

令和 5 年 6 月 3 日現在

機関番号：32661

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K12225

研究課題名(和文) 水中希薄汚染物質の高効率分解を目指した多孔性錯体結晶による濃縮電解酸化技術の開発

研究課題名(英文) Development of a concentrated electrolytic oxidation technique using porous complex crystals for highly efficient degradation of dilute pollutants in water

研究代表者

井関 正博 (ISEKI, Masahiro)

東邦大学・理学部・教授

研究者番号：90780908

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、希薄な水中汚染物質をまず吸着材によって濃縮し、その濃縮された汚染物質をその後の電解酸化によって分解するという新たな高エネルギー効率の分解手法を確立することを目的とした。吸着剤としては、近年その高い選択性と高い吸着性能で注目されている多孔性錯体結晶を用いた。対象物質としては、超難分解性物質で発がん性が指摘されているペルフルオロオクタン酸(PFOA)とした。結果として、吸着分解及び濃縮分解の実証に成功した。UiO-66という吸着剤を用いた場合、濃縮率の5倍に対して無機化エネルギー効率は約2.5倍向上することを実証できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水質浄化技術の一つである電解酸化法は、様々な汚染物質に対して有効な分解技術であることが既に多くの研究者によって報告されているが、その水溶液中の汚染物質が希薄な場合、この手法は投入エネルギーの多くが水の分解に消費されてしまうため、エネルギー効率の面で改善の余地がある。そこで本研究課題では、希薄な水中汚染物質をまず吸着材によって濃縮し、その濃縮された汚染物質をその後の電解酸化によって分解するという新たな高エネルギー効率の分解手法を確立することを目的とした。その結果、濃縮によって無機化エネルギー効率が向上することを実証できた。地球環境の維持・改善にとって大きな一歩である。

研究成果の概要(英文)：The objective of this research project was to establish a new, highly energy-efficient decomposition method in which dilute contaminants in water are first concentrated by an adsorbent, and then the concentrated contaminants are decomposed by subsequent electrolytic oxidation. Porous complex crystals, which have attracted attention in recent years for their high selectivity and high adsorption performance, were used as the adsorbent. The target substance was perfluorooctanoic acid (PFOA), which is an extremely persistent substance and a known carcinogen.

As a result, adsorption degradation and concentration degradation were successfully demonstrated, and it was demonstrated that the mineralization energy efficiency was improved by about 2.5 times for a concentration rate of 5 times when the adsorbent UiO-66 was used.

研究分野：環境化学

キーワード：難分解性物質 電気分解 促進酸化 吸着 濃縮 PFAS PPCPs MOF

1. 研究開始当初の背景

世界における人口増加や産業発展によって、質と量の両面から高度な水処理技術が求められている。日本の排水処理技術は高いレベルにある一方で、従来技術では処理が困難な有害物質も多く存在する。その代表例が有機フッ素化合物 (PFCs) や医薬品化合物である。

有機フッ素化合物 (PFCs) は優れた化学的特性を有するため、長期にわたり様々な産業で使用されてきた。特に強固な結合を持つペルフルオロオクタン酸 (PFOA) は、環境中に排出されると分解されず、高い残留性を有する。また、人間に対する健康被害も報告されている¹⁾。これらのことから、2019年にストックホルム条約附属書A(廃絶)に登録され、製造、使用、輸出入が禁止されているが、現在でも環境中に残留しており問題となっている。

近年、PFOAの分解方法として比較的温和に処理でき、薬剤を使用しないなど、環境負荷が少ないという点から電解酸化法が注目されている。しかし、電解酸化法の短所として、対象物質の濃度が希薄な場合、分解の効率が悪いという点が挙げられる。そこで本研究では、吸着材として最近注目されている多孔性錯体結晶 (MOFs: Metal-Organic Frameworks) を使用し、その後に電解を行うという新たな濃縮分解技術の着想に至った。

