

<研究概要>

研究テーマ：

PET ボトル由来多孔性錯体結晶の創製と水質浄化剤としての展開

東邦大学大学院 理学研究科 環境科学専攻 博士前期課程2年 岩谷伸太郎

金属有機構造体 (Metal-Organic Frameworks MOFs) とは無機イオンと有機配位子が配位結合することで自己集散的に組み上がって構成される有機-無機ハイブリッド化合物であり、ゼオライトや活性炭といった従来の多孔質材料では発現し得なかった特性を示すため、第三の多孔質材料として高度な分子分離、貯蔵等への応用が期待されている。近年では酸触媒やマイクロ波の照射による反応促進を利用して解重合と結晶生成を同時進行させる PET 由来 UiO-66 ワンステップ合成が報告されているものの、結晶性や純度に課題が残り合成方法に改善の余地がある。そこで本研究では、より結晶性の高い PET 由来 UiO-66 を得るためのワンステップ合成手法の開発を行った。本研究では特にこのワンステップ合成手法開発のため、合成溶媒に着目して検討を行った。従来の UiO-66 や UiO-66 以外の PET 由来 MOFs 合成に用いられる DMF 溶媒や水溶媒では、PET の解重合と UiO-66 の結晶生成が同時進行しないが、酸触媒として塩酸を添加したアセトンを反応溶媒とすることで PET 由来 UiO-66 のワンステップ合成が可能であることが明らかとなった。この塩酸添加アセトン溶媒により得られた PET 由来 UiO-66 は試薬テレフタル酸由来 UiO-66 と同等の物理化学特性を示し、さらに高純度かつ結晶性の高い UiO-66 が得られたことを確認できた。さらに得られた PET 由来 UiO-66 を水質浄化剤として展開させるため水中有機汚染物質としてオキシベンゾン-4 を選定し、吸着速度解析や吸着等温線解析を用い吸着性能の評価を行った。オキシベンゾン-4 の吸着実験では試薬テレフタル酸由来 UiO-66 を上回る優れた吸着特性を示し、PET 由来 UiO-66 が高性能吸着剤として機能することが示唆された。

令和 4 年度（第 25 回）

公益信託エスペック地球環境研究・技術基金

研究報告書

PET ボトル由来多孔性錯体結晶の創製と
水質浄化剤としての展開

研究代表者：岩谷 伸太郎

（東邦大学大学院理学研究科環境科学専攻 博士前期課程 2 年）

1. 緒言

金属有機構造体 (Metal-Organic Frameworks MOFs) とは無機イオンと有機配位子が配位結合することで自己集合的に組み上がって構成される有機-無機ハイブリッド化合物であり、ゼオライトや活性炭といった従来の多孔質材料では発現し得なかった特性を示すため、第三の多孔質材料として高度な分子分離、貯蔵等への応用が期待されている¹⁻⁴⁾。しかしながら従来の多孔質材料と比較すると原料コストの面で課題が残る。そこで近年では MOFs の合成時に有機溶媒ではなく水を反応溶媒として用いるなど MOFs の社会実装に向けて経済的かつ環境に配慮した合成手法が盛んに研究されている^{5,6)}。その中でも廃 PET ボトルをテレフタル酸源として用いたテレフタレート系 MOFs の合成は MOFs の低コスト化だけでなく PET のアップグレードサイクルによる有効な活用法として注目を集めている⁷⁾。当研究室においても PET を出発原料として用いた MIL-53(Al) (Fig. 1) の合成手法を確立しており、試薬テレフタル酸由来の MIL-53(Al) と同等の結晶性及び、水中フェノールに対する高い吸着性能を確認している。

一方で MOFs の中でも UiO-66 (Fig. 2) は $Zr_6O_6(OH)_4$ とテレフタル酸から構成され熱・化学的安定性に優れることから水質浄化剤としての応用が期待されている⁸⁾。この UiO-66 についても PET をテレフタル酸源に用いた合成手法が報告されているが、その多くは PET からテレフタル酸モノマーを得るための解重合と UiO-66 の結晶生成を別の工程で行う二段階合成が主流である⁹⁾。近年では酸触媒やマイクロ波の照射による反応促進を利用して解重合と結晶生成を同時進行させる PET 由来 UiO-66 ワンステップ合成が報告されているものの^{10, 11)}、結晶性や純度に課題があり合成方法に改善の余地がある。そこで本研究ではより結晶性の高い PET 由来 UiO-66 を得るためのワンステップ合成手法の開発を行った。さらに得られた PET 由来 UiO-66 を水質浄化剤として展開させるため水中有機汚染物質としてオキシベンゾン-4 を選定し、吸着速度解析や吸着等温線解析を用い吸着性能の評価を行った。

