

チタニア薄膜の紫外光照射に伴う色素の吸着特性の変化

田上 光太郎, 錦織 広昌

信州大学大学院理工学系研究科環境機能工学専攻 (〒380-8553 長野県長野市若里 4-17-1)

Change in Adsorption Properties of Dyes on Titania Film during UV Irradiation

Kotaro TAGAMI and Hiromasa NISHIKIORI

Department of Environmental Science and Technology, Graduate School of Science and Technology, Shinshu Univ.,
4-17-1 Wakasato, Nagano, Nagano 380-8553

Abstract: Titania film surface exhibits superhydrophilicity after UV irradiation due to its photocatalytic function. This is caused by a change in the density of the surface hydroxyl groups, which changes the surface charge density. Titania films were prepared by a simple sol-gel method in order to observe change in the titania surface charge during UV irradiation. The amounts of some xanthene dyes adsorbed on titania films were examined as a function of UV irradiation time. The increment in the adsorption amount of more negative dye versus the UV irradiation time was higher. This result indicated that the titania surface charge became more negative by the UV irradiation. It was reported that hydroxyl groups formed on titania particle surface during UV irradiation. The surface dissociates hydroxyl ions into a water phase and has positive charge, which was supported by the present study.

Key Words: Photocatalyst; Titania; Surface Charge; Adsorption; Xanthene Dye

1. はじめに

チタニアは近紫外光 (<約 400 nm) 照射のもとで光触媒活性を示し, 有機物分解特性や超親水性を示すことから, 防汚, 殺菌など利用されている¹⁾. また, チタニアは半導体特性を示すことから, 次世代の太陽電池の一つである色素増感太陽電池の負電極材料としても注目されており, 色素の吸着特性が重要となる. チタニア薄膜表面が紫外光照射により超親水性を示す際には, チタニア表面では水酸基の密度が増加するため^{1,2)}, 表面電荷密度が変化し, それに伴って色素の吸着特性も変化すると考えられる. 本研究では, チタニア表面電荷の変化を観測するため, チタニア薄膜への紫外光照射時間に伴う種々のキサントン系色素の水溶液からの吸着量の変化を調べた.

2. 実験

エタノール 37.3 mL, チタンテトライソプロポキシド 7.5 mL, 硝酸 0.32 mL, 純水 0.30 mL を混合してチタニアゾルを調製し, これを用いてスライドガラス (76 mm × 26 mm 厚さ 0.8~1.0 mm) に 10.0 $\mu\text{m s}^{-1}$ の速度で 10 回ディップコーティングし, 500°C で 30 分間焼成した.

以上の操作により得られた薄膜試料に, UV ランプ (ブラックライト) を 1~5 時間照射した. 純水 1 mL を試料全体に広がるように均一に滴下し, 自然乾燥後, FTIR スペクトルを測定し, 水

の吸着量を評価した.

また, 別の試料に UV ランプを 1~5 時間照射し, $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ のキサントン系色素 (エリスロシン B, エオシン Y, フルオレセイン, ローダミン 6G, ローダミン B) の水溶液 40 mL に 80 分間浸漬した後, 自然乾燥させた. これらについて, UV-Vis 吸収スペクトルを測定し, 色素の吸着特性を評価した. UV-Vis 吸収スペクトルの吸光度を可視領域にわたって積分することにより, それぞれの色素の吸着量を算出した.

用いた色素の酸解離定数 (pK_a) を括弧内に示すと, エリスロシン B (3.20), エオシン Y (3.75), フルオレセイン (4.45), ローダミン 6G (6.13), ローダミン B (7.00) である. 酸解離定数の違いによって分類すると正の電荷の大きい色素はローダミン B とローダミン 6G, 負の電荷の大きい色素はエリスロシン B, エオシン Y, フルオレセインとなる.

3. 結果と考察

3.1 紫外光照射に伴う親水性の変化

Fig. 1 にチタニア薄膜試料の UV 光照射時間別の FTIR スペクトルを示す. すべての試料で 3700~3000 cm^{-1} 付近に OH の伸縮振動, 1650 cm^{-1} 付近に OH の変角振動ピークが見られ, 水の吸着を確認することができた. 紫外光照射時間の増加とともに, 水の吸着量も増加している. したがって, 紫外線を照射することによって酸化チタンの親

