

タイトル	光触媒表面への微細凹凸構造の付与によるメチレンブルーおよびアンモニア除去性の向上技術に関する基礎的検討
著者	安藤，直哉； ANDO，Naoya
引用	北海学園大学工学部研究報告(52)： 1-6
発行日	2025-01-10

光触媒表面への微細凹凸構造の付与によるメチレンブルー およびアンモニア除去性の向上技術に関する基礎的検討

安 藤 直 哉*

A Fundamental Study on the Removal of Methylene Blue and Ammonia from Aquatic Environments Using Photocatalysis with Microstructured Surface

Naoya ANDO*

要 旨

本研究では、触媒反応の効率化による水中のアンモニア除去性の向上を目的とし、有機物粒子を添加し焼結時に酸化チタン表面へ微細凹凸構造を付加する方法において、有機物粒子の粒径および配合率が触媒反応に与える影響について、メチレンブルーおよびアンモニアの処理実験を行い評価を行った。

有機物粒子の添加により、容易に酸化チタン表面への微細凹凸構造の付与が可能であり、微細凹凸構造によりメチレンブルーおよびアンモニアの除去性が向上することがわかった。一方で、微細凹凸構造の付与による酸化チタン表面の比表面積の増加は確認できたが、メチレンブルーおよびアンモニアの除去性の向上を十分に説明できなかった。

酸化チタン表面への微細凹凸構造による触媒反応の向上メカニズムの解明については、光子の利用効率などの観点からの検討が必要である。

1. はじめに

水道事業において、水の安全を担保するために塩素による消毒は非常に重要であり、塩素の添加が義務づけられている¹⁾。一方で、水道原水中に含まれる有機物と塩素が反応し、発がん性や変異原性のリスクが指摘されている消毒副生成物が生成されることが知られている²⁾。そのため、消毒副生成物の生成量の低減のため、塩素使用量の削減は極めて重要視されている。

塩素使用量の削減のためには、原水中に溶存する塩素消費物質の除去が重要である。特に、アンモニアの除去には多量の塩素添加が必要であり³⁾、アンモニアの除去は、塩素の添加量の削減に極めて有効であると考えられる。しかしながら、代表的なアンモニア除去技術は、多量の塩素との接触により、アンモニアを有効塩素であるモノクロアミン、ジクロアミンから最終

* 北海学園大学工学部社会環境工学科

* Department of Civil and Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Hokkai-Gakuen University

的にトリクロラミンに変化させる不連続点処理である⁴⁾。多くの浄水場では、アンモニアと塩素の接触時間を十分に確保するため、着水井や粉末活性炭接触池の前段などに塩素を添加している。したがって、共存有機物が除去されていない、もしくは十分に除去されていない条件下で塩素が添加される。そのため、多くの有機物と塩素が長時間接触することとなり消毒副生成物が生成され易い⁵⁾。また、粉末活性炭接触池の前段に塩素を添加すると、吸着した有機物や臭気物質の脱着が起こる⁶⁾。したがって、浄水処理プロセスに採用可能な、不連続点処理に替わる塩素を使用しないアンモニア処理技術の開発が期待されている。

原水中にアンモニアと有機物が共存する場合、塩素を使用しないアンモニア処理方法として酸化チタンを用いた紫外線-光触媒 (UV-TiO₂) 処理が注目されている⁷⁾。しかしながら、触媒反応の効率が低く、処理効率が上がらないため、社会実装の促進には至っていない。

触媒反応の向上のため、TiO₂に金や白金などを担持させることで、光子による励起が起こりやすくなり触媒反応の効率化ができる⁸⁾。また、TiO₂表面に微細な凹凸を精密機械により作成し、表面積を大きくすることで触媒反応効率が上昇することが報告されている⁹⁾。しかしながら、これらの方法は、レアメタルの使用や、精密加工機器を使用するなど、製作費用が大きいことが予想される。浄水設備の建設費や維持管理費の増加は水道料金の値上げにつながる。そのため、上水分野へのUV-TiO₂処理の普及には、簡便で作製および維持管理費用を抑制でき、かつ光触媒の触媒反応の向上を可能とする作製技術が求められる。

