

湿式酸化分解のための水溶性鉄系触媒の開発

Syntheses and Characterizations of Aqueous Catalysts Including Iron Moieties for Wet Oxidative Decomposition

林 寛一* 中島 陽一*

Hirokazu Hayashi Yoichi Nakashima

(2012年7月17日 受理)

The Fenton reaction, as an oxidative decomposition method, is effective for the treatment of industrial wastewater in spite of problems of generated iron oxide waste. To resolve Fenton reaction problems, we developed polyoxometalates (POM) including iron moieties as aqueous catalysts. Results show that hydroxyl radical was generated under the condition with H_2O_2 . Benzene solved water was degraded up to 95% by batch method using POM including Fe(II) and H_2O_2 , although it was insufficiently degraded when using POM including Fe(III). However, its catalysts including Fe(III) were able to degrade benzene using electron-reduction method, just as in the case of using POM including Fe(II). It was necessary for this decomposition that iron moieties be present on the POM surface. Advantages of these degradation catalysts are that reagents are cheap and their handling is easy. We proposed this degradation as a new methodology for reducing levels of other hazardous organic compounds in human surroundings.

Key Words: aqueous metal oxide, redox reaction, hydroxyl radical

1. はじめに

近年、環境意識の高まりから人体に影響を及ぼす可能性のある揮発性有機化合物 (VOC) や農薬など環境中有害有機化合物の無害化が叫ばれて久しい。中でも VOC は大気汚染において重要課題である浮遊粒子状物質の生成に大きく関わっていることから、何らかの対策が必要とされている¹⁾。現在大気中 VOC の無害化法として、活性炭フィルター法や燃焼触媒法などがよく知られている。また、このような手法以外に、オゾンを用いる方法や光触媒を利用することにより、環境中有害有機化合物の分解処理の高効率化を図った研究も盛んに行われている²⁾。しかしながら、これらの方法には安全性・煩雑な作業・高維持費など改善すべき問題も多く残されている。

これまで我々は、「持続可能な社会」を目指し、安全・安心な環境技術の開発を行なうため、鉄を用いる水溶液中有機化合物の酸化分解処理法に関する研究を行ってきた²⁻⁵⁾。

鉄を利用する有機物酸化分解法のひとつにフェントン反応がある⁶⁾。この反応で生成するヒドロキシラジカル ($\bullet OH$) の強い酸化力は、古くから様々な分野で応用されており、特に湿式酸化分解法に有用であることが良く知られている²⁾。以前我々は、この反応が染色排水の脱色法⁷⁻⁹⁾として有効利用できることを明らかにした。さらに、難分解性であるトルエンやベンゼンについて、本反応を用いた分解実験を試みた。その結果、分解過程において中間生成物として酢酸やギ酸が生じ、最終的にはいずれも消失して、無害な炭酸成分にまで分解できる (Eq. 1)^{3,7)}など、湿式酸化分解法として非常に利用価値の高いものであることを見出した。

* 化学環境科



ところで、このフェントン反応では、反応後生成する Fe^{3+} のほとんどがスラッジ状の酸化鉄種 $\text{Fe}[\text{O}]$ として反応系内に沈殿することや、反応が触媒的でないといった問題がある。そのため、光化学的⁹⁻¹¹⁾あるいは電気化学的手法^{12, 13)}により Fe^{3+} から Fe^{2+} へと還元する触媒的フェントン反応や過酸化水素供給法の検討が行なわれている。

我々は針鉄鉱 ($\alpha\text{-Fe}(\text{O})\text{OH}$) とよばれるオキシ水酸化鉄 (いわゆる鉄さびの一種) など鉄酸化物を利用する触媒的酸化分解法について検討してきた。その結果、オキシ水酸化鉄のみが、水溶液中で強い酸化力を有する $\bullet\text{OH}$ を生成できることを見出した。また、酸化分解実験では、トルエンや、穏やかな反応ではあるものの農薬のひとつであるカルボフランの分解が可能であった²⁾。しかしながら、この反応は不均一系の反応であるため、その低効率性が課題として残った。

