したのは、イオン交換が最も完全に行われた組成を代表させたものであり、実験条件を緩和させることにより、炭酸イオンが残り部分的に陰イオン（X⁻）に置換した化合物が得られるのは当然のことである。実用上、完全な置換体が要求されない時においても、当該請求の範囲外とはしない。また、生成物を分離、ろ別、乾燥の操作段階で空気中・雰囲気中のCO₂を取り込み、二次的に数%程度の微量の炭酸イオンが取り込まれることがあり、また、実用上完全に0となる必要がない場合があるので、厳密にQ_xR（OH）_z（X⁻）・nH₂Oに限定するものではない。

【0030】

上記の解決手段を講ずることによって、炭酸イオン型LDHの溶解を引き起こすことなく、極めて短時間で脱炭酸イオンが起こり、添加した陰イオンを含むLDHに変換することに成功した。

【0031】

以上の考えに基づき緩衝液の選択を行い、その脱炭酸イオン効果を鋭意研究した結果、酸を酢酸とし、その共役塩基を酢酸ナトリウムとした「酢酸緩衝液」を用い、その系に塩素イオンを含む塩（たとえば、NaClなど）を添加し、室温で作用させることにより、脱炭酸イオンが可能で、結晶外形・結晶構造・結晶性を保ったまま、極めて短時間で脱炭酸イオンが行われ、緩衝液の酢酸イオンが取り込まれず、添加した陰イオンのみを含むLDHに変換する、最良の例を見出すに至った。

【0032】

また、酢酸緩衝液-NaCl混合溶液を用いると、1) 溶液のpHは、5.0-5.5程度と弱酸性であること、2) 反応によるpHの変化は、0.5程度と少ないこと、3) 必要となるNaCl濃度も塩酸-NaCl法に比べ、1/5程度と少ない量で充分であること、など多くの利点があることが分かってきた。

【0033】

以上から、本発明者らにおいては、酢酸緩衝液と塩素イオンを含む塩との混合溶液により、粒径や均一性に変化を及ぼさずに、難イオン交換性の炭酸イオン型LDHを、室温でしかも短時間で脱炭酸イオンさせ、易陰イオン交換性LDHへ変換することに成功したものである。

【0034】

本発明において、酢酸緩衝液を使用したのは、酢酸イオン（CH₃COO⁻）がLDHに取り込まれ難いことを利用したものであって、本発明における酢酸緩衝液の要件は、酢

10

20

30

40

50

酸イオンを含むことで、原理的には、酢酸イオンの塩であれば対イオンは、pHの範囲が同等ならば、例えばカリウム (K^+)、リチウム (Li^+)、アンモニウム (NH_4^+)、トリメチルアミン ($(CH_3)_3N^+$) のような陽イオンを含む同類の酢酸イオンを含む緩衝液を排除するものではない。一般的に使われる陽イオンは、ナトリウムイオン (Na^+) であるので、最も一般的な酢酸緩衝液を具体例として記述している。

【0035】

酢酸緩衝液を用いた例を示したとおり、水溶液のpH（水素イオン指数）を4超かつ7未満にし、そのpHを保ち、脱炭酸反応の進行によるpHの変化を抑えるためである。そのため、水溶液のpH（水素イオン指数）を4超かつ7未満に維持することが可能な緩衝液は、その中に存在する陰イオンがLDHに取り込まれない限りにおいて、どのようなものでも排除するものではない。このような緩衝液は、弱酸とその共役塩基から構成されるものであるため、多数の組み合わせがあり、これらは一般的な化学のハンドブックや便覧に記載されている。

10

例えば、リン酸系緩衝液（リン酸とその共役塩を主体とする緩衝液）、クエン酸系緩衝液（クエン酸とその共役塩を主体とする緩衝液）、ホウ酸系緩衝液（ホウ酸とその共役塩を主体とする緩衝液）、酒石酸系緩衝液（酒石酸とその共役塩を主体とする緩衝液）、コハク酸緩衝液（コハク酸とその共役塩を主体とする緩衝液）、その他の弱酸とその共役塩基からなる緩衝液およびそれらの組み合わせが使用可能である。

【0036】

脱炭酸反応によって、後述するように酢酸は酢酸ナトリウムに変化していくのであるから、炭酸型LDHを含むNaCl溶液に、酢酸のみを、水溶液のpH（水素イオン指数）を4超かつ7未満に維持するという条件を保ちつつ滴下していくという方法によっても、ある程度の目的が達せられる。そして酢酸ナトリウムが生じることにより緩衝効果を示すようになる。最初から緩衝剤を使用していないが、これも緩衝液を使用するという概念から派生する方法である。

20

つまり、このことは、リン酸、クエン酸、ホウ酸、酒石酸もしくは他の酸にも同様な現象が生じるものと予測される。

【0037】

下記実施例1～7では、前記一般式 $Q_x R(OH)_z (CO_3^{2-})_{0.5-y/2} (X^-)_y \cdot nH_2O$ のQをMgとし、RをAlとしたもの (MgAl-LDH) を例示したが、この外に、実施例1～7と同様に置換されうるLDHのQおよびRとしては、以下のようなものが掲げられる。

30

Q（2価の金属イオン）としては、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、および、Caからなる群から選択され、

R（3価の金属イオン）としては、Ga、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、および、Laからなる群から選択される。

実施例8および9において、MgAl-LDH以外の例 (Q: Ni、Zn、R: Al) を示した。

なお、LDHの記載に関して、単にLDHと示した場合、MgAl-LDHを示すが、その他の金属イオンを含むLDHの場合、金属イオンを明示して、例えば、ZnAl-LDHのように表記した。また、MgおよびAlで構成されるLDHについても、特に金属イオンを明示する時には、MgAl-LDHと表記した。

40

【0038】

本発明の解決手段は、前述した通りであるが、以下、実施例に基づいて具体的に説明する。但しこれら実施例は、本発明を容易に理解するための一助として示したものであり、決して本発明を限定する趣旨ではない。また、当該製造方法においてNaClと酢酸緩衝液の混合溶液を使用する必要性を示すため、実施例1においては、酢酸緩衝液を単独で用いた比較実験を示している。

