Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

3RF-1903 難分解性化合物の高度分解処理が可能な 再生型不均一系フェントン触媒システムの開発 (JPMEERF20193R03) _{令和元年度~令和3年度}

Development of Heterogeneous Fenton Catalyst System Capable of Regenerating for Advanced Degradation Treatment of Persistent Pollutants

> <研究代表機関> 関西大学

○図表番号の付番方法について
 「Ⅰ.成果の概要」の図表番号は「0.通し番号」としております。なお、「Ⅱ.成果の詳細」にて使用した図表を転用する場合には、転用元と同じ番号を付番しております。
 「Ⅱ.成果の詳細」の図表番号は「サブテーマ番号.通し番号」としております。なお、異なるサブテーマから図表を転用する場合は、転用元と同じ図表番号としております。

令和4年5月

· · · · · · 1

- I. 成果の概要
 - 1. はじめに (研究背景等)
 - 2. 研究開発目的
 - 3. 研究目標
 - 4. 研究開発内容
 - 5. 研究成果
 - 5-1. 成果の概要
 - 5-2.環境政策等への貢献
 - 5-3.研究目標の達成状況
 - 6. 研究成果の発表状況
 - 6-1. 査読付き論文
 - 6-2. 知的財産権
 - 6-3. その他発表件数
 - 7. 国際共同研究等の状況
 - 8. 研究者略歴
- Ⅱ. 成果の詳細
 - Ⅲ 難分解性化合物の高度分解処理が可能な再生型不均一系フェントン触媒システムの開発・・・・ 13 (関西大学)

要旨

- 1. 研究開発目的
- 2. 研究目標
- 3. 研究開発内容
- 4. 結果及び考察
- 5. 研究目標の達成状況
- 6. 引用文献

Ш.	研究成果の発表状況の詳細	•	•	•	•	•	•	•	30

IV. 英文Abstract

••••• 32

I. 成果の概要

課題名 3RF-1903 難分解性化合物の高度分解処理が可能な再生型不均一系フェントン触媒シ ステムの開発

課題代表者名 福 康二郎 (関西大学 環境都市工学部 エネルギー・環境工学科 准教授)

重点課題 主:【重点課題⑩】廃棄物の適正処理と処理施設の長寿命化・機能向上に資する研究・技術開発

副:【重点課題⑨】3Rを推進する技術・社会システムの構築

行政要請研究テーマ(行政ニーズ) (3-2) ICT・AI技術の活用による産業廃棄物処理業におけるリユ ース・リサイクルの促進・生産性向上等に資する技術開 発に関する研究

研究実施期間 令和元年度~令和3年度

研究経費

6,000千円(合計額)

(各年度の内訳:令和元年度:2,120千円、令和2年度:2,323千円、令和3年度:1,557千円)

研究体制

(サブテーマ1)難分解性化合物の高度分解処理が可能な再生型不均一系フェントン触媒システムの 開発(関西大学)

他のサブテーマはない。

研究協力機関

研究協力機関はない。

本研究のキーワード フェントン反応、不均一系反応、層状複水酸化物、難分解性有機化合物、 高度分解処理、アニオン、光触媒、過酸化水素

1. はじめに(研究背景等)

産業用水・排水処理において生物分解が困難な難分解性化合物の処理が問題となっている。従来の処 理方法としては均一系触媒を利用したフェントン反応がある。これは鉄イオン(Fe²⁺, Fe³⁺)を廃液に溶 解させ、過酸化水素(H₂O₂)を加えることで強力な酸化力を有するヒドロキシルラジカル(・OH)を形 成するプロセス(式(1),(2))であり、これにより難分解性化合物を酸化分解する方法である。

 $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \cdot OH + OH^-$ (1) $Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + \cdot O_2^- + 2H^+$ (2) しかしこの方法には次に述べる深刻な問題点がある。

- 1. 鉄イオンが廃液中に溶解した「均一系触媒」であり、反応後の廃液から残触媒や副生成物を分離す る複雑な工程が必要となる。
- 2. Fe²⁺とH₂O₂によるフェントン反応だけでは十分な分解率(難分解性化合物の二酸化炭素(CO₂)への 転化率)を達成できない。

- 3. Fe³⁺をFe²⁺に還元再生する式(2)の反応が、式(1)に比べると極めて起こりにくいため、水酸化鉄 (Fe(OH)₃) スラッジが副生成物(産業廃棄物)として生成する。また反応後の均一系触媒の分離回 収には高分子凝集剤の添加やスラッジ回収など複雑な設備が必要となる。
- 4. 廃液中で鉄イオンを安定化させるため、処理液は酸性(pH≦3)に保つ必要があり、排水処理設備の 長期使用のためには、耐酸性設備の設計およびメンテナンスに多大なコスト・時間を要する。

2. 研究開発目的

研究背景を踏まえて本課題では、難分解性化合物を 含んだ産業用水・排水処理において、従来の均一系フ エントン反応の問題を解決すべく、高性能かつ触媒の 再生利用が可能で、産業廃棄物 (スラッジ)の発生が無 く、排水処理設備とプロセスの簡素化および長寿命化 が可能な不均一系フェントン触媒システムのための基 盤技術として、下記の特徴を有する「アニオン補助 Fe(II)-LDH複合光触媒(図0.1)」の開発を目的とする。

● Fe(II)-LDH触媒(図0.1-①)

LDHは、「M(II)_{1-x} M(III)_x (OH)₂(Aⁿ⁻)_{x/n}」の一般式で 表される層状複水酸化物であり、M(II), M(III)はそれぞ れ2価または3価の金属イオンを示す。An-はアニオン種 であり、2価と3価金属イオンの正電荷バランスを補償 するため、層間内に様々なアニオンの導入が可能にな る。2価の鉄イオンを導入した鉄系層状複水酸化物

不均一系固体触媒として期待できるため、Fe(OH)3スラ による不均一系フェントン反応

③ 光再生プロセス H₂O₂) Fe(II) Fe(II) ① フェントン反応 光触媒 Fe(III) 難分解性化合物の処理スキーム 光触媒 • CO ② アニオン補助 \mathbf{co} H₂O₂ OH **① フェント** Fe(II) Fe(II)-LDH MMC ÎΠ A⁻: Anion OA⁻: Oxidized Anion <u>③ 光再生プロセス</u>

(Fe(II)-typed Layered Double Hydroxide: Fe(II)-LDH)は図0.1 アニオン補助Fe(II)-LDH複合光触媒

ッジが発生しない。また、反応後の廃液に残った触媒を分離する複雑な工程が不要となる。廃液のpHを 酸性(pH≦3)に保つ必要もなく、中性(pH=6~7)付近でのフェントン反応が可能となる。

● アニオン補助Fe(II)-LDH触媒(図0.1-②)

H₂O₂と無機アニオン (A⁻) を反応させることで生成し得る酸化剤 (OA⁻) をFe(II)-LDH上での効果的な フェントン反応に活用する。LDHは、静電的相互作用により無機アニオンをLDH層間に固定化すること も可能であり、最適な無機アニオン(A⁻)を導入することで*in-situ*での酸化剤(OA⁻)合成が可能になり、 更に高い酸化分解性能が期待できる。

● アニオン補助Fe(II)-LDH複合光触媒(図0.1-③)

Fe(III)の還元反応(式(2))を促進する手段として光触媒作用を活用する。LDHの光誘起金属間電子遷 移(MMCT)に由来するFe(III)/Fe(II)への励起電子(e⁻)遷移(光自己再生機能)を、半導体光触媒上で 発生するe⁻によってアシストしながら、同時に発生する正孔(h⁺)でも有機化合物の酸化分解を行う。

3. 研究目標

全体目標	本研究では、産業用水・排水処理において、生物分解が困難な難分解性化合物
	である各種有機汚染物質の高度分解処理を行うため、従来の均一系フェントン反
	応の問題を解決しながら、高性能かつ触媒の再生利用が可能で、産業廃棄物(ス
	ラッジ)の発生が無く、排水処理設備とプロセスの簡素化および長寿命化が可能
	な新規不均一系フェントン触媒システムの開発を最終目的としている。KO会合、
	AD会合および連携企業との議論に基づいて、本革新型研究開発(若手枠)の研
	究終了時点までの研究目標を下記のように設定している。

【本革新型研究開発(若手枠)の研究終了時点までの目標】
新規不均一系フェントン触媒としてアニオン補助Fe(II)-LDH複合光触媒の開発
<1> 難分解性有機汚染物質の完全酸化分解
① アニオン補助Fe(II)-LDH複合光触媒を構成する最適な「Fe(II)-LDH」、「補助
アニオン」、「半導体光触媒」と、複合化方法(単純担持型やコアーシェル
型)を決定する。
② 光照射下でのフェノールの完全酸化分解(CO ₂ への転化率(無機化効率):
100%)を達成する。
<2> 触媒の長寿命化
① H ₂ O ₂ とフェノールの混合水溶液を連続的に滴下するバッチ式反応系におい
て、計30回の反応(滴下)で性能(無機化効率)を維持する。
② バッチ式反応系(令和元年度と同一方法)における、従来の(暗所下での)
フェントン反応後のFe(II)/Fe(III)比(XPSによる評価)低下を、光誘起MMCT
及び光触媒作用の付与により抑制する。
<3> フェントン反応メカニスムの解明
高性能かつ長寿命を達成できるアニオン補助Fe(II)-LDH複合光触媒のフェン
トン反応メカニズム(アニオン補助効果、光自己再生機能、半導体光触媒による
アシスト効果)を解明する。

4. 研究開発内容

本課題は、不均一系フェントン触媒として機能するFe(II)-LDHに半導体光触媒を融合することにより、 フェントン反応後に生成するFe(III)からFe(II)への再生反応を促進させるシステムを計画し、最終年度に は試験プラントの設計を予定していた。本研究課題の実施に伴い、Fe(II)-LDH単独でも上記の再生反応 (光自己再生機能)が実現できる特性が確認され、高い酸化分解性能を示すことが明らかとなった。こ のような新たな現象・機能の付与と予想以上の性能向上が達成されたことで、KO会合およびAD会合で の議論に基づいて、基盤技術開発の必要性が申請当初に比べ拡大した。最終的なプラント設計のために は基盤技術の確立が必須であるため、この現象・機能に関する検討を優先させ、この先のプラント設計 に活用可能な基盤技術開発を実施することとなった(「研究計画変更申請書」提出済み)。

具体的には、「はじめに(研究背景等)」で述べた従来のフェントン触媒システムの問題点を全て解決すべく、【フェントン触媒反応の高効率化】と【Fe(III)からFe(II)への還元再生の高効率化(長寿命化)】 を実現する新規不均一系フェントン触媒システムの基盤技術である「アニオン補助Fe(II)-LDH複合光触 媒」の開発に向けて、次の[1]~[3]の項目を段階的に実施した。

[1] アニオン補助Fe(II)-LDH触媒の開発

H₂O₂存在下において高性能を示す「不均一系」フェントン触媒の開発を目指し、2価と3価金属イオン (M(II), M(III))で構成されるLDH触媒の調製(探索)を行った。LDHは、金属前駆体塩を含む水溶液を pH=7, 10または12で析出沈殿させた後、120℃, 24 hの水熱処理を施すことで調製を試みた。難分解性有 機化合物のモデル物質には、芳香族化合物であるフェノールを選択し、LDH構造の有無や、構成金属イ オンおよび無機アニオン種がフェノールの酸化分解性能に及ぼす影響を調査した。LDH触媒によるフェ ントン反応のメカニズム追跡を、フェントン性能評価、各種キャラクタリゼーションによって実施した。

[2] LDHの光触媒作用を利用するFe(III)からFe(II)への還元再生機能(光自己再生機能)の追跡

[1]で開発したFe(II)-LDH触媒のフェントン反応によって生成するFe(III)を、Fe(II)へ効果的に還元再生

することを目指し、Fe(II)-LDH自身の光触媒作用(光誘起MMCT効果)を利用した光自己再生機能について調査した。Fe(II)-LDH触媒への光照射がフェノールの酸化分解性能に及ぼす影響を調査すると同時に、Fe(2p) XPS測定による反応前後のFe(II)-LDHの表面分析を行うことで表面Fe(II)/Fe(III)比を算出し、 還元再生効率についてもあわせて調査した。Fe(II)-LDH触媒の「光自己再生機能」のメカニズムを追跡 するべく、Fe(II)-LDHを固定化した電極を作成し、光電気化学特性評価も実施した。

[3] アニオン補助Fe(II)-LDH複合光触媒の開発

[1]~[2]で開発したFe(II)-LDH触媒の「フェントン触媒性能(無機化効率)の向上」と「Fe(III)からFe(II) への還元再生効率の向上(光自己再生機能のアシスト効果:長寿命化)」を実現すべく、半導体光触媒 との複合化を検討した。これまでのKO会合およびAD会合での議論に基づいて、Fe(II)-LDH触媒と半導体 光触媒の複合化は、水熱処理による単純担持型で実施した。半導体光触媒には、Fe³⁺をFe²⁺へ還元するた めの十分な伝導帯準位を有することが知られている「酸化チタン(TiO₂)」、「酸化タングステン(WO₃)」、 「バナジン酸ビスマス(BiVO₄)」を選択し、フェノールの酸化分解性能やFe(III)からFe(II)への還元再 生効率に及ぼす影響を調査した。

開発したFe(II)-LDH複合光触媒を用いて、H₂O₂とフェノールの混合水溶液を連続的に滴下してフェノールからCO₂への無機化効率を確認する「バッチ式連続反応」を計30回行い、性能安定性を調査した。

将来的な実用化(事業化)を見据えて、分解可能な対象物質の適用範囲も調査した。実際の浸出水中 に含まれる化合物の内、自然界および排水処理場での分解が困難な有機化合物5種を選定し、酸化分解 (無機化)を試みた。具体的には、芳香族化合物としてフェノール、カルボン酸として酢酸、界面活性 剤の一種としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、従来の均一系反応において鉄イオンの不活性 化に寄与することが知られているシュウ酸、水質汚濁防止法に定める有害物質の一種として1,4-ジオキ サンをターゲット基質に選定した。

