

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 16 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560837

研究課題名(和文)酸化チタン/粘土複合体を用いた多機能環境浄化材料の開発

研究課題名(英文)Development of multi functions environment purification materials based on titania/clay composites

研究代表者

亀島 欣一 (KAMESHIMA, Yoshikazu)

岡山大学・大学院環境生命科学研究科・准教授

研究者番号：50251616

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：窒素ドーブ、および銅ドーブ酸化チタン/粘土複合体が可視光応答型の光触媒活性を発現することを見出した。窒素ドーブ酸化チタン/粘土複合体は、水中、および気相中の有機物分解活性が市販の窒素ドーブ酸化チタンよりも高かった。一方、銅ドーブ酸化チタン/粘土複合体は、水中での触媒活性は低かったが、気相中では窒素ドーブ酸化チタン/粘土複合体よりも高活性であった。どちらの複合体も、環境浄化材料として有望であることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：It was found that nitrogen doped or copper doped titanium dioxide/ clay composites developed the photocatalytic activity under the visible light radiation. About both organic materials in the aqueous solution and the vapor phase, N doped TiO₂/clay composite showed higher photocatalytic activity under visible light radiation than a commercial N doped TiO₂. On the other hand, Cu doped TiO₂/clay composite had low photocatalytic activity in the aqueous solution, but it had higher photocatalytic activity than N doped TiO₂/clay composite in the vapor phase. It was suggested that both these composites were promising material as environmental purification materials.

研究分野：無機環境材料化学

科研費の分科・細目：材料工学，構造・機能材料

キーワード：可視光応答型光触媒 窒素ドーブ 銅ドーブ 酸化物ゾル 粘土鉱物 有機物分解

1. 研究開始当初の背景

(1) 代表的な光触媒である酸化チタンは、高い触媒活性を持つアナターゼ相が紫外領域の光でしか活性を生じない

触媒反応が拡散律速であり酸化チタンと親和性が低い物質の分解効率が低い

といった問題点がよく知られている。これらを克服するべく、異種元素等の添加によるバンド構造の制御や別の触媒反応と組み合わせたZスキームの導入など様々な手法での触媒性能の向上が検討されている。

(2) 申請者は、粘土と酸化チタンを組み合わせることで、光触媒活性を向上させるだけでなく、粘土表面の固体酸性が高まり、新たに発現するルイス酸点への結合の親和性により有機物を選択的に吸引させることで光触媒での分解性能が著しく上昇する『シナジー効果』が発現することを報告してきた。また、酸化チタン/粘土複合体とシリカ-チタニア/粘土複合体で組成制御により固体酸量を市販の酸触媒粘土と同等から4倍以上にまでコントロールできることを見いだした。この複合体では高い酸触媒能により、明所でのチタニア相に由来する光触媒による有機物分解に加えて、暗所でも固体酸による水素付与反応が進行する。このため、より高効率な反有機物分解が可能である。このようなシナジー効果をもつ材料は、環境汚染で問題となるダイオキシン、内分泌攪乱物質、残留農薬などの微量に存在する有害有機物を対象に、水系から気相系まで様々な状況下でも作用する新規な環境浄化材料として期待される。

2. 研究の目的

(1) 固体酸性と光触媒活性を持つ光触媒/粘土複合材料をベースとした新規な環境浄化材料を開発し、これを用いて水系の有害有機物、生活環境における気相中の有機物の分解除去

剤としての応用を確立する。

(2) 有機物の分解・除去のための余分なエネルギー消費を抑制するため、光触媒を太陽光でも十分に機能する可視光応答型とすることで、より省エネルギーな条件下で実用に耐えうる有機物の分解性能を達成する。

3. 研究の方法

(1) 窒素ドーピング、および遷移金属ドーピングによる可視光応答型の酸化チタンゾルを調製し、このゾルを用いた酸化チタン/粘土複合体を作製する。この複合化により高固体酸性と可視光応答光触媒活性の両性質を付与する。

(2) 得られた酸化チタン/粘土複合体触媒は粉末として、あるいはセラミックスタイルなどに塗布された構造体として用い、水中からの有害有機物(1,4-ジオキサン・ビスフェノールA)、気相中からの有害有機物(ヘキササン・アセトアルデヒド・2-プロパノール)の分解除去性能を調査し、実際の環境浄化に即戦力となるユビキタス元素を主成分とした新しい環境浄化材料を開発する。

