

機関番号：24403
 研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2009 ～ 2010
 課題番号：21760631
 研究課題名(和文) 太陽光駆動型酸化タングステン/ゼオライト複合光触媒による気相中有害物質の迅速除去
 研究課題名(英文) Efficient removal of volatile organic compounds by using visible light responsive WO₃ photocatalyst hybridized with zeolite adsorbents
 研究代表者：
 竹内雅人 (TAKEUCHI MASATO)
 大阪府立大学大学院・工学研究科・准教授
 研究者番号：90382233

研究成果の概要(和文)：有機物の吸着作用に優れたゼオライト吸着剤と複合化した可視光応答型 WO₃ 光触媒系を構築した。この際、高い表面疎水性を示すハイシリカのモルデナイトと複合化した WO₃ が、太陽光照射下でのアセトアルデヒドおよび酢酸の酸化分解反応において3~4倍の光触媒活性を示した。また、表面積が小さい WO₃ のみでは気相中の有機化合物に対してすぐに吸着飽和に達したのに対し、WO₃/ゼオライト複合系光触媒は数倍以上の期間、有機化合物の吸着除去性能を維持することを見出した。

研究成果の概要(英文)：The visible light responsive WO₃ photocatalysts hybridized with zeolite adsorbents were successfully prepared. Among various zeolites, the siliceous Mordenite (MOR) having a hydrophobic surface property could effectively enhance the photocatalytic reactivity of the WO₃ to oxidize various VOCs under sunlight irradiation. As well as, the pure WO₃ sample having a small surface area could not adsorb large amount of organic compounds. In contrast, the WO₃ hybridized with the MOR zeolite could remove VOCs thinly diffused in gas phase for a prolonged period.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,100,000	630,000	2,730,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：触媒調製化学、光触媒

1. 研究開始当初の背景

可視光の照射下で高効率に駆動する半導体型光触媒の開発には、窒素ドーピングが有効であることが知られている。その中で、窒素アニオンをドーピングした酸化チタンが広く研究されているが、淡黄色を呈し400~420 nm程度の可視光をわずかに吸収するのみである。これに対し、申請者は、さらに長波長側

の可視光にも応答する光触媒として、窒素アニオンをドーピングした酸化タングステンの開発に成功している。しかし、この窒素ドーピング型の酸化タングステン光触媒の表面積は5 m²/g以下と小さいために、気相中に希薄に拡散した有機化合物を効率よく吸着することができないだけでなく、吸着性能が速やかに劣化するという問題点を抱えていた。

2. 研究の目的

波長が 500 nm 付近の可視光にも応答する酸化タングステン/ゼオライト複合系光触媒を開発し、太陽光集光装置と組み合わせた低消費電力型の空気清浄システムを構築することを目的とした。サブテーマとして、以下の2点を挙げた。

(1) 窒素ドーピングによる酸化タングステン光触媒の可視光応答波長の拡張

元々、450 nm 付近の可視光を吸収する酸化タングステンに窒素ドーピングを行うことで、吸収波長領域を 500~600 nm 付近に拡張することを目指した。具体的には、 NH_4^+ を窒素源として含有するタングステン酸アンモニウムを空气中で焼成することで窒素ドーピング型の酸化タングステン光触媒を調製する。

(2) 多孔質材料と複合化した可視光応答型酸化タングステン光触媒による気相中の有機化合物の迅速除去

上述の可視光応答型酸化タングステン光触媒と、有機分子の吸着濃縮に優れた無機多孔体であるゼオライトを複合化することで、気相中の有害な有機化合物を迅速に吸着除去し、さらに集光した太陽光の照射下で CO_2 と H_2O にまで完全酸化分解できるシステムを構築する。

3. 研究の方法

(1) 窒素ドーピングによる酸化タングステン光触媒の可視光応答波長の拡張

可視光に応答する窒素ドーピング型酸化タングステン光触媒は、 NH_4^+ イオンを窒素源として含有するタングステン酸アンモニウム ($5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) を空气中 400~800°C の温度で焼成することによって調製する。調製した光触媒材料の結晶構造を XRD、光学特性を拡散反射 UV-Vis 吸収、ドーピングした窒素の化学状態と表面状態は XPS 測定により評価する。

調製した窒素ドーピング型酸化タングステンの光触媒活性は、気相中のアルデヒド、カルボン酸、アルコール類の酸化分解反応をキセノン光源からの可視光照射下で検討する。また、既設の太陽光追尾型の集光装置 (図1) を用いて、太陽光照射下での上記反応を併せて検討し、可視光応答型酸化



