

令和 3 年 6 月 4 日現在

機関番号：15201

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2017～2020

課題番号：17H03129

研究課題名（和文）動的挙動解析から見た層状複水酸化物の陰イオン交換反応の機構解明

研究課題名（英文）Elucidation of Anion Exchange Reaction Mechanism of Layered Double Hydroxides from the Viewpoint of Dynamic Behavior Analysis

研究代表者

笹井 亮（Sasai, Ryo）

島根大学・学術研究院環境システム科学系・教授

研究者番号：60314051

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究課題では有害陰イオンを取り除くための水処理材料の一つとして期待されている層状複水酸化物（LDH）の陰イオン反応の動的挙動を調査した。そのために反応中の構造変化のその場観察を可能とする時分割放射光X線回折測定システムをSPRING-8のBL02B2ビームラインに構築し、これを用いて得られた塩化物イオンから硝酸イオンへの陰イオン交換反応中の構造の経時変化のデータを解析した。その結果、イオン交換は速やかに進行し、それに遅れて終状態の構造が形成されていくことを明らかにできた。また硝酸イオン選択性の違いは終状態の構造の違いを誘発するが、反応の進行スピードには影響しないことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水質浄化用無機イオン交換材料として期待されている層状複水酸化物が示す陰イオン交換反応の動的挙動を明らかにできたことから、実際の水浄化処理の場面でこの材料を利用する場合に用いる層状複水酸化物の性状や特性をどのように制御すべきかを理解できた。これにより、層状複水酸化物の水処理材料としての有用性が明らかになり、今後の実用に向けた課題が明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：In this research, we investigated the dynamic behavior of the anion exchange reaction of layered double hydroxides (LDH), which is expected as one of the water purification materials for removing toxic anion species. For this investigation, we constructed a novel time-resolved synchrotron-radiation X-ray diffraction measurement system that enables in-situ observation of structural changes during the anion exchange reaction at BL02B2 beamline of SPRING-8, and the anion exchange reaction from chloride to nitrate anions of LDH was investigated by this our novel measurement system. As results, it was clarified that the anion exchange reaction from chloride to nitrate anions of LDH proceeded rapidly, and then, the final product at equilibrium state was gradually formed. Moreover, it was found that the difference in nitrate anion selectivity of LDH induced a difference in the structure observed at equilibrium state, and but did not affect the reaction speed.

研究分野：材料物理化学，水環境化学，機能性材料化学

キーワード：層状複水酸化物 陰イオン交換 水質浄化材料 動的挙動

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

層状複水酸化物 (LDH) は、一般式 $M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2(A^n)_{x/n}mH_2O$ (M^{II} : Mg, Ca, Co, Ni, Cu, Zn などの 2 価金属, M^{III} : Al, Fe, Ga, Cr などの 3 価金属, A^n : n 価の陰イオン, m : 水和数, x : $1/5 \sim 1/3$. 以降, A^n - $M^{II}M^{III}(x)$ LDH と略す) として表される無機系では珍しい陰イオン交換性化合物である. この LDH は, M^{II} 水酸化物八面体が稜共有で 2 次的に連なった基本層が A^n を介して積層した層状化合物である. 層間に存在する A^n は, M^{II} の一部が M^{III} と同形置換したために発現する正電荷により安定化されているが, 一方でこの A^n は他の陰イオンと交換可能であることから, LDH は陰イオン交換性を示すことが知られている. この最も基本的な特性である陰イオン交換特性に加え, 様々な化学組成の LDH を比較的容易に合成できることから, LDH は様々な分野 (医療, 医薬, 高分子, 材料, エネルギー, 環境など) での応用が期待され, 盛んに研究が行われている. このように利用が進められている一方, 基本的な構造や物性には未だ十分に解明・理解されていない部分が多く残されている. 例えば環境分野では LDH の陰イオン交換能や選択性を利用した水処理などが報告されているが, 陰イオン交換反応や選択性発現の機構に関しては十分に議論・理解されているとはいいがたい. このような状況を打破し, LDH の潜在的な可能性を最大限に引き出すために研究代表者らは, H22 年度の採択課題 (基盤研究(B)) 以来, 陰イオン選択性の解明に向けて, 陰イオン交換 反応平衡状態 での選択性, 結晶構造, 局所構造や層間水の化学状態を, 様々な温度での陰イオン交換反応実験および反応の始および終状態での精密構造解析, ラマン分光, 固体 NMR 法により解明してきた. その結果, [1] x 値により選択性が制御できる, [2] 反応がエントロピー支配 (構造秩序の差が重要) である, [3] 陰イオンの層間での運動性の差で選択性が決定される, [4] 陰イオン種により層間水の局所構造および状態が大きく異なる, [5] 水の状態の違いが選択性を決定する因子のひとつであることを明らかにしてきた (代表者: 特許 1 件, 論文 10 報, 招待講演: 7 件 (H28 年度時点)). しかしここで明らかになった事柄はいずれも化学平衡論に基づく熱力学的な傾向であり, なぜこのような現象が観測されるかの機序については未だ明確ではない. その理由のひとつとして, 陰イオン交換反応がどのように進行し, その最中に結晶構造, 層の局所構造や層間水の化学状態がどのように変化するかという点についての知見が十分でない点が挙げられる. それにもかかわらずこれら経時変化に対する化学組成や選択性との相関について解析・議論した例は世界的に見ても皆無である. そこで代表者らは, 陰イオン交換反応の進行時に平衡濃度, 粉末回折パターン, ラマンスペクトル, NMR スペクトルの動的測定を実現し, 得られた物性値の反応速度論的解析・解釈から LDH の陰イオン交換反応ならびに選択性発現の機構解明を目指そうとする本研究課題を着想するに至った.

