金属酸化物粉末と超音波のハイブリッド水処理技術

Water purification by hybridization of metal oxide powder and ultrasonication

06123

研究代表者 東京工業大学大学院理工学研究科材料工学専攻

准教授 中 島 章 Akira Nakajima

Effects of TiO_2 powder addition on sonochemical destruction of 1,4-dioxane in water were investigated through comparison of SiO_2 powders with similar specific surface area. Addition of TiO_2 is more effective for decomposition of 1,4-dioxane in water than is SiO_2 . Contribution of photocatalytic destruction through sonoluminescence is not dominant to the effectiveness of TiO_2 for acceleration of sonochemical reactions. Temperature changes of water or suspension during sonolysis suggest that an endothermic process exists in the TiO_2 -added water. Regarding sonication of TiO_2 -added water in the present study, thermally excited holes will be generated. Intrinsic oxygen vacancy in TiO_2 surface also plays an important role for high decomposition efficiency by producing cavitations. Both ultrasonication energy consumed in water and destruction efficiency of 1,4-dioxane were increased by the addition of reduced TiO_2 powder.

研究の目的

水中への超音波照射は、促進酸化処理技術（AOT：Advanced Oxidation Technology）の1つであり、キャビテーション効果による高温・高圧状態の形成や、それに伴うOHラジカルや過酸化水素など高い酸化力を有する化学種の生成により、有機物を効果的に分解・除去でき、水質浄化技術として知られている。

近年、超音波照射の際に水に TiO_2 や SiO_2 などの粉を添加することで有機物の分解効率が向上することが示され、その原因として粉の表面がキャビテーション気泡の核生成サイトになるためとの考え方を提示された。これまでに提示された種々の関連実験の結果から、この考え方は信用に値すると思われる。

一方ごく最近、抗菌作用において他の酸化物の添加に比べて TiO_2 が特に有効であることが、金沢大学の清水や、東北大学の久保らにより、実験的に検証され

た。（右図，M. Kubo et al., *Biotechnology Progress*, 21, 897 (2005) より引用。横軸が超音波照射時間，縦

軸が菌の生存比率)

この機構については以下の4つの可能性が指摘されている。

- ①ソノルミネッセンスによる光触媒効果 (Ogi et al., *Ultrasonics* 40, 649 (2002))
- ②TiO₂の表面での活性種の安定性の増大 (Lawless et al., *J. Phys. Chem.* 95, 5166 (1991))
- ③キャビテーションによる酸化チタンの熱励起 (Mizuguchi et al., *J. Appl. Phys.*, 96, 3514 (2004))
- ④表面欠陥濃度の違いによるキャビテーション気泡の核生成サイトとしての有効性の違い

しかしながら、どの機構が支配的なのか、現在まで明確になっていなかった。またこれまで酸化チタンのこの性質を物質科学の視点から検討された例は皆無である。

この現象は実用面では、滅菌について特に明確な効果が認められていることから、一部の医療や公衆衛生の現場から興味をもたれている。しかしながら機構解明が遅れていたため、技術の価値を正しく認識できず、実用化が遅れているのが現状である。

本研究では近年、水質汚染物質としてその対策が求められているジオキサンをプローブとして用い、超音波照射効果におけるTiO₂の添加機構を検討すると共に、この技術を用いた高効率の水処理を実現するための粉の検討を行った。ジオキサンは光触媒反応で分解される場合と、超音波で分解される場合とでは異なった反応パスを経由することが知られており、この物質を用いることでプロセスへの光触媒効果の大きさを見積もることができる。

本研究では、

- a) ソノルミネッセンスの光量測定
 - b) キャビテーション作用による水温上昇の精密測定
 - c) TiO₂を水素還元し、意図的に表面に欠陥を導入した粉を用いた際の水温上昇と分解活性の評価
 - d) OHラジカル補足剤(アクリルアミド)の添加による水温上昇と分解活性の変化の比較
- 等の検討を行った。

研究成果の概要

酸化チタン(TiO₂)が水中で超音波と共存することにより有機物の分解を促進するという報告はいくつか存在するが、どのような機構が主体となってこのような効果が得られるのか、という点については明確に

