

平成22年 9月30日現在

研究種目：若手研究（B）  
研究期間：2008～2009  
課題番号：20760519  
研究課題名（和文） 超音波による酸化チタン触媒ヒドロキシルラジカル生成速度の  
精密評価法の開発  
研究課題名（英文） Constructing the rigorous evaluation method for the formation rate  
of hydroxyl radical by titanium dioxide catalyst under the ultrasonic irradiation  
研究代表者  
久保 正樹（KUBO MASAKI）  
東北大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：50323069

## 研究成果の概要（和文）：

スピントラップ法の改良により、超音波照射下において酸化チタンの触媒作用で生じるヒドロキシルラジカルの生成速度を精密に評価する手法を開発した。まず、酸化チタンを添加しない系で、スピンラベル剤とヒドロキシルラジカルの反応速度論モデルを用い、ラジカル生成速度を精密に評価した。次に、酸化チタン添加系において、スピンラベル剤の酸化チタンへの吸着を考慮した速度論モデルを用い、酸化チタンの触媒作用で生じるラジカルの生成速度を厳密に評価する手法を確立した。

## 研究成果の概要（英文）：

The rigorous evaluation method for the formation rate of hydroxyl radical by titanium dioxide catalyst under the ultrasonic irradiation has been constructed. At first, the formation rate of hydroxyl radical in the absence of titanium dioxide was evaluated by using a kinetic model for the reaction between spin label species and hydroxyl radical. Then, the formation rate of hydroxyl radical in the presence of titanium dioxide was evaluated by using a kinetic model considering the adsorption of spin label species onto titanium dioxide.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2009年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・反応工学・プロセスシステム

キーワード：新規反応場、超音波、ヒドロキシルラジカル、スピントラップ法、反応速度解析

## 1. 研究開始当初の背景

近年、水中に存在する有害有機物を低減除去する方法として、極めて強い酸化力を有するヒドロキシルラジカルを用いた処理法、いわゆる促進酸化法が注目されている。これは、光触媒や超音波照射を用いて水中でヒドロキシルラジカルを発生させ、その高い反応性を生かして有機物を酸化分解する方法である。ヒドロキシルラジカルを利用する方法は、従来困難であった難分解性の物質も除去することが可能であり、新規な水質浄化技術として期待されている。

促進酸化法において処理速度を高めるためには、ヒドロキシルラジカル量の増大がカギである。応募者らは、光触媒として知られる酸化チタンに、光に代えて超音波を照射しても、触媒能が発現してヒドロキシルラジカルが発生することを見出した(Kubo et al., *Ultrason. Sonochem.*, 12, 263 (2005))。光照射の場合、酸化チタン自身が光を遮蔽するため、一部の酸化チタンには触媒能が発現せず、ある添加量以上ではラジカル生成速度は変わらない(Ilisz et al., *Appl. Catal. A*, 25, 180 (1999))。一方、超音波は系全体に伝播するため、粒子の多量添加が可能であり、高い分解速度が得られる。我々の *Ultrasonics Sonochemistry* 誌掲載論文は、被引用件数 40 回、Science Direct の Most Downloaded Articles にて同誌において TOP10 内にランクインするなど、非常に脚光を浴びている。

ヒドロキシルラジカルは、超音波の場合にはキャビテーション気泡と溶液との界面に、酸化チタンの場合には表面に、それぞれ局所的に存在する。従って、この局所反応場において対象物質の濃度を高めることも処理速度向上に有効である。応募者らは、有機物吸着能を有する活性炭と酸化チタンの複合粒子を作製し、超音波による高速分解法を開発した。これは、ヒドロキシルラジカルが発生する酸化チタン近傍の有機物濃度を局所的に高めたものであり、従来法に比べて 20 倍以上高い速度を達成した(Kubo et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 699 (2007))。

ヒドロキシルラジカルは促進酸化法の最重要因子である。従って、その生成速度を測定し、生成機構を明らかにすることが、水中有害有機物の除去速度を高めるために極めて重要である。短寿命であるヒドロキシルラジカルを測定する手法の一つにスピントラップ法がある。これは、ヒドロキシルラジカルをスピントラップ剤で捕捉し、スピントラップ剤濃度の量を電子スピン共鳴装置(ESR)で測定する手法である。しかし、ヒドロキシルラ

