

酸化亜鉛の光触媒作用による有機化合物の光分解反応

東ヶ崎 駿[†], 山口 悟^{†*}

[†]茨城県立水戸第一高等学校 化学部 〒310-0011 茨城県水戸市三の丸 3-10-1

(2019年10月1日 受付; 2019年10月26日 受理)

Abstract

代表的な光触媒物質である酸化チタン“TiO₂”は除菌・浄化を目的として手術室の壁や建物の外壁などと、最先端の分野から身近なものにまでその利用が進められている。一方、TiO₂と同じようなバンドギャップを持つ酸化亜鉛“ZnO”の光触媒作用はあまりわかっていない。そこで本研究では、光触媒作用のうち光分解作用に着目し、ZnOはTiO₂と同じような光分解作用を有するかを評価した。その結果、酸化チタン(アナターゼ型)“TiO₂-A”や酸化チタン(ルチル型)“TiO₂-R”より、ZnOは大きな光分解反応速度定数を持つことがわかった。したがって、“ZnO”は“TiO₂-A”や“TiO₂-R”より、大きな光分解作用を有することが示された。

Introduction

代表的な光触媒物質である酸化チタン“TiO₂”は除菌・浄化を目的として手術室の壁や建物の外壁などと、最先端の分野から身近なものにまでその利用が進められている¹⁾。さらに、環境やエネルギーの分野にまで様々な研究・利用が進められており、光触媒物質はあらゆる分野から注目されている²⁾。

TiO₂のバンドギャップは3.2 eVであり、380 nm以下の紫外線を吸収すると励起電子と正孔が生成され、酸化・還元反応などの様々な化学反応を引き起こす³⁾。また、紫外線を吸収・散乱する性質を持つため、日焼け止めクリームにTiO₂が多く使用されている。酸化亜鉛“ZnO”はバンドギャップが3.37 eVでありTiO₂と同じような値を持つ⁴⁾。それは白色顔料として医薬品や絵具、日焼け止めクリーム等と化粧品に利用されている¹⁾。しかしながら、TiO₂と同じようなバンドギャップを持ち、光触媒作用を有するTiO₂とその用途が同じであるにも関わらず、ZnOの光触媒作用はわかっていない。さらにZnOの価格は光触媒作用の高い酸化チタン(アナターゼ型)“TiO₂-A”よりも3割程度安価であり、ZnOがTiO₂と同じような光触媒作用を有するならば、より安価な光触媒物質として利用することができる。そこで本研究では、光触媒作用のうち光分解作用に着目し、ZnOはTiO₂と同じような光分解作用を有するかを評価した。

Experimental

器具

紫外線ランプ(フナコシ, ハンディ型紫外線ランプ), 分光光度計(SHIMADZU, UVmini1240), スターラー(yamato, Mag-Mixer MD200), 3 mL 石英セル, 100 mL,

50 mL ビーカー, ろうと, ろ紙, 電子天秤

試薬

酸化チタン(アナターゼ型)“TiO₂-A”(和光一級), 酸化チタン(ルチル型)“TiO₂-R”(関東化学, 特級), 酸化亜鉛“ZnO”(関東化学, 鹿一級), メチレンブルー“MB”(関東化学, 一級), 濃硝酸“HNO₃”(関東化学, 鹿一級), L(+)-アスコルビン酸(和光純薬, 試薬特級), 亜硫酸ナトリウム(関東化学, 鹿1級)

操作

I. 光触媒によるメチレンブルー水溶液の色の変化

メチレンブルー“MB”水溶液に、酸化亜鉛“ZnO”, 酸化チタン(アナターゼ型)“TiO₂-A”, 酸化チタン(ルチル型)“TiO₂-R”を加え、紫外線(SHORT WAVE)を照射したときのMB水溶液の色の変化を観察した。

- 1) 2.0×10^{-5} mol/LのMB水溶液を調整し、3 mL 石英セルに加えた。
- 2) 1)の試料に、ZnO, TiO₂-A, TiO₂-Rをそれぞれ 6.1×10^{-4} mol ずつ加えたものとMB水溶液のみの4つの試料(それぞれ、MB/ZnO, MB/TiO₂-A, MB/TiO₂-R, MBのみ)を作製した。
- 3) 4つの試料の下側から紫外線(SHORT WAVE)を照射した。

120分後、4つの試料の水溶液の色の変化を観察した。

II. メチレンブルー水溶液の光触媒による吸着の影響

MB水溶液にZnO, TiO₂-A, TiO₂-Rを加えたとき、それらは粉末のため、MBの吸着が起こる。それら3つの光触媒をMB水溶液に加えたときの色の変化は光触媒による吸着であるかを評価した。実験の様子をFig. 1に示した。