そこで、この課題を解決するために、均一系触媒として、水溶性金属酸化物であるポリオキソメタレート (POM)¹⁴⁻¹⁷⁾ に着目した。POM とは $\text{Mo}(\text{VI})$ や $\text{W}(\text{VI})$ などの酸素酸が主骨格を担う錯体で、その代表的な構造のひとつに Keggin 型構造 (Fig. 1) がある。このような POM は、選択的酸化触媒として開発された事例が多くあり、有機物のエポキシ化など穏やかな反応に用いられていることに加え、その構造や反応機構なども詳しく調べられている¹⁸⁾。一方、これまで水溶性金属酸化物の $\bullet\text{OH}$ 生成に関する研究はほとんど知られていない。

この種の錯体では、 $\text{Mo}(\text{VI})$ や $\text{W}(\text{VI})$ の一部を他の金属酸化物に置換させることができることから、 $\bullet\text{OH}$ を生成させるために必要な還元性を有する鉄系金属元素を含む POM¹⁹⁾ を合成することが可能である。

本稿では、これまでの研究結果を踏まえ、より高効率な環境中有機化合物の酸化分解法の開発を目指し、鉄元素を含む水溶性金属酸化物触媒を合成し、そのヒドロキシラジカル ($\bullet\text{OH}$) 生成能の調査と、VOC であ

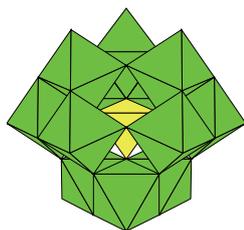


Fig. 1 Keggin-type POM

るベンゼンの分解実験から得られた結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 鉄含有 POM 合成条件¹⁸⁾

Keggin 型ヘテロポリモリブデン酸またはポリタングステン酸 $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]$ ($\text{X} = \text{P}$ or Si , $\text{M} = \text{Mo}$ or W) 0.5 mmol を水 3 mL に溶解し、60 °C に加温した後、 $[\text{CH}_3\text{COOK}(15 \text{ g}) / \text{CH}_3\text{COOH}(1 \text{ mL})] / 25 \text{ mL H}_2\text{O}$ から調製した溶液 1 mL および 1.5 当量 FeCl_2 or FeCl_3 , or $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ を加えた後、室温で 24 時間攪拌 (FeCl_2 については conc.HCl 0.5 mL も添加) した。得られた錯体について、水-アセトン溶媒による再結晶により精製を行った。

2.2 $\bullet\text{OH}$ 測定

$\bullet\text{OH}$ 濃度測定は ESR スピントラップ法を用い、以下の条件で行なった。

DMPO (5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide) 10^{-3} mol/L	
magnetic field	$336.5 \pm 5 \text{ mT}$
power	4 mW
modulation frequency	9.43 GHz

2.3 電気化学測定

本研究ではフェントン型反応を効率よく起こさせるために錯体の電子供与性を高めることを目的として、合成した錯体の電気化学的還元を行った。また、事前に電気化学的性質を調べるために、電気化学測定を行った。

電気化学測定 (サイクリックボルタンメトリ) 条件
錯体濃度 50 mg, H_2SO_4 0.02 M, Scan rate 100 mv/s

2.4 ベンゼン分解実験

POM/過酸化水素系においてバッチ式分解法を検討した。各反応剤の出発濃度：ベンゼン 10 mmol/L, POM 50 mg, H_2O_2 10 mmol/L, pH 2-3, 反応温度は室温, 処理液の全容は 50 mL として実験を行った。また、ベンゼンの定量はガスクロマトグラフ質量分析を用いた。

2.5 使用機器

ESR 分析は (株) 日本電子製 JES-FR30, 電気化学測定および電気化学実験には北斗電工 (株) 製 POTENTIAL/GALVANOSTAT HA-151, および COULOMB/AMPERE HOUR METER HF-201, GCMS 分析は (株) パーキンエルマージャパン製ヘッドスペーストラップサンプラー (TurboMatrixTM Trap 40) およびサーモフィッシャーサイエンティフィック (株) 製ガスクロマトグラフ質量分析計 (Trace DSQII)

column [VOCOL (SUPELCO 社製 0.32 mm × 60 m, 3.0 μm)], XPS 分析は (株) アルバック・ファイ製 PHI 5600CI, また, ICP 分析には (株) 島津製作所製 ICP 発光分光分析装置 ICPS-2000 を, IR 分析には (株) 日本電子製 JIR-7000 を, EDX 分析にはアメテック (株) 製 GENESIS4000 をそれぞれ用いた.

