

建設技術研究開発費補助金総合研究報告書

1. 課題番号 21

2. 研究課題名

「太陽エネルギーを有効利用できる新規オゾン・光触媒水処理システムの開発」

3. 研究期間 平成 21 年度

4. 代表者及び研究代表者、分担研究者

代表者	三宅通博	岡山大学大学院環境学研究科・教授
研究代表者	三宅通博	岡山大学大学院環境学研究科・教授
分担研究者	亀島欣一	岡山大学環境管理センター・准教授
分担研究者	西本俊介	岡山大学大学院環境学研究科・助教

5. 補助金交付総額 22,880 千 円

6. 研究・技術開発の目的

現在、安全な水資源の確保は深刻な問題となっている。例えば、高濃度産業汚染廃水による水質汚染や既存の廃水処理設備の重装備化によるエネルギー使用量の増加、難分解性有害化学物質による生態系への影響などが挙げられる。また、このような環境浄化のためには、環境に負荷のかからない手法で実施することが不可欠である。以上のことから、水処理技術の革新が強く求められている。

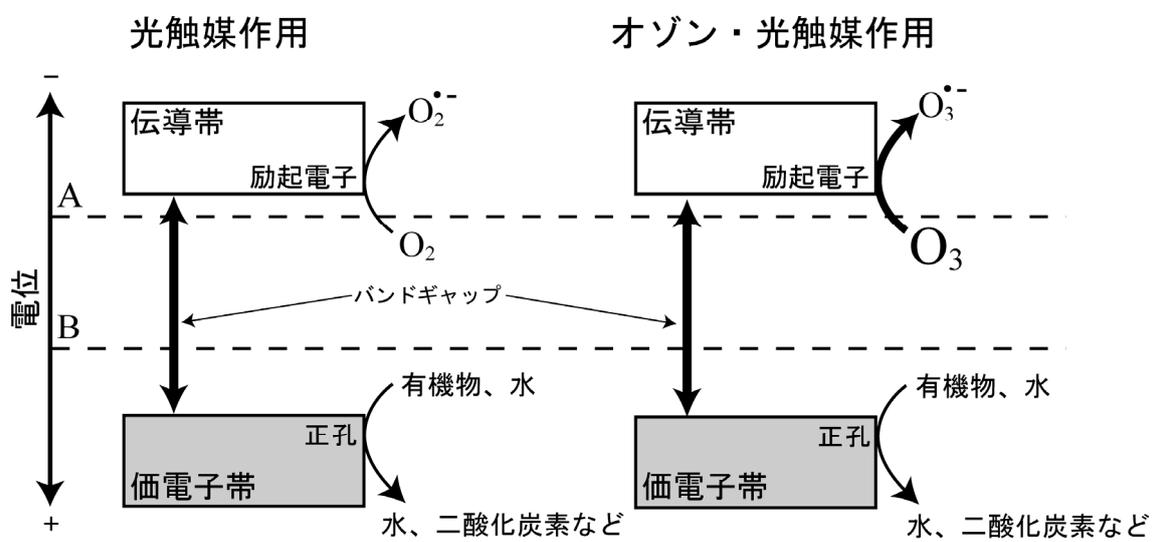
標準的な浄水場では、原水中の固形成分を除去するための凝集沈殿処理、砂ろ過処理に加え、殺菌・消毒等のための塩素処理が行われているが、塩素処理ではカビ臭の原因物質の除去が困難であることや発がん性物質として指摘されているトリハロメタンなど溶解性物質の生成が問題となっている。近年では、オゾンの強い酸化力を活用した高度浄水処理の導入により、上記問題の解決に向けた取り組みが行われている。しかしながら、深刻な水質汚染の世界規模での拡大等を考慮すると、高度浄水処理におけるオゾン発生のための消費電力の低減が強く求められている。また、難分解性有害有機物質などはオゾン処理だけでは十分に分解されないため、健全な生態系の確保の観点から、水処理方法のさらなる革新が求められている。一方、酸化チタンに代表される光触媒を用いた水処理が注目を集めている。光触媒はオゾンの酸化力を凌ぐ強力な酸化作用を紫外線照射により発揮し、ほとんどすべての有機物質を完全分解することが可能であり、難分解性有害有機物質対策として有効な方法である。また、オゾンとの併用により浄化効率も飛躍的に向上することが知られている。しかしながら、酸化チタンに代表される現在の光触媒のほとんどは、太陽光の僅か4%である紫外光下でしか光触媒活性を示さない。そこで、活性の向上や用途の拡大という観点から、太陽光の大半を占める可視光を有効に利用できる光触媒の

開発が強く求められている。これまでに、窒素ドープ酸化チタンや白金等の貴金属助触媒を担持させた酸化タングステンなどが、可視光下で活性を示すことが報告されているが、その活性は十分なものではなく、貴金属などを使用するため高コストであり、開発されている光触媒の安定性にも問題がある。

光触媒が浄化機能を示すためには、光触媒内部で生じた励起電子および正孔が同時に消費される必要がある（図 1）。一般的な使用条件下では、励起電子は大気中に存在する酸素の還元反応により消費され、正孔は有害有機物質の酸化反応によって消費される。従って、それらのエネルギーレベルは励起電子では大気中の酸素を還元する還元力、正孔では有害有機物質を酸化分解できる酸化力以上のレベルにある必要がある。すなわち、光触媒の伝導帯下端および価電子帯上端が上記酸化還元電位を挟み込む必要がある。さらに、より長波長の可視光下で光触媒として作用するためには（太陽光を有効利用するためには）、そのバンドギャップが上記制限を満足するとともに、できるだけ狭いバンドギャップを有する物質が望まれる。しかしながら、このような物質は非常に限られるため、光触媒研究は比較的長期間の歴史を持つにもかかわらず、現在でも更なる新規材料開発が継続されている。

一方、当研究グループは、バンドギャップエネルギーレベルが上記制約を満たさないが、優れた可視光吸収特性を有する無機半導体に着目し、過酸化水素やオゾンなどの酸化剤共存下で優れた光触媒作用が可視光下で発現することに着目した研究を実施している。これまでの検討の結果、酸化タングステンに過酸化水素を添加することで、可視光照射下で効率よく色素が脱色することを見出している（図 2）。この効果は、強力な酸化剤である過酸化水素が光照射によって生じた励起電子を速やかに消費するとともに、正孔が色素の分解に寄与したためと考えられる。すなわち、可視光照射下で光触媒作用が発現したため

ある。我々は、このような光触媒をオゾンによる水質浄化技術に組み合わせることで、酸化チタン系と同様な効率の良い浄化機能が太陽光の大部分を占める可視光下で発現し、その結果、オゾン発生のための消費電力の低減が可能になるとともに、難分解性有害有機物質も効果的に処理できるのではないかと考えた。そこで、本研究では、モデル汚染物質にフェノールをモデル光触媒に酸化タングステンを用いて、太陽光を利用できる新しい光触媒水質浄化システムの有効性を実証する研究1「太陽光を利用できる新規オゾン・光触媒水処理技術の構築」および、新規オゾン・光触媒水処理システムの水処理効率を飛躍的に発展させるための素材開発研究である研究2「新規オゾン・光触媒水処理システム用高機能光触媒材料の開発」を実施した。



