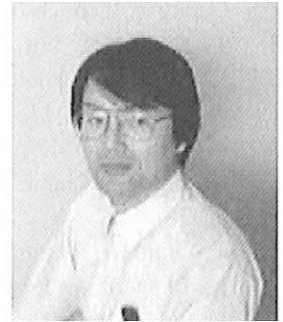


溶射法によりステンレス金網に担持した酸化チタンの光触媒反応性

Photocatalytic Reactivity of Titanium Oxide Loaded on a Stainless Steel Screen by the Spraying Method

九州大学
バイオアーキテクチャーセンター
システムデザイン部門
バイオプロセス分野
教授

白石 文秀
Fumihide Shiraiishi



1. はじめに

著者らは、これまで光触媒反応による空気浄化プロセスを実験と理論の両面から集中的に検討し、境膜拡散抵抗が光触媒の分解性能を大きく低下させる要因の一つであることを見出した¹⁻³⁾。そして、これらの問題を取り除くことにより高い処理性能を持つ空気清浄機システムを開発した⁴⁻⁸⁾。一方、光触媒の水浄化への応用については、世界的に見て、まだ際だった成果はあがっていない。もちろん、処理期間が数週間あるいは数ヶ月にわたってもよいのであれば、太陽光を使った水処理反応プロセスの構築が可能であろう。しかし、実際には数時間から数日での処理性能が要求される。空気処理の場合に比べて水処理の実用化が困難であるのは、水環境下において光触媒の分解活性が発現しにくくなっていることによる⁹⁻¹²⁾。この主な要因として、境膜拡散抵抗の増大、水透過による紫外線強度の減衰、水分子によるラジカルの迅速消化、水中の共存イオンによる反応阻害などが考えられる。

光触媒活性は酸化チタンに金属をドーピングすることで増大することもある¹³⁾が、その一方で他の金属の共存により不安定化しやすくなる。また、光触媒は、有害物質が極低濃度で存在する環境浄化へ適用されることが多いため、光触媒周辺に現れる境膜拡散抵抗により、反応速度の著しい低下が起こる。我々は、空気浄化の場合、この問題をエネルギー消費の少ない電気ファンを使って汚染空気を流通抵抗の小さな環状路へ高速で導くことで解決した。これまでの実験において、著者らは水処理でも同様に処理液を高速で流通させることで境膜拡散抵抗の完全な除去が可能であることを確認している^{11,12)}。しかし、このような高循環流速を確保するには高価で高性能のポンプの使用が必要である。また、これにより電気エネルギーが大量に消費される。さらに、高温処理によりガラス管表面に強固な光触媒薄膜を形成させても、高速で水を長期間流通させると、水のせん断力により光触媒薄膜が徐々に剥離してしまう。

そこで本研究では、著者らが光触媒による空気

処理システムの実用化で蓄積した知識に基づき、水浄化のための光触媒反応処理システムを実験と理論の両面から集中的に検討した。まず、高速で水処理を行なう際の光触媒薄膜の剥離を防ぐため、溶射法により強固な光触媒薄膜をステンレス金網表面に形成させた。つぎに、有機化合物を含む水溶液の処理実験の結果から本光触媒の分解性能を検討した。また、低流速域においても十分な光触媒活性を発現させるため、ゼオライトやその他の吸着剤微粒子を加えた光触媒金網を調製し、その活性を検討した。さらに、得られた分解反応実験データの特性の説明を数学モデルを使って試みた。

2. 理論

光触媒反応がLangmuir-Hinshelwood型機構に従うことを考慮した数学モデルはつぎのようになる¹⁷⁾。

$$\nu = E_T \frac{\alpha k K_H C}{1 + K_H C} \quad (1)$$

ここで ν は流量基準の光触媒分解速度 [$\text{g m}^{-3}\text{-liq min}^{-1}$]、 E_T は触媒有効係数 [-]、 k は反応速度定数 [$\text{g m}^{-2}\text{-cat min}^{-1}$]、 K_H は吸着平衡定数 [m^3g^{-1}]、 C は反応物濃度 [g m^{-3}]を表す。また、 α は比表面積 [$\text{m}^2\text{-cat m}^{-3}\text{-liq}$]であり、つぎのように与えられる。

