

金属酸化物を用いた難分解性有機物の光酸化

【水環境室・環境化学室】

奥田益算^{*1}・ 畠山恵介・ 九鬼貴弘・ 笈 一郎^{*2}

(^{*1}現 水・大気環境課, ^{*2}退職)

1 はじめに

光触媒は、光照射下で何らかの反応を促進する物質として定義される。光触媒作用を持つ材料の多くは、半導体的性質を示す酸化物や硫化物でありバンドギャップ以上のエネルギーをもつ光を照射することで、価電子帯の電子が伝導帯へ励起され、価電子帯にはホールが生成し、それらが材料表面で酸化還元反応を起こす (Fig.1)。光照射により生成する電子とホールの還元力と酸化力は非常に強く、様々な物質を分解可能であり、多くの有機物を CO_2 と H_2O まで分解することができ、光触媒は環境浄化、汚防材料として注目されている。また条件により H_2O 分解反応でクリーンエネルギーの水素を得られることから注目されている⁽¹⁻⁷⁾。光触媒として一般的に知られているのは TiO_2 で実際にこれを利用した数々の製品が市販されている。しかしながら、 TiO_2 のバンドギャップは約 3 eV であり、紫外線領域 (410nm 以下) の光しか利用できない。紫外線は室内にはほとんどなく、屋外においても太陽光のエネルギーの 3 ~ 6 % 程度を占めるのみであるため、可視光にも応答を持ち、より効率的な光触媒材料の探索・開発が盛んに試みられている⁽⁸⁻¹⁰⁾。

一方、日本では湖沼の有機物汚濁を表す指標として COD (Chemical Oxygen Demand) が用いられている。これは溶存する有機物を分解するのにどの程度の酸素を消費するかを示したもので、各湖沼で目標とする数値 (環境基準値) が定められている。水質改善のため様々な手法が用いられてきたが、この環境基準値を満たさない湖沼がまだまだ多く残されている。この原因として、湖沼の有機物汚濁に占める難分解性有機物の存在を指摘している報告がいくつかある⁽¹¹⁻¹³⁾。難分解性有機物の除去技術として、ろ過、イオン交換、吸着、生物化学的処理など^(14,15)があるが、難分解性有機物は一般に巨大分子で生物分解されにくく、これらの方法で除去

することが困難である^(16,17)。物理化学的な分解方法としては、光 Fenton プロセス⁽¹⁸⁻²⁰⁾を利用したものや、光触媒⁽²¹⁻²⁶⁾を用いた方法がある。光 Fenton プロセスでは均相反応であるため薬剤を使用しなければならないことから反応後の処理が必要であり、光触媒系では、市販品の TiO_2 または市販品に助触媒を用いた系での分解除去であり、助触媒が高価な貴金属であることや、光触媒材料そのものの活性の向上に余地があると考えられる。

そこで本研究では、分解特性の向上を期待して sol-gel 法で作製した TiO_2 の難分解性有機物の分解特性を調べた。

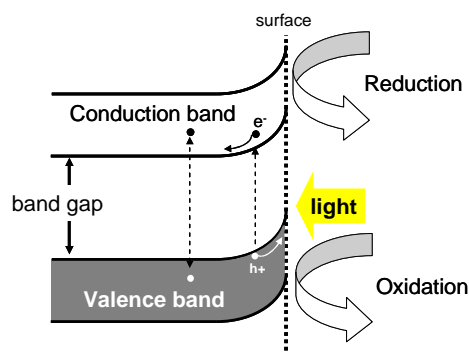


Fig.1 Schematic illustration of photocatalytic reaction.

2 実験

実験には難分解性有機物にフミン酸 (Aldrich)、光触媒として市販品の TiO_2 (Degussa P-25, Wako pure chemical (99.5 % anatase)) と sol-gel 法を用いて合成したものを用いた。sol-gel 法はチタンテトライソプロポキシド、有機溶媒 (メタノール, エタノール, 2-プロパノール, ベンゼン) を用いて種々の条件で加水分解させ前駆体を作製し、前駆体を乾燥させ TiO_2 を得た。試料の化合物相の同定を XRD (Shimadzu XRD-6000,

CuK α , 2 deg / min) 比表面積を BET 法 (Beckman coulter SA3100) 粒度分布をレーザー回折式粒度分布測定装置 (Shimadzu SALD-2000) により調べ、キャラクタリゼーションを行った。

難分解性有機物の分解試験は、ビーカーに濃度調整した難分解性有機物溶液 50 ml を入れ、光触媒を 20 mg 加えスターラーで攪拌しながら、上部から紫外線ランプ (1.5 mW) を用いて紫外線を照射し、所定の時間経過後サンプリングを行い溶液中の有機炭素量の変化を調べた。有機炭素量の測定には TOC 測定装置 (Shimadzu TOC-V) を用いた。

