

# 過酸化水素の電気分解により金属表面で発生する水酸化ラジカルを利用した難分解性有機物質の効率的な分解除去システムの開発

研究代表者 岡山大学大学院自然科学研究科 教授 中西一弘  
共同研究者 岡山大学大学院自然科学研究科 助教授 今村維克  
共同研究者 岡山大学大学院自然科学研究科 助手 今中洋行

## 1. 緒言

工業・生活排水に含まれる難分解性有機物質は河川や湖沼などの水環境に対する汚染物質となりうるため、その分解除去は不可欠である。難分解性有機物質の処理方法として活性炭処理や生物分解処理など様々な方法が実施されている。しかし、活性炭処理では吸着剤の再生や廃棄などの処理が必要であり、それらの処理には多大なエネルギー・労力を必要とする。また、生物処理においても汚泥の後処理が不可欠である。これらのことから、効率的で簡易な難分解性有機物質の処理技術の開発には多大な関心が注がれている。

一方、以前より難分解性有機物質をオゾンや水酸化ラジカルなどの活性酸素種で分解するという技術が検討されている<sup>[1-5]</sup>。このラジカル酸化を利用した処理技術では分解生成物の後処理が容易であり、ランニングコストが比較的低いというメリットがある。しかし、水酸化ラジカルのように酸化力が高いラジカルでは、寿命が極めて短い(数 $\mu$ s 程度)ため十分な分解効果を得るためには莫大な発生量が必要となる<sup>[6]</sup>。逆にオゾンのように比較的安定で長寿命のラジカルは有機物を酸化分解する能力が低いという決定的な問題がある。このような『ラジカルの酸化力と寿命』のジレンマによりラジカル酸化を利用した有効な難分解性有機物質の酸化分解システムは確立されていないのが現状である。

一方、申請者らは近年、 $H_2O_2$  の電気分解を利用した次のような新規な OH ラジカル発生システム ( $H_2O_2$ -電気分解処理, 『1.2. 原理』参照) を考案した<sup>[7,8]</sup>。これまでに本技術を用いて、ステンレス表面に不可逆的に吸着したタンパク質を速やかに酸化分解し、ほんの数分で完全に除去できることを実証している<sup>[9,10]</sup>。ここで廃水中の有害物質を金属などの導電性材料表面に局在化することが出来れば、 $H_2O_2$ -電気分解処理による洗浄操作と同様に有機物質を速やかに酸化分解、そして無害化できると考えられる。そこで本研究では、導電性材料に対するモデル有機物質の吸着および  $H_2O_2$ -電気分解処理による分解特性について検討した。

## 1.2. 原理

OH ラジカル( $\cdot OH$ )の発生方法の一つとして次式で示される Haber-Weiss 反応<sup>[11]</sup>が知られている。



Haber-Weiss 反応における電子の供与剤としては従来、 $\text{Cu}^+$ や $\text{Fe}^{2+}$ などの金属イオンが一般的であるが、負電圧を印加した電極表面から直接過酸化水素に電子を与えることも可能である<sup>[7,8]</sup>。この『 $\text{H}_2\text{O}_2$ -電気分解』反応を利用し、次のようなラジカル酸化システムが可能であると考えられる(図1)。まず、有機物質を金属表面に

