

半導体光触媒を用いる染料排水の脱色・ 浄化の高効率化に関する研究

令和4年度
三重大学工学部分子素材工学研究科
分析環境化学研究室
郭 斌

目次

第 1 章	序論.....	1
1-1	水質汚染.....	1
1-2	廃水処理法.....	2
1-3	半導体光触媒.....	8
1-4	オレンジ II について.....	10
1-5	本研究の目的.....	12
第 2 章	実験.....	13
2-1	使用機器.....	13
2-2	実験試薬.....	14
2-3	g-C ₃ N ₄ 触媒の調製.....	15
2-4	実験装置.....	16
2-5	実験手順.....	17
第 3 章	調製した触媒を利用した脱色の結果と考察.....	18
3-1	金属担持 TiO ₂ の脱色効率の検討.....	18
3-2	脱色効率の検討.....	21
3-3	光触媒の評価.....	26
3-3-1	XRD 測定.....	26
3-3-2	SEM 画像.....	27
3-3-3	TEM 画像.....	29
3-3-4	フォトルミネッセンススペクトル測定.....	31
3-3-5	拡散反射スペクトル測定.....	32
3-3-6	電気化学測定.....	34
3-3-7	Mott-Schottky.....	36
3-4	反応メカニズムと考察.....	38
3-5	効率.....	40
第 4 章	結論.....	43
	参考文献.....	44
	謝辞.....	45

第1章 序論

1-1 水質汚染

廃棄物汚染は世界的な問題であり、人間の生活と環境への有害な影響は工業化の急速な発展とともに増加している。統計分析によると、2025 年までに世界各地の乾ばつ地域に住む、清潔な水の不足に苦しみ、水の備蓄は工業用および家庭用汚水に汚染される人は 10 億人以上と予測されている。ますます深刻化する水の汚染は、すでに人類の生存と安全に重大な脅威となり、人類の健康、経済と社会の持続可能な発展の重大な障害となっている。世界的な機関の調査によると、途上国では、様々な病気の 80%が不潔な水を飲んだことが原因で感染しており、毎年少なくとも 2000 万人以上が死亡している。水質汚染は世界一の死因とも言われている。

備蓄水は、農薬、有機溶剤、ペイント、有毒金属、家庭用化学品、薬品など、工業用および家庭用の汚染水に汚染されている。これらの汚染物質は、呼吸器疾患、がん、下痢、神経系疾患、心血管疾患などのさまざまな病気を引き起こすことによって、人々の公衆の健康に広範なリスクをもたらしている。

1-2 廃水処理法

廃水処理の目的は廃水の中の汚染物質に対してある方法で分離して、あるいはそれを分解して無害、安定な物質に転化して、それによって汚水を浄化させる。普通は毒物と病菌の伝染を防止することを達成しなければならない;様々な用途の要求を満たすために、臭いや嫌悪感のある目に見えるものを避ける。廃水処理方法の作用原理によって物理法, 生物法, 化学法の三つに分けられる。

①物理法

物理的な処理法は、物理的な作用を介して、汚染物質(油膜やビーズを含む)が浮いて溶解されていない汚染物質を分離し、処理のプロセスでは、化学的性質を変更しない。

● 重力分離法

重力分離処理法は重力作用の原理を利用して廃水中の浮遊物を水から分離し、浮遊物質を除去して廃水を浄化する方法である。この方法は沈降法と上浮法に分けられる。この物理処理法は最も一般的で基本的な廃水処理法で、応用の歴史は長い。

● 遠心分離法

遠心分離処理法は、廃水の入った容器を高速で回転させてできる遠心力を利用して、廃水の中に浮いている粒子を除去する方法である。遠心力の発生方式によって、水旋分離器と遠心分離機の二つのタイプに分けることができる。分離の過程で、懸濁粒子は質量が大きく、大きな遠心力の作用を受けて外側に振られ、廃水は内側に残り、それぞれ別の出口を通じて排出され、懸濁粒子は廃水から分離される。

● ふるい切り法

廃水ふるい切り法は穴のある装置またはある媒体からなる濾過層を利用して廃水中の浮遊固体を留する方法である。

● 気液交換法

廃水気液交換処理法は廃水に入ったり、酸素やその他の酸化作用を起こすことができるガスを溶かししたりして、水の中にある化学汚染物質、特に有機物を酸化させたり、廃水中に溶けている揮発性汚染物質をガス中に移して、廃水を浄化する方法である。気液交換に影響を与える要素は、接触面積と接触方式、気液交換設備、廃水の性質、水温、pH、気液比などである。

- 高勾配磁気分離法

汚水高勾配磁気分離処理法は磁化基質の誘導磁界と高勾配磁界によって発生した磁力を利用して汚水中から粒子状の汚染物質または有用な物質を分離する方法です。磁気分離器は永久磁気分離器と電磁分離器の 2 種類に分けることができ、それぞれの種類はまた間欠式と連続式の分けがある。高勾配磁気分離技術は、排水中の磁性物質を処理するために使用され、簡単なプロセス、コンパクトな設備、高効率、高速、低コストなどの利点がある。

②生物法

生物処理法は、自然環境の微生物の生化学作用を利用して、酸化分解污水または身体状態の有機汚染物質といくつかの無機毒物(例えばフッ化物、硫化物)に溶解し、安定して無害な無機物に変換し、排水を浄化する方法である。この方法は投資が少なく、効果が良く、ランニングコストが安いなどの利点があり、都市廃水や工業廃水の処理に最も広く使われている。

● 生化学法

生化学法は微生物によって重金属を含む廃水を処理して、水溶性イオンを不溶性化合物に変換して除去する。

● バイオ凝集法

バイオ凝集法は、微生物または微生物が生成した老廃物を利用して凝集沈殿させる除染方法である。微生物凝固剤は微生物によって生成され、細胞の外に分泌される凝固活性を持つ代謝物である。一般的に多糖、DNA、タンパク質、糖蛋白質、セルロース、ポリアミノ酸などの高分子物質で構成され、分子の中に様々な官能基を含んで、水中コロイド浮遊物をお互いに凝集沈殿させることができる。

● 生物吸着法

生体吸着法は、生物体自身の化学構造や成分特性を利用して水中に溶解する金属イオンを吸着し、水溶液中の金属イオンを固液二相分離により除去する方法である。細胞外ポリマーを利用して金属イオンを分離し、いくつかの細菌が成長の過程で放出するタンパク質は、溶液中の水溶性重金属イオンを沈殿物に変換して除去する。

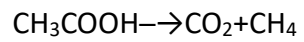
● 酸素を必要とする生体処理法

排水中の複雑な有機物を、酸素を必要とする微生物を利用して有酸素下で分解する方法である。

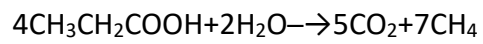
● 嫌気性バイオ処理法

主に廃水中の沈殿汚泥の処理に使用され、汚泥消化とも呼ばれ、高濃度の有機廃水の処理にも使用される。この方法は、汚泥中の有機物を嫌気性細菌や兼性細菌によって分解し、経済的に価値のあるエネルギー源となるメタンや二酸化炭素などのガスを発生させるものである。

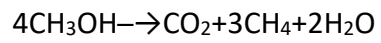
酢酸



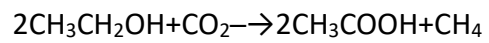
丙酸



メタノール



エタノール



嫌気消化が正常に行われるためには、温度、pH、酸化還元電位などを一定の範囲内に保ち、メタン菌の活動を維持し、第二段階で発生する揮発酸を適時かつ完全にメタンに変換する必要がある。

③化学法

廃水に化学物質を注入し、化学反応を利用して汚染物質を分離・回収したり、無害な物質に変えたりする。この方法は汚染物質と水を分離させ、ある有用な物質を回収するだけでなく、汚染物質の性質を変えることができる。廃水の酸性度を下げ、金属イオンを除去し、ある有毒有害な物質を酸化するなどである。そのため、物理法より高い浄化レベルを達成することができる。そして、化学処理廃水は化学薬品(または材料)を使用することが多いため、処理費用が高く、操作と管理の要求も厳しいである。

● オゾン化処理法

廃水オゾン化処理法はオゾン酸化剤として廃水に対して浄化と消毒処理を行う方法である。この方法で廃水を処理するのに使われるのは、低濃度のオゾンを含む空気または酸素だ。オゾンは非常に不安定で分解しやすい酸化剤で、現場で製造する必要がある。プロセス施設は主にオゾン発生器と水接触設備で構成されている。

● 電気分解処理法

廃水電解処理法は電解の基本原理を応用し、廃水中の有害物質を電解により無害物質に変換し浄化を実現する方法です。廃水の電解処理は電極表面の電気化学作用、間接酸化と間接還元、電気浮選と電気凝集などのプロセスを含んで、廃水の汚染物質を除去するためにそれぞれ異なる役割を果たす。

その主な利点:低圧の直流電源を使用して、化学薬品を大量に消費する必要はない;常温常圧の下で操作して、管理が簡便である;排水中の汚染物質の濃度の変化のように、電圧と電流を調整することによって、水を出す水質の安定を保証することができる。処理装置の床面積はそれほど大きくない。

しかし、大量の廃水を処理する時に電気消耗と電極金属の消費量が大きいの、分離した沈殿物を処理して利用しにくい、主にクロム廃水とシアン廃水の処理に用いる。

● 化学沈殿処理法

廃水化学沈殿処理法は、廃水に水溶性の化学薬品を注入し、イオン状態の無機汚染物と化学反応させることにより、水に溶解しない、または溶解しにくい化合物を沈殿析出させ、廃水を浄化する方法です。廃水に投入される化学薬品は沈殿剤と呼ばれ、石灰、硫化物、バリウムなどがよく使われます。

沈殿剤の違いによって、分けることができます:水酸化物沈殿法、すなわち中和沈殿法、廃水の中から重金属を除去して有効で経済的な方法;硫化物沈殿法、より効

果的に金属を含む廃水を処理することができ、特に水酸化物沈殿法処理はまだ水銀、カドミウム廃水の排出基準を達成することができません;バリウム沈殿法は、しばしばクロムを含む排水の処理に使用されます。

- 凝固処理法

廃水凝固処理法は廃水中に凝固剤を投入することによって、中の膠粒物質に凝集と絮を発生させて分離し、廃水を浄化する方法である。凝固系凝集作用と凝集作用の合わせて言う。前者は電解質を投入して加えるため、フィルムの粒の電動電位を低下させてあるいは除去して、フィルムの粒が安定性を失うようにして、脱穩当フィルムの粒は互いに結を集めて発生する;後者の系は高分子物質が吸着して橋をかけ、コロイド粒子が互いに結合する。

- 酸化処理法

廃水酸化処理法は強い酸化剤を利用して廃水中の汚染物質を酸化分解し、廃水を浄化する方法である。強い酸化剤は廃水の中の有機物を徐々に分解して簡単な無機物になることができ、また水の中に溶解する汚染物質を酸化して水に溶けないで、水の中から分離しやすい物質になる。

- 光触媒

光触媒酸化技術は、光化学の酸化に基づいて開発され、光化学法と比較して、より強力な酸化能力は、有機汚染物質をより徹底的に分解することができる。半導体光触媒を用いて、太陽光エネルギーにより、有機汚染物質を分解する方法である。

多くの工業廃水は直接水に排水することができない。なぜなら、これらの工業廃水の成分は複雑で、工業廃水の中には常に異なる濃度と異なる成分の化学物質が含まれている。光触媒技術を採用することで、工業廃水中の物質を循環的に使用することができる。

光触媒技術は現在、主に制紙工業、金属廃水処理、捺染工業、メッキ工業などの工業廃水に利用されている。

1-3 半導体光触媒

光触媒の原理は、光触媒の条件の下での酸化還元能力に基づいて、汚染物質の浄化、物質の合成や変換などの目的を達成することができる。通常、光触媒酸化反応は半導体を触媒として、光をエネルギーとして有機物を二酸化炭素と水に分解する。

