

電気化学およびプラズマ化学的手法による

クロロフェノール類の脱塩素化に関する研究

Study on the dechlorination of chlorophenols by using  
electrochemical and plasma chemical methods

埼玉工業大学工学研究科応用化学専攻

1023001 彩霞

# 目次

前言

第1章 序論 1-10

第1節 クロロフェノール類について 1-2

第2節 クロロフェノール類の脱塩素化について 3-5

第3節 本研究について 5-6

第4節 電極基板材料について 7-8

第5節 パラジウムの触媒性について 8

第6節 参考文献 9-10

第2章 パラジウム担持固体電極によるクロロフェノールの脱塩素化 11-34

第1節 実験 11-15

1-1 パラジウム担持炭素電極の作製 11

1-2 パラジウム担持 Ti 電極の作製 12

1-3 クロロフェノールの電解還元脱塩素化 13

第2節 結果 15-35

2-1 無担持電極による脱塩素化結果 15

2-2 固体電極上のパラジウム 17

2-3	クロロフェノール類の脱塩素化	22
2-4	予備電解	31
2-5	参考文献	33
第3節	考察	35
第3章	パラジウム担持電極によるクロロフェノール 脱塩素化に関する速度論と反応機構	36-55
第1節	実験	36-37
1-1	材料および装置	36
1-2	カーボンクロスのパラジウム電解メッキ	36
1-3	2-クロロフェノールの電解	37
第2節	結果	38-55
2-1	アクティブ電極による無電解脱塩素化	40
2-1-1	パラジウム担持電極の無電解条件下に おける脱塩素化	40
2-1-2	予備電解における電力の効果	43
2-1-3	パラジウム担持量と電極の最大活性サイト	45
2-2	予備電解なしの電解脱塩素化	47
2-3	脱塩素化反応速度	52

2-4 参考文献	55
第4章 接触グロー放電電解を用いる クロロフェノール類の脱塩素	56-78
第1節 実験	56-57
第2節 結果	57-77
2-1 クロロフェノール類の無機化	58
2-2 クロロフェノール類のCGDEによる初期中間生成物	66
2-3 クロロフェノール類の分解反応速度論	69
2-4 参考文献	76
第3節 考察	78
第5章 結論	79
発表論文	81
謝辞	82

## 前言

近年、環境有害物質による環境汚染は、深刻な社会問題にあり、地球環境の保全のためには、早急な処理技術の確立が要求されている。環境有害物質の分解・処理に関する研究はさまざまな大学、研究機関で行われているが、酸化反応方式が主流であり処理量にも限界がある。従来の処理技術は、酸素雰囲気中で被処理物を加熱し、酸化反応で無害化するという手法に基づくものがほとんどである[1]。一方、汚染物質は高濃度に酸化されており、それゆえ強い酸化作用により生体の遺伝子などを破壊するため有害である。

本研究は、クロロフェノール類を無害化するための手法を開発することを目的として行った。手法の一つとしてパラジウム担持固体電極によるクロロフェノールの脱塩素化を検討した。本方法ではパラジウム担持電極によりクロロフェノール類が有効的に分解されたが、ベンゼン環が破壊されず、生成物としてはフェノールが検出された、その一方手法二の陽極の付近でプラズマを局所的に発生させる接触グロー放電電解（CGDE）法ではベンゼン環も完全に分解され有機炭素が無機炭素に無機化され、塩素が塩化物イオンに遊離された。

これらの研究結果は、いずれも実用的利用価値の高い手法であり、学術的応用のみならず産業的な適用・発展が期待される。

[1] <http://ilt.or.jp/event/lasercross-paper/no215.pdf>

## 第一章 序論

### 第1節 クロロフェノール類について

有機塩素化合物は毒性のあるものが多く、環境への残留性が高い為に深刻な環境問題を引き起こす可能性がある。代表的な有機塩素化合物であるクロロフェノール類は、主として絶縁体や化学工業の副生成物として、また、殺虫剤などで広く使用されてきた。しかし、環境ホルモンの疑惑がとりざたされ、焼却炉中でのダイオキシン生成の前駆物質であると考えられるようになってきた。

クロロフェノール類は、塩素化合物であり、さまざまな目的で使用されてきた[1,2]。例えば、モノクロロフェノールはより高いクロロフェノール類、フェノール樹脂、染料、および医薬品の製造に使用されている。4-クロロフェノールはダニ駆除剤、殺鼠剤や染料、歯科処置のための局所的防腐剤として使用されている。2-クロロフェノールは、染料生産、防腐剤などで使われている。また、2,4-ジクロロフェノールと2,4,5-トリクロロフェノールは除草剤、殺虫剤、殺菌剤などで使われている。ペンタクロロフェノールは主に木材保護、紙パルプ工場で使用されている。クロロフェノール類の多くは、湖、小川、及び河川に検出されることが一般的で、典型的な残留性有機汚染物質として指定されている

[3]。

今では、クロロフェノール類は低濃度レベルで毒性があることが知られており、クロロフェノール類の毒性は pH 及びフェノールの塩素化レベルに依存され、クロロフェノール類の有毒汚染物質の特定のグループとして米国 EPA でリストされている[4]。飲料水中のクロロフェノール類含有量のガイドラインは、次のように与えられている：2-MCP<sup>a</sup>、3-MCP、は 0.1µg/L、4-MCP は 0.2µg/L、2,6-DCP<sup>b</sup>は 0.2µg/L、2,5-DCP は 0.5µg/L、2,3-DCP は 0.04µg/L、2,4-DCP と 3,4-DCP は 0.3µg/L、2,4,6-TCP<sup>c</sup>は 1µg/L、2,4,5-TCP は 2µg/L、2,3,4,6-TeCP は 1µg/L、PCP<sup>d</sup>は 30µg/L[5]。

a：モノクロロフェノール    b：ジクロロフェノール    c：ペンタクロロフェノール

これらの観点からクロロフェノール類の高度分解処理方法の開発が望まれている。クロロフェノール類の分解方法については、溶媒の種類や pH を制御したり、触媒やラジカル捕獲剤を使用するなどの手法を用いたいくつかの研究報告がある。

## 第 2 節 クロロフェノール類の脱塩素化について

近年、人類の生産活動に伴って創り出された化学物質はすでに 1,000 万種以上といわれ、その数は今後も増え続けると予想される。工業的に生産されている化学物質だけでも数万種あるといわれており、その中には、有害で環境中に排出された後も容易には分解しない、いわゆる難分解性有害有機化学物質が含まれ、これらの化学物質による環境汚染が問題となっている。

難分解性有害有機化学物質の処理法として、これまでに、生物学的な処理法以外に、物理・化学的な処理法として、オゾン酸化、過酸化水素－紫外線照射、オゾン－紫外線照射、放射線照射、フェントン酸化、湿式酸化、活性炭吸着等の方法が検討されてきた。

### 放射線による水中有害物の分解

クロロフェノール類の放射線分解は溶存ガスに大きく依存する[6].例えば、空気飽和の場合、0.0001mol/L のクロロフェノールを放射線照射分解するのに約 12kGy の線量が必要であるが、酸素及びオゾンを含有する場合、1.5kGy の線量で分解できる。

更に、クロロフェノール類の放射線照射分解に塩素原子の置換位置の影響も検討されている。塩化物イオンの生成速度は塩素原子の置換位置とあまり関係



ないが、塩素原子の数が多いほど、塩化物イオンの生成速度が速い。また、放射線照射処理した溶液の生物毒性の変化も検討されている[7]。生物毒性評価は発光性細菌試験により行われ、結果として低線量の放射線照射を行うと、いずれのクロロフェノール水溶液の生物毒性も増加し、線量が 400Gy を超えると生物毒性が急激に減少し、最終的には生物毒性がなくなることが明らかになっている。

#### オゾンによる分解

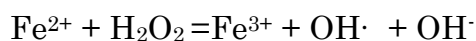
ヨーロッパでは古くからオゾンの殺菌力が注目され、特にフランスを中心として、水処理工程で盛んに利用されている。

オゾン酸化により対象となる難分解性有機物を完全に無機化するのではなく、ある程度の段階まで酸化を行うこと（部分的酸化）により有機の性質を改善し、その後生物処理を行うもので、分子構造からみると、難分解性有機物にはクロロフェノール類、ニトロフェノール類等各種の物質が該当すると思われ、ニトロ基やクロル基の有無が大きな影響を及ぼすものと推察されている[8]。

#### 均一系触媒による湿式洗煙排水中のクロロフェノール類の分解

Fenton 反応は  $\text{Fe}^{2+}$  イオンを活性中心とする均一系の反応であり、反応性に優

れているため、洗煙排水中での有機分解に適していると考えられる。この反応は以下の式で表される。



Fenton 反応は  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{H}_2\text{O}_2$  の反応で OH ラジカルを発生する。OH ラジカルは強力な酸化力を持っており、難分解性有機物を分解することが可能である。

そこで  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{H}_2\text{O}_2$  の濃度による OH ラジカルの発生量と、クロロフェノールの分解率との関係は、 $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{H}_2\text{O}_2$  の濃度が増加するにしたがって、OH ラジカルの濃度もクロロフェノール類の分解率も増加し、クロロフェノール類の分解は  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{H}_2\text{O}_2$  がそれぞれ 10mM、5mM の濃度に達したところで完全に分解した[9]。

### 第3節 本研究について

#### 3-1 パラジウム担持電極による電解還元脱塩素化

クロロフェノール類を無害化する一つの方法として電解還元による脱塩素化がある。本研究ではパラジウム担持電極を用いてクロロフェノール類の効率的かつ選択的な脱塩素化について検討した。カーボンクロス、カーボンフェルトとチタンメッシュを基板として、それらの表面に金属パラジウムをめっきしパ

パラジウム担持電極を作製した。めっき方法として電解メッキと無電解メッキの二つの方法を採用した。めっき条件をいろいろ変えて、パラジウムのメッキ率を最大化するための最適なめっき条件を検討した。これらのパラジウム担持電極をもちいてクロロフェノール類の電解還元脱塩素化を試みた。本研究ではクロロフェノール類 (2-CP,3-CP,4-CP) を基質として電解還元脱塩素化を行った。電解溶液が一定の電気量毎に採取し、液体クロマトグラフィー (HPLC) による定量分析を行った。

### 3-2 接触グロー放電電解を利用する環境浄化

プラズマ電解は 過去十数年間、研究されてきており。主な目的の一つは、有機汚染水の浄化である。数々のプラズマ技術の中で最も関心を集めているのは、陽極の付近で局所的に発生した接触グロー放電電解 (CGDE) である。電解溶液の表面に接触した細線陽極を用いた通常の電気分解系に 420V 以上の電圧を適用した場合、陽極 CGDE を観察することができる。プラズマ中のイオン種は急な電位勾配によって加速され、溶液中に突入する。次いで、反応ゾーンの水分子がイオンによって分解され水素およびヒドロキシルラジカルが最も重要な活性種として生成することが明らかになっている。

## 第4節 電極基板材料について

### 4-1 カーボン材料について

カーボンは電気化学の電極材料として広く一般的に用いられている。その多くはグラッシーカーボンやカーボンペーストなど非多孔性材料であり、これらのカーボン材料には表面積が特定できるという利点がある。逆に多孔性のカーボンであるカーボンフェルトやカーボンクロスは表面積が大きいという利点があり有用物質の生産や環境汚染物質の除去などに利用されてきた。また、本研究でもカーボンクロス、カーボンフェルトの表面にパラジウムを堆積しやすいという利点を活かし基板電極として使用した。

### 4-2 Ti mesh について

チタンは銅や鉄に比べると遥かに最近になって使われはじめた金属である。しかし、チタンは現在私たちの生活に広く浸透していて、いろいろの産業で重要な役割を果たしている。航空宇宙産業やエネルギー関連に使われるばかりではなく、常に肌に触れるような日常製品にも使われている。本研究でもカーボンクロスとカーボンフェルトの代わりにチタンメッシュを基板電極としてパラジウム担持チタン電極の作製を行った。チタンメッシュの表面に油膜がある

ため、純水とエタノールで繰り返し超音波洗浄するという前処理方法で表面の油膜を取り除きパラジウムをめっきすることに成功した。

## 第5節 パラジウム触媒性能について

パラジウム (Pd) はニッケル、白金とともに 10 族元素であり、また、金属としては容易に錆びないことから、白金や金とともに貴金属に分類されている。それに自然界の触媒性金属として知られ、電子材料や医薬品など、多くの高付加価値化製品の合成触媒として実用されている。特に近年は、グリーンサステイナブルケミストリーの観点から、不溶性担体に固定されたパラジウム粒子触媒が活発に研究されています。

パラジウム触媒を用いるクロスカップリング反応は、1970~80 年代に始まって以来、画期的な発見が続いたが、その後、反応機構の理解が進んだことから当初未解決であった多くの問題が解決し、かつ、新しい反応の開発につながっている。また、パラジウム-セピオライト触媒による有機合成反応などでパラジウムの触媒性が幅広く実用されている。

本研究では、基板上にめっきされたパラジウム微粒子の触媒性能を利用してクロロフェノール類の電解還元脱塩素化を行って、有望的な研究効果が得た。

## 第 6 節 参考文献

- [1] Exon J H, Henningsen G M, Osbore C A, 1984. Toxicologic, and immunotoxic effects of 2,4-dichlorophenol in rats. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 14,723-730.
- [2] Krijgsheld K R, 1986. Assessment of the impact of emission of certain organochloride compounds on the aquatic environment. Part I :Monochlorophenols and 2,4-dichlorophenol. *Chemosphere*, 15, 825-860.
- [3] Agency for Toxic substances and Disease Registry. 1998. Hazardous substance release/health effects database [Online].
- [4] Kitunen V, Valo R, Salkinoja-Salonen M, 1985. Analysis of chlorinated phenols, phenoxyphenols and dibenzofurans around wood preserving facilities. *International journal of environmental analytical chemistry*, 20, 12-28.
- [5] Kitunen V, Valo R, Salkinoja-Salonen M, 1987. Contamination of soil around wood-preserving facilities by polychlorinated aromatic compounds. *Environmental Science and Technology*, 21, 96-101.
- [6] N. Getoff, S. Solar: Radiat. Phys. Chem. 31, 121-129(1988)
- [7] R. Zona, et al.: Wat. Res., 33, 1314-1319(1999)

[8] <https://staff.aist.go.jp/hiro.ichikawa/OzoneBio/ozone.html>

[9] <http://epsehost.env.kyoto-u.ac.jp/pdf/m2002kato.pdf>

## 第 2 章 パラジウム担持固体電極によるクロロフェノール類の脱塩素化

### 第 1 節 実験

#### 1-1 パラジウム担持炭素電極の作製

担持基板電極としてカーボンクロス(CC) (日本カイノール株式会社、コード番号: CC-509-95、密度:  $275\text{g/m}^3$ 、厚さ:  $0.8\text{mm}$ ) とカーボンフェルト (CF) (Toho Tenax Co. 日本、コード番号: CNW13X-A2351-50、密度:  $55\text{g/m}^3$ 、厚さ:  $0.17\text{mm}$ ) を使用した。前処理として CC と CF を  $4\text{cm}\times 5\text{cm}$  に切り取り、6 ~ 8 枚重ね、2M 硫酸に一晩以上浸した後、パラジウム担持方法として次の二つの方法を試みた。

#### 無電解めっき法

84mM の  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  水溶液に基板を 10 分程度浸して溶液を十分含浸させた後、取り出して乾燥させる作業を全溶液が吸収されるまで繰り返し行った。その後、水洗いをし、1M ホスフィン酸に一晩浸して  $\text{Pd}^{2+}$  を還元し基板上に金属 Pd を担持した。



## 電解めっき法

8mM の  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  水溶液をカソード液、10 倍希釈硫酸をアノード液とし、陰極を担持基板電極、陽極を白金電極、銀-塩化銀電極を参照電極として電流値 50mA で定電流電解させることで Pd を担持した。カソード液は、Pd 担持し終わる毎に 3 回取り替えめっきを行った。

