

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	WO3ナノ粒子による可視光照射下での気相有機汚染物質の光触媒的分解に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	福士大輔
Author(English)	Daisuke Fukushi
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10595号, 授与年月日:2017年6月30日, 学位の種別:課程博士, 審査員:北野 政明,原 亨和,鎌田 慶吾,長井 圭治,多田 朋史
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10595号, Conferred date:2017/6/30, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

WO₃ ナノ粒子による可視光照射下での気相有機汚染物質の
光触媒的分解に関する研究

東京工業大学 大学院総合理工学研究科
物質科学創造専攻
北野研究室

福士大輔

目次

第1章 序論	6
1. 1 光触媒	6
1. 1. 1 光触媒	6
1. 1. 2 酸化チタン (TiO ₂) 光触媒	9
1. 1. 3 可視光応答型光触媒として期待されている材料	10
1. 2 酸化タングステン (WO ₃)	11
1. 3 WO ₃ の光触媒への応用	14
1. 4 光触媒の調製方法	15
1. 4. 1 金属酸化物ナノ粒子の形成方法	16
1. 4. 2 光触媒の活性向上方法	17
1. 5 可視光応答型光触媒の応用	19
1. 5. 1 消臭効果	19
1. 5. 2 抗菌・抗ウイルス効果	21
1. 5. 3 Total volatile organic compounds (TVOC) の低減効果	21
1. 6 研究目的と論文構成	22
第2章 可視光応答型 WO ₃ ナノ粒子の作成方法と構造解析	26
2. 1 緒言	26
2. 2 サンプル調製	26
2. 2. 1 プラズマ法によるシングルナノ WO ₃ 粒子の作成	26
2. 2. 2 焼成による 10~50 nm サイズの WO ₃ ナノ粒子の 作成と結晶	27
2. 3 評価方法	27
2. 3. 1 光触媒活性の評価方法 (流通法)	27

2. 3. 2	光触媒活性の評価方法 (チャンバー法)	30
2. 4	結果と考察	32
2. 4. 1	WO ₃ ナノ粒子の比表面積	32
2. 4. 2	WO ₃ ナノ粒子の結晶構造	33
2. 4. 3	WO ₃ ナノ粒子の有機物分解性能	35
2. 4. 4	WO ₃ の吸収スペクトル	36
2. 4. 5	WO ₃ と TiO ₂ の光触媒活性の比較	37
2. 5	結言	40
第3章	酸素欠損の WO ₃ 光触媒活性に与える影響	42
3. 1	緒言	42
3. 2	サンプル調製	42
3. 3	評価方法	44
3. 4	結果と考察	44
3. 4. 1	酸素欠損を導入した WO ₃ の構造解析	44
3. 4. 2	酸素欠損を導入した WO ₃ の光触媒活性	49
3. 4. 3	WO ₃ の酸素欠損が光触媒活性に与える影響と考察	51
3. 5	結論	52
第4章	WO ₃ 光触媒の高活性化と分解メカニズムの解析	55
4. 1	緒言	55
4. 2	サンプル調整	56
4. 2. 1	WO ₃ の水への分散	56
4. 2. 2	金属助触媒の担持	56
4. 2. 3	WO ₃ と金属酸化物の混合	57
4. 3	評価方法	58
4. 4	結果と考察	58

4. 4. 1	ガス分解測定と CO ₂ 発生量の比較	57
4. 4. 2	各種金属酸化物混合によるガス分解速度の比較	59
4. 4. 3	分解速度向上のメカニズム	63
4. 4. 4	WO ₃ の量子収率の計算	72
4. 5	結言	77
第5章 可視光応答型光触媒の実空間での評価		79
5. 1	緒言	79
5. 2	実験条件による混合ガス分解試験	80
5. 2. 1	試験方法	80
5. 2. 2	結果と考察	81
5. 3	実空間試験	83
5. 3. 1	介護施設での臭気除去試験	83
5. 3. 2	病院での消臭、抗菌、汚れ抑制試験	83
5. 3. 3	新築病院での TVOC 低減試験	84
5. 4	評価方法	84
5. 4. 1	6段階臭気強度法	84
5. 4. 2	アデノシン三リン酸 (ATP) 測定	85
5. 4. 3	コンタクトプレート法	87
5. 5	結果と考察	88
5. 5. 1	介護施設での光触媒による臭気抑制効果の測定	88
5. 5. 2	病院での光触媒による臭気抑制効果の測定	88
5. 5. 3	新築病院での光触媒による菌・汚れの抑制効果の測定	89
5. 5. 4	新築病院での光触媒による TVOC 抑制効果の測定	91
5. 6	結言	92

第6章 結論.....	94
6.1 本論文の結論.....	94
6.2 各章のまとめ.....	94
6.3 今後の課題.....	97
業績リスト.....	98
謝辞.....	100

第1章 序論

1. 1 光触媒

1. 1. 1 光触媒

触媒とは、そのもの自身は反応前後で変化せず、特定の物質の化学反応の活性化エネルギーを低下させることで、反応の速度を増加させる材料である。一方、光触媒とは光照射下で触媒反応を示す材料である。主に金属酸化物を材料とする場合が多いが、近年では、CdS や ZnS などの硫黄系光触媒[1-3]や有機物を材料[4,5]とした光触媒の開発も行われている。

1972年に東京大学の藤嶋と本多により、酸化チタンと白金の電極を水中に入れ、低い電圧を与え、キセノンランプの光を照射することにより、水が水素と酸素に分解され気泡が発生することを発見した。この現象は本多-藤嶋効果と名づけられ、Nature に掲載された。図 1.1 にその概要を示す。

[6]その後、この光照射により反応を進行させる物質は光触媒と呼ばれ、これまで多くの研究が進められている。図 1.2 にその模式図すが、光触媒は光を吸収し、電子が価電子帯から伝導帯へ遷移することで電子と正孔を形成する。生成された電子は、周囲の物質と還元反応を示し、ホールは酸化反応を示す。この光触媒が利用できる光の波長はそのバンドギャップに依存している。波長とバンドギャップの関係は式 1.1 で表される。ここで E_g はバンドギャップ、 λ は波長、 h はプランク定数、 c は光速である。

$$\lambda = hc/E_g \quad \text{式 1.1}$$

式 1.1 より、バンドギャップ 3.26 eV 以上の半導体は、光の波長 380 nm 以下の UV を使用する紫外光応答型光触媒である。それよりバンドギャップが小さい半導体は可視光を吸収し、電子・ホール対を作り可視光応答型の光触媒の可能性を持つと考えられる。

光触媒の研究初期では、紫外光応答型の光触媒がメインで、主に酸化チタンの研究が進められた。結晶構造やバンドギャップが光触媒に与える効果など詳細が解明された。[7-10]また、多くの研究者により研究が進められることで製品も多く生み出され、外壁用防汚材料や、防曇材料、抗カビ材料や抗菌材料として広く応用されてきた。しかし、当初から分かっていたことであ

るが、紫外光応答型光触媒は可視光を使用できないことが近年、問題となっている。すなわち、屋内での使用が制限される。そこで、可視光を吸収し光触媒性能を生じる可視光応答型光触媒の研究がさかんに進められている。[11-19]本研究で検討する可視光応答型光触媒は、蛍光灯やLEDなどの光を利用できるため、屋内での利用が可能になり、用途の拡大が期待できる。つまり、消臭効果や、抗菌、総揮発性有機化合物（VOC）の低減など居住空間を快適にする材料として使用することができる。これまで行われてきた消臭、抗菌、VOC低減方法を表1.1に示す。現在一般的に使用されている表1.1に示す方法は、効果が使用した瞬間のみで持続性が求められている。特に病院や介護施設では継続的な対応に多大な労力を要する。光触媒によるこれら、気相有機汚染物質の除去はこれまでの表1.1の短時間の効果しかない消臭、抗菌、VOC低減方法とは違い、光が照射され続けている間に永続的に使用できるというメリットがある。このため、メンテナンスコストを低減でき、居住空間の快適性への労力や費用も低減でき、電気も必要としないクリーンな材料として可視光応答型光触媒の開発が強く求められている。

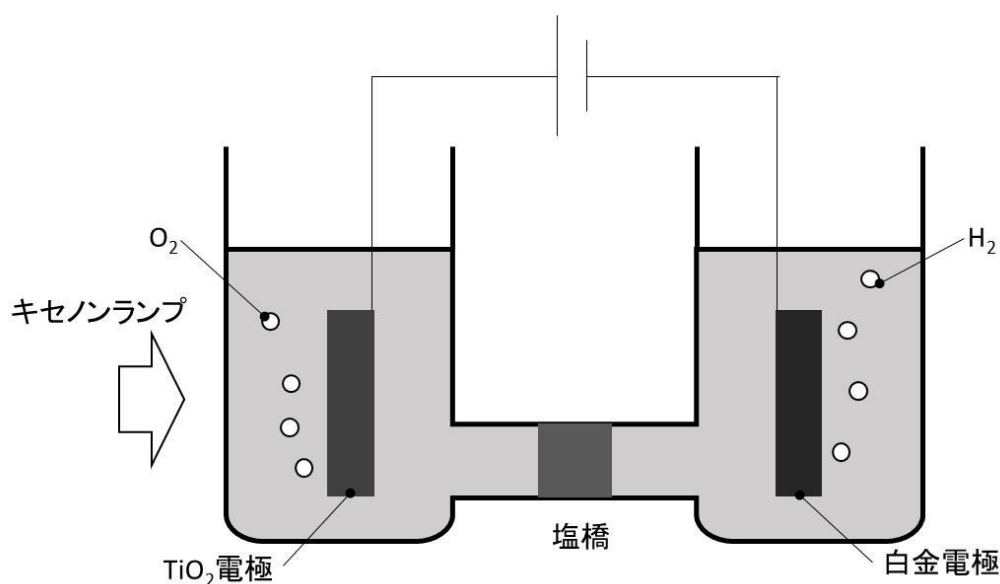


図 1.1 本多・藤嶋効果の模式図

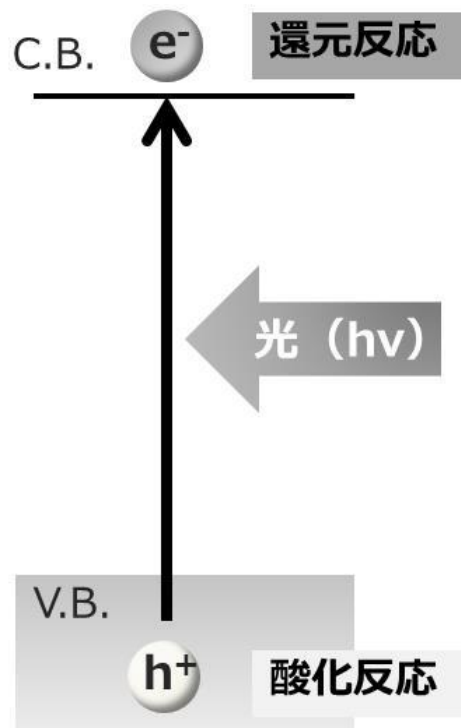


図 1.2 光触媒反応のメカニズムの模式図

表 1.1 光触媒に期待される効果と現在の対処方法

効果	現在の対処方法
抗菌・抗ウイルス	次亜塩素酸、エタノールによる消毒、 銀、抗菌剤の使用
消臭	消臭スプレー、脱臭機、換気
TVOC 低減	換気

次に、図 1.3 に現在の光触媒の事業規模を示す。光触媒全体の市場は 2006 年まで順調に伸び、600 億円の規模になっている。特に外装材、道路資材などの屋外での使用がほとんどである。しかし、近年は伸び悩んでいる。言い換えると紫外光応答型光触媒の市場としては、ほぼ飽和している状態であり、今後さらに大きく市場を広げるのは難しいと考えられる。一方、可視光応答型光触媒は屋内での使用が可能であり、市場はわずかではあるが、拡大が続いている。可視光応答型光触媒の用途である、生活用品、内装材については 2015 年には、その市場は全体の 8%と少なく、可視光応答型の光触媒の製

品化が遅れていることが分かる。この理由としては、まず、可視光応答型光触媒の性能がまだ屋外で用いる紫外光型に比べ低いことが考えられる。また、消臭、抗菌、抗ウイルス、VOC 低減などの効果はこれまで可視光応答型光触媒で主に使用されてきた分野であるが、この分野は、紫外光応答型光触媒の防汚、防曇効果と異なり、効果が目に見えず、人の感覚によるところが大きい。そのため、その効果を明確にすることが用途の拡大に不可欠である。

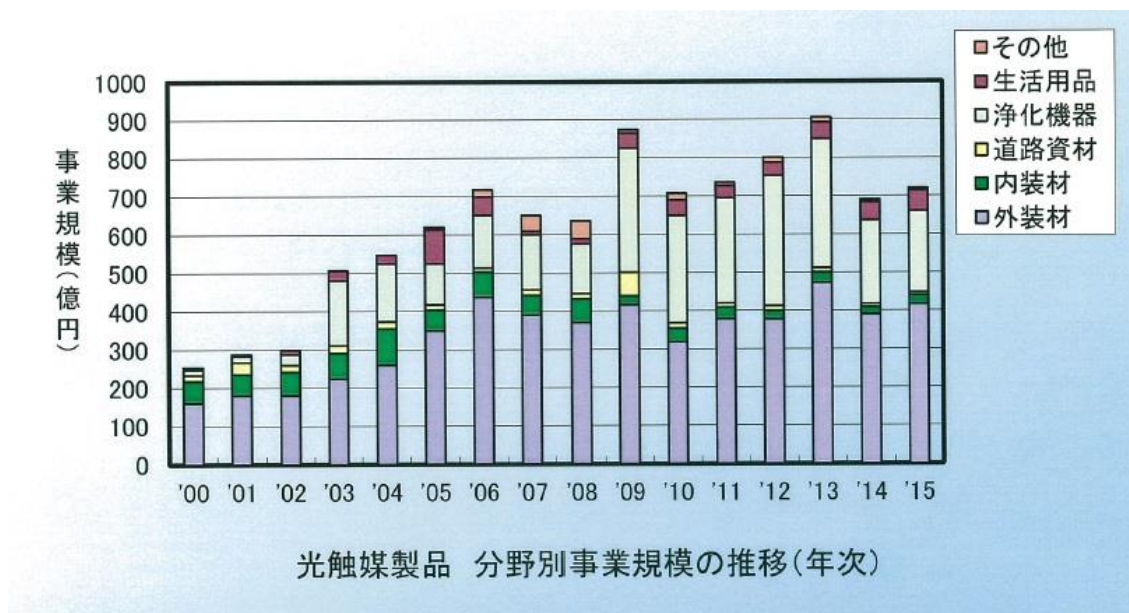


図 1.3 光触媒の国内市場規模の推移（出典：光触媒工業会）
 (※光触媒工業会より転載許可取得)

1. 1. 2 酸化チタン (TiO₂) 光触媒

酸化チタン (TiO₂) は早くから検討されてきた光触媒である。TiO₂ は白色の金属酸化物で、無害であり、屈折率、誘電率、絶縁抵抗も高いという特徴がある。また、安価な材料であり、これまでも白色顔料として広く使用されてきた。TiO₂ の結晶構造にはルチル、アナターゼ、ブルックライトがあり、それぞれの物性値は異なっているが、共通して、屈折率が高く、バンドギャップが 3.2 eV 程度と比較的大きい。用途としては、その特性を生かし、フィルムや医療用カプセルの不透明化材料としても使用されている。また、紫外光を多く吸収することができるため、化粧品にも使用される。[20-22]

光触媒として使用される TiO_2 は主にアナターゼ型であるが、その可能性からルチル、ブルッカイト型の光触媒も検討されている。アナターゼ型 TiO_2 のバンドギャップは 3.2 eV であり、 390 nm 程度の光まで吸収することができる。現在販売されている光触媒のほとんどはこの TiO_2 であり、外装剤や浄化材料として主に屋外の用途で使用されている。例外的に蛍光灯の UV 光を利用して一部は屋内でも使用される場合もある。これまでの屋内照明は白熱電球や蛍光灯であり、微量ながら紫外光が含まれていた。しかし、近年使用されている LED 照明には紫外光が全く含まれていない。このため、 TiO_2 による光触媒効果は期待できない。そこで、 TiO_2 の光触媒の可視光での高性能化についてさまざまな研究が進められている。しかし、実用に十分な性能を持つ方法は未だ見出されていない。

1. 1. 3 可視光応答型光触媒として検討されている材料

可視光応答型光触媒として、期待されている材料には窒素ドープ TiO_2 、硫黄ドープ TiO_2 など、 TiO_2 に不純物を添加することで、可視光領域にも吸収をもつものが研究されている。[23,24]これは、 TiO_2 の、O サイトに N、F、P、S などのアニオンをドープすることでみかけ状バンドギャップが狭まっている。しかし、不純物ドープでは可視光の吸収ができる可能性があるが、量子収率や光触媒の活性については実用に対して十分ではない。

そこで近年では、可視光を吸収できる半導体として、 WO_3 が注目されており、Pt 担持 WO_3 、Pd 担持 WO_3 などの研究が進められている。[25,26] WO_3 への金属の担持することにより、伝導帯に励起された電子は金属に集まり、電荷分離が進むと考えられる。このことにより、電子とホールとの再結合確立が低減し、量子収率が向上する。しかし、メタルの W の W^+ と半導体 WO_3 の電子親和力の検討はさらに必要である。また、 WO_3 単体では、伝導帯の位置 ($+0.5 \text{ V vs. NHE}$) が、酸素の 1 電子還元 ($\text{O}_2 + \text{e}^- = \cdot\text{O}_2^-$, -0.284 V vs. NHE) しラジカル種を生成するには不十分であるため、励起された電子が消費されずホールと再結合してしまう。一方、酸素の 2 電子還元による過酸化水素を生成する反応のポテンシャルは、 WO_3 の伝導帯よりも低いため、 WO_3 光触媒でもこの反応を進行させることができる。さらに表面に Pt 等の金属を担持することにより、図 1.4 に示すように金属に集まった電子によってこの還元反応は促進される。他にも酸化タンタルや酸化亜鉛など様々な材料が可視光応答型光触媒として研究されている。[27,28]しかし、東京大学や昭和電工で作成された Cu 担持 WO_3 が抗菌剤として一部使用されているほかは、販売量は伸びていない。[29]

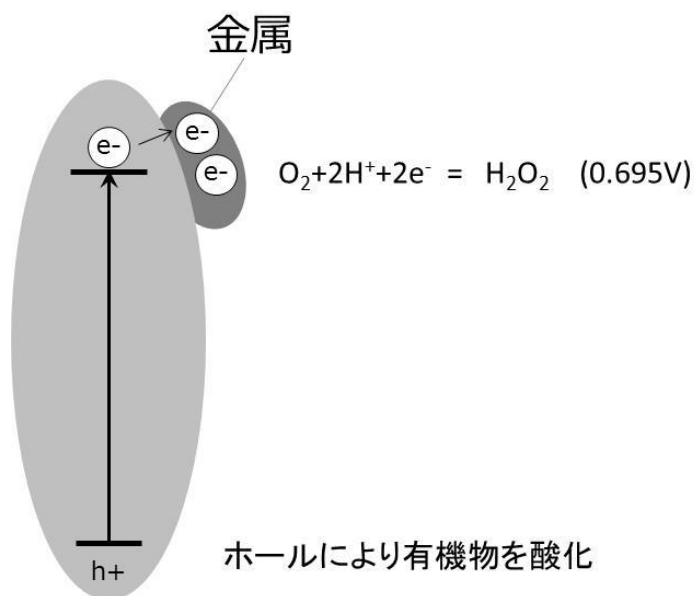


図 1.4 白金担持 WO_3 光触媒の推定される反応メカニズムの模式図

1. 2 酸化タングステン (WO_3)

先にも説明したが、 WO_3 は可視光応答型光触媒として最も期待されている材料である。タングステンは最も融点が高い金属で、かつ大きな電気抵抗を持つため、白熱電球用フィラメントとして長く利用されてきた。また、タングステンをを用いた合金や炭化タングステンは硬度が高いため、切削用工具の先端などに使用されている。タングステンの酸化物である WO_3 は図 1.5 に示すように、W の回りに 6 つの O を配置する八面体の構造が酸素の頂点を共有した ReO_3 型構造を有する金属酸化物である。さらに、立方晶、斜方晶、六方晶や単斜晶などさまざまな結晶構造を形成する。また、 WO_3 の酸素が欠損し WO_{3-x} となった場合、 ReO_3 型八面体の頂点共有から稜共有に変わり安定となる。図 1.6 に示すように、頂点で共有していた ReO_3 型八面体が、せん断によって稜を共有する 4 つの集合体を形成する。稜共有八面体の最大密度の方向を、結晶学的せん断面と呼ぶ。この構造を形成するため、酸素欠損した WO_3 は W_nO_{3n-1} または、 W_nO_{3n-2} ($n \geq 4$) の構造を形成する。[30] 一般的に、センサー材料やエレクトロクロミック材料として使用されており、さらに、近年では電気的な特性から、蓄電材料、太陽電池、透明導電膜や触媒材料として研究が進められている。図 1.7 に代表的な例として WO_3 を負

極とした Li イオン電池の概略図を示す。佐々木らの研究では、正極に LiCoO_2 、電解液に LiPF_6 を用いる一般的な Li イオン電池の構成で、負極に WO_3 を用いることで、 10000 W/kg の高いパワー密度を持つ Li イオン電池とすることができることを見出している。この高い出力密度は、酸素欠損による WO_3 膜の抵抗の低下、Li イオンの WO_3 への速い移動によるものと推測されるが、その原因はまだ検討の余地があり、さらなる性能向上も見込まれる。[31]

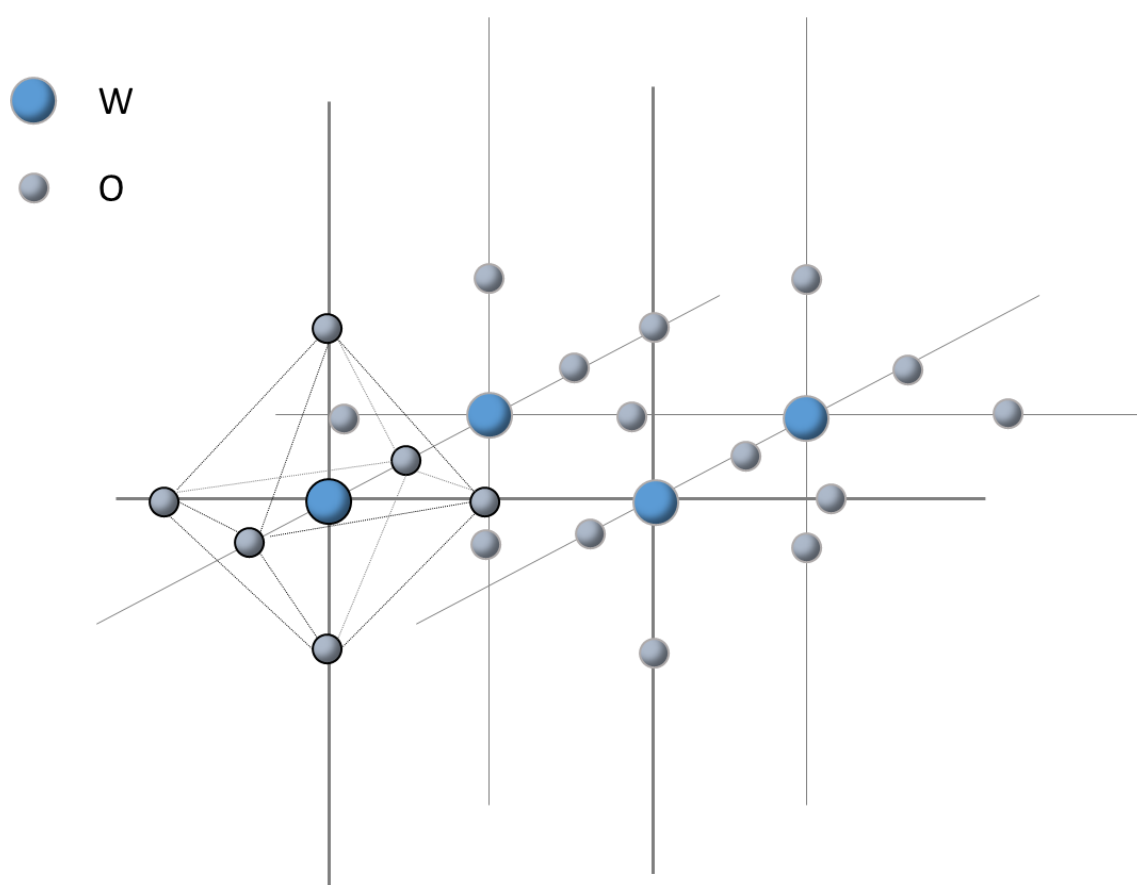


図 1.5 WO_3 の ReO_3 型構造の図

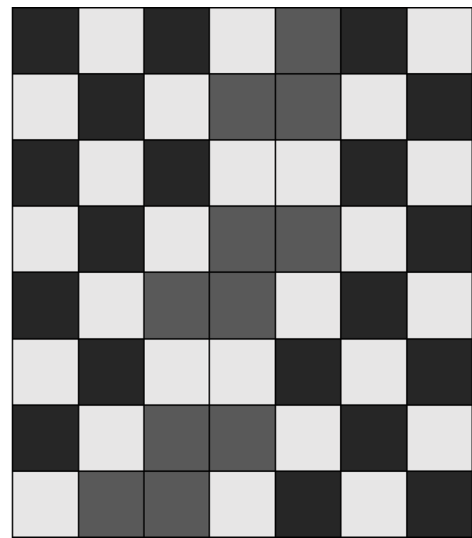
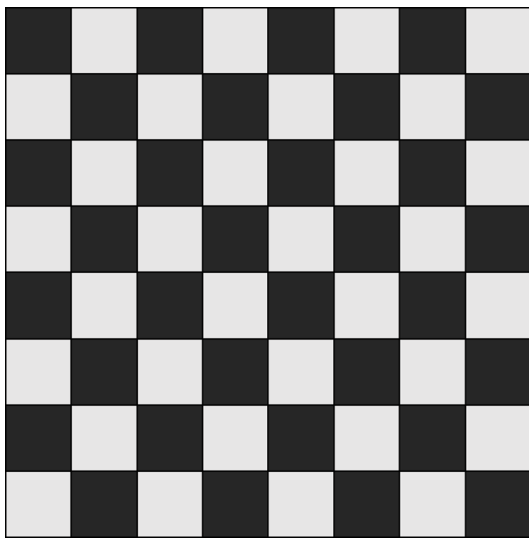
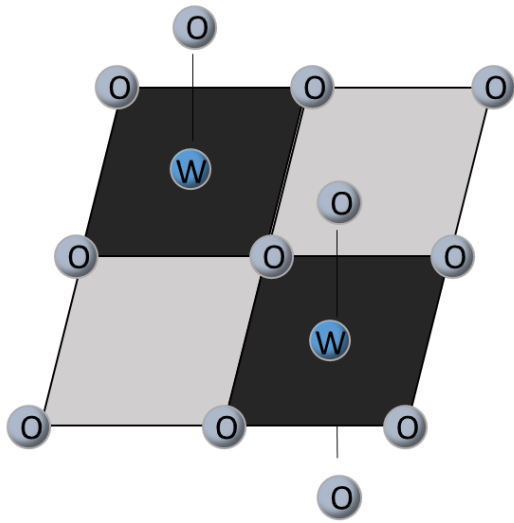


図 1.6 WO_3 の酸素欠損による面欠陥の図
 (左 ; 欠損の無い WO_3 、右 ; 欠損を導入した WO_3)

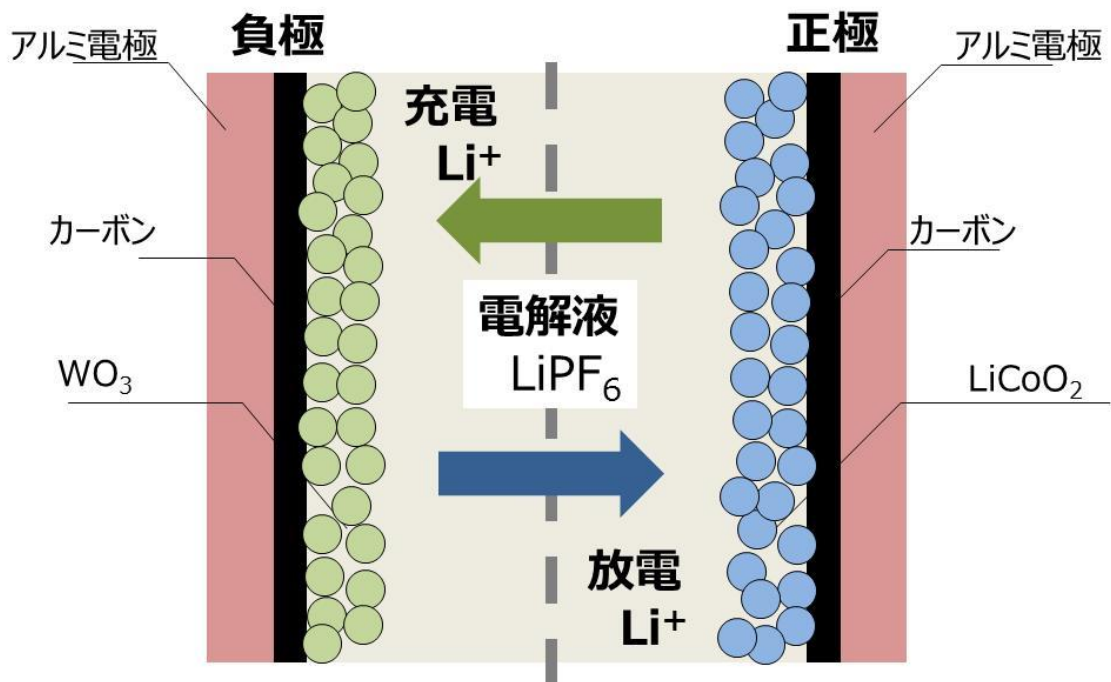
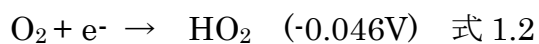


図 1.7 WO₃を用いた蓄電池の概略図

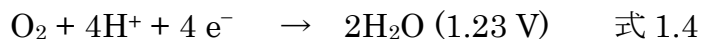
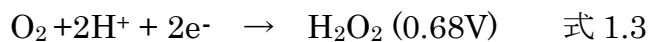
1. 3 WO₃の光触媒への応用

WO₃とTiO₂のバンドギャップを図 1.8 に示す。縦軸は標準水素電極(NHE)を基準とした酸化還元電位である。価電子帯の上端が低いほど、ホールによる酸化力が強くなり、伝導帯の下端が高いほど電子による還元力が強くなる。また、先にも式 1.1 で説明したように、バンドギャップが大きくなると吸収できる光はより短波長側になる。TiO₂とWO₃を比較すると、バンドギャップの幅で比較した場合、TiO₂は 3.2 eV であり、380 nm 以下の紫外光しか利用できないが、WO₃のバンドギャップは 2.7 eV であり、450 nm 以下の可視光を吸収し、利用することができる。また、バンドギャップの位置を比較した場合に WO₃の荷電子帯は TiO₂より下にあり、十分な酸化力を有していることを示している。しかし伝導帯は TiO₂よりも下にあり、酸素の一電子還元準位である -0.046V よりも正側にあるため、酸素を一電子で還元することができない。(式 1.2)



そのため、WO₃が電子を消費するには式 1.3 や式 1.4 に示す多電子還元

反応を経ることが必要である。



しかし、この反応は 2 つの電子が近接して必要なため、反応の効率が悪く、結果的に WO_3 の電子の消費速度が TiO_2 よりも遅くなり、ホールとの再結合確立が高くなってしまふ。[26]この 2 電子還元を促進する方法として、先にも説明したような金属の担持が有効とされている。

