

金属フタロシアニン内包マイクロカプセルによる廃液処理

高見浩二* 吉澤秀和* 阪田功** 北村吉朗*

Decontamination of Waste-water by Metal Phthalocyanines Encapsulated in Polymeric Microcapsules

Koji TAKAMI*, Hidekazu YOSHIKAWA*, Isao SAKATA**, Yoshiro KITAMURA*

(Received November 19, 2002)

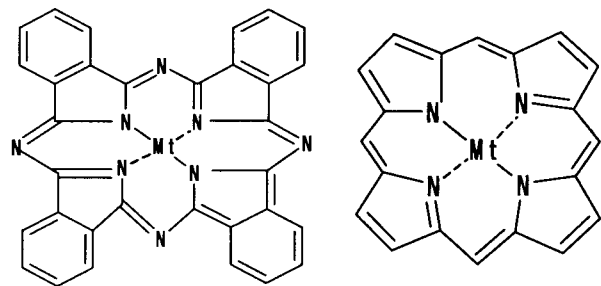
Polymeric microcapsules encapsulating iron phthalocyanine (Fe-Pc) and zinc phthalocyanine (Zn-Pc) were successfully prepared in this study. Absorption spectra of polymeric microcapsules encapsulating metal phthalocyanines were measured in visible light range. It was expected from the result that the polymeric microcapsules encapsulating metal phthalocyanines showed high photocatalytic activity upon irradiation with visible light such as sunlight. The catalytic and photocatalytic activities of encapsulated Fe-Pc and Zn-Pc were investigated in the decomposition of methylene blue in water. The encapsulated Fe-Pc with H_2O_2 exhibited a high catalytic activity. Methylene blue was efficiently decomposed by interaction of Fe-Pc with H_2O_2 .

Key words: microcapsule, decomposition, metal phthalocyanine, waste-water treatment, suspension polymerization

1 緒言

現在、環境保全及び環境浄化に関する様々な技術開発が進められている。特に、農業廃液や工業廃液中に含まれる有害有機物質の分解・除去技術の確立は、緊急且つ重要な課題である。廃液処理には微生物による処理が一般的であるが、微生物では分解しにくい有害有機物質も多く存在するため、より分解力の強い触媒の開発が望まれている (Anke Hadasch et al., 1998 ; V. Iliev et al., 2000)。

Fig. 1 に示す金属フタロシアニン (Mt-Pc) と金属ポルフィリン (Mt-Po) は、その中心部に大きな π 電子系を持つ特殊な電子環境中に金属イオンが配位しているため、触媒作用や光エネルギー変換など多くの特異な機能を持つ。Mt-Pc は Mt-Po の類縁体であり、自然界のクロロフィル、ヘモグロビンやチトクロムなどの Mt-Po 化合物が光合成、酸素担体や電子伝達体などとして重要な機能を果たしていることから、その類縁化合物として Mt-Pc も注目されて



金属フタロシアニン

金属ポルフィリン

Fig. 1 大環状金属錯体

いる (長ら, 1982 ; Wentao Gao et al., 2000)。

本研究では、大環状金属錯体である Mt-Pc と Mt-Po の酸化・還元反応への触媒効果に着目した。Mt-Pc は Mt-Po と同様の触媒効果を有し、さらに Mt-Po よりも安価である。以上の理由から本研究では Mt-Pc を用い、水中に溶存する難分解性の有害有機物質の分解・除去技術への応用について検討した。

* 岡山大学環境理工学部環境物質工学科

** 株式会社光ケミカル研究所

Mt-Pc は多くの溶媒に不溶性であり微粉体 (約 $1\ \mu\text{m}$) であるため回収が非常に困難である。このため Mt-Pc の使用において、微粉体の Mt-Pc をより大きい担体に固定させる必要がある。既往の研究では、Mt-Pc のポリマーへの共有結合 (H. Shirai et al., 1984)、イオン交換体への吸着 (V. Hequet et al, 2000)、シリカへの共有結合 (M. Sanchez et al., 1999) など、様々な固定化法が研究されている。これらの固定化に使用するためには、Mt-Pc にスルホ基等を導入して溶解性を高めた Mt-Pc を用いている。しかし、スルホ基を導入した Mt-Pc は導入していないものとは非常に安価となり、これらの固定化の多くは有機溶媒中で行うため有機廃液の大量排出が問題となる。

