

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550227

研究課題名(和文)有機塩素化合物の分解・無害化のための高活性な複合型光触媒ペレットの開発

研究課題名(英文)Development of composite photocatalysts for the degradation of chlorinated organic compounds

研究代表者

山崎 鈴子 (YAMAZAKI, SUZUKO)

山口大学・理工学研究科・教授

研究者番号：80202240

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：光触媒活性を有する酸化チタンゾルと酸化タングステンゾルを混合すると会合体が形成され、モル比2：1の混合ゾルは、高効率で水中のトリクロロエチレン(TCE)を分解した。混合ゾルを乾燥、焼成して光触媒を合成し、気相中でのTCEの分解効率を調べたところ、酸化タングステン含有率の増加に伴って、TCE分解効率が大きく低下し、その原因が酸化タングステンの低い結晶性にあることがわかった。一方、パラタングステン酸アンモニウムを原料にして調製したゾルは単斜晶に結晶化した。そこで、このゾルと酸化チタンゾルを混合後、焼成した結果、酸化チタンを超えるTCE分解効率が得られた。

研究成果の概要(英文)：Photocatalytic degradation of trichloroethylene (TCE) in TiO₂ aqueous sol was enhanced by mixing with WO₃ sol prepared from aqueous Na₂WO₄ solution and the best performance was obtained with TiO₂:WO₃ molar ratio of 2:1. The mixed sol was dried and calcined to form TiO₂/WO₃ composites and the photocatalytic activity was examined for the degradation of gaseous TCE. The conversion of TCE on the TiO₂/WO₃ composites was lower than that on TiO₂, which was attributable to the low crystallinity of WO₃. When the WO₃ sol was prepared from ammonium paratungstate, monoclinic WO₃ was formed by calcination at 500 °C. This WO₃ sol was mixed with the TiO₂ sol, dried and calcined. The obtained TiO₂/WO₃ composites showed higher conversion of TCE than that on TiO₂.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：光触媒 複合型光触媒 酸化チタン 酸化タングステン 有機塩素化合物 環境浄化

1. 研究開始当初の背景

光触媒の研究において、酸化チタン(TiO_2)単独では今以上の性能の向上は期待できず、多くの研究が窒素やイオウなどをドーピングして可視光応答性を付与することで、太陽光や室内灯などの利用効率を増やす方向へ向いている。しかし、土壌や地下水の汚染物質として問題視されているトリクロロエチレン(TCE)などの揮発性有機塩素化合物の分解に対しては、可視光応答性は TiO_2 のもつ強い酸化力を弱め、無害化効率を低下させる。一方で、 TiO_2 の強い酸化力をさらに活性化させるには、光を吸収して生じた電子とホールとの再結合を抑制し、ホールの寿命を延ばすことが有効であると考えられており、他の酸化物半導体との複合化が研究されている。我々は、光触媒活性を有する TiO_2 ゾルと酸化タングステン(WO_3)ゾルを混合すると、それぞれ単独の場合に比べて、光触媒活性が促進されることを見出した。しかし、ゾル状態では、光触媒として扱いにくく、環境浄化材料とするためには、複合化した固体光触媒の開発が必要である。また、 TiO_2 と WO_3 の複合化についての研究例を調べたところ、 TiO_2 の伝導帯に励起した電子が WO_3 へ移動することにより、再結合が抑制されて、色素の脱色反応が促進されることは報告されているが、難分解性有機化合物の分解反応での高活性化についての研究例はなかった。

2. 研究の目的

(1) TiO_2 ゾルと WO_3 ゾルの混合系において、TCEの分解効率が最大となる両ゾルの最適なモル比を明らかにする。さらに、最適モル比で混合したゾルを用いて、速度論的研究を行い、光触媒活性向上の原因を解明する。

(2) 土壌や地下水の汚染物質として問題視されているTCEは、真空脱気法により汚染土壌から捕集後、分解処理されるのが一般的である。そこで、本研究で開発したゾルを、乾燥、焼成して固体の複合型光触媒を合成し、TCEガスの分解において、 TiO_2 を超える高活性な複合型光触媒を開発する。