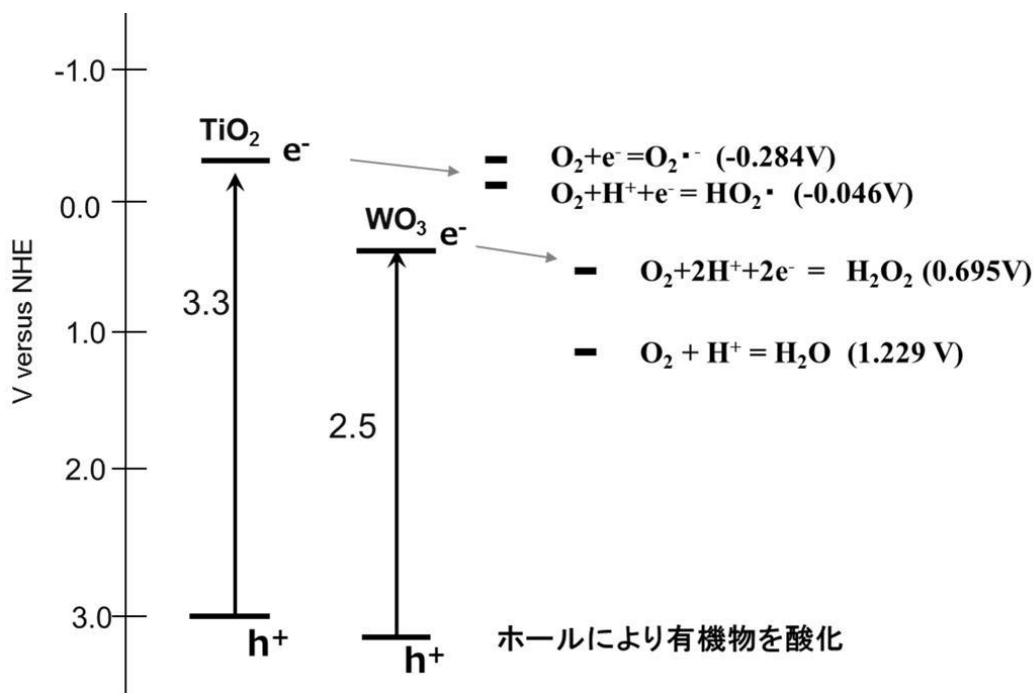


図 1.8 TiO_2 と WO_3 のバンドギャップの比較

1. 4 光触媒の調製方法

光触媒の活性を向上させるために有効な方法の一つはより小さな粒を作成することである。これは、粒径を小さくすることで、相対的に粒子の表面積が増加し、反応活性点が増えるためである。また、結晶性を高くすることも重要である。これは、 TiO_2 の研究から、結晶中の欠陥が電子とホールの

再結合サイトとなり、反応効率を低下させるためと考えられている[22]。以上、TiO₂とWO₃について述べてきたが、次からは主にWO₃について述べる。

1. 4. 1 金属酸化物ナノ粒子の形成方法

近年の光触媒では、表面積を大きくするためナノ粒子の作成に関する研究が進められている。ナノ粒子の作成方法は表 1.2 に示すように液層で粒子を形成する **wet** プロセスと、気相で粒子を形成する **dry** プロセスがある。**wet** プロセスの中には界面活性剤を利用して有機溶媒中のミセルの中でナノ粒子を形成させるミセル法や材料を溶液に溶解させ、pH や温度の変化から粒子を析出させる方法など多種がある。しかし、**wet** プロセスで作成した粒子は結晶性が低く、50 nm 以下の粒子を作成しづらいという問題がある。阿部らや定金らは、メソポーラスシリカやポリマーのテンプレート中に WO₃ を析出させ、焼成後にテンプレートを取り除くことで、結晶性の WO₃ ナノ粒子の作成に成功している。[32-34]しかし、テンプレート法はテンプレートの除去に課題があり、量産には不向きである。一方で **dry** プロセスには、大別するとプラズマ法、スパッタ法、スプレー法などが挙げられる。スパッタ法は、基板上に膜状の光触媒を形成でき、結晶性の制御も可能である。重里らは、スパッタ法により成膜した WO₃ が光触媒活性を有していることが報告している。[35-37]しかし、スパッタ法は膜状であり、壁や天井に塗布できない。可視光型光触媒が使用される屋内用途の材料としては不向きである。また、スプレー法は材料の溶液をスプレーし、空気中で乾燥させることで粒子を形成させる方法であるが、**wet** プロセスと同様に結晶性が低く、シングルナノの粒子を形成することが困難である。一方、プラズマ法は材料をプラズマにより昇華し、気中で再度析出させることで、粒子を形成する方法である。量産には大型のプラズマ装置の開発、収率のさらなる向上、回収装置の開発などが必要とされるが、形成される粒子は結晶性が高く粒径もシングルナノから作成可能である。また、量産条件の検討により、低コスト化も可能である。

表 1.2 各粒子作成方法と作成される流形、結晶性と量産化容易さの比較

プロセス	作成方法	粒径	結晶性	量産化
Wet プロセス	ミセル法	> 50 nm	×	×
	ゾルゲル法	> 数 10 nm	×	○
	テンプレート法	>10 nm	○	×
Dry プロセス	プラズマ法	9 nm	○	○
	スパッタ法	数 nm	○	△
	スプレー法	数 100 nm	×	○

1. 4. 2 光触媒の活性向上方法

単体の光触媒の活性をさらに向上させる方法がこれまでいろいろ研究されている。以下にそれらの中の代表的な 3 例を示す。

1) ドーパントの注入

光触媒の酸化・還元力はそれぞれ価電子帯と伝導帯の位置できまる。また吸収できる光の波長はバンドギャップの幅で決まる。これにより、紫外光応答型光触媒である TiO_2 の可視光の吸収を可能とすることが可能であることは 1. 1. 3 で説明している。 WO_3 可視光応答型光触媒においても、バンドギャップをさらに狭めることで、蛍光灯や LED などの光源や太陽光に含まれる光の中で利用できる波長を増やすことができ、量子収率を向上させることが可能である。しかし、先にも述べたようにドーパントの注入は酸化または還元力を低下させるため、人口光合成のための材料など用途を限定する必要がある。

2) 金属の担持

最近、Pt、Cu、Au などの金属を光触媒表面に担持することで、活性を向上させる様々な方法が検討されている。金属を n 型半導体の光触媒表面に担持させた場合に、電荷の分離が生じ、電子が金属に集まるとされている。これにより、電子とホールとの再結合が抑制され、反応効率が向上する。さらに WO_3 では電子が集合することにより、多電子還元が起こる速度も向上するといわれている。[26, 38]阿部らや重里らは、 WO_3 光触媒上に Pt を担持することで、光触媒活性が大きく向上することを報告している。[32-37]金属の担持については、光触媒と金属の界面の状態やメタル (W^+) のワーキングファンクションや半導体である WO_3 の電子親和力の検討など、メカニズムの解明の

ために今後も研究が必要であると思われる。この光触媒に金属を担持させる方法としては、光析出法、含浸法、混練法などがある。光析出法は溶液中に光触媒と金属イオンを混合し、そこに光を照射することにより、光触媒反応で光触媒表面に金属を析出させる方法である。また、含浸法は光触媒に液層でイオン化した助触媒を混合し、乾燥、焼成することで光触媒表面に金属所触媒を担持する方法である。3番目の混練法は乳鉢で光触媒担持金属を一緒に混練し、担持させる方法である。

3) Zスキーム

Zスキームは図 1.9 に示すように 2 種類の光触媒を接触、または、間に電子伝達物質を挟み、片方の光触媒の伝導体に励起された電子ともう片方の光触媒の価電子帯に発生したホールを結合させ、電化分離を促進する方法である。[39]それぞれの、低い位置にある価電子帯と高い位置にある伝導体の酸化還元電位で、それぞれ酸化・還元反応を生じることができるため、反応効率を向上させることが期待できる方法である。近年では、Zスキームを用いた水の完全分解が研究され、新しいエネルギー製造プロセスとして研究が進められている。

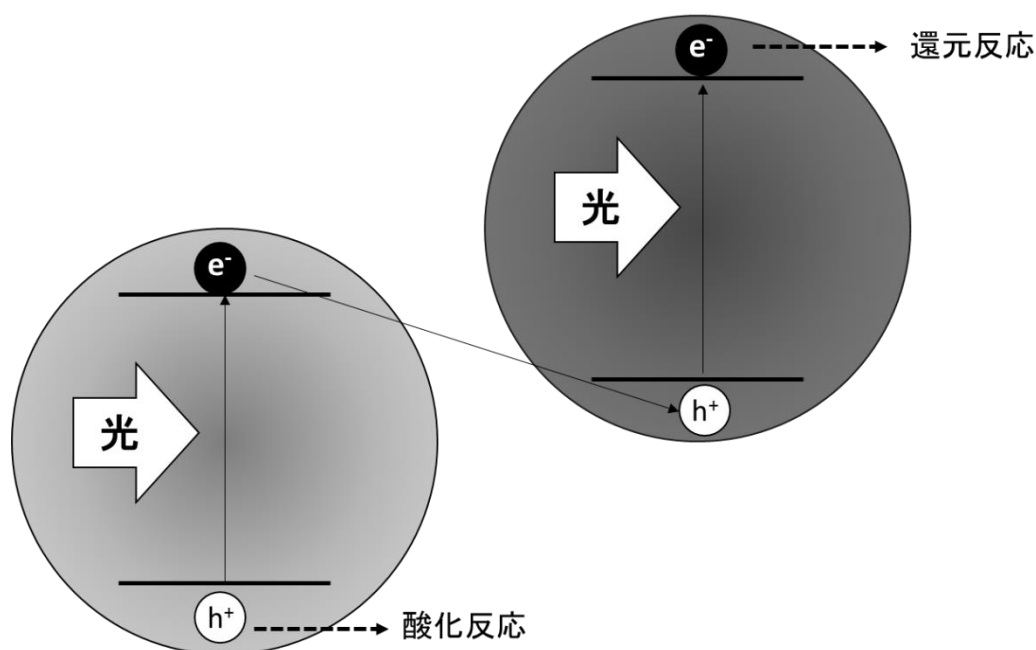


図 1.9 Zスキームの模式図

1. 5 可視光応答型光触媒の応用

先にも述べたように、近年では屋内の蛍光灯や LED などの光で光触媒を利用できる。可視光応答型光触媒の研究が進められている。屋内で使用した場合に、光触媒はその有機物分解特性を用いることで、消臭効果、抗菌・抗ウイルス効果、Total volatile organic compounds (TVOC) の低減効果など、室内環境の清浄化に利用することが可能である。以下にその効果の詳細を示す。

1. 5. 1 消臭効果

消臭効果は可視光応答型光触媒に最も期待されている効果である。におい物質はアンモニアを除き全て有機物である。この有機物を光触媒のホールにより酸化、または、励起された電子やホールで生じるラジカルなどで酸化分解するし、CO₂ と水に分解することで無臭とすることが出来る。におい物質は比較的小さい分子であり分解が容易である。また、人の鼻で感じるにおいの濃度は物質によって異なるが、表 1.3 に示すように主に ppb~ppm のレベルである。大気中の濃度が低いため、光触媒の分解速度でも十分に分子を分解できるため、可視光光触媒の最も効果的な用途である。光触媒は、直接壁や家具などへ塗布などで固定化し、固定化された場所の近くに消臭効果を与えることができる。この場合、光触媒付近に近づいたにおい物質を受動的に分解するため、大気の流動が小さいと効果が小さいという問題がある。これに対応し、フィルタと光源を組み合わせた脱臭機により能動的に脱臭する方法も検討されている。

しかし、消臭効果は先にも説明したように、濃度が低いことと、分子が小さいこと、また、においは主に混合臭であり、多数のにおい物質が混ざったにおいであるため、機械による定量的な測定が困難である。また、近くに臭気の源がある場合、光触媒の消臭効果が追いつかないことも多い。そのため十分に効果を体感するためには、より有機汚染物質の分解速度の大きな光触媒の開発が必要である。

表 1.3 いろいろなにおい物質のにおい閾値

	検知閾値 (ppm)	認知閾値 (ppm)
アンモニア	0.1	0.6
アセトアルデヒド	0.002	0.01
トリメチルアミン	0.0001	0.001
メチルメルカプタン	0.0001	0.0007
硫化水素	0.0005	0.0006

- ※ におい閾値とは人がにおいを感じられるぎりぎりの限界濃度である。
 検知閾値；人が何のにおいか分からないが、においを感じられる濃度
 認知閾値；人が何のにおいか分かる限界濃度

注 1) 人のにおいの感じ方

人がにおいを感じるのは鼻腔の粘膜に 500 万個程度存在するにおいの受容細胞である嗅細胞ににおい物質がまず吸着し、軸索突起から嗅脳に達するためである。それぞれの嗅覚細胞は一種のにおいのみとしか結合せず、その濃度、組み合わせから個別のにおいとして認識することができる。嗅細胞ににおいが吸着し続けた場合、新たなにおいを吸着した信号が脳に送られないため、同じにおい濃度の空間に長時間いた場合に、人はにおいを感じられなくなる。また、人が感じるにおいの強度はウェーバー・フェヒナーの法則に表されるように、におい物質の濃度に比例せず、式 1.4 に示すように対数的に感じられる。そのため、においを半分にしても強度の変化が感じられず、数分の 1 から数十分の 1 に濃度を低下させることで、ようやく臭気の低減効果が感じられる。[40,41]

$$E = k \log C + a \quad \text{式 1.4}$$

ここで、 E は人が感じるにおいの強さ、 C は臭気物質の濃度、 k と a は物質ごとに決まった定数である。図 1.10 にはアセトアルデヒドの臭気強度と濃度に関するグラフを示す。アセトアルデヒドは、 $k : 1.01$ 、 $a : 3.85$ であらわすことができる。

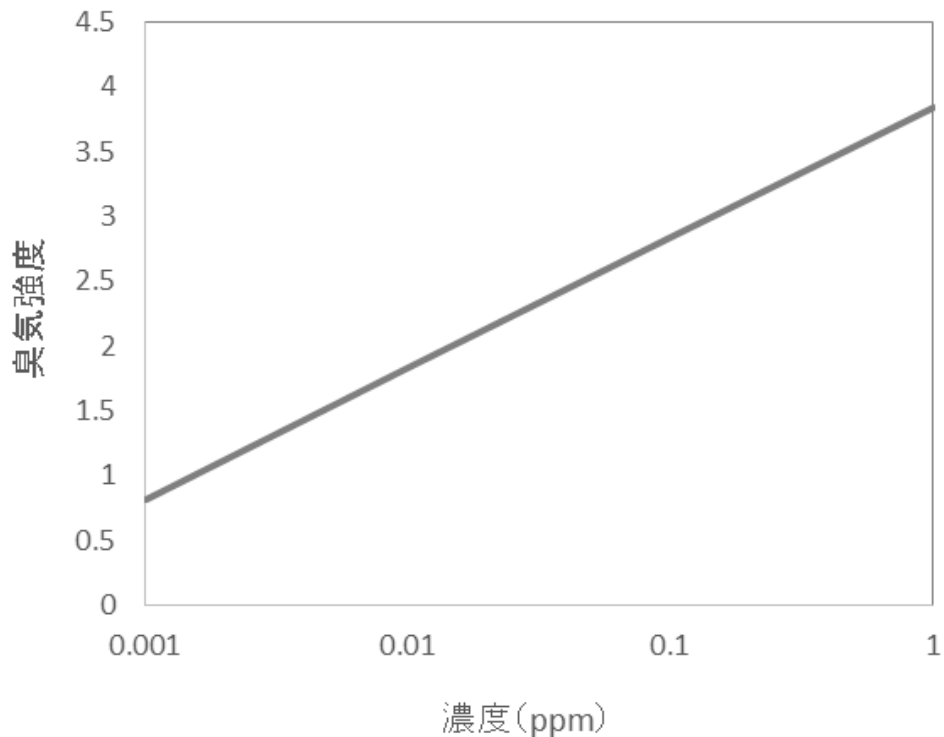


図 1.10 ウェーバー・フェヒナーの法則に基づくアセトアルデヒドの濃度に対する臭気強度の関係

1. 5. 2 抗菌・抗ウイルス効果

消臭効果の次に光触媒の効果が期待されている効果は、抗菌・抗ウイルス効果である。通常の抗菌剤は薬剤の溶出により菌やウイルスを死滅させることを目的としている。そのため、抗菌剤によりそれぞれの菌やウイルスへの効果が違い、また、耐性菌の出現が近年問題になっている。それに対し、光触媒による抗菌・抗ウイルス効果は、光触媒による酸化反応により、菌に対してはその細胞膜を、ウイルスに対しては、エンベロープまたはカプシドを分解することにより増加や活性を抑制することができる。そのため、菌種やウイルス種によらず、抗菌・抗ウイルス効果を得ることができる。また、菌が死滅した後にも、時間をかければ、菌自体を分解することも可能でアレルギーの抑制効果もあると考えられる。

1. 5. 3 Total volatile organic compounds (TVOC) の低減効果

1990年代に日本では、シックハウス問題と言われた家具や健在などから発生する TVOC による健康被害が問題となっていた。その後の対策で、

日本国内では、このシックハウスの被害はほとんど無くなっているが、世界では、いまだに TVOC による健康被害が問題となっている国がある。特に中国では、急速な経済成長により、新築のビルやマンションが次々と建設されているが、そこに使用される建材や接着剤による健康被害が問題となっている。TVOC への対策としては、TVOC が発生しない建材や接着剤を使用することが最善の対策となる。しかし、すでに前述の対策無しに建築の終わった建物に対し、この方法は使用できない。次の手段として、窓を開けるなどの換気が挙げられるが、PM2.5 などの大気汚染の問題や生活の利便性からも難しい。他の方法としては、時間をかけることで、建材や塗料などに含まれる有機物が飛散することを待つことがある。しかし、塗料に使用される有機物は数日で濃度が大きく低減するが、建材や家具などの木材に使用に含まれる有機物濃度を低減させるには数ヶ月から数年の時間が必要となり、その間は常に TVOC が発生し続ける。そのため、ゼオライトや活性炭に吸着させ、一時的に濃度を低減させる方法もある。しかし、吸着飽和に達した材料を交換する必要がある、長期的な効果が期待できない。それに対し、光触媒による分解効果は、酸化反応により VOC を CO₂ と水に分解し続けるため、持続的な効果が期待でき、シックハウスへの問題解決に期待されている。TVOC の濃度はにおいよりも高い濃度であり、国内でも暫定目標値として 400 μmol/m² 以下としている。測定装置による定量的な濃度測定も可能である。しかし、においの低減と比較し、より高い分解速度が必要となり、光触媒の TVOC 低減応用にはさらに光触媒活性を高くする必要がある。

1. 6 本研究の目的と論文構成

先にも述べたように光触媒は光を吸収し、有機物の分解反応を起こす材料である。中でも可視光応答型光触媒は、太陽光だけではなく、蛍光灯や LED 光を吸収し反応を起こすことが可能であるため、抗菌、抗ウイルス、消臭、TVOC 低減など、屋内の環境浄化に使用できる。現状は抗菌、抗ウイルス対策としては、次亜塩素酸やエタノールによる消毒や、他の抗菌剤が使用されている。また、消臭対策としては、消臭剤、脱臭気、換気など行われている。また、TVOC の低減には時間の経過を待つか、換気を行うことが重要である。しかし、これらの対処方は行った直後には効果があるが、継続的な効果は無い。介護施設や病院では人手をかけることが難しいため、そのようなメンテナンスにかかるコストを低減することが必要とされている。また、一般消費者においても、においや TVOC は無いことが重要であり、菌・ウ

ウイルスも目に見えないため、効果が継続していることが安心感につながる。光触媒は光が当たっている限り、有機物の分解を継続するため、屋内環境の浄化に対する新しい材料となると考えられる。

しかし、これまでに可視光応答型光触媒として発表されてきた材料は、スパッタ法での作成や、光析出、含浸法での助触媒の担持などコストが高く、量産が困難な方法で作成されていた。

そこで、本研究の目的を下記 2 つとした

1. 高活性な可視光応答型 WO_3 光触媒を開発し、室内の環境浄化に利用する
2. 気相有機物汚染物質の分解メカニズムの解析を行う

また、広く社会で利用するために工業的な生産目標値を設定した

- 1) 単価 10000 円/kg 以下
- 2) 生産量 100kg/月以上
- 3) 性能 $2 \mu \text{mol}/\text{min}/\text{g}$ または 実境において効果があることを確認する
- 4) 応用 材料販売が可能なように水分散液を作成可能とする

本論文の構成は、序論から総括までの全 6 章からなる。第 1 章の序論では、光触媒に関する現状と可視光応答型光触媒の室内環境への応用と有効性とその課題について述べ、本論文の目的を示す。第 2 章では、熱分解プラズマ法により、 WO_3 ナノ粒子を作成し、焼成処理と光触媒活性との関係を述べる。また、 TiO_2 や N ドープ TiO_2 と比較することで、 WO_3 光触媒の有効性を述べる。第 3 章では、熱分解プラズマ法により作成した WO_3 ナノ粒子に酸素欠損を導入した $\text{WO}_{2.83}$ と $\text{WO}_{2.72}$ を作成し、酸素欠損の光触媒活性に与える影響について述べる。第 4 章では、 WO_3 に金属触媒や金属酸化物を混合することによる、光触媒性能の向上とそのメカニズムについて検討した結果を述べる。第 5 章では、開発した WO_3 光触媒を実際の空間で使用できるか検討するために、病院や介護施設などへ光触媒を適用し、その消臭効果や、抗菌効果について述べる。第 6 章では、第 1 章から第 5 章までの結果をまとめ、今後の課題について述べる。

引用

- [1] H. Yan, J. Yang, G. Ma, G. Wu, X. Zong, Z. Lei, J. Shi, C. Li. *Journal of Catalysis*, **266** (2009)165.
- [2] A. Eyasu, O. P. Yadav, R. K. Bachheti, *International journal of ChemTech Reserch*, **5** (2013) 1452.
- [3] J. S. Jang, W. Li, S. H. Oh, J. S. Lee, *Chemical physics Letters*, **425** (2006) 278.
- [4] T. Abe, K. Fukui, Y. Kawai, K. Nagai, and H. Kato, *Chem, Commun*, **52** (2016) 7735.
- [5] K. Nagai, Y. Yasuda, T. Iyoda, and T. abe, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **1** (2013) 1033.
- [6] W.Y. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann, *J Phys Chem-Us*, **98** (1994) 13669.
- [7] H. Kominami, S. Murakami, J. Kato, Y. Kera, B. Ohtani, *J Phys Chem B*, **106** (2002) 10501.
- [8] M. Kitano, M. Matsuoka, M. Ueshima, M. Anpo, *Appl Catal a-Gen*, **325** (2007) 1.
- [9] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Nature*, **388** (1997) 431.
- [10] J. Soria, J.C. Conesa, V. Augugliaro, L. Palmisano, M. Schiavello, A. Sclafani, *J Phys Chem-Us*, **95** (1991) 274.
- [11] M.I. Litter, *Appl Catal B-Environ*, **23** (1999) 89.
- [12] A. Fuerte, M.D. Hernandez-Alonso, A.J. Maira, A. Martinez-Arias, M. Fernandez-Garcia, J.C. Conesa, J. Soria, *Chem Commun*, (2001) 2718.
- [13] S.U.M. Khan, M. Al-Shahry, W.B. Ingler, *Science*, **297** (2002) 2243.
- [14] H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto, *Chem Lett*, **32** (2003) 772.
- [15] S. Sakthivel, H. Kisch, *Angew Chem Int Edit*, **42** (2003) 4908.
- [16] T. Ihara, M. Miyoshi, Y. Iriyama, O. Matsumoto, S. Sugihara, *Appl Catal B-Environ*, **42** (2003) 403.
- [17] O. Diwald, T.L. Thompson, E.G. Goralski, S.D. Walck, J.T. Yates, *J Phys Chem B*, **108** (2004) 52.
- [18] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, K. Asai, *Appl Phys Lett*, **81** (2002) 454.
- [19] 野坂芳雄、野坂篤子、入門 光触媒、東京図書 (2004) 203.
- [20] 大谷文章、光触媒標準研究法、東京図書 (2005) 411.
- [21] オーム社 図解 光触媒のすべて 橋本和仁、藤島昭 監修 (2012) 34.
- [22] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science*, **293** (2001) 269.
- [23] T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umebayashi, K. Asai, T. Mitsui, M. Matsumura, *Appl. Catal. A*, **265** (2004) 115.
- [24] H. Irie, S. Miura, K. Kamiya, K. Hashimoto, *Chem. Phys. Lett.*, **457** (2008) 202.
- [25] H. Irie, K. Kamiya, T. Shibanuma, S. Miura, D. A. Tryk, T. Yokoyama, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. C*, **113** (2009) 10761.

- [26] R. Abe, H. Takami, N. Murakami, B. Ohtani, *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008) 7780.
- [27] L. Y. Yang, S. Y. Dong, J. H. Sun, J. L. Feng, Q. H. Wu, S. P. Sun, *Journal of Hazardous Materials*, **179** (2010) 438.
- [28] Y. Noda, B. Lee, K. Domen, J. N. Kondo, *Chem. Mater.*, **20** (2008) 5361.
- [29] H. Irie, S. Miura, K. Kamiya, K. Hashimoto, *Chem. Phys. Lett.*, **457** (2008) 202.
- [30] L. Smart, and E. Moore、河本邦仁、平尾一之訳、入門 固体化学、化学同人 (1996) 190.
- [31] 佐々木亮人、佐々木敦也、片岡好則、齋藤秀一、小林薫平、角嶋邦之、筒井一生、岩井洋, *Electrochemistry*, **85** (2017) 1.
- [32] M. Sadakane, N. Tamura, N. Kanome, S. Sumiya, R. Abe, T. Sano, *Chem. Lett*, **40** (2011) 443.
- [33] R. C. Schroden, M. Al-Daous, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.*, **14** (2002) 3305.
- [34] M. Sadakane, K. Sasaki, H. Kunioku, B. Ohtani, R. Abe, W. Ueda, *J. Mater. Chem.*, **20** (2010) 1811.
- [35] A. Murata, N. Oka, S. Nakamura, Y. Shigesato, Visible-Light Active Photocatalytic WO₃ Films Loaded with Pt Nanoparticles Deposited by Sputtering, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **12** (2012) 5082.
- [36] M. Imai, M. Kikuchi, N. Oka, Y. Shigesato, Visible light-induced photocatalytic properties of WO₃ films deposited by dc reactive magnetron sputtering, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **30** (2012) 031503-1.
- [37] N. Oka, A. Murata, S. Nakamura, J. Jia, Y. Iwabuchi, H. Kotsubo, Y. Shigesato, Visible-light active thin-film WO₃ photocatalyst with controlled high-rate deposition by low-damage reactive-gas-flow sputtering, *APL materials*, **3** (2015) 104407-1.
- [38] H. Yu, H. Irie, Y. Shimodaira, Y. Hosogi, Y. Kuroda, M. Miyauchi, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. C*, **114** (2010) 16481.
- [39] Y. Sasaki, A. Iwase, H. Kato, A. Kudo, *Journal of catalysis* **259** (2008) 133.
- [40] 岩崎好陽、新訂 臭気の嗅覚測定方法、社団法人におい・かおり環境協会 (2005) 20.
- [41] 川崎通昭、折内哲嗣郎、改訂 嗅覚とにおい物質、社団法人におい・かおり環境協会 (1998) 4.

第2章 可視光応答型 WO₃ ナノ粒子の作成方法と構造解析

2. 1 緒言

第1章では、光触媒についてその概要を述べてきた。第2章では、可視光応答型 WO₃ ナノ粒子の製造法や構造解析について説明する。

高性能な WO₃ 光触媒を作成するために、まず WO₃ 単体の性能評価を行った。触媒の活性を向上させるために有効な方法の一つに、粒径を小さくする方法がある。[1]これは、粒径を小さくすることで、相対的に粒子の比表面積が増加し、触媒反応の活性点が増えるためである。また、結晶性を向上させることも重要である。理由は、TiO₂ の研究から、結晶中の欠陥が電子とホールの再結合サイトとなり、電子-ホール対を減少させ、反応効率を低下させるためと考えられている。[2]

1章でも述べたように、光触媒粒子の作成方法は液層で粒子を形成する wet プロセスと、気相で粒子を形成する dry プロセスがある。Dry プロセスの中でも特に熱分解プラズマ法を用いることで、結晶性もよく、粒径が 10 nm 未満のシングルナノの WO₃ ナノ粒子の作成が可能である。

そこで、今回の研究では、プラズマ法を用いてシングルナノの WO₃ 粒子を作成し、その後の焼成プロセスを検討することにより、比表面積が大きく、結晶性の高い WO₃ 光触媒を作成することとした。

2. 2 サンプル調製

2. 2. 1 プラズマ法によるシングルナノ WO₃ 粒子の作成

プラズマ法による WO₃ ナノ粒子作成の原料には、パラタングステン酸アンモニウム ((NH₄)₁₀(H₂W₁₂O₄₂)·4H₂O) を用いた。パラタングステン酸アンモニウムの粉末を Ar と O₂ をキャリアガスとして、図 2.1 に示す熱プラズマ装置に導入した。プラズマトーチの温度は 10⁴°C 以上であり、パラタングステン酸アンモニウムは昇華し、プラズマから離れた場所で再度 WO₃ ナノ粒子が凝華し得られた。[3,4]

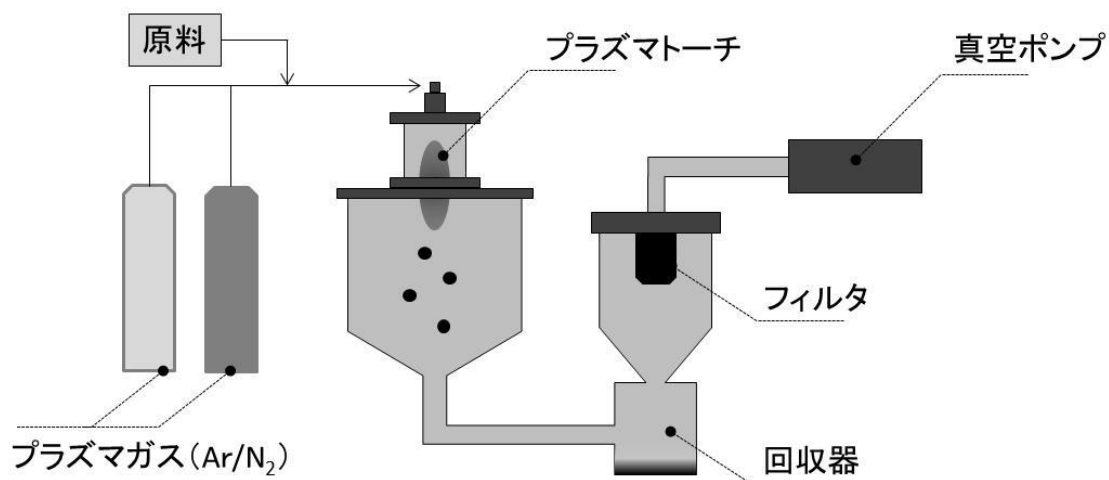


図 2.1 プラズマ装置の概略図

2. 2. 2 焼成による 10~50 nm サイズの WO_3 ナノ粒子の作成と結晶性の向上

作成した WO_3 ナノ粒子は電気炉により大気中で焼成処理を行った。アルミナ坩堝中に 150g の WO_3 を充填し、400、500、600、700°C でそれぞれ 1h 焼成処理を行った。

2. 3 評価方法

作成した WO_3 ナノ粒子は X 線回折 (XRD) とラマン分光法により、結晶性を、また、比表面積は Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法によりそれぞれ評価した。光触媒活性の測定には、アセトアルデヒドを用いた以下に示す二つのガス分解法により評価を行った。

2. 3. 1 光触媒活性の評価方法 (流通法)

光触媒活性は被分解物としてアセトアルデヒド (注 1 参照) を用いて、 WO_3 によるその分解特性を評価した。実験装置の説明を図 2.2 に示す。反応器の中に光触媒を 0.2 g 固着させたガラス板を設置する。反応器の蓋は可視光から紫外光を通すように石英製のものを用いた。さらに、反応器の上に光量調製のために穴の空いた SUS の板と、380 nm 以下の UV をカットするアクリル板を設置し、遮光板で完全に遮光した。反応器に 0.4 $\mu\text{mol/l}$ のアセトアルデヒドを 140 ml/min で連続的に投入し、反応器を通ったアセトアルデヒドの濃度はマルチガスモニタ (Innova 製) で測定した (注 2 参

照)。評価は遮光状態で、アセトアルデヒドの濃度が安定したら、遮光板をはずし、光を照射し行った。光照射によりアセトアルデヒドの濃度が変化し、濃度が安定した後、再度遮光板で遮光し、濃度が安定するまで放置する。遮光時と光を照射している状態の濃度の比を分解率とし、光触媒活性を比較する指標とした。