図1. 太陽光追尾型の集光装置。

タングステン光触媒の実使用条件下での活性評価を行う。

(2) 多孔質材料と複合化した可視光応答型酸化タングステン光触媒による気相中の有機化合物の迅速除去

これまでの研究において、酸化チタンの光触媒活性の向上には、反応基質を強吸着する H^+ や Na^+ サイトを持たない疎水的なゼオライトと複合化させることが重要であることを見出している。そこで、可視光応答型の酸化タングステン光触媒の活性向上においてもこのアプローチが重要であると考え、吸着剤にはアルミナ含有量の低い ZSM-5、USY、MOR ゼオライトを用いる。調製した酸化タングステン/ゼオライト吸着剤複合材料の光触媒活性は、可視光および太陽光照射下での VOCs の酸化分解反応により評価し、併せてこれら光触媒活性におよぼす水蒸気添加の影響についても詳細に検討する。

4. 研究成果

(1) 窒素ドーピング型酸化タングステン光触媒のキャラクタリゼーション

各温度で調製した N ドープ型 WO_3 光触媒は、N を含有しない市販の WO_3 と同様の単斜晶系の結晶構造を有し、構造自体に大きな歪みは生じていないことを XRD 測定の結果より確認した。また、Scherrer の式より算出した一次粒子径は、500°C 焼成の N ドープ型 WO_3 で約 33 nm、800°C 焼成の N ドープ型 WO_3 で約 67 nm、市販の N を含有しない WO_3 で約 59 nm であった。しかし、 N_2 吸着から求めた表面積は 3-5 m^2/g 程度とかなり小さく、SEM 観察でも 5-8 μm 程度のかかなり大きな凝集粒子の存在が確認できた。

次に、各種温度で調製した N ドープ型 WO_3 および市販の WO_3 、出発原料であるタングステン酸アンモニウムの拡散反射 UV-vis 吸収スペクトルを図2に示す。白色のタングステン酸アンモニウムは 350 nm 付近に吸収端が

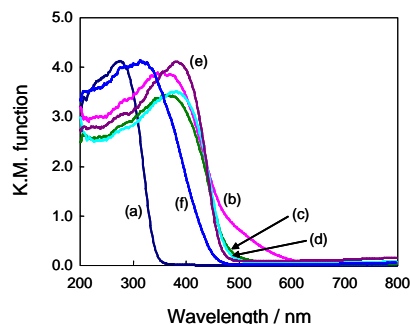


図2. N ドープ型 WO_3 (b-e)、市販の WO_3 (f)、および、タングステン酸アンモニウムの拡散反射 UV-Vis 吸収スペクトル。
焼成温度:(b) 400、(c) 500、(d) 600、(e) 800 °C。

観測され可視光を吸収しない。これに対し、調製した N ドープ型 WO_3 は、オレンジ色から濃緑色を呈し 500–600 nm 付近に吸収端が観測された。これまでに報告されている N ドープ型 TiO_2 では、N の不純物準位にもとづくシヨルダール吸収が可視光領域に観測されるが、半導体のバンドギャップ励起にもとづく吸収は全く変化しない。これに対し、N ドープ型 WO_3 では、バンドギャップ励起にもとづく吸収帯そのものが長波長側にシフトしており、 N^{3-} 種が WO_3 格子内に効果的に導入されていることを示唆した。

この他にも、XPS 測定により N ドープ型 WO_3 の表面状態を検討したところ、N を含有しない WO_3 と同様に表面は化学的に安定な W^{6+} 、 O^{2-} の状態をとっていることを確認した。また、N ドープ型 WO_3 試料において、かなり微量ではあるが 400 eV 付近に N1s ピークが観測された。W-N 結合に由来する窒素種は 397 eV に観測されることから、N ドープ型 WO_3 の表面に存在する窒素種は直接的な W-N 結合を形成していないと考えられる。また、タングステン酸アンモニウムで観測されるピーク (402 eV) と異なることから、N ドープ型 WO_3 で発現した可視光吸収は NH_4^+ イオンの存在に由来するものではないことを明らかにした。

(2) 窒素ドープ型酸化タングステンの可視光および太陽光照射下での光触媒活性の評価

N ドープ型 WO_3 は最適な調製温度と Pt 担持量について検討したところ、600°C で調製した N ドープ型 WO_3 に光析出法を用いて 1.0 wt% の Pt を担持した試料 (Pt (1.0) /N- WO_3 (600) と表記) が、可視光 ($\lambda > 420$ nm) 照射下におけるメタノールの酸化分解反応において最も高い光触媒活性を示した。

