

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14382

研究課題名(和文) 貴金属や外場を用いずに常温常圧近傍で作用する水浄化材料の開発

研究課題名(英文) Development of water purification materials that work around ordinary temperature and pressure without using noble metals or external fields

研究代表者

中島 章 (Nakajima, Akira)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：00302795

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：MnO_xとCeO_xのクラスターをTiO₂に担持し、その触媒粉末の水中でのナフトール分解活性について、暗所と可視光照射下で調査した。MnO_xやCeO_xを担持することにより、暗所活性が増大するとともに、可視光活性が付与された。暗所活性はMars-van Krevelen機構であることが明らかになった。活性はSnO_x、(Mn,Sn)O_xをTiO₂とMnO_xの間に挿入するとさらに向上し、修飾したMnO_xと基材との相互作用の重要性が示唆された。これらのクラスターの効果はTiO₂の結晶系や結晶面に依存し、それらはMnの価数の違いによるものと考えられた。その傾向は計算科学的な検討と一致した。

研究成果の概要(英文)：Clusters of MnO_x and CeO_y were modified onto TiO₂ surface by chemisorption calcination cycle. Then the decomposition activity on naphthol in water was evaluated under visible light illumination or in the dark. The modification of MnO_x and CeO_y provided decomposition activity on 2-naphthol in the dark. It was increased by visible light illumination. The synergy effect in the co-modification of these two clusters was inferred from the reaction constants. Although the activity in the dark decreased gradually through repeated use and resultant reduction of MnO_x and CeO_y clusters, it recovered by UV illumination and subsequent heating at 80 °C in ambient air. The pre-modification of SnO_x or (Mn_{0.8}, Sn_{0.2})O_x between rutile and MnO_x efficiently increase decomposition activity. These trends depend on crystal phases and faces of TiO₂, which corresponds to the result of computational evaluation on the stability of the valence state of Mn.

研究分野：無機材料科学

キーワード：光触媒 水 TiO₂ Mn Ce Sn

1. 研究開始当初の背景

水中からの有機系有害物の除去は、健康の維持や安心安全な社会の実現に向けて、今なお重要な研究課題である。吸着や濾過等は二次汚染物質を作るため、より適切な物理化学的手法により有機系有害物を無害な物質に分解する技術が強く望まれている。これらには各種の触媒を用いる方法のほか、光触媒や超音波照射を用いる方法等が報告されている。しかしながら触媒を用いる方法では一般に常温常圧に比べて高い温度・圧力を必要とし、光触媒は効率が低い上に暗所では作用しない。超音波は設備コストがかかり、処理規模の制約が大きい。常温常圧近傍で光や大型外部装置を用いることなく、水中の有機系有害物を分解除去できる触媒材料が望まれるが、このような材料は、従来はほぼすべてAuやPt等の貴金属が用いられており、コスト面で問題があった。

研究代表者はかねてより、主にTiO₂を用い、構造や組成を制御して様々な有機物分解に対応する光触媒材料を開発してきた。またごく最近、Co添加SiO₂をTiO₂と組み合わせることで、暗所でも光照射下でも気相のアセトアルデヒドを分解する触媒材料を開発した。それらの過程でごく最近、特定の遷移金属(Mn, Mo等)の酸化物とCeO₂を適切に組み合わせることにより、常温常圧近傍で光や外場を用いることなく、水中の有機物を分解可能であることを知見した。現段階ではこれらの遷移金属のマース・ファン・クレベン機構(後述)が常温常圧でも効果的に発現したためと考えている。この材料系の活性とその発現機構を広範囲に検討し、設計指針を確立できれば、貴金属を用いることなく常温常圧近傍で水中の有機物を効果的に分解できる新たな環境浄化材料が開発できると着想し、本研究に至った。