【実施例1】

【0039】

50

本実施例から実施例 7 までにおいて使用した LDH は、以下の通りである。LDH として、2 価の金属イオンとして Mg イオン、3 価の金属イオンとして Al イオンを含む LDH を使用し、Mg / Al 比がほぼ 3 のものを LDH 3、比がほぼ 2 のものを LDH 2 で表した。LDH 3 として、一般式 $Mg_3Al(OH)_8(CO_3^{2-})_{0.5} \cdot 2H_2O$ で示される市販のハイドロタルサイト (DHT-6, 協和化学工業株式会社製。粒径平均は約 $0.5 \sim 1 \mu m$ 、Mg / Al モル比は、 $2.97 (+0.02)$)。また、LDH 2 は文献に従って合成した LDH 2 を用いた (非特許文献 6)。粒径平均は約 $1 \sim 2 \mu m$ 程度で、Mg / Al モル比は、 $1.93 (+0.01)$ 。

【0040】

LDH に対する酢酸緩衝液のみの効果を調べ、また、溶液の pH と LDH の重量減の関係を明らかにするため、本実験を行った。

LDH 3 については、 $20.0 mg$ を使用し、LDH 2 については、 $16.1 mg$ を使用した。これは、2 つの LDH 中のアニオン量を同等にするため、モル表示では、両者とも $0.066 mmol$ である。それに、[酢酸] / [酢酸 + 酢酸ナトリウム] の比 (以下、酢酸比と略する) を変化させた $0.1 mol / L$ 酢酸緩衝液の水溶液 $10 ml$ 加えて、 $25^\circ C$ で 1 日、緩やかに振りながら反応させた。その後、窒素気流中、 $0.2 \mu m$ のメンブランフィルターでろ過し、煮沸処理によって二酸化炭素を除去したイオン交換水で、沈殿物を十分に洗浄した。ろ別した沈殿物をかき集めて回収し、直ちに減圧し、真空下で 1 時間以上、乾燥して、白色粉末を得た。

これをフーリエ変換赤外線分光分析、および重量測定により脱炭酸イオンの程度と重量変化 (回収率) を調べた (図 1)。回収率は、ろ過などの操作による重量損失を除外し補正しており、回収率 100% は、重量減が無いこと、すなわち LDH が溶解しないことを意味している。図 1 より、LDH 2 では、酢酸比が $0 \sim 0.33$ の範囲で重量減が無く (図 1 中の a)、 0.33 を超える酢酸比で重量減が認められ、また、LDH 3 では、酢酸比が $0 \sim 0.18$ の範囲で重量減が無く (図 1 中の b)、 0.18 を超える酢酸比で重量減が見られ、いずれも酢酸比が上昇するに従い重量が減少し回収率が低下した。一方、どの酢酸比で処理した LDH においても、フーリエ変換赤外分光スペクトルにおいて、 $1368 cm^{-1}$ 付近に見られる炭酸イオンの C-O 伸縮振動 (ν_{C-O}) による吸収に変化が無く、また、粉末 X 線回折より底面間隔は出発物の炭酸イオン型の層状複水酸化物と同じであり、炭酸イオンはほとんど減少していないことを示していた。

反応前の緩衝液の pH と、LDH 3 を加えて実験を行ったときの反応後の pH を図 2 に示した。pH の差は、酢酸比が 0.18 以上で顕著となっていた。これは、LDH 3 については重量減が 0.18 超で生じることと関連している。このことより、LDH 3 においては、pH が 5.2 以上の緩衝液中では、溶解が見られないことがわかる (図 2 中の a。図 1 中の a に対応している)。Al 成分の多い LDH 2 は、LDH 3 よりもやや耐酸性があり、図 1 において酢酸比が 0.33 超で重量減少が始まるが、これに対応する図 2 の緩衝液 pH (反応前の pH) の値は、 $4.6 \sim 4.7$ である (図 2 中の b)。このことより、LDH 2 においては、pH が $4.6 \sim 4.7$ 以上の緩衝液中では、溶解が見られないことがわかる。これらのことより、酸性条件でも、pH が 4 超かつ 7 未満という弱酸性条件では重量減 (すなわち LDH の溶解) が見られず、この範囲の pH を示す緩衝液が適していることが分かる。

【実施例 2】

【0041】

酢酸緩衝液-NaCl 混合溶液中の NaCl 濃度を变化させ、NaCl を加えた場合の LDH の炭酸イオン量の変化および重量減を調べるため、本実験を行った。

LDH 2 を $16.1 mg$ とり、それに、酢酸比が 0.1 の $0.1 mol / L$ 酢酸緩衝液について、各種の NaCl 濃度 ($0 \sim 25$ 重量%) に調整した酢酸緩衝液-NaCl 混合溶液 $10 ml$ を加え、 $25^\circ C$ で 1 日、緩やかに振りながら反応させた。その後、窒素気流中、 $0.2 \mu m$ のメンブランフィルターでろ過し、煮沸処理によって二酸化炭素を除去したイオン交換水で、沈殿物を十分に洗浄した。ろ別した沈殿物をかき集めて回収し、

直ちに減圧し、真空下で1時間以上、乾燥して、白色粉末を得た。LDH3の場合には、20.0mgを使用した。

これをフーリエ変換赤外線分光分析、および重量測定により脱炭酸イオンの程度と重量変化を調べた。炭酸イオンの含有率は、フーリエ変換赤外線分光の結果から求めた。LDH2について、NaCl濃度の変化による、炭酸イオンの含有率変化を図3に示した。その結果、LDH2については、5重量% (1 mol/L) 以上のNaCl濃度では、ほぼ完全に炭酸イオンが消失しており、2重量%でも残留炭酸イオンは、5%以下とごくわずかであった。得られたLDHは、粉末X線回折(図4)から算出した底面間隔(脱炭酸反応後、LDH3については、 0.798 nm 、LDH2については、 0.773 nm) (それぞれ図4中の(b)、(d)に該当)およびFTIRプロファイルから、Cl-LDHであることが分かり、また、その回折ピーク形より結晶性にほとんど変化無く、良質なCl-LDHが合成されていることが分かった。化学分析によるCl含有量は、LDH3では、11重量%、LDH2では、14重量%であったが、これらは、Cl-LDH3のCl含有量の理論値11.5重量%、また、Cl-LDH2のCl含有量の理論値14.2重量%と良い一致を示していた。

重量減については、図示していないが、ほぼ、100%が回収されており、重量減なく回収された(ろ過などの作業によるロスは考慮に入れている)。LDH3についても、炭酸イオンの含有率変化および重量減について、このLDH2と同一の結果が得られた。図5、6のSEM写真は、出発物の炭酸型LDHの形状(a)と脱炭酸反応で得られたCl-LDHの形状(b)を示している。これらSEM写真からも明らかなように、LDH3

