

令和 元年 6 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化）

研究期間：2015～2018

課題番号：15KK0021

研究課題名（和文）有機修飾無機層間化合物による非イオン性有機化合物の選択的認識・捕捉機能の開拓（国際共同研究強化）

研究課題名（英文）Development of property of selective recognition and uptake for nonionic organic compounds by organic-modified inorganic layered compounds(Fostering Joint International Research)

研究代表者

亀田 知人 (Kameda, Tomohito)

東北大学・工学研究科・准教授

研究者番号：60333895

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 10,900,000円

渡航期間： 9ヶ月

研究成果の概要（和文）：創製したTiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>及びTiZr複合酸化物によるビスフェノールAの吸着モデルは多分子層吸着が示唆されることから、吸着効率の良い無機材料、無機-有機複合材料の創製に成功した。芳香族アニオン修飾Cu-Al系層状複水酸化物による非イオン性芳香族化合物の吸着モデルはD-R式ではなくLangmuir式に適合したことから、均一な吸着サイトを有する無機-有機複合材料の創製に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

今回の国際的な研究上の連携により、新しい研究エリアの創出が期待できる。「新しい層状複水酸化物クリーナー技術の科学」さらには、「新しい無機-有機複合材料によるクリーナー技術の科学」と称して新分野を開拓することができる。具体的には、無機-有機複合材料の創製及び非イオン性有機化合物の選択的認識・捕捉機能の開拓をテーマにして、長いスパンで国際共同研究を行うことが見込まれる。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study is to apply TiO<sub>2</sub> with the high active adsorption site to take up bisphenol A (BPA) in an aqueous solution. The mesoporous TiO<sub>2</sub> beads with the surface area of 93.7 m<sup>2</sup>/g was prepared via a combined sol-gel self-assembly and solvothermal processes. The TiO<sub>2</sub> beads could take up a little amount of BPA from an aqueous solution, and the Freundlich model is more suitable than the Langmuir model, describing the multilayer adsorption by heterogeneous surface energies. The uptake capacity of TiO<sub>2</sub> beads modified with catechol was much higher than that of TiO<sub>2</sub> beads. This is attributed to the hydrophobic interactions between the aromatic rings of BPA and catechol.

On the other hand, the uptake of nonionic aromatic compounds by Cu-Al layered double hydroxide modified with aromatic anion is expressed by Langmuir model, suggesting the monolayer adsorption.

研究分野：環境化学

キーワード：酸化チタン 酸化ジルコニウム 複合酸化チタン-ジルコニウム 層状複水酸化物 非イオン性有機化合物 捕捉 有機修飾

## 1. 研究開始当初の背景

本研究では、アニオン交換能を有する無機層間化合物である層状複水酸化物(LDH)をホストとし、有機アニオンをゲストとして、無機-有機複合材料(有機修飾 LDH)を創製し、その材料の層間を選択的分子認識場として利用することを目的とする。現在までに申請者は、電子密度の高い芳香環を有する芳香族アニオンで層間を修飾した Mg-Al LDH が、 $\pi$ - $\pi$  スタッキング相互作用により、水溶液から電子密度の低い芳香環を有する非イオン性芳香族化合物を選択的に認識し、捕捉することを、世界で初めて見出した(T.Kameda, et al., *Chem. Lett.*, **38**, 522-523 (2009); *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **82**, 1436-1440 (2009))。この研究の進展により、高選択性・高感度な非イオン性有機化合物のセンシング・捕捉材料の開発が期待できる。

本反応の熱力学的解析により、芳香族アニオン修飾 Mg-Al LDH による非イオン性芳香族化合物の捕捉は、Langmuir 式ではなく、Dubinin-Radushkevich (D-R) 式に適合することがわかった(T.Kameda, et al., *Solid State Sci.*, **20**, 75-79 (2013))。これは、芳香族アニオン修飾 Mg-Al LDH が均一な吸着サイトを有するのではなく、不均一な吸着サイトを有することを示している。この不均一な吸着サイトは、固液界面付近の芳香族アニオンと層間内部の芳香族アニオンで区別される。そして、層間内部の芳香族アニオンによる吸着の寄与は非常に低いことがわかった。