光触媒は、二酸化チタンなどの化合物半導体を光で励起させ、そこから発生する電子や正孔を利用して酸化-還元反応に参加させる。エネルギーギャップ以上の光が半導体ナノ粒子に当たると、価帯中の電子が励起されて導点帯に遷移し、価帯に比較的安定した正孔が残り、電子正孔対が形成される。ナノ材料には電子や正孔を捕獲して電子と正孔の再結合を抑制する欠陥や結合がたくさんあるからですこの捕獲された電子と正孔はそれぞれ微粒子の表面に拡散し、強力な酸化還元ポテンシャルを作り出す。

① メリット

- 直接空気中の酸素を酸化剤にして、反応条件は温和である。
- 有機汚染物質を二酸化炭素や水などの無機小分子に分解することができ、浄化効果も徹底している。
- 半導体光触媒は、化学的性質が安定し、酸化還元性が強く、低コストで、吸着飽和がなく、長寿命である。

② 欠点

- 光触媒は有機物を分解する選択性がないため、触媒を搭載した材料自体が分解されてしまい、触媒粒子が脱落すると材料が劣化してしまいうる。
- 触媒粒子のかたまりが激しいため、比表面積が小さく触媒効果が弱いため、酸化反応が不完全になり、かえって他の有害物質が発生しやすくなる。
- 光触媒反応は光源への選択性が高く、紫外線下でしか反応しないことも触媒効率を制限している。

③ TiO₂ 半導体について

二酸化チタン自体は無毒無害で、食品、医薬、化粧品など様々な分野に使われている。光の照射は、光合成に似た光触媒反応(酸化-還元反応)、極めて強力な酸化力の自由水酸化水素と活性酸素を生成し、これらの生成物は細菌を殺菌したり、有機汚染物質を分解する。また、有機汚染物質を汚染されていない水(H₂O)と二酸化炭

素(CO_2)に分解し、殺菌、消臭、防汚、親水、防紫外線などの機能を持つ。光触媒は弱い光でも反応しますが、紫外線を浴びると活性化する。無毒ナノ TiO_2 触媒材料は、抗菌、有機汚染物分解、消臭、自己浄化の機能を十分に発揮する。最近、光触媒は未来の産業の一つとされるナノテクノロジー製品だ。

④ g- C_3N_4 光触媒について

最近、ポリマー半導体 g- C_3N_4 は、優れた化学的安定性と独特の電子バンド構造により、安価で安定した、金属成分を含まない光触媒として広く用いられている。g- C_3N_4 は新しい非金属光触媒材料として TiO_2 光触媒に比べ吸収スペクトル範囲が広く、紫外光を必要とせずに通常の可視光で光触媒として働くことができる。g- C_3N_4 は複数の窒素リッチな前駆体(ジシアミン、尿素、メラミン、ウレレアなど)と複数の調製手段により製造でき、工程フローが短い、使用装置が少ない、装置への要求が少ない、調製時間が短いなどの特徴がある。しかし、生産率が低く、完成品の安定性が低いなどの問題があるため、主に実験室レベルで少量ずつ調製している。

⑤ 複合半導体光触媒について

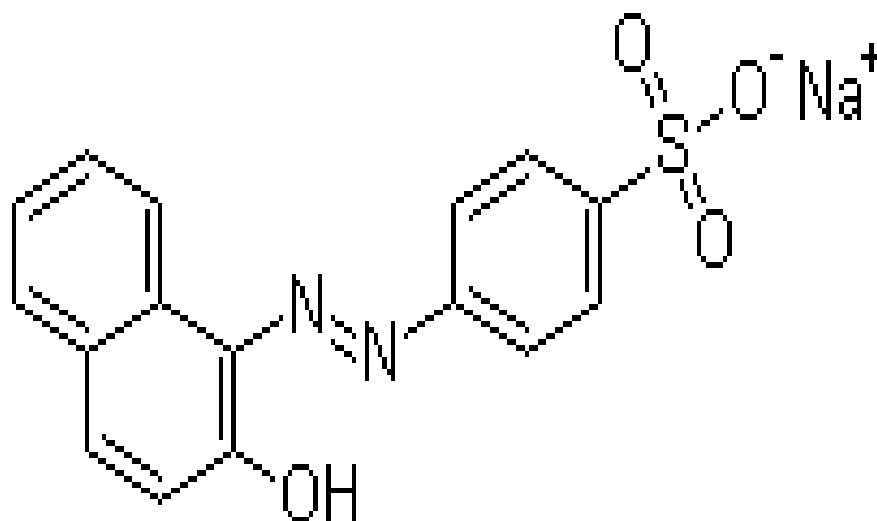
2つ以上の材料が適切に結合することを前提に、それぞれの光触媒が作られている。コンポジットの新しい材料は、単一の材料の性能をうまく調節しながら、多くの新しい光化学的、光物理的特性を生み出す。光子の励起エネルギーが高くと、半導体の間では帯域間電子遷移が起こす。様々な半導体の価格帯とエネルギー準位の差のため、正孔と電子はそれぞれ様々な半導体に集まってそれによってキャリアを分離して、光子の効率を高める;光子の励起エネルギーが低いと、導光帯域の高い電子だけが励起されて導光帯域の低い半導体に遷移するため、正孔から電子が分離し、可視光領域まで吸収可能な光の波長範囲が広がる。

1-4 染料について

①有機染料

有機染料は不溶性の有機物で、通常は基質を高分散状態で加えて着色する。通常の染料との根本的な違いは、染料は使用する染色媒体に溶解することができますが、有機染料はそれらを使用する媒体にも、着色された下地にも溶解しない。

②オレンジⅡについて



オレンジⅡ (Acid Orange 7)



主な工業的用途は以下のようなになる

- 染色

主に絹、カシミアの染色に使われますが、革、紙の染色にも使われる。ギ酸浴にはアラミドが染まる。毛、絹絹の上に直接印紙することができて、指標剤と生物着色にも使うことができる。

- 指示剤

酸とアルカリの指示剤、pH の変色範囲は 7.4(琥珀)~ 8.6(オレンジ)と 10.2(オ

レンジ)~ 11.8(赤)である。

- 界面活性剤
抽出と光度測定カチオン界面活性剤である。

③ 染料排水について

染料排水とは綿、羊毛、化繊などの織物の前処理、染色、印紙、仕上げから排出される各種排水の総称である。染料生産と捺染工業の発展に伴い、染料工業廃水の排出も急激に増加した。調査によると、中国では毎年約 1.6 億立方メートルの染料廃水が水環境に排出されている。

染料廃水は色度が高くて、有機汚染物質の含有量が高くて、成分が複雑で、水質の変化が大きくて、生物毒性の高等な特徴があって、生物分解しにくいです。排水は溶解酸素を消費し、水の生態系を破壊し、魚やその他の水生生物の生存を危険にさらします。水底に沈んだ有機物は嫌気分解によって硫化水素などの有害ガスを発生させ、環境を悪化させる。

そこで、本研究では、 $g-C_3N_4/TiO_2$ 光触媒を用いてオレンジⅡ染料排水を光分解することで、染料脱色率の向上を検討した。

1-5 本研究の目的

今なお染色産業は重要な工業の一端を担っているが、大量の染料排水が発生し、環境汚染を引き起こす要因になっている。特に、アゾ染料である代表的な酸性染料 C.I. Acid Orange7 (Orange II) は、大量に使用されているため、その処理方法の開発が急務になっている。染料廃水の処理には、様々な方法が用いられているが、半導体光触媒を用いる脱色・無害化法は、安価で簡便であるため、有望な手法の一つになると思われる。酸化チタン (TiO_2) は光触媒材料として良く知られており、そのバンドギャップ以上のエネルギーを持つ光を吸収すると、価電子帯に正孔、伝導帯に電子が生じ、酸化反応と還元反応が進行する。 TiO_2 の価電子帯は貴側のエネルギー位置にあるため、生じた正孔は強い酸化力をもつ。

一方、グラファイト状窒化炭素 ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) は、金属フリー材料であるトリス-s-トリアジン骨格を基本骨格とするグラファイトに類似した 2 次元シート状分子である。バンドギャップが 2.7 eV の n 型半導体と知られ、可視光応答型光触媒としての応用が期待されている。したがって、本研究では、グラファイト状窒化炭素 ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) と TiO_2 を組み合わせ、染料排水の脱色率の向上を図った。

第2章 実験

2-1 使用機器

Black Light	EFD15BLB	TOSHIBA(株)
マグネチック (ホット) スターラー	REXIM RSH-1AR	アズワン(株)
分析天びん	AUT220	SHIMADZU(株)
紫外線照度計	UIT-201	ウシオ(株)
超音波洗浄機	SPU-10	SHIBATA
遠心分離機	卓上小型遠心機 2410	KUBOTA
拡散反射スペクトル装置	UV-2450	SHIMADZU(株)
蛍光スペクトル装置	RF-5300PC	SHIMADZU(株)
走査型電子顕微鏡(加速電圧 20 kV)	S-4000	HITACHI
透過型電子顕微鏡	JEM-1011	HITACHI
X 線回折装置(40 kV, 40 mA)	Ultima IV	RIGAKU

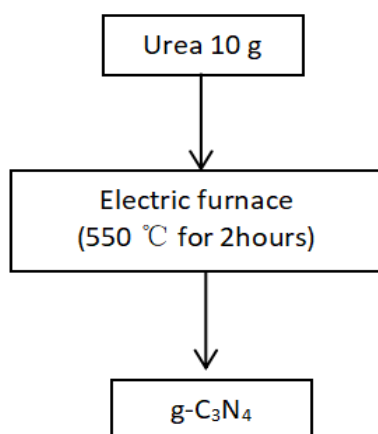
2-2 実験試薬

酸化チタン	ST-01 TiO_2	石原産業株式会社
尿素	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	
クエン酸三ナトリウム	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$	
オレンジ II	$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_4\text{SNa}$	
鉄担持二酸化チタン	MPT-625	石原産業株式会社
白金担持酸化チタン	MPT-623	石原産業株式会社

2-3 g-C₃N₄ 触媒の調製

g-C₃N₄ とクエン酸三ナトリウム添加 g-C₃N₄ (TC-g-C₃N₄) 触媒調製方法は Fig. 2-1 (a) と (b) に示す。

(a)



(b)

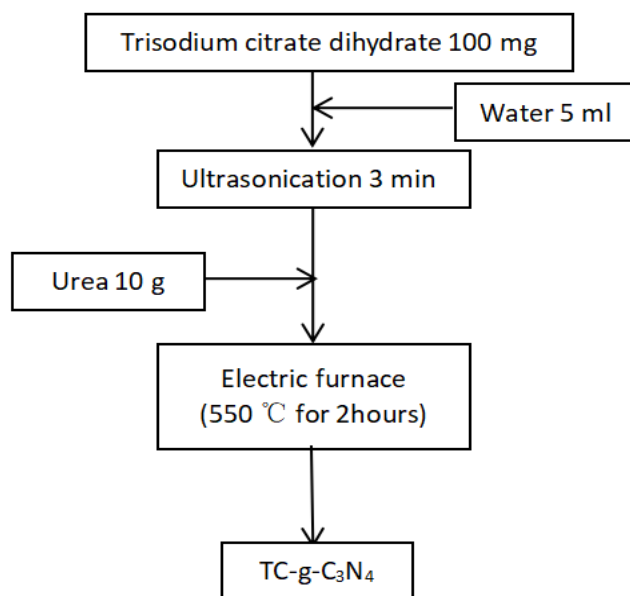


Fig. 2-1 Synthesis of g-C₃N₄ and TC-g-C₃N₄.

