HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	賦形剤が金属有機構造体賦形体の環境汚染物質吸着特性に与える影響解析［論文内容及び審査の要旨］
Author(s)	谷本, 憂太郎
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第14762号
Issue Date	2022-03-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/85793
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	TANIMOTO_Yutaro_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士（環境科学）　　氏 名 谷 本 憂太郎

審査委員　主査　教 授　野 呂 真一郎
副査　教 授　沖 野 龍 文
副査　教 授　神 谷 裕 一
副査　准教授　豊 田 和 弘

学 位 論 文 題 名

賦形剤が金属有機構造体賦形体の環境汚染物質吸着特性に与える影響解析
（Analysis of the impact of a diluent on adsorption properties of environmental pollutants in shaped metal-organic frameworks）

日々の生活や産業活動は直接的にあるいは間接的に環境汚染物質を排出し、水環境や大気環境の汚染を引き起こす。水環境においては、重金属イオン、有機色素、無機イオンなどの様々な汚染物質が水環境を汚染している。また、世界的に見れば、水環境の汚染から人体に安全な水を確保することが難しい国・地域も多数存在しており、水環境の修復・浄化法は今後も重要な課題となると思われる。一方、石炭や石油の消費や発電所からのエネルギーの創出は日々の生活を豊かにする一方で、環境汚染物質として二酸化炭素をはじめとした様々なガスを排出する。現在問題となっている地球温暖化は温室効果ガスである二酸化炭素によって引き起こされていると考えられており、持続可能な生活を維持していくためにも、これら環境汚染ガスの回収は今後も人類の課題となると思われる。本研究では、次世代の多孔性物質として注目されている金属有機構造体（Metal-organic framework, MOF）の吸着特性を利用した環境浄化への応用を指向して、MOFの賦形化に着目した。賦形化はMOF微結晶のハンドリング性能を向上させるため実使用の可能性を広げる手法として近年注目されているが、その研究のほとんどは賦形体の特性のみに着目しており、賦形化によるMOFの吸着特性への影響を詳細に検討した例はほとんどなかった。そこで本研究は、賦形前後におけるMOFの吸着特性の変化を詳細に検討し、MOF賦形体の設計指針を提示することを研究目的とした。

初めに、水中で安定なMOFであるMIL-100(Fe)（MIL）を賦形剤であるアルギン酸ポリマーによりビーズ賦形化し、賦形化が水中汚染物質の一つである色素吸着に与える影響について精査した。各種測定から、MILは三次元多孔性構造を維持しながらアルギン酸ポリマーゲル中に分散していることがわかった。そこで、MILとビーズ賦形体MIL-algの水中におけるOrange II及びRhodamine Bの吸着挙動を平衡吸着及び吸着速度実験から詳細に比較検討した。平衡吸着実験の結果を等温線モデリングと親和性分布関数を用いて評価したところ、MIL-algはMILよりも両色素に対する吸着親和性が低いことが明らかとなった。このことから、アルギン酸ポリマーによる賦形化はMILの細孔内吸着サイトを被覆し、MIL– 色素間相互作用を弱めていることが予想された。また、吸着速度実験の結果を複数の吸着速度式を用いて評価したところ、MIL-algはMILよりも複雑な機構に基づき両色素を吸着していることが示唆された。さらに、MILよりもMIL-algの方が両色素の吸着速度が遅いことがわかった。アルギン酸ポリマーゲル内での色素分子の拡散が遅く、それによってMILへの吸着速度が遅くなっていると推測された。これらの結果から、賦形化はハンドリング性能を向上させるものの、有機色素の吸着特性についてネガティブに働くことが明らかとなった。

次に、賦形剤であるアルギン酸ポリマーが水中での色素吸着特性に与える影響をより詳細に評価するため、異なるMIL－アルギン酸ポリマー組成比を有するMIL-algを3種類調製し、Orange IIの吸着速度を283 K、303 K、323 Kの条件下で評価した。吸着速度式による解析から、全ての組成のMIL-algにおいてOrange II吸着速度定数が時間に依存することが分かり、Orange II吸着機構は複数の吸着ステップが関与していることが考えられた。また、どの温度でもMIL-alg中のMIL含有比が高いほど吸着速度が遅くなることが明らかとなった。吸着プロセスにおける拡散機構の寄与を評価するために、粒子内拡散方程式による解析を行ったところ、MIL-algの吸着機構には膜拡散とビーズ粒子内拡散プロセスが関与していることがわかった。さらに、速度定数から活性化エネルギーを算出したところ、MILの組成比が高くなるほど活性化エネルギーが高くなることがわかった。これは、MIL-algビーズ中のMIL微結晶同士の凝集がOrange IIのビーズ粒子内拡散を制限していることを意味している。本研究から、MOF賦形体の設計においては賦形剤の影響のみならずMOF微結晶同士の凝集状態も考慮に入れる必要があることがわかった。

さらに、賦形剤がガス吸着特性に与える影響を評価することを目的に、二種類の乾燥法、加熱乾燥法と凍結乾燥法によって調製されたMIL-algとMILの窒素及び二酸化炭素吸着挙動を比較検討した。77 Kにおける窒素吸着測定と195 Kにおける二酸化炭素吸着測定の結果から、全てのMIL-algでMILよりも細孔容積が低下し、吸着親和性が向上した。また、加熱乾燥したMIL-algは凍結乾燥したMIL-algよりも細孔容積の低下の度合いが大きかった。298 Kにおける二酸化炭素吸着測定の結果も同様の傾向を示した。これらの傾向は賦形剤であるアルギン酸ポリマーの一部がビーズ調製過程でMILの細孔内に侵入し細孔閉塞が起きたと考えることによって説明できた。加熱乾燥MIL-algで細孔閉塞がより促進された理由は、加熱による脱水時にゲルが大幅に収縮し、その過程でより多くのアルギン酸ポリマーが細孔内部に侵入したからであると考えられる。結論として、ゲル化によって得られた賦形体をガス吸着剤として用いる場合、MOFの細孔閉塞を考慮する必要があるが、一方でMOFの細孔閉塞を逆に利用することによりMOFの吸着親和性を向上できることが明らかとなった。この結果は、ゲル化を利用した賦形がハンドリング性の向上のみならずMOF賦形体のガス吸着特性の制御に利用できる可能性を提示するものである。

以上のように、本学位論文では、液相及び気相において賦形剤であるアルギン酸ポリマーがMOF賦形体の環境汚染物質吸着特性へ及ぼす影響を徹底的に検討した。液相吸着において、賦形化によって色素吸着速度および吸着親和性が低下すること、賦形剤の含有率を小さくすると吸着剤であるMOFの凝集による吸着速度の更なる低下がみられることが明らかとなり、吸着剤のどのパラメータ（ハンドリング性，吸着量，吸着速度等）を優先させるかによって賦形体の最適構造が決まることを立証した。さらに、賦形体のガス吸着に関して賦形剤によりMOFの吸着特性を向上させることができるといった新しい知見を得ることができた。MOFは吸着だけではなく、触媒、センサーなど広範な分野での応用が検討されており、他分野での応用においても賦形化は重要な検討課題である。これらの成果は、今後のMOFの広範な分野での応用において極めて有用な指針を与えるものであり、当該研究分野の更なる発展に貢献し得るものであると考えられる。

審査委員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院博士課程における研鑽や習得単位などもあわせ、申請者が博士（環境科学）の学位を受けるのに充分な資格を有するものと判定した。