

Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

5RF-1902 硝酸イオンの効率的除去に向けた超高選択性無機アニオン交換体の開発

令和元年度～令和3年度

Development of Highly Selective Inorganic Anion-Exchange Materials for Efficient Removal of Nitrate Ions

JPMEERF20195R02

<研究代表機関>

信州大学 先鋭材料研究所

<研究分担機関>

<研究協力機関>

○図表番号の付番方法について

「Ⅰ. 成果の概要」の図表番号は「0. 通し番号」としております。なお、「Ⅱ. 成果の詳細」にて使用した図表を転用する場合には、転用元と同じ番号を付番しております。

「Ⅱ. 成果の詳細」の図表番号は「サブテーマ番号, 通し番号」としております。なお、異なるサブテーマから図表を転用する場合は、転用元と同じ図表番号としております。

令和4年5月

目次

I. 成果の概要	1
1. はじめに（研究背景等）	
2. 研究開発目的	
3. 研究目標	
4. 研究開発内容	
5. 研究成果	
5-1. 成果の概要	
5-2. 環境政策等への貢献	
5-3. 研究目標の達成状況	
6. 研究成果の発表状況	
6-1. 査読付き論文	
6-2. 知的財産権	
6-3. その他発表件数	
7. 国際共同研究等の状況	
8. 研究者略歴	
II. 成果の詳細	
II-1 硝酸イオンの効率的除去に向けた超高選択性無機アニオン交換体の開発 （信州大学）	6
要旨	
1. 研究開発目的	
2. 研究目標	
3. 研究開発内容	
4. 結果及び考察	
5. 研究目標の達成状況	
6. 引用文献	
III. 研究成果の発表状況の詳細	9
IV. 英文Abstract	11

I. 成果の概要

課題名 5RF-1902 硝酸イオンの効率的除去に向けた超高選択性無機アニオン交換体の開発
課題代表者名 簾 智仁 (信州大学 先鋭材料研究所 助教 (特定有期))

重点課題 主: 【重点課題⑮】大気・水・土壌等の環境管理・改善のための対策技術の高度化及び評価・解明に関する研究

行政要請研究テーマ (行政ニーズ) 非該当

研究実施期間 令和1年度～令和3年度

研究経費

16200千円 (合計額)

(各年度の内訳: 1年度: 5,400千円、2年度: 5,400千円、3年度: 5,400千円)

研究体制

他のサブテーマはない。

研究協力機関

研究協力機関はない。

本研究のキーワード 窒素循環、硝酸態窒素、層状複水酸化物(LDHs)、X線構造解析、X線吸収スペクトル、層間水、水晶振動子マイクロバランス法(QCM-D)

1. はじめに (研究背景等)

硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素は人の健康に重大な被害を及ぼすため、その効率的な除去が望まれている。硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素は、飲料水や野菜などから、体内に取り込まれ、血液中のヘモグロビンと結合して酸素欠乏となる「メトヘモグロビン血症」を引き起こす。このため、我が国では、平成13年の「水質汚濁防止法に基づく排水規制・地下浸透規制」などにより水質汚濁防止施策がなされてきた。また、EUにおいても1991年の「農業起源の硝酸による汚染からの水系の保護に関する閣僚理事会指令(91/676/EEC) (以下、EU硝酸指令(676/91))」により、過剰な窒素分の投与を行わない水質汚濁防止施策がなされてきた。一方、昨今、東南アジアを中心として、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素の問題が話題として挙がっている。例えば、タイ王国やベトナムでは、酸性雨や停電による地下水の流入などにより、水道水中に窒素化合物が混入し、汚染されている事が報告されている。そこで本提案では、飲料水や地下水に含まれる硝酸態窒素を安価かつ簡易な手法で高選択的に除去可能な浄水技術の開発を提案する。

一般的なイオン交換樹脂は、硝酸イオンに対する除去能力は極めて低く、乾燥に伴い樹脂自体に亀裂が生じて性能が劣化する問題がある。また、イオン交換膜やRO膜は、電気や圧力が必要である事、装置が大型である事、処理量が少ない(RO膜では1Lの純水を作るのに5L捨てる)事から実用的でない。そこで、本提案では、これらの問題を解決する『安価かつ簡易な手法で高選択的に硝酸態窒素を除去可能な超高

選択性無機アニオン交換体（LDHs）の浄水技術の開発』を提案する。従来、無機結晶イオン交換体は、立体効果による高い選択的イオン分離能をもつうえに、単位体積当たりの吸着容量が大きく、繰り返し性能も高い。なかでも、層状複水酸化物(LDHs)は水中のアニオン除去能をもつ代表的な材料であり、硫酸イオンやヒ酸イオンといった有害なアニオン種を除去できる。しかし、硝酸・亜硝酸イオンは電荷密度が極めて小さいため、親和性が低く、既存組成のLDHsは除去が困難である。