### 1-2 パラジウム担持 Ti 電極の作製

パラジウム担持電極としてチタンメッシュ(#100、株式会社ニコラ、コード番号：TI-458100)を基板として使用した。前処理としてチタンメッシュを 2cm×5cm に切り取りエタノールと純水の超音波洗浄を 10 分毎繰り返し 3 回ずつ行いチタンメッシュ表面油膜を除去した。 $\text{K}_2\text{PdCl}_6$  の酢酸-酢酸 Na 緩衝液 (0.15L、0.25-1.0mmol/L) を電解溶液とし、Ti mesh を陰極、白金電極を陽極、銀-塩化銀電極を参照電極として用い、定電流 (5-50mA) で溶液の着色がなくなるまでめっきを行った。電解中、溶液を攪拌し、アルゴンガスでバブリングした。

### 1-3 クロロフェノール類の電解還元脱塩素化

G4 フィルターで区切られた特製 H 形の電解セルを使用した (Fig.2-1)。パラジウム担持電極は陰極、陽極は白金電極、参照電極には Ag/AgCl 電極を使用した。電解中アルゴンガスでバブリングをし、電解溶液としては 0.05mol/L の酢酸と酢酸ナトリウム緩衝液を用いて毎回 0.5mmol のクロロフェノール類の基質を陰極液に注入し定電流電解 (10-50mA) 脱塩素化を行った。電解中マグネチックスターラーで電解溶液を攪拌し、40 クーロン (C) ごとにサンプリングをして、脱塩素化状況を HPLC によりモニタリングした。

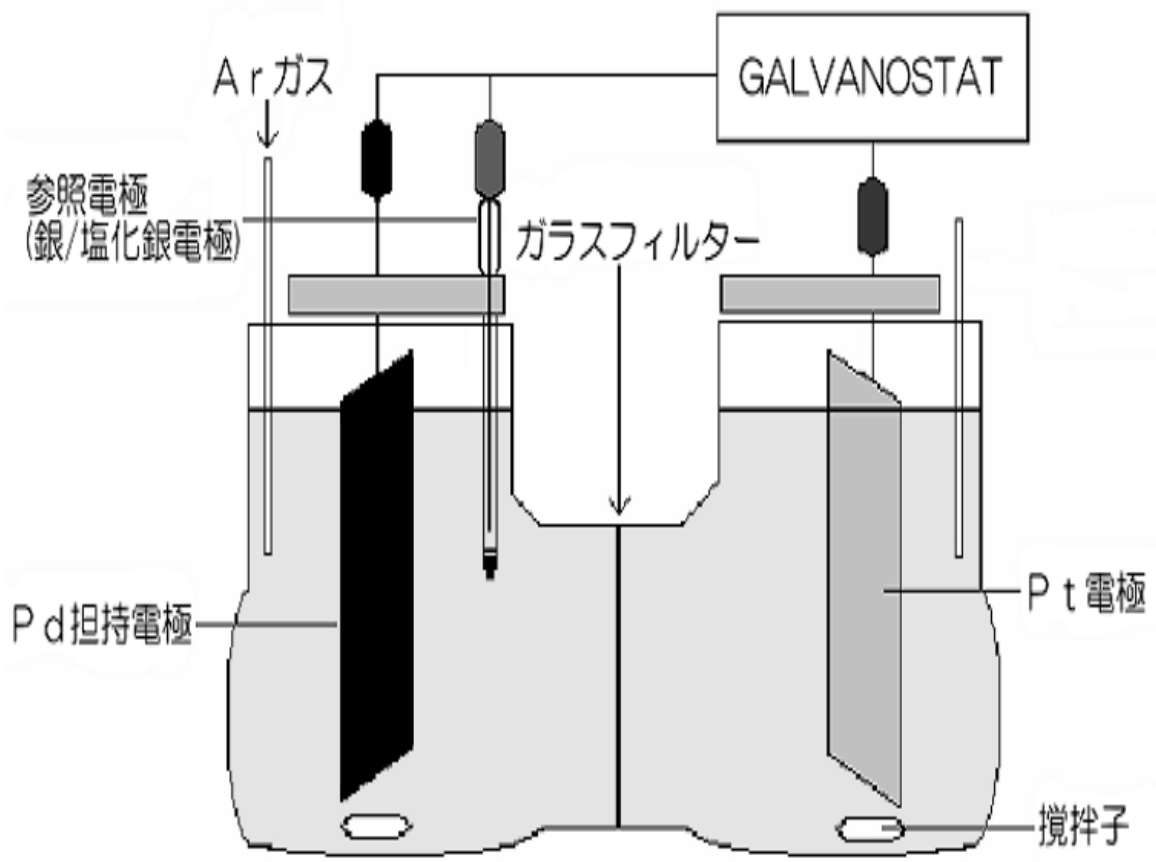


Fig.2-1 Electrolytic apparatus for electro\_reductive dechlorination of chlorophenols

#### 1-4 HPLC 分析条件

カラム	Inertsil ODS-3V
検出波長	270nm
移動相	H <sub>2</sub> O - CH <sub>3</sub> CN (1%CH <sub>3</sub> COOH)
流量	1.0ml/min (6:4)
オーブン温度	40℃
サンプル注入量	5μl
検出器	フォトダイオードアレイ紫外可視検出器

## 第 2 節 結果

### 2-1 無担持電極による脱塩素化結果

パラジウムの電解結果を確かめるためめっきする前の CC、CF とチタンメッシュを電極として 2-クロロフェノールの電解還元脱塩素化を行った。パラジウム無担持の炭素とチタンは脱塩素化能を全く有していないことが確認された。その結果は Fig.2-2 に示した。

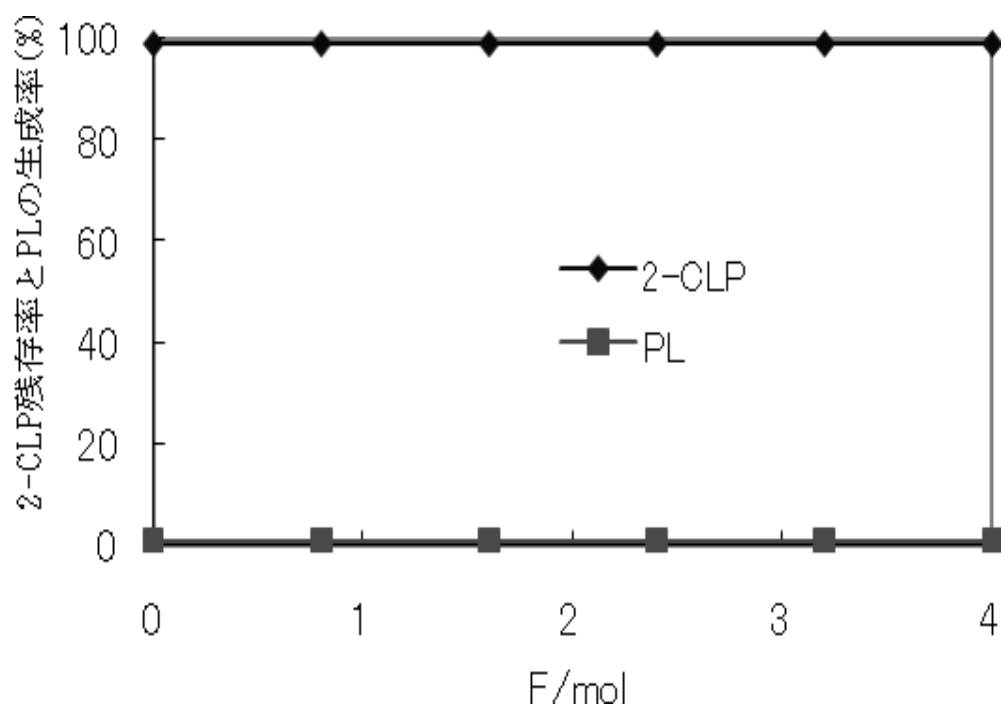


Fig.2-2 Dechlorination results performed by overlapping the CF and CC( No plating).

\*2-CLP : 2-クロロフェノール PL: フェノール

## 2-2 固体電極上のパラジウム

基板電極 CC、CF と Ti メッシュの表面に金属のパラジウムを高いめっき効率でめっきすることができた。Fig.2-3 にはパラジウムをめっきした CC の表面を走査電子顕微鏡で撮った写真を示す。CC の表面にパラジウム粒子（粒径：ca. 1  $\mu\text{m}$ ）が均一に堆積されていることが明らかに見られる。Fig.2-4a には前処理済みのチタンメッシュの表面を走査電子顕微鏡で撮った写真で、Fig.2-5b にはパラジウムめっきした後のパラジウム担持チタン電極の表面を走査電子顕微鏡で撮った写真をそれぞれ載せており、写真ではパラジウムがチタンメッシュの表面に均一に堆積されていることがはっきり見られる。

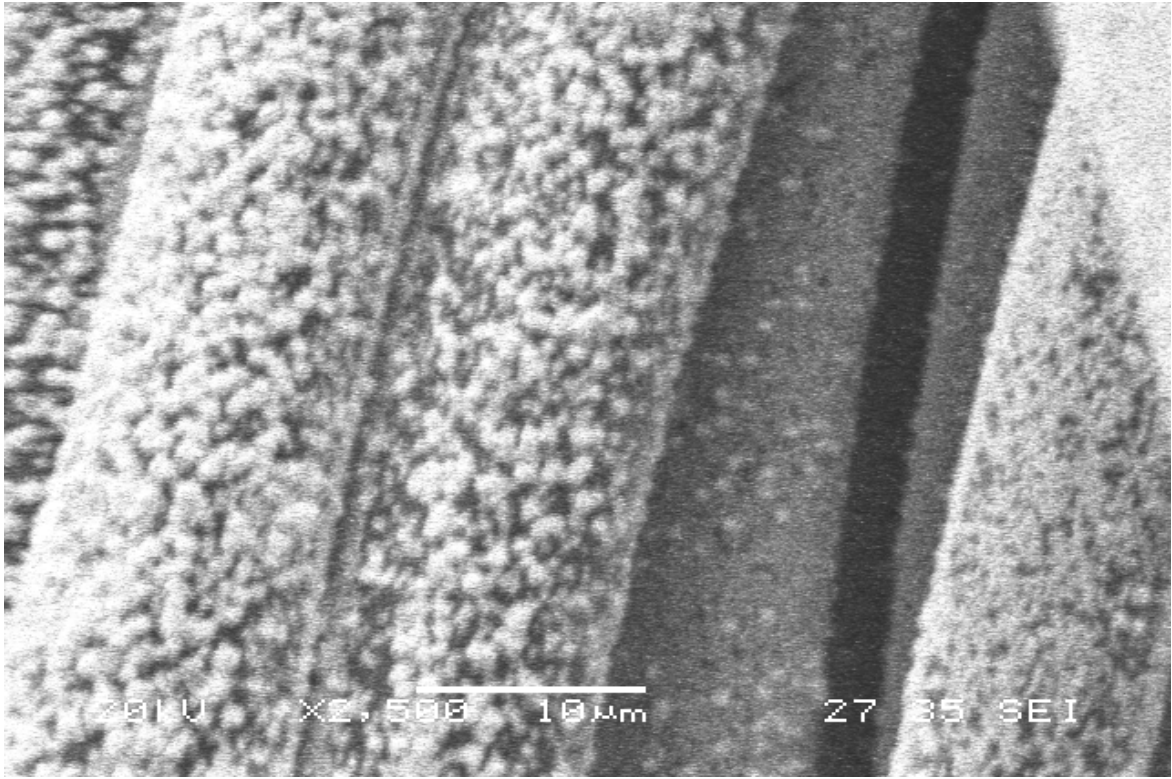


Fig.2-3 Image of scanning electron microscopy of Pd/CC electrode.

a(1)

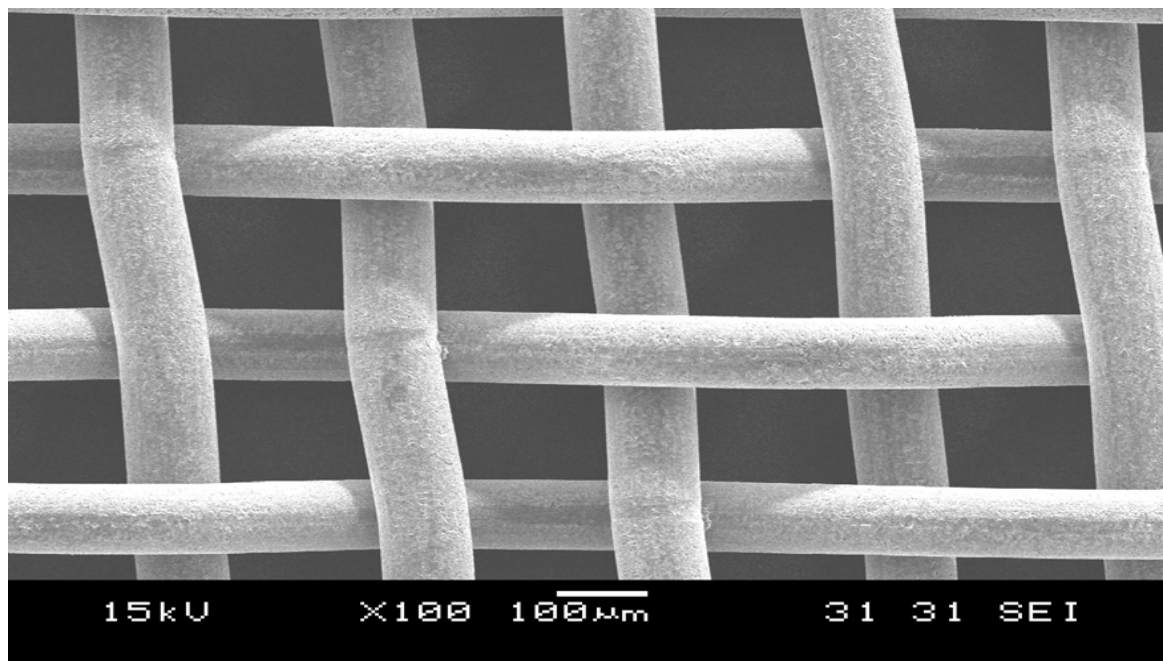


Fig.2-4 Image of scanning electron microscopy of Pd electrode.

b(1)

