



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，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、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、ホスト層面内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、面外の電荷配置との関係に着目した例はなかった。それに対し、我々は積層様式の異なる LDHs を作り分けることで、積層不整が硝酸イオン親和性が向上することを明らかにしている。しかし、ラボで使用する X 線回折(XRD)装置では、積層不整の影響が明確に現れる $2\theta = 15\sim 25^\circ$ の反射について十分な強度を得ることができない。そこで今回の測定では、積層不整の異なる LDHs の放射光粉末 XRD(SPXRD) パターンの取得を目的とした。

2. 実験内容

沈殿法により積層不整を含む LDHs (Mg/Al; $x = 0.25$) と含まない LDHs (Zn/Al; $x = 0.25$) を作製した。得られたサンプルを NaCl 水溶液に浸漬することで層間イオン種を塩化物イオンに置換し、 $60^\circ C$ で乾燥した後、リンデマンガラスキャピラリー(ϕ 0.4 mm)に導入した。SXRPD 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 BL5S2 にて取得した。

3. 結果および考察

取得した SXRD パターンを図 1 に示す。積層不整をもつ LDHs(上)は $2\theta = 15\sim 25^\circ$ に現れる反射がブロード且つ非対称であるのに対し、積層不整をもたない LDHs(下)は幅の小さく対称な反射が確認された。また、LDHs の層間距離に相当する 003 反射の d 値は、積層不整が含まれることで 7.73 \AA から 8.01 \AA へと増加したことから、LDHs の金属水酸化物層と層間に含まれる陰イオンと水分子との相互作用が積層様式に応じて大きく変化することを示唆している。今後、積層不整の定量的な評価を進める予定である。

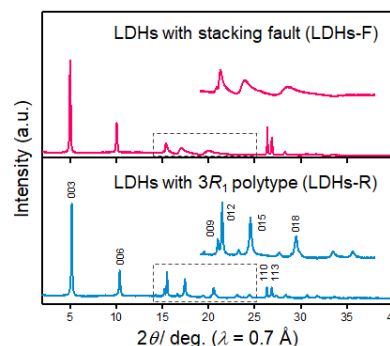


図 1. 積層不整を含む LDHs (Mg/Al; $x = 0.25$) と含まない LDHs (Zn/Al; $x = 0.25$) の放射光 X 線回折パターン

4. 参考文献

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