

鉄鋼排水をはじめ、工場、生活排水中の有害有機物の浄化を可能とする新規環境触媒

大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻 教授 今中 信人

1. 緒言

フェノールは、フェノール樹脂やアセチルサリチル酸等のプラスチックや医薬品の原料として用いられており、現在の生活を支える上で不可欠な存在である。また、フェノールは、製鉄業においては、コークス炉で石炭を乾留する際に発生するため、コークス炉排水（ガス炉、または、安水）に多量に含まれている。一方、人体や水生生物に対する毒性を有しているため、水質汚濁防止法や化学物質排出把握管理促進法等により、排水中の濃度が厳しく規制・監視されている。

フェノール等の溶解性有害有機物質除去法としては、微生物処理法、吸着法、凝集沈殿法がある。しかし、微生物処理法は、微生物の代謝機能を活用した浄化方法であるため、処理量、処理時間の問題に加え、微生物が活動するために必要な温度・pH・溶存酸素濃度・フェノール濃度を厳密に管理する必要もある。吸着法や凝集沈殿法についても、吸着剤の交換や沈殿の除去作業が必要といった問題を有している。近年、有害有機物質を強制的に酸化分解させるために、強力な酸化剤であるオゾンや過酸化水素を用いた化学反応による手法、紫外線を用いた物理的手法などが提案されている[1]が、強力な酸化剤や紫外線は人体に対して危険性が高いことや、随時酸化剤を追加する必要があることが問題点として存在している。

一方で、酸化剤や紫外線を必要としない単純な分解法として、大気中の酸素のみを用いた酸化分解法も提案されてきた。しかし、液相中に酸素分子は溶存しにくいいため、非常に高い圧力（20～400 気圧（純酸素））および高い温度（150～400℃）を必要としている[1]。そこで、より温和な条件で有害有機物質を酸化分解するため、触媒を用いた触媒分解法が注目されている。これまでに様々な触媒（Pt/CeO₂-ZrO₂ [2]、Pt/TiO₂-CeO₂ [3]等）が報告されているが、依然過酷な条件（10～50 気圧、140～160℃）を要する。例えば、Pt/TiO₂-CeO₂ は高い活性を示すことが報告されているが、96%のフェノールを分解するためには、依然純酸素 10 気圧、160℃の条件が必要である[3]。触媒システムの熱劣化やエネルギーコストの観点からすると、工業的に利用するためにはできる限り温和な常圧（1 気圧）、100℃以下の温和な条件下で連続稼働できる全く新しい触媒の開発が重要となる。

このような条件でフェノールを酸化分解させるためには、液相中のわずかな溶存酸素のみを関与させるだけでは不十分であり、格子内酸素を活性点へと効率的に供給できる助触媒材料を用いることが重要である。これまで我々は、CeO₂-ZrO₂ 母体に価数変化しやすい Sn^{2+/4+}を導入した CeO₂-ZrO₂-SnO₂ において、温和な条件でも酸素供給が促進されることを見出している。これを助触媒として用い、白金および表面積の大きいメソポーラスシリカ SBA-16 (Santa Barbara Amorphous No. 16) と組み合わせた Pt/CeO₂-ZrO₂-SnO₂/SBA-

16 を合成したところ、常圧・80°Cの温和な液相中で、フェノールを 91%浄化できることを見出している[4]。

本研究では、温和な条件でも高い活性を示す新規な触媒の創成を目指し、オキシフッ化ランタン (LaOF) に着目した (図 1 [5])。オキシフッ化物は、電気陰性度が酸素より高いフッ素を有している (O: 3.4, F: 4.0 [6]) ことから、単純酸化物と比較して、金属カチオンから電子を引きつけやすく、金属カチオンのイオン性が高くなっていると考えられる。これにより、フェノールのヒドロキシ基の孤立電子対が、イオン性の高い金属カチオンに吸着されやすくなると期待できる。さらに、LaOF はオキシフッ化物の中でも難水溶性で化学的に安定な材料である。そこで、LaOF を母体とし、酸素放出能を付与するため、La³⁺サイトに還元されやすい Bi³⁺イオンを部分置換させた La_{1-x}Bi_xOF を合成した。これらを助触媒とし、Pt とともに高比表面積のメソポーラスシリカ SBA-16 に分散担持した Pt/La_{1-x}Bi_xOF/SBA-16 を合成し、液相中のフェノール分解活性を調べた[7]。

