

明 細 書

磁性ハイドロタルサイト類複合体およびその製造方法

5 技術分野

本発明は、吸着剤、電磁波吸収剤および紫外線吸収剤として有用な、磁性ハイドロタルサイト類複合体およびその製造方法に関する。

背景技術

- 10 特許文献1には、産業廃棄物である鋼鉄スラグを再利用した、陰イオン吸着剤などとして利用可能なハイドロタルサイト類化合物を合成する方法が記載されている。この方法で合成したハイドロタルサイト類化合物の一般式は $[Ca_{2+a-x}M_xAlO_{3+b}]A_y$ で表される。この構造を有するハイドロタルサイト類化合物は単独で焼成処理をすると、生成される酸化物が凝集して、活性が落ちるとい
15 う欠点がある。また、単一なハイドロタルサイト構造しか持たないので、吸着できるイオンの種類が限られるという欠点がある。

- 非特許文献1には、Green Rust (GR) によるセレンの処理方法およびMgOを中和剤とするハイドロタルサイト類化合物の生成法が記載されている。この方法でセレンとフッ素イオンを処理するためには、それぞれの処理に適
20 した2種類のハイドロタルサイト粒子が必要である。

特許文献2には、酸化マグネシウムの表面にハイドロタルサイト類化合物を複合処理した浄化処理剤の合成方法、該処理剤を用いた有害物質の処理方法が記載されている。この方法で合成したハイドロタルサイト類化合物は前述と同様の欠点がある。

- 25 非特許文献2には、Fe系ハイドロタルサイト類化合物の合成とその応用が記載されている。この方法で合成した粒子は単一層のFe系ハイドロタルサイト類化合物であるので、前述と同様の欠点がある。

特許文献3には、Co(II)Fe(III)-LDHの低い保磁力粒子の合

成方法が記載されている。この方法で合成した粒子は、 $\text{Co}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})\text{-LDH}$ 粒子であり、 CoFe 系フェライト類物質の前駆体である。 CoFe フェライトの構造になっていないので、磁性体としての物性を十分発揮することができない。

- 5 特許文献4には、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸（略称BP）アニオンイオンを Mg-Al-NO_3 型ハイドロタルサイトの層間に導入し、紫外線吸収機能を付与する方法が記載されている。このような方法は交換後の廃液は濃い黄色に着色され、処理に対する環境への負担が大きいという欠点がある。また交換後の粒子も濃い黄色を帯びてしまい、使用が制限される欠点もある。

- 10 特許文献5には、亜鉛変性ハイドロタルサイト、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンなどを樹脂に配合し、透明製品用塩化ビニル系樹脂組成物を調製する方法が記載されている。この方法は亜鉛変性ハイドロタルサイトと紫外線吸収機能を持つ2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンなどを混合することで樹脂に紫外線
- 15 吸収機能を付与する方法である。この方法で時間が経つと、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンなど紫外線吸収機能を持つ有機物質を徐々に分解することによって、紫外線吸収機能が低下するという欠点がある。

（特許文献1）国際公開番号WO2011/108195A1

（特許文献2）特願2011-188651

- 20 （特許文献3）特願2008-144412

（特許文献4）特願2007-299039

（特許文献5）PCT/JP2011/063597

- （非特許文献1）層状複水酸化物のオンサイト生成法を活用した有害元素の水処理技術, J. Soc. Powder Technol, Japan, 50, 342-347 (2013)

（非特許文献2）Fe系層状複水酸化物の合成とその応用, 粘土科学, 第49巻, 第3号, 99-107, 2010

発明の概要

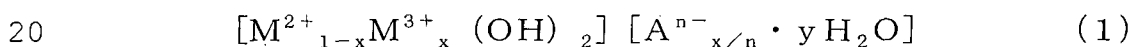
本発明の目的は、排水処理、紫外線吸収、電磁波吸収、酸性ガス吸収などの分野において有用な磁性ハイドロタルサイト類複合体とその製造方法を提供することにある。

- 5 ハイドロタルサイト類化合物は、焼成すると凝集し活性が落ちるという欠点がある。また、従来のハイドロタルサイト類化合物は、単一なハイドロタルサイト構造しか持たないので、吸着できるイオンの種類が限られるという欠点がある。

本発明者らは、ハイドロタルサイト類化合物をフェライト類化合物により複合処理すると、焼成してもハイドロタルサイト類化合物の凝集を防ぐことができる
10 ことを見出した。またハイドロタルサイト類化合物に複数の金属イオンを含有させることにより、複数のイオンを吸着できるようにした。

すなわち本発明は、以下の発明を包含する。

1. 内層と外層を含み、内層がハイドロタルサイト類化合物であり、外層がフェライト類化合物である磁性ハイドロタルサイト類複合体。
- 15 2. 外層のフェライト類化合物の含有量は、0.5～95重量%である前項1に記載の磁性ハイドロタルサイト類複合体。
3. 内層が下記式（1）で示されるハイドロタルサイト類化合物であり、外層が下記式（2-1）、（2-2）または（2-3）で示されるフェライト類化合物である前項1に記載の磁性ハイドロタルサイト類複合体。



（式中、 M^{2+} は、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Cd^{2+} および Pb^{2+} からなる群より選ばれる少なくとも一種の二価金属イオンであり、

M^{3+} は、 La^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Co^{3+} 、 Y^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Fe^{3+}

- 25 Cr^{3+} および In^{3+} からなる群より選ばれる少なくとも一種の三価金属イオンであり、

A^{n-} は、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 SiO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 OH^- 、

$CH_3PO_4^{2-}$ 、 $C_2O_4^{2-}$ 、 $HCOO^-$ 、 CH_3COO^- および $CH_3SO_3^-$ からな

る群より選ばれる少なくとも一種の n 価の陰イオンであり、

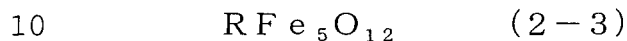
x は、 $0.15 \leq x \leq 0.5$ を満足し、 y は、 $0 \leq y < 5$ を満足し、 n は1以上の整数である。)



- 5 (式中 A は、 Ni 、 Zn 、 Cu 、 Mn 、 Co および Mg からなる群より選ばれる少なくとも一種である。)



(式中 X は、 Sr 、 Ba および Pb からなる群より選ばれる少なくとも一種である。)



(式中 R は元素周期表において、第3族アクチノイドを除く第4周期から第6周期までの希土類元素である。)

4. 内層のハイドロタルサイト類化合物の M^{2+} と M^{3+} の原子比率は1.0:

1.0~6.0:1.0である前項3に記載の磁性ハイドロタルサイト類複合体。

- 15 5. 外層に、更に Au 、 Ag 、 Ru 、 Pt 、 Rh 、 Ir 、 Rb 、 Os および Pd からなる群より選ばれる少なくとも一種の貴金属元素の塩を、貴金属元素として0.2~5.0重量%を担持させた前項3に記載の磁性ハイドロタルサイト類複合体。

6. 前項1~5のいずれか一項に記載の磁性ハイドロタルサイト類複合体から
20 なる、土壌、地下水または廃水中の有害物質の吸着剤。

7. 前項1~5のいずれか一項に記載の磁性ハイドロタルサイト類からなる電磁波吸収剤。

8. 前項1~5のいずれか一項に記載の磁性ハイドロタルサイト類複合体からなる紫外線吸収剤。

- 25 9. (1) 内層のハイドロタルサイト類化合物を構成する元素を含む金属塩と、アルカリ性溶液とを混合し、溶液の pH 値を7~11に制御し、20~270℃の温度で内層のハイドロタルサイト類化合物を製造する工程(1)、

(2) 得られたハイドロタルサイト類化合物を含有するスラリーに、外層のフェ

ライト類化合物を構成する元素を含む金属塩の酸性溶液と、アルカリ性溶液とを添加し、溶液のpH値が7～11に制御し、40～250℃以下の温度で外層を形成し、前駆体を製造する工程(2)、並びに

(3) 前駆体を200℃～800℃の温度範囲において焼成する工程(3)、を含む前項1に記載の磁性ハイドロタルサイト類複合体の製造方法。

10. 内層のハイドロタルサイト類化合物を構成する2価金属イオン塩が、 $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$ 、 $ZnCl_2$ および $FeCl_2$ からなる群より選ばれる少なくとも一種である前項9に記載の製造方法。

11. 内層のハイドロタルサイト類化合物を構成する3価金属イオン塩が、 $AlCl_3$ である前項9に記載の製造方法。

12. 内層のハイドロタルサイト類化合物を構成する陰イオン塩が、 Na_2CO_3 である前項9に記載の製造方法。

13. 外層のフェライト類化合物を構成する元素を含む金属塩が、 $FeCl_3$ 、 $MgCl_2$ 、 $Ni(NO_3)_2$ および $ZnCl_2$ からなる群より選ばれる少なくとも一種である前項9に記載の製造方法。

図面の簡単な説明

図1は、実施例9における複合処理後のSEM写真(焼成処理前)である。

図2は、実施例9における空気雰囲気中550℃2時間焼成後のSEM写真である。

図3は、実施例9の MnO_4^- 水溶液交換処理後のSEM写真である。

図4は、実施例9の複合処理前後の粒子のXRDである。

図5は、協和化学工業(株)製KW-300SおよびKW-500SHのXRDである。

図6は、比較例5の550℃2時間焼成処理後のXRDである。

図7は、実施例9の複合粒子550℃2時間焼成後のXRDである。

図8は、比較例9の粒子の MnO_4^- 水溶液交換処理後のXRDである。

図9は、成型処理後の粉末の光吸収効果である。

図10は、自由空間法による電磁波吸収効果である。

図11は、実施例22粒子の振動式磁力計による磁気モーメントの測定結果である。

図12は、実施例22粒子の磁性確認写真である。

5

発明を実施するための最良の形態

<磁性ハイドロタルサイト類複合体>

本発明の磁性ハイドロタルサイト類複合体（以下、磁性複合体と略すことがある）は2種類以上の無機粒子で構成される無機－無機複合体である。

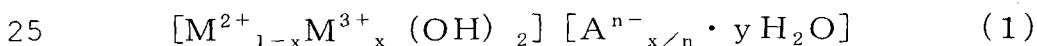
10 磁性複合体は、内層と外層を含み、内層がハイドロタルサイト類化合物であり、外層がフェライト類化合物である。内層がハイドロタルサイト類化合物は、層状複水酸化物である。

内層のハイドロタルサイト類化合物の含有量は、好ましくは5～99.5重量%である。内層の含有量の下限は、好ましくは10重量%、より好ましくは15重量%である。内層の含有量上限は、好ましくは90重量%、より好ましくは85重量%である。

外層のフェライト類化合物の含有量は、好ましくは0.5～95重量%である。外層の含有量の下限は、好ましくは10重量%、より好ましくは15重量%である。外層の含有量上限は、好ましくは90重量%、より好ましくは85重量%である。

20 (内層)

本発明において、内層は下記式(1)で示される陰イオン交換能をもつハイドロタルサイト類化合物（層状複水酸化物）であることが好ましい。



M^{2+} および M^{3+} はそれぞれ2価および3価の金属イオン、 A^{n-} はn価の陰イオンである。 M^{2+} および M^{3+} を含むハイドロタルサイト類化合物は基本骨格と

して、ブルサイト $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ 類似の水酸化層（ホスト層）の結晶構造を有し、2価金属の一部が3価金属に置換されることによって、ホスト層が正に電荷するため、層間（ゲスト層）に陰イオンおよび水分子が挿入されてなる。

