

フラーレンを可視光触媒として用いたフェノール分解

天野, 文貴 / AMANO, Fumitaka

(発行年 / Year)

2005-03-24

(学位授与年月日 / Date of Granted)

2005-03-24

(学位名 / Degree Name)

修士(工学)

(学位授与機関 / Degree Grantor)

法政大学 (Hosei University)

2004年度修士論文

指導教員 西海 英雄 教授

フラーレンを可視光触媒
として用いたフェノール分解

RESOLUTION OF THE PHENOL BY THE VISIBLE
PHOTOCATALYST WHICH USES C60-C70 FULLERENE

法政大学大学院 工学研究科 物質化学専攻

03R2102 ^{アマノ フミタカ}天野 文貴

Fumitaka AMANO

Abstract

We found a new character of fullerene as visible-photocatalyst. So we are trying to apply fullerene to water treatment processes, because price of fullerene is getting much cheaper. Meanwhile industrial wastewater often contains hazardous organic compounds, such as phenol which is hard to be decomposed. In this work, we found that phenol in aqueous solution was oxidized by fullerene under visible light radiation. The experiment was carried out in a photochemical reactor with eight 100W clear lamps. There is a light intensity and a partial pressure, a quantity of fullerene and phenol as the factor which exerts influence. And reaction rate is proportionate to fullerene and phenol, O_2 volumes and light intensity.

目次

第1章 緒言.....	3
第2章 既往研究.....	4
2.1 フェノールの光分解に関する既往研究.....	4
2.1.1 光増感反応.....	4
2.1.2 一重項と三重項の励起状態とエネルギー移動.....	4
2.1.3 染料を用いたフェノールの光酸化分解に関する既往研究.....	6
2.1.4 佐藤氏によるフラレーンを用いたフェノールの光酸化分解に関する既往研究.....	8
2.2 C60 (フラレーン).....	10
2.2.1 フラレーンの誕生.....	10
2.2.2 フラレーンの特徴.....	11
2.2.3 C60 の作製法.....	12
2.2.4 フラレーンの色々.....	15
2.2.5 フラレーンの用途.....	16
2.3 フェノール.....	17
2.3.1 フェノールの用途.....	17
2.3.2 排出.....	17
2.3.3 環境中での動き.....	17
2.3.4 健康影響.....	18
2.3.5 生態影響.....	19
2.4 LAMBERT - BEER の法則.....	20
2.5 反応速度式.....	21
2.5.1 反応速度の定義と反応速度式の決定について.....	21
2.5.2 反応速度のベキ関数表示.....	22
2.5.2 素反応速度式.....	23
第3章 実験方法.....	24
3.1 実験装置.....	24
3.2 フェノールの分析.....	27

3 . 3 実験方法	33
第4章 実験結果	35
4 . 1 濡れの影響	35
4 . 1 . 1 未使用フラーレン	35
4 . 1 . 2 一回使用済みフラーレン	37
4 . 1 . 3 二回使用済みフラーレン	38
4 . 2 分圧の影響	39
第5章 反応速度式の決定	40
5 . 1 反応機構	40
5 . 2 反応速度式と反応速度定数の決定	41
第6章 結言	51
参考文献	52
謝辞	53
記号	54
APPENDIX	55

第1章 緒言

工場や家庭から出る廃水は数々の有機物を含んでいる。これらを除去する方法として濾過、蒸留、吸着、及びバクテリアによる分解などがあるが、これらの方法をもってしても分解することが困難な有機物が存在する。フェノールはその代表的な物質であり、水溶性の有害物質でバクテリアなどによっても分解されない。このような性質を持つ有機物を分解する方法のひとつとして、光エネルギーによる光酸化反応が考えられる。この光酸化反応のうち紫外線を使用して分解する方法が広く普及しているが、電力などのコストが高価であるという欠点と共に、紫外線の危険性も危惧される。

そこで太陽光線の中でも可視光を光源として用いることができたならば省エネルギーであり、工業的な観点からもおおいに有用であると考えられる。ところが廃水中に含まれる多くの有機物は可視光によって直接分解することはできない。そこでフラーレンを増感剤としてやることにより可視光によって光増感酸化反応が起こり有機物を分解することが可能となる。(Fig.1.1)

