

メソ多孔性 TiO₂/BDD 複合電極の作製と促進酸化による水処理

Synthesis of mesoporous TiO₂/BDD hybrid electrode and water treatment by advanced oxidation process

○鈴木孝宗*、岡崎晟大**、高木海**、芹澤和泉**、寺島千晶*、藤嶋昭*

*：東京理科大学、**：(株)オーク製作所

論文要旨

ボロンドープダイヤモンド (BDD) 電極は広い電位窓を持ち、水を高電圧下で電気分解することでオゾン生成が可能な電極である。BDD 電極に光触媒能を付与することで、促進酸化に基づく水処理を簡便に実施できると考えられる。そこで本研究では、メソ多孔性酸化チタン薄膜を BDD 電極上に成膜した複合電極を作製した。浄水試験において、(オゾンなどの活性酸素種生成に基づく) 電気化学的効果と光触媒効果の相乗効果が見られたことから、本電極の有効性が実証できた。

Boron-doped diamond (BDD) electrode has a wide potential window and can produce ozone by water electrolysis at high voltage. By adding the photocatalytic activity to BDD, water treatment by advanced oxidation process (AOP) would be conducted easily. In this study, mesoporous TiO₂/BDD hybrid electrode was prepared. Synergetic effect between electrochemical and photocatalytic water treatment was observed, clarifying the usefulness of the hybrid electrode.

キーワード：促進酸化法、浄水処理、相乗効果

1. はじめに

ボロンドープダイヤモンド (BDD) 電極はバックグラウンド電流が小さく、物理的/化学的に安定で、メタルフリーの環境に優しい電極である [1]。その最大の特徴は電位窓が広いことにあり、水の電気分解を高電圧下で行えるため、酸素ではなくオゾンを生産することが可能である。オゾンは強い酸化力 (酸化還元電位：2.07 V) を持つ上、最終的には無害な酸素に戻り残留しないことから、環境に優しい浄化技術として注目されており、水処理にも使われている。しかしながら、農薬、医薬品、染料、工業材料など様々な用途で難分解性有機物が使われており、これらの分解にはオゾンの酸化力では不十分なことも多い。

そこで、オゾンの他に紫外線や光触媒を組み合わせ、オゾンや過酸化水素 (酸化還元電位：1.77 V) を分解させることで、より強力な酸化力を持つヒドロキシラジカル(OH \cdot) (酸化還元電位：2.85 V) を効率的に作り出す促進酸化法が効率的な水処理方法として盛んに研究されている。一例として、光触媒担持チタンメッシュフィルタ (TiO₂-modified Ti-mesh filter ; TMiP) を含む反応槽内に、オゾンガスを外部より導入するシステムが提案されている [2]。しかし、様々な用途展開を考えた場合、*in-situ* でオゾンが供給できる小型・簡便な浄水システムが望ましい。そこで、我々は BDD 電極に酸化チタン微細構造を付加することで、オゾン生成と光触媒反応を同時に実現できる複合電極を作製し、促進酸化を簡便に実施することを目指した。

2. 複合電極の作製

両親媒性の界面活性剤を有機鋳型としたゾルゲル法を用いて BDD 電極上にメソ多孔性酸化チタン薄膜を成膜することで複合電極を作製した。先行研究に基づき、両親媒性の界面活性剤と酸化チタンのゾルから構成される前駆溶液を調整した[3]。スピコート法により BDD 電極上に成膜した後、電気炉で 400℃、1 時間焼成することで、界面活性剤の除去とメソ細孔骨格の結晶化を同時に行った[4]。

