

大気汚染物質の低環境負荷な酸化分解を目指した 無機アニオン複合型光触媒の設計

Design of photocatalysts combined inorganic anion
for environment-friendly oxidative degradation of air pollutant

研究代表者 関西大学環境都市工学部 助教 福 康二郎

Kojiro Fuku

Air pollution derived from volatile organic compounds (VOCs) is one of the global environmental problems. Photocatalysis has been widely known as clean method using inexhaustible light energy for oxidative degradation of VOCs. Silver-salt (AgX) has been focused as photocatalyst material capable of adjusting the band structure, *i.e.*, absorbable light wavelength, by changing the counter inorganic anion species. AgX photocatalysts are generally prepared by deposition-precipitation method, resulting in the formation of these coarse particles. Design of AgX photocatalysts possessing smaller particle size provides possibility to achieve more effective oxidative degradation of VOCs by inhibiting recombination derived from decreasing diffusion length of carriers generated photocatalytically on the AgX. In this study, we focused on a layered double hydroxide composed of Mg^{2+} and Al^{3+} (LDH) as a support of the AgX. Silver-chloride (AgCl) or -phosphate (Ag_3PO_4) possessing smaller particle size were prepared on the LDH compared with only AgCl or Ag_3PO_4 prepared without the LDH. These AgCl- or Ag_3PO_4 -supported LDHs (AgCl/LDH or Ag_3PO_4 /LDH) exhibited excellent degradation efficiency to carbon dioxide (CO_2) from acetone as a model compound of VOCs under simulated solar light irradiation. The degradation efficiency to CO_2 on AgCl/LDH was significantly improved by introducing excessive Ag species in preparation of AgCl/LDH, meaning that the Ag species acted as a co-catalyst of the AgCl/LDH.

要旨

揮発性有機化合物 (VOCs) の低環境負荷かつ高効率な分解無害化を達成する光触媒材料の設計指針を得るために、無機アニオンの種類によってバンド構造を制御できる銀塩 (AgX) の光触媒と、無機アニオンの分散固定化が可能な層状複水酸化物 (LDH) から成る AgX 担持 LDH 光触媒 (AgX/LDH) の設計に着目した。LDH 上で析出沈殿法により調製した塩化銀 (AgCl) やリン酸銀 (Ag_3PO_4) は、LDH 無しで調製した場合に比べて、より微粒子で形成されていることが分かった。VOCs のモデル物質としてアセトンの酸化分解を検討したところ、LDH 上で調製した AgCl or Ag_3PO_4 光触媒は、AgCl or Ag_3PO_4 単独で調製した場合に比べて二酸化炭素 (CO_2) への完全酸化分解のための高い性能を示した。この性能は、触媒調製時に過剰な Ag^+ を導入して調製した触媒 (Ag-AgCl/LDH) により、さらに飛躍的に向上することも明らかとなった。

1. まえがき

化学工業の発展に伴い、VOCs による地球環境問題が深刻化している。現在の処理方法として、活性炭等を用いた吸着法や、凝集回収法、焼却処理法などが用

いられているが、連続処理が困難であることや、多大なエネルギー消費を必要とするなどの問題点もある。近年では、有機物質を酸化するためのクリーンな方法の一つとして、光触媒の利用にも注目が集まっている^[1, 10]。光触媒的な VOCs 処理では、駆動エネルギー源に無尽蔵な光エネルギーを利用できることから、太陽光の効果的な利用が実現できれば、環境問題の解決に寄与できる究極にクリーンな反応となりうる。これらの酸化分解反応では、光触媒上で発生する励起電子により酸素 (O_2) を還元することで、強力な酸化力を有する活性酸素種 (H_2O_2 または $\cdot O_2^-$) が発生し、これが酸化分解の主な活性種となる。

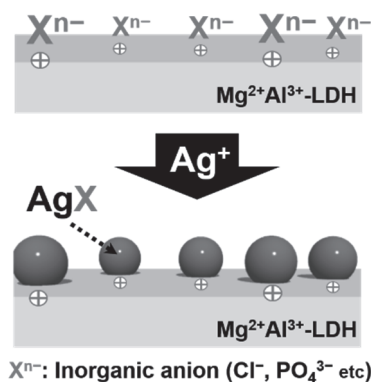


図1 AgX/LDH の調製スキーム (析出沈殿法)

