

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 18 日現在

機関番号：13904

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22651025

研究課題名（和文）

水から過酸化水素を生成する酸化セリウムを利用した新規なフェントン反応系の構築

研究課題名（英文） Development of novel Fenton reaction using hydrogen peroxide formed by cerium dioxide photocatalyst from water

研究代表者

角田 範義（KAKUTA NORIYOSHI）

豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：30201411

研究成果の概要（和文）：本研究では、酸化セリウムの光応答性に着目し、光照射により生成した正孔による  $\text{H}_2\text{O}_2$  の形成および電子の犠牲剤として用いた  $\text{Fe}^{3+}$  の還元反応による  $\text{Fe}^{2+}$  を使った持続可能な光フェントン反応系を確立し、新しい環境浄化システム構築を目指した。酸化セリウムおよび犠牲剤として  $\text{Fe}^{3+}$  を用いて UV 照射下でメチレンブルーの分解反応を行った結果、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  サイクルによるフェントン反応が進行した。

研究成果の概要（英文）：We have attempted to create a sustainable photo Fenton reaction for the novel environmental purification system; the photoreaction on cerium dioxide performed the formation of both  $\text{Fe}^{2+}$  species by the reduction of  $\text{Fe}^{3+}$  species using electron generated and hydrogen peroxide using hole generated. We observed the degradation of methylene blue by Fenton reaction when cerium dioxide was irradiated with UV-light in the presence of  $\text{Fe}^{3+}$  solution as a sacrificial reagent.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,300,000	0	2,300,000
2011 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	270,000	3,470,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：環境修復技術

## 1. 研究開始当初の背景

酸化セリウムは熱を利用する多くの化学反応に固体触媒として利用されている。その中でも、ガソリン自動車排ガス浄化触媒の助

触媒として使用されていることはよく知られたことである。我々も、酸化セリウムの酸素貯蔵能（Oxygen Storage Capacity: OSC）に着目し、その性能の向上を目指した研究開発

を行っている。これまで熱反応に対する酸化セリウムの反応性について検討を行ってきたが、酸化セリウムも酸化チタンと同様な半導体的な性質を有することが分かってきた。①化粧品メーカーであるコーセーによる酸化セリウムをベースとするサンスクリーンの開発、②荒川らによる犠牲剤を利用した光照射下での酸素の発生 (J. Mol. Catal., A, **161**(2000)105-113)、③申請者による光照射下での空気中の微量 NO の選択的光吸着、など酸化セリウムの特異な光触媒的挙動が明らかになった。

申請者が、観察した酸化セリウムの光応答性によると、バンドギャップは 2.95eV と酸化チタンより吸収端が可視光側、酸素存在下での NO の選択的光吸着と言う特異な性質を示した。荒川らの結果追試の光触媒反応でも、
$$\text{Fe}^{3+} + e^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+} \quad (1)$$
の反応により紫外線照射下で酸素を発生できる事を確認した。

## 2. 研究の目的

酸化セリウムの余り注目されていない性質である光応答性に着目した環境浄化への展開を試みる。特に、酸化チタンより低いバンドギャップ(2.95eV)、n-型半導体、フラットバンドが+側に位置しているという特徴を利用し、 $\text{Fe}^{3+}$ イオンを犠牲剤とした光触媒反応で生じる  $\text{Fe}^{2+}$  を利用したフェントン反応を行うために、光反応中での  $\text{H}_2\text{O}_2$  の選択的生成の可能性を詳しく調べる。

本研究では、光照射下で起こる反応に注目した。 $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{H}_2\text{O}_2$  から OH ラジカルを発生させるフェントン反応がある。フェントン反応は環境浄化に有効な反応として知られているが、反応を起こすためには  $\text{Fe}^{2+}$  イオンと  $\text{H}_2\text{O}_2$  が必要であり、反応を持続させるためには  $\text{Fe}^{2+}$  イオンあるいは  $\text{H}_2\text{O}_2$  の供給が必要である。そこで、本反応系を見ると、 $\text{H}_2\text{O}_2$  が存在すれば光照射下で生成した  $\text{Fe}^{2+}$  イオンとのフェントン反応を起こすことができる。そして、生じた  $\text{Fe}^{3+}$  イオンは再び犠牲剤として使用することが可能となるというサイクルを構成できる。問題は、光反応によって  $\text{H}_2\text{O}_2$  を生成する事である。一般に光触媒では水素発生に比べ酸素発生は 4 電子反応のため反応が遅く、表面に  $\text{H}_2\text{O}_2$  が形成するといわれており、これを利用することで酸化セリウムとフェントン反応を組み合わせた新しい環境浄化反応系を創ることができることから、光照射下での選択的な  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成の確認と  $\text{H}_2\text{O}_2$  を添加しない新規なフェントン反応をめざす。