そこで本研究では、Fig. 1 に示した比較的安価な Mt-Pc を用い、これを内包したマイクロカプセルの調製を懸濁重合法を用い試みた。本論文では、調製した Mt-Pc 内包マイクロカプセルによる水可溶性有害有機物質の分解・除去技術への応用について、メチレンブルーを例に挙げその分解特性について検討した結果を報告する。

2 実験

2.1 懸濁重合法によるマイクロカプセル化

分散相として、スチレン (St, モノマー)、ジビニルベンゼン (DVB, 架橋剤) および過酸化ベンゾイル (BPO, 重合開始剤) を用いた。これに Mt-Pc を添加し、超音波浴中で微分散させた。本研究では Mt-Pc として鉄フタロシアニン (Fe-Pc)、亜鉛フタロシアニン (Zn-Pc) を用いた。連続相として、ポリビニルアルコール (PVA, 分散剤)、ドデシル硫酸ナトリウム (SDS, 分散相安定剤) の水溶液を用いた。

Fig. 2 にマイクロカプセル調製のフローチャートを示す。Fig. 3 に懸濁重合装置の概略図を示す。これらを重合装置に入れ、攪拌速度 400 rpm、75 °C、窒素雰囲気下で 6 時間懸濁重合させた。その後ろ過し、得られた Mt-Pc 内包マイクロカプセル (MC(Mt-Pc)) を 60 °C の温水で洗浄し、濾過による回収後、減圧乾燥させた。Fe-Pc 内包マイクロカプセルを MC(Fe-Pc)、Zn-Pc 内包マイクロカプセルを MC(Zn-Pc)、Mt-Pc を内包していないマイクロカプセルを MC(None) と表記する。

