



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。

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。特に、LDHsを構成する M^{2+}/M^{3+} 比の変化に伴い、理論値に対する吸着容量の最大値が大きく変化することが分かっている。吸着容量に対する結晶構造の変化の観点から解明すべく、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の酸性水溶液に一晩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(Energy: 1Å)を、あいちシンクロトロン光センターのビームラインBL5S2にて取得した(代行測定)。

3. 結果および考察

これまでの結果から、LDHsの硝酸イオン(~8.0mM)に対する吸着等温線の結果から、 M^{2+}/M^{3+} 比の変化に応じて吸着容量が変化することが分かっている。今回の測定では、すべての M^{2+}/M^{3+} 比サンプルにおいて、吸着前においては、S-XRPDパターンの回折強度が非常に高いのに対し、吸着反応が進行し、吸着量が中程度であるときには同強度が低下し、最大値となるときに、再度、同強度が最も強くなる傾向を示すことを確認できた。イオン交換においては、固体内のイオンと溶液中のイオンとが交換するため、常に二種類のイオンが固体内に存在することになる。以上より、吸着反応前後での安定性の変化(主にエンタルピー変化)が結晶としての結晶性と相関することが示唆された。

4. 参考文献

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