3. 結果と考察

3.1 POM の合成

3.1.1 POM の合成と構造および・OH の生成

まず, 均一系触媒の開発を目的として, 鉄元素を含む POM の合成を行ったところ, 目的とする鉄置換錯体を 24~96% の収率で得た. また, ICP 発光分光分析を用いて, 鉄置換錯体の組成比を調べた. POM の合成収率・金属組成比をまとめて Table 1 に示す.

ICP 分析の結果より, P と M(L 含む) の比は, 一般的な Keggin 型の 1:12 ではなく, FeCl₂ や Fe(NO₃)₃ を用いた場合は 1:9, FeCl₃ の場合は 1:11 であることがわかった. 興味深いことに, 同じ Fe(III) の FeCl₃ と Fe(NO₃)₃ では異なる構造の錯体が生成していると推察

Table 1 X-M-Fe ratio and Amounts of hydroxyl radical generated by using POM.

POM*	Reagents	Yields (%)	X:M:L**	・OH (mol/L) ****
(a) P:Mo:Fe	FeCl ₂	86	1:8:1	10 ⁻⁶
(b) P:Mo:Fe	FeCl ₃	90	1:10:1	trace
(c) P:Mo:Fe	Fe(NO ₃) ₃	24	1:8:1	10 ⁻⁶
(d) P:Mo:Ru	RuCl ₂	87	19:1***	n.d.
(e) P:Mo:Os	OsCl ₂	96	8:1***	n.d.
(f) Si:Mo:Fe	FeCl ₂	70	1:8:1	10 ⁻⁶
(g) Si:Mo:Fe	FeCl ₃	73	1:10:1	trace
(h) Si:Mo:Fe	Fe(NO ₃) ₃	46	1:8:1	10 ⁻⁶
(i) P:W:Fe	FeCl ₂	32	1:8:1	10 ⁻⁶
(j) P:W:Fe	FeCl ₃	26	1:10:1	trace
(k) P:W:Fe	Fe(NO ₃) ₃	33	1:8:1	10 ⁻⁶
(l) Si:W:Fe	FeCl ₂	24	1.5:10:1	10 ⁻⁶
(m) Si:W:Fe	FeCl ₃	47	1:10:1	trace
(n) Si:W:Fe	Fe(NO ₃) ₃	92	2:10:1	10 ⁻⁶
(o) Si:Mo:Ru	RuCl ₂	87	19:1***	n.d.
(p) W:Fe ²¹⁾	-	90	12:1	n.d.
(q) Mo: P	-	90	11:1	n.d.

* All POM structure was decided by IR spectroscopy.

** X-M-Fe ratios were decided by ICP spectroscopy.

*** X-M ratio was decided by EDX spectroscopy.

**** Concentration of each POM was 10⁻² mol/L with 10⁻² mol/L H₂O₂ and 2.0 × 10⁻² mol/L H₂SO₄.

できる. また, Ru を用いた場合も 19:1 とまったく異なる構造をしていると考えられる結果となった.

3.1.2 ESR 分析

次に, これら合成した POM について, 有害有機物を酸化分解するために有用なヒドロキシラジカル (・OH) の生成について調査した²⁰⁾. 実験は, 鉄置換 POM を酸性条件下, 過酸化水素と反応させることにより, その・OH 生成量を測定した. 測定には ESR スピントラップ法を用いた. その結果, Fe(II) から合成した POM は 10⁻⁶ mol/L 程度, Fe(III) から合成した POM は trace 量の・OH を生成させることがわかった.

Fe(NO₃)₃ を用いて合成した POM については, Fe(II) から合成した POM と同程度の・OH 生成量であった (Table 1). POM(a)(b) の結果を例として Fig. 2 に示す.

