

令和 6 年 6 月 12 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04746

研究課題名(和文) 温度によって目開きを変えられる分子篩吸着剤の合成とそれを用いた分離法の開発

研究課題名(英文) Synthesis of temperature-responsive molecular sieve adsorbents and development of novel separation methods

研究代表者

村上 賢治 (Murakami, Kenji)

秋田大学・理工学研究科・教授

研究者番号：10272030

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、温度応答性高分子と架橋剤からなるヒドロゲルをメソポーラスシリカに被覆することによって、温度に応答して吸着可能な分子のサイズを変えることができる吸着剤の開発を目的とした。吸着剤の表面には、メタクリロイル基を付加することで、そこを足場として温度応答性高分子ヒドロゲルを固定化した。モノマー量や架橋剤を増やすと、ヒドロゲル固定化量は34から67 wt%まで増加した。副次的な効果として、この吸着剤は水温を上げると凝集するため、沈殿回収が容易となった。メチルオレンジ吸着量は温度上昇に伴い単調に減少したことから温度によって吸着可能な分子サイズを制御できる可能性が示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

種々の物質が混合した系から目的とする物質を取り出したり、環境汚染物質を除去したりするために、吸着剤が良く使用されている。吸着剤には、高吸着容量、高選択性、高速吸着などの性能が求められる。このような要請に応える方法は幾つか提案されてきたが、いずれの方法も吸着対象となる物質が変われば、吸着剤の構造や性質を変えざるを得ないのが現状であった。一方、本研究では、その構造や性質を変えることなく、単に操作条件である水温を変えるだけで、選択性を変えることができるという吸着剤開発の手がかりを得ることができたという点で非常に意義深い。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to develop an adsorbent that can change the size of adsorbable molecules in response to temperature by coating mesoporous silica with a hydrogel consisting of a temperature-responsive polymer and a crosslinker. Methacryloyl groups were added to the surface of the adsorbent, and then the temperature-responsive polymer hydrogel was immobilized to these groups. By increasing the amount of monomer and crosslinker, the amount of immobilized hydrogel increased from 34 to 67 wt%. As a secondary effect, this adsorbent flocculated when the water temperature was increased, making it easier to recover by precipitation. The adsorbed amount of methyl orange decreased monotonically with increasing temperature, indicating the possibility of controlling the size of molecules that can be adsorbed by temperature.

研究分野：界面化学

キーワード：温度応答性高分子 吸着剤 ヒドロゲル 分子篩 有機無機複合体

様式 C - 19 , F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

種々の物質が混合した系から目的とする物質を取り出したり、環境汚染物質を除去したりするために、吸着剤がよく使用されている。吸着剤に求められる性能としては、(i)吸着容量が大きいこと、(ii)吸着対象となる物質(吸着質)に対する選択性が高いこと、(iii)吸脱着速度が速いこと、などが挙げられ、古くから研究されてきた。現在でも吸着剤の合成に関する研究は多く行われており、その殆どが『吸着質を如何にして迅速にかつ選択的に吸着するか』という課題に取り組んでいる。

その解決策として、2種類のアプローチが提案されている。その一つが、分子篩作用を有する吸着剤を合成することである。分子篩吸着剤としてはゼオライトが有名である。その細孔径は数~10Åの範囲にあり、比較的細かい刻み幅で制御することができるので、分子をそのサイズによって精密に篩い分けることができる。一方、大きな分子の分子篩としては、メソポーラスシリカ(MS)が知られている(図1)。界面活性剤で構成されるミセルロッドを鋳型としてその周りにシリカ(SiO₂)骨格を形成させ、最後に焼成して界面活性剤を除去することで合成される。このとき、炭素鎖長の異なる界面活性剤を使用することによって細孔径を2~10nmの範囲で変化させることができる¹⁻³⁾。しかしながら、この手法では、吸着対象となる分子サイズに応じて吸着剤の細孔サイズを変えなければならず、手間がかかる。