なっていない。我々は、水質汚染物質として近年、その対策が求められている1,4-dioxan(以下単にジオキサンと記述する。)をプローブとして用い、超音波照射における酸化チタンの添加効果を検討すると共に、その機構について考察を試みた。ジオキサンを用いた理由は、光触媒反応と超音波照射で、分解スキームが異なることが知られているためである。

比表面積がほぼ同じ酸化チタンとシリカ(SiO₂)の粉末を用い、ジオキサンの超音波分解における添加効果を検証したところ、酸化チタンの添加はシリカの添加に比べ、高い反応効率が得られることが明らかになった。本実験系では、これらの粉末を添加しない場合に比べ、シリカの添加で約30%、酸化チタンの添加では150%、反応速度定数が増加した。しかしながらこの実験過程で、ジオキサンの光触媒分解で発生する代表的な反応中間体であるethylene glycol diformate(EGDF)はまったく検出されなかった。

次に、酸化チタンを添加した際のキャビテーションの増加を、ソノルミネッセンスによる発光を計測することで評価した。検出光子量は純水にジオキサンを添加すると5%、純水に酸化チタンを添加すると29%増加した。しかしながらこの実験から得られた光子量は、酸化チタンの励起波長である380nmを想定しても、たかだか10⁻¹¹W/cm²オーダーであり、室内蛍光灯レベルの紫外線強度(10⁻⁴W/cm²オーダー)と比較してもはるかに小さいことが判った。先の分解実験においてEGDFが検出されなかった事実と考え合わせると、少なくともこの実験系での酸化チタンの優位性は、ソノルミネッセンスによる光触媒作用に帰結することは困難と判断された。

次に、超音波照射下における純水の温度上昇を、酸化チタンとシリカの添加の有無で検討した。この際、事前に酸化チタン粉末を水素気流中で500℃で還元処理した粉末も作製し、同様の実験を行った。水素還元した酸化チタンはややグレーがかかった色をしていたが、還元処理後も比表面積は処理前と比べてほとんど変わらなかった。水温の初期上昇率から計算された超音波のエネルギーは、粉末未添加の純水では6.4W、シリカを添加した場合は7.0W、酸化チタンを添加した場合は4.2Wとなった。この結果は、酸化チタン添加系においては、何らかの吸熱過程が存在することを示唆しており、Mizuguchiらが述べている酸化チタンの熱励起が関与している可能性が考えられた。

一方、水素熱処理により作製した還元酸化チタン粉

末を添加した場合は、水温上昇が大幅に加速され、この系では超音波のエネルギーは10.5Wであった。このことは表面の酸素欠陥濃度がキャビテーションの発生量と結びついている可能性を示唆していると考えられた。この還元酸化チタンを用いてジオキサンの分解実験を行ったところ、反応速度定数は酸化チタン添加系での値の1.6倍になった。

また分解実験の際にOHラジカルの捕捉剤であるアクリルアミドを添加した場合は、分解活性は低下したが、その程度は酸化チタンとシリカとではほぼ同程度であった。このことから、Lawlessらが指摘するような酸化チタン表面上でのラジカルの長寿命化が、酸化チタンのソノケミカル反応の促進に寄与する可能性は低いと考えられた。

以上の知見を基に総合的に考えると、今回の実験条件下において酸化チタン添加系がソノケミカル反応を促進する理由として、酸化チタンの熱励起と、intrinsicな酸素欠陥に起因すると思われるキャビテーションの核生成効果は可能性が高いと判断できる。同様の結果は酸化亜鉛でも得られつつあり、各種の不定比酸化物の添加効果の比較を表面欠陥と関連付けて進める必要があると思われる。

[以下は超音波テクノ誌19, 46-50 (2007) より抜粋]

1. はじめに

水中への超音波照射は、キャビテーション効果による高温・高圧状態の形成や、それに伴うOHラジカルや過酸化水素など高い酸化力を有する化学種の生成により、有機物を効果的に分解・除去でき、水質浄化技術の1つとして広く知られている¹⁻³⁾。近年、超音波照射の際に水に酸化チタン(TiO_2)やシリカ(SiO_2)、アルミナ(Al_2O_3)などの粉末を添加することにより有機物の分解効率が向上することが報告されている⁴⁻⁷⁾。粉の表面はキャビテーション気泡の核生成サイトになることが知られており^{8,9)}、この効果により、有機物の分解効率が向上するとの考え方が提示されている⁶⁾。

