



硝酸イオン高親和性をもつ NiCo-LDHs の構造解析

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。なかでも、硝酸イオンは発がん性を示すため、その効率的な除去が望まれている。LDHs においては、硝酸イオンに対する親和性は低く、ほとんどの場合、 $OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$ の序列となる(宮田, 1983 年)。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、硝酸イオンの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-Co 組成からなる LDHs を得た。前駆体結晶を高温融液を用いた結晶育成手法であるフラックス法によって作製することで LDHs の高結晶化を実現した。このように得た LDHs は高い硝酸イオン親和性を示すことがわかった。さらに、Ni/Co 比を系統的に減少させることで、さらに親和性が向上することが分かった。そこで、このときの LDHs の結晶構造の変化を放射光粉末 XRD パターンを用いた Rietveld 解析により明らかにした。

2. 実験内容

前駆体の $NaNi_{0.7}Co_{0.3}O_2$ 結晶をフラックス育成した。出発原料を乾式混合し、アルミナるつぼに充填した後、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 (co-precipitation) を作製した。各手法で得た LDHs 粒子の硝酸イオンに対する親和性を分配係数を用いて評価した。得られたサンプルの放射光粉末 XRD パターン ($E = 16.900 \text{ keV}$, $\lambda = 0.7337281 \text{ \AA}$) をあいちシンクロトロン光センターにて取得した。

3. 結果および考察

得られた XRD パターンの(003)回折線に着目すると、Ni/Co 比の増加につれて低角度側にシフトした。まず、Ni/Co 比=2.33 について Le Bail 法により空間群と指数付けをおこなった。空間群候補：R-3m, R-3, P3₁, P3 でフィッティングを行うと、 R_{wp} =6.059, 6.089, 6.111, 6.058 の精度を得た。さらに、Ni/Co 比の低下につれて格子定数(a および c)が増加することが分かった。これは、硝酸イオンの親和性の傾向と一致している。これは、Mg-Al 組成や Mg-Ga 組成からなる LDHs に対して傾向が反対となっており、トポタクティック法が格子定数の制御による硝酸イオン親和性の向上の観点から重要な手法となり得ることを示唆した。

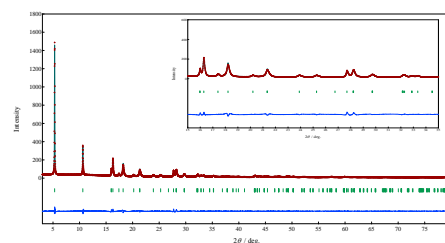


図1 Ni/Co 比=2.33 の LDHs に対する Le Bail 法解析の結果。

4. 参考文献

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