

ハイドロタルサイト様 Mg/Al 層状複水酸化物の高温 その場測定粉末 XRD 法による層構造の温度変化

金 崎 英 二

徳島大学工学部化学応用工学科 ☎ 770-8506 徳島県徳島市南常三島町 2-1

(1997 年 9 月 29 日受付 ; 1997 年 11 月 13 日掲載決定)

Effect of Temperature on the Layered Structure of Hydrotalcite-like Mg and Al Layered Double Hydroxides by Means of *in situ* High Temperature Powder X-ray Diffraction

Eiji KANEZAKI

Department of Chemical Science and Technology, Faculty of Engineering, The University of Tokushima
2-1 Minamijosanjima, Tokushima, Tokushima 770-8506

(Received September 29, 1997; Accepted November 13, 1997)

Mg/Al-layered double hydroxide with interlayer carbonate (Mg/Al/CO₃-LDH) is synthesized with atomic ratio Mg/Al=2, 3 or 4. *In situ* high temperature powder X-ray diffraction (*in situ* HTXRD) patterns of Mg/Al/CO₃-LDH reveal that the solid phase having hydrotalcite-like layered structure (Phase I) is unstable when the temperature of the solid sample is elevated. Immediately after Phase I disappears, another solid phase (Phase II) grows and becomes predominant. In the direction of *c*-axis, Phase II has the basal spacing *d*=0.659 nm which is smaller than that of Phase I. Mixed solids of MgO and a spinel (MgAl₂O₄) are observed after Phase II degrades. Two endothermic peaks both of which are associated with weight loss appear below 400° in the result of differential thermal analysis/thermal gravimetry (DTA/TG). Phase II is formed at the endotherm of lower temperature and degrades at that of higher temperature. Phase II is unstable at room temperature and transits to an amorphous phase slowly after days of storage in a dry condition. It is observed that a very small part of this amorphous phase transits to Phase I in the same dry condition. Solid state chemistry of the synthetic Mg/Al/CO₃-LDH is investigated by means of *in situ* HTXRD, DTA/TG and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

1. 緒 言

マグネシウム/アルミニウム層状複水酸化物（以下 Mg/Al-LDH と略す）では、粘土鉱物の一種であるハイドロタルサイト類似の層状構造が *c* 軸方向に積層している¹⁾。複水酸化物層はブルサイト (Mg(OH)₂) 類似の構造を持ち、六配位の Mg²⁺の一部が Al³⁺と同型置換しているので層は正電荷を持つ。層間の陰イオンが塩化物イオン (Cl⁻)、硝酸イオン (NO₃⁻)あるいは炭酸イオン (CO₃²⁻)等の無機イオンの場合には、粉末 X 線回折 (XRD) 図形中に観測される *c* 軸方向の基本面間隔 (basal spacing) は 0.76~0.78 nm である。近年、陰イオン性置換基を有する芳香族炭化水素分子を層状複水酸化物の層間にインターカレートし、その結果、層間距離の拡大

に基づく興味ある構造上の特徴が報告されている²⁻⁵⁾。層間距離の大きさを制御することでメソポア領域の変な孔径を持つ物質を合成し、反応触媒や吸着剤等多方面への応用を期している。一方、層状複水酸化物の層間に大きな有機物陰イオンをインターカレートするには単に両者を水溶液中で混合攪拌するのみでは不十分であることは既に指摘されている¹⁾。そこで、この目的のためには、層間に炭酸イオン等を含む層状複水酸化物を予め 400~500°C にか焼した固体を用いる方法が一般的である^{1, 2, 4, 6)}。後述のように、層状複水酸化物が室温で示すハイドロタルサイト様層状構造はか焼により消失するが、か焼物を水中に加えるとこの構造は回復する。インターカレートの機構の詳細は未だ不明であるが、この時、インターカレートしたい陰イオン種を水中に溶解してお

くと、層状構造が回復する際にその陰イオン種は層間に取り込まれると考えられる。このように、層状複水酸化物の焼物は、層間に有機物をインターカレートするための原材料として有用であるにもかかわらず、か焼時の層状構造変化についての詳細な研究例は乏しい⁶⁻⁸⁾。