近年では、太陽光を有効に利用できる光触媒設計として AgX 半導体光触媒が注目されている⁽²⁾⁽³⁾。AgX 光触媒は、カウンター無機アニオンの種類・構成比を変更することにより、バンド構造（光吸収波長）を制御できるバンドエンジニアリングが可能なユニークな材料である。しかしながら、これらの材料は従来から Ag⁺と無機アニオンとの析出沈殿法により調製されているため、形成する AgX 粉末の粒子サイズが大きくなるといった問題点がある。より微粒子な AgX 光触媒の設計は、表面積の増加や、AgX 中で光触媒的に発生する光キャリア（励起電子や正孔）の粒子内拡散に伴う再結合の抑制につながり、結果として AgX 自身の光触媒性能の向上が期待できる。

また AgX を用いた光触媒的な酸化反応では、上記で述べた励起電子による O₂還元反応を促進させる目的で、構成成分元素である Ag を還元助触媒として導入した触媒（Ag-AgX）の開発も報告されている⁽⁴⁾。

本研究では、AgX 光触媒による VOCs 酸化分解の高性能化を目指し、層状複水酸化物（LDH）を担体として用いた AgX 光触媒の微粒子化について検討した。LDH は、『M²⁺_{1-x}M³⁺_x(OH)₂(Aⁿ⁻)_{x/n}』の一般式で表される層状複水酸化物であり、M²⁺、M³⁺はそれぞれ 2 価または 3 価の金属イオンを示す。Aⁿ⁻ はアニオン種であり、2 価と 3 価金属イオンの正電荷バランスを補償するため、様々なアニオンをイオン交換的に LDH 上へ高分散に固定化することが可能になる⁽⁵⁾⁽⁶⁾。今回は、高い化学的安定性を示す Mg²⁺と Al³⁺から成る LDH を使用し、AgX の原料となるカウンター無機アニオンを LDH 上へ高分散に固定化した後、Ag⁺と作用させることにより析出沈殿法での AgX の微粒子化を検討した（図 1）。AgX には、代表的な紫外光または可視光応答型 AgX として知られる AgCl⁽²⁾または Ag₃PO₄⁽³⁾に着目し、VOCs のモデル物質にはアセトンを選択した。

2. 実験

2.1 Mg²⁺-Al³⁺型 LDH の調製

Mg と Al のモル比が 3:1 になるように、Mg(NO₃)₂・6H₂O（75 mmol）と Al(NO₃)₃・9H₂O（25 mmol）を純水 100 mL に溶解させた水溶液を、Na₂CO₃（50 mmol）を純水 100 mL に溶解させた水溶液に攪拌しながら滴下し、5.0 M NaOH 水溶液を加えて pH=10 に調整後、50°C のオイルバス中で 24 時間攪拌した。吸引ろ過・

純水洗浄後、60°C で一晩乾燥させた。

2.2 AgCl および Ag₃PO₄ の調製

AgNO₃（10 mmol）を純水 100 mL に溶解させた水溶液を、NaCl（10 mmol）または Na₂HPO₄（3.3 mmol）を純水 100 mL に溶解させた水溶液に 500 rpm で攪拌しながら滴下し、さらに 2 時間攪拌した。吸引ろ過・純水洗浄後、室温で一晩真空乾燥させた。

2.3 AgCl/LDH および Ag₃PO₄/LDH の調製

NaCl（2.82 mmol）または Na₂HPO₄（0.94 mmol）を純水 200 mL に溶解させ、そこに LDH 1.00 g を 500°C で 2 時間焼成した試料を加え、Ar 雰囲気下、室温で 24 時間攪拌した。AgNO₃（2.82 mmol）を純水 100 mL に溶解させた水溶液を上記の懸濁液に攪拌しながら滴下し、室温で 2 時間攪拌した後、吸引ろ過・純水洗浄し、室温で一晩真空乾燥させた。

