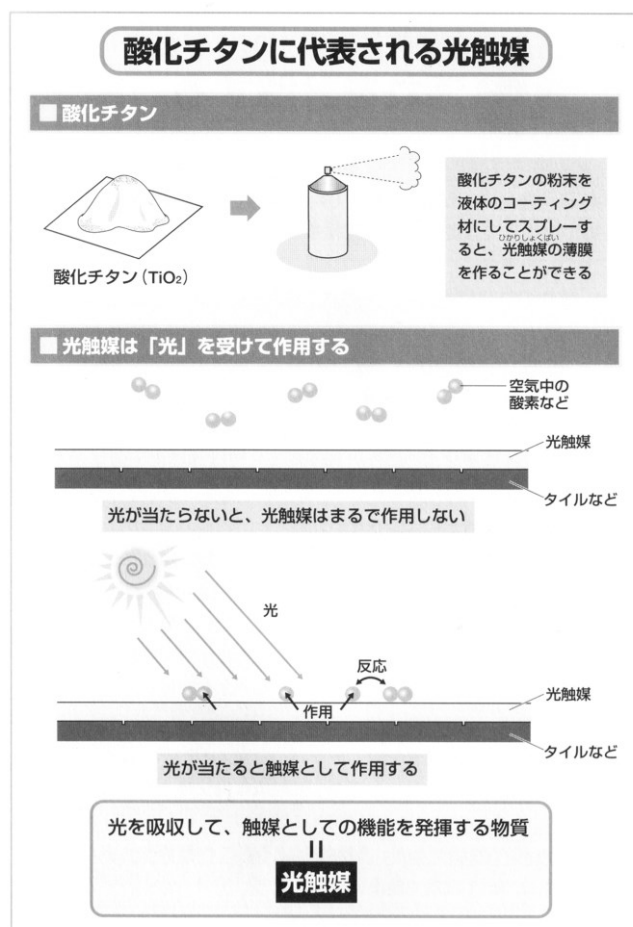


実験 3 B 光触媒を用いた水の浄化

[目的]

「光触媒」とは、光をエネルギーとして吸収する触媒が、光照射時に特異な触媒機能を示す物質の総称である。触媒反応については実験 1 B でも扱うが、いわゆる「触媒」は化学反応を促進し制御できるとともに、自身は変化しない非常に簡便で（反応物や生成物と）分離可能な物質であることから、工業も含めた広範な化学反応にはもはや不可欠のものである。光触媒は「光」をエネルギー源とすることから反応温度を制御することが不要（すなわち、加熱を必要としない）であり、また光の有無により触媒機能のオン／オフを切り替えることも可能な、極めて便利な触媒でもある。

本実験では、光触媒として代表的なアナターゼ型酸化チタン（ TiO_2 ）を触媒として、色素系有機物含有水溶液を非加熱かつ酸化剤などの反応物を加えることなく浄化（酸化分解）するプロセスを用い、光触媒の水浄化への応用について習得する。



[器具と試薬]

試験管（反应用）	4 本
試験管（遠心分離用）	4 本
試験管立て	2 台
エアポンプ（2 送気口）	1 台
敷板	2 本
100 mL メスフラスコ	1 本
10 mL ホールピペット	1 本
安全ピペット	1 個

ガラス板	1 枚
ブラックライト蛍光灯	1 基
配管用ホース（シリコン・PTFE 毛細管）	
酸化チタン（アナターゼ型）	
インジゴカルミン溶液（0.18w/V%）	
1 mL メスピペット	1 本
分光光度計・石英セル	

[実験概要と基礎知識]

1). 酸化チタン(TiO_2)光触媒の基礎知識

室温、大気下で光エネルギーを利用した機能を発現する酸化チタン（ TiO_2 ）は、多くの環境浄化材料としての用途が開発されている。この酸化チタン光触媒の技術は、日本で生まれたものであり、1972 年に「本多・藤嶋効果」（ H_2O 光分解に関する物性の研究）が見出されたことに基づく。

