

ゾルーゲル法による酸化チタン系複合光触媒の
高機能化に関する研究

江 崎 優 人

目 次

第1章 序論	1
1.1 光触媒	
1.2 二酸化チタンの特性	
1.3 酸化タングステン-二酸化チタン複合光触媒	
1.4 ゼルーゲル法	
1.5 本研究の目的と論文の構成	
第2章 シリカーメソポーラスチタニア光触媒の光分解特性	13
2.1 緒言	
2.2 装置および実験方法	
2.2.1 試薬	
2.2.2 シリカーメソポーラスチタニア複合粉体の合成	
2.2.3 シリカーメソポーラスチタニア複合粉体の評価法	
2.2.4 シリカーメソポーラスチタニア複合粉体を用いた メチレンブルーの吸着・光分解実験	
2.3 光分解および吸着の速度解析	
2.4 結果と考察	
2.4.1 シリカーメソポーラスチタニア複合粉体の粉体特性	
2.4.2 シリカーメソポーラスチタニア複合光触媒による メチレンブルーの吸着と光分解	
2.4.3 シリカーメソポーラスチタニア複合光触媒による トルエンの気相光分解	

2.5 結言

第3章 酸化タングステナーチタニア複合体の合成と 光分解性能の評価

37

3.1 緒言

3.2 装置および実験方法

3.2.1 試薬

3.2.2 酸化タングステンの合成

3.2.3 酸化タングステナーチタニア複合粉体の合成

3.2.4 酸化タングステナーチタニア複合粉体の評価法

3.2.5 酸化タングステナーチタニア複合光触媒を用いた メチレンブルーの光分解実験

3.3 結果と考察

3.3.1 酸化タングステン合成法の影響

3.3.2 酸化タングステナーチタニア複合粉体の特性評価

3.3.3 酸化タングステナーチタニア複合光触媒の光分解特性

3.4 結言

第4章 イオン液体を用いる酸化タングステナーチタニア複合光触媒の 合成と水処理への応用

61

4.1 緒言

4.2 装置および実験方法

4.2.1 試薬

4.2.2 イオン液体を用いた酸化タングステナーチタニア

複合粉体の合成

4.2.3 イオン液体－酸化タングステン－チタニア複合粉体の
物性評価

4.2.4 イオン液体－酸化タングステン－チタニア複合光触媒を
用いた光分解及び光酸化実験

4.3 結果と考察

4.3.1 イオン液体－酸化タングステン－チタニア複合粉体の
物性評価

4.3.2 イオン液体－酸化タングステン－チタニア複合粉体の
光触媒特性

4.3.3 イオン液体－酸化タングステン－チタニア複合光触媒を
用いたヒ素化合物の光酸化および吸着

4.4 結言

第5章 結論	87
研究業績	90
謝辞	93

第1章 序 論

1.1 光触媒

光触媒は光を吸収して化学反応を促進させる作用を持つ物質である。光触媒は環境汚染物質の分解や水の光分解による水素製造への応用が期待され数多くの研究がなされている。光触媒として最も用いられている物質は二酸化チタン (TiO_2 , 以降チタニアと呼ぶ) であり、酸化還元効率、無毒性、光安定性、耐久性等の点で優れている。チタニアは紫外線照射下で有機汚染物質の分解に対して優れた光触媒特性を示す。特にアナターズ型のチタニアは広いバンドギャップ (3.2 eV) を持った半導体として働くので、このバンドギャップに対応する 385 nm より短い波長領域の紫外線によって活性化する。しかしながらチタニアは太陽光を照射しても、太陽光の持つエネルギー中の 5%が紫外線として放出されているにすぎないために、光触媒活性を十分に発揮できない。再生可能エネルギーである太陽光を効率良く利用することができれば発展途上国における水処理プロセス等として利用可能になる。一方で現在利用出来る太陽エネルギー自体の強度は強くないことが問題となる。したがって、高効率の可視応答型光触媒の開発が望まれている(1.1.1)。

可視領域の光を吸収することができる新しいチタニア光触媒の開発が注目されている。その方法の一つはチタニアに不純物をドーピングする方法である。例えば、炭素、窒素、硫黄などの元素をドーピングすることでバンドギャップが狭くなり、可視光に対して活性化材料となる(1.1.2~1.1.4)。もう一つの方法としてはチタニアに対して、バンドギャップの狭い半導体として金属酸化物 (WO_3 や ZnO)や金属硫化物(CdS や CdSe)を担持あるいは分散する方法であり(1.1.5~1.1.7)、これによって可視光に対して活性になるとともに、光反応プロセスで生成する励起電子と正孔との再結合を抑制する効果が期待できる(1.1.8)。

1.2 二酸化チタンの特性

二酸化チタンの光触媒作用については1972年に藤嶋、本田によりTiO₂電極上における光触媒作用による水の分解についての報告がなされ(1.2.1)、この発見以来、チタニアは環境浄化の目的に最適な光触媒として多くの研究が積み重ねられ、その結果として室内外の壁材、衛生製品へのコーティングなど実用化、商品化がなされている。

チタニアには3つの結晶形態、アナターズ型、ルチル型およびブルッカイト型が存在する。材料としての利用の点ではアナターズ型とルチル型のチタニアについて多くの研究がなされている。光反応に関して、アナターズ型はルチル型に比べて高い活性を示す。ルチル型チタニアはバンドギャップが3.0 eVであり、これは波長405 nmまでの光を吸収することに対応する。ルチル型チタニアは熱力学的には最も安定な結晶であり、主な結晶面は(110)、(100)および(101)である。一方、アナターズ型チタニアはバンドギャップが3.2 eVであり、波長385 nmまでの光を吸収する。アナターズ型チタニアの主な結晶面は(011)および(001)である。このアナターズ型チタニアの(001)面は最も反応性に富んでおり、このことが安定性、吸着特性および触媒活性に大きく影響している。アナターズ型チタニアを加熱すると、約400°Cの温度から結晶転移が起こりルチル型チタニアとなる。

半導体であるチタニアはFig.1.1に示すように光照射下では、伝導帯に励起した電子が還元反応をすると同時に、価電子帯に生成した正孔(h⁺)により酸化反応が起こる。水中に溶存した酸素はチタニア表面で励起した電子(e⁻)と反応してスーパーオキシドラジカル(O₂⁻)を生成する。



スーパーオキシドラジカルは不均化反応や還元反応により過酸化水素(H₂O₂)となる。また、O₂⁻は溶液のpHに依存してHO₂となるのでその反応性が変化する。また、O₂⁻が酸化さ

れるとエネルギー順位の高い一重項酸素になり、これも反応に関与する。

一方、水は価電子帯の正孔(h^+)で酸化されて水酸化物ラジカル(OH)となる。



チタニア表面では反応物の濃度が高い場合は直接正孔により反応物が酸化分解されるか OH によって分解される。しかしながら、反応物の濃度が低い場合には OH は二量化反応により過酸化水素(H_2O_2)となる。光触媒反応を進めるうえでは、チタニアの表面に生成した励起電子と正孔は再結合することで失活するので、このことを考慮した材料設計が重要である。

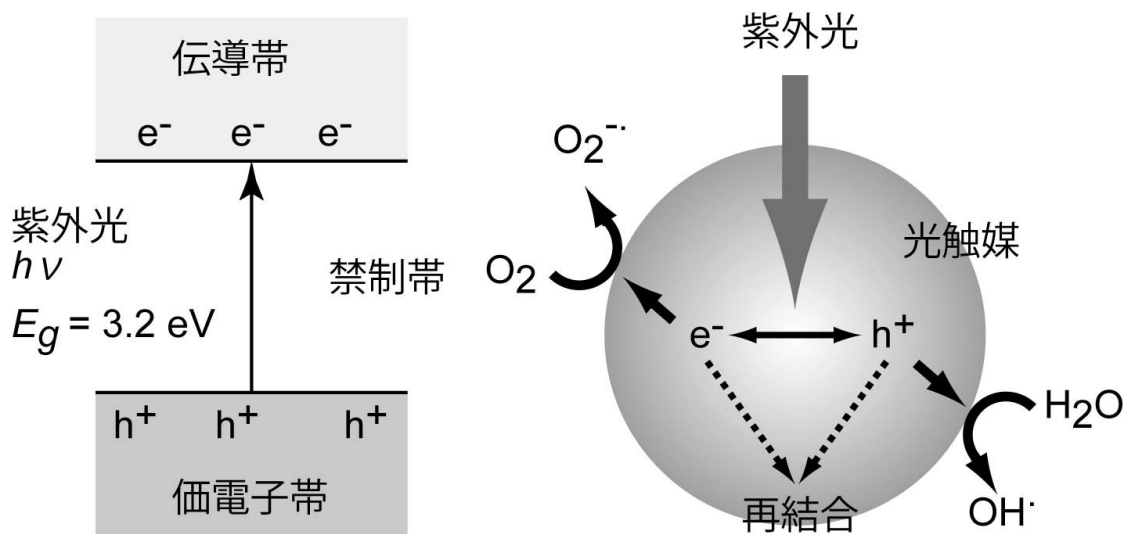


Fig.1.1 Electronic structure of a typical single photon absorption photocatalyst.

1.3 酸化タングステン/二酸化チタン複合光触媒

二酸化チタンよりも狭いバンドギャップを持ち、チタニアとは異なるエネルギー準位を持つ半導体と組み合わせて光触媒とする試みがなされている。Fig.1.2 に標準水素電極電位基準で表された種々の半導体のバンドギャップと酸化還元電位を示す。チタニアと適切な半導体を組み合わせた光触媒は可視光を吸収することができ、電子と正孔の再結合を抑制することができる。

酸化タングステン-チタニア複合系は光電気化学の分野で注目を集めている材料であり(1.3.1~1.3.3)、光触媒としても興味ある材料である(1.3.4)。Fig.1.3 にチタニアと三酸化タングステン(WO_3 , 以降酸化タングステンと呼ぶ)とを組み合わせた光触媒の反応機構を示す。酸化タングステンはバンドギャップが 2.8 eV で可視光を吸収する半導体である。そこで酸化タングステンとチタニアの複合粉体に紫外光を照射した場合には、チタニアの伝導帯に励起した電子はエネルギー順位の低い酸化タングステンの伝導帯に移動する。一方酸化タングステンの価電子帯に生成した正孔はエネルギー順位の高いチタニアの価電子帯に移動する。結果としてチタニア表面には正孔、酸化タングステン表面には電子が集積することで再結合による電子と正孔の消失を抑制することができる。酸化タングステンとチタニアの複合粉体に可視光を照射すると、酸化タングステン側で可視光を吸収することで光触媒活を示すので可視応答型光触媒として機能する。

酸化タングステンのバンドギャップは 2.8 eV であり、伝導帯の下位エネルギー準位および価電子帯の上位エネルギー準位は、Fig.1.2 に示すようにチタニアの各準位に比べて低いレベルにある。そのため可視光を吸収し、酸化タングステンの価電子帯で生成した正孔はチタニア側へ移動する(1.3.5)。一方、酸化タングステンの伝導帯の励起電子は吸着した酸素分子と反応してスーパーオキシドラジカルを生成する。酸化タングステン-チタニア複合光触媒を用いたベンゼン(1.3.6)、メチレンブルー(1.3.6)、酢酸ブチル(1.3.7)、ジクロロベンゼン(1.3.8)の光分解が報告されている。酸化タングステン-チタニア複合光触媒の高い

分解速度は複合体表面の酸性度が上がるとともに、中間体である 5 価のタングステン (W(V))の形成を経由したチタニアから酸化タングステンへの電子移動が増加するためであると報告されている(1.3.9)。表面酸性度の増加はチタニアの伝導帯から吸着した酸素分子への電子移動を促進する効果があり、そのことで光触媒活性が増加する。しかしながら酸化タングステン-チタニア複合光触媒は常にチタニア光触媒に比べて光活性を向上させるわけではなく、酸化タングステンを過剰に添加することで電子と正孔の消失を促進することが報告されている(1.3.10)。また、酸化タングステン-チタニア複合光触媒の活性は合成方法の違いによって大きく影響される。

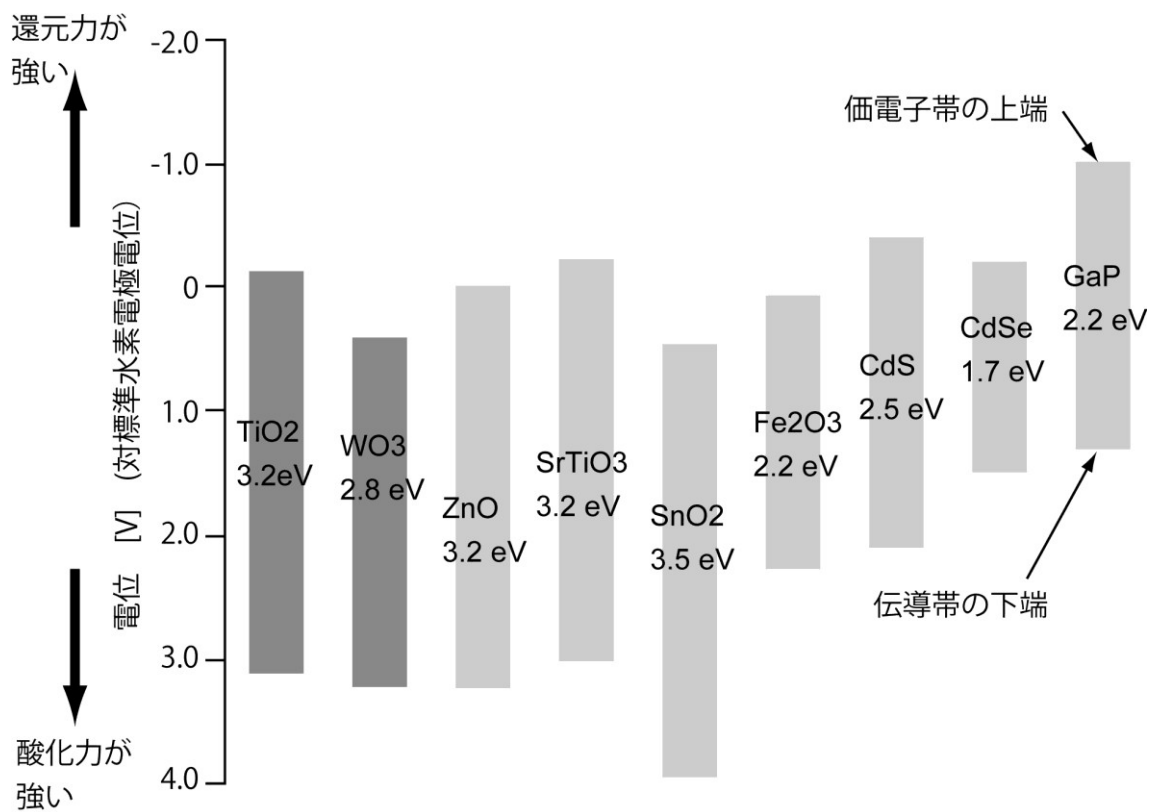


Fig.1.2 Relationship between band gap and semiconductor

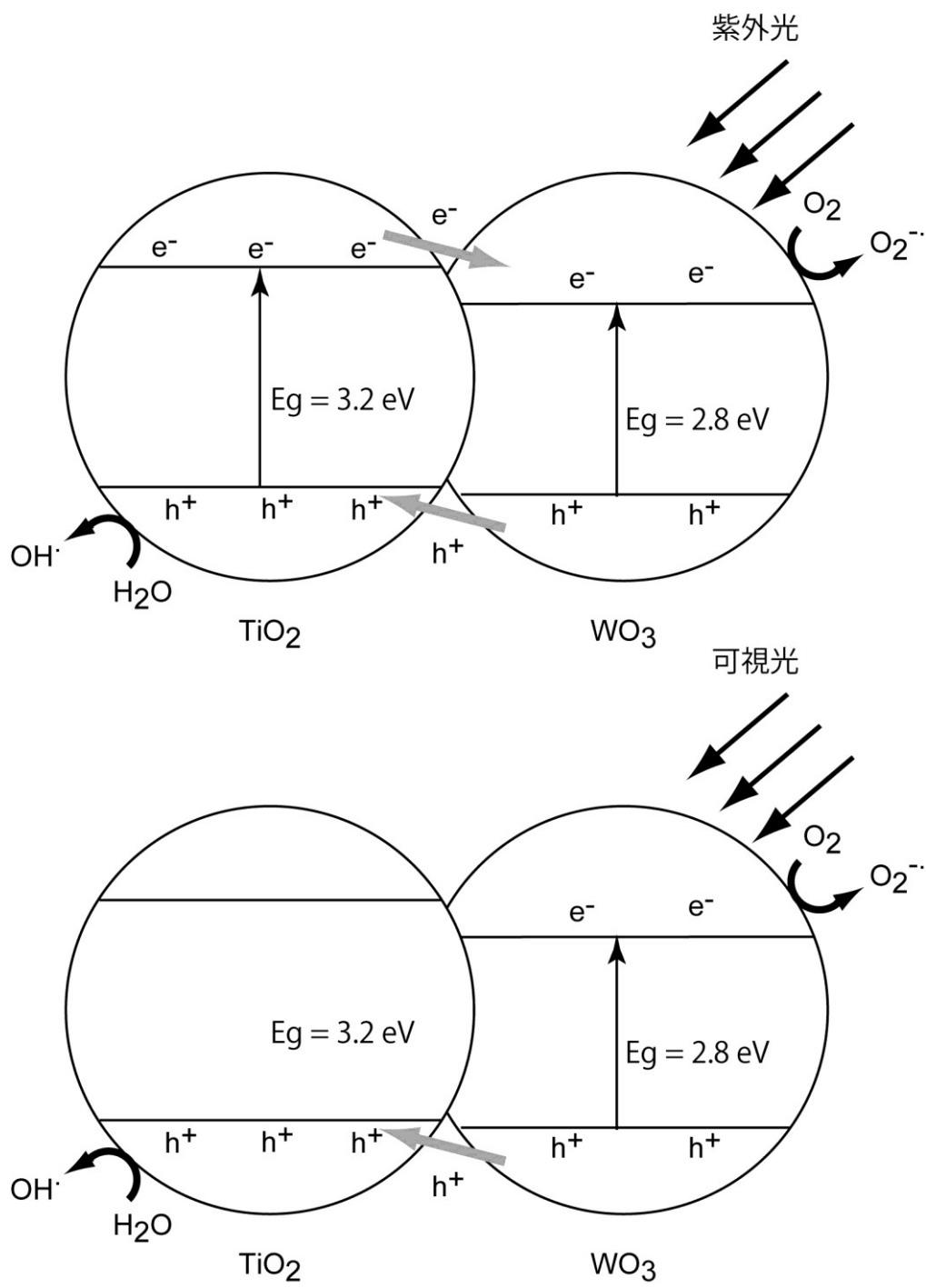


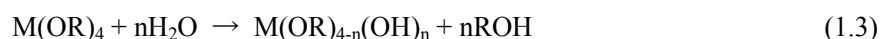
Fig.1.3 Possible photocatalytic mechanism of $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ composite under UV and visible light irradiation.

1.4 ゼルーゲル法

ゼルーゲル法は溶液から出発して多孔質ゲル、有機無機ハイブリッド、ガラス、セラミックス、ナノコンポジットを作る材料合成法である。高温材料を合成するとき使用される熔融法や焼結法に比べて、材料によっては 100°C 程度の比較的低温で合成できることが特徴であり、複合化の手法として有用である。

ゼルーゲル法の出発原料としては金属のアルコキシド、有機酸塩、硝酸塩、塩化物などが使われるが、反応性に富む金属アルコキシドが多く使用される。これらの出発原料を溶解させる溶媒としてはメタノール、エタノールなどのアルコールが使用される。金属アルコキシドを出発原料とした場合の反応は、金属アルコキシドのアルコール溶液に、触媒として作用する酸あるいは塩基を溶解させた水溶液を加えることで、加水分解反応が進行し、生成した OH 基どうしあるいは OH 基と OR 基間で重縮合反応が進行し、金属-酸素-金属結合が形成して、ゾル(コロイド状分散液)となる(1.4.1)。

加水分解反応



重縮合反応



加水分解と重縮合反応が完結した後に、ゾルから脱離したアルコール等を含む溶媒を乾燥除去すると乾燥ゲル(キセロゲル)となり、これを焼成することで金属酸化物が得られる。

近年、このゼルーゲル法を応用して酸化チタンに異なる金属や金属酸化物を複合化する研究が盛んに行われている。Spanhel ら(1.4.2)は酸化チタンに有機化合物に対する吸着性を付与する目的でメソポーラスシリカ-チタニア複合体を合成した。チタニアとシリカの複

合体は現在までに非常に多く合成されており、いずれも純粋な酸化チタンと比べて高い吸着性を示している。また、チタニアゾルは加工性に優れていることから、薄膜化やコーティングを容易に行うことが可能である。Barton ら(1.4.3)は可視光応答性を有する酸化タングステンとチタニアの複合化した可視光応答型光触媒を開発した。酸化タングステン自体は弱い光触媒特性しか有していないが、チタニアとの複合化によって協同効果を引き起こすことが可能である。

このようにチタニアとその他の金属酸化物との複合化はゾルーゲル法を用いることで温和な条件下で可能となる。チタニア光触媒に機能性材料をゾルーゲル法によって添加することでその光触媒作用を促進することや、吸着性や可視光応答性等の新たな機能を付与することが可能である。

1.5 本研究の目的と論文の構成

本研究では、水中における環境汚染物質の高効率光分解および光酸化を行うために、アナターズ型酸化チタンに機能性材料を複合化した光触媒を創成することを目的とした。

第2章では、環境水中の希薄な汚染物質を効率よく光分解するために、ゾルーゲル法により酸化チタンをメソポーラス化するとともに、比表面積の大きな多孔質シリカを酸化チタンと複合化することを試みた。このシリカメソポーラスチタニア複合光触媒を用いてメチレンブルーの吸着及び光分解反応を行った。水溶液中のメチレンブルーの光分解について、従来は Langmuir 型の速度式を仮定して解析する手法がとられたが、ここでは新たに、吸着速度式と光分解反応速度式を連立して解き、得られた光分解反応速度定数を用いて反応挙動を明らかにした。発展途上国で水処理を行う際に、エネルギーや薬剤の確保は大きな課題である。再生可能エネルギーとしての太陽光を利用するために、可視光応答性光触媒による処理システムの開発は大きな役割を果たすことができる。

第3章では、協同効果によって可視光照射下で高い光触媒性能を発揮することが期待さ

れるチタニアと酸化タングステンとの複合化を試みた。一般にはチタニア光触媒を母材として 5-30%程度の酸化タングステンを表面に高分散する手法がとられ、過剰な酸化タングステンの添加は光触媒性能を低下させる。ここでは合成した酸化タングステンのナノ粒子をチタニアゾルと混合、焼成してチタニアとの複合化を行うことで、チタニアと酸化タングステンの比率を自在に変えることができた。この場合、チタニアと酸化タングステンの比率が 50%と高い場合にも、従来の複合化光触媒に比べて高い光触媒活性を示すことを明らかにした。

第 4 章では、チタニアと酸化タングステンの複合化法を簡略化するために、酸化タングステンゾルとチタニアゾルを混合した複合ゾルを一段で焼成、複合化する方法を試みた。チタニア単独ゾルでは 400°C 付近でアナターズ型からルチル型への結晶転移が起こるが、これ以下の低温焼成では酸化タングステンは非晶質であり光触媒活性を示さない。一方、高温で焼成すると逆にチタニアが光触媒活性の低いルチル型に転移する。そこで、複合ゾルにアナターズ型ルチル型の結晶転移抑制効果を持つイオン液体の添加を試みたところ、焼成温度 800°C で結晶転移が抑制され、チタニアはアナターズ型結晶のまま、結晶性に優れた酸化タングステンを含む複合体が合成できた。この光触媒を用いて可視光照射下におけるメチレンブルーの光分解およびヒ素の光酸化について検討した。