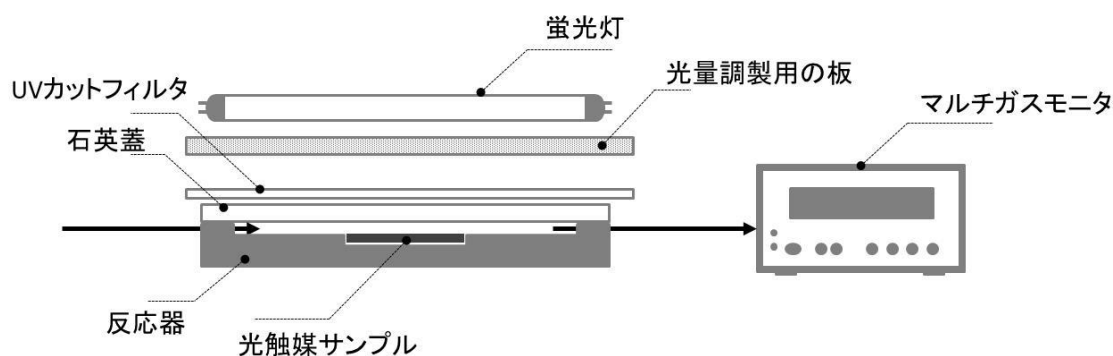


図 2.2 装置概略図 (流通法)

注 1) アセトアルデヒド

本研究において、光触媒活性の評価にはアセトアルデヒドを用いている。アセトアルデヒドは、図 2.3 に示す構造を有する有機物である。タバコの臭気成分に含まれており、また、エタノールの酸化分解の中間性生物であり、お酒を飲んだ後に体内でも生成される物質である。青臭いにおいを有しており、臭気物質の代表とした。また、VOC の一種でもあり、多量に吸引した場合に健康被害を起こすとも言われている。JIS R1701 ファインセラミックスー光触媒材料の空気浄化性能試験方法、また、JIS R1751 ファインセラミックスー可視光応答型光触媒材料の空気浄化性能試験方法の評価に使用される物質の一つであり、光触媒の活性を評価する上で多く用いられている。本研究では、臭気物質と VOC の両方の評価が必要であることから、光触媒への吸着、装置内の吸着が少なく、光触媒の活性を感度よく評価できるため、本物質の分解性能を用いて光触媒活性を評価した。光触媒により、アセトアルデヒドを分解した場合には、図 2.4 に示すように酢酸を経由して、最終的には CO_2 と水が生成する。

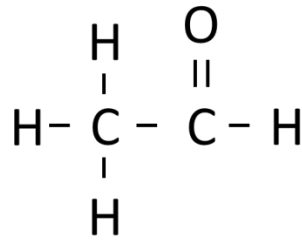


図 2.3 アセトアルデヒド

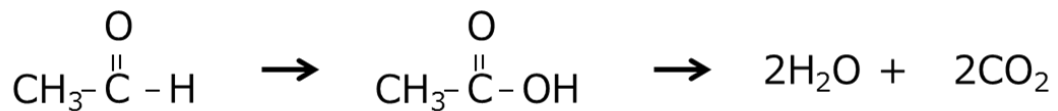


図 2.4 アセトアルデヒドの分解過程

注 2) マルチガスモニタ

マルチガスモニタは光音響分光法により、気中分子の濃度を測定することが可能である。光音響分光法とは光音響効果による、光吸収で生じた熱による体積の変化を音波として検出する方法である。図 2.5 にマルチガスモニタの構造を示す。反応器から吸引されたガスは、装置内のチャンバーに入れられる（投入ガス）。チャンバーに入れられたガスには、チョッパーモーターと波長カットフィルタを通した赤外光が断続的に照射される。光吸収により発生するチョッパーモーターと同じ周波数の音波をマイクロフォンにより測定し、その強度から分子の濃度を求める。波長カットフィルタでは、それぞれの官能基に対して吸収を持つ光を照射できるよう波長を限定することで、各分子の濃度を測定することが可能となる。この方法により、ppm オーダーの濃度を一分間隔で連続的に測定ができる。

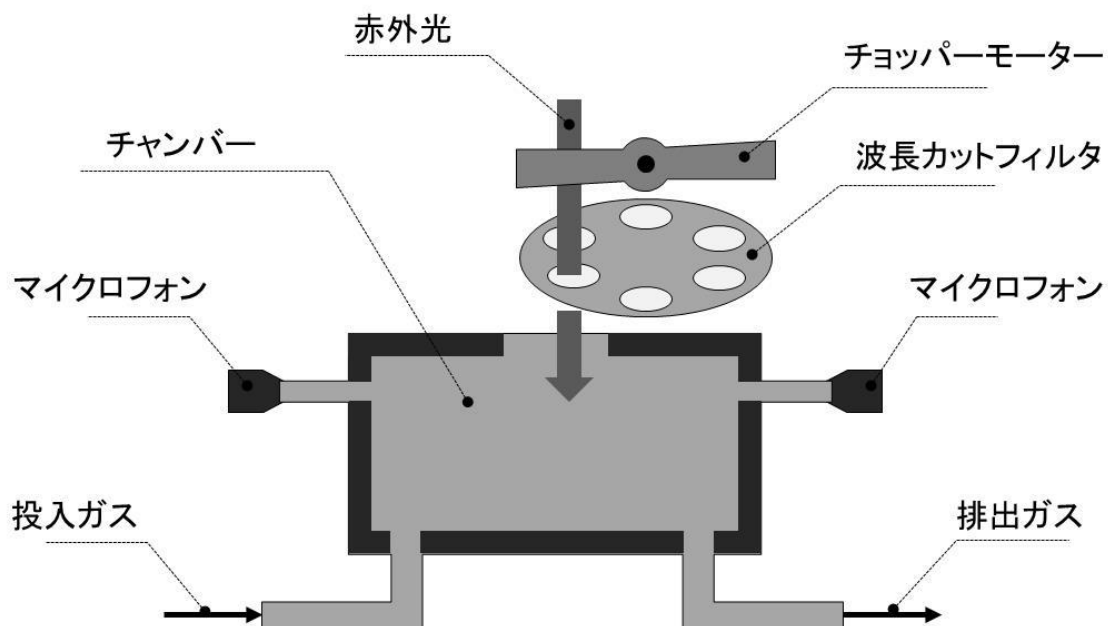


図 2.5 マルチガスモニタの構造

2. 3. 2 光触媒活性の評価方法 (チャンバー法)

チャンバー法の測定装置を図 2.6 に示す。光触媒サンプルは $100 \times 50 \text{ mm}$ のガラス板に 0.05 g の光触媒を乾燥固着させ作成した。光触媒サンプルを 3 l の反応器に入れた。反応器は石英ガラスで蓋をした。蓋の上には 380 nm 以下の UV をカットするためにアクリルの板を設置した。反応容器内のアセトアルデヒド濃度はマルチガスモニタで測定した。反応容器にアセトアルデヒドを投入し、濃度が安定してから、蛍光灯で 6000 lx の光を照射し、図 2.7 に示すように反応器内のアセトアルデヒドの濃度の減少から分解速度を算出した。

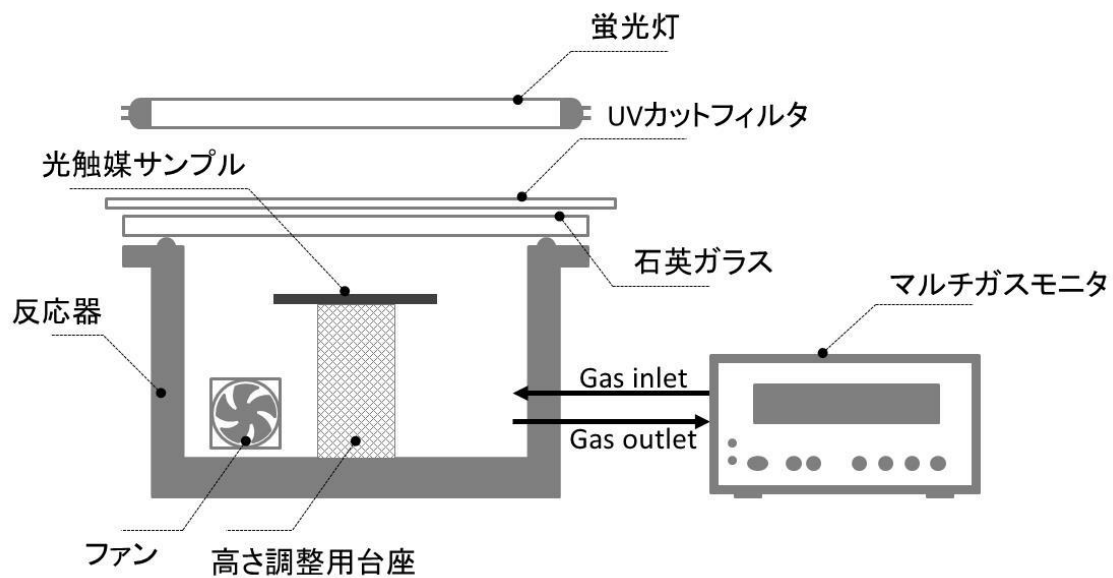


図 2.6 装置概略図 (チャンバー法)

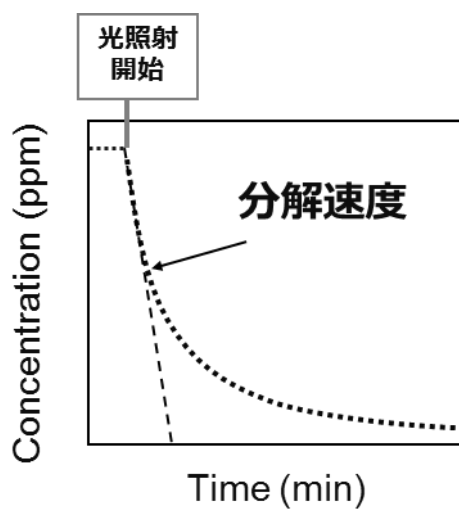


図 2.7 チャンバー法により得られるグラフの例

2. 4 結果と考察

2. 4. 1 WO₃ ナノ粒子の比表面積

表 2.1 に作成した WO₃ ナノ粒子の比表面積と比較のため、既存の WO₃ と、窒素ドーブ TiO₂ の比表面積の値を示す。焼成前の WO₃ ナノ粒子の比表面積は 114 m²/g であり、粒径に換算すると 9 nm の粒子が形成された。また、400、500、600、700°C で焼成した WO₃ ナノ粒子の比表面積はそれぞれ、65、47、30、20 m²/g と温度の増加とともに減少した。すなわち、焼成温度が比表面積の変化に大きく影響することが分かった。

比較のために用意した WO₃ では、高純度化学製 WO₃ が 4.7 m²/g、アルドリッチ製 WO₃ ナノ粒子では、7.9 m²/g であった。石原産業製 TiO₂ (ST-01) と窒素ドーブ TiO₂ はそれぞれ 300 と 135 m²/g であり、焼成前の WO₃ ナノ粒子より粒径としては小さかった。

表 2.1 比表面積の比較

Catalyst	Surface area (m ² /g)
As-prepared WO ₃	114
WO ₃ (400°C)	65
WO ₃ (500°C)	47
WO ₃ (600°C)	30
WO ₃ (700°C)	20
Koujyundo Chemikal WO ₃	4.7
Alcrich WO ₃ nano particle	7.9
TiO ₂ (ST-01)	300
N-TiO ₂	135

次に、図 2.8 に焼成前と 600°C で焼成した WO₃ ナノ粒子の TEM 像を示す。作成した WO₃ は一次粒子の大きさにはばらつきがあるが、BET から求めた値とほぼ同等である。

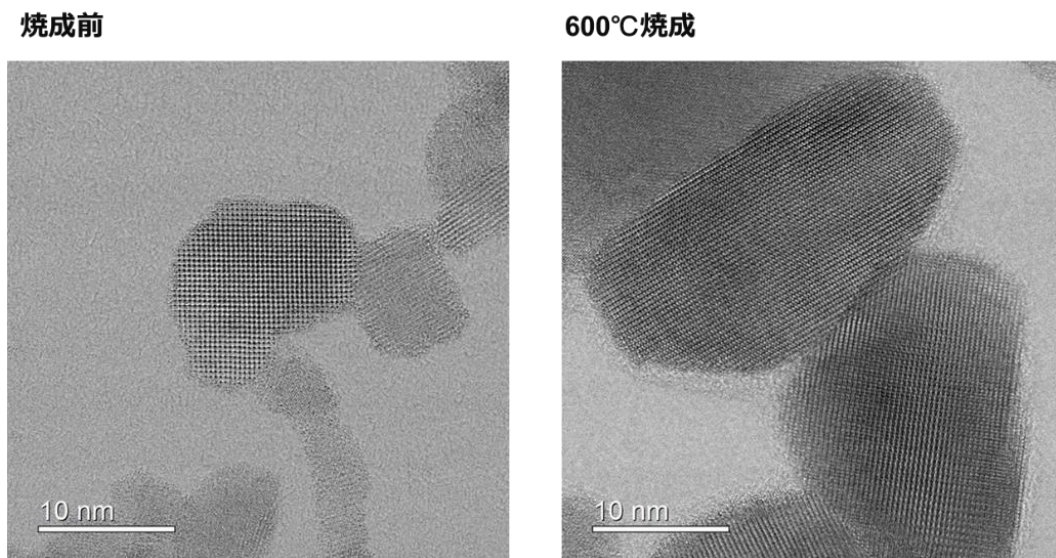


図 2.8 WO₃の TEM 像

2. 4. 2 WO₃ナノ粒子の結晶構造

図 2.9 に種々の条件で作成した WO₃ナノ粒子の XRD パターンを示す。比較のために評価した高純度化学製 WO₃、アルドリッチ製 WO₃ナノ粒子は 23.2、23.6、24° に WO₃の単斜晶構造に由来する 3つのピークが形成されており、結晶性の高い単斜晶構造の WO₃が形成されていることが分か。[5,6] 本研究で作成した焼成前の WO₃はそれらのピークはブロードであり、結晶性が低いと考えられる。一方、500、600、700°Cと焼成温度を上げるに従い、ピークがシャープになり、結晶性が向上していることが分かる。

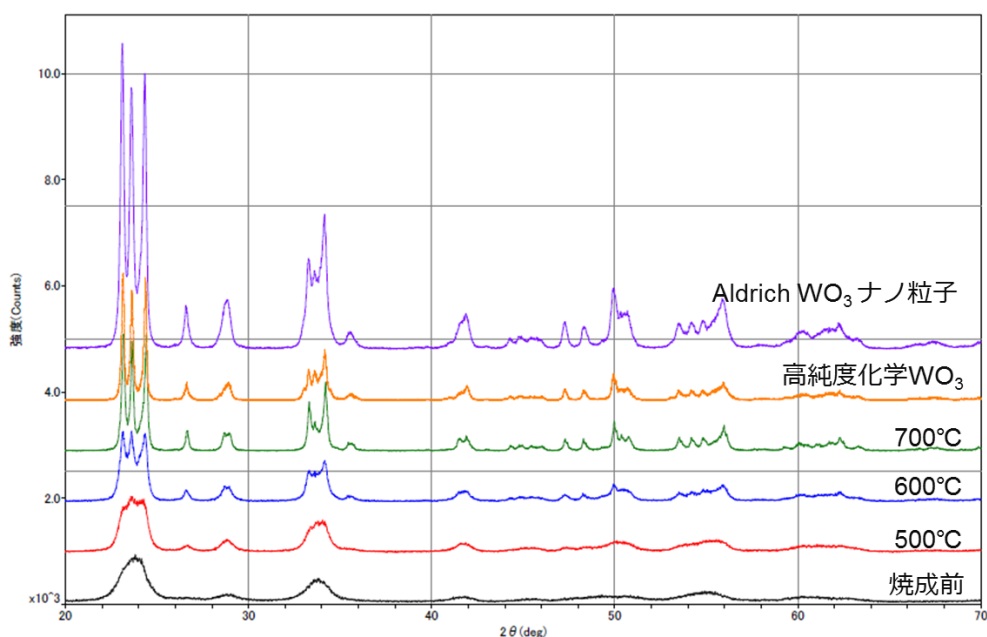


図 2.9 XRD スペクトル

図 2.10 に焼成前と 400～700℃で焼成した WO_3 のラマンスペクトルを示す。焼成前の WO_3 では、700、800 cm^{-1} に $\text{W}^{6+}\text{-O}$ の伸縮振動に由来するピーク (●) が観察されており、焼成前でもアモルファスではなく、結晶性の WO_3 を構成していることが明らかになった。 [7] また、焼成前の WO_3 (Before annealing) には 100～400 cm^{-1} にブロードなピークが観察されている。これは、W-O 結合の deformation を示しており (◆)、焼成前の WO_3 は monoclinic 構造でありながら、一部水和物を形成していることが分かる。400～700℃で焼成した WO_3 では 129、258、320、703、800 cm^{-1} にピークが観察された。これらのピークは単斜晶構造の WO_3 に由来するものと考えられる (▼) [6,8,9]。

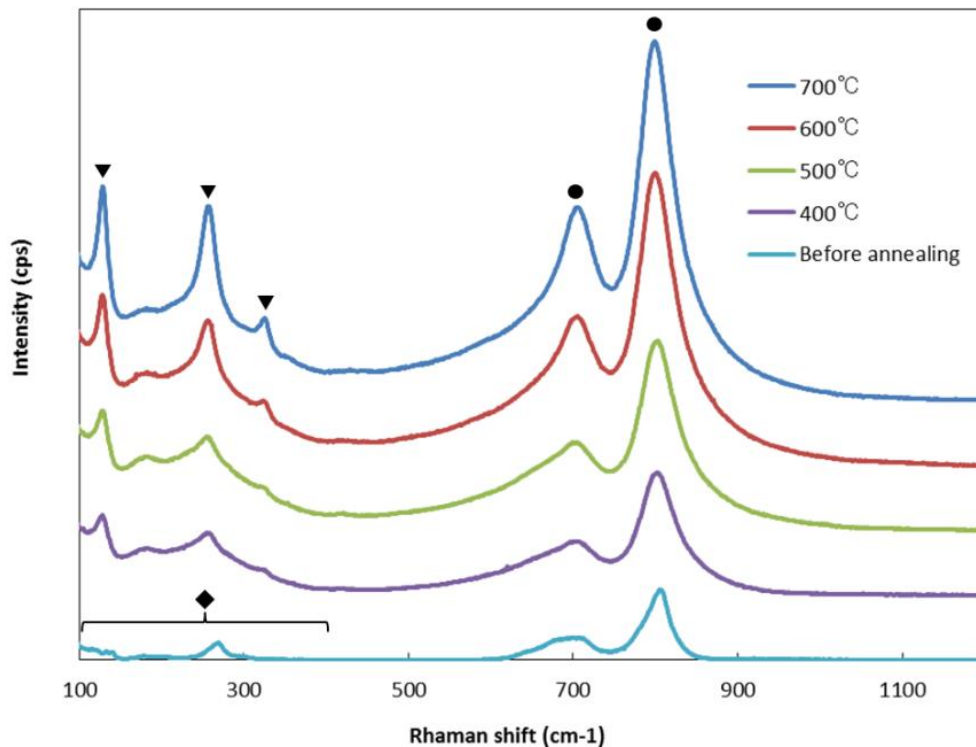


図 2.10 ラマンスペクトル

以上、XRD とラマンの測定から熱分解プラズマ法で作成した WO_3 は単斜晶構造が形成されており、700°Cまでの範囲の焼成温度の増加とともに、結晶性が向上することが分かった。

2. 4. 3 WO_3 ナノ粒子の有機物分解性能

最初に、作成した WO_3 と、既存の光触媒の光触媒活性の比較を図 2.11 に示す。焼成前の WO_3 の光触媒活性は小さい。しかし、 WO_3 の焼成温度を上げることにより、光触媒活性は増加し、600°Cで最も高い活性を示した。600°Cで焼成した WO_3 の分解率は焼成前の WO_3 と比較しても 10 倍以上であり、さらに窒素ドーパ TiO_2 の 5 倍、アルドリッチ製の WO_3 ナノ粒子の 4 倍以上の性能であった。

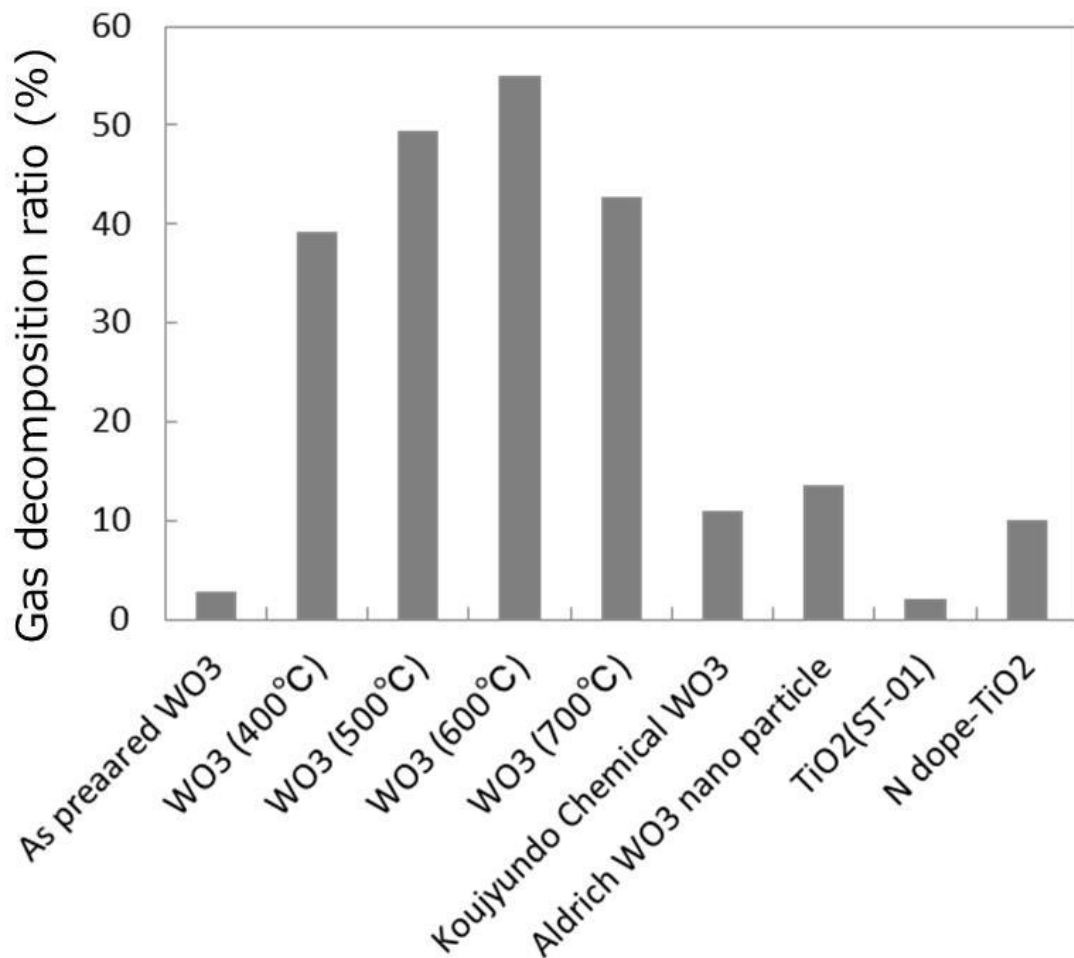


図 2.11 分解率の比較

2. 4. 4 WO₃の吸収スペクトル

図 2.12 に作成した WO₃ 粉末の吸光度を示す。全てのサンプルが紫外光を吸収しており、300 nm から急激に減少した。また、全てのサンプルが 450 nm の光まで吸収しており、作成したサンプルはこれまでに報告されている WO₃ と同様にそのバンドギャップは 2.75 eV であると推定される。[10,11]第 1 章で示したように、WO₃ は伝導帯の下端が、酸素の一電子還元準位である -0.46 V よりも正であるため、酸素を一電子還元できないと考えられている。本研究で作成した WO₃ もバンドギャップが変化していないことから、これまでに報告されてきた WO₃ と同様により低いエネルギーで起こる多電子還元が起こっていると考えられる。すなわち、これまで報告されているように、光により励起された電子により O₂ が 2 電子還元により還元され H₂O₂ を生成している可能性が考えられる。また、焼成前の WO₃ は 500 nm 以上に吸収が見られるが、これは還元さ

れた W (W^{4+} や W^{5+}) に起因する電子の偏りに起因するポーラロン吸収と考えられる。[12]

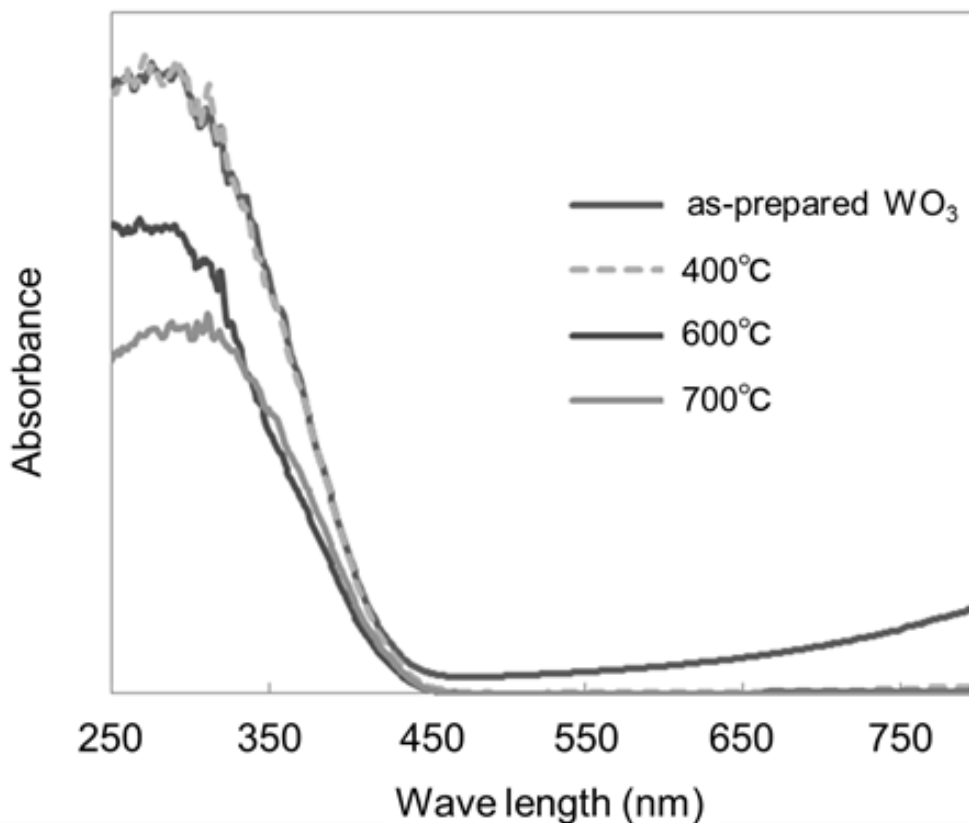


図 2.12 WO_3 の吸収スペクトル

2. 4. 5 WO_3 と TiO_2 の光触媒活性の比較

図 2.13 に 1000 lx の蛍光灯を光源とした場合の、焼成前の WO_3 、600°C で焼成した WO_3 、 TiO_2 と N ドープ TiO_2 の流通法によるアセトアルデヒドの分解測定結果を示す。UV 光をカットしているため、 TiO_2 では分解が観察されない。N ドープ TiO_2 では、10.8%程度の分解率を示した。これはわずかに可視光を吸収していると考えられる。 WO_3 は先にも説明しているように、焼成前の光触媒活性は低く 3.5%程度であるが、600°Cの焼成により分解率は 55%まで大きく向上している。

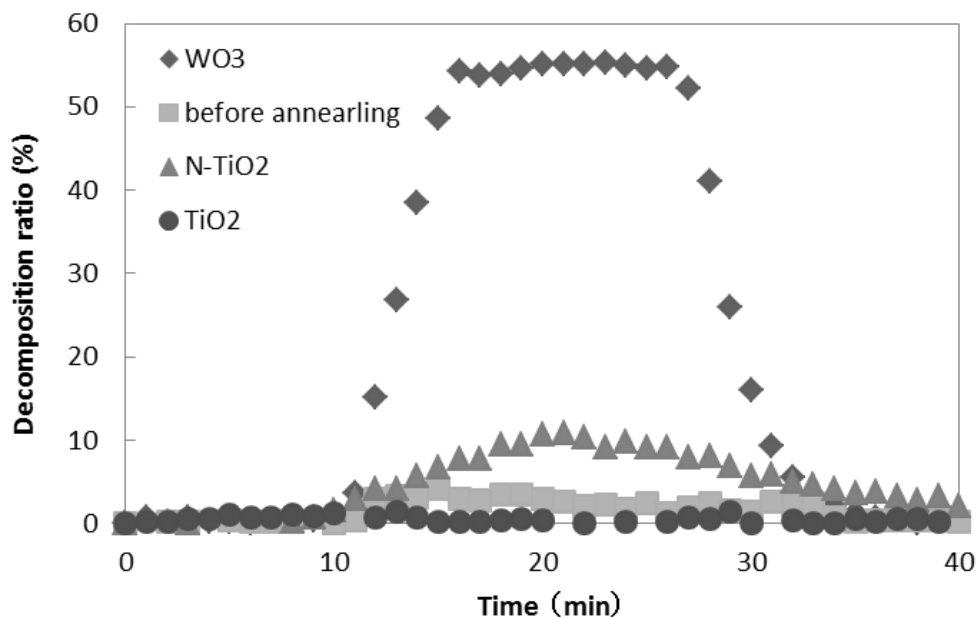


図 2.13 蛍光灯 1000 lx (UV カット) を光源とした光触媒の光触媒活性

次に、より実際の使用状況に近い低照度 (200 lx) の白色 LED を光源した場合の 600°C で焼成した WO_3 、 TiO_2 と N ドープ TiO_2 の測定結果を図 2.14 に示す。LED は蛍光灯と異なり、紫外光が含まれていない。そのため、 TiO_2 は分解反応を示さず、N ドープ TiO_2 でも、分解率は 1.9% と低かった。しかし、同条件の低照度の LED 光源でも、600°C で焼成した WO_3 では、25% 程度のガス分解率を有しており、屋内のトイレ程度の明るさでも効果があることが分かった。

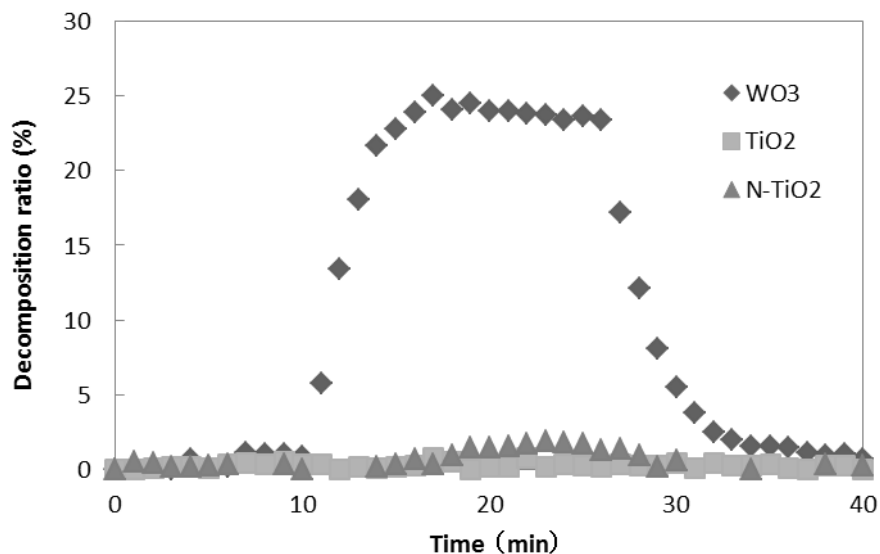


図 2.14 LED 200 lx を光源とした光触媒の光触媒活性

最後に UV カット無しの蛍光灯 250 lx を光源とした場合のガス分解測定の結果を図 2.15 に示す。蛍光灯には UV 光も含まれているため、TiO₂ でも 5% 程度の光触媒活性が観察された。これと比較し 600°C で焼成した WO₃ は 38% の分解率を有しており、約 7 倍の性能差があった。この結果は、屋内での光触媒の利用でも、WO₃ が TiO₂ より効果的であることが示された。

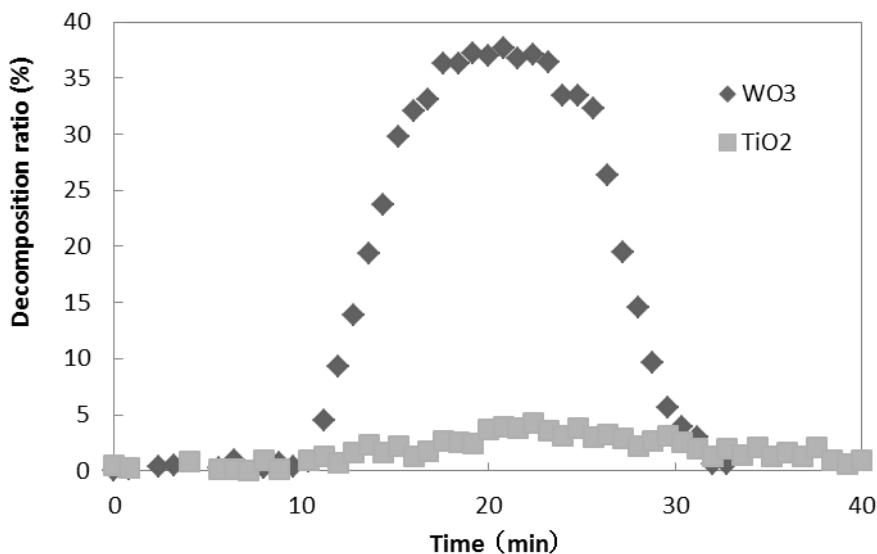


図 2.15 蛍光灯 250 lx を光源とした光触媒の光触媒活性

2. 5 結言

本章では、熱分解プラズマ法を用いて、 WO_3 のナノ粒子を作成した。作成した WO_3 ナノ粒子をさらに大気中で焼成処理を行うことで、結晶性を向上させ、それぞれの光触媒性能を評価した。さらに、 TiO_2 、N ドープ TiO_2 と様々な光触媒を種々の光源の条件下で光触媒活性を比較することで、屋内で利用した場合の WO_3 の有用性を示した。

以下に本章で検討した結果を述べる。

- 1) プラズマ法により、比表面積 $112 \text{ m}^2/\text{g}$ (粒径 9 nm) の WO_3 ナノ粒子を作成した
- 2) WO_3 ナノ粒子は大気中での 700°C までの焼成で、単斜晶構造を形成した
- 3) 焼成温度を上げることで結晶性が向上し、比表面積は低下した
- 4) $600^\circ\text{C}1\text{h}$ で焼成した WO_3 が既存の可視光型光触媒と比較し 4 倍の活性を示した。
- 5) $600^\circ\text{C}1\text{h}$ で焼成した WO_3 は屋内で使用する光源 (蛍光灯、LED) の元で、 TiO_2 と比較し 7 倍の活性を有していた

引用

- [1] 野坂芳雄、野坂篤子、入門 光触媒、東京図書 (2004) 120.
- [2] S. Takeda, S. Suzuki, H. Odaka, and H. Hosono, *Thin Solid Films*, **392** (2001) 338.
- [3] A. Sato, K. Nakano, Y. Shirakawa, U. S. Patent 8,003,563. 2011-08-23.
- [4] M. Yao, Q. Li, G. Hou, C. Lu, B. Cheng, K. Wu, G. Xu, F. Yuan, F. Ding, Y. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7** (2015) 2856.
- [5] M. Szilágyi, J. Madarász, G. Pokol, P. Király, G. Tárkányi, S. Saukko, J. Mizsei, A. L. Tóth, A. Szab, K. Varga-Josepovits, *Chem. Mater.*, **20** (2008) 4116.
- [6] I. M. Szilágyi, J. Madarász, G. Pokol, P. Király, G. Tárkányi, S. Saukko, J. Mizsei, A. L. Tóth, A. Szab, K. Varga-Josepovits, *Chem. Mater.*, **20** (2008) 4116.
- [7] C. V. Ramana, S. Utsunomiya, R. C. Ewing, C. M. Julien, U. Becker, *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 10430.
- [8] M. Boulova, G. Lucazeau, *J. Solid State Chem.*, **167** (2002) 425.
- [9] A. G. Souza-Filho, V. N. Freire, J. M. Sasaki, J. Mendes Filho, J. F. Juliao, U. U. Gomes, *J. Raman Spectrosc.*, **31** (2000) 451.
- [10] M. Sadakane, K. Sasaki, H. Kunioku, B. Ohtani, W. Ueda, R. Abe, *Chem. Commun.*, (2008) 6552.
- [11] J. Kim, C. W. Lee, W. Choi, *Environ. Sci. Technol.*, **44** (2010) 6849.
- [12] O. Tomita, B. Ohtani, and R. Abe, *Catal. Sci. Technol.*, **4** (2014) 3850.

