

## 研究ノート

# 高温高压水／酸化チタン光触媒の 複合技術の開発

米谷 紀嗣 (こめたにのりつぐ)



所属：工学研究科 化学生物系専攻

専門分野：応用化学講座

連絡先：kometani@a-chem.eng.osaka-cu.ac.jp

趣味：釣り

### 1. はじめに

気液共存線の臨界点を越えた温度・圧力の流体「超臨界流体」は、温度・圧力を操作変数にして溶媒特性を大幅に変化させることができる。我々は地球環境に関係の深い水と二酸化炭素に着目し、これまで長年培ってきた分光計測、高压技術をもとに、超臨界水(Supercritical water, SCW)、超臨界二酸化炭素(Supercritical carbon dioxide, SC-CO<sub>2</sub>)を溶媒とする光化学の研究を開始した。水および二酸化炭素の臨界点は、それぞれ、温度  $T_c = 374.2^\circ\text{C}$ 、圧力  $P_c = 22.1\text{ MPa}$  (SCW)、 $T_c = 31.3^\circ\text{C}$ 、圧力  $P_c = 7.3\text{ MPa}$  (SC-CO<sub>2</sub>) である。臨界条件の比較的穏和な二酸化炭素は、分離溶媒として超臨界抽出などに実用化されている。図1に水の状態図を示す。

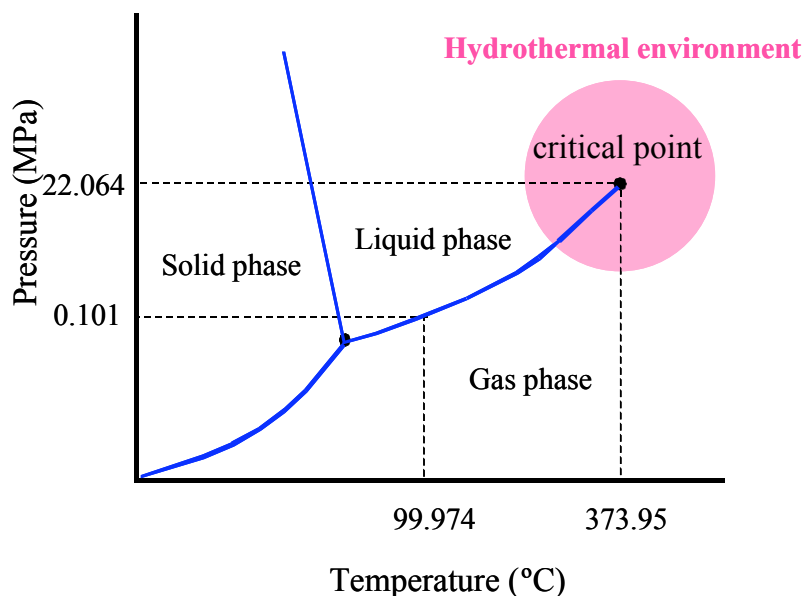


図1 水の状態図

水は高い臨界温度、臨界圧力をもつので、実験研究を行なう上で周到な準備が必要である。水の溶媒特性は、常温常圧条件から超臨界状態になると大きく変化する。化学反応に関係する物性として、比誘電率  $\epsilon$  は常温常圧水の 78.5 から、 $T = 400^\circ\text{C}$ 、 $P = 30 \text{ MPa}$  で約 5.9 に減少する。イオン積  $K_w$  は、常温常圧水の  $\log K_w = -14$  から、 $P = 30 \text{ MPa}$  では温度上昇とともに増加し、 $T = 250^\circ\text{C}$  付近で最大値 約 -11 に達し、ついで再び減少する。図には、超臨界水、亜臨界水を合わせた「水熱環境(Hydrothermal environment)」が示されている。亜臨界流体は臨界温度より僅かに低い温度領域の高密度流体である。イオン積が極大になる亜臨界水にはイオン反応の促進効果が期待される。一方、超臨界水中の反応は主としてラジカル機構で進むと考えられる。このように反応溶媒への応用を考えたとき、超臨界水は常温の水とは質的に異なった「有機溶媒」の一種ともみなされ、温度・圧力の制御によって水から多様な溶媒特性を引き出すことのできるメリットは極めて大きい。

