

P20

波長222nmの遠紫外線による 光触媒活性評価

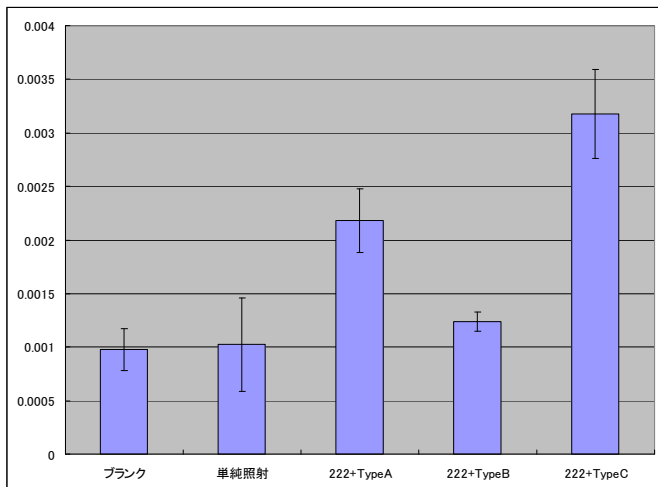
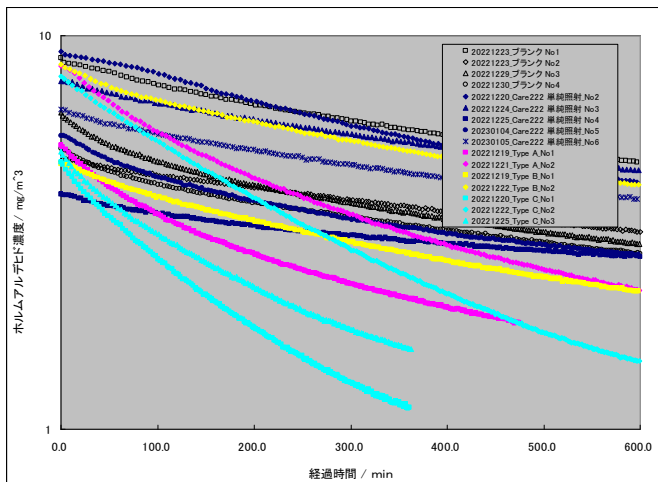
大阪公立大学 工学研究科/

研究推進機構 大阪国際感染症研究センター 秋吉 優史

光触媒の活性化には従来は二酸化チタン(アナターゼ型)のバンドギャップエネルギー 3.23 eV 以上のエネルギーを持つ388 nm以下のUV-A領域の紫外線が用いられてきた。近年2.5~2.8 eV程度のバンドギャップエネルギーを持つ三酸化タングステンや助剤を加えた二酸化チタンなどにより、可視光による光触媒の応用が盛んに行われているが、**逆に波長が短い紫外線を用いた光触媒の活性について検討してみた。**

コロナ禍においても波長の短い UV-C は表面消毒や空気清浄機などで活用されてきたが、従来用いられてきた低圧水銀ランプからの波長254 nmの紫外線は皮膚や角膜に極めて強い炎症を与え、人が居る空間で使用することが出来ない。そこでさらに波長が短く角質層や角膜上皮層でほぼ全量が吸収されるため人体に対しても安全な、222 nmの遠紫外線を放射するエキシマランプなどが注目されている。波長が短くなることにより光子のエネルギーが大きくなり、**222 nm では 5.59 eV にも達するため**ワイドバンドギャップ半導体による光触媒反応が期待されるとともに、**表面近傍で吸収される割合が大きくなる**ため、同一の放射照度でも光触媒反応に寄与するエネルギーが大きくなることが期待される。本研究ではまず 365 nm と 222 nm 紫外線でアナターゼ型二酸化チタンを照射し、ホルムアルデヒド分解速度の照度依存性の違いを評価した。

222 nm UV による照射に対して有効な光触媒の選定



比較に供した光触媒

TypeA : 信越化学製 EN(室外用)(アナターゼ型,15nm)

TypeB : 信越化学製 RN(室内用)(ルチル型,15nm)

TypeC : 大阪ガス製(アナターゼ型,3nm)

