

層状複水酸化物の pH 緩衝作用について †

芝田 隼次 †† ・村山 憲弘 ・中島 慎輔

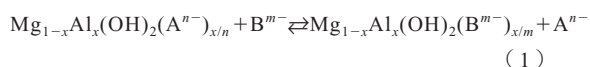
関西大学工学部 化学工学科, 564-8680 大阪府吹田市山手町 3-3-35

キーワード: 層状複水酸化物, ハイドロタルサイト, pH 緩衝作用, 陰イオン交換体

層間陰イオンの異なる 4 種類の Mg/Al 系ハイドロタルサイト様化合物 (HT) を Mg/Al=2.5 の条件下で共沈法により合成し, 得られた HT の pH 緩衝作用について検討した. 4 種類の HT の pH 緩衝作用により, $\text{Mg-Al-SO}_4^{2-}\text{HT}(\text{pH } 9.0) > \text{Mg-Al-CO}_3^{2-}\text{HT}(\text{pH } 8.5) > \text{Mg-Al-NO}_3^-\text{HT}(\text{pH } 8.0) > \text{Mg-Al-Cl}^-\text{HT}(\text{pH } 7.6)$ の順に高い pH で一定になる. 2 価の陰イオンを取り込んだ $\text{Mg-Al-SO}_4^{2-}\text{HT}$, $\text{Mg-Al-CO}_3^{2-}\text{HT}$ は, 1 価の陰イオンを取り込んだ $\text{Mg-Al-Cl}^-\text{HT}$ と $\text{Mg-Al-NO}_3^-\text{HT}$ と比べて, 緩衝作用により高い pH 値を示す. これは, HT 中から SO_4^{2-} や CO_3^{2-} が遊離され, 溶液中の H^+ を消費するためである. $\text{Mg-Al-Cl}^-\text{HT}$ と $\text{Mg-Al-NO}_3^-\text{HT}$ の pH 緩衝作用を比べると, $\text{Mg-Al-NO}_3^-\text{HT}(\text{pH } 8.0)$, $\text{Mg-Al-Cl}^-\text{HT}(\text{pH } 7.6)$ となり, $\text{Mg-Al-NO}_3^-\text{HT}$ の方が高 pH 側で一定となる. HT 層間に存在する OH^- 量が $\text{Mg-Al-NO}_3^-\text{HT}$ よりも $\text{Mg-Al-Cl}^-\text{HT}$ の方が少ないために, $\text{Mg-Al-NO}_3^-\text{HT}$ は高い pH 値で一定になると考えられる. 層状複水酸化物の pH 緩衝作用は層間に取り込まれた陰イオンの種類や量によって変化することがわかった.

緒 言

ハイドロタルサイト様化合物 (hydrotalcite: 以下 HT と略記) は, 組成式が $[\text{Mg}_{1-x}^{2+}\text{Al}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}^{n-}_m \cdot m\text{H}_2\text{O}]^{x-}$, $x=0.2-0.33$) で示される層状複水酸化物である (Hibino *et al.*, 1995). HT は, ブルーサイト $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の構造と類似する水酸化物層 (ホスト層) と, 陰イオン, 水分子から構成される層 (ゲスト層) が交互に積層した構造を持っている. A^{n-} は n 価の陰イオン交換可能な陰イオンである. ホスト層中の Mg^{2+} の一部が Al^{3+} と置換した部位に永久正電荷を持ち, HT は陰イオン交換体として作用する. HT による陰イオン交換反応は, (1) 式により表すことができる (B^{m-} は, m 価の陰イオン).



炭酸イオンを層間にインターカレートした HT を 673 K で焼成すると, マグネシウム-アルミニウム酸化物が生成する (Sanchez *et al.*, 2000). この焼成物は, 水溶液中で種々の陰イオンをインターカレートして元の HT 構造に復元する機能を持つ.

HT は, 電荷密度が大きく, 価数が大きく, 陰イオン径が小さいイオン種ほどインターカレートしやすい性質を持っている. HT の特徴として, HT は pH 緩衝作用を持っているので, 制酸剤として広く用いられている (Takagishi *et al.*, 1978; Hirahata *et al.*, 2002). HT は, 医薬分野では合成ハイドロタルサイトとして医薬品の有効成分として認可されている. HT を陰イオン交換体 (Murayama *et al.*, 2004; Murayama *et al.*, 2005; Shibata *et al.*, 2005; Murayama *et al.*, 2006; Shibata *et al.*, 2006) や制酸剤 (Takagishi *et al.*, 1978; Hirahata *et al.*, 2002) として利用するとき, pH 緩衝作用に関する

詳細な機構を検討することは重要である.