1972年、「本多-藤嶋効果」の発見[1]以来、酸化チタンをはじめとする各種半導体、光伝導体の光触媒作用による水、有機化合物、バイオマスなどの分解や水処理、空気浄化が広範に研究されてきた。とりわけ酸化チタンの高い光触媒活性と化学的安定性のため、太陽エネルギー変換、環境汚染物質の分解処理、水・空気・土壌などの浄化、建材表面のセルフクリーニングなど多方面の展開が期待されている。酸化チタン光触媒の性能改善を目的とするさまざまな試み；可視光増感のための元素ドーピング、結晶構造・形態制御、ポーラス酸化チタンやナノ粒子、ナノファイバーの合成、などが報告されている。一方、酸化チタン光触媒作用に対する反応環境の影響、とりわけ高温高压水中のような極端な反応条件については、我々が取り上げるまで研究例がほとんどなかった。高温高压水の溶媒特性を考慮すれば、光半導体、光伝導体/高温高压水界面の光化学、光電気化学や、水熱環境における光触媒作用は、基礎科学上きわめて興味ぶかい。工学的応用の観点から、我々が現在取り上げている研究のスキームを図2にまとめた。本研究では、モデル反応として、光触媒の標準反応である銀イオン還元をえらんだ。バイオマスからの水素製造の第一段階として、アルコール分解の研究結果についても紹介する。

