

理学部化学科 堀 久男 教授の研究グループが難分解性のフッ素樹脂 (PVDF および関連物質) を簡易な方法で高効率に分解し、再原料化することに成功しました。

【本件のポイント】

- フッ素樹脂とは炭素・フッ素結合を持つ高分子化合物。耐熱性や耐薬品性、耐候性、電気絶縁性等に優れた高機能な材料である。原料はフッ化カルシウムの鉱物である蛍石（ほたる石）。原料として使える純度が高い蛍石は産出が数カ国に偏在し、世界的に入手が困難な状況が継続している
- 今回の研究の対象としたフッ素樹脂はエネルギー関連の需要が増加しているポリフッ化ビニリデン(PVDF)とその関連物質。これらはリチウムイオン電池のバインダーやセパレーター、太陽光発電パネルのバックシート、化学プラント用の配管・バルブ、タンク、ドームスタジアムの屋根材、自動車用燃料ホース、電線被覆材等に使用されている
- フッ素樹脂は熱的、化学的に安定であるという特徴の裏返しで、分解することが難しい。このため廃棄物の大半は埋め立て処分されている。このためリサイクル技術の確立が望まれている
- 今回、これらのフッ素樹脂を、水酸化カリウムのようなアルカリ試薬の低濃度水溶液(1.0 mol/L)と共に、250 °Cで加熱すると、樹脂中の炭素・フッ素結合が完全に分解してフッ化物イオンとして水中に回収できることを発見した
- さらに得られたフッ化物イオンを水酸化カルシウムと反応させることで、高純度のフッ化カルシウム、つまり人工蛍石を得ることができた

この方法は Elsevier 社（オランダを本拠とする国際的な学術出版社）が発行する高分子化学の専門誌 European Polymer Journal の 2023 年 1 月 3 日号に掲載される（電子版は発行済）。

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305722007285>

【研究の説明】

1. 背景

フッ素樹脂は耐熱性、耐薬品性、電気絶縁性、表面特性等の、特異的に優れた性質を「同時に持つ」ため、様々な産業で使用されている。我々の生活で直接目に触れるものとしてはフライパンや炊飯器の表面コーティング程度かもしれないが、スマートフォンやパソコンの中にある様々な電子部品、太陽光発電パネル、自動車内の燃料ホース、パッキン等にも使用されており、我々の生活にとって必要不可欠な材料である。フッ素樹脂は熱的・化学的に安定であるため、熱や紫外線、化学薬品等に耐えなければならない

過酷な用途で使用されている。一方でその堅牢性のために廃棄物を分解して循環利用する技術、つまり、リサイクルの技術が確立されていない。有機化合物なので焼却で分解することは可能であるが、炭素・フッ素結合は炭素原子が作る共有結合では最強なため、原子レベルまでの分解には相当の高温(~900°C)が必要であるだけでなく、フッ化水素ガスが発生して焼却炉材を劣化させてしまう。このため廃棄物の大半は埋め立て処分されている。現在実施されているリサイクル技術は、製造工程で発生する切りくず等を粉砕して他の材料に混ぜるという程度で、しかもそのリサイクル率も、樹脂のリサイクルに最も熱心と思われる欧州でさえ 3.4%と見積もられており、非常に低い(注 1)。また、全てのフッ素樹脂の原料はフッ化カルシウムの鉱物である蛍石であるが、原料として使用できる高純度品の産出は数カ国に偏在し、フッ素樹脂の需要の増加により世界的に入手難な状況および価格の上昇が継続している(図 1)。

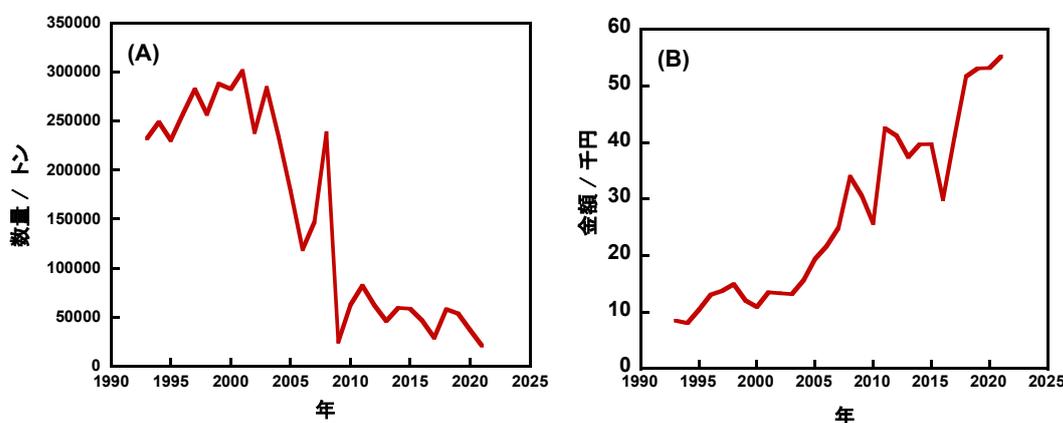


図 1. 蛍石（純度 97%以上）の中国からの(A) 輸入量および、(B) 1 トン当たりの金額の経年変化（注 2）

2. 研究の内容

本研究ではポリフッ化ビニリデン（略称 PVDF）並びにその関連物質であるフッ化ビニリデン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体[poly(VDF-co-HFP)]およびエチレン・テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)を高温・高圧状態の液体の水、すなわち亜臨界水を用いて分解することを検討した。PVDF 等は近年、特にリチウムイオン電池等のエネルギー分野での需要が増加しているフッ素樹脂である(注 3)。