2. 研究の目的

主な研究の目的は以下の3点である。

(1) ZIF-8によるPFOAの吸着とその後の電解酸化による吸着分解技術

多孔性錯体結晶のひとつにZIF-8がある。ZIF-8は熱・化学的に安定であり、PFOAに対する吸着力が高いという特性を有する²⁾。しかし、ZIF-8と電解酸化法を組み合わせた水処理は、これまで行われておらず、有効性はわかっていない。そこで本研究ではまず、対象物質であるPFOAの水中からの高効率除去を目指し、ZIF-8による吸着、その後引き続いて行う電解酸化による新しい吸着分解技術の確立を目的とした。

(2) ZIF-8によるPFOAの吸着&濃縮とその後の電解酸化による濃縮分解技術

(1)において、ZIF-8による吸着分解が可能であることは明らかとなったが、ZIF-8がPFOAの分解を阻害しているためPFOA単体の分解よりも無機化エネルギー効率は低下した。そこで、吸着実験後の溶液にまずH₂SO₄を添加しZIF-8を破壊、次にPFOAの酸解離定数を上回るようにNaOHを添加(酸→塩基処理)し、その後に電気分解を行うことによって、無機化エネルギー効率において、PFOA単体での実験と同程度の効率で分解が可能であるということが分かった。そこで次の段階として、まずこのZIF-8を用いてPFOAの濃縮を行い、その後の電気分解によって高効率な濃縮分解を行うという技術の可能性を追求した。

(3) UiO-66によるPFOAの吸着&濃縮とその後の電解酸化による濃縮分解技術

(2)において、濃縮分解は実証できたが、分解時にZIF-8を予め壊す前処理が必要であった。そこで、より強固な多孔性錯体結晶の一種であるUiO-66を使用したPFOAの吸着、濃縮とその後の電解酸化による高効率分解を目指した。

3. 研究の方法

(1) ZIF-8の合成: 既報³⁾に基づいて合成を行った。

(2) UiO-66の合成: 既報⁴⁾に基づいて合成を行った。

(3) PFOA濃度の分析 (LC-MS: SHIMADZU 2050): 分析カラム (Kinetex C18, 150×4.6 mm, 粒径 5 μm)、溶離液 (アセトニトリル: 酢酸アンモニウム = 9: 11)、流量: 0.2 mL/min、カラム温度: 40°C

(4) フッ化物イオン濃度 (無機化指標) の分析 (紫外可視分光高度計: SHIMADZU V-730), 試薬: Alfusone® (DOJINDO) を用いた比色により定量、吸収波長: 650 nm

(5) 濃縮方法 (ZIF-8の場合): 100 mg/L PFOA溶液 1 L、ZIF-8を 0.2800 g 用いて吸着実験を行い、その後、ろ過を行った。ろ紙に溜まったPFOAを保持しているZIF-8を 200 mLの超純水に再分散させた (100%吸着すれば 5倍濃縮)。その後、電解実験を行う

