平成30年度防衛装備庁 安全保障技術研究推進制度

成果報告書

吸着能と加水分解反応に対する触媒活性 を持つ多孔性ナノ粒子集合体

令和元年5月 大阪市立大学 本報告書は、防衛装備庁の安全保障技術研究 推進制度による委託業務として、公立大学法 人大阪市立大学が実施した平成30年度「吸着 能と加水分解反応に対する触媒活性を持つ多孔性 ナノ粒子集合体」の成果を取りまとめたもので す。

1.0 委託業務の目的

本研究の目的は、有害化学物質を吸着し加水分解することで無害化する、高い加水分解反応性を 有する配位高分子の多孔性ナノ粒子集合体を開発することである。この実現に向けて3年間の委託 業務においては、農薬として広く用いられ、中毒事故の要因となっている有機リン化合物を対象に 研究開発を実施する。有機リン化合物を無害化するには、配位高分子に高い加水分解反応性を示す 触媒活性を持たせることで可能となる。なお、配位高分子の組成を変えることで、様々な有害化学 物質の無害化が可能であり、広汎な化合物への応用が期待できる。例えば、将来的には、一酸化炭 素や硫化水素など災害現場で多く発生する有害物質も対象とすることができる。

また、配位高分子をナノ粒子化して集合体とすることで生じる間隙を、有機リン化合物の吸着サ イトとして用いることで、加水分解反応を促進させることとする。ナノ粒子集合体は成形性に優れ ており、室温でのコロイド溶液の塗布・風乾という簡便な方法で、対象とする有害化学物質の吸着 に最適な多孔性構造を得ることができる。

以下に本研究の詳細を述べる。

加水分解反応に高い触媒活性を有する配位高分子としてシアノ架橋金属錯体を合成する。加水分 解反応においては、水を強く分極させて求核攻撃するヒドロキシイオンの生成を促すことが重要で あるが、シアノ架橋金属錯体の金属イオンに意図的に水分子を配位させることで、この金属イオン を加水分解反応の活性点とすることが可能となる。多くの水分子が配位することで高い加水分解反 応性を示し、かつ錯体の構造が安定化する適切な金属イオンを選択し、シアノ架橋金属錯体を合成 する。

合成した配位高分子の有機リン化合物に対する加水分解反応を評価する。まず、加水分解反応が 進みやすい液相で評価する。触媒活性に影響を及ぼす温度及び有機リン化合物の濃度条件を変えて 試験し、触媒回転速度 (TOF) が 10 s⁻¹以上の高い触媒活性を持つ配位高分子を選定する。次に、選 定した配位高分子の加水分解反応を気相中で評価する。気相中でも温度及び有機リン化合物の濃度 条件を変えて試験し、気相中で 1 s⁻¹以上の配位高分子を選定する。

触媒活性を持つ配位高分子を多孔性ナノ粒子集合体とすることで生じる間隙を、有機リン化合物 に適したものにすることで、吸着能を賦与し、加水分解反応を促進させる。間隙の大きさは粒子サ イズに依存し、また間隙を均一な大きさにするためには、全体のナノ粒子のサイズを±15%程度に揃 える必要がある。間隙の大きさを有機リン化合物に適切なものとするために、数種類のサイズのナ ノ粒子を作製し、さらにナノ粒子のサイズが均一となる調製方法を検討する。調製方法としては、 粒子サイズを制御しやすい逆ミセル法等を用いる。

多孔性ナノ粒子集合体の吸着下限濃度、単位表面積あたりの吸着量から吸着性能を評価する。吸 着性能は活性炭と同定度とする。これと触媒作用を合わせることで、破過時間を表面積が同定度の 活性炭の5倍以上に伸ばすことを目標とする。

さらに、作成した多孔性ナノ粒子集合体をマスクで使用する際の見通しを立てるため、造粒及び 成膜の基礎的な技術についても検討する。造粒に関しては、多孔性ナノ粒子集合体を造粒パンでビ ーズ状に成形し、圧力損失、有機リン系化合物の吸着量及び分解活性と造粒した粒子の大きさや形 の均一性などとの相関を評価し、マスクに適している多孔性ナノ粒子集合体からなる粒の形状を検 討する。成膜に関しては、適当な溶媒あるいは増粘剤を含む分散剤に配位高分子を分散させ、回転 速度や成膜温度を変えることでスピンコーターを用いて得られる膜の厚みを制御する。その厚みの 違いによる機械的強度や有機リン系化合物の吸着量及び分解能を測定しマスクに適した厚みを検討 する。

なお、当初計画では成膜方法として、基材の上にコーティング溶液を塗布し、基材を回転させて 遠心力を利用することで均一な薄膜を形成するスピンコーターを用いる予定であった。しかし、平 成30年度の事前検討により、基材として用いる予定の不織布のマスク表面には凹凸があるため、 スピンコーターではコーティング溶液をマスク表面に均一に延伸させることが難しいことがわかっ た。このため、マスク表面の凹凸の影響を受けにくく、薄膜の形成が容易なディップコーターを用 いることとした。ディップコーターとは、マスクをコーティング溶液に浸漬することで成膜し、膜 厚を引き上げ速度や成膜温度などで制御するものである。

1. 1 研究開始時に設定した研究目標の達成度

研究開始時に設定した数値目標ならびに達成状況は以下の通りである。

① 触媒組成·構造検討:30種類以上

組成が異なる 30 種類以上の触媒を検討したので、本目標は達成した。

② 水中での触媒活性: TOF = 10 s⁻¹以上

パラニトロフェニルリン酸エステルの加水分解反応において TOF = 10 s⁻¹以上の触媒系を見出したので、本目標は達成できた。

③ 気相での触媒活性: TOF = 1 s⁻¹以上

リン酸エステルの蒸気圧が低く、ミスト状での評価となったが、TOF=1s⁻¹以上を達成した。

④ ナノ粒子の精密合成:粒度分布が15%以内

ナノ粒子の粒度分布を 15%以内に抑えることはできなかったが、目的であるナノ粒子集合体の形成 が可能であることが明らかとなった。従って、本数値目標は取り下げた。

⑤ 吸着特性: 0.05 g/g 以上

吸着量は 0.02 g/g までしか達成できず、本項目に関しては未達であった。しかし、吸着速度は集合体 形成により予想を上回った。

⑥ 総合性能:活性炭の5倍の破過時間

活性炭では 30 分以内に破過する加速試験条件下で、2時間以上も基質濃度が低減しており、目標を 達成した。

1.2 研究課題終了後の将来性

本研究により、触媒をナノ粒子化して得られる多孔体を吸着剤として使用できることが初めて示された。特に低濃度の基質を素早く吸着することに対し、メソ多孔性の集合体を形成することが示された。 本手法は配位高分子を触媒とする系以外でも適用することが可能であるので、今後、工業的により扱いやすい金属酸化物系触媒などへの同手法の適用が期待でき、将来性は大きい。

