

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 22 日現在

機関番号：37401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630359

研究課題名(和文) 光照射型熱天秤を用いた吸着物質の光熱同時分解

研究課題名(英文) Simultaneous photo- and thermal-decomposition of adsorbates by using thermal balance enable to irradiate light

研究代表者

草壁 克己 (KUSAKABE, Katsuki)

崇城大学・工学部・教授

研究者番号：30153274

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：吸着物質の同時光・熱分解挙動を解析するために光照射が可能な熱天秤を製作した。これを用いてメチレンブルーとアナターズ型チタニアの混合物の光熱同時分解を行ったところ、紫外線を照射することで反応速度が増大することがわかった。次にゾルゲル法により塩化金酸とチタンイソプロポキシドから、還元剤(アスコルビン酸)を添加する場合と添加せずに金ナノ粒子・チタニア複合触媒を合成した。金を担持することで可視応答性を示すことが紫外可視拡散反射スペクトルから確認できた。金ナノ粒子・チタニア複合触媒は可視光照射下でメチレンブルーの光分解およびニトロベンゼンの光還元反応の光触媒として有効であった。

研究成果の概要(英文)：The thermal balance enable to irradiate light was built for the analysis of the simultaneous photo- and thermal-decomposition of adsorbates. As a result of the simultaneous decomposition of methylene blue on anatase titania, the ultraviolet irradiation was found to increase the reaction rate effectively. Au-TiO₂ composite catalysts were then prepared from HAuCl₄ and titanium-iso-propoxide by sol-gel method with and without the addition of reduction agent (ascorbic acid). The absorption of visible light by the addition of Au nanoparticles was confirmed from the result of the diffuse reflectance spectrophotometry. The Au-TiO₂ composite was found to be useful as a photocatalyst for the methylene blue degradation and the photochemical reduction of nitrobenzene under visible light irradiation.

研究分野：反応工学

キーワード：光分解 吸着 触媒 チタニア 可視光 熱天秤 金ナノ粒子 ニトロベンゼン

1. 研究開始当初の背景

研究代表者はこれまでに多様な分子サイズの環境汚染物質除去に対応できる新しい空気浄化システムを構築することを目的として、分子集合体鑄型を利用したゾルゲル法により光触媒機能を持つメソポーラスチタニアを合成する手法を開発し、さらに希薄な環境汚染物質の効率のよい光分解を行うため高比表面積シリカと複合化して、紫外線照射下、液相反応ではメチレンブルー、気相反応ではトルエンの光分解を行った。これらの物質の除去挙動を吸着速度と光分解速度に分離した新しい反応解析法を提案し、その結果を公表した(Chem.Eng.J.,2011)。さらに可視光応答型とするために酸化タンゲステナノ粒子をシリカチタニア複合粒子表面に高分散させ、その光分解挙動について研究中であった。これまでに数多くチタニア系光触媒に関する研究報告があるが、温度の影響について定量的に検討されたものはない。その理由として高温条件では物質の吸着性が低下するからである。そこで、光分解反応装置として光照射に有利に作用する高比表面積マイクロリアクターを適用すること、さらに低温で汚染物質を吸着して、急速加熱して光と熱による同時分解を行うことで高効率化することを考えた。すなわち光触媒の周期的温度操作による難分解性環境汚染物質の高効率除去が可能である。

2. 研究の目的

チタニアを利用した光触媒に関する研究では日本が世界をリードしてきた。また、最近では色素増感太陽電池の開発が注目され、高効率な光電変換機能を持つ人工光合成の研究開発が急務になるなど光化学に関する研究が注目されている。本研究ではチタニア複合体光触媒を用いた周期的温度操作により、吸着した難分解性環境汚染物質を光・熱同時分解するプロセスを構築することを最終目的としている。その基礎研究として光照射が可能な熱天秤を用いて任意の光強度および波長を持つ光照射下で、サンプル物質を昇温条件下で、光・熱同時分解を行い、サンプルの質量変化と生成ガス分析から光分解および熱分解の両過程の反応速度解析を行うことを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 光照射型熱天秤を用いた光・熱同時反応
 温度 500 まで試料観察ができる示差熱重量同時測定装置(日立ハイテクノロジー製 STA7200)を用いて光・熱同時反応試験を行った。観察用窓の上部に紫外線ランプを設置して、波長 254 nm の光を照射し、同時に加熱を行った。反応に用いるサンプルは合成したアナターズ型チタニア触媒にメチレンブルー水溶液を含浸させた後、乾燥させたものを使用した。反応は乾燥空気あるいは水蒸気を含む空気を流通させて実験を行った。