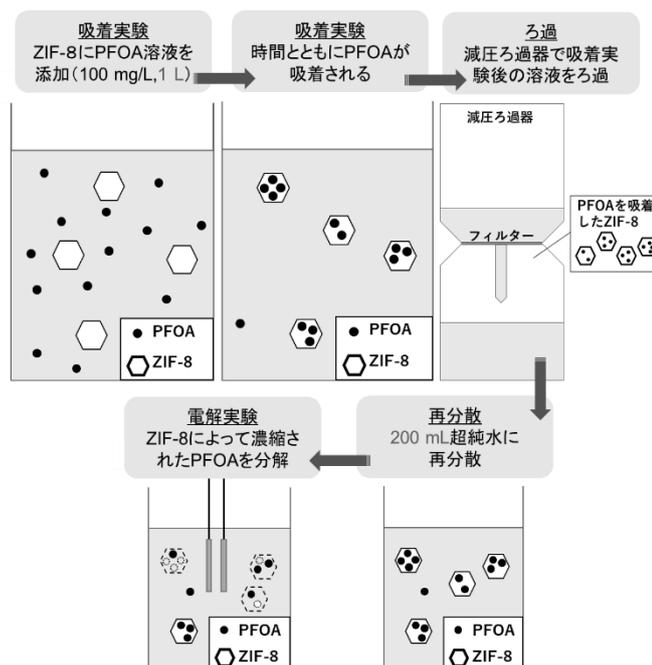


図1 濃縮分解実験の概念図 (ZIF-8の場合)

た。図1に濃縮分解実験の概念図を示す。

(6) 電解実験：試料 (200 mL)：PFOA 溶液+ (ZIF-8：濃縮実験 0.2800 g、濃縮なし 0.0560 g) or (UiO-66：濃縮実験 0.5030 g、濃縮なし 0.1003 g)、電解質：5 mM Na₂SO₄、電極：縦 2 cm×横 2 cm、電極間距離：5 mm、陽極：BDD、陰極：Pt、電流密度：40 mA/cm²

4. 研究成果

(1) ZIF-8 による PFOA の吸着とその後の電解酸化による吸着分解技術

図2に ZIF-8 を用いた PFOA の吸着における PFOA 濃度の経時変化を、図3に各試料の電気分解におけるフッ化物イオン濃度の経時変化をそれぞれ示す。

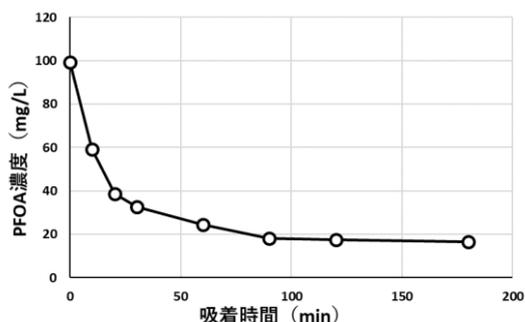


図2 吸着(ZIF-8)における PFOA 濃度の経時変化

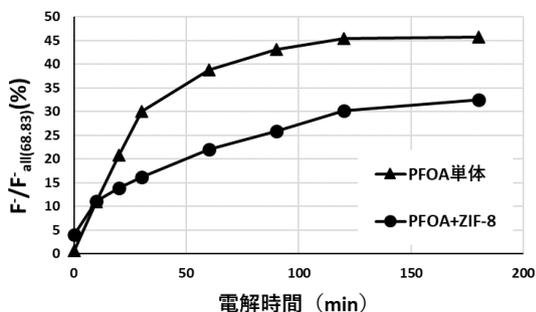


図3 電解におけるフッ化物イオン濃度の経時変化

図2から180分で約90%のPFOAがZIF-8に吸着されたことが分かる。この結果はChenらの結果²⁾に比べ、単位質量当たりのZIF-8の高い吸着量を示した。図3よりPFOAが完全分解したときの理論値(68.83 mgF-/L)からそれぞれ45.7%、32.5%の無機化が確認された。供給したエネルギーがZIF-8の分解に用いられたため、PFOA+ZIF-8ではPFOA単体に比べ無機化率が低下したと考えられる。そこで電気分解でZIF-8を破壊するのではなく、ZIF-8は強酸条件下で構造が壊れるという特性を利用し、酸による前処理を行った後に、電気分解を行った。その結果を図4に示す。

酸処理を行うと溶液のpHは2付近となり、PFOAの酸解離定数(pK_a: 2.5)を下回るため、塩基を加え中和を行った(以下、この処理を酸→塩基処理とする)。また、酸→塩基処理後のpHが6を超えると壊れたZIF-8が再結晶を起こす現象が見られた。

