

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：82626

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25550066

研究課題名(和文) 硫酸イオン活性化機能をもつ環境浄化用触媒の開発

研究課題名(英文) Study on photocatalytic reaction of sulfate ions and its application to environmental purification by sulfate radicals

研究代表者

忽那 周三 (Kutsuna, Shuzo)

独立行政法人産業技術総合研究所・環境管理技術研究部門・研究グループ長

研究者番号：60344131

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：環境条件下で硫酸イオンを硫酸イオンラジカルに変換し、硫酸イオンラジカルにより直接または間接的に汚染物質を除去する機能をもつ環境浄化用触媒の開発を目指した。

硫酸鉄(Ⅲ)の水溶液または粉末試料について、照射による硫酸イオンラジカルの生成を、閉鎖式循環反応装置を用いて気相トルエン濃度の観察により調べた。水溶液では文献と同様に硫酸イオンラジカルが生成した。粉末試料でも乾燥雰囲気では硫酸イオンラジカル生成が示唆されたが、高い湿度条件では硫酸イオンラジカルは生成しなかった。また、鉄と硫酸イオンを含む鉱物を合成し、同様の実験を行った。合成した鉱物では、照射による硫酸イオンラジカル生成を確認できなかった。

研究成果の概要(英文)：This study is concerned with a photocatalyst which could transform sulfate ions to sulfate radicals in the environment and its application to environmental purification.

Powder samples or aqueous solutions of  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  were examined to explore whether they could form sulfate radicals under photoillumination or not. A toluene-air mixture flowed over a powder sample or an aqueous sulfuric solution of  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  in a closed-circulation reactor and change in gaseous concentration of toluene was monitored because toluene would decrease through its reactions with sulfate radicals. As reported in a literature, sulfate radicals were produced in the aqueous sulfuric solution. Sulfate radicals were found to form over the powder samples in dry air although it was not found in humidified air. Some mineral materials were synthesized and their photocatalytic activity was examined in a similar way as above. The photoreaction of sulfate ions by the synthesized mineral materials was not confirmed.

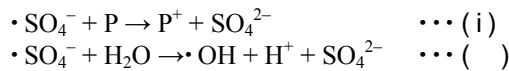
研究分野：大気環境化学

キーワード：硫酸イオンラジカル 環境浄化 光触媒 硫酸鉄(Ⅲ) シュベルトマナイト

1. 研究開始当初の背景

(1) 硫酸イオンラジカルによる環境浄化

硫酸イオンラジカル( $\cdot\text{SO}_4^-$ )は、直接(i式)または $\cdot\text{OH}$ 生成(j式)を介して間接に汚染物質などの化学物質Pを酸化して分解する。



土壌や地下水などの環境修復に $\cdot\text{SO}_4^-$ 反応を利用する研究が進められている。これら環境修復技術研究では、ペルオキシ二硫酸イオン( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ )の熱分解反応や $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ と $\text{Fe}^{2+}$ の反応<sup>1)</sup>等により $\cdot\text{SO}_4^-$ を発生させる。しかし、これらの反応は化学量論的な反応で $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 等を土壌や地下水に毎回加えるため、経費と労力がかかり、また生態系のバランスを乱す懸念がある。

(2) 硫酸イオン活性化機能と硫酸鉄(k式)イオン

(i)または(j)式で生成する $\text{SO}_4^{2-}$ を環境条件下で $\cdot\text{SO}_4^-$ に戻すことができれば、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 等を添加しなくても $\cdot\text{SO}_4^-$ により汚染物質を除去することができる(以下、この機能を $\text{SO}_4^{2-}$ 活性化機能と記す)。

