二酸化チタン/超音波触媒法による過酸化水素生成機構の解析

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: 崎山, 和亨, 荻野, 千秋, 清水, 宣明
	メールアドレス:
	所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/17001

二酸化チタン/超音波触媒法による過酸化水素生成機構の解析

崎山和亨[1]，荻野千秋[1]，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
K. Sakiyama, C. Ogino, and N. Shimizu

Sonocatalytic formation of H_2O_2 following sonication of water in the presence of TiO_2

1　緒言

近年，光触媒の持つ光触媒反応や超親水性といった現象を利用して，環境浄化，自動車や建材のコーティングといったさまざま分野での実用化がなされ，今後益々の応用が期待されている．光触媒反応は光触媒の光励起によって生成する活性酸素種が有機物質・有害微生物と酸化・還元反応を起こすことで分解・浄化することができる．多くの用途に利用されている光触媒ではあるが，欠点として光は容易に遮断されてしまい障害物の存在によって光触媒反応が起こらないことがあげられる．我々の研究室では光照射ではなく，水中に存在する二酸化チタンへ超音波を照射することにより，OH ラジカルの生成が促進されることを報告している（二酸化チタン/超音波触媒法）．超音波を使用することにより，超音波の高い回折能によって光の届かない場所にも光触媒反応と同様な効果が期待できる．Fig. 1 にこの様子を示す．しかしながら二酸化チタン添加により OH ラジカル生成の促進を確認してはいるが，未だに詳細なメカニズムは明らかでない．加えて OH ラジカル以外の活性酸素種が生成促進されていることも考えられる．中でも OH ラジカルの生成促進が，過酸化水素の生成に影響している可能性が高い[Eq. (5)]．本研究では OH ラジカルの結合より生じると考えられる過酸化水素の生成機構の解析を目的とした．

2　理論

2.1　キャビテーション現象

水中に向けて超音波照射すると，超音波の縦波の影響により負圧域と正圧域が生じる．負圧域において溶媒である水分子の分子間力よりも強い力が働いたとき，水分子が引き離されキャビテーション気泡が生成される．キャビテーション気泡は溶媒の圧力変動によって膨張・収縮を繰り返し，気泡周囲に存在する溶存ガスや溶媒を蒸気として内部に取り込みながら成長する．キャビテーション気泡は十分に成長すると自身を維持できなくなり急激に収縮（圧壊）する．収縮速度が非常に速いと断熱圧縮的に収縮される．その結果，圧壊時には数千度・数百気圧の局所的な高温・高圧場が生成される（ホットスポット説）．この様子を Fig. 2 に示す．この圧壊時には取り込まれたガスのプラズマ化による微発光（ソノルミネッセンス）や水の熱分解による OH ラジカルの生成が確認されている．この反応を Eq. (1)に示す．

2.2　活性酸素種

われわれは体内に酸素を取り込むことで代謝系を維持している．空気中での酸素の反応性は低いが，酸素からは反応性の高い物質が生じる．これが活性酸素種である．活性酸素種の中でも，OH ラジカルは特に酸化力が大きく，そのエネルギーは 120 kcal/mol である．一方，有機化合物を構成する分子中の結合エネルギーは，C-C 結合(83 kcal/mol)，C-H 結(99 kcal/mol)，C-N 結合(73 kcal/mol)，C-O 結合(84 kcal/mol)，O-H 結合(111 kcal/mol)，N-O 結合(93 kcal/mol)と OH ラジカルのそれに比べて小さい．このため，OH ラジカルはこれらの結合を容易に切断することができる．他の活性酸素種に H2O2 があるが，不対電子を持たないためフリーラジカルではなく反応性も高くはない．しかし，フェントン反応によって OH ラジカルを生成する．活性酸素種のいくつかの反応を Eq. (2)～(6)に示す．

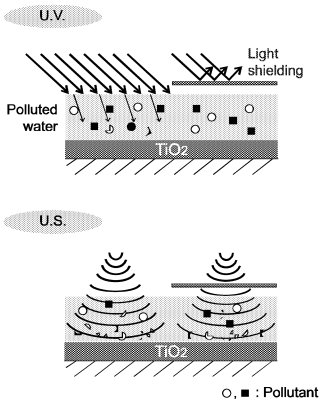


Fig. 1.1 Advantage of TiO_2/ultrasound method.

