

過酸化水素存在下における Zn ドープ CuWO₄ 光触媒によ る染料排液処理法

令和3年度

三重大学大学院 工学研究科

博士前期課程 分子素材工学専攻

生物機能工学講座 420M334

研究領域 F: 先進物質・先進材料

分析環境化学研究室

高木 雅也

目次

第1章 序論.....	3
1-1 環境汚染化学物質.....	3
1-2 合成染料.....	4
1-3 Methylene Blue.....	6
1-4 光触媒.....	7
1-5 本研究に関連する光触媒.....	9
1-6 紫外可視分光光度計.....	10
1-7 本研究の目的.....	11
第2章 実験.....	12
2-1 実験試薬.....	12
2-2 使用機器.....	13
2-3 実験手順.....	14
2-3-1 光触媒調製法.....	14
2-3-1-1 CuWO_4 光触媒の調製法.....	14
2-3-1-2 $\text{Cu}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{WO}_4$ 光触媒の調製法.....	15
2-3-1-3 ZnWO_4 光触媒の調製法.....	16
2-3-2 染料の脱色実験.....	17
2-3-3 実験装置.....	18
第3章 結果と考察.....	19
3-1 メチレンブルーの脱色実験.....	19
3-1-1 CuWO_4 の脱色率の測定.....	19
3-1-2 $\text{Cu}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{WO}_4$ の紫外光での脱色率の測定.....	23
3-1-3 $\text{Cu}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{WO}_4$ の可視光での脱色率の測定.....	31
3-1-4 光触媒活性持続性測定.....	41
3-1-5 捕捉剤実験.....	43
3-1-6 その他の染料を用いた光触媒脱色実験.....	45
3-2 XRD 測定.....	47
3-3 SEM 測定.....	49
3-4 TEM 測定.....	50
3-5 DRS 測定.....	51
3-6 PL 測定.....	53
3-7 XPS 測定.....	54
3-8 BET 測定.....	63
3-9 電気化学的測定.....	65

3-10 考察.....	69
第4章 結論.....	73
本研究に関連した発表.....	74
参考文献.....	75
謝辞.....	77

第1章 序論

1-1 環境汚染化学物質

現在、環境への配慮意識が高まる中で、国内外における法規制が強化され、工業製品・中間体および原料に含まれる化学物質の管理が厳しくなっている。

有害化学物質による環境汚染は、局所的な問題に留まらず、今や地球環境的規模にまで拡大しつつあり、人間及び生態系に重大な影響を及ぼす可能性のあることが懸念されている。この問題はすでに1962年にレイチェル・カーソン女史が著した「Silent Spring(沈黙の春)」の中でDDT(ジクロロジフェニルトリクロロエタン)をはじめ農薬等による大規模な汚染が野生生物の生存に重大な関連があることを指摘した。また、1997年には内分泌攪乱物質(環境ホルモン)の重大性が示された。環境ホルモンは生殖異常、発ガン等の誘因となることが知られている。環境中に放出された化学物質は主に大気圏、水圏、土壌圏に分配され、それぞれの環境圏において分解、移動、変換、濃縮することで、その性状や濃度が変化する。この中で生物によって行われる生分解や生物濃縮がある。環境に分配された有機化学物質はそこで、微生物により最終的に炭酸ガスや水にまで無機化される。しかし、化学物質の環境圏への分配速度が分解速度を超えた場合や分解されにくい物質は生物濃縮により環境濃度が上昇する可能性がある。そのため、環境への取り組みや環境への配慮意識を高めることが必要である。そういった中で、環境汚染物質浄化の一つの手段として半導体光触媒が注目されてきた。

1-2 合成染料

近年、地球の環境問題において、河川や海の水質汚染が深刻な問題の一つとされている。その原因として生活排水や産業廃棄物などが一般的に挙げられるが、工業廃水に含まれる染料による汚染も重大な原因である。特に安定性の高い芳香族構造を含む合成染料は、生分解性が低く、少量で環境汚染を引き起こし、生態環境を悪化させる。さらに、人体に有毒である物質が含まれており、体内に取り込まれると非常に有害である。したがって、合成染料を無害化・無毒化する技術やプロセスの開発は地球の水質汚染問題の改善に役立つと考えられている。

【合成染料】

動植物から得られる天然染料に対して、ベンゼンなどの芳香族化合物を原料として有機合成化学の手法により化学合成された染料を合成染料という。

現在、染料は実用的にはほとんど合成染料が主となって用いられている。インディゴのような主要な天然染料も合成品に置き換えられ、現在製造されている合成染料は、ほとんどが天然染料にはない構造のもので、優れた性能のものも多い。こうした染料合成化学の発展に伴い、芳香族化学が確立し、染色を目的とした染料以外に、医薬、農薬の合成化学が発展してきたことは注目すべきであろう。

【塩基性染料】

アルカリ性染料とも呼ばれ、芳香族塩基と酸（有機酸、無機酸）によって生成される塩であり、有色の有機塩基類である。塩酸塩、硫酸塩、アルキル硫酸塩、硝酸塩、あるいは塩化亜鉛複塩の形のものが多い。その塩基性基は一般的にアミノ基であり、塩としては $\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ を形成する。水に溶解して色素カチオンと酸アニオンに脱色するため、カチオン染料とも呼ばれる。

化学構造の種類は広範囲にわたっており、アゾ染料、ジフェニルおよび、リフェニルメタン染料、アジン染料、オキサジン染料、チアジン染料などがある。その分子構造中で一般的に一級アミン、二級アミン、三級アミン、または含窒素複素環を含有するため、酸浴で弱カチオン性を呈する。

色調が鮮明で着色力が大きい利点をもつ反面、一般にアルカリ、日光、洗濯に対して弱い欠点をもつので、特殊な目的に用いることが多い。雑貨、インキ、紙、皮革の着色に用いられるほか、生体染色や各種指示薬に利用されるものも多い。興味深いことに、アクリル繊維上においては、動物繊維やナイロン上よりも著しく耐光性が向上するものが多い。アクリル繊維用の耐光堅牢(けんろう)度の良好なものも開発され、鮮明色が流行した。構造的には、第四アンモニウム基をもつアゾ染料あるいはアントラキノン染料か、一部のシアニン染料である。今日では繊維用塩基性染料はアクリル繊維用のカチオン染料が主体である。

塩基性染料は歴史的にも古く、すべての色調にわたって 100 種類以上のものが知られて

いる。オーラミン、フクシン、メチレンブルー、マラカイトグリーン、クリスタルバイオレットなどは、古くから知られている染料である。

【酸性染料】

分子中にスルホン酸基やカルボキシ基(カルボキシル基)を有し、比較的分子量が小さく、羊毛やナイロンに染まるが、木綿に対しては親和性の小さい染料をいう。中性ないしは酸性の水溶液から繊維を染める。羊毛に対する染色性から、次の三つに分類される。

酸性染料を化学構造からみると、アゾ系、アントラキノン系が主である。アゾ系では、黄、橙(だいたい)、赤、茶、紺、黒などの色調が得られるが、鮮明な紫、青、緑などはアントラキノン系によって与えられ、これら両者によりほとんどの色調がカバーできている。

酸性染料は塩基性染料に次いで歴史的にも古く、その種類も多い。塩基性染料に比べ堅牢度が高い。絹、羊毛、ナイロンなどのポリアミド系繊維の染色のみならず、改質合成繊維、皮革、紙、レーキ顔料、インキ、食用色素など広い用途を有する。

1-3 Methylene Blue

青銅色の光沢を持った暗緑色結晶粉末で、市販品は不純物により銅赤色結晶粉末であることもある。ジエチルエーテルには不溶、水、エタノールなどのアルコール類、クロロホルムに可溶。水溶液は美しい青色を示す。各種の無機塩と複塩を作りやすい性質がある。代表的なチアジンの誘導体、フェノチアジン系化合物に属し、塩基性染料の一種である。また、著名な酸化還元指示薬でもある。

Methylene Blue 化学式： $C_{16}H_{18}N_3S^+Cl^-$ 、モル質量：319.85 g/mol、外観：暗黄緑色結晶、融点：100-110 °C（脱色）、沸点：脱色。構造は以下の通りである。

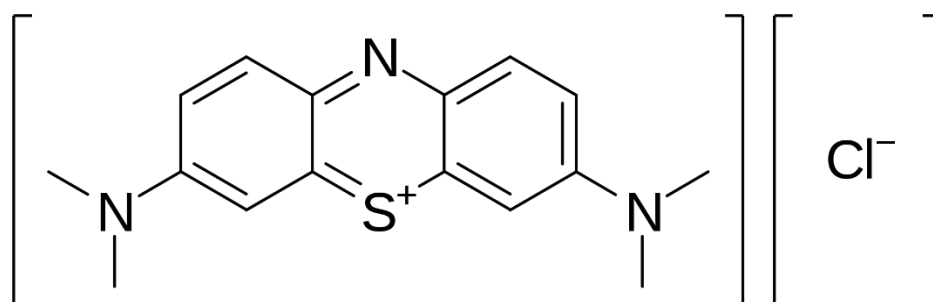


Fig.1-3 Structural formula of Methylene Blue.

急性毒性

データが無い。

発がん性

データが無い。

生殖毒性

母動物に一般毒性が発現した高用量群（200 mg/kg）で、母動物の一般毒性の記述はないが、早産、軸骨格および神経管の欠損、胎児の発達障害が報告されている。

特定標的臓器毒性

本物質は特に新生児に対し有害で、早産児にメトヘモグロビン血症と溶血性貧血を起こした事例が報告されている。

水生環境有害性（長期間）

信頼性のある慢性毒性データは得られていない。急速脱色性がなく、急性毒性が低いことから $LD_{50} < 300 \text{ (mg kg}^{-1}\text{)}$ とされる。

1-4 光触媒

(I) 光触媒について

エネルギー不足と環境汚染は、現代社会の持続的発展において重大な課題である。近年、環境汚染物質浄化法の一つとして半導体光触媒を用いた汚染物質の分解研究が検討されており、有機塩素化合物や染料などの分解に関する報告がされている。光触媒反応は、光がないと働かず、触媒表面付近に対象物質が存在しないと分解されない。また、光エネルギーを化学的エネルギーに変える光化学変換や、光を用いた合成化学、環境汚染物質の除去処理などの分野で重要度を高めつつある。通常の触媒プロセスでは困難な化学反応を常温で可能にしたり、また化学物質の自由エネルギーを増加させる反応を起こす場合がある。触媒の条件は、(1)反応速度を高めたり、通常は起こりにくい反応を起こるようにしたりする、(2)自身は分解せずに繰り返し作用する、である。光触媒は、反応の活性化エネルギーを低くする場合だけでなく、光励起により反応性の高い電子(または正孔)を生ずること、または、光励起により不安定な状態をつくり出すことにより、暗時で熱力学的に起こらないような反応を可能にする。

(II) 光触媒的分解のメカニズム

典型的な光触媒は半導体である。物質中の電子は自由な電子と違い、原子によって束縛されている。結晶状態になると各原子の波動関数の混成により形成された電子の存在することのできるバンドと呼ばれる構造をとる。電子がエネルギーバンドの一部を満たしているものが金属であり、バンドに入ることのできる最大数の電子がバンドを満たしているものが半導体や絶縁体である。半導体や絶縁体において最大数の電子を収容しているバンドを価電子帯、エネルギーの高い電子を収容していないバンドを伝導帯と呼ぶ。半導体や絶縁体は価電子帯に電子が満たされ、伝導帯に電子が存在しないため電気伝導性を示さない。しかし、半導体ではバンドギャップエネルギーが小さい場合やバンドギャップ中に不純物準位が形成される場合にバンド以上のエネルギーを与えると電子が伝導帯に励起され、自由電子として振る舞うため電気伝導性を示すことになる。このエネルギーのことをバンドギャップエネルギーという。半導体はそのバンドギャップエネルギー以上の光を吸収すると、価電子帯の電子が伝導帯に励起する。この電子の還元力はとても高くなる。電子が抜けた価電子帯には正孔ができ、塩素と同じかそれ以上の強い酸化力を示す。これらの電子と正孔によって反応が開始する。したがって、電子と正孔が再結合すると反応は進まない。正孔は強い酸化力をもち、水中にある OH⁻などから電子を奪う。電子を奪われた OH⁻は非常に不安定な状態のヒドロキシラジカル($\cdot\text{OH}$)になり、OH⁻は強力な酸化力を持つ。一方、電子は O₂と結合してスーパーオキシドアニオンラジカル($\cdot\text{O}_2^-$)を発生させる。これらのラジカルによって、様々な化学物質が分解され、最終的には二酸化炭素や水などの無害な物質が生成される。

光触媒反応の全体の効率、照射した光をどれだけ効率よく使って化学反応を起こすこと

ができるかによって決まり、光が吸収される段階、化学反応の段階、そして、再結合の段階の少なくとも3つを考える必要がある。この3つがうまくいったときに初めて光触媒反応は効率よく進行する。

1-5 本研究に関連する光触媒

染料は繊維排水中の主要な汚染物質であり、化学的に非常に安定しているため、染料の生分解は不可能である。最近では、吸着や還元、電気化学反応、イオン交換、凝集、沈降、殺菌など、廃水中の有害汚染物質を分解するために採用されているさまざまな技術がある。既存の方法と比較して光触媒プロセスは、効果的で、安価で、無公害の方法である。そのため染料の光分解を目的として、さまざまな2元系、3元系の酸化物半導体が研究されている。

本研究で用いる CuWO_4 光触媒は適切なバンドギャップ、低毒性、光腐食・化学腐食に対する安定性などの特徴があり、間接バンドギャップを持つ n 型半導体である。 CuWO_4 は、 Cu^{+2} を含むウォルフラサイト型の結晶構造をしており、三斜晶の結晶である。酸素原子は4つの非等価な位置を占めている。酸素原子カチオンの骨格は、八面体サイトの半分を占め、ほぼ六角最密充填になっている。6個の酸素原子がそれぞれの金属原子を結合している。 CuWO_4 の価電子帯は、O 2p⁶ 軌道と Cu 3d⁹ 軌道で構成されている。 CuWO_4 の価電子帯は、O と Cu の 2p と 3d の原子軌道がそれぞれ混在しているため、 WO_3 に比べて上方にシフトする。これにより、バンドギャップエネルギーが減少し、可視光利用範囲が拡大する。 CuWO_4 の CB は、W と Cu のそれぞれ 5d 軌道と未占有の 3d 軌道から構成されている。 CuWO_4 のバンドギャップは、 WO_6 と CuO_6 の八面体構造の結合に強く依存している。 CuWO_4 には励起電子アクセプターが存在せず、励起電子が CuWO_4 の表面に集まり表面再結合が起こりやすくなっていると考えられる。

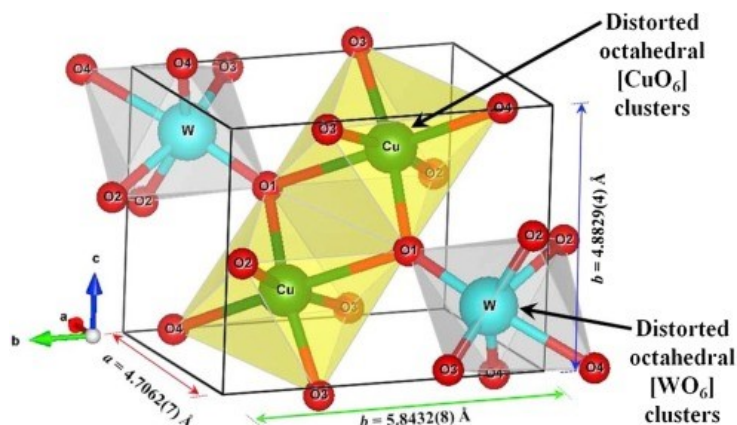


Fig.1-5 Crystalline structure of CuWO_4 .

Raizada, P., Sharma, S., Kumar, A., Singh, P., Khan, A.A.P., Asiri, A.M. Performance improvement strategies of CuWO_4 photocatalyst for hydrogen generation and pollutant degradation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Volume 8, Issue 5, 2020, 104230

1-6 紫外可視分光光度計

分光光度計は、波長ごとに分けた光を試料に透過し、透過率を測定する装置である。濃度が小さくなると透過する光の量は多くなる。この関係を式として表したものが、Bouger-Beer の法則である。物質に入射した光の強度を I_0 、透過した光の強度を I とすると以下の関係式が成立する。

$$I = I_0 e^{-\epsilon Cl}$$

C は溶液のモル濃度、 l は溶液の光路長（厚さ）、 ϵ はモル吸光係数（物質固有の光の吸収の大きさ）を示す。両辺に対数をとって式を変形する (I/I_0 は透過度とする) と、以下の式が成立する。

$$-\log I/I_0 = \epsilon Cl$$

$-\log I/I_0$ を吸光度 A と定義することで、濃度と比例関係のある式が得られる。

$$A = \epsilon Cl$$

吸光度 A は、試料の濃度 C に比例する。この関係式から検量線を作成し、未知の物質の濃度をより正確に求める（定量する）ことができ、紫外可視分光光度計では以下のことがわかる。

[定性分析（同定）]

試料の吸収スペクトルを、予想される物質の吸収スペクトルと比較して、同定や不純物の存在を推定することができる。

[定量分析]

吸収の強さは物質の濃度に比例し、精度の良い定量分析ができるため、同一溶液中の分離分析、反応速度や平衡定数の測定ができる。

[電子状態の推定]

分子はそれぞれ特徴のあるスペクトル（吸収位置、吸収強度およびスペクトルの形）を示すものが多い。これらの特徴から、分子の電子状態や立体構造を推論できる

1-7 本研究の目的

最近の報告では、電子捕捉剤の存在下で材料の光触媒活性が著しく向上することが明らかになっている。電子を捕捉し、表面の電子と正孔の再結合を減少させるとともに、ラジカルを生成することができる。光触媒のみを入れた時の吸光度の減少はほとんど見られなかったため、電子捕捉剤として反応系に過酸化水素を添加した。また、 CuWO_4 は光触媒活性の低さが課題となっているため、活性を向上させるために少量の金属をドーピングした。光触媒を用いた汚染物質の分解技術の将来的な実用化のために、安価で毒性の低いZnを加えた光触媒を合成してメチレンブルーの脱色実験を行った。

本研究では、 $\text{Cu}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{WO}_4$ 光触媒を水熱法で合成した後に、電気炉で焼成した。水熱法は低コスト、簡単な装置、高純度、良好な結晶性、簡単な反応条件、合成時間の短さなど多くの利点がある。また、XRD, SEM, TEM, DRS, フォトルミネッセンススペクトル, XPS, 窒素吸脱着法, 電気化学的測定を行って構造、形態、光学的特性などを調べた。メチレンブルー脱色に対する $\text{Cu}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{WO}_4$ の光触媒性能を過酸化水素の存在下で紫外光、可視光を用いて調べた。

第2章 実験

2-1 実験試薬

実験で用いた試薬を以下に記した。

酢酸銅一水和物	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}\cdot\text{H}_2\text{O}$	ナカライテスク(株)
タングステン酸ナトリウム二水和物	$\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	富士フイルム和光純薬(株)
酢酸亜鉛二水和物	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	和光純薬工業(株)
過酸化水素 (30%)	H_2O_2	富士フイルム和光純薬(株)
メチレンブルー	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	半井化学薬品(株)
メチルオレンジ	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3\text{SNa}$	ナカライテスク(株)
ローダミンB	$\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$	ナカライテスク(株)
プリリアントグリーン	$\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$	和光純薬工業(株)
p-ベンゾキノン	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$	和光純薬工業(株)
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	キシダ化学(株)
ナフィオン		ALDRICH
2-プロパノール	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	富士フイルム和光純薬(株)
飽和塩化カリウム溶液	KCl	(株)イーシーフロンティア
硫酸ナトリウム	Na_2SO_4	ナカライテスク(株)

2-2 使用機器

実験で用いた機器を以下に記した。

パイレックスガラス製反応容器	50 mL	(株)井内盛栄堂
高出力UV-LED卓上スポットライト (365 nm)	LED365-SPI	オプトコード(株)
マグネティックホットスターラー	HS-360HS	アズワン(株)
ホットスターラー式反応・分解装置	HHE-19G-U	三愛科学(株)
攪拌子	20 mm × Φ7 mm	(株)井内盛栄堂
分析天秤	AUX120	(株)島津製作所
メノウ乳鉢		アズワン(株)
真空乾燥機	AVO-200NB	アズワン(株)
高真空ドライ真空ポンプ		アルバック機工(株)
卓上小型遠心分離機	2410	久保田商事(株)
超音波洗浄機	SUP-10	SHIBATA
蒸留水製造装置	RFD260NC	アドバンテック東洋(株)
小型電気炉	Hi Cera Kiln	日陶科学(株)
紫外可視分光光度計	UV-2450	(株)島津製作所
紫外可視近赤外分光光度計	V-750	日本分光(株)
X線回折装置	Ultima IV	RIGAKU
分光蛍光光度計	FP-8500	日本分光(株)
走査型電子顕微鏡	S-4300	HITACHI
透過型電子顕微鏡	JEM-1011M	JEOL
自動比表面積／細孔分布測定装置	BELSORP-mini II	日本ベル(株)
吸着測定用前処理装置	BELPREP-Vac II -SE	日本ベル(株)
ポテンショ/ガルバナスタット	VersaSTAT3	AMETEK
Low current interface option		AMETEK
HighPowerキセノン光源	MAX-303	ASAHI SPECTRA

2-3 実験手順

2-3-1 光触媒調製法

2-3-1-1 CuWO_4 光触媒の調製法

- 蒸留水に $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 1 mmol, $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1 mmol を加え 30 mL にした。
- 溶液を 1 時間攪拌した。
- オートクレーブに移し、18 時間 180 °C で水熱処理を行った。
- 沈殿物を蒸留水とエタノールで数回洗浄し、60 °C で 1 日真空乾燥を行った。
- 乾燥させた後、電気炉を用いて 400 °C で 2 時間焼成した。

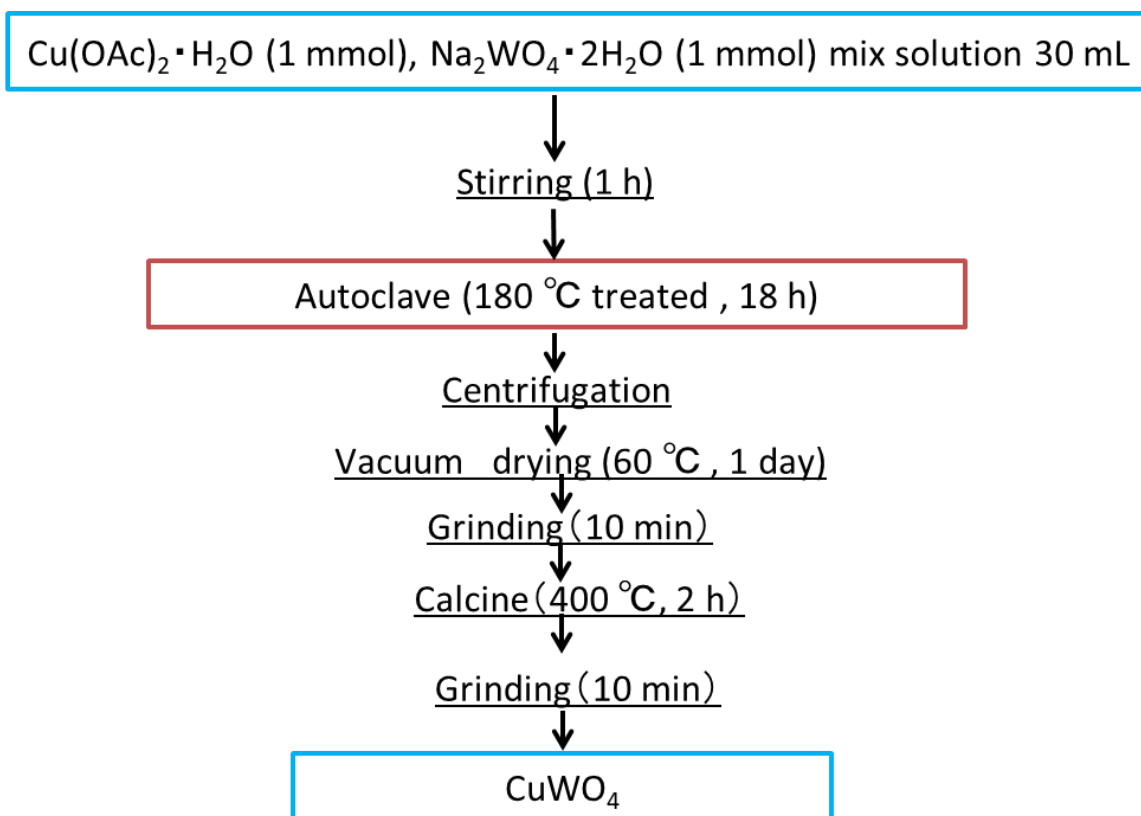


Fig.2-3-1-1 Preparation of CuWO_4 .