M^{2+} は、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Cd^{2+} および Pb^{2+} からなる群より選ばれる少なくとも一種の二価金属イオンである。 M^{2+} は、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} および Cu^{2+} 、 Zn^{2+} からなる群より選ばれる少なくとも一種の二価金属イオンが好ましい。

M^{3+} は、 La^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Co^{3+} 、 Y^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} および In^{3+} からなる群より選ばれる少なくとも一種の三価金属イオンである。 M^{3+} は、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{3+} 、 In^{3+} 、 Y^{3+} 、 Ce^{3+} および La^{3+} 、からなる群より選ばれる少なくとも一種の三価金属イオンが好ましい。

内層のハイドロタルサイト類化合物の M^{2+} と M^{3+} の原子比率は1.0 : 1.0 ~ 6.0 : 1.0であることが好ましく、より好ましくは1.3 : 1.0 ~ 5.5 : 1.0であり、更に好ましくは1.5 : 1.0 ~ 5.0 : 1.0である。

A^{n-} は、内層のハイドロタルサイト類化合物の層間に挿入されるアニオンである。 A^{n-} として、炭酸イオン (CO_3^{2-})、硫酸イオン (SO_4^{2-})、塩化物イオン (Cl^-)、ケイ酸イオン (SiO_3^{2-})、磷酸イオン (PO_4^{3-})、硝酸イオン (NO_3^-)、水酸物イオン (OH^-) 等の無機アニオン、メチル磷酸 ($\text{CH}_3\text{PO}_4^{2-}$) など有機磷酸、蓚酸イオン ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)、ギ酸イオン (HCOO^-)、酢酸イオン (CH_3COO^-) などの有機カルボン酸、メタルスルホン酸 (CH_3SO_3^-) など有機スルホン酸が挙げられる。 A^{n-} は、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 SiO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 OH^- 、 $\text{CH}_3\text{PO}_4^{2-}$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 HCOO^- 、 CH_3COO^- および CH_3SO_3^- からなる群より選ばれる少なくとも一種のn価の陰イオンであることが好ましい。

xは、 $0.1 \leq x \leq 0.6$ を満足する。xの下限は、好ましくは0.15、より好ましくは0.2である。xの上限は、好ましくは0.5、より好ましくは0.

4である。

yは、 $0 \leq y < 5$ を満足する。yの上限は、好ましくは4、より好ましくは3である。

(外層)

- 5 外層は、下記組成式(2-1)、(2-2)または(2-3)で示されるフェライト類化合物で構成されることが好ましい。

フェライト類化合物は、スピネルフェライト、六方晶系フェライトおよびガーネットフェライトからなる群より選ばれる少なくとも一種のフェライト類物質の前駆体粒子或いは結晶粒子である。

- 10 スピネルフェライトは下記組成式(2-1)で表される。



(式中Aは、Ni、Zn、Cu、Mn、CoおよびMgからなる群より選ばれる少なくとも一種である。)

六方晶系フェライトは下記組成式(2-2)で表される。

- 15 $XFe_{12}O_{19} \quad (2-2)$

(式中Xは、Sr、BaおよびPbからなる群より選ばれる少なくとも一種である。)

ガーネットフェライトは下記組成式(2-3)で表される。



- 20 (式中Rは元素周期表において、第3族アクチノイドを除く第4周期から第6周期までの希土類元素である。)

(貴金属元素の担持)

外層に、更にAu、Ag、Ru、Pt、Rh、Ir、Rb、OsおよびPdからなる群より選ばれる少なくとも一種の貴金属元素の塩を、貴金属元素として0.

- 25 2~5. 0重量%を担持させることが好ましい。

<磁性複合体の製造方法>

磁性複合体は、内層のハイドロタルサイト類化合物を調製し(工程(1))、得られたハイドロタルサイト類化合物にフェライト類化合物を析出させ前駆体を製

造し（工程（2））、焼成させて（工程（3））製造することができる。

（工程（1））

工程（1）は、内層のハイドロタルサイト類化合物を構成する元素を含む金属塩と、アルカリ性溶液とを混合し、溶液のpH値を7～11に制御し、20～270℃の温度でハイドロタルサイト類化合物を製造する工程である。

内層のハイドロタルサイト類化合物を構成する2価金属イオン（ M^{2+} ）源として、可溶性金属塩を用いることができる。可溶性金属塩として、塩化物、硝酸塩、硫酸塩などが挙げられる。例えば $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$ 、 $ZnCl_2$ 、 $FeCl_2$ 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $Ca(NO_3)_2$ 、 $Zn(NO_3)_2$ 、 $Fe(NO_3)_2$ 、 $MgSO_4$ 、 $ZnSO_4$ 、 $FeSO_4$ などが挙げられる。可溶性金属塩類化合物以外には、水酸化物、酸化物および金属粉末も利用が可能である。例えば、 MgO 、 ZnO 、 $Mg(OH)_2$ 、 $Al(OH)_3$ 、 Al_2O_3 、金属Zn粉末、金属Al、Mg粉末なども利用できる。

内層のハイドロタルサイト類化合物を構成する3価金属イオン（ M^{3+} ）源として、可溶性金属塩を用いることができる。可溶性金属塩として、塩化物、硝酸塩、硫酸塩などが挙げられる。例えば $AlCl_3$ 、 $Al(NO_3)_3$ 、 $Al_2(SO_4)_3$ などが挙げられる。可溶性金属塩類化合物以外には酸化物、金属、水酸物質も利用が出来る。例えば、金属Al粉末、 $Al(OH)_3$ 、 Al_2O_3 粉末、 Fe_2O_3 粉末、金属Fe粉末などが利用できる。

内層のハイドロタルサイト類化合物を構成するn価の陰イオン源として、炭酸イオン（ CO_3^{2-} ）、硫酸イオン（ SO_4^{2-} ）、塩化物イオン（ Cl^- ）、ケイ酸イオン（ SiO_3^{2-} ）、磷酸イオン（ PO_4^{3-} ）、硝酸イオン（ NO_3^- ）、水酸物イオン（ OH^- ）等の無機アニオン、メチル磷酸（ $CH_3PO_4^{2-}$ ）など有機磷酸の塩、蓚酸イオン（ $C_2O_4^{2-}$ ）、ギ酸イオン（ $HCOO^-$ ）、酢酸イオン（ CH_3COO^- ）などの有機カルボン酸の塩、メタルスルホン酸（ $CH_3SO_3^-$ ）など有機スルホン酸の塩が挙げられる。塩として、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩などが挙げられる。

アルカリ性溶液として、 $NaOH$ 、 KOH 、 $NH_3 \cdot H_2O$ などが挙げられる。

溶液のpH値を6～12に制御して反応を行う。pH値の下限は、好ましくは6.5、より好ましくは7である。pH値の上限は、好ましくは11.5、より好ましくは11である。

2価金属 (M^{2+}) の可溶性塩と3価金属 (M^{3+}) の可溶性塩との比率は、得られるハイドロタルサイト類化合物の M^{2+} と M^{3+} の原子比率が1.0 : 1.0～6.0 : 1.0となるようにすることが好ましい。

反応は、湿式プロセスで行うことができ、中でも、共沈法、水熱法または均一沈降法等の方法が好適に利用することができる。またこれらの方法より、ハイドロタルサイト類化合物を粉末状の粒子として得ることができる。

10 反応温度は20～270℃が好ましい、より好ましくは40～200℃であり、更に好ましくは60～180℃である。

(工程 (2))

工程 (2) は、得られたハイドロタルサイト類化合物を含有するスラリーに、外層のフェライト類化合物を構成する元素を含む金属塩の酸性溶液と、アルカリ性溶液とを添加し、溶液のpH値が7～11に制御し、40～250℃の温度で外層を形成し、前駆体を製造する工程である。

外層のフェライト類化合物を構成する元素を含む金属塩として、可溶性金属塩を用いることができる。可溶性金属塩として、塩化物、酸化物などが挙げられる。例えばFeCl₃、MgCl₂、Ni(NO₃)₃、ZnCl₂、MgO、ZnO、Fe(NO₃)₃、Zn(NO₃)₂、Mg(NO₃)₂などが挙げられる。

アルカリ性溶液として、NaOH、KOH、NH₃H₂O、Na₂CO₃などが挙げられる。溶液のpH値を7～12に制御して反応を行う。pH値の下限は、好ましくは8、より好ましくは9である。pH値の上限は、好ましくは11である。

25 反応温度は20～250℃が好ましい、より好ましくは40～200℃であり、更に好ましくは60～180℃である。

外層のフェライト類化合物の前駆体または結晶化粒子は、内層のハイドロタルサイト類化合物の前駆体または結晶化粒子に、錯体重合法、共沈法、水熱法また

は均一沈降法等の方法で複合処理させることより、磁性複合体粒子の前駆体を得ることができる。

< 貴金属元素の担持 >

- 前駆体の外層に、更にAu、Ag、Ru、Pt、Rh、Ir、Rb、OsおよびPdからなる群より選ばれる少なくとも一種の貴金属元素の塩を、貴金属元素として0.2～5.0重量%を担持させることもできる。

(工程 (3))

- 工程 (3) は、前駆体を200～800℃の温度範囲において焼成する工程である。焼成温度は200～1500℃、好ましくは250～1300℃であり、更に好ましくは300～1100℃である。焼成時間は1～30時間、好ましくは1.5～20時間、更に好ましくは2～15時間である。その焼成雰囲気は、空気、窒素ガス、アルゴンガス、水素ガス等が用いられるが、通常は空気が用いられる。

< 用途 >

- 本発明の磁性複合体は、土壌、地下水または廃水の有害物質の吸着剤として用いることができる。また電磁波吸収剤や紫外線吸収剤として用いることができる。

吸着剤は、内層のハイドロタルサイト類化合物の前駆体または結晶化粒子が、 Al^{3+} を含有することが好ましい。

- 電磁波吸収剤は、内層のハイドロタルサイト類化合物の前駆体または結晶化粒子が、 Fe^{3+} を含有することが好ましい。

実施例

- 次に、本発明を実施例により更に詳細に説明する。但し、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。吸着剤に適した磁性複合体について実施例1～13で説明する。

実施例 1

[$MgFe_2O_4-Mg_3Al(OH)_8Cl$ 複合粒子の調製 (5.0重量%複合)]

<内層ハイドロタルサイトの合成>

MgCl₂・6H₂O—91.5g (0.45モル) およびAlCl₃・6H₂O—36.22g (0.15モル) を400mlの脱イオン水に加えて、MgおよびAlを含む水溶液を調製した。次にこの水溶液を40℃で0.5時間保持した後、3.50モル/LのNaOH液357.2ml (1.25モル) を20分かけて滴下した。この沈殿を含む液を40℃に保って1.0時間攪拌した後、1.0L容量のオートクレーブにて170℃で8時間の水熱処理を行った後、その沈殿を濾別し、水洗し、185℃で乾燥して、ハイドロタルサイト類化合物粉末45gを得た。

- 10 銅K α 線によるX線回折装置 (R i g a k u X-RAY D I F F R A C T O M E T E R R I N T 2 2 0 0) による分析の結果、得られた粉末はハイドロタルサイト構造を持つことが確認できた。さらに、蛍光X線測定装置 (R i g a k u X-RAY S P E C T R O M E T E R R I X 2 0 0 0) による分析の結果、得られた粉末はMgO換算で44.47重量%、Al₂O₃換算で18.7重量%、塩素換算で13.25重量%、組成式Mg_{5.99}Al₂(OH)_{15.95}(Cl)_{2.00}で表されるMg—Al系Cl型ハイドロタルサイト類化合物であった。