## 2. 研究の目的

芳香族アニオン修飾 Mg-Al LDH による非イオン性芳香族化合物の捕捉に関する大きな課題は、芳香族アニオン修飾 Mg-Al LDH の吸着効率が非常に悪いことである。これは、層間内部の芳香族アニオンによる吸着の寄与が非常に低いことに原因がある。基盤研究(B)の研究を大きく発展させるためには、層間内部に非イオン性芳香族化合物が拡散しやすい芳香族アニオン修飾 LDH を創製する必要がある。この拡散のしやすさは、化学修飾している芳香族アニオンのLDH層間での配向を工夫することにより実現することができる。そして、この配向は、LDH のホスト層に用いる 2 価金属イオン( $M^{2+}$ )と 3 価金属イオン( $M^{3+}$ )の組み合わせによって決定される。一方、無機物質として、LDH にこだわらず、比表面積の大きな多孔質材料を用いる方法が考えられる。メルボルン大学の A/Prof. Rachel A. Caruso は、材料化学、環境化学が専門の化学者で、多孔質材料(例えば、 $TiO_2/ZrO_2$ )を吸着剤とする水溶液中の有害物質の除去に関する研究に取り組んでいる。特に、吸着サイトの多い多孔質材料の創製を得意としており、新たなブレークスルーを狙う上で、A/Prof. Rachel A. Caruso との国際共同研究は必要不可欠である。

メルボルン大学において、多孔質の酸化物及びその有機修飾物質の創製、その非イオン性芳香族化合物の捕捉について研究を行ったので報告する。また東北大学において、芳香族アニオン修飾 Cu-Al LDH による非イオン性芳香族化合物の捕捉について研究を行ったので報告する。

## 3. 研究の方法

### (1) カテコール修飾酸化物による非イオン性芳香族化合物の捕捉

Fig.1 及び Fig.2 に示すゾル-ゲル法とソルボサーマル法により、多孔質の  $TiO_2$  を合成した。Fig.3 に示す方法により、その  $TiO_2$  にカテコール修飾を施した。Fig.4 に示す方法により、非イオン性のビスフェノール A の吸着実験を行った。 $ZrO_2$  及び  $TiZr$  複合酸化物についても同様の実験を行った。

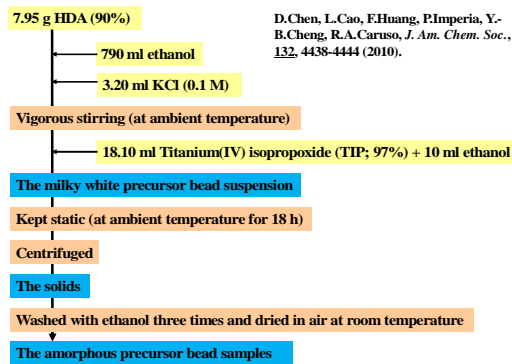


Fig.1 Experimental flow on the sol-gel method for TiO<sub>2</sub> preparation.

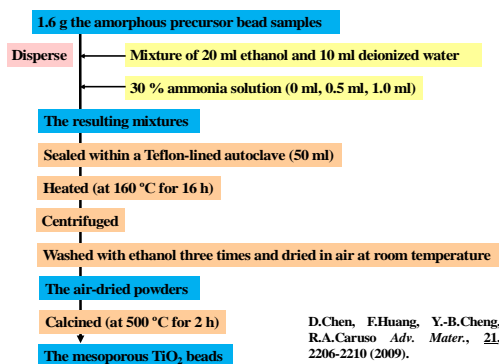


Fig.2 Experimental flow on the solvothermal treatment for TiO<sub>2</sub> preparation.

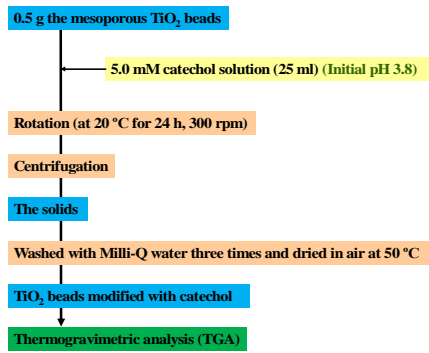


Fig.3 Experimental flow on the preparation of TiO<sub>2</sub> beads modified with catechol.

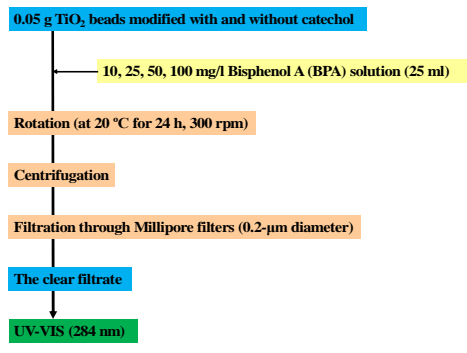


Fig.4 Experimental flow on the adsorption of BPA by TiO<sub>2</sub> beads modified with catechol.