$$a_V = S/V_L \quad (2)$$

ここで、 S はみかけの触媒表面積、 V_L は液体積を表す。いま、(1)式を

$$\nu' = \nu/a_V \quad (3)$$

と表す。ここで、 ν' は触媒表面積基準の光触媒分解速度 [$\text{g m}^{-2}\text{-cat min}^{-1}$]である。そこで、まず光触媒のみを溶射した金網を用いて、境膜拡散抵抗が無視できる条件下で様々な初濃度のDNP分解実験を行い、流量基準のDNP分解初速度 ν_0 を求める。つぎに、これらの値を(1)式に従って ν_0' へ変換する。境膜拡散抵抗が無視できるとき $E_T=1$ であることを考慮すると、(1)式の線形化プロットは次式で与えられる。

$$\frac{C_0}{\nu_0'} = \frac{1}{k} C_0 + \frac{1}{k K_H} \quad (4)$$

そこで、(4)式を実験データへ適用し、最小自乗法により式中の勾配と切片の値を求める。つぎに、これらの値から k と K_H を決定する。

実際の光触媒反応は境膜拡散抵抗存在下で起きている。触媒有効係数はこの効果の大きさを表し、次式のように与えられる。

$$E_f = \frac{(1 + \beta_b) \{ \beta_b + \phi + 1 - \sqrt{(\phi + 1 - \beta_b)^2 + 4\beta_b} \}}{2\beta_b \phi} \quad (5)$$

ここで、

$$\beta_b = C_0 K_H \quad (6)$$

$$\phi = k K_H / k_L \quad (7)$$

である。(7)式の k_L は物質移動係数である。これは液流速の大きさにより変化し、一般につぎのように表される。

$$k_L = a u^b \quad (8)$$

流速変化に伴う反応速度への境膜拡散抵抗の影響の変化をモデル式中に含めるためには、(8)式中の定数 a 、 b を決定する必要がある。そこで、光触媒のみを溶射した金網による実測値へ次式を適用し、収束計算により計算値 ν_0^{calc} が実測値 ν_0^{exp} に最も一致する k_L を決定する¹⁶⁾。

$$f(k_L) = \nu_0^{\text{exp}} - \nu_0^{\text{calc}} \quad (9)$$

つぎに、得られた k_L と流速 u の関係へ最小自乗法を適用し、(8)式中の定数 a 、 b を決定することで最終的に物質移動係数の式を得る。

ゼオライトを含む光触媒金網の実験データの特徴を説明するには、ゼオライトへの反応物の吸着項を数学モデルに含める必要がある。ここでは簡略化のため、固定化酵素反応で用いられた反応速度と静電的相互作用による基質の担体表面への引きつけの関数関係を用いる。この場合、触媒有効係数はつぎのように与えられる¹⁷⁾。

$$E_f = \frac{(1 + \beta_b) \{ \beta_b + \phi + e^\lambda - \sqrt{(\phi + e^\lambda - \beta_b)^2 + 4e^\lambda \beta_b} \}}{2\beta_b \phi} \quad (10)$$

ここで、吸着因子 λ は負の値を取り、その絶対値は吸着剤の作用により光触媒表面上の反応物濃度が大きいほど大きくなる。そこで、ゼオライトを含有する光触媒金網の使用により得られた実験データへ(10)式を含めた(1)式を適用し、計算値が実測値に適合するようにして λ を求める。

3. 実験方法

反応物には、2,4-ジニトロフェノール (DNP) を用いた。光触媒にはアナターゼ型酸化チタン微粒子を用いた。吸着剤にはゼオライト (3, 4, 9 Å)、活性炭 (粒状活性炭を乳鉢で磨り潰したもの)、アパタイト (バイオクリーン株式会社製) を用いた。酸化チタン、もしくは酸化チタンに吸着剤を加えて十分に混合し、均一に分散させた後、これらをステンレス金網 (ワイヤー直径、間隙ともに0.1mm) に溶射した。ゼオライトの含有率は3%、5%、10%の3種とした。

