

様 式 C - 1 9、F - 1 9、Z - 1 9 (共通)

科学研究費助成事業

研究成果報告書



平成 2 7 年 6 月 1 7 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550174

研究課題名(和文) 光機能材料の調製と光電極系による溶液処理・計測への応用

研究課題名(英文) Preparation of photo-functional materials and their applications to water treatment and monitoring based on photoelectrode system

研究代表者

前田 康久 (MAEDA, Yasuhisa)

静岡大学・工学研究科・教授

研究者番号：00159138

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000 円

研究成果の概要(和文)：硝酸水溶液中でのチタンの陽極酸化により、約50 nmのナノ孔を有する二酸化チタン膜が生成し、熱処理温度に依存して膜の光活性が変化した。鉄イオン()を含む水溶液中でパルス電析によりチタン基板上に膜を析出させ、熱処理することでヘマタイトを得た。二酸化チタン光電極上における水溶液中のベラトリルアルコールの光酸化は塩化物イオンの存在下で迅速に進み、酸化の過程でベンゼントリオールとケトマロン酸の生成を確認した。可視光照射下のヘマタイト電極上では、水溶液中のクエン酸はアセトンジカルボン酸に光酸化されることを確認した。ダイヤモンド電極は水溶液中の微量なメチレンブルー色素に明瞭な電流応答を示した。

研究成果の概要(英文)：The anodic oxidation of titanium in nitric acid aqueous solution led to the formation of the titanium dioxide film with about 50 nm nano-pores. This film showed the different photo-activity depending on the heat treatment temperature of the film. The hematite on titanium substrate was prepared from the pulse deposition of iron oxide film and heat treatment. The photooxidation of veratryl alcohol on the titanium dioxide photoelectrode proceeded rapidly in the aqueous solution containing chloride ion. In the photooxidation process of veratryl alcohol, the formation of benzotriol and ketomalonic acid was confirmed by HPLC analysis. The photooxidation of citric acid to acetonedicarboxylic acid occurred on the hematite electrode irradiated with visible light in aqueous solution. The diamond electrode showed a clear amperometric response to methylene blue dye with low concentration in aqueous solution.

研究分野：光電気化学

キーワード：低環境負荷物質

1. 研究開始当初の背景

水の汚染は地球上の生命体にとって深刻な問題であり、汚染された水の浄化と再利用技術の進展が強く望まれている。現在、主に行われている吸着・濾過法では汚染物質自体の無害化は困難であり、時間とともに吸着量の減少や濾過膜での目詰まり等の問題が生じる。

環境浄化に効力を発揮する光触媒を用いた水の処理においては、光化学反応によるため汚染物質の無害化が期待される。光触媒プロセスにより水を浄化する場合、粉末系では処理後の触媒の回収が必要となることおよび反応速度の制御が困難であることから、光機能材料を用いた水の浄化処理を進めるには、光電極プロセスで行うことが効果的であると考えられる。光電極プロセスでは、光活性が高い面積の大きな光機能膜の調製が肝要である。均質で面積の大きい膜を再現性良く調製できる方法として、本研究では電気化学手法に注目し、これより光機能膜作製を行うこととした。そして機能膜を用いた光電極系による溶液処理・計測への応用研究を展開した。

2. 研究の目的

電気化学的手法により以下の光機能材料の調製を行い、これを光電極とした水溶液中の有機物の光酸化に基づく溶液処理・計測システムの構築を目的とした。

(1) チタンの陽極酸化による二酸化チタンの調製と二酸化チタン光電極による水浄化・海水処理

チタンの陽極酸化による二酸化チタン膜作製法を確立するとともに、紫外光照射下での二酸化チタン光電極による水溶液中の有機物の光酸化挙動を明らかにする。また、海水の浄化を目的として、二酸化チタン光電極上の塩化物イオン存在下での有機物の光酸化挙動を明らかにする。

(2) 電解析出による酸化鉄の調製と可視光照射下における有機物の光酸化挙動

パルス電解析出によるチタン基板上での酸化鉄膜作製法を確立するとともに、調製した酸化鉄膜の可視光応答特性を明らかにする。可視光照射下での酸化鉄光電極による水溶液中の有機物の光酸化挙動を明らかにする。