そこで、本提案では、LDHsに硝酸・亜硝酸イオンに対する除去性能を付与するために、LDHs結晶構造中の陰イオン及び陽イオンの化学組成・配列制御を精密に制御する方法論を確立する。LDHsはアニオン性粘土鉱物の一種であり、正に帯電した基本層と正電荷を電荷補償する形で基本層間に陰イオンおよび水分子が導入された交互積層型の結晶構造をもつ。層間の陰イオンは比較的弱いクーロン相互作用やファンデルワールス力、水素結合より層間に存在するため、容易に水溶液中の陰イオンとイオン交換が可能である。LDHsでは、このようなイオン交換反応を利用することで硝酸イオンを除去することができる。金属イオンは基本層を構成しており、層間に存在する陰イオン種の数や立体的な配置を決める。さらに、基本層中の表面水酸基は層間の陰イオンや水分子と水素結合している。つまり、電荷密度の小さい硝酸イオンを効率的に吸着するためには、硝酸イオンと吸着前に予め含まれる陰イオン、吸着された硝酸イオン、LDHsの骨格、水分子との相互作用を精密に制御する事が求められ、それを実現する上で、LDHs骨格中の金属イオンの原子配列や表面官能基を制御することが重要なポイントである。しかし、従来のLDHsの合成法には主に水溶液中での沈殿法が用いられており、低温反応であることや、沈殿反応が生じる溶液条件(主にpH)の金属イオン組成依存性等の問題により、骨格中の金属イオンの原子配列を制御する方法は確立されていない。さらに、表面官能基を水酸基以外の元素へと置換する方法は未確立である。以上より、LDHsの結晶構造中の陰イオン及び陽イオンの化学組成・配列制御手法の開発と、高効率な硝酸・亜硝酸イオンの除去機構の解明が急務である。

2. 研究開発目的

本研究では、『安価かつ簡易な手法で高選択的に硝酸態窒素を除去可能な超高選択性無機アニオン交換体の浄水技術の開発』を提案する。従来、無機結晶イオン交換体は、立体効果による高い選択的イオン分離能をもつうえに、単位体積当たりの吸着容量が大きく、繰り返し性能も高い。なかでも、層状複水酸化物(LDHs)は水中の陰イオンに対してイオン交換能をもつ代表的な材料である。これにより、硫酸イオンやヒ酸イオンといった有害なアニオン種を除去できる。しかし、前述の二価の陰イオンと比較し、一価の陰イオン種は親和性が低い。特に、硝酸対窒素(硝酸イオン)は電荷密度が極めて小さいため、既存組成のLDHsでは除去が困難である($\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$, 宮田(1983年))。

LDHsに硝酸イオンに対する高い除去性能を付与するために、結晶構造中の陰イオン及び陽イオンの化学組成・配列制御の精密な制御を目指す。具体的には、結晶構造中の陰イオン及び陽イオンの化学組成・配列の制御という観点から、制御手法の確立～評価、硝酸イオン除去性能の評価まで行う。さらに、水晶振動子マイクロバランス法を基盤としたin-situ分析による親和性発現機構の解明を通して、LDHsの結晶構造を最適化することで、高選択的な硝酸イオンの除去を実現する。東南アジアにおいて、雨水、地下水、河川水を飲料水や生活用水に用いることを想定した環境での高効率な硝酸イオンの除去を実現し、水問題の解決に資する。

3. 研究目標

全体目標	『安価かつ簡易な手法で高選択的に硝酸態窒素を除去可能な超高選択性無機アニオン交換体の浄水技術の開発』を提案する。本提案では、LDHsに硝酸イオンに対する高い除去性能を付与するために、結晶構造の長距離～短距離的な秩序構造の精密な制御を目指す。具体的には、結晶構造中の陰イオン及び陽イオンの化学組成・配列の制御という観点から、制御手法を確立・評価する。さらに、水晶振動子マイクロバランス法やX線回折法を基盤としたin-situ分析による親和性発現の機構解明を通して、LDHsの結晶構造を最適化することで、高選択的な硝酸イオンの除去を実現する。東南アジアにおいて、雨水、地下水、河川水を飲料水や生活用水に用いることを想定し、以下の硝酸イオン除去性能をも
------	---

	つ材料の開発を目標とする。分配係数：10,000 mL/g以上， <i>SF</i> 値：10，除去率：水道水基準(日本)の上限10 mg/Lの98%除去，吸着速度：1.0 mmol/g・s，吸着容量：1.5 mmol/g。
--	--

サブテーマ1	硝酸イオンの効率的除去に向けた超高選択性無機アニオン交換体の開発
サブテーマリーダー /所属機関	簾 智仁/信州大学
目標	

4. 研究開発内容

LDHsに硝酸イオンに対する高い除去性能を付与するために、結晶構造中の陰イオン及び陽イオンの化学組成・配列制御に着目して研究開発を実施した。陰イオンサイトについては、LDHsの結晶構造骨格を形成する水酸化物イオンをフッ化物イオンで置換することで、硝酸イオンとLDHsとの相互作用を高めることを目指した。また、陽イオンサイトについては、同骨格中の二種の金属イオンの組成や原子配列、積層様式の制御に着目し、LDHsの新規合成手法の開発を行った。最後に、水晶振動子マイクロバランス/エネルギー散逸計測(QCM-D)法により、硝酸イオン吸着反応に伴うLDHsの構造変化をin-situで捉え、その結果を理論計算と組み合わせることで親和性発現の機構解明に挑んだ。