光触媒の光機能の原理は、主に紫外線照射による TiO_2 上での正孔－電子の対の形成、これに伴う活性酸素の形成による（図 3B-1）。この活性酸素を酸化剤とした有機汚染物質の抗菌、汚染防止などへの応用は現在も盛んに開発が進められている。この光機能は、 TiO_2 への光照射で生じる正孔が強力な酸化力を有するため、このサイトにおける活性酸素種の形成が重要な機能因子であることが以前から指摘されている。 TiO_2 光触媒材料は、室温下でも光照射によって活性を示すこと、非破壊的で半永久的に使用可能であること、無害で環境に与える影響がないこと、比較的安価で加工が容易であることなど、とくに建築面からの高い長所を有した機能性材料であると言える。とくに、本材料の壁面への塗布、ガラスなどへの複合、ブラインド等への表面加工など、生活環境下で長時間太陽光や照明光源からの光の当たる場所に設置し、空気中の酸素を酸化剤として光照射下での機能を発現させることにより、高い実用性、汎用性を供することが可能である。

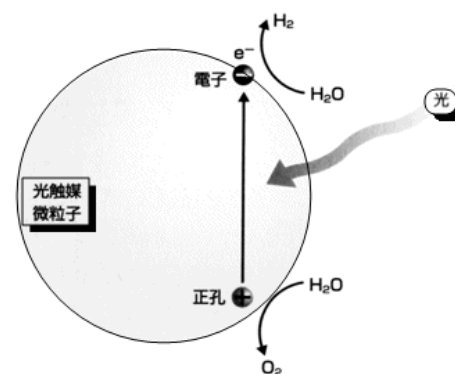


図 3B-1 光触媒による反応機構。

表 3B-2 酸化チタン(TiO_2)の結晶形。

結晶形	アナターゼ (Anatase)	ルチル (Rutile)	ブルカイト (Brookite)
結晶系	正方晶系	正方晶系	斜方晶系
単位セルの体積 (nm^3)	0.0624	0.136	0.258
密度 (g/cm^3)	3.90	4.27	4.13
熱伝導率 ($\text{J}/\text{cm}/\text{s}\cdot\text{K}$)	1.80	0.62	—
誘電率	48	114	—
融点 (K)	(ルチルに転位)	2098	(ルチルに転位)
結晶構造			

2) 酸化チタン(TiO_2)光触媒の反応機構

一般に TiO_2 光触媒は安価で、高い結晶性と広い表面積を有する場合に高い光活性を示すことから、蒸着法やコロイド固定化などによるアナターゼ微粒子が広く用いられる（表 3B-2）。一方、アナターゼ型 TiO_2 のバンドギャップ（正孔－電子間のエネルギー差）は約 3.0 eV（光の波長に換算すると約 380 nm に相当）であることから、380 nm より短波長の紫外光が光活性化に必要とされている（図 3B-3）。しかし太陽光や照明用光源からの光ではこの波長領域の光の割合は小さく、対して 380 nm より長波長の可視光域の光が生活環境下では豊富に存在する。

従って、より長波長側の光でも光励起し活性を示すことが出来る光機能、いわゆる可視光化が求められる。そのため、アナターゼ TiO_2 をベースとし、これを耐水化・可視光化などの高機能化を施すことが要求されている。そのための研究開発が 21 世紀以降、もちろん現在も盛んに進められている。

3) インジゴカルミン（色素）

【化学式 $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$ 、分子量 466.35】

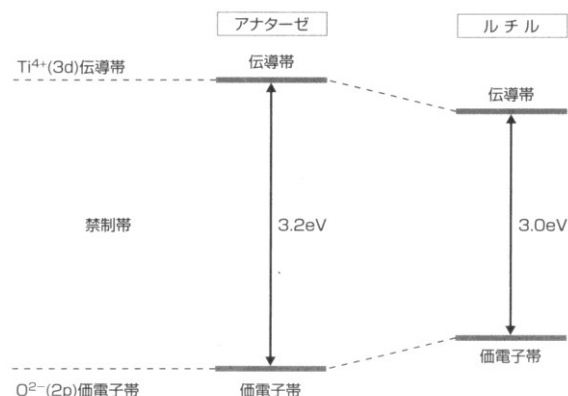


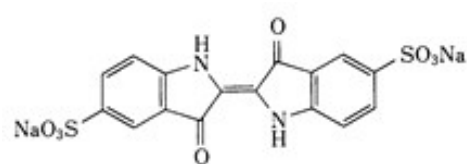
図 3B-3 酸化チタン(TiO_2)のバンドギャップ。
※ 価電子帯とは電子が充満されたバンド（軌道が重なったもの）、伝導帯とは電子が空のバンドを意味する。上方向が高いエネルギー準位。

本実験では、光触媒作用による水中の色素成分の酸化分解の活性を評価する。今回用いる色素成分は青色色素として日常にもよく用いられている「インジゴカルミン」であり、その構造式は右図に示す。

