

令和 4 年 5 月 26 日現在

機関番号：32702

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H03402

研究課題名(和文) 金属酸化物の熱水反応場分解を利用した先端フッ素材料の非焼却分解・再資源化システム

研究課題名(英文) Decomposition of cutting-edge fluorinated materials using superheated water in the presence of metal oxides

研究代表者

堀 久男 (Hori, Hisao)

神奈川大学・理学部・教授

研究者番号：50357951

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,500,000円

研究成果の概要(和文)：ポリフッ化ビニリデンや、フッ素系イオン液体等の「先端フッ素材料」は高い機能を持ち、需要が増加している反面、廃棄物の分解処理方法が確立していない。また、これらの原料である蛍石(フッ化カルシウムの鉱石)の産出は一部の国に偏在し、入手難の状況にある。このため廃棄物をフッ化物イオンまで分解し、循環利用することが望まれている。フッ化物イオンまで分解できれば、カルシウムイオンと反応させて人工蛍石を得ることができる。本研究ではこれらの先端フッ素材料に、過マンガン酸カリウムを共存させて亜臨界水中で反応させてみた。その結果、比較的低温(250～300℃)で効果的にフッ化物イオンまで分解できることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は熱的、化学的に安定で、高い機能性を持ち、多くの産業で用いられる一方で、廃棄物の分解処理方法、さらにはリサイクル方法が確立していないフッ素材料について、過マンガン酸カリウムを添加した亜臨界水で処理すればフッ化物イオンまで効果的に分解できることを明らかにした。フッ化物イオンまで分解できれば、原料であるフッ化カルシウムに変換できるので、本研究はこれらの材料のリサイクル技術の開発に貢献するものである。

研究成果の概要(英文)：Fluorinated materials are used in many industrial applications owing to their high chemical and thermal stability and other specific characters. In the present work, decompositions of melt-processable fluoropolymers [i.e., poly(vinylidene fluoride)(PVDF), VDF-related copolymers, and ethylene-tetrafluoroethylene copolymer (ETFE)], fluorinated ionic liquids, and other high-valued fluorinated compounds, were investigated by means of superheated water reactions. By use of potassium permanganate, these cutting-edge fluorinated materials were efficiently decomposed to form fluoride ions (i.e., mineralization) at relatively low temperatures (250-300 degrees).

研究分野：環境負荷物質の分解・無害化、再資源化

キーワード：フッ素 分解 ポリマー リサイクル イオン液体 フッ素樹脂

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

炭素原子とフッ素原子から形成される有機フッ素化合物のうち、分子量が数万以上のフッ素ポリマーは耐薬品性等の優れた性質を持つため、広く利用されている。最も著名なフッ素ポリマーはポリテトラフルオロエチレン(PTFE, $-(CF_2CF_2)_n-$)であるが、PTFEは高温で溶融させた場合の粘度が高いため溶融成形できない。そこでポリフッ化ビニリデン(PVDF, $-(CF_2CH_2)_n-$)のような溶融成形を可能にした「熱可塑性フッ素ポリマー」が開発された。PVDFとその誘導体はエネルギーデバイス(リチウムイオン電池のバインダー、水素機器シール材等)や化学プラント(配管等)をはじめとする様々な産業用途への導入が進んでいる。このため2012年に223,200トンであった世界のフッ素ポリマーの生産量は2022年には402,000トンまで増加する見込みである(Global Fluoropolymers Market, ReportLinker, 2016)。一方分子量が数百の化合物の中に「フッ素系イオン液体」がある。これは塩類でありながら常温付近で液体の物質のうち、アニオン部分にフッ素化アルキル基を持つものである。これは難燃性や耐薬品性に優れているため電力貯蔵や電気自動車向けの多くのエネルギーデバイス(リチウムイオン電池、リチウム金属電池、電気二重層キャパシタ等)において、可燃性の有機溶媒の代替物として導入されつつある。これらの先端フッ素材料は普及が進む一方で、原料の入手難という問題を抱えている。フッ素の天然資源は螢石(フッ化カルシウム CaF_2 の鉱物)であるが、その産出は特定国(中国)に偏在し、入手に制約が多い。例えば2000年には271,410トンあった中国からの螢石の輸入量は2016年には46,674トンまで減少している(財務省貿易統計)。このため廃棄物からフッ素成分を回収し、循環利用することが望まれている。