1.3 副次的成果や目標を超える成果

その他、触媒である配位高分子の長期安定性ならびに触媒活性向上を目指して、コアシェル構造を

持つシアノ架橋金属錯体の合成を行った。その結果、M^Nx[M^C(CN)₆](x>1)でその組成が表されるシア ノ架橋金属錯体では、格子欠陥が存在しているため、1 nm 以下の大きさの反応基質であれば、粒子 の表面のみならず内部にある反応活性点まで基質が接近できることを明らかとすることができた。こ のような粒子内部にある反応活性点の利用は、これまでの金属や金属酸化物を用いた不均一触媒では 不可能であり、今後、希少金属イオンを効率よく反応活性点として利用できる触媒の設計に大きく寄 与する。

また、シアノ配位子と同じく架橋性の配位子であるチオシアネート配位子を用いた配位高分子の合成も行ったところ、シアノ配位子とは異なる方法で金属イオン上に空き配位座を導入することが可能であることを見出した。さらにその結晶構造を明らかとし、熱重量分析により熱的な安定性が外部配位子の種類に依存することも明らかとした。この成果は、今後、配位高分子を利用した固体触媒を設計する際に、精密に制御された活性点構造を作る上で重要な知見を与える。

1. 4 論文、特許、学会発表等の研究の成果

26 件の口頭発表を行ったが、そのうちの2件でポスター発表賞を獲得することができた。また、2 件の展示会への参加により、複数の企業に興味を持ってもらうことができた。うち、3 社と共同研究の可能性について打ち合わせを行っている。

1. 5 研究実施体制とマネジメント

研究計画の実施は、学業に支障のない範囲で、化学実験に習熟している卒業研究生または大学院生 を研究員として雇い入れて行わせた。2017 年度からは田部博康博士を特任助教として雇用し、研究 員の実験指導や装置類のメンテナンスを任せた。一方、研究代表者は実施計画の作成と進捗状況の管 理に専念し、役割分担を明確とし効率化を図った。その際、当該研究に従事している研究員には週に 一度以上、実験の進捗状況の報告と実施計画の確認を行わせるように定例会議を開催した。

1. 6 経費の効率的執行

平成30年度に、多孔性ナノ粒子集合体の大量合成のための反応装置として、大型の高温高圧反応 容器の購入を検討していた。本装置のように大量の溶媒を一度に加熱する装置を実験室に設置す るためには、労基署への申請が必要であり、この申請手続の代行を業者へ委託すると、それだけで 200万円近くの経費が必要であることがわかった。この申請に要する費用を削減し、経費を効率的 に使う方法を検討したところ、小型の反応容器を複数本設置した装置を用いれば良いことがわか った。本装置の導入により、当初の予定よりも120万円程度、備品費を削減することができた。節 約分は耐用年数が近かったロータリーポンプなどの購入に充てた。この他にも、研究の進捗に応じ て購入物品も見直し、当初、購入を予定していたスピンコーターを、目的達成に十分な性能を持ち つつ、より安価なディップコーターに変更するなどした。合成した配位高分子のキャラクタリゼー ションには様々な装置が必要であったが、近隣の研究室から借用できるもの(粉末X線、動的光散 乱、蛍光X線、光電子分光など)や学内共通で使用できる装置(主に電子顕微鏡)は購入せずに、そ れらを利用することで経費の支出を抑えた。

2.1 平成 30 年度の実施計画

① 外形・粒径制御された多孔性ナノ粒子集合体の大量合成条件の検討

2018年度はI.4.②で多孔性ナノ粒子集合体を造粒するため、大量の多孔性ナノ粒子が必要となる。このため、2017年度までに明らかにした多孔性ナノ粒子集合体の合成方法をもとに、大量合成が可能な高温高圧反応容器を導入し、大量合成条件の最適化を行う。

最適化すべき合成条件としては、反応溶液の量(反応容器内での空隙率)、前駆体の種類、反応 温度(昇温速度を含む)、反応時間である。反応溶液の量に関しては空隙率が30、35、40、45、50%、 前駆体の種類に関しては硝酸塩、塩化物及び硫酸塩、反応温度に関しては140℃から180℃までの間 において10℃刻みで変化させ、反応時間に関しては6、12、24、48、72時間を基準として試験を実 施し、最適な条件を選定する。なお、配位高分子としては、2017年度の成果より触媒活性が高いこ とが明らかとなったFe^{III}_x[M^C(CN)₆] (M^N = Co^{III}, Fe^{II}, Ir^{III})などを用いる。

合成した多孔性ナノ粒子集合体について電子顕微鏡測定、窒素吸脱着等温線測定、粉末X線回折、 赤外線吸収スペクトル測定や熱重量分析などを実施し、2017年度に作製した多孔性ナノ粒子集合 体と同様の構造を有することを確認する。

また、合成した多孔性ナノ粒子集合体について昇温脱離装置を用いて吸着する有機リン化合物 を測定することで、2017年度に作製したナノ粒子集合体と同様の吸着性能を有することを確認す る。