さらに我々は、全く新しい助触媒として、当研究室が近年独自に創成した新規化合物である ZrSnO₄ [8]に着目した。ZrSnO₄は、我々が初めて単相試料の合成に成功した材料であり、結晶構造解析により正確な構造を明らかにしている。この ZrSnO₄は、歪んだ構造 (図 2 [8]) を有していることに加え、主構成イオンとして価数変化しやすい Sn^{2+/4+}を含み、酸化還元能を有することから、酸素を貯蔵放出しやすいと考えられる。そこで、ZrSnO₄を母体材料とし、その Sn⁴⁺サイトに、より低価数である Sr²⁺イオンを導入することにより酸化物イオンの移動経路となる酸化物イオン欠陥を形成させた ZrSn_{1-x}Sr_xO_{4-δ}の合成を行った。これらを助触媒とし、Pt とともに SBA-16 に分散担持した Pt/ZrSn_{1-x}Sr_xO_{4-δ}/SBA-16 について、フェノール分解活性を調べた[9]。

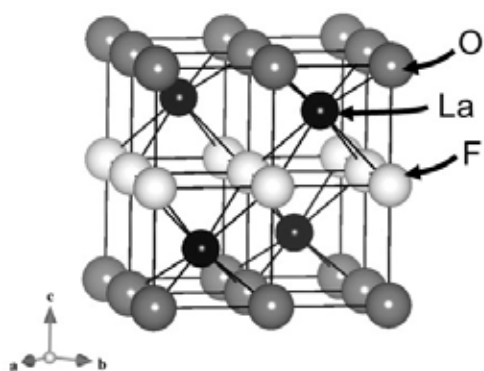


図 1 LaOF の結晶構造

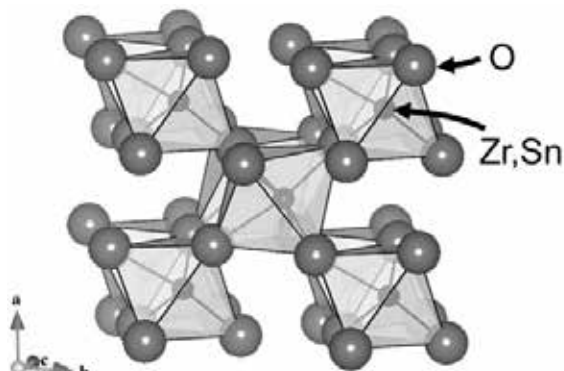


図 2 ZrSnO₄ の結晶構造

2. 実験方法

2-1. Pt/La_{1-x}Bi_xOF/SBA-16 の合成

La_{1-x}Bi_xOF は、固相法により合成した。La₂O₃、LaF₃、および Bi₂O₃ を混合し、空気流通下 800°C で 12 時間焼成することにより La_{1-x}Bi_xOF を得た。

SBA-16 は、水熱法により合成した。プルロニック F-127 および 1,3,5-トリメチルベンゼンを塩酸に溶解させ、テトラエトキシシランを加えた。これを密閉容器に入れ、140°C で 24 時間加熱することにより水熱処理を行った。生成した沈殿を回収し、空気流通下 600°C で 4 時間焼成することにより、SBA-16 を得た。

La_{1-x}Bi_xOF および SBA-16 をボールミルにより混合し、大気中 500°C で 4 時間焼成することにより La_{1-x}Bi_xOF/SBA-16 とした。ここに、Pt-PVP コロイドエタノール溶液 (PVP: ポリビニルピロリドン) を含浸させ、大気中 500°C で 4 時間焼成することにより Pt/La_{1-x}Bi_xOF/SBA-16 とした。なお、Pt 担持率は 7wt%、La_{1-x}Bi_xOF 担持率は 16wt% とした。