2.4 Ag-AgCl/LDH の調製

調製時に導入する AgNO₃ を 5.64 mmol にする以外は、2.3 の AgCl/LDH の調製法と同様の手順で調製した。

2.5 VOC としてアセトンの光触媒的酸化分解反応

光触媒をシャーレ（Φ2.8 cm×1.6 cm）に 50 mg 秤取りし、容積 247 mL のセパラル反応器にシャーレを入れ、反応器内を O₂（100 mL min⁻¹）で 15 分間置換した。アセトン（431 μmol: 101.0 ppm）を反応器内に注入した後、暗所の湯浴中で反応器内を 40°C に保ちながら 15 分間放置し、系内のアセトンを揮発させた。ソーラーシミュレーターを用いて反応器に擬似太陽光を照射し、4 時間後の反応器内の CO₂ 量をガスクロマトグラフィーにより定量した。

3. 結果と考察

3.1 キャラクターゼーション

AgCl、AgCl/LDH および Ag₃PO₄、Ag₃PO₄/LDH の XRD 測定結果をそれぞれ図 2、3 に示す。AgCl/LDH、Ag₃PO₄/LDH は、それぞれ対応する AgX 由来の回折ピークが確認され、他の Ag 化合物由来の不純物の形成は確認されなかった。また、いずれの場合も LDH 構造に由来する回折ピークも確認された。LDH は、500°C 程度の焼成処理を施すことにより、層構造の崩

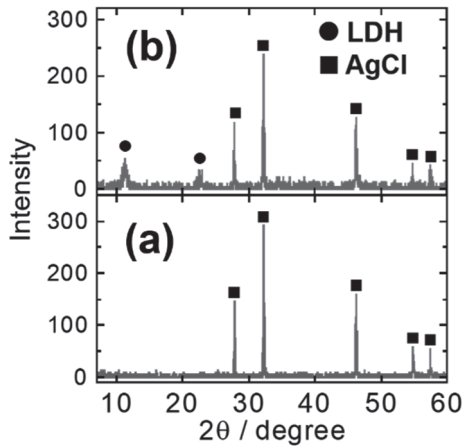


図2 (a)AgClと(b)AgCl/LDHのXRD スペクトル

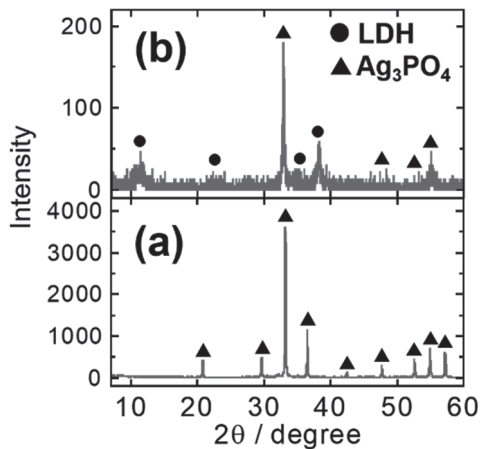


図3 (a)Ag₃PO₄と(b)Ag₃PO₄/LDHのXRD スペクトル

壊に由来する水分子やアニオン種の除去が可能であり、アモルファス酸化物が形成される。このアモルファス酸化物は、アニオンが存在する水溶液中において、これらアニオンをインタカレートしながら元の層状構造を再生するユニークな特性を有している。本実験においてLDH上に固定化されたCl⁻やPO₄³⁻は、AgClやAg₃PO₄の形成に利用されたにもかかわらず、層構造由来の回折ピークが確認されたことから、AgClやAg₃PO₄形成後のLDH上のイオン交換サイトは、触媒調製において使用したAgNO₃中のNO₃⁻で消費されることにより層構造の一部が再生された可能性が考えられる。

図4には調製した各サンプルのSEM観察結果を示す。LDH無しで調製したAgClおよびAg₃PO₄は、いずれも1–5 μm程度の不均一な粒径分布を持つ粒子の集合体であることが観測された。一方で、LDH担体上に固定化したAgCl/LDHおよびAg₃PO₄/LDHの試料では、明らかに微粒化されている様子が観測され、いずれも100–500 nm程度の粒子の集合体であることが分かった。また、図4で観測されたこれら