3. 複合電極の構造および性能

図 1 に複合電極の SEM 像を示す。高倍率画像からは直径約 20 nm 程度のナノ細孔が充填した様子が、低倍率画像からはマイクロメートルオーダーの亀裂から BDD 電極が露出している様子が見て取れた。細孔骨格については、薄膜 X 線回折および Raman スペクトル測定によりアナターゼ型に結晶化していることを確認した。また、電流-電圧測定を行ったところ整流特性が見られたことから、p 型半導体である BDD と n 型半導体である酸化チタンの間で、p/n ヘテロ接合が形成されていることを確認した。複合電極の光触媒活性を評価したところ、「BDD (バンドギャップ: 5.5 eV) 内でも光キャリアが形成されること」および「ヘテロ界面における電位勾配により光キャリア分離が促進されること」により、深紫外線 (波長: 222 nm (5.6 eV)) 照射下で、顕著な光触媒活性の向上が観測された[4]。

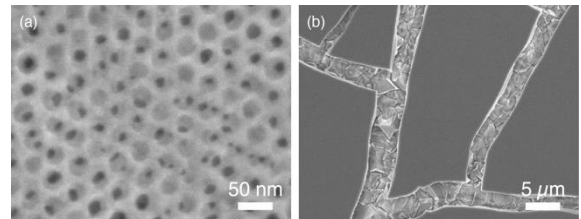


図 1. 多孔性 TiO₂/BDD 複合電極の (a) 高倍率および (b) 低倍率 SEM 画像 (上面図)

作製した複合電極のサイクリックボルタモグラムを図 2 に示す。上述したように亀裂を通じて一部の BDD 電極は露出しているものの、その大部分は TiO₂ 膜に覆われているため、電流密度は BDD 電極単体に比べて著しく低下した。その一方、BDD 電極に特有な広い電位窓は維持されており、複合電極をアノードとして用いることで、高電圧下での水の電気分解

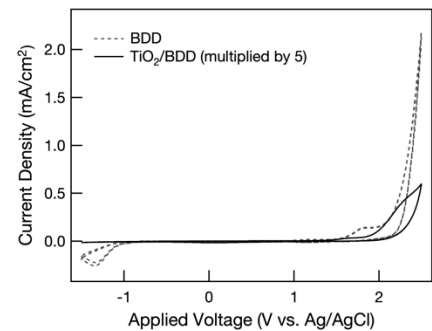


図 2. BDD 電極および複合電極のサイクリックボルタモグラム

3H₂O → O₃ + 6H⁺ + 6e⁻

が可能となる。その結果、オゾンガスが発生し、その生成量は図 3 (a) に示すように印加電流値に比例した[5]。

処理水中に溶存オゾン検出されなかった一方、印加電流値に比例した量の過酸化水素が検出された (図 3 (b))。高電圧下での水の電気分解では、オゾン以外の活性酸素種 (過酸化水素、ヒドロキシラジカル) も生成しうる。そのため、過酸化水素の生成過程としては、電気分解による直接生成の他、ヒドロキシラジカル同士の重合も考えられるが、オゾンガスと水との連鎖反応[6]が最も支配的ではないかと考えている。印加電流を

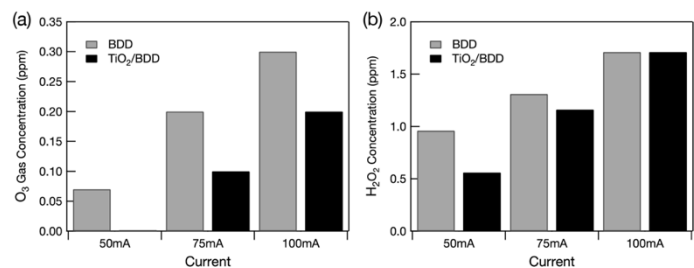


図 3. BDD 電極および複合電極から生成した (a) オゾンガスおよび (b) 過酸化水素量

50 mA にした際は、BDD 露出面積の減少から複合電極からオゾンガスが発生せず、100 mA にした際は、複合電極・BDD 電極双方から生成する過酸化水素量が同等であったため、TiO₂ 膜の剥離が疑われた。そのため、後述する浄水試験は印加電流を 75 mA にして実施した。

