

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 20 日現在

機関番号：32702

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2015

課題番号：24651085

研究課題名(和文) 電解硫酸の光励起に基づく電子産業用有機フッ素化合物の分解・無害化反応システム

研究課題名(英文) Photochemical decomposition of perfluorinated chemicals in water using electrolyzed sulfuric acid

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) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：電解硫酸とは硫酸を電気分解して得られる新しい反応剤である。本研究では電解硫酸中の酸化種(ペルオキシ二硫酸イオン、ペルオキソ一硫酸イオン、過酸化水素)を定量すると共に、電解硫酸を光励起させて水中のトリフルオロ酢酸、ペンタフルオロプロピオン酸、ヘptaフルオロブタン酸等の分解反応を行った。比較のためペルオキシ二硫酸カリウムやペルオキソ一硫酸カリウムを用いた反応を行ったところ、電解硫酸を用いた場合の方が効果的に分解した。電解硫酸の高い反応性の原因としては、反応液が硫酸の存在により強い酸性になっているため硫酸水素イオンが高濃度に存在し、それにより活性種である硫酸イオンラジカルが再生することが考えられた。

研究成果の概要(英文)：Electrolyzed sulfuric acid is a new chemical agent manufactured by the electrolysis of aqueous sulfuric acid. In the present work, the oxidizing species (S2O8²⁻, HS05⁻, and H2O2) involved in the electrolyzed sulfuric acid was quantified, and photochemical decomposition of trifluoroacetic acid (TFA), pentafluoropropionic acid (PFPA), and hexafluorobutyric acid (HFBA) in water induced by the electrolyzed sulfuric acid was investigated. Among oxidizing species involved in the electrolyzed sulfuric acid, S2O8²⁻ plays a dominant role for the photochemical reactions, and S2O8²⁻ present under highly acidic conditions (pH 1.0), owing to the coexistence of H2SO4, is the main reason for the high reactivity. PFPA and HFBA were also efficiently decomposed by use of the electrolyzed sulfuric acid. The pseudo-first-order rate constants for the decreasing amounts of these substrates were 1.6-1.9 times as high as those for the conventional reactions using potassium salt of S2O8²⁻.

研究分野：環境化学

キーワード：分解 フッ素 電解硫酸 無機化 光反応 ペルオキシ二硫酸 有機フッ素化合物 界面活性剤

1. 研究開始当初の背景

硫酸を導電性ダイヤモンドや二酸化鉛電極等を陽極として電気分解すると電解硫酸と呼ばれる酸化性が高い溶液が得られる。電解硫酸にはペルオキシ二硫酸イオン($S_2O_8^{2-}$)、ペルオキソ一硫酸イオン(HSO_5^-)、過酸化水素(H_2O_2)等の酸化性化学種が含まれていると言われ、この溶液を半導体製造の洗浄工程(レジスト剥離)に用いることが我が国の電子産業界において近年盛んに検討されており(特許公開公報 2008-66464、2008-19507、2008-164504、2010-34521等)既に実用化もされている(東芝、プレスリリース、2007年2月19日)。このように電解硫酸は産業プロセスで使用が開始されているにもかかわらず、その組成、すなわちいかなる酸化性化学種(以下酸化種と記す)がどの程度含まれているのかは、酸化種の濃度に経時変化もあるため不明な点が多く、どのような酸化種が実際のプロセスで作用しているのかもほとんど分かっていない。研究論文もわずかに解説が1件ある(大津 徹、クリーンテクノロジー 2009, 19, 46-50)だけで事実上皆無である。また、電解硫酸を半導体製造の洗浄工程以外に用いた例や、電解硫酸中の酸化性化学種を励起して反応に用いるような例も本研究の着手時点では全く存在しなかった。

一方、 $S_2O_8^{2-}$ は紫外光照射や加熱により高い酸化力を有する硫酸イオンラジカル($SO_4^{\cdot-}$)を生成することが知られており(C. Brandt, R. van Eldik, *Chem Rev.* 1995, 95, 119-190)我々はこれまで水中の典型的な難分解性有機フッ素化合物であるペルフルオロカルボン酸類(PFCA類、一般式 $C_nF_{2n+1}COOH$)やそれらの関連物質について、 $S_2O_8^{2-}$ を添加して紫外光を照射(H. Hori et al., *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39, 2383-2388)したり、加熱(H. Hori et al., *Environ. Sci. Technol.* 2008, 42, 7438-7443)することでフッ化物イオンと二酸化炭素まで効果的に分解できることを報告してきた。

