

Photocatalytic Activity and Reaction of TiO_2 in High-pressure High-temperature Water

Noritsugu KOMETANI

1 緒 言

本多-藤嶋効果の発見を機に、酸化チタン光触媒の研究が活発に行われるようになった。近年、酸化チタン光触媒を用いる有害物質の酸化分解や除去、太陽エネルギー変換などが盛んに研究されている。酸化チタンの高い光触媒作用は、構造や表面状態、格子欠陥などさまざまな要因に左右されることが知られている。しかし、反応条件すなわち反応温度や圧力の変化による酸化チタンの光触媒作用への影響はほとんど知られていない。一方、水は常温常圧から超臨界状態まで特性を連続的に大きく変化させることが出来る溶媒である。この特徴を活用することで有機合成の反応場や無機微粒子製造、セルロースの加水分解、難分解性物質の無害化など、さまざま水熱プロセスの研究開発が行われている。酸化チタンが水熱環境においても高い光触媒活性を有するならば、従来の水熱プロセスと融合することで、多様な応用が展開できると期待される。そこで、本研究では高温高压水条件での酸化チタンの光触媒活性を評価することを目的とし、酸化チタン光触媒による銀イオンの光還元反応およびクロロベンゼンの光分解反応について研究を行った。

2 実験方法

銀イオンの光還元を評価する際、光触媒として Grätzel 法[1]により合成した酸化チタン微粒子を用いた。実験に用いた装置図を Fig. 1 に示す。 AgNO_3 ($1.33 \times 10^{-3} \text{ M}$) と TiO_2 微粒子 ($0.53 \times 10^{-4} \text{ M}$) の混合水溶液を調製した。その溶液を光路長 1cm、内容積 1 cm^3 のハステロイ製高压セルに HPLC ポンプを用いて注入し、バッチ条件下で目的圧力、温度まで上昇させた。水銀キセノンランプを光源として色ガラスフィルタ UV-35 を通して波長 300~400nm の近紫外光を切り出し、光ファイバーによってセル内の水溶液に 90 分間光照射した。照射後、反応溶液の吸収スペクトルを紫外可視分光光度計で測定し、反応を追跡した。

クロロベンゼンの光分解では、光触媒として触媒学会提供の参照触媒 JRC-TIO-01 (酸化チタン粉末) を用いた。実験には Fig. 1 とほぼ同じ装置を用いた。ハステロイ製高压セルの内部に酸化チタン粉末を固定し、1mM クロロベンゼン水溶液を HPLC ポンプを用いてセル内に注入した。圧力 30MPa、温度 室温~400℃、流速 1ml/min のフロー条件下で、波長 300~400nm の近紫外光を光ファイバーによってセル内の溶液に照射した。反応溶液を背圧弁の出口から採取し、n-デカンで抽出後、ガスクロ

マトグラフィーにより分析した。

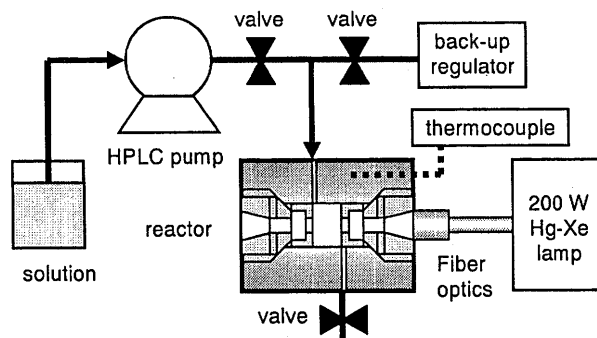


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus used for photocatalytic reduction of Ag^+ ions in hydrothermal water.