そこで、本研究では触媒反応の効率化によるアンモニア除去性の向上を目的とし、有機物粒子を添加し焼結時に酸化チタン表面へ微細凹凸構造を付加する方法に着目し、有機物粒子の粒径および配合率が触媒反応に与える影響について、メチレンブルー (MB) およびアンモニアの処理実験を行い評価した。

2. 実験方法

市販のアナターゼ型の粉末TiO₂試薬 (富士フイルム和光純薬株式会社製) に、所定量の市販の造孔剤である有機物粒子 (techpolymer MBX, テクノポリマー株式会社製, 50% 粒子径: 4.0, 12.1, 22.8, 50.4 μm) を添加し、超純水 (LabWater, ELGA社製) と分散剤 (ノブコール5200, サンノブコ株式会社製) 15.0 mgを加え混合し、市販のセラミック基板 (2.5×10⁻³ m², アズワン製) に塗布し、マッフル炉 (KBF, SERIES社製) を用い800℃で30分間焼結したものをTiO₂として使用した。なお、有機物粒子の配合率 (w/w) を0.0 (TiO₂のみ), 5.0, 10.0, 20.0%とした。実験原水は、MB試薬 (試薬特級, 富士フイルム和光純薬株式会社製) 100 mgをメタノール100 mLに溶かした溶液を、またはアンモニウムイオン標準液 (富士フイルム和光純薬株式会社製) を超純水 (純水系), または札幌市水 (市水系) により濃度1.00 mg/Lに調整した。MB濃度は波長663 nmの吸光度を、分光光度計 (U-5100, HITACH社製)

を用いて、アンモニア濃度はインドフェノール法により定量した。実験の概念を図1に示す。浸漬実験では、MB原水100 mLを500 mLビーカーに計り取り、TiO₂を一夜浸漬させたのち原水100 mLを置換し、UV照射を開始した。UV光源には、波長280 nmを主に照射する市販のLED光源（UV-LED, NCSU033, NICHIA社製）を用い、測定波長254 nmに調整された市販の紫外線強度計（UVC-254SD ST, 佐藤商事製）

で、気相中で基板面の平均照射強度が $97 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ となるように調整した。所定の採水時間で照射を止め15 mL採水し吸光度を測定し、測定後の検体をビーカーに戻し、照射を再開した。攪拌実験はMBまたはアンモニア原水を用い浸漬を行い、実験開始前に原水200 mLに置換し、スターラーで十分に攪拌しながらUV照射を行った。MB除去実験では浸漬実験と同様の採水手順を行い、アンモニアの除去実験では、所定の時間に5 mL採水した。なお、TiO₂は水面から1 cmの水中に設置し、pHは未調整とした。

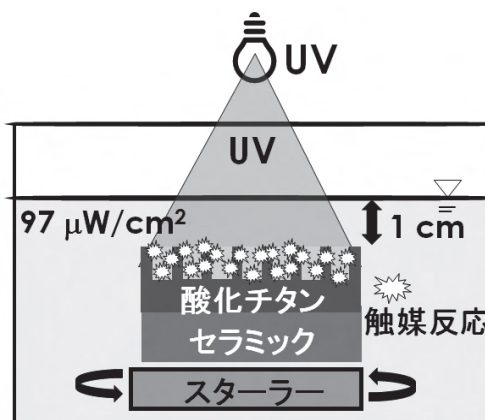


図1 MBおよびアンモニア除去実験の概念図
※浸漬実験ではスターラーは設置しない。

3. 実験結果および考察

(1) 有機物粒子径が触媒反応に与える影響（浸漬実験）

純水系における有機物粒子の粒径毎のMB残存率を図2に示す。有機物粒子の粒径に関わらず、照射時間が長いほどMB残存率が低くなることが分かった。照射時間120分では、TiO₂のみでの残存率は0.60、有機物粒子の粒径50.4 μm では0.65、粒径22.8 μm では0.65、粒径12.1 μm では0.57、粒径4.0 μm では0.54と、有機物粒子の粒径が小さいほど残存率が低くなる傾向を確認した。今回使用した最大粒径50.4 μm と最小粒径4.0 μm では、除去率として粒径4.0 μm の方が1.3倍高かった。以降の実験では粒径4.0 μm の有機物粒子を使用した。