3. 研究の方法

(1) チタンテトライソプロポキシド($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$)の酸加水分解、透析により TiO_2 ゾルを、タングステン酸ナトリウム(Na_2WO_4)を溶解した塩酸水溶液の透析により WO_3 ゾルを調製した。これらのゾルを種々の割合で含む混合ゾルにTCEを溶解させ、ブラックライト(最大放射波長:352 nm、照射光量:3.2 mW cm^{-2})照射下での分解効率を調べ、光触媒活性が最大となる最適モル比を求めた。なお、混合ゾルの光触媒活性は、水溶性の4-クロロフェノールや色素(Orange II)の分解においても評価した。

(2) 最適なモル比を有する混合ゾルを用い

て、TCEの分解速度のゾル濃度、TCE初期濃度、反応温度への依存性を解明し、ゾルの混合による光触媒活性向上の原因を解明した。

(3) 混合ゾルを乾燥、焼成して複合型固体光触媒を合成し、流通型気相反応装置を用いて、TCEガスの分解実験を行い、光触媒活性を評価した。

(4) Na_2WO_4 の代わりにパラタングステン酸アンモニウムを用いて WO_3 ゾルを調製し、 TiO_2 ゾルと混合後、乾燥、焼成して複合型固体光触媒を合成し、TCEの分解反応における光触媒活性を評価した。

4. 研究成果

(1) TCE、4-クロロフェノール、Orange IIいずれの分解においても、最大の光触媒活性を示したのは、 TiO_2 ゾルと WO_3 ゾルのモル比が2:1の混合ゾルであった。透過型電子顕微鏡による観察では、平均粒径17.6 nmの WO_3 粒子が数nmサイズの TiO_2 粒子の共存により、会合体を形成していることがわかった。この混合ゾル中で、TCEの分解反応に関して速度論的研究を行い、その反応機構と速度式を明らかにした。図1は、 WO_3 ゾル、 TiO_2 ゾル、 TiO_2 : WO_3 =2:1混合ゾルの場合に得られたTCEの初期分解速度の反応温度依存性を示す。ゾル濃度(混合ゾルの場合は両ゾル濃度の和)はすべて $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ である。 TiO_2 光触媒の場合には、反応速度は温度に依存しないが、混合ゾルの場合には WO_3 ゾルとほぼ同じ温度依存性を示した。分解速度の速度論的解析の結果は、 WO_3 ゾルの場合の温度依存性が、伝導帯上の励起電子の酸素分子への移動過程を反映していることを示唆した。従って、混合ゾル中に形成した WO_3 と TiO_2 会合体においても、励起電子は WO_3 側から酸素へ移動していると考えられた。これらの結果から、混合ゾルで得られた光触媒活性の向上は、励起電子とホールの電荷分離により再結合が抑制されるためであると考えられる(図2)。

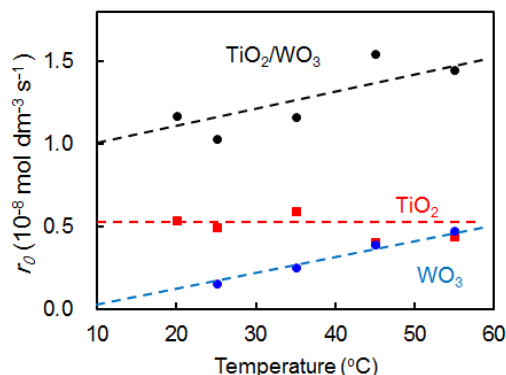


図1 WO_3 ゾル、 TiO_2 ゾル、 TiO_2 : WO_3 =2:1混合ゾル中におけるTCEの初期分解速度

の温度依存性

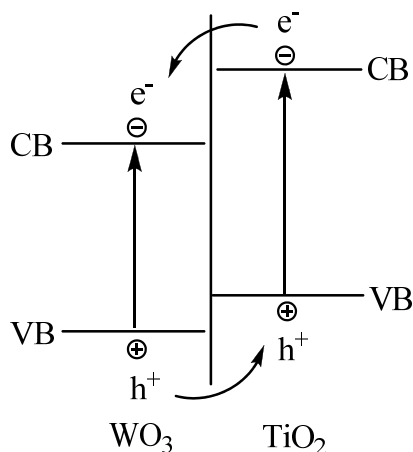


図 2 TiO₂ と WO₃ の会合体中の電荷分離 (CB : 伝導帯の下端、VB : 価電子帯の上端)