3.1.2 XPS 分析

さらに, ラジカル生成における鉄の寄与を調べるために, POM(a), (b) および出発物質 (原料) である H₃[PMo₁₂O₄₀](L) の XPS 分析をおこなった. この結果から, 錯体全体の電子状態に違いがあることは認めら

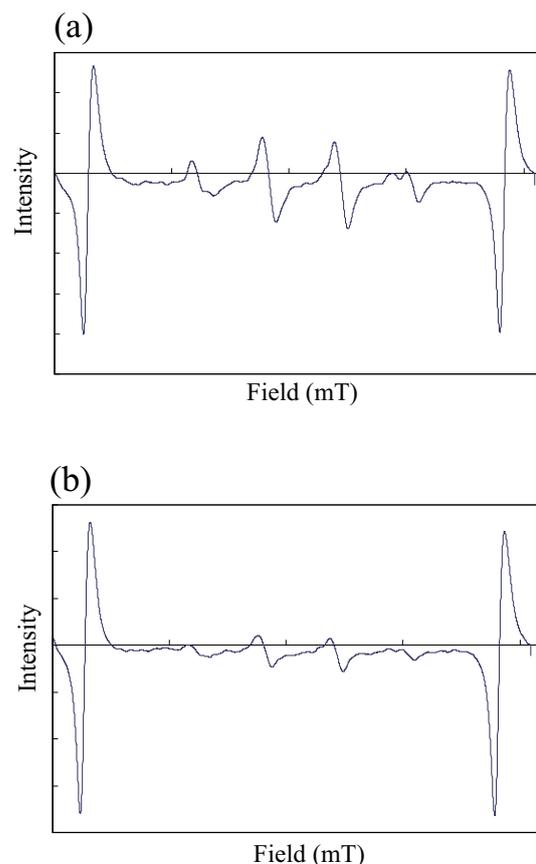


Fig. 2 ESR Spectra of Fe substituted POM.

Magnetic field: 336.5 ± 5 mT, Power: 4 mW, Modulation frequency: 9.43 GHz, DMPO(5,5-dimethyl-1-pyrrolin-N-oxide) and H₂O₂ and POM conc.: 10⁻³ mol/L

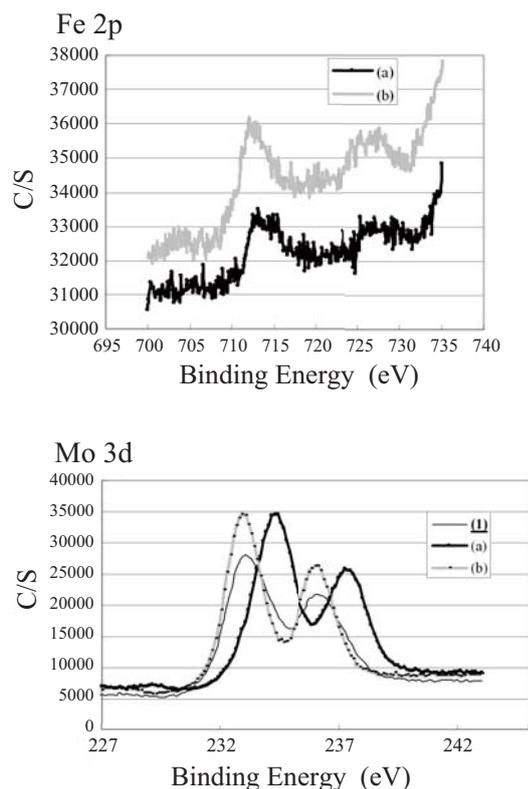


Fig. 3 XPS Spectra of P-Mo-Fe POM.
X-ray radiation source: Mg Ka, Power: 400 W

れたが、Feの電子状態には大きな違いが見られなかったため、ヒドロキシラジカル($\bullet\text{OH}$)生成において、フェントン反応同様のFeの酸化数状態の相違による寄与の有無については判別できなかった(Fig. 3)。

また、モリブデンについて見ると、(1)と Fe^{3+} から合成した(b)とはほぼ同じスペクトルであることからモリブデンの酸化数状態はMo(VI)であると推察される。一方、Fe(II)から合成した(a)では、錯体溶液の色が紺色に変色した結果や一般的なMo(V)の結合エネルギーの値などから考えて、Mo(VI)の一部がFe(II)によって還元され、Mo(V)、Mo(VI)が非局在化している状態(混合している状態)であると推測される。

