分子極性が酸化チタンの光触媒分解に与える影響

睦好直弘

要旨

本研究では、分子極性の異なる 5 種類の有機色素を用い、極性の違いが酸化チタン（IV）の光触媒分解反応の速度に与える影響を検討した。分子極性の指標としてトポロジカル極表面積（TPSA）を用いた。酸化チタンと有機色素の混合溶液を撹拌しながら紫外線を照射し、5 分ごとに試料を採取して吸光度を測定した。濃度の自然対数 $\ln(C/C_0)$ を時間に対してプロットし、その傾きから擬一次反応の速度定数を算出した。その結果、TPSA と速度定数の間には相関係数 r=0.742 の正の相関が認められ、TPSA が大きい色素ほど分解速度が大きい傾向が確認された。一方で、順位は完全には一致せず、分子極性以外の要因の関与も示唆された。

キーワード：酸化チタン（IV）、光触媒、酸化分解、紫外線、分子極性

Ⅰ. はじめに

1)研究背景

1-1)酸化チタン光触媒の性質

酸化チタンは紫外光を受けることで強い酸化力を示し、有機物を分解する性質をもつ。この性質を利用した光触媒反応は、水処理や環境浄化などに応用されている。

1-2)有機色素を用いた評価

酸化チタンの反応性は、有機色素の分解を指標として評価されることが多い。色素は可視光を吸収するため、分光光度計を用いて濃度変化を測定でき、反応の進行を定量的に調べることが可能である。

2)先行研究の整理

2-1)分子構造と分解の関係

先行研究では、分子量や官能基の違いが分解速度に影響することが報告されている。また、分子が酸化チタン表面に吸着しやすいかどうかが反応の進行に関係することも示されている。

2-2)分子極性に関する研究

分子の極性は吸着や溶解性に関係すると考えられているが、極性の違いが分解速度にどの程度影響するかを体系的に比較した研究は多くない。そのため、分子極性と分解反応の関係には未解明な点が残されている。

3)研究課題の所在

3-1)先行研究の課題

これまでの研究では、個々の物質についての報告が中心であり、分子極性を共通の指標として比較した研究は十分ではない。そのため、分子極性と分解速度の関係は明確になっていない。

3-2)本研究の着眼点

本研究では、分子極性の異なる複数の色素を用い、酸化チタンによる分解速度を比較することで、分子極性が反応に与える影響を明らかにする。

4)本研究の目的と意義

4-1)研究目的

本研究の目的は、分子極性が酸化チタン光触媒による有機色素の分解速度にどのような影響を与えるかを明らかにすることである。

4-2)研究の意義

酸化チタンは代表的な光触媒として環境浄化分野で広く利用されているが、反応物分子の性質が分解速度に与える影響については十分に整理されていない。とくに、分子極性と光触媒分解速度との関係については、個別の色素を対象とした報告が多く、統一的な指標を用いた比較は限定的であることが指摘されている（Wagchaure, 2022）。一方、光触媒反応では反応物分子の吸着状態が反応効率に大きく影響し、分子の電荷や親水性が吸着挙動を左右することが知られている（垰田, 2008）。また、水溶液中における有機色素の吸着特性は、分子構造や極性の違いによって変化することが報告されている（山田ほか, 2005）。本研究では、分子極性の指標として TPSA を用い、複数の有機色素に

ついて酸化チタンによる光触媒分解速度を同一条件下で比較した点に意義がある。これにより、分子極性が光触媒分解に与える影響を定量的に捉える手がかりを提示するとともに、今後の高効率な光触媒材料設計や水環境浄化技術の基礎的知見に貢献すると考えられる。

5)動機

本研究を始めたきっかけは化学部でチタンの陽極酸化を行った際、それにより生じたチタンの酸化皮膜が生み出す干渉色を魅力的に感じたことである。その後、酸化チタンについて調べ、光触媒作用という性質があることを知り、この性質に大変興味を持ったため、SSH で研究することにした。

II. 手法

1)実験準備

1-1）使用試薬

本研究では、光触媒として酸化チタン（IV）（ルチル型）を用いた。分解対象物質として、メチレンブルー、メチルオレンジ、エオシン G、ローダミン B、クリスタルバイオレットを使用した。溶媒には蒸留水を使用した。

1-2）使用器具および装置

アズワン製の可視紫外分光光度計(ASUV-3100C 1-2942-01)を使用した。光源にはアズワンの Handy UV Lamp SLUV-4 を波長 365 nm、60 Hz で使用した。反応容器には PYREX IWAKI の 200 mL のガラスビーカーを使用し、撹拌にはマグネチックスターラーを用いた。

