

研究報告書

「イオン結晶の階層的構築と吸着・輸送・変換場への応用」

研究タイプ: 通常(3年)型

研究期間: 平成25年10月～平成29年3月

研究者: 内田 さやか

1. 研究のねらい

ゼオライトや配位高分子錯体(PCP/MOF)をはじめとした結晶性多孔体は、その細孔構造に基づき、ガス吸蔵、混合物の分離、イオン交換・伝導や触媒反応場として機能し、基礎から実用まで幅広く研究がなされている。一方、塩化ナトリウムを代表とするイオン結晶は、等方的かつ長距離まで働くクーロン力により密で対称性の高い構造を有し、空隙や細孔の構築には適さないといえる。本研究では、アニオン性の無機酸化物クラスターであるポリオキシメタレート(POM)を中心とした種々の分子性イオンを構成ブロックとして、クーロン相互作用に加えて水素結合や π - π 相互作用などの方向性のある弱い相互作用も活用し、多孔性イオン結晶の合成を行っている。

既存の結晶性多孔体と比較した多孔性イオン結晶の特長として、以下の4つが期待される。(1)イオン結晶の細孔内に働く電場が、極性分子の吸着・活性化に有利であること、(2)構成ブロック間に働くのは主にクーロン力であるため、予め構成ブロックに構築した分子の吸着・活性点が、複合・結晶化後も(つぶれずに)活用できること、(3)可逆的な多電子の授受が可能なPOMの特性を活かした酸化還元(レドックス)活性な多孔体が構築できること、(4)POMが電荷密度の低いアニオンであることを活用したイオン伝導性が発現できること。しかし、多孔性イオン結晶は、構造設計性の高いPCP/MOFとは異なり、分子性イオンの設計段階では、等方的かつ長距離まで働くクーロン力により組み上がる構造を精密に予測することが困難、という欠点も併せ持つ。

本研究では、(1)から(4)の特長を活かした分子やイオンの吸着・輸送・変換場の構築を目的として、以下の3つのテーマに取り組んでいる。研究テーマA:レドックス型多孔性イオン結晶による高容量・高選択的イオン吸着、研究テーマB:メソポーラスイオン結晶の合成と機能、研究テーマC:無加湿プロトン伝導体となるポリオキシメタレート(POM)―ポリエチレングリコール(PEG)複合体の合成。さらに、上述の構造設計性の低さを克服する手段の一つとして、研究テーマD:無機イオン結晶の多形制御、にも取り組んでいる。

2. 研究成果

(1)概要

多孔性イオン結晶に特有な機能が得られたテーマAとBについてその概要を述べる。

共有結合や配位結合により組み上がるゼオライトやPCP/MOFは、レドックスにより金属イオンの酸化数が増えると、金属イオンの結合状態(配位数・結合距離)も変化するため、結晶構造を維持したままレドックスが進行する多孔体の例は未だ少ないといえる。そこで、レドックス型多孔性イオン結晶の合成(研究テーマA)に特に重点をおいて研究を行った。その結果、レドックス活性なポリオキシモリブデートアニオンとカチオン性金属錯体を用いて一次元ミ

クロ細孔を有する多孔性イオン結晶を合成し、アルカリ金属イオン(K^+ , Rb^+ , Cs^+)と電子が細孔内を協奏的に拡散することを、速度論に基づき明らかにした(論文発表2)。この結果を発展させ、試薬(アスコルビン酸)還元を駆動力として、水中のセシウムイオンを高選択的に吸着するイオン結晶の構築に成功した(論文発表1)。本成果は、海水中の放射性セシウムイオンの回収などにも応用可能であり、国内外の学会発表で高い評価を得ている。

ミクロ孔(IUPACの定義 $< 2\text{ nm}$)に比べてメソ孔($> 2\text{ nm}$)を有する結晶性多孔体の例は少ないが、分子やイオンの拡散に有利であるため、研究が盛んである。イオン結晶は、クーロン力により本質的に密な構造をとるため、安定なメソ孔を有するものはこれまで報告されていなかった。そこで、水クラスターをテンプレートとし、これを極性の高いシアノ基を有するカチオン性金属錯体とPOMで安定化することにより、メソポーラスイオン結晶の構築に成功した(研究テーマB、論文発表3)。本化合物は、明確な酸点を持たないにも関わらず、高い酸触媒活性・プロトン伝導性を有する(さきがけ内共同研究)。これは“イオン性の壁に囲まれた水のクラスター”に由来する機能と考えられ、国際共同研究を通じて水の状態を解析している。