2. 研究の目的

1. に示した背景に基づき本研究課題では, Cl^- -MgAl(1/3)LDH, Cl^- -NiAl(1/3)LDH および Cl^- -NiAl(1/5)LDH の良質 LDH 結晶を試料として用い, 次に示す目的を達成するために研究した.

- [1] 反応前後の結晶構造ならびに局所構造に基づいた陰イオン選択性の機構解明
- [2] 陰イオン交換反応中の構造変化の動的測定を可能にする装置の確立
- [3] 陰イオン交換反応の速度論的解析からの反応および陰イオン選択性の機構解明

3. 研究の方法

2. の目的を達成するために, 次のような実験を行った.

- [1] 陰イオン選択性の機構解明のための結晶および局所構造解析

既報^{1,2}にしたがって加水分解反応によりアルカリを発生する試薬 (尿素もしくはヘキサメチレンテトラミン) を用いた水熱条件下での均一沈殿法により, CO_3^{2-} -MgAl(1/3)LDH, CO_3^{2-} -NiAl(1/3)LDH および CO_3^{2-} -NiAl(1/5)LDH を合成した. さらにこれらを NaCl/酢酸緩衝溶液法により脱炭酸イオン化し, Cl^- -MgAl(1/3)LDH, Cl^- -NiAl(1/3)LDH および Cl^- -NiAl(1/5)LDH を得た. 今回対象とした陰イオン交換反応の終状態である NO_3^- -MgAl(1/3)LDH, NO_3^- -NiAl(1/3)LDH および NO_3^- -NiAl(1/5)LDH については, 窒素気流下で硝酸ナトリウム水溶液に分散することにより作製した. これらすべての試料について, 放射光 X 線回折 (SXR, SPring-8 の BL02B2 ビームライン) 実験と得られたデータの MEM/Rietveld 解析から, 電子密度分布レベルの精密結晶構造を, ラマン分光測定 (立命館大学) で得られたデータから層間に存在する水分子および陰イオンの局所構造と化学状態を, 固体 NMR 測定 (NIMS) で得られたデータから層間に存在する水分子の運動性と化学状態を明らかにした. また, Cl^- -MgAl(1/3)LDH, Cl^- -NiAl(1/3)LDH および Cl^- -NiAl(1/5)LDH の陰イオン選択性に関しては, 既報に従って陰イオン交換反応実験を行い得られる陰イオン交換反応の平衡定数から判断した.

- [2] 水分散系での反応を対象とした時分割 SXR 測定システム構築

SPring-8 の BL02B2 ビームラインに設置されている “その場結晶構造計測システム (MYTHEN システム)”³ の試料部に, LDH 粒子の濃厚水分散液を攪拌するための攪拌機, 恒温水循環用ウォータージャケット付き水分散液試料用ガラス製試験管ホルダー, 試料用ガラス製試験管に高速で一定量の反応溶液を滴下できる装置を組み込むことで, 陰イオン交換反応が進行している間に起こる LDH の結晶構造変化, 特に層間距離の経時変化を数百ミリ秒オーダーで測定できるシステムを構築した.

- [3] 陰イオン交換反応進行時の LDH 構造の経時変化測定

これまでの実験で硝酸イオン選択性が異なることが明らかとなっている Cl^- - $\text{MgAl}(1/3)\text{LDH}$, Cl^- - $\text{NiAl}(1/3)\text{LDH}$ および Cl^- - $\text{NiAl}(1/5)\text{LDH}$ を始状態として、塩化物イオンから硝酸イオンへの陰イオン交換反応を実験対象とした。実験は、SPring-8のBL02B2ビームラインに構築した[2]のシステムを使用した。試料用ガラス製試験管中でLDH粉末50 mgをMill-Q水0.5 mLに分散させた。この状態の水分散液に対して、放射光X線(0.8 Å)を照射し、500 ms毎に回折パターンを測定した。測定開始後3秒後に反応液として様々な濃度の硝酸ナトリウム水溶液1 mLを瞬時(1秒以下)に自動滴下装置により試料用ガラス製試験管内に滴下した。得られたSXRDデータを解析することにより、反応機構に関して考察した。

