

## 研究成果報告書

所属機関  
東邦大学

職名  
准教授

氏名  
今野 大輝

## 研究テーマ

官能基修飾型ナノ細孔錯体結晶を駆使した新規水質浄化技術の開発

## 研究報告

## 1. 研究の背景と目的

金属と有機配位子の規則構造で構成される多孔性錯体結晶のMetal-Organic Frameworks (MOFs, 金属有機構造体) [1, 2] は、従来の多孔性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制御できることから、次世代の吸着剤として大きな注目を集めている。これまでMOFs結晶は、主に気体の分離や貯蔵への応用に向けて積極的な研究開発がなされ、その特異な分離能や卓越した吸着性能が数多く報告されてきた。一方近年では、MOFs結晶を水処理分野へ適用させようとする研究も世界的に活発化しており、その高いポテンシャルに大きな期待が寄せられている[3, 4]。本研究ではジルコニウム-テレフタレート錯体のUiO-66について、水溶液中での吸着作用と官能基修飾が吸着容量や選択性に与える効果について明らかにした。

## 2. 研究成果および考察

UiO-66, UiO-66-SO<sub>3</sub>H, UiO-66-NH<sub>2</sub>の合成

UiO-66は、塩酸を添加したDMFを合成溶媒に用いたソルボサーマル法で合成した [5, 6]。UiO-66の骨格中には様々な官能基を導入できることが知られており、UiO-66のリンカーであるテレフタル酸を2-スルホテレフタル酸や2-アミノテレフタル酸に変更することで、スルホ基を修飾したUiO-66 (UiO-66-SO<sub>3</sub>H) やアミノ基を修飾したUiO-66 (UiO-66-NH<sub>2</sub>) を合成した。得られた試料の分析結果をまとめたものをFig. 1に示す。合成した試料のFT-IRスペクトルからはUiO-66を構成するジルコニウムオキソクラスターに起因する吸収とテレフタル酸に起因する吸収が確認され、特にUiO-66-SO<sub>3</sub>HとUiO-66-NH<sub>2</sub>についてはスルホ基とアミノ基に起因する吸収をそれぞれ確認できた。またいずれも固有のX線回折パターンを示したことから、得られた結晶はUiO-66骨格を有することが明らかとなった。さらにN<sub>2</sub>吸着等温線をBET法によって解析したところ、アミノ基とスルホ基の修飾によって比表面積は低下しているものの、既報と同程度の比表面積であることが確認できた。そしてこれらはいずれも0.80 nmを頂点とする細孔径分布となったことから、官能基修飾は細孔径に大きな影響を与えないことが明らかとなった。また未修飾のUiO-66結晶と修飾したUiO-66結晶のゼータ電位を比較したところ、スルホ基とアミノ基を修飾したことによってそれぞれ負と正に強まることが確認され、官能基の性質に合わせて表面電位が変化することが確認された。以上のことから、高結晶性のUiO-66, UiO-66-SO<sub>3</sub>H, UiO-66-NH<sub>2</sub>が正しく得られたと判断し、これらの吸着性能を評価した。

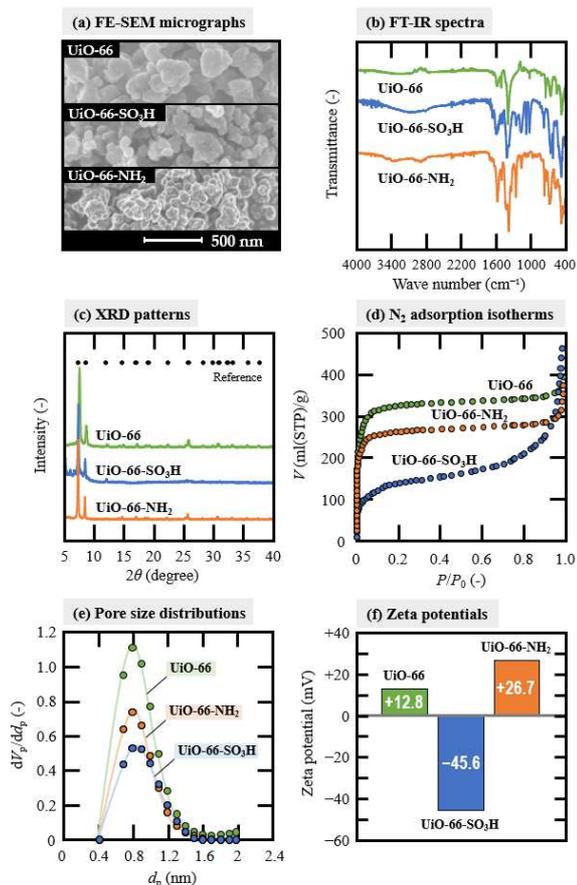


Fig. 1 合成した試料の特性評価

## UiO-66, UiO-66-SO<sub>3</sub>H, UiO-66-NH<sub>2</sub>の吸着特性評価

実環境中の汚染水にはサイズや性質の異なる分子が共存しており、吸着剤には有害汚染物質を高速・高容量・高選択的に吸着する性質が求められる。ここではUiO-66の有効性と官能基修飾の効果を明らかにするために、水中汚染物質のモデル分子としてメチレンブルー、メチルオレンジ、ローダミンB、アシッドレッド52を選定し、それらに対する吸着特性を評価した。実験条件は、吸着温度  $T = 298$  K、吸着時間  $t = 120$  min、初期濃度  $C_0 = 100$  mg/L、溶液量  $V = 40$  mL、吸着剤量  $w = 10$  mgとし、水溶液濃度は紫外可視分光光度計で得られる極大吸収波長における吸光光度の変化から算出した。