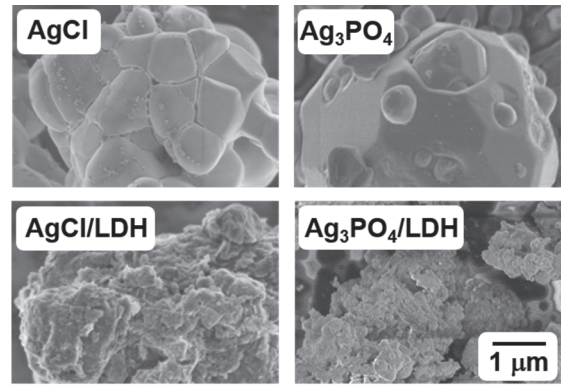


図4 調製した各試料のSEM画像

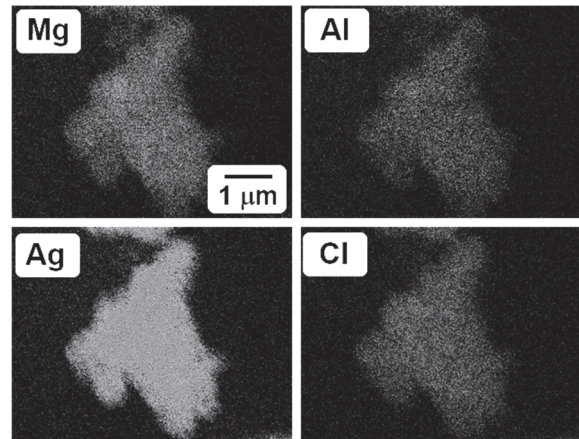


図5 AgCl/LDHのEDX元素マッピング画像

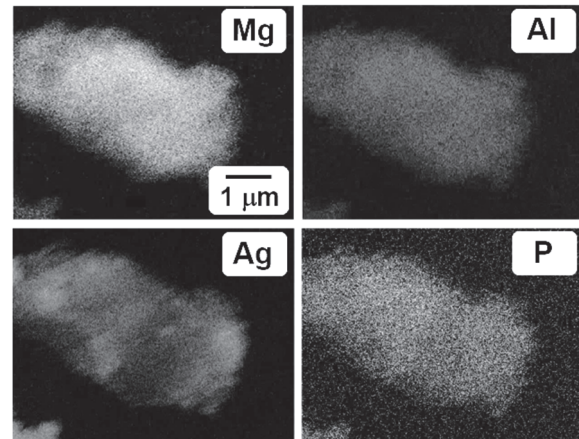


図6 Ag₃PO₄/LDHのEDX元素マッピング画像

AgCl/LDHとAg₃PO₄/LDHのSEM画像が、AgXとLDHとの複合体であるかを確認するために、EDX元素マッピングの観察も行った(図5,6)。LDHの構成元素であるMg, AlおよびAgXの構成元素であるAg, ClまたはPO₄³⁻中のPは、いずれも同一箇所に均一に分散して存在している様子が観測された。図2–6までの結果から、本研究で調製したAgCl/LDHとAg₃PO₄/LDHのどちらの試料においても、AgClまたはAg₃PO₄がLDH担体上で高分散かつ微粒子に固定化されていることが示唆される。

LDH 担体上での析出沈殿法による AgCl および Ag₃PO₄ の微粒子化について、より詳細な確認を行うために、調製した各試料の紫外可視吸収 (UV-vis) スペクトルの確認を行った。AgCl 系と Ag₃PO₄ 系光触媒の UV-vis スペクトルをそれぞれ図 7, 8 に示す。AgCl 系と Ag₃PO₄ 系光触媒ともに LDH の有無によって、紫外から可視光線の全領域において、明らかに異なる吸収スペクトルを示した。特に、LDH を担体に用いて調製した試料では、どちらの場合も約 350 nm 以上に Ag⁰ の局在表面プラズモン共鳴に由来する幅広い光吸収が確認された⁽⁵⁾。これらの結果は、LDH を用いて調製した試料においては、AgCl と Ag₃PO₄ だけでなく Ag⁰ も形成されていることを意味している。図 2, 3 の XRD 分析の結果からは、Ag⁰ に由来する回折ピークは確認されなかったことから、これらの Ag⁰ 種は AgCl/LDH と Ag₃PO₄/LDH 上に高分散状態で担持されていることが示唆される。また、Ag⁰ の局在表面プラズモン共鳴に由来する光吸収以外にも、AgCl と Ag₃PO₄ による半導体のバンドギャップ励起に由来する光吸収もあわせて確認され、それらの吸収端と算

