

Analysis of OH radical formation on the surface of TiO₂ particle under ultrasonic irradiation

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/30178

二酸化チタン表面での超音波力学的 OH ラジカル生成機構の解析

大庭 達哉¹, 仁宮 一章², 清水 宣明²

¹〒920-1192 金沢市角間町 金沢大学大学院自然科学研究科

²〒920-1192 金沢市角間町 金沢大学環日本海域環境研究センター

Oniwa, T., Ninomiya, K., Shimizu, N.

Analysis of OH radical formation on the surface of TiO₂ particle under ultrasonic irradiation.

1. 緒言

環境問題に対する関心が高まり、環境浄化のための技術が求められているなかで、光触媒が注目を集めている。環境汚染物質の中には、例えば内分泌攪乱物質、いわゆる環境ホルモンのように比較的構造が安定で、環境の自浄作用による分解が期待できない物質もある。これらの物質を効率よく分解するために、光触媒に光を照射することで生成する活性酸素種が有効であるといわれている。活性酸素種的作用により環境ホルモンなどの有害物質を無機物にまで分解することが可能である。その一方で光触媒反応には、濁った汚染水の深部など、光が到達しにくい箇所への応用が難しいという欠点がある。近年、当研究室では代表的な光触媒として様々な用途で用いられている二酸化チタン (TiO₂) に対して、紫外光の代わりに超音波を照射することでも高濃度の活性酸素種が生成することを報告した。回折能の高い超音波を用いることで、光の届かない場所においても活性酸素種を生成し、環境汚染物質を分解することができると考えられる。Fig. 1 にその様子を示す。

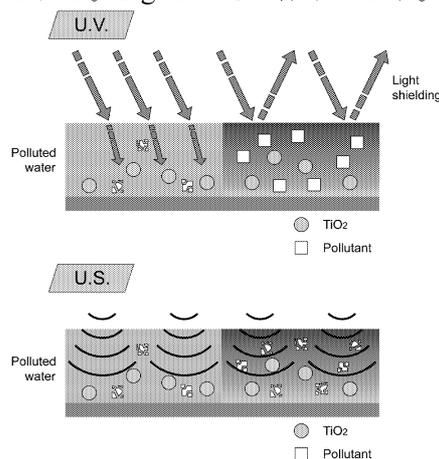


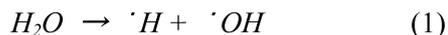
Fig. 1 Advantage of TiO₂/ultrasonic irradiation.

2. 理論

2.1 超音波キャビテーション

沸騰や高速の攪拌など、外部から与えられた熱や力が液体を維持するために必要な力を上回ったとき、気泡が発生する。液体中に超音波を照射した場合、縦波の影響で分子が縦方向に振動し、液体中に局所的な圧力変動が生じる。つまり液体中に高密度の部分 (高圧域) と低密度の部分 (低圧域) ができ、低圧状態において圧力が溶媒の蒸気圧より十分低くなると、溶媒分子同士が引き離され、さらにその内部に溶存ガスや溶媒の蒸気を取り込まれ気泡が生成する。この気泡は、液体中の圧力変化に伴って気泡表面の膨張・収縮を繰り返し、さらに溶媒を内部に取り込み成長していく。気泡が十分に成長し、臨界状態に達すると圧壊とよばれる激しい収縮を起こす。この圧壊とよばれる収縮の速度は非常に速く、断熱圧縮と見なすことができるため、局所的な超高温・高圧場 (ホットスポット) を形成するといわれている。ホットスポット内の圧力は 1000 数百気圧、温度は 5000~数万度にも達すると考えられている。この時の熱エネルギーで水分子が熱分解し、(1)式 のようにヒドロキシルラジカル

($\cdot\text{OH}$) が生成することが報告されている。

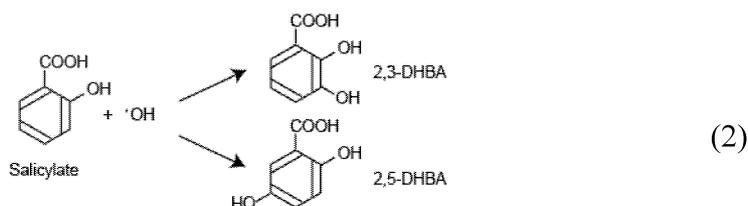


2.2 ソノケミストリー

キャビテーションによって生じる短命のホットスポットにおいて、水分子は容易に分解し、強力な酸化力をもつヒドロキシルラジカルが生成することは先に述べた。ヒドロキシルラジカル以外にも過酸化水素やオゾン等の酸化剤が生成すると言われており、このような超音波キャビテーションによって生じる活性酸素種がひき起こす化学反応を扱う分野をソノケミストリーとよぶ。ソノケミストリーは非接触で局所的に反応を起こすことが出来るため、医療分野や工業分野への応用が期待される。ソノケミストリーにおいて、化学反応はラジカルの生成が第一段階である。このラジカルは超音波を溶液中に照射することによって、溶液中の分子の化学結合が切断されて生じる。