## 3. 研究の方法

### (1) $\text{CeO}_2$ の調製

沈殿法を用いて、 $\text{CeO}_2$  光触媒の調製を行った。まず、硝酸二アンモニウムセリウムに蒸留水を加え溶解した。次に、28%アンモニア水を 10 倍に希釈して作製したアンモニア水溶液(濃度 3%)を、作製した硝酸二アンモニウムセリウム(IV)水溶液が pH10 になるように滴下して  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  を調製し、1 時間攪拌熟成を行った。次に、作製した  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  の沈殿をろ過・水洗した後、空気中で 110°C で 24 時間乾燥し、空気雰囲気下、300-1100°C で各々 6 時間焼成する事により焼成温度の異なる  $\text{CeO}_2$  光触媒を調製した。

### (2) $\text{CeO}_2$ の物性評価

調製した  $\text{CeO}_2$  光触媒について、粉末 X 線回折装置(XRD)を用いて、結晶構造評価を行った。さらに、窒素ガス吸着測定装置を用いて触媒の比表面積測定を行うと共に、紫外可視分光光度計を用いて UV-Vis 測定を行い、触媒の光吸収特性を評価した。

### (3) $\text{CeO}_2$ の光反応特性の評価

#### ①、OH ラジカル生成能の評価

内部照射型流通型反応装置に  $\text{CeO}_2$ -テレフタル酸-NaOH 水溶液の懸濁溶液を設置し、高圧水銀ランプ(100W)照射下にて水の光酸化反応を行う事により、調製した  $\text{CeO}_2$  光触媒の OH ラジカル生成能の評価を行った。

#### ②、水の光酸化反応による $\text{O}_2$ 生成能の評価

上部照射型閉鎖循環反応装置に、 $\text{CeO}_2$ - $\text{Fe}^{3+}$  懸濁溶液を設置し、高圧水銀ランプ(500W)照射下にて水の光酸化反応を行い、生成した  $\text{O}_2$  量を測定した。また、触媒の焼成温度および  $\text{Fe}^{3+}$  水溶液濃度に対する  $\text{O}_2$  生成能への影響、ならびに  $\text{CeO}_2$  から生成した励起電子による Fe の 3 価から 2 価への還元率を、o-フェントロリン法により測定した。

#### ③、有機物の光酸化分解反応による評価

高圧水銀ランプ(100W)照射下にて、メチレンブルー(MB)光酸化分解反応を行い、 $\text{CeO}_2$  光触媒および  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  レドックス反応に関与するフェントン反応に対する MB 分解能への影響について、 $\text{Fe}^{3+}$  濃度、溶液 pH、および  $\text{H}_2\text{O}_2$  添加による MB 光酸化分解率への影響の観点から検討を行った。

## 4. 研究成果

### (1) $\text{CeO}_2$ の結晶構造評価

調製した  $\text{CeO}_2$  光触媒について、粉末 X 線回折装置(XRD)を用いて構造評価を行った。

得られた乾燥  $\text{CeO}_2$  前駆体である未焼成(Dry)の触媒では、アモルファス状態であるが、

触媒の焼成温度の上昇とともに、CeO<sub>2</sub>に帰属される回折ピーク強度が増大することが観察された。これは結晶成長によるものと考えられる。シェラーの式による結晶子径の算出では、焼成温度が 300°Cでは 9.3nm、焼成温度の上昇とともに結晶が成長し、1100°Cで最大 47.6nm となることが分かった。

