

TiO₂ 光触媒による有機物分解

木曜班

*Amemiya.F(1K), Ohori.G(1K), Shimamura.W(1K), Mohara.Y(1K), Morita.K(1K),
Sannoh.M(10K), Matsumoto.Y(10K), Ide.S(20K), Kakihara.S(20K),
Nakamura.M(20K), Yuihara.I(20K), Mori.D(2S), Togawa.M(2K)*

1. 要約

酸化チタン (TiO₂) 光触媒を用いて有機化合物を分解し、触媒性能を測定する実験を行った。昨年度の経験を踏まえて、分解効率の向上に主眼を置いた。その結果紫外光量及び溶液中の酸素量により、分解効率はある程度の範囲を持って変動することが分かった。また自然界で分解されにくい難分解性汚染物質も、他の有機化合物と同様に分解が進むことが分かった。

2. 背景

2010 年度の木曜班では酸化チタン光触媒ビーズを用いて、メチレンブルー溶液の分解装置の作成及び評価実験を行った。実験は成功し、光触媒により有機物が分解されることが確認されたが、時間的な問題から予定していたすべての実験を行うことはできなかった。

光触媒反応は、複雑な構造や強い二重結合をもつ有機化合物を分解できるという長所を持つ反面、表面反応であるゆえに一度に大量の物質を分解することができないという短所があるⁱ。光触媒が今後さらに広く実用化されるためには、より高い分解効率が必要不可欠という観点から、2011 年度の木曜班では「分解効率の向上」を中心テーマに実験を行った。

また環境汚染対策として、自然界で分解されにくい「難分解性物質」を分解対象に付け加えようと考えた。種々の有機物の中で「分解されにくく、かつ環境汚染の原因として問題になっているもの」を選んだ結果、1,4-ジオキサンを採用することにした。この物質は発がん性等の疑いをもたれている上、分解細菌による有効な処理方法が確立されればⁱⁱであり、実験対象として興味深いと思われたからである。

3. 原理ⁱⁱⁱ

3.1. 電子エネルギーバンド

原子中の電子は、それぞれ異なる電子軌道に入っているが、入っている電子軌道によって電子の持つエネルギーはまちまちである。それらのエネルギー値は飛び飛びであり、そのことを電子軌道のエネルギー準位という。

一般に固体結晶では、原子は数多く集まり互いに作用する結果、それらのエネルギー準位は幅を持つようになり、その幅を持つ電子状態をバンドという。各バンドの間のエネルギー準位も、同じように飛び飛びである。

中でも、電子が詰まっているバンドのことを価電子帯、電子が入っていないバンドのことを伝導帯という。また各バンドの間に存在する、電子が入れない（つまり、電子がそのエネルギーの値を持ってない）部分を禁制帯またはバンドギャップという。

3.2. 励起電子と正孔

価電子帯の電子はバンドギャップ以上のエネルギーを外部から受け取った場合、伝導帯へと励起する。この励起した電子のことを励起電子という。また価電子帯において、もともと電子が存在していた正の電荷をもつ電子の抜け跡のことを正孔という。

光触媒反応では、負の電荷をもつ励起電子と正の電荷をもつ正孔がそれぞれ還元反応と酸化反応を起こすことで成立する。

ここで重要なのは光触媒のバンドギャップの幅である。酸化チタン（アナターゼ型）においては **3.2 eV** で、これ以上のエネルギーを与えなければ光触媒としての機能が発現しない。光子 1 個につき、そのエネルギーは次のように表せる。

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

h はプランク定数で λ は波長、 ν は振動数で c は光速である。つまり、波長が長すぎると光子 1 個当たりのエネルギーが下がり、電子が励起できないことになる。いま普及しつつある酸化チタン光触媒は、電子を励起するために **380 nm** 以下の波長をもつ照射光（これは紫外光の領域）が必要であり、可視光では光触媒として働かない。

3.3. 活性酸素による有機物分解

前項で述べた励起電子と正孔がどのように有機物の分解に寄与するかを説明する。

まず酸素（ O_2 ）は酸化チタンに吸着して、励起電子によってスーパーオキシドアニオン（ O_2^- ）となる。次に正孔と反応し、原子状酸素（ $2O$ ）に分かれる。これらはさらに電子と反応して原子状酸素アニオン（ O^- ）やオゾンアニオン（ O_3^- ）などに分かれる。

これらの反応を以下にまとめておく。

- | | |
|--|----------------|
| 1: $O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$ | スーパーオキシドアニオン生成 |
| 2: $O_2^- + h^+ \rightarrow 2O$ | 原子状酸素生成 |
| 3: $O + e^- \rightarrow O^-$ | 原子状酸素アニオン生成 |
| 4: $O + O_2^- \rightarrow O_3^-$ | オゾンアニオン生成 |

これら酸素から変化してできる物質はまとめて活性酸素と呼ばれる。その反応性の強

さは大きい方から $O > O^{\cdot-} > O_3^{\cdot-} \gg O_2^{\cdot-}$ となる。 $O_2^{\cdot-}$ などは比較的酸化力が弱い。

