

触媒とは・・・

- 自らを変えずに化学反応を促進するもの
- 化学反応の平衡は変えない。

均一触媒

反応物と触媒の相が同じ触媒
金属錯体、酵素など

不均一触媒

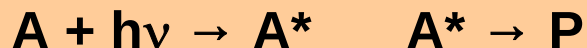
反応物と触媒の相が異なる触媒
工業的に用いられる多くの固体触媒

光によって起こる反応

- 光化学反応

反応する分子が光を吸収 光励起

反応の推進力: 光エネルギー



- 触媒反応

分子が触媒上に吸着して活性化

反応の推進力: 熱エネルギー



- 光触媒反応

光を吸収して励起状態 分子が吸着して活性化状態
反応

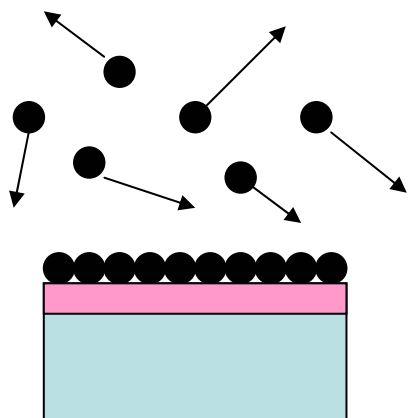


次の場合は? $C + h\nu \rightarrow C^* \quad C^* \rightarrow C' \quad A + C' \rightarrow P + C'$

量子サイズ効果

半導体粒子の大きさを小さくしていくとバンド構造が固体のバンド構造よりもクラスターのバンド構造に近くなる。これにより一般にバンドギャップが広がる。この現象を量子サイズ効果という。酸化チタンの場合、量子サイズ効果は粒子径が数nm以下になると顕著になる。(この現象を吸収波長のブルーシフトと呼ぶことがある。)この性質とフォトリソレーションを利用して光の波長によるコロイド粒子の粒子径の分離を行うことができる。

光触媒による酸化分解の反応律速過程



光分解速度 $\ll$ 吸着速度

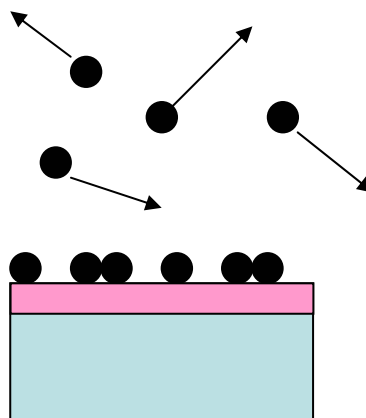
表面反応(光量)律速

外部濃度が充分高い。
反応速度が濃度に依存せず。

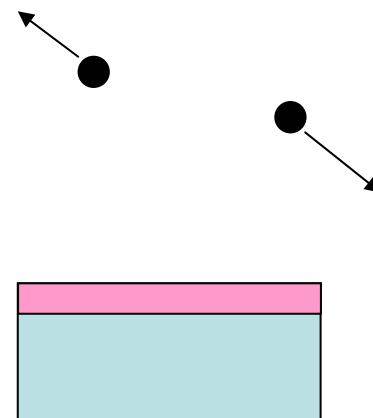
$$-d[C]/dt = k$$
$$C(t) = C_0 - kt$$

濃度

時間



光分解速度 $\sim$ 吸着速度



光分解速度 $\gg$ 吸着速度

拡散律速

外部濃度が充分低い。
反応速度が濃度に依存。

$$-d[C]/dt = k[C]$$
$$C(t) = C_0 \exp(-kt)$$

log
濃度

時間

光触媒による分解効率の計算例(1)

