

水中に分散したTiO₂光触媒による水浄化

Water Treatment Employing Suspended TiO₂ Photocatalyst

猪野 大輔
Daisuke Ino

丸尾 ゆうこ
Yuko Maruo

行天 久朗
Hisaki Gyoten

要 旨

TiO₂ナノ粒子の光触媒活性とマイクロ粒子の固液分離性能を兼ね備える“分散型TiO₂”を合成し、光触媒による水浄化の実証研究を行った。本研究の“マルチファンクショナルフォトリアクター (MFP)”において、処理水と混合して懸濁状態にある分散型TiO₂に紫外光を照射することにより、従来の固定型TiO₂と比べて桁違いの水浄化の効果をえた。処理後の水と光触媒の固液分離は、分散型TiO₂とMFPの組み合わせのみで有効に機能した。処理水における残留触媒濃度は30 ppm以下であった。分散型TiO₂の光触媒性能を水中の医薬品類 (PPCPs) 分解において評価したところ、平均粒子径 $d=5.0 \mu\text{m}$ の分散型TiO₂の性能は、基準となる $d=0.2 \mu\text{m}$ のDegussa P25 TiO₂と同程度で、反応速度定数比では73%であった。

Abstract

Water treatment based on TiO₂ photocatalyst for the removal of dissolved contaminants in water has been investigated by employing a “Suspended TiO₂” and a “Multifunction photoreactor (MFP)”. By establishing a basic concept wherein suspended TiO₂ photocatalytic particles are thoroughly dispersed in treated water during ultraviolet (UV) irradiation, we have broken away from the traditional approach in which inactive TiO₂ thin films were prepared on the surface of substrates. In addition, the combination of suspended TiO₂ and MFP dramatically increases the feasibility of separating the photocatalytic particles from the treated water, resulting in residual suspended TiO₂ being below 30 ppm. Furthermore, it was clarified that the photoactivity of suspended TiO₂ was comparable to that of commercial P25 TiO₂ for the removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water.

1. はじめに

21世紀の現在、世界各地で渇水問題が起きている。水は決して万人に平等なものではない。加えて、医薬品類 (PPCPs; pharmaceuticals and personal care products)、殺虫剤および農薬の過度の使用、工業廃水の放出、ごみの埋め立て、重金属の流出などにより表流水や地下水の汚染が確実に進行している[1][2]。BRICsなど経済発展と人口増加の著しい国々では、安全な飲料水の確保と供給は国家の最重要課題に位置づけられている。またEUでは欧州水枠組み指令により、PPCPsのような生態系に対して潜在的なリスクとなり得る特定化学物質の排出規制を進めている。このようなグローバルな水危機の状況下において、環境負荷が小さくサステナビリティに優れた新しい水浄化技術の実現が強く求められている。

TiO₂光触媒を用いた水浄化技術は、汚染物質を分解するための消費薬剤が不要で、太陽光のような自然エネルギーを利用できることで知られている。この水浄化技術ではTiO₂ナノ粒子を処理水の中で懸濁状態にし、その場に紫外光を照射することにより、水からOHラジカルを発生させることができる。生成されるOHラジカルは非常に活性が高い酸化種として知られていて、例えばPPCPsのような難分解性化学物質や、従来の紫外光殺菌では対処できない微生物をも死滅させる。TiO₂ナノ粒子は、処理後の水から回収すれば原則として何度も再利用

することができる。

これまでにTiO₂光触媒を用いた高効率な水浄化技術の研究が盛んに行われてきた。しかしながら平均粒子径 $d < 200 \text{ nm}$ の超微細なTiO₂ナノ粒子を水中から固液分離することにより回収し、再利用する方法については未だ結論は得られていない。一般的な沈殿法で固液分離を試みた例では、固液分離に最低でも数時間単位の時間を必要とし、沈殿を加速するためには追加薬品を投入して水のpHを精密に調整する必要があった[3]。一方で、バインダーを用いてTiO₂のナノ粒子を固体表面に固定するか、またはゾルゲル法で固体表面をTiO₂コーティングして、固液分離を容易にする手法も考案されてきた。しかしながら、これら固定化TiO₂では活性な触媒表面積の減少や物質輸送の鈍化を引き起こすことが問題に挙げられてきた。実際、固定化TiO₂による水処理の効率は、懸濁状態のTiO₂ナノ粒子に比べて桁違いに減少する[4]。