これら活性酸素により、有機物は以下のように分解される。

- ① 炭素数が少ない場合は、直接水や二酸化炭素まで分解される。
- ② 炭素数が多い場合は、中間生成物であるアルデヒド・カルボン酸を経て、最終的には最終生成物にまで分解される。

ただし②で述べた最終生成物にまで酸化分解させるには、非常に高い酸化力をもつ原子状酸素が必要である。

3.4.分光分析

今回の実験においては、採取したサンプルの濃度を分光光度計を用いた吸光度測定より求めた。吸光度と試料溶液の濃度は、次の Lambert-Beer の法則から求めることができる^{iv)}。

$$Abs = \epsilon cl$$

ただし、Abs は吸光度、 ϵ はモル吸光係数、c は試料溶液の濃度、l はセル長 (cm) である。また測定波長は、メチレンブルーは 664 nm、ジオキササンは 195 nm におけるデータを採用した。メチレンブルーについては、2010 年度の木曜班の実験結果と比較するためにこの波長を採用したが、ジオキササンは吸収のピークが非常に短波長側であるという特徴があった。一例として、濃度未知のジオキササンの吸光度測定結果を載せておく。より高性能な機器を用いれば 180 nm, 170 nm といった領域での測定も可能かもしれないが、今回の実験では 195 nm での吸光度を用いることにした。

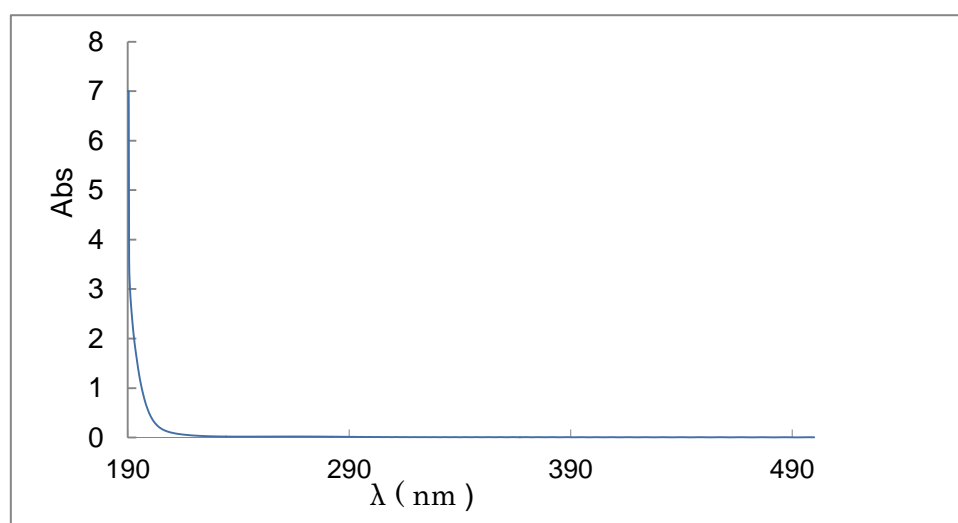


Fig 1. 190 nm～500 nm におけるジオキササンの吸光度

4. 使用器具・試薬

4.1. 水槽

強化ガラス製. 1 辺が 20 cm の立方体で, 光を遮断するために側面を家庭用アルミホイルで覆った. さらに溶液の蒸発を極力抑えるため, 0.2 mm 厚の透明プラスチック板 (タミヤ株式会社製) を上面にかぶせた. この輪講書では以下, この状態のものを「水槽」と記す.

4.2. UV ランプ (4 w)

本体は日本グローバル照明株式会社製. 型番 SLG-4WN.

紫外ランプ部分はパナソニック株式会社製. 商品名ブラックライトブルー蛍光灯 FL4BL-B. 消費電力 4 w. 紫外線出力 0.20 w. これら本体と紫外ランプを組み合わせたものを, 以下「4 w UV ランプ」と記す.

4.3. UV ランプ (6 w)

フナコシ株式会社製. 商品名 UVL-56 Handheld UV Lamp. 消費電力 6 w. 紫外線出力 0.16 Amps. 照射する紫外光の波長は 365 nm. この UV ランプを, 以下「6 w UV ランプ」と記す.

4.4. 空気ポンプ

ジェックス株式会社製. 商品名イーエアー1000SB. 消費電力 1.2 w. 空気供給量 0.8 l/min. 直接コンセントにつなぎ, 5 mm 径の透明ホースを用いて溶液中に空気を供給した.

4.5. 酸化チタンコーティングビーズ

株式会社光触媒研究所製. 商品名 BL2.5B. ビーズの基材はホウ珪酸ガラスで, 直径 2.5 mm. 膜硬度は鉛筆硬度で 6H である. この酸化チタンコーティングビーズのことを, 以下「ビーズ」と記す.

4.6. 酸化チタン^v

TiO₂, 式量 79.88. 結晶構造の異なる 3 種類の変形が存在し, 鉱物としては鋭錐石, 金紅石, 板チタン石が知られている. とともに硫酸, アルカリに微溶だが, 硫酸以外の酸と水には不溶. 白色顔料の他, 金属チタンの製造原料や紫外線防止材などに用いられる.