<内層ハイドロタルサイトにMgFe₂O₄系粒子の複合処理>

- 上記のMg—Al系Cl型ハイドロタルサイト類化合物の粉末20gを400mlの脱イオン水に加え、40℃で1時間分散した後、MgCl₂・6H₂O—1.02g (0.005モル) およびFeCl₃・6H₂O—2.70g (0.01モル) を含有する250mlの水溶液と3.5モル/LのNaOH溶液11.43ml (0.04モル) を同時に前記のMg—Al系Cl型ハイドロタルサイト懸濁液中に攪拌下で10分かけて抜きポンプで添加した。さらに350rpmで攪拌しつつ85℃で1時間の加熱処理をした後、その沈殿を濾別および水洗し、105℃で乾燥して、Mg系磁性/Mg—Al系Cl型ハイドロタルサイト前駆体粉末21.5gを得た。

<焼成>

前記のMg系磁性/Mg-Al系C1型ハイドロタルサイト前駆体粉末15gを空気雰囲気下において、500℃で2時間焼成し、自然冷却後、11.2gのMg系磁性/Mg-Al系C1型ハイドロタルサイト類化合物の複合粒子-サンプル1を得た。

5 実施例2

[MgFe₂O₄-Mg₃Al(OH)₈C1複合粒子の調製(30.0重量%複合)]

<内層ハイドロタルサイトの合成>

実施例1と同じ。

10 <内層ハイドロタルサイトにMgFe₂O₄系粒子の複合処理>

前記のMg-Al系C1型ハイドロタルサイト粉末20gを400mlの脱イオン水に加え、40℃で1時間分散した後、MgCl₂・6H₂O-6.1g

(0.03モル) およびFeCl₃・6H₂O-16.22g(0.06モル)

を含有する250mlの水溶液と3.5モル/LのNaOH溶液68.57ml

15 (0.24モル)を同時に前記のMg-Al系C1型ハイドロタルサイト懸濁液中に30分かけて抜きポンプで添加した。その後85℃で1時間の加熱処理をした後、その沈殿を濾別および水洗し、185℃で乾燥して、Mg系磁性/Mg-Al系C1型ハイドロタルサイト前駆体粉末27.5gを得た。銅Kα線によるX線回折分析の結果、得られた粉末がハイドロタルサイト構造を持つことが確認
20 できた。

<焼成>

前記の、Mg系磁性/Mg-Al系C1型ハイドロタルサイト前駆体粉末20gを空気雰囲気下において、500℃で2時間焼成し、自然冷却後、14.9g

のMg系磁性/Mg-Al系C1型ハイドロタルサイト類化合物の複合粒子-サンプル2を得た。
25

実施例3

[MgFe₂O₄-Mg₃Al(OH)₈C1複合粒子の調製(100.0重量%複合)]

<内層ハイドロタルサイトの合成>

実施例1と同じ。

<内層ハイドロタルサイトに MgFe_2O_4 系粒子の複合処理>

前記の $\text{Mg}-\text{Al}$ 系C1型ハイドロタルサイト粉末20gを400mlの脱イ
5 オン水に加え、40℃で1時間分散した後、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ —20.33
g (0.1モル) および $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ —54.06g (0.2モル) を
含有する300mlの水溶液と3.5モル/Lの NaOH 溶液228.57ml
(0.8モル) を同時に前記の $\text{Mg}-\text{Al}$ 系C1型ハイドロタルサイト懸濁液中
に50分かけて抜きポンプで添加した。その後85℃で1時間の加熱処理をした
10 後、その沈殿を濾別・水洗し、185℃で乾燥して、 Mg 系磁性/ $\text{Mg}-\text{Al}$ 系
C1型ハイドロタルサイト前駆体粉43.0gを得た。銅 $\text{K}\alpha$ 線によるX線回折
分析の結果、得られた粉末がハイドロタルサイト構造を持つことが確認できた。

<焼成>

前記の、 Mg 系磁性/ $\text{Mg}-\text{Al}$ 系C1型ハイドロタルサイト前駆体粉末20
15 gを空気雰囲気下において500℃で2時間焼成し、自然冷却後、15.8gの
 Mg 系磁性/ $\text{Mg}-\text{Al}$ 系C1型ハイドロタルサイト類化合物の複合粒子—サン
プル3を得た。

実施例4

[$\text{MgFe}_2\text{O}_4-\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8\text{C1}$ 複合粒子の調製 (30.0重量%複
20 合)]

内層ハイドロタルサイトの合成において、水熱処理条件を120℃で8時間
に変更したこと以外は実施例2と同様に実施し、サンプル4を得た。

実施例5

[$\text{MgFe}_2\text{O}_4-\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8\text{C1}$ 複合粒子の調製 (30.0重量%複
25 合)]

・内層ハイドロタルサイトの合成において、水熱処理条件を150℃で8時間
に変更したこと以外は実施例2と同様に実施し、サンプル5を得た。

実施例6

[$\text{MgFe}_2\text{O}_4\text{-Mg}_3\text{Fe}(\text{OH})_8\text{Cl}$ 複合粒子の調製 (5.0 重量%複合)]

- ・内層ハイドロタルサイトの合成において、実施例5と同様に実施し、得た粉末 20g を 400ml の脱イオン水に加えて、40℃で1時間分散した後、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 1.02g (0.005モル) および $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 2.70g (0.01モル) を含有する 50ml の水溶液と 3.5モル/L の NaOH 溶液 11.43ml (0.04モル) を同時に前記の Mg-Al 系 Cl 型ハイドロタルサイト懸濁液中に30分かけて抜きポンプで添加した。その後 85℃で1時間の加熱処理をした後、その沈殿を濾別および水洗し、185℃で乾燥して、
- 10 Mg 系磁性/Mg-Al 系 Cl 型ハイドロタルサイト前駆体粉末 21.25g を得た。銅 K α 線による X 線回折分析の結果、得られた粉末がハイドロタルサイト構造を持つことが確認できた。

<焼成>

- 前記の、Mg 系磁性/Mg-Al 系 Cl 型ハイドロタルサイト前駆体粉末 15g を空気雰囲気下において、500℃で2時間焼成し、自然冷却後、11.8g の Mg 系磁性/Mg-Al 系 Cl 型ハイドロタルサイト類化合物の複合粒子サンプル 6 を得た。

実施例7

- [$\text{Mg}_3\text{Fe}(\text{OH})_8\text{Cl}$ 系ハイドロタルサイトに $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ の複合処理 (10.0 重量%複合処理)]

<内層ハイドロタルサイトの合成>

実施例6と同じ。

<内層ハイドロタルサイトに $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粒子の複合処理>

- 前記の Mg-Al 系 Cl 型ハイドロタルサイト粉末 20g を 400ml の脱イオン水に加え、40℃で1時間分散した後、 ZnCl_2 - 0.15g (0.0033モル)、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 1.45g (0.005モル) および $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 4.51g (0.017モル) を含有する 150ml の水溶液と 3.5モル/L の NaOH 溶液 18.10ml (0.063モル) を同

時に前記のハイドロタルサイト懸濁液中に10分かけて抜きポンプで添加した。
さらに350rpmの攪拌をしつつ85℃で1時間の加熱処理をした後、その沈殿を濾別および水洗し、185℃で乾燥して、Ni-Zn系磁性/Mg-F系C1型ハイドロタルサイト前駆体粉末22.6gを得た。銅K α 線によるX線回折分析の結果、得られた粉末がハイドロタルサイト構造を持つことが確認できた。

<焼成>
前記の粉末15gを空気雰囲気下において400℃で2時間焼成し、11.6g磁性複合粒子-サゾル7を得た。

実施例8

10 [Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe₂O₄-Mg₃Al(OH)₈(CO₃)_{0.5}複合粒子の調製 (5.0重量%複合)]

<内層ハイドロタルサイトの合成>

15 MgCl₂・6H₂O-91.5g (0.45モル) およびAlCl₃・6H₂O-36.22g (0.15モル) を400mlの脱イオン水に加えて、MgおよびAlを含む水溶液を調整した。次にこの水溶液を40℃に0.5時間保持した後、8.0gのNa₂CO₃ (0.075モル) を含有した3.50モル/L

のNaOH溶液357.2ml (1.25モル) を20分かけて滴下した。この沈殿を含む液を40℃で1.0時間、350rpm攪拌処理した後、沈殿物を0.075モル/LのNa₂CO₃水溶液1.0Lで洗浄を行った。引き続き1.0L容量のオートクレーブにて150℃で8時間の水熱処理を行った後、その沈殿

を濾別および水洗し、185℃で乾燥して、ハイドロタルサイト粉末42.8gを得た。

得られたハイドロタルサイトは蛍光X線による分析をした結果、MgO換算で45.33重量%、Al₂O₃換算で19.14重量%、CO₃²⁻換算で11.49重量%、組成式Mg_{5.99}Al₂(OH)_{15.98}(CO₃)_{1.02}で表されるMg-A1系CO₃型ハイドロタルサイト類化合物であった。

<内層ハイドロタルサイトにNi_{0.6}Zn_{0.4}Fe₂O₄の複合処理>

前記のMg-A1系CO₃型ハイドロタルサイトに粉末20gを400mlの脱

イオン水に加え、 40°C で1時間分散した後、 ZnCl_2 — 0.23 g (1.67×10^{-3} モル)、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 0.73 g (2.5×10^{-3} モル) および $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 2.25 g (8.33×10^{-3} モル) を含有する 50 ml の水溶液と 3.5 モル/L の NaOH 溶液 9.05 ml (0.032 モル) を同時に前記のハイドロタルサイト懸濁液中に5分かけて抜きポンプで添加した。さらに 85°C で 1 hr の加熱処理をした後、その沈殿を濾別および水洗し、 105°C で乾燥して、 Ni-Zn 系磁性/ Mg-Al 系 CO_3 型ハイドロタルサイト前駆体粉末 21.5 g を得た。銅 $\text{K}\alpha$ 線によるX線回折分析の結果、得られた粉末がハイドロタルサイト構造を持つことが確認できた。

10 <焼成>

前記の、 Ni-Zn 系磁性/ Mg-Al 系 CO_3 型ハイドロタルサイト前駆体粉末 15 g を空気雰囲気下において、 550°C で2時間焼成し、自然冷却後、 11.4 g の Ni-Zn 系磁性/ Mg-Al 系 CO_3 型ハイドロタルサイト類化合物の複合粒子—サンプル8を得た。

15 実施例9

$[\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{—Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8(\text{CO}_3)_{0.5}$ 複合粒子の調製 (30.0 重量%複合)]

<内層ハイドロタルサイトの合成>

実施例8と同じ。

20 <内層ハイドロタルサイトに $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ の複合処理>

上記の Mg-Al 系 CO_3 型ハイドロタルサイト粉末 20 g を 400 ml の脱イオン水に加え、 40°C で1時間分散した後、 ZnCl_2 — 1.36 g (0.01 モル)、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 4.36 g (0.015 モル) および $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 13.52 g (0.05 モル) を含有する 250 ml の水溶液と 3.5 モル/L の NaOH 溶液 54.30 ml (0.19 モル) を同時に前記のハイドロタルサイト懸濁液中に30分かけて抜きポンプで添加した。さらに 85°C で 1 hr の加熱処理をした後、その沈殿を濾別および水洗し、 185°C で乾燥して、 Ni-Zn 系磁性/ Mg-Al 系 CO_3 型ハイドロタルサイト前駆