4. 研究成果

[1] 陰イオン選択性の機構解明のための結晶および局所構造解析

図1に CO_3^{2-} - $\text{MgAl}(1/3)\text{LDH}$ のSXRDデータから見積もられた電子密度レベルでの結晶構造モデルと結晶学的パラメータを示す。この図から明らかなように、炭酸イオンは層間の中央に水と水分子と一緒に存在し、その運動性を示す熱振動パラメータも小さく、層間に固定化され局在化されていることが明らかとなった。この炭酸イオンの局在化の原因を探るために行ったラマンスペクトルと ^{17}O MAS NMR スペクトルを図2に示す。 CO_3^{2-} - $\text{MgAl}(1/3)\text{LDH}$ のラマンスペクトルでは、2500~3700 cm^{-1} 付近に少なくとも2成分以上からなるブロードなピークが観測された。この波数範囲には水分子の化学状態を表すことが知られており、さらに水分子の運動性が高ければ高いほど、高波数域に鋭いピークが観測され、逆に氷の場合は低波数域にブロードなピークが観測されることとなります。このことを踏まえて、 CO_3^{2-} - $\text{MgAl}(1/3)\text{LDH}$ のラマンスペクトルをみると、 CO_3^{2-} - $\text{MgAl}(1/3)\text{LDH}$ 中の水分子は氷のような水素結合ネットワークを形成し、そのため運動性の低い状態で存在することがわかった。また、3000 cm^{-1} に観測された肩は、炭酸イオンと層の表面水酸基との間に形成されている水素結合由来である。さらに図2(b)に示す ^{17}O MAS NMR スペクトルから、層間に存在する水分子は運動が束縛された状態にあった。これらのことから、構造解析により明らかとなった炭酸イオンの局在化は、層の表面水酸基、炭酸イオンおよび層間水が非常に強固な水素結合ネットワークが形成されているためと結論付けることができた。ここまでの成果に関しては、アメリカ化学会の論文誌である *Inorganic Chemistry* に掲載された⁴。

次に、硝酸イオン選択性が異なる二種類のLDH、 $\text{NiAl}(1/3)\text{LDH}$ と $\text{NiAl}(1/5)\text{LDH}$ の選択性の発現機序を明らかにするために、精密結晶構造解析を行った。その結果を図3に示す。構造解析の結果から明らかなとおり、塩化物イオンから硝酸イオンへの $\text{NiAl}(x)\text{LDH}$ の陰イオン交換反応の進行のしやすさと層間に存在する陰イオン種の熱振動パラメータの大小関係が明確な相関を示す。すなわち、陰イオン交換反応は、層間に取り込まれることで、より熱振動パラメータが小さくなる方向に進行することが明らかになった。この熱振動パラメータの大きさを決定する因子としては、層間距離から類推できる陰イオン種と層との間の静電相互作用の強さが主要因であるが、特に $\text{NiAl}(1/5)\text{LDH}$ についてはそれだけでは説明できない。そこで、前述した CO_3^{2-} - $\text{MgAl}(1/3)\text{LDH}$ でも行ったラマンスペクトルによる層間の陰イオン種および水と水の状態について詳細に調査した。

図4に硝酸イオン由来のラマンスペクトルを様々な温度で測定した結果を示す。 $\text{NiAl}(1/3)\text{LDH}$ 中の硝酸イオン由来のラマンピークは、温度の上昇と共に低波数側に移動することがわかった。低波数側への移動が観測された温度が、 $\text{NiAl}(1/3)\text{LDH}$ の層間水の脱水温度とおおよそ一致したことから、 $\text{NiAl}(1/3)\text{LDH}$ 中の硝酸イオンは水合状態で存在することが明らかとなった。一方、硝酸選択性の高い $\text{NiAl}(1/5)\text{LDH}$ 中に存在する硝酸イオンは脱水状態で存在し、そのため $\text{NiAl}(1/5)\text{LDH}$ 層間で硝酸イオンは裸で直接的に静電相互作用していることが明らかとなった。

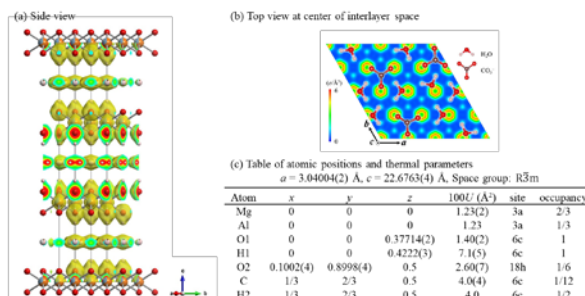


図1. CO_3^{2-} - $\text{MgAl}(1/3)\text{LDH}$ のSXRDデータから見積もられた電子密度レベルでの結晶構造モデルと結晶学的パラメータ。

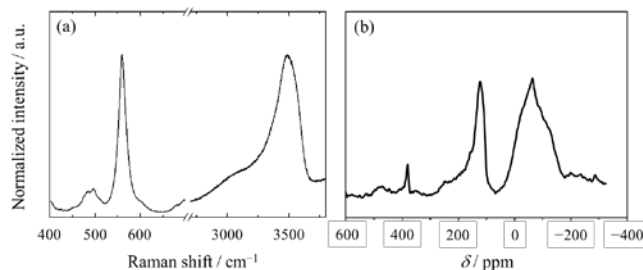


図2. CO_3^{2-} - $\text{MgAl}(1/3)\text{LDH}$ の(a)ラマンスペクトルおよび(b) ^{17}O MAS NMR スペクトル

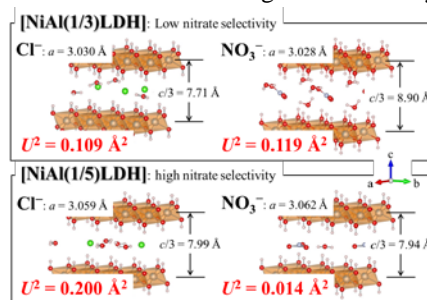


図3. 塩化物イオン型および硝酸イオン型 $\text{NiAl}(x)\text{LDH}$ ($x = 1/3, 1/5$)の結晶構造モデルならびに構造パラメータ