なお、ジーンズなどの着色に使われる「インジゴ（インディゴ）」（青藍を呈する染料）とは色彩が似ているが性質が異なり、インジゴカルミンでは色あせや洗濯時の色落ちがほとんどない。インジゴカルミンは食品衛生法では「青色 2 号」とも呼ばれ、いわゆる合成着色料としても用いられている。そのほかにも検査薬（主に腎臓機能の検査用）や様々な工業製品の青色系着色剤として使用されており、用途は多岐に渡る。

インジゴカルミン水溶液（中性～弱酸性、濃度により異なる）では、図 3B-4 のように 610 nm 付近に吸光度の大きな光吸収があり、これがいわゆる発色団（色素分子中にある発色を呈する原因となる分子構造で、インジゴ系では図中の構造部位）に起因する。よってインジゴカルミンが光触媒で分解浄化されるとこの吸収も低下する（吸光度が低下する）ため、この波長の吸光度を測定することにより分解率が評価できる。

なお、一般にこのような有機系成分の浄化（いわゆる COD の大きな排水の浄化）は、オゾン処理により行われる。これは強い酸化力をもつオゾン（ O_3 ）を酸化剤として排水中に吹き込むことで浄化するものであるが、この処理には電気エネルギーを相当要する（ O_2 から O_3 に変換する過程）ほか、オゾンそのものの有害性が無視できない。本実験で用いる光触媒は、そのような問題点がなく、エネルギー面でも有利であるほか毒性もない有用性がある。一方デメリットとして、浄化の反応速度がオゾン処理よりも緩やかな点が挙げられる。



インジゴカルミン（青色色素）

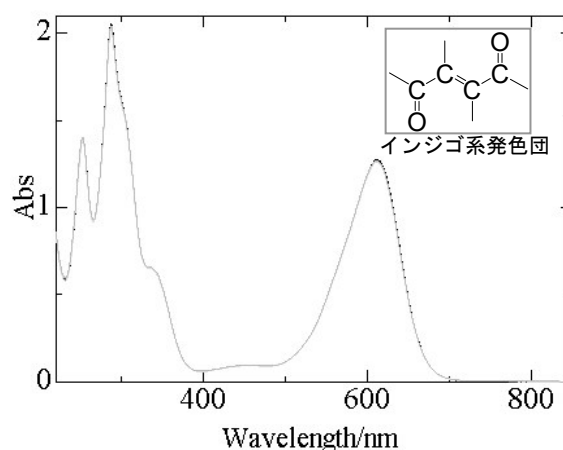


図 3B-4 インジゴカルミン水溶液(1×10^{-4} M)の吸収スペクトル。

【注 意】

この実験は、実験操作そのものはそう難しくないが、操作を誤ると正常な結果が得られない。とくに以下の点には要注意。結果が異常な場合は、最初から反応をやり直すこと。

- ・ 反応時、試料中の酸化チタン（白色粉末）が沈まないこと。
- ・ 反応時、試験管の底面にブラックライトの蛍光が正常に照射されていること。
- ・ ブラックライト蛍光灯点灯後は、蛍光灯の光を見つめたり、むやみに体に当てたりしないこと。（目には見えなくても、370 nm 付近の紫外線が照射されている。）
- ・ 反応後、溶液と酸化チタン粉末がきれいに分離されるまで遠心分離すること。

[実験手順]

3B-1 反応準備

以下の手順で、反応装置を組み立てる。その詳細については、以下の反応例の写真も参照せよ。なお本実験の廃液および洗液は、すべて流しに捨ててよい。

- 1) 敷板 2 本（蛍光灯を入れるスペースを空けること）の間に、ブラックライト蛍光灯を（蛍光灯が上に向くように）置く。この時点では決して点灯させないこと。必要であれば、敷板の上にガラス板を載せてもよい。（写真は載せた状態。通常は使わない。）

- 2) 「 $8.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ インジゴカルミン溶液」が実験台上に用意されていれば、以下の手順は省略しそのまま用いてよい。ない場合は、次の手順で調製せよ。

