

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：32661

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K20476

研究課題名(和文) 高効率水質浄化を指向した多孔性錯体結晶の精密形態制御と濃縮型光触媒反応

研究課題名(英文) Morphology control synthesis of porous coordination polymer and its application to adsorption-driven photocatalytic reaction for efficient water treatment

研究代表者

今野 大輝 (KONNO, Hiroki)

東邦大学・理学部・講師

研究者番号：40825832

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)：本研究では、液中エレクトロスプレーによって生じるフェムトリットル液滴を反応場に用いた、新たな多孔性錯体結晶の合成法を提案した。得られる多孔性錯体結晶の粒子サイズが溶液濃度や印可電圧などの合成条件に影響を受けることを明らかにするとともに、これらの条件を任意に選択することで、多孔性錯体結晶の形態制御が可能であることを見出した。さらに多孔性錯体結晶の水質浄化剤としての可能性についても検討を進めてきた。例えばイミダゾレート錯体結晶は過フッ素化合物の吸着剤として、またテレフタレート錯体結晶は有機色素を分解する濃縮型光触媒として、効果的に機能することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は多孔性錯体結晶の新たな形態制御合成法を提案し、水質浄化剤としての応用を目指したものである。液中エレクトロスプレーによって発生する微小液滴を活用した本合成法は、水溶液合成であっても過剰な原料や添加剤を用いることなく、結晶サイズの低減が可能となる。今後環境負荷が小さな新規形態制御合成法を構築する上で、重要な知見を獲得することができた。さらに多孔性錯体結晶の水質浄化剤としての可能性を調査し、水中汚染物質に対する吸着剤や光触媒として機能することを明らかにすることができた。既存技術の延長線上にはない新規水質浄化プロセスの開発に向けて、多孔性錯体結晶の設計諸元を獲得することができた。

研究成果の概要(英文)：Electrospraying is a well-known electrochemical technique, in which fine liquid droplets are generated through electrostatic charging. In this study, this in liquid electro-spraying method was applied to synthesize porous coordination polymer (PCP). The crystal size, morphology, and monodispersity of PCP could be improved by electro-spraying in a liquid phase, which produces fine-liquid droplets that function as a reaction field. Additionally, The possibility of PCP as a water purification agent was investigated. The imidazolate complex crystal was effective as an adsorbent for perfluorinated compounds, and the terephthalate complex crystal was effective as a photocatalyst for decomposing organic dyes.

研究分野：化学工学、環境化学

キーワード：多孔性錯体結晶 エレクトロスプレー フェムトリアクター 環境浄化 水処理

1. 研究開始当初の背景

金属イオンと有機リンカーの配位結合から成る多孔性錯体結晶 (Porous Coordination Polymer, 以下 PCP) は、従来のマイクロ細孔材料に比べて分子オーダーで細孔構造を制御可能で様々な特性をコントロール可能なことから、次世代の分子分離材料として大きな注目を集めている^{1,2)}。この PCP は非常に多くの種類が報告されており、中でも ZIFs (Zeolitic Imidazolate Frameworks) 結晶に代表されるイミダゾレート錯体結晶や UiOs (Universitetet i Oslo) 結晶に代表されるテレフタレート錯体結晶は高い比表面積や熱的・化学的安定性を有することから、学术界だけではなく産業界からも高い期待が寄せられている。これまでに PCP 結晶は高度な分子分離特性を生かした気体分離膜材料として注目されてきたが、近年は水質浄化への適用を目指した液相吸着分離に関する報告例も増加している。一方でこれらの水質浄化性能を顕在化、すなわち細孔内拡散における物質移動抵抗を低減させるためには、結晶形状や粒子径などの結晶形態を制御することが求められるが、従来の合成法ではスケールアップや環境負荷に対する課題も残されており、検討の余地が残されている。さらに PCP を活用した水質浄化プロセスの研究は歴史が浅いだけでなく産業への応用も例が無い場合、設計指針に関しては未知な部分も多い。