A: 酸素還元電位
 $-0.284 \text{ O}_2 / \cdot\text{O}_2^-$
 $-0.046 \text{ O}_2, \text{H}^+ / \cdot\text{HO}_2$

B: オゾン還元電位
 $2.07 \text{ O}_3, 2\text{H}^+ / \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$

図1. 光触媒作用およびオゾン・光触媒作用反応模式図

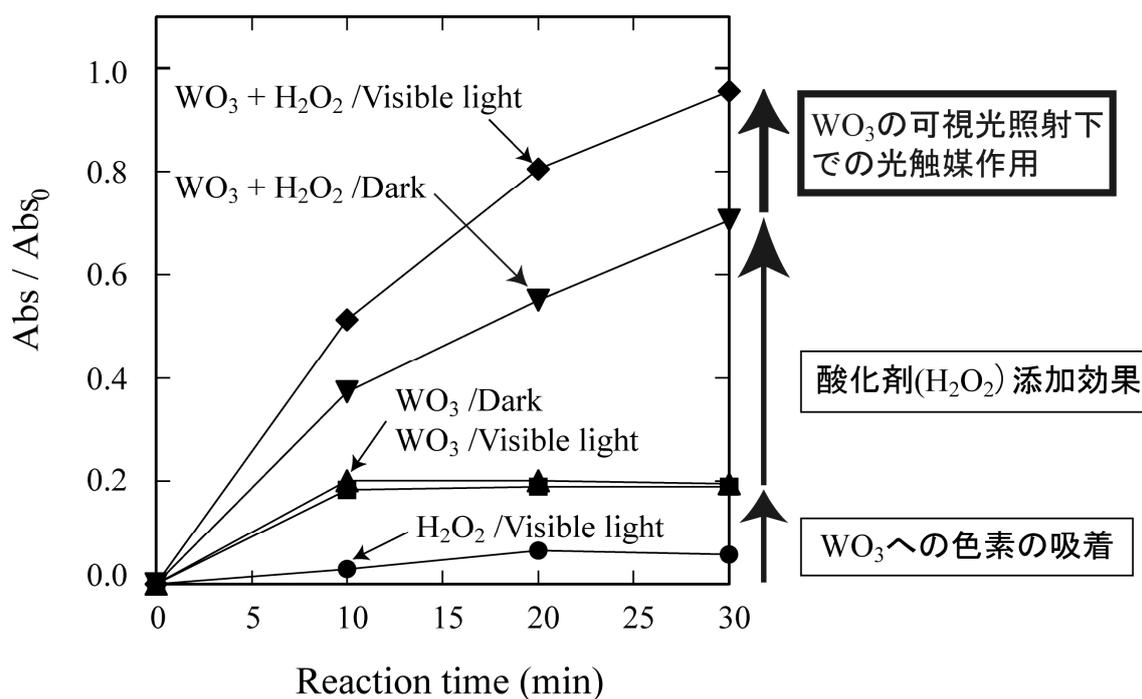


図 2. 過酸化水素+可視光照射+酸化タングステンの相互作用によるメチレンブルーの脱色経時変化

7. 研究・技術開発の内容と成果

研究1 「太陽光を利用できる新規オゾン・光触媒水処理技術の構築」

【研究方法】

200 ppm に調整されたフェノール水溶液が模擬排水として用いられた。水処理実験は、ウォーターバスにセットされたパイレックス製ガラス反応容器内で、模擬排水 250 ml に酸化タングステン粉末 (関東化学) 0.6 g を懸濁させ、300 W Xe ランプで可視光照射($\lambda > 420 \text{ nm}$)するとともに、オゾンガスをバブリング (約 1 g/h) することにより行われた (図 3)。照射光強度は放射強度計により測定され、水質評価は、液クロマトグラフ、全有機体炭素(TOC)計、溶存オゾン濃度計により行われた。また、固体試料の評価は、X 線回折計(XRD)、走査電子顕微鏡(SEM)、UV-vis 分光光度計、窒素吸着装置により行われた。

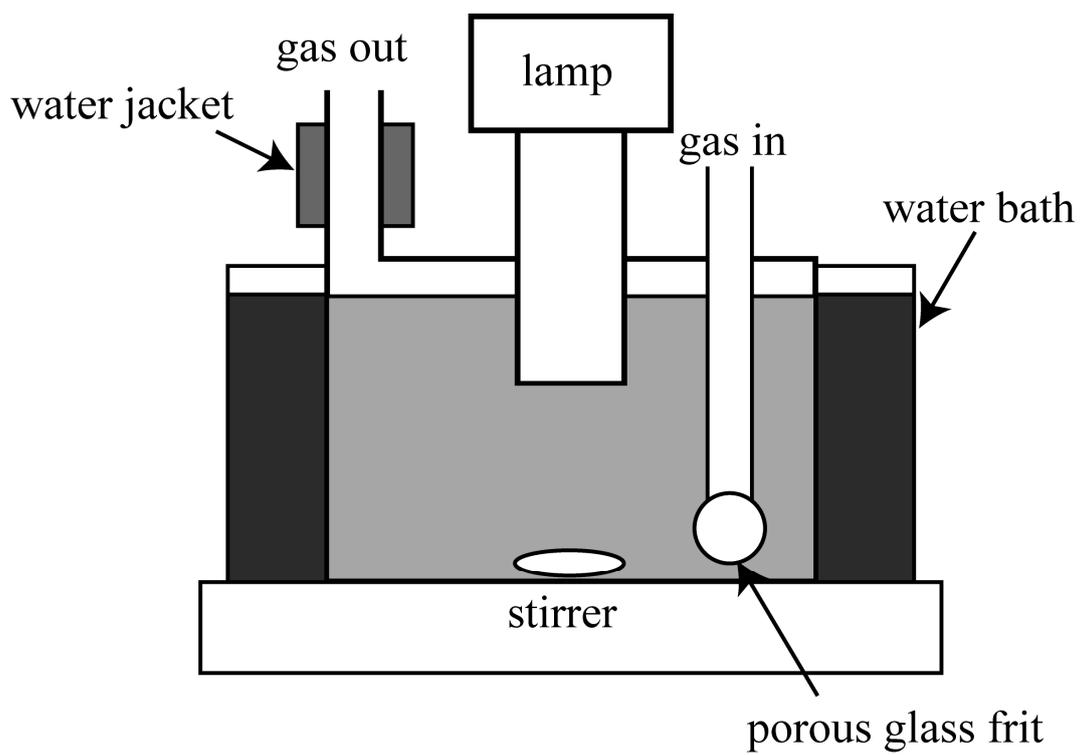


図 3.フェノール模擬排水処理用反応容器

【結果と考察】

図 4(a)、5、6 に用いた酸化タングステン粉末の XRD パターン、UV-vis 拡散反射スペクトル、SEM 写真を示す。本実験に用いた酸化タングステン粉末は、単斜晶系および三斜晶系酸化タングステンの混合物であることが分かった。また、UV-vis 拡散反射スペクトルより、バンドギャップエネルギーは約 2.5 eV であると見積もられた。SEM 観察から、試料の粒子径は 0.2 ~ 2 μm であることが分かり、窒素吸着量から見積もった試料の BET 比表面積は 3.6 $\text{m}^2\cdot\text{g}$ であった。