3 結果と考察

1) キャラクタリゼーション

市販品と sol-gel 法を用いて合成した TiO₂ の XRD パターンを Fig.2 に示す。

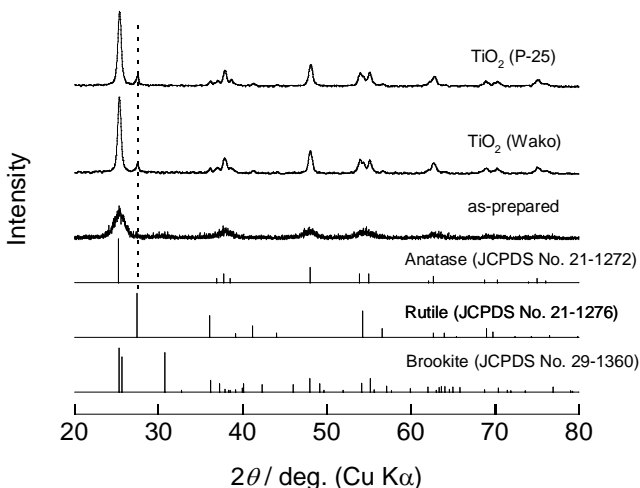


Fig. 2 XRD patterns of TiO₂ .

市販品のパターンにはアナターゼの他にルチルのパターンが見られるが、sol-gel 法で合成したものは、ルチルのパターンは見られなかった。しかしながら、主相はアナターゼだと思われるが、ピークのプロード化が見られることから、結晶性が低くかなりのアモルファスを含んでいるか、結晶子サイズが非常に小さいものであると考えられる。一般的に結晶性が高いと高活性であるといわれていることから、熱処理により結晶性の向上をはかった。熱処理温度を変化させたときの XRD パターンを Fig.3 に示す。熱処理温度の上昇に伴い、ピークがシャープなものとなり、結晶性が向上

した。しかしながら、873K で熱処理を行ったものは、一部が相転移しルチルのピークが見られ混合相となることがわかった。

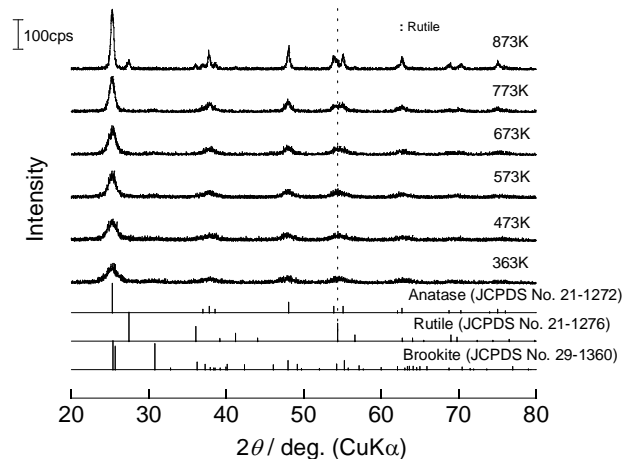


Fig.3 XRD patterns of TiO₂ annealed at various temperature.

2) 分解特性

Fig.4 に P-25, sol-gel 法で作製した試料 (熱処理温度 : 773, 873K) をフミン酸分解実験に用いたときの炭素量の経時変化を示す。実験に用いた全ての試料で炭素量が減少していき、難分解性有機物のフミン酸に対しても分解が可能であることがわかった。

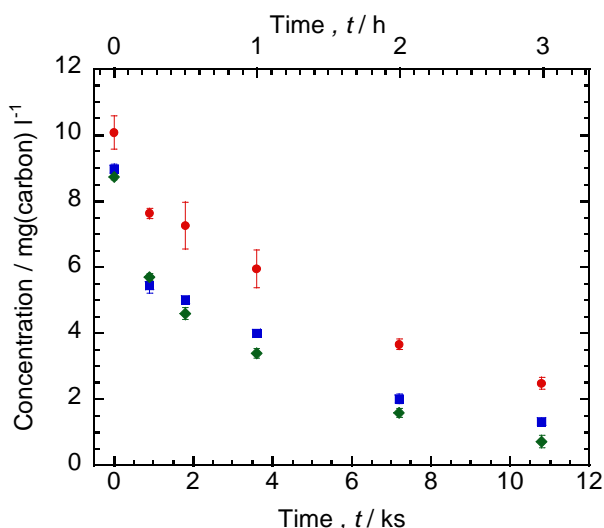


Fig.4 Concentration variations with irradiation time.