2-3-1-2 $\text{Cu}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{WO}_4$ 光触媒の調製法

本実験では $x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ の場合を調製した。

- 蒸留水に $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}\cdot\text{H}_2\text{O}$ x mmol, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $(1-x)$ mmol $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1 mmol を加え 30 mL にした。
- 溶液を 1 時間攪拌した。
- オートクレーブに移し、18 時間 180 °C で水熱処理を行った。
- 沈殿物を蒸留水とエタノールで数回洗浄し、60 °C で 1 日真空乾燥を行った。
- 乾燥させた後、電気炉を用いて 400 °C で 2 時間焼成した。

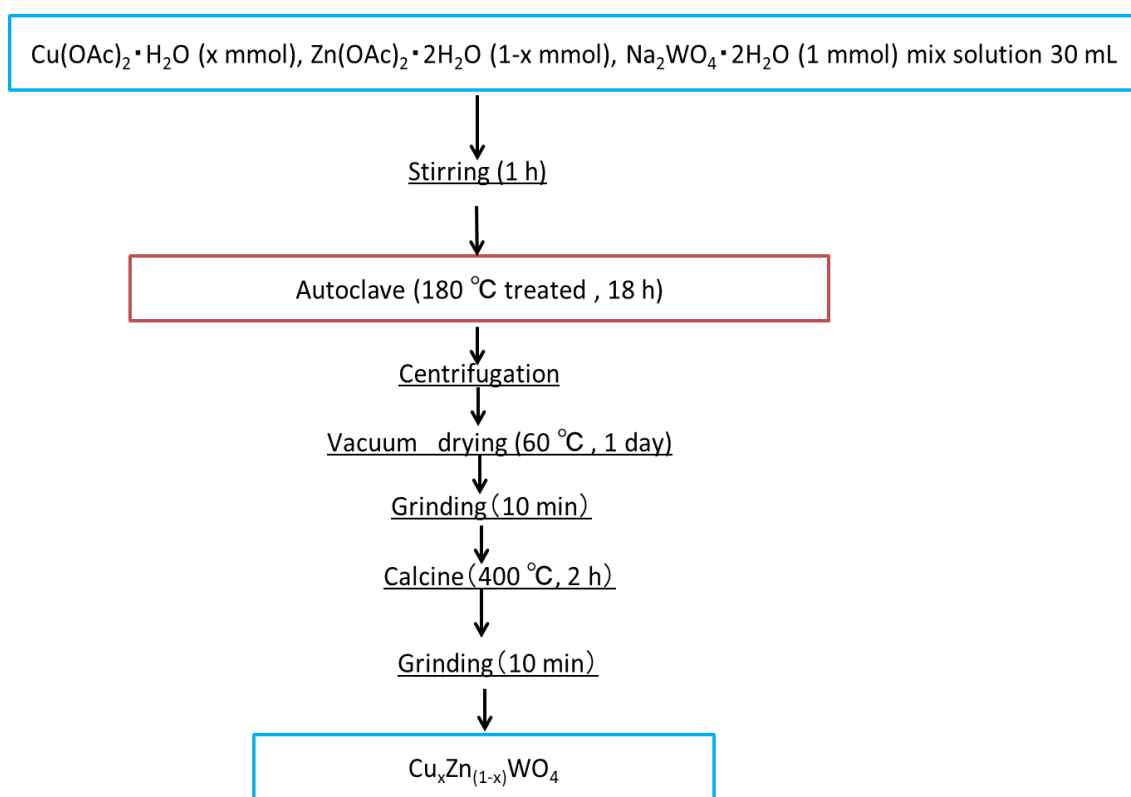


Fig.2-3-1-2 Preparation of $\text{Cu}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{WO}_4$.

2-3-1-3 ZnWO₄光触媒の調製法

- 蒸留水に(CH₃COO)₂Zn·2H₂O 1 mmol, Na₂WO₄·2H₂O 1 mmol を加え 30 mL にした。
- 溶液を 1 時間攪拌した。
- オートクレーブに移し、18 時間 180 °C で水熱処理を行った。
- 沈殿物を蒸留水とエタノールで数回洗浄し、60 °C で 1 日真空乾燥を行った。
- 乾燥させた後、電気炉を用いて 400 °C で 2 時間焼成した。

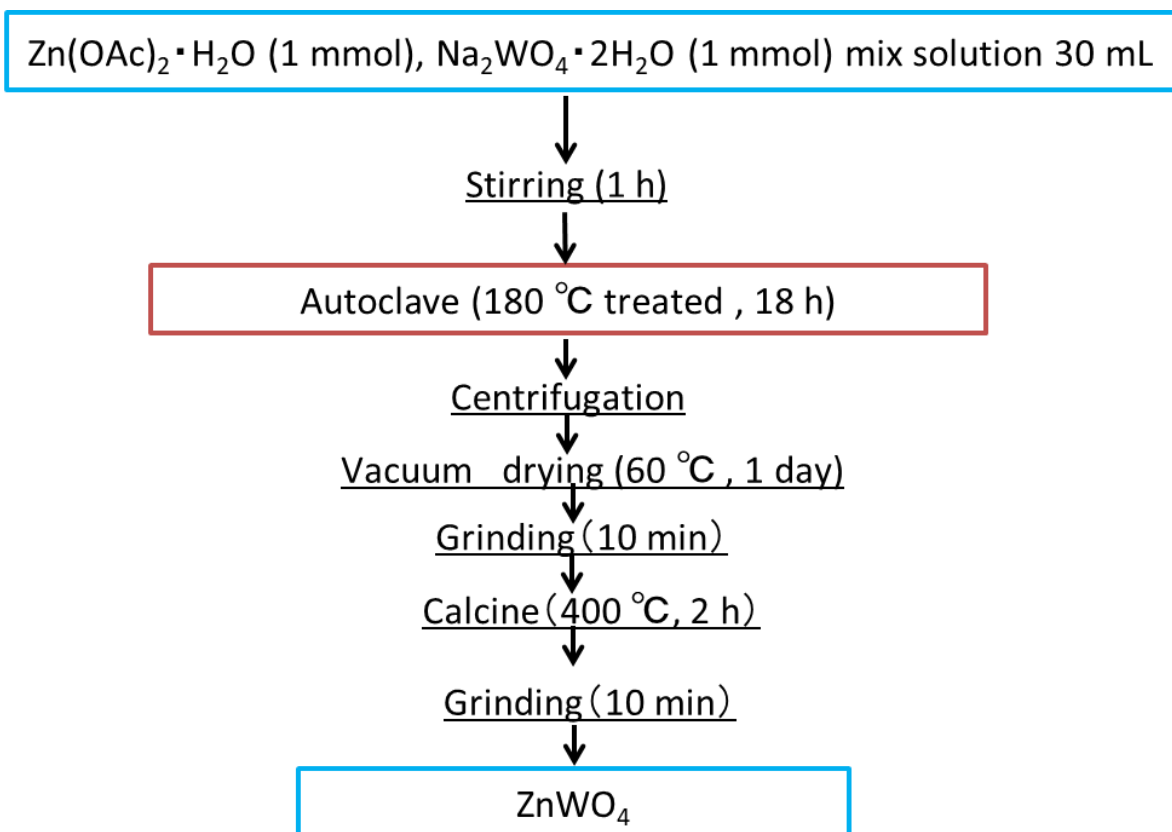


Fig.2-3-1-3 Preparation of ZnWO₄.

2-3-2 染料の脱色実験

染料の脱色実験は以下の手順に従って行った。

1. 20 ppm の染料溶液に光触媒 40 mg を加え、暗所で 30 分間攪拌した。
2. 暗所攪拌後、 H_2O_2 を加え、攪拌しながらブラックライトまたはキセノンランプで溶液に光を照射し、光触媒による脱色を行った。
3. 15 分ごとに溶液を分取した。
4. 分取した溶液を遠心分離して、光触媒を除去した。
5. 遠心分離後、溶液の吸光度を測定した。

メチレンブルーの脱色実験の持続性測定は以下の手順に従って行った。

1. 20 ppm のメチレンブルー溶液に光触媒 40 mg を加え、暗所で 30 分間攪拌した。
2. 暗所攪拌後、 H_2O_2 を加え、攪拌しながらブラックライトで溶液に紫外線を照射し、光触媒脱色を行った。
3. 15 分ごとに溶液を分取した。
4. 分取した溶液を遠心分離して、光触媒を除去した。
5. 遠心分離後、溶液の吸光度を測定した。
6. 測定後、遠心分離機を用いて光触媒を沈殿させた。
7. 蒸留水とエタノールで数回洗浄した後、光触媒を得た。

上記の手順 1 から 7 を 1 run とし、1 h × 4 run で合計 4 h のメチレンブルーの脱色実験を行った。

2-3-3 実験装置

Fig.2-3-3 に実験装置図を示す。

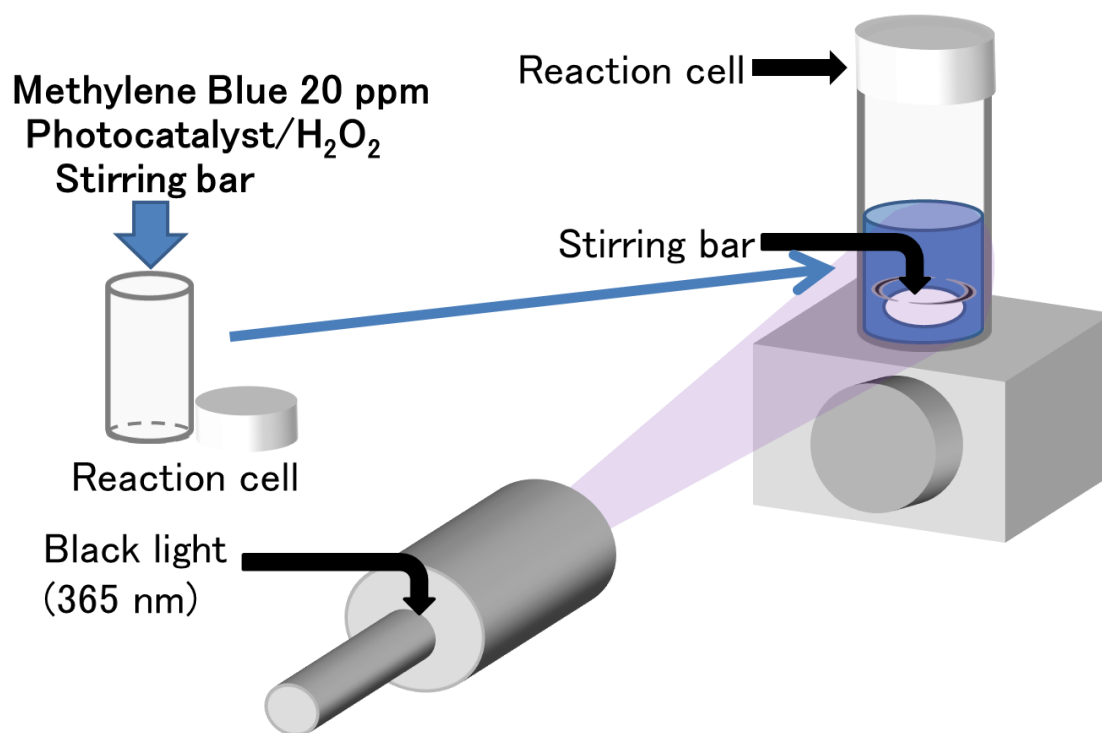


Fig.2-3-3 Photocatalytic decolorization reactor.

第3章 結果と考察

3-1 メチレンブルーの脱色実験

3-1-1 CuWO₄の脱色率の測定

400 °Cと 500 °Cで焼成した CuWO₄ 光触媒を用いてメチレンブルーの脱色実験を行った。以下に実験条件と結果を示す。

Table 3-1-1-1 Experimental conditions.

Sample	Methylene blue 20 ppm 35 mL
Photocatalyst	CuWO ₄ 40 mg
Temperature	Room Temperature (25 °C)
Light source	Black Light (365 nm)
Irradiation time	60 min
Analysis	UV/vis spectroscopy

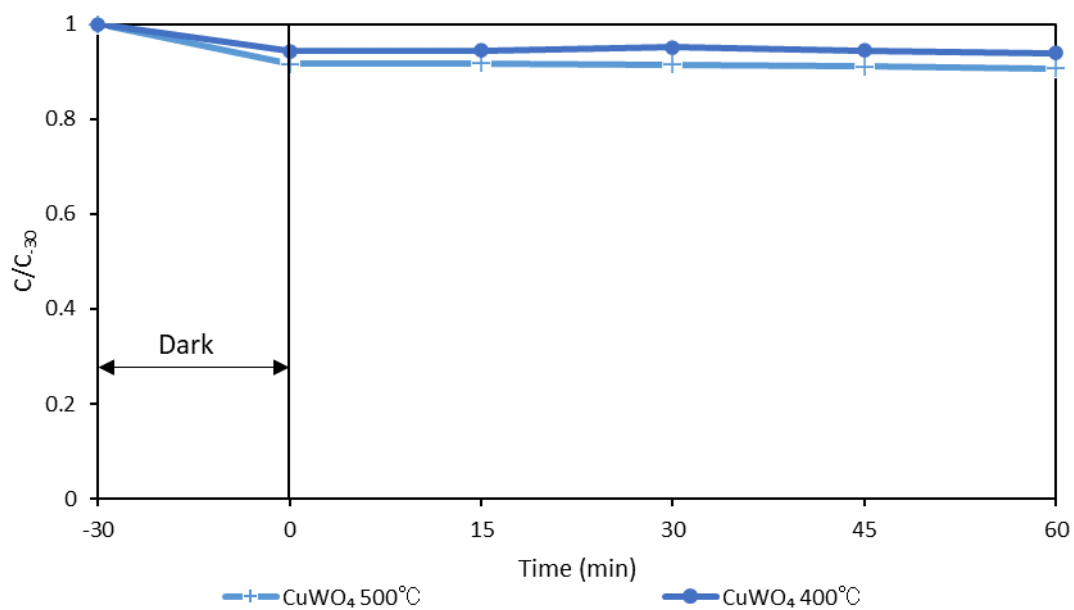


Fig.3-1-1-1 Photocatalytic decolorization of Methylene Blue (MB) under UV.

用いる光触媒によって暗所攪拌後の吸着量に差があり、メチレンブルーの脱色効率の比較が難しいため、暗所攪拌終了後の吸光度を基準とした結果のグラフを Fig.3-1-1-2 に示す。

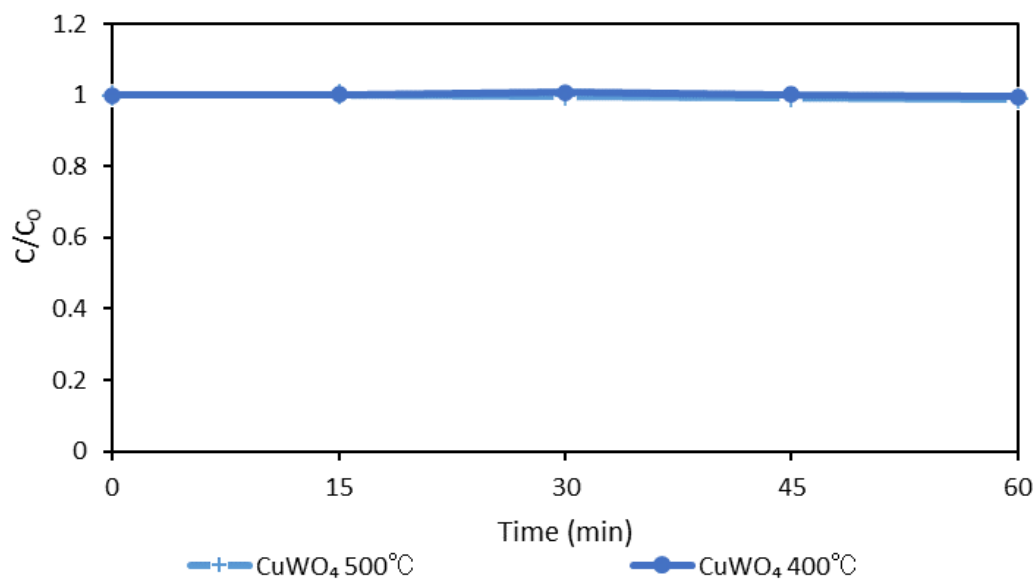


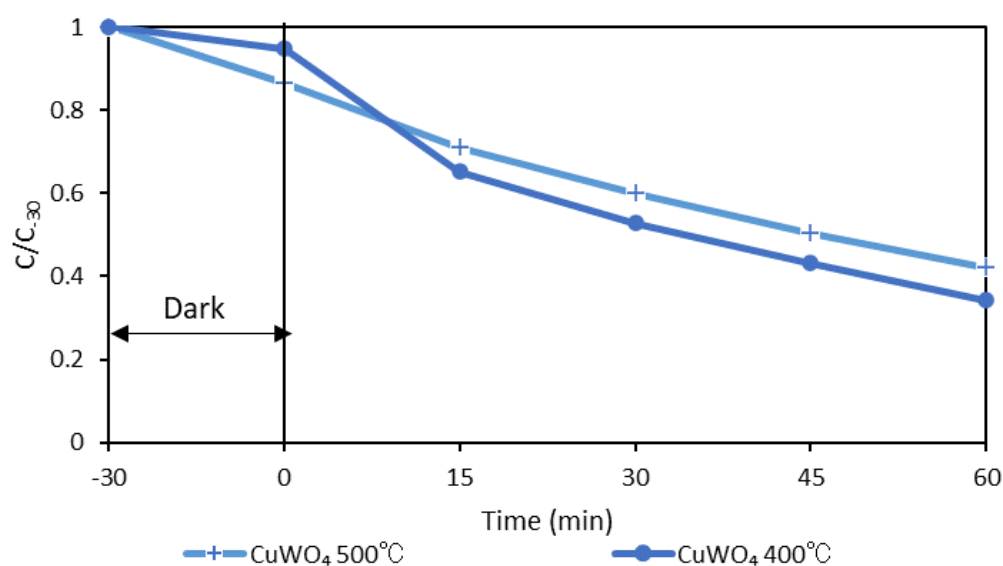
Fig.3-1-1-2 Photocatalytic decolorization of Methylene Blue (MB) under UV after stirring in dark.

暗所攪拌後の吸光度を 100% として、脱色率を測定したグラフである。どちらの光触媒も吸光度の変化がほとんど見られなかった。電荷分離をしても光触媒表面で電子と正孔の再結合が迅速に起きてしまうことが原因であると考えられる。そのため、ラジカルがほとんど生成されないため、メチレンメチレンブルーの脱色が進まないと考えられる。

そこで、ラジカル生成を促進させるために電子捕捉剤である過酸化水素を添加して実験を行うことにした。実験条件と結果を次のページに示す。

Table 3-1-1-2 Experimental conditions.

Sample	Methylene blue 20 ppm 35 mL
Photocatalyst	CuWO ₄ 40 mg
Activator	H ₂ O ₂ (93 μL)
Temperature	Room Temperature (25 °C)
Light source	Black Light (365 nm)
Irradiation time	60 min
Analysis	UV/vis spectroscopy

Fig.3-1-1-3 Photocatalytic decolorization of Methylene Blue (MB) under UV with H₂O₂.

用いる光触媒によって暗所攪拌後の吸着量に差があり、メチレンブルーの脱色効率の比較が難しいため、暗所攪拌終了後の吸光度を基準とした結果のグラフを以下に示す。

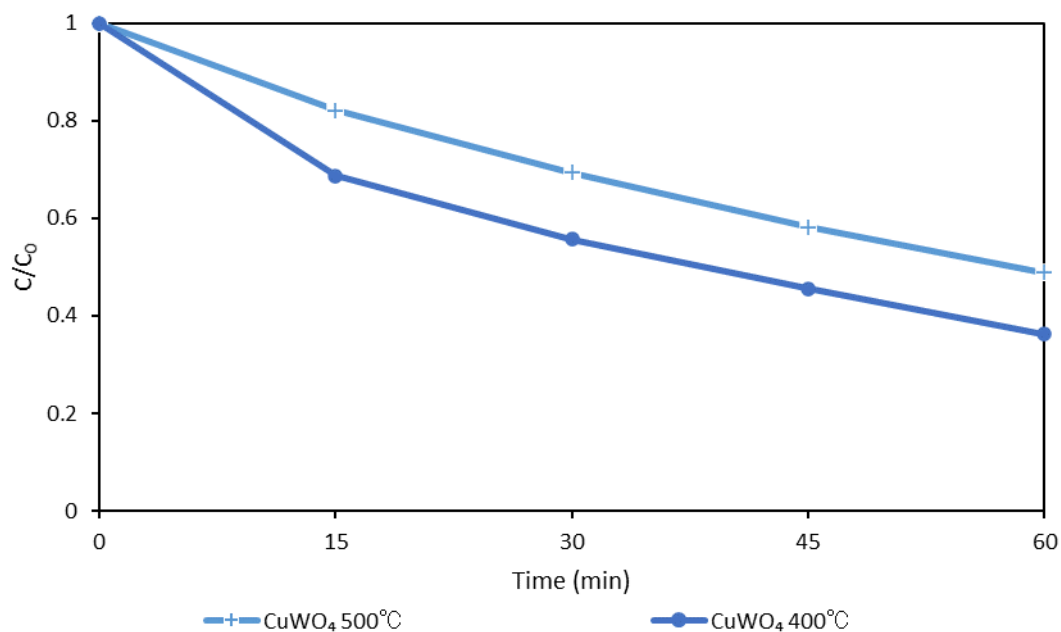


Fig.3-1-1-4 Photocatalytic decolorization of Methylene Blue (MB) under UV after stirring in dark with H₂O₂.

400 °Cで焼成した CuWO₄の方が、メチレンブルーの脱色効率は高かった。500 °Cで焼成した時は400 °Cで焼成した時と比較して結晶構造に欠陥が生じたと考えられる。今後の実験では400 °Cで、焼成した物を用いていく。また、ZnをドーピングしたCu_xZn_(1-x)WO₄も全て400 °Cで焼成した。

3-1-2 $\text{Cu}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{WO}_4$ の紫外光での脱色率の測定

調製した $\text{Cu}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{WO}_4$ 光触媒を用いてメチレンブルーの脱色実験を行った。実験条件と結果を以下に示す。

Table 3-1-2-1 Experimental conditions.

Sample	Methylene blue 20 ppm 35 mL
Photocatalyst	$\text{Cu}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{WO}_4$ 40 mg
Temperature	Room Temperature (25 °C)
Light source	Black Light (365 nm)
Irradiation time	60 min
Analysis	UV/vis spectroscopy

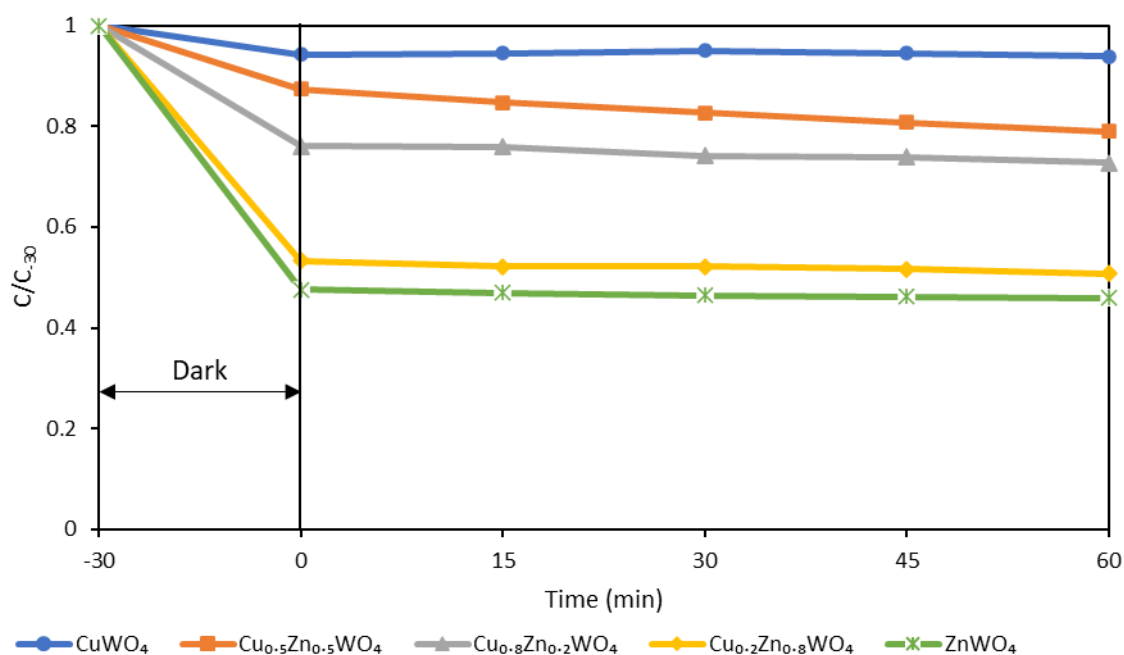


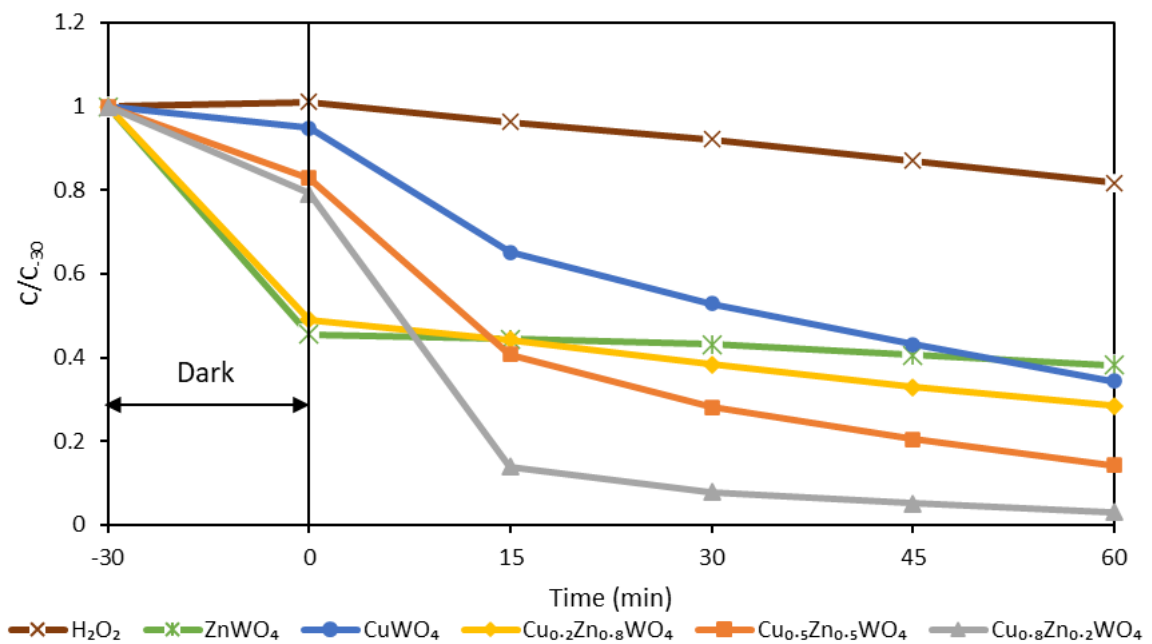
Fig.3-1-2-1 Photocatalytic decolorization of Methylene Blue (MB) under UV.

