

光化学触媒を担持したSPG膜の開発研究*

赤崎いずみ^{*1}・久木崎雅人^{*1}・中田 一則^{*1}・鳥越 清^{*1}

Development of SPG membrane coated by photocatalyst

Izumi AKAZAKI, Masato KUKIZAKI, Kazunori NAKATA and Kiyoshi TORIGOE

酸化チタンは光化学触媒として有害物質を分解出来る働きをもつが、そのままでは粉体であるため、水中における有機塩素化合物の分解を行う場合は何かに固定する必要がある。そこで、ガラスの光透過性を持ち、多孔質であるため表面積の大きいSPG膜へ酸化チタン担持して利用することを検討した。酸化チタンを担持したSPG膜で*p*-クロロフェノールの分解を行ったところ、紫外光を照射することで分解がおこることがわかった。その分解率は膜と有害物質の接触時間が長いほど、また、有害物質の濃度が薄いほど高くなることがわかった。しかし、長時間使用するとその分解率は減少し、光化学触媒活性が落ちることがわかった。

キーワード：光化学触媒、酸化チタン、*p*-クロロフェノール、SPG膜

1 はじめに

近年、光化学触媒を用いた有害物質の処理が注目されている。光化学触媒による処理では有害物質を直接分解し無害化するため、他の処理に比べ二次汚染の心配がなく、環境にやさしい処理が期待出来る。光化学触媒としては主に酸化チタン¹⁾²⁾が利用されている。酸化チタンは安価で無毒であり、酸化力が強く様々な有害物質を分解できる能力を持つが、そのままでは粉末であるため、水中で利用するには何かに固定する必要がある。光化学触媒反応は表面反応であるため、光化学触媒と反応物質が接触し、そこに光が照射されることではじめて機能するという特徴がある。

そこで、SPG膜がガラスであるため光を透過しやすいことや、多孔質であるため細孔内部を利用出来れば表面積が大きくなること、また、膜に有害物質を透過させることで光化学触媒と有害物質が確実に接触出来ることに着目した。酸化チタンをSPG膜に担持させることで、光化学触媒の機能を十分に発揮出来る複合材料を開発することを目標とした。

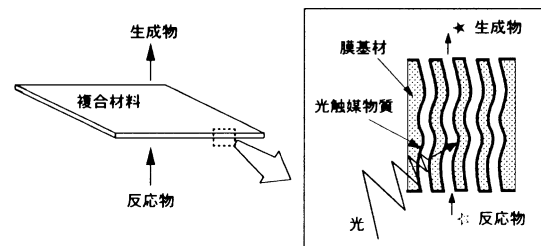


図1 光化学触媒を担持した複合材料の概念図

前報では、SPG膜に酸化チタンを担持する方法、及びその酸化チタンを担持したSPG膜の特性について報告した。今回は、酸化チタンを担持したSPG膜の光化学触媒活性について検討したので報告する。

2 実験方法

酸化チタンを担持したSPG膜の光化学触媒活性を水中における*p*-クロロフェノールの分解率により評価した。*p*-クロロフェノールの分解率は、SPG膜への吸着による影響をさけるため、塩素イオンの生成量を*p*-クロロフェノールの分解量として求めた。塩素イオンの生成量はイオンクロマトグラフ(ダイオネクス、DX500)で測定した。

使用した酸化チタン担持SPG膜の特性を表1

* 光化学触媒を応用した複合材料の開発(第3報)

*1 材料開発部

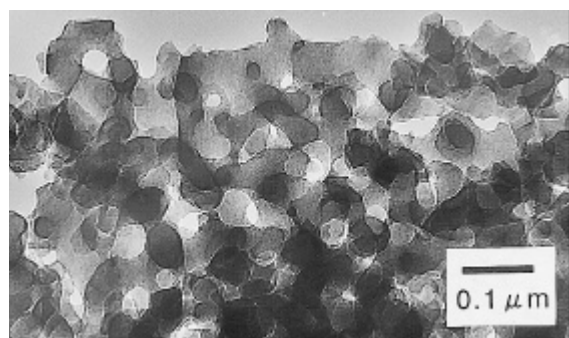
に示す。また、ゾルゲル法により酸化チタンを担持した平均細孔径が $0.05\mu\text{m}$ のSPG膜についてTEM（日立製作所株、HF2000）で撮影した写真を図2に示す。SPG膜の細孔は埋められずにSPGの骨格上に一様に酸化チタンが担持されているのがわかる。

