

学位論文(要約)

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)

平成 28 年 7 月博士(理学) 申請

東京大学大学院理学系研究科

化学専攻

高橋 顕

Abstract

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り、金属イオン由来の磁性、電荷移動、プロトン伝導性等の様々な物性を示すことから、学術的な用途だけでなく実用化のに向けた研究が盛んに行われている。プルシアンブルーはシアノ架橋型錯体の一つであり、2 価の鉄イオンに 6 つのシアノ基が正八面体構造状に配位した $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ と三価の鉄イオンからなるフレームワークからなる $(\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O})$ 。プルシアンブルーの鉄イオンを他の金属イオンに置き換えたものはプルシアンブルー類似体(Prussian blue analogue :PBA)と呼ばれる。

プルシアンブルー類似体はフレームワークに空孔を持つため、内部にイオンや分子を取り込むことができる。特にプルシアンブルー類似体は液中からの放射性セシウム吸着材として知られている。また、当研究室ではプルシアンブルー類似体内部に吸着した水分子による磁性応答やプロトン伝導性等を報告している。今回新たにプルシアンブルー類似体のアンモニア吸着について研究を行った。アンモニアは悪臭を放つ有害物質として良く知られているが、次世代エネルギーキャリアとして期待される有用物質として注目されているため、吸着と吸蔵の両方の需要が存在する。本研究では、気体のアンモニアと水溶液からのセシウムイオン吸着を最適化するためのプルシアンブルー類似体を設計しその吸着能を検証した。

無水状態のプルシアンブルー類似体を用いてアンモニア吸着試験を行ったところ、 $\text{Co}[\text{Co}(\text{CN})_6]_{0.60}$ は既存のアンモニア吸着材の中で最大の吸着量である $21.9 \text{ mmol}_{(\text{ammonia})} \text{g}_{(\text{Co}[\text{Co}(\text{CN})_6])}^{-1}$ を達成した。一方、水和状態のプルシアンブルー類似体に吸着されたアンモニアはプロトンを受け取りアンモニウムイオンへ変化した。これはプルシアンブルー類似体内に存在する水分子のネットワークからプロトンがアンモニアに付加されるためだと考えられる。水和状態のプルシアンブルーを用いて大気中非常に希薄な 0.015 ppmv のアンモニア濃度下で、吸着試験を行ったところ、分配係数は $6.8 \times 10^8 \text{ m}_{\text{gas}}^3 \text{ m}_{\text{PB}}^{-3}$ と非常に高い値を示した。これは吸着されたアンモニアがアンモニウムイオンへと変化的ことで、プルシアンブルー内で安定化しているためと考えられる。

また灰洗浄液からのセシウム吸着とセシウム吸着速度の向上を目的としてプルシアンブルー類似体の合成と評価を行った。 $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ は高いアルカリイオン濃度と pH をを示す灰洗浄液の実液から放射性セシウムを吸着可能であり、その値はイオン交換反応により予想される値と一致した。また、マイクロミキサーを用いて $\text{K}_2\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ の均一なナノ粒子合成に成功し、このナノ粒子は既存の技術で合成したものと比較して吸着速度が向上することを見出した。

このように本研究ではプルシアンブルー類似体が吸着対象と環境に応じた機能設計が可能であることを示した。

Abstract

Cyano-bridged assemblies based on metal cations and cyano ligand are one of the porous coordination polymers. Cyano-bridged assemblies show several interesting properties such as optical sensitive magnetism, charge transfer, and proton conductivity. Prussian blue ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$), which is one of the cyano-bridged assemblies, has framework consisting Fe^{2+} coordinated by 6 cyano ligands in octahedral coordination environment and Fe^{3+} . The metal substituted Prussian blue is called as Prussian blue analogue.

Prussian blue analogues adsorb molecules and ions in their porous framework. Prussian blue analogue is well known as radioactive cesium cation adsorbent. In our laboratory, Prussian blue analogues which show magnetic property change and proton conductivity with adsorbing water molecule have been reported. Herein we examined ammonia adsorption properties of Prussian blue analogues. There are much needs for adsorbing ammonia not only for removing odor gas but also for storing energy carrier for next generation. In this thesis we report designing of Prussian blue analogue for optimizing adsorption performance of ammonia and radioactive cesium cation.

We found that dehydrated $\text{Co}[\text{Co}(\text{CN})_6]_{0.60}$ has the highest ammonia adsorption capacity: $21.9 \text{ mmol}_{(\text{NH}_3)} \text{ g}_{(\text{Co}[\text{Co}(\text{CN})_6])}^{-1}$ in all adsorbing material ever. In contrast, the hydrated Prussian blue analogues show protonation of ammonia to ammonium cation. Hydrated Prussian blue analogues have proton conductivity through water molecule network in the structure. After captured in Prussian blue analogue, ammonia is protonated by water molecule and stabilized in that structure. Because of the protonation, Prussian blue adsorb ammonia with extra high distribution coefficient $K_d = 6.8 \times 10^8 \text{ m}_{(\text{gas})}^3 \text{ m}_{(\text{PB})}^{-3}$ in air containing even in 0.015 ppmv of ammonia.

Furthermore, we have optimized Prussian blue analogue in order to remove cesium cation from ash washed solution and improve adsorption speed. We found $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ adsorbs cesium with ion-exchange mechanism. $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ adsorbs radioactive cesium even in real ash washed aqueous solution containing high concentration of potassium with high pH. The adsorption amount of cesium corresponded to the calculated value based on ion-exchange reaction. In order to improve adsorption speed

of cesium cation, we synthesized uniform nanoparticles of $\text{K}_2\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ using micromixer technique. As a result, the smaller $\text{K}_2\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ nanoparticles synthesized with micromixer adsorb cesium faster than that synthesized with batch method because of larger surface area.

In this thesis, the potential of designing Prussian blue analogues for adsorption was demonstrated.

目次

Abstract

目次

Chapter 1. 序論	1
1.1 緒言	1
1.2 多孔性配位高分子とプルシアンブルー類似体	1
1.2.1 配位高分子	1
1.2.2 シアノ架橋型金属錯体	2
1.2.3 プルシアンブルー	2
1.2.4 プルシアンブルー類似体	3
1.3 ガス吸着材料	4
1.3.1 多孔質材料による分子吸着	4
1.3.2 多孔性配位高分子によるガス吸着	5
1.4. 吸着対象	6
1.4.1 アンモニア	7
1.4.1.1 アンモニア吸蔵材料	7
1.4.1.2 アンモニア吸着材料	7
1.4.1.3 多孔性配位高分子によるアンモニア吸着	8
1.4.2 放射性セシウム	9

1.5 プルシアンブルー類似体における吸着材としての構造設計指針	9
1.5.1 プルシアンブルー類似体における分子吸着サイト	10
1.5.2 プルシアンブルー類似体におけるイオン吸着サイト	11
1.5.3 プルシアンブルー類似体の構造安定性	11
1.5.4 粒径制御による吸着速度向上	12
1.6 目的	12
1.6.1 アンモニア吸着を目指したプルシアンブルー組成設計	12
1.6.2 金属置換による水溶液中での安定性向上	13
1.6.3 ナノ粒子化による吸着速度の向上	13
1.7 各章の概要	13
第一章の図	14
第二章 無水プルシアンブルー類似体によるアンモニア吸着	20
2.1 緒言	20
2.2 実験	20
2.2.1 プルシアンブルー(Prussian blue , PB)の合成	20
2.2.2 銅プルシアンブルー(Copper hexacyanoferrate, CuHCF)の合成	21
2.2.3 コバルトプルシアンブルー(Cobalt hexacyanocobaltate, CoHCC)の合成	21
2.2.4 組成分析	21
2.2.5 X 線構造解析	22
2.2.6 結晶粒子形状	22

2.2.7 BET 比表面積測定	22
2.2.8 アンモニア吸着等温線	23
2.2.9 水蒸気吸着等温線	23
2.2.10 磁化測定	23
2.2.11 CoHCC の脱水およびアンモニアガス吸着次の in situ FTIR	24
2.3 結果	24
2.3.1 キャラクタリゼーション	24
2.3.2 X 線構造解析と粒子像	25
2.3.3 BET 比表面積	25
2.3.4 水蒸気吸着等温線	26
2.3.5 アンモニア吸着等温線	26
2.3.6 磁化	27
2.3.7 CoHCC 脱水挙動の in situ FTIR による観測	27
2.3.8 無水 CoHCC アンモニア吸着の in situ FTIR による観測	28
2.4. 考察	28
2.4.1 吸着サイト	28
2.4.2 CoHCC のアンモニア吸着濃度と密度	29
2.4.3 CoHCC のアンモニア吸着時における電子状態	30
2.5 まとめ	31
第二章 図	32

第三章 水和プルシアンブルー類似体によるアンモニア吸着	50
3.1 緒言	50
3.2 実験	50
3.2.1 吸着アンモニアと水和水の反応	50
3.2.2 プルシアンブルー薄膜(Prussian blue, PB)の作成	50
3.2.3 銅プルシアンブルー類似体(Copper hexacyanoferrate, CuHCF)薄膜の作成	50
3.2.4 コバルトプルシアンブルー類似体(Cobalt hexacyanocobaltate, CoHCC)薄膜の 作成	51
3.2.5 大気中希薄アンモニア吸着	51
3.2.6 アンモニア吸着脱離	52
3.2.7 カラム試験	52
3.2.8 インピーダンス測定	52
3.3 結果	53
3.3.1 吸着アンモニアと水和水の反応	53
3.3.2 大気中アンモニア吸着試験	53
3.3.3 アンモニウムイオン吸着脱離試験	53
3.3.4 カラム試験	54
3.3.5 インピーダンス測定	54
3.4 考察	54
3.4.1 水和プルシアンブルー類似体へのアンモニア吸着	54

3.5 まとめ	55
第三章 図	56
第四章 プルシアンブルー類似体によるセシウム吸着	65
4.1 緒言	65
4.2 実験	66
4.2.1 $\text{KZnHCF}(\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2)$ の合成	66
4.2.2 $\text{KCuHCF}(\text{K}_2\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2)$ のバッチ合成	66
4.2.3 マイクロミキサーによる KCuHCF ナノ粒子の合成	66
4.2.4 組成分析	67
4.2.5 構造解析	67
4.2.6 非放射性セシウム吸着試験	67
4.2.7 非放射性セシウム吸着速度試験	68
4.2.8 焼却灰抽出液からの放射性セシウム試験	68
4.3 KZnHCF 結果	68
4.3.1 組成と結晶構造	69
4.3.2 KZnHCF のセシウム吸着サイト	69
4.3.3 KZnHCF のセシウム吸着カリウム濃度依存性	69
4.3.4 PB と KZnHCF の pH 安定性	72
4.3.5 焼却灰抽出液からの放射性セシウム吸着	72
4.4 KCuHCF 結果	73