どの光触媒も暗所攪拌後に吸脱着平衡に達し、吸光度の変化は確認されなかった。これは、伝導帯の位置が比較的貴側にあり、十分にラジカルを生成することが難しいからだと考えられる。

次に、全ての触媒に暗所攪拌後に 93 μL (1000 ppm)の過酸化水素を添加した。
調製時に Zn をドーピングした触媒は高い脱色効率を示した。
以下に実験条件と結果を示す。

Table 3-1-2-2 Experimental conditions.

Sample	Methylene blue 20 ppm 35 mL
Photocatalyst	$\text{Cu}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{WO}_4$ 40 mg
Activator	H_2O_2 (93 μL)
Temperature	Room Temperature (25 $^\circ\text{C}$)
Light source	Black Light (365 nm)
Irradiation time	60 min
Analysis	UV/vis spectroscopy

Fig.3-1-2-2 Photocatalytic decolorization of Methylene Blue (MB) under UV with H_2O_2 .

過酸化水素は暗所攪拌終了後の 0 min の時に添加した。用いる光触媒によって暗所攪拌後の吸着量に差があり、メチレンブルーの脱色効率の比較が難しいため、暗所攪拌終了後の吸光度を基準とした結果のグラフを Fig.3-1-2-3 に示す。

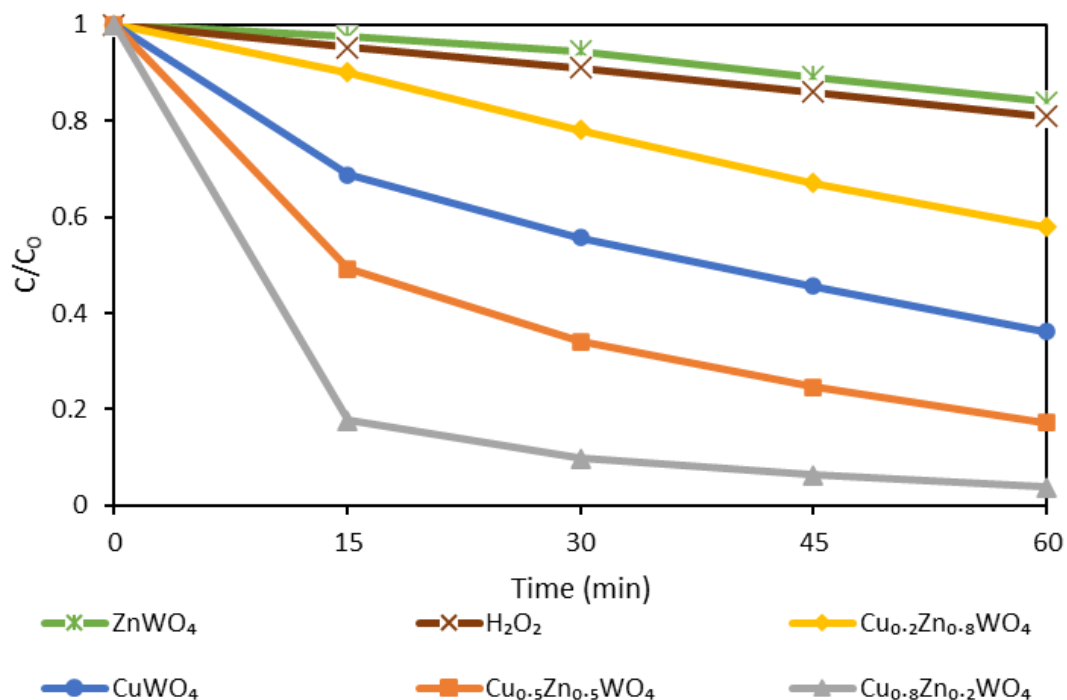


Fig.3-1-2-3 Photocatalytic decolorization of Methylene Blue (MB) under UV after stirring in dark with H₂O₂.

CuWO₄は60分でメチレンブルーを55%脱色した。暗所攪拌後において、最も脱色率が高かったのはCu_{0.8}Zn_{0.2}WO₄で、メチレンブルーを約96%脱色した。Cu_{0.8}Zn_{0.2}WO₄とCu_{0.5}Zn_{0.5}WO₄はCuWO₄と比較して活性が向上したが、Cu_{0.2}Zn_{0.8}WO₄とZnWO₄は活性が低下した。過酸化水素を添加して光を照射した場合、全ての光触媒で吸光度が減少した。このことから、光照射によって電荷分離が起こり、光生成電子によってH₂O₂を分解してヒドロキシラジカルを生成する反応が促進され、メチレンブルーの脱色速度が向上したと考えられる。また、ZnWO₄の光触媒活性はCuWO₄と比較すると光励起電荷キャリアの移動効率が不十分のため、メチレンブルーの脱色が進まなかったと考えられる。

過酸化水素を加えた時に、光の有無による影響を確かめるために、暗所で同様の実験を行った。

実験条件と結果を以下に示す。

Table 3-1-2-3 Experimental conditions.

Sample	Methylene blue 20 ppm 35 mL
Photocatalyst	$\text{Cu}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{WO}_4$ 40 mg
Activator	H_2O_2 (93 μL)
Temperature	Room Temperature (25 °C)
Light source	Black Light (365 nm)
Irradiation time	60 min
Analysis	UV/vis spectroscopy

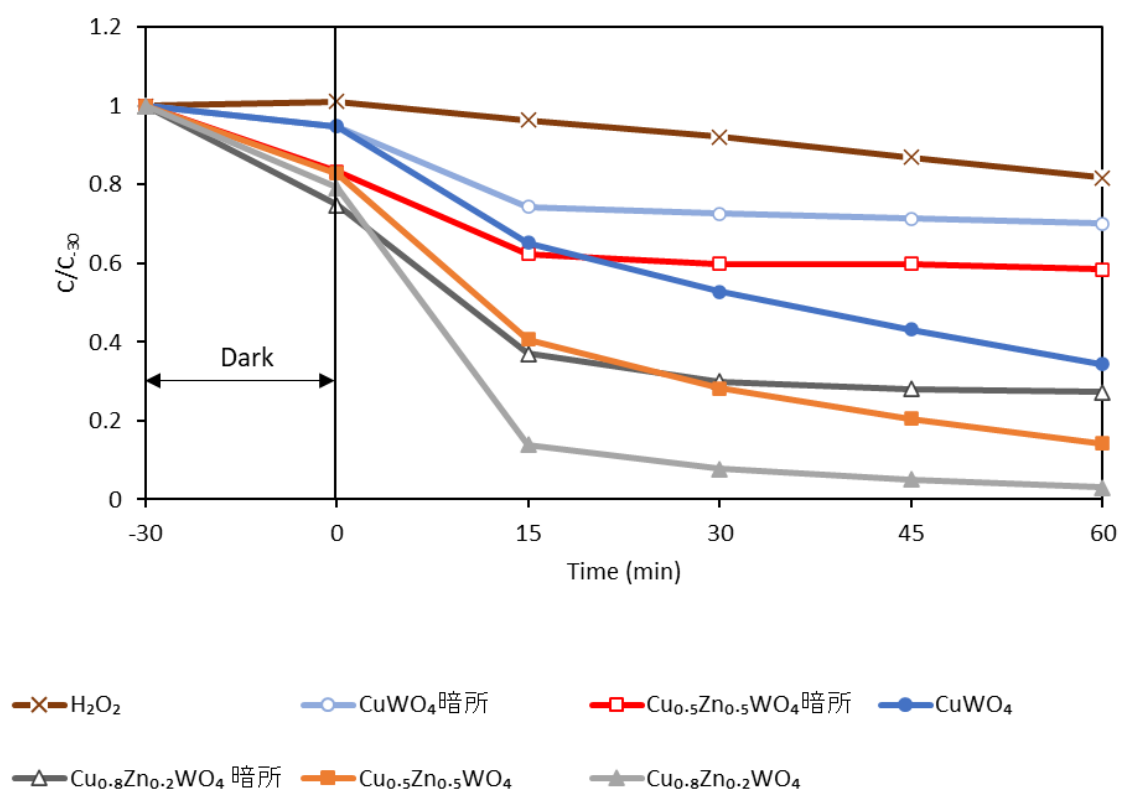


Fig.3-1-2-4-a Photocatalytic decolorization of Methylene Blue (MB) under UV using $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CuWO}_4$, $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{WO}_4$ and $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{WO}_4$.

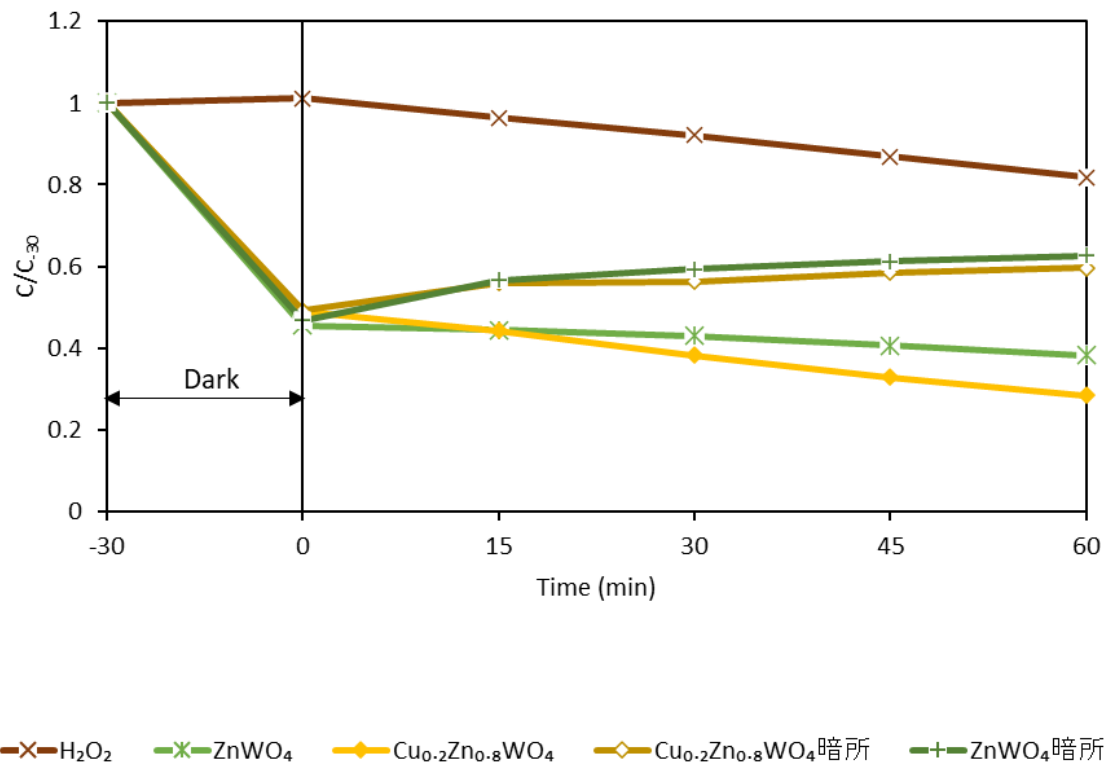


Fig.3-1-2-4-b Photocatalytic decolorization of Methylene Blue (MB) under UV using H₂O₂/Cu_{0.2}Zn_{0.8}WO₄ and ZnWO₄ with H₂O₂.

用いる光触媒によって暗所攪拌後の吸着量に差があるため、暗所攪拌終了後の吸光度を基準とした結果のグラフを Fig.3-1-2-5 に示す。

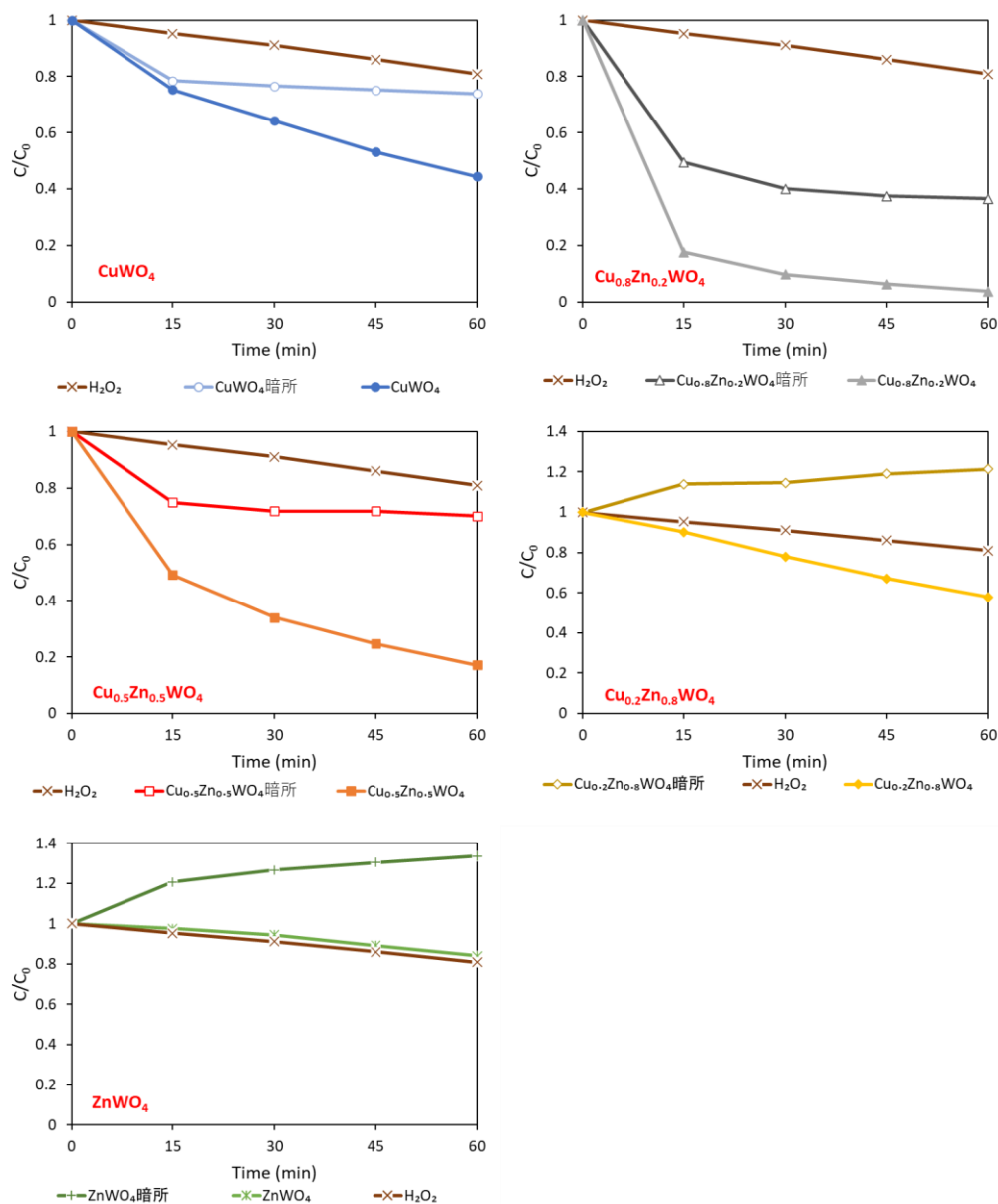


Fig.3-1-2-5 Photocatalytic decolorization of Methylene Blue (MB) under UV after stirring in dark with H_2O_2 .

$CuWO_4$, $Cu_{0.8}Zn_{0.2}WO_4$, $Cu_{0.5}Zn_{0.5}WO_4$ は光を照射していないときに 0~15min の間で吸光度の減少が見られたが、 $Cu_{0.2}Zn_{0.8}WO_4$ と $ZnWO_4$ はその傾向が見られなかった。そのため、 $CuWO_4$, $Cu_{0.8}Zn_{0.2}WO_4$, $Cu_{0.5}Zn_{0.5}WO_4$ は表面で過酸化水素を分解してヒドロキシラジカルを生成する反応が起きていると考えられる。今回の結果から、光触媒は電荷分離や H_2O_2 からのヒドロキシルラジカルの生成にも必須であると考えられる。

触媒効果による、過酸化水素を分解してラジカルを生成させる効果を確認するために、光照射下と暗所のそれぞれで $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{WO}_4$ を用いてメチレンブルーの脱色実験を行った。その際に、0~15 min の間は3分おきに溶液を分取した。

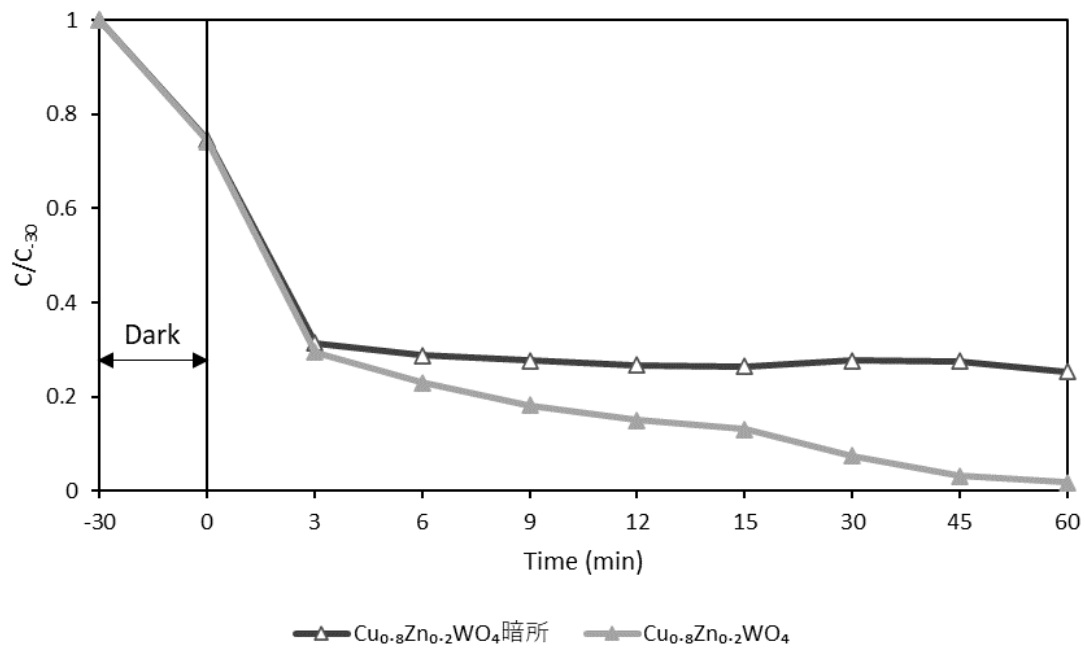


Fig.3-1-2-6 Photocatalytic decolorization of Methylene Blue (MB) under UV using $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{WO}_4$.

暗所の場合は0~3 min にかけて吸光度が大きく減少し、それ以降の吸光度は一定である。このことから、過酸化水素を分解してラジカルを生成させる反応は3分以内で行われ、それ以降は光触媒反応によって脱色が進んでいることが確認された。

上記の結果を踏まえて、光触媒反応のみが行われている 15 min~60 min のメチレンブルーの脱色実験の結果を以下に示す。

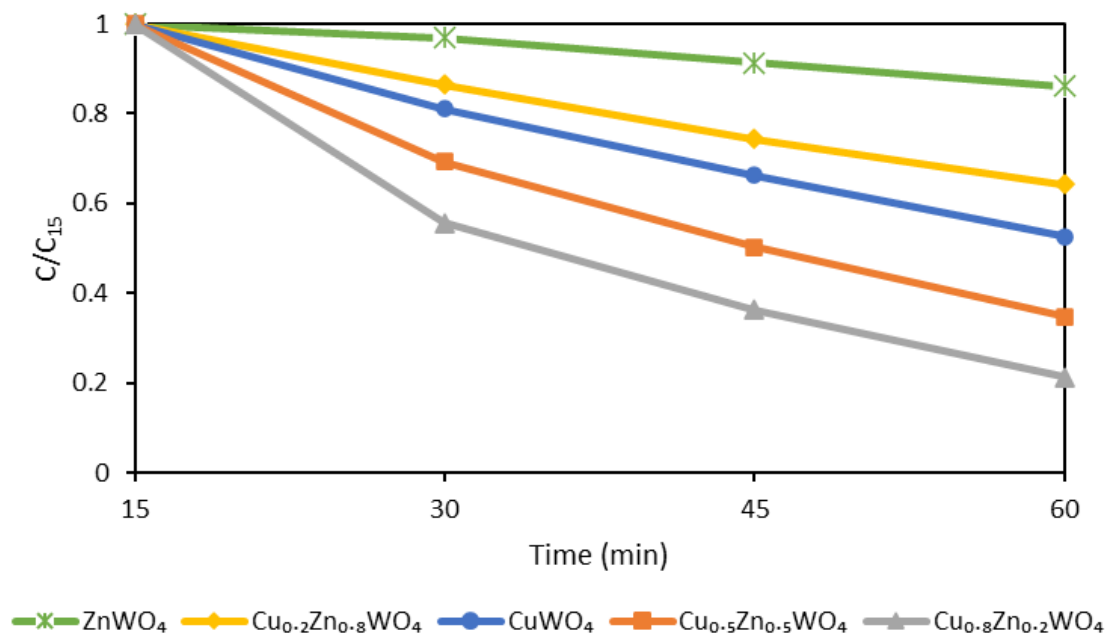


Fig.3-1-2-7 Photocatalytic decolorization of Methylene Blue (MB) under UV after stirring in dark from 15 min to 60 min with H₂O₂.

光を照射して 15 分後の吸光度を基準として、どれくらい脱色されたのかを測定したグラフである。最も結果が良かったのは、Cu_{0.8}Zn_{0.2}WO₄で光触媒反応のみで約 79%脱色した。亜鉛のドーピング量が比較的少ないときは CuWO₄よりも活性が向上した。しかし、亜鉛の量を多くしていくと脱色効率は低下した。ZnWO₄の光触媒活性は CuWO₄と比較すると光励起電荷キャリアの移動効率が不十分なため、メチレンブルーの脱色が進まなかったと考えられる。

3-1-3 $\text{Cu}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{WO}_4$ の可視光での脱色率の測定

それぞれの光触媒のメチレンブルーの脱色実験を可視光下でも行い、紫外光照射時の脱色実験結果と比較した。

実験条件と結果を以下に示す。

Table 3-1-3 Experimental conditions.

