TiO₂ 光触媒懸濁下における亜リン酸の酸化反応*

朝比奈良¹ 岩井正雄² 佐貫須美子³

Oxidation of Phosphite Ions in the Presence of TiO₂ Photocatalyst

by Ryo ASAHINA^a, Masao IWA^b and Sumiko SANUKI^c

- a. Graduate School of Science and Engineering, Toyama University
b. Department of Ecomaterials Engineering, Toyama National College of Technology, 13, Hongo-machi, Toyama, 939-8630, Japan
c. Department of Material Systems Engineering and Life Science, Faculty of Engineering, Toyama University, 3190 Gofuku, Toyama, 930-8555, Japan
(Corresponding author E-mail: sanuki@eng.u-toyama.ac.jp)

Photochemical oxidations reactions of phosphite ions in the presence and absence of H₂O₂ as well as TiO₂ catalyst were studied in order to develop a simple and efficient process for the treatment of spent liquor containing phosphite ions of electroless plating. The principal results obtained are as follows: (1) Aqueous phosphite ions were oxidized to phosphate ions by dissolved oxygen under UV irradiation, showing an initial induction period. Their oxidation rate became quickly high in alkaline solution, slowing down in the order of acidic and neutral. The concentration of dissolved oxygen affected the oxidation rate in an alkaline solution, but no distinct effect was detectable in the acidic range; (2) the oxidation of phosphite ions proceeded by the addition of H₂O₂ under UV irradiation; (3) the oxidation reaction of phosphite ions was greatly enhanced by UV irradiation in the presence of TiO₂ catalyst, and the induction period disappeared. The dependency of pH for both the oxidation rate and amount of phosphite ions absorbed onto TiO₂ catalyst showed a similar tendency, indicating that the adsorption of phosphite ions onto the TiO₂ catalyst played an important role in the photocatalytic oxidation of phosphite ions; (4) other factors, such as the TiO₂ amount and UV irradiation intensity, were also examined.

KEY WORDS: Photochemical Oxidation, Phosphite, Hydrogen Peroxide, Photocatalytic Oxidation, TiO₂

1. 緒 言

還元剤として次亜リン酸を用いる無電解めっきは、機能めっきとして種々の表面処理に幅広く利用されている^{1,2)}。

しかし、次亜リン酸の酸化で生じた亜リン酸の蓄積により、次亜リン酸を含むめっき液は寿命が短く、多量に発生する老化液の処理が問題となっている。めっき液中に生成した亜リン酸を不活性に保ちめっき液の寿命を長くするために、pH 調節剤や錯化剤の添加等の方法が試みられている³⁾。また一方では、次亜リン酸と金属塩を分離してリサイクルし、残る亜リン酸溶液を廃液処理するプロセスも検討されている⁴⁾。一般的に、めっき液中のリン酸化合物の廃水処理は、カルシウム塩を加えることにより、溶解度の低いリン酸カルシウムとして沈殿させ回収する方法が考えられるが、この場合には、めっき廃液中の次亜リン酸や亜リン酸はリン酸に酸化させる必要がある。

亜リン酸の酸化に関しては、溶存酸素による酸化^{5,6)}、SO₂ を触媒とする溶存酸素による酸化^{7,8)}、過マンガン酸カリウムによ

る酸化⁹⁾等が報告されているが、半導体光触媒粉末を利用した亜リン酸の酸化反応に関する報告は未だ見られない。溶液中に TiO₂ 光触媒を懸濁させた溶存酸素下の酸化反応では、光照射により生成した正孔による吸着化学種の酸化のみならず、光触媒の還元端で生成する・O₂⁻ や H₂O₂ さらに・OH が酸化剤として働くことが報告されている¹⁰⁾。

一方、溶存酸素による亜リン酸の自動酸化は、アルカリ領域で温度 353K の条件下で比較的容易に進行することが知られている⁶⁾が、常温下ではきわめて遅く、酸性領域では進行しない。