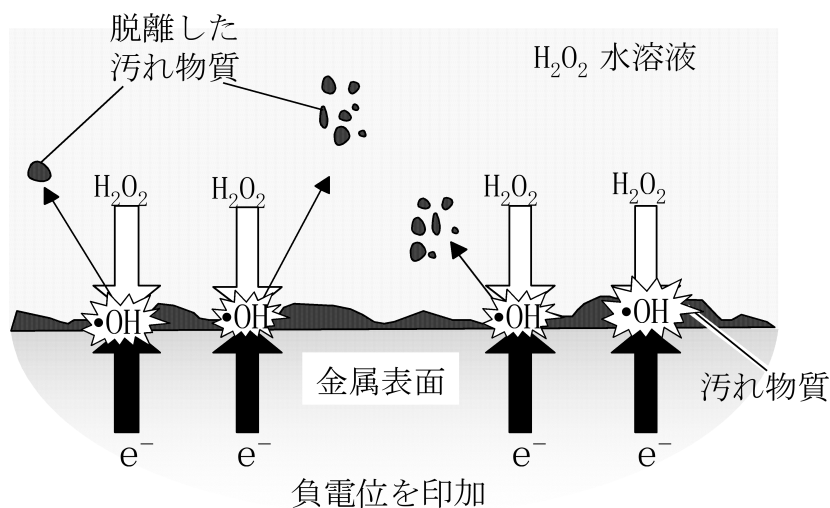


図1  $\text{H}_2\text{O}_2$ -電気分解洗浄の原理

吸着・局在化させる。その状態で過酸化水素と接触させ、金属表面に(水の電気分解が生じない程度の)微弱な負電圧を印加する。すると金属表面で過酸化水素分子が電子を受け取り、OHラジカルが発生する。このOHラジカルにより金属表面上の有機物質が酸化分解できると考えられる。

## 2. 実験方法

本研究では、 $\text{H}_2\text{O}_2$ -電気分解を利用した有機物質の吸着・分解システムとして、(1)有機物質の吸着剤(および $\text{H}_2\text{O}_2$ -電気分解での陰極)としてスチールウールをカラムに充填し、モデル有機物質を連続的に吸着・分解処理するカラム方式と(2)白金黒電極を金属表面として用いてモデル有機物質の吸着と $\text{H}_2\text{O}_2$ -電気分解による酸化分解を交互に行うバッチ方式の二つを用いた。

### 2.1 カラム方式による吸着・分解実験

図2に実験に用いたカラム方式反応器の概略図を示す。内径13 mm、長さ25 mmのガラス円筒内に市販のスチールウール

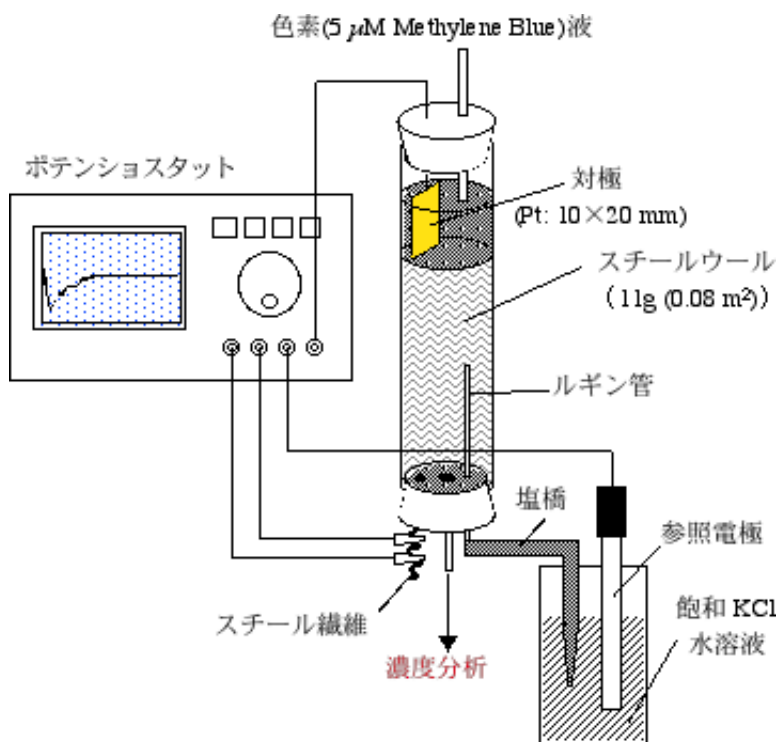


図2 カラム方式の吸着・酸化分解反応装置

(SUS304)を詰め込んだ。このときスチールウールの表面積は  $0.08 \text{ m}^2$  であり、スチールウールの充填層の高さは  $20 \text{ cm}$  であった。モデル有機物質としてはカチオン性色素である Methylene blue (MB, モル吸光係数:  $80,000 \text{ Abs}/(\text{M}\cdot\text{cm})$  at  $665 \text{ nm}$ ) を用いた。MB を  $100 \text{ mM KNO}_3$  水溶液(pH 5.8)に終濃度が  $5 \mu\text{M}$  となるように溶かし、さらに過酸化水素を終濃度で  $5 \text{ mM}$  添加した。この試験液をペリスターポンプを用いて流速  $2.0 \text{ mL}/\text{min}$  で連続的にカラムに流し、カラム内のスチールウールには負電位 ( $-0.2 \text{ V vs Ag}/\text{AgCl}$ ) を印加した。カラムから流出した液をサンプリングし、紫外可視分光光度計 (島津製作所製 UV-160) を用いて色素の残留量および残留物の紫外可視吸光スペクトルを測定した。

