

二酸化チタン光電極による水溶液中の有機物の光酸化プロセスと溶液処理

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学 公開日: 2015-12-17 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 小玉, 大雄 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.14945/00009278

静岡大学 博士論文

二酸化チタン光電極による水溶液中の有機物の
光酸化プロセスと溶液処理

2015年6月

創造科学技術大学院
自然科学系教育部
光・ナノ物質機能専攻

小玉大雄

目次

第 1 章 緒言	1
1-1 半導体光電極	1
1-1-1 半導体光電極の歴史	1
1-1-2 光電極と光触媒	4
1-2 二酸化チタンの工業的応用	10
1-3 二酸化チタンの調製方法	12
1-3-1 陽極酸化	12
1-3-2 ゴルゲル法	13
1-3-2 スパッタ法	13
1-3-3 CVD 法	13
1-4 その他の半導体光電極	14
1-4-1 酸化亜鉛	14
1-4-2 酸化鉄	15
1-4-3 酸化タングステン	15
1-5 本研究の目的	15
1-5-1 二酸化チタン光電極による海水の浄化	15
1-5-2 二酸化チタンを用いた光酸化に対する海水中の共存イオンの影響	19
1-5-3 二酸化チタン光電極上における光酸化プロセスの体系的な調査	20
1-5-4 二酸化チタン光電極と BDD 電極との比較	22
1-6 参考文献	24
第 2 章 二酸化チタン電極の調製とその光電気化学的特性	29

2-1	はじめに	29
2-2	二酸化チタン薄膜の調製	31
2-3	二酸化チタン薄膜の XRD による評価	32
2-4	二酸化チタン薄膜の SEM 画像による評価	35
2-5	二酸化チタン薄膜の UPS による評価	40
2-6	Mott-Schottky plot	44
2-7	二酸化チタンのバンド構造	51
2-8	まとめ	52
2-9	参考文献	53
第 3 章 二酸化チタン光電極による水溶液中の VA の光酸化		55
3-1	はじめに	55
3-2	VA の光酸化に対する熱処理温度の影響	56
3-3	VA の光酸化に対する共存アニオンの影響	64
3-4	VA の光酸化に対する共存カチオンの影響	75
3-5	人口海水中における VA の光酸化	77
3-6	VA の光酸化プロセスに対する共存アニオンの影響	80
3-7	まとめ	90
3-8	参考文献	91
第 4 章 二酸化チタン光電極による水溶液中の有機酸の光酸化		92
4-1	はじめに	92
4-2	BDD 電極の電極特性	92

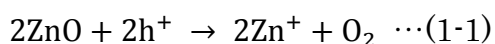
4-3	二酸化チタン光電極または BDD 電極によるヒドロキシ酸の酸化	94
4-3-1	タルトロン酸の酸化プロセス	95
4-3-2	乳酸の酸化プロセス	99
4-3-3	グリコール酸の酸化プロセス	103
4-3-4	マロン酸の酸化プロセス	106
4-4	α 位の電子供与性が反応選択性に与える影響	109
4-5	まとめ	114
4-6	参考文献	116
第 5 章 総括		117
研究業績		120
謝辞		122

第1章 緒言

1-1 半導体光電極

1-1-1 二酸化チタン光電極の歴史

半導体光電極の研究は古くは 1800 年代までさかのぼることができる。A. E. ベクレルは塩化銀で覆われた白金電極に光を照射することにより光電流が得られることを発見した。これが光起電力効果に対する最初の発見といわれている[1]。その後、様々な半導体光電極 (Si, ZnO, CdS 等) の研究が行われ、光と半導体特性との関係が明らかとなった[2]。例えば、酸化亜鉛を作用極に用い、対極に白金を用いて酸化亜鉛電極に紫外光を照射すると光電流が流れることが発見された[3]。しかし、この現象は酸化亜鉛電極上で光生成したホールが次の様な反応を起こし、酸化亜鉛を酸化することで亜鉛の光溶解が同時に発生してしまう。



半導体光電極を光有機電解合成や環境浄化へ応用する場合には光電極の光照射に対する安定性が必要であり、水溶液中において光溶解することは工学的に応用する上で問題である。そこで、水溶液中で光照射しても光溶解しない半導体電極あるいは半導体上に不働態膜を形成する研究に関心が集まった。1972 年、ルチル型二酸化チタンを作用極、白金を対極とした電極系において二酸化チタ

ンに紫外光を照射することにより光電流が流れ、作用極で酸素の発生が、対極で水素の発生が確認された (Figure 1) [4]。このとき二酸化チタンの光溶解は確認されなかった。

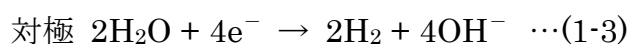
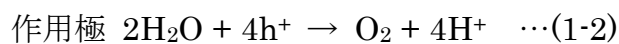
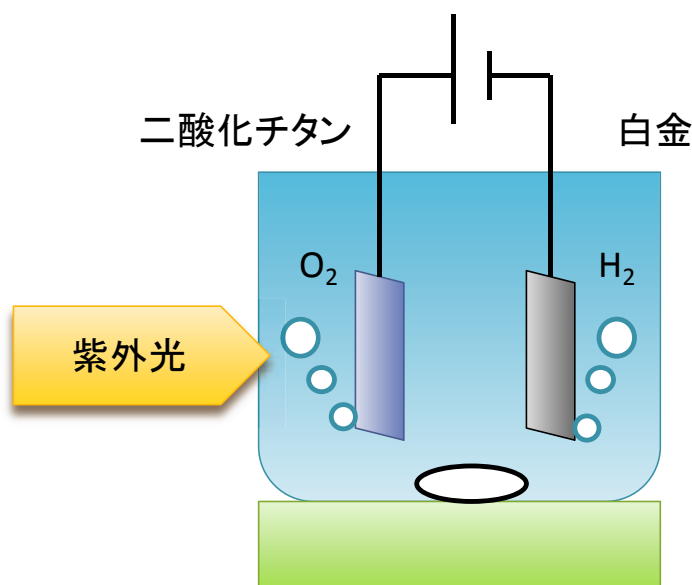


Figure 1. 本田・藤島効果の模式図

このとき作用極にかけられたバイアス電位は酸素の発生電位 1.23 V vs. SHE よりも低く、水の光分解が理論電位よりも低い条件で進行した。これは電気エネルギーの不足分を光エネルギーが補って水の分解反応が進むと考えられ、すなわち光エネルギーの一部を化学エネルギーへ変換したことを意味する。したがって、この電極系をより効率化・大型化し、光源に太陽光を利用することで大規模な太陽光エネルギー変換が可能になると期待された。特に 1970 年代はオイ

ルショックの影響もあり化石燃料に代わる代替エネルギーの模索が始まっていた。二酸化チタン光電極による水の分解で得られる水素と酸素はエネルギー源として利用できる。光エネルギーを利用して水素と酸素を得られるため、二酸化チタン光電極による水の光分解は無尽蔵な太陽光エネルギーを利用可能にする技術として大きく注目され、この現象は本多・藤島効果と呼ばれるようになった。しかし、二酸化チタン光電極から工業的な量の水素を得るには先ほど述べた作用極へのバイアス電位の供給が必須であり、水の光分解に電気エネルギーが必要であることに変わりはない。また、二酸化チタン光電極は二酸化チタンのバンドギャップ以上のエネルギーを持った光、すなわち波長が約 380 nm 以下の光にしか反応しないため、全太陽光の 3%しか利用できないという問題があった。そこで、これらの問題を解決するために次のような改善が進められていった。

- 二酸化チタンに他原子をドーピングし、バンド構造を調整することにより可視光応答型の二酸化チタンを実現した[5]。
- 二酸化チタン微粒子上に白金等の金属を担持することによりバイアス電位の供給なしで水を光酸化する二酸化チタン、すなわち高活性光触媒が開発された[6]。
- 光反応のターゲットを水ではなく他の物質に変換する。すなわち、高い活性

を持つホールと励起電子を水の光分解以外に活用した。例えばホールを用いた塩化物イオンの光酸化による遊離塩素の発生等[7]。

これらの研究により二酸化チタンに対する関心は再び高まり、現在はより高活性で可視光応答型でも量子効率の良い二酸化チタン光電極あるいは光触媒が研究されている。また、ホールおよび励起電子を水の分解以外にも活用することにより、二酸化チタン光電極の応用範囲も水の光分解から空気浄化、抗菌、水浄化へと広がっており、これらの分野での研究も盛んに進められている[8-9]。

1-1-2 光電極と光触媒

二酸化チタン光電極による水の光分解のメカニズムは二酸化チタンの n 型半導体の特性から説明される。Figure 2 のように、異なるフェルミ準位を持った半導体と金属を接合すると、エネルギーをバランスしようとして接合間でのキャリアーの移動が起きる[10]。この移動はフェルミ準位がバランスすることにより終了する。金属と金属が接合した場合には、キャリアーである自由電子の移動度が高いため、接合面のごく近傍までキャリアーが移動し、フェルミ準位の差を接合面で打ち消すことが可能である。しかし、半導体と金属の接合では、金属側のフェルミ準位の差は接合面のごく最表面でバランスすることになるが、半導体側ではキャリアーである電子の移動度またはキャリアー密度が低いため、フェルミ準位の差を接合面で打ち消すことができない。その結果、フェルミ準

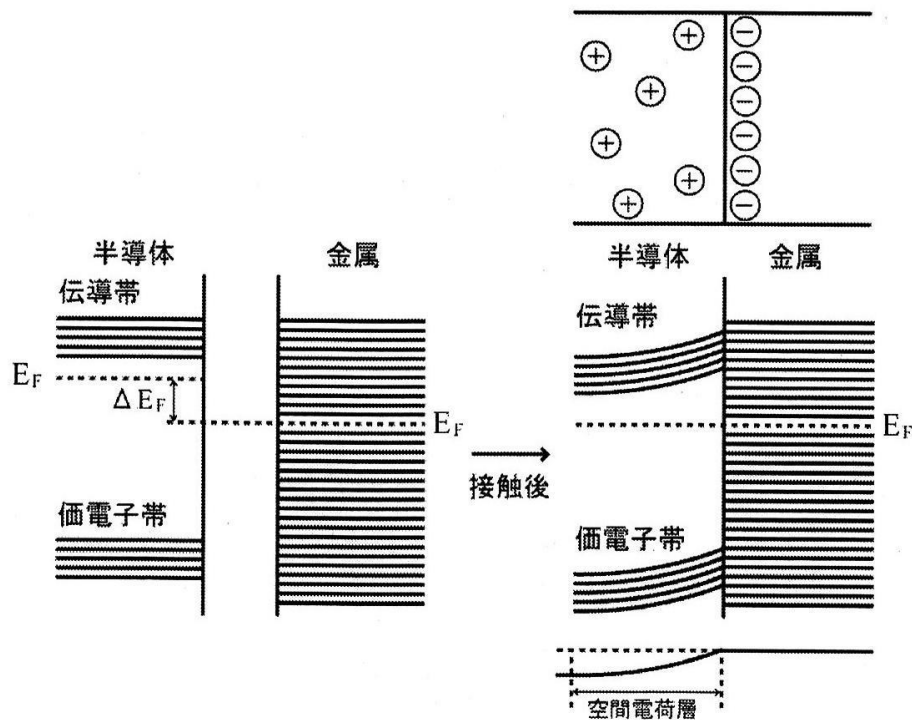


Figure 2. n 型半導体-金属接合面におけるバンドの曲りの生成

位の差はバルク内まで影響を与え Figure 2 のようなバンドの曲りを生ずる。半導体にもよるが、バンドの曲りは接合面から最大 $1\mu\text{m}$ に渡って形成され、このバンドの曲りのある領域を空間電荷相という。

空間電荷相は電荷の分布、すなわち静電ポテンシャルに支配されているため、バンドの曲りはポアソン方程式を解くことで理解できる。半導体と金属の接触面を原点とし、ポテンシャルを $U(x)$ とおくと、

$$\frac{d^2U(x)}{dx^2} = \frac{eN}{\epsilon_0\epsilon} \quad \dots(1-4)$$

ここで、 e は電子の電荷、 N はドナーの密度、 ϵ は誘電率 ϵ_0 は絶対誘電率を表わす。積分を実行すると、

$$\frac{dU(x)}{dx} = \frac{eN}{\epsilon_0\epsilon} x + C_1 \quad \dots(1-5)$$

空間電荷層の厚みを d とおくと、 $x = d$ において、ポテンシャルは連続的に変化するので

$$\frac{eN}{\epsilon_0\epsilon} d + C_1 = 0$$

$$\therefore C_1 = -\frac{eN}{\epsilon_0\epsilon} d$$

$$\frac{dU(x)}{dx} = \frac{eN}{\epsilon_0\epsilon} (x - d) \quad \dots(1-6)$$

さらに積分を実行すると、

$$U(x) = \frac{1}{2} \frac{eN}{\epsilon_0\epsilon} (x - d)^2 + C_2 \quad \dots(1-7)$$

空間電荷層の外側でポテンシャルを U_0 とすると、 $x = d$ で $U(d) = U_0$ より、

$$\frac{1}{2} \frac{eN}{\epsilon_0\epsilon} (d - d)^2 + C_2 = U_0$$

$$\therefore C_2 = U_0$$

$$\therefore U(x) = \frac{1}{2} \frac{eN}{\epsilon_0\epsilon} (x - d)^2 + U_0 \quad \dots(1-8)$$

したがって、電位変化は $x = d$ を原点とする放物線となる。 $x = 0$ のとき、電場として次の値を得る。

$$\frac{dU(0)}{dx} = -\frac{eN}{\epsilon_0\epsilon} d \quad \dots(1-9)$$

金属界面の電荷密度を σ とおくと、 $Nd = \sigma$ であるから、このポテンシャル式は

$x = 0$ で、すなわち、金属と半導体の接触面では、金属の表面電荷層による電場

を与える。 n 型半導体を水溶液に浸した場合にも、空間電荷層が発生する。この

場合、先ほどの説明に出てきた金属のフェルミ準位を溶液の酸化還元電位に置

き換えることで説明される。

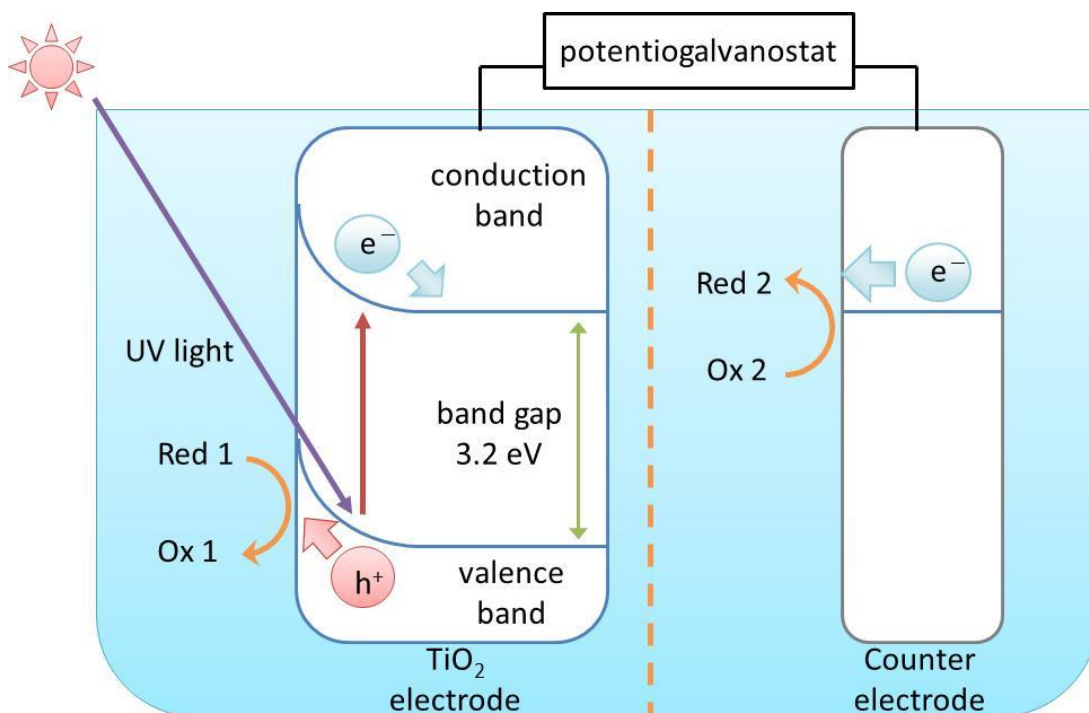
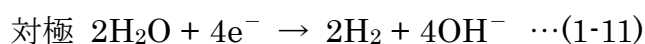
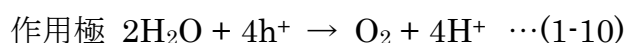


Figure 3. n 型半導体電極（二酸化チタン）における光反応のメカニズム

Figure 3 のように二酸化チタンに紫外光を照射すると空間電荷相内に励起電子とホールが光生成する。二酸化チタンのバンドギャップは 3.2 eV であり、これは約 380 nm の波長の光の持つエネルギーに等しいので紫外光による照射は励起電子を生ずるのに十分なエネルギーを持つ[11]。励起電子とホールはバンドの曲りに沿って移動するため、励起電子は伝導帯に沿ってバルク方向へ、ホールは価電子帯に沿って二酸化チタン表面へそれぞれ移動する。励起電子はさら

にリード線に沿って対極に移動し、対極表面で還元反応を起こす。一方、ホールは二酸化チタン表面において酸化反応を起こす。先に述べた二酸化チタン光電極による水の光分解はこのように光生成した励起電子とホールの働きによって説明できる。すなわち次の反応が光電極表面で起きていると考えられる。



水溶液中に有機物が含まれている場合、光生成したホールは有機物とも反応する。ホールの酸化力は n 型半導体の価電子帯の位置により見積もることができる。二酸化チタンはバンドギャップが 3.2 eV あり、価電子帯はおよそ 3.0 V vs. SHE に位置するため、非常に強い酸化力を持つ。そのため有機物を酸化し、二酸化炭素と水に無機化できると期待される。この特性が注目され、二酸化チタン光電極を空气中及び水中の有害な有機物の酸化分解に応用する研究が進んでいる。ここ 10 年の間に二酸化チタン光電極による有機物の分解が研究され、化学的に難分解性の芳香族化合物やハロゲン化有機物が酸化分解可能であることが示された[12-13]。また、二酸化チタン光電極上で生じたホールが細菌を失活させることが見いだされ、抗菌材料としての研究も進められている[8]。

先に述べたように二酸化チタンの活性を向上させるために微粒子の二酸化チタンに白金を担持した二酸化チタンが研究されたが、この白金担持型二酸化チ

タンは非常に高い量子効率を示すことがわかってきた [5]。このように粉末系で使用するものを光触媒という。光触媒は作用極と対極を持つ光電極を縮小したようなメカニズムによって機能する。Figure 4 のように、光生成したホールは二酸化チタン上に移動して酸化反応を起こすことは光電極と同様であるが、励起電子は担持された白金上に移動し、そこで還元反応を起こす。水の光分解の場合、光触媒を分散した水溶液に紫外光を照射することにより体積比 1:2 の割合で酸素と水素が発生することが確かめられている。光触媒は、粉末であるため、広い表面積を有し、反応速度が高い。また、白金を担持することで励起電子を白金に引きつけ、再結合を抑制している。その結果、高い量子効率が実現

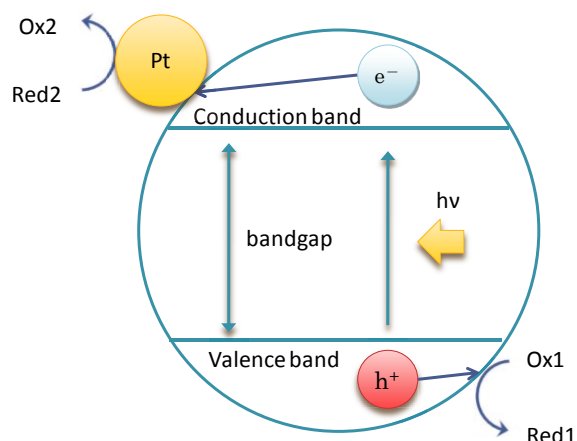


Figure 4. 光触媒二酸化チタンにおける光反応のメカニズム

された。しかし、光触媒系は粉末であるため回収に余計なコストがかかるほか、

系内に粉末を均一に攪拌するための調整が必要である。また後で言及するが、塩化物イオン共存下での水溶液中の光触媒系では塩化物イオンがホールの消費材として働くことで有機物の光酸化を抑制するという報告がある[14]。したがって、海水の浄化を目的とした場合、光電極系が適していると考えられる。

1-2 二酸化チタンの工業的応用

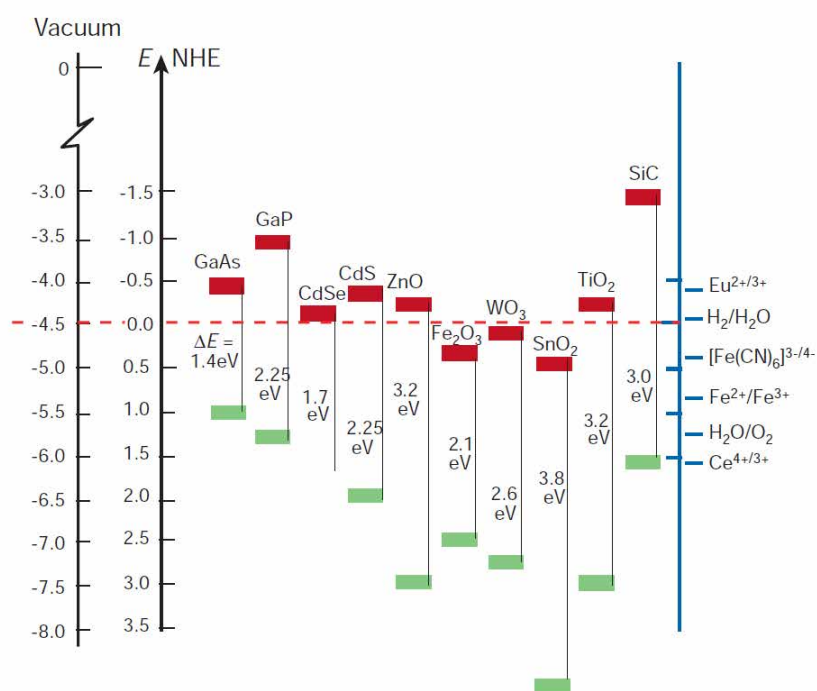


Figure 5 半導体のバンド構造

二酸化チタン光電極上に生ずるホールの強い酸化力に注目が集まり、二酸化チタンを環境浄化へ応用する研究が進んでいる。半導体光電極の酸化力は半導

体の価電子帯の位置により評価できる。Figure 5 は各半導体のバンド構造を示しているが、二酸化チタンのバンドギャップは他の半導体よりも比較的広い[15]。そのため、価電子帯の上端が深い位置にあり、二酸化チタンに紫外光を照射することで発生するホールは強い酸化力を持ち、表面に吸着した有機物を光分解できると期待できる。1964年、加藤と増尾は二酸化チタンを用いたテトラリンの光酸化について報告している[16]。その後、二酸化チタンによるさまざまな有機物の光酸化が研究されてきた[17-19]。代表的な物として、シックハウス症候群の原因とされているホルムアルデヒド、河川の汚染を引き起こす界面活性剤、染料、農薬が含まれている。これまでの研究で有機物の光酸化に対する二酸化チタンの有効性が示されてきた。日高らは、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (DBS) を二酸化チタンで処理すると、紫外光と酸素の存在下で DBS のベンゼン環が容易に開環することを見出した[20]。この現象は有機物とホールの直接的な反応が考えられる他に、二酸化チタン上で発生する OH ラジカルと対極で発生するスーパーオキシドアニオン (O_2^-) によるものと考えられる。二酸化チタンに紫外光を照射すると、ホールの働きにより二酸化チタン表面で OH ラジカルが生成する。一方、対極では励起電子と溶存酸素の反応により O_2^- が発生する。どちらも酸化力を有しているが、OH ラジカルは特に強い酸化剤として知られている。OH ラジカルと有機物が反応すると C-C 結合が開裂し、最終

的に有機物は H_2O と CO_2 に分解される。アミンなどの窒素を含む有機物の場合は、 NH_4^+ か NO_3^- が生成する。どちらが発生するかは光酸化の条件と有機物の種類によって左右される。この OH ラジカル等による強力な酸化力が注目され、二酸化チタンは防汚、抗菌、空気浄化、水質浄化などに広く応用されている。例えば、二酸化チタンが施工された建造物では光触媒効果と超親水性効果によって白い外観を保つことができる。

1-3 二酸化チタンの調製方法

1-3-1 陽極酸化

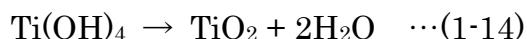
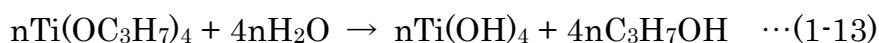
金属チタンを陽極側に固定し、陽極酸化することで二酸化チタンの膜を得る。二酸化チタンとチタン板との物理的接触だけでなく、電気的接触もよい。すなわち、金属チタン-二酸化チタン間にオーミック接合が形成される。二酸化チタンをリード線と接続する場合、InGa 合金を必要とすることがあるが、陽極酸化で調製した電極ではその必要がない。また、調製にあたって再現性がよいという利点がある。

陽極酸化はウィスカ型二酸化チタンやナノポーラス二酸化チタンの調製方法としても注目されている。 H_2O_2 の存在下でチタンを陽極酸化すると、ウィスカ型の二酸化チタンが生成する[22-27]。また、HF の存在下でチタンを陽極酸化するとナノポーラス二酸化チタンが生成することが知られている[28-30]。特に、HF の濃度と陽極酸化の電圧を調節することでナノポーラスの長さや径を調節できることは、注目すべきことである[31]。

1-3-2 ゼルゲル法

液相における化学的調製法である。一般的にはアルコキシド系溶液を加水分解・重合により酸化物または、水酸化物の溶解したゾルを作る。これを加熱などにより粘性の高いゲルとした後、さらに熱処理することで結晶性の酸化物を得ることができる。

二酸化チタンの場合、チタンテトライソプロポキシドに 2-プロパノールと触媒としての酸を加え、さらに水を加えることで加水分解と重合反応が起きる。生成したチタニアゾルを熱処理することで二酸化チタンが得られる。この反応は次の式で表わされる。



ゾルゲル法の特徴は、プロセスが容易でコストを低く抑えられることである。また、ゾルに他の金属アルコキシドを加えることで他原子をドーピングできる。

1-3-3 スパッタ法

スパッタ法はターゲット物質に加速した Ar 原子を衝突させ、ターゲット物質から叩き出された原子や分子を基板上に堆積する方法である。スパッタ法は、叩き出された粒子の持つエネルギーが 10 eV と非常に高く、基板に対して付着力の高い膜を形成でき、組成の制御が容易である。また、スパッタするガスに反応性のガスを混入することで、酸化物や窒化物の薄膜を作製することができる。

1-3-4 CVD 法

目的とした薄膜の成分を含む化合物ガスと不活性なキャリアガスを加熱した基板上に供給し、基板表面または気相での反応により膜を堆積する。外部から熱エネルギーを加えるものを熱 CVD 法、プラズマを用いるものをプラズマ CVD 法、紫外光やレーザーを用いるものを光 CVD と呼び、用途に分けて利用される。CVD 法はガス流量の調整による膜圧の制御が容易である。原料ガスの選択により組成を高精度に制御できる。また、量産性に優れているという利点がある。ここまでに紹介した調製方法の特徴を次に示す。

Table 1 二酸化チタンの調製方法

調製方法	再現性	量産性	簡便性
陽極酸化	高い	高い	高い
ゾルゲル法	中	高い	高い
スパッタ法	膜が不安定	低い	低い
CVD 法	高い	高い	低い

1-4 その他の半導体光電極

1-4-1 亜鉛

光電極として最も初期に研究された酸化物半導体である。紫外光を照射すると外部回路に光電流が流れることが発見された[32-34]。二酸化チタンと比べ量子効率が高く、光電極および光触媒として研究が進んでいる[35]。ただし、

光溶解するため溶解を防ぐ工夫が必要である。近年、チタンで酸化亜鉛を覆うことで亜鉛の溶解を防いだ酸化亜鉛-酸化チタンの研究が進んでいる[36]。

1-4-2 酸化鉄

酸化鉄はバンドギャップが約 2.3 eV の n 型半導体である。二酸化チタンや酸化亜鉛が紫外光を必要とするのに対し、酸化鉄は可視光で応答する。そのため、太陽エネルギーを変換する目的で研究された[37-38]。ただし、酸化鉄はキャリアーの移動度が遅く、量子収率が低いため、量子収率の向上が必要である。近年、パルスによる鉄の電析により、量子収率の高い酸化鉄光電極が報告されている[39-40]。また、キャリアーの移動度が遅い原因を明らかにする研究も進められている[41]。

1-4-3 酸化タングステン

酸化タングstenは 2.6 eV のバンドギャップをもつ酸化物半導体である。可視光に応答し、水溶液中で安定なため、新しい光触媒として研究が進んでいる[42-44]。二酸化チタンと比べ、有機物に対する活性が低いと言われているが、Cu のドーピングによって活性が向上すると報告されている[45]。

1-5 本研究の目的

1-5-1 二酸化チタン光電極による海水の浄化

近年、海水の工業的な重要性が高まっている。水資源の乏しい国では蒸留法

や逆浸透膜を用いた淡水化プラントを利用して淡水を得ているが、そのためには大量の海水を必要とする。また、発電所では生成した水蒸気を冷やす復水器を稼働させるために大量の海水を利用する。これらのプラントでは海水を利用する前に海水の前処理として海水中の微生物の失活及び溶存有機物の除去を行っている。これらの前処理を怠ると、海水中の微生物がプラント内で繁殖したり、有機物が配管内に付着したりすることにより、配管を詰まらせる恐れがある。そのため、今日のプラントでは有機物の除去にフィルタリングを用い、微生物の除去に塩素を利用している。また有機物の除去を効果的に行う手法が研究されている[46]。

二酸化チタン光電極は光生成したホールが強い酸化力を持ち、海水中の有機物を光酸化することにより有機物を除去すると期待される。また、塩化物イオン存在下の水溶液中においては二酸化チタン光電極上から遊離塩素が生成することが知られている[7]。したがって、二酸化チタン光電極を海水の前処理に応用することにより、溶存有機物の除去と微生物の失活を効果的に行えると考えられる。また、現行の前処理方法では処理のパフォーマンスを維持するために塩素の投入とフィルターの変換に多くの費用を必要とするが、二酸化チタン光電極を使用する場合には光照射さえあれば効果が持続する。以上のことから二酸化チタン光電極が海水の前処理に有効であると期待できる。そこで本研究

では海水の浄化を目的として人工海水中における有機物の光酸化プロセスを明らかにすることを1つの目的とし、二酸化チタン光電極を海水の前処理に応用することを検討した。

二酸化チタン光電極を用いた水の浄化に関する研究では、生物毒の強い有機物や色素が光酸化のターゲットとして選択されている[47]。しかし、工業的に利用する海水中にはそのような特に有害な物質が高濃度に含まれていることはない。海水中に含まれる溶存有機物は、その多くが生物由来であり、植物プランクトンが光合成で作りに出した有機物を起源としている。また、濃度は5 ppm以下であり[48]、これは二酸化チタン光電極で十分処理可能なオーダーである。海水に含まれる溶存有機物の具体的な化学構造に関する研究がすすめられ、その一部が明らかとなってきた[48]。生物由来の有機物のうち比較的分解しやすい物質は海流を漂う過程で紫外線によって分解し低分子化する。しかし、難分解性の高分子は紫外線による分解をあまり受けず、長期にわたって海水中にとどまる。ポリフェノール性高分子であるリグニンは植物によって生産されるが、芳香族環とエーテル結合を持つ高分子であり、難分解性である (Figure 6)。エーテル結合は比較的安定した結合であり、芳香族環も分解されにくい構造である。リグニンを分解できるのはごく一部の生物だけで、菌類の一種である白色腐朽菌はリグニンを利用することができる[49]。