出されたバンドギャップはそれぞれ AgCl: 405 nm (3.06 eV), AgCl/LDH: 380 nm (3.27 eV), Ag₃PO₄: 520 nm (2.38 eV), Ag₃PO₄/LDH: 300–370 nm (4.14–3.36 eV)であった。AgCl および Ag₃PO₄ に関しては、これまでに既に報告されているバンドギャップの値とほとんど変わらない値を示した⁽²⁾⁽³⁾。しかしながら、AgCl 系と Ag₃PO₄ 系光触媒ともに LDH の有無によって、吸収端とバンドギャップに明確な違いが観測され、いずれも LDH 上で調製した試料は吸収端がブルーシフト (短波長シフト) していることが分かった。これらのブルーシフトは、LDH 上で調製された AgCl および Ag₃PO₄ の微粒子化に起因する量子サイズ効果によって発現したものであると考えられる⁽⁶⁾。つまりは、微粒子化によって、それぞれの AgX 半導体を構成する価電子帯と伝導帯の軌道の数が減少することにより、バンドギャップが広大化することで、ブルーシフトが観測されたものと考えられる。

上記の LDH 担体上での AgX の微粒子化効果を直接確認するために、0.1 M 塩酸により LDH 担体を溶解除去後に得られた AgX の窒素吸脱着測定による比表面積の算出および SEM 観察を行った。Ag₃PO₄ は酸に可溶なため、今回は、塩酸処理に対して高い安定性を保有する AgCl/LDH のみで検討した (表 1, 図 9)。LDH 無しで調製した AgCl は図 4 でも示した通り、大きな不均一粒子の集合体であり、窒素吸脱着測定の結果からも、非常に小さい比表面積の値となった。一方で、AgCl/LDH では約 600 倍の大きい比表面積を示した。LDH を酸処理により溶解した後の AgCl におい

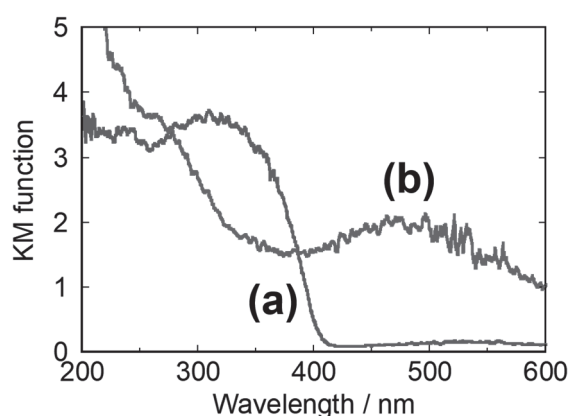


図7 (a)AgClと(b)AgCl/LDHのUV-vis スペクトル

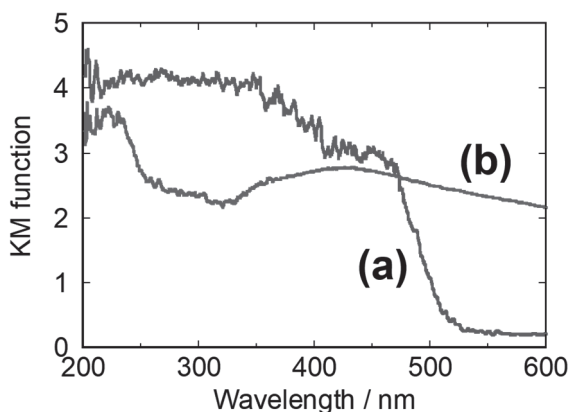


図8 (a)Ag₃PO₄と(b)Ag₃PO₄/LDHのUV-vis スペクトル

表1 調製された各 AgCl 系光触媒の窒素吸脱着測定により算出された比表面積

Catalyst	S _{BET} / m ² g ⁻¹
AgCl	< 0.1
AgCl/LDH	59.5
AgCl in AgCl/LDH (after dissolving LDH)	4.0

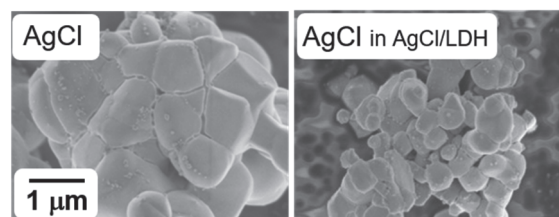


図9 AgCl および AgCl/LDH 中の LDH 溶解除去後の AgCl の SEM 画像

ても、その比表面積は、LDH 無しで調製した AgCl の約 40 倍以上の大きい値を示した。また、図 9 の SEM 画像から、LDH を溶解後の AgCl は、その粒子サイズも明らかに微粒子化されていることがわかる。