## 2.2 バッチ方式による吸着・分解実験

白金黒電極の作成・評価およびモデル有機物質の吸着・分解実験は全て光路長および幅ともに  $1 \text{ cm}$  の石英セルを用いて行った (図3)。動作電極である白金黒電極とその対極以外にルギン管を介して Ag/AgCl 参照電極を設置した。白金黒電極の電位・電流はポテンシヨ・ガルバナスタット (北斗電工社製, HSV-100) により制御・計測した。

### i. 白金黒電極の作成

白金黒電極とは白金表面に白金のナノオーダーの超微粒子を積層させたものであり、その表面積は白金基板の数十から数百倍に達する。この白金黒電極は次のようにして作成した。まず、六塩化白金酸と酢酸鉛三水和物の粉末をそれぞれ終濃度で  $33 \text{ mg}/\text{mL}$ ,  $0.33 \text{ mg}/\text{mL}$  になるように精製水に加えた。この白金酸水溶液  $3 \text{ mL}$  を石英セルに満たし、そこに  $6.67 \times 15 \times 0.02 \text{ mm}$  の白金板を浸した。さらに、対極用に  $10 \times 15 \times 0.02 \text{ mm}$  の白金板を取り付け、 $30 \text{ mA}/\text{cm}^2$  の電流密度で  $5$  分間カソード分極した。これにより白金電極上に白金黒超微粒子をコーティングした。さらに石英セル内を精製水で十分濯いだ後、 $0.1 \text{ M}$  硫酸水溶液で満たし、白金黒電極をカソードおよびアノード分極 ( $\pm 0.3 \text{ V vs Ag}/\text{AgCl}$ ) した。

### ii. 白金黒電極のサイクリックボルタンメトリー

作成した白金黒電極を  $0.1 \text{ M}$  硫酸水溶液

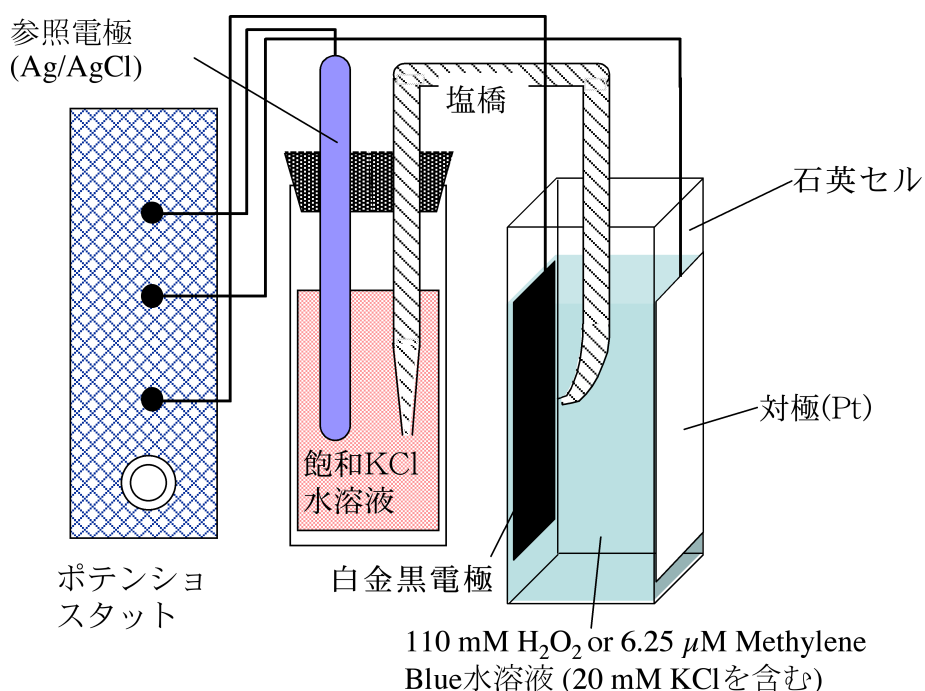


図3 バッチ方式吸着・酸化分解反応装置

に浸し、 $-0.3 \sim +1.0 \text{ V vs Ag/AgCl}$  の範囲で電位を走査した。スイープ速度は  $10 \text{ mV/s}$  とした。白金黒電極のサイクリックボルタンメトリーにおける水素原子吸着波の電気量は  $1 \text{ cm}^2$  あたり  $210 \mu\text{C}$  として<sup>[12]</sup>、白金黒電極の表面積を算出した。