② 多孔性ナノ粒子集合体の造粒条件の検討

2017年度に触媒活性評価に用いている多孔性ナノ粒子集合体のサイズは50-1000 nmであり、 粒子サイズが小さいため圧力損失が大きい。そこで、2018年度に導入予定の造粒機を使用し て、防毒マスクなどで使用されている活性炭と同じ数ミリ程度のビーズ状に多孔性ナノ粒子集合 体を造粒し、圧力損失を減少させる。ビーズ状に造粒するために、多孔性ナノ粒子集合体の粒子間 を接着するための適切なバインダーの種類及びバインダーの濃度を選定する。バインダーとして は、ポリマーやビルダーと呼ばれる無機材料、架橋性の小分子などから選定する。また、造粒機の パンの温度や回転数などを変えることで、多孔性ナノ粒子集合体のビーズの大きさや形の均一性 を制御する。温度に関しては室温から100℃まで、回転数に関しては50-100 rpmを基準とする複数 の条件から、数ミリ程度のビーズ状に造粒するのに最適な条件を選定する。多孔性ナノ粒子集合体 のビーズの機械的強度については、JIS K1474 活性炭試験方法又はそれに準ずる方法により測定す る。

③ 繊維上への成膜条件の検討

2018年度に導入を予定しているディップコーターを用いて、一般的な簡易型マスクで用いられ ている不織布の繊維上などに多孔性ナノ粒子集合体を成膜する条件を明らかにする。成膜に関して は、溶媒あるいは増粘剤を含む分散剤に多孔性ナノ粒子集合を分散させ、布の引き上げ速度や成膜温 度などを変えることで、膜の厚みを制御する。試験条件としては、多孔性ナノ粒子集合体の分散液中 での濃度、増粘剤の種類、布の引き上げ速度(0.1-10 mm s⁻¹)、乾燥温度(室温から100℃まで)な どの条件から、各々5種類程度の異なった条件で試験を実施し、膜厚の異なるマスクを作製する。成 膜の確認は、既有の光学顕微鏡または電子顕微鏡を用いた膜厚測定により実施する。膜厚の違いによ る、不織布からの多孔性ナノ粒子集合体のはがれやすさについて確認する。 ④ 有機リン化合物の除去性能の評価

②で造粒した多孔性ナノ粒子集合体をガラス管に充填し、有機リン化合物を含む空気を強制的に流 通させることで、破過曲線を作成し、有機リン化合物の除去性能を評価する。同様に、間隙を持たな い集合体についても有機リン化合物の除去性能を測定する。多孔性ナノ粒子集合体と間隙を持たない 集合体の結果を比較し、間隙が有機リン化合物の除去性能に与える影響を確認する。有機リン化合物 としては、有機リン酸エステルなどを用いる。

試験条件としては、有機リン化合物の濃度(100-1000 ppm)、空気の流通速度(静的状態である0-5 mL min⁻¹)、温度、湿度(30-100%)などの条件を基準として、常温条件、高温高湿条件、低温低湿条件で評価を行う。

②で造粒した多孔性ナノ粒子集合体と活性炭の単位表面積あたりの吸着量を比較して、多孔性ナノ 粒子集合体の吸着性能が活性炭と同程度となることを目指す。また、破過時間を比較して、多孔性ナ ノ粒子集合体の破過時間を活性炭の5倍以上に伸ばすことを目標とする。

③で成膜した膜厚の異なる不織布についても多孔性ナノ粒子集合体と同様の方法で有機リン化合物 の吸着量及び除去性能を評価し、有機リン系化合物の吸着量及び除去性能と膜厚の関係を明らかにす る。

⑤ プロジェクトの総合的推進

本委託業務で得られた研究成果を広く周知するため、学会発表及び論文投稿を積極的に行う。

また、プロジェクト全体の進捗状況を確認しつつ計画の合理化を検討し、必要に応じて調査或いは 外部有識者を招聘して意見を聞くなど、プロジェクトの推進に資する。

本委託業務の実施により得られた成果について、国内外の学会等において積極的に発表し、本研究 の更なる進展に努める。なお、研究成果の発表にあたっては、委託契約書の定めに従い事前に発表内 容等を通知する。

				実	t	沲	E	1	程			
業務項目	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月
 小形・粒径制御された 配位高分子の大量合成条 件の検討 	•											
 ② 多孔性ナノ粒子集合体 の造粒条件の検討 			•••									
 ③ 繊維上への成膜条件の 検討 												

2.2 平成 30 年度の研究実施日程

④ 成形体の有機リン酸エ						
ステル除去性能の評価						
⑤ プロジェクトの総合的						
推進						F

2.3 研究成果の説明

外形・粒径制御された多孔性ナノ粒子集合体の大量合成条件の検討

最適化すべき合成条件としては、反応溶液の量(反応容器内での空隙率)、前駆体の種類、反応 温度(昇温速度を含む)、反応時間である。当初の予定では、大量合成のために、大型の反応容器 を使用する予定であったが、小型の反応容器を複数用いることになったため、最適化を予定してい た項目の一部を実施しなかったり、条件を変更したりした。例えば、小型の反応容器を用いた場合 には、反応容器内の空隙率は大きな影響を与えないことをすでに確認しているので、本項目は実施 しなかった。また、反応温度に関しては140℃から180℃までの間で変化させることにしていたが、 これも小型の反応容器を用いた実験で160℃では、前駆体の還元が効率的に進まず170℃以上の場 合にのみ生成物が得られることが明らかとなっている。反応時間に関しては0.5および1時間での 合成を実施した。なお、配位高分子としては、Fe^{III}x[Fe^{II}(CN)₆]を合成し、上記の項目の代わりに前 駆体の濃度、還元剤としても機能する高分子保護剤の種類(分子量)について検討を行った。

保護剤であるポリビニルピロリドン (PVPK-30,数平均分子量 40,000) 2.0gを溶解させた水溶液 30 mL に K₃[Fe^{III}(CN)₆]を 6, 10, 35 mM の異なる濃度で溶解させた。この溶液をテフロン製の内筒をステンレス製のジャケット内に封入し、170°Cに加熱し1時間保った。得られた沈殿を遠心分離により回収し、3 回水洗を行った。得られた粒子の分散水溶液を用いて粒子径を動的光散乱(DLS)により測定した(図1)。その結果、K₃[Fe^{III}(CN)₆]の濃度が 35 mM のとき、粒子サイズが最も小さく 90 nm 程度の粒子が最も多く見られ、平均粒子径は 122 nm であった。K₃[Fe^{III}(CN)₆]の濃度が 10 mM、6 mM と減少するにつれ、平均粒子径は 185 nm、236 nm と大きくなった。このことから、プルシアンブルーの前駆体である K₃[Fe^{III}(CN)₆]の濃度は高いほど粒子サイズが小さくなることがわかった。これは前駆体濃度が高い場合の方が、粒子の核生成が起こりやすく多数の核が発生するためであると考えられる。