体粉末 27.0 g を得た。

<焼成>

前記の粉末 20 g を空気雰囲気下において、550℃で2時間焼成し、自然冷却後、15.2 g の Ni-Zn 系磁性/Mg-AI 系 CO₃ 型ハイドロタルサイト類化合物の複合粒子-サソル 9 を得た。

<図 1～3>

サソル 9 の粒子形状については走査型電子顕微鏡 (HITACHI S-3000N; SEM) により、焼成処理前、焼成処理後および KMnO₄ 液との交換処理後にそれぞれ撮影した。SEM 写真を図 1～3 に示す。

10 KMnO₄ との交換処理方法として、1.0 g の KMnO₄ を 350 ml の脱イオン水に分散させた後、サソル 10 を 20 g 入れ、室温 2 時間攪拌処理し、更に 85℃ 15 時間交換処理を行った。

実施例 10

[Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe₂O₄-Mg₃Al(OH)₈(CO₃)_{0.5} 複合粒子の調製 (100.0 重量% 複合)]

<内層ハイドロタルサイトの合成>

実施例 8 と同じ。

<内層ハイドロタルサイトに Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe₂O₄ の複合処理>

前記の Mg-AI 系 CO₃ 型ハイドロタルサイト粉末 20 g を 400 ml の脱イオン水に加え、40℃で1時間分散した後、ZnCl₂-4.53 g (0.0

33 モル)、Ni(NO₃)₂・6H₂O-14.52 g (0.05 モル) および FeCl₃・6H₂O-45.02 g (0.167 モル) を含有する 400 ml

の水溶液と 3.5 モル/L の NaOH 溶液 180.82 ml (0.633 モル) を同時に前記のハイドロタルサイト懸濁液中に 50 分かけて抜きポンプで添加し

25 た。さらに 350 rpm で攪拌しつつ 85℃で1hr の加熱処理をした後、その沈殿を濾別および水洗し、185℃で乾燥して、Ni-Zn 系磁性/Mg-AI

系 CO₃ 型ハイドロタルサイト前駆体粉末 43.0 g を得た。

表面成分を電界放出形走査電子顕微鏡 (日本電子 (株) JSM 7800F ;

FE-SEM) により分析した結果、10回の平均値で、NiとZnの原子比率は1.51:1、Feと(Ni+Zn)の原子比率は2.02:1であった。

<焼成>

前記の粉末20gを空気雰囲気下において、500℃で2時間焼成処理し、自然冷却後、15.8gのNi-Zn系磁性/Mg-Al系CO₃型ハイドロタル
5 サイト類化合物の複合粒子-サンプル10を得た。

実施例11

[Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe₂O₄-Mg₃Al(OH)₈(CO₃)_{0.5}複合粒子の調製
(30.0重量%複合)]

10 ・内層ハイドロタルサイトの合成において、水熱処理条件を120℃で8時間に変更したこと以外は実施例9と同様に実施し、サンプル11を得た。

実施例12

[MgFe₂O₄-Ca₂Al(OH)₆Cl複合粒子の調製(10.0重量%複
合)]

15 <内層ハイドロタルサイトの合成>

CaCl₂・2H₂O-58.80g(0.40モル)、AlCl₃・6H₂O-
48.29g(0.20モル)を480mlの脱イオン水に加えて、Caおよび
Alを含む水溶液を調製した。次にこの水溶液を40℃で0.5時間保持した後、
3.50モル/LのNaOH液342.86ml(1.20モル)を30分か
20 て滴下した。この沈殿を含む液を40℃で1.0時間攪拌処理した後、1.0L
容量のオートクレーブにて120℃で8時間の水熱処理を行った。その沈殿を濾
別および水洗し、185℃で乾燥して、Ca-Al系Cl型ハイドロタルサイト
粉末56gを得た。

銅Kα線によるX線回折分析の結果、得られた粉末がハイドロタルサイト構造
25 を持つことが確認できた。更に得られたCa-Al系Cl型ハイドロタルサイトを
蛍光X線による分析をした結果、CaO換算で45.75重量%、Al₂O₃
換算で20.90重量%、塩素換算で14.53重量%、組成式Ca_{3.98}Al₂
(OH)_{11.96}(Cl)_{2.00}で表されるCa-Al系Cl型ハイドロタルサイ

ト類化合物であった。

＜内層ハイドロタルサイトに MgFe_2O_4 系粒子の複合処理＞

前記の $\text{Ca}-\text{Al}$ 系 Cl 型ハイドロタルサイト粉末 20 g を 400 ml の脱イオン水に加え、 40°C で1時間分散した後、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-2.04\text{ g}$ (0.01モル) および $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-5.40\text{ g}$ (0.02モル) を含有する 300 ml の水溶液と 3.5 モル/L の NaOH 溶液 22.86 ml (0.08モル) を同時に前記の $\text{Ca}-\text{Al}$ 系 Cl 型ハイドロタルサイト懸濁液中に20分かけて抜きポンプで添加した。さらに 85°C で1時間加熱処理をした後、その沈殿を濾別および水洗し、 105°C で乾燥して、 Mg 系磁性/ $\text{Ca}-\text{Al}$ 系 Cl 型ハイドロタルサイト前駆体粉末 22.5 g を得た。

＜焼成＞

前記の Mg 系磁性/ $\text{Ca}-\text{Al}$ 系 Cl 型ハイドロタルサイト前駆体粉末 15 g を空気雰囲気下において、 500°C で2時間焼成し、自然冷却後、 11.5 g の Mg 系磁性/ $\text{Ca}-\text{Al}$ 系 Cl 型ハイドロタルサイト類化合物の複合粒子ーサンプル12を得た。

実施例13

$[(\text{Mg}_{0.6}\text{Ca}_{0.4})\text{Fe}_2\text{O}_4-\text{Zn}_{1.50}\text{Fe}(\text{II})_{1.58}\text{Fe}(\text{III})(\text{OH})_{8.16}\text{Cl}]$ 複合粒子の調製 (15.0重量%複合)]

＜内層ハイドロタルサイトの合成＞

$\text{ZnCl}_2-62.6\text{ g}$ (0.43モル; 98%和光特級試薬)、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}-153.88\text{ g}$ (0.774モル; 97%和光特級試薬) を 1000 ml の脱イオン水に加えて、 Zn および Fe を含む水溶液を調製した。次にこの水溶液を 40°C で0.5時間保持した後、 pH が7.0になるように 3.50 モル/L の NaOH 液 613.70 ml (2.148モル) を30分かけて滴下した。この沈殿を含む液を 37°C に保って24時間攪拌処理した後、 160°C で真空乾燥して、 $\text{Zn, Fe}-\text{Fe}$ 系 Cl 型ハイドロタルサイト粉末 133.58 g を得た。

銅 $\text{K}\alpha$ 線によるX線回折分析の結果、得られた粉末がハイドロタルサイト構造

を持つことが確認できた。得られた、Zn, Fe-Fe系Cl型ハイドロタルサイト粉末は化学分析の結果、ZnO換算で29.33重量%、FeO換算で27.26重量%、Fe₂O₃換算で19.17重量%、塩素8.51重量%、[Zn+Fe(II)]とFe(III)との原子比率は3.08:1であり、組成式Zn_{3.00}Fe(II)_{3.16}Fe(III)₂(OH)_{16.32}(Cl)_{2.00}で表されるZn, Fe-Fe系Cl型ハイドロタルサイト類化合物であった。

<内層ハイドロタルサイトに(Mg_{0.6}Ca_{0.4})Fe₂O₄系粒子の複合処理>

前記のZn, Fe-Fe系Cl型ハイドロタルサイト粉末20gを400mlの脱イオン水に加え、40℃で1時間分散した後、MgCl₂・6H₂O-1.83g(0.009モル)、CaCl₂・2H₂O-0.88g(0.006モル)およびFeCl₃・6H₂O-8.11g(0.03モル)を含有する300mlの水溶液と3.5モル/LのNaOH溶液34.29ml(0.12モル)を同時に前記のハイドロタルサイト懸濁液中に20分かけて抜きポンプで添加した。さらに85℃で1時間加熱処理をした後、その沈殿を濾別および水洗し、105℃で乾燥して、Mg-Ca系磁性/Zn, Fe-Fe系Cl型ハイドロタルサイト粉末23.5gを得た。

<焼成>

前記のMg-Ca系磁性/Zn, Fe-Fe系Cl型ハイドロタルサイト前駆体粉末15gを空気雰囲気下において、500℃で2時間焼成し、自然冷却後、11.5gのMg-Ca系磁性/Zn, Fe-Fe系Cl型ハイドロタルサイト類化合物の複合粒子-サンプル13を得た。

比較例1～8

比較例1

MgFe₂O₄系粒子の複合処理および焼成を行わない以外は、実施例1と同様にMg-Al系Cl型ハイドロタルサイト類化合物の粒子を調製した。

比較例2 MgFe₂O₄-Mg₃Al(OH)Cl

MgFe₂O₄系粒子の複合処理および焼成を行わない以外は、実施例4と同様にMg-Al系Cl型ハイドロタルサイト類化合物の粒子を調製した。

比較例3 $\text{MgFe}_2\text{O}_4\text{--Mg}_3\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}$

MgFe_2O_4 系粒子の複合処理および焼成を行わない以外は、実施例5と同様に Mg--Al 系Cl型ハイドロタルサイト類化合物の粒子を調製した。

比較例4 $\text{Mg}_3\text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}$

- 5 空気雰囲気下に 400°C で2時間焼成処理を行わない以外は実施例6と同様に実施して、 Mg--Fe 系Cl型ハイドロタルサイト類化合物の粒子を調製した。

比較例5

- $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系粒子の複合処理および空気雰囲気下に、 550°C で2時間焼成処理を行わない以外は、実施例8と同様に実施して、 Mg--Al 系
10 CO_3 型ハイドロタルサイト類化合物の粒子を調製した。

比較例6

- 水熱処理条件を 120°C で8時間に変更し、 $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系粒子の複合処理および空気雰囲気下に、 550°C で2時間焼成処理を行わない以外は、実施例8と同様に実施して、 Ca--Al 系Cl型ハイドロタルサイト類化合物の
15 粒子を調製した。

比較例7

MgFe_2O_4 系粒子の複合処理および空気雰囲気下に、 500°C で2時間焼成処理を行わない以外は、実施例12と同様に実施して、 Ca--Al 系Cl型ハイドロタルサイト類化合物の粒子を調製した。

- 20 比較例8

$(\text{Mg}_{0.6}\text{Ca}_{0.4})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系粒子の複合処理および空気雰囲気において 400°C で2時間焼成処理を行わない以外は、実施例13と同様に実施し、 Zn, Fe--Fe 系Cl型ハイドロタルサイト類化合物の粒子を調製した。

<吸着試験>

- 25 次いで、上述のようにして得た各複合粒子の各種イオンに対する吸着を測定した。以下に吸着用試料の調整方法、吸着試験条件およびその結果を示す。

<各種の吸着試験用水溶液の調製>

$85\text{mg/L--Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ を含有した水溶液： 0.1158g 和光容量分析