本研究では, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を用いて, 層間陰イオンの異なる 4 種類の HT を合成し, 得られた HT の pH 緩衝作用について検討した.

1. 試料および実験方法

$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を用いて, 以下に示す共沈法より層間陰イオンの異なる HT の合成を行った. 4 種類の HT を作るための合成条件を Table 1 に示した. Mg/Al 混合溶液 (Mg/Al=2.5) を作成し, これを攪拌下にある Na_2CO_3 溶液 (pH 10.5) に一定流量で添加して HT の合成を行った. Mg/Al 混合溶液の添加と同時に 30w/v%NaOH を滴下し, 反応液の pH を 10.5 に維持しながら共沈操作を行った. Mg/Al 混合溶液を添加した後に, 24 時間攪拌した. 反応液を減圧濾過した後に HT を水洗し, 343 K で乾燥させて反応生成物 (炭酸イオン型 HT, 以下 $\text{Mg-Al-CO}_3^{2-}\text{HT}$) を得た. $\text{Mg-Al-Cl}^-\text{HT}$, $\text{Mg-Al-NO}_3^-\text{HT}$ および $\text{Mg-Al-SO}_4^{2-}\text{HT}$ の合成は, 攪拌下にある溶液を NH_4Cl 溶液 (pH 10.5), NH_4NO_3 溶液 (pH 10.5) および $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (pH 10.5) 溶液に変えて, 同様の操作を行った. 反応生成物の同定には, X 線回折装置 (JDX-3530, 日本電子 (株)) を用いた. 層間距離は, X 線回折装置により $d_{(006)}$ 値を測定し, ホスト層の厚み 0.48 nm を差し引くことにより求めた.

種々の HT 中の層間陰イオン量を測定した. $\text{Mg-Al-Cl}^-\text{HT}$, $\text{Mg-Al-NO}_3^-\text{HT}$, $\text{Mg-Al-SO}_4^{2-}\text{HT}$ をそれぞれ 0.5 g とり, HCl または H_2SO_4 溶液を 20 cm^3 加えて溶解させた. この溶液中の Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Mg^{2+} および Al^{3+} 濃度を測定した. 金属イオン濃度は, 高周波プラズマ発光分析装置 (ICPS-1000III, (株) 島津製作所) で測定した. NO_3^- と SO_4^{2-} 濃度はイオンクロマトグラフ (DX-500, 日本ダイオネクス (株)), Cl^- 濃度は電位差自動滴定装置 (AT-510, 京都電子工業 (株)) を用いて AgNO_3 滴定法により測定し

† 2006 年 10 月 26 日受理, 2007 年 1 月 19 日掲載決定

†† shibata@kansai-u.ac.jp

Table 1 Synthesis condition of various HT products

Hydroxalcite	Divalent metal source	Trivalent metal source	Anion source	pH	Adjustment of pH
Mg-Al-CO ₃ ²⁻	MgCl ₂	AlCl ₃	Na ₂ CO ₃	10.5	NaOH
Mg-Al-Cl ⁻	MgCl ₂	AlCl ₃	NH ₄ Cl	10.5	NaOH
Mg-Al-NO ₃ ⁻	Mg(NO ₃) ₂	Al(NO ₃) ₃	NH ₄ NO ₃	10.5	NaOH
Mg-Al-SO ₄ ²⁻	MgSO ₄	Al ₂ (SO ₄) ₃	(NH ₄) ₂ SO ₄	10.5	NaOH