4.4.1 組成と結晶構造	73
4.4.2 セシウム吸着容量	74
4.4.3 セシウム吸着速度	74
4.5 考察	74
4.5.1 KZnHCF を用いた灰洗浄液からの放射性セシウム吸着	75
4.5.2 マイクロミキサーによる KCuHCF ナノ粒子合成と吸着速度向上	75
4.6 まとめ	76
第四章 図	78
第五章 総論	89
References	91
List of the paper related to the thesis	98
謝辞	99

第一章 序論

1.1 緒言

多孔性配位高分子は金属錯体の一つであり、構成要素である金属イオンと配位子を選択することにより、多種多様な構造を設計することが可能である。多孔性配位高分子の持つ性質は金属イオン由来の磁性、光学特性、触媒作用だけでなく、空孔由来の分子吸着や分子ふるいなど多岐に渡り、学術と応用の双方から研究開発が進められている。その中でも吸着現象は多孔性配位高分子の空孔サイズや吸着サイト等の構造制御により特性向上が可能であることから盛んに研究が進められている。本研究では多孔性配位高分子の一つであるプルシアンブルー類似体を研究対象として、アンモニア分子とセシウムイオンの吸着特性の機能向上をはかり、その吸着メカニズムの検討を行った。

1.2 多孔性配位高分子とプルシアンブルー類似体

プルシアンブルー類似体は金属錯体の中でも多孔性配位高分子と呼ばれる多孔質構造を有している。プルシアンブルー類似体は、学術的な基礎研究と実用化に向けた応用研究の両方が行われている。これらの概要を以下に述べる。

1.2.1 配位高分子

配位高分子は金属イオンと配位子が連続的につながったと呼ばれる金属錯体であり、配位構造により 1 - 3 次元構造の様々な構造をとることが知られている。配位高分子 (coordination polymer) という概念は 1916 年に東京帝国大学の柴田雄二氏により初めて提唱されており^[1]、今年でちょうど 100 年が経過した。中でも三次元構造を成す配位高分子は、配位子と金属イオンで構成される構造体中に分子やイオンが入り込むサイズの空孔を有することから、多孔性配位高分子(Porous Coordination Polymer)と呼ばれ、近年研究が進められている^[2]。多孔性配位高分子は電場、磁場、圧力や光等の外場に応答し、物性を変化させだけでなく^[3,4]、内部の空孔に分子やイオンを取り込むことにより物性を変化させることが可能

である^[5-6]。本研究では多孔性配位高分子の中でもシアノ架橋型金属錯体の一種であるプルシアンブルー類似体を対象として研究を行った。

1.2.2 シアノ架橋型金属錯体

シアノ架橋型金属錯体は金属同士がシアノ基(CN 基)で架橋された錯体であり(図 1-1(a))、物性を見据えた設計製の高さ、合成の簡便さ、安定性などの観点から、基礎研究のみならず応用への展開がなされている^[7-10]。シアノ錯体は直線上の 2 配位や正八面体構造の 6 配位など様々な配位数をとることが知られている^[11-14]。その中でも安定性の高いヘキサシアノ錯体(図 1-1(b))^[15-17]と様々な配位構造を持つオクタシアノ錯体(図 1-1(c))^[18-20]をからなるシアノ架橋型金属錯体が特に盛んに研究されている。

1.2.3 プルシアンブルー

プルシアンブルーは 18 世紀初頭に初めて人工的に合成された最も古い高分子錯体である^[21]。プルシアンブルーはヘキサシアノ鉄(II)酸イオンと鉄(III)イオンとが 3 次元構造を成しており、図 1-2 のようにシアノ基の炭素が 6 つ配位した Fe^{II} と、シアノ基の窒素が配位した Fe^{III} により構成される^[22,23]。このシアノ基によって接続されている Fe^{II} と Fe^{III} 間の金属間電荷移動(metal-to-metal charge transfer, MMCT)の吸収が可視光領域に存在するため、プルシアンブルーは深い青色を有する^[24]。このためプルシアンブルーはその名の通り青色顔料として使用されている^[25,26]。

プルシアンブルーは顔料以外にも様々な応用が提案されており、その一部は既に市販されている。顔料以外にも様々な実用例が提案されており、特にエレクトロクロミックデバイスと陽イオン吸着剤としての以下のような利用が進められている。

エレクトロクロミックデバイスとは電気化学的に色を変化させる素子であり、表示素子や色変化ガラスへの用途が期待されている^[27]。プルシアンブルー内の鉄イオンは電気化学的に酸化還元が可能であり、価数に応じて色が青から透明へと変化する^[28-29]。この色変化は表示機器だけでなく、スマートウィンドウとして利用されており既に市販されている^[30]。

また、プルシアンブルーは高い選択性を持つセシウム吸着材であることも知られており、日本国内でも体内に取り込まれた放射性セシウムを対外に排出するための医薬品として厚生労働省から承認を受けている(承認番号: 22200AMX00966000)。特に 2011 年 3 月に発生した福島第一原発事故の後、日本では放射性セシウムを環境水中から除去する手法が求められている。プルシアンブルーは安価かつ他のイオンが共存する溶液中で希薄なセシウムイオンを吸着可能なため、実用化に向けた研究開発が進められている^[31-33]。

1.2.4 プルシアンブルー類似体(Prussian blue analogue)

プルシアンブルーは鉄イオンを別の金属イオンと入れ替えることで、様々な類似体を形成することが出来る。これらをプルシアンブルー類似体(Prussian blue analogue)とよび、一般式は $A_xM^{\alpha+}[M'^{\beta+}(\text{CN})_6]_{1-y}$ で表される。ここで A はアルカリ金属等 1 価の陽イオンを、 $M^{\alpha+}$ と $M'^{\beta+}$ は遷移金属イオンを表す。多くの場合チャージバランスの要請によりプルシアンブルー類似体には $[M'^{\beta+}(\text{CN})_6]$ の欠陥が存在する ($y > 0$)。

プルシアンブルー類似体の多くは $M^{\alpha+}$ と $M'^{\beta+}$ という 2 つの六配位サイトを持つ三次元的に等価な方位を持つ立方晶: 空間群 $Fm\bar{3}m, Pm\bar{3}m, F43m$ 等の対称性を持ち^[34-36]、中にはより対称性の低い正方晶の $\text{CsCu}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ ^[37] や、斜方晶の $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ^[38] など報告されている。プルシアンブルー類似体はプルシアンブルーと同様に電気、磁気、そして多孔質であることに注目され、研究が進められてきた。

プルシアンブルー類似体は構成する金属イオンに応じて様々な色合いを見せる^[39]。これらの色はプルシアンブルーと同様に酸化還元反応に応じて変化させることが出来るため、プルシアンブルー同様エレクトロクロミック材料として研究されている^[40,41]。またプルシアンブルー類似体は酸化還元反応を利用して電池電極材料としても利用可能であり、その際遷移金属イオンの酸化還元に伴って、多孔質空間内へのイオンの出し入れを行なう^[42-44]。電池電極材料として用いられる場合には、出入りするイオンとしてリチウム等のアルカリ陽イオンだけでなく、新たにカルシウム陽イオン^[44]を用いた研究例も報告されている。

プルシアンブルー類似体は遷移金属由来の磁性について広く研究が進められている。プルシアンブルー $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.75} \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ は 5.6K と非常に低い温度で強磁性相へと相転移す

る^[22]。更に高い相転移温度を求めて様々な金属からなる類似体について研究がなされた結果、 $V^{II}_{0.42}V^{III}_{0.58}[Cr(CN)_6]_{0.86} \cdot 2.8H_2O$ が $T_c = 315\text{ K}$ と室温を超える温度の磁気相転移を持つことが発見された^[46]。その後、摂氏 100°C に近い磁気相転移温度を持つプルシアンブルー類似体も報告されている^[47,48]。このようにプルシアンブルー類似体は大きく構造を変化させることなく金属イオンや組成比を操作可能であるため、論理的に磁性をデザインすること可能である。例えば、当研究室からは機能デザインの例として、強(フェロ)磁性とフェリ磁性が混合した”フェロフェリ混合磁性体”や、補償点を2つもつ、”2重補償点磁性体”を持つプルシアンブルー類似体を報告している^[49,50]。

プルシアンブルー類似体は多孔質な構造を持つため気体分子も内部に取り込むことが出来る。2005年 S. S. Kaye らによってプルシアンブルー類似体のうち $M_3[Co(CN)_6]_2$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$)における水素ガス吸着能が報告され、以降様々なガスについて研究が進められている^[51]。プルシアンブルー類似体は直径 0.5 nm 以下の空孔を有しており、低分子量の分子である酸素、二酸化炭素、一酸化窒素等のガスを吸着することができる^[52-54]。プルシアンブルーが分子を吸着した際にその物性を変化させる非常に興味深い系であり、当研究室からプルシアンブルー類似体の一つである $Co_{1.5}[Cr(CN)_6] \cdot 7.5H_2O$ が水分子とエタノールの吸脱着により、磁氣的、光学的性質が変化することを報告している^[55]。

1.3 ガス吸着材料

多孔性材料は内部空孔にガス分子を吸着可能であり、特に市販の多孔性材料として活性炭やゼオライトが一般的に使用されている。近年新たに研究が進められている多孔性配位高分子はこれらのガス吸着性能を大きく上回る性能を示しており以下にこれを述べる。

1.3.1 多孔質材料によるガス吸着

多孔質材料はその空孔に分子をトラップ出来るため、ガス吸着として研究が進められてきた^[56,57]。ガス吸着の用途は主に有益なガスの吸蔵と有害なガスの吸着除去の2通りに分けられる。有益なガス吸蔵としてエネルギーキャリアである天然ガス^[58]や水素ガス^[59]の貯蔵に関する多孔性材料の研究が報告されている。ガス吸蔵材料に求められる性能はより低圧力で高密度に目的となるガスを吸着し、必要な時に取り出せることである。一方、有害な

ガスの吸着除去の場合には吸着容量が高いことだけでなく、様々な成分のガスが含まれている中で目的となる物質のみを除去する性能、つまり選択性が重要である。多孔質材料による有害なガス除去の対象として H_2S や NO_2 等が報告されている^[60,61]。

IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry)の定義によれば、多孔質材料中の空孔はマイクロ孔(2 nm 以下)、メソ孔(2 – 50 nm)、マクロ孔(50 nm 以上)に分類される^[62]。このうち無機ガスや低分子ガスのサイズは 2 nm 以下であることから、吸着に主に作用する空孔径はマイクロ孔である。当然空孔サイズよりも大きな分子は空孔内に入ることは出来ない。このため目的となるガスを選択的に吸着するためには、適切な空孔サイズを設計することが必要である。

多孔質材料のうち市販の活性炭とゼオライトは $200 - 400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 程度の高い比表面積を有しており、多孔性材料として広く使用されている^[63]。活性炭はさまざまなサイズの空孔を持ち、その合計として高い比表面積を誇るが、特定の大きさの空孔を作ることが難しくガス選択性は乏しい。一方、ゼオライトは結晶構造由来の均一な空孔を得ることが出来るが、結晶構造の設計性に乏しいため、吸着密度の増加やガス選択性の向上等機能性の向上が困難である。近年、空孔の大きさが制御可能な多孔性物質として、多孔性配位高分子や多孔性共有結合構造体が注目されている。