筆者らは、“分散型TiO₂”と称する、懸濁状態のTiO₂ナノ粒子と同等の光触媒活性とマイクロ粒子の分離しやすさを兼ね備えるTiO₂光触媒を合成し、加えて、分散型TiO₂を処理後水から固液分離する機能を備える“マルチファンクショナルフォトリアクター(MFP)”を開発した。この分散型TiO₂を用いたPPCPsの分解除去の性能評価と、MFPによる水浄化技術の原理を実証したのでここに報告する。

2. TiO₂光触媒の原理とPPCPs分解除去の速度論

この章ではまず、TiO₂光触媒における光化学反応の基本原則について簡潔に述べる。TiO₂の固体表面に波長 $\lambda = 380$ nm以下の光が照射されると、基底状態から励起状態への電子励起が起こる。励起状態ではTiO₂固体内部において荷電子帯の上限近傍に正孔が、伝導帯の下限近傍に励起電子がそれぞれ生成される。この励起電子と正孔は、少ない確率ではあるがTiO₂固体内部からその表面へマイグレーションを起こし、外来の分子と反応を起こす。例えば正孔は、TiO₂固体表面近傍のH₂Oを還元しその結果としてOHラジカルを生成する。このOHラジカルは、OHイオンから電子が1つ失われた電子構造を有するため不安定な過渡種であり、さらに電子吸引力がとても強いいため非常に強力な酸化種となる。例えばPPCPsなどの難分解性有機物の分解は、このOHラジカルが重要な役割を担っている。

次にPPCPsの分解除去実験の詳細について述べる。TiO₂試料は粉末状のナノ粒子として広く用いられている市販のP25 TiO₂ (Degussa) を用いた。3章で述べる分散型TiO₂は、ゼオライト (HY type, Si/Al比 = 15) とP25 TiO₂のみを原料として用いて合成した。合成ではまず、0.1 mMのHCl水溶液を用いてゼオライトの表面を活性化処理した。HClを十分取り除いた後に、P25 TiO₂前処理済みのゼオライトを質量比1 : 3で水溶液中で混合した。この混合液に超音波を1時間照射して、凝集しているTiO₂を過渡的に分散させてゼオライトの表面に再吸着させることにより、分散型TiO₂を得た。

実験には、第1表に示した5種類のPPCPsを用いた。これらPPCPsを含む水溶液の調製は、純水中に目的の分子

を溶解させることにより行った。水溶液中の分子の濃度は1000 $\mu\text{g/L}$ である。17 β -エストラジオールの場合のみ、純水に0.1%のエタノールを加えて溶解を促進させる必要があった。このPPCPsを含む水溶液の中にP25 TiO₂をその濃度が1 g/Lになるように混合し、1時間の超音波攪拌 (かくはん) および1時間の磁気スターラー攪拌により水溶液中でP25 TiO₂を均一分散状態にした。P25 TiO₂とPPCPs水溶液を混合してから2時間経過した際に観測されるPPCPsの減少量を、TiO₂表面における初期吸着量 A_d とした。光反応容器は直径2.3 mmの大気開放系の容器で、PPCPsを含む水溶液の量は5 mLであった。

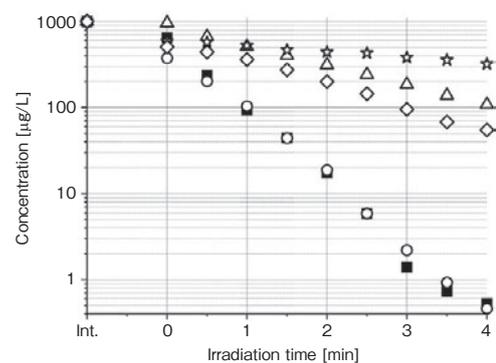
光触媒反応に用いた単色光の光源はXeランプにバンドパスフィルターを組み合わせて得た。出射光の半値全幅は10 nmである。特に記述の無い限り、光の波長は $\lambda = 350$ nm、光強度は容器の底面において $P = 1$ mW/cm²である。光反応後の水溶液を高速液体クロマトグラフと質量分析器 (HPLC/MS, Agilent 1260 & 6130) で定量および定性分析した。イブプロフェンと17 β -エストラジオールのみ質量分析器のネガティブイオンモードで測定した。

