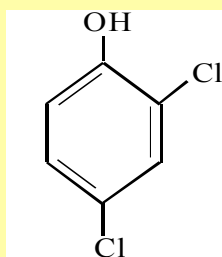


# カーボンナノチューブ（CNT）電子源を用いた 含ハロゲン化合物の分解無害化処理

レーザー加工計測研究チーム

山浦道照

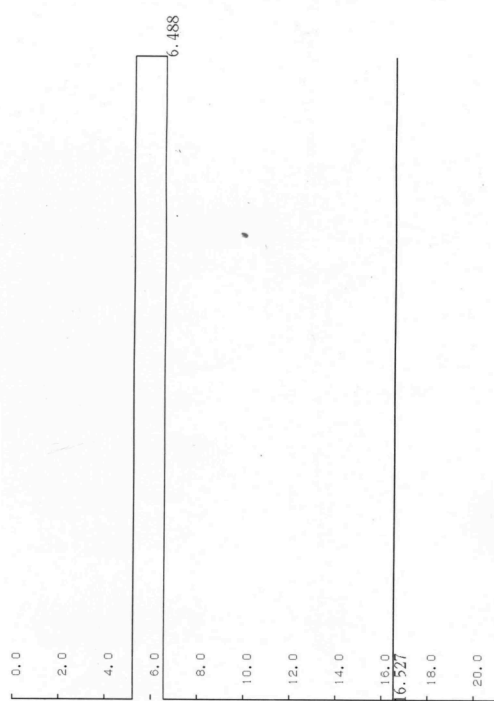
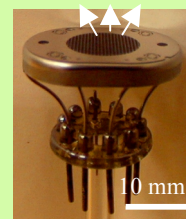
2,4ジクロロフェノール  
ダイオキシン生成  
前駆物質の一つ



カーボンナノチューブ  
（CNT）電子源

上部φ10 mmのメッシュ電極に、電圧を印加することで、電極下部にあるCNTから電子群が放出される。

電子放出



処理前



CNT2分間処理で  
2,4ジクロロフェノール  
濃度が1/100以下に減少

処理後

CNT処理前後の2,4ジクロロフェノール濃度変化

**研究の目的：** カーボンナノチューブ（CNT）から放出される電子群を用いて、ダイオキシン類を初めとする含ハロゲン化合物の高効率分解無害化処理システムの開発を目的とする。

**今後の応用・発展：** 含ハロゲン化合物以外の環境有害物質（NO<sub>x</sub>、VOC）処理への展開

**連絡先：** TEL 06-6879-8737 FAX 06-6878-1568

E-mail myamaura@ile.osaka-u.ac.jp

# カーボンナノチューブ（CNT）電子源を用いた含ハロゲン化合物の分解無害化処理

レーザー加工計測研究チーム  
山浦 道照

## 1. はじめに

近年、環境有害物質 {ダイオキシン、ポリ塩化ビフェニール（PCB）、NO<sub>x</sub>、揮発性有機化合物（VOC）など} による環境汚染は深刻な社会問題であり、早急な処理技術の確立が要求される<sup>1-2)</sup>。ここでは、ダイオキシン類などの含ハロゲン化合物の現状を述べる。

ダイオキシンの発生源は、主に産業廃棄物、ごみ焼却過程である。300-600°Cの焼却温度でハロゲン化フェノール、ベンゼンなどの燃焼物質中に存在する前駆分子から生成される。PCBは、コンデンサーや変圧器などの電気機器用絶縁油内に低濃度から高濃度の割合で含まれており、日本国内で未処理のPCB（含、汚染物質）は、約60万トン存在する。これらのPCBは、2001年に施行されたPCB特別措置法により、2016年までの処理が義務づけられている<sup>3)</sup>。

これまで、ダイオキシン類に代表される含ハロゲン化合物の分解処理は、燃焼法、化学抽出法、紫外線分解法、放電処理法、微生物処理法などが試みられている<sup>3)</sup>。しかし、高温必須、処理時間の長時間化、処理後の2次有害物質発生、処理効率の低さなど多くの課題が山積しているのが現状である。

図1に、ダイオキシンおよびPCBの構造式の一例を示す。いずれもベンゼン環に塩素が結合した物質である。含ハロゲン化合物を無害化させるためには、このベンゼン環と塩素との結合を切断し、再びベンゼン環と塩素を結合させないことが重要である。

当研究所では、電子注入加速による含ハロゲン化合物分解処理法に着目した。含ハロゲン化合物の周辺に多数の電子を供給、その電子の加速を利用して、ベンゼン環と塩素の結合を切断し、塩素に電子を付着させ、塩素アニオンを生成させる。その結果、ベンゼン環と塩素との再合成が抑制され、電子の寄与による