4.7. メチレンブルー三水和物^{vi}

C₁₆H₁₈ClN₃S · 3H₂O, 分子量 373.90. 株式会社昭和化学製. 青銅様の光沢がある暗緑色結晶で, 水とエタノールに易溶. 溶液は青色となる. 一般青色染料としての用途のほか, 生体染色, 殺菌剤, 酸化還元指示薬などに広く用いられる.

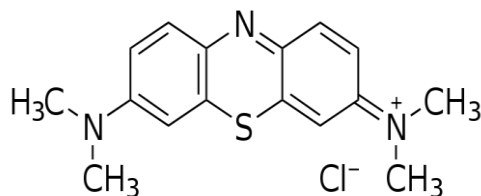


Fig 2. メチレンブルーの構造式

4.8. ジオキサン^{vii}

正確には 1,4-ジオキサン. $C_4H_8O_2$, 分子量 88.10. 株式会社昭和化学製. 燃焼性の液体で蒸気は有害. 水やエタノールと共沸. 水や通常の有機溶媒に可溶である.

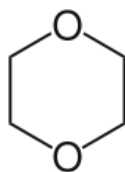


Fig 3. ジオキサンの構造式

5. 実験操作

5.1. メチレンブルーおよびジオキサンの検量線の作成

分光光度計により分解性能を測定するために、まずは濃度既知の試料を用いてそれぞれの検量線を求めた。

- 1) 2.0×10^{-5} mol/l, 1.0×10^{-5} mol/l, 5.0×10^{-6} mol/l のメチレンブルー溶液および, 1.0×10^{-3} mol/l, 5.0×10^{-4} mol/l, 2.5×10^{-4} mol/l のジオキサン溶液を調製し, これを濃度既知のサンプルとした。
- 2) 分光光度計を用いて上記のサンプルの吸光度を求めた。
- 3) 分光分析の結果からメチレンブルー溶液およびジオキサン溶液の検量線を作成した。

5.2. 光触媒による分解性能の検証

6 w UV ランプとビーズ 100 g を用いて, 何ら分解効率向上の工夫を行わない場合の基本的な分解性能を測定した. また光触媒と紫外光のうち, 片方を使用しないブランク実験を行った。

- 1) 2.0×10^{-3} mol/l のメチレンブルー溶液を調製し, ビーズ 100 g を底に敷き詰めた 2 つの水槽 A 及び B と, ビーズを入れていない空の水槽 C に 10 ml ずつ加えた。
- 2) これらの水槽に約 990 ml のイオン交換水を加え, およそ 2.0×10^{-5} mol/l のメチレンブルー溶液 1 l とした。
- 3) A 及び C の水槽に 6 w UV ランプの照射を開始し, B の水槽には紫外光を当てずに分解性能を測定した. サンプル採取は 0,2,4,8,12,24,48 時間後に行った。
- 4) 分光光度計を用いて上記のサンプルの吸光度を求めた。
- 5) 検量線から各サンプルの濃度を求めた。

5.3. 紫外線量と分解効率の関係

単位時間当たりの紫外線量，すなわち UV ランプの個数を変えることにより，分解効率などのように変化するか調べた。

- 1) 2.0×10^{-3} mol/l のメチレンブルー溶液を調製し，ビーズ 100 g を底に敷き詰めた 2 つの水槽 D 及び E に 10 ml ずつ加えた。
- 2) これらの水槽に約 990 ml のイオン交換水を加え，およそ 2.0×10^{-5} mol/l のメチレンブルー溶液 1 l とした。
- 3) 水槽 D には 1 個，水槽 E には 2 個の 4 w UV ランプの照射を開始し，分解性能を測定した。サンプル採取は 0,2,4,8,12,24,48 時間後に行った。
- 4) 分光光度計を用いて上記のサンプルの吸光度を求めた。
- 5) 検量線から各サンプルの濃度を求めた。

5.4. 溶液中の酸素量と分解効率の関係

溶液中に酸素を供給することにより触媒反応がどの程度効率化するかを調べた。

- 1) 2.0×10^{-3} mol/l のメチレンブルー溶液を調製し，ビーズ 100 g を底に敷き詰めた水槽 F に 10 ml ずつ加えた。
- 2) この水槽に約 990 ml のイオン交換水を加え，およそ 2.0×10^{-5} mol/l のメチレンブルー溶液 1 l とした。さらに空気ポンプを作動させ溶液中に酸素を供給した。
- 3) 6 w UV ランプを用いて照射を開始した。サンプル採取は 0,2,4,8,12,24,48 時間後に行った。
- 4) 分光光度計を用いて上記のサンプルの濃度を求めた。
- 5) 検量線から各サンプルの濃度を求めた。

5.5. 難分解性有機物の分解

自然界では分解されにくい有機物質であるジオキサンを，光触媒によってどの程度酸化分解できるか調べた。

- 1) 1.0×10^{-2} mol/l のジオキサン溶液を調製し，ビーズ 100 g を底に敷き詰めた水槽 G に 100 ml 加えた。
- 2) この水槽に約 900 ml のイオン交換水を加え，およそ 1.0×10^{-3} mol/l のジオキサン溶液 1 l とした。
- 3) 6 w UV ランプを用いて照射を開始した。サンプル採取は 0,2,4,8,12,24,48 時間後に行った。
- 4) 分光光度計を用いて上記のサンプルの濃度を求めた。
- 5) 検量線から各サンプルの濃度を求めた。

