

水処理モデル装置を用いた可視光応答型光触媒反応における OH ラジカル生成に関する研究

○東北学院大学 学生会員 高橋 岳
東北学院大学 学生会員 藤原 丈二
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、難分解性有機物質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。このような難分解有機性物質を迅速に分解・除去する方法として注目されているのが、ヒドロキシル (OH) ラジカルを低コストで発生させる二酸化チタン (TiO₂) 系の光触媒である。この OH ラジカルは活性酸素の中でも有機物質との反応性が非常に高く、非選択的であることが報告されている[1]。しかしながら、現在市販されるほとんどの TiO₂ 系の光触媒は紫外線が照射されなければ光触媒反応は起きず、屋内で使用するためには低圧水銀ランプなどの特殊な光源が必要となる。また、屋外で使用する際にも紫外線は太陽光に 4%程度しか含まれていないため、太陽光に 50%程度含まれている可視光照射下で触媒活性を発現する可視光応答型光触媒の開発が行われている[2]。また、可視光線は屋内で使用する蛍光灯に 99%以上含まれているため、特殊な光源を用意する必要がないことから屋内外問わずに使用できるメリットがある。

そこで本研究では、水処理モデル装置を用いて可視光応答型粉末光触媒の OH ラジカル生成量についての検討を行うことを目的とした。可視光応答型粉末光触媒には TiO₂ に窒素と様々な遷移金属 (N, N-Ni, N-V, N-Co) をドーピングしたものを用いた。OH ラジカル生成量については、水中での OH ラジカルとの反応性が最も高く、プローブ物質としてよく用いられている *p*-クロロ安息香酸 (*p*-CBA) を用いて検討を行った。

【実験方法】

p-CBA 溶液濃度は 10 mg/L とし、溶液量は 2.0 L で調製した。さらにこの試料溶液に窒素と様々な遷移金属 (N, N-Ni, N-V, N-Co) を TiO₂ に添加した粉末光触媒をそれぞれ 1.0 g ずつ水処理モデル装置に入れ、可視光線反応を行った。光源としては UV カットフィルムで巻いた直管蛍光灯 (8 W) を水処理モデル装置の中央部に設置した。反応時間は 180 min とし、20 min 毎に試料をサンプリングして *p*-CBA 分解率を算出した。

試料の分析には、高速液体クロマトグラフ (HPLC ; 島津製作所) を用いた。脱気装置は DG660B, カラム恒温槽は CTO-2A, 紫外分光光度計検出器は SPD-10AV, 送液ポンプは LC-9A を用いた。カラムは Mightysil RP-18 カラム (0.25 m × 4.6 mm) を用いた。移動相溶媒はリン酸二水素カリウム溶液 (20 mM) を作成し、アセトニトリルを用いて 2 : 1 で調製した。測定条件は流量 1.0 mL/min, カラム温度を 40 °C, 波長 210 nm に設定した。

キーワード ; 光触媒 可視光線 ヒドロキシル(OH)ラジカル 二酸化チタン

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 FAX 022-368-7341

【結果・考察】

(1) 窒素のみを添加した粉末光触媒の OH ラジカルの生成

水処理モデル装置に製造した可視光応答型粉末光触媒を 1.0 g 添加して行った実験結果を図 1 に示す。反応開始から少しずつ *p*-CBA の濃度が減少し、反応時間 120 min 経過後には約 3 mg/L (1.9 μM) の *p*-CBA の濃度が減少した。このことは、可視光線によって励起された光触媒から生成された OH ラジカルにより *p*-CBA が分解されたと考えられる。この結果より、本研究室で製造した粉末光触媒は水中において可視光線による触媒活性を発現していると判断された。

(2) 遷移金属 (N-Ni, N-V, N-Co) を添加した粉末光触媒の OH ラジカルの生成

二酸化チタンに窒素や様々な遷移金属を添加した粉末光触媒 (N-Ni, N-V, N-Co) をそれぞれ 1.0 g ずつ添加した実験結果を図 2 に示す。3 種類の遷移金属を添加した粉末光触媒の中で最も *p*-CBA の分解能力が高かったのは窒素とニッケル (N-Ni) を添加した粉末光触媒であった。N-Ni を添加した粉末光触媒の *p*-CBA の分解は反応開始から 120 min 後までに約 4 mg/L (2.6 μM) であった。それ以外の N-V, N-Co 添加の粉末光触媒の *p*-CBA の分解能力は窒素のみ添加した粉末光触媒と有意な差は見られなかった。この結果より、遷移金属を添加することで可視光線による触媒活性は向上されると思われるが、N-V, N-Co を添加時の粉末光触媒の結果から実験装置の工夫や実験条件の設定など、今後の課題として改善する部分があると考えられる。

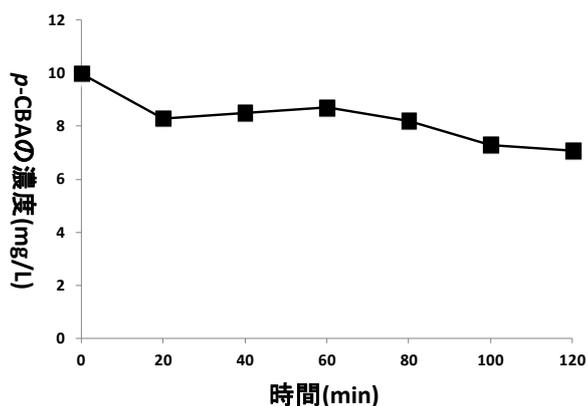


図 1 窒素のみ添加した光触媒の *p*-CBA の分解実験

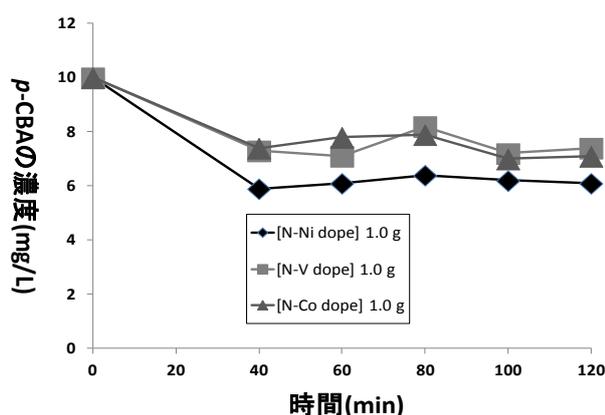


図 2 遷移金属添加光触媒の *p*-CBA の分解実験

【結論】

水処理モデル装置を用いた OH ラジカル生成において、製造したすべての可視光応答型粉末光触媒は OH ラジカルの生成が見られた。よって、可視光照射下で触媒活性を発現すると考えられる。しかしながら、遷移金属の添加の影響については、N-Ni 添加光触媒のみ OH ラジカルの生成が増加したことから更なる検討・改善が必要であると判断された。

【引用文献】

- [1] Werner R. Haag and C. C. David Yao, Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants, *Environ. Sci. Technol.*, 26 (5), 1005–1013 (1992).
- [2] 安保重一, “高機能な酸化チタン光触媒”, p355, 2004.