2-2. Pt/ZrSn_{1-x}Sr_xO_{4-δ}/SBA-16 の合成

ZrSn_{1-x}Sr_xO_{4-δ} は、共沈法により合成した。ZrO(NO₃)₂·2H₂O、SnC₂O₄、および Sr(NO₃)₂ を硝酸に溶解させ、アンモニア水 (28%) を滴下した。生じた沈殿物を合成空気流通下 600°C で 1 時間焼成することにより、ZrSn_{1-x}Sr_xO_{4-δ} を得た。SBA-16 への担持、および Pt の担持は、2-1 で記載した手法を用い、Pt/ZrSn_{1-x}Sr_xO_{4-δ}/SBA-16 を得た。なお、Pt 担持率は 5~12wt%、ZrSn_{1-x}Sr_xO_{4-δ} 担持率は 12wt% とした。

2-3. キャラクターゼーション

相の同定は、粉末 X 線回折 (X-ray powder diffraction ; XRD) 測定により行った。また、試料の酸素放出挙動を調べるため、水素昇温還元 (Temperature programmed reduction ; TPR) 測定を行った。なお、TPR 測定は、試料を水素ガス (5vol%H₂-95vol%Ar) 流通下で加熱することにより格子内の酸化物イオンを不可逆的に脱離させる手法であるため、実際の反応条件とは異なるが、試料同士における酸素の放出しやすさ (酸素放出特性) を相対的に評価するための手法として用いられている。さらに、触媒における Pt の分散度を調べるため、試料に CO ガス (10vol%CO-90vol%He) のパルスを打ち込むことにより、Pt 粒子表面に CO を吸着させ、その吸着量から表面に露出している Pt の割合を算出した。

2-4. 触媒活性

触媒反応は、図 3 に示すような還流冷却管を取り付けたフラスコに 1000 ppm フェノール水溶液 10 mL と触媒 0.4 g を混合し、常圧 (1 気圧、大気開放下) 80°C で攪拌することにより行った。6 時間反応後の溶液を回収し、触媒と溶液を遠心分離した後、ガスクロマ

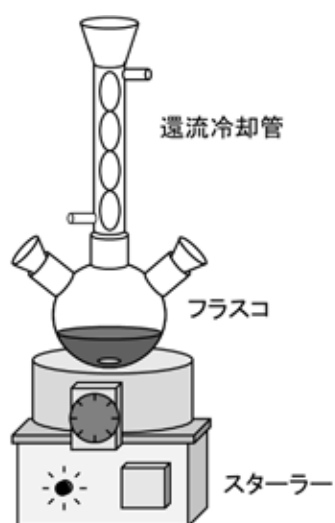


図3 触媒反応装置

トグラフ質量分析で分析した。得られたフェノール濃度から、下記式を用いてフェノール除去率を算出した。

$$(\text{フェノール除去率}) = \frac{(\text{初期フェノール濃度}) - (\text{反応後フェノール濃度})}{(\text{初期フェノール濃度})} \times 100\%$$

3. 結果と考察

3-1. LaOF系触媒

$\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{OF}$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03$) の XRD 測定結果 (図4) より、いずれも $\alpha\text{-LaOF}$ 単相であることがわかった。また、Bi 添加量 (x) の増加に伴いピークがわずかに低角度側にシフトしていたことから、 La^{3+} (0.130 nm [10]) サイトに、よりイオン半径が大きい Bi^{3+} (0.131 nm [10]) が部分置換されていることがわかった。

