



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、 $CO_3^{2-} > HPO_4^{2-} > SO_4^{2-} > OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > \Gamma^-$ 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陵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。我々が確立したトポタクティック法によるLDHsの合成においては、トポタクティック経路で変換される前の前駆体化合物が原子配置のカギとなる。そこで、前駆体化合物の原子配置がトポタクティック変換に伴いどのように変化するかを理解すべく、NiおよびCo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

前駆体化合物であるNiとCoからなる層状酸化物を作製した。出発原料を乾式混合し、アルミナるつぽに充填した後、ドライルームに設置したマッフル炉にて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。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、酸化的加水分解後の各サンプルについてXAFS測定を実施した。7.7 keVおよび8.3 keVより高エネルギー側に存在するCoおよびNiのK端のXAFSスペクトルを取得し、EXAFS振動をArtemisにより解析することで動径分布関数(RDF)を取得した。結果、前駆体の加水分解に伴ってNiとCoと第一隣接位置の酸素イオン（水酸化物イオン）との原子間距離はほとんど変化しなかったのに対して、Coの第二隣接位置の金属原子(Ni)のみ原子間距離が大きく減少した。これは、NiとCoの酸素との共有結合性（特に d_{22} 軌道）の違いを反映していると考えられ、原子配置に関する重要な知見が得られた。

4. 参考文献

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