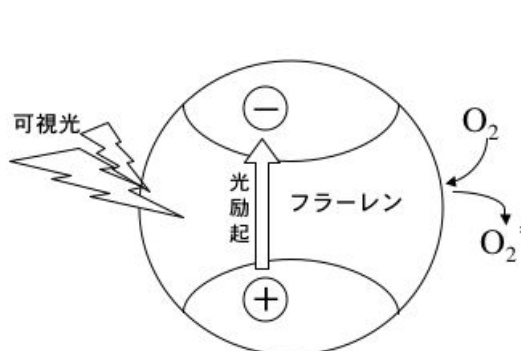


Fig.1.1 A system of photosensitizer reaction

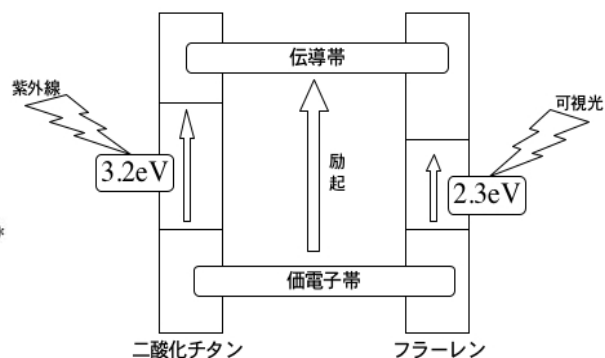


Fig.1.2 Energy gap of TiO₂ and fullerene

ここで、近年注目を集めてきている光触媒だが、その多くは二酸化チタンを用いたものが主流である。二酸化チタンは無色透明である為、紫外線下でのみ光触媒としての効果を示す。即ち屋外で晴れた日ならば効果があげられるが、屋内での期待はできない。また屋内で使用するならば、それなりのエネルギーコストが見受けられるということになる。

一方、フラーレンは励起するためのエネルギーギャップが小さいことから可視光にも応答し、太陽光線はもとより屋内の照明に対しても光触媒としての効果を示す。(Fig.1.2)

本研究ではフラーレンを可視光触媒として用いたフェノール分解を行い、反応機構ならびに反応に影響を及ぼす因子を調べ反応速度式を提案することを目的とする。

第2章 既往研究

2.1 フェノールの光分解に関する既往研究

2.1.1 光増感反応

ある波長の光を吸収する物質はその波長の光を照射することにより励起状態になる。励起状態にある分子の重要な挙動として他の基底状態にある分子に励起エネルギーを移して自分はもとの基底状態に戻るエネルギー移動がある。例えば、DとAの二つの化合物が存在する系においてDだけが励起する光を照射したときにAの変化した物質が得られたとすると、式(1.1)のようなエネルギー移動が起こっていることがわかる。



この場合、AはDによって増感されたといい、Dを増感剤と呼び、Aを消化剤と呼ぶ。ここで重要なことは消化剤はまったく光を吸収する必要は無く光は増感剤に吸収される波長さえ持っていればよいということである。

2.1.2 一重項と三重項の励起状態とエネルギー移動

原子あるいは分子の中に電子が偶数個存在し、そのスピンの向きが互いに逆向きに並んでいてある電子順位における合成スピンの総和がゼロである場合、これを一重項 (Singlet term) という。原子あるいは分子の中に奇数個の電子が存在するとき全スピンは $1/2$ となりこれを二重項 (Doublet term) という。ほとんどの場合の分子は偶数個の電子を持ち基底状態ではそのスピンの向きが互いに逆向きになっている。ここでは分子の基底状態は一重項とする。Fig. 2.1 に分子軌道の電子配置を示す。

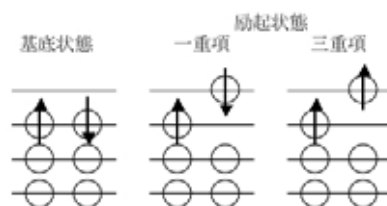


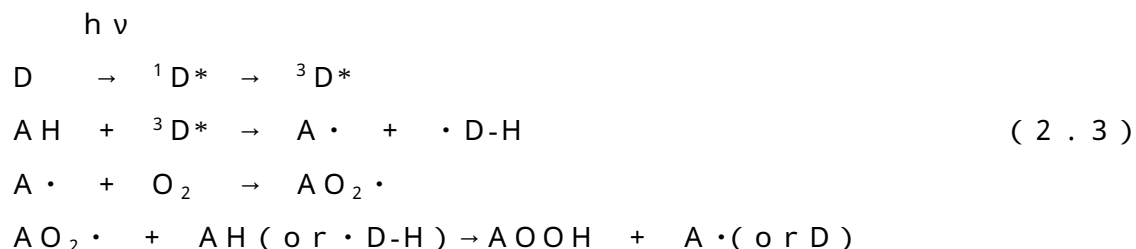
Fig.2.1.1 singlet and triplet

基底状態では電子はP a u l iの原理にしたがって2個ずつスピンを逆にしており、従って全スピンはゼロとなる。励起状態では2個の電子は互いに逆平行か平行かの2つの配列をとる。後者はスピン1であって三重項(T r i p l e t t e r m)である。ひかりによる電子遷移においてスピンの異なる状態の遷移は禁制される。従って一般的に基底状態が一重項であるような分子では光で励起されたとき一重項の励起状態へ上がる確率が高く、一方、三重項へ直接上がる確率は極めて小さい。一般に一重項はエネルギーレベルは高いが寿命は短く、逆に三重項はエネルギーレベルは低いが寿命は長いという特徴を持つ。