2. 研究の目的

本申請研究では、AuやPtのような貴金属ではなくMnやMo, Ce等のありふれた元素の酸化物を用い、光や超音波等の外場を用いることなく、水中の有機系化合物を常温常圧近傍で効果的に除去する性能を有する固体触媒材料を開発する。そして構造や組成の特徴と分解活性との関係を明らかにし、この触媒材料の設計に関する基礎概念を構築する。これらの知見を足掛かりにして、この材料と既存のTiO₂等の光触媒材料を組み合わせることにより、昼も夜も分解活性が持続する、これまでにない新しい環境浄化材料を開発し、その特性を明らかにする。

3. 研究の方法

本研究では、Mnのアセチルアセトン塩を用いてTadaらにより開発された、Chemisorption-calcination-cycle法[1](以下CCC法)により、様々なTiO₂粒子表面にMnO_x

クラスターを形成した。これらの材料に対しCeを担持したのも合わせて作製した。また水熱処理法でMoO₃-WO₃固溶体酸化物を作製し、Cuを担持した試料も作製した。これらの材料に対し種々の有機系モデル化合物の分解に対する活性を様々な条件(温度・濃度・時間等)を変えて評価した。材料の特性評価も合わせて実施し、作製した触媒の組成・構造・表面積・価数等に対する分解活性を比較・検討し、これらを通じて触媒特性と分解活性の関係を検討した。

4. 研究成果

(1) MnO_x-CeO_y 修飾 TiO₂ を用いた水中でのナフトール分解

Mn源としてMn(acac)₃のエタノール溶液、Ce源としてCe(NO₃)₃・6H₂Oのエタノール溶液を用い、それぞれの溶液をルチル型TiO₂に含浸し、500°Cで焼成する操作を繰り返し行った。得られた試料はXRD、TEM、UV-Vis、XPS、N₂吸着等で評価した。本研究では被分解質として4.0×10⁻⁵ mol/Lの2-ナフトール溶液を用いた。この溶液(温度は主に50°C)に作製した触媒を2.0 g/Lの割合で加えて攪拌後、液を分取しフィルターで濾したのちUV-Visにより223 nmの2-ナフトール由来の吸収の吸光度を測定して濃度変化を調べた。触媒活性は暗所と可視光の2条件で測定をした。可視光活性は光源としてBlue LEDを用いた(光量6870 Lux)。また暗所にて触媒を連続使用した試料と、その後紫外線照射した試料について、表面のMn, Ceの価数の変化をXPSで測定した。

サンプル名はTiO₂-MnX-CeY(X:MnO_xの担持回数、Y:CeO_yの担持回数)とした。得られた粉末はすべてルチル単相であり、担持により黄色みがかかった茶色になった。TEM観察の結果ではルチル粒子は直径20-80nm程度であったが、その周囲にMnO_x, CeO_xの明確なクラスタは見られなかった。UV-Visの結果から、得られた試料はMnの担持回数の増大に伴いTiO₂のバンドギャップが小さくなり、可視光域に吸収が見られた。Ceの担持でも同様の傾向が見られたが、いずれの場合も比表面積や結晶性には大きな違いは見られなかった。

暗所での分解活性をFig.1のa)に示す。Mnの担持回数が増大すると分解活性が向上し、Ce担持によって活性がさらに向上した。これらの活性は脱酸素状態で実施すると低下すること、また繰り返し使用により活性が徐々に低下しMnとCeが還元されていくことから、溶存酸素を介したMvK機構が作用していることが確認された。またblue LED下での活性を表し、可視光下においても活性を所持することを確認した。さらに、TiO₂-Mn₃-Ce₁について一定時間可視光照射後、暗所に保管したところ、いずれの状態でも分解活性を示し、活性は可視光照射下の方が、暗所よりも大きかった(Fig.1-b))。

暗所での分解活性測定後の試料を濾過し、再び同様の暗所活性を繰り返す実験を3回行った際のXPSによるMnとCeの価数変化をFig. 2に示す。繰り返し使用でMnとCeは還元され活性が低下することが確認された。一方、使用後の触媒を紫外線 (1.5 mW/cm²) を1日程度照射するか、または80°C程度に加熱することで、Mn、Ceは再酸化されて元の状態に戻り、再び活性が高まることを確認された。この変化はMnとCeの酸化物クラスターがTiO₂上に直接担持されていることによりTiO₂光触媒が持つ強い酸化力が作用したためと考えられ、失活後の触媒の再生が可能であることが明らかになった。

