

酸化チタン(IV)ナノ粒子光触媒反応で風力利用した攪拌時の反応速度への効果

野口大介*

Effect of Stirring Using Wind Power Toward Photocatalyzed Oxidation Reaction Rate with Titanium(IV) Oxide Nanoparticles

by

Daisuke NOGUCHI*

Photocatalyzed oxidation reaction of organic compound (methylene blue; MB) by using titanium(IV) oxide (TiO₂) nanoparticles and wind power to stir the solution with uses a hand-made propeller was carried out. As a first, to check the degree of reaction rate, MB was added to the aqueous solution with TiO₂ nanoparticles and UV (ultraviolet rays) irradiation that changes its color of MB gradually resulted in proceeding the oxidation reaction by O₂ in air. After that, calibration curve was made using UV-vis spectrometer which was used to determine the concentration of MB in the solution measuring its absorbance. Then the UV condition was changed with and without UV. As a result, it was revealed that with UV condition, the reaction rates of oxidation of MB were faster than without UV. The wind condition to stir the solution was also revealed with unexpected result; i.e., “Weak-power” wind to stir the solution accelerated the reaction rather than “Middle-power” one. The reason stirring by middle-power wind couldn’t accelerate the reaction so far is supposed that hand-made propeller used to stir the solution is not strong enough to convey the power under the condition.

Key words(10pt, bold, Italic) : *oxidation, photocatalyst, methylene blue, TiO₂, UV.*

1. 背景

長崎県には豊かな自然環境が存在し、貴重な生物の生息が確認されている^{1), 2)}。平成30年度末における污水处理人口普及状況によると、長崎県の普及率は80.9%で47都道府県のうち39位となっている³⁾。水質汚染を防ぐ下水処理場造成には多額のコストを必要とするため、民家の排水を各家庭で浄化できるコンパクトな設備を低コストで普及させることができれば、環境を保全し、きれいな環境に住む生物を保護することにつながると思われる。

筆者は白石らの先行研究を踏まえ^{4), 5)}、酸化チタン(IV)の光触媒能に基づく水質の浄化について、コンパクトな設備でも行える手法の開発を念頭に基礎研究に取り組んできた。その中では汚染物の代わりにメチレ

ンブルーを使い、水溶液に光触媒能を有する酸化チタン(IV)ナノ粒子を加え、UVランプから紫外線を照射し、取り付けた風車の羽で風力を使って水をかき混ぜた。そして、反応時間に対するメチレンブルーの色の変化を紫外・可視分光光度計による吸光度測定から求めた。反応の諸条件を変化させた際の反応速度の結果の一部は白石とともに既に報告している⁶⁾。そこで筆者は、既報データに未発表データを加えた内容をここに報告する。

2. 実験

2.1 試薬

メチレンブルー (MB), 酸化チタン(IV)

令和2年6月11日受理

* 教育研究支援部 (Division of Education and Research Support)

2.2 器具および装置

分光光度計(島津), 石英セル, UV ランプ(アズワン), ホールピペット, 駒込ピペット, メスフラスコ, 葉さじ, 電子天びん, ペットボトル, メスシリンダー, 割り箸, ピンポン玉, 竹ひご, 攪拌翼, シャフト, セロハンテープ, 扇風機, 針金, はさみ, ホッチキス

2.3 水溶液の調製と検量線の作成

10.0 mg メチレンブルーを電子天びんで秤量し, メスフラスコに入れ, 純水を加えて 1.0 L になるように希釈し 10.0 ppm 水溶液を調製した. それらを適量ずつ水で希釈して 2., 5.0, 7.5 ppm の各水溶液を調製し, 石英セルに入れ, それぞれの水溶液の吸光度(波長 664 nm)を測定した. 表計算ソフト(エクセル)でそれぞれの濃度に対して測定した吸光度をプロットし, 原点を通る近似直線を最小二乗法で求め, これを検量線とした.

2.4 反応容器の作成

2 L のペットボトルの下部をはさみで切りとり容器を作った. この両側面に橋桁状の割り箸(2本の棒の上部と下部をホッチキスで固定したもの)を糸状針金で固定した. 横棒の中心に攪拌用シャフトが通る穴を開けた. 竹ひごの両端に半分に切ったピンポン玉を固定して作ったプロペラを上部に, 攪拌翼(長方形のプラスチック板)を下部に取り付けたシャフトをペットボトルに装着し, 反応容器とした.

2.5 UV 照射下の反応

椅子2脚を用意し, その上に UV ランプを配置した. このとき, 椅子どうし間に実験器具が入る程の隙間を開けておいた. 反応容器に, 濃度 10.0 ppm メチレンブルー水溶液を 250 mL を入れ, 酸化チタン(IV)ナノ粒子粉末 10.0 mg を加え, UV ランプの真下に配置した. なお, 照射した UV の波長は 365 nm にした. 後方に扇風機を設置して風を送り, 風力で水溶液を絶えず攪拌した. 扇風機と容器の距離を 30 cm にした. この状態で, 一定時間毎にメチレンブルー水溶液を取り, 吸光度を測定していった.