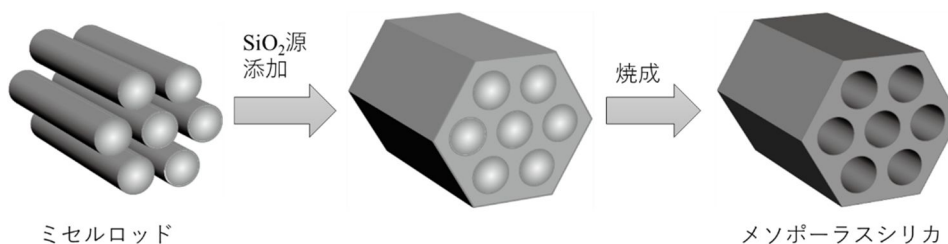


図1 メソポーラスシリカ(MS)の一般的な合成法

二つ目の方法が、目的物質と親和性の高い官能基を吸着剤に付加する、分子インプリント法である(図2)。この方法を用いると、目的分子に対して選択性の高い吸着サイトを持つポリマーが合成できる。しかしながら、このポリマーに吸着した分子は吸着サイトに強い相互作用で取り込まれているため、吸着剤の再生や吸着質の脱着には、更に試薬を必要とするという欠点がある。

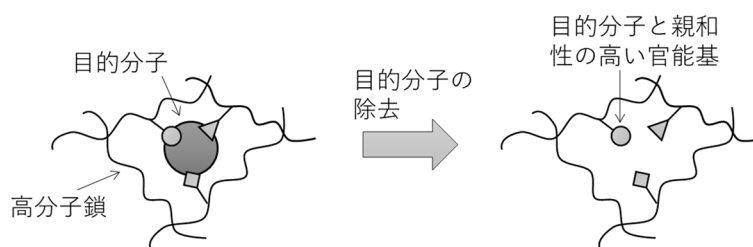


図2 分子インプリントポリマーの一般的な合成法

このように、特定物質を選択的に吸着する材料の合成については、様々な試みがなされているが、どの手法にも一長一短があり、万能な吸着剤はまだ開発されていないのが現状である。

2. 研究の目的

前述の課題に対する解決策として、本研究では、温度応答性高分子に着目した。その一種であるポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)(PNIPAM)は約32°Cに下限臨界溶解温度(LCST)を持ち、LCST以下の温度ではPNIPAMは水和して体積膨張する一方、LCST以上の温度ではPNIPAMは脱水和して体積収縮するという特徴をもつ。本研究では、PNIPAM重合時に架橋剤を添加することで、温度によって3次元網目の空隙サイズを変えられるヒドロゲルを合成することを目指す(図3)。ただし、ヒドロゲル単体では吸着能はなく、機械的強度も低いため、アミノ基含有メソポーラスシリカと複合させる。本研究の目的は、温度によって目開きを自由に変えられるPNIPAMヒドロゲルとMSを複合した分子篩吸着剤を合成することである。

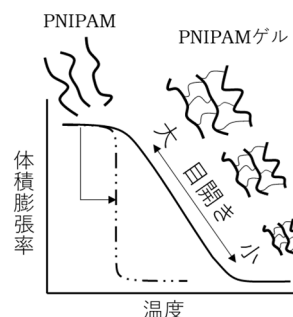


図3 本研究で目指すPNIPAMヒドロゲルの目開きの温度による制御

3. 研究の方法

(1) PNIPAMヒドロゲル/MS(PNHG-MS)複合体の合成

図4にPNHG-MS複合吸着剤の合成手順を示す。

① アミノ基修飾メソポーラスシリカ前駆体(Amino-MP)の合成

鑄型となる界面活性剤として臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム (CTAB) を用いた。CTAB を蒸留水に加え、80 °C に加熱し、攪拌しながら完全に溶解させた。その後、温度を 25 °C まで下げ、アンモニア水を添加した。イオン交換サイトとなる 3-アミノプロピルトリエトキシシラン (APTES) を滴下した後、シリカ源となるオルトケイ酸テトラエチル (TEOS) を滴下し、25 °C で 1 h 攪拌した。攪拌終了後、懸濁液を吸引ろ過、水洗浄し、60 °C で 12 h 以上乾燥して Amino-MP を得た。