従って、半導体光触媒粉末を利用した酸化反応は、溶存酸素による酸化の併発も考えられるが、酸化速度の大幅な上昇が見込まれ興味深い。また、H₂O₂ が亜リン酸の酸化剤として有効であるか否かの検討は、光触媒反応を知る上においても興味をもたれる。

本研究では、次亜リン酸を用いる無電解めっき老化液中に含まれる亜リン酸の簡便で効率のよい酸化法の確立を目的に、亜リン酸の光酸化ならびに H₂O₂ による酸化、さらに TiO₂ 光触媒粉末を懸濁させた条件下における亜リン酸の酸化実験を行い、TiO₂ 光触媒の効果を明確にし、亜リン酸水溶液の pH、光触媒の懸濁濃度および紫外線強度の影響について検討した。

2. 亜リン酸の酸化に関する理論的検討

Fig. 1 は M. Pourbaix の成書¹¹⁾に記載の 298K における P-H₂O

*2008 年 1 月 31 日受付 2008 年 5 月 2 日受理

1. 学生会員 富山大学大学院生 理工学研究科 物質生命システム工学専攻

2. 富山工業高等専門学校教授 環境材料工学科

3. 普通会員 富山大学大学院准教授 理工学研究部

[著者連絡先] FAX: 076-445-6817 (富山大・佐貫)

E-mail: sanuki@eng.u-toyama.ac.jp

キーワード: 光化学反応, 亜リン酸, 過酸化水素, 光触媒酸化, TiO₂

Fig.1 Potential-pH equilibrium for the system phosphorous-water at 298K.

系の電位—pH 図である。亜リン酸の酸解離定数 pK_a は 1.8 および 6.13 であり、これらの pH を境に酸性側から H_3PO_3 , $H_2PO_3^-$ および HPO_3^{2-} が亜リン酸の優勢イオン種となる。これらの亜リン酸イオンは酸化されて、 H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} および PO_4^{3-} のリン酸イオンを生成する。

一方、溶存酸素の還元反応は (1) 式で示されるとともに、 H_2O_2 を生成する (2) 式反応も考えられる。いずれの反応によっても、平衡論的には亜リン酸のリン酸への自動酸化は十分に起こり得る。

半導体光触媒反応は、光照射下で半導体内部に生じる電子と正孔によって起こる。生じた電子と正孔はそれぞれ伝導帯の下端、価電子帯の上端のエネルギー準位を持っており、それに応じた還元力と酸化力を持つことになる^{12, 13)}。TiO₂ のバンドギャップエネルギーは約 3.2eV 程度であり、価電子帯上端の酸化電位は、pH が 0 の時で約 3.0V vs. NHE に相当すると言われ¹²⁾、亜リン酸の光触媒酸化は容易と考えられる。

光触媒反応は TiO₂ 上に生じた電子および正孔と吸着化学種の反応によるものであり、吸着した亜リン酸が直接酸化されることが考えられる。

また、溶存 O₂, H₂O および OH⁻ イオンが TiO₂ 上に吸着することにより、光触媒反応で生成した活性酸素種による亜リン酸の間接的な酸化の可能性も考えられる。O₂ は TiO₂ 表面で伝導帯にできた電子を受け取り、 $\cdot O_2^-$ を生成 ((3) 式反応) し、 H_2O_2 になり ((4) および (5) 式)、さらに $\cdot OH$ へ還元 ((6) 式) される。一方、H₂O は価電子帯の正孔により、 H_2O_2 ((7) 式) に酸化される¹⁴⁻¹⁸⁾。

このように光触媒反応で生成した活性酸素種 $\cdot O_2^-$, H_2O_2 および $\cdot OH$ は、それぞれ (8) (9) および (10) 式¹⁹⁾ で示すように、いずれも強力な酸化剤として次亜リン酸および亜リン酸の酸化に大きく加担するものと推察される。

一方、紫外線は水中にある過酸化水素等の酸化剤に作用して (11) 式で示すように $\cdot OH$ を発生させると言われている²⁰⁾。

これらのことより、光触媒存在下の亜リン酸の酸化反応は、自動酸化、直接または間接の TiO₂ 光触媒反応および光化学反応による反応が複雑に関与して進行することが予想される。しかし、TiO₂ 光触媒の懸濁は紫外線照射下での亜リン酸の酸化速度の増大に有効に作用すると考えられる。

