

学術論文

マイクロ波加熱で合成した Au/TiO₂, Ag/TiO₂ 光触媒ナノ粒子による メチルオレンジの分解

Degradation of methyl orange by Au/TiO₂, Ag/TiO₂ photocatalytic nanoparticles prepared using microwave heating

辻 正治^{1*}、有村 優奈²、田中 茉優²、松田 佳奈子²、河津 博文²、宇都 慶子¹、
林 潤一郎¹、吾郷 浩樹³、辻 剛志⁴

Masaharu Tsuji, Yuna Arimura, Mayu Tanaka, Kanako Matsuda, Hirofumi Kawazumi,
Keiko Uto, Jun-Ichiro Hayashi, Hiroki Ago, Takeshi Tsuji

1. 九州大学グリーンテクノロジー研究教育センター、2. 近畿大学産業理工学部、
3. 九州大学グローバルイノベーションセンター、4. 島根大学総合理工学部
1、3. 〒816-8580 福岡県春日市春日公園 6-1, 2. 〒820-8555 福岡県飯塚市柏の森 11-6,
4. 〒690-8504 島根県松江市西川津町 1060

1. Research and Education Center of Green Technology, Kyushu University, Kasuga, 816-8580, Japan
2. School of Humanity-oriented Science and Technology, Kindai University, Iizuka, 820-8555, Japan
3. Global Innovation Center (GIC), Kyushu University, Kasuga, 816-8580, Japan
4. Interdisciplinary Faculty of Science and Engineering, Shimane University, Matsue, 690-8504, Japan

corresponding author*, e-mail address : tsuji@cm.kyushu-u.ac.jp

キーワード: マイクロ波加熱、ポリオール法、金属粒子担持光触媒、メチルオレンジ、捕捉剤

Keywords: microwave heating, polyol method, metallic particle loaded photocatalyst, methyl orange, scavenger

Abstract

A comparative study was carried out on degradation of methyl orange (MO) by TiO₂, Au/TiO₂, and Ag/TiO₂ photocatalysts in neutral and acidic solutions. Au/TiO₂, and Ag/TiO₂ photocatalysts were prepared by microwave-polyol method in the presence of P25 TiO₂. The Au/Ti and Ag/Ti atomic ratio in Au/TiO₂ and Ag/TiO₂ catalysts was 1.5%. Initial degradation rates of MO by TiO₂, Au/TiO₂, and Ag/TiO₂ at pH=7 were 0.13, 0.22, and 0.12 min⁻¹, whereas those at pH=2 were 0.96, 3.1, 2.9 min⁻¹, respectively. These results indicate that the degradation rates are enhanced for TiO₂, Au/TiO₂, and Ag/TiO₂ by factors of 7.4, 14, and 24 in acidic conditions, respectively. On the basis of effects of additions of isopropyl alcohol, oxalic acid, and p-benzoquinone as scavengers of ·OH, h⁺, and ·O₂⁻, major active species for the degradation of MO using TiO₂, Au/TiO₂, and Ag/TiO₂ were determined. Results show that all three active species take part in the degradation of MO in neutral conditions and their contribution

was $\cdot\text{OH} < \text{h}^+ < \cdot\text{O}_2^-$. On the other hand, major active species in acidic solution was $\cdot\text{O}_2^-$. Combining these results with mass spectroscopic studies on the degradation products led us to conclude that the great enhancement of degradation rates using Au/TiO₂ and Ag/TiO₂ photocatalysts in acidic conditions arises from a great increase in the $\cdot\text{O}_2^-$ concentration due to electron trapping effects of Au and Ag nanoparticles loaded on TiO₂ under UV irradiation. Mass spectroscopic data suggested that major product channels are ring opening and carboxylation in the reactions of $\cdot\text{O}_2^-$ with MO in acidic conditions.

1. 緒言

二酸化チタン (TiO₂) は光触媒として有害物質の分解に利用されている[1]。TiO₂の光触媒反応の特徴は、光照射下での強い酸化力の発現である。最近 TiO₂に金属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研究が活発に行われている[2–7]。これらの研究の多くは中性条件下で行われ、酸性条件下での実験は、ほとんど行われていない。最近我々は Au ナノ微粒子担持チタニア触媒(以下 Au/TiO₂ 光触媒と略記)を液相合成し、代表的な有機色素であるメチルオレンジ(MO)の中性・酸性条件下での光分解プロセスを UV-Vis 吸収スペクトルおよび質量スペクトルを観測することにより検討した[8]。その結果、Au/TiO₂ 光触媒が室温で高い MO 分解活性を有することや、中性と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見出した。

Au/TiO₂ ナノ微粒子の合成には金属塩を多価アルコール (ポリオール) に溶解させ、加熱・還元させることでナノ微粒子を合成する手法であるポリオール法を用いた[9–11]。ポリオール法による金属ナノ微粒子の合成は、一般にオイルバス加熱を用いて行われるが、我々はマイクロ波 (MW) 加熱を用いる MW—ポリオール法により合成した。MW—ポリオール法による金属ナノ微粒子の合成の特徴は、オイルバス加熱の場合と比較して結晶性のよい金属ナノ微粒子の迅速合成が可能なことである。一般に金属はバルク状態では MW を反射するため加熱できないが、ナノ微粒子サイズになると表皮効果で微粒子内部まで MW が浸透し、金属の伝導電子の吸収によりナノ粒子が加熱される[12]。Au/TiO₂ のような金属担持チタニア触媒の合成における MW 加熱のもう一つの利点は、MW 照射下では金属微粒子の局部加熱の効果で触媒金属ナノ粒子を TiO₂ 担体に強く付着させ、触媒活性を向上させることが可能なことである[10,13]。

本研究では、まず MO の分解における金属ナノ粒子

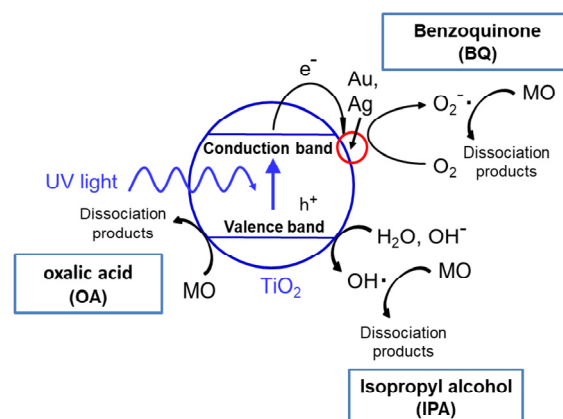


Fig. 1. Decomposition mechanisms of methyl orange by Au/TiO₂, Ag/TiO₂ photocatalysts and scavenger of active species.