作製した光触媒を室温まで冷却した後、粉末に粉砕し、浅黄色の g-C₃N₄ を得た。
作製した g-C₃N₄ と TiO₂ を混錬法により、g-C₃N₄/TiO₂ コンポジットを作製した。

2-4 実験装置

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ とクエン酸三ナトリウム添加 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ による染料脱色実験の装置図を Fig. 2-2 に示す。

反応器に真横から紫外線を照射し、撹拌しながら染料脱色実験を行った。

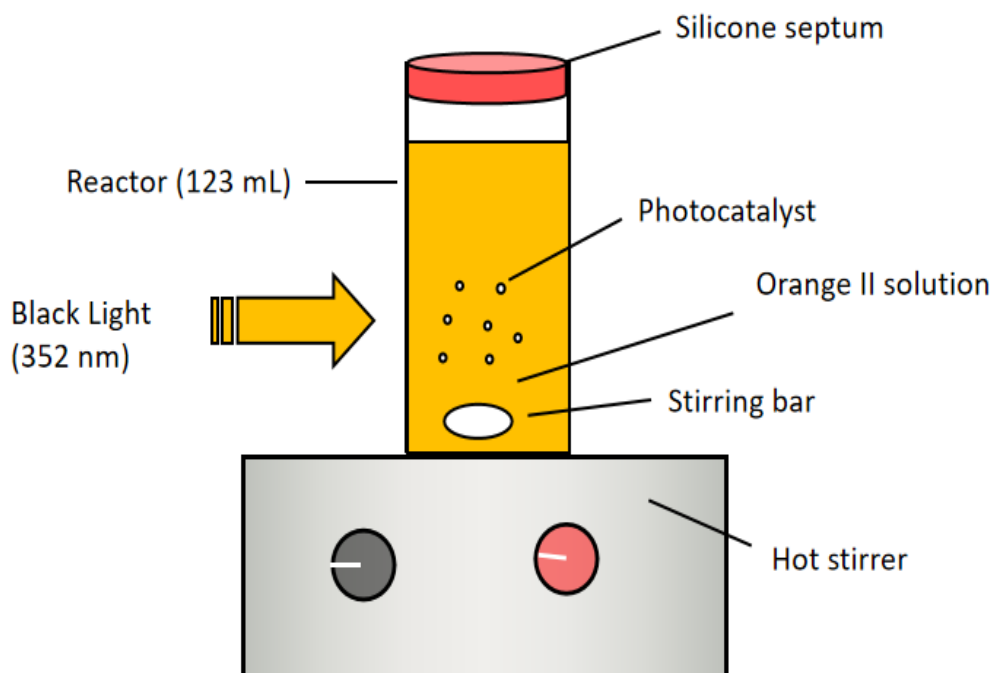


Fig. 2-2 Photocatalytic decolorization of Orange II with photocatalyst.

2-5 実験手順

実験は以下の手順で行った。

- 1) 123 mL 反応器に 5 ppm オレンジⅡ水溶液 100 mL と光触媒 30 mg(または 10～50 mg)を加えて、温度を 40℃にした。
- 2) 温度を保ったまま、マグネチックスターラーで 30 分攪拌した。
- 3) マグネチックスターラーで攪拌しながら、真横から紫外線(波長 352 nm)を照射した。
- 4) 脱色率は、紫外可視吸光光度法により測定した。

第3章 調製した触媒を利用した脱色の結果と考察

3-1 金属担持 TiO₂ の脱色効率の検討

石原産業株式会社から市販されている二酸化チタン、鉄担持二酸化チタン、白金担持酸化チタンの光触媒を使用し、オレンジ II 染料排水に対して、これらの金属担持二酸化チタンの脱色能力を検討した。

Table 3-1-1. Experimental condition.

Catalyst	ST-01 TiO ₂ (30 mg) , Fe/TiO ₂ (30 mg) , Pt/TiO ₂ (30 mg)
Medium	Orange II solution (5 ppm)
Volume	100 mL
Reactor	Pyrex glass vessel (volume 123 mL)
Temperature	40 °C
Irradiation time	3 hours
Light source	Black light (352 nm)
Analysis	UV spectrophotometry (485 nm)

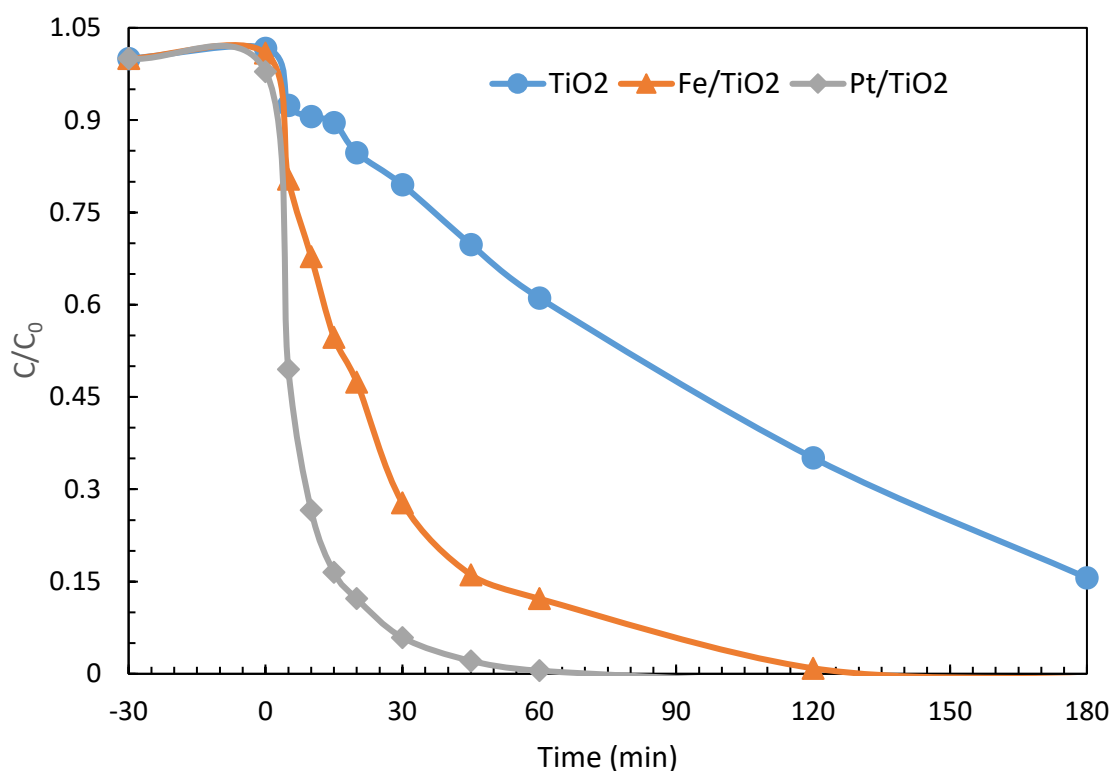


Fig. 3-1-1 Photocatalytic decolorization of Orange II with ST-01 TiO₂ , Fe/TiO₂ and Pt/TiO₂.

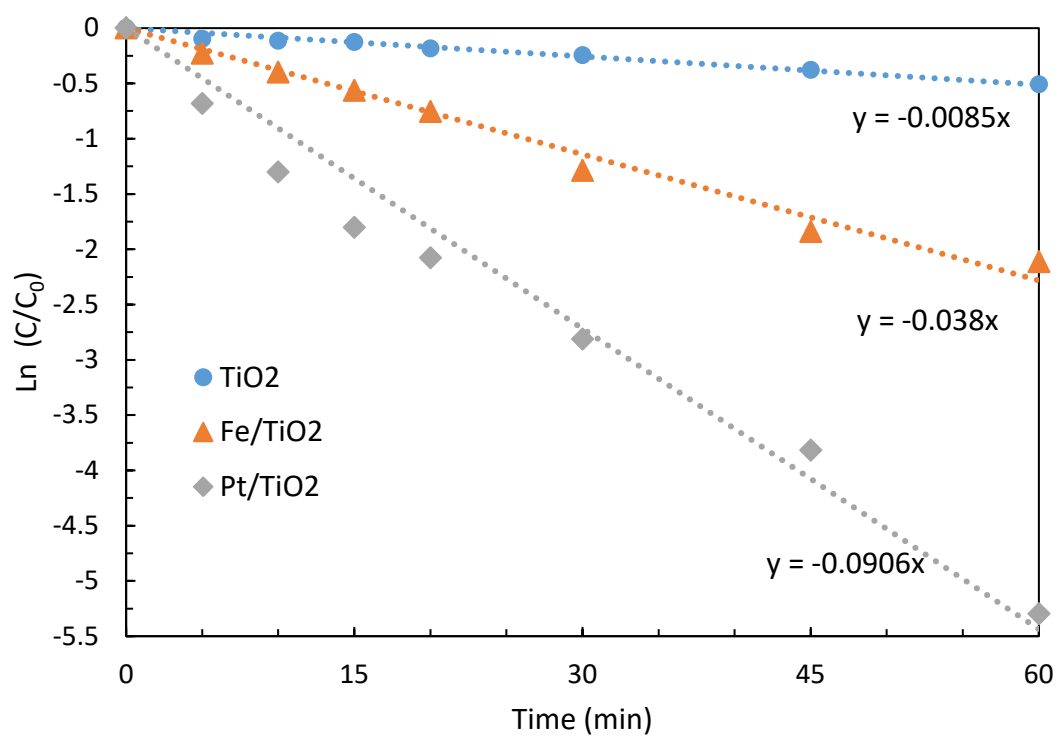


Fig. 3-1-2 $\ln(C/C_0)$ versus time in the photocatalytic decolorization with photocatalyst.

Table 3-1-2. Photocatalytic degradation kinetic parameters (rate constants, correlation, half-lives).

	k _{obs} (min ⁻¹)	R ²	t _{1/2} (min)
Fe/TiO ₂	0.038	0.983	18.2
TiO ₂	0.0085	0.9784	81.5
Pt/TiO ₂	0.0906	0.972	7.65

Table 3-1-3. Diameter and surface area for TiO₂.

	TiO ₂ (ST-01)	Pt/TiO ₂ (MPT-623)
Diameter	7 nm	18 nm
Specific surface area	300 m ² /g	60 m ² /g

3 種類の光触媒の中で、白金担持酸化チタン（MPT-623）が最も大きい脱色効率を示した。脱色速度定数は、白金担持酸化チタンが 0.091 min⁻¹であり、酸化チタン 0.0085 min⁻¹ より約 11 倍大きい結果となった。

3-2 g-C₃N₄の脱色効率の検討

Table 3-2-1. Experimental condition.

Catalyst	g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ and ST-01 TiO ₂ (30 mg)
Medium	Orange II solution (5 ppm)
Volume	100 mL
Reactor	Pyrex glass vessel (volume 123 mL)
Temperature	40 °C
Irradiation time	1 hour
Light source	Black light (352 nm)
Analysis	UV spectrophotometry (485 nm)

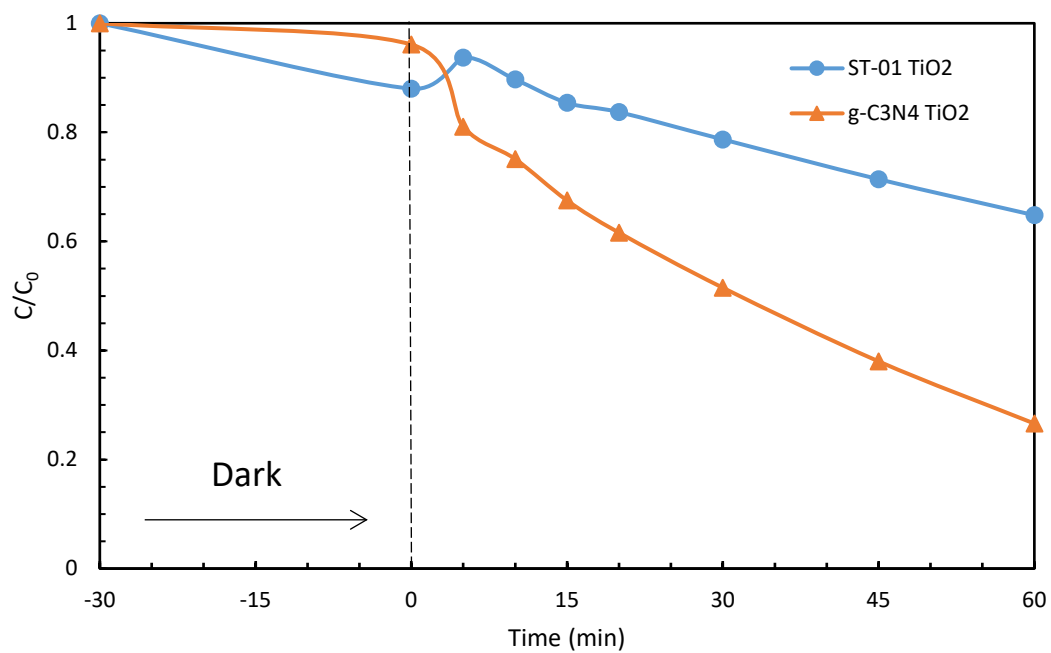
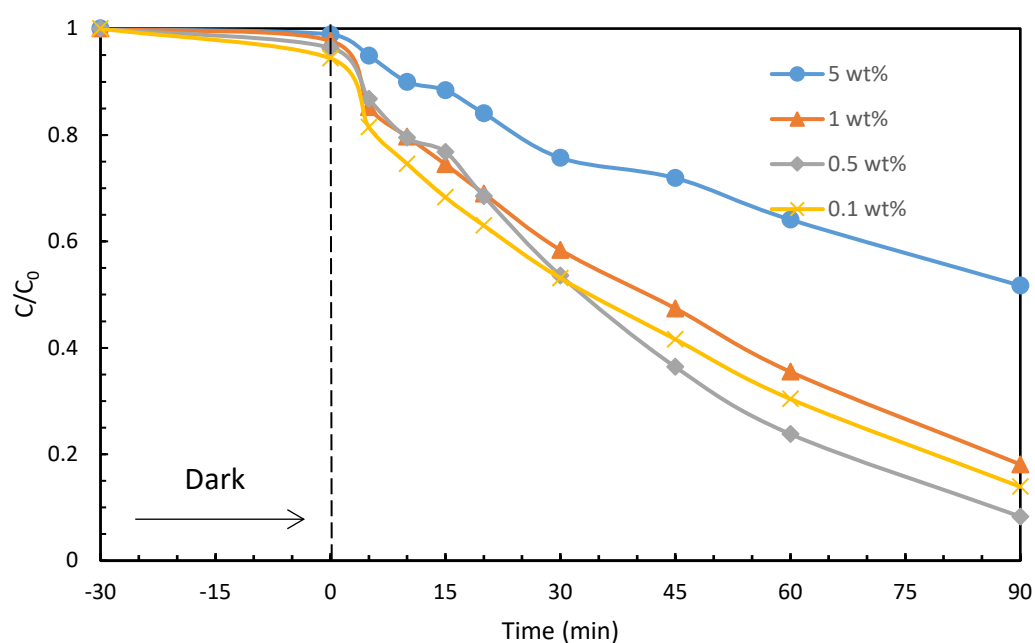


