

光触媒の真の効果を探る

Study of the exactly effects with Photocatalyst ～短時間で浄化促進させるには～

京都府立南陽中高等学校 自然科学部 化学班
(学年・人数) 2年生 山本征弥(部長) 1年生 川端健太、富岡泰成 計3人
【キーワード】光触媒, 浄化, 環境, 紫外線, グリセリン エタノール

1. はじめに Introduction

これまで光触媒といえば、酸化チタンを用いた光電効果の一種である本多-藤嶋効果が有名で、これが日本で最初の光触媒である¹⁾²⁾。この現象は、水中に二酸化チタン(TiO₂)電極と白金(Pt)電極を配置し、TiO₂電極に光を当てると水が分解され、TiO₂から酸素、Ptから水素が発生するとともに両電極間に電流が生じる原理である。これにより、以降、日本に光触媒が周知されたのは記憶に新しい。なお、この実験を始め、光触媒には光エネルギーが必要で、光を照射することでTiO₂が励起し、空気中の水分や酸素から活性酸素を生み出し、その活性酸素で汚れを分解するシステムである。そして当初はその光エネルギーも、紫外線(UV-A)等の強いエネルギーを持つものを照射する必要があったが、その後TiO₂に窒素ドープさせたものや硫黄ドープさせた触媒で高活性化され、可視光でも十分に応答する光触媒が開発された。更に現在においては、更なる技術革新が起こり、TiO₂の粒子径分布を均一にし、無色透明の光透過性を十分に発現する技術により、TiO₂のみでも可視光応答型の光触媒が続々と開発され始めている。それが実際に商品となったのがS社製触媒(2社)やI社製触媒である。

なお昨年、西城陽高校メンバーで実験を行ったところS社製の方がコートしやすく簡便に取り扱いが出来たため、本研究ではS社製光触媒を用いた。なお本誌掲載の許可をメーカーに確認出来ておらず、イニシャルでの記載となった点、ご了承頂ければ幸いである。

2. 目的 Purpose

世間で言われる光触媒効果をまずは再現すべく、汚れ成分としては、安価で、金魚等の白点病にも用いられ殺菌効果もあるメチレンブ

ルー溶液(以下MB溶液)を使用した。

このMB溶液を汚れ成分の代替として用い、MB溶液の分解速度を経時変化で調査した。安全な試薬でコストも殆ど掛からず、しかも比較的早く分解が進む薬剤であるため、好都合であった。

昨年は西城陽高校メンバーにより、タイルに光触媒コートを施したものはMB溶液の分解が非常によく、逆に光触媒を塗布しない場合は、半永久的にタイルにMB溶液の青色が残り続ける事実を確認している。更にこのMB溶液へグリセリン剤を添加することで、その浄化速度がかなり促進される現象も確認できた。

ただグリセリンの添加効果には複数説あり、「MB溶液がロイコ体に変化して透明になり、あたかも浄化した様に見える可能性が高い」という説や(S社営業担当様)、実は「アズール型という構造式に変化した後にチオニンを經由しつつ、1週間後には98%程度は分解する」という先行研究もある³⁾。

我々高等学校では、赤外線分光光度計(FTIR)や、紫外可視吸収スペクトル(UV)等の、分析装置のインフラ設備が残念ながら全く完備しておらず、これら構造決定の基礎研究は困難ではあるものの、できる限り、どの様な化学反応が起こっているのかを知るために、何とか簡便な手法で真実に迫れないか、南陽高校自然科学部メンバーで実験手法から模索した。

