

Zr, Ce 複合酸化物の可視光線を利用した有機物質の 光分解能力に関する基礎研究

戸田 彩乃*・小比類巻 孝幸**

A Study of the Photocatalytic Effect for Decomposition of the Organic Matter in Zr, Ce Composite Oxide under the Visible Rays

Ayano TODA* and Takayuki KOHIRUIMAKI**

Abstract

The ability of photocatalysis on Zr, Ce composite oxides for decomposition of the organic matter under the visible rays were compared with TiO₂. Zr, Ce composite oxides were synthesized by the combination methods of homogenous precipitation and sintering. As a result, granular shapes Zr, Ce composition oxide of a diameter of 2~3 μm that has high ability of photocatalysis under the visible ray were synthesized in a condition of sintering temperature 400 degrees Celsius. The methylene blue resolution ability that was higher than TiO₂ by both the photocatalyst and the adsorption of Zr, Ce composite oxide was confirmed by the reactions in the fluorescent lamp under and the shade place.

Keywords: Photocatalyst, Zr, Ce composite oxides, Visible rays, Decomposition of the organic matter, homogenous Precipitation

1. はじめに

生活排水や大気汚染物質などの多量の有機汚染物質を処理するために、微生物分解を利用した浄化槽が設置されている。この微生物分解で生じる汚泥が海洋放棄や焼却処分され、新たな汚染源となっている。そこで、汚泥が発生せずに有機物を浄化する方法として、光触媒を用いる研究が行われている。光触媒は、光エネルギーを強い酸化還元力に変え、有機汚染物質を容易に分解することが可能とされている¹⁾。しかし、光触媒に使用されているアナターゼ型酸化チタンは、光触媒作用を起すバンドギャップエネルギーは $E_g=3.2\text{ eV}$ であるため、理論上、紫外線

領域 (400 nm 以下) でしか光触媒反応が起こらない²⁾。このため、紫外線が照射されにくい室内や浄化槽内部において、太陽光や蛍光灯に多く含まれる可視光線 (400 nm~800 nm) で有機物を分解ができる、新規な光触媒物質を開発する必要がある。

本研究では、蛍光灯照射下で特に可視光線の光吸収能力に優れた光触媒として、ジルコニウムとセリウムの複合酸化物(以下、「Zr, Ce 複合酸化物」と示す)に注目している。この二種類の複合酸化物を固溶させた試料は、可視光による光触媒能力が認められているが、Zr, Ce 複合酸化物の有機物分解能力は酸化チタンよりも劣るとい報告しかない³⁾。

そこで、本研究では、Zr, Ce 複合酸化物の光分解能力の向上を目的として、Zr:Ce の組成比と水中における有機物質の光分解能力の関係に

平成 19 年 12 月 17 日受理

* 生物環境化学工学科・4 年

** 生物環境化学工学科・准教授

ついて蛍光灯照射下で検討した。

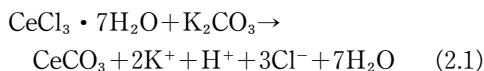
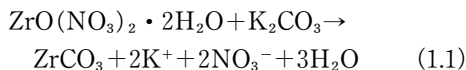
触媒反応は結晶表面で起るため、表面積が大きい粒子の方が高い活性を示す⁴⁾。そこで表面積の大きな微粒子を合成する条件として、焼成温度を検討した。

2. 実験方法

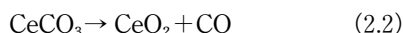
2.1. 均一沈殿法による Zr,Ce 複合酸化物の合成

アルコキシド加水分解法、水熱法などがジルコニウム酸化物微粒子の合成法として提唱されている⁵⁾が、本研究では、硝酸ジルコニウムと塩化セリウムを均一に混合させるため、工業的な製造法である均一沈殿法を用いた。

原料濃度は、硝酸ジルコニウム ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を最高 $0.0748 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、塩化セリウム ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) を最高 $0.0537 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ として、質量比を Zr : Ce = 10 : 0 ~ 0 : 10 の間で調整し、10種類の試料を合成した。沈殿剤には $0.217 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 炭酸カリウム (K_2CO_3) と $1.76 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 過酸化水素 (H_2O_2) を使用し、全体量を 500 ml に調整した。上記試料の混合溶液を 98°C で 24 時間攪拌し、(1.1) (2.1) 式の各反応により炭酸塩を合成した。