(3) 電解析出による酸化亜鉛の調製と酸化亜鉛光電極による溶液処理

電解還元析出によるチタン基板上での酸化亜鉛膜作成法を確立するとともに、紫外光照射下での酸化亜鉛電極光電極による水溶液中の有機物の光酸化挙動を明らかにする。有機物の光酸化の進行度について、酸化亜鉛ルチル光電極・二酸化チタン光電極の違いを明らかにする。二酸化チタン粒子を取り込ん

だ酸化亜鉛膜を調製し、亜鉛イオンの光溶解の抑制と量子効率の改善を目指す。

(4) 光電極系による溶液処理・計測システム

光機能材料を用いた光電極系による水処理・計測システムの性能を評価する。ホウ素をドーピングした導電性ダイヤモンド電極による水溶液中の有機物の電解酸化プロセスと光電極系による有機物の光酸化プロセスを比較することにより、光電極系の特徴を明確にする。

3. 研究の方法

(1) チタンの陽極酸化による二酸化チタンの調製

硝酸水溶液中にてチタンの定電流陽極酸化を行い、さらに電気炉を用いて空気下、所定の温度(400～800℃)で熱処理することにより二酸化チタン/チタンを調製した。この場合、熱処理温度と処理時間を変えることでアナターゼ型とルチル型の比率の異なる様々な二酸化チタン膜の調製が可能となる。また、フッ化アンモニウムを含有したシュウ酸水溶液を電解液としてチタンの陽極酸化を行い、熱処理することによりナノポーラス構造を有する二酸化チタン/チタンを調製した。

(2) 鉄イオン(Ⅱ)を含有した電解水溶液中でのパルス電析による酸化鉄の調製

塩化鉄(Ⅱ)を含有した塩化ナトリウム水溶液または塩化カリウム水溶液中にて、電流パルスまたは電位パルス電析を行い、チタン基板上に酸化鉄膜を析出させた。析出膜を空気下で熱処理することによりヘマタイトを調製した。

(3) 亜鉛イオンを含有した水溶液中での電解還元析出による酸化亜鉛の調製

硫酸亜鉛水溶液または硝酸亜鉛水溶液中にて、定電流または定電位での電析を行い、チタン基板上に膜を析出させ、さらに空気下で熱処理することにより酸化亜鉛を調製した。パルス電析による膜作製も行った。また、二酸化チタン粉末を分散させた亜鉛水溶液中での電析により、二酸化チタンを取り込んだ酸化亜鉛膜の調製を行った。

(4) 光機能材料の特性および有機物の光酸化プロセスの解析

作製した光機能膜について SEM、XRD、電極/溶液界面特性および光電流量子効率等の観点から評価した。また光電極系による水溶液中の有機物(ペラトリルアルコール、p-ニトロフェノール、ハイドロキノン、有機酸等)の光酸化プロセスを高速液体クロマトグラフィー(HPLC)分析により検討した。

4. 研究成果

(1) チタンの陽極酸化による二酸化チタン

の調製と二酸化チタン光電極による水溶液中の有機物の光酸化挙動

チタン(サイズ: $50 \times 50 \times 0.2 \text{ mm}^3$)を 0.1 M 硝酸水溶液中において 300 mA の一定電流で 1 時間陽極酸化し、空気下にて所定の温度で熱処理を行った。図 1 はチタンを陽極酸化後、

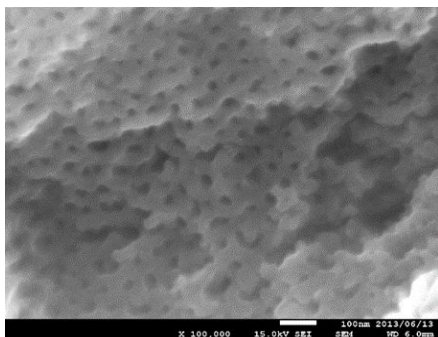
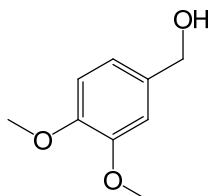


