



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 [全文の要約]
Author(s)	谷本, 憂太郎
Description	この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。 https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/
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/2115/85794
Type	doctoral thesis
File Information	TANIMOTO_Yutaro_summary.pdf



学位論文内容の要約

博士 (環境科学)

氏名 谷本 憂太郎

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。

吸着は水環境、大気環境に共通した環境浄化技術の一つであり、操作が簡便であり、エネルギーコストが低く、系から目的汚染物質を取り除くことが比較的容易である。吸着は脱着と再活性化による再生プロセスが必要であるが、可溶性、不溶性の有機、無機化合物、ガス状物質の除去に適用できる点で、汎用性が高い環境浄化技術であると言える。これらの理由から、吸着は環境浄化における効果的な方法として古くから研究されてきた。吸着現象は固相-気相、固相-液相、液相-気相などの様々な組み合わせの系で、その相に溶解している溶質の濃度がバルク相よりも界面相で高くなる場合を吸着と呼ぶ。吸着される物質を吸着質、吸着する物質を吸着剤または吸着媒という(本論文では吸着剤と表現する)。吸着現象は吸着剤と吸着質間の相互作用である、van der Waals力、London分散力、双極子相互作用、四重極子相互作用、静電引力、水素結合、化学結合などの吸着相互作用により引き起こされる。また、吸着質と吸着剤との相互作用に応じて可逆的な物理吸着と非可逆的な化学吸着の二つに大別されるが、これらが複合的に吸着現象に寄与している場合もある。これまでに研究されている主な吸着剤としては活性炭、ゼオライトが挙げられる。これら二つの吸着剤は既に染料や重金属、その他の有機汚染物質、二酸化炭素、メタンなどの吸着に利用されている。これらの吸着剤は多孔性物質に分類され、吸着質が細孔内に侵入し、表面吸着サイトとの相互作用から吸着現象が起こる。吸着現象は液相、気相の両系で機能を発揮する一方で、吸着剤の化学的特性に依存して除去できる物質が異なり、除去する物質に合わせた吸着剤の選択と設計が求められる。

金属有機構造体(Metal-organic framework: MOF)は金属イオンと有機配位子が配位結合とその他の相互作用(水素結合、 π - π 相互作用など)により自己集積することによって構築される結晶性の有機・無機複合多孔性物質である。MOFの合成法は多岐にわたる。温度やpH、反応溶媒、反応時間などの合成条件は得られるMOFの収率だけではなく、結晶性や結晶構造にも影響を及ぼす。同じ金属イオンと有機配位子の組み合わせであっても、合成法が異なれば異なる構造と機能を持ったMOFが得られる可能性がある。最も簡便な合成法は金属イオンと有機配位子の自己集積化を利用して室温で金属塩溶液と有機配位子溶液を混合する方法である。この反応は室温で進行し、外部エネルギー

ギーの供給が少なく、容易に合成ができる。一方で、使用する金属塩と有機配位子によっては室温で溶解しづらいものの、反応速度が著しく低い場合などは水熱法による合成がMOFの合成に威力を発揮する。水熱法はテフロン容器に金属塩溶液と有機配位子溶液を密封した状態で混合して高温・高圧下で反応を実行する。高温・高圧条件は金属塩や有機配位子の溶解性の向上と反応速度の増大に繋がり、結果として室温合成では得られなかったMOFが合成される。その他の合成法としては、電気化学的方法、マイクロ波合成、メカノケミストリー的方法、超音波法などが検討されており、MOFそのものだけではなくMOFの薄膜、コンポジットの合成などにも応用されている。また、金属イオンと有機配位子の組み合わせは幾多もあり、様々な配位環境、細孔構造と化学的機能を有するMOFの合成が可能である。

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。そこで本研究では、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。

第1章では、本論文における研究の背景と目的を述べた。

第2章では、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。PXRD, SEM-EDX, ATR-IR, TG, XRF, 元素分析及び窒素吸脱着測定から、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。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。全ての吸着実験はバッチ式で行った。全ての色素吸着実験は3回行い、その平均値を解析に使用した。吸着等温線及び速度論解析でのカーブフィッティングは全て非線形最小二乗法により行った。図1にMIL及びMIL-algの色素吸着等温線を示す。MIL, MIL-algともにOrange II, Rhodamine Bの双方を低濃度領域から吸着した。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。