4. 研究成果

(1) 酸化チタン/粘土複合体の作製

窒素ドーブ、銅ドーブのどちらの場合も、複合体にはアナターゼ相が観察された。また、粘土相の底面間隔が拡大したことから酸化チタンゾルを層間に担持した粘土相を含む酸化チタン/粘土複合体が得られた。

図1と2にそれぞれ窒素ドーブと銅ドーブ試料のXRD回折図を示し、それぞれの仕込値に対するドーブ量と酸化チタン含有量を表1, 2に示す。

窒素ドーブの場合、積層ピークはブロード化したが、ケイ酸塩層の面内ピークは保持された。また、窒素ドーブ量の増加に伴い、ア

ナターゼのピークが弱まり、酸化チタンの含有量は減少した。これは、窒素ドーブ酸化チタンゾルの表面電荷が、ドーピングでよりマイナス側になったことで、複合量、特に層間への導入量が減少したためと考えられる。

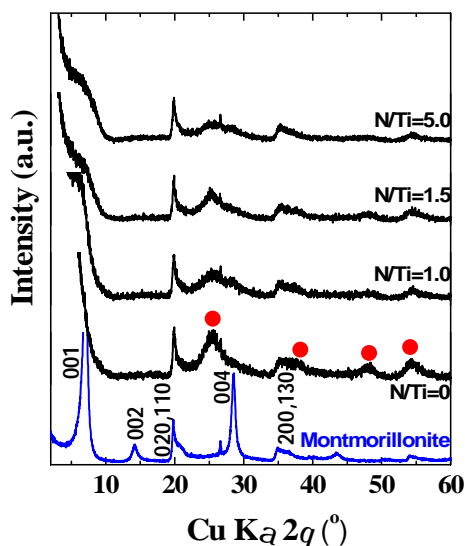


図1 窒素ドーブ酸化チタン/粘土複合体のXRD回折図
(数字: 仕込組成(mol), : アナターゼ相)

表1 窒素ドーブ酸化チタン/粘土複合体の窒素導入量と酸化チタン含有量

仕込N/Ti	0	1.0	1.5	2.0	5.0
N/Ti (mol ratio)	0	0.02	0.05	0.07	-
TiO ₂ 量 (mass%)	50	47	41	37	32

銅ドーブの場合も同様に、積層ピークはブロード化したが、ケイ酸塩層の面内ピークは保持された。また、窒素ドーブに比べると酸化チタンの含有量の減少はわずかであった。これは、銅ドーブでは酸化チタンゾルの表面電荷がほとんど変化しないためと考えられる。表2 銅ドーブ酸化チタン/粘土複合体の銅導入量と酸化チタン含有量

仕込Cu/Ti (mol%)	0	0.5	1.0	2.0	5.0
Cu/Ti (mol ratio)	0	Tr	0.0014	0.0016	0.0054
TiO ₂ 量 (mass%)	50	43	40	40	41

得られた複合体の比表面積はいずれも180~200 m²/gであった。これらの結果も粘土層間へ酸化チタンゾルが導入されたことを支持していた。

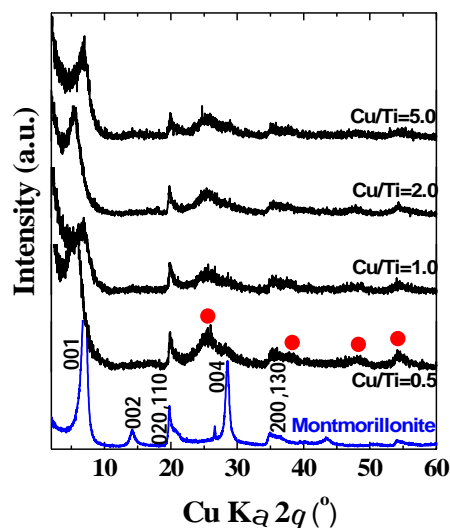


図2 銅ドーブ酸化チタン/粘土複合体のXRD回折図
(数字: 仕込組成(mol%), : アナターゼ相)

(2) 触媒活性の熱処理温度依存性

窒素ドーブ酸化チタン/粘土複合体(図3 a)、アナターゼ型のゾル、およびルチル型のゾル(図3 b)について、熱処理温度と触媒活性を調査した。その結果、どの試料も250で分解性能が極大となった。