本実験は、以下に示す条件により、系統的に行われた。

(1) $\text{O}_2/\text{vis}/\text{WO}_3$:

可視光照射下でオゾンを含まない酸素ガスを酸化タングステン粉末を添加したフェノール排水中に供給。

(2) $\text{O}_3/\text{dark}/\text{WO}_3$:

暗所下でオゾンを含まない酸素ガスを酸化タングステン粉末を添加したフェノール排水中に供給。

(3) $\text{O}_3/\text{vis}/\text{WO}_3$:

可視光照射下でオゾンを含まない酸素ガスを酸化タングステン粉末を添加したフェノール排水中に供給。

(4) O_3/vis :

可視光照射下でオゾンを含まない酸素ガスを酸化タングステン粉末を含まないフェノール排水中に供給。

図 7 に上記 4 条件下における TOC 除去率および溶存オゾン濃度の経時変化を示す。オゾンを含まない場合には、120 min の処理後においてもフェノールは分解しなかった。一方、オゾンを含んだ系では、フェノールの分解が観測され、TOC が減少した。 O_3/vis 条件では、最初の 30-40 min の処理において TOC

が素早く減少し、その後、TOCの減少が緩やかになった。この結果に関しては、オゾン処理によるフェノール排水浄化を検討した過去の文献の結果とよく一致しており、フェノールの分解とともに生じたオゾン耐性を有する中間生成物（ピルビン酸、シュウ酸等）が蓄積することによって、処理途中からTOCの減少が緩やかになったと考えられた。O₃/dark/WO₃条件では、O₃/vis条件と同様な挙動を示したが、わずかにO₃/dark/WO₃条件でのTOC除去率が上回った。このことから、酸化タングステンは二酸化マンガンなどで知られるような、オゾン分解触媒としても機能することが分かった。上記3条件とは異なり、O₃/vis/WO₃条件では、フェノール分解初期では他の条件と同様なTOC除去率ではあったが、処理40 min後から極めて効率のよいTOC除去が達成された。その結果、O₃/vis条件およびO₃/dark/WO₃条件では360 minの処理後に15~20%のTOCが残存していたのに対して、O₃/vis/WO₃条件では120 minの処理においてTOCの完全除去を達成した。さらに、各条件での処理における溶存オゾン濃度を測定した結果から、O₃/vis/WO₃条件では処理開始後から溶存オゾン濃度が速やかに減少し、その濃度は他の条件と比べて低濃度に保たれていた。以上の実験結果から、図8に示すメカニズムによって効率のよい水質浄化が達成されたと考えられた。すなわち、可視光を照射することで酸化タングステンの伝導帯に生じた励起電子がオゾンによって速やかに消費されるとともに、酸化タングステンの価電子帯中の正孔およびオゾンの還元によって生成したオゾニドラジカルが水分子を媒介してフェノールおよび反応中間体を酸化分解していると考えられた。また、実験開始直後におけるオゾンによるフェノールの分解は極めて効率が高いため、実験初期（~40 min）においては光触媒作用が観測されなかったと考えられた。一方、オゾン耐性を有する中間生成物（ピルビン酸、シュウ酸等）が蓄積することによって、オゾンによる有機物分解効率が低下することで、【酸化タングス

テン】 + 【可視光】 + 【オゾン】 の相乗効果が観測可能なレベルに到達したと考えられた。

図 9 にフェノール模擬排水の繰り返し処理試験の結果を示す。本実験では酸化タングステン粉末 1.2 g を使用した。5 回の繰り返し試験の全てにおいて、TOC の完全除去を達成しており、TOC 除去効率の減少等の変化は見られなかった。また、図 4(b) に示すように、5 回の測定後の試料粉末の XRD パターンは、測定前のものであった。以上のことから酸化タングstenはオゾン共存下で可視光応答型光触媒として機能することが明らかにされた。

本研究におけるオゾン共存下での酸化タングsten光触媒の活性を評価するために、光触媒として比較的高活性な可視光応答型光触媒として広く知られている窒素ドーピング酸化チタン(N-TiO₂)を使用した系での水処理測定を行った。尚、実験には住友化学製窒素ドーピング酸化チタン粉末 (比表面積 97.4m²・g) を用いた。得られた結果を酸化タングsten系における結果とともに図 10 に示す。フェノール濃度が高いため、窒素ドーピング酸化チタン単独での光触媒作用は、処理 360 min ではごくわずかしき観測されなかったが、窒素ドーピング酸化チタンのオゾン分解触媒作用および【窒素ドーピング酸化チタン】 + 【可視光】 + 【オゾン】 の相乗効果が観測された。O₃/vis/WO₃ 条件の結果と O₃/vis/ N-TiO₂ 条件の結果とを比較したところ、酸化タングsten粉末の比表面積は、窒素ドーピング酸化チタンの比表面積の 5 %未満であるにもかかわらず、O₃/vis/WO₃ 条件の方が効率よく TOC の完全除去を達成できることが明らかになった。以上の結果から、オゾン・酸化タングsten水処理システムは太陽光を有効利用できる新規水処理技術として有望であることが分かった。