## (2) 芳香族アニオン修飾 Cu-Al LDH による非イオン性芳香族化合物の捕捉

### 1-ナフトール-3,8-ジスルホン酸イオン(NDS<sup>2-</sup>)型 Cu-Al LDH の合成

窒素雰囲気下、30°Cに保持し、300rpmで攪拌した0.15M NDS<sup>2-</sup>溶液500mLに0.15 M Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - 0.05 M Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>混合溶液500mLを10mL/minで滴下した。溶液のpHは1.25 M NaOHの滴下により8.0に保持した。滴下終了後1時間攪拌した後、ろ過、洗浄により得られた生成物を減圧乾燥し、XRD、ICP - AES、HPLCにより分析した。

#### 平衡論的解析

初濃度0.10 ~ 1.0mMの置換フェノール単一水溶液各20 mLにNDS<sup>2-</sup>型Cu-Al LDH 0.7 gを添加し、20~50°Cで2時間振とうした。固液分離後、ろ液をHPLCにより分析し、溶液濃度  $C_e$ [mmol/L]、捕捉量  $q_e$ [mmol/g]を算出した。その結果を用い、平衡吸着式やギブズの式へのフィッティングを行った。

#### 速度論的解析

初濃度0.50mMの置換フェノール単一溶液各250mLにNDS<sup>2-</sup>型Cu-Al LDH 4.5gを添加し、2~120minの所定時間ごとにサンプリングを行い、時刻  $t$  における捕捉量  $q_t$ [mmol/g]を算出した。実験結果を用いて反応速度定数を求め、速度定数からアレニウスプロットを作成し、活性化エネルギーを算出した。

## 4. 研究成果

### (1) カテコール修飾酸化物による非イオン性芳香族化合物の捕捉

TiO<sub>2</sub>の場合、アンモニア量0, 0.5, 1.0 mLにおいて、その比表面積は、各々108.9, 95.8, 93.7 m<sup>2</sup>/gであった。これらの物質は、ビスフェノール A を水溶液からほとんど捕捉することができなかった(5 mg/g程度)。吸着等温式は、Langmuir式ではなく Freundlich式によく一致した。これは、多分子層吸着を示唆している。比表面積が49.7 m<sup>2</sup>/gの市販のTiO<sub>2</sub>(P25)でも、ビスフェノール A の吸着は5 mg/g程度であり、比表面積の影響は小さかった。一方、合成したTiO<sub>2</sub>の表面に、カテコールを有機修飾で

きることがわかった(0.05 mmol/g)。この有機修飾物質は、ビスフェノール A を水溶液から捕捉することができた(30 mg/g 程度)。これは、カテコールとビスフェノール A の芳香環同士の疎水性相互作用によるものと考えられる。吸着等温式は、Langmuir 式ではなく Freundlich 式によく一致した。

ZrO<sub>2</sub> 及び TiZr 複合酸化物の場合、ZrO<sub>2</sub> の比表面積は 77.0 m<sup>2</sup>/g であった。一方、TiZr30 (Zr の割合が 30%)、TiZr50 (Zr の割合が 50%) の比表面積は、252.5 m<sup>2</sup>/g、331.5 m<sup>2</sup>/g であった。これらの物質は、ビスフェノール A を水溶液から捕捉することができた。吸着等温式は、Langmuir 式ではなく Freundlich 式によく一致した。これは、多分子層吸着を示唆している。吸着量は各々 30-40 mg/g 程度で比表面積の影響は小さかった。一方、合成した物質の表面に、カテコールを有機修飾できるとわかった(0.06~0.17 mmol/g)。この有機修飾物質も、ビスフェノール A を水溶液から捕捉することができた(30-40 mg/g 程度)。カテコールによる有機修飾にかかわらず、各物質によりビスフェノール A を水溶液から捕捉できた理由は、現在考察中である。

創製した物質群によるビスフェノール A の吸着モデルは多分子層吸着が示唆されることから、吸着効率の良い無機材料、無機-有機複合材料の創製に成功したといえる。

## (2) 芳香族アニオン修飾 Cu-Al LDH による非イオン性芳香族化合物の捕捉

### NDS<sup>2</sup>-型 Cu-Al LDH の合成

生成物は NDS<sup>2</sup>-を含有し、Cu<sup>2+</sup>/Al<sup>3+</sup>比は出発溶液(3.0)に近いことが分かった。XRD の結果、NDS<sup>2</sup>-型は NO<sub>3</sub>-型と同一のピークを示し、LDH 構造を有することが分かった。NDS<sup>2</sup>-型の層間隔(1.50 nm)は NO<sub>3</sub>-型の層間隔(0.90 nm)に比べて増加しており、NDS<sup>2</sup>が層間にインターカレートされたことが確認できた。NDS<sup>2</sup>-型 Mg-Al LDH の場合層間隔は 0.89 nm であったことから、LDH のホスト層に用いる金属を Cu<sup>2+</sup>と Al<sup>3+</sup>の組み合わせにすることで、層間隔を大きく広げることができた。

