

光電析法により金属を担持した酸化チタン粉末の光触媒活性 (第2報)

パラジウムを担持した酸化チタンの河川水浄化性能

浅野誠^{*1)}、松川康夫^{*2)}

Photocatalytic Activity of Metal on Titanium Dioxide Powder by Photodeposition Method (The 2nd Report)

— River Water Purification Ability of Palladium on Titanium Dioxide Photocatalyst —

ASANO Makoto^{*1)} and MATSUKAWA Yasuo^{*2)}

The palladium (Pd) on titanium dioxide photocatalyst material which carried out photodeposition processing of palladium 2mass% ($\text{TiO}_2+2\%\text{Pd}$) was produced, and the purification ability to river water (AKISHINO river) was investigated by measurement of chemical oxygen demand (COD), and by observation of state change of algae. Sunlight was used for the light source required for photocatalytic reaction. The results showed that $\text{TiO}_2+2\%\text{Pd}$ was effective in decreasing both COD and algae of the river water, and the purification ability of $\text{TiO}_2+2\%\text{Pd}$ was superior to TiO_2 . Moreover, purification processing of the river water which used $\text{TiO}_2+2\%\text{Pd}$ found that use of sunlight was possible. On one hand, $\text{TiO}_2+2\%\text{Pd}$ also showed that there was a fault in which the photocatalyst effect remarkably deteriorates according to the quantity of carried out purification processing of the river water.

1. 緒言

河川水、湖沼水、地下水あるいは水道水など水の浄化処理技術の一つとして酸化チタン (TiO_2) の光触媒作用の利用が期待されている。 TiO_2 に約 388nm 以下の光を照射すると、粒子表面近傍で起こる電荷分離に伴い電子と正孔を生成する。これら電子・正孔対は、粒子表面の水と反応していくつかの反応活性種を生成するが、とりわけヒドロキシラジカル (OH ラジカル) の酸化力は強く、水質汚濁原因となっている種々の有機物のほか、テトラクロロエチレン (PCE) やトリハロメタン (THM) などの有害化学物質も分解可能であることが報告されている¹⁾²⁾。ところが、水中では電荷分離で生じた正孔と電子の再結合が比較的起こり易いために OH ラジカルなどの反応活性種の生成効率が低いことや分解対象物質の拡散速度が気体中と比較して大幅に遅いことなどが原因となって実用的な浄化処理速度が得られておらず、従って TiO_2 の光触媒作用を利用した水質浄化製品は未だ実用化されていない。

筆者らは、先に電子と正孔の再結合抑制による反応活性種の生成効率の向上を目的として湿式光電析法による TiO_2 粒子への金属担持処理について検討し、メチレンブルー水溶液 (20ppm) の脱色性能を指標とした評価試験において、 TiO_2 に適量 (2~6mass%) のパラジウム (Pd) を担持することにより分解反応速度が著しく向上できることを報告した³⁾。

そこで、本研究では、Pd を 2mass% 担持した TiO_2 を作製

し、より現実的な評価対象として河川水の COD と懸濁物質 (主として藻類) に対する浄化性能を調査した。

2. 実験方法

2.1 試料の調整

TiO_2 粒子表面への Pd 担持方法は、光電析法⁴⁾により行なった。プラスチック製容器 (直径 150mm、深さ 50mm) にエタノール水溶液 (1:15) 800ml と TiO_2 粉末 (石原産業(株)製 ST-01) を 1.5g 入れ、これに 1000ppm Pd 塩水溶液 (原子吸光分析用標準液 (ナカライテスク(株)製)) を TiO_2 に対する Pd の担持量が 2mass% となるように 30ml 加えてマグネットスターラで攪拌しながらブラックライト (東芝ライテック(株)製、中心波長 352nm) を使用して近紫外線 (液面位置での光強度: 約 3.35mW/cm² (360nm)) を 6 時間照射した。次に、この懸濁液を濾過して回収した固形物を 70 °C で 24 時間乾燥した後、粉碎して試料粉末とした。

2.2 河川水浄化試験方法

河川水に対する浄化試験は、採取した河川水を途中で入れ換えることなく実験終了まで継続して水質の経時変化を調査するバッチ式試験と所定時間毎に新たに汲みなおした河川水と一定量入れ換えて水質の経時変化を調査する回分式半連続試験の 2 方式について検討した。なお、本実験は平成 14 年 7 月から 10 月の期間に実施した。

^{*1)}機械・材料技術チーム ^{*2)}繊維技術チーム (現在、保健環境研究センター)