環境中で $\text{SO}_4^{2-}$ を還元する微生物が知られている。しかし、非生物化学作用に限ると、 $\text{SO}_4^{2-}$ は環境中の硫黄の最終酸化生成物と考えられている。例外として、 $\text{SO}_4^{2-}$ から $\cdot\text{SO}_4^-$ への反応は、速度は遅いものの、 $\text{FeSO}_4^+$ の光分解により環境中で進行することが報告されている<sup>2)</sup>。但し、環境中の多くのpH条件では $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 等のヒドロキシ錯体がより安定なので、 $\text{FeSO}_4^+$ 濃度は低い。 $\text{FeSO}_4^+$ を環境浄化用触媒として使用する場合、この点が障害のひとつである。

ヒドロキシ鉄(k式)錯体の生成による妨害を受けずに、環境中で優先的に $\text{Fe}^{3+}$ と $\text{SO}_4^{2-}$ の相互作用が可能な場の候補として、 $\text{Fe}^{3+}$ と $\text{SO}_4^{2-}$ を含有する層状化合物等がある。層状化合物ではないが、天然鉱物であるシュベルトマナイト(Schwertmannite)は、構造内に $\text{SO}_4^{2-}$ を包含する鉄の水酸化物であるので、環境中で優先的に $\text{Fe}^{3+}$ と $\text{SO}_4^{2-}$ が相互作用する場を与える可能性がある。シュベルトマナイトは、 $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{8-2y}(\text{SO}_4)_y$  ( $1 < y < 1.75$ )の組成をもつ<sup>3)</sup>。その構造はいくつか指摘されているが確定はしていなく、環境中で歳月を経てゲータイト(Goethite)に変化する<sup>4)</sup>。シュベルトマナイトは、ヒ素を $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ として吸収し、陰イオン交換が進行し<sup>3)</sup>、固体溶液のような反応性を示す。また、シュベルトマナイトは、ヒ素の吸着除去等の環境浄化材料として利用されている。

上記のような特徴から、シュベルトマナイトが、もし $\cdot\text{SO}_4^-$ 生成等の光反応活性をもち、新しいタイプの環境浄化用光触媒 汚染物質の濃縮と変換の両方の機能を有し、また、その反応性が周囲の陰イオンとの交換により変化する環境浄化用光触媒 となること

を期待した。

2. 研究の目的

本研究は、 $\text{SO}_4^{2-}$ 活性化機能をもつ環境浄化用触媒の開発を目的とする。

具体的には、反応速度は遅いものの、そのような機能をもつことが報告されている $\text{FeSO}_4^+$ の光分解反応による $\cdot\text{SO}_4^-$ 生成効率等の反応条件依存性を調べる。

一方、 $\text{FeSO}_4^+$ 酸性水溶液と類似した構造をもつ天然鉱物であるシュベルトマナイト等を合成して、硫酸イオン活性化機能を評価する。

3. 研究の方法

(1) 硫酸イオン活性化機能等の評価

硫酸イオン活性化機能等の評価には、図1に示すガラス製閉鎖式循環反応装置<sup>5)</sup>及び固体試料用セルまたは液体試料用セルからなる装置を用いた。閉鎖式循環反応装置は、試料ガス調製及び排気系、ガスを循環させる磁気駆動ガラスポンプ、及び測定系(多重反射セル FTIR)から構成される。

評価対象試料により固体または液体試料用セルを閉鎖式循環反応装置に接続し、はじめ試料ガスの流路を評価対象試料に接触しないように設定して、試料ガスを装置内で循環させながら、多重反射セルと FTIR で試料ガスを観察する。その後、流路を切り換えて、試料ガスを評価対象物質に接触させて同様の観察を行う。さらに、一定時間後 500W キセノンランプと光学フィルターを用いて光照射(照射光波長領域  $>300 \text{ nm}$ )を開始し観察を継続した。