3. 実験方法 Experimental method

- ・光触媒：S社製 光触媒溶液
- ・グリセリン：健栄産業株式会社製

上記試薬を用いてタイルにコート。

1回ずつドライヤーで乾燥させながら計3回コートした。その後MB溶液をその上にハケで塗布し0hr～91hr後まで経時観察する。

用いたタイルはホームセンターより入手した汎用的なものである。

なお本実験では、1項で述べた通り、可視光でも十分な効果は得られるはずではあるものの、実験毎に光エネルギーが変化の様では整合性が取れた実験が行えず、今回は常に均一な光源で実施したい狙いがあった。よって、天候に左右される太陽光を用いず、紫外線ランプを購入し、その光源を照射して一定の実験を実施している。この紫外線ランプにはヤザワ Yazawa 製 BL2060 [ブラックライト 60Hz(西日本地域対応)]を用いた。これは周波数 380nm 程度の光源を発することから、上記メーカーの光触媒であれば十二分に効果が発現出来る周波数のものであり、この光源を選定した。なおタイルの色が抜けた状態を目視確認だけで「良い」、「悪い」と議論するのは説得力が薄いと感じた為、前回同様 imageJ というアメリカ国立衛生研究所の信頼できるソフトを用い、輝度を数値化させ、その値をグラフ化している。

更に今回は、浄化促進させる際にグリセリン材を添加した場合、タイル上に透明な残渣が残る。メーカー様助言の様に、ロイコ体に変化しただけであれば、酸化させれば再び MB 溶液の青色を呈すると考え、この液体をごく微量の純水で洗い流した溶液を、過酸化水素や低濃度の過マンガン酸カリウム溶液を加えて酸化させることを試みた。これで青色に戻らない場合、ロイコ体に変化したのではない、(文献³⁾記載通り)と理解するとともに、では一体、透明の残渣は何であるのか、その正体を議論する。

グリセリン剤は浄化促進に大きく寄与するが、一般に良く言われる空気中の水分の高保湿効果で光触媒効果を高く発現しているのか、あるいはそれとは別の効果なのか検証したい。よって我々は保湿効果がなく、ヒドロキシ基も1つしか分子構造に持たない、例えばアルコール材等でも、同様の効果が認められるか、合わせて実験した。アルコールを MB 溶液に添加して、光触媒の浄化促進効果を検討する本検証は、現時点ではおそらく前例がない、新規試みだと思われる。

4. 結果 Result

4-1. 光触媒効果 Photocatalytic effect

(MB 溶液のみ vs MB 溶液+グリセリン溶液)

MB 溶液の分解は、光触媒をコートしたタイル

の方が圧倒的に良く、更にグリセリンを添加した方がその時間を短縮できる旨は昨年の西城陽高校の結果より明確にされているが念のためそのデータを以下に示す。

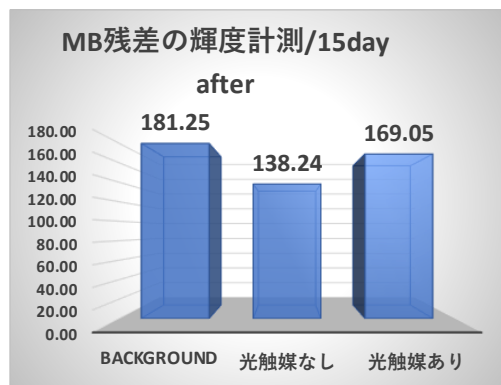


図1. MB 溶液の残渣を光触媒有無で検証

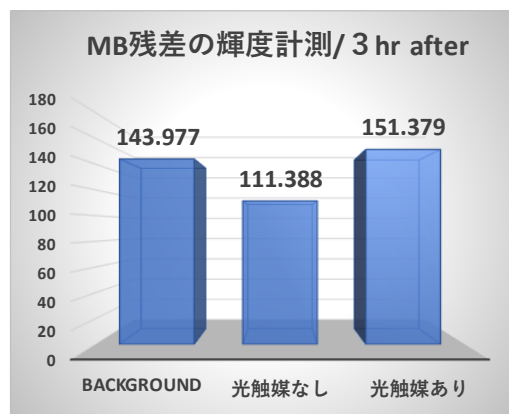


図2. MB+グリセリン剤の残渣を光触媒有無で検証 (3hr 後データ)