5. 研究成果

5-1. 成果の概要

[1] アニオン補助Fe(II)-LDH触媒の開発

■ Fe(II)-LDH触媒のフェントン性能とアニオン補助効果

Fe(II)-LDH触媒の一種として Fe(II)とAl(III)で構成される FeAl-LDH (Cl⁻型、pH=7で調製: FeAl-LDH-Cl-)と、従来の不均 一系フェントン触媒として知 られる2価の酸化鉄(FeO)や水 酸化酸化鉄(α-FeOOH)、Fe(II) 種以外のLDHを用いてフェノ ールの酸化分解によるフェン トン性能を評価した。H₂O₂のみ を使用した無触媒系や、FeOや α-FeOOH、Fe(II)種以外のLDH を用いた系では、フェノールの 酸化分解はほとんど進行せず、 そのフォール転化率は < 20% 程度だった。 一方で、 FeAl-LDH を触媒に用いた場合では、ほぼ 100%のフェノール転化率が達



図1.2 水溶媒またはNaCl, Na₂SO₄ or NaNO₃水溶液中で各種フェントン触媒を用いた際のフェノール転化率とCO₂への転化率(無機化効率)の比較

(触媒:FeO, (a) FeAl-LDH-Cl⁻(pH=7で調製), (b) FeAl-LDH-SO4²⁻
 (pH=7で調製)、フェノール:20 µmol、H2O2:600 µmol、溶媒:
 純水または0.6 Mナトリウム塩水溶液 20 mL、反応温度:30℃、反応時間:60 min)

成された。これらの結果は、LDH構造中に含まれるFe(II)種が高いフェントン性能を示す活性種であることを意味している。

FeAl-LDHのフェントン触媒性能に及ぼす共存アニオン種の影響(アニオン補助効果)を調査する ため、アニオン前駆体として各種ナトリウム塩の水溶液中で同様の反応を検討した。今回調査した アニオン種の内、塩素イオン(CI⁻)、硫酸イオン(SO₄²⁻)、硝酸イオン(NO₃⁻)を共存させた系で は、水溶媒中と同様、ほぼ100%のフェノール転化率を達成した。これらのアニオン種がFeAl-LDHの フェントン性能に及ぼす影響を詳細に調査するため、完全酸化分解生成物であるCO₂への転化率(無 機化効率)での比較を行った(図1.2)。CO₂の生成量は、共存させるアニオンの種類によって大き く変化し、CI⁻ < NO₃⁻ < SO₄²⁻の順に無機化効率の向上が確認された。特にSO₄²⁻を共存させた系では、 無機化効率は約50%に達し、水溶媒系と比べて約1.5倍もの高い性能を示した。そのため、FeAl-LDH にSO₄²⁻を直接固定化したFeAl-LDH-SO₄²⁻の調製を行い、そのフェントン性能も確認した。FeAl-LDH-SO₄²⁻は、水溶媒中でさえもアニオン補助効果を発現するだけでなく、従来から利用されてい るFeSO₄水溶液を用いた均一系フェントン反応よりも約1.7倍も高い無機化効率を示した。

LDH構造内に含まれるFe(II)種とSO4²⁻の融合は、高いフェントン性能を実現するための触媒設計に有用であることが確認された。

■ FeAl-LDH触媒によるフェントン反応のメカニズム追跡

FeAl-LDH-Cl⁻ and -SO₄²⁻について、XRD, SEM-EDX, UV-visおよびXAFS測定によるキャラクタリ ゼーションを行った。XRD測定の結果から、今回調製したFeAl-LDH触媒には、LDH構造の他、不純 物物質として α -FeOOHも含まれることがわかった。また、SEM観察の結果から、両方のFeAl-LDH共 に、100 nm以上のサイズを有する粒子の集合体であることが確認された。またEDXマッピングの結 果から、FeAl-LDHを構成する元素(Fe, O, Al, ClまたはSO₄²⁻由来のS)は全て同一箇所に存在してい ることも観察された。これらの結果から、Cl⁻またはSO₄²⁻を固定化したFeAl-LDHが調製できており、 Fe(II)種とアニオン種は十分に近接した箇所に存在することが明らかとなった。FeAl-LDHのFe Kedge XAFS測定を行ったところ、FeOに類似のFe K-edge XANESスペクトルが確認され、スペクトル のピークトップのエネルギー(7130 eV)は、FeOとFe₂O₃スペクトルのピークトップエネルギー(そ れぞれ7128 eVと7132 eV)の間に存在することも確認された。これらの結果は、FeAl-LDH触媒中に は、Fe(II)種だけではなくFe(III)種も存在することを示唆している。また、Fe K-edge EXAFSスペクト ルにおいて、孤立した鉄の水酸化物に由来するFe-O_(OH)結合に帰属されるピーク(約1.5 Å)が主と して確認された。バルクの鉄酸化物に由来するFe-Fe結合に帰属されるピーク(約2.7 Å)の強度は、 FeOとFe₂O₃と比べて小さいことも確認された。

これらの結果から、FeAl-LDH触媒中にはバルク鉄種とは異なる混合原子価状態の孤立Fe(II)種が存在しており、これが特異的なフェントン性能を実現するための活性種であることが示唆される。

高いアニオン補助効果を示した SO_4^{2-} は、 H_2O_2 と反応することにより、強力な酸化力を有する過硫酸イオン(SO_5^{2-})を生成し得ることが知られている(式(3))。

$$SO_4^{2-} + H_2O_2 \rightleftharpoons SO_5^{2-} + H_2O$$
 (3)

 SO_5^{2-} や、類似の酸化特性を示すことが知られているペルオキソ二硫酸イオン ($S_2O_8^{2-}$)を使って 水溶液中の Fe^{2+} を活性化する報告もなされている。上記の結果とこれまでの報告例を踏まえた上で、 フェノールの酸化分解における $FeAl-LDH-SO_4^{2-}$ のフェントン反応メカニズムを推定した。FeAl-LDH上の SO_4^{2-} と H_2O_2 が反応することで SO_5^{2-} が生成された後、LDH上でアニオンと十分に近接した位置 に存在する孤立Fe(II)種が、生成した SO_5^{2-} と直ちにフェントン反応を発現することで、効果的な・OH 生成が達成され、結果として特異的なフェノールの酸化分解が実現できたと考察している。本研究 におけるアニオン補助効果は、FeAl-LDH上の孤立Fe(II)種による効果的なフェントン反応を達成す るための「助触媒効果」であると考えられる。

LDH構造の有無やLDH中の構成金属イオン種の影響を調査するため、M(II)とM(III)の種類を変え

て様々なLDHの調製をpH=10(Cl⁻型)で試みた。M(II)とM(III)の組み合わせとして、Fe(II)で固定し てM(III)種を変更した場合(Fe(II)M(III):(A))、Fe(III)で固定してM(II)種を変更した場合(M(II)Fe(III): (B))、Al(III)で固定してM(II)種を変更した場合(M(II)Al(III):(C))の3パターンで比較を行った。 XRD分析の結果、(A) FeAl, FeV, (B) MgFe, CoFe, (C) CoAlの計5種類でLDH構造が確認された。また、 いずれの場合も水酸化物や酸化物に由来する不純物物質も確認された。

フェノールの酸化分解反応を検討したところ、(A) Fe(II)M(III)では、本研究で試みた全てのケース においてCO₂の生成が確認された。しかしながら、LDH構造を保有するFeAlとFeVは、高い無機化効 率を示すことが確認された。XRD分析から、(003)と(006)面に帰属されるLDHの層構造に由来する回 折ピークの強度が大きい(LDHの結晶性が高い)FeAlが、特に高い無機化効率を示すこともわかっ た。一方、(B) M(II)Fe(III)や(C) M(II)Al(III)では、LDH構造の有無にかかわらず、CO₂の生成はほと んど確認できなかった。

以上よりFeAl-LDHは、LDH由来の孤立Fe(II)種の形成と、助触媒として機能するアニオン種を複合化できる特性を併せ持った効果的な不均一系フェントン触媒であることが示唆される。

[2] LDHの光触媒作用を利用するFe(III)からFe(II)への還元再生機能(光自己再生機能)の追跡 ■ FeAl-LDH触媒の光誘起MMCT効果

FeAl-LDHは、孤立Fe(II)種とアニオン補助効果により、高いフェントン性能を示すものの、その 性能は未だ十分ではなく、反応時間の増加に伴い、その性能が急激に低下する現象も確認されてい る。本研究で開発したFeAl-LDH触媒も、「1.はじめに(研究背景等)」で述べた従来のフェント ン反応の課題のうち、「2.分解率(無機化効率)が不十分」と「3.Fe³⁺からFe²⁺への還元再生反応が 起こりにくい」の問題解決には未だ至っていないことが示唆される。これらの問題点を解決できる 触媒設計指針を得るために、LDHの光触媒特性に着目した。いくつかのLDHは光エネルギーを導入 することにより、LDH中の2価と3価の構成金属イオン間でMMCTを発現する特性を有している。本 研究では、FeAl-LDHの光誘起MMCT効果で発現するe⁻を、Fe(III)からFe(II)への還元再生反応に活用 する光自己再生機能によって、フェントン触媒反応サイクルの向上を目指した。

FeAl-LDH-Cl⁻触媒に可 視光線 (λ>420 nm)を照 射した場合の、水溶媒中 におけるフェノールから CO₂への酸化分解を検討 した図1.9(A)。光照射無 (暗所雰囲気下)の条件 と比べて、90 min時点で約 2.1倍もの性能の向上が達 成された。この要因を追 跡するため、Fe(2p) XPS測 定による反応前後の FeAl-LDH の 表 面 分 析 を 行い、反応前後での Fe(II)/Fe(III)比を算出し た(図1.9(B))。反応前の Fe(II)/Fe(III)は0.47であっ たのに対し、光照射無で 反応後のFe(II)/Fe(III)は 0.24と算出され、反応前と



た(図1.9(B))。反応前の 図1.9 (A) 光照射無(暗所下)または可視光線(λ > 420 nm)照射下、 Fe(II)/Fe(III)は0.47であっ FeAl-LDH (Cl⁻型、pH=10で調製)を用いた際のフェノールからCO₂への たのに対し、光照射無で 転化率(無機化効率)の経時変化(フェノール:20 µmol、H₂O₂:600 µmol、 反応後のFe(II)/Fe(III)は 溶媒:純水30 mL、反応温度:30°C)、(B)(A)におけるFeAl-LDH触媒の 0.24と算出され、反応前と 反応前後のFe(2p) XPSスペクトルの比較((a)反応前、(b) 光照射無(暗 比べて表面でのFe(III)の 所下)での反応後、(c)可視光線(λ > 420 nm)照射下での反応後)

割合が増加する結果となった。一方で、可視光線(λ>420 nm)を照射して反応した後のFe(II)/Fe(III) は0.34と算出され、暗所下で反応した場合に比べて、明らかにFe(II)種が増加していることも確認で きた。これらの結果は、フェントン反応後に生成するFe(III)が、FeAl-LDH自身の光触媒作用つまり は光誘起MMCT効果によってFe(II)へ還元再生されることで、フェントン触媒反応が高効率化された ことを示唆している。

光誘起MMCT効果を詳細に調査するために、FeAl-LDH触媒を用いた暗所下での反応後、可視光線 (λ > 420 nm)を照射した際の無機化効率に及ぼす影響を調査した。暗所下では、その性能は反応 時間30 min以降で急激に低下したのに対し、暗所下90 minの反応後に可視光線(λ>420 nm)を照射 することで、その無機化効率は飛躍的に向上した。可視光線照射後90 min以内でその無機化効率は 約70%に達している。この結果は、暗所下でのフェントン反応によって生成した難分解性中間化合 物が、FeAl-LDH触媒の光誘起MMCT効果で酸化分解可能であることを示唆している。

また、FeAl-LDH/FTO電極による光電気化学反応も検討した。フェノール存在下で+0.94 V vs. Ag/AgClの電圧を印加しながら可視光線のON/OFF効果を確認したところ、良好な光応答性(光照射 下での酸化電流の向上)が確認された。一方で、フェノールを添加していない同様の反応では、光 応答性はほとんど観測されなかった。この結果は、光誘起MMCT効果によってFeAl-LDH上に発生し たh⁺でのフェノールもしくは中間生成物の酸化が可能であることを示唆している。これらの結果か ら、FeAl-LDH触媒を用いた光照射による無機化効率向上の要因には、光誘起MMCT効果による 「Fe(III)からFe(II)への還元再生反応の促進」と「光触媒的酸化分解の発現」の2つが考えられる。

■ 光誘起MMCT効果を活用したFeAl-LDH触媒上でのフェントン反応の推定メカニズム

FeAl-LDH触媒上での光誘起MMCT効果を駆 使したフェントン反応のメカニズムを図1.11の ように推定した。FeAl-LDH上の補助アニオン (A⁻)とH₂O₂との反応によってアニオン由来の 過酸化物(OA⁻)が*in-situ*で生成された後、LDH 上で孤立Fe(II)種とのフェントン反応が進行す ることで・OHが生成される。これにより、基質で あるフェノールやフェノール酸化によって発生 する中間有機生成物の酸化分解が達成される。

フェントン反応後に生成するFe(III)は、FeAl-LDH自身の光誘起MMCT効果によってFe(II)に 還元再生され、e⁻遷移によって元のAl(III)上に発