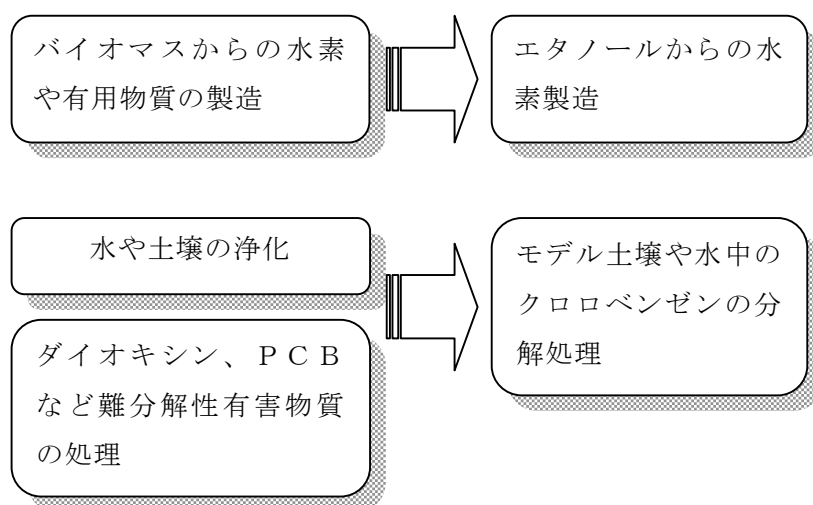


図2 研究のスキーム

## 2. 高温高圧反応器

高温高圧水中の酸化チタンの光触媒作用を研究するために、図3に示す2種類の反応器；流動床型反応器、固定床型反応器を製作した。

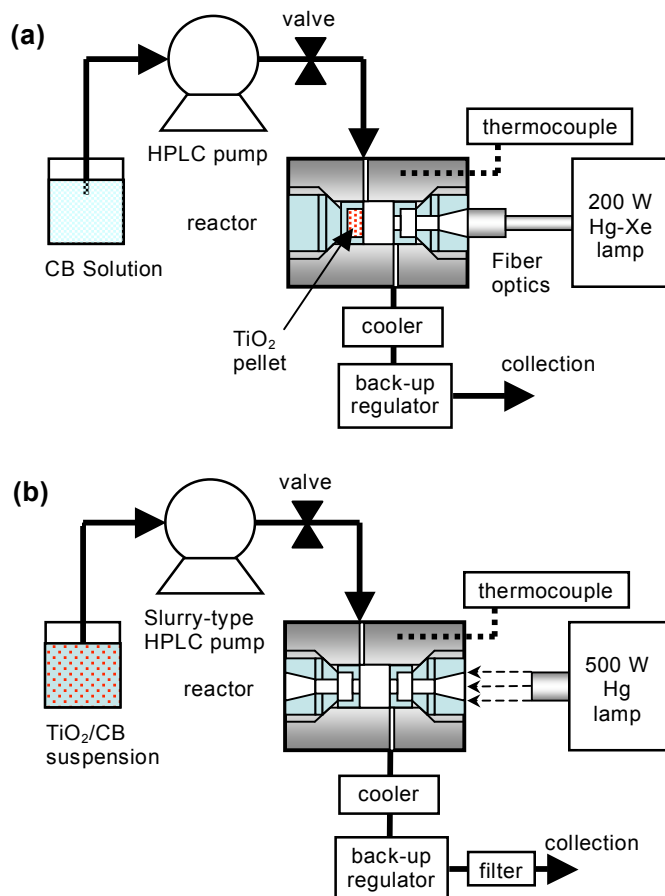


図3 (a)固定床型、(b)流動床型高温高圧反応器の模式図

両方の反応器（セル）の主要部は網田・梶本ら[2]と同じで、ハステロイ製、内容積約  $1.0 \text{ cm}^3$  である。電気炉によってセル内部を加熱し、反応温度を  $T = 20\text{--}500 \pm 1^\circ\text{C}$  の任意温度に設定した。セルは水冷式の熱しゃへいジャケットで覆われ、分光光度計内に設置して吸収スペクトルのその場測定が可能である。セル内部の圧力をストレインゲージでモニターし、背圧弁により  $P = 0.1\text{--}50 \pm 0.1 \text{ MPa}$  の任意の圧力に保った。セルは光照射、分光測定のための合成サファイア光学窓 2 面（直径 6 mm）を備えている。光路長は 10 mm である。流動床型反応器では、酸化チタンコロイド、粉体をふくむ懸濁水溶液を HPLC ポンプで反応器に連続的に供給する。フロー式の場合、流速を  $0.2\text{--}1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  の範囲でコントロールした。この反応器の出口を閉じることによってバッチ式操作が可能である。固定床型反応器では、直径 9 mm、深さ 2 mm の凹部に酸化チタン焼結体、単結晶を保持して、光照射するようになっている。この場合は、反応溶液を HPLC ポンプで反応器に、 $0.2\text{--}1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  の範囲の一定流速で連続的に供給する。反応生成物は冷却後、背圧弁の出口から収集される。反応の励起光源には通常の低圧水銀（Hg）灯、超高压水銀（Hg）灯、水銀キセノン（Hg/Xe）ランプなどと光学フィルターを組み合わせたものを用いた。

### 3. 光触媒反応

Grätzel 法[3]により合成した粒径 5–30 nm の酸化チタン粒子  $[\text{TiO}_2] = 53 \mu\text{M}$  と硝酸銀  $[\text{AgNO}_3] = 1.33 \text{ mM}$  を含む水溶液をバッチ式流動床型反応器に送入し、 $T = 25\text{--}400^\circ\text{C}$ 、 $P = 30\text{MPa}$  の条件で Hg/Xe ランプを 90 分照射した。光照射前後で溶液の吸収スペクトルをその場測定した結果を図 4 に示す。