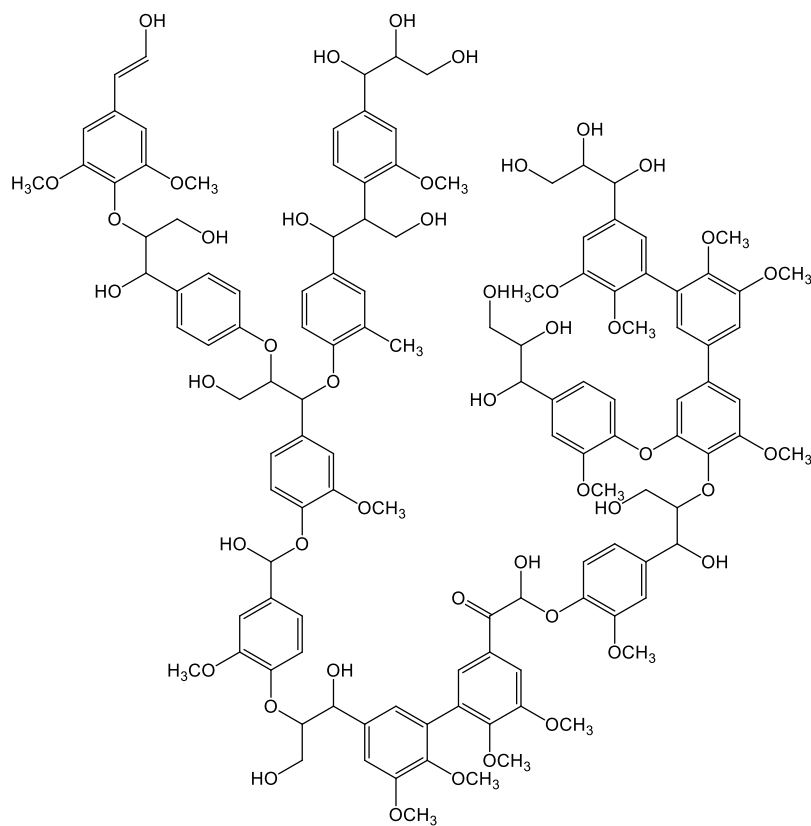


Figure 6. リグニンの構造の一例

したがって、リグニンは河川や海水中に幅広く存在する溶存有機物である。我々は、リグニンの難分解性に注目し、二酸化チタン光電極を用いた光酸化実験のモデル物質として選択した。しかし、リグニンは不定形高分子であり、その光酸化プロセスの追跡は困難であると予想されたため、リグニンの単位構造の一つであるベラトリルアルコール (3,4-dimethoxybenzyl alcohol) に注目した (Figure 7)。

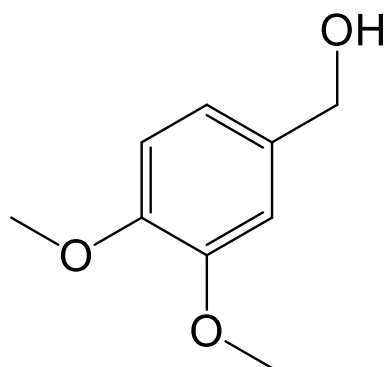


Figure 8. ベラトリルアルコールの構造

ベラトリルアルコールは 2 つのメトキシ基と芳香族環を持ちフェノール性高分子として最低限の構造を有しており、かつ構造が比較的シンプルであるためフェノール性高分子の光酸化に関する知見を得るには最も適したモデル物質の 1 つであると考えられる。二酸化チタン光電極上におけるエーテル結合の開裂や芳香族環の分解過程を調査することによって、海水中における二酸化チタン光電極を用いたリグニンの光酸化に関する知見が得られるものと期待される。

1-5-2 二酸化チタンを用いた光酸化に対する海水中の共存イオンの影響

海水中には様々な無機塩が溶存している。Table 1 に代表的な無機塩を挙げる。二酸化チタン光電極および光触媒を用いた有機物の光酸化において溶存イオンが光酸化速度に影響を与えることが近年の研究から明らかとなった[50]。例えば、塩化物イオン存在下において二酸化チタン光電極を用いて色素を光酸化すると

光酸化速度が著しく向上するという結果が得られている[51]。

Table 2 海水中に含まれる無機塩類の組成

Element	wt %	mol/l	Element	wt %	mol/l
Cl ⁻	1.934	0.54	Na ⁺	1.077	0.46
SO ₄ ²⁻	0.271	0.028	Mg ²⁺	0.129	0.053
HCO ₃ ⁻	0.014	0.003	Ca ²⁺	0.041	0.010
			K ⁺	0.039	0.010

逆にマグネシウムイオン存在下では有機物の光酸化速度が低下するという報告がある[50]。したがって、海水中における二酸化チタン光電極を用いたベラトリルアルコールの光酸化においてもこれらの溶存イオンの影響が予想される。溶存イオンの影響については、その研究の多くが光酸化速度についての言及に留まっており、光酸化プロセスについても初めの 1 ステップしか追跡していない研究が多く[14, 52]、詳細に光酸化プロセスまで踏み込んだ研究例は少ない。そのため、溶存イオンがどのような光酸化プロセスに影響を与えるのかを明らかにすることが求められている。そこで我々は高速液体クロマトグラフを用いて

ベラトリルアルコールの光酸化過程で生成する中間生成物を詳細に分析し、中間生成物の濃度変化に対する溶存イオンの影響について調査した。

1-5-3 二酸化チタン光電極上における光酸化プロセスの体系的な調査

有機電解合成の分野では電極上における有機物の反応に対して体系的な調査が行われており、有機物の構造や官能基に対する反応選択性が詳しく調べられている。例えば、アノード電極上におけるアルコールの酸化では数種類のアルコールのアノード酸化を行い、そのアルコールの構造と反応プロセスの関係性について体系的にまとめられている[53]。しかし、二酸化チタン光電極においては1種の有機物の光酸化分解プロセスを詳しく調べた例はあるが、有機物の構造とその光反応との選択性を体系的に調査した例は少ない。二酸化チタン光電極上で光生成するホールは高い酸化力を持っており、脱炭酸、C-C結合の開裂など有機電解合成の分野において魅力的な反応を起こしうるポテンシャルを有している。二酸化チタン光電極による光酸化プロセスを体系的に調査することにより二酸化チタン光電極の電解有機合成への応用が期待できる。そこで我々は、二酸化チタン光電極を用いた有機酸の光酸化に着目し、有機酸の構造とその光酸化プロセスの選択性について調査した。具体的には有機酸として α -ヒドロキシ酸を用い、ヒドロキシ酸の構造と脱炭酸反応における選択性を明らか

にした。有機酸を選択した理由としては、自然界の水溶液中に存在する有機物としては有機酸が最も一般的であり、これらの一連の研究から得られる知見の汎用性が高く、幅広い電解合成に利用できると考えられるためである。

1-5-4 二酸化チタン光電極と BDD 電極との比較

Boron Doped Diamond (BDD) 電極は物理的、化学的安定性が高く、酸素発生過電圧が高いため、その高い酸化力を活かしてオゾン発生電極などへの応用が進んでいる[54-55]。また BDD 電極上では水の発生が起きにくいため水溶液中での有機物の酸化に有利であると考えられている。Table 3 に示すように BDD 電極は二酸化チタン光電極と大きく電極特性が異なるため、水溶液中の有機物に対する応答性も異なると期待される。実際 BDD 電極による有機物の酸化挙動は近年よく研究されており、そのユニークな電極特性が明らかとなりつつ

Table 3 代表的なアノード電極の特徴

アノード電極	組成	親水性	その他の特性
TiO ₂ 光電極	酸化物	高い	光生成したホールによる酸化
BDD 電極	有機物	低い	高い酸素過電圧
Pt 電極	金属	高い	低い酸素過電圧
PbO ₂ 電極	酸化物	高い	高い酸素過電圧

ある。したがって、BDD 電極と二酸化チタン光電極を組み合わせることにより、これまで分解が困難であった有機物の酸化が効果的に進むと期待されており、両電極を組み合わせた新しい水処理システムの研究が進んでいる[56]。しかし、二酸化チタン光電極と BDD 電極を組み合わせた水処理システムを評価するにはそれぞれの電極の有機物に対する挙動を明らかにする必要がある。そこで本研究では二酸化チタン光電極による α ヒドロキシ酸の光酸化挙動の調査に並行して二酸化チタン光電極と BDD 電極のヒドロキシ酸に対する反応性を比較することとした。二酸化チタン光電極上での有機酸の酸化プロセスと BDD 電極上での酸化プロセスを比較することにより、両電極特性に関するさらなる知見が得られると期待される。

1-6 参考文献

- [1] E. Becquerel, *Compt. Rend.*, 9, (1839), 58
- [2] V. A. Myamlin, Y. V. Pleskov, (1967) *Electrochemistry of Semiconductors*, Plenum Press, New York
- [3] S. R. Morrison, T. Freund, *Electrochimica Acta*, 13, (1968), 1343
- [4] A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 238, (1972) 37
- [5] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, T. Aoki, T. Taga, *Science*, 293, (2001), 269
- [6] 清野 学 著, 酸化チタン物性と応用技術, 技報堂出版株式会社
- [7] M. V. B. Zaroni, J. J. Sene, H. Selcuk, M. A. Anderson, *Environ. Sci.*, 38, (2004), 3203
- [8] A. Fujishima, K. Honda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 44 (1971) 1148.
- [9] T. Hisanaga, K. Harada, K. Tanaka *J. Photochem. Photobiol. A : Chemistry*, 54 (1990) 113.
- [10] 坪村宏, 光電気化学とエネルギー変換, 東京化学同人, (1980)
- [11] 橋本和仁, 藤嶋昭 セラミックス, 31 (1996) 815
- [12] M. Makita, A. Harata, *Chem. Eng. Proces.*, 47, (2008), 859
- [13] D. S. Bhtkhande, S. P. Kamble, S. B. SAwat, V. G. Pangarkar, *Chem. Eng.*

J., 102, (2004), 283

[14] K. Naeem, O. Feng, *J. Environ. Sci.*, 21, (2009), 527

[15] M. Gratzel, *Nature*, 414, (2001), 338

[16] 加藤真市, 増尾富士夫, 工業化学雑誌, 67, (1964), 1136

[17] Y. Shiraishi, T. Hirai, *J. Photochem. Photobiol. C*, 9, (2008), 157

[18] K. Rajeshwar, M. E. Osugi, W. Chanmanee, C. R. Chenthamarakshan, M.

V. B. Zaroni, P. Kajitvichyanukul, R. Krishnan-Ayer, *J. Photochem. Photobiol.*

C, 9, (2008), 171

[19] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, *Chem Rev*, 95,

(1995), 69

[20] H. Hidaka, H. Kubota, M. Gratzel, N. Serpone, E. Pelizzetti, *Nouv. J.*

Chim., 9, (1985), 67

[21] H. Hidaka, T. Shimura, K. Ajisaka, S. Horikoshi, J. Zhao, N. Serpone, *J.*

Photochem. Photobiol. A, 109 (1997) 165.

[22] J. M. Wu, *J. Cryst. Growth*, 269, (2004), 347

[24] J. M. Wu, T. W. Zhang, Y. W. Zeng, S. Hayakawa, K. Tsuru, A. Osaka,

Langmuir, 21, (2005), 6995

[24] J. M. Wu, S. Hayakawa, K. Tsuru, A. Osaka, *Cryst. Growth. Des*, 2,

(2002), 147

- [25] J. M. Wu, S. Hayakawa, K. Tsuru, A. Osaka, *Scripta Mater*, 46, (2002), 101
- [26] J. M. Wu, S. Hayakawa, K. Tsuru, A. Osaka, *Scripta Mater*, 46, (2002), 705
- [27] J. M. Wu, T. W. Zhang, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 162, (2004), 171
- [28] X. Chen, S. S. Mao, *Chem. Rev*, 107, (2007), 2891
- [29] O. K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, K. G. Ong, E. C. Dickey, C. A. Grimes, *Adv. Mater*, 15, (2003), 624
- [30] O. K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, K. G. Ong, E. C. Dickey, *J. Mater. Res*, 18, (2003), 156
- [31] S. Bauer, S. Kleber, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.*, 8, (2006), 1321
- [32] T. Freund, S. R. Morrison, *Surface Science.*, 9, (1968), 1
- [33] V. I. Tsivenko I.Y. Myasnikov, *J. Catal.*, 10, (1968), 2
- [34] S. R. Morrison, T. Freund, *Electrochimica Acta.*, 13, (1968), 6
- [35] N. Molales-Flores, E. S. Mora, *Applied Catal.*, 394, (2011), 269
- [36] I. Saeki, J. Setaka, R. Furuichi, H. Konno, *J. Electroanal. Chem.*, 464, (1999), 238
- [37] P. S. Patil, C. D. Lokhande, S. H. P. Bull, *Electrochem.*, 5, (1989)
- [38] J. H. Kennedy, D. J. Dunnwald, *J. Electrochem. Soc.*, 130, (1983), 2031
- [39] L. Martinez, D. leinen, F. Martin, M. Gabas, J. R. Ramos-Barrado, E. Quagliata, E. A. Dalchiele, *J. Electrochem. Soc.*, 154, (2007), 126
- [40] A. J. Cowan, C. J. Barnett, S. R. Pendlebury, M. Barroso, K. Sivula, M.

- Gratzel, J. R. Durrant, D. R. Klug, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, (2011), 10134
- [41] R. S. Schrebler, H. Altamirano, P. Grez, F. V. Herrera, E. C. Munoz, L. A. Ballesteros, R. A. Cordova, H. Gomez, E. A. Dalchiele, *Thin Solid Films*, 518, (2010), 6844
- [42] M. Hepel, J. Luo, *Electrochim. Acta.*, 47, (2001), 729
- [43] M. Hepel, S. Hazelton, *Electrochim. Acta.*, 50, (2005), 5278
- [44] J. Luo, M. Hepel, *Electrochim. Acta.*, 46, (2001), 2913
- [45] H. Irei, S. Miura, K. Kamiya, K. Hashimoto, *Chem. Phys. Lett.*, 457, (2008), 202
- [46] 松本智彦, 市川精一, 電気化学秋季大会要旨, (2011)
- [47] A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol C: Photochem. Review*, 1, (2000), 1
- [48] 越智正, 岡市友利, 日本海水学会誌, 26, (1972), 150
- [49] 八浜義和, 上代昌, リグニンの化学, 東京評論社, (1946)
- [50] E. Portjanskaja, K. Stepannova, D. Klauson, S. Preis, *Catal. Today*, 144, (2009), 26
- [51] M. J. Kim, K. H. Choo, H. S. Park, *J. Photochem. Photobiol*, 216 (2010) 215
- [52] G. R. P. Malpass, D. W. Miwa, S. A. S. Machado, P. Olivi, A. J. Motheo, *J. hazard. Mater.*, B137, (2006), 565

- [53] K. Gorgy, J. C. Lepretre, E. S. Amana, C. Einhornb , J. Einhornb , C. Marcadal, J. L. Pierre, *Electrochimi. Acta* 44, (1998), 385
- [54] A. Morao, A. Lopes, M. T. Pessoa de Amorin, I. C. Goncalves, *Electrochimi. Acta*, 49, (2004), 1587
- [55] S. Park, *Russian J. Electrochemistry*, 39 (3), (2003), 321
- [56] C. Zhang, L. Gu, Y. Lin, Y. Wang, D. Fu, Z. Gu, *J. Photochem. Photobiol A: Chemistry*, 207 (2009) 66

第 2 章 二酸化チタン電極の調製とその光電気化学的特性

2-1 はじめに

本章では二酸化チタン電極の作製とその電極特性について述べる。有機物に対して高活性な二酸化チタン電極を得るために我々は次の 3 点に着目した。

①電極の表面積

②結晶構造

③半導体のキャリア密度

二酸化チタン光電極は反応場が 2 次元の電極表面に限られているため、第 1 章で述べた光触媒と比較して表面積の点で不利である。この問題を改善するために表面積の大きな二酸化チタン電極の作製が試みられた。ナノポーラス二酸化チタンはその一例である。ナノポーラス二酸化チタンは 100~10 μm のポーラス構造を持っており表面積が大きい。また、ポーラス内の反応場は特に有機物に対して高い活性があると言われており、高い光酸化速度を示す[57]。しかし、ナノポーラス二酸化チタンの作成にはフッ化水素やフッ化物イオンを使用する例が多く、環境への負荷が懸念されている。そこで我々はフッ化物イオンを使用せずに表面積の広い二酸化チタンの作成を試みた。

二酸化チタンの結晶構造にはルチル型、アナターゼ型、ブルッカイト型が知られているが、このうちルチル型とアナターゼ型については比較的研究が進ん

でいる (Figure 2-1、Table 2-1)。

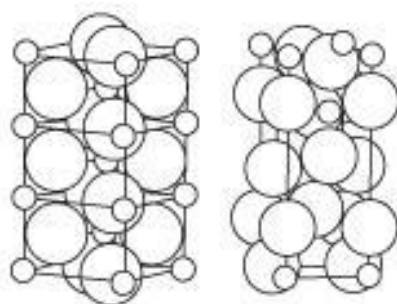


Figure 2-1. ルチルとアナターゼの結晶構造

Table 2-1 ルチル及びアナターゼの結晶系と格子定数。

		アナターゼ	ルチル
結晶系		正方晶系	正方晶系
格子定数[Å]	a	3.785	4.539
	b	—	—
	c	9.514	2.959
Ti-O の平均原子間距離[Å]		1.946	1.959

ルチル型二酸化チタンとアナターゼ型二酸化チタンは表面に吸着した分子に対しそれぞれ異なった反応特性を持っており、ルチル型は水分子の光酸化に対して高い活性を持つといわれているが、アナターゼは有機物の光酸化に対して高活性であると報告されている[58]。我々は、二酸化チタン光電極を有機物の酸化分解に応用することを目的としていることからアナターゼ構造を有する二酸化

チタンの作成を試みた。

有機物の光酸化速度を向上させるには光電流の増加が必要であるが、それを実現する方法としてキャリア密度の増加が考えられる。我々は熱処理温度を最適化することによって最もキャリア密度の高い二酸化チタンを得られる温度条件を調査した。キャリア密度は試料の調製プロセスに大きく影響を受けるため、キャリア密度の評価が必要である。Mott-Schottky plot はキャリア密度を測定する評価方法であり、我々はこれを利用してキャリア密度の高い二酸化チタンの作成を試みた。

2-2 二酸化チタン薄膜の調製

50×50×0.2 mm のチタン板 (Nilaco) をアルミナパウダー (粒径 0.1 μ m) で 3 分間研磨した後、16% の塩酸でエッチングした。Figure 2-2 のように 0.1M の硝酸中で対極にカーボクロスを用いて陽極酸化した。陽極酸化は直流電源 (Advantest R6145) を用いて定電流 300 mA で 60 分間おこない、両電極間の電位をテスターでチェックした。陽極酸化したチタン板は、大気下で乾燥した後、電気炉 (Advantec FUW 210PA) を用いて 400°C、500°C、650°C、800°C 熱処理した。まず、定常運転 25°C/min で設定温度まで昇温させた後、400°C、500°C、650°C の場合は 60 分間、800°C の場合は 10 分間保持し、その後室温に

なるまで降温させた。下熱処理した二酸化チタン板は一部をやすりで磨いた後、白金箔を巻き、これにリード線を接続して二酸化チタン-チタン電極とした。作成した二酸化チタンは XRD (Rigaku RINT 2500)、FE-SEM (JEOL JSM-7001M)、EDX (Bruker XFlash 5010)、UPS、Mott-Schottkyplot により評価した。

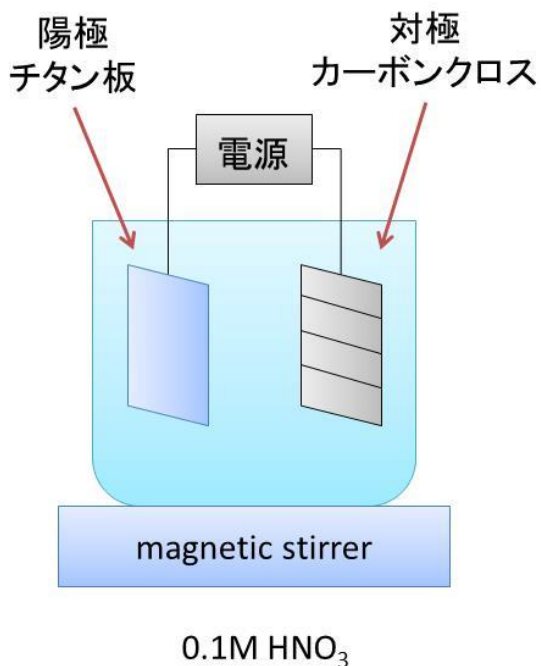


Figure 2-2. 陽極酸化の模式図

2-3 二酸化チタン薄膜の XRD による評価

Figure 2-3 は陽極酸化と熱処理によって作製した二酸化チタン薄膜の XRD

である。まず、400°C、500°C、650°Cにおいてアナターゼの明瞭なピークが確認された。さらに400°Cから500°Cにかけて、アナターゼのピークが増大していることが確認できる。これは熱処理温度の上昇によってアナターゼが結晶成長し、結晶性が向上したためと考えられる。

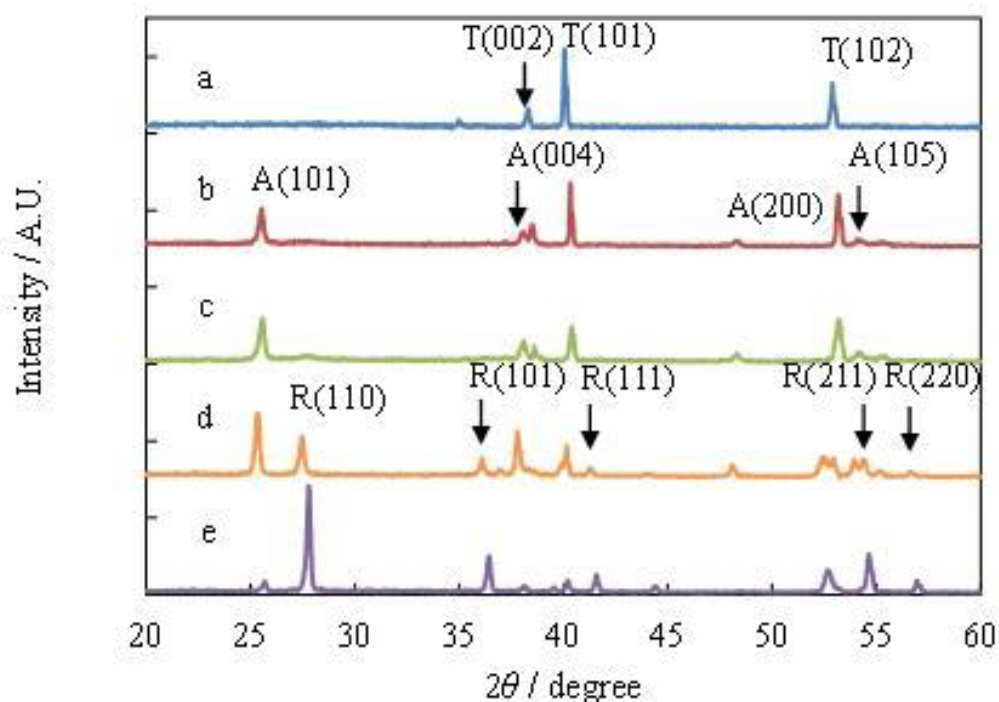


Figure 2-3. 陽極酸化と熱処理によって調製した二酸化チタン薄膜の XRD

(a)熱処理なし、(b)400°C 60分、(c)500°C 60分、(d)650°C 60分、

(e)800°C 10分 R：ルチル、A：アナターゼ、T：金属チタン

さらに熱処理温度を上げると結晶系がアナターゼからルチルへ転移したことがわかる。650°Cではアナターゼとルチルの結晶ピークがはっきりと確認できるが、

800°Cではほとんどルチルへ転移している。熱力学的にアナターゼ型よりルチル型の方が安定であることが知られており、熱処理温度を上昇させることによるアナターゼからルチルへの転移はより安定な結晶構造への変化と理解できる。

JCPS カードを用いて確認されたアナターゼとルチルの結晶面は、アナターゼが (101)、(004)、(200)、(105)、ルチルが (110)、(101)、(111)、(211)、(220) であった。また、金属チタンとして (002) と (101) のピークが確認された。

熱処理を施したサンプルについてはルチル又はアナターゼのピークが確認されたが、熱処理しなかったサンプルについては金属チタン以外のピークが見られなかった。このサンプルを EDS にて元素分析したところ、チタンと酸素の原子数比が $\text{Ti} : \text{O} = 36.5 : 63.5$ であった。この結果から、熱処理していないサンプルは結晶粒が非常に小さいかまたはアモルファスであると考えられる。また、EDS の結果からチタン板を陽極酸化した時点で二酸化チタンが生成していることも明らかとなった。

先に言及したように有機物の光酸化に対する活性はアナターゼの方が優れているため、本実験で調製された二酸化チタンの中で有機物に対して高い活性を示すものは 500°C または 650°C で熱処理したものと予測される。

2-4 二酸化チタン薄膜の SEM 画像による評価

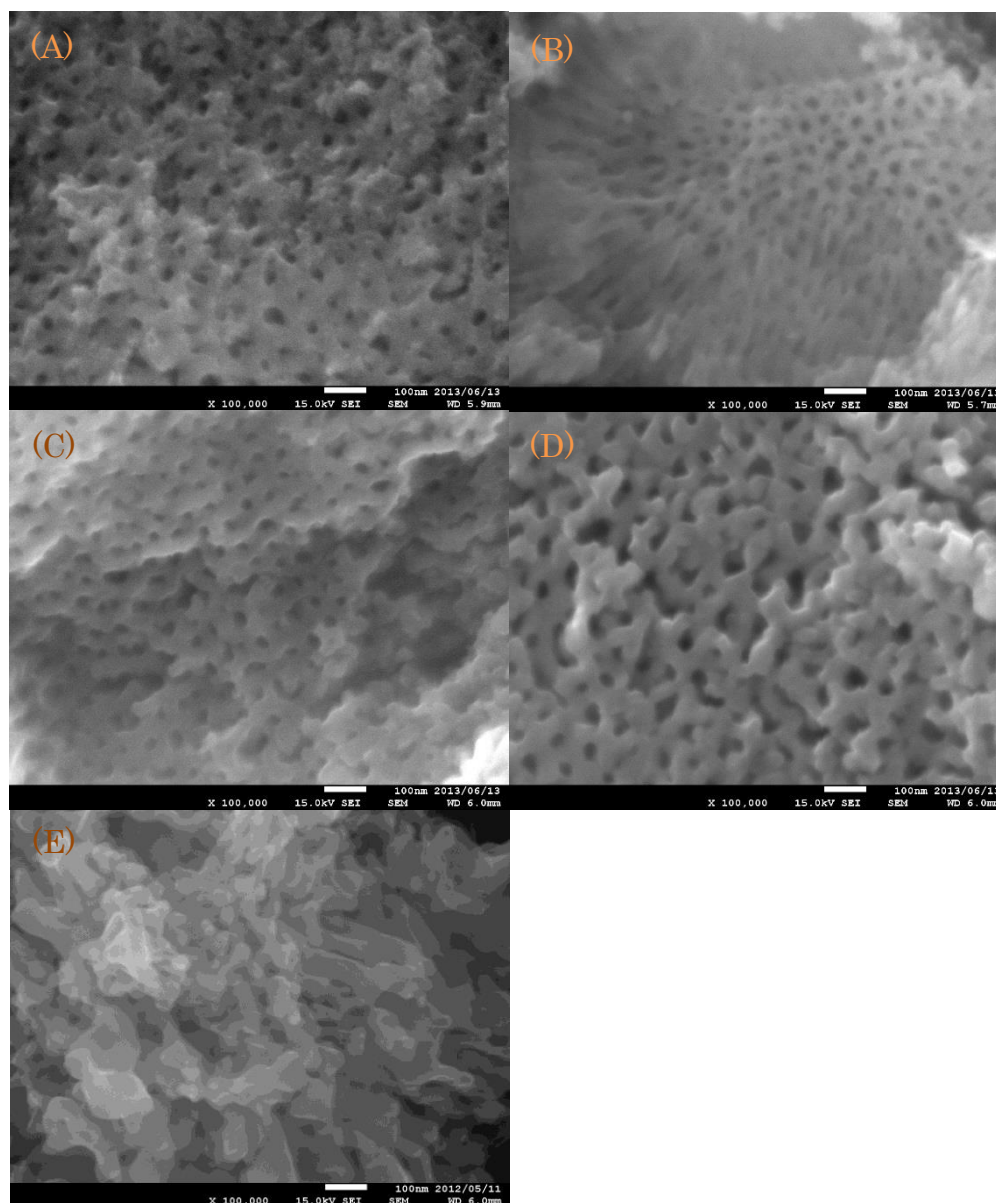


Figure 2-4. 調製した二酸化チタンの FE-SEM 画像

(A)熱処理なし、(B)400°C 60分、(C)500°C 60分、(D)650°C 60分、

(E)800°C 10分

Figure 2-4 は調製した二酸化チタンの表面 SEM 画像である。熱処理なし、400°C、500°C、650°Cで熱処理した二酸化チタンにおいては表面に約 50 nm のポーラス構造が確認でき、表面積の大きな二酸化チタンであることが確認できた。ただし、このポーラス構造はサンプル全体にわたって均一に生成しておらず、不均一であった。フッ化水素を使用したナノポーラス二酸化チタンにおいてはポーラス構造の直径は 100 nm 程度であるから、この点において本実験で作成した二酸化チタンはナノポーラス二酸化チタンに劣らないものとなった [59]。また、本実験ではフッ化水素の代わりに硝酸を用いており、フッ化物イオンを使用せずにポーラス構造を生成できたことは重要である。ポーラス構造は熱処理していないサンプルにおいても確認されることからポーラス構造は陽極酸化処理において形成されたと考えられる。一方、800°Cで熱処理したサンプルにはポーラス構造が確認されなかった。高温での熱処理による原子の熱運動と結晶系の転移によりポーラス構造が崩壊したためと考えられる。この結果については硝酸を使用して調製した他のナノポーラス二酸化チタンでも同様の傾向が報告されている [60]。650°Cで熱処理したサンプルのポーラス構造の直径は 500°Cで熱処理したものと比べてわずかに拡大しているが、650°Cで熱処理したサンプルの XRD にルチルのピークが明瞭に表れていることから 650°Cの時点でポーラス構造の崩壊が始まっていると考えられる。

次に調製した二酸化チタンの膜厚及び断面プロファイルについて述べる。断面構造を観察するためにクロスセクションポリッシャ(日本電子 IB-09020 CP)を用いてアルゴンビームにより試料二酸化チタンを断面方向に研磨した。研磨条件は加速電圧が 5.0 kV、研磨時間が 6 時間である。Figure 2-5 は陽極酸化後に 500°C または 800°C で熱処理した二酸化チタンの断面 SEM を示す。また、Figure 2-6 は同じ試料の EDS 断面プロファイルである。