(2) 金ナノ粒子担持チタニア触媒(Au-TiO₂ 複合触媒)の調製

Au-TiO₂ 複合触媒の合成方法を図 1 に示す。チタンテトライソプロポキシドを 2-プロパノールに溶解し、温度 50 で 5 分間激しく攪拌し、加水分解により安定なチタニアゾルを合成した。複合化するために金ナノ粒子を生成する方法は、還元剤を添加する方法と無添加の方法で行った。無添加法ではチタニアゾルに塩化金酸水溶液を加えて 4 時間攪拌した。還元剤を用いる方法では、還元剤としてアスコルビン酸を用いた。チタニアゾルに所定量のアスコルビン酸と塩化金酸水溶液を加えた。反応終了後、溶媒を除去した後完全に乾燥し、最後に 400 で 12 時間焼成することで Au-TiO₂ 複合触媒を得た。このとき Au 濃度は TiO₂ に対して 0.01、0.1 および 1 mol% とした。得られた複合触媒の表面形態は走査型電子顕微鏡(SEM)および透過型電子顕微鏡(TEM)で観察した。紫外可視拡散反射スペクトル(DRS)より紫外光および可視光の吸光特性を評価した。BET 比表面積および平均細孔径測定より粉末の多孔性を評価した。粉末 X 線回折(XRD)測定により TiO₂ および Au の結晶構造を決定した。

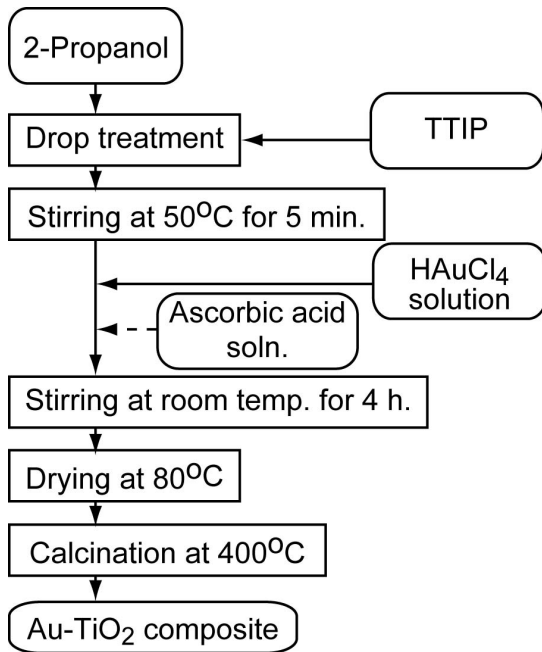


図 1 ゾルゲル法による Au-TiO₂ 複合触媒の合成方法

(3) 金ナノ粒子担持チタニア触媒によるメチレンブルーの光分解

Au-TiO₂ 複合触媒のチタニアの光触媒特性を評価するために水溶液中のメチレンブルーの光分解実験を行った。石英製ピーカーに 0.025 mM のメチレンブルー水溶液 50 mL を量りとり、Au-TiO₂ 複合触媒 20 mg を加えた。反応液は攪拌装置を用いて 300rpm で攪拌した。実験は暗室内で行い、光源として UV ランプを用いて波長 365 nm の紫外光を、また、

可視光としては市販の液晶プロジェクターによる白色光を用いた。ピーカーの下側に光源を設置して、ピーカーの底面から照射した。液を所定の時間にサンプリングし、触媒を除去した後、メチレンブルー濃度を紫外可視分光光度計で測定した。

(4) 金ナノ粒子担持チタニア触媒によるニトロベンゼンの光還元反応

Au-TiO₂ 複合触媒中の金ナノ粒子はニトロベンゼンの還元反応に対して有効に働く触媒となり、紫外光および熱によって反応が加速されることが明らかである。ニトロベンゼンの還元反応では、ガラス製反応器にニトロベンゼンと KOH を含む 2-プロパノール溶液 30 mL を加え、さらに Au-TiO₂ 複合触媒を 100 mg 加えた。酸素の影響を防止するためにガラス反応器内には窒素を流通させた。恒温槽内に反応装置を設置して、温度 40 °C とし、攪拌装置を用いて 300rpm で攪拌しながら反応を行った。光源としてキセノンランプを用いて反応器の底面から照射した。液を所定の時間にサンプリングし、触媒を除去した後、生成するアゾベンゼン濃度を紫外可視分光光度計で測定した。