2.3 ヒドロキシルラジカルの定量

ヒドロキシルラジカルは半減期が非常に短く、直接の測定は極めて困難である。本研究では、サリチル酸の m-位に OH 基が付加した 2 種類のジヒドロキシ安息香酸 (2,3-dihydroxy benzoic acid (2,3-DHBA) および 2,5-DHBA) を測定し、間接的にヒドロキシルラジカルの定量を行った。その反応式を(2)式に示す。これら DHBA は電気化学的に活性であり、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) と電気化学検出器 (ECD) を用いて高感度に定量することが可能である。本研究において OH 基の付加に選択性は無いと考え、この 2 種類の DHBA の総和をヒドロキシルラジカルの生成量として評価した。



3. 実験

3.1 超音波照射条件の検討

当研究室の既往の研究において、 TiO_2 粒子存在下で超音波照射を行うと、光触媒活性を持たない他の粒子を添加した場合と比べてヒドロキシルラジカルの生成が有意に促進されることが判明している。しかし当研究室ではこれまで低周波 (40 kHz 程度) の超音波を用いた検討は数多く行ってきたが、高周波の超音波を用いた検討が不十分であった。本研究では照射する超音波の周波数が、ヒドロキシルラジカル生成や TiO_2 が持つラジカル生成促進効果に及ぼす影響を検討した。本研究では溶液を反応溶液に入れ、水中に設置し下方から水を介して超音波を照射する、いわゆる間接照射の形で検討を行った。この場合同じ出力で超音波を照射しても、反応溶液に伝わる正味の超音波エネルギーが周波数によって変動する可能性がある。これでは超音波の周波数がラジカル生成に及ぼす影響を正しく評価することができないと考え、本研究ではカロリメトリ法を採用した。カロリメトリ法とは超音波エネルギーが溶液中で熱エネルギーに変換されることを利用して、溶液の温度上昇を測定することで溶液中に伝わる超音波エネルギーを算出する方法である。この方法によって算出した値を、ソノケミカル効率を評価する指標として用いている文献もある。超音波エネルギーの計算式を (3)式に示す。この理論を参考にして、各周波数において溶液の温度上昇、すなわち溶液に伝わる超音波エネルギーが一定となるような超音波照射条件をそれぞれ決定した。実験装置の概要を Fig. 2 に示す。Fig. 2 において振動子と反応容器との距離を L [mm] とした。

超純水 5 ml を反応容器に入れ、恒温槽によって 21.3~21.4 °C に調節された水中に設置し、1 分間の超音波照射による温度変化をサーモメーターを用いて測定した。各周波数において溶液の温度上昇の程度が等しくなるように超音波照射条件 (出力、振動子と反応容器との距離) を調節した。また実験

に用いた超純水はバブリングによって空気を十分に溶解させたものを用いた。

$$P_{US} = (dT/dt) C_p M \quad (3)$$

P_{US} : Ultrasonic power [W]

C_p : Heat capacity of water [J/g · K]

dT/dt : Rate of temperature increase [K/s]

M : Mass of water [g]

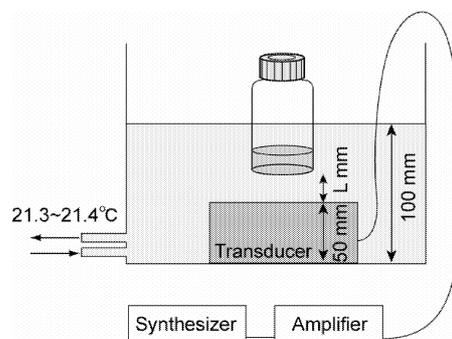


Fig. 2 Schematic illustration of experimental setup.

