TiO₂ photocatalyst for water treatment 酸化チタン光触媒による水処理

Akira FUJISHIMA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo,
Bunkyo-ku, Tokyo, 113 JAPAN

TEL : 81-3-3812-2111 (EX.7245) FAX : 81-3-3812-6227 e-mail : akira-fu@fchem.t.u-tokyo.ac.jp

Shinoka FUJITA

Department of Human Development, School of Humanities and Culture, Tokai University, 1117
Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa, 259-12 JAPAN

TEL : 81-463-58-1211 (EX.3410) FAX : 81-463-35-2456

(Received 15, April 1997 Accepted 7, August 1997)

Oxidation of contaminants in air and water was achieved by *immobilized photocatalysts irradiated with low-intensity* UV light which is inexpensive and poses less human health risk. Tiles and glass coated by TiO₂, which are applicable as building materials, have the ability to kill *E. coli* and other bacteria and to break down foul odor, stains, endotoxin of *E. coli* under irradiation at low intensity. Photocatalytic oxidation of 3-chlorophenol was also achieved using a ceramic honeycomb coated with TiO₂ powder in the circulated flow system under the irradiation at the intensity of 1.7mW/cm² at 360 nm of light wavelength.

Keywords : Photocatalyst, TiO₂, Environmental purification, Water treatment

I. INTRODUCTION

光触媒という用語は一般に、光励起を受けて触媒作用を示す物質を総称して用いられる。光触媒材料は、クロロフィルに代表される金属錯体と半導体に大別される。半導体光触媒のなかでも酸化物半導体は、光励起時に生成する光電荷（価電子帯の正孔および伝導帯の電子）のエネルギーの大きさや取り扱いの容易さもあり、精力的に研究が進められている。

ここでは、その中でも最も広く用いられている酸化チタンを例に、その特徴や応用研究の展望などについて述べる。

II. CHARACTERISTICS OF TiO₂ PHOTOCATALYST

酸化チタンを用いる光触媒反応の特徴としては、次の3点を挙げる事ができる。(Fig. 1) 一つは、励起電子のもつ還元力よりも、正孔のもつ酸化力が非常に強いことである。そのため、有機化合物や窒素酸化物などさまざまなものを酸化分解することができる。水処理に用いられている塩素やオゾンと比較しても、酸化チタンの方が強力な

酸化力をもつ。(Fig. 2)

二つめの特徴は、この反応が酸化チタンの表面で起こることである。酸化チタンが光励起されると光電荷としての電子と正孔の対が生成し、これらと酸化チタン上に存在する物質とが酸化還元反

- ① Surface Reaction ↔ Active Carbon
- ② Strong Oxidation ↔ Ozone
+ 3.0 vs NHE
- ③ Photochemical Reaction (UV light)

FIG.1. Characteristics of TiO₂ photocatalyst system.

FIG.2. Strong oxidation power.

応を引き起こすが、この時、酸化チタン自身は酸化も還元もされず、いわゆる触媒の役割に徹する。そのため、酸化チタンの光触媒能は、半永久的に持続する。

三つめの特徴は、酸化チタンのバンドギャップは約3eVであり波長にすると約400nm、すなわち400nm以下の紫外光を照射することによって光化学反応が進行することである。言い換えれば、酸化チタン光触媒は可視光には反応しない。

光触媒反応の応用を考えていく上では、これらの特徴を把握し、利点として引き出すことが重要である。

III. PURIFICATION OF LIVING SPACE

光触媒反応の原理にあるのは、ホンダ・フジシマ効果と呼ばれる水の光分解反応である。^{1,2} 水を分解すると水素と酸素が生成することから、この効果が発見された当初は水素エネルギーを獲得する手段として注目された。また、有機化合物の新しい合成系として利用しようとする研究も行われてきた。しかし現在では、酸化チタン光触媒のもつ強力な酸化力に着目して、環境浄化に応用し

FIG.3. Application of Honda-Fujishima effect.

ようとする研究が盛んになっている。(Fig. 3)

光触媒による環境浄化の中にも、対象となる環境汚染物質の濃度や総量、および照射する光の強度により様々な領域が存在する。タンカー事故などで海上に流出した大量の原油を太陽光を用いて光触媒で分解しようという研究も行われている。一方、我々は室内光ほどの微弱な光でも、大気中の悪臭物質のような低濃度のものを分解するには有効であることを突き止め応用研究を進めている。

光触媒の研究が始められた当初は、光触媒粉末を水中に懸濁して使う系が使われていたが、酸化チタンの微粒子の分離が必要であるなど取り扱いが難しいことから、酸化チタンの薄層を表面に固定するなどいくつかの担持系が考案されている。我々は、各種基板（ガラス、タイル、アルミナなど）のうえにゾル-ゲル法、あるいはディップコーティング法などによって酸化チタン薄膜を厚さ1μm程度で形成する方法を開発した。ガラスに

FIG.4. Sterilization effect of photocatalytic tile.