4. 研究成果

(1) 光照射型熱天秤を用いた光・熱同時反応

メチレンブルーとアナターズ型酸化チタンを質量比 1:9 で混合した試料 10mg を熱天秤にセットして空気気流下 30 から 400 °C まで昇温した結果、約 200 °C 付近からメチレンブルーの熱分解による質量減少が観測できたが、波長 254nm の紫外線照射の有無にかかわらず質量の減少量に有意差はなかった。これはチタニア光触媒が活性となるためにスーパーオキシドラジカルに比べて OH ラジカルが影響するものと考えられる。そこで、水蒸気を含む空気気流下で同様に反応を行った結果、400 °C まで昇温するまでの 185 分の反応時間で熱分解では反応率 4.3%、一方、紫外線を照射することで反応率が 5.2% となった。このことより紫外線照射をすることで反応が加速しており、光熱同時分解が進んでいると考えられる。

熱天秤を使用した紫外線、熱同時分解試験では試料への紫外線照射効率が悪いので、次にメチレンブルーと酸化チタンの混合試料に紫外線を 24 時間照射した後熱天秤で熱分解特性を調査したところ、この場合は反応率が 6% となり、光熱同時分解試験と大きく変化しなかった。このことから紫外線の効果は反応初期に限定されることがわかった。そこで、次に光熱分解挙動を研究する反応系として金ナノ粒子を担持したチタニア粒子を合成し、ニトロベンゼンの光熱分解挙動について研究を進めた。

(2) 金ナノ粒子担持チタニア触媒の物性

図 2 の XRD 測定の結果から還元剤で調製

した 1 mol% Au-TiO₂ は 400 °C で焼成することでアナターズ TiO₂ および Au 結晶を確認することができた。Au 濃度が低い場合 (0.1 および 0.01 mol%) では Au 結晶のピークは検出できなかった。

図 3 に Au-TiO₂ 複合触媒の紫外可視拡散反射スペクトルを示す。TiO₂ 単体では 500 nm 以上の波長領域では吸収を示さないが、金を担持すると、担持した金濃度の増大と共に可視領域の吸収が増大した。特に 0.1 mol% Au-TiO₂ では波長 600 nm 付近に金ナノ粒子特有の局所表面プラズモン由来のピークが見られた。

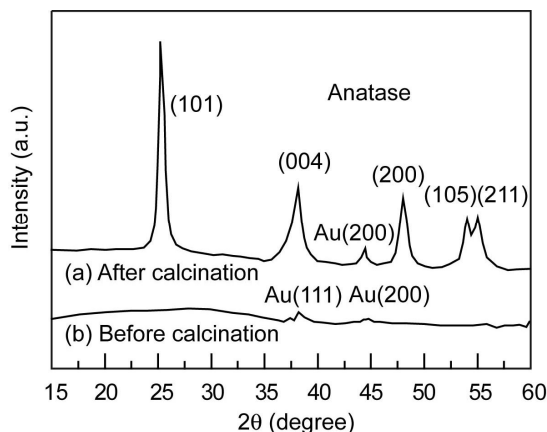


図 2 Au-TiO₂ 複合触媒の X 線回折

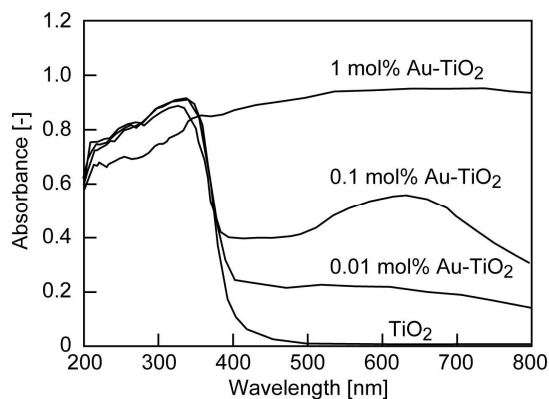


図 3 Au-TiO₂ 複合触媒の紫外可視拡散反射スペクトル

(3) 金ナノ粒子担持チタニア触媒によるメチレンブルーの光分解

還元剤を使用せずに調製した Au-TiO₂ 触媒による可視光照射下におけるメチレンブルーの光分解を図 4 にアスコルビン酸で調製した Au-TiO₂ 触媒の結果を図 5 に示す。Au ナノ粒子を含まない TiO₂ 触媒では可視光を吸収しないので、メチレンブルーを光分解することはできなかった。金ナノ粒子を担持することで可視応答性を示し、メチレンブルーの光分解が進むが、Au ナノ粒子の濃度には依存しなかった。このことから今回合成した