およびLDH2の両方において、得られたCl-LDHの結晶形状や結晶径は出発物である炭酸型LDHと同等であった。これらのことより、その結晶外形・結晶構造・結晶性が、出発原料の炭酸型LDHと同様であることが証明された。

【実施例3】

【0042】

LDH2およびLDH3の各々について、酢酸緩衝液-NaCl混合溶液中の酢酸緩衝液の酢酸比を変化させた場合の、炭酸イオンの変化および重量減を調べ、最適の酢酸比を検討した。LDH3の場合には、20.0mg、LDH2の場合には、16.1mgをとり、それに、酢酸緩衝液の濃度= 0.1 mol/L 、NaCl濃度= 2.53 mol/L に固定し、酢酸比を0~0.6まで変化させた酢酸緩衝液-NaCl溶液10mLを加えて、25℃で反応させた。1日後、窒素気流中、0.2ミクロンのメンブランフィルターでろ過し、煮沸処理によって二酸化炭素を除去したイオン交換水で、沈殿物を十分に洗浄した。ろ別した沈殿物をかき集めて回収し、直ちに減圧し、真空下で1時間以上、乾燥して、白色粉末を得た。

LDH2およびLDH3の各々につき、炭酸イオン量と重量を酢酸比に対してプロットしたものを図7に示した。図の簡略化のため、測定点は、LDH2の場合のみ示した。LDH2、LDH3ともに酢酸比が0.07~0.1以上で炭酸イオンはなくなっている。一方、重量減については、LDH2で0.2以上、LDH3で0.15以上で、重量減が始まっている。このことより、酢酸比がほぼ0.07~0.2の範囲の場合、重量減なく脱炭酸イオンできることが分かった。この変化に対応するLDH3のFTIR(フーリエ変換赤外線分光)プロファイルを図8に示した。スペクトルaは、出発物である炭酸イオン型のLDH3のプロファイルである。炭酸イオンC=O伸縮振動($\nu_{\text{C-O}}$)に由来する 1368 cm^{-1} 付近に見られる。bからfへと、酢酸比が大きくなるようにスペクトルを並べているが、酢酸比が大きくなるにつれにつれ、この吸収強度が減少し、酢酸比=0.10(スペクトルe)以上では、吸収が見られず、層間から炭酸イオンがなくなっていることがわかる。

LDH3について、実験を行った際のpHの変化を図9に示した。脱炭酸反応の前後で、0.5程度のpHの上昇が見られた。酢酸比が0.07以下では、pHの上昇が大きくなった。これは、Clイオンの層間への取り込みにより、溶液中に炭酸ナトリウムが生成されることになるため、緩衝容量以上になると、pHが大きく上昇する。

【実施例 4】

【0043】

酢酸緩衝液-NaCl混合溶液において、LDH2およびLDH3の各々について酢酸緩衝液の濃度を变化させた場合の、炭酸イオンの変化および重量減を調べ、酢酸緩衝液の最適濃度を検討した。LDH3は、20.0mg、LDH2は、16.1mgを使用し、それに、酢酸比=0.10(LDH3)および0.15(LDH2)、NaCl濃度=2.53mol/Lに固定し、酢酸緩衝液濃度を0~0.25mol/Lまで变化させた酢酸緩衝液-NaCl溶液10mLを加えて、25℃で反応させた。1日後、窒素気流中、0.2ミクロンのメンブランフィルターでろ過し、煮沸処理によって二酸化炭素を除去したイオン交換水で、沈殿物を十分に洗浄した。ろ別した沈殿物をかき集めて回収し、直ちに減圧し、真空中で1時間以上、乾燥して、白色粉末を得た。

10

LDH2につき、炭酸イオン量と重量を酢酸緩衝液濃度に対してプロットしたものを図10に示した。酢酸緩衝液濃度が0.02mol/L以上で顕著に炭酸イオン量が減少しており、0.04mol/L以上で炭酸イオン量はほぼゼロになっている。一方、回収率は、実験の範囲の上限である0.25mol/Lでも重量減は見られなかった。LDH3についても、同様の結果が得られた。0.5mol/Lでの実験も行ったが、この条件では3%程度の重量減が見られた。すなわち、緩衝液の濃度は、0.02mol/L以上で脱炭酸が顕著で、0.25mol/Lまでは溶解による重量減の問題がないことを示している。

20

【実施例 5】

【0044】

反応時間を調べるため、酢酸緩衝液-NaCl混合溶液の添加からろ別までの時間を変化させて、赤外分光により脱炭酸イオンの進行度を調べた。LDHに、酢酸比=0.1、酢酸緩衝液の濃度=0.1、NaCl濃度=2.53mol/Lに固定した酢酸緩衝液-NaCl混合溶液10mLを加えて、25℃で反応させた。LDH3の場合は、20.0mg、LDH2は16.1mg使用した。1日後、窒素気流中、0.2ミクロンのメンブランフィルターでろ過し、煮沸処理によって二酸化炭素を除去したイオン交換水で、沈殿物を十分に洗浄した。ろ別した沈殿物をかき集めて回収し、直ちに減圧し、真空中で1時間以上、乾燥して、白色粉末を得た。

LDH2について、時間による炭酸イオン量の変化を示した(図11)。LDH2については、約3分で、ほぼ完全に炭酸イオンが消失しており、反応時間が極めて早いことが分かる。また、図示していないがLDH3については、添加からろ別までの操作に30秒を要するが、その最も短い30秒の反応によってもほぼ完全な脱炭酸イオンが達成されていることがわかった。また、反応時間を7日とした場合でも重量減はほとんど無く、反応後、弱酸性の溶液中に長時間放置しても溶解等の問題が起こらないことがわかった。

30

【0045】

以上の結果、脱炭酸イオンの作用が全くない酢酸緩衝液に塩酸塩(たとえば、NaClなど)を添加し、その酢酸緩衝液-NaCl混合溶液をLDHに加え室温で作用させることにより、極めて短時間でLDHは溶解せずに脱炭酸イオンが起こることがわかった。反応系内に酢酸イオンが存在するため、脱炭酸イオンで生じるLDHに、酢酸イオンが含有される懸念があったが、実施例2でも述べたように、生成物のX線回折による底面間隔(図4)、フーリエ変換赤外分光のプロファイル(図8)、また、組成分析より、脱炭酸イオンによって生じるLDHは、添加した塩の陰イオン(実施例においては、塩素イオン)を含むLDHであることが明らかとなった。これは、LDHにおいて、酢酸イオンに対する選択性が、Cl⁻などの陰イオンに比べ著しく低く、LDHの層間に取り込まれ難いことによるものと考えられる。