3.2 添加粒子の影響 (100, 300, 500, 1000 kHz)

リン酸緩衝液 (20 mM) によって pH=8.0 に調整したサリチル酸ナトリウム水溶液 (100 μ M, 5 ml) と、洗浄済みの TiO₂ 粒子 (ルチル型, 直径 2 mm, 1 g) を反応容器に入れた。この反応容器を恒温槽によって 21.3~21.4 °C に調節された水中に設置し、カロリメトリ法を用いて決定した条件で超音波照射を行った。試料を採取し、HPLC-ECD システムによって DHBA の定量を行った。粒子無添加の場合および Al₂O₃ 粒子を添加した場合においても同様の実験を行い、比較検討を行った。

3.3 脱気操作の影響 (300 kHz)

キャビテーション気泡は主に溶液中の溶存ガスなどを核として生成する。そこで脱気操作により溶存ガス濃度を減少させた状態で超音波を照射することで、ラジカル生成にどのような影響を与えるかを検討した。3.2 の場合と同様に溶液と TiO₂ 粒子を反応容器に入れ、脱気操作 (94 kPa, 5 min) を行った。その後脱気状態を保ったまま超音波照射 (300 kHz, 5 W, L=5 mm, 60 min) を行い、試料を経時的に採取し HPLC-ECD システムによって DHBA の定量を行った。

3.4 溶存 Ar がラジカル生成に及ぼす影響 (300 kHz)

希ガスなどを溶存させた溶液に超音波を照射すると、空気溶存の場合と比較して、キャビテーション気泡圧壊時の局所的な高温場の温度が高くなる。また O₂ や Ar 溶存によって、有機物質の超音波分解が促進されることが報告されている。また、3.3 の結果より、溶存ガスの有無がキャビテーションに大きく影響することが確認された。そこで空気の代わりに Ar を溶存させた状態で超音波を照射することで、ヒドロキシルラジカルの生成にどのような影響を与えるかを検討した。3.2 の場合と同様に溶液と TiO₂ 粒子を反応容器に入れ、脱気操作 (94 kPa, 5 min) を行った。続いて Ar ガスをバブリング (100 ml/min, 30 sec) によって添加し、反応容器内も Ar ガスで充満させた。この反応容器を恒温槽によって 21.3~21.4 °C に調節した水中に設置し、超音波照射 (300 kHz, 5 W, L=5 mm, 60 min) を行った。試料を採取し HPLC-ECD システムによって DHBA の定量を行った。また、試料の採取後に毎回上記の脱気・バブリング操作を行った。同様の実験を粒子無添加の場合、Al₂O₃ 粒子を添加した場合においても行い、比較検討を行った。

4. 結果と考察

4.1 超音波照射条件の検討

同条件下で超音波照射を行い、温度上昇を測定すると、300 kHz と 500 kHz ではほぼ同等の温度上昇を示したが、100 kHz や 1000 kHz を用いた場合の温度上昇とは大きな開きが見られた。この結果より、同じ出力の超音波を照射した場合でも周波数が異なることで、実験溶液に伝わる超音波エネルギーに差が生じることがわかった。そこで各周波数における照射条件を Table 1 のように調節し、この条件での温度上昇を測定した結果を Fig. 3 に示す。結果より、照射条件を調節することで全ての周波数において温度上昇の度合いがほぼ等しくなった。従ってこの条件下でヒドロキシルラジカル生成における超音波周波数の影響を検討した。

F [kHz]	P [W]	L [mm]
100	10	8
300	5	5
500	5	5
1000	10	5

F: Ultrasonic frequency

P: Output power

L: Distance between the vessel and the transducer

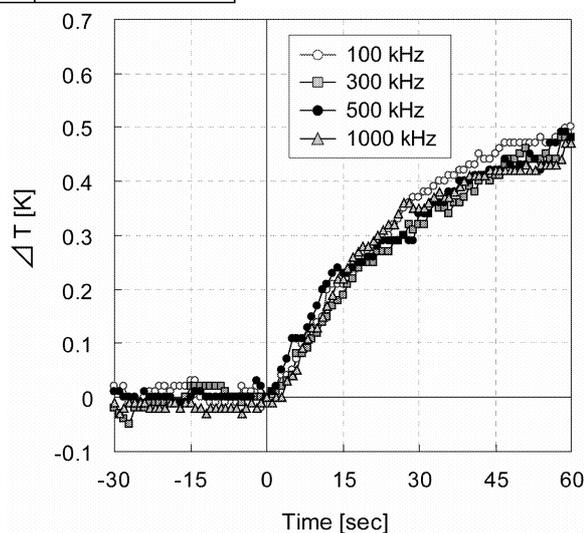


Fig. 3 Increasing in temperature of water during ultrasonic irradiation.