図 1 500 °C で熱処理したサンプルの FE-SEM

500 °C で熱処理したサンプル表面の FE-SEM 像 (10 万倍) である。約 50 nm サイズのナノ孔が見られた。膜厚は約 $1 \mu\text{m}$ であった。熱処理前のサンプルの表面状態は図 1 とほぼ同じであり、650 °C 処理においてもナノ孔は見られたが、800 °C 処理によりナノ孔は消失した。XRD により、400 °C および 500 °C 処理ではアナターゼ、650 °C 処理ではアナターゼとルチル、800 °C 処理ではルチル構造の二酸化チタン膜であることを確認した。

二酸化チタン/チタン電極による水溶液中の有機物の光酸化挙動を検討した。光酸化の対象として、ペラトリルアルコールを主に用いた。ペラトリルアルコールはリグニンの構成単位の一つで、難分解性有機物である。



0.54 M 塩化ナトリウム水溶液中でのペラトリルアルコール(初濃度 $50 \mu\text{M}$)の光酸化を、紫外光(波長: 365 nm 、光強度: 3.0 mW/cm^2)照射下の二酸化チタン光電極に

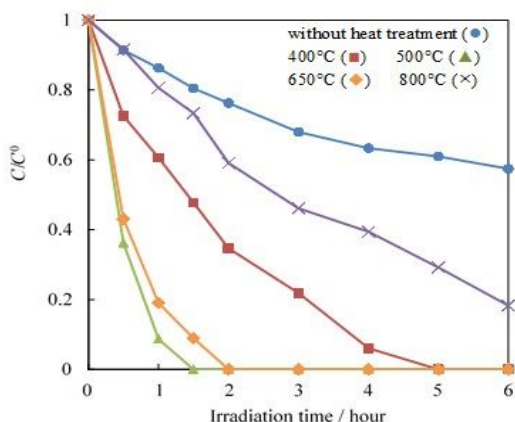


図 2 二酸化チタン電極の光酸化応答性

より行った。図 2 は、異なる温度で熱処理された二酸化チタン光電極における照射時間とペラトリルアルコールの相対濃度 C/C^0 (C^0 : 初濃度、 C : 照射後の濃度) の関係である。500 °C で熱処理された電極上で最も速くペラトリルアルコールの光酸化が進んだ。陽極酸化のみで熱処理していない電極はアモルファスであったが、紫外光照射に対し光電流応答およびペラトリルアルコールの光酸化応答を示した。

図 3 は 500 °C で熱処理した二酸化チタン光電極上での照射時間とペラトリルアルコールの相対濃度の関係を、異なる支持電解質水溶液(塩化ナトリウム、人工海水、硝酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、過塩素酸ナトリウム)において比較したものである。この場合、支持電解質の濃度は 0.54 M 、人工海水の組成は塩化ナトリウム 0.41 M 、硫酸ナトリウム 0.028 M 、炭酸水素ナトリウム 0.002 M 、塩化マグネシウム 0.053 M 、塩化カルシウム 0.010 M 、塩化カリウム 0.010 M である。ペラトリ

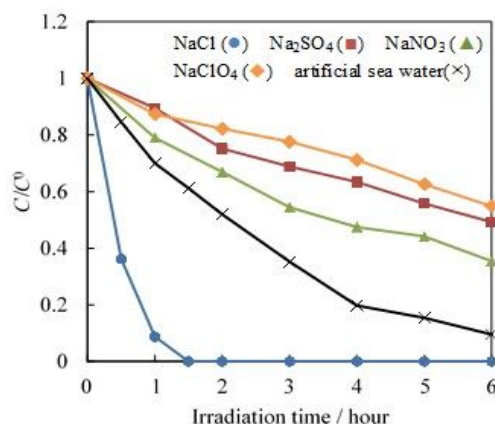


図 3 異なる支持電解質溶液中での光酸化

ルアルコールの光酸化は、支持電解質の種類に強く依存し、塩化ナトリウム水溶液中で最も速く進行した。人工海水から炭酸水素ナトリウムを除いた水溶液中でのペラトリルアルコールの濃度と光照射時間の関係は塩化ナトリウム水溶液でのそれと類似しており、塩化ナトリウム水溶液中に比べて人工海水中でペラトリルアルコールの光酸化速度が遅くなるのは炭酸水素イオンの影響と考えられた。

