

補助事業番号 2021M-117

補助事業名 2021年度 廃プラスチック由来多孔性錯体結晶の創製と環境浄化材料への展開 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

本補助事業では、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である MIL-53(Al), MIL-47(V), UiO-66結晶の合成を、PETボトルを出発原料として行った。また得られた MIL-53(Al) 結晶を吸着剤に用いた新規水質浄化技術の開発を目指した。MIL-47(V) 結晶については、今後さらなる研究が必要であるものの、MIL-53(Al), UiO-66結晶はワンポット合成により、一般試薬のテレフタル酸から合成した結晶と、同等な比表面積を有する結晶を得ることができた。さらにMIL-53(Al) 結晶は水中のフェノール及びメトロニダゾールに対する吸着剤として十分に機能することが確認できた。

2 研究の目的と背景

主に飲料用ボトルとして利用されている PET (Polyethylene terephthalate) は、単に使用量を抑制するだけでなく、現存する資源の循環利用を目指すサーキュラーエコノミーの考え方やその技術開発が求められている。しかしながら回収後のPETボトルは、日本国内では粉碎フレーク化後の繊維化やフィルム化によるマテリアルリサイクルが主流であり、ケミカルリサイクルによる循環利用例は未だ少ない。

近年、高度な分子分離能を有する多孔性錯体結晶が環境浄化の分野で注目を集めている。なかでも MILs (Materials of the Institute Lavoisiers) 結晶の一種である、アルミニウムイオンとテレフタル酸の配位結合で形成される MIL-53(Al)、バナジウムイオンとテレフタル酸の配位結合で形成される MIL-47(V)といった多孔性錯体結晶や、ジルコニウムイオンとテレフタル酸の配位結合で形成される UiO-66 (Universitetet i Oslo 66) は、高い比表面積と規則的なマイクロ孔を有し、さらには熱的安定性と化学的安定性を兼ね備えていることから、水質浄化向けの液相吸着剤をはじめとする様々な水溶液系での活用に対して大きな可能性を秘めている。そこで本研究では、多孔性錯体結晶合成における出発原料の多様化と、回収後 PET ボトルのアップグレードサイクル手法の開発を目指し、PET ボトルをテレフタル酸源とする MIL-53(Al), MIL-47(V), UiO-66

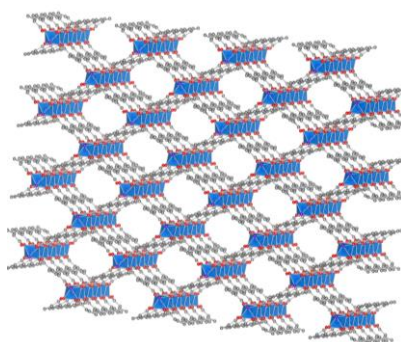


Fig. 1 今回合成した MIL-53(Al) 結晶の骨格構造

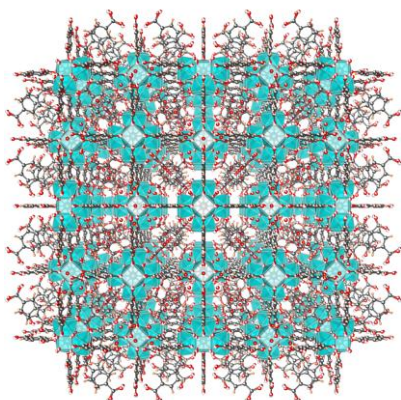


Fig. 2 今回合成した UiO-66 結晶の骨格構造

結晶のワンポット合成を試みた。さらに得られた PET 由来 MIL-53(Al)結晶の工業排水を想定した水中フェノール、及び生活排水を想定した抗生物質の一種である水中メトロニダゾールに対する吸着除去性能を確認することで、水質浄化剤としての可能性を検証した。

3 研究内容

(<https://www.lab.toho-u.ac.jp/sci/env/konno/research/index.html>)

(1)PETボトルを出発原料とする多孔性錯体結晶の合成

MIL-53(Al)

テレフタル酸源にはチップ状PETボトル、アルミニウム源には塩化アルミニウム六水和物、合成溶媒にはイオン交換水を用いた。比較としてPETボトルを一般試薬のテレフタル酸に変えたものも合成した。これらの原料を任意の割合で混合した後オートクレーブへ投入し、一定時間加熱することで結晶を得た。さらにマッフル炉を用いて焼成し、目的のMIL-53(Al)を得た。得られた試料のFT-IRスペクトルをFig. 3に、X線回折パターンをFig. 4、窒素吸着等温線をFig. 5に示す。PETをテレフタル酸源にした場合でも、FT-IR及びX線回折パターンは試薬と一致していることが確認できた。さらに窒素吸着等温線より、IUPACのI型の等温線を示しているため、ミクロ孔が発現していることが示唆された。また窒素吸着等温線の解析によって得られたBET比表面積 (Table 1) は、PET由来MIL-53(Al)、試薬由来MIL-53(Al) のどちらも同程度であったことから、PETボトルを原料とした場合でも、高結晶性のMIL-53(Al) が得られることが明らかとなった。