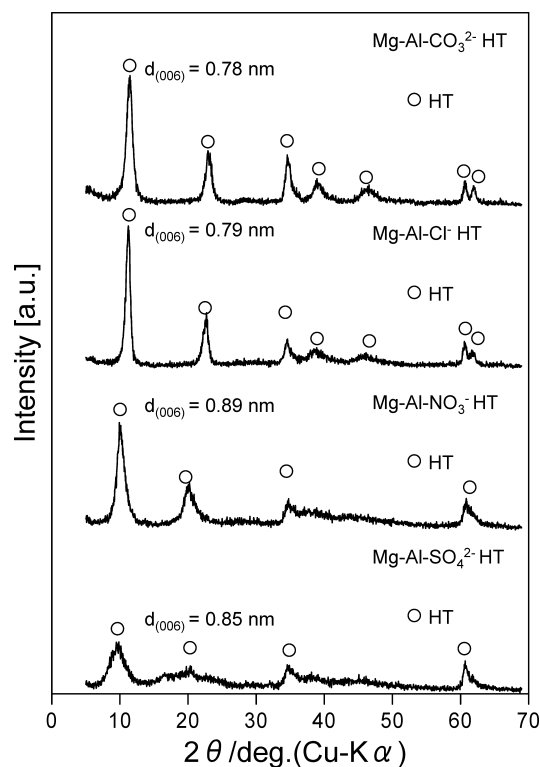


Fig. 1 XRD patterns of various HT products

た。

4種類のHTのpH緩衝作用の評価は、pH 2–12に調整した溶液と接触させたときの平衡時のpHを測定することにより行った。溶液のpH調整には、HClおよびNaOHを用いた。pH 2–12に調整した溶液30 cm³に、HTを1 g加えて10分間接触させた。その後、固液分離を行い、濾液のpHおよびMg²⁺、Al³⁺濃度を測定した。

酸性領域からの中和過程によるHTのpH緩衝作用は、1 gのHTを採取し、攪拌下にある40 cm³の0.1 mol/dm³ HCl溶液に加えて調べた。さらに、10分間隔で0.1 mol/dm³ HCl溶液を20 cm³滴下し、そのときのpHの経時変化を測定した。

2. 実験結果および考察

層間陰イオン種を変えて合成したMg-Al-CO₃²⁻HT、Mg-Al-Cl⁻HT、Mg-Al-NO₃⁻HT、Mg-Al-SO₄²⁻HTのX線回折パターンは**Figure 1**に示されている。すべてのHTは、Mg/Al=2.5で合成を行った。HTの層間距離はX線回折角2θ=11.6°付近に存在するd₍₀₀₆₎値から水酸化物層の厚み0.48 nmを差し引くことによって計算できる(Murayama *et al.*, 2004)。それぞれのHTの層間距離は、大きい順にMg-Al-NO₃⁻HT (0.41 nm)>Mg-Al-SO₄²⁻HT (0.37 nm)>Mg-Al-Cl⁻HT (0.31 nm)>Mg-Al-CO₃²⁻HT (0.30 nm)と計算される。層間に取り込まれた陰イオンの種類によってX線回折強度は、Mg-Al-CO₃²⁻HT>Mg-Al-Cl⁻HT>Mg-Al-NO₃⁻HT>Mg-Al-SO₄²⁻HTの順に高い。HTの層間距離がより大きくなるような陰イ

Table 2 Chemical composition of various HT products

Hydroxalcite Mg-Al-A ⁿ⁻	Mg ²⁺ [mmol/g]	Al ³⁺ [mmol/g]	Amount of interlayered anion [mmol/g]	
			Amount of A ⁿ⁻	Amount of OH ⁻
Mg-Al-CO ₃ ²⁻	8.57	3.46	* —	* —
Mg-Al-Cl ⁻	9.2	3.69	3.10	0.59
Mg-Al-NO ₃ ⁻	8.6	3.48	1.73	1.75
Mg-Al-SO ₄ ²⁻	7.98	3.19	2.91	0