1.3.2 多孔性配位高分子によるガス吸着

多孔性配位高分子はその構造設計の多彩さから、ガス吸着材料として広く研究が進められてきた。プルシアンブルー型錯体も金属イオンがシアノ基の両端で配位結合した構造を有しており、約 0.5 nm 以下の空孔を持つことから多孔性配位高分子の一つに分類される。多孔性配位高分子のうち、有機配位子を用いたものは特に有機金属構造体(Metal organic framework, MOF)と呼ばれる。1995 年に Omar Yaghi 氏により報告されてから^[64]、様々な有機配位子や金属イオンを用いた MOF とその機能が報告されている^[65-67]。同様に設計可能で多孔質な結晶構造を持つ材料として、多孔性共有結合構造体(covalent organic framework, COF) が新たな材料として注目されている^[68]。MOF が金属イオンと有機配位子が構造体を組んでいることに対して、COF は有機分子のみで成り立つ多孔性構造を有している。COF

と MOF はどちらも多孔質な構造体と広い比表面積を持つことから、主にガス吸着を対象として研究が進められている^[69]。

多孔性配位高分子は金属と配位子を骨格とした構造体中に、分子が入り込む余地のあるスペースを有しており、活性炭やゼオライトを大きく上回る比表面積が報告されている。中でも MOF-210($\text{Zn}_4\text{O}(\text{BTE})_{4/3}(\text{BPDC})$)は BET 比表面積が $6240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ と非常に高い値を示している^[70]。一般的に比表面積と水素分子等の吸着量には良い相関があり^[71]、例えば MOF-210 は -196°C , 80 bar において 17.6 重量%の水素を貯蔵可能である。

多孔性配位高分子の強みの一つは金属イオンと配位子を選択することにより、構造や空孔サイズを設計可能なことである。空孔の大きさは配位子の長さと立体構造によって決定される。例えば、2012 年に Hexiang Deng らは MOF-74($\text{Zn}_2(\text{dobdc})$, $\text{dobdc} = 2,5\text{-dihydroxybenzenedicarboxylic acid}$)を基本構造として、配位子の長さを変えることにより空孔の大きさを 1.4–9.8 nm の範囲で変化させることに成功している^[72](図 1-3)。また、空孔サイズだけでなく目的に沿った官能基がついた配位子を用いることで、機能を付加することも可能であり、アミノ基を付加させた MOF による硫化水素吸着が報告されている^[73]。

多孔性配位高分子のガス吸着では構造や配位子のみならず、金属イオンも吸着に対して重要な機能を発揮する。一部の MOF は構造を形作る金属イオンに分子が配位するサイトを有しており、これは配位サイトやオープンメタルサイトと呼ばれる^[73-76]。この配位サイトは Lewis 酸として作用するため主に極性分子である水やアンモニアを吸着することが知られている^[77]。配位サイトはプルシアンブルー類似体においても存在し、分子吸着サイトとして作用すると考えられる。

本論文ではプルシアンブルー類似体を吸着材として、極性分子である気体アンモニアの配位サイトと空隙サイトへの吸着と、除染を目指した水溶液からのセシウムイオン吸着について注目し研究を行った。

1.4 吸着対象

本論文ではガス中からのアンモニア分子と水溶液中のセシウムイオンを吸着対象としてプルシアンブルー類似体の研究を行った。それぞれの吸着対象について以下に述べる。

1.4.1 アンモニア

アンモニア(NH₃)は人工的に合成されている化学物質の中で最も生産量が多く、人類の生活に欠かせない物質である。アンモニアは農作物の肥料だけでなく、硝酸やナイロン等化合物の原料等に使用されている。アンモニア吸着の需要は有用物質としての吸蔵と、有害物質としての吸着除去の2通りが存在する。

1.4.1.1 アンモニア吸蔵

アンモニアは適した燃焼条件で燃焼の副生成物として二酸化炭素を発生しないカーボンフリーエネルギーである為新たなエネルギーキャリアとして注目を集めている^[78,79]。またアンモニアは水素源としても注目されている。水素は燃料電池自動車が実用化され、今後利用増加が想定される資源であるが、高密度に貯蔵することが非常に困難な物質である^[80]。例えば液体水素の密度は 70.85 g dm⁻³ と水の約 14 分の 1 しかなく、1 bar で液化する為には 20 K まで冷却する必要があるため保存が困難である^[81]。このため燃料電池車等では高压状態の水素ガスが使用されており、現状では室温において 70 MPa のタンクで約 37 g dm⁻³ の水素密度を実現している^[82]。一方、アンモニアは室温でも 8.5 bar で液化し、その水素密度は 108 g dm⁻³ であり、70 MPa の水素タンクと比較して 12%の圧力で 2.9 倍の水素密度をもつ。更にアルカリ土類金属ハロゲン化物アンミン錯体は室温 1 bar と低圧力で高密度にアンモニアを貯蔵できる化合物として注目をされており、アンモニア吸蔵技術が検討されている^[83-85]。中でも塩化カルシウムは最もアンモニア密度が高く、アンミン錯体 Ca(NH₃)₈Cl₂ の形でアンモニアを吸蔵可能であり、水素密度は 115 g dm⁻³ と液体アンモニア以上である。しかしながら、アルカリ土類金属ハロゲン化物はアンモニア吸着によって図 1-4 に示す様に体積が約 4 倍に膨れ上がるため、アンモニア吸着脱離に伴い粒子が破損するという欠点を持つ^[86]。実用としてはアンモニア吸着時と脱離時に構造変化が小さく、高いアンモニア密度を有する吸蔵材料が求められている。

1.4.1.2 アンモニア吸着除去

アンモニアは人類にとって非常に有用な化学物質であるが、同時に有害な物質でもある。最も顕著な例は臭いであり、日本産業衛生学会とアメリカの ACGIH では作業環境中のアン

アンモニア濃度を 25 ppmv にすることを推奨している^[87]。実際には数 ppmv 程度のアンモニアであっても人は不快な臭いを感じとり、臭いの指標であるアンモニアの臭気度指数の最小値 1 に相当する濃度は 0.1 ppmv に設定されている^[88,89]。

また、アンモニアは工業的にも除去対象になっている物質である。例えば、燃料電池へ供給する水素中にアンモニアが存在すると、起電力の低下を引き起こすため、除去が必要である。国際規格として ISO14687-2 により燃料電池車用水素中のアンモニア濃度を 0.1 ppmv 以下にすることが定められている^[90]。特にアンモニアを水素キャリアとして使用する際には、水素に変化した後に不純物として存在するアンモニアを除去しなければならない。

これまでのアンモニア除去の除去にはゼオライト、プロトンを含むイオン交換樹脂、そして活性炭などが検討されていた^[91-93]。ゼオライトと活性炭は価格が安い反面、低濃度での吸着量が少ない。イオン交換樹脂は低濃度での吸着能が高いが、高価であるといった欠点が存在する。

1.4.1.3 多孔性配位高分子によるアンモニア吸着

アンモニア吸着および吸蔵の需要は非常に高く、多孔性配位高分子や共有結合性有機構造体によるアンモニア吸着の研究が進められている^[94-98]。多孔性配位高分子は高い比表面積を持つため、アンモニア吸着に関しても高い性能をもつ材料が報告されているが、一方でアンモニアガス吸着時に安定でないものも報告されている。例えば、MOF-177($\text{Zn}_4\text{O}(\text{BTB})_2$, BTB = benzenetribenzoate)は多孔性配位高分子の中で最も高いアンモニア吸着量 $12.2 \text{ mmol}_{(\text{ammonia})} \text{ g}_{(\text{吸着材})}^{-1}$ at 800 torr を示すが、吸着時に結晶構造が壊れてしまう^[98]。これは多孔性配位高分子が金属イオンと配位子による配位結合により構造を成しており、高濃度のアンモニアと接触することで、本来の配位子との配位結合の一部外れ、アンモニアとの結合に置き換わってしまうためであると考えられる。このように吸着材として多孔性配位高分子を使用する際には吸着環境における安定性も重要である。

構造変化を伴わずに、最も高いアンモニア吸着能を示すものとして共有結合性有機構造体が報告されている。そのうち BPP-5 ($[(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-}\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO}_2\text{H})_2\text{-C}_6\text{H}_4)_2(\text{C})]$)と COF-10($\text{C}_6\text{H}_3\text{BO}$)は

それぞれ構造内に Brønsted 酸と Lewis 酸の吸着サイトを持つため、それぞれ 17.7 mmol g^{-1} と 15 mmol g^{-1} と既存の吸着材の中で最も高いアンモニア吸着量を示す^[99,100]。

1.4.2 放射性セシウム

放射性セシウムは天然にはほとんど存在せず、ウランの核分裂により生成される。例えば ^{137}Cs (半減期 30.2 年)は 6 - 7%生成される主要な副生成物の一つである^[101]。日本では 2011 年の福島第一原子力発電所事故により大気中や海へと放射性セシウムが放出され、土壌、森林、河川等を汚染したため、これら様々な汚染物からの放射性セシウム回収が求められている^[102-104]。福島において除染対象となる廃棄物は $1.0 - 2.8 \times 10^7 \text{ m}^3$ と大量に存在するため迅速な処理が求められている^[105]。プルシアンブルーとその類似体は特に高いセシウム選択性を持つことが知られており、放射性セシウム除染に向けた研究開発が進められている^[106,107]。

環境水や汚染物から放射性セシウムを抽出した液中には、アルカリ金属イオン等が高い濃度で存在し、また抽出条件に応じて高い塩基性や酸性を示すことから、吸着材にはセシウムイオン選択性と安定性が求められている^[108,109]。特に福島で回収された放射性セシウム汚染物のうち、草木や家庭ごみ等の有機物は減容化のために焼却されている。これら焼却灰中のセシウムイオンは灰を水で洗浄することで容易に抽出することが出来る^[108]。この抽出液は pH が高くに大量のアルカリ金属、中でも特にカリウムが高濃度に含まれている^[110]。このため灰抽出液から放射性セシウムを吸着除去するためには、高いセシウム選択性とアルカリ耐性を持つ吸着材が必要である。

1.5 プルシアンブルー類似体における吸着材としての構造設計指針

プルシアンブルー類似体は構成する金属イオンその組成比により対象となる吸着質の吸着容量だけでなく、安定性も変化させることが出来る。本論文で着目したアンモニア分子とセシウムイオンは異なる吸着サイトと吸着システムを持つため、それぞれの目的に応じて構造設計が必要である。これまでプルシアンブルーに対してアンモニアガス吸着実験を行った研究例は報告されていないが、アンモニア分子は同じ極性分子である水と同様にの配

位サイトと空隙サイトに吸着されると考えられる。一方、セシウムイオンはイオン交換により空隙サイトへと吸着されると考えられている。また、プルシアンブルー類似体は金属イオンや組成を選択することで、安定性が変化することが知られており、対象となる環境下で使用可能な吸着剤を設計することが可能である。以下に詳細を述べる。