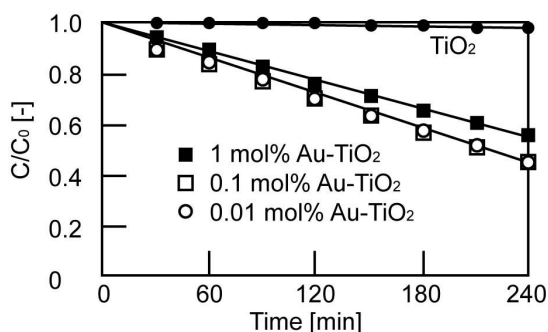


図4 可視光照射下におけるメチレンブルーの光分解（還元剤を使用せずに調製したAu-TiO₂触媒）

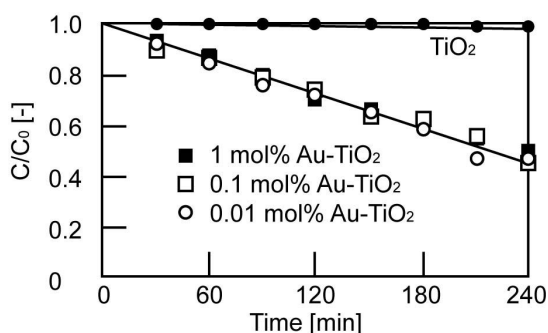


図5 可視光照射下におけるメチレンブルーの光分解（アスコルビン酸で調製したAu-TiO₂触媒）

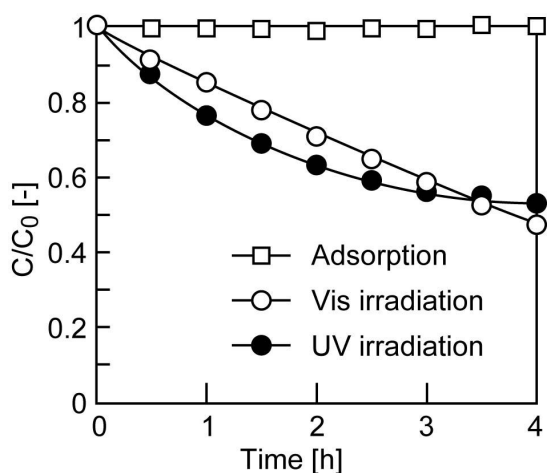


図6 還元剤を使用せずに調製したAu-TiO₂触媒によるメチレンブルーの光分解に及ぼす光源の影響

Au-TiO₂ 触媒の可視応答性は図3に示すプラズモン誘起電荷分離現象によるものと考えられ、局所表面プラズモンにより励起された電子が金ナノ粒子からTiO₂へ移動すること

でメチレンブルーを光分解するものと考えられる。また、図4、5に示す様に反応時間240分でメチレンブルーの反応率は50%に達しており、還元剤の有無による触媒調製法の差について影響はなかった。なお、光無照射下におけるメチレンブルーの吸着試験を行ったが、TiO₂、Au-TiO₂触媒共にメチレンブルーは吸着しなかった。

図6には還元剤を使用せずに調製したAu-TiO₂触媒について紫外線照射下と可視光照射下におけるメチレンブルーの光分解を示す。紫外線照射では反応初期に分解が進むが、3時間後にはメチレンブルー濃度が一定となる傾向があった。

(4) 金ナノ粒子担持チタニア触媒によるニトロベンゼンの光還元反応

図7に示すニトロベンゼン還元後の反応液の吸収スペクトルより、1 mol% Au-TiO₂触媒では波長473 nmに吸収極大があり、ニトロベンゼンの還元が進行していることがわかる。還元剤を使用せずに調製したAu-TiO₂触媒ではAu濃度が0.1 mol%以下ではほとんど反応が進行しなかった。一方、アスコルビン酸を還元剤として調製したAu-TiO₂触媒におけるアゾベンゼン生成量を図8に示す。この場合もAu濃度が1 mol%で触媒活性が上がることを明らかにした。

