

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 19 日現在

機関番号：32702

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24310061

研究課題名(和文) エネルギーデバイス用フッ素系イオン液体の非焼却分解・再資源化反応システムの開発

研究課題名(英文) Decomposition of perfluorinated ionic liquid anions in subcritical and supercritical water

研究代表者

堀 久男 (Hori, Hisap)

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) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：フッ素系イオン液体は様々なエネルギーデバイスへの導入が進んでいるが、廃棄物の分解処理方法が確立されていない。高温での焼却は可能であるが、高エネルギーが必要なだけでなく、発生するフッ化水素ガスが焼却炉材を損傷する問題がある。以上の背景から本研究では焼却によらない、低エネルギー的な手法でこれらをフッ化物イオンまで分解する方法の開発を目指した。代表的な化学種であるビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド類について、亜臨界水および超臨界水中で種々の還元剤あるいは酸化剤を添加した反応を検討した。その結果、375の超臨界水状態で還元剤としてFe0を用いることで最も効果的に分解できることが分かった。

研究成果の概要(英文)：Decomposition of perfluorinated ionic liquid anions, bis(trifluoromethanesulfonyl)imides, in subcritical and supercritical water was investigated. Addition of zerovalent iron dramatically increased the yield of F⁻: when the reaction of [(CF₃SO₂)₂N]⁻ (Li salt) was carried out at 344 degrees for 6 h, the F⁻ yield was 69.0%, which is 186 times the yield without iron. [(CF₃SO₂)₂N]⁻ also decomposed in the presence of Fe⁰, which underwent disproportionation to form zerovalent iron, which acted as the reducing agent. Although the Fe⁰-induced decomposition of [(CF₃SO₂)₂N]⁻ was initially slower than the zerovalent iron-induced decomposition, after prolonged reaction (18 h) at 378 degrees, the F⁻ yield of the former reaction reached 85.7%, which was the highest yield obtained. Finally, decomposition of [Me₃PrN][(CF₃SO₂)₂N], a room temperature ionic liquid, was performed in the presence of Fe⁰ at 376 degrees, and the F⁻ yield reached 89.9% after 18 h.

研究分野：環境化学

キーワード：イオン液体 分解 フッ素 亜臨界水 超臨界水 熱水

1. 研究開始当初の背景

フッ素系イオン液体とは、陰イオンと陽イオンからなる塩類でありながら常温付近で液体の物質(イオン液体)のうち、アルキル基の水素原子が全てフッ素原子に置換したペルフルオロアルキル基($C_nF_{2n+1}^-$, $n:1$ 以上の整数)から成り立っている化合物である。これらは安定であることが特徴のイオン液体の中でも特に不燃性や耐薬品性に優れている。このため電力貯蔵、電気自動車、電子機器等を用途とする多くのエネルギーデバイスにおいて、可燃性で揮発性の有機溶媒に代わる電解質材料として導入されつつある。

一方でこのようなフッ素化合物の環境リスクには不明な点が多い。例えばビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド($(CF_3SO_2)_2N^-$)は、そのリチウム塩が2002年1月に化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律(化審法)の第二種監視化学物質に指定されている。これらは原料の確保という問題も抱えている。全てのフッ素材料の原料は螢石(フッ化カルシウムの鉱物)であるが、その産出は特定国(中国)に偏在し、世界的な需要の拡大と産出国の貿易統制により入手が困難となっている。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2007年には147,050トンにまで減少している(財務省貿易統計による)。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急務となっている。