チャンバーとして 45 L の密閉コンテナを使用。天板に設置したテフロン窓(0.3 mm厚)越しに 30 cm の距離で光触媒を塗布したガラス板(15×26 cm)にウシオ電機 Care222 からの222 nm 紫外線を照射した。中央部での放射照度は $14.1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 程度であった。

ガラス板はUV-A ブラックライトで 11 h 予備照射してから実験に供した。試験中はアルミシートでチャンバー外側全体を遮光した。

ホルムアルデヒドガスはパラホルムアルデヒドを湯煎して抽出。シリンジでチャンバーに導入した。

測定はホルムアルデヒドメーター htV-m(PPM technology社)を使用。

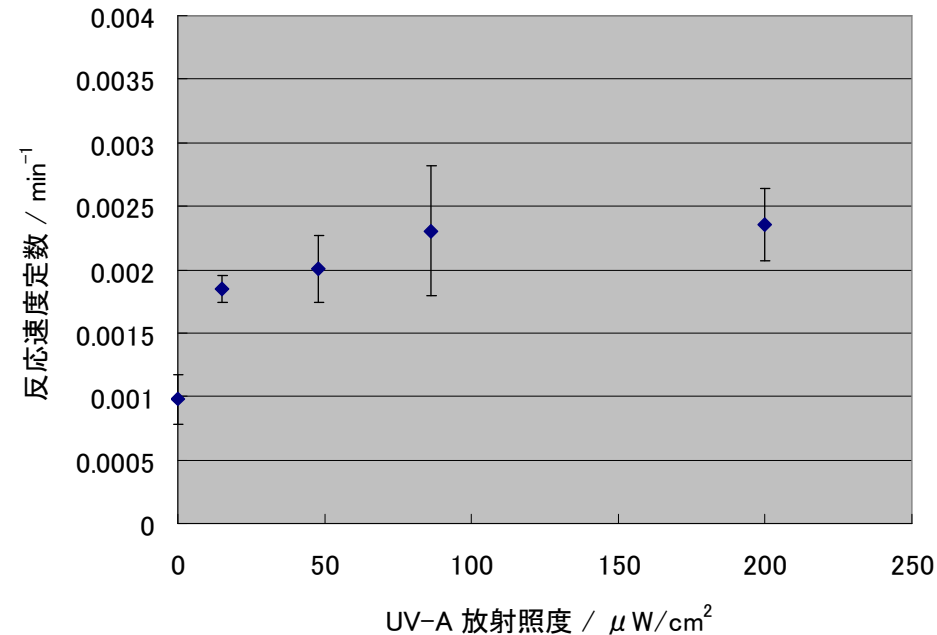
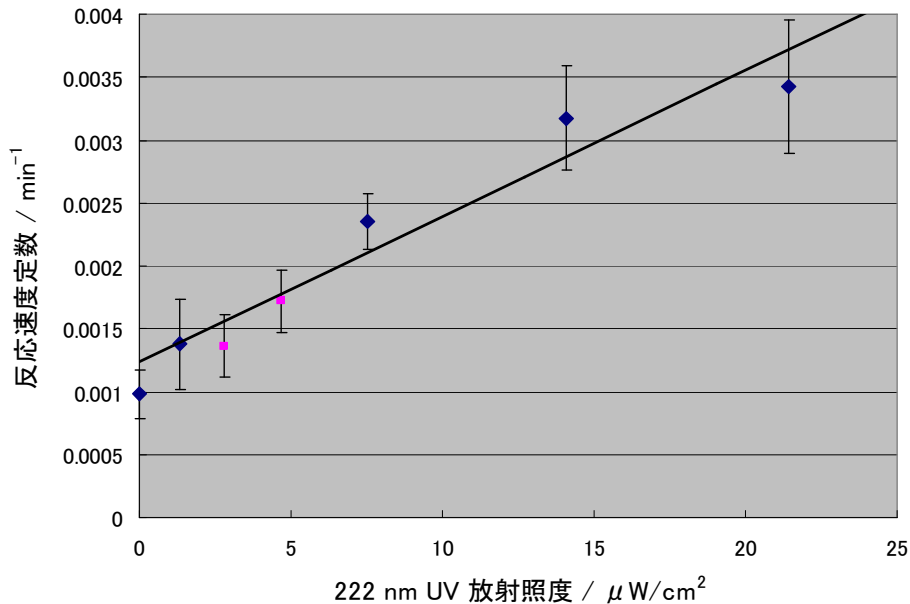
45L チャンバーでのホルムアルデヒド分解速度を100-300分の範囲で指数関数でフィッティングし、一次の反応速度定数を評価した。