図4の①と②を比較すると、酸→塩基処理でZIF-8を破壊した後に電解を行った方が無機化率が向上しており、前処理の有効性が証明できた。また、①において、酸→塩基処理後のpH>6で起こるZIF-8の再結晶を防ぐため、酸→塩基処理後のpHが4付近になるように調整した後に電気分解を行った。その結果、ZIF-8の再結晶の有無に関わらず、ほぼ同じ無機化率となり、ZIF-8の再結晶防止の有効性は得られなかった。③と④は酸→塩基処理後に、さらに塩基を添加し、pHを10付近にした後に電気分解を行った。①と③、②と④それぞれを比べると、塩基性条件下におけるPFOA+ZIF-8の無機化率は低下している。これは塩基性条件下ではZIF-8の錯体結晶がより安定した状態になり、破壊に多くの電気エネルギーが必要になるためであると考えられる。

以上より、事前の酸→塩基処理を行ったほうがPFOA+ZIF-8の無機化率は大きくなり、電気分解を行う上でのpHは弱酸～中性が好ましいことが確認された。

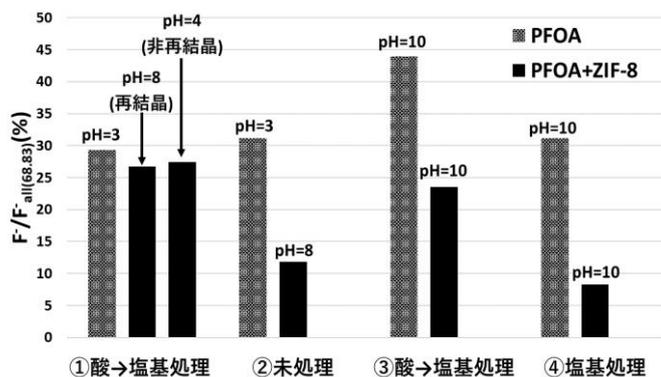


図4 各実験条件における F 生成率

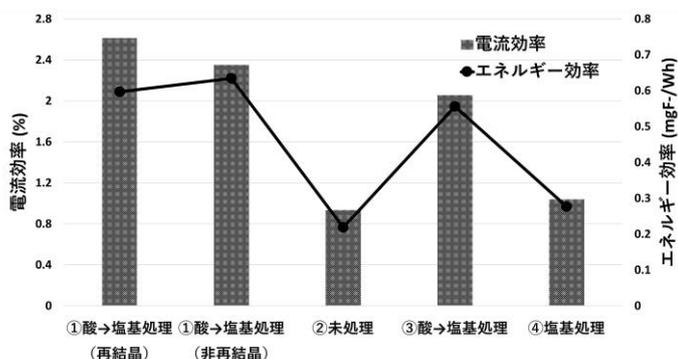


図5 PFOA+ZIF-8 の MCE および MEE

次に図4の結果からPFOA+ZIF-8のMCE(無機化電流効率)およびMEE(無機化エネルギー効率)をそれぞれ算出し、図5に示す。図5から、MCE・MEEは酸処理を行った方が高くなった。これはZIF-8を酸によって壊れやすくすることで、PFOAの分解にエネルギーが使われたためであると考えられる。

以上、ZIF-8と電解酸化を用いた新しい吸着分解技術を確立した。さらに酸を用いてZIF-8を前処理することにより、無機化効率およびMCE・MEEが向上することを確認した。

(2) ZIF-8によるPFOAの吸着&濃縮とその後の電解酸化による濃縮分解技術

次の段階として、まずこのZIF-8を用いてPFOAの濃縮を行い、その後の電気分解によって高効率な濃縮分解を行うという技術の可能性を追求した。濃縮分解実験の概念は研究の方法(5)で説明した通りである。

