

フジシール財団 研究助成事業
成果報告書

公益財団法人フジシール財団
理事長 岡崎 裕夫 殿

報告日 2025年 5月 22日

研究課題	廃樹脂フィルム由来多孔性錯体結晶の創製と環境浄化技術への応用	助成金額
		300万円
助成名	特別長期研究助成 研究助成 若手研究助成	
ふりがな	この ひろき	研究助成申請年度
研究者氏名	今野 大輝	2023年度
所属機関	東邦大学	研究期間
		2024年4月1日～2025年3月31日
役職	准教授	

下記の通り、研究成果を報告いたします。

記

1. 研究成果の概要

研究目的

プラスチックは我々の豊かな暮らしに欠かせない一方で、廃プラスチックは現代の廃棄物問題やリサイクル問題を議論する上で象徴的な存在である。EUでは2030年までにEU域内の全プラスチック包装材を再利用・リサイクルする戦略が進められており、日本においても2022年4月から「プラスチック資源循環促進法」が施行され、今まさにプラスチックに対する転換期が訪れている。例えばPETボトルは高いリサイクル率を達成しているものの、他のプラスチック製品のほとんどは使い捨てのワンウェイプラスチックとなっており、資源循環促進に向けた新たな取り組みが急務となっている。一方、金属イオンと有機リンカーによる配位結合で構成される多孔性錯体結晶のMetal-Organic Frameworks (MOF)は、従来の多孔性材料に比べて分子レベルでの材料設計が可能で様々な物理化学特性を制御できることから、次世代の分子分離材料として大きな注目を集めている。このMOFの中でもUiOやMILといったテトラレート錯体のシリーズは高い比表面積や熱的・化学的安定性を有することから、学术界だけではなく産業界からも実用化への期待が大きい (Fig. 1)。そこで本研究では、ワンウェイプラスチックの代表例であるPET樹脂フィルムに焦点を当て、そのPETフィルムを出発原料に用いたUiO-66(Zr)の合成技術を開発することを目的とした。そしてそれらのPETフィルム由来UiO-66(Zr)の水中吸着特性を明らかにしながら、近い将来に環境浄化技術として展開することを目指した。

実験方法

本研究では、出発原料としてのPETフィルム、塩化ジルコニウム、合成溶媒、そして添加剤を物質比1:1:317:5で耐圧容器 (外筒ステンレス製, 内筒PTFE製) に投入し、160°Cで72時間加熱することによって粉末試料を得た。固液分離によって回収した粉末試料はエタノールなどで洗浄し、真空乾燥させた後にX線回折装置や比表面積測定装置などによって物理化学特性を評価した。さらに合成したUiO-66(Zr)結晶のうち、高い結晶性を有しているものについては水中吸着特性を評価した。具体的には紫外可視分光光度計を用いて水溶液試料の極大吸収波長における吸光度の変化から、目的の化合物に対する吸着量を算出した。

結果と考察

本研究は、PET フィルムの解重合と UiO-66(Zr)の結晶成長を一段階で同時に達成することを目指し、この PET フィルム由来 UiO-66(Zr)のワンステップ合成を実現するために重要となる溶媒種と添加剤の影響を明らかにした。様々な溶媒や添加剤を検討した結果、*N,N*-ジメチルホルムアミド、水、メタノールを溶媒とした場合や、クエン酸、硫酸を添加剤とした場合には、PET の解重合あるいは UiO-66(Zr)の結晶生成のいずれか一方しか進行せず、ワンステップ合成には不適であることが明らかとなった。その一方で塩酸や酢酸を添加したアセトン合成溶媒した場合には、ワンステップ合成で UiO-66(Zr)が得られることとなった (Fig. 2)。特に塩酸を添加した場合に最も高い結晶性を有する UiO-66(Zr)が得られる結果となった (BET 比表面積: 試薬テレフタル酸由来 1117 m²/g, PET フィルム由来 1103 m²/g)。このように適切な合成溶媒や添加剤を選定することで、PET フィルムの解重合と UiO-66(Zr)の生成を同時に達成し、ワンステップ合成で UiO-66(Zr)が得られることが明らかとなった。

