

令和 5 年 6 月 1 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14404

研究課題名(和文)原子配列テンプレートの概念による層状複水酸化物の面内原子秩序構造の構築

研究課題名(英文)Template-strategy of atomic arrangement in layered double hydroxides

研究代表者

簾 智仁(Sudare, Tomohito)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・特任助教

研究者番号：40783923

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文): 新奇な原子配列をもつ層状複水酸化物(LDHs)を創製することを目的とした。トポケミカル反応を基軸としたLDHsの原子配列制御の手法確立と、イオン吸着の性能評価およびメカニズム解明を通して、無機吸着材による選択的なイオンの吸着・分離の指導原理を獲得に挑んだ。結果、トポケミカル反応により合成したLDHsは、従来の固溶限を超過した固溶組成や高い配列対称性を持つことが分かった。さらに、これらのLDHsは、高いフッ化物イオン選択性や硝酸イオンに対する高い吸着容量を示したことから、原子配列、つまり吸着サイトの幾何学配置がイオンの吸着分離の鍵となることを初めて示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

反応性窒素の人為活動による生産量は年々増加している。特に、施肥や産業、生活によって生成され、環境中の水への排出される硝酸イオンの量は、化石燃料の消費による放出量や農地による固定量をはるかに上回っており、窒素の地球科学的循環に向けた選択的な分離・濃縮技術が求められている。分子科学の観点でも、平面分子内に電荷共鳴構造をもつため、電荷密度や求核性が極めて小さく、一般に、物質との相互作用が小さい。そのため、吸着材による水中からの分離が極めて難しい。それに対して、今回開発したLDHsは極めて高い硝酸イオン吸着能をもつため、環境問題の解決に資するのみでなく、吸着科学の学理構築に資するものである。

研究成果の概要(英文): We aimed to fabricate layered double hydroxides (LDHs) with novel atomic arrangements. Through the establishment of a method for controlling the atomic arrangement of LDHs based on topochemical reactions, and evaluation of the performance of ion adsorption and elucidation of the adsorption mechanism, we aimed to obtain a guiding principle for the selective adsorption and separation of ions by inorganic adsorbents. As a result, it was found that the LDHs synthesized by topochemical reactions have a solid solution composition that exceeds the conventional solid solution limit and a high symmetry atomic arrangement. Furthermore, these LDHs showed high fluoride ion selectivity and high adsorption capacity for nitrate ions, indicating for the first time that atomic arrangement, i.e., the geometry of adsorption sites, is the key to the adsorption separation of ions.

研究分野：無機固体化学

キーワード：トポケミカル反応 層状複水酸化物 硝酸イオン

1. 研究開始当初の背景

反応性窒素の人為活動による生産量は年々増加している。特に、施肥や産業、生活によって生成され、環境中の水への排出される硝酸イオンの量は、化石燃料の消費による放出量や農地による固定量をはるかに上回っており、窒素の地球科学的循環に向けた選択的な分離・濃縮技術が求められている [H30年 環境・循環型社会・生物多様性白書]。

吸着法は、低エネルギーかつ低コストに水中から目的のイオンのみを選択的に分離・濃縮する方法として有効な手法である。しかし、硝酸イオンは、平面分子内に電荷共鳴構造をもつため、電荷密度や求核性が極めて小さく、これらの吸着材との相互作用が小さい。そのため、複数のイオンを含む水中から選択的に分離することが難しい。

層状複水酸化物： $[M'_{1-x}M''_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot H_2O$ (以後、LDHs と略称) は、陰イオン交換性の無機層状化合物であり、粘土鉱物に分類される。二価の金属水酸化物層： $M(OH)_2$ に対して三価の金属イオンを置換することで層が正に帯電し、その電荷補償として陰イオンが層間に挿入された構造をもつ。層間の陰イオンは、溶液中の陰イオンとイオン交換可能であり、静電相互作用や立体相互作用を利用したイオンの選択的な分離・吸着が期待できる。しかし、これまでに様々な組成の LDHs について吸着能が調査されているが、そのほとんどで、 $CO_3^{2-} > SO_4^{2-} > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^-$ の順に吸着能が低下する [S.Miyata, *Clays Clay Miner.*(1983)]。以上より、LDHs による硝酸イオンの高選択的吸着を実現する新たな指導原理が必要である。