含ハロゲン化合物の分解無害化処理が確立される。電子供給の注入源は、カーボンナノチューブ（以下、CNT）を用いた<sup>4-5)</sup>。CNTは、アスペクト（縦横）比が非常に大きく先端が尖鋭であり、化学的に安定、機械的に強靱である。CNTを電極として用いることで、高密度の電子発生およびその制御が可能となる。このため、CNTから放出された電子群は、ダイオキシン類を初めとする含ハロゲン化合物の高効率分解無害化処理システムの確立に十分寄与すると考えた。この処理方式は、カーボンナノチューブの形状特性が含ハロゲン化合物の性質に見事に合致したことで、化学有害物質のリスク削減に大きく寄与するCNT新応用技術のひとつと判断できる。平成18年度は、CNT電子源を用いて、ダイオキシン生成の前駆物質の一つであるクロロフェノール類の分解処理を実証評価したので報告する。

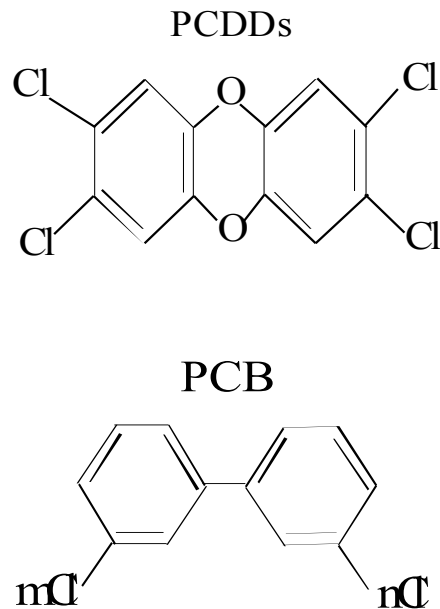


図1 ダイオキシン類の構造式（一例）

## 2. 実験装置図および方法

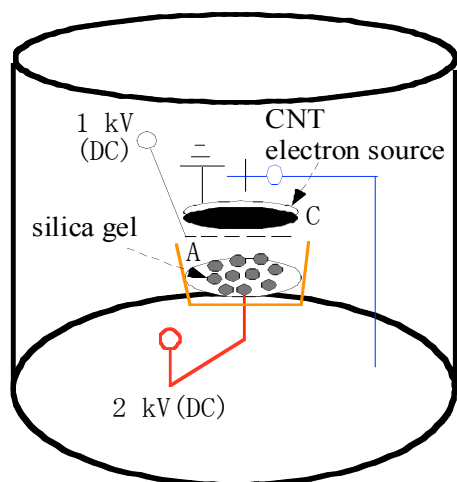


図2 実験装置図

比較的取り扱いが容易なクロロフェノール類(オルトクロロフェノールもしくは、ジクロロフェノール)を試料として用いた。クロロフェノール類は、実験時、吸着効果に優れたシリカゲルに担持させた。溶媒にはエタノール 172 ml を使用、クロロフェノール類の溶液は、濃度に応じた量を適宜注入した。クロロフェノール類とエタノールの混合溶液を十分攪拌後、シリカゲル 10 ml を混合溶液中に入れる。その後、この混合溶液を容器内に封入し、 $10^{-1}$  Pa まで真空排気を行うことで、容器内の混合溶液が蒸発を起こし、シリカゲルにクロロフェノール類が担持される。この時、蒸発中の液体にクロロフェノール類が検出されてないことは予め確認した。

図2に実験装置図を示す。CNT 電子源は、チャンバー内上部に設置した。CNT 電子源<sup>6)</sup>の上部に設けられたφ 10 mm のグリッド電極に 1kV の直流電圧を印加する。試料を封入する容器は、セラミック製で、容器内下部に銅電極を設置した。この銅電極をアノード電極として、正の直流高電圧 2kV を印加することで、カソード電極である CNT 電子源から効率良く電子群が放出され、試料に均一照射される。なお、CNT 電子源のグリッド電極から、銅電極までの電極間距離は 35 mm である。

クロロフェノール類が担持されたシリカゲルをセラミック容器内に封入する。チャンバー内は、ロータリーポンプおよびターボ分子ポンプを用いて、 $10^{-4}$  Pa まで真空排気を行った。その後、CNT 電子源から放出された電子群をシリカゲルに数分間照射する。電子処理後のシリカゲルを取り出し、エタノール 20ml で十分に攪拌洗浄を行い、抽出液  $1\mu\text{l}$  をガスクロマトグラフィで分析した。

ガスクロマトグラフィの分析条件は、注入口、検出器温度は、共に  $280^{\circ}\text{C}$  一定とした。カラム温度は、試料の濃度に応じて  $250^{\circ}\text{C}$  一定 (高濃度時)、昇温 (低濃度時) プログラムをそれぞれ用いた。分析方法は、高濃度時はスプリット (1:100) 分析、低濃度時は、スプリットレス分析を用いた。本分析器の限界検出濃度は、数 ppm である。