2.2 MC(Mt-Pc) の吸収スペクトル測定

調製したマイクロカプセルの吸収スペクトルを測定した。UV-2100PC (SHIMADZU 製) を用い、300-800 nm の波長領域で測定を行った。

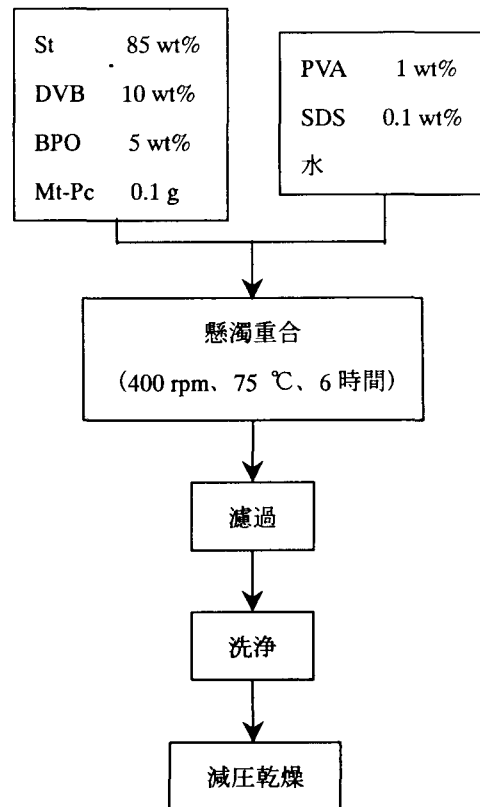


Fig. 2 マイクロカプセル調製のフローチャート

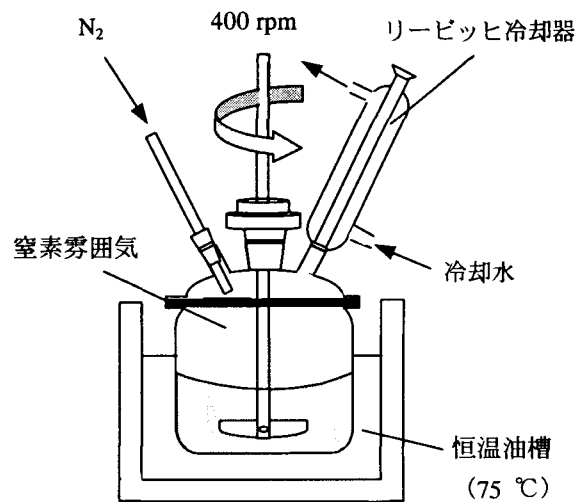


Fig. 3 懸濁重合装置

2.3 メチレンブルー分解実験

リン酸緩衝液 (pH7.2) にメチレンブルーを溶かした溶液 (約 1.7×10^{-5} mol/l) 300 ml 中に調製したマイクロカプセル (MC(None), MC(Zn-Pc), MC(Fe-Pc)) 4.5 g を分散させた。対照実験 (Ref.) としてマイクロカプセルを添加しない系についても同時に実施した。

2.3.1 光照射下での分解実験

各溶液をスターラーで攪拌しながら蛍光灯 (15 W) 点灯下でメチレンブルー分解実験を行った。Fig. 4 に光照射下での分解実験装置の概略図を示す。実験は暗室中で行い外部からの光は遮断した。溶液表面での照度は 2600 lx であった。所定時間 (0、6、12、24、48、72、96、120 時間) ごとに約 5 ml サンプルを採集し、吸光光度法 ($\lambda = 664 \text{ nm}$) によりメチレンブルー濃度を測定した。

2.3.2 暗所での分解実験

暗室中で各溶液をスターラーで攪拌しながらメチレンブルー分解実験を行った。その他の手順は 2.3.1 と同様の手順で分解実験を行った。

2.3.3 H_2O_2 を添加した系での分解実験

各溶液に過酸化水素水 (30%) 3 ml を添加し実験を行った。その他の手法は 2.3.1、2.3.2 と同様の手順で光照射、暗所での分解実験を行った。

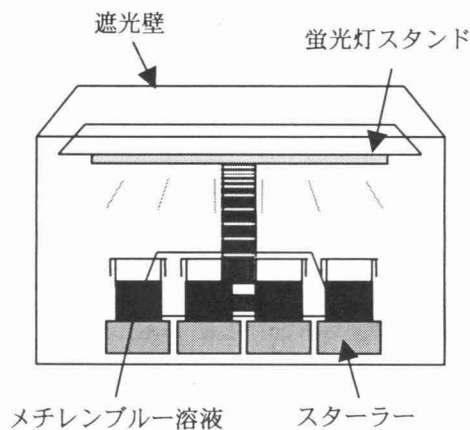


Fig. 4 光照射下での分解実験装置

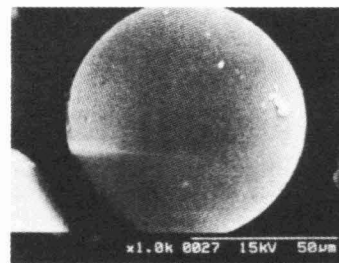
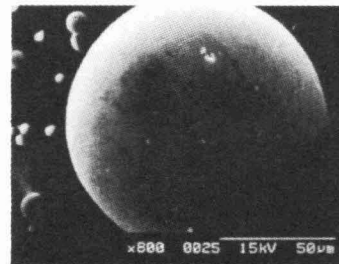
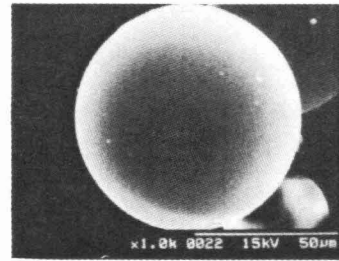
3 結果と考察

3.1 走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真

調製したマイクロカプセルの走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を Fig. 5 に示す。本実験で調製したマイクロカプセルは 3 種類とも表面が滑らかな球体であり、平均粒径は約 65 μm であった。

3.2 マイクロカプセルの吸収スペクトル

Mt-Pc と調製したマイクロカプセルの吸収スペクトルを Fig. 6 に示す。Mt-Pc は可視領域に大きな吸収を示すが、MC(None)はその領域での吸収を示さない。しかし、Mt-Pc を内包させることで可視領域に吸収を持たせることができた。この結果から、MC(Mt-Pc)は太陽光により励起する光触媒として用いることができると期待される。