* — means not measured ** Molar ratio of 2SO₄²⁻/Al=1.82

オンを含む水溶液中でHTの合成を行うと、得られるHTの結晶性は低くなるものと考えられる。

4種類のHTの化学組成が**Table 2**に示されている。合成時に、pH調整剤としてNaOHを用いているために層間陰イオンには、各種陰イオンとOH⁻とが混在していると考えられる。HTは、ホスト層中のMg²⁺の一部がAl³⁺と置換した部位に永久正電荷を持つため、層間に取り込まれる陰イオン量はAl³⁺量に等しいと仮定した。Mg-Al-Cl⁻HT中の陰イオン総量は、溶解させたときのAl³⁺量から考えると3.69 mmol/gである。Mg-Al-Cl⁻HTの層間には陰イオンとしてCl⁻が3.10 mmol含まれ、計算上OH⁻は0.59 mmol含まれていることになる。同様に考えると、Mg-Al-NO₃⁻HTではNO₃⁻が1.73 mmol/g含まれ、OH⁻は1.75 mmol/g含まれていることになる。2価の陰イオンを層間に取り込んだMg-Al-SO₄²⁻HTでは、SO₄²⁻は2.91 mmol/g含まれていることになる。Mg-Al-SO₄²⁻HT中のSO₄²⁻は、HTの永久正電荷の理論量より過剰に層間に取り込まれている。同様にMg-Al-CO₃²⁻HTの場合もMg-Al-SO₄²⁻HTと同様にCO₃²⁻が層間に過剰に入っていると考えられる。上記の特徴を持った4種類のHTを用いて種々のpH緩衝作用の実験を試みた。

pH緩衝作用は、一部中和された弱酸や弱塩基が水溶液中にあるとき、強酸や強塩基を少量加えてもpHがわずかしか変化しない現象である。一方、HTのpH緩衝作用は、HT構造のホスト層にある複水酸化物および層間陰イオンの作用に起因する。

4種類のHTのpH緩衝作用の測定結果を**Figure 2**に示した。すべてのHTは、初期pH 3–11でpH緩衝作用がみられた。それぞれの溶液のpHは、Mg-Al-SO₄²⁻HT (pH 9.0)>Mg-Al-CO₃²⁻HT (pH 8.5)>Mg-Al-NO₃⁻HT (pH 8.0)>Mg-Al-Cl⁻HT (pH 7.6)の順に高くなる。Mg-Al-SO₄²⁻HTの平衡pHは、最も高いpH値で一定となる。pH緩衝作用が起きる要因として、酸性側のpH上昇にはHTの溶解による中和反応と、層間陰イオンと溶液中のH⁺の反応が考えられる。塩基性側のpH低下はHT中の陰イオンと水溶液中のOH⁻の陰イオン交換反応のために生じる。4種類のHTによるpH緩衝作用が異なる理由は、層間陰イオンおよびHT中のMg²⁺とAl³⁺の溶出量の影響によるものと考えられる。はじめに層間陰イオンの影響について検討した。2価の陰イオンを取り込んだMg-Al-SO₄²⁻HTとMg-Al-CO₃²⁻HTは、1価の陰イオンを取り込んだMg-Al-Cl⁻HTとMg-Al-NO₃⁻HTに比べて、緩衝作用によって高いpH値を示す。これは、HT中からSO₄²⁻、CO₃²⁻が遊離し、

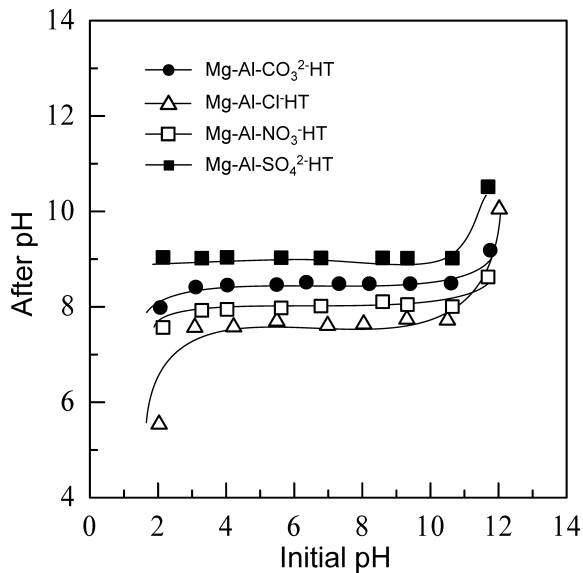


Fig. 2 Buffer action of various HT products
Condition Solid-liquid ratio: 1 g/30 cm³
Shaking time: 10 min

