

光触媒による化学剤の分解

平川 力, 米良信昭, 佐野泰三, 根岸信彰, 竹内浩士*

Decontamination of Chemical Warfare Agents by Photocatalysis

Tsutomu HIRAKAWA, Nobuaki MERA, Taizo SANO, Nobuaki NEGISHI, and Koji TAKEUCHI*

Research Institute for Environmental Management Technology, National Institute of Advanced Industrial Science & Technology (AIST), 16-1 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8569, Japan

(Received August 15, 2008)

Photocatalysis has been widely applied to solar-energy conversion and environmental purification. Photocatalyst, typically titanium dioxide (TiO_2), produces active oxygen species under irradiation of ultraviolet light, and can decompose not only conventional pollutants but also different types of hazardous substances at mild conditions. We have recently started the study of photocatalytic decontamination of chemical warfare agents (CWAs) under collaboration with the National Research Institute of Police Science. This article reviews environmental applications of semiconductor photocatalysis, decontamination methods for CWAs, and previous photocatalytic studies applied to CWA degradation, together with some of our results obtained with CWAs and their simulant compounds. The data indicate that photocatalysis, which may not always give a striking power, certainly helps detoxification of such hazardous compounds. Unfortunately, there are not enough data obtained with real CWAs due to the difficulty in handling. We will add more scientific data using CWAs in the near future to develop useful decontamination systems that can reduce the damage caused by possible terrorism.

Key words—photocatalysis; titanium dioxide; chemical warfare agent; nerve gas; decontamination

1. はじめに

色素増感太陽電池などの光エネルギー変換材料として、また環境汚染物質を分解する環境浄化材料として、近年、光エネルギーを受けて化学反応を引き起こす光触媒が注目され、活発な研究開発がなされている。

光触媒としては取扱いの容易さから、金属酸化物などの固体の半導体光触媒が好まれる。実際には光触媒活性が高く、化学的に安定で、無害・無毒の酸化チタン (TiO_2) がほとんどすべての場合に用いられている。波長 400 nm 以下の紫外線が存在する環境条件において、酸化チタンの表面には活性酸素種が生成し、これがほとんどすべての有機物を分解する環境浄化の駆動力となる。^{1,2)}

筆者らは光触媒を大気汚染物質に適用し、窒素酸

化物のような酸化可能な無機ガスに加えて、多くの低濃度の揮発性有機化合物 (VOC) を前処理することなく酸化分解できることを示してきた。³⁾ 一方、光触媒は細菌やそれらが産生する毒素を破壊して無害化する能力もある (抗菌作用として知られている)。処理対象は通常的环境汚染物質に止まらない訳で、非常事態における有害物質の処理にも利用できる。軍の機関が研究資金を提供する欧米では、早くからテロ対策技術の1つとして、爆発物の処理やサリンのような化学剤の分解の研究がなされてきたが、事情の異なる日本では皆無であった。

地下鉄サリン事件等を経験したわが国でも近年、安全確保に対する意識が高まり、そのような分野に対して研究開発費が配分されるようになった。本稿は、科学警察研究所が取りまとめ機関として実施するテロ対策研究において、光触媒の可能性を明らかにするために調査を行ったものである。光触媒は当然ながら光が当たらないと機能しないなど、使用上の制限・限界が多々ある。また、欧米の報告でも実剤を使用しての研究報告は極めて限定されており、

産業技術総合研究所環境管理技術研究部門 (〒305-8569 茨城県つくば市小野川 16-1)

*e-mail: takeuchi-koji@aist.go.jp

本総説は、日本薬学会第 128 年会シンポジウム S10 で発表したものを中心に記述したものである。

現時点での知見を明らかにすることは重要である。ここでは、光触媒の原理や応用事例を紹介するとともに、これまでの化学剤処理の研究事例を調査した上で、現在実施中の研究開発の方向性を展望することとした。

2. 光触媒について

2-1. 光触媒の原理とメリット 半導体の電子構造はバンド理論で説明される。Figure 1 に示すように、酸化チタンの場合、価電子帯と伝導帯との禁制帯幅（バンドギャップ）は波長約 390 nm の紫外線に相当する 3.2 eV であり、価電子帯の電子はこれよりも短波長の光子を吸収して伝導帯に上がることができる。この酸化チタン粒子に電極が取り付けられていたならば、照射による電流が観測されるはずで、このものは紫外線センサーになり得るであろう。

酸化チタンが環境中にある場合には、外部の物質と直接、電子の授受、すなわち酸化還元反応が起こることになる。環境中には酸素や水が多いので、これらが優先的に反応し、強力な酸化剤である OH ラジカルや O_2^- イオンが生成するとされる。これらの活性種の役割はいまだ十分に明らかにはなっていないが、⁴⁾ 環境中では通常、還元反応は起こらず、酸化反応しか起こらない。

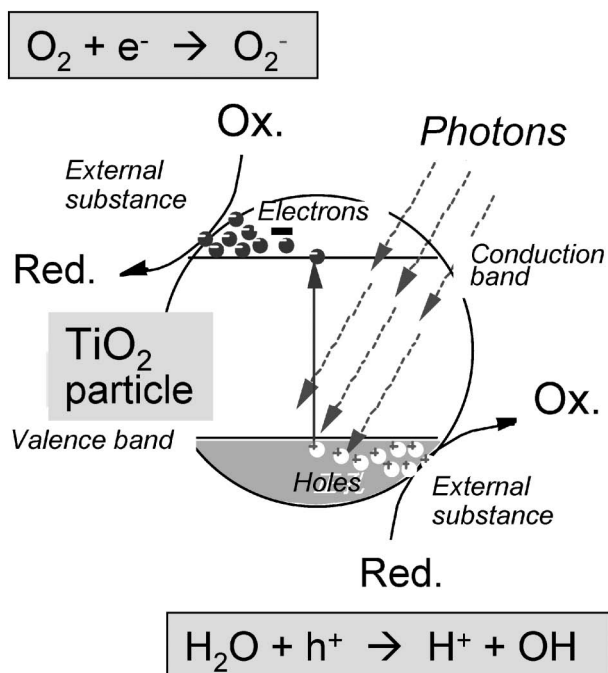


Fig. 1. Semiconductor Photocatalysis in the Environment

この機構により、光触媒に接触したほとんどすべての有機化合物は常温・常圧というマイルドな条件で酸化され、最終的には二酸化炭素と水になる。しかし、常温で用いることゆえに、反応生成物が光触媒上に残留したり、水蒸気などの影響を受け易いといったデメリットもある。また、光触媒の活性化には光が必要なので、実用触媒で多用されるハニカム構造などは採用し難い。光化学反応はデジタル的であり、一般に、吸収された光子がある割合で反応を引き起こす。したがって、反応分子数 \leq 入射光子数の制限がある。しかし、光が弱くても（入射光子数が少なくても）それなりの量の物質を反応させることができる。したがって、環境汚染物質のように、ppm, ppb といった低濃度の物質の処理には適しているといえよう。

酸化チタンは太陽光に含まれる紫外線（波長 290–400 nm）で機能するが、もし可視光でも機能するならば光量から判断して性能は 1 桁向上すると考えられる。近年、生活環境への関心の高まりとともに室内用途が注目されていることもあって、可視光応答型光触媒の研究開発が盛んに進められている。⁵⁾

酸化チタンのような金属酸化物の表面は一般に親水性であるが、照射下では超親水性や両親媒性も発現し、汚れ防止（セルフクリーニング）に有効とされている。¹⁾

2-2. 光触媒の材料化 多くの金属酸化物・硫化物は半導体であるが、酸化チタンは強力な光触媒活性に加えて、無害・無毒性、酸やアルカリに溶けない化学的安定性、比較的安価で豊富な資源量といった優れた特性を有している。実際、われわれの生活において、ほとんどの白いもの（塗料、紙、プラスチック、化粧品、食品など）に酸化チタンが顔料として添加されていることから安全性が確認される。最も、顔料用途では光触媒作用は不要であり、粒子表面にアルミナやシリカをコーティングすることによって、光触媒作用を抑制している。

酸化チタンは通常、白色の粉末である。水質浄化の初期の研究においては、単に光触媒を水中に懸濁させて処理していたが、実用的には、なんらかの方法で物体の表面に付着させる必要がある。これまで、材料化が非常に難しかったのは、材料化により酸化チタンの表面露出割合（＝活性）が低下するとともに、生成する活性酸素種が基材をも劣化させる

Table 1. Immobilization Methods of Photocatalyst

Method	Crude material	Example	Merit	Demerit
Immobilization with binder	Powder	Paint, paper, nonwoven fabric, fluorocarbon sheet, hardened cement	Thick films can be prepared easily	Loss of activity due to binder, powder dropout, degradation of binder
Surface oxidation	Metallic titanium, titanium alloy	TiO ₂ electrode (heat in the air), building material (anodic oxidation)	Dense films on metal substrate	Smaller specific surface area
Coating	Organic titanium compounds, TiO ₂ sol	Sheet glass, glassware, ceramics, metal, plastic sol	Transparent films can be prepared. Surface area increased by mixing template compounds	Calcination usually at high temperature (400–600°C)
Vacuum evaporation, sputtering	Metallic titanium, TiO ₂	Sheet glass, etc.	Precise control of thickness, composition, etc.	Generally lower activity/surface area, higher cost

ためである。

基本的な材料化の方法を Table 1 に示す。光触媒材料は抗菌・防汚・防曇用途と、水質汚濁物質や脱臭を含む空気汚染物質分解用途に大別でき、それに応じて最適の設計を行う必要がある。前者ではもともと汚れなどが付着し難いように、平滑で緻密な膜が好まれる。汚れの蓄積速度は一般に遅いので、光触媒能力はかならずしも高くなくてよく、光の干渉色が出ないように、一般には 0.1 μm 程度以下の薄膜とすることが多い。チタン化合物の溶液を用いた透明薄膜形成技術は著しい進歩を遂げ、現在ではプラスチックのような有機物にも、シリカやアパタイトといった保護層を挟んで成膜できるようになっている。アパタイトで酸化チタン粒子を部分的に被覆するとともに、その吸着作用を利用することも行われている。

これに対し、汚染物質分解用途では、より多くの物質を処理する必要がある。光が当たる面積は限られていることから、多孔質にして深さ方向の厚みを利用しなければならない。これまでの研究で、1) 比表面積の大きな酸化チタンの使用、2) 厚い光触媒膜と多孔質化、3) 酸化チタン含有量の拡大などの有効性が確認されている。²⁾

2-3. 光触媒材料の利用方法 光触媒の特徴は、浄化したい環境にそのまま置くだけで機能させ得るということである。セルフクリーニング(防汚)機能は既存の建材等の表面に光触媒をコーティングするだけで獲得できる。抗菌作用も同様である。空気浄化においても、遮音壁などに設置するだけで沿道の空気を浄化できる。人為的なエネルギーを供給せずに有益な仕事をさせるという意味で、パッシブ

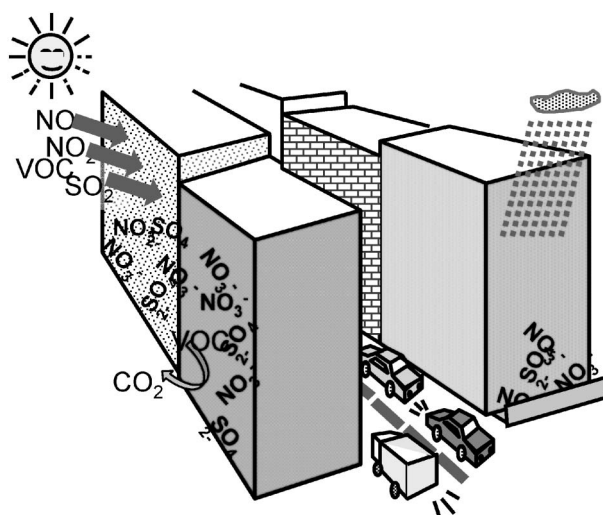


Fig. 2. An Application of Passive Photocatalytic System

システムと呼ばれる (Fig. 2)。光触媒ならではの新規用途が期待できるが、反面、その性能は使用環境に依存するというデメリットがある。例えば、屋外では遮音壁等に接触した空気だけしか処理されないし、日向や日陰もある。室内でも日中の窓際とそうでないところでは紫外線量が何桁も異なり、どのような条件で性能評価を行うべきかが議論になるとともに、製造会社ではその性能を保証できないことになる。最近では通信分野などにおいて、「ベストエフォート型」の性能表記も行われており、パッシブシステムについても参考にできると考えられる。

