

# 酸化チタン光触媒によるアズール色素水溶液の脱色

桑畑 周司<sup>\*1</sup> 毛塚 智子<sup>\*2</sup>

## Decolorization of Azure Dye Aqueous Solutions Using Titanium Dioxide Photocatalysts

by

Hiroshi KUWAHATA<sup>\*1</sup> and Satoko KEZUKA<sup>\*2</sup>

(Received on Sep. 29, 2014 and accepted on Dec. 18, 2014)

### Abstract

When titanium dioxide photocatalysts in the methylene blue and thionine aqueous solutions were irradiated with ultraviolet (UV) light, the blue color of both solutions gradually became lighter and they were almost completely decolorized, becoming transparent after one week of irradiation. For both solutions, the peak absorbances in the ultraviolet near-infrared absorbance spectra decreased with UV irradiation. The absorbance spectral peak for the methylene blue aqueous solution shifted to a shorter wavelength as a result of UV irradiation, whereas that for the thionine aqueous solution did not shift. In our previous study, we found that the above shift of the peak for the methylene blue aqueous solution was a result of the decomposition of the methylene blue into azure B, azure A, azure C, and then thionine. This decomposition occurs when four methyl groups dissociate sequentially from the methylene blue molecules. Because thionine molecules have no methyl groups, the shift of the absorbance spectral peak did not occur for the thionine aqueous solution.

**Keywords:** Titanium dioxide, Azure dye, Decolorization, Methylene blue, Thionin

### 1. はじめに

1972年に藤島と本多によって、水電解質中で酸化チタン電極に紫外光照射を行うと酸化チタン電極側から酸素が、対極の白金電極側から水素が発生する、水の光分解反応、いわゆる本多・藤島効果が発見された<sup>1)</sup>。その後水中の有機物も光分解可能であることが見出され、酸化チタン光触媒の水浄化への応用研究が始まった<sup>2-4)</sup>。この有機物の分解は、紫外光照射に伴い酸化チタン表面に発生した正孔が水分子(H<sub>2</sub>O)を酸化し発生する水酸(OH)ラジカル<sup>5, 6)</sup>による酸化分解であると考えられている。OHラジカルは塩素やオゾンよりも強い酸化力を持ち<sup>7-9)</sup>、有機物から電子を奪うことで分解が生じる。日本工業規格(JIS)での「光触媒製品における湿式分解性能試験(JIS R1703-2)」では、水に溶かした青色有機染料メチレンブルー(C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S)が酸化分解の指標として用いられており、メチレンブルーが分解されると水溶液は脱色され透明となる。

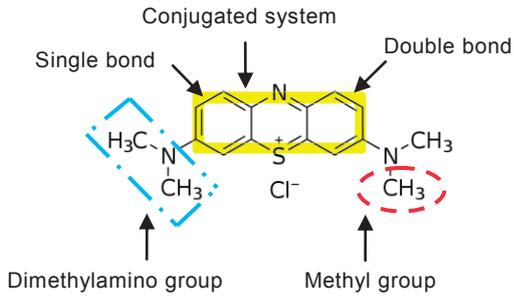
微粒子状<sup>10-12)</sup>や薄膜状<sup>13-15)</sup>の酸化チタンを用いたメ

チレンブルーの分解実験が行われている。それらの中では、メチレンブルーの分解率を、メチレンブルー水溶液の紫外-近赤外吸光度スペクトル中の極大ピーク(波長664 nm)での吸光度の変化から求めている。酸化チタンへの紫外光照射に伴う極大ピークでの吸光度の減少が見出され、メチレンブルーの脱色が報告されている。