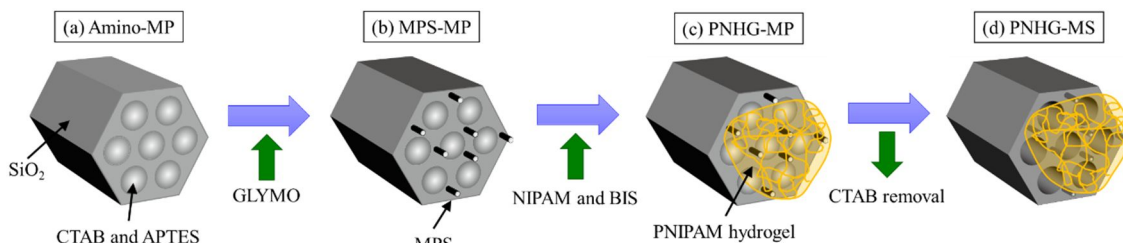


図4 PNHG-MS複合吸着剤の合成手順

② シランカップリング剤修飾 MP (MPS-MP) の合成

Amino-MP の外表面上にメタクリロイル基を付加するために、メタクリル酸 3-トリメトキシシリルプロピル (MPS) を用いた (図 4(b))。Amino-MP と MPS をエタノールと蒸留水の混合溶液に加え、120 °C で 4 h 還流を行いながら攪拌した。その後、試料を溶液と共にテフロン製バットに移し、95 °C までゆっくり温度を上げ蒸発乾固を行い、MPS 修飾 MP (MPS-MP) を得た。

③ PNIPAM ヒドロゲル修飾 MP (PNHG-MP) の合成

MPS-MP 共存下で PNHG を合成した (図 4(c))。0.4 ~ 1.6 g の NIPAM と BIS (NIPAM の重量に対して 0 ~ 5 wt%)、蒸留水を入れて攪拌して溶解させた後、0.40 g の MPS-MP を懸濁させた。その後、水溶液中の溶存酸素を除去するために窒素を 10 min 懸濁液に吹き込み、重合開始剤を添加し、70 °C で 0.5 h、窒素雰囲気下で攪拌して重合反応を行った。反応終了後、1 h 攪拌しながら懸濁液を室温まで冷却し、吸引ろ過、水洗浄し、60 °C で 12 h 以上乾燥して PNHG 修飾 MP (PNHG-MP) を得た。

④ PNIPAM ヒドロゲル修飾メソポーラスシリカ吸着剤 (PNHG-MS) の合成

最後に、酸性溶媒抽出により、シリカ細孔内に存在する界面活性剤の除去を行った。PNHG-MP をエタノールと塩酸の混合溶液に加え、200 °C で 2 h 還流しながら攪拌した。攪拌終了後、吸引ろ過、エタノール洗浄した。60 °C で 12 h 以上乾燥させ、PNHG 修飾 MS 吸着剤 (PNHG-MS) を得た (図 4(d))。以下、例えば、BIS の添加量を 1 wt%、NIPAM 添加量を 0.40 g で合成した吸着剤を PNHG-MS(B1-N0.4) と表記する。また、Amino-MP から界面活性剤を除去した Amino-MS も参照試料として調製した。

(2) PNHG-MS の構造評価

各試料の結晶構造は、X 線回折 (XRD, Rigaku, Ultima IV) を用いて測定された。また、熱重量分析装置 (TG, Shimadzu, TGA-50) を用いて、35 mL/min の空気雰囲気下、10 °C/min で室温から 900 °C まで昇温し、試料の重量減少率からアミノ基や MPS、PNHG の固定化量を算出した。各試料の化学構造は、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR, Shimadzu, IRAffinity-1) を用いて透過法により測定された。