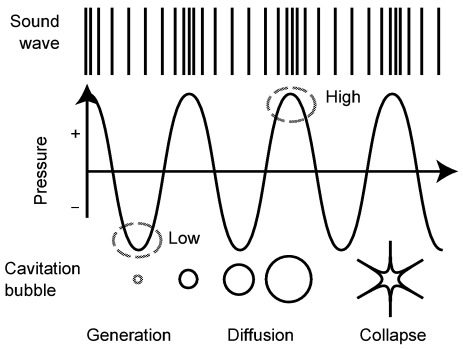


Fig. 2.1 Principle of cavitation phenomena.

$$H_2O \rightarrow H^{\cdot} + OH^{\cdot} \quad (1)$$

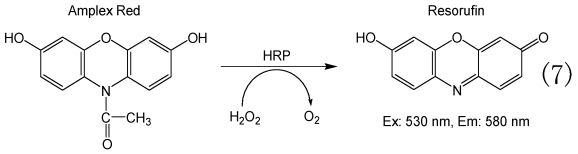
$$O_2 + H^{\cdot} \rightarrow HO_2^{\cdot} \quad (2)$$

$$H^{\cdot} + {}^{\cdot}OH \rightarrow H_2O \quad (3)$$

$$2H^{\cdot} \rightarrow H_2 \quad (4)$$

$$2\,{}^{\cdot}OH \rightarrow H_2O_2 \quad (5)$$

$$2\,HO_2^{\cdot} \rightarrow H_2O_2 + O_2^{\cdot} \quad (6)$$



(7)

gas	Heat capacity ratio, γ	Solvility x10^4
O_2	1.40	0.229
N_2	1.40	0.118
Ne	1.64	0.0815
Ar	1.67	0.252
Xe	1.66	0.788

Table 1 Heat capacity and solubility of gasses.

2.3　過酸化水素の定量方法

過酸化水素の定量方法はいくつか提案されているが，検出限界や実験系の相性より AmplexRed (Molecular Probes 製)試薬を用いた．Amplex Red 試薬は HRP(Horseradish Peroxidase)存在下において過酸化水素と量論比 1：1 で反応し，Resorufin を生成する．この Resorufin は励起波長 530 nm 蛍光波長 580 nm をもつ．Resorufin を蛍光測定器にて測定することにより過酸化水素を定量した．試薬の反応を Eq. (7)に示す．

3　実験

3.1　粒子添加の過酸化水素生成への影響

当研究室では二酸化チタン粒子を添加すると他の粒子を添加したときと比較して OH ラジカルの生成が促進されることを報告している．二酸化チタンによる促進効果が過酸化水素の生成にも影響しているか検討した．

超純水 2 ml と TiO_2 粒子(ルチル型，D_p=2 mm，2 g) を反応容器に入れる．この反応容器を恒温槽で 20 ℃に設定した水中に設置し，超音波照射(25～36 kHz，200 W)を行った．照射溶液を経時的に採取し，Amplex Red 試薬を用いて過酸化水素を定量した．また，同様の実験を粒子無添加，Al_2O_3 粒子(D_p=2 mm，2 g)添加の場合についても行い比較検討した．

3.2　反応溶液中の溶存ガスが与える過酸化水素生成への影響

希ガスなどの溶存させた溶液に超音波を照射すると，空気の溶存と比較してキャビテーション気泡圧壊時の温度上昇が高くなる．そこで，様々なガスを溶存させた，もしくは脱気した状態で超音波を照射することで，過酸化水素生成への影響を検討した．

脱気操作による過酸化水素生成への影響　超純水 2 ml と TiO_2 粒子(ルチル型, D_p=2 mm, 2 g)を反応容器に入れた．この反応容器を 20 ℃に調節した恒温槽中に設置し脱気(94 kPa, 5 min)した後，脱気状態を保ったまま超音波照射(25～36 kHz, 200 W) を行った．試料を経時的に採取し，過酸化水素を定量した．また，同様の実験を粒子無添加，Al_2O_3 粒子(D_p=2 mm, 2 g)添加の場合についても行った．

ガス添加による過酸化水素生成への影響　超純水 2 ml と TiO_2 粒子(ルチル型, D_p=2 mm, 2 g) を反応容器に入れた．反応溶液にガスをバブリング(15 sec)して添加し，5 分静置後超音波照射(25～36 kHz, 200 W)を行い，その後照射溶液を経時的に採取し過酸化水素の定量を行った．添加したガスは N_2, O_2, Ar, Xe, Xe/Ne の混合ガス (Xe:Ne=3:7) の 5 種類で，ガス添加時の過酸化水素生成量を比較した．用いたガスの溶解度，モル熱容量比を Table 1 に示す．