222 nm UV 単純照射では誤差の範囲で空白(暗条件)との差は見られなかった。

バンドギャップの小さい(3.0 eV)ルチル型 TiO_2 使用のTypeB は明らかに活性が低く、バンドギャップの大きい(3.2eV)アナターゼ型 TiO_2 を使用したTypeA とTypeC とでは粒径の小さいTypeCの方が活性が高いという結果となった。

このため TypeCに絞って以後の検討を行った。

222 nm 及び 365 nm UV に対する光触媒活性の照度依存性



テフロン窓の厚さを変えたり、 $\phi 1$ の樹脂メッシュを入れたりして、Care222 からの放射照度を落としてホルムアルデヒド分解速度測定を行った。また、照度は $14.1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ のままで、間欠照射装置により、15s照射 - 30s休止(積算照度1/3)、15s照射 - 60s休止(積算照度1/5)での測定も行い、間欠でも連続でも積算照度が同じであれば分解速度は同じであり、放射照度の上昇と共に反応速度が上昇することを確認した。

365 nm の 5W UV-A LED (OSV1XDE5E1S) を用いて異なる照度での照射を行い、TypeC 光触媒のホルムアルデヒド分解速度測定を行った。その結果、 $15 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 程度で反応速度が飽和し、飽和した際の反応速度定数はCare222 $14.1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 照射での反応速度の方が1.8倍程度大きいことが明らかとなった。

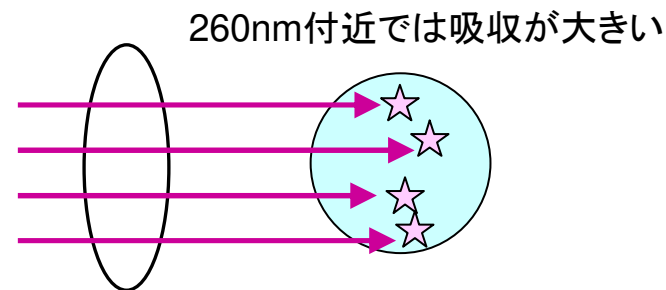
UV-A 光源は安価であるため容易に照度を上げることが可能で、反応速度を上げることが出来ると予想していたが、そうはならなかった。Care222 の照度を上げることでより高い反応速度を実現できるかどうかの検証を行っていく。

吸収線量とは

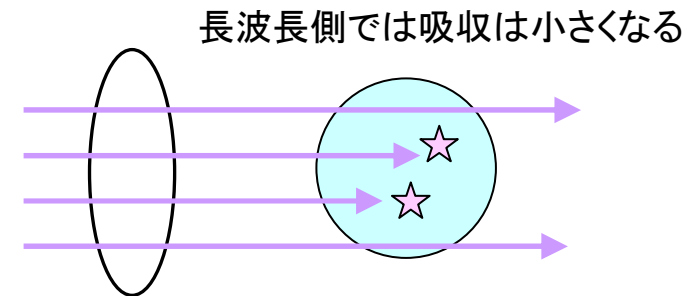
$$\text{吸収線量 (Gy)} = \frac{\text{吸収された放射線のエネルギー (J)}}{\text{対象とする系の質量 (kg)}}$$

ある体系に於いて**吸収**した放射線の電離エネルギーをその体系の質量で割った量が吸収線量(J/kg)。不均一な照射の場合**系の取り方(分母の大きさ)によって値が異なってくる。**

吸収線量(Gy) は電離放射線に対して定義された量で、紫外線については相当する量が定義されていないため、**質量吸収光量(J/kg)**という用語を**暫定的に提案**する。