4. 複合電極による促進酸化の実現とその要因説明

図4に示した実験系を用いたメチレンブルー (MB) の分解実験から、複合電極の浄水能を評価した。図5 (a) に結果を示すが、電気化学的効果[暗状態で電流印加] (△)と光触媒効果[深紫外線照射のみで電流印加無し] (□)を併用[深紫外線照射下で電流印加]した際に分解したMB量 (●)は、電気化学的効果のみと光触媒効果のみにより分解したMBの単純和(点線)よりも多くなり、相乗効果が観測された。この結果から、作製した複合電極を用いて促進酸化を行えることを示せた。また、BDD電極単体(図5 (b))では相乗効果が見られなかったことから、相乗効果は酸化チタン層に起因することが明らかとなった。

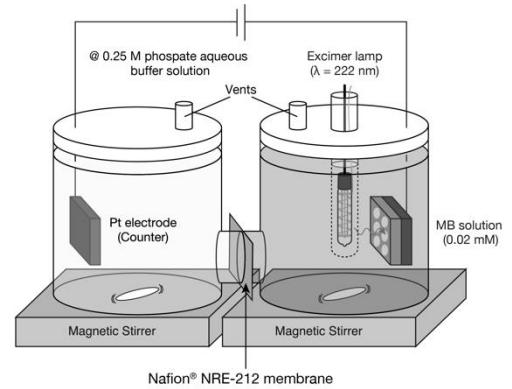
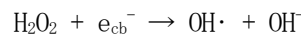


図4. 実験系の模式図

酸化チタンが光励起を起こすと、価電子帯と伝導帯にそれぞれ正孔と電子が生成する。この内、どちらがMBの分解に寄与するか調べるため、正孔の犠牲試薬であるギ酸を添加した上で、複合電極の光触媒活性試験を行った。その結果を図6に示すが、ギ酸を添加(◇)することで光触媒活性は著しく減少した。とりわけ反応初期においては、MBの分解量は光照射のみにおける分解量(×)と同等であり、光触媒活性はほとんど見られなかった。したがって、光触媒反応におけるMB分解は主に価電子帯の正孔による酸化反応に起因し、伝導帯電子はほとんど寄与していないと考えられる。複合電極に電流を印加し処理水中に過酸化水素が生成されると、酸化チタンの伝導帯電子(e_{cb}^-)は過酸化水素の還元



に利用され、酸化分解力の強いヒドロキシラジカル($OH\cdot$)を形成することができる。その結果、深紫外線照射下で複合電極に電流を印加した際に、促進酸化が生じたと考えられる[5]。

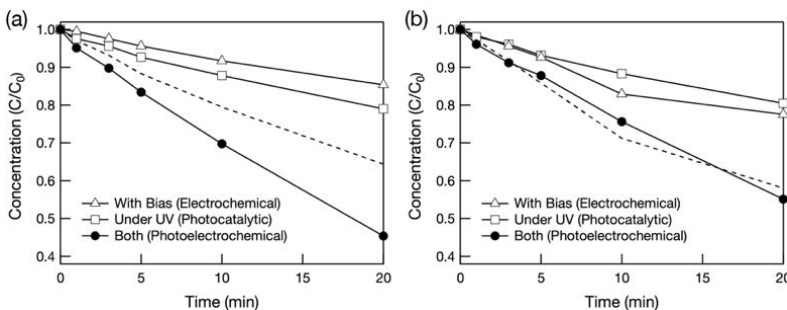


図5. (a)複合電極および(b)BDD電極におけるMB濃度の時間変化

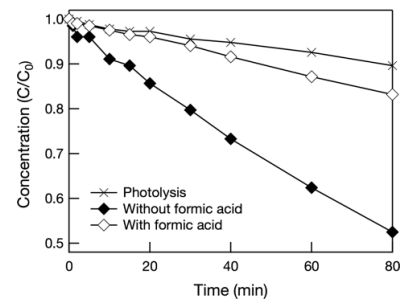


図6. ギ酸の有無によるMB分解の様子の違い

5. 複合電極を用いた難分解性医薬品の除去

実際の河川水・湖沼水中から難分解性医薬品の検出が報告されており、水生生物に与える悪影響の他、耐薬品性バクテリアの発生、ならびに飲料水汚染などが危惧されている。そこで、合成抗菌剤として広く利用されている一方、生分解性に乏しいため、既存の生物学的水処理法では完全には除去できないスルファメトキサゾール(SMX)を分解対象に選び、図7に示した実験系を用いて複合電極の実用可能性を調査した。なお、長時間運転による酸化チタン層の剥離を防ぐため、複合電極は光触媒として利用し、別途BDD電極を設けた。