### iii. 吸着実験

モデル有機物質として Methylene blue を  $6.25 \mu\text{M}$  含む水溶液 ( $20 \text{ mM KCl}$ ,  $\text{pH } 5.8$ ) を調製した。この MB 水溶液  $3 \text{ mL}$  を白金黒電極を設置した石英セルに入れた。このときの波長  $665 \text{ nm}$  における吸光度の経時変化を測定した。また、その結果、白金黒電極への MB の吸着は極めて進行が遅いことが分かった。そこで、石英セル中の MB 水溶液を長さ  $4 \text{ mm}$  の撹拌子を用いて  $1500 \text{ rpm}$  で撹拌した場合についても吸光度の時間変化を調べた。

### iv. $\text{H}_2\text{O}_2$ -電気分解処理

吸着実験後の MB 水溶液に過酸化水素を終濃度が  $100 \text{ mM}(0.3\%)$  になるように加えた。さらに、対極 (白金) とルギン管を設置し、白金黒電極に負電位 ( $-0.2 \text{ V vs Ag/AgCl}$ ) を  $5$  分間印加した。この  $\text{H}_2\text{O}_2$ -電気分解処理ときの発生電流値はポテンショ・ガルバノスタットにより計測・記録した。また、 $\text{H}_2\text{O}_2$ -電気分解処理前後の MB 水溶液の吸光度を測定することにより、 $\text{H}_2\text{O}_2$ -電気分解による遊離状態の MB 分子の酸化分解の度合いについても検討した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 カラム方式による吸着・分解実験

カラム方式による吸着・分解実験前後の MB の吸収スペクトルを図 4 に示す。  $665 \text{ nm}$  における吸光度で比較すると、今回の実験条件では未反応の色素濃度は  $1/5$  に減少したことが分かる。これより本手法の有効性が確認できた。また、本処理における発生電流密度は  $-0.3 \text{ mA/cm}^2$  であった。

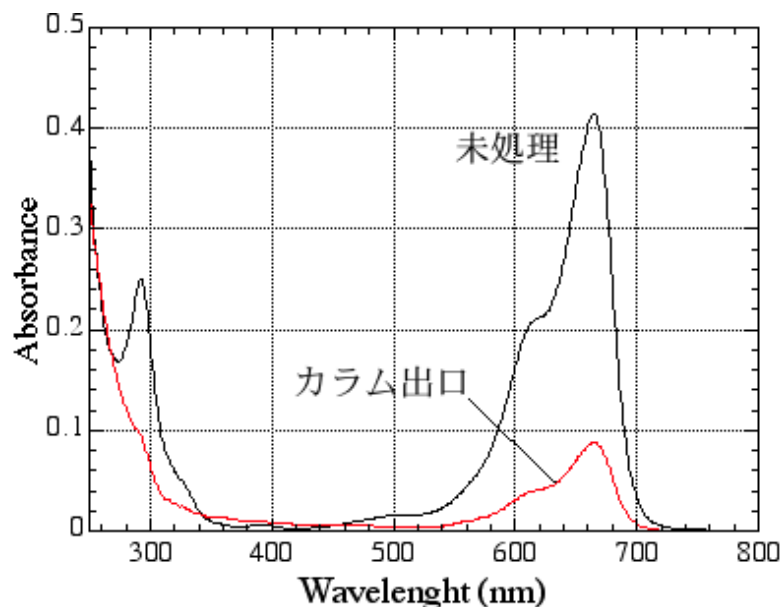


図4 カラム方式の吸着・酸化分解反応器による色素 (Methylene Blue)水溶液の脱色試験

処理前後の MB の吸収スペクトル (図 4) を比較すると、可視光域の吸収ピークだけでなく、紫外光のピークも同様に減少していることが分かる (300 nm 以下での吸光度の立ち上がりは支持電解質の硝酸イオンによる吸収である)。これより、有機物質の特定の分子結合が OH ラジカルによって攻撃されるのではなく、分子全体が満遍なく反応しているものと考えられる。これらのことから本分解手法は、OH ラジカルとの反応しやすさ/しにくさ (分子結合の切れやすさ・切れにくさ) によらず、広範な有機物質の酸化分解に有効である可能性が考えられる。