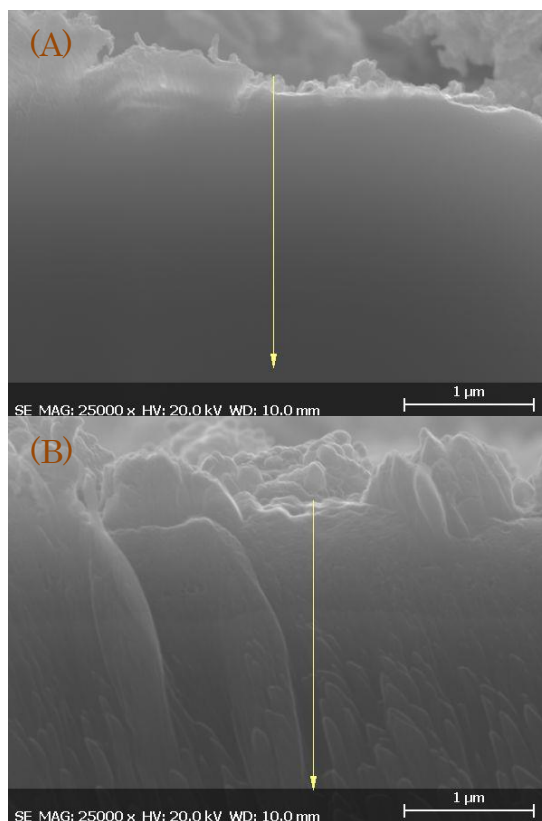


Figure 2-5. 陽極酸化後に各温度で熱処理した二酸化チタンの断面 SEM (A)500°C 60 分、(B)800°C 10 分 挿入された矢印は EDS 断面プロファイルの分析範囲を示す。

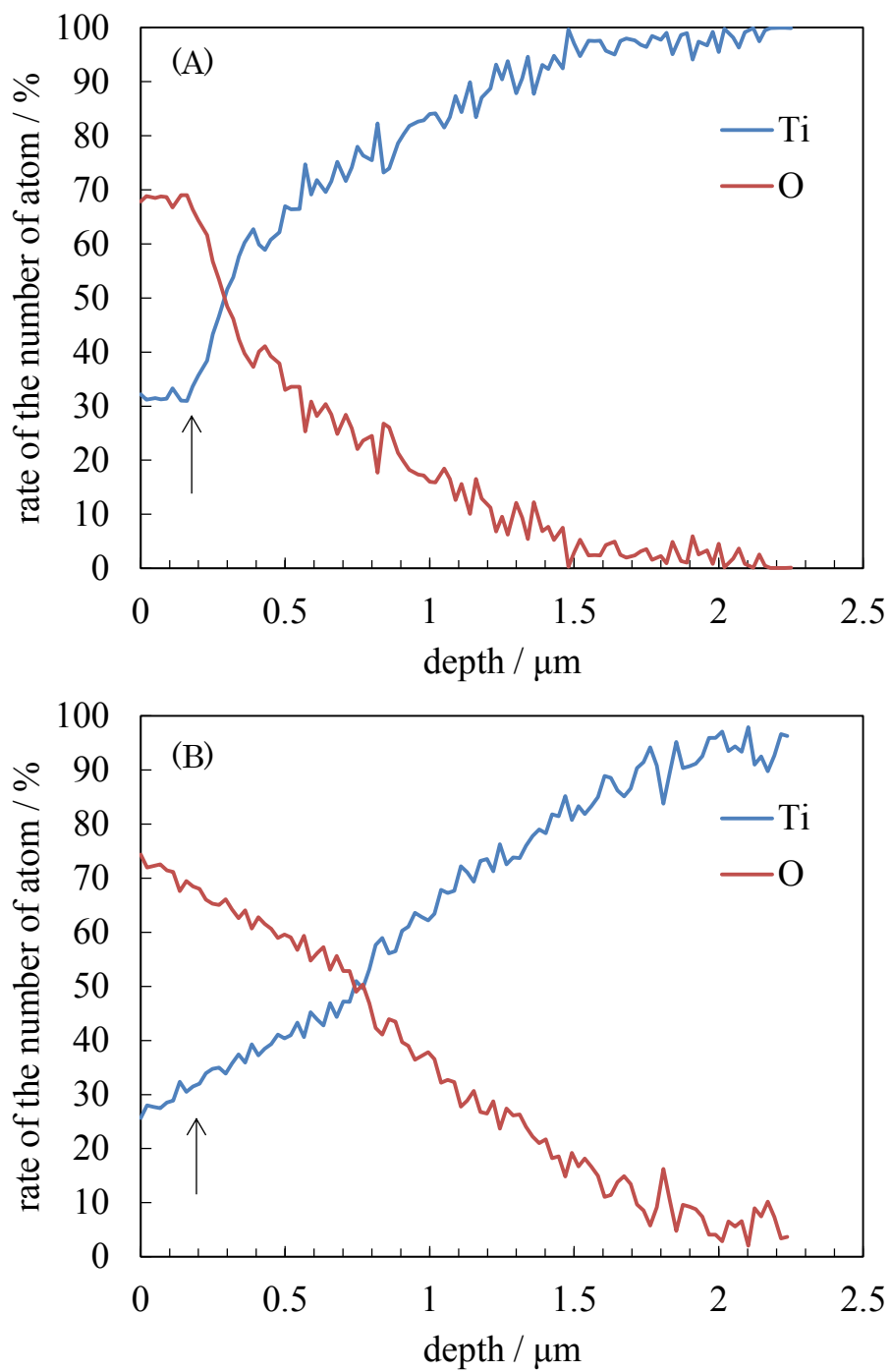


Figure 2-6 陽極酸化後に各温度で熱処理した二酸化チタンの EDS 断面プロファイル (A)500°C 60分、(B)800°C 10分

矢印は二酸化チタン層の最表面を示す。

Figure 2-5 から、二酸化チタン層と金属チタン層との明瞭な境界は確認できなかった。これはチタン原子と酸素原子数の存在比率がバルク方向に進むにつれて緩やかに変化しているためと考えられた。そこで、断面方向の EDS プロファイルを測定したところ、Figure 2-6(A)、(B)にみられるようなグラディエントな原子数比の変化が見られた。最表面でのチタン原子と酸素原子数の存在比率は約 $\text{Ti} : \text{O} = 3 : 7$ であり、これは TiO_2 における原子数の存在比率に近い、しかし、バルク内ではチタン原子の存在比率が上昇している。これはバルク内で酸素欠陥が生じたためと考えられる。二酸化チタンにおいて酸素欠陥は、キャリアを生成する働きを有することから、酸素原子数比の小さい 500°C で熱処理した二酸化チタンにおいて、よりキャリア密度が高いと予想される。このキャリア密度については後述の Mott-Schottky plot の項で再び言及する。 500°C で熱処理した試料については最表面から 300 nm の深さまで急激に酸素原子の存在比が減少しているが、 800°C で熱処理した二酸化チタンにおいては緩やかな酸素原子の減少が見られた。これは高温での熱処理により深い領域まで酸素原子が移動したことを示している。酸素原子の存在比が低い領域も二酸化チタンの層と考えると、 500°C で熱処理した場合の二酸化チタン層の厚さは $1.2\ \mu\text{m}$ 、 800°C で熱処理した場合は $1.9\ \mu\text{m}$ であった。これは紫外光を吸収する厚みとしては十分であると考えられる。

2-5 二酸化チタン薄膜の UPS による評価

価電子帯と伝導帯の位置がわかれば、陽極酸化によって作製した二酸化チタン電極のバンド構造が明らかとなる。そこで二酸化チタン電極の UPS 測定を試みた。参照試料として金を用いた。UPS は、紫外光を試料に照射して飛び出してくる光電子スペクトルである。光電子はフェルミ準位からの深さに対応した運動エネルギー (Kinetic Energy (K.E.)) をもって測定される。すなわち、フェルミ準位に存在する表層の電子は、高い運動エネルギーで測定される。フェルミ準位からの深さを求めるには、参照資料である金の仕事関数が必要である。

Figure 2-7 に金の UPS から仕事関数を算出する方法を示す。

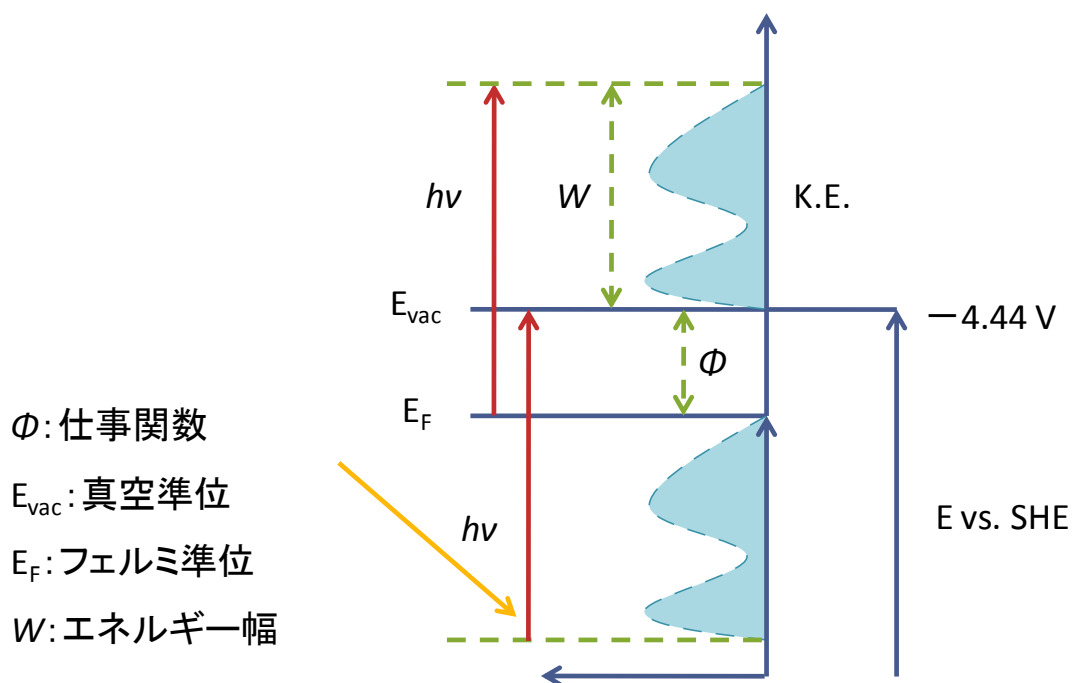


Figure 2-7. UPS からの仕事関数の求め方

仕事関数 Φ は次式によって求められる。

$$\text{仕事関数 } (\Phi) = \text{照射光のエネルギー } (h\nu) - \text{スペクトルのエネルギー幅 } (W) \quad \dots (2-1)$$

仕事関数が求めれば、フェルミ準位を標準電極電位に換算できる。標準水素電極電位 (SHE) に対する真空準位を -4.44 V vs. SHE とすると[12]、

$$\text{フェルミ準位の電位 (V vs. SHE)} = \text{仕事関数 } (\Phi) - 4.44 \quad \dots (2-2)$$

と求まる。Figure 2-8 に金の UPS を示す。

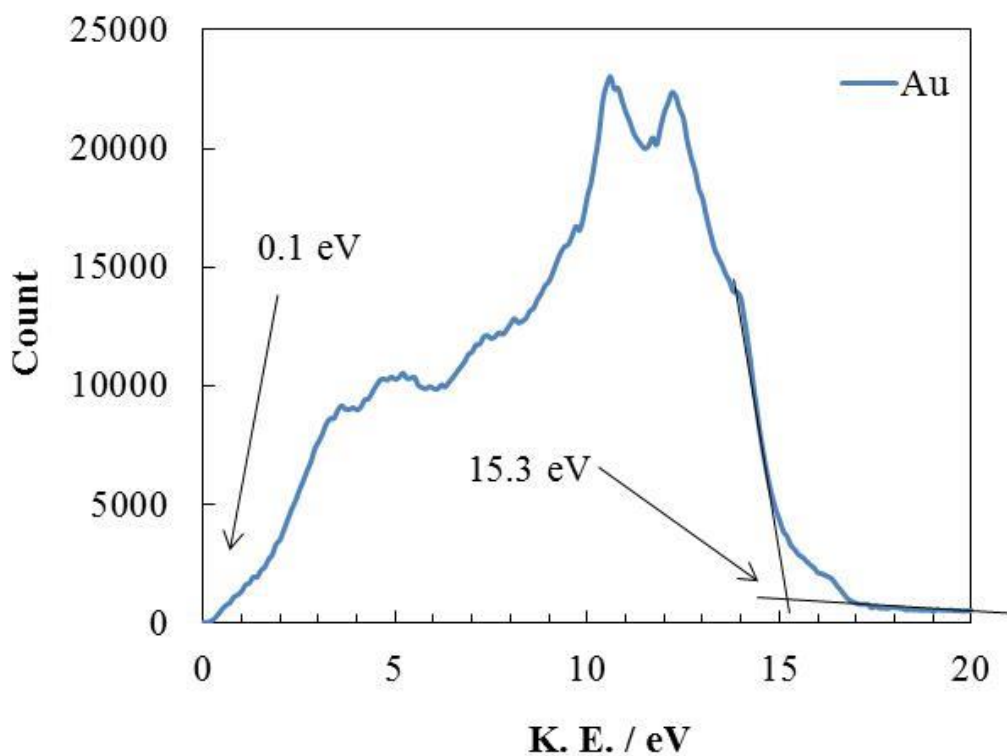


Figure 2-8. 金標準資料の UPS

照射した紫外光として HeI の蛍光を用いており、その光子のエネルギーは 21.2 eV である。したがって、金の UPS から金の仕事関数が次のように求まる。

$$\begin{aligned} \text{金の仕事関数 } (\Phi_{Au}) &= 21.2 \text{ eV} - (15.3 - 0.1) \\ &= 6.0 \text{ eV} \quad \dots (2-3) \end{aligned}$$

さらに、金のフェルミ準位の位置を SHE に換算すると、

$$\begin{aligned} \text{金のフェルミ準位の位置(V vs. SHE)} &= 6.0 - 4.44 \\ &= 1.54 \text{ V vs. SHE} \quad \dots (2-4) \end{aligned}$$

次に金のフェルミ準位の位置を基準にして、陽極酸化した二酸化チタンの UPS を換算する。

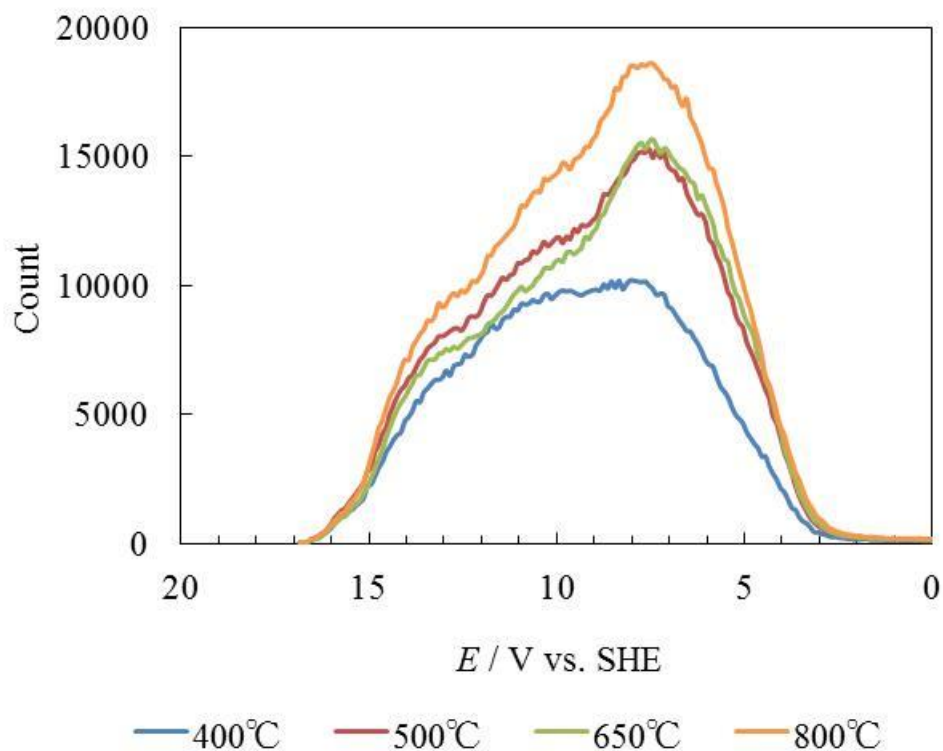


Figure 2-9. 調製した二酸化チタンの UPS

いま、金標準試料における K.E. の 15.3 eV が 1.54 V vs. SHE に相当している。

この点を基準にして二酸化チタンの K.E. を SHE に変換すると、Figure 2-9 が得られる。500°C、650°C、800°C の温度で熱処理したサンプルについては、スペクトルは 3.06 V vs. SHE から立ち上がっている。これは価電子帯の位置が 3.06 V vs. SHE にあることを意味する。この値は他の文献における二酸化チタンの価電子帯の位置と比較的よく一致している[61]。一般的にルチルの価電子帯の方がアナターゼよりも 0.1 V 程度より正の方に位置している。本実験において 500°C と 800°C で熱処理した二酸化チタンはそれぞれアナターゼとルチル構造を有しているが、2 つのサンプルにおいて価電子帯の位置に差は見られなかった。

本実験で行われた陽極酸化は 0.1 M の硝酸を用いたため、窒素による二酸化チタンへのドーピングが期待される。もし、窒素ドーピングが起きれば、価電子帯の上方に窒素による不純物準位が形成される。しかし、Figure 2-9 をみる限り、不純物準位は存在していないので、窒素によるドーピングは起きていないと考えられ、この結果は EDS の結果とも矛盾しない。陽極酸化では他元素をドーピングすることが困難であると言われており、今回の結果はこれを支持する結果となった。

400°C で熱処理したものについては、価電子帯の位置が 3.16 V vs. SHE であり、電位的に深い位置にあることがわかった。

2-6 Mott-Schottky plot

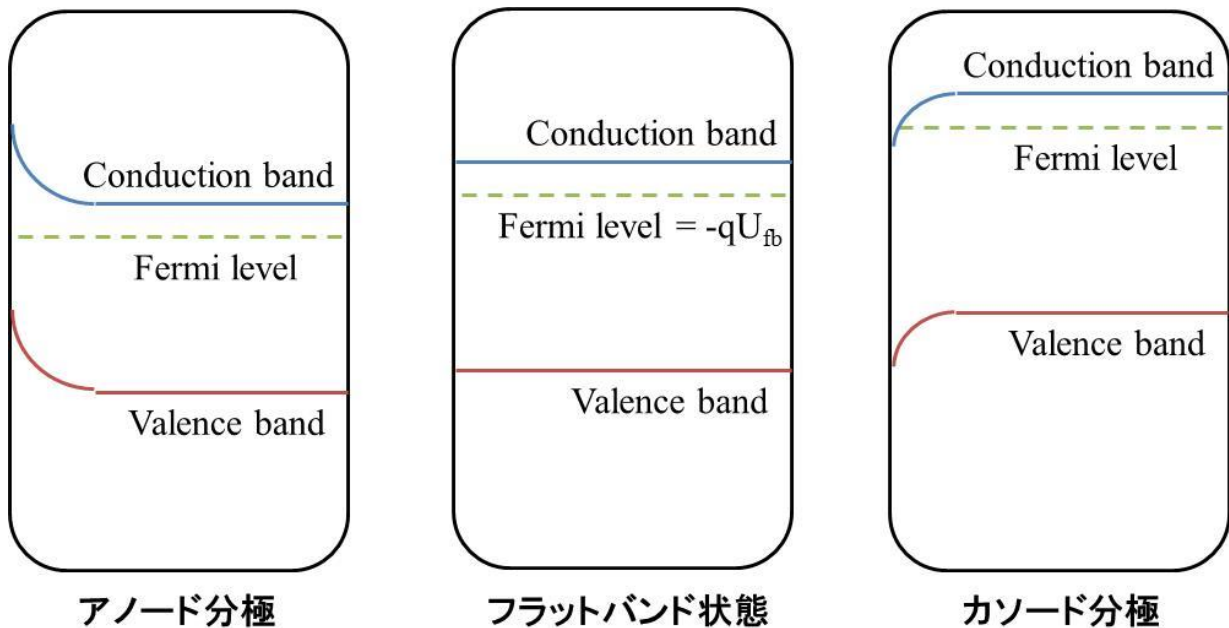


Figure 2-10. n 型半導体-溶液界面の分極状態とフラットバンド

緒言において説明した空間電荷相は、一種の電気二重層と見なすことができる。 Figure 2-10 のように n 型半導体電極の場合、電極に負のバイアス電位をかけるとバンドの曲りにおける勾配が緩くなり、いずれフラットな状態になる。これをフラットバンド状態といい、この時の電極電位をフラットバンド電位 (U_{fb}) という。 Figure 2-10 のように n 型半導体の場合、フラットバンド電位は伝導帯の近傍に位置する。そこでフラットバンド電位が分かればその半導体における伝導帯の位置を見積もることができる。フラットバンド状態ではバンドの勾配が緩やかになるため電気二重層の電気容量が変化する。したがって、電気二重

層の電気容量を測定することにより、フラットバンド電位を測定することができる。ここで n 型半導体と液界面が接触した系を考える。電気容量成分として空間電荷相電気容量 C_{sp} と溶液電気二重層容量 C_{dl} が直列に配置した等価回路と見なすことができ、このとき全体の電気容量 C は次のように求まる。

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{sp}} + \frac{1}{C_{dl}} \quad \dots(2-5)$$

通常の水溶液中では C_{dl} は $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 程度であるのに対し、キャリア密度が $10^{15} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の半導体の C_{sp} は $0.01 \sim 1 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ であるから $C = C_{sp}$ と見なすことができる [62]。空間電荷相中のキャリア密度が場所に寄らず一定であると仮定すれば、電気容量の 2 乗は半導体電極の電位に反比例する。n 型半導体-溶液界面においては次式が成立することが知られている。

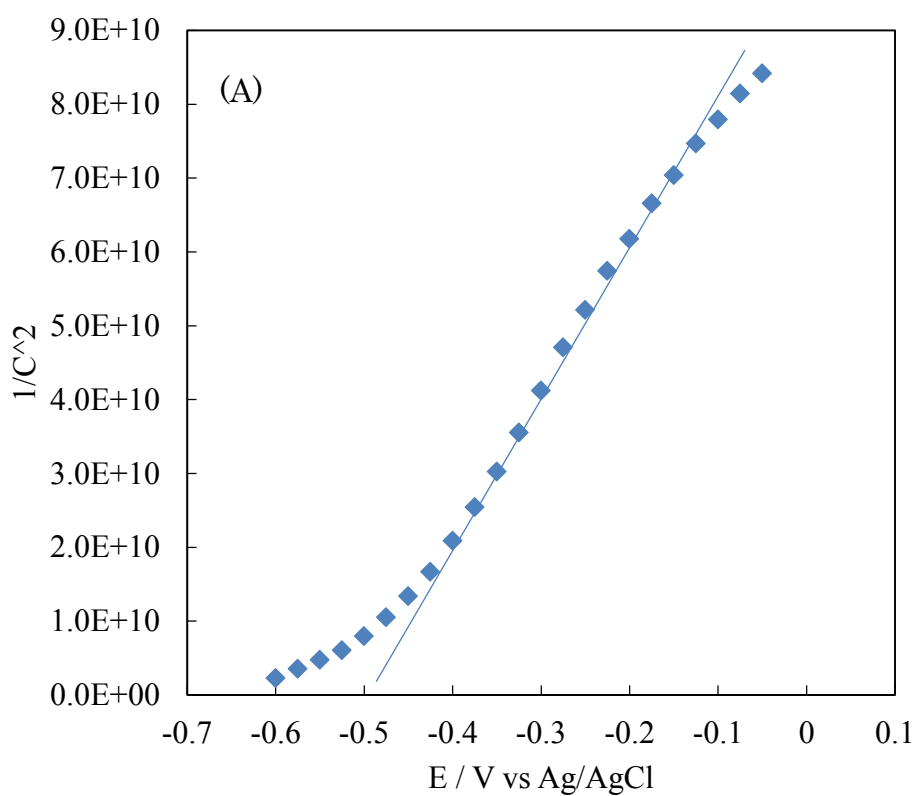
$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{eN\epsilon\epsilon^0} (E - U_{fb}) \quad \dots(2-6)$$

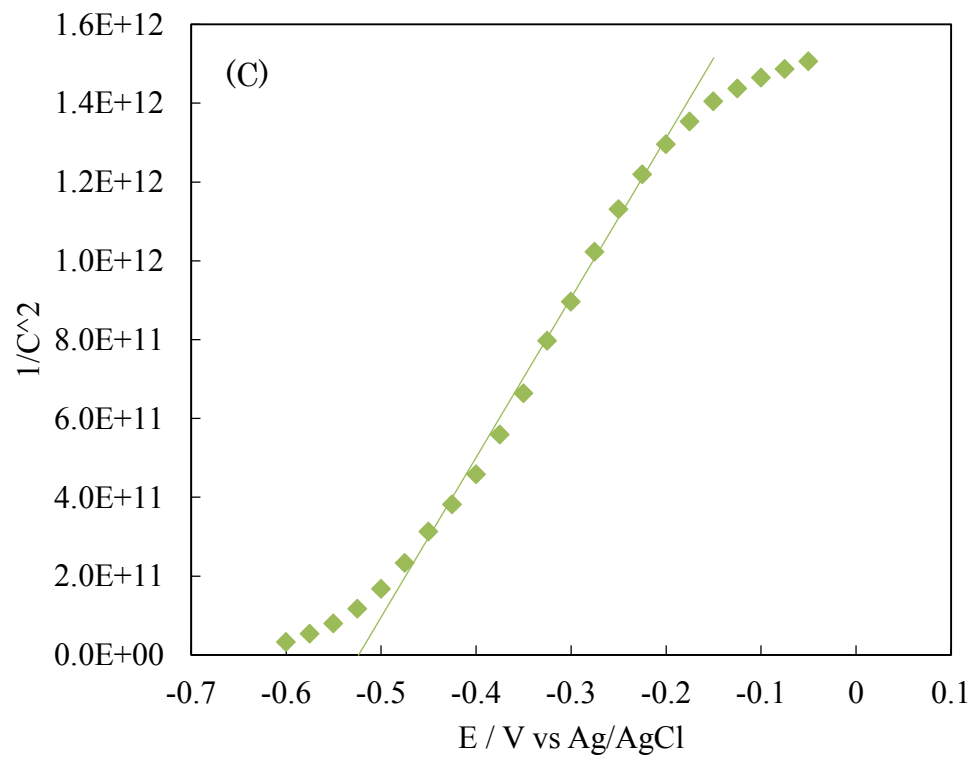
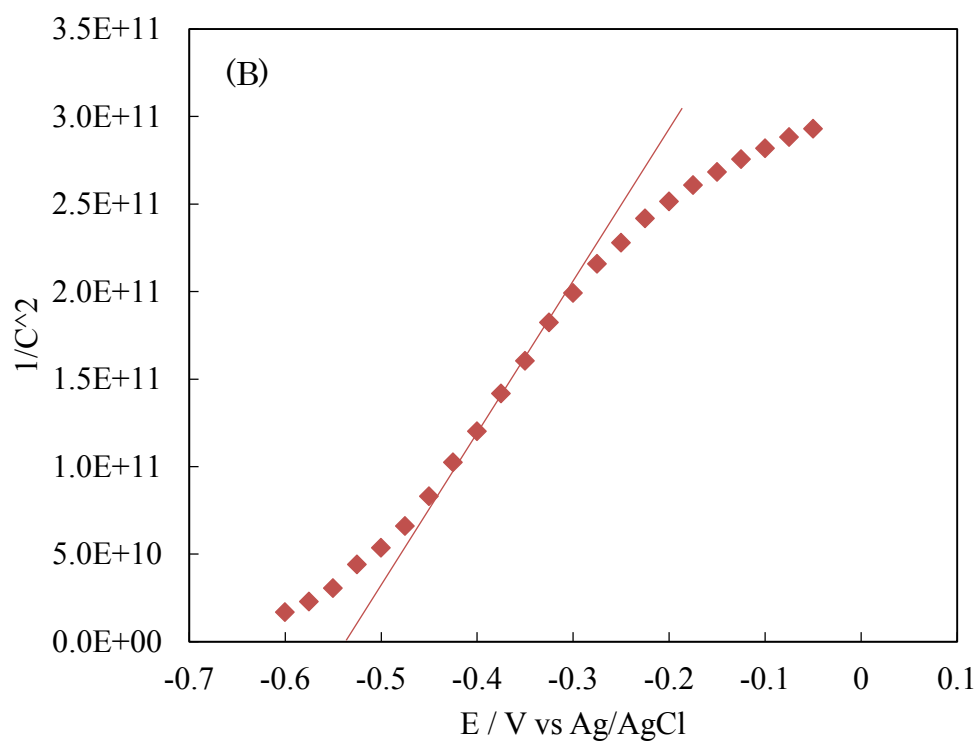
ここで C は半導体/溶液界面の空間電荷層のキャパシタンス、 N は半導体のキャリア密度、 ϵ は半導体の比誘電率、 E は電極電位、 U_{fb} はフラットバンド電位である。 $\frac{1}{C^2} \sim E$ の直線プロットにより、傾きからキャリア密度が、x 軸との交点からフラットバンド電位すなわち、伝導帯の位置を見積もることができる。

Mott-Schottky plot の測定について述べる。調製した $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ の二酸化チタン電極の表面をテフロンテープで覆い、 1 cm^2 だけ露出させる。この二酸化チタン電極を作用極とし、 25 cm^2 の白金電極を対極とした。電極間が 1 cm とな

るように 2 つの電極を 200 ml ビーカー内に固定した。1M の Na_2SO_4 を支持電解質として用い、飽和 Ag/AgCl 電極を参照電極として用いた。電気容量の測定には LCR ハイテスタ (Hioki LCR 3520) およびポテンシャルスタット (Hokuto Denko HAB-151) を用いた。電気容量の測定は 200 Hz にて実行した。