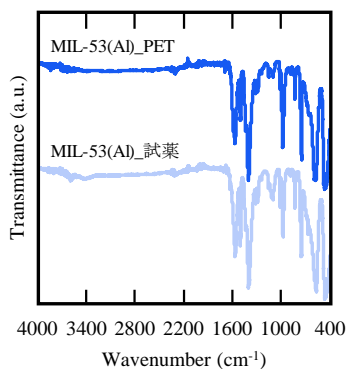


Fig. 3 MIL-53(Al)のIRスペクトル

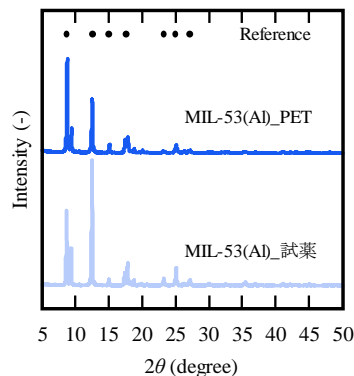


Fig. 4 MIL-53(Al)のX線回折パターン

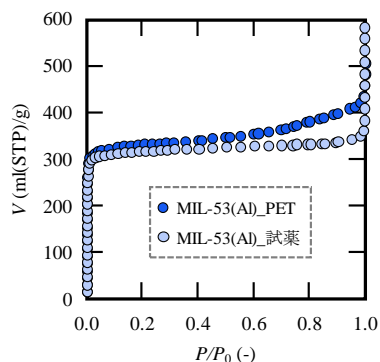


Fig. 5 MIL-53(Al)の窒素吸着等温線

Table 1 MIL-53(Al)の細孔特性

	BET比表面積 (m ² /g)	細孔容積 (cm ³ /g)
MIL-53(Al)_PET	1319	0.525
MIL-53(Al)_試薬	1273	0.486

MIL-47(V)

テレフタル酸源にはチップ状PETボトル、バナジウム源には塩化バナジウムを、そして溶媒には蒸留水を用いた。比較としてPETボトルを一般試薬のテレフタル酸に変えたものも合成した。これらの合成原料を任意の割合で混合した後にオートクレーブへ投入し、一定時間加熱することで、結晶を得た。さらにマッフル炉を用いて焼成し、目的のMIL-47(V)を得た。得られた試料のFT-IRスペクトルをFig. 6に、X線回折パターンをFig. 7、窒素吸着等温線をFig. 8に示す。PETをテレフタル酸源にした場合、FT-IR及びX線回折パターンは試薬と一致していることが確認できた。一方で窒素吸着等温線より、MIL-47(V)_PETはIUPACのI型の等温線を示しているためマイクロ孔が発現していることが示唆された。さらに窒素吸着等温線の解析によって得られたBET比表面積 (Table 2) は、PET由来MIL-47(V) は試薬由来MIL-47(V) より低い値となった。さらなる条件の検討が必要であるものの、PETボトルを原料とした場合でも、MIL-47(V) が得られることが明らかとなった。

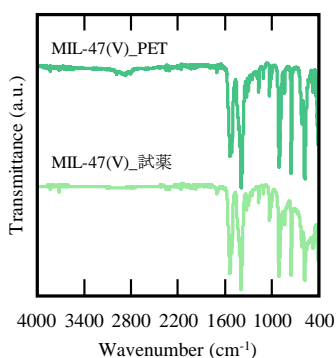


Fig. 6 MIL-47(V)のIRスペクトル

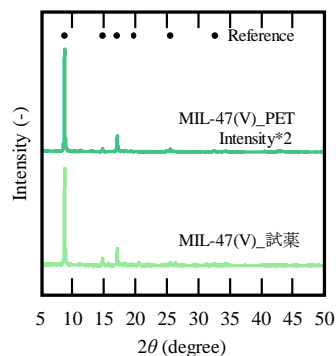


Fig. 7 MIL-47(V)のX線回折パターン

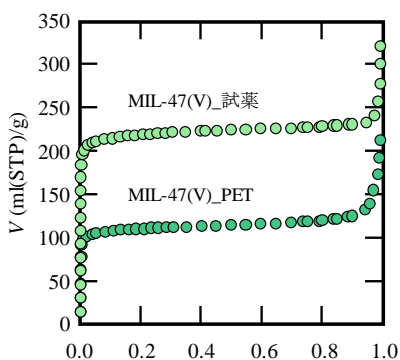


Fig. 8 MIL-47(V)の窒素吸着等温線

Table 2 MIL-47(V)の細孔特性

	BET比表面積 (m ² /g)	細孔容積 (cm ³ /g)
MIL-47(V)_PET	438	0.124
MIL-47(V)_試薬	879	0.335

UiO-66

テレフタル酸源にはチップ状PETボトル、ジルコニウム源には塩化ジルコニウムを、そして合成溶媒にはアセトン、塩酸を用いた。また比較としてPETボトルを一般試薬のテレフタル酸に変えたものも合成した。これらの合成原料を任意の割合で混合した後にオートクレーブへ投入し、一定時