* Corresponding author. e-mail address: ymgstr@***

*** = outlook.jp

Present address : 茨城県立日立第一高等学校

〒317-0063 茨城県日立市若葉町 3-15-1

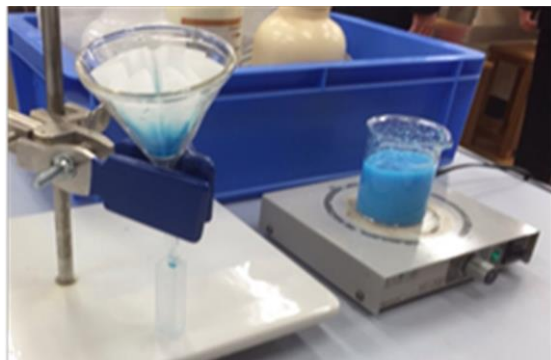


Fig. 1 実験の様子

- 1) 1.0×10^{-4} mol/L の MB 水溶液 70 mL を 100 mL ビーカーに作製した。
- 2) 1) で作製した MB 水溶液に ZnO, $\text{TiO}_2\text{-A}$, $\text{TiO}_2\text{-R}$ をそれぞれ 6.1×10^{-3} mol ずつ加えた。
- 3) 光を遮断した状態で各試料をスターラー (300 rpm) で攪拌し, 光触媒粉末に MB を飽和吸着させた。

10 分毎に, 各試料から 3 mL を分取・ろ過し石英セルに加えたものが 3 つと, MB 水溶液のみの 1 つの, 計 4 つの試料, MB/ZnO, MB/ $\text{TiO}_2\text{-A}$, MB/ $\text{TiO}_2\text{-R}$, 及び MB のみを, 分光光度計を用い 664 nm^4 の吸光度を測定した。

III. 光触媒の酸化・還元反応によるメチレンブルー水溶液の色の变化

MB 水溶液は, 可逆的な酸化・還元反応によりその溶液の色が変化する。光触媒による MB 水溶液の色の变化が光触媒による可逆的な酸化・還元反応であるかを評価した。

- 1) 2.0×10^{-5} mol/L の MB 水溶液を調整し, 3 mL 石英セルに加えた。
- 2) 1) の MB 水溶液に, ZnO, $\text{TiO}_2\text{-A}$, $\text{TiO}_2\text{-R}$ をそれぞれ 6.1×10^{-4} mol ずつ加えて, 下方から紫外線 (SHORT WAVE) を照射した。
2) の操作で透明になった 3 つの試料, MB/ZnO, MB/ $\text{TiO}_2\text{-A}$, MB/ $\text{TiO}_2\text{-R}$ の上澄みを 50 mL ビーカーに移し, 濃硝酸“濃 HNO_3 ”を加え, 色の变化を観察した。

4. 光触媒によるメチレンブルーの光分解反応速度定数の算出

光触媒による MB の光分解反応を定量的に評価するため, MB 光分解反応速度定数を算出した。Fig. 2 に実験装置図を示した。

- 1) 1.0×10^{-4} mol/L の MB 水溶液 70 mL を, 100 mL ビーカーに作製した。
- 2) 1) の MB 水溶液に ZnO, $\text{TiO}_2\text{-A}$, $\text{TiO}_2\text{-R}$ をそれぞれ 6.1×10^{-3} mol ずつ加えた試料を作製した。

