



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、積層不整

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。

我々は、これまでにトポタクティック法や混合アニオンの概念を導入することで、水酸化物層を構成する金属イオン-水酸化物イオン間の結合距離や層-層間水間の水素結合の強さを制御し、イオン交換吸着の吸着容量の大幅な増加や選択性の制御を実現している。しかし、面内の原子配置については着目されていない。特に、三価のイオン種の配置については、イオン交換サイトの位置と等価であるため、そ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 の結晶構造を解析すべく、放射光粉末 XRD(S-XRPD)パターンの取得を実施した。

2. 実験内容

沈殿法によって種々の組成からなる LDHs を作製した。得られた LDHs を NaCl の酸性水溶液に一晚浸漬することで層間内のイオン種をすべて塩化物イオンに置換した。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、S-XRPD パターン(波長: 1 Å)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

我々は、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て LDHs を得る手法を開発している。添加条件に応じて積層不整度が変化することを、S-XRPD パターンの特定の回折線形状の対称性が変化したことから確認できた。具体的には、二種の金属イオンの沈殿速度の差をつけて LDHs を作製すると、得られた試料の S-PXRD パターンの $2\theta=20\sim 30^\circ$ 範囲の複数の回折線において形状の非対称性が高くなっていることから、大きな積層不整をもつことが分かった。一方で、沈殿速度の差を小さくすると、より積層不整度の小さい試料が得られた。

4. 参考文献

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