

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

実施期間：2019～2021 年度（西暦で記載してください）

研究代表者：簾 智仁

所属：信州大学

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

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)

■研究の背景と目的

農業や工業を起源とする地下水中への硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素の混入が人の健康に重大な被害を及ぼすとして、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こと、装置が大型であること、処理量が少ないことから実用的でない。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（層状複水酸化物：LDHs）の浄水技術の開発』を提案する。具体的には、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・亜硝酸イオンの効率的な除去技術を開発する。

■研究の内容

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(QCM-D)法により、硝酸イオン吸着反応に伴う LDHs の構造変化をその場で捉え、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。

■研究成果及び環境政策等への貢献

今回開発した材料のうち、本研究独自の合成手法であるトポケミカル反応によって陽イオンの組成・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。詳細な結晶構造解析や第一原理計算により吸着機構を調査した結果、高い吸着速度と容量は、LDHs の結晶構造中で正電荷の配置が高い対称性をもつことに起因することが明らかになった。また、QCM-D 法により、硝酸イオン吸着反応のその場分析の結果、吸着容量の高い LDHs では、吸着反応の初期にエネルギー散逸値(物質の粘弾性と等価)が大きく低下することが明らかとなった。熱重量測定および第一原理計算による構造予測の結果と総合すると、吸着初期に生じる構造安定化した水の存在が、吸着反応の進行を妨げることで吸着容量の低下を招いていることが示唆された。このような水の構造化は、面内の層電荷密度のみならず、積層不整による面外の原子配列によっても起こることを突き止めており、イオンの吸着分離機構の理解に対して新しい解釈を加える成果であると考えている。

粉末状の吸着材をティーバッグ形式で利用することで、本研究で作製した LDHs の高い吸着速度と吸着容量を生かした高性能分離フィルターの提案ができる。本フィルターを飲み水中へ添加することで、水中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ことができる。本手法は、世界各地での地域レベルでの安全な水利用、さらには、災害等の発生時における安全な水の供給に貢献します。