モデル吸着質に対するUiO-66, UiO-66-NH<sub>2</sub>, UiO-66-SO<sub>3</sub>Hの吸着量経時変化をFig. 4に示す。官能基修飾の有無に依らず、UiO-66は分子サイズの大きなローダミンBとアシッドレッド52には吸着作用をほとんど示さず、分子サイズの小さなメチレンブルーとメチルオレンジには十分な吸着作用を示す結果となった。これはゼオライトなどの規則性ミクロ孔材料に見られるような形状選択性を発揮するためである。またUiO-66にスルホ基を修飾させた場合はメチレンブルーに対する吸着容量が、アミノ基を修飾させた場合はメチルオレンジに対する吸着容量が向上する結果となった。これはUiO-66がスルホ基修飾によって負に帯電し、アミノ基修飾によって正に帯電することで、カチオン性のメチレンブルーとアニオン性のメチルオレンジとの相互作用がそれぞれ強まり、結果として吸着作用が高まるためである。逆にスルホ基修飾によってメチルオレンジに対する吸着容量が低下しているが、これは静電的に反発し合うためである。そして官能基修飾の有無によって吸着速度に大きな違いは見られず、いずれも短時間で吸着平衡に達する結果となった。これは修飾した官能基が細孔内拡散を阻害していないことを示唆しており、官能基修飾で吸着速度は低下しないことが明らかとなった。さらに吸着機構を明らかにするため、吸着等温線を解析したところ、どちらも均一表面への単分子層吸着を仮定したLangmuir吸着モデルに適合する結果となった (Fig. 3)。ミクロ細孔材料における吸着現象がLangmuirモデルに適合する場合、細孔内での吸着が進行していると判断できることから、UiO-66の規則的な細孔空間が吸着場として活用できていることが明らかとなった。

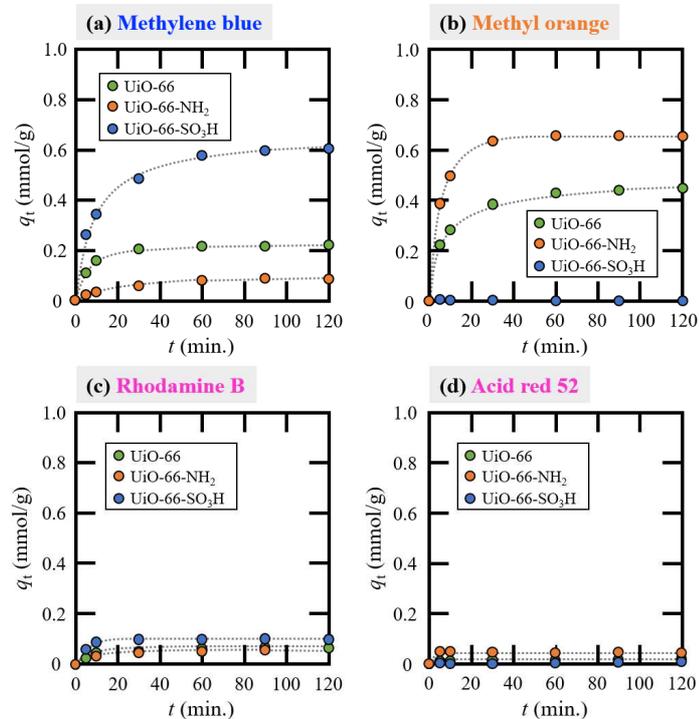
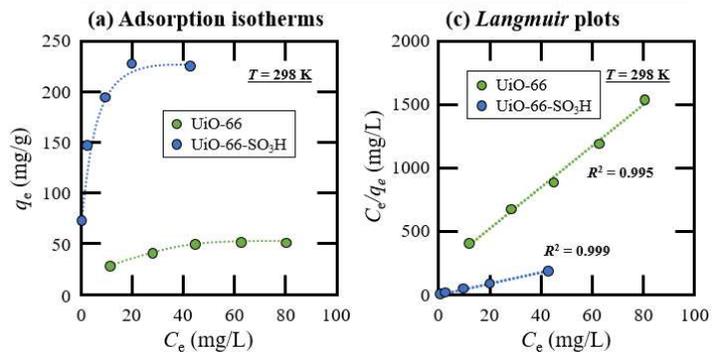