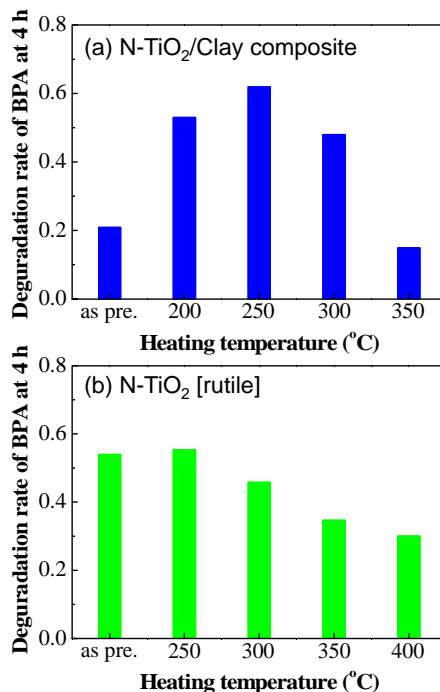


図3 ビスフェノールA(BPA)の分解に及ぼす熱処理の影響: (a) 窒素ドーブ酸化チタン/粘土複合体, (b) ルチル型ゾル

一般的な尿素を用いた窒素ドーブ酸化チタンは、メラミン重合物の表面析出により性能が低下する。そのため、400℃以上で熱処理される。本研究の手法では、重縮合時に尿素の加水分解が生じて、窒素源となるイミド基やアミド基が前駆体ゾルに取り込まれる。これにより、メラミン重合物が生じず、低温の熱処理で高い分解性能を示したと考えられる。

一方、銅ドーブ酸化チタン/粘土複合体については、熱処理温度の分解性能への影響は見られなかった。

(3) 有害有機物の分解性能評価

窒素ドーブ酸化チタン/粘土複合体

窒素ドーブ酸化チタン/粘土複合体について、水中でのビスフェノールAと1,4-ジオキサンの可視光下での分解挙動を調査した。ビスフェノールAの分解挙動の結果を図4に示す。

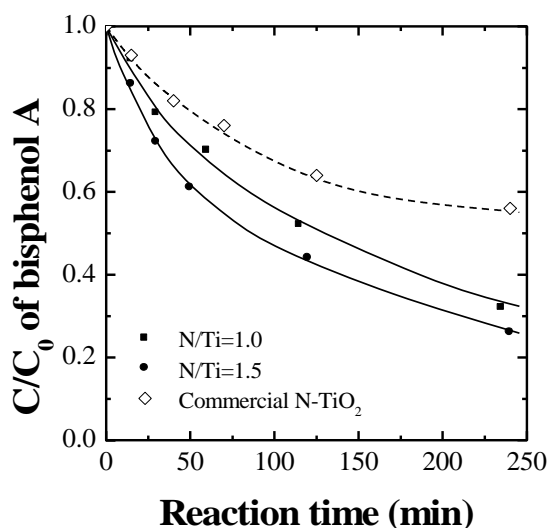


図4 窒素ドーブ酸化チタン/粘土複合体によるビスフェノールAの分解

複合体では反応4時間で60%以上の分解を達成したが、市販の窒素ドーブ酸化チタンは40%程度の分解であった。従って、含まれる酸化チタン当量の分解量は、本複合体では市販品の3倍以上の性能を示した。一方、1,4-ジオキサンの分解では、本研究の複合体と窒素ドーブ酸化チタンは同程度の分解量であった。