このステンレス金網を14×8.8cmの大きさに切り取って丸め、Fig.1に示す環状路型光触媒反応器^{14, 15)}の内壁に密着させて固定した。本光触媒反応器には、その中心にブラックライト (もしくは殺菌灯) とその保護石英ガラス管がある。反応器の入口から流入した反応液は、光触媒金網と保護ガラス管の間の環状路を流動するうちに光触媒による作用を受ける。

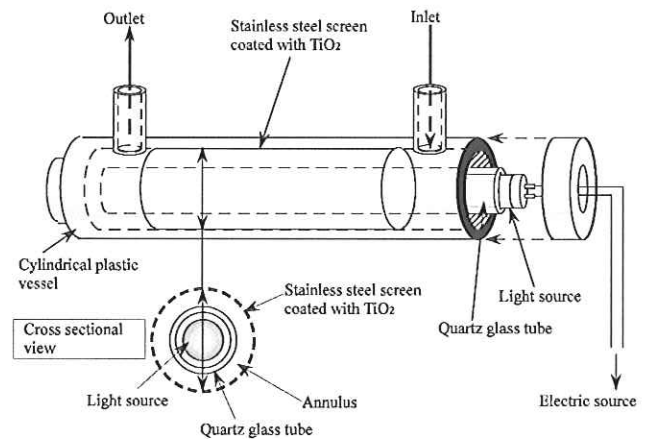


Fig.1 Schematic diagram of an annular-flow photocatalytic reactor

本反応器を完全混合槽およびペリスタルティックポンプとともに環状につなぎ、回分式反応器システムを構築した¹⁶⁾。10g m⁻³に調整したDNP水溶液500mlを処理し、その勾配からDNP分解初速度を決定した。DNP濃度は、波長357nmにおけるDNPの吸光度より求めた。

4. 結果及び考察

4.1 ゼオライト細孔径のDNP分解初速度への影響

細孔径3, 4, 9 Åの5%ゼオライトを含む酸化チタンを溶射した金網を用い、低流速域 (0.0298~0.0115ms⁻¹) において10g m⁻³のDNP水溶液0.5×10³m³を処理することによりDNP分解初速度決定した。その結果をFig.2に示す。いずれの流速でもゼオライト細孔径の違いによる分解初速度に大きな違いはない。ゼオライト細孔径の最適値は反応分子の大きさにより異なると考えられるので、本研究では比較的多くの分子に対応できると思われる4 Åのゼオライトを以降の実験で用いることにした。

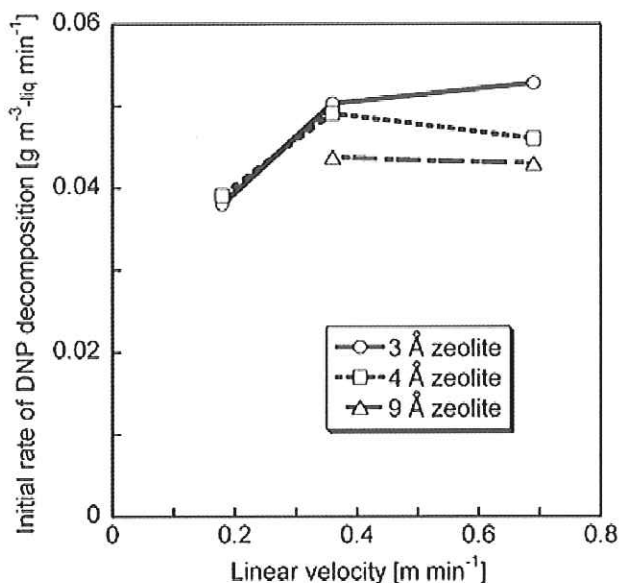


Fig.2 Effect of zeolite pore size on initial rate of DNP decomposition

4.2 ゼオライト含有率のDNP分解初速度への影響

細孔径4Åのゼオライトを0, 3, 5, 10%の含有率で含む酸化チタンを溶射した金網を用い、循環流速を 0.006m s^{-1} として 10g m^{-3} のDNP水溶液 $0.5 \times 10^{-3}\text{m}^3$ を処理することによりDNP分解初速度を決定した。その結果をFig.3に示す。分解初速度はゼオライト含有率が0%から5%まで増加するにつれて増大した。これはゼオライト含有率の増加とともに、より多くのDNP分子がゼオライトに吸着され、その担体表面濃度が増加したため、DNPの分解速度が増加したことによると考えられる。しかしながら、ゼオライト含有率10%では分解初速度が大きく減少した。これはゼオライト含有率の増加とともに担体表面上に露出した酸化チタン量が減少したことによると考えられる。これより、本光触媒では