引用文献

- 1.1.1 R. Daghrir, P. Drougui, D. Robert, Modified TiO₂ for environmental photocatalytic applications: A review, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52 (2013) 3581-3599.
- 1.1.2 D. Zhang, D. Yang, H. Zhang, C. Lu, L. Qi, Synthesis and Photocatalytic Properties of Hollow Microparticles of Titania and Titania/Carbon Composites Templated by Sephadex G-100, *Chem. Mater.*, 18 (2006) 3477-3485.
- 1.1.3 H. Shen, L. Mi, P. Xu, W. Shen, P. N. Wang, Visible-light photocatalysis of nitrogen-doped TiO₂ nanoparticulate films prepared by low-energy ion implantation, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2007) 7024-7028.
- 1.1.4 Q. Li, Z. Zhang, K. Zhang, L. Xu, J. Fang, Y. Lai, J. Li, Synthesis and electrochemical performance of TiO₂-sulfur composite cathode materials for lithium-sulfur batteries, *J. Solid State Electrochem.*, 17 (2013) 2959-2965.
- 1.1.5 J. H. Pan, W. I. Lee, Preparation of Highly Ordered Cubic Mesoporous WO₃/TiO₂ Films and Their Photocatalytic Properties, *Chem. Mater.*, 18 (2006) 847-853.
- 1.1.6 M. H. Habibi, M. Mikhak, Titania/zinc oxide nanocomposite coatings on glass or quartz substrate for photocatalytic degradation of direct blue 71, *Applied Surface Science*, 258 (2012) 6745-6752.
- 1.1.7 N. Biswal, D.P. Das, S. Martha, K.M. Parida, Efficient hydrogen production by composite photocatalyst CdSeZnS/Zirconiumtitanium phosphate (ZTP) under visible light illumination, *International journal of hydrogen energy*, 36 (2011) 13452-13460.
- 1.1.8 M. Graetzel, R. F. Howe, Electron paramagnetic resonance studies of doped titanium dioxide colloids, *J. Phys. Chem*, 94 (1990) 2566-2572.
- 1.2.1 A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor

- Electrode, *Nature*, 238 (1972) 37–38.
- 1.3.1 M. Ilieva, A. Nakova, V. Taskova, TiO₂/WO₃ hybrid structures produced through a sacrificial polymer layer technique for pollutant photo- and photoelectrooxidation under ultraviolet and visible light illumination, *J. Appl. Electrochem.*, 42 (2012) 121-129.
- 1.3.2 H. Tada, A. Kokubu, M. Iwasaki, S. Ito, Deactivation of the TiO₂ photocatalyst by coupling with WO₃ and the electrochemically assisted high photocatalytic activity of WO₃, *Langmuir*, 20 (2004) 4665-4670.
- 1.3.3 C.F. Lin, C.H. Wu, Z.N. Onn, Degradation of 4-chlorophenol in TiO₂, WO₃, SnO₂, TiO₂/WO₃ and TiO₂/SnO₂ systems, *J. Hazard. Mater.*, 154 (2008) 1033-1039.
- 1.3.4 J.C. Colmenares, R. Luque, J.M. Campelo, F. Colmenares, Z. Karpinski, A.A. Romero. Nanostructured photocatalysts and their applications in the photocatalytic transformation of Lignocellulosic biomass: An overview, *Materials*, 2 (2009) 2228-2258.
- 1.3.5 M. Miyauchi, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto, Photoinduced hydrophilic conversions of TiO₂/WO₃ layered thin films, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 4714-4720.
- 1.3.6 Y. T. Kwon, K.Y. Song, W.I. Lee, G.J. Choi, Y.R. Do, Photocatalytic behavior of WO₃-loaded TiO₂ in an oxidation reaction, *J. Catal.*, 191 (2000) 192-199.
- 1.3.7 V. Keller, P. Bernhardt, F. Garin, Photocatalytic oxidation of butyl acetate in vapor phase on TiO₂, Pt/TiO₂ and WO₃/TiO₂ catalysts, *J. Catal.*, 215 (2003) 129-138.
- 1.3.8 Y.R. Do, W. Lee, K. Dwight, A. Wold, The effect of WO₃ on the photocatalytic activity of TiO₂, *J. Solid State Chem.*, 108 (1994) 198-201.
- 1.3.9 J. Papp, S. Soled, K. Dwight, A. Wold, Surface acidity and photocatalytic activity of TiO₂, WO₃/TiO₂ and MoO₃/TiO₂ photocatalyst, *Chem. Mater.*, 6 (1994) 496-500.
- 1.3.10 H. Zhang, G. Chen, D.W. Behnemann, Photo-electrocatalytic materials for environmental applications, *J. Mater. Chem.*, 19 (2009) 5089-5121.

- 1.4.1 A. Mills, N. Elliott, G. Hill, D. Fallis, J. R. Durrant, R. L. Willis, Preparation and characterisation of novel thick sol-gel titania film photocatalysts, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2 (2003) 591–596.
- 1.4.2 L. Spanhel, M.A. Anderson, Semiconductor Clusters in the Sol-Gel Process: Quantized Aggregation, Gelation, and Crystal Growth in Concentrated ZnO Colloids, *JACS*, 113, (1991) 2826-2833.
- 1.4.3 D.G. Barton, M. Shtein, R.D. Wilson, S.L. Soled, E. Iglesia, Structure and Electronic Properties of Solid Acids Based on Tungsten Oxide Nanostructures, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 630-640.
- 1.5.1 A. Fernández, G. Lassaletta, V.M. Jiménez, A. Justoa, A.R. González-Elipea, J.-M. Herrmann, H. Tahirib, Y. Ait-Ichouc, Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification, *Appl. Catal. B: Environ.*, 7 (1995) 49–63.

第 2 章 シリカーメソポーラスチタニア光触媒の 光分解特性

2.1 緒言

チタニア光触媒の活性化あるいはチタニアへの金属や金属酸化物の複合化やドーピングによる可視領域での光活性付与についてこれまでに数多くの研究がなされている (2.1.1)。しかしながら、光触媒の反応活性がどれほど高くても、水溶液中で希薄な汚染物質を分解する場合には溶液中の汚染物質のチタニア表面への物質移動が律速となるために、触媒と汚染物質の接触確率が低く光分解が効率的に進行しないことが問題とされている。この問題を解決する方法の一つは触媒表面積を増大させることであり、もう一つは汚染物質の吸着性を増大することである。吸着作用によって触媒表面における汚染物質濃度を高くすることで光分解速度が増加するとともに、高効率の光分解が期待できる。純粋なチタニアに比べて、チタニアを分散したシリカ(2.1.2~2.1.5)やシリカを分散したチタニア(2.1.6)は吸着容量が増加し、高効率で光分解が進むことが報告されている。

ゾルーゲル法により得られるシリカはネットワーク構造に起因する広い比表面積によって優れた吸着性能を有す。また、チタニア上の汚染物質の分解は表面積の増加で促進することは知られているが、チタニアはゾルーゲル法によって合成しても、シリカと比べて比表面積は非常に小さい。チタニアゾルにブロック共重合体などの適切なテンプレートを導入することによりメソ孔を形成させることでチタニア自体の比表面積を増加できることが報告されている(2.1.7)。シリカ-チタニア複合体光触媒は、吸着性と比表面積増大の相乗効果によって高い光触媒性能を示すことが報告されている(2.1.8, 2.1.9)。光触媒反応ではチタ

ニア表面で生成する活性種はメソ孔内での拡散が困難であるために、細孔内に吸着する基質に対して高効率で攻撃することができるので高い反応性を示す(2.1.10)。さらに、メソポーラスチタニアへのシリカの導入は熱的安定性の向上にもつながるとされている(2.1.11)。

しかしながら、吸着性を持つ光触媒を用いた光分解に関するこれまでの研究では対象物質を飽和させた状態から、光照射を開始して光触媒反応を行い吸着と光反応の両者が関与する総括反応速度を解析しているが、反応溶液中に光触媒を投入して吸着と反応が同時に開始する条件で吸着速度と光反応速度を分離して解析した報告は見られない。

本研究ではメソポーラスチタニアと高い比表面積を持ち吸着性に優れたシリカを複合化することによって、光触媒、吸着性の両方の機能を併せ持ったメソポーラス光触媒を合成し、その光分解速度について研究することを目的とした。チタニアとシリカを同時に生成する一段ゾルーゲル法によってシリカーメソポーラスチタニア複合体の合成を行い、生成したシリカーメソポーラスチタニア複合体の物性を明らかにし、メチレンブルー(MB)の吸着特性を明らかにした。次に、これを光触媒としてメチレンブルーの光分解実験を行い、みかけの光分解反応速度を決定した。最後に、吸着を考慮した反応速度モデルを提案し、みかけの光分解反応速度を解析し、溶液中のメチレンブルーと吸着したメチレンブルーそれぞれに対応する反応速度定数を明らかにした。最後に気相中のトルエンの光分解を行った。

2.2 装置および実験方法

2.2.1 試薬

チタニアの原料である四塩化チタンは和光純薬製、シリカの原料であるテトラエトキシシラン(TEOS)は東京化成製である。メソ孔を形成するためのテンプレートとしてはポリエチレンオキシドとポリプロピレンオキシドのトリブロック共重合体である Pluronic F127 を用いた。Pluronic F127 とポリプロピレングリコール(PPG)は Aldrich Chemical 製で、これら

の試薬及び溶媒は市販品をそのまま使用した。

2.2.2 シリカ-メソポーラスチタニア複合粉体の合成

シリカ-メソポーラスチタニア複合体はチタニア薄膜調製法(2.1.11)に倣いゾルーゲル法で合成した。Fig.2.1 はシリカ-メソポーラスチタニア複合粉体合成法のフローチャートを示す。窒素置換したグローブボックス内で四塩化チタン(1.32 mL)、Pluronic F127 (1.5 g)及びテトラヒドロフラン(4.97 mL)を1-ブタノール(43.8 mL)に溶解した。50°Cの湯浴中で5分間攪拌した後、PPG (0.945 mL)を加え、さらに pH 2 に調製した希塩酸(2.16mL)を滴下し加水分解を行った。熟成のために室温で12時間攪拌してチタニアゲルを得た。この溶液に所定量のTEOSのブタノール溶液(TEOS濃度10 vol%)を加えた。このときのSi/(Ti + Si)のモル比 α を0.045, 0.091, 0.167及び0.27となるようにTEOSの添加量を調製した。TEOSを添加せずに調製したチタニアゲルあるいはシリカ-チタニアゲルを80°Cで24時間乾燥し、350°Cで2時間焼成してメソポーラスチタニア及びシリカ-メソポーラスチタニア複合粉体を得た。

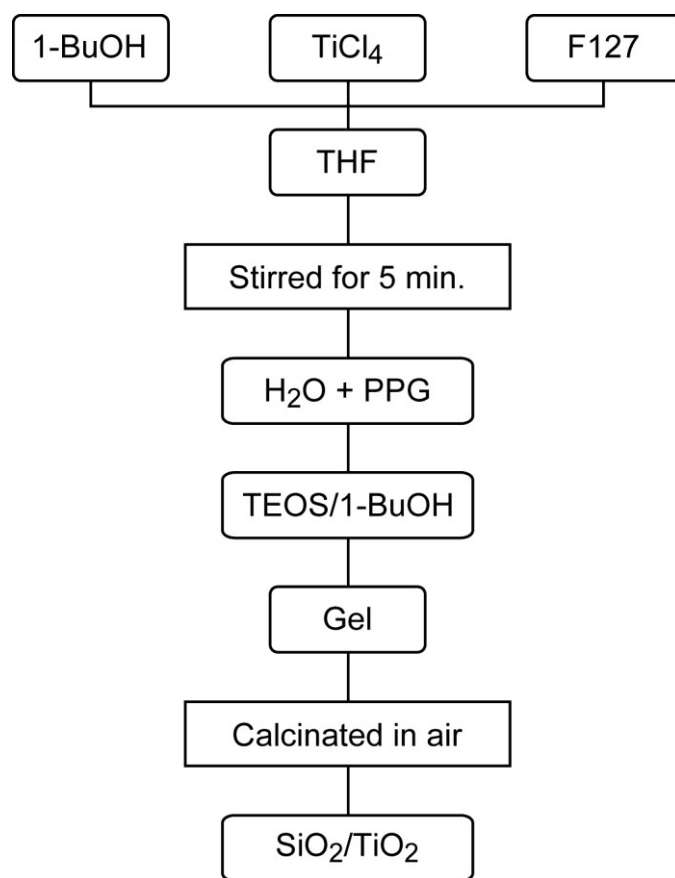


Fig.2.1 Flowchart for synthesis of silica-mesoporous titania composite powder.

2.2.3 複合粉体の評価法

シリカーメソポーラスチタニア複合粉体の表面形態及び元素分布を走査型電子顕微鏡及びエネルギー分散型 X 線分光分析装置(SEM-EDX, Hitachi S-5200)で測定した。BET 比表面積及び平均細孔径は自動細孔表面積測定装置(Tristar3000, 島津製作所)を用いて測定した。粉末 X 線回折測定(XRD, リガク, Cu-K α 線)により複合粉体中のチタニアの結晶構造を決定した。

XRD 測定は試料の回折角(θ)を測定し、既知の物質のデータと照合することによって試料の結晶構造を決定した。また、チタニアの(101) にあたる回折角 ($2\theta = 23^\circ$) のピークの半値幅($\beta_{1/2}$)から、以下に示す Scherrer の式によりチタニアの結晶子サイズ(D)を決定した

$$D = K \times \lambda / (\beta_{1/2} \times \cos \theta) \quad (2.1)$$

ここで λ は CuK α 線における波長(= 1.5418 Å)、K は Scherrer 定数 (= 0.9)である。

2.2.4 メチレンブルーの吸着 光分解実験

シリカ-メソポーラスチタニア複合粉体の光触媒性能はメチレンブルーの光分解により評価した。実験は外部からの光の影響を受けないように暗幕内で行った。石英ビーカー(100 mL)に 25 mmol/L メチレンブルー水溶液(50 mL)を量り取り、光触媒粉末(20 mg)を加えて懸濁液とした。攪拌翼を用いて攪拌しながら、ビーカーの底面から UV ランプ(9.0 W, $\lambda_{\max} = 365$ nm)またはプロジェクター(230 W, 2600 lm)を用いて紫外光及び可視光を照射した。ビーカーと光源の距離は 1 cm とした。シリカ-メソポーラスチタニア複合粉体へのメチレンブルーの吸着量は暗所にて光を照射せずに測定した。所定時間毎に懸濁液をサンプリングし、遠心分離によって光触媒粉末を分離し、液中のメチレンブルーの濃度を紫外-可視分光光度計(JASCO, V-600)を用いて波長 665 nm における吸光度から決定した。

シリカ-メソポーラスチタニア光触媒を用いた気相中のトルエンの光分解実験は以下の通り行った。空気中のトルエンの光分解速度は密閉できる石英製フラスコ(50 mL)中にシリカ-メソポーラスチタニア複合粉体($\alpha=0.091$)を 200 mg 封入し、その中にマイクロシリンジを用いて 0.5 μ L のトルエンを滴下した。この条件で気相中のトルエン濃度は 2000 ppm であった。十分にトルエンが気化した後、紫外線を照射して光分解実験を行った。気体サンプル中のトルエン濃度は FID-GC で測定した。

2.3 光分解および吸着の速度解析

シリカ-メソポーラスチタニア複合粉体では、メチレンブルーはチタニア表面には吸着されず、シリカ表面にのみ吸着される。一方、光触媒反応はシリカの吸着点とは異なるチタニア表面の反応場あるいはシリカとチタニアの界面で進むとが考えられる。そこで、シリカ-メソポーラスチタニア複合粉体を用いた同時吸着および光分解反応のモデルを提案し、光反応時のメチレンブルー濃度の経時変化から吸着および光分解反応の速度解析を行った。

メチレンブルーの吸着は Langmuir 型吸着であると仮定すると、メチレンブルーの吸着速度式は次式で表される。

$$-(dC/dt) = k_{\text{ads}}C(N_{\text{sat}} - N_{\text{ads}}) - k_{\text{des}}N_{\text{ads}} \quad (2.2)$$

ここで C ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) は、メチレンブルーの濃度、 k_{ads} ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) は吸着速度定数、 k_{des} ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) は脱着速度定数、 N_{sat} ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) はメチレンブルーの飽和吸着量、そして N_{ads} ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) はメチレンブルーの吸着量である。

チタニア触媒を用いた有機物の光分解の反応速度式は従来の研究では Langmuir 型速度式で表現されてきた(2.3.1~2.3.2)。本研究では Fig.2.2 に示すように、光分解挙動を吸着したメチレンブルーと溶液中のメチレンブルーに分けて解析した。吸着したメチレンブルーは、チタニア光触媒上で生成したラジカルと反応を行うために、その光分解速度は溶液中のメチレンブルー濃度ではなく、吸着したメチレンブルーの吸着量 N_{ads} に関係している。ここで、光分解反応速度($-(dC/dt)$)は N_{ads} の一次に比例するとした。

$$-(dC/dt) = k_0 N_{\text{ads}} \quad (2.3)$$

ここで k_0 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) は、吸着したメチレンブルーの反応速度定数である。一方、溶液中のメチレンブルーの光分解は、液相のメチレンブルーの濃度 C の一次に比例する。

$$-(dC/dt) = k_1' C \quad (2.4)$$

ここで k_1' (s^{-1}) は反応速度定数である。

メチレンブルーの吸着と光分解が同時に進行する時、溶液中のメチレンブルーの光分解はメチレンブルーの吸着速度に影響されて加速されるので、溶液中のメチレンブルーの光分解速度は次式で表される。

$$-(dC/dt) = k_1(N_{\text{sat}} - N_{\text{ads}})C \quad (2.5)$$

ここで k_1 ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) は溶液中のメチレンブルーの反応速度定数である。従って、メチレンブルーの総括光分解速度は(2.3)式及び(2.5)式の速度の和で表される。

$$-dC/dt = k_0 N_{\text{ads}} + k_1(N_{\text{sat}} - N_{\text{ads}})C \quad (2.6)$$

触媒濃度 C_{cat} ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) を液体の体積に対する触媒重量と定義すると、光触媒上のメチレンブルーの吸着速度 dN_{ads}/dt は次式で表すことができる。

$$dN_{\text{ads}}/dt = (1/C_{\text{cat}})[k_{\text{ads}}C(N_{\text{sat}} - N_{\text{ads}}) - k_{\text{des}}N_{\text{ads}} - k_0N_{\text{ads}}] \quad (2.7)$$

吸着速度定数、脱着速度定数および反応速度定数を決めれば、メチレンブルーの光分解速度式((2.6)式)と吸着速度式((2.7)式)の連立微分方程式を数値的に解くことによって溶液中

のメチレンブルー濃度の経時変化を数値計算することができる。この時の初期条件は、時刻 $t=0$ において $C=C_0$ で $N_{\text{ads}}=0$ とした。

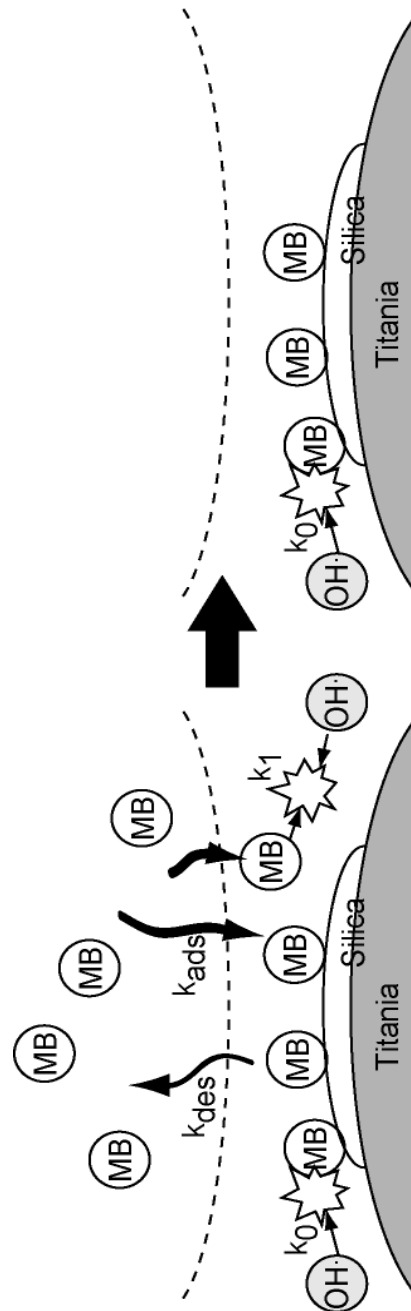


Fig.2.2 Schematic illustration of absorption-desorption and photodegradation of methylene blue on mesoporous titania-silica composite.

2.4 結果と考察

2.4.1 シリカーメソポーラスチタニア複合粉体の粉体特性

合成したシリカーメソポーラスチタニア複合光触媒の XRD スペクトルを Fig. 2.3 に示す。XRD の結果より、シリカーメソポーラスチタニア複合粉体中のチタニアの結晶構造はアナターズ型であった。Table 2.1 に BET 比表面積 S_{BET} 、平均細孔径 d_{pore} 及び XRD 測定結果から Scherrer の式により算出した結晶子サイズ D_{XRD} を示す。メソポーラスチタニアの平均細孔径は 11.8 nm であり、テンプレートの効果によりメソ孔が発達していることが確認できた。TEOS を導入しないときには、テンプレートであるブロックコポリマーは弱い結合によって安定化されるため生成したチタニアゲルで取り囲まれる。そして焼成によってテンプレートが消失し、メソ孔が発達したと考えられる。シリカを導入することで細孔径は 7.3 - 4.6 nm と減少した。また、シリカの含有量の増加とともに平均細孔径は減少する傾向が見られた。

メソポーラスチタニアの結晶子サイズは 12.56 nm であり、シリカを担持した複合材料中のチタニアの結晶子サイズは 7.3-8 nm に減少した。TEOS をチタニアゲルに添加した場合、結晶粒界で生成したシリカあるいは粒界における Ti-O-Si 結合の存在によってチタニアの結晶成長は抑制されたと考えられる。加えて結晶子サイズの減少が複合材中の細孔径の減少に関連していると考えられる。さらに径 10 nm 以下のメソ孔が Fig.2.4 に示すシリカーメソポーラスチタニア複合粉体($\alpha = 0.091$ 及び 0.27)の SEM 写真においても観察することができた。BET 比表面積は分散したシリカ相のミクロ孔の発達が進むことや、メソ孔が収縮することによって、シリカ含有量とともに増加する傾向が見られた。シリカーメソポーラスチタニア複合粉体中のシリカ相の分散性が高いことが SEM-EDX 分析により確認できた。

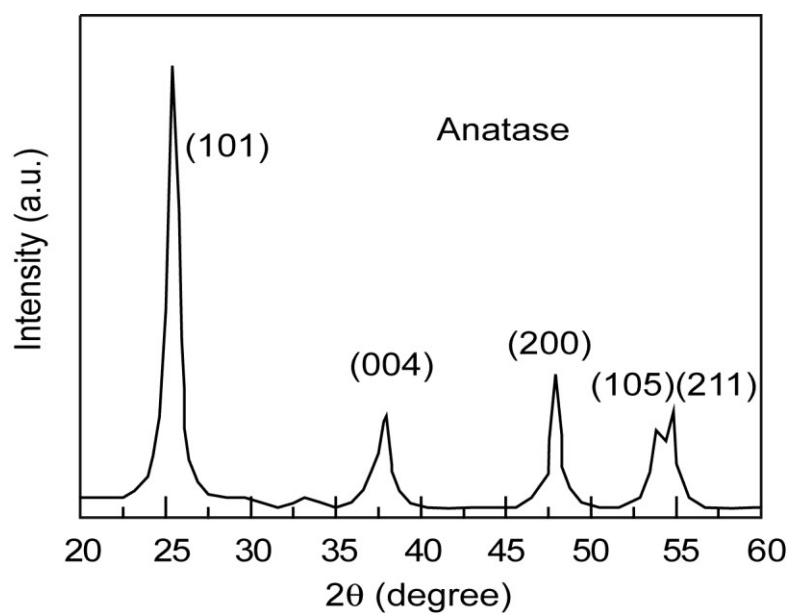
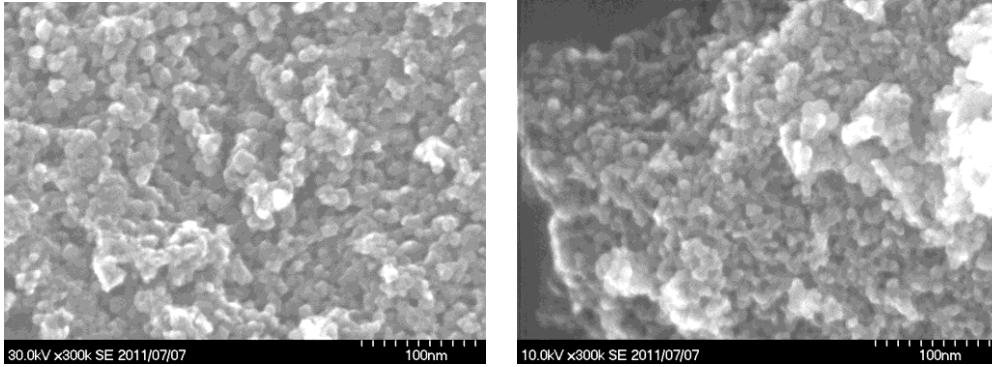


Fig.2.3 XRD pattern of silica-mesoporous titania powders.

