

1.はじめに

半導体性の物質である二酸化チタンに波長 380nm 以下の紫外線を照射すると光り励起された二酸化チタンが触媒となり水中でヒドロキシラジカルを生成する。この反応は光触媒反応として知られている。ヒドロキシラジカルは強い酸化力を有しており、ほとんどの有機化合物を分解できる。この光触媒反応を水処理に応用するに当たっては、運転操作が容易な固定化状の触媒の開発が必要である。これまでの光触媒の研究では、様々な有機化合物が分解の対象物質として選ばれてきた。その中でもフェノールは、扱いが簡便で水道水質基準の「水道水が有すべき性状に関連する項目」に指定されており、水道原水の除去項目にもなっているため、多くの研究で取り上げられている。本研究においても二酸化チタンによるフェノールの分解実験を行い、波長の違いによる影響や中間生成物の挙動について調べた。

2.実験装置

薄膜の二酸化チタンとして、7.5cm×7.5cm のタイル上に二酸化チタンがコーティングしてあるものを使用した。そのタイル上に内径 5.5cm 高さ 0.4cm のシリコンリングを密着させ、円筒型の容器を作成した。容器の中を反応溶液で満たし、石英のカバーガラスで蓋をして密閉した。溶液は磁気攪拌子で攪拌した。対照実験で使ったタイルは同じ製品で二酸化チタンのコーティングが無い物である。

光源としては、波長 300~400nm に領域があり 360nm 付近にピークを持つブラックライト(東芝 FL20S-BLB)と 254nm にのみピークを持つ殺菌灯(東芝 GL20)を使用した。

フェノールは和光純薬製特級フェノールを使用し、高速液体クロマトグラフ(Waters Module1)でその定量をおこなった。中間生成物のカテコール、ヒドロキノンの標準物質は和光純薬製特級を使用した。紫外線量率の測定は紫外線強度計(TOPCON UVR-1)を用いた。

3.結果と考察

3.1.フェノール分解実験

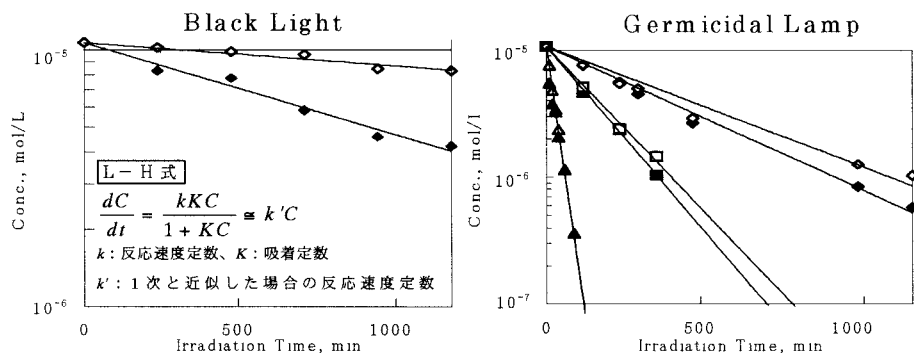


Fig. 1 Photocatalytic degradation of phenol by Black Light and Germicidal Lamp

◆■▲ : With TiO_2 , ◇□△ : Without TiO_2

Light Intensity : BL=3.8mW/cm²

GL=◆◇0.46, ■□0.88, ▲△4.9mW/cm²

※このグラフは、本講演集の「潮解化チタンを用いた光触媒反応による水中フェノールの分解と大腸菌ファージの不活化」に掲載されているグラフと同じである

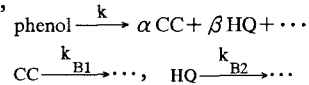
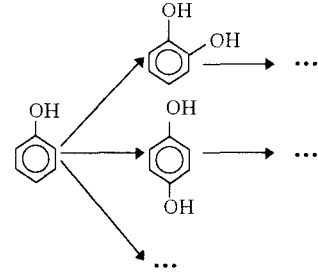
触媒のある実験に加え、紫外線による直接的な分解(光化学分解)を確認するために、対照実験として触媒のない条件で実験をした。フェノールの初期濃度は、 1.06×10^{-5} mol/L で、紫外線の強度はブラックライトの場合 3.8mW/cm²、殺菌灯の場合 0.46, 0.88, 4.9mW/cm² とした。Fig. 1に結果を示す。図中の直線は、反応