光増感酸化反応では増感剤Dの基質に対する反応性の違いから2つの型に分けることができる。



その1つは増感剤Dが励起三重項において基質から水素を引き抜き、次に新しくできた遊離基へ酸素が付加するというものである。

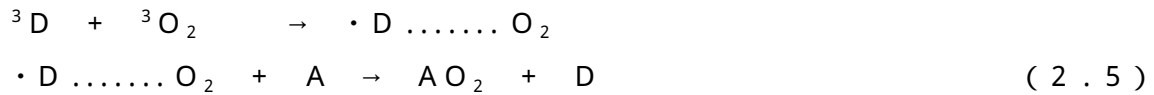


この反応は三重項エネルギーが比較的高い増感剤と水素供与性の高い基質との組み合わせで起こる。

もう一つの光増感酸化反応は増感剤としてメチレンブルー、ローズベンガル、葉緑素のような色素やフラベンのような光触媒を使用するもので、この増感剤では基質からの水素引き抜きはない。この反応の経路には2つの考えが提唱されている。G . O . S c h e n c kの考えでは光によって励起された三重項増感剤が三重項の酸素と付加体をつくる段階があるものである。



S c h e n c k



これに対して H . K a u t s k y , C . S . F o o t e らは励起三重項増感剤と酸素の間のエネルギー移動による活発な一重項酸素が唯一の反応体であるとした。

K a u t i s k y , F o o t e



2 . 1 . 3 染料を用いたフェノールの光酸化分解に関する既往研究

城塚、須藤らは可視光線を利用した染料増感反応によるフェノール分解反応を 8 個のタングステンランプを用いて外部照射型気泡塔で行い、空気流量、pH、フェノール初期濃度、染料濃度、ならびに入射光強度の影響因子に着目して実験を行い、量子収率を求めた。フェノールの初期分解速度 $-\Omega_{p,0}$ は増感剤の光吸収速度 Q_D に比例しフェノールの初期分解速度は

$$-\Omega_{p,0} = -dC_p/dt = -\phi Q_D \quad (2.7)$$

で表されることが導かれた。ここで C_p はフェノール濃度、 t は照射時間、 ϕ は量子収量である。これを説明するための反応機構として次のものが考えられる。



ここでDは染料、Pはフェノール、Bは生成物である。

フェノールの初期分解速度に影響を与える因子として、空気流量、酸素分圧の影響はないとしながら $U = 10 \text{ cm}^3 / \text{sec}$ と大きい空気流量ではフェノールの初期分解速度の低下が見られた。これは気泡による光散乱、反射のために入射光強度が低下したものと考えられた。また pH の依存性では pH 値が大きいと初期分解速度が増加し、フェノール初濃度には依存しないことが知られた。フェノール初期分解速度はフェノール初濃度が高いときの反応は抑制されることを実験的に明らかにした。その原因として反応生成物による染料の失活を考え、次のような反応機構を設定し現象を説明した。



この式は励起状態の染料が反応生成物 B と接触し、失活することを意味する。

ここで素反応速度定数を K_1 、 K_2 、 K_3 とし、光吸収速度 Q_D を用いて反応速度式をたてると、

$$\frac{dC_P}{dt} = -k_2 C_P C_{O_2} \quad (2.10)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = -\phi Q + k_1 C_D C_{O_2} + k_3 C_D C_B \quad (2.11)$$

$$\frac{dC_D^*}{dt} = \phi Q - k_1 C_D^* C_{O_2} - k_3 C_D^* C_B \quad (2.12)$$

$$\frac{dC_{O_2}}{dt} = k_1 C_D^* C_{O_2} - k_2 C_P C_{O_2} \quad (2.13)$$

励起状態である式 (2.12) と (2.13) に対し定常状態仮定を適用すると

$$C_P^* = \frac{\phi Q}{k_1 C_{O_2} + k_3 C_B} \quad (2.14)$$

$$-\frac{dC_P}{dt} = \phi Q \cdot \frac{k_1 C_{O_2}}{k_1 C_{O_2} + k_3 C_B} \quad (2.15)$$