ジカルとスピントラップ剤との反応速度を定量的に評価した例はこれまでにない。

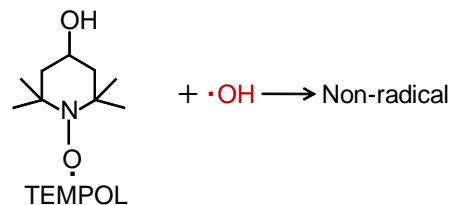
その他、ヒドロキシルラジカル同士の反応で生じる  $\text{H}_2\text{O}_2$  を測定する方法がある。しかし、全てのヒドロキシルラジカルが  $\text{H}_2\text{O}_2$  に変換されるわけではなく、ヒドロキシルラジカルの測定とは言い難い。ヨウ素イオンの反応を利用する KI 法など、酸化反応を利用する方法もあるが、全てのヒドロキシルラジカルが反応に寄与するわけではなく、いずれも正しい測定法にはなり得ない。

## 2. 研究の目的

本研究では、スピントラップ法の改良により、超音波照射下において酸化チタンの触媒作用によって生じるヒドロキシルラジカルの生成速度を厳密に評価する手法を確立する。まず、超音波照射下において、ヒドロキシルラジカルの生成速度の評価を行う。次に、酸化チタン添加系において、酸化チタンの触媒作用を考慮した速度解析によってヒドロキシルラジカル生成速度を厳密に評価する手法を確立する。そして、開発した評価法を用いて、超音波照射条件と生成速度との関係を明らかにする。

## 3. 研究の方法

ヒドロキシルラジカルは非常に短寿命なため、直接測定することが困難である。ヒドロキシルラジカルに対して反応性が高いスピントラップ剤に捕捉させて、間接的に評価する手法がある。本研究ではスピントラップ剤に 4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-1-オキシル以下 TEMPOL を用いた。TEMPOL はラジカルであり、ヒドロキシルラジカルと反応すると、ラジカルではない物質となる。



Scheme 1 TEMPOL とヒドロキシルラジカルの反応

そのため、ラジカル種のみを検出する電子常磁性共鳴装置 (EPR) を用いて、残存 TEMPOL 濃度を測定することで間接的にヒドロキシルラジカルを評価することができる。

恒温槽内に設置した反応器に TEMPOL 水溶液を入れ、酸化チタンを所定量加えた。この懸濁液に暗黒下、反応温度 20°C で、周波数 20kHz の超音波を照射した。酸化チタン添加量を 0 から 80kg/m<sup>3</sup> まで、超音波強度を 0.5 から 2W/cm<sup>3</sup> まで、初期 TEMPOL 濃度を 0.05 から 0.2mol/m<sup>3</sup> まで変化させた。EPR を用いて残存 TEMPOL 濃度を測定した。この際、酸化チタンを分離せず、液相と粒子表面の濃度を総括した濃度を求めた。

#### 4. 研究成果

(1) 酸化チタンがない場合のラジカル生成速度の評価。

Fig1 に種々の超音波強度の場合における TEMPOL 濃度の経時変化を示す。超音波強度が高いほど、TEMPOL 濃度は低くなった。これは超音波強度が高いほど、ヒドロキシルラジカル生成量が多かったためと考えられる。

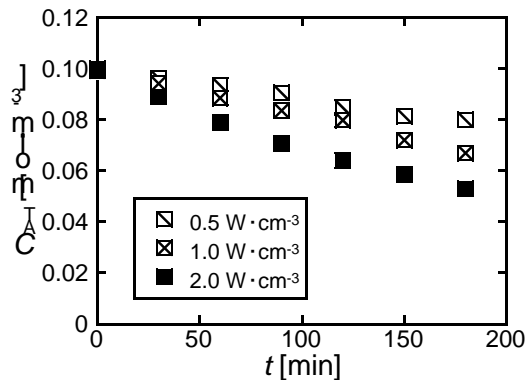


Fig.1 種々の超音波強度における TEMPOL 濃度の経時変化

Fig.2 に種々の初期 TEMPOL 濃度の場合における TEMPOL 濃度の経時変化を示す。いずれの初期濃度の場合でも TEMPOL 濃度は経時的に減少した。