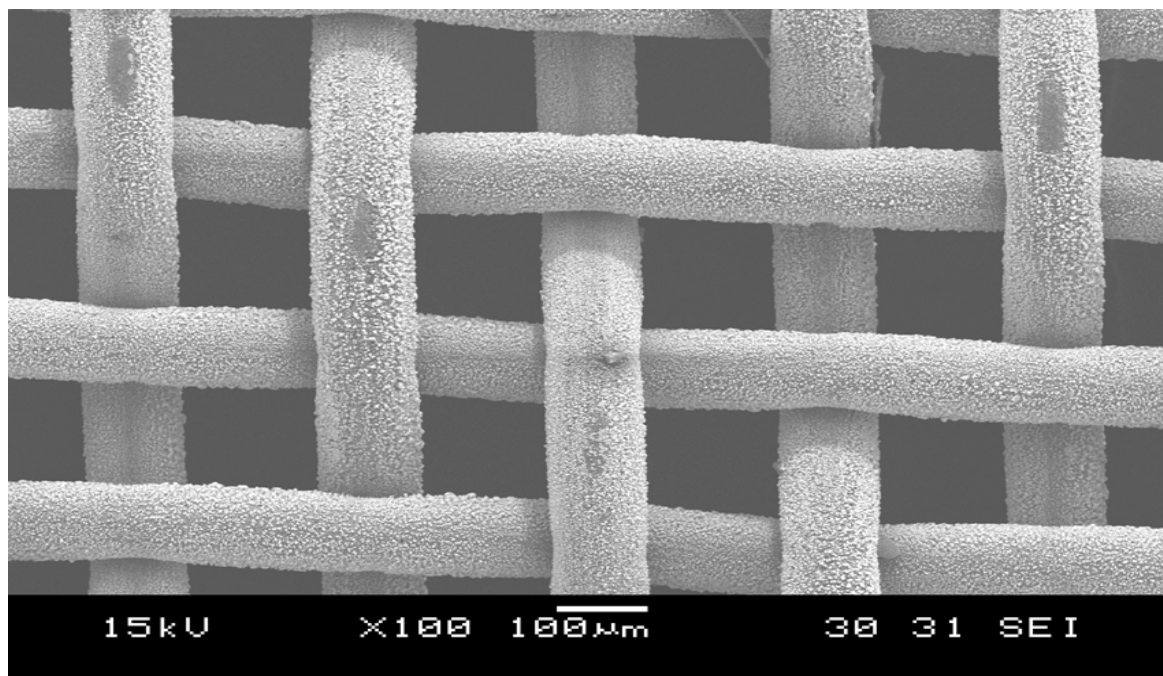
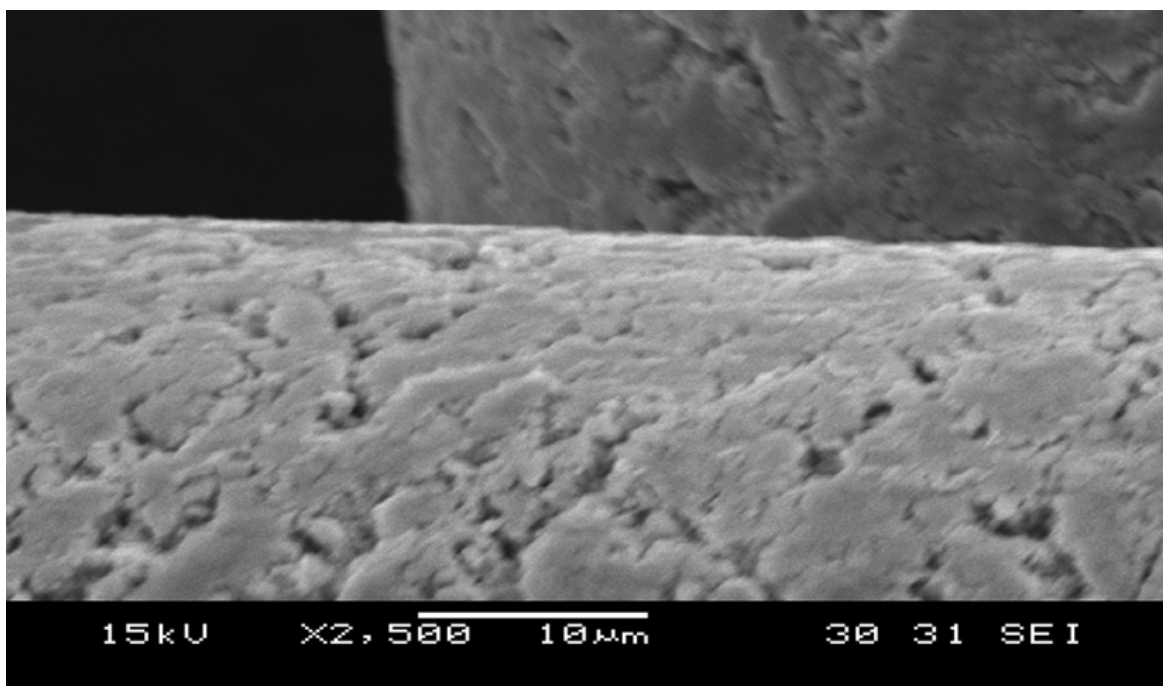


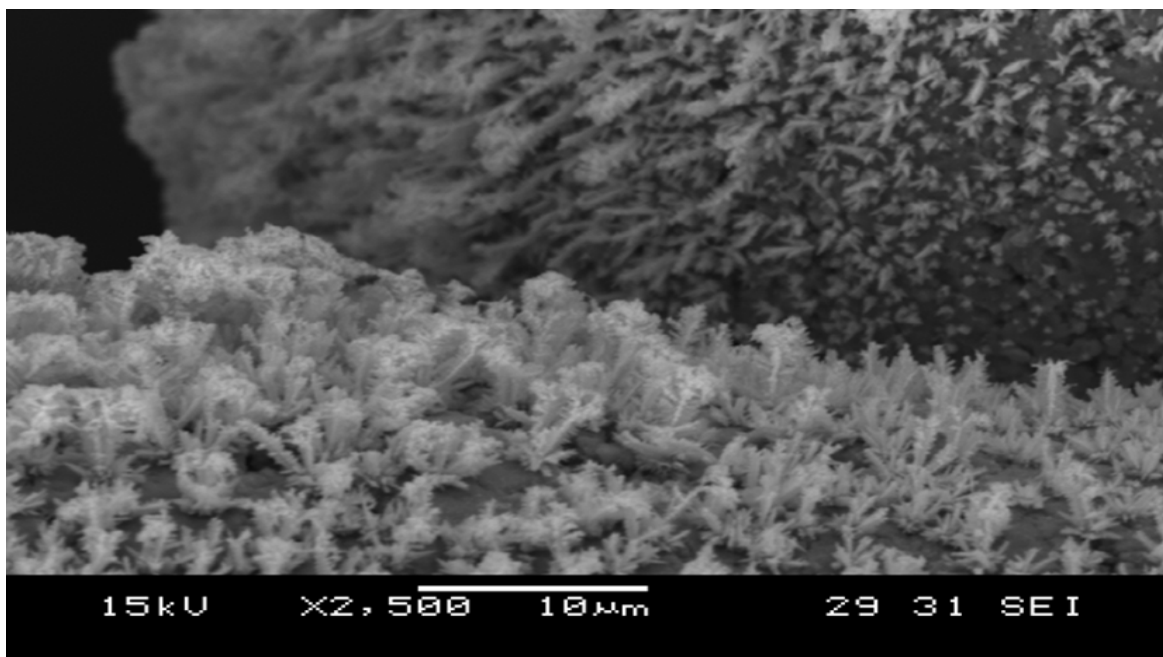
Fig.2-5 Image of scanning electron microscopy of Pd/Ti electrode.



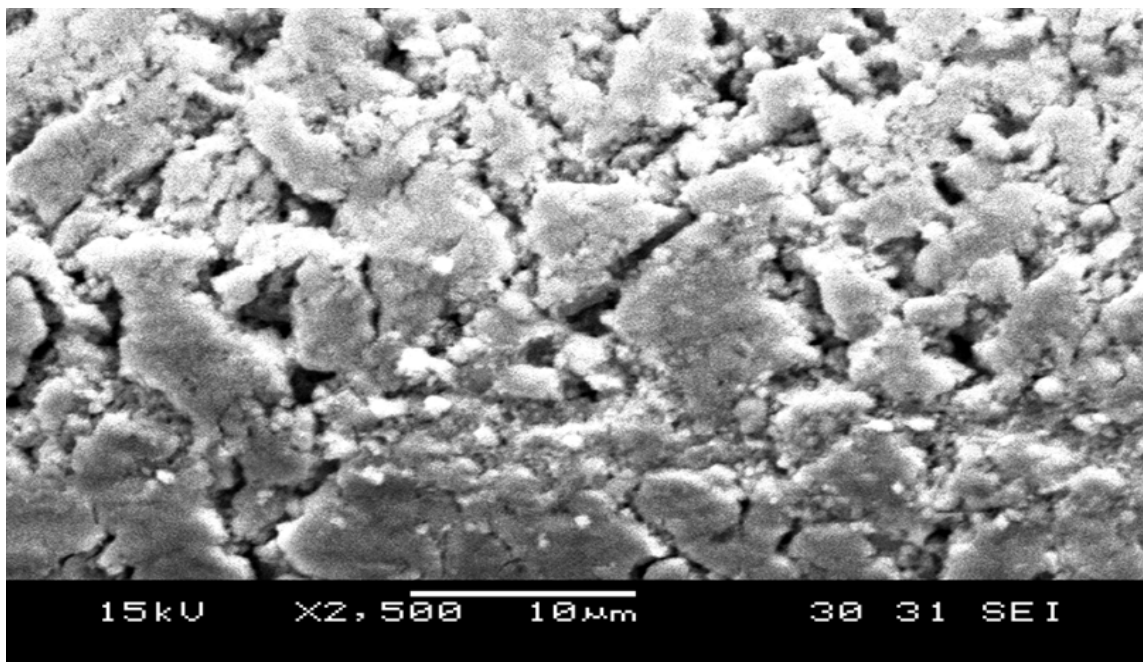
a(2)



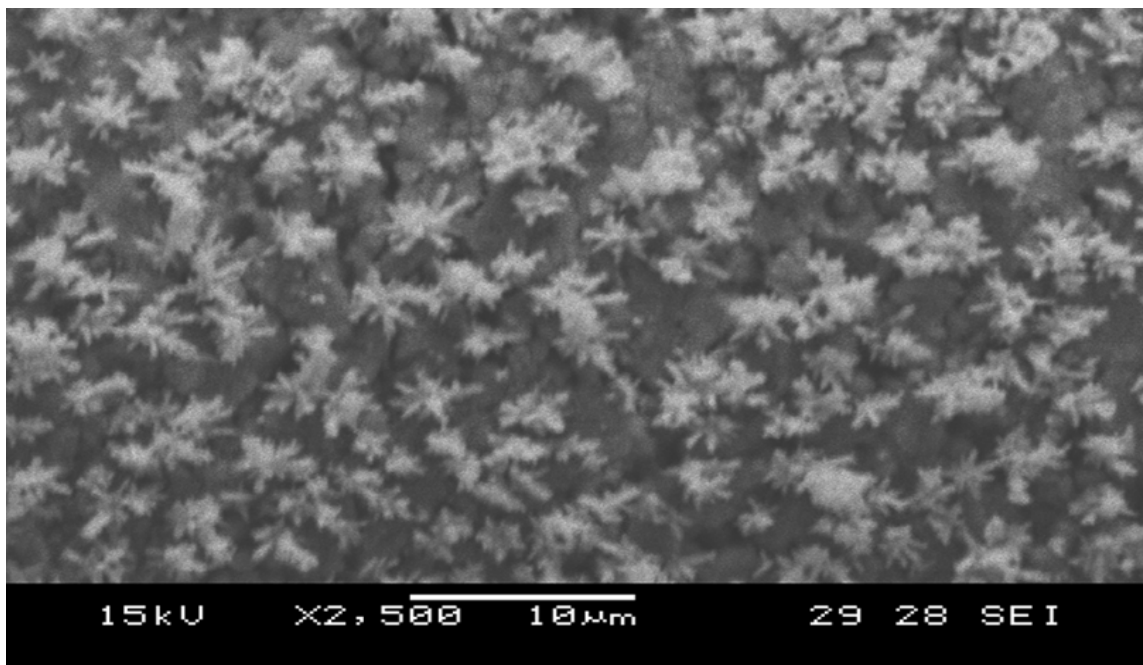
b(1)



a(3)

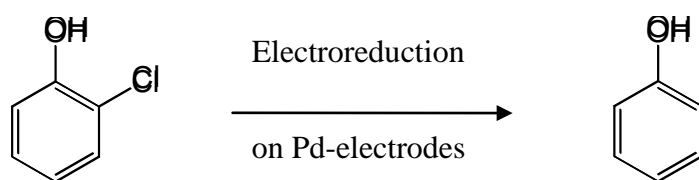


b(3)



### 2-3 クロロフェノール類の脱塩素化

Fig.2-6 には Pd/CF(パラジウム担持カーボンフェルト電極)による 2-クロロフェノール (2-CP) の電解還元脱塩素化を行い電気量 80C のときの電解溶液を HPLC により分析した結果を例として示した。2-CP は速やかに分解され、生成物としてフェノールのみが得られることが確認された。



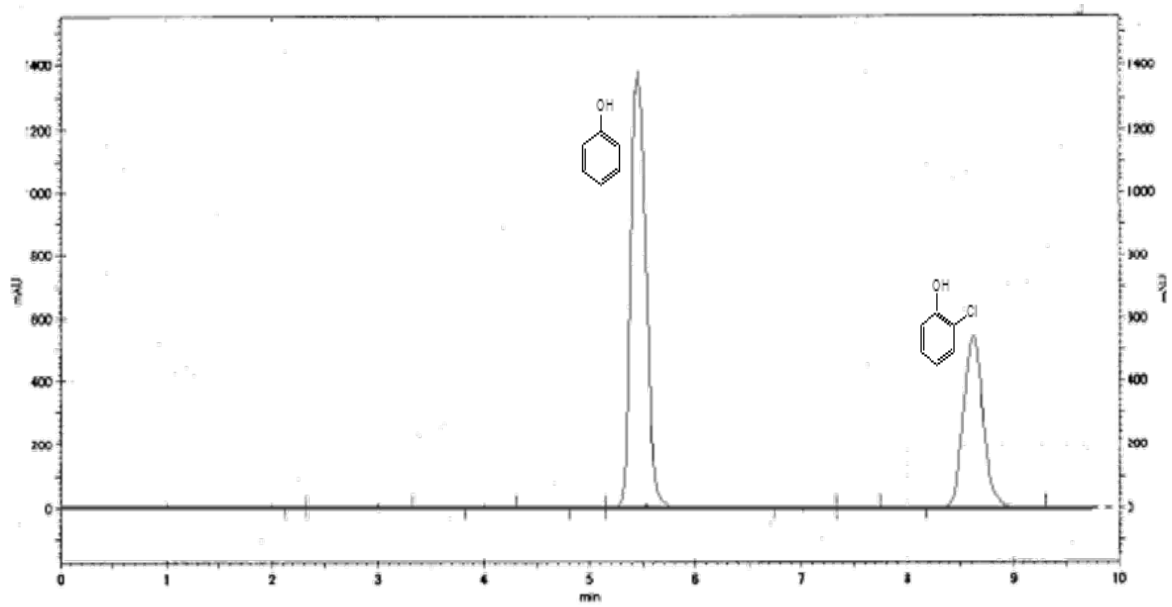


Fig.2-6 HPLC analysis of the solution electroreduced by 2-CP on Pd/CF.

また、Pd 担持炭素電極は繰り返し使用しても回数の増えるにつれての活性の劣化は見られなかった。Table2-1 は、同一のパラジウム担持カーボン電極を用いて 2-クロロフェノールに対して繰り返し四回脱塩素化を行ったときの通電量 2.4F/mol と 4F/mol 時の結果をそれぞれ示した。2-クロロフェノールの脱塩素化率はパラジウム担持炭素電極の使用回数、またカーボンの種類の違い、メッキ方法にあまり影響されておらず(Fig.2-7)、パラジウムの触媒性能は十分な耐久性を持つことが確認された。

Table2-1. Dechlorination rate of 2-CP with Pd/CC and Pd/CF.

No. of use	Pd/CF				Pd/CC			
	electrolysis		electroless		electrolysis		electroless	
	2.4F/mol	4F/mol	2.4F/mol	4F/mol	2.4F/mol	4F/mol	2.4F/mol	4F/mol
1	87(%)	99(%)	84(%)	100(%)	87(%)	98(%)	77(%)	97(%)
2	99	100	91	98	77	96	81	100
3	87	98	84	93	80	97	85	98
4	97	97	90	97	83	97	88	96

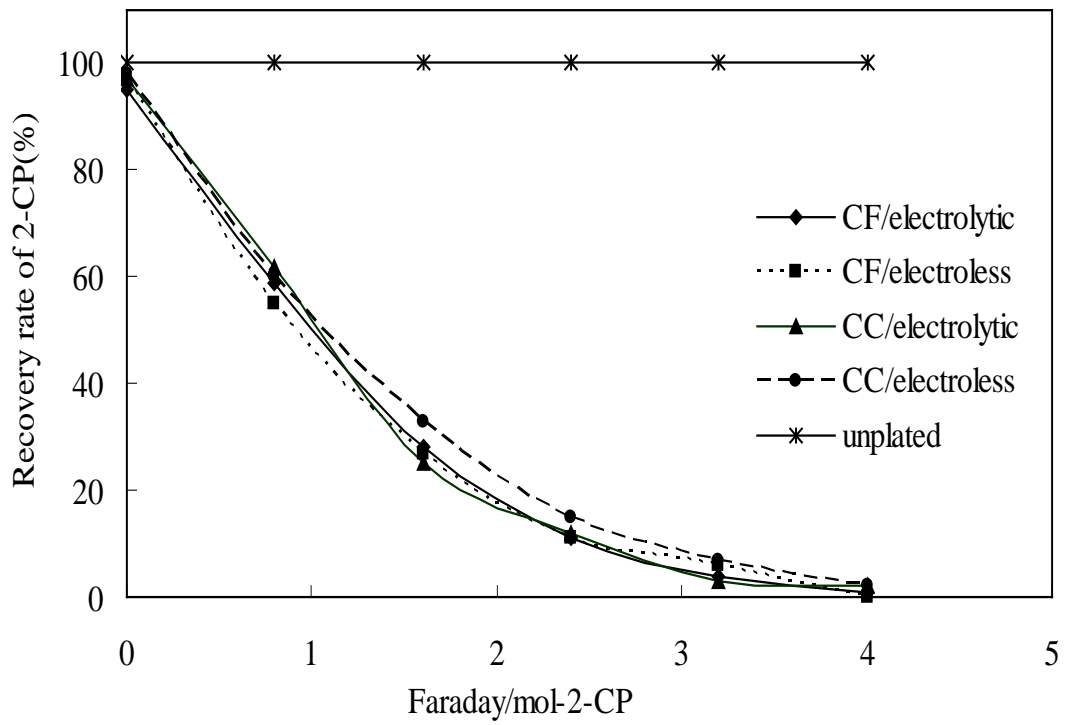


Fig. 2-7 Catalytic effect of Pd for electroreductive dechlorination of 2-CP.