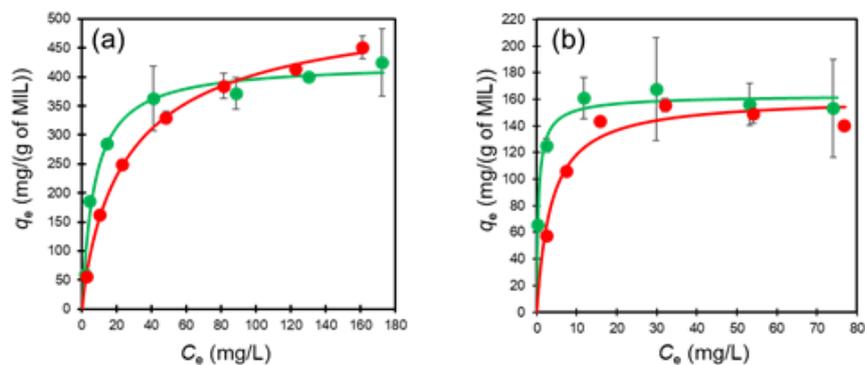


図1. The adsorption isotherms of (a) Orange II in MIL (green circle) and MIL-alg (red circles) and (b) Rhodamine B in MIL (green circle) and MIL-alg (red circle) at 30 °C.

第3章では第2章で得られた結果をもとに、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。吸着量の時間変化を図2に示す。平衡吸着時の吸着量は温度上昇とともに低下する傾向が見られた。これは、MIL-algへのOrange II吸着反応が発熱反応であることを示唆している。また、5分から50分の吸着初期の段階でMIL-alg(50), MIL-alg(70), MIL-alg(90)の順で吸着量の時間変化の初期勾配の傾きが大きくなり、組成比によって吸着挙動に違いが見られた。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。

