

補助事業番号 2023M-384

補助事業名 2023年度 多孔性錯体結晶を基軸とする高速・高容量・高選択的な水中汚染物質処理技術の開発 補助事業

補助事業者名 東邦大学理学部生命圏環境科学科 環境材料化学研究室 准教授 今野大輝

1 研究の概要

本事業では、金属イオンと有機配位子の規則的な配列構造をもつ多孔性錯体結晶に着目し、それらの高性能化を目指した材料特性制御を行った。例えば結晶構造中に官能基を修飾することや意図的な欠損を持たせることによって、水中汚染物質に対する吸着速度、吸着容量、選択性を向上させることに成功し、水質浄化剤として高い浄化性能を発揮できることが明らかとなった。

2 研究の目的と背景

地球温暖化や資源・エネルギー枯渇と並ぶ重要な問題として位置付けられる水環境汚染は、近年の目覚ましい世界的な経済発展や産業構造の高度化によってその深刻さが増している。それらを浄化するためには汚染物質ごとの物理化学特性に応じた薬剤や処理プロセスが必要となることも多く、加速し続ける水処理手法の多様化と高度化に対応するためには、材料革新に基づく技術改革が喫緊の課題となっている。水処理技術としての吸着法は運転が簡便で低コストであるものの、従来の活性炭・ゼオライト・イオン交換樹脂に代替し得る高速・高容量・高選択的な新規吸着剤は未だ登場していない。その一方で金属イオンと有機配位子の配位結合から構成される多孔性錯体結晶は、従来のゼオライトや活性炭など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物理化学的特性をコントロールできることから、次世代の分子分離材料として大きな注目を集めている。その中でもテレフタル酸を配位子とするUiOやMILといったシリーズは、大比表面積や規則性細孔、また高い化学的安定性や耐水性を有していることから、水処理分野における新規吸着剤としての応用が期待できる。そこで本事業では、これまでに培ってきた知見を生かして多孔性錯体結晶の更なる高性能化を図り、高速・高容量・高選択的な吸着剤としての設計指針を得ることを目的とした。

3 研究内容

<https://www.lab.toho-u.ac.jp/sci/en/v/konno/research/index.html>

(1) 様々な官能基を修飾させたMOFの合成と水質浄化性能評価

本事業においてはテレフタレート系MOFであるUiO-66とMIL-53に焦点を当て、アミノ基やスルホ基を中心とした官能基修飾法の最適化を

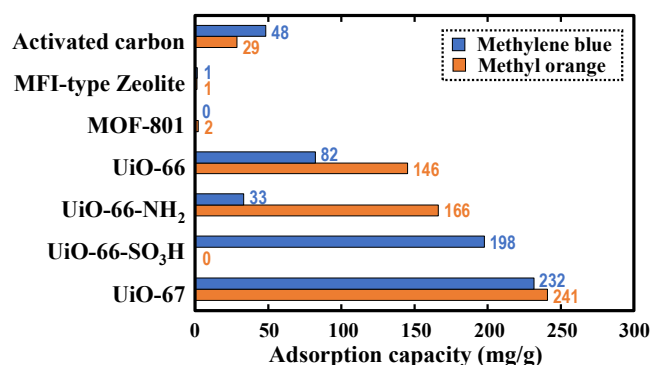


Fig. 1 官能基修飾型 UiO-66 の吸着特性

進めてきた。具体的には合成温度、合成時間、原料濃度、添加剤などの様々なパラメータの影響を確認しながら、最適な合成方法が構築した。MOF結晶の官能基修飾の効果を定量的に確認するため、水中汚染物質のモデル化合物として4種の有機染料(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評価を行った。様々な検討を行った結果、カチオン性のアミノ基を修飾させるとアニオン性の染料に対して、アニオン性のスルホ基を修飾させるとカチオン性染料に対して吸着容量の向上と選択性の発現が確認できており(Fig. 1)、水中汚染物質の特性に応じて適切な官能基を修飾させることで、それらに対する吸着特性を大きく向上できる可能性を見出している(イオン交換学会 第36回研究発表会にて優秀ポスター発表賞を受賞)。またモデル化合物としての有機染料だけではなく、実環境水中での存在が問題となっているペルフルオロオクタンスルホン酸に対しても検証したところ、未修飾のMIL-53に比べて、アミノ基を修飾させたMIL-53は吸着容量が向上していることが確認できた。さらにこれまでの検討では、嵩高い分子に対して高い吸着容量を発揮させることが難しかったが、細孔径の大きなUiO-67を水質浄化用吸着剤として用いることで嵩高い分子の除去が可能であることを明らかになった(Fig. 2, A. Tsukada and H. Konno*, Colloids and Surfaces A, 686 (2024) 133330)。