用標準物質 $K_2Cr_2O_7$ を含有した水溶液1000mlを調製した。

85mg/Lセレン酸イオン(SeO_4^{2-})を含有した水溶液：和光試薬 Na_2SeO_4 (97%) 0.1158gを含有した水溶液1000mlを調製した。

65mg/L磷酸イオンを含有した水溶液：和光試薬 $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ 、
5 0.095gを含有した水溶液1000mlを調製した。

100mg/Lフッ素イオンを含有した水溶液：和光試薬 NaF (97%) 0.2228gを含有した水溶液1000mlを調製した。

200mg/Lーマンガン酸イオン(MnO_4^{2-})を含有した水溶液：和光特級試薬 K_2MnO_4 、0.3315gを含有した水溶液1000mlを調製した。

10 20mg/Lー $HA s O_4^{2-}$ イオンを含有した水溶液：和光試薬 Na_2HAsO_4 (99%) 0.0475gを含有した水溶液1000mlを調製した。

75mg/Lーストロンチウム(Sr^{2+})イオンを含有した水溶液：和光特級試薬 $Sr(NO_3)_2$ (無水98.0%) 0.1850gを含有した水溶液1000mlを調製した。

15 200mg/Lーセシウム(Cs^+)イオンを含有した水溶液：和光特級試薬 $CsNO_3$ (99.9%) 0.2936gを含有した水溶液1000mlを調製した。

200mg/Lーセリウム(Ce^{3+})イオンを含有した水溶液：和光特級試薬 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (98%) 0.6324gを含有した水溶液1000mlを調製した。

総金属濃度120mg/L混合酸性溶液：和光多元素標準試液20mlを含有した200ml水溶液を調製した。和光多元素標準試液中の含有各元素の濃度は100mg/L(in 1mol/L HNO_3)であり、含有元素の種類はAl、B、Cd、Cr、Cu、Fe、Mo、Mn、Na、PbおよびZn合計12
25 種類である。

<吸着試験1>

$Cr_2O_7^{2-}$ イオン、セレン酸イオン(SeO_4^{2-})、磷酸イオン、フッ素イオン、過マンガン酸イオン、二砒酸イオン($HA s O_4^{2-}$)、ストロンチウム(S

r^{2+} イオン、セシウムイオン、およびセリウムイオンをそれぞれの調整した水溶液 100 ml に対し、サンプル 1～13 および比較例 1～8 の粉末 0.5 g を加え、攪拌しつつ、28℃で1時間保持した。その後濾別し、濾液の各種イオン濃度は誘導結合プラズマ発光分光分析装置（HITACHI SPS3500-5-DD; ICP）を用いて測定した。その結果より、下記式（3）で求められる除去率を算出し、表 1 に記載する。

$$\text{除去率 (\%)} = (\text{吸着前のイオン濃度} - \text{吸着後のイオン濃度}) / \text{吸着前のイオン濃度} * 100 \quad (3)$$

吸着後の粒子表面成分分析の一例として、FE-SEMによる分析を行ったところ、実施例 2 および実施例 9 複合粒子表面から 0.48 重量% および 0.41 重量% の Cr を検出した。

表 1

項目 サンプル	磁性の有無 (磁石で)	Cr2O72-の除去率(%)	SeO42-の除去率(%)	硫酸イオンの除去率(%)	フッ素イオンの除去率(%)	MnO42-イオンの除去率(%)	HAsO42-イオンの除去率(%)	ストロンチウムイオン(Sr2+)の除去率(%)	セシウム(Cs+)イオンの除去率(%)	セリウムCe3+の除去率(%)
サンプル-1	磁性有	92	52	96	40	95	5	95	30	32
サンプル-2	同上	96	60	99.5	50	99	10	98	70.5	70
サンプル-3	同上	99.9	85	99.5	75	99.9	30	99	99.8	99.9
サンプル-4	同上	98.5	75	99	40	99.5	65	99	70	73
サンプル-5	同上	99.5	75	99	40	99.9	27	99	68.5	70.5
サンプル-6	同上	99.5	97	98	55	98	55	98	75	78
サンプル-7	同上	99.9	95	99	50	99	25	98	95	96
サンプル-8	同上	96	50	15	60	96	18	99	35	38
サンプル-9	同上	98	58	22	65	99.5	20	99	74	75
サンプル-10	同上	99.9	75	38	70	99.9	20	99	99.9	99.9
サンプル-11	同上	95	59	85	70	99.5	20	99	95	96
サンプル-12	同上	99.5	99	99	99.5	99	75	99.5	93	95
サンプル-13	同上	99.9	99	99	99.5	99.5	80	99.5	99.9	99.9
比較例-1	磁性無し	35	38	85	10	78	2	5	10	10.5
比較例-2	同上	20	38	72	10	69	2	5	6	8
比較例-3	同上	30	38	80	15	75	2	5	8	8
比較例-4	同上	35	96	30	20	71	35	5	55	53
比較例-5	同上	20	45	10	10	70	3	5	25	24
比較例-6	同上	20	41	12	10	68	2	5	18	19
比較例-7	同上	25	39	30	40	75	10	5	20	20
比較例-8	同上	70	97	80	35	78	40	5	40	38

<吸着試験 2>

調整した多元素標準水溶液 200 ml に対し、サンプル 1～13 および比較例 1～8 の粉末 1.0 g を加え、攪拌しつつ 28℃ で 6 時間保持した。その後濾別し、濾液 ICP (HITACHI SPS 3500-DD) を用いて各種イオン濃度を測定した。その結果より、式 (3) で求められる除去率を算出し、表 2 に記載する。

表 2

項目	Cr	Mo	Mn	Ni	Pb	Zn	Cu	Fe	Cd	Al	B	Na
サンプル												
サンプル-1	81	81.5	81.5	82	91	82	81	80	78	78	58	60
サンプル-2	90	91	91	92	93	91	92.5	92.5	91	80	71.5	68
サンプル-3	99.9	99.9	99.9	99.5	99.9	99.5	99	99.5	99.9	99.5	74	68
サンプル-4	83	84	84	82	84	83	84.5	86	86	78	60.5	66.5
サンプル-5	86.5	89	88.5	88.5	88.5	89.5	91	91.5	89.9	80	70	68
サンプル-6	98.4	98	99.9	99.8	99.9	99.9	99.9	99.9	99.8	99.5	74	76
サンプル-7	99.9	99.5	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.7	78	79
サンプル-8	80	80.5	80	81	90	81	80.5	80	77.5	77.5	57	58
サンプル-9	88.5	90	91	90.5	92.5	90.5	91	93.5	90	79	71	67.5
サンプル-10	99	99	99	99	99.5	99.5	99	99.5	99.9	99.5	73	69.5
サンプル-11	90.5	92	93.5	95.5	97.5	95.5	95.5	95.5	96	90.5	73	71.5
サンプル-12	95.5	98	97.5	99	99.5	98.5	98.5	99.5	99	98.5	77	78.5
サンプル-13	99.5	99	99.9	99.8	99.9	99.9	99.9	99.9	99.8	99.9	77	79
比較例-1	70	68	67.5	69	75	76	72.5	71	65	60	55	50
比較例-2	58.5	52	60	56.5	63.5	64	61.5	60	58	52	46	41
比較例-3	65	58.5	63.5	62.5	71.5	69.5	66	65.5	62.5	57.5	52.5	46.5
比較例-4	80	75	75	80	75	70	75	70	75	70	70	71
比較例-5	69	66.5	68	67.5	75	75	75.5	73	62.5	63.5	58.5	52
比較例-6	53	58.5	60.5	63	68	68.5	70	70.5	55.5	58.5	51	48.5
比較例-7	51	55.5	58	60	62	63.5	68	67.5	53.5	55.5	50	45.5
比較例-8	75	78	80	75	80	75	80	70	70	70	50	55
協和製品KW300S	54	90	4	7	52	39	83	65	5	0 (415ppm溶出)	15	0 (15ppm溶出)
協和製品KW500SH	53	99.75	4	7	78	27	73	54	7	0 (214ppm溶出)	10	0 (15ppm溶出)

<溶出試験 1>

吸着後の各サンプル 1 g を 100 ml の脱イオン水に加え、攪拌しつつ、28℃で2時間保持した。その後濾別し、濾液は ICP を用いて各種イオン濃度を測定した。その結果を表 3 に記載する。

表 3

項目	サンプル	サンプル	サンプル	サンプル	サンプル	サンプル	サンプル	サンプル	サンプル	サンプル	サンプル	サンプル	サンプル	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例
	2	3	4	5	7	10	11	12	13	1	2	3	5	6	7			
CrO ₄ ²⁻	未検出	←	←	←	←	←	←	←	←	7	8	7	7.5	7	6.5			
MnO ₄ ²⁻	未検出	←	←	←	←	←	←	←	←	42	44	41	42	40	39			

<再吸着試験 1>

吸着試験 1 後の各サンプルを 0.05 モル/L の Na_2CO_3 溶液 500 ml に加え、攪拌しつつ 28℃ で 0.5 時間保持した。その後、濾過、水洗および乾燥し、作成時と同条件の焼成処理を行い、再生サンプルを得た。各種再生サンプルを吸着試験 1 と同条件で磷酸イオンについて試験を実施した。また、さらにその吸着試験後に上記方法でもう一度再生サンプルを作成し、吸着試験 1 と同様の試験を実施した。その結果を表 4 に記載する。

表 4

項目	サンプル	サンプル	サンプル	サンプル	サンプル	サンプル	サンプル	サンプル	サンプル	サンプル	サンプル	サンプル	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例
	2	3	4	5	7	10	11	12	13	1	2	3	5	6	7		
1回目吸着後	99.5	99.5	99	99.5	99	99.9	99.5	99	99	85	72	80	10	12	30		
1回目リサイクル	99	99	97	99	99	99.5	99	97	97.5	71	60	69	8	10	22		
2回目リサイクル	98	97	97	95	97	98.5	97	97	96	55	38	50	8	8	15		
粒子性状	ソフト	←	←	←	←	←	←	←	←	硬い	←	←	←	←	←		

ハイドロタルサイト類粒子の複合処理前後のX線回折分析の結果を図4に示す。処理後の複合粒子のピーク強度が元の強度の6.6%に落ちた。

比較対象として吸着試験の表2に示した協和化学工業(株)製KW-300SおよびKW-500SHのX線回折分析の結果は図5に示す。KW-300SおよびKW-500SHは1.25Mg-Al系CO₃型および2Mg-Al系CO₃型ハイドロタルサイトである。

複合後処理前後の粒子の550℃2時間で焼成処理後のX線回折分析の結果を図6および図7に示す。KMnO₄液との交換後のX線回折分析の結果を図8に示す。交換後の粒子からハイドロタルサイトのピークとフェライト類物質のピークを検出した。

本発明の磁性ハイドロタルサイト類複合粒子は優れた吸着能力を持つ粒子である。粒子の懸濁液のpH値は10以上であり、重金属イオンは粒子表面と反応を起こしたり、内層のハイドロタルサイトの層間でイオン交換されたりすることが考えられる。また、外層のフェライト粒子はプラス電荷をもつので、所定のpHにおいて反応に乏しいイオン、例えばCr₂O₇²⁻(或いはCrO₄²⁻)のようなイオンなどは、外層のフェライト粒子により吸着されたり、内層のハイドロタルサイトの層間でイオン交換されたりすることが考えられる。ハイドロタルサイト粒子のみの場合はCr₂O₇²⁻(或いはCrO₄²⁻)のようなイオンを吸着後に再水和処理すると、Cr⁶⁺を5ppm再溶出するという欠点があり、磁性ハイドロタルサイト類複合粒子はCr⁶⁺イオンを溶出しない。

