

## 論文の内容の要旨

# 論文題目:化学吸着を目的としたプルシアンブルー類似体の マイクロポーラス構造設計 (Designing microporous structure of Prussian blue analogues for chemical adsorption)

高橋 顕

## 1. 緒言

シアノ架橋型錯体は金属イオンとシアノ基により構成される多孔性配位高分子である。シアノ架橋型錯体は金属イオン由来の磁性、電気化学反応、電荷移動、プロトン伝導性等の様々な物性を持つ。その中でもプルシアンブルー類似体は $(A_xM^{\alpha+}[M'^{\beta+}(CN)_6]_{1-y})$ は安定な構造を持ちながら、外場に応答して様々な興味深い物性を示すことから、学術的な用途のみならず実用化の向けた研究が盛んに行われている。

プルシアンブルー類似体は遷移金属イオンに6つのシアノ基の炭素が配位した $[M'^{\beta+}(CN)_6]$ と、シアノ基の窒素が配位した遷移金属イオン $M^{\alpha+}$ によりフレームワークが構成されており、多くの場合に $[M'^{\beta+}(CN)_6]$ の欠陥を含む。

プルシアンブルー類似体には配位サイトと空隙サイトの2つの分子吸着サイトが存在する。配位サイトはオープンメタルサイトとも呼ばれ、6配位の $[M'^{\beta+}(CN)_6]$ の欠陥1つにつき6つの配位サイトが

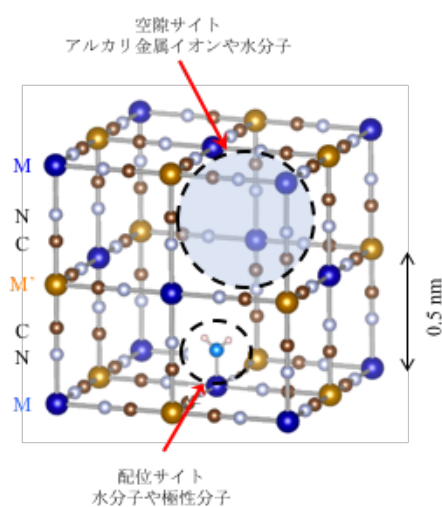


図 1 プルシアンブルー類似体における空隙サイトと配位サイト

存在する。配位サイトには極性分子である水が吸着されることが知られており、当研究室は水の吸着により物性が変化する湿度応答磁性体の研究を多数報告している。空隙サイトは金属イオンとシアノ基によって囲まれた構造体内の空間であり（図 1）、セシウム等のアルカリ金属イオンが取り込まれることが知られている。特に 2011 年の福島第一原発以降、プルシアンブルーとその類似体は放射性セシウムの吸着剤として実用化が求められている。

本研究では水と同様に極性分子であるアンモニアガス吸着と水溶液のセシウムイオン吸着を対象として、それぞれを最適化するためのプルシアンブルー類似体を合成しその吸着能を評価することを目的とする。特にアンモニア吸着に関してはプルシアンブルー類似体  $\text{Co}[\text{Co}(\text{CN})_6]_{0.60}$  の持つ配位サイトと空隙サイトの和により算出される分子吸着量が  $23.5 \text{ mmol}_{(\text{site})} \text{ g}(\text{Co}[\text{Co}(\text{CN})_6])^{-1}$  と既存の吸着材の超えることを見出し、これを実証した。

## 2. 無水プルシアンブルーによるアンモニア吸着

異なる分子吸着サイトを持つと想定されるプルシアンブルー ( $\text{K}_{0.23}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.74}$ )、銅プルシアンブルー類似体 ( $\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.50}$ )、コバルトプルシアンブルー類似体 ( $\text{Co}[\text{Co}(\text{CN})_6]_{0.60}$ ) の 3 つを合成し、298 K におけるアンモニアガス吸着等温線を測定した。それぞれアンモニア 1 bar 下での吸着容量は  $\text{K}_{0.23}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.74}$ : 12.5,  $\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.50}$ : 20.6,  $\text{Co}[\text{Co}(\text{CN})_6]_{0.60}$ : 21.9  $\text{mmol}_{(\text{ammonia})} \text{ g}(\text{プルシアンブルー類似体})^{-1}$  であり、活性炭やゼオライト等の市販の吸着材を上回る結果となった（図 2）。特に  $\text{Co}[\text{Co}(\text{CN})_6]_{0.60}$  は最も吸着容量が高く、既存のアンモニア吸着材の中で最も高い吸着量を持つ共有結合有機構造体 BPP-5 ( $[(\text{C}_6\text{H}_4-p-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO}_2\text{H})_2-\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{C})]$ ) 以上であった。 $\text{Co}[\text{Co}(\text{CN})_6]_{0.60}$  の 1 気圧における吸着量は配位サイトと空隙サ