Fig. 3-2-1 Photocatalytic decolorization of Orange II with ST-01 TiO₂ and g-C₃N₄/TiO₂
Co-catalyst: g-C₃N₄ 1 wt%.

g-C₃N₄の添加は TiO₂ の光触媒効率を高めることができる。

Table 3-2-2. Experimental condition.

Catalyst	TC-g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ (30 mg)
Medium	Orange II solution (5 ppm)
Volume	100 mL
Reactor	Pyrex glass vessel (volume 123 mL)
Temperature	40 °C
Irradiation time	1.5 hours
Light source	Black light (352 nm)
Analysis	UV spectrophotometry (485 nm)



**Fig. 3-2-2 Effect of TC-g-C₃N₄ addition on the photocatalytic of Orange II with TC-g-C₃N₄/TiO₂
TC-g-C₃N₄/TiO₂ : 30 mg**

TC-g-C₃N₄は0.5 wt%で最も脱色率が高くなる。

Table 3-2-3. Experimental condition.

Catalyst	g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ (30 mg)
Medium	Orange II solution (5 ppm)
Volume	100 mL
Reactor	Pyrex glass vessel (volume 123 mL)
Temperature	40 °C
Irradiation time	1.5 hours
Light source	Black light (352 nm)
Analysis	UV spectrophotometry (485 nm)

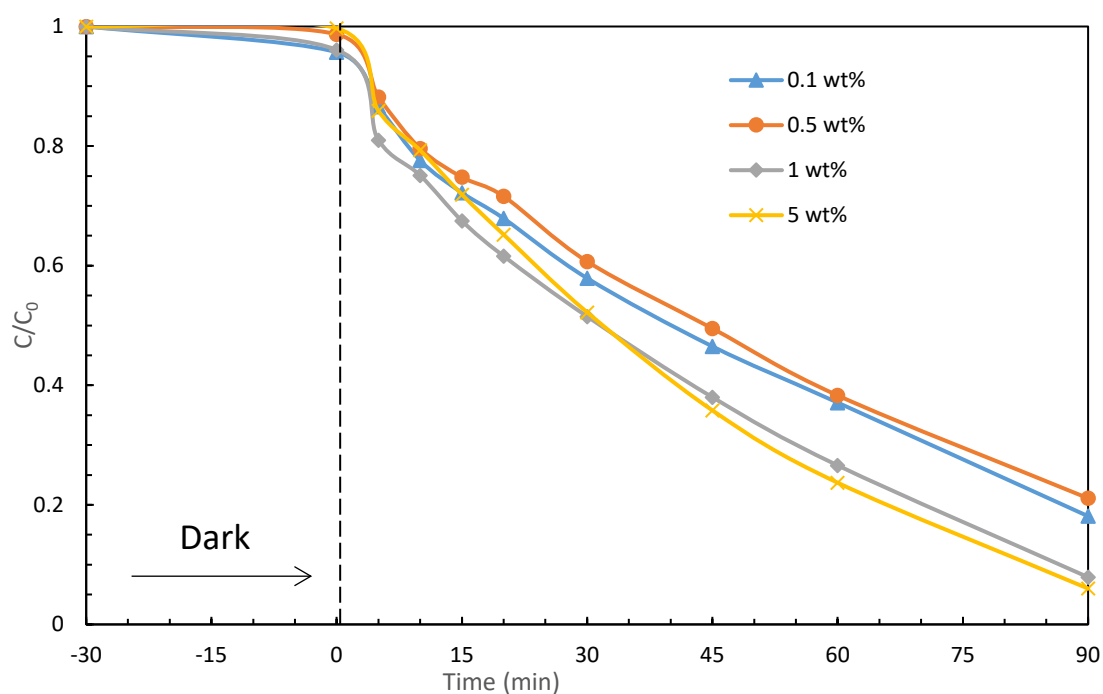


Fig. 3-2-3 Effect of g-C₃N₄ addition on the photocatalytic of Orange II with g-C₃N₄/TiO₂ g-C₃N₄/TiO₂:30 mg

g-C₃N₄は5 wt%で最も脱色率が高くなる。1 wt% は5 wt%とあまり変わらない。

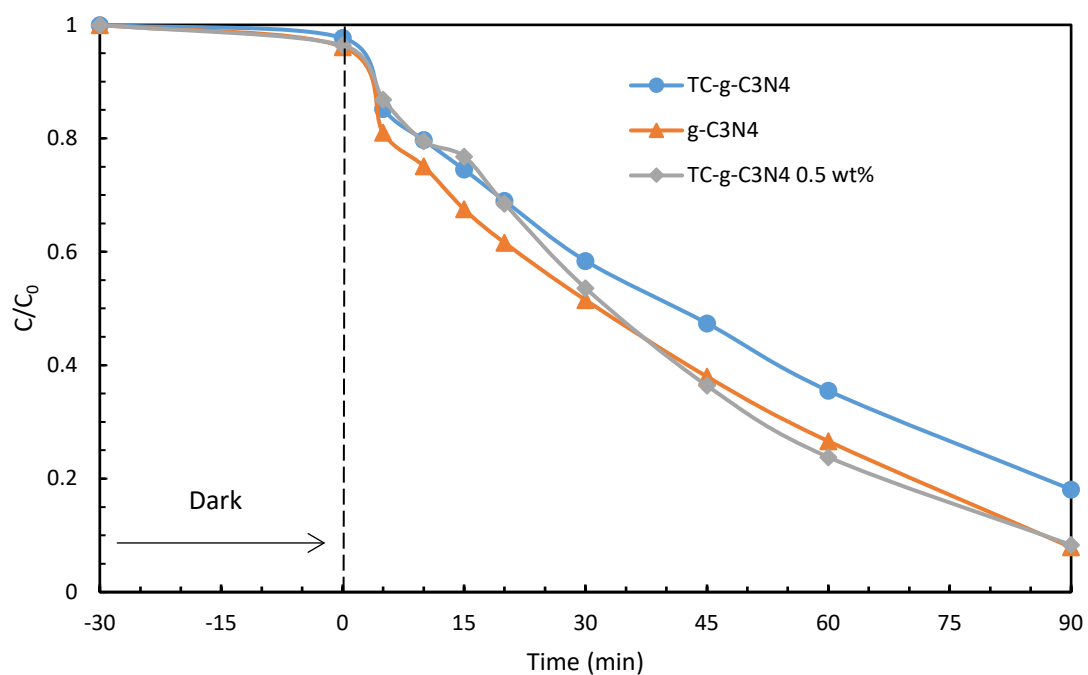


Fig. 3-2-4 Photocatalytic decolorization of Orange II with TC-g-C₃N₄/TiO₂ and g-C₃N₄/TiO₂
 Co-catalyst: g-C₃N₄ 1 wt%.
 TC-g-C₃N₄ 1 wt% and 0.5 wt%.

0.5 wt% TC-g-C₃N₄/TiO₂ と 1 wt% g-C₃N₄/TiO₂ の脱色率は同じ、1 wt% TC-g-C₃N₄/TiO₂ より高く。

Table 3-2-4. Experimental condition.

Catalyst	$\text{g-C}_3\text{N}_4 / \text{TiO}_2$ (1 wt %)
Medium	Orange II solution (5 ppm)
Volume	100 mL
Reactor	Pyrex glass vessel (volume 123 mL)
Temperature	40 °C
Irradiation time	1.5 hours
Light source	Black light (352 nm)
Analysis	UV spectrophotometry (485 nm)

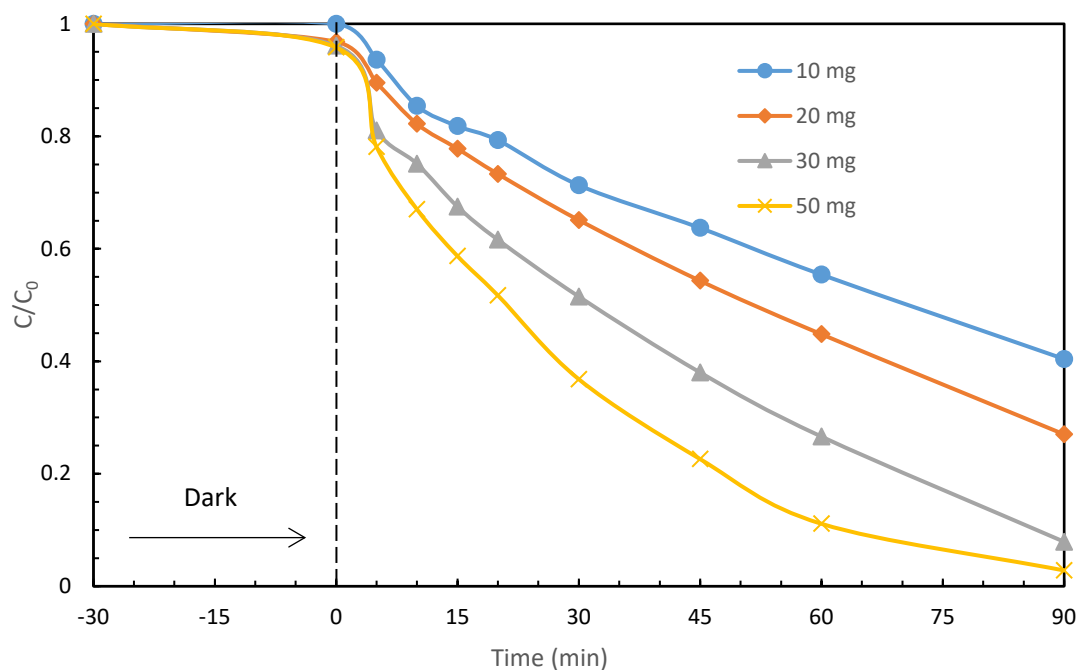


Fig. 3-2-5 Effect of photocatalyst dosage on the photocatalytic decolorization of Orange II with 1 wt% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$

