

令和 6 年 6 月 1 7 日現在

機関番号：11401

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14660

研究課題名（和文）水中での酸化チタン光触媒による有害金属イオンの低毒化を促進させる添加剤の開発

研究課題名（英文）Development of an additive accelerates the detoxification of aqueous harmful metal ions by TiO₂ photocatalyst

研究代表者

齊藤 寛治（Saito, Kanji）

秋田大学・理工学研究科・助教

研究者番号：20757314

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000 円

研究成果の概要（和文）：TiO₂ナノ粒子の水中での6価クロムの還元反応に対する光触媒活性を向上させる無機添加剤としてハイドロキシアパタイトが有効であることを見出した。ハイドロキシアパタイトは水中でTiO₂ナノ粒子を表面に固定化し電荷再結合の抑制に有効な粒子間光励起電子移動を可能にする粒子界面を形成しただけでなく反応後の分散水からのTiO₂ナノ粒子の回収を容易にする役割を担った。また、ハイドロキシアパタイトの粒子形態制御によるさらなる光触媒活性向上が示唆された。本研究で開発した添加剤はTiO₂による種々の有害金属イオンの低毒化の促進に有効である可能性がある。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水中の有害金属イオンを低毒化/回収する一手法として光エネルギーと半導体光触媒を利用した有害金属イオンの酸化・還元が挙げられる。TiO₂ナノ粒子は化学的安定性や低コストから有用な半導体光触媒であるが光励起電子と生成した正孔の再結合の抑制や反応後の水からの分離回収を困難にする高い水分散性に課題が残されていた。本研究ではこれらTiO₂ナノ粒子の課題を同時に克服する低コストかつ環境負荷の小さな無機添加剤を開発し、水質浄化分野でのTiO₂光触媒の利用指針を示すことに成功した。

研究成果の概要（英文）：We successfully demonstrated that hydroxyapatite is a promising additive in improving the photocatalytic activity of a TiO₂ nanoparticle for the reduction of hexavalent chromium ion in water. Hydroxyapatite played a role not only in forming interfaces for enabling the interparticle transfer of photoexcited electrons that is effective for suppression of charge recombination in TiO₂ but also in attaining easier collection of TiO₂ nanoparticles from water after the reaction. Also, further improvement in photocatalytic activity of TiO₂ for the reaction by controlling the morphology of the hydroxyapatite was indicated. The additive developed in this study is possibly applicable to detoxification of varied harmful metal ions.

研究分野：無機材料化学

キーワード：酸化チタン光触媒 環境浄化 添加剤 粒子間電荷移動 静電的相互作用

1. 研究開始当初の背景

工業廃水中の有毒金属イオンを低毒化/回収する技術として光エネルギーと半導体光触媒を利用する手法が検討されてきた。半導体特性を有する固体が光を吸収すると電子の励起に伴い正孔が生成し、これらの励起電子と正孔が表面に吸着した有害金属イオンをそれぞれ還元・酸化することで有害金属イオンが低毒化する場合がある。光触媒反応に伴い有害金属イオンが固体上に析出し水から回収可能な場合もある。TiO₂ ナノ粒子は高表面積と化学的安定性に低価格がいまって理想的な半導体光触媒であり一部実用化もされているが、励起電子と正孔の再結合の抑制が光触媒活性向上に向けた課題である。また、その高い水分散性は効率的な光触媒反応と関連づけられる一方、反応後の固液分離の観点では欠点でもある。電荷再結合の抑制には白金といった助触媒の担持が、水からの回収を容易にする手法としては磁性/粗大粒子への固定化がしばしば行われてきたが、合成のコストや煩雑さには依然として改善の余地が残されていた。

2. 研究の目的

TiO₂ ナノ粒子を含む有害金属イオン水溶液中で自発的に TiO₂ ナノ粒子を表面に濃集・固定化し、さらに TiO₂ の光励起電子を受容し電荷再結合を抑制することで有害金属イオンの還元反応に対する TiO₂ の光触媒活性を向上させる安価な無機粒子を探索することを目的とする。