40

当該方法によって得られた陰イオンを含むLDHと同等のLDHは、さらに、簡単な通常のイオン交換で、他の陰イオンを含むLDHに外形・粒径・重量を保ったまま、さらに変換することは、既に明らかにしている。(非特許文献6, 15, 16)

【0046】

50

脱炭酸イオンを効果的に行うためには、最終的にはその条件を実験により決定する必要がある。しかし、その脱炭酸のメカニズムや実施例での結果より、条件を概算することが可能である。脱炭酸イオンを効果的に行うための条件を概算する方法および考え方は以下に示すとおりである。今回、実施例で使用したLDH試料は、 0.066 mmol である。酢酸緩衝液-NaCl混合溶液をLDHに作用させると、LDHは、炭酸イオン(0.033 mmol)を放出し、NaCl溶液からClイオンのみを層間に取り込む。炭酸ナトリウムは、酢酸緩衝液中の酢酸(0.066 mmol)と反応して酢酸ナトリウム(0.066 mmol)に変化する。これが、緩衝作用のメカニズムであって、酢酸量が炭酸ナトリウムと中和する量よりも大きいときに緩衝効果がある。すなわち生成する炭酸ナトリウム内のナトリウム量以上の酢酸が必要となるように、酢酸緩衝液の酢酸比や濃度の下限値を決定すれば良い。LDH試料が 0.066 mmol の場合、

1) 酢酸緩衝液の酢酸比(下限): 0.1 mol/L 酢酸緩衝液 10 mL の中に酢酸と酢酸ナトリウムが、 1.0 mmol 含まれているが、酢酸が 0.066 mmol 以上必要であるから、酢酸比は、 0.066 以上必要となる。

2) 酢酸緩衝液の濃度(下限): 酢酸比= 0.1 の場合には、緩衝液濃度は、 0.66 mmol/L すなわち、 0.066 mmol/L 以上、また、酢酸比= 0.15 では、緩衝液濃度は 0.044 mmol/L 以上となる。これらは、実験で得られた値とほぼ一致している。

また、酢酸緩衝液の酢酸比や濃度の上限値は、LDHの酸に対する溶解によって規定されるので重量減のないpH値から決定する。実施例1で述べたように、LDH3においては、緩衝液のpHが 5.2 以上、LDH2の場合、pHが $4.6\sim 4.7$ 以上では、溶解が見られないことより、酸性条件でも、pHが4超かつ7未満という弱酸性条件が、LDHの溶解が見られない緩衝液pHの範囲であるといえる。これに対応する酢酸緩衝液の酢酸比は、 0.33 以下である。酢酸緩衝液の濃度については、緩衝液の濃度によって、原理的にはpHの変化はなく、緩衝容量が増加するだけであるので、濃度の上限はないため、実施例4から緩衝液の濃度は脱炭酸が顕著な 0.02 mol/L 以上がとするのが妥当と考えられる。

その他、NaCl濃度は、 0.2 mol/L 以上で脱炭酸イオンが顕著で、 1 mol/L 以上が望ましく(図3)、上限は、NaClの飽和濃度である。水に対する、NaClの飽和濃度(室温)は、ほぼ 25 重量%(5.06 mol/L)であるから、おおよそこれが上限値となる。また、反応時間は、より脱炭酸イオンに時間がかかるLDH2で脱炭酸イオンが完了する時間が3分であるため、3分以上が望ましい。

【実施例6】

【0047】

実施例1から5では、前記一般式 $Q_xR(OH)_z(CO_3^{2-})_{0.5-y/2}(X^-)_y \cdot nH_2O$ においてQをMgとし、RをAlとした層状復水酸化物(MgAl-LDH)について、酢酸緩衝液-NaClを作用させた場合の脱炭酸イオンの効果を示した。実施例6および7においては、Cl⁻以外の陰イオン(X⁻)の塩を使用した場合でも、酢酸緩衝液-NaClの場合と同様に脱炭酸イオンが生じ、当該陰イオン(X⁻)を含むLDHが得られることを示す。

Cl⁻以外の陰イオン(X⁻)として、ClO₄⁻を選び、ClO₄⁻を含む塩としてNaClO₄を用い、酢酸緩衝液-NaClO₄混合溶液中のNaClO₄濃度を变化させ、MgAl系のLDHの炭酸イオン量の変化および重量減を調べた。

LDH3を 20.0 mg とり、それに、酢酸比が 0.126 の 0.1 mol/L 酢酸緩衝液について、各種のNaClO₄濃度($0\sim 8.2\text{ mol/L}$)に調整した酢酸緩衝液-NaClO₄混合溶液を 10 mL 加え、 25°C で1日、緩やかに振りながら反応させた。その後、実施例1と同様にろ過・乾燥して、白色粉末を得た。

これをフーリエ変換赤外線分光分析、および重量測定により脱炭酸イオンの程度と重量変化を調べた。炭酸イオンの含有率は、フーリエ変換赤外線分光の結果から求めた。NaClO₄濃度の変化による、炭酸イオンの含有率変化を図12中のcに示した。図からも

10

20

30

40

50

わかるように、 7 mol/L 以上の NaClO_4 濃度では、残留炭酸イオンは、 5% 以下と残留炭酸イオンは、ごくわずかであった。また、重量減については、図示していないが、 ClO_4^- イオンの包接による分子量変化で補正し、ほぼ、 100% が回収されており、重量減なく回収された（ろ過などの作業によるロスは考慮に入れている）。また、SEM像でも、得られた ClO_4^- LDHの結晶形状や結晶径は出発物である炭酸型LDHと同等であった。これらのことより、その結晶外形・結晶構造・結晶性が、出発原料の炭酸型LDHと同様であることがわかる。また、（１）酢酸比＝ 0.150 の場合（図12中のa）、（２）酢酸比＝ 0.126 で酢酸緩衝液の濃度を2倍の 0.2 mol/L の場合（図12中のb）、を図示した。これらの条件下では、 6 mol/L 以上の NaClO_4 濃度で、残留炭酸イオンは、ほぼ消失していたが、酢酸緩衝液の濃度を2倍の 0.2 mol/L にした場合には、有意な重量減が認められたので、實際上、濃度を上げることは好ましくない。