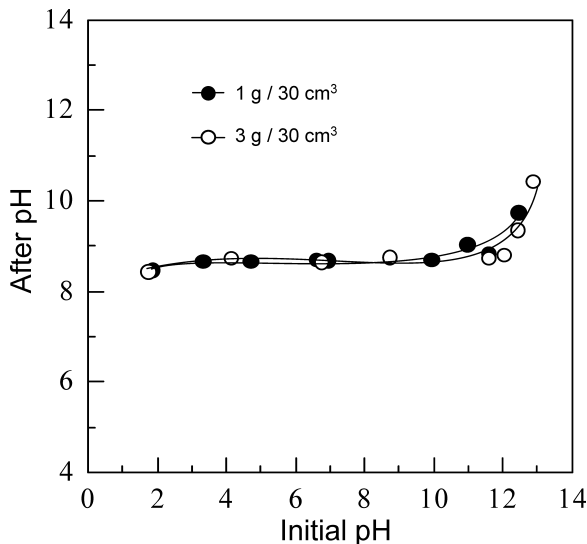


Fig. 3 Effect of solid-liquid ratio on buffer action of Mg-Al-CO₃²⁻HT

$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HSO}_4^-$, $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$ のような反応で H^+ を消費するためである。HT は、電荷が大きい陰イオンほど層間に取り込みやすい性質を持っているため、 SO_4^{2-} や CO_3^{2-} は一価の陰イオンと比べて多く取り込まれる。一方、層間に取り込まれた一価の陰イオンである Cl^- および NO_3^- は、水溶液中で放出される時に H^+ と反応が起こることは考えにくい。Mg-Al-Cl⁻HT と Mg-Al-NO₃⁻HT の pH 緩衝作用を比べると、Mg-Al-Cl⁻HT (pH 7.6), Mg-Al-NO₃⁻HT (pH 8.0) となり、Mg-Al-NO₃⁻HT (pH 8.0) の方が高 pH 側で一定となる。これは、HT 層間に存在する OH^- 量が、Mg-Al-Cl⁻HT ($\text{OH}^- = 0.59 \text{ mmol/g}$) よりも Mg-Al-NO₃⁻HT ($\text{OH}^- = 1.75 \text{ mmol/g}$) の方が多いために、Mg-Al-NO₃⁻HT が高い pH 値で一定になると考えられる。

固液比を変化させたときの Mg-Al-CO₃²⁻HT の pH 緩衝作用について Figure 3 に示す。固液比 1 g/30 cm³ と 3 g/30 cm³ で Mg²⁺ 溶出量に違いがみられた。pH 緩衝作用で一定になっている初期 pH 3-11 での Mg²⁺ の溶出量は、固液比 3 g/30 cm³ の方が約 2 倍多い。

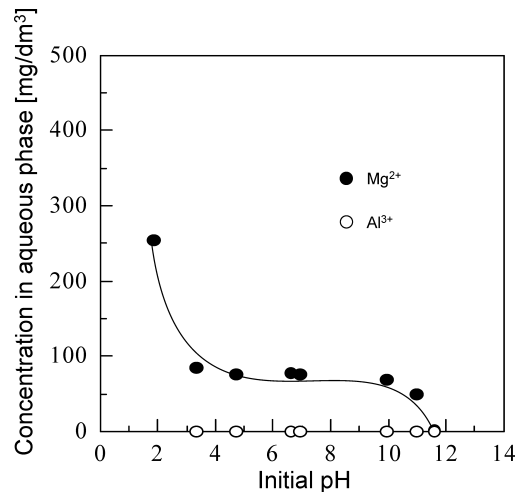


Fig. 4 Effect of pH on dissolution of metal ions from Mg-Al-CO₃²⁻HT
Condition Solid-liquid ratio: 1 g/30 cm³
Shaking time: 10 min

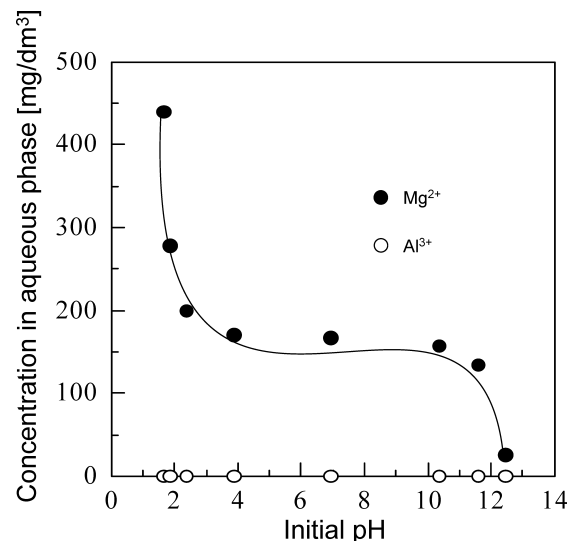


Fig. 5 Effect of pH on dissolution of metal ions from Mg-Al-CO₃²⁻HT
Condition Solid-liquid ratio: 3 g/30 cm³
Shaking time: 10 min