5. 研究成果

5-1. 成果の概要

LDHs結晶構造の陰イオンサイト制御について。pH10程度で合成することで、LDHsの骨格中の水酸化物イオンに対するフッ化物イオン置換率は最大で12.5%まで増加させることができた。そのときの親和性の序列は、従来のLDHsの $\text{NO}_3^- < \text{Br}^- < \text{F}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{HPO}_4^{2-}$ (宮田, 1983)に対して、 $\text{HPO}_4^{2-} < \text{I}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{F}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^-$ であり、硝酸イオンに対する親和性を大きく向上させることができた。一方で、フッ素置換したLDHsは、吸着反応に伴うフッ素の溶出が不可避であったため、研究戦略を陰イオンの制御から陽イオンの制御へとシフトした。

続いて、同結晶構造中の陽イオンサイトの制御について。独自に開発したトポケミカル反応を経由することで、 $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ LDHsの骨格構造中で Co^{3+} のキサゴナル状配列を実現した。この原子配列は、 $\text{Co}^{3+}/(\text{Ni}^{2+} + \text{Co}^{3+})$ 比が0.25~0.28のときに特異的に現れ、そのときの最大吸着容量は、沈殿法によって得られたあらゆる金属組成からなるLDHsの報告値を上回る値であった。さらに、このようなヘキサゴナル構造の硝酸イオンの吸着に対する影響について、第一原理計算により吸着エネルギーを計算することで考察した。 Co^{3+} がヘキサゴナル状に配置されることで、層間の硝酸イオンも同様にヘキサゴナル状に配置される。それに伴い、層間の水分子と硝酸イオン、さらには硝酸イオンとLDHs骨格の表面水酸基との間に構築される水素結合の結合角が最適化されることで安定な吸着状態を実現できることが明らかになった。

最後に、LDHs骨格中の陽イオン組成および積層様式の異なるLDHsを作製し(沈殿法)、硝酸イオンに対する吸着機構の解明を行った。まず最大吸着容量を評価した結果、層電荷密度が約25%低下すると最大吸着容量が300%増加することが分かった。さらに、理想的な積層構造をもつLDHsと積層不整が40~50%含まれるLDHsを作製し、同様に最大吸着容量を評価すると、積層不整が含まれることで容量が300%増加することが明らかになった。注目すべき点は、電荷密度や積層不整の違いに関わらず、高い最大吸着容量を示すLDHsでは、硝酸イオン吸着前の状態において層間距離が比較的広がっていることである。次に、それぞれのLDHsについて、QCM-D法により硝酸イオン吸着反応における粘弾性の反応時間依存

性を測定した。その結果、高い最大吸着容量を示すLDHsでは、高濃度の硝酸イオンをLDHs中に含む吸着状態とその状態に至る前の低吸着状態において、LDHsと層間種(硝酸イオンと水分子)の層間にはたらく相互作用に大きな変化が生じていないことが分かった。この現象は、低吸着状態において硝酸イオンの特異的な安定化を伴うLDHsの構造変化が生じないことと同義である。以上を踏まえ、層間距離が広い、つまり、LDHsと層間種にはたらく相互作用が弱い層間構造が吸着反応を促進する鍵であると結論付けた。以上より、硝酸イオンの効率的な除去においては、基本層中の陰イオンと陽イオンの組成や原子配列、さらには積層様式の精密な制御が、硝酸イオンと水分子との間の水素結合を制御する重要な因子となることを初めて明らかにした。

今回開発した材料のうち、陽イオンの組成・原子配列を制御したLDHs(陽イオン制御型LDHs)は、吸着速度がハイドロタルサイトやアパタイトといった従来材料の500倍程度、吸着容量が10倍程度であることが分かった。一方で、共存イオン種存在下での選択性については、硝酸イオンに加えて硫酸イオンやフッ化物イオンを含む溶液を用いた場合、すべての陰イオンに対して同程度の選択性を示した。これらの有害イオンを同時に含む水源に対して有効な吸着材料であることが示唆される。これまでに、途上国での飲料水や生活用水としての利用、家庭排水処理などの可能性を議論してきた。上述の材料の強みを活かす観点では、途上国において地下水を飲料水としている地域に対して貢献できると考えている。粉末状の吸着材をティーバッグに添加し、飲み水中へ添加することで迅速に硝酸イオンを除去することが期待できる。

5-2. 環境政策等への貢献

第70回国連総会で採択された「我々の世界を変革する:持続可能な開発のための 2030アジェンダ(SDGs)」において、目標:6に「すべての人々の水と衛生の利用可能性と持続可能な管理を確保する」が挙げられている。農地に与えられた窒素肥料の一部/反応性窒素を含む畜産廃物/生活排水によって、地下水・河川水等が汚染されることが、特に途上国において問題となっている。反応性窒素は発がん性をもち、飲料水として摂取することで人体への健康被害を及ぼす。本研究では、このような水に含まれる硝酸イオンを人が摂取する直前で高効率に除去する吸着材を提案することで、地域レベルでの安全な水利用を実現します。さらには、災害等の発生時には、先進国においても同様に安全な水の供給に貢献します。