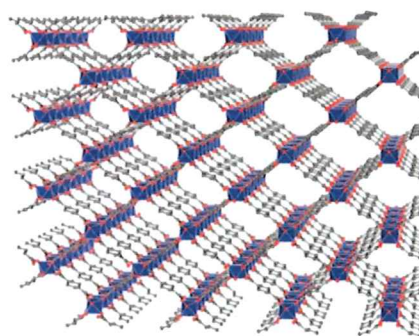


Fig. 1 MIL-53 の骨格構造

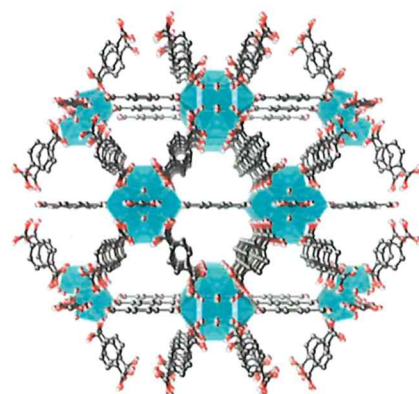


Fig. 2 UiO-66 の骨格構造

2. 実験手順

2-1. ワンステップ合成のための合成溶媒検討

本研究では結晶性や純度の高い PET 由来 UiO-66 のワンステップ合成を目指し、反応溶媒に着目し検討を行った。反応溶媒には *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF)、イオン交換水、アセトン、塩酸添加アセトンを用い、それぞれの溶媒中で PET の解重合進行の可否、UiO-66 の結晶生成の可否を確かめた。

PET の解重合については、PET チップ (PET ボトルをチップ状にカットしたもの) 517 mg と各種反応溶媒 60 mL を耐圧合成容器に投入し、433 K で 72 時間加熱することで解重合を試みた。その後、減圧濾過により反応溶媒を除去し 373 K の恒温乾燥機で一晩乾燥させることで粉末状の試料を得た。一方で UiO-66 の合成については、塩化ジルコニウム 600 mg (2.60 mmol) とテレフタル酸 440 mg (2.60 mmol) を 60 mL の反応溶媒と共に耐圧合成容器に投入し 433 K で 72 時間加熱することで結晶生成を試みた。その後、減圧濾過による反応溶媒除去とエタノールを用いた洗浄を行い、さらに 373 K の恒温乾燥機で一晩乾燥させることで粉末状の試料を得た。また PET 由来 UiO-66 については、テレフタル酸を PET チップ 517 mg (解重合により 2.60 mmol のテレフタル酸モノマーが得られる量) に置き換え、同様の手順により合成を行った。得られた各種試料については X 線回折装置 (XRD; MiniFlex 600, Rigaku)、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR; FT/IR-4600ST, Jasco)、比表面積・細孔分布測定装置 (BELSORP-miniX, MicrotracBEL)、熱重量測定装置 (TG-DTA; DTG-60H, Shimadzu)、電解放出型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM, Hitachi High-Technologies) を用いて特性評価を行った。

2-2. 吸着特性評価

合成により得られた UiO-66 試料を吸着剤として用いた場合の水質浄化性能を評価するためオキシベンゾン-4 を対象としたバッチ式吸着実験を行った。オキシベンゾン-4 水溶液は蒸留水を用い調製し 293 K で一晩恒温化させ、吸着剤は 373 K で一晩真空乾燥させたものを使用した。吸着終了後はシリンジフィルターを用いてろ過を行った。ろ液の濃度測定には紫外可視分光光度計 (V730-ST, Jasco) を用いた。また比較のため吸着剤には UiO-66 試料以外に、従来の多孔性吸着剤として知られるゼオライト (FAU 型、MFI 型) 及び活性炭 (浄水器用、上水用)、UiO-66 と同じテレフタレート系 MOFs である MIL-53(Al)、ジルコニウムベースである MOF-801 を用い同様の吸着実験を行った。