次に、合成した Zr, Ce 混合炭酸塩を吸引濾過、乾燥後、電気炉に入れ $1,000 \sim 400^\circ\text{C}$ で、1 時間焼成し (1.2) (2.2) 式に示すように、Zr, Ce 複合酸化物を合成した。



2.2. メチレンブルー分解実験

光照射実験として、合成した結晶 0.25 g を 2% メチレンブルー溶液 20 ml で懸濁したものを、シャーレ ($\phi 10 \text{ cm}$) に入れ、暗箱内に設置し、蛍光灯を暗箱内に照射した。メチレンブルー水溶液の吸光度を 24 時間ごとに測定した。

光触媒作用を検証するために、暗所での実験も行った。光照射実験と同様の試料を、蛍光灯や太陽光が当たらないように暗箱内に設置し、メチレンブルー水溶液の吸光度を 24 時間ごとに測定し、光照射実験の結果と比較した。

3. 結果と考察

3.1. Zr,Ce 複合酸化物の合成

生成物を Zr, Ce 複合酸化物と考えた場合、合成物は約 83% の、比較的高い収率で得られた。合成物の評価を X 線回折、電子顕微鏡観察で行った。

3.1.1 X 線回折

合成した複合酸化物の固溶状態を X 線回折分析で調べた。図 1 より、 400°C で焼成した結果、原料が硝酸ジルコニウムのみの場合には結晶性の良い酸化ジルコニウムが合成できた。Zr : Ce の質量比が 6 : 4, 5 : 5 で混合して合成した結晶は Zr の組成比が減少すると共に、ピーク位置は低角側に移動した。JCPDS データ⁶⁾⁷⁾と比較すると、Zr と Ce の固溶酸化物のデータと合致しており、 400°C 焼成で原料と同等の Zr : Ce 質量比の固溶体になっていることがわかった。

3.1.2 電子顕微鏡観察

各焼成温度に対する電子顕微鏡写真を図 2 に示す。図 2 より、焼成温度によって結晶の大きさや形状が異なっていた。前述のように、光触媒反応は表面で起るため、表面積が大きく凝集していない結晶粒子を得る必要がある。最も微細な粒子は図 2(d) の 400°C で焼成した平均粒径 $2 \sim 3 \mu\text{m}$ の Zr, Ce 複合酸化物であった。図 2(a) ~ (b) を比較すると、 $1,000 \sim 400^\circ\text{C}$ の範

圈内では焼成温度が低くなるにつれて、粒径が小さく形状の整った結晶になっていた。一般的な固相反応では、1,000°C 以下でジルコニウムとセリウムの複合酸化物の固溶は起こらないという報告がなされている⁸⁾が、本実験で用いた均一沈殿法では、Zr, Ce が均一に混合した炭酸塩

が合成できるため、焼成温度が低温でも酸化物が生成する反応が進行し、結晶の凝集を防ぐことができたと考えられる。

3.1.3 試料の色と吸収波長の相関

合成した複合酸化物は、図3に示すように、Zr, Ce の質量比が 0:10, 7:3, 5:5 と等しくなるにつれ、粉体の色が白色から黄色に変化した。Zr:Ce の質量比が等しい結晶が最も強い黄色を呈した。しかし、連続的な固溶を示している X 線回折の結果と異なり、バンドギャップエネルギーは連続的で単調な変化を示さない。似たような現象はワイドバンドギャップ半導体同士の固溶体系光触媒である GaN-ZnO でも観察されている⁶⁾。この点については今後、精密なバンド構造計算を行い、検討する必要がある。

3.2.1 蛍光灯下での分解実験

蛍光灯下での実験結果を図4に示す。縦軸にメチレンブルー溶液の吸光度、横軸に蛍光灯照射時間を表している。メチレンブルー溶液の吸

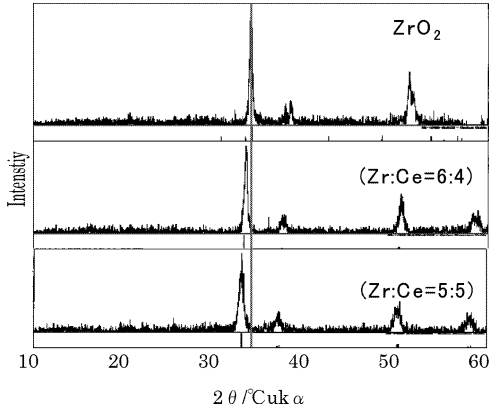


Fig.1 XRD of the sintered products. (at 400°C)