第3章 酸素欠損の WO_3 光触媒活性に与える影響

3. 1 緒言

第2章では、 WO_3 の結晶性を向上させるため、プラズマ分解後の WO_3 ナノ粒子を大気下で焼成した。このとき、 600°C で焼成した WO_3 の光触媒活性は、焼成前、 400 、 500 、 700°C で焼成した WO_3 よりも触媒活性が大きかった。 700°C の高温で焼成した WO_3 と比較して 600°C で焼成した方の活性が大きい理由は比表面積の影響と考えられる。一方、焼成前、 400 、 500°C で焼成した WO_3 と比較すると比表面積は 600°C で焼成した WO_3 の方が小さい。光触媒性能が 600°C 焼成の方がよい理由は、XRD やラマン分光法の結果から、結晶性の影響と考えられる。 TiO_2 では、これまでに欠陥準位が再結合サイトとなり、電子とホールとの再結合を促し、反応を阻害することが報告されている。[1,2]

WO_3 は1. 2で述べたように、Wと6つのOで構成される ReO_3 型八面体がせん断により、稜を共有する4つの集合体を形成することで、 $\text{W}_n\text{O}_{3n-1}$ または、 $\text{W}_n\text{O}_{3n-1}$ の多種の酸化タングステンを形成する。[3]つまり、酸素欠損の導入により、 WO_3 の性能を変化させることが可能と考えられる。Liらによると WO_3 の中に酸素欠損を導入した場合、電導帯の 0.2 eV 下に準位が形成され、その欠陥準位を電子が Nearest Neighbor Hopping をすることが報告されている。[4]また、Wanらによると、 H_2 下で $250\sim 500^\circ\text{C}$ で酸素欠損を導入した WO_3 は水の光分解反応を向上させると報告している。[5]このように WO_3 への酸素欠損の影響を検討した報告はいくつかあるが、気相での光触媒による有機物の酸化反応への酸素欠損の影響を詳細に検討した報告は少ない。

今回 WO_3 中の欠陥が光触媒活性に与える影響を検討するため、 WO_3 に酸素欠損を導入し、実験的に光触媒活性と酸素欠損の関係を調べた。

3. 2 サンプル調製

本実験では、酸素欠損を導入していない WO_3 (① 600-WO_3 、② 450-WO_3)と酸素欠損を導入した WO_3 (③ $450\text{-WO}_{2.83}$ 、④ $450\text{-WO}_{2.72}$)を4種類作成した。

① 熱分解プラズマ法で作成した WO_3 を大気中で 600°C 1h 焼成し結晶性を向上させ作成した。第2章で最も光触媒活性が高かった WO_3 である。

今後はこのサンプルを 600-WO_3 と表記する。

② プラズマ法で作成した WO_3 ナノ粒子を 450 度 50h 大気中で焼成し作成した。低温で長時間焼成することで、粒成長を抑えながら結晶性を向上させた。

今後はこのサンプルを 450-WO_3 と表記する。

③ プラズマ法で作成した WO_3 ナノ粒子を 450 度 50h 大気中で焼成し、さらに、 $10\%\text{H}_2$ 、 $90\%\text{N}_2$ 雰囲気中 700°C で還元することで、酸素欠損を導入した。

今後はこのサンプルを $450\text{-WO}_{2.83}$ と表記する。

④ プラズマ法で作成した WO_3 ナノ粒子を 450 度 50h 大気中で焼成しさらに、 $10\%\text{H}_2$ 、 $90\%\text{N}_2$ 雰囲気中 800°C で還元することで、 $450\text{-WO}_{2.83}$ よりも多量の酸素欠損を導入した。

今後はこのサンプルを $450\text{-WO}_{2.72}$ と表記する。

図 3.1 に以上の 4 サンプルについて作成方法の詳細をまとめる。

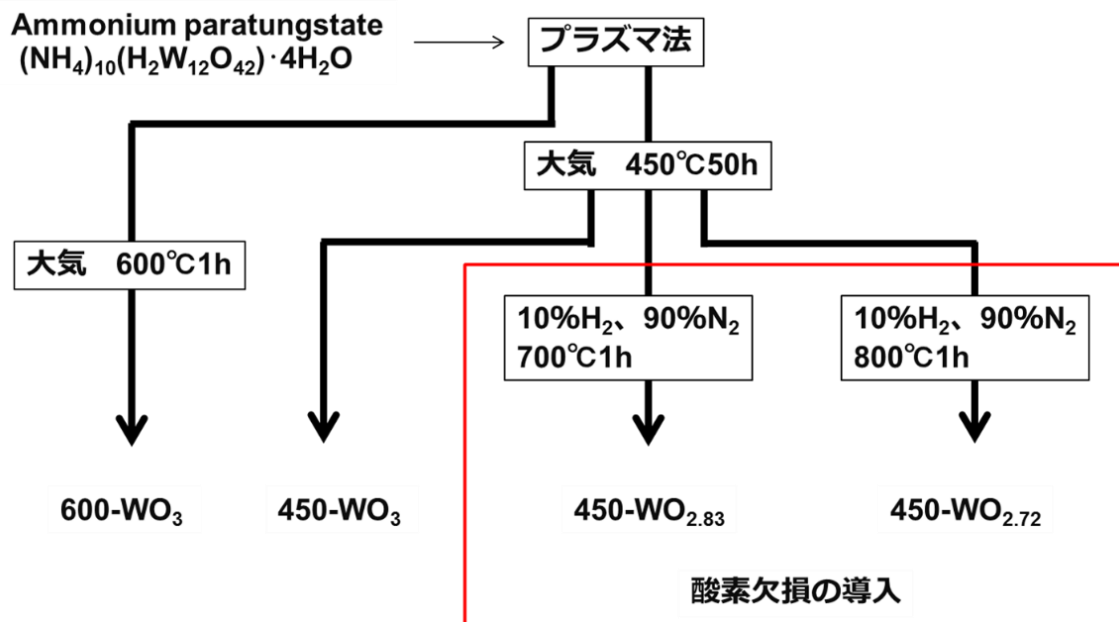


図 3.1 サンプル調整の概略

3. 3 評価方法

作成したサンプルはそれぞれ、比表面積は BET 法、結晶性は XRD を用いて評価した。また、光触媒活性は 2. 3. 2 で説明したアセトアルデヒドを用いたチャンバー法で評価した。

3. 4 結果と考察

3. 4. 1 酸素欠損を導入した WO_3 の構造解析

作成した 4 つのサンプルの XRD パターンを測定した。 600-WO_3 は 2. 5. 2 で示したように単斜晶構造の WO_3 を形成している。図 3.2 に 450-WO_3 の XRD スペクトルを示す。 $25\sim 30^\circ$ の間に 3 つのピークが観察され、 600-WO_3 と同様に単斜晶構造の WO_3 が形成されている。[6,7] また、図 3.3 に $450\text{-WO}_{2.83}$ の XRD スペクトルを示す。得られたスペクトルは PDF 00-036-0103 と一致しており、単斜晶構造の $\text{WO}_{2.83}$ を形成していると考えられる。図 3.4 に $450\text{-WO}_{2.72}$ の XRD スペクトルを示す。 $450\text{-WO}_{2.72}$ の XRD スペクトルは $450\text{-WO}_{2.83}$ とは異なった XRD スペクトルしている。 $450\text{-WO}_{2.72}$ の XRD スペクトルは PDF 00-036-0101 と一致しているため、単斜晶構造の $\text{WO}_{2.72}$ を形成しているものと思われる。

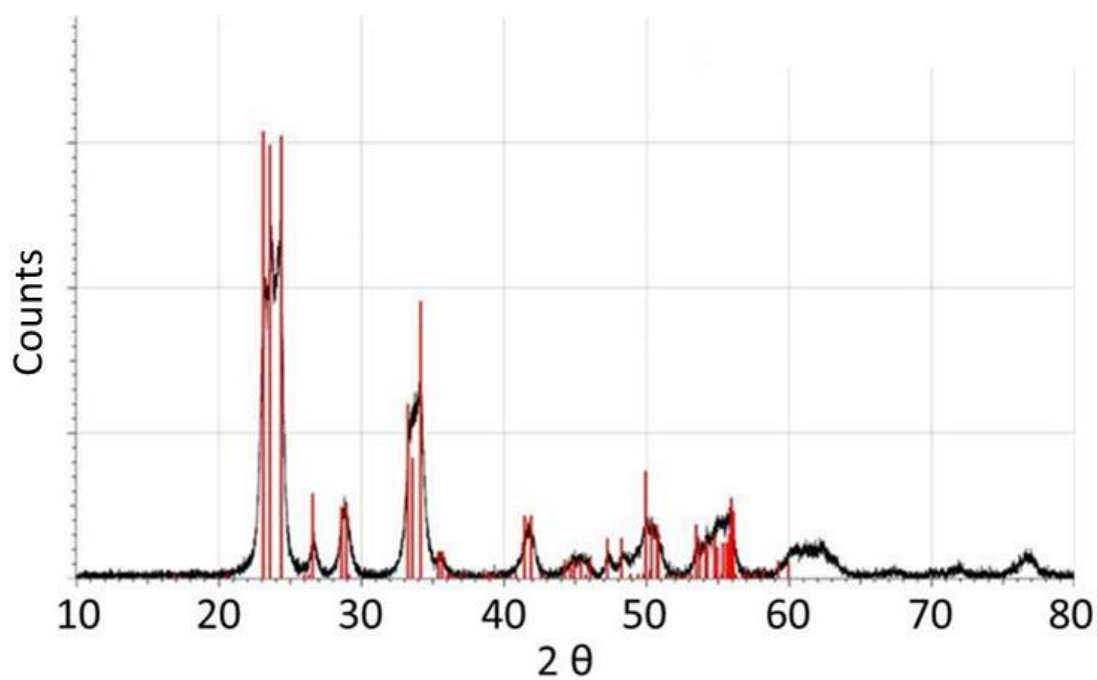


図 3.2 450-WO₃の XRD スペクトル

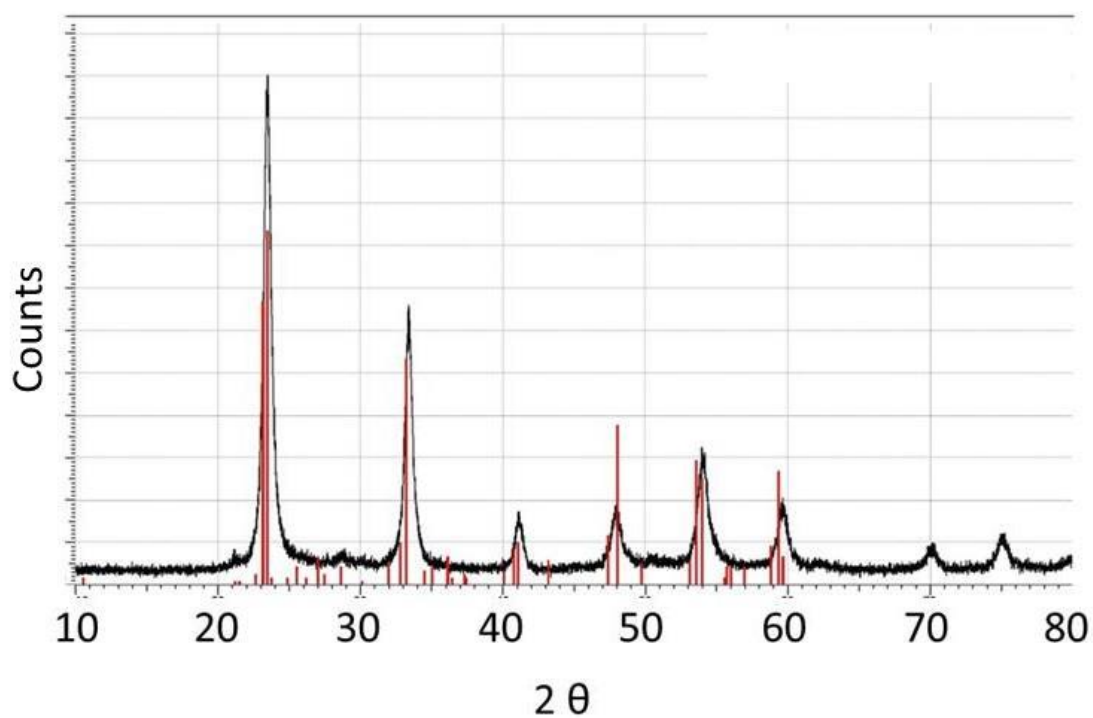


図 3.3 450-WO_{2.83}の XRD スペクトル

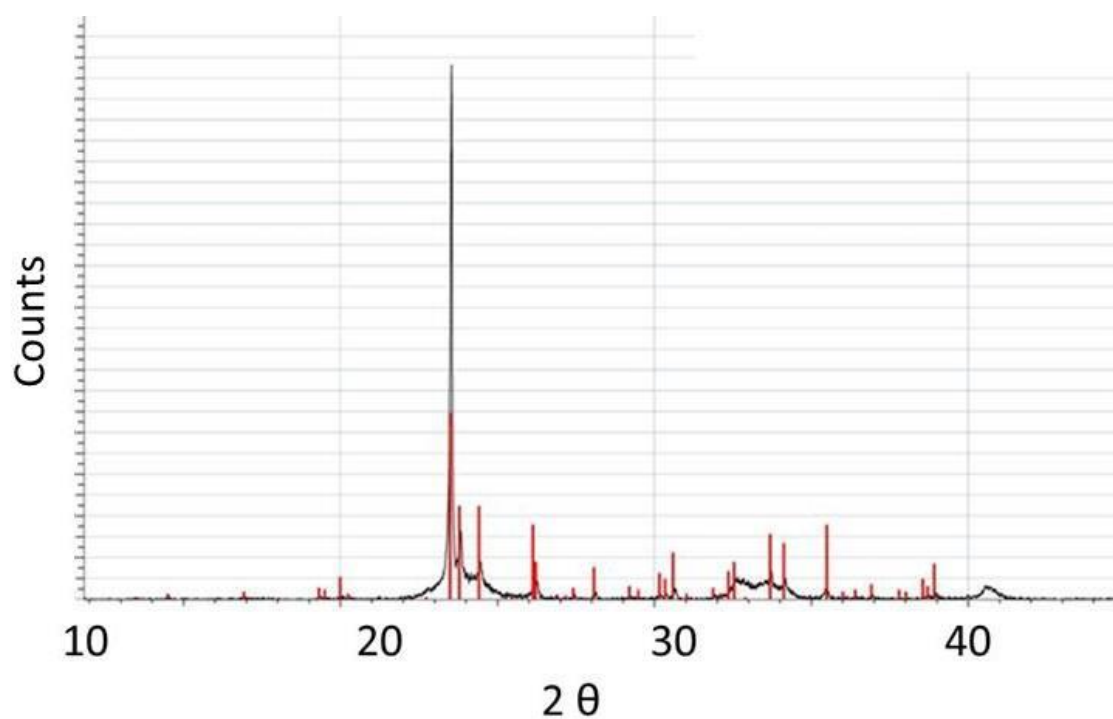


図 3.4 450-WO_{2.72}の XRD スペクトル

図 3.5～3.8 に作成した酸化タングステンそれぞれの TEM 像を示す。図 3.5 の 450-WO₃ が最も粒径が小さく 15 nm 程度の粒子であった。また、図 3.6 の 600-WO₃ は 30nm 程度、図 3.7 の 450-WO_{2.83} も 40 nm 程度の粒径であったが、図 3.8 の 450-WO_{2.72} は繊維状に粒成長し、長軸方向の長さは 100 nm 以上にも達していた。それぞれの粒子は TEM 像からも、結晶性が高いと思われる。また、図 3.7 に示している 450-WO_{2.83} では、第 1 章で示した酸素欠損により結晶学的せん断によるものと考えられる、ライン状に配列した原子が観察された。

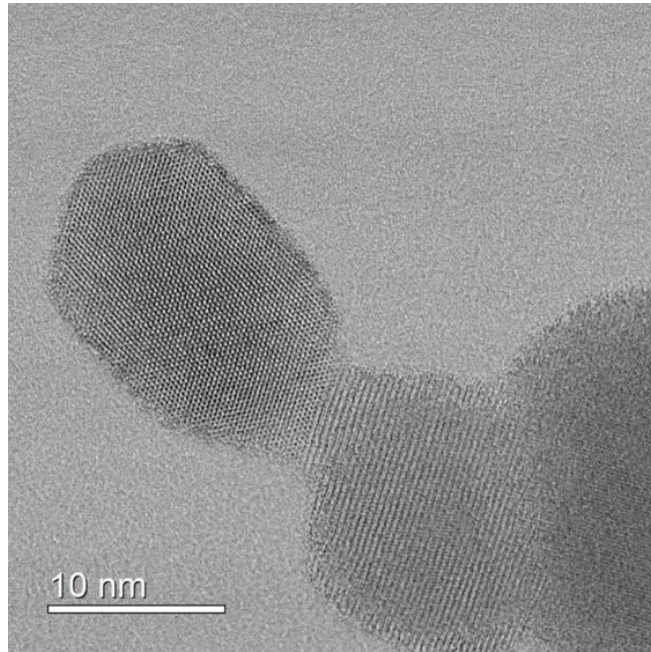


図 3.5 450-WO₃の TEM 像

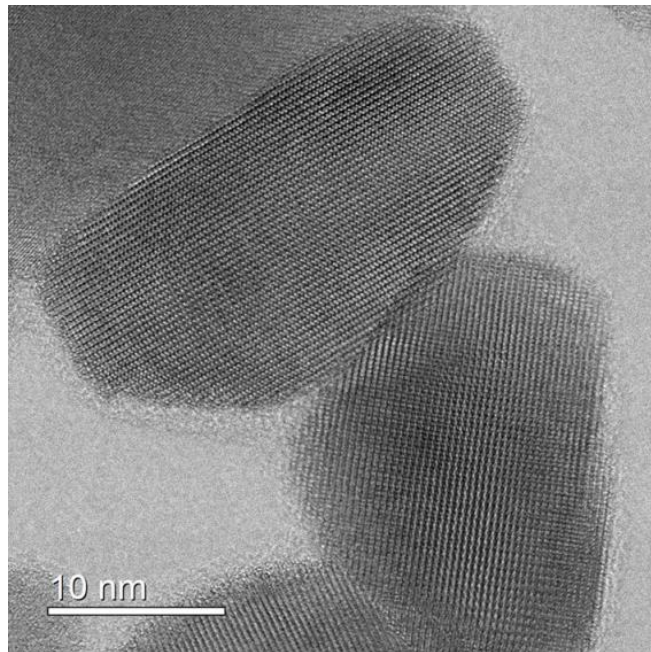


図 3.6 600-WO₃の TEM 像

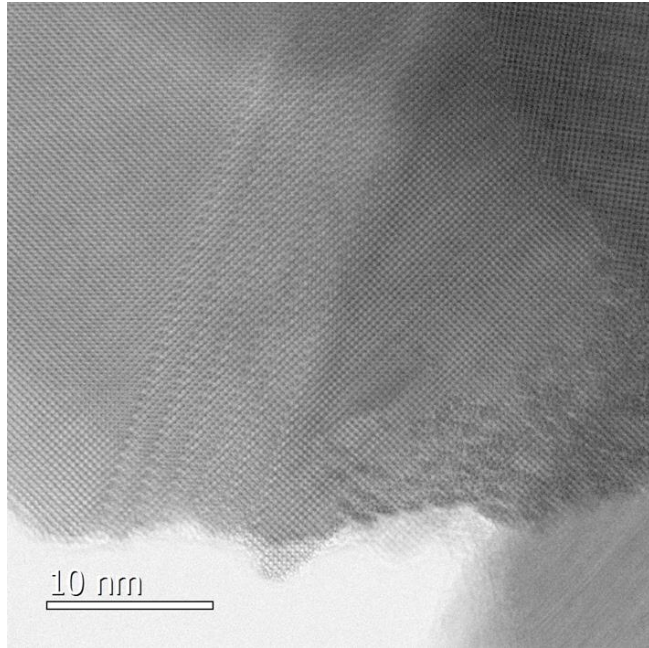


図 3.7 450-WO_{2.83} の TEM 像

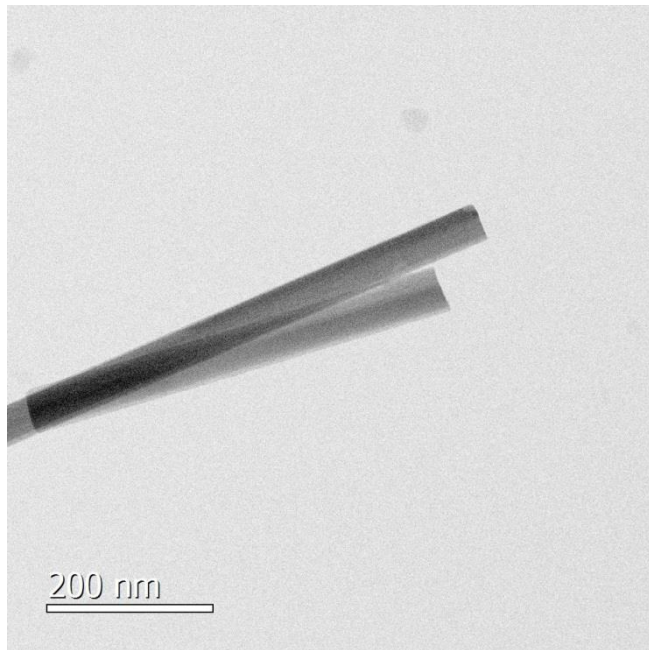


図 3.8 450-WO_{2.72} の TEM 像

さらに、WO₃に酸素欠損が導入されているかを確認するため、450-WO₃、450-WO_{2.83}、450-WO_{2.72} それぞれのの拡散反射率を測定した結果を図 3.9 に示す。450-WO₃は 470 nm 以上で高い反射率を有しているが、450-WO_{2.83}、

450-WO_{2.72} では、400 nm 以上で大きく反射率が低下しており、結晶内に酸素欠損が導入されたことが推定できる。[7]つまり、W が inter valence charge transfer により W⁶⁺が W⁴⁺または W⁵⁺イオンとなるためである。このような W の電荷の変化がポーラロン効果の増加に寄与し、390nm の反射率が減少したと考えられる。

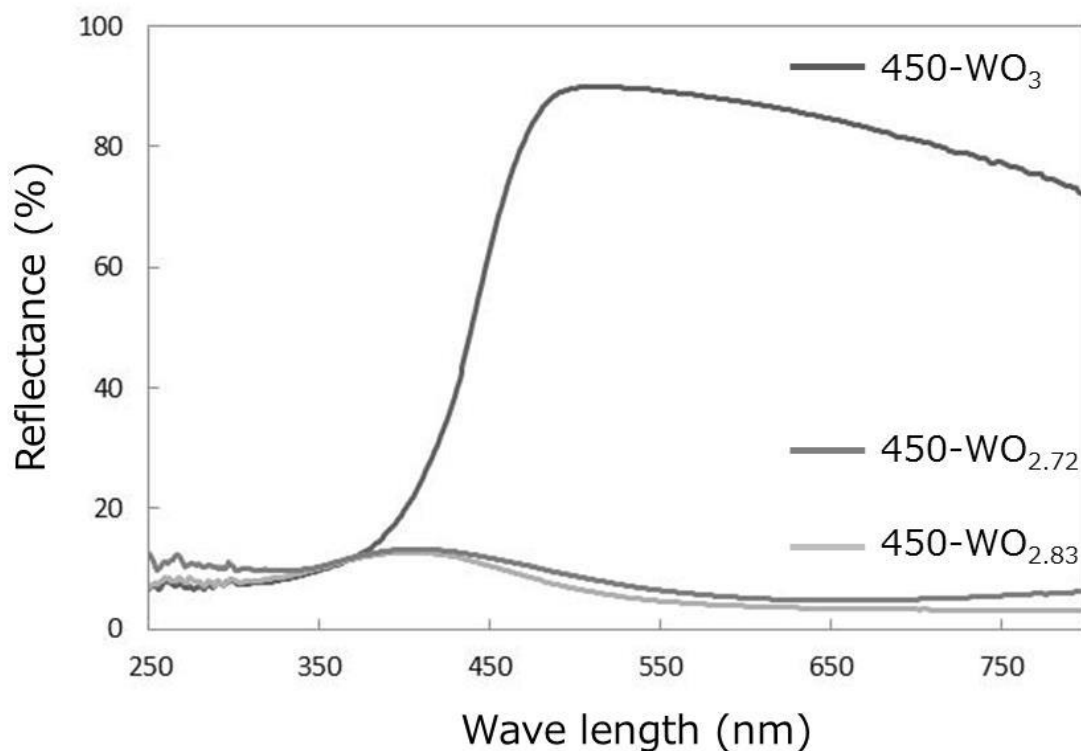


図 3.9 拡散反射率測定

3. 4. 2 酸素欠損を導入した WO₃ の光触媒活性評価

図 3.10 には 4 つのサンプルそれぞれのアセトアルデヒド分解曲線を示す。600-WO₃ と 450-WO₃ では高い光触媒活性によるアセトアルデヒドの分解が観察されたのに対し、450-WO_{2.83} と 450-WO_{2.72} では光触媒活性が著しく低下した。表 3.1 には比較のためそれぞれのサンプルの比表面積を示す。450-WO_{2.72} では 7 m²/g と大きく比表面積が減少しているが、450-WO_{2.83} の比表面積は 37 m²/g であり、600-WO₃ と 450-WO₃ と同程度である。このため、450-WO_{2.83} の光触媒活性の消失は比表面積によるものではないと思われる。一つの可能性としては、酸素欠損の影響が考えられる。[6]

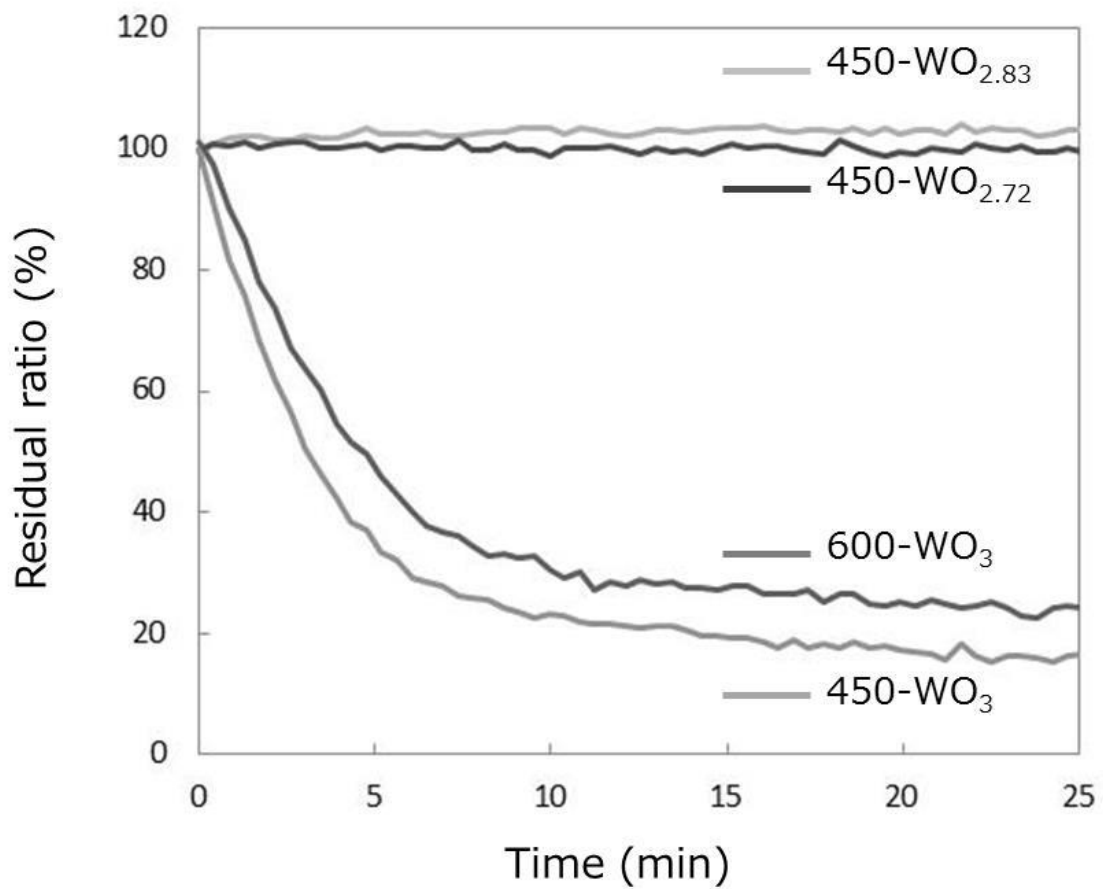


図 3.10 ガス分解曲線

表 3.1 比表面積

Catalyst	Surface area (m ² /g)
600-WO ₃	30
450-WO ₃	49
450-WO _{2.83}	37
450-WO _{2.72}	7