### 3.2 バッチ方式による吸着・分解実験

図 5 に白金黒電極のサイクリックボルタンメトリーの結果を示す。また、図中には比較のため、白金黒を析出させていない白金電極の結果も示してある。これより、白金黒の析出により電位走査に伴う発生電流値が大幅に増加していることが分かる。図 5 中のマイナス側に電位走査した場合の曲線のうち -0.24 V から -0.2 V vs Ag/Cl にかけて、下向きに二つのピークが見られた。これらのピークは電極表面への水素吸着によるものであり、このピーク面積から白金黒電極の面積は  $95 \text{ cm}^2$  であることがわかった。もともと白金基板の面積は  $1 \text{ cm}^2$  なので、電気化学的処理により電極面積を約 100 倍にすることができた。

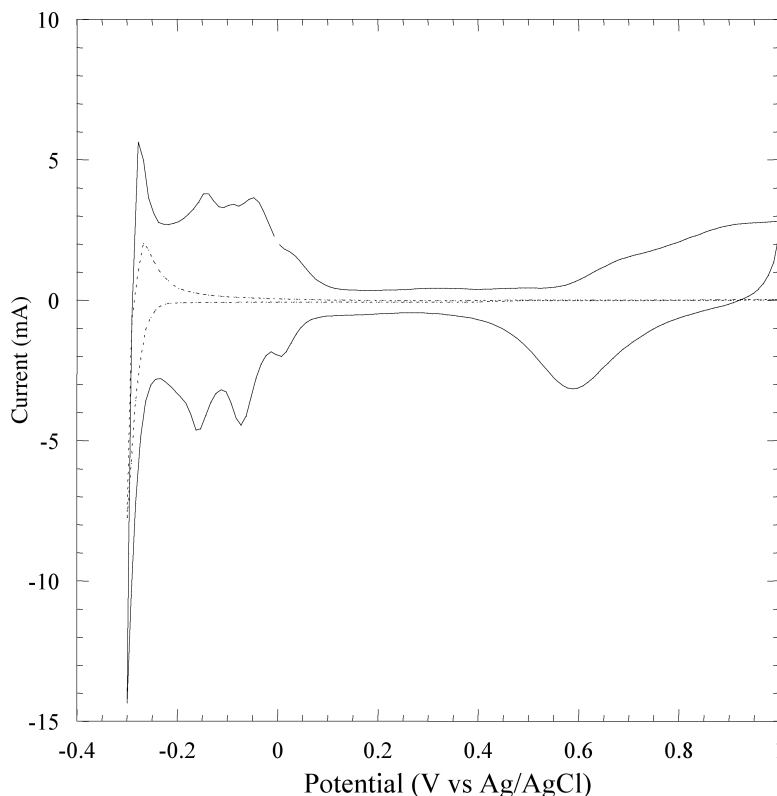


図5 白金黒電極 (実線) および白金電極 (点線) の0.1 M硫酸水溶液中におけるサイクリックボルタンメトリーの結果

また、-0.22 V vs Ag/AgCl 以下では水の電気分解による発生電流値の急激な増大が見られた。これより、 $\text{H}_2\text{O}_2$ -電気分解処理時の印加電位は-0.2 V vs Ag/AgCl で行うこととした。

図 6 には無攪拌状態での白金黒電極に対する MB の吸着過程を示す。これより MB の吸着は極めて緩やかに進行することがわかる。これは、白金黒電極には、ナノオーダーの白金微粒子が積層しており、その白金微粒子間の微小な間隙を MB 分子が拡散・浸透していくのに