を1次反応に近似した時の直線である。一般に、光化学分解による反応は1次反応に従い、光触媒反応はラングミュア-ヒンシェルウッド型の速度式(L-H 式)に従うことが知られているが、本実験のように低濃度の場合は見かけ上1次反応に近似できる(Fig. 1)。フェノールの1次反応速度定数をTable 2(表中のk)にまとめた。

触媒があるときと無いときの比較をするために、触媒がある条件と無い条件での実験における1次反応速度定数の比($k_{\text{触媒なし}}/k_{\text{触媒あり}}$)を計算すると、ブラックライトでは0.21、殺菌灯では紫外線が弱い順に0.83, 0.89, 0.84であった。触媒がある実験において、ブラックライト照射下では約20%の光化学分解が起きており、殺菌灯の場合は80%以上が光化学分解によるものであった。

3.2.中間生成物

光触媒を水処理に導入することを考えた場合、目的の有害物質を完全に無機化するためには、時間とエネルギーを必要とする。反応の途中では中間生成物が生じるので、中間生成物を含めて無害化される時点で反応を終えることが実用的である。したがって、光触媒反応によって生成する中間物質の挙動について知るために、フェノールの分解によって生じた中間生成物についてその定量と反応のメカニズムについて調べた。中間生成物は、ブラックライトにおける実験と殺菌灯の紫外線が強いとき(4.9mW/cm²)と弱いとき(0.46mW/cm²)のデータを解析し、グラフにはブラックライトと殺菌灯の弱いときの場合を示した。



フェノールの分解による第1次中間物質として、クロマトグラムの保持時間からカテコール(CC)とヒドロキノン(HQ)が検出された。過去 Fig. 2 Pathway of phenol decomposition の研究からフェノールの光触媒反応の経路はFig. 2のように進むことが分かっている。

CC・HQの減少反応を1次反応と仮定し、Fig. 1のように並列反応と逐次反応を解いてモデル式を導いた。フェノールと中間生成物の反応速度定数によってTable 1のように2通り①, ②を求める。

Table 1 Model Equations of Phenol & Intermediates

	① $k \neq k_{B1}, k_{B2}$ の場合	② $k = k_{B1}, k_{B2}$ の場合
フェノール	$C_A = C_{A0}e^{-kt}$ ※ C_{A0} : フェノールの初期濃度	
カテコール	$C_{B1} = \frac{\alpha k C_{A0}}{k_{B1} - k} [\exp(-kt) - \exp(-k_{B1}t)]$	$C_{B1} = \alpha k C_{A0} t e^{-kt}$
ヒドロキノン	$C_{B2} = \frac{\beta k C_{A0}}{k_{B2} - k} [\exp(-kt) - \exp(-k_{B2}t)]$	$C_{B2} = \beta k C_{A0} t e^{-kt}$

k, k_{B1}, k_{B2} : フェノール, カテコール, ヒドロキノンの1次反応速度定数

このモデル式より実験の結果からフィッティングをおこなうことにより各パラメータ($k, k_{B1}, k_{B2}, \alpha, \beta$)を求めた(Table 2)。ただし、ブラックライトの実験では触媒がないときは中間生成物は検出されなかった。また、触媒があるときもHQについてはデータのばらつきが多く定量できなかった。

Fig. 3とFig. 4に実験のデータとモデルより得られる曲線を示した。モデルの結果より、どちらの光源においてもCC, HQのそれぞれの減少は仮定どおり1次反応に従い、殺菌灯の実験ではそれらの反応速度定数はフェノールの反応速度定数に等しく(Table 1の②のモデル式)、ブラックライトの実験では大きく異なった(Table 1の①のモデル式)。これは、殺菌灯の場合は触媒存在条件下においても光化学分解の寄与が大きく、光化学分解による反応速度はフェノール, CC, HQではほとんど差がないとすると説明できる。ブラックライトの場合、分解はほとんど触媒反応によるものであるので光触媒による反応速度は物質ごとに違いがあると推測される。

