

氏名（本籍） ^{つかもと}塚本 ^{とおる}徹（東京都）
 学位の種類 博士（理学）
 学位記番号 乙第1214号
 学位授与の日付 2020年3月17日
 学位授与の要件 学位規則第4条第2項該当
 学位論文題目 **酸化ガリウム光触媒反応による難分解性含フッ素農薬等の分解に関する研究**

論文審査委員 （主査）教授 工藤 昭彦
 教授 駒場 慎一 教授 築山 光一
 教授 山田 康洋 教授 根岸 雄一

論文内容の要旨

〔研究目的〕

近年多種多様なフッ素系有機化合物が合成され、一般に広く使用されている。これらの化合物は C-F 結合が非常に強いいため使用後に分解されず環境中に残留し、生態系に深刻な被害を与えている。このため、分解による無害化が求められているが、従来から行われている酸化チタン光触媒では困難である。本研究では光触媒として Ga₂O₃ を使用し、低圧水銀灯(波長 254 nm)を光源とし、主に農薬などの分解に関する研究を行った。

〔実験方法〕

石英製の反応容器に Ga₂O₃ (0.5 g L⁻¹)、0.1 mM に相当する(化合物によっては疎水性のため不溶部分を含む)反応物溶液及び攪拌子を入れ、酸化(空気酸素)または還元(窒素)雰囲気

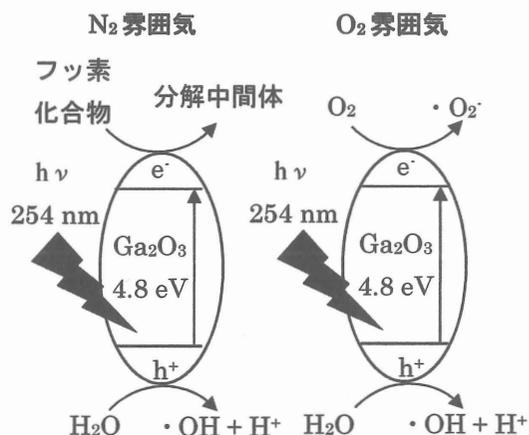
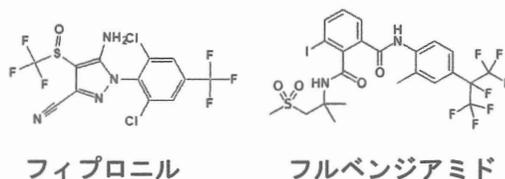


図 1. 還元または酸化雰囲気での酸化ガリウム光触媒の反応を示した模式図



で光

照射(光強度 3.0 mW cm^{-2})を行った。さらに、使用する溶媒を水から水/有機混合溶媒を用いた反応を行った。照射一定時間毎に反応液の一部を採取し、HPLC、UV-Vis、全有機炭素(TOC)、TOF-MS、 ^{19}F -NMR などの測定を行った。エイムズ試験により光分解より生成した中間体の発がん毒性(変異原性)の有無を調べた。

一方、大量処理を目指した、太陽光による分解のパイロットプラントを試作し、屋外での実験を行った。

[結果と考察]

図 1 に示すように一般に C-F 結合切断は還元雰囲気下で効率的に起こる。含フッ素農薬フィプロニルを対象として行った N_2 または酸素(空気)雰囲気下、無触媒、 Ga_2O_3 、 TiO_2 触媒系および光化学反応による脱フッ素反応によるフッ化物イオンの生成を図 2 に示す。光照射のみでも脱フッ素反応が起こることが認められたが、脱フッ素率は

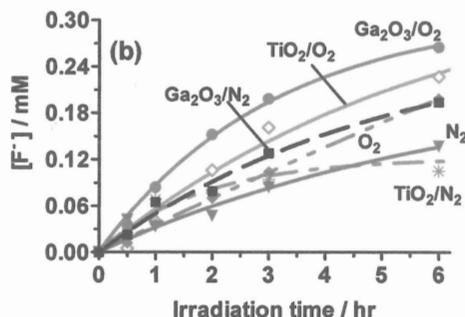


図 2. 不活性窒素または酸素(空気)雰囲気での TiO_2 または Ga_2O_3 による農薬フィプロニルの脱フッ素反応

$\text{TiO}_2 / \text{O}_2$ 系よりも $\text{Ga}_2\text{O}_3 / \text{O}_2$ 系を用いた反応系の方が良好であった。しかし、本実験において、酸素雰囲気は不溶性反応物を酸化し、水に対する可溶性が促進され、その結果、高い脱フッ素率を与えた。