メチレンブルーの分解は, 1 次反応に従うと仮定した. メチレンブルーの初濃度を C_0 , 反応時間を t とし, 実験を行う過程でのメチレンブルー濃度を C , 反応速度定数を k とすると, 1 次反応の速度式は

$$-dC/dt = kC \quad (t=0 \text{ のとき } C = C_0) \quad (1)$$

と表される. この(1)式を積分して解くと

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (2)$$

となる. 両辺の対数を取り, 整式すると(3)式を得る.

$$\ln(C_0/C) = kt \quad (3)$$

(3)式中の反応速度定数 k の値を実験データから決定するため, 反応時間 t に対して $\ln(C_0/C)$ をプロットし, 最小二乗法で原点を通る近似直線を引いた.

Table 1 に, 扇風機の風力と UV ランプによる UV 照射の有無についての条件をまとめた. なお, 実験 5 については, 椅子に板を立てかけて風車の左半分に扇風機からの風が直接あたるようにした.

Table 1 反応における扇風機と UV ランプの条件.

	扇風機の風力	UV ランプ
実験 1	弱	あり
実験 2	なし	あり
実験 3	なし	なし
実験 4	中	あり
実験 5	中:片側のみ	あり

3. 結果と考察

Fig. 1 に検量線を示す. 直線の傾きは 0.133, $R^2 = 0.972$ であった. Photo 1 には実験に用いた主な器具, Photo 2 には, 実験を行っている様子を示した.

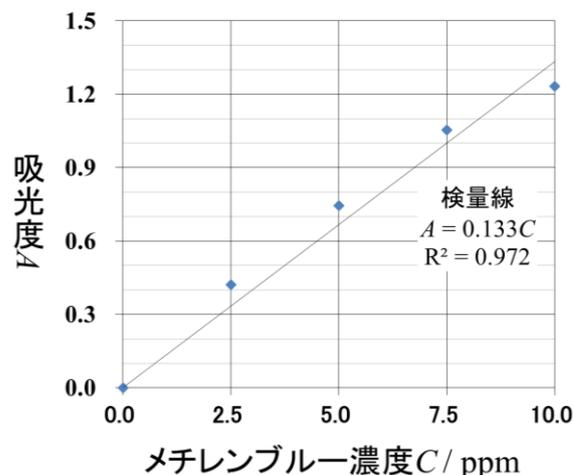


Fig. 1 メチレンブルーの検量線.

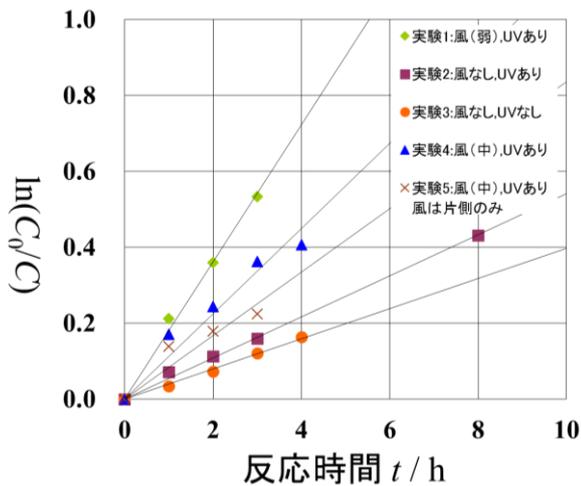
実験 1-5 について, Fig. 2 に結果を示す. 横軸は反応時間 t [h], 縦軸は $\ln(C_0/C)$ である. Fig. 2 の各プロットに対して最小二乗法により近似直線を書いて反応速度定数 k を求めた結果, Table 2 のようになった. 最も速くメチレンブルー濃度が低下したのは「実験 1: 風(弱)・UV あり」の条件下で行った実験で, 次いで, 「実験 4: 風(中)・UV あり」, 「実験 5: 風(中:片側



Photo 1 分光光度計、紫外線照射ライト(6W)。



Photo 2 UV照射下において扇風機の風を風車にあてて攪拌翼でメチレンブルー水溶液(酸化チタン(IV)ナノ粒子を含む)を攪拌して光触媒反応を行っている様子。

Fig. 2 反応速度定数 k が直線の傾きになるような反応時間 t [h] に対する $\ln(C_0/C)$ のプロット (C はメチレンブルー濃度, C_0 は $t=0$ のときのもの)。Table 2 実験 1-5 における反応速度定数 k 反応における扇風機と UV ランプの条件。

実験	反応速度定数 k
実験 1: 風 (弱)・UV あり	0.181
実験 2: 風なし・UV あり	0.054
実験 3: 風なし・UV なし	0.040
実験 4: 風 (中)・UV あり	0.112
実験 5: 風 (中:片側)・UV あり	0.084