表1 酸化チタンを担持したSPG膜の特性

細孔径/ μm	担持方法	担持量/wt%
0.05	ゾルゲル法	2.9
0.70	コーティング剤浸漬法	3.4
1.10	コーティング剤浸漬法	7.0
0.05	ゾルゲル法	3.2
1.10	ゾルゲル法	3.0



a ゾルゲル法で酸化チタンを担持したSPG



b 酸化チタンを担持する前のSPG

図2 細孔径が $0.05\mu\text{m}$ のSPGのTEM写真

2-1 バッチ試験

酸化チタンを担持したSPG膜を砕き粉末状にし、照射下で p -クロロフェノールが分解するかを調べた。0.5mMの p -クロロフェノール10mlに光触媒を0.05g添加して分解実験を行った。実験装置を図2に示す。光源は4Wのブラックライト3本を用い、光触媒全体に光が照射されるよう

にした。また自然光による影響を避けるために装置全体をアルミ箔でおおい、光触媒に自然光が当たらないようにした。紫外線の照射強度をUV LIGHT METER（CUSTOM, UVA-365）で測定したところ $1.0\text{mW}/\text{cm}^2$ （365nm）であった。日中の屋外の紫外線強度が約 $1.0\text{mW}/\text{cm}^2$ ということで、太陽光の利用を想定し以後の実験もすべて照射強度が同じになるようライトの位置を調節しておこなった。

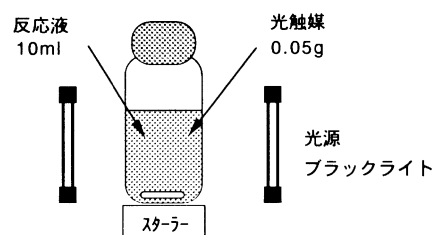


図3 バッチ式の実験装置

2-2 フロー試験

酸化チタンを担持したSPG膜に光を照射しながら p -クロロフェノールを透過させた時の分解率を調べた。実験装置を図4に示す。 p -クロロフェノールと膜との接触時間は0.12~2025秒、 p -クロロフェノール水溶液の濃度は0.01~0.5mMと変化させ、膜を1回透過したときの分解率を測定した。

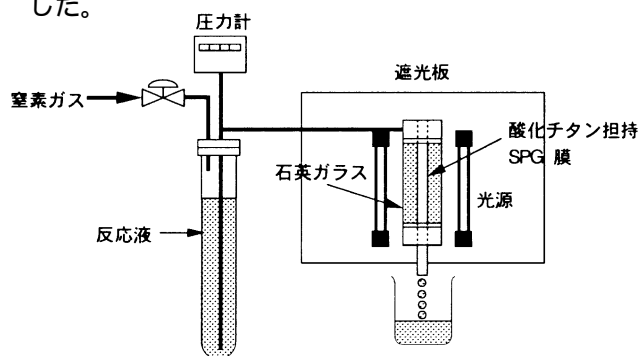


図4 フロー式の実験装置

2-3 循環試験

フロー試験の実験装置を図5に示すように循環で利用出来るようにし、酸化チタンを担持したSPG膜を長時間利用することを検討した。膜と p -クロロフェノールの接触時間を一定にし、長時間光を照射しながら循環させた時の p -クロロフェノールの分解率を調べた。

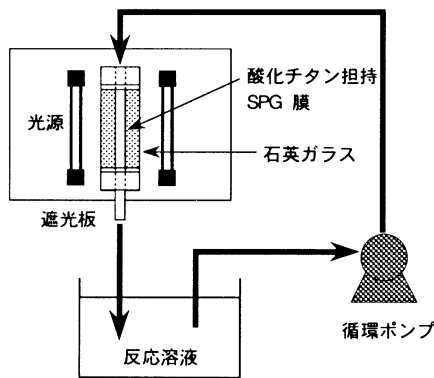


図5 循環式の実験装置

3 結果及び考察

3-1 バッチ試験

図3の装置を用い0.5mMの*p*-クロロフェノール10mlに、酸化チタンを担持したSPG膜、を砕き粉末状にした光触媒0.05gを添加し、光を照射しながらスターラーで攪拌した時の*p*-クロロフェノールの分解率を測定した。分解率の測定では、光を照射しない場合、及び触媒が存在しない場合はすべて分解が起こらないことを確認している。光を0.5~18時間照射したときの分解結果を図6に示す。