3. 研究の方法

水中で TiO₂ と自発的に複合化する駆動力として静電的相互作用に着目し TiO₂ 懸濁水に添加する無機材料を選択した。TiO₂ の光触媒活性は水中でのメチレンブルー (MB) 色素の分解あるいは工業廃水に含まれる金属イオンの中でもとりわけ人体への悪影響が問題視されている Cr(VI) の還元を対象として評価した。TiO₂ と無機添加剤の静電的相互作用を考慮し分散液の pH や無機添加剤の形態が光触媒活性におよぼす影響を検討した。

4. 研究成果

Ca²⁺, PO₄ 四面体、並びに Ca²⁺ に囲まれた一次元チャネル内を占める OH⁻ からなるハイドロキシアパタイト (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, HAp) (図 1) は歯や骨の主成分と知られ、優れた生体適合性や熱安定性から医療や環境・エネルギー分野などで幅広く応用が検討されてきた無機化合物である。図 2a に HAp および TiO₂ の各 pH における表面電位を示す。なお HAp は既報に従い沈殿法により合成した。TiO₂ の表面電位は pH 5 から 7 の間で正から負に転じており、したがってこの領域に表面が電気的に中性になる pH (等電点) が存在すると考えられる。一方、HAp の表面電位は pH 2 でほぼ 0 であり、それよりも pH の大きな領域ではいずれの場合も負であった。これらのことから、pH 2 から 7 の範囲に TiO₂ と HAp の表面電位が異符号となる領域が存在し、この pH 領域では静電的相互作用により両者が複合化する可能性を示唆する。図 2b に水中に TiO₂, HAp あるいは TiO₂ と HAp の両方を水に加え超音波照射した直後 (上) あるいは各分散水を 2 時間静置した際 (下) の様子を示す。TiO₂ は静置 2 時間後も安定に分散しており、これは TiO₂ の微細な粒径と関連づけられ

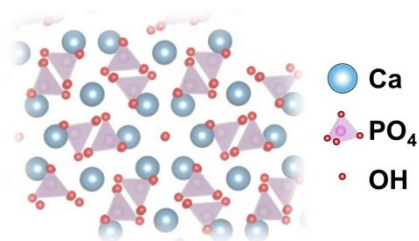


図 1. ハイドロキシアパタイトの結晶構造

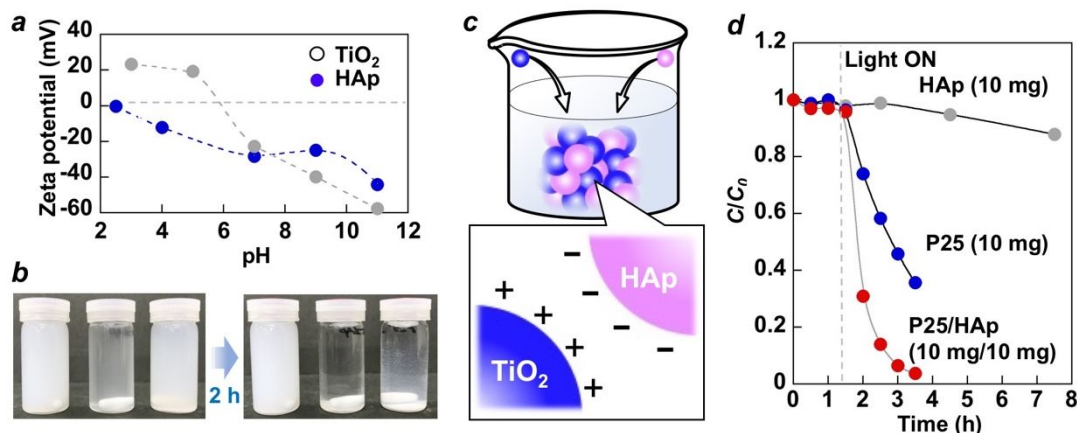
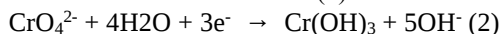
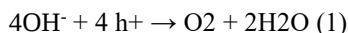