このように塩酸を添加したアセトン合成溶媒とする条件で得られた PET フィルム由来 UiO-66(Zr)について、メチルオレンジ (MO, アニオン性染料) とメチレンブルー (MB, カチオン性染料) をモデル物質に用いた水中吸着特性を評価した。初期濃度 $C_0 = 100$ mg/L, 吸着剤投入量 $M_{\text{ads}} = 10$ mg, 水溶液量 $V = 100$ mL, 水溶液温度 $T = 25^\circ\text{C}$, 吸着時間 $t = 120$ min. の条件で行った結果を Fig. 3 に示す。今回合成した PET フィルム由来 UiO-66(Zr) 結晶のメチルオレンジに対する平衡吸着容量は活性炭の吸着量を大きく上回っており、さらには試薬由来 UiO-66(Zr)と同等の吸着容量を示した。モデル物質の位置付けであるものの、アニオン性染料であるメチルオレンジに対して高い吸着容量を発揮した結果は、UiO-66(Zr)が正に帯電する特徴に起因していると考えられ、このような選択的な吸着作用は、例えば水中で負に帯電した汚染物質の吸着除去に有効であると考えられる。

このような本研究を進めていく中で、ポリブチレンテレフタレート樹脂 (PBT) の解重合によってもテレフタル酸モノマーが得られることから、この PBT を出発原料とするワンステップ MOF 合成が可能ではないかと仮説を立てて検討を進めたところ、PET 由来 MOF のワンステップ合成と全く同じ条件で PBT 由来 UiO-66(Zr)と MIL-53(Al)のワンステップ合成も可能であることを明らかにした (Someya *et al.*, *Colloid. Surf. A* 2024)。さらに MOF を構成する有機リンカーだけではなく、金属源として廃棄物や低品位資源が使えるのではないかと着想し、アルミニウムドロスを金属源として用いて合成条件を最適化した結果、アルミニウムドロス由来 MIL-53(Al)の合成にも世界で初めて成功した (R. Yamane *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.* 2025)。

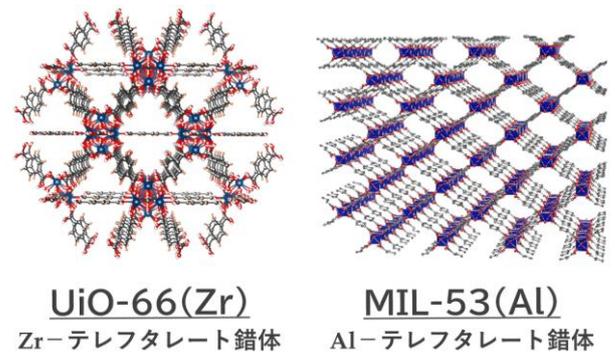


Fig. 1 本研究で焦点を当てた多孔性錯体結晶 (左: UiO-66(Zr)結晶, 右: MIL-53(Al)結晶)

