

多孔性錯体ナノ結晶の新規合成法開発と水環境中過フッ素化合物の高速吸着分離

Development of novel synthesis method of porous coordination polymer and its application to adsorptive removal of perfluorinated chemicals from aqueous solutions

東邦大学理学部 生命圏環境科学科 今野 大輝

1. 研究の背景と目的

ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) は、過去に撥水剤や泡消火剤の原料・成分などの幅広い用途で使用してきた過フッ素有機化合物のひとつである。この PFOS は非常に安定な構造を持つ難分解性の化合物であり人体への発がん性を示すため、世界的に製造・使用・輸出入が制限されているものの、河川や生活排水などの環境水中に広く残存していることが明らかとなっている。現在は PFOS の代替品としてアルキル鎖長の短いペルフルオロブタジスルホン酸 (PFBS) やペルフルオロヘキサンスルホン酸 (PFHxS) などが用いられ始めたが、前述の通り環境中に広く残存している PFOS に対する効率的な浄化技術の開発は、世界的な課題となっている。水中に希薄濃度で存在する PFOS を分解・無害化することは容易ではなく、現行の除去技術には活性炭による吸着法が採用されている。しかしながらその除去効果は十分とは言えず、既存の概念を覆すような新規吸着剤の登場が期待されている。

一方近年、多孔性錯体結晶である金属有機構造体 (Metal-Organic Frameworks, MOFs) が高度な分子分離材料として、大きな関心が寄せられている。MOFs は金属イオンと有機配位子の配位結合によって構

成される配位高分子であり、金属イオンと有機配位子の組み合わせで細孔径や吸着質への選択性などを設計できるうえ、非常に大きな比表面積を持つ。その中でも、イミダゾレート骨格を有する ZIFs やテレフタレート骨格を有する UiOs といったシリーズは、熱・化学的安定性が高く、また加水分解性が極めて低いという特長から、水質浄化剤としても大きな可能性を有している。

そこで本研究では ZIF-67 と UiO-66 に焦点を当て、ZIF-67 については液中エレクトロスプレーを利用したフェムトリアクター法による結晶形態制御合成を、UiO-66 については様々な官能基を導入したテレフタル酸を有機配位子とする合成を試み、得られた ZIF-67 と UiO-66 の水溶液中の PFOS に対する吸着除去性能を明らかにすることで、PFOS 吸着剤としての設計指針を得ることを目指した。

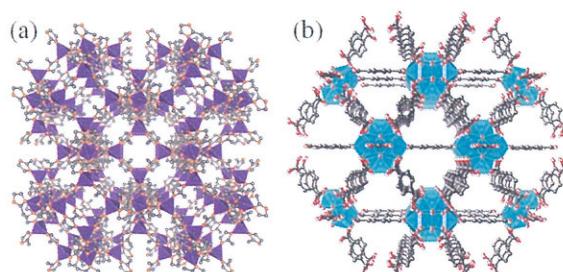


Fig. 1 (a) ZIF-67 及び (b) UiO-66 の構造

2. 得られた成果

2-1. ZIF-67 の合成

本実験では界面反応場型フェムトリアクターを採用し (Fig. 2)、ZIF-67 の結晶形態制御合成を試みた。フェムトリアクター法は液中エレクトロスプレーによって生じる微細な液滴 (10^{-15} L, フェムトリトル体積) を合成場に利用した手法である。例えば ZIF-67 の水溶液合成で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、この手法は廃棄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った。それらに比べてフェムトリアクター法は印可電圧のみで結晶形態制御を目指す新たな手法である。

本研究にて実際にフェムトリアクター法を ZIF-67 合成に適用したところ、バルク法に比べて結晶形態が制御されることが確認された (Fig. 3)。これは本法の特長である迅速な混合・拡散・反応に起因する。さらに印可電圧を高くすることによって、結晶サイズを小さくできることが確認された。これは印可電圧を高めるとエレクトロスプレーによって生じる液滴がより微小化されるためである。以上より、フェムトリアクター法は結晶携帯制御合成に有効であることが明らかとなった。