3.3　芳香族化合物添加による過酸化水素生成の影響

超音波照射によって生成されるキャビテーション現象によって，チオエーテルなどの有機化合物の疎水性の度合いにより分解効率が変わるという報告[1]がある．そこで親水性・疎水性を考慮して，いろいろな芳香族化合物を用いて比較検討した．用いた芳香族化合物の OH ラジカルとの反応速度定数，オクタノール/水分配係数，蒸気圧を Tabale 2 に示す．芳香族化合物の濃度を超純水にて 5 μM (2 ml)に調製し TiO_2 粒子(ルチル型, D_p=2 mm, 2 g) を反応容器に入れた．この反応容器を恒温槽で 20 ℃に設定した水中に設置し，超音波照射(25～36 kHz, 200 W)を行った．照射溶液を経時的に採取し，Amplex Red 試薬を用いて過酸化水素を定量した．

Material	Log P_{OW}	k_{OH}(×10^9)	Vapor[Pa]
Toluene	2.7	5.1	2.9×10^3
Aniline	0.90	8.6	4.0×10^1
O-Chlorophenol	2.2	12	2.3×10^2
O-Xylene	3.1	6.7	6.4×10^2
Benzene	2.1	7.7	1.0×10^4
Pyridine	0.65	4.5	2.0×10^3
Phenol	1.5	6.6	4.7×10^1

Table 2 Octanol-water partition coefficient ($logP_{OW}$), reaction rate constant (k_{OH}) and vapor of aromatic

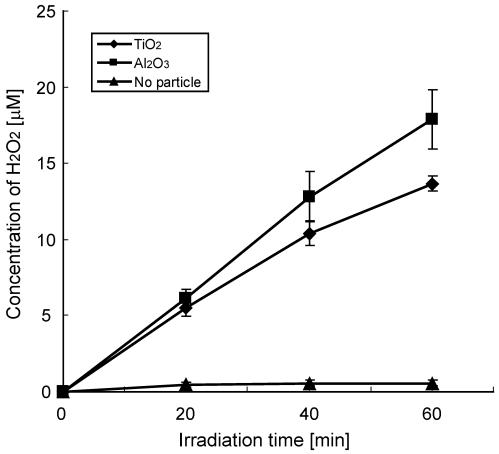


Fig. 4.1 Effects of TiO_2 and Al_2O_3 particles on the generation of H_2O_2 during ultrasonic irradiation.

4　結果と考察

4.1　粒子添加による過酸化水素生成の影響

超音波照射による過酸化水素生成の経時的変化を Fig. 4.1 に示す．粒子を添加したことにより過酸化水素の生成量が大きく増加した．粒子の添加により粒子がキャビテーション気泡生成の核となり，キャビテーション気泡の生成・圧壊が促進される．その結果より多くの水が熱分解されて OH ラジカルの生成と OH ラジカルの再結合量が増え，過酸化水素生成が増加したと考えられる．また，アルミナ粒子と二酸化チタン粒子を添加したときの過酸化水素生成量を比較すると，二酸化チタン粒子を添加した際の過酸化水素生成量が低かった．二酸化チタンと過酸化水素との間で反応が起こり，生成された過酸化水素が消費されたものと思われる．

4.2　反応溶液中の溶存ガスが与える過酸化水素生成への影響

脱気操作による過酸化水素生成の影響　脱気状態での超音波照射による過酸化水素生成の経時変化を Fig.

4.2 に示す．また，脱気操作(5 min)後に溶存酸素濃度を測定した結果およそ 0 ppm であった．脱気を行うことでFig. 4.1 と比較して有意に過酸化水素の生成量が減少した．脱気操作によりキャビテーションの核となる溶存ガスがなくなったため，キャビテーション現象が起きにくくなっていると考えられる．その結果水の熱分解が起こりにくくなり OH ラジカルの生成と過酸化水素の生成が抑制されていると思われる．

<u>ガス添加による過酸化水素生成の影響</u>　ガス添加後の超音波照射による過酸化水素生成量の経時変化をFig. 4.3と4.4に示す．Fig. 4.3では二酸化チタン粒子を，Fig. 4.4ではアルミナ粒子をそれぞれ添加している．