2.2.1 バッチ式試験

秋篠川右京橋付近(奈良市西ノ京)で採取した河川水(以下、河川水)1000mlに1gの TiO_2 またはPdを2mass%担持した TiO_2 (以下、 $TiO_2+2\%Pd$)を分散した試験水を直射日光があたる屋外に設置し、化学的酸素要求量(COD)と目視による懸濁状況の経時変化を測定した。CODの測定には、デジタルCODメータ(株セントラル科学社製HC 407型)を使用した。また、河川水中から藻類等の懸濁物を濾紙(No.2相当)により除去した濾液(以下、濾過河川水)についても調査した。さらに、これらの試験水を遮光した屋内に設置した場合についても同様の測定を行い太陽光の効果について調査した。なお、屋内外の試験水とも昼間のみ曝気し、CODの測定には曝気停止直後の光触媒試料や懸濁物が懸濁した状態で採取した水を試験に供した。

2.2.2 回分式半連続試験

上述したバッチ式試験法は、採取した河川水を試験終了までそのまま使用してその変化を観察する方法であるのに対し、本方法は一定時間毎に所定量を新たに採取した河川水と入れ替える試験方法であり、より現実的で高負荷な評価方法である。本実験では、最初に採取した河川水または濾過河川水1000mlのうち上澄液200mlを7日毎に新たに採取し直した河川水または濾過河川水と入れ替えた。なお、CODの測定は曝気停止後30分間静置した試験水の上澄液を用いた。その他の実験条件についてはバッチ式試験方法と同じである。

3. 結果および考察

3.1 バッチ式試験結果

図1に河川水のCODの経時変化を示す。光触媒試料を添加していない河川水を屋外に設置した場合、CODが上昇する傾向が認められるが、これは日光による藻類等の増加に起因した現象と考えられる。一方、屋内に設置した場合はその光合成による藻類等の増加が抑制されるため、採水時のCODと比較して顕著な変化は観察されない。一方、 $TiO_2+2\%Pd$ を添加した場合、屋内設置の試験水ではCODに著しい変化は認められなかった。これは、光合成による藻類等の増加も光触媒効果による分解作用も生じなかったためと推察される。また、直射日光があたる屋外に設置した試験水では、CODの増加が顕著に抑制されていることが観察された。このことから、 $TiO_2+2\%Pd$ は太陽光で励起した光触媒分解作用によって河川水の水質悪化を抑制する効果があるものと考えられる。さらには、CODの低下傾向も認められることから水質の浄化効果も期待できる。

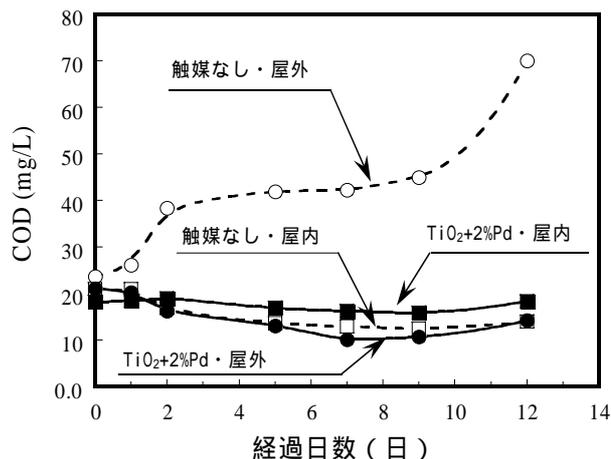


Fig.1 COD value of as-received river water with addition of TiO_2 and $TiO_2+2\%Pd$ as a function time left at outdoor and indoor.

図2に濾過河川水のCODの経時変化を示す。事前に一定量の藻類等懸濁物を除去してあるために試験水のCODは河川水と比較して低い。河川水の場合と同様に $TiO_2+2\%Pd$ にはCODを改善しそれを保持する効果のあることが分かった。

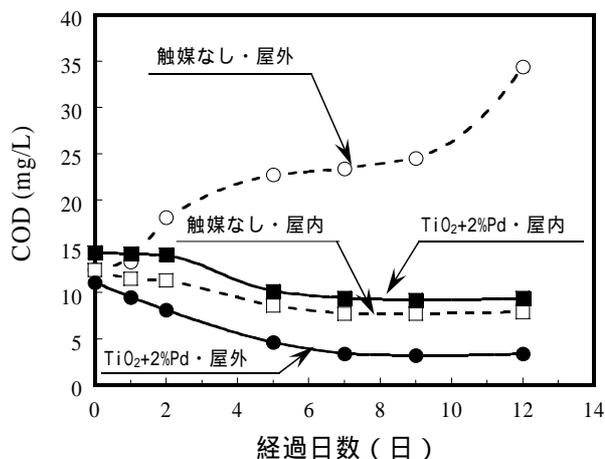


Fig.2 COD value of filtered river water with addition of TiO_2 and $TiO_2+2\%Pd$ as a function time left at outdoor and indoor.

