

光触媒反応におけるヒドロキシルラジカル生成に関する研究

○東北学院大学 学生会員 藤原 丈二
東北学院大学 学生会員 阿部 颯介
東北学院大学 学生会員 石川 耕平
東北学院大学 フェロー 石橋 義信
東北学院大学 正会員 韓 連熙

【序論】

近年、難分解性有機物は様々な汚染源から排出されており、水環境や生態系へ影響を及ぼす可能性が危惧されている¹⁾。このような難分解性有機物を迅速に分解・除去する酸化剤の一つとして注目されているのが光触媒である。光触媒を用いた水処理などの浄化技術は従来の技術に比べて経済性や省エネルギー性に優れており、多方面でニーズが高まっている。

光触媒の一つである二酸化チタン (TiO_2) は紫外線との反応でヒドロキシル (OH) ラジカルを生成させ、難分解性有機物を分解させる。生成される OH ラジカルは有機物との反応性が非選択性あり、非常に高い反応性を持っている²⁾。

そこで、本研究では様々な TiO_2 から生成される OH ラジカルに注目し、ラジカルを直接とらえることが可能な電子スピン共鳴装置 (ESR) を用いて OH ラジカルの生成量について検討を試みた。さらに、水処理装置への応用を想定し、実験室規模の水処理装置を用いて TiO_2 から生成される OH ラジカルについて ESR の結果と比較検討も行った。

【実験方法】

チタン (IV) テトラブトキシド、テトラマー、チタン (IV) テトライソプロポキシド (和光) を用いてゾルゲル法を用いてそれぞれ TiO_2 -①と TiO_2 -②を製造した。製造した TiO_2 -①と②、市販されているデグサ P25 (日本アエロジル株式会社) をそれぞれ用いてブラックライト照射後、ESR (JES-TE300, JEOL) を用いて OH ラジカルの測定を行った。スピントラップ剤は CYPMPO (ラジカルリサーチ株式会社) 5 mM を使用し、予め TiO_2 を入れておいた試験管に入れ、全体量を 1 mL とした。ブラックライトを 5 分間照射後、ESR を用いて OH ラジカルの測定を行なった。また、水処理装置から生成する OH ラジカルについての評価を行うため、水中反応で OH ラジカルのプローブ物質としてよく用いられる *p*-クロロ安息香酸 (*p*-CBA) を試料溶液として用い、 TiO_2 (UV) 単独分解実験を行った。

光源としてはブラックライト (FL10UVB, 最大波長 365nm) を用い、分解率の解析は高速液体クロマトグラフ (HPLC (LC-9A), 島津製作所) を用いて行った。

【結果・考察】

1) ESR を用いた OH ラジカル測定

OH ラジカルの生成について ESR を用い、デグサ P25 と自作 TiO_2 -①と②の比較検討を行った。デグサ P25 のスペクトルの高さを 100% とし、自作 TiO_2 -①と②との相対的な比較を行った結果、どちらの原料を用いた場合も 500°C で焼成したアナターゼ型が最も OH ラジカル生成が高かった (表-1)。また、700°C 以上で焼成したルチル型が最も OH ラジカルせいせいが低かった (XRD で確認, data not shown)。

本実験で製造した TiO_2 -①と②はデグサ P25 と比べて約 50% の OH ラジカル生成能を示したが、デグ

キーワード 光触媒 ヒドロキシルラジカル *p*-CBA

連絡先 〒985-0873 宮城県多賀城市中央 1 丁目 13-1 東北学院大学工学部 環境建設工学科
TEL 022-368-7341

サ P25 はアナターゼとルチルの混合型 (4 : 1) であるため、本研究でも最も OH ラジカル生成が高かったアナターゼ型(焼成温度 : 500°C)と純粋なルチル型(焼成温度 : 800°C)を用いてアナターゼ・ルチル混合型 TiO₂ を作成し、検討を行った。その結果、OH ラジカル生成能がアナターゼ型 (焼成温度 : 500°C) と比べて最大 約 7 % 増加した。このことは、2 つの結晶相の特性が共同的に発揮させて、高活性が発現していることが推測される。

2) 水処理装置を用いた OH ラジカル測定

様々なデグサ P25 の添加量 (0.05, 0.1, 0.2, 0.5 g/L) を用いて *p*-CBA の分解実験を行った結果、0.1 g/L を添加した場合の *p*-CBA の分解率が最も高かった。このことは、デグサ P25 は細かい粉末であり、添加する量を増やすことによって、光の透過率が低くなり、光触媒表面の活性が低下して OH ラジカルの生成が減少した結果、*p*-CBA の分解率が増加しなかったと考えられる。このことにより、TiO₂ - ①と②の実験の際も 0.1 g/L を添加し、*p*-CBA の分解実験を行った。図-2 に *p*-CBA の分解率を示す。図-2 により、TiO₂ - ①と②の *p*-CBA 分解率は ESR の OH ラジカル生成の結果とは少し異なるが、デグサ P25 による *p*-CBA 分解率のそれぞれ約 50% であったことから ESR の実験結果と類似していると判断される。

表-1 デグサ P25 と自作 TiO₂ の相対的比較

	デグサP25に対するラジカル量 (%)	
	TiO ₂ - ①	TiO ₂ - ②
300°C	25.0	35.6
400°C	31.7	43.3
500°C	51.0	54.8
600°C	17.3	36.5
700°C	13.5	14.4
800°C	9.6	14.4

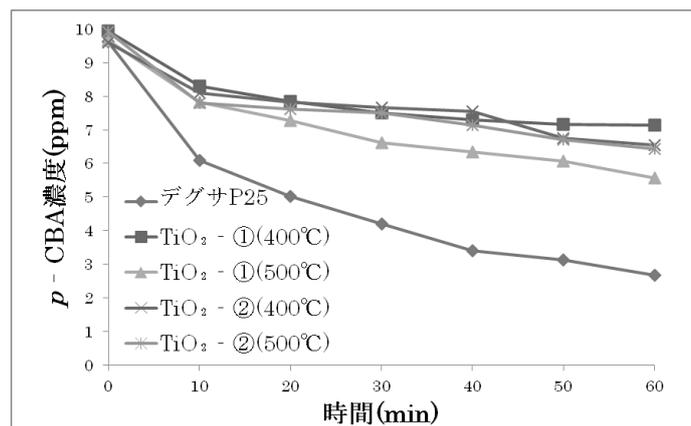


図-2 デグサ P25, TiO₂ - ①(400°C, 500°C), TiO₂ - ②(400°C, 500°C)の単独実験における *p*-CBA 分解 (*p*-CBA の初期濃度 : 10 ppm)

【結論】

ESR を用いた OH ラジカル測定では、500°C で焼成した TiO₂ が最も高いことやデグサ P25 と同様アナターゼ型とルチル型の混合型による OH ラジカルの生成は増加することが分かった。さらに、実験室規模の水処理装置を用いた OH ラジカルの生成実験でも ESR の実験と同様な結果が得られた。このことにより、より簡単・迅速な測定装置である ESR を用いた OH ラジカルの測定により光触媒の効果を解析することが可能であると考えられる。

【引用文献】

- 1) 中西準子, 牧野良次, 川崎一, 岸本充生, 蒲生昌志, 詳細リスク評価書シリーズ 2 [1,4-ジオキサン], 第 1 章, pp.11, 2005.
- 2) Werner R. Haag and C.C. David Yao, Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants, Environ. Sci. Technol. 26, 1005-1013, 1992.