図 1. 動的光散乱を用いて得られた配位高分子(プルシアンブルー)ナノ粒子の粒子サイズ。前駆体で ある K₃[Fe^{III}(CN)₆]の反応溶液中での濃度が与える影響。[反応条件:170 ℃、1 時間、PVP K-30 (数平 均分子量 40,000): 6.25%、K₃[Fe^{III}(CN)₆]]: 6–35 mM]

次に、保護剤であり、かつ、還元剤である PVP の重合度が粒子サイズに与える影響について検討 を行った。K₃[Fe^{III}(CN)₆]の濃度は 6 mM とし、PVP の濃度は 6.25%とした。用いた PVP の平均分子量 は、低い方から 20000, 24500, 40000, 360000 である。反応はオートクレーブ中で、温度を 170°Cに 1 時間保つことで行った。その結果、PVP の分子量が小さいほど粒子のサイズは小さくなることがわか った(図 2)。この反応系においては、PVP は保護剤であると同時に K₃[Fe^{III}(CN)₆]の還元剤でもある



図 2. 動的光散乱を用いて得られた配位高分子(プルシアンブルー)ナノ粒子の粒子サイズ。保護剤で ある PVP の分子量が与える影響。[反応条件:170 °C、1 時間、PVP: 6.25%、K₃[Fe^{III}(CN)₆]: 6 mM]

ため、低分子量の PVP ほど K₃[Fe^{III}(CN)₆]の還元が早く進み、核生成が容易であったため、PVP の分子量が小さい方が粒子サイズが小さくなったと考えられる。

さらに、反応時間が与える影響を調べたところ、反応時間を短くすると平均粒子サイズが小さくなることがわかった(図3)。



図 3. 動的光散乱を用いて得られた配位高分子(プルシアンブルー)ナノ粒子の粒子サイズ。反応時間 が与える影響。[反応条件:170 ℃、0.5 または1時間、PVP K30: 6.25%、K₃[Fe^{III}(CN)₆]]:6 mM]

続いて、エアロゾル OT (スルホこはく酸エステル系界面活性剤)を用いた逆ミセル法による、PVP

フリーの合成条件を検討した。硫酸鉄の濃度を 237 mM、K₃[Fe^{III}(CN)₆]の濃度を 200 mM である各水 溶液を調製し、エアロゾル OT を 8 wt%含むヘキサン溶液中にこれらを滴下することで、プルシアン ブルーの合成を行った。得られた沈殿を減圧乾燥により集合化させ、SEM 観察を行ったところ、100 nm 程の立方体状一次粒子が集合した構造が観察された(図 4a)。DLS 測定の結果、平均粒子径は 79



図 4. (a) エアロゾル OT を用いて逆ミセル法で合成した Fe^{II}_{1.5}[Co^{III}(CN)₆]ナノ粒子集合体の SEM 像 と、(b) 動的光散乱(DLS)を用いて得られた一次粒子のサイズ分布。

nm であった(図 4b)。この結果から、逆ミセル法はナノ粒子を合成するのには適しているものの、 均一な球状の一次粒子とその集合体を得るためには、PVP を還元剤兼保護剤として用いる条件の方 が適していると結論した。

以上の結果を踏まえ、K₃[Fe^{III}(CN)₆]の濃度を 35 mM、反応時間 0.5 時間の条件下で得られたナノ粒 子の集合体の SEM 像を示す。集合体は、一次粒子の分散水溶液を減圧乾燥することにより作成した。 SEM 観察の結果、一次粒子の大きさは 100 nm 以下であり、粒子は集合体を形成することがわかった

(図 5a)。同様の方法で、K₃[Fe^{III}(CN)₆]の濃度を6mM、反応時間1時間の条件下で調製した配位高分子(プルシアンブルー)ナノ粒子の集合体を作成し、SEM 観察を行った。その結果、一次粒子のサイズは200 nm と大きくなっても集合体を形成できることが明らかとなった(図 5b)。



図 5. 配位高分子(プルシアンブルー)ナノ粒子集合体の SEM 像。一次粒子のサイズが a) 100 nm、b)

200 nm の場合。

ここで、一次粒子のサイズが 100 nm の配位高分子ナノ粒子の収量向上について検討した。 K₃[Fe^{III}(CN)₆]の濃度を 35 mM、反応時間 0.5 時間、170 °C の条件下で、溶媒を水からエタノール/水混 合溶媒 (v/v = 1:2、30 mL) に変えて合成を行った。元の条件と同様一次粒子の大きさが 100 nm 以下 に保たれたまま、収量は 3 倍以上増加した。これは、エタノールが K₃[Fe^{III}(CN)₆]の還元剤となり、配 位高分子粒子の核生成を促進したためであると考えられる。

次に、[Co^{III}(CN)₆]³⁺と Zn²⁺または Fe²⁺からなる配位高分子の合成を試みた。硝酸亜鉛の濃度を 18.6 mM、K₃[Co^{III}(CN)₆]の濃度を 6.7 mM、PVP の濃度は 7.5%として、Zn^{II}_{1.5}[Co^{III}(CN)₆]の水熱合成を行った。得られた沈殿を減圧乾燥により集合化させ、SEM 観察を行ったところ、500 nm 程の球状一次粒子が集合した構造が観察された(図 6a)。DLS 測定の結果も、SEM 観察の結果とよい一致を示してい



図 6. (a) Zn^{II}_{1.5}[Co^{III}(CN)₆]ナノ粒子集合体の SEM 像と、(b)動的光散乱(DLS)を用いて得られた一次 粒子のサイズ分布。

た(図 6b)。また、塩化鉄の濃度を 15.5 mM、K₃[Co^{III}(CN)₆]の濃度を 18.7 mM、PVP の濃度は 5.0%として、Fe^{II}_{1.5}[Co^{III}(CN)₆]の水熱合成を行った。得られた沈殿を減圧乾燥により集合化させ、SEM 観察を行ったところ、500-800 nm の立方体状の一次粒子が集合した構造が観察された(図 7a)。こちらの