1.5.1 プルシアンブルー類似体における分子吸着サイト

MOF と同様にプルシアンブルー類似体には大きく分けて、2 つの分子吸着サイトが存在する。1 つは金属と配位子が構成する立方体の内部空間である空隙サイト(interstitial site)であり、もう一方はヘキサシアノ金属イオンの欠陥に存在する配位サイト(vacancy site)である。

空隙サイトは約 0.5 nm のフレームに囲まれた空間であり、水分子やセシウム等の陽イオンを取り込むことが知られている^[22, 23, 36]。空隙サイトの数は構造の 1 ユニットセル ($4\{A_xM^{\alpha+} [M^{\beta+}(CN)_6]_{1-y}\}$) 当り 8 つであり、 $M^{\alpha+} [M^{\beta+}(CN)_6]_{1-y}$ 1 つあたり 2 つの空隙サイトが存在する (図 1-5(a))。

配位サイトはヘキサシアノ金属酸イオン $[M^{\beta+}(CN)_6]$ の欠陥に存在する金属イオン $M^{\alpha+}$ の分子吸着サイトである。配位サイトは Lewis 酸として働くため、配位サイトに吸着された水分子は一部プロトンを脱離し、水同士のネットワークを介して移動出来る (図 1-6)。このためプルシアンブルー類似体はプロトン伝導を示し、中でも当研究室からは $V[Cr(CN)_6]_{2/3} \cdot 4.8H_2O$ が超プロトン伝導と磁化の相関現象であるスピンイオニクスを示すことを報告している^[111]。

プルシアンブルー類似体中の配位サイトの数はヘキサシアノ金属酸イオンの欠陥数から簡単に求める事が出来る。ヘキサシアノ金属酸イオン 1 つには金属イオン $M^{\beta+}$ と結合する 6 つのシアノ基が存在するため、プルシアンブルー類似体に 1 つのヘキサシアノ金属酸イオン欠陥が出来た場合には、6 つの $M^{\alpha+}$ への配位サイトが生成される (図 1-5(b))。このため組成から配位サイトの数は見積ることが可能であり、欠陥数を y とすると配位サイトの数は $6y$ 個と表すことができる。

プルシアンブルー類似体中の配位サイトと空隙サイトの数は組成により表すことが出来る。空隙サイトを S_{int} 、配位サイトを S_{cor} と表すと、プルシアンブルー類似体中

($A_x^I M^\alpha [M'^{\beta+}(\text{CN})_6]_{1-y}$, α と β は価数) の各サイトの数は、 $A_x^I M^\alpha [M'^{\beta+}(\text{CN})_6]_{1-y} \cdot (2-x)S_{\text{int}} \cdot 6yS_{\text{cor}}$ と表すことができる。これにより、空隙サイトと配位サイトを増やし、アンモニア分子の吸着容量を向上させるためには、アルカリ金属イオンを含まず($x=0$)、 $[M'^{\beta+}(\text{CN})_6]$ の欠陥(y)を多く含むプルシアンブルー類似体を設計すれば良いことがわかる。 $x=0$ のとき電気的中性の条件により、 y は 2 つの金属イオンの価数 $\alpha(>0)$ と $\beta(>0)$ によって $y=(6-\alpha-\beta)/(6-\beta)$ と表すことができる。このため $[M'^{\beta+}(\text{CN})_6]$ の欠陥 y と配位サイトを最大化するためには、より小さな価数 α と β を持つ金属イオンを選べば良い。

1.5.2 プルシアンブルー類似体におけるイオン吸着サイト

プルシアンブルー類似体は空隙サイトにアルカリ金属イオン等の陽イオンを有しており、この空隙サイトの陽イオンと水溶液中の陽イオンとをイオン交換することが知られている^[112]。セシウムイオンも同様にイオン交換により取り込まれることから、その吸着容量はプルシアンブルー類似体 $A_x^I M^\alpha [M'^{\beta+}(\text{CN})_6]_{1-y}$ 中のアルカリイオン数 x により決定されると考えられる。プルシアンブルー類似体内の電気的中性を保つためにアルカリ金属イオンが空隙内に存在し、その数を遷移金属イオンの価数 α 、 β と $[M'^{\beta+}(\text{CN})_6]$ の欠陥数 y を用いて表すと、 $x=(\beta-6)y+6-\alpha-\beta$ となる。一般的に β は 6 以下であることから、 $y=0$ のときに、プルシアンブルー類似体中のアルカリ金属イオン量 x は最大となる。このようにイオン交換反応容量を向上させるためには、 $[M'^{\beta+}(\text{CN})_6]$ 欠陥がない($y=0$) 組成のプルシアンブルー類似体を合成すれば良く、このときのアルカリ金属イオン量 $x=6-\alpha-\beta$ である。例えば $\alpha=\beta=2$, $y=0$ のとき $x=2$ であり、このとき $A_2M^{\text{II}}[M'^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ は各ユニットセル中の空隙サイトすべてに 1 つのアルカリ金属イオンが入る計算となる。

1.5.3 プルシアンブルー類似体の構造安定性

プルシアンブルー類似体は金属イオンを置換することによって構造安定性が変化するため、目的に応じて安定な構造を選ぶことが可能である。対象となる分子やイオンを安定して吸着するためには、吸着対象となる環境中でプルシアンブルー類似体の構造が壊れず安定である必要がある。例えば水溶液中でプルシアンブルーは $(\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{1-y})$ は弱アルカリ性の水溶液中で分解してしまうことが知られている^[113]。これに対して、プルシアンブルーの CN 基の窒素が配位した Fe^{III} を Co^{II} や Zn^{II} に変化させた類似体 $A_x\text{Co}^{\text{II}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{1-y}$ や

$A_xZn^{II}[Fe(CN)_6]_{1-y}$ はより弱アルカリ性の水溶液中でも安定であることが知られている^[113]。

このようにプルシアンブルー類似体は適切な金属イオンを選択することにより、使用環境に耐える材料を実現することが可能である。

1.5.4 粒径制御による吸着速度向上

ガス吸着材やイオン吸着材としてを実用化するためには、可能な限り速い吸着速度を持つ材料が望ましい。吸着を含めた反応速度の向上には、反応界面である表面の面積を向上させることが有効である。粒子の場合には比表面積は粒子径に反比例するため、ナノ粒子化により吸着速度の向上が可能であると考えられる。ナノ粒子の合成方法の一つとしてマイクロミキサー合成法が知られており、これは液相合成法において各溶液を半径 1 mm 以下の管の中で混合する手法である。実際、有機金属構造体の一つである ZIF-8 ($Zn(2-MeIM)_2$) はマイクロミキサーで合成可能であり、合成時の流速の増加に伴い、粒径が減少することが報告されている^[114]。同様にしてプルシアンブルー類似体においても、マイクロミキサーによるナノ粒子合成が可能であると考えられるが、これまで報告例はなかった。

1.6 目的

本研究では気相からのアンモニア分子吸着システムの解明と液中からのセシウム吸着能向上を目的としてプルシアンブルー類似体の設計を行った。以下に詳細を述べる。

1.6.1 アンモニア吸着を目指したプルシアンブルー組成設計

プルシアンブルー類似体において、アンモニアは配位サイト数と空隙サイトに吸着すると考えられる。本論文では異なる(M^{a+} , M^{b+})の組み合わせにより、配位サイト数の異なるプルシアンブルー類似体を合成した。これらの配位サイト数と空隙サイト数の合計とアンモニア吸着量と比較し、吸着システムを明らかにすることを目的とした。

1.6.2 金属置換による水溶液中での安定性向上

プルシアンブルー($A_xFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_{1-y}$)が分解してしまう弱アルカリ性水溶液中でも、安定してセシウムを吸着可能なプルシアンブルー類似体の合成と評価を行った。吸着放射性セシウム除染の対象の一つに、放射性セシウムを含む焼却灰を水で洗浄した焼却灰抽出液が

あり、これは弱アルカリ性を示す。灰抽出液中でも安定してセシウムイオンを吸着可能なプルシアンブルー類似体の合成と評価を目指した。

1.6.3 ナノ粒子化による吸着速度の向上

プルシアンブルー類似体は粒子径を減少させ、比表面積を増大させることで吸着速度を向上させることが可能であると考えられる。本論文では、プルシアンブルー類似体をマイクロミキサー合成法によりナノ粒子化し、吸着速度の向上を目指した。

1.7 各章の概要

二章では分子吸着サイト数の異なるプルシアンブルー類似体を合成し水が競合しない系におけるアンモニア吸着能を検証した。三章では二章と同様の材料について、水が共存する系での水和状態のプルシアンブルー類似体のアンモニア吸着について述べる。四章ではより実用化を意識した液体からのセシウム吸着のためのプルシアンブルー類似体の合成とその評価について2例を取り上げる。1つ目に焼却灰洗浄水のような高い塩濃度とpHの中でも安定な亜鉛プルシアンブルー類似体であるを合成し、実際の灰洗浄液からの放射性セシウムの吸着を実証した。2つ目はナノ粒子化による吸着速度の向上である。新たな合成手法であるマイクロミキサー合成法によりプルシアンブルー類似体のナノ粒子を合成し、既存の手法で合成した粒子よりも吸着速度を向上させることを目的とした。