第1図に、P25 TiO₂を用いて5種類のPPCPsを分解除去した結果を示す。横軸は光照射時間 t で、初期時間 ($t = \text{Int}$) にP25 TiO₂を水溶液に投入し、そこから2時間後の $t = 0$ 分において光照射を開始した。縦軸はイブプロフェン ($m/z = 205.3$), ジクロフェナック ($m/z = 296.0$), カルバマゼピン ($m/z = 237.1$), サルファメトキサゾール ($m/z = 254.0$), および17 β -エストラジオール ($m/z = 271.2$) の親分子の濃度 $[M]$ である。すべての分子において、光照射時間の増加とともに $[M]$ の減少が観測された。その

第1表 実験に用いたPPCPsの分子構造と主な用途

Table 1 Chemical structure of PPCPs investigated

Substance	Chemical structure	Application
Ibuprofen イブプロフェン		Antiphlogistic 解熱鎮痛剤
Diclofenac ジクロフェナック		Antiphlogistic 解熱鎮痛剤
Carbamazepine カルバマゼピン		Antiepileptic 抗てんかん薬
Sulfamethoxazole サルファメトキサゾール		Antibiotic 抗生物質
17 β -estradiol エストラジオール		Hormone 女性ホルモン



第1図 P25 TiO₂光触媒による水中のPPCPsの分解 (○: イブプロフェン, ■: ジクロフェナック, ◇: カルバマゼピン, △: サルファメトキサゾール, ☆: 17 β -エストラジオールの結果)

Fig. 1 Water treatment for PPCPs removal by using P25 TiO₂ ($\lambda = 350$ nm, $P = 1$ mW/cm², Experimental results of each PPCP are depicted as ○; Ibuprofen, ■; Diclofenac, ◇; Carbamazepine, △; Sulfamethoxazole, ☆; 17 β -estradiol, respectively)

3. 分散型TiO₂による水浄化技術

TiO₂光触媒は処理水と混合し懸濁状態で紫外光を照射すると、本来の光触媒性能を最大限に発揮することができる。筆者らはこの基本理念を元に、固液分離に適した分散型TiO₂を合成した。さらに加えて、水中で懸濁状態の分散型TiO₂に紫外光を照射し、処理後には分散型TiO₂と処理後水を効果的に固液分離することができる。MFPの開発も同時に行った。第3図[上]はMFPの模式図である。このMFPは光化学槽と、三洋電機(株)のアクアローザの技術を発展させたハイブリッド分離槽から構成されている。原水は図の左から供給し右上部から処理後水として取り出す。得られる水の流量は、ハイブリッド分離槽内のフィルター面積で規格化して計算すると、1時間当たり60 L/h・m²である。

MFPの詳細を水処理の流れに沿ってより具体的に説明する。まず原水は光化学槽に導入される。ここでは原水に分散型TiO₂の濃縮液が投入され、触媒濃度4.0 g/Lの懸濁液が作成される。この懸濁液に紫外光を照射することにより、原水に含まれる汚染物質は効率的に分解除去される。処理が完了した分散型TiO₂の懸濁液は、次の工程であるハイブリッド分離槽に導入される。この分離槽は、自然沈降分離とマイクロフィルトレーションを組み合わせた固液分離装置である。分散型TiO₂は推定比重が1.2～1.3であるので、数分間で自然沈降の挙動を示す。そ

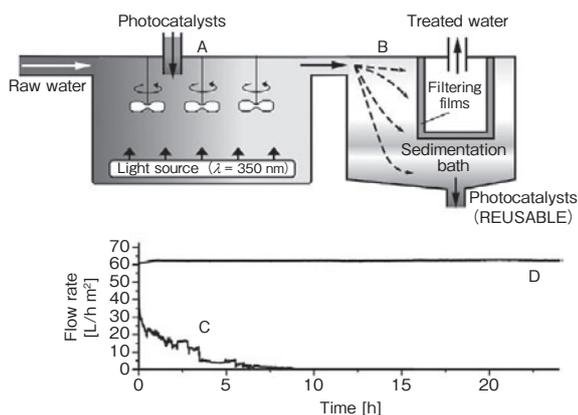
の結果、ハイブリッド分離槽の下部で分散型TiO₂の濃縮スラリーが得られる。さらに分散型TiO₂を含まない処理水を得るために、平均孔径が0.42 μmのマイクロフィルターを用いて精密ろ過を行う。分散型TiO₂の平均粒子径は $d=5.0\ \mu\text{m}$ で、フィルターの孔径よりも十分大きい。したがってろ過の効果は高く、処理水における分散型TiO₂の残留濃度は30 ppm以下になる。

