



層状複水酸化物の再水和反応における Al K 端局所構造解析

東郷 政一, 飯田 桃子, 吉川 晃平, 中平 敦
(大阪府立大学)

1. 背景と研究目的

層状複水酸化物 (LDH) はホスト層として二価金属、三価金属カチオンの水酸化物シートが炭酸イオンや水分子などのゲスト層を介して層状構造をとる粘土鉱物である。一般的に知られる LDH は Mg^{2+} と Al^{3+} から成るが、様々な金属カチオンに置換可能であり材料選択の自由度が高い¹⁾。特に LDH を剥離することにより得られるナノシートは特異な物性を有すると期待されている。本研究では従来の LDH からナノシートを得る過程において再水和反応を用い、層間の拡大により剥離を試みた。再水和反応では元の複水酸化物を熱処理し複酸化物相を経て、再び複水酸化物相を得る。その際に浸漬する溶液に嵩高いアニオン分子を取り込ませることで層間の拡大を行うことができる²⁾。一方で、現在までホスト層であるナノシートの構造の変化について未だ解明されていない部分が多い。また、X 線吸収スペクトルからは多くの構造情報が得られ、特に軽元素における XANES には配位数や電子状態などの情報を多く含んでいる。本研究では再水和過程におけるホスト層の構造変化について軽元素である Al に着目し、Al K 端の XANES を測定することでその解明を試みた。

2. 実験内容

測定試料は標準試料として水酸化アルミニウム $Al(OH)_3$ 、実試料として尿素法により合成した高結晶性 Ni-Al 系 LDH と、Mg-Al 系 LDH の再水和により得た Mg、Al、Ni で構成される LDH の 3 種である。Al K 端 XANES 測定はあいちシンクロトロン光センター BL1N2 にて行った。測定は 5×10^{-7} Pa 以下の超高真空にて行った。蛍光収量法にて 1540 eV~1660 eV の XANES 測定を行い、2000eV にて XRF 測定も実施した。

3. 結果および考察

標準試料として $Al(OH)_3$ の Al K-edge XANES を測定する際、炭素と混ぜ導電性を付与した試料と単体の試料の二つの測定を試みた。このとき、導電性を付与した試料のピークトップがより大きく、付与していない試料では自己吸収が生じていた。測定試料である LDH については Al 濃度の希釈を行わなければ同様の自己吸収を起こすと考えられる。

図 1 に得られた結果の一部を示す。実試料である 3 条件の LDH では XANES において 1565 eV 付近に差異が見られ、 Al^{3+} の電子状態に変化が確認できた。実試料の組成において Al 濃度は一定であり構成する金属カチオン種が異なり、複水酸化物として存在するホスト層の構造に金属カチオンが影響を及ぼしていると示唆された。

今後、自己吸収をしないような状態の試料にて測定を試みることで、より詳細な情報が得られると期待できる。

4. 参考文献

- 1) 黒田一幸、佐々木高義監修“無機ナノシートの科学と応用”シーエムシー出版(2005)
- 2) Zhe-Ming Ni et al., Journal of Colloid and Interface Science, 316, 284-291(2007)

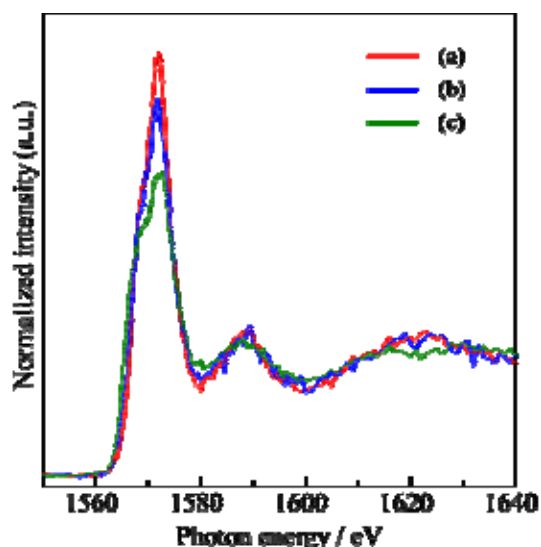


Fig.1 Normalized XANES spectra of LDH synthesized by hydrothermal methods.

- (a) High crystalline LDH
(b) 5min., (c) 24h. : rehydrated samples