の影響を調べるために、MW—ポリオール法で合成した Ag/TiO₂触媒ナノ微粒子を用いた実験を行い、得られた結果を Au/TiO₂ 光触媒の結果[8]と比較した。

MO を分解する活性化学種としては Fig. 1 に示すように h^+ と水との反応で発生するヒドロキシラジカル ($\cdot\text{OH}$)、光励起で生じるホール (h^+)、励起電子と O_2 との反応で生成するスーパーオキサイドアニオン ($\cdot\text{O}_2^-$) の三つが存在する。これら三種類の活性種の中性、酸性条件下で TiO₂, Au/TiO₂, Ag/TiO₂ 触媒による MO の分解に対する相対的寄与は不明である。本研究では、 $\cdot\text{OH}$, h^+ , $\cdot\text{O}_2^-$ の捕捉剤であるイソプロピルアルコール (IPA)、シュウ酸アンモニウム (OA)、p-ベンゾキノン (BQ) [14,15] を添加することで、各条件下での MO の分解に寄与する活性種の同定を試みた。得られた結果から各条件での MO の分解機構を考察した。

2. 実験方法

2-1. 金属担持 TiO₂ 光触媒の合成

MW—ポリオール法による Au/TiO₂, Ag/TiO₂ 光触媒

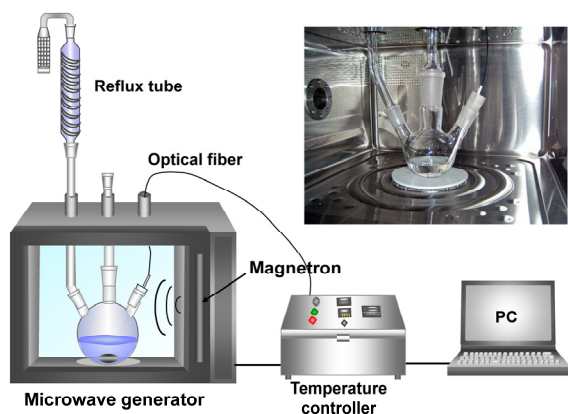


Fig. 2. Microwave-synthesis apparatus.

の合成に使用した MW 合成装置の概要を Fig. 2 に示す。四国計測社製 μ リアクターに還流管付きの三ツロフラスコを設置した。その後、以下の①から③の手順で Ag/TiO_2 , Au/TiO_2 光触媒を合成した。本研究ではポリオール溶媒として誘電損失 ($\epsilon'' = 41.0$ [11]) が大きく MW 吸収により容易に加熱可能なエチレングリコール (EG) を用いた。①EG 5.0 mL に高分子保護剤であるポリビニルピロリドン(分子量:40,000) 1.27 g を加え、攪拌しながら溶解させた。②EG 溶液 4.0 mL に Au/TiO_2 触媒の場合は $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 15 mg、 Ag/TiO_2 触媒の場合は AgNO_3 7.8 mg を加え攪拌した。③100 mL 三ツロフラスコに EG 溶液を 10 mL、 TiO_2 (日本アエロジル社製 P25) 240 mg を加え超音波で攪拌しながら溶解した。上記の条件での Au, Ag 原子の Ti 原子に対する原子比は 1.5% である。③の溶液に①、②溶液を注入し、400 W、3 分間 MW を照射し、加熱した。3 分間の MW 照射において EG は約 1 分間で沸点の 197°C に到達し、その後、沸点到 2 分間保持した。反応溶液は加熱終了後、三ツロフラスコを水浴中に浸し冷却した。最後に、反応溶液を遠心分離(15,000 rpm、 20°C 、10 分)し、上澄み液を除去後 Au/TiO_2 , Ag/TiO_2 触媒を蒸留水に再分散させた。

2-2. メチルオレンジ (MO) の光触媒による分解

MO は pH 指示薬として知られ $\text{pH} < 3.1$ で赤色、 $\text{pH} > 4.4$ でオレンジ色を呈する。本研究では MO 溶液(標準溶液 0.1 w/v%) を希釈し、濃度が約 $20 \mu\text{M}$ になるように調整した。中性または HCl を添加して酸性に

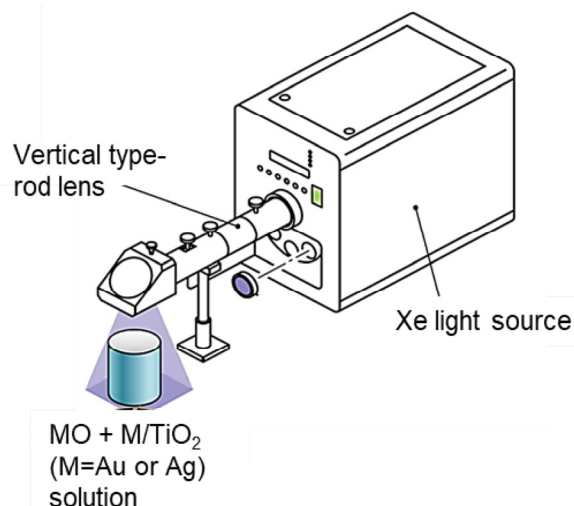


Fig. 3. Photoirradiation apparatus for degradation of methylorange using TiO_2 , Au/TiO_2 , Ag/TiO_2 photocatalysts.