イトの吸着量の 93% であり、ほぼ想定どおりの吸着量を実現することが出来た。また、赤外吸収スペクトルと磁化測定の結果から、 $\text{Co}[\text{Co}(\text{CN})_6]_{0.60}$  はアンモニア吸着時にコバルトイオンの電子状態変化が示唆された。プルシアンブルー類似体へのアンモニアガス吸着現象は本研究が始めての試みであり、高い吸着能のみならず、吸着に伴う電子状態変化が示唆される学術的にも非常に興味深い研究対象あることを示した。

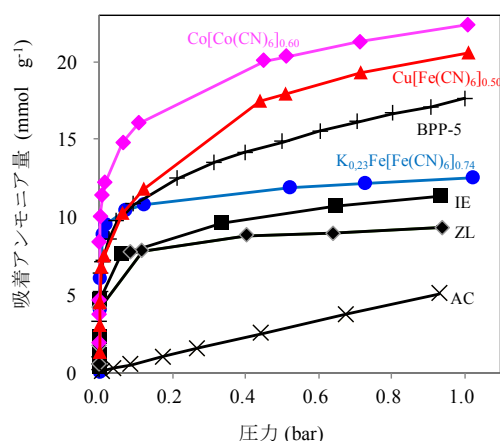


図 2 298 K におけるアンモニア吸着等温線。IE: イオン交換樹脂, ZL: ゼオラライト 13X, AC: 活性炭。

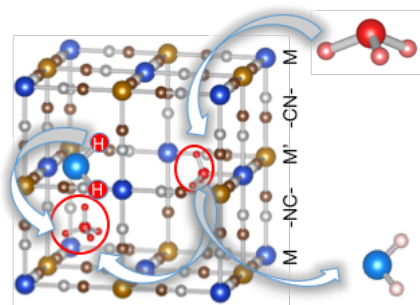
### 3. 水和プルシアンブルー類似体におけるアンモニア吸着

アンモニアは水よりも配位傾向が大きいことが、化学分光系列により知られている。このためプルシアンブルー類似体に配位水が存在する状態であっても、水と交換する形でアンモニアが吸着されると想定される。

実際に水和状態のプルシアンブルーのアンモニア吸着挙動を FTIR スペクトルにより検証したところ、配位サイトへのアンモニアの吸着だけでなくアンモニウムイオンの発生が確認された。これはアンモニアが配位水から脱離したプロトンを受け取り、アンモニウムイオンへと変化したためと考えられる(図 3)。

水和状態のプルシアンブルーは大気中の 0.015 ppmv という希薄なアンモニア濃度下でもアンモニアを吸着し、その分配係数  $6.8 \times 10^8 \text{ m}_{(\text{gas})}^3 \text{ m}_{(\text{PB})}^{-3}$  と無水状態の分配係数  $3.6 \times 10^5 \text{ m}_{(\text{gas})}^3 \text{ m}_{(\text{PB})}^{-3}$  よりも 3 桁も高い値を示した。これは吸着されたアンモニアが水からのプロトン付加によりアンモニウムイオンになることで、プルシアンブルー内で安定化したためだと考えられる。

1st step : 配位サイトへのアンモニア吸着



2nd step : 水によるアンモニアへのプロトン付加

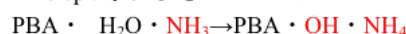


図 3 水和プルシアンブルー類似体におけるアンモニア吸着機構模式図

### 4. プルシアンブルー類似体におけるセシウムイオン吸着

2011 年の福島第一原発事故以降、放射性セシウムを吸着除去する技術が求められている。プルシアンブルーとその類似体は空隙サイトにセシウムを取り込むことが知られており、実用化が期待されている。