2. 研究の目的

以上の背景を踏まえ、本研究は電解硫酸中の酸化種の組成を解明した上で、近年電子産業用の界面活性剤としての需要が増加している短鎖ペルフルオロカルボン酸類を、フッ化物イオンおよび二酸化炭素まで迅速かつ完全に分解・無害化する新しい化学反応システムを開発し、その反応性が通常の $S_2O_8^{2-}$ の供給源である $K_2S_2O_8$ を用いた場合と異なるかどうかを検討することを目的として行われた。

3. 研究の方法

電解硫酸としては出荷時点での総酸化種濃度(KI法から得られる酸化種濃度をペルオキシ二硫酸濃度に換算した値)が53 mMで、硫酸を1.5 wt%含むものを使用した。短鎖ペルフルオロカルボン酸としては、トリフルオロ酢酸(CF_3COOH , TFA)、ペンタフルオロプロピオン酸(C_2F_5COOH , PFPA)、ヘキサフルオロブタン酸(C_3F_7COOH , HFBA)を用いた。

電解硫酸中に存在する $S_2O_8^{2-}$ および HSO_5^- については通常のイオンクロマトグラフィーではピークが得られなかったためATR-IR分光法および顕微レーザーラマン分光法でそれぞれ定量した。 H_2O_2 の定量はチタン・ポルフィリン法で行った。

光反応はTFA、PFPA、あるいはHPBAと電解硫酸を含む水溶液(20 mL)を耐フッ素性の光反応リアクターに入れ、酸素雰囲気中で攪拌しながら水銀キセノンランプから紫外・可視光(220 nm~460 nm)を照射することで行った。反応の量子収率を測定する場合には光源とリアクターの間にバンドパスフィルター(254 nm)を介して単色光を照射した。また電解硫酸の代わりに電解硫酸中の $S_2O_8^{2-}$ と同濃度の $K_2S_2O_8$ を用いた反応や、電解硫酸中の H_2O_2 と同濃度の H_2O_2 を用いた反応も行った。

反応終了後、水中の基質をイオン排除クロマトグラフィーで、Fをイオンクロマトグラフィーで定量した。イオン排除クロマトグラフィーにおいてはTFAのピークが反応溶液中に多量に存在する硫酸イオンのピークと近接していたため予め試料から硫酸イオンを除去して測定を行った。また、気相生成物はガスクロマトグラフィーで分析した。

4. 研究成果

使用した電解硫酸中には $S_2O_8^{2-}$ 、 HSO_5^- 、および H_2O_2 がそれぞれ31 mM、23 mM、0.58 mM含まれていることが分かった。図1にこの電解硫酸を用いた場合のTFAの分解反応の照射時間依存性を示す。TFAの水中存在量は時間と共に擬一次反応速度式に従って減少し($k = 0.57 \text{ h}^{-1}$)、6時間後には検出限界以下

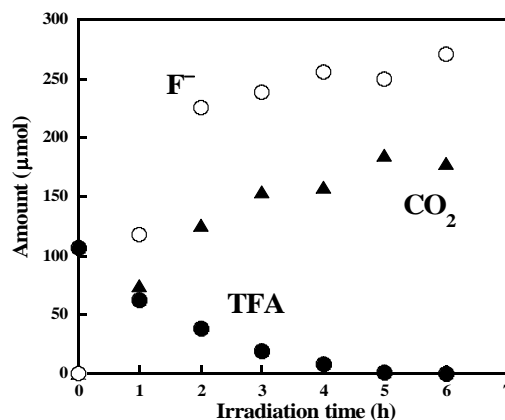


図1. 電解硫酸を用いたTFA分解反応の照射時間依存性

となった。同時に水中には F が、気相には CO₂ が発生し、6 時間後には F および CO₂ の収率（反応前の TFA 中のフッ素原子および炭素原子数を基準とした値）はそれぞれ 85.1%、84.1% に達した。単色光を用いた反応実験の結果、この反応における TFA の減少の見かけの量子収率は 0.20 となった。

電解硫酸中の S₂O₈²⁻ と同濃度の K₂S₂O₈ 水溶液を用いた場合、電解硫酸を用いた場合と同様に水中の TFA の存在量は擬一次反応速度式に従って減少したが、その速度定数 (0.29 h⁻¹) は電解硫酸を用いた場合の約半分の値となった。このことは K₂S₂O₈ よりも電解硫酸の方が TFA の分解を効果的に起こしていることを意味する。一方、電解硫酸中の HSO₅⁻ と同濃度の KHSO₅ (Oxone 塩から供給) を用いた場合、6 時間後の F および CO₂ の収率はそれぞれ 12%、13% に過ぎなかった。さらに電解硫酸中の H₂O₂ と同濃度の H₂O₂ を用いた反応では TFA は全く分解しなかった。

