

# 固定化光触媒の表面近傍における反応機構解析

Analysis of reaction mechanism in surface layer of immobilized photocatalyst

9830132 坂田清 大瀧雅寛 Kiyora Sakata and Masahiro Otaki

お茶の水女子大学 環境工学研究室

## 1.はじめに

社会環境の多様化によって複雑になった水道原水の汚染は深刻なものである。ダイオキシンや農薬などの難分解性の微量有機物質に加え、現在日本で一般に用いられている塩素消毒処理はトリハロメタンといった副生成物などの問題を抱えており、安全で安定した水道水の供給のために新しい水処理技術の研究が多く進められている。

光触媒を用いた水処理は高度浄水処理のひとつとして有望視されており、なかでも二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) は人体に無害で比較的安価なことから実用化が期待されるものである。本研究では光触媒反応機構の解明として  $\text{TiO}_2$  表面における電荷と対象物質との相互作用をコントロールし、表面近傍における反応機構の解明することを目的とした。

## 2.光触媒反応

半導体にそのバンドギャップ ( $\text{TiO}_2$  は  $3.2\text{eV}$ ) 以上のエネルギーを持つ光を照射すると半導体内部の電子は荷電帯から伝導帯へ励起し、荷電子帯には正孔 ( $\text{h}^+$ ) が、伝導帯には電子 ( $\text{e}^-$ ) が生成される。この  $\text{h}^+$  と  $\text{e}^-$  が触媒表面に吸着された化学物質と酸化・還元反応を起こす。

$\text{h}^+$  は  $\text{e}^-$  と再結合をするものもあるが、 $\text{H}_2\text{O}$  や  $\text{OH}^-$  から電子を受け取り、活性種  $\cdot\text{OH}$  ( $\text{OH}$  ラジカル) 等を生成する。同時に溶存酸素が存在する水中では、溶存酸素は  $\cdot\text{O}_2^-$  (スーパーオキサイド) となる。

$\text{TiO}_2$  の荷電状態は pH により変化し、それに伴って  $\text{TiO}_2$  のゼータ電位も変化する<sup>1)</sup>。

## 3.実験方法

固定化光触媒は、直径 13cm のパイレックスガラス板に  $\text{TiO}_2$  濃度 6.6% 溶液 (チタン工業製 PC-403) を引き上げ速度  $30\text{mm}/\text{min}$  でディップコーティングして  $120^\circ\text{C}$  で 1 時間焼成したものを使用した。また、 $\text{TiO}_2$  をコーティングしたガラス板に内径 10cm、高さ 1cm のガラス枠をシールテープで固定した円筒型の容器を反応容器とした。反応容器に攪拌子を入れてメチレンブルー溶液を満ちし、マグネティックスターラーを用いて絶えず攪拌した。

光源としてブラックライト (20W 東芝蛍光ラ

ンプ FL20S・BLD.) または UV ランプ (20W 東芝殺菌ランプ GL-20) を使用し、それぞれで分解実験を行った。

メチレンブルー  $1\text{mg}/\text{L}$  溶液および  $\cdot\text{OH}$  のラジカルスカベンジャーとしてブチルアルコール  $2.2 \times 10^{-2}\text{M}$  を共存させたもの<sup>2)</sup>、正孔の消去剤として  $\text{KI} 10^{-2}\text{M}/\text{L}$  共存させたもの<sup>3)</sup> の 3 種それぞれにおいて、 $0.1\text{N}$  の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  と  $0.1\text{N}$  の  $\text{NaOH}$  を滴下することで pH を変化させ試料とした。pH は pH4, pH7, pH10 の 3 段階に調節し、pH が分解速度に及ぼす影響をみた。

メチレンブルーの濃度は、紫外可視分光光度計 (島津製 UV-160A) で  $660\text{nm}$  の吸光度を測定した。

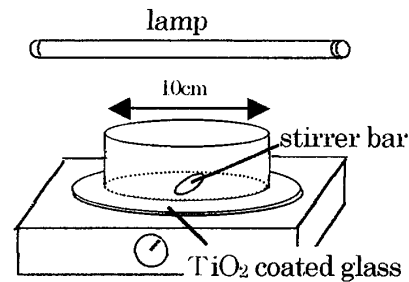


Fig.1 Schema of photocatalysis reactor

## 4.実験結果と考察

メチレンブルーの分解実験において、その反応を一次反応として近似した (①式)。

$$-dC/dt = (k + k') C \quad \text{①}$$

C: 溶液濃度 t: 時間 (min.)

k: 光触媒による反応速度係数 (1/min.)

k': 光分解による反応速度係数 (1/min.)

各々の pH でのメチレンブルー分解実験の結果を Fig.2, Fig.3 に示す。

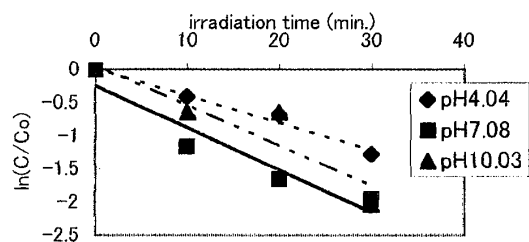


Fig.2 Decomposition experiment of methylene blue with BL

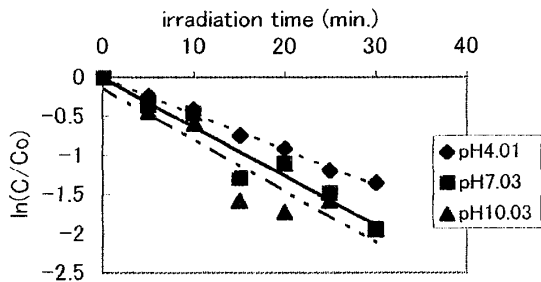


Fig.3 Decomposition experiment of methylene blue with UV

Fig.2, Fig.3 および Table 1 の  $k$  (光触媒による反応速度係数)により反応効率を評価すると、ブラックライトと UV ランプ共に、pH7 と pH10 に比べ pH4 のときの効率が低かった。これは、Fig.6 に示したメチレンブルーと  $TiO_2$  の荷電状態によるものと考えられる。