3. 4. 3 WO₃の酸素欠損が光触媒活性に与える影響と考察

まず、450-WO₃、450-WO_{2.83}、450-WO_{2.72}の体積低効率の測定結果を図3.11に示す。450-WO₃では、 $6.25 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ であり高い体積低効率を示した。それに比較し、450-WO_{2.83}、450-WO_{2.72}ではそれぞれ22413 $\Omega \cdot \text{cm}$ 、0.1 $\Omega \cdot \text{cm}$ であり、450-WO₃と比較し体積抵抗率は大きく減少している。これは、WO₃中のキャリア密度の増加により、粒子間の電子移動が容易になっていると考えられる。[8]

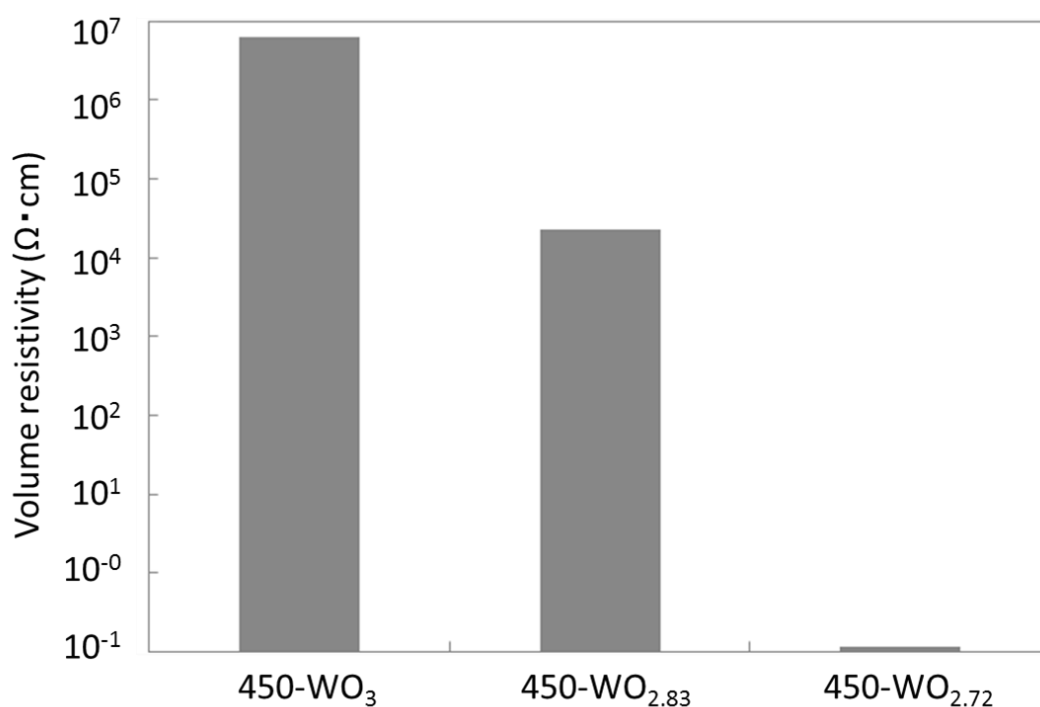


図 3.11 体積抵抗率

Liらの報告によると、WO₃においても酸素欠損による準位が電導帯の下0.1~0.2 eVに形成され、電子がNearest Neighbor Hopping (NNH)をすることが報告されている[4]。WO₃を還元した場合のバンド構造の変化を図3.12右に示す。WO₃を還元した場合に、伝導帯の下端の下に欠陥準位が生成している。この欠陥準位が、電子とホールとの再結合を促進するため、ホールによる酸化分解を起こす確立が低下し、光触媒活性が低下したと考えられる。[9]

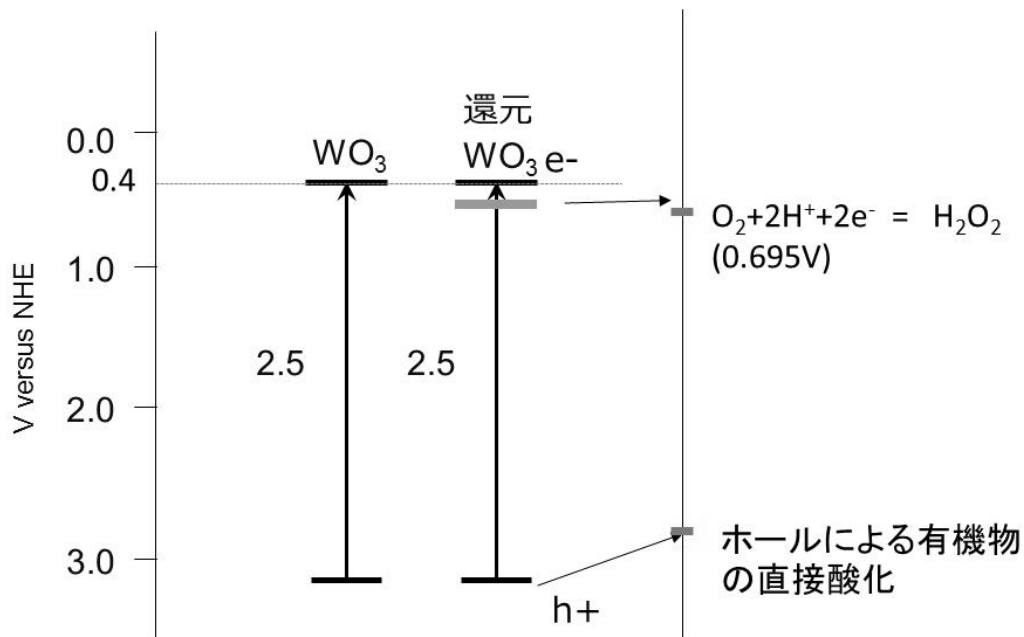


図 3.12 酸素欠損が導入された WO_3 のバンド構造の変化

3. 5 結言

本章では、酸素欠損が光触媒活性に与える影響を評価した。第2章でプラズマ分解法により作成した WO_3 ナノ粒子に酸素欠損を導入し、酸素欠損の無い酸化タングステンと比較した。XRD の測定から N_2 、 H_2 雰囲気下では 700°C の焼成では $\text{WO}_{2.83}$ が形成し、 800°C の焼成では $\text{WO}_{2.72}$ が形成することが分かった。また、拡散反射率の測定から、酸素欠損を導入することでポーラロン効果が増大し、 400 nm 以上の反射率が大きく減少した。さらに、酸素欠損を加えた $\text{WO}_{2.83}$ と $\text{WO}_{2.72}$ は光触媒活性が消失していた。これまでの報告と、我々の体積抵抗率の測定から、光触媒活性の著しい低下は2つの理由が考えられる

1. 酸素欠損により生じた欠陥準位により、電子とホールの再結合確率が増大した
2. 酸素欠損によりキャリア密度が増加し、電子が粒子間、粒子内で移動し再結合が起りやすくなる

以上の結果から、今回作成した WO_3 の光触媒活性にも酸素欠損が大きく影響することが分かった。特に、多量の酸素欠損は欠陥準位を形成するため、光触媒活性を大きく低下させた。第4章、第5章では結晶性の高い WO_3 を用いて評価を行う。

引用

- [1] T. R. Gordon, M. Cargonello, T. Paik, F. Mangolini, R. T. Weber, P. Fornasiero, and C. B. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **134** (2012) 6751.
- [2] S. Takeda, S. Suzuki, H. Odaka, and H. Hosono, *Thin Solid Films*, **392** (2001) 338.
- [3] L. Smart, and E. Moore、河本邦仁、平尾一之訳、入門 固体化学、化学同人 (1996) 190.
- [4] W. Li, A. Sasaki, H. Oozu, K. Aoki, K. kakushima, Y. Kataoka, A. Nishiyama, N. Sugii, H. Wakabayashi, K. Tsutsui, K. Natori, and H. Iwai, *Microelectronics Reliability*, **55** (2015) 407.
- [5] G. Wang, Y. Ling, H. Wang, X. Yang, C. Wang, J. Z. Zhang, Y. Li, Hydrogen-treated WO₃ nanoflakes show enhanced photostability, *Energy Environ. Sci.*, **5** (2012) 6180.
- [6] M. Szilágyi, J. Madarász, G. Pokol, P. Király, G. Tárkányi, S. Saukko, J. Mizsei, A. L. Tóth, A. Szab, K. Varga-Josepovits, *Chem. Mater.*, **20** (2008) 4116.
- [7] G. Wang, Y. Ling, H. Wang, X. Yang, C. Wang, J. Z. Zhang, and Y. Li, *Energy Environ. Sci.*, **5** (2012) 6180.
- [8] W. Li, A. Sasaki, H. Oozu, K. Aoki, K. kakushima, Y. Kataoka, A. Nishiyama, N. Sugii, H. Wakabayashi, K. Tsutsui, K. Natori, and H. Iwai, *Microelectronics Reliability*, **55** (2015) 402.
- [9] G. M. Wang, H. Y. Wang, Y. C. Ling, Y. C. Tang, X. Y. Yang, R. C. Fitzmorris, C. C. Wang, Z. J. Zhang, Y. Li, Hydrogen-Treated TiO₂ Nanowire Arrays for Photoelectrochemical Water Splitting, *Nano Lett.*, **11** (2011) 3026.

第4章 WO₃光触媒の高活性化と分解メカニズムの解析

4. 1 緒言

第2章では、熱分解プラズマ法を用いて WO₃ ナノ粒子を作成し、600°C で焼成することで高活性な可視光型光触媒を作成し、その高い触媒活性を確認した。しかし、第1章でも述べたように、光触媒の活性は、WO₃ に添加物を加えることで、性能を向上させることができることが知られている。本章では、工業的に量産できる安価な方法で触媒活性を上げる方法として、金属触媒または、金属酸化物の添加の効果を検討した。

まず、金属の添加はアセトアルデヒドを CO₂ に完全分解することを目的に行った。WO₃ 単体でアセトアルデヒドを分解した場合に発生する CO₂ 量を測定した結果、4 μmol のアセトアルデヒドの分解から、5 μmol の CO₂ が発生した。理論上ではアセトアルデヒドが全て分解され、CO₂ に変わった場合には、分解量の2倍の CO₂ が発生する。これは、アセトアルデヒドの分解過程で生成される酢酸が分解を阻害していると考えられる。[1]Abeらの報告によると WO₃ へ光析出法により Pt を担持することで、WO₃ によってアセトアルデヒドを分解した場合の CO₂ の発生量が大きく向上する [2,3]。しかし、現在報告されている助触媒の担持は光析出法や、含浸法などによるものである。光析出法は、反応器に光照射が必要であり、溶液濃度の管理が難しく、量産には振りである。また、含浸法は、焼成処理の回数が増えコストが増し、さらに粒径が大きくなることが懸念される。表 4.1 にこれをまとめる。また、以上の二つの方法は水への分散処理や塗料化時に助触媒が脱落する恐れがある。そこで、本研究では、光析出や含浸法などのように再焼成を必要としない安価な触媒活性向上方法の検討を行うことを目的とした。

表 4.1 光析出法と含浸法の量産、コスト、塗料化の比較

	量産	コスト	塗料化
光析出法	×	×	×
含浸法	○	△	×

さらに、Pt、Ru、Auなどの助触媒の担持以外の高活性化の方法として、金属酸化物の混合を見当した。これまでにゼオライトや活性炭、金属酸化物との混合による、光触媒活性の向上がいくつか報告されている。[4,5]原理は、ゼオライトなどの多孔体の吸着力を利用し、有機物をWO₃近傍に引きよせる効果や、先に説明したZスキームのように、金属酸化物間の電子移動により電子とホールの再結合が抑制され、効率的に有機物の分解が起きるためである。WO₃でも他材料の添加により、光触媒の活性を向上できる可能性がある。ゼオライトや活性炭などの吸着剤を用いた有機物の除去は、安価であり容易に実施可能であるが、吸着が主で、光触媒活性のみを評価することは難しい。そこで、WO₃に活性炭やゼオライトではなく、金属酸化物を混合することにより、高活性化を検討する。また、処理方法はできる限り簡便で工業的に利用しやすい方法を検討する。

4. 2 サンプル調製

4. 2. 1 WO₃の水への分散

WO₃は助触媒と均一に混合できるように、0.1 mmのジルコニアビーズを用いたビーズミルにより、水に分散させた。

4. 2. 2 金属助触媒の担持

金属助触媒はビーズミルにより水に分散したWO₃に、金属助触媒となる、Pt ナノ粒子水分散液（田中貴金属工業）や RuCl₃·nH₂O（関東化学、>99.9%）、AgCl₂（ナカライテスク、>99.5%）、CuSO₄（小宗化学、>97.5%）の水溶液を滴下した。図 4.1 に概略を示す。

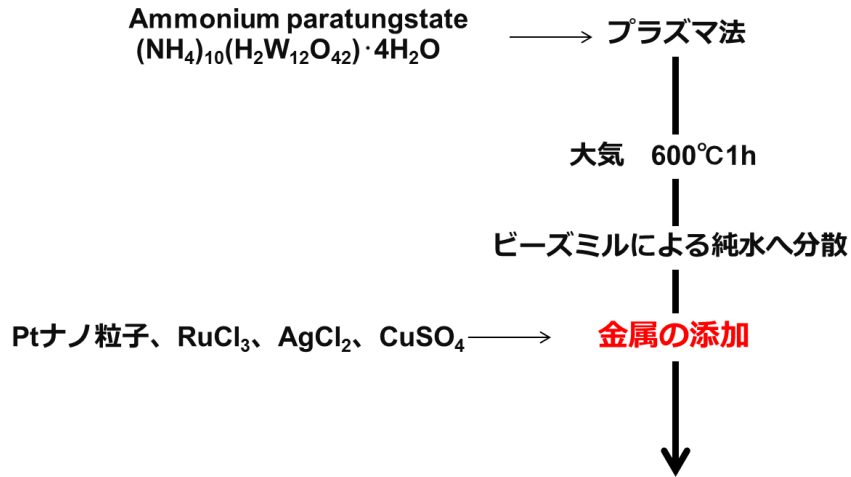


図 4.1 サンプル調製の概略

4. 2. 3 WO₃ と金属酸化物の混合

WO₃ への金属酸化物の添加は、水分散液である ZrO₂ (第一稀元素工業)、SiO₂ (日産化学工業)、Al₂O₃ (日産化学工業) を直接 WO₃ 水分散液に滴下した。また、粉末の TiO₂ (Aerosil)、CeO₂ (日清エンジニアリング)、Y₂O₃ (日清エンジニアリング)、MnO₂ (関東化学) は水に分散し、WO₃ 水分散液に同様に滴下した。図 4.2 に概略を示す。

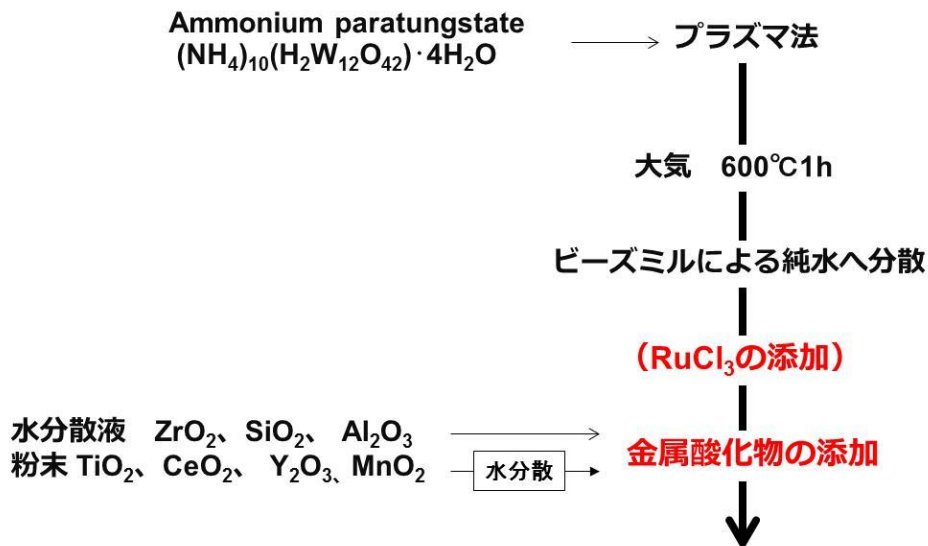


図 4.2 サンプル調整の概略

4. 3 評価方法

本項で作成した光触媒の光触媒活性の評価は2. 3. 2で説明したチャンバー法により測定した。アセトアルデヒドの分解により生成された CO_2 の量もアセトアルデヒドと同様にマルチガスモニタで測定した。

4. 4 結果と考察

4. 4. 1 ガス分解測定と CO_2 発生量の比較

図 4.3 に各種金属助触媒を担持したときのアセトアルデヒドを完全分解した場合を 100%としたときの CO_2 の発生量を示す。Pt を 0.2%、Ru を 0.02%で担持することで、アセトアルデヒドから CO_2 への完全分解が可能となることが明らかになった。一方、Ag と Cu の担持では、金属添加前の WO_3 と比較して CO_2 生成量に有意な変化は無かった。

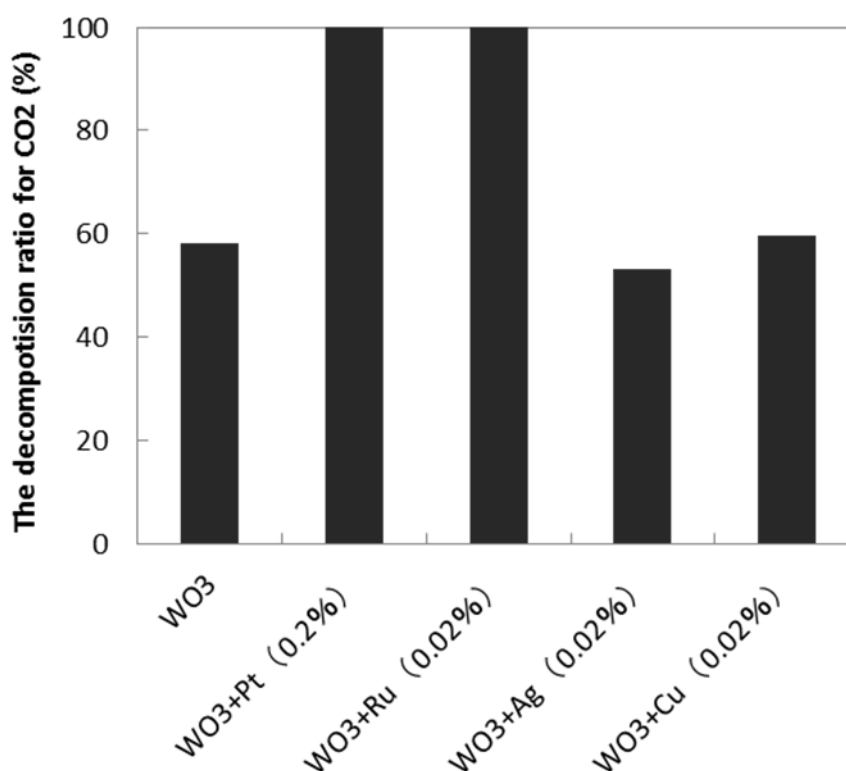


図 4.3 金属を添加したときの CO_2 の発生量

4. 4. 2 各種金属酸化物混合によるガス分解速度の比較

WO₃にZrO₂をそれぞれ0.5、5、33、55%の割合で混合したときのアセトアルデヒドガス分解を評価した結果を図4.4に示す。最も注目すべきはZrO₂単体では、ガス分解性能は見られなかったが、WO₃にZrO₂を混合することで、分解速度が著しく向上した。ZrO₂を33%混合した場合が最も分解速度が向上している。

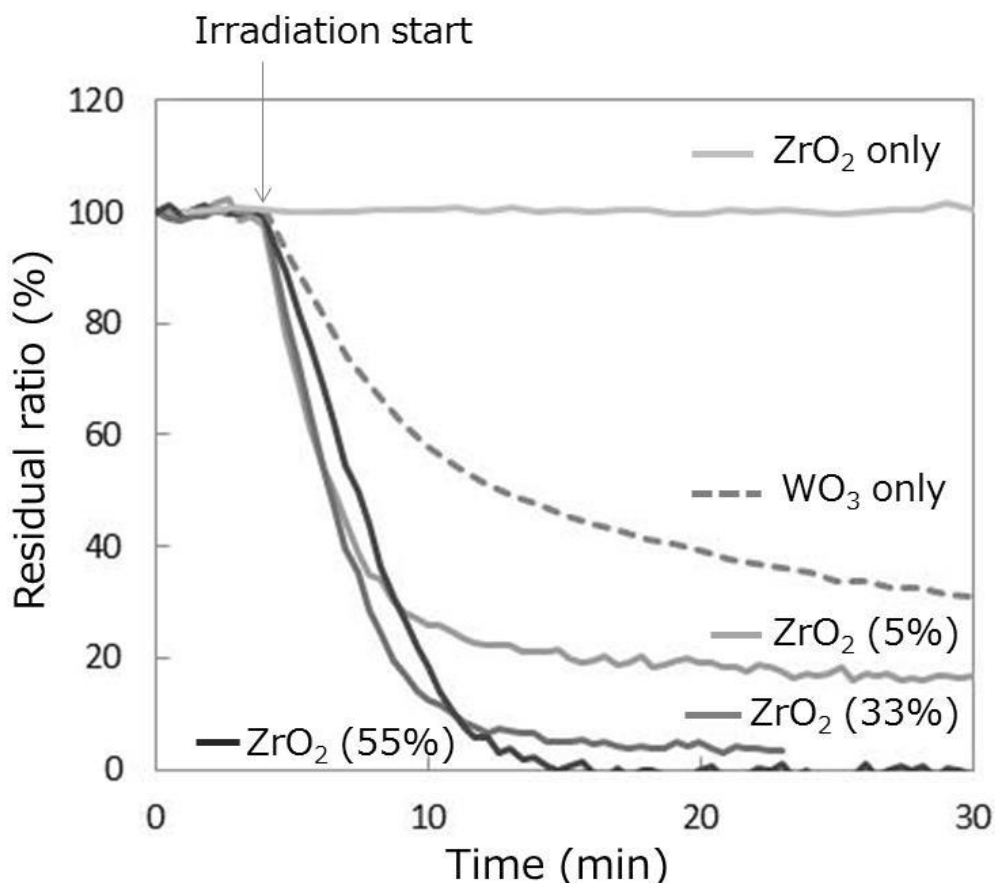


図 4.4 ZrO₂の混合量を変化させたときのアセトアルデヒドの分解

図4.5にWO₃にTiO₂を5、33、50%で混合した場合のアセトアルデヒドの分解性能を評価した結果を示す。TiO₂をWO₃に混合することで、分解速度の向上が見られた。図から、TiO₂を33%混合したサンプルが最も分解速度が速くなっている。

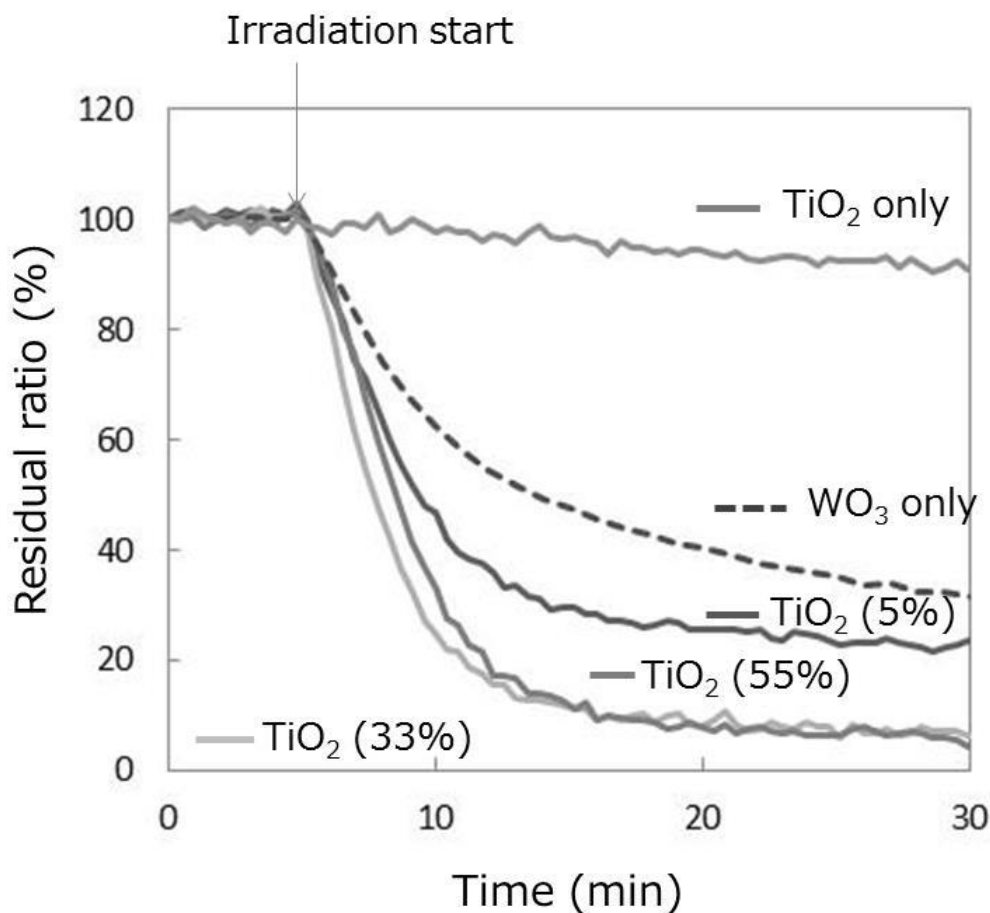


図 4.5 TiO₂の混合量を変化させたときのアセトアルデヒドの分解

図 4.6 に WO₃に各種金属酸化物を混合した場合のアセトアルデヒドの分解速度を示す。この測定では、金属酸化物の効果を検討するために Pt、Ru などの金属助触媒は添加していない。図 4.3、4.4 に示したように、ZrO₂を 33%、TiO₂を 33%混合した場合にそれぞれ、光触媒活性が大きく向上している。一方、CeO₂、SiO₂、Y₂O₃では活性に変化は見られず、Al₂O₃、MnO₂では逆に光触媒活性が低下している。また、ZrO₂や TiO₂単体ではアセトアルデヒドの分解はほぼ起きていない。以上から、酸化物添加による光触媒活性の向上は、添加した酸化物の光触媒活性に由来するものではないことが分かる。すなわち、ZrO₂、TiO₂はそれ自体がアセトアルデヒドを分解するのではないが、担持することで光触媒活性を大きく向上させている。

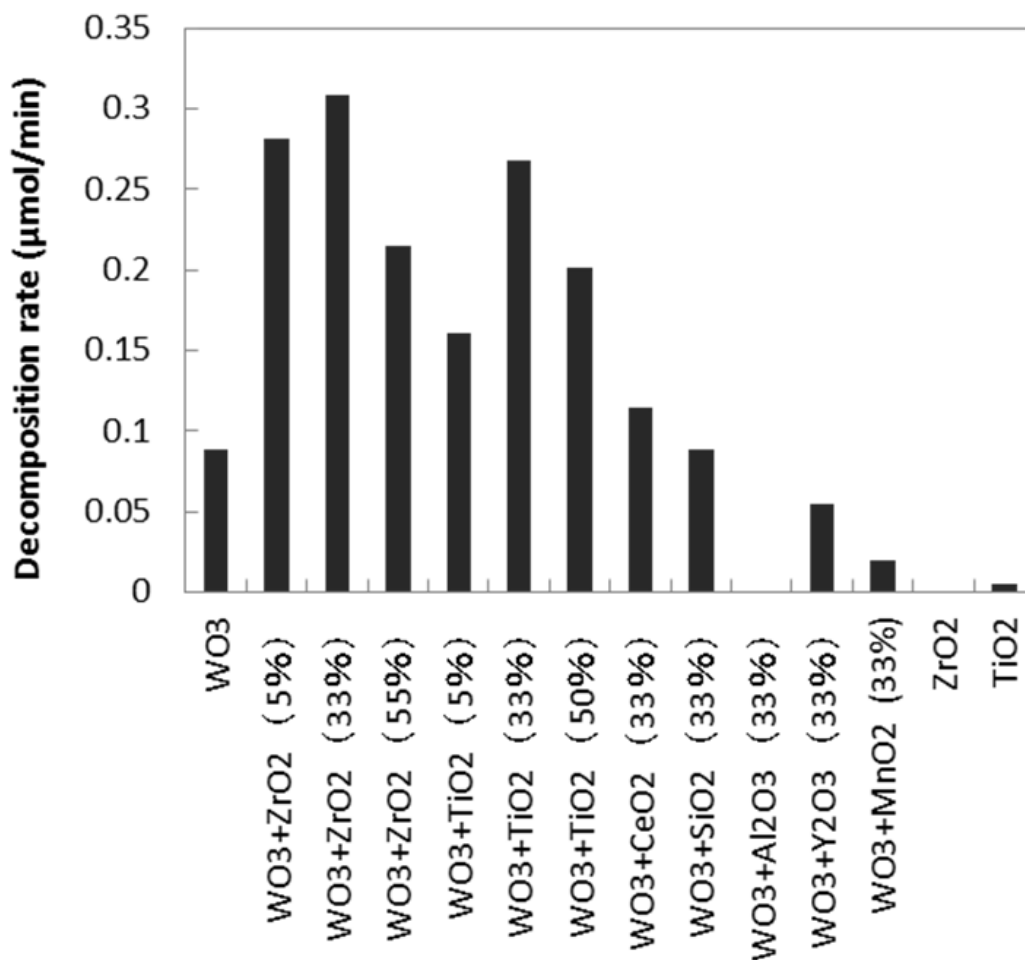


図 4.6 金属酸化物を添加したときのアセトアルデヒド分解速度

さらに、金属助触媒と金属酸化物の量を混合した効果を評価した。図 4.7 に金属触媒として Ru、金属酸化物として ZrO₂ を WO₃ と混合した光触媒のアセトアルデヒドの繰り返し分解試験の結果を示す。同じサンプルによる 5 回のアセトアルデヒド分解試験でも CO₂ が 100% 生成しており、実験の範囲では性能の劣化は見られなかった。