3. 結果と考察

3-1. ワンステップ合成のための合成溶媒検討

DMF とイオン交換水を反応溶媒として PET 解重合を試みた試料の IR スペクトルを Fig. 3 に、試薬テレフタル酸から UiO-66 の合成を試みた試料の XRD パターンを Fig. 4 に示す。試薬テレフタル酸を出発原料とする一般的な UiO-66 合成では、テレフタル酸を脱プロトン化させ結晶生成を促すため DMF が合成溶媒として用いられる。この DMF を反応溶媒として PET 解重合を試みたところ、PET 由来テレフタル酸モノマーは得られなかった (Fig. 3)。そもそも PET を解重合させるためには水やエタノール、エチレングリコールなどのプロトン性溶媒を用いることで、PET 構造中のエステル結合を切断させる必要がある (Fig. 5)。DMF は非プロトン性溶媒であり、エステル結合を切断させるためのプロトンを供与できない。一方で、高温条件により PET の熱分解が進行したため、DMF 中では PET 解重合が進行しなかったと考えられる。またこの DMF を合成溶媒とし、試薬テレフタル酸を用いた UiO-66 の結晶生成を試みたところ、目的の結晶構造と一致する試料が得られた (Fig. 4)。従って、DMF を反応溶媒とした場合、UiO-66 の結晶生成は可能であるものの、PET の解重合が進行しないため PET 由来ワンステップ合成に用いる溶媒として不適であった。次に、UiO-66 以外の MOFs 結晶 (ex. MIL-53) の PET 由来ワンステップ合成の反応溶媒として報告⁷⁾にあるイオン交換水を用い実験を行った。イオン交換水を反応溶媒として PET 解重合を試みた試料では、 $3170\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$ にテレフタル酸構造中の OH 結合に起因するピークが現れているため、PET 由来テレフタル酸が得られたことが確認できた (Fig. 3)。イオン交換水による PET の加水分解が進行したためと考えられる。しかしイオン交換水を合成溶媒とし、試薬テレフタル酸を用いて UiO-66 の結晶生成を試みた場合、UiO-66 の結晶構造をもつ試料を得られなかった (Fig. 4)。これはイオン交換水中では UiO-66 を構成するジルコニウムオキソクラスターの形成が阻害され、原料試薬である塩化ジルコニ

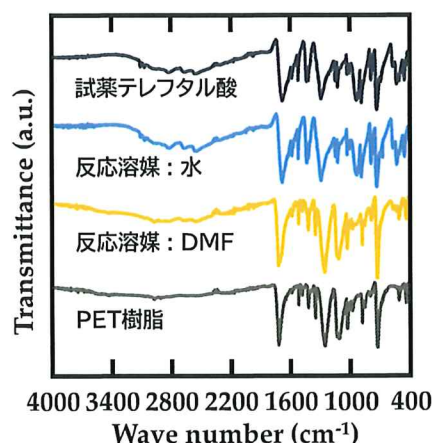


Fig. 3 イオン交換水及び DMF 溶媒を用いた各 PET 解重合試料の IR スペクトル

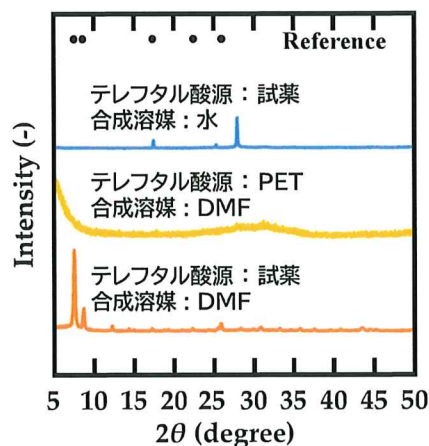


Fig. 4 イオン交換水及び DMF 溶媒を用いた各 UiO-66 合成試料の XRD パターン

ウムから酸化ジルコニウムが形成されるためと考えられる。このことからイオン交換を反応溶媒とした場合、PETの解重合は進行しPET由来テレフタル酸が得られるもののUiO-66の結晶生成が進行しないためPET由来ワンステップ合成に用いる溶媒として不適であった。以上のことから本研究では従来の反応溶媒を用いてPET由来UiO-66のワンステップ合成の実現は困難であると考え、新たな反応溶媒によるワンステップ合成を検討した。