(2) 詳細

テーマA: レドックス型多孔性イオン結晶による高容量・高選択的イオン吸着(論文発表1, 2)

可逆的な酸化還元が容易におこるモリブデン系のPOM($[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$)を導入した一次元マイクロ細孔(細孔径 0.32 nm)を有する多孔性イオン結晶を合成した。結晶に還元剤としてアスコルビン酸水溶液を加えると、構造を保持したまま K^+ が細孔に取り込まれ、続いて酸化剤として塩素水を加えると、 K^+ が細孔から吐き出される(図1)。結晶の還元は還元剤を加えるだけでは進行せず、アルカリ金属イオンの共存により進行する。また、還元剤は結晶中に取り込まれず、水溶液中にとどまる。以上の結果より、イオンと電子は一次元細孔内を協奏的に拡散すると考えられる。結晶中のPOM還元及びイオン吸着過程の速度論的検討を行ったところ、両者の速度定数は同程度であり、さらに、イオン

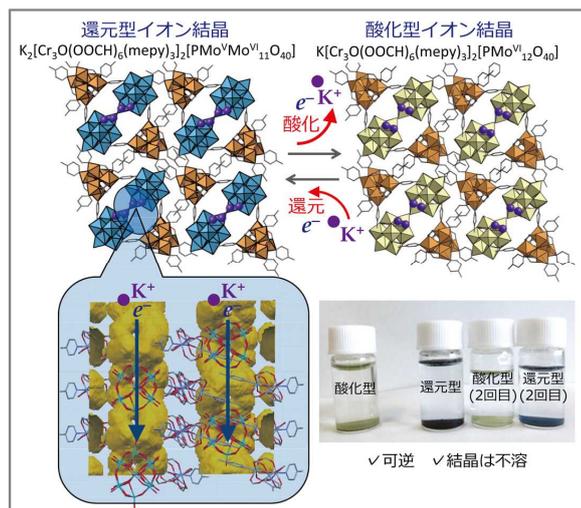


図1. レドックス型多孔性イオン結晶.

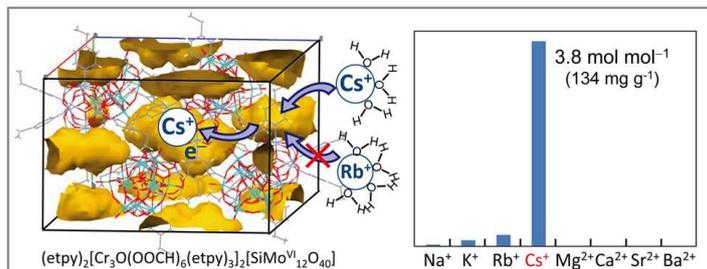


図2. セシウムイオンの高選択的吸着.

を K^+ から Cs^+ に変えると速度定数は増加する。水和イオンが一次元マイクロ細孔内に取り込まれるには脱水和される必要があることから、速度定数の増加は、脱水和のギブスエネルギー

(あるいは水和半径)が $Cs^+ < K^+$ であり Cs^+ の方が細孔内に取り込まれやすいため、と説明される。

この結果を活かし、多孔性イオン結晶による Cs^+ の選択的吸着を試みた。図2に示す孤立細孔を有する多孔性イオン結晶を用いると、組成式あたり 3.8 個の Cs^+ を、イオン交換と還元的吸着を介して選択的に取り込むことがわかった。 Cs^+ の吸着量は 134mg/g であり、一部の金属硫化物には満たないが、実用化されているプルシアンブルー(133mg/g)よりも大きい。高濃度の共存イオン下でも Cs^+ 吸着選択性は低下しない。なお、上記の一次元細孔を有するイオン結晶とは異なり、酸化により Cs^+ を排出しないため、 Cs^+ の分離・保管(海水中の放射性セシウム除去を念頭)に適している。

テーマ B: メソポーラスイオン結晶の合成と機能(論文発表3)

先述のように、イオン結晶は等方的かつ長距離まで働くクーロン力により構築されるため本質的に密な結晶構造をとり、分子の拡散に有利なメソ孔を有するイオン結晶の合成は報告されていなかった。そこで、水クラスターをテンプレートとし、これを極性の高いシアノ基を有するカチオン性金属錯体と POM で安定化することにより、メソポーラスイオン結晶の合成にはじめて成功した(図3)。メソ孔内では種々の酸反応

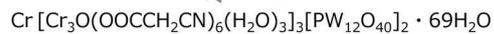
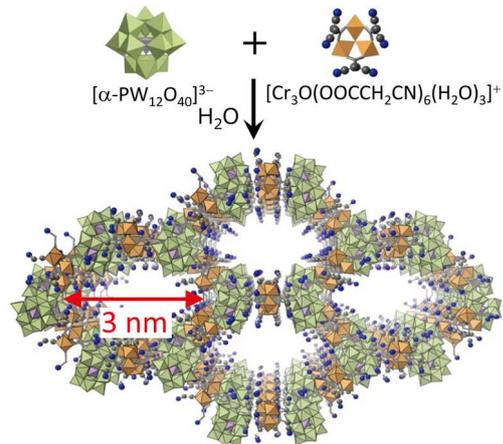


図3. メソポーラスイオン結晶.