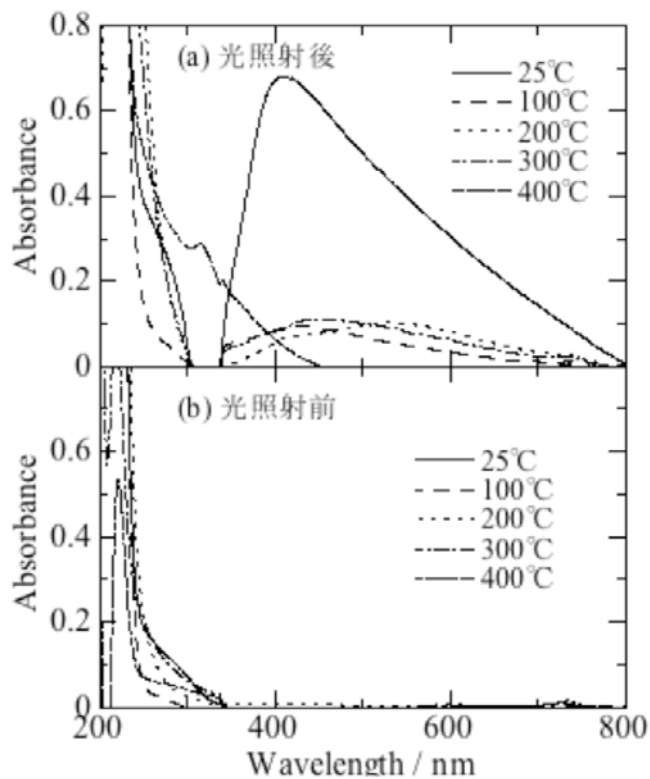
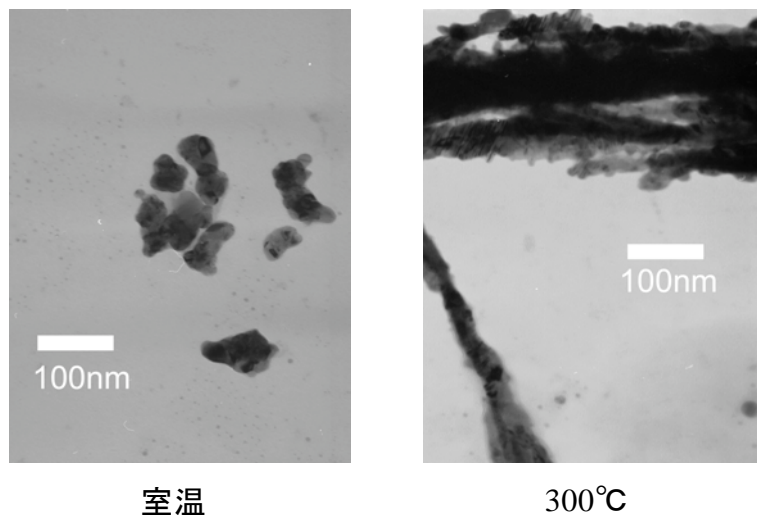


図 4 各温度における光照射前後の溶液の吸収スペクトル。圧力  $P = 30\text{MPa}$ 。

図 5 光照射後の酸化チタン粒子の TEM 写真



室温 ( $T = 25^\circ\text{C}$ ) では、波長  $\lambda = 400 \text{ nm}$  付近に銀ナノ粒子の表面プラズモン (SP) 吸収が成長した。同様の吸収バンドは  $T = 100\text{--}300^\circ\text{C}$  でも観察されるが、吸光度が低下した。 $T = 400^\circ\text{C}$  では SP 吸収に代わって銀クラスターの吸収が  $\lambda < 450 \text{ nm}$  に現われた。光照射後の酸化チタ

ン粒子の TEM 写真を図 5 に示す。

室温で 90 分照射した試料では、酸化チタン表面に 10 nm 以下のサイズの銀微粒子が見られる。  $T = 300^{\circ}\text{C}$  で照射すれば酸化チタンの一部はロッド状に成長し、その表面に銀微粒子が析出する。  $T = 100\text{-}300^{\circ}\text{C}$  での吸光度の低下は酸化チタン粒子の成長、沈殿によるものと考えられる。そこでフロー式流動床型反応器に切り替えて、水溶液を流速  $0.4\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$  で連続的にセルに注入し照射した。図 6 は、反応生成物約  $4\text{ cm}^3$  を収集し、還元銀量を化学分析した結果である。