(2) 最適なモル比を有する混合ゾルを乾燥させ、200 で焼成し、複合型光触媒を合成し、粉碎後、TCE ガスの分解実験を行って光触媒活性を調べた。しかし、TCE の分解効率は TiO₂ の約 10 分の 1 程度しかなかった。そこで、種々の混合比で複合型光触媒を合成し、TCE の分解効率、Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法による比表面積 (SSA)、粉末 X 線回折 (XRD) パターンを比較した。その結果、WO₃ 含有量の増加に伴って、比表面積や TCE 分解効率が大きく低下することがわかった。さらにいずれのモル比の複合型光触媒においても TiO₂ アナターゼ結晶の XRD パターンしか観察できなかった。特に、WO₃ ゾルのみを焼成した場合においても、WO₃ 結晶の成長は全く認められなかった。

表 1 200 焼成体の TCE 分解効率と比表面積

TiO ₂ (%)	Conversion(%)	SSA(m ² g ⁻¹)
100(TiO ₂)	38.5	218
99	30.3	228
95	21.3	251
67	3.4	10.1
50	4.2	0.432
0(WO ₃)	1.03	0.148

反応条件：TCE、O₂、水蒸気のもル分率はそれぞれ 1.7 × 10⁻⁴、0.2、1.6 × 10⁻³。空間時間は 1.6 × 10⁶ g s mol⁻¹。

以上のように、光触媒活性を有する TiO₂ ゾルと WO₃ ゾルを混合して、200 焼成体を合成しても、混合ゾルで観察されたような光触媒活性の促進効果は得られなかった。その原因として、複合型固体光触媒では比表面積が大きく低下すること、WO₃ が結晶化しないことが考えられた。

(3) WO₃ ゾルのみから合成した 200 焼成体の光触媒活性がきわめて低かったことか

ら、このゾルを用いて、高活性な WO₃ 粉末を合成できるかどうかについて検討した。

テンプレート剤としてエチレングリコール (EG) を添加して乾燥後、300 で焼成して EG を除去することにより、平均直径 3.7 ~ 4.1 nm のメソ細孔を有する多孔質な WO₃ を合成することができた。比表面積は 17.1 m² g⁻¹ となり、表 1 の場合に比べて 10² 倍以上と大きくなったが、TCE の分解効率は 1.21% であり、比表面積の増加による光触媒活性の向上は得られなかった。

透析前の WO₃ ゾルをオートクレーブ内に入れて、160 で 1 ~ 12 時間水熱処理を行った。透過型電子顕微鏡による観察では、約 100 nm サイズの WO₃ 粒子が確認され、水熱処理により粒子成長が確認できた。水熱処理後、オートクレーブ内の溶液を取り出し、8 時間透析を行って、TiO₂ ゾルと混合し (WO₃ 含有率：5%)、200 で焼成した。得られた複合型光触媒の TCE 分解効率は TiO₂ 光触媒の場合よりも低下した。XRD パターンには (2) の場合と異なり多数の小さなピークが見られたが、単斜晶系などの結晶には帰属できなかった。以上のことから、WO₃ との複合化によって TiO₂ 粉末の光触媒活性が低下したのは、低い比表面積によるものではなく、WO₃ の結晶性の問題であることが判明した。

(4) Na₂WO₄ の代わりにパラタングステン酸アンモニウムを溶かした強酸性水溶液を透析後、200 ~ 500 で焼成した。XRD パターンは焼成温度の増加に伴って結晶が成長し、500 焼成体 (図 3(d)) が単斜晶の WO₃ 結晶であることを示した。表 2 に示すように、200、300 焼成体の TCE 分解効率は、市販品の中では最も高活性な高純度化学研究所の WO₃ に匹敵する値を示した。