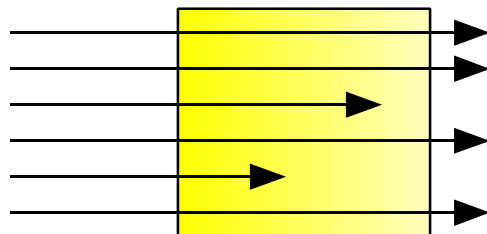
同じ積算照度でも「系」に吸収されるエネルギーは異なる



積算照度には**系**を**素通り**する光子のエネルギーも含まれている

強透過性放射線

$$H_p(0.07) \leq 10 H_p(10)$$

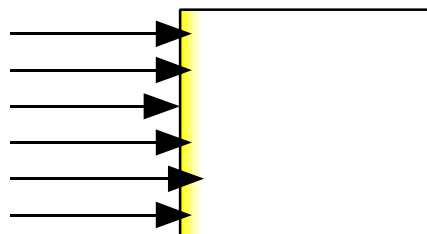


整列拡張場

ほとんど素通りでほぼ均一にエネルギーを与え、表面から1cmの微小体積に対する吸収線量(1cm線量当量)が人体全体の実効線量を代表すると見なす。

弱透過性放射線

$$H_p(0.07) > 10 H_p(10)$$



整列拡張場

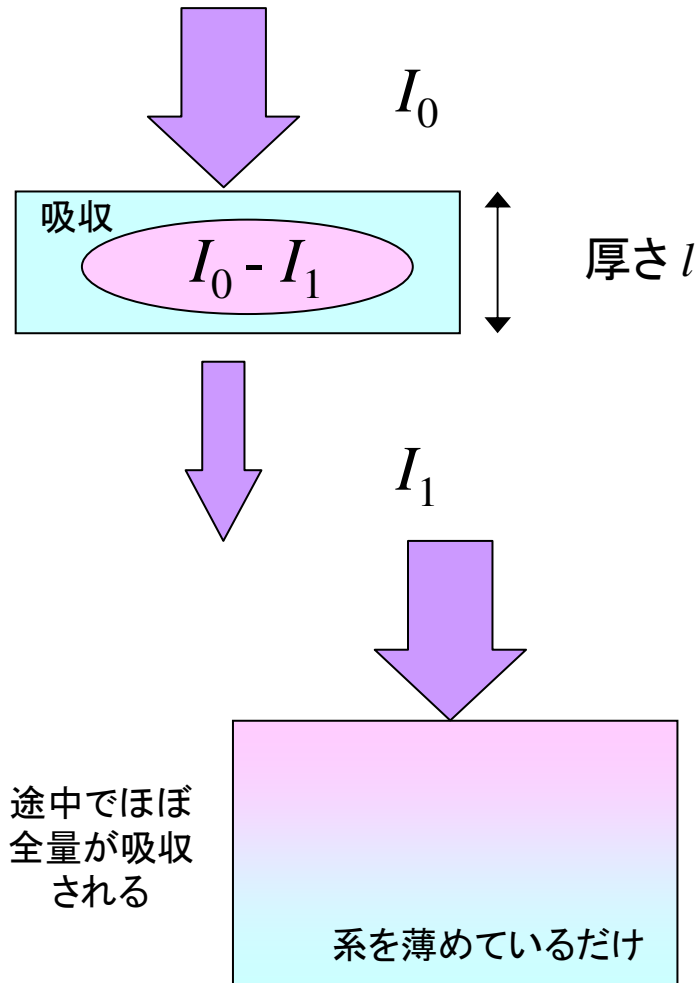
表面近傍にのみ局所的にエネルギーを与え、深さ70μmでの点での吸収線量(70μm線量当量)が皮膚の等価線量を代表する。

吸光度から求める質量吸収光量(1)

吸収された紫外線のエネルギー (J)

質量吸収光量 (J/kg) =

対象とする系の質量 (kg)



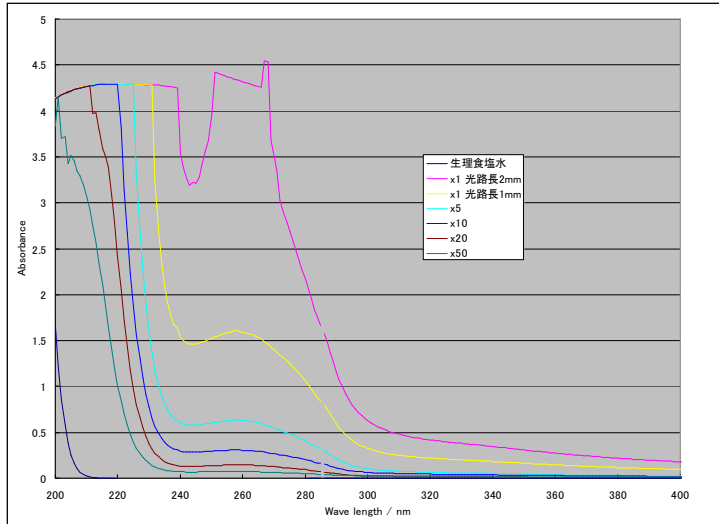
ランベルト・ベールの法則

吸光度 $A = -\log_{10}(I_1 / I_0) = \epsilon c l$
(ϵ : 吸光係数、 c : 媒質濃度、 l : 光路長)

