

金属-有機骨格体(MOF)の水中溶存金属の回収技術への適応

日大生産工(院) ○舩井 慎之介

日大生産工 岡田 昌樹

日大生産工 佐藤 敏幸

日大生産工 日秋 俊彦

1 緒言

近年、ゼオライトに代わる新たな多孔性材料として金属-有機骨格体 (Metal-Organic Frameworks: MOF) が注目されている。MOFは、金属イオンと有機配位子から構成され、ナノサイズの規則正しい細孔を有する多孔性材料である。また、金属イオンと有機配位子の組み合わせを選択することで多孔性材料としての機能を比較的容易に設計することが可能であるという特徴を有することから、ガス分離¹⁾、ガス貯蔵²⁾、触媒反応³⁾などの様々な分野への応用が研究されている。

一方、リチウムは、二次電池やガラス原料、アルミニウム軽合金の材料として利用され、その需要が高まっている⁴⁾。今後、その需要はさらに拡大することが予想され、陸上資源の乏しい日本では、その確保に向けた方策として海水中溶存リチウムが注目されている。海水中には、リチウムをはじめとする様々な有価資源が、極めて希薄な濃度ながら大量に溶存していることが知られている。さらに、Driscollの経済性評価⁵⁾によれば、リチウムの海水からの回収は経済性が見込まれており、イオン交換をはじめとする様々な手法が検討されてきた。しかし、海水中のリチウムイオンの存在量が0.1~0.2ppmと希薄であること、海水中にはナトリウムイオンやカルシウムイオンなどの様々な金属イオンが多量に共存していることなどが効率的な回収を困難としている。

そこで、本研究では、新規な吸着材としてMOFを用いることを考え、水中溶存金属の回収技術への応用の可能性について評価することを目的とした。本報告では耐水性を有することが知られている2種類のMOFによる微量金属イオン (Li^+ および Mg^{2+}) の吸着を検討した結果について報告する。

2. 実験装置および方法

2.1 Materials

実験には、耐水性を有するMOFとして、アルミニウムとテレフタル酸からなる親水性のMIL-53(Al) (MIL, 細孔径: 0.85nm) および亜鉛と2-メチルイミダゾールからなる疎水性のZIF-8 (ZIF, 細孔径: 0.34nm) を用いた。

MILおよびZIFは、Sigma-Aldrich社製の市販品を購入し、使用した。

2.2 水中溶存金属の吸着

実験は、100ppmに調製した Li^+ もしくは Mg^{2+} 試料水溶液100 mlにMOF (MIL, ZIF) を0.1 g添加し、所定の処理温度 (0, 35, 45 °C) で吸着挙動の測定を行った。吸着イオンの定量は所定時間ごとにサンプリングした試料水溶液中の残存イオン濃度をICP発光分光分析 (ICP-AES, Thermo Fisher Scientific社製, IRIS/IRIS Advantage ICPA) を用いて定量することにより、初期濃度と残存イオン濃度の差から算出した。実験後、使用したMOFは吸引ろ過し、100 °Cの乾燥器中で乾燥後、粉末X線回折 (XRD, BRUKER AXS 社製, D8 ADVANCE X線源: $\text{CuK}\alpha$ (1.54056 Å)) により結晶構造の評価を行った。

2.3 吸着した金属の脱着

吸着処理を行ったMOFに対して脱着 (回収) 操作を行った。脱着実験は、従来の吸着法に用いられる脱離溶液である0.01 M-塩酸水溶液100 ml中に測定試料であるMOFを所定量添加し、所定時間ごとに試料水溶液中に残存する金属イオン量をICP-AESにより定量した。実験に使用したMOFは吸引ろ過し、乾燥器中100 °Cで乾燥後、XRD測定を行った。さらに、脱離溶液を純水に変え、同様の操作にて、脱着実験を行った。

2.4 共存イオンの影響

海水中において最も影響を受けると予測される Na^+ を共存させて Li^+ の吸着実験を行った。

Adaption of Metal-Organic Frameworks(MOFs) to recovery techniques for dissolved metal ions in water.