Table 2.1 Characterization of silica-doped mesoporous titania.

Sample	BET specific surface area S_{BET} [m^2/g]	Average pore diameter d_{pore} [nm]	Crystalline size D_{XRD} [nm]
Mesoporous titania	78	11.8	12.56
Silica-doped mesoporous titania ($\alpha = 0.091$)	142	7.3	7.98
Silica-doped mesoporous titania ($\alpha = 0.167$)	198	5.8	7.32
Silica-doped mesoporous titania ($\alpha = 0.270$)	224	4.6	7.32



(a) $\alpha=0.091$

(b) $\alpha=0.27$

Fig.2.4 SEM image of silica-loaded mesoporous titania.

2.4.2 シリカ-メソポーラスチタニア複合光触媒によるメチレンブルーの吸着と光分解

Fig.2.5 にメソポーラスチタニア及びシリカ-メソポーラスチタニア複合光触媒を用いたメチレンブルーの吸着実験の結果を示す。光を照射せずに行った吸着実験において、メソポーラスチタニアを用いた場合はメチレンブルーを吸着しなかったが、シリカを導入した複合光触媒を用いた場合はメチレンブルー濃度が2時間以内で一定になり、ここではシリカ表面にメチレンブルーが飽和吸着したと考えられる。実験結果からシリカ濃度の異なる複合光触媒におけるメチレンブルーの飽和吸着量 N_{sat} を算出したところ、モル比 α が 0.091、0.167 および 0.270 の時にそれぞれ $N_{\text{sat}} = 25.0$ 、31.3 および 43.8 mol/kg であった。飽和吸着量は導入されたシリカの含有量に比例しなかった。これはシリカのマクロ孔には比較的大きな分子であるメチレンブルーの吸着が困難であり、またチタニア表面へのシリカの分散状態が影響していることを示唆している。

吸着速度のシミュレーションを 2.3 の (2.2) 式を用いて行った。Fig.2.5 に示す実線は計算値を示す。シリカの含有量に関わらず、メチレンブルーの吸着速度定数 k_{ads} 及び脱着速度定数 k_{des} はそれぞれ $2.5 \times 10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ および $5 \times 10^{-6} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ であった。

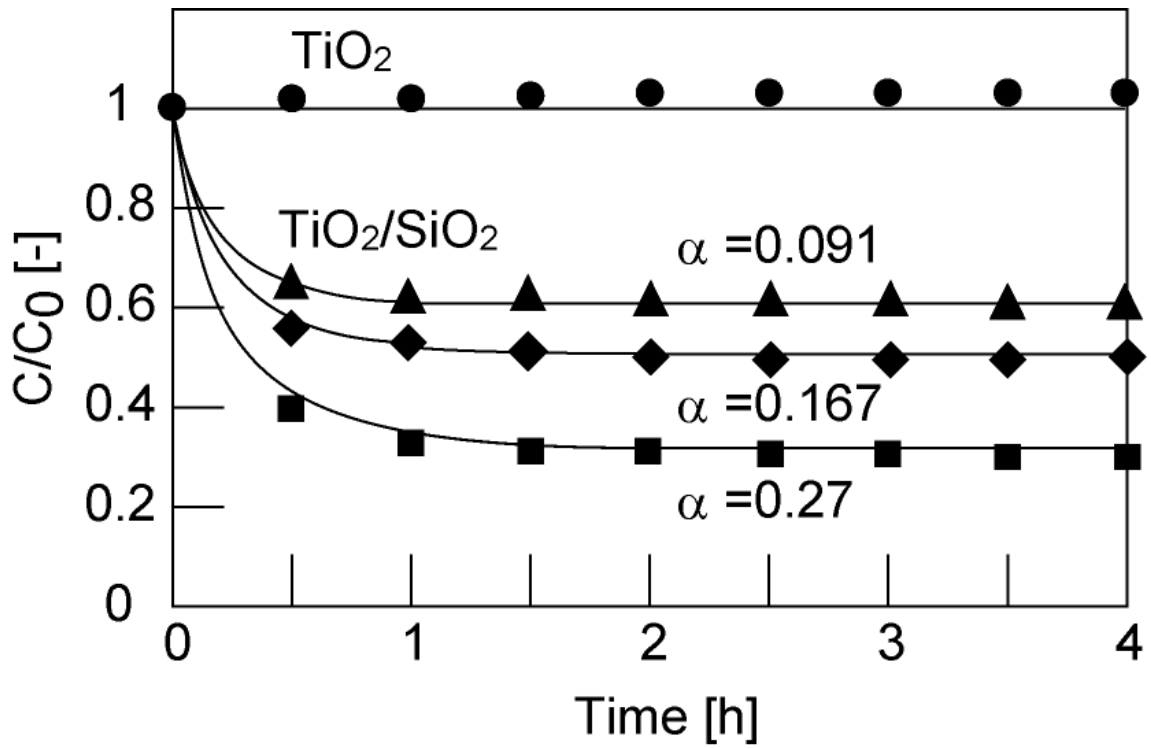


Fig. 2.5 Adsorption behaviors of methylene blue, Catalyst: ●; TiO₂, ▲; SiO₂-TiO₂ composite ($\alpha = 0.091$), ◆; SiO₂-TiO₂ composite ($\alpha = 0.167$), ■; SiO₂-TiO₂ composite ($\alpha = 0.27$), Solid lines indicate methylene blue concentrations calculated from Eq. (2.2).

次に、紫外光照射時のメチレンブルーの光分解実験の結果を Fig.2.6 に示す。シリカを導入しないメソポーラスチタニアを用いた場合、メチレンブルー濃度は直線的に減少した。メソポーラスチタニアの光触媒活性が低いために光分解速度はメチレンブルーの濃度に依存せず紫外光強度に大きく影響されたものと考えられる。

メソポーラスチタニアにシリカを導入することでメチレンブルー濃度は紫外線照射後、初期段階で大きく減少した。この場合にはメチレンブルーの光分解と同時に吸着による濃度減少が起こるが、紫外線照射時の濃度減少量は、無照射時の飽和吸着による減少量に比べて大きいことから、光分解が進行しており、しかも、シリカの導入によって、比表面積が増加し、チタニア自身の光触媒活性が増加したと考えられる。チタニア表面に存在する水酸基から活性なラジカルが生成することが知られており(2.4.1)、特にシリカーメソポーラスチタニア複合粉体表面は、純チタニア表面に比べて表面水酸基濃度が高く、そのことにより光触媒活性が高くなると考えられる。本研究で合成されたシリカーメソポーラスチタニア複合光触媒の中では $\alpha = 0.091$ の値を持つものが最も高いメチレンブルー濃度の減少率を示した。

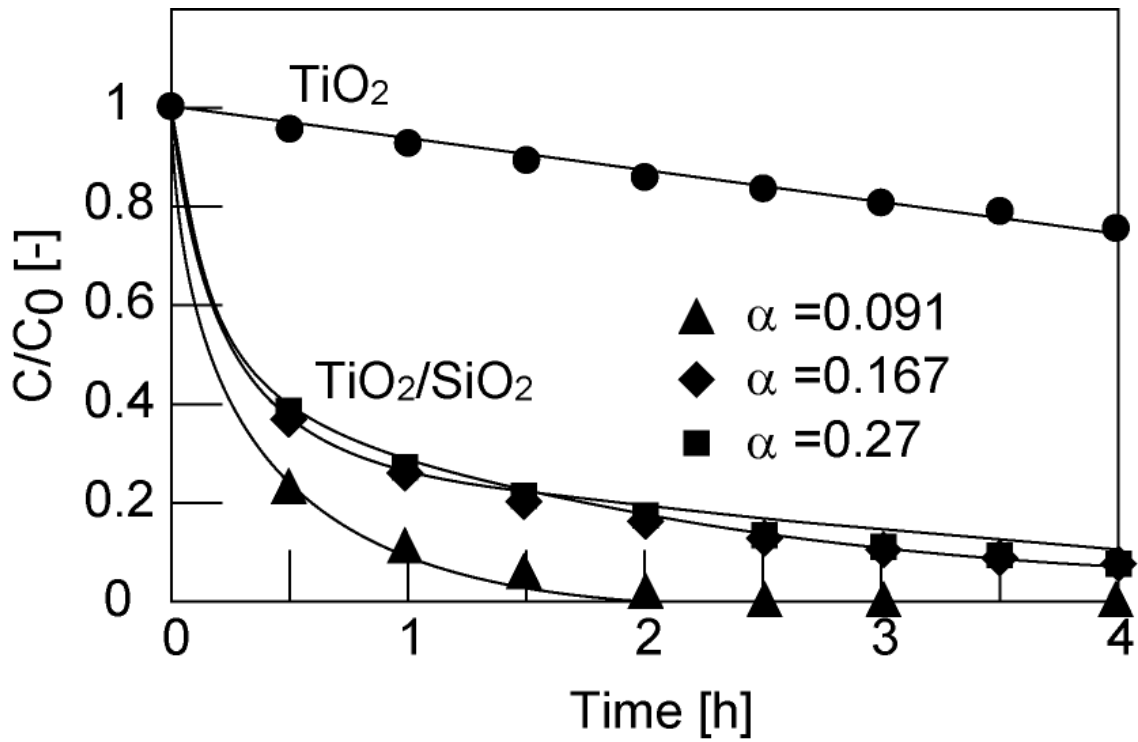


Fig.2.6 Photodegradation behavior of methylene blue, Catalyst: ●; TiO_2 , ▲; SiO_2-TiO_2 composite ($\alpha = 0.091$), ◆; SiO_2-TiO_2 composite ($\alpha = 0.167$), ■; SiO_2-TiO_2 composite ($\alpha = 0.27$), Solid lines indicate methylene blue concentrations calculated from Eqs. (2.6) and (2.7).

しかしながら、メチレンブルーの濃度減少量だけでシリカ導入量の異なるシリカメソポーラスチタニア複合光触媒の活性を説明することはできないので、メチレンブルーの濃度減少に対する吸着と光分解の寄与を分離するために、Fig.2.6 の濃度変化を 2.3 で述べた速度モデルを用いてシミュレーションした。この計算には Fig.2.5 の吸着による濃度変化から決定した吸着速度定数 k_{ads} と脱着速度定数 k_{des} の値を用いた。Fig.2.6 の実線で示す計算値は実測値とよく一致した。シミュレーション結果から決定された溶液中および吸着したメチレンブルーに対するそれぞれの反応速度定数および飽和吸着量を Table2.2 に示す。これらの結果においても $\alpha = 0.091$ のシリカメソポーラスチタニア複合光触媒が、BET 比表面積が最も小さいにもかかわらず、最も高い反応速度定数(k_0 および k_1)となった。

Table 2.2 Kinetic parameters of adsorption and photodegradation of methylene blue.

Sample	N_{sat}^{*1} [mol · kg ⁻¹]	k_0 for adsorbed methylene blue [kg · m ⁻³ · s ⁻¹]	k_1 for unadsorbed methylene blue [kg · mol ⁻¹ · s ⁻¹]
Silica-doped mesoporous titania ($\alpha = 0.045$)	12.5	1.0×10^{-5}	2.0×10^{-5}
Silica-doped mesoporous titania ($\alpha = 0.091$)	25.0	5.3×10^{-5}	3.6×10^{-5}
Silica-doped mesoporous titania ($\alpha = 0.167$)	31.3	1.3×10^{-5}	0.83×10^{-5}
Silica-doped mesoporous titania ($\alpha = 0.270$)	43.8	8.0×10^{-6}	0.29×10^{-5}

*1, where $k_{\text{ads}} = 2.5 \times 10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{\text{des}} = 5 \times 10^{-6} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

以上の解析およびその解析結果から、チタニアにシリカを導入することで比表面積の増加効果とともに、触媒活性が向上することが明らかになった。Anderson と Bird (2.1.2)はチタニアがシリカと強く接触かつ相互作用するときにチタニアの触媒挙動が向上すると報告している。光反応効率を上げるためには光照射によって生成する電子と正孔の再結合を防止することが重要である。シリカを導入することによって溶液中の分子を吸着濃縮することで、正孔との反応で生成するラジカルとの反応が促進され結果的には再結合が防止される(2.1.2)。メチレンブルーは紫外光照射下で生成する水酸化物ラジカルやスーパーオキシドラジカルのような活性酸化種によって攻撃されるので、シリカの吸着サイトはチタニアの近傍に位置する必要がある。シリカとチタニアの界面では不安定な活性酸化種が失活する前に反応物に到達する。チタニアゲルに TEOS の過剰な供給を行うと、孤立したシリカ粒子の生成を促進し、チタニア表面に凝集したシリカ粒子の過剰な析出が起こる。そのため、光触媒活性は減少し、活性酸化種とメチレンブルーとの接触を阻害する。結果として $\alpha=0.167$ および 0.27 のシリカーメソポーラスチタニア複合光触媒については光分解の反応速度定数が小さかった。このようにシリカの分散性が吸着したメチレンブルーの光分解に大きく影響することがわかった。

Fig.2.7 および Fig.2.8 は、それぞれ $\alpha = 0.091, 0.167$ のシリカーメソポーラスチタニア複合光触媒について計算したメチレンブルー濃度 C の変化の他に、メチレンブルーの吸着量 N_{abs} と、 Q_u と Q_a を示している。 Q_u と Q_a は、それぞれ溶液中のメチレンブルー及び吸着したメチレンブルーについての光分解によって除去された物質と定義する。Fig.2.7 に示すように、 Q_u の値は Q_a の値よりも高く、溶液中での反応が優勢であることがわかった。このことは吸着したメチレンブルーはシリカ表面に強く吸着しており、表面拡散性が低いことが考えられる。したがって、チタニア表面で生成した活性酸化種はチタニア表面まで移動する必要がある。一方、溶液中のメチレンブルーの反応場についても活性酸化種の寿命が短いことを考えると、反応は光触媒表面近傍で進行している。溶液中のメチレンブルー

は自由に移動できるため、 Q_u の値が高くなったと考えられる。光触媒表面へのメチレンブルーの吸着量 N_{ads} の値は初期段階では時間経過とともに増加し、0.5 時間で極大値 17 mol kg^{-1} をとった後は、吸着したメチレンブルーの分解に伴って減少し続けた。同様の吸着および光分解挙動は Fig.2.8 に示す $\alpha = 0.167$ のシリカーメソポーラスチタニア複合光触媒においても見られたが、 $\alpha = 0.091$ の結果と比べると、メチレンブルー濃度の減少については吸着の寄与が大きいことがわかった。

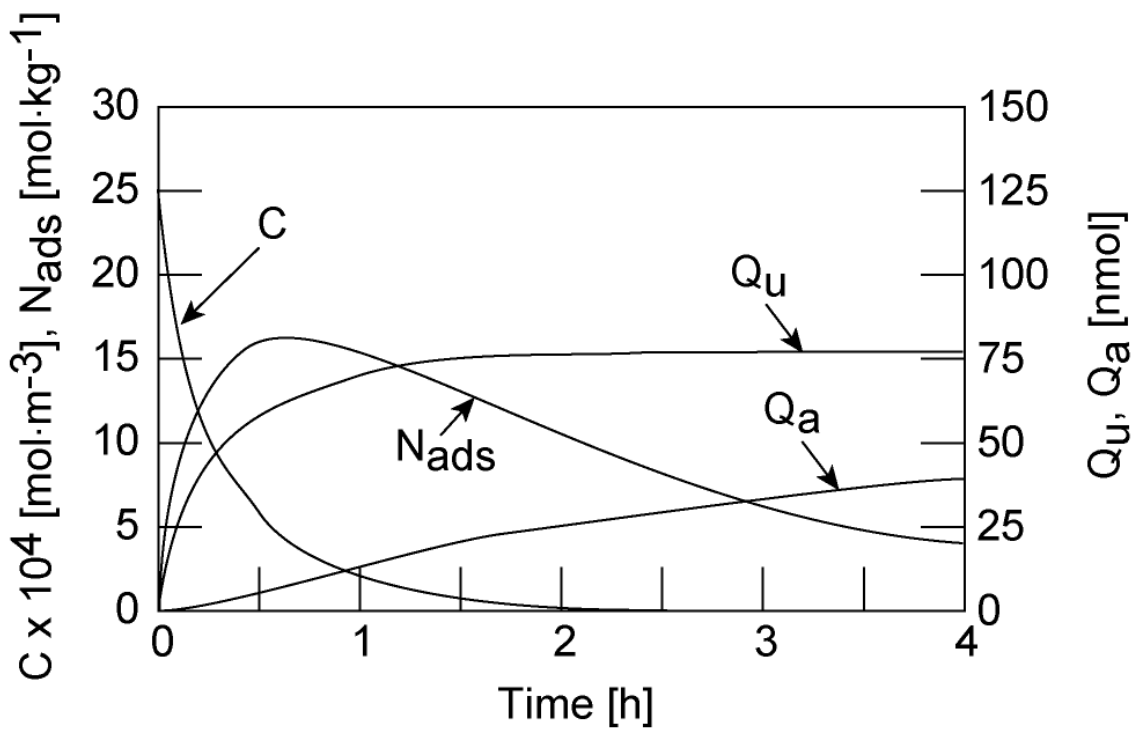


Fig.2.7 Simulated values of concentration (C), adsorption amount (N_{ads}) and disappearing molar amount (Q_a and Q_u) of methylene blue for silica-loaded mesoporous titania ($\alpha = 0.091$).

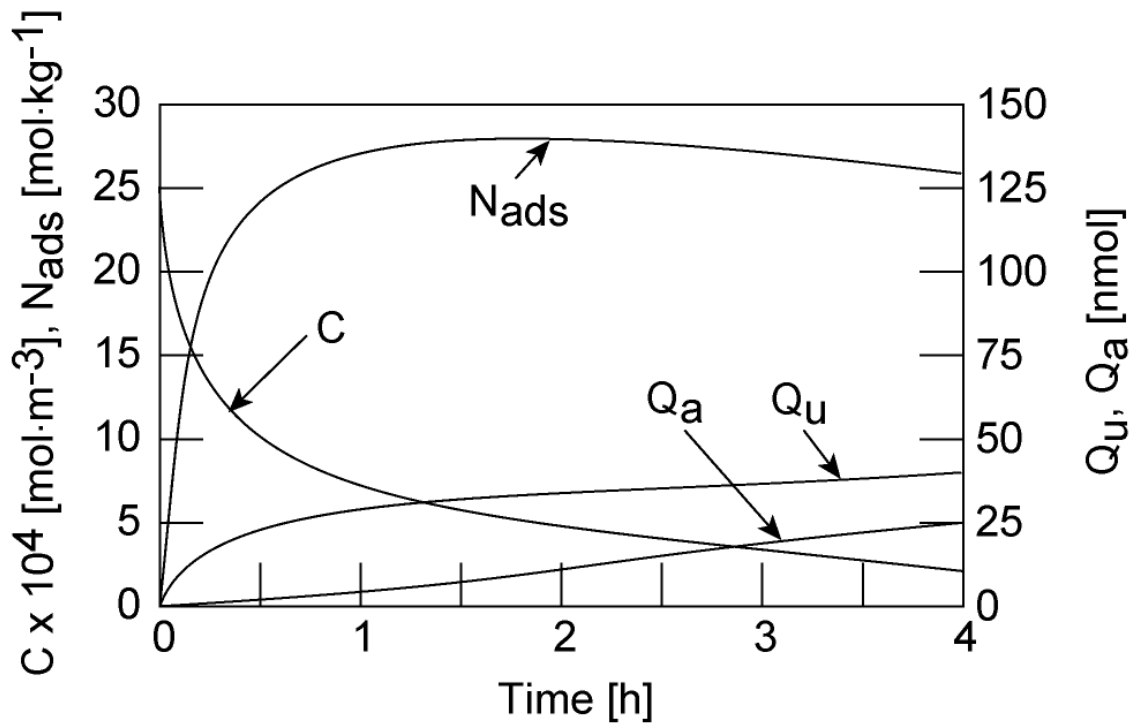


Fig.2.8 Simulated values of concentration (C), adsorption amount (N_{ads}) and disappearing molar amount (Q_a and Q_u) of methylene blue for silica-loaded mesoporous titania ($\alpha = 0.167$).

2.4.3 シリカ-メソポーラスチタニア複合光触媒によるトルエンの気相光分解

$\alpha = 0.091$ のシリカ-メソポーラスチタニア複合光触媒を用いて、気相中のトルエンの同時吸着および光分解を行った。Fig.2.9 に示すように、実験開始とともに紫外光を照射した場合(Run#1)、トルエン濃度は紫外光照射 4 時間後には検出限界以下の値となった。一方(Run#2)、暗室中で 24 時間吸着試験後の平衡トルエン濃度は 500 ppm であった。残留するトルエンについては、その後紫外光を照射するとその後 4 時間で濃度は検出限界以下の値となった。このことからシリカ-メソポーラスチタニア複合光触媒は空気中でも高効率で光活性を示すことを明らかにした。

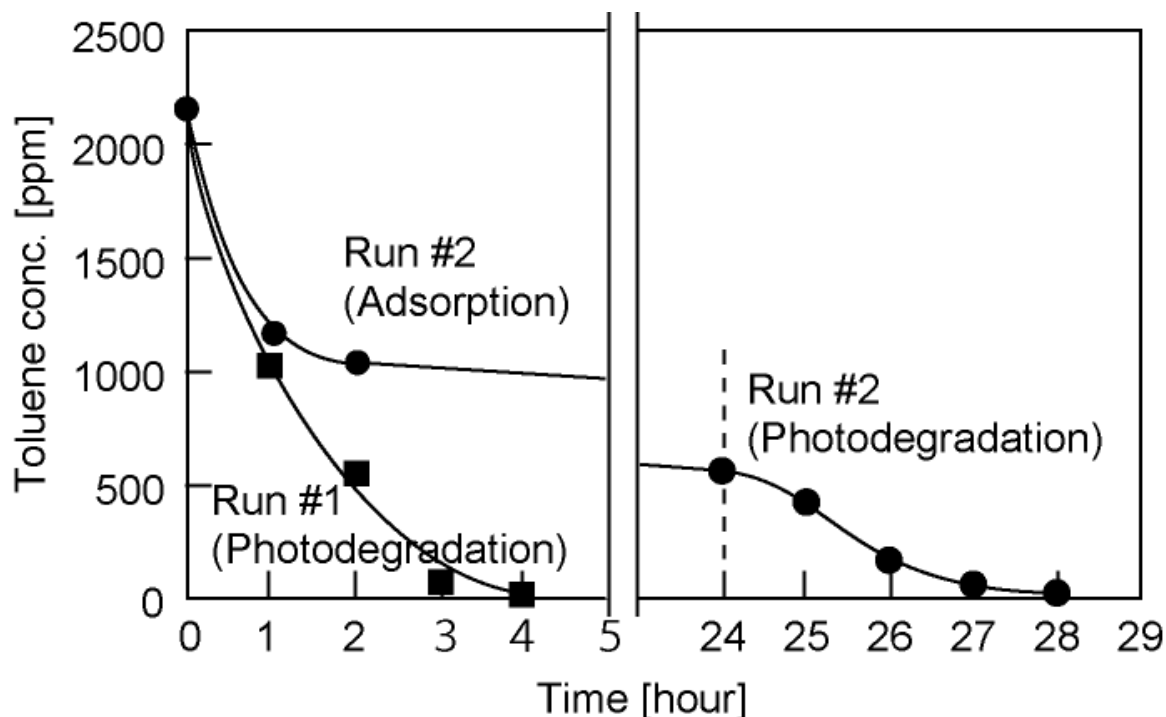


Fig.2.9 Photodegradation behavior of toluene vapor: ●; adsorption for 24 h and photodegradation for 4 h, ■; simultaneous adsorption and photodegradation for 4 h.