を得る。

2.1.4 佐藤氏によるフラーレンを用いたフェノールの光酸化分解に関する 既往研究

佐藤らはフラーレンを用いて可視光線を利用した光増感酸化によるフェノール分解反応を4個のクリアランプにて外部照射反応容器で行い、フェノール濃度の減少から反応速度式をたてた。

光による影響

低波長の紫外線(254[nm])では、フェノールの励起エネルギーが275[nm]であるため触媒なしで酸化分解が起きる。高波長の紫外線(365[nm])や可視光では、触媒がないと酸化分解は起こらない。

光の強度

ランプの数が多いほうが、酸化分解が起きるが、今回は、ランプ照射を一定条件下でのみ行った。

光照射後の溶液

紫外線だとオレンジ色に変わり、可視光だと赤く変わる。

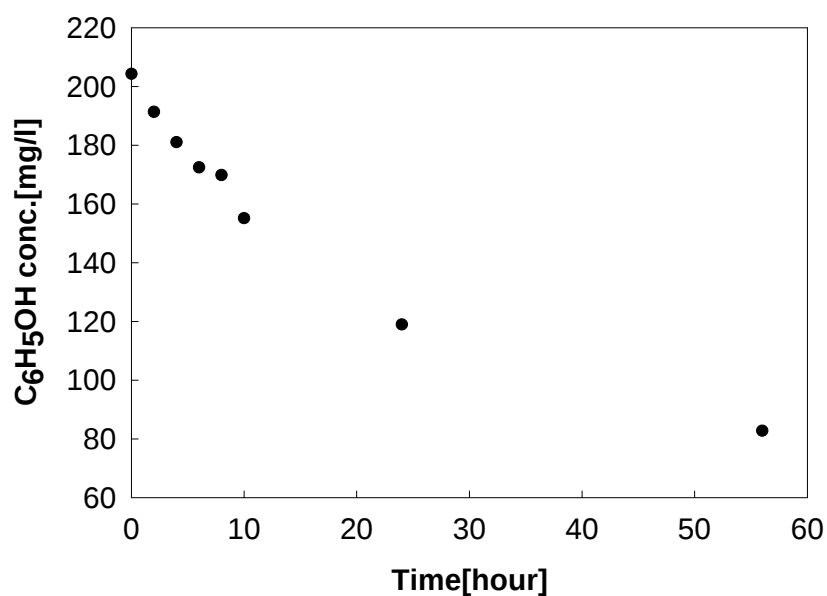


Fig.2.1.2 resolution of phenol

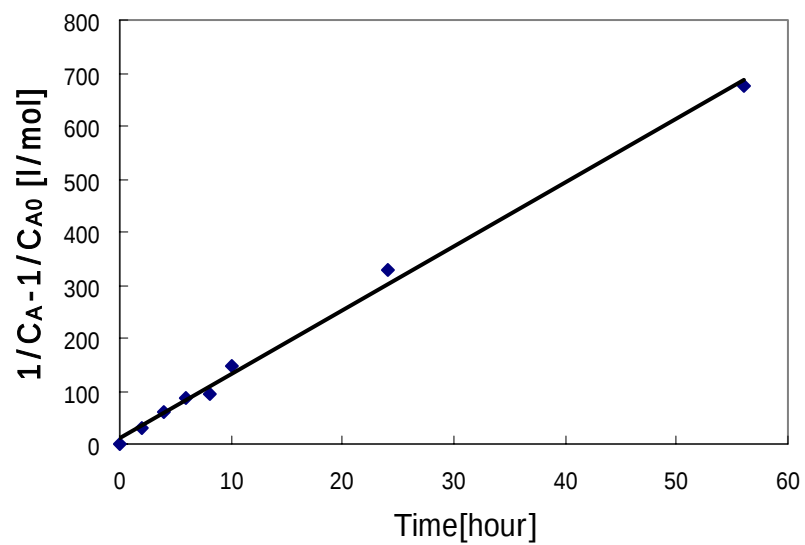


Fig.2.1.3 Rate equation

積分法により 2 次で近似し、傾き (k) を求めた。

$$k=12.1[\text{l/mol} \cdot \text{h}]$$

$$\frac{dC_{C_6H_5OH}}{dt} = 12.1 \cdot C_{C_6H_5OH}^2$$

2.2 C60 (フラーレン)

2.2.1 フラーレンの誕生

C60 (フラーレン) は 1985 年に Kroto (Sussex 大学) と Smalley (Rice 大学) らの共同実験において、高エネルギーのレーザー光を照射し原子あるいはクラスター状に蒸発させた炭素の中から 60 個の炭素原子だけで構成される分子 (C60) が発見された。彼らは、質量分析の結果、C60 という分子の存在を確認したのである。

