

ナノ空間に閉じ込められた水和イオンに働く力を実験的に観測 —効率的なイオンの分離・貯蔵に向けた材料設計指針—

【研究成果のポイント】(図1:イメージ図)

- ◆ 物質の“硬さ”を計測することで、層状物質のもつナノメートル(*1)の空間に閉じ込められた水和イオンに働く相互作用の変化を実験的に捉えることに初めて成功しました。
- ◆ この相互作用の変化は、イオンがナノ空間に取り込まれるときに生じる水和構造の変化が起源であることを実験・理論の両面から実証しました。
- ◆ 本研究で確立した計測手法とイオンの水和構造に関する知見を用いることで、層状物質によるイオンの分離と貯蔵を高性能化する新たな指針を提案できます。

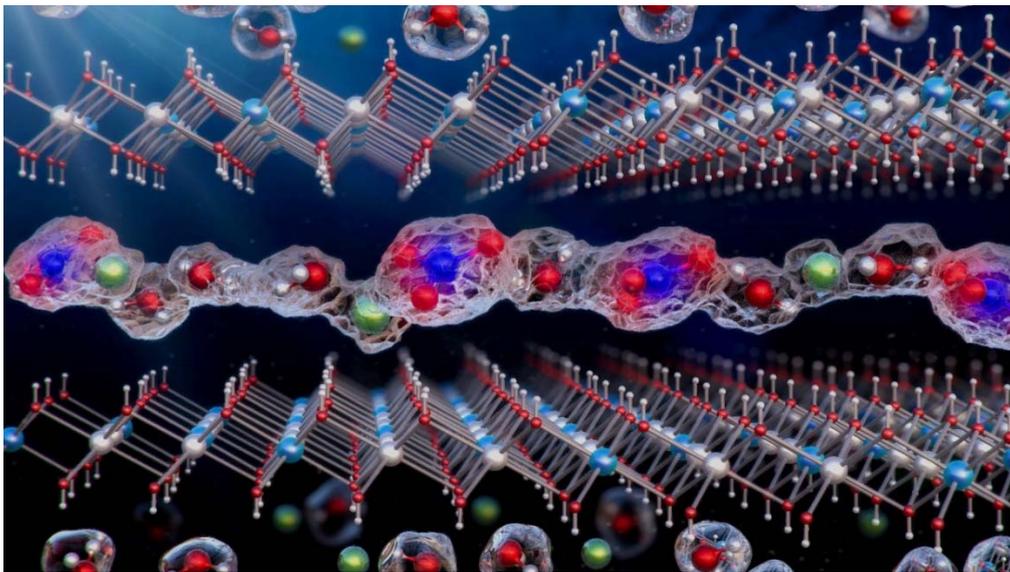


図1. ナノ層間に閉じ込められたイオンと水分子が構造化するイメージ図

【概要】

水は地球上で最もありふれた物質です。ナノ空間に閉じ込められて強く束縛される環境では、水は、普段観測されない特異な挙動を示すことが知られています。信州大学 先鋭領域融合研究群 先鋭材料研究所の簾智仁助教(特定有期)(現:東京大学 大学院理学系研究科 特任助教)、手嶋勝弥教授、山口拓朗大学院生(研究当時)らの研究グループは、水晶子マイクロバランス/エネルギー散逸モニタリング(QCM-D: Quartz Crystal Microbalance with Dissipation)法(*2)と理論計算を組み合わせた研究手法により、層状物質のナノ空間に閉じ込められた水分子の水和構造が変化する挙

動を物質の“硬さ”を計測することで、実験的に観測できることを世界で初めて見いだしました。さらに、この水和構造の動的な変化は層状物質の荷電状態に大きく依存し、イオンの分離・貯蔵能を支配することも突きとめました。本研究成果は、土壌中での物質貯蔵・輸送挙動に関する理解から、水・環境浄化やエネルギー貯蔵に資する有用材料の開発に至るまで、多くの科学分野において貢献することが期待されます。

ナノ層間に閉じ込められたイオンの水和状態が、イオンの分離・貯蔵能を支配するという新しいメカニズムを明らかにしました。

本研究成果は、土壌における栄養素や汚染物質の貯蔵と輸送に関する素過程の理解だけでなく、水の浄化や希少元素の回収、電池やスーパーキャパシタに資する有用材料の開発に至るまで、多くの科学分野において貢献することが期待できます。