Figure 2-11 は異なる温度で熱処理した二酸化チタンの Mott-Schottky plot を示す。





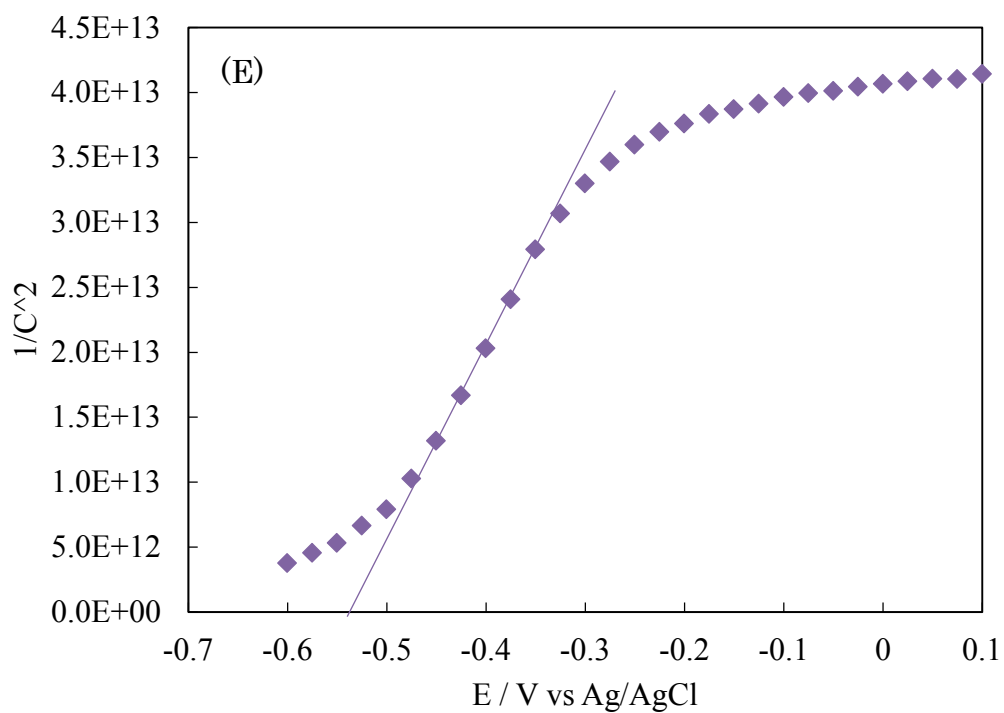
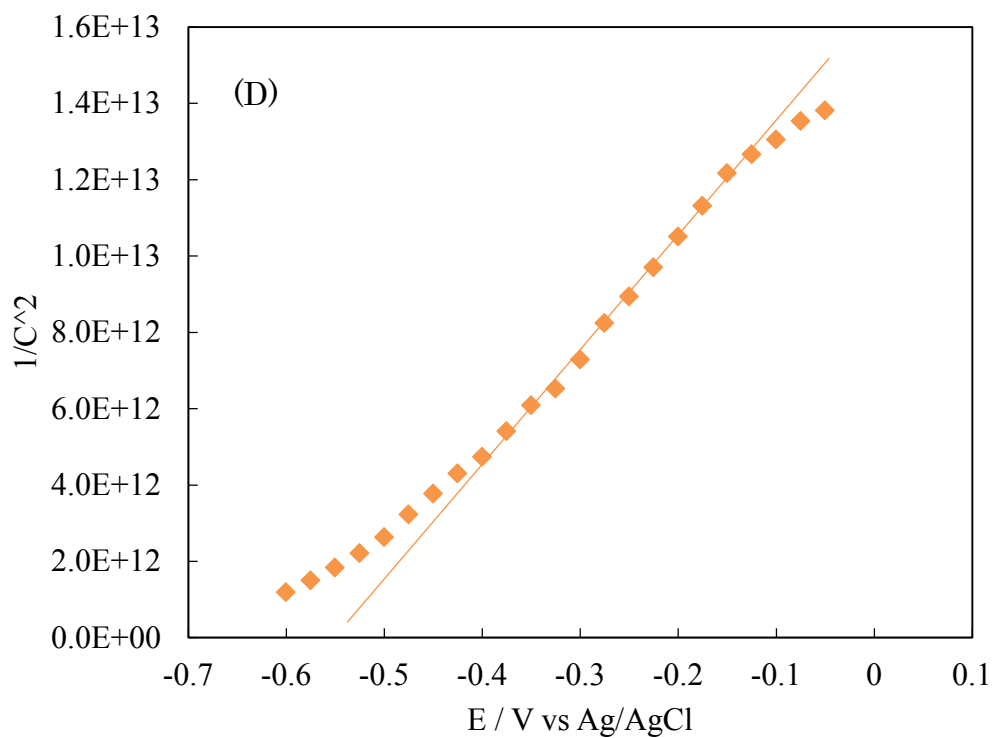


Figure 2-11. 調製した二酸化チタンの Mott-Schottky plot (A)熱処理なし、
(B)400°C 60 分、(C)500°C 60 分、(D)650°C 60 分、(E)800°C 10 分

熱処理温度が上がるにつれてプロットの傾きが増加することが確認された。

また、フラットバンド電位すなわち近似直線と x 軸との交点の位置は熱処理温度が上がるにつれ、わずかにマイナス方向にシフトした。

各試料の Mott-Schottky plot から得られたフラットバンド電位とキャリア密度を Table 2-1 に示す。キャリア密度を算出する上で電荷素量： $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ 、真空の誘電率： $8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Jm}$ 、二酸化チタンの比誘電率：100 を使用した。またフラットバンド電位を標準水素電極（pH = 0）基準へ変換するため次の関係式を使用し、標準水素電極に対する飽和銀塩化銀電極の電位が+0.199 V であることを考慮に入れた。

$$E = E_{\text{pH}=0} - [\text{pH}]0.059 \dots(2-7)$$

Table 2-1 調製した二酸化チタンのフラットバンド電位とキャリア密度

	熱処理なし	400°C	500°C	650°C	800°C
フラットバンド電位 vs. Ag/AgCl (pH = 5.6)	-0.51	-0.54	-0.53	-0.55	-0.54
フラットバンド電位 vs. SHE (pH = 0)	0.02	-0.01	0.0	-0.02	-0.01
キャリア密度 [cm ⁻³]	6.8×10^{18}	1.9×10^{18}	3.5×10^{17}	4.7×10^{16}	7.2×10^{15}

フラットバンド電位の位置を伝導帯の位置と見なせば、本実験で調製した二酸化チタンの伝導帯は 0 V vs. SHE 付近に位置することが明らかとなった。一般的な二酸化チタンの伝導帯は -0.1 V 付近に位置することから、本実験で調製した二酸化チタンの伝導帯はわずかにプラス方向に位置している。しかし、実際の伝導帯の位置はフラットバンド電位よりわずかにマイナス方向に位置することを考慮すると、本実験で調製した二酸化チタンの伝導帯の位置は一般的な二酸化チタンに近いと考えられる[5]。

次にキャリア密度に注目すると、熱処理温度の増加によってキャリア密度の減少が確認された。熱処理していない二酸化チタンと 800°C で熱処理した二酸化チタンではキャリア密度に 100 倍の差が生じた。これは高温の熱処理によってバルク内のチタンの酸化が進み、二酸化チタン中の酸素欠陥が減少したためと考えられる。この結果は EDS 断面プロファイルの結果と矛盾しない。酸素欠陥の消失によりキャリア密度が減少したと考えられる。キャリア密度は半導体光電極における光電流の値に大きく影響する。そのため、800°C で熱処理した二酸化チタンはキャリア密度が低く、光電流も低いと予想され、逆に 500°C で熱処理した二酸化チタンは、高い光電流を示すと考えられる。

2-7 二酸化チタンのバンド構造

UPS および Mott-Schottky plot を用いた分析から、本実験で調製した二酸化チタンの価電子帯及び伝導帯の位置が明らかとなった。2つのバンド端の位置からバンドギャップが求まることから、これにより二酸化チタンのバンド構造を推測することができる。Table 2-2 は UPS および Mott-Schottky plot を用いた分析から予測されるバンド構造を示す。

Table 2-2 調製した二酸化チタンのバンド構造

	400°C	500°C	650°C	800°C
価電子帯の位置 vs. SHE	3.16	3.06	3.06	3.06
フラットバンド電位 vs. SHE (pH = 0)	-0.01	0.0	-0.02	-0.01
バンドギャップ [eV]	3.17	3.06	3.08	3.07

アナターゼ型二酸化チタンとルチル型二酸化チタンのバンドギャップはそれぞれ 3.2 eV および 3.0 eV と報告されている。XRD の結果から 400°C 及び 800°C で熱処理した二酸化チタンがそれぞれアナターゼ型、ルチル型であると考えれば、本実験で得られたバンドギャップは妥当な値である。しかし、500°C で熱処

理した二酸化チタンについては、アナターゼのピーク強度は高いもののバンドギャップはルチル型と同程度であった。XRDの結果から500°Cで熱処理した二酸化チタンにおいてはルチルのピークがわずかに確認できることから、このルチル構造がバンドギャップの値に影響を与え、3.06 eVという低い値を示したのかもしれない。

2-8 まとめ

1. XRD から陽極酸化および 400°C~800°Cでの熱処理により作成した二酸化チタンはアナターゼ型二酸化チタン、ルチル型二酸化チタンのピークを示した。熱処理温度の上昇によってアナターゼ型からルチル型への転移が確認された。また、熱処理を行わなかった二酸化チタンは微結晶あるいはアモルファスであると確認された。
2. FE-SEM による表面観察からフッ化物イオンを使用せずにポーラス構造を有する二酸化チタンを調整できた。ポーラス構造が高温での熱処理において崩壊することが確認された。
3. UPS による分析より、陽極酸化および 400°C~800°Cでの熱処理により作成した二酸化チタンの価電子帯は 3.16~3.06 V vs. SHE に位置することが確認された。また Mott-Schottky plot より調製した二酸化チタンのフラットバンド電位が 0.02~-0.02 V vs. SHE に位置することが確認され、これらの値は一般的な二酸化チタンのものとよく一致する。
4. Mott-Schottky plot による分析より、熱処理温度の上昇によりキャリア密度の減少が確認された。これはバルク内のチタンの酸化が進行し、酸素欠陥が減少したためと考察される。

2-9 参考文献

- [57] M. Paulose, G. K. Mor, O.K. Varghese, K. Shankar, C. A. Grimes, *J. Photochem. Photobiol. A : Chemistry*, 178 (2006) 8
- [58] K. Ozawa, M. Emori, S. Yamamoto, R. Yukawa, S. Yamamoto, R. Hobara, K. Fujikawa, H. Sakama, I. Matsuda, *J. Phys. Chem. Lett.*, 55, (2014), 1953
- [59] D. V. Portan, G. C. Papanicoalou, G. Jima, M. Caposia, *J. Apple. Electrochem.*, 42, (2012), 1013
- [60] A. Nakahira, K. Konishi, K. Yokota, Y. Sasaki, Y. Ikuhara, *Inorg Chem.*, 49, (2010), 47
- [61] A. Fujishima, T. N. Rao D. A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol C: Phorochem. Review*, 1, (2000), 1
- [62] 藤島昭, 相澤益男, 井上徹, 電気化学測定法 下, 技報堂出版株式会社

第 3 章 二酸化チタン光電極による水溶液中のベラトリルアルコールの光酸化

3-1 はじめに

本章では海水の浄化を目的とした二酸化チタンによる水溶液中でのベラトリルアルコールの光酸化挙動について述べる。まず、第 2 章で言及した 5 種類の二酸化チタンの内、有機物に対して最も高活性な光電極を調べるため、ベラトリルアルコールの光酸化実験を行うことにより 5 種類の二酸化チタンを比較した。次にベラトリルアルコールの光酸化プロセスに対する海水に含まれるアニオンの影響を調べるため、各種のアニオンが共存する条件下で二酸化チタン光電極による光酸化実験を実行した。この実験における塩化物イオンの濃度は 0.54 M であり、これは海水中に含まれる塩化物イオンの濃度に等しい[1]。海水に含まれる塩化物イオンの濃度と等しくすることにより、海水中における有機物の光酸化に関する知見が得られると期待される。また、この実験におけるベラトリルアルコールの初期濃度を海水に含まれる溶存有機物の濃度に近い値とするため、ベラトリルアルコールの初期濃度を 50 μM とした。さらに海水に含まれるカチオンの影響についても調査を行い、それぞれのアニオン及びカチオンの働きについて言及した。次に、本章の目的である二酸化チタン光電極を用いた人工海水中におけるベラトリルアルコールの光酸化挙動について実験を行

い、二酸化チタン光電極を用いた海水浄化の有効性を検討した。人工海水は文献を参考に調製し、その成分は (Cl : 19.3 wt%、Na : 10.7 wt%、Mg : 1.29 wt%、SO₄ : 2.71 wt%、Ca : 0.41wt%、K : 0.40wt%、HCO₃ : 0.14wt%) である [1]。本章における最後の実験として、HPLC の分析によりベラトリルアルコールの光酸化プロセスを明らかにし、反応経路に対する共存イオンの働きについて詳しく調査した。

3-2 ベラトリルアルコールの光酸化に対する熱処理温度の影響

第 2 章では陽極酸化と空気下での熱処理 (熱処理なし、400°C、500°C、650°C、800°C) により 5 種類の二酸化チタンを調製した。これらの二酸化チタンから有機物に対して最も活性の高い電極選択するため、ベラトリルアルコールの光酸化実験を行った。

実験条件について述べる。Figure 3-1 に本実験で使用した実験系の図を示す。作用極に 5 種類の二酸化チタン、対極に白金 (25 cm²)、参照電極に飽和 Ag/AgCl 電極を用い、光源にはブラックライト (波長 : 365 nm、強度 : 3 mW/cm²) (AS ONE LUV-16) を用いた。ブラックライトを使用した理由としては、ブラックライトの強度が太陽光に含まれる紫外光の強度に近いためである。光学セルには容積 840 ml のアクリル製のセルを用い、作用極と対極をカチオン交換膜

(AGC Engineering Selemion CMV) で分離した。作用極と対極をマグネティックスターラーで攪拌した。対極における励起電子の消費を促進させ、励起電子とホールとの再結合を防ぐために、対極側に酸素 (0.1 L/min) を供給した。支持電解質には 0.54 M の NaCl 水溶液を用い、ベラトリルアルコールの初期濃度を 50 μ M とした。作用極に +2 V vs. Ag/AgCl のバイアス電位を供給し、6 時間かけてベラトリルアルコールの光酸化を行った。

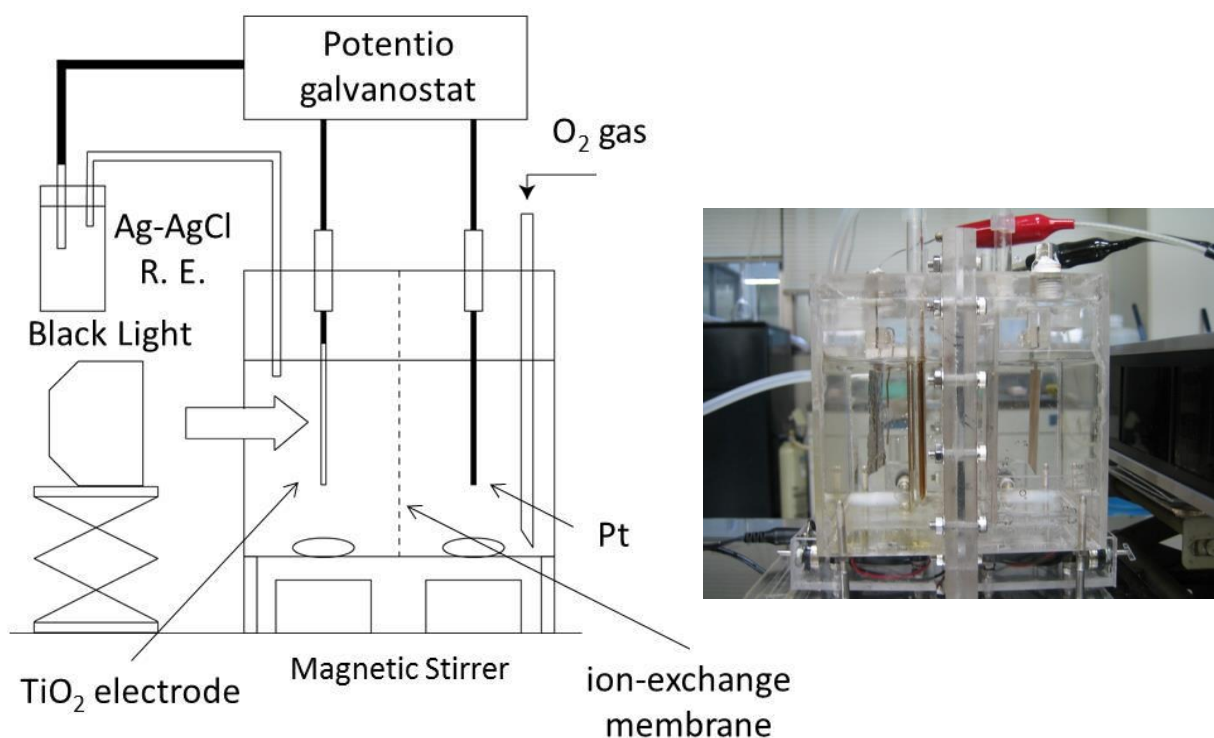


Figure 3-1. ベラトリルアルコールの光酸化実験に利用した装置図

1 時間ごとにベラトリルアルコール水溶液をサンプルとして採取し、これを 0.1 μ m のフィルターにてろ過した後、50 倍に希釈して HPLC 用試料とした。ベラトリルアルコールの濃度変化は HPLC (Shimadzu prominence) にて測定した。HPLC のカラムには ODS カラム (Phenomenex C-18) を用い、移動相には 15%アセトニトリル、0.1%ギ酸水溶液を用いた。移動相の流量は 1 ml/min、カラムオープンの保持温度は 40 $^{\circ}$ C とし、280 nm における吸光度を測定した。サンプルを 50 倍希釈した理由としては HPLC カラム内にて支持電解質の NaCl が析出し、カラムが詰まるのを防ぐためである。

Figure 3-2 に陽極酸化および熱処理によって作成した二酸化チタンを用いたベラトリルアルコールの光酸化実験の結果を示す。Figure 3-2 より 500 $^{\circ}$ C で熱処理した二酸化チタン光電極が最も早い光酸化速度を示し、1.5 時間においてベラトリルアルコールの HPLC のピークが完全に消失した。また、650 $^{\circ}$ C で熱処理した二酸化チタン光電極もベラトリルアルコールに対する高い活性を示した。逆に熱処理を施さなかった二酸化チタン光電極は低い活性を示した。熱処理温度の上昇にしたがって光酸化速度は増加したが、800 $^{\circ}$ C で熱処理した二酸化チタンは低い光酸化速度を示した。光酸化速度については実験時の光電流値とともに議論する必要がある。そこで Figure 3-3 にベラトリルアルコールの光酸化における光電流の経時変化を示す。

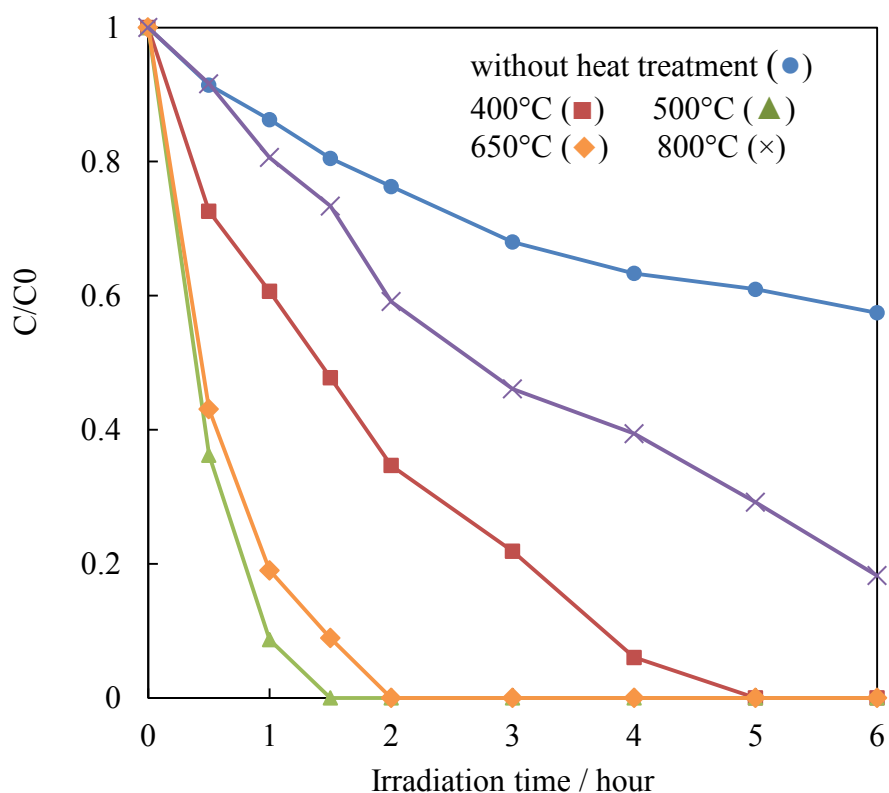


Figure 3-2. 陽極酸化および異なる温度（400°C、500°C、650°C、800°C）で熱処理した二酸化チタン光電極を用いて光酸化されたベラトリルアルコールの濃度変化
ベラトリルアルコールの初期濃度を 50 μ M とし、電解質には 0.54 M の NaCl 水溶液を用いた。

Figure 3-3 より 500°Cおよび 650°Cで熱処理した二酸化チタンが比較的高い光電流値を示すことが確認された。逆に 800°Cで熱処理した二酸化チタンは高い光電流値を示さなかった。これは EDS プロファイルおよび Mott-Schottky plot の分析から予測された結果と矛盾しない。すなわち、800°Cで熱処理した二酸化

チタンにおいてはキャリア密度が少なく、励起電子に対する移動抵抗が高いため光電流値が低いと考えられる。しかしながら、熱処理しなかった二酸化チタンおよび 400°C で熱処理した二酸化チタンは Mott-Schottky plot の結果から高いキャリア密度を示したにもかかわらず、低い光電流値を示した。XRD よりこれらの二酸化チタンはアナターゼのピークが小さく、特に熱処理していない二酸化チタンにおいてはアナターゼのピークが確認されなかったため、きわめて微結晶で結晶性の低い二酸化チタンであると考えられる。したがって、結晶間の境界面が比較的多く、これが励起電子とホールの再結合の場を供給するため、光電流値が低いと考えられる。逆に、500°C および 650°C で熱処理した二酸化チタンは結晶性とキャリア密度がバランスよく高いため、高い光電流を示したと考察できる。以上から二酸化チタン光電極における光電流の値には二酸化チタンの結晶性とキャリア密度が大きく影響していることが確認でき、これらが高いほど有機物の光酸化に効果的であることが明らかとなった。

Figure 3-2 との比較によりベラトリルアルコールの光酸化速度は光電流値と相関が認められたが、光電流が高ければベラトリルアルコールを光酸化するホールの生成も進むため、光酸化速度が増加することは容易に想像できる。そこで、より正確に評価するためにベラトリルアルコールの光酸化に対する量子効率と電流効率を算出した。

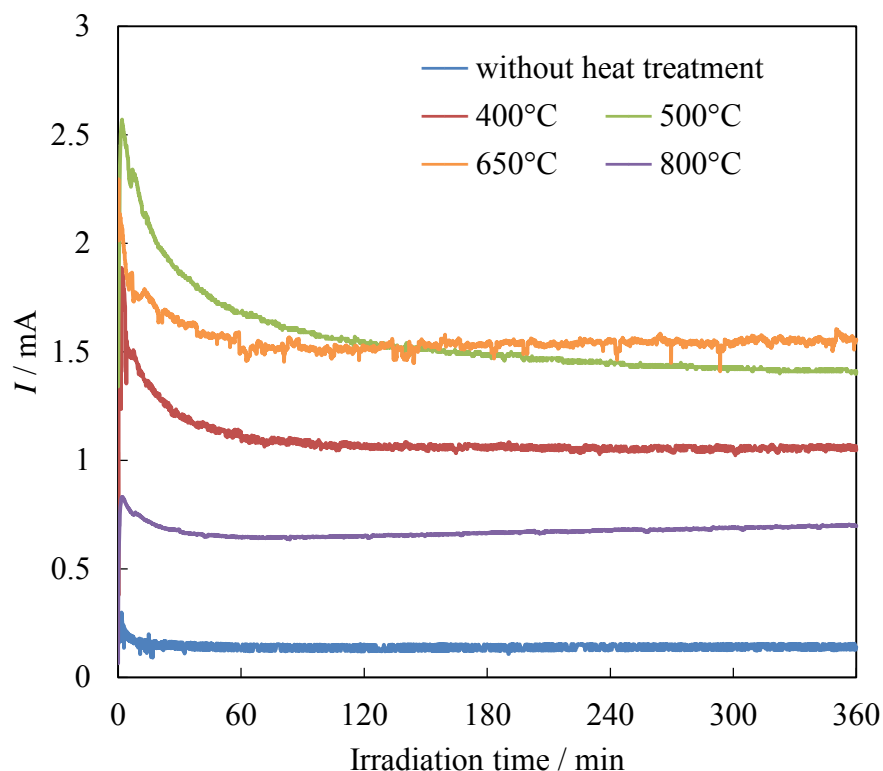


Figure 3-3. 陽極酸化および異なる温度で熱処理した二酸化チタン光電極を用いたベラトリルアルコールの光酸化に伴う光電流の経時変化
電解質には 0.54 M の NaCl 水溶液を用いた。

量子効率と電流効率はそれぞれ次の式に従って求めた。なお、ベラトリルアルコールは光酸化によってベラトルアルデヒドに酸化されたと仮定し、その場合に必要な電子数が 2 電子であることを考慮に入れた。ベラトリルアルコールの酸化経路については後で詳しく述べる。

$$\text{量子効率} = \frac{\text{光酸化された分子数} \times 2}{\text{二酸化チタンが吸収した光子数}} \quad \dots(3-1)$$

$$\text{電流効率} = \frac{\text{光酸化された分子数} \times 2}{\text{電極間に流れた電子数}} \quad \dots(3-2)$$

紫外光照射から 1 時間後の量子効率と電流効率を算出し、Table 3-1 に示す。

Table 3-1 光酸化開始から 1 時間後の量子効率と電流効率

	熱処理なし	400°C	500°C	650°C	800°C
量子効率 [%]	0.70	2.01	4.66	4.13	0.99
電流効率 [%]	97.9	34.9	53.0	54.4	31.7

まず、500°C、650°Cで熱処理した二酸化チタン光電極について述べる。Table 3-1 が示すように 500°C、650°Cで熱処理した二酸化チタンは比較的高い電流効率を示した。また、Figure 3-3 より光電流値においても高い値を示した。これは二酸化チタン光電極上で生成された多量のホールが高い効率でベラトリルアルコールの酸化に利用されたことを示す。その結果、4.66%および 4.13%という高い量子効率が得られたと考えられる。一方、800°Cで熱処理した二酸化チタンにおける電流効率は 31.7%であり、低い値となった。これは二酸化チタン光電極上において水の酸化等の副反応が起きたためと考えられる。第 2 章で述べ

たようにルチル型二酸化チタンは水の酸化に対する活性が高いと報告されており、本実験のベラトリルアルコールの光酸化においても水の酸化が比較的よく進んだと思われる[64]。逆に、500°C、650°Cで熱処理した二酸化チタンはアナターゼ構造を有することから有機物に対する活性が高いため、高い電流効率を示したと考えられる。800°Cで熱処理した二酸化チタンは電流効率および光電流の低さによって非常に低い量子効率となった。500°C、650°Cで熱処理した二酸化チタンの電流効率が熱処理しなかった二酸化チタンのものより低い値を示した原因は、500°C、650°Cで熱処理した二酸化チタンの光電流が高いことにより光電極上でのベラトリルアルコールの光酸化が進み、ベラトリルアルコールの電極上への供給が不足したためと考えられる。一般的なアノード酸化反応では電流値が増加すると電流が副反応に使用されたり、電極上への被酸化物の供給が不足したりして電流効率は低下する。500°C、650°Cで熱処理した二酸化チタンの電流効率が熱処理しなかった二酸化チタンのものに及ばなかった原因もここにあると考えられる。400°Cで熱処理した二酸化チタンはアナターゼ構造を持つため高い電流効率を示すと予想されたが、実際は低い電流効率を示した。

以上の考察から、ベラトリルアルコールの光酸化においては 500°Cで熱処理した二酸化チタンが最も高い活性を持つと言える。そこで以降の光酸化実験では 500°Cで熱処理した二酸化チタンを用いて行った。

3-3 ベラトリルアルコールの光酸化に対する共存アニオンの影響

海水に含まれるイオンがベラトリルアルコールの光酸化へどのような影響を与えるか調べるために、さまざまな共存アニオン存在下における二酸化チタン光電極によるベラトリルアルコールの光酸化実験を比較した。実験条件は先に言及した Figure 3-2 の実験条件と共通している。陽極酸化と 500°Cでの熱処理により調製した二酸化チタンを作用極に用い、対極に白金 (25 cm²)、参照電極に飽和 Ag/AgCl 電極を用いた。光源にはブラックライト (波長 : 365 nm、強度 : 3 mW/cm²) を用いた。光学セルには容積 840 ml のアクリル製のセルを用い、作用極と対極をカチオン交換膜で分離し、対極側に酸素 (0.1 L/min) を供給した。支持電解質には 0.54 M NaCl、0.54 M Na₂SO₄、0.54 M NaNO₃、0.54 M NaClO₄、0.54 M NaHCO₃ 水溶液のいずれかを用い、ベラトリルアルコールの初期濃度を 50 μM とした。作用極に +2 V vs. Ag/AgCl のバイアス電位を供給し、6 時間かけてベラトリルアルコールの光酸化を行った。1 時間ごとにベラトリルアルコール水溶液をサンプルとして採取し、これを 0.1 μm のフィルターにてろ過した後、50 倍に希釈して HPLC 用試料とした。ベラトリルアルコールの濃度変化は HPLC にて測定した。

Figure 3-4 にさまざまな共存アニオン存在下において光酸化されたベラトリルアルコールの濃度変化を示す。

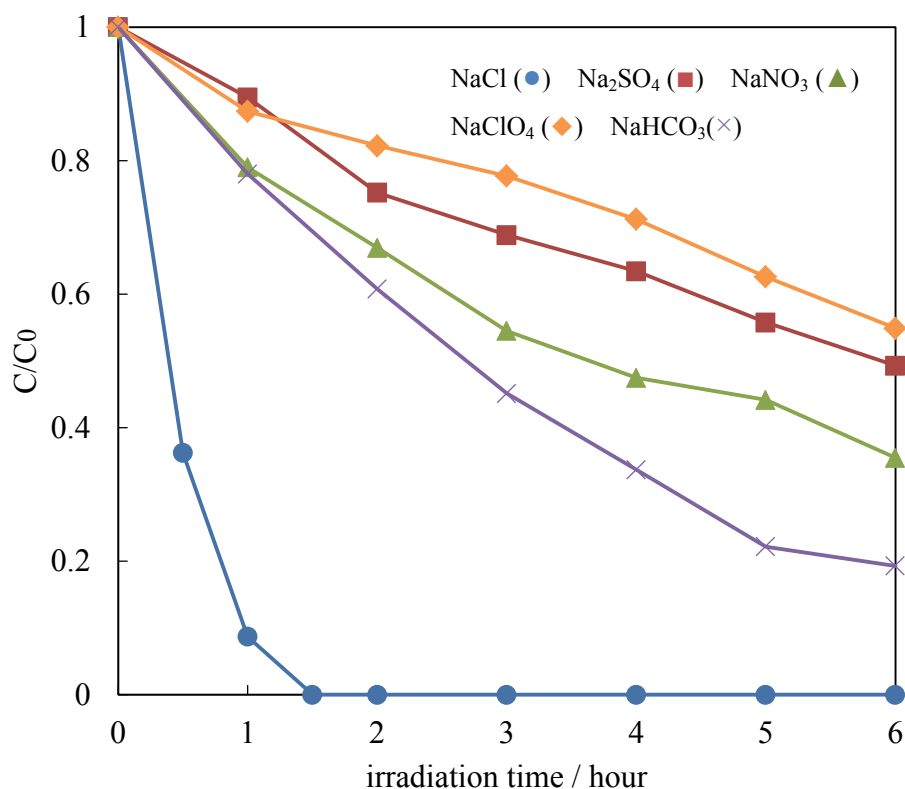
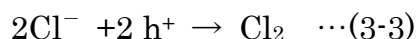


Figure 3-4 共存アニオン存在下において二酸化チタン光電極上で光酸化されたベラトリルアルコールの濃度変化
支持電解質には 0.54 M NaCl、0.54 M Na₂SO₄、0.54 M NaNO₃、0.54 M NaClO₄、0.54 M NaHCO₃ 水溶液のいずれかを用いた。

Figure 3-4 より、塩化物イオン存在下においてベラトリルアルコールの濃度が迅速に減少していることが確認され、紫外光照射開始から 1.5 時間には HPLC におけるベラトリルアルコールのピークが消失した。これに対して、硫酸イオ