Sample	Methylene blue 20 ppm 35 mL
Photocatalyst	$\text{Cu}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{WO}_4$ 40 mg
Activator	H_2O_2 (93 μL)
Temperature	Room Temperature (25 °C)
Light source	Xenon Lamp ($\lambda \geq 420$ nm, 1200 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$)
Irradiation time	60 min
Analysis	UV/vis spectroscopy

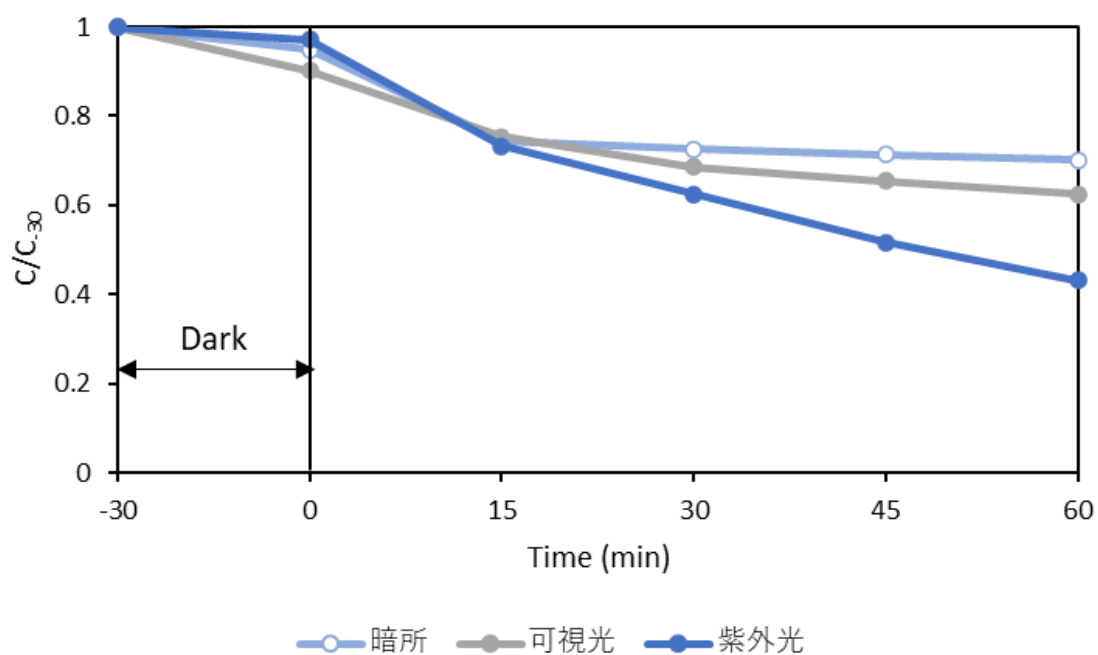


Fig.3-1-3-1 Photocatalytic decolorization of Methylene Blue (MB) under UV and visible light using $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CuWO}_4$.

Fig.3-1-3-2 に暗所攪拌終了後の吸光度を基準とした結果のグラフを示す。

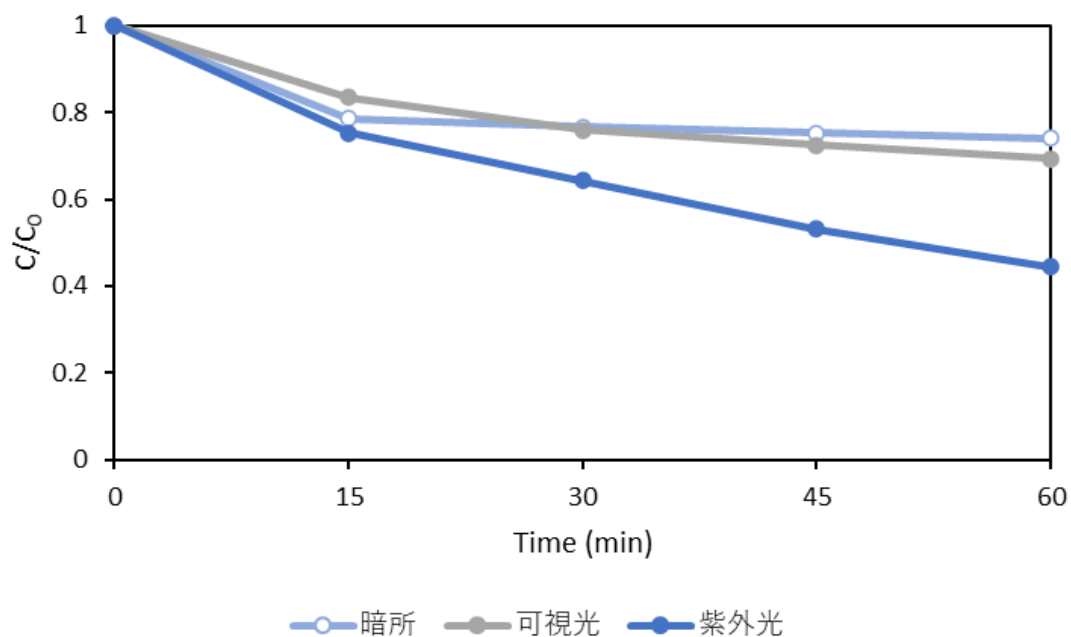


Fig.3-1-3-2 Photocatalytic decolorization of Methylene Blue (MB) under UV and visible light using $H_2O_2/CuWO_4$ after stirring in dark.

紫外光照射下では約 55%のメチレンブルーを脱色したが、可視光照射下では約 30%の脱色率にとどまった。暗所の時の 15 分以降の吸光度が一定になったのに対し、可視光照射時は吸光度の減少が見られたので、可視光でも脱色が進むことが確認できた。

次のページに $Cu_{0.8}Zn_{0.2}WO_4$ の実験結果を示す。

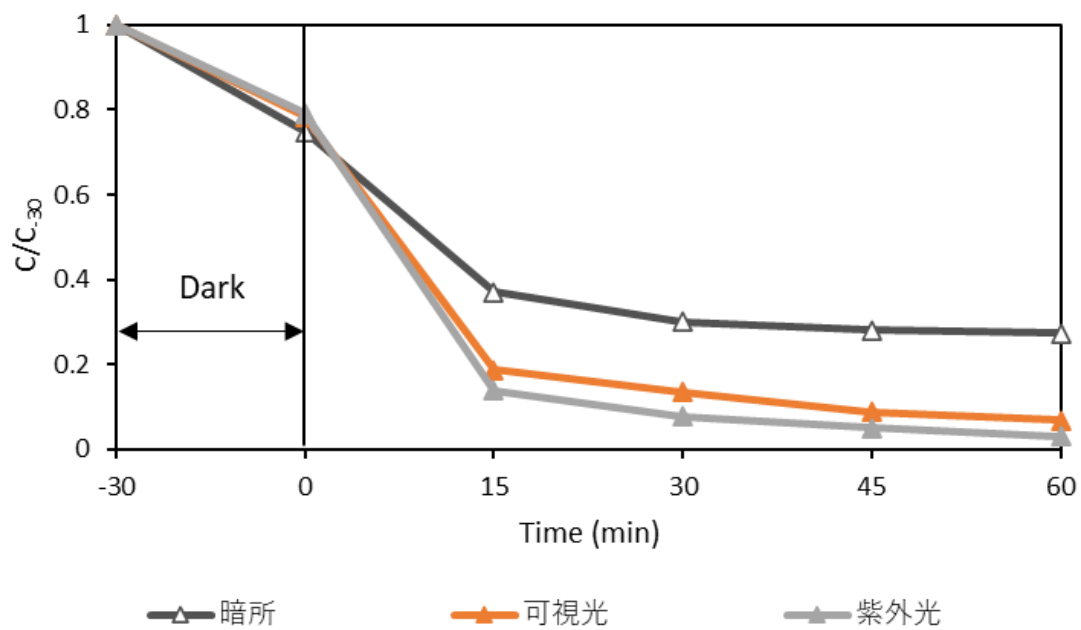


Fig.3-1-3-3 Photocatalytic decolorization of Methylene Blue (MB) under UV and visible light using $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{WO}_4$.

Fig.3-1-3-4 に暗所攪拌終了後の吸光度を基準とした結果のグラフを示す。

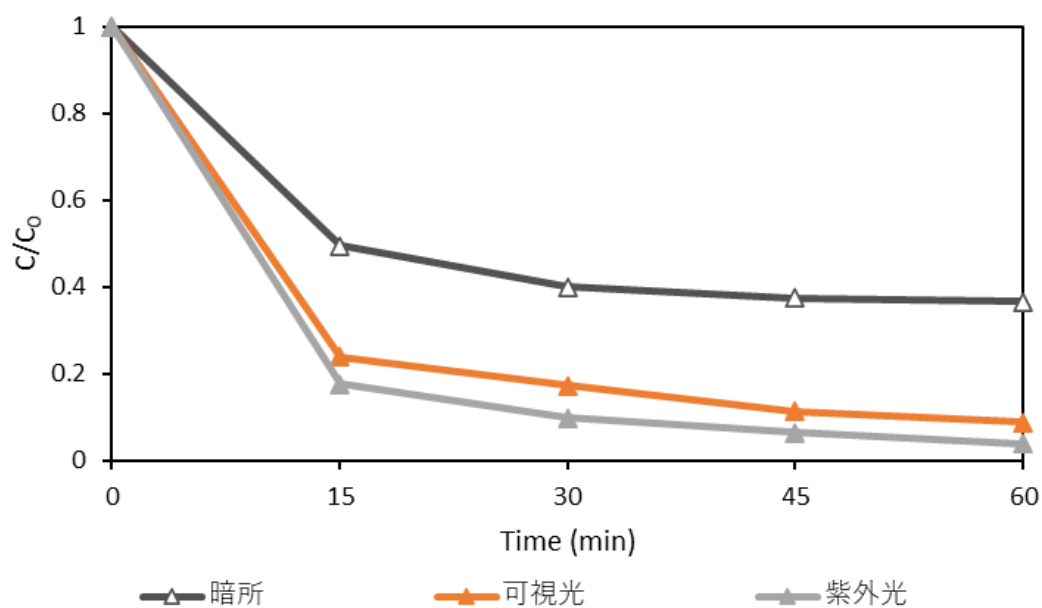


Fig.3-1-3-4 Photocatalytic decolorization of Methylene Blue (MB) under UV and visible light using $H_2O_2/Cu_{0.8}Zn_{0.2}WO_4$ after stirring in dark.

紫外光照射下では約 96% のメチレンブルーを脱色したが、可視光照射下では約 91% 脱色した。可視光下でも高い脱色率を示したが、常に紫外光の方が吸光度が低いため、光の吸収と強度が密接に関係していると考えられる。

Fig.3-1-3-5 に $Cu_{0.5}Zn_{0.5}WO_4$ の実験結果を示す。

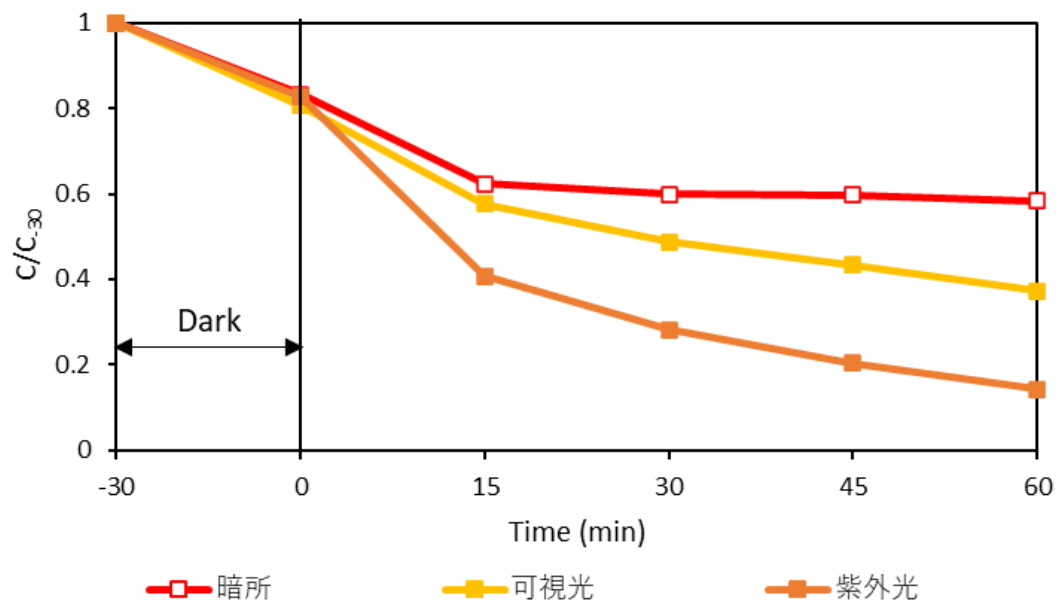


Fig.3-1-3-5 Photocatalytic decolorization of Methylene Blue (MB) under UV and visible light using $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{WO}_4$.

Fig.3-1-3-6 に暗所攪拌終了後の吸光度を基準とした結果のグラフを示す。

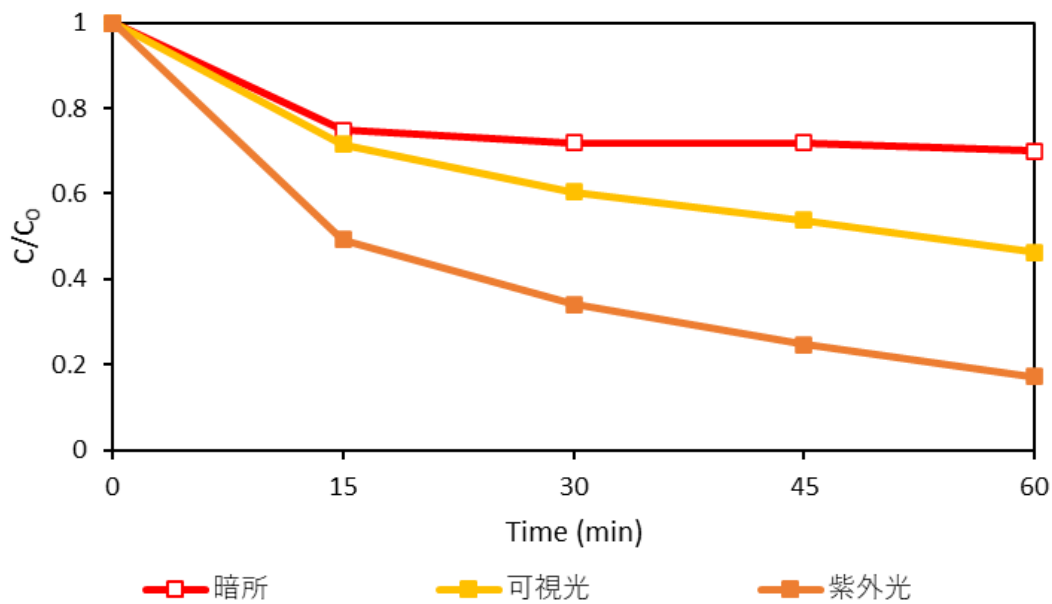


Fig.3-1-3-6 Photocatalytic decolorization of Methylene Blue (MB) under UV and visible light using $H_2O_2/Cu_{0.5}Zn_{0.5}WO_4$ after stirring in dark.

紫外光照射下では約 82% のメチレンブルーを脱色したが、可視光照射下では約 54% の脱色率にとどまった。この光触媒も可視光下で脱色は進んだが、脱色率は大きく減少したことが確認された。

次のページに $Cu_{0.2}Zn_{0.8}WO_4$ の実験結果を示す。

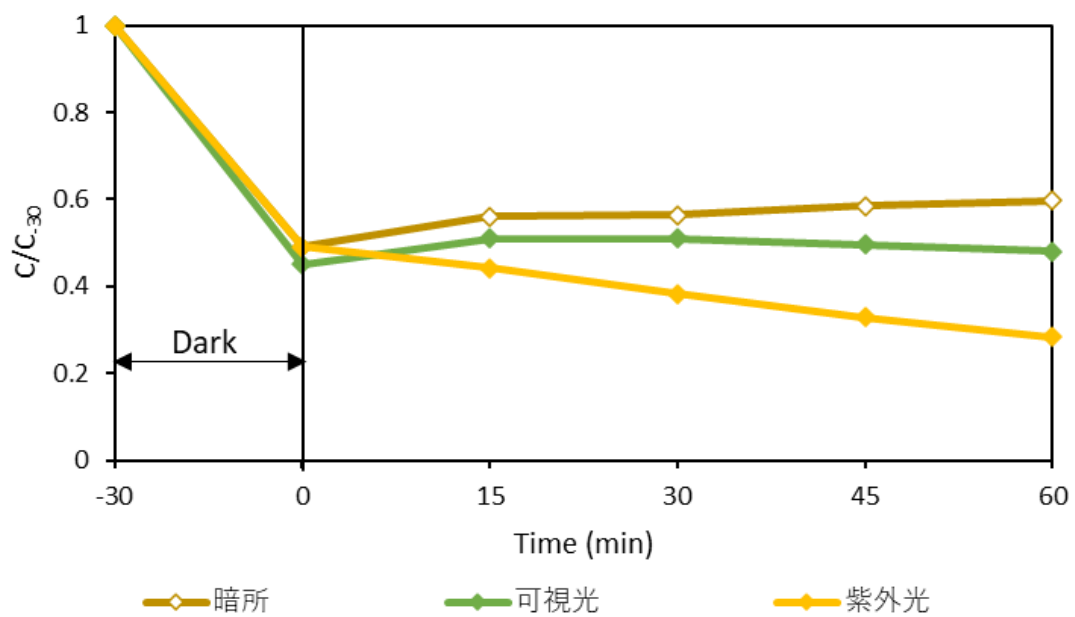


Fig.3-1-3-7 Photocatalytic decolorization of Methylene Blue (MB) under UV and visible light using $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{WO}_4$.

次のページに暗所攪拌終了後の吸光度を基準とした結果のグラフを示す。

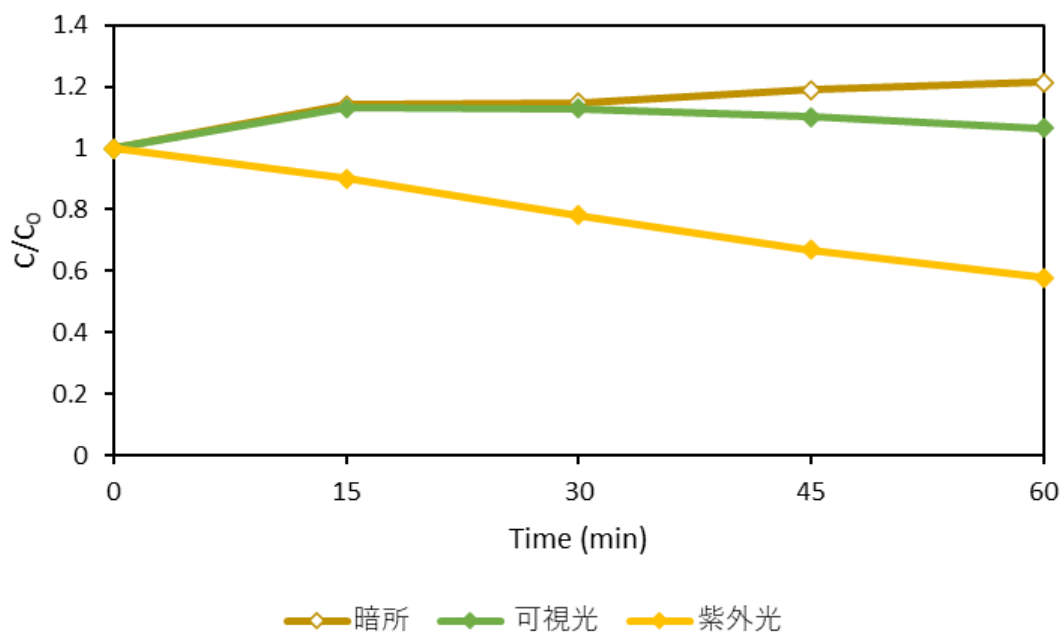


Fig.3-1-3-8 Photocatalytic decolorization of Methylene Blue (MB) under UV and visible light using $H_2O_2/Cu_{0.2}Zn_{0.8}WO_4$ after stirring in dark.

紫外光照射下では約 42% のメチレンブルーを脱色したが、可視光照射下では暗所攪拌後に吸着が起こったのみであった。 $Cu_{0.2}Zn_{0.8}WO_4$ は亜鉛の方が多く存在していることもあり、 $CuWO_4$ と $ZnWO_4$ のヘテロ接合のうちの $ZnWO_4$ の影響を大きく受けるため、可視光照射時の反応が起こらなかったと考えられる。

次のページに $ZnWO_4$ の実験結果を示す。

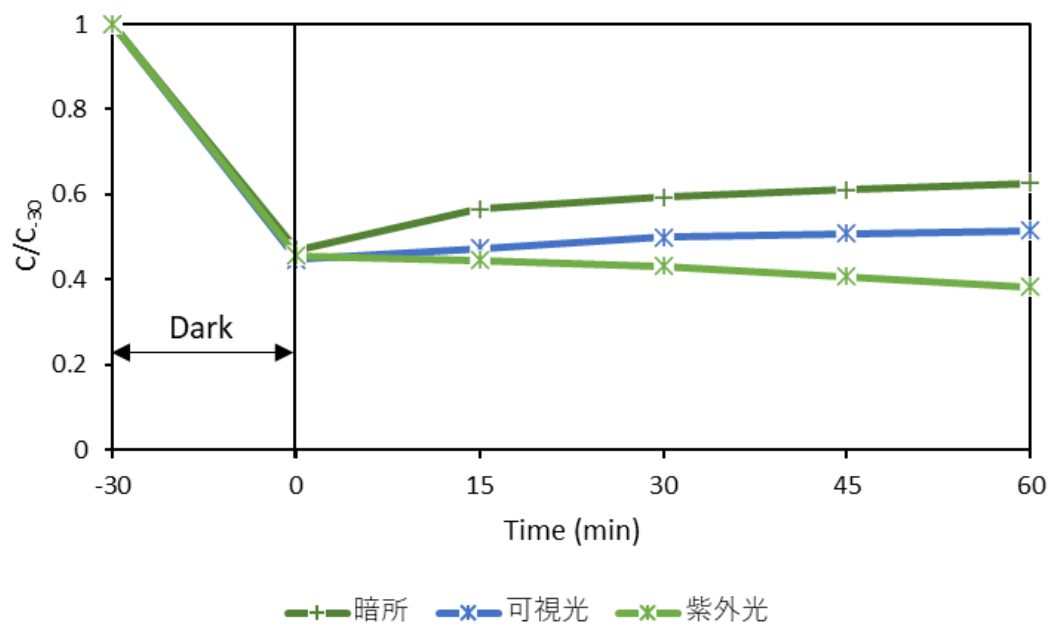


Fig.3-1-3-9 Photocatalytic decolorization of Methylene Blue (MB) under UV and visible light using $H_2O_2/ZnWO_4$.

次のページに暗所攪拌終了後の吸光度を基準とした結果のグラフを示す。

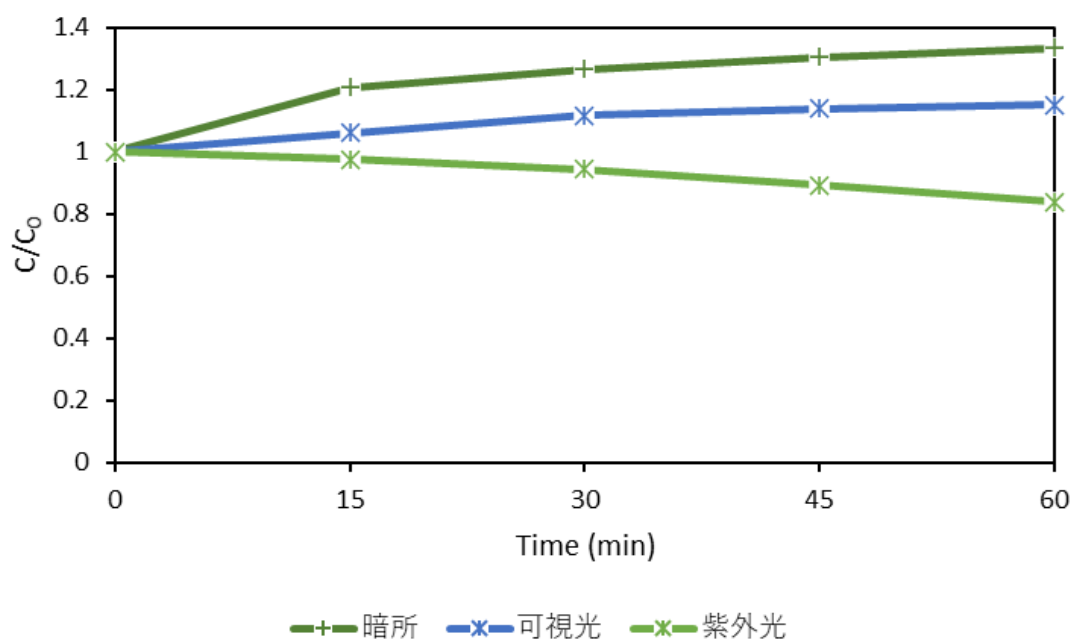


Fig.3-1-3-10 Photocatalytic decolorization of Methylene Blue (MB) under UV and visible light using $\text{H}_2\text{O}_2/\text{ZnWO}_4$ after stirring in dark.