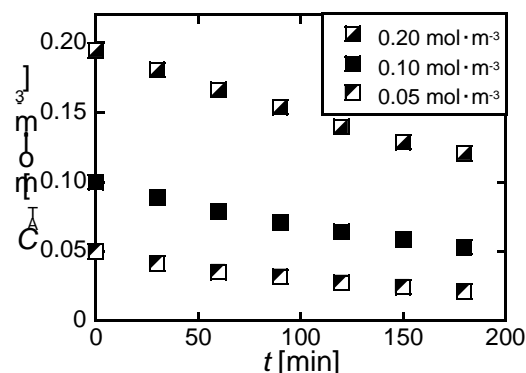


Fig.2 種々の初期 TEMPOL 濃度における TEMPOL 濃度の経時変化

Fig.3 に TEMPOL 濃度を初期 TEMPOL 濃度で規格化した値を示す。初期濃度が低いほど規格化濃度は低くなった。

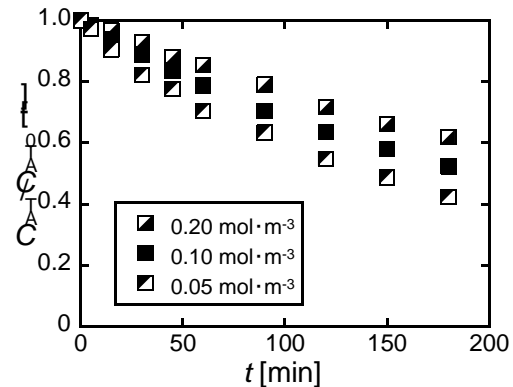


Fig.3 規格化した TEMPOL 濃度の経時変化

ここで、超音波強度一定の条件下では、ヒドロキシルラジカルの生成速度は一定であり、TEMPOL の濃度変化は TEMPOL 濃度に対して一次である。この場合、式(1)が成立し、規格化濃度は初期濃度に依存しない。

$$C_{AT}/C_{AT0} = \exp(-kt) \quad (1)$$

Fig.3 の結果より、規格化濃度が初期濃度に依存しているため、一次反応ではないことが分かる。

そこで、一次反応ではないモデルを構築した。反応機構について説明する。超音波を照射すると、微小な気泡が生成する。この時、TEMPOL は気泡界面および液相バルクに存在する。気泡が圧壊すると、界面においてヒドロキシルラジカルが生成し、界面に存在する TEMPOL と反応する。これを基に以下の仮定を置き、速度式を構築する。第一に TEMPOL とヒドロキシルラジカルとの反応速度は気泡界面における TEMPOL の占有率に比例するとする。第二にヒドロキシルラジカル濃度は超音波強度に比例するとする。この場合、TEMPOL 濃度の変化速度は速度定数、超音波強度、Langmuir 型で表される気泡界面における TEMPOL の占有率を用いて式(2)で表される。

$$\frac{dC_{AT}}{dt} = -k_L P \frac{KC_{AT}}{1 + KC_{AT}} \quad (2)$$

$k_L$  は反応速度定数、 $P$  は超音波強度、 $K$  は気相-液相に関する TEMPOL の占有率に関する平衡定数である。この式を用いて実験結果へのフィッティングを行った。

Fig.4 に超音波強度の影響、Fig.5 に初期 TEMPOL 濃度の影響を示す。プロットは実験結果、ラインは計算結果を示す。計算結果は超音波強度が高いほど TEMPOL 濃度が低いという実験結果の傾向を表現できた。また、い