固体を加熱する際、熱的準安定状態が生成する場合がある。それらは時間経過と共に別の安定状態に変化するため、変化に要する時間が短い場合には、通常の方法では観測できない。したがって、X線回折法を用いて構造測定を行う場合、熱的準安定状態を観測するには、試料を高温に維持したままでのその場 (*in situ*) 測定が必要である。また、示差熱/熱重量分析 (DTA/TG) において、層状複水酸化物は 400℃ 以下で興味ある熱的挙動を示すと報告されている^{1, 3, 4)}。この熱的挙動と高温下の構造変化との対応関係を検討するために、400℃ 以下での X 線回折図形の詳細な温度変化の測定が必要である。

本研究では、層間に炭酸イオンを含む Mg/Al-LDH (Mg/Al/CO₃-LDH と略す) を合成し、高温その場測定 XRD 法を用いて高温での層構造の変化を調べた。得られた結果は、DTA/TG や XPS 等の結果と併せて考察した。

2. 実 験

Mg/Al/CO₃-LDH の合成は既報によった^{1, 3)}。本研究では、MgCl₂ 水溶液 (0.3 mol/dm³) と AlCl₃ 水溶液 (0.1

mol/dm³) とを予め調製し、それらの一部を、仕込の原子比 Mg/Al が 2, 3 または 4 になるように加え合わせて金属塩水溶液を調製した。この水溶液を、ガラス製攪拌棒を用いて激しく攪拌 (約 300 rpm) している Na₂CO₃ 水溶液 (0.25 mol/dm³) 中に約二時間かけて滴下した。滴下速度の調節およびアルカリの追加等によりその間の反応混合物の水素イオン濃度を pH 10~11 に保った。滴下終了後、スラリー状の反応混合物をさらに数時間攪拌した。その後、反応容器を恒温槽中に浸し、約 74℃ で二昼夜沈澱を熟成した。濾過により得られた白色の沈澱は、塩化物イオンが濾液中に観測されなくなるまで、脱イオン水 (約 1 dm³) 中での攪拌および濾過を数回繰り返して洗浄し、さらに電気炉中 80℃ で一昼夜加熱乾燥した後測定および分析に用いた。合成に使用した試薬はいずれも特級試薬をそのまま用いた。化学分析の詳細は既報を参照されたい^{1, 3)}。生成物の化学組成を Table 1 に示す。表中、原子比 Mg/Al の分析値は、いずれも仕込原子比よりやや小さいが、分析値は仕込原子比の上昇と共に上昇した。

高温その場測定 XRD には、Rigaku/RINT/U-X 2500 VHF を使い、水冷式回転対陰極からの CuKα 線 (40 kV, 100 mA) を用いた。高温測定は、付属の高温試料アタッチメントを用い、昇温速度毎分 5℃、各測定前の温度ホールド時間 15 分の条件で行い、100℃ 以上 400℃ 未満は 20℃ ごとに、400℃ 以上は 100℃ ごとに 30℃ から

Table 1 Result of the chemical analysis of the solid samples.

Mg/Al in preparation	Formulae	Mg/Al in analysis
2.0	Mg _{0.65} Al _{0.35} (OH) _{2.00} (CO ₃) _{0.17} · 0.42 H ₂ O	1.9
3.0	Mg _{0.72} Al _{0.28} (OH) _{1.98} (CO ₃) _{0.15} · 0.48 H ₂ O	2.6
4.0	Mg _{0.76} Al _{0.24} (OH) _{1.91} (CO ₃) _{0.17} · 0.42 H ₂ O	3.2

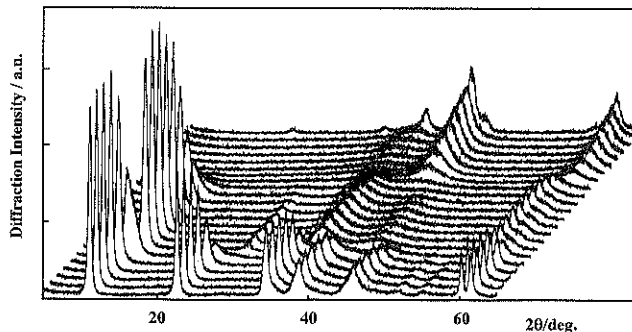


Fig. 1 *In situ* HTXRD patterns of Mg/Al/CO₃-LDH synthesized with atomic ratio Mg/Al=3; temperature from the top to the bottom are 1000℃, 900℃, 800℃, 700℃, 600℃, 500℃, 400℃, 380℃, 360℃, 340℃, 320℃, 300℃, 280℃, 260℃, 240℃, 220℃, 200℃, 180℃, 160℃, 140℃, 120℃, 100℃ and 30℃.