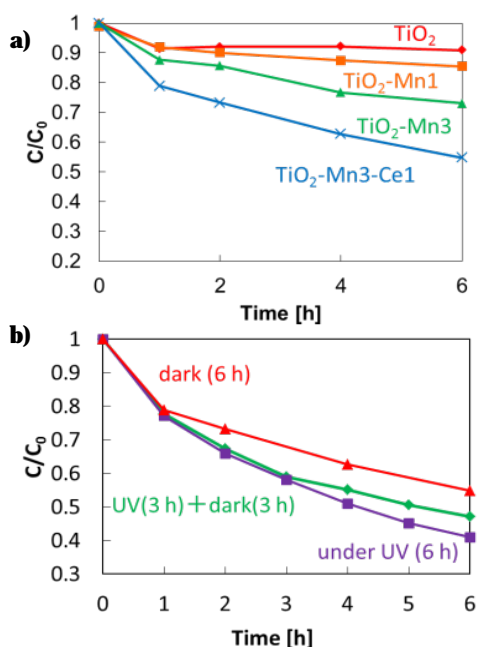


Fig. 1 暗所(a)と可視光下(b)での2-ナフトールの濃度変化

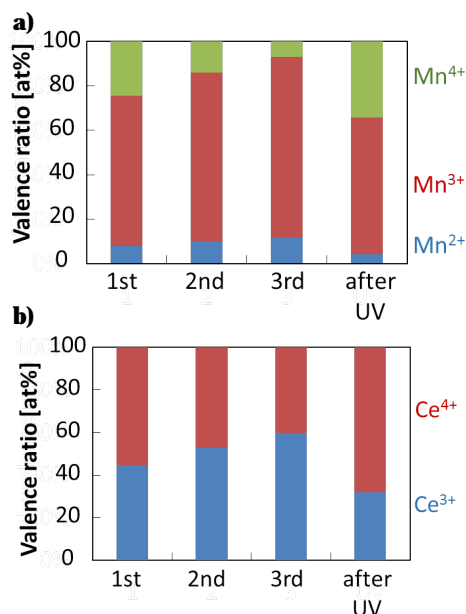


Fig. 2 TiO₂-Mn3-Ce1 を用いて 50°C の水中で 2-ナフトールを繰り返し分解した後、紫外線照射や 80°C の加熱を行った際の(a) Mn と (b) Ce の価数変化

また、ルチルの代わりにアナターゼを用いると、Mn の価数が下がり、暗所での活性が低下することが明らかになった。このような Mn クラスタ中での Mn の価数の違いは、後述するように、TiO₂ の結晶系だけでなく、結晶面にも依存することが明らかになった。さらにブルッカイトを用いた場合には分解活性は MnO_x の修飾量の増大とともに増加したが、MnO_x の後から CeO_y を修飾した試料では活性が逆に低下した。しかしながら MnO_x と CeO_y の修飾の順番を入れ替えると活性が逆に向上し、修飾した MnO_x と基材との相互作用の重要性が示唆された。

(2) TiO₂ と MnO_x の間に SnO_x や (Mn,Sn)O_x を挟んだ際の活性

Mn 源として Mn(acac)₃ のエタノール溶液、Sn 源として Sn(acac)₄・Cl₂ のエタノール溶液を用い、それぞれの溶液に TiO₂ (ルチル型) 粉末を含浸し、500°C で焼成する操作を繰り返し行った。作製したサンプル名は X2-Mn3 (X2:X=Sn または (Mn, Sn) で 2 回担持、Mn3 : Mn 溶液で 3 回担持) とした。比較のため TiO₂ に直接 MnO_x を担持した試料も作製した (Mn3)。得られた試料は XRD、SEM、XPS 等で評価した。有機物分解活性試験の被分解物質には 2-ナフトールを用いた。50°C の 2-ナフトール水溶液中に 2.0 g/L の割合で試料粉末を加え攪拌した。一定時間ごとに液のみをフィルターで分取し、UV-vis により 2-ナフトールの濃度変化を調べた。分解活性の試験は暗所で行った。活性測定後の試料に対して UV 照射・加熱処理を実施し、Mn の価数・触媒活性の変化を調べた。