れの初期濃度の場合に関しても計算結果は実験結果を良好に表現できた。

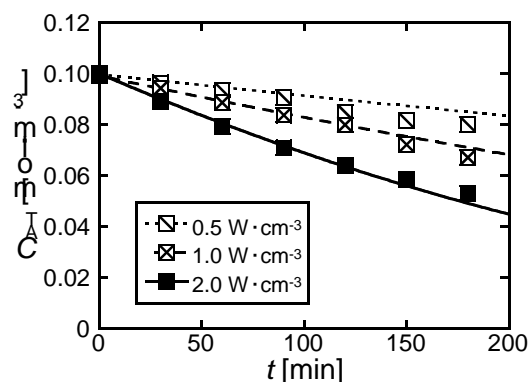


Fig. 4 種々の超音波強度における TEMPOL 濃度の経時変化の計算結果

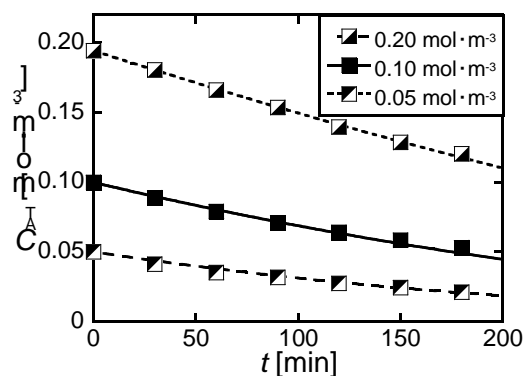


Fig. 5 種々の初期 TEMPOL 濃度における TEMPOL 濃度の経時変化の計算結果

計算により得られた定数は  $k_t=8.11\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $K=3.85\times 10^{-10}\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{W}^{-1}$ であった。

## (2) 酸化チタン存在下におけるラジカル生成速度の評価

Fig. 6 に種々の酸化チタン添加量における総括 TEMPOL 濃度の経時変化を示す。

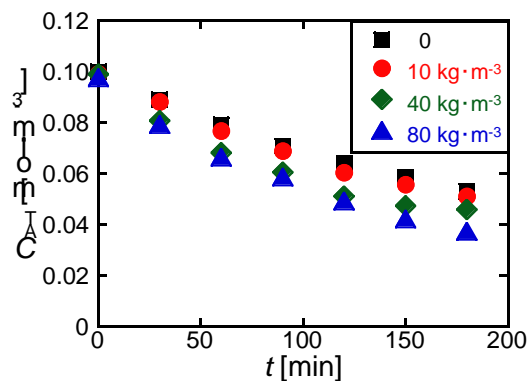


Fig. 6 種々の酸化チタン添加量における総括 TEMPOL 濃度の経時変化

酸化チタン添加量が多いほど、TEMPOL 濃度は低くなった。これは酸化チタン添加量が多いほど、ヒドロキシルラジカル生成量が多いことを意味する。このことから、超音波照射下で酸化チタンにラジカル生成能が発現していることが分かった。

Fig. 7 に酸化チタン添加量が  $80\text{kg}/\text{m}^3$  の場合における総括 TEMPOL 濃度と液相 TEMPOL 濃度の経時変化を示す。総括濃度に比べて、液相濃度は低くなった。これは、TEMPOL が酸化チタンに吸着したためと考えられる。これを基に酸化チタン存在下におけるモデルを構築する。

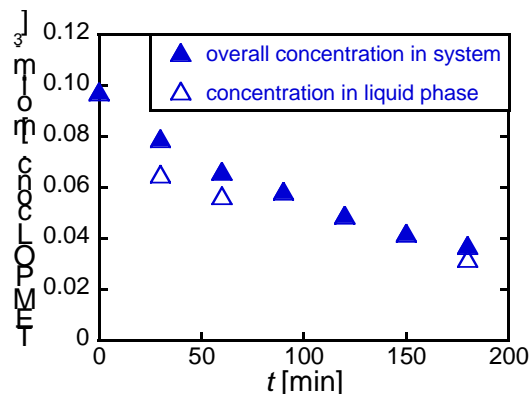


Fig. 7 総括 TEMPOL 濃度と液相 TEMPOL 濃度の経時変化

Fig. 8 に酸化チタン存在下における TEMPOL とヒドロキシルラジカルとの反応の概略を示す。A は TEMPOL、B は反応生成物である。液相に存在する TEMPOL は水分子の開裂で生じるヒドロキシルラジカルと反応する。TEMPOL は液相だけでなく、粒子表面にも存在し、それらは吸着平衡にあると考えられる。粒子表面に存在する TEMPOL は酸化チタンの触媒作用で生じるヒドロキシルラジカルと反応する。反応生成物は TEMPOL と類似の構造を有し、液相と粒子表面との間で吸着平衡にあると考えられる。これを基に、速度式の構築を行う。