トリクロロエチレン(C_2HCl_3) 1 M(130g)水溶液1Lを10cm角の水槽に入れて光触媒で分解することを考える。

完全分解は6電子酸化が必要

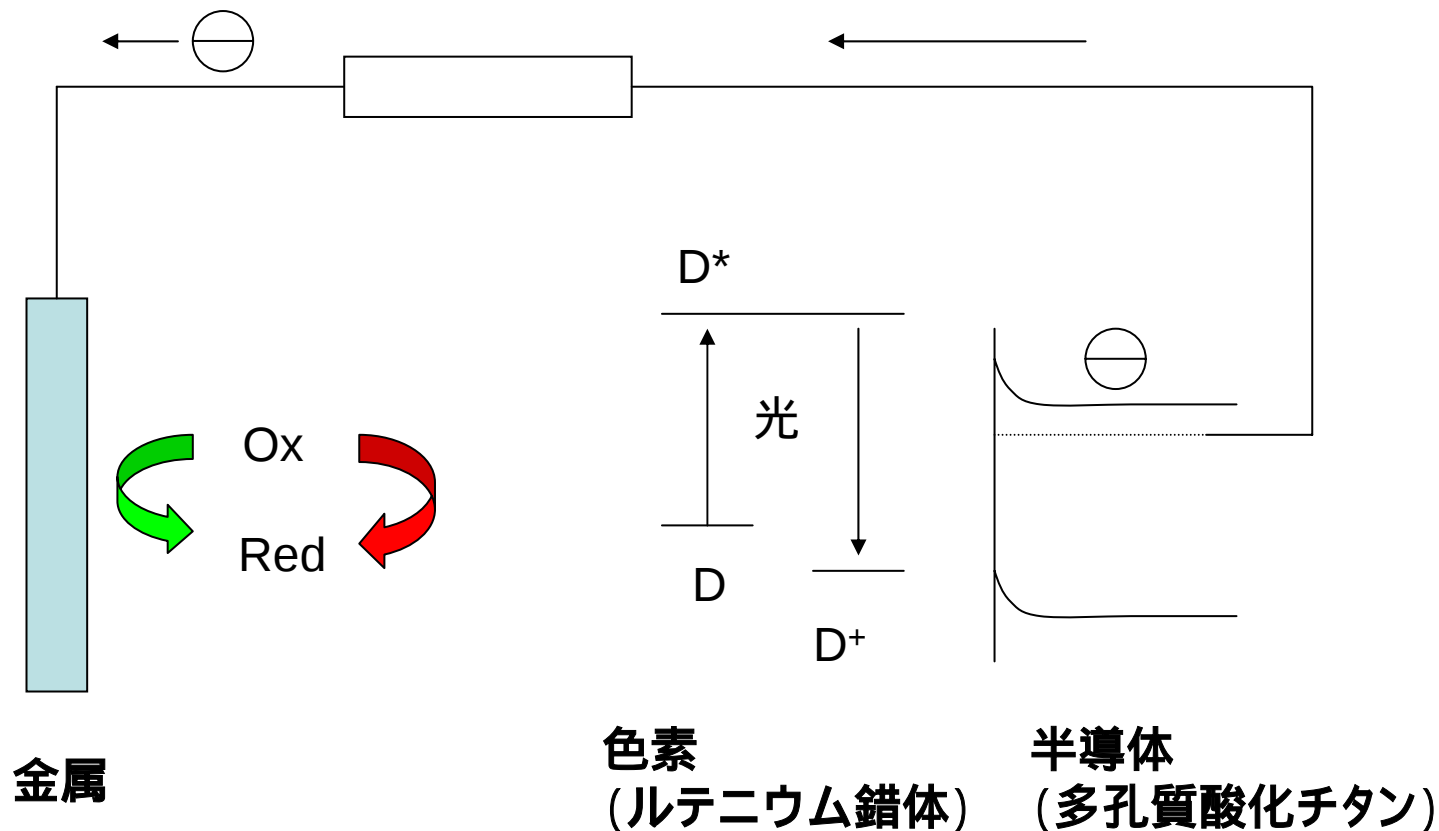


Photon1個で1個の酸化還元を起こすことからTCE1分子を処理するのに最低6個のphotonが必要。量子効率を100%とし(実際は水中ではせいぜい5%程度)

受光部の大きさは $10 \times 10 = 100 \text{cm}^2$ で光量を簡単のため 1mW/cm^2 とするとphoton数は 2×10^{15} 個/ $\text{cm}^2 \text{s}$ となる。

湿式太陽電池(グレッツェルセル)

Nature, 353, 737, 1991



色素が可視光を吸収して励起 → 酸化チタンに電子を注入 → 電子が対極に回り、還元反応
→ 色素は酸化された状態になり、レドックス種である水溶液中のヨウ素イオンと反応して元に戻る。