

B-17

固定化光触媒の表面近傍における反応機構の解析

東京大学大学院工学系研究科都市工学専攻
お茶の水女子大学大学院人間文化研究科
東京大学大学院工学系研究科都市工学専攻
同上

○今泉圭隆
大瀧雅寛
片山浩之
大垣眞一郎

1. はじめに

TiO₂ 光触媒（以下光触媒）は、380nm 以下の波長の紫外線を照射することにより、触媒表面で電荷分離が起きるといった特徴をもっている。それに伴って、触媒表面上で直接、あるいは表面上で生成した活性種により、各種物質を酸化・還元反応により分解する。そのため強い酸化力を持ち、水中の難分解性物質の処理方法として有望視されている。

光触媒水処理装置は、粉末・粒状の触媒を用いる系と、ガラスなどに薄膜状に固定化する系に分けられる。前者の懸濁系装置の場合、固液分離が難しく、実処理に適用することは困難である。一方、後者の固定化系装置の場合、固液分離は不必要であるが、懸濁系装置と比べると反応速度が小さい。固定化系装置の反応速度を向上させるためには、処理対象物質と光触媒表面との接触効率の高効率化や単位面積当たりの反応速度の向上が必要である。また固定化系装置における反応速度に関する知見が少なく、表面反応機構に関する基礎的知見の蓄積が必要とされている。

懸濁系装置における光触媒反応は Langmuir-Hinshelwood 型の反応速度式（以下 L-H 式）で表現できるとされている¹⁾（次式）。

$$-r = \frac{kKC}{1 + KC}$$

ただし、 r ：反応速度、 k ：反応速度係数、 K ：吸着係数、 C ：処理対象物質の濃度である。濃度が十分低い場合、L-H 式は一次反応に近似できるため、 $k \times K$ は低濃度条件における一次反応速度係数を表している。また、濃度が十分高い場合、L-H 式は 0 次反応に近似できるため、 k は高濃度条件における反応速度を表している。L-H 式を用いて反応速度を比較する際、数段階の初期濃度条件での実験から k 、 K を算出し、二つの係数を別々に評価する必要がある。

光触媒の等電点を変化させて反応速度を向上させた例²⁾もあり、光触媒表面のゼータ電位が反応速度に及ぼす影響を詳しく調べることは、反応速度を向上させるために重要なことである。

本研究では、二種類の固定化光触媒平板について、段階的に調整した pH 条件での平板表面におけるゼータ電位を測定した。また、それぞれの光触媒平板を用いて、段階的に設定した初期濃度条件での光照射下でのメチレンブルー（以下 MB、図 1）の濃度減少速度を測定した。MB はどの pH 域でも常に正に帯電し、光触媒の活性評価に MB を用いている研究例もあるため、対象物質とした。MB の初期濃度と濃度減少速度の関係を L-H 式によって表現し、 k および K を算出した。この MB の分解実験を異なる pH 条件で行ない、それぞれの pH 条件における k および K を算出し、pH およびゼータ電位との関係を調べた。

2. 実験方法

光触媒を薄膜状に固定化するコーティング剤として、ティカ製 TKC-303（A 触媒）とチタン工業製 PC-C2-T（B 触媒）を用いた。コーティング剤の溶媒は A 触媒、B 触媒ともに水であり、光触媒濃度は A 触媒が 10wt%、B 触媒が 5wt% であった。また、コーティング剤中に光触媒を分散させるために

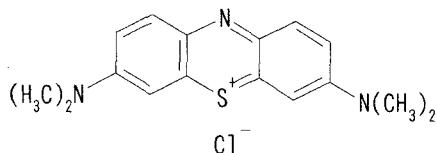


図 1 MB の構造式

A 触媒では SiO_2 、B 触媒では HCl が添加されていた。パイレックスガラス円板をコーティング剤中に浸漬し、引き上げ速度 30mm/min で引き上げ、その後、300℃で 1 時間焼成し、光触媒平板とした。

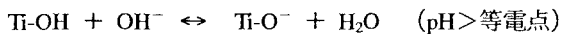
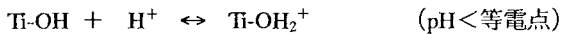
ゼータ電位の測定にはレーザーゼータ電位計（大塚電子製 ELS8000）を用い、モニター粒子はポリアクリルアミド（粒径：520nm）を用いた。pH の調整には HCl と KOH を用いた。