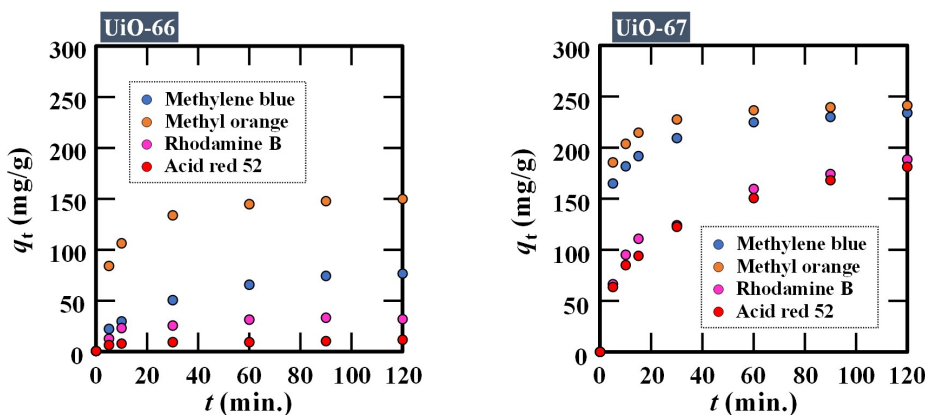


Fig. 2 官能基修飾型 UiO-66 の吸着特性

水質浄化剤としての応用を目指した場合、化学工学的な手法によって吸着特性を解析的に明らかにすることは、産業応用の視点で重要となる。例えば、有機染料に対するUiO-67の吸着等温線を作成し、それらを吸着モデルに当てはめたところ、ラングミュアモデルに適合する結果が得られた(Fig. 3)。ラングミュアモデルは単分子層吸着を仮定した吸着モデルであり、MOFのようなマイクロ孔材料においては細孔内に吸着していることが示唆されることとなる。つまり、MOFのもつ規則性ナノ細孔空間を、吸着場として十分に活用できていることが明らかとなった。さらにいくつかの反応速度モデルを用いて吸着挙動を確認したところ、今回は擬二次反応モデルに従う結果が得られた。マイクロ孔材料における吸着現象において擬二次反応モデルに従う場合、経験的に細孔内拡散の影響が小さい状態にあることが知られている。つまりマイクロ孔を吸着場として活用できているながらも、その細孔内での汚染物質の拡散速度は十分に速い(=高速吸着処理を実現するためには有利)ことが明らかとなった。

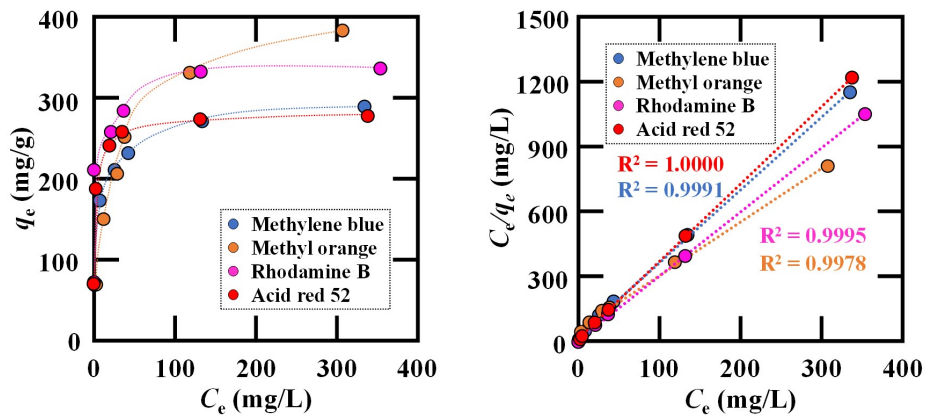


Fig. 3 UiO-67 の吸着等温線（左）とラングミュアプロット（右）

(2) 意図的な欠損を生じさせたMOFの合成と水質浄化性能評価

本事業では、合成溶媒にカルボン酸（酢酸、ギ酸、トリフルオロ酢酸）を添加することで、有機配位子が部分的に欠損した構造をもつUiO-66結晶の合成を行った（以下、UiO-66_Ac, UiO-66_Form, UiO-66_Trifと省略する）。得られたUiO-66の材料特性評価結果をFig. 4に示す。Fig. 4(a)やFig. 4(b)に示すFTIRスペクトル