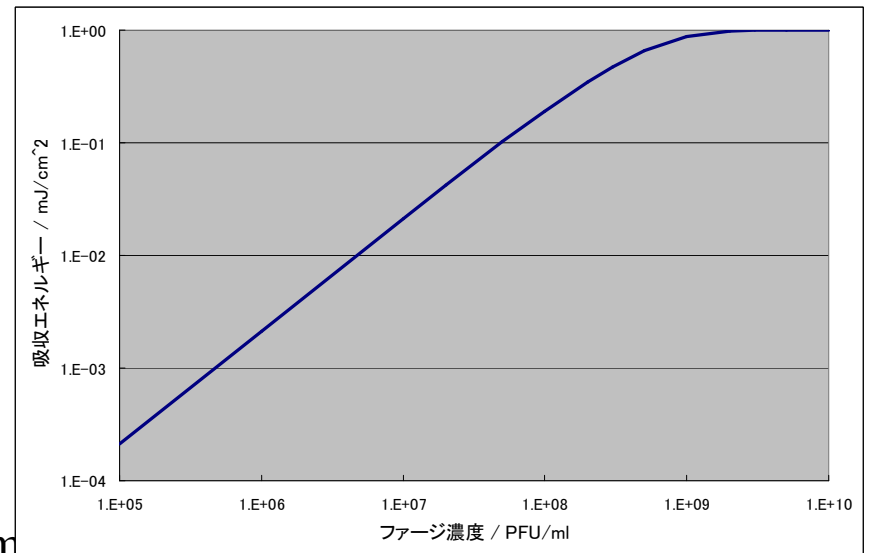
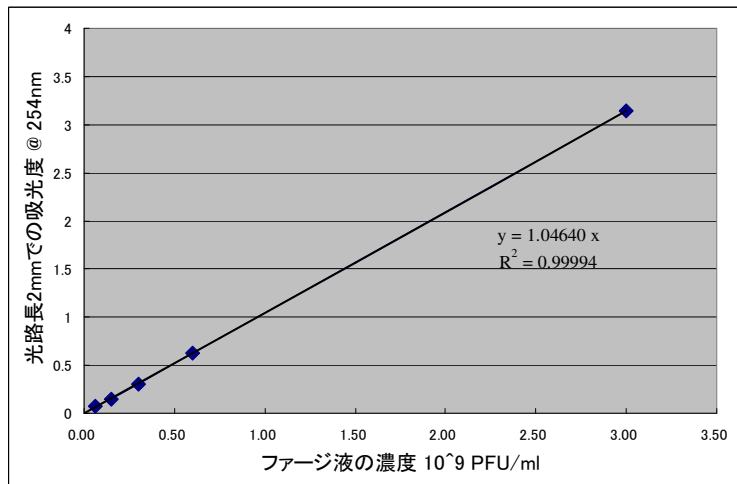
から、系に吸収されるエネルギー $I_0 - I_1$ は $I_0 (1 - 10^{-\epsilon c l})$ と表わすことが出来、吸光度が1だと90%、2だと99%吸収されたことになる。系が厚いほど、媒質濃度が高いほど、吸収されるエネルギー自体は大きくなる。

しかしながら、あまりに厚かったり、媒質濃度が高くなると、途中でほぼ紫外線の全量が吸収されそれ以上吸収されるエネルギーは増えず、媒質の量が増えるに従い媒質の単位質量あたりに吸収されるエネルギーは小さくなる。

吸光度から求める質量吸収光量(2)



