TiO₂ によるセレン酸イオンの光触媒還元反応に及ぼす有機酸の影響

佐貫須美子¹ 芳村理香^{1,*1} 喜多宣明^{1,*2} 真嶋 宏²

¹富山大学工学部物質生命システム工学科

²京都大学名誉教授, チタン工業株式会社特別顧問

J. Japan Inst. Metals, Vol. 67, No. 1 (2003), pp. 61-65

© 2003 The Japan Institute of Metals

Effect of Organic Acid Reductants on Photocatalytic Reduction of Selenate Solutions Using a TiO₂ Catalyst

Sumiko Sanuki¹, Rika Yoshimura^{1,*1}, Nobuaki Kita^{1,*2} and Hiroshi Majima²

¹Department of Material Systems Engineering and Life Science, Faculty of Engineering, Toyama University, Toyama 930-8555

²Emeritus Professor, Kyoto University, and Special Advisor, Titan Kogyo K.K., Ube 755-8567

The effect of organic acid reductants including formic acid, citric acid, oxalic acid, and tartaric acid, on the photocatalytic reduction of aqueous Se(VI) solutions was studied using TiO₂ catalyst. Among the organic acids examined, formic acid was found most effective in accelerating photocatalytic reduction of Se(VI). Although tartaric acid seemed to be another important acid, it failed to complete the reduction of Se(VI). Although these organic acids were photocatalytically oxidized, their oxidation rates and amounts were small. To reduce Se(VI) to H₂Se, 4~5 molar equivalent organic acid was oxidized. However, simple chemical reduction of Se(VI) by organic acid did not occur. It is thought that the photocatalytic reduction of Se(VI) by efficient use of electrons formed on TiO₂ catalyst was accelerated by the consumption of positive holes by organic acid.

(Received September 11, 2002; Accepted November 29, 2002)

Keywords: photocatalytic reduction, Se(VI), TiO₂ powder, organic acid reductants

1. は じ め に

近年光触媒の基礎・応用両面での研究が活発に行われるようになり、応用面では現在約 20 品目以上の商品に利用されているとのことであり¹⁾, 防汚など効果的に利用されている分野もあるが、全般としては経済的な効果面で考えると未だこれからの開発が待たれる分野と言った感が強い。

著者らは環境問題への応用例として、硫化鉍の焙焼炉ガス中に含まれ、硫化鉍の製錬工程や SO₂ ガスからの硫酸製造に際してその処理と回収が問題となるセレンの除去に光触媒還元反応を応用する立場から、廃水中に含まれるセレン酸イオン(酸性条件下では SeO₄²⁻ イオン, 以下 Se(VI) と記載)を対象として研究し、その結果の一部は既に報告した^{2,3)}。Se(VI)の光触媒還元に関しては著者らと若干異なった立場から行われている菊池らの報告もある^{4,5)}。

溶液中の Se(VI)は安定で、ギ酸のような還元性の酸を添加しても Se(VI)の還元反応は進行しないが、TiO₂ のような光触媒存在下で紫外線照射を行うと容易に還元される。本研究はギ酸以外にもクエン酸、シュウ酸ならびに酒石酸といっ

た有機酸が Se(VI)の光還元反応において、どのように作用するかを明らかにする目的で行ったものである。

2. 実 験 方 法

2.1 光触媒

本研究に使用した光触媒は、比表面積 47.6 m²/g, 70%アナターゼ型の TiO₂(日本アエロジル製 P-25)を使用した。

2.2 供試液の調製

試薬の Na₂SeO₄ を比抵抗 5.0 × 10⁴ Ω・m 以上の脱イオン水に Se(VI)濃度が 100 ppm の濃度になるように溶解し、正孔による還元生成物の再酸化を防ぐため、還元剤として 2.5 × 10⁻² kmol/m³ のギ酸、クエン酸、シュウ酸または酒石酸を添加した。また供試溶液は NaOH を溶解して調製した水溶液を用いて pH 3.0 に調製して実験に供した。用いた試薬はいずれも試薬特級として市販のものである。

2.3 実験方法

実験装置は、前報³⁾に示したように Se(VI)を含む水溶液の蒸発を防ぐための純水槽、光触媒反応槽および排ガスのトラップ槽からなる。紫外光の光源として東芝製 BLB 蛍光灯 20 W を 10 本用い、側面から反応容器に照射した。使用し

*1 富山大学学生(Undergraduate Student, Toyama University)

*2 富山大学大学院生(Graduate Student, Toyama University)

た BLB 蛍光灯の最強波長は 352 nm であり, TiO_2 半導体触媒を励起させるのに十分なものである. また, 実験装置は, 50 cm × 60 cm × 80 cm の Al 板製箱中に設置し, 反応容器に照射される紫外線強度は, 照射する BLB 蛍光灯の数を調節することで 46 または 70 W/m² 一定とした.