3.2 揮発性有機化学物質の分解

次に、ヒドロキシラジカル($\bullet\text{OH}$)生成におけるFeの寄与について、より詳細を調べるためにVOCとしてベンゼンの分解実験を検討した。

その結果、Fe(II)を含有する錯体(i)については95%程度までベンゼンを分解することができた。

Fe(III)の鉄含有錯体(j)については、分解はほとんど見られなかった。

フェントン反応型の過酸化水素を用いるヒドロキシラジカル($\bullet\text{OH}$)生成反応では、錯体からの電子移動による還元を利用している。そのためには、錯体には電

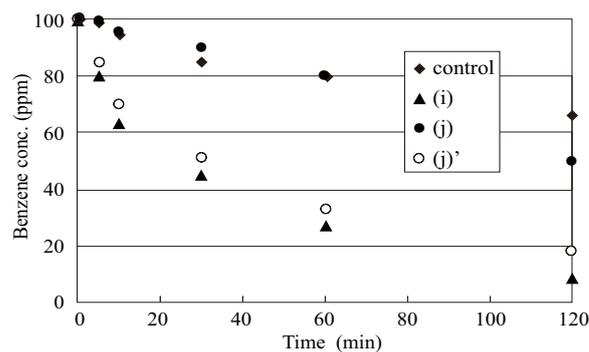


Fig. 4 Changes of concentrations during benzene degradation by POM substituted Fe.
0.4 mM POM solution in 0.02 M H_2SO_4 , 100 ppm(1 mM) benzene and 10 mM H_2O_2 , (j)' was done one electron reduction at -400 mV vs Ag/AgCl.

子供与性があることが必要となるが、 Fe^{2+} を導入した錯体については、その条件を満たしており、期待する反応が進行したと考えられる。

ところで、ポリ酸は酸化還元双方とも受けることも良く知られている²²⁾。すなわち、触媒として働く上で必要な酸化剤、還元剤両方の機能を持ち合わせている。

そこで、今回は合成した錯体の電子供与性をさらに高めるために、電気化学的手法を用いて、錯体自体を還元し、それを用いて分解実験を行うことを試みた。

まず、合成した錯体の電気化学測定をおこなったところ、モリブデン錯体、タングステン錯体ともに還元波が見られ、電気化学的に還元できることがわかった。そこで、モリブデン錯体については100 mV vs Ag/AgClでタングステン錯体については -400 mV vs Ag/AgClで還元を行うことにした。

その結果、Fe(III)含有錯体(j)'についても上記条件で還元した後、ヒドロキシラジカル($\bullet\text{OH}$)触媒として用いるとベンゼンの分解を行うことができた(Fig. 4)。

一方、本分解反応において、Feの寄与の有無をより詳細に調べるために以下の実験を行った。

Feと同族のRu錯体(d)でも同様の実験を行ったところ、(d)(d')ともにほとんどベンゼンを分解することができなかった。また、Feが表面ではなく錯体内側にあり、かつ電子状態が似ているFe内包型錯体(p)を用いてベンゼンの分解実験をおこなった。その結果、(p)および電気化学的還元をおこなった(P')双方とも、ほとんどベンゼンは分解することができなかった(Fig. 5)。

以上の実験結果から、酸化分解反応における触媒の効果は、錯体の電子状態だけでなく錯体表面にFeが

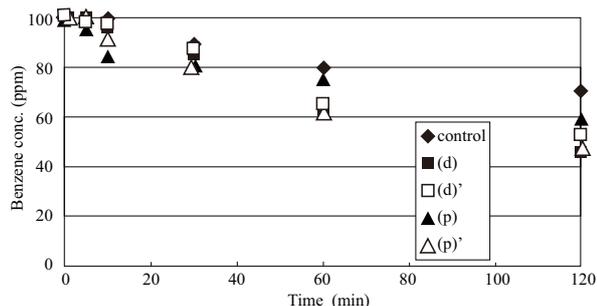


Fig. 5 Changes of concentrations during benzene degradation by POM including Fe or Ru.

0.4 mM POM solution in 0.02 M H₂SO₄, 100 ppm(1 mM) benzene and 10 mM H₂O₂. (d)' was done one electron reductions at 100 mV vs Ag/AgCl, and (p)' was done three electron reduction at -500 mV vs Ag/AgCl.