図 2. 各 pH における TiO₂ および HAp の表面電位(a)、各試料を超音波照射により分散した直後の水 (左)あるいは 2 時間静置した後の分散水の様子; 左から TiO₂, HAp およびその両方を加えた場合(b)、TiO₂ と HAp の静電的相互作用のスキーム(c)および MB 残存度の経過変化(d)

る。一方 HAp は超音波照射しても水にうまく分散せず、HAp が TiO_2 と比較し粗大な粒子（凝集体）であることを示唆する。 TiO_2 と HAp の両者を水に加えた場合、 TiO_2 は速やかに沈降した。これは期待通り HAp が水中で静電的相互作用により TiO_2 を表面に固定化したことを示唆する（図 2c）。 TiO_2 の光触媒活性を評価するためによく用いられる MB 色素の分解反応を対象として TiO_2 の光触媒活性に HAp の添加がおよぼす影響を検討した。図 2d に MB 色素の残存度 C/C_0 （ C および C_0 はそれぞれ MB の初期濃度および各時間における濃度を示す）の経時変化を示す。光照射開始 1.5 時間後の C/C_0 値は TiO_2 単独の場合およそ 0.4 であったのに対し、HAp を添加した場合にはほぼ 0 であった。HAp はこの反応に対しほぼ不活性であったことを考慮すれば、HAp の添加により TiO_2 の光触媒活性が向上したことが示唆された。HAp の TiO_2 の励起電子を捕捉する能力がこれまでに指摘されており、異種粒子界面を介して TiO_2 から HAp へと励起電子が移動し TiO_2 における電荷再結合が抑制されたことが示唆された。これらの結果から HAp は水中で TiO_2 ナノ粒子の回収を容易にするだけでなく光触媒活性を向上させる有用な添加剤であることがわかった。

続いて HAp の添加剤としての有用性を Cr(VI) の還元反応で評価した（図 3）。この反応では以下の式のように水溶性 Cr(VI) が半導体光触媒の励起電子により還元され水酸化クロムとして光触媒上に析出する機構が提唱されている。



Cr(VI) の還元反応においても HAp は不活性であった一方 TiO_2 を用いた場合 Cr(VI) 残存度は経過的に減少し光照射 2 時間後に約 0.7 となった。一方、 TiO_2 と HAp を併用した場合光照射 2 時間後の Cr(VI) 残存度は 0.4 となり、MB の場合と同様の機構で HAp の添加により TiO_2 の Cr(VI) の還元反応に対する光触媒活性が向上したことが示唆された。エネルギー分散型 X 線分光装置搭載透過型電子顕微鏡（TEM-EDS）観察により水酸化クロムの HAp 上に存在し、還元サイトが HAp 上にあることが示唆された。

TiO_2 と HAp の各 pH における表面電位（図 2a）を考慮すれば、低 pH 領域でのより積極的な凝集が期待された。そこで光触媒活性に pH がおよぼす影響を検討した。図 4 に各 pH 5 あるいは 7 における Cr(VI) 残存度の経時変化を示す。いずれの光照射開始時間の場合にも pH に依存した Cr(VI) 残存度の顕著な違いは認められなかった。 Cr(VI) は水中でクロム酸イオン CrO_4^{2-} として存在すること並びに TiO_2 が pH 7 より pH 5 でより正に帯電することを考慮すると、pH 5 では pH 7 の場合より TiO_2 表面に吸着するクロム酸イオンの数が増大し、 TiO_2 と HAp の静電的複合化と異種粒子界面の形成が妨げられた可能性がある。したがって、pH 制御は HAp 添加による TiO_2 の光触媒活性向上の促進に有効ではないことがわかった。