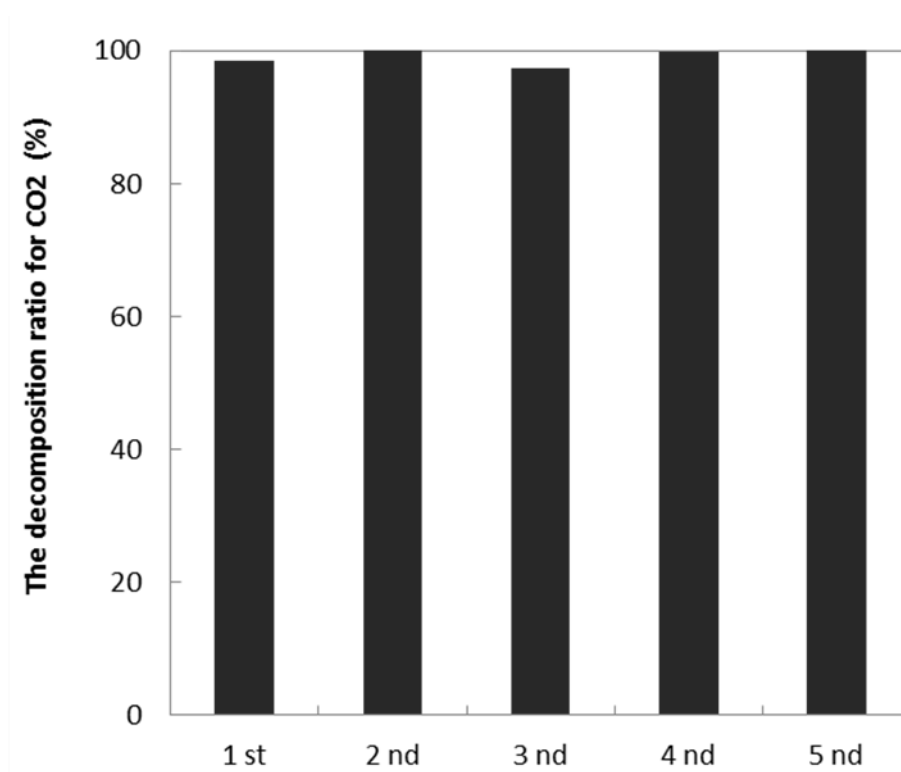


図 4.7 WO₃、ZrO₂、Ru 複合光触媒の繰り返し分解性能

図 4.8 にアセトアルデヒド分解の諸機能を変化させたときの、WO₃、WO₃と ZrO₂の混合光触媒の分解速度変化を示す。WO₃単体では、初期濃度の低下とともに、分解速度も低下している。しかし、ZrO₂を加えることで、アセトアルデヒドの初期濃度に依存せず、分解速度は一定であることが分かる。つまり、ZrO₂の添加効果は低濃度において、より顕著に現れることが分かる。

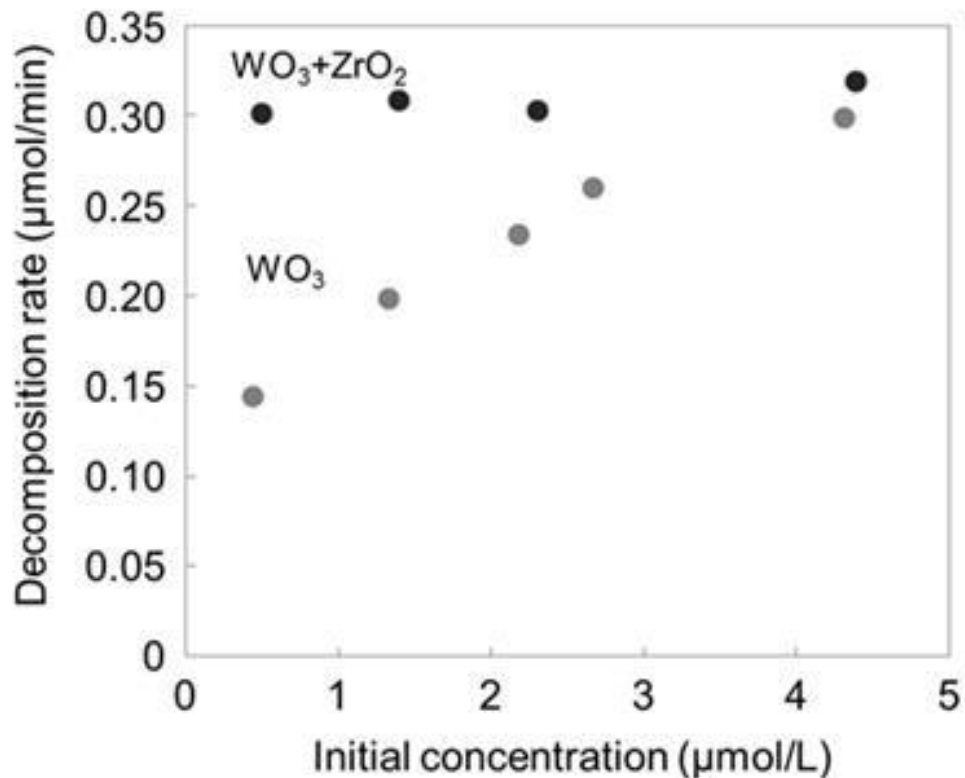


図 4.8 WO₃と WO₃、ZrO₂混合光触媒のアセトアルデヒド初期濃度に対する分解速度の変化

4. 4. 3 分解速度向上のメカニズム

1) Ru の添加効果の検討

阿部らの報告によると WO₃に金属を担持した場合電子が担持した金属に移動することで、二電子還元促進や電荷分離が起こるといわれている。図 4.9 にその模式図を示す。図では、WO₃に Pt または Ru が担持された様子を示している。光励起により生成した電子は、担持された金属に移動する。金属に電子が移動することで、WO₃上のホールと分離され、再結合が抑制される。また、電子が集まることで、二電子や四電子を使用することで起きる、O₂の H₂O₂や H₂O への還元が効率的に起こると考えられる。本研究で作成した WO₃への Ru の担持でも同様の現象が起こっている考えると、触媒性能の向上の理由は上記の機構であると推定できる。[2]

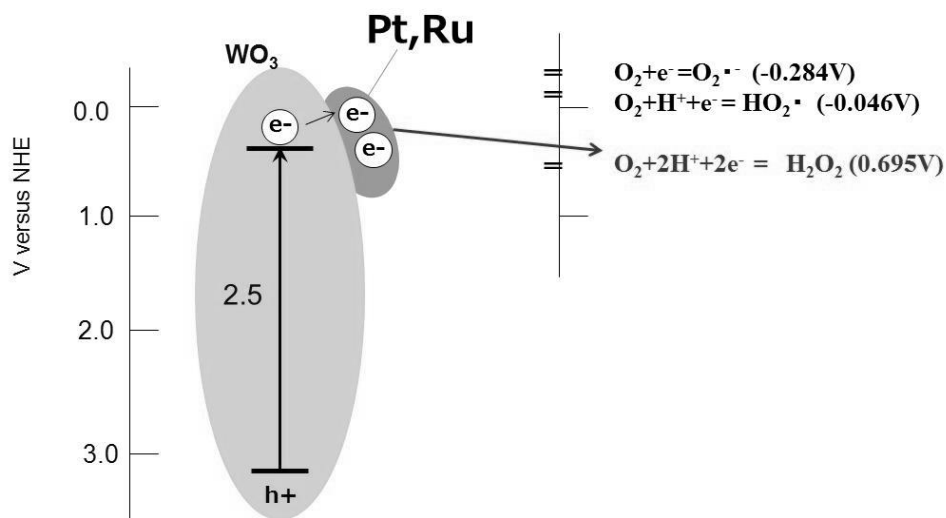


図 4.9 WO₃に金属を担持した場合のメカニズムの模式図

2) ZrO₂の添加効果の検討

図 4.4 に示したように、ZrO₂ 単体では、光照射の有無に関わらずアセトアルデヒドの分解は観察されていない。図 4.10 に 0.5h 暗所で放置してから、6000 lx の光を照射したときの WO₃ 単体と WO₃ と ZrO₂ の混合光触媒のアセトアルデヒド分解曲線を示す。WO₃ に ZrO₂ を添加した場合でも、光照射前にはアセトアルデヒド濃度の減少が見られない。これらの理由から、ジルコニアの混合による分解速度の向上はジルコニアへのアセトアルデヒドの吸着により見かけの分解速度の向上ではないと推定される。

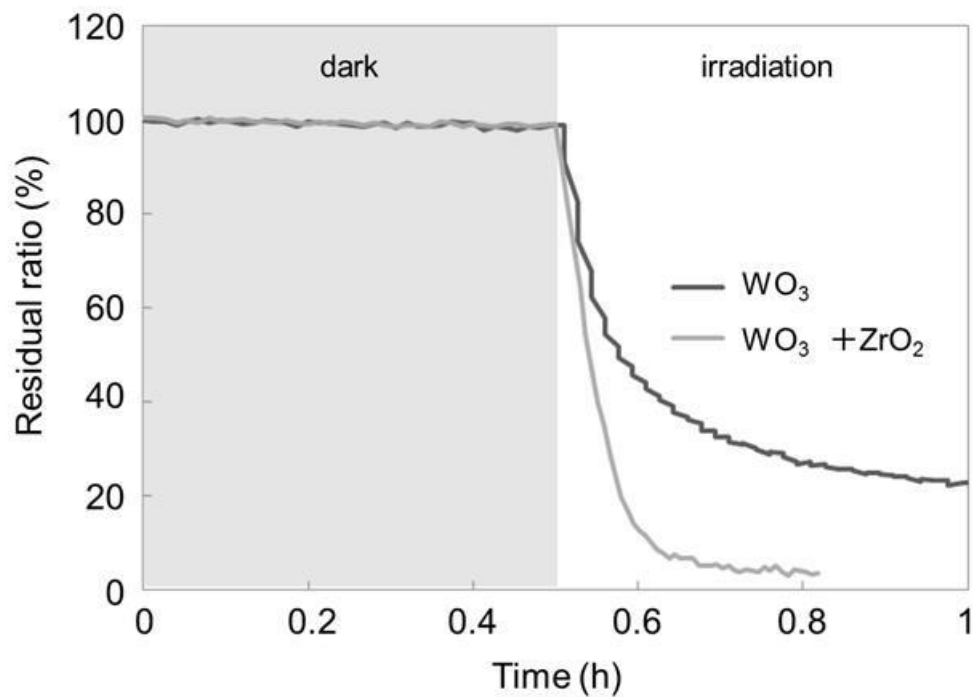


図 4.10 WO_3 と WO_3 、 ZrO_2 混合光触媒のアセトアルデヒド分解

図 4.11 に WO_3 と ZrO_2 の混合光触媒の STEM 画像と分散型 X 線分光分析 (EDX) の元素マップを示すが、 WO_3 と ZrO_2 が分かれて存在していることが分かる。さらに、 ZrO_2 は WO_3 の近くには存在していない。また、図 4.12 に示すように、 ZrO_2 は WO_3 よりもバンドギャップが広く、 ZrO_2 は可視光では電子とホールが生成しないため、 WO_3 と ZrO_2 粒子間の電荷とホールの移動は無いと考えられる。

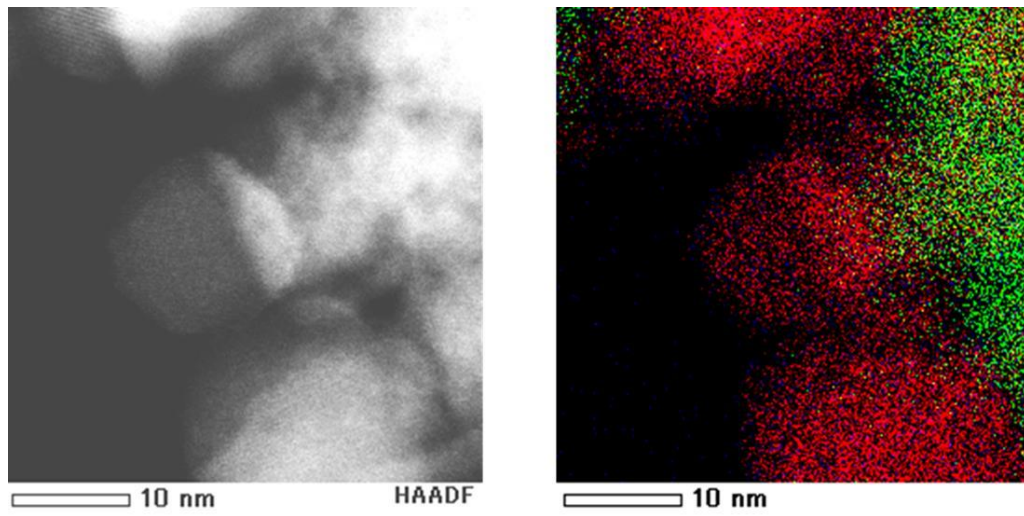


図 4.11 WO_3 と WO_3 、 ZrO_2 混合光触媒の STEM 像 (左図) と EDX マッピング像 (右図、 赤 ; W、 緑 ; Zr)

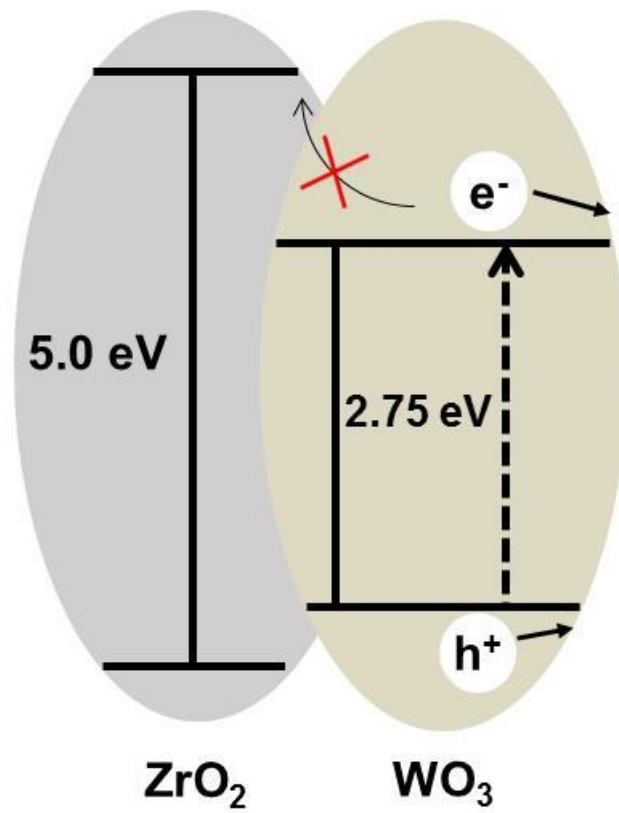


図 4.12 ZrO_2 と WO_3 のバンドギャップの比較と電子とホール移動の模式図

また、図 4.13 に WO_3 と WO_3+ZrO_2 光触媒によりアセトアルデヒドを分解した場合のアセトアルデヒドと CO_2 の濃度変化を示す。 ZrO_2 の添加によりアセトアルデヒドの分解速度は向上しているが、 CO_2 の生成速度には変化が無い。このことから、アセトアルデヒドの分解速度の向上は、中間性生物の酢酸の分解が向上したためではないことが分かる。

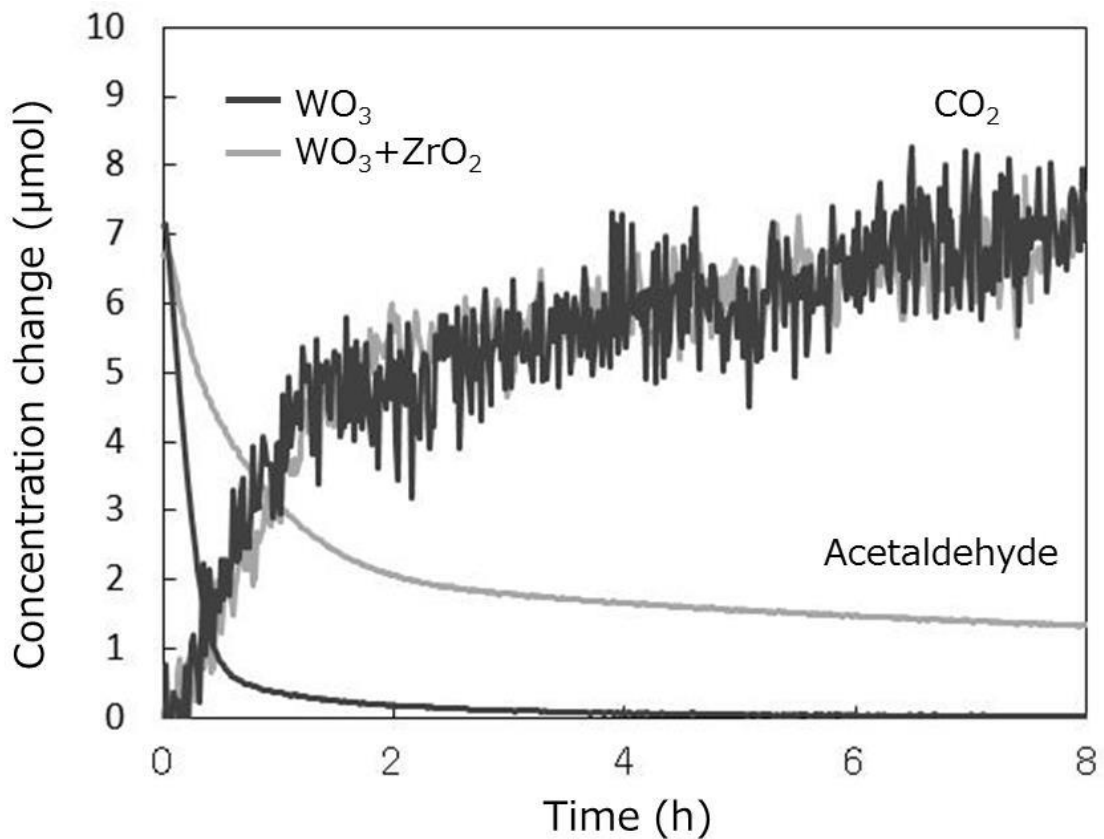


図 4.13 WO_3 、 WO_3+ZrO_2 光触媒のアセトアルデヒド分解による CO_2 濃度変化

次に WO_3 と ZrO_2 の間の距離を離した場合の分解性能の評価結果を示す。図 4.14 にチャンバー内に① WO_3 だけを入れた場合、② WO_3 と ZrO_2 を混合したものを入れた場合、さらに③ WO_3 と ZrO_2 を混合せずに離しておいた場合のそれぞれのアセトアルデヒドの分解曲線を示す。 WO_3 単体では、分解途中で分解速度が低下してしまう。また、 WO_3 と ZrO_2 を混合しておいた場合には、初期の分解速度が大きく向上し、さらに分解速度の低下が抑制されている。また、 WO_3 と ZrO_2 を混合せずに離しておいた場合には、初期の分

解速度は遅くなるが、分解速度の低下は抑制されている。この結果は、 WO_3 と ZrO_2 間の距離が離れていても、みかけ上のアセトアルデヒドの分解に ZrO_2 が寄与していることを示している。

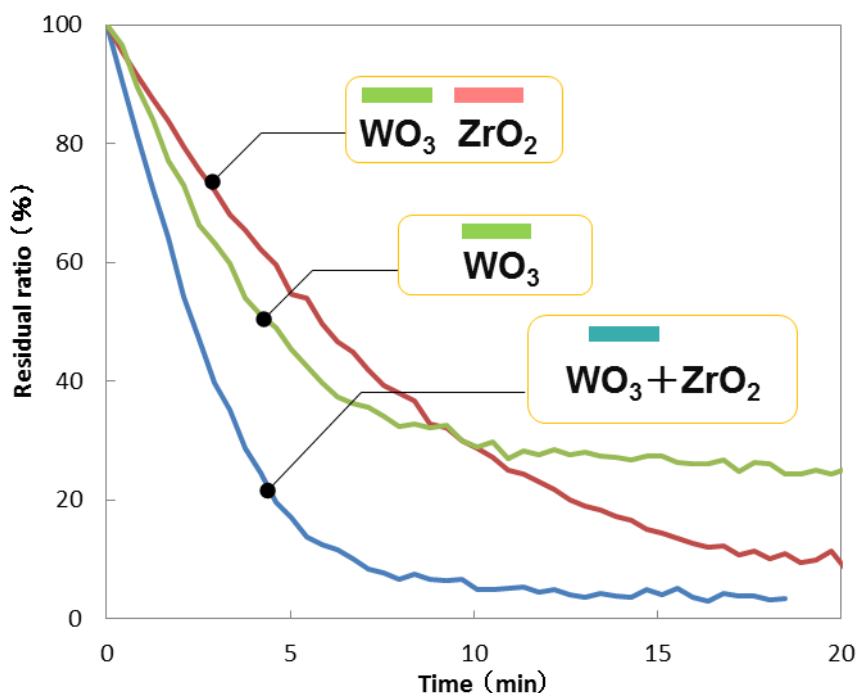


図 4.14 WO_3 、または WO_3 と ZrO_2 を混合または混合せず離して置いた場合のアセトアルデヒドの分解

さらに、 WO_3 と ZrO_2 への酢酸とアセトアルデヒドの吸着量を比較するため、それぞれの粒子を同濃度のアセトアルデヒドと酢酸が存在する空間に入れたときの、表面へ吸着するアセトアルデヒドと酢酸の量を測定した。図 4.15 に吸着量試験の概略図を示す。2 L のビーカーに WO_3 と ZrO_2 をそれぞれ別に固着させたガラス板をいれ、酢酸とアセトアルデヒドを $10 \mu\text{L}$ ずつ添加した。暗所で 1 時間保管後、ガラス板を取り出し、さらに暗所で 1 時間放置後、ガラス板から WO_3 と ZrO_2 を削りだし純水へ超音波抽出を行った。上澄み液に含まれた酢酸とアセトアルデヒドの量を、それぞれイオンクロマトグラフと高速液体クロマトグラフで測定した。得られた結果を表 4.1 に示す。 WO_3 への付着量は酢酸とアセトアルデヒドともに検出限界以下であったのに対し、 ZrO_2 はアセトアルデヒドが検出限界以下であったが、酢酸の吸着が観察された。酢酸はその酸性の水素が塩基性のサイトと結合し、カルボン酸の酸素が酸化物表面のルイス酸サイトと相互作用し結合する。今回の試験では、酢酸

のカルボン酸基は ZrO_2 のルイス酸サイトと単座、もしくは二座配位することで、選択的に吸着したと考えられる。[6]

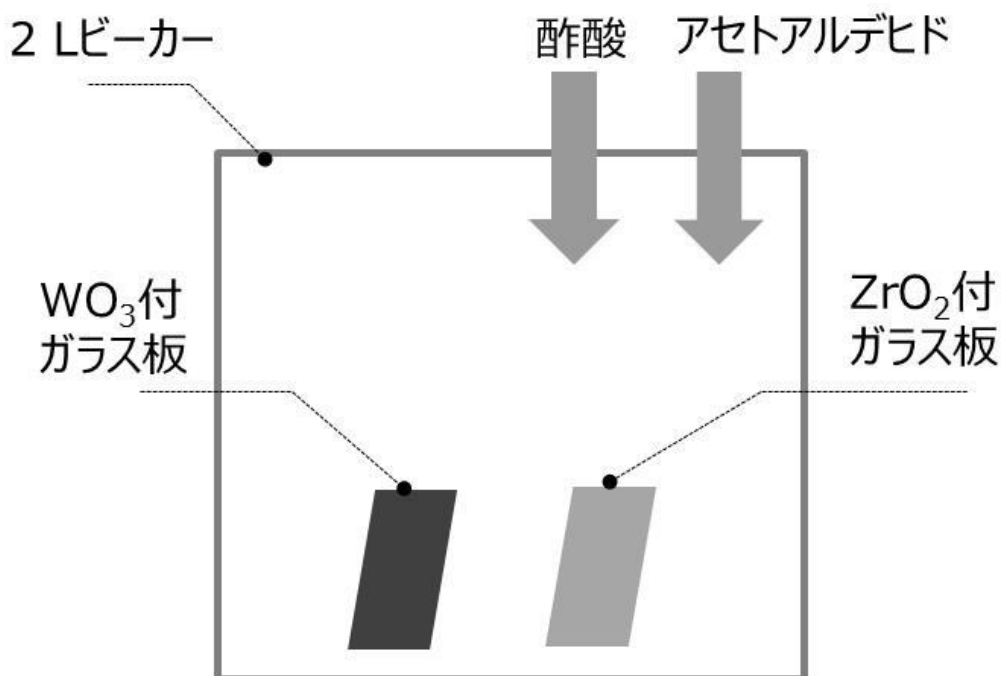


図 4.15 吸着量試験の模式図

表 4.1 WO_3 と ZrO_2 へのアセトアルデヒド、酢酸の吸着量

	Acetic acid (μ mol/g)	Acetaldehyde (μ mol/g)
WO_3	<67	<45
ZrO_2	366	<45

これまでの結果をまとめ、 WO_3 に対する ZrO_2 の混合効果を模式的に表したものを図 4.16、図 4.17 に示す。図 4.16 に示すように WO_3 の分解速度の低下は、アセトアルデヒドの分解により生じる中間性生物である酢酸が分解の進行とともにじょじょに WO_3 表面に吸着し、アセトアルデヒドの吸着を阻害するため、分解速度が遅くなったと考えられる。しかし、 ZrO_2 を混合することにより、図 4.17 に示すように、酢酸が ZrO_2 に吸着され、 WO_3 によるアセトアルデヒドの分解の速度低下を抑制したと考えられる。

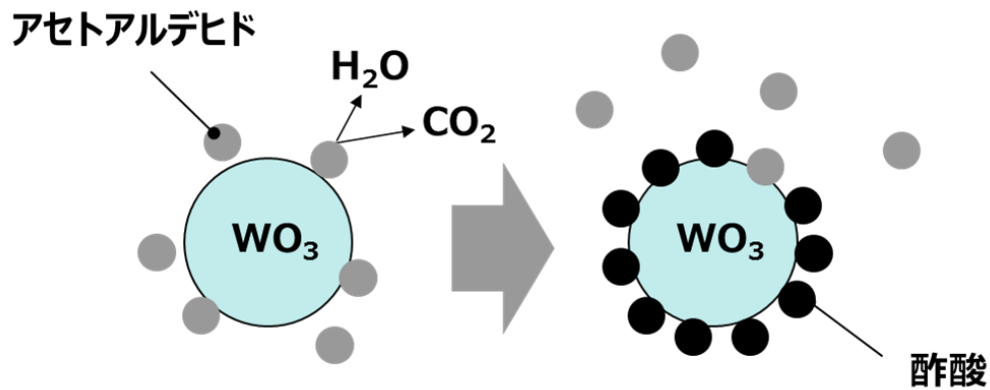


図 4.16 WO_3 単体のアセトアルデヒド分解の模式図

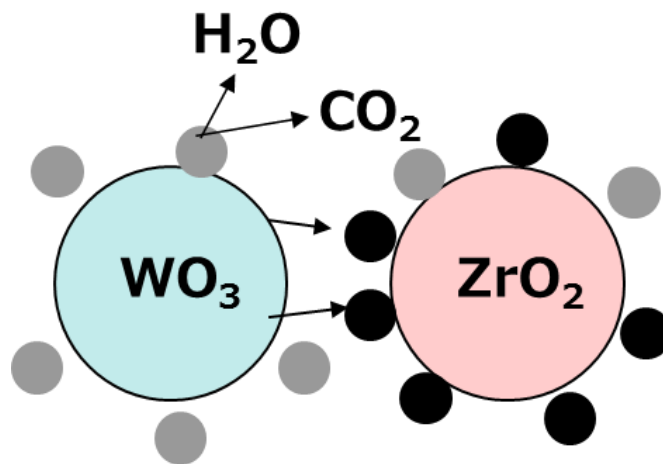


図 4.17 WO_3 と ZrO_2 を混合した場合のアセトアルデヒド分解の模式図

3) $\text{WO}_3+\text{ZrO}_2+\text{Ru}$ の分解過程のメカニズム検討

WO_3 に ZrO_2 と Ru の両方を混合した場合には、電子が Ru に移動する電荷分離による再結合の抑制と多電子還元促進、 ZrO_2 による酢酸の吸着により分解速度が向上し、完全分解が可能となったと考えられる。図 4.18 に WO_3+Ru 、 $\text{WO}_3+\text{ZrO}_2+\text{Ru}$ のアセトアルデヒドの減少と CO_2 の増加のグラフを示す。 CO_2 の増加速度は 2 条件でその差は小さい。酸化反応が全て WO_3 表面上で起こったとした場合には、酢酸が ZrO_2 に吸着されている分 CO_2 の生成速度が低下すると予測される。しかし、図から 2 条件で差が無い

のは、 ZrO_2 上に吸着した酢酸も少量ではあるが、吸着と脱離を繰り返しており、 ZrO_2 から脱離したわずかな酢酸が、 WO_3 に到達し分解されたためと考えられる。

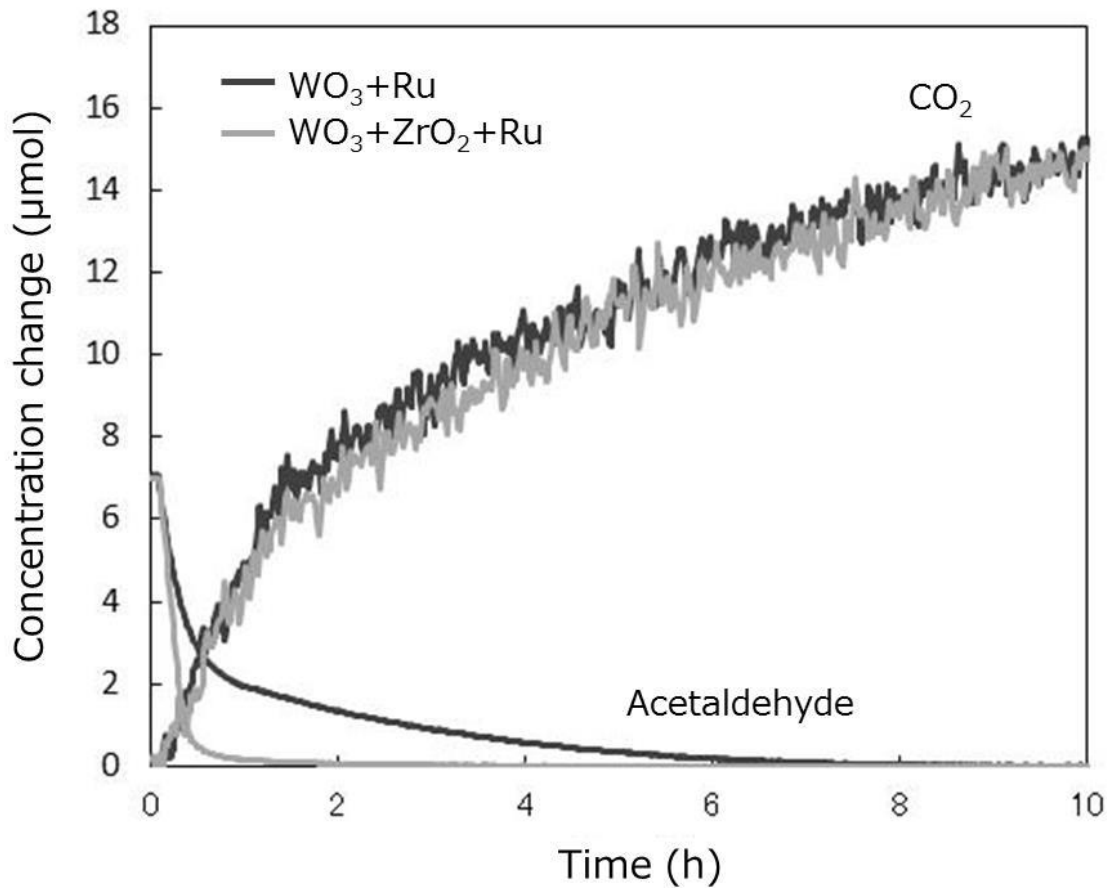


図 4.18 WO_3+Ru 、 WO_3+ZrO_2+Ru 光触媒のアセトアルデヒド分解による CO_2 濃度変化

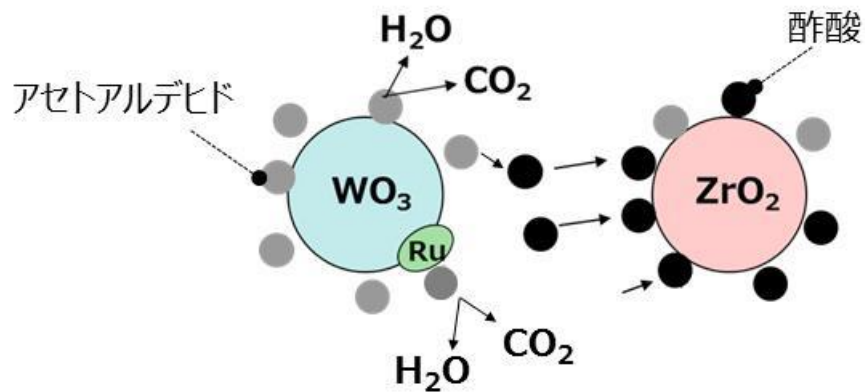


図 4.19 WO₃、ZrO₂ と Ru を混合した場合のアセトアルデヒド分解の模式図

4. 4. 4 WO₃ の量子収率の計算

光触媒活性の性能は（分解速度）は照射した光に依存している。そのため、光触媒の活性を示す指標として、吸収した光をどれだけの効率で利用したかを表す量子収率が多く用いられている。量子収率は、式 4.1 に記すように、吸収した光子量に対する、反応した電子またはホール量の比で表される。[4]

$$\begin{aligned}
 (\text{量子収率}) &= (\text{反応した電子数}) / (\text{吸収された光子数}) \\
 &\dots \text{式 4.1}
 \end{aligned}$$