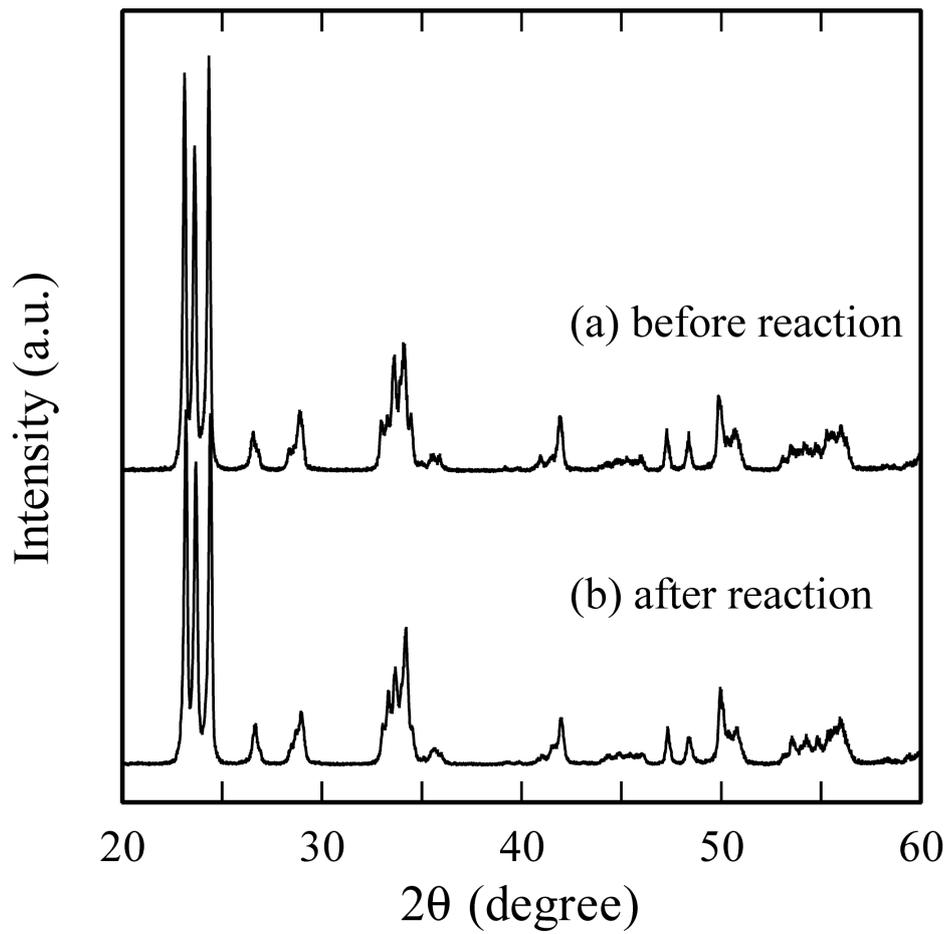


図 4. 酸化タングステン粉末の XRD パターン ((a): 水処理測定前、(b): 水処理測定後)