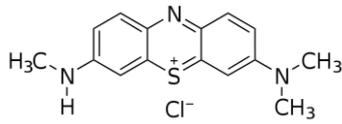
我々は以前に、反応性RFマグネトロンスパッタリング装置を用いて成膜したアナターゼ微結晶酸化チタン薄膜を用いてメチレンブルーの脱色実験を行った<sup>16)</sup>。酸化チタン薄膜への紫外光照射に伴うメチレンブルー水溶液の紫外-近赤外吸光度スペクトル測定を行い、その吸光度スペクトル中の極大ピークでの吸光度の減少以外にその極大ピークの短波長側へのシフトを見出した。吸光度の減少は、メチレンブルーの基本骨格の分解のためであると考えられた。また、極大ピークの短波長側へのシフトは、アズール色素であるアズールB(C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>ClN<sub>3</sub>S)、アズールA(C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>ClN<sub>3</sub>S)、アズールC(C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>ClN<sub>3</sub>S)、チオニン(C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>ClN<sub>3</sub>S)の各水溶液の吸光度スペクトルとの比較から、メチレンブルーはまずアズールBに分解され、次にアズールA、次にアズールC、次にチオニンと分解され、最後にチオニンが測定波長範囲(200-800 nm)での光の吸

\*1 工学部電気電子工学科 専任講師

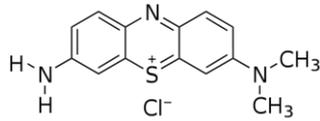
\*2 工学部応用化学科 准教授



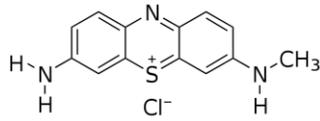
(a) Methylene blue



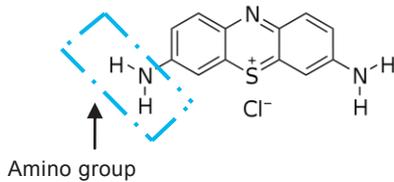
(b) Azure B



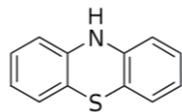
(c) Azure A



(d) Azure C



(e) Thionin



(f) Phenothiazine

Fig. 1. Molecular structures.

収を生じない(透明な)物質へ分解されたためであると考  
えられた. 従って, 極大ピークの短波長側へのシフトは  
メチレンブルーからメチル基(-CH<sub>3</sub>)が一つずつ解離し  
たためであると解釈した. この解釈が正しければ,  
元々メチル基を持たないチオニンの分解実験を行うと,

その紫外-近赤外吸光度スペクトル中の極大ピークはシ  
フトしないはずであると予測される.

本研究はこの予測を検証するため, 以前と同様な条件  
でチオニン水溶液の分解実験を行った. 本研究の目的は,  
酸化チタン光触媒を用いてチオニン水溶液の分解実験を  
行い, 紫外-近赤外吸光度スペクトル中のチオニンの極大  
ピークはシフトしないことを検証し, メチレンブルーの  
極大ピークの短波長側へのシフトはメチル基の解離の  
結果であることを裏付けることにある.

## 2. アズール色素の分子構造

Fig. 1に分子構造を示す. (a)はメチレンブルー,  
(b)はアズール B, (c)はアズール A, (d)はアズール C,  
(e)はチオニン, (f)はフェノチアジン(C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>NS)である  
17). (a)~(e)は, アズール色素と呼ばれ青色の粉末で  
ある. (f)は黄色の粉末である. メチレンブルーは,  
IUPAC 名 3, 7-ビス(ジメチルアミノ)フェノチアジン  
-5-イウム・クロリドが示すように, フェノチアジン  
を基本骨格とし, ジメチルアミノ基(-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)を側鎖  
とした有機化合物である. 従って, メチレンブルーは  
メチル基(-CH<sub>3</sub>)を四個持っている. メチレンブルー中  
の基本骨格には, 単結合と二重結合が交互に連なる共  
役系が形成されている. 共役系中のπ電子は非局在化  
している<sup>18)</sup>. メチレンブルーにおいて, フェノチア  
ジン骨格の共役系が発色団であり, 呈色の主原因とな  
る. 一方, 側鎖のジメチルアミノ基は助色団である.  
側鎖(助色団)が共役系(発色団)に結合すると吸収極  
大の強度を増大させ, その波長を長波長にシフトさせ  
ることが知られている<sup>19, 20)</sup>. これは, 共役系のπ電  
子の非局在化が進み, π電子のエネルギーが低下する  
ためであると考えられている. 負電荷の塩素イオン  
(Cl<sup>-</sup>)は正電荷の硫黄イオン(S<sup>+</sup>)にクーロン力で結  
合しているが, 水溶液中ではメチレンブルー分子は正に  
イオン化し, Cl<sup>-</sup>は S<sup>+</sup>から離れている. アズール色素  
はフェノチアジン骨格は共通で, アズール B は側鎖中  
のメチル基が三個であり, アズール A はメチル基が二  
個であり, アズール C はメチル基が一個である. チオ  
ニンは, IUPAC 名 3, 7-ジアミノフェノチアジン-5-イ  
ウム・クロリドが示すように, メチル基が無くアミノ  
基(-NH<sub>2</sub>)を側鎖としている.