図1.11 光誘起MMCT効果を活用したFeAl-LDH 触媒上でのフェントン反応の推定メカニズム

生するh⁺も、フェノールや中間有機生成物の酸化に消費される。これにより、高効率なフェントン 触媒サイクルが達成されたものと推定される。

[3] アニオン補助Fe(II)-LDH複合光触媒の開発

■ 光誘起MMCT効果(光自己再生機能)を活用したFeAl-LDH触媒の課題

FeAl-LDH触媒は光照射下において、高いフェントン性能を示し、Fe(III)からFe(II)への還元再生 反応の促進が確認された。しかしながら、光自己再生機能を利用した本系においても、その還元再 生効率は未だ十分ではなく、価数変化に伴うLDH構造の崩壊(鉄イオンの溶出)も確認された。溶 出した鉄イオンは、「1.はじめに(研究背景等)」でフェントン反応の問題点として挙げたFe(OH)3 スラッジ(産業廃棄物)発生の要因となる。本研究の将来的な事業化(実用化)を目指すためには、 鉄イオン溶出の防止、つまりはFe(III)からFe(II)への還元再生効率の更なる高効率化が不可欠となる。

鉄イオン触媒を用いる従来の均一系反応では、 \cdot OHとFe³⁺を生成する反応(式(1))と \cdot O₂⁻とFe²⁺を成する反応(式(2))の他、 \cdot O₂⁻によってFe³⁺をFe²⁺へ還元再生する反応(式(4))も知られている。

$$\operatorname{Fe}^{3+} + \cdot \operatorname{O}_2^{-} \to \operatorname{Fe}^{2+} + \operatorname{O}_2 \tag{4}$$

っまりは、式(2)の反応を促進できれば、式(4)の反応を促進させることにも繋がり、結果として Fe(III)からFe(II)への還元再生効率の向上が見込める。本研究では、式(2)と(4)の反応効率向上(FeAl-LDH触媒からの鉄イオン溶出抑制)を目指し、酸化剤として添加するH₂O₂量(75~9217 µmol)の影 響を調査した。300 µmol以下のH₂O₂を添加した系では、H₂O₂添加量の増加に伴い無機化効率の向上 が確認されたが、鉄イオン溶出量も増加する傾向を示した。一方、H₂O₂を300 µmol以上添加した系 では、無機化効率にほとんど変化が見られなかったにもかかわらず、鉄イオン溶出量については H₂O₂添加量の増加に伴い、著しく減少する傾向が確認された。特に、4032 µmol以上のH₂O₂を添加し た系では、鉄イオン溶出量を0.57~0.76 µmol程度にまで抑制できることが明らかとなった。そのた め、これ以降のフェントン反応系は、H₂O₂添加量4032 µmolで検討を行った。

■ FeAl-LDH触媒と半導体光触媒(TiO2, WO3, BiVO4)の複合化

FeAl-LDH-CI⁻触媒を用いたフェントン反応における「Fe(III)からFe(II)への還元再生効率」と「酸 化分解効率(無機化効率)」の更なる向上を目指し、半導体光触媒との複合化を検討した。半導体 光触媒には、Fe³⁺をFe²⁺へ還元するための十分な伝導帯準位を有するTiO₂, WO₃, BiVO₄を選択した。 紫外可視光線(λ > 300 nm)または可視光線(λ > 420 nm)照射下、これらのFeAl-LDH複合光触媒を 用いた際の水溶媒中におけるフェノールからCO₂への転化率(無機化効率)の経時変化を図1.13(A) に示す。FeAl-LDH/TiO₂とFeAl-LDH/WO₃の複合光触媒を用いた際に、FeAl-LDHを単独で使用した場 合(可視光線照射下: λ > 420 nm)と比べて無機化効率の向上が確認された。特に、FeAl-LDH/TiO₂ 複合光触媒を用いた反応では、> 99%の無機化効率が達成された。FeAl-LDH/TiO₂およびFeAl-LDH/WO₃複合光触媒のFe(2p)XPS測定による反応前後の表面Fe(II)/Fe(III)値も算出したところ、どち らの場合も、フェントン反応後にFe(II)/Fe(III)値の大幅な増加が確認された(図1.13(B))。また、FeAl-LDH単独と比べて、反応後の鉄イオン溶出量の減少も確認された(図1.13(C))。更には、FeAl-LDH/WO₃複合光触媒においても、触媒調製時のWO₃の割合を変えることで、可視光線(λ > 420 nm) 照射下でさえも、> 99%の無機化効率が達成された。

FeAl-LDH/TiO₂およびFeAl-LDH/WO₃複合光触媒は、「高い無機化効率およびFe(III)からFe(II)への 還元再生効率」と「鉄イオン溶出の抑制」を両立できるフェントン触媒であることがわかった。

上記[1]~[3]の結果から、FeAl-LDH複合光触媒は、光誘起MMCT効果による光自己再生機能と半 導体光触媒によるアシスト効果により、Fe(III)からFe(II)へ効果的に還元再生されることで、フェン トン触媒サイクルの高効率化に寄与したことが示唆される(図0.1)。



図1.13 (A) 紫外可視光線 (λ > 300 nm) または可視光線 (λ > 420 nm) 照射下、フェノールから CO₂への転化率 (無機化効率)の経時変化 (フェノール: 20 µmol、H₂O₂: 4032 µmol、溶媒: 純水 30 mL、反応温度: 30°C)、(B)(A)の反応前後のFe(2p) XPSから算出したFe(II)/Fe(III)、(C)(A)の 反応後の鉄イオン溶出量

(触媒: (a) bare FeAl-LDH, (b) FeAl-LDH/TiO₂, (c) FeAl-LDH/WO₃, (d) FeAl-LDH/BiVO₄)
 【(a), (c), (d):可視光線(λ > 420 nm)、(b):紫外可視光線(λ > 300 nm)照射下で反応】

FeAl-LDH複合光触媒の性能安定性を確認するために、FeAl-LDH/TiO2の水懸濁液にH2O2とフェノールの混合水溶液を連続的に滴下してフェノールからCO2への無機化効率を確認する「バッチ式連続反応」を実施した(図1.15)。計30回の反応においても、無機化効率の低下は確認されず、高い性能安定性を有する触媒系であることが明らかとなった。

FeAl-LDH複合光触媒を用いたフェントン反応において、分解可能な対象物質の適用範囲を調査す るため、浸出水中に含まれる化合物の内、自然界および排水処理場での分解が困難な次の有機化合 物の酸化分解(無機化)を試みた。具体的には、FeAl-LDH/WO3複合光触媒を用いて、芳香族化合物 としてフェノール、カルボン酸として酢酸、界面活性剤の一種としてドデシルベンゼンスルホン酸 ナトリウム、従来の均一系反応において鉄イオンの不活性化に寄与することが知られているシュウ 酸、水質汚濁防止法に定める有害物質の一種として1,4-ジオキサンの酸化分解を検討した。従来の均 ー系鉄イオン触媒反応では触媒失活の原因となるシュウ酸を基質に用いた場合においても、フェノ ールの酸化分解効率に次ぐ高い無機化効率が達成された。また、分解処理が困難とされる酢酸、ド デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、1,4-ジオキサンについても完全酸化分解生成物であるCO2が 生成し、反応時間の増加に伴いCO2生成量の増加も確認された。



図1.15 紫外可視光線(λ>300 nm)照射下、FeAl-LDH/TiO2複合光触媒を用いたバッチ式連続反応に よるフェノール分解(触媒:FeAl-LDH/TiO2、溶媒:純水30 mL、反応温度:30°C、反応時間:60 min)

【反応1回分の定義:フェノール:20 µmolとH2O2:4044 µmolの混合水溶液を添加後に60 min反応。反 応後、懸濁液のArバブリングによりCO2を脱気(※10,20回目の反応後は、暗所下で約12 h静置)】

5-2.環境政策等への貢献

<行政等が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政等が活用することが見込まれる成果>

本研究によりアニオン補助Fe(II)-LDH複合光触媒は、産業用水・排水中に含まれる難分解性有機 化合物の処理方法として利用されてきたフェントン反応に対し、新しい切り口からそのプロセスの 問題点(「1.はじめに(研究背景等)」の1~4)を全て解決できるポテンシャルを秘めているこ とが明らかとなった。これにより、前述した【重点課題や行政要請研究テーマ(行政ニーズ)】に 対して、次の観点からの貢献が期待できる。

<重点課題:⑩廃棄物の適正処理と処理施設の長寿命化・機能向上に資する研究・技術開発>

- 廃棄物の適正処理 ⇒ アニオン補助Fe(II)-LDH複合光触媒の高いフェントン性能を活用することで、産業用水・排水中の有機廃棄物をCO₂まで完全酸化分解(無害化)することが可能になる。
- O処理施設の長寿命化・機能向上 ⇒ アニオン補助Fe(II)-LDH複合光触媒が「不均一系固体触媒」であるため、従来の均一系プロセスで必須であった「鉄イオン安定化のための酸性処理槽」、「反

<u>応後の鉄イオンをFe(OH)₃スラッジ(産業廃棄物)として回収するための中和槽や凝集沈殿槽</u>」 等の複雑かつ環境負荷の大きい処理工程・設備が不要になり、触媒のリサイクルも可能になる。 排水処理設備とプロセスの大幅な簡素化および長寿命化が可能になることで、低環境負荷・低コ ストでの産業用水・排水処理が実現できる。

<重点課題: 93 Rを推進する技術・社会システムの構築>

- O Reduce ⇒ 産業廃棄物(Fe(OH)₃)スラッジの発生を限りなく抑制可能になる。また、触媒のリ サイクル利用も可能になることから、触媒原料の使用量も大幅に低減できる。
- O Recycle, Reuse ⇒ Fe(II)-LDHの光自己再生機能や半導体光触媒のアシスト効果を活用すること で、Fe(III)からFe(II)への還元再生が実現できる。つまりは、触媒のリサイクル利用が可能になる。

<行政ニーズ: (3-2) ICT・AI技術の活用による産業廃棄物処理業におけるリユース・リサイクルの 促進・生産性向上等に資する技術開発に関する研究>

本研究の最終的な事業化検討段階においては、廃棄物の分解状態と触媒の活性度(H₂O₂残存量、 Fe(II)/Fe(III)比など)をモニタリングし、ICT・AI技術を用いて自動で適時H₂O₂などの補充を行うこ とにより、触媒の再生、再利用が可能な連続的廃棄物処理システムの構築が期待できる。

5-3.研究目標の達成状況

産業用水・排水中の難分解性有機化合物の高度分解処理を実現するための「不均一系フェントン 触媒システム」を開発する最終目的に対して、本革新型研究開発(若手枠)の研究終了時点までに 設定した研究目標は次に示す通り全て達成された(5段階自己評価:5(達成)~1(未達成))

<1> 難分解性有機汚染物質の完全酸化分解〔<u>達成度:5</u>〕

- ①「Fe(II)-LDH」「補助アニオン」「半導体光触媒」の決定
- ② 光照射下でのフェノールの完全酸化分解(CO2への転化率(無機化効率):100%)
- ⇒「Fe(II)-LDH ⇒ FeAl-LDH (図1.1(A)、図1.7)」「補助アニオン ⇒ SO₄²⁻ (図1.1(B)、図1.2)」 「半導体光触媒 ⇒ TiO₂やWO₃ (図1.13、図1.14)」を選択することで、>99%の無機化効 率を達成した。

【参照:図1.1、図1.2、図1.7、図1.13、図1.14】

<2> 触媒の長寿命化〔<u>達成度:5</u>〕

- ③ H₂O₂とフェノールの混合水溶液を連続的に滴下するバッチ式反応系において、計30回の反応(滴下)で性能(無機化効率)維持
- ④ 従来の(暗所下での)フェントン反応後のFe(II)/Fe(III)比(XPSによる評価)低下を、光誘起 MMCTおよび光触媒作用の付与により抑制
- ⇒ FeAl-LDH/TiO₂複合光触媒を用いた計30回の「バッチ式連続反応」においても、高い性能安 定性が確認された(図1.15)。
- ⇒ 光誘起MMCT効果に由来する光自己再生機能を活用することで、FeAl-LDH単独でもFe(III) からFe(II)への高い還元再生能が確認されており、反応前後でのFe(II)/Fe(III)比の低下は28% にまで抑制できた(光照射無:49%;図1.9(B))。TiO₂やWO₃の光触媒作用を付与すること で、その還元効率は更に大幅に改善され、Fe(II)/Fe(III)比の低下を抑制した(図1.13(B))。

【参照:図1.9(B)、図1.13(B)、図1.15】

<3> フェントン反応メカニズムの解明〔<u>達成度:5</u>〕

- ⑤ 高性能かつ長寿命を達成できるアニオン補助Fe(II)-LDH複合光触媒のフェントン反応メカ ニズム(アニオン補助効果、光自己再生機能、半導体光触媒によるアシスト効果)を解明
- ⇒ フェントン性能評価(図1.1、図1.2、図1.7、図1.9(A)、図1.10(A)、図1.13(A)、図1.14)、XPS 分析(図1.9(B)、図1.13(B))、光電気化学特性評価(図1.10(B))により、光誘起MMCT効果

(光自己再生機能)と半導体光触媒によるアシスト効果を含むフェントン反応メカニズム を提案することができた。

【参照:図1.1、図1.2、図1.7、図1.9、図1.10、図1.13(A), (B)、図1.14】

- 6. 研究成果の発表状況
 - 6-1. 査読付き論文

<件数>

2件

<主な査読付き論文>

- K. Fuku, R. Takioka, K. Iwamura, M. Todoroki, K. Sayama and N. Ikenaga: Appl. Catal. B: Environ., 272, 119003 (2020) (IF : 19.503), Photocatalytic H₂O₂ production from O₂ under visible light irradiation over phosphate ion-coated Pd nanoparticles-supported BiVO₄.
- K. Fuku, H. Kanai, M. Todoroki, N. Mishima, T. Akagi, T. Kamegawa and N. Ikenaga: Chem. Asian J., 16, 14, pp. 1887-1892 (2021) (IF : 4.568), Heterogeneous Fenton degradation of organic pollutants in water enhanced by combining iron-type layered double hydroxide and sulfate.
- 6-2. 知的財産権
 - 福康二郎、池永直樹、轟真誠、西内亨、市川康平:学校法人関西大学、日鉄環境株式会社;「有 機物の分解方法」、特願2020-007692、令和2年1月21日
 - 2) 福康二郎、池永直樹、轟真誠、西内亨、市川康平:学校法人関西大学、日鉄環境株式会社;「不均一系フェントン反応触媒、不均一系フェントン反応触媒の製造方法、及び有機物の分解方法」、 特願2020-007693、令和2年1月21日