一方、空気や水の浄化では、従来型の浄化装置も可能であり、こちらは紫外線ランプや送風機が必要なので、上記のパッシブシステムに対して、アクティブシステムと呼ばれる。被処理流体との接触効率や光触媒材料表面の紫外線照度等を考慮した設計が

可能であり、汚染物質除去率が90%を超える空気浄化装置も容易に得られる。しかしながら、ユーザーとしては性能がすべてである場合が多く、コストやエネルギー効率について既存の他方式との競合になる。

光触媒の機能は一般に光がなければ停止する。このため、汚染物質処理では吸着剤を混合したり、抗菌用途では銀イオン等の抗菌剤を加えたりすることがあり、これらはハイブリッド光触媒と呼ばれる。アクティブシステムにおいても、光触媒の能力を高める薬剤(過酸化水素、オゾンなど)を添加したり、超音波や低温プラズマなど他の技術を併用することがある。異なる機能の組み合わせもあり、例えば、光触媒フィルターの前段に電気集塵器を置いて、カビ胞子や花粉のようなバイオエアロゾルを捕捉する空気清浄機がある。

2-4. 普及のための環境整備 セルフクリーニング機能といえども、光触媒の機能はにわかには確認できない場合が多い。カタログ等における性能表示も不統一で、能力の不十分なものが市場に出まわるなど消費者の利益を損ねる状況もあった。このため、経済産業省は基礎となる材料の試験方法の日本工業規格(JIS)を制定すべく、2002年に(株)日本フラインセラミックス協会に光触媒標準化委員会を設置した。Table 2に示すように、約5年間の活動を経て、このほどJIS規格全11件の制定が完了した。引き続き、ISO提案に取り組んでいる。光触媒技術は欧州でも次第に注目を集めてきており、簡単

にはことが進まなくなってきたが、早期のISO規格発行に注力している。

製品については、業界団体である光触媒工業会がJIS/ISO規格を基礎として、製品表示ガイドライン、性能基準、認証マーク制度などを設定しつつあり、真に役に立つ新技術が供給されようとしている。

3. 化学剤について

3-1. 化学剤の種類・特徴・致死量・化学構造

化学剤は人体に対する作用により神経ガス(神経伝達を錯乱)、びらん剤(皮膚などの接触面をびらん)、血液剤(細胞による酸素呼吸を阻害)、窒息剤(呼吸器系統に障害)、催吐剤(呼吸器系統や眼の粘膜を刺激)、催涙剤(眼、鼻、咽頭粘膜を刺激)、無力化剤(身体的及び精神的に活動を抑制)がある。⁶⁻⁸⁾ これらの中で神経ガス、びらん剤は化学兵器以外に使用目的はない。代表的な化学剤の化学構造、蒸気圧、揮発性及び半数致死暴露量(LC₅₀)をTable 3に示す。⁶⁻⁸⁾

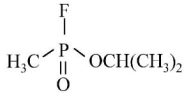
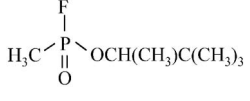
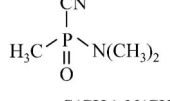
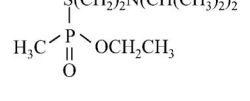
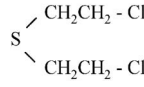
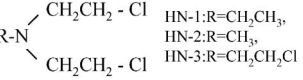
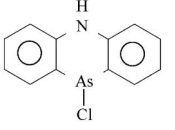
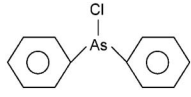
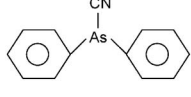
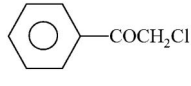
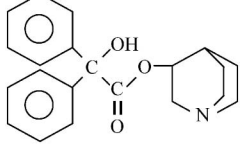
神経ガスには、G剤であるサリン(GB)、ソマン(GD)、タブン(GA)やV剤と呼ばれるVXガスが指定されている。神経ガスの揮発性は比較的低いが、半数致死暴露量、LC₅₀、が10-400と他の化学剤と比較して毒性が非常に強く、人体がこれらの化学剤に暴露された場合の致死率は高い。G剤は主に吸入により作用するが、V剤であるVXガスは皮膚から体内に浸入し作用する。いずれの化学剤も人体に対して早く作用する。これら神経ガスは、リンを骨格とした化学構造を持ち、F、CN及びSCH₂

Table 2. Summary of Standardization for Testing Photocatalytic Materials

Group	Test method	JIS proposal	JIS enacted	JIS No.	ISO proposal	ISO No.
Self-cleaning	H ₂ O contact angle	2006/03	2007/07	R 1703-1	2005	<i>CD 27448-1</i>
	Methylene blue	2006/03	2007/07	R 1703-2	2006	<i>WD 10678</i>
Air	Nitric oxide	2003/03	2004/01	R 1701-1	2003	ISO 22197-1
	Acetaldehyde	2006/03	2008/03	R 1701-2	2006	<i>WD 22197-2</i>
	Toluene	2006/03	2008/03	R 1701-3	2006	<i>WD 22197-3</i>
	Formaldehyde	2007/03	2008/10	R 1701-4	2008	<i>to propose</i>
	Methylmercaptan	2007/03	2008/10	R 1701-5	2008	<i>to propose</i>
Water	Dimethylsulfoxide	2006/03	2007/10	R 1704	2006	<i>WD 10676</i>
Bacteria fungi	Antibacterial	2006/03	2006/09	R 1702	2005	<i>CD 27447</i>
	Antifungal	2007/03	2008/03	R 1705	2008	<i>to propose</i>
Light	Light source	2006/03	2007/07	R 1709	2006	<i>WD 10677</i>

Items in *Italics* are not completed yet.

Table 3. Properties of Chemical Warfare Agents

Category	Name	Chemical formula	Volatility, ⁶⁻⁸⁾ mg/m ³	LCt ₅₀ , ⁶⁻⁸⁾ mg · min/m ³
Nerve gas				
	Sarin (GB)		22000 (25 °C)	100
	Soman (GD)		3900 (25 °C)	50–70
	Tabun (GA)		610 (25 °C)	400
	VX		10.5 (25 °C)	10–50
Blister agent				
	Sulfur Mustard (HD or Yperite)		610 (20 °C)	1500 (expiration) 10000 (skin)
	Nitrogen Mustard		121 (25 °C, HN-3)	1500 (expiration) 10000 (skin) HN-3
	Lewisite (L1)	$\text{Cl} - \text{CH} = \text{CH} - \text{As} - \text{Cl}_2$	4480 (20 °C)	1400 (expiration) 100000 (skin)
Blood agent				
	Hydrogen cyanide (AC)	HCN	1080000 (25 °C)	2500–5000
	Cyanogen chloride (CK)	CNCl	6132000 (25 °C)	11000
Suffocating agent				
	Chlorine (CL)	Cl ₂	19369000 (20 °C)	3200
	Phosgene (CG)	COCl ₂	4300000 (7.6 °C)	3000
	Diphosgene (DP)	ClCOOCCl ₂	45000 (20 °C)	19000
Nauseating agent				
	Adamsite (DM)		—	11000–35000
	Diphenyl chlorarsine (DA)		48 (45 °C)	15000
	Diphenyl cyanoarsine (DC)		2.8 (20 °C)	10000
Riot control agent				
	Chloroacetophenone (CN)		34.3 (20 °C)	7000–14000
Incapacitating agent				
	3Quinuclidinyl benzylate (BZ)		—	200000

CH₂N(CH(CH₃)₂)₂基が神経伝達の働きをするアセチルコリンエステラーゼと強く結合してその働きを低下させる。これにより筋肉は興奮状態が治まらなくなり、痙攣などを起こし重度の場合には死に至る。したがって、化学兵器に使用される化学剤の中で最も殺傷能力が高いとされる。特に VX は持久性に優れ効果は数週間から数ヶ月に渡り持続する。

びらん剤としては、代表的なものに硫黄マスタードガス (HD, イペリットとも呼ばれる) や窒素マスタード (HN) がある。また構造にヒ素 (As) を元素として含む、ルイサイト (L1), エチルジクロロアルシン (ED), フェニルジクロロアルシン (PD) も合成されている。いずれも皮膚をびらんさせ、L1, ED, PD はヒ素中毒症状を併発させる。HD 及び L1 は、呼吸吸入による LC₅₀ が 1500, 及び 1400, 皮膚接触の場合には 10000 及び 100000 と毒性は神経ガスに比べ低下する。HD や NH-3 などは作用するまで 4-6 時間の時間を必要とするが L1 は早く作用する。これらびらん剤の人体への作用機構は明確ではないが、皮膚内部の真皮に浸透し DNA を直接破壊して細胞死 (アポトーシス) の状態を誘発し、この状態に体が抵抗することで発赤や水泡等の火傷のような症状を誘発すると考えられている。持久性に優れ HD は 1-2 日, NH-3 は HD よりも寿命は長い。

血液剤は、青酸ガスで知られるシアン化水素 (AC), 塩化シアン (CK) が知られており、いずれも揮発性が高く、室温では気体として存在する。LC₅₀ が 2500-5000 (AC) 及び 11000 (CK) と殺傷能力は他の化学剤に比べ低下するが、高濃度のガスに人体が暴露されることで中毒を発症し死に至る猛毒である。いずれの化学剤も人体に対して早く作用し、致死量の AC に暴露された場合には 1-2 分で動けなくなり 15 分以内に死亡する。いずれも肺から血液に浸入しチトクロームオキシターゼと結合して細胞の呼吸を抑制することで、アポトーシスを誘発する。これにより酸素分子を保持したヘモグロビンが血管中に残留して静脈が赤くなるのに加え、粘膜等を刺激して痛みを引き起こしたりもする。ガスであるため、汚染現場におけるガス汚染の持続性はない。

窒息剤には塩素ガス (CL) やホスゲン (CG), ジホスゲン (DP) が知られており、揮発性が高く

常温では気体であり、容易に分散する。CL の LC₅₀ は 3200, CG は 3000, DP は 45000 であり神経ガスに比べると毒性は低いが、高濃度に人体が暴露されることで、肺水腫等を引き起こし呼吸困難になるなど、呼吸器系組織を破壊し死に至る毒ガスである。空気の流れのあるところでは効果は瞬時に消えるが、風がない場合には低いところに停滞する。DP の場合は、夏は 30 分から 3 時間、冬は 10-12 時間残存する。

催吐剤として代表的なものはアダムサイト (DM) やジフェニルクロロアルシン (DA), ジフェニルシアノアルシン (DC) が知られており、ヒ素を元素として含む。いずれも揮発性は低く、LC₅₀ は DM で 11000-35000, DA, DC では 15000, 10000 と殺傷能力は低い。いずれの化学剤も人体に対して早く作用し、呼吸により人体内部に取り込まれることで、嘔吐を引き起こす。持久性はなく、速やかに分解される。

催涙剤は種類が多く、代表的な化合物としてクロロアセトフェノン (CN) が知られている。高沸点の化合物であり揮発性はほとんどなく、LC₅₀ は 7000~14000 と殺傷能力は低いが、作用を発現させる濃度は 1.5 mg min/m³ と低く即効性を有する。主に眼に作用して、皮膚に一時的な刺激を与える。催涙剤の化学構造から遺伝子に影響することが指摘されているが、詳細は不明である。

無力化剤は、化合物として種類は多いとされているが、構造を含めた詳細な情報の公開が少ないため列挙できないが、3-キヌクロジニルベンジラート (BZ) が知られている。アトロピンに類似した作用を有するが毒性は BZ の方が 3 倍程度高い。体内に吸収されると神経系統に作用して幻覚を生じさせる。使用する濃度によっては強い殺傷能力を発揮する。

上記の化学剤の詳細な特性や、他の化学剤に関する特性に関しては、優れたテキストがあるのでそちらを参照されたい。⁶⁻⁸⁾ 本稿では、殺傷能力の高い神経ガス及びびらん剤に着目して、これまでの除染方法及び光触媒による分解と除染に関する研究について簡単に紹介する。

3-2. 化学剤の除染方法

3-2-1. 液体による除染方法 化学兵器が地域環境において使用された場合に行われる除染方法と

しては、応急除染、乾的除染、水的除染が挙げられる。それらの中で、どの方法を適用するのかは、汚染の規模や場所、状況によって異なる。⁶⁻⁸⁾

汚染が比較的小規模な場合は応急除染が適用でき、汚染物を撤去すればよい。また、人体暴露によって着衣が汚染された程度であれば脱衣などを行う乾的除染でも十分である。

汚染規模が大きい、又は化学剤が特定できない場合は、水的除染を行うのが主流である。現在までのところ、気中に存在する化学剤に対しては、次亜塩素酸ナトリウムなどの酸化剤やアルカリ塩を含んだ水溶液や、カルシウム塩や酸化マグネシウム粉末を添加した除染液を噴霧して除染し、周辺物質に吸着した化学剤に対しては、それらの除染液で洗い流すことにより除染する。