僅か3時間でバックグラウンドの輝度に光触媒有のタイルの輝度が追いついているが、これは触媒メーカーによれば、MB 溶液が還元されて変化するロイコ体(無色・透明)になっただけで、浄化ではなく、タイル上に残存し続けているはずである、とのアドバイスを受ける。

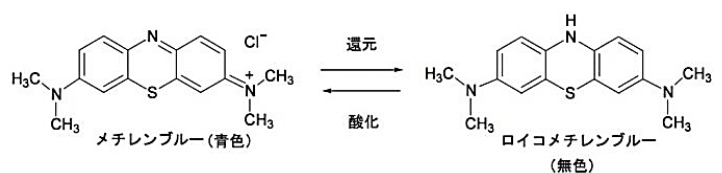


図3. MB 溶液の酸化・還元

4.2.ロイコ体であるかの判断

Judgment of whether it is a Leucomethylene blue structure

MB 溶液にグリセリン剤を添加した場合、MB 溶液の色素の完全除去まで 15 日必要となるどころ 3 hr で効果が出るのが判明したが、以下の図 4 の様に光沢残渣が残る。今回、これを極微量の純水で洗い流し、過酸化水素水や過マンガン酸カリウム等の酸化剤を添加し酸化を試みた。一般的に、MB 溶液はグルコースとの酸化還元反応が有名であるが、グルコースで還元されて色が消失しても、微量のフラスコの空気と攪拌して接触させるだけで、再び青色を呈する実験がよく行われる。しかし今回、何の変化も認められなかった。



図 4. MB 溶液+グリセリン溶液を用いた場合に最後まで残った透明残渣

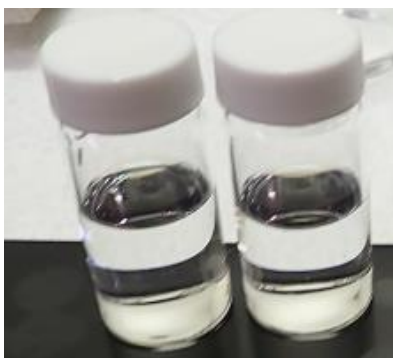


図 5. 透明残渣に 35%過酸化水素 2mL,4mL を添加した様子（色の変化なし）

他の酸化剤でも試みたが、上述した様に、昨

年の西城陽高校メンバーによる動画に示した様な MB 溶液に還元糖を加えて激しく攪拌した時の様な変化はなく（酸化（青）⇄還元（透明））、無色透明のまま変化が認められなかった。

グリセリン剤を添加しない時は、この無色透明の残渣はタイル上に発生しないことや、一般的にグリセリンには吸湿性があり、揮発しにくいこと、今回の酸化剤で MB 溶液の本来の青色に戻らなかったことを総合的に検討すると、「透明残渣は、ロイコメチレンブルー（Leucomethylene blue）ではなくグリセリン自身の残渣である可能性が高い」と考える。

更に内部に染み込む撥水性のないタイルを用いた追加実験では、グリセリン剤も内部に浸透していく。このタイルでも MB 溶液の青色が完全に消失しており、新品同様の手触りと見た目になることを考慮すると、MB 溶液はタイルの奥深く浸透し、MB 溶液自体はすでに浄化されている」と我々は結論付けた。文献³⁾の通り、分解説が正しいと考えるが、その途中経過が、アズール色素 B→アズール色素 A→アズール色素 C、そしてチオニンへと化学変化し分解され得る反応パスを経由しているかは、我々にはこれ以上分析機器がなく調査しきれない。