10

また、さらに比較のため、特許文献2に示したような強酸－中性塩の混合溶液を用いた実験を行った。すなわち酢酸緩衝液ではなく強酸の過塩素酸（ HClO_4 ）を用い、有意な重量減が観察されない上限の酸濃度である 0.005 規定の過塩素酸（ HClO_4 ）に過塩素酸ナトリウム（ NaClO_4 ）を加えた溶液、およびその半分の濃度の 0.0025 規定の HClO_4 に NaClO_4 を加えた溶液を用い実験した。これらの結果は、それぞれ、図12中のd、eに示したが、 NaClO_4 が、 4 mol/L の濃度において、炭酸イオンの残留は、 0.005 規定の場合で 55% 程度、 0.0025 規定の場合で 70% 程度とかなり多く、脱炭酸イオン自体はある程度、認められるものの、酢酸緩衝液を用いた場合に比べ著しく劣っている。このことより、酢酸緩衝液を用いる方法は、特許文献2で使用した強酸－中性塩溶液において、その酸成分である強酸を代替しただけにとどまらない利点を有している事がわかる。

20

【実施例7】

【0048】

さらに、 Cl^- 以外の陰イオン（ X^- ）として、 NO_3^- （硝酸イオン）を選び、 NO_3^- を含む塩として NaNO_3 を用い、酢酸緩衝液－ NaNO_3 混合溶液中の NaNO_3 濃度を变化させ、 MgAl-LDH の炭酸イオン量の変化および重量減を調べた。

LDH3を 20.0 mg とり、それに、酢酸比が 0.126 及び 0.150 の 0.1 mol/L 酢酸緩衝液について、各種の NaNO_3 濃度（ $0\sim 7\text{ mol/L}$ ）に調整した酢酸緩衝液－ NaNO_3 混合溶液 10 ml を加え、 25°C で1日、緩やかに振りながら反応させた。その後、実施例1と同様にろ過・乾燥して、白色粉末を得た。

30

NO_3^- と CO_3^{2-} の特性赤外吸収は重なり、フーリエ変換赤外線分光分析の結果からは、炭酸イオン・硝酸イオンの含有率は求められないので、得られた生成物の化学分析（CHN分析）により得たC、Nの含有量から求めた。その結果、 NO_3^- の増加に従い、残留 CO_3^{2-} は減少し、 NO_3^- が CO_3^{2-} を置き換えている事がわかった（図13）。図より、 4 mol/L 以上の NaNO_3 濃度では、酢酸比＝ 0.126 の場合、残留炭酸イオンが 15% 以下（図13中のb）、また、酢酸比＝ 0.150 の場合、 10% 以下（図13中のa）であった。ろ過などの操作による炭酸イオンの混入が生じていても、通常、炭酸イオン残存量は、 $3\sim 5\%$ 以下となっており、その値に比べるとやや多い。重量減については、図示していないが、 NO_3^- の包接による分子量変化で補正すると、ほぼ、 100% が回収されており、重量減なく回収された（ろ過などの作業によるロスは考慮に入れている）。

40

また、さらに比較のため、特許文献2に示したような強酸－中性塩の混合溶液を用いた実験を行った。すなわち酢酸緩衝液ではなく強酸の硝酸（ HNO_3 ）を用い、有意な重量減が観察されない上限の酸濃度である 0.005 規定 HNO_3 に NaNO_3 を加えた溶液、およびその半分の濃度の 0.0025 規定 HNO_3 に NaNO_3 を加えた溶液を用い実験を行った。これらの結果は、それぞれ、図13中のc、dに示したが、 4 mol/L の NaNO_3 濃度において、炭酸イオンの残留は、 0.005 規定の場合で 55% 程度、 0.0025 規定の場合で 70% 程度とかなり多く、脱炭酸イオン自体は多少、認められる

50

ものの、酢酸緩衝液を用いた場合に比べ著しく劣っており、酢酸緩衝液を用いた方法の優位性を示している。

【実施例 8】

【0049】

実施例 8 および 9 において、一般式中の金属イオン Q が Mg イオン、R が Al イオンの組み合わせ以外でも、同様な脱炭酸イオンが生じることを示す。実施例 8 においては、Q が Ni イオン、R が Al イオンの組み合わせについて、酢酸緩衝液を使用した脱炭酸イオンの実験を行った。

出発物は、非特許文献 6 の方法を適用して合成した。すなわち、硝酸ニッケル・六水塩 0.727 g および硝酸アルミニウム・九水塩 0.469 g の水溶液に、ヘキサメチレンテトラミン 0.613 g の水溶液を加えて、全量を 25 mL とし、耐熱耐圧容器中、140℃において、1 日加熱後、冷却・ろ過・乾燥し、収率 95% で、淡青色粉末状の $\text{Ni}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{CO}_3^{2-})_{0.5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を得た（以下、NiAl-LDH2 と省略する）。

NiAl-LDH2 を 20.69 mg とり、それに、0.1 mol/L 酢酸緩衝液（酢酸比 = 0.150）で、各種の NaCl 濃度（0 ~ 4.5 mol/L）に調整した酢酸緩衝液 - NaCl 混合溶液 10 mL を加え、25℃で 3 時間、緩やかに振りながら反応させた。その後、実施例 1 と同様にろ過・乾燥して、淡青色粉末を得た。

フーリエ変換赤外線分光分析の結果からは、NaCl 濃度が、2.5 mol/L 以上の条件で得られた試料では、残留炭酸イオンは、5% 以下であった（図 14 中の b）。MgAl-LDH2 の場合と比べ、2 倍余りの NaCl 濃度が必要であったが、十分な脱炭酸イオンが生じている事がわかった。重量については、ほぼ、100% が回収されており、重量減なく回収された（ろ過などの作業によるロスは考慮に入れている）。粉末 XRD 測定から得られた底面間隔（25℃、相対湿度 60%）は、0.756 nm（出発物）から 0.729 nm（脱炭酸イオン後）に変化していた（図 15（a），（b））。脱炭酸イオンして得られた生成物の粉末 XRD のプロファイルにおいて、炭酸型の出発物の回折反射は認められなかった。FTIR プロファイルおよび底面間隔が、MgAl-LDH2 と同様な変化を示したことから、この NiAl-LDH2 に関しても、酢酸緩衝液 - NaCl 混合溶液により脱炭酸イオンでき、Cl⁻ を含む NiAl-LDH2 が生成することがわかった。