次に、気相中のヘキサンと2-プロパノールの可視光下での分解挙動を調査した。ヘキサンの分解挙動の結果を図5に示す。

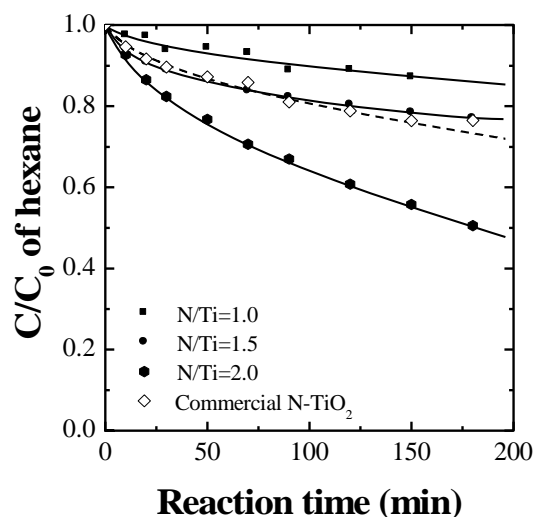


図5 窒素ドーブ酸化チタン/粘土複合体によるヘキサンの分解

N/Ti=2.0の複合体では反応3時間で50%以上の分解を達成したが、市販の窒素ドーブ酸化チタンは25%程度の分解であった。従って、含まれる酸化チタン当量の分解量は、本複合体では市販品の4倍以上の性能を示した。一方、2-プロパノールの分解では、本研究の複合体は光触媒反応での分解よりも、初期の吸着除去の割合が大きかった。このため、除去性能は市販品よりも高かったが、分解性能についての比較はできなかった。

以上の結果から、本研究の窒素ドーブ酸化チタン/粘土複合体は種々の有害有機物に対して、市販の窒素ドーブ酸化チタンよりも高い性能を示すことが明らかになった。

銅ドーブ酸化チタン/粘土複合体

銅ドーブ酸化チタン/粘土複合体について、気相中のヘキサンと2-プロパノールの可視光下での分解挙動を調査した。2-プロパノールの分解挙動の結果を図6に示す。窒素ドーブ酸化チタン/粘土複合体と同様に、2-プロパノールの吸着除去量の割合が大きか

ったが、Cu/Ti=5.0 mol% で合成した試料で合成方法の影響が観察された。方法1のようにチタンアルコキシドの加水分解時に銅を添加するよりも、ゾル形成後に銅の塩を添加させる方が高活性であった。また、酸化チタンは正に帯電しているの、陽イオンよりもCuCl₄²⁻の陰イオンで添加した方が高活性となった。これらの結果より、本複合体中において表面の銅イオンによる界面電荷移動の効果が発現したことが示唆された。

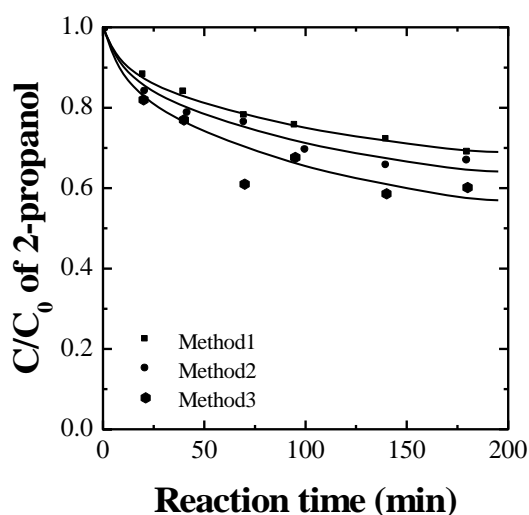


図6 Cuドーブ酸化チタン/粘土複合体 (Cu/Ti=5 mol%)による2-プロパノールの分解 [方法1: 単純混合(CuCl₂), 方法2: 表面吸着(CuCl₂), 方法3: 表面吸着(K₂CuCl₄)]

光量で規格化したヘキサンの分解挙動の結果を、N/Ti=2.0で合成した複合体の結果とともに図7に示す。ヘキサンの分解性能は、銅ドーブ酸化チタン/粘土複合体の方が窒素ドーブ酸化チタン/粘土複合体よりも高い活性を示した。窒素ドーブに比べて銅のドーブ量は1桁小さいが、酸化チタン表面での界面電荷移動が高効率で機能して、分解性能が向上したと考えられる。また、気相系では高活性であるにもかかわらず水中で活性が低い原因は、水中で酸化チタン表面の銅が溶出するための失活と推察される。