やXRDパターンは、全ての欠陥をもつUiO-66が本来のUiO-66と一致していることから、UiO-66の骨格構造が形成されており、十分な結晶性を有していることが確認できた。またFig. 4(c)に示す窒素吸着等温線には違いが表れており、その吸着等温線から算出されたBET比表面積はUiO-66_Acで1420 m²/g, UiO-66_Formで1551 m²/g, UiO-66_Trifで1786 m²/gとなった。これは構造欠陥によって単位構造あたりの重量が小さくなったためである。

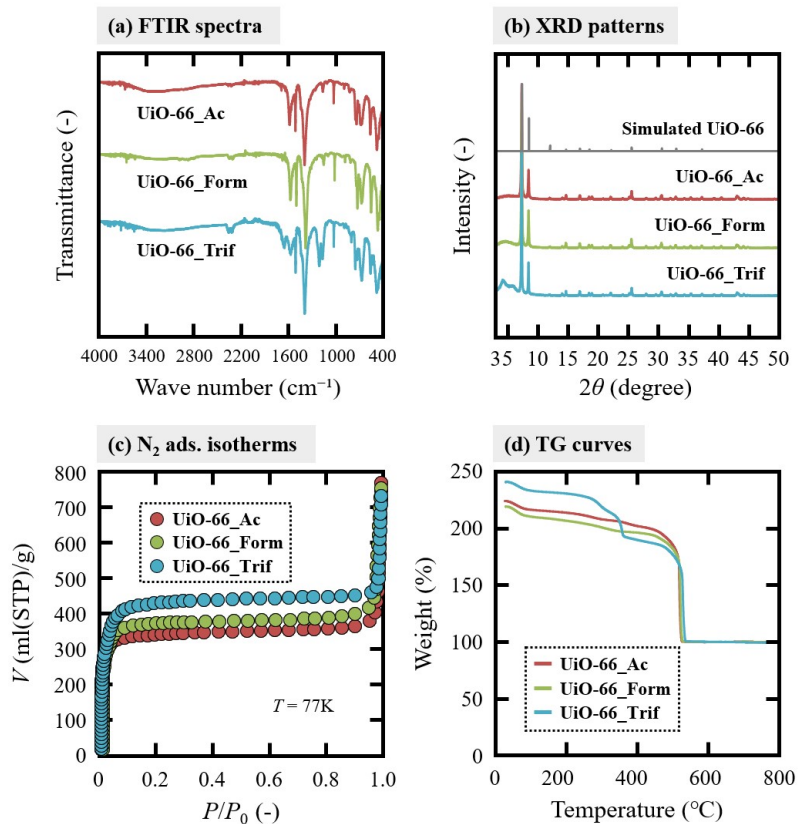


Fig. 4 欠損をもつ UiO-66 の材料特性評価

さらにFig. 4 (d)に示す熱重量曲線から解析した各UiO-66の欠損率は、UiO-66_Acで13.7%、UiO-66_Formで18.3%、UiO-66_Trifで24.0%となり(すべてが配位子欠損であると仮定して算出)、概ねBET比表面積と対応する結果となった。以上の結果から、欠損量の異なるUiO-66結晶が得られたと判断し、それらの水質浄化性能評価を実施した。

今回は水中フッ化物イオンに焦点を当て、欠損量の異なるUiO-66結晶の吸着特性を評価した。比較剤も含めた9種類の吸着剤(浄水器用活性炭、上水用活性炭、フォージャサイト型ゼオライト、ZSM-5型ゼオライト、陽イオン交換樹脂、陰イオン交換樹脂、UiO-66_Ac、UiO-66_Form、UiO-66_Trif)の吸着性能を比較した結果をFig. 5に示す。今回用いた活性炭やゼオライト、そしてイオン交換樹脂と比較して、意図的な欠損を生じさせたUiO-66結晶はフッ化物イオンに対する優れた吸着容量を示し(UiO-66_Acで43.3 mg/g、UiO-66_Formで46.6 mg/g、UiO-66_Trifで53.0 mg/g)、欠損量の増加に従って吸着量も増加する結果となった。今回得られたUiO-66は全て正に帯電していることが明らかとなっており、その程度も欠損量に対応していることが確認できている。そのため、UiO-66結晶構造中の欠陥とフッ化物イオンの間で静電相互作用が促進されたことで、高い吸着量を示したものと考えられる。以上の結果から、例えば官能基修飾をせずとも、安価な添加剤を用いてUiO-66の欠損を増加させることで、吸着性能を向上できることが明らかとなった。