50 mL ビーカーに、メスピペット（目盛に注意！）

を用いて $0.18 \text{ w/V\%}$ ($= 1.8 \text{ g/L}$) インジゴカルミン溶液【必ず瓶をよく振って中身を均一にすること】2.0 mL を正確に取り、100 mL メスフラスコに入れる。これに純水を加えて 100 mL に希釈（希釈時、メスピペット内部に残ったインジゴカルミンも水で流し正確に移すこと）後、栓をしてよく振り混ぜ全体を均一にする。正確に溶液が調製できていれば、 $8.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ インジゴカルミン溶液となる。

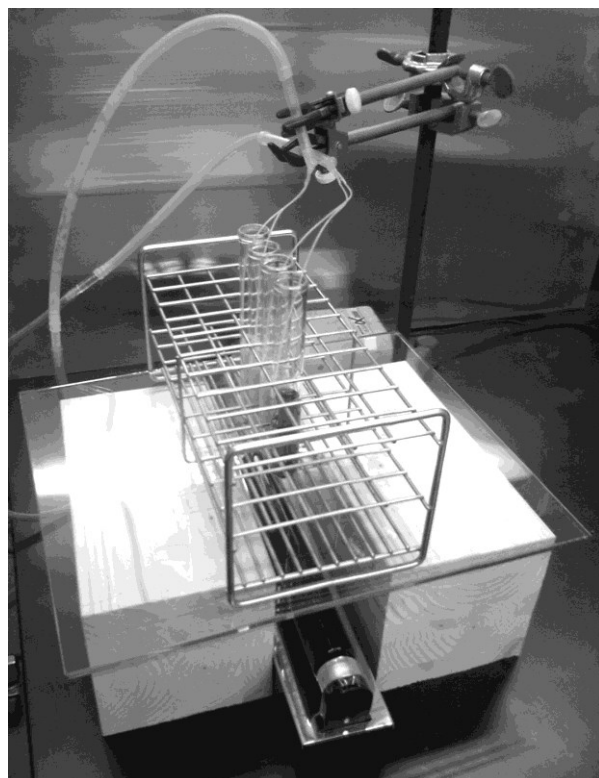
- 3) 試験管立てに 4 本の反应用試験管を隣り合わせに立て、それぞれ $8.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ インジゴカルミン溶液 10.0 mL をホールピペット（初回は共洗いをすること）を用いて入れる。
- 4) 10.0 mg のアナターゼ型酸化チタン (TiO_2) 粉末を 3 組正確に秤量し、それぞれ 3 本の試験管の溶液に混合させ懸濁させる。1 本には酸化チタンが入らないので注意せよ。

- 5) エアポンプ（準備完了までコンセントを差さないこと！）の送気口チューブの先端に枝分かれ毛細管を差し、これを 2 組（4 本の毛細管から空気が出るよう）接続する。

送気口が 2 箇所あるエアポンプはそれぞれに 1 本ずつを、送気口が 1 箇所のみの場合はエアポンプ 2 台を用いてそれぞれに 1 本ずつを差すこと。

- 6) 4 本の毛細管が、それぞれ 4 本の試験管の底に 1 本ずつ届くよう、スタンドとクランプを用いて固定する（写真を参考にせよ）。これが完成したらエアポンプのコンセントを差し、試験管内に気泡が出ることを確認せよ。

これを 5 分以上放置し、試験管内の溶液に空気をよく溶存させるとともに、酸化チタン粉末を均一に懸濁させる。このとき、酸化チタン粉末が沈んだ状態ではいけない（その場合は、毛細管をさらに試験管の底部までおおよそ届くよう調節せよ）。この懸濁状態を反応終了まで保持せよ。以上の準備が完了したら、次の反応へと進める。



