



層状複水酸化物の選択イオン交換特性の起源解明

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，トポタクティック変換，面内原子配列

1. 測定実施日

2023年11月28日 BL5S1 (1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。その吸着相互作用は、静電引力が支配的であり、高電荷陰イオンほど選択的に吸着される。最近、私たちは特定の面内原子配列をもつ LDH が効率よくフッ化物や(亜)リン酸イオンを吸着することを見出した。本研究では、アニオン交換により LDH の局所構造が変化するかどうか、XAFS 測定により評価した。

3. 背景と研究目的

アフリカ諸国では、地下水に有害なフッ化物イオン F が溶けているため、古くから健康被害に悩まされている。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。これまで多様な組成の LDH が合成され、陰イオン交換(吸着)特性が調べられてきた。最近、トポタクティック法により合成した Ni-Fe-LDH はユニークなアニオン交換特性をしめすことを見出した。今回、P のオキソアニオンを吸着した Ni-Fe-LDH の局所構造変化を Ni および Fe K 端 XAFS 測定により評価した。

4. 実験内容

既往の報告に従い、トポケミカル法により Ni-Fe-LDH を作製した。鉄イオン含有率 $[x = Fe^{3+}/(Ni^{2+}+Fe^{3+})]$ が 0.30 の試料を用いた (NFL-030)。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 Ni, Fe K 吸収端の XAFS スペクトルをビームライン BL5S1 にて取得した(測定代行)。

5. 結果および考察

Fig. 1 に $H_2PO_3^-$ 吸着前後の NFL-030 の Ni および Fe K 端 XAFS スペクトルを示す。また、Ni あるいは Fe foil のスペクトルを参照試料として示す。 $H_2PO_3^-$ 吸着した前後で Ni および Fe K 端の XAFS スペクトルはほとんど変化していないことがわかる。Fig. 2 に、吸着前後の NFL-030 の Ni および Fe K 端スペクトルの FT 変換動径分布関数を示す。どちらのスペクトルでも、 1.6 \AA にみられるピークは、Ni-O あるいは Fe-O に起因する第一近接の酸素に由来する。また、 $2.8-3.0 \text{ \AA}$ にみられるピークは、Ni-O-Ni/Fe あるいは Fe-O-Ni/F に起因する第二近接の金属種に由来するピークである。以上の結果から、吸着前後で局所構造は変化していないことがわかる。

6. 今後の課題

今後層間内の $H_2PO_3^-/HPO_3^{2-}$ の配向性や水分子の状態を解明しながら、選択吸着特性を理解する。

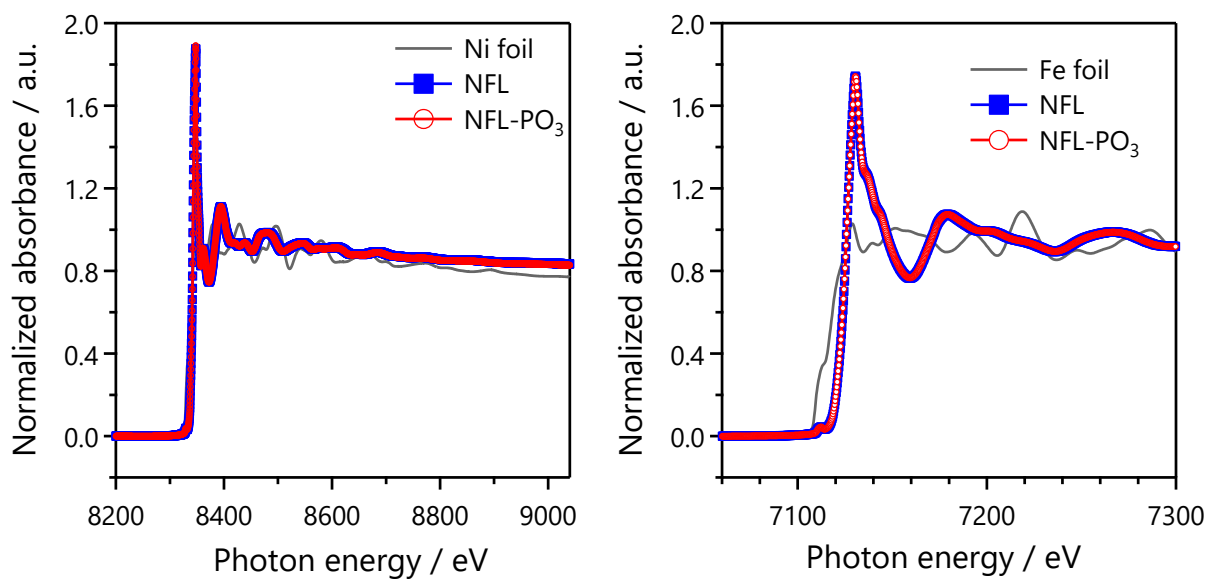


Fig. 1 H₂PO₃吸着前後のNFL-030の(左)Niおよび(右)Fe K端XAFSスペクトル

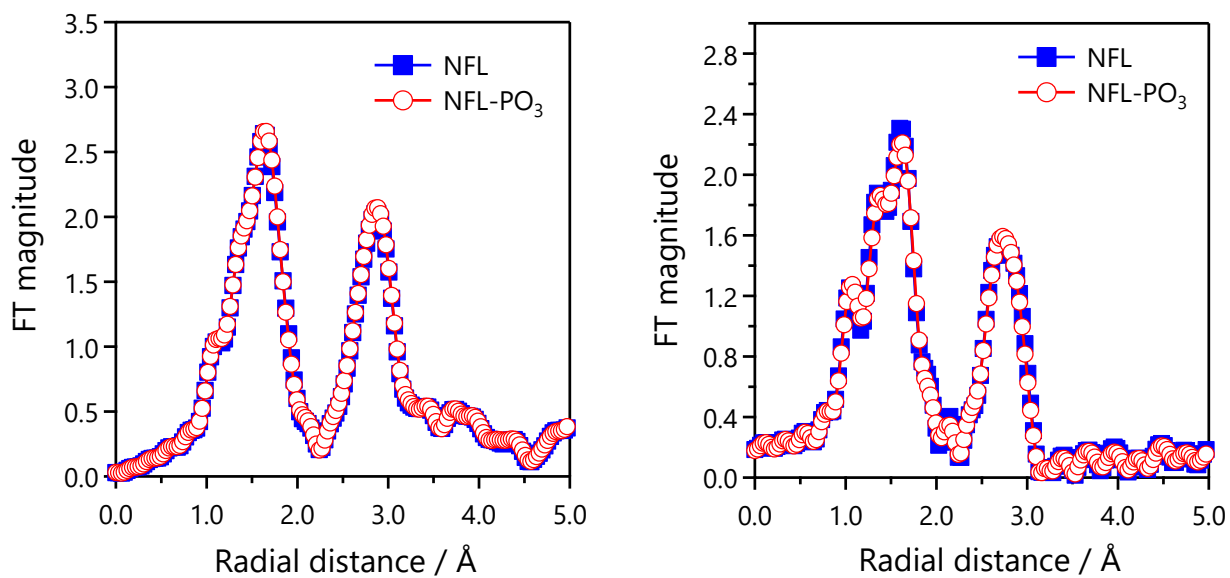


Fig. 2 H₂PO₃吸着前後のNFL-030の(左)Niおよび(右)Fe K端XAFSスペクトルのFT変換動径分布関数