<行政等が既に活用した成果>

特になし。

<行政等が活用することが見込まれる成果>

本研究で開発した硝酸イオン吸着材量の、災害等の発生時における安全な水の供給に貢献する簡易水処理技術としての利用。

5-3. 研究目標の達成状況

LDHs結晶構造中の陰イオン及び陽イオンの化学組成・配列制御の方法を確立できた。陰イオンについて、フッ素置換率の増加に伴い選択性が向上することが分かったが、分配係数が著しく低いこと、フッ素が溶出することから開発を途中で中止した。陽イオンについては、高い分配係数と吸着容量を示した一方で、吸着速度と除去率については目標値に対してあと一歩及ばなかった。吸着速度については粒子径を低下することで、除去率については同材料の合成プロセスを再検討し原子配列をチューニングすることによって目標値を達成できると考えている。選択性については課題が残ったが、高い吸着容量を生かして硝酸イオン以外の有害イオン種も同時に除去するような用途へ展開できれば良いと考えている。さらに、硝酸イオン吸着機構の解明に関する研究から、LDHsの化学組成や原子配列を制御することで、層間距離が広く、LDHsと層間種にはたらく相互作用が弱い層間構造を構築することが、硝酸イオンに対する吸着反応を促進する鍵であると結論付けた。

以下では、これまでに得られた性能を申請時の目標値と共に記載した。

表 1. 本研究で開発されたLDHsの性能

比較項目	本研究開発期間 終了後の技術 (3年後)	将来的に確 立を目指す 技術	陰イオン制 御型LDHs	陽イオン制御 型LDHs	ハイドロタルサ イト(市販品)	アパタイト (市販品)
①分配係数 (mL/g)	10,000	10,000以上	2,333	15,000	170	150
②選択係数 (SF値)	10	30以上	4.5	1.0	0.5	1.0
③吸着速度 (mmol/g・s)	0.8	1.0以上	0.6	0.7	0.007	0.001
④除去率 (%) ※10 mg/Lから	98	98以上	70	93	10	6
⑤吸着容量 (mmol/g) ※本文では「最大 吸着容量」と記載	1.5	2.0以上	1.0	1.5	0.61	0.1

6. 研究成果の発表状況

6-1. 査読付き論文

<件数>

4 件

<主な査読付き論文>

1. Mongkol Tipplook, Tomohito Sudare, Hiromasa Shiiba, Arisa Seki, and Katsuya Teshima, “Single-Step Topochemical Synthesis of NiFe Layered Double Hydroxides for Superior Anion Removal from Aquatic Systems” *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2021, 13, 51186–51197 (IF: 9.229@2020)
2. Tomohito Sudare, Marc Dubois, Nicolas Louvain, Masahiro Kiyama, Fumitaka Hayashi, and Katsuya Teshima, “Favorable Intercalation of Nitrate Ions with Fluorine-Substituted Layered Double Hydroxides” *Inorg. Chem.* 2020, 59, 1602–1610 (IF: 4.85@2018) **supplementary coverに選出**
3. Tomohito Sudare, Shuhei Tamura, Hideki Tanaka, Fumitaka Hayashi, and Katsuya Teshima, “Highly Crystalline Ni-Co Layered Double Hydroxide Fabricated via Topochemical Transformation: High Adsorption Capacity for Nitrate Ions” *Inorg. Chem.* 2019, 58, 15710–15719 (IF: 4.85@2018)
4. Tomohito Sudare, Atsushi Zenai, Shuhei Tamura, Masahiro Kiyama, Fumitaka Hayashi and Katsuya Teshima, “Hierarchical Spheres of Mg-Al LDH for Removal of Phosphate Ions: Effect of Alumina Polymorph as Precursor” *CrystEngComm*, 2019, 21, 7211 (IF: 3.38@2018) **back coverに選出**

(その他, 投稿済み4報)

6-2. 知的財産権

特になし。

6-3. その他発表件数

査読付き論文に準ずる成果発表	0 件
その他誌上発表（査読なし）	0 件
口頭発表（学会等）	7 件
「国民との科学・技術対話」の実施	0 件
マスコミ等への公表・報道等	0 件
本研究に関連する受賞	0 件

7. 国際共同研究等の状況

Université Clermont Auvergne, SIGMA Clermont, UMR CNRS 6296, 24 avenue des Blaise Pascal, 63178 Aubière, France / Institut Charles Gerhardt Montpellier, Université de Montpellier, CNRS, 34090 Montpellier, France, Marc. Dubois, 協力案件：作製したLDHsの構造評価と論文執筆(6-1. 2. に該当：2. Tomohito Sudare, Marc Dubois, Nicolas Louvain, Masahiro Kiyama, Fumitaka Hayashi, and Katsuya Teshima, “Favorable Intercalation of Nitrate Ions with Fluorine-Substituted Layered Double Hydroxides” *Inorg. Chem.* 2020, 59, 1602–1610)

Réseau sur le Stockage Electrochimique de l’Energie (RS2E), FR CNRS 3459, 33 Rue Saint Leu, 80039 Amiens, France, Nicolas. Louvain, 協力案件：作製したLDHsの構造評価と論文執筆(6-1. 2. に該当：2. Tomohito Sudare, Marc Dubois, Nicolas Louvain, Masahiro Kiyama, Fumitaka Hayashi, and Katsuya Teshima, “Favorable Intercalation of Nitrate Ions with Fluorine-Substituted Layered Double Hydroxides” *Inorg. Chem.* 2020, 59, 1602–1610)