## 3. 実験

実験に用いた酸化チタン光触媒は, 反応性 RF マグネト  
ロンスパッタリング装置を用いて石英ガラス基板(30×  
10×1 mm<sup>3</sup>)上に成膜した酸化チタン薄膜である. この酸  
化チタン薄膜は膜厚 60 nm で, アナターゼ微結晶構造で  
ある<sup>16)</sup>.

Fig. 2に実験装置の概略図を示す. メチレンブルー  
水溶液は関東化学製 1%メチレンブルー溶液を, チオニ  
ン水溶液は Alfa Aesar 製チオニン酢酸塩(C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S)

を、それぞれ和光純薬製蒸留水で希釈し、濃度 10 mg/L (10 ppm) に調整した。水溶液量は 40 mL とした。ふた付きの直径 55 mm のパイレックス製シャーレ内のプラスチック製の網の上に酸化チタン薄膜を置き、水溶液を攪拌器で攪拌しながら紫外光をチタン薄膜に 1 週間照射した。紫外光源には嵯峨電機工業製ブラックライト SL-8W-UV (中心波長 352 nm, 出力 8 W) を用い、空気中での試料上の紫外光強度は 1.5 mW/cm<sup>2</sup> で行った。この紫外光強度は、浜松ホトニクス製光触媒用パワーメータ (コントローラ C9536-01, ヘッド H9958-01) を用いて測定された。メチレンブルー水溶液の濃度と液量および紫外光強度の条件は JIS R1703-2 で定められた条件に準拠している。水溶液の紫外-近赤外吸光度スペクトルを、日本分光製分光光度計 V-630 を用いて測定した。

#### 4. 結果および考察

Fig. 3 にメチレンブルー水溶液中の酸化チタン薄膜への紫外光照射に伴うメチレンブルー水溶液の色の変化を示す。紫外光照射前では青色であったものが、徐々に薄くなり 1 週間後にはほとんど透明になり、酸化チタン薄膜への紫外光照射によりメチレンブルー水溶液は脱色されることがわかった。

メチレンブルーは水溶液中の水素によって還元されると無色のロイコメチレンブルーになり、逆に水溶液中の酸素によってロイコメチレンブルーが酸化されると青色に戻る酸化還元反応があることが知られている<sup>21)</sup>。酸化チタン薄膜への紫外光照射により脱色され透明となったメチレンブルー水溶液を攪拌し空気と触れさせ酸化させても、メチレンブルー水溶液は青色には戻らなかった。この結果は、水溶液中の酸化チタン薄膜への紫外光照射に伴うメチレンブルー水溶液の脱色は、メチレンブルーが還元されロイコメチレンブルーに変化したのではないことを示している。

酸化チタン薄膜への紫外光照射に伴うメチレンブルー水溶液の吸光度スペクトルの変化を、Fig. 4 に示す。紫外光照射前のスペクトルにおいて 246, 291, 614, 664 nm にピークが観測された。紫外光照射時間の増加に伴い各ピークの吸光度は減少した。吸光度はメチレンブルーの濃度に比例するため、この吸光度の減少はメチレンブルー濃度が減少したことを示している。従って、メチレンブルー分子の基本骨格 (フェノチアジン骨格) の分解が生じていると考えられる。

Fig. 5 にチオニン水溶液中の酸化チタン薄膜への紫外光照射に伴うチオニン水溶液の色の変化を示す。紫外光照射前では青色であったものが、徐々に薄くなり 1 週間後にはほとんど透明になり、酸化チタン薄膜への紫外光

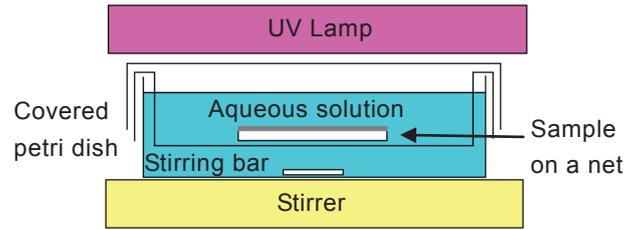


Fig. 2. Schematic of experimental setup.