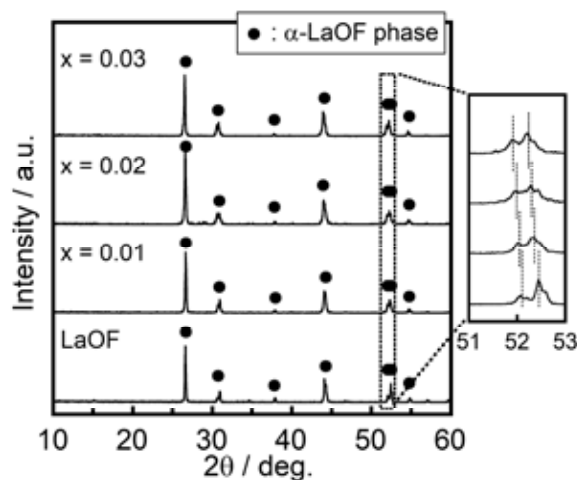


図4 $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{OF}$ の XRD パターン

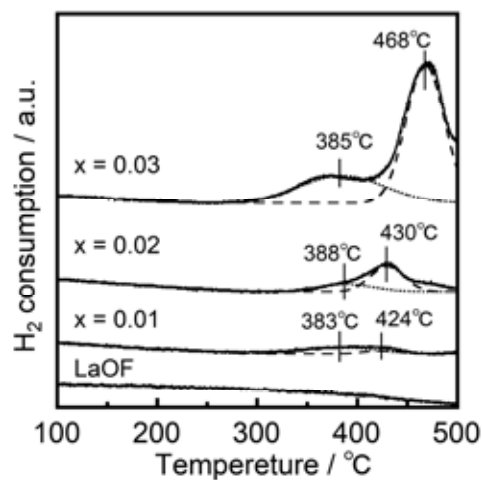


図5 $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{OF}$ における TPR プロファイル

図5に、 $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{OF}$ のTPRプロファイルを示す。 LaOF の場合は還元ピークは確認されなかったが、 Bi^{3+} を導入することにより還元ピークが観測された。なお、還元ピークのうち、低温側は試料表面からの酸素放出、高温側はバルクからの酸素放出が要因と考えられる。従って、 Bi^{3+} 導入により酸素供給能が付与されることがわかった。

7wt%Pt/16wt% $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{OF/SBA-16}$ を用い、常圧大気開放下 80°C におけるフェノール分解活性を調べた。6時間反応後のフェノール除去率のBi添加量 (x) 依存性を図6に示す。 $x = 0.01$ の触媒は、7wt%Pt/16wt% LaOF/SBA-16 よりも高いフェノール除去率を示した。これは、Bi導入により酸素放出能が付与されたためと考えられる。一方、 $x > 0.01$ の場合は、Bi添加量 (x) の増加に伴いフェノール除去率が減少した。この要因を調べるため、触媒のPt分散度を調べた(図6に併せて記載)。Bi添加量 (x) の増加に伴い、Pt分散度は単調に減少することがわかった。これは、 Bi_2O_3 の融点が La_2O_3 より低い(Bi_2O_3 : 825°C 、 La_2O_3 : 2307°C [11]) ことから、 LaOF 相の熱安定性が低下し、凝集したことにより、そこに担持したPtも分散しにくくなったためと考えられる。 $x \leq 0.01$ においては、Pt分散度減少の影響よりも助触媒からの酸素供給による影響が大きいため活性が向上したと考えられる。一方、 $x > 0.01$ においては、Pt分散度減少が大きく影響したために、活性が減少したと考えられる。以上の結果から、最大の活性は7wt%Pt/16wt% $\text{La}_{0.99}\text{Bi}_{0.01}\text{OF/SBA}$ において得られ、温和な条件(常圧(1気圧)、 80°C)において97%のフェノールを除去できることが明らかになった。我々がこれまでに報告しているPt/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SnO}_2\text{/SBA-16}$ [4]においては、同条件においてフェノール除去率が91%であったことから、本触媒はより高い活性を示すことがわかった。さらに、既報のPt/ $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ [3]においてはフェノールを96%除去するために10気圧および 160°C が必要であったことから、本触媒は温和な条件にて優れた活性を有していることがわかる。

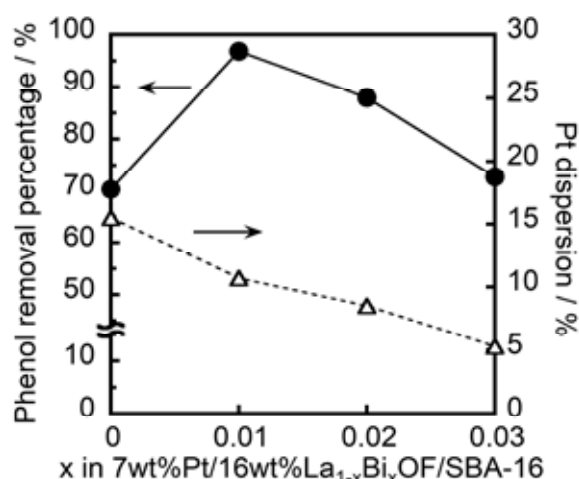


図6 7wt%Pt/16wt% $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{OF/SBA-16}$ を用いた場合のフェノール除去率(常圧、 80°C 、6時間後)およびPt分散度のBi添加量 (x) 依存性