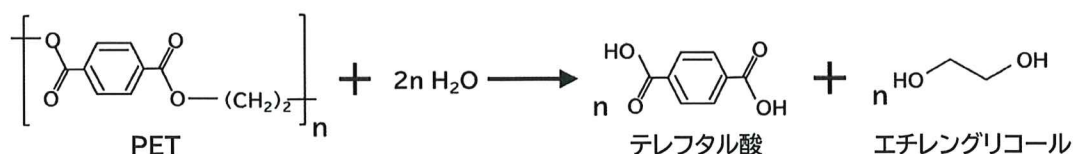


Fig. 5 PET 解重合の例 (加水分解)

アセトンを反応溶媒としてPETの解重合を試みた試料のIRスペクトルをFig. 6に示す。反応溶媒にアセトンのみを用いた試料ではテレフタル酸の分子構造が得られなかったが、塩酸を添加したアセトン溶媒を用いた試料の分子構造は試薬テレフタル酸と一致することが確認できた。また、アセトンを合成溶媒とし、試薬テレフタル酸を用いてUiO-66の結晶生成を試みた試料のXRDパターンをFig. 7に示す。塩酸の添加の有無に関わらずアセトン溶媒中ではUiO-66の結晶生成が進行することが確認された。本来、アセトンは非プロトン性溶媒であるためPET構造中のエステル結合を切断することができないが、酸触媒を用いることでアセトン水和物が形成される(Fig. 8)¹²。このアセトン水和物は分子構造中にヒドロキシ基を含んでいるためプロトンの供与が可能になり、その結果塩酸添加アセトン溶媒中ではPETの解重合が進行したと考えられる。以上のことから、塩酸を添加したアセトン溶媒中ではPETの解重合とUiO-66の結晶生成がどちらも進行し、PET由来UiO-66のワンステップ合成に適していることが示唆された。

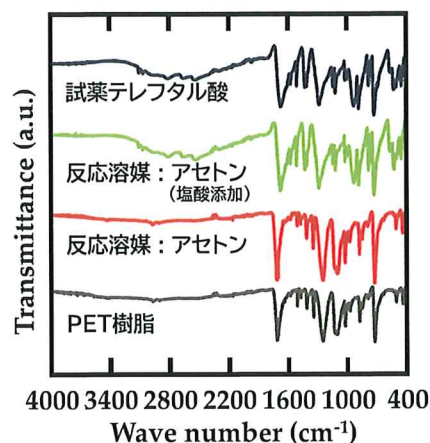


Fig. 6 アセトン溶媒を用いた各PET解重合試料のIRスペクトル

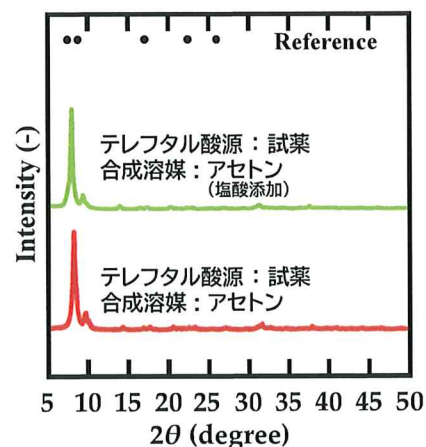


Fig. 7 アセトン溶媒を用いた各UiO-66合成試料のXRDパターン

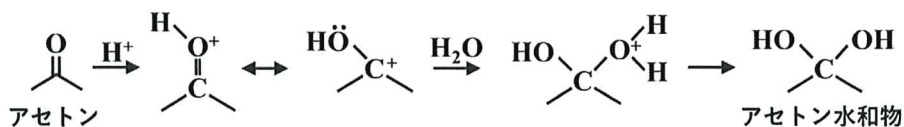


Fig. 8 酸触媒によるアセトン分子の構造変化

そこで実際に塩酸を添加したアセトンを反応溶媒として用い、PET チップをテレフタル酸源にした PET 由来 UiO-66 のワンステップ合成を試みた。得られた試料の XRD パターンを Fig. 9 に示す。PET を出発原料に用いた場合であっても試薬テレフタル酸由来試料と同等の結晶構造を持つことが確認できた。そのため、塩酸添加アセトン溶媒中であれば PET の解重合と UiO-66 の結晶生成が同時進行することがわかった。

また、この試料の IR スペクトルを Fig. 10 に示す。476, 556, 657, 742 cm^{-1} に Zr-O 結合に起因するピークを、1319, 1588 cm^{-1} にテレフタル酸構造中のカルボキシ基に起因するピークをそれぞれ確認できた。