反応容器のムエンケ式ガス洗浄瓶に Se(VI) を含む水溶液 1×10^{-4} m³ を取り, TiO_2 粉末を加え, マグネチックスターラーで懸濁させた. N_2 ガスを通気し, その排気ガスは, 3.0×10^{-3} kmol/m³ 硫酸銅水溶液および 0.1 kmol/m³ 水酸化ナトリウム水溶液に通して排気した. あらかじめ N_2 ガスを 1.8 ks 通気し予備脱気の後, 光照射を始め反応を開始した. 一定時間照射を行い, 消灯後発生した排ガスを完全に硫酸銅水溶液中にトラップするため, さらに継続して 1.8 ks N_2 ガスの通気を行った.

その後, 反応液中の TiO_2 粉末と沈殿物を遠心分離により分離し, 溶液中の残存セレンイオン濃度, 沈殿物中の単体セレン(Se^0)量を測定した. また, 排ガスをトラップした硫酸銅水溶液中の残存 Cu^{2+} イオン濃度の測定によりセレン化水素(H_2Se)濃度を求めた.

2.4 TiO_2 触媒上への Se(VI) の吸着量の測定

吸着実験に使用した溶液は, Se(VI) 濃度が 100 ppm になるように, Na_2SeO_4 を溶解し, 2.5×10^{-2} kmol/m³ のギ酸, クエン酸, シュウ酸または酒石酸を添加し, NaOH 水溶液で pH を 3.0 に調製した. この溶液を遠心沈殿管に入れ, TiO_2 触媒を 11 kg/m³ になるように加え, 298 ± 1 K の恒温槽で 1.8 ks 振とうし平衡化した. その後, 遠心分離により TiO_2 を分離し溶液中の Se(VI) 濃度を定量した. TiO_2 上の吸着 Se(VI) 量は初濃度より差し引くことにより決定した.

2.5 分析方法

水溶液中の溶存 Se(VI) 濃度は, 水素化物発生装置を付加した日本ジャーレル・アッシュ社製 AA-880 mark II 型原子吸光度計を用いて定量した. なお, この水素化物発生による原子吸光法は, 亜セレン酸イオン(Se(IV))の微量定量を行うものであり, Se(VI) の定量は不可能である. そこで, 試料溶液に塩酸を加え煮沸することにより Se(VI) を Se(IV) イオンに還元する予備化学処理を行ったのち分析した⁶⁾.

また Se^0 と触媒 TiO_2 はガラスフィルターを用い吸引濾過した後水洗し, Se^0 の定量に供した. 濾過物中の Se^0 濃度は, HNO_3 水溶液で Se^0 を溶解し, TiO_2 と分離し Se^0 濃度を定量した.

排気ガスに含まれる H_2Se ガスは, これを硫酸銅水溶液で捕集することにより CuSe の沈殿物を生成するので, 硫酸銅水溶液中の Cu^{2+} イオン濃度の減少量から H_2Se 量を算出した. なお Cu^{2+} イオン濃度は, 原子吸光度法で定量した.

水溶液中の有機酸の分析は, 東ソー製 CO-8020 型液体クロマトグラフィーを用い, 1% H_3PO_4 を溶離液とした TSK_{gel} SCX カラムおよび UV-8000 型 UV (210 nm) 検出器で分析した.

3. 実験結果および考察

3.1 有機酸存在下での Se(VI) の光触媒還元

本研究の開始に先立ち, 光触媒として用いた濃度 1.1 kg/m³ の TiO_2 粉末上への各種有機酸を含む pH 3.0, Se(VI) 濃度 100 ppm の液温 298 K における Se(VI) の平衡吸着量を測定したが, ギ酸の場合に 3.3 mg/g の Se(VI) が吸着されたのみで, 他の有機酸の場合には Se(VI) の吸着は認められなかった.