MC(Fe-Pc)

Fig. 5 マイクロカプセルの SEM 写真

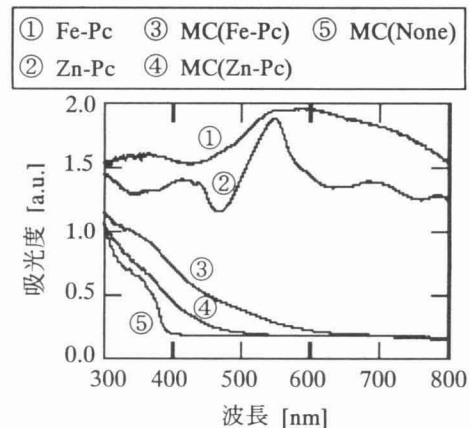


Fig. 6 マイクロカプセルの吸収スペクトル

3.3 メチレンブルー分解実験

3.3.1 暗所でのメチレンブルー濃度変化

一例として、 H_2O_2 を添加していない系 (暗所) でのメチレンブルー分解実験結果を Fig. 7 に示す。マイクロカプセルを添加しない Ref. に関して、メチレンブルー濃度は変化しなかった。MC(None) を添加した系では、カプセル表面へのメチレンブルーの吸着と考えられる濃度低下が初期に起こり、12 時間後には吸着平衡に達し、その後は一定値

を示した。MC(Fe-Pc)を添加した系でも同様に、初期に濃度低下が生じるが、12時間後以降も継続的に濃度低下した。これはFe-Pcによる分解効果であると考えられる。このような分解特性を解明するために次のような方法を用いた。

3.3.2 分解特性の検討方法

メチレンブルー濃度 C (mol/l)、時間 t (h)、分解速度定数 k (1/h) とおき、メチレンブルー分解速度式を次式で仮定した。

$$-\frac{dC}{dt} = kC \quad (1)$$

(1) 式を初期条件

$$C = C_i \quad \text{at} \quad t = 0 \quad (2)$$

の下で解くと次式が得られる。

$$\ln\left(\frac{C}{C_i}\right) = -kt \quad (3)$$

縦軸 $\ln\left(\frac{C}{C_i}\right)$ 、横軸 t のグラフ上で直線関係が得られ

れば、その直線の傾きから分解速度定数 k を求めることができる。

Fig. 7 のグラフの縦軸を対数に変換したグラフを Fig. 8 に示す。Fig. 8 より直線関係が得られたので、その傾きか

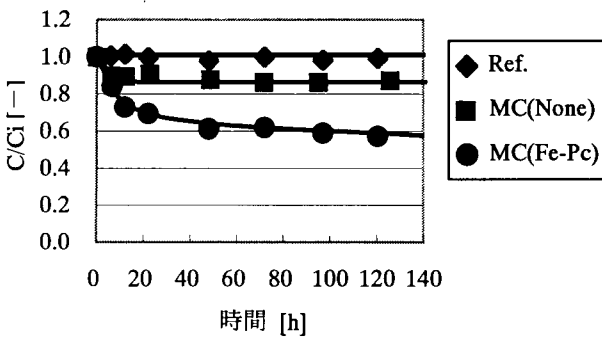


Fig. 7 メチレンブルー濃度変化 (暗所、H₂O₂なし)

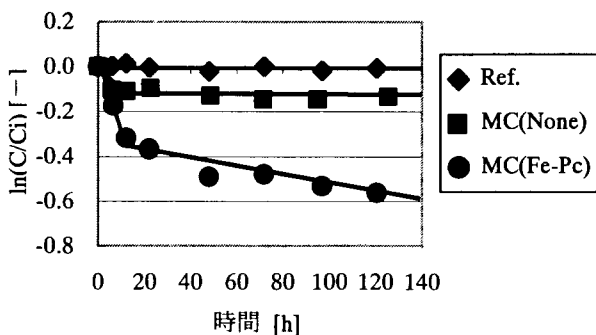


Fig. 8 メチレンブルー濃度変化 (Fig. 7 の縦軸変換)