紫外光照射下では約 16% のメチレンブルーを脱色したが、可視光照射下では暗所攪拌後に吸着が起こったのみであった。 ZnWO_4 は光の吸収端が約 375 nm であるため、可視光では電荷分離が起こらず、反応が進まないと考えられる。

可視光下でも紫外光の時と同様に $\text{ZnWO}_4 < \text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{WO}_4 < \text{CuWO}_4 < \text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{WO}_4 < \text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{WO}_4$ の順で高い活性を示した。そのため、 CuWO_4 に亜鉛をドーピングすることで形成されたヘテロ接合によってバンドギャップが小さくなり、脱色実験に反映されたと考えられる。

3-1-4 光触媒活性持続性測定

光触媒的水素生成活性の持続性について検討した。実験条件を Table 3-1-4、結果を Fig.3-1-4 に示す。この実験では、暗所攪拌→過酸化水素を加えて光照射→洗浄を1サイクルとし、1時間の光照射を4回、計4hメチレンブルーの脱色実験について、 $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{WO}_4$ 光触媒を用いて行った。比較として、暗所での実験も行った。

Table 3-1-4 Experimental conditions.

Sample	Methylene blue 20 ppm 35 mL
Photocatalyst	$\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{WO}_4$ 40 mg
Activator	H_2O_2 (93 μL)
Temperature	Room Temperature (25 °C)
Light source	Black Light (365 nm)
Irradiation time	60 min
Analysis	UV/vis spectroscopy

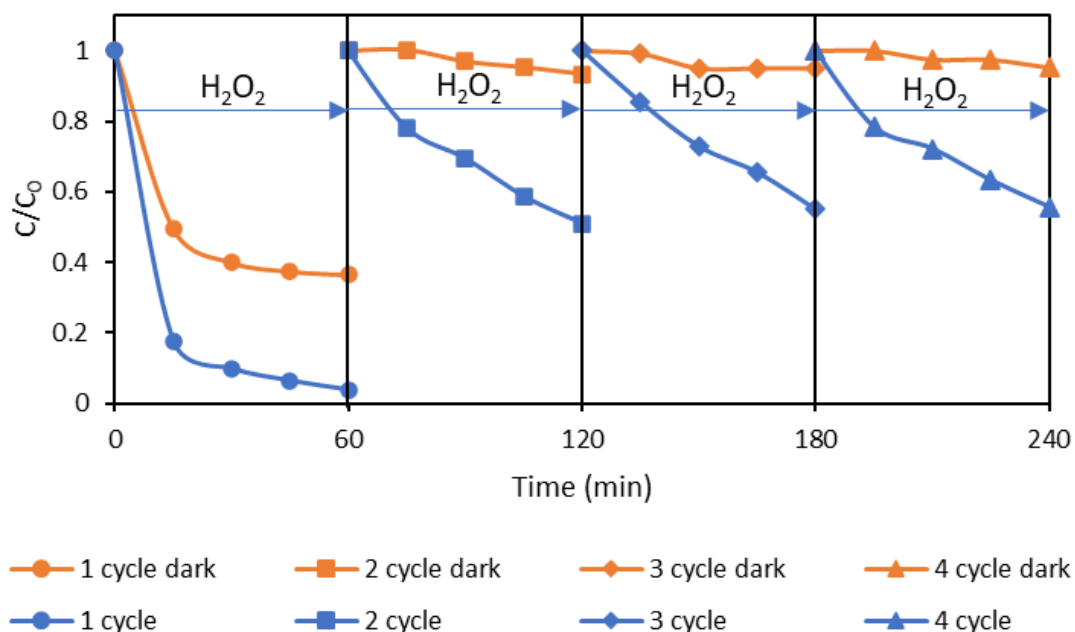


Fig.3-1-4 Cycling runs of $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{WO}_4$.

各サイクルの暗所攪拌後の脱色率を記録したサイクル実験では、1サイクル目と2サイクル目の暗所攪拌後の脱色能力に減少が見られた。しかし2サイクル目以降は変化が見られなかった。これは、触媒表面で過酸化水素を分解してヒドロキシラジカルを生成させる反応が起こりにくくなったからである。光触媒の表面にメチレンブルーを脱色することで生じた有機物が付着しているため、過酸化水素を分解させる反応があまり進まなかったと考えられる。また、光を当てたときは2~4サイクル目は約50%のメチレンブルーが安定して脱色されたため、光触媒による過酸化水素分解からのヒドロキシラジカル生成反応は安定して起きていると考えられる。

3-1-5 捕捉剤実験

$\text{Cu}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{WO}_4$ 光触媒のメカニズムを解明するため、ラジカル捕捉実験により主要な活性種を検出した。捕捉剤は、 $\cdot\text{OH}$ は 2-プロパノール (10 mL)、 $\cdot\text{O}_2^-$ はベンゾキノン (17.5 mL)、 h^+ は EDTA-2Na (17.5 mL) を用いた。今回は、脱色効率が最も高い結果となった、 $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{WO}_4$ の光触媒を用いて行った。比較として、光を当てない場合も実験を行った。実験条件を Table 3-1-5、結果を Fig.3-1-5 に示す。

Table 3-1-5 Experimental conditions.

Sample	Methylene blue 20 ppm 35 mL
Photocatalyst	$\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{WO}_4$ 40 mg
Activator	H_2O_2 (93 μL)
Temperature	Room Temperature (25 °C)
Light source	Black Light (365 nm)
Irradiation time	60 min
Analysis	UV/vis spectroscopy

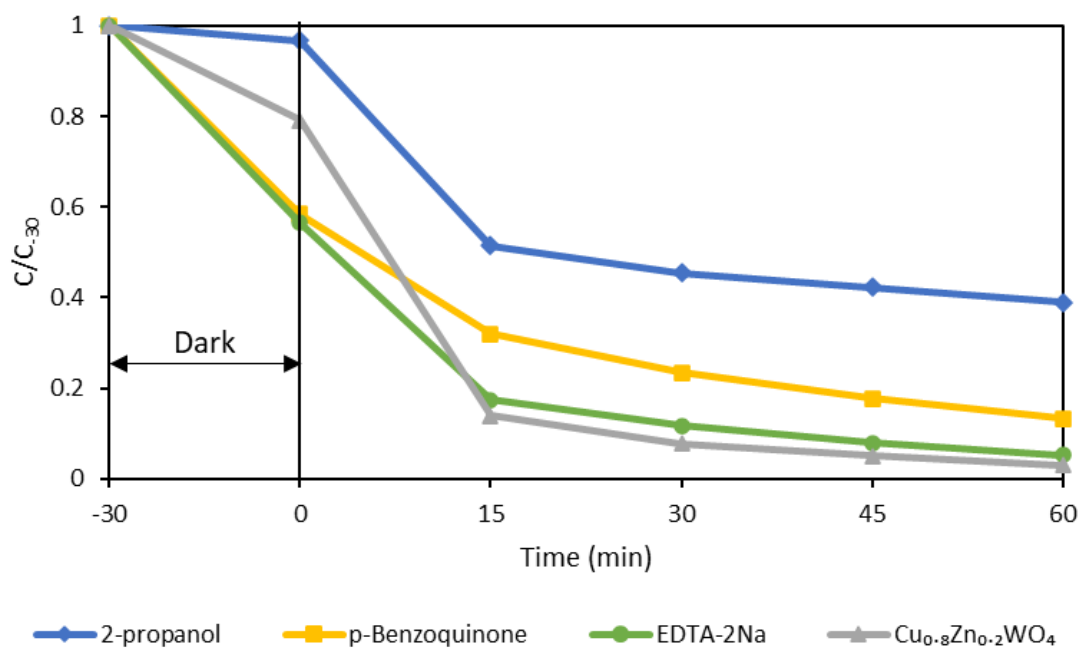


Fig.3-1-5-1 Species trapping experiments for Methylene blue decolorization with H_2O_2 .

用いる捕捉剤によって暗所攪拌後の吸着量に差があり、メチレンブルーの脱色効率の比較が難しいため、暗所攪拌終了後の結果のグラフを以下に示す。

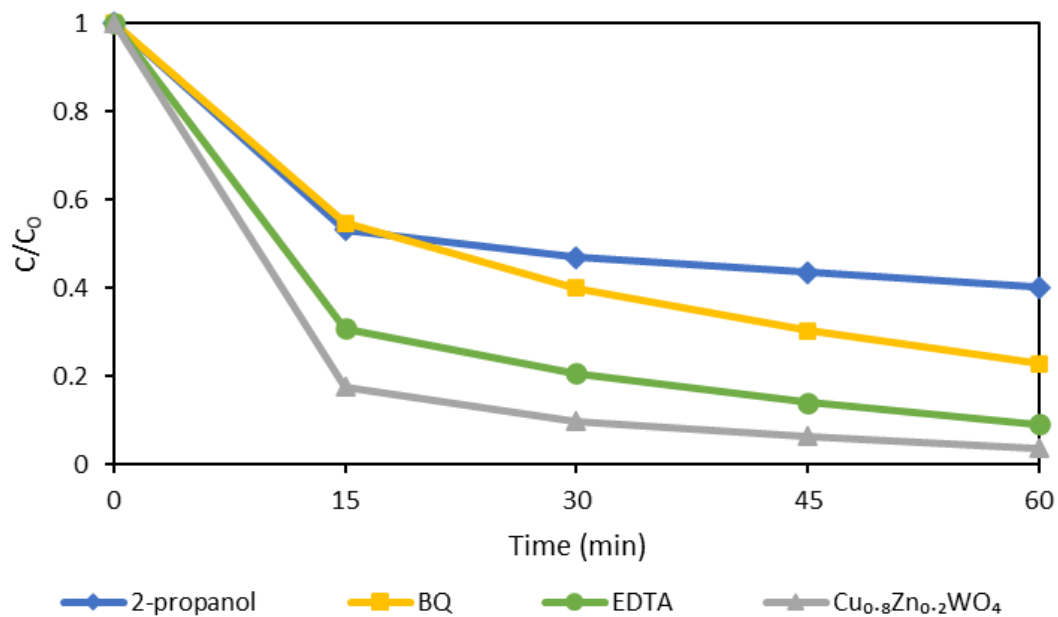


Fig.3-1-5-2 Species trapping experiments for Methylene blue decolorization after stirring in dark with H₂O₂.

捕捉剤が存在しないときはメチレンブルーを 96%脱色していたが、2-プロパノールを加えると 60%に減少し、ベンゾキノンを加えると 78%に減少した。また、反応系で H₂O₂ を分解して・OH を生成する反応が起きていると考えられるため、主な活性種は・OH であると考えられる。

3-1-6 その他の染料を用いた光触媒脱色実験

メチレンブルーの脱色実験において最も結果の良かった $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{WO}_4$ 光触媒を用いてその他の染料脱色実験を行った。Table 3-1-6 に実験条件を示す。

Table 3-1-6 Experimental conditions.

Sample	Methylene blue, Methyl orange, Rhodamine B, Brilliant Green 20 ppm 35 mL
Photocatalyst	$\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{WO}_4$ 40 mg
Activator	H_2O_2 (93 μL)
Temperature	Room Temperature (25 °C)
Light source	Black Light (365 nm)
Irradiation time	60 min
Analysis	UV/vis spectroscopy

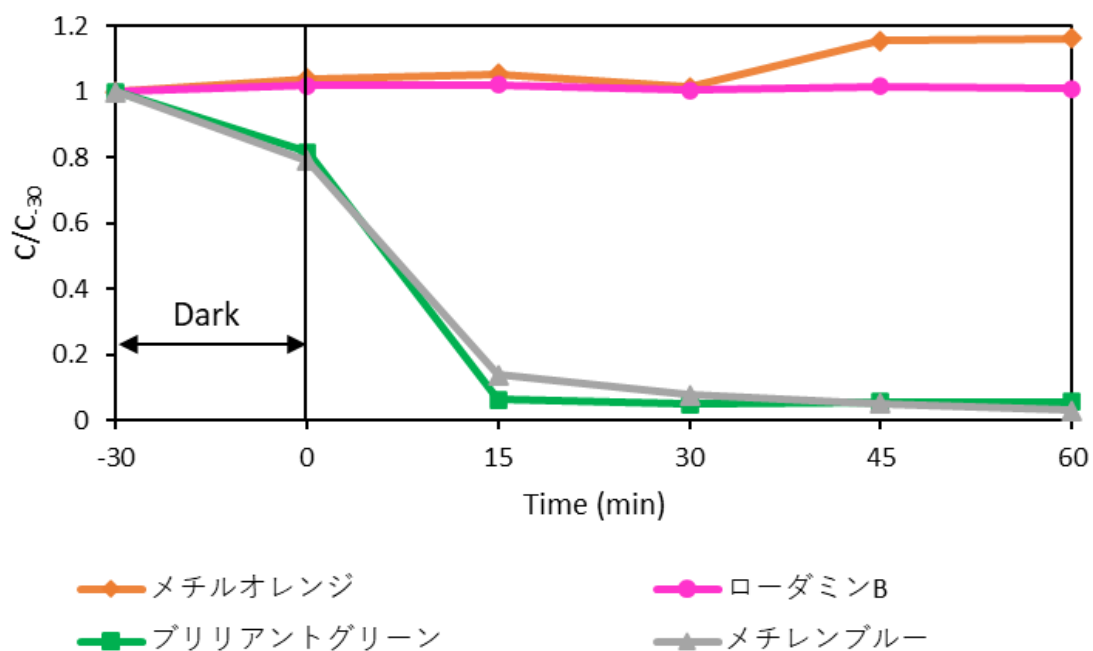


Fig.3-1-6 Photocatalytic decolorization of dyes under UV with H₂O₂.

メチレンブルーとブリリアントグリーンは脱色することができたが、メチルオレンジとローダミンBの脱色率は減少しなかった。メチレンブルー、ブリリアントグリーン、ローダミンBはカチオン性染料、メチルオレンジはアニオン性染料である。そのため、Cu_{0.8}Zn_{0.2}WO₄光触媒の表面は負に帯電しており、静電的な相互作用により染料の吸着が起こりやすいため脱色が進むと考えられる。

また、ローダミンBの脱色は起こらなかったが、これは染料の分子配列や染料に対する光触媒表面での吸収特性によるものと考えられる。

3-2 XRD 測定

調製した光触媒 CuWO_4 , $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{WO}_4$, $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{WO}_4$, $\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{WO}_4$, ZnWO_4 の XRD スペクトルを以下に示す。

特徴的なピークが観察されたことから、 CuWO_4 の調製に成功した。 $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{WO}_4$ は、Zn の量が少ないため、 CuWO_4 と同じようなピークを示した。この結果より、Zn をドーブしても構造が維持できていると考えられる。また、Zn の量を増やしていくと、 ZnWO_4 のピークが観察されたため、上手く合成されたことが確認された。

2つ以上の光触媒に共通して存在するピークは、ピーク位置がほとんど変化しておらず、 CuWO_4 と ZnWO_4 の両方のピークが確認された。また、 CuWO_4 の 26° 付近の (-101) 面は $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{WO}_4$ と $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{WO}_4$ では 25.6° 付近にピークシフトしていた。そのため、 $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{WO}_4$ と $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{WO}_4$ では一部で固溶体を形成していると考えられるが、基本的には CuWO_4 と ZnWO_4 の両者がヘテロ接合していると考えられる。

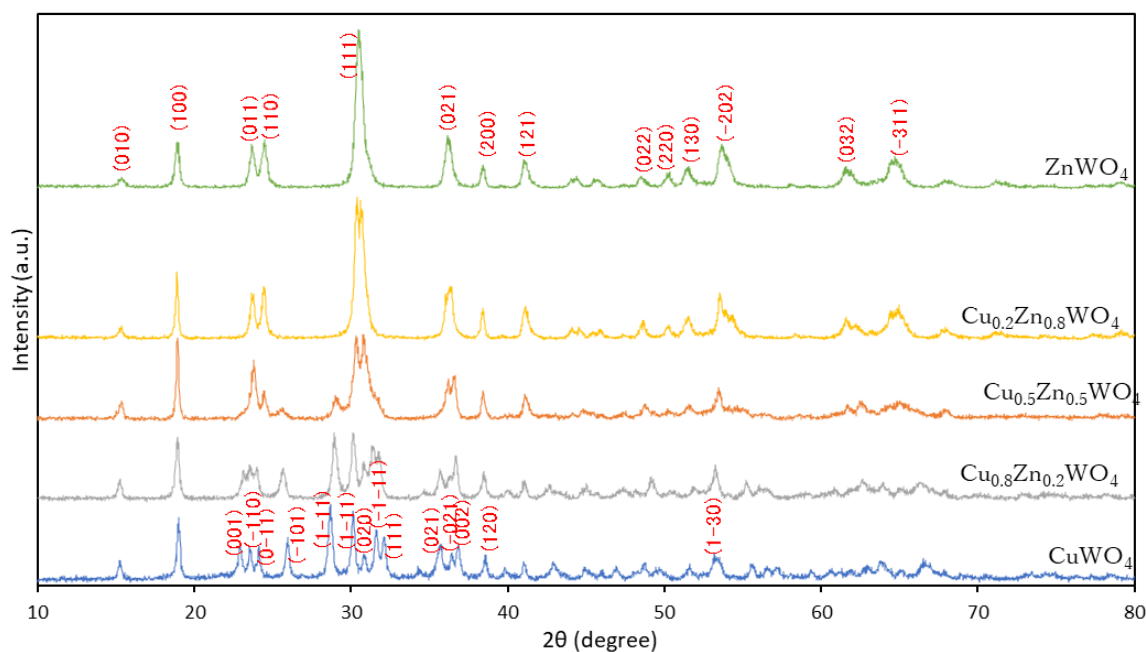


Fig.3-2-1 XRD patterns of photocatalysts.

次にメチレンブルーの脱色で最も活性の高い $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{WO}_4$ の実験前後の XRD スペクトルを以下に示す。

実験前後でピークの変化は観測されなかったため、結晶構造に大きな変化なく、 $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{WO}_4$ の構造安定性が確認された。

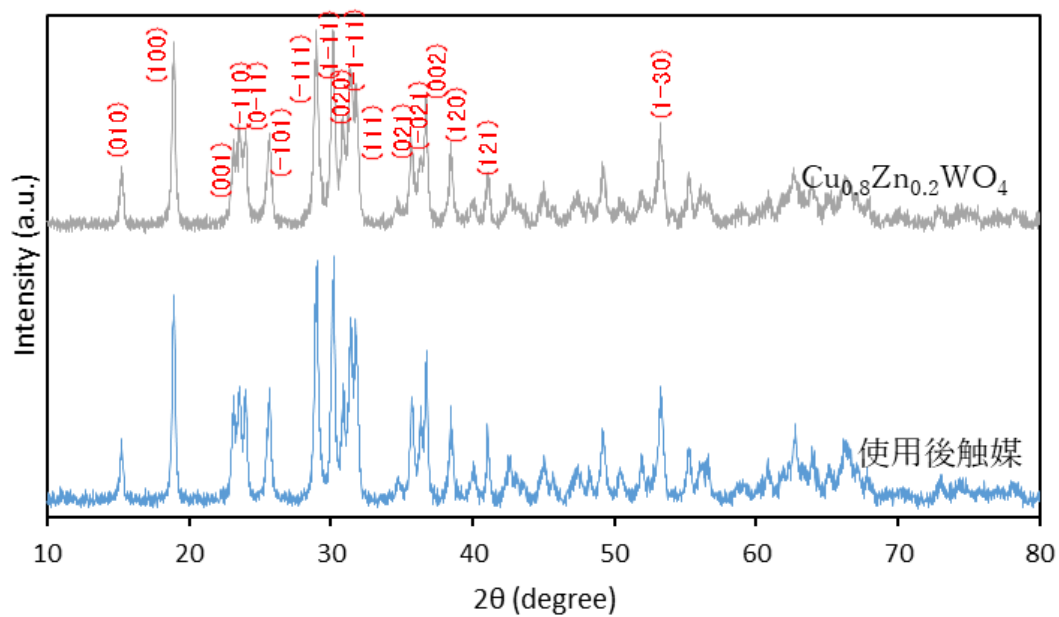


Fig.3-2-2 XRD patterns of $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{WO}_4$.

3-3 SEM 測定

調製した各光触媒の SEM 画像を以下に示す。表面形態は粒子が重なり合っており、球状の粒子が多いことが確認された。Zn が比較的少ない CuWO_4 , $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{WO}_4$, $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{WO}_4$ は凝集している粒子が大きく、表面の凸凹が目立つことが確認された。Zn が多く含まれている $\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{WO}_4$ と ZnWO_4 は凝集している粒子が小さく、表面の凸凹が少なく比較的滑らかな表面形態が確認できた。

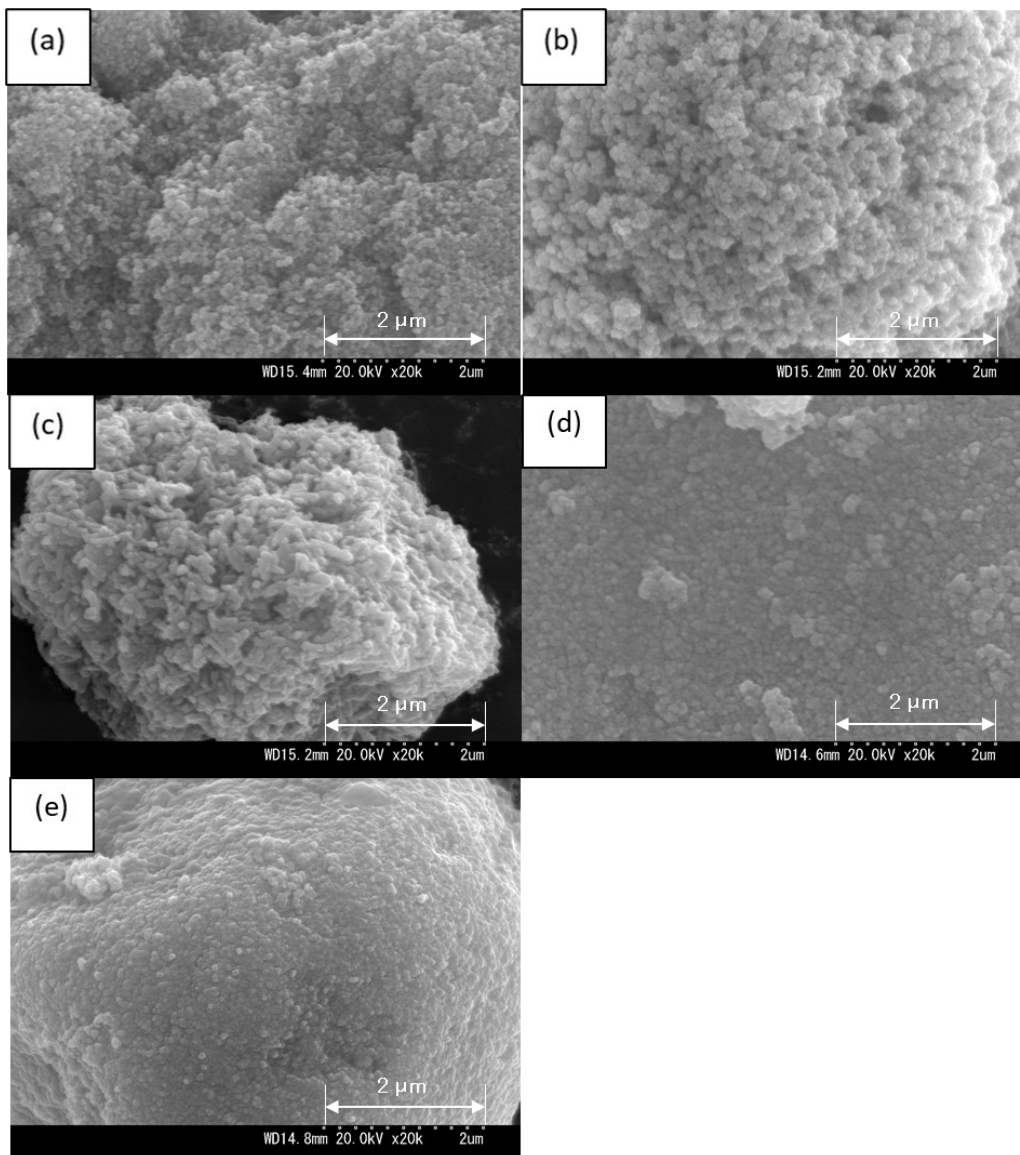


Fig.3-3 SEM images of CuWO_4 (a), $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{WO}_4$ (b), $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{WO}_4$ (c), $\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{WO}_4$ (d) and ZnWO_4 (e).