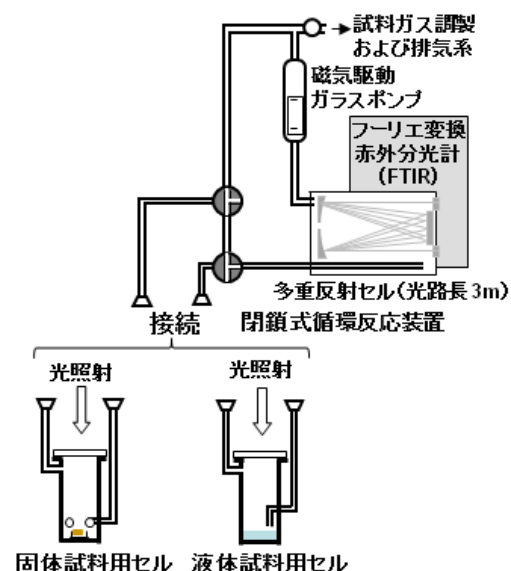


図1. 閉鎖式循環反応装置(内容積 $0.75 \text{ dm}^3$ )と固体または液体試料用セルの概略

(2) シュベルトマナイトの合成

文献<sup>6)</sup>に従い、以下の手順で 合成、透析、及び凍結乾燥を行った。

合成操作 ホットプレート付マグネチックスターラーで60 に予熱した Milli-Q 水(体積 2 dm<sup>3</sup>)に、FeCl<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O(10.8 g)と Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(3 g)を素早く加え、マグネチックスターラーでかき混ぜながら、12 分間 60 に加熱後、空冷した。

透析操作 空冷して室温になった試料を 5 10 本程度の透析チューブに分けとり、Milli-Q 水(約 3 dm<sup>3</sup>)に浸けて、塩等を透析により除去した。水及び透析チューブはマグネチックスターラーでゆっくりかき混ぜ、1 3 日間毎に水を交換した。その際、水の pH と電気伝導度を測定し、変化がなくなった時点で透析を終了した。透析には約 3 週間を要した。

凍結乾燥 透析チューブから試料を取出し、ナスフラスコに集め、真空ラインに接続し、凍結乾燥を行った。凍結乾燥には約 1 週間を要した。凍結乾燥後、試料は、ガラス試料瓶に入れて冷蔵保管した。

### (3) 電子スピン共鳴スペクトル測定

合成したシュベルトマナイトを電子スピン共鳴(ESR)スペクトル測定用試料管にいれ、真空排気等の処理を行わずにそのまま密封した。77 Kにおいて、30 - 530 mT の磁場範囲で X バンド測定を行い、光照射(波長領域 >310 nm)前後の ESR スペクトル変化を観察した。

## 4. 研究成果

### (1) 硫酸鉄( )

図 2 に、トルエン FeSO<sub>4</sub><sup>+</sup> 水溶液系の実験結果を示す。FeSO<sub>4</sub><sup>+</sup> 水溶液は、Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>・nH<sub>2</sub>O 試料 0.20 g を 0.1 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液 15 mL に溶解して調製し、液体試料用セルに設置した。水蒸気の揮散を抑制するためにセル温度を 275 K とした。

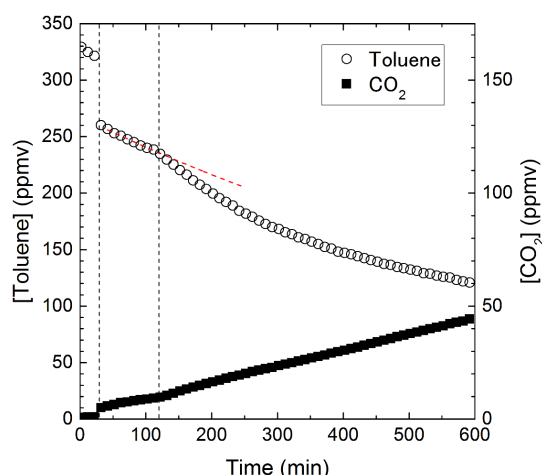


図 2. トルエン - air FeSO<sub>4</sub><sup>+</sup> 水溶液系におけるトルエン濃度及び二酸化炭素濃度の経時変化(温度 275 K)。時間 30 分に流路を切り換えて試料ガスを FeSO<sub>4</sub><sup>+</sup> 水溶液に接触開始。また、時間 120 分に光照射(照射光波長領域 300 nm 以上)開始。

