

含フッ素アニオンを有する二次元層状水酸化銅の合成と物性

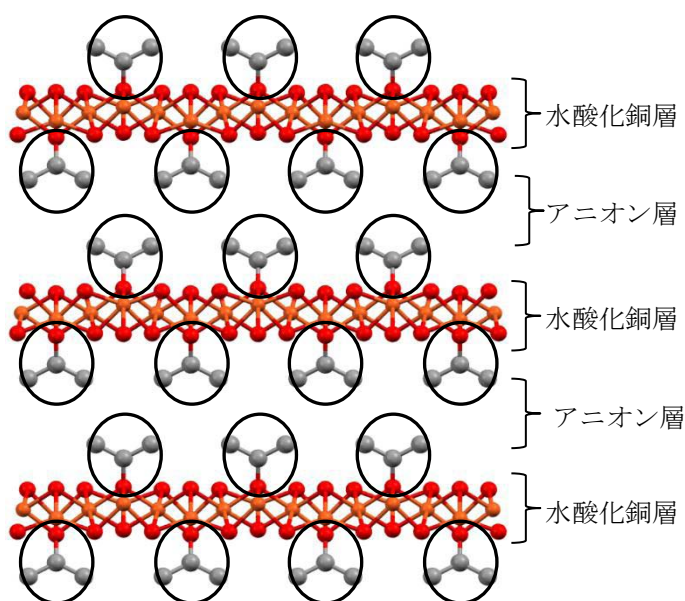
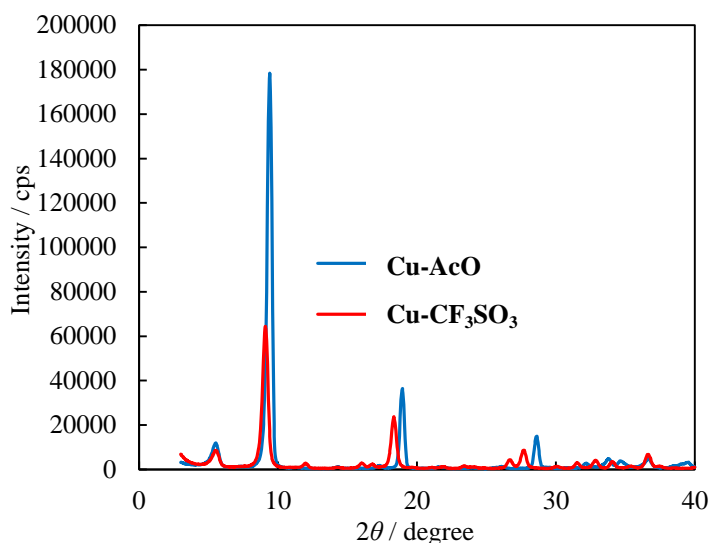
(北大院環境科学¹, 北大電子研², JST さきがけ³)武藤雄一¹, 野呂真一郎^{1,2,3}, 久保和也^{1,2}, 中村貴義^{1,2}

Synthesis and Properties of Two-Dimensional Layered Copper Hydroxides with Fluorinated Anions

(Graduate School of Environmental Science, Hokkaido Univ.¹; Research Institute for Electronic Science, Hokkaido Univ.²; PRESTO, JST³) Yuichi Muto¹, Shin-ichiro Noro^{1,2,3}, Kazuya Kubo^{1,2}, Takayoshi Nakamura^{1,2}

【緒言】 $[\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{X}]_n$ (X = アニオン)の組成をもつ二次元層状水酸化銅は、図 1 のように磁性を担う水酸化銅層と置換可能なアニオン X が存在する層とが交互に積層した層状化合物である。この化合物はアニオンの種類に依存した磁気特性を示すことから、これまで磁性に関する研究が数多く行われてきた^[1]。一方で、磁性以外の他の物性を付与した例は非常に限られている。本研究では、この層状化合物に構造変化を伴うガス吸着特性(ゲート吸着特性)を付与するために、 X として分子間相互作用を弱める効果をもつ含フッ素トリフレートアニオン CF_3SO_3^- を含む二次元層状水酸化銅を新規に合成し、その構造と吸着特性について検討を行ったので報告する。

【実験方法】原料である $[\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{AcO}) \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ (**Cu-AcO**) は過去の文献に従って合成した^[2]。**Cu-AcO** 0.8 mmol を蒸留水 100 mL に懸濁させた後 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Na}$ 50 mmol を加え、攪拌しながら 4 h 反応を行った。得られた固体を濾過・洗浄した後、2 h 真空乾燥を行いアニオン置換体 **Cu-CF₃SO₃** を得た。構造は粉末 X 線回折測定、IR で確認した。CO₂ 吸着測定は 195K で行った。