2）試料溶液の調製

2-1）色素溶液の調製

各試薬を Abs 値が 0.2~1.0 に収まる濃度の水溶液 200 mL に調整した。メチレンブルー(MB)1.75×10^{-2} g/L 水溶液、メチルオレンジ(MO)5.1×10^{-3} g/L 水溶液、エオシン G(EG)2.0×10^{-1} g/L 水溶液、ローダミン B(RhB)5.0×10^{-2} g/L 水溶液、クリスタルバイオレット(CV)の市販染色液を 500 倍希釈

2-2)調整した溶液そのものと 2 倍希釈、3 倍希釈した溶液の吸光度を測定する。

2-3）酸化チタン懸濁液の調製

酸化チタンを電子天秤で 0.20 g 秤量し、色素溶液 200 mL に加えた。その後、マグネチックスターラーを用いて 20 分間撹拌し、均一な懸濁液とした。

2-4）光照射前の濃度（C_0）を決定するため、混合液をろ過し吸光度を測定した。

2-5）有機色素と酸化チタンの混合液を 6 つの 200 mL ビーカーに 30 mL ずつ入れた。

3）光触媒反応の実施方法

3-1）光照射条件

閉じた段ボールの中で紫外線ランプを有機色素と酸化チタンの混合液の入ったビーカー上方 10 cm に設置し、マグネチックスターラーで攪拌しながら照射を開始した。

3-2）試料採取

6 つのビーカーに 5 分、10 分、15 分、20 分、25 分、30 分の異なる照射時間で紫外線をあて、指定の照射時間になったら、すぐに取り出して、ろ過し吸光度を測定した。

4）測定方法

4-1）吸光度測定

各色素の最大吸収波長において吸光度を測定した。測定は同一条件で 3 回行い、その平均値を測定値とした。

5)結果の分析

5-1)2-2 で測定した吸光度から濃度と吸光度の関係の一次直線の式を求め、それを用いて 3-2 で測定した吸光度から各照射時間での濃度を求めた。

5-2)時間（分）を横軸、5-1 で求めた濃度の自然対数を縦軸にとり散布図をかき、その近似直線の傾きの負の値を速度定数とした。

5-3)各有機色素の速度定数と TPSA を散布図にまとめた。

III. 結果

1） データをまとめた表とグラフ

C_0：時間 0 における質量濃度

C：ある時間における質量濃度

Abs 値：吸光度の値

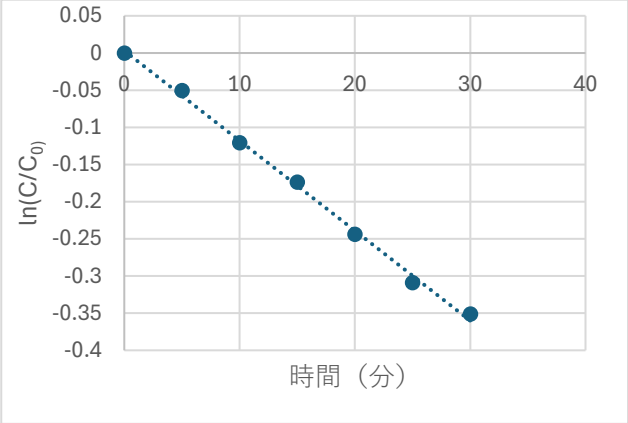
ln()：ネイピア数を底とした対数の値

1-1） メチレンブルー

表 1　メチレンブルーの時間ごとの吸光度と濃度

時間	Abs 値	濃度 C	C/C_0	$\ln(C/C_0)$
0	0.251	47.924	1	0
5	0.238	45.558	0.951	-0.051
10	0.221	42.463	0.886	-0.121
15	0.209	40.279	0.840	-0.174
20	0.194	37.549	0.784	-0.244
25	0.181	35.182	0.734	-0.309
30	0.173	33.726	0.704	-0.351

図 1　メチレンブルーの時間と $\ln(C/C_0)$の関係



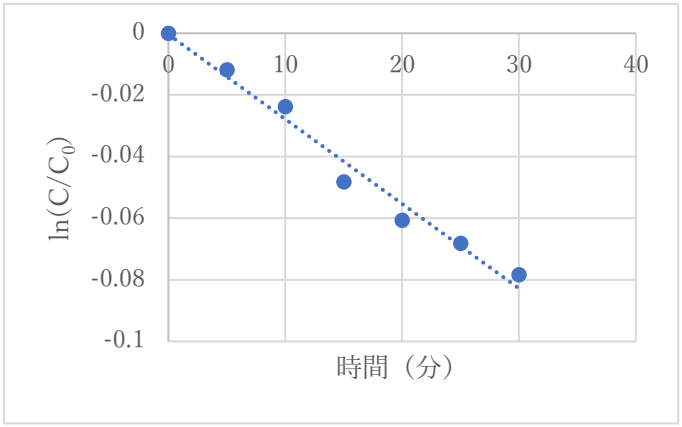
近似直線の傾き-0.0121(min^{-1})