同じようにパラジウム担持カーボン電極を用いて 2-クロロフェノールの他の異性体に脱塩素化を行ったところ、パラジウム担持カーボン電極は 3-クロロフェノールと 4-クロロフェノールに対しても効果的な脱塩素化率が得られた。

Table2-2 に 4-クロロフェノールに対する脱塩素化率がやや低いように見えるが、3種の異性体の脱塩素率は、同じ条件下では本質的に等しいもの考えられる。



Table 2-2. Dechlorination rate of 2, 3 and 4-chlorophenols with Pd/CC and Pd/CF.

CPs	Pd/CF				Pd/CC			
	electrolytic		electroless		electrolytic		electroless	
	2.4F/mol	4F/mol	2.4F/mol	4F/mol	2.4F/mol	4F/mol	2.4F/mol	4F/mol
2-CP	87%	99%	99%	100%	87%	98%	77%	97%
3-CP	91	98	84	93	71	87	80	97
4-CP	61	85	72	90	81	98	75	93

パラジウム担持カーボン電極と同じ電解条件でパラジウム担持チタン電極を用いてクロロフェノール類に電解還元脱塩素化を行ったところ、CC、CF 電極の場合と同様の結果が観測された。Fig.2-8 にはそれぞれの結果を示した。

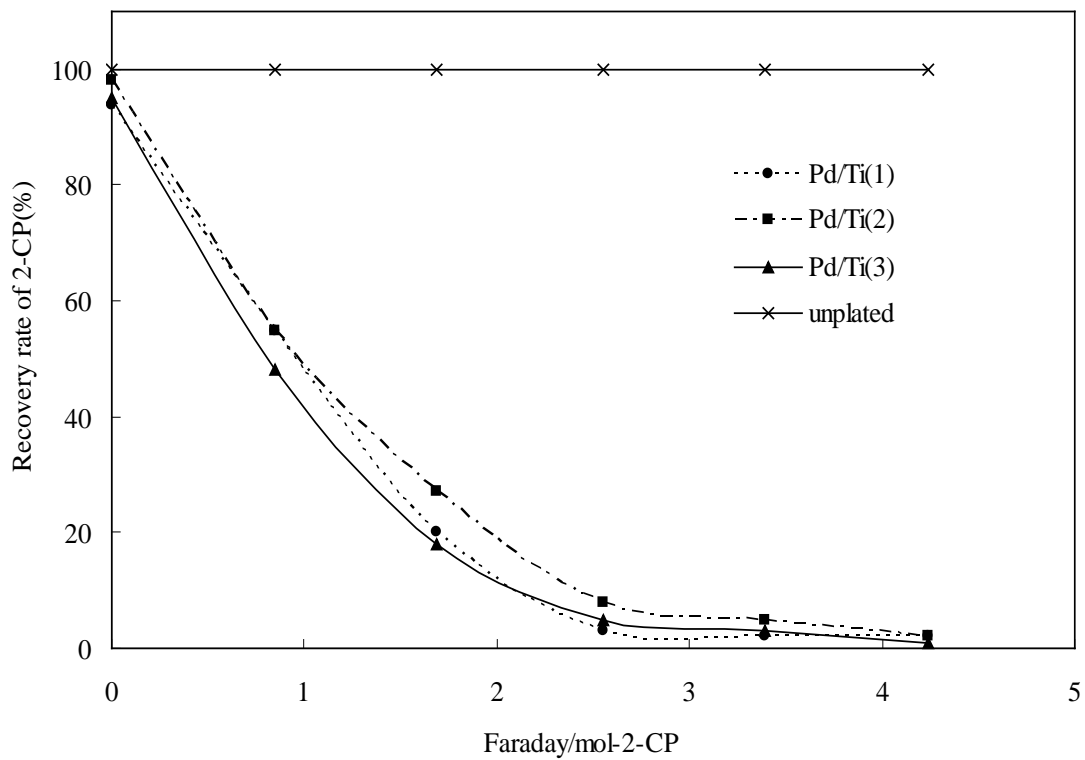


Fig.2-8 Dechlorination of 2-CP on Pd/Ti electrode.

Pd/Ti(1): prepared as stated in Experimental, Pd/Ti(2): replated on Pd/Ti(1),

Pd/Ti(3): stacked together with Pd/Ti(1) and Pd/Ti(2).

## 2-4 予備電解

クロロフェノールの脱塩素化に対する Pd 担持電極の活性を向上させる効果を調べるため、基質を加える前に電解を行い、基質を加えて電解（本電解）を行うことを試みた。200 クーロンでの予備電解した後すぐに採取したサンプルと予備電解後そのまま 10 分置いてから採取したサンプルの分析結果を Fig.2-9 に示した。その結果によると予備電解を行った電極では電流が流れてない条件でも脱塩素化が進行していた。すなわち、予備電解が終わって 4-CP を加えてから 10 分経たところで採取したサンプルの分析した結果、約 20% の 4-CP が脱塩素化されていることが確認された。

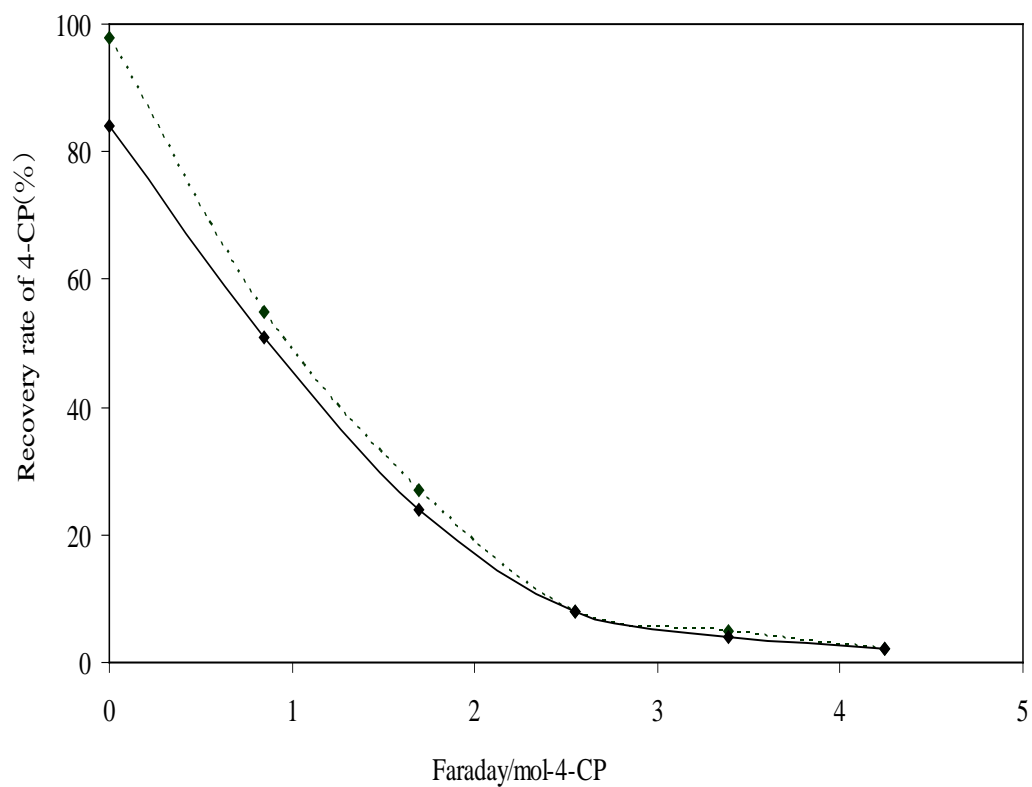


Fig.2-9 Effects of initial interval between main and preliminary electrolyses.

Interval after preliminary electrolysis of 200C; ---◆--- : 0 min, —◆— :10 min.

## 2-5 参考文献

[1] Hori H, Tanaka Y, 2003. Decomposition of environmentally persistent trifluoroacetic acid to fluoride ions by a homogenous photocatalyst in water. *Environ Sci.Technol.* 37,418-422.

[ 2 ] Matsunaga A, Yasuhara A, 2002. Reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls. *Journal of Environmental chemistry:* pp.33-43.

[3] Jacques S, Deninis P, 2004. Electrochemical conversion of primary alkyl halides to alkenes at platinum cathodes. *Journal of the Electrochemical Society* : 151(2) D7-D12.

[4] Ola Kranz, Jürgen Voss. 2003. *Electroreduction of Organic Compounds*, 34 [1].Cathodic Dehalogenation of Chloroarenes with Electron-Donating Substituents. *Z. Naturforsch.* 58b, 1187 – 1200.

[5] Lingling Z, Tianhong L, Jianchun B, Yawen T, Cun L. 2006.Preparation method of an ultrafine carbon supported Pd catalyst as an anodic catalyst in a direct formic acid fuel cell. *Electrochemistry Communications:* volume8, issue10, 1625-1629.

[6] Sun Z, Ge H, Hu X, Peng Y. 2009. Electrocatalytic dechlorination of chloroform in aqueous solution on palladium/titanium electrode. *Chemical*

Engineering & Technology: volume32, issue1,134-139.

[7] Bo Y, Gang Y, Jun H. 2006. Electrocatalytic Reductive Dechlorination of 2,4,5-PCB in Aqueous Solution by Palladium-Modified Titanium Mesh as the Cathode. *Acta Physico-Chimica Sinica*: volume22, issue3, pages 306-311.

[8] Yihui L, Fenglin Y, Pol lock Y, Guohua C, 2001. Catalytic dechlorination of chlorophenols in water by palladium/iron. *Water Research* volume35, issues8, 1887-1890.

### 第3節 考察

Pd/炭素と Pd/Ti のいずれの場合もパラジウム無担持の電極は脱塩素化能を全く有していないことが確認された。また CC を基板として用いたときの結果は CF の場合とほぼ同じであった。さらに、担持炭素電極の活性の持続性については4種類の電極のいずれの場合も4回繰り返し使用しても電極活性の劣化は見られないことが確認できた。2.0 F/mol の通電量で2-クロロフェノールの脱塩素化率は CC では98%、CF では99%であった。パラジウムチタン電極 (Pd/Ti) による結果から、電極の使用回数につれて担持されたパラジウムが落ちることが確認されたが、基板としたチタン (2×5cm) のめっき効率はめっきを再度行なうことによって始めの57.3%から78.8%に向上し、脱塩素化率も最初の89%から99%に改善された。また電極の重ねるによっても脱塩素化効果を高めることが確認された。Pd/炭素と Pd/Ti のいずれの場合も生成物としてはフェノールのみが検出された。また、予備電解により電極が活性化させることが確認された。



## 第 3 章 パラジウム担持電極によるクロロフェノール脱塩素化に関する速度論と反応機構

### 第 1 節 実験

#### 1-1 材料および装置

カーボクロス(群栄化学工業株式会社製、コード番号 CC-509)はフェノール系炭素繊維から作られ、密度は  $274\text{gm/m}^3$ 、厚さは  $0.8\text{mm}$  である。塩化パラジウムおよびテトラアミンパラジウム塩化物は、それぞれ、和光純薬工業と Aldrich から購入した。

容量  $180\text{ml}$  の H 型のガラスセル (テクノシグマ社製) の両極部は G4 フィルターで区切りされた。電気分解はポテンショスタット/ガルバナスタット (北斗電工 HABF-501) を用いて行った。

#### 1-2 カーボクロスのパラジウム電解めっき

カーボクロスを  $20\times 50\text{mm}$ 、および  $40\times 50\text{mm}$  にカットし、 $2\text{M}$  の硫酸溶液に一晩浸した後、純水ですすいだ。乾燥したあと、6 枚重ねて陰極とし、白金電極を陽極、参照電極には  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  電極を用いて電解めっきを行った。電解溶液

とした 1 M の  $\text{HCl-PdCl}_2$  溶液を陰極液として使った。定電流(50,あるいは100mA)で 2F/mol-Pd まで、アルゴンガスでバブリングをしながら電気めっきを行った。陰極のカーボクロスめっき溶液に浸される深さは 40mm であることからめっきされた面積は 20×40mm、また 40×40mm として計算された。

### 1-3 2-クロロフェノールの電解

0.05M の  $\text{CH}_3\text{COOH-CH}_3\text{COONa}$  緩衝溶液を電解溶液として使った。電解は、マグネットスターラーで攪拌しながら定電流モードで行った。脱塩素化の進行度は HPLC による 2-クロロフェノールの定量分析によりモニタした。

#### HPLC 分析条件

検出器： Shimadzu LC 10ATwith SPD 10UV

カラム： Inertsil ODS2(GL Science,)6mmID×200mm

移動相： 30%の純水-70%のメタノール

流量： 0.8ml/min

オープン温度： 40°C

サンプル注入量： 5 $\mu$ l

検出器波長： 280nm

## 第 2 節 結果

Table.3-1 に本研究で作製し、使用した電極を示す。

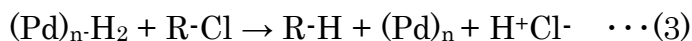
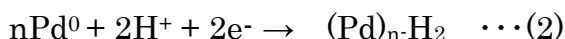
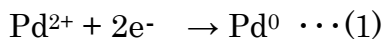
Table 3-1. List of electrodes

Pd/mmol	size	20×50 mm	40×50 mm
0.5		A1	B1
1		A2, A3, A4	B2, B3, B4
2		A5	B5
1*3 <sup>a</sup>		A6	B6

a : 1 mmol of Pd was plated by three times repetition of electroplating.

## 2-1 アクティブ電極による無電解脱塩素化

パラジウム担持電極による脱塩素化機構としては、パラジウムで活性化された水素と塩素の置換によるものと推定される[5]。電解メッキ法によりカーボンクロス表面に堆積した Pd<sup>0</sup> (式 1) は、水の電解によって生成した水素により水素化活性種 (式 2) になる。この水素化活性種は基質と反応し脱塩素化 (式 3) を行っているものと推定された。



### 2-1-1 パラジウム担持電極の無電解条件下における脱塩素化

Fig.3-1 に、B2 の電極を用いて 2-クロロフェノールの無電解条件下脱塩素化を行った例を示す。2F/mol-Pd まで予備電解を行った直後に 0.1~0.7mmol の基質を加えて行った結果を比べた。基質を加えて 10 分程度で脱塩素化は一定のレベルになった。また、それぞれの場合では約 0.26mmol の基質が脱塩素化されていることが確認された。基質の初期量が 0.2mmol 未満であった場合には、

基質は 20 分以内に完全になくなった。反応速度は、基質が少ないほうが遅くなる  
ことが判明した。これらの結果に基づいて、2F/mol-Pd の予備電解は  
0.26mmol の 2-クロロフェノールを脱塩素化することができ、電極 B2 上に活性  
サイトが形成されているものと考えられる。

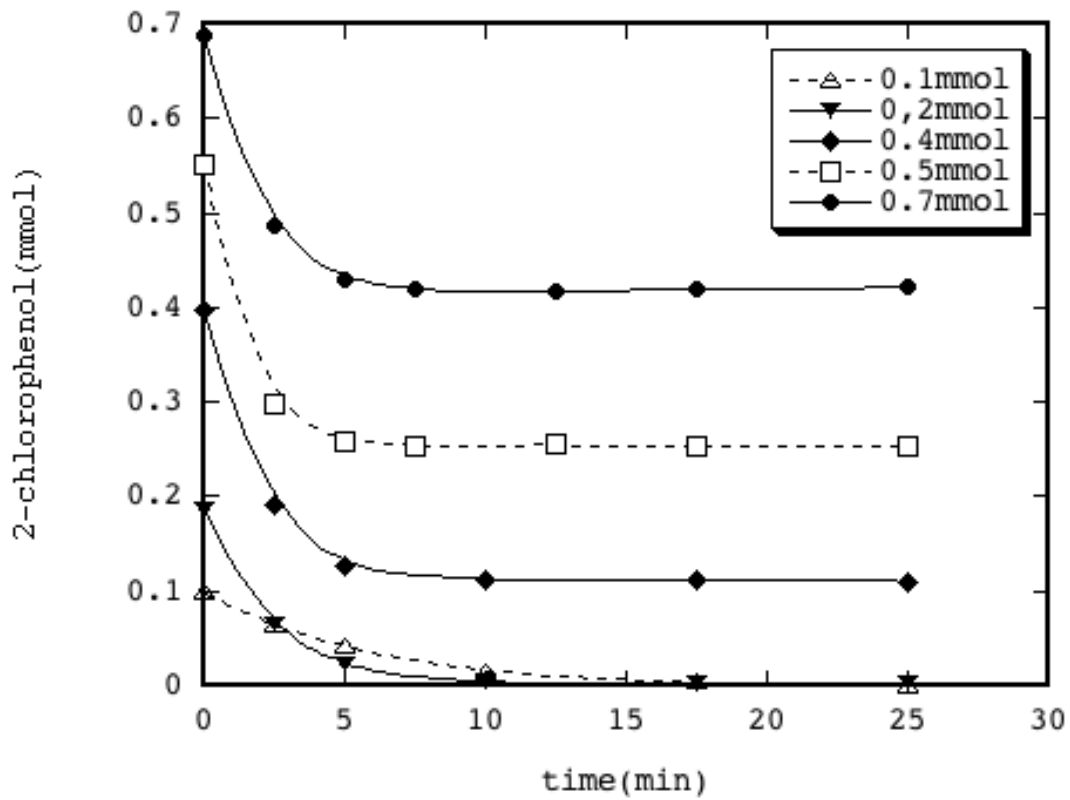


Fig.3-1 Non-electrolytic dechlorination of 2-chlorophenol on electrolytically activated electrode.