が進行し、水中で進行する代表的な C-C 結合反応であるバルビエーグリニャール反応に対して高活性を示した(活性はスカンジウムトリフラート(ルイス酸)担持メソポーラスシリカと同程度)。さらに、高プロトン伝導性(室温で $1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$)を示した。本化合物は、明確な酸点を持たないにも関わらず、高い酸触媒活性・プロトン伝導性を有し、これは“イオン性の壁に囲まれた水のクラスター”に由来する機能と考えられる。

テーマ C: 無加湿プロトン伝導体となるポリオキシメタレート—ポリエチレングリコール複合体の合成(論文発表4)

ポリエチレングリコール(PEG)は全固体 Li-ion 二次電池の電解質として研究がなされ、イオン伝導の媒体として適している。また、POM 酸性塩のプロトン伝導度はナフィオンに匹敵するが、無加湿下における伝導度低下が問題である。さらに、中温域(100–200°C)におけるプロトン伝導体(電解質)としては、液体であるリン酸が用いられており、良い固体材料が見出されていない。そこで、新規な無加湿・中温作動プロトン伝導体の構築を目指し、POM と PEG を構成ブロックとした結晶性複合体を合成

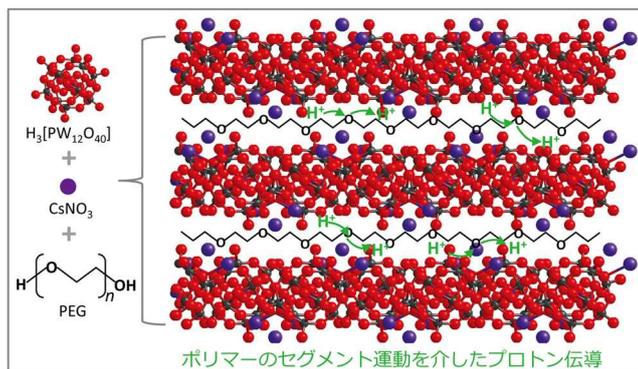


図4. 無加湿プロトン伝導を示す POM-PEG 複合体.

した。さらに、中温域(100–200°C)におけるプロトン伝導体(電解質)としては、液体であるリン酸が用いられており、良い固体材料が見出されていない。そこで、新規な無加湿・中温作動プロトン伝導体の構築を目指し、POM と PEG を構成ブロックとした結晶性複合体を合成

した。その結果、プロトン伝導度は $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ とナフィオンやリン酸 (10^{-3} から 10^{-2}) とは比較にならないが、伝導度は加湿によらず、PEG のセグメント運動が高いほど増加することがわかった。

テーマ D: 無機イオン結晶の多形制御 (論文発表5)

先述のように、イオン結晶は等方的かつ長距離まで働くクーロン力により組み上がるため、分子性イオンの設計段階では、組み上がる構造を精密に予測することは困難である。一方、同一の組成式を持つが結晶構造が異なる結晶多形は、金属結晶・イオン結晶・有機結晶など広範な結晶性固体において観察される。例えば、酸化チタンには 3 つの結晶多形が存在し、そのなかでアナターゼ型が高い光触媒活性を示すことがよく知られている。そこで、