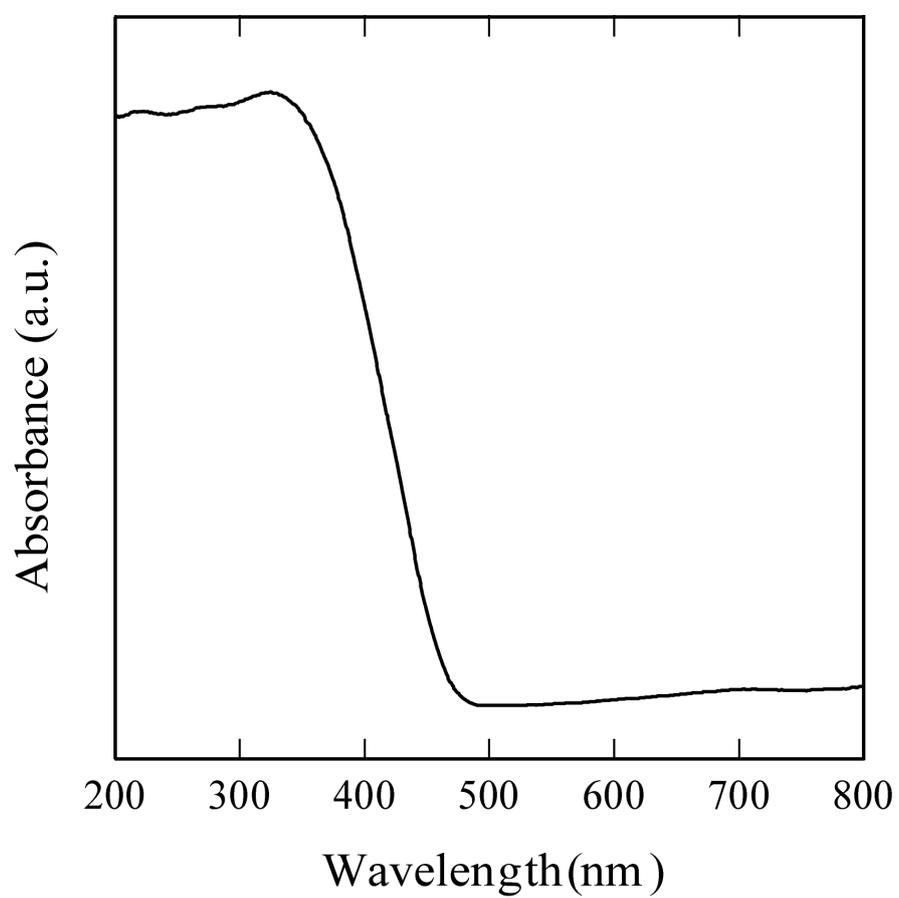


図 5. 酸化タングステン粉末の UV-vis 拡散反射スペクトル

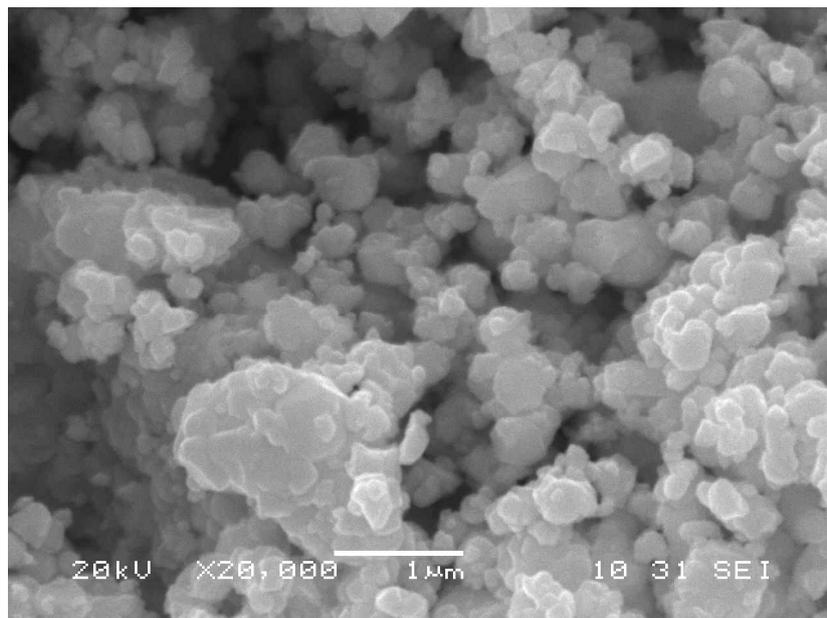


図 6. 酸化タングステン粉末の SEM 写真

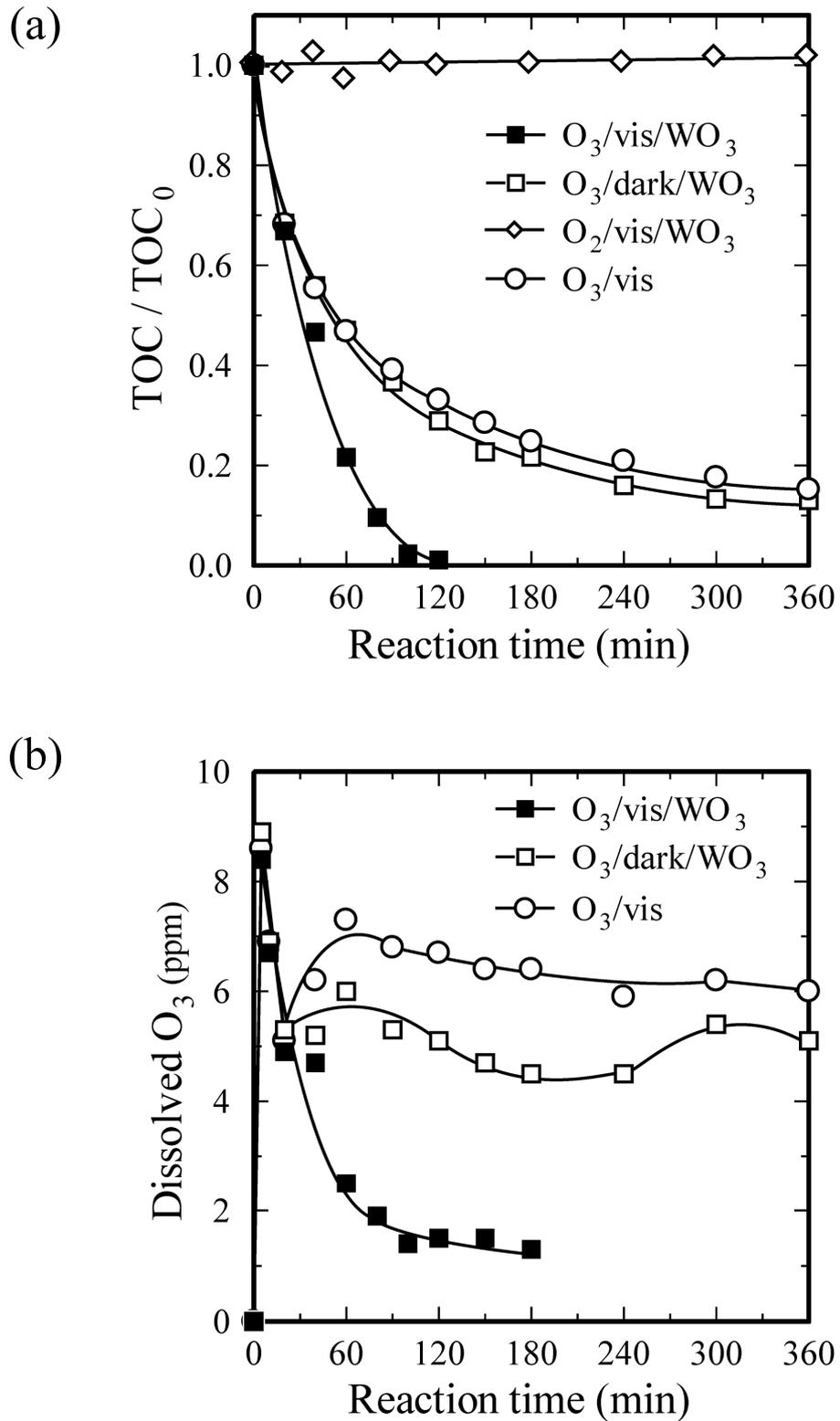


図 7. オゾン+可視光照射+酸化タングステン系水処理によるフェノール模擬排水の(a) TOC 経時変化、(b)溶存オゾン濃度経時変化 (TOC₀ = 130 ppm)