2. 研究の目的

新奇な原子配列をもつ層状複水酸化物(LDHs)を創製することを目的とした。トポケミカル反応を基軸とした LDHs の原子配列制御の手法確立と、イオン吸着の性能評価およびメカニズム解明を通して、無機吸着材による選択的なイオンの吸着・分離の指導原理を獲得に挑んだ。

3. 研究の方法

トポケミカル反応は、目的化合物と類似した母構造をもつ化合物に対して酸化・還元反応やイオン交換といった化学反応を施すことで、従来の合成法では得られない結晶構造や粒子形態をもつ化合物を得る方法である。その多くは準安定な構造をもつ。

我々は、これまでにトポケミカル反応による LDHs の作製に成功している (*Inorg.Chem.*(2019))。具体的には、ナトリウムイオン電池正極材の候補物質でもある層状遷移金属酸化物： $Na[M'_{1-x}M''_xO_2]$ に対して、水溶液中で加水分解および酸化・還元処理を施すことで、LDHs まで変換することができる。本手法には以下の特徴がある。

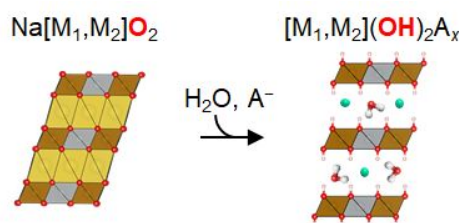


図1. 層状酸化物を用いた層状複水酸化物(LDHs)のトポケミカル反応合成

- 低温反応であるため、層状酸化物から LDHs への変換においても基本骨格中の遷移金属イオンの原子配列は維持される(酸化物を原子配列のテンプレートとして利用できる!)。
- 酸化物と LDHs とでは、二種の遷移金属の価数が異なるため、トポケミカル法では従来の LDHs とは異なる原子配列を設計できる可能性を秘めている。

以上より、本研究では、まず様々な金属イオンの組み合わせからなる層状酸化物を作製し、LDHs への変換を試みた。その後、LDHs まで変換できたサンプルについて、硝酸イオン吸着性能を評価することで、本手法の有効性を検討した。一方で、本手法のイオンの吸着分離能に対する一般性を評価するため、フッ化物イオンや硫酸イオンといった硝酸イオン以外の吸着性能についても検討した。

4. 研究成果

主な研究成果は以下の通りである。

- トポケミカル反応により合成した LDHs は、従来の固溶限を超過した固溶組成や高い配列対称性を持つことが分かった。
- さらに、これらの LDHs は、高いフッ化物イオン選択性や硝酸イオンに対する高い吸着容量を示したことから、原子配列、つまり吸着サイトの幾何学配置がイオンの吸着分離の鍵となることを初めて示した。

初めに、Ni や Co、Fe、Mn、Cu といった様々な遷移金属からなる層状酸化物を固相法もしくはフラックス法によって作製し、LDHs への変換を検討した。その結果、LDHs が得られたのは Ni-Co、Ni-Fe、Ni-Co-Fe の組み合わせのみであった。続いて、Ni-Co と Ni-Fe の組み合わせからなる LDHs について、結晶構造とイオン吸着性能をそれぞれ評価した。

初めに、Ni-Co LDHs の硝酸イオン吸着性能を評価した結果を示す。吸着試験前の層間陰イオンは塩化物イオンである。化学組成 $[x = (\text{Co}/\text{Ni} + \text{Co})]$ を変化させたところ、 x 値の低下に伴い、吸着等温線の立ち上がりが大きくなった(図 2 (a))。得られた等温線をラングミュア - フロイドリッヒ式で近似し、得られた最大吸着容量を x 値に対してプロットした結果を示す(図 2 (b))。同図中には、従来の沈殿法で作製した LDHs の最大吸着容量をプロットしている。これらの値と比較すると、すべての組成域において、今回作製した LDHs の容量が大きいことが分かった。特に、我々の知る限り、 $x = 0.25$ と $x = 28$ における最大吸着容量は、沈殿法で作製した Ni-Fe ($x = 0.21$) と Mg-Fe ($x = 0.16$) LDH よりもそれぞれ 60% と 70% だけ容量が高いことが分かった。