これらの結果から、NiAl(x)LDH の硝酸イオン選択性に、層間に取り込まれたときに硝酸イオンが水和するかしないかが重要な役割を果たしていると考えられる。これまでの結果をまとめると、NiAl(x)LDH の硝酸イオン選択性は

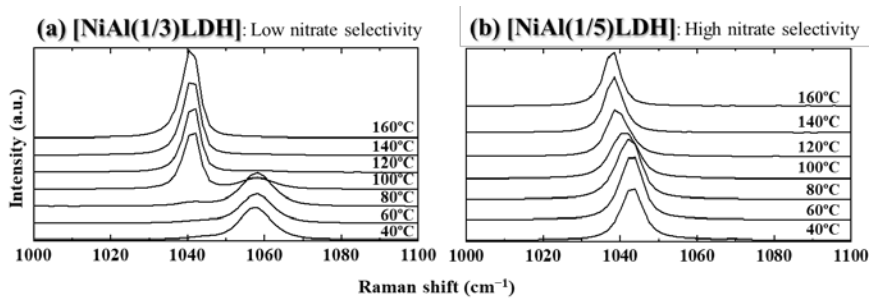


図 4. 硝酸イオン型 NiAl(x)LDH (x = 1/3, 1/5) 中の硝酸イオン由来のラマンスペクトル

層間の陰イオンの安定性の差により発現していることは間違いないが、その安定性の大小を決定していると考えられる水分子の役割は、必ずしも同じとは限らない。LDH の陰イオン選択性の発現起源に関しては、今後さらに異なる化学組成の LDH に対する陰イオン選択性を精査するという系統的な研究を進める必要がある。

[2] 水分分散系での反応を対象とした時分割 SXR D 測定システム構築

本研究で SPring-8 の BL02B2 ビームラインに構築した水分分散系での反応中の結晶構造の経時変化を測定できる時分割 SXR D 測定システムの写真と概略図を図 5 (a)として示す⁵。このシステムには、試料台、自動滴下装置 (Dosimat Plus, Metrohm AG) と MYTHEN 検出器を回折計に組み込んだ。試料台は、アルミ製の試料用ガラス製試験管用ホルダー、その温度調整のためウォータージャケットと攪拌機からなるものとした。自動滴下装置を用いて、このホルダーに設置された試料用ガラス製試験管中に最速 1 mL/s で反応溶液を滴下可能であった。なお、全体の温度調整は恒温チラーを用いて行った。このシステムの性能確認のために、Cl⁻-MgAl(1/3)LDH 水分分散液 (50 mg/0.5 mL) に Milli-Q 水 1 mL を 1 mL/s で滴下した場合の 003 回折の経時変化を測定した。その結果を図 5 (b)および(c)に示す。この状況では構造変化は起こらず、単に希釈による信号強度の低下が観測できることから、試料懸濁液の混合・安定に必要な時間および装置の応答の時定数を知ることができる。この結果を指数関数により解析した結果、この装置の時定数は、 0.4 ± 0.2 秒であり、反応溶液滴下後 1 秒で溶液の混合は終わり、その後の変化は速度論的に取り扱えるデータであることが明らかとなった。代表者らはこの測定システムを LDH の陰イオン交換反応時の構造変化の観察のために開発したが、この測定システムの汎用性は高く、例えば溶液中での結晶生成などにも適用可能であろう。

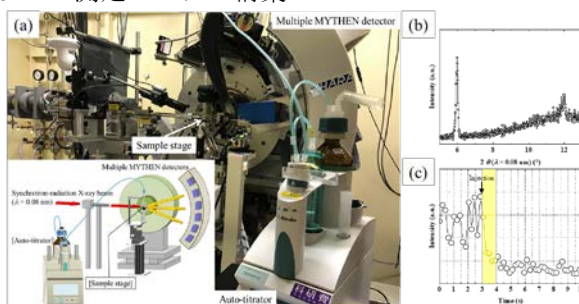


図 5. (a)新しく組み上げた測定システムの写真と概略図、(b)Cl⁻-MgAl(1/3)LDH 水分分散液の SXR D パターン。観測された回折線は Cl⁻-MgAl(1/3)LDH の積層構造由来の回折である。(c)積層構造の回折線強度の経時変化。

[3] 陰イオン交換反応進行時の LDH 構造の経時変化測定

図 6 に[2]で構築した測定システムを用いて、Cl⁻-MgAl(1/3)LDH の塩化物イオンから硝酸イオンへの陰イオン交換反応系に適用して得られた SXR D の 2 次元マッピングデータを示す⁵。この結果から、Cl⁻-MgAl(1/3)LDH の塩化物イオンから硝酸イオンへの陰イオン交換反応は、硝酸イオンの初期濃度に応じた平衡状態に達することがわかった。この時低硝酸イオン濃度で観測された構造は、同一層間に塩化物イオンと硝酸イオンが共存した構造であると考えられる。他の研究者は、これまでに LDH の無機陰イオンへの陰イオン交換反応は、このような中間構造を経て平衡状態に達すると報告されてきた⁶⁻⁸が、今回のように速度論的に扱うことのできるデータが得られる測定システムで測定した場合には、LDH の陰イオン交換反応が中間構造を経て進行するのではなく、非常に速いスピードで陰イオン交換の対象となる陰イオンの濃度に応じた平衡状態に直接達することを初めて明らかにした。図 6 の結果から Cl⁻-MgAl(1/3)LDH 由来の回折ピークの消失、中間構造および NO₃⁻-MgAl(1/3)LDH 由来の回折ピークの出現の経時変化を次の式