1000℃まで大気循環下で測定した。温度測定はPt/Pt-Rh熱電対を用いた。DTA/TGはShimadzu DTG-50を用い、大気循環下、昇温速度毎分2℃で α -アルミナを標準に室温から1000℃まで測定した。X線光電子分光(XPS)スペクトルの測定については既報を参照されたい³⁻⁵⁾。

3. 結果および考察

Fig. 1には仕込原子比Mg/Al=3で調製した固体試料の、高温その場測定XRD強度曲線を示す。Fig. 1に示す回折図形は次のように三つの温度領域に分けることができる。30℃ $\leq T \leq 180$ ℃(第一温度領域)、200℃ $\leq T \leq 360$ ℃(第二温度領域)および380℃ $\leq T \leq 1000$ ℃(第三温度領域)である。第一および第二温度領域では、共に、鋭い回折線が多数観測される。第一温度領域に観測される回折像は、これまで数多く報告されたヒドロタルサイト様層状構造を持つ固相(Phase I)の回折図形と一致する^{1, 3)}。試料温度の上昇に伴って、Phase Iは30℃から160℃までは安定であるが、200℃ではその回折線は全く観測されずPhase Iは消滅する。200℃からは別の固相(Phase II)が現れた。第一温度領域の最高温度180℃では、二つの固相が共存するために、 $2\theta=10$ 度付近の回折線の線幅が見掛け上広がっている。Phase IIの回折強度は240℃までは次第に大きくなるが、その温度を越えると急激に小さくなり、380℃では完全に消滅する。第三温度領域では、新たにMgOが現れ、さらに高温になるとスピネル(MgAl₂O₄)が現れる⁹⁾。これらの固体は出発物質(Mg/Al/CO₃-LDH)の熱分解生成物であり、高温処理後のXRDにおいて既に観測されている⁹⁾。測定終了後、冷却後直ちに高温セルから取り出した測定試料を瑪瑙乳鉢で細粉化後に室温で再測定した回折図形

は、冷却に伴う結晶格子の熱収縮による回折角の僅かな高角度側へのシフトを除いて、1000℃での回折図形と一致した。

後述のように、Phase IIの現れる温度は試料中の原子比Mg/Alに依存するが、その回折図形は三つの試料共に同一である。Fig. 2はPhase IIの300℃での高温その場測定XRD強度曲線である。全体的に、001回折線のみが大きな回折強度を持つ単純な回折図形である。Fig. 2中、この001回折線を含め、00 l と指数付けされた回折線は二本のみであり、数本の強い00 l 回折線が現われるPhase Iの回折図形^{1, 3)}とは対照的である。Phase Iが c 軸方向に発達した積層構造を持つとされるのは、回折図形中に00 l 回折線が多数現れるゆえであることを考えあわせると、Phase IIは c 軸方向の積層構造を持つものの、Phase Iに比べ積層の程度は低いと結論される。Phase Iの c 軸方向の基本面間隔は複水酸化物層一枚の厚み(0.48 nm)と層間距離(0.30 nm)との和である¹⁾。層間の炭酸イオンが、その分子面を層の内部表面に対し平行にして存在するため、層間距離はこの値をとるとされる。一方、Phase IIにおいては、基本面間隔(001での d 値)は0.659 nmであり、複水酸化物層一枚の厚みはPhase Iと同一であると仮定すると、層間距離は約0.18 nmである。この値はPhase Iの値に比べ小さく、Phase IIの層間の陰イオン種は炭酸イオンと異なることを強く示唆する。

Table 2は高温その場測定XRD強度曲線中に観測されたPhase IとPhase IIとが共存する温度(Temp. A)とPhase IIが消滅する温度(Temp. B)とを、原子比Mg/Alが異なる三種類の固体試料についてまとめたものである。Phase IIはTemp. Aで生成し、Temp. Bで消滅する。