本研究成果は、国際科学誌「*Nature Communications*」に2022年10月28日付で掲載されました。

【*Nat Commun* 13, 6448 (2022)】

【背景】

水はありふれた物質ですが、特異な物性を示す液体であり、多くの自然現象を支配しています。さまざまな物質を溶かすことも水の特異な性質のひとつであり、ひとたびイオンが溶解すると、水分子はイオンに水和することが知られています。この水和水は、粘土鉱物、ゼオライト、層状酸化物あるいは活性炭などの多孔性物質のもつナノ空間において、部分的もしくは完全にイオンから脱水和することや構造化することも知られています。このような水和状態は、土壌中での物質の輸送や貯蔵、水・環境浄化や希少元素の回収、エネルギー貯蔵において重要な役割を果たすため、その振る舞いについてより深い理解が求められています。しかし、イオンの輸送過程は、速い場合、数秒～数分間で反応が完結するため、ナノ空間で起こる構造変化を溶液中で計測する手法はほとんどなく、水和状態の変化を観測することはとても困難でした。

【研究手法・成果】

今回、信州大学の研究グループは、粘土鉱物の一種である層状複水酸化物(LDHs: Layered Double Hydroxides)に焦点をあてました(図2)。LDHsのナノ層間中の陰イオンは水和しており、溶液中の陰イオンとイオン交換できます。そのため、LDHsのイオン交換反応を調査することで、ナノ層間中に含まれるイオン種に応じた水和構造の変化を系統的に理解できます。

本研究では、水和構造がイオンに働く分子間相互作用、ひいては物質自体の“硬さ”を決定することに着目しました。QCM-D法を用いて、LDHsの重量と硬さの変化を1秒以下の分解能で計測することで、水和構造の変化を実験的に観測することに世界で初めて成功しました。

具体的には、電荷密度が異なる2つのLDHsを用いて、塩化物イオンと硝酸イオンのイオン交

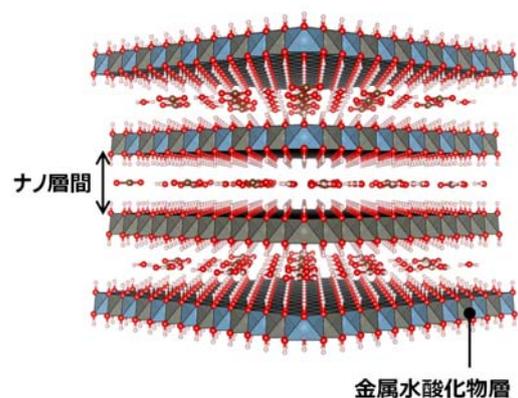


図2. 層状複水酸化物(LDHs)のナノ層間に帯電した金属水酸化物層が積層した構造をもち、そのナノ層間に陰イオンおよび水分子が挿入されます。

換反応を QCM-D 法により解析しました。その結果、LDHs は反応の開始とともに硬くなり、更に反応が進むと、一転して柔らかくなるといった非線形的な挙動を発現することが明らかになりました(図 3)。興味深いことに、電荷密度の低い LDHs ほど、その変化が小さくなることがわかりました。本研究では、LDHs の電荷密度が約 25%低下すると、ナノ層間に貯蔵される硝酸イオンの量が約 300%増大することも明らかになりました。イオン交換に伴って生じる分子間相互作用の変化を抑制することが、高効率な硝酸イオン分離の鍵であることを見いだしました。

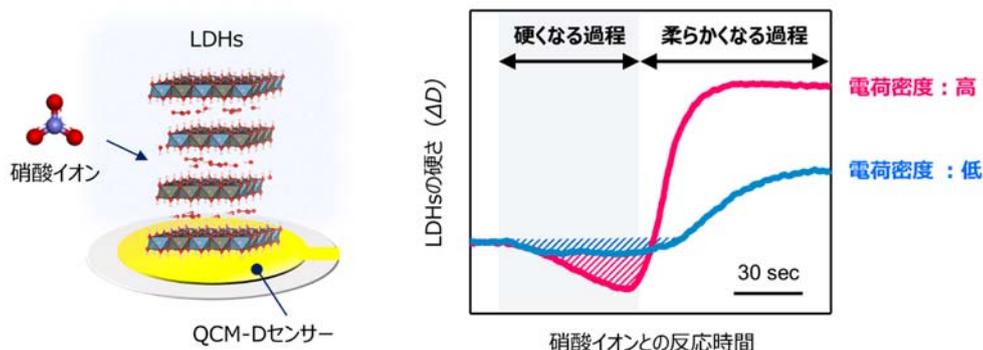


図 3. QCM-D 法による LDHs のイオン交換反応の解析結果

LDHs を成膜したセンサーを用いて、エネルギー散逸の大きさ (ΔD 値) の変化をその場計測しました。 ΔD 値が大きくなるほど、物質が柔らかくなることに対応します。