既往の研究から、TiO₂を用いたMB残存率と照射時間との関係は1次反応式で整理できる¹⁰⁾。表1に粒径別の1次反応速度定数を示す。TiO₂のみでは1次反応速度定数は0.004、有機物粒子の粒径

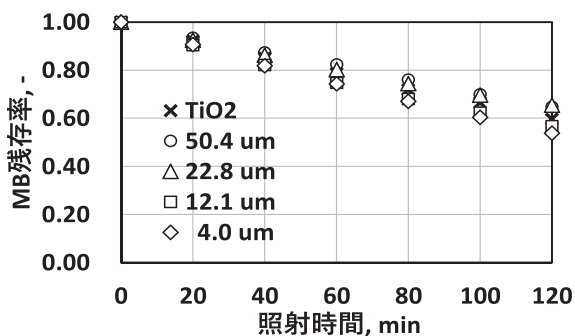


図2 有機物粒子径とメチレンブルー除去率との関係
浸漬実験。UV光源はLED（ピーク280 nm）、照射強度測定波長は254 nm、照射強度は $97 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $n=2$ 、エラーバーは最大最小値。

50.4 μm では0.004, 粒子径22.8 μm では0.004, 粒子径12.1 μm では0.005, 粒子径4.0 μm では0.005と大きな違いはなかった。

表 1 MB残存率の1次反応速度定数

有機物粒子50%粒径, μm	1次反応速度定数, min^{-1}
TiO ₂ のみ	0.004
50.4	0.004
22.8	0.004
12.1	0.005
4.0	0.005

(2) 有機物粒子の配合率が触媒反応に与える影響 (攪拌実験)

本研究で使用した有機物粒子径では, 浸漬実験において粒子径4.0 μm が最もMB残存率が低く, かつ1次反応速度定数が大きかったため, 同粒子径の有機物粒子を使用し, 有機物粒子の配合率が触媒反応に与える影響を評価した。

各配合率における照射時間120分の純水系および市水系のMB除去率を図3に示す。UV照射のみの場合では, 純水系および市水系におけるMB除去率が最も低く, それぞれ0.02および0.00であった。一方で, TiO₂のみの純水系は0.20, 市水系は0.22であった。有機物粒子を配合した場合は, 配合率5.0%ではそれぞれ0.23と0.24, 配合率10.0%では0.19と0.22, 配合率20.0%では0.18と0.21であり, 配合率5.0%が最も除去率が高く, TiO₂のみと比較し1.2倍および1.1倍高かった。

アンモニアの除去性について市水系で評価を行った (図4)。UV照射

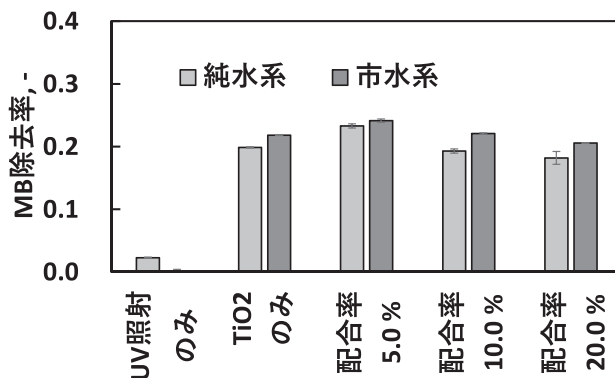


図3 有機物粒子配合率とメチレンブルー除去率との関係
攪拌実験, UV光源はLED (ピーク280 nm), 照射強度測定波長は254 nm, 照射強度は97 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, $n = 2$, エラーバーは最大最小値。