3-2. ZrSnO₄系触媒

ZrSn_{1-x}Sr_xO_{4-δ}についてXRD測定を行ったところ、図7に示すように $x \leq 0.04$ の試料においてZrSnO₄相に帰属されるピークのみ観測され、単相が得られた。さらに、 x の増加に伴いピークが低角度側にシフトしていたことから、Sn⁴⁺ (0.083 nm [10]) サイトに、よりイオン半径が大きいSr²⁺イオン (0.132 nm [10]) が部分置換していることがわかった。一方、 $x > 0.04$ では、ZrSnO₄相に加え、SrCO₃およびSnO₂も観測され、混相であった。以上の結果から、Srの固溶限界は $x = 0.04$ であることが明らかになった。

ZrSnO₄および固溶限界組成である $x = 0.04$ の試料のTPRプロファイルを図8に示す。ZrSnO₄において、470°C付近にブロードな還元ピーク、および500°C付近に還元ピークのショルダーが観測された。低温側および高温側の還元ピークは、それぞれ表面からの酸素放出およびバルク内からの酸素放出に由来すると考えられる。Sr²⁺を導入した $x = 0.04$ の試料においては、表面酸素放出に由来する還元ピークが低温側にシフトしていた。従って、Srの添加により、酸素が放出されやすくなっていることがわかった。なお、 $x = 0.04$ の試料の還元ピークの開始温度は250°C付近であり、La_{0.99}Bi_{0.01}OFの場合(300°C付近(図5))と比較して低温であることもわかった。

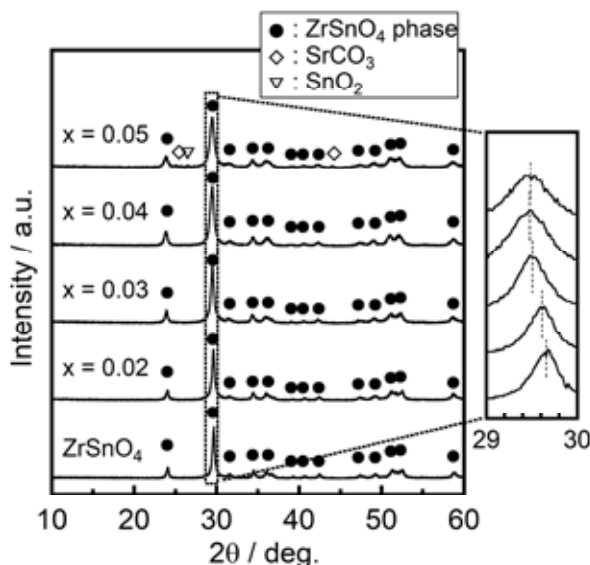


図7 ZrSn_{1-x}Sr_xO_{4-δ}のXRDパターン

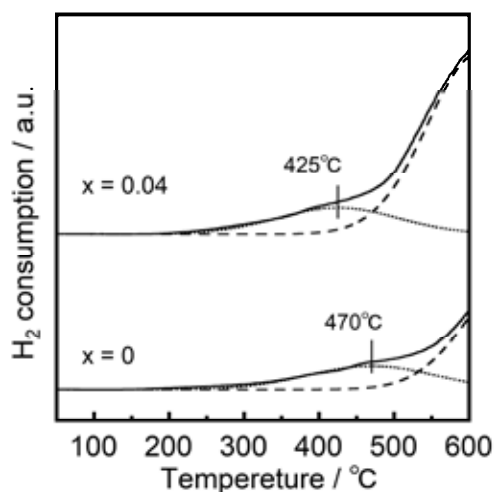


図8 ZrSn_{1-x}Sr_xO_{4-δ}におけるTPRプロファイル

図9に、7wt%Pt/12wt%ZrSn_{1-x}Sr_xO_{4-δ}/SBA-16におけるフェノール除去率のSr添加量(x)依存性を、Pt分散度とともに示す。 $x \leq 0.04$ においては、 x の増加に伴い除去率が増加した。これは、Sr²⁺導入による酸化物イオン欠陥形成により、格子内から酸素が供給されやすくなったためと考えられる。なお、Pt分散度は $x \leq 0.04$ においてほぼ一定であった。これは、SrOの融点がSnO₂と比較して高い(SrO : 2420°C、SnO₂ : 1630°C[11])ことから、Sr²⁺導入による熱安定性低下は生じなかったためと考えられる。一方、 $x > 0.04$ に