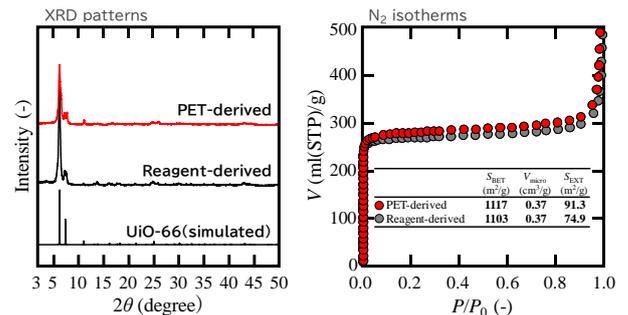


Fig. 2 PET フィルムを出発原料とする UiO-66(Zr) の X 線回折パターンと窒素吸着等温線

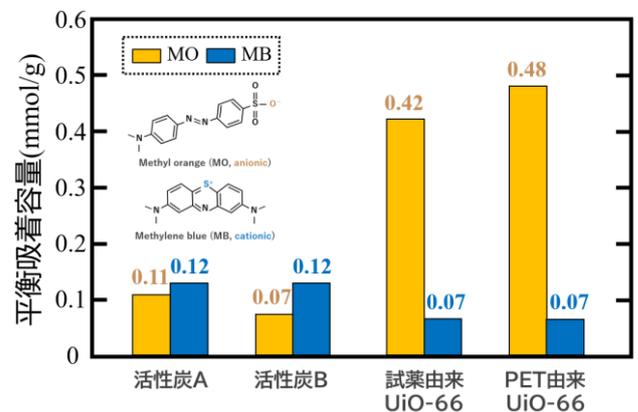


Fig. 3 メチルオレンジとメチレンブルーに対する UiO-66(Zr)の平衡吸着容量

2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性

身の回りの様々な日用品や食品容器に使われるシュリンクラベルなどの多様な樹脂フィルムは、商品コンセプトのデザインを担っており、かつ商品情報を詳細に記載できることから、我々の暮らしには欠かせない包装資材である。しかしながらリサイクル性の高い容器であるガラス瓶や PET ボトルなどとは異なり、シュリンクラベルなどの樹脂フィルムはほぼ全てが可燃ゴミとして廃棄されていることから、ライフサイクル全体の環境負荷という視点では未だ改善の余地が残されている。

一方で、多孔性錯体結晶である Metal-Organic Frameworks (MOF) の UiO-66(Zr)や MIL-53(Al)は、従来の多孔性材料である活性炭、ゼオライト、イオン交換樹脂などに比べて卓越した分子分離性能を有することから、大気汚染防止や水環境浄化をはじめとする様々な環境問題の解決に貢献する次世代素材として、産業界から大きな注目を集めている。これまでにワンウェイプラスチックとして廃棄され続けてきた樹脂フィルムを MOF へと変換する技術を確立し、次いで樹脂フィルムの回収システムを社会に組み込むことができれば、このようなプラスチックに対する新たなアップサイクル技術としてサーキュラーエコノミー（循環型経済）に貢献することが可能となる。またそのようにして得られた廃棄物由来 MOF を活用した環境保全技術や環境浄化技術を確立することができれば、持続可能な地球環境の実現に向けたパラダイムシフトを起こすことができると考えられる。

さらに前頁の後半部分でも述べた通り、本研究では PET フィルムだけではなく自動車部材や電子部材として用いられる PBT 樹脂や、アルミニウム製品の製造工程で副生するドロスからも UiO-66(Zr)や MIL-53(Al)を合成できることが明らかとなり、廃棄物由来 MOF の発展性が大きく感じられる成果も得られた。パッケージ産業のみならず、様々な産業に貢献できるように本研究を継続し、循環型社会の構築に貢献していきたい。

3. 学会発表、学会誌等への論文掲載、産業財産権出願などの実績（現時点で未発表・未掲載・未出願のため、上記「1. 研究成果の概要」、「2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性」の当財団ホームページ上の公開の延期を希望される場合、その旨 記載してください。）

学会発表

1) 染谷 百花, 今野 大輝

「PET 由来 UiO-66 合成における最適な溶媒種と添加剤の探索」

化学工学会関東支部 宇都宮大会 2024 (2024 年 11 月 7 日～8 日, 宇都宮)

2) 染谷 百花, 岩谷 伸太郎, 今野大輝

「廃棄エンプラの再資源化を想定した水処理用吸着剤への化学転換」

廃棄物資源循環学会関東支部 令和 6 年度研究発表会 (2025 年 2 月 28 日, 東京)

3) 染谷 百花, 今野 大輝

「PET 由来 UiO-66 の合成に最適な添加剤の探索と液相吸着特性評価」

化学工学会 第 90 年会 (2025 年 3 月 12 日～14 日, 東京)

論文掲載

4) Momoka Someya, Shintaro Iwaya, Hiroki Konno

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

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 703 (2024) 135418

5) 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