バクテリオファージQ β のファージストック(原液、 3.0×10^9 PFU/ml)を5, 10, 20, 50倍に希釈していき、初期濃度の異なるファージ液を調整した。これを光路長1mm(原液)もしくは2mmの石英セルに入れて紫外可視分光光度計(アズワン ASUV-6300PC, ダブルビーム、石英セル使用)により吸光度スペクトルを測定した。低圧水銀ランプからの紫外線の波長である254nmにおける吸光度をファージ濃度で整理し、ファージ濃度(PFU/ml)あたりの吸光係数(ml/PFU \cdot mm)を求め、 ϕ 60mmのシャーレに5mlのファージ液を入れて1mJ/cm²を照射した際の**吸収エネルギー**を求めた。

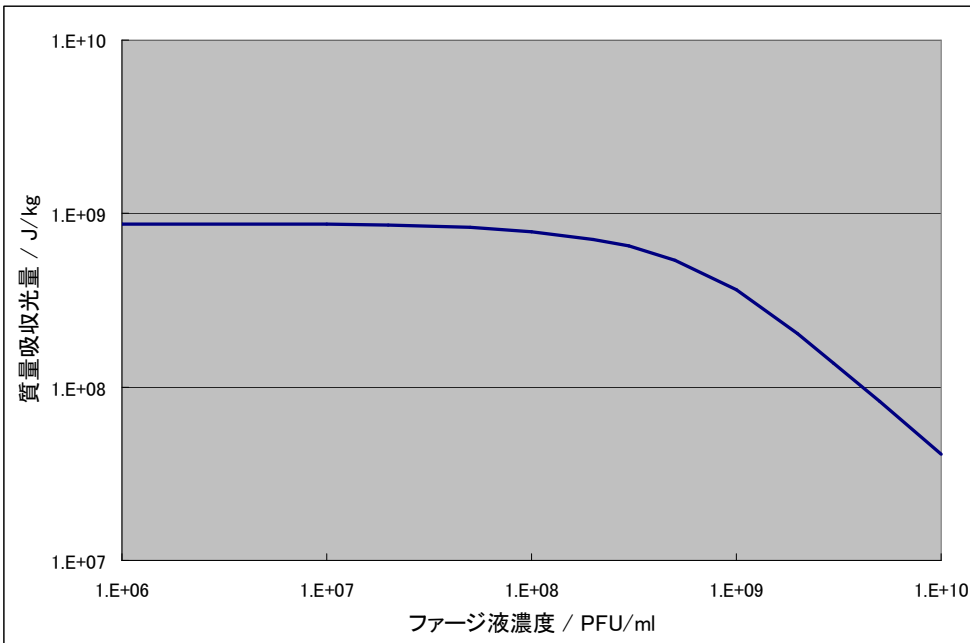


吸光係数 = 5.23×10^{-9} ml/PFU \cdot mm (@254nm)

吸光度から求める質量吸収光量(3)

質量吸収光量を求める際の分母として**ファージの質量**を求めた。バクテリオファージQ β を直径28nm、密度1.2g/cm³の球体と**簡略化**して計算すると、1つあたりの質量は 1.38×10^{-17} gとなった。ファージ1つで1 PFUと仮定すると、1cm²のファージ液(厚さ1.77mm*)中に存在するファージの質量は、ファージ液の濃度 c (PFU/ml) を用いて $1.38 \times 10^{-17} \times 0.177 c$ と表わされる。これを**分母**として、前ページで求めた1cm²あたりの吸収エネルギーを割ると、**質量吸収光量 (J/kg)** が求まる。