2. 研究の目的

本研究では、液中エレクトロスプレーによって生成するフェムトリットルオーダーの超微細液滴 (10^{-15} L) 内で化学反応を制御する手法であるフェムトリアクター法^{3,4)}を用いることで、新たな PCP 結晶の形態制御合成法の開発を目指した。PCP 結晶の水溶液合成において得られる粒子径を小さくするためには、溶液中の配位子濃度を高めることが有効であるが⁵⁾、この手法では廃棄溶液中の未反応原料が多くなるため、環境負荷や製造コストの観点で課題がある。それらに比べて本法は、エレクトロスプレーの印可電圧のみで結晶形態制御を目指す新たな試みとなっている。さらに PCP の水質浄化剤としての適用可能性を明らかにするため、ZIF-67 (コバルトと 2-メチルイミダゾールによる錯体)、UiO-66 (ジルコニウムとテレフタル酸による錯体) の過フッ素化合物 (ペルフルオロオクタンスルホン酸, PFOS) に対する吸着性能や、MIL-100 (鉄とトリメシジン酸による錯体) の有機色素 (メチレンブルー, MB) に対する光触媒性能を検証した。

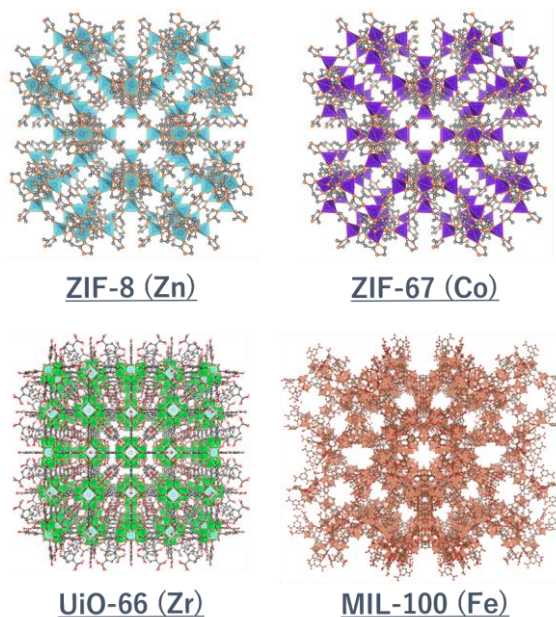


Fig. 1 今回用いた PCP 結晶の一例

3. 研究の方法

(1) フェムトリアクター合成

本研究ではシングルスプレー式の界面反応場型フェムトリアクター (Fig. 2) を新たな合成手法として採用し、PCP 結晶の形態制御を試みた。得られた結晶サンプルはエタノール洗浄後に真空乾燥した後、粉末 X 線回折装置 (PXRD) による結晶構造同定、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR)

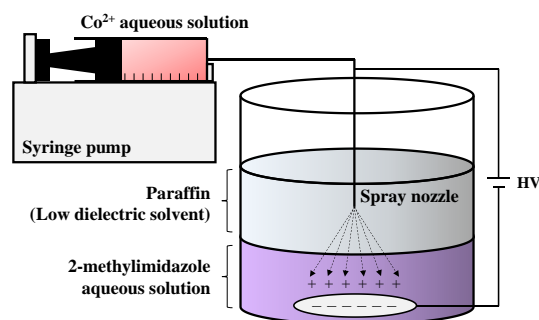


Fig. 2 界面反応場型リアクターの概念図

による分子構造評価、走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) による結晶形態観察、そして窒素ガス吸着測定装置による BET 比表面積及び細孔容積の測定を行った。

(2) 水質浄化性能評価

ZIF-67 と UiO-66 の吸着性能については、所定濃度の PFOS 水溶液に対して吸着試験を行ったあと、試験後溶液の PFOS 濃度を高速液体クロマトグラフ質量分析計 (LC-MS) で分析することによって、吸着容量及び吸着速度を評価した。また MIL-100 の光触媒性能については、所定濃度の MB 水溶液に対して分解試験を行ったあと、試験後溶液の MB 濃度を紫外可視分光光度計 (UV-Vis) で分析することによって評価した。