6 -	-3.	その他発表件数
-----	-----	---------

査読付き論文に準ずる成果発表	0件
その他誌上発表(査読なし)	0件
口頭発表(学会等)	11件
「国民との科学・技術対話」の実施	1件
マスコミ等への公表・報道等	0件
本研究に関連する受賞	1件

7. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

8. 研究者略歴

研究代表者

福 康二郎

近畿大学理工学部応用化学科卒業、近畿大学大学院総合理工学研究科修了、 大阪大学大学院工学研究科修了、博士(工学)、 産業技術総合研究所エネルギー技術研究部門 研究員、 産業技術総合研究所太陽光発電研究センター 研究員、 現在、関西大学環境都市工学部 准教授

Ⅱ. 成果の詳細

Ⅱ-1 難分解性化合物の高度分解処理が可能な再生型不均一系フェントン触媒システムの開発

関西大学

環境都市工学部 エネルギー・環境工学科 福 康二郎

[要旨]

難分解性有機化合物を酸化分解処理する方法として、均一系鉄イオン(Fe²⁺)触媒を用いたフェントン反応がある。この反応は次の深刻な問題点を抱えている([1. 触媒の分離回収が困難]、[2. フェントン性能が十分ではない]、[3. Fe³⁺をFe²⁺に還元再生する反応が起こりにくい]、[4. 鉄イオン安定化のために処理液を酸性にする必要がある])。本研究では、これらの問題点を全て解決し、排水処理設備とプロセスの簡素化および長寿命化を実現することを最終目的として、「アニオン補助Fe(II)-LDH複合光触媒」の開発を実施した。FeAl-LDHは、有機汚染物質のモデル物質として選択したフェノールの酸化分解(二酸化炭素(CO₂)への酸化分解:無機化)に対して、高い性能を示すことを明らかにした。また、硫酸イオンはFeAl-LDHによるフェントン反応を高効率化するための助触媒として機能することがわかった。FeAl-LDHによるフェントン反応を高効率化するための助触媒として機能することがわかった。FeAl-LDHは光を照射することで、Fe(III)からFe(II)(Fe(III),Fe(II):LDH中の2価,3価の鉄種)への還元再生(光自己再生)を可能にする材料であることを明らかにした。FeAl-LDHに、半導体光触媒として酸化チタン(TiO₂)や酸化タングステン(WO₃)を複合することで、光照射下における還元再生効率は更に向上し、>99%のフェノール無機化効率も達成された。また、実際の浸出水中に含まれるフェノール以外の難分解性有機化合物に対しても、CO₂への無機化が達成されている。FeAl-LDH複合光触媒は、従来の処理工程における問題点を全て解決できるポテンシャルを秘めた材料であることが明らかとなった。

1. 研究開発目的

1.1. 研究開発背景

産業用水・排水処理において生物分解が困難な難分解性有機化合物の処理が問題となっている。従来の処理方法としては均一系触媒を利用したフェントン反応がある。これは鉄イオン(Fe²⁺, Fe³⁺)を廃液に溶解させ、過酸化水素(H₂O₂)を加えることで強力な酸化力を有するヒドロキシルラジカル(・OH)を形成するプロセス(式(1),(2))であり、これにより難分解性有機化合物を酸化分解する方法である。

 $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \cdot OH + OH^-$ (1) $Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + \cdot O_2^- + 2H^+$ (2) しかしこの方法には次に述べる深刻な問題点がある。

- 1. 鉄イオンが廃液中に溶解した「均一系触媒」であり、反応後の廃液から残触媒や副生成物を分離す る複雑な工程が必要となる。
- 2. 従来のフェントン反応だけでは十分な分解率(二酸化炭素(CO₂)への転化率)を達成できない。
- Fe³⁺をFe²⁺に還元再生する式(2)の反応が、式(1)に比べると極めて起こりにくいため、水酸化鉄 (Fe(OH)₃)スラッジが副生成物(産業廃棄物)として生成する。また反応後の均一系触媒の分離回 収には高分子凝集剤の添加やスラッジ回収など複雑な設備が必要となる。
- 廃液中で鉄イオンを安定化させるため、処理液は酸性(pH≤3)に保つ必要があり、排水処理設備の 長期使用のためには、耐酸性設備の設計およびメンテナンスに多大なコスト・時間を要する。

1.2. 研究開発目的

本課題では、難分解性化合物を含んだ産業用水・排水処理において、従来の均一系フェントン反応の 問題を解決すべく、高性能かつ触媒の再生利用が可能で、産業廃棄物(スラッジ)の発生が無く、排水 処理設備とプロセスの簡素化および長寿命化が可能な不均一系フェントン触媒システムのための基盤技 術として、下記の特徴を有する「アニオン補助Fe(II)-LDH複合光触媒(図0.1)」の開発を目的とする。

● <u>Fe(II)-LDH触媒(図0.1-①)</u>

2価の鉄イオンを導入した層状複水酸化物(Fe(II)-typed Layered Double Hydroxide: Fe(II)-LDH)は不均 一系固体触媒として期待できるため、Fe(OH)₃スラッジが発生しない。また、反応後の廃液に残った触媒 や副生成物を分離する複雑な工程が不要となる。廃液のpHを酸性($pH \leq 3$)に保つ必要もなく、中性(pH=6~7)付近でのフェントン反応が可能となる。

● <u>アニオン補助Fe(II)-LDH触媒(図0.1-②)</u>

 H_2O_2 と無機アニオン(A⁻)を反応させることで生成し得る酸化剤(OA⁻)をFe(II)-LDH上での効果的な フェントン反応に活用する。LDHは、静電的相互作用により無機アニオンをLDH層間に固定化すること も可能であり、最適な無機アニオン(A⁻)を導入することで*in-situ*での酸化剤(OA⁻)合成が可能になり、 更に高い酸化分解性能が期待できる。

● <u>アニオン補助Fe(II)-LDH複合光触媒(図0.1−③)</u>

Fe(III)の還元反応(式(2))を促進する手段として光触媒作用を活用する。LDHの光誘起金属間電子移動(MMCT)に由来するFe(III)/Fe(II)への励起電子(e⁻)遷移(光自己再生機能)を、半導体光触媒上で発生するe⁻によってアシストしながら、同時に発生する正孔(h⁺)でも有機化合物の酸化分解を行う。

2. 研究目標

本研究では、産業用水・排水処理において、生物分解が困難な難分解性化合物である各種有機汚染物 質の高度分解処理を行うため、従来の均一系フェントン反応の問題を解決しながら、高性能かつ触媒の 再生利用が可能で、産業廃棄物(スラッジ)の発生が無く、排水処理設備とプロセスの簡素化および長 寿命化が可能な新規不均一系フェントン触媒システムの開発を最終目的としている。KO会合、AD会合 および連携企業との議論に基づいて、本革新型研究開発(若手枠)の研究終了時点までの研究目標を下 記のように設定している。

【本革新型研究開発(若手枠)の研究終了時点までの目標】

不均一系フェントン触媒としてアニオン補助Fe(II)-LDH複合光触媒の開発

<1> 難分解性有機汚染物質の完全酸化分解

- ①「Fe(II)-LDH」「補助アニオン」「半導体光触媒」の決定
- ② 光照射下でのフェノールの完全酸化分解(CO2への転化率(無機化効率):100%)

<2> 触媒の長寿命化

- ③ H₂O₂とフェノールの混合水溶液を連続的に滴下するバッチ式反応系において、計30回の反応 (滴下)で性能(無機化効率)維持
- ④ 従来の(暗所下での)フェントン反応後のFe(II)/Fe(III)比(XPSによる評価)低下を、光誘起 MMCTおよび光触媒作用の付与により抑制

<3> フェントン反応メカニズムの解明

⑤ 高性能かつ長寿命を達成できるアニオン補助Fe(II)-LDH複合光触媒のフェントン反応メカニ ズム(アニオン補助効果、光自己再生機能、半導体光触媒によるアシスト効果)を解明

3. 研究開発内容

具体的には、従来のフェントン触媒システムの問題点を解決すべく、【フェントン触媒性能の高効率 化】と【Fe(III)からFe(II)への還元再生の高効率化(長寿命化)】を実現する新規不均一系フェントン触 媒システムの基盤技術である「アニオン補助Fe(II)-LDH複合光触媒」の開発に向けて、下記の項目を段 階的に実施した。

[1] アニオン補助Fe(II)-LDH触媒の開発

[2] LDHの光触媒作用を利用するFe(III)からFe(II)への還元再生機能(光自己再生機能)の追跡

[3] アニオン補助Fe(II)-LDH複合光触媒の開発

[1] アニオン補助Fe(II)-LDH触媒の開発

高性能な不均一系フェントン触媒の開発を目指し、2価と3価金属イオン(M(II), M(III))で構成される LDH触媒の調製、キャラクタリゼーションおよびフェントン触媒性能評価を下記の方法で実施した。

O 各種LDH触媒の調製

LDHは、「M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)₂(Aⁿ)_{x/n}」の一般式で表される層状複水酸化物であり、M(II), M(III)はそ れぞれ2価または3価の金属イオンを示す。Aⁿ はアニオン種であり、2価と3価金属イオンの正電荷バラ ンスを補償するため、層間内に様々なアニオンの導入が可能になる。高性能な不均一系フェントン反応 の実現を目指し、各種LDH触媒の調製を試みた。

M(II)とM(III)のモル比がM(II): M(III) = 2 (10 mmol): 1 (5 mmol)となるよう金属塩化物塩をテフロン容 器に入れて純水50 mLで溶解させた。撹拌しながら5.0 M NaOH水溶液をpH=7, 10または12になるまで滴 下した後、120 ℃で24 h水熱処理を行った。固体生成物を吸引ろ過、純水洗浄後、室温で一晩減圧乾燥さ せた。M(II)とM(III)に金属塩化物塩を使用することで、塩素イオン (Cl⁻)型LDHの調製を試みた。

M(II)の前駆体塩:FeCl₂・4H₂O, CoCl₂, CuCl₂・2H₂O, MnCl₂・4H₂OまたはMgCl₂・6H₂O

M(III)の前駆体塩: AlCl₃·6H₂O, FeCl₃·6H₂O, VCl₃, CeCl₃·7H₂OまたはLaCl₃·7H₂O

Fe(II)とAl(III)型LDHは、アニオン補助効果を調査するために、金属硫酸塩を使用した硫酸イオン(SO₄²⁻)型での調製(FeAl-LDH-SO₄²⁻)も試みた。各種LDH触媒の調製条件および触媒表記を表1.1にまとめる。

触媒表記		Me(II):10 mmol 前駆体塩	Me(III):5 mmol 前駆体塩	pН	温度 (°C)	時間 (h)
	FeAl (FeAl-LDH or FeAl-LDH-Cl⁻)		AlCl ₃ •6H ₂ O	7, 10		
Fe(II)Me(III)	FeV	FeCl ₂ ·4H ₂ O	VCl ₃			
	FeCe		CeCl ₃ ·7H ₂ O	10		
	FeFe		FeCl ₃ ·6H ₂ O	10		
	FeLa		$LaCl_3 \cdot 7H_2O$		- 120	
	CuFe	CuCl ₂ ·2H ₂ O MnCl ₂ ·4H ₂ O CoCl ₂ MgCl ₂ ·6H ₂ O				
	MnFe		FeCl ₃ ⋅6H ₂ O	10		24
Me(II)Fe(III)	CoFe				120	24
	MgFe (MgFe-LDH)			7, 10		
	CuAl	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$		10		
Me(II)Al(III)	CoAl (CoAl-LDH)	CoCl ₂	AlCl ₃ · $6H_2O$ 7, 10			
	MgAl-LDH	MgCl ₂ •6H ₂ O	-	7		
FeAl-LDH-SO4 ²⁻		FeSO ₄ ·7H ₂ O	Al ₂ (SO ₄) ₃ • 16H ₂ O	7, 10, 12		

表1.1 各種LDH触媒の調製条件

○ 触媒評価(キャラクタリゼーション)

触媒の結晶構造をX線回折(XRD: SmartLab, Rigaku, Ltd.)、光吸収特性を紫外可視分光法(UV-vis: V-770, JASCO, Ltd.)、表面観察と元素マッピングを走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型X線分光法(SEM-EDX: S-4800, Hitachi, Ltd.)、局所構造をX線吸収微細構造解析(XAFS: Photon Factory, BL-9C(2019G652))、 表面化学状態をX線光電子分光法(XPS: JPS-9010MX, JEOL, Ltd.)で測定した。

O フェントン反応による難分解性有機化合物の酸化分解

難分解性有機化合物のモデル物質にフェノールを使用した。ガラス製試験管(*φ*30×200 mm)に、触媒 30 mgと純水20 mLを入れた後、シリコン栓で密閉した。フェノール(20 µmol)を試験内に加え、30 ℃ のオイルバス中で30 min撹拌後、H₂O₂(600 µmol)を加えて反応を開始した。また、アニオン補助効果 を確認するために、溶媒を0.6 M NaCl, Na₂SO₄, NaNO₃, Na₂CO₃, NaHCO₃またはNa₂HPO₄水溶液20 mLに変 えた同様の反応も検討した。フェノールおよび生成したCO₂は、GC-FIDまたはGC-TCDを用いて定量し た。フェノールを定量する際は、水溶液をジエチルエーテルで抽出し、内部標準物質には、ビフェニル を使用した。フェノールからCO2への転化率(無機化効率)は以下の方法で算出した。

