

## 研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
東京大学 大学院総合文化研究科	助教	荻原 直希

## 研究テーマ

配位ナノ空間に内包されたポリ酸を利用したCs<sup>+</sup>イオンの還元的吸着除去

## 研究報告

## 1. 研究の背景と目的

2011年3月に発生した東日本大震災に伴う福島第一原発の事故により、ヨウ素<sup>131</sup>Iやセシウム<sup>137</sup>Csをはじめとする放射性物質が海水や地下水などの環境水中に大量に放出された。特に<sup>137</sup>Csは半減期が約30年と長く、その除去が強く望まれる。Csは周期表の左下に位置する陽性の高い元素であるため、陽イオン(カチオン, Cs<sup>+</sup>)として環境水中に存在する。環境水にはCs<sup>+</sup>以外にも複数種のカチオン(主にNa<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>等の第1,2族イオン)が高濃度で含まれており、その混合カチオン溶液の中から低濃度の放射性Cs<sup>+</sup>を高容量・高選択的・高速に吸着除去する材料が求められている。

汚染された環境水の中からのCs<sup>+</sup>吸着に向けて有望な材料群として注目を集めているのは多孔性材料である。多孔性材料はその構造中に無数の空間を有する物質群の総称であり、その空間内部にCs<sup>+</sup>を吸着することが可能である。多孔性材料の代表例として無機物質としてはゼオライト、有機物質としては活性炭などが挙げられ、これら既存の多孔性材料を用いて、これまでにCs<sup>+</sup>吸着への応用が盛んに検討されてきた。しかしながら、これら既存の多孔性材料の種類は限定的であり、その限られた設計性ゆえにCs<sup>+</sup>吸着性能は頭打ちになりつつある。

近年、高い設計性を有する多孔性材料として、多孔性配位高分子 (Metal-Organic Framework: MOF) が報告されている。MOFは金属イオンと有機配位子の配位結合により構築される結晶性の多孔性材料であり、その構造内部に無数の規則的なナノ細孔を有している。MOFの利点としては、金属イオンと有機配位子の選択・配置の多様性による細孔環境の高い設計性が挙げられ、目的とする機能に応じたテーラーメイドの細孔設計が原理的には可能である。適切に設計されたMOFは既存の多孔性材料を凌駕する細孔の比表面積を有するため、ガス吸着・分離分野において応用展開が近年盛んに行われている。しかしながら、MOFが吸着対象とする分子は電荷を帯びていない中性分子(二酸化炭素、エチレン等)にほぼ限定されており、カチオン性分子を効率的に吸着するための合理的な設計指針は未だ確立されていない。

そこで、本研究ではMOFにカチオン吸着能を付与するために、MOFの構造中にアニオンユニットを導入し、Cs<sup>+</sup>カチオンとの間で静電相互作用を発現させることで、MOFが有する高比表面積な細孔を最大限に活用したCs<sup>+</sup>吸着機能の獲得を目的とした。

## 2. 研究成果および考察

MOFに導入するアニオンユニットとして、本研究ではナノサイズのアニオン性の金属酸化物クラスターであるポリオキシメタレート(ポリ酸)に着目した。ポリ酸は負電荷を有し、正電荷を帯びたCs<sup>+</sup>カチオンとの静電相互作用が期待される。MOFとしては、高い構造安定性を有するZn[2-methylimidazole]<sub>2</sub> (ZIF-8)、ポリ酸としてはMoを構成元素とするKeggin型ポリ酸[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup> (PMo<sub>12</sub>)を選定した。PMo<sub>12</sub>とZIF-8の複合化はPMo<sub>12</sub>の存在下でZIF-8の前駆体である硝酸亜鉛