### (2) CeO<sub>2</sub> の BET 比表面積評価

CeO<sub>2</sub> を電子受容体である Fe<sup>3+</sup>と共存させて光触媒反応を行った場合、Fe<sup>3+</sup>が光触媒反応に関与するためには、CeO<sub>2</sub>表面上に吸着する必要があり、その比表面積が重要となる。結果を表 1 に示す。CeO<sub>2</sub>の焼成温度の上昇とともに、比表面積および全細孔容積は減少し、平均細孔直径が大きくなることが分かった。これは、XRD 結果からも分かるように、高温焼成に伴う CeO<sub>2</sub>の結晶の成長ならびに CeO<sub>2</sub>粒子のシンタリングによる CeO<sub>2</sub>表面の平滑化によるものであると考えられる。

表 1 CeO<sub>2</sub> 光触媒の焼成温度による比表面積、全細孔径および平均細孔径の変化

焼成温度	300°C	500°C	700°C	900°C	1000°C	1100°C
比表面積(m <sup>2</sup> /g)	84	46	12	2	ND	ND
孔容積(cm <sup>3</sup> /g)	0.18	0.12	6.2E-02	2.3E-02	8.4E-03	ND
細孔直径(nm)	8.4	10.7	20.1	55.4	81.6	ND

### (3) CeO<sub>2</sub> の光反応性の評価

#### ① OH ラジカル生成能の評価

OH ラジカル生成能は、テレフタル酸を用いて検討した。テレフタル酸は、OH ラジカルにより分解されることなく、迅速に反応して、2-ヒドロキシテレフタル酸を生成する。この 2-ヒドロキシテレフタル酸は、波長 315nm の光を照射することによって励起し、425nm の波長を有する蛍光を発する。この蛍光発光特性を利用して、2-ヒドロキシテレフタル酸の蛍光発光強度を測定することで、水の光酸化によって発生した OH ラジカル量を確認し、調製した CeO<sub>2</sub>の正孔の酸化能力の評価を行った。

CeO<sub>2</sub>触媒の焼成温度が、300~500°Cまでの低温領域では、2-ヒドロキシテレフタル酸に起因する発光は非常に少なく、ほとんど OH ラジカルの生成は認められなかったが、700°C焼成で OH ラジカル生成が確認され、900°Cで最大 OH ラジカル生成量(=正孔の酸化能力に対応)を示した。このように焼成温度の上昇により OH ラジカル生成量が増加したのは、高温焼成により光触媒である CeO<sub>2</sub>の結晶化が進み、CeO<sub>2</sub>のバンドが形成されたためだと考えられる。

#### ② 水の光酸化分解反応による酸素生成性能の評価

本研究で用いた CeO<sub>2</sub>の場合、価電子帯上端の電位は水分解における酸素生成電位よりもプラス側にあるため酸素の生成は可能であるが、伝導帯下端の電位が水素生成電位よりもプラス側に存在し、水素生成は困難であるので CeO<sub>2</sub>単独で水の完全光分解反応は難しい。そこで、OH ラジカルの生成する CeO<sub>2</sub>に電子受容体として Fe<sup>3+</sup>を用い、正孔の反応性について酸素生成を観測することで、900°C焼成 CeO<sub>2</sub>の正孔の能力評価を行った。