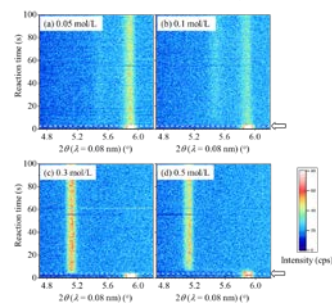


図 6. Cl⁻-MgAl(1/3)LDH の塩化物イオンから硝酸イオンへの陰イオン交換反応の進行に伴う SXR D パターンの 2 次元マッピングデータ。

(1)および(2)で表される $D(t)$ および $R(t)$ の時間依存性として図 7 に示す。

$$D(t) = |A(t) - A(\infty)| / |A(0) - A(\infty)| \quad (1)$$

$$R(t) = |A(t) - A(0)| / |A(\infty) - A(0)| \quad (2)$$

ここで $A(t)$, $A(0)$ および $A(\infty)$ はある時間、 $t=0$ および平衡状態での回折ピークの面積である。こ

これらの結果から、 Cl^- - $\text{MgAl}(1/3)\text{LDH}$ 由来の回折線の消失は非常に速やかに進行したことから、層間の塩化物イオンと水溶液中の硝酸イオンの交換は非常に素早く進行することがわかった。一方で、平衡状態で観測される構造、低濃度では中間構造、高濃度では NO_3^- - $\text{MgAl}(1/3)\text{LDH}$ 、由来の回折線の出現は、 Cl^- - $\text{MgAl}(1/3)\text{LDH}$ 由来の回折線の消失と比べると遅かった。これらの結果から、 Cl^- - $\text{MgAl}(1/3)\text{LDH}$ の塩化物イオンから硝酸イオンへの陰イオン交換反応は、最初に水溶液中の硝酸イオンが陰イオン交換により塩化物イオンの代わりに層間に取り込まれた後に、層間で硝酸イオンが拡散・再配列することで、平衡状態の構造を形成するという2段階で進行することが明らかとなった。

同様な実験を硝酸イオン選択性の異なる Cl^- - $\text{NiAl}(1/3)\text{LDH}$ と Cl^- - $\text{NiAl}(1/5)\text{LDH}$ についても行った。その結果の2次元マッピングデータを図8に示す。この結果から、硝酸イオン選択性の低い Cl^- - $\text{NiAl}(1/3)\text{LDH}$ では、 Cl^- - $\text{MgAl}(1/3)\text{LDH}$ と同様に硝酸イオンの初期濃度により平衡状態に達した際の構造が異なり、低濃度では中間構造が、高濃度では NO_3^- - $\text{NiAl}(1/3)\text{LDH}$ が観測されることが明らかとなった。一方選択性の高い Cl^- - $\text{NiAl}(1/5)\text{LDH}$ では、低濃度であっても中間構造の形成は観測されず、速やかに NO_3^- - $\text{NiAl}(1/5)\text{LDH}$ が生成することが明らかになった。反応の進行速度に関しては、硝酸イオン選択性の違いの影響はないように見える。したがって、硝酸イオン選択性の違いは、硝酸イオンの初期濃度による平衡状態での構造の違いを生むが、反応の進行そのものには大きな影響を与えないと考えられる。これら Cl^- - $\text{NiAl}(1/3)\text{LDH}$ と Cl^- - $\text{NiAl}(1/5)\text{LDH}$ に関しては、現在論文投稿に向けて得られたデータを鋭意解析中である。

<引用文献>

- Sasai, R.; Matsuoka, Y.; Sato, H.; Moriyoshi, C.; Kuroiwa, Y. "Abnormally Large Thermal Vibration of Chloride Anions Incorporated in Layered Double Hydroxide Consisting of Mg and Al (Mg/Al = 2)," *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 1285.
- Ishihara, S.; Deguchi, K.; Sato, H.; Takegawa, M.; Nii, E.; Ohki, S.; Hashi, K.; Tansho, M.; Shimizu, T.; Ariga, K.; Labuta, J.; Sahoo, P.; Yamauchi, Y.; Hill, P. J.; Iyi, N.; Sasai, R. "Multinuclear Solid-State NMR Spectroscopy of a Paramagnetic Layered Double Hydroxide," *RSC Adv.* **2013**, *3*, 19857.
- Kawaguchi, S.; Takemoto, M.; Osaka, K.; Nishibori, E.; Moriyoshi, C.; Kubota, Y.; Kuroiwa, Y.; Sugimoto, K. "High-Throughput Powder Diffraction Measurement System Consisting of Multiple MYTHEN Detectors at Beamline BL02B2 of SPring-8," *Rev. Sci. Instrum.* **2017**, *88*, 08511.
- Sasai, R.; Sato, H.; Sugata, M.; Fujimura, T.; Ishihara, S.; Deguchi, K.; Ohki, S.; Tansho, M.; Shimizu, T.; Oita, N.; Numoto, M.; Fujii, Y.; Kawaguchi, S.; Matsuoka, Y.; Hagura, K.; Abe, T.; Moriyoshi, C. "Why Do Carbonate Anions Have Extremely High Stability in the Interlayer Space of Layered Double Hydroxides? Case Study of Layered Double Hydroxide Consisting of Mg and Al (Mg/Al = 2)," *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 10928.
- Sasai, R.; Fujimura, T.; Onda, N.; Nakayashiki, Y.; Sumiyoshi, H.; Hagura, K.; Abe, T.; Moriyoshi, C.; Kawaguchi, S. "Development of a Novel Time-Resolved Synchrotron-Radiation X-ray Diffraction Measurement System for In Situ Observation of Crystal Structure in Aqueous Solution during Chemical Reaction: Application to the Anion-Exchange Reaction of a Layered Double Hydroxide from Chloride to Nitrate," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2019**, *12*, 1986.
- Khan, A. I.; O'Hare, D. "Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications," *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3191.
- Feng, Y. J.; Williams, A. J.; Leroux, F.; Taviot-Gueho, C.; O'Hare, D. "Selective Anion-Exchange Properties of Second-Stage Layered Double Hydroxide Heterostructures," *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4312.
- Johnsen, R. E.; Krumeich, F.; Norby, P. "Structural and microstructural changes during anion exchange of CoAl layered double hydroxides: an in situ X-ray powder diffraction study," *J. Appl. Crystallogr.* **2010**, *43*, 434.