2. 超音波分解における酸化チタン粉末の作用機構

一方ごく最近、これら酸化物の中でも酸化チタンの

添加が、他の酸化物に比べて特に有効であるとの報告がなされるようになった。Shimizuらは、殺菌作用において酸化チタンの添加がアルミナの添加に比べて有効であることを報告しており¹⁰⁾、Kuboらも酸化チタンとシリカを比較して同様の結果を得ている¹¹⁾。しかしながらその理由については現在のところ明確になっていない。

酸化チタンはアナターゼ、ルチル、ブルッカイトの3つの多形を有する酸化物半導体である。骨格は TiO_6 八面体が連結したもので、価電子帯を形成するのは主に酸素の2p軌道であり、伝導帯を形成するのはチタンの3d軌道である。バンドギャップは約3eVでルチルのバンドギャップはアナターゼに比べて上下に0.1eV程度小さい。酸化チタンにそのバンドギャップに相当する380nm以下の波長の紫外光を照射すると、電子励起により内部に電子とホールが生成する。この電子とホールは表面の水や酸素と反応して $\cdot\text{OH}$ 、 O_2^- 、 $\cdot\text{HO}_2$ などの各種ラジカルを生成し(ホールの一部は表面捕捉正孔としてそのまま表面に残留しているという説もある。また原子状酸素が発生しているとの説もある。)、これらのラジカルによりほとんどすべての有機物が分解される。この光触媒作用による強い酸化力は環境浄化への応用が様々な分野で検討されている¹²⁾。3つの多形のいずれも光触媒作用を示すが、多くの場合、高い反応表面積が得られやすいアナターゼが、この目的に使用されている。

Ogiらは酸化チタン粉末共存系でのフェノールの分解を、キャビテーション気泡の圧壊による発光現象の1つであるシングルバブルソノルミネッセンス(SBSL)と対応付け、超音波分解と光触媒効果により分解が促進したものと考察した。この発光は比較的強い紫外線強度が得られるが、実際の粉末懸濁系はマルチバブルソノルミネッセンス(MBSL)と考えられることから、酸化チタン粉末の添加においても同様の効果を見込めるかどうかは明確でない¹³⁾。Mizuguchiらは酸化チタンを添加したポリカーボネートの過熱過程での分解挙動を検討し、酸化チタンの半導体としての性質から、熱励起によるホールが分解に寄与した可能性を指摘している¹⁴⁾。キャビテーション周辺では温度が数千Kの達するとの報告があり¹⁵⁾、キャビテーションによる局所的な加熱効果も影響することが考えられる。水中への超音波照射はOHラジカルや過酸化水素を発生させることは広く知られているが、OHラジカルは酸化分解力が高いものの水中での寿命は概ね

msecオーダーと言われている。Lawlessらはpulse radiolysis法という方法で水中でOHラジカルを発生させると、これが酸化チタン表面でトラップされ、酸化チタン表面上でOHラジカルは $\{\text{TiO}_2 + \cdot\text{OH}\}$ といった形で準安定的になり、寿命が1～2桁長くなるという結果を報告している¹⁶⁾。このことは、酸化チタン表面が、酸化力の高い化学種をより長期間保持できる可能性を示唆している。また酸化チタンは代表的な不定比酸化物であり通常僅かながら酸素欠陥を含む¹⁷⁾。最高温相のルチルでは欠陥が連結したMagneli相と呼ばれる、 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($n=4\sim10$) で表される相が存在することも知られている¹⁸⁾。酸素欠陥部位は、分極が大きくなるため極性ガスを吸着しやすく、それらがある程度クラスター的に存在すれば、キャビテーション気泡の核生成サイトとなる可能性も考えられる。

このように酸化チタンが水中で超音波と共存することにより有機物の分解を促進する可能性はいくつか存在するが、どの機構が主体であるか、という点については明確になっていない。我々は、水質汚染物質として近年、その対策が求められている1,4-dioxan（以下単にジオキサンと記述する。）をプローブとして用い、超音波照射効果における酸化チタンの添加効果を検討すると共に、その機構について考察を試みた。

