

【緒言】

有害化学物質の光触媒分解反応の水処理への応用は、反応速度やコストパフォーマンスが低いことから現実的な応用への用途が広がらないのが現状である。我々は、酸化チタン光触媒の水圏環境中での用途の拡大を期して“無機塩添加下での光触媒反応の高効率化”という観点で研究を進めてきた。一般に、無機塩添加はアニオン種の光触媒表面への吸着によって、分解対象物の吸着を阻害し光触媒活性を低下させる¹⁾。しかし、Mizuno らの Mg^{2+} の添加による 3,5-diaryl-1,2-dioxolanes の収率の向上という報告²⁾や、酸化チタン表面に吸着する Mg^{2+} によって逆電子移動が抑制されるという報告³⁾等、無機塩添加による光触媒色素水中分解反応の高効率化の報告がされている。我々はこれらの研究を参考にするとともに、酸化チタン光触媒の水圏環境中での用途の拡大を期して“無機塩添加下での光触媒反応の高効率化”に着目して研究を進めている。先にアニオン性色素に対する塩濃度効果が検討されているので、今回カチオン性色素について同様な検討を加えるとともに色素濃度効果を検討した。

【実験】

材料：光触媒は、 TiO_2 (Degussa,P-25)を用いた。分解対象化学種である色素はメチレンブルーを用い、濃度 $1 \times 10^{-5} M$ に調整した。水溶液中に加える無機塩は $MgCl_2$ を用い、塩濃度 0.001, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.3M に調製した。また、色素濃度効果測定時には色素濃度 5×10^{-6} , 8×10^{-6} , 1×10^{-5} , 2×10^{-5} , $5 \times 10^{-5} M$ に調製した。

光触媒活性の評価：光触媒反応は、外部照射型 Pyrex ガラスセルで行った。 TiO_2 光触媒 (0.5g)を $MgCl_2$ 含有色素溶液(100ml)に加え攪拌し、室温で 150W Xe ランプを照射した。光触媒活性の評価は、SIMADZU UV-2550 分光光度計を用いて、UV-Vis 吸収スペクトルの経時変化で検討した。反応速度定数は色素濃度に対する 0 次ないしは 1 反応と仮定して評価した。また、30 分の暗所攪拌により色素の光触媒表面への吸着量を求めた。

【結果と考察】

律速過程：図 1 に光照射時のメチレンブルーの吸収スペクトル(左)および 665nm における吸光度ピーク(右)の経時変化を塩無添加の場合について例示する。これより分解反応が一定速

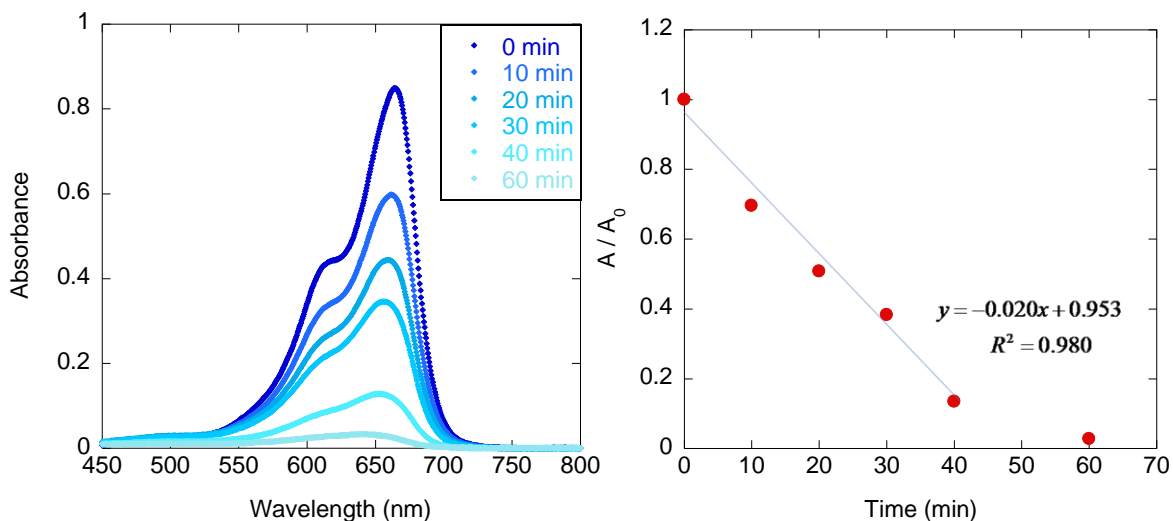


図 1. メチレンブルーの吸収スペクトル(左)および 665nm での吸光度(右)経時変化

度で進んだことがわかる。他の塩濃度においても同様な傾向が見られた。そこで、色素濃度に対する 0 次反応を仮定して速度定数を求めた。後述のように塩濃度効果および色素濃度効果の実験において、反応速度と吸着率とに比例関係は見られなかった。本系の光触媒反応は (1) TiO₂ 表面への色素吸着、(2)色素の光分解、(3)分解生成物の表面からの脱離の 3 つのプロセスに分けて考えることができる。実験結果から、本実験条件においての光触媒反応が吸着・脱離律速ではなく反応律速であると考えられる。