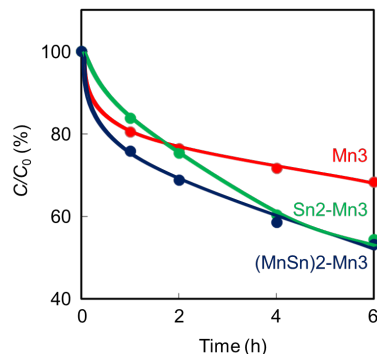


Fig. 3 TiO₂ と MnO_x の間に SnO_x や (Mn,Sn)O_x を挟んだ際の活性の向上

得られた試料の Mn にはいずれも Mn⁴⁺ が含まれていた。SnO_x、(Mn,Sn)O_x のみを修飾した試料は全く活性を示さなかったが、これに MnO_x を修飾したものは、TiO₂ に直接 MnO_x を修飾したものより高い分解活性を示した。

特に(Mn,Sn)O_x を修飾後に MnO_x を修飾した試料は、Mn⁴⁺の割合が最も多く、また最も高い分解活性を示した。活性の序列から Mn⁴⁺の割合や、MnO_x と下地の相互作用の影響が示唆された。また、SnO_x はルチルの伝導帯近傍に新たに準位を作ることで励起電子の再結合確率の低下に寄与していることが考えられた。

(3) MnO_x 修飾したルチルによる暗所での2-ナフトール分解の結晶面方位依存性

MnO_x 担持ルチルについて、暗所での有機物に対する分解活性の結晶面方位依存性を単結晶と粉末試料を用いて比較した。ルチル単結晶の(110)、(001)に対し CCC 法を用いて MnO_x を担持したところ、(110)では Mn(III)と Mn(IV)が存在するのに対し、(001)では Mn(II)と Mn(III)のみであった。この傾向はエネルギー計算の結果とも一致した。(110)を側面、(001)を底面とするルチルナノロッド粉末を合成し、同様に MnO_x 担持を行ったところ、暗所での水中の2-ナフトール分解では、比表面積と MnO_x 担持量がともに低いにも拘らず、市販のルチル粉末に MnO_x を担持したものと同等の活性を示した。分解活性への MnO_x の寄与を見積もったところ、ナノロッド試料では市販のルチル粉末に比べ2倍以上に増大することが分かった。ナノロッド粉末と市販粉末とでは、(110)と(001)の割合が異なり、単結晶と同様に Mn の価数の割合にも違いがみられた。MnO_x の MvK 機構の発現は、基材との界面設計が重要であることが示された。

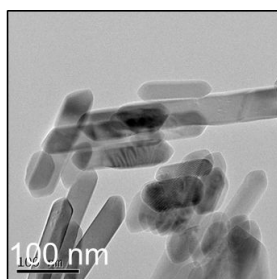


Fig. 4 合成したルチルナノロッド粉末

(4) Cu(Mo,W)O₄ 担持 Mo-W 系固溶体酸化物の作製とその光触媒活性

前駆体に(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O と (NH₄)₁₀W₁₂O₄₁·5H₂O を用い、150°C で24時間の水熱処理により、Mo_xW_{1-x}O₃ (MW)粉末を作製した。この粉末に対し、様々な条件で Cu を含浸法にて担持した。同様の実験を Cu の代わりに Bi を用いた場合についても実施した。また遊星ボールミルを用いたメカノプロセス法での合成も試みた。触媒としての性能は、気相での有機物分解と抗菌活性で評価した。被分解物にはイソプロパノール(IPA)ガス(初期濃度 300 ppm)と黄色ブドウ球菌(*S.aureus*)を用い、IPA 分解では CO₂ 濃度変化を評価した。測定は暗所と可視光下で行い、