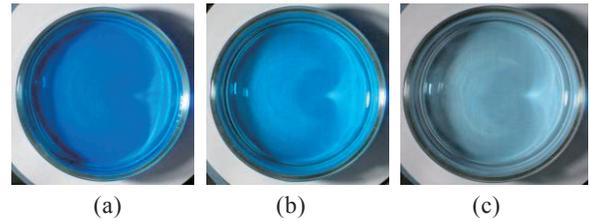


Fig. 3. Change in color of methylene blue aqueous solution owing to UV irradiation onto TiO<sub>2</sub> thin film in the solution: (a) Before irradiation, (b) After 4 days of irradiation, (c) After 7 days of irradiation.

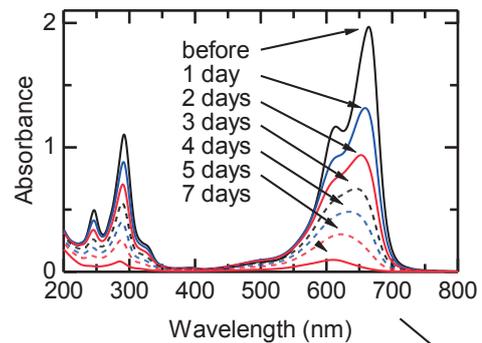


Fig. 4. Change in absorbance spectrum of methylene blue aqueous solution owing to UV irradiation onto TiO<sub>2</sub> thin film in the solution.

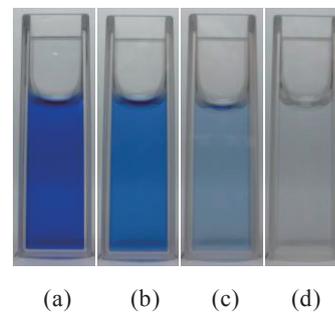


Fig. 5. Change in color of thionin aqueous solution owing to UV irradiation onto TiO<sub>2</sub> thin film in the solution: (a) Before irradiation, (b) After 2 days of irradiation, (c) After 4 days of irradiation, (d) After 7 days of irradiation.

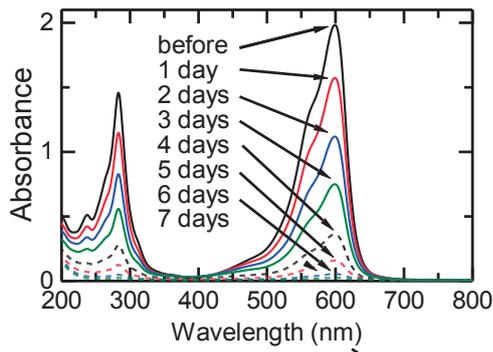


Fig. 6. Change in absorbance spectrum of thionin aqueous solution owing to UV irradiation onto  $\text{TiO}_2$  thin film in the solution.

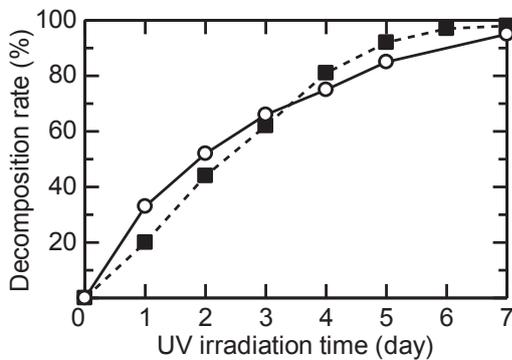


Fig. 7. Rate of decomposition of methylene blue (○) and thionin (■) owing to UV irradiation onto  $\text{TiO}_2$  thin film.