5.6. 紫外線照射範囲の確認

5.2.から 5.5.の各実験で使用した UV ランプから照射された紫外光が、水槽中のビーズ全体にあたっていたことを確認した。

- 1) 実験 5.3.で使用し、青色に着色したままのビーズ 100 g が入っている水槽 D 及び E に 4 w UV ランプと 6 w UV ランプをそれぞれ 1 個ずつ取り付け、照射を開始した。照射は 24 時間後に終了した。
- 2) ビーズ表面の色の変化から紫外光の照射範囲を確認した。

6. 結果

6.1. メチレンブルーならびにジオキサンの検量線の作成

濃度既知のメチレンブルー試料溶液の吸光度は次のようになり、メチレンブルーのモル吸光係数は 5.90×10^4 ($/\text{mol} \times \text{cm}$) となった。その下に検量線のグラフも示す。

Table 1.濃度既知のメチレンブルー溶液の吸光度

濃度 ($\times 10^{-5}$ mol/l)	吸光度 (Abs)
0.00	0.00000
0.50	0.29876
1.00	0.58989
2.00	1.17923

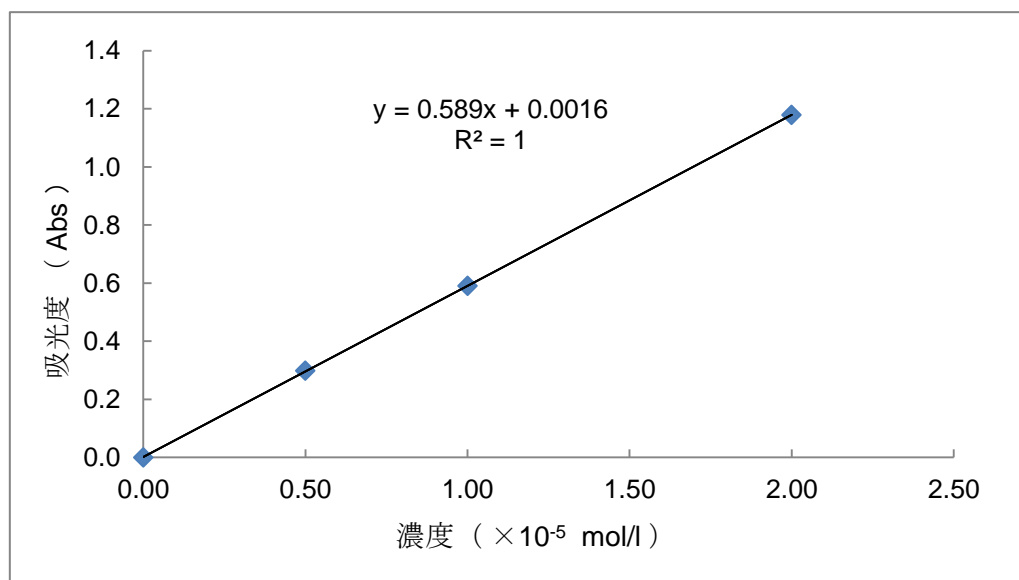


Fig 4.メチレンブルーの検量線

次に、濃度既知のジオキサン試料溶液の吸光度は次のようになり、ジオキサンのモル吸光係数は 1.52×10^3 (/mol \times cm) となった。その下に検量線のグラフも示す。

Table 2.濃度既知のジオキサン溶液の吸光度

濃度 ($\times 10^{-4}$ mol/l)	吸光度 (Abs)
0.0	0.00000
2.5	0.38551
5.0	0.76682
10.0	1.51986

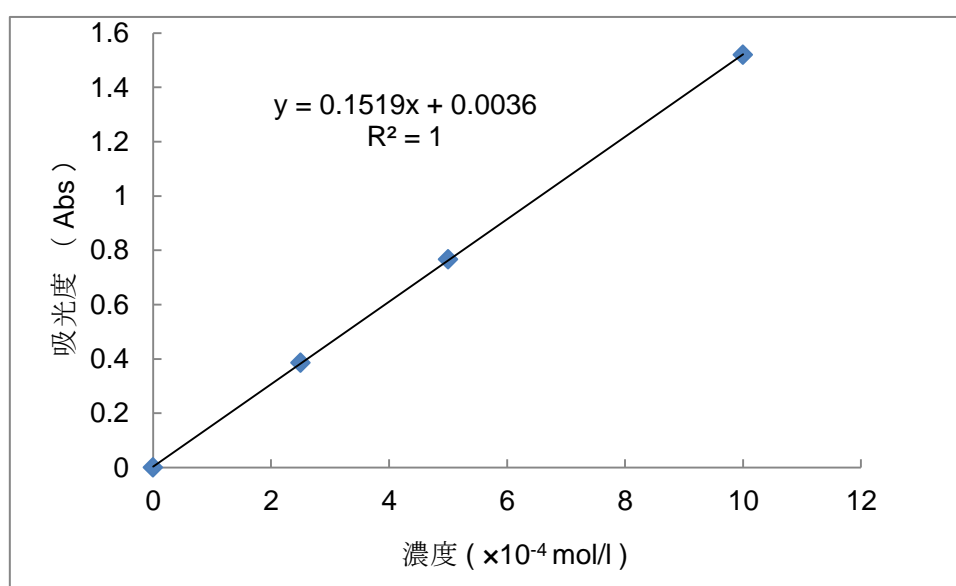


Fig 5.ジオキサンの検量線

6.2. 光触媒による分解性能の検証

それぞれの水槽における測定結果は次のようになった。

Table 3. 水槽 A (UV, ビーズともにあり) の測定結果

経過時間 (時間)	Abs	濃度 ($\times 10^{-5}$ mol/l)
0	1.18132	2.00
2	1.06530	1.81
4	0.98947	1.68
8	0.92356	1.57
12	0.87538	1.49
24	0.81125	1.38
48	0.78213	1.32