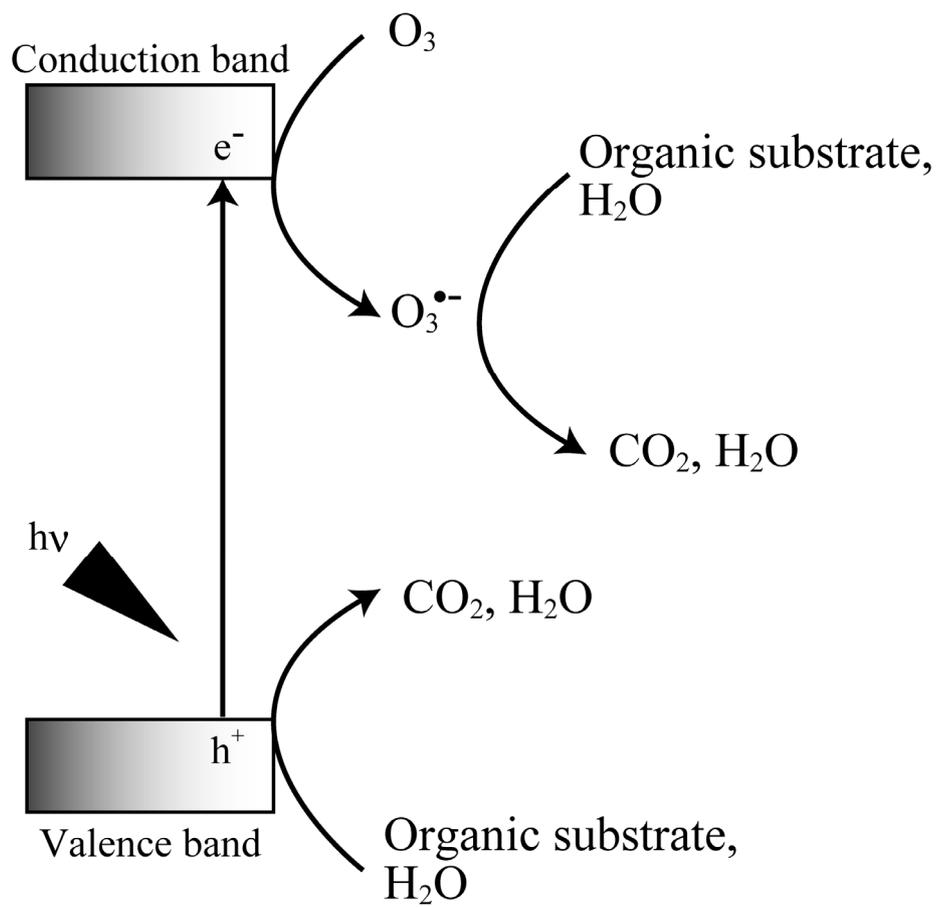


図 8. オゾン+可視光照射+酸化タングステンの相互作用模式図

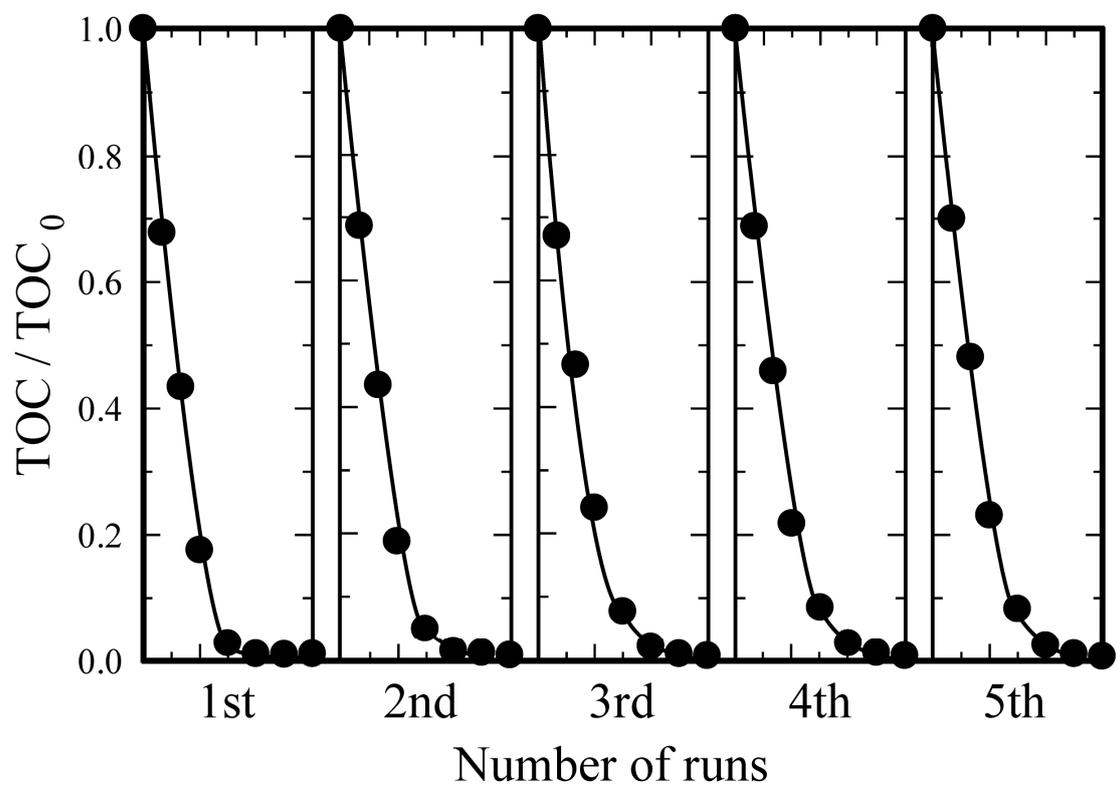


図 9. オゾン+可視光照射+酸化タングステン系水処理によるフェノール模擬排水の繰り返し処理試験結果

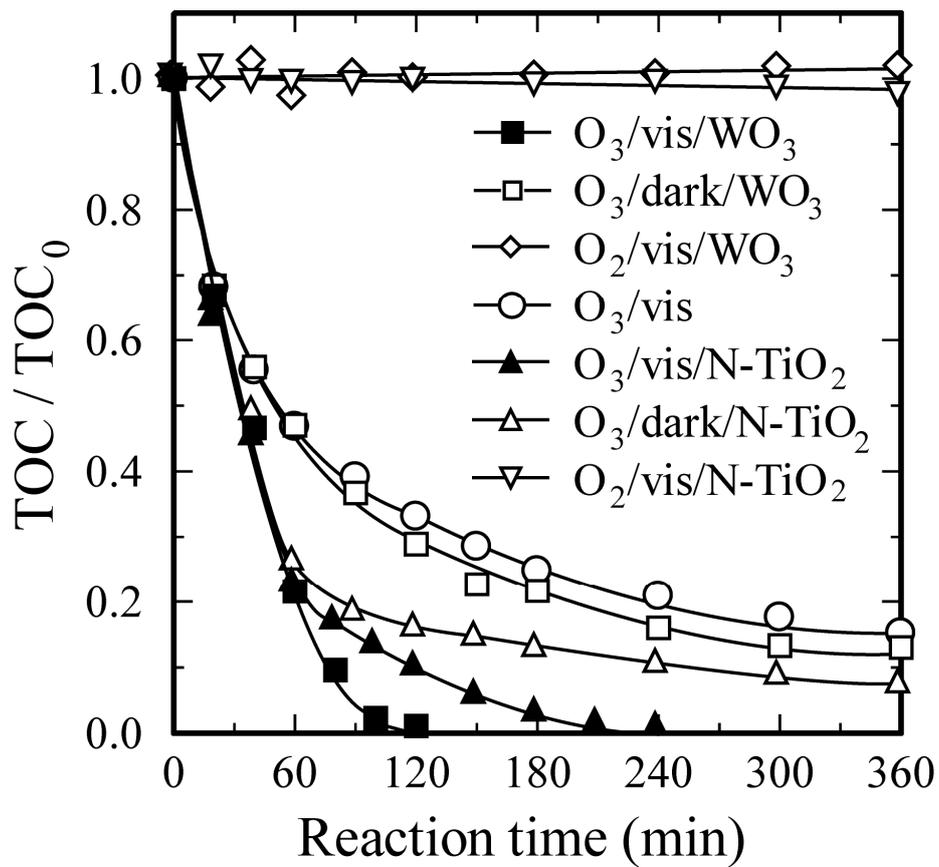


図 10. オゾン+可視光照射+窒素ドーパド酸化チタン(N-TiO₂)系水処理によるフェノール模擬排水の TOC 経時変化 (オゾン+可視光照射+酸化タンゲステン系水処理結果を含む)

研究 2 「新規オゾン・光触媒水処理システム用高機能光触媒材料の開発」

【研究方法】

本研究における水処理システムに適用可能な新規光触媒材料を開発することを目的として、様々の無機半導体材料を合成し、酸化剤存在下での可視光光触媒特性評価を行った。試料の評価には、UV-vis 分光光度計、X 線回折計(XRD)、走査電子顕微鏡(SEM)、窒素吸着装置が用いられた。光触媒特性評価には、濃度 20 ppm に調整されたメチレンブルー水溶液が模擬排水として用いられ、ウォーターバスにセットされたパイレックス製ガラス反応容器内で、模擬排水 100 ml に各種試料粉末 0.1 g を懸濁させ、過酸化水素 5 ml を添加した後、300 W Xe ランプで可視光照射($\lambda > 420 \text{ nm}$)することにより行われた。照射光強度は放射強度計により測定され、水質評価は UV-vis 分光光度計により行われた。

【結果と考察】

各試料の光触媒特性評価は、以下に示す条件により、系統的に行われた。

(1) vis/photocatalyst:

試料粉末をメチレンブルー排水へ添加し、可視光を照射。

(2) dark/ photocatalyst:

試料粉末をメチレンブルー排水へ添加し、暗所で保持。

(3) H₂O₂/dark/ photocatalyst:

試料粉末および過酸化水素をメチレンブルー排水へ添加し、暗所で保持。

(4) H₂O₂/vis/ photocatalyst:

試料粉末および過酸化水素をメチレンブルー排水へ添加し、可視光を照射。

検討の結果、図 11-13 に示す CuO、BiVO₄、CuGa₂O₄ が可視光照射下で光触媒活性を示すことが明らかになった。すなわち、これらの試料においては、条件(4) H₂O₂/vis/ photocatalyst において、顕著にメチレンブルーの脱色が観測されたことから、【光触媒】 + 【可視光】 + 【過酸化水素】 の相乗効果が発現していると考えられた。特に、CuO および CuGa₂O₄ に関しては、可視光照射による光触媒作用が極めて高いことが分かった。また、これらの試料は約 700-800 nm まです光吸収特性を示すことから、太陽光利用の観点から極めて有望な材料であると考えられた。

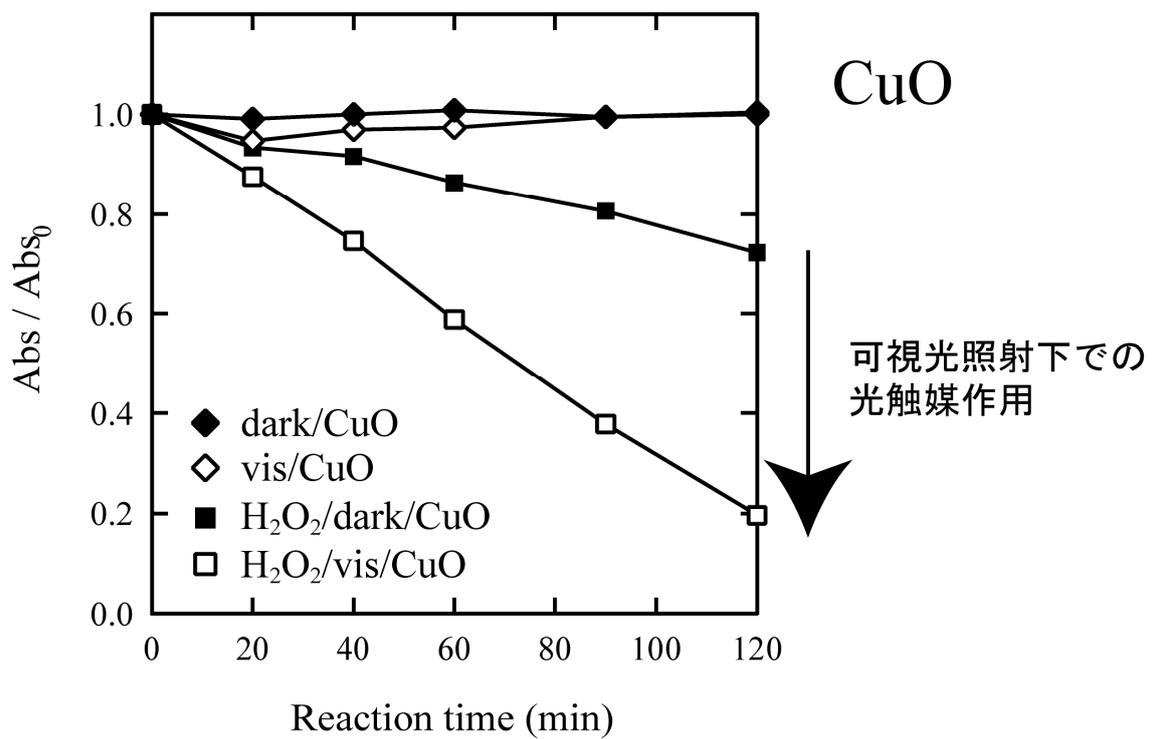


図 11. 過酸化水素+可視光照射+CuO の相互作用によるメチレンブルーの脱色経時変化

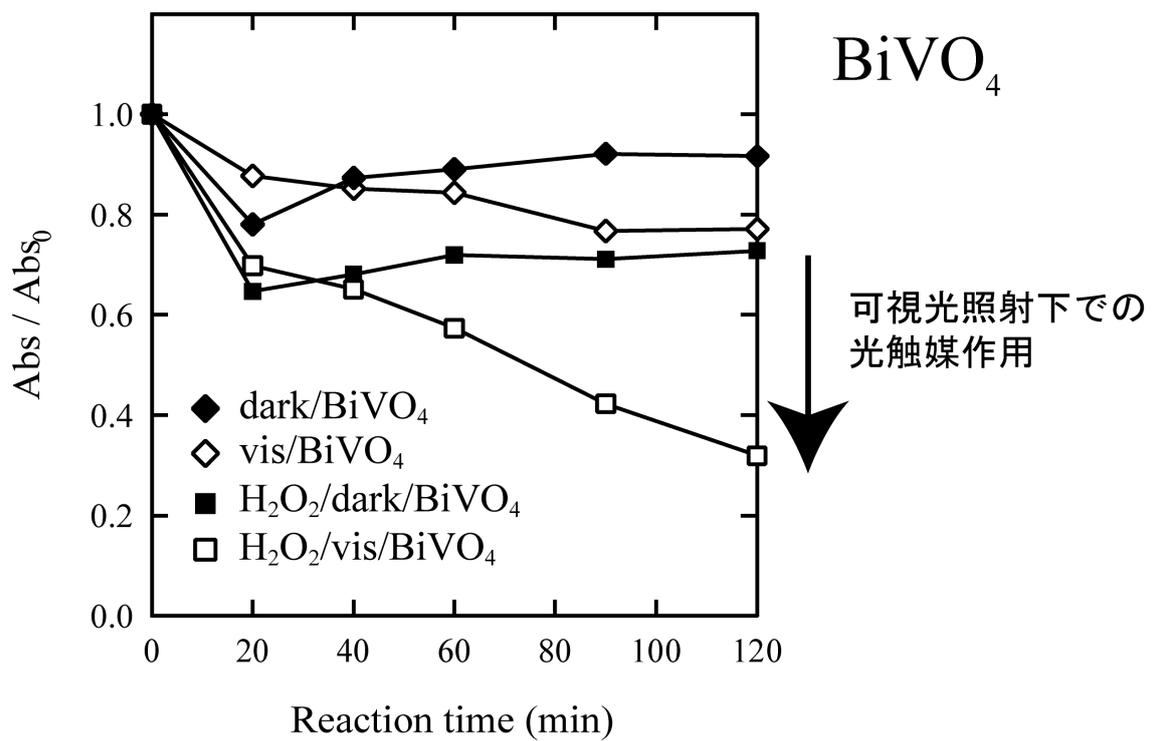


図 12. 過酸化水素+可視光照射+ BiVO_4 の相互作用によるメチレンブルーの脱色経時変化

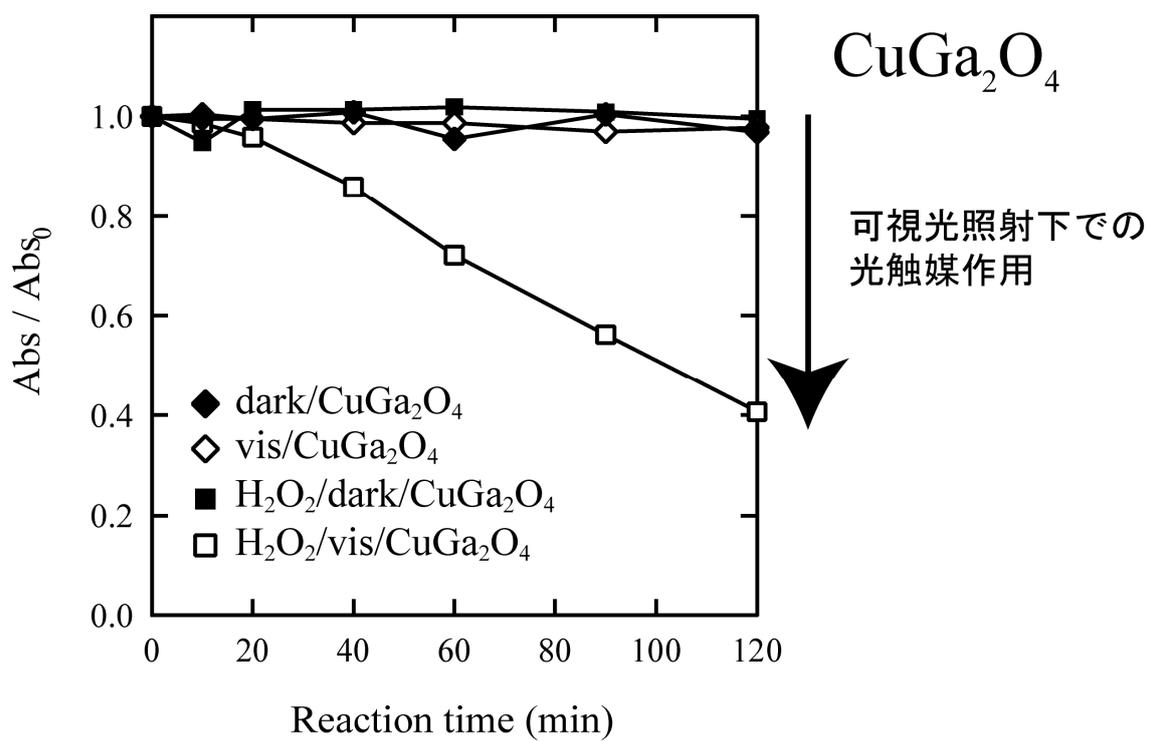


図 13. 過酸化水素+可視光照射+ CuGa_2O_4 の相互作用によるメチレンブルーの脱色経時変化

【結論】

オゾンによる水処理技術の省エネルギー化および難分解性物質の分解除去を可能にする新しい水処理技術の開発を目的として、オゾン水処理への太陽光利用型光触媒の複合化に関する検討を行った。その結果、以下の事柄を見出した。

- ・ 酸化タングステンがオゾン共存下で繰り返し使用可能な可視光応答型光触媒として機能することが分かった。
- ・ フェノール模擬排水処理において、オゾン単独ではオゾン耐性のある反応中間体の蓄積により、処理効率が低下し、全有機体炭素(TOC)の完全除去が困難であったのに対し、酸化タングステン光触媒をオゾン処理に組み合わせた本水処理システムでは、効率を低下させることなく TOC の完全除去を達成できることが分かった。
- ・ 光触媒とオゾンを組み合わせた本水処理システムでは、比較的高活性な可視光応答型光触媒として広く知られている窒素ドープ酸化チタンよりも、酸化タングステンの方が高活性な光触媒として作用することが明らかになった。
- ・ 本水処理システム用新規光触媒として、酸化タングステンに加え、**CuO** および **CuGa₂O₄** が有望な材料であることが示唆された。

以上のことから、既存のオゾン処理に可視光応答型光触媒を組み合わせ、太陽光を利用できる水処理システムを構築することにより、オゾン発生に係る電力の低減および難分解性物質の完全除去が達成できることが分かった。

8. 研究成果の刊行に関する一覧表

刊行書籍又は雑誌名（雑誌のときは雑誌名、巻号数、論文名）	刊行年月日	刊行書店名	執筆者氏名
該当無し			

9. 研究成果による知的財産権の出願・取得状況