大きければ、吸収した光が効率よく光触媒反応に利用されると考えられる。しかし、反応した電子、またはホール量を正確に測定するには、光触媒の反応プロセスを把握する必要があるが、分解過程の測定は困難で、反応した電子（ホール）の量を正確に知ることは難しい。

他にも、吸収された光子は入射した光子の数と透過率から求めることができるが、粉末や懸濁液の場合には、散乱も同時に起こるため、これも正確な値を求めることは難しい。ここでは、実際に照射された光源の放射光量、分解速度と、光触媒膜の透過率から量子収率を計算で求めた。[7]

図 4.20 に 600°C で焼成した WO₃ のチャンバー法によるガス分解測定の結果を示す。測定結果より分解速度は 0.08 μmol/min である。これは 1 秒間あたりに 8.8 × 10¹⁴ 個のアセトアルデヒドが反応していることになる。

光照射開始

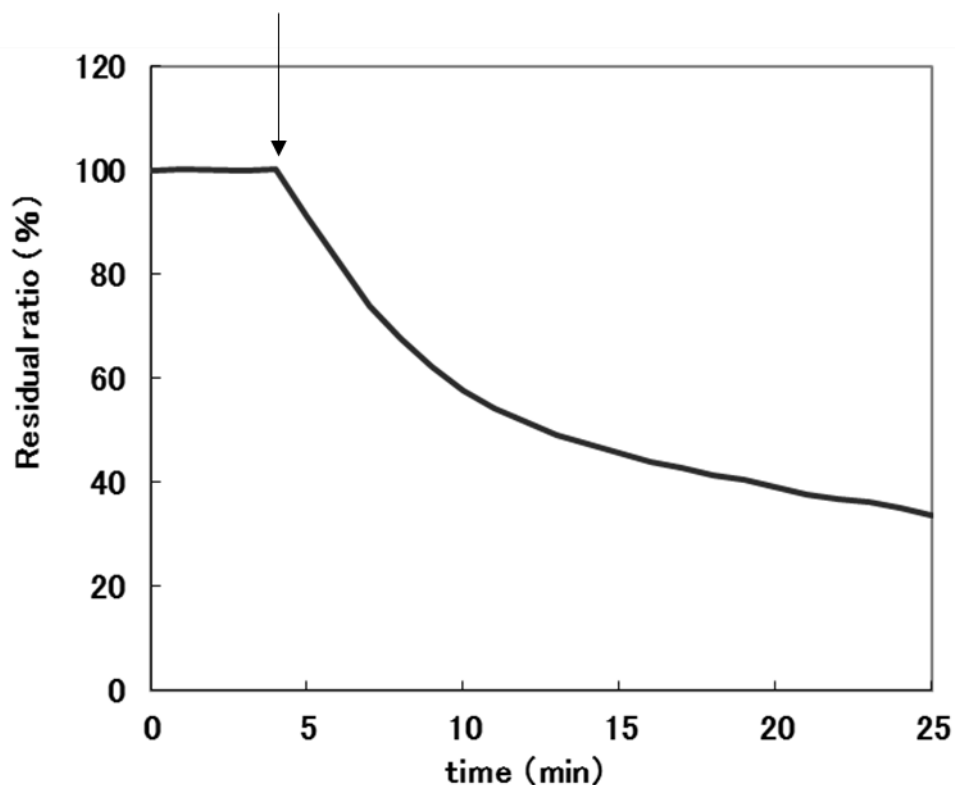


図 4.20 チャンバー法による WO_3 の光触媒活性のアセトアルデヒド分解

図 4.21 に本研究に使用した蛍光灯 (TOSHIBA FL-20SW) の放射光量のグラフを示す。光子一個あたりのエネルギー (E) は、波長により異なり式 4.2 で表される。

$$E = h\nu = hc / \lambda \quad (\text{J}) \quad \text{式 4.2}$$

ここで、 h はプランク定数 (6.62607×10^{-34} (Js))、 ν は振動数、 λ は波長(m)、 c : 光速 (2.99792458×10^8 (m/s)) である。

式 4.2 から、蛍光灯の波長 n から出る光子の数は、各波長の放射光量を各波長の E で割ることで求めることができる。次に、この放射光量は蛍光灯の発光部全体から放射される光であり、実際にサンプルに到達する割合を計算する必要がある。蛍光灯の発光部は長さ 560 mm であり、直径は 32.5

mm であるため、照射面積は 0.057177 m^2 となる。サンプルは蛍光灯から 50 mm 離れた場所に置かれている。光が円筒状に広がる場合に、直径 132.5 mm の円筒の面積は 0.145142 m^2 となる。ガラスの面積は $100 \times 50 \text{ mm}$ であるため、照射された光 3.44% がサンプルに到着すると考えられる。(図 4.22)

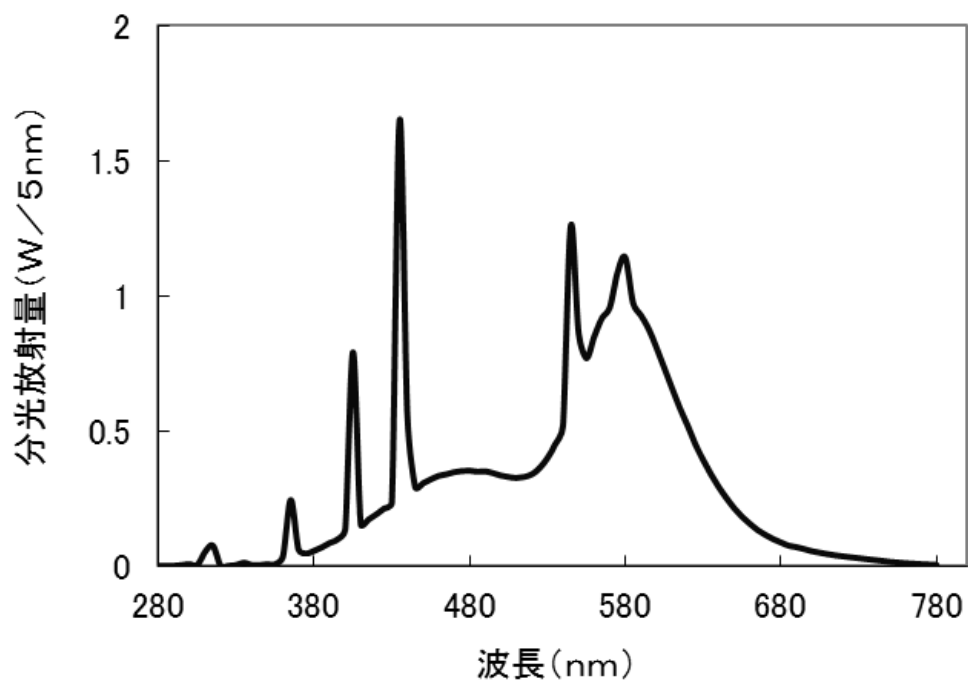


図 4.21 蛍光灯の放射光量

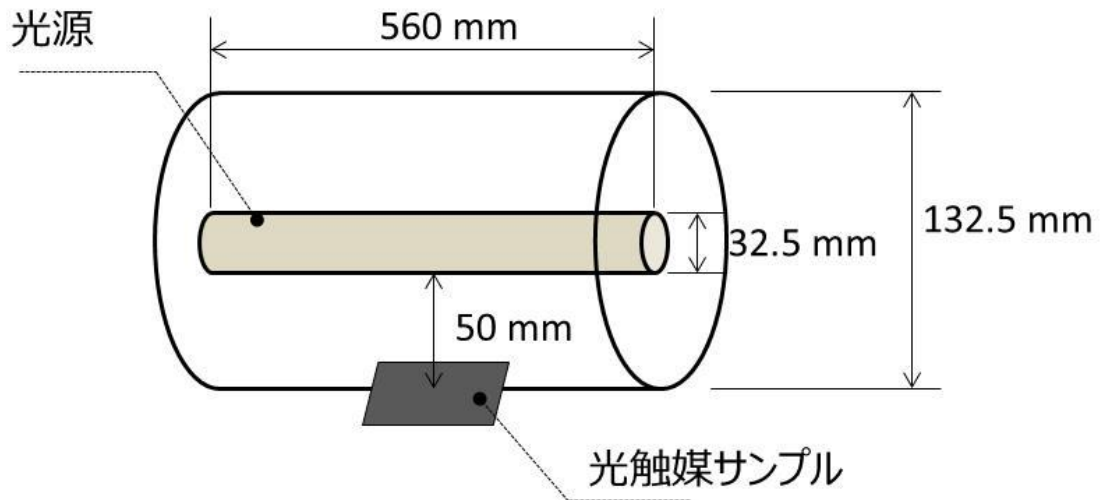


図 4.22 光の到達距離の図

ここで、本研究では、光触媒の活性を求めるときに 380 nm 以下の紫外光をカットしている。また、600°Cで焼成した WO_3 ナノ粒子の反射率を図 4.23 示す。図に示すように作成した WO_3 が吸収できる光は 490 nm 以下である。よって、放射光量の中で、380~490 nm の光が利用されていると考える。まとめると、(各波長の光子の数) \times (100 - 透過率(%)) / 100 \times 0.0344 = (各波長における光触媒の吸収した光子数) となる。これを 380~490 nm で積算した場合に、光触媒に吸収される光子の数は 4.0×10^{17} (個/s) となる。アセトアルデヒドの分解数と、光子の吸収数から求めた量子収率は 0.22% である。

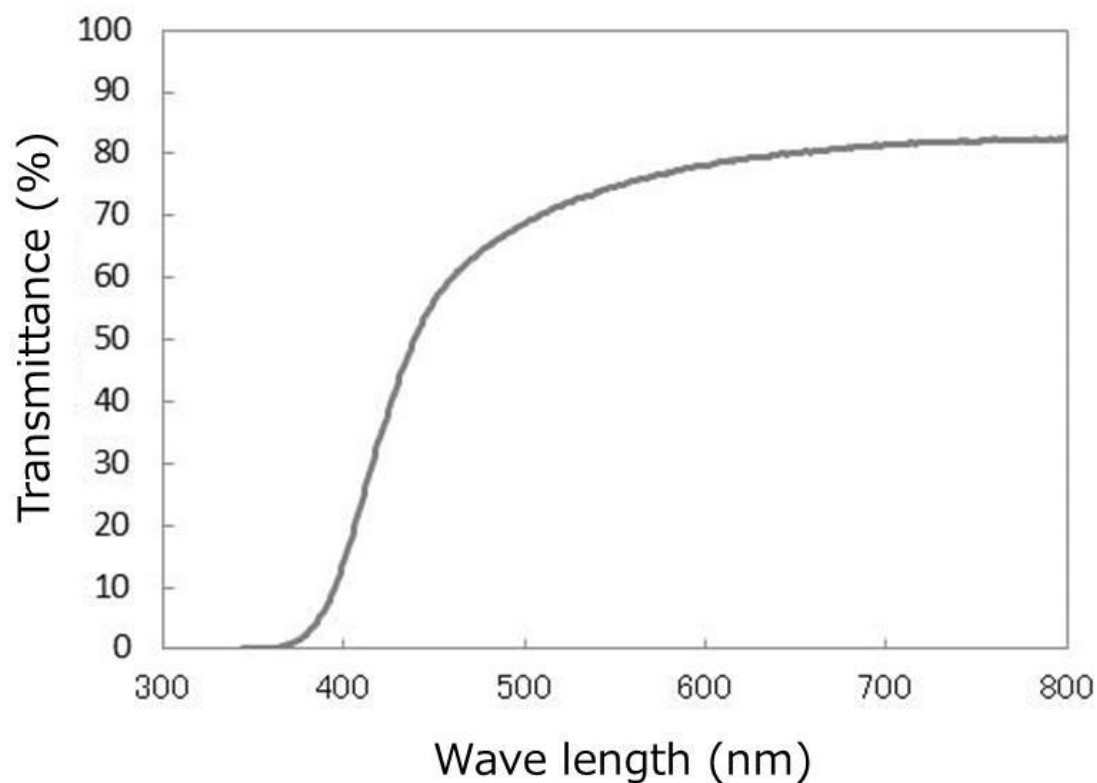


図 4.23 WO₃膜の透過率

表 4.2 に本研究で作成した 4 種の光触媒 (WO₃、WO₃+ZrO₂、WO₃+Ru、WO₃+ZrO₂+Ru) の量子収率を示す。ここで、ZrO₂ はバンドギャップから、可視光を吸収しないため、透過率は全て WO₃ 単体のものを使用している。最も分解速度の早い WO₃+ZrO₂+Ru では、1%以上の高い量子収率を有していることが明らかになった。

表 4.2 本研究で作成した光触媒の量子収率

サンプル	量子収率 (%)
WO ₃	0.22
WO ₃ +ZrO ₂	0.75
WO ₃ +Ru	0.32
WO ₃ +ZrO ₂ +Ru	1.03

4. 5 結言

本章では、第2章で説明した熱分解プラズマ法で作成し、600°Cで焼成したWO₃光触媒に金属または、金属酸化物を添加することでその触媒活性を向上させた。特に金属触媒としてRu、金属酸化物としてZrO₂を添加した場合にWO₃は大きな触媒活性を示したため、その分解活性の向上メカニズムについて、検討を行った。本性での結果を以下にまとめる。

- 1) WO₃にPt、RuCl₃を加えることで、アセトアルデヒドの完全分解が可能となった
- 2) WO₃にZrO₂、TiO₂を33%で混合することにより、光触媒活性が向上することが分かった
- 3) WO₃、ZrO₂、Ru混合光触媒は5回の繰り返し試験でもアセトアルデヒドの完全分解が可能であった
- 4) WO₃に担持したRuは励起した電子が集まり、再結合の抑制と多電子還元を促進するため、CO₂の発生量が増加したと考えられる
また、多電子還元により生成したH₂O₂などの副生成物も酢酸の分解に寄与していると推定される
- 5) WO₃とZrO₂の混合はZrO₂に中間生成物の酢酸が吸着されるため、分解速度が向上したと考えられる
- 6) WO₃、ZrO₂、Ruを混合した光触媒は1%以上の高い量子収率を有していた

引用

- [1] T. Arai, M. Yanagida, Y. Konishi, Y. Iwasaki, H. Sugihara, K. Sayama, *J. Phys. Chem. C.*, **111** (2007) 7574.
- [2] R. Abe, H. Takami, N. Murakami, B. Ohtani, *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008) 7780.
- [3] T. Arai, M. Horiguchi, M. Yanagida, T. Gunji, H. Sugihara, and K. Sayama, *Chem. Commun.*, **43** (2008) 5565.
- [4] 野坂芳雄、野坂篤子、入門 光触媒、東京図書 (2004) 127.
- [5] M. Miyauchi, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *Chem. Mater* **14** (2002) 4714.
- [6] G. Pacchioni, *ACS Catal.*, **4** (2014) 2874.
- [7] 大谷文章、光触媒標準研究法、東京図書 (2005) 222.

第5章 可視光応答型光触媒の実空間での評価

5.1 緒言

第4章までで高活性な可視光応答型光触媒の開発を行ってきた経緯について説明してきた。本章では、本研究で作成した光触媒を室内環境の浄化に実際に利用した結果を述べる。

現状の環境浄化方法は第1章でも述べたように、抗菌・抗ウイルスは次亜塩素酸やエタノールによる消毒、銀などの抗菌剤の使用が一般的である。また、消臭には消臭スプレー、脱臭機、換気が有効であり、**Total volatile organic compounds (TVOC)**の低減には時間の経過か換気が必要である。しかし、それらの効果はその場限りであり、メンテナンスに費やされる労力も大きい。このような点から特に病院、介護施設などでは、効果が長く継続する材料が強く求められている。そこで、本研究で作成した光触媒のメンテナンスコスト低減し、電気も必要としないクリーンな材料としてそれら施設で使用し、その効果について検討した結果を述べる。

表5.1にこれまでの実験環境での評価と実空間での評価の条件の違いをまとめる。これまでの実験では、光触媒の活性の評価はアセトアルデヒド単体でのみ行っており、試験に用いる容積も3ℓで、実空間に比べ狭く、条件が大きく異なる。

そこで、まず混合ガスを用いた試験により、実験空間での**TVOC**の低減効果を確認した。さらに、実空間での、臭気低減、抗菌、汚れの抑制、**TVOC**の抑制効果、を実際の施設（介護施設、病院）で評価した。

表 5.1 実験環境と実空間の比較

	実験環境	実空間
容積	10～1 m ³	数 10m ³ 以上
温度	一定	変動
湿度	一定	変動
空気の流動	常にあり	変動
照度	一定	変動、暗所もあり
濃度	高い	低い
ガス種	決められた一種	未知の多種
機器測定	高精度	精密測定困難

5. 2 実験条件による混合ガス分解試験

表 5.1 にも示したように、実空間は実験環境と異なり存在する有機物分子は一種類ではなく、数 10～数 100 種にのぼる。[1]また、その有機物の種類も未知である。本研究では、これまで実験環境での測定として、アセトアルデヒド単体のガス分解を評価してきた。しかし、実空間へ光触媒を応用するためには、混合ガスでも分解が可能でなくてはならない。本項では、実空間の前に、実験環境で作成した WO₃ の混合ガスに対するガス分解性能を評価した。

5. 2. 1 試験方法

図 5.1 に測定に使用した試験装置の概略を示す。測定には TVOC として住友精化製の 10 倍希釈室内空気汚染測定用標準ガス LAP-J37 を用いた。この標準ガスは 37 種の VOC を含んだ標準ガスであり、このガスの光触媒による分解反応をアルデヒド類は高速液体クロマトグラフ (HPLC)、その他の VOC はガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) により測定し、TVOC 量は JIS A 1901 により計算した。測定ガスを反応器に連続的に投入し、反応器の入り口と出口の各ガスの濃度差から、除去量を計算した。

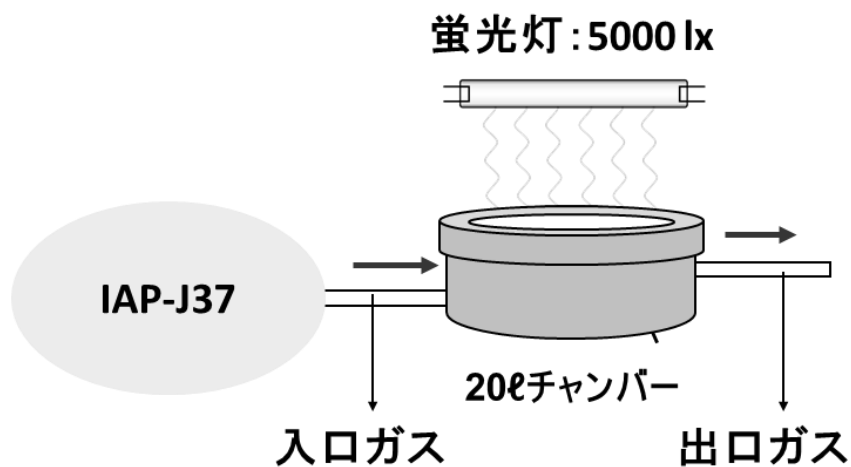


図 5.1 試験装置模式図

5. 2. 2 結果と考察

図 5.2 に WO_3 光触媒を用いた TVOC の分解の測定結果を示す。TVOC の分解測定では、光の照射により $410 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ の除去速度で除去された。また、図 5.3 に示すように、種々の VOC でもそれぞれ光触媒により除去されていることが確認できた。

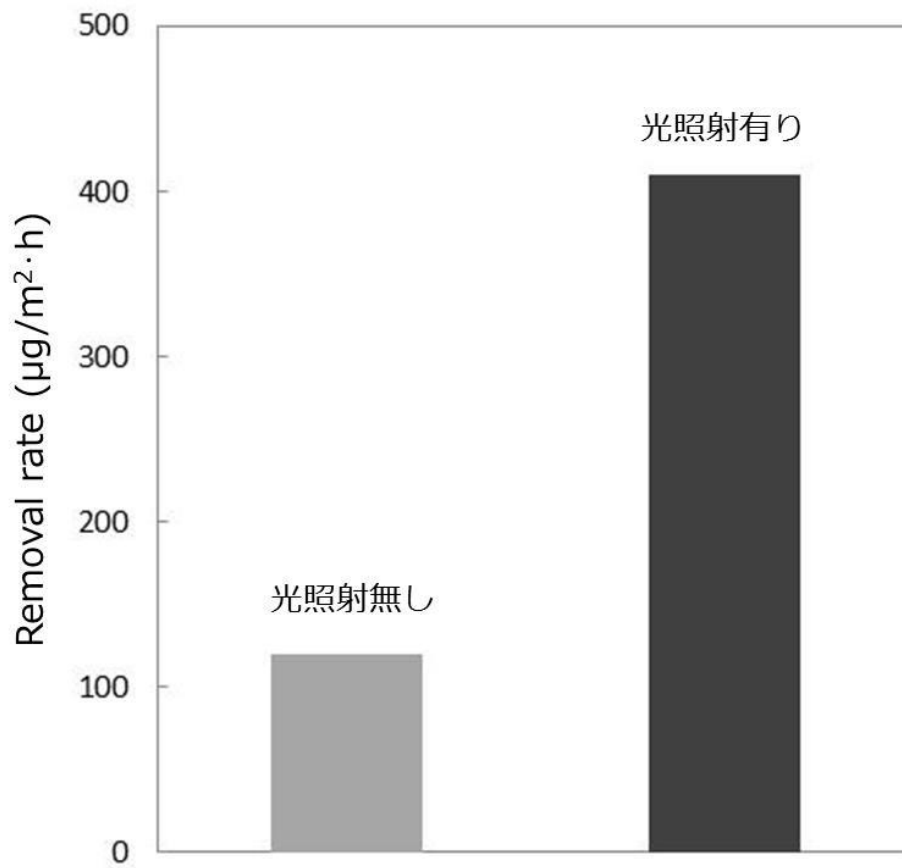


図 5.2 WO₃光触媒による TVOC の除去速度

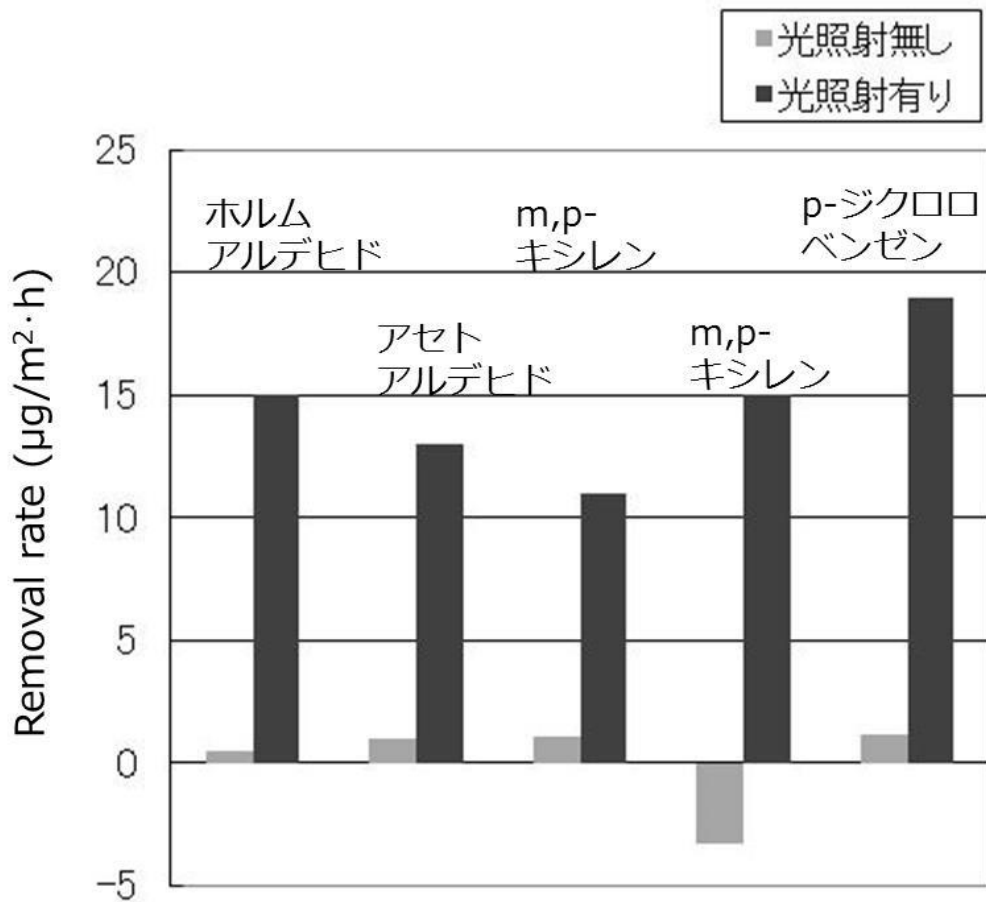


図 5.3 光触媒による各 VOC の除去速度

5. 3 実空間試験

5. 3. 1 介護施設での臭気除去試験

介護施設は、代謝物や体臭による臭気が問題となっている。また、身体の弱い人が多く窓の換気が十分に出来ない場合が多い。さらに、近年の職員の不足により清掃回数にも限界がある。今回の試験では、高齢者用介護施設の部屋や、車の布部分に光触媒を 0.3 g/m^2 塗布し、臭気の変化を測定した。塗布は布と壁紙上のみに行い、プラスチックなどの水のしみこまない素材に対しては、塗布しなかった。測定には 5. 4. 1 で述べる 6 段階臭気強度法を用いた。

5. 3. 2 病院での消臭、抗菌、汚れ抑制試験

病院においても、代謝物や薬品による臭気が問題となっている。また、

院内感染を防ぐために、次亜塩素酸やエタノールによる除菌が頻繁に行われている。介護施設と同様に病院でも職員の人数には限りがあり、清掃回数も限られる。また、壁などのふき取りができる部分に対しては、エタノールによるふき取りが可能であるが、カーテンや布製品はふき取りが出来ないため、そこで菌が繁殖する可能性がある。今回の試験では、カーテンや壁面に光触媒を 0.3 g/m^2 で塗布し、消臭効果、抗菌効果、生物由来の汚れ（5.4.2で説明する ATP）の抑制効果を検討した。

5.3.3 新築病院での TVOC 低減試験

日本において新築の物件での TVOC によるシックハウス問題は少なくなっている。これは、TVOC の発生量の少ない建材、塗料を使った建築が義務付けられているからである。しかし、物件の完成後に TVOC の発生する家具を多量に搬入した場合、指針値を超えることがある。本研究では、新築の病院において光触媒の塗布前の TVOC を測定、さらに、5.3.1、5.3.2と同様に 0.3 g/m^2 の光触媒をカーテンや壁に塗布して、TVOC の低減効果を確認した。

5.4 評価方法

5.4.1 6段階臭気強度法

臭気は人が危険を察知するために感じるものであり、数 ppm、ppb やそれ以下でもにおいを感じるため、機器測定による測定限界よりも低い値であることが多い。また、臭気物質はその場では特定することができず、GC/MS での測定でも、ピークが多く解析が困難である。さらに多種の有機物が混合した相乗効果であることも多い。そのため、本試験では、人の鼻を用いた官能試験である 6段階臭気強度法を用いて、測定を行った。これは、臭気の強度を表 5.2 に示す 6段階で人が評価する方法である。[1,2]

表 5.2 6段階臭気強度法

5	強烈なおい
4	強いおい
3	楽に感知できるおい
2	何のおいかわかる弱いおい
1	やっと感知できるおい
0	無臭

5. 4. 2 アデノシン三リン酸 (ATP) 測定

生物由来の汚れの評価には ATP 法を用いた。ATP は図 5.4 に示すようにアデノシンに 3 つのリン酸基が結合し形成される化合物である。真核生物は全て、ATP のリン酸分子を放出することで図 5.5 に示すアデノシン二リン酸 (ADP) になりエネルギーを放出する。また、ADP に 1 つのリン酸分子が結合し、ATP に戻ることでエネルギーを貯蔵している。ATP 測定法は ATP と ATP と結合し発光する酵素を反応させ、その発光量をカウントする方法である。測定にはキッコーマン製のルシペンとルミテスターを用いた。[3,4]測定方法は以下のとおりである。概略を図 5.6 に示す。

1. 麺棒の形をしたルシペンを純水に浸漬し、ペン先を塗らす。
2. 測定する壁面の縦横 10cm 角に対し、それぞれペン先を縦 10 往復、横 10 往復し、まんべんなく汚れをルシペンに写し取る。
3. 汚れを写し取ったルシペンを発光酵素の入った液体に浸漬し、酵素と ATP を反応させる。
4. その液体を、ルミテスターにセットし発光数を測定することで、ATP 量进行评估する。

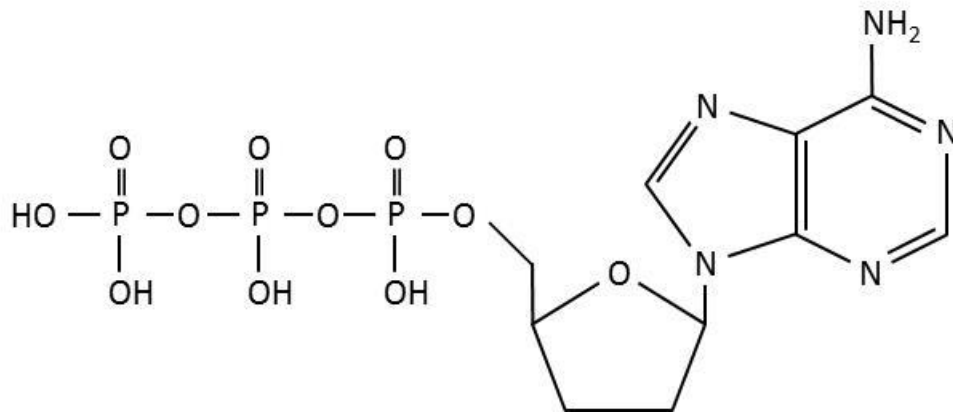


図 5.4 アデノシン三リン酸の構造式

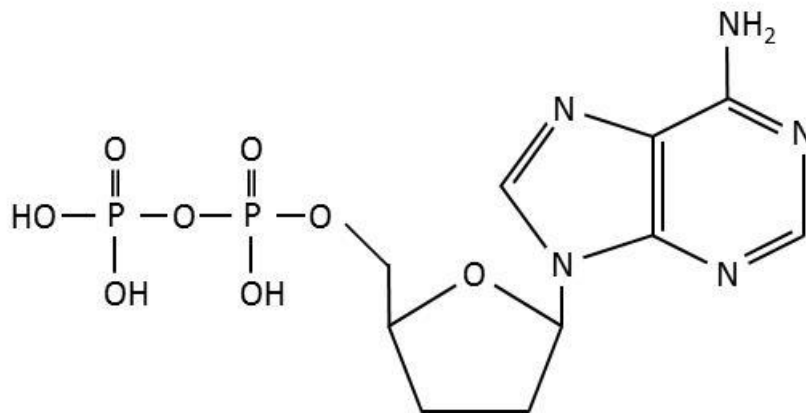


図 5.5 アデノシン二リン酸の構造式

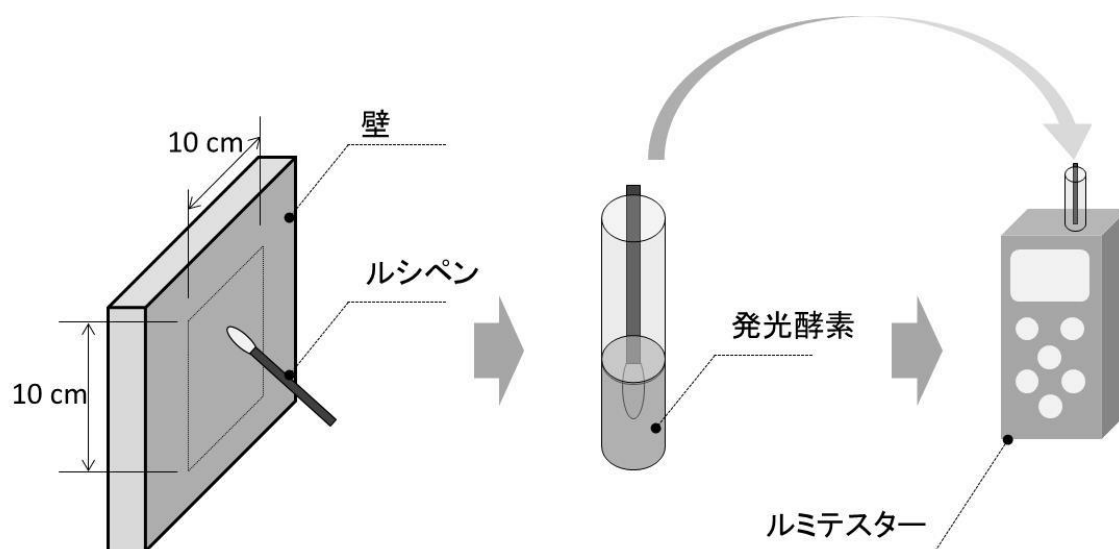


図 5.6 ATP 測定概略

5. 4. 3 コンタクトプレート法

抗菌試験は寒天培地を用いたコンタクトプレート法で行った。アズワン製のコンタクトプレート法用の寒天培地である、ペタンチェックを用いた。測定方法を以下に示す。

1. ペタンチェックの寒天培地を壁面に密着させ、菌を培地に写し取る。
2. 30°Cの恒温層に 24h 静置し、菌を培養する。
3. コロニー数をカウントすることで菌数を評価する。