Table 4. 水槽 B (UV ランプなし) の測定結果

経過時間 (時間)	Abs	濃度 ($\times 10^{-5}$ mol/l)
0	1.18328	2.01
2	1.18316	2.01
4	1.18059	2.00
8	1.18827	2.02
12	1.19004	2.02
24	1.18962	2.02
48	1.19063	2.02

Table 5. 水槽 C(ビーズなし)の測定結果

経過時間 (時間)	Abs	濃度 ($\times 10^{-5}$ mol/l)
0	1.16427	1.98
2	1.15962	1.97
4	1.16338	1.98
8	1.16923	1.99
12	1.16425	1.98
24	1.16218	1.97
48	1.16007	1.97

また、それぞれの水槽における結果を比較すると次のようになった。

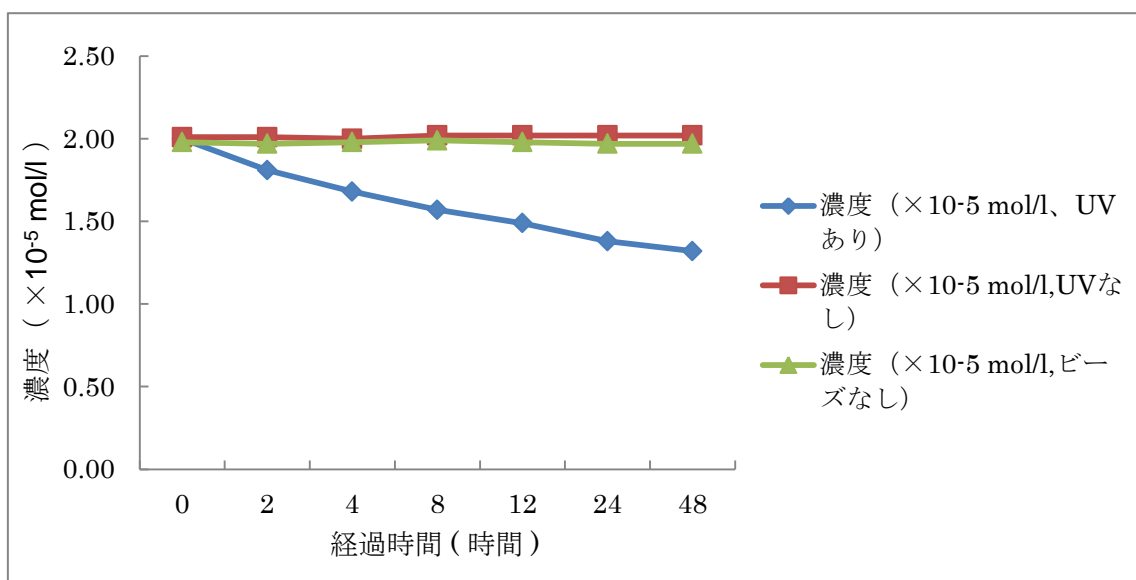


Fig 6. ブランク試験との比較

6.3. 紫外線量と分解効率の関係

それぞれの水槽における測定結果は次のようになった。

Table 6. 水槽 D (UV ランプ 1 個) の測定結果

経過時間 (時間)	Abs	濃度 ($\times 10^{-5}$ mol/l)
0	1.17698	2.00
2	1.10383	1.87
4	1.01629	1.73
8	0.96524	1.64
12	0.93217	1.58
24	0.91699	1.56
48	0.90985	1.54

Table 7. 水槽 E (UV ランプ 2 個) の測定結果

経過時間 (時間)	Abs	濃度 ($\times 10^{-5}$ mol/l)
0	1.17753	2.00
2	1.03820	1.76
4	0.95214	1.62
8	0.85382	1.45
12	0.79163	1.34
24	0.71943	1.22
48	0.65111	1.11