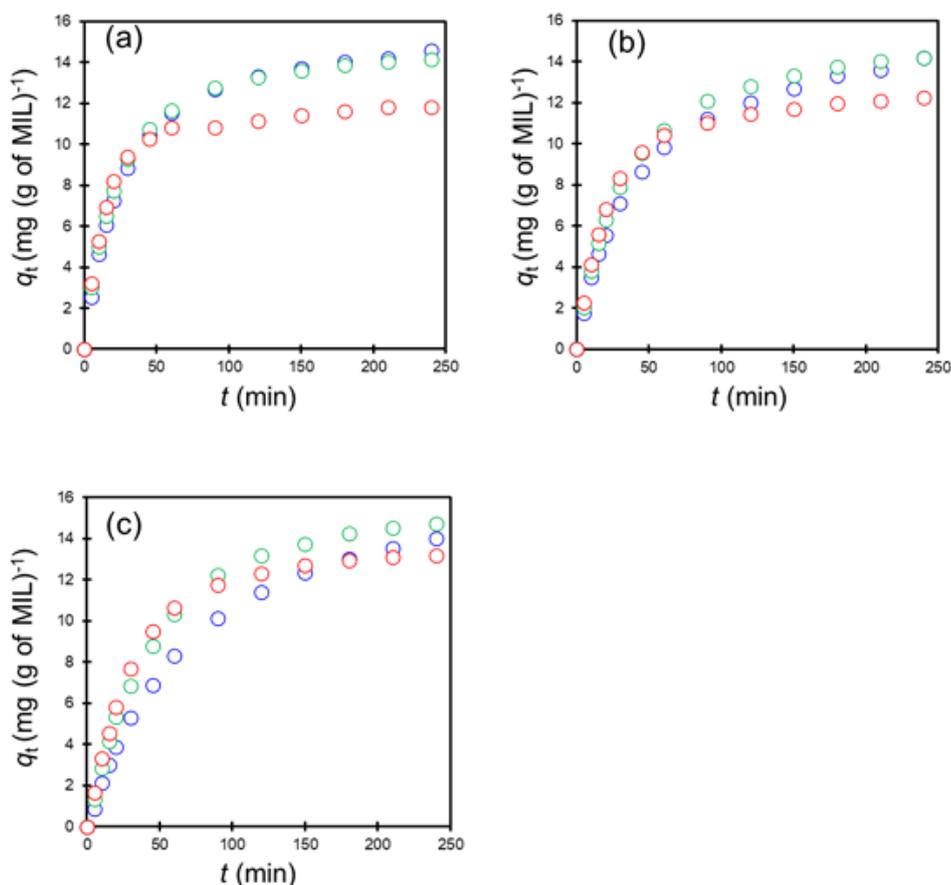


図2. $q_t - t$ plots of Orange II adsorption on (a) MIL-alg(50), (b) MIL-alg(70) and (c) MIL-alg(90). The blue, green and red circles represent the experimental values at 283, 303 and 323 K, respectively.

第4章では、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(図3)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。凍結乾燥及び加熱乾燥前後におけるMIL-*alg*(80)とMIL-*alg*(40)の外形変化を調べたところ、乾燥前ではアルギン酸ポリマー量が低いMIL-*alg*(80)のビーズサイズがMIL-*alg*(40)よりも大きかった。乾燥後、いずれのビーズも乾燥前に比べてサイズが減少したが、凍結乾燥によって得られたビーズのほうが加熱乾燥によって得られたビーズよりもビーズの収縮が抑制された。以上の結果から、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(図4)。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。

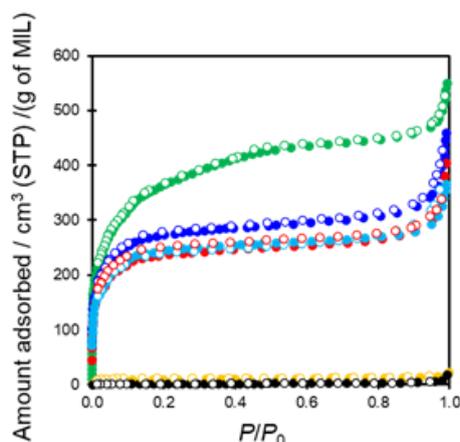


図3. N₂ adsorption(closed circle)/desorption(open circle) isotherms of MIL (green circle), MIL-*alg*(80f) (blue circle), MIL-*alg*(80h) (light blue circle), MIL-*alg*(40f) (red circle), MIL-*alg*(40h) (yellow circle) and freeze-dried *alg* (black circle) at 77 K.

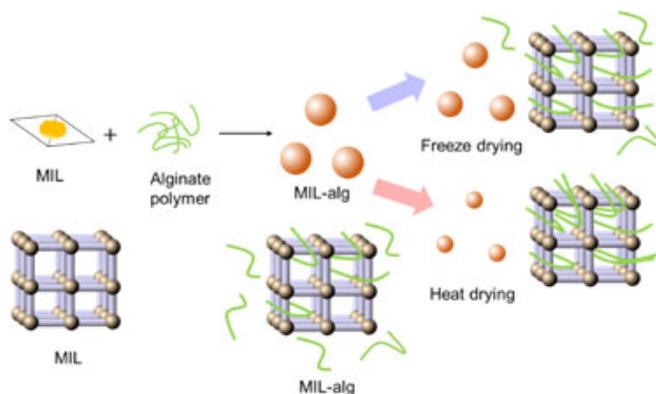


図4. Proposal mechanism of alginate polymer insertion into pores of MIL.

第5章では本研究の総括を述べた。本博士論文では、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詳細に検討した。液相吸着においては、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が明らかとなった。一方で、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た。液相吸着においてはどのパラメータ（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吸着剤を適切に設計する必要があることが示唆された。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。本成果は、MOF賦形体による環境汚染物質吸着除去においてMOFと賦形剤の混合状態の重要性を明らかにするとともに、MOFの広範な分野での応用に貢献し得るものである。