可視光源には Xe lamp を用いて 420 nm 以下の短波長をカットし、光量 70,000lux で実施した。

MW の結晶相は、水熱処理後の焼成により WO₃ の斜方晶から単斜晶に轉移した。Cu(Mo,W)O₄ の光吸収の大きさと製造プロセス条件との関係から、Cu 担持後の焼成過程で MW が脱水・相轉移する際に Hedvall 効果により Cu(Mo,W)O₄ が効果的に MW 表面に生成することが示唆された。Cu(Mo,W)O₄ が効果的に修飾された MW 粉末では Z スキームが形成され(Fig. 5)、可視光下での気相の IPA 分解に対して高い活性が得られることが明らかになった。Mo と W の量比によりバンド位置が変化し、酸化力と相の安定性の観点から、この系では Mo と W の量比は 1:1 前後が適切であることが分かった。担持プロセスの条件と担持量、活性の比較から、Cu(Mo,W)O₄ を担持する際の Cu 溶液の濃度と溶媒の種類が、活性に影響を与えることが分かった。また抗菌活性の評価から、本研究の試料は光のない暗所でも高い抗菌作用を発現すること、また照射によりその抗菌活性が高まることが明らかになった(Fig. 6)。検討の結果、この抗菌作用は Mo や Cu などのイオンの溶出によるものではなく、MoO₃ と菌との直接接触による反応が寄与していることが示唆された。メカノプロセス法からも活性を有する試料の合成が可能であることが確認された。また、Cu と類似の Z スキーム型光触媒になり得る Bi 担持では、Cu 担持に比べて活性が低かった。

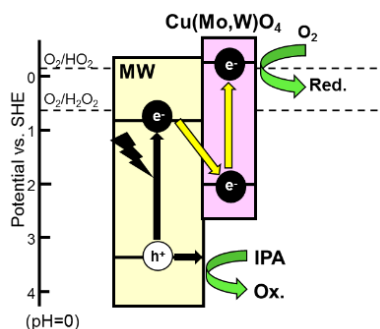


Fig. 5 想定される Z スキームのバンド構造

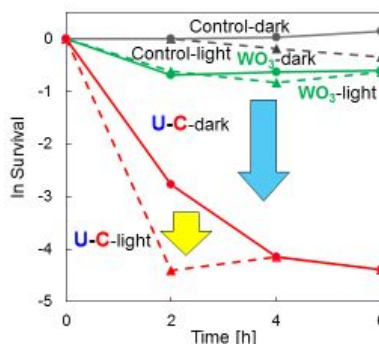


Fig. 6 可視光の有無による黄色ブドウ球菌に対する暗所での抗菌活性。縦軸は菌の生存率の対数

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5件)

M. Shiohara, T. Isobe, S. Matsushita, A. Nakajima, “Decomposition of 2-naphthol in water by TiO₂ modified with MnO_x and CeO_y”, *Mater. Chem. Phys.*, 183, 37-43 (2016). (DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.07.069>) [査読有]

M. Mizutani, T. Isobe, S. Matsushita, A. Nakajima, “Preparation of visible light photocatalyst by interface reaction between tungsten–molybdenum oxide and copper clusters” *Mater. Lett.*, 186, 135-137 (2017). (DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.10.004>) [査読有]

D. Tanaka, T. Isobe, S. Matsushita, A. Nakajima, “Decomposition of 2-naphthol in water by TiO₂ modified with SnO_x or (Mn, Sn)O_x and MnO_x”, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 126, 122-127 (2018). (DOI:<https://doi.org/10.2109/jcersj2.17209>) [査読有]

M. Mizutani, K. Sunada, T. Isobe, S. Matsushita, A. Nakajima, “Anti-bacterial and photocatalytic activities of (Mo_{0.5}, W_{0.5})O₃ with Cu(Mo_{0.5}, W_{0.5})O₄ prepared by impregnation method and mechanochemical processing”, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, 91, 89-93 (2018). (DOI:なし) [査読有]