フッ素系イオン液体の廃棄物をフッ化物イオンまで分解できれば、カルシウムイオンの添加により環境無害なフッ化カルシウムに変換できる。フッ化カルシウムは酸処理によりフッ化水素酸となり、これは全てのフッ素材料の原料である。従って廃棄物をフッ化物イオンまで分解できれば、環境リスクの低減のみならずフッ素資源の循環利用にも貢献できる。しかしながらこれらは強固な炭素・フッ素結合から成り立っているため容易に分解しない。高温での焼却は可能であるが、他のフッ素材料と同様に原子レベルまで完全に分解させるためには相当な高温を必要とするだけでなく、生成するHFガスが焼却炉材を激しく損傷するという問題がある。また、不完全燃焼するとペルフルオロイソブチレンのような有害ガスが発生する恐れもある。このため分解処理方法は未だに確立されておらず、現状ではオガ屑と混合し、少しずつ焼却するとか、中和して“フッ素”の基準値8mg/L以下にして排水するといった方法しかなく(供給元の製品安全データシートによる)、抜本的な処理方法は存在しない。

2. 研究の目的

以上の背景により、本研究はフッ素系イオン液体を焼却によらずに低エネルギーコストでフッ化物イオンまで完全に分解できる反応技術を世界に先駆けて開発することを目的として行われたものである。

3. 研究の方法

試料としてまず $(CF_3SO_2)_2N^-$ (リチウム塩、1)および $(C_4F_9SO_2)_2N^-$ (カリウム塩、2)を用いた。反応はこれらと鉄系の還元剤(Fe、FeO、 Fe_3O_4)、および純水(10mL)を耐圧容器に入れ、アルゴン雰囲気中で密閉後、193~378°Cに加熱して行った。一定時間経過後、室温まで急冷し、液相をイオンクロマトグラフィーおよび高速液体クロマトグラフ質量分析法(LCMS)で、気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(GCMS)で分析した。反応に伴う還元剤の変化は粉末X線回折(XRD)で調べた。比較のため還元剤を添加しない反応や、 O_2 を酸化剤として用いた反応も行った。

これらの結果を踏まえ、最もフッ化物イオンの生成に最も効果的であった方法を用いて、常温で液体である*N,N,N*-Trimethyl-*N*-propylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide [Me_3PrN][$(CF_3SO_2)_2N$](3)を用いた反応を行った。

4. 研究成果

表1に1.62mMの1(液量10mL)について種々の条件で6時間反応させた場合の1の残存率(1の残存モル数/初期モル数)と生成したFの収率(Fモル数を反応前の1中のフッ素原子のモル数で除した値)を示す。1はアルゴン雰囲気下、純粋な亜臨界水中(344°C)では98.8%が残存し、Fもほとんど生成しなかった(No.1)。温度を高めて375°Cの超臨界水中で反応させた場合、1の残存率は71.3%まで減少したが、F収率は5.58%に留まった(No.2)。亜臨界水中で O_2 を用いた場合、1の残存率は95.4%、F収率は1.11%となり、反応促進効果はほとんどなかった(No.3)。

効果的に分解を起こすためにアルゴン雰囲気下で鉄系の還元剤を用いた反応を行った。ゼロ価鉄(Fe)を添加して亜臨界水中(344°C)で反応させた場合、1の残存率は1.35%まで減少し、F収率は69.0%に達した(No.4)。この値はFeを添加しない場合の186倍であり、顕著な促進効果があった。345°Cで酸化鉄(II)(FeO)を用いた場合にもFeには及ばないものの、反応が促進された(No.5)。一方 Fe_3O_4 を用いた場合にはほとんど効果がなかった(No.6)。同様の結果は2の場合にも見られた。

Feを用いた場合、XRD測定よりFeは1の分解に伴って Fe_3O_4 に酸化することが分かった。一方FeOの場合は反応の初期過程でFeと Fe_3O_4 に変化していた。

これはFeOが亜臨界水中でFeと Fe_3O_4 に不均化したことを意味する。上述のように Fe_3O_4 には1の反応促進効果はない。従ってFeOによる1の分解においては、系内に生成したFeが1の分解を起こす真の活性種として作用していると考えられる。またFeを用いた場合、LCMS測定より反応初期に CF_3SO_2NH が生成し、