除染液については、その他に銅などの金属イオンや、酸化活性のある酵素を含むものや、過酸化水素と金属イオンを併用したものも研究されている。しかしながら、それらの溶液は溶媒の種類、pH、温度などに影響されることや、特に酵素による除染は、安全性や化学的な機構が複雑過ぎることから、緊急的な使用には適さないようである。

また、除染液の使用にはいくつかの問題点もあり、溶液のアルカリ性が低下するのを避けるため除染直前に除染液を調整しなければならないことや、周辺にあるものを酸化剤やアルカリにより腐食させられるなど、除染後の周辺地域環境の2次汚染の問題があった。これらについては、緩衝溶液を利用す

ることや、化学的に安定なアルカリとして機能する化合物を使用することで解決されている。一方で未解決の問題もあり、それは使用後の除染液の回収である。完全に除染するためには大量の除染液が必要とされる。例として、地下鉄サリン事件ではアルカリ性水溶液が除染液として使用され、数トン単位の汚染水が回収された。使用済み除染液の回収が不十分な場合、除染剤そのものによる二次汚染により除染現場の復旧に多大な影響を与える。したがって除染後には、除染液を洗い流し、その廃液を回収して、さらにその廃液を適切に処理する必要がある。

以上のことから、除染現場で化学剤を回収し、無毒化することができ、除染作業後の二次汚染源にならず、後処理が不要、又は簡略化が可能な除染方法の開発が望まれる。

上記除染方法が適用できないIT機器が設置された環境での除染方法として、近年では熱風により機器内部の化学剤を追い出す風乾除染という方法も考案されている。この方法も含めた4つの除染方法をFig. 3にまとめて示す。また除染液中の化学剤の無毒化に関しては詳しく研究されており、いくつかまとめられたものが報告されているので参照されたい。⁶⁻¹²⁾

3-2-2. 固体酸化物による吸着除染 固体酸化物粉末を使用した除染手法も長い間研究されている。応急除染に含まれる活性白色土のように固体酸化物の粉末が使用される場合、化学剤は固体酸化物表面に吸着する。化学剤が酸化物表面に吸着するこ

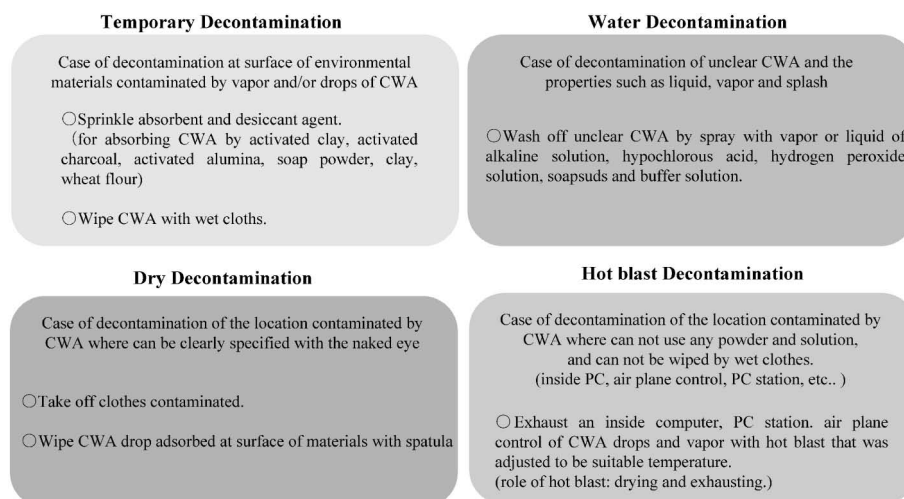


Fig. 3. Chemical Warfare Agent Contamination and Decontamination Method

とで、化学剤は分解され無毒な化合物になることが確認されている。¹³⁻¹⁸⁾

例えば、GBは Al_2O_3 や MgO の表面に吸着することで加水分解されて毒性を失うことが1976年に報告されている。¹³⁾ Figure 4に示したように、GBのホスホリル基(O=P基)が Al_2O_3 酸化物表面のLewis酸点であるAl原子上に吸着し、その周辺に存在する表面水酸基がGBのPに求核攻撃することで加水分解が進行する。結果として酸化物表面にAl-Fとリン酸化合物(adsorbed methyl isopropylphosphonate: MIPPad)が吸着した形で生成する。これと同様に、VX, GD, GB, HDの化学剤を、酸化物である MgO , CaO , Al_2O_3 , TiO_2 に吸着させることで加水分解を行い、化学剤を無毒にする研究が1999年から2007年にかけて精力的に行われている。¹⁵⁻¹⁸⁾ 化学剤がこれら酸化物表面に吸着することで、毒活性を示すFや $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_2$ 基が化学剤から加水分解され無毒化されることが報告されている。しかしながらその処理量は酸化物の表面積により制限される。HDの分解過程は、酸化物表面及び周辺に共存する水分量により異なり、水

分量が多いとHClが多量に生成して CaO 及び Al_2O_3 の酸化物表面を融解させ、 CaCl_2 塩などを生成するようだが、溶解による塩の形成は化学剤の無毒化を促進させると報告されている(Fig. 5)。

G剤, V剤, HDなどの化学剤は、固体表面に接触するだけで無毒化され、特にHDは水分が適度に調整されることで効果的に無毒化・分解される。しかしながら、固体表面には化学剤よりは毒性は低下するが、有毒であるリン酸化合物や硫黄化合物などが残留する。また、いずれの化学剤に対しても確実な除染を達成するには、十分量の粉末を用いる必要がある。

4. 光触媒反応による化学剤の分解の研究

4-1. 光触媒を用いた研究 酸化物として光に応答して酸化還元反応を進行する酸化物半導体光触媒を用いることで、吸着した化学剤を光により完全に分解することが期待される。すなわち、化学剤の分解は表面積により制限されないのに加え、Fig. 4及び5に示したような有機化合物の残留も解消される。また、処理後に廃液を大量に生じさせる除染液の噴霧という工程を取る必要がなくなる。しかしな

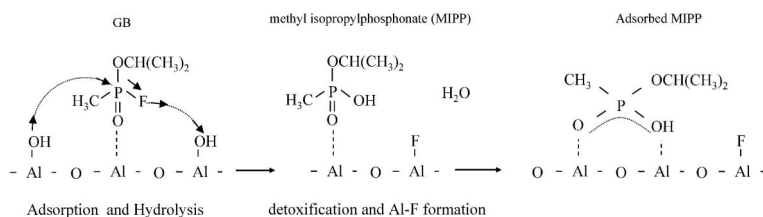


Fig. 4. Detoxification Process with Hydrolysis of GB on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Powder

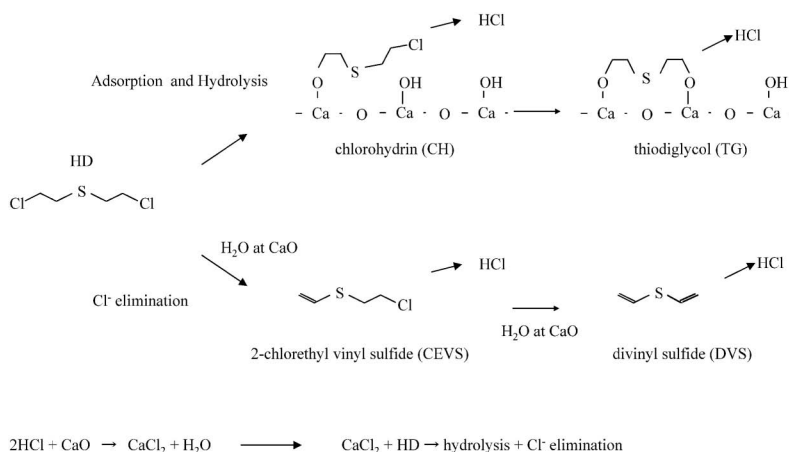


Fig. 5. Detoxification Process with Hydrolysis of HD on CaO Powder

がら、化学剤を使用するのは非常に危険であるのに加え、製造、使用に制限があるために、実際に化学剤を使用した研究例は非常に少ない。例えば、1989年にHDを光触媒により分解したという報告は、試験はアセトニトリル溶媒中で行われており詳細は不明である。¹⁹⁾ 近年になりGB, GD, HDをTiO₂光触媒反応により分解させる研究内容がChengらのグループにより報告されている。²⁰⁾ Chengらのグループは、光触媒反応によりGBが分解されCO₂が生成することを報告した。しかしながら、この研究グループは254 nmの光によりGBを直接分解するphotolysisに関する研究を中心に行っており、TiO₂表面上への化学剤の吸着過程や、光触媒反応過程などに関する詳細は不明である。^{20,21)} これとは反対に、化学剤と構造が類似している擬似化学剤を使用した光触媒反応の研究報告内容が有力な知見を以下に示すように提供している。

4-2. HD 1983年にDavidsonとPrattらは、大気開放下のアセトニトリル溶媒中に溶解したdi-*n*-butylsulfide (DBS)など、HD類似構造を有する5種類の硫黄化合物をアナターゼ型のTiO₂を用いて、光触媒反応により分解する研究を行った。²²⁾ Figure 6に擬似化学剤を使用した光触媒の研究の歴史を示したが、DBSを用いた研究が擬似化学剤を光触媒で分解した最初の研究であることが分かる。その後、Foxらは、アセトニトリルに溶解させたチオエーテル化合物、S(CH₂-Ph-X)₂ : X = OCH₃, CH₃, H, Cl, Br, を光触媒反応により分解する研究結果を報告している。²³⁾ 当時の研究では、アセトニトリル溶媒中で光触媒反応が行なわれており、硫黄化合物がTiO₂光触媒反応により分解されることが確認されている。^{23,24)} 近年までに、HDの擬似化学剤としては、化学構造が酷似しているジメチルスルフィド(DMS)、ジエチルスルフィド(DES)²⁵⁻²⁷⁾及び2-chloroethyl ethyl sulfide (2CEES)²⁸⁻³⁴⁾が用いられるようになり、光触媒による化学剤の分解に関する研究が盛んに行われるようになった。そこで、本稿では、研究報告例が多く、分解機構が明瞭になっているDES及び2CEESについて解説する。Table 4にDES及び2CEESの化学構造を示した。

DESをTiO₂光触媒により分解する研究は、Smirniotisらのグループにより行われ2001年に結果が報告されている。²⁵⁾ 気中に気化されたDESを

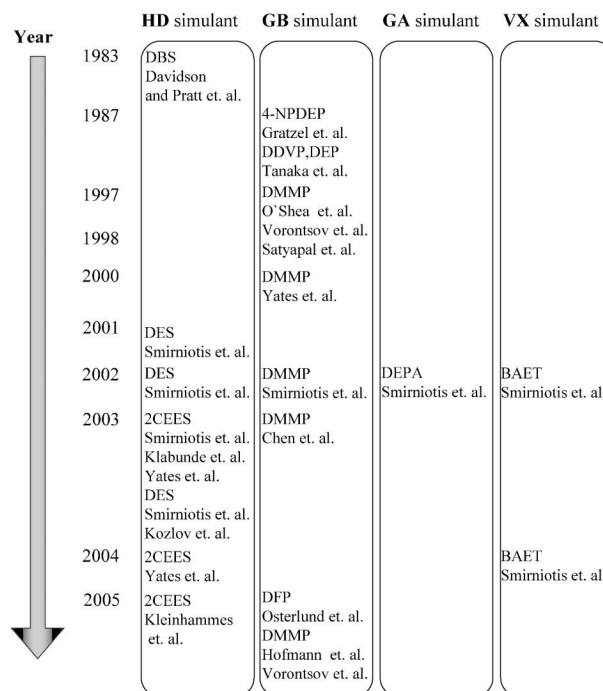


Fig. 6. Progress in the Study for Decomposition of CWA Use TiO₂ Photocatalysis

Table 4. Chemical Structure of CWA Simulant Compounds

Category	CWA name	Simulant compound	Simulant formula
G agent			
	GB, GD	Dimethyl Methyl-phosphonate (DMMP)	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{P}-\text{OCH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$
	GB, GD	Diisopropyl fluoro-phosphonate (DFP)	$\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{P} \\ \\ \text{O} \end{array}$ ${}_2(\text{CH}_3)\text{HCO}-\text{P}-\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$
	GA	Diethyl Phosphoramidate (DEPA)	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{P} \\ \\ \text{O} \end{array}$ $\text{H}_5\text{C}_2\text{O}-\text{P}-\text{OC}_2\text{H}_5$
V agent			
	VX	2-(butylamino) ethanethiol (BAET)	$\text{HS}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
Blister agent			
	sulfer mustard	diethyl sulfide (DES)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{S} \\ \diagup \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$
	sulfer mustard	2-chloroethyl ethyl sulfide (CEES)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{S} \\ \diagup \\ \text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Cl} \end{array}$