しかし、本文献に記載された 1 週間の浄化期間は、今回の我々の実験では、ほんの数時間で MB 溶液の青色色素が分解して目視出来なくなる点が異なっている。

しかも「メチル基の解離が連続に起こり最終的にチオニンになり、MB 溶液の分解へと至ると推測している」と記載されており、彼らも検討段階であり、実はアズール色素を経由する以外の早期分解パスが存在するのではないかと我々は考察している。（＝勿論、我々も推測の域はでない）

4.3.グリセリン以外の浄化促進効果を持つ物質の検証 Substances other than glycerin that have a purification promoting effect

グリセリンは以下に示すように、1 分子中にヒドロキシ基を 3 つもち、空気中の水分を吸湿する特性があるので化粧品や医薬品にもよく用いられる化学薬品である。このグリセリン剤が光触媒の効果促進に有効であった理由として、吸湿性の特性は、水分を一時的に光触媒表面にトラップしているのと等しく、水分を分解

し、活性酸素である「スーパーオキシドアニオンラジカル、水酸化物ラジカル」をその活性種として生み出す光触媒に取って、非常に好適に働いたのではないかと我々は考えた。

よって次の実験として、ヒドロキシ基が2つのエチレングリコールやポリエチレングリコール等も MB 溶液への添加剤として検討したが、前者は毒性があることと、グリセリン剤との差異が少ない可能性も大きく、今回実施せず。実験計画法として、まずは極端にヒドロキシ基を減らした材料で促進効果の大幅低減を確認し、グリセリン材が持つヒドロキシ基の数の重要性や水分保湿効果の有効性を示そうと

考えた。そこで、1分子中に1つしかヒドロキシ基を有しない1価アルコールとの差異を確認する実験を実施することとし、アルコールの中でも安全で高校で入手し易い、エタノール剤を促進材に用いた実験を実施。

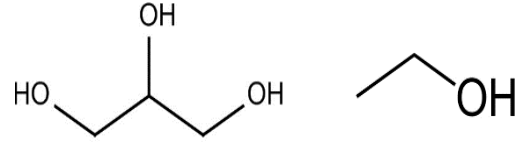


図6. グリセリン(左)とエタノール(右)

表1. 実験諸元

		MB溶液 only	MB溶液 +グリセリン剤	MB溶液 +エタノール剤	Background コート無し
撥水性 タイル	光触媒 コート無	2week後 も青色色素残存	15hrで 8割程度除去	今後実施	
	光触媒 コート有	3,4日程度で浄化	3hrで 8割程度除去	今後実施	
撥水性無 タイル	光触媒 コート無	1 month後 も青色色素残存	2week後 も青色色素残存	2week後 も青色色素残存	
	光触媒 コート有	15hrで 6割程度除去	3hrで 6割程度除去	3hrで 7~8割程度除去	図7 図8