3. 実験方法

3・1 供試試料

本研究で使用した光触媒は、70% アナターゼ、30% ルチル型 TiO₂ (日本アエロジル製 P-25) で BET 法による比表面積は 47.6m²・g⁻¹、平均粒径は 0.2μm である。平均粒径は純水中での動的分散法により測定したものである。

亜リン酸を含む水溶液の調製は、試薬特級 Na₂PHO₃・5H₂O または H₃PO₃ を用い、それぞれの濃度が 0.01kmol・m⁻³ ~ 0.1kmol・m⁻³ になるように脱イオン水に溶解させ、同一濃度のそれらの溶液を混合して所定の pH に調整した。

H₂O₂ 水溶液は試薬特級 30% H₂O₂ 水を所定濃度になるように脱イオン水で希釈し、亜リン酸水溶液と混合した。

3・2 亜リン酸の酸化実験

反応槽として容量 0.25dm³ のムエンケ式ガス洗浄瓶の下側壁にサンプリング口を設けた容器を用い、この反応槽の側面から紫外線を照射できるように 10 本の東芝 (株) 製 BLB 型 20W 紫外線ランプを配して、全体図を Fig. 2 で示したアルミ板製箱中に設置した。

反応容器に所定の亜リン酸水溶液を入れ、TiO₂ 粉末を所定量になるように加え、マグネチックスターで攪拌した。次に Air, N₂ ガスまたは O₂ ガスを 1.8ks 通気後、紫外線を照射し反応を開始した。照射紫外線強度は、TOPCON 製 UVR-1 型紫外線強度計を用い、反応容器の設置位置および照射する BLB 紫外線ランプの数を調整して光強度 80W・m⁻² 一定とした。反応開始後、所定時間毎にアスピレーターを用いて供試液をサンプリングし、約 50rs⁻¹ の遠心分離で TiO₂ 光触媒を分離した。

H₂O₂ による亜リン酸の酸化反応は、所定の pH に調製した亜リン酸溶液と所定濃度の H₂O₂ 水を反応容器にいれ、マグネチックスターで攪拌・混合して反応を開始した。

溶液中の亜リン酸およびリン酸濃度は島津製高速イオンクロマトグラフィーを用いて定量し、溶液の pH は堀場製作所 (株) 製

Fig.2 Experimental assembly used for the photocatalytic oxidation of phosphite ion.
(L: BLB Lamps, R: Reactor for the photocatalytic reaction, S: Sampling tube, M: Magnetic stirrer, N: CO₂ gas trap containing 5.0kmol・m⁻³ NaOH, A: Aspirator)

Fig.3 Photochemical oxidation of phosphite ion.
(Solution: 0.1kmol・m⁻³ phosphite, UV intensity: 80W・m⁻², Temp: Ambient room temperature)
●: pH2.5, Air bubbling, ○: pH11.0, Air bubbling, ■: pH2.5, O₂ bubbling, □: pH11.0, O₂ bubbling

pH メーターを用いて測定した。

3・3 TiO₂ 光触媒上への亜リン酸吸着量の測定

亜リン酸の吸着平衡実験に使用した溶液は、それぞれ 0.01kmol・m⁻³ になるように調製した Na₂HPO₃・5H₂O 水溶液と H₃PO₃ 水溶液を所定の pH になるように混合して調製した。この溶液 0.025dm³ を遠心沈澱管に入れ、TiO₂ 光触媒を 11 kg・m⁻³ になるように加え、室温下で 0.9ks 縦振とうした後、298K の恒温槽中で一晩振とうした。その後、遠心分離により TiO₂ 光触媒を分離し溶液中の亜リン酸濃度を定量した。TiO₂ 上のそれぞれのイオン吸着量は初期濃度より差し引くことにより決定した。