時間の経過とともにその濃度が減少することが分かった。このことは1の分解はS-N結合の切断から開始されることを意味する。

表1. 様々な条件における1の反応実験結果^{*)}

No.	共存 ガス	T /°C	還元 剤	基質 残存率 /%	F ⁻ 収率 /%
1	Ar	344	なし	98.8	0.37
2	Ar	375	なし	71.3	5.58
3	O ₂	345	なし	95.4	1.11
4	Ar	344	Fe	1.35	69.0
5	Ar	345	FeO	36.8	48.2
6	Ar	345	Fe ₃ O ₄	97.3	3.63

^{*)} 実験条件：1：1.62 mM (10 mL)、反応時間：6 時間、還元剤：9.60 mmol

図1にFeを添加して344 °Cで反応させた場合の1および生成物の存在量の時間依存性を示す。水中の1の存在量は擬一次反応速度式に従って減少した ($k = 0.77 \text{ h}^{-1}$)。同時にF⁻の生成量が増加し、18 時間後の収率は72.0%に達した。またガス相中にはCO₂とトリフルオロメタン (CF₃H) が検出された。この反応の温度依存性について調べたところ、1の分解は243 °C以上で起こり、375 °Cの超臨界状態においてF⁻の生成量は最大となり、18時間でその収率は76.8%に達した。一方378 °CでFeOを用いた場合は、Feに比べて初期の反応性は低いものの、効果が長時間持続し、18 時間後のF⁻収率は全条件の中で最高の85.7%に達した。このことは、Feは水とも反応するが、超臨界水のような高温ではFeOから生成するFeの方が、最初からFeを用いた場合よりも水との反応に消費されにくく、1との反応に優先的に使用されることを示唆する。

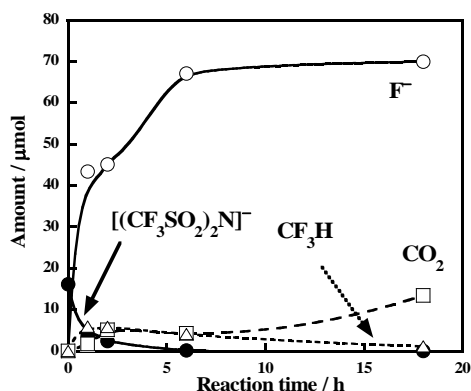


図1. Feを用いた1の亜臨界水分解反応の時間依存性 (344 °C)

また、この反応系で検出された微量のCF₃Hは温暖化係数が高いガスであり、その生成には留意する必要があるが、その生成量は1時間で最大となった後減少し、18時間ではほとんど消失した(図1)。

上記の検討によりFeOを添加して378 °Cの超臨界水中で18時間反応させることにより最も効果的にF⁻が得られることが分かったため、同様の条件で実際のイオン液体である3を用いた反応を行った。その結果、376 °Cで18時間反応させることでF⁻を89.9%の高収率で得ることができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計6件)

Hisao Hori, Takehiko Sakamoto, Kenta Ohmura, Haruka Yoshikawa, Tomohisa Seita, Tomoyuki Fujita, Yoshitomi Morizawa, Efficient-oxygen induced mineralization of melt-processable fluoropolymers in subcritical and supercritical Water, Industrial & Engineering Chemistry Research, 査読有, 2014, 53 (17), 6934-6940. DOI: 10.1021/ie500446s

堀 久男, 有機フッ素化合物の分解反応の開発、ファルマシア、査読有, 2014, 50 (1), 54-58.

Yogesh Patil, Hisao Hori, Hiroataka Tanaka, Takehiko Sakamoto, Bruno Ameduri, First radical homopolymerisation of 2-Trifluoromethacrylic acid in water and study of the degradation of the resulting homopolymers, Chemical Communications, 査読有, 2013, 49, 6662-6664. DOI: 10.1039/c3cc42395f

Hisao Hori, Yoshinari Noda, Akihiro Takahashi, Takehiko Sakamoto, Decomposition of perfluorinated ionic liquid anions to fluoride ions in subcritical and supercritical water with iron-based reducing agents, Industrial & Engineering Chemistry Research, 査読有, 2013, 52 (38), 13622-13628. DOI: 10.1021/ie4017573

堀 久男, 有機フッ素化合物をはじめとする環境負荷物質の分解・無害化反応の開発、水環境学会誌、査読有, 2013, 36 (9), 331-334.

