

【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

【研究期間】 2019 年度～2021 年度

【研究代表者（所属機関）】 信州大学 先鋭材料科学研究所

#### 研究の全体概要

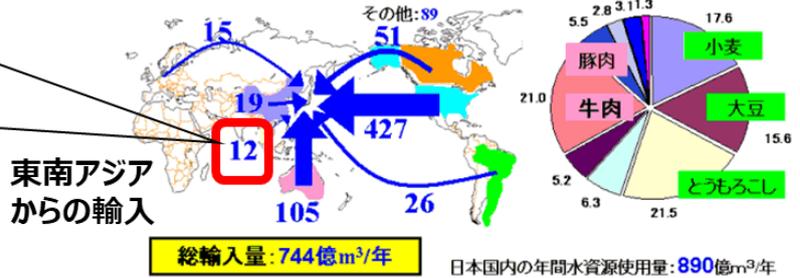
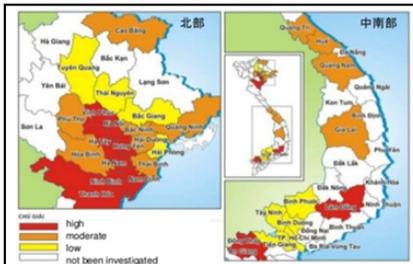
硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素は人の健康に重大な被害を及ぼすため、その効率的な除去が望まれている。一般的なイオン交換樹脂は、硝酸イオンに対する除去能力は極めて低く、乾燥に伴い樹脂自体に亀裂が生じて性能が劣化する問題がある。また、イオン交換膜や RO 膜は、電気や圧力が必要である事、装置が大型である事、処理量が少ない (RO 膜では 1L の純水を作るのに 5L 捨てる) 事から実用的でない。

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。

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、LDH 構造中の水酸基をフッ素原子で置き換えた F 置換型 LDHs を作製する。水酸基は基本層を構成しており、層間に存在するアニオン種と水素結合によって相互作用している。つまり、この相互作用を制御する事が硝酸・亜硝酸イオンに対する親和性を制御するポイントである。さらに、operando (その場) 分析による親和性発現の機構解明を通して、LDHs の F 置換量を最適化することで、高選択的な硝酸・亜硝酸イオンの除去を実現する。アウトプットとして、タイをはじめとした地下水中の硝酸イオンが問題となっている諸国の模擬水を用いて材料の性能評価を「日本で(当ラボ)」実施する。得られた結果を基に、LDHs の最適化にフィードバックすることで、各種イオンが存在する模擬水中においても硝酸イオンの効率的な除去を達成する。これにより、外国諸国における現地応用が可能な材料を開発することを目指す。作製した F 置換型 LDHs を用いて、東南アジアの農業用水に対して現地試験を実施する。試験結果の材料設計・最適化へのフィードバックを繰り返し、最終的に硝酸・亜硝酸イオンの除去率 98%以上を目指す。

## 【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 (信州大学)

### ヴァーチャルウォーターを經由した健康被害



東南アジア(上図：ベトナム)では、  
地下水や農業用水が硝酸態窒素で汚染

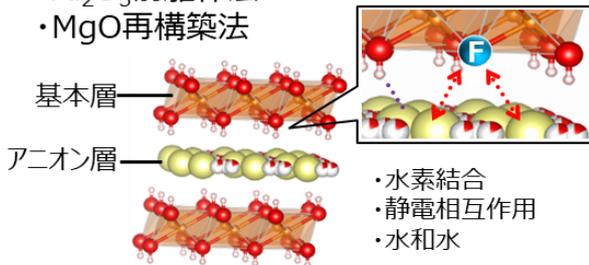
今後、TPPによる農作物を經由した東南アジア  
からのヴァーチャルウォーター輸入量の増加が懸念

### 『課題1：F置換型LDHsの作製手法確立と最適化』

#### 課題1-1 F置換型LDHsの置換量制御合成

目標：Fドーピング置換量：20%以上  
☆pH10以下での合成が必要

- ・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>前駆体法
- ・MgO再構築法



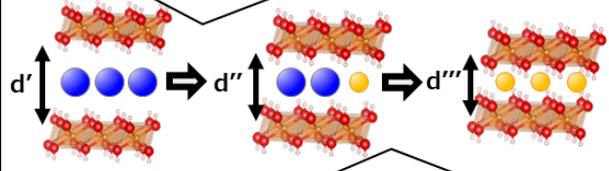
#### 基本物性の評価

- ・組成, Fの置換量・配置(ICP, NMR等)
- ・粒子形態(FE-SEM)
- ・層間距離, 層間水構造(IR Raman等)

#### 課題1-2 硝酸イオン親和性の発現機構解明

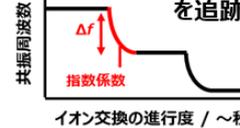
##### Operando XRD測定

d値の変化を追跡



##### Operando QCM測定

Δfと指数係数を追跡



### 『課題2：現地模擬水による性能評価』

タイのように硝酸イオンが問題となっている諸国の模擬水を用いて材料の性能評価を実施。