

論文内容要旨 (和文)

平成28年度入学 大学院博士後期課程

地球共生圏科学専攻 物質生命化学分野

氏 名 浅井 幸



論 文 題 目 プルシアンブルーおよびその類似体ナノ結晶の分子/イオン吸脱着特性

第1章(序論): プルシアンブルー(PB)は青色顔料として長い歴史を持ちながら近年は多孔性物質として活発な研究対象となっている。その歴史から近年の研究、研究の目的や背景とその詳細について述べた。本研究の目的はプルシアンブルー類似体(PBA型錯体)を吸着材として、吸着質との系統的な構造制御を行い、吸着機構を調べることである。吸着機構には、吸着材の空孔サイズと、吸着質のサイズや立体構造の効果が大きいと考え、実験・考察を行った。吸着材については、PBA型錯体はその構造より金属種を変えることにより空孔サイズを系統的に制御できるという考えに基づき、様々な金属置換類似体を合成した(第2章)。吸着質は、ガス吸着と、イオン吸着を検討した。ガス吸着については、アルキル鎖長の異なるアルキルアルコールを(第3章)、イオン吸着については、 NH_4^+ 及びイオン半径の異なる1価のアルカリ金属イオンを用いることにより(第4章)、系統的にその吸着挙動を調べた。

第2章: PBA型錯体の格子定数制御(結晶内の空孔サイズ制御)について述べた。PBAの組成式は $A_xM[M'(CN)_6]_x \cdot z\text{H}_2\text{O}$ で表されるが、 $M'=\text{Co(III)}, \text{Fe(III)}$ についてMをいくつか置換したPBAを合成し、粉末X線回折(XRD)より格子定数を算出した。その結果、ほぼ期待値通りで格子定数を制御することに成功した。

第3章: PBA型錯体に対する分子吸着として、その吸着質に直鎖アルコールを用い、アルコール吸着挙動についての実験結果と考察を述べた。鎖長の異なる直鎖アルコール(n -アルコール)を用いた理由は、1炭素のスケールで系統的な構造制御が可能であり、かつ実験室にて入手も取り扱いも容易なためである。また、アルコールの持つ水酸基が吸着に寄与することも期待した。 n -ヘキサノールまでの低鎖アルコールはすべて低圧で十分に吸着された。特にメタノールは過去の文献と比較し、最も低圧で吸着された。微量なメタノールの除去への応用が期待される。吸着材は合成した中で空孔サイズの最も大きなマンガン置換体と最も小さな銅置換体を使用した。吸着様式に違いはあまり見られなかった。しかし、空孔サイズは大きいものがより多くのアルコールを吸着しており、空孔サイズと吸着量の相関を調べたところ、明らかな相関があった。つまり、大きな金属をもつPBAを使用することにより、より多くの吸着量が期待できることがわかった。さらに、吸着機構の解明を目的としてエントロピー計算とdual-site-Langmuirフィッティングを行った。その結果最初は粒子内に吸着され、飽和に達した後粒子外に吸着されることが示唆された。更に、アルキル鎖の構造の自由度に伴うエントロピー効果が吸着機構に寄与することが分かった。

第4章: PBA型錯体に対するイオン吸着として、吸着質に NH_4^+ 及びイオン半径の異なる1価のアルカリ金属イオンを用い、電気化学的な吸着挙動を調べた。PBAを吸着材とするときのイオン吸着質は多くが Cs^+ や NH_4^+ などであり、二次電池として用いられている研究も Na^+ が代表的であり、いずれも1価の陽イオンが主流である。また、自然吸着ではイオン交換反応となり、複数のイオンの吸脱着

が関与する。今回は、単一イオンの吸脱着傾向を明らかにすることができる電気化学反応を用いることにした。これにより、吸着イオンのみの評価を定量的に単独で行うことが可能になった。各種電解液の中でサイクリックボルタンメトリーを測定し、酸化還元電位を算出した。その電位により酸化還元に必要なエンタルピーを計算した。格子定数が最も大きいカドミウム置換体と、最も小さい銅置換体を吸着材として調べた結果、格子定数に関わらず、 Cs^+ の吸着が最も安定であった。吸着機構の解明として水和エネルギーと酸化還元電位エネルギーの相関を調べた。それらに相関関係が認められ、水和エネルギーが酸化還元電位に影響を与えることが分かった。しかし、全く等しいわけではなく、吸着に際して緩和などの何らかの作用が起こっていると思われる。最後に、吸着様式を検討するため、吸着後の赤外分光測定を行ったところ、 Na^+ の場合は K^+ に比べ、強く束縛されている水分子の量が多いことがわかった。 Na^+ の場合はイオン半径が小さいため、水分子が空孔内をイオンと同時に占有していることが示唆された。

第5章：総括。

以上のように、本学位論文は、上記の第1章から第5章でまとめられた。

第3章の成果は、*RSC Advances*, **8**, 37356–37364 (2018)に、第4章の成果は *J. Phys. Chem. C*, **122**, 11918–11925 (2018)に掲載された。

論文内容要旨 (英文)

平成28 年度入学 大学院博士後期課程

地球共生圏科学専攻 物質生命化学分野

氏 名 淺 井 幸



論 文 題 目 Molecule/ion Adsorption and Desorption Properties of Nanocrystalline Prussian-blue and Its Analogs

Chapter 1 (introduction section): Prussian blue (PB) and its analogues (PBAs) are recently a renewed nano-porous family based on the specific molecule/ion absorption/desorption properties, while PB has been the artificial blue pigment with three-centuries history. The purpose of this study is to reveal the absorption/desorption mechanism via the systematic structural control of PBAs as adsorbents (chapter 2) and *n*-alkyl alcohols (chapter 3)/alkali metal ions (chapter 4) as adsorbates.