ArとO_2を添加したときの過酸化水素生成量を比較すると，Ar添加時の過酸化水素生成量が多かった．キャビテーションの圧壊時には断熱的に圧縮されるために，O_2と比べてモル熱容量比の大きいAr (Table 1)ではキャビテーション気泡圧壊時の温度がより高温[Eq. (8)]となる．このため水の熱分解が促され，過酸化水素の生成量が増加したと考えられる．

ArとXe/Ne を添加したときの過酸化水素生成量に差は見られなかった．モル熱容量比や溶存ガスの量に大きな差がないため，キャビテーション気泡，水の熱分解によるOHラジカル生成量，そして過酸化水素の生成量に差が生じなかったと思われる．

Xe添加においてはAr，Xe/Ne添加時の約3倍の生成量が確認された．これは溶液中のガスの溶存量の違いによると考えられる(Table 1)．Xeの溶解度はArとXe/Neより高いため溶液中の溶存ガス量が多い．このためキャビテーション気泡の生成・圧壊が増えて水の熱分解が促進され，その結果として過酸化水素の生成量が多くなったと考えられる．このことはN_2とO_2を添加したときの過酸化水素生成量の比較によっても確認することができる．溶存ガスの量が多いO_2添加時の過酸化水素生成量がN_2添加時と比較して大きい．これらのことより超音波照射時の過酸化水素生成には溶存気体のモル熱容量比や溶解度・溶存量が深く関与していることが示唆された．また，希ガスを添加することにより過酸化水素が多量に生成されていることから，溶存しているO_2からの過酸化水素の生成経路[Eq. (2), (6)]が過酸化水素の主な生成経路ではないことが予想される．また，主な生成経路としては水の熱分解により生成されるOHラジカルの再結合であると考えられる[Eq. (5)]．

4.3　芳香族化合物添加による過酸化水素生成の影響

芳香族化合物存在下での超音波照射による過酸化水素生成の経時変化をFig. 4.5 に示す．Toluene, Benzene を添加したときのみ過酸化水素生成量の減少が見られた．Table 2 に示したように，Toluene, Benzene は共に疎水性が強く，蒸気圧の高い物質である．よって過酸化水素の生成を抑制するには疎水性が強いことと，蒸気圧が高いことが必要条件であると思われる．既往の研究[1]の結果では疎水性の物質では分解効率が良いと報告されている．共通点は疎水性が強いことである．

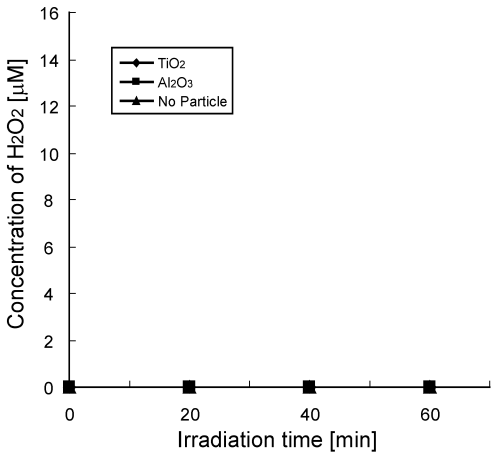


Fig. 4.2 Effects of deaeration on the generation of H_2O_2 during ultrasonic irradiation with TiO_2, Al_2O_3, or no particles.

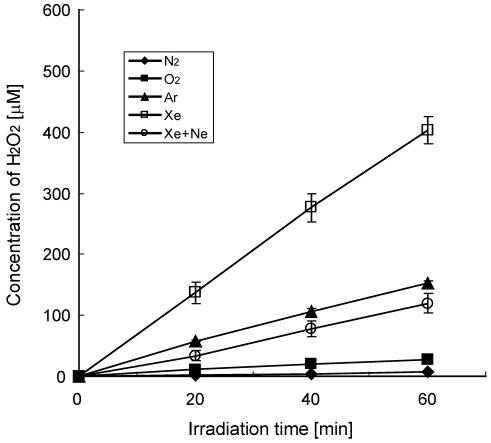


Fig. 4.3 Effects of dissolved gases on the generation of H_2O_2 during ultrasonic irradiation with TiO_2.