4. 研究成果

(1) フェムトリアクター合成 (H. Konno *et al. Chem. Lett.* 2020)

本項目では ZIF-67 結晶のフェムトリアクター合成を例に報告することとする。合成条件の一例を Table 1 に示す。従来法とフェムトリアクター法の違いは、供給される Co^{2+} 水溶液の液滴サイズである。従来法では、ピペットを使用して直径数 mm の Co^{2+} 液滴を有機リンカー水溶液に滴下するが、フェムトリアクター法ではエレクトロスプレーにより生じる直径数 μm (=フェムトリットル体積) の Co^{2+} 液滴が有機リンカー水溶液へ噴霧されている。なお全ての合成操作は常温常圧下で実施し、得られたサンプルをエタノール洗浄・真空乾燥した後に物性評価を行った。いずれのサンプルも XRD による回折パターンと FT-IR による吸収スペクトルからは、ZIF-67 に由来する結晶構造と分子構造であることを確認された。また窒素ガス吸着測定による細孔特性評価においても、従来法で合成した結晶と同等の BET 比表面積および細孔容積を有していることが確認された。以上の結果から、フェムトリアクター法は ZIF-67 合成に対して問題なく適用が可能であることが確認できた。

さらに結晶形態に与える影響を明らかにするため、FE-SEM による形態観察を行った。その結果を Fig. 3 に示す。従来法における水溶液中での合成はメタノールを溶媒とする合成に比べ、結晶形態が乱雑であり、結晶形態制御には適していないことが確認された。その一方でフェムトリアクター法を用いた合成の場合は、水溶液中であっても、結晶形態が整っていることが確認された。結晶サイズを標準偏差を平均値で割った値の変動係数 CV は、フェムトリアクター法 (16%) が従来法 (35%) に比べて優位に低く、フェムトリアクター法による ZIF-67 結晶合成は、単分散

Table 1 合成条件の一例

Sample	Synthesis method	Synthesis Solution	$C_{2\text{MI}}$ [mol/L]	$C_{\text{Co}^{2+}}$ [mol/L]	E^+/E^- [kV/kV]
No. 1	Conventional	Methanol	1.10	0.29	-
No. 2	Conventional	Aqueous	1.10	0.29	-
No. 3	Conventional	Aqueous	3.31	0.88	-
No. 4	Femtoreactor	Aqueous	1.10	0.29	+5.0/-1.0
No. 5	Femtoreactor	Aqueous	3.31	0.88	+5.0/-1.0
No. 6	Femtoreactor	Aqueous	1.10	0.29	+10.0/-1.0

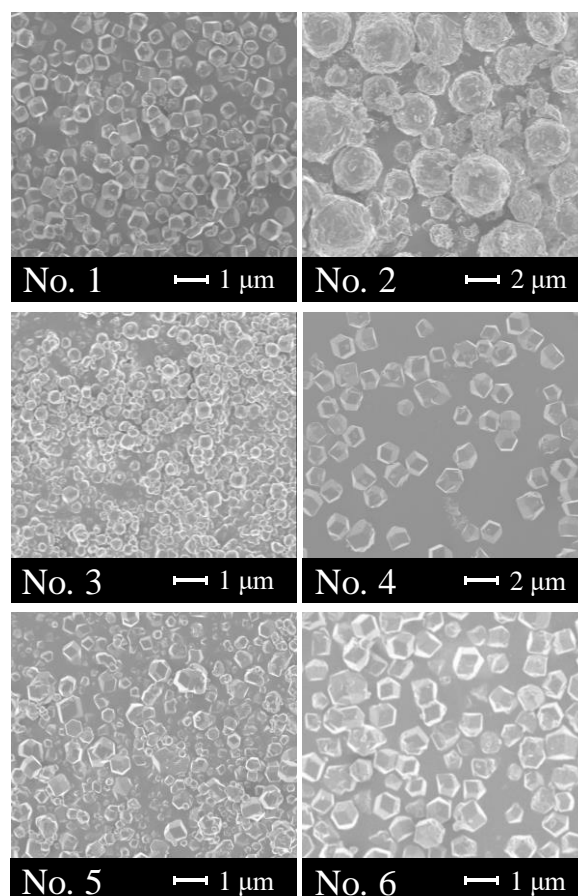


Fig. 3 得られたサンプルの SEM 画像

性の向上および粒子径の低減に高い効果を示すことが明らかとなった。これは印可電圧によって液滴が微小化されたことで高速混合・高速反応を実現したためと考えられる。このように PCP 合成にフェムトリアクター法を適用することで、エレクトロスプレーの印可電圧のみで結晶形態を制御できることを明らかにした。