CO₂への転化率 [%] = (生成したCO₂量 [µmol]) ×100 / (添加したフェノール量 (20 µmol) ×6)

[2] LDHの光触媒作用を利用するFe(III)からFe(II)への還元再生機能(光自己再生機能)の追跡

フェントン反応(式(1))によって生成するFe(III)からFe(II)への効果的な還元再生を目指し、LDH自身の光触媒作用(光誘起MMCT効果)を利用した光自己再生機能を、次の方法により調査した。

O 光自己再生機能を付与したフェントン触媒性能評価

ガラス製試験管 (φ30×200 mm) に、FeAl-LDH (Cl⁻型、pH=10で調製) 30 mgと純水30 mLを入れた後、 圧力調整用ピストンを装着したシリコン栓で密閉した。フェノール (20 μmol) を試験内に加え、30 ℃の 湯浴中で30 min撹拌後、300 Wキセノンランプで可視光線 (λ>420 nm) を照射しながら、H₂O₂ (600 μmol) を加えて反応を開始した。生成したCO₂は、GC-TCDを用いて定量した。

○ メカニズム追跡のための光電気化学特性評価

FeAl-LDH (Cl⁻型、pH=10で調製)を固定化した電極は、FeAl-LDH, Nafionおよびエタノールの懸濁液 をフッ素ドープ酸化スズ (FTO) 基板上にスピンコートすることで作成した (FeAl-LDH/FTO)。ガラス 製一室セル(40×10×45 mm)に、0.5 M MgCl₂水溶液とフェノール(20 μ mol)を入れ、作用極にFeAl-LDH/FTO、 参照極にAg/AgCl電極、対極にPt線を装着した。+0.94 V vs. Ag/AgClの電圧を印加しながら、300 Wキセ ノンランプを用いて可視光線 (λ > 420 nm)を照射することで光電流特性を評価した。

[3] アニオン補助Fe(II)-LDH複合光触媒の開発

[1]~[2]で開発したFe(II)-LDH触媒の「フェントン触媒性能(無機化効率)の向上」と「Fe(III)からFe(II) への還元再生効率の向上(光自己再生機能のアシスト効果:長寿命化)」を実現すべく、半導体光触媒 との複合化を行い、キャラクタリゼーションおよび光照射下でのフェントン触媒性能評価を行った。

O 各種LDH触媒の調製

半導体光触媒500 mg, FeCl₂·4H₂O 10 mmolとAlCl₃·6H₂O 5 mmolをテフロン容器に入れて純水50 mLを 加えた後、室温で攪拌と超音波分散を行った。この懸濁液に、攪拌しながら5.0 M NaOH水溶液をpH=10 になるまで滴下した後、120 °Cで24 h水熱処理を行った。固体生成物を吸引ろ過、純水洗浄後、室温で一 晩減圧乾燥させた。半導体光触媒には、Fe³⁺をFe²⁺へ還元するための十分な伝導帯準位を有する金属酸化 物を選択した。各種アニオン補助Fe(II)-LDH複合光触媒の触媒表記を表1.2にまとめる。

半導体光触媒の種類	触媒表記
酸化チタン(TiO ₂) (P25: 日本アエロジル株式会社 製)	FeAl-LDH/TiO ₂
酸化タングステン(WO3) (株式会社高純度化学 製)	FeAl-LDH/WO ₃
バナジン酸ビスマス(BiVO4) (析出沈殿法による合成物)	FeAl-LDH/BiVO ₄

表1.2 アニオン補助Fe(II)-LDH複合光触媒の表記

○ アニオン補助Fe(Ⅱ)-LDH複合光触媒のフェントン触媒性能評価

ガラス製試験管 (ϕ 30×200 mm) に、アニオン補助Fe(II)-LDH複合光触媒 30 mgと純水30 mLを入れた 後、圧力調整用ピストンを装着したシリコン栓で密閉した。フェノール(20 µmol)を試験内に加え、30 °Cの湯浴中で30 min撹拌後、300 Wキセノンランプで可視光線($\lambda > 420$ nm)または紫外可視光線($\lambda > 300$ nm)を照射しながら、H₂O₂(4032 µmol)を加えて反応を開始した。生成したCO₂は、GC-TCDを用 いて定量した。

4. 結果及び考察

[1] アニオン補助Fe(II)-LDH触媒の開発

■ Fe(II)-LDH触媒のフェントン性能とアニオン補助効果

Fe(II)-LDH触媒、従来の不均一系フェントン触媒および他の代表的なLDH触媒を用いたフェノール分 解によるフェントン性能の比較を図1.1に示す。Fe(II)-LDHには、FeAl-LDH(pH=7で調製)を用いた。無 触媒でH₂O₂のみを使用した系では、ほとんど反応は進行せず、そのフェノール転化率は約15%であった (図1.1(A))。また、2価鉄の代表的な酸化物であるFeOや従来から不均一系フェントン触媒として広く 利用されるα-FeOOH¹⁾⁻²⁾においても、本反応条件下ではほとんど反応が進行しなかった。一方、FeAl-LDH は特異的に高いフェントン性能を示し、60 min以内でほぼ100%のフェノール転化率が達成された。Fe(III) で構成されるMgFe-LDHや鉄以外の金属種で構成される他のLDHにおいてもほとんどフェントン性能を 示さなかったことから、FeAl-LDH構造中に含まれるFe(II)種が特異的に高いフェントン性能を示す活性 種であることが示唆される。

FeAl-LDHを用いたフェントン反応に及ぼすアニオン種の影響(アニオン補助効果)について調査する ために、各種アニオン前駆体として、NaCl, Na₂SO₄, NaNO₃, Na₂CO₃, NaHCO₃またはNa₂HPO₄の水溶液中 でのフェノール分解によるフェントン性能の比較も検討した(図1.1(B))。Na₂CO₃, NaHCO₃または Na₂HPO₄水溶液を溶媒に使用した際に、フェノール転化率は著しく低下する現象が確認された。これら アニオン種の存在下ではFeAl-LDHのフェントン性能は低下することが明らかとなった。炭酸塩やリン酸 塩は、・OHに代表される活性酸素種の捕捉剤として機能することが知られている³⁾⁻⁵⁾。今回のケースにお いても、発生した・OHが、NaHCO₃またはNa₂HPO₄で分解されることにより、フェノール転化率が低下し たと考えられる。一方、NaCl, Na₂SO₄またはNaNO₃水溶液を溶媒に使用した場合は、水溶媒中と同様、高 いフェントン性能を示し、60 min以内でほぼ100%のフェノール転化率を示した。





(フェノール: 20 μmol、H2O2: 600 μmol、溶媒: (A) H2O, (B) 0.6 M ナトリウム塩水溶液 20 mL、 反応温度: 30°C、反応時間: 60 min)

FeAl-LDHのフェントン性能を更に詳細に調査するため、水溶媒またはNaCl, Na₂SO₄またはNaNO₃水溶 液中で各種フェントン触媒を使用した際の、完全酸化分解生成物であるCO₂への転化率(無機化効率) の比較も行った(図1.2)。水溶媒中における無触媒やFeOを触媒として用いた系では、CO₂の生成は確認 されなかった。一方でFeAl-LDHを使用した系では、CO₂の生成が確認され、60 min以内で約30%の無機 化効率を示した。興味深いことに、その無機化効率は溶媒中に共存させるアニオンの種類によって大き く変化し、Cl⁻ < NO₃⁻ < SO₄²⁻の順に無機化効率の向上が確認された。特にSO₄²⁻を共存させた系では、60 min以内の無機化効率は約50%に達し、水溶媒系と比べて約1.5倍もの高い性能を示した。

LDHは、構造中に含まれる2価と3価の金属イオンの電荷補償により、様々なアニオンを固定化できる ユニークな特性も有していることから、SO₄²⁻を直接固定化したFeAl-LDH-SO₄²⁻の調製を行い、そのフェ ントン性能も確認した。FeAl-LDH-SO₄²⁻では、水溶媒中でさえもアニオン補助効果が確認され、Cl⁻型の FeAl-LDHと比べて約1.4倍の無機化効率の向上が確認された。驚くべきことに、そのFeAl-LDH-SO4²⁻は、 従来から利用されているFeSO4水溶液を用いた均一系フェントン反応よりも約1.7倍も高い無機化効率を 示した。FeAl-LDH構造内に含まれるFe(II)種と補助アニオンとしてSO4²⁻の融合は、高いフェントン性能 を実現するための触媒設計に有用であることが確認された。



図1.2 水溶媒またはNaCl, Na2SO4 or NaNO3水溶液中で各種フェントン触媒を用いた際のフェノール 転化率とCO2への転化率(無機化効率)の比較

(触媒:FeO, (a) FeAl-LDH-Cl⁻ (pH=7で調製), (b) FeAl-LDH-SO4²⁻ (pH=7で調製)、フェノール: 20 μmol、H₂O₂:600 μmol、溶媒:純水または0.6 Mナトリウム塩水溶液 20 mL、反応温度:30°C、 反応時間:60 min)

■ FeAl-LDH触媒によるフェントン反応のメカニズム追跡

FeAl-LDH系触媒を使用したフェントン反応の特異性とそのメカニズムを推定するため、pH=7で調製 したFeAl-LDH-Cl⁻ and -SO4²⁻について、XRD, SEM-EDX, UV-visおよびXAFS測定によるキャラクタリゼ ーションを行った(図1.3, 1.4)。XRD測定の結果から、Cl⁻型およびSO4²⁻型ともに、(003)と(006)面に帰 属されるLDHの層構造に由来する回折ピーク⁶⁾⁻⁸⁾が確認され、不純物物質として α -FeOOHの存在も確認 された(図1.3(A))。また、SO4²⁻型ではCl⁻型に比べ、(003)と(006)面に帰属される回折ピークが低角度側 へ明らかにシフトしていることも確認された。Cl⁻よりも大きなイオン半径を有するSO4²⁻がLDHの層間 内に導入されることで、LDHの層間距離が広がり、上記のピークシフトが発現したと考えられる。実際、 Cl⁻型およびSO4²⁻型LDHに関する報告は数多くなされており、本研究で得られたLDHの層構造に帰属す る(003)と(006)面の回折角度のシフトと同一の結果が報告されている⁸⁾。図1.3(B)には、FeAl-LDH-Cl⁻ and -SO4²⁻のSEM-EDX結果を示す。どちらの触媒も、100 nm以上のサイズを有する粒子の集合体であること が観察された。これら触媒を構成する元素(Fe, O, Al, ClまたはSO4² 由来のS)のEDXマッピングの結果 から、これらの元素は全て同一箇所に存在していることも観察された。XRDおよびSEM-EDXの結果から、 Cl⁻またはSO4²⁻を固定化したFeAl-LDHの形成が確認され、フェントン反応の活性種として寄与するFeAl-LDH中のFe(II)種と、フェントン性能を向上させるためのアニオン種は十分に近接した箇所に存在するこ とがわかった。

図1.4には、FeAl-LDH-Cl⁻ and -SO₄²⁻のUV-vis測定およびFe K-edge XAFS測定の結果を示す。これらの FeAl-LDHは、固定化したアニオンの種類に依らず類似のUV-visスペクトルを示し、約460 nmと620 nmに 吸収端が確認された(図1.4(A))。いくつかのLDHは、2価と3価の金属イオン間の光誘起MMCTに由来す る特有のe⁻遷移を発現するユニークな特徴を有する⁹⁾⁻¹⁰⁾ことが報告されており、光触媒反応への応用も なされている。実際に、観測された約460 nmのシャープな吸収端は、既に知られている代表的な鉄の酸 化物や水酸化物のバンドギャップ吸収に由来する吸収端(FeO (*ca*. 518 nm: 2.4 eV),¹¹⁾ Fe₂O₃ (*ca*. 600 nm: 2.1 eV)¹²⁾または α -FeOOH (*ca*. 620~497 nm: 2.0–2.5 eV)¹³⁾⁻¹⁴⁾)とは明らかに異なる。一方で、同時に観測 された約620 nmのブロードな吸収端は、不純物物質として形成が確認された α -FeOOH(図1.3(A))によるものであると考えられる。しかしながら、図1.4(B)のFe K-edge XANESスペクトルから、これらのFeAl-LDHはいずれもFeOに類似のピーク形状を示しており、これらスペクトルのピークトップのエネルギー(7130 eV)は、FeOとFe₂O₃スペクトルのピークトップのエネルギー(それぞれ7128 eVと7132 eV)の間に存在することも確認された。これらの結果は、FeAl-LDH-Cl⁻ and -SO₄²⁻触媒中には、Fe(II)種だけではなくFe(III)種も存在することを示唆しており、XRD(図1.3(A))とUV-vis(図1.4(A))の結果とも一致する。また、Fe K-edge EXAFSスペクトル(図1.4(C))において、FeAl-LDH-Cl⁻ and -SO₄²⁻触媒では、孤立した鉄の水酸化物に由来するFe-O_(OH)結合に帰属されるピーク(約1.5 Å)が主として確認された¹⁵⁾。バルクの鉄酸化物に由来するFe-Fe結合に帰属されるピーク(約2.7 Å)¹⁶⁻¹⁷⁾の強度は、FeOとFe₂O₃と比べて小さいことも確認された。UV-visおよびFe K-edge XAFS測定の結果から、FeAl-LDH-Cl⁻ and -SO₄²⁻触媒でな、アエントン性能を実現するための活性種であることが示唆される。



図1.3 (A) XRDスペクトル(挿入図:調製した試料粉末の写真)と(B) SEM-EDX画像 (触媒: (a) FeAl-LDH-Cl⁻ (pH=7で調製), (b) FeAl-LDH-SO4²⁻ (pH=7で調製))