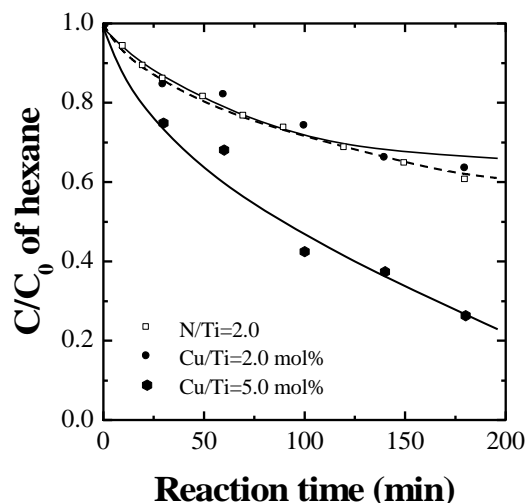


図7 Cuドーブ酸化チタン/粘土複合体(方法3)によるヘキサンの分解

(4) 膜状試料による有機物の分解性能評価

作製したそれぞれの複合体をコーティングした膜状試料は、紫外光下では有機物分解が可能であったが、可視光下ではわずかな分解能しか示さなかった。吸着除去量が多い2-プロパノールにおいて、膜状試料では初期の吸着量が著しく低下した。従って、本複合体を膜状にした場合の低活性は、試料への有機物吸着の減少が一因と考えられる。

本研究により、窒素ドーブと銅ドーブによる可視光応答性が付与された酸化チタン/粘土複合体の作製に成功した。得られた複合体は、市販の窒素ドーブ酸化チタンよりも高い可視光下での分解活性を持つだけでなく、粘土相による有機物吸着性能を合わせ持つ高機能な触媒であった。これらの複合体は、低環境負荷な環境浄化材料として有望であることが示唆された。

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)

[学会発表](計 8件)

吉岡良裕・亀島欣一・西本俊介・三宅通博, "SiO₂-TiO₂/モンモリロナイト複合体の有機物分解挙動", 日本セラミックス協

会・2012 年年会，2012 年 3 月 21 日，京都大学・吉田キャンパス

Yoshikazu KAMESHIMA , “ Development of metal oxide / clay composites for environmental purification ” , 2012 Taiwan-Japan Symposium on Polyscale Technologies for Biomedical Engineering and Environmental Sciences (PTBMES 2012) (招待講演), 2012 年 09 月 06 日 , National Tsing Hua University (Taiwan)

亀島欣一・吉岡良祐・西本俊介・三宅通博 , “ 可視光応答型 TiO_2 ソル/粘土複合体の作製とその光触媒活性 ” , 日本セラミックス協会 第 25 回秋季シンポジウム, 2012 年 09 月 19 日 , 名古屋大学・東山キャンパス

亀島欣一・シン剣南・吉岡良祐・真野峻行・西本俊介・三宅通博 , “ 窒素ドーブ TiO_2 ソル/粘土複合体の光触媒活性への熱処理の影響 ” , 日本セラミックス協会 2013 年年会 , 2013 年 03 月 19 日 , 東京工業大学・大岡山キャンパス

Y. Kameshima ・ H. Jiannan ・ T. Mano ・ S. Nishimoto ・ M. Miyake , “ Preparation and photocatalytic property of the visible light type TiO_2 sol/clay composite ” , 2nd International Symposium on Inorganic and Environmental Materials (ISIEM 2013) , 2013 年 10 月 27 日 , Rennes, FRANCE

亀島欣一・西本俊介・三宅通博 , “ TiO_2 ソル/粘土複合体コーティングによる揮発性有機化合物の分解 ” , 日本セラミックス協会・2014 年年会 , 2014 年 3 月 18 日 , 慶応大学日吉キャンパス

シン剣南・亀島欣一・西本俊介・三宅通博 , “ Preparation and photocatalytic activity of N- TiO_2 /montmerillonite composite ” , 日本セラミックス協会・2014 年年会 , 2014 年 3 月 19 日 , 慶応大学日吉キャンパス

亀島欣一・シン剣南・真野峻行・西本俊介・三宅通博 , “ 銅ドーブチタニアソル/粘土複合体の作製とその可視光応答性 ” , 日本化学会・第 94 春季年会 , 2014 年 3 月 27 日 , 名古屋大学・東山キャンパス

岡山大学・大学院環境生命科学研究科・准教授

研究者番号 : 50251616

(2) 研究分担者

三宅 通博 (MIYAKE, Michihiro)
岡山大学・大学院環境生命科学研究科・教授

研究者番号 : 30143960

西本 俊介 (NISHIMOTO, Shunsuke)
岡山大学・大学院環境生命科学研究科・助教

研究者番号 : 90435826

(3) 連携研究者

なし

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

亀島 欣一 (KAMESHIMA, Yoshikazu)