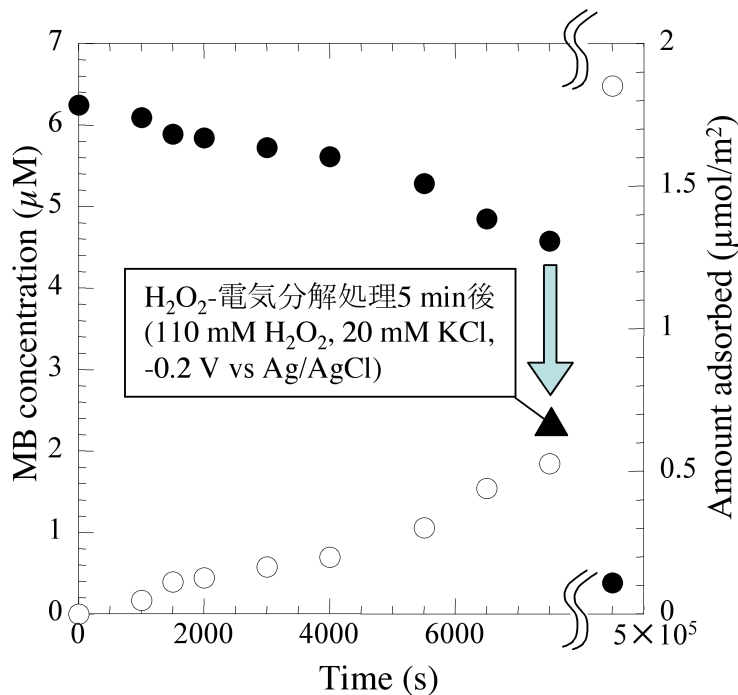


図6 白金黒電極に対するMethylene blueの吸着過程 (遊離のMB濃度：●，吸着量：○)

96500 C/mol (Faraday 定数) = 4.4  $\mu\text{mol}$ ; 陰極と陽極で等量の過酸化水素が消費されるとして、 $4.4 \mu\text{mol} \times 2 = 8.8 \mu\text{mol}$ 。これは、過酸化水素の初期量の3%弱である。このことから、過酸化水素の初期濃度に対して  $\text{H}_2\text{O}_2$ -電気分解による消費量が極微量であり、仮に有機物質を吸着させた吸着剤 (白金黒電極) を吸着槽から取りだし、別の槽内で  $\text{H}_2\text{O}_2$ -電気分解処理 (吸着剤の再生) を行うのであれば、その際に用いる過酸化水素水溶液は繰り返し利用が可能であると考えられる。

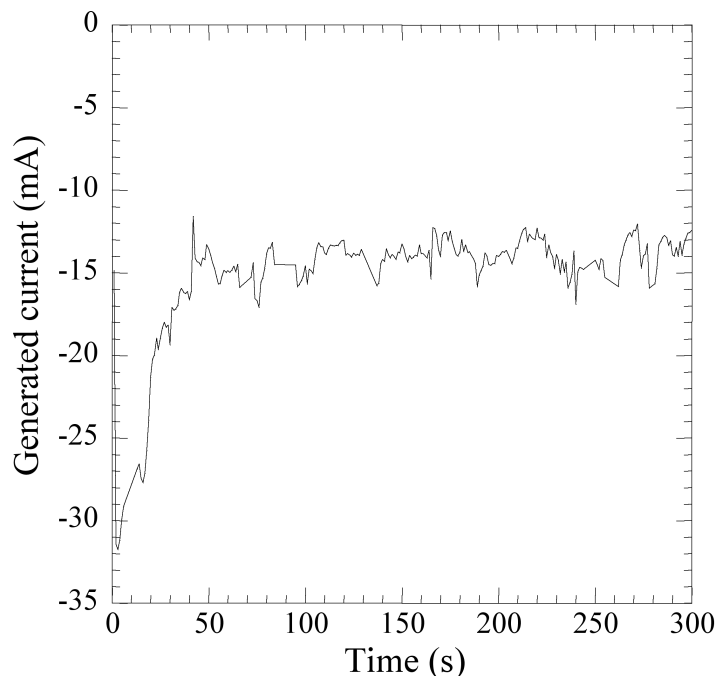


図7 白金黒電極 (表面積:  $95 \text{ cm}^2$ )の $\text{H}_2\text{O}_2$ -電気分解処理における発生電流値の経時変化 (110 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 20 mM KCl,  $-0.2 \text{ V vs Ag/AgCl}$ )

相当の時間を要するためと考えられる。

図7には $\text{H}_2\text{O}_2$ -電気分解処理時における発生電流値の経時変化を示す。処理開始直後に一時的に数十 mA の電流が発生するが、これは電位印加に伴うイオンの移動によるものである。その後は、対極での気泡の発生・移動に伴うスパイク状のノイズが見られるものの、ほぼ5分間は電流値がほぼ一定であることが分かる。発生電流値を $-14 \text{ mA}$ とすると、5分間の $\text{H}_2\text{O}_2$ -電気分解処理で消費される過酸化水素の量は約  $9 \mu\text{mol}$  と見積もられる ( $14 \text{ mA} \times 300 \text{ s} = 4.2 \text{ C}$ ;  $4.2 \text{ C} \div$