## 3. 実験結果

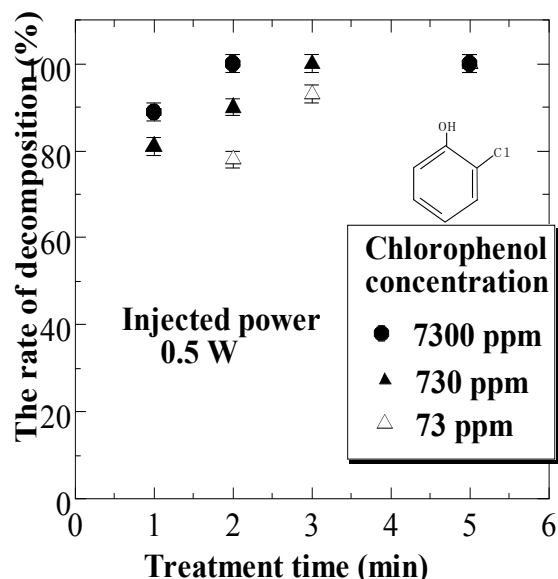


図3 異なる初期濃度別クロロフェノールの処理時間に対する分解率

図3に異なる初期濃度別クロロフェノールの処理時間に対する分解率を示す。分解率  $C_t$  は、以下の式から算出した。

$$C_r = \{(C_{bt} - C_{at}) / C_{bt}\} \times 100 \quad (1)$$

ここで、 $C_{bt}$  は、CNT 電子源処理前のガスクロマトグラフィのカウンタ値、 $C_{at}$  は、CNT 電子源処理後のガスクロマトグラフィのカウンタ値を示す。その結果、7300 ppm のクロロフェノールは1分間で 89%、2分間で数 ppm (本検出器限界値、以下、730、73 ppm の分解も同様) 程度まで分解処理が確認できた。730 ppm のクロロフェノールは、1分間で 81%、2分間で 90%、3分間で数 ppm 程度まで分解処理が確認できた。73 ppm のクロロフェノールは、2分間で 78%、3分間で 93%、5分間で数 ppm 程度まで分解処理が確認できた。この時、注入電力は 0.5 W、最大約 1/1000 以下まで濃度が減少した。7300 ppm クロロフェノール 1 g に注入されたエネルギーは、注入電力 0.5W から考慮して、46 J と算出された。この値は、誘電体バリア放電方式で処理した場合<sup>5)</sup>のクロロフェノール 1 g に注入されたそれと比較して、約 1/161 であり、CNT による分解処理が放電方式と比較して非常に効率的であることが明らかとなった。

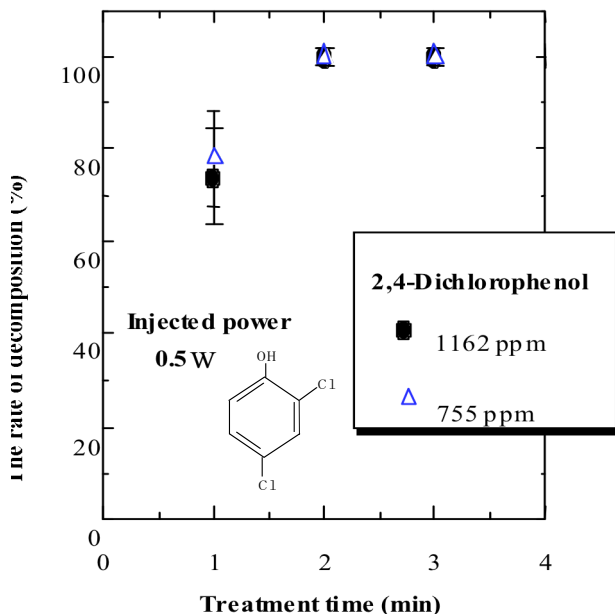


図4 異なる初期濃度別 2,4 ジクロロフェノールの処理時間に対する分解率

図4に異なる初期濃度別 2,4 ジクロロフェノールの処理時間に対する分解率を示す。高濃度のジクロロフェノールに対しても、クロロフェノール同様、数分間ではほぼ分解処理できていることを確認した。これらの結果から、CNT から放出される電子群の寄与により、中—高濃度のクロロフェノール類を低電力かつ短時間で分解処理できることを実証した。

#### 4. 考察

CNT から放出される電子の寄与で、クロロフェノール類が分解処理できることを明らかとした。以下に、本実験で用いた CNT 電子源の特性を示す。

CNT 電子源から放出された電子数密度は以下の式から算出した。

$$I = envs \quad (2)$$

ここで  $e$  は電子の素電荷量  $1.6 \times 10^{-19}$ 、 $I$  は電極間電流、 $v$  は電子の移動速度、 $s$  は電極の面積である。(2) 式から電子密度の値を算出すると  $3.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  である。