間加熱することで、目的の結晶を得た。得られたサンプルのFT-IRスペクトルをFig. 9に、X線回折パターンをFig. 10、窒素吸着等温線をFig. 11に示す。PETをテレフタル酸源にした場合でも、FT-IR及びX線回折パターンは試薬と一致していることが確認できた。さらに窒素吸着等温線はIUPACのI型を示しているため、マイクロ孔が発現していることが示唆された。また窒素吸着等温線の解析によって得られたBET比表面積 (Table 3) は、PET由来UiO-66、試薬由来UiO-66のどちらも同程度であったことから、PETボトルを原料とした場合でも、高結晶性のUiO-66 が得られることが明らかとなった。

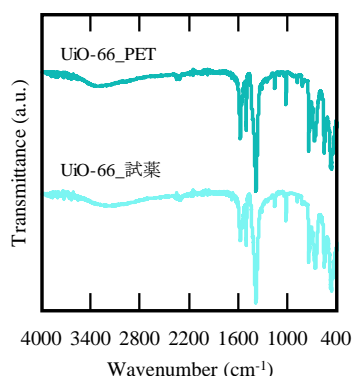


Fig. 9 UiO-66 の IR スペクトル

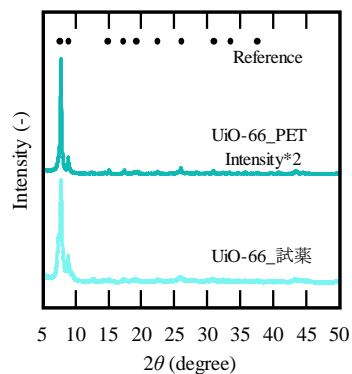


Fig. 10 UiO-66 の X線回折パターン

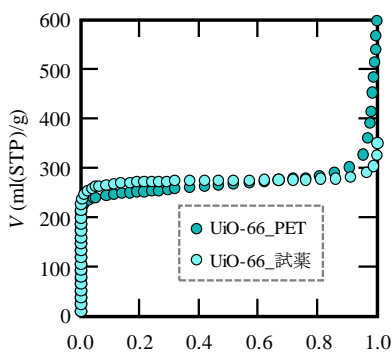


Fig. 11 UiO-66 の窒素吸着等温線

Table 3 UiO-66 の細孔特性

	BET比表面積 (m ² /g)	細孔容積 (cm ³ /g)
UiO-66_PET	1003	0.248
UiO-66_試薬	1086	0.399

(2)PET由来多孔性錯体結晶が有する水質浄化性能の評価

PETボトルを出発原料とし多孔性錯体結晶が有する水質浄化性能を確認するために、一例として、PET由来MIL-53(Al) の水中フェノール、メロニダゾールの吸着性能評価を行った。PET由来MIL-53(Al) と試薬由来MIL-53(Al) のフェノール吸着容量をFig. 12に、吸着量経時変化をFig. 13に示す。またメロニダゾール吸着容量をFig. 14に、吸着量経時変化をFig. 15に示す。PET由来MIL-53(Al) のフェノールとメロニダゾールの吸着容量はともに、試薬由来MIL-53(Al) と同程度であった。また吸着量経時変化はフェノールでは吸着開始10分ほどで、メロニダゾールの吸着

量経時変化は吸着開始60分ほどで吸着平衡に達している様子が確認でき、PET由来MIL-53(Al)は十分な吸着速度を示すことが明らかとなった。このようにPETを出発原料に合成した場合でも、PET由来MIL-53(Al)は水中フェノール、メトロニダゾールに対し、高い吸着性能を示し、試薬由来MIL-53(Al)と同等の性能を発揮することが明らかとなった。