図1.4 (A) UV-visスペクトルと、Fe K-edge (B) XANESおよび (C) EXAFSスペクトル (触媒: (a) FeAl-LDH-Cl⁻ (pH=7で調製), (b) FeAl-LDH-SO4²⁻ (pH=7で調製), (c) FeO, (d) Fe2O3)

本研究において特異的なアニオン補助効果を示した SO_4^2 -は、 H_2O_2 と反応することにより、強力な酸化 特性を示すことが知られる過硫酸イオン(SO_5^2)を生成し得ることが知られている(式(3))¹⁸⁾⁻¹⁹⁾。

$$SO_4^{2-} + H_2O_2 \rightleftharpoons SO_5^{2-} + H_2O$$
 (3)

SO5^{2-や}、類似の酸化特性を示すことが知られているペルオキソニ硫酸イオン(S2O8²⁻)を使って水溶液

中のFe²⁺を活性化する報告もなされている²⁰⁻²¹⁾。本研究に おける上記の結果とこれらの報告例を踏まえた上で、フ ェノールの酸化分解において特異的な性能を示した FeAI-LDH-SO₄²⁻によるフェントン反応メカニズムを推定 した(図1.5)。FeAI-LDH上に固定化したSO₄²⁻とH₂O₂が反 応することで、SO₅²⁻が*in-situ*生成された後、LDH上でアニ オン種と十分に近接した位置に存在する孤立Fe(II)種が、 生成したSO₅²⁻と直ちにフェントン反応を発現すること で効果的な・OH生成が達成され、これがフェノール酸化 分解性能の向上に寄与したと考察している。つまり本研 究におけるアニオン補助効果は、FeAI-LDH上の孤立Fe(II) 種による効果的なフェントン反応を達成するための「助 触媒効果」であると考えられる。



フェントン反応の推定メカニズム

■ フェントン性能に及ぼすLDH調製条件および金属種の影響(LDH構造の必要性について)

Fe(II)-LDHのフェントン性能を更に向上させることを目的として、調製時のpHがフェノール酸化分解 性能に及ぼす影響も調査した。また、高性能なフェントン反応を実現するための活性種として機能する ことが明らかとなった孤立Fe(II)種の形成に、LDH構造が関与しているのかを調査するため、2価と3価の 構成金属種がフェントン性能に及ぼす影響についても併せて検討した。図1.6は、LDHを調製する際のpH を7,10または12に変更したFeAl-LDH-SO4²⁻による、フェノール分解性能の比較を示している。初期活性 (15 min) での比較を検討したところ、調製時のpHを変えることにより無機化効率に明確な違いが確認 され、pH=10で調製したFeAl-LDH-SO4²⁻が最も高いフェントン触媒性能を示すことが明らかになった。 そのため本研究では、これ以降のFeAl-LDHはpH=10で調製した試料を利用して検討を行った。





(フェノール: 20 μmol、H2O2: 600 μmol、溶媒:純水20 mL、反応温度: 30°C、反応時間: 15 min)

構成金属種の影響を調査するため、M(II)とM(III)の種類を変えてpH=10でのLDHの調製を試みた。M(II) とM(III)の組み合わせとして、Fe(II)で固定してM(III)種を変更した場合(Fe(II)M(III):(A))、Fe(III)で固 定してM(II)種を変更した場合(M(II)Fe(III):(B))、Al(III)で固定してM(II)種を変更した場合(M(II)Al(III): (C))の3パターンで比較を行った。XRD分析の結果から、3パターンの各組み合わせにおいて、(A) FeAl, FeV, (B) MgFe, CoFe, (C) CoAlの計5種類でLDH構造が確認された。また、いずれの場合も不純物物質の も確認され、水酸化物や酸化物の存在が確認された。FeAl-LDHではpH=10で調製した場合、pH=7で調製 した試料(図1.3(A))とは異なり、不純物物質としてFe₃O₄の生成も確認されている。図1.6の性能評価の 結果を踏まえると、生成したFe₃O₄も今回のフェントン性能(初期活性)に影響を与える可能性があるこ とを示唆している。 図1.7は、これら各試料を使用したフェノール分解性能(無機化効率)の比較を示している。Fe(II)M(III)では、本研究で試みた全てのケースにおいてCO2の生成が確認された。しかしながら、その無機化効率は、LDH構造を保有するFeAlとFeVにおいて明らかに高い値を示す傾向が確認された。またXRD分析から、(003)と(006)面に帰属されるLDHの層構造に由来する回折ピークの強度がより大きい(LDHの結晶性がより高い)FeAlが、特に高い無機化効率を示すこともわかった。一方、M(II)Fe(III)やM(II)Al(III)では、LDH構造の有無にかかわらず、CO2の生成はほとんど確認できなかった。これらの結果は、LDH構造の形成が、高いフェントン性能を実現するための孤立Fe(II)種の形成に適切であることを示唆している。また、CuFeやCuAlでは、LDH構造が形成されていないにもかかわらず、例外的にわずかなCO2の生成が確認された。均一系反応においては、Cu²⁺もフェントン触媒として機能することが知られており、Fe²⁺によるフェントン反応では酸化分解が困難とされているシュウ酸((COOH)2)などの中間生成物を効果的に分解できることも報告されている。本研究においても、Cu(II)種がフェントン反応に寄与したことが示唆される。

以上よりFeAl-LDHは、LDH由来の孤立Fe(II)種の形成と、フェントン反応の助触媒として機能するアニオン種を複合化できる特性を併せ持った効果的な不均一系フェントン触媒であることが示唆される。



図1.7 pH=10で調製した各種フェントン触媒(Fe(II)M(III), M(II)Fe(III), M(II)Al(III))を用いた際の フェノールからCO₂への転化率(無機化効率)の比較

(フェノール: 20 μmol、H₂O₂: 600 μmol、溶媒:純水20 mL、反応温度: 30°C、反応時間: 60 min)

[2] LDHの光触媒作用を利用するFe(III)からFe(II)への還元再生機能(光自己再生機能)の追跡

■ アニオン補助FeAl-LDH触媒の課題

FeAl-LDHは、孤立Fe(II)種とアニオン補助効果の融合により、特異的に高いフェントン性能を示すことを報告してきた。図1.8には、図1.2で示したFeAl-LDH-Cl⁻ or -SO₄²⁻ (pH=7で調製)を用いた際の水溶 媒中でのフェノールからCO₂への転化率 (無機化効率)の経時変化を示す。[1]で述べたように、FeAl-LDH 触媒はいずれの場合も、高いフェントン性能を示すことが明らかとなったが、その性能は60 min以降で 急激に低下する現象も確認された。これらの性能低下には以下の2つの要因が考えられる。

<I> FeAl-LDH触媒では酸化分解できない難分解性中間化合物の生成

<II>フェントン反応後に生成するFe(III)からFe(II)への還元再生反応(式(2))が困難

<I>については、均一系Fe²⁺触媒を用いた系で既にいくつかの報告がなされており、反応中に(COOH)² が中間生成物として発生した場合、Fe²⁺と錯体を形成することで、Fe²⁺触媒のフェントン触媒特性を不活 性化することが知られている²²⁾。本研究のFeAl-LDH触媒を使用した際にも、(COOH)²の生成によって FeAl-LDH触媒中に存在する孤立Fe(II)種が不活性化している可能性が考えられる。<II>については、「1.1. 研究開発背景」でも述べた通り、従来からの課題であり、このFeAl-LDH触媒系においても、効率的な Fe(III)からFe(II)への還元再生反応は達成されていないことが考えられる。

以上より、本研究で開発した『アニオン補助FeAl-LDH触媒』も、「1.1.研究開発背景」で述べた従来

のフェントン反応の課題のうち、「2.分解率(無 機化効率)が不十分」と「3.Fe³⁺からFe²⁺への還 元再生反応が起こりにくい」の問題解決には未 だ至っていないことが示唆される。

■ FeAl-LDH触媒の光誘起MMCT効果

上述の問題点「2.分解率(無機化効率)が不 十分」と「3.Fe³⁺からFe²⁺への還元再生反応が起 こりにくい」を解決できる触媒設計指針を得る ために、LDHの光触媒特性に着目した。いくつか のLDHは光エネルギーを導入することにより、 LDH中の2価と3価の構成金属イオン間でMMCT を発現する特性を有している⁹⁾⁻¹⁰⁾。MMCTによっ て遷移したe⁻を利用した還元反応や、同時に生 成する正孔(h⁺)を利用した酸化反応に由来する、 光触媒的物質変換反応への応用も検討されてい



図1.8 (a) FeAl-LDH-Cl⁻, (b) FeAl-LDH-SO4²⁻を用い た際のフェノールからCO2への転化率(無機化効率) の経時変化:図1.2の経時変化

(フェノール:20 μmol、H₂O₂:600 μmol、溶媒:純水 20 mL、反応温度:30°C)

る。本研究では、FeAl-LDHの光誘起MMCT効果で発現するe⁻を、Fe(III)からFe(II)への還元再生反応に活 用する光自己再生機能によって、FeAl-LDHのフェントン触媒反応サイクルの向上を目指し、上記問題の 解決を図る。

可視光線($\lambda > 420$ nm)の照射下における、FeAl-LDH触媒を用いた際の水溶媒中でのフェノールから CO₂への転化率(無機化効率)の経時変化を図1.9(A)に示す。光を照射することによって、無機化効率の 大幅な向上が確認された。光照射無(暗所雰囲気下)と比べて、90 min時点で約2.1倍もの性能の向上が 達成された。光照射下での特異的なフェントン性能向上の要因を追跡するため、Fe(2p) XPS測定による 反応前後のFeAl-LDHの表面分析を行った(図1.9(B))。得られたスペクトルは、それぞれFe(II)とFe(III) 成分を区別するため波形分離を行い、708~714 eVのピークをFe(II)由来、710~716 eVのピークをFe(III) 由来と帰属し、その面積比から反応前後でのFe(II)/Fe(III)をそれぞれ算出した。調製したFeAl-LDH触媒



図1.9 (A) 光照射無(暗所下) または可視光線(λ > 420 nm) 照射下、FeAl-LDH(Cl⁻型、pH=10で調 製)を用いた際のフェノールからCO₂への転化率(無機化効率)の経時変化(フェノール:20 μmol、 H₂O₂:600 μmol、溶媒:純水30 mL、反応温度:30°C)、(B)(A)におけるFeAl-LDH触媒の反応前後の Fe(2p)XPSスペクトルの比較((a)反応前、(b)光照射無(暗所下)での反応後、(c)可視光線(λ>420 nm) 照射下での反応後)

にはLDH構造の他、Fe(III)由来の不純物成分も含まれることから、反応前のXPSスペクトルにもFe(III)由 来のピークが確認され、そのFe(II)/Fe(III)は0.47であった。光照射無での反応後のFe(II)/Fe(III)は0.24と算 出され、反応前と比べて表面でのFe(III)の割合が増加する結果となった。この結果は、FeAl-LDH中の孤 立Fe(II)からFe(III)への酸化反応(フェントン反応:式(1))が進行していることを示唆している。しかし ながら、孤立Fe(II)からFe(III)への酸化反応に比べて、生成したFe(III)をFe(II)へ還元する反応(式(2))は 起こりにくいことも意味しており、暗所下ではFeAl-LDH触媒の再生プロセスに課題があることが確認さ れた。一方で、可視光線(λ > 420 nm)を照射して反応した後のFe(II)/Fe(III)は0.34と算出され、暗所下 で反応した場合に比べて、明らかにFe(II)が増加していることも確認できた。これらの結果は、光を照射 することでフェントン性能の大幅な向上が達成されたにもかかわらず、反応後のFe(II)/Fe(III)も高い値を 示していることから、フェントン反応後に生成するFe(III)がFeAl-LDH自身の光触媒作用つまりは光誘起 MMCT効果によってFe(II)へ還元再生されることで、フェントン触媒反応サイクルが高効率化されたこと を示唆している。

図1.9(B)のFe(2p) XPS分析の結果から、FeAl-LDH触媒は、暗所下での反応後にFe(II)/Fe(III)比が約1/2程 度に低下しているものの、反応後においても表面上にFe(II)種は存在することも確認されている。しかし ながら、フェノールからCO₂への無機化反応は60 min以降で停止している。これらの結果から、暗所下で のFeAl-LDH触媒における無機化効率の急激な低下は、上記<II>の問題「Fe(III)からFe(II)への還元再生反 応が起こりにくい」だけでなく、<I>の問題「FeAl-LDH触媒のみや従来の均一系Fe²⁺触媒では酸化分解で きない難分解性中間化合物の生成」も寄与していることが示唆される。上記<I>の問題点に対する光誘起 MMCTの寄与を確認するために、FeAl-LDH触媒を用いた暗所下での反応後に可視光線(λ > 420 nm)を 照射した際の無機化効率に及ぼす影響も調査した(図1.10(A))。暗所下では、その性能は30 min以降で 急激に低下しているのに対し、暗所下90 minの反応後に可視光線(λ > 420 nm)を照射することで、その 無機化効率は飛躍的に向上することが確認され、可視光線照射後90 min以内でその無機化効率は約70% に達している。この結果は、暗所下でのフェントン反応によって生成した難分解性中間化合物((COOH)2 等)が、FeAl-LDH触媒の光誘起MMCT効果で酸化分解可能であることを示唆している。

上述したように、均一系Fe²⁺触媒を用いた系では、反応中に生成する(COOH)₂のような難分解性中間化 合物がFe²⁺と錯体を形成することで、Fe²⁺触媒のフェントン特性が不活性化され、これがフェントン性能 を低下させる要因の1つになっている²²⁾。本研究で確認された光照射による無機化効率向上の要因が、光 誘起MMCTによるFe(III)からFe(II)への還元再生プロセスの寄与だけによるものであれば、図1.10(A)で得 られた暗所反応後の光照射によって無機化効率が向上する結果を説明できない。つまりは、FeAl-LDH触