3.1.1 ギ酸存在下での Se(VI) の光触媒還元

Fig. 1(A) はギ酸存在下で濃度 100 ppm の Se(VI) を光触媒還元した場合の速度曲線を示す. 図から明らかなように UV 照射強度 70 W/m² の場合 Se(VI) の減少率 50% に達するのに要する時間は 1.4 ks, 一方 Se^0 生成率 75% のピークに到達するのに要する時間は 2.7 ks, H_2Se 生成が完了するまでには 4.5 ks が必要であった. この反応において中間生成物として Se(IV) が検出されないことは, イオンクロマトグラフィーにより確認した. 出発時の Se(VI) は 4.5 ks では完全に還元されている. H_2Se の生成は 7.2 ks 以降になっても完全ではないが, この点に関し, 初期 Se(VI) 濃度からそれぞれの反応時間における Se(VI) , Se^0 および H_2Se 生成量を差し引いた値を▽で示した. この生成量は, 反応槽とトラップ槽を接続するシリコンゴム管壁が赤褐色に変色することから, H_2Se ガスの捕集ロス量と考えられるが, 明確ではないため, 本論文ではこの実験値を H_2Se 生成量に含めずその

Fig. 1 Rate curves for photocatalytic reduction of Se(VI) and formation of Se derivatives in the presence of formic acid and concentration change in formic acid determined at different intensities of UV radiation.

まま図示した。

Fig. 1(B)は UV 照射強度を 46 W/m² に変えた以外は Fig. 1(A)と同じ条件で行った還元反応の結果を示す。Se(VI) 50%減少所要時間は 1.7 ks, 最大 Se⁰ 生成率は約 75%であり, ピーク到達所要時間は 3.6 ks, また Se(VI)の還元終了に要する時間は 7.2 ks と, 照射強度 70 W/m² の場合に比して反応は遅く進行したが, UV 照射強度が小になったことを考えれば当然の帰結である。

一方 Se(VI)の光還元反応の進行に伴い系内に添加したギ酸も分解する。Fig. 1(C)はその様相を示すが, UV 照射強度 70 W/m² の場合の方が 46 W/m² の場合に比べてやや勾配が大になり濃度減少速度が大きい。さらに UV 照射強度 70 W/m² の場合は反応時間 4.5 ks で, 46 W/m² の場合は 7.2 ks でいずれも約 5×10^{-3} kmol/m³ の濃度低下を示し, それ以後ギ酸の分解は見られない。またギ酸の分解が停止する反応時間は Se(VI)の光還元反応の終了時間とほぼ一致している。

3.1.2 クエン酸存在下での Se(VI)の光触媒還元

Fig. 2 はギ酸の代わりにクエン酸を用いた以外は全て Fig. 1 と同条件で行った実験の結果を示す。Fig. 2(A)は 70 W/m² の場合であるが, 対応する Fig. 1(A)と比較すれば容易に分かるように, Se(VI)の光触媒還元はギ酸の場合に比して遅く, Se(VI)の 50%減少に要する時間は 3.6 ks, Se⁰ 生成率のピークは 25%と低く, ピーク位置到達時間は 5.4 ks, H₂Se 生成反応終了には 9.0 ks とギ酸を用いた場合の約 1.7 倍の時間が必要であり, ギ酸の場合に比して緩やかな反応で

Fig. 2 Rate curves for photocatalytic reduction of Se(VI) and formation of Se derivatives in the presence of citric acid and concentration change in citric acid determined at different intensities of UV radiation.