図 3 には、太陽光照射下とキセノン光源からの可視光照射下でメタノールの酸化分解反応を行った比較を示す。試料には Pt (1.0) /N- WO_3 (600) を使い、所定の前処理を

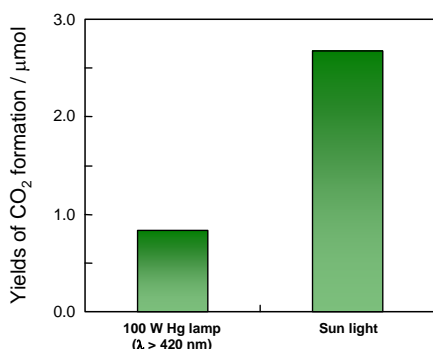


図 3. Pt 担持 N ドープ型 WO_3 (600°C 調製) による水銀灯からの可視光 ($\lambda > 420$ nm) および集光した太陽光照射下でのメタノールの光触媒酸化分解反応の結果。

行った後、メタノール (約 1000 ppm) と酸素の混合気体を反応セルに導入し吸着平衡に達した後、セルのコックを閉じて真空ラインから取り外し、屋上に設置した太陽光集光装置 (図 1) を用いて太陽光を照射した。明らかに集光した太陽光を照射することで高効率に光触媒反応が進行し、1000 ppm 程度のメタノール全てが 4 時間 (午前 11 時~午後 3 時) の太陽光照射によって CO_2 と H_2O にまで完全に酸化分解されることを確認した。

(3) ゼオライト吸着剤と複合化した可視光応答型酸化タングステン光触媒による気相中の有機化合物の迅速除去

図 4 に、モルデナイト (MOR: $SiO_2/Al_2O_3 = 240$) と複合化した可視光応答型の N- WO_3 光触媒の拡散反射 UV-Vis 吸収スペクトルを示す。MOR と複合化していない N- WO_3 では 500 nm 付近に吸収端が観測されるのに対し、MOR と複合化した N- WO_3 では吸収端が 400 nm 付近に観測された。しかも、N- WO_3 の担持量が減少するにしたがい、吸収端は短波長側にシフトすることが明らかになった。この結果は、高表面積のゼオライト担体上において N- WO_3 は粒子径の小さな微粒子として存在することを示唆している。また、XRD 測定において、N- WO_3 /MOR 複合系光触媒では MOR ゼオライトと N- WO_3 の単斜晶に帰属できる回折ピークが観測された。しかし、バルクの N- WO_3 に比べて、N- WO_3 /MOR 複合系光触媒では半値幅の大きいピークが観測され、微粒子の N- WO_3 が存在することを示唆した UV-Vis 吸収測定の結果とよく一致する。

これら MOR ゼオライトと複合化した可視光応答型の N- WO_3 光触媒による、キセノン光源からの可視光照射下でのアセトアルデヒド

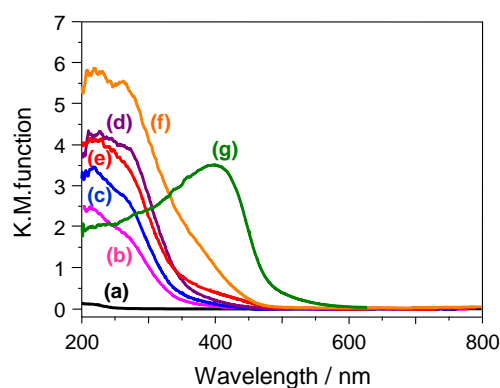


図 4. N- WO_3 および MOR ゼオライトと複合化した N- WO_3 の拡散反射 UV-Vis 吸収スペクトル。

(a) MOR, (b) N- WO_3 (5) /MOR, (c) N- WO_3 (10) /MOR, (d) N- WO_3 (20) /MOR, (e) N- WO_3 (50) /MOR, (f) N- WO_3 (70) /MOR, (g) N- WO_3 . (括弧内の数値は N- WO_3 担持量 (wt%))

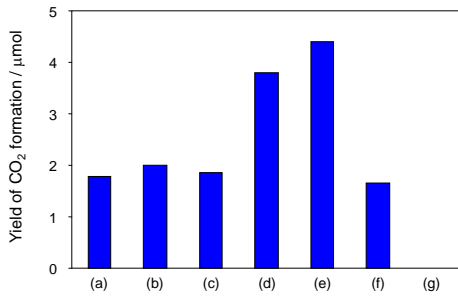


図5. N-WO₃ および MOR ゼオライトと複合化した N-WO₃ による可視光照射下でのアセトアルデヒドの光触媒酸化分解反応の結果.