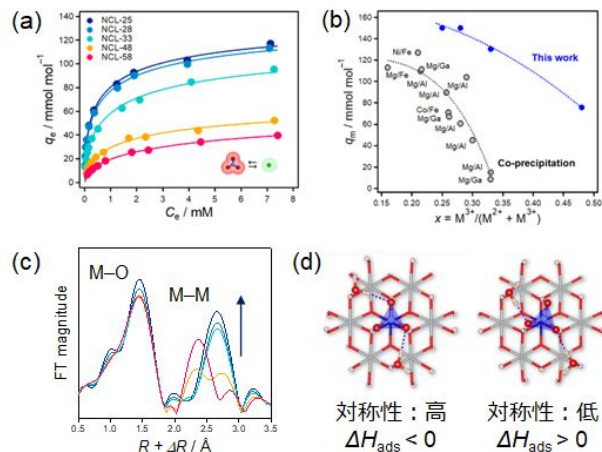


図 2. トポケミカル反応により作製した Ni-Co 層状複水酸化物(LDHs)の硝酸イオン吸着性能と構造的考察: (a) 種々の化学組成 $[x = (\text{Co}/\text{Ni} + \text{Co})]$ をもつ LDHs の硝酸イオン吸着等温線 (NCL-XX は $x = 0.XX$ に対応)。 (b) 吸着等温線から評価した最大吸着容量の化学組成 (x) 依存性。青: 今回作製した Ni-Co LDHs、灰: 共沈法で作製した種々組成の LDHs (本研究で作製したサンプルと文献値をまとめたもの)。 (c) 今回作製した Ni-Co LDHs の Co K 端 広域 X 線吸収微細構造スペクトルから評価した Co 周辺の動径分布関数 (組成とプロファイルの色の対応は (a) と共通)。 (d) 密度汎関数理論によって評価した硝酸イオンの吸着エンタルピー: 左の構造は Co と Ni が六角形格子に对称配置され、右の構造は直方格子に配置されたモデルを使用。 [T. Sudare*, et al., *Adv. Mater. Interfaces*, 2022, 9, 2201484]

次に、得られた LDHs の局所構造解析から、低 x 組成で高い吸着容量を示した理由について検討した。Co K 端 広域 X 線吸収微細構造スペクトルから評価した Co 周辺の動径分布関数から、 x の低下に伴い、Co - O および Co - M (Co, Ni) の原子間位置に対応するピーク強度が上昇した(図 2 (c))。特に、Co - M に対応するピークは高 x 領域 ($0.45 < x < 0.58$) においてスプリットしており、 Ni^{2+} と比較してイオン半径の小さい Co^{3+} 同士が隣接したドメインが形成されていることが分かった。以上より、低 x 組成をもつ LDHs では、金属水酸化物層: $\text{M}(\text{OH})_2$ 面内で、Ni イオンと Co イオンが対称的に配置されており、このことが硝酸イオンの吸着状態を安定化していることが示唆された。

最後に、金属水酸化物層: $\text{M}(\text{OH})_2$ 面内での原子配列の対称性が硝酸イオンの吸着エネルギーに与える影響について、密度汎関数理論計算を用いて検討した。密度汎関数理論計算には、Vienna ab initio simulation package (VASP) を使用し、汎関数には GGA-PBESol + U および Projector-augmented wave (PAW) 法を使用した。ここでは、 $x = 0.25$ について考え、同じ化学組成とセルサイズ ($[\text{Ni}_6\text{Co}_2(\text{OH})_{16}](\text{A})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ($\text{A} = \text{Cl}^-$ or NO_3^-)) だが、異なるカチオンの配置