3. ジオキサンの光触媒分解と超音波分解の違い

ジオキサンは図1のような化学構造を持つ有機溶剤で、工業用途で大量に使用されている。この溶剤は発癌性の疑いが持たれているが、物理的な性質が水と酷似しているため水と任意の割合で混合し（沸点：101℃、比重：1.03）通常の化学的、物理的处理によって水と分離することは困難な物質である。また生分解性を持たないため、いったん環境中に放出されると、長期間環境中に留まる。このため各種の促進酸化処理による分解が有望視されている。

ジオキサンに酸化チタン存在下で紫外線が照射されると図1(a)のような分解経路をたどることが報告されている^{19, 20)}。ジオキサンを水中で光触媒分解すると、まずethylene glycol diformate (EGDF) という物質が生成する。EGDFはその後ethylene glycol monoformate (EGMF)、グリコール酸を経て、最終的に炭酸ガスと水にまで分解されるが、この物質は酸化チタンにとって難分解性の中間体であり、EGDFの分解がジ

オキシサンの完全分解を律速する²⁰⁾。EGDFが酸化チタンにとって難分解性であるのは、酸化チタンへの吸着性が悪いためである。光触媒作用は表面反応であるので、吸着性が低い物質は難分解性になりやすい。EGDFの酸化チタンへの吸着は、酸化チタンをフッ素処理して固体酸性度を上げることで向上することが知られており²¹⁾、これはEGDFの二重結合の電子が吸引されるためと考察されている。

一方ジオキサンに超音波を照射した際の分解挙動はこれとは異なり、図1(b)のような経路で分解が進行する。ジオキサンはギ酸とホルムアルデヒド、グリコール酸を経て完全分解され²²⁾、この過程で特に難分解性物質は出現しない。このようにジオキサンは光触媒作用と超音波照射とで異なる分解経路をたどる。このことは我々も実験で確認している（図2）。従ってジオキサンをプローブとして用いることは、ソノケミカル反応に対する酸化チタンの促進効果が光触媒作用によるものかどうかを判断する手がかりとなると考えられる。

4. ジオキサンの超音波分解における酸化チタン粒子の添加効果に関する実験的検証

我々は比表面積がほぼ同じ ($10\text{m}^2/\text{g}$) 酸化チタン（石原産業、ST-41、結晶相：アナターゼ）とシリカ（東ソーシリカ、type5013）の粉末を用い、ジオキサンの

図1

超音波分解における添加効果を検証した。比表面積が同じ粉末を用いたのは、同重量添加した際に光触媒反応場やキャビテーション核生成サイトになる可能性がある、固-液界面の大きさを実験系において一定にするためである。実験開始前にアスピレータによる脱泡を行い、粉の表面の固-気界面は、固-液界面に置換してある。得られた結果を図3に示す。ジオキサン濃度は50ppmであり、粉末の添加量は20g/100ml solutionである。超音波照射は1秒毎のパルスで、20kHz、50Wの条件で行っている。反応過程で容器は外部から冷却し、液温は 23 ± 3 ℃に制御した。シリカ添加系は粉末未添加系に比べ、僅かに反応速度が上昇し、酸化チタン添加系はシリカ添加系に比べ更に大幅な反応効率の向上が見られた。1次の反応速度式を用いて反応速度定数を算出したところ、粉末未添加系に比べ、シリカの添加は約30%，酸化チタンの添加では150%，反応速度定数が増加していた。しかしながら

この実験過程で先に述べたEGDFはまったく検出されなかった。

次に我々は、この酸化チタンを添加した際に、キャビテーションがどの程度増加するのか検討するため、フотンカウンティングヘッド（浜松フotonクス、model H7360-01）を用いてソノルミネッセンスによる発光を計測することを試みた。この実験では酸化チタンの添加量を多くすると、粉による散乱が大きくなり、光強度が低下して計測が困難であったので、上記の分解実験の1/1000の濃度（0.02g/100ml）で実施した。純水にジオキサンを添加すると5%，純水に酸化チタンを添加すると29%，検出フoton量は増加した（図4）。このことから酸化チタンの添加によりキャビテーション量が増加することが確認できた。しかしながらこの実験から得られた光強度は、酸化チタンの励起波長である380nmを想定しても、ただか 10^{-11} mW/cm²オーダーであり、室内蛍光灯レベルの紫外線強度

