

Zr-Ce 系酸化物の有機物除去に関する 光反応メカニズムの検討

小比類巻 孝幸[†]

Studies on Mechanism of Photocatalytic Reaction for Decomposition of The Organic Substances in Zr-Ce Composite Oxide

Takayuki KOHIRUIMAKI[†]

ABSTRACT

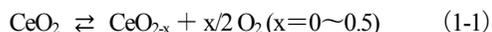
The Zr-Ce compound oxide has the photocatalytic ability of decomposition of some organic substances under the visible ray. In this study, the mechanism of photocatalytic reaction of Zr-Ce compound oxide to decompose the organic materials, including the water pollutants, under the fluorescent lamp irradiation was investigated. The Zr/Ce molar ratio of the composite oxides has been changed in the range from 0.0 to 10 with the different Zr/Ce molar ratio were prepared. The Zr/Ce atomic ratio in the composite oxide was optimized to improve the ability for the photolysis of methylene blue. The absorbance of methylene blue suspensions under the fluorescent lamp irradiation was compared with in a dark box. As a result, the absorbance E_{ip} that subtracts amount of adsorption (ΔE_{ia}) from amount of all resolutions showed the amount of the methylene blue resolution by photocatalytic effect of Zr-Ce composite oxide considerably. A high photocatalytic ability of the Zr-Ce composite oxides with Zr/Ce molar ratio of 3/7 was clarified from the E_{ip} value.

Key Words: Photocatalyst, Zr-Ce Composite Oxides, Visible Rays, Decomposition of The Organic Matter, Adsorption

キーワード: 光触媒, Zr-Ce系酸化物, 可視光線, 有機系廃棄物分解, 吸着

1. はじめに

酸化セリウムは分子中のセリウムが+2から+4の酸化数がをとることができ、さらに、 Ce^{4+} と Ce^{3+} の酸化還元電位差が約1.6Vと小さく、下記(1-1)式の可逆反応を容易に起こすことができる。¹⁾



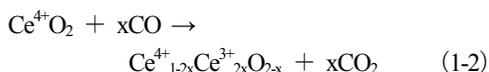
平成23年1月14日受理

[†] 基礎教育研究センター/バイオ環境工学科・准教授

この性質を利用して酸化セリウムは排気ガス等の気体用酸化触媒²⁾に用いられている。さらに、自動車用排気ガス中の一酸化炭素(CO)、窒素酸化物(NOx)および炭化水素(HC)の有害三成分を浄化できる三元触媒には、白金やロジウム等の貴金属に肩を並べるセラミック系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」と表記)を用いる研究が行われている^{3, 4)}。

Zr-Ce複合酸化物はジルコニウムとセリウムの化合物原料を混合して1,000°C前後の炉で焼成した固溶体の研究が行われており、自動車排ガス中のCOのCO₂への転化反応((1-2)式)を600°C雰

囲気中で行った場合、



CeO_2 では転化率約15%であったのに対し、複合酸化物 $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ を用いた場合の転化率は80%以上に達し、Zr-Ce複合酸化物の触媒能力の高さが確認されている⁵⁾。

本研究室では Ce^{4+} と Ce^{3+} の酸化還元反応時の電位差が小さい点に着目し、可視光線の光吸収能力に優れた、特に蛍光灯照射下で働く結晶性光触媒物質として Zr-Ce 複合酸化物の評価を行なっている。これまで、黄色に着色した焼結 Zr-Ce 複合酸化物は 400~500nm の紫色から緑色の可視光吸収能力が酸化チタンよりも優れており、蛍光灯下で水溶液中の有機化合物の分解能力に即効性があることを報告⁶⁾している。特に、多孔質構造の $\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.7}\text{O}_2$ の複合酸化物は水溶性乳清(ホエイ)タンパク質の分解能力が高く、また、有色微粒子の $\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2$ の複合酸化物は疎水性の植物油の分解能力が高いなど、Zr-Ce 複合酸化物の組成による反応特性を明らかにした。一方、Zr-Ce 複合酸化物の有機物に対する吸着能力⁷⁾も確認できており、結晶表面への吸着による有機物との接触面積の増加が、有機物分解の即効性の原因と考えられている。

本研究ではZr-Ce系酸化物の有機物除去に関する光反応メカニズムの検討の初期段階として、複数のZr : Ce比の複合酸化物において各複合酸化物が有する光分解と吸着のそれぞれの能力の定量化を目指す。定量化の方法として、メチレンブルー色素水溶液の蛍光灯下と暗所での反応後の吸光度値の差により光分解能力を検討した。

2. メチレンブルー分解実験

まず、実験に用いる Zr-Ce 複合酸化物の合成を行った。均一沈殿法を用いて Zr-Ce 複合炭酸塩を合成した後、マッフル炉中で酸化物を焼結する方法で Zr-Ce 複合酸化物を合成した。

