

[研究論文] 光触媒によるリノール酸の酸化反応
——材料分析室利用研究成果、その XXVII (1)——

小尾岳久¹・小出貴浩¹・梶雄博¹・森川浩¹・後藤みき²・丹羽紘一¹・伊熊泰郎¹

1 応用化学科

2 電気電子情報工学科

Photocatalytic oxidation reaction of linoleic acid ——Research works accomplished by
using materials analysis facilities: XXVII (1)——

Takahisa OBI¹, Takahiro KOIDE¹, Takehiro KAJI¹, Hiroshi MORIKAWA¹, Miki GOTO², Koichi NIWA¹,
Yasuro IKUMA¹

Abstract

Linoleic acid on rutile TiO₂ (001) surface and linoleic acid dispersed with p-25 powder were exposed to UV light and were studied by optical microscope, FT-IR and ¹H-NMR. After exposure to UV light, something has visually happened to linoleic acid. From the results of FT-IR and ¹H-NMR, -CH=CH- bond was found to be lost because hydrogen next to this bond has almost disappeared. However, the difference between the photocatalytic degradation of -CH=CH- and natural oxidation of linoleic acid was small under FT-IR and ¹H-NMR. It was also found that oxygen is needed when linoleic acid degrades by photocatalytic reaction.

Keywords: photocatalytic reaction, linoleic acid, titanium dioxide

1. まえがき

酸化チタンの光触媒活性を評価するには通常、メチレンブルーの分解を利用する[1-4]。この方法ではメチレンブルーの光吸収(分光光度計)を利用して、その濃度変化を検出する。光触媒による有機化合物の分解過程を研究する観点からは、有機化合物が光触媒によりどのように分解するかを知ることも必要である。そのためにはメチレンブルーのような比較的複雑な分子よりも、単純な分子の分解過程を解明することも求められる。

最近、著者ら[5]は紫外線(UV)照射した酸化チタン光触媒上でリノール酸(直鎖のカルボン酸)が分解すると、その質量が減少することを利用して酸化チタンの光触媒活性を評価した。光触媒の無い状態でのリノール酸の酸化(自動酸化)反応の機構は知られている[6]が、光触媒によるリノール酸の分解過程の詳細はあまり理解されていない。そこで本研究では、UV照射した酸化チタン光触媒上でのリノール酸の変化を調べることを目的とした。

2. 実験方法

光触媒による有機化合物の分解過程を理解するため、ルチル型酸化チタン単結晶(001)面(信光社)とP-25(デグサ)を用いた。(001)面は当著者の一部による以前の研究結果[5]から考えたものであり、P-25は光触媒活性があることでよく知られた粉末である。有機化合物としては、分解に酸素が関与すると予想されるリノール酸(関東化学)とした。紫外線としてはSP9-250(ウシオ電機)と、ブラックライト(FL-8-BL-B、東芝)を用いた。

UV照射装置(SP9-250、ウシオ電機)の光をFlame-S(オーシャンフォトニクス)に取り入れ、光の波長分布を測定した。その結果をFig. 1に示す。図からこのUV照射装置の光は主に312 nmのUVであることが分かる。ブラックライトからは320~380 nmの幅広い波長のUVが観測された。

リノール酸の分解を追跡するため、光学顕微鏡(Keyence, VH-Z450)、FT/IR-460 Plus(Jasco)、NMR(Jeol, JNM-ECA/ECX NMR)を用いた。

3. 実験結果と考察

ルチル型酸化チタン(001)面は、(100)面、(101)面などよりも光触媒活性が高い[5]。加熱処理でその活性は低下するが、明所に長時間放置すると、活性は復活する。3週間空气中の明所に放置した(001)面上と、400℃に加熱した直後の(001)面上にリノール酸を微量(約3.0 mg)滴下し、312 nmのUV照射前後で顕微鏡観察した結果をFig. 2に示す。図では左端にある縦に細長く色が濃い部分がリノール酸で、他の色が薄い部分は(001)面を直接見ている部分である。明所で3週間放置した(001)面上(Fig. 2 (a))では、リノール酸の端は明確である。1時間UV照射後、リノール酸の端は少し乱れ、2時間照射後、(001)面上に色の濃い円状のものが多数みられる。つまり、UV照射でリノール酸に何らかの変化が起こり、生成物が放出されたと考えられる。400℃に加熱直後の(001)面上で同じことを行くと(Fig. 2 (b))、照射前、1時間照射後、2時間照射後はほとんど同じように見える。この場合、2時間UV照射ではリノール酸に顕微鏡で観察される変化は起こらないといえる。活性な(001)面上に滴下したリノール酸の質量をUV照射前後で測定すると[5]、UV照射後は減少するが、光触媒活性がないガラス上で同じことをやると、質量は減少せず、少し増加することと、本結果は整合性がある。