○ : thermal treatment at 873 K, □ : thermal treatment at 773 K, ◇ : P-25

この結果を用いて、試料間の分解速度の比較を行うこととした。本来であれば、フミン酸のように分子量

に幅を持ち、最終生成物までの反応式を決定するのが難しい有機物に対して速度を求めることは容易ではないが、ここでは、便宜上一次反応であると仮定し、初期濃度からの減少量で比較を行った。その結果、熱処理を 873K で行ったものに比べ 773K で熱処理を行ったもののほうが反応速度は大きく、市販品で比較的活性が高いとされる P-25 のそれを上回っていることがわかった (Fig.5)。

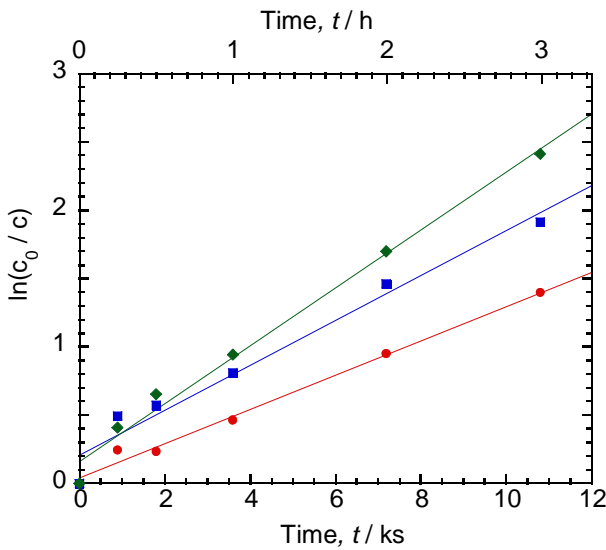


Fig.5 Photocatalytic degradation rate of Humic acid.
 : thermal treatment at 873 K, : thermal treatment at 773 K, : P-25

しかしながら、このような結果は、単に比表面積など他のパラメータが大きく異なることによってもたらされた可能性があるため、比表面積、粒度分布、結晶子サイズについて調べた。結晶子サイズは XRD の結果からシェラー式 (1) を用いて算出した。

$$D = K \lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

D : 結晶子サイズ

K : シェラー定数 (体積加重平均直径)

: FWHM

Table 1 に比表面積と結晶子サイズを示す。sol-gel 法で作製したサンプルの比表面積は P-25 と比較すると

Table 1 The comparison of specific surface area and crystallite size of samples.

| | Sol-gel(773K) | Sol-gel(873K) | P-25 |
|--|---------------|---------------|------|
| Specific surface area / m ² g ⁻¹ | 10 | 0.8 | 50 |
| Crystallite size / nm | 21 | 40 | 21 |

両者ともに小さいものであった。873K で熱処理した試料の結晶子サイズは、他と比較し成長していたが、773K での熱処理では P-25 と同等であった。Fig.7 に熱処理を行った試料の粒度分布測定の結果を示す。

どちらの試料も 5 ~ 10 μm の二次粒子の分布を持つ

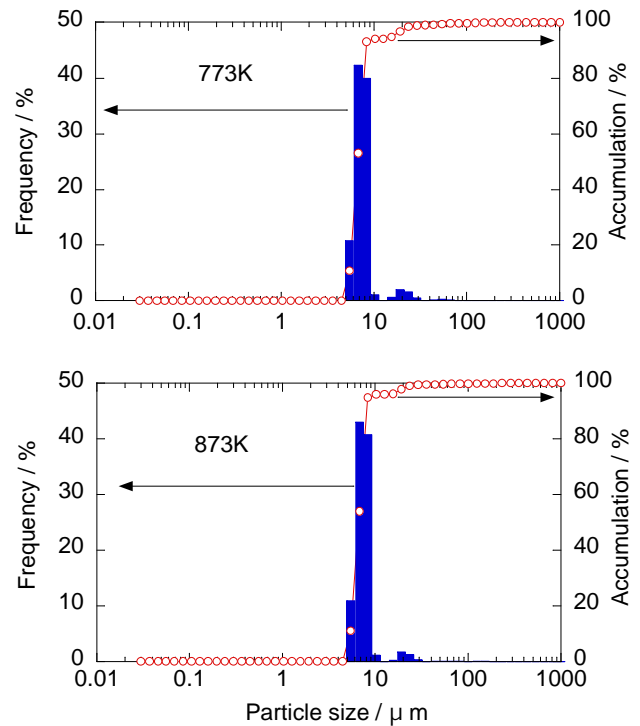


Fig. 7 Particle size distribution of TiO₂ annealed at 773K and 873K.

