

令和元年5月30日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05742

研究課題名(和文) レドックス型イオン結晶による水中からの高選択性・高容量イオン吸着

研究課題名(英文) Uptake of cations with high selectivity and capacity from aqueous solutions by redox-active ionic crystals

研究代表者

内田 さやか (Uchida, Sayaka)

東京大学・大学院総合文化研究科・准教授

研究者番号：10361510

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：ナノサイズの無機金属酸化物クラスターであるポリ酸は、可逆的な多電子酸化還元特性を有することから、機能性材料の構成ブロックとして用いられている。まず、ケギン型ポリ酸を構成ブロックとする多孔性イオン結晶が、ポリ酸の還元に伴い水中から結晶内へと高選択的にセシウムイオンを吸着すること(還元的導入)を報告した。次に、ケギン型よりも立体的に高い骨格と優れた還元特性を有するドーソン型ポリ酸を用いると、セシウムの吸着速度と吸着量が大きく向上した。さらに、中性カプセル状のポリ酸にセシウムイオンの還元的導入を行うと、新規な無機多孔性結晶が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

東日本大震災に伴う福島第一原発の事故により放射性物質が環境中に放出され、特にセシウム137は半減期が約30年と長く、その除去が強く望まれている。セシウムは周期表の左下にある陽性の高い元素であるため、正電荷を持つ陽イオンとして環境中に存在するが、複数かつ高濃度の陽イオンを含む環境水から低濃度の放射性セシウムイオンを選択的に吸着除去するのは難しい。この課題に取り組むため、酸化還元活性を示すモリブデンを含むポリオキソメタレートを用い、多孔性イオン結晶を合成した。この化合物にビタミンC水溶液を加えるとポリオキソメタレートが還元され、この負電荷の中和のため、セシウムイオンが高選択的に吸着された。

研究成果の概要(英文)：Polyoxometalates (POMs) are nano-sized anionic metal-oxygen clusters of early transition metals with redox properties, which have been utilized as constituents of redox-active porous frameworks. In this work, we report redox-active porous ionic crystals based on Keggin-type POMs with highly-selective Cs⁺ adsorption property. The crystal possess closed pores, which are gaps between closely-packed oppositely-charged molecular ions, and Cs⁺ is selectively adsorbed among the alkali metal and alkaline earth metal cations via reduction of the crystal with ascorbic acid (reduction-induced Cs⁺ uptake). Despite the high selectivity to Cs⁺, there are several tasks to solve: Heating is needed and slow kinetics. In order to solve these tasks, Dawson-type POMs are employed because the molecular size and reduction potential are larger and higher, respectively, than those of Keggin-type POMs, which increase the pore volume and facilitate the reduction-induced Cs⁺ uptake.

研究分野：無機化学

キーワード：イオン結晶 複合材料・物性 酸化還元 イオン吸着

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

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¹³¹やセシウム¹³⁷といった放射性物質が環境中に大量に放出された。特にセシウム¹³⁷は半減期が約30年と長いので、その除去が強く望まれている。セシウムは、元素周期表の左下にある陽性の高い元素であるため、正電荷を持つ陽イオン(カチオン)として環境中に存在する。しかし、ナトリウム、マグネシウムやカルシウムイオンなど複数種かつ高濃度の陽イオンを含む海水や地下水から低濃度の放射性セシウムイオンを選択的に吸着除去するのは難しく、既存の吸着剤の性能は不十分である。

2. 研究の目的

本研究では、環境水中からセシウムイオンを高選択的・高容量に吸着できる材料の開発を目的とした。ポリオキシメタレート(POM)は、複数の金属イオンと酸素原子が結合してできた金属酸化物クラスターであり、負電荷を帯びている(アニオン)。合成溶液の原料濃度、酸塩基性や共存するイオンの種類に応じて、電荷・サイズ・形状・構成元素の異なる様々なPOMが合成されている。我々のグループでは、負電荷を持つ陰イオンであるPOMを、適切な陽イオンと組み合わせると、細孔や空隙を持つ多孔性イオン結晶が得られ、構造に起因した機能を発揮できることを報告してきた。

3. 研究の方法

酸化還元活性なモリブデンを含む各種POMを合成し、適切な分子性のカチオンと溶媒中で複合化させることにより、種々の多孔性イオン結晶を得た。これらの多孔性イオン結晶について、セシウムイオンの吸着性能を検討した。

4. 研究成果

得られた多孔性イオン結晶にビタミンC水溶液を加えると、POM内のモリブデンが還元され(電子を受け取って負電荷が増加する)この負電荷を中和するために、水溶液からイオン結晶の細孔内へと種々のカチオンが吸着された。これは、既存の結晶性多孔体には見られない、多孔性イオン結晶に特有な新しいカチオンの吸着方法である。カチオンの吸着速度(とそれに伴うPOMの還元速度)の序列は、アルカリ金属イオンのなかでは、セシウムイオン(Cs^+)>ルビジウムイオン(Rb^+)>カリウムイオン(K^+)の順である。この序列は、水和イオン半径の序列と合致しており、水溶液から細孔内へと陽イオンと電子が協奏的に拡散するメカニズムにより説明ができた。