しかし、pH 緩衝作用は、固液比 1 g/30 cm³ と 3 g/30 cm³ を比べてみても全く変化がなかった。Mg-Al-CO₃²⁻HT の pH 緩衝作用は、Mg²⁺, Al³⁺ の溶出量に関係なく一定であることから、主に層間中の陰イオン量に起因していると考えられる。

固液比を変化させたときの Mg-Al-CO₃²⁻HT からの Mg²⁺, Al³⁺ の溶出量を Figure 4, Figure 5 に示す。Mg-Al-CO₃²⁻HT の場合、pH 緩衝作用を示す初期 pH 3-11 で Mg²⁺ 溶出量は約 75 mg/dm³ で一定である。25°C での Mg(OH)₂ の溶解度積は 8.9×10^{-12} であり、溶解度積の値から pH 8.5 での Mg(OH)₂ の溶解平衡から生じる Mg²⁺ 濃度を計算すると 21.6 g/dm³ となる。HT からの Mg²⁺ の溶出量が Mg(OH)₂ の溶解度積から計算される値よりも極めて小さい値で一定となるのは、Mg と Al の複合水酸化物から形成されている HT の物性が、Mg(OH)₂ とは異なるためと考えられる。初期 pH が 3-11 以外では、Mg²⁺ 溶出量は pH の低下に伴い増加し、pH の上昇に伴い減少する。Mg-Al-NO₃⁻HT, Mg-Al-SO₄²⁻HT の場合も同じ傾向がみられた。すべての HT で Al³⁺ は初期 pH に係らずほ

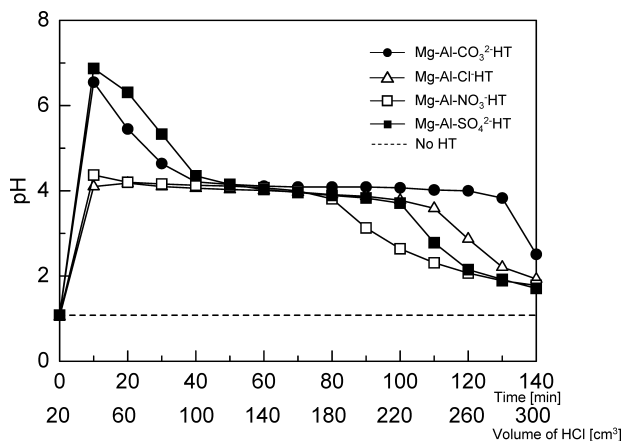


Fig. 6 Buffer action of various HT products in neutralization process from acidic region

とんど溶出しにくい。Mg-Al-CO₃²⁻HT から Al³⁺ が溶出する可能性が高い初期 pH 2, 平衡 pH 8.0 で, Al(OH)₃ の溶解に伴う Al³⁺ の溶解量を Al(OH)₃ の溶解度積から計算すると 1.35×10⁻¹³ mg/dm³ となる。25°C での Al(OH)₃ の溶解度積は 5.0×10⁻³³ である。HT を構成する Al(OH)₃ は本実験条件ではほとんど溶出しにくいことがわかる。初期 pH 2 の場合, HT の構造が壊れて一旦水溶液中に溶解した Al³⁺ が再度 Al(OH)₃ を形成する可能性が考えられるが, 平衡後の生成物の XRD パターンには Al(OH)₃ に帰属するピーク, または非晶質物質に見られるブロードな XRD パターンは認められなかった。