図 7. (a) Fe^{II}1.5[Co^{III}(CN)₆]ナノ粒子集合体の SEM 像と、(b) 動的光散乱(DLS)を用いて得られた一次 粒子のサイズ分布。

DLS 測定の結果も、SEM 観察の結果とよい一致を示した(図 7b)。これらの結果から、間隙がメソ細 孔として機能するために必要なサイズが均一で球状の配位高分子ナノ粒子を合成するには、当初用い ていた Fe^{III}_x[Fe^{II}(CN)₆]の組成式を有する配位高分子が最適であることを確認した。

② 多孔性ナノ粒子集合体の造粒条件の検討

現在、農薬を吸着除去するために用いられている活性炭は、吸収缶と呼ばれる容器の中にビー ズ状の粒として充填されている。加熱式のパン型造粒機を用いてビーズの作成を試みたが、数ミリ 程度の粒は得られたものの、機械的強度が弱くすぐに微粉化してしまった。そこで、ビーズを吸収 缶に詰めるのではなく、不織布やガーゼ上に配位高分子の粒子を塗布する方法を主に検討した。

また、多孔性ナノ粒子集合体により効率的に農薬を吸着させるためには、吸着缶への充填前の前処 理(アクチベーション)が重要である。これは、細孔内に存在する、配位高分子合成時の副生成物(カリ ウム塩)や添加剤(PVP)といった不純物を取り除く操作である。前処理は、配位高分子ナノ粒子集合体 を熱エタノールに分散させ、ソックスレー抽出器を用いて加熱還流することで行った。その後、減圧 乾燥により溶媒のエタノールを除去した。処理前後の熱重量分析(TGA)測定および示差熱分析(DTA) の結果を図8に示す。本前処理により、280℃付近に見られる、細孔内不純物に由来するピークが減



図 8. (a) 熱エタノール処理前、(b) 処理後の熱重量分析 (TGA)、示差熱分析 (DTA) の結果。

少していることが観測できた。続いて、同様の前処理を、エタノール中で一昼夜撹拌することでより 簡便に行うことができるか確認した。前処理後の配位高分子ナノ粒子集合体の窒素吸脱着測定を行っ たところ、不純物除去前の集合体の BET 表面積が 84 m² g⁻¹ であったのに対し、除去後は 268 cm³ g⁻¹ であり、不純物の除去によるとみられる細孔面積の増大が観測された (図 9)。

③ 繊維上への成膜条件の検討

配位高分子(プルシアンブルー)ナノ粒子の集合体を水に分散させ、ディップコーターを用いて不 織布上への塗布を行った。配位高分子の粒子がミクロンサイズである場合と100 nm程度のナノ粒 子である場合で不織布の色が異なった (図10)。これは、ナノ粒子の場合には繊維の奥にまで粒子 が付着するのに対し、ミクロンサイズの粒子では不織布の表面にしか粒子が付着しなかったため である。



図 9. 配位高分子ナノ粒子集合体のエタノール洗浄前後の窒素吸脱着等温線 (-196 ℃)(黒:吸着枝、 赤:脱着枝)。



図 10. 配位高分子(プルシアンブルー)の(a) ナノ粒子集合体および (b) ミクロン粒子を付着させた不 織布。

次に、ナノ粒子集合体を含む溶液での引き上げ速度を検討した。その結果、目視では 10 mm s⁻¹で 引き上げた場合と 60 mm s⁻¹で引き上げた場合の差はほとんどわからなかった(図 11)。しかし、これ



図 11. 配位高分子(プルシアンブルー)のナノ粒子集合体を (a) 10 mm s⁻¹および (b) 60 mm s⁻¹で引き 上げて付着させた不織布。

らの不織布をSEMにより観察したところ、10 mm s⁻¹で引き上げた場合には粒子が密に担持されているのに対し、60 mm s⁻¹で引き上げた場合には疎にしか担持されていないことがわかる (図12)。 また、担体を不織布から紙へと変えても同様に、10 mm s⁻¹で引き上げた場合には配位高分子が密



図 12. 配位高分子(プルシアンブルー)のナノ粒子集合体を(a) 10 mm s⁻¹および(b) 60 mm s⁻¹で引き上 げて付着させた不織布の SEM 像

に担持されることもわかった。当初、膜からの粒子の剥がれやすさも検討する予定であったが、 担持量が微量であること、粒子が繊維のどの部分に付着しているのかにより剥がれやすさが異な るため定量的な評価が難しかった。

④ 有機リン化合物の除去性能の評価

昇温脱離装置を用いて破過曲線の作成ならびに脱着曲線の作成を行った。測定は 100 nm または 200 nm の球状の[Fe^{II}(H₂O)₂]_{1.5}[Fe^{III}(CN)₆] をヘリウム気流下 150 ℃ で十分に乾燥させ前処理を行った 後、60 ℃ に降温し、ジメチルメチルリン酸を含むヘリウムガスを流通させることで吸着操作を行っ た。吸着ガスの流通はジメチルメチルリン酸が十分吸着するまで(70-130 分(4200-7800 秒))行 い、吸着量を算出した。その後、ジメチルメチルリン酸を含まないヘリウムを流通させることで、物 理吸着したジメチルメチルリン酸を脱離させ、脱着量を算出した(図 13)。100 nm と 200 nm の球状配 位高分子ナノ粒子の集合体の単位重量あたりのジメチルメチルリン酸の吸着量は、それぞれ 0.26、0.07 mmol g⁻¹、脱着量は 0.045、 0.008 mmol g⁻¹であり、100 nm ナノ粒子の集合体の方が吸着量が多 いことがわかった。これは 100 nm ナノ粒子の集合体の方が、ジメチルメチルリン酸の濃縮・吸着に 適したサイズの細孔を持っているためと考えられる。