存在している必要があることがわかった。

フェントン反応等では、反応後のFe(II)はFe(III)になり、過酸化水素への還元が行えなくなるため、そこで反応が終了する。また、生成したFe(III)は酸化鉄等になり、反応系外へと出て行ってしまうため、Fe(II)へと戻すことが非常に困難である。

一方、本研究で用いた錯体はFe(III)を含むものでも、水溶性であるため、Fe(II)へと還元することが可能である。以上のことから、本研究において開発した水溶性鉄錯体は、電気化学的還元を用いる本手法により、触媒として利用できることが明らかとなった。

4. まとめ

効果的なヒドロキシラジカル(•OH)発生方法を開発するために、水に可溶性鉄含有POMを合成し、その特性評価をおこなった。得られたFe(II)錯体を用いて、水中のベンゼン分解実験を行ったところ、分子表面に鉄を含有する錯体については1時間で95%程度ベンゼンを分解することができた。また、Fe(III)錯体を電気化学的手法により錯体を還元させたところ、同様に

ベンゼンの分解を行うことができた。この結果から、これらの水溶性鉄錯体は、電気化学的還元を用いることで、触媒的に作用することが明らかとなった。また、Fe内包型錯体を用いた分解実験から、錯体表面にFeが存在している必要があることがわかった。

参考文献

- 1) 環境省 VOC 対策, URL: <http://www.env.go.jp/air/osenv/voc/voc.html>
- 2) 林 寛一, 中島陽一, 勝又英之: OH ラジカル類の生成と応用技術, NTS 出版, (2008)356.
- 3) 林 寛一, 中島陽一, 太田清久: 大阪府立産業技術総合研究所報告, **21** (2007)79.
- 4) K. Ohta, M. Sugii, H. Katsumata, A. Kaneco, T. Suzuki, H. Hayashi and Y. Yobiko: ITE Letters on Batteries, New technologies & Medicine, **8** (2007) 298.
- 5) K. Ohta, H. Katsumata, A. Kaneco, T. Suzuki, H. Hayashi and Y. Yobiko: ITE Letters on Batteries, New technologies & Medicine, **8** (2007) 605.
- 6) J. J. Pinatello: Environ. Sci. Technol., **26** (1992) 944.
- 7) 林 寛一, 中島陽一, 呼子嘉博, 太田清久: 大阪府立産業技術総合研究所平成 17 年度研究発表会要旨集, (2005) 112.
- 8) 呼子嘉博, 林 寛一, 中島陽一, 岩崎和弥, 山崎清, 興津健二: 大阪府立産業技術総合研究所報告, No.18 (2004) 15.
- 9) K. Katsumata, K. Matsuda, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta and Y. Yobiko: J. Photochem, Photobiol. A:Chem, **162** (2004) 297.
- 10) M. Muruganandham and M. Swaminathan: Dye and Pigments, **63** (2004) 315.
- 11) M. Pérez, F. Torrades, X. Domènech and J. Peral: Water Research, **36** (2002) 2703.
- 12) B. Boye, M. M. Dieng and E. Brillas: J. Electroanal. Chem, **557** (2003) 135.
- 13) A. Ventura, G. Jacquet, A. Bermond and V. Camel: Water Research, **36** (2002) 3517.
- 14) 日本表面科学会編, 環境触媒, 共立出版 (1997).
- 15) Craig L. Hill, ed.: Chem. Rev., **98** (1998).
- 16) 山下弘己, 田中庸裕, 三宅孝典, 西山覚, 古南博, 八尋秀典, 窪田好浩, 玉置純, 触媒・光触媒の科学入門, 講談社 (2006).
- 17) 日本化学会編, 先端化学シリーズ I, 丸善 (2003).
- 18) N. Mizuno, C. Nozaki, I. Kiyoto and M. Misono: J. Am. Chem. Soc., **120** (1998) 9267.
- 19) K. Nomiya, M. Sugaya and M. Miwa: Bull. Chem. Soc. Jpn., **52** (1979) 3107.20) 林 寛一, 中島陽一, 日本化学会第 91 回春季年会講演予稿集 (2011).
- 21) M. T. Pope and G. V. Varga Jr.: Inorg Chem., **5** (1966) 1249.
- 22) 日本化学会編, 季刊 化学総説 “ポリ酸の化学” No.20 (1993).