



トポタクティック法により作製した NiFe-LDHs の原子価解析

簾 智仁

信州大学 先鋭材料研究所

キーワード：層状複水酸化物(LDHs)，イオン交換，Rietveld 解析

1. 背景と研究目的

層状複水酸化物(LDHs)は、一般式 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2][A^{n-}_{x/n} \cdot yH_2O]$ で表される層状無機化合物である。近年では、地下水や表層水に含まれ、環境や人体に影響を及ぼすアニオンの吸着材として注目されている。LDHs においては、フッ化物イオンに対する親和性は中程度であり、ほとんどの場合、 $CO_3^{2-} > HPO_4^{2-} > SO_4^{2-} > OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$ の序列となる⁽¹⁾。親和性の因子はクーロン相互作用が主であると予測できるが、フッ化物イオン吸着には立体相互作用のような物理的な効果を導入しなければならない。一般に、LDHs は共沈法にて 100°C 程度の比較的低温で合成されるため、得られる粒子の結晶性は乏しく、このような効果を取り入れることが難しい。それに対し、本研究では、酸化物塩結晶を前駆体として用いたトポタクティック合成手法によって Ni-Fe 組成からなる LDHs を得た。このように得た LDHs は高いフッ化物イオン親和性を示すことがわかった。当ラボでは本合成法を利用し NiCo 組成からなる LDHs の合成に成功している。このとき、前駆体中の Ni と Co イオンそれぞれの価数がトポタクティック反応が進行するのに従って原子化状態が変化する。NiCo 系では、三価から四価へ酸化され、続いて四価から三価および二価へ還元されることで最終的に LDHs となることが分かっている。特に、Ni の三価イオンや Co の二価イオンは弱いヤーンテラー効果を発現することが分かっている。そのため、最終的に得られる LDHs がどのような構造を持つかは、前駆体の原子化状態や結晶性、反応過程の原子化状態の変化によって決まることが考えられる。一方で、Ni と Fe のうち、Ni は XPS により原子化状態の解析が比較的容易であるが、Fe は XPS におけるサテライトピークの混在により解析が困難であることが知られている。そこで、今回はトポタクティック反応過程における Fe イオンの価数変化を XANES 解析により明らかにすることを目的とした。

2. 実験内容

前駆体の $NaNi_{0.7}Fe_{0.3}O_2$ 結晶をフラックス育成した。出発原料を乾式混合し、アルミナるつばに充填した後、マッフル炉にて 800°C で 10 時間加熱した。得られた粉末を酸化的加水分解法で処理し、その後、還元処理を 3 回繰り返すことで LDHs 粒子を得た。比較として、均一沈殿法でも同様の試料(COP)を作製した。得られたサンプルの XAFS スペクトルをあいちシンクロトロン光センターにて取得した。サンプルは窒化ホウ素粉末と任意の割合で混合しペレットを作製することで測定した。

3. 結果および考察

前駆体合成後、酸化的加水分解後、還元処理三回実施後の各サンプルについて XAFS 測定を実施した。7keV より高エネルギー側に存在する Fe K 端 XANES 領域の吸収端位置を確認した。XANES 領域のスペクトル形状はサンプル間で大きな変化はなかった。他のサンプルと吸収端位置を比較すると、前駆体のときには二～三価であったが、加水分解後には四価に、還元処理三回実施後には三価と変化していることが分かった。

4. 参考文献

- (1) 1. Miyata, S. Anion-exchange Properties of hydrotalcite-like Compounds. **1983**, 31 (4), 305–311.