MB の分解実験に用いた光触媒反応装置を図 2 に示す。MB 濃度測定は吸光度計（HITACHI U-2000）を用い、660nm の吸光度より定量した。光源はブラックライト（東芝 GL20BLB 20W）を用い、光強度は紫外線強度計（TOPCON 製 UVR-2、受光部：UD-36）を用いて定量し、すべての実験において光触媒平板面での 365nm 光強度を $5\text{mW}/\text{cm}^2$ に調整した。攪拌子回転速度は 150rpm とした。

初期濃度は 0.5, 1, 2, 4mg/l の 4 段階に設定した。pH 調整には HCl または KOH を用い、pH6.7（調整なし）、pH5.4（ HCl :10 μM ）、pH4.1（ HCl :100 μM ）、pH8.2（ KOH :10 μM ）になるように調整した 4 条件で実験を行った。試料体積は 100mL とした。15 分間にわたり、経時的に MB 濃度を測定し濃度減少速度を算出し、速度論的解析では MB の濃度減少速度を分解速度として扱った。

3. 結果および考察

光触媒表面の荷電状態は pH により変化するとされている³⁾（次式）。



従って pH が変化することにより光触媒表面のゼータ電位も変化する。

光触媒平板表面のゼータ電位の測定結果を図 3 に示す。各測定結果を直線で結んで求めた等電点は、A 触媒が 4.6、B 触媒が 3.4 であった。純粋な TiO_2 粉末のゼータ電位は 6 付近と報告されており³⁾、本実験で用いた光触媒平板表面の等電点は TiO_2 粉末よりも低いことが分かった。A 触媒のゼータ電位よりも B 触媒のゼータ電位の方が低い理由は、コーティング剤中の SiO_2 の影響であると考えられる。

A 触媒、pH6.7 の条件での MB の濃度の経時変化を図 4 に示す。図中の直線は一次反応と仮定して近似した線である。実験結果から各初期濃度ごとに本装置の総合的な一次反応速度係数を求め、その一次反応速度係数と初期濃度との積を各初期濃度での反応速度とした。

各 pH 条件で同様の実験を行い、そこから各初期濃度での反応速度を求めた（図 5）。ただし、実験を通して光触媒平板の触媒活性が低下したため、活性低下の影響を次のように補正した値とした。すべての光触媒平板は、実験に用いる前とすべての実験の終了後に活性試験を行っている。活性試験は pH6.7 における MB 分解能で評価している。初期濃度が高いほど一次反応速度係数の低下が著しいという結果が得られ、各実験ごとに触媒活性が指数関数的に低下したと仮定し、各初期濃度条件ごとに補正した。