$\text{H}_2\text{O}_2$ -電気分解処理後の MB 濃度を測定したところ、処理前の約半分になることがわかった(図 6,  $4.6 \mu\text{M} \rightarrow 2.3 \mu\text{M}$ )。5分間ではほとんど MB の吸着が進行しないことから、 $\text{H}_2\text{O}_2$ -電気分解処理により (吸着されていない) 遊離の MB 分子も効果的に酸化分解できるものと考えられる。一方、以前、当

研究室において  $\text{H}_2\text{O}_2$  の紫外線分解により  $\text{OH}$  ラジカルを発生させ (UV- $\text{H}_2\text{O}_2$  処理), これにより MB 水溶液の脱色を行った<sup>[13]</sup>. その結果, 13 W の紫外線の照射で 5 分以内に約 9 割の MB が酸化分解されることを報告している. これより, 遊離状態の有機物質に関しては UV- $\text{H}_2\text{O}_2$  処理の方が分解速度の点で優れていると考えられる, しかし,  $\text{H}_2\text{O}_2$ -電気分解処理で消費される電力は 15 mW (-14 mA×1 V) と極めて小さく, 電力効率はその他の酸化分解手法に比べて桁違いに高いものと考えられる.

白金黒電極を用いて, MB の吸着(6.25  $\mu\text{M}$ )と  $\text{H}_2\text{O}_2$ -電気分解処理を繰り返し行ったときの MB 濃度および白金黒電極に対する吸着の変化を図 8 に示す. これより白金黒電極に MB を吸着させても,  $\text{H}_2\text{O}_2$ -電気分解処理することによって, 再び MB 水溶液に浸せば, 初回吸着時と同様に MB が吸着していくことがわかる.

既往の研究から MB の金属表面に対する最大吸着量は約 2.5  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  であることが報告されている<sup>[14]</sup>. これより, MB を 4 時間吸着させた場合には白金黒電極表面の 3/4 が MB で覆われていることになる. このような場合でも  $\text{H}_2\text{O}_2$ -電気分解処理後には吸着能が回復しており,  $\text{H}_2\text{O}_2$ -電気分解処理によって白金黒電極表面をムラ無く再生できることが確認できた.

