

Au/TiO₂光触媒ナノ粒子を用いたメチルオレンジの中性・酸性条件での分解機構

¹近大産業理工, ²九大グリーンテクノロジーセンター,
³九大グローバルイノベーションセンター, ⁴島根大総理工
 ○有村優奈¹, 松田佳奈子¹, 田中茉優¹, 河済博文¹, 宇都慶子²,
 辻 正治², 林潤一郎², 吾郷浩樹³, 辻 剛志⁴

Degradation mechanism of methyl orange by using Au/TiO₂ photocatalytic nanoparticles under neutral and acidic conditions

○Yuna Arimura¹, Kanako Matsuda¹, Mayu Tanaka¹, Hirofumi Kawazumi¹, Keiko Uto², Masaharu Tsuji², Jun-ichiro Hayashi², Hiroki Ago³, Takeshi Tsuji⁴

¹ Department of Biochemistry and Environmental Chemistry, Kinki University, Japan

² Green Technology Center, Kyushu University, Japan

³ Global Innovation Center, Kyushu University, Japan

⁴ Department of Materials Chemistry, Shimane University, Japan

【Abstract】 A comparative study was carried out on degradation of methyl orange (MO) by TiO₂ and Au/TiO₂ photocatalysts in neutral and acid solutions. Au/TiO₂ photocatalysts were prepared by microwave-polyol method in the presence of P25 TiO₂. Au : Ti atomic ratio in Au/TiO₂ was estimated to be 1.5±0.1 : 98.5±0.1% by TEM-EDS data. Initial degradation rates of MO by TiO₂ and Au/TiO₂ were 0.13 and 0.22 min⁻¹ at pH 7, respectively, whereas they increased to 0.96 and 3.06 min⁻¹ at pH 2. These results indicate that MO degradation rates are enhanced by loading Au catalysts on TiO₂ in neutral and acid solutions by factors of 1.7 and 3.2, respectively. On the basis of mass spectroscopic studies, major reaction products were formed by OH addition and demethylation of MO at neutral solution, whereas they were produced ring opening and carboxylation at acid solution.

【序】

最近 TiO₂ 光触媒に Au ナノ微粒子を担持させることで光触媒活性を向上させるという研究が活発に行われている。本研究では Au ナノ微粒子担持 TiO₂ 光触媒をマイクロ波(MW)―ポリオール法で合成し、メチルオレンジ (MO) の中性・酸性条件での分解プロセスを UV-Vis 吸収スペクトルおよび質量スペクトル (MS) を用いて調べた。¹⁾

【実験】

Au/TiO₂ 触媒の合成には MW―ポリオールを用いた。エチレングリコール (EG) に高分子保護剤であるポリビニルピロリドン (PVP 分子量:40,000) を攪拌しながら溶解させた後に、四塩化金酸四水和物の EG 溶液に加え、MW 加熱で合成した。

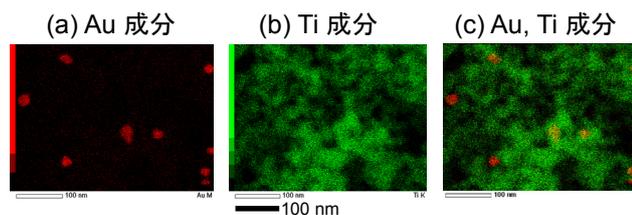


図1. TiO₂担持Auナノ微粒子のTEM-EDS

蒸留水にメチルオレンジ水溶液（酸性の場合には HCl を添加）に TiO₂（日本アエロジル社製 P25）または Au ナノ微粒子担持 TiO₂ 触媒を加え、キセノン光源（朝日分光、300W・300-600nm）で光照射した。開始後、1~20 分後に水溶液を採取し、触媒を濾過後、上澄み液の UV-Vis 吸収スペクトルと MS を測定した。

【結果と考察】

図 1 に生成した金ナノ微粒子担持チタニア光触媒の TEM-EDS 像を示す。平均粒径 20 nm 程度の Au 微粒子が P25 TiO₂ 微粒子に担持しているのが分かる。