した 0.8 mL の MO 溶液に蒸留水 75.03 mL を加え希釈した。その後、暗所において TiO_2 または Au/TiO_2 , Ag/TiO_2 触媒を 4.17 mL 加え、マグネチックスターラーで 20 分間攪拌しながら、色素分子を TiO_2 粒子へ十分に吸着させた。このようにして作製した光触媒含有 MO 水溶液の pH は中性では 7, 酸性では 2 であった。この溶液を Fig. 3 に示すように光照射装置の光路内に設置し、キセノン光源(朝日分光社製、300 W, 300–600 nm) を溶液を攪拌しながら照射した。光照射前と一定時間光照射後に水溶液を採取し、濾過により TiO_2 粉末を分離後、上澄み液の吸収スペクトルを測定した。捕捉剤の添加効果を調べる場合の捕捉剤の濃度は、IPA, OA が 10 mM, BQ は 0.2 mM であった。生成物の質量分析には AB SCIEX 社製の 3200 QTRAP を使用した。

3. 結果と考察

3-1. マイクロ波加熱による Au/TiO_2 , Ag/TiO_2 光触媒の合成と中性、酸性条件下での MO の分解への応用

Fig. 4a, 4b に合成した Au/TiO_2 , Ag/TiO_2 光触媒の TEM-EDS 像を示す。直径約 27 nm の P25 TiO_2 微粒子に、Fig. 4a では平均粒径約 18 nm の Au ナノ微粒子、Fig. 4b では約 100 nm の Ag ナノ微粒子凝集体が担持していることが確認できる。

Fig. 5a, 5b に中性条件下での TiO_2 , Ag/TiO_2 光触媒を

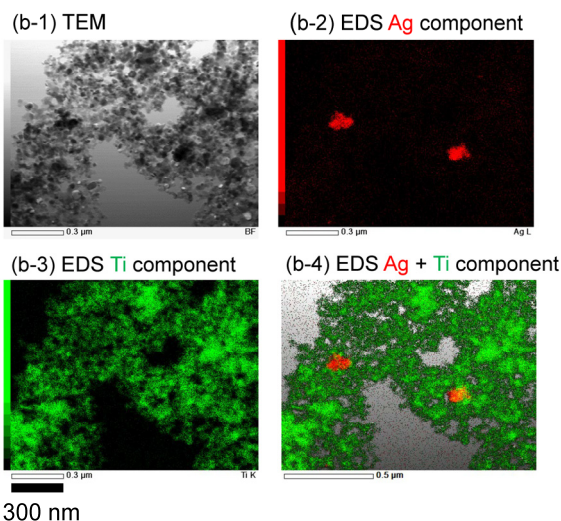
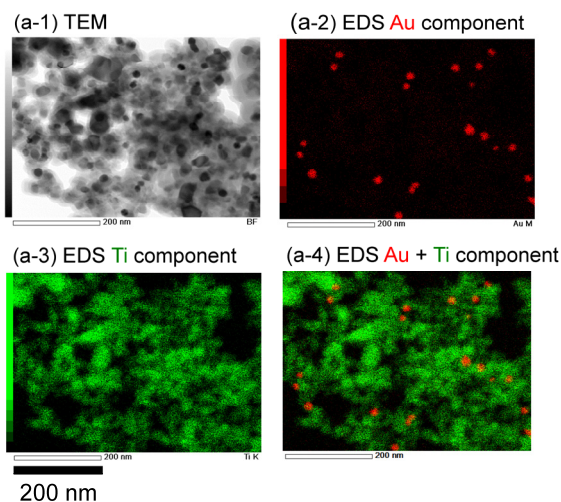


Fig. 4. TEM and TEM-EDS images of a) Au/TiO₂ and b) Ag/TiO₂ photocatalysts.

用いた MO 分解実験での吸収スペクトルとオレンジ色の溶液の照射時間（反応時間）依存性を示す。Fig. 5c に 465 nm の吸収ピークの照射時間依存性を示す。TiO₂ を用いた場合は、MO の吸光度は照射時間と共に直線的に減少し、20 分後にほぼ消失している。これに対して Ag/TiO₂ を用いた場合は、MO の吸光度は TiO₂ と比較して若干早く減少している。

Fig. 6a–6c に酸性条件で測定した同様の結果を示す。TiO₂ を用いた場合には赤色を示す MO 溶液は直線的に強度が減少し、20 分後に消失している。これに対して Ag/TiO₂ を用いた場合には分解が著しく促進され、1 分後には吸収ピークが消失している。このことは MO の分解速度は酸性条件で Ag/TiO₂ 触媒を用いた場合に大

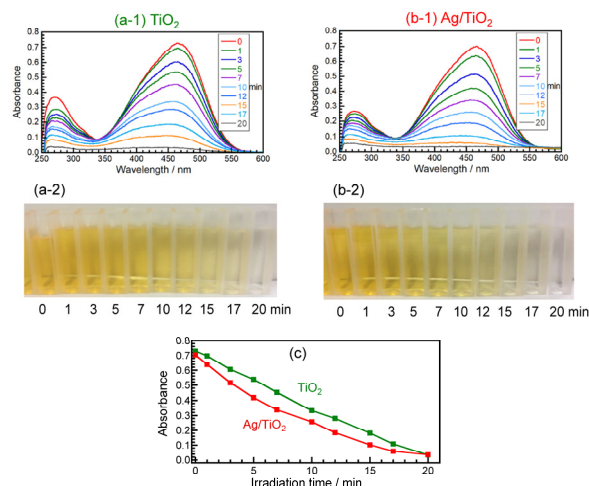


Fig. 5. (a-1), (b-1) UV-Vis absorption spectra of MO, (a-2), (b-2) colors of solutions, and (c) absorbance of the 465 nm peak as a function of UV-Vis irradiation time at pH=7 in the 0–20 min range obtained using TiO₂ and Ag/TiO₂.

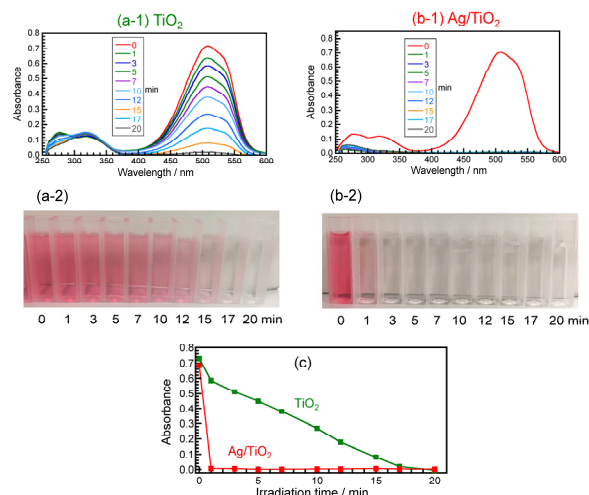


Fig. 6. (a-1), (b-1) UV-Vis absorption spectra of MO, (a-2), (b-2) colors of solutions, and (c) absorbance of the 510 nm peak as a function of UV-Vis irradiation time at pH=2 in the 0–20 min range obtained using TiO₂ and Ag/TiO₂.