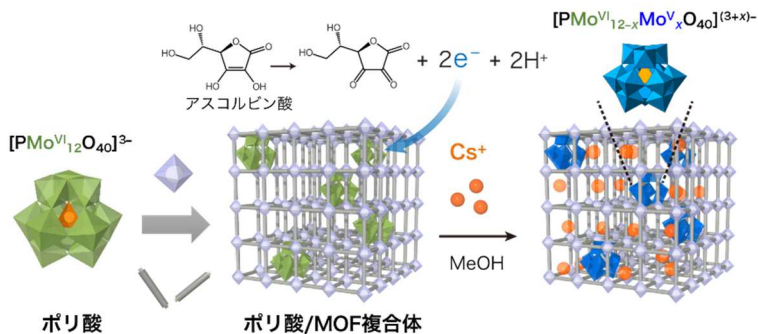


図1. ポリ酸とMOFからのなる複合体の合成および還元剤を利用したCs<sup>+</sup>吸着の模式図

と2-メチルイミダゾールをメタノールと水との混合溶液中で反応させることで行った(図1左)。得られた複合体(PMo<sub>12</sub>/ZIF-8)の構造同定はPXRD, NMR, IR測定、およびTEM像観察により多角的に行った。PMo<sub>12</sub>/ZIF-8のメタノール溶液からのCs<sup>+</sup>吸着特性を評価したところ、PMo<sub>12</sub>/ZIF-8のCs<sup>+</sup>吸着量は62.6 mg g<sup>-1</sup>であり、ZIF-8単体(4.8 mg g<sup>-1</sup>)を凌駕する吸着特性を示し、また吸着速度も1.1 × 10<sup>-5</sup> g mg<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup> (ZIF-8単体)から8.9 × 10<sup>-2</sup> g mg<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup> (PMo<sub>12</sub>/ZIF-8)に増大した(図2)。以上からMOFへのポリ酸への導入がCs<sup>+</sup>吸着に有効であると示唆された。

さらにCs<sup>+</sup>の吸着を促進させるために、Cs<sup>+</sup>吸着条件下でアスコルビン酸(還元剤)を添加し、ポリ酸を還元させながら、Cs<sup>+</sup>吸着を行った(図1右)。すると、そのCs<sup>+</sup>吸着量は132.2 mg g<sup>-1</sup>となり、ポリ酸を還元しない場合のCs<sup>+</sup>吸着量(62.6 mg g<sup>-1</sup>)と比べて、約2倍の吸着量となることがわかった(図2)。吸着機構解明のために、還元剤を利用してCs<sup>+</sup>吸着させたPMo<sub>12</sub>/ZIF-8のXPS測定を行ったところ、PMo<sub>12</sub>のMo<sup>VI</sup>の一部(29%)がMo<sup>V</sup>に還元され、PMo<sub>12</sub>の負電荷が増大することが観測された。これらの結果より、PMo<sub>12</sub>の還元により増加した負電荷の電荷補償として、Cs<sup>+</sup>がPMo<sub>12</sub>/ZIF-8の構造中に取り込まれることが、吸着機能の向上の鍵になることが示唆された。

次に、MOFの細孔環境がCs<sup>+</sup>吸着に与える影響を調べるために、MOFとしてZIF-8の代わりに、[Cr<sub>3</sub>O(OH)(BDC)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>BDC = テレフタル酸)] (MIL-101)および[Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(BDC)<sub>6</sub>] (UiO-66)を用いて、PMo<sub>12</sub>と複合化し、還元剤を利用したCs<sup>+</sup>吸着を行った。すると、MIL-101およびUiO-66の複合体のCs<sup>+</sup>吸着量はそれぞれ36.4 mg g<sup>-1</sup>, 19.1 mg g<sup>-1</sup>となり、ZIF-8複合体を大きく下回るCs<sup>+</sup>吸着量となることがわかった(図3)。これは、ZIF-8が疎水的な細孔を有するのに対して、MIL-101およびUiO-66は親水的な細孔を有するため、Cs<sup>+</sup>吸着と競合するH<sup>+</sup>吸着が促進されるためだと考えられる。

さらに、ZIF-8へのポリ酸の導入量がCs<sup>+</sup>吸着量に与える効果も調査した。すると、ZIF-8へのポリ酸の導入量の増加に伴い、Cs<sup>+</sup>吸着量も増加し、Cs<sup>+</sup>吸着量は最大で291.5 mg g<sup>-1</sup>となることがわかった(図4)。このCs<sup>+</sup>吸着量は既存の多孔性材料であるY型ゼオライト(164.2 mg g<sup>-1</sup>)や、プルシアンブルー(15.5 mg g<sup>-1</sup>)を凌駕し、今回得られたPMo<sub>12</sub>/ZIF-8は世界最高レベルのCs<sup>+</sup>吸着量を有することが示唆された。