表1に示したように、比較例に比べて複合処理の各種粒子の吸着能力は高くなった。多元素金属イオン吸着試験において、表2に示したように複合処理後の粒子の吸着能力が高いという結果を得た。一方、協和製品KW-300SおよびKW-500SHの吸着能力が低く、AlおよびMgの多量溶出が見られた。

電磁波吸収剤、紫外線吸収剤に適した磁性ハイドロタルサイト類複合粒子の調製について実施例14~23にて説明する。

実施例14

[NiFe₂O₄-Ni₈Al₂(OH)₂₀CO₃複合粒子の調製(10.0重量%

複合)]

<内層ハイドロタルサイトの合成>

Ni (NO₃)₂ · 6H₂O—474.76 g (1.60モル、含量98%の和光試薬)、Al (NO₃)₃ · 9H₂O—154.69 g (0.40モル、含量97%の和光試薬) を脱イオン水に加えて、Ni およびAl を含む酸性水溶液2000mlを調製した。

次に、40℃の500ml脱イオン水に前記の2000ml酸性水溶液および21.20g Na₂CO₃ (0.2モル) を含有した3.50モル/LのNaOH溶液1142.86ml (4.0モル) を、pH10に維持しながら180分かけて同時に滴下した。この沈殿を含む液を65℃に保って18時間攪拌処理した後、その沈殿を濾別し、水洗し、185℃で乾燥して、ハイドロタルサイト粉末195gを得た。

銅Kα線によるX線回折分析の結果、得られた粉末がハイドロタルサイト構造を持つことが確認できた。更に得られたハイドロタルサイトは蛍光X線による分析をした結果、NiO換算で64.99重量%、Al₂O₃換算で11.04重量%、CO₃²⁻換算で6.50重量%、組成式Ni_{8.10}Al₂(OH)_{20.2}(CO₃)₂で表されるMg—Al系CO₃型ハイドロタルサイト類化合物であった。

<内層ハイドロタルサイトにNi過量のNiFe₂O₄系粒子の複合処理>

前記のMg—Al系CO₃型ハイドロタルサイト粉末23gを400mlの脱イオン水に加え40℃で1時間分散した後、Ni (NO₃)₂ · 6H₂O—4.45g (0.015モル、98%の和光試薬) およびFe (NO₃)₃ · 9H₂O—8.16g (0.02モル、99%の和光試薬) を含有する200mlの水溶液と3.5モル/LのNaOH溶液28.57ml (0.10モル) を同時に前記のハイドロタルサイト懸濁液中に10分かけて抜きポンプで添加した。さらに85℃で1時間の加熱処理をした後、その沈殿を濾別および水洗し、105℃で乾燥して、Ni系磁性/Mg—Al系CO₃型ハイドロタルサイト前駆体粉末27.5gを得た。

<焼成>

前記のNi系磁性/Mg-Al系CO₃型 hidroタルサイト前駆体粉末15gを水素気雰囲気下において、600℃で2時間焼成し、自然冷却後、11.5gのNi系磁性/Mg-Al系CO₃型 hidroタルサイト類化合物の複合粒子ーサンプル14を得た。

5 実施例15

[CuFe₂O₄-Cu₄Fe₂(OH)₁₂CO₃複合粒子の調製(10.0重量%複合)]

<内層 hidroタルサイトの合成>

Cu(NO₃)₂・3H₂O-48.36g(0.20モル、99.9%の和光特級試薬)およびFe(NO₃)₃・9H₂O-41.22g(0.10モル、含量99%の和光特級試薬)を脱イオン水に加えて、CuおよびFeを含む酸性水溶液600ml調製した。

次に40℃の600mlの前記酸性水溶液に18.00gのNa₂CO₃(0.17モル)を含有した水溶液100mlと3.50モル/LのNaOH溶液85ml(0.30モル)を、攪拌し、pH5に維持しながら30分かけて同時に滴下した。この沈殿を含む液を40℃に保って1.0時間攪拌処理した後、1.0L容量のオートクレーブを用いて115℃で5時間の水熱処理を行った。その沈殿を濾別し、水洗し、185℃で乾燥して、Cu-Fe系CO₃型 hidroタルサイト粉末34.5gを得た。

銅Kα線によるX線回折分析の結果、得られた粉末が hidroタルサイト構造を持つことが確認できた。更に得られた hidroタルサイトは蛍光X線による分析をした結果、CuO換算で50.51重量%、Fe₂O₃換算で25.35重量%、CO₃²⁻換算で9.53重量%、組成式Cu₄Fe₂(OH)₁₂CO₃で表されるCu-Fe系CO₃型 hidroタルサイト類化合物であった。

<内層 hidroタルサイトにCuFe₂O₄系粒子の複合処理>

前記のCu-Fe系CO₃型 hidroタルサイト粉末24gを500mlの脱イオン水に加え、40℃で1時間分散した後、Cu(NO₃)₂・3H₂O-2.42g(0.01モル)およびFe(NO₃)₃・9H₂O-8.16g(0.0

2 モル) を含有する 250 ml の水溶液と 3.5 モル/L の NaOH 溶液 22.86 ml (0.08 モル) を同時に前記のハイドロタルサイト懸濁液中に 20 分かけて抜きポンプで添加した。さらに 85℃ で 1 時間の加熱処理をした後、その沈殿を濾別および水洗し、105℃ で乾燥して、Cu-Fe 系磁性/Cu-Fe 系 CO₃ 型ハイドロタルサイト前駆体粉末 27 g を得た。

<焼成>

前記の Cu-Fe 系磁性/Cu-Fe 系 CO₃ 型ハイドロタルサイト前駆体粉末 15 g を空気雰囲気下において、300℃ で 2 時間焼成し、自然冷却後、11.7 g の Cu-Fe 系磁性/Cu-Fe 系 CO₃ 型ハイドロタルサイト類化合物の複合粒子-サンプル 15 を得た。

実施例 16

[CuFe₂O₄-Cu₄Cr₂(OH)₁₂CO₃ 複合粒子の調製 (10.0 重量% 複合)]

<内層ハイドロタルサイトの合成>

15 Cu(NO₃)₂・3H₂O-48.36 g (0.20 モル、99.9% の和光特級試薬)、Cr(NO₃)₃・9H₂O-40.62 g (0.10 モル、含量 98.5% の和光特級試薬) を脱イオン水に加えて、Cu 及 Cr を含む酸性水溶液 500 ml 調製した。

次に前記の 40℃ の 500 ml 酸性水溶液に 18.00 g Na₂CO₃ (0.17 モル) を含有した水溶液 100 ml と 3.50 モル/L の NaOH 85 ml (0.30 モル) を、攪拌し、pH 4.4 に維持しながら 30 分かけて同時に滴下した。この沈殿を含む水溶液を 40℃ に保って 1.0 時間攪拌処理した後、1.0 L 容量のオートクレーブを用いて 125℃ で 8 時間の水熱処理を行った。その沈殿を濾別し、水洗し、185℃ で乾燥して、Cu-Cr 系 CO₃ 型ハイドロタルサイト粉末 34.0 g を得た。

銅 Kα 線による X 線回折分析の結果、得られた粉末がハイドロタルサイト構造を持つことが確認できた。更に得られたハイドロタルサイトは蛍光 X 線による分析をした結果、CuO 換算で 51.14、Cr₂O₃ 換算で 24.42、CO₃²⁻

換算で9.64、組成式 $\text{Cu}_4\text{Cr}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3$ で表されるCu-Cr系 CO_3 型ハイドロタルサイト類化合物であった。

<内層ハイドロタルサイトに CuFe_2O_4 系粒子の複合処理>

- 前記のCu-Cr系 CO_3 型ハイドロタルサイト粉末24gを500mlの脱イオン水に加え、40℃で1時間分散した後、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 2.42g (0.01モル) および $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 8.16g (0.02モル) を含有する250mlの水溶液と3.5モル/LのNaOH溶液22.86ml (0.08モル) を同時に前記のハイドロタルサイト懸濁液中に20分かけて抜きポンプで添加した。さらに85℃で1時間の加熱処理をした後、その沈殿を濾別および水洗し、105℃で乾燥して、Cu-Fe系磁性/Cu-Cr系 CO_3 型ハイドロタルサイト前駆体粉27gを得た。

<焼成>

- 前記のCu-Fe系磁性/Cu-Cr系 CO_3 型ハイドロタルサイト前駆体粉末15gを空気雰囲気下において、300℃で2時間焼成し、自然冷却後、11.5gのCu-Fe系磁性/Cu-Cr系 CO_3 型ハイドロタルサイト類化合物の複合粒子-サンプル16を得た。

実施例17

$[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4 - \text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{5.2}\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3]$ 複合粒子の調製 (10.0重量%複合)]

- <内層ハイドロタルサイトの合成>

- $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.19g (0.004モル、98.0%の和光特級試薬)、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 8.31g (0.028モル、含量98.0%の和光特級試薬)、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 54.42g (0.208モル、98.0%の和光試薬)、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 30.94g (0.08モル、97%の和光試薬)、を脱イオン水に加えて、Ni、Co、Mg及Alを含む酸性水溶液500ml調製した。

次いで、前記の40℃の500ml酸性水溶液に11.31g Na_2CO_3

(0.105モル) を含有した水溶液3.20モル/LのNaOH 200.0

ml (0.64モル)を、攪拌し、pH10に維持しながら30分かけて滴下した。この沈殿を含む液を40℃に保って1.0時間攪拌処理した後、1.0L容量のオートクレーブを用いて150℃で8時間の水熱処理を行った。その沈殿を濾別し、水洗し、185℃で乾燥して、Ni, Co, Mg-Al系CO₃型ハイ

5 ドロタルサイト粉末25.6gを得た。

銅K α 線によるX線回折分析の結果、得られた粉末がハイドロタルサイト構造を持つことが確認できた。更に得られたハイドロタルサイトは蛍光X線による分析をした結果、NiO換算で9.34重量%、CoO換算で1.34重量%、MgO換算で37.46重量%、Al₂O₃換算で18.22重量%、CO₃²⁻換算
10 で10.73重量%、組成式Ni_{0.70}Co_{0.10}Mg_{5.22}Al₂(OH)_{16.04}CO₃で表されるNi, Co, Mg-Al系CO₃型ハイドロタルサイト類化合物であった。

<内層ハイドロタルサイトにNi_{0.5}Co_{0.5}Fe₂O₄系粒子の複合処理>

前記のNi, Co, Mg-Al系CO₃型ハイドロタルサイト粉末23gを5
15 00mlの脱イオン水に加え、40℃で1時間分散した後、Ni(NO₃)₂・6H₂O-1.48g(0.005モル、含量98.0%の和光特級試薬)、Co(NO₃)₂・6H₂O-1.49g(0.005モル、98.0%の和光特級試薬)およびFe(NO₃)₃・9H₂O-8.16g(0.02モル、含量99.0%の和光特級試薬)を含有する250mlの水溶液と3.5モル/LのNaOH溶液22.86ml(0.08モル)を同時に前記のハイドロタルサイト懸濁液中に20分かけて抜きポンプで添加した。さらに85℃で1時間の加熱処理をした後、その沈殿を濾別および水洗し、110℃で乾燥して、Ni-Co系磁性
20 /Ni, Co, Mg-Al系CO₃型ハイドロタルサイト前駆体粉末26gを得た。