連続的にフローさせ、TiO₂光触媒により分解を行い、その分解機構及び活性に対する湿度依存性について調査している。低湿度 (<1%)におけるDES

に対する光触媒の分解活性が、湿度 59% の場合に対して 1.6 倍程度高いことを見出した。この理由として、高湿度では光触媒表面上の水分量が増加し、それにより DES の吸着量が低下するためであると提案している。湿度により生成される中間体化合物の種類に違いはなく、気中においては主にエタノール (EtOH)、アセトアルデヒド (Ac: CH_3CHO)、エチレン (C_2H_4)、が生成され、ほかにジエチルジスルフィド (DEDS: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)、diethyl trisulfide (DETS: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$)、S-ethyl ethanthonate (SEET: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SCOCH}_3$)、hydroxyethyl ethyl sulfide (HEES: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)、酢酸 (AC)、 SO_4^{2-} 、 CO_2 が検出されている。触媒表面上からは DEDS, HEES, diethyl sulfoxide (DESO: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SOCH}_2\text{CH}_3$) が検出されている。

同グループは、フロー状態にある気化 DES を TiO_2 光触媒反応により連続的に分解するためのシステムを試験的に構築し、2003 年に研究内容を報告している。²⁶⁾ 気中拡散された DES は、 TiO_2 光触媒反応より連続的に分解されるが、反応が進行するのに伴い光触媒表面上に DEDS, DESO, HEES が蓄積され光触媒が不活性化されることを示した。この不活性化表面の再生は、清浄な空気流れの下で光照射を行うだけでは不十分であり、硫酸水溶液による洗浄が必要であることを見出した。

2003 年に Kozlov と Smirniotis らのグループは、

光触媒反応による DES 分解過程と不活性化メカニズムの関係について、閉鎖系にて試験することで明らかにしている。²⁷⁾ 濃度既知の気化 DES の分解を繰り返すことで、光触媒表面上の Ti サイト上に硫酸塩及び炭酸塩が形成されることを拡散反射 IR (DRS) 測定から明らかにした。DES が分解されることで生成される CO_2 の生成速度が、繰り返し回数増加により減速していたことから、硫酸塩及び炭酸塩の残留が光触媒活性を低下させる原因であると提案している。また、この CO_2 の発生は、気中の DES がほぼ消滅してから著しく加速されることから、光触媒反応で生成される中間体よりも DES の分解が優先して進行することも見出した。この現象は DES のイオン化ポテンシャルが他の中間体よりも低いことから、優先的に酸化されるためと考えられている。 TiO_2 光触媒反応による DES の分解機構は Fig. 7(a), (b) にまとめた。

化学構造に Cl を含む 2CEES (Table 4) を TiO_2 光触媒により分解する研究内容は、Klabunde らにより 2003 年に報告されている。²⁸⁾ 閉鎖系反応容器内に気化させた 2CEES を、 TiO_2 光触媒により分解させ、その分解機構及び光触媒活性の温度依存性について、GCMS 及び FTIR を用いて研究を行っている。導入した気化 2CEES のほとんどが TiO_2 光触媒表面に吸着され、光触媒反応により完全に分解された。EtOH, Ac, C_2H_4 , DEDS, クロロエチレン

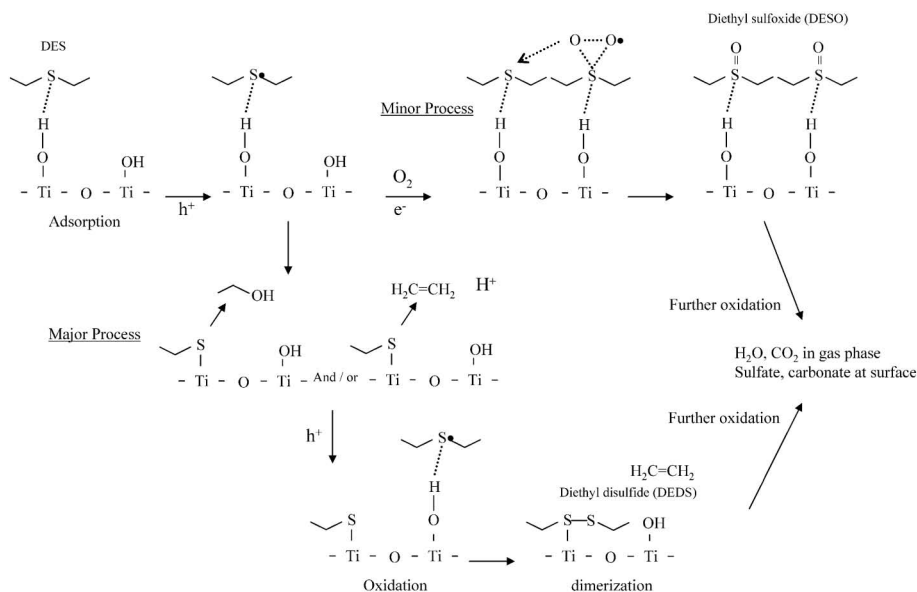


Fig. 7(a). TiO_2 Photocatalytic Oxidation Mechanism of DES-1

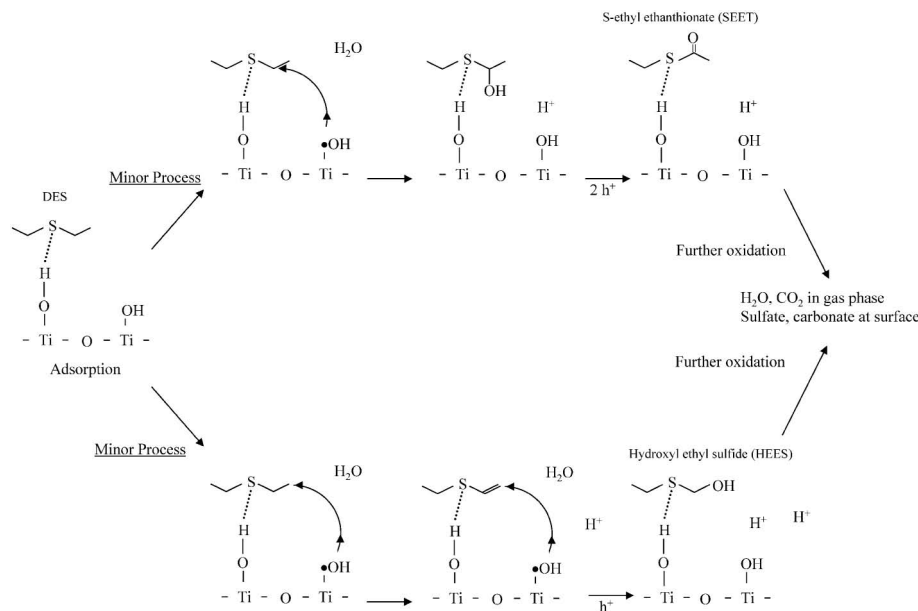


Fig. 7(b). TiO_2 Photocatalytic Oxidation Mechanism of DES-2

(ChE: ClCHCH_2), クロロアセトアルデヒド (ChAc: ClCH_2COH) が気中で観察され, 光照射の継続とともにそれらは減少し, 最終的に H_2O , CO_2 , SO_2 , SO_4^{2-} に分解された. 温度を 80°C に上げることで, 気中に拡散している EtOH, Ac, ChAc, DEES の濃度が増加するのに加え, 2-クロロエチルエチルジスルフィド (2CEEDS: $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SOCH}_2\text{CH}_3$), bis-(2-クロロエチル)ジスルフィド (b2ChED: $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{S}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), SEET, 2-クロロエタノール (2ChEtOH: $\text{ClH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 塩化エタンスルホン (ESCh: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$), クロトンアルデヒド (CrAc: $\text{CH}_3\text{CHCHCOH}$), 酢酸メチル (MA: $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$), ぎ酸メチル (MF: CH_3OCOH) が新たに検出された. 温度上昇によるこれら新たな中間体生成物の検出は, 低揮発性分子の表面からの脱離によると考察されている. また, 揮発性が著しく低い DEES, 2CEEDS 及び b2ChED は温度に依存せず触媒表面上から検出され, HCl 及び SO_2 については TiO_2 表面上に強く吸着していることが見いだされた. 2CEES は化学構造に Cl を含むことから, DES とは異なる種類の中間体の生成が観測されているが, DES の場合と同様に光触媒が不活性化される点を問題点として挙げている.

2003 年に Smirniotis らのグループは, フロー状態にある気化 2CEES を TiO_2 光触媒反応により連続的に分解して, その反応機構について報告してい

る.²⁹⁾ 2CEES は TiO_2 光触媒反応により CO_2 , H_2O , SO_2 に完全に分解されることを GCMS や FTIR から解析した. 検出された中間体は, Klabude らによる報告内容とほぼ同じであり, Cl を含む中間体が生成される以外は, 分解機構は同グループが先に報告した DES の機構^{25,26)} に類似すると述べている. 新たにエタンスルホン酸 (ESA: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_2\text{H}$) が中間体化合物として観察され, この ESA は TiO_2 光触媒表面上に強く吸着していることを見出した. 暗所にて, 2CEES が TiO_2 光触媒表面上に吸着すると, 表面吸着水により加水分解され HEES 及び極微量の HD を生成することも見出している. 検出された HD は極微量であり, 光触媒反応により分解されるため危険性はないと主張している. 2CEES が光触媒反応により完全に分解されたのち, TiO_2 表面に単座と二座配位硫酸塩が残留していることが観測されたが, 硫酸水溶液を用いて光触媒を洗浄することで, 一座配位硫酸塩が除去されていたことから, 二座配位硫酸塩が光触媒反応の不活性化に寄与していることを見出した.

詳細な 2CEES の TiO_2 表面上への吸着状態及び表面上における分解機構に関する研究は, Yates らにより超高真空中にて行われ, 2003–2004 年に結果が報告されている. Yates らは大表面積光触媒として TiO_2 - SiO_2 粉末状光触媒を使用している. 2CEES は Cl 及び S 基が TiO_2 - SiO_2 光触媒表面上の Isolat-

ed Ti-OH 及び Si-OH, つまり塩基性表面水酸基に水素結合することで吸着することを見出した.³⁰⁾ 光触媒反応により 2CEES は分解されるが, 検出されている表面化学種は, Klabunde ら²⁸⁾ や Smirniotis ら²⁹⁾ の研究グループが検出した中間体生成物と同じであった. DES についても同様の実験を行っており, 2CEES から得られた結果と比較しても反応機構に大きな違いがみられないことを報告している. また, 2CEES が分解されることで生成される Cl⁻ イオンは, 光触媒反応機構に影響しないことも報告している.³¹⁾ また, 一度, 2CEES を分解させた光触媒に再度 2CEES を導入しても吸着はほとんど起こらず, 酸化分解反応により生成された中間体生成物が光触媒表面に蓄積することで再吸着が抑制されることを見出している. 2CEES の TiO₂ 表面への吸着は, 124 °C で熱処理することで回復するが, 2CEES の分解に対する光触媒活性は低下したことから, Kozlov と Smirniotis ら²⁵⁻²⁷⁾ により報告されているように TiO₂ 光触媒の不活性化が再確認された.³²⁾

同グループは, さらに TiO₂ 光触媒表面上への 2CEES の吸着状態, 熱分解反応過程の研究を行い, 2004 年に結果を報告している. 還元ルチル TiO₂ 単結晶表面に単層吸着した 2CEES は 2 °C 以上の温度で吸着・脱離平衡状態になり, 完全な脱離は 127 °C 以上で起こることから, 触媒表面上から脱離するのに必要な活性化エネルギーを 105 kJ/mol と決定し

た. すなわち, 室温では TiO₂ 光触媒表面上に吸着した 2CEES は脱離しないことを見出した. また, 2CEES は, 88 から 268 °C の温度下で Isolated Ti-OH や表面酸素格子である lattice Ti-O-H により酸化され, CH₃CH₂-Ti 及び ClCH₂CH₂O-Ti に分解される. 277 °C 以上では HCl や ClCH₂CH₃ が観察されている.^{33,34)}

この Yates らの研究報告内容は, 室温において 2CEES が TiO₂ 光触媒表面上に強く吸着している理由を明確にし, 80 °C 以上の温度では, 表面水酸基や結晶酸素格子により光触媒酸化反応過程が影響されることを明示している. 上記の各研究グループは, 2CEES と DES の分解機構は類似していると報告しているが, 2CEES から少量ではあるが毒性のある b2ChED や, HD が触媒表面上で生成されることや, SEET や DESO の生成機構が DES で提案されているものと異なるなど, DES とはかならずしも同じではないようである. 以上のことから TiO₂ 光触媒反応による 2CEES の分解機構について, Fig. 7(c) にまとめた.