先端フッ素材料の廃棄物をフッ化物イオン(F⁻)まで分解できれば、カルシウムイオン(Ca²⁺)の添加によりフッ化カルシウム(CaF₂)に変換できる。CaF₂は硫酸処理によりフッ化水素酸(HF水溶液)となり、これは全フッ素材料の原料である。従ってフッ素資源を循環利用するためには廃棄物をF⁻まで分解する効果的なプロセスが必要である。しかしながらこれらは強固な炭素・フッ素結合を持つため、容易に分解しない。高温での焼却は可能であるが、原子レベルまで完全分解するためには850~1000℃の高温を必要とする。さらには生成するHFガスが焼却炉材を激しく損傷する。また不完全燃焼するとペルフルオロイソブテンのような、毒性が高いガスが発生する恐れもある。このため我が国ではフッ素ポリマーの焼却処理が可能な産廃業者は4社しかなく(日本弗素樹脂工業会のウェブサイト)、廃棄物の大半は埋め立て処分されている。フッ素系イオン液体についてもオガ屑と混合し、少しずつ焼却したり、安全性の懸念があるにも関わらず(例、Kudlakら、*Environ. Sci. Pollut. Res.* 2015, 22, 11975)、中和して排水する状況で、抜本的な分解処理方法は存在しない。

2. 研究の目的

本研究は以上の背景を踏まえ、二次電池をはじめとするエネルギーデバイス等において、難燃性や耐薬品性に優れた材料として導入が進む一方で、廃棄物の分解処理方法が確立されていない先端フッ素材料、すなわち熱可塑性フッ素ポリマー、フッ素系イオン液体、さらには表面加工に使われる次世代型のフッ素テロマー界面活性剤を、比較的低温(200~250℃)の亜臨界水中で、共存させた金属酸化物が分解して発生する酸化力あるいは還元力を持つ金属化学種を活性種としてフッ化物イオンまで完全分解し、さらに得られたフッ化物イオンにカルシウム源を用いてフッ化カルシウム(人工螢石)を得ることを目的として実施したものである。

3. 研究の方法

3.1. 熱可塑性フッ素ポリマーの亜臨界水反応

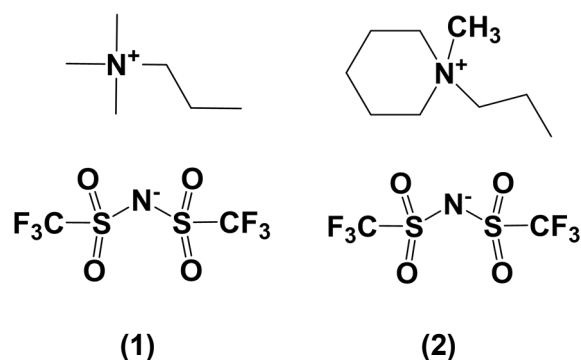
熱可塑性フッ素ポリマーとしてPVDFおよびフッ化ビニリデン(VDF)と他のモノマーとの共重合体、さらにはエチレン・テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE, $-(CH_2CH_2CF_2CF_2)_n-$)等を対象にし、共存させる金属酸化物として過マンガン酸カリウム(KMnO₄)を用いて亜臨界水反応を行った。この場合、KMnO₄は、亜臨界水と反応して酸化触媒として働く二酸化マンガンを(MnO₂)を発生させることが期待できる。

PVDF(30 mg)およびKMnO₄水溶液(25~158 mM)を耐圧リアクターに入れ、アルゴン(Ar)ガスで加圧後、150~300℃に昇温し、3~18時間保持した。その後室温まで急速に冷却し、ガス相をガスクロマトグラフィーおよびガスクロマトグラフ質量分析法(GC/MS)で、水相をイオンクロマトグラフィーおよび全有機炭素(TOC)計で分析した。反応後の固相についても真空乾燥後、X線回折(XRD)等の測定を行った。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))およびフッ化ビニリデン・パーフルオロメチルビニルエーテル共重合体[Poly(VDF-co-PMVE)]、さらにはETFEについても同様の条件で反応させた。

3.2. フッ素系イオン液体の亜臨界水反応

フッ素系イオン液体として[Me₃PrN][(CF₃SO₂)₂N] (1)および1-methyl-1-propylpiperidium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide ([C₃mpip][(CF₃SO₂)₂N]) (2)を用いた(図1)。

亜臨界水リアクターに **1** あるいは **2**、および Ar 飽和した KMnO_4 水溶液を入れた。これを Ar で加圧後密封し、 $250\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$ で $2\sim 18$ 時間反応させた。反応後、リアクターを室温まで冷却し、気相をガスクロマトグラフィーおよび GCMS で、水相をイオンクロマトグラフィー、HPLC、総有機炭素量(TOC)測定、および ICP 発光分光法で分析した。発生した沈殿は XRD 測定と ICP 発光分光法で分析した。



3.3. フッ素テロマー界面活性剤の亜臨界水反応

次世代型フッ素テロマー界面活性剤の例として $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ (**FSC**) を用いた。**FSC** と、 KMnO_4 の水溶液を耐圧リアクターに入れ、Ar または O_2 ガスを導入後、亜臨界水状態に加熱して一定時間反応させた。冷却後、気相をガスクロマトグラフィーおよび GCMS で、水相をイオンクロマトグラフィーおよび HPLC 等で分析した。