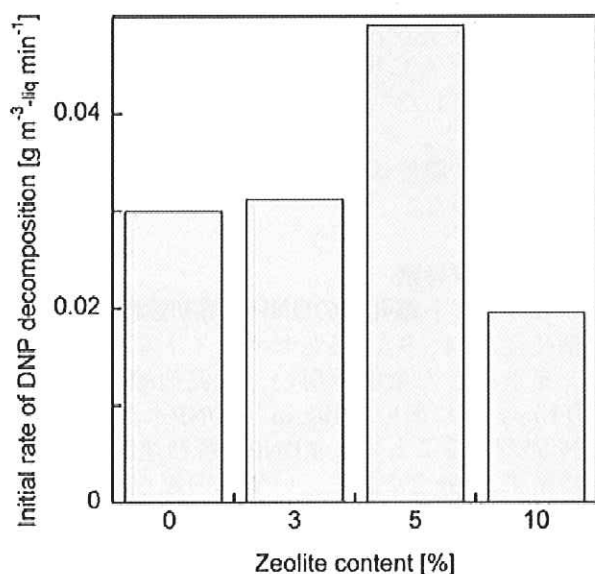


Fig.3 Effect of zeolite content on initial rate of DNP decomposition

ゼオライト含有率を5%とするのが最もよいことがわかる。したがって、以下の実験ではゼオライト含有率を5%に固定した。

4.3 吸着剤の種類DNP分解初速度への影響

細孔径4Åのゼオライト、活性炭微粒子、アパタイト(すべて含有率5%)を含有する酸化チタンを溶射した金網を用い、循環流速を $0.0298 \sim 0.0512\text{m s}^{-1}$ の範囲で変化させて 10g m^{-3} のDNP水溶液 $0.5 \times 10^{-3}\text{m}^3$ を処理することによりDNP分解初速度を決定した。その結果をFig.4に示す。ゼオライト含有光触媒は流速の増大とともに分解速度が増大している。低流速域で測定した他の吸着剤含有光触媒と比較すると、ゼオライト含有光触媒が最も高い活性を有することがわかる。活性炭含有光触媒の活性はゼオライト含有光触媒よりも高い活性を示すと思われたが、わずかに低くなった。これは、溶射したとき酸化チタン膜の温度が 700°C 程度まで上昇するため、活性炭の酸化反応が進行し、吸着力が低下したことによると考えられる。この問題を解決するには、今後窒素雰囲気下での溶射が必要であると考えられる。一方、アパタイト含有光触媒の活性は大きく低下している。これは反応液を処理している最中にアパタイトが水中に溶け出したり、あるいはアパタイトの本来の吸着能の低さによると考えられる。

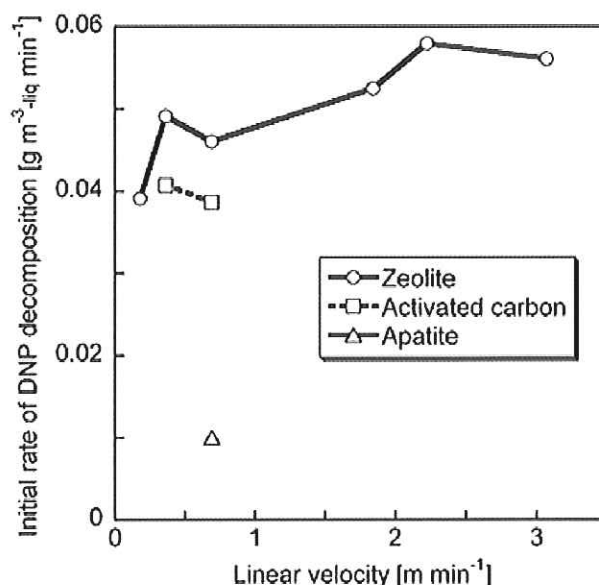


Fig.4 Effect of kind of adsorbents on initial rate of DNP decomposition

4.4 反応液流速のDNP分解初速度への効果

環状型反応器によるDNP分解初速度と循環流速の関係を図5に示す。低流速域において、溶射法による光触媒の分解初速度は従来法でガラス管に担持した光触媒のそれよりも大きい。また、ゼオライトを添加した場合、さらに分解速度が増大することがわかる。たとえば、流速 0.005m s^{-1} では溶射法の光触媒活性は従来法の光触媒活性よりも約2