10～50 mg の間で、光触媒の使用量が増えると脱色率が上がる。

3-3 光触媒の評価

3-3-1 XRD 測定

X 線回折 (XRD) 測定の結果を Fig. 3-3-1 に示す。

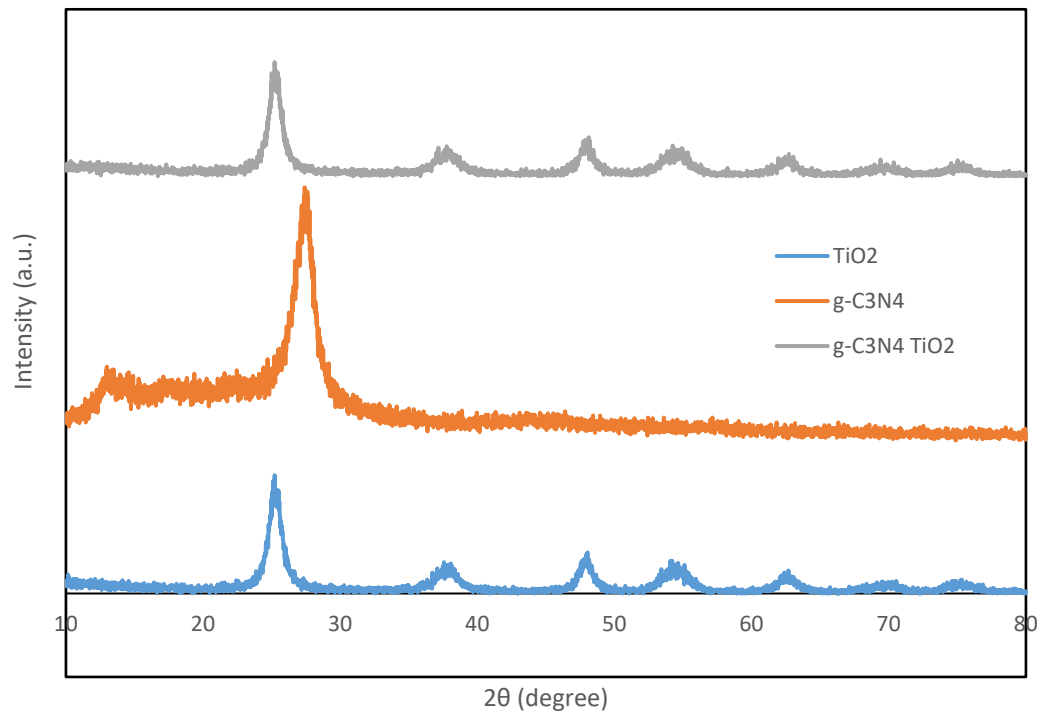


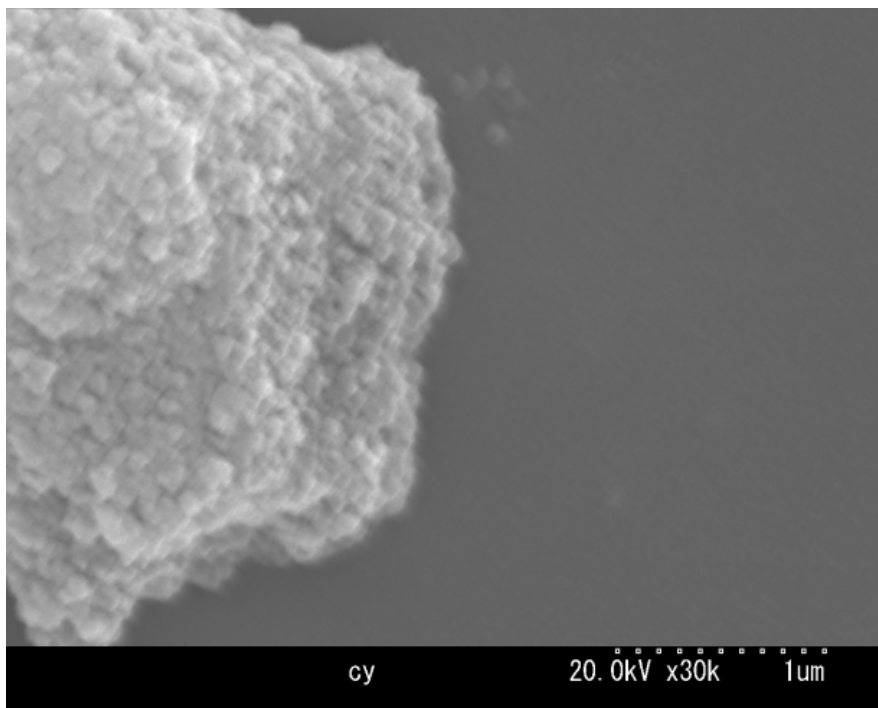
Fig. 3-3-1. XRD patterns of TiO_2 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$.

TiO_2 と $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ を比較するとピークがほとんど同じで

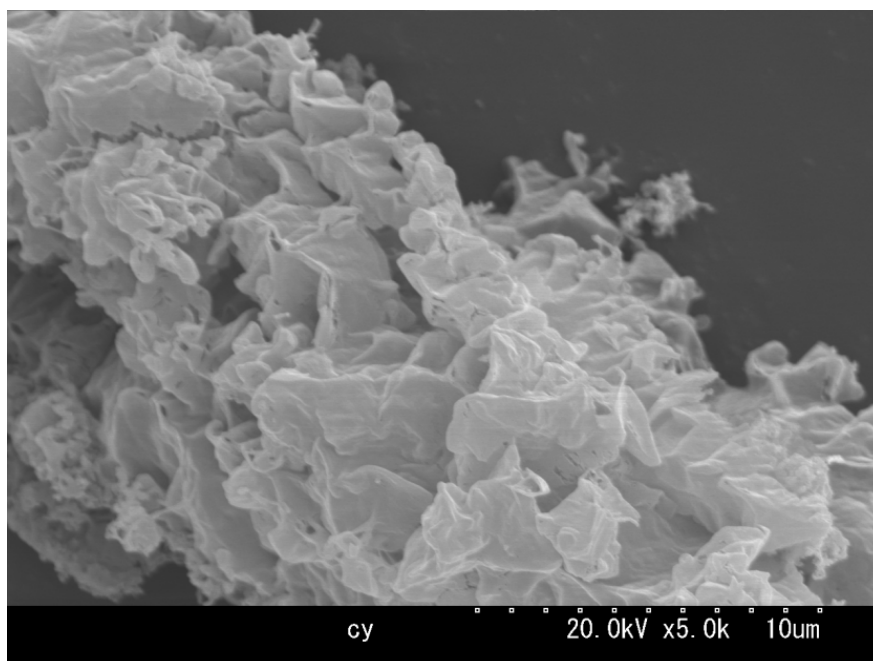
3-3-2 SEM 画像

走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像の結果を Fig. 3-3-2 に示す。

(a)



(b)



(c)

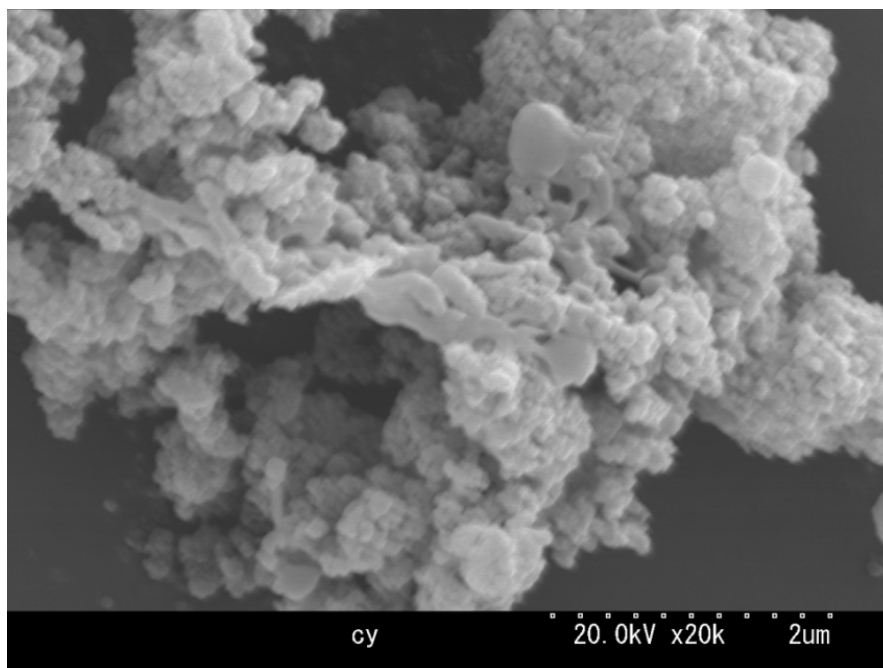


Fig. 3-3-2. SEM images of ST-01 TiO₂ (a), g-C₃N₄ (b), g-C₃N₄/TiO₂ (c) .

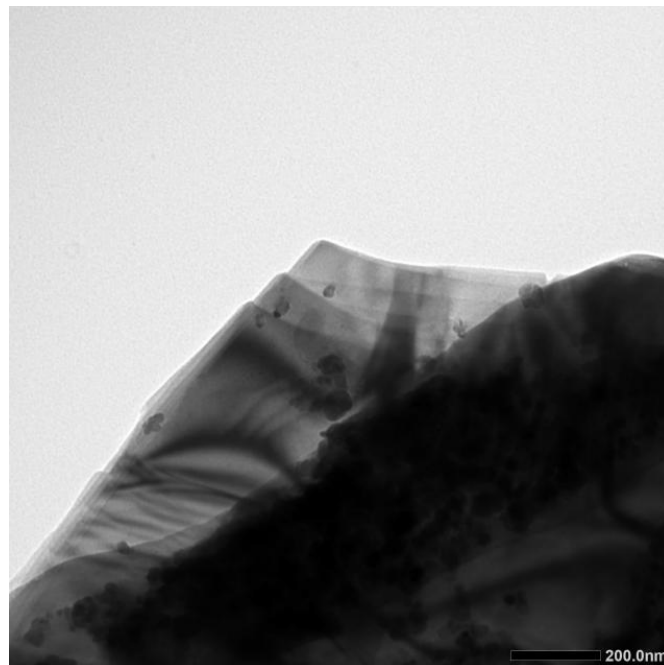
(a)はST-01 TiO₂であり、(b)はg-C₃N₄であり、(c)はg-C₃N₄/TiO₂である。

SEM 画像より、酸化チタンの粒径がほとんど違いが見られなかったので、触媒としての活性は維持されていると考えられる。

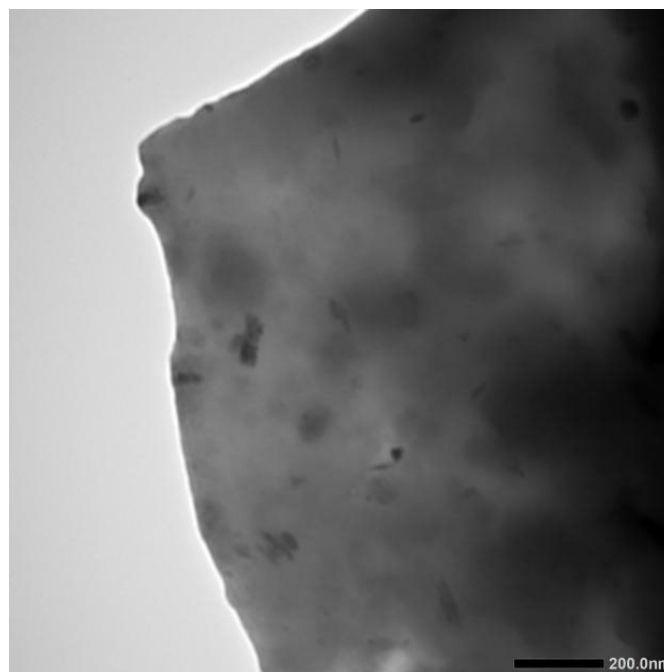
3-3-3 TEM 画像

透過型電子顕微鏡(TEM)画像の結果を Fig. 3-3-3 に示す。

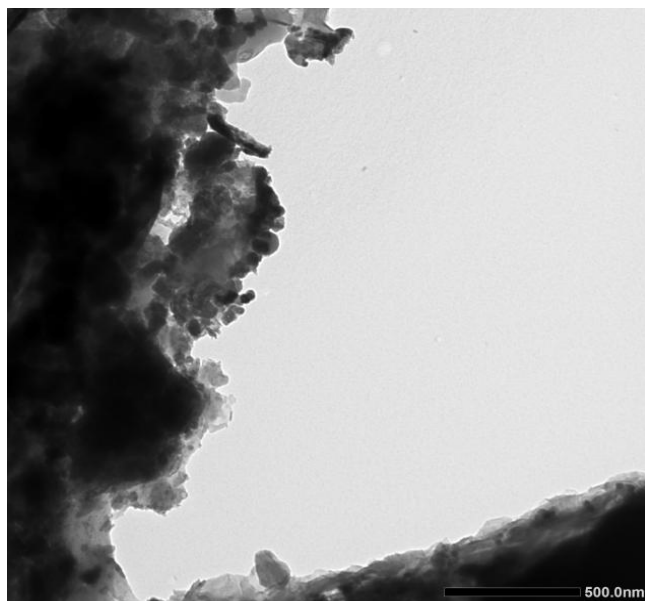
(a)