図 1. 亜臨界水反応に用いたフッ素系イオン液体の構造

4. 研究成果

4.1. 熱可塑性フッ素ポリマーの亜臨界水分解

図 2 に PVDF を $250\text{ }^\circ\text{C}$ で 6 時間反応させた場合に発生した水相中の F^- および気相中の CO_2 の KMnO_4 濃度依存性を示す。 KMnO_4 を添加しない場合には F^- および CO_2 はほとんど発生しなかった。 KMnO_4 を添加すると、これらの物質量は明白に増加した。 KMnO_4 濃度が 158 mM の場合 (この物質量は PVDF 中のフッ素原子の物質量の 1.6 倍に相当する)、 F^- の収率は 91% となった (収率は反応前の PVDF 中に含まれるフッ素原子の物質量を基準とした値である)。一方 CO_2 の生成量は KMnO_4 濃度を 158 mM まで高めるとわずかに減少した。これは KMnO_4 と亜臨界水が反応して水酸化物イオン (OH^-) が生成して反応液の pH が 8.0 まで増加し、発生した CO_2 の一部が HCO_3^- として水中に存在しているためと考えられる。このような場合に PVDF 中の炭素の無機化を評価するためには水中の TOC 量の測定が有効である。図 3 にこれらの反応条件での液中の TOC の物質量の KMnO_4 濃度依存性を示す。 KMnO_4 濃度が 158 mM の場合、TOC の物質量は PVDF 中の炭素原子の物質量の 4% に過ぎなかった。これより PVDF 中の炭素原子の 96% が CO_2 および HCO_3^- まで無機化したことが分かった。

$250\text{ }^\circ\text{C}$ での反応において、 KMnO_4 濃度を 158 mM に固定して時間を変化させてみたところ、18 時間後の F^- 収率は 100% となった。一方 TOC の残存率は 2% となった。従って PVDF のフッ素および炭素原子を事実上完全に無機化することができた。

反応が十分進行した後の水中の MnO_4^- 濃度を UV-vis 吸光度法で定量したところ、ほとんど消失していた。さらに発生した沈殿の XRD 測定から使用した KMnO_4 のほとんどが MnO_2 に変化していることが分かった。

Poly(VDF-co-HFP) を 158 mM の KMnO_4 水溶液と共に $250\text{ }^\circ\text{C}$ で 18 時間加熱した場合、 F^- 収率は 100%、TOC 残存率は 1% となった。また、[Poly(VDF-co-PMVE)] も同じ条件で反応させたところ、 F^- 収率は 99%、TOC 残存率は 5% となった。従って、これらの共重合体も KMnO_4 を用いることで F^- と CO_2 (および水中の HCO_3^-) まで事実上完全に無機化した。ETFE は PVDF

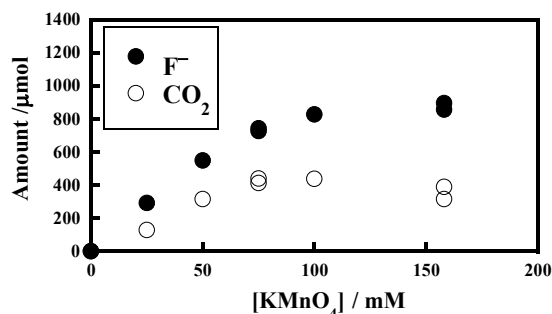


図 2. PVDF の亜臨界水分解で発生する水中の F^- および気相中の CO_2 の物質量の KMnO_4 濃度依存性 (R. Honma et al, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2019, 58 (29), 13030-13040, Fig. 1a).

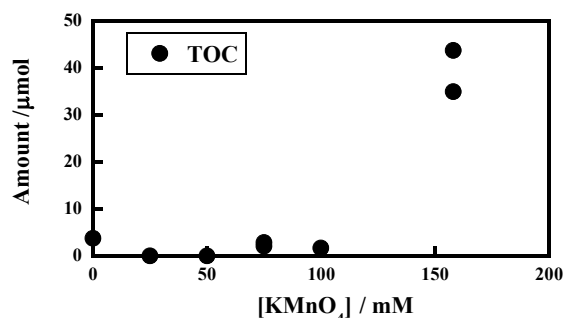


図 3. PVDF の亜臨界水分解で水中に残存する TOC 量の物質量の KMnO_4 濃度依存性 (R. Honma et al, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2019, 58 (29), 13030-13040, Fig. 1b).