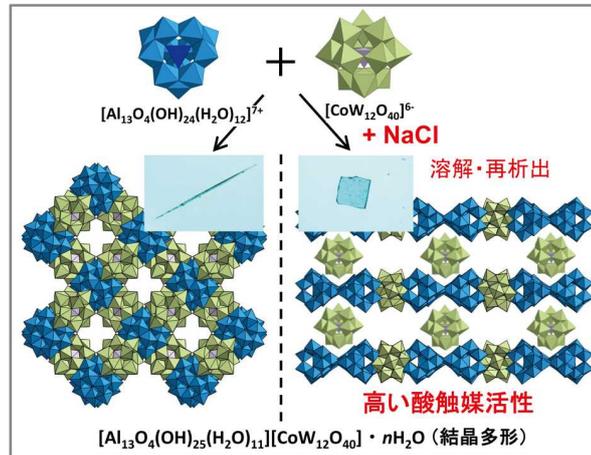
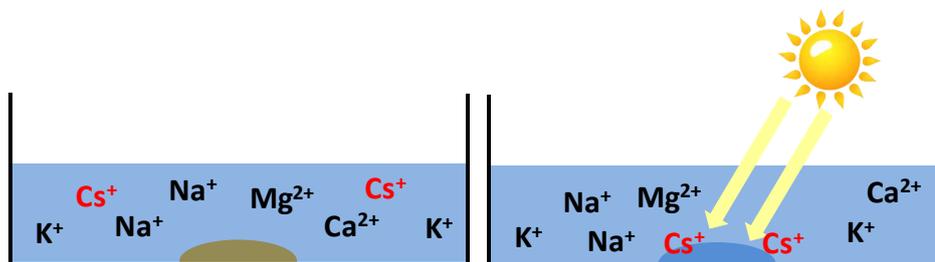


図5. 無機イオン結晶の多形制御と機能向上.

多核水酸化アルミニウム ($[\epsilon\text{-Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$) と POM ($[\alpha\text{-CoW}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$) を構成ブロックとして、細孔を持たない針状の無機イオン結晶を合成した。この合成溶液に塩化ナトリウムを添加すると、溶解・再析出 (塩溶・塩析) を経て、細孔構造を持つ板状の結晶多形が得られた。板状結晶は高表面積・高細孔容積を有することから、高い酸触媒活性を示した (酸点は多核水酸化アルミニウムの配位水に由来する) (図5)。このように、構造予測が特に困難な“無機”イオン結晶において、塩添加により生成する結晶多形を活用することにより、新たな機能の創出が可能である。

3. 今後の展開

テーマ A: 太陽光による還元を駆動力として、海水中のセシウムイオンを高選択的に吸着できるレドックス型多孔性イオン結晶の合成 (目標: 1~2年以内、下図)



テーマ C: 加湿を必要としない中低温固体プロトン伝導体 (燃料電池の固体電解質) の合成 (目標: 2年以内、ナフィオン (加湿が必要) and/or リン酸 (液体) を置き換える固体材料を提案)

4. 評価

(1) 自己評価

研究目的の達成状況に関し、テーマAで多孔性イオン結晶にレドックス機能を付与することにより、独自の選択的吸着機能が発現することを見つげ出したことは評価に値する。特に、セシウムイオンに対する選択吸着性は、高濃度の共存イオン下でも低下することがないため、海水中の放射性セシウム除去等への展開が期待される。しかし、社会実装に向けての課題は未だ残されており、今後は更なる性能向上を目指す(詳しくは3の今後の展開に記載)。

特許出願に関し、テーマBのメソポーラスイオン結晶について検討したが、産業上優位性の面でインパクトが足りず出願には至らなかった。しかし、視点を変えて本材料を検討し直したところ有用な触媒反応系が見出された。今回の経験を活かして、今後は論文だけではなく特許出願も視野に入れたい。

研究費に関し、研究室の立ち上げ時期と重なっていたため、機器や研究設備を揃えることなど、さきがけ研究予算を合理的かつ有効に使用することができ、加えて、これまで経験のなかった研究分野(電気化学や糖の反応)に踏み出すきっかけもできた。

また、JST 国際強化支援への参加をはじめ、第3年次以降は、海外出張(招待講演及び国際共同研究の相談)にも積極的に行き、国際的な研究者ネットワークづくりを心掛けた。

個人的には、さきがけ研究に採択されたことを契機に、責任著者として論文を投稿する機会が増えたが、研究初期は論文がなかなかアクセプトされずに苦労した。論文執筆(特にイントロ)に関して、研究総括、領域アドバイザーの協力、議論を通して、研究者として成長することができたと思う。特に、論文1が国際的評価の高い Angew.Chem.Int.Ed にアクセプトされたことは評価に値すると自負している。

(2) 研究総括評価

(研究総括)

多孔性イオン結晶の発現する機能を4つ立て、それぞれについて成果を得たと思います。特に選択的要素吸着という新しい機能開拓を行った点は評価できます。研究初期は目標と道筋が見えにくいこともありましたが、中盤以降、特徴的な機能の発見やその兆しが見えてきました。イオン結晶ならではの突出した機能を明確にして、さらに体系化(総説などの出版)することを期待しています。

国内外の共同研究を活発に行っており研究の発展が期待されます。ただし、研究の幅、視点を広げるために異分野の研究者への情報発信や共同研究も積極的に行うことも必要だと思います。また、選択吸着以外にも興味深い成果が得られていますので、それらの本質を掴み、他材料との差別化を考え、ポイントを徹底的に掘り下げることによって、革新的材料創製の王道を歩んでください。