この結果から電解硫酸中を用いた TFA の分解反応では酸化種の中で S₂O₈²⁻ が支配的な役割を果たしていることは確かであるが、電解硫酸の示す高い反応性には他の要因があることが示唆された。

電解硫酸を用いた場合の反応前の試料溶液と K₂S₂O₈ を用いた場合の反応前の試料溶液の性質の違いの一つに pH があった。すなわち電解硫酸中には製造工程に由来する硫酸が含まれているため (1.5 wt%)、pH は 1.0 であったのに対し、K₂S₂O₈ を用いた反応液では 2.3 であった。この違いの影響を見るため、K₂S₂O₈ に電解硫酸中の硫酸と同濃度 (1.5 wt%) の硫酸を加えて TFA の分解反応 (pH 0.9) を行った。その場合の反応の照射時間依存性を図 2 に示す。

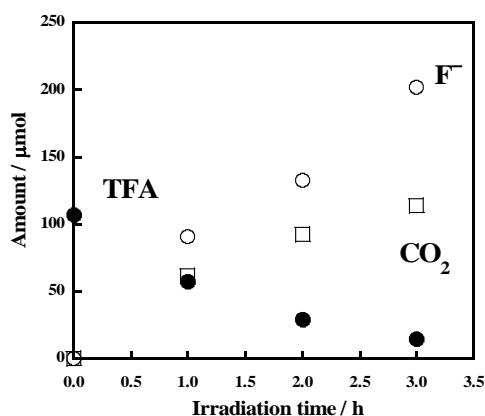
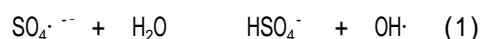


図 2. H₂SO₄ と S₂O₈²⁻ を共存させた場合の TFA 分解反応の照射時間依存性 (pH 0.9)

TFA の減少の擬一次反応速度定数は 0.66 h⁻¹ となり、TFA は電解硫酸を用いた場合 (0.57 h⁻¹) と同様に効果的に分解した。この結果は、S₂O₈²⁻ が強い酸性下に存在することが電解硫

酸の高い反応性の原因であることを指摘する。S₂O₈²⁻ の光分解で発生した硫酸イオンラジカルは TFA のみならず水とも反応することが知られている (X.-Y. Yu et al., *J. Phys. Chem. A*, **2004**, *108*, 295-308) (1 式)



硫酸が高濃度に存在すると pH が低くなるため HSO₄⁻ の濃度が増加する。すると (1) 式の逆反応が起こり (Y. Tang et al., *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **1988**, *44*, 243-258) 硫酸イオンラジカルの再生が容易になる。このため TFA の分解が効果的に起こると考えられる。

電解硫酸を用いることで PFPA および HFBA も効果的に分解し、その減少の擬一次反応速度定数は PFPA の場合で 0.55 h⁻¹、HFBA の場合で 0.50 h⁻¹ となり、TFA の場合 (0.57 h⁻¹) と同程度の値でとなった。また PFPA および HFBA に対するこれらの値は、電解硫酸中の S₂O₈²⁻ と同濃度の K₂S₂O₈ 水溶液を用いた場合と比較すると、それぞれ 1.6、1.7 倍となり、電解硫酸を用いることで K₂S₂O₈ を用いる場合よりも効果的に分解できることが明白になった。

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 5 件)

Hisao Hori, Hiroaki Yokota, Efficient oxygen-induced decomposition of triphenylsulfonium trifluoromethanesulfonate to fluoride ions in subcritical water, *Journal of Fluorine Chemistry*, 査読有, 2015, 178, 1-5. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2015.06.012.

堀 久男, 有機フッ素化合物の国際規制動向と分解無害化・再資源化反応の開発、*オレオサイエンス*, 査読有, 2016, 16(3), 111-118.

Hisao Hori, Atsushi Ishiguro, Kohei Nakajima, Taizo Sano, Shuzo Kutsuna, Kazuhide Koike, Visible light-induced decomposition of a fluorotelomer unsaturated carboxylic acid in water with a combination of tungsten trioxide and persulfate, *Chemosphere*, 査読有, 2013, 93, 2732-2737. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.09.024.