図3に屋外設置した河川水のCODに及ぼす TiO_2 と $TiO_2+2\%Pd$ の浄化効果を比較した結果を示す。 TiO_2 単独の添加でも、一定の負荷範囲ではCODの増加抑制効果は認められる。しかし、分解負荷量がやや大きくなる5日目からCODの上昇傾向が観察され始め、9日目以降は急激にCODが上昇した。この原因としては、5日目前後から藻類の増加量が TiO_2 の分解除去量を上回ったために TiO_2 粒子表面に藻類が付着し、やがて成長することによって遮光したためと考えられる。一方、 $TiO_2+2\%Pd$ を添加した場合

は、TiO₂ 単独では光触媒効果が消失すると思われる9日目も高い浄化作用を維持していることが分かる。しかし、9日目以降は TiO₂ 単独の場合と同様に僅かではあるが分解効果が消失し COD は上昇に転じている。

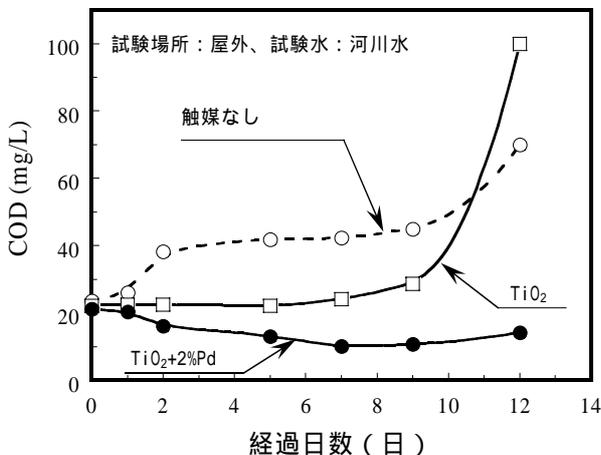


Fig.3 Comparison of TiO₂ and TiO₂+2mass%Pd additives for the COD values of as-received river water.

図4に屋外設置した河川水の外観の経時変化を示す。河川水のみの場合、藻類等が時間の経過に伴って増加し、12日目には粗大フロック化した様子が観察される。一方、TiO₂を添加した場合、5日目まで徐々に上澄液の透明度は向上するものの藻類等は完全に消滅することなく、5日目以降は逆に TiO₂ 粉末表面が緑色を呈した。これらに対し TiO₂+2%Pd を添加した場合、試験開始後2日目には懸濁物が観察されなくなり、以降12日目まで試験水、光触媒材料ともに清浄な状態を維持することが分かった。

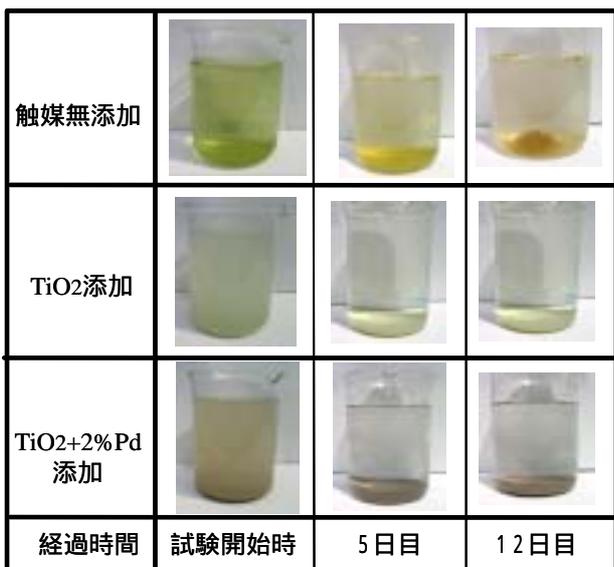


Fig.4 Variation of as-received river water without addition (upper section), with addition of TiO₂ (middle section) and TiO₂+2%Pd (lower section) versus time, respectively.