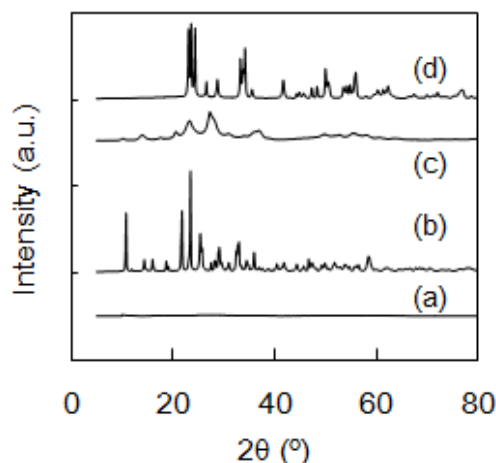


図 3 WO₃ の XRD パターン。Na₂WO₄ より合成し 200 焼成(a)、500 焼成(b)。パラタングステン酸アンモニウムより合成し、200 焼成(c)、500 焼成(d)。

表 2

Calcination Temp.(°C)	Conversion(%)
200	41.8
300	41.6
500	27.2
Commercial WO ₃ *	49.0

反応条件：空間時間は $9.0 \times 10^6 \text{ g s mol}^{-1}$.

* WO₃ (99.8%) は高純度化学研究所より購入。

図 3(b)には、比較の目的で、Na₂WO₄ から合成した WO₃ ゾルの 500 °C 焼成体の XRD パターンを示した。単斜晶とは異なる結晶型であることから、ゾル-ゲル法で用いる原料の違いにより生成する WO₃ の結晶型が大きく異なることがわかった。

Ti(OC₃H₇)₄ の加水分解後の TiO₂ ゾルとパラタングステン酸アンモニウムの強酸性水溶液を種々の割合で混合し、3 日間透析後、200 ~ 500 °C で焼成した。その結果、WO₃ 含有率が 2 ~ 5% の場合において、TiO₂ 光触媒の場合よりも高い TCE 分解効率が得られた。

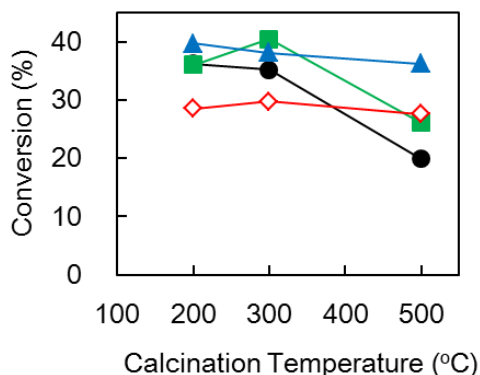


図 4 パラタングステン酸アンモニウムより合成した TiO₂/WO₃ 複合型光触媒による TCE 分解効率の焼成温度依存性。TiO₂ (●)、TiO₂/WO₃(2%) (◇)、TiO₂/WO₃(5%) (■)、TiO₂/WO₃(10%) (▲)。

以上のように、パラタングステン酸アンモニウムを原料とすることで、TiO₂ よりも高活性な複合型光触媒を合成することができた。しかし、XRD パターンの結果からは、WO₃ の含有により、アナターゼ型 TiO₂ からルチル型への転移が抑制されていることがわかった。従って、複合化による促進効果は、混合ゾルの場合とは異なり、ルチル型への相転移の抑制による可能性が高いと考えられる。

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)

S. Yamazaki, T. Yamate, K. Adachi, Photocatalytic activity of aqueous WO₃ sol for the degradation of Orange II and

4-chlorophenol, Applied Catalysis A: General, 査読有, 454 (2013), 30 - 36.

DOI: 10.1016/j.apcata.2012.12.038

T. Seyama, K. Adachi, S. Yamazaki, Kinetics of photocatalytic degradation of trichloroethylene in aqueous colloidal solutions of TiO₂ and WO₃ nanoparticles, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 査読有, 249 (2012), 15 - 20.

DOI: 10.1016/j.jphotochem.2012.09.001

[学会発表](計 1 件)

瀬山智晶、安達健太、山崎鈴子、酸化チタン - 酸化タングステンハイブリッド系におけるトリクロロエチレンの光触媒分解反応、2011 年光化学討論会、3P115、2011 年 9 月 8 日、宮崎市民プラザ(宮崎市)

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

山崎 鈴子 (YAMAZAKI, Suzuko)

山口大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：80202240

(2) 研究分担者

安達 健太 (ADACHI, Kenta)

山口大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：80535245