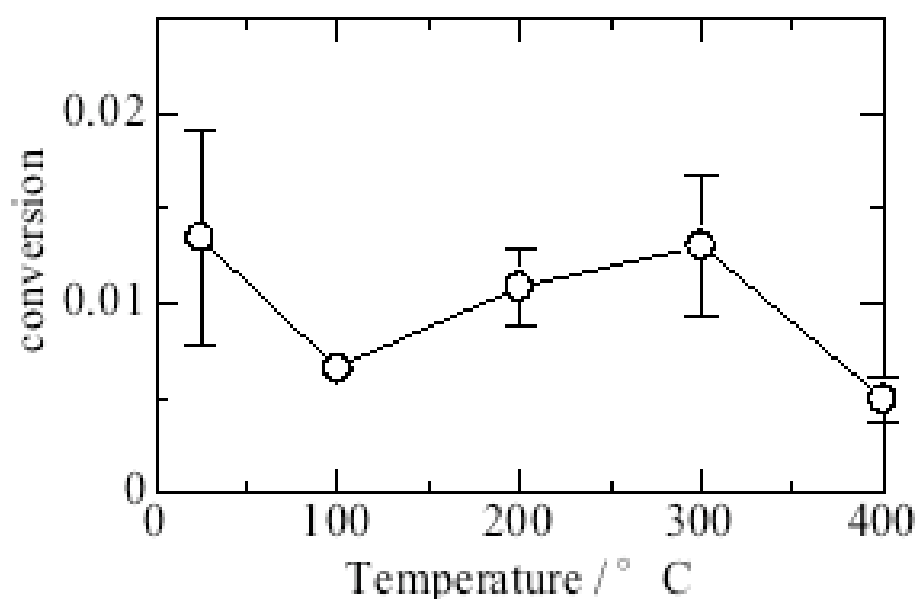


図 6 銀イオンの反応率の温度変化。

銀イオンの反応率は室温から  $100^{\circ}\text{C}$  にかけて減少するが、 $200\text{-}300^{\circ}\text{C}$  にかけて再び増加した後  $T = 400^{\circ}\text{C}$  で室温の 40% に低下した。  $T = 400^{\circ}\text{C}$  での低下は、臨界温度を超えたことにより水の密度が低下するため、結果的にセル内での反応時間が減少したことが原因と思われる。以上より酸化チタンの光触媒作用による銀イオン還元反応が高温高圧水中で進行することが明らかになった[4]。特に  $T = 300^{\circ}\text{C}$  で室温とほぼ同程度の反応性があることはきわめて重要な発見である。光触媒反応は半導体/溶液界面の電気二重層構造の影響を強く受けると予想されるが、半導体/高温高圧水界面の構造は未だ知られていない。高温高圧水は常温の水に比べてイオン積が大きく、誘電率が低い。そこで、高温高圧条件において電子正孔の再結合が顕著でなければ、電子レドックス電位の正方向シフト、空間電荷層電場の減少と反応温度の上昇は光触媒作用を促進すると考えられる。

高温高圧水中で、常温水中とほぼ同等の光触媒作用が確認されたことから、多方面の展開が可能になる。その一つは、超臨界水酸化法と光触媒の組み合わせによる PCB、ダイオキシンなど難分解性物質の無害化処理である。我々は有機塩素化物処理のモデルとして、フロー式流動床型反応器を用いて、過酸化水素を含む酸化チタン粉体の懸濁水溶液中でクロロベ

ンゼンの分解反応を研究した。 $T = 100\text{-}300^\circ\text{C}$ 、 $P = 30 \text{ MPa}$  の条件で、超臨界水酸化法と光触媒の複合効果が見出された[5]。バイオマスの水素、メタンなどへの転換は、資源エネルギー化学の重要な課題である。モデル物質としてエタノール、メタノールを選んで、フロー式流動床型反応器を用いて酸化チタン粉体の懸濁水溶液中における分解を試みた。 $T = 300^\circ\text{C}$ 、 $P = 30 \text{ MPa}$  の条件での水素発生量の測定結果を図7に示す。