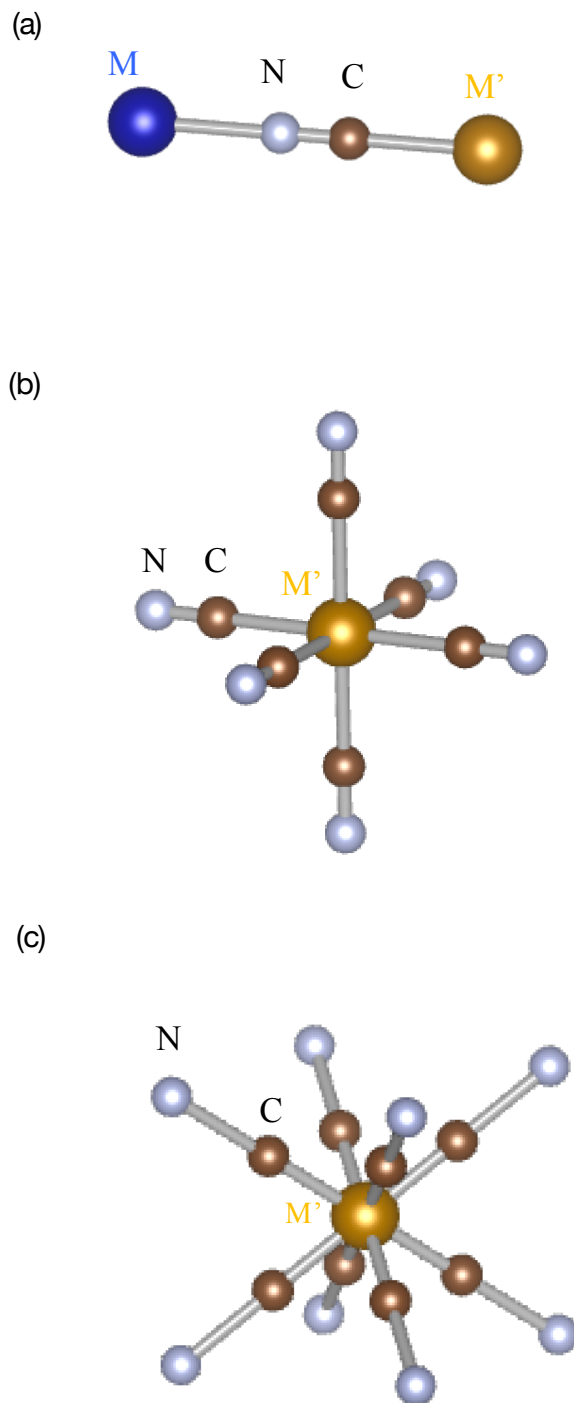


図 1-1 (a)金属イオン間のシアノ架橋、(b)ヘキサシアノ錯体([M'(CN)₆])、
(c)オクタシアの錯体([M'(CN)₈])の模式図

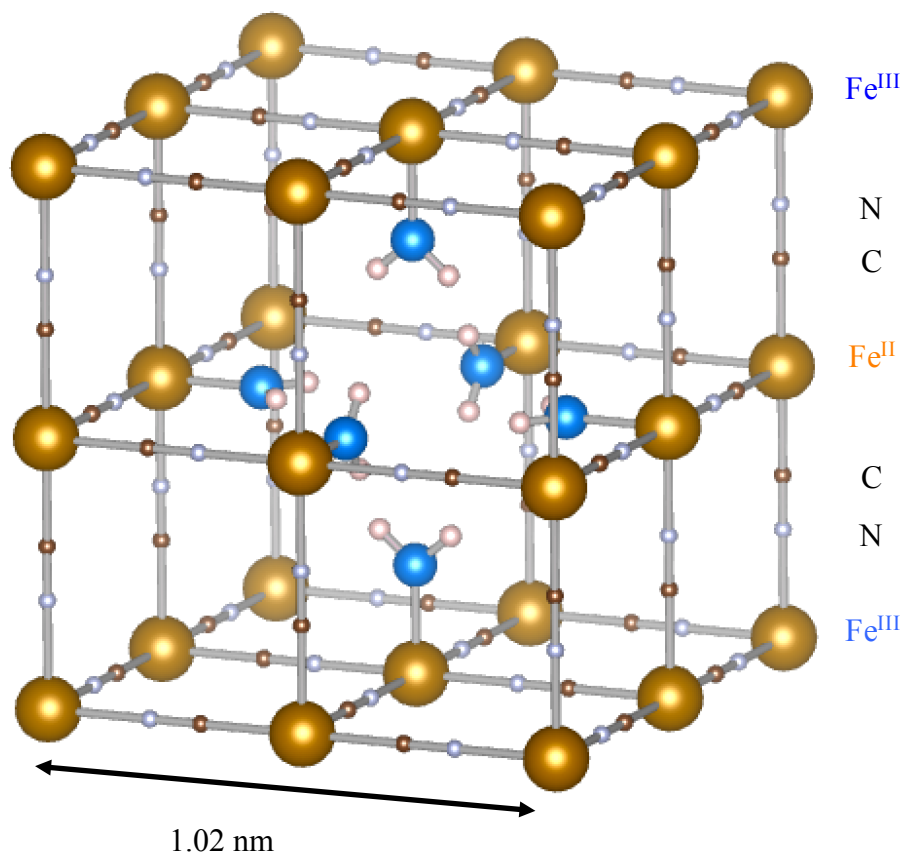
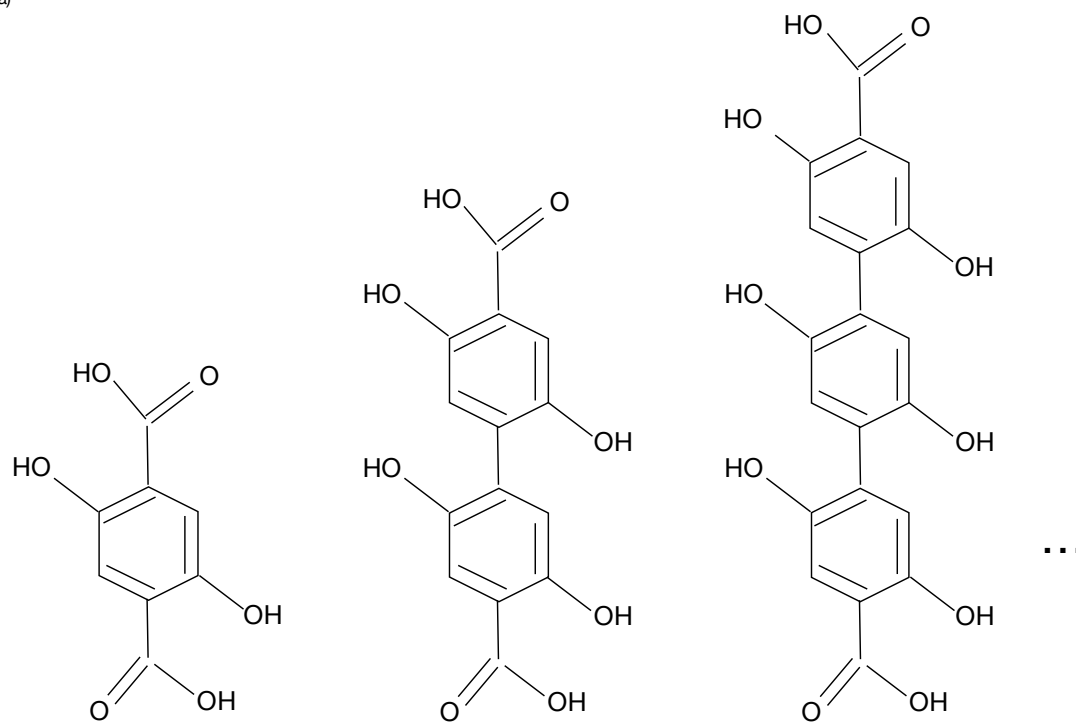


図 1-2 プルシアンブルー($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$)の構造模式図、簡略のため

空隙サイトの水分子は省略した。

(a)



(b)