やVDFに関連した共重合体よりも難分解性であった。52.7 mMの KMnO_4 と共に320 °Cで6時間反応させたところ、F⁻収率は92%、TOC残存率は4%となり、ETFE中のフッ素および炭素原子の大部分が無機化した。

4.2. フッ素系イオン液体の亜臨界水分解

1または**2**について、 KMnO_4 (0~1.60 mmol)を添加して300 °Cで3~18時間反応させてみた。全ての反応条件で、生成物として気相に CO_2 、水相にF⁻と SO_4^{2-} が検出された。また、気相には微量生成物として N_2O と CHF_3 が生成した。300 °Cで6時間以上で反応させた場合、水相ではアニオン部分 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ は検出されなかった。

図4に**1** (初期量16.5 μmol)を、 KMnO_4 初期濃度158 mMにおいて300 °Cで反応させた場合の水相中の $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、F⁻、および SO_4^{2-} の物質量の反応時間依存性を示す。 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ は3時間後には検出されなかった。一方、F⁻の生成量は時間と共に増加し、18時間でその収率(反応前の**1**に含まれるフッ素原子の物質量を基準とした値)は95%に達した。同様に SO_4^{2-} の収率も94%に達し、**1**中の硫黄原子もほぼ完全に無機化した。水相中には NO_3^- および NO_2^- も検出された。図5にそれらの物質量の反応時間依存性を示す。その収率の合計は18時間で98%に達したため、**1**中の窒素原子も事実上完全に無機化したことが分かった。さらに、水相中のTOC量は18時間後には検出限界以下となった。その検出限界値より反応前の炭素原子の96%以上が無機化したことが分かった。気相中には CO_2 が検出されたが、その物質量は反応前の**1**が含む炭素原子の物質量に比べて微量であった。これは反応後の水相のpHが13と高く、生成した CO_2 の大部分が CO_3^{2-} として水相中に存在するためと考えられる。同じ条件で**2**を反応させたところ、F⁻および SO_4^{2-} の収率は18時間でそれぞれ94%、97%、 NO_3^- と NO_2^- の合計収率は101%となった。また、TOC量の測定から**2**に含まれる炭素原子の98%以上が無機化したことが分かった。

いずれの反応の場合も沈殿が生じ、XRD測定より MnO_2 であることが分かった。また、ICP測定より、水相中では早い段階でMnが消失したことが分かった。これらの結果より亜臨界水中で発生した MnO_2 が真の酸化剤として作用していることが明らかとなった。

4.3. フッ素テロマー界面活性剤の亜臨界水分解

図6に34.8 μmol のFSCに対し、0.50 mmolの KMnO_4 と13.6 mmolの O_2 を添加して350 °Cで反応させた場合の水相中のF⁻、 SO_4^{2-} および気相中の CO_2 の物質量の反応時間依存性を示す。18時間後のF⁻、 CO_2 および SO_4^{2-} の収率はそれぞれ82%、84%、97%となり、FSC中のフッ素、炭素、および硫黄原子の大半が無機化した(この場合の反応後の水相のpHは3.8であり、 CO_2 の大部分は気相中に存在する)。気相中には微量の1H-ペルフルオロアルカン類も検出された。これらの生成物から18時間後の反応の物質収支を計算すると、フッ素原子、硫黄原子、および炭素原子の回収率はそれぞれ96%、97%、91%となり、FSCを構成する元素の原子の大部分の行方を説明できた。FSCの効果的な無機化には KMnO_4 と O_2 の両方が必要であり、片方のみでは反応性は大きく低下した。また、反応中に KMnO_4 は MnO_2 となり、それが真の酸化剤として働いていることも分かった。

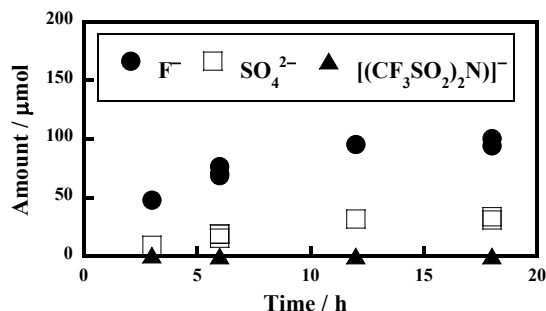


図 4. **1** の反応において水相中に残存する $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ および発生したF⁻並びに SO_4^{2-} の物質量の反応時間依存性 (H. Hori et al, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2020, 59(13) 5566-5575, Fig. 6a).

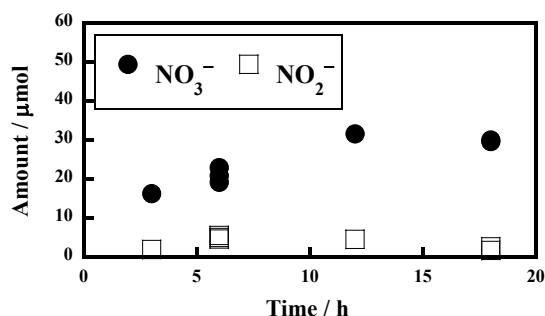


図 5. **1** の反応において水相中に発生した NO_3^- および NO_2^- の物質量の反応時間依存性 (H. Hori et al, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2020, 59(13) 5566-5575, Fig. 8a).