フラーレンはグラファイトやダイヤモンドと同じ炭素系の物質で、炭素原子がかご状に結びついてできた中空の分子のことを指す。炭素 60 個がサッカーボールの模様状に結合した「C60」が代表的で、直径は約 1 ナノ (ナノは 10 億分の 1) メートル。ナノのレベルで原子や分子を操作し、物質の持っている構造や原子の配列をコントロールする「ナノテクノロジー」分野の新素材として、炭素原子が筒状に結合したカーボンナノチューブと並んで注目を集めている。

見た目は黒くススのようなが、非常に化学的に安定していて、壊れにくいなどの優れた性質がある。がん細胞に集まり光を吸収するという特徴を利用したがん治療薬など医薬品のほか、超伝導やリチウムイオン電池などへの応用が有望である。一般に付加反応の進行が容易であり、化学的には芳香族としてよりもオレフィンとしての性質を強く有している。(C₆₀ はエネルギーレベルの低い 3 つの縮退した LUMO (最低空起動) と 5 つの縮退した HOMO (最高被占軌道) が存在している。)

2.2.2 フラーレンの特徴

- ・ カーボン、ダイヤモンドに次ぐ第三の炭素同素体
- ・ p 電子共役系の球状分子 → 高い安定性、光相互作用
- ・ 有機溶媒に可溶
- ・ 高い酸素増感能
- ・ 特徴的な UV - 可視吸収を有する。
- ・ 短寿命の一重項状態 ($^1C_{60}$) と比較的長寿命の三重項状態 ($^3C_{60}$) を有する。
- ・ 三重項状態は酸素により容易に消光され、一重項酸素を発生する。
- ・ 三重項状態の還元電位は基底状態よりも増大し、電子受容体としての反応性が増大する。
- ・ エネルギーギャップが小さい
- ・ 比表面積が大きい
- ・ 疎水性が強く水に溶けない

などがある。

C_{60} の光化学的性質

UV - 可視スペクトル 211,227,256,328,390,403,492,540,568,590,598,620 [nm]

三重項エネルギー 1.56 ± 0.03 [eV] (8.6 ± 0.14 [kJ/mol])

イオン化ポテンシャル 7.61 ± 0.02 [eV]

電子親和力 2.65 ± 0.02 [eV]

フラーレンの生成方法には、加熱フローガス中レーザー蒸発法、抵抗加熱法、アーク放電法、高周波誘導加熱法、燃焼法などの方法がある。1985 年に発見されて以来、黒鉛を蒸発させる「アーク法」が製造方法の中心だったが、コストが高いのが難点だった。三菱化学・三菱商事系のメーカー、フロンティアカーボンではベンゼンなどの炭化水素を燃やす「燃焼法」と呼ぶ技術を採用、この技術を使い世界で初めて量産プラントを建設した。2002 年 5 月から従来の約 10 分の 1 にあたる 1 グラムあたり 500 円という低価格で研究機関などへ出荷している。

2.2.3 C₆₀の作製法

現在ではC₆₀などのフラーレンは炭素が燃焼するいろいろな環境で生成することがわかっているが、ここではフラーレンを多量にしかも高収率で生成する代表的な作製方法に限定して述べる。

(1) 高温ガス中レーザー蒸発法

Smallleyらは、図に示す装置を用いて、1200℃に加熱したアルゴンガスの流れの中で、炭素のレーザー蒸発を行った。電気炉のなかに挿入した石英管の中央にグラファイトのターゲットを置き、石英管にアルゴンガスを流す。ガスの流れの上流側からグラファイトにNd:YAGレーザーを照射して、グラファイトを蒸発させると、電気炉の出口付近の冷えた石英管の内壁や銅のトラップにC₆₀やC₇₀などのフラーレンを含む煤が付着する。この方法ではガスを1000℃以上に加熱しないと、フラーレンはほとんど生成しない。同じ装置を用いて、金属内包フラーレンや単層ナノチューブを生成することができる。

アーク放電法などと比較すると高温ガス中レーザー蒸発法はC₆₀フラーレンの生成効率が高いようであるが、かなりのスケールアップをしないかぎり、グラム量の原料煤を生成するのに時間がかかる。