#### 1) 電子受容体である Fe<sup>3+</sup>濃度による酸素生成量への影響

図 1 に、電子受容体である Fe<sup>3+</sup>溶液の濃度に対する酸素生成量の変化を示す。Fe<sup>3+</sup>溶液濃度が 10mM では、生成した酸素量は約 5μmol/g-cat.であるが、Fe<sup>3+</sup>濃度の上昇とともに酸素生成量も増加し、20mM で最大約 15μmol/g-cat.の酸素が得られた。しかし、それよりも Fe<sup>3+</sup>濃度が高くなると、得られる酸素量は減少した。一般的に Fe<sup>2+</sup>,Fe<sup>3+</sup>イオンを含む溶液においては、pH 値により、Fe<sup>3+</sup>,Fe<sup>2+</sup>の水酸化物が共存する場合あることが知られている。本研究条件下における pH 領域では、Fe(OH)<sub>2</sub>沈殿はなく、Fe<sup>3+</sup>と Fe(OH)<sub>3</sub>が共存する領域であるが、Fe<sup>3+</sup>濃度の上昇とともに低 pH へとシフトし、結果、Fe(OH)<sub>3</sub>濃度は低下し、Fe<sup>3+</sup>濃度が上昇してくる事が考えられる。そのため、Fe<sup>3+</sup>濃度が上昇するにつれて、Fe(OH)<sub>3</sub>による阻害効果は少なくなっていく、Fe<sup>3+</sup>としての反応への影響は、常に上昇していると予想されたが、それに反して、30mM- Fe<sup>3+</sup>の条件にて O<sub>2</sub>発生反応活性が低下する結果となった。これらの結果から推定すると、Fe<sup>3+</sup>濃度の増加により、Fe<sup>3+</sup>による UV 吸収量が増加し、結果、光触媒が吸収できる UV 量が減少したためと考えられる。

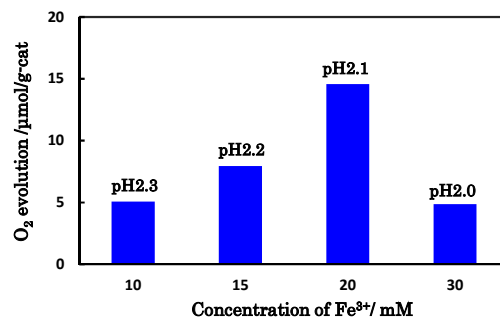


図 1 Fe<sup>3+</sup>濃度による O<sub>2</sub>発生量への影響

#### 2) CeO<sub>2</sub>の焼成温度による酸素生成量への影響

CeO<sub>2</sub>の酸素生成量が最も高かった 20mM の Fe<sup>3+</sup>溶液を利用し、CeO<sub>2</sub>の焼成温度による酸素生成量への影響を検討した(図 2)。

300~500°Cの低温で焼成した CeO<sub>2</sub> 光触媒は、ほとんど酸素の生成は見られないが、焼成温度の上昇とともに酸素生成量は増加し、900°C焼成で最大約 15 μmol/g-cat. の酸素生成が確認された。これは、OH ラジカル生成量測定による CeO<sub>2</sub> 単独での正孔の酸化能力の評価結果と同様の傾向を示している。しかし、それよりも高温になると、急激に生成量が減少している。Fe<sup>3+</sup>が光触媒反応に関与するためには、CeO<sub>2</sub> 触媒表面上に Fe<sup>3+</sup>が吸着する必要がある。しかし、高温焼成することにより CeO<sub>2</sub> 結晶が成長し、CeO<sub>2</sub> の比表面積が減少し、CeO<sub>2</sub> 表面上に吸着できる Fe<sup>3+</sup>量が減少した結果、酸素生成量が著しく減少したものと考えられる。これらの結果より、900°C 焼成の CeO<sub>2</sub> が最も酸素生成能力が高く、正孔の酸化能力が高いことが確認できた。

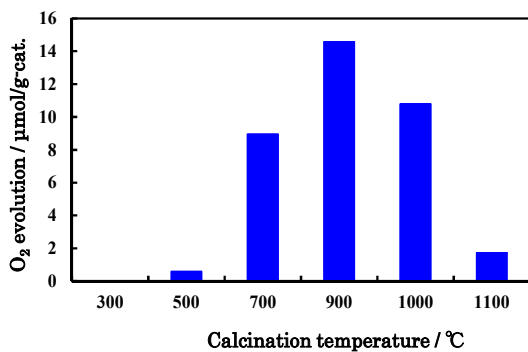


図2 CeO<sub>2</sub> 光触媒の焼成温度による酸素生成量の変化

### 3) CeO<sub>2</sub> 表面に吸着した Fe<sup>3+</sup>、Fe<sup>2+</sup>種

Fe<sup>3+</sup>水溶液中に存在している CeO<sub>2</sub> 光触媒が、CeO<sub>2</sub> から光生成した電子を利用して Fe<sup>2+</sup>への Fe<sup>3+</sup>の還元反応を促進するためには、CeO<sub>2</sub> 表面上に Fe<sup>3+</sup>種が吸着する必要がある。そこで、Fe<sup>3+</sup>水溶液を用いた酸素への水の光酸化分解反応において CeO<sub>2</sub> 光触媒上に光吸着した Fe<sup>3+</sup>、Fe<sup>2+</sup>種について UV-Vis スペクトルを用いて観察した。