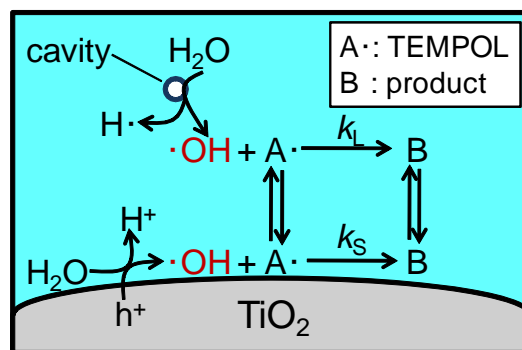


Fig. 8 酸化チタン存在下における TEMPOL とヒドロキシルラジカルとの反応の概略

TEMPOL は液相と粒子表面の両方で反応するため、TEMPOL 濃度の変化速度は液相濃度と粒子表面濃度の変化速度の和であると考えられ、式(3)で表される。

$$\frac{dC_{AT}}{dt} = -k_L P \frac{KC_{AL}}{1+KC_{AL}} - k_S P q_A C_P \quad (3)$$

第一項は液相濃度の変化速度であり、酸化チタンがない場合と同じである。第二項は粒子表面濃度の変化速度であり、超音波強度および吸着量、酸化チタン添加量に比例するとする。TEMPOL と生成物の両方が酸化チタンに吸着すると仮定すると、TEMPOL の吸着量は式(4)、生成物の吸着量は式(5)で表される。

$$q_A = \frac{q_{A,max} K_A C_{AL}}{1 + K_A C_{AL} + K_B C_{BL}} \quad (4)$$

$$q_B = \frac{q_{B,max} K_B C_{BL}}{1 + K_A C_{AL} + K_B C_{BL}} \quad (5)$$

総括 TEMPOL 濃度は液相および粒子表面濃度の和であるため、TEMPOL に関して式(6)、生成物に関して式(7)が成り立つ。

$$C_{AT} = C_{AL} + q_A C_P \quad (6)$$

$$C_{BT} = C_{BL} + q_B C_P \quad (7)$$

物質収支から式(8)が成り立つ。

$$C_{AT0} = C_{AT} + C_{BT} \quad (8)$$

これらの式を連立させて、総括濃度  $C_{AT}$  の経時変化を求め、実験結果へのフィッティングを行う。

本モデルにはこれら7つの定数がある。このうち、液相の速度定数  $k_L$  と平衡定数  $K$  は前述の超音波照射のみの場合で求めた。TEMPOL の吸着平衡定数  $K_A$  と飽和吸着量  $q_{A,max}$  は別に TEMPOL の吸着実験を行うことで求めた。TEMPOL と生成物は類似の構造であり、吸着特性が等しいと仮定、すなわち、 $K_B = K_A$ 、 $q_{B,max} = q_{A,max}$  とし、 $k_S$  のみをフィッティングパラメータとして扱う。そして、種々の実験結果に速度論モデルを適用することで、 $k_S$  の値を推算した。

以下ではフィッティングした結果を示す。Fig. 9 に種々の酸化チタン添加量における総括 TEMPOL 濃度の経時変化を示す。ラインで示す実験結果は、酸化チタン濃度が高いほど TEMPOL 濃度が低くなるという実験結果を定量的に表現できている。

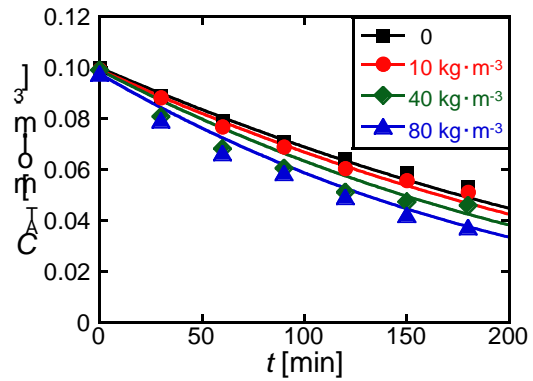


Fig. 9 種々の酸化チタン添加量における総括 TEMPOL 濃度の経時変化

Fig. 10 に酸化チタン添加量が  $80\text{kg}/\text{m}^3$  の場合における総括濃度および液相濃度の経時変化を示す。青塗りの三角は総括濃度、白抜きの三角は液相濃度の実験結果であり、実線は総括濃度の計算結果、点線は液相濃度の計算結果である。計算結果は総括濃度、液相濃度ともに実験結果を表現できている。