図1.10 (A) FeAl-LDH (Cl⁻型、pH=10で調製)を用いて光照射無(暗所下)で90 min反応後、可視光線 (λ > 420 nm) 照射下で90 min反応を行った際のフェノールからCO₂への転化率(無機化効率)の経時 変化(フェノール: 20 µmol、H₂O₂: 600 µmol、溶媒: 純水30 mL、反応温度: 30°C)、(B) FeAl-LDH/FTO 電極の光電気化学特性評価(作用極: FeAl-LDH/FTO電極、参照極: Ag/AgCl電極、対極: Pt線、電解 液: フェノール20 µmolを含む0.5 M MgCl₂水溶液、H₂O₂: 無、光照射: 可視光線(λ > 420 nm))

媒の光誘起MMCT効果によって、フェノールまたは難分解性中間化合物を直接的に酸化分解する反応 (光触媒的酸化分解)も同時に併発していることが示唆される。FeAl-LDH触媒の光触媒的酸化分解挙動 の有無を確認するために、FeAl-LDH/FTO電極による光電気化学反応を検討した(図1.10(B))。フェノー ル存在下で+0.94 V vs. Ag/AgClの電圧を印加しながら可視光線のON/OFF効果を確認したところ、良好な 光応答性(光照射下での酸化電流の向上)が確認された。一方で、フェノールを添加していない同様の 反応では、光応答性はほとんど観測されなかった。フェノール存在下において光酸化電流が確認された ことは、光誘起MMCT効果によってFeAl-LDH上に発生したh⁺でのフェノールもしくは中間生成物の酸化 が可能であることを示唆している。これらの結果から、FeAl-LDH触媒を用いた光照射による無機化効率 向上の要因には、光誘起MMCT効果による「Fe(III)からFe(II)への還元再生反応の促進」と「光触媒的酸 化分解の発現」の2つが考えられる。

■ 光誘起MMCT効果を活用したFeAl-LDH触媒上でのフェントン反応の推定メカニズム

上記の研究成果を踏まえた上で、FeAl-LDH触媒 上での光誘起MMCT効果を駆使したフェントン反 応の推定メカニズムを図1.11に示す。FeAl-LDH上 の補助アニオン(A⁻)とH₂O₂との反応によってアニ オン由来の過酸化物(OA⁻)が*in-situ*で生成された 後、LDH上で孤立Fe(II)種とのフェントン反応が進 行することで・OHが生成される。これにより、基質 であるフェノールやフェノール酸化によって発生 する中間有機生成物の酸化分解が達成される。フェ ントン反応後に生成するFe(III)は、FeAl-LDH自身の 光誘起MMCT効果によってFe(II)に還元再生され、 e⁻遷移によって元のAl(III)上に発生するh⁺も、フェ



図1.11 光誘起MMCT効果を活用したFeAl-LDH 触媒上でのフェントン反応の推定メカニズム

ノールや中間有機生成物の酸化に消費される。これにより、高性能なフェントン触媒サイクルが達成さ れるものと推定される。

[3] アニオン補助Fe(II)-LDH複合光触媒の開発

■ 光誘起MMCT効果(光自己再生機能)を活用したFeAl-LDH触媒の課題

FeAl-LDH触媒は光照射下において、高いフェントン性能を示し、Fe(III)からFe(II)への還元再生反応の 促進が確認された。しかしながら、光自己再生機能を利用した本系においても、その還元再生効率は未 だ十分ではなく、価数変化に伴うLDH構造の崩壊(鉄イオンの溶出)も確認されている(表1.3)。溶出 した鉄イオンは、「1.1.研究開発背景」でフェントン反応の問題点として挙げたFe(OH)₃スラッジ(産業 廃棄物)発生の要因となる。本研究の将来的な事業化(実用化)を目指すためには、鉄イオン溶出の防 止、つまりはFe(III)からFe(II)への還元再生効率の更なる向上が不可欠となる。

鉄イオン触媒を用いる従来の均一系反応では、 \cdot OHとFe³⁺を生成する反応(式(1))と \cdot O₂⁻とFe²⁺を生成 する反応(式(2))の他、 \cdot O₂⁻によってFe³⁺をFe²⁺へ還元再生する反応(式(4))も知られている²³⁾。

$$\mathrm{Fe}^{3+} + \cdot \mathrm{O}_2^- \rightarrow \mathrm{Fe}^{2+} + \mathrm{O}_2 \tag{4}$$

表1.3 FeAl-LDHを用いたフェントン反応(図1.9)前後の表面Fe(II)/Fe(III)と鉄イオン溶出量の比較

	Fe(II) / Fe(III) (XPS)	Elution amount of Fe ion after reaction (μ mol)
Before reaction (Fresh)	0.47	_
After reaction (Without light)	0.24	18.5
After reaction (λ > 420 nm)	0.34	3.1

つまりは、式(2)の反応を促進できれば、 式(4)の反応を促進させることにも繋がり、 結果としてFe(III)からFe(II)への還元再生効 率の向上が見込める。本研究では、式(2)と (4)の反応効率向上を目指し、Fe(III)から Fe(II)への還元再生反応の高効率化に伴う FeAl-LDH触媒からの鉄イオン溶出抑制を 目指し、酸化剤として添加するH2O2量(75 ~9217 µmol)の影響を調査した(図1.12)。 75~300 µmolのH₂O₂を添加した系では、 H₂O₂添加量の増加に伴い無機化効率の向上 が確認されたが、鉄イオン溶出量も増加す る傾向を示した。一方、H₂O₂を300 μmol以 上添加した系では、無機化効率にほとんど 変化が見られなかったにもかかわらず、鉄 に伴い、著しく減少する傾向が確認された。



る傾向を示した。一方、H₂O₂を300 µmol以 図1.12 可視光線(λ>420 nm)照射下、FeAl-LDH(Cl⁻型、 上添加した系では、無機化効率にほとんど pH=10で調製)を用いた際のフェノールからCO₂への転化 変化が見られなかったにもかかわらず、鉄 率(無機化効率)と鉄イオン溶出量に及ぼすH₂O₂添加量の イオン溶出量についてはH₂O₂添加量の増加 影響(フェノール:20 µmol、H₂O₂:75~9217 µmol、溶媒: に伴い、著しく減少する傾向が確認された。 純水30 mL、反応温度:30℃、反応時間:90 min)

特に、4032 µmol以上のH₂O₂を添加した系では、鉄イオン溶出量を0.57~0.76 µmol程度にまで抑制できる ことが明らかとなった。そのため、そのため、これ以降のフェントン反応系は、H₂O₂添加量4032 µmolで 検討を行った。

■ FeAl-LDH触媒と半導体光触媒(TiO2, WO3, BiVO4)の複合化

FeAl-LDH触媒を用いたフェントン反応における「Fe(III)からFe(II)への還元再生効率」と「酸化分解効率 (無機化効率)」の更なる向上を目指し、半導体光触媒との複合化を検討した。半導体光触媒には、 Fe³⁺をFe²⁺へ還元するための十分な伝導帯準位を有するTiO₂, WO₃, BiVO₄を選択し、FeAl-LDH合成における水熱処理時にこれらの半導体光触媒を導入することで複合化を行った。紫外可視光線 ($\lambda > 300$ nm) または可視光線 ($\lambda > 420$ nm) 照射下、これらのFeAl-LDH複合光触媒を用いた際の水溶媒中におけるフェノールからCO₂への転化率 (無機化効率)の経時変化を図1.13(A)に示す。紫外線応答型光触媒である TiO₂を複合した反応系のみ、紫外可視光線 ($\lambda > 300$ nm) 照射下で検討を行った。FeAl-LDH/TiO₂とFeAl-



図1.13 (A) 紫外可視光線 (λ > 300 nm) または可視光線 (λ > 420 nm) 照射下、フェノールからCO₂ への転化率 (無機化効率)の経時変化 (フェノール: 20 μmol、H₂O₂: 4032 μmol、溶媒: 純水30 mL、 反応温度: 30°C)、(B) (A)の反応前後のFe(2p) XPSから算出したFe(II)/Fe(III)、(C) (A)の反応後の鉄 イオン溶出量

(触媒: (a) bare FeAl-LDH, (b) FeAl-LDH/TiO₂, (c) FeAl-LDH/WO₃, (d) FeAl-LDH/BiVO₄) 【(a), (c), (d):可視光線(λ > 420 nm)、(b):紫外可視光線(λ > 300 nm)照射下で反応】 LDH/WO3の複合光触媒を用いた際に、FeAl-LDH を単独(可視光線照射下:λ>420 nm)と比べて無 機化効率の向上が確認された。特に、FeAl-LDH/TiO₂複合光触媒を用いた反応では、> 99%の 無機化効率が達成された。FeAl-LDH単独よりも無 機化効率の向上が確認されたFeAl-LDH/TiO2およ びFeAl-LDH/WO3複合光触媒のFe(2p) XPS測定に よる反応前後の表面Fe(II)/Fe(III)値もそれぞれ算 出した(図1.13(B))。フェントン反応後に Fe(II)/Fe(III)値の大幅な増加が確認され、Fe(III)か らFe(II)への還元反応が進行していることがわか った。また、半導体光触媒を複合化したいずれの 系においても、FeAl-LDH単独と比べて、反応後の 鉄イオン溶出量の減少も確認された(図1.13(C))。

更には、FeAl-LDH/WO₃複合光触媒においても、 触媒調製時のWO₃の割合を変えることで、可視光 線(λ>420 nm)照射下でさえも、>99%の無機化 効率が達成された(図1.14)。



可視光線(λ > 420 nm) 照射下、FeAl-図 1.14 LDH/WO3を用いた際のフェノールからCO2への転 化率(無機化効率)に及ぼすWO3量の影響(フェノ ール: 20 µmol、H2O2: 4032 µmol、溶媒: 純水30 mL、 反応温度:30°C)

(FeAl-LDH/WO3調製時の仕込み量: (a) WO3 500 mg or (b) WO₃ 250 mg, FeCl₂·4H₂O 10 mmol, AlCl₃· 6H₂O 5 mmol)

FeAl-LDH/TiO₂およびFeAl-LDH/WO₃複合光触媒は、「高い無機化効率およびFe(III)からFe(II)への還元 再生効率」と「鉄イオン溶出の抑制」を両立できるフェントン触媒であることがわかった。

以上の結果から、FeAl-LDH複合光触媒は、光誘起MMCT効果による光自己再生機能と半導体光触媒に よるアシスト効果により、Fe(III)からFe(II)へ効果的に還元再生されることで、フェントン触媒サイクル の高効率化に寄与したことが示唆される(図0.1)。

FeAl-LDH複合光触媒の性能安定性を確認するために、FeAl-LDH/TiO2の水懸濁液にH2O2とフェノー ルの混合水溶液を連続的に滴下してフェノールからCO2への無機化効率を確認する「バッチ式連続反応」 を実施した(図1.15)。計30回の反応においても、無機化効率の低下は確認されず、高い性能安定性を有 する触媒系であることが明らかとなった。



Reaction numbers

図1.15 紫外可視光線(λ>300 nm)照射下、FeAl-LDH/TiO2複合光触媒を用いたバッチ式連続反応に よるフェノール分解(触媒:FeAl-LDH/TiO2、溶媒:純水30 mL、反応温度:30°C、反応時間:60 min) 【反応1回分の定義:フェノール:20 μmolとH2O2:4044 μmolの混合水溶液を添加後に60 min反応。反 応後、懸濁液のArバブリングによりCO2を脱気(※10, 20回目の反応後は、暗所下で約12 h静置)】

■ 分解基質の拡張

FeAl-LDH複合光触媒を用いたフェントン反応における、分解可能な対象物質の適用範囲を調査するた め、浸出水中に含まれる化合物の内、自然界および排水処理場での分解が困難な次の有機化合物の酸化 分解(無機化)を試みた。具体的には、芳香族化合物としてフェノール、カルボン酸として酢酸、界面

活性剤の一種としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、従来の均一系反応において鉄イオンの不 活性化に寄与することが知られているシュウ酸、水質汚濁防止法に定める有害物質の一種として1,4-ジ オキサンをターゲット基質に選定した。

FeAl-LDH/WO₃複合光触媒を用いてフェントン反応を実施した場合における、上記の有機化合物から CO₂への転化率(無機化効率)の経時変化を図1.16に示す。鉄イオン触媒を用いた従来の均一系フェント ン反応で触媒失活の原因となるシュウ酸を基質に用いた場合においても、フェノールの酸化分解に次い で高い無機化効率が達成された。また、分解処理が困難とされる酢酸、ドデシルベンゼンスルホン酸ナ トリウム、1,4-ジオキサンについても完全酸化分解生成物であるCO₂が生成し、反応時間の増加に伴い CO₂生成量の増加も確認された。以上より、FeAl-LDH複合光触媒が、浸出水中に含まれる様々な難分解 性有機化合物の酸化分解を可能にするフェントン触媒であることが確認された。



図1.16 可視光線 (λ > 420 nm) 照射下、FeAl-LDH/WO₃ (調製時の仕込み量: WO₃ 500 mg, Fe(II):Al(III) = 10 mmol: 5 mmol)を用いた際の各種難分解性有機化合物からCO₂への転化率(無機化効率)の経時 変化((a) フェノール: 20 µmol, (b) シュウ酸: 60 µmol, (c) 1,4-ジオキサン: 30 µmol, (d) 酢酸: 60 µmol, (e) ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム: 7 µmol、H₂O₂: 4032 µmol、溶媒: 純水30 mL、 反応温度: 30°C)

5. 研究目標の達成状況

産業用水・排水中の難分解性有機化合物の高度分解処理を実現するための「不均一系フェントン触媒 システム」を開発する最終目的に対して、本革新型研究開発(若手枠)の研究終了時点までに設定した 研究目標は次に示す通り全て達成された(5段階自己評価:5(達成)~1(未達成))