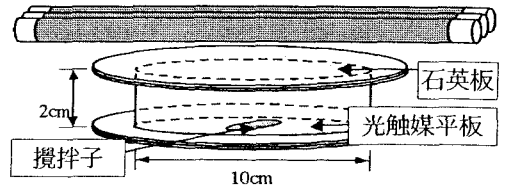


図2 光触媒反応装置

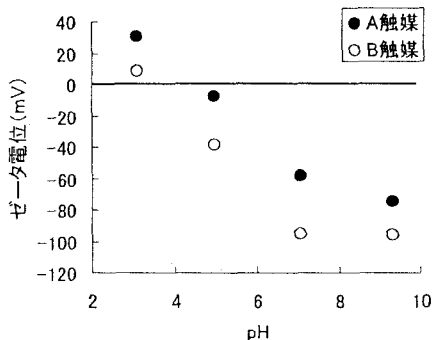


図3 光触媒平板表面のゼータ電位

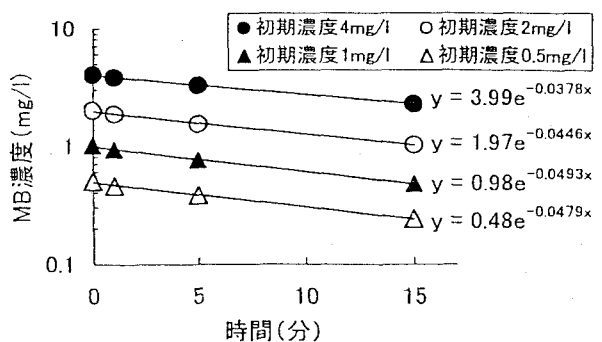


図4 MB濃度の経時変化（A触媒、pH6.7）

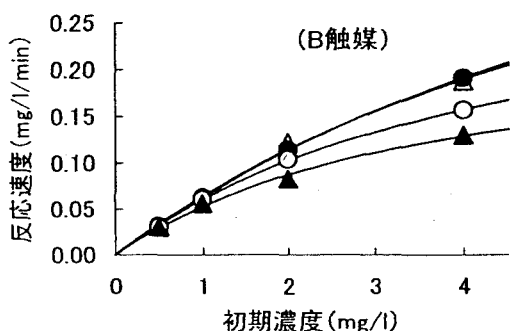
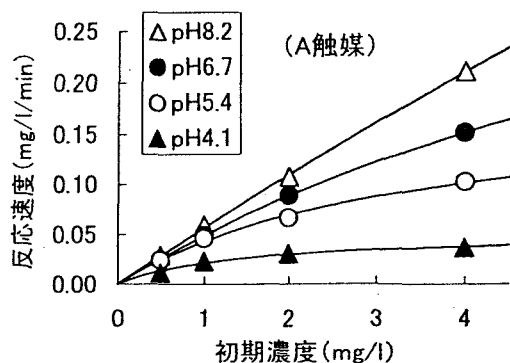


図5 初期濃度と反応速度の関係

図5の曲線は実験結果をL-H式で近似した線である。ただし、それぞれのpH条件ごとの k 、 K の値を最小二乗法によって求めている。

各pH条件における $k \times K$ 、 K の値を図6に示す。等電点よりも低いpH条件であるA触媒・pH4のとき以外、 $k \times K$ はほぼ一定の値となった。 k はpHが高いほど大きな値となった。このことから、低濃度条件での反応速度はpHの影響をあまり受けず、高濃度条件ほどpHの影響を受けることがわかった。

図3の結果より、MB分解実験の各pH条件下における光触媒平板表面のゼータ電位を算出し、 k との関係として図7に示す。ゼータ電位が低くなるほど k の値は大きくなる傾向が見られた。

4. まとめ

○二種類の固定化光触媒平板のゼータ電位を測定した結果、4.6と3.4であった。純粋な TiO_2 粉末のゼータ電位として報告されている6付近という値より小さい値であった。

○固定化光触媒を用いたメチレンブルーの分解実験において、濃度と反応速度の関係をLangmuir-Hinshelwood型の反応速度式を用いて表現することができた。 $k \times K$ （低濃度条件下の一次反応速度係数）はpHによらず一定の値を示した。また、 k （最大反応速度）はpHが高いほど（ゼータ電位が低いほど）大きな値を示した。

参考文献

- 1) Turchi, Ollis; Photocatalytic degradation of organic water contaminants, J. Catal., 122, 178-192 (1990)
- 2) 野口寛、中島章、渡部俊也、橋本和人; 第6回シンポジウム「光触媒の最近の展開」予稿集、P126 (1999)
- 3) 田中修三, Uttam K. Saha; 用水と廃水, Vol.36, No.10 (1994)

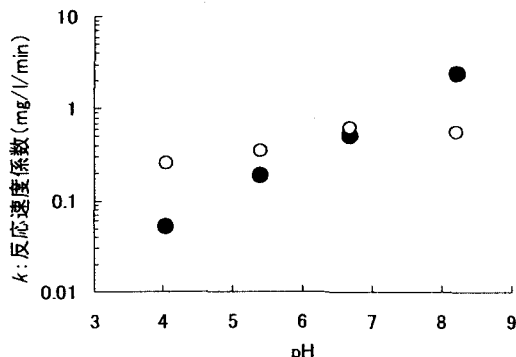
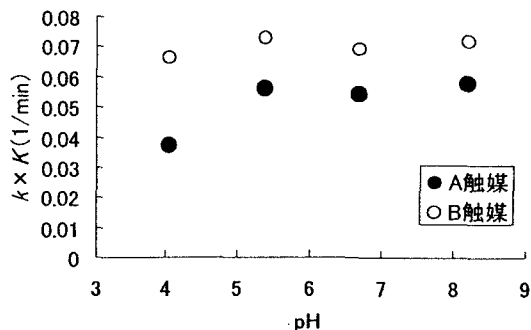


図6 pHと $k \times K$ 、pHと k の関係

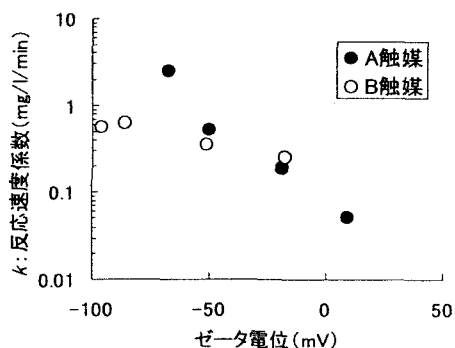


図7 触媒表面のゼータ電位と k との関係