**１８.　TiO2を用いた光触媒効果による有機物の分解**

**１．はじめに**

太陽光のスペクトルは、およそ500 nmの波長をピークに様々な光が混ざって地上に到達している。そのほとんどが紫外光・可視光・赤外光であり、400 nm～2500 nmの光である(図１)。これらの光を生物は活用しており、例えば光合成は光によって二酸化炭素と水からでんぷんと酸素がつくられる。葉緑体が光を吸収することで反応が進み、反応の前後において葉緑体そのものは変化しない。いわゆる光触媒である。

1972年、藤嶋・本多らは電極に酸化チタンを用いもう一方を白金電極として水中で光を照射すると、酸化チタンに変化は起きず、酸化チタン電極からは酸素、白金電極からは水素が発生し、光だけで水が分解されることを発見した。また酸化チタンにある波長の光を照射すると強力な酸化力を有し、いろいろな有機化合物を分解してしまう。その他に親水化現象も確認されており、脱臭、抗菌、防汚などに利用されている。

本実験はルチル型の酸化チタン（図２）を用いてメチレンブルー指示薬の分解を行い、分光光度計を用いて測定を行う。また、そのメカニズムについて考察する。

図２　ルチル型

OTi

TiO

図１　地上に到達する太陽光スペクトル

**2.　メチレンブルー（C16H18N3SCl･nH2O）**

メチレンブルーは水に可溶で酸化型（図３）になる。酸化チタンの光触媒効果により還元され還元型のメチレンブルーとなる。

酸化型（青色）

還元型（無色）

N

SN

N

H3CN

CH3

N

CH3N

CH3N

+

N

H3CN

CH3

N

SN

N

CH3N

CH3N

H

図３　メチレンブルーの構造

**3.　吸光光度法**

単色光（特定の波長のみからなる光）がある濃度の溶液層を通過すると、光の吸収が起こる。この吸収の程度は試料分子や構造によって決まり、試料中原子が基底状態から励起する際に起こる。光の吸収は試料濃度に対応しているため、吸収の度合いを測定することで試料濃度を得ることができる。また、励起に要するエネルギーは離散的であり、吸収スペクトルを得ることができれば、試料分子の構造を知ることもできる。

光吸収の法則

図４のように単色光*I0*が溶液を通過すると、無限小の層*dl*で光が通過することによる強さ*dI*の減少は式１で表せられる。

*I0*

*I*

*l*

*dl*

濃度C

  （式１）

ｋは光を吸収する物質と光の波長によって決まる比例定数である。式１をl=0からl=lまで積分すると

  （式２）

図４　吸収過程

となり、J.H.Lambertの法則とよばれている。

また物質の濃度をCとすると光の強さの減少は式３で表せられる

  （式３）

これをC=0からC=Cまで積分すると

  （式４）

となり、A.Beerの法則とよばれている。式２と式４を組み合わせると

  （式５）

となる。これをLambert -Beer 法則と言う。

Beerの法則からのずれ

溶液濃度C

図５　吸光度と濃度の変化

Beerの法則から溶液濃度Cが低いときに吸光度は比例関係を成す場合が多い。しかし溶液濃度が大きくなると図５の破線のようにBeerの法則が成り立たなくなる。また希薄しすぎると装置で観測する光束の強度の差はほぼ等しいため吸光度に大きな誤差が含まれる。Beerの法則を用いる方法は一般に吸光度が0.2～0.8（透過度15～65％）程度で行うよう濃度やセルの長さを調節するのがよい。

**4.　準備**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 器具名 | シリンダー500ml | ビーカー500ml | ビーカー100ml | スターラーチップ | シリンジ | 駒込ピペット | ピンセット | セル |
| 個数 | 1 | 1 | 4 | 4 | 24 | 1 | 1 | 26 |

下表から必要な器具数を確認すること

**5．実験方法**

１　試料液の作製

１－１　500mlビーカーに蒸留水410 ml入れ、メチレンブルー溶液を正確に4滴くわえ、スターラーで撹拌し、試料溶液を作製する。

１－２　４つのビーカーにスターラーチップ4個と、天秤で試料溶液100 g入れる。（残液は２－１に使用するため捨てないこと。）

２　光照射

２－１　１－２で残った溶液をセルに入れ、Ｒに蒸留水、Ｓにサンプルをセットする。スペクトル測定から最適波長を求め、表1に記入する。

２－２　吸光光度計の波長を合わせ、0hrの吸光度を求める。

２－３　酸化チタン0.10 gを、試料溶液を入れたそれぞれのビーカーに入れる。

２－４　4つのビーカーはUV、太陽、蛍光灯照射下および暗中下に設置する。

２－５　UVランプを波長365 nmに合わせビーカー上にセットし、照射する。太陽、蛍光灯、暗中については各条件下にビーカーをセットする。各試料溶液を撹拌する。

２－６　各自、ホルダーにフィルターをセットする。

２－７　0.5、1、1.5、2、2.5、3時間ごとに各条件の試料溶液をシリンジで約5ml吸引し、セルにろ過する。

２－８　セル溶液を吸光光度計にセットし、吸光度を求める。

２－９　実験終了後、器具の洗浄を行う。

|  |
| --- |
| 表１　波長（　　　　　　）nmの吸光度　　　　　　天気（　　　　　　　） |
| 時間(hr) | UVランプ | 太陽光 | 蛍光灯 | 暗室 |
| 0 | 　 |
| 0.5  | 　 | 　 | 　 | 　 |
| 1.0  | 　 | 　 | 　 | 　 |
| 1.5  | 　 | 　 | 　 | 　 |
| 2.0  | 　 | 　 | 　 | 　 |
| 2.5  | 　 | 　 | 　 | 　 |
| 3.0  | 　 | 　 | 　 | 　 |

＊次回の実験者の正確な値を求めるために汚れをしっかり落とし洗浄すること。

**６．課題**

* 全ての条件下での結果について時間（ｔ）とメチレンブルーの残存率(%)のグラフを作成する。
* 今回の実験結果から、酸化チタンはどの波長領域から光触媒効果が発現されるか導け。
* 酸化チタンはルチルの他にどのような結晶があるか？それぞれの特徴をふまえ説明せよ。
* 酸化チタン以外にどのような光触媒酸化物はあるか？
* なぜ上記の酸化物でなく酸化チタンが光触媒に適しているか？
* 酸化チタン表面に光が照射されると、価電子帯の電子がどの様に励起電子と正孔が生じて有機物を分解するか？

参考文献

1) A.Fujishima, K.Honda, *Nature*, 238, 37(1972)

2) 窪川裕、本多健一、斉藤泰和、光触媒、朝倉書店

3) 大谷文章、光触媒標準研究法、東京図書株式会社

4) 大谷文章ほか、光と界面がおりなす新しい化学の世界、技報堂

5）鈴木繁喬、荒木峻、分析化学、東京化学同人