倍大きい。これは、DNPのゼオライトへの吸着により低流速域で境膜拡散抵抗が減少したことを示唆する。この流速は電気エネルギー消費が少なく、無理なく反応液を流すことができる実用的な流速域にある。

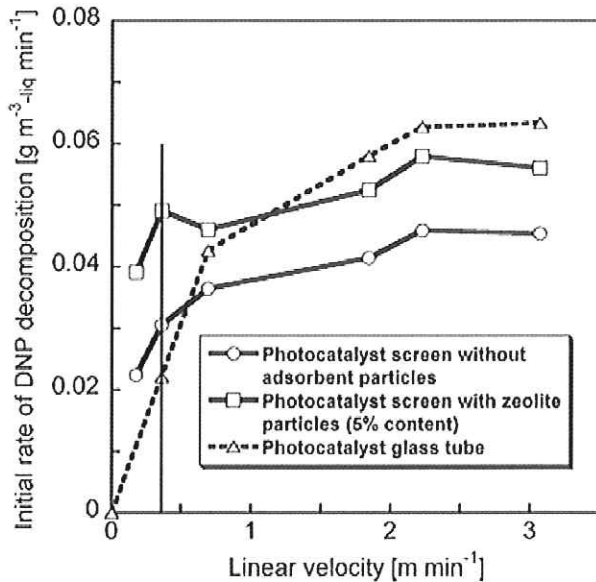


Fig.5 Effect of linear velocity on initial rate of DNP decomposition

4.5 溶射法により担持した酸化チタン膜のSEM観察

金網上に溶射した酸化チタン微粒子およびゼオライトを含有する酸化チタンの活性は、低流速域でガラス管にディッピング法で被覆した酸化チタン薄膜の活性よりも高くなることがわかった。この現象を説明するため、これらの担体表面上の酸化チタン粒子の状態を電子顕微鏡により観察した。その結果をFig.6に示す。溶射法による酸化チタンは粒径が大きく、表面の凹凸が大であることがわかった。よって、本光触媒ではその比表面積が大きく、反応速度が増大したものと思われる。酸化

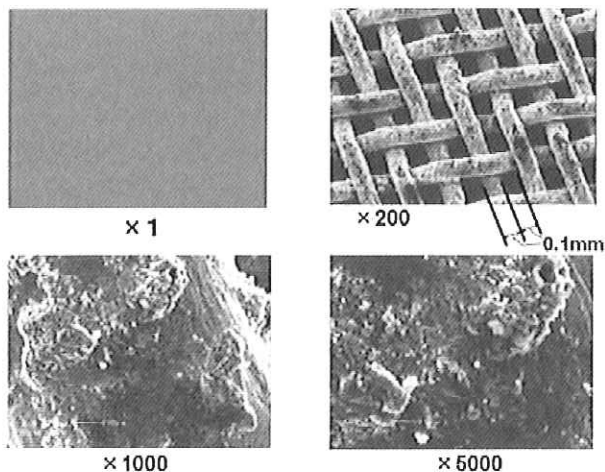


Fig.6 SEM photographs of photocatalyst surface formed on a stainless steel screen by a spraying method

チタン粒子中でゼオライト粒子が均一に分布しているかどうかは、酸化チタンとゼオライトの識別が困難であったため、確認できなかった。

4.6 光触媒反応モデルによる実測値の説明

溶射法により光触媒固定化物を作製することの長所の一つは、ゼオライトのような吸着剤を均一に分散可能であることである。これにより、反応物のゼオライトへの吸着、吸着された反応物の酸化チタンによる分解が逐次的に行われるようになり、その結果光触媒による分解速度が増大すると考えられる。そこで、以下では、光触媒近傍における反応物の境膜内拡散、反応物のゼオライトへの吸着、そして吸着した反応物の酸化チタンによる分解を含めた数学モデルを使って、実測値の解釈を試みた。