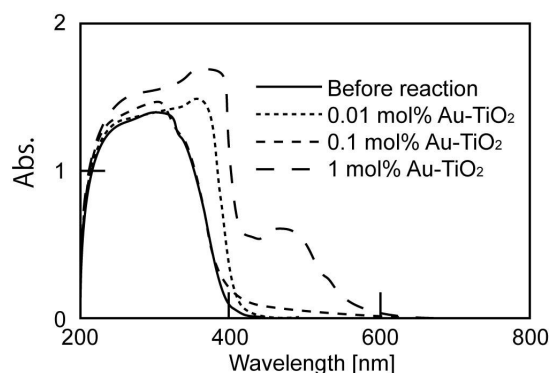


図7 ニトロベンゼン還元後の反応液の紫外可視吸収スペクトル

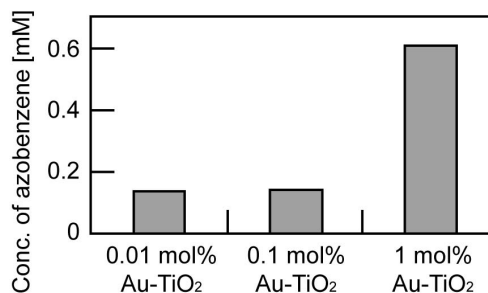


図8 光還元反応によるアゾベンゼンの生成量

今後は Au-TiO₂ 複合触媒によるニトロベンゼンの還元反応に及ぼす反応温度および紫外線強度の影響を明らかにし、さらに Au-TiO₂ 複合触媒の調整法を改善して、最適化をする必要がある。

5. 主な発表論文

〔雑誌論文〕(計2件)

Masato Ezaki, Wataru Michida, Katsuki Kusakabe, Photocatalytic Degradation with WO₃/TiO₂ Composites under UV and Visible Light, Applied Mechanics and Materials, 査読有, 625 (2014) 293-297, DOI:10.4028/www.scientific.net/AMM.625.293

Masato Ezaki, Katsuki Kusakabe, Highly Crystallized Tungsten Trioxide Loaded Titania Composites prepared by Using Ionic Liquids and their Photocatalytic Behaviors, Evergreen J.J. Novel Carbon Resour. Sci. Green Asia Strate., 査読有, 1 (2014) 18-24, <http://catalog.lib.kyushu-u.ac.jp/handle/2324/1495159/p018.pdf>

〔学会発表〕(計6件)

Taishi Arai, Masato Ezaki, Mina Sakuragi, Katsuki Kusakabe, Simultaneous Synthesis of Au-titania composite for photocatalytic reaction, Int. Symp. Chem. Eng., Kuala Lumpur (Malaysia), 2014.12.6

荒井泰史、草壁克己、液液界面で生成する金ナノ粒子合成条件の検討、化学工学会第46回秋季大会、九州大学(福岡県、福岡市)、2014.9.17

Masato Ezaki, Katsuki Kusakabe, Highly crystallized tungsten trioxide loaded titania composites prepared by using ionic liquids and their photocatalytic behaviors, 4th SOJO-UTP Joint Seminar on Nano and Bio Res., Perak(Malaysia), 2014.8.22

荒井泰史、江崎優人、櫻木美菜、草壁克己、液-液界面における金ナノ粒子の生成速度、化学関連支部合同九州大会、北九州国際会議場(福岡県、北九州市)、2014.6.28

道田 航、江崎優人、櫻木美菜、草壁克己、WO₃/TiO₂ 複合体を用いた吸着と光反応、化学関連支部合同九州大会、北九州国際会議場(福岡県、北九州市)、2014.6.28

Masato Ezaki, Wataru Michida, Katsuki Kusakabe, Photocatalytic Degradation with WO₃/TiO₂ Composites Under UV and Visible Light, Int. Conf. Proc. Eng. Adv. Mater. 2014, Kuala Lumpur (Malaysia), 2014.6.4

6. 研究組織

(1) 研究代表者

草壁 克己 (KUSAKABE, Katsuki)
崇城大学・工学部ナノサイエンス学科・教授

研究者番号：30153274