(2) PFOS 吸着における ZIF-67 の結晶サイズの効果 (H. Konno *et al. Catal. Today* 2020)

結晶サイズの異なる ZIF-67 を合成し、これらの水中 PFOS に対する吸着性能を確認した。その結果を Fig. 4 に示す。結晶サイズの違いによらず、どちらも高い PFOS 吸着容量を示し、その高い吸着性能が確認された。さらに結晶サイズの小さな ZIF-67 は、大きな ZIF-67 に比べて高い吸着速度を示した。これは結晶サイズが微小化されたことで単位重量当たりの外表面積が増大し、見かけの拡散抵抗が低減したためである。これはマイクロ細孔を有する多孔性材料にはよく見られる現象であり^{6,7)}、今回の ZIF-67 においてもその効果を実証することができた。さらに PFOS 吸着量と平衡濃度の関係から吸着等温線を作成し、吸着メカニズムの解明を図った。その結果、今回の吸着実験データは Langmuir モデルに強く相関していることが明らかとなった。このモデルは単分子層吸着を仮定していることから、多分子層吸着が困難なマイクロ細孔空間への吸着現象に対して、高い相関関係が得られることが経験的に知られている。つまり PFOS 分子は ZIF-67 の細孔内に吸着していると判断でき、ZIF-67 結晶の特長である規則的なナノ空間を有効に活用できていることが明らかとなった。

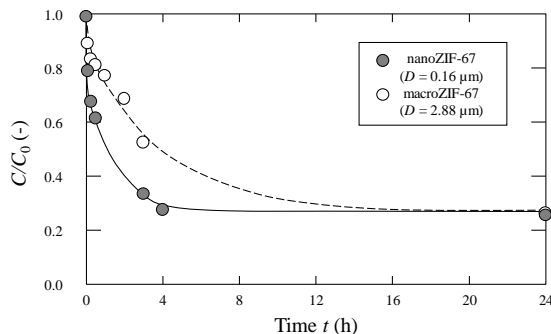


Fig. 4 ZIF-67 の PFOS 吸着挙動

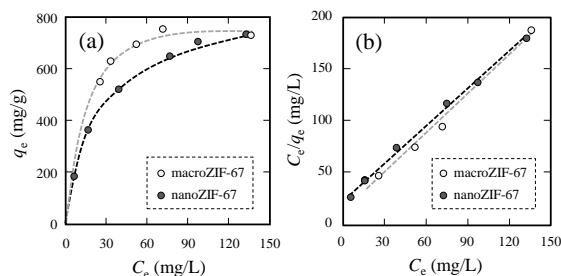


Fig. 5 (a) 吸着等温線と (b) Langmuir プロット

(3) PFOS 吸着における UiO-66 の官能基導入効果 (M. Endoh *et al. Chem. Lett.* accepted)

UiO-66, UiO-66-NH₂ を塩酸添加法によって合成し、これらの水中 PFOS に対する吸着性能を確認した。その結果を Fig. 6 に示す。UiO-66 の PFOS 吸着容量は 346 mg/g となり、類似の骨格構造である MOF-801 (48 mg/g) と比べて、高い吸着容量を示した。これは MOF-801 の比表面積が低いという単純な理由だけではなく、有機配位子のフマル酸に起因して MOF-801 の親水性が高いことから、水溶液中での PFOS の吸着が不利であったといえる。一方で、テレフタル酸を有機配位子とする UiO-66 は疎水性であることから、PFOS 吸着に有利であったと考えられる。さらに UiO-66-NH₂ の PFOS 吸着量は 512 mg/g となり、今回合成した PCP の中で最も高い吸着性能を示した。UiO-66-NH₂ は水中アニオンに対する高い吸着容量が報告されており、アミノ基導入による BET 比表面積の減少よりも、水溶液中に存在する PFOS との親和性向上が、吸着量