HD の擬似化学剤である DES 及び 2CEES の分解に関する研究例は多くの研究グループにより報告されており, 生成される中間体はかなり特定されている. 本稿では明瞭になっている反応機構を Fig. 7 に示したが, Minor process が多数存在することも提案されている. また, further oxidation に対応する過程に関する詳細な研究も行われており, 光触媒

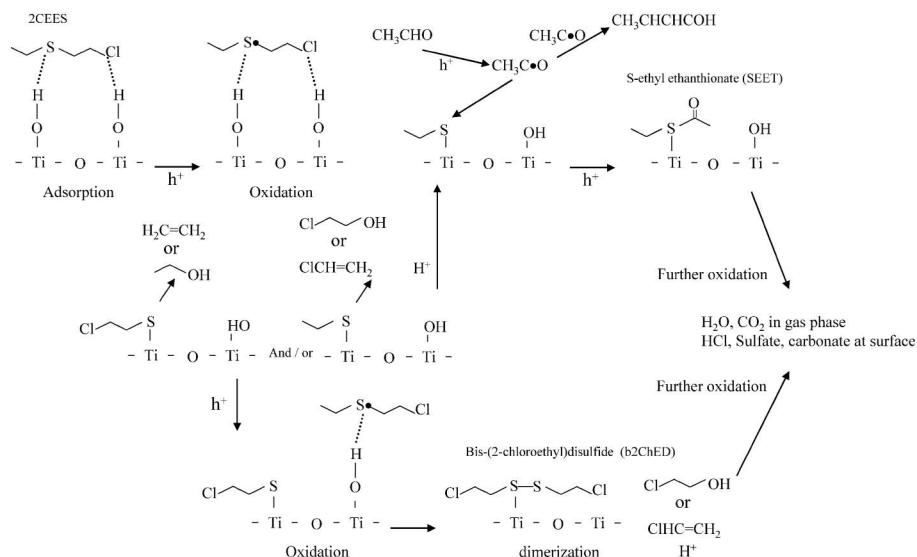


Fig. 7(c). TiO₂ Photocatalytic Oxidation Mechanism of 2CEES

反応により DES や 2CEES は完全に分解される。したがって、TiO₂ 光触媒を用いることで Fig. 5 に示したような DVS や TG のような化合物を残すことなく HD を確実に分解することが期待される。

4-3. GB, GD GB, GD に構造が類似する擬似化学剤を光触媒により分解する研究は、ジエチルホスホン酸 4-ニトロフェニル (4-NPDEP)、リン酸ジメチル-2,2-ジクロロビニル (DDVP) 及びホスホン酸ジメチル-2,2,2-トリクロロ-1-ヒドロキシエチル (DEP) を用いて 1987 年に Gratzel ら^{35,36)} 及び Tanaka ら^{37,38)} により行われた。Gratzel らは 4-NPDEP が光触媒表面上で分解される機構を観察し、光触媒分解反応中における O₂ の機能や、H₂O₂ や K₂S₂O₈, NaIO₄, KBrO₃ の酸化剤と光触媒反応の相乗効果を見出した。^{35,36)} Tanaka らは水中において DDVP 及び DEP のいずれも光触媒反応により分解され、TiO₂ 表面への白金担持や H₂O₂ の添加により分解速度が著しく向上することを見出した。^{37,38)} 構造にリンを有することから、1993 年には dichlorvos を光触媒で分解する研究も行われている。³⁹⁾ この後、1997 年に O'Shea らにより、化学構造が GB に酷似しているメチルホスホン酸ジメチル (DMMP) (Table 4) が擬似化学剤として使用され、光触媒による DMMP の分解に関する研究は現在まで盛んに行われている。⁴⁰⁾

O'Shea らは、水溶液中に溶解させた DMMP を TiO₂ 光触媒反応により分解し、その分解機構について 1997 年に報告している。⁴⁰⁾ DMMP は TiO₂ 光触媒反応により酸化されメチルホスホン酸メチル [MMP: CH₃P(=O)(OH)OCH₃] とメタノール (MeOH: CH₃OH) に分解され、MMP はメチルホスホン酸 [MPA: CH₃P(=O)(OH)₂] に酸化され、最終的に TiO₂ 光触媒反応では分解できないリン酸 (PO₄³⁻) にまで酸化されることを見出した。また、有機成分としてホルムアルデヒド (FAh: CH₂O)、ギ酸 (FA: CHOOH) を検出しており、DMMP が光触媒反応により確実に分解されることを確認している。また、アルカリ性水溶液中で DMMP を分解する速度が向上することを見出し、その理由として負に帯電した TiO₂ 表面への DMMP の吸着量の増加を提案している。⁴⁰⁾

Smirniotis らのグループもまた、水溶液中における DMMP の TiO₂ 光触媒分解機構を調査してい

る。観察された中間体生成物は、O'Shea ら⁴⁰⁾ から報告されたものと同じであったが、Smirniotis らのグループは SPME 技術を用いることで、新たにヒドロキシル化された DMMP の中間生成物を多数検出し、methyl methylphosphonic acid, dimethyl hydroxymethylphosphonic acid, methyl hydroxymethylphosphonic acid の生成を報告している。これらは少量の生成物であり、他に有機成分として FAh, FA を検出している。⁴¹⁾

気化 DMMP を連続的にフローさせ、TiO₂ 光触媒反応による分解機構を調査した研究内容が、1998 年に Satyapal らにより報告されている。⁴²⁾ 気化 DMMP は光触媒反応により CO₂ と CO に分解され気中に拡散することを見出した。有機成分として MeOH, FA が中間体として検出されている。また、光触媒表面上への MMP, MPA 及び PO₄³⁻ の蓄積の観測とともに TiO₂ 光触媒反応の不活性化が観察されたことから、生成物の蓄積により光触媒が不活性化されることを見出した。不活性化した光触媒は、水洗浄に加え新鮮な空気の下で長時間の光照射を行うことで活性化状態に回復することも報告している。

TiO₂ 光触媒表面への DMMP の詳細な吸着過程と、表面上における光触媒反応機構に関する研究が、Yates らにより FTIR を用いて研究され 2000 年に報告されている。^{43,44)} DMMP は蒸気圧が低いいため容易に TiO₂ 表面へ堆積し、DMMP の O=P 基の O 原子が TiO₂ 表面上の Lewis 酸 Ti サイト又は塩基性水酸基 (TiO-H) に吸着する。吸着した DMMP は、214 K 以上の温度、すなわち室温では、吸着サイト近辺にある塩基性水酸基により DMMP の -O-CH₃ 基の 1 つが加水分解され MMP を形成することを見出した。MMP は DMMP が光触媒により酸化されることでも生成される。生成された MMP の OH 基が光触媒表面に吸着することで吸着 MMP を形成するが、吸着 MMP の形成とともに、Ti-O-CH₃ が光触媒反応により酸化されて formate (Ti-OOCH) を中間体として生成することも観察している。また、DMMP の多量な吸着により、光触媒反応が抑制されることを見出している。

Hoffmann らのグループは、熱処理された TiO₂ 表面への DMMP の吸着による水酸基の挙動や、生

中間体生成物について DRIFTS を用いて研究し、その内容を 2005 年に報告している。⁴⁵⁾ 熱処理 TiO₂ 表面では、DMMP の吸着及び加水分解が抑制されていることを見出した。これは光触媒表面上の水酸基量の低下により加水分解量が低下するのに加え、表面吸着水の減少による DMMP の可溶量が低下したためと考察されている。これとは反対に熱処理を行わずに紫外線で照射した TiO₂ では、DMMP の吸着及び加水分解が促進されることを見出している。また、DMMP から MPA への光触媒反応による分解は進行し易いが、MPA から PO₄³⁻ への酸化には長時間を必要とすることを見出している。

Vorontsov らのグループは、暗所における DMMP の吸着過程及び TiO₂ 光触媒反応における分解機構の湿度（低湿度：1%，高湿度：50%）及び DMMP の濃度依存性について研究し、2005 年に報告している。⁴⁶⁾ 低湿度・暗所条件において、TiO₂ 表面へ DMMP の吸着が終了したのち、MeOH が触媒表面で観測されていたことから、加水分解は比較的緩やかに進行していることを見出した。高湿度では DMMP の吸着量は増大し、それに伴い加水分解の進行も早くなり、DMMP は MeOH と MMP に完全に分解されることを見出した。また、生成された MeOH は H₂O と置換され気中に拡散した。高濃度の DMMP 吸着においても加水分解で生成した CH₃OH 及び Ti-OOCH が DMMP により置換され気中に脱離させられることを見出している。DMMP の吸着飽和後、光触媒反応を開始することで、いずれの条件下においても DMMP は CO₂ と PO₄³⁻ に分解された。その際、低湿度・低濃度 DMMP において、表面に中間体として Ti-OOCH、気中で CO₂ が検出されている。低湿度・高濃度 DMMP の場合には、気中に拡散した主要生成物は CO であり、ほかに CO₂、FA、H₂O が観測されており、高湿度の条件にした場合には、これら中間生成物の生成量は低下した。これは表面の物理吸着水量の増大による光触媒反応速度の低下によるものであると考察している。

上記で紹介した多くの研究グループは、Degussa P25 や大表面積である Hombikat UV100 などを TiO₂ 光触媒として用いているが、気中及び液中いずれにおいても、DMMP の分解機構に大きな違いはみられていない。このほかにも、XPS を用いて

TiO₂ 単結晶上に吸着した DMMP の分解機構に関する研究結果が 2003 年に報告されており、IR から得られた結果を支持する内容が報告されている。⁴⁷⁾ GB と同じく化学構造に F を有し危険性が高い擬似化学剤であるフルオロホスホン酸ジイソプロピル (DFP) を用いた研究も 2005 年から Osterlund らにより行われている。^{48,49)} DFP の基本的な分解機構は DMMP と同じであり、構造に含まれる F は加水分解され Ti-F を形成することが見い出されている。

このように、DMMP 及び DFP を用いた研究から、Fig. 4 に示したような MIPP のような化合物も光触媒により分解されることが期待されている。Figure 8 には上記した研究報告から要約された TiO₂ 光触媒反応による DMMP の分解機構を示した。

4-4. GA 構造中に CN を有する GA を TiO₂ 光触媒反応により分解する研究は、GA の化学構造が GB に類似しているという観点から、DMMP を用いた研究として一括りに考えられており、研究報告例は非常に少ない。唯一、Smirniotis らのグループが、化学構造に NH₂ を含む diethyl phosphoramidate (DEPA) を GA の擬似化学剤として用いて研究を行い、2002 年に結果を報告している。⁴¹⁾ DEPA は揮発性が低いため反応は水溶液中で行われている。生成物として NH₄⁺ や NO₃⁻ が検出されている。その他に、2-hydroxyethyl ethylphosphoric acid, 2-hydroxyethyl ethylphosphoramidate, ethylphosphoramidate, bis(2-hydroxyethyl) phosphoric acid, リン酸ジエチル, リン酸エチル及び PO₄³⁻ が検出されている。有機成分として EtOH, Ac 及び AC が検出されている。報告の中では、DEPA 構造に含まれるアミノ基は光触媒反応に大きく影響しないと結論付けている。提案されている TiO₂ 光触媒反応による DEPA の分解機構を Fig. 9 に示す。

4-5. VX VX の擬似化学剤を用いた研究もまた、VX の化学構造が GB に類似しているという観点から、DMMP を用いた研究として一括りに考えられており、報告例は非常に少ない。唯一、Smirniotis らのグループが化学構造に S 及び N を含んでいる 2-(ブチルアミノ) エタンチオール (BAET) を擬似化学剤として用いて研究を行い、2002 年及び 2004 年に結果を報告している。^{41,50)} VX は P=O を骨格にした化学剤であるが、BAET は VX の化