4. 実験結果および考察

4・1 種々の条件下における亜リン酸の酸化

4・1・1 触媒無添加紫外線照射下における亜リン酸の酸化

まず、光触媒を懸濁しない条件下で亜リン酸の光化学酸化を検討した。Fig. 3 は pH2.5 および 11.0 に調整した亜リン酸溶液を用い、Air または O₂ ガス通気下で紫外線照射を行った場合の亜リン酸の減少速度を示した。図には示さなかったが、紫外線を照射しない場合には、亜リン酸濃度の減少はみられず酸化は進行しない。紫外線照射下では、いずれの場合も反応初期には誘導期が見られるが、反応時間の経過に伴って亜リン酸濃度は減少し、酸化速度の勾配は亜リン酸の残存量が低下するに伴い緩やかになり、反応時間 18ks において亜リン酸濃度は pH2.5 の溶液中で 70%、pH11.0 の溶液中で 10% 程度にまで減少する。なお、リン酸の生成は、図に併記しなかったが、亜リン酸の減少に伴い化学量論的に生成した。また、pH2.5 の水溶液に含まれる亜リン酸の減少速度は、pH11.0 の場合より遅く Air および O₂ 通気下でほぼ同じで

Fig.4 Effect of hydrogen peroxide for photochemical oxidation of phosphite ion.
(Solution: 0.1kmol・m⁻³ phosphite, 1.0 kmol・m⁻³ hydrogen peroxide, pH: 2.5, Air bubbling, UV intensity: 80W・m⁻², Temp: Ambient room temperature)

あるのに対し、pH11.0 の場合の亜リン酸の減少速度は、Air 通気下より O₂ ガス通気下の方が速いことが図から分かる。亜リン酸の減少に伴う溶液の pH 変化は、いずれの場合も大きくなかった。従って、アルカリ溶液中の HPO₃²⁻ イオンは HPO₄²⁻ イオンへ光化学酸化され、その酸化速度は溶存 O₂ 量に影響される。一方、酸性溶液中の H₂PO₃⁻ イオンの H₂PO₄⁻ イオンへの光化学酸化は溶存 O₂ 量に影響されない。さらに、亜リン酸の光酸化の誘導期は pH11.0 の場合に比べ、pH2.5 の場合の方が長い。誘導期は紫外線照射による亜リン酸ラジカルおよび活性酸素種の生成が酸性条件下よりアルカリ条件下で速いことに起因すると推測される。亜リン酸ラジカルおよび活性酸素種としてはそれぞれ、たとえば亜リン酸の P に結合する H が脱離して生成するラジカルおよび生成した H₂O₂ による・OH が考えられる。

4・1・2 光触媒無添加・紫外線照射下における H₂O₂ による亜リン酸の酸化 第2章で示したように、光化学反応および光触媒反応のいずれにおいても、溶存 O₂ による亜リン酸の酸化は誘導期中に H₂O₂ の生成を伴うことが考えられる。そこで、亜リン酸の 10 倍モル当量の H₂O₂ を入れた pH2.5 の亜リン酸水溶液を準備し、亜リン酸の減少速度を追跡した。Fig. 4 は紫外線を照射しない場合と照射した場合の亜リン酸の減少速度を示すが、紫外線照射しない場合には全く反応は進まず、H₂O₂ による亜リン酸の酸化には紫外線照射が必要であることが分かる。また、図から分かるように最初から H₂O₂ の存在する系では Fig. 3 でみられた誘導期は完全に消失する。これは紫外線照射により (11) 式に従って H₂O₂ から生成した酸化力の強い・OH が亜リン酸の酸化に効果的に働くものと推察される。