(b)



(c)



(d)

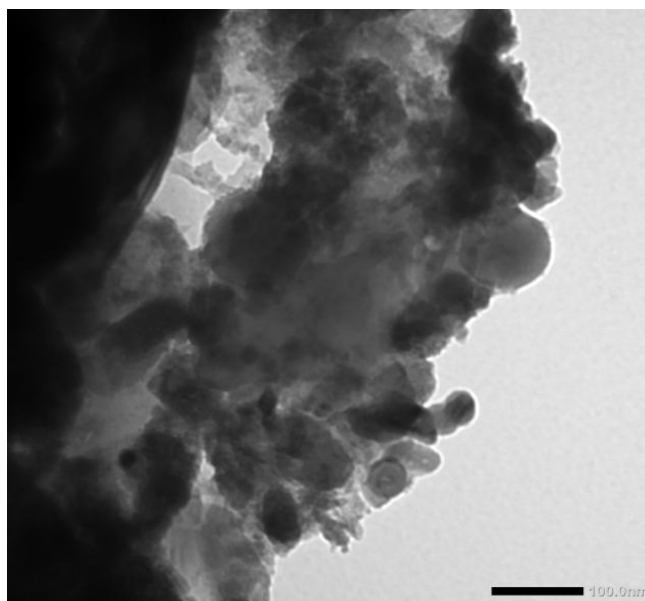


Fig. 3-3-3. TEM images of g-C₃N₄ (a)(b), g-C₃N₄/TiO₂ (c)(d).

(a) (b) は g-C₃N₄ であり、(c) (d) は g-C₃N₄/TiO₂ である。

3-3-4 フォトルミネッセンススペクトル測定

蛍光スペクトル装置を用いて、フォトルミネッセンススペクトル測定を行った結果を、Fig. 3-2-4 に示す。

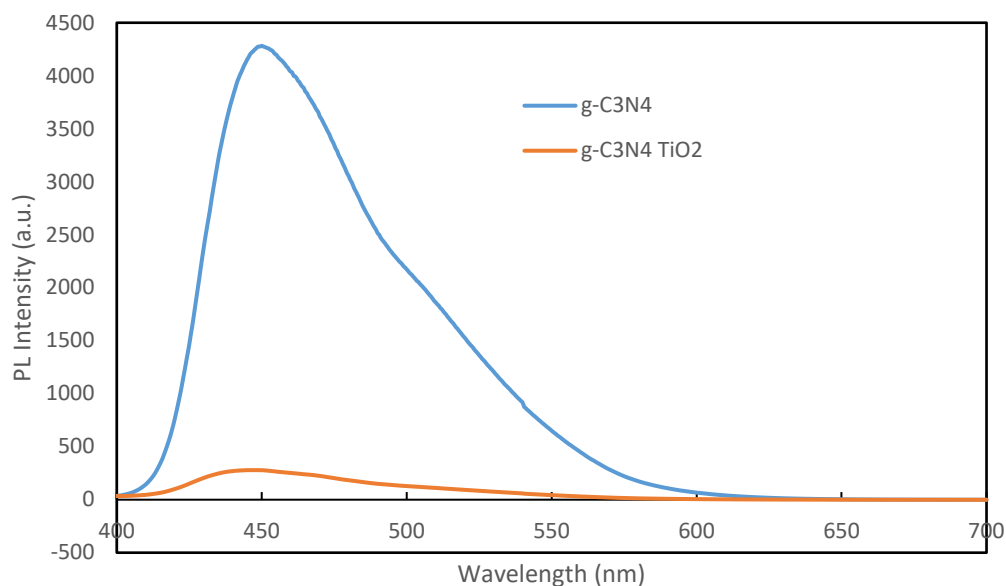


Fig. 3-3-4. Photoluminescence spectra of g-C₃N₄ and g-C₃N₄/TiO₂.

フォトルミネッセンス測定のグラフのピークは、光触媒の電子とホールとの再結合によるものであり、ピークが大きいほど電子とホールとの再結合が起こっているということである。

実験結果より、g-C₃N₄/TiO₂の方がg-C₃N₄よりもピークが小さいので、電子とホールとの再結合が抑制されていることが分かった。

3-3-5 拡散反射スペクトル測定

拡散反射スペクトルからのバンドギャップエネルギーの算出は以下の式に従って行った。

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^n \quad \dots \quad (1)$$

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = h\nu - E_g \quad \dots \quad (2)$$

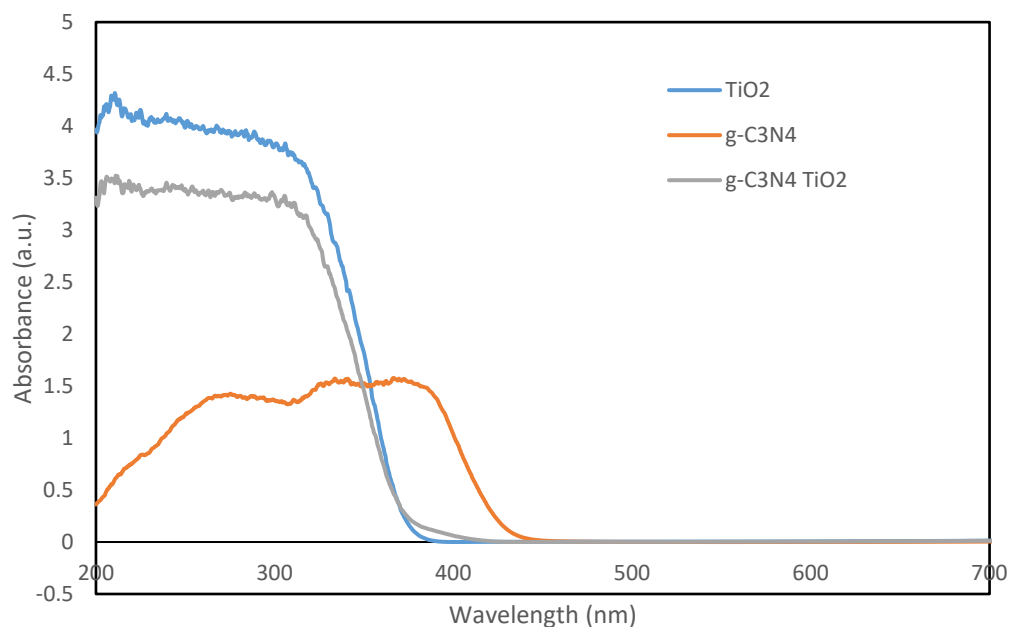
α は吸光係数、 h はプランク定数、 ν は振動数、 E_g はバンドギャップエネルギーを示している。

n は電子バンド間励起により定まる値であり、直接遷移の場合 $n = 1/2$ 、間接遷移の場合 $n = 2$ である。

アナターゼ型の酸化チタンの場合、バンド間励起は間接遷移なので $n = 2$ とした。式(2)より、縦軸に $(\alpha h\nu)^{1/n}$ 、横軸に $h\nu$ をとりプロットし、直線を外挿することでバンドギャップエネルギーを求めることができる。

拡散反射スペクトル(DRS)測定の結果を、Fig. 3-3-5 に示す。

(a)



(b)

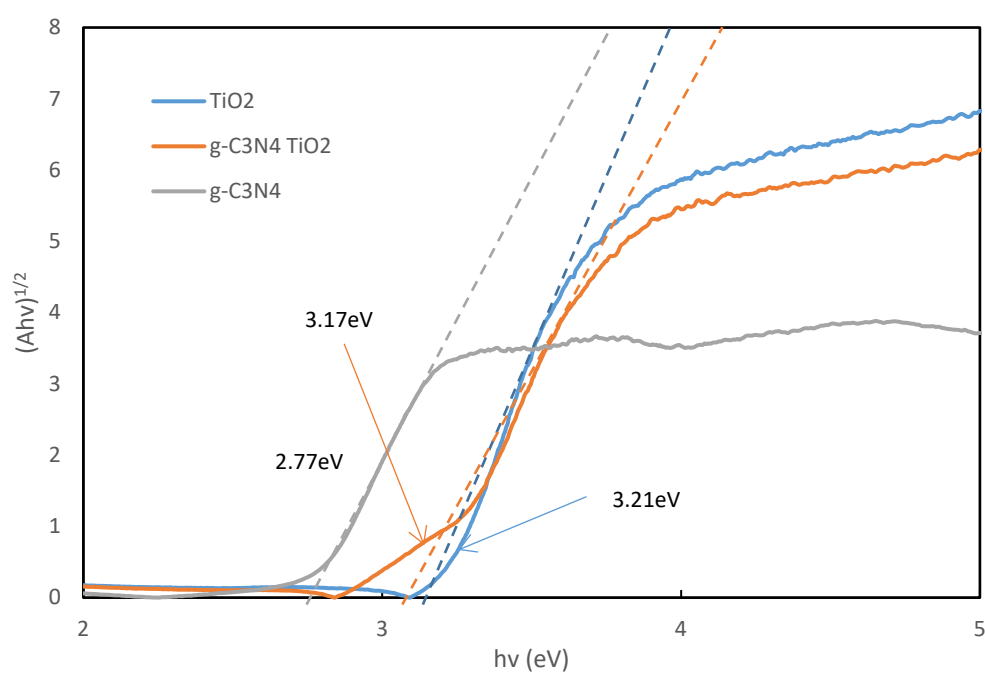


Fig. 3-3-5. UV-Vis DRS and tauc plot for TiO₂, g-C₃N₄ and g-C₃N₄/TiO₂.

(a)は、光吸収性能を評価するために、作製された光触媒の UV-vis 反射スペクトルを示す。g-C₃N₄は紫外可視領域で強い吸収を示した。g-C₃N₄ /TiO₂ 光触媒は g-C₃N₄ に比べてブルーシフトし、紫外領域で TiO₂ と同様の強い吸収を示した。

(b)は、Kubelka-Munk 関数から Tauc グラフを用いて g-C₃N₄、TiO₂、g-C₃N₄ /TiO₂ のバンドギャップ(E_g)を計算した。g-C₃N₄ は 2.77eV、TiO₂ は 3.21eV、g-C₃N₄ /TiO₂ は 3.17 eV である。