上記のキャラクタリゼーションの結果から、LDH のイオン交換サイト上に分散固定化された AgX のカウンター無機アニオンと Ag⁺との析出沈殿法により、従来法よりも微細な AgX 粒子を形成可能であることが明らかとなった。

3. 2 アセトンの酸化分解反応

VOCs のモデル物質としてアセトンの光触媒的酸化分解反応を、調製した AgCl, AgCl/LDH および Ag₃PO₄, Ag₃PO₄/LDH を用いて擬似太陽光照射下で検討した。AgCl および Ag₃PO₄ 自身の光触媒性能を比較するため、AgCl および Ag₃PO₄ の単位重量当たりの CO₂ 生成量で比較を行った (図 10)。AgCl/LDH と Ag₃PO₄/LDH 中に含まれる AgCl と Ag₃PO₄ の担持率は、ICP 分析の結果からそれぞれ 13.4 wt% と 16.9 wt% と算出され、これらの結果を踏まえ、単位重量当たりの CO₂ 生成量を算出している。

LDH 上で調製することにより、AgCl, Ag₃PO₄ ともに大幅な光触媒的な酸化分解性能の向上が確認された。AgCl/LDH は AgCl に比べて約 5 倍、Ag₃PO₄/LDH は Ag₃PO₄ に比べて約 6 倍の性能向上が実現できた。一方で、アセトンの減少率については、AgCl と AgCl/LDH および Ag₃PO₄ と Ag₃PO₄/LDH で、大きな違いは確認できなかった。これらの結果から、AgX 光触媒の微粒子化は、アセトンから CO₂ への完全酸化分解性能の向上に大きく寄与している可能性が考えられる。これらの完全酸化分解性能の向上には 2 つ

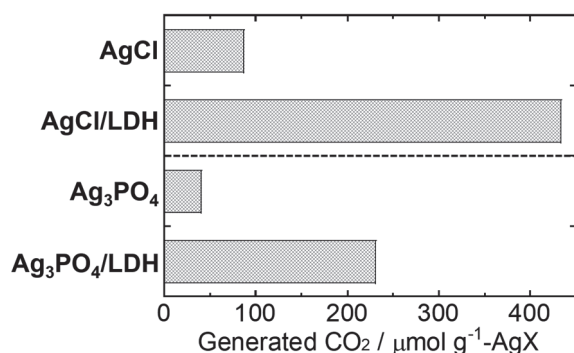


図 10 調製した AgX 系光触媒を用いたアセトンの酸化分解反応による CO₂ 生成量の比較
(照射光：擬似太陽光、光照射時間：4 時間)

の要因が考えられる。1 つは、AgX 光触媒の微粒子化により比表面積が増大することで光触媒表面上の活性点が増加し、反応の促進につながったことが考えられる。また、上述したように、粒子サイズが大きな光触媒の場合、光キャリアが触媒表面に拡散する間に再結合しやすくなるという可能性が考えられる。本研究のように AgX の微粒子化が達成されることにより、励起電子と正孔の再結合が抑制され、光キャリアの有効利用が実現できたことも光触媒性能向上の要因の 1 つであると考えられる。VOCs の酸化分解に及ぼす AgX 光触媒の微粒子化効果の詳細なメカニズムについては現在も検討中である。

3. 3 AgX/LDH への Ag 還元助触媒の導入効果

高性能化に成功した AgX 光触媒の VOCs 分解性能をさらに向上させることを目的に、上述した構成成分元素である Ag を還元助触媒として導入した Ag-AgX/LDH 光触媒の設計も検討した。今回は、擬似太陽光照射下で最も高い光触媒性能を示した AgCl/LDH について検討を行った。Ag の還元助触媒の導入は、AgCl/LDH 光触媒の調製時に過剰の Ag⁺ (Ag:Cl=2:1 (モル比)) を導入することで検討した。図 11 には、調製した Ag-AgCl/LDH の XRD 測定結果を示す。図 2 の AgCl/LDH の XRD スペクトルと同様、AgCl と LDH 構造に由来する回折ピークが確認された。一方で、AgCl/LDH では観測されなかった、Ag⁰ や Ag₂O に帰属される回折ピークも確認され、調製時に過剰な Ag⁺を導入することで、AgCl 以外の Ag 種の形成が可能であることが分かった。