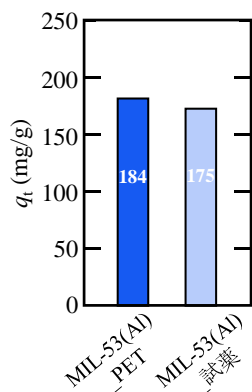


Fig. 12 フェノール吸着容量

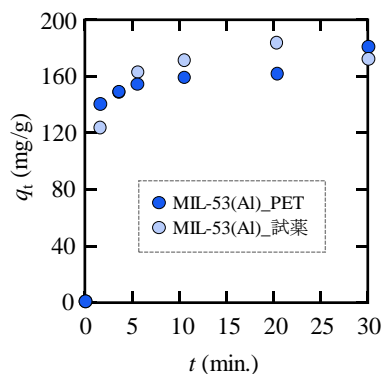


Fig. 13 フェノール吸着量経時変化

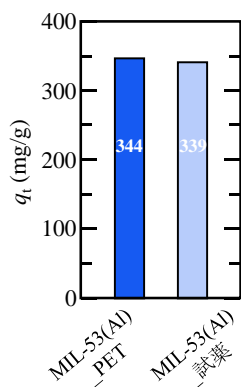


Fig. 14 メトロニダゾール吸着容量

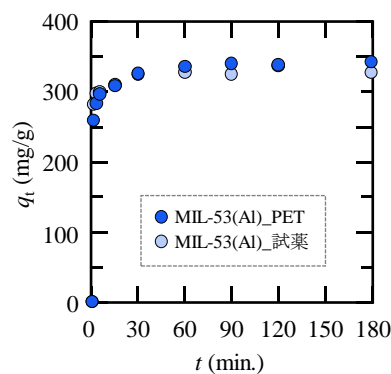


Fig. 15 メトロニダゾール吸着量経時変化

4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

多孔性錯体結晶は、従来の吸着剤と比べて多くの特長を有しているため、新たな液相吸着剤として高いポテンシャルを有している。また本研究はサーキュラーエコノミーの観点におけるアップグレードサイクル技術としてのみならず、これらを使用した新規水処理プロセスの構築も目指している。PET由来多孔性錯体結晶を水質浄化剤として社会実装するためには、多岐にわたる汚染物質に対応するため、合成可能な結晶構造の多様化が求められる。例えば今回の検討ではMIL-53(Al)とUiO-66の合成に成功した一方で、MIL-47(V)の合成条件最適化が達成できておらず、比表面積は不十分であり、改善の余地を残している。さらには金属源にガリウムやハフニウムを用いた構造など、多様な種類の結晶合成を検証していく必要がある。また今回の実施期間ではMIL-53(Al)を例に挙げて水質浄化性能を確認することとなったが、UiO-66など様々な骨格構造

が持つ浄化性能も検証する必要がある。これらを検討し、そして一つ一つの課題を解決していくことで、多様な水中汚染物質に対応し得るPET由来多孔性錯体結晶が提案できると考えている。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

補助事業者(今野大輝)はこれまでの研究において、一貫して多孔性材料の合成(ゼオライトや多孔性錯体結晶)と環境技術への応用(触媒反応や吸着分離)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重金属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が、本研究では新たにPETボトルを出発原料とする多孔性錯体結晶の創製と、その高い水質浄化性能を実証することができた。もしPETボトルを出発原料とす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、サーキュラーエコノミー(循環型経済)の観点から、全く新しい水質浄化プロセスを構築できるとともに、幅広い用途への応用展開が将来的に期待できる。このように先端材料としての認知が進む「多孔性錯体結晶」を低品位資源である「PETボトル」から合成し、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て適用することで、新たな環境技術を展開できると考えている。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

国内学会における研究発表(6件)

- ・廃棄物資源循環学会 第32回研究発表会(2021年10月25日-27日@岡山市)
「使用済PETボトルを出発原料とするMIL-53(AI)の合成とその水質浄化性能」
○佐藤宏基, 今野大輝
- ・石油学会 第51回石油・石油化学討論会(2021年11月11日-12日@函館市)
「使用済PETボトルのMIL-53(AI)へのワンポット変換と水中フェノール吸着特性評価」
○佐藤宏基, 今野大輝
- ・廃棄物資源循環学会関東支部 令和3年度研究発表会(2022年2月24日@オンライン)
「使用済みPETボトルを出発原料とする水質浄化用多孔質吸着剤の開発」
○佐藤宏基, 今野大輝 (優秀ポスター賞)
- ・化学工学会 第87年会(2022年3月16日-18日@オンライン)
「PETボトル由来MIL-53(AI)結晶を用いた水中メトロニダゾール吸着除去」
○佐藤宏基, 岩谷伸太郎, 今野大輝
- ・化学工学会 第87年会(2022年3月16日-18日@オンライン)
「アセトン反応場とするPETボトル由来UiO-66の一段階合成」
○岩谷伸太郎, 佐藤宏基, 今野大輝

- ・化学工学会 第87年会(2022年3月16日-18日@オンライン)
「廃棄物溶融スラグを出発原料とする新規多孔質吸着剤の合成」
○綱島倭子, 今野大輝

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/>