反応前の CeO<sub>2</sub> のスペクトルと比較した結果、反応後では、長波長側にシフトしたスペクトルが出現した。また、反応前後の吸収端波長からのエネルギーを算出して比較すると、CeO<sub>2</sub> の焼成温度が 500~900°Cでは、その差が約 0.5-0.6eV という高い値を示した。しかし、それよりも高温で焼成した CeO<sub>2</sub> では、反応前後での変化はほとんどないため、Fe の吸着量が少ないものと推測できる。これは、前にも述べたように高温焼成による CeO<sub>2</sub> の表面積の減少が関連しており、犠牲剤を使用する光触媒系では、光触媒の比表面積が重要であることを示している。

### 4) CeO<sub>2</sub> 光触媒存在下での Fe<sup>3+</sup>から Fe<sup>2+</sup>への還元反応

CeO<sub>2</sub> 光触媒表面上に吸着した Fe<sup>3+</sup>は、CeO<sub>2</sub> の光励起により生成した電子により還元され、Fe<sup>2+</sup>を生成すると考えられる。CeO<sub>2</sub> 光触媒による溶液中の 3 価から 2 価への Fe の還元状態を確認するために、o-フェナントロリン法を用いて、Fe<sup>2+</sup>量を測定した。その結果を図 3 に示す。Fe<sup>3+</sup>溶液のみに UV を照射した場合、2 時間の反応で約 5%が光還元したが、Fe<sup>2+</sup>の生成量は非常に少なく、Fe<sup>3+</sup>はほとんど還元されていないことが分かった。一方で、CeO<sub>2</sub> と Fe<sup>3+</sup>混合溶液を利用した場合には、Fe<sup>3+</sup>のみでの反応と比較して、高い Fe<sup>3+</sup>還元率を示した。初期反応において、Fe<sup>3+</sup>の約 60%が還元した後、還元率は若干減少し、30~120分において 40%程でほぼ一定化していることがわかった。CeO<sub>2</sub> と Fe<sup>3+</sup>の懸濁溶液を利用した場合、Fe<sup>3+</sup>溶液のみを利用した場合よりも高い Fe<sup>3+</sup>還元率を示したのは、光励起によって生成した CeO<sub>2</sub> の電子により、Fe<sup>2+</sup>への Fe<sup>3+</sup>還元が促進されたためだと考えられる。この結果から、水の光酸化分解反応において、光触媒として CeO<sub>2</sub>、電子受容体として Fe<sup>3+</sup>を水溶液中に共存させると、光照射に伴う CeO<sub>2</sub> の励起電子により、3 価から 2 価への還元反応が確認でき、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> との反応によるフェントン反応が期待できる。

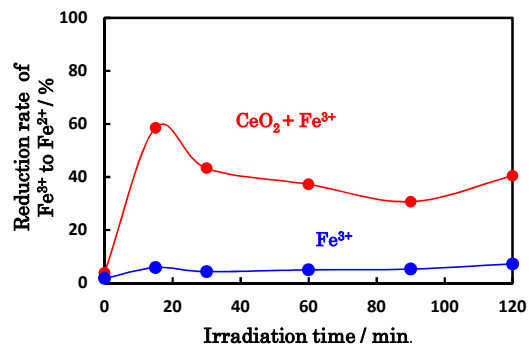


図3 CeO<sub>2</sub> 光触媒の有無による Fe<sup>2+</sup>への Fe<sup>3+</sup>還元率の経時変化

### (4) 有機物の光酸化分解反応

水の光酸化反応において、CeO<sub>2</sub> 光触媒作用および Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>レドックス反応が共働して、酸素生成が促進することを明らかにした。そこで、CeO<sub>2</sub> 表面上に H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を生成させることができれば、Fe<sup>2+</sup>と生成した H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>がフェントン反応を起こし、結果として Fe<sup>2+</sup>の Fe<sup>3+</sup>への還元とともに生成 OH ラジカルによる有機物の分解反応が進行し、かつ、Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>レドックス反応も進行するようになることが考えられる。