3.2 回分式半連続試験結果

図5にCODの経時変化を示す。TiO₂及びTiO₂+2%Pd添加直後の測定値が添加前の河川水と比較して両者とも大きく減少していることから、これらの粉末には吸着作用のあることが推察される。また、CODの経時変化から試験開始後2週間は両者ともに光触媒作用による水質浄化効果が認められる。しかし、2週間を経過したところからCODは上昇に転じ、4週間後には光触媒材料を添加していない河川水のCOD付近まで悪化した。ただし、本試験方法ではバッチ式試験結果とは異なり、TiO₂とTiO₂+2%Pdとの間にCODの経時変化に顕著な差異は認められなかった。

本試験方法は7日毎にCODの上昇原因となる藻類等を新たに供給するため、より高負荷な試験である。このような条件下でもTiO₂+2%Pdには一定の浄化効果が認められる一方で、浄化効果の劣化も観察されることから、製品設計を行う際には光触媒効果の負荷量と寿命を十分に考慮する必要がある。

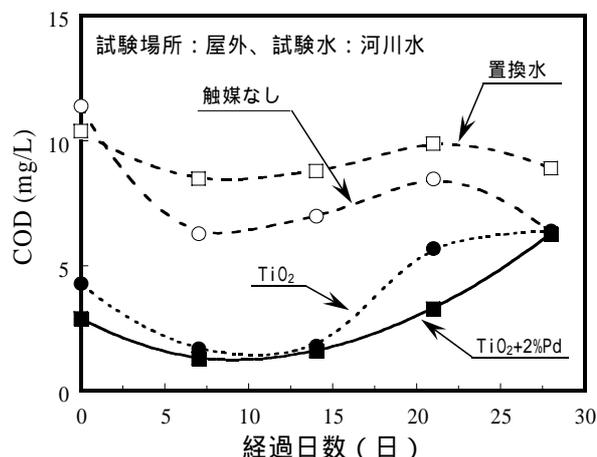


Fig.5 COD value of river water changed partially new river water regularly with addition of TiO₂ and TiO₂+2%Pd as a function time left at outdoor.

3.3 光触媒効果の劣化に関する検討

TiO₂ (及び TiO₂+2%Pd) の光触媒反応機構は、光励起過程で TiO₂ 内部に生成した電子と正孔の酸化還元反応を利用したものであり、この光励起による電荷分離は半永久的な現象であるといえる。ところが、上述した河川水に対する浄化実験では明らかに光触媒効果の劣化が観察された。そこで、この劣化現象をより明確にするため、メチレンブルー水溶液の脱色反応を利用して光触媒効果の繰り返し耐久性を調査した。

実験方法は、以下のとおりである。プラスチック容器に20ppmメチレンブルー水溶液 (MB 溶液、吸光度約 2.5) 800ml を入れ、これに TiO₂ または TiO₂+2%Pd を 0.8 g (MB 溶液に対する添加量 0.1mass%) 添加して攪拌しながらブラックライトにより近紫外線 (試験水面における 365nm の光

強度約 $3\text{mW}/\text{cm}^2$)を照射し、一定時間毎に MB 溶液の吸光度を分光光度計 (株島津製作所製 UV-1240 型、測定波長約 662nm)を使用して測定した。光触媒分解作用によって MB 溶液の吸光度が約 0.2 以下に到達した時点で 1000ppm MB 溶液を再添加し、吸光度を再度約 2.5 (MB 濃度換算で約 20ppm)に調整した後、吸光度の経時変化の測定を継続した。この吸光度を初期値 (約 2.5) に戻す作業を 2 回行い 20ppm MB 溶液に対する合計 3 回の分解処理時間の変化を測定した。

図 6 及び図 7 にそれぞれ TiO_2 と $\text{TiO}_2+2\%\text{Pd}$ の繰り返し耐久性試験結果を示す。まず、 TiO_2 の場合、1 回目の分解処理時間 (吸光度約 2.5 を約 0.2 にまで脱色するのに要した時間) は 754 分であり、2 回目 が 1210 分、3 回目 が 1193 分必要であった。1 回目と比較して 2 回目は約 1.5 倍の処理時間を要することから、光触媒作用がやや劣化したものの、2 回目と 3 回目の時間が同程度であることから、劣化が生じたとしても大きくは進行しないものと思われる。一方、 $\text{TiO}_2+2\%\text{Pd}$ の場合、1 回目は 263 分と TiO_2 の約 3 倍の分解処理速度であることが分かる。ところが、2 回目には 912 分必要となり、3 回目には 1333 分と TiO_2 単独の場合よりも長時間を必要とした。このことから、 TiO_2 単独では顕著に観察されない光触媒作用の劣化現象が $\text{TiO}_2+2\%\text{Pd}$ にはあることが明確となった。一般に、 TiO_2 の水中における光触媒作用の劣化原因としては、 TiO_2 粒子上への有害金属の析出や還元反応 (電子の移行) に必要な水中の溶存酸素の減少などが知られている。しかし、メチレンブルー水溶液を使った本実験結果では、 $\text{TiO}_2+2\%\text{Pd}$ のみに顕著に観察された現象であることから Pd の担持に起因していることが推察できる。しかし、劣化の直接的原因や河川水浄化処理時の浄化性能の劣化と本実験結果との関連性については解明できなかった。

