

論文の内容の要旨

論文題目 酸化チタン光触媒を利用した高効率水処理システムの研究

氏名 野口 寛

1. 序論

光触媒を利用した水処理の研究は、過去約25年の間に数多くの研究者によって手がけられてきたが、その実用化状況ははかばかしくない。その主な原因は浄化速度が遅いことにある。酸化チタンを利用した光触媒反応では非常に強い酸化力を得ることができるが、同じような酸化力はオゾン促進酸化法などの従来法で得ることができる。光触媒による水処理の実用化のためには、従来法にない特徴づけが必要となる。光触媒反応の特徴づけのひとつとして還元反応の利用がある。本研究では、オゾン処理過程で生成する臭素酸イオンを対象に、光触媒処理の適用を試みた。光触媒による臭素酸イオンの分解試験の報告例があるが、実用のためには分解速度の向上が不可欠とされている。そこで、分解速度向上のために、光触媒材料の改良と反応装置の応用の両面から検討した。2つ目の応用として、海水殺菌への光触媒処理の適用性について検討した。①光触媒担持セラミック多孔体の応用、②システム最適化の2点から高効率化を試みた。

2. 臭素酸分解のための光触媒材料の設計 I : 酸化チタン光触媒の擬ベーマイトによる表面修飾

光触媒による臭素酸イオン分解速度向上の第1の検討として、表面電荷操作による吸着性の向上について検討した。市販の酸化チタン光触媒を用いて臭素酸イオンの分解速度への pH の影響について調べた結果から、光触媒の表面電荷が臭素酸イオンの吸着性および分解速度の影響因子となっていることが明らかとなった。pH 制御により臭素酸イオンの分解速度が向上できるが、コスト面で問題がある。そこで pH 調整なしに分解速度を向上させるために、酸化チタン光触媒を擬ベーマイトで表面修飾し、表面電荷の制御を試みた。化学沈殿法を用いて酸化チタン光触媒上に擬ベーマイトを担持した。表面被覆率と等電点の測定結果から、酸化チタン光触媒上に担持した擬ベーマイト表面の等電点は 7.2 となった。擬ベーマイト量とともに中性溶液中での臭素酸

イオンの吸着量は増加し、分解速度が上昇した。これらのことから、酸化チタンよりも等電点の高い物質を表面に担持することで、pH 制御なしに臭素酸イオンの分解速度を向上できることが明らかとなった。擬ペーマイトは絶縁体であるので、酸化チタン光触媒で発生した励起電子と臭素酸イオンが反応するためには、酸化チタン表面と擬ペーマイト表面を混在させることが必要である。活性サイトと吸着性のバランスから擬ペーマイト量に最適が存在すると考えられたが、擬ペーマイト量に最適値は存在せず、一定量以上では分解速度は飽和する傾向があった。表面修飾酸化チタンでは最大で酸化チタンの 2.2 倍の分解速度を得た。

3. 臭素酸分解のための光触媒材料の設計 II : 固体酸量の操作

光触媒による臭素酸イオン分解速度向上の第 2 の検討として、固体酸量の操作による表面反応速度の向上について検討した。酸化チタン光触媒をシリコン含有アルミニウム水酸化物（または酸化物）で表面修飾し、シリコン混合比、焼成温度をパラメータとして固体酸量の制御を試みた。シリカ混合比の影響では、擬ペーマイト相とアモルファス相が混在する条件で固体酸量が最大となった。このとき臭素酸イオン分解速度が最大となり、固体酸量の分解速度への影響が示唆された。また、熱処理温度についても最適値が存在し、300~350°Cの温度で分解速度は最大となった。Brönsted酸量が最大となる条件で分解速度が最大となると考えられた。表面修飾酸化チタン光触媒では最大で酸化チタンの 2.4 倍の分解速度の向上効果を得ることができ、固体酸量の制御によって分解速度が向上できることが示唆された。

4. 臭素酸分解への光ファイバー反応装置の応用

光触媒による臭素酸イオン分解速度向上の第 3 の検討として、光ファイバー反応器を利用して有効反応面積の拡大による分解速度の向上の可能性について検討した。有効容積当たりの最大吸着量を吸着容量と定義し、吸着等温線からその値を求めた。光ファイバー反応器の臭素酸イオンに対する吸着容量は、ハニカム反応器の 5 倍、懸濁系の 140 倍となった。光強度に対して分解速度が変化しなくなる物質拡散律速域で最大分解速度を求めた結果では、光ファイバー反応器ではハニカム反応器の 12 倍、懸濁系 85 倍となった。吸着量と分解速度に相関が見られたことから、光ファイバー反応器では、

吸着容量が大きく、かつ各面に光が届くような構造となっているため、高い処理性能が得られていると考えられた。さらに、量子効率の一定条件で処理速度を比較した結果、光ファイバー反応装置では懸濁系の8分の1、懸濁系の49分の1まで処理時間を短縮できることが明らかとなった。臭素酸イオン分解速度向上について検討した3つの項目では、固定化および反応器構造の工夫による有効反応面拡大の効果が最も大きく、桁レベルで処理速度を改善できることが明らかとなった。

5. 光触媒を利用した海水殺菌システムの構築Ⅰ：酸化チタン光触媒担持セラミック多孔体の応用

光触媒を利用した海水殺菌システムの高効率化の試みとして、酸化チタン光触媒担持セラミック多孔体の利用について検討した。酸化チタン光触媒担持セラミック多孔体を組み込んだ光触媒反応器の特性評価を行った。過酸化水素の吸着および分解を指標として評価試験を行った結果、光触媒担持セラミック多孔体は、光ファイバー反応器やハニカム反応器の場合と同様に、懸濁系に比べて高い吸着容量および処理速度を示し、選れた処理特性を有することが明らかとなった。光ファイバー反応器と比較して、装置化やスケールアップが容易な点で優れると結論した。

6. 光触媒を利用した海水殺菌システムの構築Ⅱ：システム最適化

光触媒担持セラミック多孔体を組み込んだ光触媒処理装置を用いて、実海水を対象として殺菌試験を行い、紫外線殺菌、過酸化水素、光触媒の組み合わせた最適処理法の検討を行った。漁港内に実証プラントを設置し、ろ過→光触媒、ろ過→紫外線殺菌→光触媒、ろ過→過酸化水素→光触媒処理、ろ過→紫外線→過酸化水素過酸化→光触媒等について比較検討した結果、ろ過→紫外線→過酸化水素過酸化→光触媒の組み合わせで光触媒処理の処理時間を最も短くすることができ、一日当たりの処理水量が最も多くできることが明らかとなった。さらに、6日間に渡る連続処理試験を実施し、安定した処理効果が得られることを確認した。これらの結果から、光触媒を利用した海水殺菌システムの有用性を示すことができた。

以上