図 5.7 には、24h の培養後のペタンチェックの例を示す。図中では 7 つのコロニーが確認でき、菌数は 7 とした。



図 5.7 コンタクトプレート法による菌の培養例

5. 5 結果と考察

5. 5. 1 介護施設での光触媒による臭気抑制効果の測定

表 5.3 に介護施設での光触媒塗布前後の臭気強度の変化を示す。それぞれの部屋または車で、1～3 段階の臭気の低減を確認することができた。居室 A の臭気の高減は 1 段階のみとなっているが、これは光触媒の塗布前の臭気強度が 4 と強いにおいであり、そのにおいの原因が部屋内にあったため、においの発生量に対する分解量が追いついていないためと考えられる。

表 5.3 介護施設での臭気強度

	臭気強度	
	塗布前	塗布後
居室 A	4	3
居室 B	3	0
移動車 A	2	1
移動車 B	3	1
介護車	2	1

5. 5. 2 病院での光触媒による臭気抑制効果の測定

図 5.8 に病院で光触媒を施工した前後の臭気強度の変化を示す。トイレ、病室ともに光触媒塗布後に 2～3 段階の臭気強度の減少が観察された。

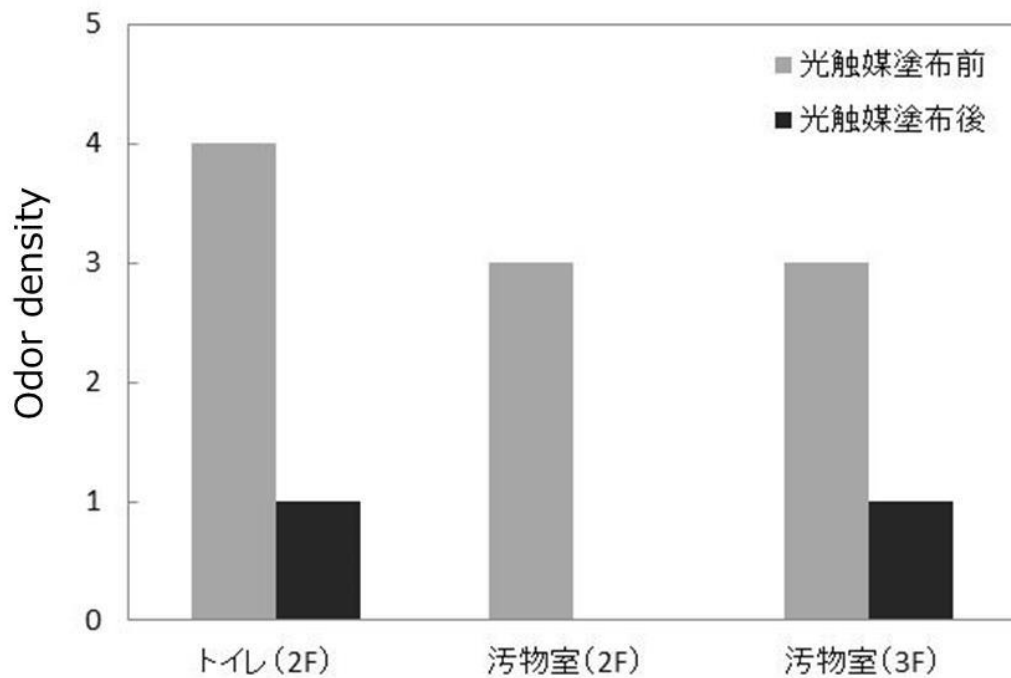


図 5.8 病院での臭気強度の変化

5. 5. 3 新築病院での光触媒による菌・汚れの抑制効果の測定

図 5.9 に新築の病院での光触媒施工の有無での ATP 法の測定結果、図 5.10 にコンタクトプレート法の結果を示す。ATP 法の測定結果では、光触媒の施工が無い場合に 7 ヶ月後に大きく発光量が増加しているが、光触媒を施工した病室とトイレでは、発光量の推移が小さく、汚れの増加が抑制されていることが分かる。また、コンタクトプレート法による菌量の測定においても、施工が無い病室とトイレでは 7 ヶ月後に大きく菌数が増加しているのに対し、施工がある場合には、菌数も抑制できていることが分かった。

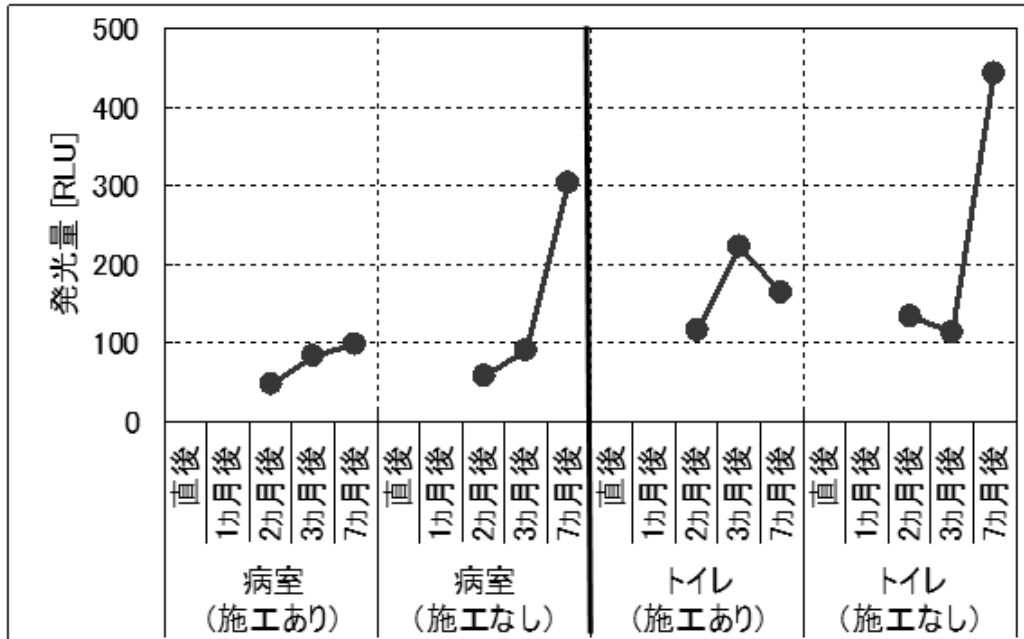


図 5.9 新築病院での ATP 測定値の変化

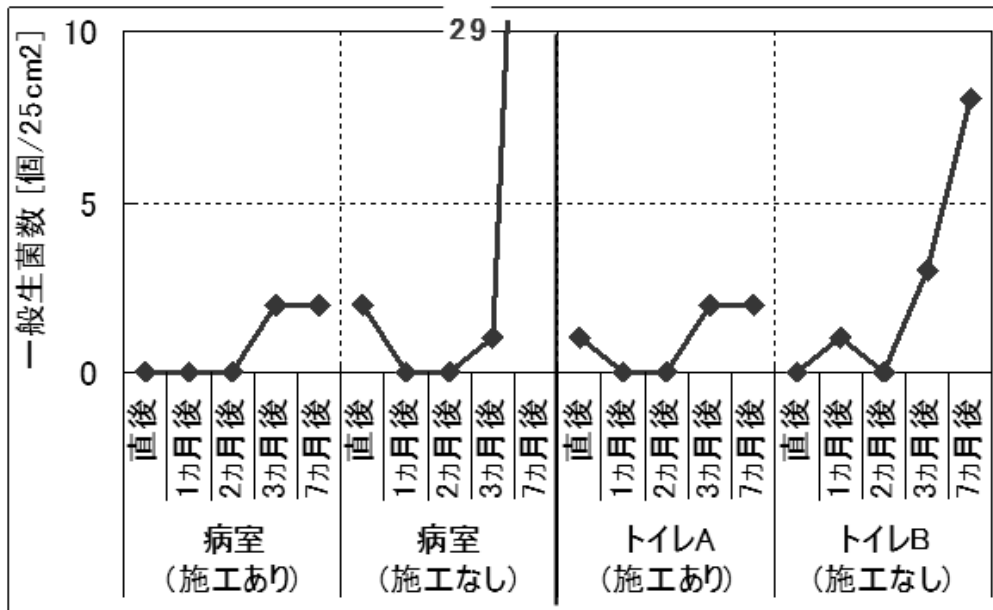


図 5.10 新築病院での菌数の変化

上記 3 箇所での実環境測定から、本研究で開発した光触媒は実環境において、消臭、抗菌、汚れの抑制効果が確認できた。また、介護施設での消臭試験で分かったように、光触媒の効果は臭気強度では 3 程度のおいに対しては大きな効果がある一方、強いにおいや臭気源がある場合について

は効果が見えづらく、におい源の清掃や、換気といった他の消臭方法と組み合わせることが効果的である。

5. 5. 4 新築病院での光触媒による TVOC 抑制効果の測定

図 5.11 に TVOC 量の測定結果を示す。塗布前には指針値をオーバーする TVOC が測定された。これは、建材からだけではなく、新たに搬入された家具などから発生する VOC によるものと考えられる。光触媒の塗布後には、TVOC 量の低減が観察された。この結果から、作成された光触媒は TVOC の低減に関して大きな効果があることが確認された。

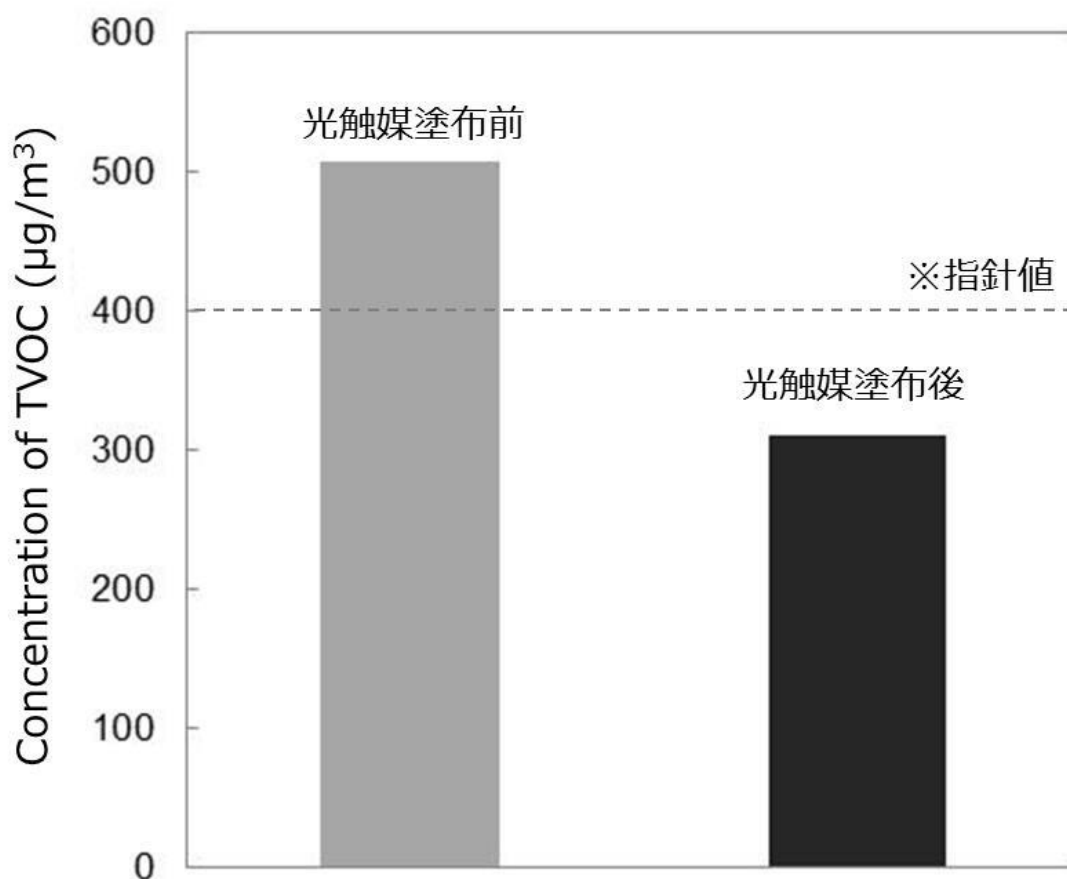


図 5.11 新築病院における TVOC 量の変化

5. 6 結言

本章では、本研究で開発した WO_3 光触媒が実環境へ応用し、その効果を検討した。

- (1) 単一のガスだけではなく、混合ガスでも開発した WO_3 光触媒の分解効果があることを、室内空気汚染測定用標準ガスを用いた試験により確認した
- (2) WO_3 光触媒を用いて介護施設や病院などの実際の空間で性能の評価を行った
 - 1) 介護施設では六段階臭気強度法により室内や車内での光触媒による臭気の低減効果を確認した
 - 2) 病院で臭気低減効果の他に、抗菌性、生物由来の汚れの低減を確認した
 - 3) 新築病院において、TVOC の低減を確認した

この結果を元にさらに改良した可視光応答型 WO_3 光触媒を製品化し、販売を行っている。販売を行っている光触媒は第 1 章で挙げた、工業的な生産目標を全て達成しており、製品は、ホテル、病院、介護施設、保育園、交通機関など様々な場所で利用されている。

さらに、今回作成した光触媒スラリーに対し、バインダーの添加や固着技術を新たに開発することで、新たに多種の製品を上市する。

引用

- [1] 岩崎好陽、新訂 臭気の嗅覚測定方法、社団法人におい・かおり環境協会 (2005) 1.
- [2] 川崎通昭、折内哲嗣郎、改訂 嗅覚とにおい物質、社団法人におい・かおり環境協会 (1998) 143.
- [3] J. Horiuchi, K. Ebie, K. Tada, M. Kobayashi, T. Kanno, *Bioresource Technology*, **86** (2003) 95.
- [4] K. Venkateswaran, N. Hattori, M. T. L. Duc, R. Kem, *Journal of Microbiological Methods*, **52** (2003) 267.

第6章 結論

6. 1 本論文の結論

本論文では、熱分解プラズマ法と追加の焼成により WO_3 のナノ粒子光触媒を作成した。得られた WO_3 粒子は、 $600^\circ\text{C}1\text{h}$ の大気焼成を行ったものが、最も光触媒活性が高く、N ドープ TiO_2 や既存の WO_3 と比較し、4 倍以上の有機物分解速度を有していた。これは、作成した WO_3 ナノ粒子の結晶性が高く、比表面積が大きいためと考えられる。さらに、その触媒反応のメカニズムを検討しながら、他の金属酸化物や金属触媒を添加して高活性化を行った。 WO_3 に **Ru**、**Pt** を混合することで、アセトアルデヒドの完全分解が可能となり、 ZrO_2 を混合することで、アセトアルデヒドの見かけの分解速度が向上した。**Pt** や **Ru** の混合は光により励起された電子が **Pt** または **Ru** に移動することで、電子とホールが分離し再結合が抑制されたことと、多電子還元が促進されたためと考えられる。また、 ZrO_2 の効果は、酢酸の吸着量の測定から、アセトアルデヒドの副生成物である酢酸を選択的に ZrO_2 が吸着し、 WO_3 の分解速度の低下を抑制したためと考えられる。作成した WO_3 光触媒を病院、介護施設など実際の空間の壁や天井に塗布することで、その消臭、抗菌、TVOC 低減効果を確認した。以上の結果から、 WO_3 光触媒は実空間の使用に利用可能であることが示され、工業的に意義のある材料であることを証明した。

6. 2 各章のまとめ

第1章 序論

光触媒、酸化タングステン (WO_3) の概要やその調製方法、光触媒の応用について説明した。さらに、可視光応答型光触媒として WO_3 を環境浄化に適用することの有用性を述べた。そして、本研究の目的を下記の二つに設定した。

1. 高活性な WO_3 光触媒を開発し、室内の環境浄化に利用する
2. 気相有機汚染物質の分解メカニズムの解析を行う

第2章 可視光応答型 WO_3 ナノ粒子の作成方法と構造解析

工業的に量産可能な製造方法である熱分解プラズマ法で粒径 9 nm の WO_3 ナノ粒子を作成し、その WO_3 ナノ粒子を大気中で後焼成処理を行った場合の比表面積、結晶性、光触媒活性を評価した。焼成処理を行う前の WO_3 ナノ粒子がラマンスペクトルと TEM 像の測定から、結晶性の WO_3 ナノ粒子を形成

していた。また、焼成温度の増加により結晶性の向上と、比表面積の低下が起こることが分かった。さらに光触媒活性を蛍光灯を光源としたアセトアルデヒドの分解速度で比較した。調製した WO_3 光触媒では、大気中 $600^\circ\text{C}1\text{h}$ で焼成した WO_3 が最も活性が高く、可視光応答型の N ドープ TiO_2 や既存の WO_3 と比較し 4 倍以上の有機物分解速度を有していた。さらに、図 6.1 に示すように、紫外光を含まない LED を光源の 200 lx で比較した場合には、 TiO_2 や N ドープ TiO_2 とより顕著な差が現れ、 WO_3 光触媒が屋内での利用に有効であることが示された。

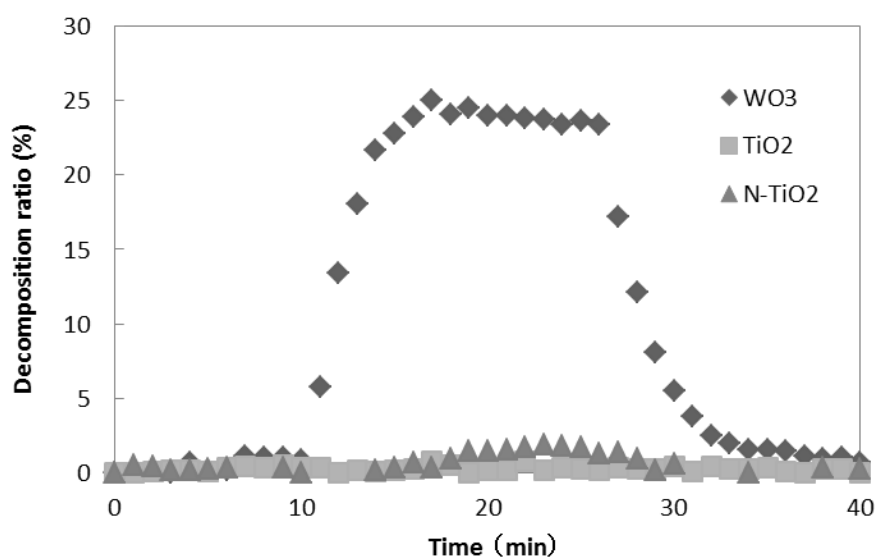


図 6.1 LED 200 lx を光源としたときの各光触媒によるアセトアルデヒド分解活性

第 3 章 酸素欠損の WO_3 光触媒活性に与える影響

WO_3 ナノ粒子において、酸素欠損が光触媒活性に与える影響を実験的に評価した。熱分解プラズマ法により作成した WO_3 ナノ粒子を大気焼成後に $90\% \text{ N}_2$ 、 $10\% \text{ H}_2$ 雰囲気では 700°C または 800°C で焼成することで、 $\text{WO}_{2.83}$ と $\text{WO}_{2.72}$ を作成した。作成した $\text{WO}_{2.83}$ と $\text{WO}_{2.72}$ は図 6.2 に示すように光触媒活性が消失しており、酸素欠損が大きく活性を低下させることが明らかになった。光触媒活性の低下の理由を検討するため、反射率と体積抵抗率の測定を行った。 $\text{WO}_{2.83}$ と $\text{WO}_{2.72}$ は 400 nm 以上の長波長側で反射率が大きく低下した。これは、酸素欠損により生じた電子が W にトラップされることで、ポーラロン効果が増大したためと考えられる。また、酸素欠損の導入により体積抵抗率が

大きく減少した。この2つの測定から、酸素欠損の導入による光触媒性能の低下は、酸素欠損が作る準位が電子とホールの再結合確率を増加させ、 WO_3 粒子間の電子の移動により再結合が促進されたことが原因と考えられる。

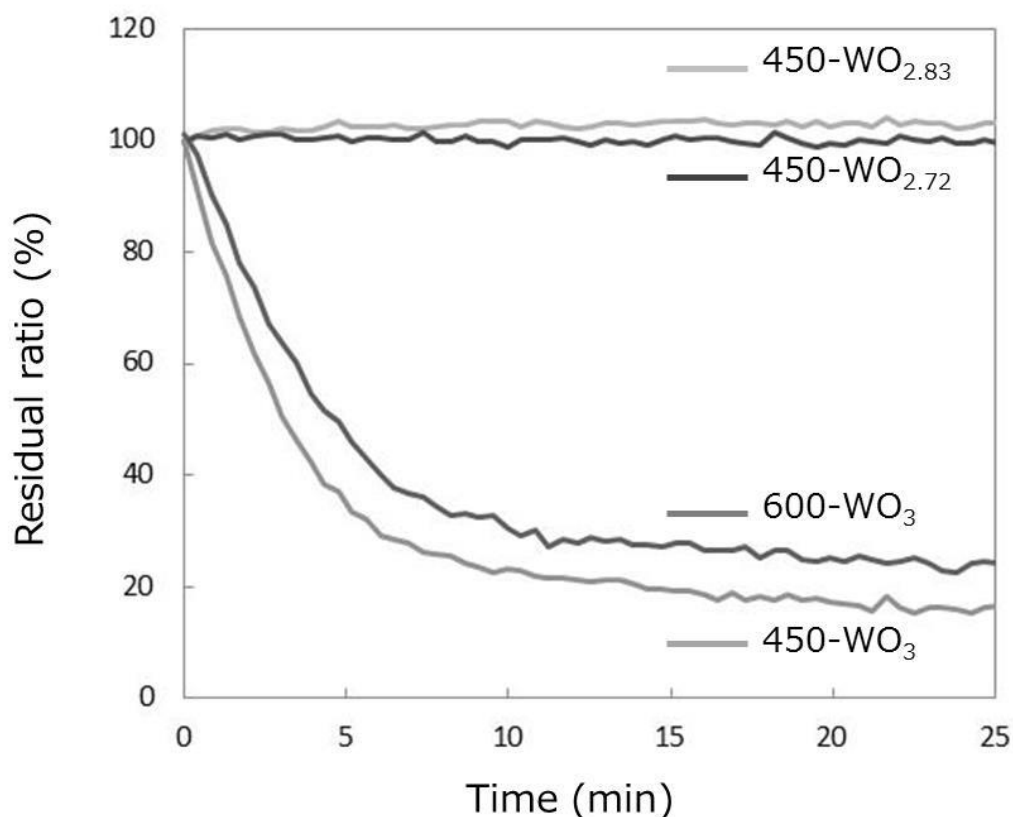


図 6.2 WO_3 と $\text{WO}_{2.83}$ 、 $\text{WO}_{2.72}$ のアセトアルデヒド分解

第4章 WO_3 光触媒の高活性化

第2章で作成した WO_3 の光触媒活性を工業的に量産可能な手法でさらに向上させる方法を検討した。まずは、水に分散した WO_3 光触媒に金属触媒を添加した。単体の WO_3 ではアセトアルデヒドを完全分解できなかったが、金属触媒の Ru または Pt を少量添加することにより、完全分解が可能となった。これは、これまでに検討されてきたように、光励起により生じた電子が金属に集まることで再結合を抑制し、多電子還元が促進されたため活性が向上したと考えられる。次に、水に分散した WO_3 光触媒に金属酸化物を添加した。中でも ZrO_2 を WO_3 に混合することで、分解速度が大きく向上することが分かった。 ZrO_2 の添加による速度の向上は ZrO_2 へ酢酸が選択的に吸着するという結果から、図 6.3 に示すようにアセトアルデヒドの酸化分解の中間生成物である酢酸を ZrO_2 が吸着することで、アセトアルデヒド分解速度の低下を抑

制したため分解速度が向上したと考えられる。

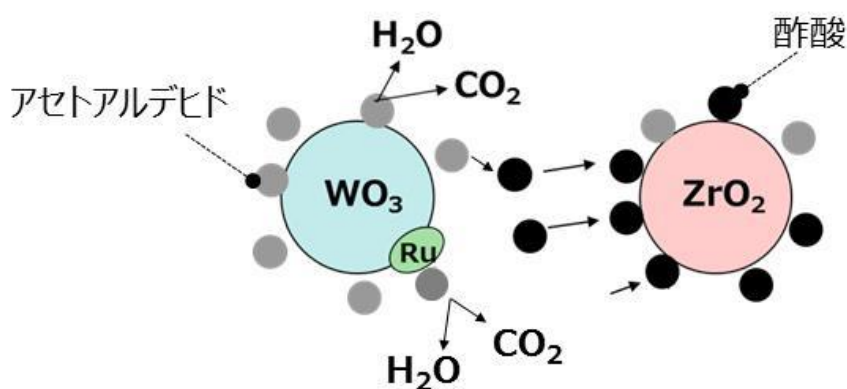


図 6.3 WO₃、ZrO₂ と Ru を混合した場合のアセトアルデヒド分解の模式図

第 5 章 可視光応答型光触媒の実空間での評価

作成した WO₃ 光触媒が実空間で使用可能か評価するために、実際に使用されている介護施設や病院に光触媒を塗布し、臭気、抗菌、生物由来の汚れや Total volatile organic compounds (TVOC) に対する効果を検証した。介護施設、病院では光触媒を壁やカーテン、車内に塗布することにより、臭気が低減することを確認した。また、壁面に付着した菌数や汚れを光触媒が抑制することを確認した。さらに、TVOC の濃度が指針値を超えていた新築病院では、光触媒を塗布することで濃度を指針値以下に低下させることができた。これらの結果により、作成した光触媒が実空間でも屋内の環境浄化に適用できることが確認できた。

第 6 章では、各章で得られた成果をまとめた。

6. 3 今後の課題

本研究では WO₃ を用いた光触媒を作成し、分解プロセスについて検討を行ったが、まだそれぞれが実験的な結果からの推測であり、分解反応の直接測定や速度論的による裏づけが今後も必要である。これから、分解プロセスをさらに詳細に研究し、さらに高活性な光触媒を開発することで、光触媒の市場を広げる。

業績リスト

1. 論文

- 1) 「Decomposition of gas-phase organic pollutants over nanocrystalline tungsten oxide photocatalysts under-visible light irradiation」
D. Fukushi, A. Sato, K. Yoshida, and M. Kitano,
Bulletin of the Chemical Society of Japan, (in press)
- 2) 「Effect of oxygen vacancy in WO_3 on the photocatalytic activity for decomposition of organic compounds」
D. Fukushi, A. Sasaki, H. Hirabayashi, and M. Kitano,
Microelectronics Reliability, (under review)
- 3) 「Enhancing the rate of organic material decomposition photo catalyzed by high performance visible light activated tungsten oxide」
D. Fukushi, A. Sato, T. Kusaka, Y. Kataoka, and K. Kobayashi,
ECS Transactions, **61** (2014) 43.

2. 学会発表

- 1) 2012 年秋季 第 73 回応用物理学会学術講演会
 - (1) 「 WO_3 光触媒の結晶性、粒径制御によるアセトアルデヒド分解速度の向上」
福士 大輔、佐藤 光、日下 隆夫、片岡 好則、小林 薫平
 - (2) 「 WO_3 可視光応答型光触媒への金属酸化物、金属触媒添加による活性の向上」
福士 大輔、佐藤 光、日下 隆夫、片岡 好則、小林 薫平
 - (3) 「可視光応答型光触媒 WO_3 の消臭・抗菌性の評価」
佐藤 光、福士 大輔、日下 隆夫、片岡 好則、小林 薫平
- 2) 2014 年 第 61 回 応用物理学会春季学術講演会
「 WO_3 可視光応答型光触媒への金属酸化物添加による有機物分解速度の向上と速度論的考察」
福士大輔、佐藤光、日下隆夫、片岡好則、青木克明

3) 2014 年 ECS meeting (国際学会)

「Enhancing the rate of organic material decomposition photo catalyzed by high performance visible light activated tungsten oxide」

D. Fukushi, A. Sato, T. Kusaka, Y. Kataoka, K. Kobayashi

4) 2015 年 The 8th Lighting Conference of China, Japan, and Korea

(国際学会)

「A volatile organic compounds reducing effect of visible light responding photocatalyst on in a room」

D. Fukushi, A. Sato, T. Kusaka, K. Yoshida, S. Saito

3. 解説

「WO₃光触媒 (『RENECAT™』) を利用した環境浄化技術」

福士大輔, ペトロテック, **39** (2016) 364

4. 特許

1) 東芝マテリアル(株)、

「水系分散液とそれを用いた塗料、光触媒膜および製品」.

特許第 5876148 号(2016.1.29) (外国出願、ヨーロッパ、韓国、インド、米国)

2) 東京工業大学、東芝マテリアル(株)、

「有機化合物合成用触媒材料とそれを用いた有機化合物の製造方法」.

特願 2015-175604

謝辞

本研究は東芝マテリアル株式会社 開発・技術部と 東京工業大学 総合理工学研究科 物質科学創造専攻 北野研究室において行われたものです。

本研究の指導教官および主査として、適切なお指導、ご助言をしていただき、実験や考察、論文作成など多大なご協力をいただきました、東京工業大学 元素戦略センター北野政明先生に深く感謝いたします。

本研究の審査を行うにあたり、ご多忙の中副査を引き受けてくださり、考察に対し再検討する材料となる実験方法を提案いただきました、東京工業大学 応用セラミック研究所 原亨和先生に深く感謝いたします。

本論文の審査をしていただきました、物質科学創造専攻 長井圭治先生、応用セラミックス研究所 鎌田慶吾先生、元素戦略センター 多田朋史先生には研究に対し、ご助言いただき、さらに深い考察をする機会をいただきましたこと深く感謝いたします。

大学へ進学させていただきました、東芝マテリアル株式会社 取締役社長 小林薫平様に深く感謝いたします。

論文、資料、大学生活など様々な面でご助言、ご協力いただき、ご心配も多々おかけしました東芝マテリアル株式会社 片岡好則様に深く感謝いたします。

大学での勉強に対し、たくさんのご指示、また会社との両立にご協力いただきました、東芝マテリアル株式会社 取締役・技師長 齋藤秀一様、お休み中にも関わらず資料の添削をいただきました、取締役・工場長 青木克明様、たくさんのお助言や博士取得に関しご配慮いただいた開発・技術部 部長 平林英明様に感謝いたします。

実験面でたくさんのご協力をいただきました、東芝マテリアル株式会社 佐藤光様、日下隆夫様、吉田佳代様、石崎有義様に深く感謝いたします。

そして、これまで私を支えてくれた両親福士忠弘、佳子と私の体を気遣ってくれた妻ひとみに感謝申し上げます。

皆様のご協力で本研究を行い、まとめることができました。WO₃ 光触媒に関する研究としてはまだ研究、考察が必要と思います。今後も精進し、世の中の役に立つ材料の開発を行って行きたいと思います。

平成 29 年 6 月
福士 大輔