Electrode: B2, Preliminary electrolysis: 85mA 2 F/mol-Pd

### 2-1-2 予備電解における通電量の効果

電極 B2 に 0.5~4F/mol-Pd の各電気量で予備電解したあと 0.4mmol の 2-クロロフェノールの脱塩素化を行った結果を Fig.3-2 に示した。より多くの通電量に対して、より高い転化が観察された。でも、4F/mol-Pd の脱塩素化率は逆に低下していることから最大の活性サイトを形成する予備電解量が存在すると考えられる。



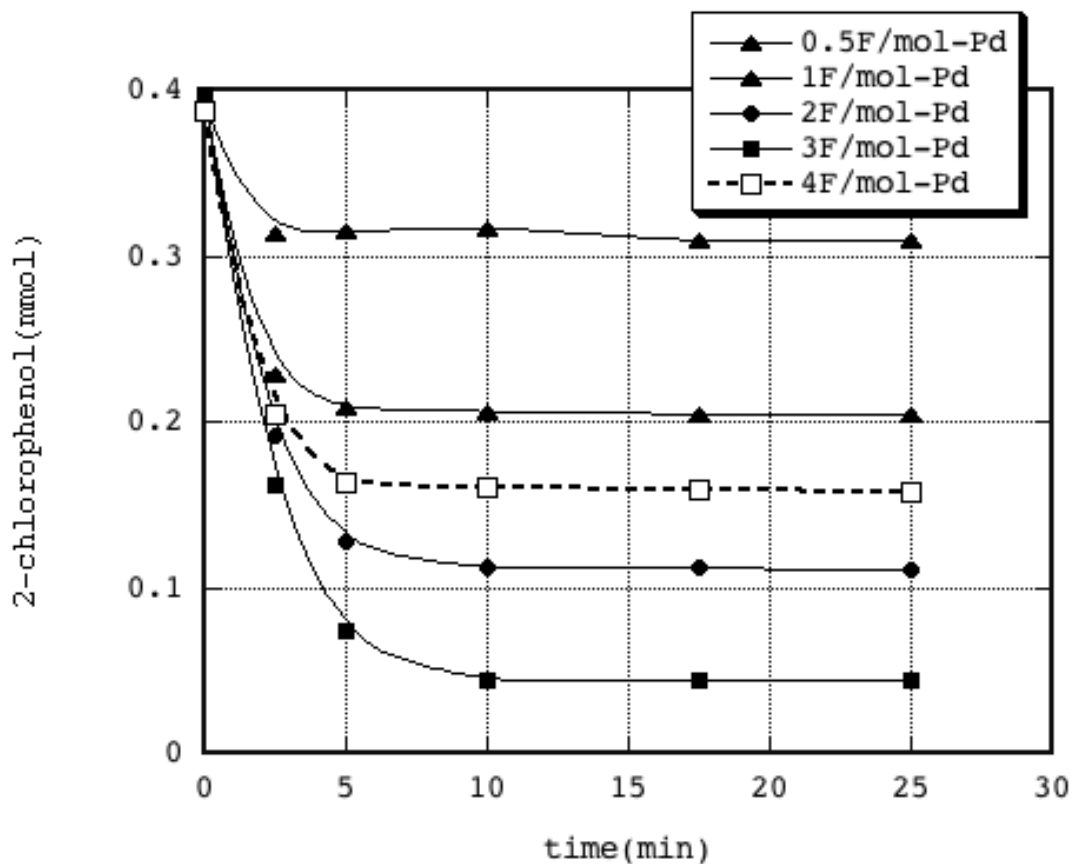


Fig3-2. Non-electrolytic dechlorination of 2-chlorophenol on electrolytically activated electrode.

Electrode: B2,

Preliminary electrolysis: 85mA, Electricity: shown in the figure

### 2-1-3 パラジウム担持量と電極の最大活性サイト

メッキされたパラジウム量と 2-クロロフェノールの脱塩素化量の間には直線関係があることを Fig.3-3 に示した。横軸は電解メッキに使用されたパラジウムの総量である。電解メッキでは Pd96~98%が電着されたことが ICP-AAS によって分かっている。また、予備電解により全てのカーボン表面にパラジウムが均等に活性化されたものと考えられる。Fig.3-3 の直線の傾きから活性化された 3.4mmol の Pd に対し 1 mmol の 2-クロロフェノールが脱塩素化されていることが分かる。また、電極上の Pd のうち 29%が脱塩素化に有効に作用していることも判明した。

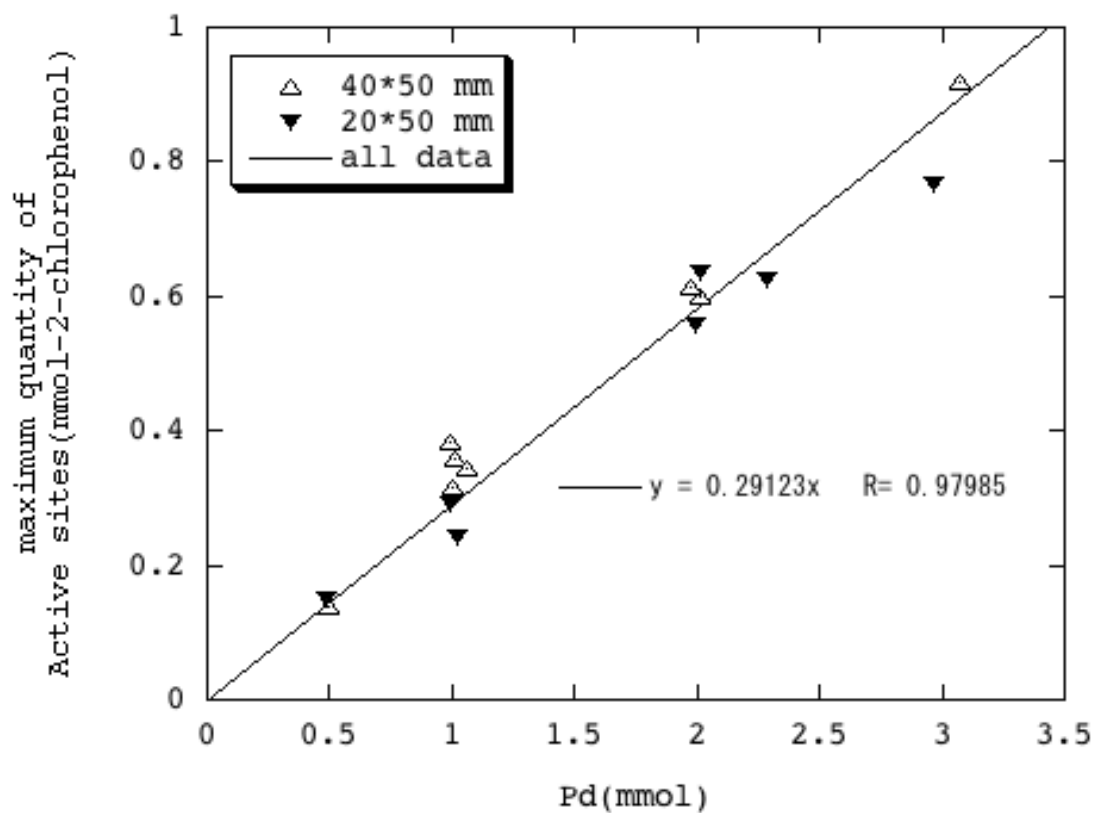


Fig.3-3 Maximum quantity of active sites on Pd-loaded electrodes for non-electrolytic dechlorination of 2-chlorophenol.

## 2-2 予備電解なしの電解脱塩素化

パラジウム担持電極を用いて予備電解なしで 2-クロロフェノールの電解脱塩素化を行った結果を Fig.3-4 (a,b) に示してある。Fig.3-1 の予備電解を行った時の脱塩素化と比べると、より早い段階でほぼ一定の速度で脱塩素化が進行した。基質が 0.5mmol の場合はいずれの電極も 4F/mol-2-chlorophenol でほぼ完全に脱塩素化が進行し、60 分程度でほぼ脱塩素化が完了した。0.1mmol の場合もほぼ同じ結果が得られた。いずれの場合も、すべての電極に対して反応速度は同じ結果が得られた。

(a)

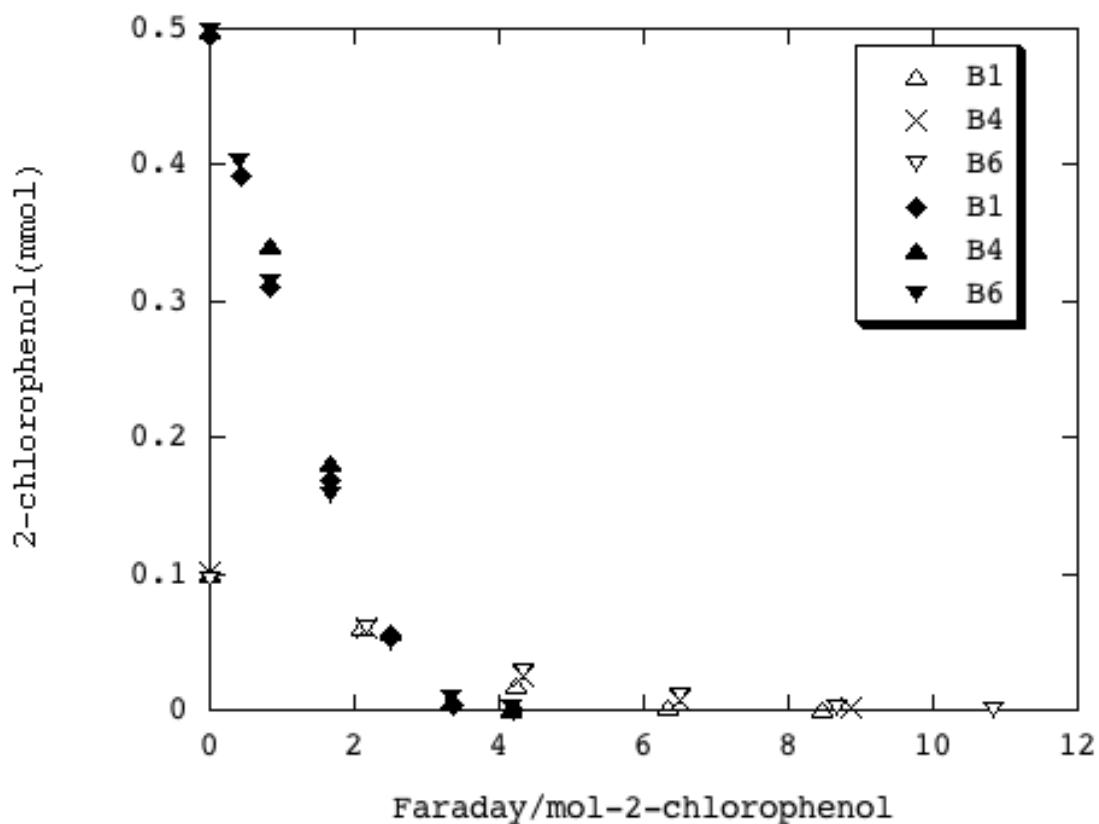


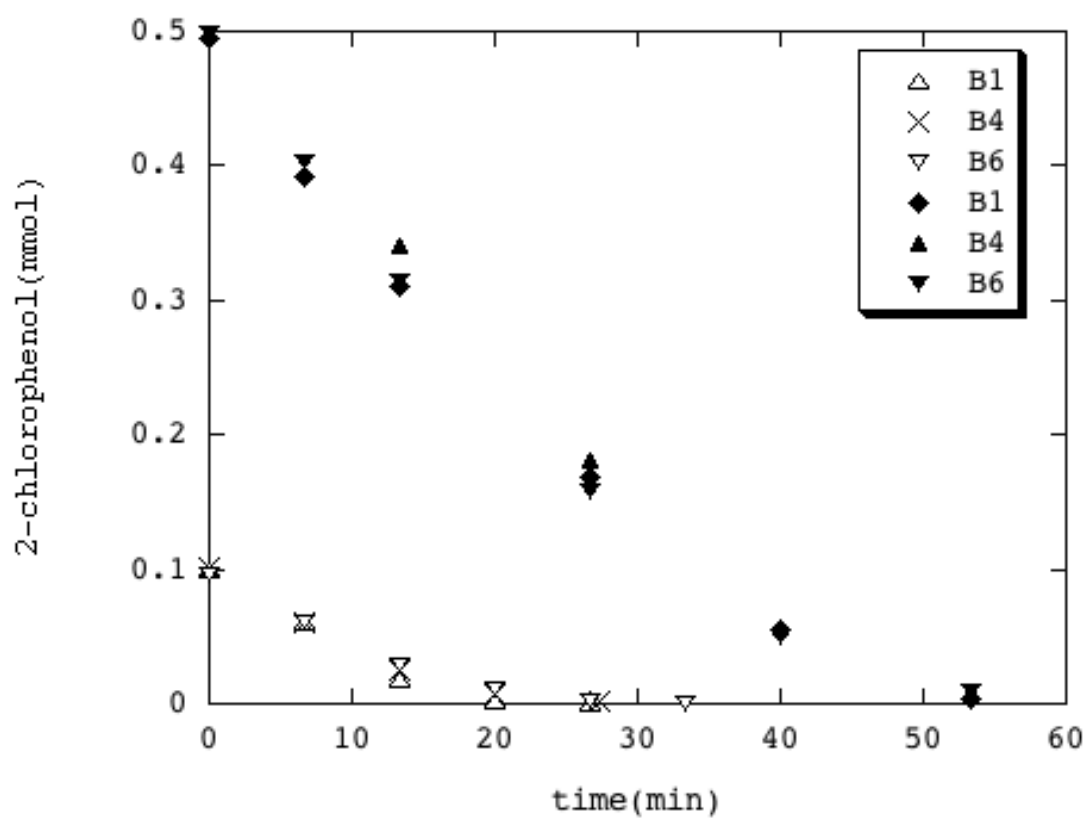
Fig.3-4 Electrolysis of 2-chlorophenol without preliminary electrolysis.