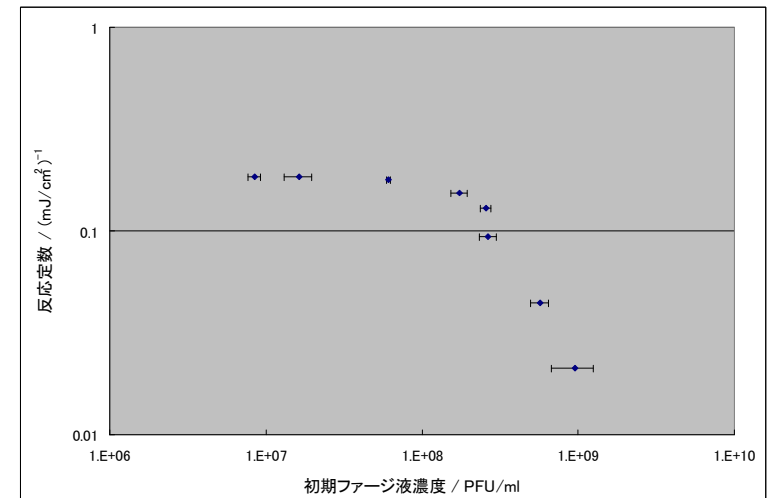
* ϕ 60mmのシャーレに5mlのファージ液を入れて照射した



なお、ファージを分散させている生理食塩水による紫外線の吸収は無視可能であり、ここで求めた吸収線量は**系全体を平均化した場合**の値である点に注意を要する。

傾向として 1×10^8 PFU/mlを境に吸収線量の低下が見られるという結果が得られた。

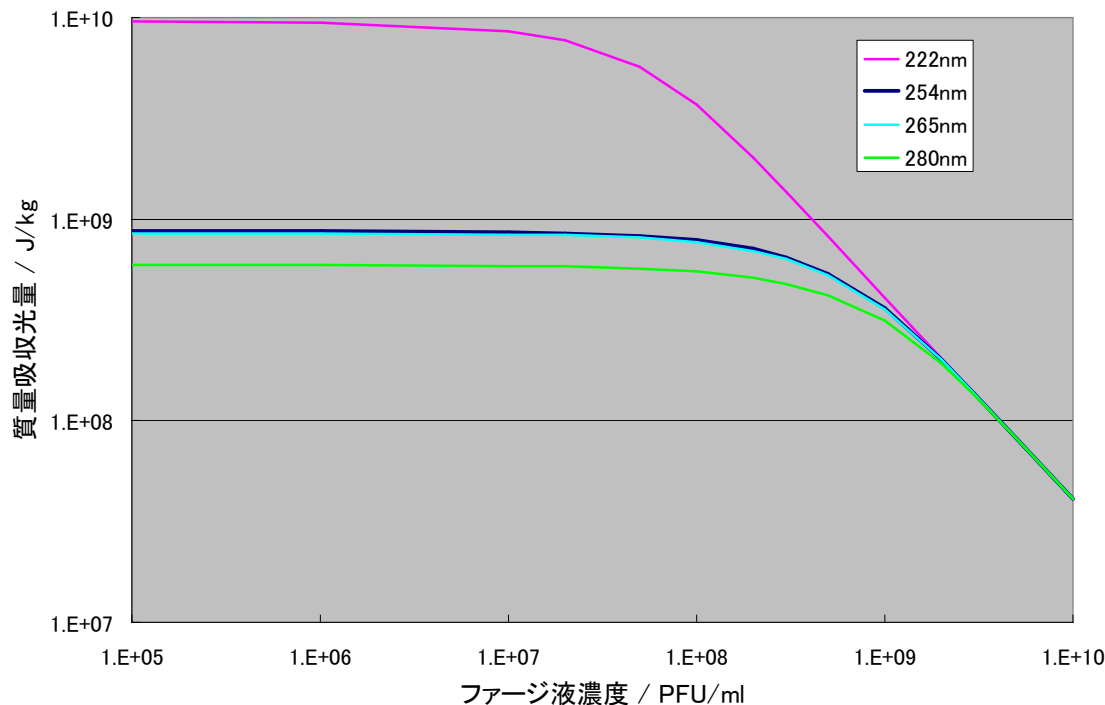
これは実際に初期のファージ液濃度を変化させて生残曲線を取得した際の傾向と一致する。



波長が異なる場合の質量吸収光量の違い

254 nm の場合と同様に、222 nm の遠紫外線を照射した場合のバクテリオファージQ β に対する質量吸収光量を計算した。254 nm の場合よりも吸光度が大きい分、**同じ積算照度であっても一桁程度質量吸収光量は大きくなった**。また、254 nm の場合よりも低い濃度から質量吸収光量の低下が見られた。

265 nm では 254 nm とほぼ同等であったが、280 nm では吸光度が下がり、質量吸収光量も低下している。ただしこれらはいずれも厚さが1.77mmの系に対する場合の計算結果である。



同じ積算照度で照射しても吸収するエネルギーは波長により異なるため、効果が異なる。質量吸収光量を物差しにして評価することで、初めて光子のエネルギーによる効果の違いが見えてくる。