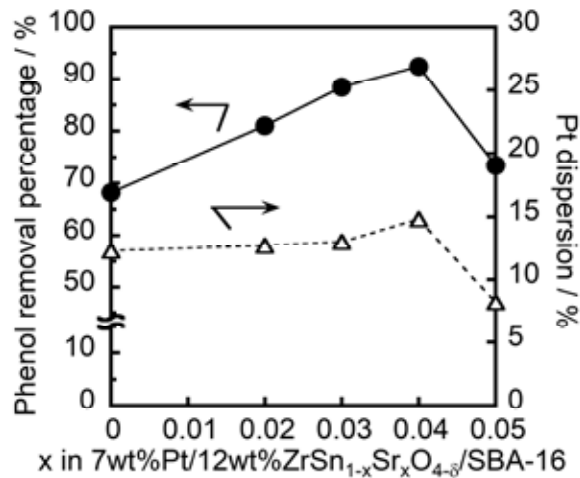


図9 7wt%Pt/12wt%ZrSn_{1-x}Sr_xO_{4-δ}/SBA-16を用いた場合のフェノール除去率（常圧、80℃、6時間後）およびPt分散度のSr添加量(x)依存性

においては活性が減少したが、これはPt分散度が大きく減少したためと考えられる。なお、 $x > 0.04$ におけるPt分散度の減少は、不純物相であるSrCO₃がPtの含浸担持の際に溶解し、Ptとともに再析出したことによりPtが凝集されやすくなったためと考えられる。従って、 $x = 0.04$ の触媒において最大の活性（フェノール除去率92.4%）が得られることがわかった。

最大の活性が得られた7wt%Pt/12wt%ZrSn_{1-x}Sr_xO_{4-δ}/SBA-16 ($x = 0.04$)について、活性をさらに向上させるため、Pt担持率を変化させた(図10)。なお、Pt分散度の結果も同図に示す。Pt担持率が増加するに従い、Pt分散度は単調に減少したにもかかわらず、活性は向上し、Pt担持率が10wt%の場合において最も高い活性が得られた。最大の活性が得られた10wt%Pt/12wt%ZrSn_{0.96}Sr_{0.04}O_{4-δ}/SBA-16は、フェノールを99.7%除去できることがわかった。

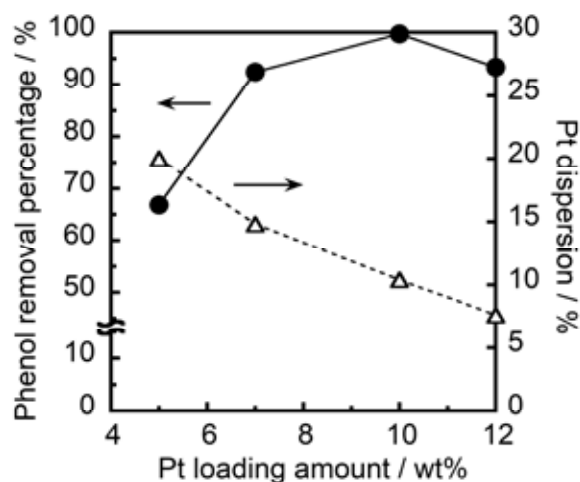


図 10 (5-12)wt%Pt/12wt%ZrSn_{0.96}Sr_{0.04}O_{4-δ}/SBA-16 を用いた場合のフェノール除去率（常圧、80℃、6 時間後）および Pt 分散度の Pt 担持率依存性

本研究で得られた LaOF 系触媒[7]および ZrSnO₄ 系触媒[9]のフェノール除去率を、表 1 に示す。比較のため、我々がこれまでに報告している Pt/CeO₂-ZrO₂-SnO₂/SBA-16 触媒[4]、

表 1 本研究で得られた触媒、我々がこれまでに報告している触媒、および既報触媒のフェノール除去率

触媒	フェノール除去率 / %	反応条件
本研究で得られた新規な LaOF 系触媒 (7wt%Pt/16wt%La _{0.99} Bi _{0.01} OF/SBA-16 [7])	97%	常圧 (1 気圧)、80℃
本研究で得られた新規な ZrSnO ₄ 系触媒 (10wt%Pt/12wt%ZrSn _{0.96} Sr _{0.04} O _{4-δ} /SBA-16 [9])	99.7%	常圧 (1 気圧)、80℃
当研究室が報告している Pt/CeO ₂ -ZrO ₂ -SnO ₂ /SBA-16 [4])	91%	常圧 (1 気圧)、80℃
既報 Pt/TiO ₂ -CeO ₂ 触媒 [3]	96%	10 気圧、160℃