3B-2 光反応と吸光度測定

- 7) ブラックライト蛍光灯（主波長 370 nm の紫外線なので要注意！）のスイッチを入れ、計時を開始する。この時点を実験開始 0 分とせよ。
- 8) 反応開始 15 分後、酸化チタンの懸濁した試験管のうちの 1 本を取り出し、ブラックライトの光が当たっていない試験管立ての場所に移動させる（毛細管から空気が吹き出したままでよい）。これを光反応 15 分後の試料とする。他と区別するため、試験管にマジックで 15 分後と書くとよい。
- 9) 反応開始 30 分後、同様に酸化チタンの懸濁した試験管のうちの 1 本を取り出し、ブラックライトの光が当たっていない試験管立ての場所に移動させる。これを光反応 30 分後の試料とする。
- 10) 反応開始 45 分後、ブラックライト蛍光灯のスイッチをオフにする。
残り 1 本の懸濁試料を取り出し、これを光反応 45 分後の試料とする。
酸化チタンの入っていない試料は、その後の吸光度測定のために用いるので保持しておく。
なお、ブラックライトの蛍光灯はやや熱いので、スイッチを切った後も数分間は触らないこと。
- 11) 反応開始 15・30・45 分後の 3 本の試験管の各溶液を、それぞれ別の遠心分離用の小型試験管に移す。その際、小型試験管には試験管高さの半分程度までしか入れないこと（入れすぎると遠心分離の際にあふれ出る危険）。試験管には軽く蓋をすることが望ましい。なお試験管には 15・30・45 分後のいずれかがわかるよう書いておくことよい。
これらの完了後、遠心分離機にセットし 20 分間遠心分離する。これは、溶液中の酸化チタンを除去するためである（一般の「ろ過」よりも精度が高い）。
- 12) 遠心分離機の回転が完全に停止したら、各溶液を試験管立てに取り出す（決して振ったり、振動を与えたりしないこと）。まだ懸濁が残っている場合は、再度遠心分離を 10 分程度かけよ。
分光光度計にセットし、各試料の吸収スペクトルを測定する。参照セルには純水、試料セルには各試料（遠心分離後の上澄み液）をそれぞれ石英セル（ガラスセルでも可。セルの共洗いを忘れずに）にセットし、各波長（波長 450 – 700 nm、10.0 nm 間隔）に対する吸光度（Abs）を以下の 5 試料について測定する。
なお、分光光度計における測定についての詳細は、本テキスト「実験 2」の解説を参照のこと。

測定サンプル

- (1) 反応前の 8.0×10^{-5} mol/L インジゴカルミン溶液（光照射していない溶液）
- (2) 酸化チタンを入れていない溶液（45 分照射後）
- (3-5) 反応開始 15・30・45 分後の各試料の溶液
（上澄み液のみを測定に使い、遠心分離後の TiO_2 沈殿を混合させないこと）

- 13) 横軸に波長(単位 nm)、縦軸に吸光度(Abs: 単位なし)とし、測定結果を 1 枚のグラフにまとめよ。

[後片付け]

溶液はすべて、流しに捨ててよい（酸化チタンも無害な微粒子であるので問題ない）。使った器具類は全て純水で洗浄し元も場所に戻すこと。毛細管部分も取り外して水洗せよ。

当日課題・レポート課題

レポート課題 （*印は当日課題）

分光光度計の測定結果については、レポートに生データの記載を忘れないように。

- 1)* 実験 3-2 で測定した 5 試料における分光光度計の測定結果を、1 枚のグラフにまとめよ。
- 2)* 測定した 5 試料において、610 nm 付近の吸光度(Abs)の極大値をそれぞれまとめて表にせよ。
(次の 3) の課題とあわせて作表するとよい)
- 3)* 2)の表から、反応前の吸光度を 100% (分解前) としたとき、他の 4 試料の吸光度は何%となるか (これを x % とする)。さらにその結果から、それぞれ $100-x$ (単位: %) を求めると、これが「分解率 /%」となる。この値をそれぞれ求め、2)の表の右側に加えよ (以下のような表となる)。

試 料	極大波長 /nm	吸光度(Abs)	分解率 /%
反応前			0
TiO ₂ なし・45分照射			
TiO ₂ 添加・15分照射			
TiO ₂ 添加・30分照射			
TiO ₂ 添加・45分照射			

- 4) 本実験で、光照射時に溶液に空気を送らなければならないのはなぜか (酸化チタンを懸濁・攪拌させるためだけではない。重要な理由がある)。明確に説明せよ。
- 5) 本実験を行うには、低温・高温のいずれがよいか。理由を加えて答えよ。
- 6) アナターゼ型酸化チタンに紫外光 (紫外線) を照射すると、なぜ有機物 (水中でなくてもよい) を酸化分解できるのか。その光触媒反応の具体的な機構を説明せよ (テキスト中の解説よりは詳しい内容を加えよ。今回の反応とは別の反応の一例を使った説明でもよい)。

【以下は選択課題 (必修ではない。ただし正しく解答されたレポートには高評価を与える。)]

- 7) 酸化チタン以外にも、光触媒作用を示すものが多数ある (現在も開発が進められている)。では、酸化チタン以外に実用または研究開発されている「光触媒」にはどのようなものがあるか。一つ例を挙げ、光触媒の成分 (化学式) とその用途 (光化学反応) のそれぞれを答えよ。