

金担持塩化銀光触媒による塩水からの次亜塩素酸合成

(阪大院基礎工) ○島袋 善文・白石 康浩・平井 隆之

Photocatalytic generation of hypochlorous acid on gold-loaded silver chloride in chloride solutions (Graduate School of Engineering Science, Osaka University) ○Yoshifumi Shimabukuro, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai

Hypochlorous acid (HClO) is manufactured by electrolysis of chloride (Cl^-) solutions, which requires enormous electric energy ($\text{NaCl} + 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HClO} + \text{NaOH}$; $\Delta G^\circ = +161 \text{ kJ mol}^{-1}$). We found that silver chloride powders loaded with gold particles (Au/AgCl), when photoirradiated in Cl^- solutions with O_2 under visible light, successfully produce HClO. Photocatalytic reactions were carried out in pure water or 550 mM NaCl solution (50 mL) containing catalyst (100 mg) under air bubbling at room temperature using a Xe lamp ($\lambda > 420 \text{ nm}$). The time-dependent change in the amount of HClO formed shows that bare AgCl in a NaCl solution scarcely generates HClO. Photoirradiation of Au/AgCl in pure water also does not generate HClO, but photoirradiation in Cl^- solution produces HClO very efficiently, indicating that loading of Au particles and the use of Cl^- solution is necessary. Action spectra, XPS, and CV analysis suggest the photoreaction mechanism on Au/AgCl in the Cl^- solutions: plasmon activation of Au particles by visible light produces the electron and hole pairs. The electrons are consumed by the reduction of O_2 , and the holes oxidize lattice Cl^- of AgCl around the Au particles (HClO production). The Cl^- in solution compensate for the removed lattice Cl^- and stably produce HClO.

Keywords : Silver chloride; Au particles; Hypochlorous acid; Photocatalysis

次亜塩素酸 (HClO) は膨大な電気エネルギーを用いる塩水の電気分解により合成されている ($\text{NaCl} + 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HClO} + \text{NaOH}$; $\Delta G^\circ = +161 \text{ kJ mol}^{-1}$)。本研究では、金粒子を担持した塩化銀触媒 (Au/AgCl) を、塩化物イオン (Cl^-) を含有する水溶液に懸濁させて O_2 存在下で可視光を照射すると HClO が効率よく生成することを見出した。光触媒反応は、触媒 (100 mg) を純水または 550 mM NaCl 溶液 (50 mL) に懸濁させ、室温、空気流通下、Xe ランプ ($\lambda > 420 \text{ nm}$) により光照射することにより行った。生成した HClO 量の時間変化を Figure に示す。NaCl 水溶液中に AgCl を懸濁させた場合にはほとんど HClO は生成しない。純水中で Au/AgCl に光照射を行っても HClO はほとんど生成しないが、 Cl^- 溶液中では効率よく HClO が生成し、Au 粒子の担持および Cl^- 溶液が必要であることがわかる。アクションスペクトル、XPS、CV 測定などの各種分光分析により反応メカニズムを推定した。金粒子の可視光プラズモン吸収により生成した励起電子が O_2 を還元して消費され、正孔は AgCl の骨格塩素を酸化することにより HClO を生成する。この際、消費された骨格塩素は溶液中の Cl^- から補填されることにより、安定的に HClO が生成すると考えられる。

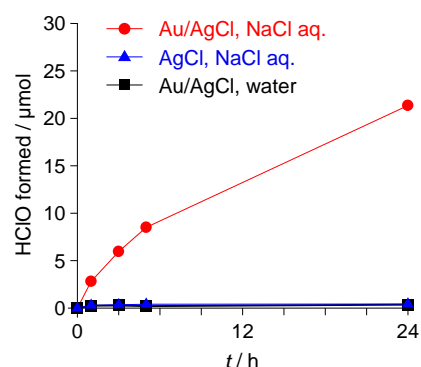


Figure. Time course for the amount of HClO formed. Reaction conditions; pure water or 550 mM NaCl solution (50 mL), catalyst (100 mg), air bubbling, $\lambda > 420 \text{ nm}$ (Xe lamp).