

学 位 論 文 の 要 旨

Study of water treatment using photocatalytic material

(光触媒材料を用いた水処理に関する研究)

氏 名 杉 田 剛 印

In this thesis, we described study on syntheses and characterizations of photocatalytic materials and development of its evaluation system for water purification. Here outlines the descriptions in each chapter.

Chapter 1 describes the purpose of my studies in doctoral program including the recent study of photocatalyst and the approaches to water treatment technologies. This chapter was concluded that the addition of adsorptivity to photocatalyst and the immobilization onto several materials have been required when applying photocatalyst to water treatment.

Chapter 2 describes the coating method of hydroxyapatite onto TiO_2 particle using photoinduced superhydrophilic reaction, and its water treatment ability under irradiation of UV-light. The attractive point is that the coating method using light irradiation can effectively coat a biomimetic compound to TiO_2 photocatalyst without a calcination process. Additionally, this synthesis method had advantages that could obtain high crystallization by lower precursor concentration in short synthesis time.

Chapter 3 describes the syntheses of photocatalysts modifying vanadium and silica to TiO_2 , and their evaluations of adsorption and photodecomposition abilities for ionic species in aqueous solution. The synthesized vanadium-modified TiO_2 (VT), Si-doped TiO_2 (SiT) and vanadium-modified Si-doped TiO_2 (VSiT) particles had negative charge at weak-acidic pH, and they effectively adsorbed a cationic dye such as methylene blue (MB), compared to bare TiO_2 . Especially, VT and SiT were effective for the decomposition of MB because of good valance between the adsorptivities and photoactivities. In contrast, VSiT exhibited the lower photodecomposition efficiency for MB. The strongest adsorptivity lead to the lower decomposition efficiency. Those results indicated to be needed to select a photocatalyst in accordance with the target species.

Chapter 4 describes the photocatalytic ability of vanadium modified-N/Si-codoped TiO_2 (VNSiT) in order to obtain visible light responsive as well as high-adsorptivity for cationic species in aqueous solution. VNSiT exhibited high decomposition ability for dimethylsulfoxide (DMSO) in an aqueous

solution under visible-light irradiation. The high activity was related to their higher dispersibility and smaller average hydrodynamic diameters in water, compared to those of other photocatalysts. The vanadium species in the VNSiT exhibited a promoter effect, enhancing contact with the substrate molecule because of its high dispersibility.

Chapter 5 describes the water treatment ability of TiO₂-coated ceramic foam filter (TCF) prepared as a high-efficient photocatalytic-coating material. Photodecomposition of natural organic matter (NOM) in swamp water by a TCF was found to follow the same trend as the photodegradation of a humic acid (HA), which is a precursor of THMs and HAAs. The disinfection byproducts (DBPs) formation potential after chlorination of the photocatalytically treated water samples was strongly dependent on TOC and UV₂₅₄. Accordingly, the TOC and UV₂₅₄ values in aqueous solution were concluded to be key indicators of the photodecomposition efficiency.

Chapter 6 describes the establishment of novel evaluation system for water treatment efficiency using photocatalyst-coating glass plate. The photocatalyst-glass plate was obtained by dipping glass plate in the suspended photocatalyst solution. The plates decomposed cationic and anionic dyes, without regarding to their charges. Also, the electrostatic adsorptions of SiT-, VT-, VSiT-plates to cationic species could be conducted to the efficient photodecomposition. Furthermore, we could successfully analyze simultaneous monitoring of decrease in ibuprofen and formation of its by-product, by using flow evaluation system.

Chapter 7 describes the coating method by electrostatic interaction using cationic silane-coupling reagent as a spacer to bind between photocatalyst particle and glass plate. The highly dispersible SiT particles facilitated the stable coating onto glass plate, and the plate provided the photodecompositions of MB and indigo carmine (InC) under UV and visible light irradiations. In the photodecomposition of dissolved humic substances, the *k* value obtained from the UV₂₅₄ values on the SiT-dien-plate under UV irradiation was lower than its ability to decompose MB and InC standard solutions.

Chapter 8 described the concretion of this thesis and future prospects.

本論文では、自然光を利用した水質浄化材料の開発を目的とした、①二酸化チタンをベースにした機能性光触媒材料に関する基礎研究、②実用化を視野に入れた応用研究、③光触媒材料の性能評価のための新規分析技術の開発について記述した。

以下に、各章の概要を述べる。

第1章 緒言

光触媒反応の原理、光触媒の発展の歴史、光触媒を利用した水処理技術の有用性について述べた後、光触媒を水質浄化材料に活用する上で問題になる点として、汚染物質との接触効率、可視光照射下における応答性、材料の扱いやすさ等を指摘すると共に本研究の目的について記述した。

第2章 水質浄化を目的とする TiO_2 の光誘起超親水化反応を用いたヒドロキシアパタイト被覆アナターゼの調製

水中で窒素酸化物やカチオン性分子に対して吸着能を有する光触媒材料としてヒドロキシアパタイト被覆酸化チタン(HAp- TiO_2)を取りあげ、その合成法として、 TiO_2 に紫外光を照射することによって生じる光誘起超親水化反応を利用した方法を開発した。