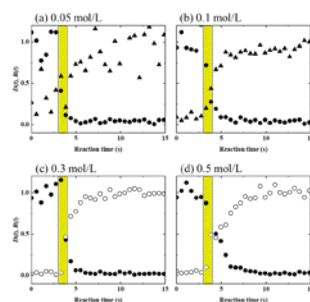


図7. Cl^- - $\text{MgAl}(1/3)\text{LDH}$ の塩化物イオンから硝酸イオンへの陰イオン交換反応時の $D(t)$ および $R(t)$ の時間依存性。●: Cl^- - $\text{MgAl}(1/3)\text{LDH}$, ▲: 中間構造, ○: NO_3^- - $\text{MgAl}(1/3)\text{LDH}$. 黄色のハッチは混合時間。

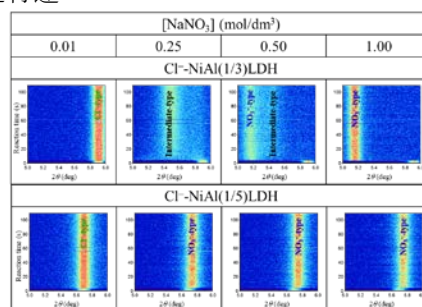


図8. Cl^- - $\text{NiAl}(1/3)\text{LDH}$ および Cl^- - $\text{NiAl}(1/5)\text{LDH}$ の塩化物イオンから硝酸イオンへの陰イオン交換反応の進行に伴う SXR パターンの2次元マッピングデータ。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Sasai Ryo, Fujimura Takuya, Onda Nobuhiko, Nakayashiki Yu-to, Sumiyoshi Hidenobu, Hagura Koki, Abe Tomohiro, Moriyoshi Chikako, Kawaguchi Shogo	4. 巻 92
2. 論文標題 Development of a Novel Time-Resolved Synchrotron-Radiation X-ray Diffraction Measurement System for In Situ Observation of Crystal Structure in Aqueous Solution during Chemical Reaction: Application to the Anion-Exchange Reaction of a Layered Double Hydroxide from Chloride to Nitrate	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1986 ~ 1992
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20190244	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Sasai Ryo, Sato Hiroaki, Sugata Mako, Fujimura Takuya, Ishihara Shinsuke, Deguchi Kenzo, Ohki Shinobu, Tansho Masataka, Shimizu Tadashi, Oita Naoto, Numoto Mako, Fujii Yasuhiro, Kawaguchi Shogo, Matsuoka Yoshiki, Hagura Koki, Abe Tomohiro, Moriyoshi Chikako	4. 巻 58
2. 論文標題 Why Do Carbonate Anions Have Extremely High Stability in the Interlayer Space of Layered Double Hydroxides? Case Study of Layered Double Hydroxide Consisting of Mg and Al (Mg/Al = 2)	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 10928 ~ 10935
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.9b01365	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 Shiraga Keiichiro, Fujii Yasuhiro, Koreeda Akitoshi, Tanaka Koichiro, Arikawa Takashi, Ogawa Yuichi	4. 巻 125
2. 論文標題 Dynamical Collectivity and Nuclear Quantum Effects on the Intermolecular Stretching Mode of Liquid Water	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 1632 ~ 1639
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c10154	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 -