図6にZIF-8を用いたPFOAの吸着におけるPFOA濃度の経時変化を、図7に各試料の電気分解におけるフッ化物イオン濃度の経時変化をそれぞれ示す。図6から90%以上のPFOAがZIF-8に吸着されたことが分かる。また、酸→塩基処理をすることにより、ZIF-8に吸着されたPFOAが溶液中に出てきたことが分かる。また、濃縮ありの場合には、95%程度吸着できているのにも関わらず、酸塩基処理後では、160 mg/L程度の濃度であり、これはまだZIF-8に保持されたままのPFOAが多く存在するというを示唆している。

図7に各処理後に電解を行って無機化率を算出した結果を示す。図7より⑤5倍濃縮+酸塩基処理することにより、濃縮なしの実験の約2倍の分解量を得ることができた。しかし、PFOA単体(500 mg/L)と比較すると、2分の1程度の分解量となり、これは、分解のエネルギーがZIF-8に使われたためだと考えられる。

図8に、無機化エネルギー効率(15%無機化時)を示す。PFOA単体(500 mg/L)が最も効率が良い結果となった。また、濃縮をすることにより、濃縮を行わないよりも効率が高くなることが分かった(約2倍強)。しかし、5倍濃縮しているにもかかわらず、効率が5倍とならなかった理由としては、ZIF-8の分解に電解のエネルギーが使われているためだと考える。

以上、ZIF-8と電解酸化を用いてPFOAの高効率な分解方法を追求した結果、目標の約50%くらいではあるが、濃縮分解によってエネルギー効率が向上することが明らかとなった。