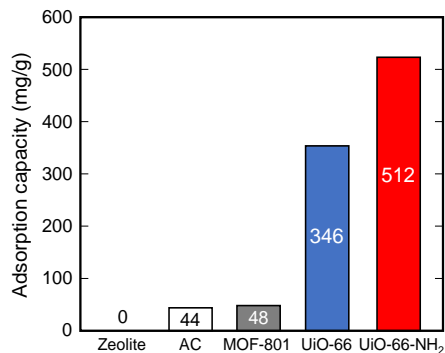


Fig. 6 PFOS 吸着容量

向上に寄与したためと推察される⁸⁾。一方、ニトロ基やヒドロキシ基 (UiO-66-NO₂, UiO-66-OH) を導入した場合、PFOS 吸着量が大きく低下する結果となった。これらはアニオン性の官能基であるため、PFOS 吸着に対して不利に働いたといえる。さらにこの UiO-66-NH₂ の PFOS 吸着速度は極めて高く、わずか開始 5 min. で吸着平衡に達することが明らかとなった (Fig.7)。

このように、本研究では PFOS に対する吸着剤として多孔性錯体結晶の ZIF-67 と UiO-66 を適用し、その可能性を検証した。どちらも高い性能を発揮したことともに、粒子径の微小化や適切な官能基導入が吸着速度や吸着容量の向上に有効であることを明らかにした。また吸着等温線を解析した結果、Langmuir モデルに強い相関関係が見られ、PFOS 分子はこれらの結晶細孔内に吸着されていることが明らかとなった。このような結果は PCP を PFOS 吸着剤として展開する上で重要な知見であり、具体的な水質浄化プロセスへの応用に向けた設計指針が得られたといえる。今後は PFOA, PFBS, PFHxS といった末端官能基や炭素鎖長が異なる PFOS 以外の過フッ素化合物に対して、PCP の吸着除去効果を検証していく必要がある。また実環境中には無機イオンや有機化合物などの様々な共存物質が存在するため、これらの共存物質の影響を明らかにする必要がある。さらに分子シミュレーションを行い、吸着メカニズムの裏付けとなるデータを取得する。そして繰り返し利用に対する吸脱着耐性も検証することで、吸着剤としての寿命把握やコスト試算も行う。

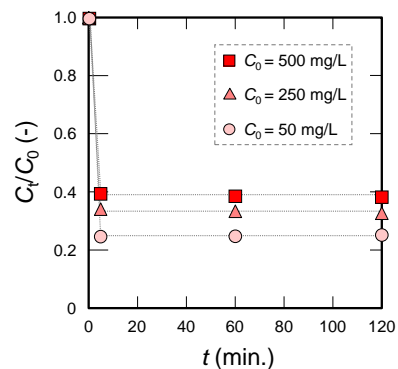


Fig. 7 PFOS 吸着挙動

(4) MIL-100 を用いた水中メチレンブルーの光触媒分解

MIL-100(Fe)を室温水溶液中で合成し、この MIL-100(Fe)と過酸化水素と UV 光を併用した光フェントン反応による水中メチレンブルーに対する分解性能を評価した (実験条件: $t=3$ h, $C_0=100$ mg/L, $V=40$ mL, $w=0.25$ g/L, $H_2O_2=5\mu$ L, $\lambda=254$ nm)。その結果を Fig. 8 に示す。過酸化水素と UV 光を併用した光フェントン反応にすることで、光触媒として有名な二酸化チタン (TiO₂) と比べて高い MB 分解効果を発揮した。これは MIL-100 骨格を構成する Fe イオンが高い光活性を有しており、H₂O₂ の分解、すなわちヒドロキシラジカル (\cdot OH) の生成を促進したためと考えられる。このように PCP は適切な骨格種と分解条件を選定することで、高い光触媒活性を有する TiO₂ よりも高い効果を発揮することが明らかとなった。