図2

(10^{-4} mW/cm²オーダー)と比較してもはるかに小さい。実際の分解実験の1/1000の濃度であるとしても、紫外線として検出される濃度は極僅かといわざるを得ない。先の分解実験においてEGDFが検出されなかった事実と考え合わせると、少なくともこの実験系での

図 3

酸化チタンの優位性は、ソノルミネッセンスによる光触媒作用に帰結することは困難と判断できる。

そこで我々は外部からの冷却を止め、超音波照射下における純水の温度上昇を、酸化チタンとシリカの各粉末の添加の有無で検討した。この際、事前に酸化チタン粉末を水素気流中で500℃で還元処理した粉末も作製し、同様の実験を行った。添加条件や超音波照射前の脱泡条件は分解実験と同様である。水素還元した酸化チタンはややグレーがかかった色をしていたが、還元処理後も比表面積はほとんど変わらなかった(9m²/g)。結果を図5に示す。

水中で消費される超音波のエネルギーと温度上昇との間には以下のような関係式があることが知られている²³⁾。

$$W = (dT/dt)C_p w,$$

ここで dT/dt は水温上昇率、 C_p は比熱、 w は質量である。SiO₂、TiO₂、水の各比熱から、この各系での熱容量を計算し、初期の5分間での温度上昇から、この間に消費された超音波のエネルギーを計算すると、粉末未添加の純水系では6.4W、シリカ添加系(100g

図 4

図 5

water+20g SiO₂)では7.0W, 酸化チタン添加系(100g water+20g TiO₂)では4.2Wとなった。この結果は、酸化チタン添加系においては、何らかの吸熱過程が存在することを示唆しており、先に述べたように、Mizuguchiらの酸化チタンの熱励起が関与している可能性が考えられる。

特筆すべきことは水素還元処理により作製した酸化チタン粉末の添加系において水温上昇が大幅に加速されることで、この系では初期の5分間で消費された超音波のエネルギーは10.5Wであった。水素還元を行うことにより酸化チタンの表面でチタンが還元され、酸素欠陥濃度が増加する。色の変化はキャリアである電子の濃度増加を反映するものである。このことは表面の酸素欠陥濃度がキャビテーションの発生量と結びついていることを示している。この還元酸化チタンを用いて前記と同様の分解実験を行った結果を図6に示す。反応速度定数は酸化チタン添加系での値の1.6倍になり、反応効率が大幅に増加することが明らかになった。

Lawlessらが提唱するOHラジカルの酸化チタン表面での長寿命化の効果については、未だ十分な検証は出来ていないが、分解実験の際にOHラジカル捕捉剤であるアクリルアミドを系に添加したところ、シリカ添加系、酸化チタン添加系とも反応速度定数がほぼ同じ割合で減少することは判っている。アクリルアミドのシリカや酸化チタンへの吸着はほとんどないことから、酸化チタン表面上でOHラジカルが{TiO₂ + ·OH}といった形で準安定的に存在することが、酸化チタンのソノケミカル反応の促進に寄与しているとは

図 6

いまのところ考えづらい。この点については、更に詳しい調査が必要と思われる。

以上のような知見を基に総合的に考えると、今回の実験条件下において酸化チタン添加系がソノケミカル反応を促進する理由として、光触媒作用の寄与はほとんど無く、酸化チタンの熱励起と、intrinsicな酸素欠陥に起因すると思われるキャビテーションの核生成効果は可能性が高いと判断できる。現在のところ酸化チタンの欠陥構造はルチルに関しては様々な報告があるが、純粋なアナターゼにおけるintrinsicな欠陥の報告は必ずしも多くない。酸化チタン添加の有効性をより詳細に検討するには、各種の不定比化合物や半導体と酸化チタンとの添加効果の比較を表面欠陥と関連付けて進める必要があろう。