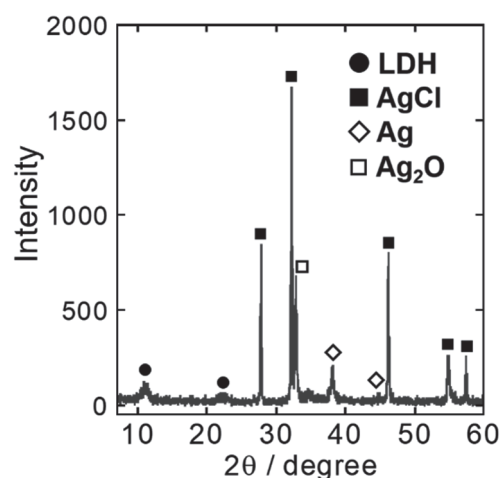


図 11 Ag-AgCl/LDH の XRD スペクトル

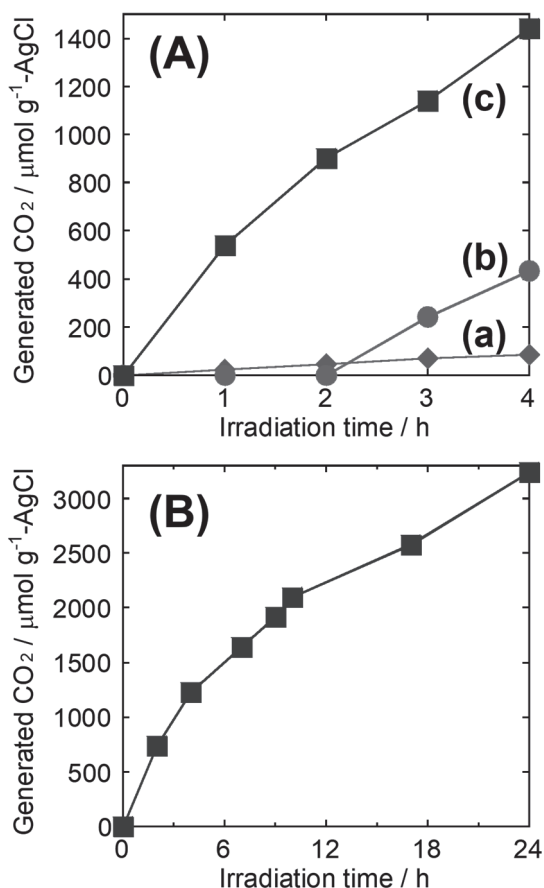


図12 (A) アセトンの光触媒的な酸化分解反応によるCO₂生成量の経時変化 ((a) AgCl, (b) AgCl/LDH, (c) Ag-AgCl/LDH), (B) Ag-AgCl/LDHを用いたアセトン酸化の長時間反応によるCO₂生成量の経時変化 (照射光: 擬似太陽光)

図12-(A)に、AgCl, AgCl/LDH, Ag-AgCl/LDHを用いたアセトンの酸化分解反応によるCO₂生成量の経時変化を示す。4時間目におけるCO₂生成量で比較すると、Ag-AgCl/LDHはAgClと比較して約17倍、AgCl/LDHと比較して約3倍の光触媒性能の向上が確認された。AgCl/LDHに導入されたAg⁰やAg₂Oが、効果的な還元助触媒として機能していることが示唆される。また、Ag-AgCl/LDHは初期から極めて高い光触媒性能を示したにも関わらず、その性能は経時的にも維持されていることが確認された。そこで、Ag-AgCl/LDH光触媒による長時間のアセトン酸化分解反応におけるCO₂生成量の経時変化もあわせて確認した(図12-(B))。24時間目でも光触媒性能の低下がほとんど見られず、長時間反応においても安定的に酸化分解性能を維持できることが明らかとなった。