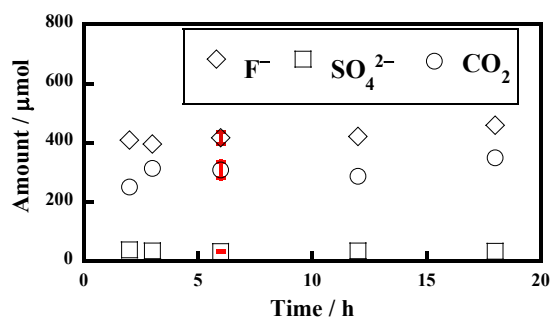


図 6. FSC の反応において発生した主生成物の物質量の反応時間依存性 (H. Hori et al, *Chem. Eng. J.*, 2021, 405, 127006, Fig. 5a).

以上のようにして PVDF および VDF と他のモノマーとの共重合体、ETFE、さらにはフッ素系イオン液体について、フッ化物イオンまでの高効率な分解・無機化に成功した。PVDF に関して我々は本研究より前に過酸化水素水を添加した亜臨界水分解を報告したが(H. Hori et al, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2015**, *54* (35), 8650–8658)、その場合の完全無機化に必要な温度は 300 °C であった。一方本研究では 250 °C でほとんど無機化したので必要な反応温度を 50 °C 低減できた。フッ素系イオン液体についても **1** については以前に FeO を添加した超臨界水反応で無機化したという報告を行ったが(H. Hori et al, *J. Fluorine Chem.*, **2016**, *186*, 60-65)、その場合の反応温度は 376 °C であった。本研究では 300 °C で事実上完全に無機化できたので、効果的な無機化に必要な反応温度を 76 °C 低減させることができた。FSC についても KMnO₄ と O₂ を共存させて 350 °C で反応させると、FSC が効果的に分解・無機化することを明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 11件 / うち国際共著 3件 / うちオープンアクセス 1件）

| | |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名 Hisao Hori, Satomi Oishi, Ryota Kodama | 4. 巻 59 |
| 2. 論文標題 Complete mineralization of fluorinated ionic liquids in subcritical water in the presence of potassium permanganate | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Industrial & Engineering Chemistry Research | 6. 最初と最後の頁 5566 ~ 5575 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.iecr.9b06198 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Hisao Hori, Tomoki Ushio, Takuma Asai, Nadim Eid, Bruno Ameduri | 4. 巻 405 |
| 2. 論文標題 Efficient mineralization of a novel fluorotelomer surfactant, 2H,3H,3H,5H,5H,6H,6H-4-thia-perfluoro(2-methyl)-1-dodecanoic acid, in superheated water induced by a combination of potassium permanganate and dioxygen | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Chemical Engineering Journal | 6. 最初と最後の頁 文献番号127006 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cej.2020.127006 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 該当する |
| 1. 著者名 Hisao Hori | 4. 巻 89 |
| 2. 論文標題 Decomposition of fluorinated ionic liquids to fluoride ions using superheated water: An efficient approach for recovering fluorine from the waste of fluorinated ionic liquids | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Electrochemistry | 6. 最初と最後の頁 75 ~ 82 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5796/electrochemistry.20-65147 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Hisao Hori, Jin Hamaura | 4. 巻 190 |
| 2. 論文標題 Efficient mineralization of ethylene-tetrafluoroethylene copolymer in superheated water with permanganate | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Polymer Degradation and Stability | 6. 最初と最後の頁 文献番号109621 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymdegradstab.2021.109621 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|-----------------------|
| 1. 著者名 堀 久男 | 4. 巻 44 |
| 2. 論文標題 高温高圧水を用いた有機フッ素化合物および有機ケイ素化合物の分解・無害化、再資源化反応の開発 | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 水環境学会誌 | 6. 最初と最後の頁 213-216 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|--------------------------|
| 1. 著者名 Hisao Hori, Yuki Yonezato, Kei Ito | 4. 巻 211 |
| 2. 論文標題 Recovery of platinum and rhenium using selective precipitation induced by two-stage photochemical treatment | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Hydrometallurgy | 6. 最初と最後の頁 文献番号105883 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.hydromet.2022.105883 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名 Ryo Honma, Hisao Hori, Fernando Reis da Cunha, Naoki Horiike, Lucia Steinbach, Bruno Ameduri | 4. 巻 58 |
| 2. 論文標題 Permanganate-induced efficient mineralization of poly(vinylidene fluoride) and vinylidene-fluoride based copolymers in low-temperature subcritical water | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Industrial & Engineering Chemistry Research | 6. 最初と最後の頁 13030-13040 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.iecr.9b01921 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 該当する |

| | |
|--|--------------------------|
| 1. 著者名 Hisao Hori, Takuya Kakizawa, Natsumi Kuriyama, Aozora Kabuki, Miki Otsuki, Yuichi Horii | 4. 巻 13 |
| 2. 論文標題 Decomposition of environmentally persistent cyclic methylsiloxanes in subcritical water | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Sustainable Chemistry and Pharmacy | 6. 最初と最後の頁 文献番号100160 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.scp.2019.100160 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|---------------------|
| 1. 著者名 堀 久男 | 4. 巻 70 |
| 2. 論文標題 有機フッ素化合物の分解・再資源化反応の開発 | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 化学工業 | 6. 最初と最後の頁 15-20 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし | 査読の有無 無 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名 Sanjib Banerjee, Judith Schmidt, Yeshayahu Talmon, Hisao Hori, Takuma Asai, Bruno Ameduri | 4. 巻 54 |
| 2. 論文標題 A degradable fluorinated surfactant for emulsion polymerization of vinylidene fluoride | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 Chemical Communications | 6. 最初と最後の頁 11399-11402 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8cc05290e | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 該当する |