1-2)　メチルオレンジ

表 2　メチルオレンジの時間ごとの吸光度と濃度

時間	Abs 値	濃度	C/C_0	$\ln(C/C_0)$
0	0.420	21.970	1	0
5	0.415	21.711	0.988	-0.012
10	0.410	21.453	0.976	-0.024
15	0.400	20.935	0.953	-0.048
20	0.395	20.677	0.941	-0.061
25	0.392	20.521	0.934	-0.068
30	0.388	20.314	0.925	-0.078

図 2 メチルオレンジの時間と $\ln(C/C_0)$の関係



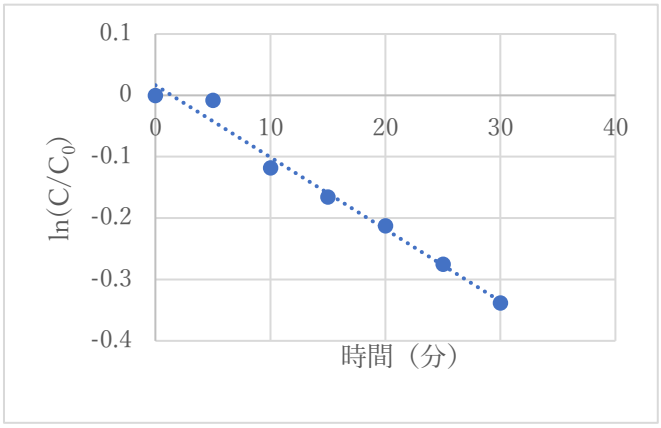
近似直線の傾き-0.00275(min^{-1})

1-3)　エオシン G

表 3　エオシン G の時間ごとの吸光度と濃度

時間	Abs 値	濃度	C/C_0	$\ln(C/C_0)$
0	0.382	799	1	0
5	0.379	793	0.992	-0.008
10	0.339	711	0.889	-0.118
15	0.323	678	0.847	-0.165
20	0.308	647	0.809	-0.212
25	0.289	608	0.760	-0.275
30	0.271	570	0.713	-0.338

図 3　エオシン G の時間と $\ln(C/C_0)$の関係



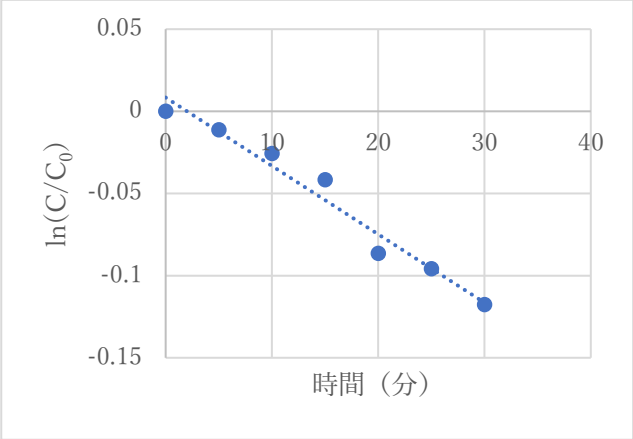
近似直線の傾き-0.0117 (min^{-1})

1-4)クリスタルバイオレット

表 4　クリスタルバイオレットの時間ごとの吸光度と濃度

時間	Abs 値	濃度	C/C_0	$\ln(C/C_0)$
0	0.650	3.946	1	0
5	0.642	3.902	0.989	-0.011
10	0.632	3.847	0.975	-0.026
15	0.621	3.786	0.959	-0.042
20	0.591	3.619	0.917	-0.087
25	0.585	3.586	0.909	-0.096
30	0.571	3.508	0.889	-0.118

図 4　クリスタルバイオレットの時間と $\ln(C/C_0)$ の関係



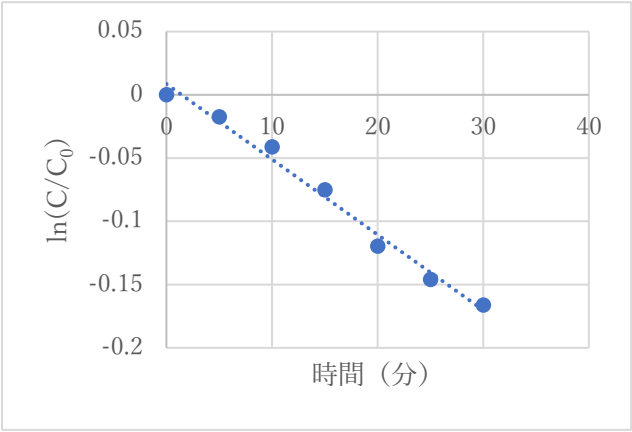
近似直線の傾き-0.00416(min^{-1})

