

## 可視光応答型光触媒反応における水中ヒドロキシルラジカルの生成に関する研究

○東北学院大学	学生会員	千葉 圭純
東北学院大学	学生会員	浅野 貴成
東北学院大学	学生会員	遠藤 拓弥
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】

1950年代、二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) に強い酸化触媒反応を示すことが報告された[1]. また、1980年代からは、二酸化チタンに遷移金属を添加する光触媒の研究が行なわれている. 一方、光触媒はヒドロキシル (OH) ラジカルを低コストで発生させ、難分解性物質を迅速に分解・除去する方法として水処理分野でも注目をされている. OH ラジカルは活性酸素の中でも有害物質との反応性が非常に高く、最も酸化力が強いことが報告されている[2]. しかしながら、現在販売されるほとんどの  $\text{TiO}_2$  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. また、UV は太陽光に約 4% しか含まれていないが、可視光線は太陽光に約 50%、屋内で使用する蛍光灯に 99% 以上含まれているため、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、一般的な蛍光灯に含まれている可視光線を利用することができる  $\text{TiO}_2$  系の可視光応答型粉末光触媒の製造を目的とし、ゾル-ゲル法を用いて、 $\text{TiO}_2$  に窒素や遷移金属などを添加した. また、製造した光触媒の性能を測定するため、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行った.

### 【実験方法】

窒素 (N) 源として炭酸アンモニウム ( $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ; 関東化学) を超純水 50 mL で溶解させ、硝酸を用いて pH1.4 以下に調製した. これに無水エタノールを加えて全体量を 100 mL とし、遷移金属を添加する場合は炭酸アンモニウムと共に溶解させた (溶液①). チタンテトライソプロポキシド ( $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4\text{Ti}$ ; 和光純薬) 30 mL に無水エタノールを加え 100 mL に調製した (溶液②). それぞれの溶液を調製後、溶液①を攪拌させながら溶液②を 60 分間で滴下させたのち、5 時間攪拌を行い 1 日間放置した. その後、80°C で 24 時間乾燥を行った. さらに、各温度で 1~2 時間焼成した後に粉砕を行った.

OH ラジカルの測定には ESR (TE-300; JEOL) を用いた. スピントラップ剤としては CYPMPO (5-(5,5-Dimethyl-2-oxo-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)-5-methyl-1-pyrroline-1-oxide; ラジカルリサーチ) を用いた. 可視光線反応は、予め本研究室で製作した光触媒 1 mg を試験管に量り取り、超純水を加え、全体量を 1 mL とし、蛍光灯 (UV カットフィルム使用) で 1 時間 30 分照射後、ESR にて OH ラジカルの測定を行った.

### 【結果・考察】

#### ① 窒素のみの添加による OH ラジカルの生成

二酸化チタンに対し、原子量比 0.01 の窒素 (炭酸アンモニウム 0.15 g) を添加した光触媒の ESR 結果を図 1 に示す. 図 1 (a) により、OH ラジカル (CYPMPO-OH) が測定され、本研究室で製造した光触媒は可視光線による活性化があると判断された.

---

キーワード 光触媒 可視光線 二酸化チタン ヒドロキシル(OH)ラジカル

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

焼成温度については、600℃で焼成を行った光触媒のOHラジカルの生成量が最も多かった。図1(b)のX-ray Diffractometer (XRD)の結果により、600℃での焼成温度で製造した光触媒のXRD強度(アナターゼ型)が最も高かったことが起因されていると考えられる。

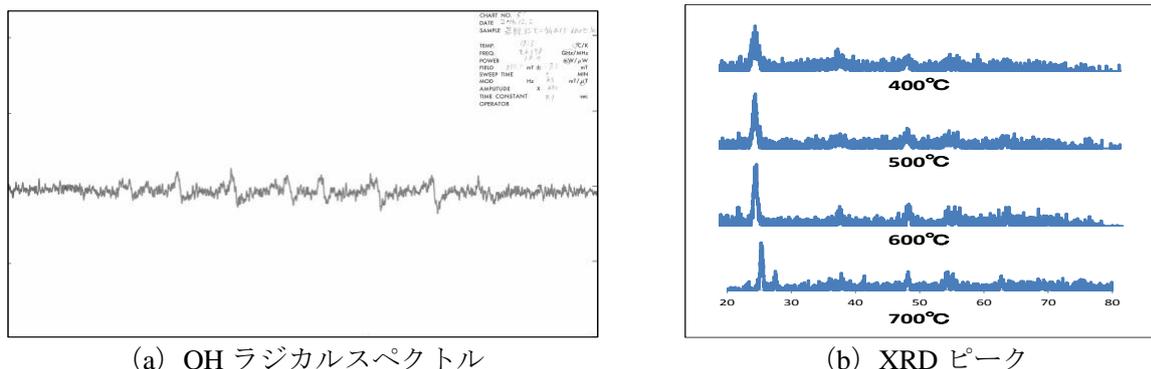


図1. ESRの測定結果と様々な焼成温度で焼成した光触媒のXRD結果

## ② 窒素 (N) と遷移金属 (Ni, V) の添加によるOHラジカルの生成

二酸化チタンとNにNiまたはVを添加した場合、最も活性を示した焼成温度は600℃ではなく300℃であることが分かった。さらに、OHラジカルの生成量はN-NiまたはN-Vいずれかを添加した場合の光触媒がNのみを添加した場合の光触媒よりわずかに増加が見られた(図2)。

データは示していないが、NiやVの遷移金属を添加し、300℃で焼成した光触媒のXRDの結果では、アナターゼ型のピークが最も小さかった。このことにより、遷移金属の存在が可視光線によって励起されるバンドギャップを短くし、バンドギャップ間で電子の移動が活発になり、OHラジカルがより生成されたと考えられる。また、本研究で製造した粉末光触媒はアナターゼ型が少ない場合、二酸化チタンの表面上に遷移金属の拡散が容易であり、より触媒性能が活発化されたと推測される。

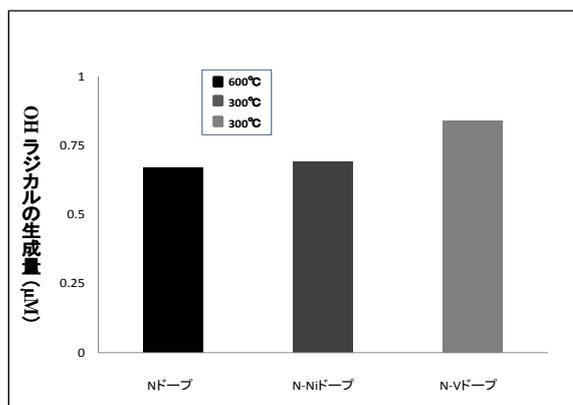


図2. 様々なドーブ・焼成温度でのOHラジカル生成量の比較

### 【結論】

ESRを用いたOHラジカルの測定により、NやN-Ni、N-Vを添加した光触媒はそれぞれ可視光線によって活性化されることが分かった。さらに、N-Vの添加と焼成温度300℃で製造した光触媒が最もOHラジカル生成量が多いことが分かった。

### 【引用文献】

- [1] 安保重一監修：“高機能な酸化チタン光触媒”，高機能光触媒創製と応用技術研究会(2004)。
- [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 (5), 1005–1013 (1992).