知的財産権の内容	知的財産権の種類、番号	出願年月日	取得年月日	権利者名
該当無し				

10. 成果の実用化の見通し

本研究ではこれまでに、オゾンなどの酸化剤を光触媒（粉末）と併用することで、水処理（フェノールモデル排水）に太陽エネルギーを有効に利用でき、既存の光触媒の1/30の比表面積の試料で同程度の活性を示すことを明らかにしている。本水処理システムは、既存の水処理設備（オゾン発生設備）をそのまま使用できるため、導入コストを抑えることができ、本研究成果をスムーズに実用化に移行することができると考えられる。さらに、本研究成果は、上水設備に限らず、工場廃液処理、農業廃液処理などにも応用が可能である。また、空気浄化・土壌浄化分野などへも応用が期待できる。従って、本研究成果の波及効果は大きく、その実現可能性は極めて高い。しかしながら、現段階では、水処理規模としては実験室レベルであり、本研究成果の事業化、製品化レベル

には至っていない状況である。今後の継続的な研究を通して、本研究成果に関する周辺特許の取得を行い、その後のステップとして、例えば、三浦工業株式会社（水処理メーカー）とのパイロットプラントでの実証実験や住友化学株式会社（化学メーカー）との本システムに用いる光触媒の安定性・安全性評価、空気浄化・土壌浄化などの水処理以外の光触媒特性評価などの共同研究に発展させ、事業化、製品化を目指す予定である。

11. その他

次ページ以降に以下の研究発表を添付する。

【発表論文（投稿準備中）】

(1) Shunsuke Nishimoto, Takayuki Mano, Yoshikazu Kameshima and Michihiro Miyake: “Photocatalytic water treatment over WO_3 under visible light irradiation combined with ozonation”

【学会発表】

- (1) 西本俊介、真野峻行、亀島欣一、三宅通博：“可視光・光触媒・オゾンを用いた水浄化”，第16回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」（2009年12月/2日）
- (2) 西本俊介、真野峻行、亀島欣一、三宅通博：“可視光照射下でのオゾン・酸化タングステン光触媒複合水処理”，日本セラミックス協会2010年年会（サテライトプログラム、第2回資源・環境対応セラミックス材料/技術研究討論会）（2010年3月22日）

(3) Takayuki Mano, Shunsuke Nishimoto, Yoshikazu Kameshima, Michihiro Miyake:
“Water Purification by WO_3 Photocatalysis and Ozonation under Visible
Light Irradiation”, 3rd International Congress on Ceramics (ICC3) (2010
年 11 月 14~18 日発表予定)