〔学会発表〕 計37件（うち招待講演 6件 / うち国際学会 13件）

1. 発表者名 笹井 亮
2. 発表標題 層状複水酸化物の基礎的特性と水環境保全材料としての可能性
3. 学会等名 先端錯体工学研究会ミニシンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 笹井 亮，加塩弘樹，藤村卓也
2. 発表標題 層状複水酸化物中の炭酸イオンの水熱条件での陰イオン交換反応
3. 学会等名 日本粘土学会第63回粘土科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中屋敷 祐人，藤村 卓也，笹井 亮
2. 発表標題 金属組成の異なる層状複水酸化物の海水中での陰イオン交換特性
3. 学会等名 日本粘土学会第63回粘土科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 住吉 英頌，藤村 卓也，森吉 千佳子，笹井 亮
2. 発表標題 水熱合成反応下での層状複水酸化物結晶の成長機構の解明
3. 学会等名 日本粘土学会第63回粘土科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鷹尾宗明, 藤村卓也, 笹井亮
2. 発表標題 Tb ³⁺ , Eu ³⁺ 含有層状複水酸化物の合成と発光特性に対する化学組成の影響
3. 学会等名 日本セラミックス協会中国四国支部第26回ヤングセラミスト・ミーティングin中四国, 2019年12月7日@香川大学 ○鷹尾宗明, 藤村卓也, 笹井亮
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉末智弘, 藤村卓也, 笹井亮
2. 発表標題 均一沈殿法によるFe含有層状複水酸化物の合成
3. 学会等名 日本セラミックス協会中国四国支部第26回ヤングセラミスト・ミーティングin中四国, 2019年12月7日@香川大学 ○鷹尾宗明, 藤村卓也, 笹井亮
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 住吉英頌, 藤村卓也, 笹井亮
2. 発表標題 Mg/Al層状複水酸化物の組成への水熱条件の影響
3. 学会等名 日本セラミックス協会中国四国支部第26回ヤングセラミスト・ミーティングin中四国, 2019年12月7日@香川大学 ○鷹尾宗明, 藤村卓也, 笹井亮
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Sasai, Ryo; Sato, Hiroaki; Nii, Eisku; Sugata, Mako; Nakayashiki, Yu-to; Fujimura, Takuya; Oita, Naoto; Fujii, Yasuhiro; Kawaguchi, Shogo; Matsuoka, Yoshiki; Hoashi, Hirokazu; Moriyoshi, Chikako
2. 発表標題 Nitrate Selectivity of Layered Double Hydroxide Consisting of Ni and Al
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Sumiyoshi, Hidenobu; Fujimura, Takuya; Moriyoshi, Chikako; Sasai, Ryo
2. 発表標題 Crystal Nucleation and Growth of Mg-Al Layered Double Hydroxide (Mg/Al = 2) under Hydrothermal Conditions
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Nakayashiki, Yuto; Fujimura, Takuya; Sasai, Ryo
2. 発表標題 Anion-Exchange Reaction of Layered Double Hydroxide with Different Chemical Composition in Seawater
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Sasai, Ryo
2. 発表標題 The Origins of Anion-Exchange Properties of Layered Double Hydroxide
3. 学会等名 The 36th International Japan-Korea Seminar on Ceramics (J-K Ceramics) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 加塩弘樹, 藤村卓也, 笹井亮
2. 発表標題 炭酸イオン型Mg/Al層状複水酸化物が示す陰イオン交換反応に対する温度の効果
3. 学会等名 第25回ヤングセラミスト・ミーティング in 中四国
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 住吉英頌, 藤村卓也, 笹井亮
2. 発表標題 Mg/Al層状複水酸化物結晶の生成に対する水熱条件の影響
3. 学会等名 第25回ヤングセラミスト・ミーティング in 中四国
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中屋敷祐人, 藤村卓也, 笹井亮
2. 発表標題 層状複水酸化物の海水中での陰イオン交換特性に対する化学組成の影響
3. 学会等名 第25回ヤングセラミスト・ミーティング in 中四国
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 森吉千佳子
2. 発表標題 放射光X線回折でみる層状複水酸化物の結晶構造
3. 学会等名 第5回島根大学 - 信州大学合同セミナー (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 河口彰吾
2. 発表標題 雰囲気制御下時間分解放射光粉末回折によるその場構造観察の実際
3. 学会等名 第5回島根大学 - 信州大学合同セミナー (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中屋敷祐人, 藤村卓也, 笹井亮
2. 発表標題 層状複水酸化物を用いた海中からの硝酸イオン除去に対する化学組成の影響
3. 学会等名 第5回島根大学 - 信州大学合同セミナー
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 加塩弘樹, 藤村卓也, 笹井亮
2. 発表標題 水熱条件下における炭酸イオン型Mg/Al層状複水酸化物の陰イオン交換反応
3. 学会等名 第5回島根大学 - 信州大学合同セミナー
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 住吉英頌, 藤村卓也, 笹井亮
2. 発表標題 水熱条件下でのMg/Al層状複水酸化物生成における加熱時間の影響
3. 学会等名 第5回島根大学 - 信州大学合同セミナー
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takuya Fujimura, Suguru Yukimoto and Ryo Sasai
2. 発表標題 Effect of Incorporated Anion Spices on Emission Property of Tb ³⁺ Doped in Layered Double Hydroxide Framework
3. 学会等名 第6回日中ナノメディシンシンポジウム (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 笹井亮
2. 発表標題 層状複水酸化物の層間でなぜ炭酸イオンは安定なのか？-2次元空間での静電相互作用と水和を考える-
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 笹井 亮, 藤村卓也, 音田信人, 羽倉康喜, 安部友啓, 森吉千佳子, 河口彰吾
2. 発表標題 層状複水酸化物の塩化物イオンから硝酸イオンへの陰イオン交換反応の時分割X線回折法による速度論的研究
3. 学会等名 第62回粘土科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Koki Hagura, Hirokazu Hoashi, Chikako Moriyoshi, Yoshihiro Kuroiwa, Takuya Fujimura, and Ryo Sasai
2. 発表標題 Structure fluctuation of halogen-type layered double hydroxides by synchrotron radiation X-ray diffraction
3. 学会等名 12th Japan-Korea Conference on Ferroelectrics (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Chikako Moriyoshi