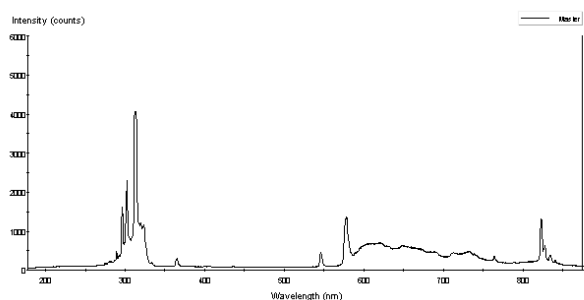


Fig. 1. UV照射装置(SP9-250, 312 nm)の波長と強度

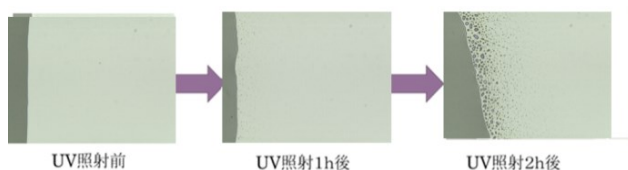


Fig. 2 (a) 明所の空气中に3週間放置した酸化チタン(001)面上でのリノール酸の変化(312nmのUV)

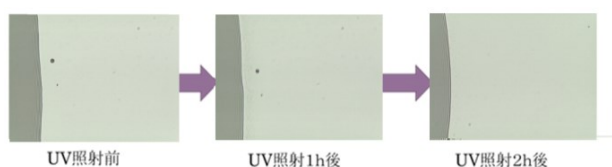


Fig. 2 (b) 400℃に加熱直後の酸化チタン(001)面上でのリノール酸の変化(312 nmのUV)

リノール酸に何が起こったかを調べるために、酸化チタン(001)面上のリノール酸に312 nmのUVを照射した後のリノール酸を取り出し、FT-IR測定を行った結果をFig. 3に示す。図はUV照射前、UV(312 nm)を5時間照射後、10時間照射後の結果である。測定に用いたリノール酸が3.0 mg程度と少なく、内部標準物質を混合するのが困難であるため、そのまま測定した。したがって、定量的な評価はできないが、Fig. 3から、10時間UV照射後、-COOHや-CH₂-はあまり変化していないが少し減少しているようである。一方、cis-CH=CH-は消滅したと判断できる。