25 <焼成>

前記のNi-Co系磁性/Ni, Co, Mg-Al系CO₃型ハイドロタルサイト前駆体粉末15gを空気雰囲気下において、450℃で2時間焼成し、自然冷却後、11.5gのNi-Co系磁性/Ni, Co, Mg-Al系CO₃型ハ

イドロタルサイト類化合物の複合粒子を得た。

<浸漬>

- 更に前記の粒子を同体積の0.01モル/Lの K_2CO_3 水溶液、室温で浸漬処理し、110℃で15時間乾燥処理した後、カリウム(K)改性のNi-Co系磁性/Ni, Co, Mg-Al系 CO_3 型イドロタルサイト類化合物の複合粒子-サンプル17を得た。

実施例18

[Au (1.0重量%) - $Mn_{0.7}Cu_{0.3}Fe_2O_4$ (10.0重量%) - $Ni_{0.8}Mg_{5.2}Al_2(OH)_{16}CO_3$ 複合粒子の調製]

10 <内層イドロタルサイトの合成>

- Ni(NO_3)₂・6H₂O-9.50g (0.032モル、含量98.0%の和光特級試薬)、Mg(NO_3)₂・6H₂O-54.42g (0.208モル、98.0%の和光試薬)、Al(NO_3)₃・9H₂O-30.94g (0.08モル、97%の和光試薬)、を脱イオン水に加えて、Ni、Co、Mg及Alを含む酸性水溶液500ml調製した。

- 次いで、前記の40℃の500ml酸性水溶液に11.31g Na_2CO_3 (0.105モル)を含有した水溶液3.20モル/LのNaOH 200.0ml (0.64モル)を、攪拌し、pH10に維持しながら30分かけて滴下した。この沈殿を含む液を40℃に保って1.0時間攪拌処理した後、1.0L容量のオートクレーブを用いて150℃で8時間の水熱処理を行った。その沈殿を濾別し、水洗し、185℃で乾燥して、Ni, Mg-Al系 CO_3 型イドロタルサイト粉末26.0gを得た。

- 銅K α 線によるX線回折分析の結果、得られた粉末がイドロタルサイト構造を持つことが確認できた。更に銅K α 線によるX線回折分析の結果、得られた粉末がイドロタルサイト構造を持つことが確認できた。得られたイドロタルサイトは蛍光X線による分析をした結果、NiO換算で12.15重量%、MgO換算で42.65重量%、Al₂O₃換算で20.75重量%、 CO_3^{2-} 換算で12.21重量%、組成式 $Ni_{0.80}Mg_{5.21}Al_2(OH)_{16.02}CO_3$ で表され

るNi, Mg-Al系CO₃型ハイドロタルサイト類化合物であった。

<内層ハイドロタルサイトにMn_{0.7}Cu_{0.3}Fe₂O₄系粒子の10.0重量%の複合処理>

前記のNi, Mg-Al系CO₃型ハイドロタルサイト粉末23gを500m
5 1の脱イオン水に加え、40℃で1時間分散した後、MnSO₄・H₂O-1.
22g (0.007モル和光試薬、97%)、Cu(NO₃)₂・3H₂O-0.
73g (0.003モル、99.9%の和光特級試薬) およびFe(NO₃)
3・9H₂O-8.16g (0.02モル、含量99.0%の和光特級試薬) を
含有する250mlの水溶液と3.5モル/LのNaOH溶液22.86ml
10 (0.08モル) を同時に前記のハイドロタルサイト懸濁液中に20分かけて扱
きポンプで添加した。さらに85℃で1時間の加熱処理をした後、その沈殿を濾
別および水洗し、105℃で乾燥して、Mn-Cu-Fe系磁性/Ni, Mg-Al系CO₃型ハイドロタルサイト前駆体粉末26gを得た。

<Mn-Cu-Fe系磁性/Ni, Mg-Al系CO₃型ハイドロタルサイト前
15 駆体にAuの1.0重量%の複合処理>

前記のMn-Cu-Fe系磁性/Ni, Mg-Al系CO₃型ハイドロタルサ
イト前駆体粉末20gを500mlの脱イオン水に加え、40℃で1時間分散し
た後、350rpmの攪拌速度を維持しながら、0.404gNa[AuCl
4]・2H₂Oを含有した水溶液200mlを20分掛けて、扱きポンプで添加し
20 た。更に40℃で1時間の条件で熟成した後、その沈殿を濾別および水洗し、1
05℃で乾燥して、Au-[Mn-Cu-Fe]系磁性/Ni, Mg-Al系C
O₃型ハイドロタルサイト前駆体粉末を得た。ICPによる分析の結果、Auの
含量は1.0重量%であった。

<焼成>

25 前記の粉末15gを空気雰囲気下において、400℃で2時間焼成し、自然冷
却後、11.5gの、Au-[Mn-Cu-Fe]系磁性/Ni, Mg-Al系
CO₃型ハイドロタルサイト類化合物の複合粒子-サンプル18を得た。

実施例19

[Ru (1重量%) - Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe₂O₄ (10重量%) - Ni_{0.7}Co_{0.1}Mg_{5.2}Al₂(OH)₁₆CO₃ · 4H₂O複合粒子の調製]

<内層ハイドロタルサイトの複合処理>

Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe₂O₄ - Ni_{0.7}Co_{0.1}Mg_{5.2}Al₂(OH)₁₆CO₃ · 4H₂O複合粒子処理は実施例17と同じ。

<Ni-Co系磁性/Ni, Co, Mg-Al系CO₃型ハイドロタルサイト前駆体にRuの1.0重量%の複合処理>

濃度11.09重量%のRu(NO₃)₃の5.123gを脱イオン水250mlに分散さて、攪拌しながらNi-Co系磁性/Ni, Co, Mg-Al系CO₃型ハイドロタルサイト前駆体粉末20gを入れ、28.0℃で1時間分散した後、攪拌しながら85℃で濃縮・乾燥し、Ruを含有した複合粒子-サンプル19を得た。分析の結果、Niは7.05重量%、Coは2.00重量%、Feは4.32重量%、Mgは18.2重量%、Alは7.77重量%、Ruは1.00重量%であった。

15 実施例20

[Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe₂O₄ - Mg₃Al(OH)₈(CO₃)_{0.5}とKMnO₄水溶液との交換処理]

交換前の粒子調製方法は実施例10 (サンプル10) と同じ。

1.0gのKMnO₄を350mlの脱イオン水に分散させた後、サンプル10を20g入れ、室温2時間攪拌処理し、更に85℃15時間交換処理を行った。交換後の水溶液は透明になった。その沈殿を濾別および水洗し、80℃真空条件で1.0時間乾燥して、サンプル20を得た。

実施例21

[Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe₂O₄ - Cu₄Fe₂(OH)₁₂(CO₃)複合粒子の調製 (100.0重量%複合)]

<内層ハイドロタルサイトの合成>

内層ハイドロタルサイトの合成は実施例16と同じ。

<Cu₄Fe₂(OH)₁₂(CO₃)粒子にNi_{0.5}Co_{0.5}Fe₂O₄を100重

量%複合処理>

実施例16の方法で得た $\text{Cu}_4\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)$ 粒子34gを400
 mlの脱イオン水に加え、40℃で1時間分散した後、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ —21.51g (0.0725モル、和光試薬、98重量%)、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ —21.53g (0.0725モル、和光試薬、98重量%) お
 5 よび $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ —117.28g (0.29モル、和光試薬、99.9重量%) を含有する600mlの水溶液と3.5モル/Lの NaOH 溶液
 331.43ml (1.16モル) を同時に前記のハイドロタルサイト懸濁液中
 に80分かけて抜きポンプで添加した。さらに攪拌しつつ、85℃で1時間の加
 10 熱処理をした後、その沈殿を濾別および水洗し、185℃で乾燥して、 Ni-Co 系磁性/ Cu-Fe 系 CO_3 型ハイドロタルサイト類化合物の複合粒子の前駆
 体69.5gを得た。

<焼成>

前記の Ni-Co 系磁性/ Cu-Fe 系 CO_3 型ハイドロタルサイト複合前駆
 15 体粉末50gを空気雰囲気下において、500℃で2時間焼成し、自然冷却後、
 38gの Ni-Co 系磁性/ Cu-Fe 系 CO_3 型ハイドロタルサイト類化合物
 粒子—サンプル21を得た。

実施例22

[$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ — $\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}(\text{Cl})_{2.0}$ 複合粒子の調製(100.
 20 0重量%複合)]

<内層ハイドロタルサイトの合成>

内層ハイドロタルサイトの合成は実施例6と同じ。

< $\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}(\text{Cl})_{2.0}$ 粒子に $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ を100重量%複
 合処理>

25 実施例6の方法で得た $\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}(\text{Cl})_{2.0}$ 粒子53gを300
 ml脱イオン水に加え、40℃で1時間分散した後、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ —10.
 80g (0.05モル、和光試薬、98重量%)、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ —
 244.85g (0.60モル、和光試薬、99.9重量%) およびクエン酸C

$6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O} - 74\text{ g}$ (0.35モル、和光試薬、99.9重量%) を含有する500mlの水溶液を前記のハイドロタルサイト懸濁液中に80分かけて扱きポンプで添加した。さらに攪拌しつつ、85℃で1時間の加熱処理をした後、その沈殿を濾別および水洗し、105℃で乾燥して、 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}(\text{Cl})_{2.0}$ 複合粒子の前駆体107.5gを得た。

<焼成>

前記のハイドロタルサイト複合前駆体粒子を空気雰囲気下において200℃で乾燥し、引き続き空気雰囲気下において700℃で2時間焼成し、サンプル22を得た。

10 実施例23

$[\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4 - \text{Zn}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3]$ 複合粒子の調製 (150重量%複合)

<内層のハイドロタルサイトの合成>

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 180.30\text{ g}$ (0.60モル、99%の和光特級試薬)、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} - 81.62\text{ g}$ (0.20モル、含量99%の和光特級試薬) を脱イオン水に加えて、ZnおよびFeを含む酸性水溶液800mlを調製した。37℃の脱イオン水300mlに前記の酸性水溶液と16gの Na_2CO_3 を含む3.5モル/LのNaOH水溶液445mlを同時に扱きポンプでpH値7に維持しながら、90分かけて添加した。さらに攪拌しつつ、37℃で30時間熟成処理した後、その沈殿を濾別し、水洗し、185℃で乾燥して、Zn-Fe系 CO_3 型ハイドロタルサイト粉末90gを得た。

得られたハイドロタルサイトは蛍光X線による分析をした結果、ZnO換算で58.40重量%、 Fe_2O_3 換算で19.10重量%、 CO_3^{2-} 換算で7.18重量%、組成式 $\text{Zn}_{6.02}\text{Fe}_2(\text{OH})_{16.04}\text{CO}_3$ で表されるZn-Fe系 CO_3 型ハイドロタルサイト類化合物であった。

<内層のハイドロタルサイトに $\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ を150重量%複合処理>

前記のZn-Fe系 CO_3 型ハイドロタルサイト粉末40gを500mlの脱

イオン水に加え、40℃で1時間分散した後、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ —54.0 g (0.182モル、和光試薬、98重量%)、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ —13.59 g (0.078モル、和光試薬、97重量%)、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ —212.2 g (0.52モル、和光試薬、99.9重量%)を含有する1000 mlの水溶液と2.08モルのNaOH水溶液(3.5モル/L液)594.3 mlを前記のハイドロタルサイト懸濁液中に120分かけて扱きポンプで同時添加した。さらに350 rpmで攪拌しつつ、85℃で1時間の加熱処理をした後、その沈殿を濾別および水洗し、110℃で乾燥して、Ni—Mn系磁性/Zn—Fe系 CO_3 型ハイドロタルサイト前駆体粉末101 gを得た。