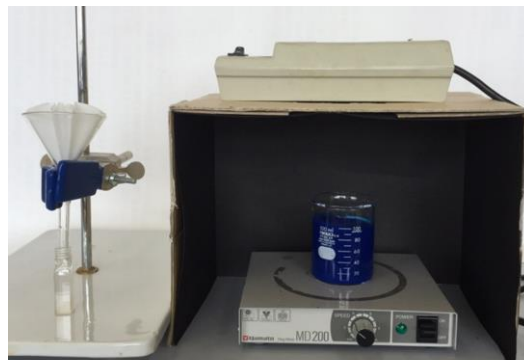


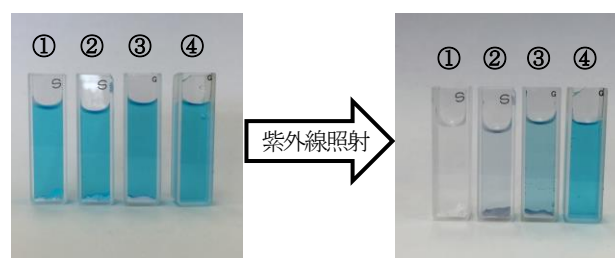
Fig. 2 実験装置図

- 3) 2) の 3 つの試料を, 光を遮断した状態でスターラー (300 rpm) により攪拌し, 光触媒に MB を 20 分間, 飽和吸着させた。
- 4) 20 分間飽和吸着させた後, スターラー (300 rpm) で攪拌しながら, 試料の入ったビーカーの上方から紫外線 (SHORT WAVE) を照射した。
- 5) 10 分毎に各試料から 3 mL を石英セルに分取・ろ過し (それぞれ, MB/ZnO, MB/ $\text{TiO}_2\text{-A}$, MB/ $\text{TiO}_2\text{-R}$), 分光光度計で MB の吸収極大波長である 664 nm の吸光度を測定した。
- 6) MB の吸光度の变化から MB の光分解を一次反応と仮定し MB 光分解反応速度定数を算出した。

Results and Discussion

光触媒によるメチレンブルー水溶液の色の变化

MB 水溶液に①ZnO, ② $\text{TiO}_2\text{-A}$, ③ $\text{TiO}_2\text{-R}$ を加えたものと, ④MB 水溶液のみの試料, それぞれ①MB/ZnO, ②MB/ $\text{TiO}_2\text{-A}$, ③MB/ $\text{TiO}_2\text{-R}$, ④MB のみに紫外線を 120 分間照射した様子を Fig. 3 に示した。Fig. 3 より, ①MB/ZnO, ②MB/ $\text{TiO}_2\text{-A}$ の水溶液の色は青色から無色に変化した。③MB/ $\text{TiO}_2\text{-R}$ の水溶液の色はわずかに青色がうすくなった。一方, ④MB のみの水溶液における色の变化は確認できなかった。したがって, ZnO は光触媒作用を有する可能性が示唆された。さらに, 紫外線照射前後の MB 水溶液の色の变化から, 同じ照射時間の中で ZnO が最も退色が早かったため, ZnO は

Fig. 3 ①MB/ZnO, ②MB/ $\text{TiO}_2\text{-A}$, ③MB/ $\text{TiO}_2\text{-R}$, ④MB のみの紫外線照射前後における水溶液の色の变化

TiO₂-A, TiO₂-R よりも強い光分解作用を有することが示唆された。

メチレンブルー水溶液の光触媒による吸着の影響

MB 水溶液に光触媒を加え紫外線 (SHORT WAVE) を照射したとき, MB 水溶液の色の変化は“光触媒による MB の吸着”, “光触媒による MB の酸化・還元反応”, “光触媒による MB 光分解反応”の3つの効果の可能性が考えられる。そこで, “光触媒による MB の吸着”の可能性を評価した。

Fig. 4 に MB 水溶液の光触媒の吸着による吸光度変化を示した。ここで, 光触媒は全て粉末状である,

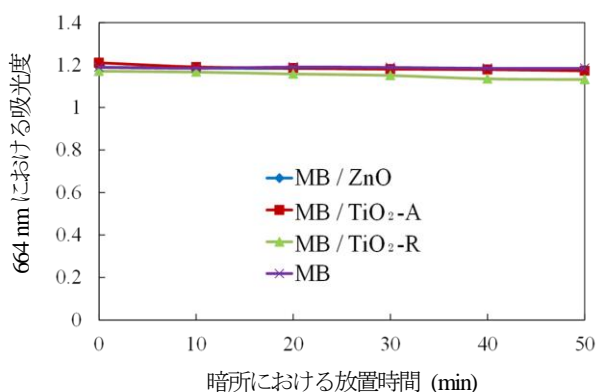


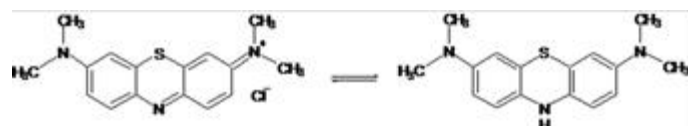
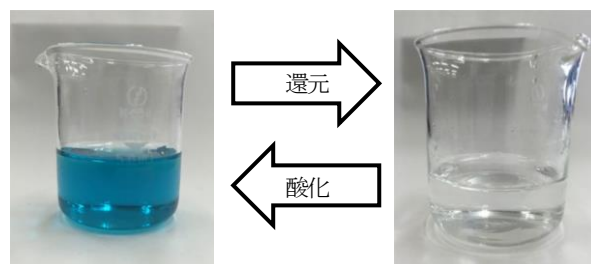
Fig. 4 吸着による MB 水溶液の吸光度変化