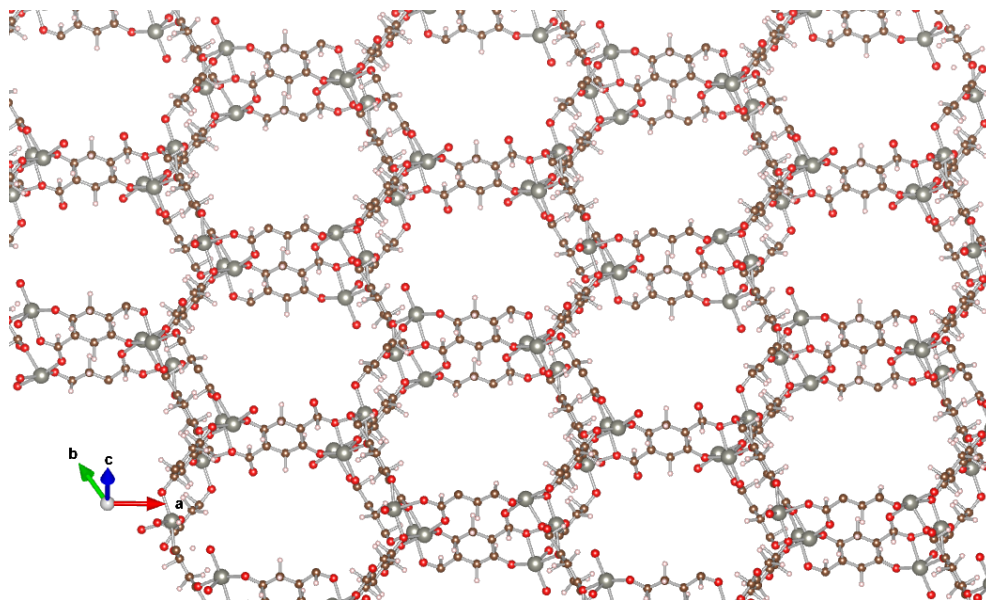


図1-3 (a)MOF-74を構成する配位子2,5-dihydroxyterephthalic acid と phenylene ringを

追加し長さを拡張した配位子と(b)MOF-74の結晶構造

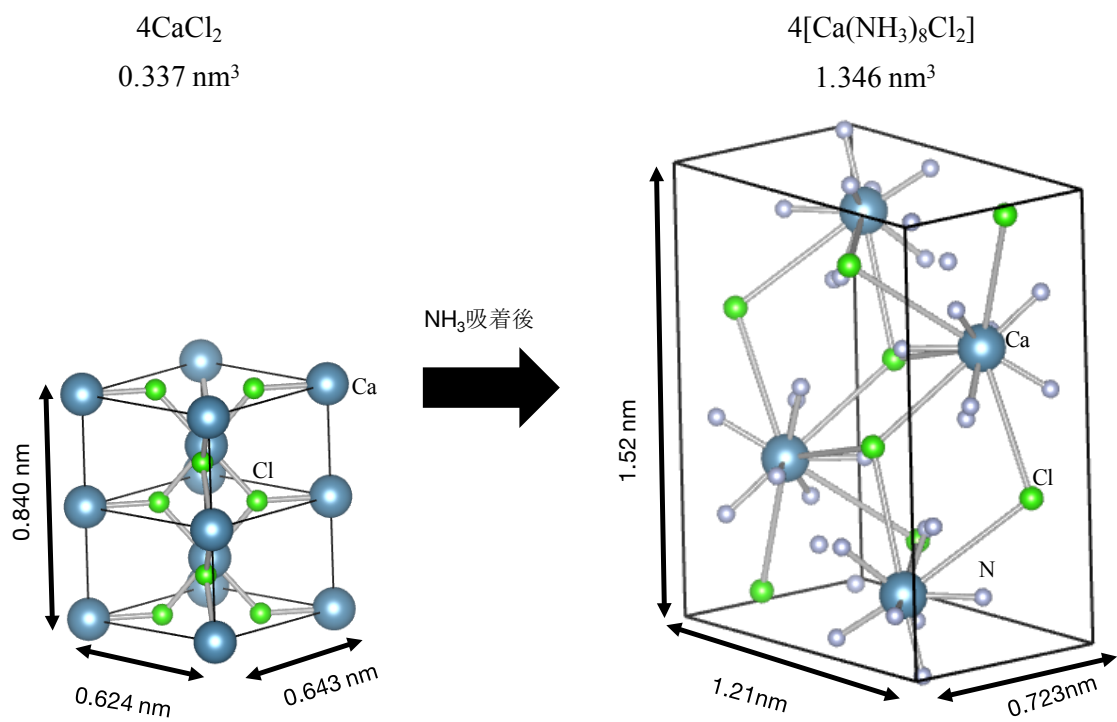


図 1-4 CaCl_2 と $\text{Ca}(\text{NH}_3)_8\text{Cl}_2$ の結晶構造、水素原子は簡略のため省略した

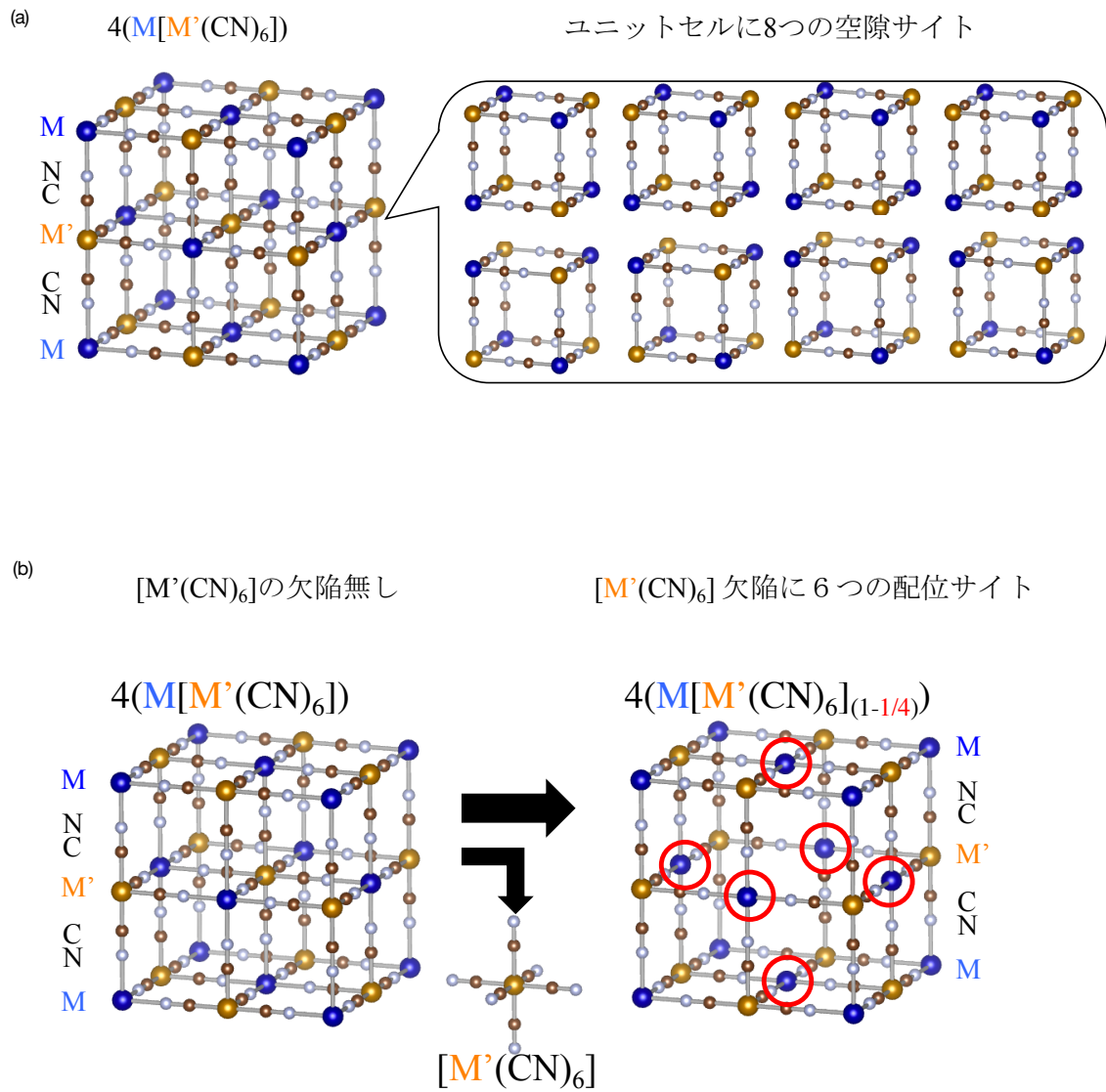


図 1-5 (a)プルシアンブルー類似体における空隙サイト(interstitial site)と

(b) $[\text{M}^{\beta+}(\text{CN})_6]$ の欠陥に存在する配位サイト(vacancy site)の模式図

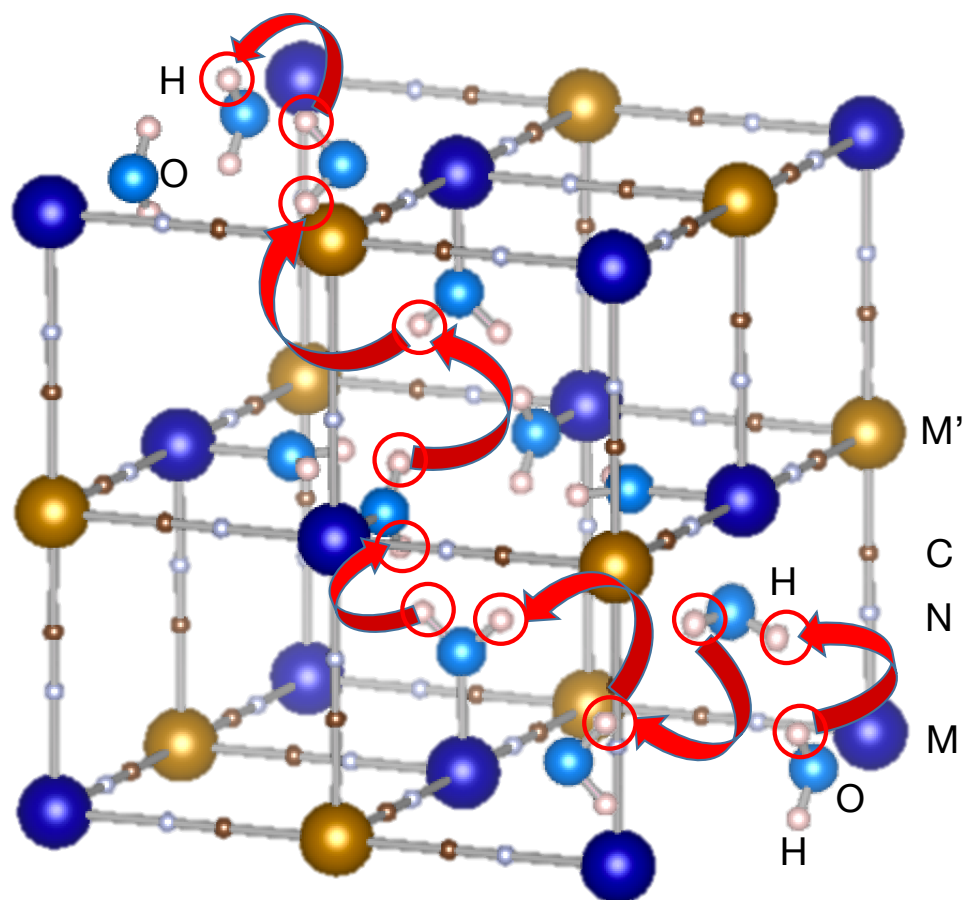


図 1-6 プルシアンブルー類似体における水分子を介したプロトン伝導機構の模式図

第二章 無水プルシアンブルー類似体による

アンモニア吸着

本章については、5年以内に雑誌等で刊行予定のため、非公開

第三章 水和プルシアンブルーによるアンモニア吸着

本章については、5年以内に雑誌等で刊行予定のため、非公開

第四章 プルシアンブルー類似体によるセシウム吸着

本章については、5年以内に雑誌等で刊行予定のため、非公開

第五章 総論

本研究ではシアノ架橋型錯体のうち、プルシアンブルー類似体($A_xM[M'(CN)_6]_{1-y}$)を研究対象として、吸着対象に適した吸着材の合成と評価を目的とした。プルシアンブルー類似体内部に配位サイトと空隙サイトの 2 つサイトを持ち、金属イオンや組成を変えることでこれらのサイト数や安定性を変化させることが出来る。今回金属イオンや組成が異なるプルシアンブルー類似体を合成し、アンモニアガスと水溶液中のセシウムイオンを吸着対象として評価を行った。

第二章では無水状態のプルシアンブルーとその類似体、PB: $K_{0.23}Fe[Fe(CN)_6]_{0.74}$, CuHCC: $Cu[Fe(CN)_6]_{0.50}$, CoHCC: $Co[Co(CN)_6]_{0.60}$ を合成し、アンモニア吸着量を検証した。各プルシアンブルー類似体は市販の吸着材を上回る吸着容量を示しており、特に CoHCC は 21.9 mmol g^{-1} と既存のアンモニア吸着材の中で最も高い値を示した。これは配位サイトと空隙サイトが全てアンモニア埋まった最の理論吸着容量 23.5 mmol g^{-1} の 93%であり、1 bar においてアンモニアが 2 つの吸着サイトをほぼ埋めていることを示唆した。このとき CoHCC 内のアンモニア密度は 436 g dm^{-3} と非常に高く 8.5 bar の液体アンモニアの約 7 割のアンモニアを 1 bar で吸着可能であるため、アンモニア吸蔵材料として非常に有望であると考えられる。さらに非極性分子である窒素ガスと極性分子である水分子を用いて、CoHCC の空隙サイトと配位サイトの各吸着サイト数を検証したところ理論値と良く一致した。また磁化測定と FTIR スペクトル変化から、アンモニア吸着によるコバルトイオンの電子状態の変化が示唆され、学術的にも非常に興味深い研究対象であることが明らかになった。

第三章では第二章と同様に PB, CuHCC, CoHCC の水和状態でのアンモニア吸着能を検証した。FTIR の結果から水和状態のプルシアンブルーは一度吸着したアンモニアに対して水からプロトンが付加させることで、アンモニウムイオンへと変化させることが示唆された。水和状態のプルシアンブルー類似体は水和水からプロトンを解離させ、プロトン伝導体として働くことが知られており、アンモニアへのプロトン付加も同様な機構で働いているものと考えられる。水和状態の PB は非常に希薄な 0.015 ppmv のアンモニア存在下において

も非常に高い分配係数 $6.8 \times 10^8 \text{ m}_{\text{gas}}^3 \text{ m}_{\text{PB}}^{-3}$ を示し、無水状態のプルシアンブルーの分配係数 $3.6 \times 10^5 \text{ m}_{\text{gas}}^3 \text{ m}_{\text{PB}}^{-3}$ よりも 3 桁以上大きい。これは吸着されたアンモニアがプロトン付加によりアンモニウムイオンとして安定的にプルシアンブルー類似体内に存在できると考えられる。また、アンモニア 1 ppmv でのカラム試験の結果から各プルシアンブルー類似体は接触時間約 2 msec という非常に短い時間で 90% 以上のアンモニアを吸着除去可能であることが明らかになった。また、アンモニウムイオンとして吸着されたアンモニアは希酸により繰り返し脱離可能であり、水和状態のプルシアンブルー類似体は低濃度環境下からのアンモニア吸着除去のための材料として有効であることが示された。