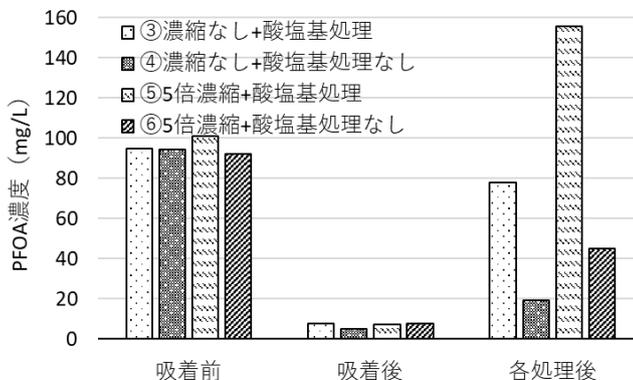


図6 吸着(ZIF-8)におけるPFOA濃度の経時変化

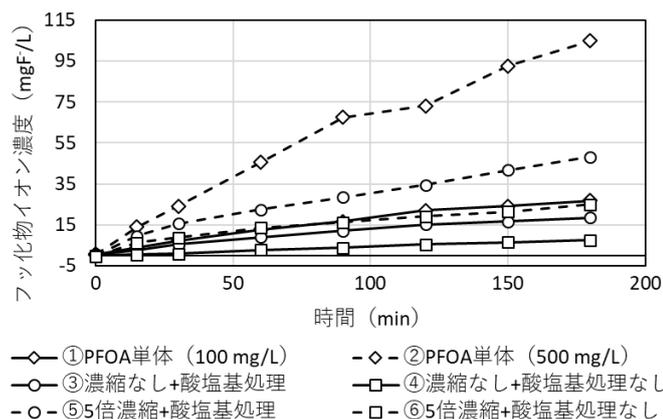


図7 電解における無機化率の経時変化

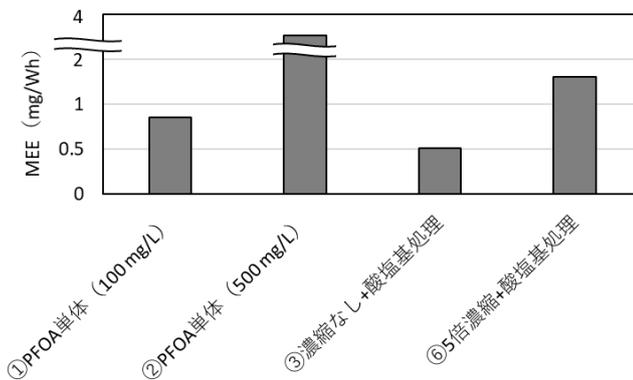


図8 無機化エネルギー効率

(3) UiO-66によるPFOAの吸着&濃縮とその後の電解酸化による濃縮分解技術

ここでは、より強固な多孔性錯体結晶の一種であるUiO-66を使用したPFOAの吸着、濃縮とその後の電解酸化による高効率分解を目指した。

図 9 に UiO-66 を用いた吸着実験における PFOA 濃度の経時変化を、図 10 に電解における無機化率の経時変化を、図 11 に各実験における無機化エネルギー効率を示す。図 9 より、UiO-66 を用いた吸着実験では、減圧ろ過を行うことによって、90%以上の安定的な吸着が可能であることが分かった。特に、5 倍濃縮の場合ろ過によって 95%以上の吸着が可能であることが分かった。再分散後に PFOA 濃度が上昇している理由としては、UiO-66 の表面に付着した PFOA が溶出したと考えられる。

図 10 より、吸着→電解（濃縮なし）は PFOA 単体（100 mg/L）の 6 割程度の分解が可能であることが分かった。吸着→電解（濃縮なし）の無機化率が PFOA 単体（100 mg/L）よりも低いのは、電気分解のエネルギーが UiO-66 によって消費されたためだと考えられる。また、吸着→電解（5 倍濃縮）は PFOA 単体（500 mg/L）の約 8 割程度の分解が可能であることが分かった。

図 11 より、吸着→電解（5 倍濃縮）が PFOA 単体（100 mg/L）よりも約 2.5 倍エネルギー効率が高いことが分かった。エネルギー効率が濃縮倍率と同等の 5 倍にならなかった理由としては、UiO-66 が PFOA の分解を阻害したためだと考えられる。

以上、UiO-66 は PFOA を安定的に吸着可能であり、ろ過処理によって 9 割以上の PFOA を吸着が可能であることが分かった。また、電解において、ZIF-8 のときは予め壊す前処理が必要であったが、UiO-66 は予め壊す前処理なしに濃縮分解が可能であった。5 倍濃縮の場合、UiO-66 吸着後でも約 8 割程度の PFOA の分解が可能であることが分かった。

さらに、同電解実験において、濃縮を行うことで濃縮前に比べ約 2.5 倍無機化エネルギー効率が向上し、濃縮分解の高効率化が実証できた。

<引用文献>

- 1) 尾崎博明, 谷口省吾, 高浪龍平, 第 3 章 PPCPs・有機フッ素化合物, 排水・污水处理技術集成, Vol. 2, 2013, 42-43
- 2) MJ. Chen et al., Microporous and Mesoporous Materials, 236, 2016, 202-210
- 3) H. Konno et al., Catalysis Today, 352, 2020, 220-226
- 4) M. Endoh et al., Chem. Lett., 50, 2021, 1592-1596

