



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、水溶液中から硝酸イオンのような電荷密度および求核性の低いイオン種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は、ホスト層の電荷密度が低くなるほど、硝酸イオンをよく吸着することが分かっているが、その指導原理は長年に渡って未解明であった。それに対し、我々は吸着反応に伴う重量および層間相互作用の変化をその場分析可能である水晶振動子マイクロバランス(QCM-D)法を用いることで、電荷密度と吸着機構との関係性を明らかにしている。結果、低い層電荷密度をもつ場合、層電荷密度が高い場合にみられた低吸着量域での水素結合による構造の安定化機構が見られなかった。これより、低吸着量域から高吸着量域に達する中間状態に存在する安定構造を制御することが、硝酸イオンの吸着量増加の鍵であることが明らかになった。吸着反応は水中での反応である。そこで今回の測定では、硝酸イオンの吸着量の異なるLDHsの粉末サンプルが含水した状態での結晶構造を調査するために、スラリーサンプルを用いた放射光粉末XRD(SPXR)D)パターンの取得を目的とした。

2. 実験内容

沈殿法によりMg/Al LDHs [Al/(Mg + Al) = 0.28]を作製した。得られたサンプルを超純水中に分散させ、毛管現象によりリンデマンガラスキャピラリー(ϕ 0.4 mm)に導入し、S-XRPDパターン(波長: 0.7 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。

3. 結果および考察

含水環境ではLDHs由来の反射と水のアモルファスパターン、キャピラリー由来のバックグラウンドが重なったSPXR D)パターンが得られた。また、LDHsの層間距離に相当する003反射の面間隔は、吸着量の増加に従って一旦低下し、その後上昇した。このようにLDHsは従来の層状化合物におけるインターカレーション反応では見られない連続的な構造変化を発現することが明らかとなった。

4. 参考文献

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

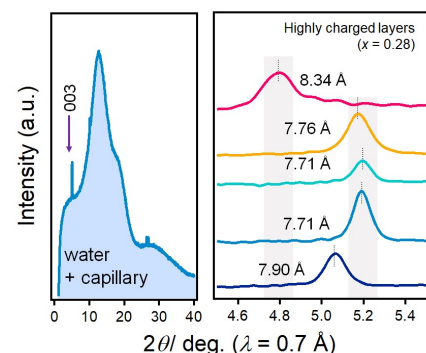


図. Mg/Al LDHs [Al/(Mg + Al) = 0.28]のSPXR D)パターン(青線から赤線:吸着量の低いものから高いもの)