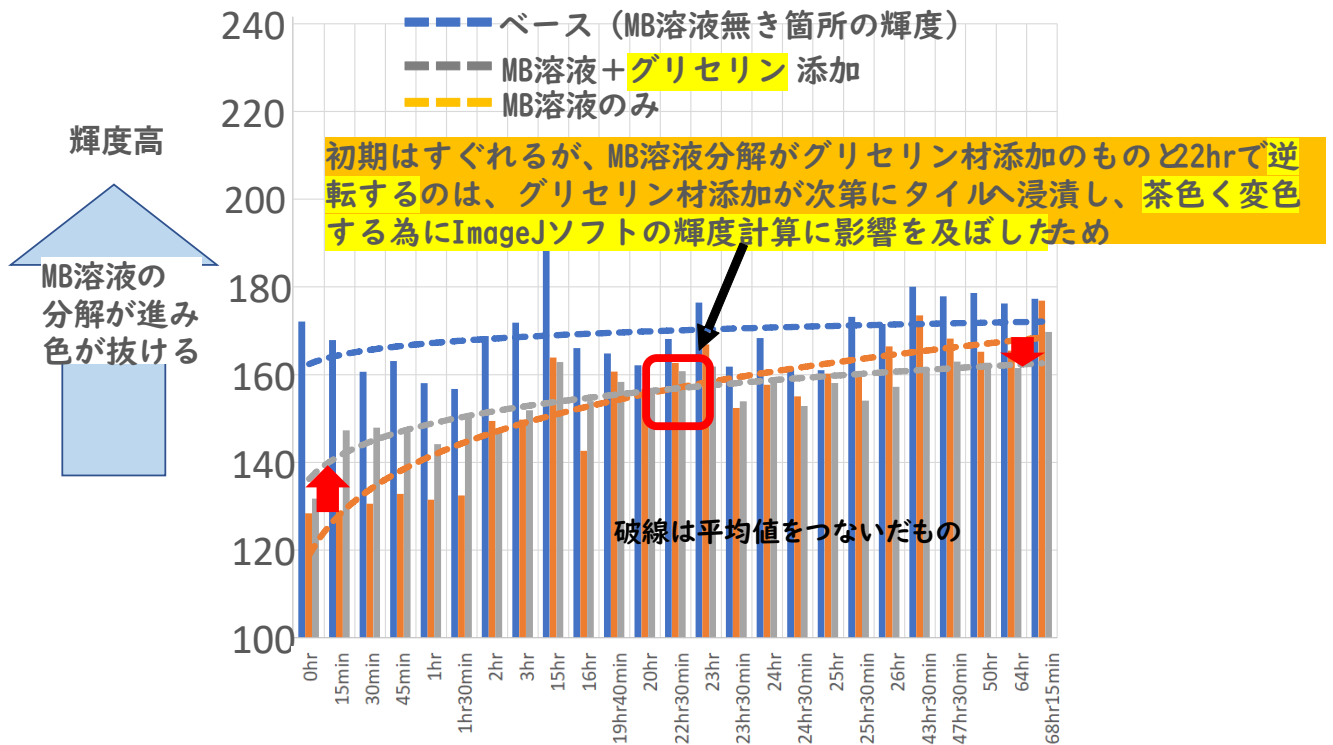


図7. MB 溶液+グリセリン剤の結果

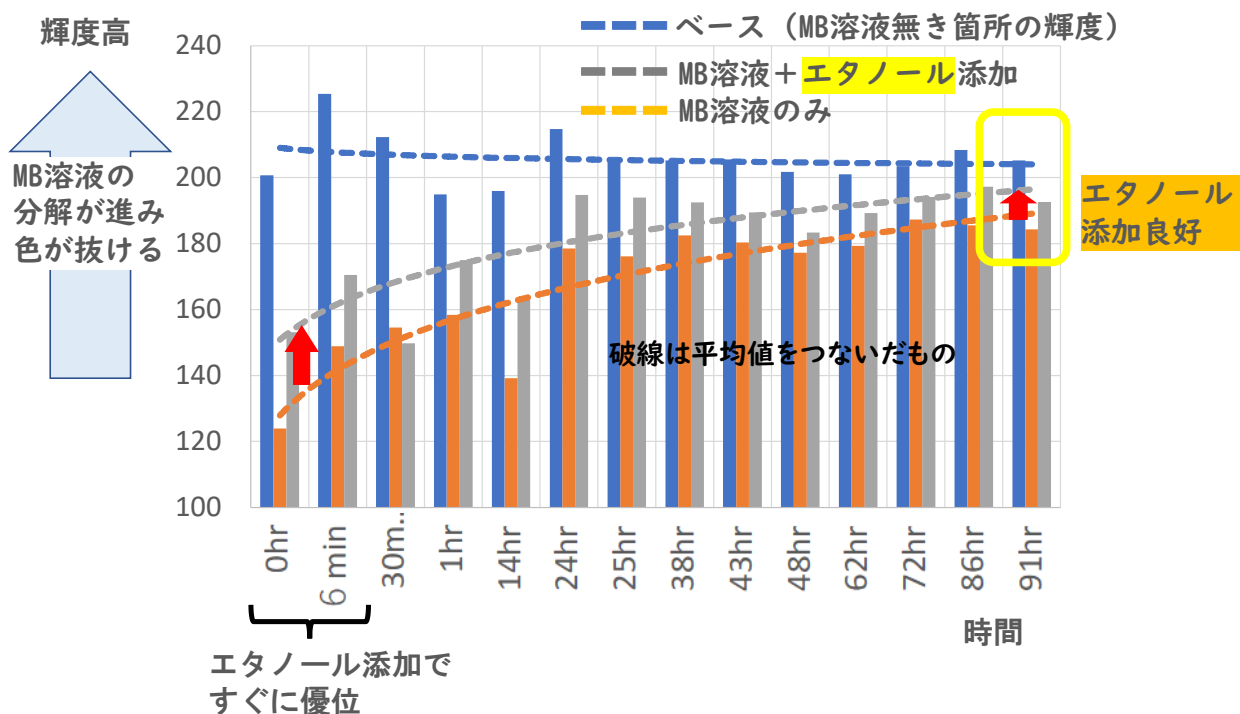


図8. MB 溶液+エタノール剤の結果

図7と図8は、縦軸は輝度 20 刻み毎で示し、140 幅の等レンジで、比較が容易になる様に示した。これは時間ごとに撮影した写真を用いた ImageJ の画像処理結果を Excel で数値解析した結果であり、写真の撮影環境により、図7と8で、やや全体の輝度レベルが上下している点にご容赦頂きたい。

但し結果が公平に表れるよう、写真毎の差異が現れない様に工夫した。1枚の写真の中で、光触媒あり・なし、そして、あり+グリセリン剤等の促進材を塗布した場合など、全てを同時に写し込んで、写真毎の明度に影響されて、横並び諸元で不公平さが出ない工夫をしていることを申し伝えておく。

さて、図7のグリセリン剤を用いると、確かに MB 溶液単体の時より MB 溶液の浄化が早い(=輝度がすぐ高まる)。しかし 24hr 経過すると MB 溶液のみでも同じように浄化してグリセリンの浄化促進効果はなくなる。