についてはほぼ透明にコーティングすることに成功している。

酸化チタン薄膜を建築材料の表面にコートすることによって、室内外の壁面の汚れや、室内の悪臭物質、さらには空中に浮遊する病原菌などを、酸化分解できることが明らかになってきた。Figure 4には一例として光触媒タイルの殺菌効果を示した。酸化チタン光触媒を利用した生活空間の浄化としては、すでにタイルや照明器具、空気清浄機などで実用化され始めた。現在、さらに多様な分野で製品開発が進められている。

IV. WATER TREATMENT USING TiO_2 PHOTOCATALYST

上述の実用例からも明らかなように、光触媒反応を活用するためには、酸化チタンの担持方法がひとつのポイントとなってくる。光触媒反応を利用して水中の汚染物質を除去する研究においても、懸濁系ではたとえ有害物質を除去することができたとしても、後処理として酸化チタンを取り除かなければならない。そのため、光触媒による水の浄化を実用化するためには、酸化チタンをなんらかの方法で固定して、酸化チタンと溶媒の分離を必要としない光反応器を使用することが望ましい。

さまざまなタイプの光反応器が考案されているが、³⁻⁵ そのほとんどはまだ実験室規模のものである。実用化に向けて、反応効率やランニングコストなどいろいろな面でスケールアップする必要がある。

FIG.5. Water purification by photocatalysis.

また、光触媒反応により励起された電子の反応相手は主に溶液中に溶け込んでいる酸素である。そのため、汚染水を循環させて浄化する場合には、空気を自動的に補給する装置を付ける必要がある。

水処理を必要とする領域は、上下水道から、工場排水、農業排水、さらにはプールや貯水タンクの処理など実に多岐にわたっている。(Fig. 5)

例えば我々は、周辺住民の環境に配慮して製鉄所や発電所の冷却水を清浄化するために光触媒が使えないかと相談を受けたことがある。同じようにダムや湖沼、河川の水を浄化しようとの提案もあるが、光触媒による分解反応をはるかに上回る速度で装置に苔が付着してしまうなどの問題があり実用化には至っていない。

また、温泉や24時間風呂の湯の浄化に関して相談を受けたこともある。24時間風呂については、最近になってレジオネラ菌が発見されるなど、そのシステム自体が問題となってしまうが、光触媒の利用に関しても、湯の中で Ca^{2+} と CO_2 が反応して CaCO_3 が析出し、酸化チタンの表面を覆ってしまう点などが指摘されている。実用化に際し

ては、安全性も含めて慎重に検討する必要があることを痛感させられる例である。

上水道の浄化についても期待が寄せられている。水道の蛇口のような流水に応用するのは難しいと思われるが、貯水タンクの水を循環させながら浄化することは可能ではないかと考えている。

そこで、粉末酸化チタンをコートしたセラミックハニカム (ST-H01、石原産業製) を用いた水の浄化実験結果の一部を紹介する。⁶ ハニカム形状は大きな触媒表面積を有し、水処理システムに多用されているフロー系に適していると考えられる。1.18mMの3-クロロフェノール(3CP)水溶液600mLをFig.6に示すようなサーキュレイトフローシステムを用い、ブラックライトを照射 ($1.7\text{mW}/\text{cm}^2$) しながら流速 $6.0\text{mL}/\text{cm}^2\text{min}^{-1}$ で24時間循環させたところ、Fig.7に示すように、32%の3CPが分解、また3CPの初濃度の10%がCO₂にまで完全に分解された。なお、使用したハニカムのサイズは3.7cm×10.6cm×厚さ1.2cmであり、実質の接触反応時間は循環時間24時間のうちわずか38minである。この間、384回循環していることになる。この結果から計算される一回の循環で変化する3CPとCO₂の量は $4.44 \times 10^{-4}\text{mmol}$ と $8.93 \times 10^{-4}\text{mmol}$ と小さなものである。したがって、ハニカムとブラックライトを交互にしたカラム装置を用いる必要があるが、このような方式での水の浄化は可能であると考えられる。

FIG.6. Gas-tight recirculating system using TiO₂ coated honeycomb ceramics.

FIG.7. Photocatalytic degeneration of 3-chlorophenol and CO₂ production.

V. CONCLUSION

光触媒の水処理への応用に関して現在われわれが抱いているイメージは、大量の汚水を処理するようなものではなく、わずかの汚れがあるところを完全に浄化して超純水をつくるような場面である。生活空間の浄化への応用としてすでに実用化が始まっている光触媒タイルでは、空気中の浮遊菌数を激減させたり、室内のペット臭などを抑制する効果も明らかになっており、次はぜひ水処理領域で、光触媒が活躍することを期待したい。

REFERENCES

- ¹ A.Fujishima and K.Honda, Bull. Chem. Soc. Japan, 44 (4), 1148 (1971)
- ² A.Fujishima and K.Honda, Nature, 238, 37 (1972)
- ³ R.W.Matthews, J.Phys.Chem., 91, 3328 (1987)
- ⁴ N.Z.Murado, Solar Energy, 52, 283 (1994)
- ⁵ Y.Zhang, J.C.Crittenden, D.W.Hand, D.L.Perram, Environ. Sci. Technol., 28, 435 (1994)
- ⁶ S.Fujita, T.Iyoda, K.Hashimoto, A.Fujishima, Abstracts of Spring Annual Meeting of Chemical Society of Japan, 429 (1996)

著者紹介 藤嶋 昭 (ふじしま あきら)
 東京大学工学系研究科教授。昭和46年
 東京大学工学系研究科博士課程修了。同
 年神奈川大学講師。同50年東京大学工
 学部講師。同53年助教授。同61年か
 ら教授。工学博士。
 現在の研究分野/テーマ
 専門領域は光電気化学、光機能材料。
 代表的研究は太陽光による水の光分解。
 酸化チタン光触媒による環境浄化。