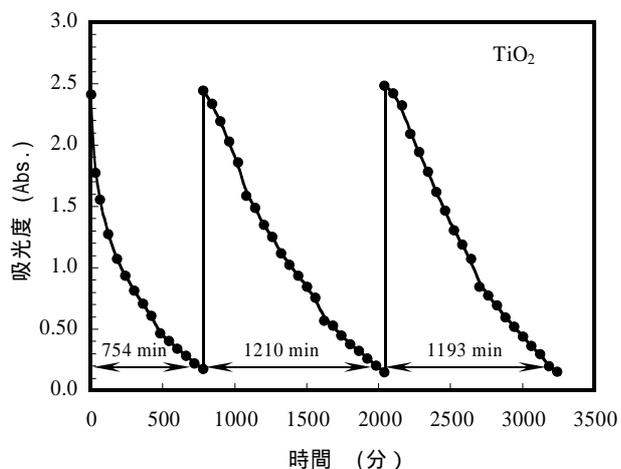


Fig.6 Variation in the photocatalytic ability of TiO_2 by endurance test used methylene blue solution.

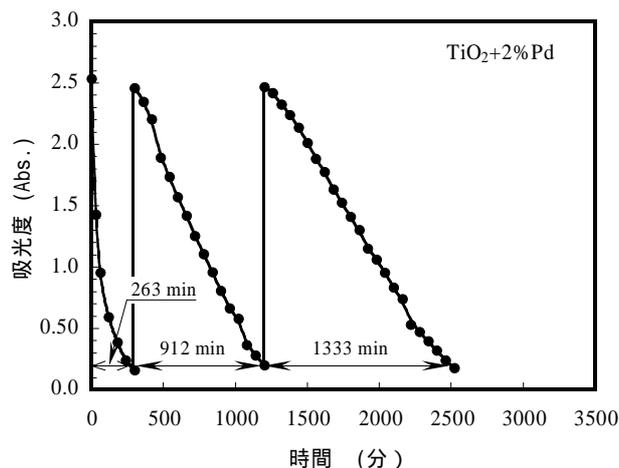


Fig.7 Variation in the photocatalytic ability of $\text{TiO}_2+2\%\text{Pd}$ by endurance test used methylene blue solution.

4. 結言

メチレンブルー水溶液の脱色性能試験において優れた光触媒分解作用を示した $\text{TiO}_2+2\%\text{Pd}$ 光触媒材料について河川水に対する浄化性能を調査した結果、以下の知見を得た。

- (1) $\text{TiO}_2+2\%\text{Pd}$ は河川水中の COD 及び藻類等の分解除去及びそれらの繁殖抑制に有効であることが分かった。また、太陽光は光触媒作用の励起に有効であることが分かった。
- (2) 河川水に対する浄化効果は、 TiO_2 よりも $\text{TiO}_2+2\%\text{Pd}$ が優れていた。
- (3) 河川水に対する TiO_2 及び $\text{TiO}_2+2\%\text{Pd}$ の光触媒分解は、負荷量などに応じて劣化することが判明した。
- (4) メチレンブルー水溶液の脱色反応を利用して光触媒効果の劣化現象を調査した結果、 $\text{TiO}_2+2\%\text{Pd}$ にのみ光触媒作用の顕著な劣化が起こることが明らかとなった。しかし、その原因や河川水浄化時の劣化現象との関連性については今後の研究に待たれる。

参考文献

- 1) T.Hisanaga et al., *J.Photochem.Photobiol., A:Chem.*, 54,113-18(1990).
- 2) 谷崎定二, 門上希和夫, 橋本昭雄, 江口征夫, 鈴木學, 繊維機械学会誌, Vol.52(5), 207-212(1999).
- 3) 浅野誠, 奈良県工業技術センター研究報告, No.28,19-22(2002)
- 4) B. Kraeutler, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 100,4317 (1978).