を有するモデルを作成した(図 2 (d))。図 2 (d)の左の構造は、Co と Ni が六角形格子状に対称配置され、右の構造は直方格子状に配置されたモデルを適用した。次に、式(1)で表される Cl^- と NO_3^- の間のイオン交換反応を想定し、式(2)で表される反応エンタルピーを計算した。



$$\Delta E = E_{\text{total}}([\text{Ni}_6\text{Co}_2(\text{OH})_{16}](\text{NO}_3^-)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) + 2E_{\text{total}}[\text{Cl}^-(\text{aq})] - E_{\text{total}}([\text{Ni}_6\text{Co}_2(\text{OH})_{16}](\text{Cl}^-)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) - 2E_{\text{total}}[\text{NO}_3^-(\text{aq})] \quad (2)$$

結果、六角形格子状配置の場合、吸着にともなう反応エンタルピーは-0.04 eV であり、直方格子状配置では+2.5 eV と正の値を示した。それぞれの構造について、層間の硝酸イオンと水分子、LDHs の表面水酸基との幾何学的配置を詳しく調査すると、2つの特徴があることがわかった。まず、硝酸イオンに属する酸素原子は、水分子に属する水素原子と水素結合を形成している。直方格子におけるこれらの配置は、 90° 近い結合角と 120° 近い結合角であるのに対し、六角形格子では、酸素原子の sp^2 混成軌道にとって理想的な角度である 120° 近い N-O-H 結合角が形成されることが分かった。第二に、硝酸イオン中の 3 個の酸素原子 (D_{3h} 対称) と 3 個の水酸基の間の回転オフセットが、2つの格子で異なることが分かった。六角格子では、斜方格子の場合よりもオフセットが小さく、硝酸イオンとホスト層の間に安定な水素結合が効率よく形成されることに寄与している。以上のことから、六角格子では、層間アニオン、水分子、ホスト層が理想的な結合を形成しているため、低求核性であり電荷密度の小さい硝酸イオンに対しても高いイオン吸着容量を示すことが明らかになった。

続いて、Ni-Fe LDHs の結果を示す。Ni-Co の場合と異なり、LDHs を構成する三価の金属イオンを Fe イオンとすると、 $0.20 < x < 0.60$ の範囲で格子定数は Vegard 則に従い(図 3 (a))、Ni-Co で生じた動径分布関数における Co - M ピークのスプリットは確認されなかった(図 3 (b))。この結果は、Ni イオンと Fe イオンが金属水酸化物層 : $\text{M}(\text{OH})_2$ 面内で対称性高く配置されていることを示している。さらに、Vegard 則が成立する組成範囲は、従来の沈殿法で作製した LDHs では $0.17 < x < 0.33$ であることが知られており、今回の手法では従来の固溶限界を大きく超過する LDHs が得られたことが分かり、これは驚くべき結果である。

次に、従来の固溶限界内の組

成をもつ Ni-Fe LDH ($x = 0.30$) と今回最大固溶組成を示した LDHs ($x = 0.60$) について、フッ化物イオン、臭化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、リン酸イオンに対する吸着性能を評価した結果を示す。吸着試験前の層間陰イオンは塩化物イオンである。種々の陰イオンに対する吸着平衡定数を比較すると、フッ化物イオンとリン酸イオンに対して両 LDHs が高い平衡定数を示した。その一方で、興味深い結果が硫酸イオンであった。Ni-Fe LDH ($x = 0.60$) は Ni-Fe LDH ($x = 0.30$) の約 5 桁高い平衡定数を示した。これらの結果を踏まえ、フッ化物イオンと硫酸イオンの競争吸着試験を実施した。競争吸着とは、二種類のイオン種が共存する溶液中で実施する吸着試験である。そのときの、硫酸イオンに対するフッ化物イオンへの吸着選択性 SF 値 : 両イオンに対する平衡定数の比を求めたものを評価した結果、Ni-Fe LDH (x