4 種類の 1 g の HT に 0.1 mol/dm³ HCl 溶液を添加したときの pH 緩衝作用を Figure 6 に示した。塩酸量 100 cm³ 以下の領域で, 一価と二価の層間陰イオンを持つ HT では, pH 変化の挙動に大きな違いがみられた。一価の層間陰イオンを持つ Mg-Al-Cl⁻HT と Mg-Al-NO₃⁻HT の場合には, HCl 滴下量 40 cm³ で pH 1 から pH 4.5 まで急激に上昇する。一方, 二価の層間陰イオンを持つ Mg-Al-CO₃²⁻HT と Mg-Al-SO₄²⁻HT では, HCl 滴下量 40 cm³ で pH 1 から pH 6.5-7.0 まで急激に上昇し, HCl 滴下量 100 cm³ までゆるやかに pH は低下する。塩酸量 100 cm³ 以上の領域では, すべての HT は pH 4-4.5 で pH 緩衝作用を示す。しかし, それぞれの HT が pH 緩衝作用の示す塩酸の添加量は, Mg-Al-CO₃²⁻HT > Mg-Al-Cl⁻HT > Mg-Al-SO₄²⁻HT > Mg-Al-NO₃⁻HT の順に多い。Mg-Al-Cl⁻HT と Mg-Al-NO₃⁻HT による pH 変化の挙動では, ホスト層の Mg(OH)₂ の溶解による OH⁻ の放出と添加した塩酸の中和が生じる。一方, Mg-Al-CO₃²⁻HT と Mg-Al-SO₄²⁻HT の場合には, ホスト層の Mg(OH)₂ の溶解による OH⁻ の放出に加え, 先述した層間陰イオン CO₃²⁻, SO₄²⁻ と溶液中の H⁺ との反応も pH 緩衝作用の要因となる。特に, 塩酸 40-100 cm³ 添加時の pH の突出は, SO₄²⁻, CO₃²⁻ と溶液中の H⁺ との反応が関わっていると考えられる。それぞれの HT が pH 緩衝作用の示す塩酸添加量は, HT 1 g あたりに含まれる層間陰イオンおよびホスト層の Mg および Al 量によると考えられる。

結 言

本研究では, MgCl₂·6H₂O と AlCl₃·6H₂O を用いて, 層間陰イオ

ンの異なる Mg/Al 系 HT を Mg/Al=2.5 の条件下で合成し, 得られた層間陰イオンの異なる HT の pH 緩衝作用について検討した。

4 種類の HT の pH 緩衝作用により, Mg-Al-SO₄²⁻HT (pH 9.0) > Mg-Al-CO₃²⁻HT (pH 8.5) > Mg-Al-NO₃⁻HT (pH 8.0) > Mg-Al-Cl⁻HT (pH 7.6) の順に高い pH で一定になる。Mg-Al-Cl⁻HT の層間には陰イオンとして Cl⁻ が 3.10 mmol 含まれ, 計算上 OH⁻ は 0.59 mmol 含まれることになる。同様に, Mg-Al-NO₃⁻HT では NO₃⁻ が 1.73 mmol/g 含まれ, OH⁻ は 1.75 mmol/g 含まれている。2 価の陰イオンを層間に取り込んだ Mg-Al-SO₄²⁻HT は SO₄²⁻ が 2.91 mmol/g となる。2 価の陰イオンを取り込んだ Mg-Al-SO₄²⁻HT, Mg-Al-CO₃²⁻HT は, 1 価の陰イオンを取り込んだ Mg-Al-Cl⁻HT と Mg-Al-NO₃⁻HT と比べて, 緩衝作用により高い pH 値を示す。これは, HT 中から SO₄²⁻, CO₃²⁻ が遊離し, 溶液中の H⁺ と SO₄²⁻ + H⁺ ⇌ HSO₄⁻, CO₃²⁻ + H⁺ ⇌ HCO₃⁻ のような反応で H⁺ を消費するためである。Mg-Al-Cl⁻HT と Mg-Al-NO₃⁻HT の pH 緩衝作用を比べると, Mg-Al-NO₃⁻HT (pH 8.0), Mg-Al-Cl⁻HT (pH 7.6) となり, Mg-Al-NO₃⁻HT (pH 8.0) の方が高 pH 側で一定となる。これは, HT 層間に存在する OH⁻ 量が, Mg-Al-NO₃⁻HT (OH⁻=1.75 mmol/g) よりも Mg-Al-Cl⁻HT (OH⁻=0.59 mmol/g) の方が少ないために, Mg-Al-NO₃⁻HT は高い pH 値で一定になると考えられる。