第四章では水溶液中セシウムイオン吸着を目的として、弱アルカリでも安定なプルシアンブルー類似体の KZnHCF 灰除染における有効性と、マイクロミキサーによる KCuHCF ナノ粒子合成および吸着速度の向上を示した。 $\text{KZnHCF}(\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2)$ はプルシアンブルーが分解してしまう pH 10 以上の溶液でも安定してセシウムを吸着可能であり、ゼオライトよりも高いセシウム選択性をもつことが分かった。また、 $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ のセシウム吸着機構はカリウムとのイオン交換反応であり、その平衡定数は 71.6 と文献値と一致した。実際に福島由来の焼却灰から抽出した放射性セシウム溶液を用いて、 $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ による吸着試験を行った。その際の吸着量はイオン交換反応により見積もった値と一致し、 $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ は灰洗浄液からの放射性セシウム除染に非常に有効な材料であることが明らかになった。またセシウム吸着速度の向上を目指し、マイクロミキサー合成法により $\text{K}_{2/3}\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{2/3}$ のナノ粒子合成を行った。実際にマイクロミキサー法で合成した粒子は既存の方法で作成したものよりも粒径が小さく、セシウム吸着速度の向上が確認された。

以上のように、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水溶液中からのセシウムイオン吸着に関する研究を行った。これらのように目的に応じた吸着能や安定性の向上は、プルシアンブルー類似体の設計多様性を活かした研究であるといえる。特にアンモニア吸着はプルシアンブルー類似体に対して初めて行われた研究であり、吸着による電子状態変化等を含めて更なる発見が期待できる非常に興味深い研究対象である。

References

- [1] Y. Shibata, *CAN 11:5339, Journal of the College of Science, Imperial University of Tokyo*, 1916, **37**, 1-17.
- [2] G. B. Kauffman, in *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2011**.
- [3] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334.
- [4] X. Liu, Y. Moritomo, T. Matsuda, H. Kamioka, H. Tokoro, S. Ohkoshi, *J. Phys. Soc. Japan* **2009**, *78*, 013602.
- [5] O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science* **1996**, *272*, 704.
- [6] S. Ohkoshi, K. Arai, Y. Sato, K. Hashimoto, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 857.
- [7] S. Ohkoshi, S. Saito, T. Matsuda, T. Nuida, H. Tokoro, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 13095.
- [8] M. Ohba, H. Ōkawa, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *198*, 313.
- [9] L. M. Baraldo, P. Forlano, A. R. Parise, L. D. Slep, J. A. Olabe, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219*, 881.
- [10] J. T. Culp, J.-H. Park, F. Frye, Y.-D. Huh, M. W. Meisel, D. R. Talham, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2642.
- [11] J. F. Endicott, Y.-J. Chen, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 1676.
- [12] W. P. Griffith, *Coord. Chem. Rev.* **1975**, *17*, 177.
- [13] J. Černák, M. Orendáč, I. Potočník, J. Chomič, A. Orendáčová, J. Skoršepa, A. Feher, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *224*, 51.
- [14] D. J. Williams, D. E. Partin, F. J. Lincoln, J. Kouvietakis, M. O'Keeffe, *J. Solid State Chem.* **1997**, *134*, 164.
- [15] H. Tokoro, S. Ohkoshi, *Dalt. Trans.* **2011**, *40*, 6825.
- [16] K. Hashimoto, H. Ohkoshi, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **1999**, *357*, 2977.
- [17] H. Inoue, S. Yanagisawa., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, *36*, 1409.

- [18] Y. Tsunobuchi, W. Kosaka, T. Nuida, S. Ohkoshi, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 2051.
- [19] K. Imoto, D. Takahashi, Y. Tsunobuchi, W. Kosaka, M. Arai, H. Tokoro, S. Ohkoshi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 4079.
- [20] S. Ohkoshi, S. Takano, K. Imoto, M. Yoshikiyo, A. Namai, H. Tokoro, *Nat. Photonics* **2013**, *8*, 65.
- [21] A. Kraft, *Bull. Hist. Chem.* **2008**, *33*, 61.
- [22] H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, A. Ludi, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2704.
- [23] F. Herren, P. Fischer, A. Ludi, W. Haelg, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 956.
- [24] M. B. Robin, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 337.
- [25] K. Bailey, *Stud. Conserv.* **2012**, *57*, 116.
- [26] P. McCouat, Journal of Art in Society. <http://www.artinsociety.com/prussian-blue-and-its-partner-in-crime.htm> 2015
- [27] R. J. Mortimer, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 147.
- [28] V. D. Neff, *J. Electrochem. Soc.* **1978**, *125*, 886.
- [29] H. Shiozaki, T. Kawamoto, H. Tanaka, S. Hara, M. Tokumoto, A. Gotoh, T. Satoh, M. Ishizaki, M. Kurihara, M. Sakamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2008**, *47*, 1242.
- [30] A. Kraft, M. Rottmann, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, *93*, 2088.
- [31] A. Kitajima, H. Tanaka, N. Minami, K. Yoshino, T. Kawamoto, *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 1473.
- [32] D. Parajuli, A. Kitajima, A. Takahashi, H. Tanaka, H. Ogawa, Y. Hakuta, K. Yoshino, T. Funahashi, M. Yamaguchi, M. Osada, T. Kawamoto, *J. Environ. Radioact.* **2016**, *151*, 233.
- [33] T. Yasutaka, T. Kawamoto, Y. Kawabe, T. Sato, M. Sato, Y. Suzuki, K. Nakamura, T. Komai, *J. Nucl. Sci. Technol.* **2013**, *50*, 674.
- [34] S. Ayrault, B. Jimenez, E. Garnier, M. Fedoroff, D. . Jones, C. Loos-Neskovic, *J. Solid State Chem.* **1998**, *141*, 475.
- [35] N. Shimamoto, S. Ohkoshi, O. Sato, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 678.
- [36] H. Tokoro, M. Shiro, K. Hashimoto, S. Ohkoshi, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2007**, *633*, 1134.
- [37] W. Kosaka, T. Ishihara, H. Yashiro, Y. Taniguchi, K. Hashimoto, S. Ohkoshi, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 1278.

- [38] C. Loos-Neskovic, S. Ayrault, V. Badillo, B. Jimenez, E. Garnier, M. Fedoroff, D. . Jones, B. Merinov, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 1817.
- [39] A. Gotoh, H. Uchida, M. Ishizaki, T. Satoh, S. Kaga, S. Okamoto, M. Ohta, M. Sakamoto, T. Kawamoto, H. Tanaka, M. Tokumoto, S. Hara, H. Shiozaki, M. Yamada, M. Miyake, M. Kurihara, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 345609.
- [40] M. Ishizaki, M. Sakamoto, H. Tanaka, T. Kawamoto, M. Kurihara, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2011**, *539*, 18/[358].
- [41] K.-M. Lee, A. Takahashi, H. Tanaka, K. H. Kim, M. Kawamura, Y. Abe, M. Ishizaki, M. Kurihara, T. Kawamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 1561.
- [42] M. Okubo, D. Asakura, Y. Mizuno, J. D. Kim, T. Mizokawa, T. Kudo, I. Honma, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2063.
- [43] C. D. Wessells, S. V. Peddada, R. A. Huggins, Y. Cui, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 5421.
- [44] H.-W. Lee, R. Y. Wang, M. Pasta, S. Woo Lee, N. Liu, Y. Cui, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5280.
- [45] A. L. Lipson, B. Pan, S. H. Lapidus, C. Liao, J. T. Vaughey, B. J. Ingram, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 8442.
- [46] S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahès, P. Veillet, M. Verdaguer, *Nature* **1995**, *378*, 701.
- [47] S. M. Holmes, G. S. Girolami*, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5593.
- [48] Ø. Hatlevik, W. E. Buschmann, J. Zhang, J. L. Manson, J. S. Miller, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 914.
- [49] S. Ohkoshi, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 11642.
- [50] S. Ohkoshi, Y. Abe, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 1285.
- [51] S. S. Kaye, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6506.
- [52] S. S. Kaye, H. J. Choi, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16921.
- [53] S. Natesakhawat, J. T. Culp, A. Christopher Matrangola, B. Bockrath, *J. Phys. Chem. C* **2006**, *111*, 1055^1060.
- [54] P. K. Thallapally, R. K. Motkuri, C. A. Fernandez, B. P. McGrail, G. S. Behrooz, **2010**.
- [55] Y. Sato, S. Ohkoshi, K. Arai, A. Masanori Tozawa, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14590.
- [56] R. V Siriwardane, M. S. Shen, E. P. Fisher, J. A. Poston, *Energy Fuels* **2001**, *15*, 279.

- [57] R. V Siriwardane, M. S. Shen, E. P. Fisher, *Energy & Fuels* **2003**, *17*, 571.
- [58] K. R. Matranga, A. L. Myers, E. D. Glandt, *Chem. Eng. Sci.* **1992**, *47*, 1569.
- [59] A. Züttel, *Mater. Today* **2003**, *6*, 24.
- [60] T. J. Bandosz, *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *246*, 1.
- [61] I. Mochida, Y. Korai, M. Shirahama, S. Kawano, T. Hada, Y. Seo, M. Yoshikawa, A. Yasutake, *Carbon N. Y.* **2000**, *38*, 227.
- [62] IUPAC Gold book
- [63] J. Helminen, J. Helenius, E. Paatero, I. Turunen, *J. Chem. Eng. Data* **2001**, *46*, 391.
- [64] O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10401.
- [65] T. Yamada, K. Otsubo, R. Makiura, H. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6655.
- [66] S. Hasegawa, S. Horike, R. Matsuda, S. Furukawa, K. Mochizuki, Y. Kinoshita, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2607.
- [67] S. Kitagawa, R. Matsuda, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 21, 2490.
- [68] X. Feng, X. Ding, D. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6010.
- [69] J.-R. Li, R. J. Kuppler, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477.
- [70] H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. O. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim, O. M. Yaghi, *Science* **2010**, *329*, 424.
- [71] L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature* **2001**, *414*, 353.
- [72] H. Deng, S. Grunder, K. E. Cordova, C. Valente, H. Furukawa, M. Hmadeh, F. Gandara, A. C. Whalley, Z. Liu, S. Asahina, H. Kazumori, M. O'Keeffe, O. Terasaki, J. F. Stoddart, O. M. Yaghi, *Science* **2012**, *336*, 1018.
- [73] S. Vaesen, V. Guillermin, Q. Yang, A. D. Wiersum, B. Marszalek, B. Gil, A. Vimont, M. Daturi, T. Devic, P. L. Llewellyn, C. Serre, G. Maurin, G. De Weireld, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10082.
- [74] H. Wu, W. Zhou, T. Yildirim, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4995.
- [75] W. Zhou, H. Wu, T. Yildirim, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15268.
- [76] C. Montoro, E. García, S. Calero, M. A. Pérez-Fernández, A. L. López, E. Barea, J. A. R. Navarro, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10155.
- [77] S. Horike, M. Dincă, K. Tamaki, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5854.
- [78] W. H. Avery, *Int. J. Hydrogen Energy* **1988**, *13*, 761.

