



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。前回あいちシンクロトロン光センターにて取得した PXRD パターンから、LDHs 骨格をなす水酸化物イオンの幾何学的配置が重要であることが示唆された。そこで、今回は比較サンプルとして、均一沈殿法により作製した 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

ヘキサメチレンテトラミンを用いた均一沈殿法によって NiCo 組成からなる LDHs を作製した。このとき、Ni と Co の組成は Co/(Ni+Co)にして 0.25~0.35 とした。得られたサンプルをリンデマンガラスキャピラリーに詰め、放射光粉末 X 線回折(S-PXRD)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 S-PXRD パターンの $2\theta=15\sim 20^\circ$ に着目すると、通常の LDHs においては見られないような回折線がスプリットしていることが確認できた。いずれにしても、各サンプルについて空間群決定と指数付けをおこなった。空間群候補 $R\bar{3}m$ でフィッティングを行うと、格子定数 $a=3.09019$, $b=23.9781$, $\alpha=90.0$, $\gamma=120.0$, $R_{wp} = 6.078$, $R_p = 3.901$, $RR = 18.248$, $Re = 7.909$, $S = 0.76$ の精度を得た。重要な点としては、先述したスプリットした回折線は Co イオンが LDHs 骨格を構成する正八面体中心ではなく、層間空間のある位置に配置されていることを仮定したときに、上記の比較的良好な解析結果を得たことである。このような原子配置の異常性はトポタクティック法で作製した LDHs においては確認できていない。以上より、本結果は、合成法の違いによって同じ組成をもつ物質であっても局所的な構造が異なることが起こりうることを示す典型的な例として重要な結果であると考えられる。

4. 参考文献

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