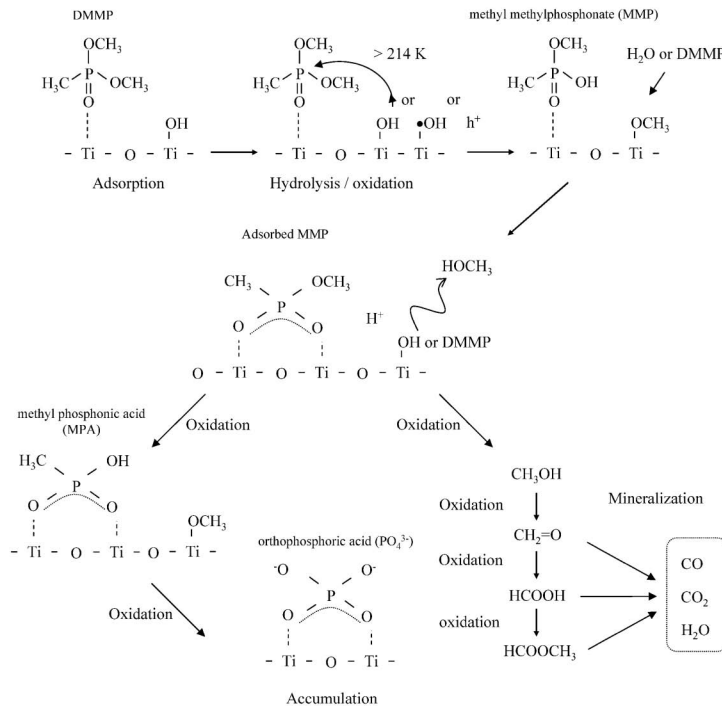


Fig. 8. TiO₂ Photocatalytic Oxidation Mechanism of DMMP

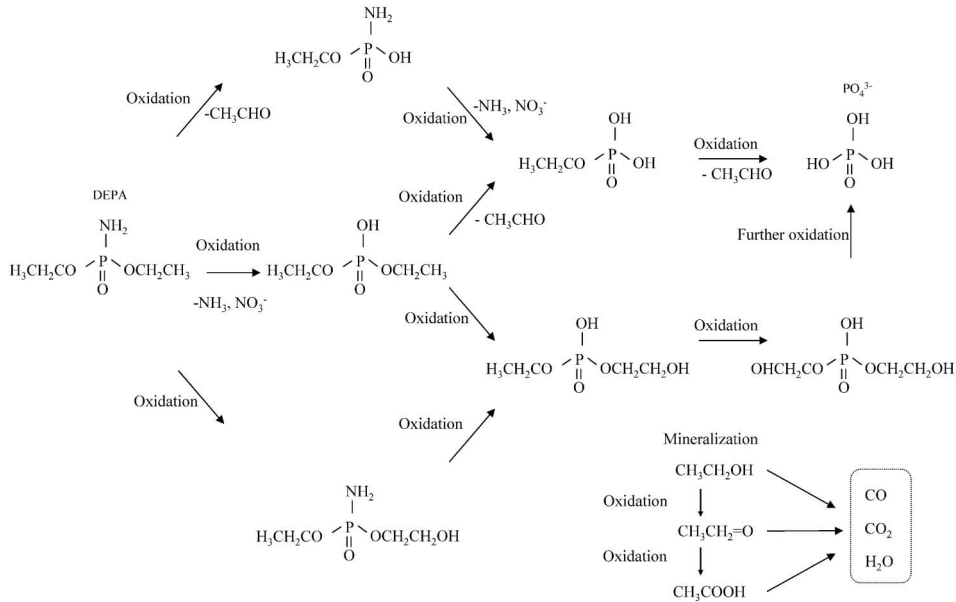


Fig. 9. TiO₂ Photocatalytic Oxidation Mechanism of DEPA

学構造で毒性を示す SCH₂CH₂N(CH(CH₃))₂基の分解に着目した研究である。BAETはVXと同様に揮発性が低いため、研究内容は水溶液中に限定されている。暗所においてBAETはTiO₂光触媒表面に接触することで2量体化してdimmer BAET [DBAET: (CH₃(CH₂)₂-NH-CH₂CH₂-S)₂]を形成

し、このDBAETが光触媒反応により分解されることは困難であることを見出している。またBAETに対する光触媒活性は、水溶液のpHが9.1以下で著しく低下することが見出されている。提案されているTiO₂光触媒反応によるBAETの分解機構をFig. 10に示す。

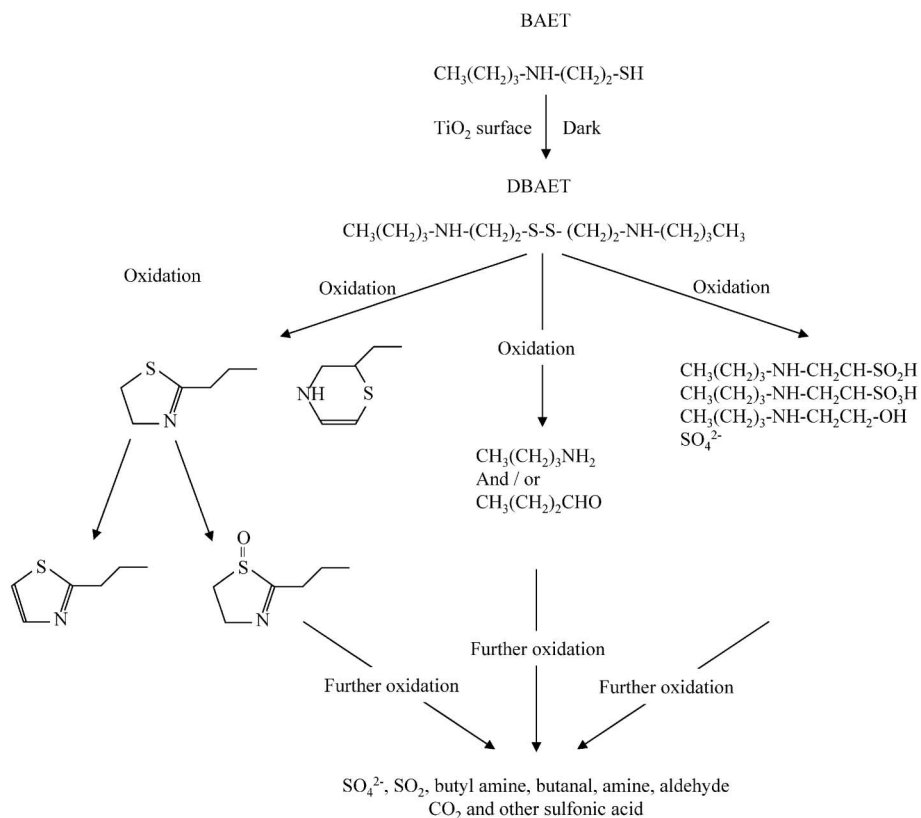


Fig. 10. TiO₂ Photocatalytic Oxidation Mechanism of BAET

4-6. 光触媒反応による擬似化学剤と実化学剤の分解 TiO₂ 光触媒により擬似化学剤を分解する研究のこれまでの経緯と明確になった点を述べた。擬似化学剤を用いることでTiO₂ 光触媒反応による実化学剤の分解機構が推測できるようになった。しかしながら、実化学剤と擬似化学剤では、Table 3 と Table 4 から分かるように、化学構造が異なることから、光触媒反応機構が異なることが容易に推測される。

例えば、HD の擬似化学剤の DES, 2CEES についても、化学構造に Cl が入ることで光触媒分解機構や、生成される中間体生成物の毒性など、両化合物において異なる点がみられる。また、2CEES と HD を CaO 粉末により加水分解させた場合において HD は継続的に加水分解されるのに対し、2CEES の場合には所定時間後に停止するという違いが観察されている。これは吸着過程及び Cl⁻ が CaO を溶解させるためと提案されている。したがって Cl を 2CEES よりも多く含んでいる HD では、光触媒表面上への吸着状態、反応機構、生成される中間体生成物とその毒性が異なると容易に推測

され、2CEES や DES から推測された分解機構と同じにはならないであろう。

研究報告例が多く、分解機構が明確である DMMP においては、GB, GD の構造に含まれる F の影響が検討されていない。DEP を用いた研究から Ti-F の形成が XPS によって確かめられているが、光触媒反応に与える影響は明らかにされていない。Ti-F は光触媒反応により生成される活性酸素種である OH ラジカルの生成量を増大させると報告されているのに加え、^{51,52} GB の加水分解が抑制されることが固体酸化物表面上に GB を吸着させる研究から報告されている。¹³ 吸着状態の変化は光触媒反応機構を変化させるが、MPA や PO₄³⁻ の蓄積との関係も含め、Ti-F の影響を分解機構や触媒活性に対して研究する必要があるだろう。

DEPA は G 剤の GA の擬似化学剤として用いられているが、CN を構造に含んでいない。したがって、生成される中間生成物や反応機構が異なることは容易に推測される。特に気中においては、HCN ガスの生成なども懸念される。

BAET は化学構造に O=P 基を有していない。

VXは、O=P基を有するため、 PO_4^{3-} に分解されると考えられ、BAETとは反応機構が異なるだろう。また、Fig. 7, 10に示したように、分解機構はDMDSなどを生成した2CEESやDESに類似するだろう。したがって、VXの分解機構はDMMPと2CEES又はDESの両方が同時に進行する過程を想定する必要があり、 PO_4^{3-} 、S及びNが光触媒を不活性化する可能性が推測される。しかしながら、 TiO_2 光触媒反応によりVXが危険な中間体を生成せずに確実に分解されるかなどを含め不明な点が多い。

Figure 11には擬似化学剤により明らかになった点及び不明な点についてまとめたが、実化学剤を用いた実証研究例がかならず必要なことが明確であろう。また、 TiO_2 光触媒反応の欠点として、分解生成物の蓄積による光触媒の不活性化がDES、2CEES及びDMMPを用いた研究から明確にされている。不活性化 TiO_2 光触媒は、水洗浄、硫酸水溶液洗浄や紫外線照射により再活性化することも報告されているが、完全な回復ではないことから化学剤分解に対する TiO_2 光触媒の限界を見極める必要があることも、過去の多くの研究結果は示している。

5. 当所における研究

当所では1980年ごろから半導体光触媒の作用と空気浄化への応用を検討してきた。無機・有機の大

気汚染物質の分解機構、光触媒の固定化・材料化、浄化システムの提案などを行ってきたが、化学剤処理は新規分野であることと、化学剤そのものを所内で扱うことができないために、擬剤の分解から検討し、共同研究先である科学警察研究所の施設を利用して、実剤処理の検討を始めたところである。基礎的な知見に基づいて、最終的には種々の除染システムを開発することを目指しているが、ここでは途中経過を紹介する。

5-1. 擬剤の分解 (DMMP) GBの擬剤であるDMMPを選択し、既往の研究を追試するところから検討を始めた。分解実験には、Fig. 12に示すようなバッチ式の気相反応装置を用いた。本来ならば、流通式反応器の方が再現性もよくまた反応生成物の分析にも有利であるが、擬剤であっても無害ではないこと、また次のステップで用いる実剤も量が限られていることを考慮して、バッチ式とした。液体のDMMPに空気をバブリングすることで、低濃度のDMMPガスを発生させて、容積200 mlのPyrex製ガラス容器に導入した。光触媒は粉末を水やアルコールに溶いたものを50 mm角のすりガラスに10 mgとなるようにコーティングして乾燥・固着させた。これを反応容器内に置いて、窓板を介して上方より光照射を行った。光触媒としては、デファクトスタンダードとなったDegussa P25に加え