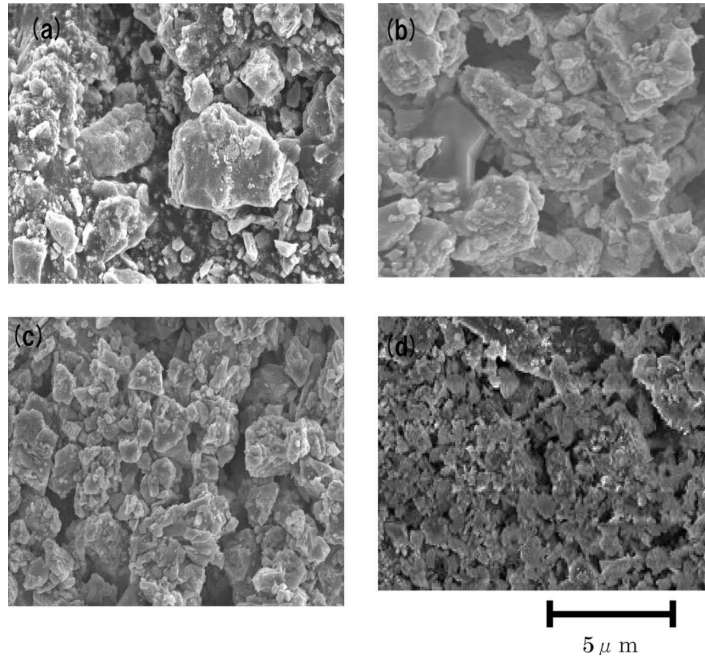


Fig.2 SEM of the sintered products. Sintering temperature: (a) 800°C, (b) 700°C, (c) 600°C, (d) 400°C.

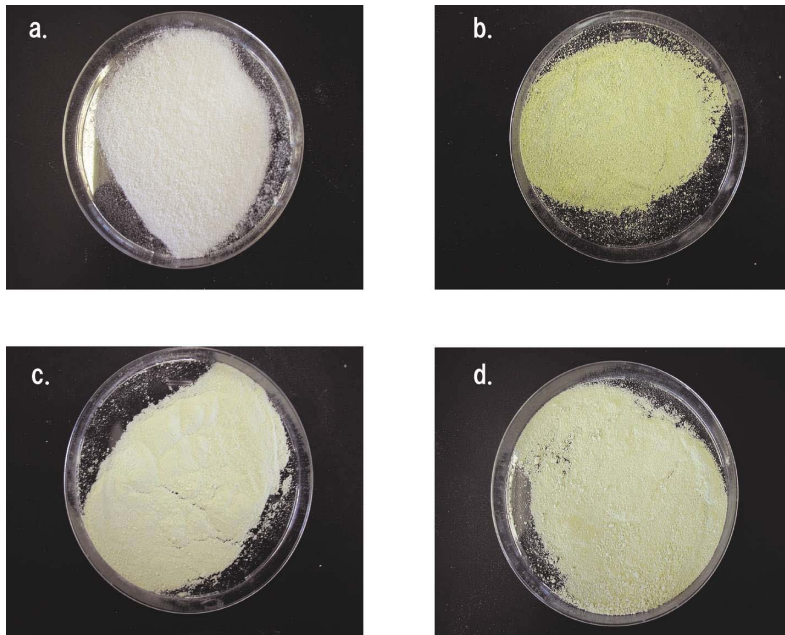


Fig. 3 A color comparison of the Zr,Ce composite oxides. Zr:Ce ratio: a; (10:0), b; (5:5), c; (3:7), d; (0:10).

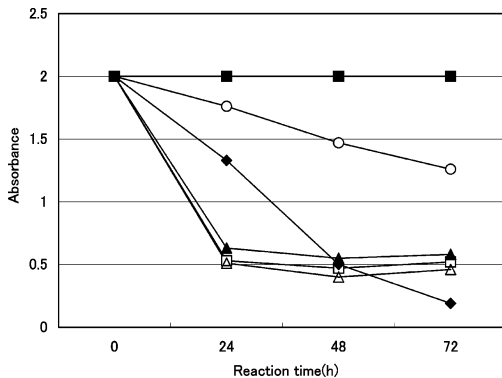


Fig. 4 Relationship between the Zr, Ce ratio of the composite oxides and ability of methylene blue resolution under the fluorescent lamp. Zr:Ce ratio of composite oxides: ○; (10:0), △; (5:5), ▲; (4:6), □; (3:7), ◆; (TiO₂ for comparison), ■; (without oxides).

