



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、親和性の低い硝酸イオンを水中から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稜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。

LDHs の硝酸イオンに対する分離性能を、様々な構成元素及び組成比について調査した結果、 x の低下に伴って吸着容量が上昇することがわかった。しかし、 $x < 0.20$ 以下では吸着容量は低下する。これは、低い x において結晶性が低下することが低い要因の一つであると考えられる。 x が減少すると、ホスト層の電荷補償によって層間に含まれる陰イオンの数が減少する。それにより、ホスト層とゲスト層の交互積層構造を維持することが難しくなることで、結晶性の低下を引き起こすことが予想される。そこで本研究は、LDHs の合成時に層間陰イオンとして取り込まれるイオン種の選択が結晶性に与える影響に着目し、本測定では、Mg と Fe からなる LDHs について、Fe 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その動径分布関数を得た。

2. 実験内容

本研究では $x [= Fe/(Ni+Fe)] = 0.20$ の Mg/Fe LDHs を沈殿法により作製した。沈殿反応時に添加する陰イオン種を塩化物イオン、硝酸イオン、炭酸イオンとした。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 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

得られた EXAFS スペクトルをフーリエ変換することで Fe 原子に対する動径分布関数(フーリエ変換の k 範囲: $2.8 \sim 12.1 \text{ \AA}^{-1}$)を得た。結果、塩化物イオンを添加した場合に Fe 原子の第二隣接陰に存在する金属イオン(Mg もしくは Fe)のピーク強度が大きくなったことから、より面内の二種の原子配列の対称性が向上していることが明らかになった(図 1)。

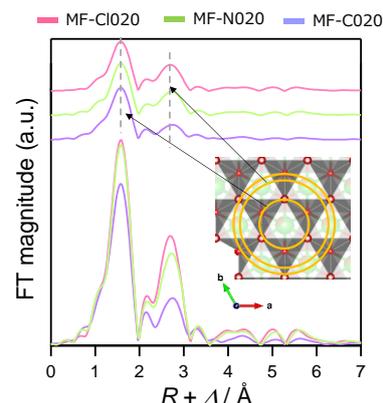


図 1. Mg/Fe LDHs の Fe 原子に対する動径分布関数(赤：塩化物イオン、緑：硝酸イオン、紫：炭酸イオン)

参考文献

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