8. 研究者略歴

研究代表者

簾 智仁

学位

博士（工学）（2016年 名古屋大学）

職歴

平成 28 年 2 月 信州大学先鋭領域融合研究群 環境・エネルギー材料科学研究所助教(特定有期)

平成 31 年 4 月 信州大学先鋭領域融合研究群 先鋭材料研究所助教(特定有期)

令和 04 年 5 月 東京工業大学 物質理工学院 特任助教

研究協力者

林 文隆 博士（工学）（2010年 東京工業大学）信州大学 准教授

II. 成果の詳細

II-1 硝酸イオンの効率的除去に向けた超高選択性無機アニオン交換体の開発

信州大学 先鋭材料研究所

簾 智仁

〔要旨〕

LDHsに硝酸イオンに対する高い除去性能を付与するために、結晶構造中の陰イオン及び陽イオンの化学組成・配列制御の精密な制御を目指した。LDHsの骨格中の水酸化物イオンに対するフッ化物イオン置換率を最大で12.5%まで増加させることができた。そのときの親和性の序列は、従来のLDHsの $\text{NO}_3^- < \text{Br}^- < \text{F}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{HPO}_4^{2-}$ (宮田, 1983)に対して、 $\text{HPO}_4^{2-} < \text{I}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{F}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^-$ であり、硝酸イオンに対する親和性を大きく向上させることができた。続いて、独自に開発したトボケミカル反応を経由することで、 $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ LDHsの骨格構造中で Co^{3+} の特異的なヘキサゴナル状配列を実現した。このときの最大吸着容量は、沈殿法によって得られた、あらゆる金属組成からなるLDHsの報告値を上回る値であった。第一原理計算により、ヘキサゴナル状配列では、層間の水分子と硝酸イオン、さらには硝酸イオンとLDHs骨格の表面水酸基との間に構築される水素結合の結合角が最適化されることで安定な吸着状態を実現できることが明らかになった。最後に、LDHs骨格中の陽イオン組成および積層様式の異なるLDHsを作製し、QCM-D法により硝酸イオン吸着反応における粘弾性の反応時間依存性を測定することで、硝酸イオンに対する吸着機構の解明に挑んだ。その結果、層間距離が広く、LDHsと層間種(硝酸イオンと水分子)にはたらく相互作用が弱い層間構造を構築することが、硝酸イオンに対する吸着反応を促進する鍵であると結論付けた。

1. 研究開発目的

本研究では、LDHsの原子配列制御手法の確立とイオン交換反応機構の動的理解を通して、硝酸イオンの効率的な除去技術を開発することを目的とした。

2. 研究目標

『安価かつ簡易な手法で高選択的に硝酸態窒素を除去可能な超高選択性無機アニオン交換体の浄水技術の開発』を提案する。本提案では、LDHsに硝酸イオンに対する高い除去性能を付与するために、結晶構造の長距離～短距離的な秩序構造の精密な制御を目指す。具体的には、結晶構造中の陰イオン及び陽イオンの化学組成・配列の制御という観点から、制御手法を確立・評価する。さらに、水晶振動子マイクロバランス法やX線回折法を基盤としたin-situ分析による親和性発現の機構解明を通して、LDHsの結晶構造を最適化することで、高選択的な硝酸イオンの除去を実現する。東南アジアにおいて、雨水、地下水、河川水を飲料水や生活用水に用いることを想定し、以下の硝酸イオン除去性能をもつ材料の開発を目標とする。分配係数：10,000 mL/g以上、SF値：10、除去率：水道水基準(日本)の上限10 mg/Lの98%除去、吸着速度：1.0 mmol/g・s、吸着容量：1.5 mmol/g。

3. 研究開発内容

LDHsに硝酸イオンに対する高い除去性能を付与するために、結晶構造中の陰イオン及び陽イオンの化学組成・配列制御に着目して研究開発を実施した。陰イオンサイトについては、LDHsの結晶構造骨格を形成する水酸化物イオンをフッ化物イオンで置換することで、硝酸イオンとLDHsとの相互作用を高めることを目指した。また、陽イオンサイトについては、同骨格中の二種の金属イオンの組成や原子配列、積層様式の制御に着目し、LDHsの新規合成手法の開発を行った。最後に、水晶振動子マイクロバランス/エネルギー散逸計測(QCM-D)法により、硝酸イオン吸着反応に伴うLDHsの構造変化をin-situで捉え、その結果を理論計算と組み合わせることで親和性発現の機構解明に挑んだ。