3-4 TEM 測定

調製した各光触媒の TEM 画像を以下に示す。

SEM 画像と同様に光触媒の表面に細かい粒子が凝集しているのが確認できた。

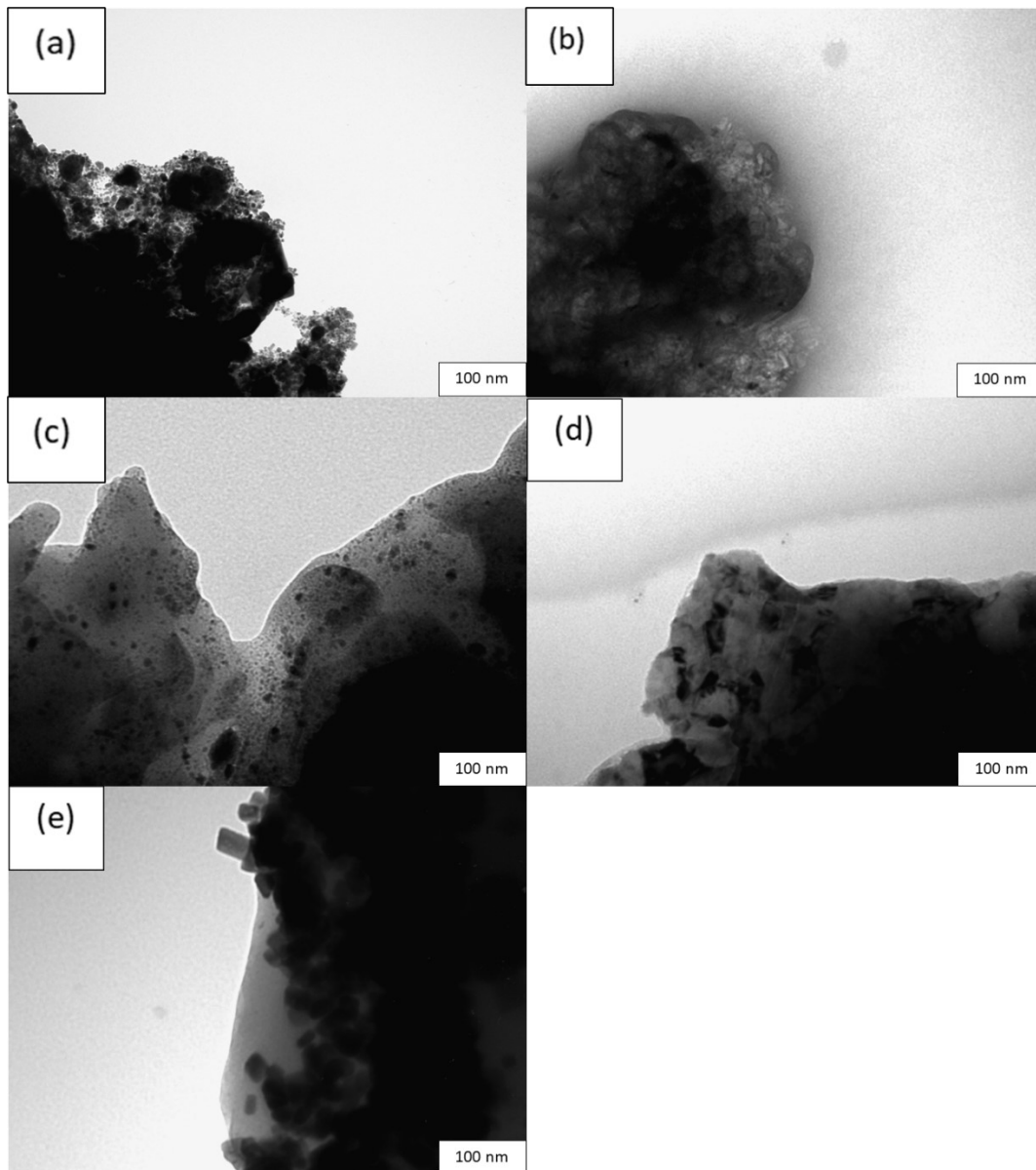


Fig.3-4 TEM images of CuWO_4 (a), $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{WO}_4$ (b), $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{WO}_4$ (c), $\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{WO}_4$ (d) and ZnWO_4 (e).

3-5 DRS 測定

$\text{Cu}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{WO}_4$ の吸収領域における Zn の影響を調べるため、 CuWO_4 、 $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{WO}_4$ 、 $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{WO}_4$ 、 $\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{WO}_4$ 、 ZnWO_4 の DRS 測定結果を Fig.3-5-1 に示す。 $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{WO}_4$ は CuWO_4 と比較して光の吸収量が増加し、亜鉛のドーピング量が増えるほど光の吸収量が減少した。 ZnWO_4 は他の光触媒と比較しても吸光度が小さいことが確認された。そのため、亜鉛のドーピング量が多いほど ZnWO_4 の影響を受けやすくなる。また、 ZnWO_4 はメチレンブルーの脱色がほとんど起こらなかったことから、光の吸収、電荷分離が起こりにくいと考えられる。

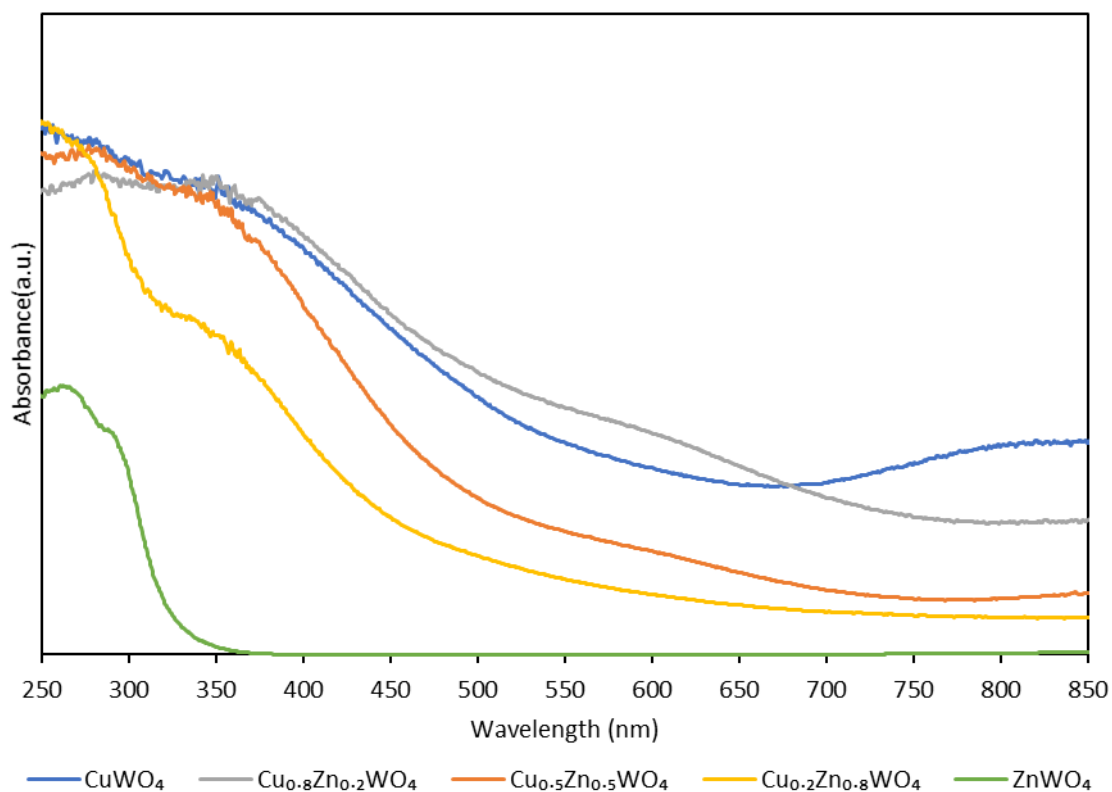


Fig.3-5-1 DRS patterns of photocatalysts.

DRS 測定の結果より算出したタークプロット図を以下に示す。バンドギャップエネルギーは、 CuWO_4 は 1.80 eV、最も活性が高かった $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{WO}_4$ は 1.70 eV であった。 $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{WO}_4$ は CuWO_4 と比べてバンドギャップは小さくなったが、Zn が多くなるとバンドギャップは大きくなった。このことから、バンドギャップエネルギーの大きさは Cu と Zn の比に大きく依存することが確認された。

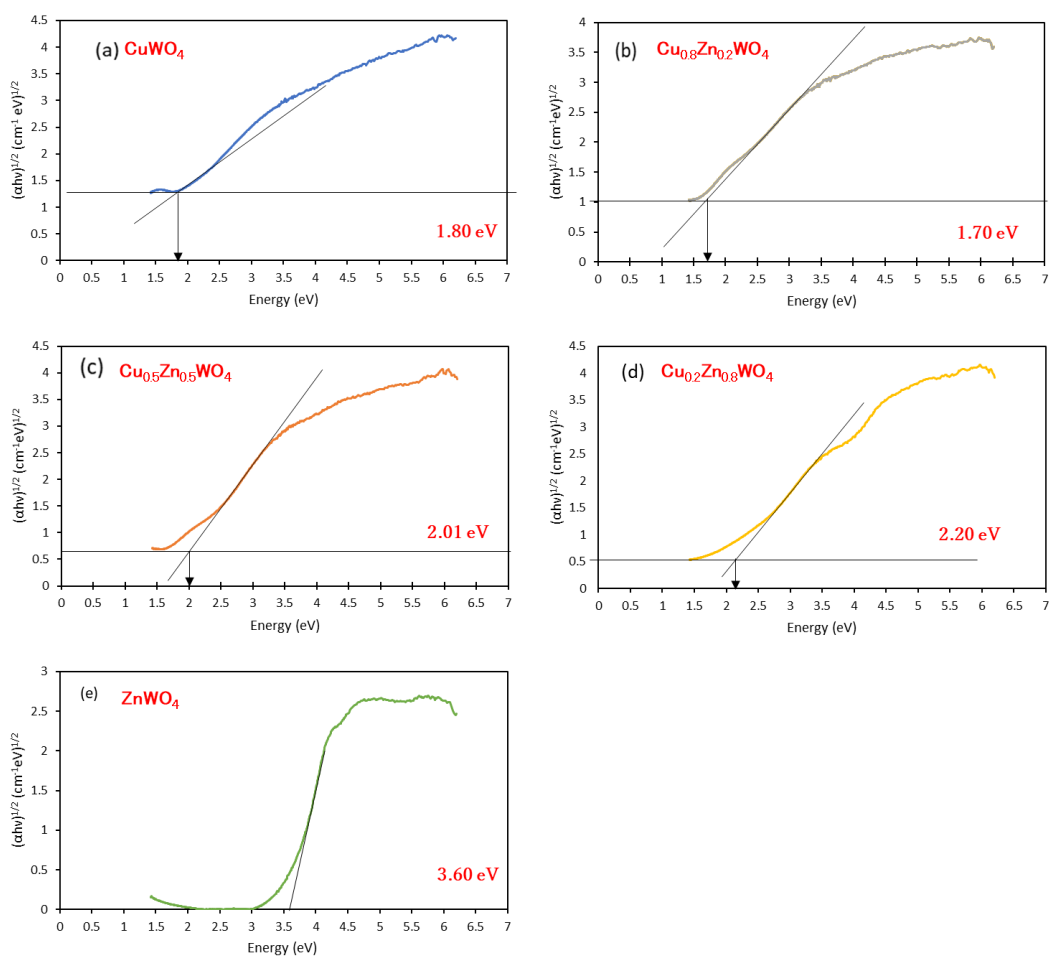


Fig.3-5-2 Tauc plots of CuWO₄ (a), Cu_{0.8}Zn_{0.2}WO₄ (b), Cu_{0.5}Zn_{0.5}WO₄ (c), Cu_{0.2}Zn_{0.8}WO₄ (d) and ZnWO₄ (e).

3-6 PL 測定

CuWO_4 , $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{WO}_4$, $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{WO}_4$, $\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{WO}_4$, ZnWO_4 の励起波長 335 nm のフォトルミネッセンススペクトルの測定結果を以下の図に示す。右のグラフは左のグラフを拡大したものである。

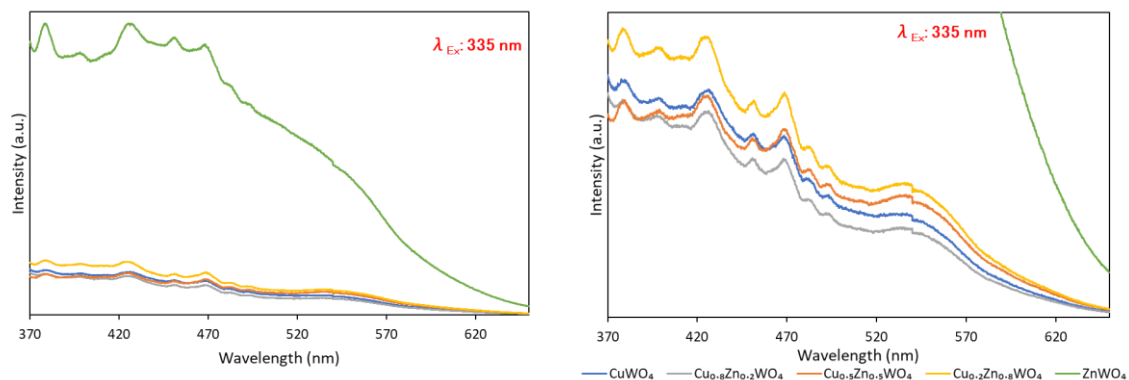


Fig.3-6 Photoluminescence spectra of photocatalysts.

メチレンブルーを最も脱色する $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{WO}_4$ が最もピークが小さくなった。 ZnWO_4 は他の光触媒と比較するとピーク強度がかなり高くなった。亜鉛のドーブ量が増加するにつれて、蛍光強度が増加する傾向にあり、光生成電子正孔対の再結合が起こりやすくなると考えられる。

3-7 XPS 測定

それぞれの光触媒の Survey スペクトルと各元素の Narrow スペクトルにより、 CuWO_4 に Cu, W, O、 $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{WO}_4$ 、 $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{WO}_4$ 、 $\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{WO}_4$ に Cu, Zn, W, O、 ZnWO_4 に Zn, W, O が存在することが示される。

また、各光触媒の Narrow スペクトルより、Cu は主に Cu^{2+} として存在していることが確認できた。また、W と Zn も同様にそれぞれ W^{6+} と Zn^{2+} として存在していることが確認できた。

O 1s の 530.0 eV 付近のピークは Cu^{2+} や W^{6+} に結合している酸素で、530.5-530.1 eV 付近のピークは触媒表面に吸着した水や二酸化炭素のピークであると考えられる。

次のページ以降にそれぞれの光触媒の Survey スペクトル、各元素の Narrow スペクトルを示す。

また、Survey スペクトルから光触媒を構成する元素比を求め、Table 3-7 にまとめた。

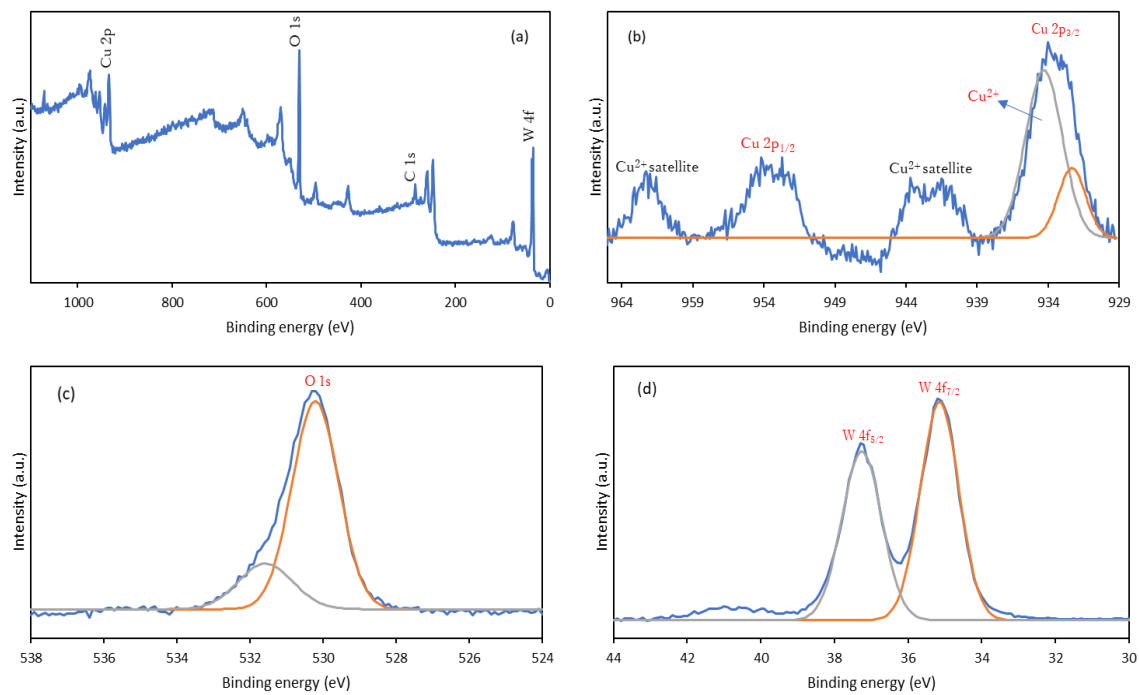


Fig.3-7-1 XPS spectra of survey spectra (a), Cu (b), O (c) and W (d) for CuWO₄.

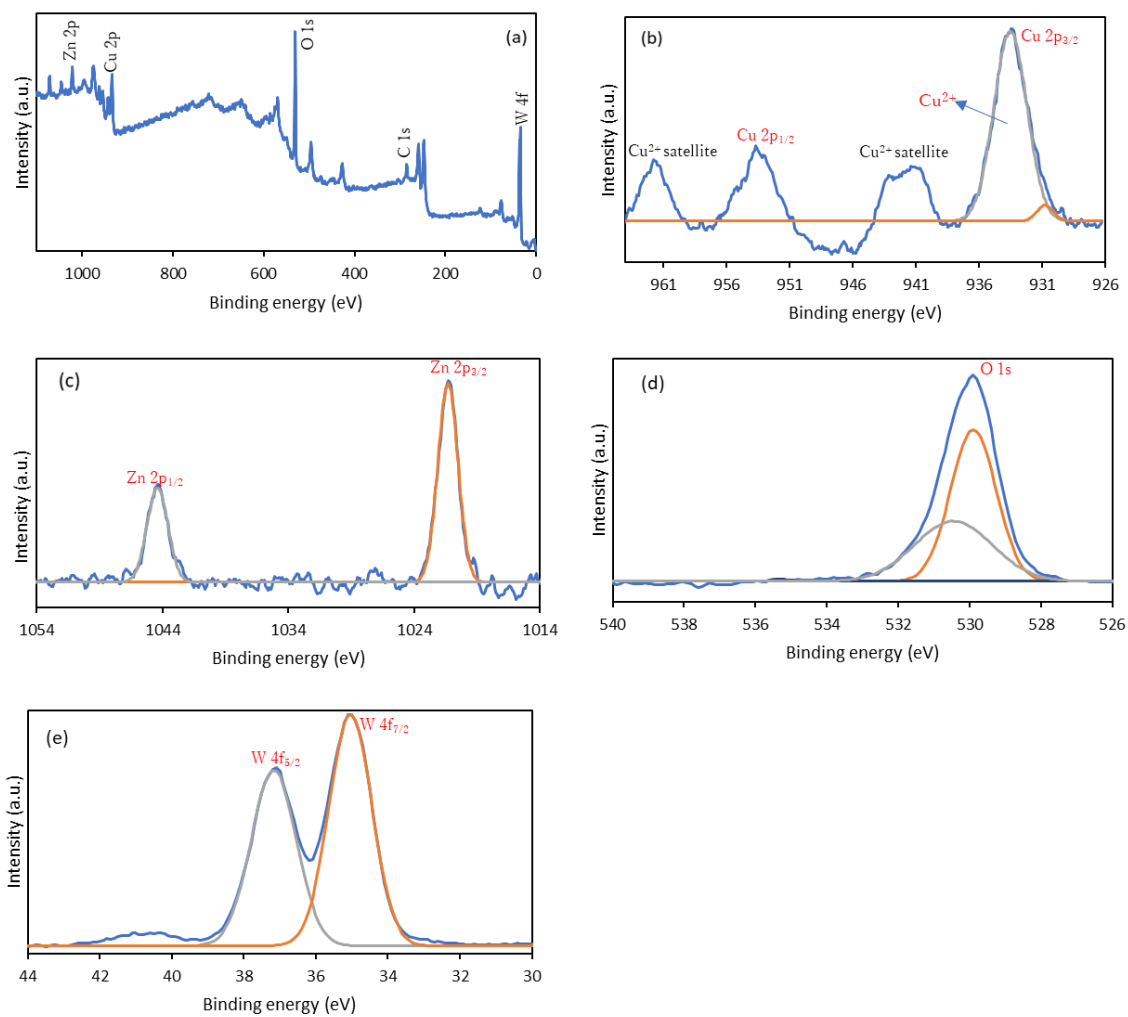


Fig.3-7-2 XPS spectra of survey spectra (a), Cu (b), Zn (c), O (d) and W (e) for $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{WO}_4$.

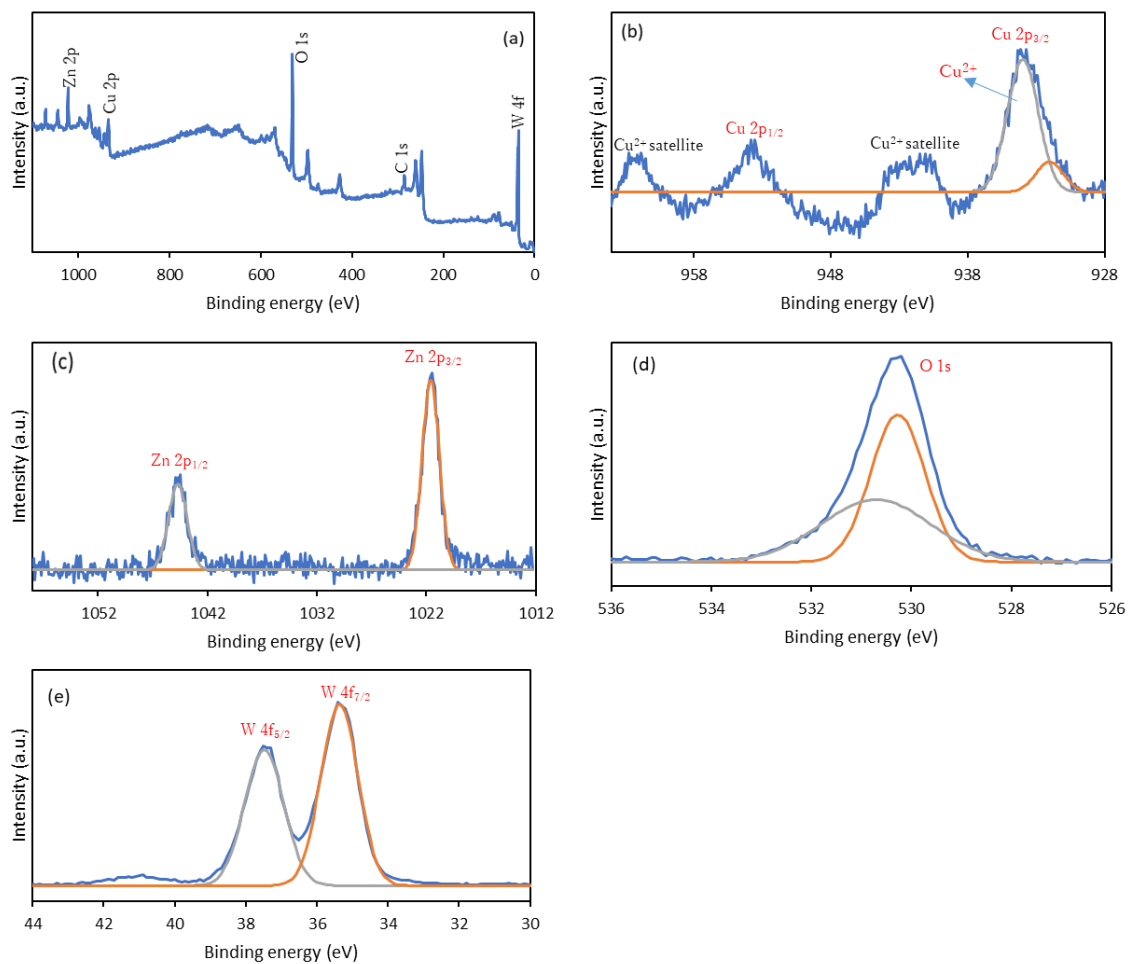


Fig.3-7-3 XPS spectra of survey spectra (a), Cu (b), Zn (c), O (d) and W (e) for $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{WO}_4$.

