



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、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。具体的には、従来LDHsの取りうる化学組成の限界値($M^{3+}/M^{2+}=0.25$)を大きく上回る“異常組成”をもつLDHsを合成できたのでその局所構造について調査した。

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

LDHs中のCo原子周りの動径分布関数(フーリエ変換の k 範囲: $2.9 \sim 13.8 \text{ \AA}^{-1}$)から、Co周りの第二隣接原子位置のピークは、Co/Ni比の増加に伴ってその強度が大きく低下した(右図)。特

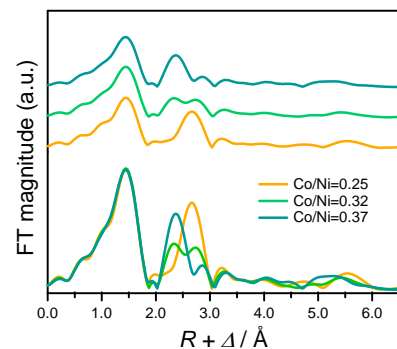


図. トポケミカル法により作製したLDHsのCo周りの動径分布関数(RDF)

に、 $\text{Co/Ni} > 0.32$ において、同ピークが明らかに二つに分離し、組成の増加に伴いより短い動径位置に存在するピークの強度が相対的に増加した。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隣共有した) クラスターリング構造を、結晶内全体に渡って形成している可能性を示唆した。今後、X 線構造解析を通して、このクラスターリングについて調査を進めていく。

4. 参考文献

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