MFPにおける出力流量の時間依存性を、第3図[下]に示す。分散型TiO₂とMFPの組み合わせでは、出力流量が24時間安定化する様子が観測された。流速は60 L/h・m²以上であった。これとは対照的に平均粒子径 $d<200\ \text{nm}$ であるP25 TiO₂とMFPの組み合わせでは、数時間のうちに出力流量の急激な減少が見られ、10時間が経過するとフィルターの完全目詰まりが起こった。

TiO₂ナノ粒子と水の分離に関する過去の研究文献では、P25 TiO₂をウルトラフィルトレーションによって限外ろ過を行った例[6]や周期的な逆流洗浄工程を伴うクロスフローろ過[7]を行った例がある。これらの論文の方法では、固液分離工程がバッチ処理になり効率のロスが生じていた。さらに吸引圧力を高めるために大型のポンプと高強度のフィルターが不可欠で、フィルターは定期的にメンテナンスを行う必要があった。本研究が過去の文献と大きく異なる点は、分散型TiO₂の粒子径がフィルターの孔径よりも10倍以上大きいことにある。分散型TiO₂の大部分はフィルター表面にとどまるため目詰まりを起こさない。分散型TiO₂を含む水の粘度が低いために、精密ろ過を行ってもフィルターの再表面に薄いケーキ層が形成される程度であった。精密ろ過によるフィルター内部の減圧は0.001 kPa以下で安定した。加えて分散型TiO₂は濃縮スラリー液として連続的に回収することができた。

本研究で開発した分散型TiO₂の光触媒性能が、平均粒子径1/10以下の市販のP25 TiO₂と比べてどの程度なのかは非常に興味深い。そこでジクロロフェナックの分解において両者の反応速度定数の比較を行った。TiO₂濃度が0.1 g/Lにおいて反応速度定数はそれぞれ k (分散型TiO₂) = 0.375 min⁻¹, k (P25 TiO₂) = 0.512 min⁻¹であった。分散型TiO₂はP25 TiO₂の73%の光触媒性能であることが明らかになった。

過去の文献では、P25 TiO₂を反応容器の内壁にコーティングした固定化光触媒の光触媒性能はP25 TiO₂の5%であると報告されている[4]。また、P25 TiO₂をガラス繊維の表面に固定化して作成した筆者らの実験における固定化光触媒の光触媒性能は、P25 TiO₂のわずか1～2%であった。今回開発した分散型TiO₂の光触媒性能は、これら固定化光触媒よりも極めて高いといえる。すなわ

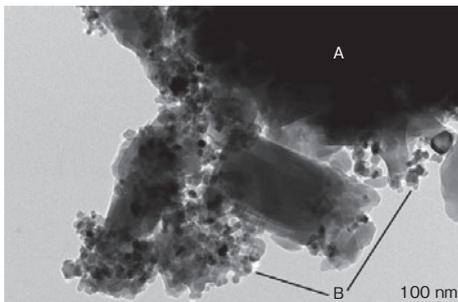


第3図 [上] 光化学槽 (A) とハイブリッド分離槽 (B) を備えるマルチファンクショナルフォトリリアクター (MFP) の模式図。[下] P25 TiO₂ (C) および分散型TiO₂ (D) を用いた場合のMFPからの出力流量の時間依存性

Fig. 3 [Upper] Schematic illustration of multifunctional photoreactor (MFP) equipped with photochemical bath (A) and hybrid separator (B). [Lower] Output flux from hybrid separator via microfiltration versus operating time with adopting (C) P25 TiO₂ and (D) Suspended TiO₂, respectively

