

学位論文題名

環境汚染物質の除去を指向した機能性素材の開発

学位論文内容の要旨

かつての我が国は鉱工業・産業技術の発達と共に、水質、大気及び土壌において甚大な環境汚染が発生していた。それに対して政府が様々な法を制定し、対策を講じたことによって、環境への負荷は最低限に抑えられつつある。様々な施策や、環境汚染防止技術の発達により、事業所からの汚染に基づく国内における公害問題はほぼ解決したが、生活環境における有害物質の問題が深刻化している。政府は現在、これらに対応すべく、様々な方面から対策を練っているが、むしろ科学技術、特に新規機能性材料の面からも、汚染問題に対応した科学技術を発展させる必要にせまられている。

本申請者はこれらの現状を鑑みて、有害物質に対する環境浄化・環境修復技術に幅広く興味を抱き、研究を行ってきた。そこで、新規ナノ素材であるカーボンナノチューブ(CNTs)および吸着場を内包したポリウレタンフォーム複合材料(PUCF)に着目し、それぞれの特性を活かした汚染除去素材の開発を目指した。

本論文における第2章では、高結晶性CNTsの親和性を利用した芳香族VOCsの吸着除去について述べる。CNTsは単層CNTs(SWCNTs)および多層CNTs(MWCNTs)に分類されている。CNTsの表面は、 sp^2 混成軌道から成る六員環の連なったハニカム状の構造を持つためCNTsは芳香族化合物と強く結合する。この性質を利用したCNTsによる芳香族化合物の吸着研究は多く報告されているが、吸着メカニズムに関する知見は今まで無かった。本研究においては、化学的気相成長法(CVD法)、具体的には触媒前駆体であるフェロセンとトルエンとを反応容器に入れ、水素を通じながら 1200°C で反応させてas-grownのSWCNTsとMWCNTsを得た。as-grown CNTsにはアモルファスがCNT結晶の外皮にあるため、それを更に高純度アルゴン雰囲気中 2600°C で30分反応させる事によってアモルファスを除き、高結晶度MWCNTs(HC-MWCNTs)を得た。これら3種類のCNTsをそれぞれ充填した吸着カートリッジを作製し、23種VOCsを含む気体をモデルサンプルとして用いて、吸着実験を行った。その結果、MWCNTsは芳香族化合物を選択的に吸着し、特にHC-MWCNTsの芳香族選択性及び吸着量の大きさが顕著に現れた。また、選択性の順番は、*p*-ジクロロベンゼン>*o*-キシレン>*m*-,*p*-キシレン>トルエン>ベンゼンであり、この選択性をフロンティア軌道理論を用いて考察した。フロンティア軌道の相互作用は、それぞれのLUMO及びHOMOのエネルギー準位の差が小さい組み合わせが、より安定な反応中間体を形成する。即ち、LUMOのエネルギーが小さい芳香族VOCsはCNTsの π 電子を受け取り易いため、CNTsへ高選択的に吸着されると予測された。更に、高結晶性単層カーボンナノチューブを用いて同様の検討を行った。SWCNTsはMWCNTsと比較すると、構造がシンプルであり、理論計算や実験結果によって、MWCNTsとよりも遙かに多くの物性情報が報告されている。理論計算によるSWCNTsのHOMOは約 $-5.0\sim-3.4\text{ eV}$ であり、本研究で用いた2nmのSWCNTsのバンドギャップは 0.5 eV である。ゆえに、SWCNTsのHOMOとVOCsのLUMOが相互作用すると予測して