### 平衡論的解析

吸着等温線は(1)式に示す Langmuir 式によく一致し、均一な吸着サイトを有する新規物質を創製することができた。熱力学的平衡定数の算出には(2)式に示すギブズの式を用いた。

$$q_e = \frac{K_L q_M C_e}{1 + K_L C_e} \dots(1)$$

$$\Delta G = -RT \ln \frac{1000 q_e}{C_e} = \Delta H - T \Delta S \dots(2)$$

(1)式より飽和吸着量  $q_M$  を算出した結果、NDS<sup>2</sup>-型 Cu-Al LDH は、芳香環電子密度の小さい置換フェノールほど多く吸着することが分かった。これは、電子密度の大きな芳香環を有する NDS<sup>2</sup> が、 $\pi$ - $\pi$  スタッキング相互作用により、電子密度の小さい芳香環を多く引きつけたことを示している。(2)式より熱力学的平衡定数を算出した結果、芳香環電子密度の小さい置換フェノールほど、LDH に対する吸着エネルギー  $|G|$  が大きいことがわかった。これは NDS<sup>2</sup>-の有する豊富な  $\pi$  電子が、電子密度の小さい芳香環と強く相互作用を生じたことを示している。吸着エネルギーは 20kJ/mol 以下が物理吸着、80~400 kJ/mol が化学吸着である。本反応は芳香環相互作用が働く吸着であり、物理吸着に分類される。実験結果より算出した吸着エネルギーは全て 20kJ/mol 以下であり、物理吸着による反応であることを裏付ける結果となった。一般に吸着反応は発熱を伴い(  $H < 0$  )、自由度は減少する(  $S < 0$  )。しかし実験では  $H$ 、 $S$  共に全て正となった。これは水分子の解離に起因すると考えられる。本反応は、LDH と置換フェノール各々の有機表面に水分子が束縛された状態から始まり、水分子が解離しながら、置換フェノールが NDS<sup>2</sup>-に吸着する。水分子の解離によって吸熱反応(  $H > 0$  )、自由度増大(  $S > 0$  )という結果になったと考えられる。その値を比較すると、芳香環電子密度の小さい置換フェノールほど、多くの水分子が解離することが分かった。

## 速度論的解析

(3)式で表される二次速度式を用いて速度定数  $k_2$  算出した。得られた速度定数を(4)式で示すアレニウスの式に当てはめ、活性化エネルギー  $E_a$  を算出した。

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \dots(3)$$

$$k_2 = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \dots(4)$$

アレニウスの式より、芳香環電子密度が小さい置換フェノールほど活性化エネルギーが大きいことが分かった。これは吸着の際により多くの水分子の解離が必要になるためである。また、芳香環電子密度の小さい置換フェノールは、活性化エネルギーが大きいにも関わらず吸着量が多かった。これは NDS<sup>2</sup>-の有する豊富な  $\pi$  電子が、電子密度の小さい芳香環と強く相互作用を生じることで、高い反応障壁をも乗り越えられることを示している。

NDS<sup>2</sup>-型 Cu-Al LDH による非イオン性芳香族化合物の吸着モデルは Dubinin-Radushkevich (D-R) 式ではなく Langmuir 式に適合したことから、均一な吸着サイトを有する無機-有機複合材料の創製に成功したといえる。

## 5 . 主な発表論文等

( 研究代表者は下線 )

[ 雑誌論文 ] ( 計 0 件 )

[ 学会発表 ] ( 計 0 件 )

[ 図書 ] ( 計 0 件 )

[ 産業財産権 ]

○出願状況 ( 計 0 件 )

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

出願年 :

国内外の別 :

取得状況 ( 計 0 件 )

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号：

取得年：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

## 6．研究組織

研究協力者

〔主たる渡航先の主たる海外共同研究者〕

研究協力者氏名：カルソー レイチェル

ローマ字氏名：Caruso, Rachel

所属研究機関名：University of Melbourne

部局名：School of Chemistry

職名：准教授

〔その他の研究協力者〕

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。