| | |
|---|-----------------------|
| 1. 著者名 Hisao Hori, Keisuke Ogi, Yuya Fujita, Yuta Yasuda, Eri Nagashima, Yusuke Matsuki, Kenji Nomiya | 4. 巻 179 |
| 2. 論文標題 Oxidative removal of dibenzothiophene and related sulfur compounds from fuel oils under pressurized oxygen at room temperature with hydrogen peroxide and a phosphorus-free catalyst: sodium decatungstate | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 Fuel Processing Technology | 6. 最初と最後の頁 175-183 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.fuproc.2018.07.003 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|---|---------------------|
| 1. 著者名 堀 久男 | 4. 巻 74(2) |
| 2. 論文標題 環境中で検出される有機ケイ素化合物 残留性の解明状況とこれからの課題 | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 化学 | 6. 最初と最後の頁 70-71 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計47件（うち招待講演 6件 / うち国際学会 11件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 本間 諒、堀 久男 |
| 2. 発表標題 過マンガン酸カリウムと低温の亜臨界水を用いた機能性フッ素ゴムの完全分解・無機化反応 |
| 3. 学会等名 第9回JACI/GSCシンポジウム |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 五十嵐一眞、堀 久男 |
| 2. 発表標題 ポリクロロトリフルオロエチレン (PCTFE) の亜臨界水分解におよぼすアルカリ試薬の効果 |
| 3. 学会等名 第43回フッ素化学討論会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---------------------------------------|
| 1. 発表者名 本間 諒、堀 久男 |
| 2. 発表標題 アルカリ条件下でのポリフッ化ビニリデンの亜臨界水分解 |
| 3. 学会等名 第43回フッ素化学討論会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 濱浦 尋、堀 久男 |
| 2. 発表標題 水酸化ナトリウムを添加した亜臨界水を用いたETFEの高効率分解 |
| 3. 学会等名 第43回フッ素化学討論会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 堀 久男、海潮 朋希、浅井 琢磨 |
| 2. 発表標題 過マンガン酸カリウムと酸素ガスを共存させた亜臨界水を用いたフッ素テロマー化合物の高効率分解・無機化 |
| 3. 学会等名 第55回日本水環境学会年会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 川嶋 怜、梅田紗英、岩村健太郎、堀 久男 |
| 2. 発表標題 電解硫酸の光励起を利用した水中アルカノールアミン類の分解・無機化反応 |
| 3. 学会等名 第55回日本水環境学会年会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 早川 康輝、宇野 秀明、堀 久男 |
| 2. 発表標題 過マンガン酸カリウムを添加した亜臨界水を用いた有機フッ素化合物の高効率分解・無機化反応 |
| 3. 学会等名 第55回日本水環境学会年会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 濱浦 尋、堀 久男 |
| 2. 発表標題 フッ素ポリマーETFEの亜臨界水分解に及ぼすアルカリ試薬の効果 |
| 3. 学会等名 日本化学会第101春季年会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 五十嵐一眞、堀 久男 |
| 2. 発表標題 アルカリ試薬を共存させた亜臨界水を用いたフッ素ポリマー-PCTFEの高効率分解 |
| 3. 学会等名 日本化学会第101春季年会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 堀 久男 |
| 2. 発表標題 過マンガン酸カリウムと酸素ガスを共存させた亜臨界水を用いたフッ素テロマー界面活性剤の高効率分解・無機化 |
| 3. 学会等名 日本フッ素化学会第2回産学連携部会（招待講演） |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 本間 諒、堀 久男 |
| 2. 発表標題 アルカリ条件下での亜臨界水反応によるフッ素ポリマー-PVDFからのフッ素成分の回収 |
| 3. 学会等名 第29 回環境化学討論会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 五十嵐一眞、堀 久男 |
| 2. 発表標題 フッ素ポリマー-PCTFEの亜臨界水分解処理におけるアルカリ試薬の添加効果 |
| 3. 学会等名 第29 回環境化学討論会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 早川 康輝、堀 久男 |
| 2. 発表標題 過マンガン酸カリウムを添加した亜臨界水を用いた有機フッ素化合物の高効率酸化分解・無機化反応 |
| 3. 学会等名 第29 回環境化学討論会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 川嶋 怜、梅田 紗英、岩村 健太郎、堀 久男 |
| 2. 発表標題 電解硫酸を用いたCO ₂ 吸収水中アルカノールアミン類の光分解・無機化处理 |
| 3. 学会等名 第29 回環境化学討論会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 堀 久男、海潮朋希、浅井琢磨 |
| 2. 発表標題 過マンガン酸カリウムと酸素ガスを共存させた亜臨界水を用いたフッ素 テロマー界面活性剤の高効率無機化反応 |
| 3. 学会等名 第29 回環境化学討論会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--------------------------------------|
| 1. 発表者名 本間 諒、堀 久男 |
| 2. 発表標題 アルカリ条件下でのポリフッ化ピリデンの亜臨界水分解 |
| 3. 学会等名 第10回 GACI/GSC シンポジウム |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 濱浦 尋、堀 久男 |
| 2. 発表標題 ETFEの亜臨界水分解に及ぼす共存ガスおよびアルカリ試薬の効果 |
| 3. 学会等名 第 44 回フッ素化学討論会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---------------------------------|
