実験番号：2024D5040（2 時間）

BL11S2

1 段階合成層状複水酸化物の局所構造解析

林 文隆
信州大学　工学部物質化学科

キーワード：層状複水酸化物，インターカレーション，層状化合物，イオン交換

1. 測定実施日

2024 年 2 月 20 日　BL11S2（2 時間）

2. 概要

層状複水酸化物（LDH：$[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_2][Cl^-]_x \cdot nH_2O$）は，正に帯電したホスト層と，その層間に陰イオンおよび水分子が挿入された構造をもち，イオン交換による陰イオン吸着剤として働く。LDH は水中に溶解する種々の有害陰イオンを効率良く吸着する。LDH の合成法として，共沈法やトポタクティック法などが知られている。それぞれの合成法に利点もあるが，金属イオンの溶解度差や反応速度の違いによって組成が理想比からずれることや，原料や前駆体の調製が必要で工程がやや煩雑になる等の欠点もある。最近，私たちは焼成した前駆体酸化物結晶を酸処理すると，一段階で LDH を合成可能なことを見出した。本研究では，一段階合成した LDH の局所構造を XAFS 測定により評価した。

3. 背景と研究目的

世界のさまざまな水源において，各種イオンによる水質汚染が重要な課題となっている。特に，開発途上国などの BOP 地域では，フッ化物イオンや硝酸・亜硝酸イオンなどの陰イオン汚染が各種健康被害を引き起こしている。そのため，水中に溶解する有害陰イオンを簡便に除去する技術が求められている。LDH は，正に帯電した金属水酸化物層（ホスト層）と，陰イオンおよび水からなるゲスト層が交互に積層した結晶構造をもつため，陰イオン交換体（吸着剤）として働く。今回 2 種類の LDH 材料，Mg-Fe LDH（MFL）および Zn-Al LDH（ZAL）を合成し，Fe K 端および Zn K 端 XAFS 測定により評価した。MFL および ZAL の化学組成は，$[Mg_{0.74}Fe_{0.26}(OH)_2]\cdot(Cl^-)_{0.26}\cdot 0.63H_2O$ および $[Zn_{0.33}Al_{0.67}(OH)_2]\cdot(Cl^-)_{0.67}\cdot 0.50H_2O$ である。

4. 実験内容

化学量論をあわせた前駆体酸化物を所定温度で焼成し，塩酸に浸漬して一段階法により MFL および ZAL を作製した。合成した LDH 結晶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 端および Zn K 端の XAFS スペクトルをビームライン BL11S2 にて取得した(測定代行)。

5. 結果および考察

Fig. 1 に MFL の Fe K 端 EXAFS 関数とフーリエ変換動径分布関数を示す。動径分布関数から，O 配位と Fe-M（金属）配位に対応する 2 つの主要なシグナル（1.6 Å および 2.8 Å）が確認された。2.8 Å 付近のシグナルは第二近接の Fe 核種に関係し，このピークが既往のスペクトルと比較して弱くなっていることは Fe(III)種の秩序性の存在を示唆している。Fig. 2 に，ZAL の Zn K 端 EXAFS 関数とフーリエ変換動径分布関数を示す。1.6 Å のシグナルは，第一配位圏の Zn–O に帰属され，2.72 Å のシグナルは第二配位圏の Zn，Al 配位に帰属できる。フィッティング精度が低い部分もあるが，こちらの結果からも，Zn 種の秩序性の可能性を示している。

6. 今後の課題

LDH の合成条件を最適化するとともに，スペクトルを解析して金属-O 結合の長さや配位数を見積もり，従来の LDH 合成法と比較して，利点や欠点を明らかにする。

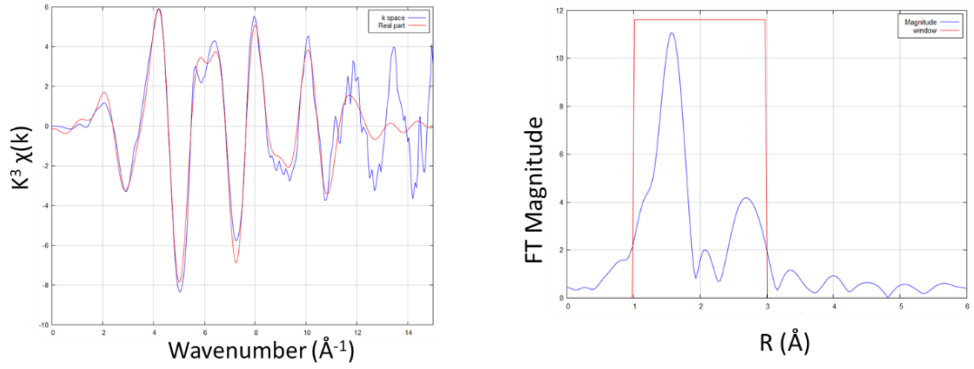

Fig. 1 MFL の(左) Fe K 端 EXAFS 関数および(右) FT 変換動径分布関数

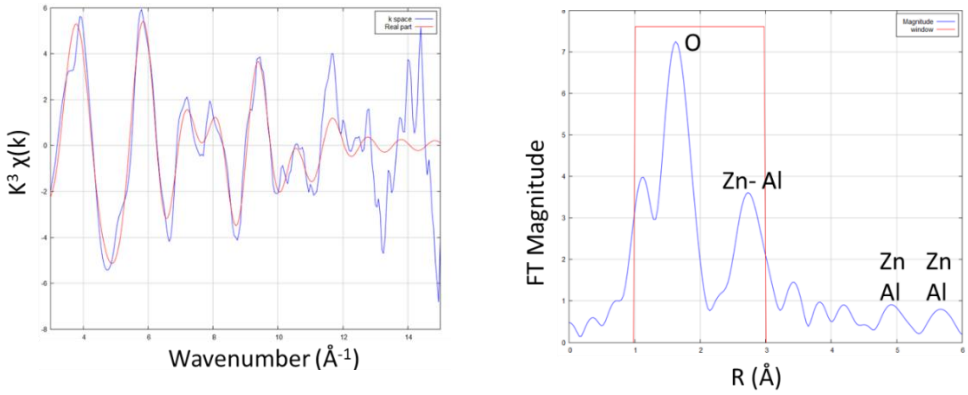

Fig. 2 ZAL の(左) Zn K 端 EXAFS 関数および(右) FT 変換動径分布関数