HAp の表面電位は結晶面に依存することが知られており、したがって TiO_2 と HAp の静電的相互作用の強さが HAp の粒子形態に依存すると期待された。そこで既報に従い pH 7（ TiO_2 が負に帯電する pH）でより正に帯電する結晶面が多く露出すると期待できる HAp（以下 HAp-II と称する）を合成した。HAp-II の表面電位はいずれの pH においても HAp よりも大きく、TEM 像や X 線回折分析の結果から推定された粒子形態の違いと関連づけられた。HAp-II を添加した場合の TiO_2 の Cr(VI) の還元反応に対する光触媒活性は HAp と組み合わせた場合よりもさらに高く、 TiO_2 を単独で用いた場合の 1.6 倍に相当した。この光触媒活性は TiO_2 を貴金属といった異種材料と組み合わせた場合や水溶液の pH を調整した先行研究に匹敵する。

まとめとして、本研究では工業廃水中でとりわけその毒性が問題視されている Cr(VI) を効率よく低毒化、水中から固体として回収するため水中で TiO_2 に HAp を添加し光照射する簡便な手法が有効であることを見出した。HAp は TiO_2 の光触媒活性を向上させるだけでなく、反応後の TiO_2 の水からの効率的回収にも有効だった。添加する HAp の形態を最適化することでさらなる光触媒活性の向上が見込める。本手法が水中の種々の有毒金属イオンの低毒化に汎用的に利用されることが期待される。

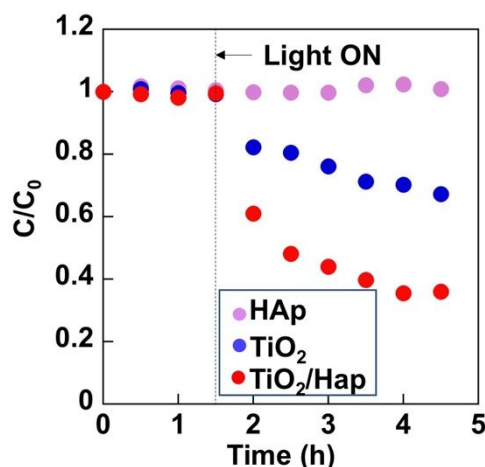


図 3. Cr(VI) 残存度の経時変化

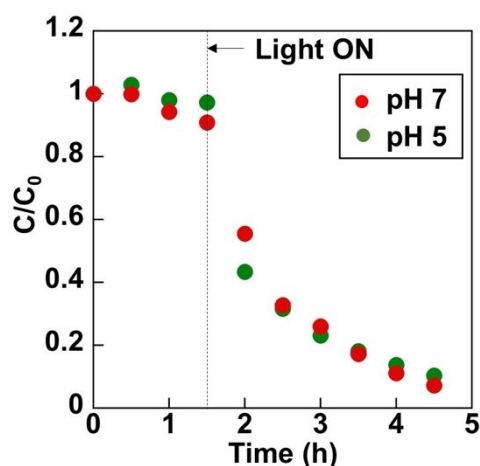


図 4. 各 pH における TiO_2 を分散した Cr(VI) 水溶液に HAp を添加した際の Cr(VI) 残存度の経時変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 1件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kanji Saito, Kodai Inaguma, Makoto Ogawa, Pham Thi Ha, Hayato Akiyama, Shuhei Yamaguchi, Hiroyuki Minokoshi, Masataka Ogasawara, Sumio Kato	4. 巻 5
2. 論文標題 Lepidocrocite-Type Layered Titanate Nanoparticles as Photocatalysts for H2 Production	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 9053 - 9062
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsanm.2c01353	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 齊藤寛治, 鎌田真実, 梁瀬光妙, 小野寺正宗, 小笠原正剛, 加藤純雄
2. 発表標題 静電的相互作用によるTiO2/ハイドロキシアパタイト凝集体の形成
3. 学会等名 第128回触媒科学討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------