イオンとナノ細孔の相互作用に関する研究は学術的、基礎的に重要です。多孔性イオン結晶の合成が着実に実現されているので、それら相互作用を解明し、より優れた機能開発に繋げていくことが重要です。材料のポテンシャルは高いので、今後、研究の注目度がアップし、裾野が広がっていくことが期待されます。ユニークな機能発現の芽は出ていますので物性の更なる向上とコスト面での利点を示せれば、社会への波及効果が十分に期待

できると思います。

さきがけ研究を通して独自の色彩を充分発揮しており、また、責任研究者としての環境整備、学生指導など、研究室の主宰者として大きく成長しましたが、更なる飛躍の余力はあると思います。これまでの枠にとらわれず、長期的、かつ俯瞰的な視点をもって新たな展開にもチャレンジされることを期待します。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表(5報を選定)

- | |
|--|
| 1. S. Seino, R. Kawahara, Y. Ogasawara, N. Mizuno, <u>S. Uchida</u> ,* “Reduction-Induced Highly Selective Uptake of Cs ⁺ by an Ionic Crystal Based on Silicododecamolybdate”, <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> , 55 , 3987–3991 (2016)(テーマ A) |
| 2. R. Kawahara, <u>S. Uchida</u> ,* N. Mizuno, “Redox-Induced Reversible Uptake-Release of Cations in Porous Ionic Crystals Based on Polyoxometalate: Cooperative Migration of Electrons with Alkali Metal Ions”, <i>Chem. Mater.</i> , 27 , 2092–2099 (2015)(テーマ A) |
| 3. R. Kawahara, K. Niinomi, J. N. Kondo, M. Hibino, N. Mizuno, <u>S. Uchida</u> ,* “A Functional Mesoporous Ionic Crystal Based on Polyoxometalate”, <i>Dalton Trans.</i> , 45 , 2805–2809 (2016)(テーマ B) |
| 4. M. Tsuboi, M. Hibino, N. Mizuno, <u>S. Uchida</u> ,* “Crystalline Polyoxometalate (POM)-Polyethylene Glycol (PEG) Composites Aimed as Non-Humidified Intermediate-Temperature Proton Conductors” <i>J. Solid State Chem.</i> , 234 , 9–14 (2016)(テーマ C) |
| 5. K. Mizuno, T. Mura, <u>S. Uchida</u> ,* “Control of Polymorphisms and Functions in All-Inorganic Ionic Crystals Based on Polyaluminum Hydroxide and Polyoxometalates”, <i>Cryst. Growth Des.</i> , 16 , 4968–4974 (2016)(テーマ D) |

(2) 特許出願

研究期間累積件数:0 件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

受賞等(研究室学生も含めて 5 件を選定)

2014/3/29 内田さやか 平成 25 年度日本化学会女性化学者奨励賞

2014/4/15 内田さやか 平成 26 年度 科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞

2015/11/12 川原良介(博士2年) CSJ 化学フェスタ 2015 優秀ポスター発表賞

2015/11/12 清野紗央里(修士2年) CSJ 化学フェスタ 2015 優秀ポスター発表賞

2016/8/9 川原良介(博士3年) 錯体化学若手の会夏の学校 2016 最優秀ポスター賞

招待講演(国際学会のみ、5 件を選定)

(1) S. Uchida, “Redox-Induced Selective Uptake-Release of Cations in Porous Ionic Crystal Based on Polyoxomolybdates, PACIFICHEM 2015, Honolulu, USA, 2015/12/19.

(2) S. Uchida, “Redox-Induced Highly Selective Uptake of Cs⁺ by an Ionic Crystal Based on

Polyoxometalate”, Topolgy/Geometry-driven Electron Systems toward New Horizon of Functional Materials, Nagoya, Japan 2015/12/12.

- (3) S. Uchida, “Reduction-Induced Highly Selective Uptake of Cesium Ion by Porous Ionic Crystals”, EMN-MOF 2016, Qintao, China, 2016/6/12.
- (4) S. Uchida, “Reduction-Induced Uptake of Alkali Metal Cations by Porous Ionic Crystals based on Polyoxomolybdates, FMOCSIV@PoCheMoN2016, Newcastle, UK, 2016/7/9.
- (5) S. Uchida, “Redox-Active Porous Ionic Crystals based on Polyoxometalates”, The 1st Japan-Australia Joint Symposium on Coordination Chemistry, Fukuoka, Japan, 2016/9/8.