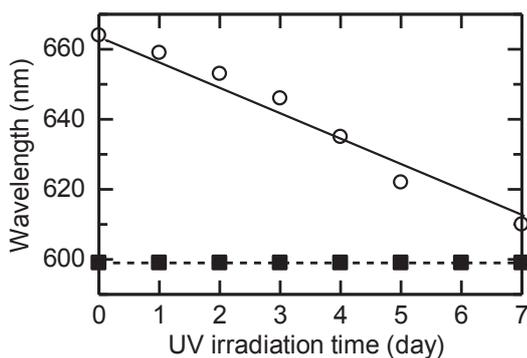


Fig. 8. Change in wavelength of maximum absorbance spectral peak of methylene blue (○) and thionin (■) owing to UV irradiation onto  $\text{TiO}_2$  thin film.

照射によりチオニン水溶液が脱色されたことがわかった。

酸化チタン薄膜への紫外光照射に伴うチオニン水溶液の吸光度スペクトルの変化を、Fig. 6 に示す。紫外光照射前のスペクトルにおいて 235, 283, 599 nm にピークが

観測された。紫外光照射時間の増加に伴い各ピークの吸光度は減少した。吸光度はチオニンの濃度に比例するため、この吸光度の減少はチオニン濃度が減少したことを示している。

Fig. 7 に酸化チタン薄膜への紫外光照射に伴うメチレンブルーとチオニンの分解率を示す。この分解率は、Fig. 4 中の極大ピーク (664 nm) と Fig. 6 中の極大ピーク (599 nm) における紫外光照射前後の吸光度の比から求められた。酸化チタン薄膜への紫外光照射時間の増加に伴い、共に同じように分解が進み、1 週間後には 95~98% 分解されたことがわかった。この結果から、水溶液中のメチレンブルーとチオニンの脱色の過程は同じであると考えられる。従って、チオニンの脱色もメチレンブルーと同様にフェノチアジン骨格の分解によるものと考えられる。

Fig. 8 に酸化チタン薄膜への紫外光照射に伴うメチレンブルー水溶液とチオニン水溶液の吸光度スペクトル中の極大ピークの波長の変化を示す。紫外光照射時間の増加に伴い、メチレンブルーの場合極大ピーク波長は徐々に減少し、1 週間で短波長側に 664 nm から 610 nm へ 54 nm シフトした。

極大ピークの波長と吸光度は、分子構造中の共役系の長さに関係し、共役系の長さが長くなるとピークは長波長側にシフトし吸光度は増加し、逆に共役系の長さが短くなるとピークは短波長側にシフトし吸光度は減少することが知られている<sup>19, 20)</sup>。従って、酸化チタン薄膜への紫外光照射に伴うメチレンブルーの極大ピークの短波長側へのシフトは、水溶液中のメチレンブルーの共役系の長さが徐々に短くなったことを示している。

この酸化チタン薄膜への紫外光照射に伴うメチレンブルーの極大ピークの短波長側へのシフトは、我々の以前の研究から、メチレンブルーは、側鎖のジメチルアミノ基のメチル基が一つ解離しアズール B へ分解され、アズール B はさらにメチル基が一つ解離しアズール A へ分解され、アズール A はさらにメチル基が一つ解離しアズール C へ分解され、アズール C はさらにメチル基が一つ解離しチオニンへ分解されたためであると解釈されている<sup>16)</sup>。

堀切らは、微粒子状の酸化チタンを用いたメチレンブルー水溶液の脱色実験を行い、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) と質量分析の結果から紫外光照射時間の増加に伴うメチレンブルーの分解及びアズール A とアズール B の増加を見出した<sup>22)</sup>。

Yogi らは、酸化チタン薄膜を用いたメチレンブルー水溶液の脱色実験を行い、吸光度スペクトル測定と HPLC 解析の結果から紫外光照射時間の増加に伴うメチレンブルー濃度の減少とカラーレス種濃度の増加を報告している<sup>15)</sup>。堀切らと Yogi らの実験結果は、我々の解釈を裏付けるものである。