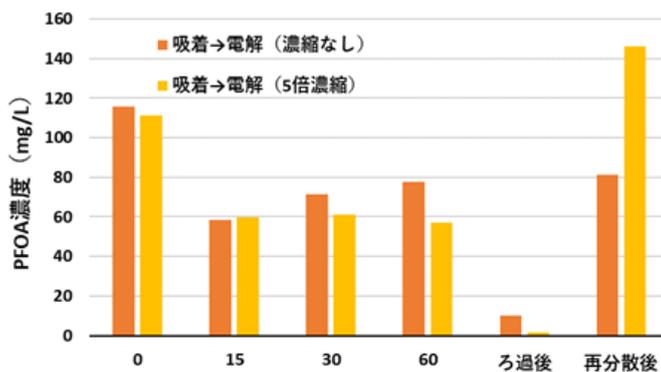


図 9 UiO-66 を用いた吸着実験における PFOA 濃度の経時変化

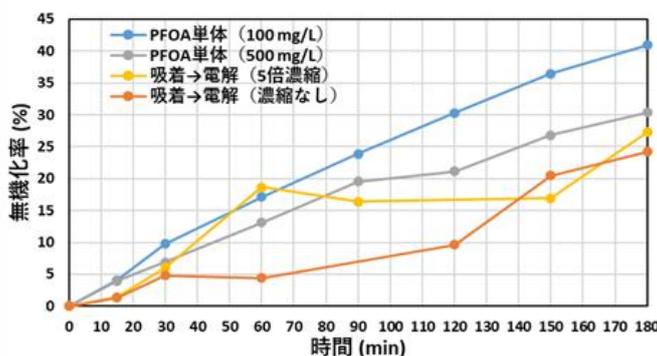


図 10 電解における無機化率の経時変化

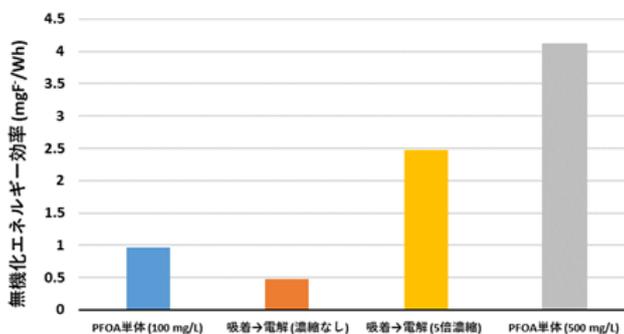


図 11 各実験における無機化エネルギー効率

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 鳥巢亜麻音, 井関正博, 今野大輝
2. 発表標題 多孔性錯体結晶による吸着とその後の電解酸化によるペルフルオロオクタン酸の高効率濃縮分解技術
3. 学会等名 環境化学物質3学会合同大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鳥巢亜麻音, 井関正博, 今野大輝
2. 発表標題 多孔性錯体結晶と電解による有機フッ素化合物の高効率濃縮分解
3. 学会等名 第25回日本水環境学会シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宮澤ひな乃, 井関正博, 今野大輝
2. 発表標題 ペルフルオロオクタン酸の多孔性錯体結晶 (UiO-66) を用いた吸着とその後の電解酸化による濃縮分解
3. 学会等名 第57回日本水環境学会年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 鳥巢亜麻音, 井関正博, 今野大輝
2. 発表標題 ペルフルオロオクタン酸の多孔性錯体結晶と電解を用いた新しい濃縮分解技術
3. 学会等名 第24回日本水環境学会シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 保坂将, 井関正博, 今野大輝
2. 発表標題 ペルフルオロオクタン酸の多孔性錯体結晶による吸着とその後の電解酸化による新しい吸着分解技術
3. 学会等名 第23回日本水環境学会シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宮澤ひな乃, 井関正博, 今野大輝
2. 発表標題 多孔性錯体結晶 (UiO-66) を用いたペルフルオロオクタン酸の吸着・濃縮とその後の電解酸化による高効率分解
3. 学会等名 第2回環境化学物質3学会合同大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 H. Miyazawa, M. Iseki, A. Torisu, A. Tsukada and H. Konno
2. 発表標題 Adsorption and Concentration of Perfluorooctanoic Acid by UiO-66 and Subsequent Electrochemical Mineralization
3. 学会等名 9th IWA-ASPIRE Conference and Exhibition 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 水処理方法および水処理装置	発明者 井関正博、鳥巢亜麻音、今野大輝	権利者 学校法人東邦大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2023-003397	出願年 2023年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 水処理方法および水処理装置	発明者 井関正博、今野大輝、保坂将、安田紘輔	権利者 学校法人東邦大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-035628	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	今野 大輝 (KONNO Hiroki) (40825832)	東邦大学・理学部・准教授 (32661)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------