次に、ガーゼ上に担持した配位高分子(プルシアンブルー)ナノ粒子集合体(100 nm)のミスト状のパ

ラニトロフェニルリン酸の除去性能を評価した。担体として不織布に代わりガーゼを用いたのは、ガ ーゼの方が目が粗いためミストが通過しやすいこと、また、膜内でのミストの滞留時間がほぼ一定で あり、正確にリン酸エステルの除去性能の評価が可能であるためである。配位高分子ナノ粒子集合体 を水に分散させ、ディップコーターを用いて不織布への塗布と同様の手法でガーゼ上への塗布を行 った。得られたガーゼは12時間減圧乾燥し、分散媒であった水を除去した。有機リン酸エステルの 除去実験は、パラニトロフェニルリン酸(*p*-NPP, 10 μM)を含む HEPES 緩衝溶液(pH 8.3)をアトマイザ ーでミスト化し 50 mL min⁻¹で固定床流通式反応装置を用いて 120 分間流通さることで評価した。流 通後のミストはトラップにて凍結回収した。一定時間ごとに *p*-NPP および分解生成物のパラニトロ フェノール(*p*-NP)の濃度を測定することで、パラニトロフェニルリン酸の除去性能を評価した。

配位高分子ナノ粒子集合体を担持したガーゼを用いた場合には、回収したミスト中の *p*-NPP の濃度は徐々に減少し、反応開始後 120 分では 5.7 μM であった(図 14a)。また、分解生成物である *p*-NP の濃度は、反応開始 30 分後に 3.5 μM となり、反応開始後 120 分では約 1 μM となった(図 14b)。



図 13. 配位高分子(プルシアンブルー)の球状ナノ粒子集合体 ((a) 100 nm, (b) 200 nm)または活性炭の ジメチルメチルリン酸を吸着質としたときの破過曲線(赤、青、緑)とブランク測定結果(黒)。



図 14. (a) 配位高分子(プルシアンブルー)ナノ粒子集合体担持ガーゼ、活性炭担持ガーゼ、ガーゼの みを設置した固定床流通式反応装置に流通したミスト中の(a)パラニトロフェニルリン酸(*p*-NPP)およ び(b)パラニトロフェノール(*p*-NP)の濃度。

反応開始後 30 分間は、ナノ粒子集合体集合体を触媒とした *p*-NPP の加水分解による除去が進行し、 その後、集合体内部への *p*-NP 吸着も進行することがわかった。また、活性炭を担持したガーゼを用 いた反応では、パラニトロフェニルリン酸の濃度は反応開始後 30 分で約 15 µM に達し、その後はほ ぼ一定であった。パラニトロフェニルリン酸の濃度が初濃度より高くなったことから、活性炭により ミスト中の水分が優先的に吸着され、パラニトロフェニルリン酸が効率的に除去できなかったと考 えられる。また、パラニトロフェノールの生成は確認できなかった。以上の結果から、配位高分子ナ ノ粒子集合体は、活性炭と比較し高いパラニトロフェニルリン酸の除去性能を有することが明らか となった。また、活性炭を用いた場合には 30 分以内に破過が見られたのに対し、配位高分子ナノ粒 子集合体では2時間以上も *p*-NPP の低減が見られたことから、破過時間を 5 倍以上に伸ばすことが できた。

⑤ プロジェクトの総合的推進

本研究で用いているシアノ架橋金属錯体の中には、長期安定性に問題があるものもある。これは シアノ架橋金属錯体の組成がM^N_x[M^C(CN)₆]であり、M^NとM^Cが同数でない場合には欠陥が生じるた めである。これらのシアノ架橋金属錯体の細孔径は5 nm程度であるので、外表面しか利用できな いので、M^NとM^Cが同数であるため欠陥が無く、耐久性が高いと予想されるナノ粒子を合成し、そ の表面を触媒活性なシアノ架橋金属錯体で覆うコアシェル型のナノ粒子の合成を行い、その触媒 活性を評価したところ、コアシェル構造にすることで触媒の単位重量当たりの比活性が低下する ことがわかった。その理由として、欠陥が生じることにより細孔が広がり、触媒の表面だけでは無 く、内部にある反応活性点まで利用できているのではないか、と考えた。そこで、不活性なコアの 上に、活性なシアノ架橋錯体のシェルの厚みを変えて調製し、その触媒活性を調べたところ、シェ ル部分の厚みに比例して活性が向上した。このコアシェル触媒を高い対称性を持つため大きさを 定義しやすい[Ru(bpy)₃]²⁺(直径約1 nm)を用いる水の光酸化反応に利用したところ、シェルの厚みが7 nmに達するまで触媒活性が向上し、その後一定となった。このことから、欠陥を持つシアノ架橋金属錯体では、欠陥により広がった細孔径のおかげで錯体の内部にある活性点も利用であることがわかった。

さらに、シアノ架橋金属錯体と同様に架橋性の錯体であり、シアノ配位子の炭素よりもソフト であるため、ソフトな金属イオンと安定な結合を作ることができる硫黄を配位原子とするチオシ アン酸を用いた配位高分子の合成も行い、その触媒活性を調べた。水中で[Pt^{IV}(SCN)₆]²⁻を Mn^{II}, Fe^{II}, Co^{II}, Ni^{II} またはCu^{II}イオンと反応させたところ、M^N=Mn^{II}の系において、単結晶X線構造解析に適 した結晶が得られた。構造解析の結果から{Mn^{II}[Pt^{IV}(SCN)₆]}nの配位高分子が得られていることが わかった(図15)。また、いずれの反応系においても結晶性沈殿が得られ、類似の粉末X線回折パ ターンを与えたことから、類似の構造を取っているものと考えられる。この構造ではS側、N側に 結合したそれぞれの金属イオン(M^s, M^v)はいずれも配位飽和であるため、触媒活性は低いと予想さ れた。そこで、配位性の溶媒であるメタノール中で同様の錯体合成を行なった。その結果、M^N = Fe^{II}またはCo^{II}の場合に単結晶構造解析に適した結晶が得られたので、構造解析を行った(図16)。そ の結果、M^Nの6つの配位座のうち、2つにメタノールが配位した{[Co^{II}(MeOH)₂][Pt^{IV}(SCN)₆]}_nの組成 を持つことがわかった。このメタノールが触媒反応中に解離することで活性点となる可能性があ った。そこで、M^N = Co^{II}の錯体を触媒に用いてパラニトロフェニルリン酸の加水分解反応を行な った。しかし、予想に反し、空き配位座を持たない{Co^{II}[Pt^{IV}(SCN)₆]}_nと{[Co^{II}(MeOH)₂][Pt^{IV}(SCN)₆]}_n の触媒活性に大きな差は見られなかった。そこで、反応後の{[Co^{II}(MeOH)₂][Pt^{IV}(SCN)₆]}nを回収し、 粉末X線回折測定を行ったところ、反応中に{Co^{II}[Pt^{IV}(SCN)₆]}₆になっていたことがわかった。そこ で、Co^{II}イオンにもう少し強く配位できるピリジン(py)を配位させた{[Co^{II}(py)₂][Pt^{IV}(SCN)₆]}_nおよ び{[Co^{II}(py)(MeOH)][Pt^{IV}(SCN)₆]}』を合成し、その触媒活性を調べた。しかし、この時は触媒の構造 は保たれたものの、強い塩基性のpyが配位することでCo^{II}の求核性が落ちており、活性はさらに低 下した。