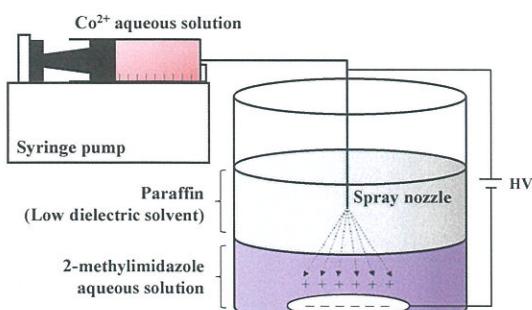


Fig. 2 界面反応場型フェムトリアクター

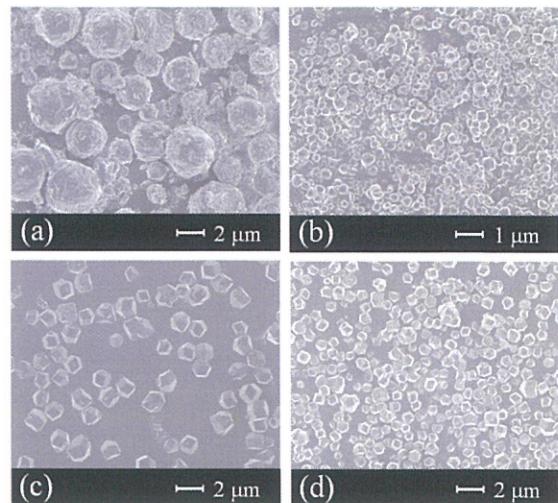


Fig. 3 得られた ZIF-67 結晶の FE-SEM 画像 (a) バルク法, (b) バルク法 (原料濃度 3 倍), (c) フェムト法 (印可電圧 $-1.0 \text{ kV} / +5.0 \text{ kV}$), (d) フェムト法 (印可電圧 $-1.0 \text{ kV} / +10.0 \text{ kV}$)

2-2. UiO-66 の合成

今回はいくつかの官能基を導入した UiO-66 を合成できたが、代表的な例を以下に示す。塩化ジルコニウム、テレフタル酸、塩酸が含まれる DMF 溶液を調製し、その後 72 時間 353 K で加熱することによって結晶を得た。例えば UiO-66-NH_2 と UiO-66-NO_2 の場合、2-アミノテレフタル酸、ニトロテレフタル酸にそれぞれ変更し、有機リンカーモル比を揃えて UiO-66 と同様の手順で得た。得られた結晶の XRD パターンを確認したところ、いずれも UiO-66 の骨格構造が確認でき、また N_2 吸着測定装置による解析の結果、高い BET 比表面積 (S_{BET}) とミクロ孔容積 (V_{micro}) を有することが確認できたため (Table 1)、これらを PFOS 吸着剤として使用した。

Table 1 UiO-66 系結晶が持つ細孔特性の一例

Sample	S_{BET} [m ² /g]	V_{micro} [cm ³ /g]
UiO-66	1598	367
UiO-66-NH_2	1114	256
UiO-66-NO_2	929	213

2-3. ZIF-67 の粒子径の効果

粒子径の異なる ZIF-67 を吸着剤に用いた水中 PFOS 除去試験の結果を Fig. 4 に示す。いずれも高い吸着容量を示し、その高い効果が確認できた。また粒子径の小さな ZIF-67 (nanoZIF-67) は、大きな ZIF-67 (macroZIF-67) に比べて高い吸着速度を示した。これは粒子径が微小化されたことで外表面積が増大し、見かけの細孔内拡散抵抗が低減したためであると考えられる。これはミ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、今回の ZIF-67においても効果を実証することができた。

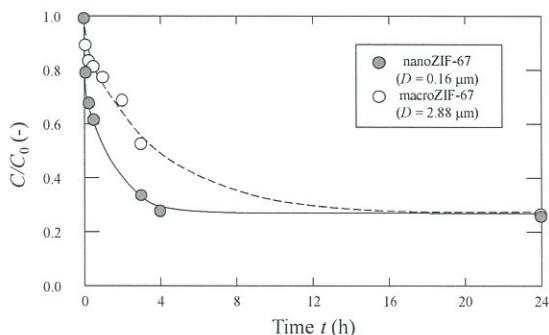


Fig. 4 ZIF-67 の PFOS 吸着挙動

さらに、PFOS 吸着量と平衡濃度の関係から吸着等温線 (Fig. 5(a)) 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 (Fig. 5(b))。このモデルは单分子層吸着を仮定しているが、多分子層吸着が困難なミクロ細孔のような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。