水性が上がったと言える。

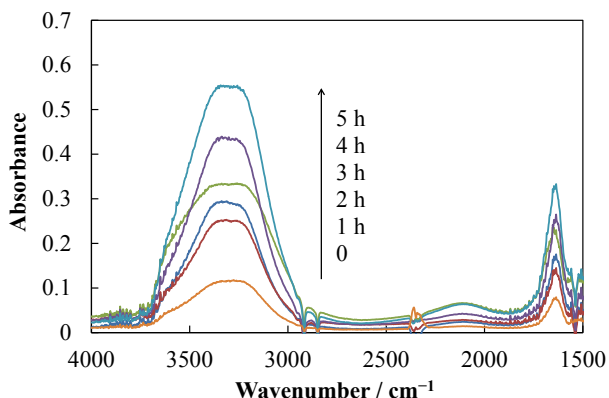


Fig. 1 FTIR spectra of the adsorbed water on the titania thin films UV-irradiated for 0–5 h.

3.2 紫外光照射に伴う色素吸着量の変化

チタニア薄膜の親水化に伴って水との濡れ性が高くなるため、水溶液からの色素の吸着量も増加すると予想される。

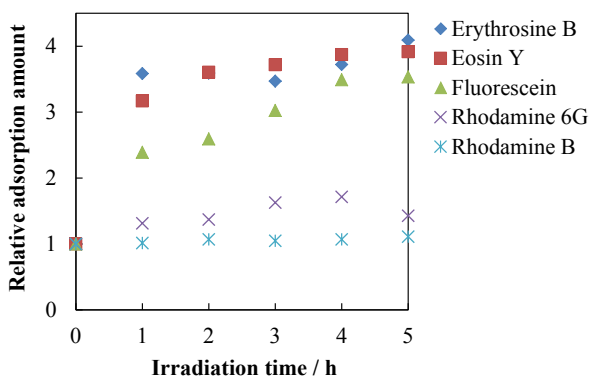


Fig. 2 Changes in the relative adsorption amount of each xanthene dye on the titania film during UV irradiation.

負の電荷の大きい色素については、UV 光照射時間とともに色素の吸着量が著しく増加した。これに対して、正の電荷の大きい色素については、1～5 時間照射により吸着量の大きな変化は見られなかった。

Fig. 2 にチタニア薄膜試料の UV 光照射時間に伴う各色素の相対吸着量の変化を示す。それぞれの色素について、光照射前の吸着量の値で規格化した。また、これより求めた各色素の pKa 値に対する初期吸着速度を Fig. 3 に示す。pKa 値が小さい、すなわち負電荷が大きい色素ほど紫外光照射時間に対する吸着量の増加度（傾き）が大きくな

ることがわかった。したがって、チタニアの表面電荷は紫外光照射に伴い正に大きくなっていることが示唆された。チタニア粒子表面には紫外光照射に伴い塩基性の水酸基が生成することが報告されている。水中でチタニア粒子表面から水酸化物イオンが解離すると正に帯電することに対応した結果が得られた。

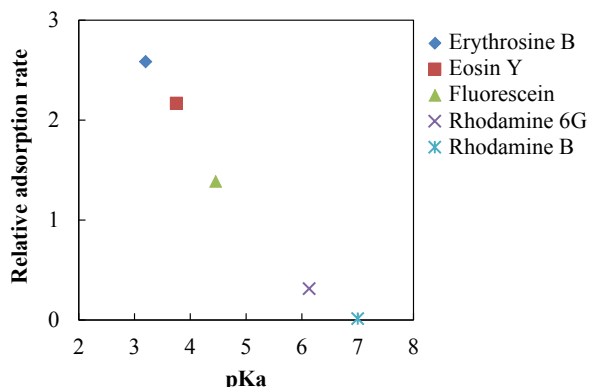


Fig. 3 The initial adsorption rate of each xanthene dye on the titania film during UV irradiation versus its pKa value.

チタニア薄膜の親水化に伴って水との濡れ性が高くなるだけであれば、色素の種類に関わらず吸着量が増加すると考えられるが、それより表面電荷の変化の効果が大きいといえる。

4. 結論

チタニアの表面電荷は、紫外光照射に伴い塩基性の水酸基が生成するため正に大きくなり、負電荷の大きい色素ほど吸着量が増加することが示唆された。電荷密度の異なる色素の吸着量を測定するという簡便な方法により、表面電荷の変化を見積もることが可能であることがわかった。

謝 辞

本研究は JSPS 科研費 JP 15K05472 の助成を受けたものである。

参考文献

- 橋本 和仁, 藤嶋 昭: 光触媒のすべて (工業調査会, 2003) p. 41.
- N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto: *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 1028.