図 4 は二酸化チタン光電極による塩化ナトリウム水溶液中のペラトリルアルコールの光酸化後(光照射 6 時間)のクロマトグラムである。光照射前は保持時間 6.9 分のペラトリルアルコールのピークのみであるが、6 時間の光照射により、ペラトリルアルコールのピークは減少し、保持時間 17.5 分、 3.6 分、 8.7 分および 2.3 分にそれぞれバニルアルコール、ペラトルアルデヒド、バニリンおよびベンゼントリオールのピークが現れた。また、芳香族環の開裂を示唆するケトマロン酸の生成を確認した。塩化物イオンの存在下では、(1)式で示すように二酸化チタンの価電

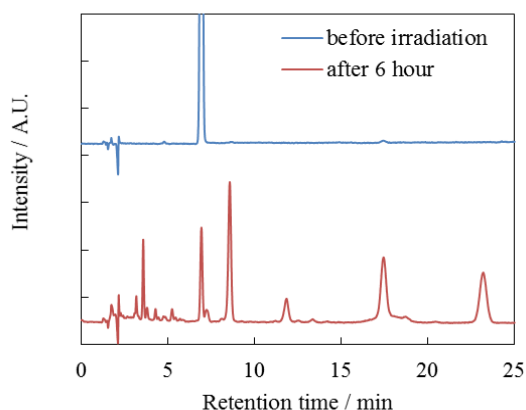
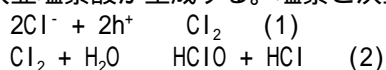


図4 光照射後のクロマトグラム

子帯の正孔は塩化物イオンを酸化し、塩素が発生する。塩素は水と反応し、(2)式のように次亜塩素酸が生成する。塩素と次亜塩素酸



は酸化剤としてベラトリルアルコールに作用するため、塩化物イオンを含む水溶液中では他の水溶液中に比べベラトリルアルコールの酸化が迅速に進むものと考えられる。

塩化ナトリウム水溶液中でのベラトリルアルコールの酸化を白金電極により検討した。この場合、二酸化チタン光電極で流れた電気量と同じになるように電流値を調製した。白金電極によるアノード酸化では、二酸化チタン光電極において確認されたベンゼントリオールおよびケトマロン酸の生成は見られず、ベラトルアルデヒドとパニリルアルコールが主な生成物であった。

塩化物イオン存在下の二酸化チタン光電極上では、価電子帯の正孔と塩化物イオンの酸化体の両方の酸化力により有機物が酸化されるため、海水中の有機物の光酸化除去において二酸化チタンの更なる利用が期待される。二酸化チタン光電極系で得られた成果は、現在論文として投稿中である。

(2) 電解析出による酸化鉄の調製と可視光照射下における有機物の光酸化挙動

10 mM 塩化鉄(Ⅲ)を含有した 0.15 M 塩化カリウム水溶液中に酸素を吹き込み、チタン基板電極上で電流パルス(還元電流パルス: -7 mA、酸化電流パルス: +1 mA、パルス幅: 1 sec)

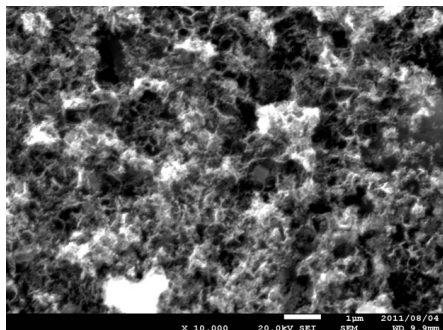


図5 パルス電析による酸化鉄膜の FE-SEM

を 50 回繰り返すことにより、膜析出を行った。析出膜を空気下にて 600 °C で 1 時間熱処理し酸化鉄を調製した。図 5 は熱処理後の膜の FE-SEM 像(1 万倍)である。繊維状の析出物となり、膜厚は約 1 μm であった。同一電解液中にて定電流析出(電流値: -7 mA、電解時間: 50 sec)を行った場合、繊維状の膜が析出したが、電流パルス電析に比べ不均質な膜析出となった。また、電解液中に窒素を吹き込む場合には粒子状の析出物となることを確認した。電位パルス電析においても酸化鉄膜析出が可能であった。