Electrodes: shown in the figure. Current: 50 mA

2-chlorophenol (mmol): 0.5 (filled), 0.1 (blank)

(a) vs. electricity (b) vs. time

(b)



予備電解なしで本電解を行うというのは電極が活性化されていない状態で電解を開始し、脱塩素化は電解開始後に形成された活性サイトによる結果である。活性サイトの形成速度を Fig.3-5 に示した。初期段階はですべての電極に対しては約  $0.009\text{mmol/min}$ ( $0.004\text{mol/C}$ )である。電解脱塩素化の初期段階で、生成された活性サイトが基質との反応によって急速に消費され、脱塩素率が活性サイトの形成速度によって決定されることを示唆している。

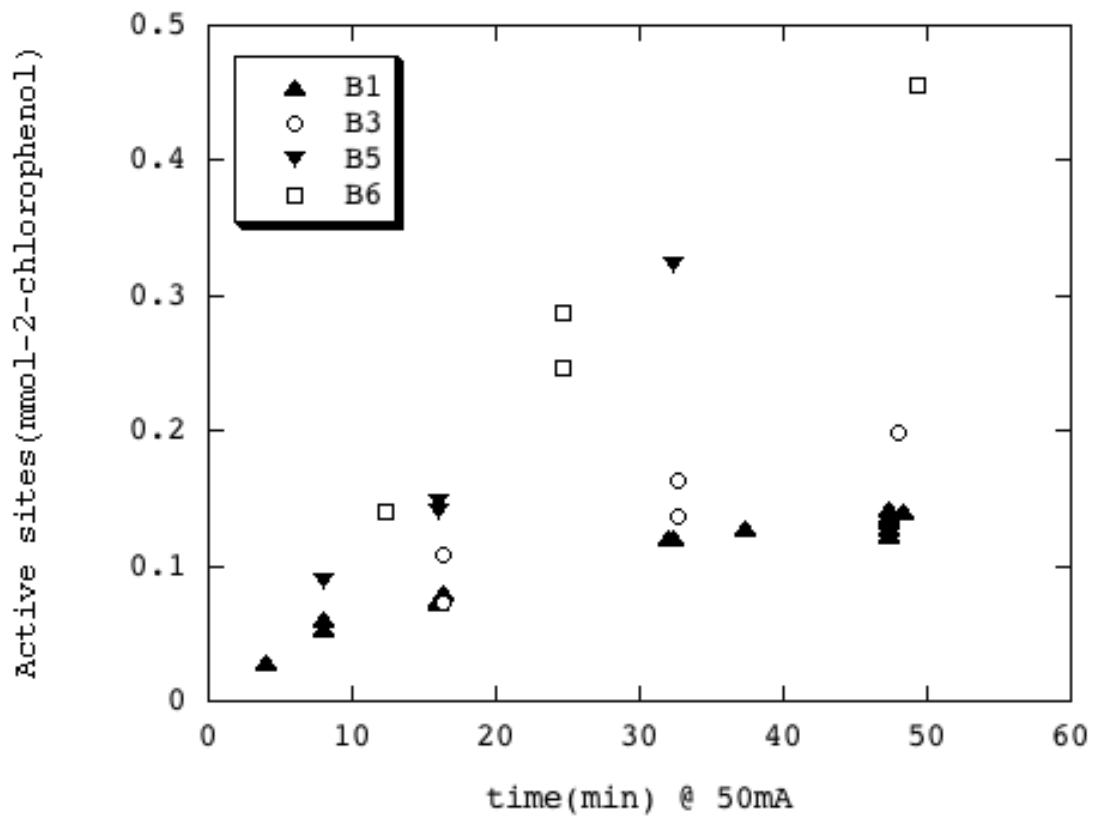


Fig.3-5 Formation of active sites by preliminary electrolysis.

Electrode size: 40×50 mm



### 2-3 脱塩素化反応速度

無電解条件下脱塩素化の式 (3) の反応速度の検討を行った。

$$-dx/dt = kxy \quad (4)$$

ここで  $x$  および  $y$  はそれぞれ基質および活性サイトの濃度で、 $k$  は反応速度定数、 $t$  は時間である。無電解条件下脱塩素化では、活性サイトの消費量と基質の脱塩素化される量は 1 : 1 であるため反応は活性サイトと基質のいずれかが消失するまで進行する。 $x$  および  $y$  の初期値は  $x_0$  および  $y_0$  とすると

$$y = y_0 - (x_0 - x) = a + x \quad (5)$$

ここで  $a = y_0 - x_0$

式 (4) は次のようになる。

$$-dx/dt = kx(a+x) \quad (6)$$

$$dx/x(a+x) = -kdt \quad (7)$$

(7)式を積分した後変換して、

$$(1/a) \ln \{xy_0/(a+x)x_0\} = -kt \quad (8)$$

図3-6では電極B2に予備電解を行ったあと基質を加え、無電解脱塩素化を行った実験結果と式(8)による計算結果をまとめた。グラフから実験結果と計算結果を一致していることから、無電解脱塩素の反応速度は基質の濃度および活性サイト濃度に対する一次であることが確認された。

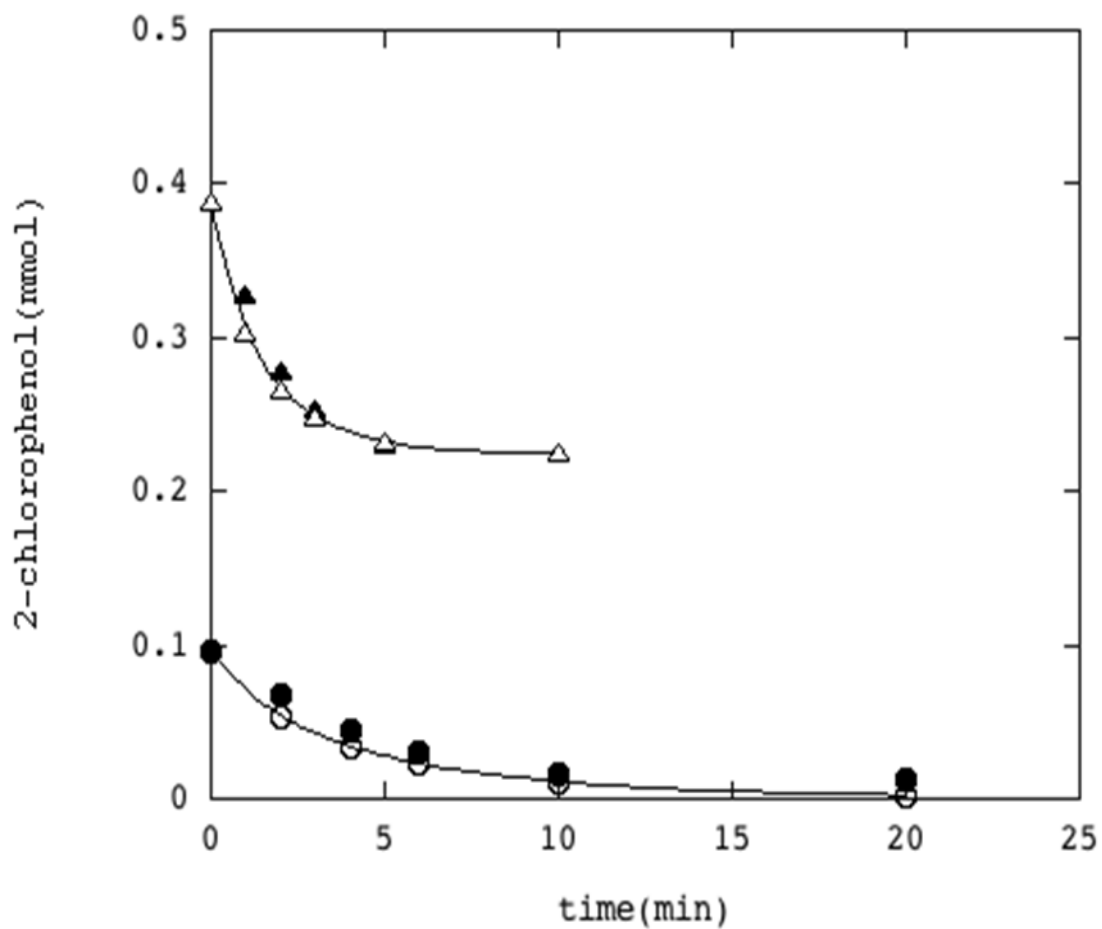


Fig.3-6 Comparison of experimental and calculated values.

Experimental: filled, Calculated: blank and line

non-Electolytic dechlorination of 2-chlorophenol.

Electode: B2, Preliminary electrolysis: 2F/mol-Pd

#### 2-4 参考文献

- [1] L. Catterina, L. Prati, M. Rossi, Catalytic dehalogenation of polychlorinated biphenyl, *Chim. Ind.* 77 (1995) 419-423.
- [2] Y. Ukisu, S. Iimura, R. Uchida, Catalytic dechlorination of polychlorinated biphenyls with carbon-supported noble metal catalysts under mild conditions, *Chemosphere* 33 (1996) 1523-1530.
- [3] I. E. Cheng, Q. Fernando, N. Korte, Electrochemical dechlorination of 4-chlorophenol to phenol, *Env. Sci. Tech.* 31 (1997) 1074-1078.
- [4] H. Inoue, T. Abe, C. Iwakura, Successive hydrogenation of styrene at a palladium sheet electrode combined with electrochemical supply of hydrogen, *Chem. Commun.* (1996) 55-56.
- [5] A. I. Tsyganok, I. Y amanaka, K. Otsuka, Pd-loaded carbon felt as the cathode for selective dechlorination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in aqueous solution, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 3844-3850.
- [6] G. Brieger, T. J. Nestrick, Catalytic transfer hydrogenation, *Chem. Rev.* 74 (1974) 567.

## 第4章 接触グロー放電電解を用いるクロロフェノール類の脱塩素

### 第1節 実験

Fig.4-1 には反応装置を示した。反応セルには円筒形のガラスセルを用いた。陽極は白金線、陰極にステンレス板を用いた。調製した電解溶液（8.7mmol/L  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  および 30.4mmol/L  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  はpH=7.4）を反応セルに 70 mL 入れ、直流電源から電圧 500V を印加し液面に接触させた陽極先端部と溶液の間にプラズマを発生させた。その際、電流値が 70mA になるように陽極の反応溶液に対する深さを調整した。また、流れた電気量をクーロンメーターにより計測した。放電中は反応溶液の温度上昇が起きるので周りを氷水で冷やした。反応中反応溶液を攪拌し、一定の時間ごとに反応溶液のサンプリングを行い、採取したサンプルを高速液体クロマトグラフィー（HPLC）、イオンクロマトグラフィー（IC）、全有機炭素（TOC）分析計により分析した。

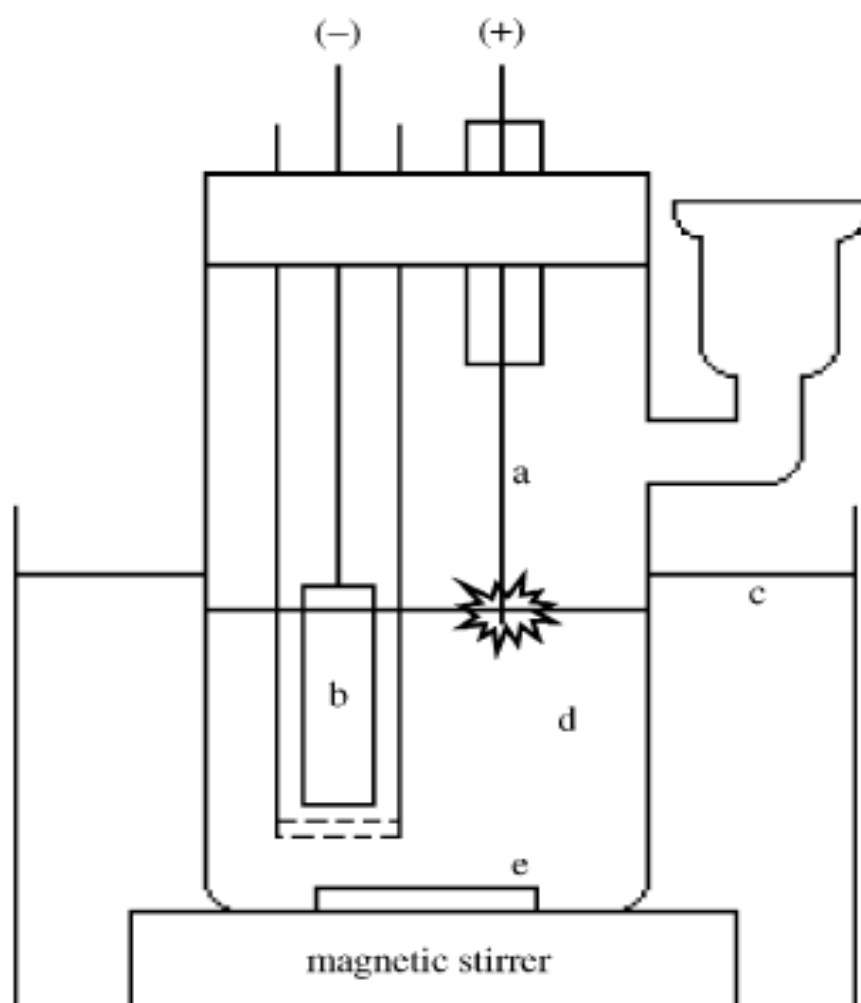


Fig.4-1 Apparatus for CGDE. a: anode; b: cathode; c: ice-water bath; d: electrolytic solution; e: Teflon-coated magnet bar

## 第 2 節 結果

### 2-1 クロロフェノール類の無機化

DCP(ジクロロフェノール)と TCP(トリクロロフェノール)のそれぞれ 6 種類の異性体、計 12 種の異性体の CGDE による無機化について検討した。CGDE によりクロロフェノール類は速やかに分解された。また、溶液中の全有機炭素 (TOC) 濃度は単調に減少した。この減少分は溶液中の有機炭素から無機炭素へ変更を意味している。また、クロロフェノール類の塩素原子が塩化物イオンとして放出されていることが分かった。

Fig.4-2 には、初濃度 5mmol/L の 2,4,6-TCP に対して CGDE を行ったときの 2,4,6-TCP と TOC の濃度減衰曲線を示した。図中には、生成した塩化物イオンの濃度経時変化を併せて示した。TOC 濃度を ppm 単位で示し、TCP および塩化物イオン濃度は mM 単位で示した。反応開始後 2,4,6-TCP と TOC の濃度は、それぞれ、放電時間とともに速やかに減少した。240 分後、2,4,6-TCP は完全に消費され、ほとんどの TOC が消失した。これは、CGDE によりベンゼン核の炭素原子が無機炭素に変換されたことを示している。さらに、2,4,6-TCP の三つも塩素原子がほぼ定量的に塩化物イオンとして遊離されたことを示している。

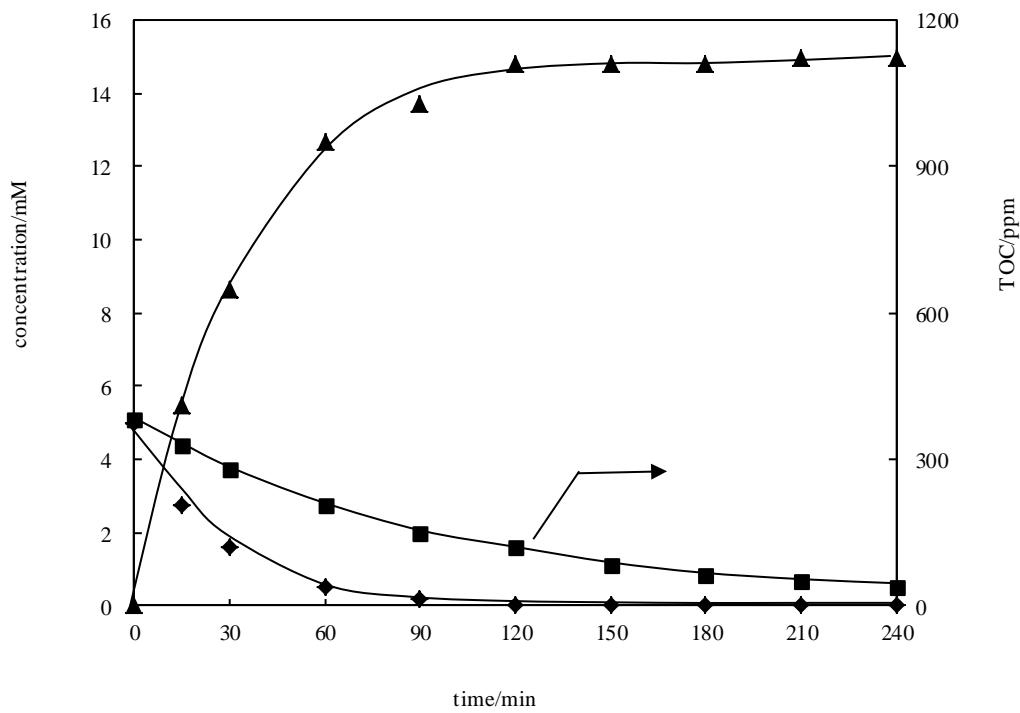


Fig.4-2 CGDE of 2,4,6-TCP ( $C_0$ : 5.0mmol/L). ◆:2,4,6-TCP, ■: TOC

▲:Cl<sup>-</sup>



2,4,6-TCP と TOC の各濃度曲線との差から中間生成物としての有機化合物の存在が示唆された。そこで電解液の詳細な分析を行った結果、シュウ酸とギ酸が中間生成物として検出された。Fig.4-3 に示したように、放電から 90 分後にシュウ酸濃度が最大量となりそれから徐々に減少した。一方で、ギ酸濃度は徐々に 150 分まで増加し、その後変化がなかった。