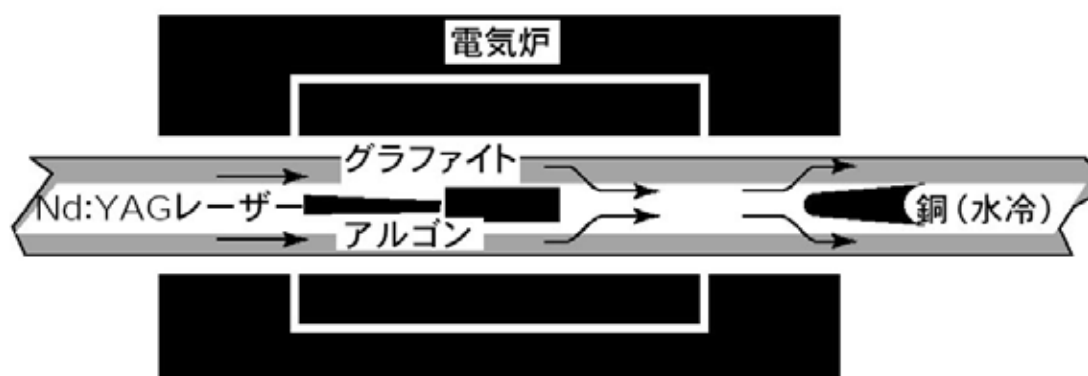


Fig.2.2.1 fullerene and nanotube synthesizing apparatus by laser vaporization

(2) 抵抗加熱法

KratschmerとHuffmanらにより見つけられたC₆₀多量合成法がこれである。彼らの方法は、希ガス中で原料物質を蒸発して、その超微粒子あるいはクラスターを得るガス(中)蒸発法と原理的には同じである。抵抗加熱による蒸発では、通常、直径2

mmから5mm程度の2本のグラファイト棒の先端を接触させ、これに数10Aから100Aの電流を流し接触部を加熱する。効率よく加熱・蒸発を行うために、片方の棒の先端部を細く削っておくことが多い。蒸発した炭素蒸気（主にCとC₂）は希ガス分子との衝突により冷却され過飽和状態となり、炭素クラスターを形成する。これらが気相でさらに成長して煤ができる。得られる黒い煤（fullerene black と呼ばれることがある）は、粒径が10nmから100nmの超微粒子が鎖状につながった集合体であり、非常に軽く、浮遊しやすい粉である。

この抵抗加熱法により、C₆₀（C₇₀などの高次フラーレンも含まれている）の収率が15重量%くらいの煤を得ることが可能であるが、グラム単位で多量の煤を得ることは難しい。つぎに述べるアーク放電を使えば、大量の煤を短時間（例えば、1g/min）のうちに生成することができる。

（3）アーク放電法

炭素の蒸発にアーク放電を利用するもので、2本のグラファイト電極を軽く接触させたり、あるいは1～2mm程度離れた状態でアークを飛ばす。図にアーク放電を使ったフラーレン生成装置の例を示す。電源としては、アーク溶接機の電源をそのまま用いることができる。交流あるいは直流のどちらかのモードを使用しても煤を得ることができるが、通常、直流モードで使用される。直流の場合、高温になる陽極側のグラファイトが蒸発する。蒸発した炭素のおよそ半分は気相で凝縮し、煤を形成して、合成容器（真空チェンバー）内壁に付着する。残りの炭素蒸気は陰極先端に直接、凝縮して炭素質の固い堆積物を形成する。この堆積物中に、多層ナノチューブやナノ多面体粒子が成長する。