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、質量比率を $\text{Zr}/\text{Ce} = 10/0 \sim 0/10$ の間で調整した。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 500ml に調整した。上記試料の混合溶液を 98°C で 24 時間攪拌し炭酸塩を合成した。この Zr-Ce 混合炭酸塩を吸引濾過、乾燥後、電気炉に入れ $1000 \sim 400^\circ\text{C}$ で 1 時間焼成し Zr-Ce 複合酸化物を合成した。

合成した Zr-Ce 複合酸化物を用いて蛍光灯下でのメチレンブルー分解実験を行った。Zr-Ce 複合酸化物 0.25 g を 2%メチレンブルー溶液 20ml で懸濁した後シャーレ ($\phi 10\text{cm}$) に入れ、暗箱内に設置し、暗箱内で蛍光灯を照射した。24 時間ごとに懸濁液を濾過して吸光度を測定した。

また、暗所でのZr-Ce複合酸化物の反応性を検討した。蛍光灯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、24時間ごとに懸濁液を濾過して吸光度を測定し、光照射実験の結果と比較した。

3. 有機物質の分解結果

蛍光灯下での実験結果を図1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。メチレンブルーは還元反応により退色するため、溶液の吸光度の減少は、Zr-Ce 複合酸化物の光エネルギーによる酸化還元反応量と相関があると考えられる。つまり、触媒によるメチレンブルー色素の吸光度と Zr-Ce 複合酸化物の酸化還元反応量は比例関係にある。

図1から、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。その中でも黄色に着色した Zr:Ce 質量比=5:5 の結晶が最初の 24 時間で吸光度を 75%減少させておりメチレンブルーの分解能力が最も高かった。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。

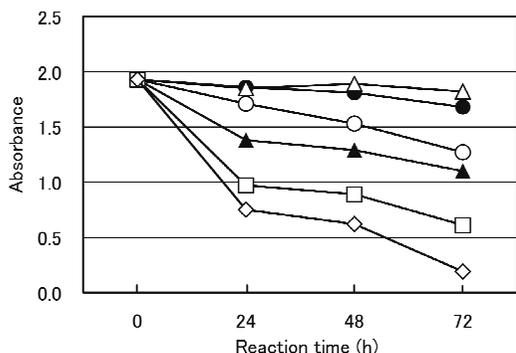


Fig. 1 Time dependences of the optical absorbance by methylene blue in the Zr-Ce composite oxide suspensions under the fluorescent lamp irradiation. Zr/Ce molar ratio; ○: 10/0, △: 5/5, ▲: 4/6, ■: without oxides, ◇: TiO₂ for comparison

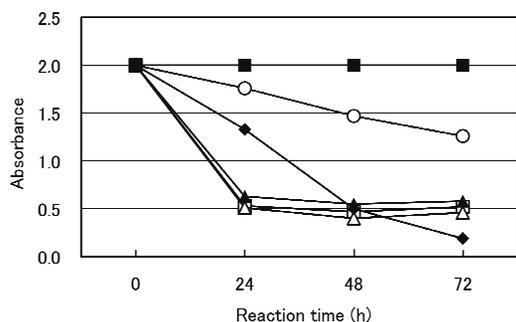


Fig. 2 Time dependences of the optical absorbance by methylene blue in the Zr-Ce composite oxide suspensions in a dark box. Zr/Ce molar ratio; ○: 10/0, ○: 6/4, △: 5/5, ▲: 4/6, □: 3/7, ◇: 0/10

次に、暗所実験の結果を図2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た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。

4. 反応メカニズムの検討

図1と図2の吸光度分析結果から反応能力を比較検討した。Lambert-Beerの法則で表される様に、吸光度 E は物質濃度 (mol/l) と比例する⁸⁾ ため、メチレンブルーの全分解量を吸光度で表した ΔE_f は次の (1-1) 式で表される。

$$\Delta E_f = E_0 - E_f = \epsilon l (C_0 - C_f) \quad (1-1)$$

ここで、 E_0 : 反応前の吸光度、 E_f : 分解後の吸光度、 C_0 : 反応前のモル濃度 (M)、 C_f : 分解後のモル濃度 (M) であり、 ϵ : 吸光係数、 l : セルの幅 (cm) である。