(3) PNHG-MS の吸着試験

合成した吸着剤の吸着性能を調査するため、メチルオレンジ (MO) を吸着質として吸着実験を行った。100 μM の MO 水溶液 50 mL を 400 rpm で攪拌し、恒温槽中で 30 ~ 60 °C に保温した。この MO 水溶液に PNHG-MS (0.050 g) を懸濁させ、28 wt% アンモニア水を添加して pH を約 8 に調整し、30 min 攪拌を行うことで吸着剤を MO 水溶液になじませた。30 min 後、懸濁液を 2 mL 採取し、1 min 静置して自然沈降させ、吸着剤と MO 水溶液を分離した。そこから上澄み液を 0.25 mL 採取し、4.75 mL の 0.50 M 塩酸を加えて 20 倍に希釈し、紫外可視分光光度計 (UV-vis, 日本分光, V-630) で 508 nm の波長の吸光度を測定することにより初濃度 C_0 [μM] を算出した。次に、MO 水溶液の pH が約 3 になるように 0.50 M 塩酸を加えた。この時点を経験時間 $t = 0$ min とした。その後、所定時間 (5, 10, 20, 30 min) に 2 mL ずつ採取し、上記と同様の方法で分離し、上澄み液を 0.50 M 塩酸 4.75 mL で希釈後、UV-vis 測定により MO 吸着量を算出した。時間 t [min] における MO 吸着量 q [μmol/g-Amino-MS] は以下の式(1)を用いて算出した。

$$q = \frac{C_0 V_0 - C_t V_t}{m} \quad (1)$$

ここで、 C_t は時間 t [min] における MO 水溶液濃度 [μM]、 V_0 は MO 水溶液の初期体積 [L]、 V_t は時間 t [min] における MO 水溶液の体積 [L]、 m は吸着剤中に含まれる Amino-MS の質量 [g] である。

4. 研究成果

(1) PNHG-MS の構造評価

① 結晶構造

全ての試料において六方晶構造に特有の XRD パターンが現れたことから、MS を合成できたことが分かった。回折線は低角側からそれぞれ(100), (110), (200)面に帰属された。これらの回折線の強度は、アミノ基や MPS, PNIPAM ヒドロゲル (PNHG) を修飾することで低下したが、回折パターンに大きな変化は見られなかったことから、アミノ基や MPS, PNHG を MS に修飾したとしても、メソポーラスシリカの構造は破壊されずに維持できていることが分かった。また、(100)面の面間隔には系統的な変化は見られず、4.06 ~ 4.31 nm であった。

② アミノ基, MPS, PNHG の修飾量

MS, Amino-MS および MPS-MS の重量減少率より、BIS 添加量 1 wt% の PNHG-MS には、アミノ基が 3.61 wt% (0.62 mmol/g), MPS が 12.4 wt% (0.98 mmol/g) 含まれていることが分かった。BIS 添加量 5 wt% の PNHG-MS には BIS 添加量 1 wt% の PNHG-MS とほぼ同じ質量%のアミノ基と MPS が存在しており、それぞれ 3.47 wt% (0.60 mmol/g), 11.6 wt% (0.91 mmol/g) であった。MS 上の PNHG 修飾量は NIPAM 及び BIS 添加量の増加に伴い、33.6 wt% から 66.6 wt% まで増加することが分かった。これは、BIS 添加量が増加するにつれて PNHG が形成されやすくなった事に加えて、NIPAM 添加量の増加に伴い PNHG の高分子鎖が長くなったためと考えられる。