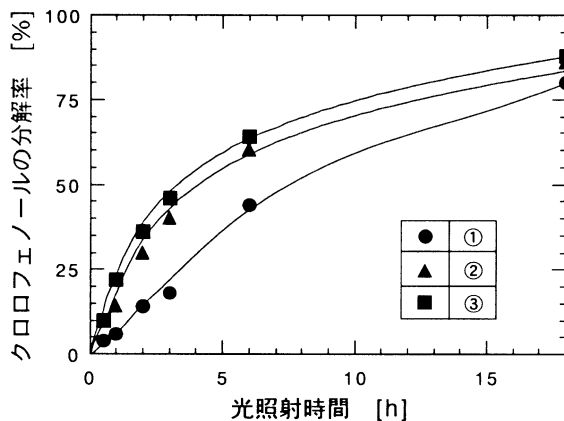


図6 バッチ試験による分解結果

いずれも時間の経過とともに分解がすすみ、18時間で80~90%分解した。 のゾルゲル法で担持した場合と、 のコーティング剤を浸漬して担持した場合では、初期分解速度に少し差がみられたが、長時間光照射するとほぼ同じ分解率であった。また、 ①②③では酸化チタンの担持量がほぼ

2倍違うが、その分解率にほとんど違いは見られなかった。これは、光量律速になっているためと推察される。

3-2 フロー試験

図4に示す実験装置で、酸化チタンを担持したSPG膜、に光を照射しながら*p*-クロロフェノールを透過させた。膜との接触時間を変化させ、0.01~0.5mMの*p*-クロロフェノールを透過したときの結果を図7に示す。ここで、*p*-クロロフェノールと膜との接触時間は次式³⁾により求めた。

$$t = SL/F \quad (t: \text{接触時間}, S: \text{膜面積}, L: \text{膜厚}, F: \text{膜透過流量})$$

p-クロロフェノールと膜との接触時間が長くなるほど、また、*p*-クロロフェノール溶液の濃度が薄いほど分解率は高くなる傾向にあった。

SPG膜では細孔径が小さいほど光を透過しやすくなる。酸化チタンが吸収する光の波長360nm付近で、1.1 μ mのSPG膜では透過率が0%であるのに対し、0.05 μ mでは約10%透過する。そのため細孔径が0.05 μ mのSPG膜では細孔内部に担持した酸化チタンにも一部光が届き、反応できる触媒量が多くなり、より分解率が高くなると予測した。しかし、図7の結果では細孔径の違いにより分解率に差は見られなかった。1.1 μ mのSPG膜では全く光は透過せず表面にしか光は照射されないため、光触媒反応はSPG膜の表面に担持された酸化チタン上でのみおこっていると思われる。よって、0.05 μ mのSPG膜の場合でも膜の表面に担持された酸化チタンしか反応に寄与せず、表面積を増やす効果はあまりなかったと思われる。

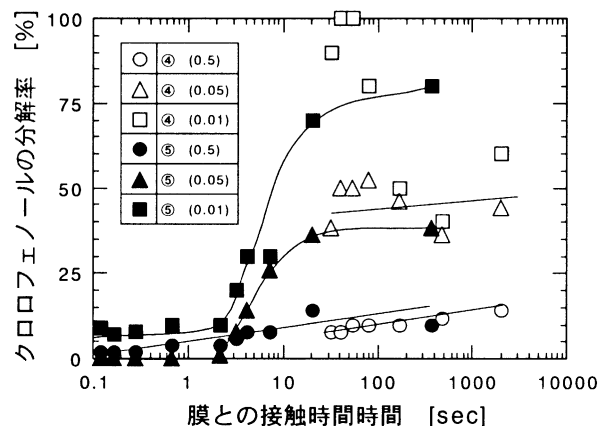


図7 フロー試験による分解結果

3 - 3 循環試験

図5に示す実験装置で、酸化チタンを担持したSPG膜に*p*-クロロフェノールを長時間透過した。

SPG膜の外径は 5×10^{-3} m、有効膜長は 8.6×10^{-2} mである。0.05mMの*p*-クロロフェノールを接触時間2.0秒（16ml/min）の速度で透過したときの結果を図8に示す。光の照射時間が長くなるほど分解が進んでいった。この条件では、0.05 mMの*p*-クロロフェノール500mlを約150時間で完全分解出来た。