4. 結果及び考察

フッ素置換型LDHsは、MgとAlからなる組成をターゲットとした。pH10程度でフッ素置換型LDHsを沈殿法により合成した結果、F置換量は12.5%まで増加させることができた。硝酸イオンに対する親和性を定量的に評価するために、単独吸着試験の結果から、各イオンに対する分配係数を算出した(図1. 1)。未置換型LDHsサンプルでは、硫酸イオンやリン酸イオンに対する親和性が高いのに対し、フッ素置換型LDHsは、硝酸イオンの選択係数が大幅に上昇した。吸着試験前後でのXRDパターンの変化から、フッ素置換型LDHsでは、層間距離がほとんど変化しなかったのに対し、F置換していないサンプルでは大きく増加した。以上の結果から、フッ素置換は、吸着反応に伴うLDHsの構造変化を抑制することで、硝酸イオンに対しては親和性を高めることができ、他の陰イオン種(例えば、リン酸イオンや硫酸イオン)に対しては立体障害により親和性を低下するようにはたらくと結論付けた。おそらく、後者のイオン種に対しては立体障害の影響が強くなるためと考えている。ただし、フッ素置換は、硝酸イオンに対する吸着速度および最大吸着量については、従来材料に対して特に優位性を示さなかった。さらに、吸着時にフッ素が溶出することが分かった。

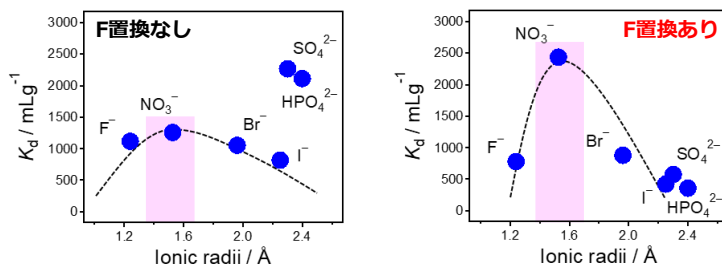


図1. 1. フッ素置換型LDHsの硝酸イオン親和性

続いて、LDHsの陽イオンの化学組成・配列制御手法の開発に取り組んだ。Ni/Coからなる前駆体酸化物を作製し、トポケミカル反応を経由してLDHsへ変換することで金属カチオン配列の制御を目指した。前駆体酸化物は、LDHsと共通の金属イオンを構成元素としながらも価数が異なることで、原料から直接作製した(例えば沈殿法によって)LDHsとは異なる原子配列をもつ。トポケミカル反応は低温反応であるため、前駆体の原子配列をLDHsへ転写できると考えた。Ni/Co比を系統的に制御すると、Co/(Ni+Co)比が0.25程度において吸着容量が大幅に増加した。このときの吸着容量は、LDHsのもっとも一般的な合成手法である沈殿法による作製された、あらゆる金属組成からなるLDHs(Mg/Al, Mg/Ga, Mg/Fe, Mg/Ga, Ni/Co, Co/Fe)を上回る値であった(図1. 2)。さらに、得られたLDHsの構造解析から、高い吸着容量をもつ組成では、Coが基本層面内で六方晶状に配列した構造を多く含むことが分かった。さらに、第一原理計算により、原子配列と硝酸イオンの吸着反応における反応エンタルピーとの関係を調査した結果、六方晶状の配列は層間の硝酸イオンと層間水、硝酸イオンと基本層の表面水酸基との水素結合を効率的に形成することが可能となり、高い吸着容量を発現する主要な因子となることが明らかになった。

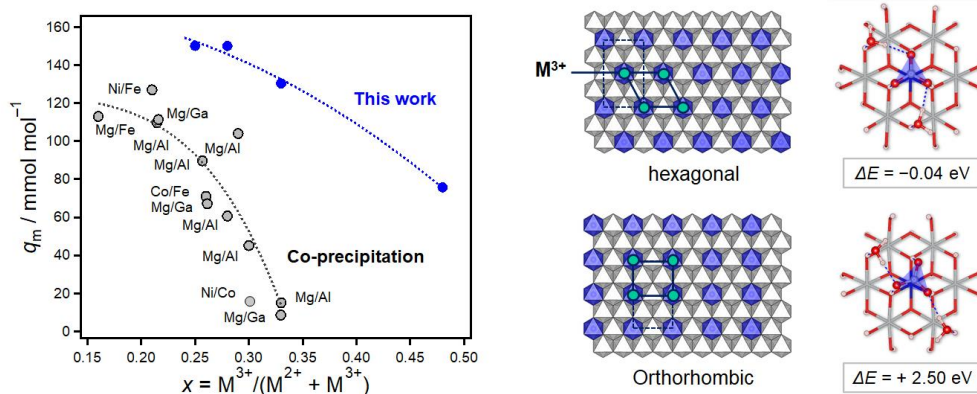


図1. 2. 沈殿法およびトポケミカル法で作製したLDHsの硝酸イオン吸着容量

最後に、QCM-D法を用いて吸着機構の解明を行った(図1. 3)。用いたサンプルは従来の沈殿法で作製したLDHsである(Mg/Al系)。初めに、基本層中の金属カチオン組成(M^{2+}/M^{3+} 比)が硝酸イオン吸着機構に与える影響について調査した。まず、層電荷密度が異なる二種のサンプルを準備し、吸着容量を評価すると層電荷密度が約25%低下すると吸着容量が300%増加することが分かった。両サンプルについてQCM-D法を適用した結果、低い吸着容量を示すLDHsは、少量の硝酸イオンが吸着した状態から多量の硝酸イオンを吸着した状態へ変化する際に、硝酸イオンの平行配置から傾斜配置への配向変化を伴い、LDHsの構造が不安定化する要因となることが分かった。一方で、高吸着容量を示すLDHsでは、吸着量の異なる状態間で相互作用に大きな違いがなく、これが吸着反応を円滑に進める要因となることが明ら