Hisao Hori, Takehiko Sakamoto, Yusuke Kimura, Akane Takai, Iron-induced efficient mineralization of a cyclic perfluoroalkyl surfactant in subcritical

and supercritical water, Catal. Today, 査読有, 2012, 196 (1) 132-136.
DOI: 10.1016/j.cattod.2012.02.032

〔学会発表〕(計 24 件)

発表代表者を()内に示した。

(Hisao Hori), Akihiro Takahashi, Yoshinari Noda, Takehiko Sakamoto, Efficient decomposition of perfluorinated ionic liquid anions using subcritical and supercritical water, 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 28 日、日本大学(千葉・船橋)

横田弘明、(堀久男) 有機カチオンを持つ新規フッ素系界面活性剤の亜臨界水分解反応日本化学会第 95 春季年会 2015 年 3 月 29 日、日本大学(千葉・船橋)

(Hisao Hori), Hiroki Saito, Hidenori Sakai, Toshiyuki Kitahara, Takehiko Sakamoto, Efficient decomposition of a new fluorochemical surfactant: perfluoroalkane disulfonate to fluoride ions in subcritical and supercritical water, International Conference of Asian Environmental Chemistry 2014, 2014 年 11 月 25 日、バンコク(タイ)

Akihiro Takahashi, Yoshinari Noda, Takehiko Sakamoto, (Hisao Hori), Efficient decomposition of perfluorinated ionic liquid anions in subcritical and supercritical water, International Conference of Asian Environmental Chemistry 2014, 2014 年 11 月 25 日、バンコク(タイ)

田中浩貴、(堀久男) Abdellatif Manseri, Bruno Ameduri, 過酸化水素と亜臨界水を用いた PVDF 関連物質の高効率分解、第 37 回フッ素化学討論会、2014 年 10 月 30 日、ドーンセンター(大阪府・大阪市)

清田 倫央、(堀久男)、Abdellatif Manseri, Bruno Ameduri, 超臨界水を用いたフッ素ポリマー FEP の酸化分解処理の検討、第 37 回フッ素化学討論会、2014 年 10 月 30 日、ドーンセンター(大阪府・大阪市)

(Hisao Hori), Yoshinari Noda, Akihiro Takahashi, Takehiko Sakamoto, Decomposition of perfluorinated ionic liquid anions using subcritical and supercritical water, 7th Green Solvents Conference, 2014 年 10 月 20 日、ドレスデン(ドイツ)

Akihiro Takahashi, Yoshinari Noda, Takehiko Sakamoto, (Hisao Hori),

Decomposition of perfluorinated ionic liquid anions using subcritical and supercritical water, International Conference on Fluorine Chemistry 2014 Tokyo, 2014 年 5 月 29 日、パシフィコ横浜(神奈川県横浜市)

横田弘明、石田恭子、(堀久男) 有機カチオンを持つフッ素系界面活性剤の亜臨界水分解処理の検討、第 23 回環境化学討論会、2014 年 5 月 14 日~2014 年 5 月 15 日、京都大学(京都府・京都市)

田中浩貴、(堀久男) 過酸化水素を用いたフッ素ポリマー PVDF の亜臨界水分解処理の検討、日本化学会第 94 春季年会、2014 年 3 月 27 日、名古屋大学(愛知県・名古屋市)

高橋明弘、坂本峻彦、永長久寛、(堀久男) 鉄鋼スラグと亜臨界水を用いたフッ素系イオン液体の分解処理の検討、日本化学会第 94 春季年会、2014 年 3 月 27 日、名古屋大学(愛知県・名古屋市)

