



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，原子配列

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。そこで、本研究では、申請者が独自開発したトポケミカル反応により LDHs を作製することで、通常沈殿法で作製される LDHs とは異なる原子配列を実現することを期待した。今回は、Ni と Co からなる前駆体および最終的に得られた LDHs について、両元素の 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。特に、前回測定に対してより大きな Co/Ni 比をもつ LDHs について調査した。

2. 実験内容

Co/Ni 比の異なる組成の層状酸化物前駆体をドライルームで作製し、酸化還元処理を繰り返すことでトポケミカル反応により 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した。特に、前駆体は大気中の水分に対する反応性が高いため、アルミパウチに X 線透過用のカプトンテープで保護した窓を設け、真空封止した。作製したペレットを用いて Ni および Co の K 吸収端の XAFS スペクトルをビームライン BL5S1 にて取得した(測定代行)。

3. 結果および考察

トポケミカル反応に伴う前駆体から LDHs を得るまでの価数変化は前回の低 Co/Ni 比と同様の傾向であった。次に、前駆体中の Ni および Co 原子周りの動径分布関数(フーリエ変換の k 範囲: $3.0 \sim 14.0 \text{ \AA}^{-1}$)から、Co/Ni 比の増加に伴い第二隣接原子位置のピーク強度が大きく上昇し、より長距離側に原子位置がシフトしたことを確認した(下図)。さらに、 6.0 \AA 以上の長距離においても極めて強いピークが確認できたことから、高い Co/Ni 比では面内でより対称性の高い原子配置をもつことを示唆した。一方で、LDH まで変換し、Ni と Co の動径分布関数を比較すると Ni に対して、Co 周りの第二隣接原子に関するピーク

ク強度が低下した。前駆体中では、Ni と Co は共に三価をとり、LDHs 中では Ni は二価を、Co は三価をとる。このことから、得られた LDHs は、面内で Co 同士が隣り合って配列する (Co を中心とし水酸化物イオンを配位子とする正八面体が陵共有した) 局所構造を形成している可能性を示唆した。このような隣接配置を一般にクラスターと呼ぶが、LDHs についてクラスター形成が報告された例は、Mg-Al 組成の特異的な組成において数%含まれるといったもののみである^(1,2)。今後、X 線構造解析を通して、クラスターリングについて調査を進めていく。

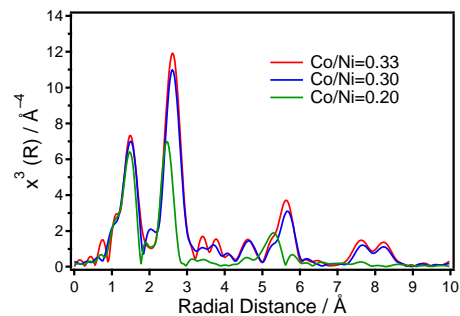


図. 種々の Co/Ni 比からなる LDHs の Ni 周りの動径分布関数(RDF)

4. 参考文献

1. Miyata, S. Anion-exchange Properties of hydroxalite-like Compounds. *Clays Clay Miner.*, **1983**, 31 (4), 305–311.
2. C.P.Gray et al., Mg/Al Ordering in Layered Double Hydroxides Revealed by Multinuclear NMR Spectroscopy, *Science*, **2008**, 321 (5885), 113–117.
3. S.Cadars et al., Identification and Quantification of Defects in the Cation Ordering in Mg/Al Layered Double Hydroxides, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 2821–2831