Y. Qi, M. Shiohara, D. Tanaka, T. Isobe, S. Matsushita, A. Nakajima, “Decomposition of 2-naphthol in water by brookite-type TiO₂ modified with MnO_x and CeO_y under dark condition”, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, 91, 98-102 (2018). (DOI:なし) [査読有]

[学会発表](計11件)

<国際会議>

A. Nakajima, S. Shiohara, D. Tanaka, Y. Qi, T. Isobe, S. Matsushita, “Decomposition of 2-naphthol in water by TiO₂ modified with MnO_x and CeO_y”, PACRIM-S27-001-2017, The 12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, May 21-26 (presented on 22nd), 2017, Hilton Waikoloa Village, Waikoloa, Hawaii, USA. (米) [招待講演]

M. Shiohara, T. Isobe, S. Matsushita, A. Nakajima, “Decomposition of 2-naphthol in Water by TiO₂ Modified with MnO_x and CeO_y”, MRS 2016 fall meeting, 27th November - 2nd

December, Hynes Convention Center, Boston, Massachusetts, USA (米国)

M. Mizutani, T. Isobe, S. Matsushita, A. Nakajima, “Processing and Photocatalytic Activity of (Mo, W)O₃ based Materials”, 1B10, 90th JSCM Anniversary Conference, October 17-18 (presented on 17th), 2017, Gakushi-Kaikan, Tokyo, JAPAN. (東京都)

D. Tanaka, T. Isobe, S. Matsushita, A. Nakajima, “Decomposition of 2-naphthol in Water by TiO₂ Modified with Various Transition Metal Oxide”, P-8, 90th JSCM Anniversary Conference, October 17-18 (presented on 18th), 2017, Gakushi-Kaikan, Tokyo, JAPAN. (東京都)

<国内会議>

塩原美守、磯部敏宏、松下祥子、中島章 「MnO_x-CeO_y 修飾 TiO₂ を用いた水中でのナフトール分解」日本セラミックス協会第29回秋季シンポジウム, 2N25 (2016)、9月8日、広島大学(広島県)

塩原美守、磯部敏宏、松下祥子、中島章 「MnO_x-CeO_y 修飾 TiO₂ を用いた水中でのナフトール分解」2016年度色材研究発表会, 13A04 (2016)、10月13日、大阪大学(大阪府)

塩原美守、磯部敏宏、松下祥子、中島章 「CeO_x 修飾 TiO₂ を用いた水中でのナフトール分解」日本セラミックス協会2017年年会 1P099 (2017)、3月17日、日本大学(東京都)

水谷麻衣、磯部敏宏、松下祥子、砂田香矢乃、中島章 「Mo-W系固溶体酸化物の作製とその光触媒活性」日本セラミックス協会2017年年会 2E02 (2017)、3月18日、日本大学(東京都)

田中大智、磯部敏宏、松下祥子、中島章 「各種金属酸化物で表面修飾した酸化チタンによる水中でのナフトール分解」日本セラミックス協会第30回秋季シンポジウム, 1Q18 (2017)、9月19日、神戸大学(兵庫県)

水谷麻衣、磯部敏宏、松下祥子、中島章、砂田香矢乃 「Cu(Mo, W)O₄ 担持 Mo-W系固溶体酸化物の作製とその光触媒活性」日本セラミックス協会2018年年会 2K04 (2018)、3月14日、東北大学(宮城県)

塩原美守、磯部敏宏、松下祥子、中島章 「MnO_x-CeO_y 修飾ルチルを用いた水中でのナフトール分解」日本セラミックス協会2018年年会 2K08 (2018)、3月14日、東北大学(宮城県)

[図書](計0件)

〔産業財産権〕

出願状況（計 0 件）

取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.rmat.ceram.titech.ac.jp>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

中島 章 (NAKAJIMA AKIRA)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：00302795