Fig. 1 二次元層状水酸化銅 $[\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{AcO})]_n$ の結晶構造Fig. 2 **Cu-AcO** と **Cu-CF₃SO₃** の XRD パターン

Cu-CF₃SO₃ を得た。構造は粉末 X 線回折測定、IR で確認

【結果と考察】アニオン置換反応の進行は IR スペクトル測定から確認した。**Cu-AcO** は 1557 cm^{-1} と 1412 cm^{-1} に AcO^- アニオン由来の CO_2 逆対称伸縮と対称伸縮吸収を示した。**Cu-CF₃SO₃** では 1288 cm^{-1} と 1186 cm^{-1} に CF_3SO_3^- アニオンが Cu^{2+} カチオンに配位したことにより分裂したと考えられる SO_3 逆対称伸縮、 1027 cm^{-1} に SO_3 対称伸縮吸収が観察され、 AcO^- から CF_3SO_3^- へのアニオン置換が進行していた。一方、 AcO^- アニオン由来の CO_2 逆対称伸縮 (1558 cm^{-1}) と対称伸縮吸収 (1404 cm^{-1}) も強度は弱いが見られることから、層間に AcO^- が一部残存していると考えられる。次に層状構造の形成を確認するために、粉末 XRD パターンを測定・比較した (Fig. 2)。低角側の強度の最も強いピーク ($2\theta = 9.42^\circ$) から **Cu-AcO** の層間距離は 9.39 \AA と見積もられ、この値は過去の文献値と一致した^[1]。アニオン置換後の **Cu-CF₃SO₃** においても $2\theta = 9.10^\circ$ の強度の最も強いピークとその高次のピークが観測されたことから、層状構造の形成が示唆された。これらのピーク位置は **Cu-AcO** よりも低角側にシフトしており、アニオン置換により層間が広がったことを示している。**Cu-CF₃SO₃** の低角側のピーク位置から層間距離は 9.70 \AA と算出できた。 CF_3SO_3^- は AcO^- よりも分子サイズが大きいため、アニオン置換による層間距離の拡張は妥当な結果である。

Fig. 3 に 100°C 真空乾燥後の **Cu-AcO** と **Cu-CF₃SO₃** の 195K における CO_2 吸脱着等温線を示す。**Cu-AcO** は CO_2 ガスをほとんど吸着せず、骨格中に細孔を持たないことが明らかとなった。一方で、**Cu-CF₃SO₃** は相対圧 0.5 付近までは CO_2 ガスを吸着しなかったが、それ以上の圧力で吸着量の増加がみられた。また、大きな吸脱着ヒステリシスがあることから、今回合成した **Cu-CF₃SO₃** は層間距離の拡張を伴うゲート吸着特性を持つことが示唆された。発表当日は、他の合成法により得られたアニオン置換体との比較及び磁気特性についても発表する予定である。

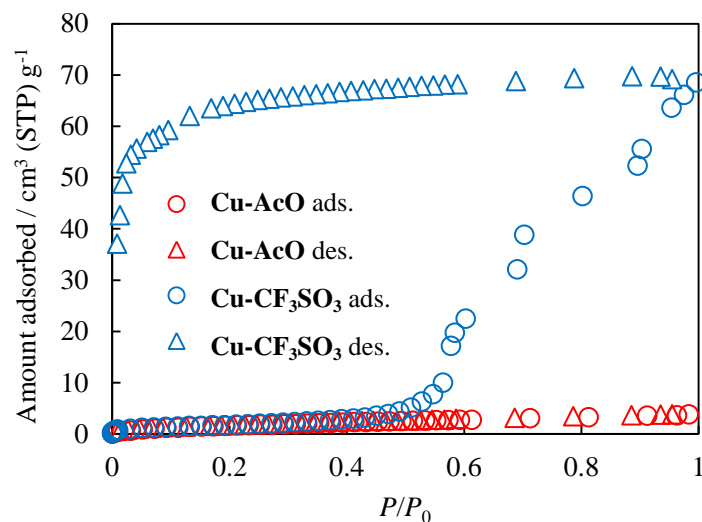


Fig. 3 195K における CO_2 吸脱着等温線

【参考文献】

- [1] W. Fujita, K. Awaga, T. Yokoyama, *App. Clay Sci.*, **1999**, *15*, 281-303.
 [2] S. Yamanaka, T. Sako, M. Hattori, *Chem. Lett.*, **1989**, *10*, 1869-1872.