一方で図8の様にエタノール剤を添加した場合、MB 溶液単体より MB 溶液分解が常に先行して進む。これは我々が予測していない結果であった。グリセリン剤よりも促進効果がより発現する好適な結果となった。これはエタノール剤の揮発性等、何らかの化学特性が光触媒効

果を効率的に引き出した影響と考察している。

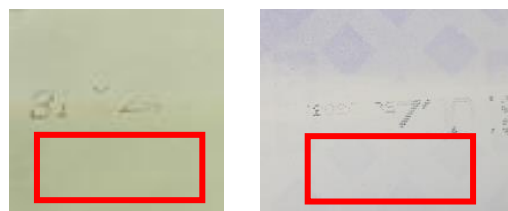


図9. グリセリン塗布(左)とエタノール塗布(右)の比較

写真では示しにくいですが、上記図9より、グリセリン剤を添加した方は、タイルに染み込み浸透していくその特性から、完全分解後も、茶色のシミ残渣がどうしても残ってしまう。よって imageJ ソフトで解析すると BASE のタイルの輝度に永遠、追いつくことはない。

一方でエタノール剤添加の場合は、同じく浸透してもタイルを汚さず、最終的に輝度は BASE と同レベルまで上昇する。この意味でもエタノール剤を促進剤として添加した方が好適であると考えられる。

5. 考察 Consideration

前任の西城陽高校メンバーが出した、MB 溶液にグリセリン剤を添加すると 1 日かかる浄化が 3 hr に短縮できる件は、今回も再現できた。また完全浄化しようとするグリセリン剤を添加しなかった場合、15 日も要する。