解析を行った結果、実験的に得られた選択性とよく一致した。

第3章には、ポリウレタン-アルギン酸複合発泡体を用いた鉛(II)イオンの選択吸着について述べる。アルギン酸はD-マンヌロン酸とL-グルロン酸が1,4結合した高分子であり、そのナトリウム塩水溶液は2価陽イオンによって錯形成し、高分子のゲルを形成する報告例は、多岐に渡るイオンに対して報告されてきた。特に、カルシウムやバリウムと架橋されたビーズを用いた研究報告が多い。しかし、これらは機械的強度が弱く、乾燥後の利用は難しい等の問題点があった。それゆえ、機械的強度を増すためにセルロースをはじめ、様々な複合材料に組み込まれてきた。本研究においては、R-NCOの官能基を持つイソシアネートをあらかじめポリオールで変性・高分子量化されたプレポリマーとアルギン酸ナトリウム水溶液をハンドミキサーで攪拌する事によって反応させることによって、機械強度および安定性が共に高いALG/PUCFを作製することができた。更に、PUFに内包されたアルギン酸量を測ったところ、反応もしくは水洗浄による損失が見られなかった。ALG/PUCFを用いた吸着実験を行った結果、モデルイオンに対する結合性を示唆する親和定数は、 $Pb^{2+}>Cd^{2+}>Ca^{2+}>Co^{2+}>Mn^{2+}>Mg^{2+}$ となった。また、 Pb^{2+} 吸着後のALG/PUCFをエネルギー分散型X線分光法(EDS)にて分析を行ったところ、鉛特有のピークが確認された。

第4章には、二重螺旋構造を保持したDNA-ポリウレタンフォーム複合材料の開発について述べる。DNA-PUCFの合成は、ALG/PUCF同様に行い、著しく機械的強度の強いDNA吸着素材を得た。このとき、1%DNA水溶液から作製したDNA-PUCFに含まれるDNA量は、約0.6%であった。DNAには、塩基対間に平面構造を持つ有機物を平行挿入するインターカレーションという特異的な吸着作用がある。PUFに内包されたDNAの二重螺旋構造が保持されている事を、インターカレーションの指標物質でもある臭化エチジウム(EtBr)を用いて確認した。その結果、DNA-PUCFによって、インターカレーションによる吸着が可能であることが示唆された。更に、銀イオンの吸着実験を行った結果、カドミウム、銅及びマンガンと比較しても、5倍以上の吸着量を得ると共に、化学量論的な考察によってもDNA構造が保持されている可能性が高い。

本研究では、CNTs、アルギン酸およびDNAの特性を最大限に活かした吸着材料を開発した。具体的には、CNTsを吸着材に用いた吸着における芳香族化合物の吸着に対する選択性を論じることによって、新規ナノ炭素素材の環境分野への応用についての可能性を追求した。また、PUFに機械的強度の弱い吸着剤の特性が保持されたままに内包される特徴を生かし、アルギン酸及びDNAを内包させた新規吸着素材を開拓した。本研究で得られた知見と成果は、環境分析および環境浄化に貢献できる新規ナノ材料の開発・利用法に応用可能である。即ち、利用が困難な素材を安易かつ有効利用可能とすることは、新規環境浄化材料の開拓に大いに貢献するものであり、更には、環境科学に大きく寄与するものであると確信する。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 古 月 文 志
副 査 教 授 坂 入 信 夫
副 査 教 授 嶋 津 克 明
副 査 教 授 田 中 俊 逸

学位論文題名

環境汚染物質の除去を指向した機能性素材の開発

かつての我が国は鉱工業・産業技術の発達と共に、水質、大気及び土壌において甚大な環境汚染が発生した。それに対して政府が様々な法を制定し、対策を講じたことによって、環境への負荷は最低限に抑えられつつある。様々な施策や、環境汚染防止技術の発達により、事業所からの汚染に基づく国内における公害問題はほぼ解決したが、生活環境における有害物質の問題が深刻化している。政府は現在、これらに対応すべく、様々な方面から対策を練っているが、むしろ科学技術、特に新規機能性材料の面からも、汚染問題に対応した科学技術を発展させる必要にせまられている。

本研究は、新規ナノ素材であるカーボンナノチューブ (CNTs) および吸着場を内包したポリウレタンフォーム複合材料 (PUCF) に着目し、それぞれの特性を活かした汚染除去素材の開発を行った。