化学量論数より、ブラックライトではフェノールの分解のうち15%がCCになり、10%がHQになっている。殺菌灯では、紫外線が強いときではその差が見られなく、弱いときでは触媒の無い条件の方がCCやHQが多く生成していた。

Table 2 Constant of First order Reaction and Stoichiometric Coefficient for Reaction by Model Fitting

Lamp	UV Intensity	TiO ₂	k_1 , /min	k_{B1} , /min	k_{B2} , /min	α	β
BL	3.9mW/cm ²	With	0.00084	0.00024	—	15%	10%
		Without	0.00018	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
GL	4.9mW/cm ²	With	0.033	0.033	0.033	44%	18%
		Without	0.028	0.028	0.028	44%	18%
	0.46mW/cm ²	With	0.0024	0.0024	0.0024	44%	18%
		Without	0.0020	0.0020	0.0020	55%	30%

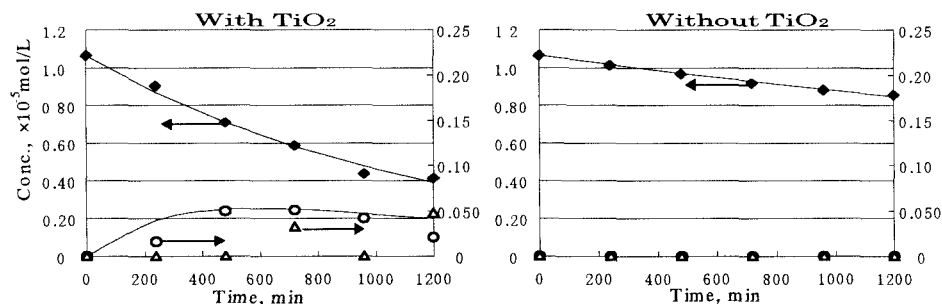


Fig. 3 Experimental data vs model prediction in Black Light

Experimental data : ◆フェノール, ○カテコール, △ヒドロキノン
Solid Line : モデル式より

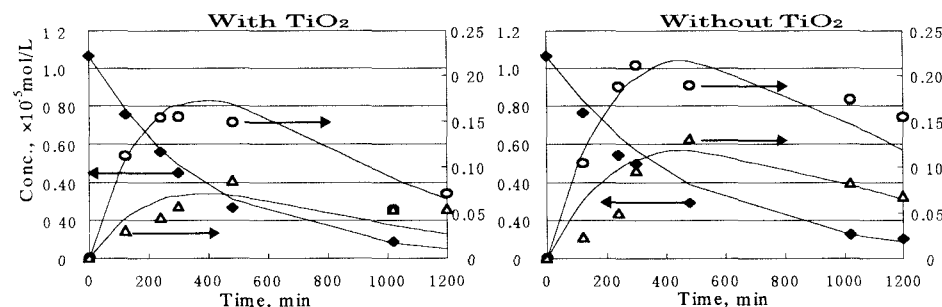


Fig. 4 Experimental data vs model prediction in Germicidal Lamp

UV intensity=0.46mW/cm²

4. 結論

タイル上にコーティングしてある二酸化チタンを用いて、薄膜の固定化光触媒の実験をおこなった。その結果以下のような知見が得られた。

- 1) フェノールは紫外線の実験でも減少しており、触媒タイル上でフェノールを分解したとき、ブラックライトではその約20%が、殺菌灯では80%以上の減少が見られた。
- 2) フェノールの減少は低濃度において1次反応に近似でき、中間生成物も見かけ上1次反応に従い減少していた。
- 3) 分解したフェノールのうち、ブラックライトの場合15%がCCに、10%がHQになっていた。殺菌灯の場合、条件によって変わるが約40%がカテコールに、20%がヒドロキノンになっていた。
- 4) 殺菌灯ではフェノールとカテコール・ヒドロキノンの1次反応速度定数が見かけ上同じで、ブラックライトでは明らかに異なった。

参考文献

- 1) H. Kawaguthi : *Environmental Technology Letters*, 1984, 5, 471-474
- 2) K. Okamoto et al : *Bull. Chem. Jpn.*, 58, 2015-2022
- 3) M. Trillas : *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 1992, 55, 85-90