4・1・3 TiO₂ 光触媒懸濁下における亜リン酸の酸化反応

Fig. 5 (a) および (b) は、それぞれ光触媒を懸濁した pH2.5 および 11.0 の 0.1kmol・m⁻³ の亜リン酸水溶液を用いて、紫外線照射の有無または通気するガス (Air, N₂ および O₂) を変えて、亜リン酸の減少速度を追跡し、その結果を示した。光触媒を懸濁し N₂ ガス通気した場合 (◇) では、いずれの pH の溶液でも亜リン酸は減少しない。また、Air 通気下で紫外線照射をしなかった場合 (▽) にも亜リン酸の酸化は進行しない。一方、Air 通気下で紫外線照射を行うと亜リン酸の酸化は進行し (○)、当然のことながら亜リン酸の酸化には溶存酸素が必要であることが分かる。さらに、Air を O₂ ガスに変えると、いずれの pH の場合も亜リン酸の酸化速度 (□) は大幅に促進された。Fig. 3 に示した光触媒を懸濁しない場合と比較すると、いずれの溶液でも光触媒の存在は亜リン酸のリン酸への酸化速度を増大し、(a) 図および (b) 図の比較からいずれの pH においてもほぼ同一の酸化速度となった。また、Fig. 3 の光酸化で見られた誘導期は触媒の懸濁により消失するが、

Fig.5 Photocatalytic oxidation of phosphite ion.
(Solution: $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ phosphite, TiO_2 : $1.1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, UV intensity: $80 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, Temp: Ambient room temperature)
○: UV irradiation, Presence of TiO_2 , Air bubbling, ◇: UV irradiation, Presence of TiO_2 , N_2 bubbling, □: UV irradiation, Presence of TiO_2 , Air bubbling, ▽: Without UV irradiation, Presence of TiO_2 , Air bubbling

pH11.0での誘導期以降の減少速度勾配は光触媒を懸濁させた場合とほぼ同一であり、光触媒は光化学反応における活性酸素種の生成を促進する作用を持つものと考えられる。

以上のことより、紫外線照射下での亜リン酸の酸化反応は、光化学反応と光触媒反応が併発して進行するが、酸性条件下では光触媒の寄与が持続するのに対し、アルカリ性条件下での光触媒の作用は、活性酸素種の初期生成を誘発するに過ぎないと推測される。

4・2 TiO_2 光触媒懸濁条件下における亜リン酸の酸化に及ぼす諸因子の影響

4・2・1 亜リン酸水溶液のpHの影響 前述したように、亜リン酸の酸化は酸性溶液とアルカリ性溶液で大きく異なっている。そこで、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 水溶液および H_3PO_3 水溶液を混合して所定 pH 値に調整した亜リン酸水溶液を用いて、Air 通気下で亜リン酸の酸化速度および pH の経時変化を測定し、亜リン酸の光酸化反応および光触媒反応に及ぼす水溶液 pH の影響を詳細に検討した。

Fig. 6 (a) 図は、光触媒を懸濁しない場合の亜リン酸の酸化速度を示し、(b) 図は光触媒を懸濁させた場合のそれを示す。光触媒を懸濁していない場合の亜リン酸の酸化は、いずれの pH 値においても、反応初期に誘導期が見られその後進行し始める。亜リン酸の酸化速度は pH 9.0, 11.0 および 12.5 のアルカリ性溶液で大きく、中性領域の pH 6.5 および 4.0 で最も小さい。一方、光触媒を懸濁させた場合は、(b) 図から明らかなように、pH 6.5 および 4.0 でわずかの誘導期が見られるものの他の pH では誘導期が消失した。また、亜リン酸の酸化速度は、光触媒の懸濁によりアルカリ性溶液で大きく促進した。図には示さなかったが、亜リン酸の酸化に伴う溶液の pH 値の変化は極めて小さく、初期 pH 値が 1.5, 2.5 と酸性の場合はわずかに高くなり、初期 pH 値が 11.0, 12.5 とアルカリ性の場合はわずかに低下した。

次に pH の影響をより明確にするため、誘導期を除いて亜リン酸の 10% 酸化時における速度勾配を Fig. 5 から求め、pH に対して Fig. 7 に図示した。●は光触媒を懸濁しない場合の酸化速度 k_c を、○は懸濁させた場合の酸化速度 k_p を示す。前者は亜リン