のみ)・UV あり」, 「実験 2: 風なし・UV あり」, 「実験 3: 風なし・UV なし」の順番であった。

本反応は光触媒反応であるため, UV 照射を行わなければ MB は分解されないはずだと考えられた。しかし, 今回の測定では, UV を照射しなかったときにも, メチレンブルーに由来する吸光度が低下した (実験 2-3)。これは, 長時間攪拌したことによる二酸化炭素の混入に伴って溶液が酸性化し, 光反応と同様な分解⁷⁾が起こったためではないかと推測される。

次に, 扇風機の風力については, 「弱」>「中」>「なし」の順に反応速度が大きいことがわかった。風力を強くすると反応速度が増大すると予想していたが, 風力「弱」のときの反応速度が, 風力「中」のときを上回った。この理由としては, 風力が「中」のときは, 風が強く吹き, 空気の流れが大きく乱れてしまうことにより, 回転翼の軸が前後にぶれてしまうことにより, 円滑な攪拌が妨げられたためと考えられる。そこで風力を「中」にした状態で, 扇風機と容器の間に板を置き, 風を半分さえぎってみたところ (実験 5), 風車の回転軸のぶれがさらに増大し, さえぎらなかったときに比べ反応速度は減少した。つまり, 攪拌のために実験装置の風車に与える風力速度には, 風車のつくりによっては適正な速度があり, 今回の装置で行う上ではあまり強すぎない風を与える条件下で反応させることが, 最も効率のよい方法であるということが示唆された。

なお, 光触媒反応に対する磁場効果を検討した研究⁸⁾を参考にして, 本反応に対してネオジム磁石の磁場を印加することで反応速度を向上させられるのではないかと, との仮説に基づき, 磁場の影響を検証するよう試みた。その結果, 容器の下にネオジム磁石を置いて反応を行うと, 置かない場合に比べて反応速度が増大するのが観察された。しかし, 時間の都合上, 再現性を確認するなどの十分な実験を行うことができず, 明確な結論を出すには至らなかった (付録)。

4. おわりに

風力を利用した光触媒反応は、自然エネルギーを上手に活用する水質浄化に応用しうる魅力的な題材である。今後とも研究に取り組み、有機物の光分解反応を行う上で最も効率のいい風速を求めることや、更に反応を速めることのできる諸条件を見出していきたい。

謝辞：本研究実施にあたり九州大学大学院 教授 白石文秀博士よりご教示を頂くとともに、藤山大誠氏、塩谷漸氏より実験にご協力頂いたことに感謝申し上げます。

付録

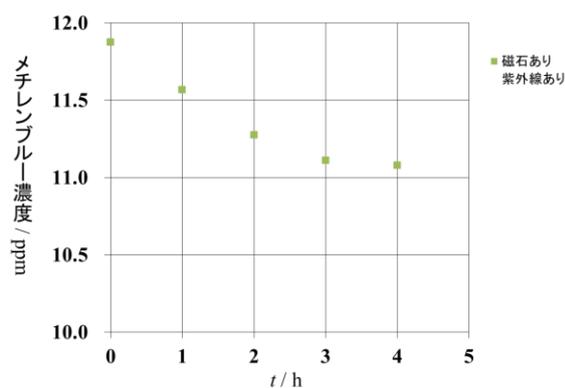


Fig. 3 350 mT のネオジウム磁石を反応容器の下に置いたときのメチレンブルー濃度の変化. 3 時間後までは磁極を向けてネオジウム磁石を容器の底から作用させて、その後は磁石をはずした.

参考文献

- 1) 長崎県レッドデータブック編集委員会, 環境部自然環境課: 長崎県レッドデータブック2011—ながさきの希少な野生動植物, 長崎新聞社, 2012.
- 2) 野口大介: 長崎市で採集された雌ジグモ毒液のGC/MS測定とワスレナグモ(クモ目: ジグモ科)住居の発見, 長崎県生物学会誌, No.84, pp. 39-41, 2019.
- 3) 長崎県水環境対策課: 都道府県別汚水処理人口普及状況順位表 (平成30年度末).
- 4) Chand, R. and Shiraishi, F.: Reaction mechanism of photocatalytic decomposition of 2,4-dinitrophenol in aqueous suspension of TiO₂ fine particles, *Chem. Eng. J.*, Vol.233, pp. 369-376, 2013.
- 5) Shiraishi, F., Miyawaki, A. and Chand, R.: A mechanism of the photocatalytic decomposition of 2,4-dinitrophenol on TiO₂ immobilized on a glass surface, *Chem. Eng. J.*, Vol.262, pp. 831-838, 2015.
- 6) 野口大介, 白石文秀: ナノ粒子化した酸化チタン(IV)光触媒反応で風力を利用した攪拌を行う際の反応速度への効果に関する高校生による研究活動, 一般社団法人 日本理科教育学会 全国大会発表論文集, No.15, p. 510, 2017.
- 7) 向井知大, 大場 茂: 青いフラスコの実験におけるメチレンブルーの脱色と分解, 慶應義塾大学日吉紀要・自然科学, No.48, pp. 11-30, 2010.
- 8) 若狭雅信, 小林佑輔, 岡野光俊: 半導体酸化チタン薄膜による光触媒反応に対する磁場効果, 日本写真学会誌, No.69(4), pp. 271-275, 2006.