4.2 添加粒子の影響 (100, 300, 500, 1000 kHz)

超音波照射 (60 min) による DHBA 生成における周波数の影響を Fig. 4 に示す。粒子無添加系での超音波照射による DHBA 生成量を各周波数で比較すると、300 kHz において最も DHBA の生成量が多く、100 kHz と 1000 kHz では DHBA の生成は認められなかった。一般的に、周波数が高くなるほどキャビテーション気泡の生じやすさ、即ちキャビテーション閾値は増大すると言われている。逆に周波数が低くなるほど波長が長くなるため、溶液中で気泡が生成するスポットが少なくなる。よって DHBA の生成量が超音波周波数に対してピークを持ったと考えられ、今回用いた周波数の中では 300 kHz が最もキャビテーション効率の良い周波数であり、水の熱分解によるヒドロキシルラジカル生成量が最も多かったと考えられる。粒子添加のラジカル生成促進効果は 100 kHz, 300 kHz において確認され、500 kHz, 1000 kHz では確認されなかった。周波数が高くなるにつれて超音波の指向性が増し回折能が小さくなるため、添加粒子による超音波の遮蔽効果の影響が強くなり、ラジカル生成が抑制された可能性は否定できない。ラジカル生成における TiO_2 粒子の有効性は 300 kHz においてのみ認められた。100 kHz では粒子添加によるラジカル生成促進は確認されたが、 TiO_2 粒子と Al_2O_3 粒子との間に大きな差が見られなかったことから、この条件下でのラジカル生成における TiO_2 粒子の有効性は粒子添加

による水の熱分解の促進のみということが出来る。ラジカル生成における TiO_2 粒子の有効性が、効率よくキャビテーション気泡が生成する超音波照射条件でのみ確認されたことから、その有効性はキャビテーション気泡の生成・圧壊が原因となっていることが示唆された。

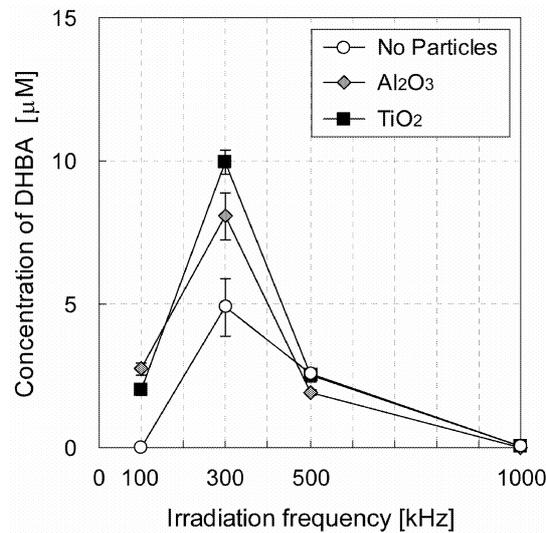


Fig. 4 Effects of frequency on the generation of DHBA during ultrasonic irradiation.

4.3 脱気操作の影響 (300 kHz)

脱気状態での超音波照射による DHBA 生成の経時変化を Fig. 5 に示す。脱気を行っていない空気雰囲気下では 60 分間の超音波照射で DHBA 濃度は 10 μM まで上昇した。これに対して脱気を行うことで DHBA の生成が完全に抑制された。これは脱気操作により溶存ガス量が減少し、キャビテーション気泡の生成が抑制されたためと考えられる。 TiO_2 が超音波照射によって有意にラジカルを生成するためにはキャビテーション気泡の生成・圧壊が不可欠であることが示唆される。

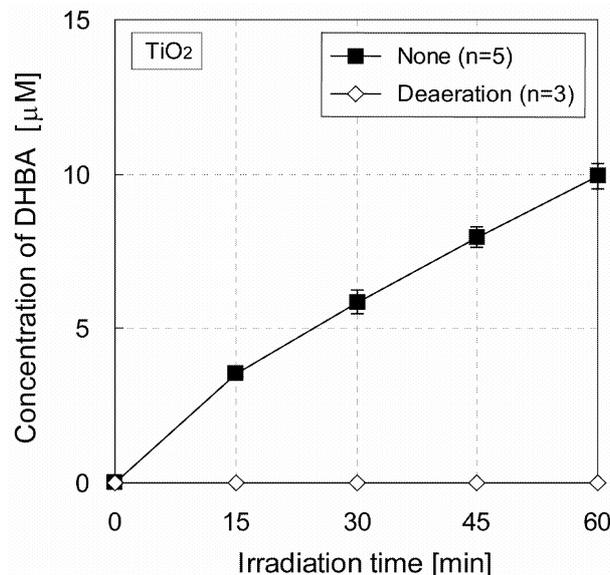


Fig. 5 Effects of deaeration on the generation of DHBA during ultrasonic irradiation with TiO_2 particles.