本合成法は、 TiO_2 表面に紫外光を照射した際に生成するOH基に、カルシウムイオンとリン酸イオンを吸着させながらヒドロキシアパタイトを被覆するもので、用いる擬似体液の濃度を従来法の1/10に、反応時間を1時間程度に短縮することができた。また、本法で合成したHAp- TiO_2 は、塩基性有機色素であるメチレンブルー(MB)に対し、市販の光触媒(ST01)よりも高い分解効率を示すことがわかった。これより、光触媒への吸着能の付与は、水質浄化にとって有用であることが示唆された。

第3章 バナジウム/ケイ素複合 TiO_2 の合成とその水質浄化性能の評価

水中において負電荷を有するケイ酸を二酸化チタンにドーブした後、バナジン酸を担持したバナジウム担持ケイ素ドーブ二酸化チタン(VSiT)を開発し、その水質浄化性能を評価した。VSiTは、ケイ素ドーブ TiO_2 (SiT)やバナジウム担持 TiO_2 (VT)と比べ、暗所下において塩基性色素のMBに対し高い吸着性能を示したが、UV光照射下では分解効率が低下することがわかった。さらに、酸性色素であるインジゴカルミン(InC)に対しては吸着性能と分解効率がともに低下することがわかった。そこで、バナジウムの担持量を、チタンに対し、モル比0.005から0.001に減少させたところ、吸着能は減少したものの、分解速度はSiTの1.3倍に向上することがわかった。

第4章 水中におけるバナジウム担持窒素ケイ素共ドーブ TiO_2 に関する研究とその光触媒性能

前章で開発したVSiTに可視光応答性を持たせるため、窒素を共ドーブしたバナジウム担持窒素ケイ素共ドーブ TiO_2 (VNSiT)を合成し、その物性解析を行うとともに、暗所下での吸着性能と可視光照射下での光分解性能について評価した。水中における平均二次粒子径を測定したところ、ケイ素を含む光触媒は中性溶液中において高い分散性を示すことがわかった。また、ジメチルスルホキシド(DMSO)の分解実験において、VNSiTの方がNSiTよりも高い分解効率を示したことから、バナジウム担持による助触媒効果を確認することができた。

第5章 フミン酸及び沼水中の有機物質の TiO_2 被覆セラミックフィルターによる光分解：消毒副生成物の形成の可能性

実試料への応用の可能性を評価するため、環境水中に存在するフミン酸の光触媒分解を試みた。また、光触媒分解後の試料水を塩素処理した際に発生する消毒副生成物(トリハロメタン (THM)とハロ酢酸 (HAA))の濃度から、本法の浄水処理への適応性を評価した。 TiO_2 被覆セラミックフィルター (TCF)を用いたフミン酸の分解では、その過程で全有機炭素量が減少することから、この反応においてフミン酸は無機化されていることが確認された。また、その光触媒処理水を塩素処理し、THM 及び HAA の生成量を測定したところ、それら有害物質の生成はフミン酸濃度の減少に伴い抑制されることがわかった。さらに、桐生市内の沼の水に対し同様の操作を行った結果、フミン酸の分解実験と同様に有機炭素の無機化並びに THM と HAA の生成量の減少が確認できた。これより、光触媒材料は浄水処理に十分応用可能であることが示唆された。

第6章 イオン性色素やイブプロフェンを指標物質とするオンラインフローシステムを用いた光触媒材料の水質浄化性能評価法の開発

新しい光触媒材料性能評価法としてオンラインフローシステムを開発し、これを用いて光触媒粉末を担持した光触媒プレートの水質浄化性能を評価した。その結果、本システムを用いた MB の吸着/分解実験から、VT と SiT では MB の吸着速度が異なること、また、VSiT においては速度の異なる二つの吸着機構が存在することがわかった。さらに、イブプロフェンの分解実験では、指標物質の分解に伴う中間体の生成を確認することができた。これより、本システムは指標物質の濃度変化を正確にモニタリングできるだけでなく、その中間体の生成も追跡可能であることがわかった。

第7章 静電相互作用を用いた光触媒のガラスプレートへの固定化法とフロー評価法を用いた水質浄化性能評価

シランカップリング剤をスペーサとして用いるガラスプレートへの光触媒固定化法を開発し、その水質浄化性能をフローシステムを用いて評価した。この固定化法は負電荷を持つ光触媒と陽電荷を持つシランカップリング剤の静電相互作用を利用したもので、本法によりガラスプレートへ固定化した光触媒は MB や InC の吸着/分解において未固定の粉末のものと同様の傾向を示すことがわかった。これより、本法を用いれば粉末の特性を保持したまま光触媒をガラスプレートに固定化できることが確認できた。また前章で開発したフローシステムを用いて、フミン物質を含む土壌抽出液の光触媒分解をモニターしたところ、このフローシステムは実試料の分解評価にも十分応用可能であることが示唆された。

第8章 結言

本章では、本論文の総括と、本研究の今後の展望について記述した。