一方、チオニンでは我々の予測通りに極大ピーク波長のシフトは生じなかった。従って、メチレンブルーの脱色に対する我々の解釈が正しく、極大ピークの短波長側

へのシフトはメチレンブルーからメチル基(-CH<sub>3</sub>)が一つずつ解離したためであることが裏付けられた。

メチレンブルーの分解を、結合解離エネルギーから理論的に考察する。表1に結合解離エネルギーを示す<sup>23, 24)</sup>。表中の太字で書かれた分子が解離する分子を表わしている。基本骨格中のC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>に結合した側鎖のジメチルアミノ基-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>中の一つのメチル基-CH<sub>3</sub>が解離するエネルギーが70.8 kcal/molと最も低く、基本骨格中のC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>に結合した側鎖のジメチルアミノ基-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>が解離するエネルギーは93.2 kcal/molと高い。分子の解離は、結合解離エネルギーの最も低い結合から生じるため<sup>25)</sup>、メチレンブルーの分解はジメチルアミノ基の一つのメチル基の解離から生じることが理論的に予想される。ラジカルは、電子密度の高い部位から電子を奪うことが知られており<sup>26, 27)</sup>、メチレンブルーでは共役系の電子密度が高くなっており、酸化チタンの光誘起酸化作用で発生したOHラジカルは共役系から電子を奪うと考えられる。共役系から電子が奪われると、結合解離エネルギーが最も低いジメチルアミノ基の一つのメチル基の結合部分の電子が共役系に移動することで、メチル基が解離すると考えられる。このようにメチル基の解離が進み、メチレンブルーからメチル基が一つ解離しアズールBになり、アズールBからメチル基が一つ解離しアズールAになり、アズールAからメチル基が一つ解離しアズールCになり、アズールCからメチル基が一つ解離しチオニンになると予想される。

## 5. 結論

酸化チタン光触媒によるメチレンブルー水溶液の脱色実験で行われる水溶液の紫外-近赤外吸光度スペクトル測定において観測される紫外光照射に伴う極大ピークの短波長側へのシフトの原因の解明のために、同じアズール色素であるチオニン水溶液の脱色実験を行い、それらの比較を行った。メチレンブルー水溶液およびチオニン水溶液中の酸化チタン光触媒への紫外光照射に伴い、両水溶液の色は青色から徐々に薄くなり、1週間後にはほぼ透明になり脱色された。紫外光照射に伴い両水溶液の吸光度スペクトル中の極大ピークでの吸光度は減少し、メチレンブルーとチオニンは1週間後には95~98%分解

Table 1 Bond dissociation energy

The broken bonds	Bond dissociation energy (kcal/mol)
N(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - <b>CH<sub>3</sub></b>	70.8
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - <b>S</b> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	76
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - <b>NH</b> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	87.4
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - <b>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	93.2
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - <b>NH<sub>2</sub></b>	103.2

されることがわかった。紫外光照射に伴い極大ピークは、メチレンブルー水溶液の場合は徐々に短波長側へシフトし、一方チオニン水溶液の場合はシフトしなかった。メチレンブルー水溶液中での極大ピークの短波長側へのシフトは、我々の以前の研究において側鎖のジメチルアミノ基中のメチル基の解離の結果であり、メチレンブルーから四個あるメチル基が一つずつ解離し、メチレンブルーがメチル基が三個のアズールB、メチル基が二個のアズールA、メチル基が一個のアズールC、メチル基を持たないチオニンへと順次分解されたと考察を行っていたが、本研究においてメチル基を持たないチオニンではシフトが生じなかったことから、我々の以前の考察が正しいことが確認された。

本研究の結果から、JISの光触媒性能試験として行われるメチレンブルー水溶液の脱色では、メチレンブルー分子の基本骨格(フェノチアジン骨格)の分解と同時に側鎖のジメチルアミノ基中のメチル基の解離が生じていることが解明され、これは光触媒と対象物との反応に関する新たな知見であり、科学的に重要であると言える。

## 謝辞

本研究において、ご協力頂きました東海大学工学部電気電子工学科の沖村邦雄教授に感謝致します。本研究の一部は、(公財)池谷科学技術振興財団の支援を受けました。心より感謝致します。