2.5 結言

比表面積が高くメチレンブルーに対して吸着性を持つシリカをメソポーラスチタニアに導入した複合光触媒を合成し、液相中のメチレンブルーの光分解反応を用いて、その光分解特性を評価した。シリカ含有比 $\alpha = 0.091$ のシリカ-メソポーラスチタニア複合光触媒が最も高い光分解活性を示した。そこで、メチレンブルーの吸着速度と吸着したメチレンブルーと溶液中のメチレンブルー、それぞれの光分解速度を考慮した光分解反応速度モデルを提案し光分解挙動を解析した。その結果、このモデルで計算されたメチレンブルーの濃度減少曲線は実験値とよく一致した。また、シリカを導入したことによって、メチレンブルーの吸着が、溶液中のメチレンブルーの光分解を促進していることがわかった。また、シリカの分散性がメチレンブルーの光分解に大きな影響を与えていることがわかった。さらに、シミュレーションの結果から、反応初期には溶液中のメチレンブルーの光分解量が、吸着したメチレンブルーの光分解量よりも大きいことを明らかにした。

引用文献

- 2.1.1 P. Ji, M. Takeuchi, T.-M. Cuong, J. Zhang, M. Matsuoka, M. Anpo, Recent advances in visible light-responsive titanium oxide-based photocatalysts, *Res. Chem. Intermediat.*, 36 (2010) 327-347.
- 2.1.2 C. Anderson, A.J. Bird, An improved photocatalyst of TiO₂/SiO₂ prepared by asol-gel synthesis, *J. Phys. Chem.*, 99(1995) 9882–9885.
- 2.1.3 H. Tada, M. Akazawa, Y. Kubo, S. Ito, Enhancing effect of SiO_x monolayer coverage of TiO₂ on the photoinduced oxidation of Rhodamine 6G in aqueous media, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1996) 6360–6366.
- 2.1.4 K.Y. Jung, S.B. Park, Enhanced photoactivity of silica-embedded titania particles prepared by sol–gel process for the decomposition of trichloroethylene, *Appl. Catal., B*, 25 (2000) 249–256.
- 2.1.5 T. Tanaka, K. Teramura, T. Yamamoto, S. Takenaka, S. Yoshida, T. Funabiki, TiO₂/SiO₂ photocatalysts at low levels of loading: preparation, structure and photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A*, 148 (2002) 277–281.
- 2.1.6 Y. Arai, K. Tanaka, A.L. Khlaifat, Photocatalysis of SiO₂-loaded TiO₂, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 243 (2006) 85–88.
- 2.1.7 J.H. Pan, X.S. Zhao, W.I. Lee, Block copolymer-templated synthesis of highly organized mesoporous TiO₂-based films and their photoelectrochemical applications, *Chem. Eng. J.*, 170 (2011) 363–380.
- 2.1.8 C. Hu, Y. Wang, H. Tang, Influence of adsorption on the photodegradation of various dyes using surface bond-conjugated TiO₂/SiO₂ photocatalyst, *Appl. Catal., B*, 35(2001) 95–105.

- 2.1.9 K. De Witte, A.M. Busuioc, V. Meynen, M. Mertens, N. Bilba, G. Van Tendelo, P. Cool, E.F. Vansant, Influence of the synthesis parameters of TiO₂-SBA-15 materials on the adsorption and photodegradation of rhodamine-6G, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 110 (2008) 100–110.
- 2.1.10 Y. Shiraishi, N. Saito, T. Hirai, Adsorption-driven photocatalytic activity of mesoporous titanium dioxide, *JACS*, 127 (2005) 12820–12822.
- 2.1.11 C. He, B. Tian, J. Zhang, Thermally stable SiO₂-doped mesoporous anatase TiO₂ with large surface area and excellent photocatalytic activity, *J. Colloid Interf. Sci.*, 344, (2010) 382–389.
- 2.1.12 F. Sabin, T. Türk, A. Vogler, Photo-oxidation of organic compound in the presence of titanium dioxide: determination of the efficiency, *J. Photochem. Photobiol. A*, 63 (1992) 99–106.
- 2.3.1 F. Sabin, T. Türk and A. Vogler, Photo-oxidation of organic compound in the presence of titanium dioxide: determination of the efficiency, *J. Photochem. Photobiol. A*, 63 (1992) 99-106.
- 2.3.2 S. Devipriya and Y. Yesodharan, Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 86 (2005) 309-348.
- 2.4.1 X. Fu, L.A. Clark, Q. Yang, M.A. Anderson, Enhanced photocatalytic performance of titania-based binary metal oxides: TiO₂ SiO₂ and TiO₂/ZrO₂, *Environ. Sci. Technol.*, 30 (1996) 647-653.

第 3 章 酸化タングステン-チタニア複合体の合成と

光分解性能の評価

3.1 緒言

二酸化チタン(TiO_2 , チタニア)は紫外光(UV)を吸収することで優れた光触媒活性を示すことが知られている。チタニアをベースとした光触媒は低毒性、安定性、低コストの面から水処理への利用に適している。チタニアを日光下や室内照明下のような生活空間で利用する場合、可視光領域の光に対する吸収が乏しく、電子励起が起きない、そのため光触媒性能を十分に発揮することができない。アナタース型チタニアのバンドギャップは 3.2 eV であり(3.1.1)、これは波長 387 nm 以下の光のエネルギーに相当し、太陽光中には 3~4%程度しか含まれていない。また、対象となる水質汚染物質の濃度が希薄な場合、光触媒作用によって生成した活性ラジカル種が水質汚染物質と接触する前に溶媒などと作用して失活してしまい反応が効率的に進行しないという問題が残されている。また、第 2 章で述べたように、汚染物質などの光触媒表面への物質移動抵抗によって反応は大きく制約される。これらの問題点は二酸化チタンに機能性物質を修飾して解決することができる(3.1.2、3.1.3)。可視光に対して活性を示す光触媒の合成はこれまでに多く研究されており、窒素、炭素、硫黄等の元素をチタニアに導入する手法(3.1.4)や、可視光に対して活性な半導体をチタニアに担持する手法(3.1.5)が報告されている。

酸化タングステン(WO_3)は 2.8 eV のバンドギャップを持つ半導体材料であり、波長 500 nm 以下の光まで吸収することが出来る興味深い材料である(3.1.6)。酸化タングステンの合成方法はこれまでに多く研究されており、水熱法、酸沈殿法、有機溶媒中での合成法など

が挙げられる(3.1.7~3.1.9)。酸化タングステンをチタニアに導入した酸化タングステナーチタニア複合光触媒(WT 光触媒)は酸化タングステンとチタニアの持つ荷電帯や伝導帯の電位差が電子と正孔の分離に適していることに加えて、酸化タングステンの安定性が高く、可視光領域で働く優れた光触媒となる(3.1.10~3.1.12)。これまでに報告されている酸化タングステナーチタニア複合光触媒について気相中の汚染物質に対する検討は多く報告されているが、水処理を目的としている例は少ない。酸化タングステナーチタニア複合光触媒を水処理に利用する上で、反応の特性を明らかにすることは重要である。

本研究では、はじめに水熱法、酸沈殿法、有機溶媒法を用いて酸化タングステンを合成し、複合化に適した酸化タングステンを選び複合体の合成に用いた。酸化タングステン微細粒子を四塩化チタンをチタン源としたゾルに導入して酸化タングステナーチタニア複合体を調製した。得られた酸化タングステナーチタニア複合体を光触媒として紫外光及び可視光照射下でメチレンブルーの光分解反応を行った。ここでは酸化タングステンの含有率が異なる酸化タングステナーチタニア複合光触媒を合成し、酸化タングステナーチタニア複合光触媒中の酸化タングステンの含有率とその分散状態さらに光分解性能の関係について検討した。

3.2 装置および実験方法

3.2.1 試薬

四塩化チタン(TiCl_4 , 和光純薬)をチタン源として用いた。酸化タングステンはタングステン酸ナトリウム二水和物 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich)、タングステン酸二水和物 $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich)あるいは六塩化タングステン WCl_6 (Sigma-Aldrich)を原料として、水熱法、酸沈殿法、有機溶媒法により合成した。その他の試薬については市販品をそのまま使用した。

3.2.1 酸化タングステンの合成

(a) 水熱法

三角フラスコに水 100 g を測り取りタングステン酸二水和物を 5 g 加えた。この時、溶液は黄色に変化したが完全には溶解しなかった。次に 30vol% 過酸化水素水を 43.5 mL 加え、40°C で 1 時間攪拌して完全に溶解させた。溶液を減圧濃縮し、80°C で一晩乾燥して淡黄色固体を得た。これを 500°C で焼成して黄緑色の粉末を得た。

(b) 酸沈殿法

タングステン酸ナトリウム二水和物を 1.5 g 量り取り、水 9 mL を加え溶解した。次に界面活性剤である hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB)を 0.26 g 量り取り、水 4.5 mL を加え溶解した。タングステン酸ナトリウム水溶液に CTAB 溶液を加えて混合した。0.01 M の希塩酸をゆっくりと滴下して pH を 5.5 に調整し、白色沈殿を析出させた。この沈殿物を遠心分離により回収し、水で洗浄後、80°C で一晩乾燥した。これを 500°C で焼成して黄緑色粉末を得た。

(c) 有機溶媒法

六塩化タングステンを 3.6 g 量り取り、ジエチレングリコール 50 mL を加えた。この時、溶液の色は黄色となった。この溶液をマントルヒーターで加熱するとすぐに溶液の色は茶色に変化し、70°C 付近で青色になった。温度を 80°C に保持して水 10 mL を加えると溶液の色が深青色に変化した。さらに 170°C まで加熱し、ジエチレングリコールの還流温度で攪拌した。その後、室温まで放冷し、析出した固体をろ別してエタノールで洗浄し、深青色固体を得た。これを 80°C で一晩乾燥し、500°C で焼成して黄緑色の粉末を得た。

3.2.3 酸化タングステン-チタニア複合粉体の合成

Fig.3.1 にゾルーゲル法による酸化タングステン-チタニア複合粉体合成法のフローチャートを示す。グローブボックス内で窒素雰囲気下、 TiCl_4 1.776 mL 及び THF 2.55 mL を 1-BuOH 66.00 mL に溶解した。3.2.2 で述べた酸化タングステン粉末を所定量加え、激しく攪拌しながら pH 2 希塩酸 0.868 mL を加え、3 時間攪拌した。その後、ゾルを 80°C で 3 時間乾燥し、空気雰囲気下、昇温速度 2°C / min の条件の下、500°C で 3 時間焼成した。0.37、1.86 及び 3.34 mg の酸化タングステン粉末を加えた場合に得られる酸化タングステン-チタニア複合粉体は計算上 $W/(W+\text{Ti})$ のモル比が 0.1、0.5 および 0.9 となるので、この条件で合成した酸化タングステン-チタニア複合粉体をこれ以降 WT(0.1)、WT(0.5) 及び WT(0.9))と呼ぶ。

3.2.4 酸化タングステン-チタニア複合粉体の評価法

酸化タングステン-チタニア複合粉体の表面形態観察及び元素分布分析を走査型電子顕微鏡及びエネルギー分散型 X 線分光分析装置(SEM-EDX, キーエンス製)で行った。光吸収スペクトルは UV-Vis 拡散反射スペクトル測定装置(V-600、日本分光製)を用いて測定し、

積分球により得られた反射スペクトルを Kubelka-Munk 法により吸収スペクトルに変換した。BET 比表面積及び平均細孔径は自動細孔表面積測定装置(Tristar3000、島津製作所製)を用いて測定した。粉末 X 線回折測定(XRD、PANalytical 製)により複合粉体中のチタニア及び酸化タングステンの結晶構造を決定した。

3.2.5 酸化タングステン-チタニア複合光触媒を用いたメチレンブルーの光分解

酸化タングステン-チタニア複合粉体の光触媒性能はメチレンブルーの光分解により評価した。100 mL 石英ビーカーに 25 mmol/L メチレンブルー水溶液 50 mL を量り取り、光触媒粉末 20 mg を加えて懸濁液とした。攪拌翼を用いて暗幕内で攪拌しながら、ビーカーの底面から UV ランプ(9.0 W、波長 365 nm)またはプロジェクター用白色ランプ(230 W、2600 lm)を用いて紫外光及び可視光を照射した。ビーカーと光源の距離は 1cm とした。メチレンブルーの吸着は暗所にて光を照射せずに測定した。所定時間毎に懸濁液 2 mL をサンプリングし、遠心分離によって光触媒粉末を分離した。メチレンブルー濃度は UV-Vis スペクトル測定装置(V-600、日本分光製)を用いて 665 nm における吸光度を測定して算出した。

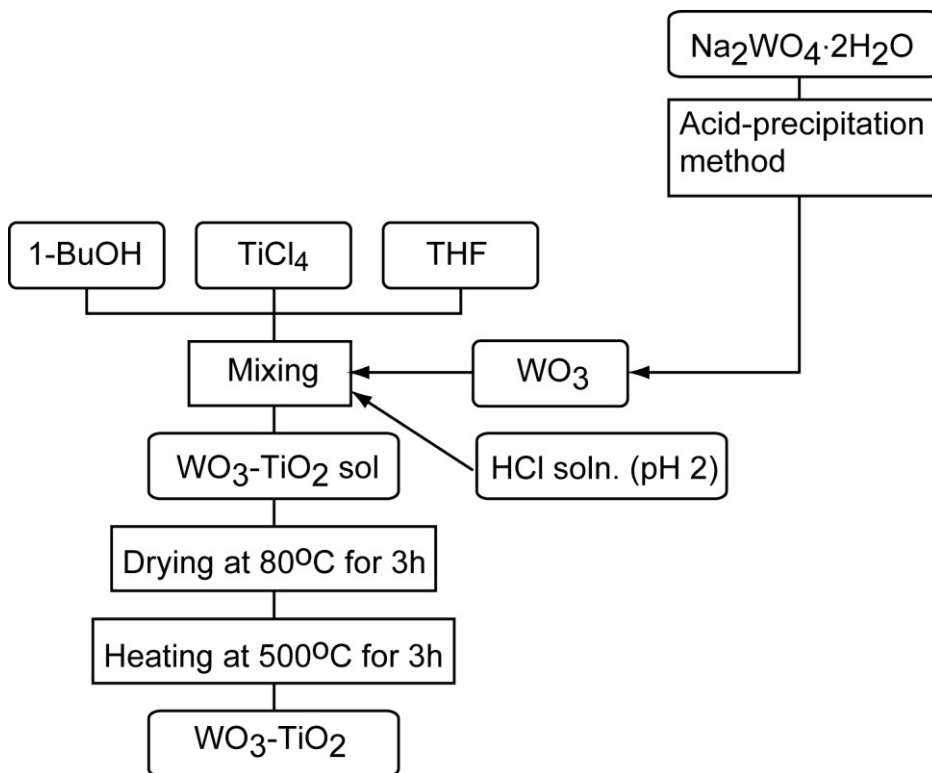


Fig. 3.1 Flowchart for synthesis of $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ composite powder.

3.3 結果と考察

3.3.1 酸化タングステン合成法の影響

Fig. 3.2 に各種合成法によって得られた酸化タングステンの XRD 回折の結果を示す。得られた酸化タングステンは 24°付近に特徴的な 3 つのピークがみられ、いずれも単斜晶の結晶構造を有していることがわかった。Fig. 3.3 に示す拡散反射スペクトルの結果から、可視光領域における光吸収に関して 3 種の酸化タングステンで有意な差は見られなかった。Table 3.1 に示した BET 比表面積 S_{BET} の測定結果から、有機溶媒を用いて合成した酸化タングステン粉体が最も大きい比表面積を有していた。これは焼成時に僅かに残存する溶媒のジエチレングリコールが焼成過程で焼失する際に発生した気体により細孔が形成したものである。次に比表面積が大きい酸沈殿法の場合、界面活性剤である CTAB が同様の効果を示したと考えられる。Fig. 3.4 に示した SEM 観察結果より、各種合成法で合成した酸化タングステンは微細粒子の凝集体であった。特に酸沈殿法で合成した酸化タングステンは微細な粒子で形成されていた。これは界面活性剤を用いることでナノ粒子が形成出来たことを示唆している。以上の結果から、チタニアと複合する粉体合成としては微細な粒子である酸沈殿法で合成した酸化タングステンをを用いることとした。

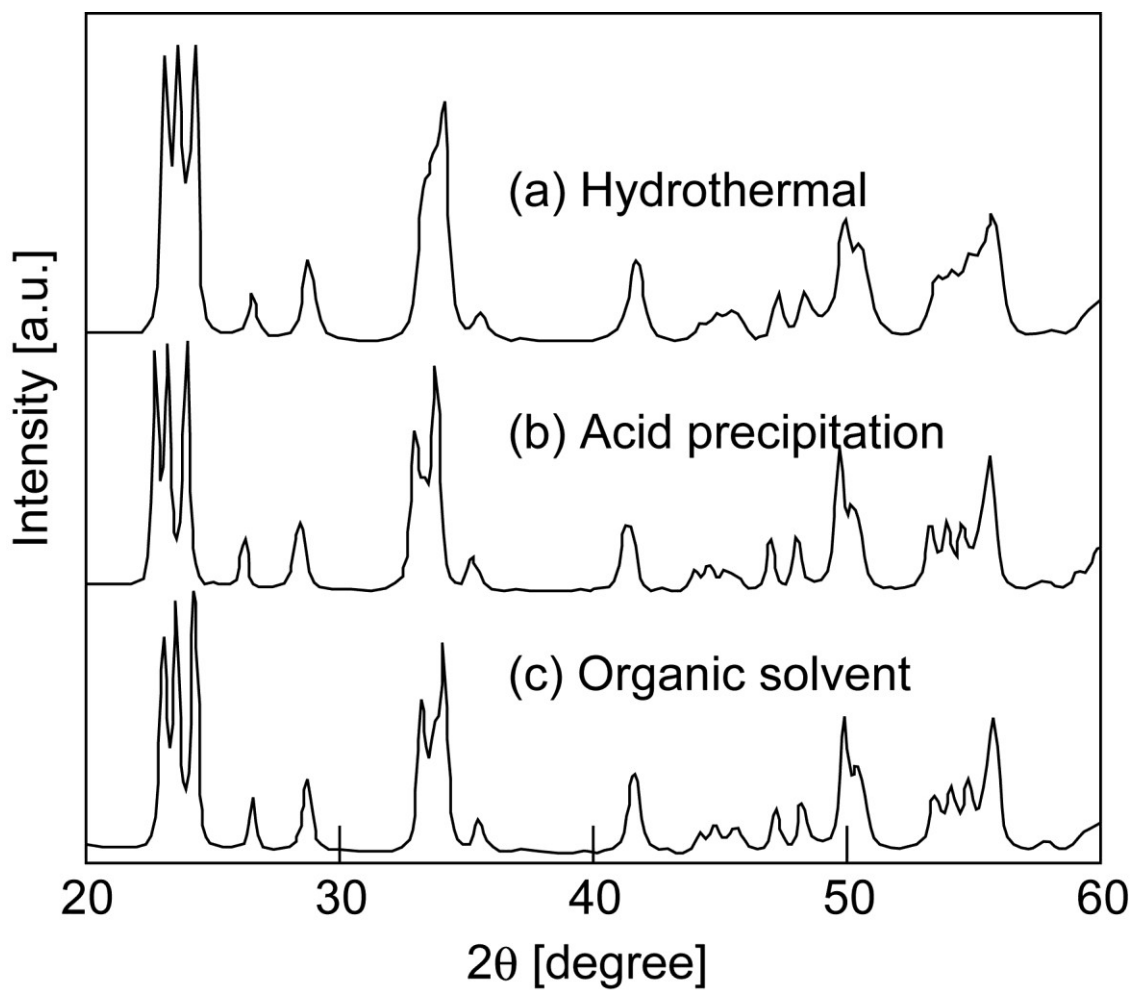


Fig 3.2 Wide angle XRD patterns of WO₃ powders prepared by various methods ((a) hydrothermal method, (b) acid precipitation method, (c) organic solvent method).

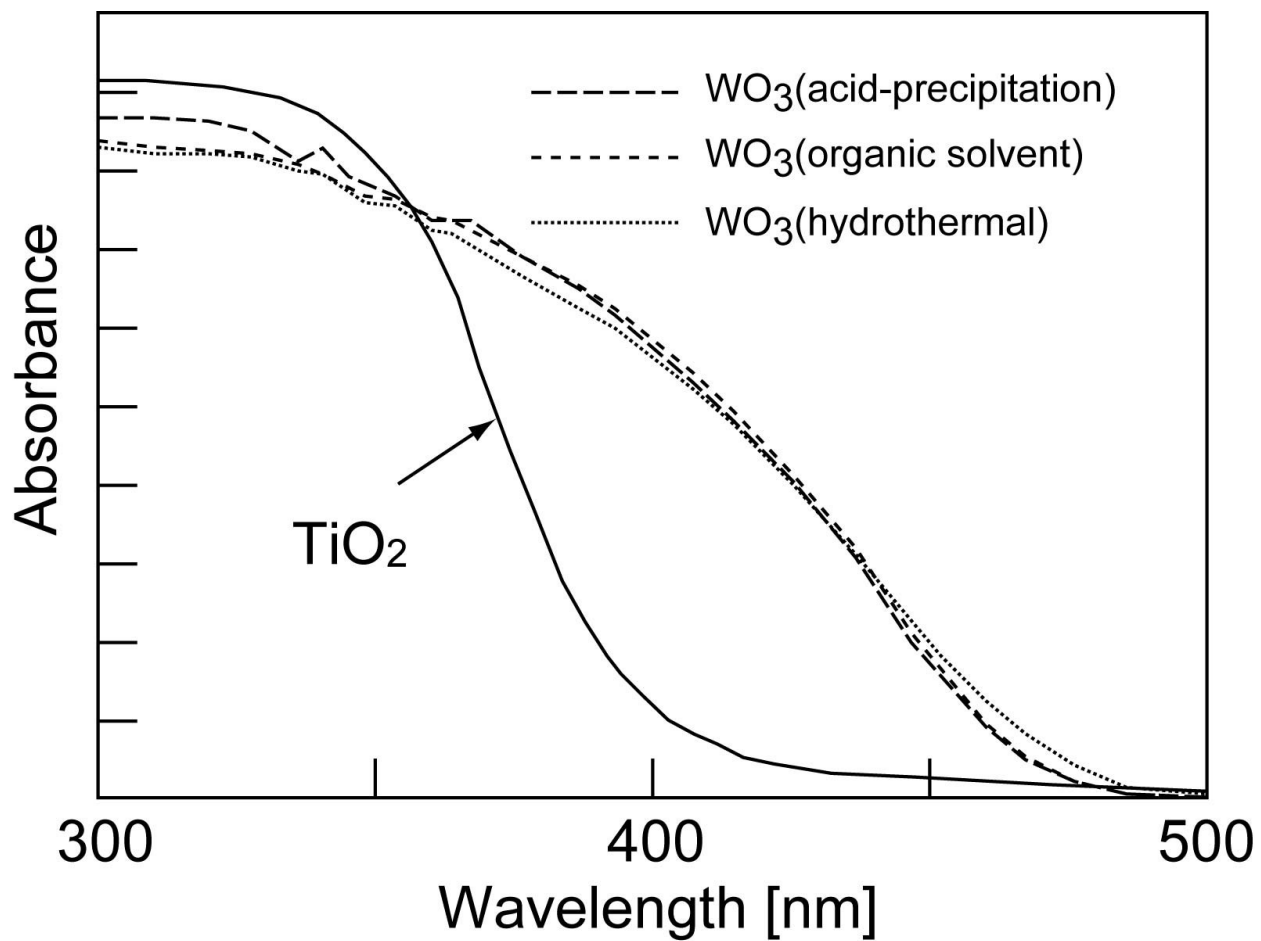


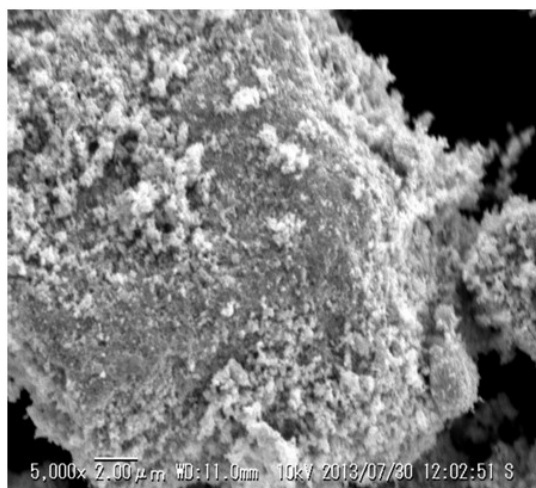
Fig 3.3 Diffuse reflectance spectra of WO₃ powder prepared from various methods.