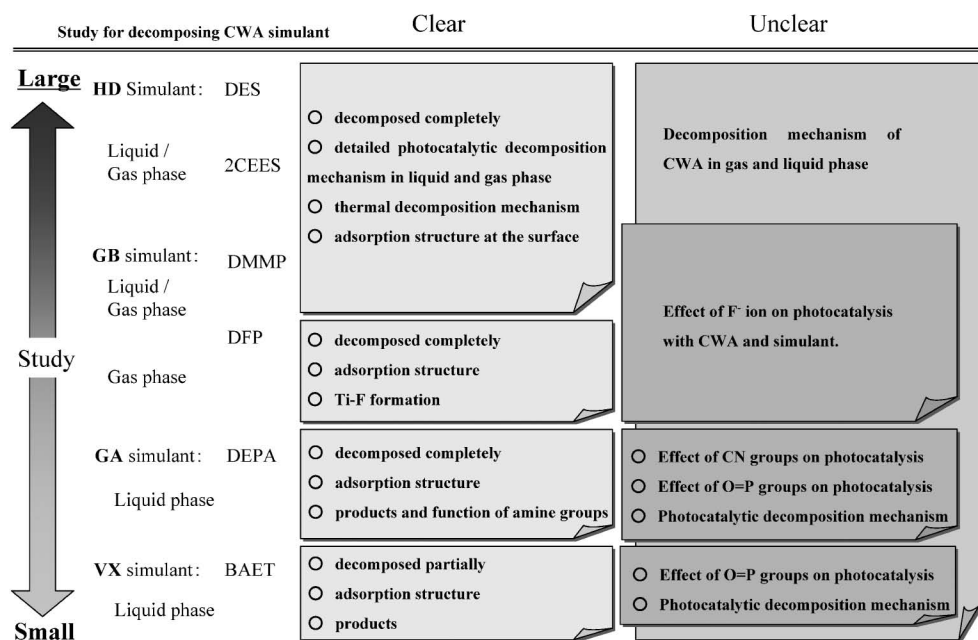


Fig. 11. Summary of Clear and Unclear Points on TiO_2 Photocatalytic Decomposition of Several CWA Simulants

て、当所が開発した可視光応答型光触媒などを用いた。DMMP 及び生成物は FID ガスクロマトグラフ (GC) やガスクロマトグラフ-質量分析計 (GC-FID) を用いて分析した。

最初に遭遇した問題は DMMP が安定に気化しないことであった。DMMP の沸点が 180°C と、GB のそれ (158°C) よりも高いこともあるが、反応容器壁などへの吸着が非常に強いことが分かった。このため、反応器をヒーターで 90°C に加熱して、吸着を軽減させた。反応器内面のシランコーティングやシール材の変更 (シリコン→テフロン PTFE) も有効であり、反応器の加熱が必須ではなくなった。

光照射なしに光触媒と接触しただけでもいくつかの生成物が検出されたが、光照射を行うと、少なくとも 8 種類の生成物が検出され、さらに光照射を続けるとそれらの量は減少した。代表的なクロマトグラムを Fig. 13 に示す。メタノールやギ酸が同定されているが、基本的にはより小さな分子へと分解されており、有害な物質が新たに生成することはない

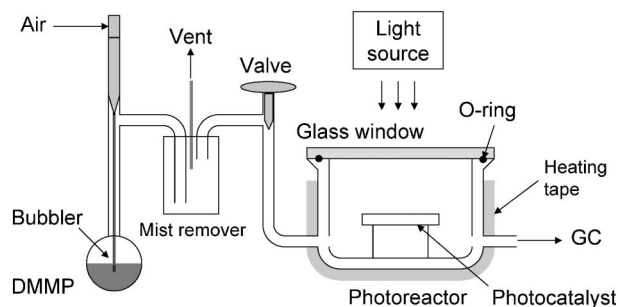


Fig. 12. Experimental Setup for Photocatalytic Decomposition of CWAs

と考えられた。

しかし、反応後に再び DMMP を導入し、光触媒反応を繰り返すと次第に分解速度が低下することがわかった。Figure 14 (a) に示すように、光照射前の吸着量は逆に増加した。DMMP の分解で生成したリン酸が酸化チタンに結合し、光触媒活性を低下させるとともに、気相りん化合物との親和性を高めるなど、表面の性質を変化させるためと考えられた。

DMMP にはないが、GB にはフッ素が含まれているため、同様に光触媒表面の性質が変わる可能性

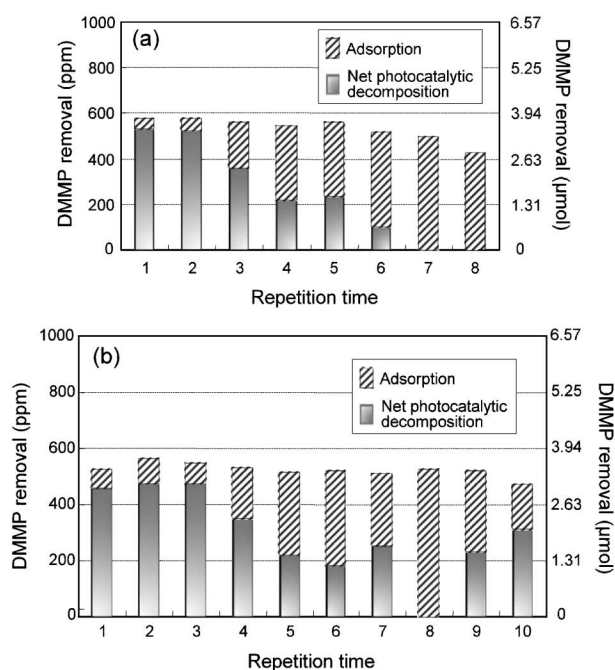


Fig. 14. Repeated Cycles of Adsorption and Photocatalytic Decomposition of DMMP over TiO_2 . (a): Normal TiO_2 (P25), (b): Fluorine-treated TiO_2 .

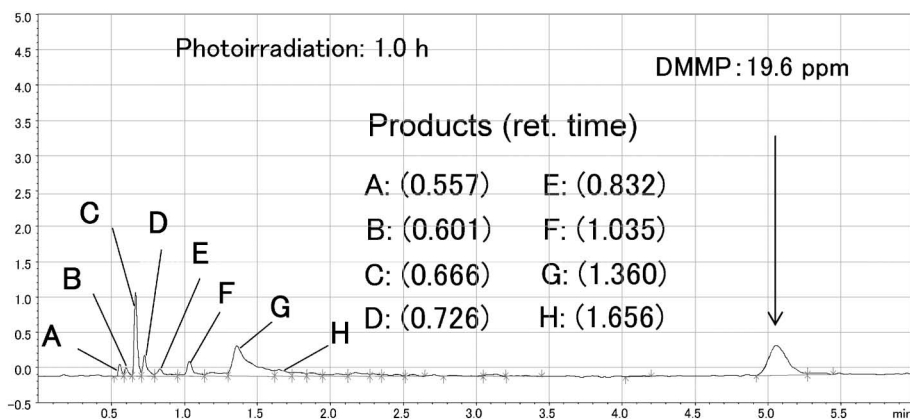


Fig. 13. Typical Chromatogram of DMMA Decomposition Products

がある。このため、フッ化ナトリウムを用いてあらかじめ表面を改質した酸化チタンで DMMP の繰り返し光触媒分解を検討した。Figure 14 (b) に示すように、分解速度の低下は抑制され、ばらつきはあるものの光触媒活性は一定に近付いているように見える。

以上のことから、対象物質にも依存するが、光触媒反応によって揮発性の低い物質が生成すると、活性低下（一種の被毒）が起こることが明らかとなった。しかし、化学剤処理に用いた光触媒の再利用を考える必要はなく、吸着除去だけでも気相濃度の低減という目的は果たせるといえる。光触媒単位質量当たりの処理能力をきちんと評価して、除染システムの設計に役立てることが重要といえよう。

5-2. 擬剤の分解（有機リン化合物） 前項では気相物質の処理を示したが、実際の除染作業においては大量の廃液が発生し、その中の化学剤等も痕跡量以下に低減させる必要がある。このため、有機リン系農薬を擬剤として水中の光触媒反応を検討した。実験では、光触媒ビーズを充填したらせん状ガラス管（内径 6 mm、長さ 900 mm）を用い、紫外線を照射しながら、模擬汚染水を循環させる方法を取った。

Figure. 15 に示すように、Acephate [CH₃CONHP=O(OCH₃)SCH₃], dimethoate [CH₃NHCOSP=O(OCH₃)₂], glyphosate [HOOCNHP=O(OH)₂] とともに、光照射とともに水中から消失していくのが分かる。ただ、glyphosate だけは光照射なしでも同様に減少しており、酸化チタン光触媒への吸着が非常に強いことが示された。イオンクロマトグラフを用いて溶液を分析すると、glyphosate の場合を除いて、硫酸やギ酸が検出された。いずれの農薬の反応

からも、硝酸イオンが誘導期間を経て検出された。一方、反応後もリン酸イオンは検出されず、水中でも酸化チタンに強く吸着されるものと考えられた。今後、反応速度や共存物質の影響を精査する必要があるが、除染廃液についても、光触媒処理が可能であることが示されたといえる。

5-3. 実剤の分解 以上の結果を踏まえ、科学警察研究所において、実際の化学剤の光触媒分解の検討を開始した。予備の実験で GB などが分解することを確認できたが、バッチ式反応器では吸着と分解を明確に区別することが難しい。このため、光触媒の量を減らすことで、吸着量を低減させることを試みた。

Figure 16 (a) は酸化チタン 10 mg の場合であり、吸着によって照射前に GB の気相濃度がほとんどゼロとなり、照射の影響が分からない。酸化チタン量を 1/20 の 0.5 mg としたところ、Fig. 16 (b) ように、速やかに吸着平衡が得られて、光触媒による分解が明らかとなった。光触媒反応はほぼ一次反応速度式で整理され、約 45 分で GB 濃度は 1/100 になることが分かった。酸化チタンが 1/100 量 (0.1 mg) の場合には、光触媒反応による GB の分解は進行するが、3 時間ほどで分解が停止していた [Fig. 16 (c)]. 重量を 1/1000 量 (0.01 mg) まで減らすと、照射初期まもなく分解が停止することが分かった [Fig. 16 (d)]. DMMP の実験結果と考え合わせ、生成するリン化合物の蓄積が反応を停止させたものと推測された。

GB は加水分解を受け易く、処理は比較的容易とされている。そこで分解され難いマスタードガス (HD) を処理できるかどうか注目されていた。HD も非常に吸着が強い物質であるが、GB 同様に

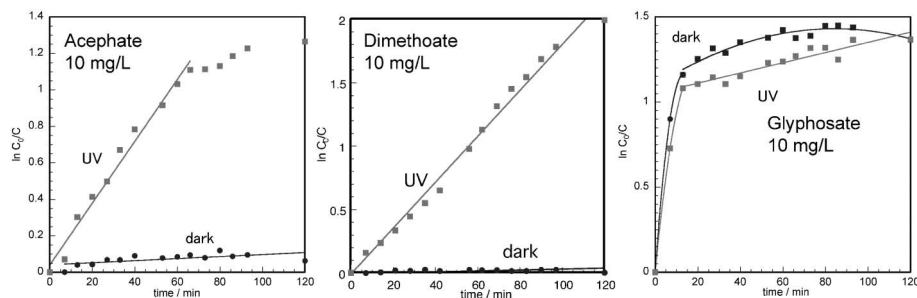


Fig. 15. Removal of Pesticides in Aqueous Phase by Photocatalysis as Determined by Total Organic Carbon (TOC) Measurement. Reactor, 6 mm i.d.×900 mm, photocatalyst: Shinto V Cerax HQC22 (14 g), volume of solution: 200 ml, UV-A: FL-6BLB.

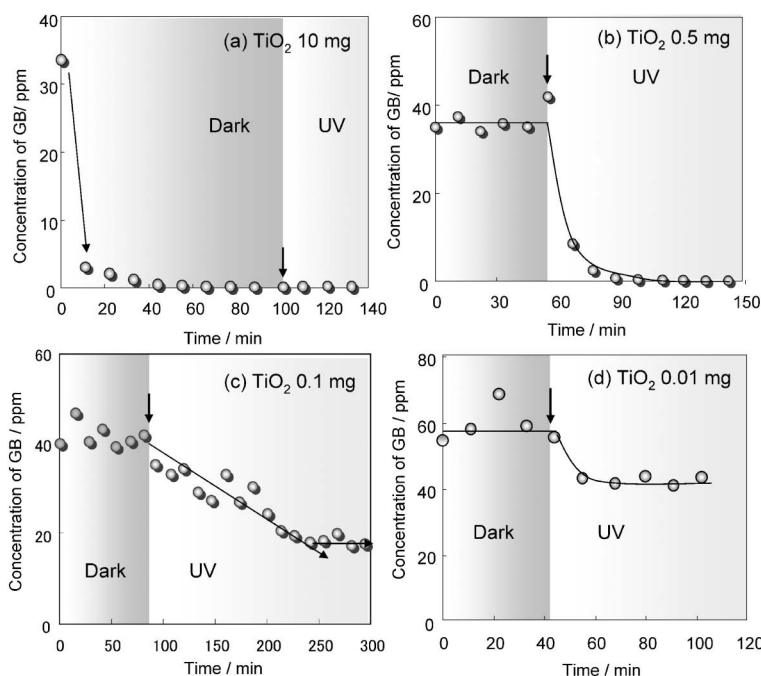


Fig. 16. Change of GB Concentration with TiO_2 Photocatalyst
Photocatalyst: P25 on glass (50×50 mm), UV-A: 6 mW/cm^2 .