図 6 は酸素吹き込み下で電流パルス電析により析出した膜の XRD である。下段は熱処理前、上段は 600 °C で熱処理後の膜に対するものである。ここで、●: チタン基板、○: ヘマタイト(α-Fe₂O₃)、□: マグネタイト(Fe₃O₄)、◇: ウスタイト(FeO)、△: ルチルの各ピークに相当する。熱処理後の酸化鉄膜はヘマタイト構造を有することを確認した。

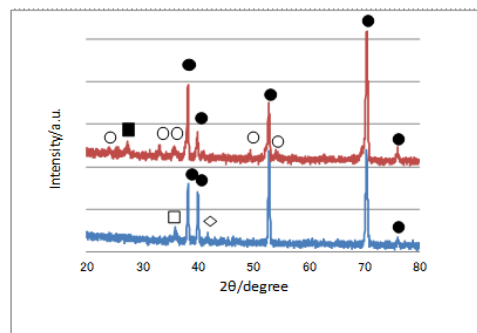


図6 析出膜の熱処理前と熱処理後の XRD

熱処理前の析出膜は可視光照射に対し、光電流応答を示さないが、熱処理後のヘマタイト膜は明瞭な光電流応答を示した。水溶液中のクエン酸の濃度に依存した光電流応答が観測され、クエン酸センサーとしての可能性が示唆された。可視光(波長: 490 nm、光強度: 3.8 mW/cm²)照射下でのヘマタイト電極上のクエン酸の光酸化を HPLC により検討した。図 7 は、光照射前と 9 時間の光照射後のクロマトグラムを比較したものである。ヘマタイト電極の電位は 1.0 V vs. Ag/AgCl に設定した。保持時間 16.5 分のクエン酸ピークは光照射後減少し、保持時間 19.0 分にアセトンジカルボン酸のピークが現れ、ヘマタイト電極上で可視光照射によりクエン酸がアセト

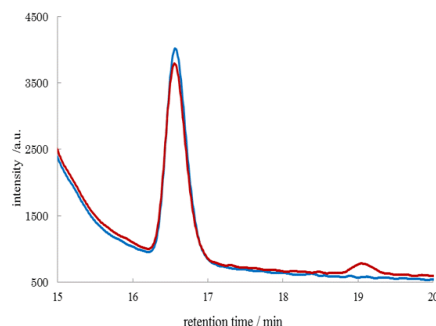


図7 光照射後のクロマトグラム

ンジカルボン酸に光酸化されることを確認した。他の有機酸についても検討を行った。得られた成果は、現在論文として投稿中である。

(3) 電解析出による酸化亜鉛の調製と酸化亜鉛光電極による溶液処理

チタン電極(サイズ: $50 \times 50 \times 0.2 \text{ mm}^3$)を62 に保たれた0.1 M 硝酸亜鉛水溶液中にて $-0.9 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ の電位に設定することにより、均質な酸化亜鉛膜(面積: $50 \times 50 \text{ mm}^2$)の析出が可能となった。析出膜は結晶性の酸化亜鉛であり、紫外光に対し光電流応答を示すが、析出膜を500 で熱処理することにより高い光電流量子効率の酸化亜鉛となった。有機物の光酸化反応における酸化亜鉛と二酸化チタンの活性および作用の差異について、検討を続けている。