ZnO, TiO₂-A, および TiO₂-R の3種類を用いた。Fig. 4 の横軸は MB 水溶液に光触媒を加えてからの暗所での放置時間, 縦軸は MB 水溶液の 664 nm (MB の最大吸収波長) における吸光度を示している。Fig. 4 から MB 水溶液のみを暗所放置したとき, 0分から50分と時間が経過しても吸光度は1.2と変わらなかった。一方, 3つの光触媒, ZnO, TiO₂-A, および TiO₂-R の粉末を MB 水溶液に加えたときの吸光度はそれぞれ, 1.190 から 1.178, 1.211 から 1.173, 1.171 から 1.132 と, 最大でも 3 %の値の違いであった。したがって, 光触媒粉末による MB の吸着量はわずかであるので, MB 水溶液の色の大きな変化は光触媒粉末の吸着によるものではないことがわかった。

光触媒の酸化・還元反応によるメチレンブルー水溶液の色の変化

MB 水溶液に光触媒を加え紫外線 (SHORT WAVE) を照射したとき, MB 水溶液の色の変化は“光触媒による MB の吸着”, “光触媒による MB の酸化・還元反応”, “光触媒による MB 光分解反応”の3つの効果の可能性が考えられる。そこで, “光触媒による MB の酸化・還元反応”の可能性を評価した。

Fig. 5 に, 酸化・還元反応による MB 水溶液の色の变化を示した。Fig. 5 から, MB 水溶液に還元剤として “0.355 mol/L の亜硫酸ナトリウム-L(+)-アスコルビン



メチレンブルー (青色)

ロイコメチレンブルー (無色)

Fig. 5 酸化・還元反応による MB 水溶液の色の変化

酸混合水溶液“を加えると青色水溶液から無色透明水溶液のロイコメチレンブルーに変化した。また, ロイコメチレンブルー水溶液に酸化剤として濃 HNO₃を加えると青色に戻ることがわかった。Fig. 6 に, MB/ZnO に紫外線 (SHORT WAVE) を照射して青色が退色した水溶液に, 酸化剤である濃 HNO₃を加えたときの様子

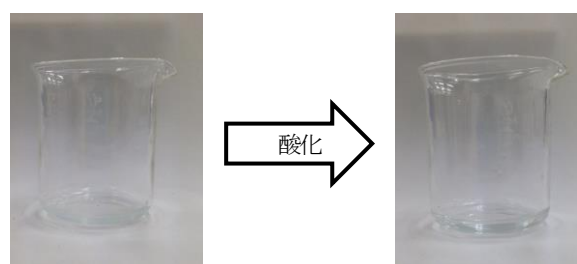


Fig. 6 退色した MB/ZnO 水溶液に濃 HNO₃を加えた前後における水溶液の色

を示した。Fig. 6 から, 濃 HNO₃を加えても, 水溶液の色は青色には戻らず無色透明のままであった。また, MB/TiO₂-A でも MB/TiO₂-R でも MB/ZnO と同じような結果が得られた。したがって, MB 水溶液の青色の退色は可逆的な酸化・還元反応によるものではないことが示された。

光触媒によるメチレンブルーの光分解反応速度定数の算出

MB 水溶液に光触媒を加え紫外線 (SHORT WAVE) を照射したとき, MB 水溶液の青色の退色は“光触媒による MB の吸着”, “光触媒による MB の酸化・還元反応”, “光触媒による MB 光分解反応”の3つの効果の可能性が考えられる。これまでの実験から, MB 水溶液の青色の退色は“光触媒による MB の吸着”と“光触媒による MB の酸化・還元反応”によるものでないことが示された。したがって, MB 水溶液の青色の退色は“光触媒による MB 光分解反応”であると結論付けた。

そこで, ZnO の光触媒としての効果を定量的に評価するため光触媒による MB の光分解反応速度定数を算出した。Fig. 7 は, 3 種類の光触媒を加えた MB 水溶液, MB/ZnO, MB/TiO₂-A, および MB/TiO₂-R に紫外線 (SHORT WAVE) を照射したとき, MB 水溶液の 664 nm における吸光度変化を示している。横軸は紫外線