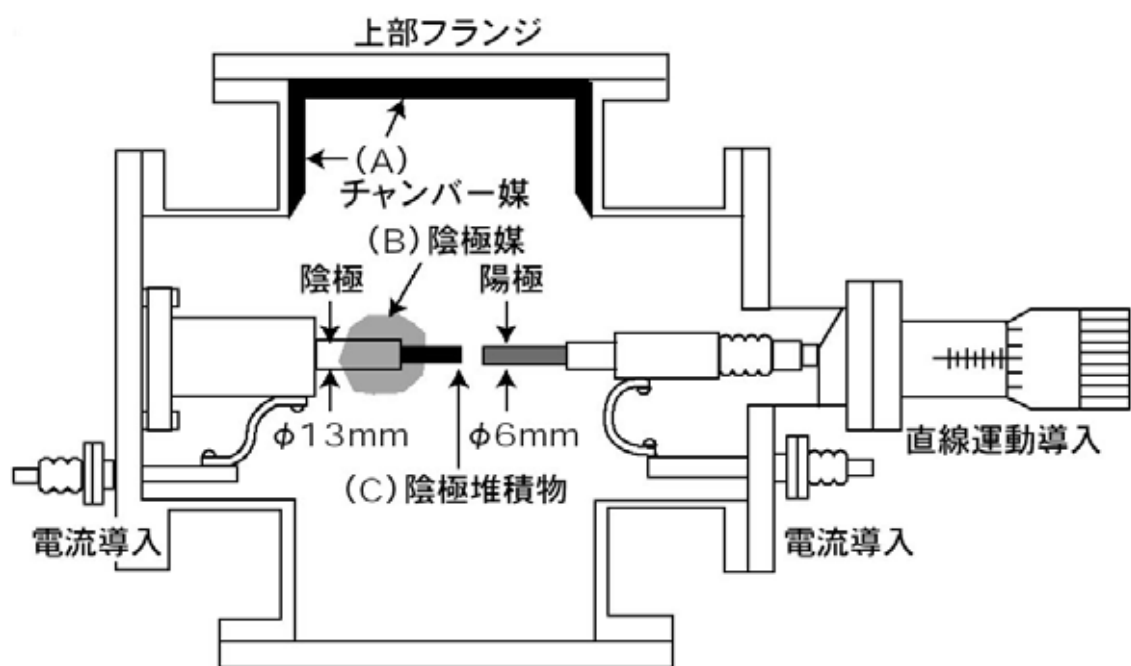


Fig.2.2.2 fullerene and nanotube synthesizing apparatus by arc discharge

2.2.4 フラーレンの色々

<中空フラレン>

C₆₀以外にもC₇₀, C₇₆, C₇₈, C₈₂, C₈₄, C₉₀, C₉₆などのサイズの大きい炭素分子が存在する。これらも六員環と五員環で囲まれた中空籠型の分子、フラレンである。これらのフラレンは液体クロマトグラフィーによりそれぞれ単離することができる。

これまでに見いだされたフラレンに共通した構造上の特徴は、(1)五角形と六角形からなる多面体(五・六多面体と呼ばれる)であり、(2)五角形どうしは互いに隣接していないことである。(1)の前提から、五員環と六員環からなるフラレンの籠が完全に閉じるためには、五員環の数は必ず12でなければならないという重要な性質が導かれる。これは多面体に関するオイラーの定理(Euler's theorem)と炭素原子が3配位であることから導かれる。

多面体の稜の数(E)、頂点の数(V)、面の数(F)の間には

$$E + \quad \quad \quad (2.1)$$

という関係がある(オイラーの定理)。どの原子も3配位である(1つの頂点に3つの稜が集まっている)から

$$2E \quad \quad \quad (2.2)$$

である。これを式(1.1)に代入すると

$$\frac{V}{2} + 2 = F$$

を得る。

<内包型フラレン>

フラレンはその内部に異種原子が十分収まる空洞を持っている。金属原子をそこに閉じ込める研究がC₆₀の発見直後(1985年)からSmalleyらにより行われた。彼らはC₆₀を発見したときと同じレーザー蒸発クラスタービーム質量分析装置を使って、グラファイト棒に塩化ランタンを含浸した試料を蒸発し、生成されたクラスターの質量分析を行った。この実験によって、LaC_n(44 ≤ n ≤ 80, n:偶数)の存在が示され(ただし、真空中)、LaがC_n籠の中に入っていることが主張されるが、質量分析だけではLaが内包されているとは言い切れない。