その結果、これらのフッ素樹脂を、1.0 mol/L 程度の低濃度の水酸化カリウム(KOH)、あるいは水酸化ナトリウム(NaOH)のようなアルカリ試薬の水溶液と共に耐圧容器に入れ、比較的低温の亜臨界水状態である 250 °Cで加熱すると、炭素・フッ素結合が完全に分解してフッ化物イオン(F⁻)として水中に回収できることを発見した(フッ化物イオンの収率は PVDF、poly(VDF-co-HFP)、ETFE の場合でそれぞれ 95%、100%、98%)、さらに得られたフッ化物イオンに水酸化カルシウム[Ca(OH)₂]を添加することで純粋な

フッ化カルシウム(CaF₂)、つまり人工蛍石が得られ、これらのフッ素樹脂の原料に戻すことに成功した(図2)。

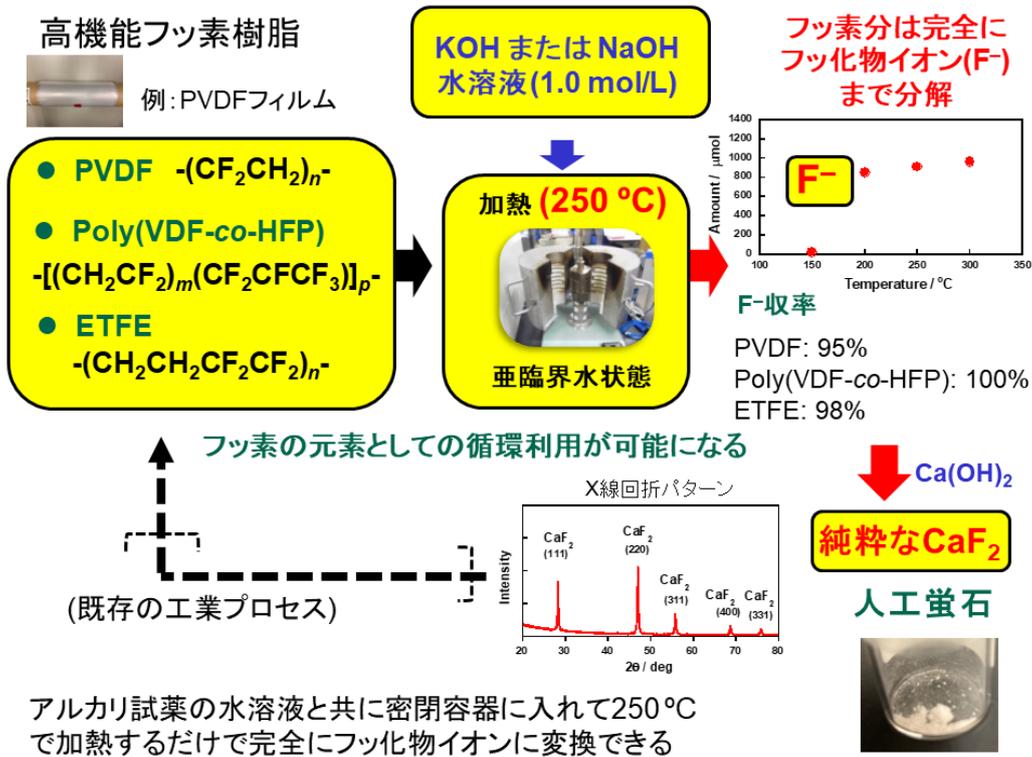


図2 本研究の概略図

今回の成果は国立研究開発法人科学技術振興機構(JST)の戦略的創造研究推進事業(CREST)の支援を受けて得られたものである。また、試料の入手や反応機構の解析についてはフランスの Institut Charles Gerhardt, Univ Montpellier, CNRS, ENSCM の Bruno Ameduri 博士の協力を得たものである。

*注1 Conversio Market & Strategy GmbH, Fluoropolymer waste in Europe 2020–End of life (EOL) analysis of fluoropolymer applications, products and associated waste streams, 2020 (我が国におけるフッ素樹脂のリサイクル率のデータは著者の知る限り存在しない)

*注2 財務省貿易統計 品目番号 2529.22-000 より作成

*注3 Fluoropolymer Market Overview; Future Market Insights: Newark, 2022. <https://www.futuremarketinsights.com/reports/fluoropolymers-market>.

【本件に関するお問い合わせ】

〈研究に関すること〉

堀 久男（神奈川大学 理学部化学科 教授）

電話：(0463) 59-4111（代）

E-mail：h-hori@kanagawa-u.ac.jp

神奈川大学 研究支援部 平塚研究支援課

電話：(0463) 59-4111（代）

E-mail：kenkyu-hshien@kanagawa-u.ac.jp

〈掲載に関すること〉

神奈川大学 広報部 広報課

電話：(045) 481-5661（代）

E-mail：kohou-info@kanagawa-u.ac.jp