また、水槽 D および E の分解効率をグラフで比較すると、次のようになった。

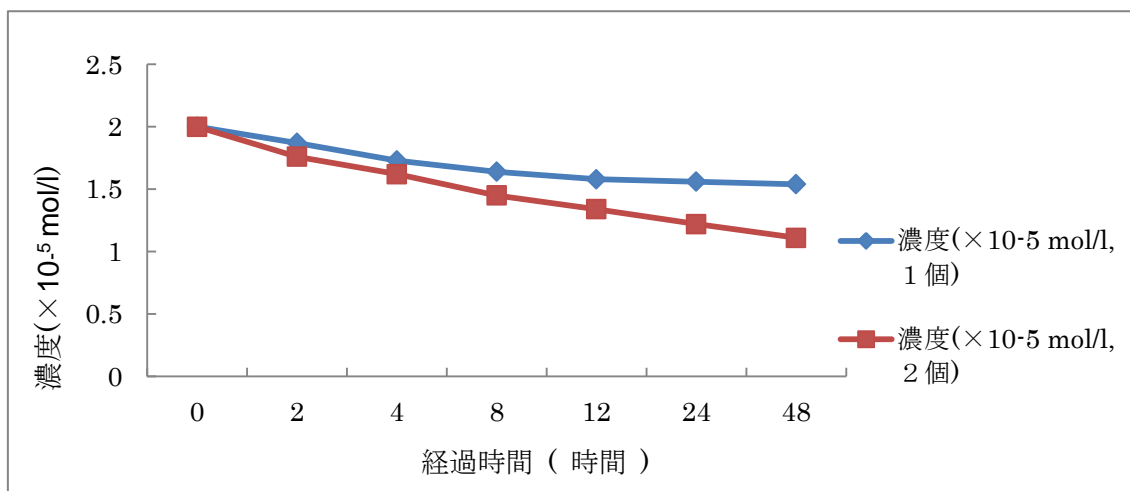


Fig 7. UV ランプの個数による分解効率の比較

6.4. 溶液中の酸素量と分解効率の関係

水槽 F における結果は次のようになった。

Table 8. 水槽 F (空気ポンプ使用) の測定結果

経過時間 (時間)	Abs	濃度 ($\times 10^{-5}$ mol/l)
0	1.18917	2.02
2	1.04268	1.77
4	0.96514	1.64
8	0.87328	1.48
12	0.82550	1.40
24	0.79312	1.35
48	0.77839	1.32

水槽 A (空気ポンプなし) との比較は、次のとおりである。

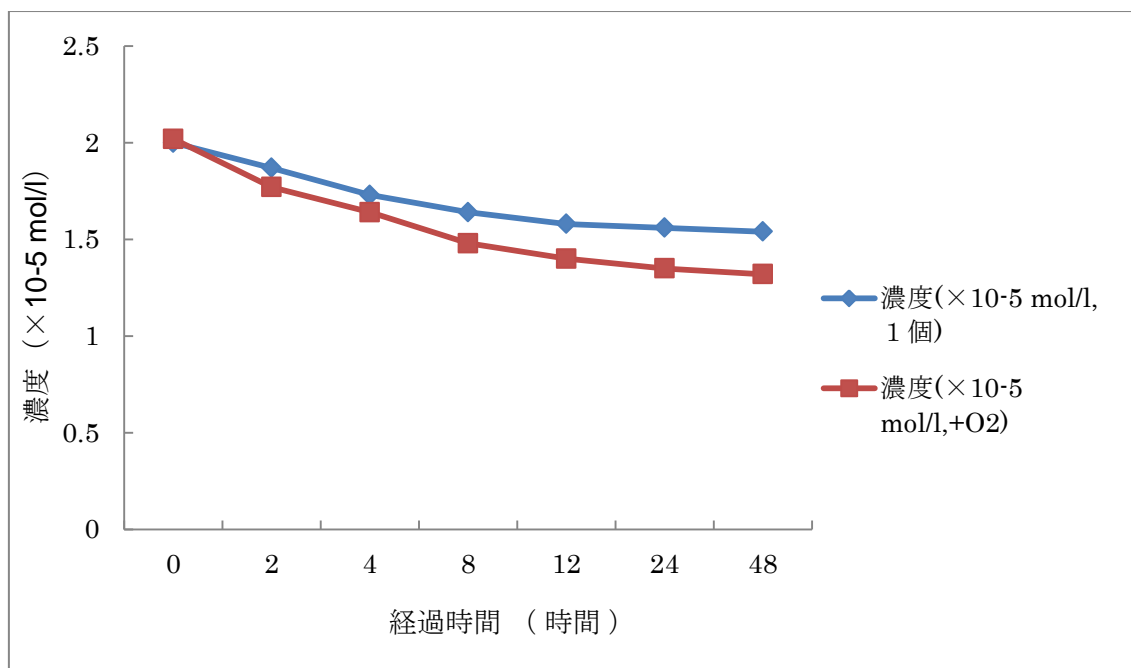


Fig 8. 空気ポンプによる分解効率の比較

6.5. 難分解性有機物の分解

水槽 G における測定結果とグラフは次のようになった。

Table 9. 水槽 G (ジオキサン) の測定結果

経過時間 (時間)	Abs	濃度 ($\times 10^{-4}$ mol/l)
0	1.49237	9.82
2	1.35419	8.91
4	1.26598	8.33
8	1.21430	7.99
12	1.19586	7.87
24	1.04725	6.89
48	1.07714	7.09