時間 30 分で流路を切り換え、トルエン試料ガス(合成 Air 希釈)を FeSO<sub>4</sub><sup>+</sup> 水溶液に接触させた。このとき観察されるトルエン濃度の急激な減少は流路切換に伴う反応器容積の増加に由来し、実際のトルエン濃度はほぼ一定の速度で減少した。濃度減少は、反応器のガラス内壁面への吸着によると推定している。

光照射開始前の濃度変化を 1 次反応としてフィッティングし 120 分以降に外挿した結果を赤の点線で図 2 に示す。時間 120 分で光照射を開始すると、トルエン濃度は先述の赤の点線より明白に低く、トルエン濃度の減少速度が光照射により増大することがみてとれる。調製試料水溶液中の Fe<sup>3+</sup> の存在形態は FeSO<sub>4</sub><sup>+</sup> なので、光照射により気相のトルエン濃度減少速度が増加したことは、>300 nm の光照射下 FeSO<sub>4</sub><sup>+</sup> から・SO<sub>4</sub><sup>-</sup> が生成し、トルエンが消失したことを示している。気相反応生成物として、二酸化炭素と低濃度の一酸化炭素(600 分で 4 ppmv)のみが検出された。

図 3 に、Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>・nH<sub>2</sub>O の粉末試料を用いて同様の実験を行った結果を示す。図の dry 実験は、Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>・nH<sub>2</sub>O、0.10 g を固体試料用セルに設置して乾燥 air を毎分 0.2 dm<sup>-3</sup> 流通しながら 378 K で 1 時間乾燥させた後、トルエン試料ガス(乾燥 air 希釈)と接触させた。一方、図の 60%RH 実験は、Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>・nH<sub>2</sub>O、0.10 g を dry の場合と同様に乾燥後、空冷し、298 K で 60%RH に加湿した air を毎分 0.2 dm<sup>-3</sup> で 1 時間流通した後、トルエン試料ガス(60%RH、air 希釈)と接触させた。両実験は、298 K で実施した。

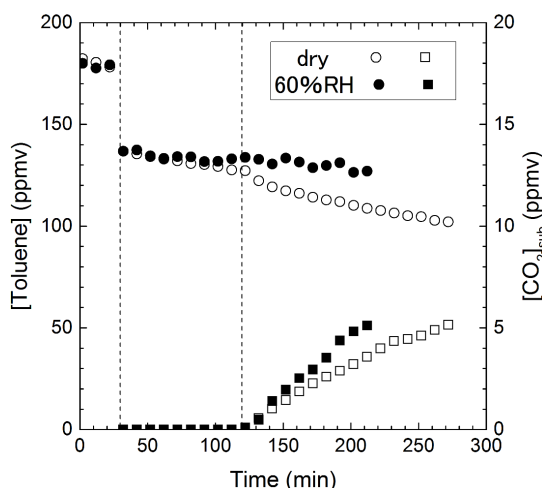


図 3. トルエン - air Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 系の dry または 60%RH 条件におけるトルエン濃度と二酸化炭素濃度の経時変化(温度 298 K)。流路切換及び光照射開始時間は図 2 と同様。

図 3 から、dry の場合、光照射によりトルエン濃度減少速度が増加することがわかった。これから、Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>・nH<sub>2</sub>O 粉末試料で、FeSO<sub>4</sub><sup>+</sup> 水溶液と同様に、光照射により FeSO<sub>4</sub><sup>+</sup> の光反応が進行して・SO<sub>4</sub><sup>-</sup> を生成することが

示唆された。一方、60%RH の場合、光照射前後でトルエン濃度減少速度はほぼ同じになった。前処理または試料ガスの相対湿度により  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  粉末試料の光反応性が異なることがわかった。前処理や試料ガスの相対湿度等により  $\text{Fe}^{3+}$  近傍の結晶構造等が変化し、dry の場合と 60%RH の場合で異なる光反応性を示したと推定した。