Fig. 2 UiO-66, UiO-66-NH<sub>2</sub>, UiO-66-SO<sub>3</sub>H の吸着挙動

### Methylene blue adsorption from single component solution



### Methyl orange adsorption from single component solution

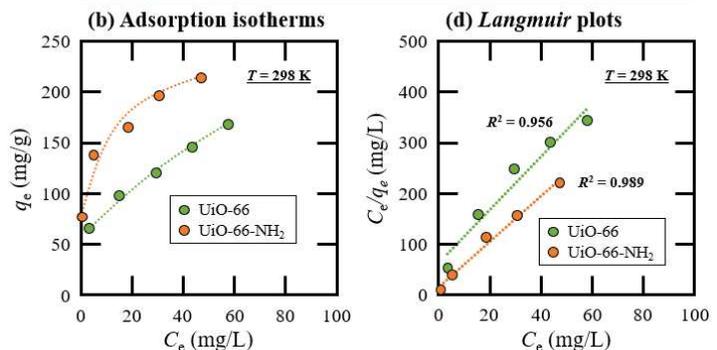


Fig. 3 吸着等温線と Langmuir プロット

### 3. 将来展望

MOFsを用いた新規水質浄化技術の開発を目指し、本研究ではモデル分子を用いてUiO-66の有効性と官能基の効果を確認した。UiO-66はその規則的な細孔構造に起因する優れた吸着性能を発揮し、さらには適切な官能基を修飾することで特定の水中汚染物質を高速・高容量・高選択的に吸着できる可能性が示された。UiO-66へ修飾できる官能基は様々で、その特性も多岐に渡っており、基本的には合成原料の有機配位子を変更するだけで可能となるため、吸着特性を制御するには簡便で汎用性が高い手法である。実環境水中には様々な物質が共存しており、その種類や濃度の変動も大きいことから、今後はそれらの影響を丁寧に確認していく必要がある。さらに大規模処理施設での使用を目指す場合には、流通カラム方式での性能評価が不可欠である。このように実用化に向けて検討すべき課題は多くあるものの、UiO-66を用いた水中有害汚染物質の処理技術は大きな可能性を有している。MOFsは膨大な種類が報告されており、社会実装に向けた期待が膨らむばかりである。今後さらなる検討を重ねていくことによって本技術の実用化を目指していきたい。

### 4. 研究発表

#### 学術論文

1) **Hiroki Konno**, Ayu Tsukada

“Size- and ion-selective adsorption of organic dyes from aqueous solutions using functionalized UiO-66 frameworks” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 651 (2022) 12 9749, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129749>

#### 専門書籍

2) **今野大輝**, 塚田彩友

脱炭素と環境浄化に向けた吸着剤・吸着技術の開発動向

分担執筆：第17章「官能基修飾UiO-66結晶がもつ水質浄化剤としての吸着作用」 pp143-153

シーエムシー出版, 2023年2月

#### 招待講演

3) **今野大輝**

「水環境中の有機化合物の吸着回収に向けた MOFs 結晶の可能性」

第 35 回イオン交換セミナー, 2023 年 7 月, 東京

#### 国際会議 (ポスター発表)

4) ○Ayu Tsukada, **Hiroki Konno**

“Functionalization of UiO-66 framework to improve adsorption performance as a water treatment agent”

9<sup>th</sup> IWA-ASPIRE Conference & Exhibition, October 2023, Kaohsiung

5) ○Azuki Ono, Ayu Tsukada, **Hiroki Konno**

“Effect of Functionalization of Porous Zirconium Terephthalate UiO-66 for Selective Adsorption of Contaminants in Aqueous Solution”

Advanced Materials Research Grand Meeting (MRM2023), December 2023, Kyoto

#### 国内学会 (口頭発表)

6) ○塚田彩友, **今野大輝**

「水質浄化剤としての適用に向けたUiO-66の官能基導入とその効果」

日本ゼオライト学会 第38回ゼオライト研究発表会, 2022年12月, 徳島

#### 国内学会 (ポスター発表)

7) ○塚田彩友, **今野大輝**

「UiO-66 結晶がもつ水質浄化性能の評価と官能基修飾の効果」

日本化学会 CSJ 化学フェスタ 2022, 2022 年 10 月, 東京

8) ○塚田彩友, **今野大輝**

「水中イオン性化合物の選択吸着に向けた UiO-66 結晶の官能基修飾」

化学工学会 第 53 回秋季大会, 2022 年 9 月, オンライン

#### 参考文献

- 1) O.M. Yaghi *et al.*, *Nature* **423**, 705–714 (2003)
- 2) S. Kitagawa *et al.*, *Angew. Chemie Int. Ed.* **43**, 2334–2375 (2004)
- 3) J. Li *et al.*, *Coord. Chem. Rev.* **404**, 213116 (2020)
- 4) S. Yu *et al.*, *Sci. Total Environ.* **800**, 149662 (2021)
- 5) T. Xu *et al.*, *Nano-Micro Lett.*, **12**, 51 (2020)
- 6) M. Endoh *et al.*, *Chem. Lett.*, **50**, 1592–1596 (2021)