Shinnosuke MASUI, Masaki OKADA, Toshiyuki SATO, Toshihiko HIAKI

Na⁺およびLi⁺濃度を各100ppmの濃度で含む試料水溶液100 mlにMOFを0.1 g添加し、反応温度45℃で実験を行った。所定時間ごとに試料水溶液をサンプリングし、2.1と同様に分析および評価を行った。

3. 結果および考察

3.1 MILによる水中溶存金属の吸着

MILを吸着材として利用し、Li⁺およびMg²⁺の吸着を行った結果をFig.1に示す。吸着量を評価したところ、単位重量あたりのLi⁺の吸着量は約10 mg g⁻¹でありMg²⁺の吸着量は約3 mg g⁻¹であったことから、MILはLi⁺に対して優位な吸着挙動を示すことが確認された。MILがLi⁺を優位に吸着したのは、その細孔入口径がMg²⁺の水和イオン半径より小さくLi⁺の水和イオン半径より大きいためであると推測している。

ここで、Li⁺およびMg²⁺の吸着処理前後のMILの構造変化を評価したところ、Li⁺吸着後の試料においてのみMILのXRDパターンに変化が確認された。このことからLi⁺の吸着により結晶構造の変化が起きたと考えられる。

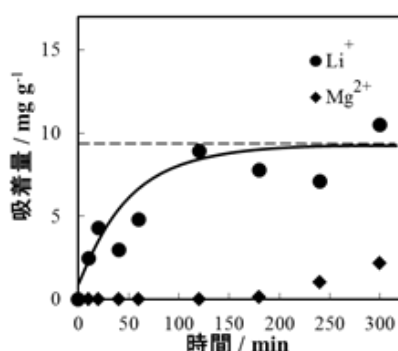


Fig. 1 MILによる金属イオンの吸着挙動

3.2 吸着した金属の脱着

Li⁺の吸着が確認されたMILについて脱着操作を行った。塩酸処理後の試料溶液から吸着量とほぼ等しい量のLi⁺を回収することができた。しかし、塩酸水溶液中にMILの構成金属であるAl³⁺の溶出が確認され塩酸処理によりMILの構造が崩壊したことが示唆された。そこで、より穏和な条件での脱離処理を考え脱離溶液に純水を用いることを検討した。その結果、Al³⁺を溶出は確認されず、また、吸着量の約65%のLi⁺を回収することができた。このことからLi⁺はMILに対して弱い相互作用により吸着していると考えられる。

また、脱着操作後にXRD測定を行ったところLi⁺の吸着操作にともない発現した回折線強度の増加が確認された。このことからLi⁺の吸着によりMILが異なる構造体へと変化し、Li⁺

の脱着により新たに形成された構造体の結晶性が向上していることが示唆された。

3.3 共存イオンの影響

海水中において最も影響を受けると予測されるNa⁺を共存させ、Li⁺の吸着実験を行った。MILは、Na⁺の存在に影響を受けることなく、Li⁺を選択的に吸着することが明らかとなった。また、その吸着量は共存イオンが存在しない場合とほぼ同程度の約10 mg g⁻¹であり、実海水プロセスへの利用に向けてLi⁺の吸着材としてMOFが利用できることが示唆された。

3.4 ZIFによる水中溶存金属の吸着

新たなMOFの検討として、ZIFを吸着材として利用し、Li⁺およびMg²⁺の吸着を行った結果をFig.2に示す。ZIFは、Li⁺およびMg²⁺の吸着はほとんど確認されなかった。これはZIFの細孔入口径がLi⁺およびMg²⁺の水和イオン半径よりも小さいため、細孔内に侵入できないためだと考えられる。しかし、吸着実験前後のZIFのXRDパターンでは、MILとは異なり、特徴的な変化は見られなかった。このことから、吸着量が大きく、吸着による細孔構造の変化がないMOFを見出す可能性が示唆された。

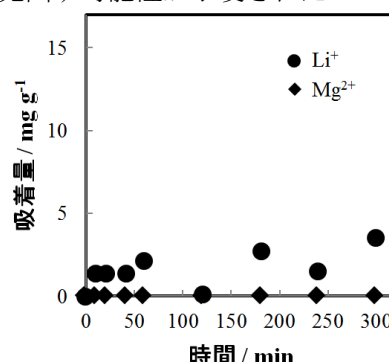


Fig. 2 ZIFの金属イオンの吸着挙動

今後は、Li⁺脱離条件の最適化や結晶構造の再生の確認、吸着材として再利用性などに関する検討、さらに新たなMOFの検討を行う必要があると考えている。

引用文献

- 1) 吉塚和治, *J. Plasma Fusion Res.*, **87**, (2011), 795-800,.
- 2) Driscoll, MIT Report, (1982).
- 3) R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O. Yaghi, *Science* **319** (2008) 939-943.
- 4) H. Wu, W. Zhou, T. Yildirim, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 5314-5315.
- 5) R.-Q. Zou, H. Sakurai, Q. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006) 2542-2546.