ン、過塩素酸イオン存在下においては光酸化速度が遅かった。

塩化物イオン存在下では二酸化チタン光電極上にて生成したホールが塩化物イオンと反応し遊離塩素が生成すると考えられる。さらに遊離塩素は水との反応により次亜塩素酸へ変化する。第 2 章における考察から、本研究で使用した二酸化チタンの価電子帯は 3.0 v vs. SHE に存在し、光電極上で生成するホールは塩化物イオンを酸化するのに十分な酸化力を有することが分かっている。



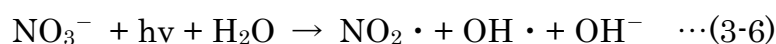
遊離塩素の酸化還元電位は 1.40 V vs. NHE であり、これらの化学種は高い酸化力を持つためアルコールを酸化しうると考えられる。したがって、塩化物イオン存在下におけるベラトリルアルコールの速い光酸化は遊離塩素等の影響によると考えられる。Zanoni らは塩化物イオン存在下における二酸化チタン光電極上において遊離塩素が生成することを報告している[64]。

炭酸水素イオンおよび硝酸イオン存在下ではベラトリルアルコールの光酸化速度は比較的速かった。これらのイオンはホールによる酸化によって酸化力のある化学種へは変化しないため別の機構を経て光酸化プロセスへ影響していると考えられる。Zainal らは炭酸水素イオンが二酸化チタン光電極上で生成したホールと反応し、ラジカルができると報告している[65]。



しかし、彼らの研究においては炭酸水素イオン存在下では有機物の分解速度が減少したため。彼らは炭酸ラジカルの酸化力は低く、炭酸水素イオンは結果的にホールのスカベンジャーとして機能すると結論付けた。したがって、本件実験と彼らの結果は大きく異なる。彼らが光酸化のターゲットとして選択したものはメチルオレンジであり、水溶液中でイオンとして存在するが、本研究で使用したベラトリルアルコールはイオンとして存在しない。したがって、ターゲット有機物の疎水性の程度が異なるため、炭酸ラジカルの有機物に対する働きも異なってくると予想される。二酸化チタン光電極上における炭酸ラジカルの働きを明らかとすることは困難であるが、炭酸ラジカルはイオンではないためメチルオレンジのようなアニオン性色素とは反応せずベラトリルアルコールの様な疎水性分子と反応しやすい可能性がある。炭酸ラジカルはベラトリルアルコールに対して強力な酸化剤として働くと考えられる。したがって、ベラトリルアルコールの光酸化においては、炭酸水素イオンは反応を促進させると考えられる。

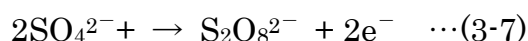
次に硝酸イオンの働きについて述べる。硝酸イオンは紫外光照射下で分解し、亜硝酸ラジカルとヒドロキシラジカルを生じることが知られている[64]。



これらのラジカルは高い酸化力を持つため、ベラトリルアルコールの光酸化を促進したと考えられる。

過塩素酸イオン存在下では、ベラトリルアルコールの光酸化速度が最も遅くなった。過塩素酸イオン中の塩素原子の酸化数は+7であり、これは塩素原子が取りうる最大の値である。よって、過塩素酸イオンは酸化反応に対して極めて安定であり、光生成したホールとも反応しないと予想される。また、過塩素酸イオンの荷数は-1であり、クーロン力によって配位する力も弱いと考えられる。したがって、本実験で使用したナトリウム塩のうち、過塩素酸イオンが最もベラトリルアルコールの光酸化に対する影響が小さいと予想される。過塩素酸イオン存在下における光酸化速度が遅いことは、溶存アニオンにおける影響が小さいためと考えられる。

硫酸イオンは酸化によってペルオキシ二硫酸になることが知られている [66]。



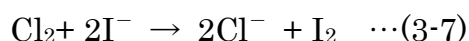
ペルオキシ二硫酸の酸化還元電位は 1.96 V vs. NHE であり、これは高い酸化力を持つためアルコールを酸化しうると考えられる。したがって、硫酸イオン存在下においてベラトリルアルコールの光酸化が促進されると予想されたが、光酸化速度は遅かった。したがって、二酸化チタン光電極上においてペルオキシ二硫酸は生成されないと予想される。二酸化チタン光電極上で生成されるホー

ルは硫酸イオンを酸化しうる酸化力を持つため、この原因はホールのエネルギー的な問題ではないと考えられる。おそらく、二酸化チタンの電極触媒に関する問題であると考えられ、二酸化チタン光電極上では硫酸イオンの酸化は極めて遅いのかもしれない。

以上の結果から塩化物イオン存在下においてベラトリルアルコールの光酸化が促進されることが明らかとなった。塩化物イオン存在下ではホールと塩化物イオンとの反応により遊離塩素が発生し、これがベラトリルアルコールを酸化すると予想される。そこでまず、二酸化チタン光電極上において遊離塩素が生成することをヨウ素法にて確認した。また、塩化物イオン以外のアニオン存在下においてペルオキシ二硫酸等の酸化剤が生成しないことを確認した。

ヨウ素法を用いた塩素の検出について述べる。陽極酸化と 500°Cでの熱処理により調製した二酸化チタンを作用極に用い、対極に白金 (25 cm²)、参照電極に飽和 Ag/AgCl 電極を用いた。光源にはブラックライト (波長 : 365 nm、強度 : 3 mW/cm²) を用いた。光学セルには容積 840 ml のアクリル製のセルを用い、作用極と対極をカチオン交換膜で分離し、対極側に酸素 (0.1 L/min) を供給した。溶液には 0.54 M NaCl、0.54 M NaCl+50 μM ベラトリルアルコール、0.54 M Na₂SO₄、0.54 M NaNO₃、0.54 M NaClO₄、0.54 M NaHCO₃ 水溶液のいずれかを用いた。作用極に+2 V vs. Ag/AgCl のバイアス電位を供給し、6 時間かけ

て光照射を行った。1 時間ごとに 10 ml の水溶液をサンプルとして採取し、10 M H_2SO_4 を 100 μL と 0.01 g の KI をすばやく投入した。良く振り混ぜて KI を完全に溶かした後、暗室で 5 分間放置した。その後、吸光度計 (Hitachi U-2000) を用いて 350 nm の吸光度を測定した。あらかじめ作成しておいたヨウ素の濃度と吸光度との検量線から溶液中の濃度を算出した。サンプル中に塩素が存在すれば、次の式により要素が遊離するためヨウ素の濃度を測ることにより遊離塩素の濃度を算出できる。



同様にヨウ化物イオンを酸化しうる酸化剤がサンプル中に存在すれば要素が遊離するため、ペルオキシ二硫酸等の酸化剤も測定できる。

Figure 3-5 に塩素の検出実験の結果を示す。塩化物イオンが存在する場合に酸化剤の生成が確認されたが、これは遊離塩素であると考えられる。塩化物イオン存在下においても紫外光の照射がない条件では遊離塩素の発生は見られなかった。よって、遊離塩素は光生成したホールによって発生すると考えられる。

一方で、他の共存イオン存在下では明瞭な酸化剤の生成は確認されなかった。特に硫酸イオン存在下において酸化剤の生成が確認されなかったことは、先にペルオキシ二硫酸が二酸化チタン光電極上で生成されないとした仮説を支持するものである。

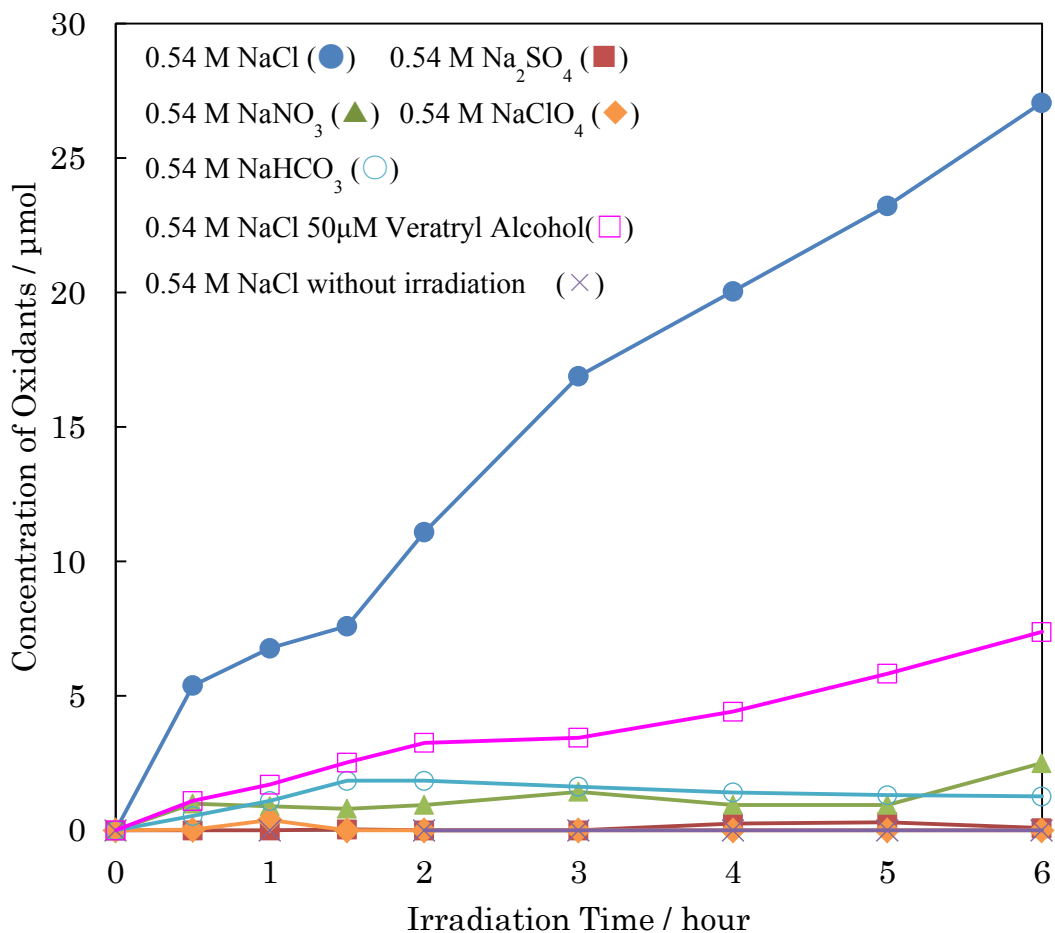


Figure 3-5 二酸化チタン光電極上において生成した塩素等の酸化剤の濃度変化
水溶液には 0.54 M NaCl、0.54 M Na₂SO₄、0.54 M NaNO₃、0.54 M NaClO₄、
0.54 M NaHCO₃、0.54 M NaCl+50 μM ベラトリルアルコール水溶液のいずれ
かを用いた。

塩化ナトリウム水溶液中にベラトリルアルコールが含まれている場合には遊離塩素の生成量が減少した。これは生成した遊離塩素がベラトリルアルコールの酸化に消費されたためと考えられる。そこで、遊離塩素がベラトリルアルコールを酸化することを確認するために 25 μM の次亜塩素酸とベラトリルアルコール

ールを反応させる実験を行った。その結果、ベラトルアルデヒドの生成が確認され、次亜塩素酸によるベラトリルアルコールの酸化が確認された。以上の結果から塩化物イオン存在下ではホールと塩化物イオンとの反応で遊離塩素が生成し、これがベラトリルアルコールと反応することが明らかとなった。

塩化物イオン存在下におけるベラトリルアルコールの迅速な光酸化が塩化物イオンによるものであることをさらに裏付けるために濃度の異なる塩化ナトリウム水溶液中においてベラトリルアルコールの光酸化を行った。Figure 3-6 にその結果を示す。

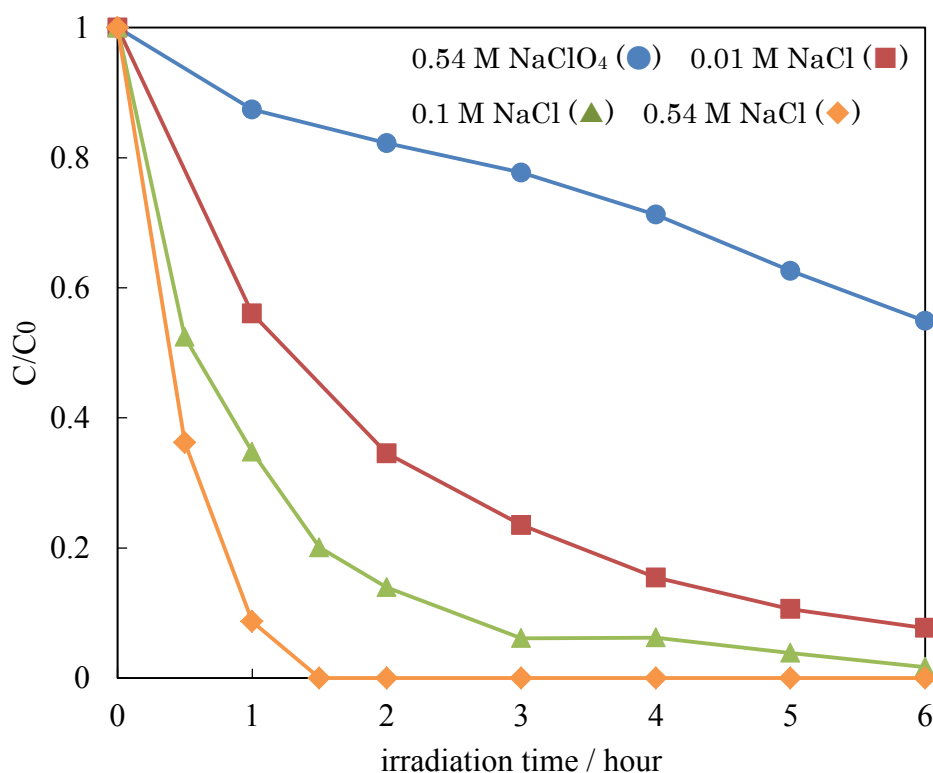


Figure 3-6 異なる塩化物イオン濃度において二酸化チタン光電極上で光酸化されたベラトリルアルコールの濃度変化

塩化物イオン濃度の増加によってベラトリルアルコールの光酸化速度が上昇しており、明らかにベラトリルアルコールの光酸化速度と塩化物イオン濃度には相関がある。したがって、ベラトリルアルコールの光酸化における促進効果は塩化物イオンの働きによるものであると結論付けられる。0.01 M の希薄な塩化物イオン濃度においても 6 時間の光照射によって 90% のベラトリルアルコールが減少した。過塩素酸イオン存在下においては共存イオンの光酸化に対する促進効果がないと見なせば、0.01 M の希薄な塩化物イオン濃度でも大きな促進効果があると言える。

以上の結果から塩化物イオン存在下では有機物の光酸化が促進されることが明らかとなった。また、海水中に含まれるアニオンに影響によって光酸化が著しく阻害されることも確認されなかった。Figure3-7 に二酸化チタン光電極におけるベラトリルアルコールの光酸化に対する塩化物イオンの働きを図示する。

二酸化チタン光電極上ではホールによるベラトリルアルコールの光酸化が進む。しかし、ベラトリルアルコールの濃度が低い場合、一定の割合でホールが水の酸化に消費されてしまう。しかし、塩化物イオン存在下では、本来水の酸化に消費されるはずのホールが塩化物イオンと反応し、酸化力の強い遊離塩素を生ずる。したがって、塩化物イオンの働きによって遊離塩素という形でホールの酸化力が保存されたことになる。この遊離塩素がベラトリルアルコールを酸化

することによって、本来水有機物の酸化に寄与しなかったホールが有機物の酸化に加わることによりベラトリルアルコールの光酸化が促進されたと考えられる。したがって、海水中における二酸化チタン光電極は遊離塩素による酸化効果とホールによる有機物の光酸化との相乗効果によって効率的に有機物を酸化分解できると考察される。

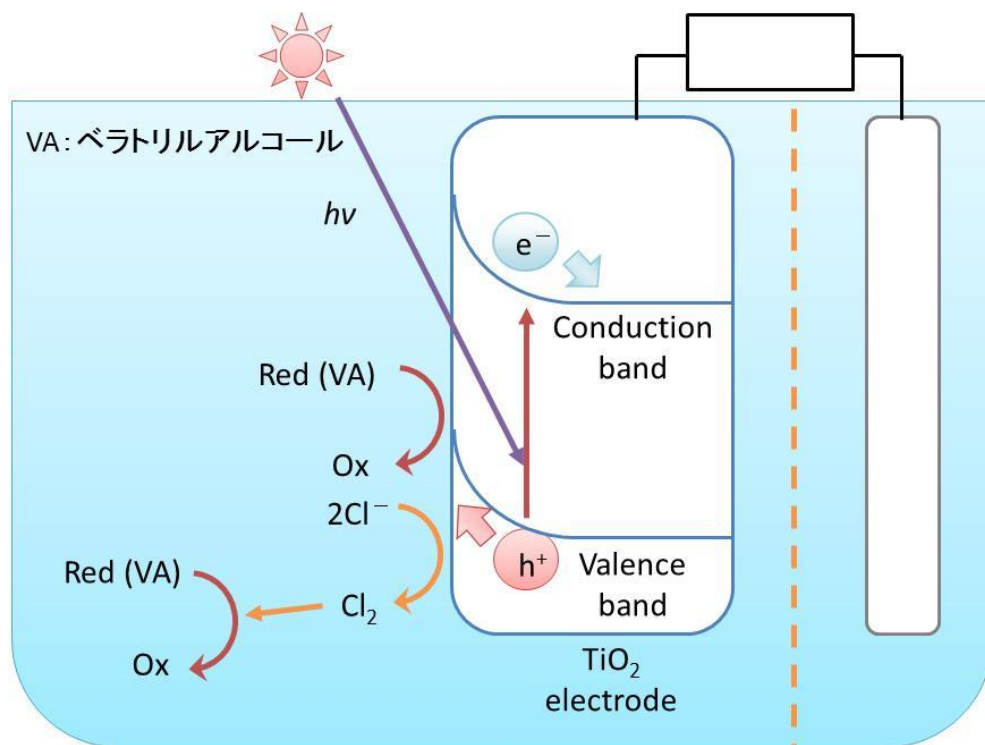


Figure 3-8 ベラトリルアルコールの光酸化に対する塩化物イオンの働き

3-4 ベラトリルアルコールの光酸化に対する共存カチオンの影響

次に海水中に含まれるカチオンの働きについて述べる。海水中にはナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオンが含まれている。Zainal はマグネシウムイオン存在下において有機物の光酸化が著しく阻害されると報告しており、2 価のカチオンが光酸化を抑制するとしている[65]。マグネシウムイオンは海水に一定の濃度で存在するため、これらのイオンによる阻害効果は深刻な問題である。そこでベラトリルアルコールの光酸化に対するこれらの共存カチオンの働きについて調査するため光酸化実験を行った。実験条件は共存アニオンの影響を調査した時の条件と同じであるが、支持電解質として 0.106 M NaCl、0.106 M KCl、0.053 M MgCl₂、0.053 M CaCl₂ 水溶液のいずれかを用いた。先の実験から塩化物イオンによる光酸化の促進効果が明らかとなったため、本実験では塩化物イオンの濃度を等しくしている。また、0.053 M MgCl₂ の濃度は海水に含まれる塩化マグネシウムの濃度に等しい[63]。

Figure 3-7 にカチオン存在下において光酸化されたベラトリルアルコールの濃度変化を示す。マグネシウムイオン存在下ではベラトリルアルコールの光酸化に対する阻害効果が確認されると予想されたが、すべてのカチオンにおいて阻害効果は認められなかった。カチオンに光酸化を阻害するという結論を出した論文では、ターゲットの有機物はイオン性であった。

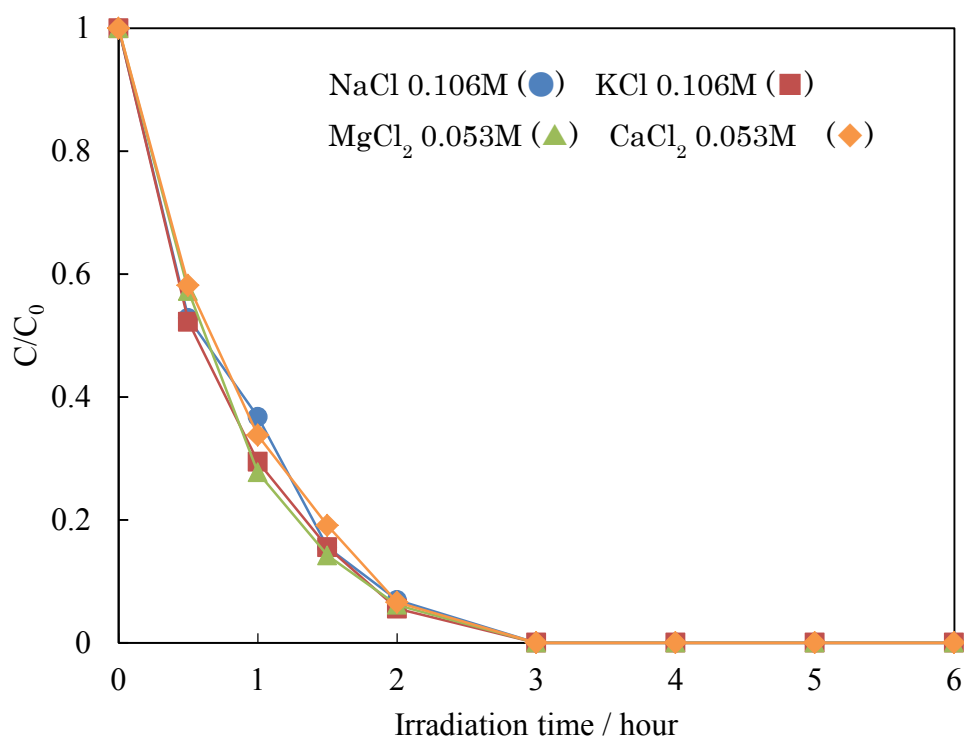


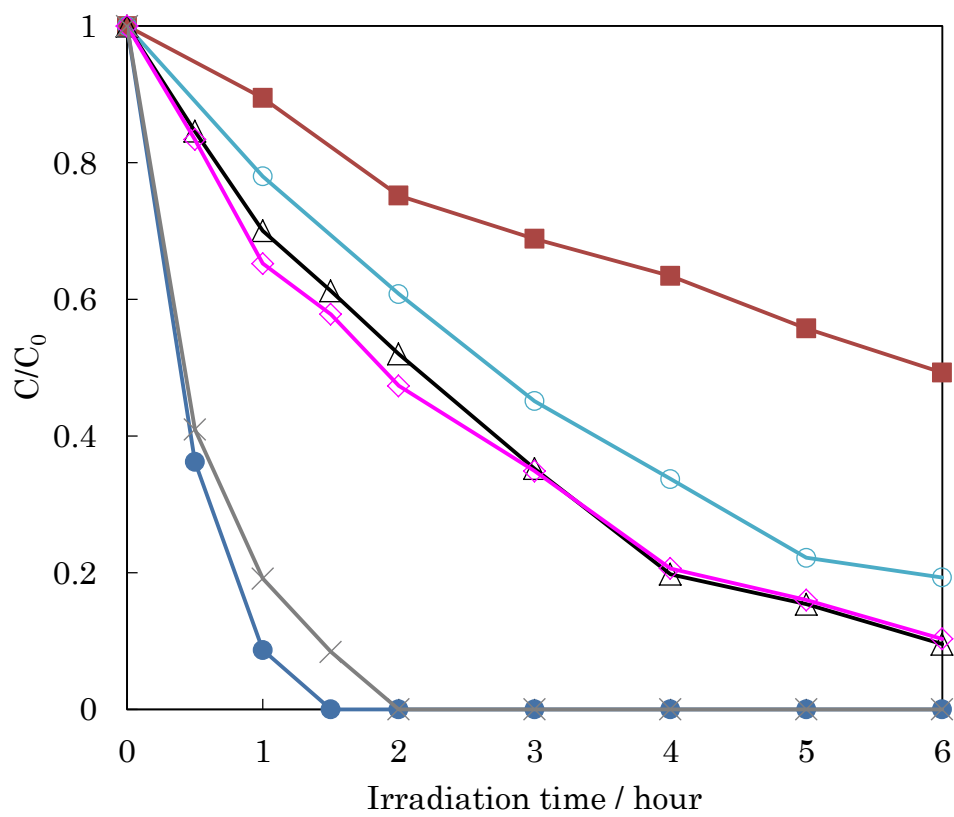
Figure 3-7 共存カチオン存在下において二酸化チタン光電極上で光酸化されたベラトリルアルコールの濃度変化
 支持電解質には 0.106 M NaCl、0.106 M KCl、0.053 M MgCl₂、0.053 M CaCl₂ 水溶液のいずれかを用いた。

おそらく、本実験で使用したベラトリルアルコールとイオン性の有機物とは光酸化における共存カチオンの働きが異なると思われる。例えば、2 価のカチオンが有機物に配位することによりホールによる光酸化を阻害する可能性がある。いずれにせよ、本研究におけるベラトリルアルコールの光酸化に対してはカチオンの阻害作用は確認されなかった。

3-5 人口海水中におけるベラトリルアルコールの光酸化

先の実験では個々の共存イオンの働きについて言及した。ここでは人工海水中におけるベラトリルアルコールの光酸化挙動について述べる。実験条件を次に示す。陽極酸化と 500°Cでの熱処理により調製した二酸化チタンを作用極に用い、対極に白金 (25 cm²)、参照電極に飽和 Ag/AgCl 電極を用いた。光源にはブラックライト (波長 : 365 nm、強度 : 3 mW/cm²) を用いた。光学セルには容積 840 ml のアクリル製のセルを用い、作用極と対極をカチオン交換膜で分離し、対極側に酸素 (0.1 L/min) を供給した。溶液には人工海水 (23.85 g/L NaCl、5.07 g/L MgCl₂、4.01 g/L M Na₂SO₄、1.14 g/L CaCl₂、0.76 g/L KCl、0.20 g/L NaHCO₃) を用いた。作用極に +2 V vs. Ag/AgCl のバイアス電位を供給し、6 時間かけて光照射を行った。Figure 3-8 に実験結果を示す。

Figure 3-8 より、人工海水中におけるベラトリルアルコールに光酸化速度は NaCl 水溶液中における光酸化速度に及ばなかったため、いずれかのイオンが塩化物イオンの働きを阻害していると考えられる。先の共存カチオンを含んだ溶液中での光酸化実験からカチオンが塩化物イオンの働きを阻害しないことが明らかとなっているため、硫酸イオンまたは炭酸水素イオンが塩化物イオンの働きを阻害していると考えられる。そこで人工海水から硫酸イオンまたは炭酸水素イオンを取り除いた溶液を調製し、光酸化実験を試みた。



0.54 M NaCl (●) 0.54 M Na₂SO₄ (■) 0.54 M NaHCO₃ (○)
 Artificial Sea Water (△) Artificial Sea Water without Na₂SO₄ (◇)
 Artificial Sea Water without NaHCO₃ (×)

Figure 3-9. 人工海水中において二酸化チタン光電極上で光酸化されたベラトリルアルコールの濃度変化

人工海水の組成は 23.85 g/L NaCl、5.07 g/L MgCl₂、4.01 g/L M Na₂SO₄、1.14 g/L CaCl₂、0.76 g/L KCl、0.20 g/L NaHCO₃ とした。

その結果、炭酸水素イオンを除去した溶液においてベラトリルアルコールの高い光酸化速度を示した。したがって、炭酸水素イオンが塩化物イオンの働きを阻害していると考えられる。炭酸水素イオンがホールとの反応によってラジカ

ル化し、ホールのスキャベンジャーとして作用することは先に述べた。塩化物イオンと炭酸水素イオンが共存する場合には優先的にホールとの反応において競争が起きる可能性があり、これが塩化物イオンの働きを阻害していると考えられる (Figure 3-10)。

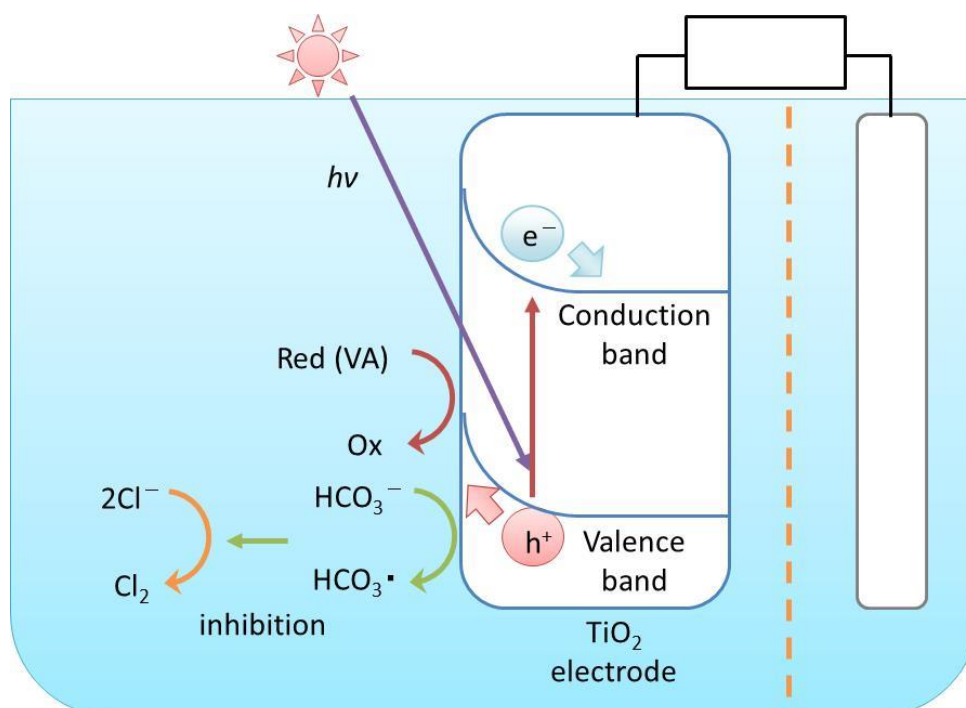


Figure 3-10. ホールによる遊離塩素の生成を阻害する炭酸水素イオンの働き

炭酸水素イオンの効果によって人工海水中におけるベラトリルアルコールの光酸化速度は減少したが、6時間の光照射によって約90%のベラトリルアルコールが光酸化され、二酸化チタン光電極による有機物に対する高い活性が示された。前処理によって海水中の炭酸水素イオンの濃度を減少させることが可

能であれば光酸化効率をより改善できると考えられる。ブラックライトを使用した弱い光源の照射下においても短時間で有機物の光酸化を確認できたことは海水の浄化という目的から重要である。

3-6 ベラトリルアルコールの光酸化プロセスに対する共存アニオンの影響

これまでの実験ではベラトリルアルコールの濃度変化にのみ焦点を当ててきた。しかし、実際にはベラトリルアルコールの光酸化により様々な中間生成物が出現しているため、それらの濃度変化も調査すべきである。また、共存イオンの働きにより中間生成物の組成が変化することも考えられる。そこで、ベラトリルアルコールの光酸化プロセスおよび中間生成物に対する共存イオン、特に塩化物イオンの影響を調べた。実験条件に付いて示す。陽極酸化と 500°Cでの熱処理により調製した二酸化チタンを作用極に用い、対極に白金 (25 cm²)、参照電極に飽和 Ag/AgCl 電極を用いた。光源にはブラックライト (波長: 365 nm、強度: 3 mW/cm²) を用いた。光学セルには容積 840 ml のアクリル製のセルを用い、作用極と対極をカチオン交換膜で分離し、対極側に酸素 (0.1 L/min) を供給した。支持電解質には 10 mM NaCl または 10 mM NaClO₄ を用いた。作用極に +2 V vs. Ag/AgCl のバイアス電位を供給し、6 時間かけて光照射を行った。1 時間ごとにサンプルを採取し、HPLC 用の使用とした。これまでの実験とは