Table 3-1 Characterization of WO₃ powder prepared by various methods.

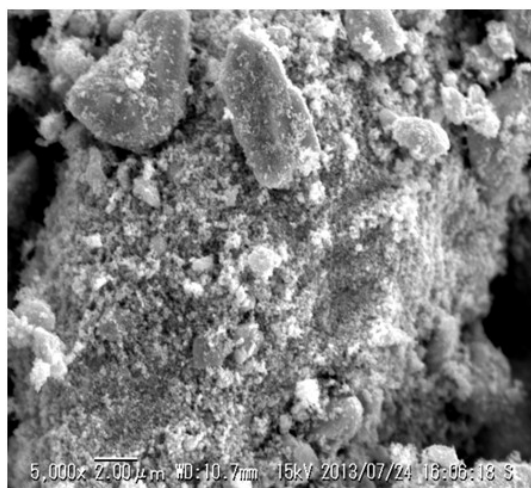
Synthesis method	Calcination temp. (°C)	Crystalline phase	S_{BET} [m ² /g]	V_{pore} [cm ³ /g]	d_{pore} [nm]	D_{XRD} [nm]
Hydrothermal	500	monoclinic	11.891	0.054	18.10	42.72
Acid precipitation	500	monoclinic	13.637	0.047	13.73	37.14
Organic solvent	500	monoclinic	15.794	0.059	14.91	32.58

S_{BET} : BET specific surface area, V_{pore} and d_{pore} : BJH pore volume and size, D_{XRD} : Crystal size obtained by XRD.

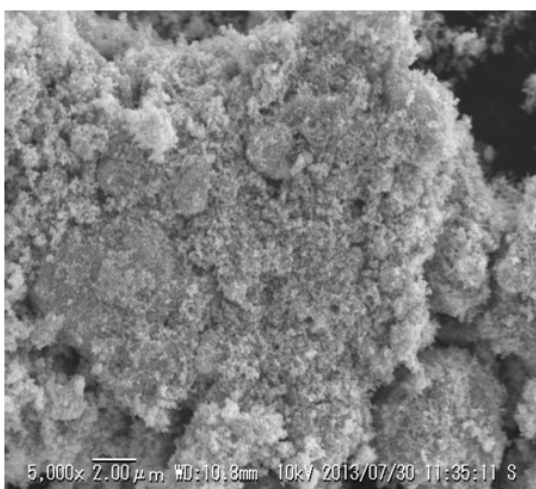
(a)



(b)



(c)



(d)

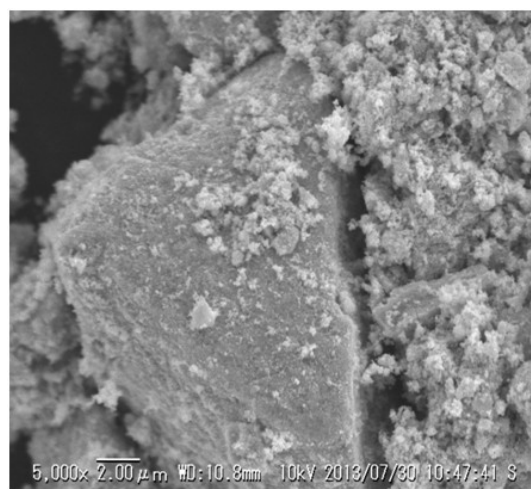


Fig 3.4 SEM image of WO₃ powders; (a) purchased from Sigma-Aldrich, (b) prepared by hydrothermal method, (c) prepared by acid precipitation method, (d) prepared by organic solvent method.

3.3.2 酸化タングステン-チタニア複合粉体の特性評価

Fig 3.5 に 3 種の酸化タングステン-チタニア複合粉体(WT(0.1)、WT(0.5)および WT(0.9))の XRD の結果を示す。WT(0.1)はアナターズ型のチタニアと単斜晶の酸化タングステンからなることがわかった。この場合、四塩化チタンの加水分解は溶液中で均一に起こり、アナターズ型のチタニアが形成する。しかし、アナターズ型のチタニアの回折ピークは酸化タングステン-チタニア複合粉体中のタングステン含有量の増加に伴って減少した。WT(0.5)では、正電荷を有する水和チタニアゾルが酸化タングステン粒子の表面に吸着し、500°C で焼成後に酸化タングステン粒子表面にチタニアが被覆され表面層を形成することを透過型電子顕微鏡観察により確認した。同様のチタニアコーティングは WT(0.9)の合成中にも起こると考えられるが、チタニア含有量が低いためアナターズ型チタニアのピークは検出できなかった。Fig 3.6 に 3 種の酸化タングステン-チタニア複合粉体の UV-Vis 拡散反射スペクトルの結果を示す。酸化タングステン-チタニア複合粉体は可視光領域に強い吸収が見られた。WT(0.5)、WT(0.9) 及び酸化タングステン粉体では光吸収に大きな違いはみられなかった。Table 3.2 に得られた複合粉体の比表面積 S_{BET} 、空孔容積 V_{pore} 、平均細孔径 d_{pore} 、XRD パターンより算出した TiO_2 及び酸化タングステンの結晶子サイズ $D_{\text{XRD}}(\text{TiO}_2)$ 、 $D_{\text{XRD}}(\text{WO}_3)$ 、DLS 測定により求めた水中での分散粒子径 D_{DLS} を示す。チタニアと比較して酸化タングステンは BET 比表面積が小さく、複合粉体中の酸化タングステンの含有率が増えるにつれて BET 比表面積は減少した。平均細孔径は逆に酸化タングステンの含有率が増えるにつれて増加する傾向が見られた。また、複合粉体の空孔容積は WT(0.5)がもっとも高い値を示した。これは WT(0.5)は分散粒子径が最も小さいことから、チタニア及び酸化タングステンが微細な粒子として存在していることが示唆される。Fig 3.7 に酸化タングステン-チタニア複合粉体の SEM-EDX の結果を示す。WT(0.9)の凝集体表面は酸化タングステンナノ粒子によって完全に覆われていた。WT(0.1)は微細な酸化タングステンナノ粒子が表面に分散した形態が見られた。WT(0.5)は粒子内でチタニアと酸化タングステン

が均一に分散しており。TEM 観察の結果からこれは微細な酸化タングステン粒子からなる凝集体の表面にチタニアが被覆した状態であることがわかった。

3.3.3 酸化タングステン-チタニア複合光触媒の光分解特性

図 3.8 にチタニア、酸化タングステン、酸化タングステン含有量の異なる酸化タングステン-チタニア複合粉体を用いたメチレンブルー吸着実験の結果を示す。メチレンブルーはチタニアには吸着しなかったが、酸化タングステンでは実験開始直後からメチレンブルーの吸着による濃度減少がみられた。これはメチレンブルーがカチオン性色素であるのに対して酸化タングステン粒子がルイス酸表面を有していることに起因する(3.3.1)。メチレンブルーの吸着に、SEM-EDX 観察により見られた表面形態の違いはほとんど影響しないことが明らかとなった。

Fig 3.9 に紫外光照射下でのメチレンブルーの光分解挙動を示す。前章ではシリカ-チタニア複合体の光分解が高い吸着性能とチタニアの強い光触媒活性の協同効果により引き起こされることを明らかにした。酸化タングステン-チタニア複合体触媒においても酸化タングステンがメチレンブルーに対する吸着性を有することから、同様の効果が期待された。WT(0.1)および WT(0.9)は紫外光照射時のメチレンブルーの濃度減少量は酸化タングステン表面への吸着によるものであり、吸着速度に比べて光分解の速度は著しく遅いことが示唆された。WT(0.9)の場合にはチタニアが微細で非晶質であるため光触媒活性が低いことが考えられる。WT(0.1)ではチタニアと酸化タングステンの接触界面が少ないため、チタニア表面で生成した OH ラジカルのような活性種が酸化タングステン上のメチレンブルー分子まで到達しがたいものと考えた。一方で WT(0.5)では実験開始初期に急速にメチレンブルー濃度が減少した。チタニアの伝導帯(CB)の位置は酸化タングステンよりも高いことから、チタニアから酸化タングステンへの電子の移動が引き起こされる。したがって、酸化タングステンとチタニアとの組み合わせにより効果的に電子と正孔の再結合が抑制され、結果

として複合系の光触媒効率が增加している(3.1.12)。WT(0.5) についてチタニアコーティングされた酸化タングステンナノ粒子からなる凝集体が電荷キャリアを分離するのに有効であったと考えられる。

Fig 3.10 は可視光照射下でのメチレンブルーの光分解の結果である。本実験で合成したWT 複合粉体はどれも可視光照射下でメチレンブルーの光分解が確認された。可視光を 180 分間照射した後での WT(0.1)、WT(0.5)及び WT(0.9)のメチレンブルーの分解量はそれぞれ 60%、85%及び 74%であり、メチレンブルーの吸着量を大きく上回っていた。WT(0.5)の光触媒活性が他の複合体よりも高く、結果としてチタニア薄膜を持つ WT(0.5)が、紫外光及び可視光照射下の両方で最大のメチレンブルー分解性を示した。

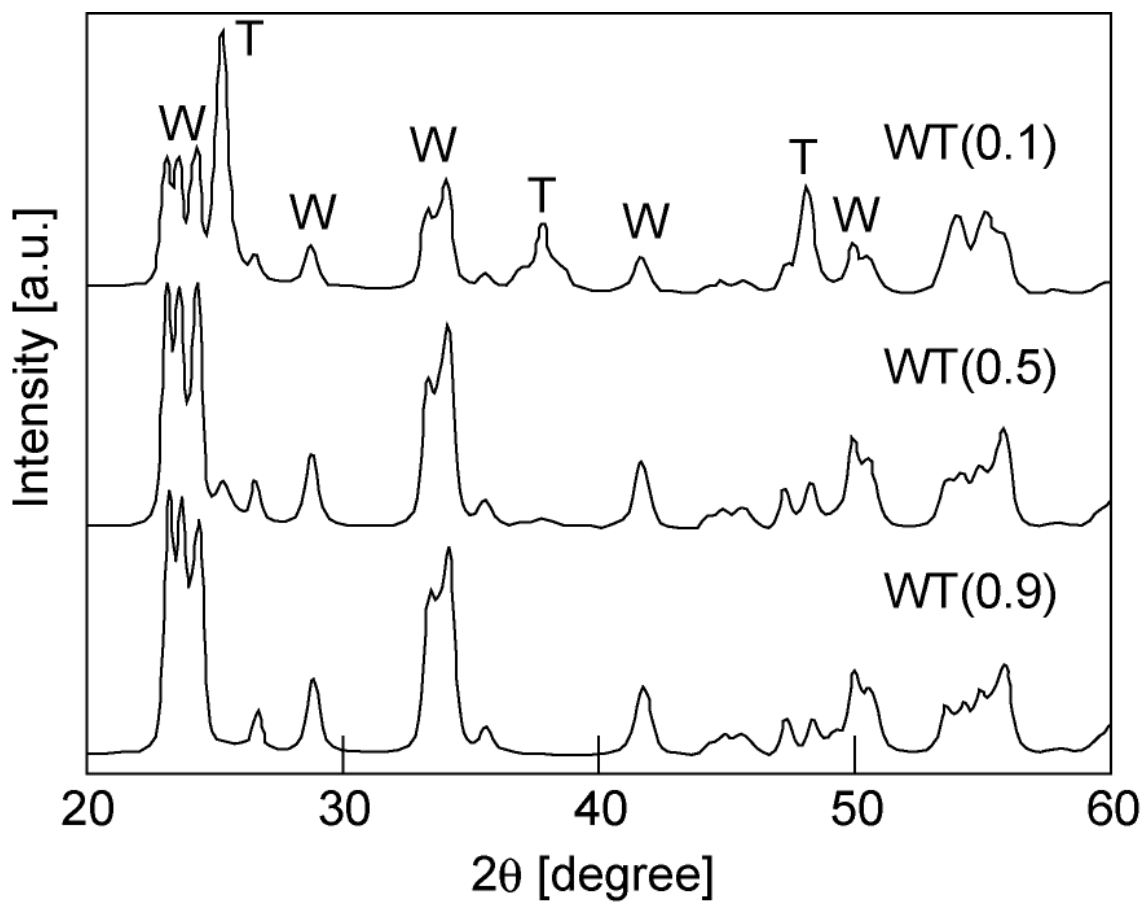


Fig 3.5 Wide angle XRD patterns of WT composite powders (T: anatase TiO_2 phase, W: monoclinic WO_3 phase).

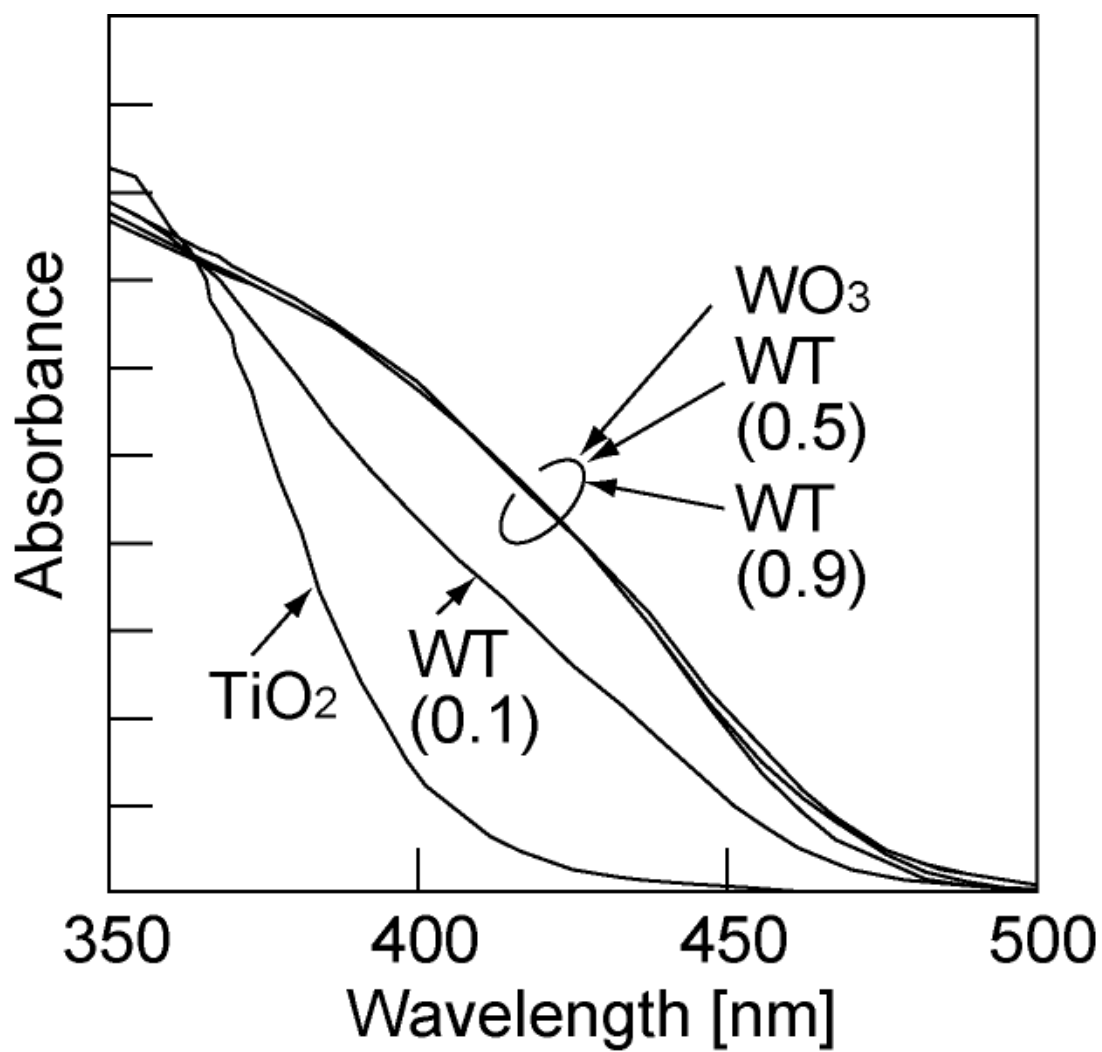


Fig 3.6 UV-Vis absorption spectra for TiO₂, WO₃ and WT composite powders.

Table 3.2 BET surface area, pore volume, pore size and particle size of the photocatalysts.

Sample	Atomic fraction W/(W+Ti)	S_{BET} [m ² /g]	V_{pore} [cm ³ /g]	d_{pore} [nm]	D_{XRD} (TiO ₂) [nm]	D_{XRD} (WO ₃) [nm]	D_{DLS} [nm]
TiO ₂	-	46.8	0.247	21.1	19.1	-	352
WO ₃	-	13.6	0.047	13.7	-	17.4	200
WT(0.1)	0.1	32.9	0.059	7.1	17.2	16.5	244
WT(0.5)	0.5	31.2	0.076	9.8	20.0	16.5	178
WT(0.9)	0.9	20.3	0.054	10.6	No peak	16.2	200

S_{BET} : BET specific surface area, V_{pore} and d_{pore} : BJH pore volume and size, D_{XRD} : Crystal size obtained by XRD, D_{DLS} : Suspension particle size obtained by DLS.

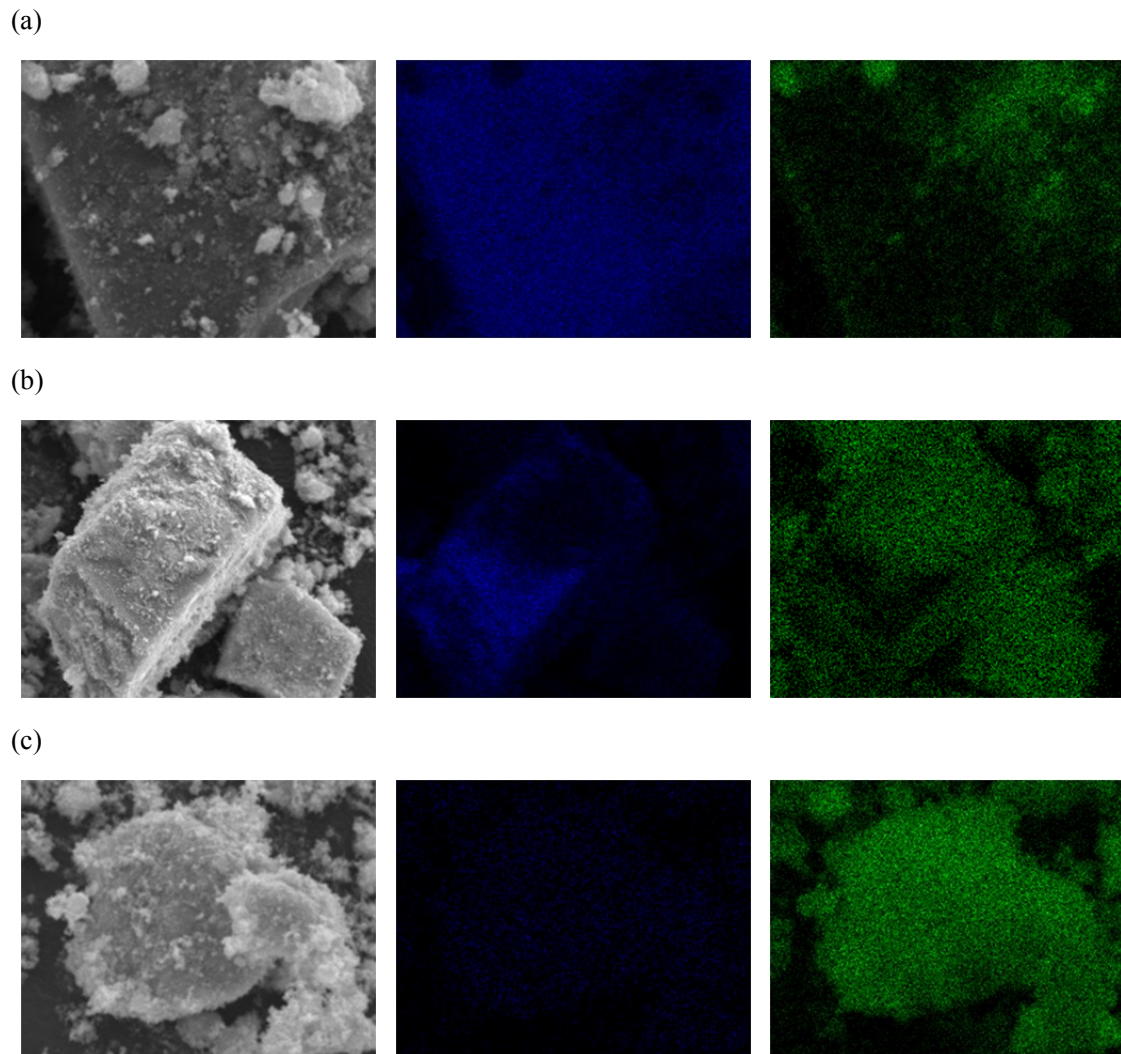


Fig. 3.7 SEM-EDX results of WT composite powders; (a) WT(0.1), (b) WT(0.5), (c) WT(0.9); left: SEM image, center: titanium distribution, right: tungsten distribution.

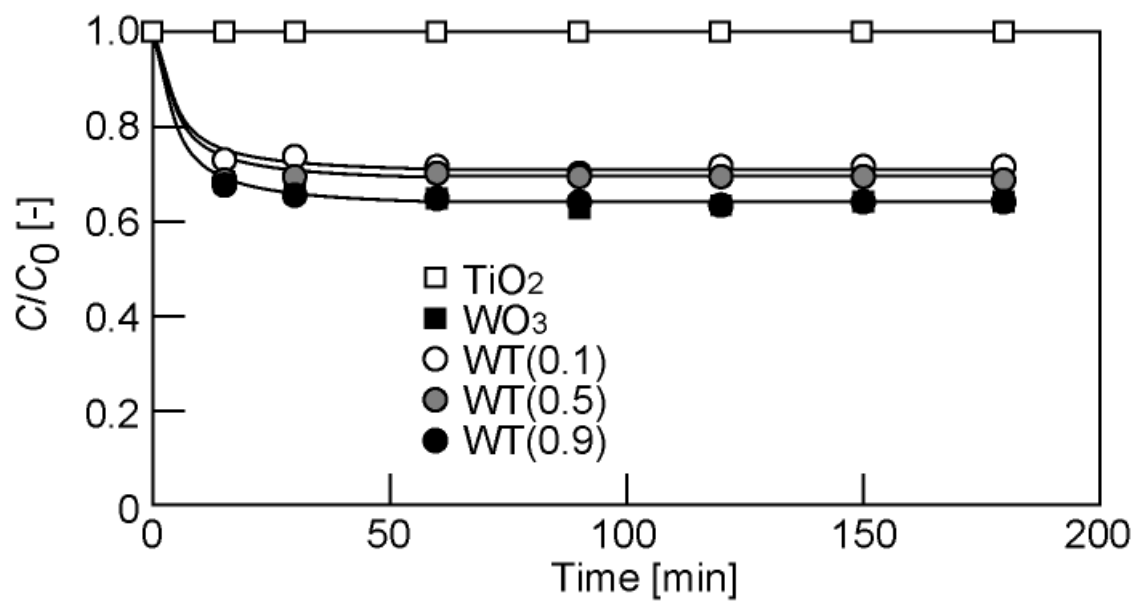


Fig 3.8 Adsorption behaviors of methylene blue on TiO_2 , WO_3 and WT composite powders.