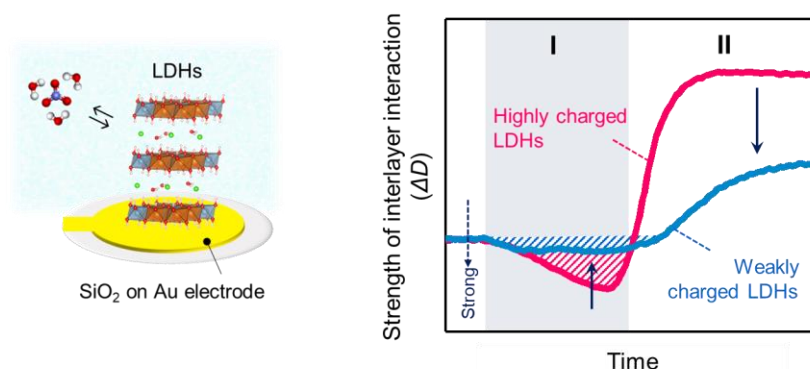


図1. 3. 電荷密度の異なるLDHsの硝酸イオン吸着反応におけるQCM-D測定結果

かとなった。

さらにこれだけでなく、基本層中の金属カチオンの組成は同じであるが、隣り合った基本層同士の周期構造(積層様式)の異なるLDHsを作製し(Mg/Al系とZn/Al系)、同様の評価を実施した。結果、 $3R_1$ 積層に $2H_1$ 積層が40~50%混在することで、吸着容量が300%上昇することが明らかになった(図1. 4)。QCM-D法, XRD, FT-IR測定の結果、 $2H_1$ 積層が含まれることで層間水量が大幅に増加し(約3倍程度)、硝酸イオンと層間水との水素結合をより多く形成することができ、それによって層間の相互作用が強くなることが分かった。

以上より、硝酸イオンの効率的な除去においては、基本層中の陰イオンと陽イオンの組成や原子配列、さらには積層様式の精密な制御が、硝酸イオンと水分子との間の水素結合を制御する重要な因子となることを初めて明らかにした。

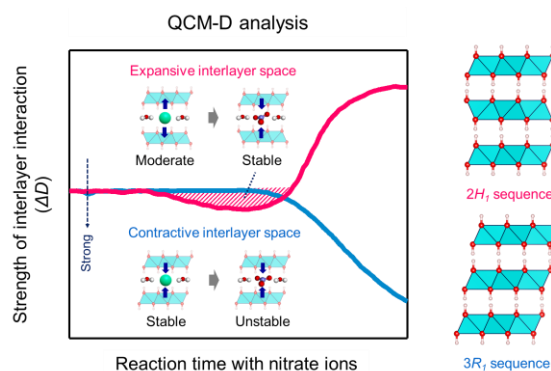


図1. 4. 積層不整の異なるLDHsの硝酸イオン吸着反応におけるQCM-D測定結果

5. 研究目標の達成状況

LDHs結晶構造中の陰イオン及び陽イオンの化学組成・配列制御の方法を確立できた。さらに、それによって、層間距離が広く、LDHsと層間種にはたらく相互作用が弱い層間構造を構築することが、硝酸イオンに対する吸着反応を促進する鍵であると結論付けた。

以下では、これまでに得られた性能を申請時の目標値と共に記載した。

表 1. 本研究で開発されたLDHsの性能

比較項目	本研究開発期間 終了後の技術 (3年後)	将来的に確 立を目指す 技術	陰イオン制 御型LDHs	陽イオン制御 型LDHs	ハイドロタルサ イト(市販品)	アパタイト (市販品)
①分配係数 (mL/g)	10,000	10,000以上	2,333	15,000	170	150
②選択係数 (<i>SF</i> 値)	10	30以上	4.5	1.0	0.5	1.0
③吸着速度 (mmol/g・s)	0.8	1.0以上	0.6	0.7	0.007	0.001
④除去率 (%) ※10 mg/Lから	98	98以上	70	93	10	6
⑤吸着容量 (mmol/g) ※本文では「最大 吸着容量」と記載	1.5	2.0以上	1.0	1.5	0.61	0.1

6. 引用文献

特に記載すべき事項はない。

III. 研究成果の発表状況の詳細

(1) 誌上発表

<査読付き論文>

1. Mongkol Tipplook, Tomohito Sudare, Hiromasa Shiiba, Arisa Seki, and Katsuya Teshima, “Single-Step Topochemical Synthesis of NiFe Layered Double Hydroxides for Superior Anion Removal from Aquatic Systems” *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2021, 13, 51186–51197 (IF: 9.229@2020)
2. Tomohito Sudare, Marc Dubois, Nicolas Louvain, Masahiro Kiyama, Fumitaka Hayashi, and Katsuya Teshima, “Favorable Intercalation of Nitrate Ions with Fluorine-Substituted Layered Double Hydroxides” *Inorg. Chem.* 2020, 59, 1602–1610 (IF: 4.85@2018) **supplementary coverに選出**
3. Tomohito Sudare, Shuhei Tamura, Hideki Tanaka, Fumitaka Hayashi, and Katsuya Teshima, “Highly Crystalline Ni-Co Layered Double Hydroxide Fabricated via Topochemical Transformation: High Adsorption Capacity for Nitrate Ions” *Inorg. Chem.* 2019, 58, 15710–15719 (IF: 4.85@2018)
4. Tomohito Sudare, Atsushi Zenai, Shuhei Tamura, Masahiro Kiyama, Fumitaka Hayashi and Katsuya Teshima, “Hierarchical Spheres of Mg-Al LDH for Removal of Phosphate Ions: Effect of Alumina Polymorph as Precursor” *CrystEngComm*, 2019, 21, 7211 (IF: 3.38@2018) **back coverに選出**