このように, 層状複水酸化物の pH 緩衝作用は層間に取り込まれた陰イオンの種類によって異なり, その現象を概ね定量的に説明することができる。

〔謝 辞〕 この研究は, 平成 17 年度科学研究費補助金・基盤研究 (A) (17206091) および平成 18 年度科学研究費補助金・若手研究 (B) (18760633) の助成金により行われた。ここに感謝の意を表します。

Literature Cited

- Hibino, T., Y. Yamashita, K. Kosuge and A. Tsunashima; "Decarbonation Behavior of Mg-Al-CO₃ Hydroxalcalite-Like Compounds during Heat-Treatment," *Clay. Miner.*, **43**, 427-432 (1995)
- Hirahara, H., Y. Sawai, S. Aisawa, S. Takahashi, Y. Umetsu and E. Narita; "Synthesis and Antacid Properties of Mg-Fe Layered Double Hydroxide," *Nendokagaku*, **42**, 70-76 (2002)
- Murayama, N., H. Yamamoto and J. Shibata; "Synthesis of Hydroxalcalite and its Anion Exchange Properties," *Resources Process.*, **51**, 92-98 (2004)
- Murayama, N., H. Yamamoto and J. Shibata; "Synthesis of Hydroxalcalite-like Materials from Various Wastes in Aluminum Regeneration Process," *Resources Process.*, **53**, 6-11 (2006)
- Murayama, N., M. Tanabe, R. Shibata, H. Yamamoto and J. Shibata; "Removal of Toxic Heavy Metal Ions in Aqueous Solution with Mg/Al Type Hydroxalcalite Derived from Wastes," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **31**, 285-290 (2005)
- Sanchez, J. V., F. Figueras, M. Gravelle, P. Kumbhar and J. Lopez; "Basic Properties of the Mixed Oxides Obtained by Thermal Decomposition of Hydroxalcalites Containing Different Metallic Compositions," *J. Catal.*, **189**, 370-381 (2000)
- Shibata, J., N. Murayama, M. Tanabe and H. Yamamoto; "Synthesis of Hydroxalcalite from Wastes Discharged in Aluminum Regeneration Process and its Physical Properties," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **31**, 74-79 (2005)
- Shibata, J., N. Murayama and H. Yamamoto; "Method to Produce Layered Double Hydroxide (in Japanese)," Japanese Patent Disclosure H06-151744 (2006)
- Takagishi, Y., K. Iwamoto and H. Maekawa; "Neutralization Process of Synthetic Hydroxalcalite with Hydrochloric Acid," *Yakuzaiagaku*, **38**, 166-173 (1978)

pH Buffer Action of Layered Double Hydroxide

Junji SHIBATA, Norihiro MURAYAMA and Shinsuke NAKAJIMA

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kansai University, 3-3-35, Yamate-cho, Suita-shi, Osaka 564-8680, Japan

Keywords: Layered Double Hydroxide, Hydrotalcite, pH Buffer Effect, Anion Exchanger

Four Mg/Al type hydrotalcite-like materials (HT) with different interlayer anions were synthesized by a co-precipitation method under the condition of Mg/Al=2.5, and their pH buffer action was investigated. Slurries of these HTs each showed a constant pH due to the buffer action, with equilibrium pHs in the following order: Mg-Al-SO₄²⁻HT (pH 9.0)>Mg-Al-CO₃²⁻HT (pH 8.5)>Mg-Al-NO₃⁻HT (pH 8.0)>Mg-Al-Cl⁻HT (pH 7.6). The equilibrium pHs of Mg-Al-SO₄²⁻HT and Mg-Al-CO₃²⁻HT, in which divalent anions are intercalated as exchangeable anions, are higher than those of Mg-Al-Cl⁻HT and Mg-Al-NO₃⁻HT, which have monovalent anions in the HT structure. This phenomenon is mainly caused by the consumption of H⁺ in aqueous solution with SO₄²⁻ or CO₃²⁻ released from HT. The slightly higher equilibrium pH of Mg-Al-NO₃⁻HT compared with Mg-Al-Cl⁻HT is thought to be based on the difference in the amount of OH⁻ in the HT interlayer. From these results, it is clear that the pH buffer action of the layered double hydroxide varies with the kind and amount of anion captured in HT.