① 電子受容体である  $\text{Fe}^{3+}$  溶液濃度による MB 光酸化分解反応への影響

電子受容体である  $\text{Fe}^{3+}$  濃度による MB 光酸化分解反応率への影響について検討を行った(図 4)。その結果、 $\text{Fe}^{3+}$  溶液濃度の上昇とともに MB 分解率は上昇し、1mM- $\text{Fe}^{3+}$  水溶液を利用した場合には、UV 照射 15 分ではほぼ全ての MB が光酸化分解した。このことより、 $\text{CeO}_2$ - $\text{Fe}^{3+}$  懸濁溶液を利用した MB 光酸化分解において、 $\text{Fe}^{3+}$  が有効に働いていることが確認できた。また、いずれの反応でも、反応開始後 15 分間は、MB 分解速度は速いが、その後、分解率の上昇は緩やかとなることが分かった。

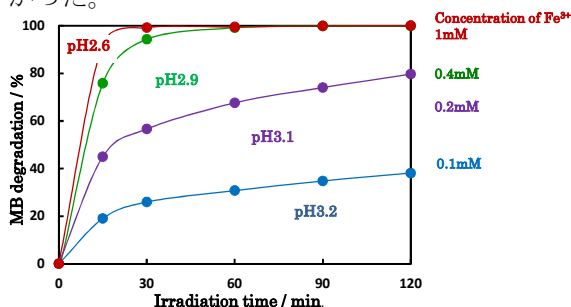


図 4  $\text{Fe}^{3+}$  溶液濃度による MB 酸化分解率への影響

② 溶液 pH による MB 光酸化分解反応への影響

フェントン反応は、溶液 pH の影響を受けやすく、特に酸性領域において良好に働くことが知られている。そこで、溶液の pH による MB 光酸化分解反応への影響について検討を行った。図 5 に、 $\text{CeO}_2$ - $\text{Fe}^{3+}$  懸濁溶液および  $\text{Fe}^{3+}$  溶液のみを利用した際の溶液の pH による MB 光酸化分解率の変化を示す。なお、pH 調整には硫酸を用いた。硫酸を加えていない pH3.2 の溶液では、 $\text{CeO}_2$  の有無に関わらず、ほぼ等しい MB 分解率を示したが、硫酸を加え pH 調整を行うことで、 $\text{CeO}_2$  が存在する系は、 $\text{CeO}_2$  を加えていない系よりも分解率が上昇し、pH2.3 で最大約 60% が光酸化分解した。これは、pH 低下に伴う  $\text{H}^+$  量の増加により、酸素からの  $\text{H}_2\text{O}_2$  変換反応が促進され、その結果、 $\text{CeO}_2$  光触媒作用および  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  レドックス反応によるフェントン反応の進行が促進されたためだと考えられる。

さらに、 $\text{H}^+$  量が増加する pH2 以下の pH 領域では、 $\text{Fe}^{3+}$  のみの反応では急激に分解率が減少したが、 $\text{CeO}_2$  混合溶液を用いた場合は、pH2 付近を境に、急激な分解率の増加が見られた。以上の結果より、 $\text{CeO}_2$  と  $\text{Fe}^{3+}$  が両方存在することで、より広範囲の pH 領域において、MB を酸化分解することが可能であるこ