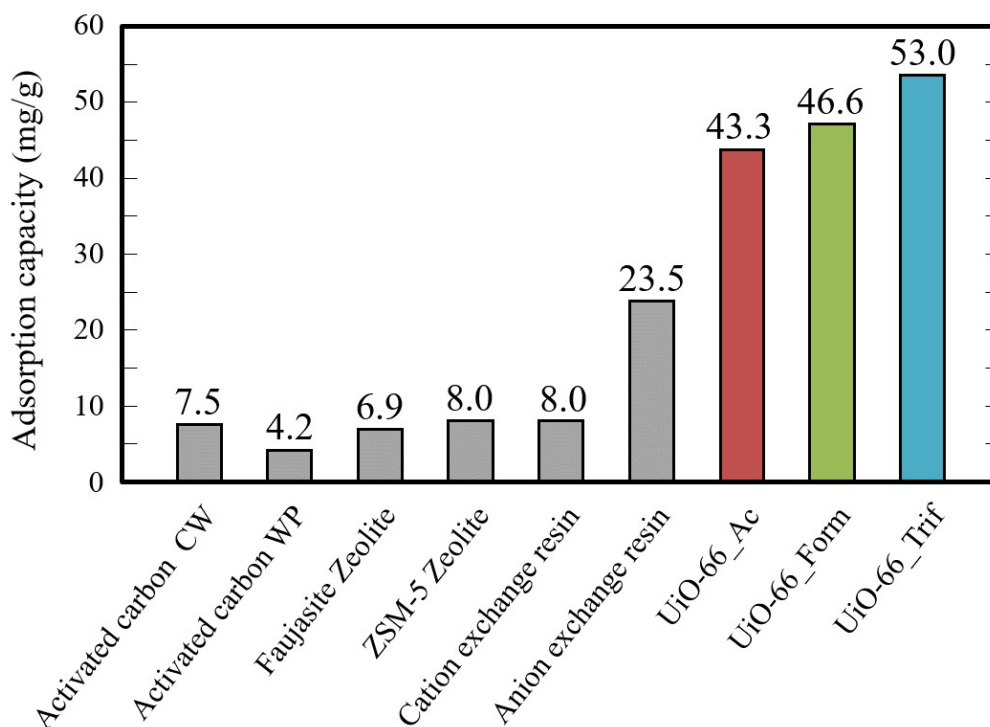


Fig. 2 意図的な欠損を生じさせた UiO-66 の吸着特性

(3)③ 光触媒能を持つMOFの分解特性評価

MOFの中でもFe-トリメシレート錯体であるMIL-100(Fe)は、光触媒として機能することが報告されている。本事業ではこのMIL-100(Fe)に焦点を当て、染料工場排水を想定したメチレンブルーとメチルオレンジの分解挙動を検証した。光触媒として実用化されているアナターゼ型酸化チタン

(TiO₂)と比較し、MIL-100(Fe)は高い浄化性能を発揮した。これはMIL-100(Fe)のもつ吸着作用と分解作用が効果的に働いたものと考えられる。さらにその挙動に着目すると、メチルオレンジに比べてメチレンブルーの方がより吸着・分解される結果となった。これはメチレンブルーがカチオン性染料、メチルオレンジがアニオン性染料であって、一方のMIL-100(Fe)は負に帯電している結晶であることから、静電的相互作用によってメチレンブルーをよく吸着し、その濃縮効果によって分解速度が向上したものと考えられる。また反応速度解析の結果、メチレンブルーとメチルオレンジのいずれにおいても、二次反応モデルに従う結果となった。

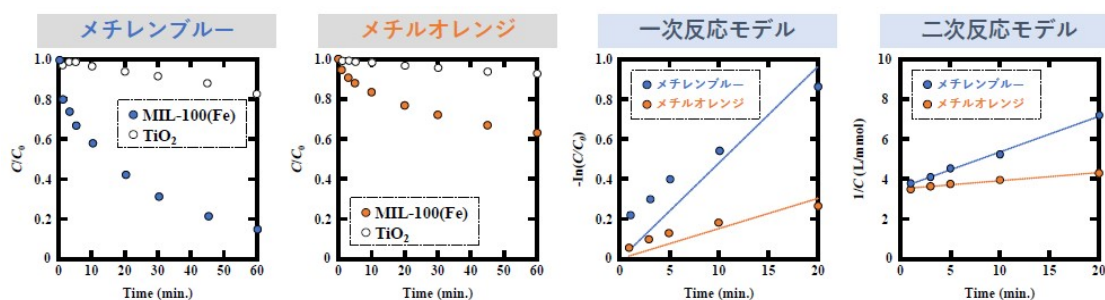


Fig. 5 MIL-100(Fe)結晶の有機染料に対する吸着・分解特性評価

4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

今回得られた知見を元に、多孔性錯体結晶を様々な汚染水の処理素材として引き続き検証していくことで、多孔性錯体結晶を用いた水処理プロセスの実用化を目指す。具体的には今回着目したテレフタレート型の結晶だけではなく多種の結晶構造へ幅広く展開し、様々な水環境条件(温度、pH、濃度、共存物質の有無やその種類)での影響因子を明らかにしながら、大規模な処理実験や流通式での連続実験も実施していく必要がある。さらにはモデル水だけではなく実汚染水に対する除去性能を実証していくことで、新たな水処理技術としての確立を目指す。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