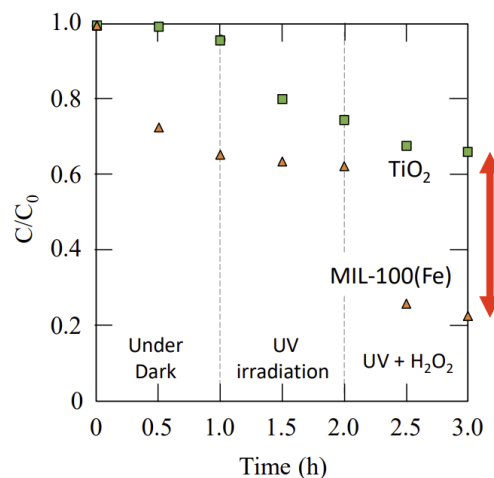


Fig. 8 PFOS 吸着挙動

<参考文献>

- 1) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chemie Int. Ed.* 2004, 43, 2334.
- 2) O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* 2003, 423, 705
- 3) Y. Ido, H. Kobara, K. Tominaga, A. Wakisaka, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017, 56, 4878
- 4) H. Kobara, K. Nakatsuka, A. Wakisaka, *Colloids Surf. A* 2019, 581, 123836
- 5) S. Tanaka, K. Kida, M. Okita, Y. Ito, Y. Miyake, *Chem. Lett.* 2012, 41, 1337
- 6) H. Konno, R. Ohnaka, J. Nishimura, T. Tago, Y. Nakasaka, T. Masuda, *Catal. Sci. Technol.* 2014, 4, 4265
- 7) H. Konno, T. Okamura, T. Kawahara, Y. Nakasaka, T. Tago, T. Masuda, *Chem Eng. J.* 2012, 207-208, 490
- 8) K.A. Lin, Y.T. Liu, S.Y. Chen, *J. Colloid Interface Sci.*, 2016, 461, 79

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Konno Hiroki, Nakasaka Yuta, Yasuda Kousuke, Omata Miho, Masuda Takao	4. 巻 352
2. 論文標題 Surfactant-assisted synthesis of nanocrystalline zeolitic imidazolate framework 8 and 67 for adsorptive removal of perfluorooctane sulfonate from aqueous solution	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Catalysis Today	6. 最初と最後の頁 220 - 226
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cattod.2019.12.036	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Konno Hiroki, Omata Miho, Kikuchi Kouhei, Gotou Mana, Yasuda Kousuke, Wakisaka Akihiro	4. 巻 49
2. 論文標題 Size-controlled Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-67 (ZIF-67) using Electrospray in Liquid Phase	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 875 - 878
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200181	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 和田 みさと, 井口 智裕, 今野 大輝
2. 発表標題 MIL-100(Fe)合成法の簡略化検討とその水質浄化性能
3. 学会等名 化学工学会第86年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 谷原 彩音, 菊地 紘平, 今野 大輝
2. 発表標題 ZIF-8ナノ結晶を用いた重金属汚染水処理と浄化メカニズム
3. 学会等名 化学工学会第86年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 花香 有祐, 安田 紘輔, 今野 大輝
2. 発表標題 PFOS吸着剤としてのZIF-8ナノ結晶の性能評価と再生処理
3. 学会等名 化学工学会第86年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小泉 大生, 大橋 良央, 今野 大輝
2. 発表標題 炭化水素をプローブとするMOFs結晶の簡易的な特性評価
3. 学会等名 化学工学会第86年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 後藤麻耶, 小俣実穂, 脇坂昭弘, 今野大輝
2. 発表標題 MOFs結晶合成へのフェムトリアクター法の適用検討
3. 学会等名 第22回化学工学会学生発表会 東京大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 和田みさと, 川俣亮太, 前田誠, 今野大輝
2. 発表標題 酸化チタンとZIF-8の複合化による濃縮型光触媒反応への試み
3. 学会等名 第22回化学工学会学生発表会 東京大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------