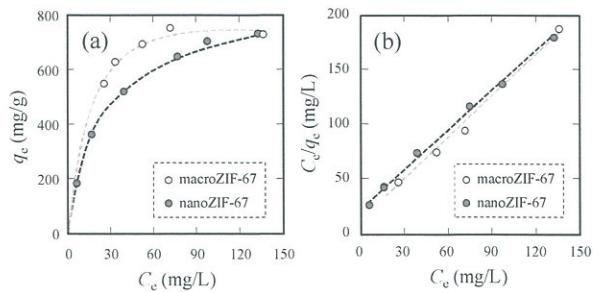


Fig. 5 (a) 吸着等温線と(b) Langmuir プロット

2-4. UiO-66 の官能基の効果

今回の実験条件における UiO-66 の PFOS 吸着容量は 346 mg/g となり、類似の構造である MOF-801 (48 mg/g) と比べて、高い吸着容量を示した (Fig. 6)。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、今回の中でも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、吸着量向上に寄与したためと推察される。一方、ニトロ基とヒドロキシ基 (UiO-66-NO₂, UiO-66-OH) を導入した場合は、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。この UiO-66-NH₂ の PFOS 吸着速度は極めて高く、開始 5 min. ほどで吸着平衡に達することも明らかとなった (Fig. 7)。

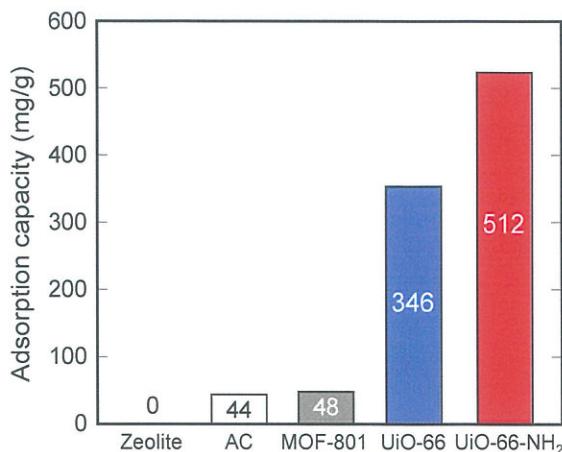


Fig. 6 PFOS 吸着等温線と Langmuir プロット

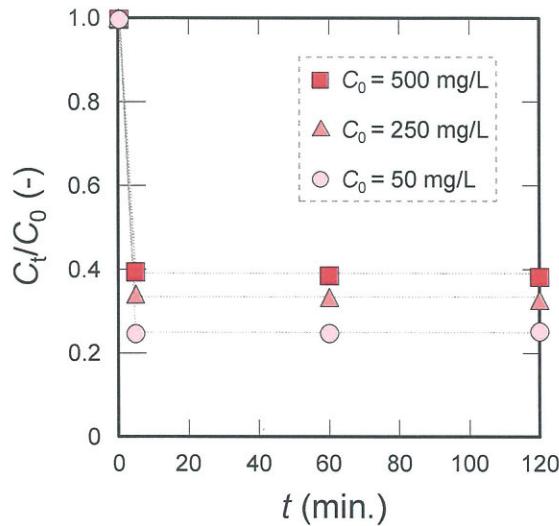


Fig. 7 PFOS 吸着等温線と Langmuir プロット

3.まとめと今後の方向性

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ることから、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。このような結果は多孔性錯体結晶を

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、多孔性錯体結晶の吸着除去効果を検証していく。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ZIF-67やUiO-66など、多孔性錯体結晶の繰り返し利用に対する吸脱着耐性も検証していくことで、吸着剤としての寿命把握やコスト試算も行っていく。

4. 得られた研究成果

学術論文

- 1) Hiroki Konno*, Miho Omata, Kouhei Kikuchi, Mana Gotou, Kousuke Yasuda, Akihiro Wakisaka “Size-controlled Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks-67 (ZIF-67) using Electrospray in Liquid Phase” *Chemistry Letters* 49 (2020) 875-878

- 2) Misaki Endoh, Hiroki Konno* “Amino-functionalized UiO-66 as a novel adsorbent for removal of perfluorooctane sulfonate from aqueous solution” *submitted*.

学会発表

- 3) ○花香 有祐, 安田 紘輔, 今野 大輝「PFOS吸着剤としてのZIF-8ナノ結晶の性能評価と再生処理」化学工学会第86年会, 2021年3月20-22日, オンライン開催
- 4) ○遠藤 海咲, 今野 大輝「UiO-66系結晶合成のHCl添加効果とPFOS吸着剤への適用」化学工学会第86年会, 2021年3月20-22日, オンライン開催