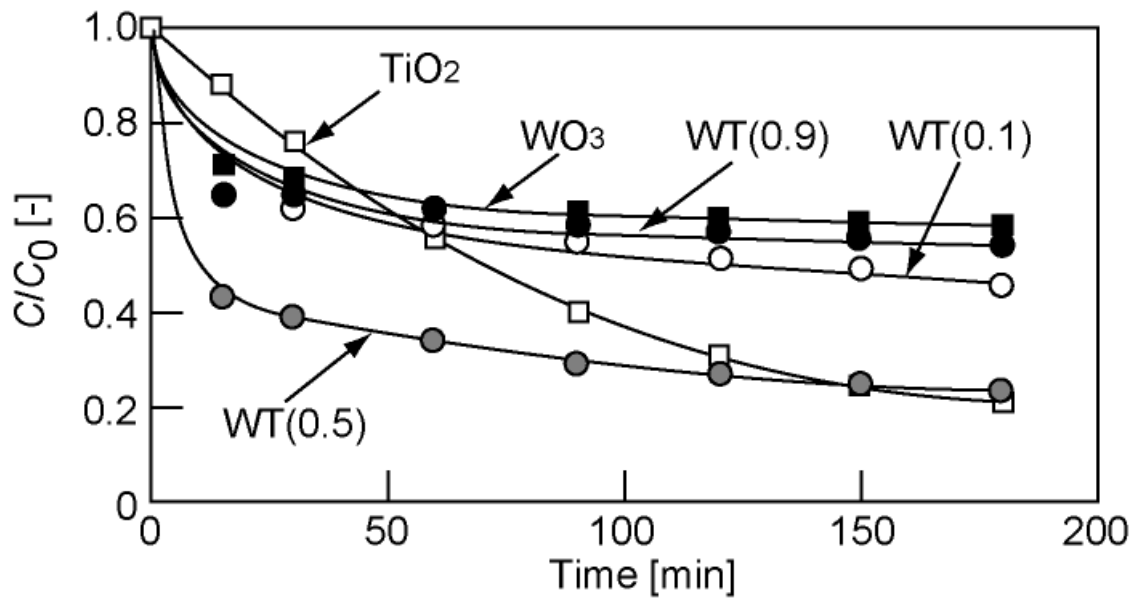


Fig 3.9 Time courses of methylene blue degradation under UV irradiation.

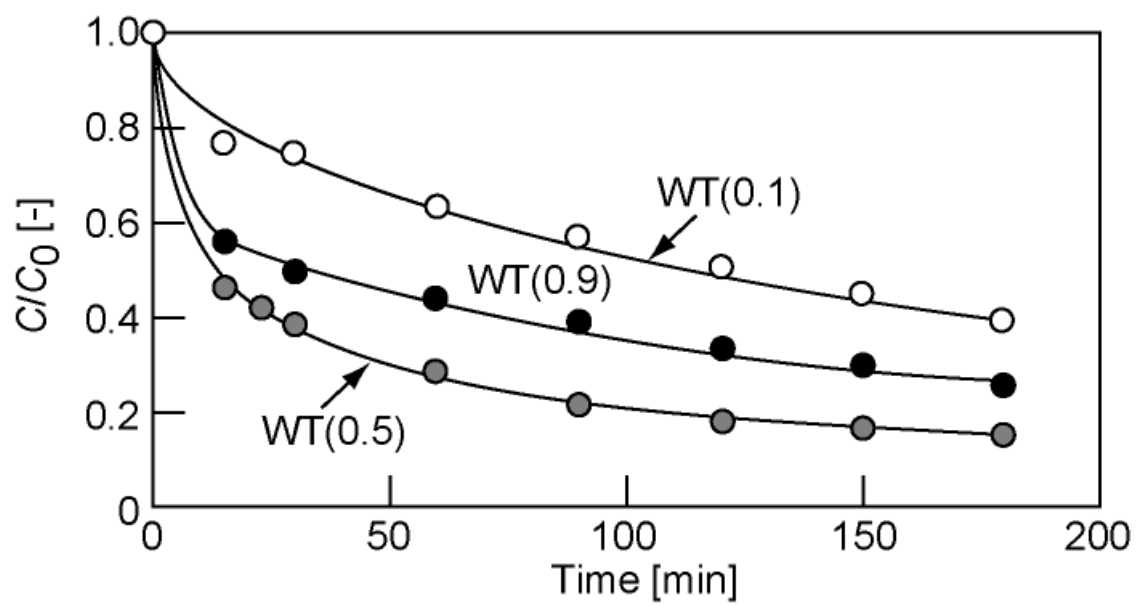


Fig 3.10 Time courses of methylene blue degradation under visible light irradiation.

3.4 結言

本章では可視光で光触媒活性を有する酸化タングステン-チタニア複合光触媒の合成とその光触媒活性について検討した。合成法の異なる3種の酸化タングステンを合成し、それらの物性を比較検討した結果、可視光吸収特性にはほとんど差が見られなかったが、酸沈殿法で合成した酸化タングステンが最も微細な粉体であることを明らかにした。この酸化タングステン粉体を用いて、ゾルーゲル法により組成比の異なる酸化タングステン-チタニア複合粉体、WT(0.1)、WT(0.5)およびWT(0.9)を合成した。物性を評価した結果、WT(0.5)は高い可視光吸収特性を持ちつつ、かつ比表面積も高かった。これらの酸化タングステン-チタニア複合粉体を光触媒として用い、メチレンブルーの吸着性及び光分解性について検討した。その結果、いずれの酸化タングステン-チタニア複合粉体も可視光照射下で明らかな光触媒活性を示した。特にWT(0.5)は、紫外光及び可視光照射下で高いメチレンブルーの分解挙動を示した。SEM-EDX およびTEMの結果からWT(0.5)は微細な酸化タングステン粒子からなる凝集体表面にチタニアが被覆した状態であり、このように高分散した凝集状態が光触媒反応に最も適していたことで、高い光触媒特性が発現したと推測された。

引用文献

- 3.1.1 O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Prog. Solid State Chem.*, 32 (2004) 33–177.
- 3.1.2 R. Daghrir, P. Drogui, D. Robert, Modified TiO₂ for environmental photocatalytic applications: A review, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52 (2013) 3581-3599.
- 3.1.3 M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K.O'Shea et al., A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Appl. Catal. B: Environment.*, 125 (2012) 331-349.
- 3.1.4 M. Sathish, B. Viswanathan, R.P. Viswanath, Influence of heteroatom doping of TiO₂ nanoparticle on the red shift and the related catalytic activity, *Int. J. Nanosci. Ser.*, 6 (2007) 137-141.
- 3.1.5 S.B. Rawal, S. Bera, D. Lee, D. J. Jang, I. Wan, Design of visible-light photocatalysts by coupling of narrow bandgap semiconductors and TiO₂: effect of their relative energy band positions on the photocatalytic efficiency, *Catal. Sci. Technol.*, 3 (2013) 1822-1830.
- 3.1.6 K. Maeda, M. Higashi, D. Lu, R. Abe, K. Domen, Efficient nonsacrificial water splitting through two-step photoexcitation by visible light using a modified oxynitride as a hydrogen evolution photocatalyst, *JACS*, 132 (2010) 5858-5868.
- 3.1.7 V. B. Kumar, D. Mohanta, Formation of nanoscale tungsten oxide structures and colouration characteristics, *Bull. Mater. Sci.*, 34 (2011) 435–442.
- 3.1.8 C. Y. Kim, M. Lee, S. H. Huh, E. K. Kim, WO₃ thin film coating from H₂O-controlled peroxotungstic acid and its electrochromic properties, *J Sol-Gel Sci Technol*, 53 (2010) 176–183.
- 3.1.9 X. Yan, X. Zong, L. Wang, Ordered mesoporous tungsten oxide and titanium oxide

- composites and their degradation behavior, *Prog. Nat. Sci., Mater. Int.*, 22 (2012) 654-660.
- 3.1.10 Saepurahman, M. A. Abdullah, F. K. Chong, Preparation and characterization of tungsten-loaded titanium dioxide photocatalyst for enhanced dye degradation, *J. Hazard. Mater.*, 176 (2010) 451-458.
- 3.1.11 S.A.K. Leghari, S. Sajjad, F. Chen, J. Zhang, WO₃/TiO₂ composite with morphology change via hydrothermal template-free route as an efficient visible light photocatalyst, *Chem. Eng. J.*, 166 (2011) 906-915.
- 3.1.12 S.A. Singh, G. Madras, Photocatalytic degradation with combustion synthesized WO₃ and WO₃-TiO₂ mixed oxides under UV and visible light, *Sep. Purif. Technol.*, 105 (2013) 79-89.
- 3.3.1 J.Y. Luo, Z. Cao, F. Chen, L. Li, Y.R. Lin, B.W. Liang, Q.G. Zeng, M. Zhang, X. He, C. Li, Strong aggregation adsorption of methylene blue from water using amorphous WO₃ nanosheets, *Appl. Surf. Sci.*, 287 (2013) 270-275.

第 4 章 イオン液体を用いる酸化タングステナー

チタニア複合光触媒の合成と水処理への応用

4.1 緒言

チタニア系可視光応答型光触媒に関する研究はこれまでに数多く報告されている(4.1.1~4.1.7)。また、複合化材料として可視光吸収性を持つ酸化タングステンは多くの関心が寄せられている材料である(4.1.8~4.1.9)。チタニアと同じ金属酸化物である酸化タングステンのような材料はその安定性や比較的近いバンドギャップのエネルギー準位を持つことから光触媒材料として適している(4.1.10~4.1.12)。第 3 章では、チタニアに酸化タングステン粉末を導入した酸化タングステナーチタニア複合体が可視光応答性を示すことを明らかにした。

酸化タングステナーチタニア複合体の光触媒性能に影響を与える結晶構造や光触媒粒子表面の分散状態は材料合成時の焼成温度に大きく依存している。酸化タングステンの生成と結晶成長は焼成温度が高いほど促進され、十分に結晶成長した酸化タングステン粉末は優れた可視光吸収性が発現する。一方、アナターズ型チタニアは、その不安定な結晶構造に起因する高いバンドギャップを持つことで高い光触媒性能を有している。そのためアナターズ型チタニアは高温環境下ではルチル相へ結晶転移が誘起され光触媒性能の低下が起こる。結晶構造の転移は粒子内で結晶が成長する際に、転移に必要な熱量が供給されることで原子配列の組み換えが生じることで発生する。そのため異なる成分を含む多相結晶内での結晶成長はより多くの熱量を必要とする(4.1.13)。結果として、酸化タングステナーチタニア複合体の前駆体を高温で焼成すると可視光吸収性を示す酸化タングステンと光触媒

性能が低いルチル型チタニアが生成する。逆に低温で焼成した場合には、結晶性が低く可視光吸収性に劣る酸化タングステンとアナタース型チタニアが生成する。高性能な可視光応答型光触媒を合成するには優れた可視光吸収性を有する高結晶性の酸化タングステンと高い光触媒性能を示すアナタース型チタニアを複合化する手法を検討しなければならない。

イオン性液体(IL)はその高いイオン伝導率と広い電気化学的電位窓により電気化学の分野での応用が注目されてきた(4.1.14)。それ以外に、揮発性がなく、化学的安定性や難燃性に優れているなどの特性を有し、有機物および無機物の両方を溶解することができるので、有機合成、触媒反応、ゾルーゲル法によるセラミック合成に使用されている(4.1.15)。ゾルーゲル法では、乾燥制御、触媒、構造規定剤及び溶媒としてイオン液体を使用出来ることが報告されている(4.1.16~4.1.19)。イミダゾリウム系イオン液体を使用してゾルーゲル法により合成されたチタニアナノ粒子は、800°Cの焼成温度でも結晶転移が抑制され、アナタース相が生成することが報告されている(4.1.20)。

環境水中に含まれる微量の有機汚染物質の除去法としてチタニア系光触媒を用いれば光照射により生成するスーパーオキシドイオンやOHラジカル等の活性種の作用により分解することは良く知られている(4.1.21)。しかしながら環境水中に含まれる重金属イオンの除去にはラジカル活性種による分解は適用できない。地下水のヒ素汚染は東南アジアを中心に大きな問題となっており、特にバングラデシュでは深刻な問題となっている。これらの地域では電気の供給が満足な状態ではないために、電力を使用せずに、また、難しい技術を必要としない除去法の開発が望まれている。したがって太陽光を利用した光触媒によるヒ素の除去プロセスが期待されている。ヒ素は水中で3価または5価のイオンとして溶存する。5価のヒ素に比べて3価のヒ素は毒性が強く、また5価のヒ素イオンはチタニアへの吸着性が強いという性質がある。そこでチタニア系光触媒を用いれば、光酸化により3価のヒ素を5価とした後、光触媒表面に5価のヒ素を吸着することが可能である(4.1.22~4.1.23)。

第3章では、酸化タングステン微粒子を合成した後、ゾルーゲル法によりチタニアと複合化することで可視光応答性を示す光触媒を創成したことを述べた。本章では合成プロセスを簡略化し、さらに酸化タングステンとチタニアの分散性を向上させるために、イオン液体を用いた一段ゾルーゲル法により酸化タングステン-チタニア複合体を合成した。酸化タングstenはポリタングsten酸の前駆体ゾルとして加えることでチタニアゾルと複合した。得られた酸化タングsten-チタニア複合体の光触媒性能をメチレンブルーの光分解により評価した。次にヒ素の光酸化および吸着挙動について検討した。最後に複合光触媒を用いた3価ヒ素イオンの光酸化と3価および5価ヒ素イオンの吸着挙動を検討した。

4.2 装置および実験方法

4.2.1 試薬

メチレンブルー(Merck)、メタ亜ヒ酸ナトリウム(NaAsO_2 , As(III), 和光純薬)及びヒ酸水素二ナトリウム七水和物($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, As(V), 和光純薬)を光分解反応および光酸化反応のモデル化合物として用いた。チタンテトライソプロポキシド(TTIP, $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$, 東京化成)とタングステン酸(H_2WO_4 , Sigma-Aldrich)はチタニア及び酸化タングステン源として用いた。非水溶性イミダゾリウム型イオン液体(1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate、以降[Bmim][PF₆]と呼ぶ, Sigma-Aldrich)と水溶性のイオン液体(1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate、以降[Bmim][BF₄]と呼ぶ, Sigma-Aldrich)を焼成時の結晶転移抑制剤として用いた。全ての試薬は市販品をそのまま用いた。

4.2.2 イオン液体を用いた酸化タングステン-チタニア複合体の合成

イオン液体を含むチタニアゾルは Choi ら(4.1.20)の報告に準じて合成した。エタノールとチタンテトライソプロポキシドのモル比が 30 : 1 となるように両者を混合した。次にイオン液体とチタンテトライソプロポキシドのモル比が 3 : 1 となるようにイオン液体を加え、室温で 10 分間激しく攪拌した。この時、非水溶性イオン液体である[Bmim][PF₆]を加えた液ではエマルションの形成が確認された。水溶性イオン液体である[Bmim][BF₄]を加えた液は均一相となった。

酸化タングステンの複合化のためポリタングステン酸ゾルを調製した。タングステン酸 5 g を 30 mL の過酸化水素水に溶解した。この溶液を 50°C で乾固することでペルオキシタングステン酸粉末を得た。これを 33 vol%エタノール水溶液に再溶解してポリタングステン酸ゾルとした。ポリタングステン酸ゾルとイオン液体含有チタニアゾルは 1 時間攪拌して混合し、複合ゾルとした。タングステンの含有率はチタニアに対して 30 mol%とした。複合ゾルにチタンテトライソプロポキシドに対してモル比で 100 倍となる量のイオン交換

水を滴下すると直ちに酸化タングステン-チタニア複合粉体と見られる黄色粉末が生成した。30 分間激しく攪拌した後、黄色粉末を分離回収した。黄色粉体中に残留するイオン液体を除去するためアセトニトリルで洗浄した。得られた粉体を 100°C で 2 時間乾燥し、有機物をアセトニトリルで 6 時間抽出した。再び粉体をろ過し、アセトニトリルと水で数回洗浄後、18 時間乾燥した。最後に粉体を 800°C で 10 時間焼成し、酸化タングステン-チタニア複合粉体を得た。これ以降、得られた酸化タングステン-チタニア複合粉体は使用したイオン液体 [Bmim][PF₆]及び [Bmim][BF₄]によって、それぞれ WO₃-TiO₂ [PF₆]あるいは WO₃-TiO₂ [BF₄]と呼ぶ。

4.2.3 イオン液体-酸化タングステン-チタニア複合体の評価法

イオン液体-酸化タングステン-チタニア複合粉体の表面形態観察及び元素分布分析を走査型電子顕微鏡及びエネルギー分散型 X 線分光分析装置(SEM-EDX, キーエンス製)で行った。光吸収スペクトルは UV-Vis 拡散反射スペクトル測定装置(V-600、日本分光製)を用いて測定し、積分球により得られた反射スペクトルを Kubelka-Munk 法により吸収スペクトルに変換した。BET 比表面積及び平均細孔径は自動細孔表面積測定装置(Tristar3000、島津製作所製)を用いて測定した。粉末 X 線回折測定(XRD、PANalytical 製)により複合粉体中のチタニア及び酸化タングステンの結晶構造を決定した。

4.2.4 イオン液体-酸化タングステン-チタニア複合光触媒を用いた光分解及び

光酸化実験

イオン液体-酸化タングステン-チタニア複合粉体の光触媒性能はメチレンブルーの光分解により評価した。100 mL 石英ビーカーに 25 mmol/L メチレンブルー水溶液 50 mL を量り取り、光触媒粉末 20 mg を加えて懸濁液とした。攪拌翼を用いて暗幕内で攪拌しながら、ビーカーの底面から UV ランプ(9.0 W、波長 365 nm)またはプロジェクター用白色ラン

プ(230 W、2600 lm)を用いて紫外光及び可視光を照射した。ビーカーと光源の距離は1cmとした。メチレンブルーの吸着は暗所にて光を照射せずに測定した。所定時間毎に懸濁液2 mLをサンプリングし、遠心分離によって光触媒粉末を分離した。メチレンブルー濃度はUV-Vis スペクトル測定装置(V-600、日本分光製)を用いて665nmにおける吸光度を測定して算出した。

酸化タングステン-チタニア複合粉体へのAs(III)イオンおよびAs(V)イオンの吸着実験を暗所で行った。次に酸化タングステン-チタニア複合体の光反応性を評価するために、As(III)の光酸化についてメチレンブルーの光分解と同じ実験装置を用いて測定した。As(III)の初期濃度は、250 mmol/Lとした。ヒ素化合物の濃度は、UV 検出器を備えた高速液体クロマトグラフィーを用いて195 nmの吸光度から決定した。

4.3 結果と考察

4.3.1 酸化タングステン-チタニア複合粉体の特性評価

Fig. 4.1 に焼成温度 800°C で合成したチタニア及び酸化タングステン-チタニア複合体の粉末 X 線回折パターンを示す。Fig. 4.1 (a)に示すように、イオン液体を用いずに合成した TiO₂ には、それぞれ 25.3°および 27.4°にアナタース型およびルチル型のピークがみられた。また Fig. 4.1 (b)に示すように、イオン液体を用いずに合成した酸化タングステン-チタニア複合粉体についてもルチル相がみられた。このことからイオン液体を用いない場合には、焼成温度 800°C で結晶転移がおこることを示している。単斜晶酸化タングステンに帰属される 24°付近の明確な 3 つのピークはいずれの酸化タングステン-チタニア複合粉体においても検出された。しかしルチル型のピークは Fig 4.1 (c)の WO₃-TiO₂ [PF₆]および Fig.4.1 (d)の WO₃-TiO₂ [BF₄]の回折パターンでは観察されなかった。イオン液体の高いイオン密度と熱安定性によって、従来ではアナタース型-ルチル型転移が進行する不安定な無機ネットワーク構造が保護され、アナタース型の結晶構造を保持することができた(4.3.1)。

Table 4.1 に合成した酸化タングステン-チタニア複合粉体についての

BET 比表面積 S_{BET} 、細孔容積 V_{pore} 、平均細孔径 d_{pore} 及び結晶子サイズ D_{XRD} および凝集サイズ D_{DLS} を整理して示す。焼成温度 800°C の場合、WO₃-TiO₂ [PF₆]は WO₃-TiO₂ [BF₄]に比べて細孔容積が大きく、結晶子サイズは小さかった。XRD の結果から、[Bmim][PF₆]及び[Bmim][BF₄]はどちらもチタニアの結晶構造を保持することが出来たが、[Bmim][BF₄]は[Bmim][PF₆]と比較して結晶構造を保持する効果が弱いとされている(4.1.20)ことから、WO₃-TiO₂ [BF₄]の結晶子サイズ及び平均細孔径が増大したと考えられる。また[Bmim][BF₄]を使用した場合、動的光散乱法で測定した凝集サイズは小さかった。

Fig. 4.2 に酸化タングステン-チタニア複合粉体の表面形態を示す。WO₃-TiO₂ [PF₆]複合体は WO₃-TiO₂ [BF₄]複合体と比較してより微細な粉末が観察された。これは[Bmim][PF₆]を用いることで形成されたエマルジョン状態のゾルに起因すると考えられる。

Fig. 4.3 は焼成温度の異なる酸化タングステン-チタニア複合粉体の拡散反射スペクトルである。比較のためにアナタース型チタニアと酸化タングステン粉体のスペクトルを示した。Fig. 4.3(a)に示すように 400°C で焼成した酸化タングステン-チタニア複合粉体は、酸化タングステンの結晶化が十分でないために可視光吸収は大きく改善されなかった。一方、Fig. 4.3(b)に示すように 800°C で焼成した酸化タングステン-チタニア複合粉体は、十分に結晶成長した酸化タングステンによって可視光吸収性が発現した。また Fig. 4.1(c)に示すように、焼成温度 800°C の Ti-W [BF₄]と Ti-W[PF₆]では結晶化度にほとんど差はなかったが、凝集サイズの小さな Ti-W[BF₄]は Ti-W[PF₆]に比べて優れた可視光吸収特性を有していた。

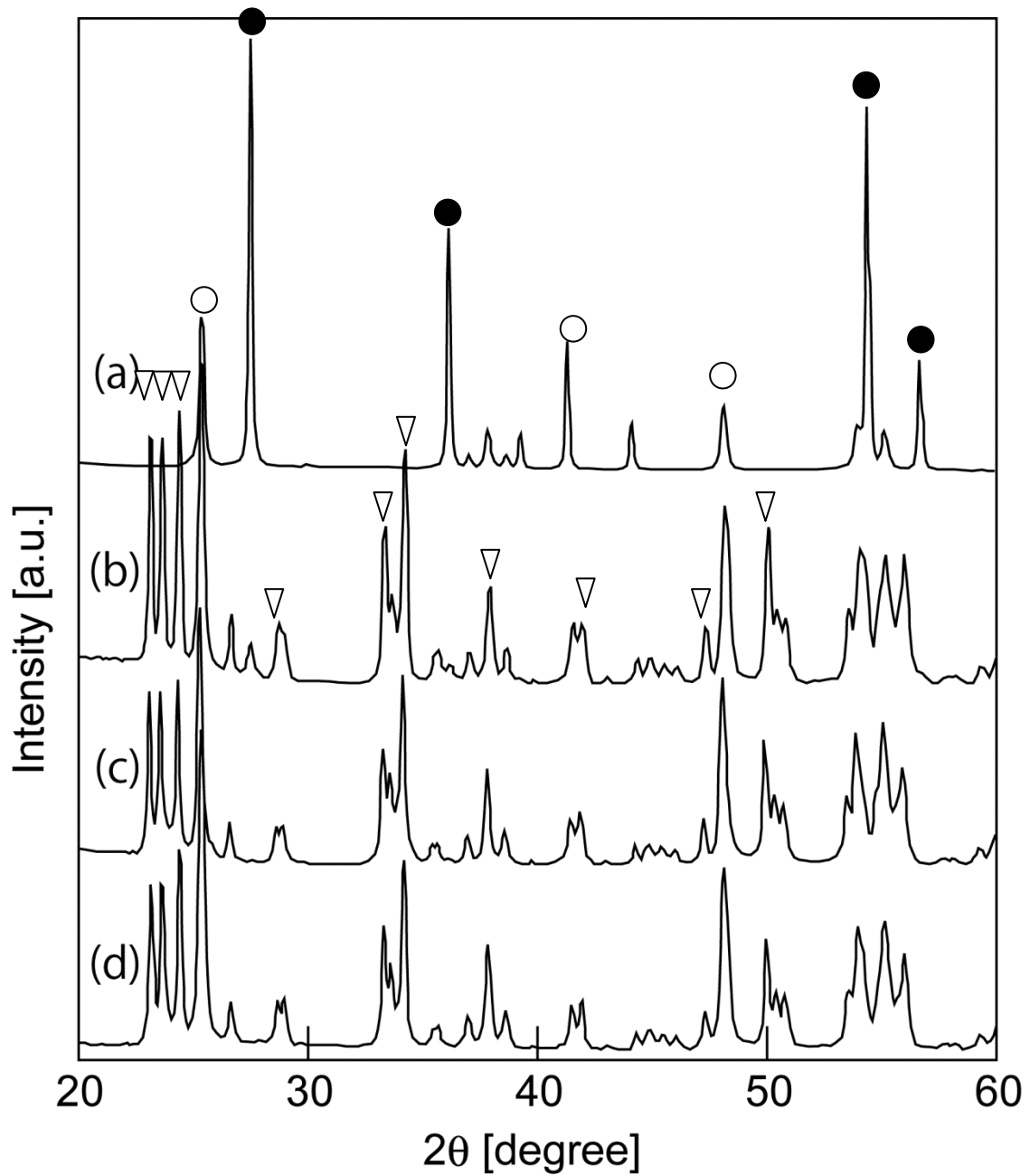


Fig. 4.1. XRD patterns of TiO_2 and $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ compounds, (a) TiO_2 synthesized without IL, (b) Ti-W compound synthesized without IL, (c) $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ [PF_6], (d) $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ [BF_4], \circ ; anatase TiO_2 , \bullet ; rutile TiO_2 , ∇ : tungsten trioxide, calcination temperature = 800°C .