図 2a に TiO₂ 触媒と Au/TiO₂ 触媒を用いた場合の log(MO/MO₀) の反応時間依存性を示す。各直線の傾きから求めた初期分解速度定数を中性条件での TiO₂ の結果に規格化したものを図 2b に示す。図 2b から MO 分解は酸性の方が中性と比べて TiO₂ を用いた場合に 7.4 倍、Au/TiO₂ を用いた場合にさらに 3.2 倍速いことがわかった。

図 3 に MS 測定より求めた TiO₂ 触媒、Au/TiO₂ 触媒を用いた場合の中性、酸性での MO の主要な分解機構を示す。MO は中性でベンゼノイド、酸性でキノイド構造をとるが、中性での TiO₂、Au/TiO₂ 触媒の場合と、酸性での TiO₂ 触媒の場合には CH₃ 基の H への置換反応やベンゼン環への OH 付加反応が起こるのに対して、酸性の Au/TiO₂ 触媒の場合ではベンゼン環の開環とカルボキシル化反応が主として起こることがわかった。MO の分解が酸性の Au/TiO₂ 触媒で速いのは、この酸化反応の促進によるものと考えられる。

本研究により MW 加熱で合成した Au/TiO₂ 触媒が室温で高 MO 分解活性を有すること及び Au/TiO₂ 触媒による MO の中性、酸性条件での分解速度や分解機構が大きく異なることを初めて明らかにした。

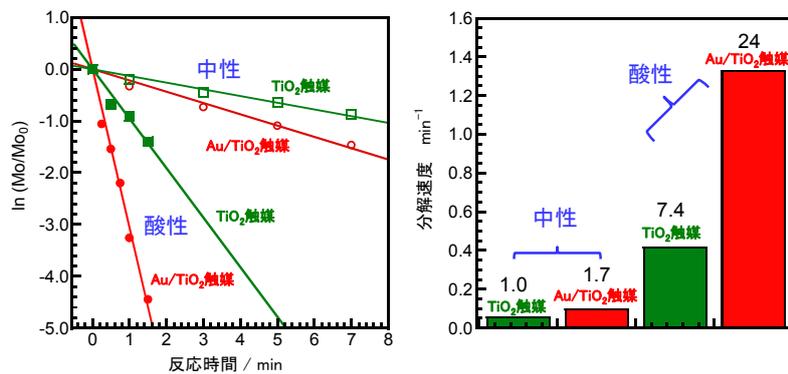


図 2. MO の初期分解速度定数

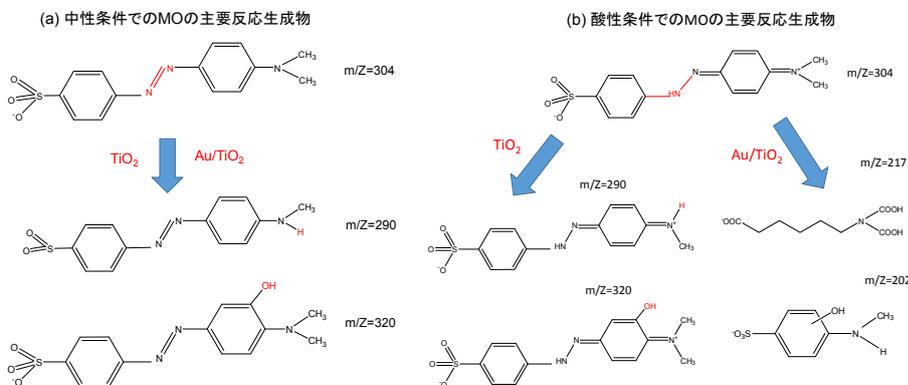


図 3. TiO₂, Au/TiO₂ 触媒での中性、酸性条件の MO の主な分解生成物

【参考文献】

- [1] M. Tsuji, K. Matsuda, M. Tanaka, S. Koboyama, K. Uto, N. Wada, H. Kawazumi, H. Ago, J. Hayashi, *ChemistrySelect*, **3** 1432 (2018).