きく加速されることを示唆している。

Ag/TiO₂ 触媒を用いた場合の MO の 1 分以下での分解挙動を調べるために 15 秒毎に吸収スペクトルの変化を測定した (Fig. 7)。MO の吸収ピークは 0–1 分の照射時間範囲内で指数関数的に減少することがわかった。

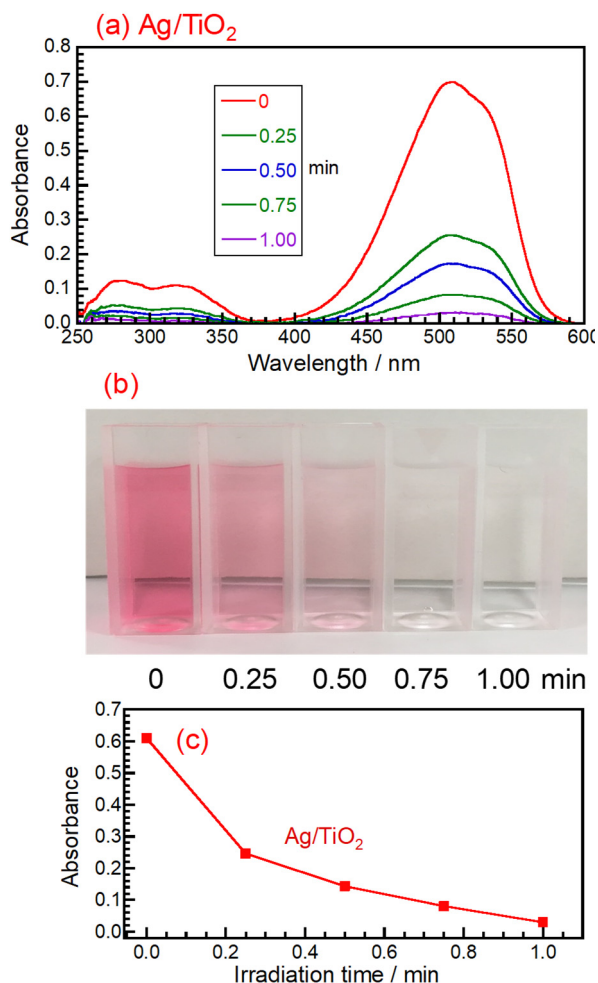


Fig. 7. (a) UV-Vis absorption spectra of MO, (b) colors of solutions, and (c) absorbance of the 510 nm peak as a function of UV-Vis irradiation time at pH=2 in the 0–1 min range obtained using Ag/TiO₂.

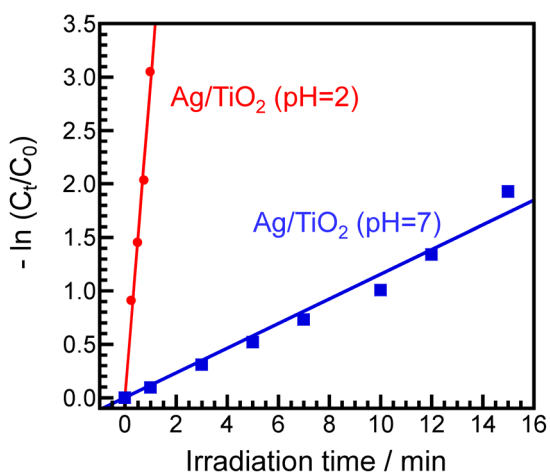


Fig. 8. Dependence of $-\ln(C_t/C_0)$ on irradiation time.

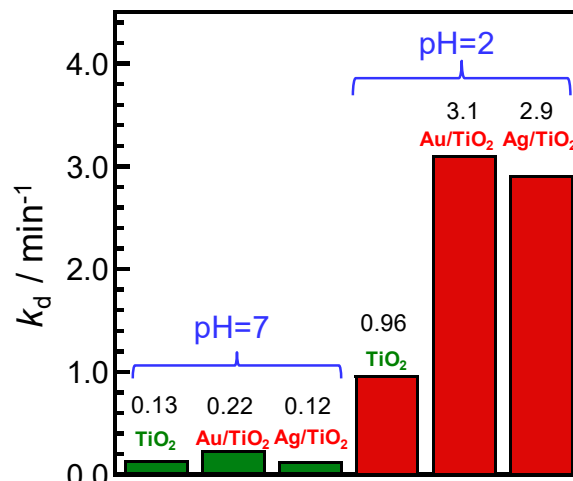


Fig. 9. Initial degradation rate constants of MO (k_d) by using TiO₂, Au/TiO₂, Ag/TiO₂ photocatalysts at pH=7 and 2.

本研究の条件では連続的に UV-Vis 光の照射を行うことで、Fig. 1 に示した活性種が TiO₂ の励起に伴い定常的に発生する。そのような条件下では活性種濃度は時間に依存せず一定とみなせるので、以下の擬一次反応を仮定して MO の分解速度定数 k_d を(2)式より求めた。

$$-d[\text{MO}]/dt = k_d' [\text{MO}][\text{活性種}] \approx k_d [\text{MO}] \quad (1)$$

$$-\ln([\text{MO}]_t/[\text{MO}]_0) = k_d t \quad (2)$$

ここで $[\text{MO}]_0$, $[\text{MO}]_t$ は光照射前と光照射 t 分後の MO の濃度を表し、以下 $[\text{MO}]_0 = C_0$, $[\text{MO}]_t = C_t$ と略記する。Fig. 8 に中性、酸性条件での MO の $-\ln(C_t/C_0)$ の照射時間依存性を示す。 C_t/C_0 は時間 0, t 分後の MO の吸光度から求めた。各直線の傾きから中性、酸性条件下での Ag/TiO₂ による MO の分解速度定数 k_d を、それぞれ 0.12, 2.9 min⁻¹ と決定した。これらの値を既報の TiO₂, Au/TiO₂ の結果[8]と比較して Fig. 9 に示す。

