

研究課題番号	5RF-1902
研究課題名	「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」
研究実施期間	令和元年度～令和3年度
研究機関名	信州大学
研究代表者名	簾 智仁

1. 研究開発目的

本提案では、『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、硝酸対窒素：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ほとんどの場合($\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$ の序列となる(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、結晶構造中のアニオンサイトとカチオンサイトの配置・配列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やX線回折法を基盤としたoperando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。

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。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、硝酸対窒素：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ほとんどの場合($\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$ の序列となる(宮田, 1983年))。

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、結晶構造中のアニオンサイトとカチオンサイトの配置・配列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やX線回折法を基盤としたoperando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。作製したLDHsを用いて、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。具体的な到達目標は、以下の硝酸イオン除去性能をもつ材料の開発と実環境を想定した条件での吸着性能評価である。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. 研究の進捗状況

本報告書提出時点までの進捗状況は、計画以上の進展がある。具体的な理由としては、研究目標で

掲げた目標値に対する現状性能の到達度が想定よりも高 70%程度を達成していること、学術的に興味深い現象がいくつか見つかってきていることが挙げられる。

これまでの結果からは、アニオンサイト/カチオンサイトによらず、原子配列の秩序性が高いことが必ずしも吸着量に良い影響を与えるとは限らず、むしろ乱雑さが増すことが重要である可能性を示唆した。これは、通常熱力学的には反応の向きや進行の程度を決める自由エネルギー変化に対するエントロピーの寄与、つまり配列のエントロピー(通常、二種混合においては1:1組成において最もエントロピー増大)の寄与を減少することができ、層間の相互作用(エンタルピー)が支配的に機能するような反応系を作り上げることができていることが予想できる。

さらに、水晶振動子マイクロバランス法を用いたイオン交換反応の operando 解析においては、硝酸イオンのイオン交換反応の進行に伴い LDHs の重量増加が確認できただけでなく、同時に粘弾性の増加を確認することができた。本結果のようにイオン交換反応の動的挙動を捉えた研究例はこれまでに皆無である。以上の結果から、LDHs の硝酸イオン吸着におけるイオン交換反応は、単純なイオンの交換だけではなく、層間イオンと材料との相互作用そのものの、もしくは層間水の量や状態の変化を伴いながら進行することが示唆された。初期検討としては予想以上の有意義な結果を得ることができたと考えている。

一方、実使用を想定した環境課題のグラウンドデザインを、より具体的にすることが今後の課題である。

4. 環境政策への貢献(研究代表者による記述)

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。当提案を通じて、汚染水から硝酸イオンをはじめとするアニオン種を選択的に除去することができれば、水を中心とした世界各地の発展途上国における環境・健康問題に貢献し、国際社会における立ち位置を向上し、大きな波及効果を得ることができる。また、経済産業省が平成29年3月に公表した「我が国の水ビジネスの海外展開」によると、世界の水ビジネス市場は2020年に100兆円を超えると予想されているが、現状を見ると日本企業占有率は0.4%程度のシェアと低調な状況にある。他国の安価な製品に押されている状況であるが、日本企業の特長として、省スペース・省エネ・高品質である点が高く評価され、信頼を勝ち取りつつある。このような状況を後押しするためにも、本提案により他国の状況やニーズに合わせた製品を生み出していく事が重要である。

5. 評価者の指摘及び提言概要

発展余地のある新素材 LDH の開発としては興味深く、研究が順調に進んでいる。硝酸イオン吸着に高い選択性をもつ材料のデザイン、調製とその性能評価を着実に実施しており、その結果も高く評価できる。論文も多く出ており、今後を期待するものである。しかし、農地地下水は膨大で、容易には浄化できない。現場での実用化には本研究終了後他の研究者との共同研究が必要と考えられる。そのために、新規材料の特性を明確にし、どのような条件(対象排水の性状、期待される性能、プロセスおよび運転条件・コスト等)で性能を発揮する技術(イオン除去用素材と利用方法)の開発を目指すのかを明確にすることを期待する。また、吸着能が優れているだけでなく、捕集された硝酸イオンを容易に脱離・回収できることも重要であり、この点の検討も必要である。

6. 評点

評価ランク：A