ており、大きな差はなかった。これは P-25 の二次粒子径 (約 0.9 μm) と比較すると大きなものであった。フミン酸分解実験と比表面積、粒度分布、結晶子サイズの結果から、sol-gel 法で作製し 773K で熱処理をしたものは、結晶子サイズは P-25 と同等であるが、熱処理により凝集し大きな二次粒子を形成したため比表面積が小さいにも係わらずフミン酸分解試験で P-25 を上回る分解特性を示したことがわかった。これは、今回作製した材料の光触媒活性そのものが市販品より高いことが考えられる。

4 まとめ

sol-gel 法で作製した TiO₂ の難分解性有機物の分解特性を調べた結果、限定された条件下ではあるが、市販品 (P-25) を上回る分解特性を得た。試料のキャラクタリゼーションの結果、分解特性の向上は比表面積などの影響ではないことがわかった。このことは、難

分解性有機物の分解反応に対して、試料の光触媒活性がP-25 に比べ高いことが考えられる。

しかしながら、この結果は真の光触媒としての活性を示したのではなく、今後、量子収率を求めることにより正確な評価が必要である。

5 謝辞

本研究での XRD, BET, 粒度分布測定を行うにあたり、ご指導いただきました鳥取大学 江坂享男教授に厚く御礼申し上げます。

6 参考文献

- 1) A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, **238**, 37 (1972)
- 2) A. Kudo, A. Tanaka, K. Domen, K. Maruya, K. Aika, T. Onishi, *J. Catal.*, **111**, 67 (1988)
- 3) K. Sayaka, H. Arakawa, *J. Photochem. Photobiol. A.*, **94**, 67 (1996)
- 4) Y. Noda, B. Lee, K. Domen, J. N. Kondo, *Chem. Mater.*, **20**, 5361 (2008)
- 5) N. Arai, N. Saito, H. Nishiyama, Y. Inoue, K. Domen, K. Sato, *Chem. Lett.*, **35**, 796, (2006)
- 6) H. Kato, K. Asakura, A. Kudo, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3082 (2003)
- 7) T. Arai, M. Yanagida, Y. Konishi, H. Sugihara, K. Sayama, *Electrochemistry*, **76**, 128 (2008)
- 8) S. Sato, *Chem. Phys. Lett.*, **123**, 126 (1986)
- 9) R. Asahi, T. Morokawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science*, **293**, 269 (2001)
- 10) J. Zhang, X. Chen, K. Takanabe, K. Maeda, K. Domen, J. D. Epping, X. Fu, M. Antonietti, X. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 441, 2010
- 11) 小川美緒, 南條吉之, 永美敏正, 若林健二, 山本浩康, 奥田益算, 初田亜希子, *鳥取県衛生環境研究所報*, **45**, 23 (2005)
- 12) 環境省国立環境研究所, *国立環境研究所特別研究報告* (2001)
- 13) 滋賀県, *難分解性有機物対策調査*, **1** (2002)
- 14) M. Alborzfar, G. Jonsson, C. Gron, *Water Res.*, **32**, 2983 (1998)
- 15) R. Kati, P. Vaisanen, M. S. Metasa, M. Kutovaara, M. Nystrom, *Desalination*, **118**, 273 (1998)
- 16) C. Hu, J. C. Yu, Z. Huo, P. K. Wong, *Appl. Catal. B: Environ.*, **46**, 35 (2003)
- 17) Y. Wang, *Water Res.*, **34**, 990 (2000)
- 18) M. Fukushima, K. Tatsumi, S. Nagao, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 3683 (2001)
- 19) C. A. Murray, S. A. Parsons, *Chemosphere*, **54**, 1017 (2004)
- 20) H. Katsumata, M. Sada, S. Kneco, T. Suzuki, K. Ohta, Y. Yobiko, *Chem. Eng. J.*, **137**, 225 (2008)
- 21) A. Bansal, S. Madhavi, T. T. Y. Tan, T. M. Lim, *Catal. Today*, **131**, 250 (2008)
- 22) M. Bekbolet, A. S. Suphandag, C. S. Uyguner, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **148**, 121 (2002)
- 23) C. S. Uyguner, M. Bekbolet, *Int. J. Photoenergy*, **6**, 73 (2004)
- 24) J. Wiszniowski, D. Robert, J. Surmacz-Gorska, K. Miksch, J. V. Weber, *J. Photochem. Photobiol. A*, **152**, 267 (2002)
- 25) R. Al-Rasheed, D. J. Cardin, *Chemosphere*, **51**, 925 (2003)
- 26) R. Al-Rasheed, D. J. Cardin, *Appl. Catal. A*, **246**, 39 (2003)