

可視光応答型光触媒の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 矢澤 敏暢
東北学院大学 学生会員 安田 圭佑
東北学院大学 学生会員 藤原 丈二
東北学院大学 学生会員 我妻 和明
東北学院大学 フェロー 石橋 良信
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・除去する方法として注目されているのがオゾンや紫外線、光触媒、過酸化水素などの様々な酸化剤の併用によりヒドロキシル(OH)ラジカルを多量発生させ、処理する促進酸化処理法である。このような様々な酸化剤の中でも特に、注目を浴びているのが光触媒である。光触媒の一つである二酸化チタン(TiO₂)は紫外線(UV)との反応で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OHラジカルを生成させ、空気中や水中の有機物質を迅速に分解させる²⁾。さらに、光触媒を用いた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。

しかしながら、現在市販されるほとんどのTiO₂系の光触媒はUVが照射されなければ光触媒反応は起こらない。そのため、光触媒反応を起こすためには特殊な光源を用意する必要がある。このことを改善するために光触媒の可視光応答化の研究、開発が進められている。可視光線応答型光触媒は室内灯(蛍光灯など)の利用が可能であり、特殊な光源を用意する必要がないというメリットがある。

現在、可視光応答型光触媒はNドープやSドープなどの方法で研究が盛んでいる³⁾。しかし、未だに紫外線応答型レベルまでには性能や効率が至っていない。

そこで、本研究ではNドープ型TiO₂系光触媒の性能改善を目的とし、光触媒から生成されるOHラジカルを電子スピン共鳴装置(ESR)で測定し、検討を試みた。

【実験方法】

TiO₂系光触媒はチタン(IV)テトライソプロポキシド、チタン(IV)エトキシド(和光)を用いてゾーゲル法でそれぞれNドープ型TiO₂-①とTiO₂-②を作製した。作製したTiO₂-①と②、市販されているデグサP25(日本アエロジル株式会社)をそれぞれ用いて蛍光ランプ(FL20S・W; 東芝)照射後、ESR(JES-TE300, JEOL)を用いてOHラジカルを測定を行った。スピントラップ剤はCYPMPO(ラジカルリサーチ株式会社)5mMを使用し、予めTiO₂を入れておいた試験管に入れ、全量を1mLとした。蛍光ランプを照射後、ESRを用いてOHラジカルを測定を行なった。

【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、本研究で作製したTiO₂-①と②の比較検討を行った。作製したTiO₂-①と②の比較を行った結果、どちらの原料を用いた場合も試料が0.1mgの時は30分間の照射ではOHラジカルは生成されなかった。また、1時間30分間の照射においても同様に生成されなかった。

キーワード 光触媒 ヒドロキシル(OH)ラジカル TiO₂

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

そこで、試料の量を 1.0 mg にして測定を行った結果、少量ではあるが OH ラジカルが生成された。このことにより、本研究で作製した N ドープ型 TiO₂ に可視光応答性があることがわかった。また、紫外光線を照射すると高い光触媒活性を示すデグサ P25 も可視光線を照射した場合は活性度が低く、本研究で作製した光触媒と同程度の OH ラジカルしか生成しなかった。これはデグサ P25 に 80% 含まれるアナターゼ型の波長域が紫外光線の領域にあるためであり、可視光線にわずかに反応するのは 20% 含まれているルチル型に起因するものと考えられる。さらに、可視光線照射による光触媒活性が紫外光線照射のものに比べて小さいことがわかった。要因としては以下のことが考えられる。チタン (IV) イソプロポキシドをチタン源とした試料が OH ラジカルを多く生成した。これはチタン (IV) エトキシドよりも分子量が多いことによるものであると考えられる。チタン (IV) エトキシドをチタン源とした試料では焼成温度が高いもので一部、OH ラジカルの生成量が増加したものがあつた。これは焼成温度を高くしたことにより結晶構造などに変化が生じたことによるものであると考えられる。

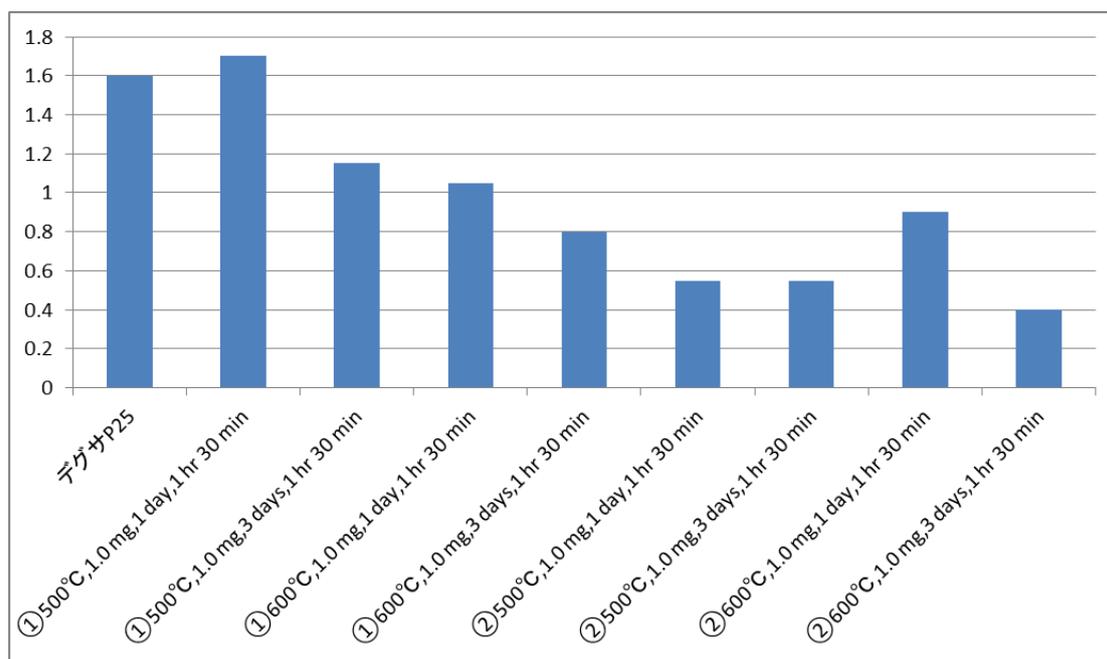


図 1 デグサ P25 と TiO₂ - ①, ②により生成された OH ラジカルの比較

【結論】

ESR を用いた OH ラジカル測定では、どの試料も少量ではあるが OH ラジカルが測定された。このことから、本研究で作製した N ドープ型酸化チタンには可視光応答性があると考えられる。しかし、紫外線応答型と比べ、OH ラジカルの生成量が少ないため、更なる検討が必要であると判断される。

【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
- 3) 橋本和仁 監修, 橋本和仁, 坂井伸行, 入江寛, 高見和之, 砂田香矢乃, 光触媒応用技術, 東京図書, 第 3 章, 2007.