図 15. {Mn^{II}[Pt^{IV}(SCN)₆]}_nの結晶構造 (a) ORTEP 図 (b, c) 3次元ネットワーク構造 (Mn, 紫; Pt, 白; C, 灰; N, 青; S, 黄。単位胞は黒線で示す。)



図 16. {[Co^{II}(CH₃OH)₂][Pt^{IV}(SCN)₆]}ⁿの結晶構造。(a) ORTEP 図 (b, c) 3次元ネットワーク構 造 (Co, 紫; Pt, 白; C, 灰; N, 青; O, 赤; S, 黄。単位胞は黒線で示す。)



図 17. {[Co^{II}(CH₃OH)₂][Pt^{IV}(SCN)₆]}_n, {Co^{II}[Pt^{IV}(SCN)₆]}_n, {[Co^{II}(py)(CH₃OH)][Pt^{IV}(SCN)₆]}_n and {[Co^{II}(py)₂][Pt^{IV}(SCN)₆]}_n を触媒として用いたパラニトロフェノールリン酸エステル(*p*-NPP)の加水分 解反応によるパラニトロフェノール(*p*-NP) 生成量の経時変化。 (触媒量、2.5 mg; *p*-NPP, 25 mM; HEPES 緩衝液(100 mM, pH 8.2, 0.75 mL); 60 °C)

3. 成果の外部への発表及び活動 (研究開始から終了までの全期間)

論文投稿(国外)2件

·····································						
掲載した論文(発表題目)		発表者	子氏名	発表した場所 (学会誌・雑誌 等名)	発表した時期	国内・ 外の別
Effect of Surface Acidity of Cyano-E	Bridged	田部博	尊康	Catalysis	2018.8.9	国外
Polynuclear Metal Complexes on Ca	atalytic	寺島千尋 山田裕介		Science &		
Activity for Hydrolysis	of			Technology		
Organophosphates						
Utilization of Core-shell Nanoparticle	es to	田部博康		Applied		
Evaluate Subsurface Contribution to	Water	北瀬	輝	Catalysis B:	審査中	国外
Oxidation Catalysis of		山田褚	谷介	Environmental		
$[CoII(H2O)2]_{1.5}[CoIII(CN)6] Nanoparti$	cles					
学会発表(国内)30件						
発表した成果(発表題目、	発表者	-	発表し	た場所	発表した	国内・
口頭・ポスター発表の別)	氏名		(学会	:等名)	時期	外の別
Ir、Fe を含むチオシアネート架	松島正	明	北海洋	大学		
橋金属錯体ポリマーの有機リン	寺島千	·尋	(錯体化学会第67回 討論会)		2017 9 16	国内
化合物加水分解に対する触媒活	田部博	康			2017. 5. 10	Ξr]
性 (ポスター)	山田裕	介				
コバルトイオンを含むプルシア	卡點	糮	小炉法	十平		
ンブルー類縁体コアシェルナノ	1∟你! □□ 立17 ∔击	//平 「」 」	111年1月 (全生/木/	.八丁 12) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1	2017. 9. 18	国内
粒子を用いた水の光触媒的酸化	田間田	·承 ·ふ	(垣141) ⇒↓⇒△△	Lチエ		団わり
反応(ポスター)	山田船	91°	す 討論会)			
プルシアンブルー類縁体のルイ	寺島千	·尋	北海道	大学		
ス酸性を利用した 有機リン化合	田部博	康	(錯体(L学会 第 67 回	2017. 9. 18	国内
物の加水分解反応(口頭)	山田裕	介	討論会	:)		
			大阪産	業創造館		
触媒ナノ粒子集合体を利用した	.1 +/	~~	(大阪)	守立大学・大阪市	0015 10 5	
環境浄化(口頭、ポスター)		·2F	立大学	ニューテクフェ	2017.12.5	国内
			ア 201	7)		
Light Driven Water Oridation						
Light-Driven water Oxidation	北瀬	輝	大阪市	立大学		
Reaction Catalyzed by Cyano-	田部博	康	(第9	回 OCARINA	2018. 3. 7	国内
Bridged Metal Complexes with	山田裕	介	国際シ	ンポジウム)		
Core-Shell Structure(ホスター)						