酸化チタン量を減らしていくことで、光触媒で分解することを明らかにすることができた。Figure 17 に示すように、酸化チタン 0.001 g でも暗時の平衡に長時間を要するほど吸着力が大きいですが、光照射後の減衰は明らかである。

6. おわりに

光触媒による有害化学物質の応用として、化学剤への適用例を調査し、当所における予備的な実験結果を紹介した。化学剤に限らず、光触媒反応はかならずしも速いとはいえないが、低濃度であっても温和な条件で処理できることが特徴である。実際のテロ現場では初動の対応として、大量の次亜塩素酸などが散布されるため、救助活動を行う側にとってもダメージが大きいとのことである。今後、実剤による基礎データを蓄積し、Fig. 18 に示すような有効な除染システムの開発に活用する計画である。将来、Fig. 3 に示した除染方法の中に、光触媒除染という新しいカテゴリが取り入れられるように、光触媒の可能性と限界を明確にするとともに、安全で確実な除染技術として展開を図ることとしたい。

謝辞 本研究は文部科学省科学技術振興調整費重要課題解決型研究プログラム「生物化学テロにおける効果的な除染法の開発」において実施したもの

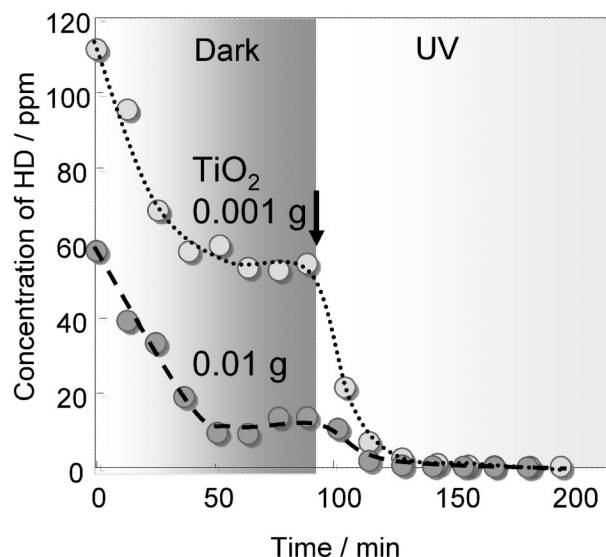


Fig. 17. Change of HD Concentration with TiO_2 Photocatalyst
Photocatalyst: P25 on glass (50×50 mm), UV-A: 6 mW/cm^2 .

である。研究の実施に当たり、科学警察研究所の瀬戸康雄博士並びに研究室の方々に多大のご指導・ご協力を頂いた。ここに記して感謝の意を表する。

REFERENCES

- 1) Fujishima A., "Zukai-Hikari Shokubai no Su-

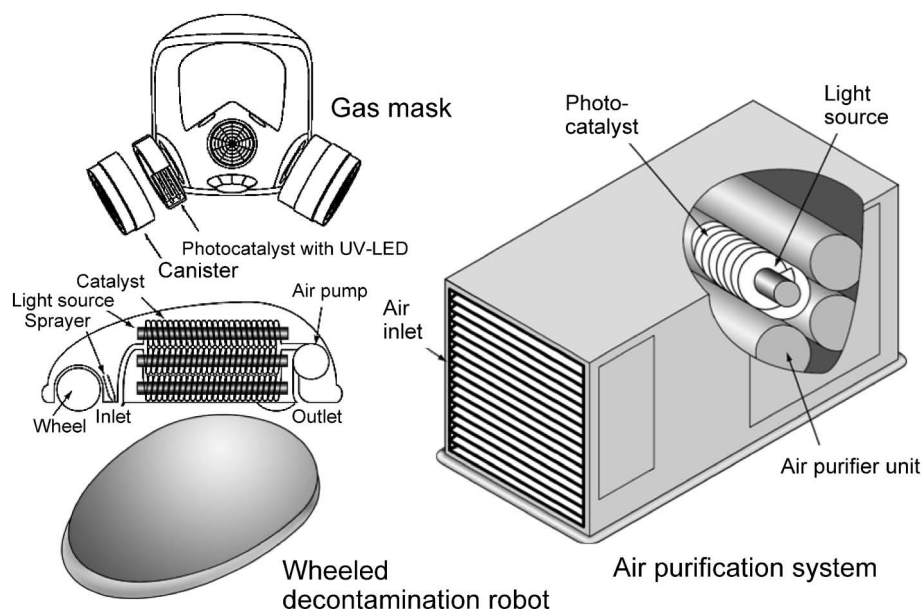


Fig. 18. Examples of Photocatalytic Decontamination Systems to Be Developed

- bete”, ed. by Hashimoto K., Kougyo Chosa-Kai, 2003.
- 2) Herrmann J.-M., *Catal. Today*, **53**, 115–129 (1999).
 - 3) Takeuchi K., Ibusuki T., “Hikarisyokubai Business Saizensen,” Kougyo Chosa-Kai, 2001.
 - 4) Nosaka Y., Nosaka Y. A., “Nyumon Hikarisyokubai,” Tokyo, 77, 2004.
 - 5) Sano T., Negishi N., Koike K., Takeuchi K., Matsuzawa S., *J. Mater. Chem.*, **14**, 380–384 (1994).
 - 6) Seto Y., *Yakugaku Zasshi*, **126**, 1279–1299 (2006).
 - 7) Tu T. A., Inoue N., “Overall View of Chemical and Biological Weapons,” JIHOU, Tokyo, 2001.
 - 8) “Hikkei Seibutsu Kagaku Terotaisyo Handbook,” ed. by Fujimi S., Shindan to Chiryou Sya, Tokyo, 2005.
 - 9) Yang Y.-C., Baker J. A., Ward J. R., *Chem. Rev.*, **92**, 1729–1743 (1992).
 - 10) Yang Y.-C., Szafraniec L. L., Beaudry W. T., Rohrbaugh D. R., Procell L. R., Samuel J. B., *J. Org. Chem.*, **61**, 8407–8413 (1996).
 - 11) Yang Y.-C., *Acc. Chem. Res.*, **32**, 109–115 (1999).
 - 12) Cassagne T., Cristau H.-J., Delmas G., Desgranges M., Lion C., Magnaud G., Torreilles E., Virieux D., *Heteroatom. Chem.*, **12**, 485–490 (2001).
 - 13) Kuiper A. E. T., van Bokhoven J. J. G. M., Medema J., *J. Catal.*, **43**, 154–167 (1976).
 - 14) Ekerdt J. G., Klabunde K. J., Shapley J. R., White J. M., Yates Jr. J. T., *J. Phys. Chem.*, **92**, 6182–6188 (1988).
 - 15) Wanger G. W., Bartram P. W., Koper O. B., Klabunde K. J., *J. Phys. Chem. B*, **103**, 3225–3228 (1999).
 - 16) Wanger G. W., Koper O. B., Erik L., Decker S., Klabunde K. J., *J. Phys. Chem. B*, **104**, 5188–5123 (2000).
 - 17) Wanger G. W., Procell L. R., Conner R. J., Munavalli S., Carnes C., Kapoor P. N., Klabunde K. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 1636–1644 (2001).
 - 18) Wanger G. W., Procell L. R., Munavalli S., *J. Phys. Chem. C*, **111**, 17564–17569 (2007).
 - 19) Yang Y.-C., *CRDEC*, 83–89 (1989).
 - 20) Zuo G.-M., Cheng Z.-X., Li G.-W., Shi W.-P., Miao T., *Chem. Eng. J.*, **128**, 135–140 (2007).
 - 21) Zuo G.-M., Cheng Z.-X., Shi W.-P., Zhang X.-H., Zhang M., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **188**, 143–148 (2007).
 - 22) Davidson S. R., Pratt J. E., *Tetrahedron Lett.*, **24**, 5903–5906 (1983).
 - 23) Fox M. A., Kim Y.-S., Abdel-Wahab A.

- A., Dulay M., *Catal. Lett.*, **5**, 369–376 (1990).
- 24) Fox M. A., Abdel-Wahab A. A., *Tetrahedron Lett.*, **31**, 4533–4536 (1990).
- 25) Vorontsov A. V., Savinov E. V., Davydov L., Smirniotis P. G., *Appl. Catal. B: Environ.*, **32**, 11–24 (2001).
- 26) Vorontsov A. V., Savinov E. N., Claude L., Smirniotis P. G., *Appl. Catal. B: Environ.*, **44**, 25–40 (2003).
- 27) Kozlov D. V., Vorontsov A. V., Smirniotis P. G., Savinov E. N., *Appl. Catal. B: Environ.*, **42**, 77–87 (2003).
- 28) Martyanov I. N., Klabunde K. J., *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 3448–3453 (2003).
- 29) Vorontsov A. V., Claude L., Savinov E. N., Smirniotis P. G., *J. Catal.*, **220**, 414–423 (2003).
- 30) Panayotov A. D., Yates Jr. J. T., *J. Phys. Chem. B*, **107**, 10560–10564 (2003).
- 31) Panayotov A. D., Paul D. K., Yates Jr. J. T., *J. Phys. Chem. B*, **107**, 10571–10575 (2003).
- 32) Panayotov A. D., Kondratyuk P., Yates Jr. J. T., *Langmuir*, **20**, 3674–3678 (2004).
- 33) Thompson L. T., Panayotov A. D., Yates Jr. J. T., *J. Phys. Chem. B*, **108**, 16825–16833 (2004).
- 34) Thompson L. T., Panayotov A. D., Yates Jr. J. T., Martyanov I., Klabunde K., *J. Phys. Chem. B*, **108**, 17857–17865 (2004).
- 35) Gratzel C. K., Jirousek M., Gratzel M., *J. Mol. Catal.*, **39**, 347–353 (1987).
- 36) Gratzel C. K., Jirousek M., Gratzel M., *J. Mol. Catal.*, **60**, 375–387 (1990).
- 37) Harada K., Hisanaga T., Tanaka K., *New J. Chem.*, **11**, 597–600 (1987).
- 38) Harada K., Hisanaga T., Tanaka K., *Wat. Res.*, **24**, 1415–1417 (1990).
- 39) Lu M.-C., Roam G.-D., Chen J. N., Huang C. P., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **76**, 103–110 (1993).
- 40) O'Shea K. E., Beightol S., Garcia I., Aguilar M., Kalen D. V., Cooper W. J., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **107**, 221–226 (1997).
- 41) Vorontsov A. V., Dayvdov L., Reddy E. P., Lion C., Savinov E. N., Smirniotis P. G., *New J. Chem.*, **26**, 732–744 (2002).
- 42) Obe T. N., Satyapal S., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **118**, 45–51 (1998).
- 43) Rusa C. N., Yates Jr. J. T., *J. Phys. Chem. B*, **104**, 12292–12298 (2000).
- 44) Rusa C. N., Yates Jr. J. T., *J. Phys. Chem. B*, **104**, 12299–12305 (2000).
- 45) Moss J. A., Szczepankiewicz S. H., Park E., Hoffmann M. R., *J. Phys. Chem. B*, **109**, 19779–19785 (2005).
- 46) Trubistyn D. A., Vorontsov A. V., *J. Phys. Chem. B*, **109**, 21884–21892 (2005).
- 47) Zhou J., Varazo K., Reddic J. E., Myrick M. L., Chen D. A., *Anal. Chem.*, **496**, 289–300 (2003).
- 48) Kiselev A., Andersson M., Mattson A., Shchukarev A., Sjoberg S., Palmqvist A., Osterlund L., *Sur. Sci.*, **584**, 98–105 (2003).
- 49) Kiselev A., Andersson M., Mattson A., Shchukarev A., Sjoberg S., Palmqvist A., Osterlund L., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **184**, 125–134 (2006).
- 50) Vorontsov A. V., Chen Y.-C., Smirniotis P. G., *J. Hazard. Mater.*, **B113**, 89–95 (2004).
- 51) Minero C., Mariella G., Maurino V., Pelizzetti E., *Langmuir*, **16**, 2632–2641 (2000).
- 52) Minero C., Mariella G., Maurino V., Vione D., Pelizzetti E., *Langmuir*, **16**, 8964–8972 (2000).