光度の減少は、光触媒によるメチレンブルー色素の分解量と比例関係にある。

全ての結晶を懸濁させた溶液で、メチレンブルー溶液の退色が見られた。その中でも Zr:Ce

の質量比が等しい (5:5) 結晶が最初の 24 時間で吸光度を 75% 減少させており、メチレンブルー色素の分解能力が最も高かった。この Zr:Ce=5:5 の結晶は最も黄色に着色しており、可視光をより多く吸収でき、高い光触媒作用を示したと思われる。

24 時間までの吸光度を比較すると、酸化チタンよりも Zr,Ce 複合酸化物の方が、メチレンブルー溶液の吸光度を 2 倍近く低下させた。蛍光灯には、太陽光の 1/1,000 程度の紫外線しか含まれないため、紫外線領域にて光触媒の力を持つ酸化チタンよりも、可視光領域に応答する Zr,Ce 複合酸化物が高い光触媒能力を示したと考えられる。

3.2.2 暗所実験

暗所実験の結果を図 5 に示す。縦軸にメチレンブルー溶液の吸光度、横軸に反応時間を示した。5 日間で塩化セリウムだけの結晶が、メチレンブルー溶液の吸光度を 90% 減少させた。実験後に、Zr,Ce 複合酸化物の結晶が青くなってい

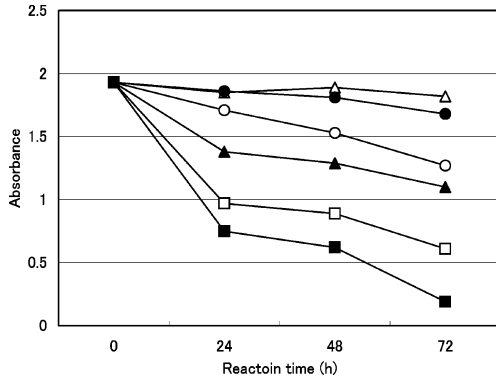


Fig. 5 Relationship between the Zr, Ce ratio of the composite oxides and ability of methylene blue resolution in the shade place. Zr:Ce ratio of composite oxides: ○; (10:0), ●; (6:4), △; (5:5), ▲; (4:6), □; (3:7), ■; (0:10).

ることから、暗所での吸光度の減少は結晶表面への吸着によるものと考えられる。図5より、吸着能力は塩化セリウムのみの場合が最も高いが、他の結晶でもメチレンブルー溶液の濃度が低下しており、合成したすべての複合酸化物結晶は吸着能力を持っていることが解かった。しかし、図4と比較してZr:Ceの質量比が等しい(5:5)結晶では蛍光灯照射時の方が、メチレンブルーの吸光度を減少させる能力が高いことから、蛍光灯照射時には光触媒反応によるメチレンブルーの分解と吸着が並行して起こっており、酸化チタンよりも高いメチレンブルー分解能力を示したと考えられる。

4. ま と め

可視光下と暗所実験での反応を比較した結果から、合成したZr, Ce複合酸化物は光触媒と吸着の能力を合わせ持っていることが確認できた。また、均一沈殿法では原料の均一な混合が起こるため、低温でも結晶化が進行し、焼成温度400°Cで、平均粒径2~3μmの、可視光線で光触媒能力が高い、Zr, Ceの固溶体が合成できた。

今後、Zr, Ce複合酸化物の、環境水中の種々の有機汚染物質の分解能力について検討し、生活排水の浄化材料として活用して行きたい。

参 考 文 献

- 1) 砂金孝志, 下山田光成, 森野彩子, 間島卓也, 茨城工業高等専門学校研究彙報 41, pp. 77-80 (2006) (ISSN 02863391).
- 2) 日高久夫, 渡辺奈津子, 大山俊之, 堀越 智, マテリアルインテグレーション Vol. 17 No. 2, pp. 26-29 (2004).
- 3) 増井敏行, 藤原一恭, 彭 予民, 町田憲一, 足立吟也, 日本セラミックス協会 Vol. 10, p. 100 (1997).
- 4) A. Suda, K. Yamakawa, Y. Ukyo, T. Sasaki, H. Sobukawa, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 112 [11] 581-585 (2004).
- 5) 平野正典, 加藤悦郎, 日本セラミックス協会, 105 [1] 37-42 (1997).
- 6) JCPDS No. 38-1436.
- 7) JCPDS No. 38-14378.
- 8) 谷 英治, 吉村昌弘, 宗宮重行, 窯業協会誌, 90 [4] 195-201 (1982).