本実験系では、みかけの触媒表面積は $S=1.23 \times 10^2 \text{ m}^2\text{-cat}$ 、液体積は $V_L=5.0 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{-liq}$ である。したがって比表面積は $\alpha=24.6 \text{ m}^2\text{-cat m}^{-3}\text{-liq}$ の値を持つ。まず、光触媒のみを溶射した金網を用いて様々な初濃度のDNP分解実験を行い、流量基準のDNP分解初速度 ν_0 を求めた；本実験では循環流速を 0.05 m s^{-1} として、境膜拡散抵抗が無視できるようにした。つぎに、これらの値を(1)式に従って ν_0' へ変換した。Fig.7に(4)式の関数関係に基づく実験データの線形化プロットを示す。

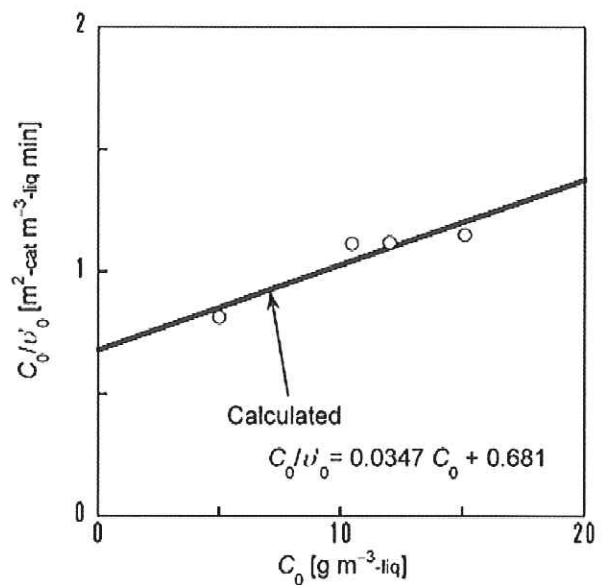


Fig.7 A linearized plot of C_0/ν_0' against C_0

図中のデータへ最小自乗法を適用し、次式を得た。

$$\frac{C_0}{\nu_0'} = 0.03473C_0 + 0.6813 \quad (11)$$

(11)式を(4)式と比較することにより、 $k=28.8 \text{ g m}^{-2}\text{-cat min}^{-1}$ 、 $K_H=0.0510 \text{ m}^3 \text{ g}^{-1}$ を得た。一方、実際の光触媒反応は境膜拡散抵抗存在下で起こっている。そこで、Fig.5中の光触媒のみを溶射した金網による実測値へ(9)式を適用し、収束計算により計算値

ν_0^{calc} が実測値 ν_0^{exp} に最も一致する k_L を決定した。Fig.8に本計算で求めた k_L と液流速 u の関係を示す。

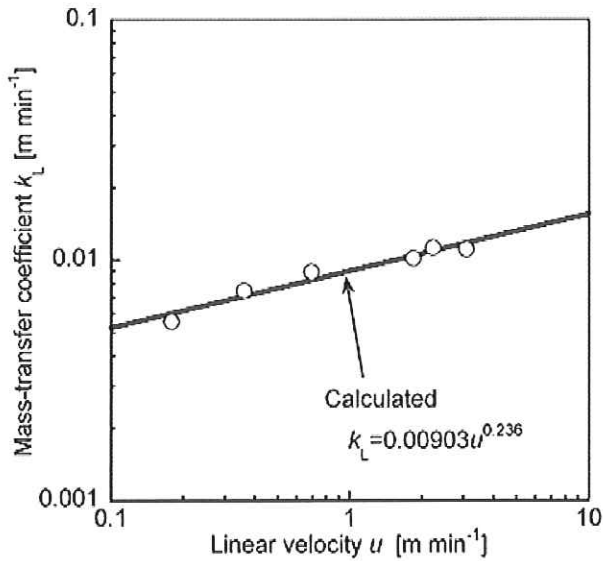


Fig.8 Relationship between mass-transfer coefficient and linear velocity

図中のデータへ最小自乗法を適用し、最終的につぎのような物質移動係数の式を得た。

$$k_L = 0.00903u^{0.236} \quad (12)$$

以上決定した式を使って得たDNP分解初速度と流速の関係に対する計算線をFig.9に示す。計算線が実測データによく適合していることがわかる。すなわち、物質移動係数は循環流速の0.236乗に比例して増加する。