次に、細孔内を電子と陽イオンが協奏的に吸着・拡散する機構を詳細に検討し、その機構に合致した多孔性イオン結晶を設計して合成した。その結果、上述のナトリウム、マグネシウムやカルシウムイオンなど、元素周期表の1族、2族のカチオンを高濃度に含む水溶液のなかから、セシウムイオンのみを選択的に吸着できる多孔性イオン結晶の合成に成功した(図1)。しかし、このとき得られた化合物は、吸着温度の高さ(70℃)吸着時間の長さ(12時間)に課題が残ったため、新たに、より分子サイズ大きく還元されやすいDawson型POMを合成することにより、これらの課題の解決を試みた。その結果、室温で1時間以内にセシウムイオンを吸着できる多孔性イオン結晶を合成できた(図2)。これらの化合物は、次世代の放射性セシウムイオン吸着剤の候補の一つとなりうる。

最後に、機能性の向上を目指すなかで、既報のモリブデンと鉄により構築されるカプセル状の中性のPOMについて、セシウムイオン吸着能を検討した。還元的吸着により、組成式あたり10個以上のセシウムイオンを吸着し、かつ、セシウムイオンがカプセル間を架橋することにより、新規な無機多孔性結晶が得られることも明らかになった(図3)。

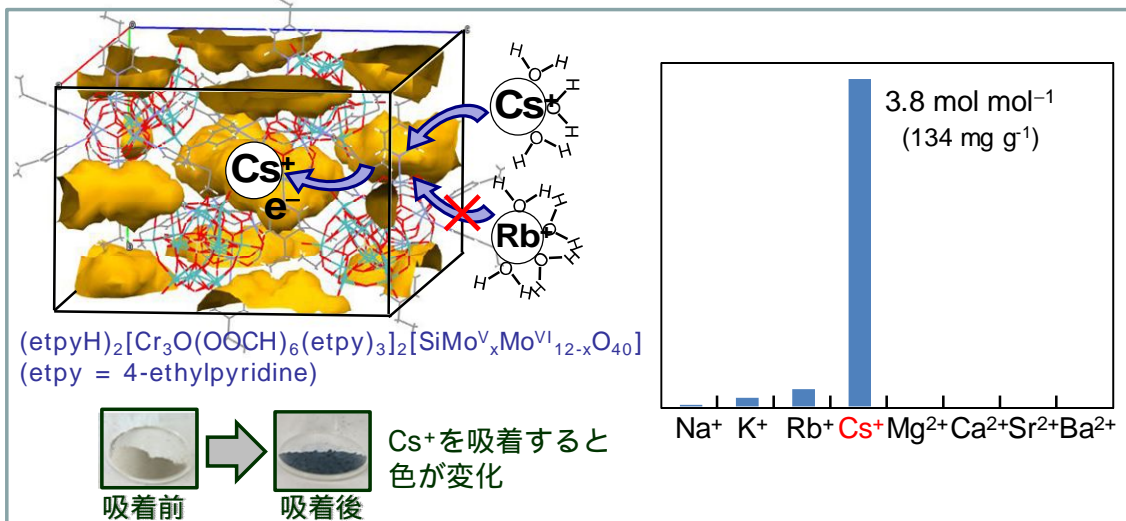


図1. 多孔性イオン結晶による水中の1族・2族イオンからの選択的セシウムイオン (Cs⁺) 吸着.

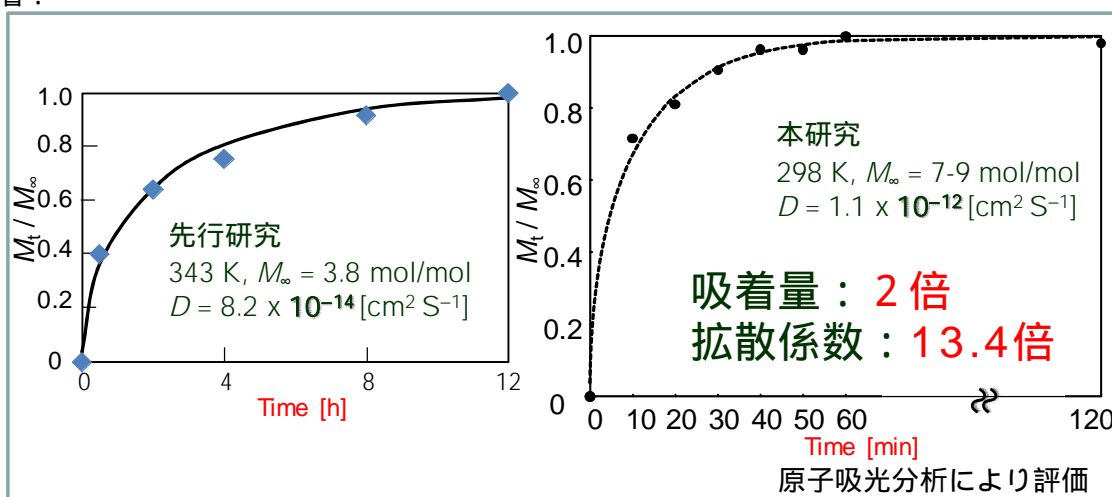


図2. Dawson型 POM の活用によるセシウムイオン吸着速度と量の向上.