これらの試料の窒素吸着等温線を Fig. 11 に示す。試薬テレフタル酸由来試料と同様に PET を出発原料に用いた場合であっても IUPAC が定める I 型の等温線を示し、マイクロ孔 (2 nm 以下の細孔) の発現を確認できた。以上の結晶構造及び分子構造の特性評価及びクロ孔発現の確認より塩酸添加アセトン溶媒を用いることで PET 由来 UiO-66 のワンステップ合成が可能であることを明らかとした。

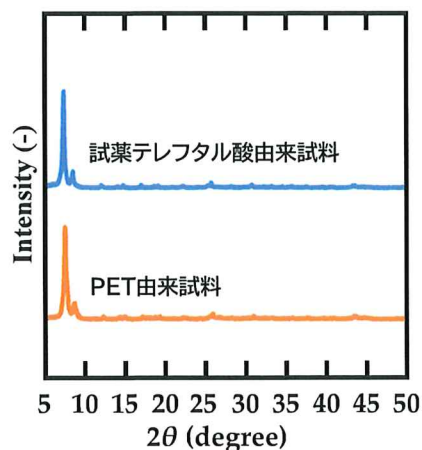


Fig. 9 塩酸添加アセトンを溶媒として合成した各試料の XRD パターン

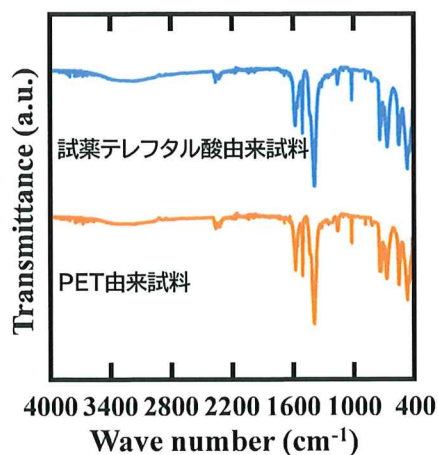


Fig. 10 塩酸添加アセトンを溶媒として合成した各試の IR スペクトル

さらにこの方法で合成した試料の窒素吸着等温線を BET 法、 t 法により解析することで算出した BET 比表面積 (S_{BET})、細孔容積 (V_{micro})、外表面積 (S_{EXT})を Table 1 に示す。PET 由来 UiO-66 の BET 比表面積と細孔容積はそれぞれ $1058 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.28 \text{ cm}^3/\text{g}$ となり、試薬テレフタル酸由来 UiO-66 では $1024 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.26 \text{ cm}^3/\text{g}$ であったため、同等の比表面積と細孔容積を示し PET を出発原料とした場合でも高い結晶性を有していることが確認された。しかし PET 由来 UiO-66 の外表面積には $270 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、試薬テレフタル酸由来 UiO-66 の外表面積を上回った。

この試料の TG 曲線を Fig. 12 に示す。PET

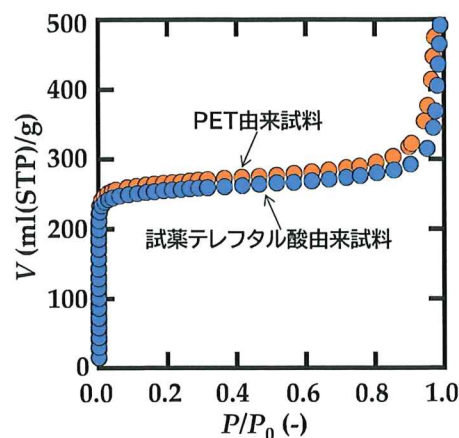


Fig. 11 塩酸添加アセトンを溶媒として合成した各試料の窒素吸着等温線

Table. 1 塩酸添加アセトンを溶媒として合成した各試料の窒素吸着等温線から算出した BET 比表面積 (S_{BET})、細孔容積 (V_{micro})、外表面積 (S_{EXT})

UiO-66サンプル	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	$V_{\text{micro}}(\text{cm}^3/\text{g})$	$S_{\text{Ext}}(\text{m}^2/\text{g})$
試薬テレフタル酸由来	1024	0.26	140
PET由来	1058	0.28	270