横田弘明、石田恭子、(堀久男) 有機カチオンを持つフッ素系界面活性剤の亜臨界水分解、第 48 回日本水環境学会年会、2014 年 03 月 17 日、東北大学(宮城県・仙台市)

(堀久男) 野田佳成、高橋明弘、坂本峻彦、フッ素系イオン液体の亜臨界水分解反応、第 36 回フッ素化学討論会 2013 年 10 月 4 日、つくば国際会議場(茨城県つくば市)

清田倫央、(堀久男) 超臨界水を用いたナフィオン膜の酸化分解処理の検討、第 36 回フッ素化学討論会、2013 年 10 月 3 日、つくば国際会議場(茨城県つくば市)

齋藤寛記、酒井秀永、北原聡之、(堀久男) ペルフルオロアルキルジスルホン酸類の亜臨界水分解、第 36 回フッ素化学討論会 2013 年 10 月 3 日つくば国際会議場(茨城県つくば市)

(Hisao Hori), Yoshinari Noda, Akihiro Takahashi, Takehiko Sakamoto, Efficient decomposition of perfluorinated ionic liquid anions using hot water with iron: An essential step in recover of fluorine component from the ionic liquid waste, 6th International Conference on Green and Sustainable Chemistry, 2013 年 8 月 6 日、ノッチンガム(イギリス)

(堀久男) 坂本峻彦、吉川 遥、大村健太、藤田智行、森澤義富、高温高压水を用いた機能性フッ素ポリマーの高効率分解・無害化反応の開発、第 22 回環境化学討論会、2013 年 8 月 2 日、東京農工大学(東京都・府

中市)

高橋明弘、野田佳成、坂本峻彦、(堀久男) フッ素系イオン液体の亜臨界水分解処理の検討、第22回環境化学討論会、2013年7月31日~2013年8月2日、東京農工大学(東京都・府中市)

Hiroataka Tanaka, (Hisao Hori), Takehiko Sakamoto, Yogesh Patil, Bruno Ameduri, Mineralization of 2-trifluoromethacrylic acid polymers by use of pressurized hot water, 17th International Symposium on Fluorine Chemistry, 2013年7月24日、パリ(フランス)

(Hisao Hori), Akihiro Takahashi, Yoshinari Noda, Takehiko Sakamoto, Efficient mineralization of fluorinated ionic liquid anions using subcritical and supercritical water, 17th International Symposium on Fluorine Chemistry, 2013年7月23日、パリ(フランス)

②(堀久男) 坂本峻彦、吉川 遥、大村健太、藤田智行、森澤義富、高温高压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・無機化、日本化学会第93春季年会、2013年3月22日、立命館大学(滋賀県草津市)

②(堀久男) 野田佳成、高橋明弘、坂本峻彦、フッ素系イオン液体の亜臨界水分解、第47回日本水環境学会年会、2013年3月11日、大阪工業大学(大阪府・大阪市)

③(Hisao Hori), Yoshinari Noda, Akihiro Takahashi, Takehiko Sakamoto, Decomposition of fluorinated ionic liquids to fluoride ions in subcritical and supercritical water, Green Solvents for Synthesis 2012, 2012年10月8日、ボッパルト(ドイツ)

④(Hisao Hori), Takehiko Sakamoto, Yusuke Kimura, Akane Takai, Efficient mineralization of a cyclic perfluoroalkyl surfactant in subcritical and supercritical water, 20th International Symposium on Fluorine Chemistry, 2012年7月24日、京都テルサ(京都府・京都市)

[図書](計2件)

堀久男、排水・汚水処理技術集成 vol.2, 第3章 総説「化学処理技術」(163-167頁) および第1節「フッ素系イオン液体の熱水分解」(169-173頁)、エヌ・ティー・エス、2013年12月

堀久男、フッ素樹脂の最新動向、第13

章 機能性フッ素化合物の分解反応の開発 (126-137頁)、シーエムシー、2013年4月

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

永長久寛 (EINAGA, Hisahiro)
九州大学・総合理工学研究科(研究院)・准教授
研究者番号: 90356593