



局所～長距離構造制御に立脚した イオン交換吸着における親和性の起源解明

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

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。古くからアニオンの吸着材として注目されている。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(宮田, 1983 年)⁽¹⁾。この序列を眺めると、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、例えば、硝酸イオンのような電荷密度の極めて小さいイオン種を吸着するためには、ファンデルワールス力や水素結合、立体相互作用のような比較的短距離的で弱い相互作用を積極的に導入しなければならない。

一方、材料合成の観点では、このような相互作用を制御することは、ある程度決まった結晶構造における原子の種類や配置を制御することに他ならない。LDHs の場合、金属水酸化物層が基本骨格であり、金属イオンを中心として水酸化物イオンが配位した正八面体が互いに稜共有することで層を形成している。金属イオンは二価および三価の異なるイオン種からなることが多い。また、水酸化物層の表面は水酸基で形成されている。つまり、水酸化物層を構成する原子間の結合距離や金属イオンの二価/三価の比、原子配置の秩序・無秩序を含めた組み合わせ、水酸化物イオンの極性や同型置換、結晶性といった因子が合成の立場からの制御因子となってくる。

LDHs の主骨格をなす金属水酸化物層の面内の原子配置について考えると、特に、三価のイオン種は、イオン交換サイトの位置と等価であるため、その配置の制御は重要である。そこで、本研究では、種々の条件で作製した LDHs の三価のイオン種の配置を解析すべく、Fe の K 吸収端の X 線吸収微細構造(XAFS)スペクトルの取得を実施した。

2. 実験内容

溶液沈殿法を発展させ、共存するアニオンや配位子を添加し、二種の金属イオンの沈殿速度を変えることで LDHs を得た。得られた LDHs 試料を窒化ホウ素粉末と任意の割合で混合し、測定用のペレットを作製することで測定した。作製したペレットを用いて Fe の K 吸収端の XAFS スペクトルをあいちシンクロトロン光センターのビームライン BL5S1 にて取得した(代行測定)。

3. 結果および考察

EXAFS スペクトルを解析し、Fe 原子について動径分布関数を求めた結果、添加するアニオンや配位子の条件に応じて、第一隣接原子である酸素および第二隣接原子である Mg と Fe が変化したことを確認した。具体的には、二種の金属イオンの沈殿速度の差を小さくして作製した LDHs では、Fe 原子の周りにより多くの Fe が存在しており、その反対に、沈殿速度の差を大きくすると、Fe 原子の周りには Mg がより多く存在することが分かった。

4. 参考文献

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