



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、硝酸イオンのような電荷密度の極めて小さいイオン種を吸着するためには、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。

一方、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における原子の種類や配置を制御することに他ならない。LDHs の場合、金属水酸化物層が基本骨格であり、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陵共有することで層を形成している。金属イオンは二価および三価の異なるイオン種からなることが多い。また、水酸化物層の表面は水酸基で形成されている。つまり、水酸化物層を構成する原子間の結合距離や金属イオンの二価/三価の比、原子配置の秩序・無秩序を含めた組み合わせ、水酸化物イオンの極性や同型置換、結晶性といった因子が合成の立場からの制御因子となってくる。

LDHs の主骨格をなす金属水酸化物層の面内の原子配置について考えると、特に、三価のイオン種は、イオン交換サイトの位置と等価であるため、その配置の制御は重要である。そこで、本研究では、申請者が独自開発したトポケミカル反応により LDHs を作製することで、通常沈殿法で作製される LDHs とは異なる原子配列を実現することを期待した。構造を推定するに当たり、予めクラスター展開法を用いた DFT 計算により、LDHs の前駆体の面内配列構造の候補を導いてある。今回は、Ni と Co からなる前駆体について、放射光粉末 XRD(S-XRPD)パターンを取得し、上記計算結果と照らし合わせることで、原子配列を推定した。

2. 実験内容

トポケミカル反応により LDHs を作製した。得られた LDHs を NaCl の酸性水溶液に一晩浸漬することで層間内のイオン種をすべて塩化物イオンに置換した。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: 1.0 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(測定代行)。

3. 結果および考察

予め DFT 計算で導いた配列は、Co イオンが隣り合ったクラスターをもつ構造二種類と Co イオンが面内で均一かつ対称性高く分散した構造二種類を候補とした。Co/(Ni+Co)比が 0.25 となるように作製した前駆体の XRD パターンから、原子配列はクラスター型の一つであることが示唆された(右図)。

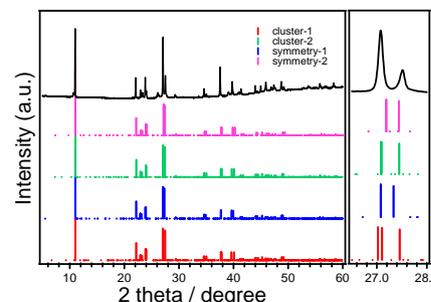


図. トポケミカル法で作製した LDHs の S-XRPD パターンとシュミレーションにより求めた各種原子配列をもつ LDHs の XRD パターン

4. 参考文献

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