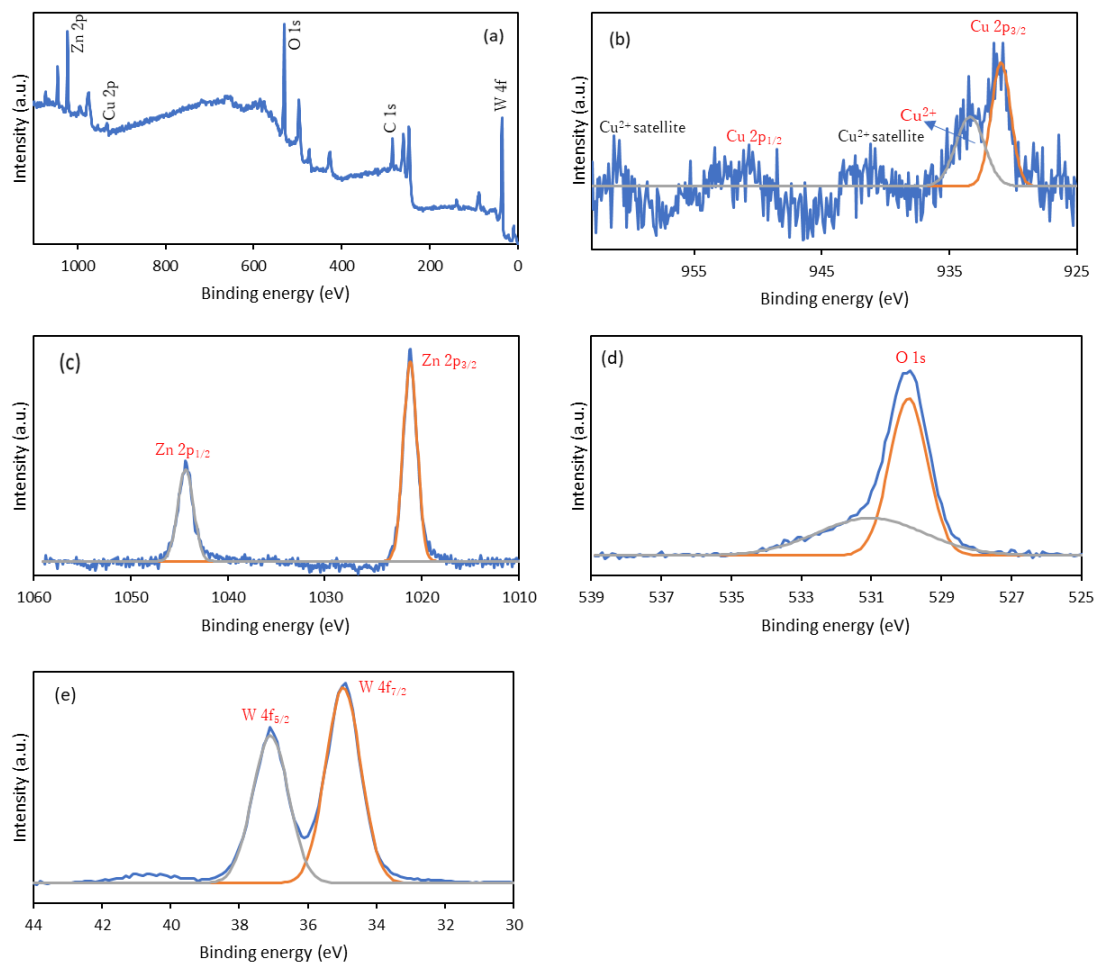


Fig.3-7-4 XPS spectra of survey spectra (a), Cu (b), Zn (c), O (d) and W (e) for $\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{WO}_4$.

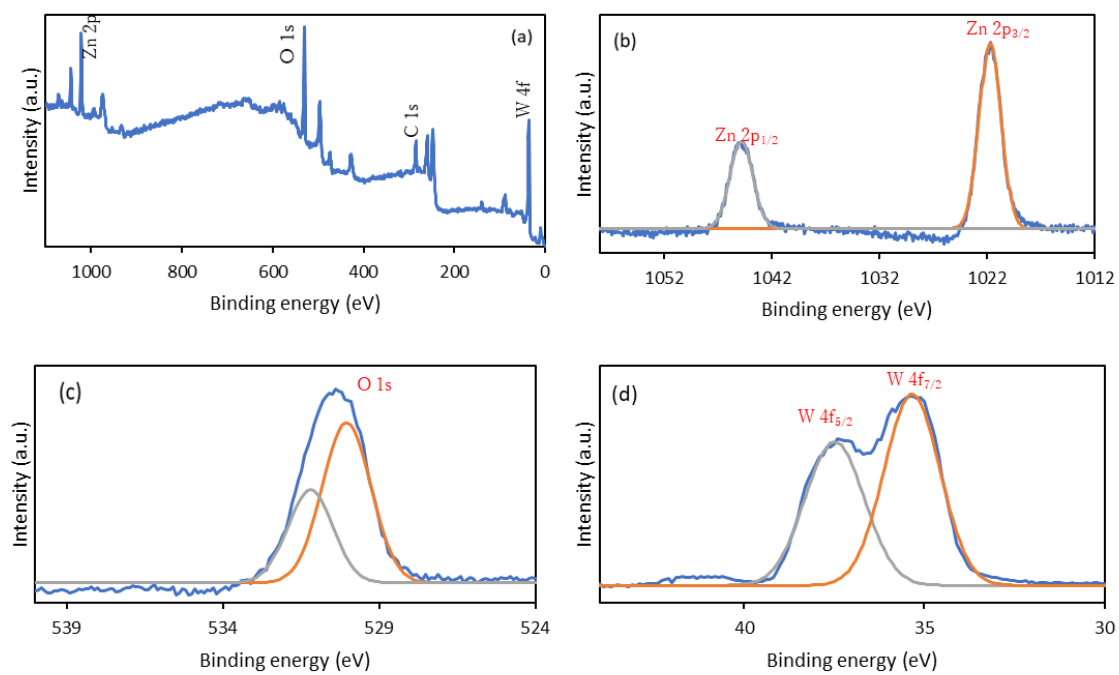


Fig.3-7-5 XPS spectra of survey spectra (a), Zn (b), O (c) and W (d) for ZnWO₄.

次にメチレンブルーの脱色で最も活性の高い $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{WO}_4$ の実験前後の Survey スペクトルと各元素の Narrow スペクトルを示す。

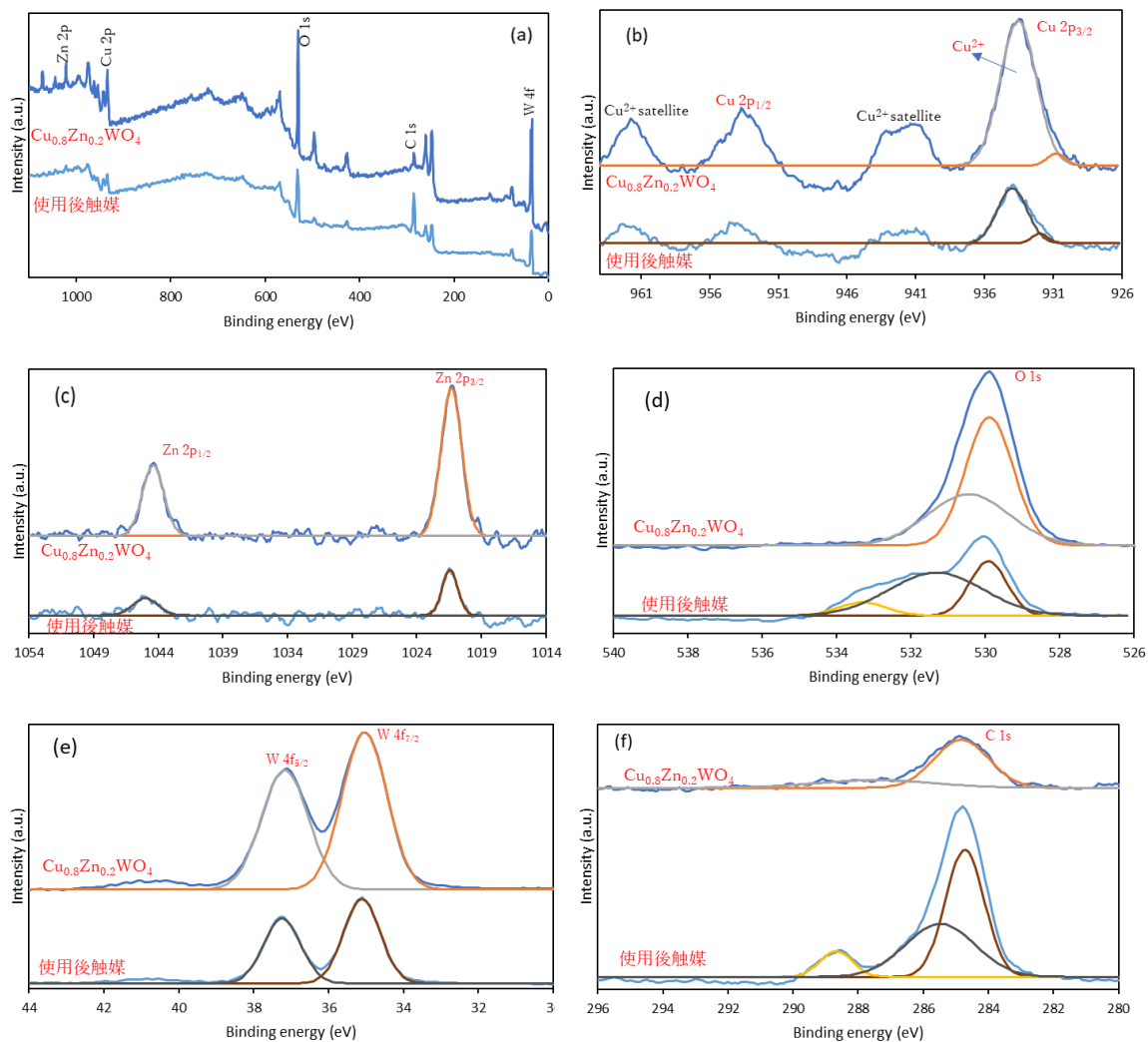


Fig.3-7-6 XPS spectra of survey spectra (a), Cu (b), Zn (c), W (d), O (e) and C (f) for $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{WO}_4$.

実験前後の Survey スペクトルより、実験後の炭素のピークが増加し、その他のピークが減少していることが確認できた。C と O の Narrow スペクトルからも実験前の $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{WO}_4$ には見られないピークの存在が確認できた。そのため、光触媒の表面にメチレンブルー由来の有機物が残存していると考えられる。故に、光触媒活性持続性測定の実験において、2 サイクル目以降の吸光度の減少が小さくなった要因であると考えられる。触媒表面での過酸化水素の分解があまり起こらなかったのは、この有機物による可能性がある。

使用後触媒の O 1s の 530.0 eV のピークは Cu^{2+} や W^{6+} に結合している酸素で、531.4 eV のピークは触媒表面に吸着した水や二酸化炭素由来の酸素で、533.4 eV のピークは水や触媒表面の有機物の OH 基によるものであると考えられる。

また、それぞれの光触媒の元素比を Survey スペクトルから求め、Table 3-7 に示す。 $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{WO}_4$, $\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{WO}_4$ 共に、理想よりも銅の割合が低く、亜鉛の割合が高い触媒が調製されていることが確認された。

Table 3-7 Elemental ratio of photocatalysts.

Photocatalyst	Cu (%)	Zn (%)	W (%)	O (%)
CuWO_4	16.4		19.8	63.8
$\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{WO}_4$	13.3	7	19.9	59.8
$\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{WO}_4$	9.4	11.8	21.5	57.3
$\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{WO}_4$	2	18.8	19.1	60.1
ZnWO_4		19.5	19.4	61.1

以下にそれぞれの光触媒のVBXPSのグラフを示す。

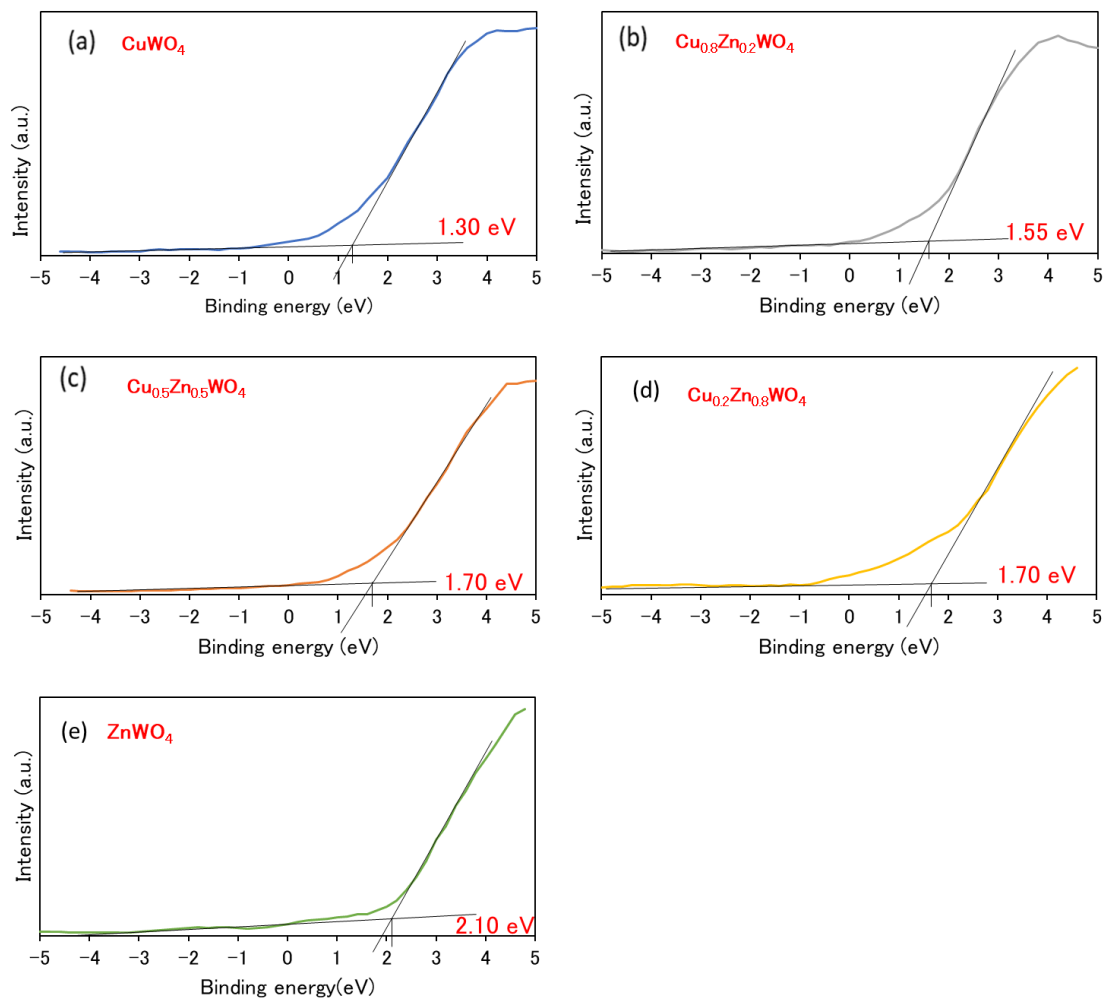


Fig.3-7-7 Valence-band XPS spectra of CuWO_4 (a), $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{WO}_4$ (b), $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{WO}_4$ (c), $\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{WO}_4$ (d) and ZnWO_4 (e).

3-8 BET 測定

Brunauer –Emmett –Teller 法 (BET 法)から試料の比表面積を測定した。Fig.3-8-1 に窒素吸脱着等温線、Table 3-8 に BET 法による比表面積の測定結果を示す。また、Fig.3-8-2 に BJH 法による細孔分布を示す。各光触媒とも、タイプ IV 等温線であり、メソ細孔の存在の可能性を示している。また、H3 型のヒステリシスループがみられたことから、細孔の形がスリット型であると考えられる。また、比表面積の結果はメチレンブルーの脱色との関連性はほとんど見られなかった

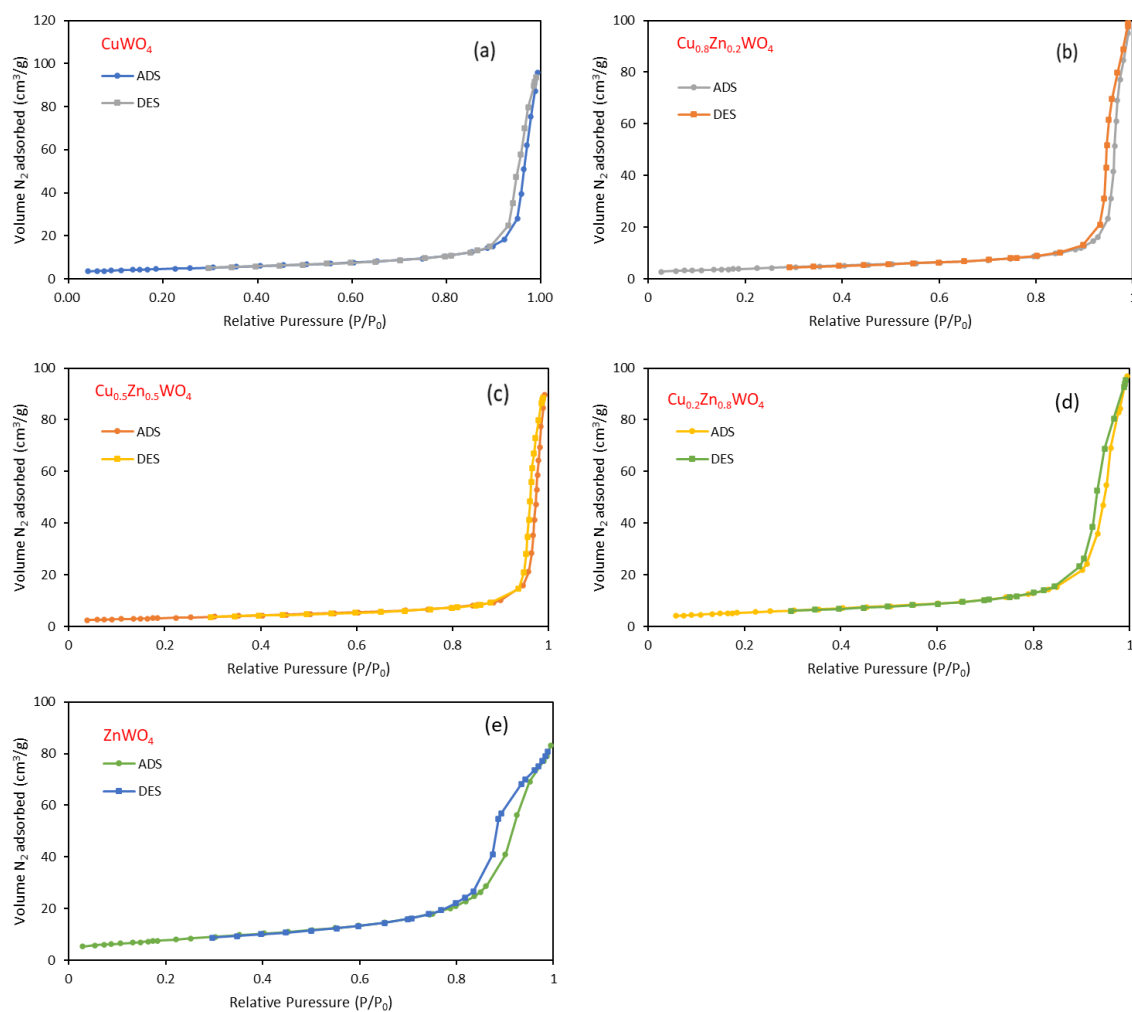


Fig.3-8-1 N₂ absorption–desorption isotherms of CuWO₄ (a), Cu_{0.8}Zn_{0.2}WO₄ (b), Cu_{0.5}Zn_{0.5}WO₄ (c), Cu_{0.2}Zn_{0.8}WO₄ (d) and ZnWO₄ (e).

Table 3-8 BET results of photocatalysts.

Photocatalyst	$a_{s,BET}$ (m ² /g)	平均細孔直径 (nm)	全細孔容積 (cm ³ /g)
CuWO ₄	39.1	47.0	0.141
Cu _{0.8} Zn _{0.2} WO ₄	14.0	42.2	0.147
Cu _{0.5} Zn _{0.5} WO ₄	11.9	45.4	0.135
Cu _{0.2} Zn _{0.8} WO ₄	19.6	29.4	0.144
ZnWO ₄	28.7	17.5	0.125

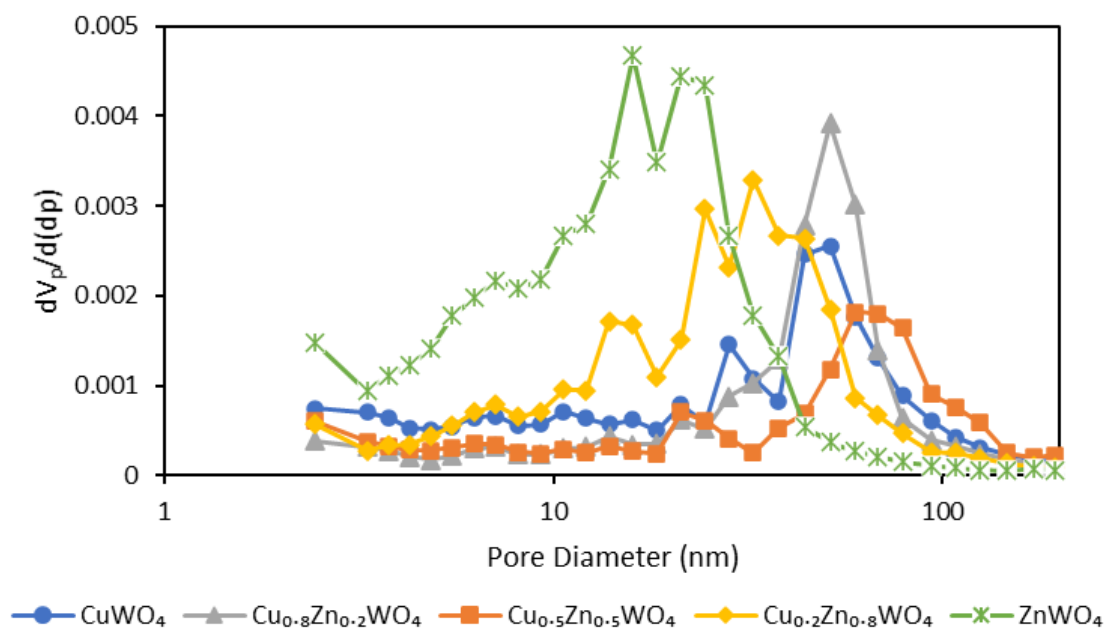


Fig. 3-8-2 BJH results of photocatalysts.

脱色実験において、暗所攪拌後の吸着が多い光触媒ほど表面積が大きい傾向がある。表面積は CuWO₄ が最も大きく、亜鉛をドーピングすると小さくなった。また、ZnWO₄ は 10~25 nm、Cu_{0.2}Zn_{0.8}WO₄ は 25~50 nm 位の細孔が多く存在する。CuWO₄, Cu_{0.8}Zn_{0.2}WO₄, Cu_{0.5}Zn_{0.5}WO₄ は 40~70 nm の細孔が多くみられる。そのため、Zn のモル数が多くなると表面積が大きくなり、細孔の直径が小さくなる傾向がある。

3-9 電気化学的測定

電気化学的測定は、電解液を硫酸ナトリウム(0.2 M)とし、対電極として Pt 線、参照電極として Ag/AgCl 電極を使用して 3 電極構成とした。作用電極は以下の手順で調製した。

- (1) 光触媒 10 mg を 2-プロパノール(4.96 mL)とナフィオン溶液(40 μ L)中に分散させた。
- (2) 超音波処理を行い、懸濁液を ITO ガラス上に塗布した。

25 °Cの時の Ag/AgCl 電極の電位は、0.196 V vs. NHE(標準水素電極)であるため、以下の式のように変換できる。

$$E(\text{NHE}) = E(\text{Ag/AgCl}) + 0.196 \text{ V}$$

電気化学測定によって、ナイキストプロット、モットショットキープロット、過渡光電流応答の測定を行った。

ナイキストプロットを測定する際に、1 V の電圧を印加して行った。

以下にナイキストプロットのグラフを示した。半円の大きさが小さいほど電荷移動抵抗が小さく、電子とホールとの再結合が起こりにくくなると考えられる。

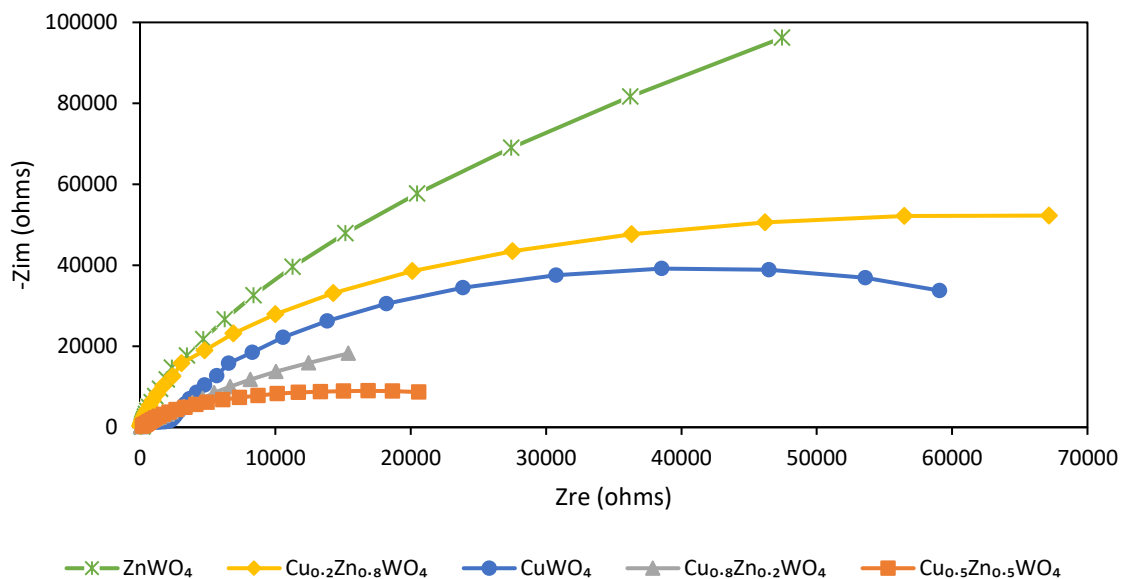


Fig.3-9-1 Nyquist plot of photocatalysts.