ら分解速度定数 k を求めることができた。本研究では、吸着平衡に達する 12 時間後以降の直線の傾きから求めた分解速度定数を比較することにより MC(Mt-Pc)の分解特性を検討することにした。

3.3.3 分解速度定数 k の比較

H₂O₂を添加していない系 (光照射) での分解実験結果を Fig. 9 に示す。Ref.における結果から、メチレンブルーは蛍光灯の光のみによって分解する事が分かった。MC(None)とMC(Mt-Pc)で結果に大きな違いが見られなかった。これは、光による分解効果が大きいため Mt-Pc の光励起による分解効果が薄れ、見掛け上、光による分解の影響のみが現れたと考えられる。

H₂O₂を添加していない系 (暗所) での分解実験結果を Fig. 10 に示す。Ref.と MC(None)では $k = 0$ であるが、MC(Fe-Pc)とMC(Zn-Pc)では $k > 0$ であった。この結果から、MC(Mt-Pc)は暗所で分解能を持つことが分かった。

H₂O₂を添加した系 (光照射) での分解実験結果を Fig. 11 に、H₂O₂を添加した系 (暗所) での分解実験結果を Fig. 12 に示す。それぞれの図に関して、MC(Fe-Pc)の k の値が突出していた。これは、Fig. 13 に示す Fe-Pc と H₂O₂ との相互作用が生じ、より大きな分解効果が発現したためと考えられる (森田ら, 1998 ; D. Wohrle et al., 1987)。MC(Fe-Pc)ではこの相互作用が生じたのにMC(Zn-Pc)ではこの相互作用が生じなかった理由として Fe は遷移金属、Zn は典型金属という違いが考えられる。

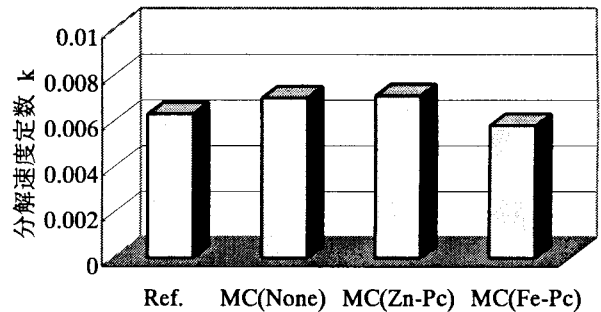


Fig. 9 メチレンブルー分解実験結果 (光照射, H₂O₂なし)

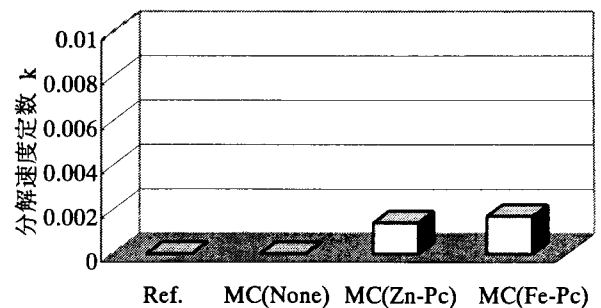


Fig. 10 メチレンブルー分解実験結果 (暗所, H₂O₂なし)