【実施例 9】

【0050】

さらに、一般式中、金属イオン Q が Zn イオン、R が Al イオンの組み合わせについても、酢酸緩衝液 - NaCl を使用した脱炭酸イオンの実験を行った。

当該 LDH は、尿素法を適用して合成した。塩化亜鉛 0.273 g および塩化アルミニウム・六水塩 0.241 g の水溶液（約 90 mL）に、尿素 0.424 g の水溶液（約 90 mL）を加え、全量を 200 mL に調整し、その内、150 mL を冷却管付きフラスコに入れ、開放系で空気雰囲気下、20 時間、加熱・還流した。反応後、冷却、ろ過、蒸留水とエタノールでの洗浄、真空中での乾燥の処理を行い、0.249 g（収率 100%）の白色粉末状 $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{CO}_3^{2-})_{0.5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を得た（以下、ZnAl-LDH2 と省略する）。目的物が生じていることは、XRD および FTIR によって確認した。

ZnAl-LDH2 を 21.58 mg とり、それに、0.1 mol/L 酢酸緩衝液（酢酸比 = 0.150）で、各種 NaCl 濃度（0 ~ 2.5 mol/L）に調整した酢酸緩衝液 - NaCl 混合溶液 10 mL を加え、25℃で 20 時間、緩やかに振りながら反応させた。その後、実施例 1 と同様にろ過・乾燥して、白色粉末を得た。

フーリエ変換赤外線分光分析の結果から、残留炭酸イオン量を推定したところ、NaCl 濃度が、1 mol/L 以上の場合、残留炭酸イオンは 5% 以下となっており、MgAl-LDH の例と同程度に脱炭酸イオンが生じていた（図 14 中の a）。重量については、ほぼ、100% が回収されており、重量減なく回収された（ろ過などの作業によるロスは

10

20

30

40

50

考慮に入れている)。粉末XRDの結果より、底面間隔(25℃、相対湿度60%)は、0.760nm(出発物)から0.780nm(脱炭酸イオン後)に変化していることがわかった(図15(c)、(d))。脱炭酸イオンして得られた生成物の粉末XRDのプロファイルにおいて、炭酸型の出発物の回折反射は認められなかった。FTIRプロファイルや底面間隔より、このZnAl-LDH2に関しても、酢酸緩衝液-NaCl混合溶液により脱炭酸イオンでき、Cl⁻イオンを含むZnAl-LDH2が生成する事がわかった。

【0051】

実施例においては、煮沸処理によって二酸化炭素を除去したイオン交換水(脱ガス水)を使用しているが、脱炭酸溶液は弱酸性であり、炭酸イオンが当該pHでは、ほとんど無くなる為、溶液の調整においては、特に脱ガス水を使用する必要はない。ただし、ろ過においては、その洗浄の過程においては、脱ガス水を使用する必要がある。

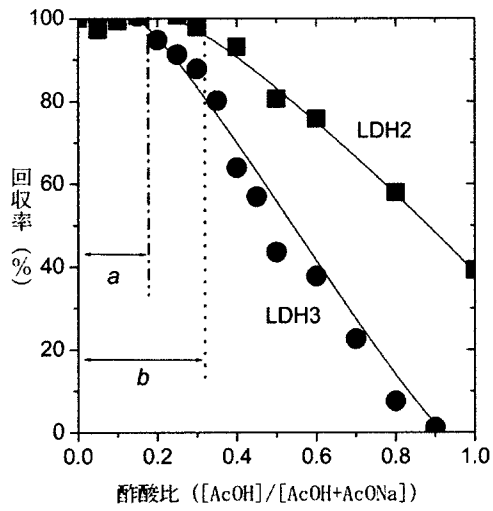
【産業上の利用可能性】

【0052】

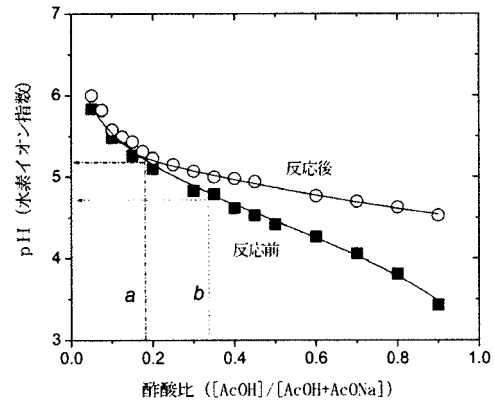
本発明は、発明の効果の欄でも触れたように、その意義は格別のものがある。すなわち、本発明は、従来容易には得られなかった陰イオン交換性のLDHを短時間に、簡単に、そしてより安全に得ることができる。そして得られる易陰イオン交換性のLDHは、排水中の有害陰イオンの分離・回収、水中の有価値の陰イオンの分離・回収、また、排ガス中のCO₂の分離・回収などの用途に、それ自体産業上利用しうるもので、その意義は大きい。加えて、その生成物の陰イオン交換性から、今後各種分野に大いに利用されることが期待される。例えば、陰イオン性機能性有機分子をイオン交換プロセスといった極めて簡単な操作によるいわゆるソフトケミカル的な反応によって合成し、提供することができるため、新規な機能を有してなる新規物質開発・促進につながるものと期待される。生体機能性の有する有機分子を層間に入れることによって、保護したり、ドラッグ・デリバリーなどに利用することもすでに提案されている。

出発原料となる炭酸イオンを含むハイドロタルサイトなどのLDHは、アスペクト比の高い平板状の結晶として析出し、結晶のc軸方向が平板と垂直な方向になる。イオン交換によって外形・粒径が変化しないものであるから、出発物として、粒径制御が容易で、結晶のアスペクト比の高い、炭酸イオン含有LDHを使用できるため、粒径が制御された有機無機複合体を合成することが可能となり、特定の方向に並んだ配向膜の形成への道が開ける。これにより、基板上への規則正しい配向性をもった累積によるナノデバイスの構築といった新しい応用分野にまで発展し、及ぶことが考えられる。(非特許文献17)(特許文献3)