最後にアルカリ金属イオンの混合溶液(Cs<sup>+</sup> : Rb<sup>+</sup> : K<sup>+</sup> : Na<sup>+</sup> : Li<sup>+</sup> = 1 : 1 : 1 : 1 : 1)からのCs<sup>+</sup>吸着を検討した。ポリ酸の導入量の多いPMo<sub>12</sub>/ZIF-8を用いた場合のCs<sup>+</sup>の吸着選択率は80%であり、既存材料であるY型ゼオライト(42%)や、プルシアンブルー(17%)を上回る高いCs<sup>+</sup>吸着選択性を有することもわかった。

### 3. 将来展望

今回得られた複合体は高いCs<sup>+</sup>吸着機能を有するが、吸着機能を最大限に引き出すにはアスコルビン酸を用いた化学還元が必要であり、実用応用への障壁が高い。将来的に、化学還元から脱却するために、ポリ酸やMOFに光応答部位を導入し、太陽光に应答したポリ酸の還元とそれに付随したCs<sup>+</sup>吸着を実現することで、環境保全に向けたキーマテリアルとしてポリ酸/MOF複合体を提案していきたい。

### 4. 研究発表

学会発表

1) Cocoro A. Nagasaka, Naoki Ogiwara, Sayaka Uchida  
錯体化学会 第72回討論会 2022年9月

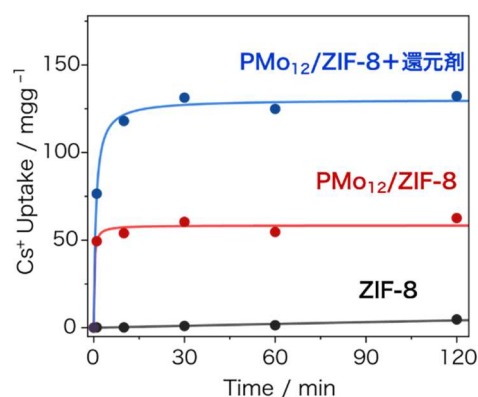


図 2. PMo<sub>12</sub>/ZIF-8 複合体を用いた Cs<sup>+</sup>吸着量の経時変化

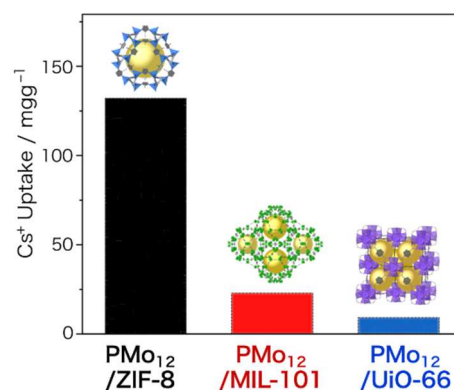


図 3. Cs<sup>+</sup>吸着量の MOF 依存性

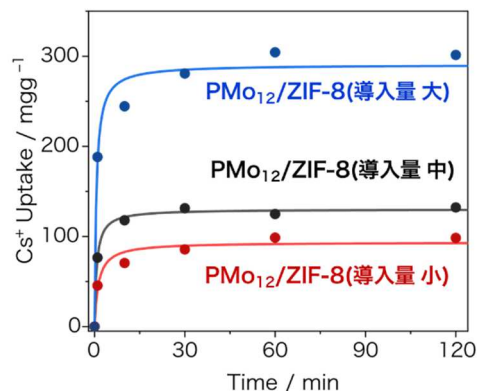


図 4. PMo<sub>12</sub>の導入量の異なる複合体を用いた Cs<sup>+</sup>吸着量の経時変化

“Reduction-induced cesium ion capture with polyoxometalate encapsulated metal-organic frameworks” 1PF-05

2) 萩原 直希、永坂 心、内田 さやか

日本化学会 第 103 春季年会 2023 年 3 月

「多孔性金属錯体に内包されたポリオキソ酸の還元を利用したCs<sup>+</sup>イオン吸着」 K501-3pm-03

論文発表予定

Cocoro A. Nagasaka, Naoki Ogiwara,\* Shunsuke Kobayashi, and Sayaka Uchida\*

“Reduction-Induced Uptake of Cs<sup>+</sup> in Metal-Organic Frameworks Loaded with Polyoxometalates”

論文投稿中