(光照射時間: 3 時間)

- (a) Pt/N-WO₃(5)/MOR, (b) Pt/N-WO₃(10)/MOR, (c) Pt/N-WO₃(20)/MOR, (d) Pt/N-WO₃(50)/MOR, (e) Pt/N-WO₃(70)/MOR, (f) Pt/N-WO₃(90)/MOR, (g) Pt/N-WO₃.

(括弧内の数値は N-WO₃ 担持量(wt%), Pt 担持量は N-WO₃ に対して 0.5wt%)

の酸化分解反応の結果を図5に示す。ゼオライトと複合化していないPt/N-WO₃では3時間光照射を行っても酸化分解反応は進行せずCO₂は生成しなかったが、光照射を20時間まで長くするとわずかにCO₂の生成を確認することができた。これはN-WO₃の表面積が小さいため反応基質を十分に触媒表面に吸着できないためと考えられる。これに対して、MORゼオライトと複合化したPt/N-WO₃光触媒はいずれも高い光触媒活性を示し、最適なN-WO₃担持量は50~70wt%であった。また、図には示していないが、反応基質であるアセトアル

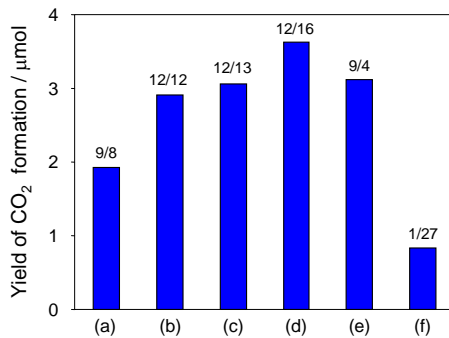


図6. N-WO₃ および MOR ゼオライトと複合化した N-WO₃ による太陽光照射下でのアセトアルデヒドの光触媒酸化分解反応の結果.

(太陽光照射時間: 10:30 - 13:30)

- (a) Pt/N-WO₃(5)/MOR, (b) Pt/N-WO₃(10)/MOR, (c) Pt/N-WO₃(20)/MOR, (d) Pt/N-WO₃(50)/MOR, (e) Pt/N-WO₃(70)/MOR, (f) Pt/N-WO₃.

(括弧内の数値は N-WO₃ 担持量(wt%), Pt 担持量は N-WO₃ に対して 0.5wt%)

デヒドを強く吸着する Na⁺型のゼオライトと複合化した Pt/N-WO₃ は光触媒活性を全く示さなかった。この結果から、半導体化合物の光触媒活性の向上には、アルミナ含有量の低い表面疎水性の高いゼオライト吸着剤との複合化が望ましいことを明らかにした。

次に、MOR ゼオライトと複合化した可視光応答型の N-WO₃ 光触媒による、集光装置からの太陽光照射下でのアセトアルデヒドの酸化分解反応の結果を図6に示す。実験は、図3に示した太陽光照射下でのメタノールの酸化分解反応と同じ手順で行った。全て晴天の日の実験を行っているが、日によって太陽光の照射強度は少しずつ異なる。しかし、MORゼオライトと複合化したPt/N-WO₃光触媒はいずれも、ゼオライトと複合化していないPt/N-WO₃に比べて3~4倍の光触媒活性を示した。図4のUV-Vis吸収スペクトルで示した通り、バルクのN-WO₃に比べてN-WO₃/MOR複合系光触媒の吸収端が短波長側にシフトし、可視光の吸収効率が下がっている。しかしながら、可視光および太陽光照射下において高い光触媒活性が向上したのは、有機物の吸着濃縮作用に優れたゼオライトに吸着したアセトアルデヒド分子がPt/N-WO₃側に速やかに表面拡散するためと考えられる。

最後に、これらN-WO₃およびN-WO₃/MOR試料に繰り返しアセトアルデヒドを吸着させて、吸着剤としての長期安定性を評価した。具体的には、上記の各種試料を入れたガラスセル内に約2 Torr(約2000 ppmに相当)のアセトアルデヒド蒸気を導入し、圧力変化をプロットした結果を図7に示す。N-WO₃のみでは1サイクル目にわずかにアセトアルデヒドが吸着するが、それ以降はアセトアルデヒドがほとんど吸着せず、速やかに吸着飽和に達していることがわかる。これに対して、MORゼオライトの比率が高い複合系光触媒では表

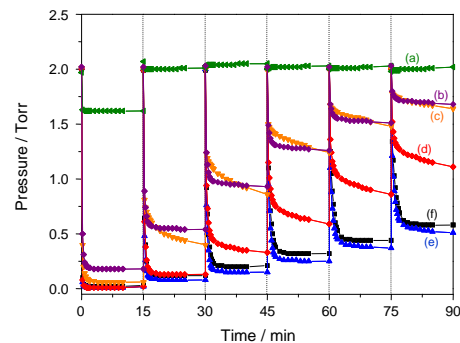


図7. N-WO₃ および MOR ゼオライトと複合化した N-WO₃ による気相中アセトアルデヒドの吸着除去性能.