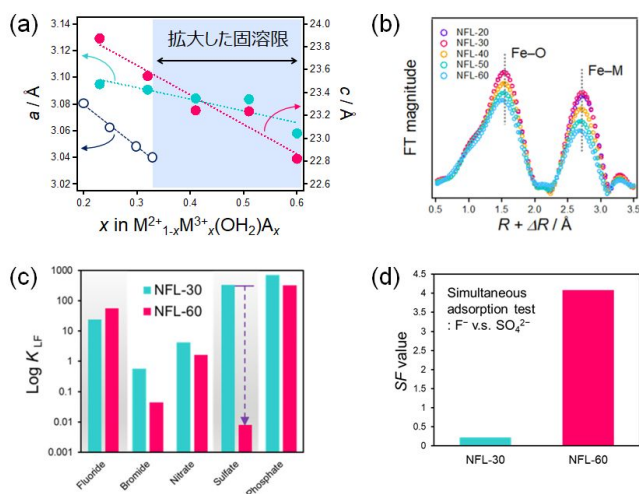


図 3 . トボケミカル反応により作製した Ni-Fe 層状複水酸化物の (a) Vegard 則と (b) Fe K 端 広域 X 線吸収微細構造スペクトルから評価した Fe 周辺の動径分布関数 (NFL-XX は $x = 0.XX$ に対応)。 (c) Ni-Fe LDHs ($x = 0.30$ と 0.60) のフッ化物イオン、臭化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、リン酸イオンに対する吸着性能 (平衡定数) と (d) 硫酸イオンに対するフッ化物イオンへの吸着選択性 (SF 値は両イオンに対する平衡定数の比を求めたもの)。 [T. Sudare et al., *Chem. Mater.* 2022, 34, 23, 10681]

= 0.60)は Ni-Fe LDH ($x = 0.30$)の約 4 倍高い値を示した。この高い選択性は、LDHs の水酸化物層における Fe^{3+} - Fe^{3+} の 3 価カチオンのクラスタリングに由来すると考えている。それにより、層間空間において分子サイズの大きい硫酸イオンと塩化物イオンの間に立体障害が生じ、一方で、イオン半径の小さいフッ化物イオンと塩化物イオンの間には障害が生じないためである。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Mongkol Tipplook, Tomohito Sudare, Hiromasa Shiiba, Arisa Seki, and Katsuya Teshima	4. 巻 13
2. 論文標題 Single-Step Topochemical Synthesis of NiFe Layered Double Hydroxides for Superior Anion Removal from Aquatic Systems	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Appl. Mater. Interfaces.	6. 最初と最後の頁 51186 - 51197
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.1c13706	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sudare Tomohito, Ueda Mizuki, Yamaguchi Takuro, Tipplook Mongkol, Tanaka Hideki, Hayashi Fumitaka, Teshima Katsuya	4. 巻 14
2. 論文標題 Layer-Stacking Sequence Governs Ion-Storage in Layered Double Hydroxides	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 584 ~ 591
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.2c03553	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sudare Tomohito, Kawaguchi Kenta, Yamaguchi Kazuse, Hirono Kazuki, Tipplook Mongkol, Tanaka Hideki, Hayashi Fumitaka, Teshima Katsuya	4. 巻 34
2. 論文標題 Extended Solid-Solubility Limit in Layered Double Hydroxides: Tuning the Anion-Adsorption Selectivity	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 10681 ~ 10690
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.2c02829	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sudare Tomohito, Yamaguchi Takuro, Ueda Mizuki, Shiiba Hiromasa, Tanaka Hideki, Tipplook Mongkol, Hayashi Fumitaka, Teshima Katsuya	4. 巻 13
2. 論文標題 Critical role of water structure around interlayer ions for ion storage in layered double hydroxides	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 6448
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-022-34124-9	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sudare Tomohito, Tamura Shuhei, Kashiwazaki Maru, Nakamura Yuki, Kawaguchi Kenta, Shiiba Hiromasa, Fujisawa Kazunori, Tipplook Mongkol, Tanaka Hideki, Hayashi Fumitaka, Teshima Katsuya	4. 巻 9
2. 論文標題 Charge Distribution Controls On Target Separation of Low Nucleophilicity Anions in Layered Double Hydroxides	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Advanced Materials Interfaces	6. 最初と最後の頁 2201484 ~ 2201484
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/admi.202201484	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 T. Sudare
2. 発表標題 Engineering cation atomic arrangement in layered hydroxide for nitrate adsorption from water
3. 学会等名 MRM 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤智仁
2. 発表標題 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～
3. 学会等名 表面技術協会 関東支部第99回講演会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------