3-3-6 電気化学測定

光電流時間曲線 (Fig. 3-3-6) と EIS (Fig. 3-3-7) 測定を行った。

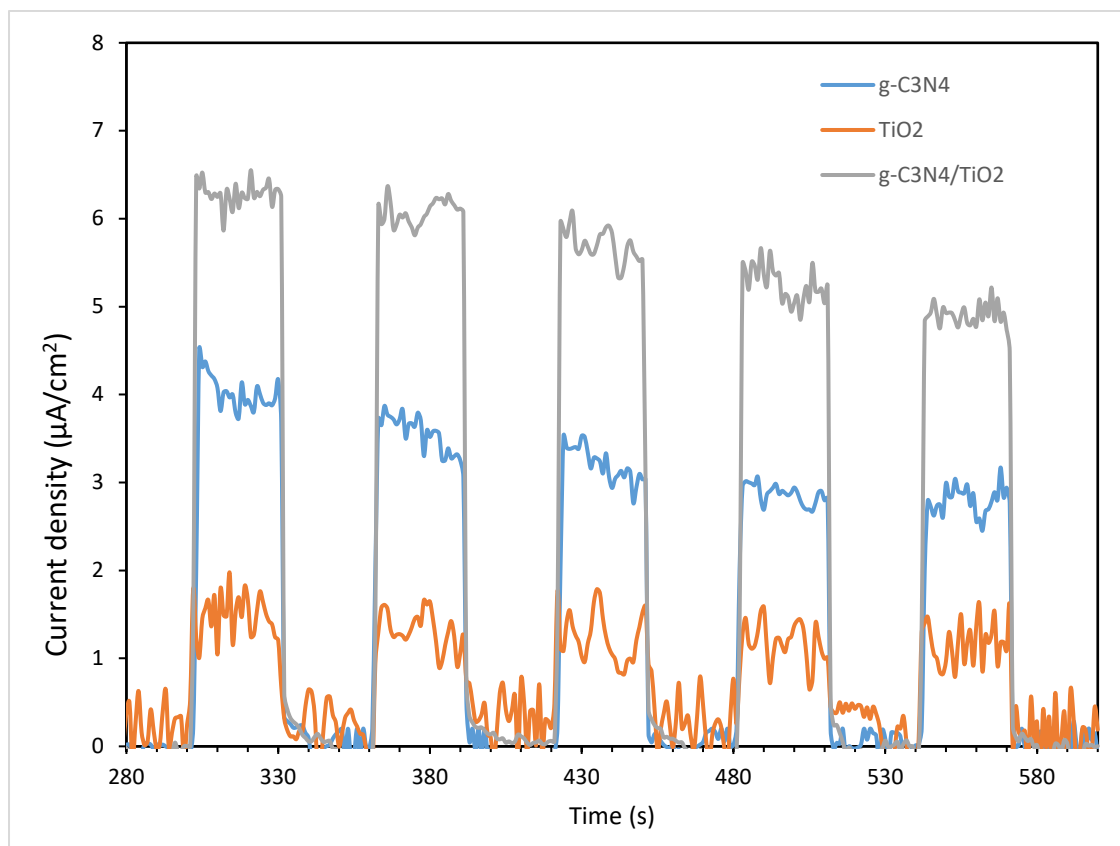


Fig. 3-3-6. The photocurrent-time curve of g-C₃N₄, TiO₂ and g-C₃N₄/TiO₂.

g-C₃N₄/TiO₂ の光電流応答は TiO₂ と g-C₃N₄ より強く。

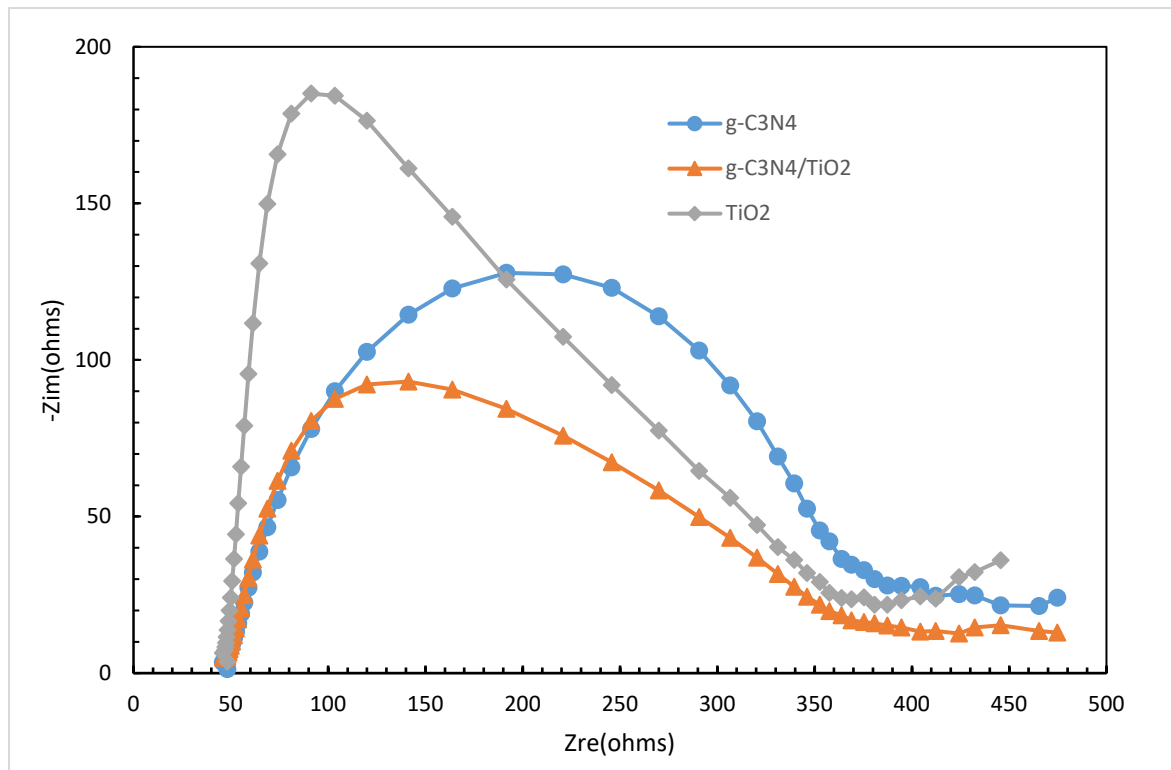


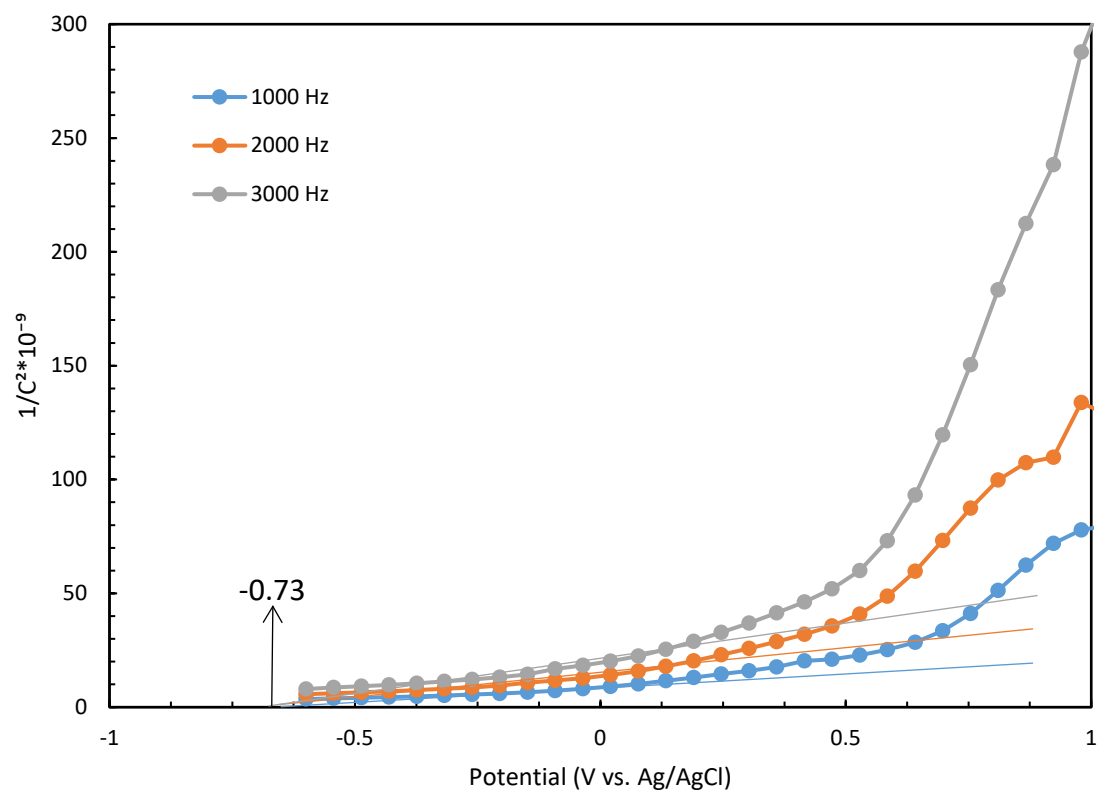
Fig. 3-3-7. The EIS of g-C₃N₄, TiO₂ and g-C₃N₄/TiO₂.

g-C₃N₄/TiO₂ は TiO₂ と g-C₃N₄ より小さな直径を有する。

3-3-7 Mott-Schottky

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ と $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ のバンド端位置をモットーショットキー曲線で調べた。(a)は $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、(b)は $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ を示しました。

(a)



(b)

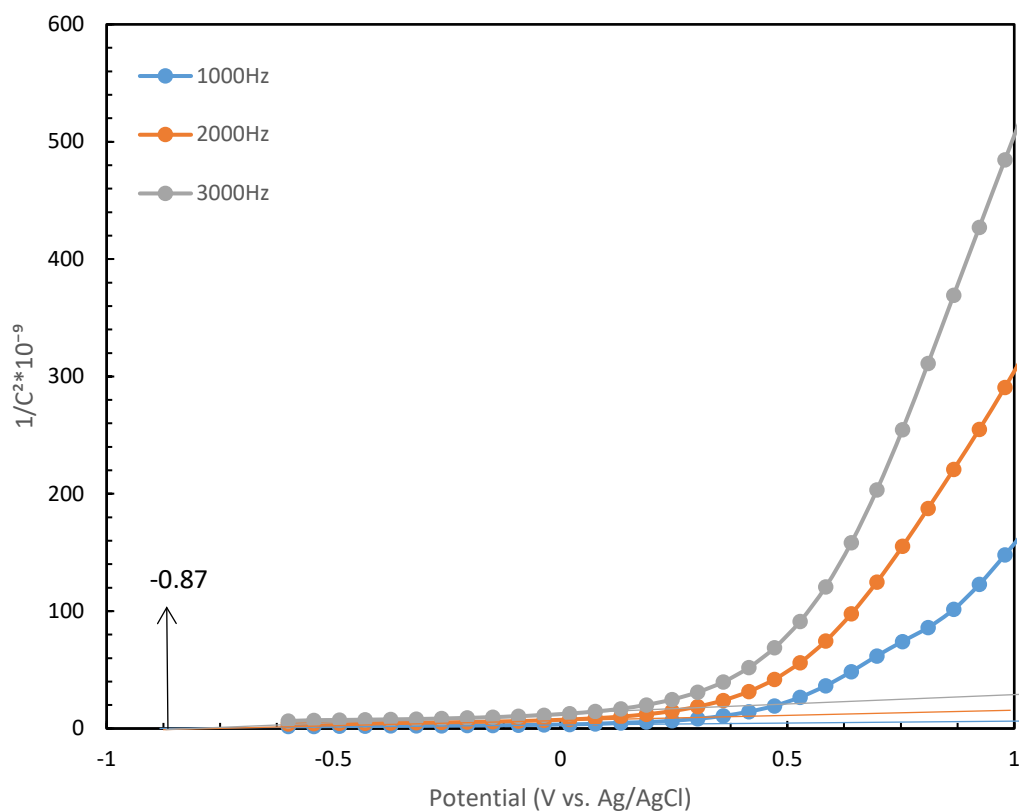


Fig. 3-3-8. The Mott-Schottky curves of g-C₃N₄ (a), and g-C₃N₄/TiO₂ (b) with 1000, 2000 and 3000 Hz.