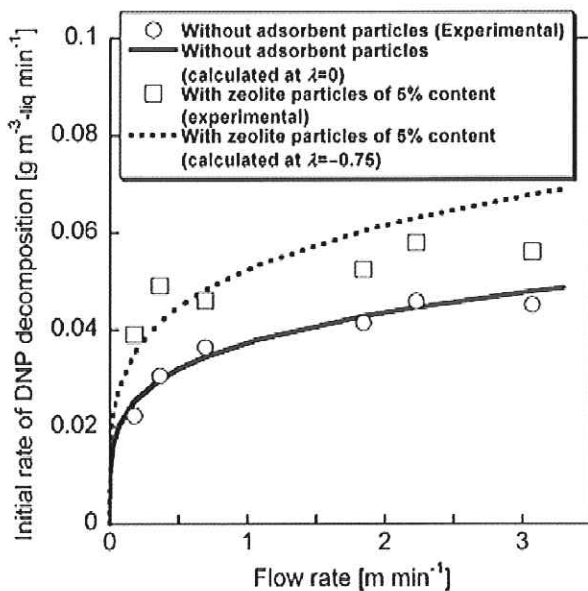


Fig.9 Calculated results for effects of linear velocity on initial rates of DNP decompositions using photocatalyst screens with and without zeolite particles

つぎに、Fig.9のゼオライトを含有する光触媒金網の使用により得られた実験データへ(10)式を含む

(1)式を適用し、計算値が実測値に適合するように λ の値を求めた。結果として、 $\lambda = -0.475$ を得た。このときの計算線をFig.9に示す。

以上求めた計算線が実測値の傾向をうまく表していることから、ゼオライトを含有する光触媒金網によって得られた反応初速度の増加は、ゼオライトへの反応物の吸着に基づきDNPの分解速度が増加したことによると推察される。

5. 結論

本研究では、光触媒を水処理へ応用する際に問題となる境界拡散抵抗による反応速度の低下、高流速下での水の剪断応力による光触媒の膜剥離に対処するため、溶射法により酸化チタンのみおよび吸着剤を添加した酸化チタンをステンレス金網に固定化し、これらを用いて水中のDNP分解を行うことにより、本光触媒の性能を検討した。その結果、以下のような結論を得た。

- 1) 本光触媒のDNP分解速度は、低流速域においてガラス管にディッピング法で被覆した酸化チタン薄膜のそれよりも大であった。特にゼオライトを添加した光触媒の活性は大きく増大した。これはDNPのゼオライトへの吸着の結果、光触媒近傍でのDNP濃度が高くなり、分解速度が増大したことによると考えられる。
- 2) DNPに関する限り、その分解速度はゼオライトの細孔径の違いによって大きな差は見られなかった。
- 3) 最も大きなDNP分解速度はゼオライト含有率5%のときに得られた。
- 4) DNPの境界内拡散、ゼオライトへの吸着、光触媒による分解を考慮した数学モデルにより、ゼオライト添加によるDNP分解速度が増大した現象をうまく説明することができた。また、本モデルによる光触媒リアクターの設計が可能となった。
- 5) 溶射法により作製されるゼオライトを添加した酸化チタン膜は、低流速域で境界拡散抵抗が小さくなり、高い分解活性を示すことから、水処理への応用が期待される。

謝辞

本研究は2007年9月16-20日にコペンハーゲンで行われた第6回ヨーロッパ化学工学会議 (ECCE-6; European Congress on Chemical Engineering) で発表された。実験は伊藤健君が九州大学大学院生物資源環境科学府生物機能科学専攻修士課程在学中に行ったものである。また、ステンレス金網への酸化チタンの溶射はフジコーの永吉英昭氏、樋口友彦氏に、光触媒反応装置の製作はアイクオークの立石憲治氏による支援を頂いた。ここに感謝の意を表す。