Table 4.1 Characterization of WO₃-TiO₂ composites (30wt% WO₃-TiO₂).

Synthesis condition	Calcination temp. (°C)	Crystal phase WO ₃ / TiO ₂	S_{BET} [m ² /g]	V_{pore} [cm ³ /g]	d_{pore} [nm]	D_{XRD} WO ₃ / TiO ₂ [nm]	D_{DLS} [nm]
Ti-W without IL	as-synthesized	Amor. ^{*1} / Amor.	151	0.116	7.04	—	
	400	A. ^{*2} /Amor.	142	0.168	5.5	15.9/—	
	800	A. and R. ^{*3} /Mono. ^{*4}	17.1	0.057	26.1	32.0 / 46.5	389.5
WO ₃ -TiO ₂ [PF ₆]	as-synthesized	A./Amor.	24.65	0.15	—	4.62	
	400	A./Amor.	163	0.14	4.10	16.5	
	800	A./Mono.	16.6	0.08	26.6	31.4/45.5	274.0
WO ₃ -TiO ₂ [BF ₄]	as-synthesized	Amor./Amor.	0.09	—	—	—	
	400	A./Amor.	122	0.12	3.93	6.61	
	800	A./Mono.	10.53	0.04	42.66	41.8/57.6	173.5

*1, Amor.=amorphous, *2, A.=anatase, *3, R.=rutile, *4, Mon.=Monoclinic ; S_{BET} : BET specific surface area, V_{pore} and d_{pore} : BJH pore volume and size, D_{XRD} : Crystal size obtained by XRD, D_{DLS} : Suspension particle size obtained by DLS.

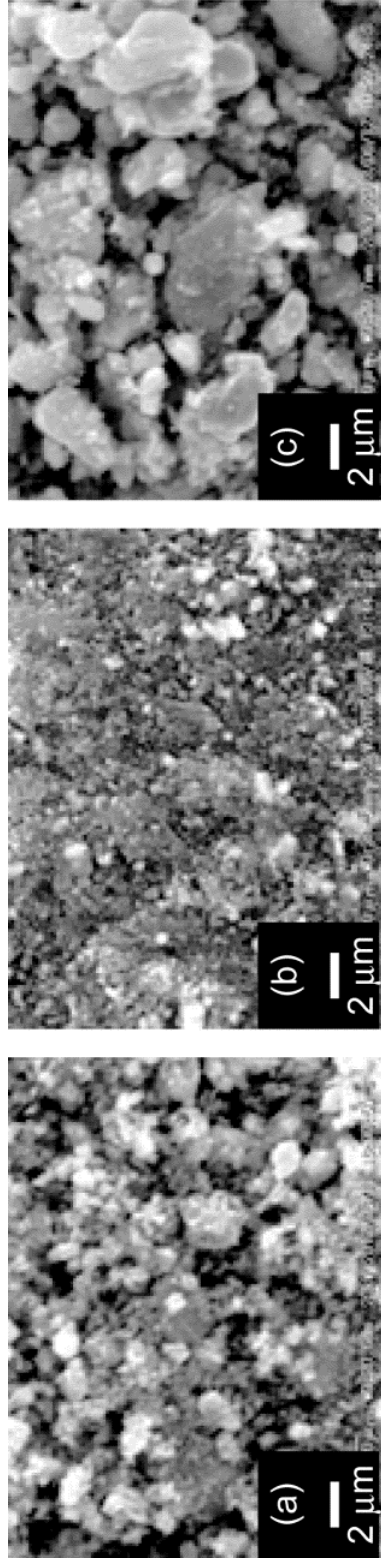


Fig. 4.2. SEM image of WO₃-TiO₂ compounds, (a): without IL, (b): WO₃-TiO₂ [PF₆], (c): WO₃-TiO₂ [BF₄].

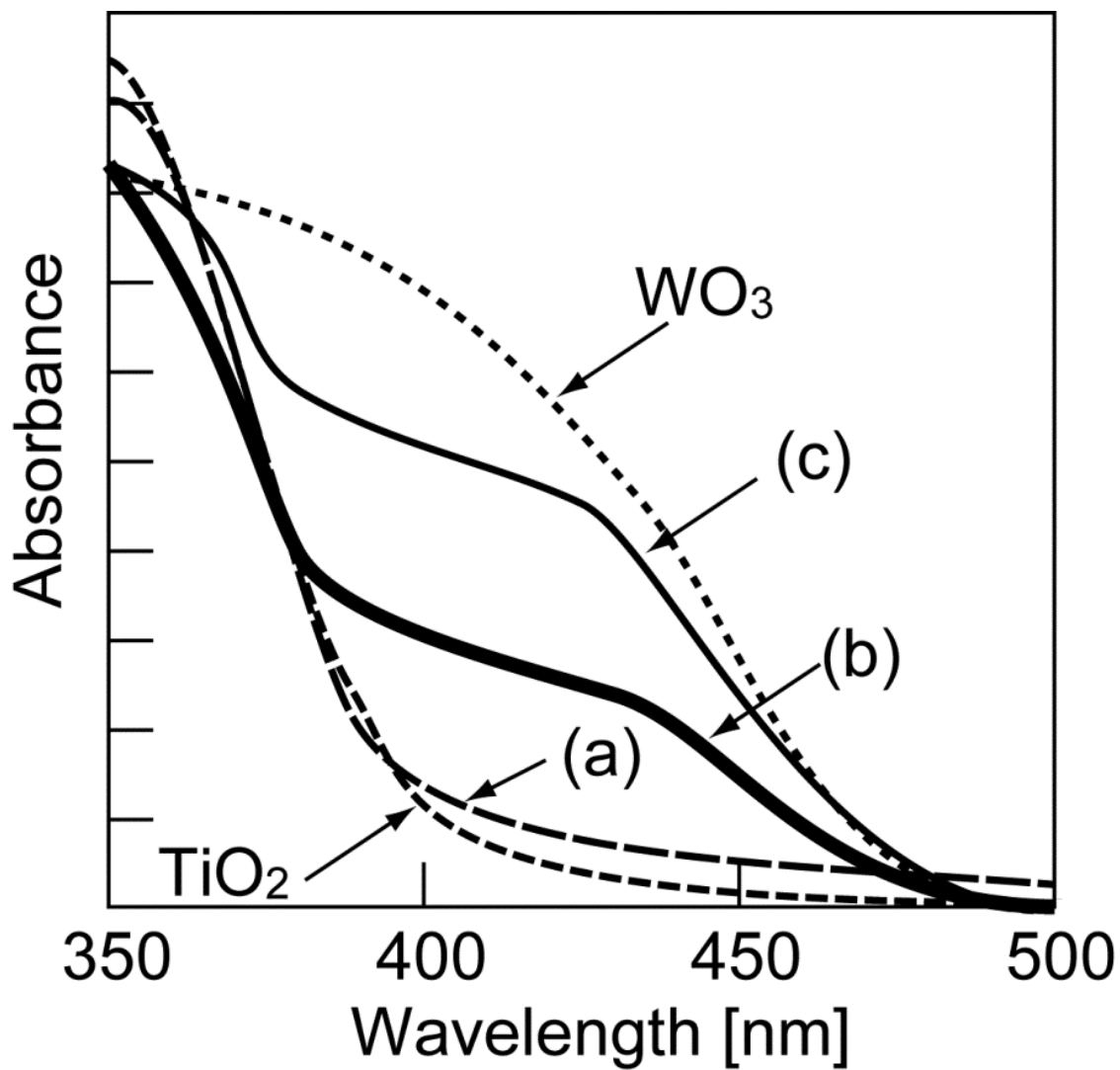


Fig. 4.3 Diffuse reflectance spectra of $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ compounds, (a) $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ [PF_6] at 400°C , (b) $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ [PF_6] at 800°C , (c) $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ [BF_4] at 800°C .

4.3.2 イオン液体-酸化タングステン-チタニア複合粉体の光触媒特性

チタニア、酸化タングステン、 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ [PF_6]および $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ [BF_4]についてのメチレンブルーの吸着挙動を Fig. 4.4 に示す。ゾルーゲル法で調製したチタニア上でのメチレンブルーの吸着はほとんどみられなかった。一方、酸化タングステン粒子の負に帯電した表面はカチオン性であるメチレンブルーの吸着に有利に働く。また、焼成温度 800°C の高い結晶性を有する酸化タングステン-チタニア複合粉体は酸化タングステン粉末に比べて高いメチレンブルーの吸着量を示した。酸化タングステンが高分散した $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ [PF_6]の BET 表面積は $16.6 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ と $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ [BF_4]粉末の BET 表面積 $10.5 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ より大きく、そのためメチレンブルーの吸着量が大きくなった。 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ [PF_6]上のメチレンブルーの吸着量は $200 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ で飽和状態に達した。

Fig. 4.5 に紫外光照射下におけるチタニア、酸化タングステン、 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ [PF_6]および $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ [BF_4]のメチレンブルーの光分解挙動を示す。メチレンブルーの吸着性がないチタニアは UV 照射下で明確なメチレンブルーの光分解性を示した。一方、酸化タングステンは UV によるメチレンブルー光分解において光触媒活性を示さなかった。Fig. 4.5 中の Ti-W [PF_6]および Ti-W [BF_4]についてのメチレンブルー濃度の変化は Fig. 4.4 におけるメチレンブルーの吸着によるものとはほぼ同じであった。従って Ti-W [PF_6]および Ti-W [BF_4]のメチレンブルーに対する光分解性能は UV 照射下では非常に低いことが判明した。これは、メチレンブルーが酸化タングステン表面に吸着するが、チタニア上で紫外光励起した電子と正孔により生成する活性なラジカルが吸着したメチレンブルーに対して光分解を起こす前に失活したものと考えられる。第 3 章で合成された WT(0.5)は UV 照射下でも高い光触媒活性を示した。Ti-W [PF_6]は WT(0.5)と比べて、ゾルーゲル法で合成されたことにより酸化タングステンの分散性が高く、また最終焼成温度が高いため Table 4.1 に示したように比表面積が WT(0.5)よりも小さくなっていることが UV 照射下での光触媒活性の低下に影響していると考えられる。

可視光照射下におけるメチレンブルー光分解は Fig. 4.6 に示すように、紫外光照射下と比較して大幅に変化した。チタニアは可視光を吸収しないため可視光照射下でメチレンブルーは分解しなかった。一方、可視光照射下では酸化タングステン、Ti-W [PF₆]およびTi-W[BF₄]によるメチレンブルーの光分解速度は酸化タングステン表面上へのメチレンブルーの高い吸着と可視光吸収性の協同作用により大幅に改善した。Ti-W [BF₄]はTi-W [PF₆]に比べて高い可視光を吸収性を持つが、酸化タングステンのナノ粒子が高分散しているTi-W [PF₆]のほうがメチレンブルーに対して高い光触媒活性を示した。

4.3.3 イオン液体-酸化タングステン-チタニア複合粉体を用いたヒ素化合物の光酸化および吸着

Fig. 4.7 に光触媒による As(III)と As(V)の吸着実験結果を示す。酸化タングステンの場合、As(III)は僅かに吸着したが As(V)は全く吸着しなかった。一方、ゾルーゲル法で合成したチタニアに対しては pH 3 において As(V)の吸着量が As(III)の吸着量を大きく上回った。チタニア表面は正の電荷を帯びているため、メタ亜ヒ酸イオンよりも負電荷が高いヒ酸イオンの方がより吸着されやすいものと考えられる。同様の挙動が硫酸チタンの加水分解により合成されたチタニアや市販のチタニアを用いた As(III)と As(V)の吸着実験において報告されている(4.3.2~4.3.3)。合成したイオン液体-チタニア-酸化タングステン複合粉体は As(III)および As(V)の吸着性能が乏しい酸化タングステンを含んでいるため、それぞれの吸着量はゾルーゲル法で合成したチタニアより低かった。

チタニア光触媒は UV 照射下では As(III)から As(V)への光酸化に有効なことが報告されている(4.3.4~4.3.7)。チタニアによる As(III)の光酸化は主に (4.1)~(4.2)式に示すようなスーパーオキシドラジカルやヒドロキシラジカルとの反応で進む(4.3.4~4.3.5)。生成する As(IV)は酸素分子によって速やかに As(V)に酸化される ((4.3)式)。

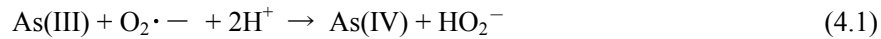


Fig. 4.8 に示すように、紫外光照射下で Ti-W [PF₆]によって As(III)濃度は3時間後に急速に検出限界以下まで減少した。酸化した As(V)はチタニアの表面に吸着されるが、時間とともに溶液中に残留した As(V)濃度が増加した。Ti-W [PF₆]の As(III)に対する高い光酸化力は電子-正孔対の効果的な電荷分離及び再結合の防止に起因する。

Fig. 4.9 に示すように紫外光照射下で光触媒として適していた Ti-W[PF₆]を用いても可視光照射下では As(III)酸化による濃度減少が小さいことがわかった。しかしながら光無照射下で吸着実験で検出されなかった As(V)が僅かながら検出されていることから、可視光照射下において Ti-W [PF₆]による As(III)の光酸化が進行していることがわかった。

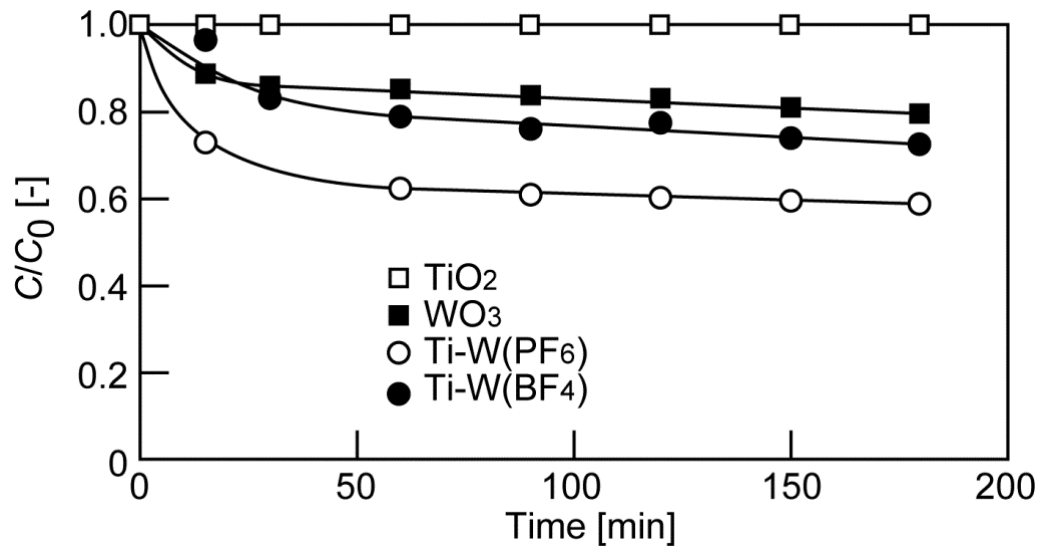


Fig. 4.4 Adsorption of methylene blue on TiO_2 (□), WO_3 (■), $\text{Ti-W}[\text{PF}_6]$ (○) and $\text{Ti-W}[\text{BF}_4]$ (●).

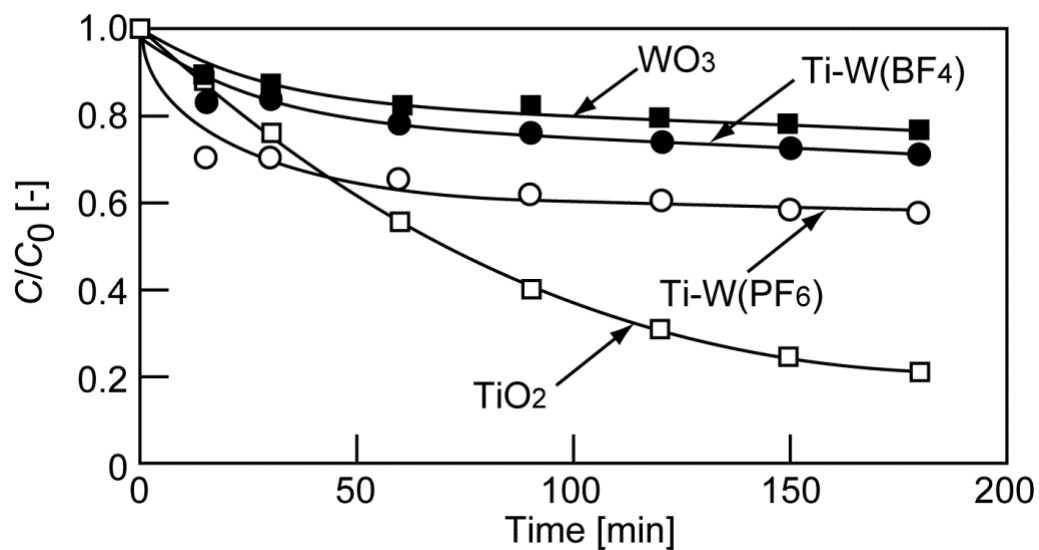


Fig. 4.5 Photodegradation behavior of methylene blue on Ti-W compound under UV irradiation;

TiO_2 (□), WO_3 (■), $\text{Ti-W}[\text{PF}_6]$ (○) and $\text{Ti-W}[\text{BF}_4]$ (●).

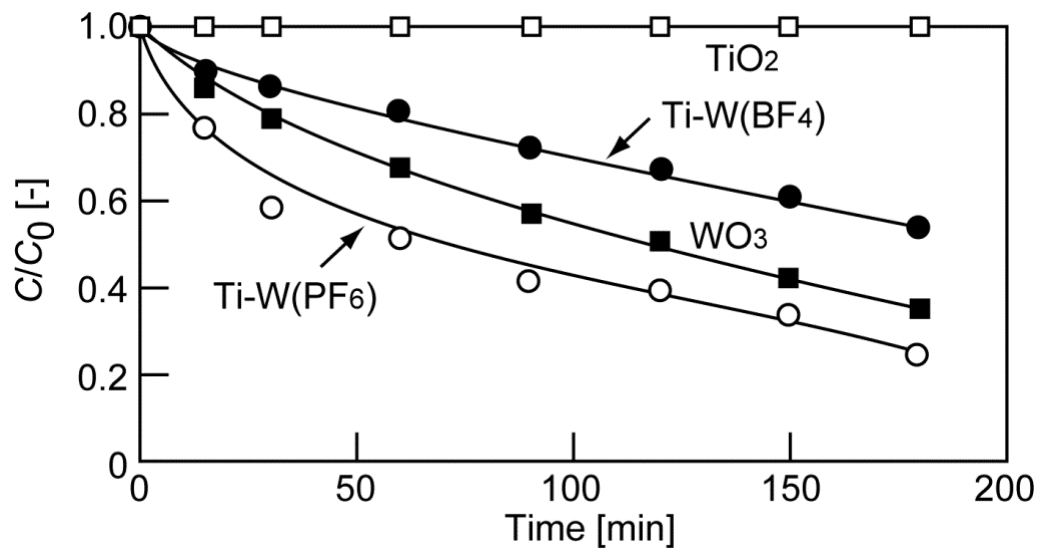


Fig. 4.6. Photodegradation behavior of methylene blue on Ti-W compound under visible light irradiation; TiO_2 (□), WO_3 (■), $\text{Ti-W}[\text{PF}_6]$ (○) and $\text{Ti-W}[\text{BF}_4]$ (●).

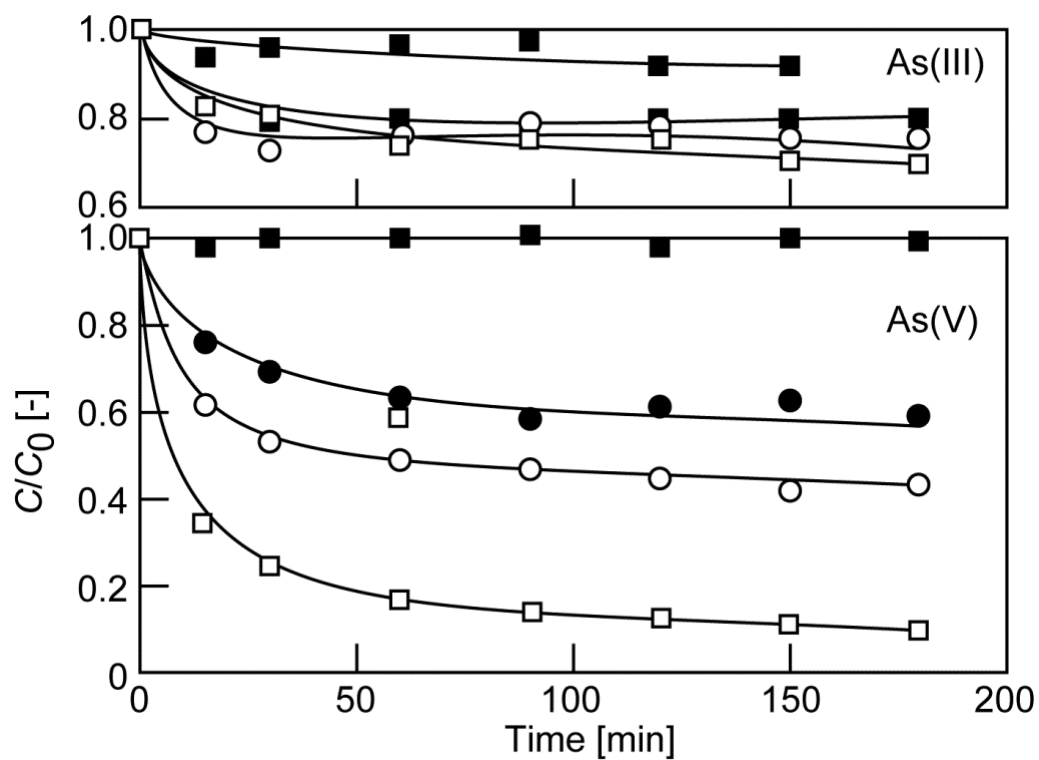


Fig. 4.7. Absorption of As(III) and As(V); TiO₂ (□), WO₃ (■), Ti-W[PF₆] (○) and Ti-W[BF₄] (●), concentration of As(III): 250 mmol·m⁻³, concentration of As (V): 250 mmol·m⁻³, pH 3.