とが確認できた。

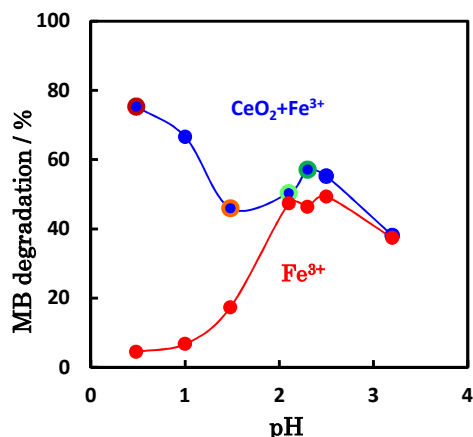


図 5 溶液の pH による MB 酸化

図 6 に、溶液の pH による 2,3 価の Fe イオンの状態変化を示す。pH2 未満では  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  の溶解度は低く  $\text{Fe}^{3+}$  として存在しやすいが、pH2 以上では  $\text{Fe}^{3+}$  は  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  として沈殿しやすい。また、 $\text{Fe}^{3+}$  溶液のみでも高い活性を示した 2~3 の pH 領域において、 $[\text{Fe}^{3+}(\text{OH})]^{2+}$  に帰属される 300nm 付近の UV 吸収が強く観察されることが知られており、 $[\text{Fe}-\text{OH}]^{2+}$  は、光励起により OH ラジカル種を生成すると考えられる。この文献から考察すると本研究において、 $\text{Fe}^{3+}$  溶液のみを使用した場合にも MB が酸化分解したのは、 $[\text{Fe}-\text{OH}]^{2+}$  の光励起で生じる OH ラジカルが活性種として作用したことによると考えられる。 $\text{CeO}_2$  表面上に吸着されず溶液中に存在している  $\text{Fe}^{3+}$  から生成した OH ラジカルは、MB を攻撃して消費されるため、反応の平衡は OH ラジカル生成へと移行する。その結果、溶液中の  $\text{Fe}^{3+}$  が光励起により次々と  $\text{Fe}^{2+}$  に還元され、結果、 $\text{Fe}^{3+}$  溶液のみで MB が酸化分解したものと推察できる。つまり、pH 未調整で  $\text{CeO}_2$ - $\text{Fe}^{3+}$  懸濁溶液を利用して MB 光酸化分解反応を行った場合、MB 分解率が  $\text{Fe}^{3+}$  溶液のみの反応結果とほとんど変わりなかったのは、このことが原因である。

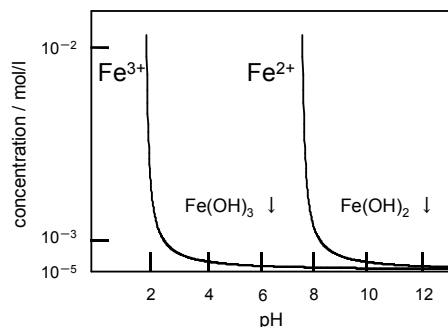


図 6 溶液 pH による Fe イオンの存在状態の変化 (定性分析化学 I, II, 共立出版, 1980)

また、pH を natural pH-pH2 の酸性領域に調整することで、MB 光酸化分解率が増加したのは、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  錯体が溶解し、 $\text{Fe}^{3+}$  イオンとして存在しやすくなるために、 $\text{Fe}^{3+}$  溶液からの OH ラジカル生成量が増加した為だと考えられる。しかし、pH2.3 において  $\text{CeO}_2$  が存在する反応系では、 $\text{Fe}^{3+}$  溶液のみよりも約 11% 高い MB 分解率を示した。これは、 $\text{CeO}_2$  および  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  レドックス反応が共働したフェントン反応が進行し、MB 酸化分解反応の進行を促進したものと考えている。

### ③ $\text{H}_2\text{O}_2$ 添加による MB 酸化分解反応への影響

フェントン反応に必要な  $\text{H}_2\text{O}_2$  は、 $\text{CeO}_2$  表面上に生成した酸素から生成すると考えられる。そのため、 $\text{H}_2\text{O}_2$  生成量を増加させるためには、正孔での反応速度を増加させる必要がある。

水の光酸化分解反応の際に、 $\text{H}_2\text{O}_2$  を用いると、 $\text{CeO}_2$  単独を使用した場合でも、酸素生成量が飛躍的に向上することが以前の研究によりわかっている。しかし、 $\text{Fe}^{3+}$  を共存させた場合には、酸素生成量は著しく減少することが明らかになった。4 個の正孔を利用する酸素生成反応は、2 電子反応である  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成反応よりも反応速度が遅いため、見掛けの酸素生成量は非常に少なくとも、実際には、生成した酸素は迅速に  $\text{H}_2\text{O}_2$  へと再変換していると推察できる。