また、暗所実験での吸光度の変化は吸着による濃度減少量を表しているため、吸着による吸光度変化量 (ΔE_{fa}) は (1-2) 式で表される。

$$\Delta E_{fa} = E_0 - E_{fa} = \epsilon l (C_0 - C_{fa}) \quad (1-2)$$

(1-2) 式で、 E_{fa} : 光分解後の吸光度、 C_{fa} : 吸着後のモル濃度 (M) である。

蛍光灯照射下では Zr-Ce 系複合酸化物の光分解反応と吸着が同時に起こるため、光分解量を吸光度 E_{fp} で表したとき、蛍光灯照射実験での反応前後の分解後の吸光度 E_f は、

$$E_f = E_{fp} + E_{fa} \quad (1-3)$$

であるため、光分解量を吸光度で表した E_{fp} 値は (1-1) 式と (1-3) 式から、(1-4) 式で求めることができる。

$$E_{fp} = E_0 - \Delta E_{fp} - E_{fa} \quad (1-4)$$

蛍光灯照射実験と暗箱内の吸着実験のそれぞれの吸光度値から (1-4) 式で算出した E_{fp} 値を表および、図3に示した。

Zr/Ce molar ratio	Reaction Time (h)		
	0	24	48
Zr/Ce = 3/7	0.00	0.49	0.46
Zr/Ce = 4/6	0.00	0.77	0.75
Zr/Ce = 5/5	0.00	1.37	1.55
Zr/Ce = 6/4	0.05	0.41	0.54
Zr/Ce = 10/0	0.00	0.00	0.10

Table 1 Time dependences of E_{fp} by methylene blue in the Zr-Ce composite oxide suspensions.

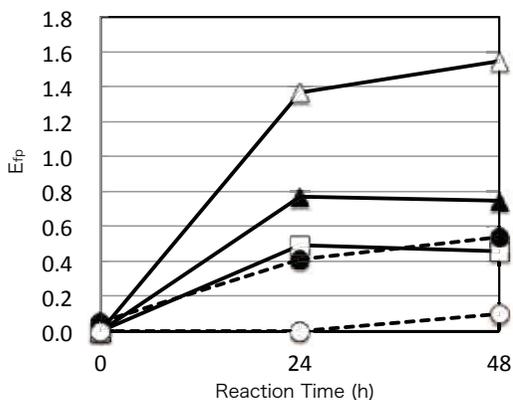


Fig. 3 Time dependences of E_{fp} by methylene blue in the Zr-Ce composite oxide suspensions.
Zr/Ce molar ratio; ○: 10/0, ●: 6/4, △: 5/5, ▲: 4/6, □: 3/7.

反応 48 時間後で Zr/Ce モル比=5/5 の複合酸化物が $E_{fp}=1.55$ で、Zr/Ce モル比=4/6 の複合酸化物の $E_{fp}=0.75$ に比較して倍以上、Zr/Ce モル比=3/7 の複合酸化物の $E_{fp}=0.46$ に比較して 3.3 倍以上の値になっている。

Zr/Ce モル比= 5/5, 4/6 および 3/7 の 3 種類の複合酸化物は光分解と吸着の和である ΔE_{fp} 値に大きな差はなかったが、図 3 に示す様に、 E_{fp} 値を求めることで光分解による除去能力の差を定量化することができた。

5. まとめ

蛍光灯照射下での Zr-Ce 複合酸化物の有機物除去に関する光反応メカニズムを検討した。複数の Zr : Ce 比の複合酸化物を用いてメチレンブルー色素水溶液の分解を行ない、蛍光灯下と暗所での反応後の吸光度値の差を比較した。その結果、メチレンブルーの全分解量 (ΔE_f) から吸着による変化量 (ΔE_a) を差し引いた吸光度 E_{fp} が Zr-Ce 複合酸化物の光分解能力を良く表すことがわかった。 E_{fp} 値より、Zr/Ce=3/7 の複合酸化物の光分解能力が高いことが明らかになり、分解能力を光分解と吸着の能力に分けて検討するための一手法を示すことができた。

本検討方法では、光照射の吸着に与える影響、すなわち、光エネルギーによる結晶表面への吸着阻害や、温度上昇による吸着能力の変化等の影響については考慮できていないため、今後の課題としたい。

参考文献

- 1) 林田 裕幸 : セリウム系酸化物の製造方法, 特開 P2008-94698A, 2008.
- 2) E. C. Su, C. N. Montireuil, W. G. Rothschild : Appl. Catal., Vol.17, p.75, 1985.
- 3) M. Ozawa, M. Kimura, A. Isogai : J. Alloys Compd., Vol.193, p.73, 1993.
- 4) M. Sugiura, M. Ozawa, A. Suda, T. Suzuki, and T. Kanazawa : Bull. Chem. Soc. Jpn., 78, No.5, pp.752-767, 2005.
- 5) 小澤 正邦, 木村 希夫, 曾布川 英夫, 横田 幸治 : 豊田中央研究所 R&D レビュー, Vol.27, No.3, 1992.
- 6) T.Kohirumaki, A.Toda : Transactions of the Materials Research Society of Japan, Vol.34, No.3, pp.383-386, 2009
- 7) 小比類巻 孝幸, 戸田 彩乃 : 八戸工業大学紀要, 第 27 巻, pp.177-182, 2008.
- 8) 日本化学会編 : 新実験化学講座, 第 4 巻, 基礎技術 3 光 II, p.343, 丸善, 1976.