Fig.6 Effect of pH on photocatalytic oxidation of phosphite ion.
(Solution: $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ phosphite, TiO_2 : $1.1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, UV intensity: $80 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, Air bubbling, Temp: Ambient room temperature)

Fig.7 Effect of pH on the initial rate for the photocatalytic oxidation of phosphite ion.
(Solution: $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ phosphite, TiO_2 : $1.1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, UV intensity: $80 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, Air Bubbling, Temp: Ambient room temperature)

Fig.8 Amount of phosphite ion adsorbed onto TiO_2 without UV irradiation.
(Solution: $0.01 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ phosphite, TiO_2 : $11 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, Temp: $298 \pm 1 \text{ K}$)

酸の光化学酸化速度を、後者は光触媒酸化と光化学酸化の併発速度を示すものと考えられる。仮に両者が独立して進行していると想定すると、 $k_p - k_c$ は光触媒反応速度となり、 $k_p + k_c$ は酸性側で

Fig.9 Effect of phosphite ion concentration on its photocatalytic oxidation.
(Solution: phosphite, TiO₂: 1.1kg·m⁻³, UV intensity: 80W·m⁻², Air bubbling, Temp: Ambient room temperature)

大きく pH9 以上では極めて小さいことが図から明らかである。

Fig. 8 は、pH 値の異なる亜リン酸溶液中における懸濁 TiO₂ 表面への亜リン酸イオンの吸着量を示す。亜リン酸の吸着量は、酸性で大きく pH7 以上で急激に低下することが図から分かる。これは、TiO₂ の等電点から考えて、負電荷をもつ亜リン酸イオンの吸着特性として妥当であろう。また、Fig. 8 に Fig. 7 から算出した $k_p - k_c$ を併記し吸着特性と比較した。光触媒反応速度 $k_p - k_c$ および亜リン酸の TiO₂ 表面への吸着量はほぼ一致した pH 依存性を示し、亜リン酸の吸着が光触媒反応速度に大きく関与していることが明らかである。

従って、酸性溶液での亜リン酸のリン酸への酸化は、TiO₂ 表面へ吸着した亜リン酸の光触媒反応により大きく促進されるものと考えられる。一方、アルカリ溶液中の亜リン酸の酸化では、紫外線照射による亜リン酸ラジカルおよび・OH ラジカルの生成に起因する誘導期が見られるが、光触媒の懸濁により TiO₂ 表面で・OH ラジカルの生成が促進され、誘導期を経ずして酸化反応が進行する。

4・2・2 溶液濃度の影響 pH2.5 および 11.0 の供試溶液に含まれる初期亜リン酸濃度を約 0.1 ~ 0.01 kmol·m⁻³ の範囲で 4 段階に変化させ、紫外線照射強度 80W·m⁻²、TiO₂ 光触媒の添加量 1.1kg·m⁻³ の一定とし、Air 通気条件下で亜リン酸の光触媒酸化実験を行った。Fig. 9 は亜リン酸濃度の経時変化を示す。0.05kmol·m⁻³ 以上の初期亜リン酸濃度では、時間の経過とともにほぼ同じ勾配で直線的に亜リン酸が減少し、紫外線照射時間当たりの反応量は変わらない。一方、初期亜リン酸濃度が 0.01kmol·m⁻³ に減少すると、亜リン酸の酸化速度は大きく低下し、紫外線照射時間当たりの反応量は大きく減少した。従って、亜リン酸濃度が 0.05kmol·m⁻³ 以上の場合はやや上に凸に変化するもののほぼ零次反応に近い挙動であるが、亜リン酸濃度 0.01kmol·m⁻³ での速度は亜リン酸濃度に影響される。このことは亜リン酸の TiO₂ 上への吸着速度が亜リン酸の光触媒反応速度に関与しているためと推察される。すなわち、亜リン酸濃度が大きい場合の吸着速度は極めて速く、吸着速度が反応を支配しないのに対し、亜リン酸濃度が低い場合には吸着速度が反応を支配するため、速度に変化が見られるものと考えられる。