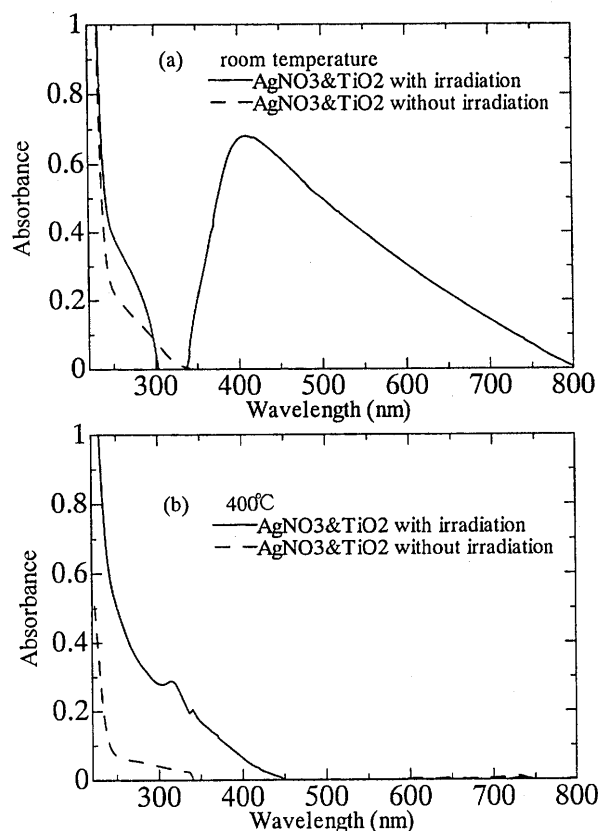


Fig. 2. Absorption spectra of TiO_2 ($0.53 \times 10^{-4} \text{ M}$) / AgNO_3 ($1.33 \times 10^{-3} \text{ M}$) aqueous solution with and without near UV irradiation for 90min at 30MPa and different temperature.

3. 銀イオン光還元反応

銀イオン光還元反応における紫外可視吸収スペクトル測定の結果を Fig. 2 に示す。室温において 90 分間紫外光照射すると 400nm 付近に吸収バンドの成長が見られた。これは銀コロイド特有のプラズモンピークに帰属され、酸化チタン微粒子の光触媒作用により銀イオンが還元され、銀コロイドが生成したと考えられる。30MPa、400℃の超臨界水中における結果を Fig. 2(b) に示す。光照射のない場合、吸収スペクトルに目立った変化はなく、熱的な暗反応による銀イオンの還元は起きないことがわかった。一方、光照射を行った場合 300～400nm の領域に単調なテール状の吸収の増大と 320nm 付近の小さな吸収ピークが見られた。これらは銀クラスター由来のピークと考えられ、銀イオンが光還元されたことを示している。以上の結果より、超臨界水中において酸化チタンの光触媒活性は維持されていることが確認できた。発表では、異なる温度条件やフロー式による実験結果についても報告する予定である。

4 クロロベンゼンの光分解

前節の結果から水熱環境中においても酸化チタンが高い光触媒活性を有することが示されたが、これは酸化チタンの伝導体に励起された電子による反応であり、対となる価電子帯の正孔による反応が効率よく起きるかどうかは定かでない。クロロベンゼンの光分解反応は酸化チタンの正孔による酸化を経て進行すると考えられるため、この反応を詳細に追跡した。

Fig. 3 は常温常圧、近紫外光未照射時の反応溶液中のクロロベンゼン濃度を 1 とした、各温度における残存クロロベンゼンの割合を示している。光未照射時において、温度上昇に伴うクロロベンゼンの分解が見られた。これはクロロベンゼンの熱分解による寄与と考えられる。一方、近紫外光の照射によりクロロベンゼンの分解率の向上がみとめられた。この結果は、酸化チタンによるクロロベンゼンの光触媒分解が 400℃までの高温高压水中においても進行することを明確に示している。

Fig. 3 における光未照射時と照射時のクロロベンゼンの分解率の差が、光触媒作用による分解を表しているとすると、まず第一に 200℃において常温を上回る光触媒活性の大幅な向上がみられる。この原因はまだ不明であるが、水熱環境の変化に伴う水のイオン積の増大や誘電率の低下などが関係していると思われる。また、水熱環境において酸化チタンそのものも変質を受けるため、形態や表面構造、結晶構造などが変化し、結果として触媒活性が高まった可能性もある。400℃では水は超臨界状態にある。今回の結果から、酸化チタンは超臨界水中においても常温を上回る触媒活性を示すことが明らかとなった。今後、従来の水熱プロセスと組み合わせた多様な応用が期待できる。

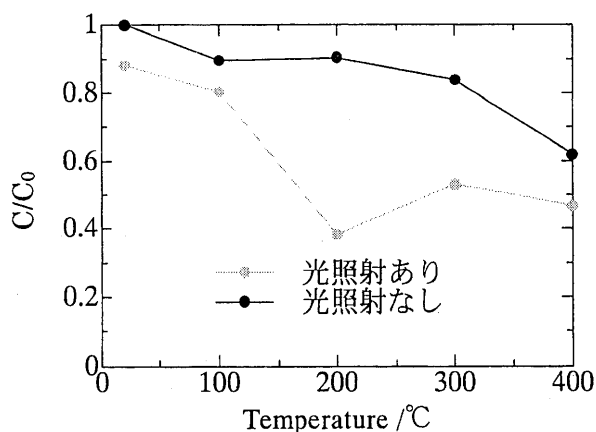


Fig. 3. Photodegradation of chlorobenzene in high-pressure high-temperature water. $P=30$ MPa.

参考文献

- [1] Brian O'Regan, Jacques Moser, Marc Anderson, and Michael Grätzel, *J.Phys.Chem.* 94, 8720-8726(1990)