木材や家庭ごみの焼却灰を洗浄した灰洗浄液はカリウム等の吸着阻害イオンを大量に含み、かつ pH が高いため、セシウム選択性とアルカリ耐性を兼ね備えた吸着剤が必要である。本研究ではプルシアンブルー亜鉛類似体  $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  がプルシアンブルーよりもアルカリ耐性が高く、ゼオライトよりも高いセシウム選択性を持つことを示した。 $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  は結晶内部の空隙に存在するカリウムイオンとのイオン

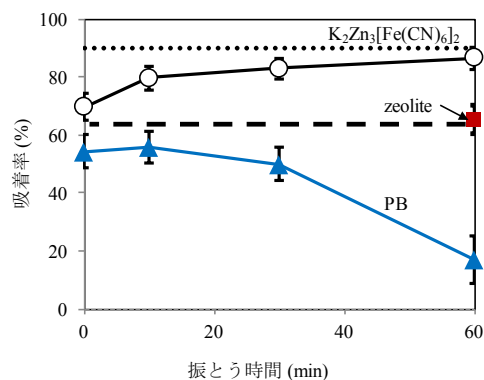


図 4 焼却灰洗浄液からの放射性セシウム吸着率時間依存性

交換によりセシウムを取り込み、そのイオン交換反応式 ( $1/2\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 + \text{Cs}^+ \rightarrow 1/2\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 + \text{K}^+$ ) の平衡定数は 71.6 であった。実際に焼却灰洗浄液から放射性セシウムの吸着実験を行ったところ、プルシアンブルーは分解してしまったが、 $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  は分解せず、イオン交換反応により計算される吸着量を示した(図 4)。このことから、 $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  は焼却灰洗浄液からの放射性セシウム除染に有効であると考えられる。

一方、実際の放射性セシウム除染においては処理する汚染物が大量に存在するため、吸着速度も重要な要素である。吸着速度の向上にはナノ粒子化により表面積を増やすことが有効である。本研究ではセシウム吸着速度の向上を目指して銅プルシアンブルー類似体  $\text{K}_{2/3}\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{2/3}$  のナノ粒子をマイクロミキサー合成法により合成した。合成時の流速の増加

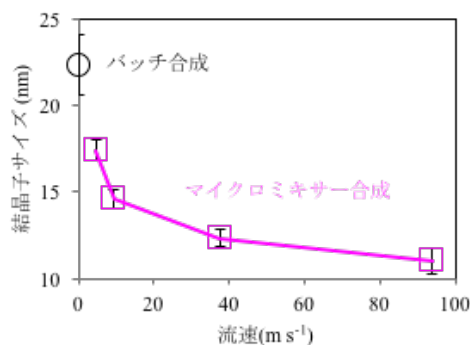


図5 バッチ法とマイクロミキサーを用いて各流速で合成した  $\text{K}_2\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  結晶子サイズ

に伴い結晶子サイズは減少し(図 5)、SEM 像からも粒子径に同様な傾向が確認された。これは合成時の高速な液混合により短時間で混合液が均一化し、瞬時に過飽和状態へと到達することで、結晶核生成を促したためだと考えられる。得られた粒径の異なる銅プルシアンブルー類似体を用いてセシウム吸着速度を評価したところ、マイクロミキサーにより合成された最も粒子径が小さい銅プルシアンブルー類似体が最も吸着が速いという結果となった。この様にプルシアンブルー類似体は粒子径というマクロな構造を制御することで、吸着速度を向上させることが可能であることが示された。

## 5. まとめ

本研究では、プルシアンブルー類似体を研究対象として、アンモニアガス吸着とセシウムイオン吸着についての検討を行った。プルシアンブルー類似体は組成や粒径を変えることで、吸着容量、安定性や吸着速度などの吸着特性を最適化させることが可能であった。特にアンモニア吸着においては設計通りの吸着量を実現し、これまで報告されている材料の中で最も高い値を示した。本研究はプルシアンブルー類似体の設計の多様性と実用可能性を示した研究であると考えられる。