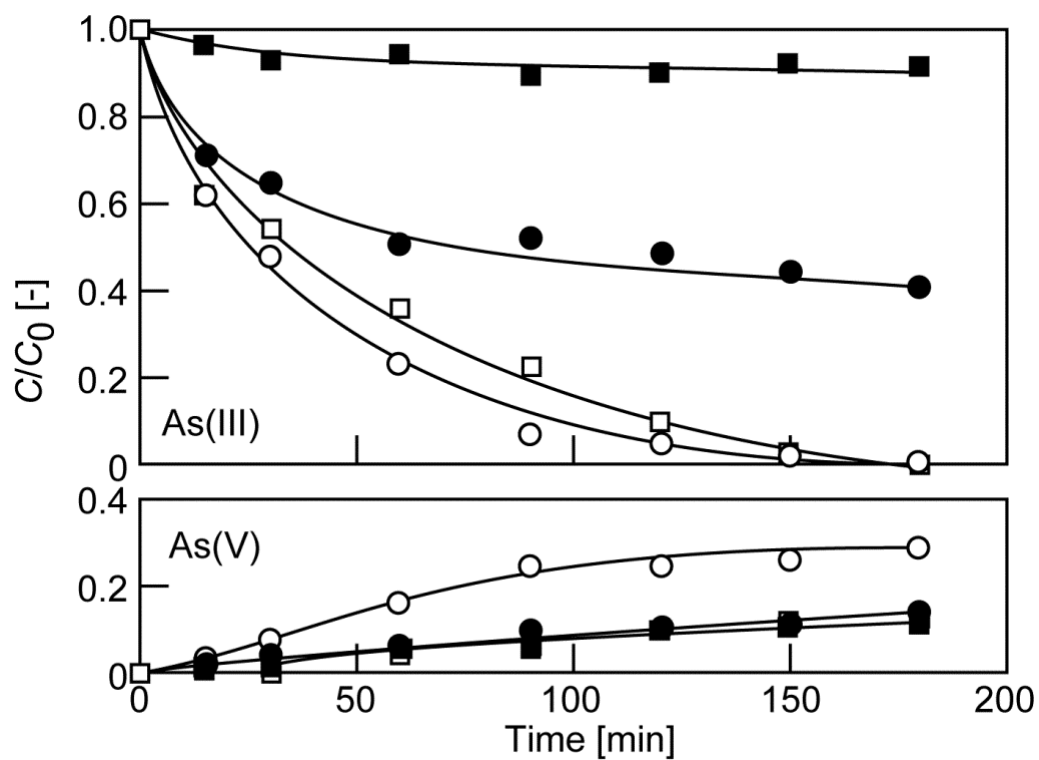


Fig. 4.8 Photooxidation of As(III) on Ti-W under UV irradiation; TiO₂ (□), WO₃(■), Ti-W[PF₆] (○) and Ti-W[BF₄] (●), concentration of As(III): 250 mmol m⁻³, pH 3.

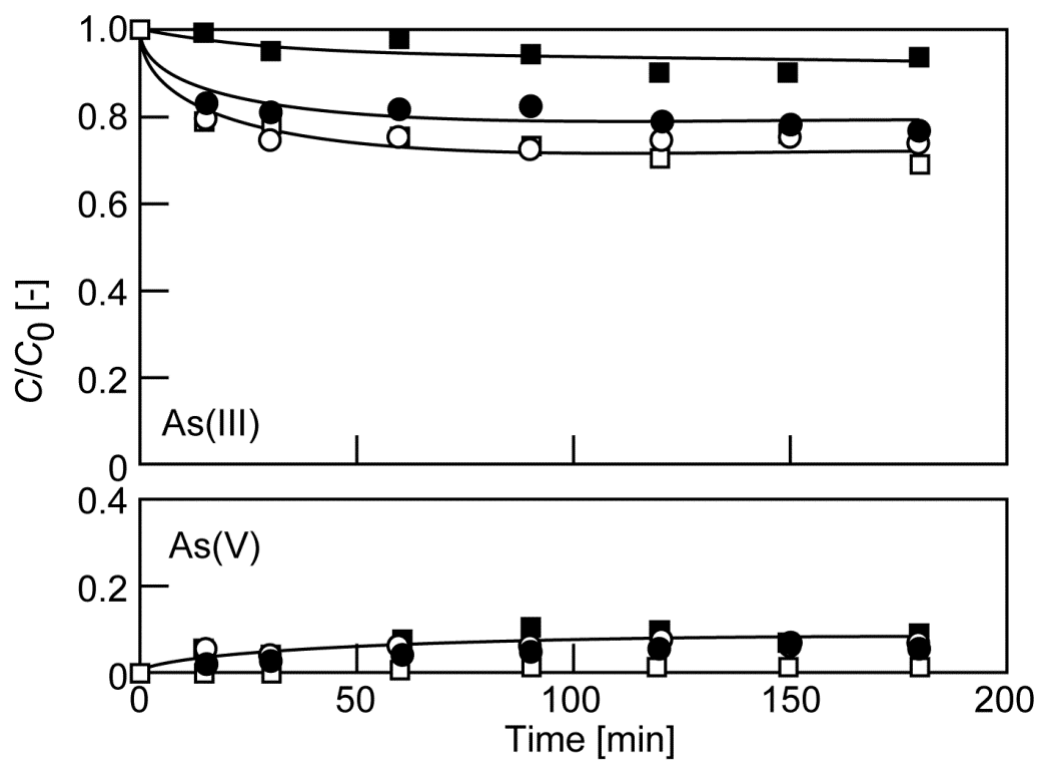


Fig. 4.9. Photodegradation of As(III) on Ti-W under visible light irradiation; TiO₂ (□), WO₃ (■), Ti-W[PF₆] (○) and Ti-W[BF₄] (●), concentration of As(III): 250 mmol·m⁻³, pH 3.

4.4 結言

水溶性イオン液体である[Bmim][BF₄]と非水溶性の[Bmim][PF₆]を用いることで可視光吸収性を持つ酸化タングステナーチタニア複合粉体を簡便なゾルーゲル法により一段階で合成できた。得られた酸化タングステナーチタニア複合粉体はイオン液体の作用によってチタニアの結晶転移が抑制され、800°Cでの焼成においてアナターズ型チタニアの状態を維持したままで高い結晶性を示す酸化タングステンを形成することに成功した。

イオン液体-酸化タングステナーチタニア複合粉体を用いたメチレンブルーの吸着では、酸化タングステン粒子の負に帯電した表面により複合体表面への吸着が起こった。しかしUV照射下ではチタニア上で紫外光励起した電子と正孔により生成する活性なラジカルが吸着したメチレンブルーに対して光分解を起こす前に失活したことにより十分な光触媒活性を示さなかった。一方、可視光照射下においてはイオン液体-酸化タングステナーチタニア複合粉体は高い光触媒活性を示した。特に酸化タングステンの分散性が良い Ti-W [PF₆]は吸着と光分解の協同作用により光分解速度が大きく改善された。

水中のヒ素イオンの光酸化実験の結果、Ti-W [PF₆]を用いることで複合粉体中のチタニアがAs(III)及びAs(V)に対して高い吸着性を示すとともに、UV照射下においてAs(III)の濃度は約3時間で検出限界以下まで減少した。しかし可視光照射下ではAs(III)の濃度減少は小さいことがわかった。吸着実験では検出されなかったAs(V)が僅かながら検出されたことから可視光照射下では光酸化速度が遅いことが判明した。

以上の点からイオン液体-酸化タングステナーチタニア複合粉体は光分解及び光酸化に用いることができる多機能型の複合光触媒であることがわかった。

引用文献

- 4.1.1 R. Daghrir, P. Drogui, D. Robert, Modified TiO₂ for environmental photocatalytic applications: A review, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52 (2013) 3581-3599.
- 4.1.2 M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O'Shea, A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Appl. Catal. B: Environ.*, 125 (2012) 331-349.
- 4.1.3 H. Tong, S. Quyang, Y. Bi, N. Umezawa, M. Oshikiri, J. Ye, Nano-photocatalytic materials: Possibilities and challenges, *Adv. Mater.*, 24 (2012) 229-251.
- 4.1.4 H. Shen, L. Mi, P. Xu, W. Shen, P.-N. Wang, Visible-light photocatalysis of nitrogen-doped TiO₂ nanoparticulate films prepared by low-energy ion implantation, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2007) 7024-7028.
- 4.1.5 M. Shen, Z. Wu, H. Huang, Y. Du, Z. Zou, P. Yang, Carbon-doped anatase TiO₂ obtained from TiC for photocatalysis under visible light irradiation, *Mater. Lett.*, 60 (2006) 693-697.
- 4.1.6 D. Wang, L. Xiao, Q. Luo, X. Li, J. An, Y. Duan, Highly efficient visible light TiO₂ photocatalyst prepared by sol-gel method at temperatures lower than 300°C, *J. Hazard. Mater.*, 192 (2011) 150-159.
- 4.1.7 M. Fujishima, Q. Jin, H. Yamamoto, H. Tada, M. Nolan, Tin oxide-surface modified anatase titanium(IV) dioxide with enhanced UV-light photocatalytic activity, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14 (2012) 705-711.
- 4.1.8 T.-Y. Ma, Z.-Y. Yuan and J.-L. Cao, Hydrangea-like meso-/macroporous ZnO-CeO₂ binary oxide materials: synthesis, photocatalysis and CO oxidation, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2010) 716-724.

- 4.1.9 K. Maeda, M. Higashi, D. Liu, R. Abe, K. Domen, Efficient Nonsacrificial water splitting through two-step photoexcitation by visible light using a modified oxynitride as a hydrogen evolution photocatalyst, *JACS*, 132 (2010) 5858-5868.
- 4.1.10 Saepurahman, M.A. Abdullh and F.K. Chong, Preparation and characterization of tungsten-loaded titanium dioxide photocatalyst for enhanced dye degradation. *J. Hazard. Mater.*, 176 (2010) 451-458.
- 4.1.11 S.A.K. Leghari, S. Sajjad, F. Chen, J. Zhang, WO₃/TiO₂ composite with morphology change via hydrothermal template-free route as an efficient visible light photocatalyst, *Chem. Eng. J.*, 166 (2011) 906-915.
- 4.1.12 S.A. Singh, G. Madras, Photocatalytic degradation with combustion synthesized WO₃ and WO₃-TiO₂ mixed oxides under UV and visible light, *Sep. Purif. Technol.*, 105 (2013) 79-89.
- 4.1.13 C. Wang, J.Y. Ying, Sol-gel synthesis and hydrothermal processing of anatase and rutile titania nanocrystals, *Chem. Mater.*, 11 (1999) 3113-3120
- 4.1.14 P. Hapiot, C. Lagrost, Electrochemical Reactivity in Room-Temperature Ionic Liquids, *Chem. Rev.*, 108 (2008) 2238-2264.
- 4.1.15 D. Bradley, P. Dyson, T. Welton, Room temperature ionic liquids, *Chem. Rev.*, 9 (2000) 18-21.
- 4.1.16 A. Vioux, L. Viau, S. Volland, J. Le Bideau, Use of ionic liquids in sol-gel; ionogels and applications, *C.R. Chimie*, 13 (2010) 242-255.
- 4.1.17 L. Wang, S.-Z. Xu, H.-J. Li, L.-X. Chang, Zhi-Su, M.-H. Zeng, L.-N. Wang, Y.-N. Huang, Microbundles of zinc oxide nanorods: Assembly in ionic liquid [EMIM]⁺[BF₄]⁻, photoluminescence and photocatalytic properties, *J. Solid State Chem.*, 184 (2011) 720-724.

- 4.1.18 L. Wang, L. Chang, B. Zhao, Z. Yuan, G. Shao, W. Zheng, Systematically investigation on morphologies, forming mechanism, photocatalytic and photoluminescent properties of ZnO nanostructures constructed in ionic liquids, *Inorg. Chem.*, 47 (2008) 1443-1452.
- 4.1.19 L. Wang, L.-X. Chang, L.-Q. Wei, S.-Z. Xu, M.-H. Zeng, S.-L. Pan, The effect of 1-N-alkyl chain of ionic liquids [C_nmim]⁺Br⁻ (n = 2, 4, 6, 8) on the aspect ratio of ZnO nanorods: syntheses, morphology, forming mechanism, photoluminescence and recyclable photocatalytic activity, *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 15732-15740.
- 4.1.20 H. Choi, Y.J. Kim, R.S. Varma, D.D. Dionysiou, Thermally stable nanocrystalline TiO₂ photocatalysts synthesized via sol-gel methods modified with ionic liquid and surfactant molecules, *Chem. Mater.*, 18 (2006) 5377-5384.
- 4.1.21 X. Fu, L.A. Clark, Q. Yang, M.A. Anderson, Enhanced photocatalytic performance of titania-based binary metal oxides: TiO₂ SiO₂ and TiO₂/ZrO₂, *Environ. Sci. Technol.*, 30 (1996) 647-653.
- 4.1.22 R.J. Tayade, T.S. Natarajan and H.C. Bajaj, Photocatalytic degradation of methylene blue dye using ultraviolet light emitting diodes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48 (2009) 10262-10267.
- 4.1.23 M. Ferguson, M. Hoffmann, J. Hering, TiO₂-photocatalyzed As(III) oxidation in aqueous suspensions: Reaction kinetics and effects of adsorption, *Environ. Sci. Technol.*, 39 (2005) 1880-1886.
- 4.3.1 F. Bosc, A. Ayral, P.-A. Albouy, L. Datas, C. Guizard, Mesostructure of anatase thin films prepared by mesophase templating, *Chem Mater.*, 16 (2004) 2208-2214.
- 4.3.2 P.K. Dutta, A.K. Ray, V.K. Sharma, F.J. Millero, Adsorption of arsenate and arsenite on titanium dioxide suspensions, *J. Colloid Interf. Sci.*, 278 (2004) 270 -275.
- 4.3.3 M. Pena, X. Meng, G.P. Korfiatis and C. Jing, Adsorption mechanism of arsenic on nanocrystalline titanium dioxide, *Environ. Sci. Technol.*, 40 (2006) 1257-1262.

- 4.3.4 H. Yang, W.-Y. Lin, K. Rajeshwar, Homogeneous and heterogeneous photocatalytic reactions involving As(III) and As(V) species in aqueous media, *J. Photoch. Photobio. A: Chem.*, 123 (1999) 137-143.
- 4.3.5 M.A. Ferguson, M.R. Hoffmann, J.G. Hering, TiO₂-photocatalyzed As(III) oxidation in aqueous suspensions: Reaction kinetics and effects of adsorption, *Environ. Sci. Technol.*, 39 (2005) 1880-1886.
- 4.3.6 P.K. Dutta, S.O. Pehkonen, V.K. Sharma, A.K. Ray, Photocatalytic oxidation of arsenic(III): Evidence of hydroxyl radicals, *Environ. Sci. Technol.*, 39 (2005) 1827-1834.
- 4.3.7 J. Ryu, W. Choi, Photocatalytic oxidation of arsenite on TiO₂: Understanding the controversial oxidation mechanism involving superoxides and the effect of alternative electron acceptors, *Environ. Sci. Technol.*, 40 (2006) 7034-7039.

第 5 章 結論

本論文では環境水中の汚染物質の除去を対象とした光触媒による光化学反応の高効率化および可視光の利用を目的として、ゾルーゲル法を用いてシリカ-メソポーラスチタニア及び酸化タングステン-チタニア複合光触媒を合成し、その光触媒活性について論じた。

第 2 章では汚染物質が希薄な系に対して高効率で光分解反応を行うために、汚染物質の拡散及び吸着性能を向上させる目的でチタニア内のメソ孔を発達させるとともに、比表面積が大きな多孔質材料であるシリカを担持した。その結果、 $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Ti})$ のモル比を 0.091 となるように調製した複合光触媒では、紫外光照射後 2 時間でメチレンブルーを検出限界以下まで光分解することができた。これは従来のチタニア光触媒に比べて 10 倍以上の反応速度であった。本反応系ではメチレンブルーが光触媒に吸着し、吸着分子が光触媒作用で生成した活性種と反応する過程と、溶液中のメチレンブルーが直接活性種と反応する過程に分類し、それらを総括した光分解速度式と吸着速度式とからなる連立微分方程式を数値的に解くことにより、各過程の反応速度定数を得ることができた。その結果、吸着の影響を除外しても $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Ti})$ のモル比を 0.091 となるように調製した複合光触媒が最も活性が高いことを明らかにし、複合光触媒のキャラクタリゼーションの結果とともに検討すると、チタニア上のシリカの分散性が反応活性に大きく影響していることを明らかにした。

第 3 章では、可視光応答光触媒として酸化タングステン-チタニア複合光触媒を合成した。酸化タングステンは水熱法、酸沈殿法、有機溶媒法の 3 つの方法で合成をした結果、酸沈殿法で合成した酸化タングステンが最も分散粒子径が小さく、比表面積が大きいこと

を明らかにした。この酸化タングステンをチタニアゾルと混合、焼成して酸化タングステン-チタニア複合光触媒を得た。従来検討されてきた酸化タングステン-チタニア複合光触媒では、数 10mol%以内の量で酸化タングステン粒子をチタニア表面に分散させて、その光触媒活性を検討しているが、ここでは酸化タングステン微粒子をチタニアゾルと混合させることで、酸化タングステンの含有率が 10、50 および 90%の複合光触媒を合成し、それらの光触媒活性を評価した。本研究では 50%酸化タングステンを含有した複合光触媒は、酸化タングステン表面にチタニアが部分的に被覆した粒子がみられ、これらの粒子と液相で成長したほぼ同じ粒子径のチタニア粒子が凝集した構造を持つことで、酸化タングステンとチタニアとの接触効率が最も高くなるために、紫外光、可視光いずれの照射下条件でも最も高い活性を示すことを明らかにした。

第 4 章では、さらに高分散の可視光応答型酸化タングステン-チタニア複合光触媒を得るために、イオン液体を利用した一段ゾルーゲル法を適用した。タングステンを含むゾルとチタニアゾルとを混合して焼成する場合に、一般に 400°C 以上で焼成温度をさらに高くするほど、酸化タングステンの結晶性は上がり光触媒活性が向上するが、チタニア結晶がアナターズ型からルチル型へ結晶転移するためにチタニアの光触媒活性が低下する。逆に焼成温度を下げると、チタニアは光触媒反応に適したアナターズ型を維持するが、酸化タングステンの結晶性が乏しいために可視光応答性が低下する。この複合ゾル中にイオン液体を加えることで、高温焼成条件でアナターズ型からルチル型への結晶転移を抑制する効果があるために、高温で焼成した場合にもアナターズ型チタニアの結晶構造を維持したままで、高い結晶性を持つ酸化タングステンの生成に成功した。生成した酸化タングステン-チタニア複合光触媒はメチレンブルーの可視光照射下での光分解に高い光触媒活性を示した。次に、この酸化タングステン-チタニア複合光触媒を用いて、ヒ素化合物の光酸化について検討したところ、3 価のヒ素イオン含む液に対して可視光照射をすると溶液中で 5

価のヒ素イオンを検出できたことから、複合光触媒表面で光酸化反応が進行していることを明らかにした。

以上、本論文は発展途上国における浄水処理を目的として、汚染物質濃度が希薄な場合の対策として、光触媒活性を向上させることに加えて、総合的な光反応効率を向上させる方法として光触媒に吸着性を付与することが重要であることを示した。また、再生可能エネルギーである太陽光を利用することを想定して、可視光応答型複合光触媒を創成し、電子励起の結果として生成するラジカルによる有機汚染物質の光分解について検討するとともに、可視光条件でも電子および正孔によるヒ素化合物の直接光酸化反応が進行することを明らかにした。今後、発展途上国における簡易な水処理プロセスを実現するために、シリカあるいは酸化タングステンの微粒子化、高分散化あるいはシリカ-酸化タングステナーチタニア複合光触媒の創成と最適化を進めることが必要である。本研究における成果は機能性光触媒の開発に関する新しい指針を与えており、化学工学や分析化学、そして環境科学分野への応用に寄与するものと期待される。

研 究 業 績

原著論文 (主論文)

- (1) Katsuki Kusakabe, Masato Ezaki, Akihiro Sakoguchi, Kazumi Oda, Norihiro Ikeda, Photocatalytic Behaviors of Silica-loaded Mesoporous Titania, *Chemical Engineering Journal*, Vol.180, pp.245-249 (2011)
- (2) Masato Ezaki, Wataru Michida, Katsuki Kusakabe, Photocatalytic Degradation with WO_3/TiO_2 Composites under UV and Visible Light, *Applied Mechanics and Materials*, Vol.625, pp.293-297 (2014)
- (3) Masato Ezaki, Katsuki Kusakabe, Highly Crystallized Tungsten Trioxide Loaded Titania Composites prepared by Using Ionic Liquids and Their Photocatalytic Behaviors, *Joint Journal o-f Novel Carbon Resource Science & Green Asia Strategy*, Vol.1, No.2, pp.18-24 (2014)

原著論文 (その他)

- (1) Hitomi Miyazaki, Masato Ezaki, Katsuki Kusakabe, Guoqing Guan, Yoshimitsu Uemura, Continuous Production of Biodiesel from Waste Cooking Oil by a Two-step Process with Microtube Reactors, *International Journal of Biomass & Renewables*, Vol.2, No.1, pp.7-12 (2013)

国際会議

- (1) Masato Ezaki, Katsuki Kusakabe, Highly crystallized tungsten trioxide loaded titania composites prepared by using ionic liquids and their photocatalytic behaviors, The 4th SOJO-UTP Joint Seminar on Nano & Bio Research, Perak, Malaysia (2014)

- (2) Katsuki Kusakabe, Katsuya Onishi, Wataru Michida, Masato Ezaki, Selective Removal of Saturated Fatty Acid Methyl Ester from Biodiesel Fuel by Hot Water Treatment, The 4th SOJO-UTP Joint Seminar on Nano & Bio Research, Perak, Malaysia (2014)
- (3) Masato Ezaki, Wataru Michida, Katsuki Kusakabe, Photocatalytic Degradation with WO_3/TiO_2 Composites Under UV and Visible Light, The 3rd International Conference on Process Engineering and Advanced Materials, Kuala Lumpur, Malaysia (2014)
- (4) Masato Ezaki, Katsuki Kusakabe, Synthesis of thermally stable Ti-W composite photocatalysts for photooxidation of arsenic compounds, 2013 International Symposium on Chemical Engineering, Busan, Korea (2013)
- (5) Masato Ezaki, Katsuki Kusakabe, Synthesis of thermally stable Ti-W composite photocatalysts by using ionic liquids, 2013 Joint of Japan/Taiwan/Korea Chemical Engineering Conference, Kumamoto, Japan (2013)
- (6) Katsuki Kusakabe, Katsuya Onishi, Wataru Michida, Masato Ezaki, Selective Removal of Saturated Fatty Acid Methyl Ester from Biodiesel Fuel by Hot Water Treatment, The 3rd SOJO-UTP Joint Seminar on Nano & Bio Research, Kumamoto, Japan (2013)
- (7) Masato Ezaki, Akihiro Sakoguchi, Katsuki Kusakabe, Preparation of WO_3-SiO_2 loaded mesoporous titania for visible light sensitive photocatalytic reaction, 2012 International Symposium on Chemical Engineering, Ginowan, Japan (2012)
- (8) Hitomi Miyazaki, Masato Ezaki, Katsuki Kusakabe, Two-step synthesis of biodiesel in microtube reactors, 62nd Canadian Chemical Engineering Conference, Vancouver, Canada (2012)
- (9) Masato Ezaki, Katsuki Kusakabe, Akihiro Sakoguchi, Kazumi Oda, Photodegradation of methyleneblue on silica-mesoporous titania composite, 2011 International Symposium on Chemical Engineering, Gyeongju, Korea (2011)

- (10) Katsuki Kusakabe, Masato Ezaki, Akihiro Sakoguchi, Kazumi Oda, Norihiro Ikeda, Photocatalytic Behaviors of Silica-loaded Mesoporous Titania, The 1st SOJO-UTP Joint Seminar on Nano & Bio Research, Perak, Malaysia (2011)

謝 辞

本論文は崇城大学大学院工学研究科応用化学専攻、化学反応工学講座草壁研究室における平成24年度から平成27年度までの3年間の研究の成果によるものであります。

本研究を学位論文としてまとめることができましたのは、終始変わらぬ励ましと熱心なご指導、ご教示を賜りました指導教員である草壁克己教授のおかげであります。ここに心から感謝し、厚く御礼申し上げます。

研究の場を与えていただきました中山峰男学長に感謝し、厚く御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、本論文の審査員として貴重なご指導、ご助言をいただきました迫口明浩教授、友重竜一教授、土橋和之教授に心から感謝いたします。学部4年から修士1年まで指導教員としてご指導、ご教示を賜りました鉢迫博先生に心から感謝します。

走査型電子顕微鏡観察につきまして多大なご協力を頂きました産業技術総合研究所 宮崎真佐也先生に厚く御礼申し上げます。

八田泰三教授、新海征治教授、池永和敏准教授、西田正志准教授、田丸俊一准教授、黒岩敬太准教授、水城圭司助教、櫻木美菜助教、退職されました中塩文行先生、竹下亮一先生、加藤昭夫先生、前田弘憲先生、吉田烈先生、相良文雄先生には講義や大学院セミナーなどで数々のご助言、ご指導をいただき、感謝いたします。

実験を行うにあたり、暖かいご協力をいただきました草壁研究室の皆様には感謝します。

最後に、長年にわたる勉学の機会と経済的援助を与えてくれました両親に深く感謝申し上げます。

2015年1月

江崎 優人