<査読付論文に準ずる成果発表>

特になし。

<その他誌上発表（査読なし）>

特になし。

(2) 口頭発表（学会等）

1. Engineering cation atomic arrangement in layered hydroxide for nitrate adsorption from water, T. Sudare, MRM 2021 (**招待講演**)
2. 層状複水酸化物における陰イオンの選択的な吸着・分離～原子配列から層間水のはたらきまで～, 簾智仁, 表面技術協会 関東支部第 99 回講演会 (**招待講演**)
3. Selective Removal of Nitrate ions by F-Substituted Layered Double Hydroxides (LDHs): Purification of Waste Water, T. Sudare, MRM 2019 (**招待講演**)
4. 層状複水酸化物における原子配列の陰イオン吸着容量への影響, 簾智仁, 手嶋勝弥, 第 34 回日本吸着学会研究発表会
5. 低温トポケミカル反応による層状複水酸化物のカチオン原子配列の制御と硝酸イオン吸着, 簾智仁・林文隆・手嶋勝弥, 日本セラミックス協会 第 34 回秋季シンポジウム
6. フラックス育成した NiCo-LDHs 結晶の硝酸イオン吸着, 簾智仁、田村柊平、林文隆、手嶋勝弥, 第 33 回日本吸着学会研究発表会
7. Anion Selectivity of Layered Double Hydroxides (LDHs): Effects of F-Substitution and Charge Density, Tomohito Sudare, Fumitaka Hayashi, Katsuya Teshima, fundamental of adsorption 13th international conference

(3) 「国民との科学・技術対話」の実施

特になし。

(4) マスコミ等への公表・報道等>

特になし。

(5) 本研究費の研究成果による受賞

特になし。

IV. 英文Abstract

Development of Highly Selective Inorganic Anion-Exchange Materials for Efficient Removal of Nitrate Ions

Principal Investigator: Tomohito SUDARE

Institution: Shinshu University, Nagano City, Nagano, JAPAN

Tel: +81-26-269-5781 / Fax: +81-26-269-5556

E-mail: tsudare@shinshu-u.ac.jp

[Abstract]

Key Words: Nitrogen circulation, nitrate, layered double hydroxides (LDHs), X-ray structure analysis, X-ray absorption spectroscopy, interlayer water, Quartz crystal microbalance with dissipation monitoring (QCM-D)

The imbalance in nitrogen circulation is global environmental concern, in association with contamination of harmful nitrate ion in agricultural runoff arising from the overuse of nitrogen-rich fertilizers. Separation in commonly used technologies (such as adsorption-based and membrane-based processes) for ionic species is driven based on host–guest interactions (size exclusion, coulombic interaction, and chemical binding affinity). The binding energies of ions are also affected by guest–guest interactions in nanoporous materials, such as clays, zeolites, and metal oxides, which in turn changes selectivity and ion-storage capacity. The importance of this mechanism is particularly profound for low nucleophilic nitrate ions owing to weak host–guest interactions. However, the key design criteria for materials that control guest–guest interactions remain unclear because anionic compound classes are limited. Herein, through layered double hydroxides (LDHs), a class of anionic clay, with the general formula $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, where M^{2+} and M^{3+} are divalent and trivalent metal cations, respectively, A^{n-} is the charge-compensating anion, and x is the molar fraction of the trivalent cation [$M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+}) = 0.166\text{--}0.33$], we demonstrate that the guest–guest interactions (i.e., steric interaction and hydrogen-bond) considerably influence the ion separation of a low-nucleophilicity nitrate ions, which can be precisely controlled by the modulated chemical composition of anionic site (OH) and metal cationic site (M^{3+} , M^{2+}) in the metal hydroxide layers. Especially, the specific hexagonal cation ordering improves the nitrate ion adsorption capacity up to ~250% of that of a conventional LDHs (prepared by co-precipitation) with trivalent metal ratio of 0.25–0.28 (e.g., Mg/Al, Mg/Ga, and Co/Fe). In addition, using two LDHs, having different interlayer filling density were prepared with modulated host charge density, we showed that 24% decrease in the filling density increase the storage capacity by 300%. Furthermore, quartz crystal microbalance with dissipation monitoring (QCM-D) was studied to prove the dynamic structural change of LDHs upon nitrate storage. The results were combined with multimodal *ex situ* experimental results and theoretical calculations, and clarified that the low filling density effectively facilitates the 2D hydrogen-bond networking structure in the interlayer water around nitrate ions retaining the original layered structure, which leads to the high storage capacity while the high filling density requires the 3D networking structure and destabilize the LDHs.