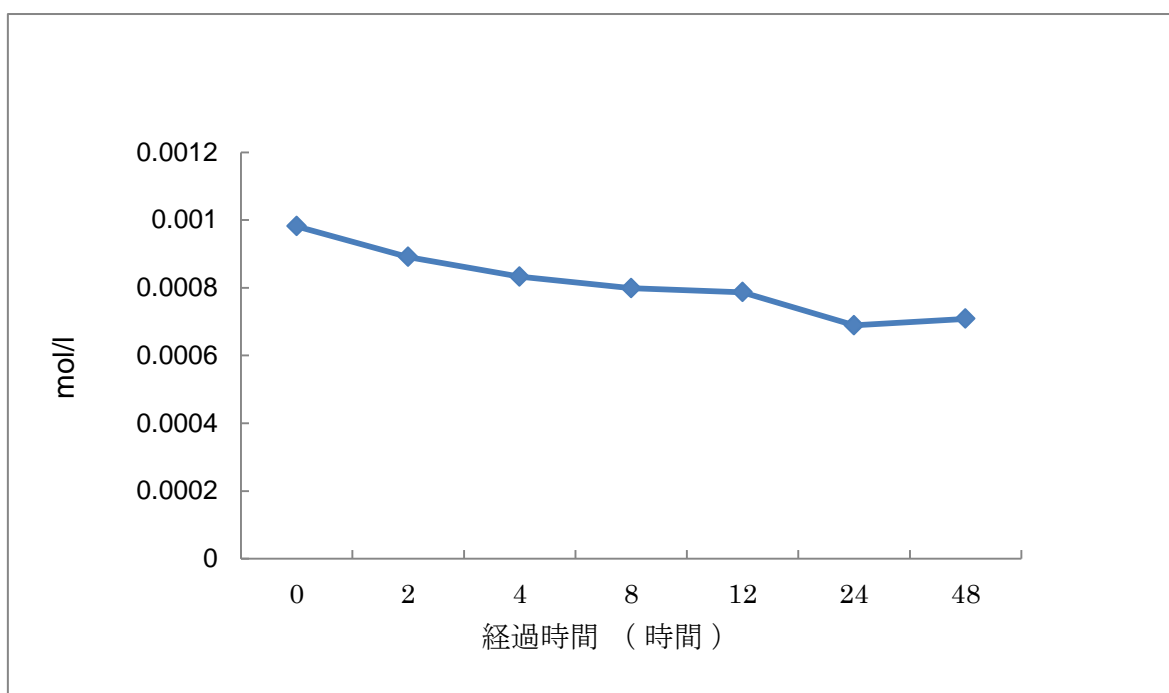


Fig 9. ジオキサンの分解結果

6.6. 紫外線照射範囲の確認

水槽 D, E とともに、全てのビーズの上面 (UV ランプに向いていた面) の青色吸着が目視で 80%ほど消失しており、無色に近い状態であった。一方で、ほとんどのビーズの左右側面や下側などには青色が残ったままであった。また全体の 3%ほどのビーズは 2 段に重なっていたが、そのうちの下の方のビーズは青色のままで、全く変色が見られなかった。

7. 考察

まず 6.1.における検量線の作成であるが、ジオキサンの方は1回でききれいな直線が出たものの、メチレンブルーの方は明らかに原点を大きく外れるものが2回ほど出てしまい、上記の結果は3回目のものである。計測を行ったのは化研の設備にあった電子天秤が壊れる直前の6月中旬のことであり、妥当と思われる結果を出すのに苦労したが、記載した結果はほぼ原点を通る1次関数となっており、高い信頼性を持つと考えられる。

次に 6.2.のブランク測定の結果は、UV ランプ（すなわち紫外光）と光触媒、どちらが欠けても有機物は分解されないことを示している。水槽 B では若干濃度が上がってしまっているが、これは溶液の蒸発の結果というよりはむしろ測定誤差の範疇だと考えられる。また水槽 C の結果は、メチレンブルーが 365 nm 付近の紫外光を吸収しないことを示す吸収スペクトル^{viii}を裏付けるものとなっている。

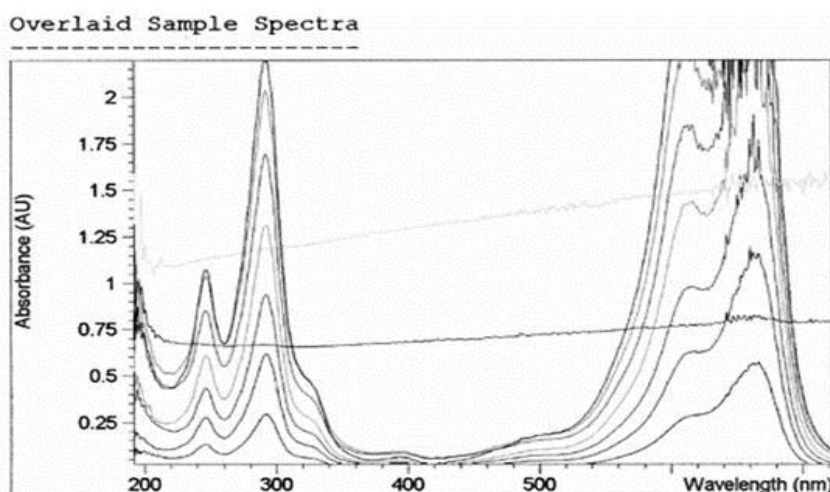


Fig 10. メチレンブルーの吸収スペクトル

また、UV ランプもビーズも使用した水槽 A においては、昨年度は2日間で90%分解という結果もあったが今年度は効率が上がらなかった。原因には溶液が1lと極めて多かったこと、それに伴いUV ランプから触媒までの距離が伸びたこと、さらに攪拌を行わなかったことなどが考えられる。