中性条件で Ag/TiO₂ を用いた場合の MO の初期分解速度定数は、TiO₂, Au/TiO₂ を用いた場合のそれぞれ 0.92, 0.55 倍であり、Ag/TiO₂ の触媒活性は TiO₂ や Au/TiO₂ と比べて劣ることがわかった。一方、酸性条件下で Ag/TiO₂ を用いた場合の MO の初期分解速度定数は、TiO₂, Au/TiO₂ を用いた場合の 3.0, 0.94 倍であっ

た。Fig. 9 から明らかなように MOの分解速度は酸性条件の方が高く、TiO₂, Au/TiO₂, Ag/TiO₂を用いた場合に中性条件と比べて、それぞれ 7.4, 14, 24 倍増加している。酸性条件の最も顕著な特徴は Au/TiO₂, Ag/TiO₂ を用いると TiO₂ と比べて MO の分解速度が、それぞれ 3.2, 3.0 倍増加することである。本研究により酸性条件下で Ag/TiO₂ は平均粒径がAu/TiO₂と比較して5.6倍大きな凝集体であるにも関わらず既報のAu/TiO₂[8]とほぼ同等の高い触媒活性を示すことがわかった。

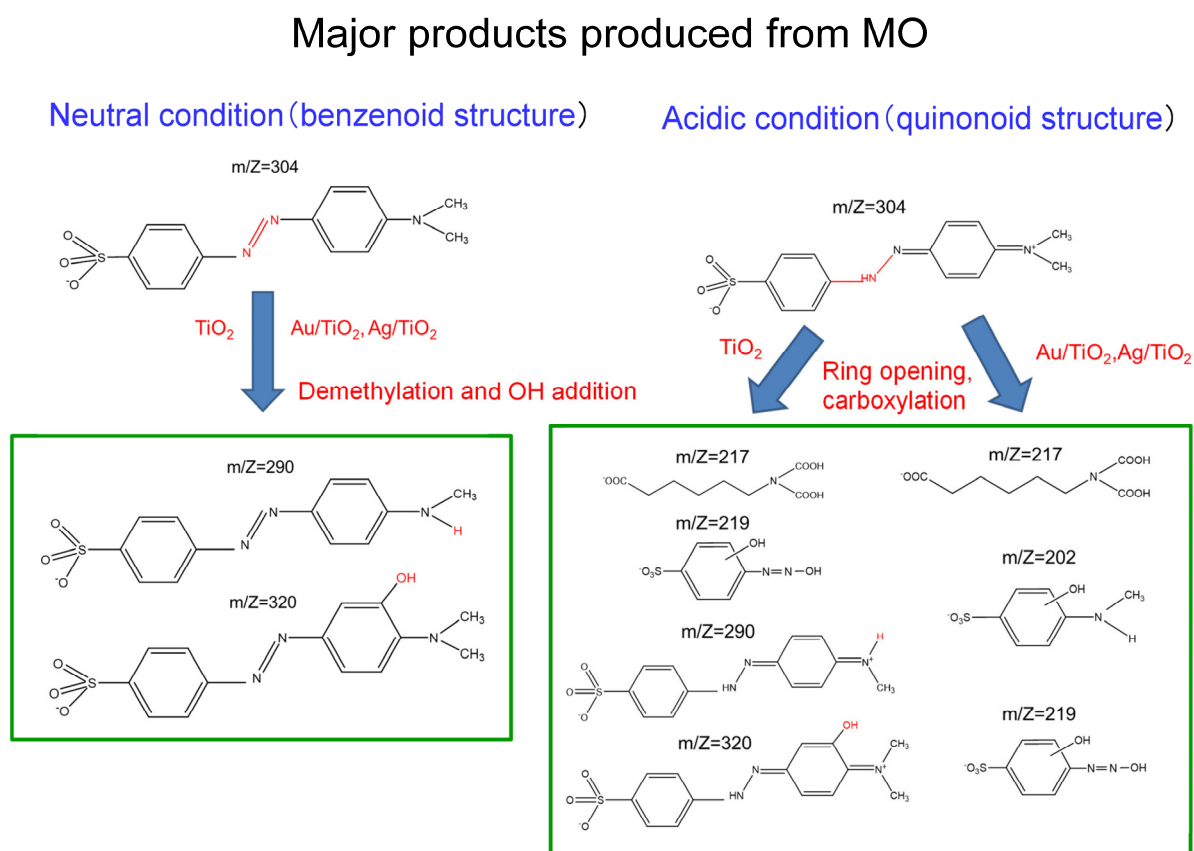
3-2. MOの分解生成物の質量分析による同定

Scheme 1 に MS 測定より求めた TiO₂, Au/TiO₂, Ag/TiO₂を用いた場合の中性、酸性条件での MO の主要な分解生成物を示す。MO は中性条件でベンゼノイド、酸性条件でキノイド構造をとるが、中性条件での TiO₂, Au/TiO₂, Ag/TiO₂ の場合や酸性条件での TiO₂ 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。一方、酸性条件ではベンゼン環

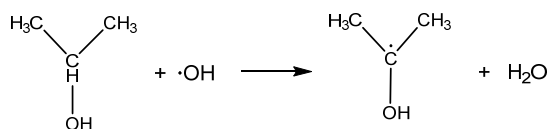
の開環とカルボキシル化反応や中央の NH-N 単結合の開裂と OH 付加反応が主として起こる。MO の分解が酸性条件の Au/TiO₂, Ag/TiO₂触媒で速いのは、中性条件での N=N 二重結合と比べて酸性条件での NH-N 単結合が開裂しやすいためと考えられる。また末端にカルボキシル基を有する直鎖状の化合物の生成は、中性条件と比較して酸性条件では MO の末端基まで酸化反応が進行することを示唆している。

3-3. 捕捉剤の添加による MO の分解活性種の同定

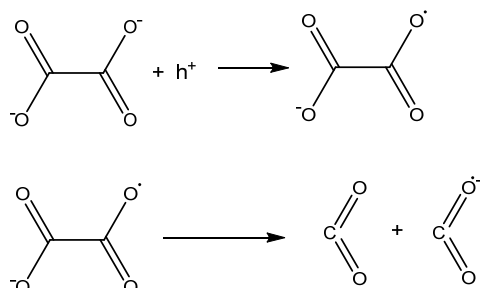
これまで有機色素の光触媒による分解に寄与する活性種の同定には ESR による活性種の直接観察法などもあるが[16,17]、より簡便な方法として各活性種の捕捉剤の添加効果による色素の分解速度の抑制効果を調べる方法が広く使用されている[14,15]。ただし、過去の MO 分解実験での捕捉剤の添加効果の実験は中性条件で実施されており、酸性条件で添加効果を調べた例はない。本研究では捕捉剤の添加効果を生中性条件のみ



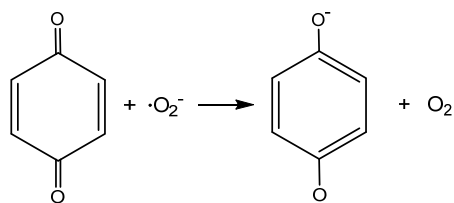
Scheme 1. Decomposition products of MO under neutral and acidic conditions.