ただグリセリン剤を撥水性タイルに用いた場合は、図 4 の様に、完全浄化後も、目視で透明残渣が確認でき、触感でも粘性のある液体が残存していたのは間違いなかった。

メーカーアドバイスも勘案し、昨年度は、一部ロイコメチレンブルーに変化していると結論付けた。但し、タイルを目視や光学顕微鏡で観察しても、MB 溶液の青色色素の残渣が全く確認できなかったこともあり、一部の MB 溶液はグリセリン剤で促進されて浄化されているのも事実である、とも結論付けた。

本年は南陽高校でこの追試を行い、過酸化水素水や薄めた過マンガン酸カリウム溶液等の酸化剤を用いても青色に戻らなかったことを確認できた。

S 社営業担当様からアドバイス頂いた様に、ロイコメチレンブルーへと変化して目視出来ない無色透明状態に変化したただけなのか、実は浄化まで進行しているのか、この結果も踏まえ、何時間も議論して検証した。その際、実験後の何枚ものタイルの写真を拡大画像で再確認している。

その結果、文献³⁾の記載通り、用いた MB 溶液の全てが分解まで反応進行している説が濃厚だと考えた。レドックス(酸化・還元)を繰り返すことで、グリセリン剤も、実は浄化促進に寄与していたと考えている。

この撥水性タイルを用いた場合の表面に残った、透明で粘性ある残渣は、図 5 で酸化させても青色に戻らないこと、MB 溶液が浄化していると結論付けたことから、グリセリン剤がそのまま残渣として残った可能性が高いと考えている。

今回大いに参考にした文献³⁾の先行研究で唯一、「アズール B→アズール A→アズール C を経由してチオニンとなり、1 週間後に 98% に分解が到達する」という記載に疑問が残った。

我々の ImageJ での分析結果が図 7、8 であるが、グラフは滑らかに輝度が上昇し続けた結果となっており、そこに変曲点も存在しないことから、紫外線を照射した当初から MB 溶液は

分解を開始しているのではないかと考えている。時間経過と比例して分解が促進し、それに伴って輝度も比例して上昇し、途切れることなく滑らかな上昇曲線を描いている。

ただ、高校生実験故に分析装置がなく、基礎研究結果がなくてデータを示せない以上、これらは推測の域をでない。

またグリセリン剤のどの化学特性が、光触媒浄化を促進させたのか知りたくなった。

我々は議論した上で、おそらく、グリセリンの吸湿性が有効に寄与しているのであろうと推測し、同じくヒドロキシ基を持つが、1 分子に 1 個しかなく、空気中の水分の吸湿性が殆どないエタノール剤添加を比較用に準備して用いて実験した。

結果が図 8 であるが、上述した通り、意外にも良い意味で我々の期待を裏切り、エタノール剤を添加した場合の方が輝度の上昇が良く、(=MB 溶液の分解速度上昇)、グリセリンの時よりも長期に渡り、結局 91hr まで計測を延ばしたが MB 溶液単体はその輝度に追いつくことは無かった。

しかも図 9 の様に、浄化終了後もグリセリンを用いた時の様に茶色のシミが発生することからはなかったことから、エタノール剤は非常に望ましい結果を示した。

この原因を解析することは、基礎研究のない我々の状況下で非常に難しいのだが、ヒドロキシ基が光触媒効果を促進させるのはほぼ間違いない。ただグリセリンの持つ吸湿性特性よりも、沸点が低くて揮発し易いエタノール剤の特性の方が望ましかったということであろうか。こちらも推測の域をでない。

状況証拠の積み重ねにしかならないが、今後は、更に沸点の低いメタノール剤等で、さらなる浄化促進効果が認められるか追加実験を行うつもりでいる。

6. まとめ Summary

- ・グリセリンは浄化促進効果あり、
1 日かかる浄化⇒3 hr へ短縮できる
- ・グリセリン剤を用いた場合は、タイルに浸透してしまい、タイルが茶色に変色して汚してしまう。MB 溶液自体は浄化できても輝度は完全に元に戻らなく、実際の商用化には課題