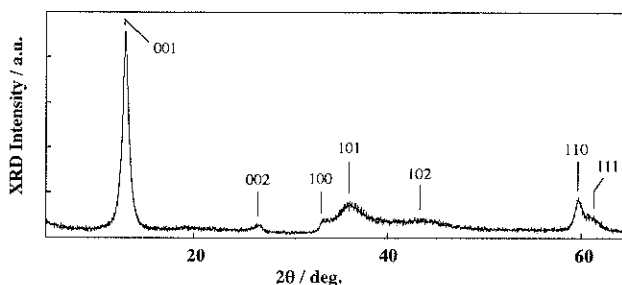
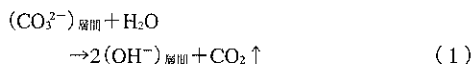


Fig. 2 *In situ* HTXRD pattern of Phase II at 300℃. Sample is Mg/Al/CO₃-LDH synthesized with atomic ratio Mg/Al=4. A hexagonal lattice with $a_0=0.3070$ nm $c_0=0.6592$ nm is assumed in indexing. Data of diffraction lines are 2θ ; d ; (hkl)= 13.40° ; 0.659 nm; (001), 26.96° ; 0.330 nm; (002), 33.86° ; 0.265 nm; (100), 36.40° ; 0.247 nm; (101), 43.74° ; 0.207 nm; (102), 46.24° ; 0.154 nm; (110) and 61.90° ; 0.150 nm; (111).

Table 2 によれば、本研究で合成した試料中の原子比の範囲内では、Phase II の生成温度 (Temp. A) は原子比 Mg/Al の上昇と共に低温側に移動するが、Phase II の消滅温度 (Temp. B) はこの原子比には依存せず一定である。この結果からは様々な推測が可能であるが、明確な結論を下すには定量的な測定をさらに広範囲に行うことが必要であると考えており、本研究では結果を示すのみに止める。

Fig. 3 は、仕込原子比 Mg/Al=4 の固体の DTA/TG 測定結果である。DTA 曲線中には 160°C と 374°C とに二本の吸熱ピークが観測され、低温側に位置するピークを吸熱ピーク A、高温側を吸熱ピーク B とする。TG 曲線中に観測された熱重量減少は、この固体の組成式 (Table 1) を用いて求めた揮発成分 (水と二酸化炭素) の重量の和とほぼ一致した。DTA 曲線中の二つの吸熱ピークの温度が、この試料の Table 2 中の Temp. A と Temp. B とに各々一致することは重要である。言い換えると、Phase II は吸熱ピーク A で生成し、吸熱ピーク B で消滅する。Phase II 固体中の炭素の元素分析値は再現性ある

値を与えないが、いずれも痕跡量 (1% 以下) であった。X 線回折強度曲線 (Fig. 2) によれば、Phase II は層状構造を維持している。したがって、Fig. 3 中の吸熱ピーク A に伴う熱重量減少は層間の炭酸イオンと水 (Table 1 中の $n\text{H}_2\text{O}$ と表される成分) との脱離に基づくと考えられる。その温度では、Phase I における層間の炭酸イオン ($(\text{CO}_3^{2-})_{\text{層間}}$) は層間の水と式 (1) のように反応し、二酸化炭素の脱離に伴って層間に水酸化物イオン ($(\text{OH}^-)_{\text{層間}}$) が残ると考えられる。



吸熱ピーク A で式 (1) の反応が起きるとして、この固体試料の組成式 (Table 1) を用いた吸熱ピーク A での熱重量減少量の計算値は 15.94% である。この値は、Fig. 3 における吸熱ピーク A での熱重量減少量の実測値 16.7% に近く、このことは式 (1) を支持するものである。式 (1) によれば、Phase I が Phase II に変化する際、層間では炭酸イオンに代わって水酸化物イオンが生成する。Phase II における層間距離 (0.18 nm) が Phase I の値 (0.30 nm) より小さいのは、層間の水酸化物イオンが炭酸イオンに比べてかさ小さいためであろう。層間に水酸化物イオンを含む Phase II の生成の報告がこれまでにないことは、以下のように、この固相が室温で不安定なためと考えられる。

Fig. 4 は、300°C のか焼により得た Phase II 試料の室温での XRD 強度曲線の経時変化である。試料は、か焼後、直ちにシルカゲルデシケータ中に貯蔵し、所定の時間経過後に測定した。か焼 1 日後の回折図形は、か焼直後に測定した回折図形と差はないが、8 日後の回折図形では Phase II の回折強度の減少が認められるし、56 日後の回折図形では Phase II の回折強度は著しく低下してい

Table 2 Temperatures of pattern change in *in situ* HTXRD of three solids of Mg/Al/ CO_3 -LDH synthesized with atomic ratio Mg/Al=2, 3 and 4.