4.4 溶存 Ar がラジカル生成に及ぼす影響 (300 kHz)

Ar ガスを溶存させた溶液への超音波照射を行い、DHBA の生成量を調べた結果を Fig. 6 に示す。Ar

を添加することで超音波照射による DHBA 生成量が有意に増加した。(4)式 からも明らかなように、キャビテーション気泡圧壊時の気泡内温度はモル熱容量比に依存して高くなる。また、4.3 の実験結果よりキャビテーション気泡の生成は溶存ガスの有無に大きく依存することが確認されたため、溶液に対するガスの溶解度もキャビテーションにおいて重要な因子であると考えられる。溶解度が高いガスほど溶液中の溶存ガス量が多く、キャビテーション気泡の生成量が増えることが示唆される。したがって DHBA 生成における Ar 無添加との差は、Ar と空気のモル熱容量比や溶解度の差によるものであろう。TiO₂ 粒子を添加した場合、比較対照として用いた Al₂O₃ 粒子を添加した場合と比べて、DHBA 生成量が大きく増加した。Ar ガスの添加により、キャビテーション気泡の生成量が増加することや、気泡圧壊時の気泡内温度が上昇することで TiO₂ のラジカル生成促進効果が向上したことから、ソノルミネッセンスによる TiO₂ の光励起や高熱による熱励起によってヒドロキシルラジカル生成量が増加するというメカニズムが考えられる。

$$T_{ad} = T \left(\frac{R_{co}}{R_e} \right)^{3(\gamma-1)} \quad (4)$$

T : Water temperature

T_{ad} : Intracavity temperature

R_{co} : Bubble radius at which collapse begins

R_e : Bubble radius at which collapsed

	Heat capacity ratio, γ	Solubility $\times 10^4$
Air	1.41	0.153
Ar	1.67	0.252

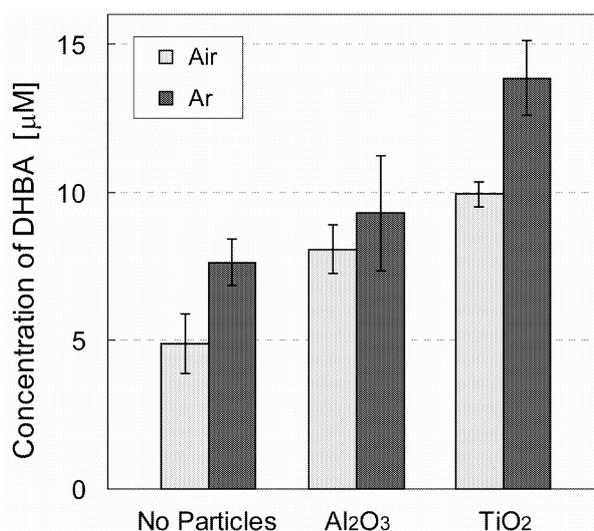


Fig. 6 Effects of dissolved Ar on the generation of DHBA during ultrasonic irradiation.

5. 結言

超音波照射による二酸化チタン表面でのヒドロキシルラジカル生成機構について以下のように考えられる。

- (1) 水中への超音波照射によりキャビテーション気泡が生成・圧壊する。またこの現象は二酸化チタンなどの粒子表面において促進されると考えられる。
- (2) キャビテーション気泡が圧壊する際、局所的な高温場の発生およびそれに伴う微発光が生じるといわれている。この高温場の温度は溶存ガスのモル熱容量比が高いほど上昇する。
- (3) キャビテーション気泡圧壊時の局所的な高温場での水の熱分解によってヒドロキシルラジカルが生

成する。またキャビテーション気泡圧壊時のソノルミネッセンスによる二酸化チタンの光励起、局所的な高温場による二酸化チタンの熱励起などによってヒドロキシルラジカルの生成が促進される可能性がある。

参考文献

- [1] M. Cho, H. Chung, W. Choi, J. Yoon, *Appl. Environ. Microbiol.* 71 (2005) 270.
- [2] N. Shimizu, C. Ogino, M. Farshbaf Dadjour, K. Ninomiya, A. Fujihira, K. Sakiyama, *Ultrason. Sonochem.* 15 (2008) 988.
- [3] N. Shimizu, C. Ogino, M. D. Farshbaf, T. Murata, *Ultrason. Sonochem.* 14 (2007) 184.
- [4] C. Ogino, M.D. Farshbaf, K. Takaki, N. Shimizu, *Biochem. Eng. J.* 32 (2006) 100.
- [5] A. Nakajima, H. Sasaki, Y. Kameshima, K. Okada, H. Harada, *Ultrason. Sonochem.* 14 (2007) 19