③ FT-IR スペクトル

いずれの試料においても、シリカ由来の Si-O 伸縮振動に帰属される吸収が 1060 ~ 1080 cm^{-1} に見られた。また、PNIPAM ヒドロゲルを修飾した試料では 2800 ~ 3000 cm^{-1} , 1640 ~ 1660 cm^{-1} , 1530 ~ 1550 cm^{-1} にそれぞれ脂肪族由来の C-H 伸縮振動, アミド基由来の C=O 伸縮振動, アミド基由来の N-H 変角振動に帰属される吸収が見られた。ここで、NIPAM の添加量が増加するにつれて Amino-MS 及び MPS-MS に見られた MS 由来の Si-O 伸縮振動は、減少する傾向が見られた。これは、PNHG-MS では多量の PNHG がメソポーラスシリカ上に修飾されていることが原因と考えられる。

(2) PNHG-MS の凝集性能

本研究の目的とは異なるが、MS と PNHG を複合することで興味深い現象が見られた。PNHG-MS では、MS の外表面に PNHG が存在するため、温度を LCST 以上に上げると、PNHG-MS は疎水性となり、疎水性相互作用の結果、凝集すると考えられる。凝集して粗大な粒子に成長すれば、沈殿回収が容易になると予想される。そこで、50 °C での上澄み液の濁度を測定することとした。スクリーン管瓶に 10 mg の Amino-MS または PNHG-MS と蒸留水 10 mL を入れ、50 °C の水槽に入れた。その後、懸濁液を手で振盪して再度水槽に静置し、所定時間毎の濁度を濁度計 (Thermo Scientific, TN-100) で 3 回測定した。この濁度計は散乱光測定方式を用いているため、測定結果は散乱比濁度法濁度単位 (NTU, Nephelometric Turbidity Unit) で与えられた。

図 5 に 50 °C での各吸着剤懸濁液の濁度の経時変化を示す。静置直後 ($t=0$ min) の濁度は吸着剤の種類によって異なり、Amino-MS の濁度が約 60 NTU と最も低かった。一方、PNHG を被覆した吸着剤の場合、濁度は Amino-MS より高く、130 ~ 400 NTU の広範囲にわたっていた。そして、架橋剤添加量が多いほど、言い換えれば、PNHG 被覆量が多いほど、濁度が高いという傾向も見られた。これは、PNHG-MS の表面は 50 °C では疎水性であるためと考えられる。すなわち、PNHG-MS を含む懸濁液を 50 °C で十分に振盪すると、PNHG-MS は水中で微分散してしまう。その結果、濁度は PNHG 被覆量が多いほど高くなったと考えられる。時間が経過すると、いずれの吸着剤でも、濁度は減少した。Amino-MS は 10 min 後に 25 NTU, 30 min 後に 11 NTU とゆっくりと単調に減少した。それに対して、PNHG-MS の濁度は時間経過とともに急激に減少した。これは、水中に分散していた微粒子が疎水性相互作用により凝集して粗大な粒子を形成し、急激に沈降したためと考えられる。特に、温度応答性高分子被覆量の多かった PNHG-MS(B2-N0.8)や PNHG-MS(B4-N0.8)では、その傾向は顕著に現れ、10 min 後には約 3 NTU, 30 min 後には約 1 NTU まで減少した。このように、MS を PNHG で被覆すると、沈殿回収が容易になるという副次的な効果があることも明らかとなった。

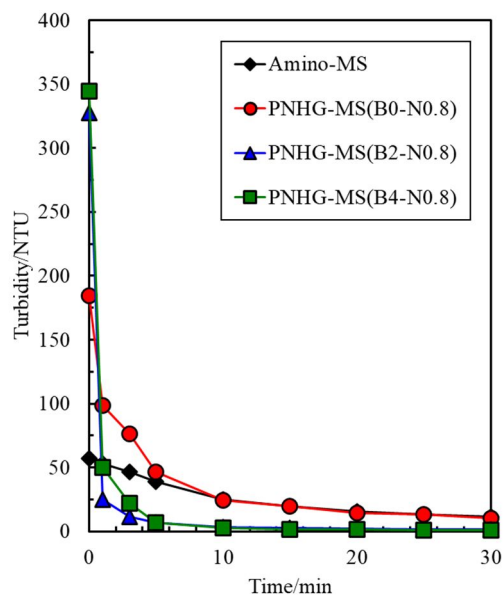


図5 PNHG-MS吸着剤の濁度の経時変化 (50°C)

