



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、フッ化物イオンを硫酸イオンを含む水溶液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。

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。その最も簡単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。しかし、一般的な LDHs の合成法である沈殿法では、三価の金属イオンの組成比が高くなるほど、ホスト層の三価金属イオン同士の静電反発により LDHs 相が構造が不安定になるため、 $x = 0.33$ 以上の組成の LDHs を得ることは困難であった。我々はこれまでに、LDHs と母構造が類似した層状酸化塩($Na[M_{1-x}M_2x]O_2$)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いる。本手法で LDHs の前駆体として用いる層状酸化塩は、同じ価数をもつ二種類以上の金属イオンを酸化層中に含む。そのため、従来の LDHs の生成過程で生じる特定の金属イオン同士の静電反発を抑制し、より高い含有率 x をもつ LDHs を得ることが期待できる。今回は、Ni と Fe を含み、高い Fe 組成をもつ LDHs(Ni/Fe LDHs)を作製し、放射光粉末 XRD(SPXR)パターンを取得し、Rietveld 解析を行った。

2. 実験内容

トポケミカル反応により過剰に Fe 原子を含む Ni/Fe LDHs [Fe/(Ni + Fe) = 0.60]を作製した。得られたサンプルをリンデマンガラスキャピラリー(ϕ 0.4 mm)に詰め、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

得られた Ni/Fe LDHs は空間群 $R\bar{3}m$ で指数付けできた。RIETAN-FP プログラムを用いて Rietveld 解析を実施したところ、右図のように結晶構造を精密化できた($R_{wp} = 5.768$, $R_p = 3.968$, $R_R = 14.374$, $R_e = 10.262$, $S = 0.5621$, $R_B = 2.328$, $R_F = 1.718$)。結果、層間の塩素や酸素(水分子)の配置が層間の中心位置から大きくずれていることが分かった。今後、この配置の異常性をもつ吸着性能との関係性について検討を進める。

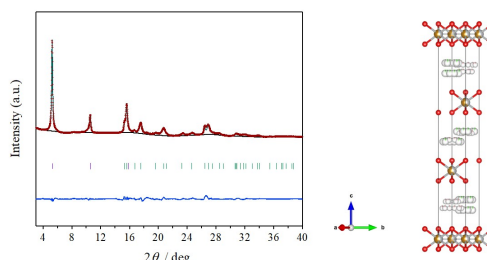


図. トポケミカル法で作製した Ni/Fe LDHs [Fe/(Ni + Fe) = 0.60] の Rietveld 解析結果：結晶構造中の元素(茶：Fe，灰：Ni，赤：O，緑：Cl)

4. 参考文献

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