あった。Fig. 2(B)は UV 照射強度 46 W/m² の場合の結果であるが, クエン酸存在下でもギ酸と同様の傾向を示す。すなわち Se(VI) 50%減少率に達する時間は 4.6 ks で, UV 照射強度が減少しただけ反応は全般に遅くなる。最大 Se⁰ 生成率は約 30%と低く約 5.4 ks の時間を要し, さらに Se(VI)の完全還元には 12.6 ks 以上の時間を要した。

また Fig. 2(C)に示すようにクエン酸も Se(VI)の光触媒還元反応の進行に伴い分解するが, クエン酸濃度の減少速度は UV 照射強度の影響を殆ど受けない。照射時間 10.8 ks で約 5×10^{-3} kmol/m³ の濃度低下である。

3.1.3 シュウ酸存在下での Se(VI)の光触媒還元

Fig. 3 は有機酸としてシュウ酸を用いた他は Fig. 1 の UV 照射強度 70 W/m² での実験条件と同じ条件下で行った実験である。Se(VI)減少率 50%到達に要する時間は 4.5 ks, Se⁰ の最大生成率は約 11%と極めて低くその時点到達に要する時間は 5.4 ks, Se(VI)の完全消失時間は 10.8 ks である。

Fig. 3(B)に示すようにシュウ酸も Se(VI)の還元反応に伴い消費されるが, その量は 10.8 ks において約 6×10^{-3} kmol/m³ であった。

3.1.4 酒石酸存在下での Se(VI)の光触媒還元

Fig. 4 は有機酸として酒石酸を用いた以外は Fig. 1 の UV 照射強度 70 W/m² と同条件での実験結果である。図(A)に示すように Se(VI) 50%減少に要する時間は 2.5 ks, Se⁰ 最大生成率は約 45%, それに要する時間は 5.4 ks であったが, Se(VI)の完全消失は Se⁰ 消滅所要時間である 10.8 ks でも終了しない点は他の有機酸の場合と異なる。

酒石酸も他の有機酸と同様 Se(VI)の光還元反応の進行に伴い消費されるが UV 照射開始後 10.8 ks 時に消費された酒石酸の量は 6.5×10^{-3} kmol/m³ であった。

Fig. 1~Fig. 4 の UV 照射強度 70 W/m² の結果を比較すると次のことが分かる。すなわち Se(VI) 50%減少率から判

Fig. 3 Rate curves for photocatalytic reduction of Se(VI) and formation of Se derivatives in the presence of oxalic acid and concentration change in oxalic acid determined at 70 W/m² of UV light intensity.

Fig. 4 Rate curves for photocatalytic reduction of Se(VI) and formation of Se derivatives in the presence of tartaric acid and concentration change in tartaric acid determined at 70 W/m² of UV light intensity.

断してギ酸を用いた場合が最も早く、次いで酒石酸、クエン酸およびシュウ酸の順になっている。Se⁰ 最大生成率も Se(VI) 50%減少所要時間と同じ順序であり、ギ酸の75%からシュウ酸の11%と大幅に変化する。またその最大Se⁰生成率到達に要する時間はギ酸が特に早く2.7 ksであるのに対し、他3者はいずれも約5.4 ksであった。Se(VI)消失時間もSe(VI) 50%減少率の順とほぼ同様であったが、酒石酸だけは例外でありSe⁰の液中消失が認められた10.8 ksになっても未完了であった。

このように添加した有機酸の内特にギ酸がSe(VI)の光触媒還元反応に効果的な理由を本研究で明確にすることは困難であるが、Se(VI)の光触媒還元反応はTiO₂光触媒表面上で生起するものであるから、前述したようにTiO₂触媒上へのSe(VI)の吸着がギ酸存在下でのみ認められることが一因であるとも考えられる。すなわち、吸着Se(VI)はTiO₂触媒上で生成した電子により効率よく還元され、正孔と電子の再結合が少ないものと考えられる。また、ギ酸の添加が正孔によるSe還元生成物の再酸化の抑制に優れていることも考えられるが、本研究ではこの点の検討は行わなかった。

添加した有機酸の消費量は、反応終了時でいずれも初期濃度の20~27%程度であり、UV照射強度による有意差も認め難い。また有機酸の消費量はSe(VI)濃度の約4~5倍モル当量に相当する。

3.2 ギ酸の光触媒反応

既に述べたが、十分な量のギ酸を含むSe(VI)溶液は単にUV照射しても供試液中に適当な光触媒が含まれていなければSe(VI)は還元されないし、ギ酸の濃度に変化は認められない。逆に溶液内に光触媒が含まれていてもUV照射を行わなければやはり還元されない。また光触媒存在下でUV

Fig. 5 Decomposition of formic acid solution containing TiO₂ catalyst in the presence and absence of Se(VI).