最後に、QCM-D 法の解析結果を第一原理計算(*3)と組み合わせることで、ナノ層間中のイオンの水和状態について分子論的観点から理解を試みました。その結果、硝酸イオンとの反応によって分子間相互作用が大きくなり、硬くなった状態では、硝酸イオン、塩化物イオンおよび水分子が二次元の水素結合ネットワークを形成し、更に反応が進行して柔らかくなった状態では、三次元ネットワークを形成することが明らかになりました(図 4)。このような二次元から三次元構造への変化は、ナノ層間の間隔の増大を伴うため、エネルギー的に不利な状態です。しかし、LDHs の電荷密度を低減することで、より効果的に抑制できることも見いだしました。これは、低い電荷密度をもつ LDHs では、ナノ層間中のイオン間の平均距離が増加し、水分子が自在に配置や配向状態を変えることができるためと考えます。以上より、ナノ層間に閉じ込められたイオンの水和状態が、イオンの分離・貯蔵能を支配するという新しいメカニズムを明らかにしました。

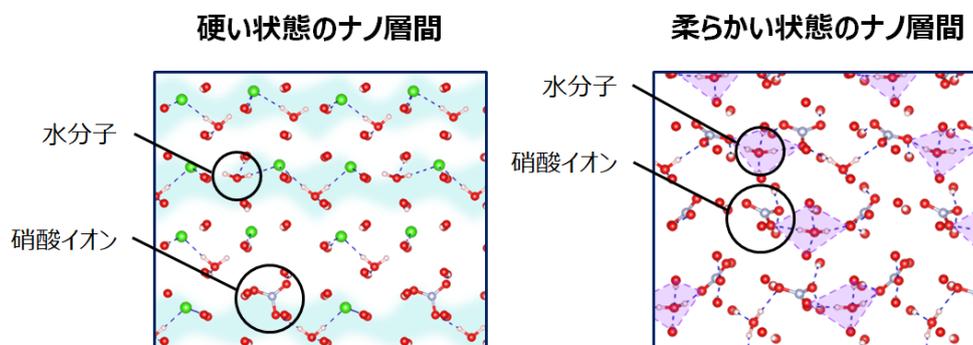


図 4. 第一原理計算により導いた LDHs のナノ層間に閉じ込められたイオンの水和状態
ナノ層間への硝酸イオンの取り込み量に応じて生じる硬い状態と柔らかい状態について、熱力学的に安定な構造を求めました。

【波及効果】

本研究によって、ナノ空間に閉じ込められた水和イオンに働く分子間相互作用の変化をその場計測する新たな手法を確立するとともに、高効率なイオンの分離・貯蔵において重要なポイントとなるイオンの水和状態を明らかにできました。本研究成果は、土壌における栄養素や汚染物質の貯蔵と輸送に関する素過程の理解だけでなく、水の浄化や希少元素の回収、電池やスーパーキャパシタに資する有用材料の開発に至るまで、多くの科学分野において貢献することが期待できます。

<用語解説>

- *1 ナノメートル

長さの単位で1 ナノメートルは10億分の1メートルを表します。

- *2 水晶子マイクロバランス／エネルギー散逸モニタリング法

水晶から成る素子(センサー)を共振させたときに得られる周波数の変化を観測することで、センサー表面上の物質の重量変化をリアルタイムに観測する方法です。さらに、センサーを共振させた後、瞬間的に共振を途中で止めることで、振動が徐々に減衰する様子(エネルギー散逸)を観測でき、物質の硬さの変化を導き出せます。

- *3 第一原理計算

シュレディンガー方程式やコーンシャム方程式といった量子力学の基礎方程式を解くことで、物質のさまざまな特性を予測する手法です。経験的パラメータを用いない理論計算であるため、第一原理と呼ばれます。本研究では、密度汎関数理論に基づく手法を用いています。

【論文タイトルと著者】

タイトル：Critical role of water structure around interlayer ions for ion storage in layered double hydroxides

著者：Tomohito Sudare, Takuro Yamaguchi, Mizuki Ueda, Hiromasa Shiiba, Hideki Tanaka, Tipplook Mongkol, Fumitaka Hayashi, Katsuya Teshima

掲載誌：Nature Communications Published online 28 October 2022

<研究内容に関する問い合わせ先>

信州大学先鋭領域融合研究群 先鋭材料研究所

助教(特定有期) 簾 智仁 (現：東京大学 大学院理学系研究科 特任助教)

信州大学先鋭領域融合研究群 先鋭材料研究所／工学部物質化学科

教授 手嶋 勝弥

<報道に関する問い合わせ先>

国立大学法人信州大学 総務部総務課広報室