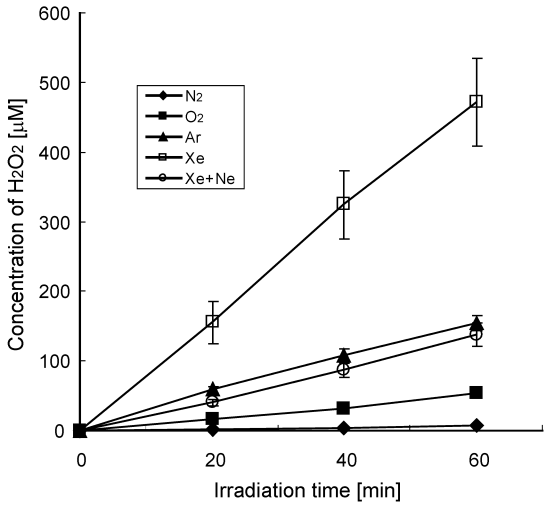


Fig. 4.4 Effects of dissolved gases on the generation ultrasonic of H_2O_2 irradiation with Al_2O_3.

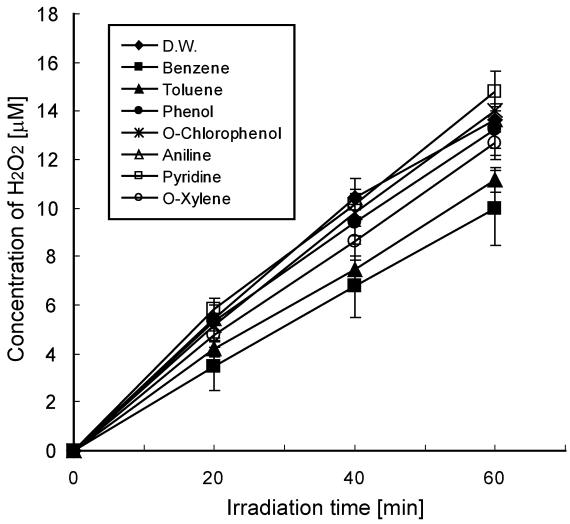


Fig. 4.5 The inhibitory effects of aromatic compounds during on the H_2O_2 generation during ultrasonic irradiation with TiO_2.

$$T_{ad} = T\left(\frac{R_{co}}{R_e}\right)^{3(\gamma-1)} \qquad (8)$$

T : Water temperature

T_{ad}: Intracavity temperature

R_{co}: Bubble radius at which collapse begins

R_e : Bubble radius at which collapsed

過酸化水素がキャビテーション気泡内で OH ラジカルの再結合より生成されているならば，生成の抑制には疎水性の物質である必要があるためキャビテーション気泡の境界膜が疎水性であると推測される．一方，疎水性の強い物質ではあっても蒸気圧の低い物質は過酸化水素の生成を阻害しなかった．その原因はキャビテーション気泡への取り込まれる過程にあると思われる．キャビテーション気泡の発生初期において気泡内は真空状態であり，周囲のガスと共に溶媒を蒸気として取り込むが，主な溶媒である水が大量にあるために親水性物質では水と競合し，取り込まれにくくなっている可能性がある．

5 まとめ

過酸化水素は水分子の分解により生じる OH ラジカルの再結合が主な生成経路である．また，キャビテーション気泡の境界膜は疎水性物質との相溶性が高いと思われ，過酸化水素はキャビテーション気泡内で OH ラジカルが再結合することにより生成されると考えられる．また，TiO_2 存在時に超音波照射することにより OH ラジカルの生成促進されることをこれまで報告しているが，生成促進された OH ラジカルが過酸化水素生成に寄与する割合は少ないものと思われる．Fig. 5.1 に過酸化水素生成機構を模式的に示す．

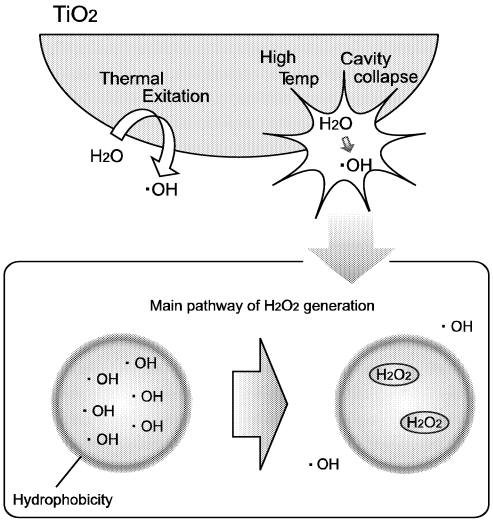


Fig. 5.1 Proposed mechanism of H_2O_2 generation by TiO_2/ultrasound irradiation.

Literature cited

[1]ZhilinWu, Bernd Ondruschka, Ultrasonics Sonochemistry, 13(2006)371-378