これらの知見から、 $\text{CeO}_2\text{-Fe}^{3+}$  懸濁液に  $\text{H}_2\text{O}_2$  を加えて、水の光酸化から生成した酸素だけでなく、 $\text{H}_2\text{O}_2$  からも酸素を生成させ、全体の酸素生成量を飛躍的に増加させることにより、MB 酸化分解反応への影響を検討した。その結果を図 7 に示す。 $\text{CeO}_2$  が存在しない場合には、2 時間の反応で約 40% の MB が光酸化分解した。一方、 $\text{CeO}_2$  が存在する系では、 $\text{CeO}_2$  未添加での反応よりも分解率は高く、2 時間で約 66% の MB が光酸化分解した。以上の結果から、 $\text{Fe}^{3+}$  溶液中に  $\text{CeO}_2$  が存在することにより、MB 分解率の向上が認められた。本結果より、 $\text{Fe}^{3+}\text{-CeO}_2$  反応系に対して  $\text{H}_2\text{O}_2$  を添加すると、光還元により生成した  $\text{Fe}^{2+}$  とフェントン反応を起こし、 $\text{Fe}^{3+}$  が増加し、これにより  $\text{Fe}^{3+}$  還元による電子消費量が増加して正孔も消費されやすくなった結果、正孔による酸素生成が促進されて  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成量が増加したものと考えられる。このようにして  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成量が増加した結果、 $\text{Fe}^{2+}$  とのフェントン反応が持続的に進行し、MB の酸化分解が促進されたものと推察できる。

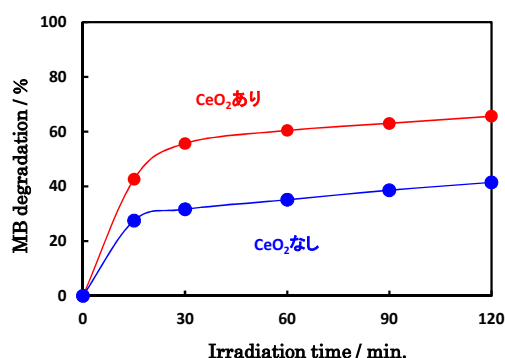


図 7  $\text{CeO}_2$  の有無による  $\text{H}_2\text{O}_2$  添加時の MB 光酸化分解反応率の変化 ( $0.2\text{gCeO}_2, 10^{-4}\text{M-Fe}^{3+}, 0.1\text{mM-MB}$ , 添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  量  $5\mu\text{mol}$ )

(5) 得られた成果の位置づけ、今後の展望  
本成果について、 $\text{CeO}_2$  をフェントン反応を念頭に置いた光触媒として使用した報告は見当たらず新規性が高いものと思われる。本研究の提案時に於いては、現在のようなレアアース問題は生じておらず、低価格な材料として展開が期待されていた。今後の展開としては、 $\text{CeO}_2$  が比較的人体及び環境に害を与えないこと (MSDS) から、酸化チタンには見られない可視光応答性を利用した活性の向上を目指す。そして、光を照射するだけで  $\text{CeO}_2$  の光吸収で起こる  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  レドックス反応を利用したフェントン反応および正孔の直接酸化能力による水溶液中の有害物質を酸化除去するシステムの開発を目指す。また、溶液中での  $\text{Fe}^{2+}$  の存在や  $\text{H}_2\text{O}_2$  の存在による反応促進等の基本事実が確認されたことから、国際会議や論文等に成果の公表を図る。

### 5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 2 件)

① 中林愛、大北博宣、水嶋生智、角田範義、  
“ $\text{CeO}_2$  光触媒を用いた環境浄化： $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$  レドックス反応との組み合わせ”、触媒討論会 (3D09)、平成 23 年 9 月 22 日、北見工業大学

② 中林愛、大北博宣、水嶋生智、角田範義、  
“酸化セリウムを光触媒とする環境浄化(1)”  
日本化学会春季大会(1H3-42)、平成 23 年 3 月 26 日、神奈川大学

### 6. 研究組織

#### (1) 研究代表者

角田 範義 (KAKUTA NORIYOSHI)  
豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：30201411