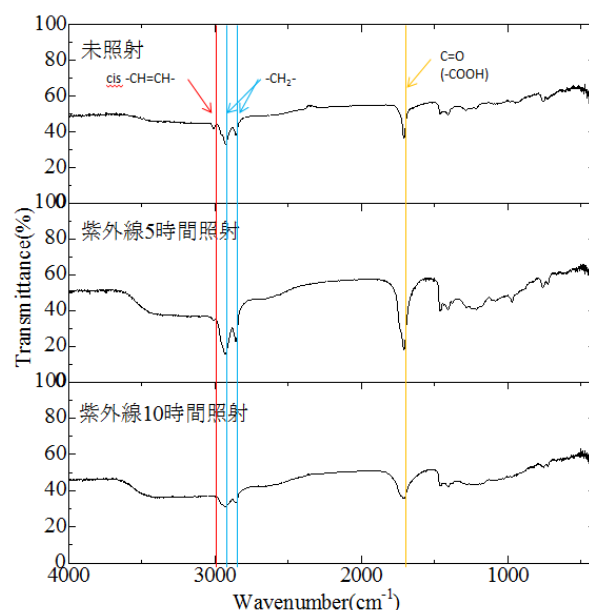


Fig. 3. TiO₂ (001)面上でUV (312 nm)照射前後のリノール酸のFT-IR測定結果

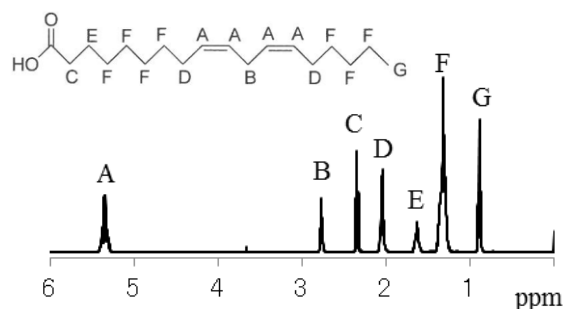


Fig. 4 (a) 処理前のリノール酸の¹H-NMRスペクトル

¹H-NMRでは水素に関する情報が得られる。リノール酸の分子構造とUV照射前のリノール酸の¹H-NMR測定結果をFig. 4 (a)に示す。図のA, B, C, D, E, F, Gはその位置にある水素につけた名前である。NMR結果にはA~G全ての水素がその数に比例して存在することがわかる。

酸化チタン(001)面上のリノール酸にUV(ブラックライト)を5時間あるいは24時間照射した後のNMR測定結果をFig. 4 (b)に示す。照射時間が長くなるにつれて、リ

ノール酸の水素の内 A, B, D が減少あるいは消滅しているが, C, E, F はあまり変化ないか、わずかに減少していることがわかる。特に、E と F の間にベースラインの盛り上がりがある。これはリノール酸の $-C=C-$ 二重結合に変化があったことを示し、Fig. 3 の結果とも整合する。

類似の測定をガラス板 (光触媒活性なし) 上のリノール酸について行くと (Fig. 4 (c))、A, B, D が減少し (減少量は Fig. 4 (b) より小さい)、C, E, F はほとんど変化がなかった。E と F の間の変化は Fig. 4 (b) より小さい。ガラス板上では光触媒反応は進行しないので、リノール酸は酸素による自動酸化 (B の位置に酸素が結合してペルオキシラジカルが形成 [6]) を起こし、NMR で A, B, D が減少したものと予測される。以前、ガラス板上にリノール酸を置き、UV 照射した時のリノール酸の質量を調べた結果 [5] では、質量が減少せずに増加したので、酸化チタン上での反応とは別の反応 (自動酸化) が進行していると予測される。光触媒存在下で UV 照射したリノール酸の NMR 結果では、光触媒のない UV 照射の結果より E と F の間でベースラインが盛り上がっている。これは、光触媒がある場合リノール酸が重合している可能性を示している。