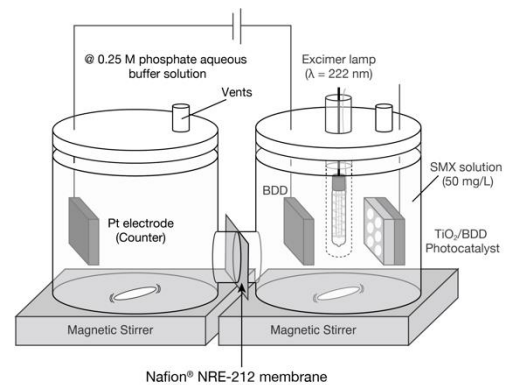


図7 SMX分解実験系の模式図

浄水能については、水中に存在する有機物の総量を有機物中に含まれる炭素量で表した「水の汚れ」を示す指標の1つである全有機体炭素 (Total Organic Carbon : TOC) から評価した (図8)。なお、水道の水質基準では、水中の TOC 濃度が 3 mg/L 以下にすることが求められている。複合電極に深紫外線を照射し、光触媒反応 (□) を施しても (深紫外線のみを照射した光分解 (×) 同様) TOC 濃度はあまり減少しなかったことから、SMX 由来の有機成分の大部分が残存し続けたと考えられる。一方、BDD 電極の電気化学反応による処理 (△) では、TOC 濃度がほぼ 0 にする事ができたため SMX の完全分解除去に成功したが、処理時間を要した。それらに対し、光触媒反応と電気化学反応を併用した場合 (●) は短時間で SMX 完全分解除去を達成できた。そのため、メソ多孔性酸化チタン層の耐久性を上げることができれば、本研究で作製した複合電極は実際の水処理においても有用であることが示唆された [7]。

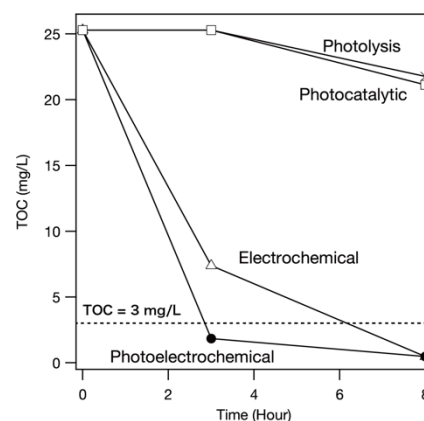


図8 SMX 分解に伴う TOC の時間変化

謝辞

本研究は、東京理科大学 研究推進機構 総合研究院 光触媒研究推進拠点 共同利用・共同研究の支援および東京応化財団の助成により行われました。TOC 測定は本学 鈴木智順先生、野口滉矢君に協力いただきました。

参考文献

- [1] (a) Y. Einaga, *J. Appl. Electrochem.*, **40**, 1807-1816 (2010); (b) Y. Einaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **91**, 1752-1762 (2018)
- [2] T. Ochiai *et al.*, *Water*, **5**, 1101-1115 (2013)
- [3] (a) X. Jiang, N. Suzuki *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 3286-3291 (2013); (b) N. Suzuki *et al.*, *Chem. Lett.*, **44**, 656-658 (2015)
- [4] N. Suzuki *et al.*, *Molecules*, **23**, 3095 (2018)
- [5] N. Suzuki *et al.*, *RSC Adv.*, **10**, 1793-1798 (2020)
- [6] K. Ikemizu *et al.*, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **20**, 77-81 (1987)
- [7] N. Suzuki *et al.*, *Chemosphere*, **287**, 132029 (2022)