(4) 光電極系による溶液処理・計測システム

二酸化チタン光電極系による水溶液中の有機物の光酸化に基づく溶液浄化は、有機物の濃度が μM の比較的低濃度である場合に効果を発揮する。高濃度の有機物に対しては、ポロンドープのダイヤモンド電極が高い酸化力により迅速な処理が可能となることを確認した。ポロンドープダイヤモンド電極はp型半導体電極であり、水溶液中のメチレンブルーなどの色素類への特徴的な電気化学応答性を示すことがわかった。また、水溶液中の有機物の酸化プロセスが、二酸化チタン光電極とダイヤモンド電極では異なることを最近見だしており、ダイヤモンド電極と二酸化チタン光電極を組み合わせた溶液浄化システムについて検討を進めている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Taro HOSOI, Daiyu KODAMA, Yoshiumi KOHNO, Yasumasa TOMITA, Kenkichi KOBAYASHI and Yasuhisa MAEDA*, Electrochemical Response of Diamond Electrode to Methylene Blue to Aqueous Solution, J. Surf. Polish. Soc. Jpn, 査読あり, Vol. 65, No. 2, 2014, pp. 104-107

〔学会発表〕(計 11 件)

小玉大雄、河野芳海、前田康久、櫻井正俊、羽生博之、水溶液中の有機酸の酸化におけるダイヤモンド電極と二酸化チタン光電極の応答性比較、電気化学会第82回大会、2015年3月15~17日、横浜国立大学(神奈川県横浜市)

濱田大樹、小玉大雄、河野芳海、前田康久、可視光照射下のヘマタイト電極による水溶液中の有機物の光酸化挙動、第45

回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2014年11月29~30日、中部大学(愛知県春日井市)

T. T. My Duc、小玉大雄、河野芳海、前田康久、櫻井正俊、羽生博之、ダイヤモンド電極を用いた水溶液中の難分解性有機物のアノード分解処理、2014年電気化学秋季大会、2014年9月27~28日、北海道大学(北海道札幌市)

Y. Maeda, H. Yoshida, H. Hamada and Y. Kohno, Preparation of Iron Oxide and Its Photoelectrochemical Behavior in Aqueous Solution, 65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2014年8月31~9月5日, Swiss Tech Convention Center (ローザンヌ, スイス)

D. Kodama, Y. Kohno, Y. Maeda, M. Sakurai and H. Hanyu, Oxidation Process of Organic Acid on Titanium Dioxide Photoelectrode and Boron Doped Diamond Electrode, 65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2014年8月31~9月5日, Swiss Tech Convention Center (ローザンヌ, スイス)

前田康久、細井太郎、小玉大雄、河野芳海、ダイヤモンド電極の色素水溶液における電気化学特性、電気化学会第81回大会、2014年3月29~31日、関西大学千里山キャンパス(大阪府吹田市)

前田康久、伊藤友希、吉田弘幸、濱田大樹、小玉大雄、河野芳海、パルス電析による酸化鉄膜の調製と可視光照射下における光電気化学特性、第37回電解技術討論会 ソーダ工業技術討論会、2013年11月14~15日、大阪府立大学I-site なんば(大阪市)

小玉大雄、糸野雅司、河野芳海、前田康久、二酸化チタン光電極を用いた水溶液中のペラトリルアルコールの塩化物イオン存在下での光酸化挙動、2013年電気化学秋季大会、2013年9月27~28日、東京工業大学大岡山キャンパス(東京都目黒区)

Y. Maeda, T. Saeki, D. Kodama, Y. Kohno, H. Hanyu and M. Sakurai, Anodic oxidation treatment of p-nitrophenol in aqueous solution by using diamond electrode, International Conference on Diamond and Carbon Materials, 2013年9月2~5日, Riva del Garda-Fierecongressi S.p.A (リーヴァ

デルガルダ, イタリア)

小玉大雄、河野芳海、前田康久、二酸化チタン光電極およびダイヤモンド電極による水溶液中の有機物の酸化処理、第36回電解技術討論会 ソーダ工業技術討論会、2012年10月25~26日、滋賀県立大学(滋賀県彦根市)

D. Kodama, Y. Kohno and Y. Maeda, Photooxidation Treatment of Organic Materials on Titanium Dioxide Photoelectrode in Aqueous Solution Containing Sodium Chloride, PRiME 2012, 2012年10月7日~12日, コンベンションセンター・ヒルトンハワイアンビレッジ(アメリカ合衆国)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ipc.shizuoka.ac.jp/~tymaeda>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

前田 康久 (MAEDA, Yasuhisa)

静岡大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 00159138