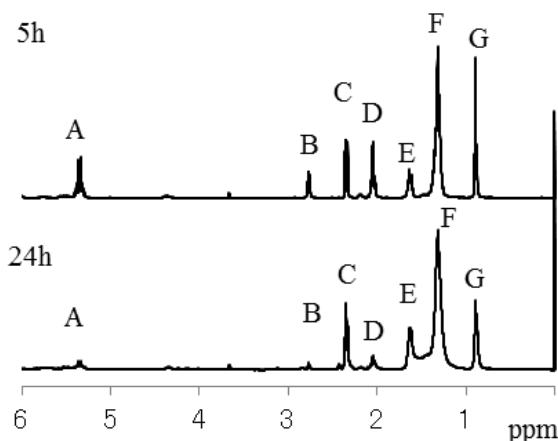


Fig. 4 (b) TiO_2 (001) 面上で UV 照射したリノール酸の ^1H -NMR スペクトル

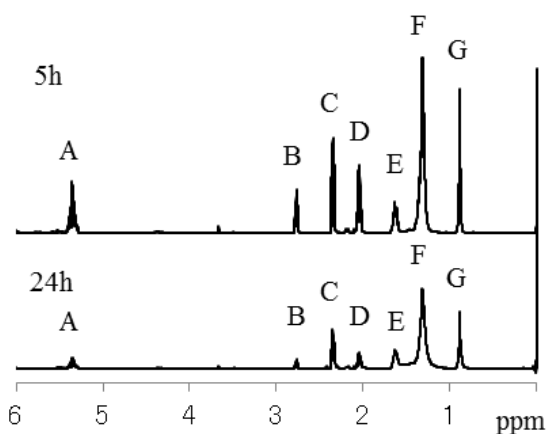


Fig. 4 (c) ガラス上で UV 照射した後のリノール酸の ^1H -NMR スペクトル

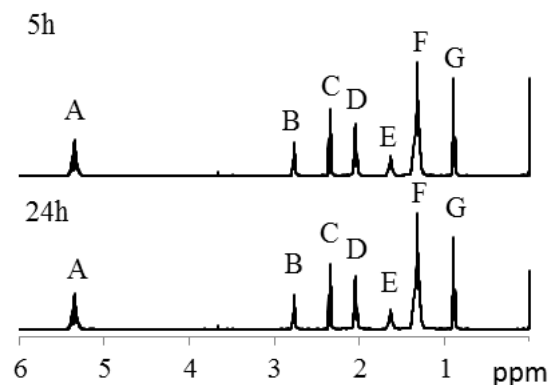


Fig. 4 (d) リノール酸中に P-25 を分散して N_2 雰囲気中で UV 照射した後のリノール酸の ^1H -NMR スペクトル

酸化チタン粉末 (P-25) をリノール酸中に分散させ、 N_2 雰囲気中で UV (ブラックライト) を照射した後の NMR 測定結果を Fig. 4 (d) に示す。Fig. 4 (b) は空気中で UV 照射したものであったが、Fig. 4 (d) では酸素のない N_2 中で UV 照射した。Fig. 4 (d) から 24 時間照射しても、A, B, C, D, E, F の全ての水素に変化がないことがわかる。すなわち、リノール酸が光触媒反応で変化するためには酸素が必要であり、酸素がないとその変化は起こり難いことがわかる。これはリノール酸の自動酸化だけでなく、光触媒による変化においても酸素が関与していることを暗示している。なお、酸素がない N_2 中で UV 照射してもリノール酸は少し酸化されているように見受けられる。これは N_2 中でも少し存在する酸素があるいは水蒸気が反応したと予測される。

4. まとめ

酸化チタン (TiO_2 (001) 面と P-25 粉末) を用いたリノール酸の光触媒反応を光学顕微鏡、FT-IR、 ^1H -NMR で評価した。その結果、次のことが明らかとなった。

- (1) 光触媒活性な (001) 面上で UV 照射すると、リノール酸には変化が起こり、生成物が放出されていたが、不活性な (001) 面では変化はなかった。
- (2) TiO_2 (001) 面上で UV 照射された前後のリノール酸の FT-IR 測定結果と ^1H -NMR 測定結果から、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 結合に変化が起き、この二重結合付近の水素の数が減少した。リノール酸の自動酸化でも類似のことが起こったが、その変化は小さいものであった。リノール酸の光触媒反応と自動酸化の明確な区別をするには更なる研究が必要である。
- (3) 光触媒によるリノール酸の反応にも自動酸化と同様に酸素が必要であることが明らかとなった。

参考文献

- [1] P. S. Awati, S. V. Awate, P. P. Shah, V. Ramaswamy, "Photocatalytic decomposition of methylene blue using nanocrystalline anatase titania prepared by ultrasonic technique," *Catal. Comm.*, 4 [8] 393-400 (2003).
- [2] C.-H. Wu and J.-M. Chern, "Kinetics of photocatalytic decomposition of methylene blue," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 6450-6457 (2006).
- [3] V. Ramaswamy, N. B. Jagtap, S. Vijayanand, D. S. Bhange, P. S. Awati, "Photocatalytic decomposition of methylene blue on nanocrystalline titania prepared by different methods," *Mat. Res. Bull.*, 43 [5] 1145-1152 (2008).
- [4] S. Chin, E. Park, M. Kim, J. Jurng, "Photocatalytic degradation of methylene blue with TiO₂ nanoparticles prepared by a thermal decomposition process," *Powder Tech.*, 201 [2] 171-176 (2010).
- [5] Y. Ikuma, S. Ogoe, Y. Watanabe, K. Niwa, H. Tajiri and O. Sakata, "Relationship between the photocatalytic activity and crystallographic orientation of rutile TiO₂ single crystals" *J. Ceram. Soc. Japan*, 121 [2] 254-257 (2013).
- [6] Wikipedia 「不飽和脂肪酸」 (2016 年 11 月)