CNT 電子源から放出された電子エネルギー  $E$  は以下の式から算出した。

$$E = mv^2/2 \quad (3)$$

ここで、 $m$  は電子の質量、 $v$  は電子の移動速度である。

(3) 式から CNT 電子源から放出された電子エネルギーは、約 230 eV と算出された。含ハロゲン化合物は、ベンゼン環に塩素が結合しており、その結合エネルギーは 5eV 程度、ベンゼン環自身の結合エネルギーも 5 eV 程度である<sup>7)</sup>。また、今回の検出器の検出限界濃度内ではフェノールは検出されなかった。クロロフェノール類は、CNT から放出された電子群の加速によって、クロロフェノールの構造体であるベンゼン環と塩素およびベンゼン環自身の結合が切断され分解処理が行われた。そのため、脱塩素化によって生じると推測されるフェノールは検出されなかったと考えられる。

図3より、7300 ppm、730 ppm、73 ppm と初期濃度が低濃度化するにつれて処理時間が長くなっている。

このため、低濃度試料に対する処理時間の短縮には、電子密度の更なる向上が必要であると考えられる。

本研究は電子加速による分解処理であるが、脱着による試料の熱分解が懸念されるので、以下の式を用いて評価した。

$$C = 0.24Pt \quad (4)$$

ここで、Cは熱量、Pは注入電力、tは処理時間である。図3より、シリカゲルに担持されている7300 ppmのクロロフェノールは、注入電力0.5W、2分間の処理時間で、ほぼ完全に分解処理されている。ゆえに、クロロフェノール担持シリカゲルが、CNTから放出された電子から得る熱量Cは、(4)式から14.4 calと算出される。処理に用いたシリカゲルの量は3gなので、1g当たりのシリカゲルが得た熱量は、わずかに4.8°Cであり、本実験では脱着による試料の熱分解の影響はない。

CNT電子源を用いる手法は、燃焼法のように高温状態を必要とせず、還元反応処理であるため分解処理過程で2次有害化学物質が再合成されることもない。電子のみにエネルギーが注入されるので放電プラズマ処理方式と比較しても分解処理のためのエネルギー効率は高く、大型の電源装置、複雑な電気回路なども一切必要としない非常に優れた処理方式である。

電子を用いた環境有害物質処理は、大気中の有害ガスの一つであるNO<sub>x</sub>処理<sup>8)</sup>や水中放電により生成した電子を用いてOHラジカルを生成し、このラジカルを水中の難分解性有害物質の処理<sup>9)</sup>に用いた研究およびその成果が既に報告されている。

CNT電子源を用いた分解処理の研究は、現在、真空容器内での実験に留まっているが、今後、雰囲気ガスもしくは水中下での実験も試み、大気汚染物質(NO<sub>x</sub>、VOC)、水質汚濁の原因となるダイオキシン類などの化学有害物質処理にも適用していく予定である。

## 5. まとめ

CNT電子源を用いてダイオキシン生成の前駆物質の

一つであるクロロフェノール類の分解処理を実証評価した。その結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) クロロフェノール（初期濃度7300 ppm, 730ppm, 73ppm）、もしくはジクロロフェノール（初期濃度1162 ppm, 755 ppm）を0.5Wの注入電力かつ数分間で分解処理できることを実証した。
- 2) クロロフェノール1gに注入されたエネルギーは、46Jであり、この値は、バリア放電方式のそれと比較して約1/161の値であった。このため、CNT電子源を用いた手法は、放電方式と比較して処理効率が高いことを明らかとした。
- 3) CNT電子源を用いた手法は、カーボンナノチューブの形状特性が含ハロゲン化合物の性質に見事に合致したことで、化学有害物質のリスク削減に大きく寄与するCNT新応用技術のひとつと判断できる。

## 謝辞

本研究の一部は、平成18年度文部科学省科学研究費補助金（若手B）の助成によるものである。

## 参考文献

- [1]小田哲治 応用物理 Vol.72 No.4 415(2003)
- [2]小嶋拓治 応用物理 Vol.72 No.4 405(2003)
- [3] 環境省 <http://www.env.go.jp/index.html>
- [4] 山浦道照、内田成明 特許出願2006-177219
- [5]M.Yamaura,S.Uchida, and C.Yamanaka' *Chem.Phys.Lett* Vol.435 148 (2007)
- [6] Y.Saito,et al *Jpn.J.Appl.Phys*37 L346 (1998)
- [7] 佐藤孝紀 放電学会誌 Vol.47 17 (2004)
- [8] 青木慎治、鈴木良治 電気学会論文誌 A Vol.114 pp.349 (1994)
- [9] 山部長兵衛 放電学会誌 Vol.47 82 (2004)