10 <焼成>

前記のNi—Mn系磁性/Zn—Fe系 CO_3 型ハイドロタルサイト前駆体を空気雰囲気下において、500℃で2時間の焼成し、自然冷却した後、サンプル23を得た。

比較例9～14

15 比較例9

実施例14と同様に実施しMg—Al系 CO_3 型ハイドロタルサイト粒子を調製した。ただし、Ni過量の NiFe_2O_4 系粒子の複合処理を行わなかった。

比較例10

実施例15と同様に実施し、Cu—Fe系 CO_3 型ハイドロタルサイト粒子を調製した。ただし、 CuFe_2O_4 系粒子の複合処理を行わなかった。

比較例11

実施例16と同様に実施し、Cu—Cr系 CO_3 型ハイドロタルサイト粒子を調製した。ただし、 CuFe_2O_4 の複合処理を行わなかった。

比較例12

25 実施例17と同様に実施し、Ni, Co, Mg—Al系 CO_3 型ハイドロタルサイト粒子を調製した。ただし、 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ の複合処理を行わなかった。

比較例13

実施例18と同様に実施し、Ni, Mg-Al系CO₃型 hidroタルサイト粒子を調製した。ただし、Mn_{0.7}Cu_{0.3}Fe₂O₄ (10.0重量%)の複合処理を行わなかった。

比較例14

- 5 実施例19と同様に実施し、粒子を調製した。ただし、Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe₂O₄ (10重量%)の複合処理を行わなかった。

[紫外線吸収効果]

- 粉を直径3cm×厚み3mmに成型処理し、分光光度計 (HITACHI
10 U-4100 Spectrophotometer) で測定した光吸収結果を
図-9に示す。実施例14および実施例23の複合粒子は1395~1700nm
の赤外線に対して、強い反射の特徴を示した。またMg-Al系CO₃型 hidroタルサイトである協和製品DHT6に比べ、実施例14および実施例23の
複合粒子はUV-A波 (315~380nm)、UV-B波 (280~315nm)
15 m)、UV-C波 (~280nm) に対して、強い吸収を示した。

[電磁波吸収効果]

実施例14~23の粒子は強い磁性を示した。磁石で複合処理前後粒子の磁性有無の確認結果は表5に示す。

表 5

サンプル		実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	特願2008-144412粒子
項目																	
磁力の有無		磁性有	磁性有	磁性有	磁性有	磁性有	磁性有	磁性有	磁性有	磁性有	磁性有	無し	無し	無し	無し	無し	無し

40重量%直鎖状低密度ポリエチレンに、実施例21および比較例10粒子をそれぞれ60重量%部配合混練し、10cm×14cm×0.2cmに成型した後、自由空間法で電磁波吸収効果を測定した。その結果、図10に示すように、電磁波吸収の効果があることが確認された。比較例10より実施例21のほうが強い吸収を示した。

実施例22複合粒子の振動式磁力計による磁気モーメントの測定結果は図11に示す。磁場印加下で磁化を示した。

5×7×0.04cmのチャック付ポリ袋に5gの実施例22粒子を入れ、磁石を用いて磁力の有無を確認した写真を図12に示す。

10

[有害ガス吸着効果]

フッ素樹脂材質での1L容量のテドラーバッグ〔呼称1、サイズ(mm)150×250、商品コードWEB0427〕に複合粒子の粉末30mgおよび測定用の匂いガスH₂S、COS、CH₃SHまたはCH₂CH₂、100ppmを入れ、それぞれ室温(26℃)、5分間放置した。その後ガスクロマトグラフィー(島津製作所GC-14B)により、テドラーバッグ内の有するガスの濃度を分析した。その結果により、下記式(4)で求められる除去率を算出し、表6に記載する。

除去率% = (吸収前のガス濃度ppm - 吸収後のガス濃度ppm) / 吸収前のガス濃度ppm × 100 (4)

20

表 6

項目 サンプル	硫化水素ガス H ₂ S	硫化カルボニルガス COS	メチルメルカプタンガス CH ₃ SH	エチレンガス CH ₂ CH ₂
サンプル14	99.9	99.9	99.9	10
サンプル15	99.9	99.9	99.9	15
サンプル16	99.9	99.9	99.9	15
サンプル17	99.9	99.9	99.9	12
サンプル18	99.9	99.9	99.9	15
サンプル19	99.9	99.9	99.9	15
サンプル20	99.9	99.9	99.9	95
サンプル21	99.9	99.9	99.9	15
サンプル22	99.9	99.9	99.9	15
サンプル23	99.9	99.9	99.9	15
比較例9	85	80	80	2
比較例10	88	75	75	2
比較例11	80	80	80	2
比較例12	85	80	80	2
比較例13	80	80	80	2
比較例14	85	85	85	2
市販活性白土	3	5	5	2
市販活性炭	45	50	50	2

本発明の粒子は電磁波吸収剤以外の用途として、紫外線吸収剤や匂いガスの吸収剤等としても期待できる。例えば、 NH_3 および H_2S など酸性ガスに対して、有効である。 KMnO_4 で交換処理した後の複合粒子、例えば実施例20の複合粒子は CH_2CH_2 のようなガスに対して、吸収効果もある。

- 5 さらに、本件の粒子は陰イオンとの交換性質も持つので、陰イオンと交換処理すれば、本件の複合粒子に新しい機能を付加できる。例えば、 KBrO_3 と交換すれば、ハイドロタルサイト層間に BrO_3^- 陰イオンを導入でき、 BrO_3^- 陰イオンは強い還元性をもつので、 H_2O_2 、 N 、 $\text{N-dimethyl-4-(phenyldiazenyl)benzenamine}$ ($\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3$)、
10 $\text{4-dimethylaminoazobenzene-4-sulfonic acid sodium salt}$ ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$ 、メチルオレンジ) 等を含む排水の処理剤としても期待出来る。

発明の効果

- 15 本発明の磁性ハイドロタルサイト類複合体は、焼成に伴う凝集が少なく分散性が高く、活性が高いという利点を有する。また触媒として用いた場合の再利用性が高い。また本発明の磁性ハイドロタルサイト類複合体は、複数の種類のイオンを高効率で吸着することができる。

- 20 本発明の磁性ハイドロタルサイト類複合体の製造方法によれば、ハイドロタルサイト類化合物の表面にフェライト類物質を析出させることにより、焼成工程による凝集を抑制し、焼成処理後のハイドロタルサイト類化合物の表面活性を改良し、さらには触媒として用いた場合の再利用性を向上させることができる。

産業上の利用可能性

- 25 本発明の磁性ハイドロタルサイト類複合体は、土壌、地下水または廃水の有害物質の吸着剤、電磁波吸収剤、紫外線吸収剤などに用いることができる。

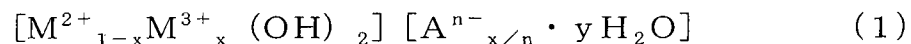
請 求 の 範 囲

1. 内層と外層を含み、内層がハイドロタルサイト類化合物であり、外層がフェライト類化合物である磁性ハイドロタルサイト類複合体。

5

2. 外層のフェライト類化合物の含有量は、0.5～95重量%である請求項1に記載の磁性ハイドロタルサイト類複合体。

10 3. 内層が下記式(1)で示されるハイドロタルサイト類化合物であり、外層が下記式(2-1)、(2-2)または(2-3)で示されるフェライト類化合物である請求項1に記載の磁性ハイドロタルサイト類複合体。



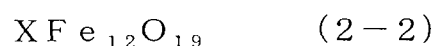
(式中、 M^{2+} は、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Cd^{2+} および Pb^{2+} からなる群より選ばれる少なくとも一種の二価金属イオンであり、

M^{3+} は、 La^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Co^{3+} 、 Y^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} および In^{3+} からなる群より選ばれる少なくとも一種の三価金属イオンであり、

20 A^{n-} は、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 SiO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 OH^- 、 $CH_3PO_4^{2-}$ 、 $C_2O_4^{2-}$ 、 $HCOO^-$ 、 CH_3COO^- および $CH_3SO_3^-$ からなる群より選ばれる少なくとも一種のn価の陰イオンであり、
xは、 $0.15 \leq x \leq 0.5$ を満足し、yは、 $0 \leq y < 5$ を満足し、nは1以上の整数である。)



25 (式中Aは、 Ni 、 Zn 、 Cu 、 Mn 、 Co および Mg からなる群より選ばれる少なくとも一種である。)



(式中Xは、 Sr 、 Ba および Pb からなる群より選ばれる少なくとも一種であ

る。)



(式中Rは元素周期表において、第3族アクチノイドを除く第4周期から第6周期までの希土類元素である。)

5

4. 内層のハイドロタルサイト類化合物の M^{2+} と M^{3+} の原子比率は1.0 :

1.0 ~ 6.0 : 1.0である請求項3に記載の磁性ハイドロタルサイト類複合体。

10 5. 外層に、更にAu、Ag、Ru、Pt、Rh、Ir、Rb、OsおよびPdからなる群より選ばれる少なくとも一種の貴金属元素の塩を、貴金属元素として0.2 ~ 5.0重量%を担持させた請求項3に記載の磁性ハイドロタルサイト類複合体。

15 6. 請求項1 ~ 5のいずれか一項に記載の磁性ハイドロタルサイト類複合体からなる、土壌、地下水または廃水中の有害物質の吸着剤。

7. 請求項1 ~ 5のいずれか一項に記載の磁性ハイドロタルサイト類からなる電磁波吸収剤。

20

8. 請求項1 ~ 5のいずれか一項に記載の磁性ハイドロタルサイト類複合体からなる紫外線吸収剤。

9. (1) 内層のハイドロタルサイト類化合物を構成する元素を含む金属塩と、
25 アルカリ性溶液とを混合し、溶液のpH値を7 ~ 11に制御し、20 ~ 270℃の温度で内層のハイドロタルサイト類化合物を製造する工程(1)、

(2) 得られたハイドロタルサイト類化合物を含有するスラリーに、外層のフェライト類化合物を構成する元素を含む金属塩の酸性溶液と、アルカリ性溶液とを

添加し、溶液のpH値が7～11に制御し、40～250℃以下の温度で外層を形成し、前駆体を製造する工程(2)、並びに

(3) 前駆体を200℃～800℃の温度範囲において焼成する工程(3)、を

含む請求項1に記載の磁性ハイドロタルサイト類複合体の製造方法。

5

10. 内層のハイドロタルサイト類化合物を構成する2価金属イオン塩が、MgCl₂、CaCl₂、ZnCl₂およびFeCl₂からなる群より選ばれた少なくとも一種である請求項9に記載の製造方法。

10 11. 内層のハイドロタルサイト類化合物を構成する3価金属イオン塩が、AlCl₃である請求項9に記載の製造方法。

12. 内層のハイドロタルサイト類化合物を構成する陰イオン塩が、Na₂CO₃である請求項9に記載の製造方法。

15

13. 外層のフェライト類化合物を構成する元素を含む金属塩が、FeCl₃、MgCl₂、Ni(NO₃)₂およびZnCl₂からなる群より選ばれた少なくとも一種である請求項9に記載の製造方法。