学位論文における第2章では、高結晶性CNTsの親和性を利用した芳香族VOCsの吸着除去について述べる。CNTsは単層CNTs (SWCNTs) および多層CNTs (MWCNTs) に分類されている。CNTsの表面は、 sp^2 混成軌道から成る六員環の連なったハニカム状の構造を持つためCNTsは芳香族化合物と強く結合する。この性質を利用したCNTsによる芳香族化合物の吸着研究は多く報告されているが、吸着メカニズムに関する知見は今まで無かった。本研究においては、化学的気相成長法 (CVD法)、具体的には触媒前駆体であるフェロセンとトルエンとを反応容器に入れ、水素を通じながら1200°Cで反応させてas-grownのSWCNTsとMWCNTsを得た。As-grown CNTsにはアモルファスがCNT結晶の外皮にあるため、それを更に高純度アルゴン雰囲気中2600°Cで30分反応させる事によってアモルファスを除き、高結晶度MWCNTs (HC-MWCNTs) を得た。これら3種類のCNTsをそれぞれ充填した吸着カートリッジを作製し、23種VOCsを含む気体をモデルサンプルとして用いて、吸着実験を行った。その結果、MWCNTsは芳香族化合物を選択的に吸着し、特にHC-MWCNTsの芳香族選択性及び吸着量の大きさが顕著に現れた。また、選択性の順番は、*p*-ジクロロベンゼン > *o*-キシレン > *m*-,*p*-キシレン > トルエン > ベンゼンであり、この選択性をフロンティア軌道理

論を用いて考察した。フロンティア軌道の相互作用は、それぞれのLUMO及びHOMOのエネルギー準位の差が小さい組み合わせが、より安定な反応中間体を形成する。即ち、LUMOのエネルギーが小さい芳香族VOCsはCNTsの π 電子を受け取り易いため、CNTsへ高選択的に吸着されると予測された。更に、高結晶性単層カーボンナノチューブを用いて同様の検討を行った。SWCNTsはMWCNTsと比較すると、構造がシンプルであり、理論計算や実験結果によって、MWCNTsとよりも遙かに多くの物性情報が報告されている。理論計算によるSWCNTsのHOMOは約-5.0~-3.4 eVであり、本研究で用いた2 nmのSWCNTsのバンドギャップは0.5 eVである。ゆえに、SWCNTsのHOMOとVOCsのLUMOが相互作用すると予測して解析を行った結果、実験的に得られた選択性とよく一致した。

学位論文第3章には、ポリウレタン-アルギン酸複合発泡体を用いた鉛(II)イオンの選択吸着について述べる。アルギン酸はD-マンヌロン酸とL-グルロン酸が1,4結合した高分子であり、そのナトリウム塩水溶液は2価陽イオンによって錯形成し、高分子のゲルを形成する報告例は、多岐に渡るイオンに対して報告されてきた。特に、カルシウムやバリウムと架橋されたビーズを用いた研究報告が多い。しかし、これらは機械的強度が弱く、乾燥後の利用は難しい等の問題点があった。それゆえ、機械的強度を増すためにセルロースをはじめ、様々な複合材料に組み込まれてきた。本研究においては、R-NCOの官能基を持つイソシアネートをあらかじめポリオールで変性・高分子量化されたプレポリマーとアルギン酸ナトリウム水溶液をハンドミキサーで攪拌する事によって反応させることによって、機械強度および安定性が共に高いALG/PUCFを作製することができた。更に、PUFに内包されたアルギン酸量を測ったところ、反応もしくは水洗浄による損失が見られなかった。ALG/PUCFを用いた吸着実験を行った結果、モデルイオンに対する結合性を示唆する親和定数は、 $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Ca^{2+} > Co^{2+} > Mn^{2+} > Mg^{2+}$ となった。また、 Pb^{2+} 吸着後のALG/PUCFをエネルギー分散型X線分光法(EDS)にて分析を行ったところ、鉛特有のピークが確認された。

学位第4章には、二重螺旋構造を保持したDNA-ポリウレタンフォーム複合材料の開発について述べる。DNA-PUCFの合成は、ALG/PUCF同様に行い、著しく機械的強度の強いDNA吸着素材を得た。このとき、1%DNA水溶液から作製したDNA-PUCFに含まれるDNA量は、約0.6%であった。DNAには、塩基対間に平面構造を持つ有機物を平行挿入するインターカレーションという特異的な吸着作用がある。PUFに内包されたDNAの二重螺旋構造が保持されている事を、インターカレーションの指標物質でもある臭化エチジウム(EtBr)を用いて確認した。その結果、DNA-PUCFによって、インターカレーションによる吸着が可能であることが示唆された。更に、銀イオンの吸着実験を行った結果、カドミウム、銅及びマンガンと比較しても、5倍以上の吸着量を得ると共に、化学量論的な考察によってもDNA構造が保持されている可能性が高い。

本研究で得られた知見と成果は、環境分析および環境浄化に貢献できる新規ナノ材料の開発・利用法に応用可能である。審査委員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、申請者が博士(環境科学)の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。