(3) PNHG-MS の吸着性能評価

① MO 吸着量の経時変化

図 6 に 30 ~ 60 °C における PNHG-MS(B1-N1.2)吸着剤の MO 吸着量の経時変化を示す。全ての

温度で $t=5$ min で MO 吸着量はほぼ飽和していることが分かる。温度を上昇させると、MO 吸着量は減少する傾向を示した。これは、MS 上の PNHG が温度上昇により体積収縮し、細孔入口を塞ぎ、細孔内のイオン交換サイトであるアミノ基に MO が接近しにくくなったためと考えられた。

② MO 吸着速度解析

本研究では、擬一次吸着速度式および擬二次吸着速度式を用いて MO 吸着速度解析を行った。両速度式による解析の結果得られた決定係数 R^2 を比較すると、全ての PNHG-MS で、MO 吸着は擬二次吸着速度式に適合することが分かった。擬二次吸着速度式に適合するということは、1 個の MO 分子当たり 2 個の吸着サイトと相互作用していることを示唆しており、吸着剤中のアミノ基との静電相互作用のみならず、MS 表面上のヒドロキシ基等への水素結合が起きていると考えられる。速度解析で算出された MO 飽和吸着量と温度の関係を図 7 に示す。BIS 添加量 1 wt% の試料では、いずれの場合も温度上昇に伴い、単調に MO 飽和吸着量が減少することが分かった。また、NIPAM 添加量が多いサンプル程、MO 飽和吸着量が少なくなる傾向が見られた。一方、BIS 添加量 5 wt% の試料では 1 wt% の試料と同様に温度上昇に伴い MO 飽和吸着量は単調に減少したが、NIPAM 添加量を変えても MO 飽和吸着量にはほとんど違いはなかった。BIS 添加量 1 wt% の場合は、PNHG 内の架橋密度は低いので、PNHG は比較的自由に伸縮できると考えられる。その結果、NIPAM 量が多いほど細孔入口が塞がりやすくなって細孔内へのイオン交換サイトに接近しにくくなり、MO 飽和吸着量が減少したと考えられる。