- [79] C. Zamfirescu, I. Dincer, *J. Power Sources* **2008**, 185, 459.
- [80] S. Dunn, *Int. J. Hydrogen Energy* **2002**, 27, 235.
- [81] A. Abe, M. Nakamura, I. Sato, H. Uetani, T. Fujitani, *Int. J. Hydrogen Energy* **1998**, 23, 115.
- [82] M. Felderhoff, C. Weidenthaler, R. von Helmolt, U. Eberle, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 2643.
- [83] A. Klerke, C. H. Christensen, J. K. Nørskov, T. Vegge, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 2304.
- [84] R. Z. Sørensen, J. S. Hummelshøj, A. Klerke, J. B. Reves, T. Vegge, J. K. Nørskov, C. H. Christensen *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 8660.
- [85] H. L. Zhu, X. Y. Gu, K. H. Yao, L. H. Gao, J. J. Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, 48, 5317.
- [86] S. Westman, P. werner, T. Schuler W. Raldow, *Acta Chem. Scand. A* **1981**, 35, 467.
- [87] R. B. Swotinsky, K. H. Chase, *Am. J. Ind. Med.* **1990**, 17, 515.
- [88] J. E. Amoores, E. Hautala, *J. Appl. Toxicol.* **1983**, 3, 272.
- [89] Nakanishi, M. Measures against Offensive Odors.
<http://www.env.go.jp/en/focus/docs/files/20130118-61.pdf>
- [90] ISO 14687-2:2012: -- Product specification -- Part 2: Proton exchange membrane (PEM) fuel cell applications for road vehicles
- [91] K. Boki, S. Tanada, O. Nobuhiro, S. Tsutsui, R. Yamasaki, M. Nakamura, *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, 120, 286.
- [92] V. P. Shiralkar, S. B. Kulkarni, *J. Colloid Interface Sci.* **1985**, 108, 1.
- [93] T. Grant Glover, G. W. Peterson, B. J. Schindler, D. Britt, O. Yaghi, *Chem. Eng. Sci.* **2011**, 66, 163.
- [94] H. Jasuja, G. W. Peterson, J. B. Decoste, M. A. Browe, K. S. Walton, *Chem. Eng. Sci.* **2015**, 124, 118.
- [95] N. A. Khan, Z. Hasan, S. H. Jhung, *J. Hazard. Mater.* **2013**, 244, 444
- [96] C. Petit, M. Seredych, T. J. Bandoz, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 9176.
- [97] T. Kajiwara, M. Higuchi, D. Watanabe, H. Higashimura, T. Yamada, H. Kitagawa, *Chemistry* **2014**, 20, 15611.
- [98] D. Saha, S. Deng, *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, 348, 615.

- [99] J. F. Van Humbeck, T. M. McDonald, X. Jing, B. M. Wiers, G. Zhu, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2432.
- [100] C. J. Doonan, D. J. Tranchemontagne, T. G. Glover, J. R. Hunt, O. M. Yaghi, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 235.
- [101] IAEA, 2008. Fission Product Yield Data for the Transmutation of Minor Actinide Nuclear Waste.
- [102] K. Adachi, M. Kajino, Y. Zaizen, Y. Igarashi, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1115.
- [103] N. Niimura, K. Kikuchi, N. D. Tuyen, M. Komatsuzaki, Y. Motohashi, *J. Environ. Radioact.* **2015**, *139*, 234.
- [104] C. Estournel, E. Bosc, M. Bocquet, C. Ulses, P. Marsaleix, V. Winiarek, I. Osvath, C. Nguyen, T. Duhaut, F. Lyard, H. Michaud, F. Auclair, J. Geophys. Res. Ocean. **2012**, *117*.
- [105] Progress on Off-site Cleanup Efforts in Japan
http://josen.env.go.jp/en/pdf/progressseet_progress_on_cleanup_efforts.pdf
- [106] T. Sangvanich, V. Sukwarotwat, R. J. Wiacek, R. M. Grudzien, G. E. Fryxell, R. S. Addleman, C. Timchalk, W. Yantasee, *J. Hazard. Mater.* **2010**, *182*, 225.
- [107] S. M. Vakulovsky, A. I. Nikitin, V. B. Chumichev, I. Y. Katrich, O. A. Voitsekhovich, V. I. Medinets, V. V. Pisarev, L. A. Bovkum, E. S. Khersonsky, *J. Environ. Radioact.* **1994**, *23*, 103.
- [108] D. Parajuli, H. Tanaka, Y. Hakuta, K. Minami, S. Fukuda, K. Umeoka, R. Kamimura, Y. Hayashi, M. Ouchi, T. Kawamoto, *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47*, 3800.
- [109] D. Parajuli, A. Takahashi, H. Tanaka, M. Sato, S. Fukuda, R. Kamimura, T. Kawamoto, *J. Environ. Radioact.* **2015**, *140*, 78.
- [110] A. Takahashi, A. Kitajima, D. Parajuli, Y. Hakuta, H. Tanaka, S. Ohkoshi, T. Kawamoto, *Chem. Eng. Res. Des.* **2016**, *109*, 513.
- [111] S. Ohkoshi, K. Nakagawa, K. Tomono, K. Imoto, Y. Tsunobuchi, H. Tokoro, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6620.
- [112] D. Parajuli, H. Noguchi, A. Takahashi, H. Tanaka, T. Kawamoto, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 6708.
- [113] G. B. BARTON, J. L. HEPWORTH, E. D. McCLANAHAN, R. L. M. J.r, H. H. VAN TUY, *Ind. Eng. Chem.* **1958**, *50*, 212.

- [114] D. Yamamoto, T. Maki, S. Watanabe, H. Tanaka, M. T. Miyahara, K. Mae, *Chem. Eng. J.* **2013**, *227*, 145.
- [115] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
- [116] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 1361.
- [117] Atkins, P. W. "Physical Chemistry. Sixth Edition" **1998**.
- [118] L. Samain, F. Grandjean, G. J. Long, P. Martinetto, P. Bordet, D. Strivay, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 9693.
- [119] R. I. Masel, *Principles_of_Adsorption_and_Reaction_on Solid Surfaces*, **1996**, 192.
- [120] M. E. Lines, *Phys. Rev.* **1963**, *131*, 546.
- [121] E. Reguera, *Transit. Met. Chem.* **1999**, *24*, 648.
- [122] M. Weller, T. Overton, J. Rourke, and F. Armstrong, *Inorganic Chemistry* 6th edition, 2014.
- [123] G. W. Walter, *Corros. Sci.* **1986**, *26*, 681.
- [124] M. L. K. Nakamoto, *John Wiley Sons, Ltd*.
- [125] G. L. Schimek, J. W. Kolis, G. J. Long, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2776.
- [126] E. Garnier, P. Gravier, A. Hardy, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1982**, *38*, 1401.
- [127] S. Vlasselaer, W. D'Olieslager, M. D'Hont, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1976**, *38*, 327.
- [128] R. Rigamonti, *Gazzetta Chimica Italiana*, **1937**, *67*, 137.
- [129] P. Scherrer, *Nachr Ges Wiss Goettingen* **1918**, *26*, 549.
- [130] Y. S. Ho, G. McKay, *Process Biochem.* **1999**, *34*, 451.
- [131] K.-M. Lee, T. Kawamoto, K. Minami, A. Takahashi, D. Parajuli, G. Kido, K. Yoshino, H. Tanaka, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 16234.

List of papers related to the thesis

(1)“Historical pigment exhibiting ammonia capture beyond adsorbents with two kinds of adsorption sites” Akira Takahashi, Hisashi Tanaka, Durga Parajuli, Tohru Nakamura, Kimitaka Minami, Yutaka Sugiyama, Yukiya Hakuta, Shin-ichi Ohkoshi, Tohru Kawamoto. **J. Am. Chem. Soc.** 130(20), 6376-6379 (2016).

This paper corresponds to Chapter 2 and 3.

(2)“Efficient synthesis of size-controlled open-framework nanoparticles fabricated with a micro-mixer: route to the improvement of Cs adsorption performance” Akira Takahashi, Nobutsugu Minami, Hisashi Tanaka, Kiwamu Sue, Kimitaka Minami, Durga Parajuli, Kyoung-Moo Lee, Shin-ichi Ohkoshi, Masato Kurihara and Tohru Kawamoto. **Green Chem.** 17, 4228-4233, (2015).

This paper corresponds to Chapter 4.

(3)“Radioactive cesium removal from ash-washing solution with high pH and high K^+ -concentration using potassium zinc hexacyanoferrate ” Akira Takahashi, Akiko Kitajima, Durga Parajuli, Yukiya Hakuta, Hisashi Tanaka, Shin-ichi Ohkoshi, Tohru Kawamoto, **Chem. Eng. Res. Des.** 109, 513-518, (2016).

This paper corresponds to Chapter 4.

謝辞

本研究を進めるにあたり、御指導御鞭撻を賜った東京大学大学院理学系研究科化学専攻の大越慎一教授に心より感謝申し上げます。先生から非常に内容の濃く的確な助言を頂くことにより、毎回研究の質を向上させることが出来ました。また、研究内容のみならず研究者としての心構えや研究を発信するために必要な手法など多くのことを御教授頂きました。3年間の大越研究室での研究生活で、これから研究者人生の中で必要なことを学びました。先生には本当にお世話になりました。重ねて御礼申し上げます。

筑波大学所裕子准教授、大越研究室中川耕二助教、生井飛鳥助教、中川幸祐助教、井元健太助教、シモン ホーラジー助教、吉清まりえ助教には、測定やデータの解析、実験に対する姿勢などを御指導頂きまして深く感謝いたします。特に中川先生と井元先生には、実験や手続等で日々お世話になりました。どうもありがとうございました。

大越研究室および所研究室の先輩や後輩の方々には、日々の実験において様々な場面で協力頂きました。毎回暖かく迎えてくれた皆様の笑顔と協力無しには、私はとても研究を進めることはできませんでした。どうもありがとうございました。

国立研究開発法人産業技術総合研究所の川本徹グループリーダー、南信次名誉リサーチャー、栗原正人教授（産総研客員研究員、山形大学教授兼務）、伯田幸也グループリーダー、田嶋一樹主任研究員、中村徹主任研究員、田中寿主任研究員、南公隆主任研究員、陶究主任研究員、Durga Parajuli 研究員、は日々の研究の御指導だけでなく、研究姿勢についても御教授頂きました。どうもありがとうございました。また、同所スタッフである野田恵子氏と杉山泰氏には共に実験やディスカッションをさせて頂き、本研究を成し遂げる出来ました。深く御礼申し上げます。

最後にこの3年間で私を支えて下さった全ての人に感謝致します。