堀 久男, 過塩素酸イオンの環境残留性と対策技術の研究動向、*ぶんせき*, 査読有, 2013, 8, 458-463.

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, 54-58.

Hisao Hori, Takehiko Sakamoto, Takashi Tanabe, Miu Kasuya, Asako Chino, Qian Wu, Kurunthachalam Kannan, Metal-induced decomposition of perchlorate in pressurized hot water, Chemosphere, 査読有, 2012, 89, 737-742. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.07.003.

〔学会発表〕(計 11 件)

発表代表者を()内に示した。

横田弘明、(堀久男) 有機カチオンを持つフッ素系表面処理剤の亜臨界水分解反応第38回フッ素化学討論会、2015年9月17日、日本橋公会堂(東京都・中央区)

横田弘明、(堀久男) 有機カチオンを持つフッ素系表面処理剤の亜臨界水分解処理の検討、第24回環境化学討論会、2015年6月25日、札幌コンベンションセンター(北海道・札幌市)

柿澤拓也、倉田柚花、堀井勇一、(堀久男) 揮発性メチルシロキサン類の亜臨界水中での分解挙動の解明、第24回環境化学討論会 2015年6月25日、札幌コンベンションセンター(北海道・札幌市)

柿澤拓也、倉田柚花、堀井勇一、(堀久男) 揮発性メチルシロキサン類の亜臨界水分解、第49回日本水環境学会年会、2015年3月16日、金沢大学(石川県・金沢市)

(堀久男) 上條順絵、知野亜沙子、井上美紀製鋼スラグを用いた過塩素酸イオンの熱水分解、第49回日本水環境学会年会 2015年03月16日、金沢大学(石川県・金沢市)

(堀久男) 真仁田遼、山口諒之助、山本健太、忽那周三、加藤昌明、電解硫酸の光励起に基づく水中の有機フッ素化合物の分解反応、2014年光化学討論会、2014年10月13日、北海道大学(北海道・札幌市)

(Hisao Hori), Takehiko Sakamoto, Takashi Tanabe, Miu Kasuya, Asako Chino, Qian Wu, Kurunthachalam Kannan, Iron-induced efficient decomposition of perchlorate using pressurized hot water, 34th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (Dioxin 2014), 2014年9月1日、マドリッド(スペイン)

(堀久男) 有機フッ素化合物に関する環境問題の動向、分解無害化・再資源化技術の研究状況、サイエンス&テクノロジー社、有機フッ素化学セミナー、2014年8月29日

(堀久男) 真仁田遼、山口諒之助、忽那周三、加藤昌明、電解硫酸の光励起を利用

した水中のトリフルオロ酢酸の分解反応、第23回環境化学討論会、2014年5月14日、京都大学(京都府・京都市)

柿澤拓也、(堀久男) 堀井勇一、環状メチルシロキサンの亜臨界水分解、第23回環境化学討論会、2014年5月14日、京都大学(京都府・京都市)

石黒敦志、中島康平、前田紀仁、佐野泰三、(堀久男) 酸化タンゲステンとペルオキシ二硫酸イオンを用いた水中の有機フッ素化合物の可視光分解、2012年光化学討論会、2012年9月14日、東京工業大学(東京都・目黒区)

〔図書〕(計 2 件)

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

堀久男、世界の化学品規制・ルールの新規とその違反回避のための実務、第6章7節「有機フッ素化合物(PFOS / PFOA)」(504-509頁)、技術情報協会、2012年12月

〔産業財産権〕

出願状況(計 3 件)
名称: Method and apparatus of decomposing fluorinated organic compound
発明者: Hisao Hori, Masaaki Kato
権利者: Permelec Electrode Co.
種類: 特許
番号: TW201602014
出願年月日: 2015年4月2日
国内外の別: 国外

名称: Method and apparatus of decomposing fluorinated organic compound
発明者: Hisao Hori, Masaaki Kato
権利者: Permelec Electrode Co.
種類: 特許
番号: US2015/090484
出願年月日: 2015年4月8日(公開 2015年10月15日)
国内外の別: 国外

名称: フッ素系有機化合物の分解方法、及びフッ素系有機化合物の分解装置
発明者: 堀久男、加藤昌明
権利者: 神奈川大学、ペルメレック電極(株)
種類: 特許
番号: 特許願 2014-83193 号
出願年月日: 2014年4月14日
国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等
堀久男研究室
<http://www.chem.kanagawa-u.ac.jp/~hori/>

index.html

6 . 研究組織

(1)研究代表者

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