2. 発表標題 Crystal structure of functional materials by synchrotron radiation X-ray diffraction
3. 学会等名 2018 ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM Joint Conference (IFAAP2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Yukimoto, T. Fujimura, and R. Sasai
2. 発表標題 Synthesis of Terbium Doped Layered Double Hydroxide Consisting Magnesium and Aluminium and Luminescent Properties
3. 学会等名 16th International Clay Conference (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 海老名美里, 音田信人, 藤村卓也, 安部友啓, 森吉千佳子, 黒岩芳弘, 河口彰吾
2. 発表標題 時分割X線回折法による層状複水酸化物の陰イオン交換反応の研究
3. 学会等名 日本セラミックス協会第30回秋季シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 音田信人, 菅田真子, 藤村卓也, 笹井亮
2. 発表標題 海水中に含まれる硝酸/亜硝酸イオンの層状複水酸化物による除去
3. 学会等名 日本セラミックス協会第30回秋季シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 雪本卓, 藤村卓也, 笹井亮
2. 発表標題 希土類含有層状複水酸化物の機能評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会中国四国支部第24回ヤングセラミスト・ミーティングin中四国
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 笹井亮, 音田信人, 藤村卓也, 安部友啓, 森吉千佳子, 黒岩芳弘, 河口彰吾
2. 発表標題 層状複水酸化物の陰イオン交換選択性の反応速度論的考察
3. 学会等名 日本セラミックス協会基礎科学部会第56回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Fujimura, S. Yukimoto, and R. Sasai
2. 発表標題 Luminous Behavior of Tb ³⁺ Doped Layered Double Hydroxide Incorporating Several Anion Species
3. 学会等名 日本セラミックス協会基礎科学部会第56回セラミックス基礎科学討論会 (国際セッション)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 FUJIMURA, Takuya; NAKAYASHIKI, Yuto; SASAI, Ryo
2. 発表標題 Removal Behavior of Nitrate Ion by Layered Double Hydroxide with Different Chemical Composition in Sea water
3. 学会等名 4th Asian Clay Conference (ACC-2020) Fully-Online Conference (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 MORIYOSHI, Chikako; HOASHI, Hirokazu; NII, Eisaku; FUJIMURA, Takuya; SASAI, Ryo
2. 発表標題 Crystal Structure and Anion Selectivity of Halide-Anion-Intercalated Ni-Al Layered Double Hydroxide
3. 学会等名 4th Asian Clay Conference (ACC-2020) Fully-Online Conference (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 YOSHISUE, Tomohiro; FUJIMURA, Takuya; SASAI, Ryo
2. 発表標題 Synthesis and Anion-Exchangeable Characterization of Layered Double Hydroxide Consisting of Ni ²⁺ and Fe ³⁺
3. 学会等名 4th Asian Clay Conference (ACC-2020) Fully-Online Conference (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 TAKAO, Muneaki; FUJIMURA, Takuya; SASAI, Ryo
2. 発表標題 Emission Change of Rare-Earth Doped Layered Double Hydroxides by Anion Species
3. 学会等名 4th Asian Clay Conference (ACC-2020) Fully-Online Conference (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 SASAI, Ryo; FUJIMURA, Takuya; MORIYOSHI, Chikako; KAWAGUCHI, Shogo
2. 発表標題 In Situ Observation of Structural Change of Layered Double Hydroxide During Anion-Exchange Reaction by Novel Time-Resolved Synchrotron-Radiation X-ray Diffraction Measurement Syst
3. 学会等名 4th Asian Clay Conference (ACC-2020) Fully-Online Conference (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 吉末智博, 藤村卓也, 笹井亮
2. 発表標題 Ni ²⁺ とFe ³⁺ からなる層状複水酸化物の陰イオン交換反応
3. 学会等名 2020年日本化学会中国四国支部大会 島根大会 (ONLINE)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鷹尾宗明, 藤村卓也, 笹井亮
2. 発表標題 層間陰イオン種が及ぼす希土類ドーブ層状複水酸化物の発光特性への影響
3. 学会等名 2020年日本化学会中国四国支部大会 島根大会 (ONLINE)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 T. Fujimura and R. Sasai	4. 発行年 2017年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 542
3. 書名 Inorganic Nanosheets and Nanosheet-Based Materials. (Part II. Functions and Application of the Inorganic Nanosheets, 10 Sensors (pp. 300-314))	

〔産業財産権〕

〔その他〕

http://www.ipc.shimane-u.ac.jp/eco_lim_lab0/index.html

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
研究 分 担 者	森吉 千佳子 (Moriyoshi Chikako) (00325143)	広島大学・理学研究科・教授 (15401)	

6. 研究組織（つづき）

	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
研究分担者	河口 彰吾 (Kawaguchi Shogo) (10749972)	公益財団法人高輝度光科学研究センター・回折・散乱推進室・研究員 (84502)	
研究分担者	石原 伸輔 (Ishihara Shinsuke) (30644067)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主任研究員 (82108)	
研究分担者	藤井 康裕 (Fujii Yasuhiro) (50432050)	立命館大学・理工学部・講師 (34315)	
研究分担者	藤村 卓也 (Fujimura Takuya) (80757063)	島根大学・学術研究院環境システム科学系・助教 (15201)	

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