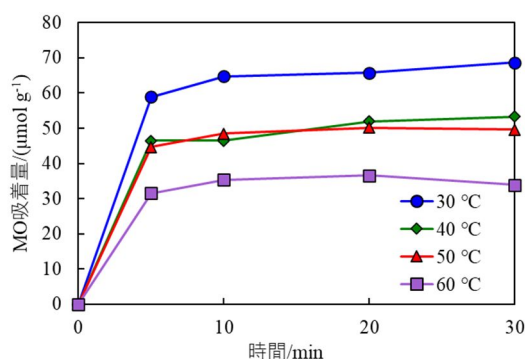


図6 PNHG-MS(B1-N1.2)のMO吸着量の経時変化

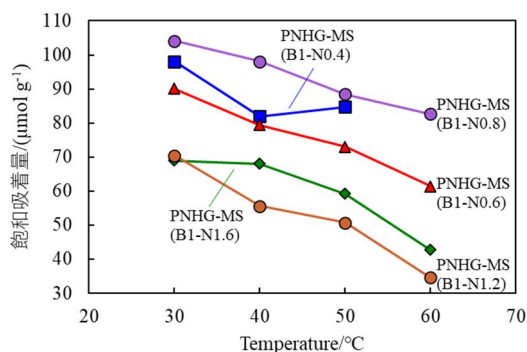


図7 PNHG-MSの飽和吸着量の温度依存性

今後の展望

図 7 を見ると、PNHG-MS(B1-N1.2)が最も MO 飽和吸着量が少ないことが分かる。この吸着剤は他の吸着剤と同様に温度上昇に伴い MO 飽和吸着量が単調に減少していることに加えて、60 °C においては MO 吸着量が 35 $\mu\text{mol/g}$ とかなり少ないことが分かった。ここで、MO と MO よりサイズの小さいイオンからなる 2 成分混合系の分離について考える。PNHG-MS(B1-N1.2)を用いると、30 °C では両イオン共に MS 細孔内のイオン交換サイトへ接近できるため、両イオン共に吸着可能である。一方、60 °C では、MO は MS 細孔内のイオン交換サイトへ接近しにくい、MO よりサイズの小さいイオンはイオン交換サイトへ接近でき、吸着できるかもしれない。すなわち、温度によって、吸着可能なイオンのサイズを制御可能であることを示唆している。しかしながら、実際に温度変化に応答して細孔入口を塞いでいる PNHG の空隙サイズを緻密に制御するためには更なる検討が必要である。

(4) 結言

本研究では、NIPAM や BIS 添加量を変えて PNHG を合成しながら MS に固定化することで、PNHG-MS 有機無機複合吸着剤を調製した。PNHG-MS の構造は六方晶系に帰属され、PNHG を固定化しても MS の構造は破壊されず保持された。吸着剤中にはアミノ基が約 3.5 wt%、MPS が約 12 wt% 含まれることが分かった。また、BIS や NIPAM 添加量が増加すると、PNHG 固定化量は 34 から 67 wt% まで増加した。

副次的な効果として、MS に PNHG を被覆することによって、温度を LCST より高温にすることで、吸着剤の沈降速度は非常に速くなり、沈殿回収が容易となることが明らかとなった。この吸着剤の沈降速度は架橋剤添加量の増加、すなわち、PNHG 被覆量の増加に伴い速くなることも明らかとなった。

MO 吸着実験の結果は、MO の吸着が擬二次速度式に従うことを示しており、この解析によって算出された飽和吸着量を見てみると、BIS 添加量 1 wt% の条件下で合成した吸着剤の方が興味深い性質を持っていることが明らかとなった。具体的には、PNHG-MS(B1-N1.2)を 60 °C の高温で用いると、MO より小さいサイズのイオンのみが吸着できる可能性が示された。

< 引用文献 >

1. Kresge, et al., *Nature*, 359, 710 (1992).
2. Beck, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 10834 (1992).
3. Zhao, et al., *Science*, 279, 548 (1998).

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 Murakami Kenji, Imai Ayumi, Nakamura Ayano	4. 巻 674
2. 論文標題 Temperature dependence of aggregation behavior and dye adsorption of poly(N-isopropylacrylamide) hydrogel/mesoporous silica composites	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects	6. 最初と最後の頁 131944 ~ 131944
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.colsurfa.2023.131944	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 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 ○今井 あゆみ, 菅原 諒祐, 中村 彩乃, 村上 賢治
2. 発表標題 PNIPAM/Fe3O4/ マルチアミン修飾メソポーラスシリカ複合吸着剤の合成と吸着及び凝集性能の評価
3. 学会等名 化学工学会第52回秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 ○村上賢治, 中村彩乃
2. 発表標題 温度応答性高分子被覆磁性吸着剤の色素吸着特性および凝集特性
3. 学会等名 化学工学会第53回秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kenji Murakami, Ayumi Imai, Ayano Nakamura
2. 発表標題 Evaluation of structure and aggregation ability for mesoporous silica coated with PNIPAM hydrogel
3. 学会等名 20th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering, APCChE 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 ○池田沙優, 中村彩乃, 村上賢治
2. 発表標題 Adsorption rate of methyl orange for PNIPAM/mesoporous silica adsorbent
3. 学会等名 令和5年度化学系学協会東北大会及び日本化学会東北支部80周年記念国際会議(国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

秋田大学大学院理工学研究科 物質科学専攻 応用物理化学研究室ホームページ
<https://www.gipc.akita-u.ac.jp/~physchem/index.html>

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