攪拌については、ビーズ表面の酸化チタンが削れて溶液中に出てしまったという昨年度の経験を踏まえ、穏やかに攪拌できるような水中でスクリーを回す装置の試作などを行ったが、一晩乾電池がもたない、水槽全体を攪拌するには回転数不足であるなどの理由により、今年度は行わなかった。

6.3.の結果からは、UV ランプの個数が多ければ確実に分解量も増えることが確認された。UV ランプ1個の水槽 D に比べ、2個の水槽 E は分解効率が約2倍となっている。ただ、もともと4wのUV ランプは出力が小さく、水槽 D は照射開始後12時間から48時間の間でほとんど分解が進んでいないことから、この実験に関してはより長い期間を取

ってサンプル採取をすべきであった。例えば水槽 D はこれ以上分解が進まないが、E の方は吸光度が 0 に漸近するまで分解する、といった結果もありうるからである。

ところで原理の項で説明したように、光触媒が機能するためには酸素が不可欠であり、それを意図的に溶液中に取り込む実験の結果が 6.4. である。水槽 F の分解効率、最初の方こそは水槽 A を上回っていたが徐々に落ち込んでゆき、照射開始後 24 時間から 48 時間の間ではあまり分解が行われなかった。水槽 A に比べて F の方が溶液中の酸素量が減ったとは考えられないので、おそらく別に原因（何らかの衝撃で UV ランプがずれた、吸光セルに移す際にパスツールを取り違えた、等）があると思われる。

そして、難分解性有機物としてジオキサンを用いた実験の結果が 6.5 である。メチレンブルー同様に、安定で頑丈な構造を持つ有機物でも確実に分解されたはずであるが、24 時間後よりも 48 時間後のサンプルの方が濃度が高くなってしまった。これはサンプル瓶にシールを張り間違えた可能性が大きい、仮に一定程度で分解が止まってしまうようならば、紫外光線の波長変更や窒素の追加など、実用化には課題が存在することになる。

現時点で酸化チタン光触媒は建築物の壁などへの防汚用に多く使われているが、浄水あるいは脱臭といった分野への応用が進むためには分解性能の向上は必要不可欠であり、今後もより高効率な分解環境の開発が待たれる。

なお 6.6. の結果から、紫外光がまんべんなく水槽に敷き詰めたビーズに当たっていることが分かるが、現状ではビーズの総表面積のうち 30% も分解に寄与していないと考えられ、水槽の下側からも紫外光を当てるなどの工夫が必要だと思われる。

8. 反省と今後の課題

昨年度とは異なり、2011 年度の木曜班は 4 月当初から実験を始められる環境が与えられていた。にもかかわらず、6 月中旬までは原理および実験手順の説明と器具の取り扱い方法の指導を 1 年生に行うに留まり、実験を開始したのは 7 月の初めであった。期末試験と夏期の節電期間が過ぎると 9 月で、発展的な実験を検討する余裕がなかった。

昨年度の経験からして、時間的な猶予があまりないことは承知していたが、春輪講の段階で企画していたいくつかの実験、例えば光触媒プレートの自作等を行えなかったことは非常に残念であり、また木曜班に配属を希望してくれた新入生に対し申し訳なかったと思う。

今後の課題としては、分解効率のさらなる向上を目指すとともに、光触媒そのものの性能を上げることが重要であろう。そのためにはやはり触媒本体の改良が必要になる。化研の設備で行えるかは分からないが、時間があればそこまでやってみたかった。

また来年度の木曜班には、既存の研究内容にとらわれず自分たちが興味を持ったことを試行錯誤しながら実験してもらいたい。そして限られた時間の中で、たとえ満足な結果が得られなかったにせよ、自信を持って研究成果として発表してもらいたいと思う。

9. 脚注

ⁱ 石橋賢一，窪田吉信編著，「身近なナノテク 酸化チタン・酸化亜鉛を知る」，第1版，日経BP社，2007年，69ページ及び70ページ

ⁱⁱ 株式会社日立プラントテクノロジー 2010年9月24日

業界初(*1)の生物処理による「1,4-ジオキサン処理システム」を製品化

*1 2010年9月現在，日立プラントテクノロジー調べ，排水処理分野において。

<http://www.hitachi-pt.co.jp/news/2010/20100924.html>

2011年5月28日取得

ⁱⁱⁱ 安保重一，伊藤公紀，森山広思執筆，窪川裕，本多健一，斎藤泰和編著，「光触媒」，初版，朝倉書店，2001年，6ページから43ページ

^{iv} 玉虫伶太，井上祥平，梅澤喜夫，小谷正博，鈴木紘一，務台潔編集，

「エッセンシャル化学辞典」，第1版，東京化学同人，2005年，581ページ

^v 同上，221ページ

^{vi} 同上，555ページ

^{vii} 同上，236ページ

^{viii} 鈴木翔執筆，東京理科大学I部化学研究部秋輪講書，2010年，木曜班14ページ