5. おわりに

粉末の添加による超音波照射の促進効果は学術的に興味深いだけでなく、光触媒では対応できない暗所や生体内で、有害物の分解や抗菌、抗癌治療を行える可能性があり、産業上も重要である。この効果については周波数による違いも考えられ、今後の研究の進展に期待するところが大きい。従来は反応化学的視点からの検討が主体であったが、今後この技術が実用化にまで昇華するためには、この現象に関する物質科学の面からの研究も重要と思われる。作用機構とそれを支配する因子を明らかにし、本技術に対して最適な材料、オペレーション条件を確立するための知見が更に蓄積されることが望まれる。

今後の研究の見通し

粉末の添加による超音波照射の促進効果は、これまで光触媒では対応できなかった暗所や、生体内で、有害物の分解や抗菌、抗癌治療などを行える可能性があり、学術上興味深いだけでなく、産業上においても重要である。

この効果については周波数を初め、適用条件や物質（組成、欠陥構造、結晶構造、粒子径等）による効果の違いが考えられ、今後の研究の進展に期待するところが大い。

現在、他の不定比化合物に関しても検討を展開しており、酸化亜鉛に関しては類似の傾向が得られつつある。しかしながら同じ n 型半導体であるチタン酸ストロンチウムでは、効果が得られていない。今後それらの結果を整理した上で、酸化物固体表面の欠陥構造と超音波の作用に関する理論体系と設計概念を構築していきたいと考えている。

謝 辞

ここで紹介した研究の一部は、財団法人ホソカワ粉体工学振興財団の助成を受けて行われた。ここに記して感謝の意を表する。

参考文献

- 1) M. R. Hoffmann, I. Hua, R. Hochemer, *Ultrason. Sonochem.* 3 (1996) S163.
- 2) J. Peller, O. Wierst, P. V. Kamat, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 1926.
- 3) M. A. Beckett, I. Hua, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 3944.
- 4) A. Keck, E. Gilbert, R. Köster, *Ultrasonics* 40 (2002) 661.
- 5) H. Sekiguchi, Y. Saita, *J. Chem. Eng. Jpn.* 34 (2001) 1045.
- 6) T. Tsujiuchi, *Materials Integration* 18 (2005) 7 [in Japanese].
- 7) M. Kubo, K. Matsuoka, A. Takahashi, N. Shibasaki-Kitakawa, T. Yonemoto, *Ultrason. Sonochem.* 12 (2005) 263.
- 8) L. A. Crum, *Nature* 278 (1979) 148.
- 9) H. B. Marschall, K. A. Mørch, A. P. Keller, M. Kjeldsen, *Phys. Fluids* 15 (2003) 545.
- 10) M. F. Dadjour, C. Ogino, S. Matsumura, N. Shimizu, *Biochem. Eng. J.*, 25 (2005) 243.
- 11) M. Kubo, R. Onodera, N. Shibasaki-Kitakawa, K. Tsumoto, T. Yonemoto, *Biotech. Prog.* 21 (2005) 897.
- 12) 中島章, 金属, 75[3], 24-31 (2005).
- 13) H. Ogi, M. Hirao, M. Shimoyama, *Ultrasonics* 40 (2002) 649.
- 14) J. Mizuguchi, T. Shinbara, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 3514.
- 15) Y. T. Didenko, W. B. McNamara, K. S. Suslick, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 19783.
- 16) D. Lawless, N. Serpone, D. Meisel, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 5166.
- 17) "Introduction to Ceramics" ed. W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, A Wiley-Interscience Publication, New York, 1976, pp.158.
- 18) 「ファインセラミックス事典」ファインセラミックス事典編集委員会編, 技法堂出版, 1987, pp.307.
- 19) R.R. Hill, G.E. Jeffs, D.R. Roberts, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 108 (1997) 55.
- 20) V. Marino, P. Calza, C. Minero, E. Pelizzetti, M. Vincenti, *Chemosphere*, 35 (1997) 2675.
- 21) A. Nakajima, M. Tanaka, Y. Kameshima, and K. Okada, *J. Photochem. Photobiol. A*, 167, (2004) 75.
- 22) M. A. Beckett, I. Hua, *Environ. Sci. Tech.*, 34 (2000) 3944.
- 23) J. P. Lorimer, T. J. Mason, K. Fiddy, *Ultrasonics* 29 (1991) 338.