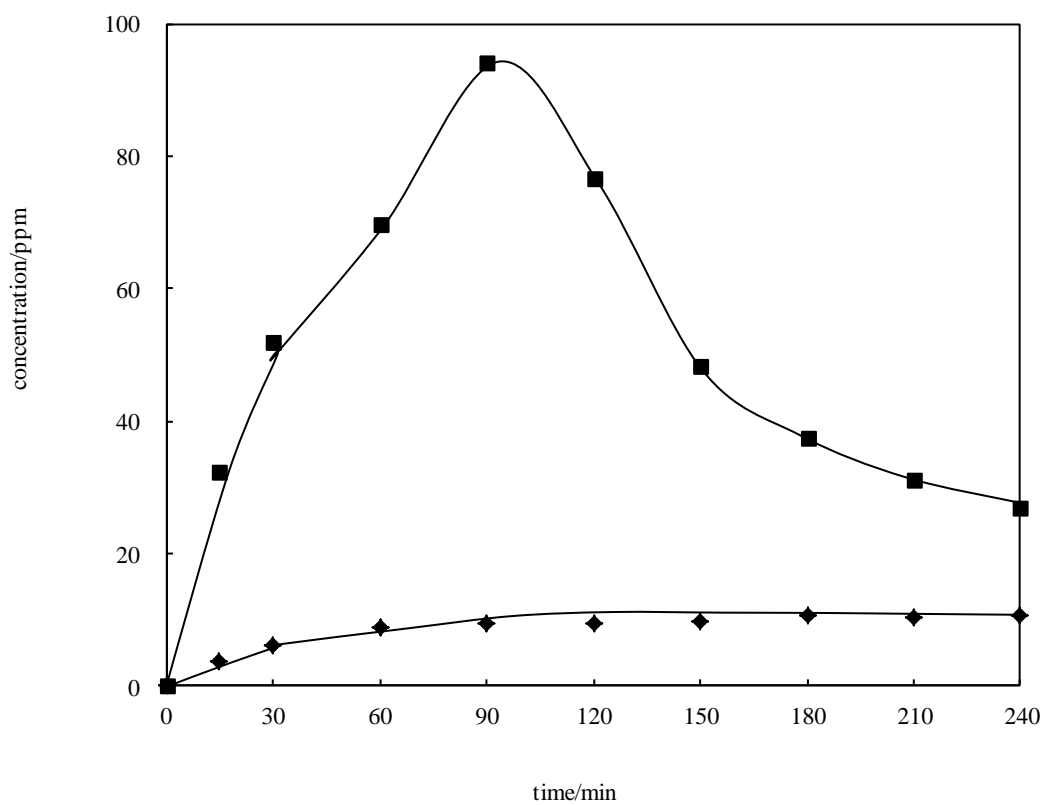


Fig.4-3 Carboxylates in CGDE of 2,4,6-TOC( $C_0$ : 5.0mmol/L).  $\blacklozenge$ :formic acid,  
 $\blacksquare$ :oxalic acid

上記の生成物、すなわち無機炭素（IC）、シュウ酸、ギ酸および Cl<sup>-</sup>の収率を Table.4-1 に示した。転化率と収率のバランスをとるために同定の間接体として ND を設定した。初期段階では、ND が多く認められたが、徐々に低下し、放電時間 240 分では Cl<sup>-</sup>と IC の収率がそれぞれ 100%と 90%に達成した。

**Table4-1.** Yields of products from CGDE of 2,4,6-TCP <sup>a</sup>.

Time (min)	2,4,6-TCP Conversion (%)	Product yield(%)					
		Chlorine		Carbon			
		Cl <sup>-</sup>	ND <sup>c</sup>	Formate	Oxalate	IC <sup>b</sup>	ND <sup>c</sup>
15	45	37	8	1	9	14	21
30	68	58	10	2	13	27	26
60	90	85	6	2	19	46	23
90	97	92	5	2	25	61	9
120	99	99	0	2	21	68	8
150	100	99	1	3	13	78	6
180	100	99	1	3	10	84	3
210	100	100	0	3	8	87	2
240	100	100	0	3	7	90	0

a: C0: 5.0mmol/L,(pH=7.4);

b:  $y=100 \times (TOC_0 - TOC) / TOC_0$

c: y=Conversion – yield of Cl<sup>-</sup>

クロロフェノール類の他の異性体の CGDE についても 2,4,6-TCP の場合とほぼ同様の結果が得られた。Table.4-2 には TCP と DCP のそれぞれの異性体の CGDE による分解結果を示した。いずれも塩素原子の 100%が塩化物イオンに、炭素のほぼ 90%が無機化されていることが確認された。

**Table 4-2.** Yields of products at 240min of discharge time in CGDE of CPs<sup>a</sup>.

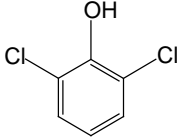
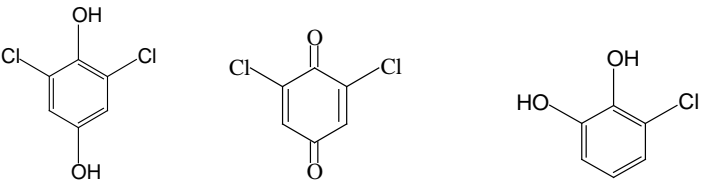
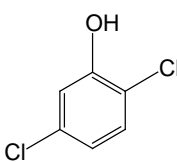
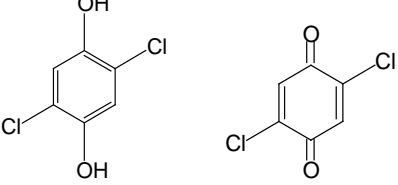
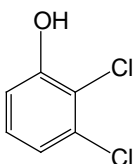
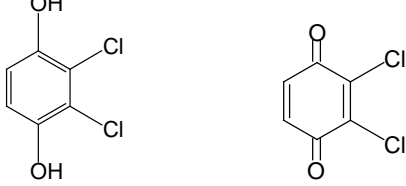
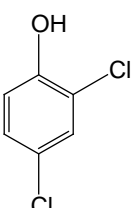
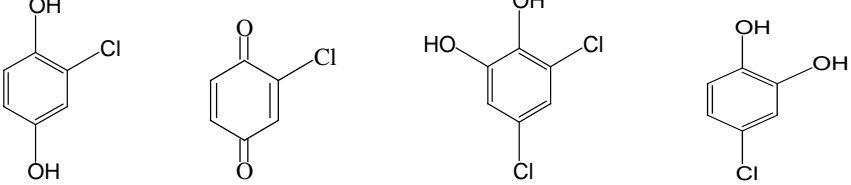
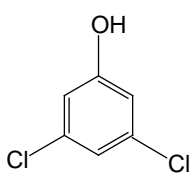
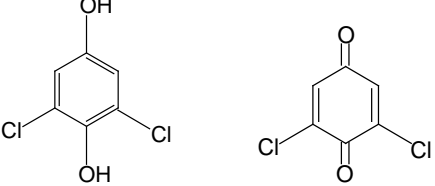
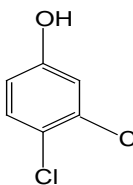
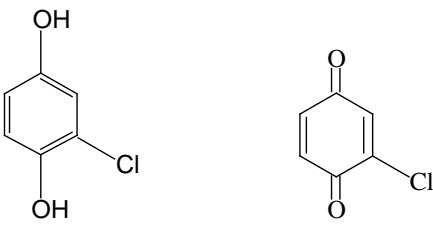
CPs	Conversion (%)	Product yield(%)					
		Chlorine		Carbon			
		Cl <sup>-</sup>	ND <sup>c</sup>	Formate	Oxalate	IC <sup>b</sup>	ND <sup>c</sup>
2,3,6-TCP	100	100	0	2	6	90	2
2,4,6-TCP	100	100	0	3	7	90	0
2,3,5-TCP	100	100	0	2	7	90	1
2,4,5-TCP	100	100	0	1	7	90	2
2,3,4-TCP	100	100	0	2	7	89	2
3,4,5-TCP	100	100	0	1	7	90	2
2,6-DCP	100	100	0	2	7	91	1
2,5-DCP	100	100	0	2	7	89	3
2,3-DCP	100	100	0	1	7	89	3
2,4-DCP	100	100	0	3	3	89	6
3,5-DCP	100	100	0	2	4	89	5
3,4-DCP	100	100	0	3	3	89	5

<sup>a</sup> C<sub>0</sub>: 5.0mmol/L; <sup>b</sup> Inorganic carbon.; <sup>c</sup> Not determined.

## 2-2 クロロフェノール類の CGDE による初期中間生成物

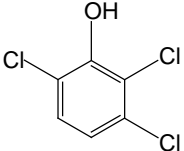
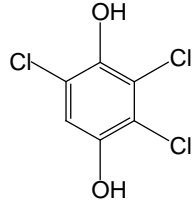
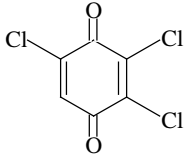
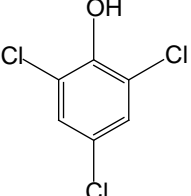
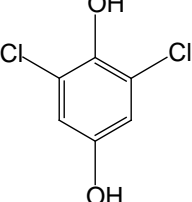
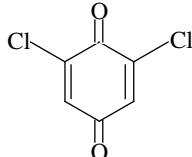
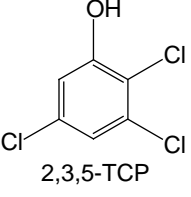
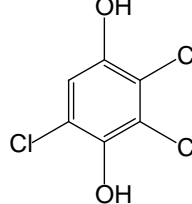
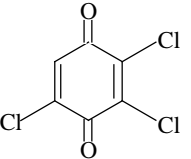
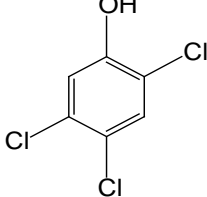
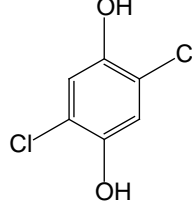
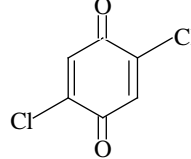
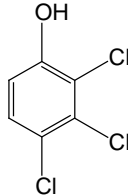
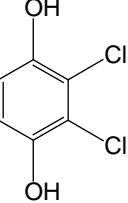
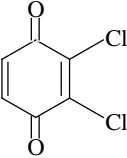
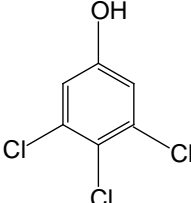
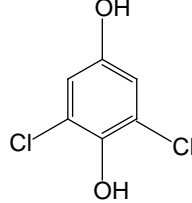
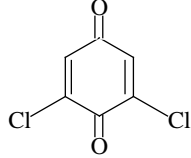
クロロフェノール類が脱塩素化される経路を確認するには中間生成物の情報が重要である。中間生成物が反応の初期段階で生成する可能性が高いため、放電開始 10～30 分の反応溶液を高速液体クロマトグラフィー (HPLC) で分析した。検出された微量中間生成物を Table.4-3a と Table.4-3b に示した。反応物が 2,6-DCP、2,5-DCP、2,3-DCP、3,5-DCP、2,3,6-TCP、2,3,5-TCP のときは、初期中間生成物として 2-または 3-クロロ-1,4-ヒドロキノンと 1,4-ベンゾキノンが検出された。一方、2,4,6-TCP、2,4,5-TCP、2,3,4-TCP、3,4,5-TCP、2,4-DCP、3,4-DCP の反応では、パラ位置の塩素が OH 基に置換された。ヒドロキシラジカルが CGDE による芳香族化合物の分解[16-25]にもっとも重要な活性種であることが明らかになっている。同様に CP の酸化は、ヒドロキシラジカルの求電子攻撃によって開始するものと考えられる。クロロフェノール類のように、電子供与性の OH 基および電子吸引性の塩素の競合効果によりベンゼン環の電子密度が、ヒドロキシラジカルの攻撃部位を支配するものと予想される。実際に、Table4-3a および Table4-3b での生成物は、フェノール性 OH 基に対してパラおよびオルト位にヒドロキシラジカルが置換することによって生成することができる。この事実は、OH 基の電子的効果が塩素のそれより優越するものと解釈できる。

**Table 4-3a.** Initial intermediate products in CGDE of DCPs.

Starting material	Primary products
 <p>2,6-DCP</p>	
 <p>2,5-DCP</p>	
 <p>2,3-DCP</p>	
 <p>2,4-DCP</p>	
 <p>3,5-DCP</p>	
 <p>3,4-DCP</p>	



**Table 3b.** Initial intermediate products in CGDE of TCPs.

Starting substance	Primary products	
 <p>2,3,6-TCP</p>		
 <p>2,4,6-TCP</p>		
 <p>2,3,5-TCP</p>		
 <p>2,4,5-TCP</p>		
 <p>2,3,4-TCP</p>		
 <p>3,4,5-TCP</p>		

### 2-3 クロロフェノール類の分解反応速度論

クロロフェノール類の濃度が放電時間に対して指数関数的に減少したことから、一次反応積分速度式 (1) を用いて速度論的検討を行った。

$$\ln(C_0/C) = kt \quad (1)$$

$C_0$ : 2,4,6-TCP(TOC)初濃度       $C$ : 2,4,6-TCP(TOC)濃度       $k$ : 速度定数       $t$ :  
放電時間

Fig.4-4 に 2,4,6-TCP の分解について (1) に従ってプロットした結果を示した。良好な直線関係が得られたことは 2,4,6-TCP および TOC の両方が一次速度則に従って反応することを示している。各直線の傾きから 2,4,6-TCP と TOC の分解速度定数  $k_{CP}$  と  $k_{TOC}$  がそれぞれ  $3.87 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  および  $8 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  と計算された。ほかのクロロフェノールについても同様のプロットを行ったところ、いずれも良好な直線が得られた。