4. まとめ

LDHをAgXのカウンター無機アニオンの担体を用いた析出沈殿法によって、AgClおよびAg₃PO₄光触

媒を微粒化することに成功した。LDH上に担持されたこれらの微粒子なAgClおよびAg₃PO₄光触媒は、LDHを使用せずに従来法で調製した試料に比べ、擬似太陽光照射下で、アセトンからCO₂への高い酸化分解性能を示した。微粒化によって、AgX光触媒の比表面積の増大化による活性点の増加や、光キャリアの再結合が抑制されたことが性能向上の要因であると考えられる。高い酸化分解性能を示したAgCl/LDH上へ還元助触媒としてAg⁰やAg₂Oを導入することで、この性能はさらに向上し、LDHを使用せずに従来法で調製したAgClに比べて、約17倍もの光触媒性能の向上が確認された。高性能化に成功したAg-AgCl/LDH光触媒は、24時間の長時間反応においても性能の低下はほとんど確認されず、高性能かつ安定的な酸化分解反応を維持できることが明らかとなった。現在は、今回得られた光触媒設計指針を基に、VOCsのより高効率な分解無害化を達成するための光触媒設計および、光触媒性能の向上に寄与する微粒化効果のメカニズム解明についてのより詳細な検討を続けている。

発表論文(未発表分を含む)

- [1] K. Fuku, W. Okuzono and N. Ikenaga, Design of Silver Salts on Layered Double Hydroxide for Photocatalytic degradation of Volatile Organic Compounds. (発表予定 投稿準備中)
- [2] K. Fuku, H. Kanai, M. Todoroki, K. Iwamura and N. Ikenaga, Heterogeneous Fenton Degradation of Organic Pollutants in Water Enhanced by Combining Iron-type Layered Double Hydroxide and Sulfate Ion. (発表予定 投稿中)
- [3] K. Fuku, R. Takioka, K. Iwamura, M. Todoroki, K. Sayama and N. Ikenaga, Photocatalytic H₂O₂ Production from O₂ Under Visible Light Irradiation Over Phosphate Ion-coated Pd Nanoparticles-supported BiVO₄. (発表予定 投稿中)
- [4] (Invited) K. Fuku, H. Kanai and N. Ikenaga, Design of Fe-typed Layered Double Hydroxide for Degradation of Organic Pollutants by Fenton Process, Osaka-Kansai International Symposium on Catalysis (OKCAT 2018), Osaka, Japan, (2018/10/27).

参考文献

- (1) K. Fuku, Y. Miyase, Y. Miseki, T. Funaki, T. Gunji and

- K. Sayama, Photoelectrochemical Hydrogen Peroxide Production from Water on a $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ Photoanode and from O_2 on an Au Cathode Without External Bias, *Chemistry – An Asian Journal*, Vol. 12 (2017) pp. 1111–1119.
- (2) S. Glaus and G. Calzaferri, The Band Structures of the Silver Halides AgF, AgCl, and AgBr: A Comparative Study, *Photochemical & Photobiological Sciences*, Vol. 2 (2003) pp. 388–401.
- (3) Z. Yi, J. Ye, N. Kikugawa, T. Kako, S. Ouyang, H. S. Williams, H. Yang, J. Cao, W. Luo, Z. Li, Y. Liu and R. L. Withers, An Orthophosphate Semiconductor With Photooxidation Properties Under Visible-light Irradiation, *Nature Materials*, Vol. 9 (2010) pp. 559–564.
- (4) Q. Yang, M. Hu, J. Guo, Z. Ge and J. Feng, Synthesis and Enhanced Photocatalytic Performance of Ag/AgCl/TiO₂ Nanocomposites Prepared by Ion Exchange Method, *Journal of Materiomics*, Vol. 4 (2018) pp. 402–411.
- (5) K. Fuku, R. Hayashi, S. Takakura, T. Kamegawa, K. Mori and H. Yamashita, The Synthesis of Size- and Color-Controlled Silver Nanoparticles by Using Microwave Heating and their Enhanced Catalytic Activity by Localized Surface Plasmon Resonance, *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 52 (2013) pp. 7446–7450.
- (6) K. Fuku, T. Sakano, T. Kamegawa, K. Mori and H. Yamashita, Enhanced Hydrogenation Activity of Nano-Sized Pd-Ni Bimetal Particles on Ti-Containing Mesoporous Silica Prepared by a Photo-Assisted Deposition Method, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 22 (2012) pp. 16243–16247.