異なり、サンプルの希釈を行わなかった。ベラトリルアルコール及びその中間生成物の濃度は HPLC を用いて測定した。中間生成物の同定は HPLC の retention time の比較により行った。ベラトリルアルコールの中間生成物を予想したところ中間生成物としてベラトルアルデヒド、ベラトル酸、バニルアルコール、バニリン、バニリン酸、プロトカテクアルデヒド、プロトカテク酸、ベンゼントリオールが予想された。そこで市販されているこれらの試薬を購入し retention time を測定した。これらの値とベラトリルアルコールの中間生成物の retention time を比較し、一致したものを同定した。

Figure 3-11 に 10 mM NaCl 水溶液中において二酸化チタン光電極を用いて 6 時間光酸化したベラトリルアルコールの HPLC を示す。また、10 mM NaClO₄ 水溶液中において 6 時間光酸化したベラトリルアルコールの HPLC を Figure 3-12 に示す。さらに、Figure 3-13 に 10 mM NaCl 水溶液中において光酸化したベラトリルアルコールおよびその中間生成物の濃度変化を示す。また、Figure 3-14 に 10 mM NaClO₄ 水溶液中において光酸化したベラトリルアルコールおよびその中間生成物の濃度変化を示す。

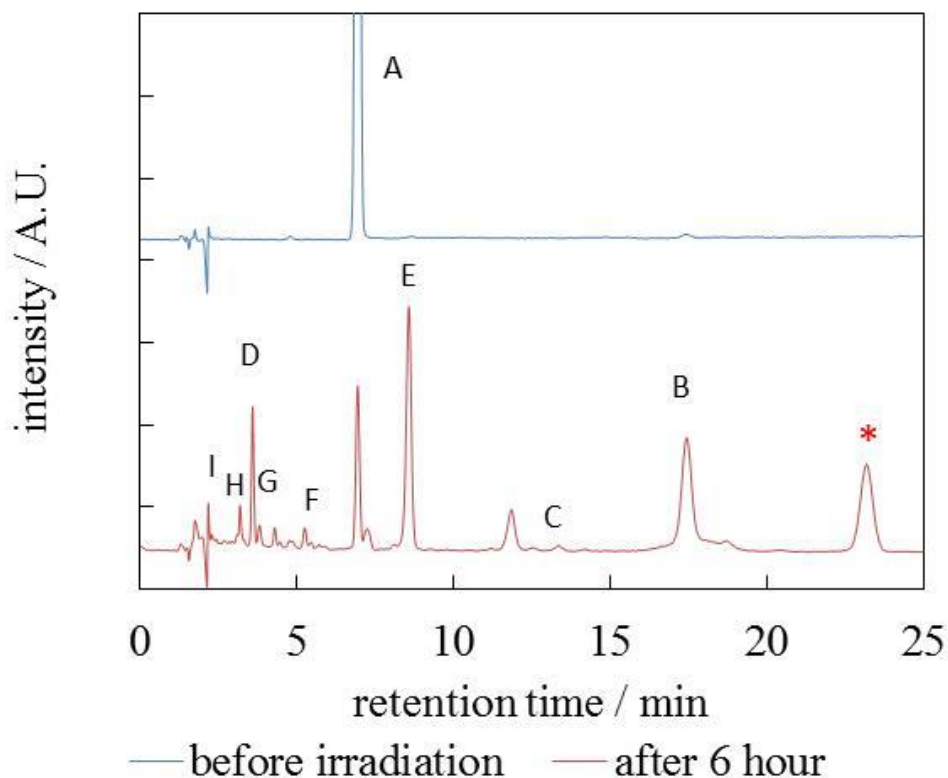
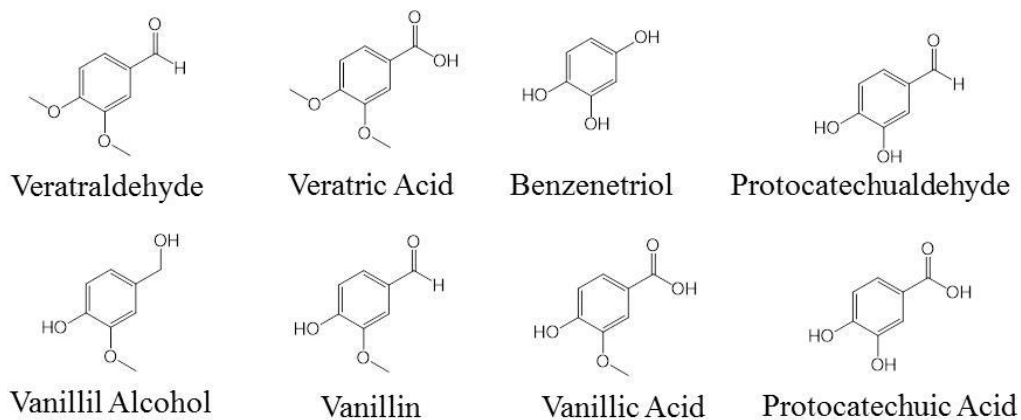


Figure 3-11. 10 mM NaCl 水溶液中において二酸化チタン光電極を用いて 6 時間光酸化したベラトリルアルコール水溶液の HPLC

A: Veratryl Alcohol B: Veratraldehyde C: Veratric Acid D: Vanillil alcohol
 E: Vanillin F: Vanillic Acid G: Protocatechualdehyde H: Protocatechuic Acid
 I: Benzenetriol



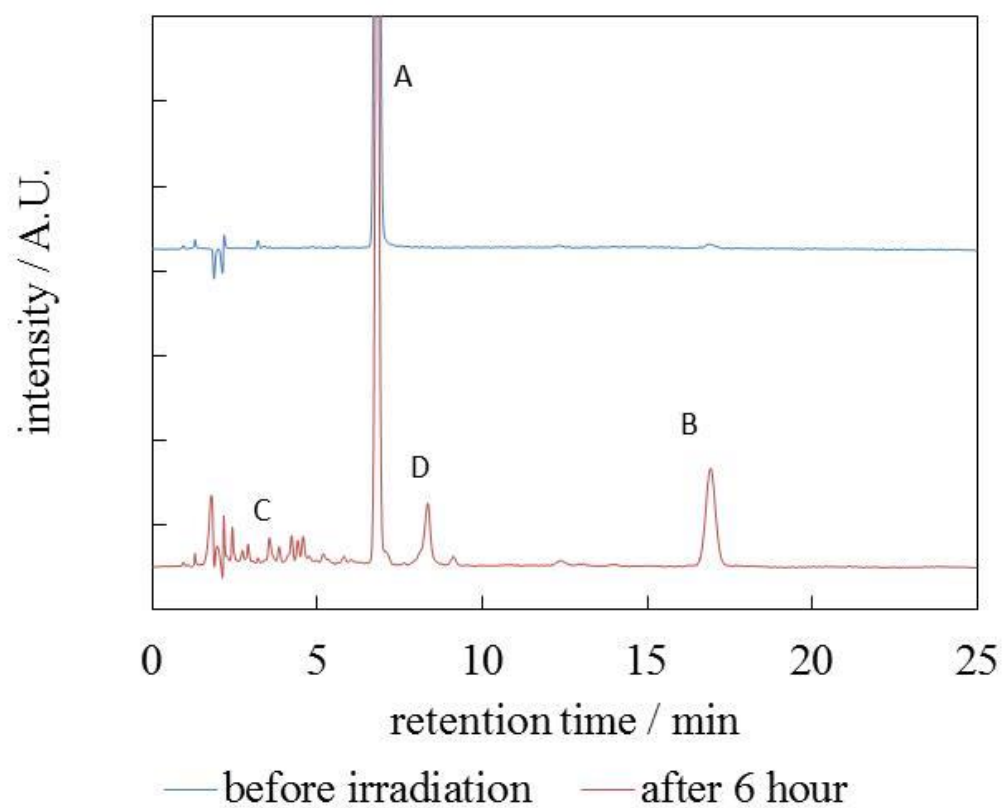
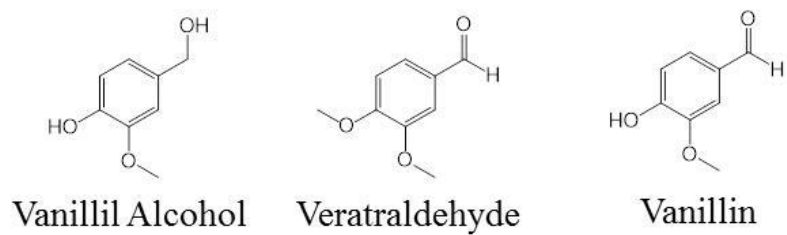


Figure 3-11. 10 mM NaClO₄ 水溶液中において二酸化チタン光電極を用いて 6

時間光酸化したベラトリルアルコール水溶液の HPLC

A:Veratryl Alcohol B: Veratraldehyde C:Vanillil alcohol D:Vanillin



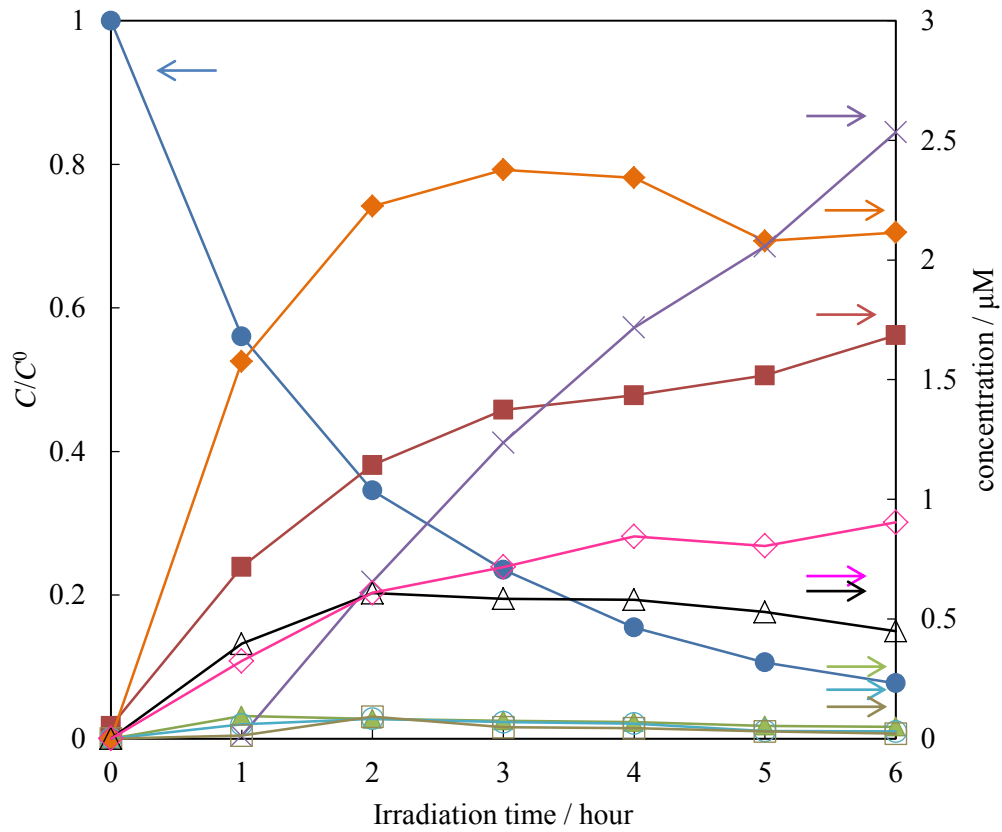


Figure 3-13. 10 mM NaCl 水溶液中において二酸化チタン光電極によって光酸化されたベラトリルアルコールとその中間生成物の濃度変化

Veratryl Alcohol (●) Veratraldehyde (■) Veratric Acid (▲) Vanillil alcohol (◆)
 Vanillin (×) Vanillic Acid (○) Protocatechualdehyde (□) Protocatechuic Acid (Δ)
 Benzentril (◇)

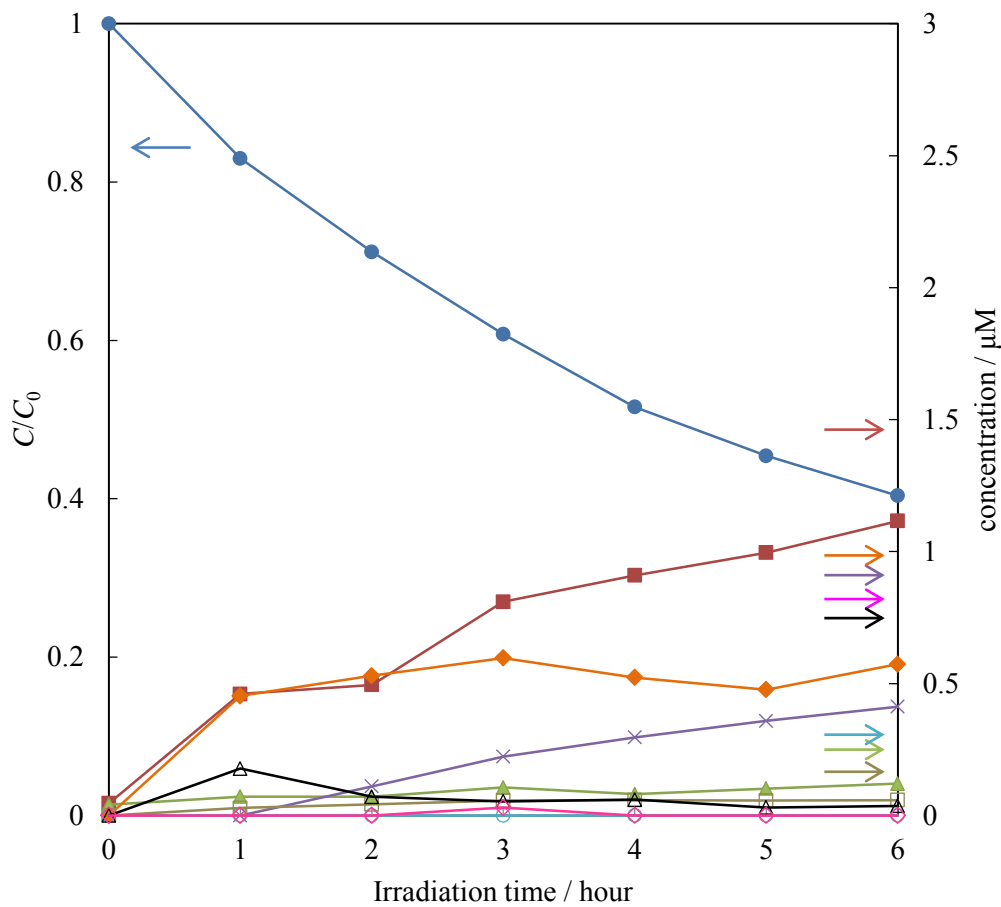


Figure 3-14. 10 mM NaClO₄ 水溶液中において二酸化チタン光電極によって光酸化されたベラトリルアルコールとその中間生成物の濃度変化

Veratryl Alcohol (●) Veratraldehyde (■) Veratric Acid (▲) Vanillil alcohol (◆)
 Vanillin (×) Vanillic Acid (○) Protocatechualdehyde (□) Protocatechuic Acid (△)
 Benzotriol (◇)

塩化物イオン存在下におけるベラトリルアルコールの光酸化では、主な中間生成物としてベラトルアルデヒド (17.5)、バニルアルコール (3.6)、バニリン (8.6)、プロトカテク酸 (3.2) が同定された。ただし、カッコ内はその retention

time [min] を示す。また、微量ではあるが、ベラトル酸(12.5)、バニリン酸(5.6)、ベンゼントリオール(3.2)のピークも同定された。注目すべきことはプロトカテク酸およびベンゼントリオールが検出されたことである。プロトカテク酸はベラトリルアルコールの2つのメトキシ基およびアルコールが酸化されて生成するものであり、ベンゼントリオールはプロトカテク酸から脱炭酸を経て生成する。したがって、この2つの中間生成物は最も酸化が進んだ形態と理解でき、塩化物イオン存在下ではベラトリルアルコールの光酸化が効果的に進むことが明らかとなった。塩化物イオン存在下でのHPLCには23.5minに帰属できないピークが確認された。そこで、HPLCを用いてこの成分のみを分離し、質量分析で分子量を調べたところ分子量355のピークが確認された。ベラトリルアルコールの分子量が168であることから、これはベラトリルアルコールの中間生成物が二量体を形成しているものと考えられる。また、塩化物イオンの存在下では遊離塩素とベラトリルアルコールのとの反応によってベラトリルアルコールのクロロ化が起きると懸念された。そこで10 mM NaCl水溶液中で二酸化チタン光電極を用いて6時間光酸化したベラトリルアルコールから酢酸エチルを用いて有機成分を抽出し、これを質量分析にて測定した。その結果、分子量202のピークがわずかに確認され、これはクロロベラトリルアルコールであると考えられる。また、分子量204のピークも確認され、分子量202と分子量204の

ピーク強度比が 1 : 0.33 であった。自然界における塩素原子の同位体の存在比率が $^{35}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl} = 1 : 0.32$ であることから、これら 2 つのピークはクロロベラトリルアルコールのアイソトープの関係にあると考えられる。一般に有機塩素化合物は難分解性であるから、二酸化チタン光電極を用いて光酸化した溶液にクロロベラトリルアルコールが生成していたことは問題である。しかし、その量は、ごく少量であったことから海水の工業的利用に対してはさほど問題ではないと考えられる。

過塩素酸イオン存在下におけるベラトリルアルコールの光酸化により生成した主な中間生成物はベラトルアルデヒド (17.5)、バニルアルコール (3.6)、バニリン (8.6) であるが、Figure 3-13 と Figure 3-14 の比較から明らかなように中間生成物の濃度が低い、これは過塩素酸イオン存在下においては共存イオンによる光酸化の促進効果が得られず、ベラトリルアルコールの光酸化が進まないためと考えられる。また、塩化物イオン存在下の場合には確認されたプロトカテク酸およびベンゼントリオールが確認されなかった。したがって、過塩素酸イオン存在下ではここまで光酸化が進んでいないものと考えられる。

以上の実験からベラトリルアルコールの光酸化経路の一部が明らかとなった。ベラトリルアルコールはメトキシ基の開裂とアルコールの酸化によってプロトカテク酸に酸化され、さらに脱炭酸によってベンゼントリオールに酸化される。

その後はベンゼン環の開裂によって有機酸に変化すると予想される。そこで、光酸化されたベラトリルアルコールの中間生成物としての有機酸を検出するため、有機酸の検出を行った。実験条件の変更としてベラトリルアルコールの初期濃度を $50 \mu\text{M}$ から $250 \mu\text{M}$ へ変更した。有機酸分析の検出限界は芳香族化合物の検出と比較して低いため、ベラトリルアルコールの初期濃度を増加した。有機酸分析には有機酸分析カラム (Shimadzu SR-102H) を用いた。Figure 3-15 に塩化物イオン存在下および過塩素酸イオン存在下において二酸化チタン光電極で光酸化されたベラトリルアルコールの有機酸分析の結果を示す。

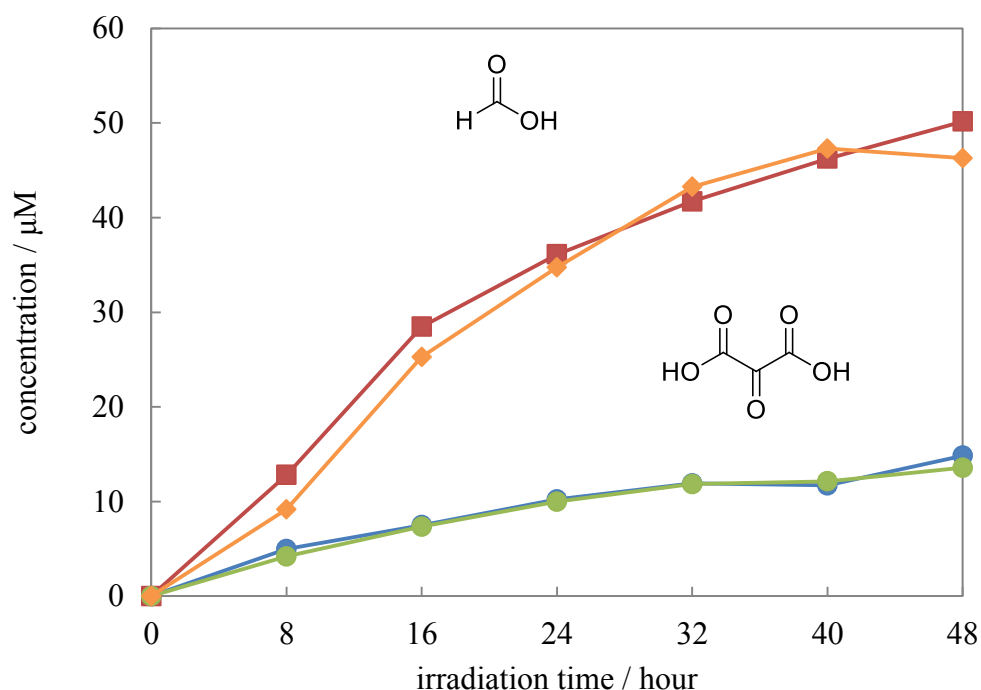


Figure 3-15 塩化物イオン存在下および過塩素酸イオン存在下において二酸化チタン光電極で光酸化されたベラトリルアルコールの有機酸分析
 Ketomalonic acid 10 mM NaCl (●) Formic acid 10 mM NaCl (■)
 Ketomalonic acid 10 mM NaClO₄ (▲) Formic acid 10 mM NaClO₄ (◆)

Figure 3-15 からベラトリルアルコールの光酸化によるケトマロン酸およびギ酸の生成が確認された。ケトマロン酸はベンゼン環の開裂によって生じたと考えられ、ギ酸はメトキシ基の開裂によって生成したメタノールが光酸化を受けて生成したものと考えられる。ケトマロン酸の濃度変化は塩化物イオン存在下と過塩素酸イオン存在下で近い値となった。この結果は次のように解釈される。すなわち、ベンゼン環の開裂には共存アニオンの影響はすくない。ベンゼン環の開裂には高い酸化力が必要であるが、遊離塩素による酸化力では開裂が進行しない可能性がある。したがって、ホールによる直接酸化によってベンゼン環の開裂が進行すると考えられる。以上のことから、塩化物イオンはベラトリルアルコールにおけるメトキシ基やアルコール等の官能基の酸化は促進するが、ベンゼン環の開裂には影響を与えないと結論付けられる。海水中において芳香族化合物を効率的に光酸化するためには遊離塩素による酸化とホールによる直接酸化を有効的に組み合わせることが重要であると考えられる。ベラトリルアルコールの光酸化プロセスを調査する実験から、光酸化プロセスに対する共存イオンの働きが明らかとなった。

3-7 まとめ

1. 二酸化チタン光電極によるベラトリルアルコールの光酸化では、陽極酸化と500°Cで熱処理した二酸化チタンが最も効果的であることが示された。
2. 塩化物イオン存在下ではベラトリルアルコールの光酸化が迅速に進んだ。これは二酸化チタン光電極上で塩化物イオンとホールとの反応によって生成した遊離塩素がベラトリルアルコールを化学的に酸化するためであると考えられる。
3. ベラトリルアルコールの光酸化に対して共存カチオンの影響は見られなかった。
4. 人工海水中においてもベラトリルアルコールの光酸化は効果的に進んだ。ただし、炭酸水素イオンが塩化物イオンの働きを阻害している可能性がある。
5. 塩化物イオンはベラトリルアルコールにおけるメトキシ基やアルコール等の官能基の酸化は促進するが、ベンゼン環の開裂には影響を与えない

3-8 参考文献

[63] Grasshoff K, Kremling K, Ehrhardt M (eds) (1983) *Methods of Seawater Analysis*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim.

[64] K. Ozawa, M. Emori, S. Yamamoto, R. Yukawa, S. Yamamoto, R. Hobara, K. Fujikawa, H. Sakama, I. Matsuda, *J. Phys. Chem. Lett.*, 55, (2014), 1953

[64] M. V. B. Zanoni, J. J. Sene, H. Selcuk, M. A. Anderson, *Environ. Sci.*, 38, (2004), 3203

[65] Z. Zainal, C. Y. Lee, M. Z. Hussein, A. KAssim, N. A. Yusof, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, 172 (2005) 316

[66] 渡辺正, 中林誠一郎, 電子移動の化学—電気化学入門, 朝倉書店, 1996

第4章 二酸化チタン光電極による水溶液中の有機酸の光酸化

4-1 はじめに

本章では二酸化チタン光電極における有機酸の光酸化プロセスについて調査した。さらに二酸化チタン光電極と BDD 電極を比較することによって光アノード電極とアノード電極における有機酸の酸化プロセスの違いを明らかにした。

4-2 BDD 電極の電極特性

まず、BDD 電極の作製について述べる。BDD 薄膜は 5 cm×5 cm、厚さ 0.2 mm のチタン基板の上に熱 CVD 法により析出させた。BDD 薄膜上に金ペーストを使用してリード線を取り接続部をエポキシで固定して BDD 電極とした。

得られた BDD 薄膜におけるボロンの組成比を SIMS により測定したところ 2000 ppm であった。この値は一般的な BDD 薄膜のボロン組成比よりも高く、得られた BDD 薄膜は高ドーピング BDD 薄膜であるといえる[67]。Figure 4-1 に BDD 薄膜の XRD を示す。JCPDS カードからダイヤモンド構造の (111) 面と (220) 面のピークがそれぞれ 43° と 75° に確認された。次に Figure 4-2 に BDD 電極の Mott-Schottky plot を示す。Mott-Schottky plot の測定条件は第 2 章の条件と同様である。Figure 4-2 より、BDD 電極の Mott-Schottky plot の傾きが右肩下がりとなった。これは BDD 電極が p 型半導体であることを示す。

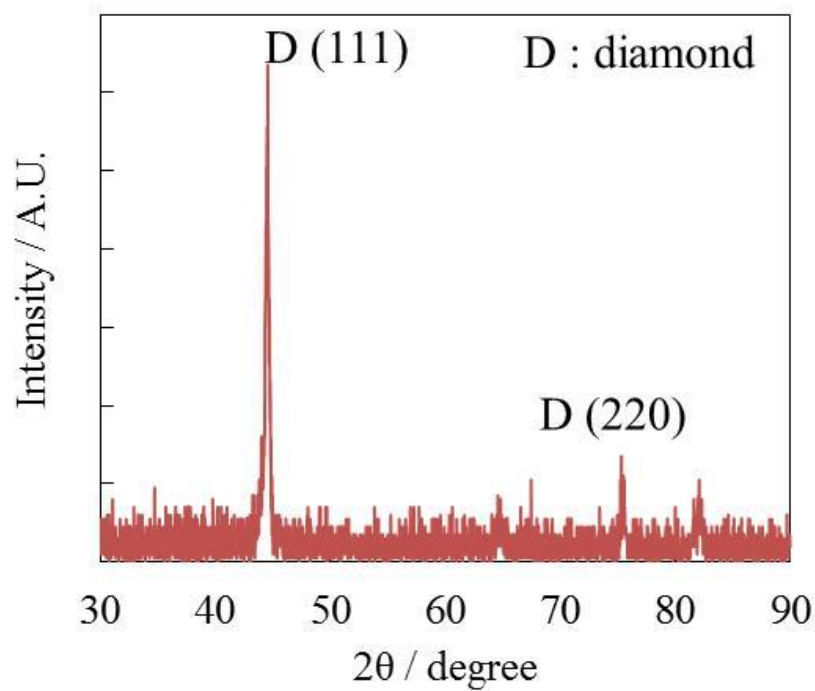


Figure 4-1. BDD 薄膜の XRD

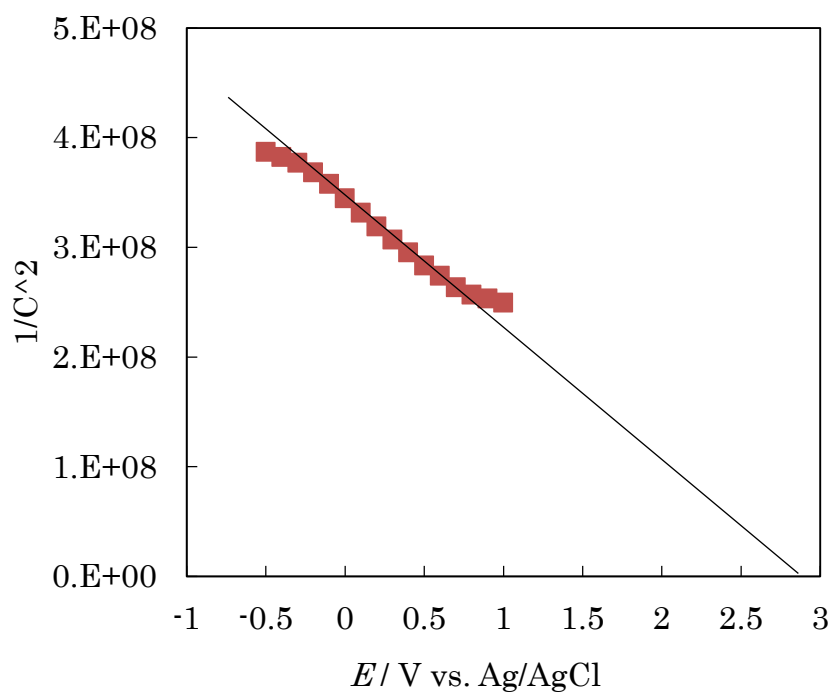


Figure 4-2. BDD 電極の Mott-Schottky plot

p型半導体の場合、フラットバンド電位は半導体の価電子帯近傍に位置する。したがって、近似直線と x 軸との交点は BDD 電極の価電子帯の位置を表すが、その値は 2.82 V vs. Ag/AgCl であった。したがって、標準水素電極を基準にとると、その値は 3.01 V vs. SHE であり、これは第 2 章で述べた二酸化チタン電極の価電子帯と近い値である。このことから本実験で用いた二酸化チタン光電極と BDD 電極はどちらも高い酸化力を有することがわかった。

4-3 二酸化チタン光電極又は BDD 電極によるヒドロキシ酸の酸化

二酸化チタン光電極および BDD 電極によるヒドロキシ酸の酸化実験について述べる。まず、二酸化チタン光電極を用いた光酸化実験の条件を示す。陽極酸化と 500°Cでの熱処理によって調製した二酸化チタンを作用極に用い、対極に白金 (25 cm²)、参照電極に飽和 Ag/AgCl 電極を用い、光源にはブラックライト (波長 : 365 nm、強度 : 3 mW/cm²) を用いた。光学セルには容積 840 ml のアクリル製のセルを用い、作用極と対極をカチオン交換膜で分離した。作用極と対極をマグネティックスターラーで攪拌した。対極側に酸素 (0.1 L/min) を供給した。水溶液には各種のヒドロキシ酸ナトリウム塩 1mM を用いた。作用極に+3 V vs. Ag/AgCl のバイアス電位を供給し、6 時間かけてヒドロキシ酸の光酸化を行った。次に、BDD 電極を用いたアノード酸化実験については、二酸化チ