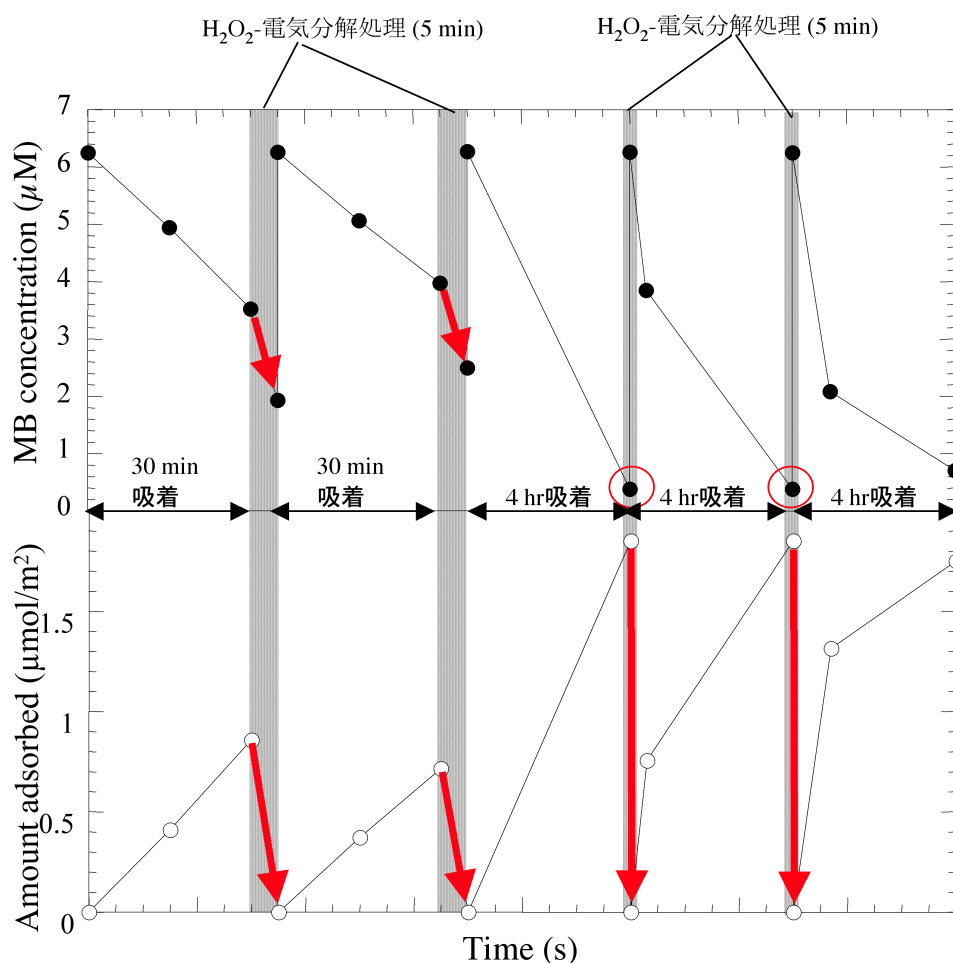


図8 白金黒電極に対するMethylene blueの吸着および $\text{H}_2\text{O}_2$ -電気分解処理における遊離のMB濃度 (●) と吸着量 (○) の推移

#### 4. 今後の課題

上述の通り、有機物質を金属表面に局在化（吸着）させた上で H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-電気分解処理することにより水溶液中の有機物質を酸化分解・除去できることがわかった。しかし、現段階ではあくまでその feasibility が検証されただけに過ぎず、さらなる検討の余地は多く残されている。まず、本実験では除去対象物質として特定の色素分子を用いたが、それ以外の様々な物質に対して、本手法の有効性を検証する必要がある。次に、カラム（流通）方式の処理装置では有機物質がより吸着しやすい物質を吸着・電極剤としてスクリーニングする必要がある。また、有機物質が吸着しやすく、かつ、十分量の OH ラジカルが発生する電位領域についても検討する必要がある。バッチ方式の処理装置では、除去対象物質の吸着・電極剤に対する吸着をより速やかに進行させる工夫が不可欠であろう。一般に比表面積が大きな材料ほど微細孔を豊富に有しており、除去対象物質を十分に吸着させるには長時間を要する。今後、比表面積と除去対象物質の拡散抵抗のジレンマを緩和・解消できるよう吸着・電極剤の作成条件をスクリーニングするとともに、原理的に異なる吸着・電極剤の作成方法について検討する必要があるだろう。

#### 文献

- [1] 都田昌之, 超音波テクノ, **12**, 2 (2000)
- [2] D.A. Bolon, and C.O. Kunz, *Polymer Eng. Sci.*, **12**(1972), 109.
- [3] R.R. Sowell, R.E. Cuthrell, D.M. Mattox, and R.D. Bland, *J. Vac. Sci. Technol.*, **11**(1974), 474.
- [4] K. Imamura, Y. Tada, H. Tanaka, T. Sakiyama, A. Tanaka, Y. Yamada, and K. Nakanishi: *J. Chem. Eng. Japan*, **34** (2001), 869.
- [5] A. Takehara, H. Urano, and S. Fukusaki: *J. Biosci. Bioeng.*, **90**(2000), 105.
- [6] 小林一雄, 活性酸素, 中野稔・浅田浩二・大柳善彦 編, 共立出版, (1988), pp.26-31
- [7] K. Imamura, Y. Tada, H. Tanaka, T. Sakiyama, and K. Nakanishi, *J. Colloid Interface Sci.*, **250** (2002), 409.
- [8] 特開 2002-173799
- [9] K. Imamura, T. Sakiyama, and K. Nakanishi, *Langmuir*, **18** (2002), 8033.
- [10] K. Imamura, I. Watanabe, T. Sakiyama, and K. Nakanishi, *J. Colloid Interface Sci.*, **265**(2003), 49.
- [11] 斉藤烈, 松郷誠一, 活性酸素, 中野稔・浅田浩二・大柳善彦 編, 共立出版, (1988), p.13-25
- [12] 藤嶋昭, 相澤益男, 井上徹, 電気化学測定法 (上) 第 13 版, 技報堂出版 (2000) p. 88.
- [13] K. Imamura, A. Hiramatsu, M. Imada, T. Sakiyama, A. Tanaka, Y. Yamada, and K. Nakanishi; *J. Chem. Eng. Japan*, **33** (2000), 253.
- [14] K. Imamura, E. Ikeda, T. Nagayasu, T. Sakiyama and K. Nakanishi; *J. Colloid Interface Sci.*, **245** (2002), 50.