

論文の内容の要旨

論文題目 光触媒担持膜における水質変換特性に関する研究
氏名 今泉 圭隆

浄水場において処理すべき物質は年々多様化している。発癌性を有する難分解性の有機物質や内分泌攪乱物質など、化学物質の新たな健康影響が解明され、環境中での挙動が明らかになるに従い処理技術も柔軟に対応していく必要がある。光触媒技術は、その強力な酸化還元力により様々な難分解性有機物を無機化することができるため、新たな水処理技術として期待されている。しかし、光が照射された触媒表面近傍でのみ反応が起きるといった特徴のために、光触媒で大量の物質を処理するには限界があり、新たな技術開発が必要とされている。

本研究では、光触媒技術を実処理へ適用するために、平膜状のガラス繊維濾紙上に二酸化チタンの層を形成させ、300℃で焼成した光触媒担持膜を新たに開発した。この光触媒担持膜は、広い固液界面を有し、光を効率的に利用でき、すべての処理水が光触媒近傍を透過するという特徴を有しており、膜分離機能という付加価値を持った効率的な光触媒として期待される。

本論文は8つの章から構成されている。

第1章は、研究の目的と背景である。

第2章は、既存の研究のとりまとめである。

第3章は、実験方法である。

第4章は、光触媒担持膜の性状と諸特性の検討である。

5種類の二酸化チタン粉末を使い作成した光触媒担持膜の表面形状を走査型電子顕微鏡によって観察した。光触媒層は、厚さ約40 μm 、一辺300 μm ~400 μm （二酸化チタンP-25のみ50 μm ~100 μm ）の断片が密集している形状を有していることを明らかにした。

この光触媒担持膜に河川水を透過し、暗条件下で上昇した膜間差圧が、照射後に低下することを確認した。膜間差圧上昇の原因である閉塞した有機物が光触媒反応によって分解されたためと考えられる。分離膜と光触媒を組み合わせたことによる新たな効果で、光触媒担持膜の膜としての有用性を示す結果といえる。

第5章は、フェノールの酸化分解反応に関する検討である。

光触媒担持膜の見かけの一次反応速度係数は、薄膜固定化光触媒より1.9~2.7倍、懸濁系光触媒より1.4~1.9倍、高いことを明らかにした。

連続流入式の光触媒担持膜装置を用いて、段階的に設定した光強度条件下で流入フェノール濃度と反応速度の関係を調べ、Langmuir-Hinshelwood式(L-H式)を利用してフェノール酸化反応の反応速度を定量的に解析した。5種類の二酸化チタンに関して、反応速度係数(k)は光強度に比例し、吸着係

数 (K) は光強度 $2000 \mu\text{W cm}^{-2}$ 以上の範囲ではほぼ一定の値であることを明らかにした。

5種類の二酸化チタンを用いて作成した担持膜に関して、それぞれが示す反応速度を比較した。光強度 $3600 \mu\text{W cm}^{-2}$ における k および K の値を5種の担持膜の間で比較すると、 k は $2\sim 7 \text{ nmol min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ 、 K は $0.04\sim 0.08 \mu\text{M}^{-1}$ の範囲であることを明らかにした。低フェノール濃度条件における擬似一次反応速度係数を意味する $k \times K$ の大小関係を比較すると、光強度 $3600 \mu\text{W cm}^{-2}$ 以下の範囲において、アナターゼ型とルチル型の結晶型が混在している二酸化チタン P-25 が、アナターゼ型である他の4種類の二酸化チタンに比べ、約3倍大きな値を示すことを明らかにした。

第6章は、臭素酸イオンの還元反応に関する検討である。

段階的に設定した光強度条件下で臭素酸イオン濃度と反応速度の関係を調べ、L-H式を利用して臭素酸イオン還元反応の反応速度を解析した。反応速度係数 (k) は光強度に対して上に凸の飽和関数の関係であり、吸着係数 (K) は光強度と比例関係であることを明らかにし、フェノール酸化反応と臭素酸イオン還元反応では反応速度式の光強度依存性が異なることを示した。

臭素酸イオン還元反応に対する共存有機物 (メタノール、フェノール) の影響を考察した。

臭素酸イオン還元量約 $1 \text{ nmol min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ 以下 (生成物の臭化物イオン濃度約 $5 \mu\text{M}$ 以下) のとき、メタノールが共存することにより臭素酸イオン還元量が低下することを明らかにした。しかし、臭素酸イオン還元量約 $1 \text{ nmol min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ 以上のときは、共存メタノール濃度の増加に伴い臭素酸イオン還元量が増加することを明らかにした。メタノールが臭素酸イオン還元反応を促進するこの現象は、メタノールがホールスカベンジャーとして働くことにより、電子・正孔対の再結合を抑制するためだと考えられる。そのため、光強度が高いほど促進作用が顕著に表れたと考えられる。また、暗条件下にて、メタノールは臭素酸イオン吸着量に影響を及ぼさないことを明らかにした。従って、臭素酸イオン還元反応に対するメタノールの阻害作用は吸着競合ではないことを明らかにした。

一方、フェノールは臭素酸イオンの還元反応を阻害することを明らかにした。フェノールは光触媒表面にてフェノラートとしてチタン原子と化学吸着することが知られており、フェノラートが表面を被覆することにより、臭素酸イオンの還元反応が阻害されたと考えられる。暗条件下ではフェノールの臭素酸イオン吸着に対する阻害作用は弱い (吸着量の減少率は5%未満) ことから、光照射下においてフェノールの吸着量が増加する可能性があることを明らかにした。

第7章は、表面反応モデルの構築である。

光触媒担持膜の表面反応モデルを構築した。このモデルは酸化反応と還元反応を共に組み込んでおり、中間生成物と吸着競合物質の反応への影響を含めた複合的なモデルである。このモデルにより第5章と第6章で得た実験結果を統一的に説明できた。特に、第5章のフェノール分解実験の結果に関しては、中間生成物の影響をモデルに組み込むことにより高精度に反応量を予測できることを示した。

第8章は総括である。新しく開発した光触媒担持膜の水処理装置としての水質変換特性と、反応速度解析のためのデバイスとしての有用性をとりまとめて示した。