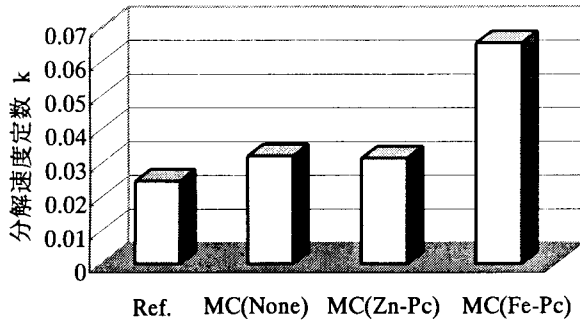
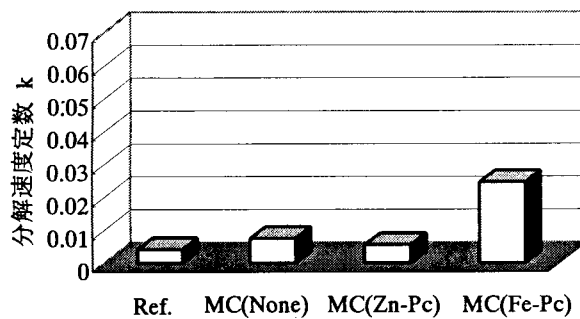
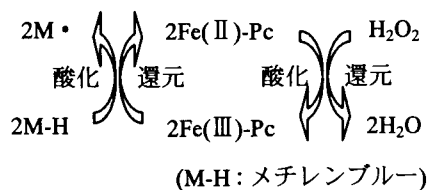
Fig. 11 メチレンブルー分解実験結果 (光照射, H₂O₂ 添加)Fig. 12 メチレンブルー分解実験結果 (暗所, H₂O₂ 添加)

Fig. 13 Fe-Pc の酸化還元特性

4 結言

懸濁重合法を用いて、金属フタロシアニンを内包したマイクロカプセルを調製することができた。金属フタロシアニン内包マイクロカプセルは可視領域に吸収を示した。

金属フタロシアニン内包マイクロカプセルは暗所で分解能を持つことが分かった。

Fe-Pc を内包したマイクロカプセルは過酸化水素水の添加により顕著な分解効果を示したが、Zn-Pc を内包したマイクロカプセルではそのような分解効果を示さなかった。この分解効果が発現する条件として、フタロシアニンに配位する金属が遷移金属でなければならないことが分かった。この結果から、内包する金属フタロシアニンの選択が非常に重要であると言える。

参考文献

Wentao Gao, Shufen Zhang, Jinzong Yang, Lin Huang (2000) : Metal phthalocyanine catalyzed oxidation of

4-nitrotoluene-2-sulfonic acid to 4,4'-dinitrostilbene-2,2'-disulfonic acid, *Dyes and Pigments*, **44**, pp.155-159.

Anke Hadasch, Alexander Sorkin, Alain Rabion and Bernard Meunier (1998) : Sequential addition of H₂O₂, pH and solvent effects as key factors in the oxidation of 2,4,6-trichlorophenol catalyzed by iron tetrasulfophthalocyanine, *New Journal of Chemistry*, **22** (1), pp.45-51.

V. Hequet, P. Le Cloirec, C. Gonzalez, B. Meunier (2000) : Photocatalytic degradation of atrazine by porphyrin and phthalocyanine complexes, *Chemosphere*, **41**, pp.379-386.

V. Iliev, L. Prahov, L. Bilyarska, H. Fischer, G. Schulz-Ekloff, D. Wohrle, L. Petrov (2000) : Oxidation and photooxidation of sulfide and thiosulfate ions catalyzed by transition metal chalcogenides and phthalocyanine complexes, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **151**, pp.161-169.

森田みゆき, 上館民夫, 渡辺寛人 (1998) : ペルオキシダーゼを触媒とする色素の分解反応とその応用, *表面*, **36**(8), pp.449-456.

Muriel Sanchez, Anke Hadasch, Alain Rabion and Bernard Meunier (1999) : Oxidation of 2,4,6-trichlorophenol catalyzed by iron phthalocyanines covalently bound to silica, *Surface chemistry and catalysis*, **2**, pp.241-250.

H. Shirai, S. Higaki, K. Hanabusa, Y. Kondo, and N. Hojo (1984) : Functional Metal-Porphyrin Derivatives and Their Polymers. VIII. Catalase-like Activity of Fe(III)- and Co(II)-2,9,16,23-tetracarboxyphthalocyanine Supported on Poly(2-Vinylpyridine-CO-Styrene), *Journal of Polymer Scienc*, **22**, pp.1309-1318.

長哲郎, 小林長夫 (1982) : ポルフィリンの化学, 共立出版, pp.1-32.

Dieter Wohrle, 金子正夫 (1987) : フタロシアニンの特性と機能素材への応用, *有機合成化学*, **45** (9), pp.837-849.