色素濃度効果：図 2 に反応速度定数および吸着率を、メチレンブルーの濃度に対してプロットしたものを示す。反応速度は色素濃度および吸着率に依存せず、一定である。これは酸化チタン表面が常に吸着飽和であり、メチレンブルーの分解速度を吸着速度が上回っていることを示す。

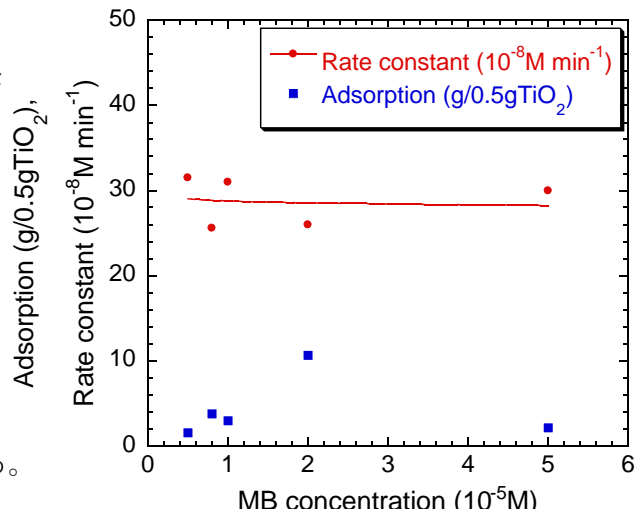


図 2. 反応速度と吸着率の色素濃度依存性
塩添加なし

塩濃度効果：図 3 に反応速度定数および吸着率を、MgCl₂ の濃度に対してプロットしたものを示す。低濃度域(0.001, 0.005M)において無塩時の反応速度を上回るピークが得られている。吸着量と反応速度に比例関係がないことから、ピーク近くでは塩添加により反応が加速されていると結論できる。これは励起電子が酸化チタン表面において Mg²⁺に捕捉され、正孔との再結合反応の抑制に繋がるという Tachikawa³⁾らの説明で理解できる。一方、ピーク以上の濃度においては吸着率がほぼ一定であるにも関わらず反応速度は減少した。これは、高濃度域においては塩添加が反応速度を抑制するという Chen¹⁾らの説明で理解できる。促進と抑制のバランスで最適反応条件が決まると考えられる。

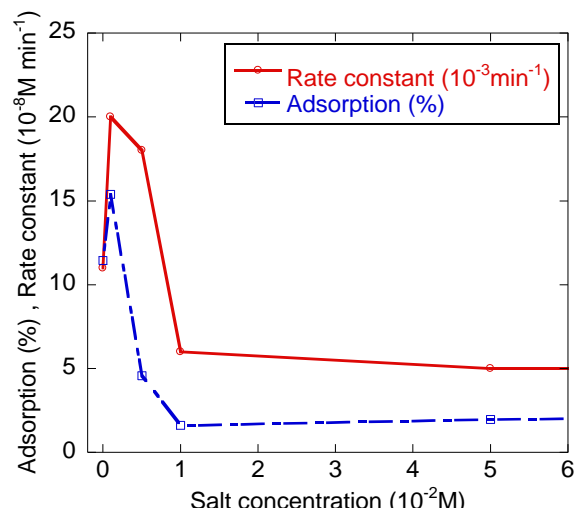


図 3. 反応速度と吸着率の塩濃度依存性
色素濃度 1×10⁻⁵M

【まとめ】

光触媒に TiO₂、分解対象化学種としてメチレンブルーを用い色素濃度効果、塩濃度効果を検討した。吸光度の経時変化より分解速度は一定であることがわかった。この分解反応は反応律速であり 0 次反応であることを示した。また、分解に最適な塩濃度があり、反応の促進と抑制とのバランスで最適塩濃度が決まることを実験的に示した。

【参考文献】 1) H.Y. Chen et al., *J.Photochem. Photobiol A*, 108 (1997) 37.

2) H. Maeda et al., *Photochem. Photobiol. Sci.*, 11 (2003) 1056.

3) T. Tachikawa et al., *J. Phys. Chem. B*, 108, (2004) 11054.