| 1. 発表者名 本間 諒、堀 久男、前田大輔、 石井裕規 |
| 2. 発表標題 PVDF複合材料の亜臨界水分解 |
| 3. 学会等名 第 44 回フッ素化学討論会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--------------------------------|
| 1. 発表者名 五十嵐一眞、堀 久男 |
| 2. 発表標題 パーフルオロポリエーテルの亜臨界水分解 |
| 3. 学会等名 第 44 回フッ素化学討論会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Satomi Oishi, Hiroki Kato, Ryota Kodama, Hisao Hori |
| 2. 発表標題 Permanganate-induced efficient mineralization of fluorinated ionic liquids in subcritical water |
| 3. 学会等名 International Conference on Fluorine Chemistry 2019 (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Ryo Honma, Hisao Hori |
| 2. 発表標題 Permanganate-induced efficient mineralization of poly(vinylidene fluoride) in low temperature subcritical water |
| 3. 学会等名 International Conference on Fluorine Chemistry 2019 (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 大石 怜未、加藤弘樹、児玉龍太、堀 久男 |
| 2. 発表標題 過マンガン酸カリウムと亜臨界水を用いたフッ素系イオン液体の高効率分解・無機化反応 |
| 3. 学会等名 第28回環境化学討論会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 本間 諒、堀池直輝、堀 久男 |
| 2. 発表標題 過マンガン酸カリウムと亜臨界水を用いたフッ素ゴムの高効率低温分解・無機化反応 |
| 3. 学会等名 第28回環境化学討論会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Hisao Hori, Takafumi Otsu |
| 2. 発表標題 Efficient and selective photochemical recovery of rhenium from aqueous solutions: A greener approach for rhenium metallurgical processing |
| 3. 学会等名 23rd Annual Green Chemistry & Engineering Conference and 9th International Conference on Green and Sustainable Chemistry (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Hisao Hori, Takafumi Otsu |
| 2. 発表標題 Efficient photochemical recovery of rhenium from aqueous mixed metal solutions |
| 3. 学会等名 Copper 2019 (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Hisao Hori, Ryo Honma, Naoki Horiike, Lucia Steinbach, Bruno Ameduri |
| 2. 発表標題 Efficient mineralization of PVDF-related fluoropolymers using subcritical water in the presence of potassium permanganate |
| 3. 学会等名 19th European Symposium on Fluorine Chemistry (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Ryo Honma, Hisao Hori, Sanjib Banerjee, Fernando Reis da Cunha, Bruno Ameduri |
| 2. 発表標題 Efficient mineralization of Poly(VDF-co-MAF) in low-temperature subcritical water in the presence of potassium permanganate |
| 3. 学会等名 19th European Symposium on Fluorine Chemistry (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 米里勇紀、堀 久男 |
| 2. 発表標題 光化学的手法による水中からのレニウム成分の回収：白金との選択分離 |
| 3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 大野裕也、佐野泰三、西村ゆきの、堀 久男 |
| 2. 発表標題 グラファイト状窒化炭素を光触媒として用いた油中ジベンゾチオフェン類の酸化除去 |
| 3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Hisao Hori |
| 2. 発表標題 Efficient mineralization of fluoropolymers using subcritical water: An essential step in recover of fluorine element from the fluoropolymer waste |
| 3. 学会等名 Fluoropolymers: Research, Production Problems, New Applications (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 濱浦 尋、高橋利明、堀 久男 |
| 2. 発表標題 過マンガン酸カリウムと亜臨界水を用いたETFEの完全分解反応 |
| 3. 学会等名 第42回フッ素化学討論会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 本間 諒、堀 久男、Sanjib Banerjee, Fernando Reis da Cunha, Bruno Ameduri |
| 2. 発表標題 過マンガン酸カリウムと低温の亜臨界水を用いたPoly(VDF-co-MAF)の高効率無機化 |
| 3. 学会等名 第42回フッ素化学討論会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 大石玲未、加藤弘樹、児玉龍太、堀 久男 |
| 2. 発表標題 過マンガン酸カリウムと亜臨界水を用いたフッ素系イオン液体の高効率分解・無機化反応 |
| 3. 学会等名 第42回フッ素化学討論会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Hisao Hori |
| 2. 発表標題 Efficient mineralization of functional fluoropolymers using subcritical water: A step in recover of fluorine element from the fluoropolymer waste |