Scheme 2. Reaction of IPA as a scavenger of OH radical.



Scheme 3. Reaction of OA as a scavenger of hole.



Scheme 4. Reaction of BQ as a scavenger of superoxide anion radical.

ならず酸性条件でも検討した。

本研究で使用した IPA, OA, BQ は Scheme 2–4 に示す反応機構で $\cdot\text{OH}$, h^+ , $\cdot\text{O}_2^-$ を捕捉する。 $\cdot\text{OH}$ は IPA の水素引き抜き反応で捕捉される[18]。ホール (h^+) はシュウ酸イオンに捕捉され、最終的に $\text{CO}_2 + \text{CO}_2^{\cdot-}$ が生成する[19]。 $\cdot\text{O}_2^-$ は BQ に捕捉・還元され O_2 が生成する[20–22]。MO の分解には Fig. 1 に示したように $\cdot\text{OH}$, h^+ , $\cdot\text{O}_2^-$ が関与すると考えられるので、反応に関与する活性種濃度が対応する捕捉剤の添加により減少すると、擬一次分解速度定数を与える(1)式の k_d' [活性種] $\approx k_d$ は、その分だけ減少すると予測される。

Fig. 10, 11 に捕捉剤の添加効果の例として Ag/TiO₂ 触媒を用いた場合の中性、酸性条件での結果を示す。図の(a), (b)は、それぞれ MO の C_t/C_0 , $-\ln(C_t/C_0)$ の照射時間依存性をプロットしたものである。Fig. 10a の中性条件では例えば照射 15 分後の C_t/C_0 値を比較すると、添加剤なしの場合が 0.15 であるのに対して、IPA, OA, BQ を添加すると 0.23, 0.45, 0.91 と増加し、こ

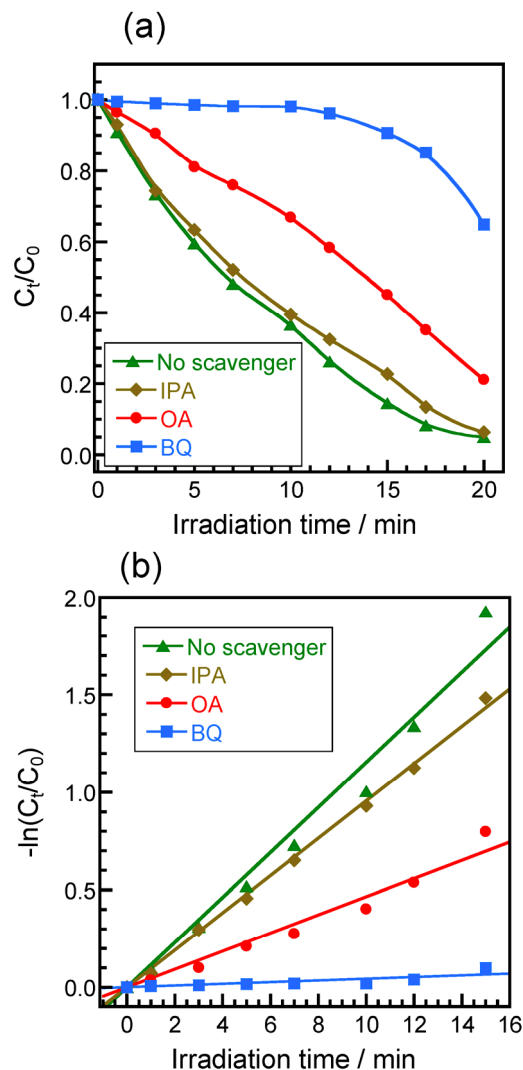


Fig. 10. Dependence of (a) C_t/C_0 and (b) $-\ln(C_t/C_0)$ of MO on irradiation time using Ag/TiO₂ at pH=7.

の順に捕捉剤の添加効果が增大している。MO の分解速度で比較すると、Fig. 10b に示すように捕捉剤の添加により直線の傾きが無添加の場合の 0.12 min^{-1} と比較して IPA (0.096 min^{-1}), OA (0.047 min^{-1}), BQ (0.0043 min^{-1}) の順に減少し、特に BQ 添加で著しい分解速度の減少が認められた。Fig. 10a,b より捕捉剤の添加効果は $\text{IPA} < \text{OA} \ll \text{BQ}$ であることがわかった。

酸性条件では Fig. 11a に示すように光照射一分後と比較すると捕捉剤無添加では C_t/C_0 比は 0.048 であるのに対して IPA, BQ 添加では 0.24, 0.98 と増加し、特に BQ 添加で大きな増加が認められた。一方 OA 添加の場合は光照射一分後の C_t/C_0 比は 0.008 であり、無添加の場合よりも 1/6 に減少するという予期せぬ結果が