が大きい。

- ・エタノール剤を MB 溶液に添加した場合が最も光触媒効果を迅速に発現できた。推測の域はでないが、グリセリンの吸湿性よりもエタノールの揮発性が好適であったと考える。

今後は、上述した様にメタノール剤等を用いた追加実験と、幾つかの仮説が真実であることを確認すべく、赤外線吸収スペクトルで、化学結合の波数を確認したい。

本年は予算が確保できず、来年度以降も、財団等からの予算確保の可否により、少し先送りになる可能性も高い。

7.おわりに Conclusion

今回は昨年同様、グリセリンが光触媒に及ぼす浄化効果の追試から開始した。この結果を確認できた後に discussion し、グリセリン剤以外の好適な物質を探し、グリセリン剤の吸湿効果の有効性を示そうとした。

意外にも簡便に入手でき、我々に最も身近なエタノール剤の有効性に辿りついた。エタノールの浄化促進効果は、拙い推測ではあるものの、沸点の低さ、その高い揮発性等の化学性質が光触媒効果を迅速に引き出したのではないかと、という議論にいきついた。

高校生実験ながら、それなりに深い化学的議論や考察ができ、我々にとって大変良い経験となった。

しかも世の中で高校生実験として光触媒を題材に用いたものは前例が少なく、更に光触媒効果の時間短縮を図るべく、その促進実験に主眼をおいた論文は皆無であった。

成功するか失敗するか、前例のない実験で暗中模索の中、実験開始した。予算の都合上、その浄化メカニズムも、できる限りコストを掛けず把握しなければならないという制約もあった。

そして光触媒の大学や企業での先行研究を十二分に参考としながらも、その内容には引きずられず、我々は真実を追求する、という目標を掲げ、昨年の西城陽高等学校メンバーと、本年の南陽中高等学校の自然科学部メンバーで努力して実験を継続してきた。

その結果、今回の予期せぬ嬉しい誤算が発生し、良い結果に巡り合えたのは、実験メンバーの真摯な実験努力のお陰であったと感じている。

7.謝辞 Acknowledgments

昨年、一般財団法人生産開発技術研究所から頂いた予算で西城陽高校メンバーにて実験を行い、本年度は、引き続きその薬品を使わせて頂いて、我々、南陽中高等学校自然科学部メンバーにて実験を継続した。

新転任で間もない時期に、実験手法のアドバイス、データまとめや、日々の discussion、その後のパワーポイントでのポスター作成に至るまで、一連の作業をご教授下さった櫻井健治先生、そしてポスター作製の際には中岡里恵先生にもお世話になった。このお二方に深くお礼を伝えたいと思う。本当に有難うございました。

また、どのような質問でも丁寧にご返答下さった触媒メーカーの技術、営業の方にも、感謝の意を表したいと思う。

その際に頂いたご意見を我々で精査し、大いに参考にさせて頂きながらも、我々の実験結果と照らし合わせ検討した結果とは言え、一部異なる見解を本論文で展開した点は大変申し訳なく感じている。

ここに至るまで、多数の実験写真やデータを検証し議論したが、何れも状況証拠がメインの実験であったこともあり、今後は、外部機関の分析調査も視野に入れていく。

末筆ながら、本実験に対し多方面の方々のご協力、本当に有難うございました。

我々自然科学部は微力ではありますが今後も実験を継続していきます。

8.引用文献 Reference

- 1) A. Fujishima, K. Honda and S. Kikuchi, *Kogyo Kagaku Zasshi* 72(1969) 108–113.
- 2) (2010) 東北大学 正橋直哉 TiO₂ 光触媒の基礎と最新開発動向
- 3) (2014) 東海大学工学部紀要 桑畑 周司 毛塚 智子 酸化チタン光触媒によるアズール色素水溶液の脱色