亜鉛の量が多くなるほど電荷移動抵抗は大きくなる傾向がある。ZnWO₄はCuWO₄と比較してバンドギャップが大きいこともあり、電荷分離が起こりにくくなると考えられる。また、染料の脱色実験においてCuWO₄よりも結果の良い、Cu_{0.8}Zn_{0.2}WO₄とCu_{0.5}Zn_{0.5}WO₄はCuWO₄よりも半円が小さくなった。そのため、光照射時の電子と正孔の電荷分離が起こりやすいため、ラジカル生成が進んだと考えられる。

以下にそれぞれの触媒のモットショットキープロットのグラフを示した。このモットショットキープロットによりフラットバンド電位を求めることができた。また、モットショットキープロットが右上がりであるため、それぞれの光触媒は n 型半導体であることがわかった。

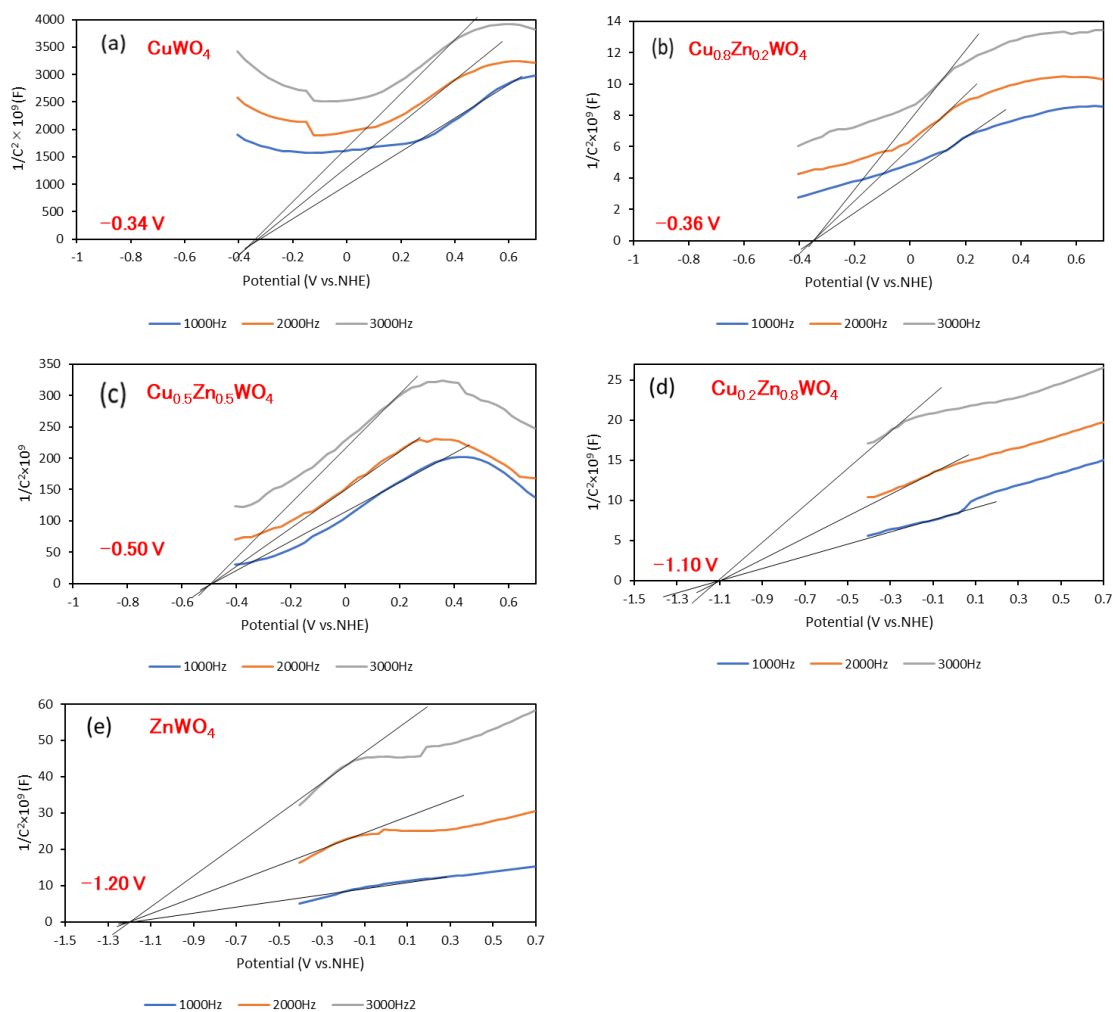


Fig.3-9-2 Mott-Schottky curves of CuWO_4 (a), $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{WO}_4$ (b), $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{WO}_4$ (c), $\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{WO}_4$ (d) and ZnWO_4 (e).

以下にそれぞれの光触媒の過渡光電流応答の結果を示す。1.4 V の電圧を印加して、60 秒ごとに光の ON-OFF を繰り返し行った。ナイキストプロットの半径が小さいものほど光電流が大きくなる傾向が見られた。そのため、 CuWO_4 よりも光触媒活性の高い $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{WO}_4$ と $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{WO}_4$ は、より大きな電流が流れた。光電流応答の結果は光の吸収範囲、光生成電子の移動効率と正孔との再結合のしにくさに関係してくると思われる。

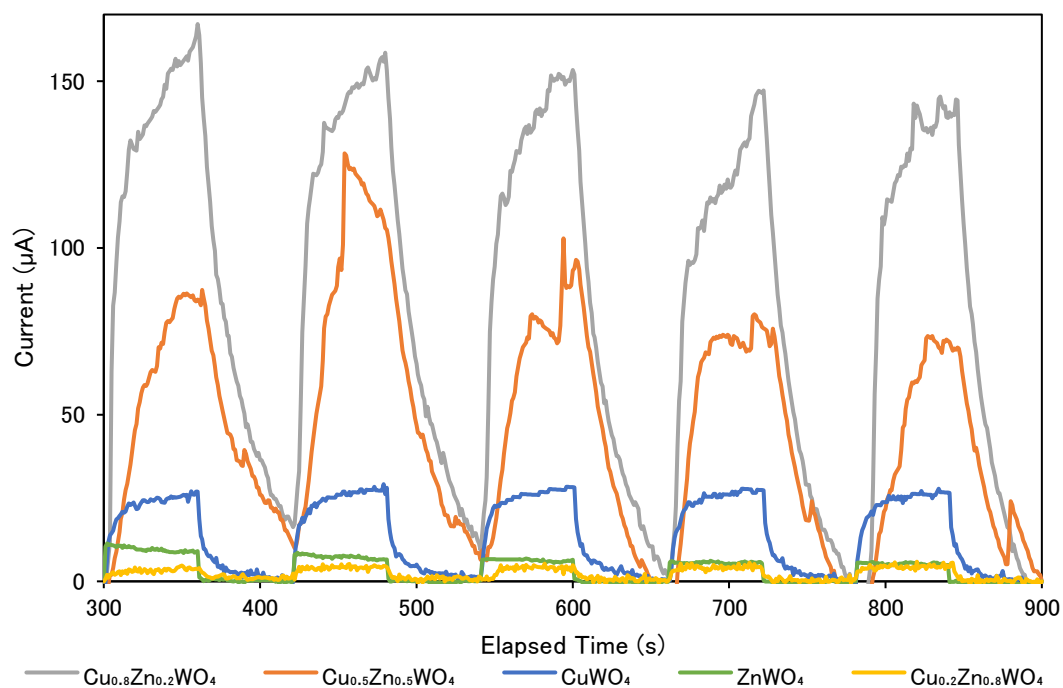


Fig.3-9-3 Photocurrent response of photocatalysts.

3-10 考察

これまでの実験結果から活性の向上の要因を検討した。まず、 CuWO_4 へのZnドープにより、 ZnWO_4 とのタイプIヘテロ接合を形成したと考えられる。Fig.3-10-1の左の図は ZnWO_4 から電子と正孔が移動する場合の反応である。照射によって CuWO_4 と ZnWO_4 共に価電子帯の電子が励起して、価電子帯に正孔、伝導帯に電子が存在する。 ZnWO_4 の光生成電子と正孔がバンドエネルギー的に安定な CuWO_4 の方に移動する。 CuWO_4 上の電子と正孔が過酸化水素や染料と反応して脱色が進むと考えられる。

Fig.3-10-1の右の図は ZnWO_4 が助触媒のような役割をしている場合の反応である。照射によって CuWO_4 で電荷分離が起こり、伝導帯上の励起された電子が ZnWO_4 の方へ移動する。 ZnWO_4 に移動した電子と CuWO_4 の正孔が過酸化水素や染料と反応して脱色が進むと考えられる。可視光照射時は右側の反応が起こり、紫外光照射時は左右両方の反応が起きている可能性がある。 CuWO_4 に亜鉛をドープすることによって、バンドギャップの制御、電子の移動効率の向上、光生成電子正孔対の再結合の抑制が起こり、光触媒活性が向上すると考えられる。

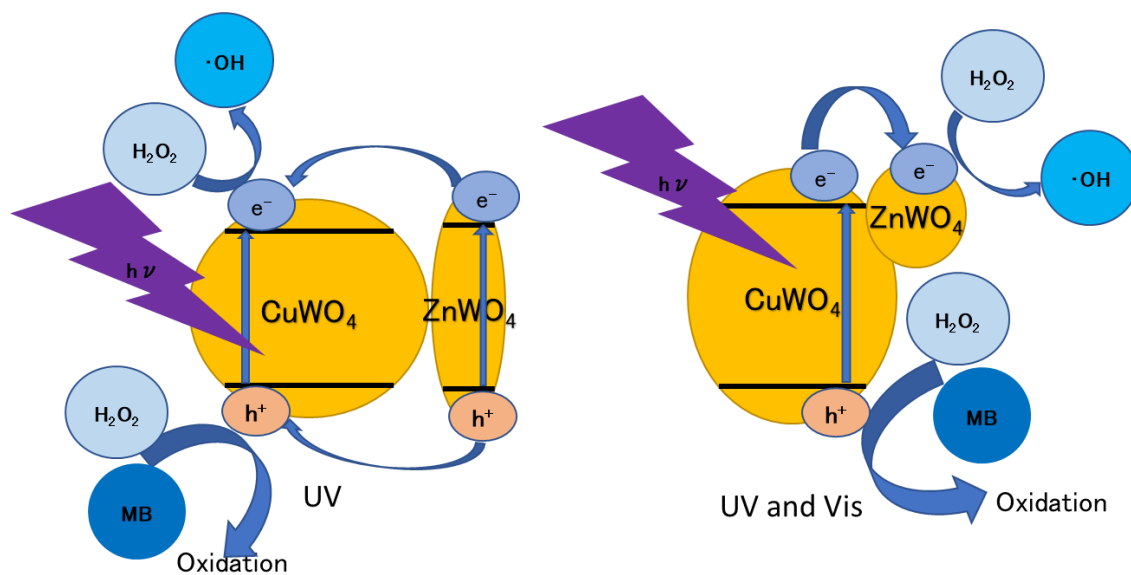


Fig.3-10-1 Mechanism of improved photocatalytic activity.

以下にメチレンブルーの脱色に関する詳細な反応経路を示す。
 光触媒反応は、光を照射すると価電子帯の電子が伝導帯に励起されることによって、価電子帯に正孔が生じる。価電子帯の正孔は過酸化水素、メチレンブルーと反応すると考えられる。一方、伝導帯の電子は、 $\text{Cu}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{WO}_4$ の表面に吸着した過酸化水素に捕捉されて、 $\cdot\text{OH}$ を生成する。また、表面に吸着した酸素を攻撃して $\cdot\text{O}_2^-$ を生成する。生成した $\cdot\text{OH}$ と $\cdot\text{O}_2^-$ がメチレンブルーと反応して脱色が進むと考えられる。触媒反応は、過酸化水素を加えると $\text{Cu}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{WO}_4$ の表面に吸着した過酸化水素を分解して $\cdot\text{OH}$ を生成する。そして、生じた $\cdot\text{OH}$ がメチレンブルーと反応して脱色が進むと考えられる。光を当てていないときにも吸光度の減少が確認できたため、この反応が起きていると考えられる。

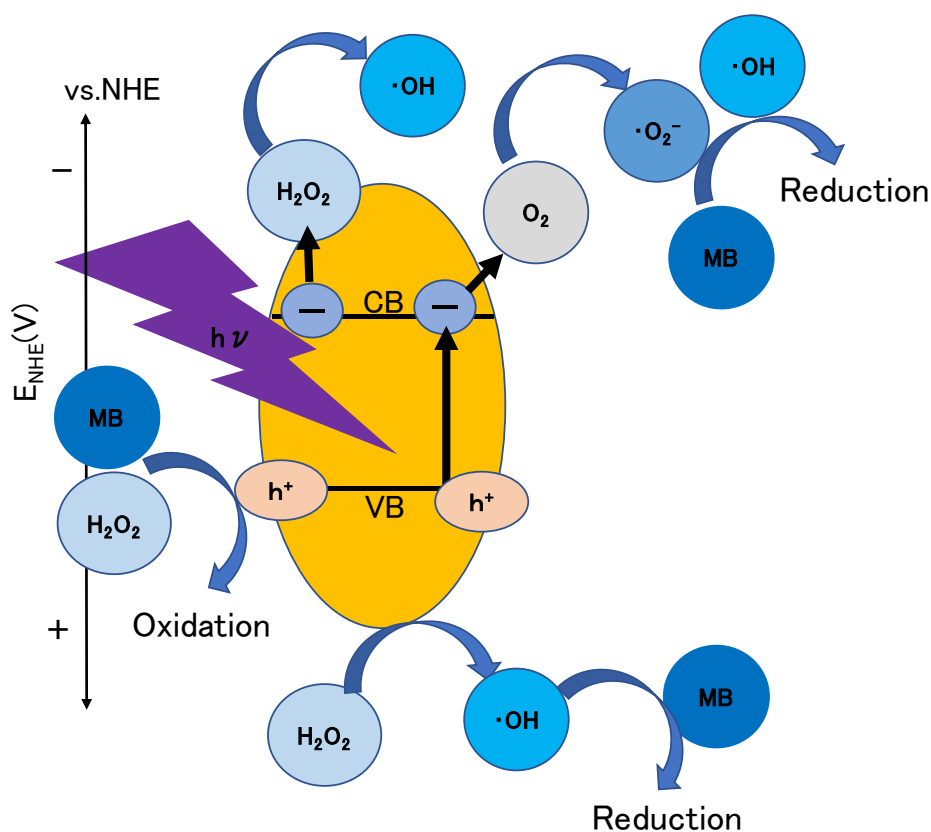
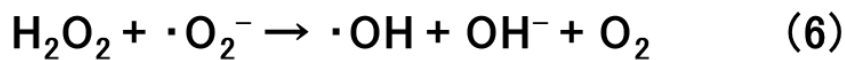
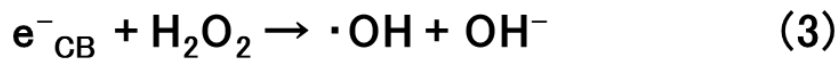
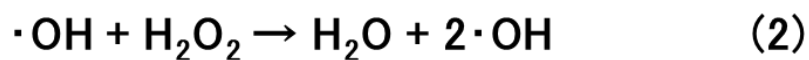


Fig.3-10-2 Methylene blue decolorization mechanism.

Photocatalytic effect



Catalytic effect



求めたバンドギャップエネルギーを以下の図に示す。バンドギャップが小さいものほど光触媒活性が高い傾向が見られた。最も結果の良い $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{WO}_4$ は 1.70 eV, CuWO_4 は 1.80 eV となった。また、亜鉛のドーピング量が多いほど、バンドギャップの値が大きくなる傾向がある。 CuWO_4 と ZnWO_4 はヘテロ接合を形成している可能性があり、亜鉛のドーピング量が多くなると ZnWO_4 の影響を強く受ける。光触媒活性の向上は、光の吸収量と電荷分離効率の促進が主要因であると考えられる。

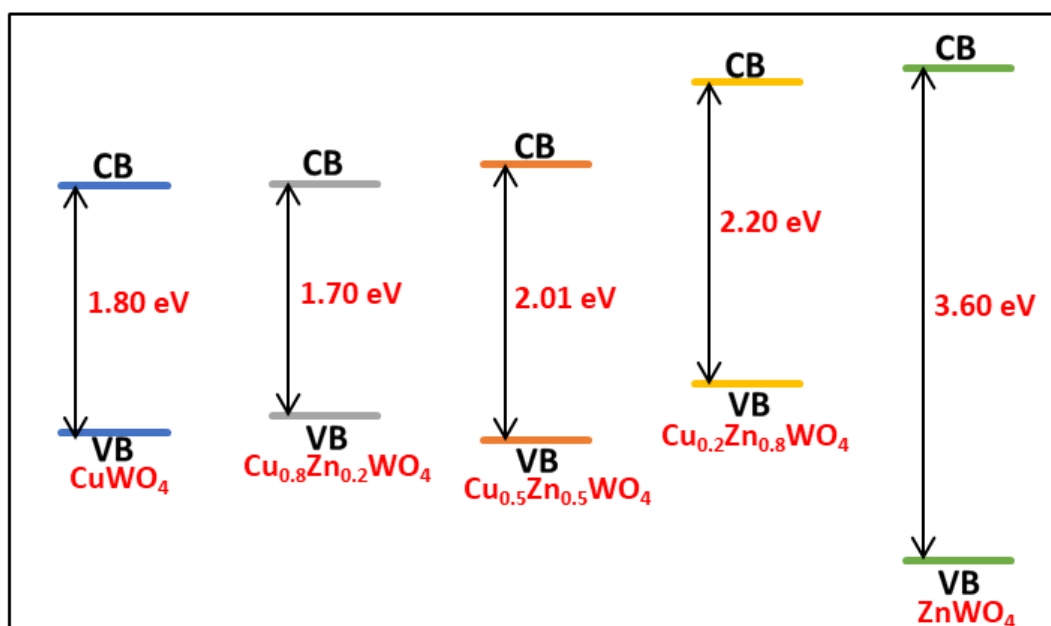


Fig.3-10-3 Band gap of $\text{Cu}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{WO}_4$.

第4章 結論

本研究では、酢酸銅一水和物、タングステン酸ナトリウム二水和物、酢酸亜鉛二水和物の混合溶液を水熱合成した後、焼成することで $\text{Cu}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{WO}_4$ を合成に成功した。また、光生成電子を捕捉して効率的に光触媒反応を進めるために、過酸化水素を反応系に加えた。過酸化水素を加えない時はほとんどメチレンブルーの脱色は見られなかった。しかし、添加することで効率的にラジカルを生成することができるようになったため、メチレンブルーの脱色が進んだ。メチレンブルーの脱色実験では、紫外光照射時に CuWO_4 は過酸化水素を添加して、60 min で約 55% 脱色した。 $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{WO}_4$ は、60 min で約 96% の脱色に成功した。以上の結果から本研究における光触媒活性の向上は、亜鉛をドーピングしたことによって適切な比率で CuWO_4 と ZnWO_4 の両者がタイプ I ヘテロ接合を形成したことで、バンド構造の制御、電子の移動効率の向上、電子正孔対の再結合抑制の効果により、光触媒活性が向上したと考えられる。以上本研究は、過酸化水素存在下における Zn ドープ CuWO_4 による染料排水処理法を提供することができた。

本研究に関連した発表

- “CuWO₄でのメチレンブルーの光触媒性分解”

高木雅也・立石一希・古川真衣・勝又英之・金子聡

日本分析化学会第70年会, PR0347(2021)

- Photocatalytic degradation of methylene blue by Cu_xZn_(1-x)WO₄ using hydrogen peroxide.

Masaya Takagi, Ikki Tateishi, Mai Furukawa, Hideyuki Katsumata, Satoshi Kaneko

IS²EMU The 11th International Symposium for Sustainability by Engineering at MIU

(2021) F-32

- CuWO₄を用いたメチレンブルーの光触媒的分解

高木雅也・立石一希・古川真衣・勝又英之・金子聡

日本化学会秋季事業 第11回CSJ化学フェスタ, P1-047 (2021)

- 過酸化水素を用いたCuWO₄でのメチレンブルーの光触媒性分解

高木雅也・立石一希・古川真衣・勝又英之・金子聡

第50回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, A6-03 (2021)

参考文献

- (1) “Influence of the synthesis method on CuWO_4 nanoparticles for photocatalytic application.”
Lima, N.A., Mendonça, G.C., da Silva, G.T.S.T. et al.
J Mater Sci: Mater Electron 32, 2021, 1139–1149

- (2) “Facile synthesis of copper tungstate (CuWO_4) for novel photocatalytic degradation of tetracycline under visible light.”
My Hang, T.T., Thao Vy, N.H., Hanh, N.T., Pham, T.-D., Hoang Yen, L.T.
Sustainable Chemistry and Pharmacy, Volume 21, 2021, 100407

- (3) “Performance improvement strategies of CuWO_4 photocatalyst for hydrogen generation and pollutant degradation.”
Raizada, P., Sharma, S., Kumar, A., Singh, P., Khan, A.A.P., Asiri, A.M.
Journal of Environmental Chemical Engineering, Volume 8, Issue 5, 2020, 104230

- (4) “Enhanced visible light photocatalytic degradation of rhodamine B by Z-scheme $\text{CuWO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterojunction.”
Shu Zhou, Yinke Wang, Guoqing Zhao, Caifeng Li, Lukai Liu, Feipeng Jiao
Journal of Materials Science: Materials in Electronics volume 32, pages2731–2743 (2021)

- (5) “Improved charge separation through H_2O_2 assisted copper tungstate for enhanced photocatalytic efficiency for the degradation of organic dyes under simulated sun light.”
Mathew Waimboa, Gabriel Anduwana, Ora Renagia, Srikanth Badhulab, Kenny Michaela, Jongwoo Parkc, Senthilkumar Velusamya, Yong Soo Kimc
Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology Volume 204, March 2020, 111781

- (6) “Fabrication of novel CuWO_4 hollow microsphere photocatalyst for dye degradation under visible-light irradiation.”
Limin Liang, Hui Liu, Yuan Tian, Qiuyan Hao, Caichi Liu, Weichao Wang, Xinjian Xie
Materials Letters Volume 182, 1 November 2016, Pages 302-304

(7) “Performance improvement strategies of CuWO_4 photocatalyst for hydrogen generation and pollutant degradation.”

Pankaj Raizada, Sonali Sharma, Abhinandan Kumar, Pardeep Singh, Aftab Aslam Parwaz Khan, Abdullah M.Asiri

Journal of Environmental Chemical Engineering Volume 8, Issue 5, October 2020, 104230

(8) “酸素ドーピングされた窒素欠損型グラファイト状窒化炭素の可視光活性”

東史哉・勝又英之・立石一希・古川真衣・金子聡 (2019)

(9) “三元可視光駆動型 Ag_3PO_4 ベース光触媒の活性評価”

辻本駿弥・勝又英之・立石一希・古川真衣・金子聡 (2019)

(10) “遷移金属添加 PbO_2/Ti メッシュ電極による合成染料の電気化学的脱色”

柳玄太・勝又英之・立石一希・古川真衣・金子聡 (2021)

(11) 有機汚染物質の光触媒分解およびそのメカニズムの研究 (閲覧日：2021年12月17日)

http://spc.jst.go.jp/hottopics/1005photocatalyst/r1005_zhao.html

(12) 光触媒-環境技術解説 (閲覧日：2021年12月17日)

<https://tenbou.nies.go.jp/science/description/detail.php?id=39>

謝辞

本研究を行うにあたり、終始熱心に御指導並びに御教授を賜りました金子聡教授、勝又英之准教授、立石一希助教、古川真衣技術員の諸先生方には厚く御礼申し上げます。

そして、研究生活でお世話になった Mahmudul Hassan Suhag 氏、Aklima Khatun 氏、修士 2 年の岩本大地さん、桑原周平さん、後藤拳斗さん、佐藤和俊さん、菅沼康太さん、杉浦恵里紗さん、矢野有紗さん、横井嶺さん、修士 1 年の柿内智樹さん、川口悟志さん、小林巧実さん、阪祐治さん、佐藤元紀さん、柴田舞子さん、高井祐汰さん、藤原崇行さん、学部 4 年生の今村萌花さん、大西彩太さん、川上将太郎さん、川戸すみれさん、菊地健太さん、黒須美里さん、高木丈誌さん、野口恵伍さん、松井くるみさんに深く感謝致します。

最後に学生生活を送るにあたり、ご支援していただき、温かく見守ってくださった両親に深く感謝致します。