## (2) シュベルトマナイト

図 4 に、シュベルトマナイトを評価した結果を示す。図には、参照のため、粒子状物質がない場合（ブランク）及びゲータイトの結果もあわせ示した。

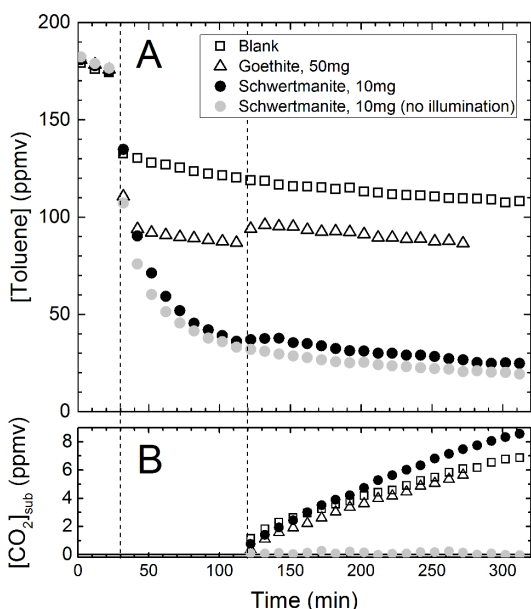


図 4. トルエン - air 評価物質系におけるトルエン濃度（パネル A）及び二酸化炭素濃度増加量（パネル B）に及ぼす評価試料物質の影響。流路切換及び光照射開始時間は図 2 と同様。ブランク（評価物質がない場合）；ゲータイト，50 mg；シュベルトマナイト 10 mg（但し、は光照射を行わない場合）。

時間 30 分に流路を切り換えて試料ガスをシュベルトマナイトと接触させるとトルエン濃度が減少し、その減少量は、ブランク及びゲータイトより大きかった。この減少は、トルエンがシュベルトマナイトに吸着するためである。単位質量あたりで比較すると、シュベルトマナイトはゲータイトより一桁大きいトルエン吸着能をもつことがわかった。

時間 120 分に光照射と開始すると、開始直後トルエン濃度はシュベルトマナイトでは約 5 ppmv、ゲータイトでは約 10 ppmv だけ上昇した。光照射により評価対象物質の温度が局所的に上昇し、そのためにトルエンの一部が脱着したためと考えられる。この脱着以外は、シュベルトマナイトで光照射を行わない

場合（ ）と行った場合（ ）のトルエン濃度変化はほぼ同じであり、シュベルトマナイトの光反応活性はみられなかった。

また、シュベルトマナイト試料の ESR スペクトルを 77 K で測定した。光照射により生成する  $\cdot\text{SO}_4^-$  の検出を試みたが、光照射前後で ESR スペクトルの変化はみられなかった。

以上のように、閉鎖式循環反応装置等による実験及び ESR スペクトル測定で、シュベルトマナイトの  $\text{SO}_4^{2-}$  活性化機能を示唆する実験結果は得られなかった。

## <引用文献>

- 1) C. Liang et al., *Chemosphere*, **2004**, 55, 1225-1233.
- 2) H.-J. Benkelberg, P. Warneck, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 5214-5221.
- 3) K. Fukushi et al., *Environ. Sci. Technol.*, **2003**, 37, 3581-3586.
- 4) I. Majzlan, S. C. B. Myneni, *Environ. Sci. Technol.*, **2005**, 39, 188-194.
- 5) S. Kutsuna et al., *J. Geophys. Res.*, **2000**, 105, 6611-6620.
- 6) U. Schwertmann, R.M. Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory. Preparation and Characterization. 2nd Ed.*, pp. 188, Wiley (2000).

## 5. 主な発表論文等 なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

忽那 周三 (KUTSUNA, Shuzo)

産業技術総合研究所・環境管理技術研究部門・研究グループ長

研究者番号：60344131