ち、分散型TiO₂は、粒子を懸濁状態にすることで得られる光触媒性能を十分に維持していると結論することができる。

第4図は分散型TiO₂の表面近傍を拡大した透過電子顕微鏡像である。Aで示したゼオライト粒子の表面にBで示した無数のP25 TiO₂粒子が担持されている様子がよくわかる。分散型TiO₂の合成において筆者らは、テトラエトキシシランやチタニウムアルコキシドなど従来よく用いられるバインダーの類を一切使用してない。分散型TiO₂の高い光触媒性能は、この表面構造に由来していると考えられる。筆者らの推論では、ゼオライト粒子とP25 TiO₂粒子の界面における静電相互作用が粒子間の結合に大きく寄与していると考えている。この結合メカニズムの解明は今後の研究課題であらう。



第4図 分散型TiO₂の表面近傍を拡大したTEM像
Fig. 4 Surface TEM image of suspended TiO₂
A; zeolite, B; P25 TiO₂

4. まとめ

本論文で筆者らは、分散型TiO₂の合成とMFPの開発を行うことにより、分散型TiO₂光触媒による水浄化技術の実証研究を行った。水中のPPCPs分解において、平均粒子径 $d=5.0\ \mu\text{m}$ の分散型TiO₂の性能は、 $d=0.2\ \mu\text{m}$ のP25 TiO₂に匹敵し、反応速度定数比で73%であった。一方、固液分離性能に関して検証を行った結果、MFPは分散型TiO₂の場合のみで有効に機能し、処理水における残留触媒濃度は30 ppm以下となった。この技術により、従来では困難であった水中に分散したTiO₂光触媒による水浄化の原理実証を行うことができた。

分散型TiO₂光触媒の採用による技術的ブレイクスルーは、例えば太陽光利用のアプリケーションに新たな可能性をもたらす。晴天屋外の太陽光は $\lambda < 350\ \text{nm}$ のUV成分を数%程度含む（光強度としては $< 5\ \text{mW}/\text{cm}^2$ ）が、従来の一般的な固定化TiO₂光触媒では光量が絶対的に不足していた。筆者らの分散型TiO₂光触媒を用いれば、濃

度がppm (=mg/L) オーダーの不純物であれば太陽光レベルの光強度でも10分以内に処理できる。

今後の世界人口の増加によって水質汚濁や飲料水不足の問題が一層深刻化することが懸念されている。本技術の適用範囲は有機物除去だけにとどまらず、アジア地域のさまざまな水問題に対応できる。そのためには、水処理装置のスケールアップや実際の原水を用いた実証実験など研究課題を解決しなければならない。現在進行形のグローバルな水危機の状況下においてわれわれは、一刻も早く行動を実践していく必要がある。

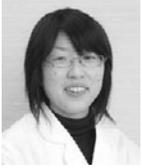
参考文献

- [1] N. Gilbert, "Drug waste harms fish," *Nature*, vol.476, p.265, 2011.
- [2] T. Heberer, "Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data," *Toxicology letters*, vol.131, pp.5-17, 2002.
- [3] J. Blanco et al., "Compound parabolic concentrator technology development to commercial solar detoxification," *Solar Energy*, vol.67, pp.317-330, 2000.
- [4] G. Mascolo et al., "Photocatalytic degradation of methyl red by TiO₂: comparison of the efficiency of immobilized nanoparticles versus conventional suspended catalyst," *Journal of hazardous materials*, vol.142, pp.130-137, 2007.
- [5] T. Oppenlander, "Photochemical purification of water and air," WILEY-VCH: Weinheim, 2003.
- [6] S. Lee et al., "Use of ultrafiltration membranes for the separation of TiO₂ photocatalysts in drinking water treatment," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, pp.1712-1719, 2001.
- [7] T. E. Doll et al., "Cross-flow microfiltration with periodical back-washing for photocatalytic degradation of pharmaceutical and diagnostic residues-evaluation of the long-term stability of the photocatalytic activity of TiO₂," *Water research*, vol.39, pp.847-854, 2005.

執筆者紹介



猪野 大輔 Daisuke Ino
先端技術研究所
Advanced Technology Research Labs.
博士（理学）



丸尾 ゆうこ Yuko Maruo
先端技術研究所
Advanced Technology Research Labs.
博士（工学）



行天 久朗 Hisaaki Gyoten
先端技術研究所
Advanced Technology Research Labs.
博士（工学）