- (a) N-WO₃, (b) N-WO₃(10)/SiO₂, (c) N-WO₃(70)/MOR, (d) N-WO₃(50)/MOR, (e) N-WO₃(10)/MOR, (f) MOR.

(括弧内の数値は N-WO₃ 担持量(wt%))

面積が大きいという理由もあり、気相中のアセトアルデヒドを大量かつ迅速に吸着除去した。また、同じ操作を6サイクル繰り返しても吸着性能がわずかに低下するのみであった。

このように、多孔質材料であるゼオライト、特にアルミナ含有量の低い表面疎水的な MOR ゼオライトと複合化した可視光応答型の Pt/N-WO₃ 光触媒は、気相中に希薄に拡散したの揮発性有機化合物 (VOCs) を迅速に吸着除去することができ、さらに集光した太陽光あるいは可視光の照射下で吸着した有機化合物を高効率に CO₂ と H₂O にまで完全酸化分解できることを見出した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

① M. Takeuchi, J. Deguchi, S. Sakai, M. Anpo, “Effect of H₂O vapor addition on the photocatalytic oxidation of ethanol, acetaldehyde and acetic acid in the gas phase on TiO₂ semiconductor powders”, Appl. Catal. B: Environ., 査読有, 96, 2010, 218–223.

② M. Takeuchi, J. Deguchi, M. Hidaka, S. Sakai, K. Woo, P. Choi, J. Park, M. Anpo, “Enhancement of the photocatalytic reactivity of TiO₂ nano-particles by a simple mechanical blending with hydrophobic mordenite (MOR) zeolite” Appl. Catal. B: Environ., 査読有, 89, 2009, 406–410.

[学会発表] (計 6 件)

① H. Yamagawa, M. Takeuchi, M. Anpo, “Photocatalytic decomposition of volatile organic compounds over the WO₃ supported on the MOR zeolite under sunlight irradiation”, The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pachifichem), 2010年12月, Honolulu, USA

② 山側裕昌, 竹内雅人, 松岡雅也, 安保正一, “WO₃/ゼオライト複合系光触媒による可視光照射下での揮発性有機化合物の完全酸化分解反応”, 第 106 回触媒討論会, 2010 年 9 月, 山梨

③ M. Takeuchi, H. Yamagawa, M. Anpo, “Photocatalytic oxidation of volatile organic compounds over WO₃/zeolite hybrid photocatalysts under visible light irradiation”, Environmental Catalysis for Sustaining Clean Air and Water (ECSAW) Workshop, 2010 年 7 月, Sapporo, Japan

④ M. Inoue, Y. Shimizu, H. Yamagawa, M. Takeuchi, M. Anpo, “Preparation of the Visible

Light Responsive N-doped WO₃ Photocatalysts”, International Symposium on Eco-materials Processing and Design (ISEPD 2010), 2010 年 1 月, Osaka, Japan

⑤ 山側裕昌, 竹内雅人, 安保正一, “表面疎水性を有するゼオライトと複合化した WO₃ 光触媒による可視光照射下での有機物の酸化分解除去”, 第 28 回固体・表面光化学討論会 2009 年 11 月, 京都

⑥ 山側裕昌, 竹内雅人, 安保正一, “WO₃/ゼオライト複合系光触媒による太陽光照射下での気相中の有機物の酸化分解除去”, 第 104 回触媒討論会, 2009 年 9 月, 宮崎

[図書] (計 1 件)

① M. Takeuchi, M. Anpo (Ed. H. Holzapfel), ProcessEng Engineering GmbH, “Efficient Removal of VOCs by using the TiO₂ Photocatalysts Hybridized with Hydrophobic Zeolites System (Chapter 8)”, 2011 年, 501 (193-208)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

竹内 雅人 (TAKEUCHI MASATO)

大阪府立大学大学院・工学研究科・准教授
研究者番号 : 90382233

(2) 研究分担者

()

研究者番号 :

(3) 連携研究者

()

研究者番号 :