および既報触媒[3]の結果も併せて示す。我々が報告している Pt/CeO₂-ZrO₂-SnO₂/SBA-16 (フェノール除去率 91%) と比較すると、本研究で得られた触媒は、同じ反応条件において、より高い活性 (LaOF 系においては 97%、ZrSnO₄ 系において 99.7%) が得られていることがわかる。さらに、いずれの触媒も、常圧 (1 気圧) および 80℃ という極めて温和な条件にもかかわらず、既報触媒の高圧高温条件下におけるフェノール除去率と比較して高い活性を示していることから、高性能触媒が得られていることがわかる。特に、ZrSnO₄

系において、温和な条件にてほぼ全てのフェノールを除去することを実現した。

4. 結論

本研究では、鉄鋼排水をはじめ、工場、生活排水中に存在するフェノールを高効率で酸化分解する触媒の創成を目指した。格子内から効率的に主触媒へと供給できる助触媒材料として、LaOFに着目し、そこにBi³⁺を導入したLa_{1-x}Bi_xOFを合成した。これをPtとともにメソポーラスシリカSBA-16に分散担持した結果、7wt%Pt/16wt%La_{0.99}Bi_{0.01}OF/SBA-16が温和な常圧(1気圧)、80°Cの条件下、フェノールを97%除去できることを明らかにした。さらに、全く新しい材料として、我々が近年独自に創成した新規化合物であるZrSnO₄に着目し、そこにSr²⁺イオンを導入したZrSn_{1-x}Sr_xO_{4-δ}の合成を行った。これを助触媒とした10wt%Pt/12wt%ZrSn_{0.96}Sn_{0.04}O_{4-δ}/SBA-16において、さらに高いフェノール除去率99.7%が得られた。既報のPt/TiO₂-CeO₂触媒においては10気圧、160°Cの条件でフェノール除去率が96%であり、我々がこれまでに報告していたPt/CeO₂-ZrO₂-SnO₂/SBA-16においては常圧(1気圧)、160°Cでフェノール除去率91%であったことから、本研究で得られた触媒は温和な条件にて優れた活性を有していることがわかった。

謝辞

本研究は、公益財団法人JFE21世紀財団の研究助成を受けて行われた。ここに謝意を表す。

参考文献

- [1] 例えば、L.G.C. Villegas, N. Mashhadi, M. Chen, D. Mukherjee, K.E. Taylor, and N. Biswas, *Curr. Pollut. Rep.*, **2**, 157 (2016). 等
- [2] S. Nouisir, S. Keav, J. Barbier Jr., M. Bensitel, R. Brahmi, and D. Duprez, *Appl. Catal. B: Environ.*, **84**, 723 (2008).
- [3] M.A.L. Rocha, G.D. Ángel, G. Torres-Torres, A. Cervantes, A. Vázquez, A. Arrieta, and J.N. Beltramini, *Catal. Today*, **250**, 145 (2015).
- [4] A.R. Supandi, N. Nunotani, and N. Imanaka, *J. Environ. Chem. Eng.*, **5**, 3999 (2017).
- [5] J. Dabachi, M. Body, J. Dittmer, F. Fayon, and C. Legein, *Dalton Trans.*, **44**, 20675 (2015).
- [6] A.L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **17**, 215 (1961).
- [7] N. Nunotani, Z. Li, and N. Imanaka, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **19**, 746 (2022).
- [8] H. Shirai, N. Akiyama, N. Nunotani, and N. Imanaka, *Chem. Lett.*, **47**, 723 (2018).
- [9] N. Nunotani, K. Morita, and N. Imanaka, *Funct. Mater. Lett.*, **15**, 2250025 (2022).

- [10] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **32**, 751 (1976).
- [11] Weast RC, editor. CRC handbook of chemistry and physics, 57th. Cleveland, OH: CRC Press; 1976-1977.