タン光電極の実験と同様のセル構成を用いた。ただし、電流を定電流に設定し、電流値を二酸化チタン光電極における光酸化実験で流れた光電流の平均値とした。これは 2 つの実験において流れる電荷量を等しくするためである。有機酸の分析には HPLC と有機酸分析カラム (Shimadzu SR-102H) あるいはイオンクロマトカラム (Shimadzu IC-A3) を用いた。有機酸の酸化により生成した中間生成物の同定は retention time を比較して行った。また、中間生成物であるアルデヒドの検出には 2,4-ジフェニルヒドラジンをを用いた検出を行った。酸化実験に用いた有機酸はタルトロン酸、乳酸、グリコール酸、リンゴ酸およびマロン酸である。タルトロン酸、乳酸、グリコール酸及びリンゴ酸は α ヒドロキシ酸に分類され、マロン酸は炭素数 3 の有機酸である。

Figure 4-3 にそれぞれの構造を示す。

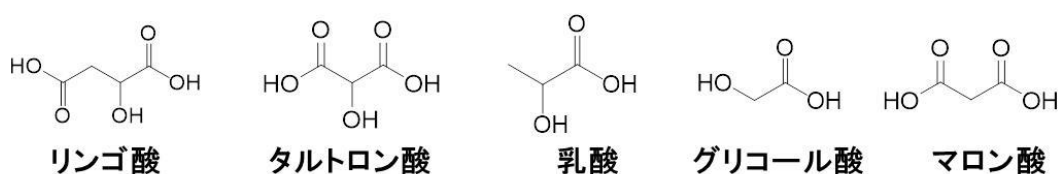


Figure 4-3. タルトロン酸、乳酸、グリコール酸、リンゴ酸およびマロン酸の構造

4-3-1 タルトロン酸の酸化プロセス

Figure 4-4 に二酸化チタン光電極および BDD 電極で酸化されたタルトロン

酸水溶液の HPLC を示す。また、同じく酸化処理されたタルトロン酸とその中間生成物の濃度変化を Figure 4-5 に示す。

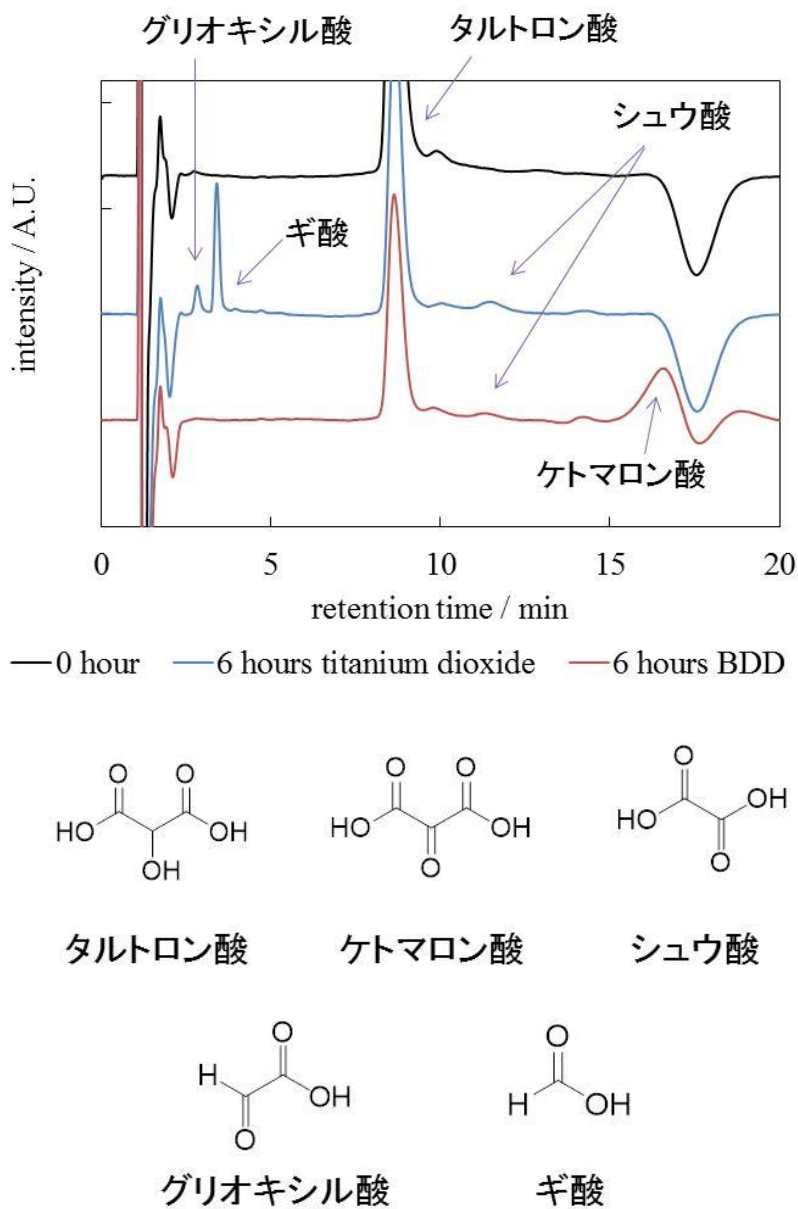
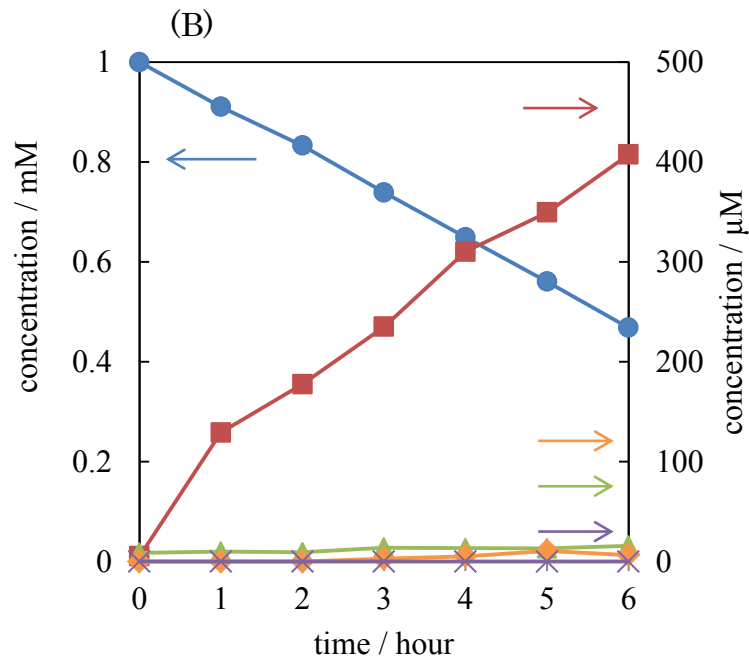
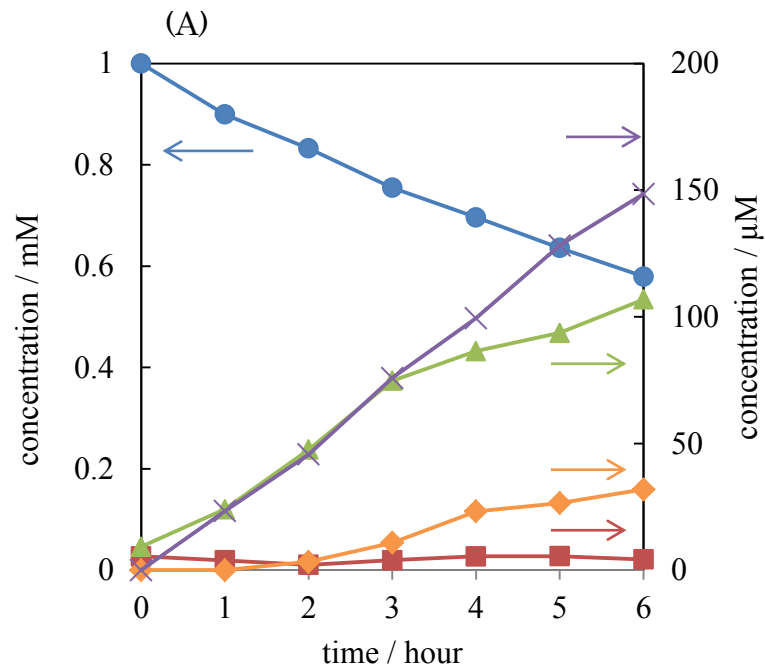


Figure 4-4. 二酸化チタン光電極および BDD 電極によって 6 時間酸化されたタルトロン酸水溶液の HPLC



● tartaric acid ■ ketomalonic acid ▲ glyoxylic acid
 ◆ oxalic acid × formic acid

Figure 4-5. 二酸化チタン光電極(A)および BDD 電極(B)にて酸化されたタルトロン酸とその中間生成物の濃度変化

二酸化チタン光電極によってタルトロン酸を光酸化した場合、主な中間生成

物としてグリオキシル酸とギ酸のピークが確認された。一方、BDD 電極を用いてアノード酸化されたタルトロン酸水溶液からはケトマロン酸とシュウ酸が確認された。中間生成物の濃度変化から、二酸化チタン光電極で光酸化した場合にはグリオキシル酸の濃度が 100 μM まで増加したが、BDD 電極でアノード酸化した試料についてはケトマロン酸のノードが 400 μM まで上昇し、両電極でのメインの中間生成物に明瞭な差が現れた。他の中間生成物の挙動から二酸化チタン光電極上ではタルトロン酸→グリオキシル酸→ギ酸の順に酸化が進むと考えられ、BDD 電極上ではタルトロン酸→ケトマロン酸→シュウ酸の順に酸化されると予想される(Figure 4-6)。

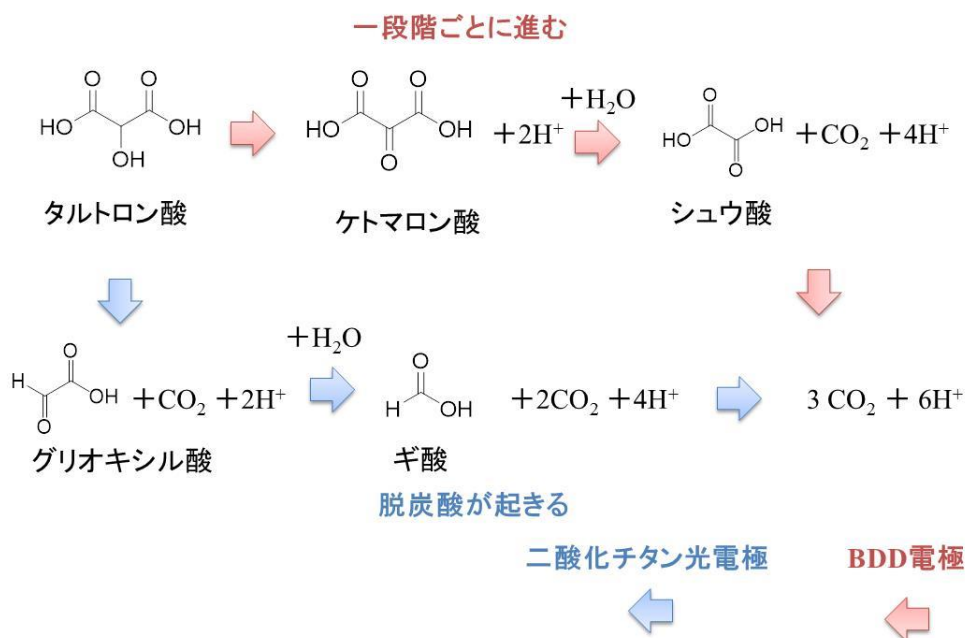
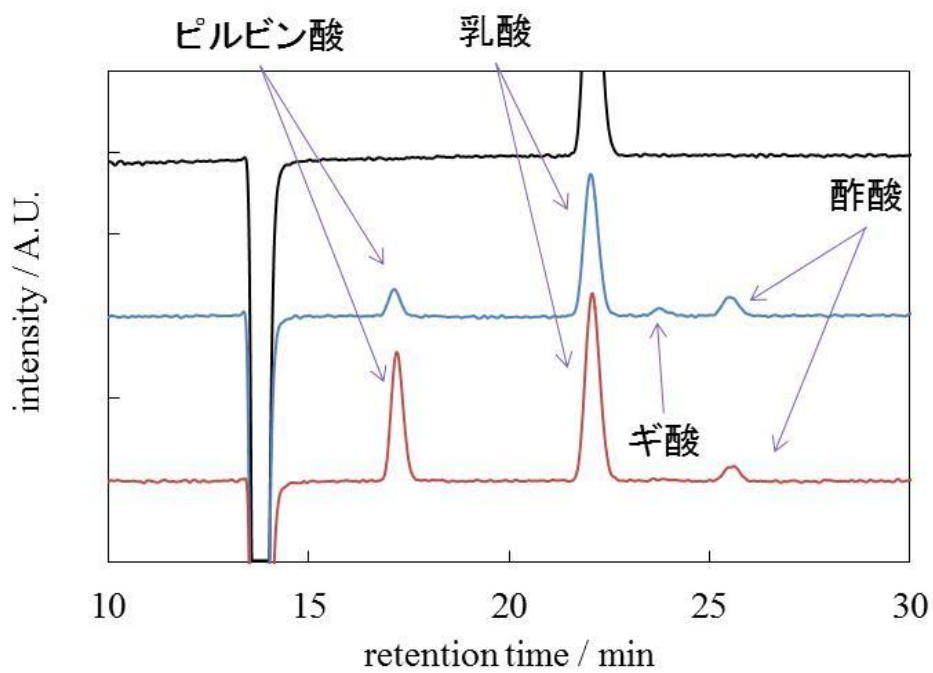


Figure 4-6. 二酸化チタン光電極および BDD 電極で酸化した場合の予想されるタルトロン酸の酸化プロセス

Figure 4-6 から明らかなように二酸化チタン光電極上では脱炭酸が優先的に進み、BDD 電極では OH 基の酸化が優先的に進んだ後に脱炭酸が進む。さらに Figure 4-5 から、これらの反応選択性が高いことが分かった。二酸化チタン光電極上でのこの選択性は有機物を素早く脱炭させ、速く低分子化する場合に有効に働くと考えられる。同じような傾向が他のヒドロキシ酸においてみられることを確認するために乳酸の分解実験を行った。

4-3-2 乳酸の酸化プロセス

Figure 4-7 に二酸化チタン光電極および BDD 電極で酸化された乳酸水溶液の HPLC を示す。また、同じく酸化処理された乳酸とその中間生成物の濃度変化を Figure 4-8 に示す。二酸化チタン光電極により光酸化された乳酸水溶液の主な中間生成物は酢酸であった。仮に、二酸化チタン光電極による酸化プロセスがタルトロン酸と同様に脱炭酸が優先するのであれば、乳酸からアセトアルデヒドが生成するはずである。そこで、二酸化チタン光電極により光酸化された乳酸水溶液からアルデヒド類の検出を試みたところ、アセトアルデヒドが検出された。したがって、乳酸の酸化経路についてもタルトロン酸と同様な傾向があると言える。一方、BDD 電極を用いてアノード酸化された乳酸水溶液の中間生成物はピルビン酸であり、やはり OH 基の酸化が優先された。



— before oxidation — after 6 hour Anatase
 — after 6 hour BDD

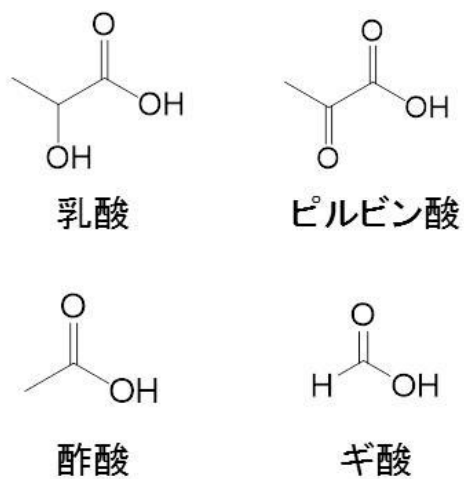
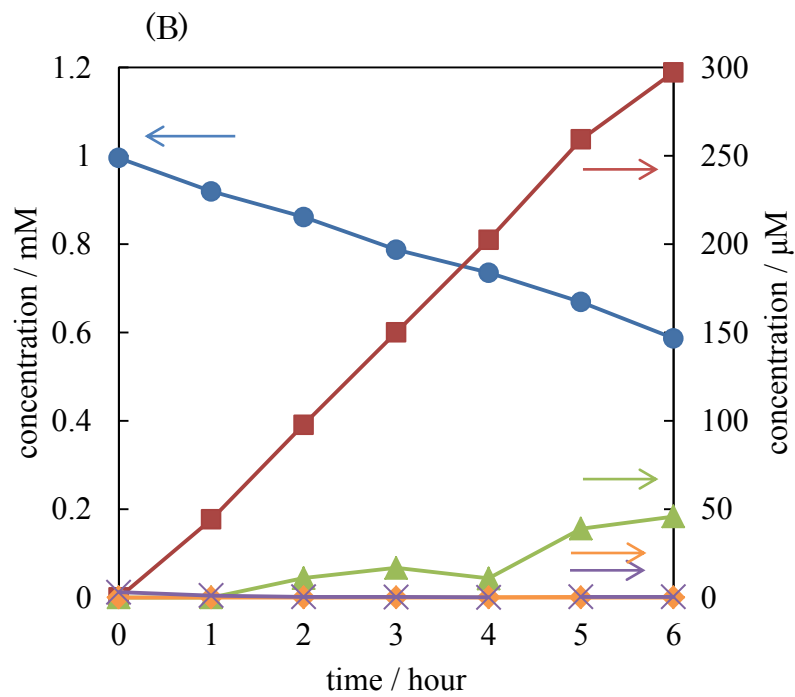
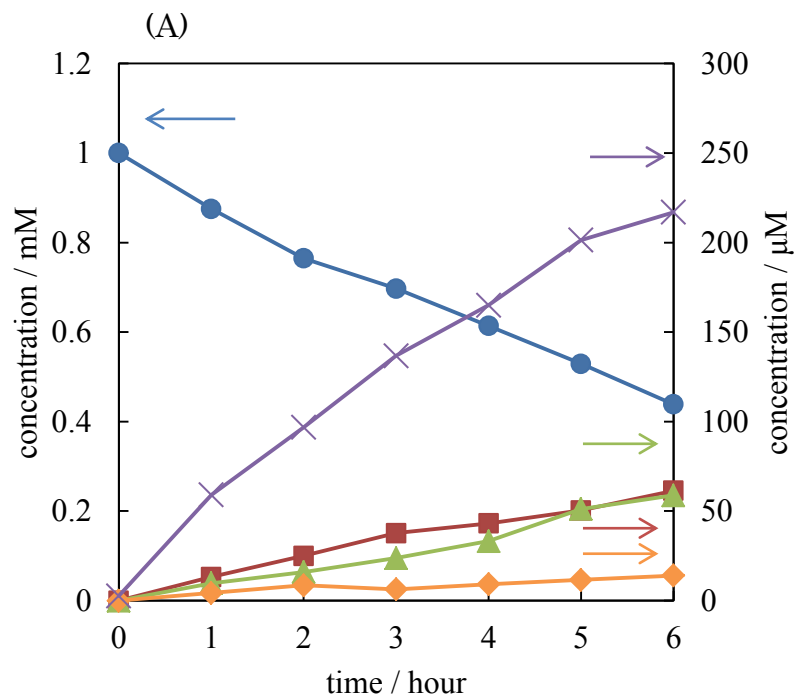


Figure 4-7. 二酸化チタン光電極および BDD 電極によって 6 時間酸化された 乳酸水溶液の HPLC



● lactic acid ■ pyruvic acid ▲ acetic acid
 ◆ formic acid × acetaldehyde

Figure 4-8. 二酸化チタン光電極(A)および BDD 電極(B)にて酸化された乳酸とその中間生成物の濃度変化

乳酸を二酸化チタン光電極で酸化した場合の主な中間生成物はアセトアルデヒドであったが、ピルビン酸のも若干生成した。6時間後のピルビン酸の濃度は61.4 μM であり、タルトロン酸の光酸化と比べて脱炭酸に対する選択性が低くなった。この結果については後で詳しく考察する。以上の結果から、乳酸の酸化プロセスにおいては二酸化チタン光電極上では脱炭酸が主に進むが若干のOH基の酸化も確認された。また、BDD電極上ではOH基の酸化が優先された (Figure 4-9)。

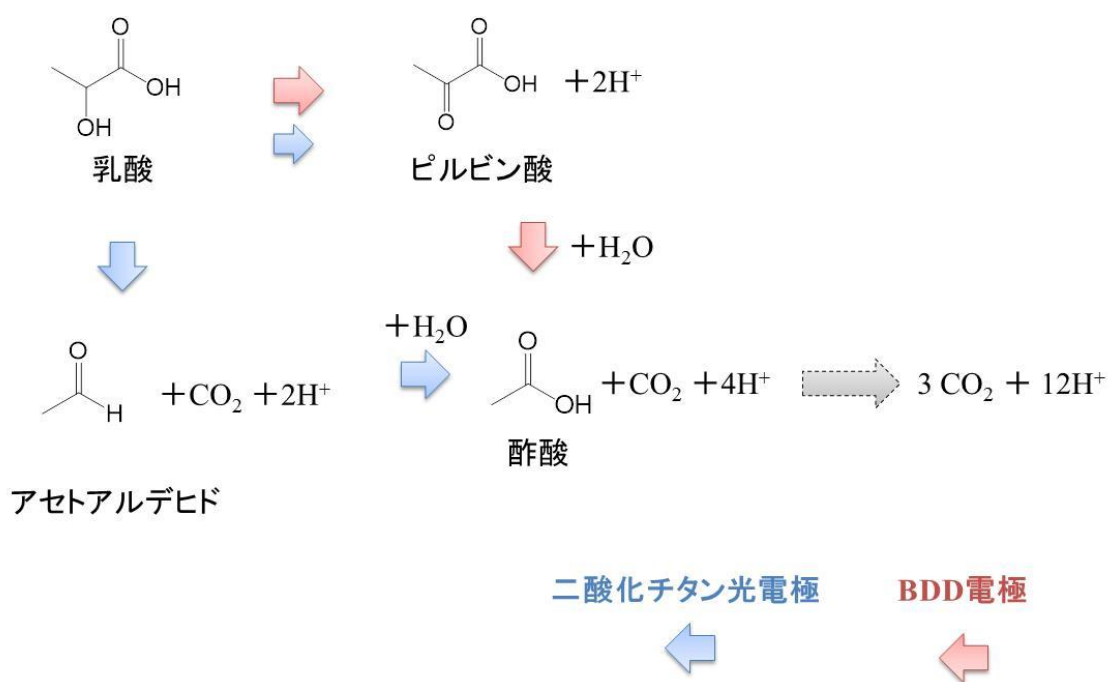


Figure 4-9. 二酸化チタン光電極および BDD 電極で酸化した場合の予想される乳酸の酸化プロセス

4-3-3 グリコール酸の酸化プロセス

Figure 4-10 に二酸化チタン光電極および BDD 電極で酸化されたグリコール酸水溶液の HPLC を示す。また、同じく酸化処理されたグリコール酸とその中間生成物の濃度変化を Figure 4-11 に示す。グリコール酸においてタルトロン酸と同様の脱炭酸が進行すれば、ホルムアルデヒドの生成が予想される。したがって乳酸と同じくアルデヒドの検出を行ったところ二酸化チタン光電極により光酸化されたグリコール酸においてホルムアルデヒドの生成が確認された。その濃度変化もまた Figure 4-11 に示す。

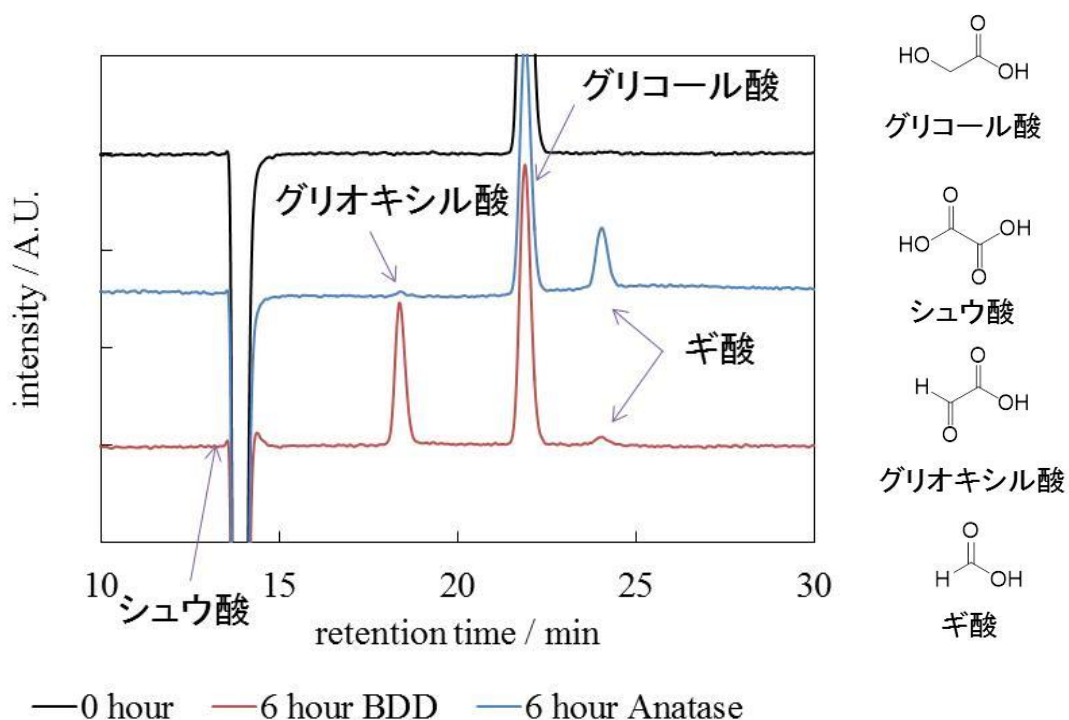


Figure 4-10. 二酸化チタン光電極および BDD 電極によって 6 時間酸化されたグリコール酸水溶液の HPLC

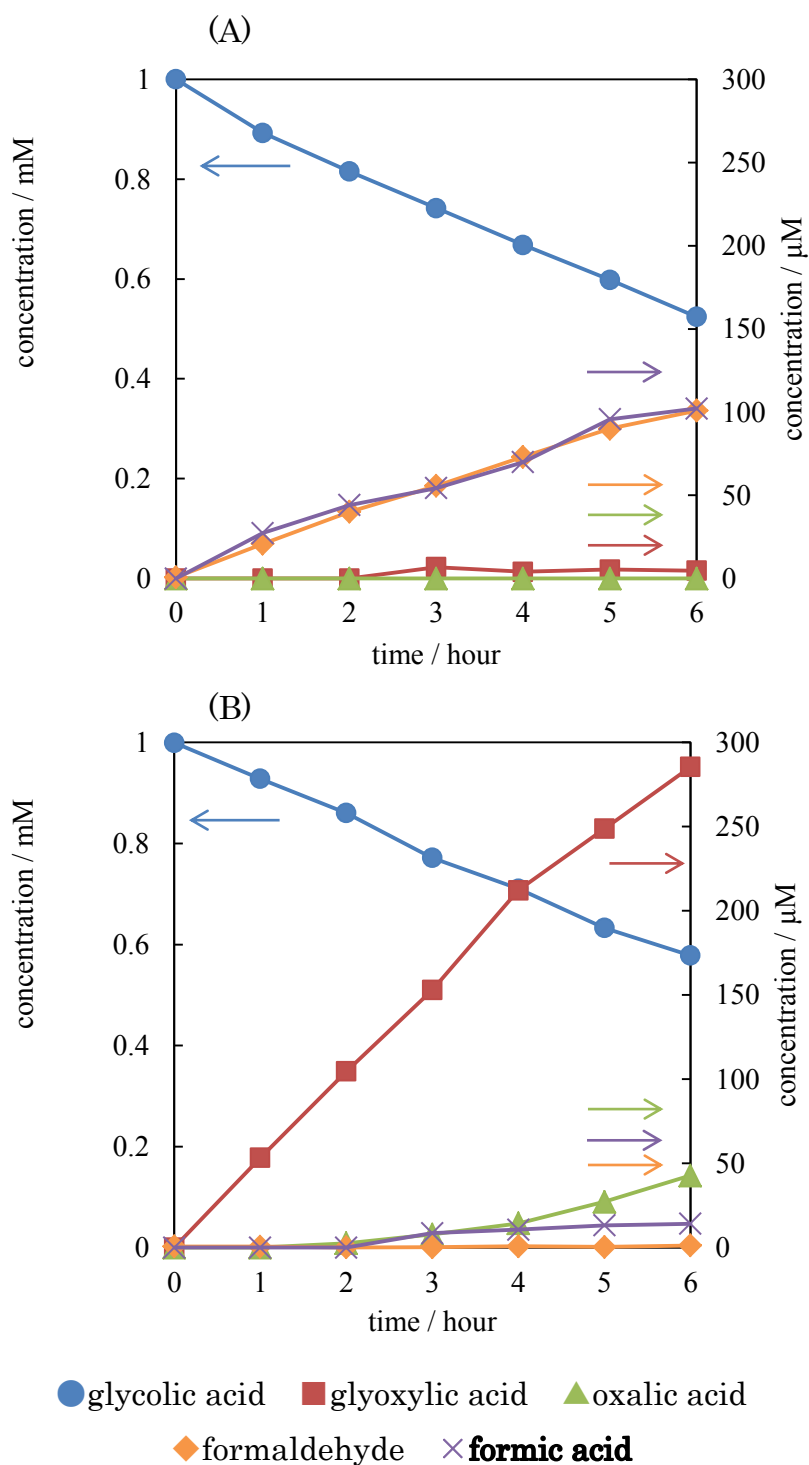


Figure 4-11. 二酸化チタン光電極(A)およびBDD電極(B)にて酸化されたグリコール酸とその中間生成物の濃度変化

得られた結果より、二酸化チタン光電極によるグリコール酸の光酸化では主な中間生成物としてホルムアルデヒドとギ酸が確認されたため、やはり脱炭酸が優先的に進行していると予想される。一方で、BDD 電極ではグリオキシル酸が主な中間生成物であり、OH 基の酸化が優先的に進行していた。また、反応選択性はタルトロン酸の酸化実験と同様に高い選択性を示した。これらの結果から予想されるグリコール酸の酸化プロセスと Figure 12 に示す。

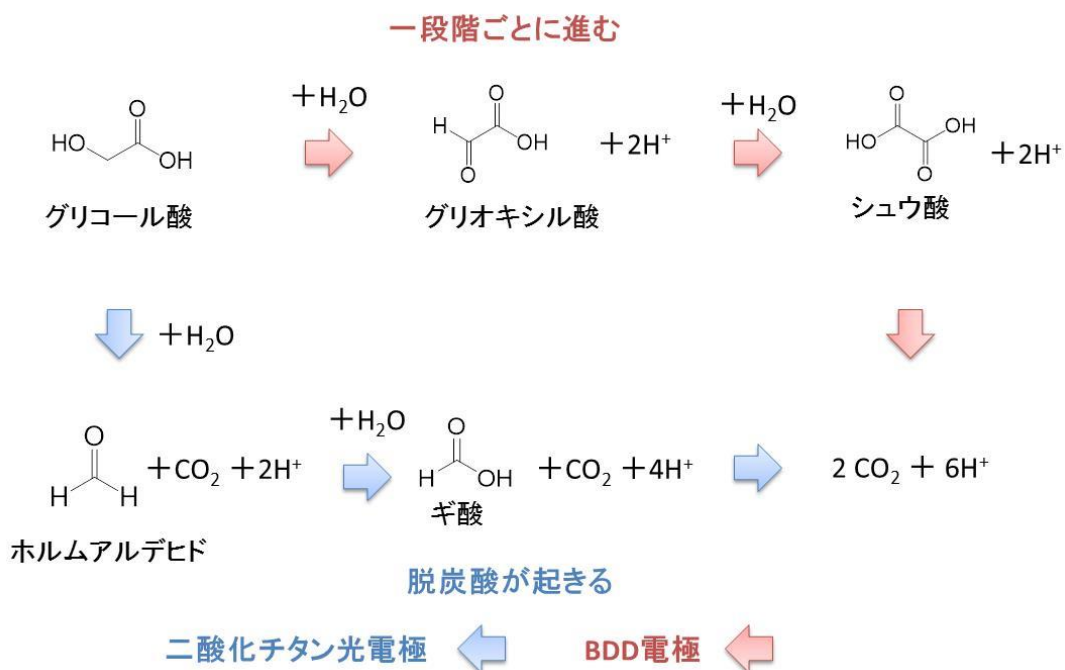


Figure 4-9. 二酸化チタン光電極および BDD 電極で酸化した場合の予想されるグリコール酸の酸化プロセス

4-3-4 マロン酸の酸化プロセス

次に α ヒドロキシ酸ではない有機酸の酸化プロセスを確認するためにマロン酸の酸化実験を行った。その結果を Figure 13 および Figure 14 に示す。