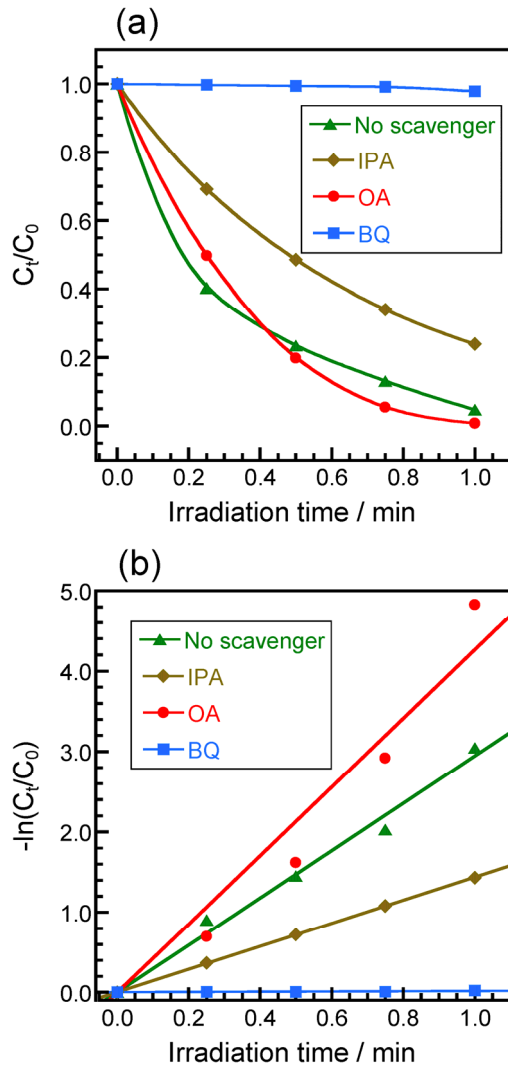


Fig. 11. Dependence of (a) C_t/C_0 and (b) $-\ln(C_t/C_0)$ of MO on irradiation time using Ag/TiO_2 at pH=2.

得られた。Fig. 11b に示すように無添加での直線の傾きが 2.9 min^{-1} であるのに対して IPA, BQ 添加では傾きがそれぞれ $1.4, 0.011 \text{ min}^{-1}$ に減少し、特に BQ 添加では大幅に減少した。一方 OA 添加では無添加と比べて傾きが 4.3 min^{-1} に増加し、本来の捕捉剤の役割である分解抑制ではなく分解促進効果が認められた。Fig. 11a,b の結果から IPA, BQ 添加効果は $IPA \ll BQ$ であること、および OA は捕捉剤ではなく、分解促進剤として作用することがわかった。

同様の実験を $TiO_2, Au/TiO_2$ を用いた場合にも行い、得られた結果を Ag/TiO_2 の結果とともに Table 1 および Fig. 12 に示す。Table 1 は捕捉剤無添加および添加時の分解速度定数 k_d を比較したものであり、Fig. 12 は、

各条件での捕捉剤添加時の分解速度定数を捕捉剤無添加の場合の値で規格化して比較したものである。

中性条件では、三つの触媒とも捕捉剤を添加すると 20–96% 反応速度定数が減少し、全ての活性種が反応

Table 1. Degradation rate constants k_d (min^{-1}) of MO by using $TiO_2, Au/TiO_2,$ and Ag/TiO_2 at pH=7 and 2.

	TiO_2		Au/TiO_2		Ag/TiO_2	
	pH=7	pH=2	pH=7	pH=2	pH=7	pH=2
no scavenger	0.13	0.96	0.22	3.1	0.12	2.9
IPA	0.067	0.27	0.15	2.9	0.096	1.4
OA	0.053	3.9	0.10	3.9	0.047	4.3
BQ	0.036	0.046	0.029	0.011	0.0043	0.011

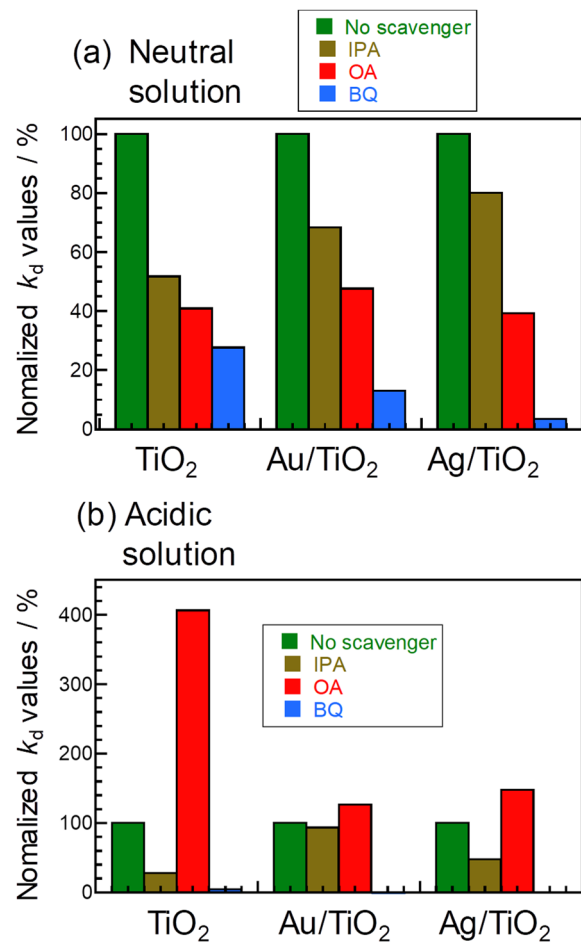


Fig. 12. Effects of addition of scavengers of active species for decomposition of methyl orange using $TiO_2, Au/TiO_2,$ and Ag/TiO_2 photocatalysts at (a) pH=7 and (b) pH=2. k_d values (%) are normalized to those obtained without addition of scavenger in each photocatalyst.

に参与していることを示唆している。添加効果は三つの触媒とも $IPA < OA < BQ$ であり、 $\cdot OH < h^+ < \cdot O_2^-$ の順に寄与が大きいことがわかった。 $\cdot OH$ の寄与は TiO_2 の方が Au/TiO_2 および Ag/TiO_2 の場合と比べて大きい。また $\cdot O_2^-$ の寄与は $TiO_2 < Au/TiO_2 < Ag/TiO_2$ の順に増加した。

酸性条件では、IPA の添加効果は $Au/TiO_2 < Ag/TiO_2 < TiO_2$ の順に増加し、 $\cdot OH$ の寄与が示唆された。OA を添加すると反応速度が増加した。その傾向は TiO_2 の場合に特に顕著で、約 4 倍の分解速度の増加が確認された。一方 Au/TiO_2 , Ag/TiO_2 を用いた場合は、反応速度が、それぞれ 26, 48% 増加した。このことは酸性条件下では OA はホール捕捉剤としての効果より、それ自身が MO の分解促進剤として作用することを示唆している。一般に OA は還元型漂白剤として色素の分解などに使用されており、酸性条件では色素である MO を分解すると考えられる[23]。本研究の条件では、OA が TiO_2 , Au/TiO_2 , Ag/TiO_2 光触媒により分解し、例えば COO^- , CO_3^- などが生成し、これらが MO の分解を促進している可能性がある。本研究結果は、OA はホール捕捉剤として中性条件では使用できるが、酸性条件では使用できないことを示唆している。