表 1 はフィプロニルの光照射 6 時間後の種々の条件における各無機イオンの収率である。全体的な無機化率は $\text{Ga}_2\text{O}_3 / \text{O}_2$ 系が最も良く、次に $\text{TiO}_2 / \text{O}_2$ 系が続いた。分解効率が悪かったのは N_2 (無触媒)系であり、フィプロニルの分解において光触媒が効果的であることが判明した。

表 1. 光照射 6 時間後に各条件下でフィプロニルより生成された無機イオン収率

無機イオン	無機イオン収率%					
	$\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{N}_2$	TiO_2/N_2	N_2	$\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{O}_2$	TiO_2/O_2	O_2
SO_4^{2-}	45	32	33	79	74	51
F^-	32	18	23	44	38	33
Cl^-	19	16	15	33	36	20
NO_3^-	6	2.8	--	34	20	~2
NH_4^+	7	8.5	1.5	15	15	10

一般に含フッ素有機化合物は疎水性で水に溶解しない。そこで水/有機混合溶媒を用いて、基質を溶解させた状態で実験を行った。溶媒による脱フッ素収量の違いを調べるために EtOH、MeOH、THF、dioxane 及び ethylene glycol (EG) を用いて $\text{Ga}_2\text{O}_3 / \text{N}_2$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3 / \text{O}_2$ 、 N_2 および O_2 系で実験を行った結果を図 3 に示す。 $\text{Ga}_2\text{O}_3 / \text{N}_2$ 系で全般的に脱フッ素率が高く、水に対する溶媒量の割合の増加とともに脱フッ素率も上昇した。有機溶媒としては THF が効果的であった。

含フッ素農薬フルベンジアミドの場合の脱フッ素収量を図 4 に示す。同様に疎水性のため酸化分解による可溶化反応を伴う $\text{Ga}_2\text{O}_3 / \text{O}_2$ 系で高い収量が得られた。

エイムズ試験により、フィプロニルおよびフルベンジアミドの光分解反応によって生成した中間体の変異原性を調べた結果、いずれの場合も発がん毒性が無いことを確認した。

太陽光照射装置を用いた疎水性医薬品ジクロフェナクおよびクロフィブリン酸の大量(300 L)分解処理を行った。太陽光エネルギーの照射線量にともなう、TOC 変化を

図 5 に示す。実験条件は、 $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ であり、これらの化合物の完全分解は光照射 3 時間で達成できた。

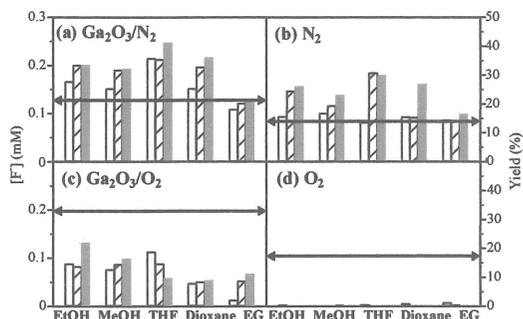


図 3. 異なる条件で種々の混合溶媒を用いた場合のフィプロニルの脱フッ素収量(混合溶媒中の有機溶媒の体積濃度(%) □:10、▨:25、■:50、図中の両矢印は水溶媒を用いた同じ条件下での結果である。)

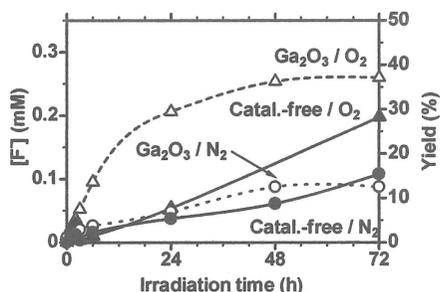


図 4. 異なる条件での含フッ素系農薬フルベンジアミドの脱フッ素収量

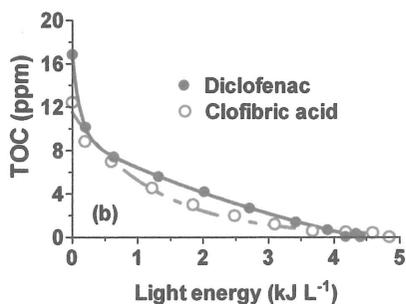


図 5. 太陽光照射にともなうジクロフェナクおよびクロフィブリン酸の TOC の変化

論文審査の結果の要旨

本論文では、 Ga_2O_3 光触媒による含フッ素化合物の分解研究について審査を行った。

近年、含フッ素化合物の合成および使用量が増加している。含フッ素化合物は非常に強靱な性質を有しているため、長期間環境中に残留している。そのような性質のため、環境汚染や健康被害の報告が多数ある。そして、既存の浄化処理法では分解浄化は困難である。そのため、含フッ素化合物の分解浄化方法の開発が求められている。現在までの脱フッ素分解の研究例は多いにも関わらず、それらのほとんどは効率が良いとは言えない。このような背景の中で、 Ga_2O_3 光触媒が、比較的短時間かつ高効率で脱フッ素化反応を引き起こすことが報告されている。しかし、分解対象物質は非常に限られている。そこで、本論文では、 Ga_2O_3 光触媒を用いた多様な含フッ素化合物の脱フッ素分解について、反応条件の検討などによる高効率化、各種分析法を用いた反応機構、および中間生成物の毒性チェックを研究している。