次に、ブチルアルコールを共存させたメチレンブルー溶液の分解実験の結果を Fig.4 および Table 1 に示す。

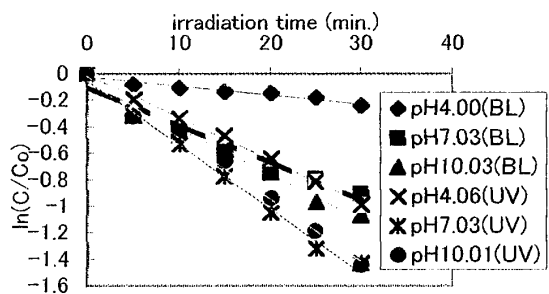


Fig.4 Decomposition experiment of the methylene blue with buthyl alcohol

Table 1 でブチルアルコールを共存させたメチレンブルー溶液の  $k$  をメチレンブルー溶液の  $k$  と比較すると、どの pH 条件においても反応効率が低く、これは、ブチルアルコールが  $\cdot OH$  のラジカルスカベンジャーとして働いたためであると考えられる。特に pH4 における差が著しいのは、メチレンブルーの光触媒反応には複数の反応経路が存在し (Fig.7)、その中で割合の大きいメチレンブルーと  $\cdot OH$  間の反応経路が阻害されたためだと考えられる。

次に、KI を共存させたメチレンブルー溶液の分解実験の結果を Fig.5 および Table 1 に示す。

KI を共存させたメチレンブルー溶液の  $k$  とメチレンブルー溶液の  $k$  と比較すると、pH4 では変化が見られなかったのに対し、pH7 と pH10 で効率が低くなった。これは、KI が正孔を消去するだけでなく、pH7, pH10 のときにメチレンブルーと  $TiO_2$  間の反応経路の割合が大きく、それを抑制したからだと考えられる。

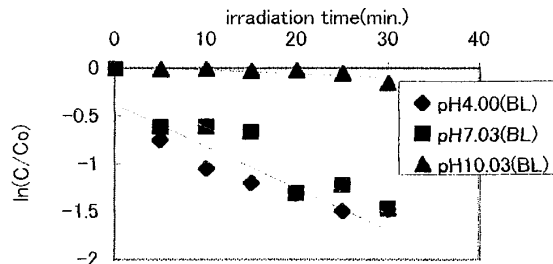


Fig.5 Decomposition experiment of the methylene blue with potassium iodide

Table.1 reaction rate constant at various pH

	BL			UV	
	Methylene Blue	With bthyl alcohol	With KI	Methylene Blue	With bthyl alcohol
pH 4	$k=0.041$	$k=0.007$	$k=0.044$	$k=0.041$	$k=0.026$
pH 7	$k=0.061$	$k=0.029$	$k=0.045$	$k=0.054$	$k=0.044$
pH 10	$k=0.064$	$k=0.034$	$k=0.034$	$k=0.061$	$k=0.041$

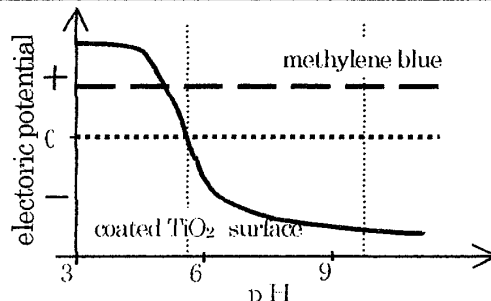


Fig.6 Relationship between methylene blue and  $TiO_2$  surface at various pH<sup>1)</sup>

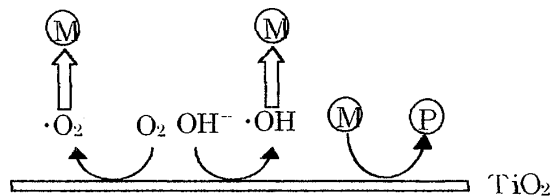


Fig.7 Schema of the photocatalytic reaction

5.まとめ

メチレンブルーの反応は、直接  $TiO_2$  表面間での反応と、水中での活性種間の反応経路があり、pH による荷電状態の相互作用によって主経路が変わると考えられる。また、実際の水処理に関わる pH7 付近では経路の偏りは小さいと考えられる。

6. 参考文献

- 1) 今泉圭隆ら、固定化光触媒の表面近傍における反応機構の解析、第37回環境工学研究フォーラム講演集・2000.78 - 79
- 2) 近藤桐子ら、照射スペクトル特性を考慮した高効率固定化光触媒水処理装置の開発、生活工学研究 第2巻 第1号・2000.118-119
- 3) J.Staehelin ら、Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters inhibitors of radical chain reactions Environ. Sci.technol., Vol.19.1206-1213. (1985)
- 4) 石橋賢一ら、酸化チタン光触媒反応に関与する活性種の同定、第5回シンポジウム 光触媒反応の最近の展開.162. (1998)