由来 UiO-66 について、 100°C 付近で細孔内の水分子の除去に伴う質量減少、 200°C 付近でジルコニウムオキシクラスターの脱ヒドロキシ化に伴う質量減少、 $500\text{--}600^\circ\text{C}$ に有機配位子の損失に伴う質量減少が確認できた。 800°C における最終質量は約 $50 \text{ wt}\%$ であった。これらの挙動は試薬テレフタル酸由来 UiO-66 の TG 曲線と一致しているため、PET を出発原料とした場合であっても同様の熱安定性を有していることが確認できた。また UiO-66 の熱分解に起因する質量減少が確認できなかったため得られた試料は UiO-66 以外の物質が極めて少なく高純度な UiO-66 であることが示唆された。

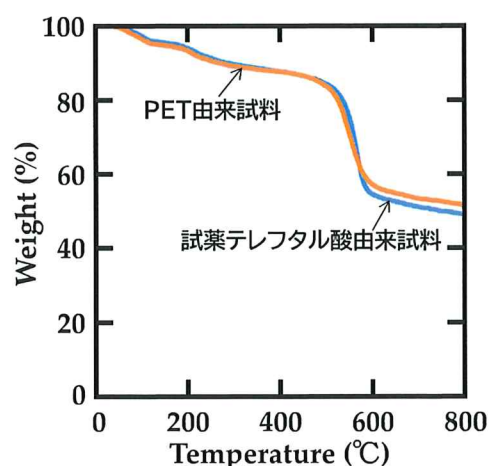


Fig. 12 塩酸添加アセトンを溶媒として合成した各試料の TG 曲線

また、これらの試料の SEM 画像を Fig. 13 に示す。SEM 画像を解析することで算出した PET 由来 UiO-66 の粒子径は 80~120 nm 程であり、試薬テレフタル酸由来 UiO-66 の粒子径 (約 110~240 nm) と比べ粒子が微小であることが確認できた。これは出発原料である PET チップ中に含まれる不純物や可塑剤などの添加物、解重合の副生成物であるエチレングリコールが、UiO-66 の結晶成長を阻害したためだと考えられる。そしてこの PET 由来 UiO-66 と試薬テレフタル酸由来 UiO-66 の粒子径の差が、外表面積の違いにも現れたものと考えられる (Table 1)。

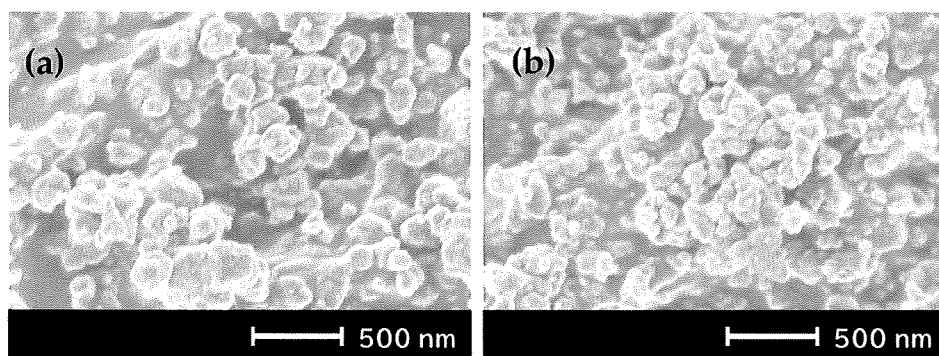


Fig. 13 塩酸添加アセトンを溶媒として合成した各試料の SEM 画像

(a)試薬テレフタル酸由来 UiO-66、(b)PET 由来 UiO-66

3-2. 吸着特性評価

塩酸を添加したアセトン反応溶媒としてワンステップ合成した PET 由来 UiO-66 を吸着剤として応用した時の水質浄化性能を確認するためオキシベンゾン-4 を対象にした吸着実験を行った。Fig. 14 に PET 由来 UiO-66 及び各種吸着剤の平衡吸着量を示す。PET 由来 UiO-66 の吸着容量は 131 mg/g であり、試薬テレフタル酸由来 UiO-66 の吸着容量 113 mg/g と比べ高い値となった。またどちらの UiO-66 試料も従来の多孔性材料であるゼオライトや活性炭と比べて優れた吸着性能を示した。また、UiO-66 と同じテレフタレート系 MOFs である MIL-53(Al)、UiO-66 と同じジルコニウムベースの MOF-801 といった MOFs と比較しても UiO-66 は優れた吸着性能を示した。

