

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

(関西大環境都市工) ○水田 隼斗・福 康二郎・池永 直樹

Oxidative Degradation of Organic Compounds by Photo-Fenton Reaction Using Prussian Blue
(Faculty of Environmental and Urban Engineering, Kansai University) ○Hayato Mizuta,
Kojiro Fuku, Naoki Ikenaga

We focused on Prussian blue as a heterogeneous Fenton catalyst. It showed little performance in oxidative degradation of phenol to CO₂ in the presence of hydrogen peroxide (H₂O₂) under dark condition. The performance was significantly improved under visible light irradiation and reached *ca.* 7 times compared with that under the dark condition. It should be noted that the performance was further improved in sodium nitrate solution and was *ca.* 1.7 times higher than that in a water solvent. These results indicate that species generated by reaction of nitrate ion and H₂O₂ contributed to the improvement of the Fenton performance.

Keywords : Prussian Blue; Photo-Fenton Reaction; Nitrate Ion; Hydrogen Peroxide; Oxidative Degradation

【緒言】 フェントン反応 (式(1), (2)) は、鉄イオン触媒と過酸化水素 (H₂O₂) から強力な酸化剤を合成する方法であり、有機汚染物質の分解無害化に広く用いられている。



しかしながらフェントン反応には主に「均一系触媒」が用いられていることから、反応後の触媒の分離回収が困難であるといった問題がある。一方、当研究室では、系内に硝酸イオン (NO₃⁻) や硫酸イオン (SO₄²⁻) のような無機アニオン (A⁻) を共存させることにより、式(1)のフェントン反応性能を向上できることを見出している¹⁾。

本研究では、不均一系フェントン触媒として、光照射により Fe²⁺-Fe³⁺の金属間電子遷移 (MMCT)²⁾を発現することで、光可逆性 Fe²⁺の形成が可能なプルシアンブルー (PB) に着目した。共存 A⁻がフェントン触媒性能に及ぼす影響について調査した。

【実験】 試験管に市販の PB 30 mg と、純水または 0.5 M のナトリウム塩水溶液 30 mL を入れ、超音波分散した後、モデル基質としてフェノール 20 μmol を加えて 30 °C の湯浴中で 30 min 撹拌した。酸化剤として H₂O₂ 600 μmol を加えた後、Xe ランプを用いて可視光線 (λ > 420 nm) を 300 min 照射した。フェノールの完全酸化分解生成物である二酸化炭素 (CO₂) は、60 min 毎に GC-TCD を用いて定量した。

【結果】 各種 A⁻を含む水溶媒中におけるフェノールの酸化分解効率の比較を Fig. 1 に示す。水溶媒中での暗所下における反応がほとんど進行しなかったのに対し、光照射下においては約 7 倍の性能を示した。これは、光照射によって生成した光可逆性 Fe²⁺によるフェントン反応が進行したためであると考えられる。また、NaBr 水溶液以外の溶媒を用いた場合は、水溶媒中よりもフェントン性能が向上した。特に、NaNO₃ 水溶液を用いたとき、その性能は水溶媒中に比べて約 1.7 倍の 54% に達した。NO₃⁻と H₂O₂により生成した種が、光照射下での PB 上でのフェントン触媒反応の促進に寄与したことが示唆される。

1) K. Fuku, *et al.*, *Chem. Asian J.*, **2021**, *16*, 1887.

2) D. M. Rogers, *et al.*, *Mater. Sci. Eng. C*, **2018**, *227*, 28.

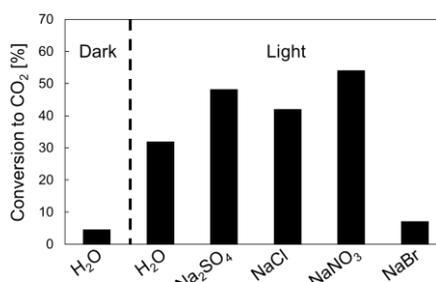


Fig. 1 Effect of solvents dissolved anion species on conversion to CO₂ from phenol on PB under visible-light irradiation.