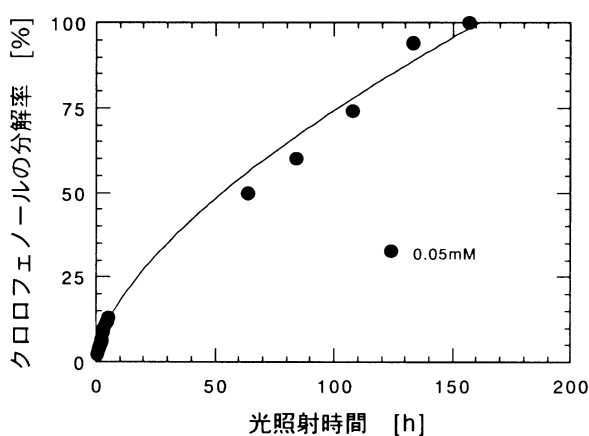


図8 循環試験による分解結果1
(*p*-クロロフェノール溶液：0.05mM)

次に、酸化チタンを担持したSPG膜を使用し循環により0.5mMの*p*-クロロフェノールの分解実験を2回繰り返した。膜との接触時間を2.7秒（12ml/min）とした時の結果を図9に示す。

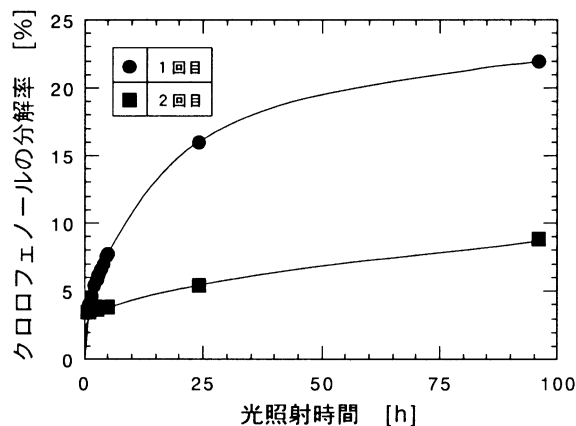


図9 循環試験による分解結果2
(*p*-クロロフェノール溶液：0.5mM)

この結果、1回目に比べ2回目は分解率がかなり減少し、光触媒の活性が落ちていくことが明らかになった。原因としてはSPG膜に担持した酸化チタンが、長時間使用によりはがれてしまったことが考えられる。

4 まとめ

酸化チタンを担持したSPG膜の光触媒活性を調べた結果、次のことが明らかになった。

- (1) *p*-クロロフェノールの光触媒による分解率を測定した結果、*p*-クロロフェノールと膜との接触時間が長くなるほど、また、*p*-クロロフェノール溶液の濃度が薄いほど、その分解率は高くなることがわかった。
- (2) SPG膜の平均細孔径が $1.1\mu\text{m}$ と $0.05\mu\text{m}$ では、担持した酸化チタンの量をほぼ同じにした場合、その光触媒活性に差は見られず、細孔径の小さい（ $0.05\mu\text{m}$ ）SPG膜の方がより光を透過しやすいという特徴を活かすことが出来なかった。
- (3) 酸化チタンを担持したSPG膜に*p*-クロロフェノールを循環させながら光を照射することで分解率が増加することがわかった。しかし、長時間使用すると分解率は減少し、光触媒活性が低下することがわかった。

5 参考文献

- 1) 橋本和仁他編，酸化チタン光触媒のすべて，シーエムシー
- 2) 藤嶋 昭，橋本和仁，渡部俊也，光触媒のしくみ，日本実業出版社
- 3) 矢澤哲夫，「大阪工業技術研究所における成果」