Fig.10 Effect of amount of TiO₂ on photocatalytic oxidation of phosphite ion.
(Solution: 0.1 kmol·m⁻³ phosphite, UV intensity: 80W·m⁻², Air bubbling, Temp: Ambient room temperature)

Fig.11 Effect of amount of TiO₂ on the initial rate for the photocatalytic oxidation of phosphite ion.
(Solution: 0.1 kmol·m⁻³ phosphite, UV intensity: 80W·m⁻², Air bubbling, Temp: Ambient room temperature)

4・2・3 TiO₂ 光触媒添加量の影響 0.1kmol·m⁻³ の亜リン酸を含む pH2.5 および 11.0 の供試溶液を用いて、Air 通気下で、紫外線照射強度を 80W·m⁻² 一定とし、TiO₂ 光触媒添加量を 0 ~ 1.1kg·m⁻³ に変化させて亜リン酸の酸化を行った。

Fig. 10 は紫外線照射の経過時間に伴う亜リン酸濃度の変化を示し、Fig. 11 は亜リン酸の 10% 酸化時における速度勾配を初期速度として光触媒量との関係を示した。Fig. 10 (a) 図に示すように、pH2.5 の供試溶液中の亜リン酸の減少速度は、光触媒添加量の減少に伴い、誘導期が長くなり、その後の速度もわずかに遅く、反応後期には急激な速度の低下が見られる。しかし、Fig. 11 に示した初期酸化速度は、光触媒添加量 0.55kg·m⁻³ 以上でほぼ一定となる。一方、pH11.0 の標準供試溶液中の亜リン酸の減少速度は、0.0055kg·m⁻³ と最も触媒添加量の少ない場合に誘導期をもたらすとともに反応後期の減少速度が遅くなるが、それ以外はほとんど一定の速度であった。このように pH11.0 の溶液では、わずかな光触媒の添加が活性酸素種の初期生成を誘発し、誘導期を消失させる効果を持つ。

Fig.12 Effect of UV intensity on the initial rate for the photocatalytic oxidation of phosphite ion.
(Solution: $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ phosphite, pH2.5, Air bubbling, Temp: Ambient room temperature)

4・2・4 紫外線強度の影響 亜リン酸の酸化に対する光触媒反応の寄与が最も大きい pH2.5 の $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 亜リン酸溶液を用いて、紫外線強度を変化させて亜リン酸の酸化速度を測定した。Fig. 12 は紫外線強度を 0, 6, 10, 20, 40 および $80 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ とした場合の亜リン酸の初期減少速度を亜リン酸の 10% 酸化時における速度勾配から算出し、紫外線強度に対して図示した。図から明らかなように、紫外線強度の増大に伴い、亜リン酸の酸化速度は $10 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ までは直線的に増大し、 $20 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 以上の紫外線強度ではほぼ一定となった。紫外線強度 $6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ で最大速度の約 60%, $10 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ で約 90% の酸化速度となり、比較的低い紫外線強度で酸化が進行することは特筆すべきことである。

5. 結 論

無電解めっき老化液中に含まれる亜リン酸の簡便で効率のよい酸化法の確立を目的に、亜リン酸の光化学酸化および H_2O_2 による酸化、さらに TiO_2 光触媒粉末の懸濁下における亜リン酸の光触媒酸化実験を行い、 TiO_2 光触媒の効果を明確にするとともに、亜リン酸水溶液の pH、光触媒の懸濁濃度および照射紫外線強度の影響について検討した。得られた主要な結果は以下のとおりである。

1) 亜リン酸イオンは紫外線照射下で溶存酸素によりリン酸イオンに酸化される。その酸化速度は反応初期に誘導期を示し、アルカリ溶液で速く酸性、中性の順に低下する。また、溶存酸素濃度

の増大はアルカリ溶液中の亜リン酸の酸化を促進するが、酸性溶液での酸化速度に影響しない。

2) H_2O_2 による亜リン酸イオンの酸化は、紫外線照射下で進行し、紫外線照射によって H_2O_2 から生成した OH ラジカルによる酸化反応であると考えられる。