酸性条件での最も顕著な添加効果は BQ を用いた場合に観測され、反応速度が TiO_2 の場合に 95%、 Ag/TiO_2 や Au/TiO_2 では 99% 以上減少した。この結果から酸性条件での主要な活性種は $\cdot O_2^-$ であり、特に金属触媒存在下では、その傾向が顕著であることがわかった。我々の先の MO の分解研究において Au/TiO_2 を用いると分解速度が上昇するのは、Fig. 1 に示すように励起電子の Au 微粒子によるトラップ効果により、 $\cdot O_2^-$ の生成速度が増加するためと推測されている[8]。本研究の捕捉剤を用いた実験から、我々のこの推測が妥当であることを裏付ける明確な結果が得られた。質量分析による生成物の分析結果から、酸性の Au/TiO_2 , Ag/TiO_2 光触媒を用いた条件では、 $\cdot O_2^-$ と MO との反応によるベンゼン環の開環とカルボキシル化反応により MO の分解が促進されることがわかった。

4. 結論

本研究より MW 加熱合成した Ag/TiO_2 触媒は、先に

報告した Au/TiO_2 触媒と比較して平均粒径が 5.6 倍と大きな凝集体で分散状態が低いにも関わらず室温酸性条件下で高い MO 分解活性を有することがわかった。 Ag は Au と比べて廉価であるため、 Ag/TiO_2 は今後実用触媒としての応用が期待できる。 Au/TiO_2 , Ag/TiO_2 触媒が高活性を示す理由を活性種捕捉剤の添加効果や質量分析による生成物の同定から検討した。その結果これらの光触媒の高活性は、主として金属の電子トラッピング能による $\cdot O_2^-$ の濃度の増大に起因することを明らかにした。質量分析の結果から Au/TiO_2 , Ag/TiO_2 触媒を用いると反応速度が酸性条件で大幅に増大する原因は、 $\cdot O_2^-$ と MO の反応でベンゼン環の開裂反応やカルボキシル化反応が起こるためであることがわかった。これらの研究成果は MW 加熱が高活性金属担持チタニア触媒の合成に有効であることを示すとともに、それらの光触媒を用いた有機色素の分解機構の詳細について新たな知見を与えるものである。

5. 謝辞

P25 TiO_2 を提供して頂いた日本アエロジル社に感謝申し上げます。本研究の一部は2017年度の田中貴金属記念財団の「貴金属に関わる研究助成金」の援助を受け実施した。

引用文献

1. a) M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69–96. b) P. Wang, B. Huang, Y. Dai, M.-H. Whangbo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 9813–9825. c) W. Fan, M. K. H. Leung, *Molecules*, **2016**, *21*, 180.
2. G. K. Naik, P. M. Mishra, K. Parida, *Chem. Eng. J.* **2013**, *229*, 492–497.
3. M. Sillanpa, M. M. Khan, J. Lee, M. H. Cho, *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, *20*, 1584–1590.
4. A. Ayati, A. Ahmadpour, F. F. Bamoharram, B. Tanhaei, M. Mänttari, M. Sillanpää, *Chemosphere* **2014**, *107*, 163–174.
5. L. Liu, J. Yang, S. Liu, L. Bai, B. Liu, Q. Wang, G. Xua, P. Jing, S. Yu, J. Zhang, *Catal. Commun.* **2014**, *54*, 66–71.

6. D. Yang, Y. Sun, Z. Tong, Y. Tian, Y. Li, Z. Jiang, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 5827–5835.
7. S. M. Yoo, S. B. Rawal, J. E. Lee, J. Kim, H.-Y. Ryu, D.-W. Park, W. I. Lee, *Appl. Catal. A: General* **2015**, *499*, 47–54.
8. M. Tsuji, K. Matsuda, M. Tanaka, S. Koboyama, K. Uto, N. Wada, H. Kawazumi, H. Ago, J. Hayashi, *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 1432–1438.
9. M. Tsuji, M. Hashimoto, Y. Nishizawa, M. Kubokawa, T. Tsuji, *Chem. Euro. J.* **2005**, *11*, 440–452.
10. M. Tsuji, *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 805–919.
11. F. Fiévet, S. Ammar-Merah, R. Brayner, F. Chau, M. Giraud, F. Mammeri, J. Peron, J.-Y. Piquemal, L. Sicard, G. Viau, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 5187–5233.
12. A. P. Anzulevich¹, V. D. Buchelnikov¹, I. V. Bychkov¹, D. V. Louzguine-Luzgin, *PIERS Proceedings*, Moscow, Russia, **2009**, August 18–21.
13. M. Hattori, H. Einaga, T. Daio, M. Tsuji, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 4453–4461.
14. X. Song, Q. Yang, X. Jiang, M. Yin, L. Zhou, *Appl. Catal. B: Environmental* **2017**, *217*, 322–330.
15. L. He, Z. Tong, Z. Wang, M. Chen, N. Huang, W. Zhang, *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, *509*, 448–456.
16. L. Yu, W. Chen, D. Li, J. Wang, Y. Shao, M. He, P. Wang, X. Zheng, *Appl. Catal. B Environmental* **2015**, *164*, 453–461.
17. S. Xu, J. Shen, S. Chen, M. Zhang, T. Shen, *J. Photochem. Photobiol. B Biology* **2002**, *67*, 64–70.
18. N. Luo, D. C. Kombo, R. Osman, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 926–936.
19. S. Bassaid, B. Ziane, M. Badaoui, M. Chaib, D. Robert, *Appl. Nanosci.* **2013**, *3*, 211–215.
20. T. Ozawa, A. Hanaki, *Chem. Pharm. Bull.* **1983**, *31*, 2535–2539.
21. L. E. Manring, M. K. Kramer, C. S. Foote, *Tetrahed. Lett.* **1984**, *25*, 2523–2526.
22. R. I. Samoilova, A. R. Crofts, S. A. Dikanov, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 11589–11593.
23. Chemibook: oxalic acid,
https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB0323998_EN.htm

Manuscript

Received: May 26, 2019

Revised: July 11, 2019

Accepted: July 12, 2019