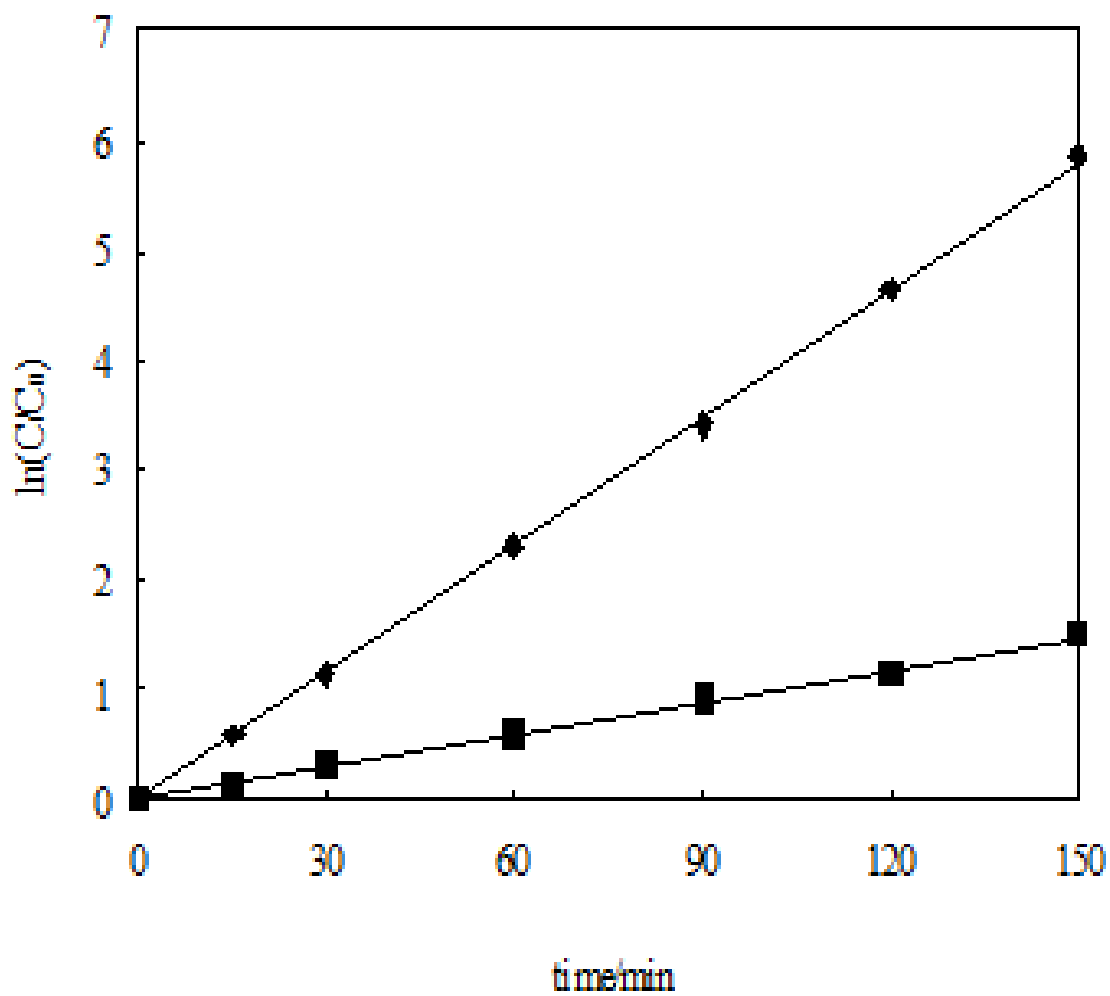


Fig.4-4 Kinetical plots from CGDE of 2,4,6-TCP ( $C_0$ : 5.0mmol/L).

◆:2,4,6-TCP, ■: TOC

このように、すべてのクロロフェノールに対して同様に速度定数が示された。

Table.4-4 にはすべてのクロロフェノール類の  $k_{CP}$ 、 $k_{TOC}$  と  $pK_a$  の関係を示した。

**Table 4** Apparent rate constants,  $k_{CP}$  and  $k_{TOC}$ , and correlation coefficients for the decay of DCPs and TCPs, and their TOC.

CPs	$pKa$	CPs		TOC	
		$k_i/10^{-2}\text{min}^{-1}$	$R^{2*}$	$k/10^{-2}\text{min}^{-1}$	$R^{2*}$
2,3,6-TCP	5.80	4.07	0.997	1.05	0.999
2,4,6-TCP	6.00	3.87	0.996	0.98	0.997
2,3,5-TCP	6.43	3.64	0.996	0.96	0.998
2,4,5-TCP	6.72	3.33	0.996	0.96	0.999
2,6-DCP	6.80	3.26	0.996	0.98	0.998
2,3,4-TCP	7.00	3.17	0.997	0.93	0.996
2,5-DCP	7.51	2.84	0.996	0.97	0.997
3,4,5-TCP	7.55	2.80	0.997	0.94	0.998
2,3-DCP	7.71	2.76	0.999	0.93	0.998
2,4-DCP	7.90	2.57	0.996	0.91	0.999
3,5-DCP	8.25	2.52	0.999	0.97	0.996
3,4-DCP	8.60	2.35	0.996	0.88	0.995
P	9.99	2.05	0.996	0.83	0.996

$R^2$  : 各直線の決定係数

Table.4-4 のデータをもっと具体的に Fig.4-5 に示した。 $k_{TOC}$  と  $pK_a$  は実質的に無関係である。その一方で  $pK_a$  の増加に伴って  $k_{CP}$  が直線的に減少することが示されている。

$$pK_a = -\log K_a \quad (2)$$

CP における電離平衡は Scheme1 に示されている。極限構造式は、フェノール性 OH 基に対してパラ位またはオルト位に負の電荷を有する構造 II ~ IV によって示される。その結果、これらの位置でヒドロキシルラジカルの求電子攻撃が容易なることが分かる。これは、Table.4-3a と Table.4-3b での初期中間生成物に関する議論と一致する。

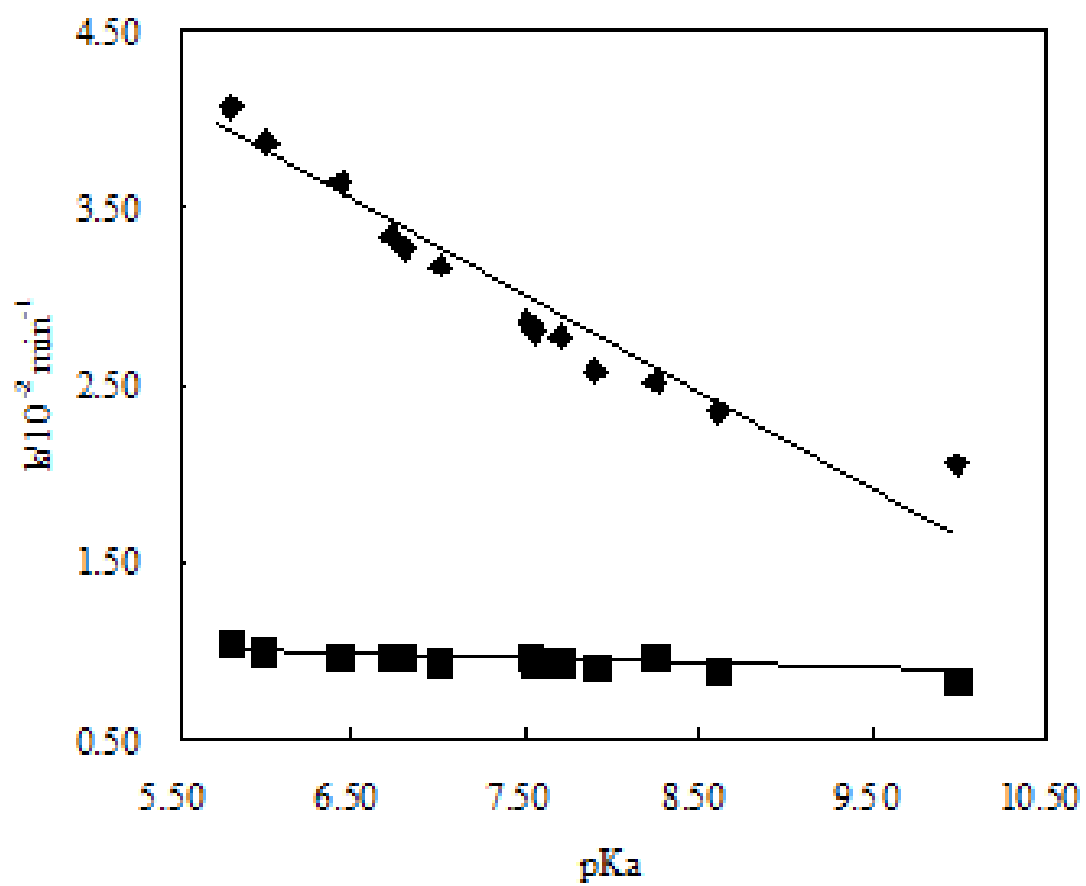
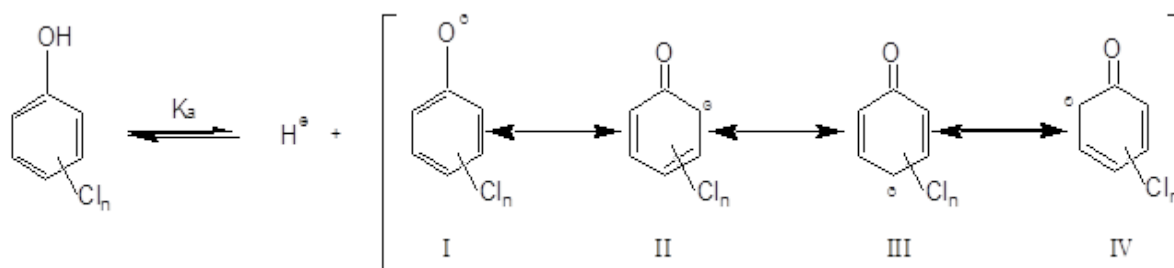


Fig.4-5 Dependence of  $k_{CP}$  and  $k_{TOC}$  on  $pK_a$  of CPs.  $\blacklozenge$ :  $k_{CP}$ ,  $\blacksquare$ :  $k_{TOC}$ .

Sch. 1 Ionization equilibrium for CPs (n=2 or 3)





## 2-4 参考文献

- [1] Hickling A, Ingram M D (1964) *Trans Faraday Soc* 60: 783.
- [2] Hickling A (1971) In: Bockris JOM, Conway BE (eds) *Modern aspects of electrochemistry*, vol 6. Butterworths, London, p 329.
- [3] Sengupta S K, Singh O P (1991) *J Electroanal Chem* 301: 189.
- [4] Gangal U, Srivastava M, Sen Gupta S K (2009) *J Electrochem Soc* 156: F 131.
- [5] Gangal U, Srivastava M, Sen Gupta S K (2010) *Plasma Chem Plasma Process* 30(2): 299.
- [6] Wang X, Zhou M, Jin X (2012) *Electrochim Acta* 83: 501.
- [7] Almubarak M A, Wood A (1977) *J Electrochem Soc* 124: 1356.
- [8] Bullock A T, Gavin D L, Ingram M D (1980) *J Chem Soc Faraday Trans* 76: 648.
- [9] Sengupta S K, Singh O P (1994) *J Electroanal Chem* 369: 113.
- [10] Sengupta S K, Singh R, Srivastava A K (1998) *J Electrochem Soc* 145: 2209.
- [11] Sengupta S K, Singh R, Srivastava A K (1998) *Indian J Chem* 37: A 558.
- [12] Mazzocchin G A, Bontempelli G, Magno F (1973) *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem* 42: 243.
- [13] Liu Y J (2009) *J Hazard Mater* 166: 1495.
- [14] Gong J Y, Wang J, Xie W J, Cai W M (2008) *J Appl Electrochem* 38:1749.
- [15] Jin X Long, Wang X Y, Zhang H M, X Q, Wei D B, Yue J J (2010) *Plasma*

Chem Plasma Process 30:429.

[16] Tezuka M, Iwasaki M (1997) *Denki Kagaku* 65: 1057.

[17] Tezuka M, Iwasaki M (1999) *Plasma & Ions* 1: 23.

[18] Tezuka M, Iwasaki M (2001) *Thin Solid Films* 386: 204.

[19] Amano R, Tomizawa S, Tezuka M (2004) *Electrochemistry* 72: 836.

[20] Amano R, Tezuka M (2006) *Water Res* 40: 1857.

[21] Tomizawa S, Tezuka M (2007) *Plasma Chem Plasma Process* 27: 486.

[22] Yang H M, An B G, Wang S Y, Li L X, Jin W J, Li L H (2013) *J Environ Sci* 25(6): 1.

[23] Yang H M, Matsumoto Y, Tezuka M (2009) *J Environ Sci S*: 142.

[24] Yang H M, Tezuka M (2011) *J Phys D Appl Phys* 44: 155203.

[25] Yang H M, Tezuka M (2011) *J Environ Sci* 23: 1044.

### 第3節 考察

DCP(ジクロロフェノール)と TCP(トリクロロフェノール)のそれぞれ 6 種類の異性体、合計 12 の異性体の CGDE による無機化について検討した結果各異性体が CGDE により速やかに分解され無機化されることが明らかになった。クロロフェノール類の炭素が無機炭素、塩素が塩化物イオンとして遊離された。主な中間生成物として少量のシュウ酸とギ酸が検出された。反応初期段階において、ヒドロキシルラジカルが CGDE による芳香族化合物の分解にもっとも重要な活性種であることが明らかになった。ヒドロキシルラジカルの攻撃がパラ位置で最も良好に発生した。また、クロロフェノール類の分解は一次反応であることが判明した。

## 第5章 結論

本研究は、環境への残留性が高いために深刻な環境問題を引き起こす可能性の高いクロロフェノールを無害化するための手法を開発することを目的として行った。

手法の一つとしてパラジウム担持固体電極によるクロロフェノールの脱塩素化を検討した。カーボンクロス、カーボンフェルトおよびチタンメッシュの表面にパラジウム金属をめっきすることによってパラジウム粒子が基板の表面に均一に堆積した。また電極に予備電解を行うことにより電極が活性化され、クロロフェノールを加えた後に活性化された電極が無電解条件下でも脱塩素化能を有することが分かった。さらに、脱塩素化率が予備電解のときの通電量と直線関係があることも分かった。

担持炭素電極の持続性については、繰り返し使用しても劣化が見られなかった。担持チタン電極は再めっきすることによって、めっき率が向上し、脱塩素化率も向上することが明らかになった。

クロロフェノール類（2-CP, 3-CP, 4-CP）の反応ではいずれも最終生成物としてフェノールのみが検出された。また、クロロフェノールの脱塩素化反応は一次反応に従うことが確認された。

本研究では、クロロフェノール類を無害化するもう一つの手法として陽極の付近でプラズマを局所的に発生させる接触グロー放電電解（CGDE）法を試みた。

DCP(ジクロロフェノール)と TCP(トリクロロフェノール)のそれぞれ 6 種類の異性体、計 12 種の異性体の CGDE による無機化について検討した結果、各異性体が CGDE により速やかに分解され無機化されることが明らかになった。クロロフェノール類の炭素は無機炭素、塩素は塩化物イオンとして遊離した。主な中間生成物として少量のシュウ酸とギ酸が検出された。ヒドロキシルラジカルが CGDE による芳香族化合物の分解にもっとも重要な種であることが明らかになった。ヒドロキシルラジカルの攻撃はフェノール性 OH 基に対してパラ位置で最も優先的に進行した。また、クロロフェノール類の分解は一次反応に従うことが判明した。

上記二つの方法のいずれにおいても、実験方法の簡便さと高い転化効率などのメリットを考慮すると、今後の有機塩素化合物の分解に対する有効な方法として期待できる。

発表論文

- 1 “Electroreductive dechlorination of chlorophenols with Pd catalyst supported on solid electrode”

○Caixia, Atsushi Matsunaga, and Meguru Tezuka\*

Journal of Environmental Sciences, 2013, 25(Suppl.) S151-S154.

- 2 “Plasma-Induced Decomposition of Dichlorophenols and Trichlorophenols in Water by Means of Anodic Contact Glow Discharge Electrolysis”

○Haiming Yang\*Caixia, and Meguru Tezuka\*

Plasma Chemistry and Plasma Processing, December 2013, Volume 33, Issue 6, pp 1043-1052.

## 謝辞

本論文を終わるにあたり、本研究に対して終始ご懇切なるご指導を賜った埼玉工業大学工学研究科 手塚還教授に対し、心より感謝の意を表します。

松永充史先生には、本研究内容の詳細なご説明とご指導をいただき、感謝しております。

ご多忙中にもかかわらず、本論本の査読をしてくださいました内山俊一教授、矢嶋龍彦教授、巨 東英教授、有谷博文准教授の先生方、また先端科学研究所の根岸利一郎客員教授には電極の SEM の画像を撮影していただき大変お世話になりました。深く感謝し、厚く御礼申し上げます。

同じ研究室で一緒に研究を行った、現在遼寧科技大学講師である楊海明氏に熱心なご指導とご援助を頂きました。深く感謝いたします。

また、手塚研究室の皆様に改めて深く感謝いたします。これからのご活躍とご健康をお祈り致します。

最後に、私を産んで育ててくれた両親に心より深く感謝いたします。また、ずっと私のことを支えてくれた主人李紅勝に深く感謝いたします。