PET 由来 UiO-66 及び試薬 BDC 由来 UiO-66 の吸着経時変化と、吸着経時変化を吸着速度解析した結果を Fig. 15 と Table 2 に示す。どちらの試料による吸着挙動も擬二次反応に適合しており、出発原料に PET を用いた場合であっても試薬テレフタル酸由来 UiO-66 と同様に、オキシベンゾン-4 吸着現象における律速段階は細孔表面への吸着工程であることが示唆された。従って、PET 由来 UiO-66 の吸着容量が試薬 BDC 由来 UiO-66 を上回ったのは (Fig. 14)、外表面積の高さによるものだと考えられる。

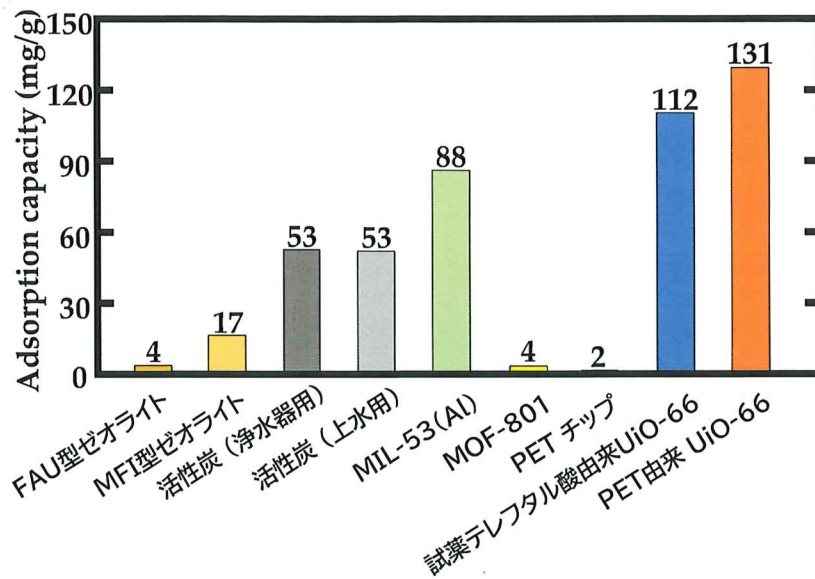


Fig. 14 各吸着材のオキシベンゾン-4 吸着容量

実験条件： $V = 40.0 \text{ mL}$, $T = 20.0^\circ\text{C}$, $C_0 = 500 \text{ mg/L}$, $M_{\text{ads.}} = 500 \text{ mg/L}$, $t = 120 \text{ min}$.

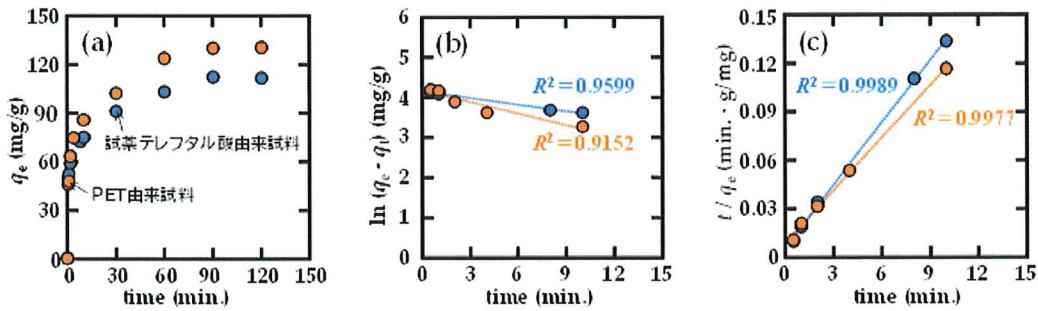


Fig. 15 試薬テレフタル酸由来 UiO-66 及び PET 由来 UiO-66 のオキシベンゾン-4 吸着挙動

(a)吸着維持変化、(b)擬一次反応モデル、(c)擬二次反応モデル

実験条件： $V = 40.0 \text{ mL}$, $T = 20.0^\circ\text{C}$, $C_0 = 500 \text{ mg/L}$, $M_{\text{ads.}} = 500 \text{ mg/L}$, $t = 120 \text{ min}$.