## 参考文献

- 1) A. Fujishima and K. Honda: Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature* 238, pp.37-38(1972).
- 2) J. Carey, J. Lawrence and H. M. Tosine: Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 16, pp.697-701(1976).
- 3) 安保正一 監修: 高機能な酸化チタン光触媒, エヌ・ティー・エス pp.39 (2004).
- 4) 橋本和仁, 大谷文章, 工藤昭彦 編: 光触媒 基礎・材料開発・応用, エヌ・ティー・エス pp.27 (2005).
- 5) 窪川裕, 本多健一, 斉藤泰和 編: 光触媒, 朝倉書店 pp.43 (1988).
- 6) OHラジカル類の生成と応用技術, エヌ・ティー・エス pp.83 (2008).
- 7) W. M. Latimer, *Oxidation Potentials, The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solution*, 2<sup>nd</sup> Ed., Prentice Hall Inc. pp.48 (1952).
- 8) T. Ishijima, H. Hotta, H. Sugai and M. Sato: Multibubble Plasma Production and Solvent Decomposition in Water by Slot-excited Microwave Discharge, *Appl. Phys. Lett.* 91, pp.121501-1-121501-3 (2007).
- 9) OHラジカル類の生成と応用技術, エヌ・ティー・エス pp.46 (2008).
- 10) S. Lakshmi, R. Renganathan and S. Fujita: Study on TiO<sub>2</sub>-Mediated Photocatalytic Degradation of Methylene Blue, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 88, pp.163-167(1995).
- 11) N. R. de Tacconi: J. Carmona and K. Rajeshwar: Reversibility of Photoelectrochromism at the TiO<sub>2</sub>/Methylene Blue Interface, *J. Electrochem. Soc.* 144, pp.2486-2490(1997).

- 12) A. Mills and J. Wang: Photobleaching of Methylene Blue Sensitised by TiO<sub>2</sub>: an Ambiguous System ?, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 127, pp.123-134(1999).
- 13) C. H. Kwon, H. Shin, J. H. Kim, W. S. Choi and K. H. Yoon: Degradation of Methylene Blue via Photocatalysis of Titanium Dioxide, *Mater. Chem. Phys.* 86, pp.78-82(2004).
- 14) K. H. Yoon, J. S. Noh, C. H. Kwon and M. Muhammed: Photocatalytic Behavior of TiO<sub>2</sub> Thin Films Prepared by Sol-gel Process, *Mater. Chem. Phys.* 95, pp.79-83(2006).
- 15) C. Yogi, K. Kojima, N. Wada, H. Tokumoto, T. Takai, T. Mizoguchi and H. Tamiaki: Photocatalytic degradation of methylene blue by TiO<sub>2</sub> film and Au particles-TiO<sub>2</sub> composite film, *Thin Solid Films*, 516, pp.5881-5884(2008).
- 16) 桑畑周司, 吉澤朋宏, 毛塚智子: メチレンブルー水溶液中の酸化チタン薄膜への紫外光照射によるメチレンブルーの分解 ~吸光度スペクトルの変化からの考察~, 東海大学紀要工学部, Vol.52, No.2, pp.151-156(2012).
- 17) W. C. Holmes and B. W. French: The Oxidation Products of Methylene Blue, *Stain Technology: journal for microtechnic.* 1, pp.17-26(1926).
- 18) J. March, *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, 2<sup>nd</sup> Ed., McGraw-Hill pp.32 (1977).
- 19) J. R. Dyer, *Applications of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds*, Prentice Hall Inc. pp.19 (1965).
- 20) 中原勝儼: 色の科学, 培風館 pp.102 (1985).
- 21) S. Mowry and P. J. Ogren: Kinetics of Methylene Blue Reduction by Ascorbic Acid, *J. Chem. Educ.* 76, pp.970-973(1999).
- 22) 堀切智, 手嶋紀雄, 猿木友里恵, 西川治光, 酒井忠雄: メチレンブルーの多孔質光触媒による分解と分解生成物の高速液体クロマトグラフィー及び質量分析, *分析化学* 52, pp.881-885(2003).
- 23) Y. R. Luo, *Handbook of bond dissociation energies in organic compounds*, CRC Press (2003).
- 24) F. Huang, L. Chen, H. Wang and Z. Yan: Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma, *Chem. Eng. J.* 162, pp.250-256(2010).
- 25) 大勝靖一: 化学総説, No. 7 活性酸素種の化学, 日本化学会編, 学会出版センター pp.206 (1990).
- 26) 安保正一 監修: 高機能な酸化チタン光触媒, エヌ・ティー・エス pp.41 (2004).
- 27) 橋本和仁, 大谷文章, 工藤昭彦 編: 光触媒 基礎・材料開発・応用, エヌ・ティー・エス pp.59 (2005).