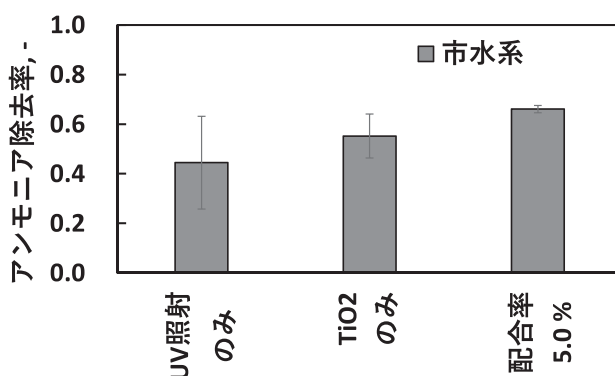


図4 有機物粒子の配合率とアンモニア除去率との関係
攪拌実験, UV光源はLED (ピーク280 nm), 照射強度測定波長は254 nm, 照射強度は97 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, $n = 2$ (UV照射のみ, TiO₂のみ), $n = 4$ (配合率5.0%), エラーバーは最大最小値。

のみの除去率は0.44, TiO_2 のみでは0.55, 配合率5.0%では0.66であり, 光触媒の採用により除去率が TiO_2 のみ対し1.1倍, 配合率5.0%では1.3倍向上した。

(3) 有機物粒子の配合率が酸化チタン表面構造に与える影響

本研究で使用した有機物粒子は, 焼結の際に燃焼し, セラミックプレート上に TiO_2 層に微細な細孔を作成し, 表層では微細凹凸が形成されると推測される。そこで, 粒子径 $4.0\ \mu\text{m}$ の有機物粒子を使用し, 有機物粒子の配合率0.0% (TiO_2 のみ), 5.0%および20%の比表面積を, N_2 ガスを用いたBET法¹¹⁾により測定した。得られた比表面積を, TiO_2 のみを基準とし標準化した結果を図5に示す。配合率5.0%と20%の標準化比表面積比は, それぞれ1.01倍と0.89倍であった。配合率5.0%のMB除去率は, TiO_2 のみと比較し最大で1.2倍, アンモニア除去率は1.3倍上昇しており, 標準化比表面積比からでは上昇理由を十分に説明できない。

有機物粒子を混合し, 焼結することで TiO_2 表層に微細凹凸が形成され, 光触媒の触媒反応の向上に繋がることが確認できた

が, その理由を比表面積の増加量からは十分に説明できなかった。物質表面の凹凸構造による光子の閉じ込め効果があるため¹²⁾, 光触媒表層の凹凸構造の深さなどの形状により, 反射したUVの有効利用の効率が違うと予想される。したがって, TiO_2 からのUVの反射量の評価が, さらなる議論には必要である。