Table. 2 薬テレフタル酸由来 UiO-66 及び PET 由来 UiO-66 の擬一次反応定数及び擬二次反応定数

UiO-66サンプル	擬一次反応モデル		擬二次反応モデル	
	$k_1 \text{ (min.}^{-1}\text{)}$	R^2	$k_2 \text{ (mg(min.} \cdot \text{g)}^{-1}\text{)}$	R^2
試薬テレフタル酸由来	0.036	0.9599	0.0277	0.9989
PET由来	0.096	0.9152	0.0107	0.9977

4. まとめ

PET 由来 UiO-66 のワンステップ合成手法開発のため、特に反応溶媒に着目し検討を行った。従来の UiO-66 合成や、UiO-66 以外の PET 由来 MOFs 合成に用いられる DMF 溶媒やイオン交換水溶媒では、PET の解重合と UiO-66 の結晶生成が同時進行しないが、酸触媒として塩酸を添加したアセトン反応溶媒とすることで PET 由来 UiO-66 のワンステップ合成が可能であることが明らかとなった。この反応溶媒により得られた PET 由来 UiO-66 は試薬テレフタル酸由来 UiO-66 と同等の物質特性を示し、さらに高純度かつ結晶性の高い UiO-66 が得られたことを確認できた。さらにオキシベンゾン-4 を対象にした吸着実験では試薬テレフタル酸由来 UiO-66 を上回る優れた吸着特性を示し、PET 由来 UiO-66 が吸着剤として機能することが示唆されたため、今後も本技術の社会実装に向けて研究を推進していく。

5. 参考文献

- 1) C. Meng-Jia *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2016**, 236, 202–210
- 2) S. Watanabe *et al.*, *Hosokawa Powd. Tech. Found. ANNUAL REPORT 2015*, 23, 173–179
- 3) H. Yoneda *et al.*, *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.* **2012**, 59, 66–81
- 4) S. Kitagawa *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2334–2375
- 5) M. Witman *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 121, 1171–1181
- 6) E. S. M. El-Sayed *et al.*, *Green Chem.* **2020**, 22, 4082–4104
- 7) W. P.R. Deleu *et al.*, *J. Mater. Chem. A.* **2016**, 49, 9519
- 8) J. H. Cavka *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 13850–13851
- 9) X. Dyosiba *et al.*, *SM&T*, **2016**, 10, 10–13
- 10) M. C. Ribabeneira *et al.*, *Chem. Comm.*, **2022**, 58, 1330
- 11) P. Wariban *et al.*, *Chem. Eng. J.* **2023**, 473, 145349
- 12) S. Wolfe *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4240–4260

6. 研究成果の外部発信

学術論文

- 1) ○Shintaro Iwaya, Hiroki Konno

“One-step facile synthesis of polyethylene terephthalate-derived metal-organic framework for liquid-phase adsorption of benzophenone-4” (原稿提出済み)

国際会議

- 2) ○Shintaro Iwaya, Hiroki Konno

“Synthesis of PET-derived UiO-66 and its adsorption properties for Benzophenone-4 in aqueous solution” 9th IWA-Aspire Conference & Exhibition, Taiwan, 2023

国内学会

3) ○岩谷伸太郎, 佐藤宏基, 今野大輝

“PET 由来 UiO-66 の合成と水中オキシベンゾン吸着剤としての応用”

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

4) ○岩谷伸太郎, 今野大輝

“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”

ゼオライト学会 第 38 回研究発表会 (徳島) 2022 年 12 月

5) ○岩谷伸太郎, 今野大輝

“使用済み PET を出発原料とする多孔性材料の合成と水質浄化剤への応用”

廃棄物資源循環学会 関東支部研究発表会 (東京) 2023 年 3 月

6) ○岩谷伸太郎, 佐藤宏基, 今野大輝

“廃棄物を出発原料とするテレフタレート系 MOFs の合成と水中吸着特性評価”

化学工学会 第 54 回秋季大会 (福岡) 2023 年 9 月

7) ○岩谷伸太郎, 佐藤宏基, 今野大輝

“廃棄物を有機配位子源に用いた MOFs 結晶の合成と水中吸着特性評価”

日本化学会 CSJ 化学フェスタ 2023 (東京) 2023 年 10 月

謝辞

本課題を進めるにあたっては、貴研究助成に採択していただきましたことで、研究活動を円滑に行うことができました。ここに謝意を表し、厚く御礼申し上げます。

令和 5 年 10 月 30 日 岩谷伸太郎