Chapter 2: The lattice-constant (nano-pore dimension) control of a series of PBAs has been investigated. It is found that the lattice constants of PBAs are systematically controllable by changing the metal species. The lattice constants are successfully controlled as expected theoretical values.

Chapter 3: *n*-alkyl alcohols have been adopted as a molecular adsorbate for elucidation of their adsorption mechanism. *n*-Alkyl alcohols having carbon numbers ($n \leq 6$) of the alkyl chain were specifically adsorbed at a low pressure into the PBA nano-pores. Especially, methanol was adsorbed at the lowest pressure, compared to the previous literatures. It is anticipated that PBAs function as a scavenger for trace amounts of methanol gas. The correlation between lattice constants and adsorption amounts of alcohols has been revealed. PBAs with elongated lattice constants can adsorb larger amounts of the alcohols, *i.e.*, PBAs composed of larger-sized metal ions have higher adsorption-amount abilities. The dual-site-Langmuir fitting and the entropy calculation have been carried out for further understanding of the specific adsorption mechanism for alcohols, suggesting that alcohols molecules are adsorbed in intra-nanoparticles first and then inter-nanoparticles. The entropy effect related to free rotation of alkyl chains is affected to the adsorption mechanism.

Chapter 4: Alkali metal ions and NH_4^+ have been adopted as an ion adsorbate for elucidation of their adsorption mechanism. Cyclic voltammetry along with their electrochemical adsorption was measured in electrolyte solutions with various cations and anions. The redox potentials and enthalpy required for the redox reaction of PBAs have been calculated. The correlation between hydration enthalpy and redox potential enthalpy have been investigated for the adsorption mechanism. The hydration enthalpy related with the redox enthalpy affects the redox potential; however, their relationship is not complete. Therefore, it is assumed that an additional action such as relaxation contains in the adsorption mechanism.

Chapter 5: Summary

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成31年 2月6日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 栗原正人



副査 北浦 守



副査 金井塚勝彦



副査 石崎 学



副査

学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	専攻・分野名 地球共生圏科学専攻・物質生命化学分野 氏名 浅井 幸		
論文題目	プルシアンブルーおよびその類似体ナノ結晶の分子/イオン吸脱着特性		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	平成31年 1月23日～ 平成31年 2月4日
論文公聴会	平成31年 2月4日	場 所	理学部3号館A201教室
最終試験結果	合格	最終試験年月日	平成31年 2月4日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000字程度)

古典的顔料から転じて、プルシアンブルー(PB)及びその類似体(PBA)は、基礎から応用まで広い分野で盛んに研究されている“機能の宝庫”とされる材料である。特に、材料化学・電気化学・応用物理を中心に関連分野の研究人口が爆発的に増え、その研究が劇的に進化している。本学位論文では、規則正しいジャングルジム構造を有する多孔質結晶体である PBA に着目した。格子定数(空孔サイズ)を系統的に制御した多種多様な PBA (ナノ)結晶群の合成に成功し、吸着分子としてアルキル鎖長の異なる直鎖アルキルアルコールを、吸着イオンとして NH_4^+ 及びイオン半径の異なるアルカリ金属イオンを選択し、吸着材としての PBA の機能を系統的に調べ、その吸着機構に迫ることを主たる研究目的とした。

本学位論文は、序論(第1章)から総括(第5章)までの5章で構成された。第2章では「PBAの格子定数(空孔サイズ)の系統的な制御」について、PBAを構成する金属イオン種を変えることでこれを実現した。第3章では、PBAに対する「鎖長の異なる直鎖アルキルアルコールの吸着挙動・機構」について纏め、その成果は、申請者を筆頭著者として、国際化学会誌 *J. Phys. Chem. C* に掲載された。従来の多孔質体である活性炭、ゼオライト、metal-organic framework (MOF) などとは異なる挙動として、低圧での吸着特性に優れていることを明らかにし、その機構にアルキル鎖のエントロピー効果が寄与することを新たに見出した。その結果として、気体状態で希釈・低濃度で存在するアルコール分子を効率よく吸着・分離できる PBA の新しい材料への可能性を拓いた。第4章では、PBA に対する「 NH_4^+ 及びイオン半径の異なるアルカリ金属イオンの吸着挙動・機構」について纏め、その成果は、申請者を筆頭著者として、国際化学会誌 *RSC Adv.* に掲載された。PBA の電気化学還元に伴う電荷補償イオンの吸着能力を系統的に調べた。その酸化還元電位がイオンサイズで系統的に制御される理由について、 Na^+ が他のイオン群とその系統性が逸脱する傾向に着目し、水和エネルギーに基づき提案した新しい機構から説明した。

審査員4名により本学位論文の内容に関する審議がなされ、学生便覧に照らし、全員一致でその審査基準を十分に満たしていることが認められた。特に、「研究テーマの新規性・独自性」について、上記のように高く評価され、合格と判定した。なお、本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きの必要はありません。

最終試験の結果の要旨

最終試験は、学位論文内容の口頭発表(60分)、当該論文内容に関連した幅広い分野(材料化学・分析化学・物理化学など)に対する口頭試問(35分)により実施された。口頭発表では、高度な専門的知識に基づき研究背景・目的が正しく述べられ、序論、実験から結果・考察において論理的展開がなされ、明確な結論へと導いた。口頭試問では、論理的な応答がなされ、独自の課題設定とこれを解決するための高い専門知識・研究遂行能力が伺え、ディスカッション能力も十分に備えているものと判断され、合格と判定した。