3) TiO_2 光触媒懸濁下における紫外線照射下での亜リン酸イオンの酸化は、光触媒を懸濁しない場合に比較して、酸性溶液中での反応速度を大きく促進し、反応初期に見られた誘導期が消失する。また、亜リン酸の光触媒酸化速度と TiO_2 表面への吸着量は同一の pH 依存性を示し、亜リン酸の光触媒酸化は触媒上への亜リン酸の吸着に起因する。

4) 懸濁する TiO_2 光触媒量の増加によって亜リン酸の酸化速度は増大した。pH2.5 および pH11.0 の溶液では、それぞれ $0.55 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ および $0.0055 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 以上の TiO_2 懸濁量で一定の酸化速度となり、誘導期も消失した。

5) pH2.5 の溶液中の亜リン酸イオンの酸化速度は紫外線強度の増大により促進され、紫外線強度 $20 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 以上ではほぼ一定の速度となった。

References

- 1) K.Maruyama: *Mekki-Jitumu-Dokuhon*, (Nikkankogyoshinbunsha, Tokyo, 1983), pp.120-127.
- 2) Denki-Mekki Kenkyukai: *Mekki-Kyohon*, (Nikkankogyoshinbunsha, Tokyo, 1986), pp.219-223.
- 3) K.Hashizume, K.Naito, H.Oka, H.Okumura: *Hyomen Gijutsu*, **58**(2007), 87-91.
- 4) S.Horikiri: *Hyomen Gijutsu*, **58**(2007), 117-119.
- 5) T.Fujita, Y.Kawaguchi, T.Fukuta, H.Matsuda, Y.Kojima, K.Yagishita: *Hyomen Gijutsu*, **57**(2006), 368-372.
- 6) M.Iwai: *Hyomen Gijutsu*, **52**(2001), 787-788.
- 7) S.Yamashita, T.Kondo, N.Masuko: *Proceedings of the Second International Conference on Processing Materials for Properties* (2000), pp.1005-1008.
- 8) S.Yamashita, T.Kondo, N.Masuko: *Journal of MMIJ*, **118**(2002), 54-58.
- 9) K.Wojciechowski, A.Malecki: *Int. J. Chem. Kinet.*, **31**(1999), 737-743.
- 10) T.Ohmo: *Mizu-Kiso-Heruseke-Kankyo-kyoka-Sentan-ohyo-Gijutsu*, (N.T.S., Tokyo, 2006), pp.457-471.
- 11) Marcel Pourbaix: *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, (National association of corrosion engineers, 1974), pp.504-515.
- 12) F.Ootani: *Hikarishokubai-no-shikumi-ga-wakaru-hon*, (Gijutuhouronsha, Tokyo, 2004), p.64.
- 13) Y.Kubokawa, K.Honda, Y.Saito: *Hikarishokubai*, (Asakurashoten, Tokyo, 1988) pp.42-43.
- 14) O.I.Micic, Y.Zhang, K.R.Cromack, A.D.Trifunac, M.C.Thurnauer: *J. Phys. Chem* (1993) , **97**, 7277-7283.
- 15) T.Hirakawa, Y.Nosaka: *Langmuir*, **18**(2002), 3247-3254.
- 16) B.H.J. Bielsli: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **14**(1985), 1041-1100.
- 17) Y.Nosaka, A.Nosaka: *Nyumon-Hikarishokubai*, (Tokyotosho, Tokyo, 2004).
- 18) Y.Nosaka: *Hikarishokubai-No-Hanno Ki Koo*, (Nihonkagakugakai, Hikarishokubai (Jitryoku-Yosei-Kagaku-school), Maluzen, Tokyo, 2005).
- 19) Allen J.Bard, Roger Parsons, Joseph Jordan: *Standard potentials in aqueous solution*, (Marcel Dekker, inc, 1985), pp.49-66.
- 20) T.Ohmo: *Mizu-Kiso-Heruseke-Kankyo-kyoka-Sentan-ohyo-Gijutsu*, (N.T.S., Tokyo, 2006), pp.112-119.