Mg/Al in preparation	Temp. A ^{a)}	Temp. B ^{b)}
2.0	200	380
3.0	180	380
4.0	140~160	380

a) The temperature at which both Phase I and Phase II have comparable diffraction intensity in the HTXRD pattern in Fig. 1.

b) The temperature at which Phase II is completely degraded in Fig. 1.

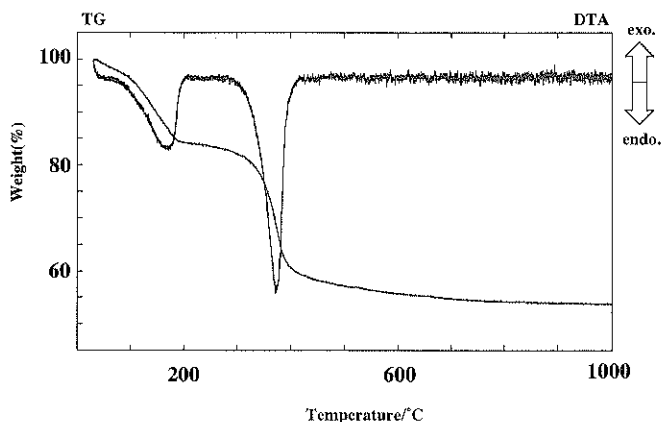


Fig. 3 DTA/TG thermal analysis of Mg/Al/ CO_3 -LDH synthesized with atomic ratio of Mg/Al=4.

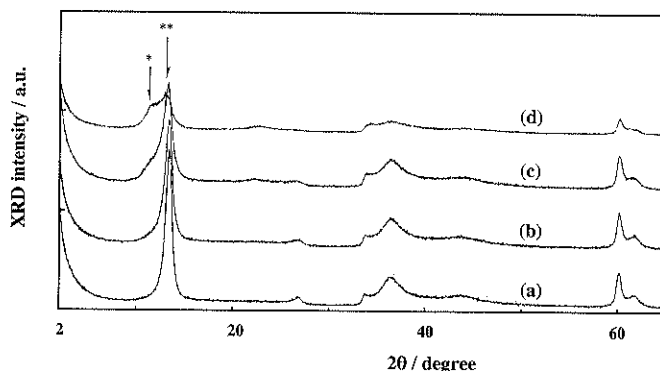


Fig. 4 X-ray diffraction pattern of Phase II; (a) immediately, (b) 1 day, (c) 8 days and (d) 56 days after sample preparation; positions of the most intense line of Phase I and that of Phase II in Fig. 1 are indicated by asterisk(s).

る。これと共に、Phase I の回折線が 8 日後に弱く現れ、56 日後にははっきりと現れている。56 日後の回折図形は、3 月後の回折図形と一致した。さらに、Phase II 試料を、水を含む脱脂綿と共に密閉容器中に一日間置いた後に測定した回折図形には Phase I の回折線のみが現れた。これらの結果は次の三つの事柄を示すものである：

①Phase II は室温で不安定であり、②室温の乾燥状態で徐々に無定形相に変化し、③無定形相は水蒸気を吸収して Phase I に変化する。③での Phase II から Phase I への変化には、水蒸気中に溶存した二酸化炭素が必要であると考えられるが、実験上の制約から未だ確認していない。前述のように、インターカレーションに用いる際には 400~500℃ でか焼した Mg/Al/CO₃-LDH のか焼物を用いる。本研究の結果によれば、その理由は、400℃ 以下のか焼では Phase II が生成し、室温で保存中に大気中の水分（と溶存二酸化炭素）を吸収して安定な Phase I に徐々に戻るためである。Phase I 中の層間の炭酸イオンは極めて安定で、他の陰イオンとの交換速度が小さいことは良く知られている¹⁾。Phase II 生成後直ちに（例えば一日以内に）インターカレーションに用いたらどうなるかについては目下検討中である。インターカレーションに用いる際に、Mg/Al/CO₃-LDH を 400~500℃ でか焼する必要性については繰り返し指摘されてきたが、その理由を明確にしたのは本研究が最初である。