本論文は全 8 章で構成されている。第 1 章では、研究背景として水資源、様々な環境汚染物質および規制、それらの物質の浄化方法を述べている。その中で、近年、盛んに使用されている含フッ素化合物の特性とその環境汚染、現在までの分解研究例を示している。また、光化学および光触媒反応、毒性評価方法、 Ga_2O_3 光触媒の報告例をまとめ、最後に本研究の目的および構成を記している。

第 2 章では、UVC および Ga_2O_3 光触媒によって、多様なフッ素化合物が脱フッ素化および光分解されることを示している。低分子量のフッ素化合物の脱フッ素率は高分子量のそれよりも高いという、脱フッ素率と基質の分子量との相関関係を見いだしている。また、 Ga_2O_3 光触媒量および pH を最適化により高効率化に成功している。さらに、エィムズ試験により、光分解による中間生成物に変異原性がないことを確認している。

第 3 章では、酸素有無の条件下で、 Ga_2O_3 光触媒/UVC を用いたトリフルオロメチル安息香酸の 3 つの位置異性体の分解について検討している。酸素雰囲気では、3 つの異性体の脱フッ素率がほぼ 70 %であるのに対して、酸素がない雰囲気 (N_2 雰囲気) ではパラ異性体の分解率(約 90 %)が高いことを見いだしている。さらに、質量分析およびベンゼン環の消失の分析結果から脱フッ素分解に関して反応機構を考察し、光化学反応および光触媒反応が相乗的に作用してこの分解反応が進行することを結論づけている。

第 4 章では、実際に農薬として使用されている疎水性含フッ素化合物であるフィプロニルの光分解を検討した結果、 Ga_2O_3 光触媒および TiO_2 光触媒により、酸素有無の条件下で分解反応が進行することを見いだしている。さらに、フッ化水素や二酸化炭素などへの無機化反応が比較的短時間に進行することを確認している。酸素条件下では、広いバンドギャップおよび高い伝導帯を持つ Ga_2O_3 光触媒が、 TiO_2 光触媒よりも約 2.5 倍高い活性(脱窒素を除く)を示すことを明らかにしている。

第 5 章では、不溶性化合物は光触媒表面への吸着が困難であり光触媒反応が進行しづらいという問題点を改善するために、混合溶媒を用いたフィプロニルの光化学的および光触

媒の分解実験を行っている。N₂ 雰囲気では、水溶媒中よりも混合溶媒中での光触媒および光化学反応による無機化が促進されることを明らかにしている。

第 6 章では、Ga₂O₃ 光触媒/UVC を用いたいくつかの条件下で、含フッ素農薬であるフルベンジアミドの分解を検討している。その結果、酸素雰囲気下の方が無酸素雰囲気下と比べて、無機イオンの収率が高いことを明らかにしている。また、構造中の二つの芳香環の開環反応は、かなり急速に進行していることを見いだしている。反応機構に関する考察において、量子計算で得られた部分電荷によって、活性酸素種の攻撃位置を推測している。

第 7 章では、TiO₂ 光触媒を用いた親水性および疎水性医薬品を含む汚染水の分解の実証試験を行っている。O₃ を併用した TiO₂ 光触媒による反応が、特に疎水性化合物の分解および無機化に効果的であるという知見を得ている。さらに、光触媒と太陽電池を併用した太陽光反応装置を試作し、大量の汚染水を短い時間内に完全に分解無害化できることを実証している。

第 8 章では、成果および結論を総括し、将来展望について述べている。

本研究において、Ga₂O₃ 光触媒を用いることにより、種々の親水性および疎水性含フッ素有機化合物の分解無害化が達成され、汚染された水環境の改善に資する成果を得ている。最終的には農業用排水や下水処理を行う施設において、Ga₂O₃ 光触媒を用いた含フッ素農薬の分解処理設備および工程が開発されること期待される。本成果から、Ga₂O₃ の光触媒としての有用性を示すことができ、新たな応用分野を開拓できると期待される。

したがって、本論文は博士(理学)の学位論文として十分価値があるものと認められる。