



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、硫酸イオンを含む水中からフッ化物イオンを選択的に除去するためには、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。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中に含まれる複数の原子の配置を制御することに他ならない。LDHsは金属水酸化物層を基本骨格とし、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隣接共有することで層を形成している。多くの場合、金属イオンは二価および三価の異なる元素からなり、三価の金属イオンが陰イオンの吸着サイトを提供する。つまり、水酸化物層を構成する二価/三価の金属イオン組成比やその配列が陰イオンの相互作用を決める。

イオン半径の大きな硫酸イオンに対して、反対にイオン半径の小さいフッ化物イオンを選択的に吸着するには、硫酸イオン間に立体障害を生じるような金属イオンの原子配列が実現できれば良い。つまり、三価の金属イオンが互いに隣り合うようなドメインを基本層内に構築できれば良い。その最も単純な方法は三価の金属イオン組成比を増加することであろう。我々はこれまでに、LDHsと母構造が類似した層状酸化物塩($Na[M_{1-x}M_2_x]O_2$)に対して、酸化・還元処理を施すことで、トポケミカルにLDHsを得ることに成功しており、本手法ではより高い含有率 x をもつ LDHs を得ることができる。本測定では、トポケミカル反応過程における Ni と Fe イオンの価数変化を、Ni および Fe K 吸収端の X 線吸収端近傍構造(XANES)スペクトルから計測した。

2. 実験内容

$Na[Ni_{0.4}Fe_{0.6}]O_2$ (NFNO)を固相法により作製し、酸化処理(NFNO-OHR)と還元処理(NFNO-RED)と塩化物イオン交換を施すことでトポケミカル反応により Ni/Fe LDHs (NFNO-Cl)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。作製したペレットを用いて Fe および Ni 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。

3. 結果および考察

参照試料と比較することで、Fe イオンはトポケミカル反応過程において三価の価数を維持することが分かった(右図)。一方で、Ni イオンは還元過程において 3 価から 2 価へと変化することが分かった。

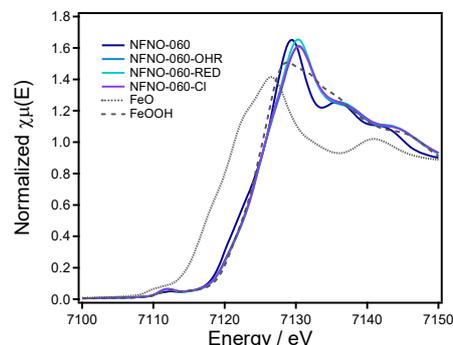


図. 各種反応過程における NFNO の XANES スペクトル(FeO と FeOOH は参照試料)

4. 参考文献

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