Mg/Al/CO₃-LDH の XPS スペクトル中には固体表面の Mg, Al, C および O 原子から放出された光電子による多数のピークが観測された³⁾。複水酸化物層中の Al³⁺ は同型置換により、もともと六配位の Mg²⁺ サイトを占めているから、Phase I の層中の Al³⁺ の配位数は 6 であると考えるのが合理的である（六配位 Al³⁺）。最近の

²⁷AlNMR による研究によれば、層間に炭酸イオンと硝酸イオンとを双方含む Mg/Al-LDH を 100~400℃ に加熱すると四配位 Al³⁺ が少量生成することが報告されている⁷⁾。これら二種類の Al³⁺ は、アルミノシリケートの XPS スペクトル中にも観測され、四配位 Al³⁺ の 2p 電子の結合エネルギーは六配位 Al³⁺ の 2p 電子の結合エネルギーに比べ小さいと報告されている¹⁰⁾。本研究で得た Phase II 固体の XPS スペクトル中に観測した Al 2p 電子の結合エネルギーは $E_b = 73.8$ eV であり、その光電ピークの低エネルギー側にはショルダーは存在しなかった。この結合エネルギーの値は、既に報告した Phase I の Al 2p 電子の結合エネルギー値 ($E_b = 73.6$ eV³⁾) に比べ有為の差はなく、Phase I と同様に、Phase II においても Al³⁺ は六配位であると結論した。先の報告との違いは明確ではないが、試料中の原子比 Mg/Al や層間の陰イオンの種類等が影響した可能性がある。

4. 結 論

室温から 1000℃ までの昇温に伴う Mg/Al/CO₃-LDH の層構造の変化を高温その場測定 XRD, DTA/TG および XPS 等の方法を用いて明らかにした。本研究で明らかにした Phase II の存在により、従来、有機物イオンのインターカレーションの際に 400℃ 以上の温度でか焼する理由が明確になった。

謝 辞

本研究の一部は平成 7 年度徳島大学教育研究学内特別経費および財団法人阿波銀行学術・文化振興財団研究助成金(平成 8 年度)により行った。ここに謝意を表する。

文 献

- 1) F. Cavini, F. Trifiro and A. Vaccari: *Catalysis Today* **11**, 173 (1991); A. Roy, C. Forano, K.E. Malki and J. Besse: "Expanded Clays and Other Microporous Solids", ed. by M.L. Occelli and H. Robson (Van Nostrand Reinhold, New York, 1992) chap. 7; S. Miyata: *Clays Clay Miner.* **23**, 369 (1975).
- 2) M.A. Drezdson: *Inorg. Chem.* **27**, 4628 (1988); K.R. Franklin, E. Lee and C.C. Nunn: *J. Mater. Chem.* **5**, 565 (1995).
- 3) E. Kanazaki, K. Kinugawa and Y. Ishikawa: *Chem. Phys. Lett.* **226**, 325 (1994).
- 4) E. Kanazaki: *J. Mater. Sci.* **30**, 4926 (1995); E. Kanazaki: *J. Incl. Phen.* **24**, 341 (1996); 金崎英二: *表面科学* **17**, 750 (1996).
- 5) E. Kanazaki, S. Sugiyama and Y. Ishikawa: *J. Mater. Chem.* **5**, 1969 (1995); E. Kanazaki: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **286**, 153 (1996).
- 6) V.R.L. Constantino and T.J. Pinnavaia: *Inorg. Chem.* **34**, 883 (1995).
- 7) M.J. Hudson, S. Carino and D.C. Apperly: *J. Mater. Chem.* **5**, 323 (1995).
- 8) M. Belloto, B. Rebours, O. Clause, J. Lynch, D. Bazin and E. Elkaim: *J. Phys. Chem.* **100**, 8535 (1996).
- 9) MgO (periclase) JCPDS card No. 45-9846, MgAl_2O_4 (spinel) JCPDS card No. 21-1152.
- 10) T.L. Barr, S. Seal, K. Wozniak and J. Klinowski: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93**, 181 (1997).