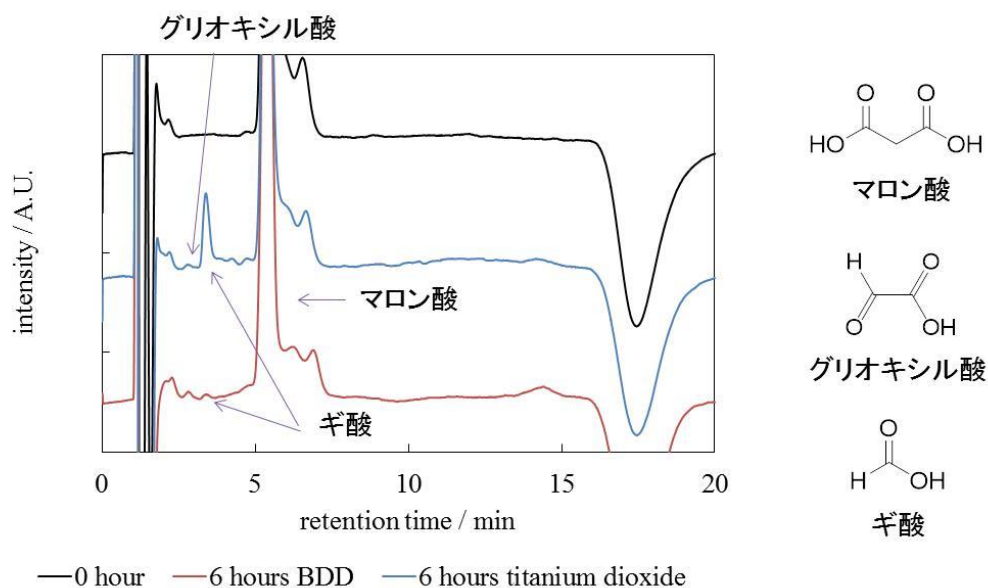


Figure 4-13. 二酸化チタン光電極および BDD 電極によって 6 時間酸化されたマロン酸水溶液の HPLC

α ヒドロキシ酸の場合にはこのような反応選択性が確認されたが、ヒドロキシ酸ではないマロン酸の場合には選択性は確認されなかった。マロン酸を二酸化チタン光電極および BDD 電極で酸化した場合にはどちらも主な中間生成物はグリオキシル酸とギ酸であった。したがって、本実験で明らかとなった酸化プロセスにおける高い選択性は α ヒドロキシ酸に特有の現象であると考えられる。

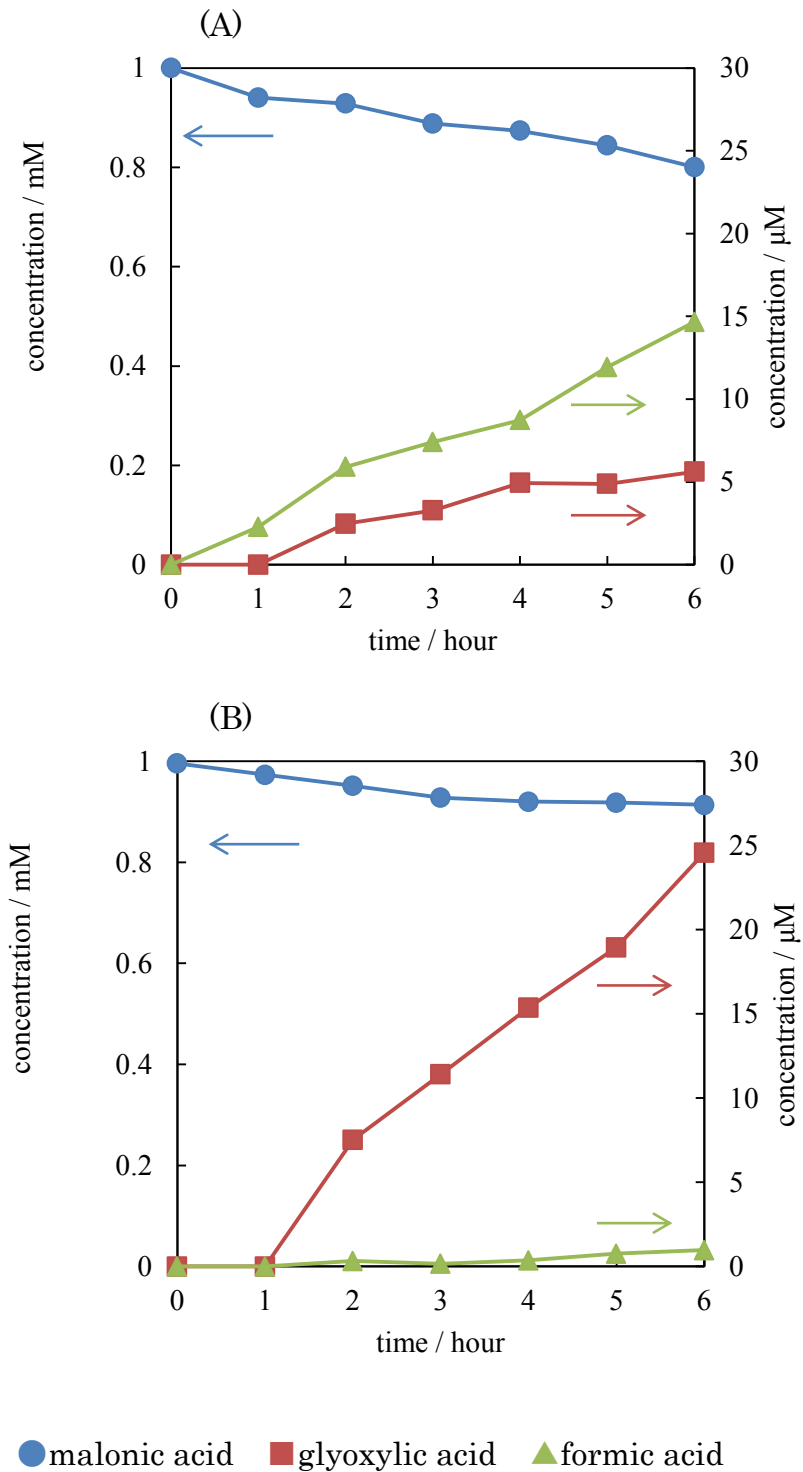


Figure 4-14. 二酸化チタン光電極(A)およびBDD電極(B)にて酸化されたマロン酸とその中間生成物の濃度変化

二酸化チタン光電極および BDD 電極を用いた α ヒドロキシ酸の酸化における高い選択性の原因として次の 3 点が挙げられる。

1. 光電極とアノード電極のキャリアの働き
2. 電極の価電子帯の位置
3. 電極触媒の働き

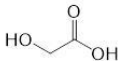
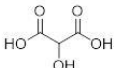

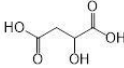
二酸化チタン光電極と BDD 電極では有機物の酸化を担うキャリアの挙振る舞いが異なる。すなわち、二酸化チタン光電極では光生成したホールが有機酸を酸化するのに対して BDD 電極では多数キャリアであるホールが有機物を酸化する [68]。このホールの生成過程の違いが上記のような反応選択性を示す原因になったと推察される。2 は電極の価電子帯の位置によって有機物に対する反応性が異なるという考えである。価電子帯が電位的に深いほど有機物を強力に酸化できるため生成する有機物は脱炭酸が優先されると考えられる。しかし、Mott-Schottky plot のけっかから、二酸化チタン光電極の価電子帯の位置は +3.0 V vs. SHE であり、BDD 電極のそれは +3.01 V vs. SHE と見積もられた。したがって、両電極の酸化力は近いものと考えられ、本実験で確認された反応選択性は価電子帯のエネルギーに関わるものではないと示唆される。次に両電極の電極触媒の働きについて考察する。二酸化チタン光電極は金属酸化物であり電極表面は OH 基で覆われていると考えられているが、BDD 電極は sp^3 結合した

炭素原子からなり、電極表面は炭素原子が **dangling bond** を形成していると考えられる[68]。このように、両電極の表面は異なった条件にあり電極触媒としての働きも非常に異なっていると予想される。例えば、二酸化チタン光電極では表面が OH 基で覆われているため有機酸分子の H や O と結合しやすいが BDD 電極の場合は表面が炭素で覆われているため有機酸分子の炭素に容易に接近できると考えられる。このような電極触媒の働きが α ヒドロキシ酸の酸化プロセスに影響を与えたことは否定できない。以上の考察から二酸化チタン光電極と BDD 電極のキャリアの振る舞いあるいは電極触媒の機能が α ヒドロキシ酸の脱炭酸および OH 基の酸化プロセスに対する選択性を支配していると考えられる。しかし、どちらの要因がより重要か明らかにするためには、さらなる検証が必要であろう。

4-4 α 位の電子供与性が反応選択性に与える影響

α ヒドロキシ酸を二酸化チタン光電極で光酸化した場合、脱炭酸した有機酸の末端はアルデヒドになる。一方、BDD 電極により酸化した場合にはケト有機酸が生成した。Table 4-1 に α ヒドロキシ酸を二酸化チタン光電極および BDD 電極により 6 時間酸化した場合に生成したアルデヒド型中間生成物とケト有機酸の濃度を示す。この結果より、乳酸を二酸化チタン光電極で光酸化した場合

Table 4-1 二酸化チタン光電極および BDD 電極による酸化により生成したアルデヒド型中間生成物とケト有機酸の濃度

	グリコール酸 		タルトロン酸 		乳酸 		リンゴ酸 	
	濃度[μM]	Anatase	BDD	Anatase	BDD	Anatase	BDD	Anatase
Keto organic acid	4.8	285.5	4.3	407.6	61.4	297.3	0	255.4
Aldehyde	100.9	1.2	106.9	15.9	217.0	0.3	348.1	0

のケト有機酸の濃度が他の α ヒドロキシ酸と比較して 10 倍以上高いことが確認できる。乳酸の光酸化においては OH 基の酸化も並行して進行しており他の α ヒドロキシ酸と比較して脱炭酸が進みにくいと考えられる。乳酸の構造に注目すると、乳酸では α 位にメチル基が存在し、これが C-C 結合に電子を供給するために脱炭酸反応が遅くなったと予想される。この仮説を確かめるために α 位に電子供与性のエチル基が存在する 2-ヒドロキシ酪酸の酸化実験を行った。さらに、Table 4-1 のヒドロキシ酸の酸化における BDD 電極の反応選択性は非常に高いが、 α 位に電子吸引性の官能基が存在する場合には脱炭酸も進行すると予想される。そこで α 位に電子吸引性であるフェニル基を持つマンデル酸の酸化実験も実行した。

Figure 4-15、Figure 4-16 は2-ヒドロキシ酪酸とマンデル酸を二酸化チタン

光電極および BDD 電極で酸化した時の有機酸と中間生成物の濃度変化を示す。

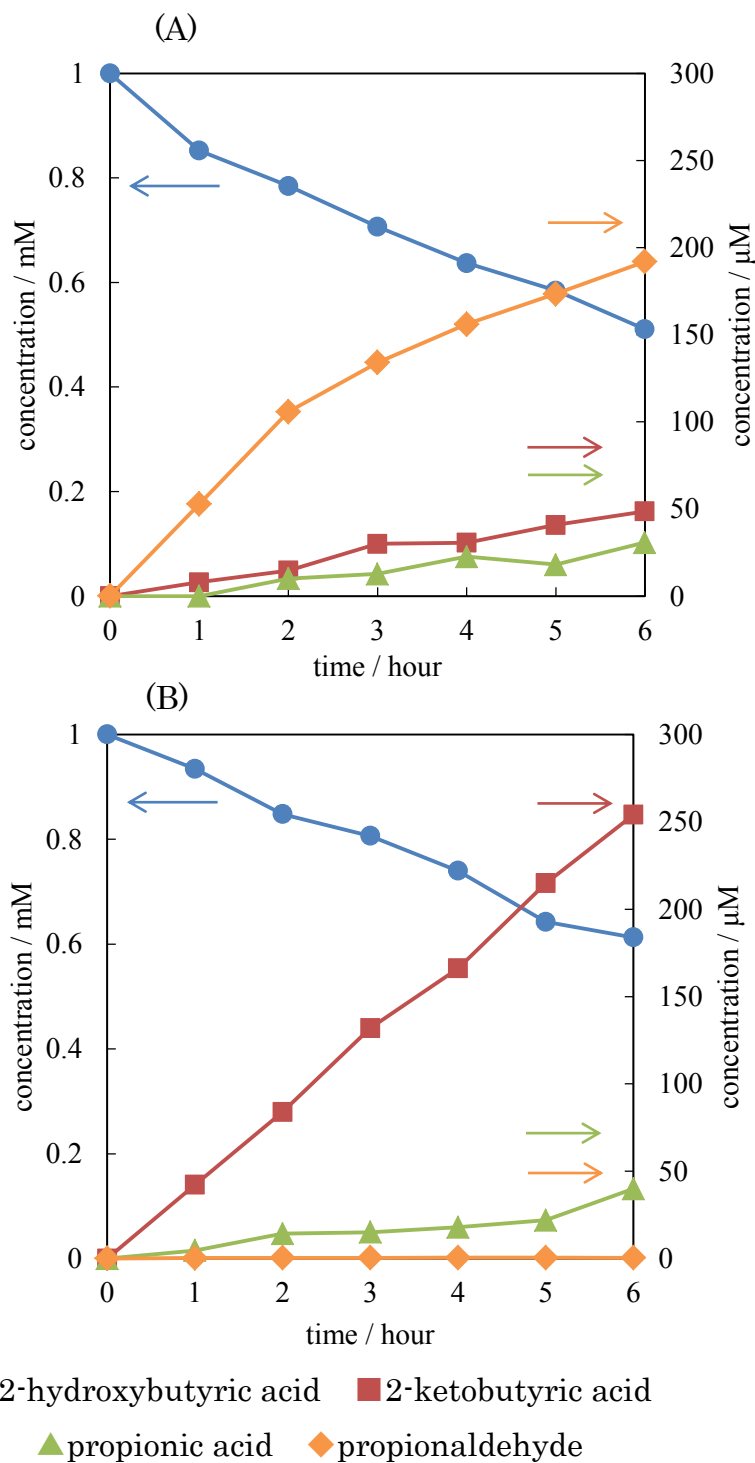
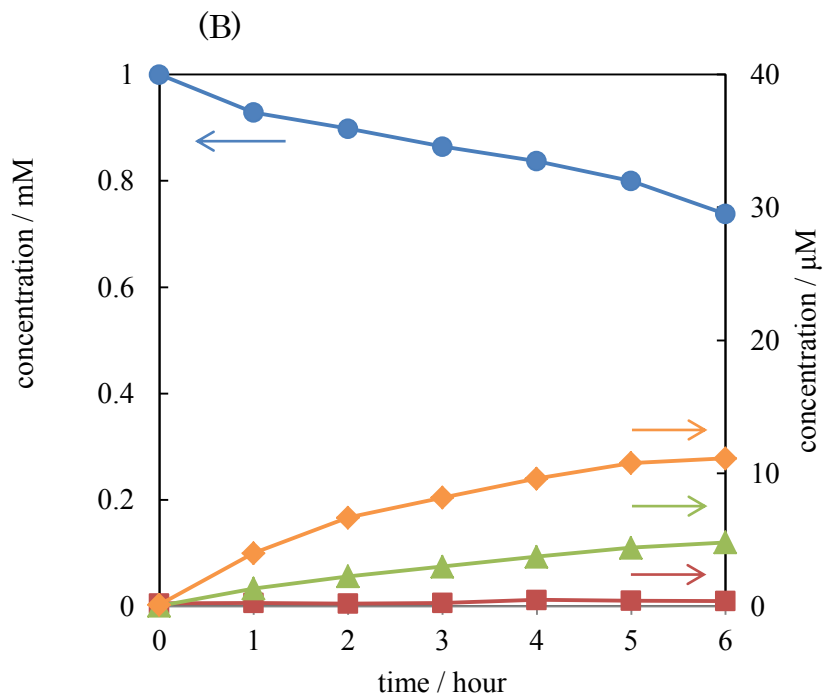
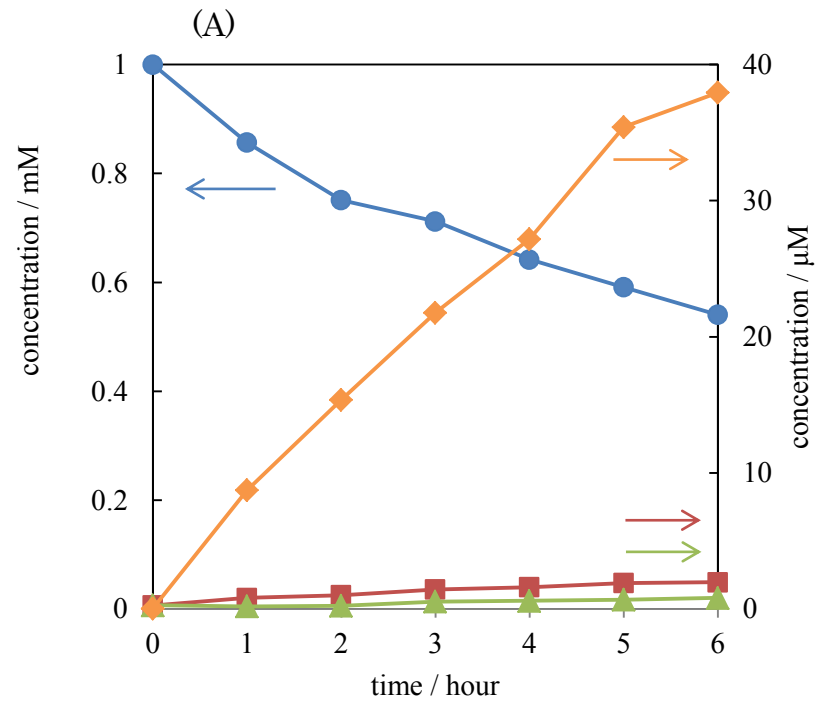


Figure 4-15. 二酸化チタン光電極(A)および BDD 電極(B)にて酸化された2-ヒドロキシ酪酸とその中間生成物の濃度変化



● mandelic acid ■ phenylglyoxylic acid ▲ benzoic acid ◆ benzaldehyde

Figure 4-16. 二酸化チタン光電極(A)および BDD 電極(B)にて酸化されたマンデル酸とその中間生成物の濃度変化

Figure 4-15 から二酸化チタン光電極により 2-ヒドロキシ酪酸を光酸化した場合の主な中間生成物はプロピオンアルデヒドであり、BDD 電極でアノード酸化した場合の主な中間生成物は 2-ケト酪酸であった。この結果は他の α ヒドロキシ酸の酸化実験の傾向と一致する。しかし、二酸化チタン光電極による 2-ヒドロキシ酪酸では 2-ケト酪酸の生成も確認された。6 時間光酸化した後の 2-ケト酪酸の濃度は $48.7 \mu\text{M}$ であり、この結果は乳酸を二酸化チタン光電極により光酸化した場合のピルビン酸の生成量とよく合致している。したがって、 α 位のエチル基の存在が脱炭酸を抑制したと考えられ、その原因はエチル基の電子供与性にあると示唆される。

Figure 4-16 より、BDD 電極を用いてマンデル酸をアノード酸化した場合の主な中間生成物はベンズアルデヒドであり、二酸化チタン光電極による光酸化でもベンズアルデヒドが多く検出された。したがって、BDD 電極においてマンデル酸の脱炭酸が進行し、これはフェニル基の電子吸引性により C-C 結合間の電子密度が減少したことによるものと考えられる。しかし、注目すべきことは BDD 電極上においてフェニルグリオキシル酸の生成がほとんど確認されなかったことである。 α 位に電子供与基が存在するヒドロキシ酸を光酸化することにより二酸化チタン光電極の反応選択性が低下したが、完全に OH 基の酸化に移行することはなかったことを考慮すると、BDD 電極上において OH 基の酸化が

ほとんど見られなくなったことは驚くべきことである。しかし、BDD 電極を用いてマンデル酸をアノード酸化した場合の中間生成物の濃度が著しく低いことを考えると、BDD 電極上におけるマンデル酸の酸化プロセスは他の α ヒドロキシ酸とは異なる可能性を否定できず、この点を明らかにするためには分子構造の類似したヒドロキシ酸の酸化実験を検討する必要がある。

4-5 まとめ

1. タルトロン酸を二酸化チタン光電極および BDD 電極で酸化したところ、二酸化チタン光電極では脱炭酸が優先的に進み、BDD 電極では OH 基の酸化が優先された。この反応選択性は二酸化チタン光電極および BDD 電極におけるキャリアの働きおよび電極触媒の機能が関係していると考えられる。
2. タルトロン酸の酸化における高い選択性はグリコール酸、リンゴ酸の酸化でも確認され、この現象が α ヒドロキシ酸に特有であることが分かった。一方で、 α ヒドロキシ酸ではないマロン酸の酸化ではこの選択性は確認されなかった。
3. 二酸化チタン光電極および BDD 電極を用いた α ヒドロキシ酸の酸化においては、 α ヒドロキシ酸の α 位における官能基の電子供与性が反応選択性に影響を与えると考えられ、電子供与性の場合には OH 基の酸化が進みやすく、

電子吸引性の場合には脱炭酸が促進されると示唆された。

4-5 参考文献

[67] Y. Honda, T. A. Ivandini, T. Watanabe, K. Murata, Y. Einaga,

Diamond Relat. Mater., 40, (2013), 7

[68] A. Zeng, V. F. Neto, J. J. Gracio, Q. H. Fan, *Diamond Relat. Mater.*,
43, (2014), 12

第 5 章 総括

本研究では二酸化チタン光電極を用いた海水の浄化を目的として有機物に対して高活性な二酸化チタンの調製とベラトリルアルコールおよび有機酸の酸化分解プロセスについて調査してきた。また、共存イオン存在下におけるベラトリルアルコールの光酸化挙動を調べることで海水中に含まれるイオンの働きを調べた。

第 2 章では硝酸中での陽極酸化および空気下での熱処理により二酸化チタンを作製した。SEM による観察から調製した二酸化チタンにおいて約 50 nm のナノポーラス構造が確認され、広い表面積を有していることが確かめられた。さらに EDS による断面プロファイルを測定したところ二酸化チタン表層における酸素の存在比がバルク方向へ向かって緩やかに減少していることがわかり、二酸化チタンの熱処理温度を上げることによって膜厚が 1~2 μm と増加することを明らかにした。また、UPS、Mott-Schottky plot により二酸化チタンの電極特性を評価し、調製した二酸化チタンが一般的な二酸化チタンとよく一致したバンド構造を持っていることを確かめた。

第 3 章ではまず、調製した 5 種類の二酸化チタンからベラトリルアルコールの光酸化に対して最も活性の高い二酸化チタン電極を選択した。結果的に 500 $^{\circ}\text{C}$ で熱処理を施した二酸化チタンが最も高い光酸化速度を示したが、これは 500 $^{\circ}\text{C}$

で焼成した二酸化チタンが高い結晶性とキャリア密度を持っているためであった。結晶性とキャリア密度のどちらか一方が低すぎる場合にはベラトリルアルコールの光酸化に対する活性は著しく低下した。

次に、二酸化チタン光電極を用いたベラトリルアルコールの光酸化に対する共存アニオンの働きについて調査した。海水に含まれる共存イオンの働きを調べたところ、塩化物イオンの共存下で光酸化速度が向上した。これは二酸化チタン光電極上において塩化物イオンがホールによって酸化され、遊離塩素が発生するためであると考えられた。そこで、二酸化チタン光電極上において実際に遊離塩素が生成することを確認した。さらに、ベラトリルアルコールの光酸化プロセスに対する共存イオンの影響を調べるため、光酸化において生成したベラトリルアルコールの中間生成物を詳細に調査した。その結果、塩化物イオン存在下でのベラトリルアルコールの光酸化ではプロトカテク酸およびベンゼントリオールの存在が中間生成物として検出され、塩化物イオン存在下ではベラトリルアルコールの光酸化が迅速に進むことが確認された。また、ベラトリルアルコールの光酸化に伴う有機酸の検出実験から、芳香族環の開裂には共存イオンの影響は少ないことが分かった。これらの結果から、芳香族環を持つ難分解性の有機物を海水中で効率よく光酸化するには二酸化チタン光電極上で生成する遊離塩素とホールによる直接酸化が必要であることが明らかとなった。

第4章では二酸化チタン光電極による有機酸の光酸化プロセスに関する知見を得るため、二酸化チタン光電極によるヒドロキシ酸の光酸化実験を行い、酸化プロセスをBDD電極と比較した。その結果、二酸化チタン光電極では α ヒドロキシ酸の脱炭酸が優先的に進んだが、BDD電極ではOH基の酸化が優先され、その後脱炭酸が進んだ。この選択性は二酸化チタン光電極およびBDD電極におけるホールの生成過程に起因していると考えられる。

二酸化チタン光電極を用いて人工海水中においてベラトリルアルコールが迅速に光酸化されたことから、陽極酸化によって作成した二酸化チタン光電極が海水の浄化に効果的であることが示された。また、その光酸化過程における共存イオンの働きについて知見が得られ、光酸化プロセスに対する共存イオンおよび光生成したホールの役割が明らかとなった。

研究業績

(主著論文)

- 1) Kodama D, Uchiyama E, Kohno Y, Tomita Y, Kobayashi K, Maeda Y () Photoanodic behavior of veratryl alcohol on a titanium dioxide photoelectrode in aqueous solution containing chloride ion. 表面技術:

(関連論文)

- 1) Hosoi T, Kodama D, Kohno Y, Tomita Y, Kobayashi K, Maeda Y (2014) Electrochemical response of diamond electrode to methylene blue in aqueous solution. 表面技術 65:1-4

(国際学会)

- 1) Photooxidation treatment of organic materials on titanium dioxide photoelectrode in aqueous solution containing sodium chloride.
Daiyu Kodama, Yoshiumi Kohno, Yasuhisa Maeda
Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science
October 2012, Honolulu, USA
- 2) Oxidation Process of Organic Acid on Titanium Dioxide Photoelectrode and Boron Doped Diamond Electrode.
Daiyu Kodama, My Duc, Yoshiumi Kohno, Yasuhisa Maeda, Hiroyuki Hanyu, Masatoshi Sakurai
The 65nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry
September 2014, Lausanne, Switzerland
- 3) The electrochemical response of the cell consisting Ce³⁺, Ce⁴⁺/ boron-doped diamond and Zn²⁺/Zn.
Mieko Yanagawa, Daiyu Kodama, Yoshiumi Kohno, Yasuhisa Maeda, Hiroyuki Hanyu, Masatoshi Sakurai
The 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry
September 2011, Niigata, Japan
- 4) Anodic oxidation treatment of p-nitrophenol in aqueous solution by using diamond electrode.

Yasuhisa Maeda, Takaomi Saeki, Daiyu Kodama, Yoshiumi Kohno, Hiroyuki Hanyu, Masatoshi Sakurai
September 2013, Riva del Garda, Italy

(国内学会)

- 5) 二酸化チタン光電極による水溶液中の有機物の光酸化における共存アニオンの影響
小玉大雄, 河野芳海, 前田康久
第 34 回電解技術討論会—ソーダ工業技術討論会— 2010 年 11 月 横浜
- 6) 二酸化チタン光電極による塩化物イオン存在下での水溶液中の有機物の光酸化
小玉大雄, 佐伯貴臣, 河野芳海, 前田康久
電気化学会第 78 回大会 2011 年 3 月 横浜
- 7) 二酸化チタン光電極による水溶液中のベラトリルアルコールの光酸化挙動
小玉大雄, 佐伯貴臣, 河野芳海, 前田康久
電気化学秋季大会 2011 年 10 月 新潟
- 8) 二酸化チタンの光電極特性と海水処理への応用
小玉大雄, 河野芳海, 前田康久
第 35 回電解技術討論会—ソーダ工業技術討論会— 2011 年 11 月 京都
- 9) 二酸化チタン光電極およびダイヤモンド電極による水溶液中の有機物の酸化
小玉大雄, 河野芳海, 前田康久
第 36 回電解技術討論会—ソーダ工業技術討論会— 2012 年 10 月 滋賀
- 10) 二酸化チタン光電極およびダイヤモンド電極による水溶液中の有機物の酸化
小玉大雄, 河野芳海, 前田康久
電気化学会第 79 回大会 2012 年 3 月 静岡
- 11) 二酸化チタン光電極を用いた水溶液中のベラトリルアルコールの塩化物イオン存在下での光酸化挙動
小玉大雄, 糸野雅司, 河野芳海, 前田康久
電気化学秋季大会 2013 年 9 月 東京
- 12) 水溶液中の有機物の酸化におけるダイヤモンド電極と二酸化チタン光電極の応答性比較
小玉大雄, 河野芳海, 前田康久, 櫻井正俊, 羽生博之
電気化学会第 82 回大会 2015 年 3 月 横浜

謝辞

本研究を遂行するにあたり、ご指導とご教示ならびにご鞭撻を受け賜りました静岡大学 創造科学技術大学院 自然科学系教育部 前田康久教授に深く感謝の意を表します。

また、本研究を遂行するにあたり、実験のご指導、ご助力をいただきました静岡大学 創造科学技術大学院 自然科学系教育部 小林健吉郎教授に深く感謝申し上げます。

本論文の審査及び論文作成にあたり貴重なご指導とご助言をいただきました静岡大学 創造科学技術大学院 自然科学系教育部 佐古猛教授 および同じく依田秀実教授に心より感謝申し上げます。

本研究において、実験の御指導、御助力をいただきました静岡大学 工学研究科 富田靖正准教授ならびに、静岡大学 工学研究科 河野芳海助教に深く感謝いたします。

また、本研究において、実験の御指導、御助力をいただきました静岡大学共同利用機器センター センター員 友田和一氏に深く感謝申し上げます。

さらに、本研究において御助力とご相談をいただきました静岡大学 工学研究科 化学バイオ工学専攻 My Duc さん、浅羽龍真君、千野診光貴君、中村岳未君、水野貴文君ならびに学部4年生の皆様心より感謝いたします。

最後に私を支えていただいた私の家族に心より感謝いたします。

本論文の著作権は国立大学法人静岡大学創造科学技術大学院自然科学系教育部 光・ナノ物質機能専攻 小玉大雄が所有しています。本論文の無断複写および無断転載を禁止します。

ただし、著者は本論文の複写権を国立大学法人静岡大学および前田康久教授に承諾します。

平成 27 年 6 月 25 日

小玉大雄