正の傾きは、 g-C₃N₄ 試料が典型的な n 型半導体に属することを証明するものである。

$$E_{\text{NHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.197$$

フラットバンド電位は、g-C₃N₄ で -0.73 V vs. E_{Ag/AgCl}, g-C₃N₄/TiO₂ で -0.87 V vs. E_{Ag/AgCl} であり、これは標準水素電極に対する -0.533 V と -0.673 V に等しい。

3-4 反応メカニズムと考察

本系で考えられる反応メカニズムを Fig. 3-4 に示した。

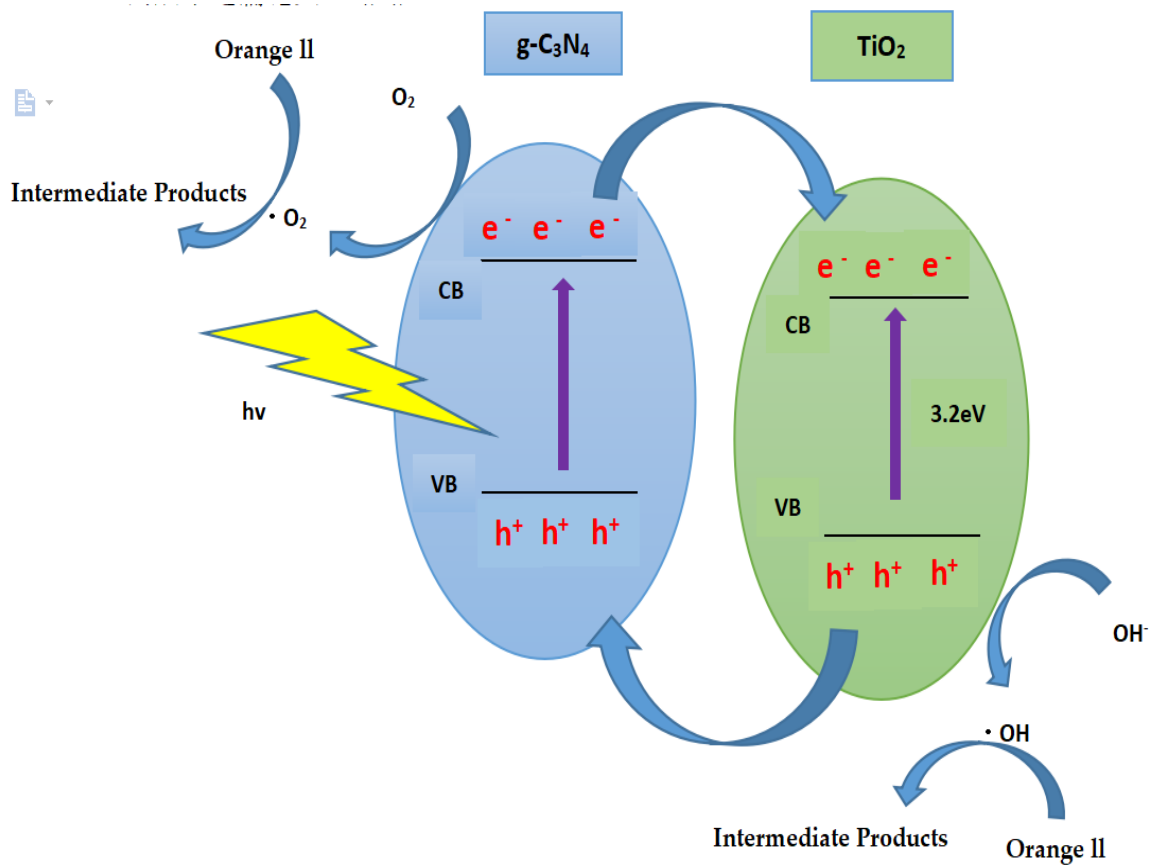


Fig.3-4 Schematic diagram for the photocatalytic degradation of Orange II by $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ photocatalyst under irradiation.

$g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ のコンポジット化により、電子は $g\text{-C}_3\text{N}_4$ から TiO_2 に移動し、界面では、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ は正に帯電して、 TiO_2 は負に帯電する。その結果、界面に内部電界が形成された。UV 照射下で、内部電界のため TiO_2 の伝導帯の電子は $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の価電子帯のホールと結合し、 TiO_2 の価電子帯のホールと $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の伝導帯の電子の分離が促進し、脱色率が向上する結果となった。

TiO_2 中の VB 電位は $\text{H}_2\text{O}/\cdot\text{OH}$ 位置より貴側にあり、VB 電位ホールは H_2O と酸化反応して $\cdot\text{OH}$ となった。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中の CB 電位の電子は、 O_2 と反応して $\cdot\text{O}^{2-}$ となり、オレングジ II は電子アクセプターとして分解した。

3-5 効率

光触媒の反応速度論は、ラングミュアーヒンシェルウッドモデルが良く用いられる。

こちらに示すラングミュアーヒンシェルウッド式とは、ラングミュアが導いた吸着等温式を表面反応に適用し、ヒンシェルウッドが一般化した式だ。

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1 + KC}$$

k : reaction rate constant (mg/L・min)

K : adsorption coefficient of the reactant (L/mg)

C : concentration of the reactant (mg/L)

それぞれ、r は分解速度、k は反応速度定数、K は吸着係数、C は基質濃度となっている。

有機物質が酸化チタンで分解されるとき、このラングミュアーヒンシェルウッド式に良く従うことが知られている。

ここで、C が非常に小さいときこのように近似でき、 $\ln(C/C_0)$ に対する時間 t の一次式になる。

$$-\frac{dC}{dt} = kKC$$
$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_{app}t$$

k_{app} : apparent first-order rate constant

この k_{app} は一次の反応速度定数である。そこで、初濃度に対する分解処理後の濃度の対数を、時間に対してプロットした。

光照射時間に対する $-\ln(C/C_0)$ プロットを Fig. 3-4 に示す。

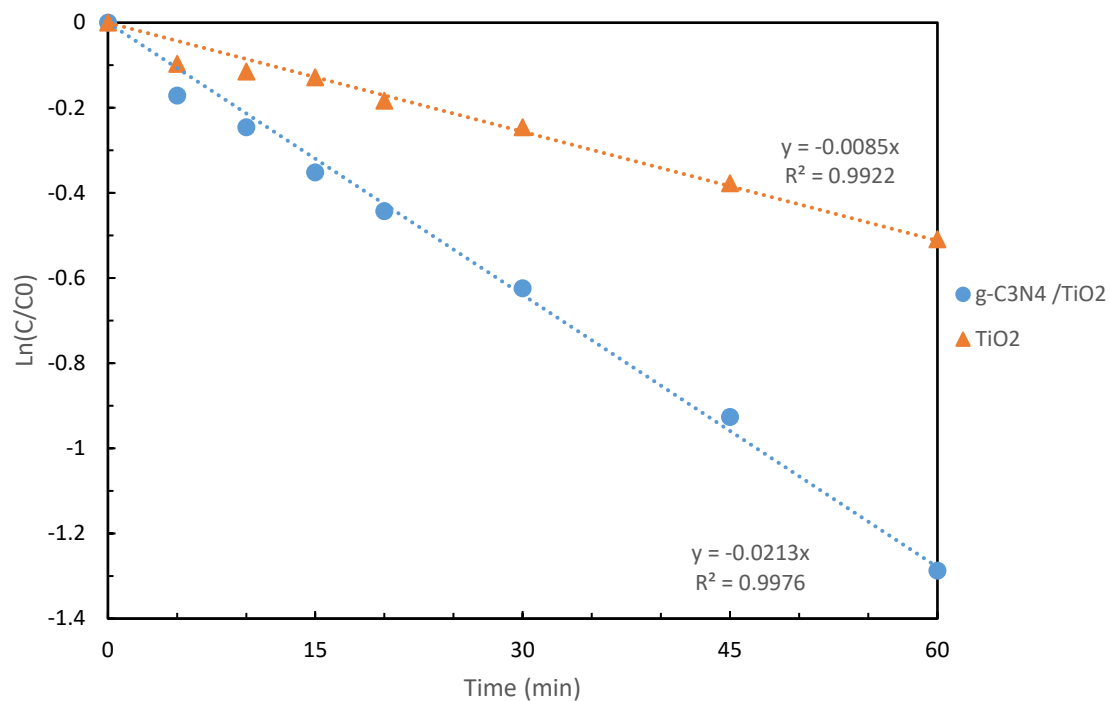


Fig.3-5 $\ln (C/C_0)$ versus time in the photocatalytic decolorization with 1 wt % g-C₃N₄/TiO₂.

グラフはほぼ直線になったため、本分解はこちらのモデルに従い、分解は擬一次反応で進行することが分かりました。

C/Co が 1/2 の時（濃度が半分になる時）が半減期。

Table 3-5-1. Photocatalytic degradation kinetic parameters (rate constants, correlation, half-lives).

	k _{obs} (min ⁻¹)	R ²	t _{1/2} (min)
1 wt % g-C ₃ N ₄ /TiO ₂	0.0213	0.9937	32.54
TiO ₂	0.0085	0.9784	81.5

g-C₃N₄/TiO₂ を用いた、速度論的パラメーターは、疑 1 次反応速度定数は、0.0213 パーミニッツ、直線性 R² は 0.99、濃度が 1/2 になる時間、半減期は、32.54 分であった。TiO₂ の 2.5 倍であった。

第 4 章 結論

- オレンジⅡの光分解のために、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ とナノ粒子 TiO_2 からなる多孔質 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ コンポジットを作製した。
- $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ は、よい応答でオレンジⅡの除去に、優れた光触媒活性を有する。最も性能の良い光触媒は 1 wt % の $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ コンポジットであった。
- UV を 60 min 照射した後、反応定数 k は 0.0213 min^{-1} であり、オレンジⅡの分解率は 92.1% に達した。 TiO_2 の 2.5 倍であった。

参考文献

- 1) Shangyuan Ni , Zhengrong Fu , Lin Li , Manying Ma , Yuelin Liu
Step-scheme heterojunction g-C₃N₄/TiO₂ for efficient photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride under UV light
Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 649 (2022) 129475
- 2) Y.M. Hunge , A.A. Yadav , Seok-Won Kang , Sung Jun Lim , Hyunmin Kim
Visible light activated MoS₂/ZnO composites for photocatalytic degradation of ciprofloxacin antibiotic and hydrogen production
Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry 434 (2023) 114250
- 3) Xianhu Chi , Fengjiao Liu , Yan Gao , Jun Song , Rongfeng Guan , Haibin Yuan
An efficient B/Na co-doped porous g-C₃N₄ nanosheets photocatalyst with enhanced photocatalytic hydrogen evolution and degradation of tetracycline under visible light
Applied Surface Science Volume 576, Part A , 1 February 2022 , 151837
- 4) Xiaoyan Lian , Wenhua Xue , Shuai Dong , Enzhou Liu , Hui Li , Kangzhen Xu
Construction of S-scheme Bi₂WO₆/g-C₃N₄ heterostructure nanosheets with enhanced visible-light photocatalytic degradation for ammonium dinitramide
Journal of Hazardous Materials Volume 412 , 15 June 2021 , 125217
- 5) P.Gomathisankar , T.Kawamura , H.Katsumata , T.Suzuki , S.Kaneco
Photocatalytic hydrogen production from aqueous methanol solution using titanium dioxide with the aid of simultaneous metal deposition
Energy Sources , Part A: Recovery , Utilization , and Environmental Effects Vol.38, No.1, 110-116
- 6) C I Tarcea , C M Pantilimon, E Matei , A M Predescu , A C Berbecaru , M Rapa , A Turcanu , C Predescu
Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye Using TiO₂ and Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ as Photocatalysts
Materials Science and Engineering 877 (2020) 012008
- 7) Xi Hu , Xinjiang Hu , Qingqing Peng , Lu Zhou , Xiaofei Tan , Luhua Jiang , Chunfang Tang , Hui Wang , Shaoheng Liu , Yaqin Wang , Ziqi Ning
Mechanisms underlying the photocatalytic degradation pathway of ciprofloxacin with heterogeneous TiO₂
Chemical Engineering Journal 380 (2020) 122366
- 8) Md. Rakibul Islam , Jahida Binte Islam , Mai Furukawa , Ikki Tateishi , Hideyuki Katsumata , Satoshi Kaneco
Photocatalytic Degradation of a Systemic Herbicide: Picloram from Aqueous Solution Using Titanium Oxide (TiO₂) under Sunlight
ChemEngineering 2020, 4, 58

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、古川真衣助教に厚く御礼申し上げます。

一年間共に研究室生活を過ごし、研究室を常に明るく楽しくしてくれた、阪祐治さん、佐藤元紀さん、稲森晃生さん、渡部至玄さん、飯田裕乃さん、大森史也さん、日紫喜由璃さん、三瓶花音さん、藤田純佳さん、吉田真由さん、石田聡子さん、浅熊聖さんに感謝します。

また、常に優しく御指導してくださった人で、川口悟志さん、藤原崇行さん、大西彩太さん、松井くるみさん、今村萌花さんに感謝申し上げます。

最後に学生生活を送るにあたり、ご支援していただき、温かく見守ってくれた両親と友達に深く感謝申し上げます。