引用文献

- 1) J.-H. Xu and F. Shiraishi, Photocatalytic decomposition of acetaldehyde in air over titanium dioxide. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 74, pp.1096-1100 (1999).
- 2) F. Shiraishi, Y. Ohbuchi, S. Yamaguchi, K. Yamada, H. Yamauchi, and H. Okano, A rapid treatment of indoor formaldehyde at a very low concentration in a photocatalytic reactor system combined with a continuous adsorption and desorption technique. *Chem. Ing. Tech.*, 73(6), pp.601-602 (2001).
- 3) F. Shiraishi, S. Yamaguchi, and Y. Ohbuchi, A rapid treatment of formaldehyde in a highly tight room using a photocatalytic reactor combined with a continuous adsorption and desorption apparatus. *Chem. Eng. Sci.*, 58, pp.929-934 (2003).
- 4) 白石文秀, 固光触媒反応プロセスの特性およびその実用化への提案, 高機能な酸化チタン光触媒: 基礎から応用まで, 安保正一編. エヌティーエス, pp.147-160 (2004).
- 5) F. Shiraishi, D. Ohkubo, K. Toyoda, S. Yamaguchi, Decomposition of gaseous formaldehyde in a photocatalytic reactor with a parallel array of light sources: 1. Fundamental experiment for reactor design, *Chem. Eng. J.*, 114, pp.153-159 (2005)
- 6) F. Shiraishi, K. Toyoda, H. Miyakawa, Decomposition of gaseous formaldehyde in a photocatalytic reactor with a parallel array of light sources: 2. Reactor performance *Chem. Eng. J.*, 114, pp.145-151 (2005)
- 7) F. Shiraishi, T. Nomura, S. Yamaguchi, and Y. Ohbuchi, Rapid removal of trace HCHO from indoor air by an air purifier consisting of a continuous concentrator and photocatalytic reactor and its computer simulation, *Chem. Eng. J.*, 127, pp.157-165 (2007).
- 8) F. Shiraishi, S. Ikeda, and N. Kamikariya, Rapid purification of atmosphere in a closed system, 閉鎖居住実験と物質循環技術に関する国際シンポジウム, 六ヶ所村 (2004).
- 9) F. Shiraishi, K. Toyoda, S. Fukinbara, E. Obuchi, and K. Nakano, Photolytic and photocatalytic treatment of an aqueous solution containing microbial cells and organic compounds in an annular-flow reactor. *Chem. Eng. Sci.*, 54, pp.1547-1552 (1999).
- 10) S. Wang, F. Shiraishi, and K. Nakano, A synergistic effect of photocatalysis and ozonation on decomposition of formic acid in an aqueous solution. *Chem. Eng. J.*, 87, pp.261-271 (2002).
- 11) S. Wang, F. Shiraishi, and K. Nakano, Decomposition of formic acid in a photocatalytic reactor with a parallel array of four light sources. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 77, pp.805-810 (2002).
- 12) 王音欠鵬, 白石文秀, 二つのタイプの光触媒反応器による蟻酸分解: 分解速度への境界膜拡散抵抗および紫外線透過の影響. *Eco-Engineering (生態工学会誌)*, 14(2), pp.9-17 (2002).
- 13) S. Jin, and F. Shiraishi, Photocatalytic activities enhanced for decompositions of organic compounds over metal-photodepositing titanium dioxide. *Chem. Eng. J.*, 97, pp.203-211 (2004).
- 14) F. Shiraishi, T. Nakasako, and Z. Hua, Formation of hydrogen peroxide in photocatalytic reactions. *J. Phys. Chem. A*, 107, pp.11072-11081 (2003).
- 15) F. Shiraishi and C. Kawanishi, An effect of diffusional film on formation of hydrogen peroxide in photocatalytic reactions. *J. Phys. Chem. A*, 108, pp.10491-10496 (2004).
- 16) F. Shiraishi, M. Nagano, and S. Wang, Characterization of a photocatalytic reaction in a continuous-flow recirculation reactor system *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 81, pp.1039-1048 (2006)
- 17) 白石文秀, 固定化酵素反応のコンピュータ解析法: 反応速度論から反応器設計法まで. コロナ社 (1997).