1-4)ローダミン B

表 5　ローダミン B の時間ごとの吸光度と濃度

時間	Abs 値	濃度	C/C_0	$\ln(C/C_0)$
0	0.336	49.576	1	0
5	0.330	48.716	0.983	-0.017
10	0.322	47.570	0.960	-0.041
15	0.311	45.994	0.928	-0.075
20	0.297	43.988	0.887	-0.120
25	0.289	42.841	0.864	-0.146
30	0.283	41.982	0.847	-0.166

図 5　ローダミン B の時間と $\ln(C/C_0)$ の関係



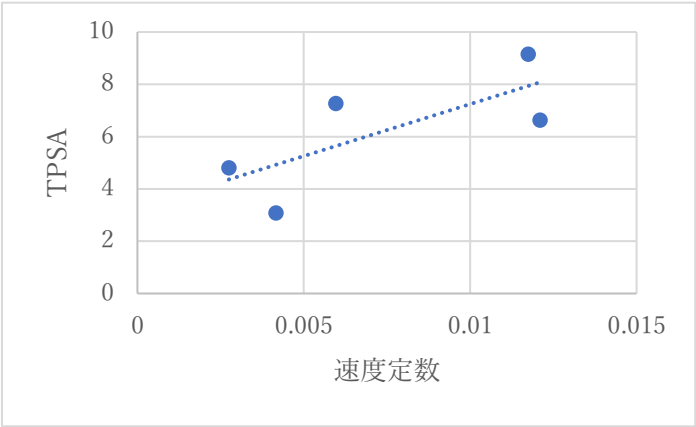
近似直線の傾き-0.00596(min^{-1})

2）速度定数と TPSA の関係

表 6　各有機色素の速度定数と TPSA

試薬	速度定数 k	TPSA	TPSA の平方根
MB	0.01210	43.9	6.62571
MO	0.00275	23.1	4.80625
EG	0.01174	83.8	9.15423
CV	0.00416	9.500	3.08221
RhB	0.00596	52.8	7.26636

図 6　各有機色素の速度定数と TPSA の平方根の関係



相関係数 r=0.742

IV. 考察

本研究では、分子極性の指標として TPSA を用い、酸化チタンによる光触媒分解との関係を検討した。5 種類の色素について TPSA と速度定数の相関を求めたところ、相関係数 r=0.742 が得られ、これは決定係数 $R^2 = 0.55$ であり、分解速度の約 55%が TPSA によって説明されることが示された。つまり TPSA が大きい、すなわち分子極性が高いほど分解反応の速度が速くなる傾向が認められた。この結果から、分子極性は酸化チタンによる光触媒分解に影響を与える重要な因子の一つであると考えられる。これは分子極性が高い色素は、水溶液中での溶媒和および酸化チタン表面の水酸基との相互作用が強まり、表面への吸着量が増加した可能性がある。光触媒反応は表面反応であるため、吸着量の増加が分解速度の向上につながったと考えられる。

V. 結論

本研究では、分子極性の異なる有機色素を用いて、分子極性が酸化チタンによる光触媒分解速度に与える影響を検討した。その結果、TPSA が大きい、すなわち分子極性が高い色素ほど分解速度が高くなる傾向が認められ、TPSA と分解速度の間には相関係数 r = 0.742 の正の相関が得られた。このことから、分子極性は酸化チタンによる光触媒分解に影響を与える要因の一つであることが明らかとなった。

今後は、分子の電荷状態や立体構造、吸着量などの要因を定量的に評価するとともに、pH や光照射時間を変化させた実験を行うことで、光触媒反応における分子特性の影響をより詳細に明らかにしていきたい。

謝辞

本研究を進めるにあたり、SSH の担当として研究全体をご支援いただき、化学室および薬品の管理をしてくださった小芝先生、木内先生、西村先生に心より感謝申し上げます。

文　献

Taoda, K.（2008）: Adsorption behavior of organic molecules on titanium dioxide surfaces in aqueous systems. Journal of Photocatalytic Science, 15（2）, 85 – 96.

Wagchaure, R.（2022）: Molecular polarity effects on photocatalytic degradation pathways of organic dyes. Environmental Catalysis Letters, 44（3）, 201 – 214.

Yamada, H., Suzuki, T. and Mori, K.（2005）: Structural factors governing adsorption of organic dyes onto oxide photocatalysts. Journal of Environmental Chemistry, 19（4）, 233 – 241.