| 3. 学会等名 The 1st F-Materials International Symposium (FMS-1) (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 堀 久男, 大石玲未, 加藤弘樹, 児玉龍太 |
| 2. 発表標題 過マンガン酸カリウムと亜臨界水を用いたフッ素系イオン液体の完全酸化分解 |
| 3. 学会等名 第54回日本水環境学会年会 (書面開催) |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Kazuma Igarashi, Hisao Hori, Sanjib Banerjee, Bruno Ameduri |
| 2. 発表標題 Efficient decomposition of new PVDF-related materials in subcritical water in the presence of hydrogen peroxide |
| 3. 学会等名 日本化学会第100春季年会 (書面開催) |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Ryo Honma, Hisao Hori, Naoki Horiike, Fernando Reis da Cunha, Bruno Ameduri |
| 2. 発表標題 Permanganate-induced complete decomposition of fluororubbers in low temperature subcritical water |
| 3. 学会等名 日本化学会第100春季年会 (書面開催) |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Hisao Hori |
| 2. 発表標題 Efficient mineralization of fluoropolymers using subcritical water |
| 3. 学会等名 ACS Spring 2020 National Meeting (プレゼン資料ネット公開) (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 本間 諒、堀 久男 |
| 2. 発表標題 低温の亜臨界水を用いたフッ素ポリマーPVDFおよび関連物質の高効率分解 |
| 3. 学会等名 第27回環境化学討論会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Ryo Honma, Hisao Hori |
| 2. 発表標題 Efficient Mineralization of Poly(vinylidene fluoride) in Low-temperature Subcritical Water in the Presence of Potassium Permanganate |
| 3. 学会等名 Fluoropolymer 2018 (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Hisao Hori, Hirota Tanaka, Takahiro Tsuge, Ryo Honma, Sanjib Banerjee, Abdellatif Manseri, Bruno Ameduri |
| 2. 発表標題 Efficient Mineralization of PVDF-Related Fluoropolymers Using Subcritical Water in the Presence of Hydrogen Peroxide |
| 3. 学会等名 Fluoropolymer 2018 (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 藤田裕也、野宮健司、堀 久男 |
| 2. 発表標題 デカタングステートと加圧酸素を用いた実燃料油の室温超深度脱硫システム |
| 3. 学会等名 錯体化学会第68回討論会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 堀 久男 |
| 2. 発表標題 機能性有機フッ素化合物の分解・再資源化反応の開発 |
| 3. 学会等名 住友化学講演会「含フッ素化合物の合成・材料・リサイクルに係る最近の動向」(招待講演) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 本間 諒、堀 久男 |
| 2. 発表標題 マンガ化合物と亜臨界水を用いたVDF関連ポリマーの分解・無機化反応 |
| 3. 学会等名 第41回フッ素化学討論会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 堀 久男、小野間優奈 |
| 2. 発表標題 亜臨界水を用いたペルフルオロアルキルスルホニルフルオリドのスルホン酸への一段階変換 |
| 3. 学会等名 第41回フッ素化学討論会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 大槻美喜、蕪木青空、堀井勇一、堀 久男 |
| 2. 発表標題 亜臨界水を用いた環状揮発性メチルシロキサン類の無機化処理の検討 |
| 3. 学会等名 第53回日本水環境学会年会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Ryo Honma, Hisao Hori |
| 2. 発表標題 Efficient mineralization of poly(vinylidene fluoride) and related copolymers in low-temperature subcritical water in the presence of manganese compound |
| 3. 学会等名 日本化学会第99春季年会 |
| 4. 発表年 2019年 |

〔図書〕 計1件

| | |
|---|----------------------------------|
| 1. 著者名 Hisao Hori, Ryo Honma | 4. 発行年 2020年 |
| 2. 出版社 Elsevier | 5. 総ページ数 359 (執筆した第11章は28ページ) |
| 3. 書名 Opportunities for Fluoropolymers: Synthesis, Characterization, Processing, Simulation and Recycling (B. Ameduri, S. Fomin Editors) | |

〔出願〕 計1件

| | | |
|---|--------------|---------------|
| 産業財産権の名称 フッ素原子含有ポリマーの分解方法、及びフッ素原子含有ポリマーの分解装置 | 発明者 堀 久男 | 権利者 神奈川大学 |
| 産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-177521 | 出願年 2021年 | 国内・外国の別 国内 |

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|-------|--|---|----|
| 研究分担者 | 永長 久寛 (Einaga Hisahiro) (90356593) | 九州大学・総合理工学研究院・教授 (17102) | |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 | | | |
|---------|---|--|--|--|
| フランス | Institut Charles Gerhardt, CNRS, ENSCM | | | |