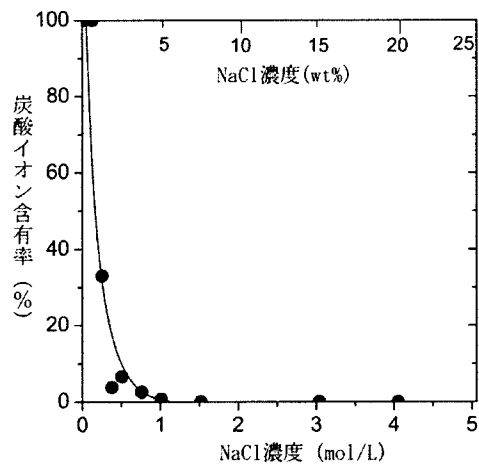
【図 1】



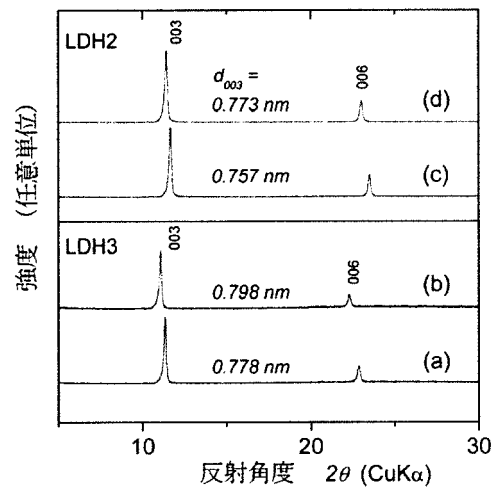
【図 2】



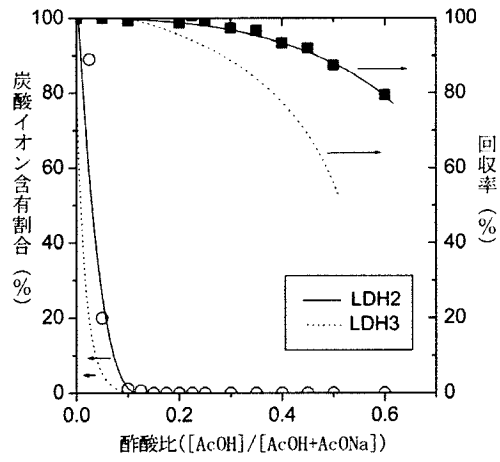
【図 3】



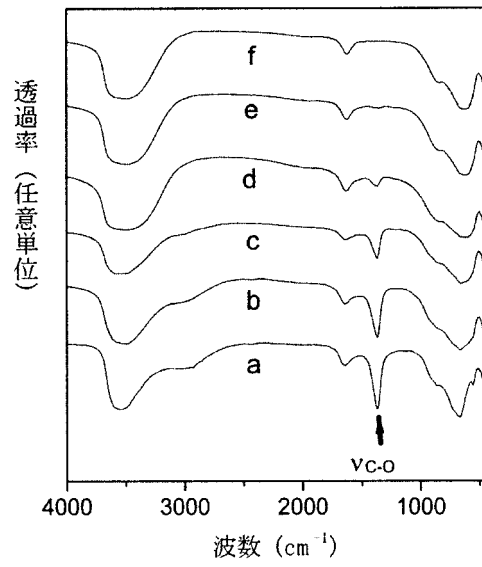
【図 4】



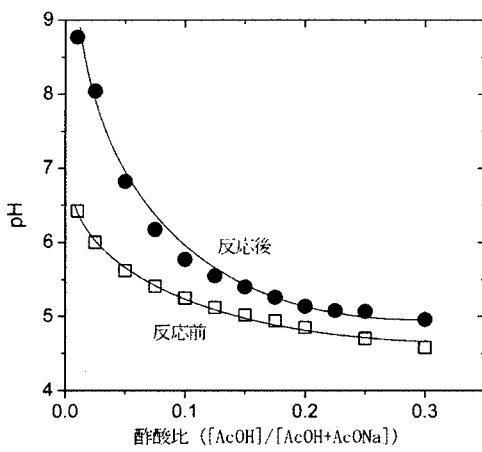
【図 7】



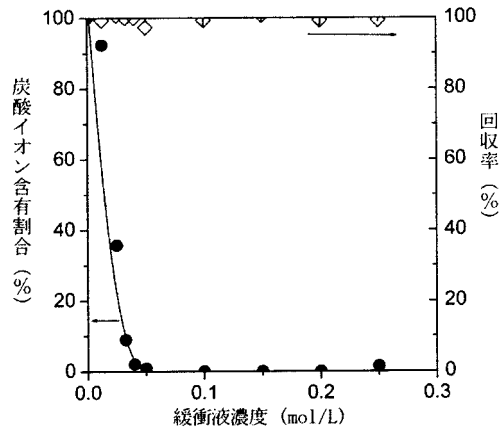
【図 8】



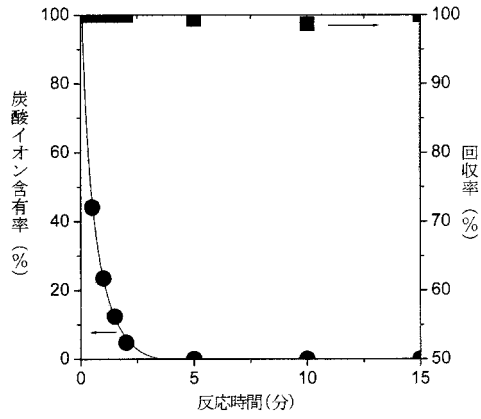
【図 9】



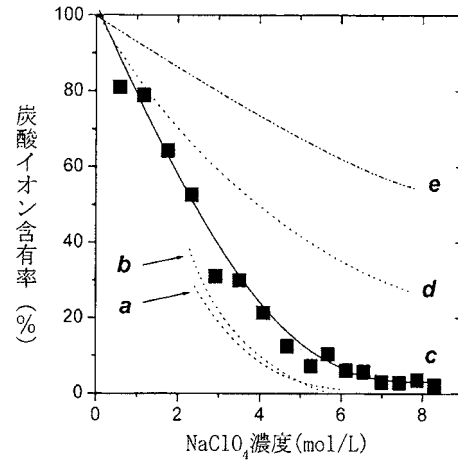
【図 10】



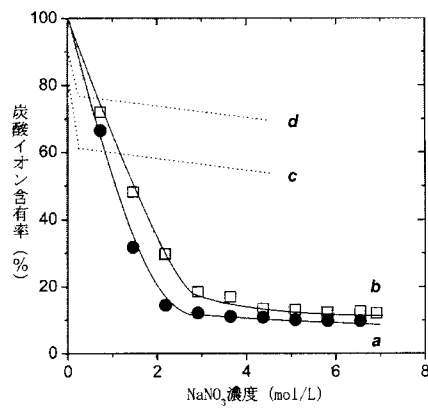
【図 1 1】



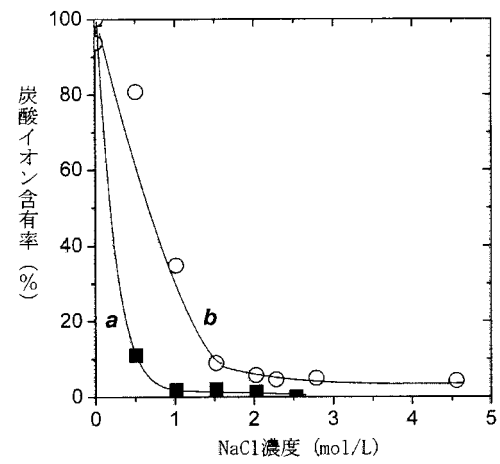
【図 1 2】



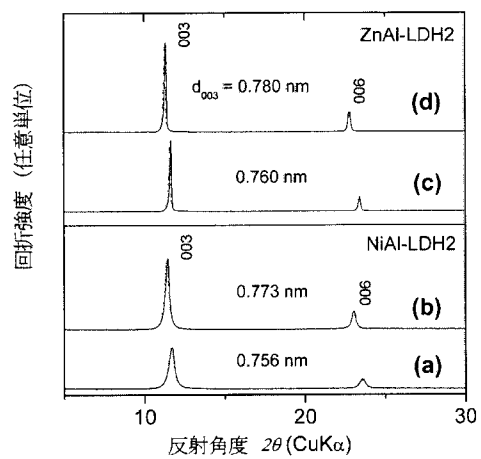
【図 1 3】



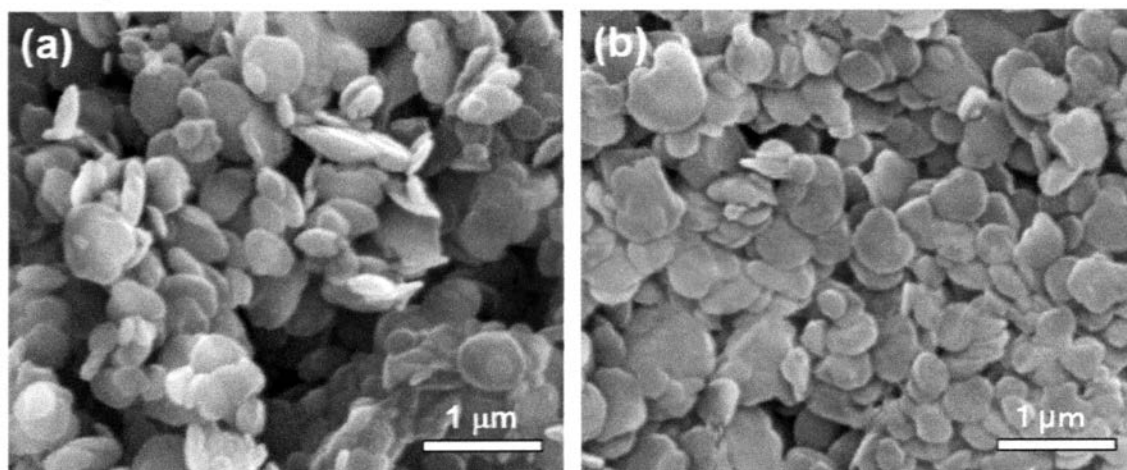
【図 1 4】



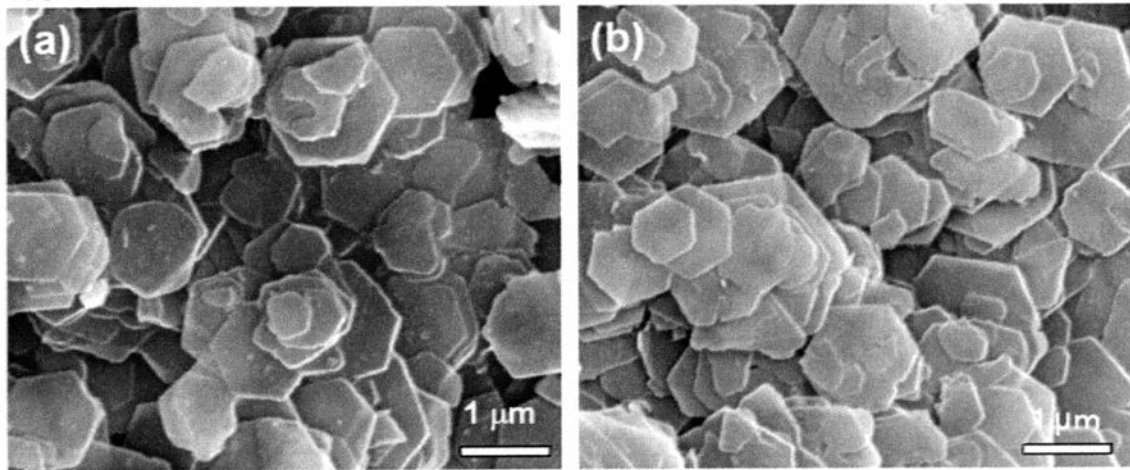
【図 15】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<i>C 0 1 G</i>	<i>3/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 1 G</i>	<i>3/00</i>	
<i>C 0 1 G</i>	<i>9/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 1 G</i>	<i>9/00</i>	B
<i>C 0 1 G</i>	<i>15/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 1 G</i>	<i>15/00</i>	D
<i>B 0 1 J</i>	<i>41/10</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 1 J</i>	<i>41/10</i>	

- (56)参考文献 特開2005-255441 (JP, A)
 特開2000-024658 (JP, A)
 特開2004-099391 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 1 F 1/00-17/00
B 0 1 J 41/10
C 0 1 G 3/00
C 0 1 G 9/00
C 0 1 G 15/00
C 0 1 G 37/00
C 0 1 G 45/00
C 0 1 G 51/00
C 0 1 G 53/00