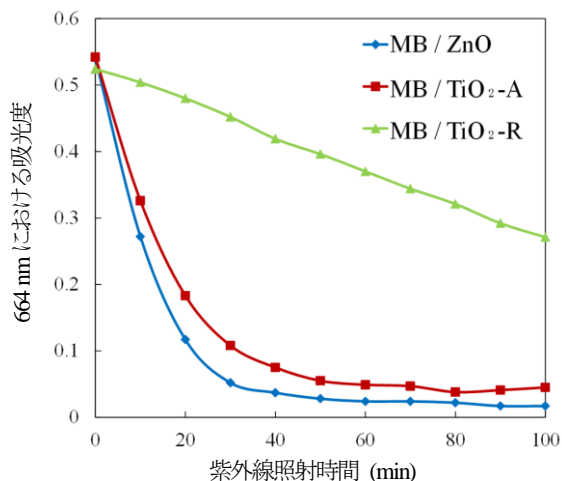


Fig.7 MB/ZnO, MB/TiO₂-A, MB/TiO₂-R の各系における MB 水溶液の吸光度変化

照射時間 (min), 縦軸は 664 nm における MB の吸光度を示している。Fig. 7 に示したように, MB/ZnO, MB/TiO₂-A, および MB/TiO₂-R のいずれの系においても MB 水溶液の 664 nm における吸光度は, 紫外線照射時間にもない減少することがわかった。3 つのそれぞれの系において, 青色の◆で示した MB/ZnO の吸光度は, 赤色の■で示した MB/TiO₂-A と同じような指数関数的な減少を示すことがわかった。一方, 緑色の▲で示した MB/TiO₂-R では, 単純な直線的な減少をとることがわかった。したがって, ZnO と TiO₂-A は同

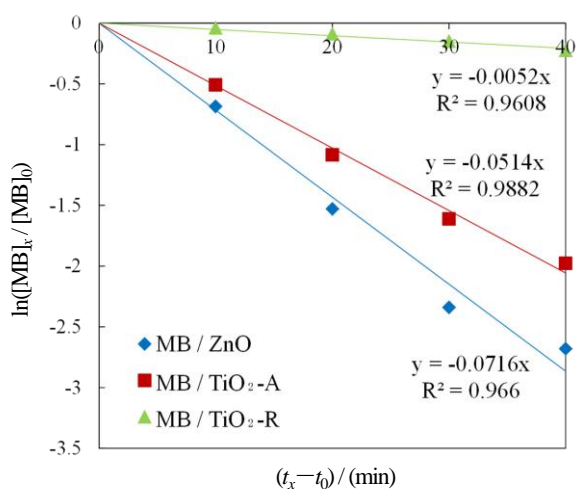


Fig.8 MB/ZnO, MB/TiO₂-A, MB/TiO₂-R の各系における MB の光分解反応速度定数

じような MB の光分解作用を持つことがわかった。

Fig. 8 は, 一次反応を仮定したときの, $\ln([MB]_t/[MB]_0)$ と $(t_x - t_0)$ の関係を表している。ここで, $[MB]_0$ と $[MB]_t$ はそれぞれ, 紫外線照射時間 (min) t_0 と t_x における MB 水溶液の 664 nm における吸光度 (濃度) を示している。Fig. 8 の近似直線から, MB の光分解反応速度定数を算出した。MB/ZnO, MB/TiO₂-A, MB/TiO₂-R の各系における MB の光分解反応速度定数はそれぞれ, 0.072 min⁻¹, 0.051 min⁻¹, 0.005 min⁻¹ となり, ZnO が 3 つの中で最も大きな MB の光分解反応速度定数を持つことがわかった。したがって, 酸化亜鉛“ZnO”は酸化チタン (アナターゼ型) “TiO₂-A”や酸化チタン (ルチル型) “TiO₂-R”より, 大きな光分解作用を有することが示された。

Conclusions

光触媒反応の光分解反応に着目し, 酸化亜鉛“ZnO”の光分解作用を評価した結果, メチレンブルー“MB”の光分解において, 酸化亜鉛“ZnO”は一般的に利用されている酸化チタン (アナターゼ型) “TiO₂-A”や酸化チタン (ルチル型) “TiO₂-R”より, 大きな光分解作用を有することがわかった。

References

- 1) 藤嶋 昭, 橋本 和仁, 渡部 俊也, “入門ビジュアルサイエンス 光触媒のしくみ” 日本実業出版社 (2001).
- 2) 橋本 和仁, 藤嶋 昭, “図解 光触媒のすべて” 工業調査会 (2003).
- 3) TiO₂ 光触媒による有機物分解 東京理科大学 I 部化学研究部 木曜班 2011 年度 秋輪講義.
www.ed.kagu.tus.ac.jp/~kaken/studies/11/11_thu.pdf (2017 年 12 月現在).
- 4) 光触媒による有機物分解 東京理科大学 I 部化学研究部 木曜班 2011 年度 春輪講義.
www.ed.kagu.tus.ac.jp/~kaken/studies/2011/2011_spring_thu.pdf (2017 年 12 月現在).