Catalytic Activity of Thiocyanato- Bridged Polynuclear Metal Complexes for Hydrolysis of Organophosphates (ポスター)	松島正明 寺島千尋 田部博康 山田裕介	大阪市立大学 (第 9 回 OCARINA 国際シンポジウム)	2018. 3. 7	国内 (ポスタ 一賞受 賞)
Hydrolysis of Organophosphates Catalyzed by Plussian Blue Analogs (ポスター)	寺島千尋 田部博康 山田裕介	大阪市立大学 (第 9 回 OCARINA 国際シンポジウム)	2018. 3. 7	国内
Construction of Composite Photocatalysts for Water Oxidation Using Silica Nanoparticles Assembly as a Mesoporous Support $(\pi \land \land \land \land \neg)$	坂本弦大郎 田部博康 山田裕介	大阪市立大学 (第 9 回 OCARINA 国際シンポジウム)	2018. 3. 7	国内
白金またはニッケルイオンを含 むシアノ架橋金属錯体ポリマー を用いた光触媒水素発生 (口頭)	北瀬 輝 田部博康 山田裕介	日本大学 (日本化学会 第 98 回 春季年会)	2018. 3. 20	国内
メソ多孔性シリカナノ粒子集合 体を担体とする複合型水分解光 触媒系の構築(ポスター)	坂本弦大郎 田部博康 山田裕介	東京大学 (第 121 回触媒討論会)	2018. 3. 22	国内
シアノ配位子の一部が欠損した プルシアンブルー型錯体の有機 リン酸エステル加水分解反応に 対する触媒活性(ポスター)	山根真理 寺島千尋 田部博康 山田裕介	東京大学 (第 121 回触媒討論会)	2018. 3. 22	国内
ピリジン昇温脱離法を用いたプ ルシアンブルー類縁体の固体酸 性の評価(ポスター)	寺島千尋 田部博康 山田裕介	東京大学 (第 121 回触媒討論会)	2018. 3. 22	国内
Pt を含むチオシアネート架橋金 属錯体ポリマーの合成と有機リ ン化合物の加水分解に対する触 媒活性(口頭)	松島 正明 寺島 千尋 田部 博康 山田 裕介	 仙台国際センター (錯体化学会第 68 回 討論会)	2018. 7. 28	国内
Enhanced catalysis of Prussian blue analogs with CN-deficient sites for hydrolysis of organophosphates	山根真理 寺島千尋 田部博康 山田裕介	仙台国際センター (43rd International Conference on Coordination Chemistry)	2018. 7. 31	国内

Heterogeneous Catalysis of Cyano- Bridged Polynuclear Metal Complexes for Organophosphate Hydrolysis (ポスター) Activity of Core-Shell	田部博康 寺島千尋 山田裕介	仙台国際センター (43rd International Conference on Coordination Chemistry) 仙台国際センター	2018. 8. 1	国内
Bridged Metal Complexes	北禰 暉 田部博康	(43rd International	2018. 8. 1	国内
Containing Co Ions for	山田裕介	Conference on		
Photocatalytic Water Oxidation		Coordination Chemistry)		
隙間が魅力的(ポスター)	山田裕介	東京ビッグサイト (イノベーション・ ジャパン 2018-大学 見本市)	2018. 8. 30- 2018. 8. 31	国内
多孔性タンパク質結晶を利用し た複合型固体触媒	田部博康	北海道教育大学函館校 (第 122 回触媒 討論会)	2018. 9. 26	国内
シアノ配位子の一部が欠損した 配位高分子の有機リン酸エステ ル加水分解反応に対する触媒活 性(ポスター)	山根真理 寺島千尋 田部博康 山田裕介	タワーホール船堀 (第 8 回 CSJ 化学 フェスタ)	2018. 10. 23	国内
シアノ架橋金属錯体ポリマーを 利用した光触媒的酸素または水 素発生反応(ポスター)	北瀬 輝 田部博康 山田裕介	タワーホール船堀 (第 8 回 CSJ 化学 フェスタ)	2018. 10. 24	国内 (ポスタ 一賞受賞
吸着能と加水分解反応に対する 触媒活性を持つ多孔性ナノ粒子 集合体(ポスター)	山田裕介	東京ビッグサイト (nano tech2019)	2019. 1. 30- 2019. 2. 1	国内
pH-dependent catalytic activity of Prussian blue analogs with CN- deficient sites for hydrolysis of organophosphates (ポスター)	山根真理 田部博康 山田裕介	大阪市立大学 (10th OCARINA International Symposium)	2019. 3. 5	国内
Preparation of Mesoporous Assemblies Composed of Prussian Blue Nanospheres (ポスター)	萬 昇馬 田部博康 山田裕介	大阪市立大学 (10th OCARINA International Symposium)	2019. 3. 5	国内
High Stability of Ir(OH)3 Supported on a Bottom-Up Mesoporous Silica During Photocatalytic Water Oxidation	坂本弦大郎 田部博康 山田裕介	大阪市立大学 (10th OCARINA International Symposium)	2019. 3. 5	国内

Immobilization of Enzymes in a Bottom-up Mesoporous Silica Nanoparticles Assembly	大島滉主 田部博康 池山秀作 天尾 豊 山田 裕介	大阪市立大学 (10th OCARINA International Symposium)	2019. 3. 5	国内
Synthesis of coordination polymers involving 1,10-phenanthroline-5,6- diolate iron(III) complex as a monomer unit	木本優花 田部博康 山田裕介	大阪市立大学 (10th OCARINA International Symposium)	2019. 3. 5	国内
Preparation of Nanoparticle Assembly of Cyano-Bridged Polynuclear Metal Complexes for Adsorption and Catalytic Hydrolysis of Organophosphates (口頭)	田部博康 寺島千尋 山根 真 馬 山田裕介	甲南大学 (日本化学会第 99 春季 年会)	2019. 3. 17	国内
Preparation of Mesoporous Assembly Composed of Size- Controlled Prussian Blue Nanospheres (ポスター)	萬 昇馬 山根真理 田部博康 山田裕介	甲南大学 (日本化学会第 99 春季 年会)	2019. 3. 18	国内
シアノ配位子の一部が欠損した シアノ架橋金属錯体を触媒とし たリン酸エステル加水分解の反 応機構	山根真理 寺島千尋 田部博康 山田裕介	大阪市立大学 (第 123 回触媒討論会)	2019. 3. 20	国内
水分解光触媒系の構築を目指し たプルシアンブルー類縁体の複 合化(ポスター)	北瀬 輝 田部博康 山田裕介	大阪市立大学 (第 123 回触媒討論会)	2019. 3. 20	国内

知的則	す 産権の申請状況	2件			
実施年度	発明の名称	発明者 (所属)	出願 登録 区分	出願番号(出願日)	出願 区分
29	有機リン化合物 分解触媒	山田裕介(大阪市立大学) 田部博康(大阪市立大学) 寺島千尋(大阪市立大学)	出願	特願 2017-165594 (平成 29 年 8 月 30 日)	出願
30	多孔質構造体	山田裕介(大阪市立大学) 田部博康(大阪市立大学) 山根真理(大阪市立大学)	出願	特願 2019-035332 (平成 31 年 2 月 28 日)	出願