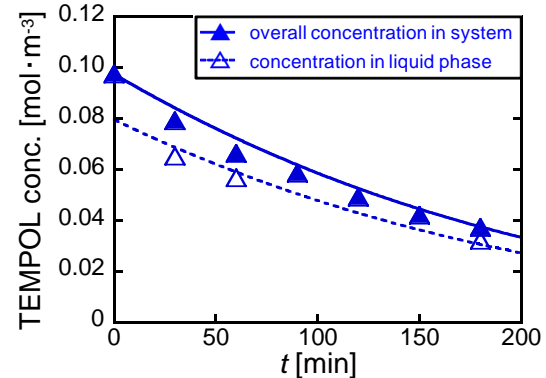


Fig. 10 酸化チタン添加量  $80\text{kg}/\text{m}^3$  における総括濃度および液相濃度の経時変化

Fig. 11 に種々の超音波強度における酸化チタン存在下における総括 TEMPOL 濃度の経時変化の影響を示す。超音波強度が高いほど、TEMPOL 濃度が低いという実験結果の傾向を表現できている。

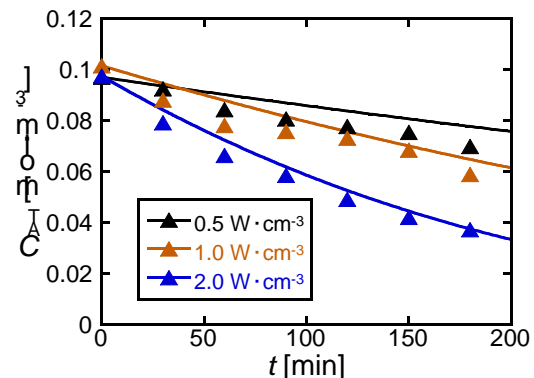


Fig. 11 種々の超音波強度における酸化チタン存在下における総括 TEMPOL 濃度

Fig. 12 に、種々の初期 TEMPOL 濃度における酸化チタン存在下における総括 TEMPOL 濃度の経時変化を示す。いずれの初期濃度においても、計算結果は実験結果を表現できている。

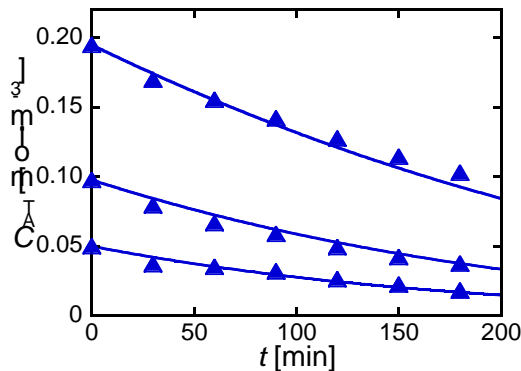


Fig. 12 種々の初期 TEMPOL 濃度における酸化チタン存在下における総括 TEMPOL 濃度の経時変化

以上のように、速度論モデルは様々な条件における実験結果を表現できた。従って、本研究にて構築した速度論モデルを用いることにより、所定の酸化チタン濃度、超音波強度、TEMPOL 濃度における反応速度、すなわちヒドロキシルラジカル生成速度を正確に評価できると言える。

速度論モデルを用いて、ヒドロキシルラジカル生成速度を評価した。一例として、Fig. 13 に、ヒドロキシルラジカル生成速度に及ぼす超音波強度の影響を示す。モデルにより、系内全体のヒドロキシルラジカル生成速度に加えて、液相および粒子表面それぞれの寄与を評価することが可能である。

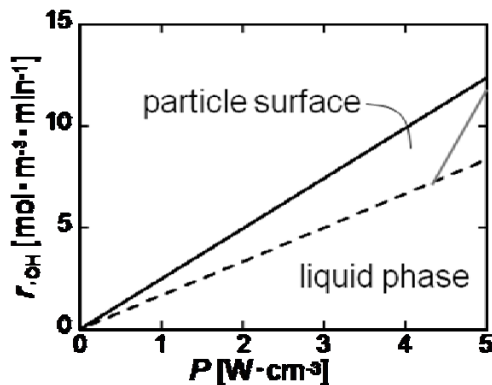


Fig. 13 ヒドロキシルラジカル生成速度に及ぼす超音波強度の影響

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 1 件)

1. 秋山雄大、久保正樹、北川尚美、米本年邦、超音波照射下における酸化チタン懸濁液中でのラジカル生成速度の評価、化学工学会第 42 回秋季大会、2010 年 9 月 8 日、京都

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

久保 正樹 (KUBO MASAKI)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：5 0 3 2 3 0 6 9

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：