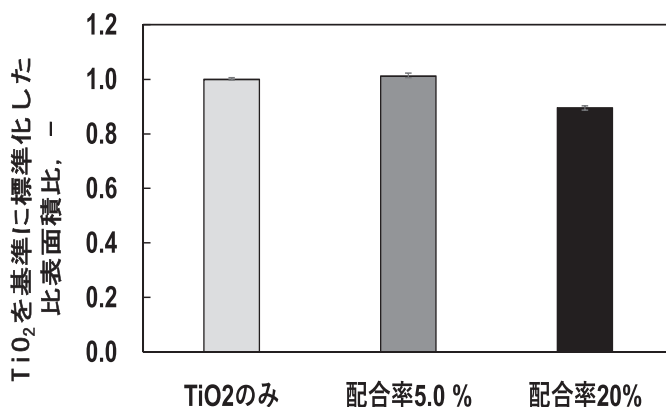


図5 TiO_2 のみを基準とした比表面積の比
 N_2 ガス吸着法による細孔分布測定結果からBET法により算出,
 $n = 3$, エラーバーは最大最小値。

4. おわりに

粉末酸化チタンと有機物粒子を混合し焼結することにより, UV- TiO_2 処理時におけるMBおよびアンモニアの除去性が向上した。これらの結果から, 有機物粒子の添加により焼結時に表面凹凸構造を付加することで, 触媒反応が向上することが示唆された。一方で, 微細凹凸構造の付与による酸化チタン表面の比表面積の増加は確認できたが, メチレンブルーおよびアンモニアの除去性の向上を十分に説明できなかった。

酸化チタン表面への微細凹凸構造による触媒反応の向上メカニズムの解明については, 光子の利用効率などの観点からの検討が必要である。今後は, 表面形状によるなどの評価を行い, 触媒反応の効率化のメカニズムを明確にしていきたい。

参考文献

- 1) 水道法施行規則第17条第3号
- 2) D.A. Reckhow, P.C. Singer, and R. L. Malcolm., (1990) Chlorination of humic materials : Byproduct formation and chemical interpretations, *Environmental Science & Technology* **42**(11), 1655–1664.
- 3) 澤村良二, (1980) 塩素の反応性と水のクロリネーション, 衛生化学, **26** (2), 63–73.
- 4) 国土交通省, (2013) 水道水源における消毒副生成物前駆物質汚染対応方策検討会 参考資料9 水道における有害物質低減技術と普及状況, <https://www.mlit.go.jp/common/830001717.pdf>
- 5) 相沢貴子, 真柄泰基, (1980) トリハロメタン生成特性からみた水質評価, 水質汚濁研究, **3** (4), 199–206.
- 6) 木村慎一, 岩永秀, 及川智, 北田真吾, 米田優宇, 荒井康裕, 小泉明, (2021) 微粉末活性炭による高濃度2-MIB除去における再放出の挙動把握と抑制に関する研究, 水道協会誌, **90** (1), 2–12.
- 7) Q Li, K Domen, S Naito, T Onishi, K Tamaru, (1983) PHOTOCATALYTIC SYNTHESIS AND PHOTODECOMPOSITION OF AMMONIA OVER SrTiO₃ AND BaTiO₃ BASED CATALYSTS, *Chemistry Letters*, **12**(3), 321–324.
- 8) Ikko Mikami, Satoshi Aoki, and Yasuyuki Miura, (2010) Photocatalytic Oxidation of Aqueous Ammonia in the Presence of Oxygen over Platinum-loaded TiO₂, *Chemistry Letters*, **39**(7), 704–705.
- 9) 山本武幸, 小林剛, 清水淳, 尾鷹裕隆, 小貫哲平, 周立波, (2011) 微小切削テクスチャによる光触媒機能の向上に関する研究, 精密工学会大会学術講演会講演論文集, 351–352.
- 10) Ammar Houas, Hinda Lachheb, Mohamed Ksibi, Elimame Elaloui, Chantal Guillard, and Jean-Marie Herrmann, (2021) Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water, *Applied Catalysis B : Environmental* **31**, 145–157.
- 11) Brunauer, S., Emmett, P.H. and Teller, E., (1938) Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of the American Chemical Society*, **60**, 309–319.
- 12) Wenhui Wang, Limin Qi, (2019) Light management with patterned micro-and nanostructure arrays for photocatalysis, photovoltaics, and optoelectronic and optical devices, *Advanced Functional Materials*, **29**(25).

謝辞

本研究の一部は、科学研究費補助金（19K23538，代表：安藤直哉），令和元年度北海学園大学研究助成金（一般助成，代表：安藤直哉）の助成を受けたものである。

最後に、本研究を進めるにあたり多大なるご協力を頂いた社会環境工学科卒業生の熊谷文斗氏、栗城佑太郎氏、田中啓太氏、種村広太氏、藤本捷太氏、森 匠氏、山崎達基氏に謝意を表する。