<1> 難分解性有機汚染物質の完全酸化分解〔<u>達成度:5</u>〕

- ①「Fe(II)-LDH」「補助アニオン」「半導体光触媒」の決定
- ② 光照射下でのフェノールの完全酸化分解(CO2への転化率(無機化効率):100%)
- ⇒「Fe(II)-LDH ⇒ FeAl-LDH (図1.1(A)、図1.7)」「補助アニオン ⇒ SO₄²⁻ (図1.1(B)、図1.2)」 「半導体光触媒 ⇒ TiO₂やWO₃ (図1.13、図1.14)」を選択することで、>99%の無機化効率 を達成した。
- 【参照:図1.1、図1.2、図1.7、図1.13、図1.14】
- <2> 触媒の長寿命化〔<u>達成度:5</u>〕
 - ③ H₂O₂とフェノールの混合水溶液を連続的に滴下するバッチ式反応系において、計30回の反応 (滴下)で性能(無機化効率)維持
 - ④ 従来の(暗所下での)フェントン反応後のFe(II)/Fe(III)比(XPSによる評価)低下を、光誘起 MMCTおよび光触媒作用の付与により抑制

- ⇒ FeAl-LDH/TiO₂複合光触媒を用いた計30回の「バッチ式連続反応」においても、高い性能安定 性が確認された(図1.15)。
- ⇒ 光誘起MMCT効果に由来する光自己再生機能を活用することで、FeAl-LDH単独でもFe(III)からFe(II)への高い還元再生能が確認されており、反応前後でのFe(II)/Fe(III)比の低下は28%にまで抑制できた(光照射無:49%;図1.9(B))。TiO2やWO3の光触媒作用を付与することで、その還元効率は更に大幅に改善され、Fe(II)/Fe(III)比の低下を抑制した(図1.13(B))。

【参照:図1.9(B)、図1.13(B)、図1.15】

<3> フェントン反応メカニズムの解明 〔<u>達成度:5</u>〕

- ⑤ 高性能かつ長寿命を達成できるアニオン補助Fe(II)-LDH複合光触媒のフェントン反応メカニ ズム(アニオン補助効果、光自己再生機能、半導体光触媒によるアシスト効果)を解明
- ⇒ フェントン性能評価(図1.1、図1.2、図1.7、図1.9(A)、図1.10(A)、図1.13(A)、図1.14)、XPS分析(図1.9(B)、図1.13(B))、光電気化学特性評価(図1.10(B))により、光誘起MMCT効果(光自己再生機能)と半導体光触媒によるアシスト効果を含むフェントン反応メカニズムを提案することができた。

【参照:図1.1、図1.2、図1.7、図1.9、図1.10、図1.13(A),(B)、図1.14】

- 6. 引用文献
- 1) M. Munoz, Z. M. de Pedro, J. A. Casas and J. J. Rodriguez: Appl. Catal. B: Environ., 176-177, 249 (2015)
- 2) Y. Zhu, R. Zhu, Y. Xi, J. Zhu, G. Zhu and H. He: Appl. Catal. B: Environ., 255, 117739 (2019)
- 3) G. V. Buxton and A. J. Elliott: Radiat. Phys. Chem., 27, 241 (1986)
- 4) M. Gnanaprakasam, L. Sandhiya and K. Senthilkumar: Environ. Sci. Pollut. Res., 26, 3357 (2019)
- 5) M. Khosravifarsani, A. Shabestani-Monfared, M. Pouramir and E. Zabih: J. Mol. Biol. Res., 6, 52 (2016)
- 6) X. He, X. Qiu and J. Chen: Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp., 516, 362 (2017)
- 7) Y. Zhong, Q. Yang, K. Luo, X. Wu, X. Li, Y. Liu, W. Tang, G. Zeng and B. Peng: J. Hazard. Mater., 250-251, 345 (2013)
- 8) Y. Liu and Z. Yang: RSC Adv., 6, 68584 (2016)
- 9) L. Mohapatra and K. Parida: J. Mater. Chem. A, 4, 10744 (2016)
- 10) L. Mohapatra, D. Patra, K. Parida and S. J. Zaidi: Eur. J. Inorg. Chem., 723 (2017)
- 11) T. Eom, H. K. Lim, W. A. Goddard, III and H. Kim: J. Phys. Chem. C, 119, 556 (2015)
- 12) M. Barroso, A. J. Cowan, S. R. Pendlebury, M. Grätzel, D. R. Klug and J. R. Durrant: J. Am. Chem. Soc., 133, 14868 (2011)
- R. Lara-Rico, E. M. Múzquiz-Ramos, C. M. López-Badillo, U. M. García-Pérez and B. R. Cruz-Ortiz: RSC Adv., 9, 2792 (2019)
- A. Šutka, M. Järvekülg, K. A. Gross, M. Kook, T. Käämbre, M. Visnapuu, G. Trefalt and A. Šutka: Nanoscale, 11, 3794 (2019)
- 15) Y. Wang, Y. Zhang, Z. Liu, C. Xie, S. Feng, D. Liu, M. Shao and S. Wang: Angew. Chem. Int. Ed., 56, 5867 (2017)
- M. E. F. Brollo, R. López-Ruiz, D. Muraca, S. J. A. Figueroa, K. R. Pirota and M. Knobel: Sci. Rep., 4, 6839 (2014)
- 17) A. G. Tamirat, W. N. Su, A. A. Dubale, C. J. Pan, H. M. Chen, D. W. Ayele, J. F. Lee and B. J. Hwang: J. Power Sou., 287, 119 (2015)
- 18) A. N. Ermakov, I. K. Larin, Y. N. Kozlov and A. P. Purmal: Russ. J. Phys. Chem., 80, 1895 (2006)
- 19) H. Jakob, S. Leininger, T. Lehmann, S. Jacobi and S. Gutewort: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 26, 293 (2012)
- 20) J. Li, Y. Wan, Y. Li, G. Yao and B. Lai: Appl. Catal. B: Environ., 256, 117782 (2019)

- 21) Z. Y. Li, L. Wang, Y. L. Liu, Q. Zhao and J. Ma: Water Res., 168, 115093 (2020)
- 22) N. Kishimoto, T. Kitamura, M. Kato and H. Otsu: J. Water Environ. Technol., 11, 21 (2013)
- 23) W. Zhou, J. Gao, H. Zhao, X. Meng and S. Wu: Environ. Technol., 38, 1887 (2017)

Ⅲ.研究成果の発表状況の詳細

(1) 誌上発表

<査読付き論文>

【サブテーマ1】

- K. Fuku, R. Takioka, K. Iwamura, M. Todoroki, K. Sayama and N. Ikenaga: Appl. Catal. B: Environ., 272, 119003 (2020) (IF : 19.503), Photocatalytic H₂O₂ production from O₂ under visible light irradiation over phosphate ion-coated Pd nanoparticles-supported BiVO₄.
- K. Fuku, H. Kanai, M. Todoroki, N. Mishima, T. Akagi, T. Kamegawa and N. Ikenaga: Chem. Asian J., 16, 14, pp. 1887-1892 (2021) (IF : 4.568), Heterogeneous Fenton degradation of organic pollutants in water enhanced by combining iron-type layered double hydroxide and sulfate.

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表(査読なし)>

特に記載すべき事項はない。

(2) 口頭発表(学会等)

【サブテーマ1】

- 1) 轟真誠、福康二郎、池永直樹:日本エネルギー学会関西支部 第64回研究発表会(大阪)(2019) 「層状複水酸化物を用いたFenton反応による有機汚染物質の分解無害化」
- 2) K. Fuku, M. Todoroki, H. Kanai, T. Nishiuchi, K. Ichikawa and N. Ikenaga: 日本化学会 第100春季年 会(2020)

Application to heterogeneous Fenton reaction of Fe-typed layered double hydroxide

- 3) 福康二郎、轟真誠、池永直樹:化学工学会 第51回秋季大会(国内、オンライン) (2020) 「光応答性Fenton触媒として鉄系層状複水酸化物を用いた有機汚染物質の酸化分解」
- 4) 辻本隼也、福康二郎、池永直樹:日本エネルギー学会関西支部 第65回研究発表会(国内、オン ライン) (2020)
 - 「プルシアンブルーを用いたフェントン反応による有機化合物の酸化分解」【優秀研究賞 受賞】
- 5) 都築海斗、轟真誠、福康二郎、池永直樹:日本化学会 第101春季年会(国内、オンライン)(2021) 「マンガンイオンを用いたFenton触媒反応」
- 6) 三島奈々子、轟真誠、福康二郎、池永直樹:日本化学会 第101春季年会(国内、オンライン)
 (2021)

「鉄イオンを複合した不均一系Fenton光触媒の開発」

- 7) 三島奈々子、福康二郎、池永直樹:日本エネルギー学会関西支部 第66回研究発表会(大阪)(2021) 「鉄系フェントン触媒の再生を目指した光触媒的Fe³⁺還元の促進」
- 8) K. Fuku, M. Todoroki, N. Ikenaga : The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (国外、オンライン) (2021) 「Oxidative degradation of organic pollutant using Fe²⁺-typed layered double hydroxide as heterogeneous Fenton catalyst」
- 9) 三島奈々子、福康二郎、池永直樹:日本化学会 第102春季年会(国内、オンライン) (2022) 「フェントン反応で発生するFe³⁺の還元を促進する光触媒の開発」
- 10) 水田隼斗、福康二郎、池永直樹:日本化学会 第102春季年会(国内、オンライン) (2022) 「プルシアンブルーを用いるフォトフェントン反応による有機化合物の酸化分解」
- 11) 赤木太政、轟真誠、福康二郎、池永直樹:日本化学会 第102春季年会(国内、オンライン)(2022) 「Fe²⁺-LDH/SiO₂触媒を用いたFenton反応による有機汚染物質の酸化分解」

(3) 「国民との科学・技術対話」の実施

【サブテーマ1】

 第24回 関西大学先端科学技術シンポジウム「いのち輝く未来社会への貢献-多様で健康な生き 方の追及-」(主催:関西大学先端科学技術推進機構、2020年1月23日、関西大学千里山キャン パス100周年記念会館)にて講演

(4) マスコミ等への公表・報道等>

特に記載すべき事項はない。

(5) 本研究費の研究成果による受賞

1) 優秀研究賞、日本エネルギー学会関西支部 第65回研究発表会(2020)、受賞者: 辻本隼也(研 究代表者: 福康二郎)

Ⅳ. 英文Abstract

Development of Heterogeneous Fenton Catalyst System Capable of Regenerating for Advanced Degradation Treatment of Persistent Pollutants

Principal Investigator: Kojiro FUKU Institution: Faculty of Environmental and Urban Engineering, Kansai University 3-3-35 Yamate-cho, Suita, Osaka 564-8680, JAPAN Tel: +81-6-6368-0894 E-mail: k.fuku@kansai-u.ac.jp

[Abstract]

Key Words: Fenton reaction, Heterogeneous reaction, Layered double hydroxide, Persistent Pollutants, Anion, Photocatalysts, Hydrogen Peroxide

The Fenton reaction is well-known for its use in the oxidative degradation of organic pollutants using hydrogen peroxide (H_2O_2) . Iron ions $(Fe^{2+} \text{ and } Fe^{3+})$ have been traditionally utilized as homogeneous catalysts. The oxidative degradation of organic contaminants is catalytically achieved using hydroxyl radical (\cdot OH), which possesses excellent oxidizability in the Fenton reaction using Fe²⁺ and H₂O₂ (Equations (1) and (2)).

 $Fe^{2^+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3^+} + \cdot OH + OH^-$ (1) $Fe^{3^+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2^+} + \cdot O_2^- + 2H^+$ (2)

However, there are some significant issues with the Fenton reaction. For homogeneous catalysis, the separation and recovery of the iron ions catalyst after the reaction requires considerable energy, expense, and effort. The effectiveness of the complete degradation to carbon dioxide (CO_2) is insufficient. The regenerating reaction from Fe³⁺ to Fe²⁺ (Equation (2)) barely occurs compared with the reaction of Equation (1). The homogeneous reaction generates a large amount of industrial waste in the form of iron hydroxide (Fe(OH)₃) sludge.

In this study, we concentrated on composite-photocatalysts combined with semiconductor photocatalyst and layered double hydroxide (FeAl-LDH) composed of Fe²⁺ and Al³⁺ species as heterogeneous Fenton catalysts. Because it is known that some LDH species have photocatalytic properties due to metal-to-metal charge transfer (MMCT). Photo-self-regenerating reaction from Fe³⁺ to Fe²⁺ can be expected by the photo-induced MMCT effect. Furthermore, semiconductor photocatalysts, such as titanium oxide (TiO₂) and tungsten trioxide (WO₃), possess a high reductive potential for reducing Fe³⁺ to Fe²⁺ by light irradiation.

FeAl-LDH as Fe(II)-LDH consisting of Fe²⁺ and Al³⁺ species demonstrated relatively-high degradation performance even under dark conditions. It should be noted that the conversion to CO₂ from phenol as a model compound of persistent pollutants under visible light (> 420 nm) irradiation reached *ca.* 2 times compared with that in dark. Furthermore, FeAl-LDH/TiO₂ or WO₃ accomplished conversion to CO₂ of > 99% under irradiation of ultraviolet-visible light (> 300 nm) or visible light (> 420 nm). From the results of XPS measurement, the ratio of Fe(II)/Fe(III) in these catalysts after reaction under light irradiation significantly increased compared with that before reaction. These unique phenomena might be caused by the reduction/regeneration of Fe(III) to Fe(II) in the synergy effect of "photocatalytic reaction of TiO₂ or WO₃" and "photo-self-regenerating effect of FeAl-LDH."

This research contributes to the development of promising design guidelines addressing

32

global environmental issues through the environmentally friendly degradation and detoxification of persistent pollutants.