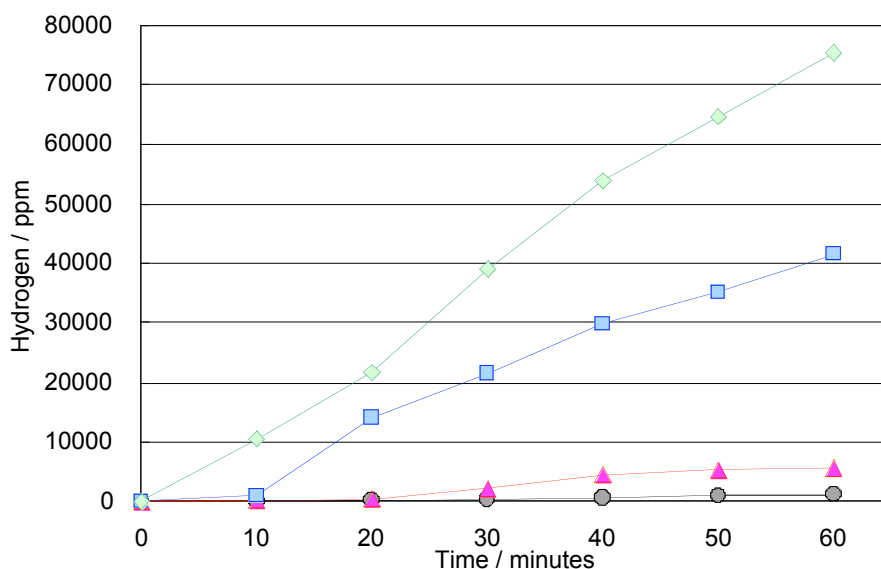


図7 エタノールからの水素生成。◇；光照射有、酸化チタン有、□；光照射無、酸化チタン有、▲；光照射有、酸化チタン無、●；光照射無、酸化チタン無

室温条件でも Hg/Xe 光照射による水素発生が認められるが発生量はわずかである。一方、 $T = 300^\circ\text{C}$ 、 $P = 30 \text{ MPa}$  において光未照射、60分の回収時間で水素発生量は42000 ppm と、酸化チタンのない場合の約40倍になった。光照射条件では75000 ppm に増加した。メタンについては、室温では光照射の有無にかかわらずメタン発生は見られなかった。 $T = 300^\circ\text{C}$ 、 $P = 30 \text{ MPa}$  では光未照射条件でもメタンが確認され、光照射によって2倍以上になった。以上の観察はバイオマスの転換に高温高压水中の光触媒プロセスが有望であることを示唆する結果である。高温高压水中のエタノールなどの有機化合物や高分子の分解反応は銀イオン還元にくらべて複雑なので、プロセス開発、最適化のためには反応機構に関する詳細な検討が必要である。

#### 4. まとめ

我々は亜臨界～超臨界水のような極限環境下においても、酸化チタンが室温に匹敵する光触媒活性を示すことを初めて見出した。さらに、従来の超臨界水利用技術と光触媒作用の複合化により、難分解性有害物質の処理や、バイオマスの水素、メタンへの転換など、多様な応用展開が可能であることを示した。この成果は、光触媒と超臨界水の新しい利用方法を創出するとともに、現在社会問題となっている様々な環境問題、エネルギー問題を解決しうる

革新的な技術に発展する可能性を秘めており、今後の発展が大いに期待される。

## 5. 謝辞

本稿で紹介したハステロイ製高温高圧反応器は、本学工作技術センターに依頼して製作されたものです。ここに、製作に関わっていただいたスタッフの方々に深く謝意を表します

## 6. 参考文献

- [1] A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 238 (1972) 37.
- [2] F. Amita, K. Okada, H. Oka, O. Kajimoto, *Rev. Sci. Instrum.* 72 (2001) 3605.
- [3] Y. Yonezawa, N. Kometani, T. Sakaue, A. Yano, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 171 (2005) 1.
- [4] N. Kometani, K. Sugimoto, A. Fujita, Y. Yonezawa, *J. Chem. Eng. Jpn.* 40 (2007) 463.
- [5] N. Kometani, S. Inata, K. Sugimoto, A. Shimokawa, Y. Yonezawa, *Proc. ISHR & ICSTR2006*, P-169, Sendai, 2006.