照射を行っても、十分な量のギ酸が存在しない溶液中ではSe(VI)の還元は遅いものである。

供試液に加えた有機酸が紫外線照射によりどのような挙動をするのかを知ることは重要である。このような見地からN₂ガスバブリング下で行った実験結果をFig. 5に示す。まず100 ppmのSe(VI)と 2.5×10^{-2} kmol/m³のギ酸にTiO₂触媒を加えても、これにUV照射をしなければ全くギ酸濃度には変化が認められない(□)。ギ酸とTiO₂粉末を含む水溶液にUV照射を行うとギ酸は照射時間の増大とともに分解するが3.6 ks以降は全ギ酸量の4%程度が分解しただけで反応は停止する(△)。一方、Se(VI)、ギ酸およびTiO₂粉末を含む液にUV照射を行うとSe(VI)は還元され、それに伴いギ酸の分解も促進され、Se(VI)完全還元時には初期濃度の20%強のギ酸が分解されたことになる(○)。

ギ酸はSe(VI)の存在により介助されて光触媒分解速度を増すが、Se(VI)を含まない溶液内でも光触媒反応により分解する。ただし、その反応速度ならびに反応量はSe(VI)を含む系に比して遙かに小さい。

いずれの場合もUV照射により生成した正孔により式(1)反応によりギ酸が分解されることが考えられる。

Se(VI)からSe⁰さらにはH₂Seへの分解反応は還元反応であり、UV照射により生じたe⁻を消費することを考えるとSe(VI)存在の条件下でギ酸の分解反応が促進されたことは容易に理解しうる。

さらにSe(VI)のH₂Seへの還元反応は式(2)で示される。

ギ酸の消費量はSe(VI)濃度の約4倍モル当量に相当したが、これらの現象を総合的に考えれば、UV照射により光触媒TiO₂上で励起生成されたe⁻を反応(2)で消費する間に反応(1)によりhを消費された結果、ギ酸の消費量はSe(VI)濃度の約4倍モル当量になったと考えられる。しかしながらTiO₂光触媒上における酸化還元反応は単純ではな

く、式(3)で表される化学反応が進行したとは決して言えないことは留意すべきである。

4. 結 論

還元性の有機酸としてギ酸、クエン酸、シュウ酸および酒石酸を選び、それらの有機酸が、光触媒として TiO₂ 粉末を用いる Se(VI) 水溶液の紫外線照射下での還元反応に及ぼす影響について検討し、大略次の諸点を明らかにした。

(1) 上記 4 有機酸中、ギ酸の添加は Se(VI) 還元反応の促進に最も有効に作用する。Se(VI) 50% 減少率到達時間はギ酸、酒石酸、クエン酸およびシュウ酸の順に短くなり、Se⁰ 最大生成率もこの順に減少する。しかし、酒石酸は Se(VI) の完全分解を妨害し液中に Se(VI) が残存する。

(2) これらの供試有機酸自体も TiO₂ 存在下で UV 照射により分解するが、Se(VI) が含有される場合に比して遙かに遅く且つ少量である。

(3) Se(VI) の完全還元に際して分解する有機酸の量は、分析精度の観点から精度はそれほど高くないが、Se(VI) 濃度の約 4~5 倍モル当量であった。一方 Se(VI) 水溶液にこれら有機酸を添加しただけでは Se(VI) の還元も、また有機酸の酸化反応も全く進行しない。

(4) 還元性有機酸の添加は光触媒反応時に生ずる正孔を消費し、そのことにより Se(VI) の光触媒反応に消費される電子の有効利用を促進すると考えられる知見を得た。

文 献

- 1) H. Irie and K. Hashimoto: MTERE2 **41** (2002) 242-246.
- 2) S. Sanuki, T. Kojima, S. Nagaoka and H. Majima: Matall. Trans. B **30B** (1999) 15-20.
- 3) S. Sanuki, K. Shako, S. Nagaoka and H. Majima: J. Japan Inst. Metals **64** (2000) 34-41.
- 4) E. Kikuchi: Shigen to Kankyo **6** (2) (1997) 173-177.
- 5) E. Kikuchi and H. Sakamoto: J. Electrochem. Soc. **147** (2000) 4589-4593.
- 6) K. Rowley and E. H. Swift: Anal. Chem. **27** (1955) 818.