これまでの研究活動において、一貫して多孔性材料の合成(ゼオライト、カーボン材料、多孔性錯体結晶)と環境技術への応用(触媒分解、吸着分離)に関する研究に従事しており、近年は多孔性錯体結晶による水質浄化技術の開発に注力してきた。特にここ数年の研究活動では、水環境中の難処理汚染物質として有機化合物や金属・無機イオンをターゲットに、多孔性錯体結晶の吸着剤としての可能性を検証してきた。本研究はこの多孔性錯体結晶のさらなる高性能化を図り、高速・高容量・高選択的な吸着剤としての設計指針を得ることを目的に検討してきたものである。多孔性錯体結晶を用いた水質浄化プロセスを社会実装することができれば、従来材料の活性炭、ゼオライト、イオン交換樹脂に代替し得る次世代の水処理向け吸着剤としての幅広い応用展開が将来的に期待できる。先端材料としての認知が進む「多孔性錯体結晶」を旧来技術である「吸着法」に適用することで、これまでは簡便な処理が難しかった、あるいは運転コスト上で制約があった水処理プロセスに対し、新たな素材技術・プロセス技術を提案できるものと考えている。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

国際学術誌に掲載された査読付論文

1) Ryota Yamane, Yuki Masuda, Satoshi Kobayashi, Hiroki Konno*

“One-step synthesis of aluminum dross-derived MIL-53(Al) as an aniline adsorbent”

Microporous and Mesoporous Materials, 388 (2025) 113549

<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2025.113549>

2) Momoka Someya, Shintaro Iwaya, Hiroki Konno*

“Synthesis of PBT-derived metal-organic frameworks as adsorbents for water treatment”

Colloids and Surfaces A, 703 (2024) 135418

<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.135418>

3) Ayu Tsukada, Hiroki Konno*

“Simultaneous removal of various organic dyes from aqueous solutions using a UiO-67-type metal-organic framework”

Colloids and Surfaces A, 686 (2024) 133330

<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.133330>

4) Honoka Kikuchi, Hiroki Konno*

“Defective UiO-66 framework for the adsorptive removal of fluoride ions in water” 投稿中

学会発表賞

1) 化学工学会 第54回秋季大会 優秀発表賞 (2023年9月)

菊地穂夏、塚田彩友、今野大輝

「水中フッ化物イオンの吸着除去を目指したUiO-66結晶の欠損量制御」

2) 第13回CSJ化学フェスタ2023 優秀ポスター賞 (2023年10月)

佐藤帆乃佳、塚田彩友、今野大輝

「水溶液中の有機化合物に対するMIL-100(Fe)の吸着・分解特性の検証」

3) イオン交換学会 第36回研究発表会 優秀ポスター発表賞 (2023年10月)

塚田彩友、今野大輝

「水中有機化合物の選択的吸着を志向したUiO-66への官能基修飾」

4) イオン交換学会 第37回研究発表会 優秀口頭発表賞 (2024年10月)

佐藤帆乃佳、今野大輝

「水溶液中の有機染料に対するFe系MOFsの吸着特性および分解特性」

5) 化学工学会 宇都宮大会2024 優秀学生賞 (2024年11月)

菊地穂夏、塚田彩友、今野大輝

「水中無機イオンの吸着除去を目指したUiO-66結晶の欠損量制御」

6) 廃棄物資源循環学会関東支部 研究発表会 優秀ポスター賞 (2025年2月)

大河佑貴・今野大輝

「水環境中PFASの吸着回収に向けた新規多孔性材料の特性制御」

7 補助事業に係る成果物

(1)補助事業により作成したもの

なし

(2)(1)以外で当事業において作成したもの

なし

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名:東邦大学理学部 (トウホウダイガクリガクブ)

住 所:〒274-8510 千葉県船橋市三山2-2-1

担 当 者:准教授 今野大輝 (コンノヒロキ)

担 当 部 署:生命圏環境科学科 (セイメイケンカンキョウカガクカ)

E - M a i l:hiroki.konno@sci.toho-u.ac.jp

U R L:<https://www.lab.toho-u.ac.jp/sci/env/konno/>