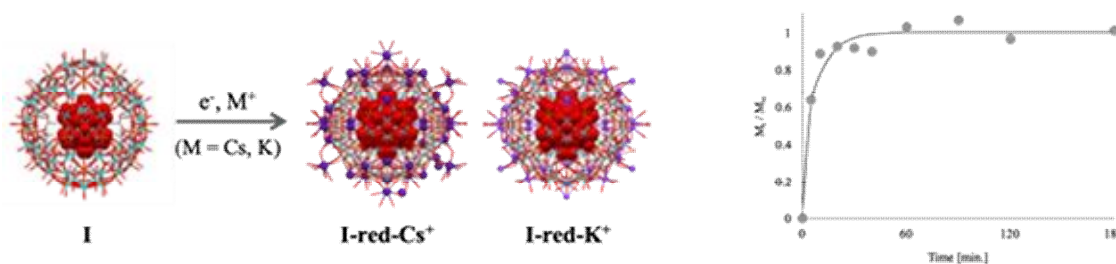


図3. カプセル状 POM によるセシウムイオン吸着と新規無機多孔性結晶の合成.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

(1) Rapid Formation of Small Mixed-Valence Luminescent Silver Clusters via Cation-Coupled Electron-Transfer in Redox-Active Porous Ionic Crystal Based on Dodecamolybdophosphate, S. Uchida, T. Okunaga, Y. Harada, S. Magira, Y. Noda, T. Mizuno, T. Tachikawa, *Nanoscale*, 11, 5460-5466 (2019). DOI: 10.1039/C9NR00103D 【査読有】

(2) Rapid Uptake / Release of Cs⁺ in Isostructural Redox-Active Porous Ionic Crystals with Large Molecular Size and Easily Reducible Dawson-Type Polyoxometalates as Building Blocks, S. Hitose, S. Uchida, *Inorg. Chem.*, 57, 4833-4836 (2018). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b00801 【査読有】

(3) Synergetic Effect in Heterogeneous Acid Catalysis by a Porous Ionic Crystal Based on Al(III)-Salphen and Polyoxometalate, R. Kawahara, R. Osuga, J. N. Kondo, N. Mizuno, S. Uchida,

Dalton Trans., 46, 3105-3109 (2017). DOI: 10.1039/C6DT04552A 【査読有】

(4) Reduction-Induced Highly Selective Uptake of Cs⁺ by an Ionic Crystal Based on Silicododecamolybdate, S. Seino, R. Kawahara, Y. Ogasawara, N. Mizuno, S. Uchida, Angew. Chem. Int. Ed., 55, 3987-3991 (2016). DOI: 10.1002/anie.201511633 【査読有】

〔学会発表〕(計9件)

(1) 玉井奈々子・内田さやか、カプセル状ポリオキソメタレートによる還元的金属イオン導入、日本化学会第99春季年会、2019

(2) 玉井奈々子・内田さやか、Reduction-Induced Uptake of Metal Ions by a Polyoxometalate Capsule、第28回日本MRS年次大会、2018

(3) 玉井奈々子・内田さやか、カプセル状ポリ酸による還元的金属イオン導入、CSJ化学フェスタ、2018

(4) Sayaka Uchida、Selective and Rapid Cation Uptake and Conduction in Porous Ionic Crystals Based on Polyoxometalates、4th Japan-Canada Joint Symposium on Coordination Chemistry (招待講演)(国際学会)、2017

(5) Sayaka Uchida、Selective and Fast Ion Uptake / Conduction in Porous Ionic Crystals Based on Polyoxometalates、11th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds (招待講演)(国際学会)、2017

(6) Sayaka Uchida、Porous Ionic Crystals based on Polyoxometalates、Post-symposium of Frontiers in Metal Oxide Cluster Science-V (招待講演)(国際学会)、2017

(7) Sayaka Uchida、Cation Uptake and Conduction in Redox-Active Porous Ionic Crystals Based on Polyoxometalates、Frontiers in Metal Oxide Cluster Science-V (FMOCS V)(招待講演)(国際学会)、2017

(8) Sayaka Uchida、Reduction-induced uptake of alkali metal ions by porous ionic crystals based on polyoxomolybdates、FMOCSIV@PoCheMoN2016、(招待講演)(国際学会)、2016

(9) Sayaka Uchida、Reduction-induced uptake of cesium ions by porous ionic crystals based on polyoxomolybdates、EMN-MOF (招待講演)(国際学会)、2016

〔図書〕(計1件)

(1) Porous Ionic Crystals Based on Polyoxometalates, S. Uchida, Polyoxometalate-Based Assembly and Functional Materials (Yu-Fei Song Ed.), Structure and Bonding, Springer, Vol. 176, p. 65-87 (2018). DOI: 10.1007/430_2017_3

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ: <http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/suchida/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者: なし

(2) 研究協力者: なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。