2.2.5 フラーレンの用途

様々な特徴をもつフラーレンにはその用途も幅広い。

Fig.2.2.3 にその例を示す。

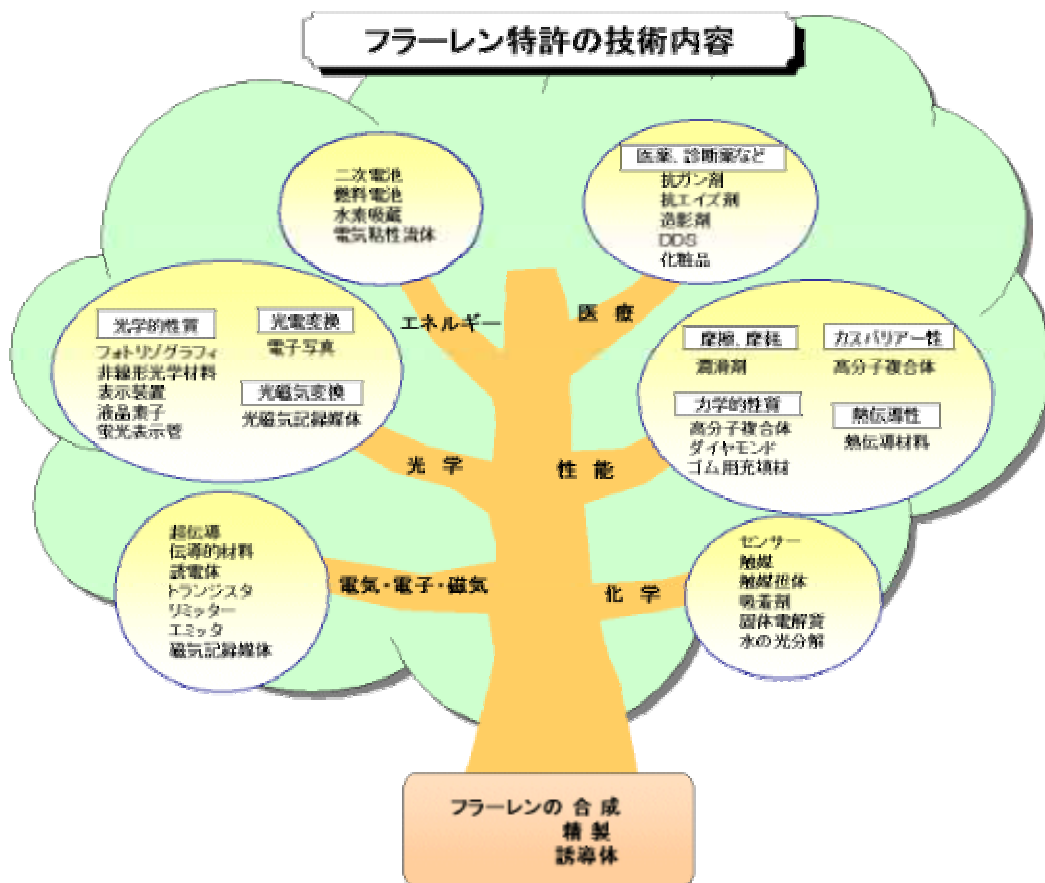


Fig.2.2.3 future applications of fullerene

2.3 フェノール

2.3.1 フェノールの用途

フェノールは特有の臭気をもった、常温で無色の結晶で、含まれる不純物によっては黄色かピンク色の場合もある。別名、石炭酸といわれるようにコールタールに含まれる酸性物質で、自然にも生成される物質である。タンパク質を変性させ、強い殺菌力、消毒作用を示すことから、19世紀半ば過ぎから殺菌消毒薬として使われてきた。しかし、臭気強いことや高濃度の場合に皮膚にやけどを生じることなどから、現在は病院で排せつ物の消毒のためやじん麻疹のかゆみを抑えるためなど、限定された用途にしか使われていない。

フェノールからは主にビスフェノール A とフェノール樹脂がつくられる。ビスフェノール A は、アセトンとフェノールを原料として合成したもので、ポリカーボネート樹脂（CD、住宅建材、自動車部品などに使用）やエポキシ樹脂（電気・電子部品、積層板、塗料、接着剤などに使用）の原料として使われている。またフェノール樹脂は、フェノールとホルムアルデヒドを原料としたもので、電気部品や機械部品、自動車部品の鋳型、木材加工の接着剤、断熱材などに使われている。

そのほかにもフェノールは、染料や防腐剤、除草剤などをつくるためのさまざまな物質の原料として用いられている。

2.3.2 排出

2002年度のPRTRデータによれば、約1,600トンが環境中へ排出されたと見積もられている。全てが窯業・土石製品製造業などの事業所から排出されたもので、ほとんどが空気中へ排出された。

2.3.3 環境中での動き

空気中へ排出されたフェノールは、化学反応によって15時間で半分の濃度に減少する。水中に入ったフェノールは微生物などによって分解される。

2.3.4 健康影響

・毒性

高濃度のフェノールを空気中から取り込むと、せきなどの上気道刺激症状、食欲不振、体重減少、頭痛、目眩などの影響があるとされているが、20 mg/m³ (5.2ppm) 以下の濃度ではそれらの影響を認めなかったという報告がある。いくつかの種類の生物細胞を使った変異原性試験で、染色体異常が報告されている。なお日本の水道水質基準では、臭味発生防止の観点からフェノールを 0.005 mg/L 以下と定めている。

・体内への吸収

人がフェノールを体内に取り込む可能性があるのは、主として呼吸や飲水によると考えられる。体内に取り込まれたフェノールは速やかにすべての組織に運ばれ、肝臓、肺、腎臓、小腸の粘膜で、さまざまな物質に代謝され、主に尿に含まれて排せつされる。一部は呼吸とともに吐き出されたり、便に含まれて排せつされる。

・影響

現在のところ、人の健康に影響を与えると予測されるデータや評価はない。

フェノールが含まれた水を塩素消毒すると、クロロフェノール類という物質が生成され、その物質から強い異臭が発生する。これはフェノール自体の臭気に対するものではなく、非常に低い濃度でも不快な臭気を出すクロロフェノール類の影響に対するものである。水道水からの検出状況をみると、原水で超えている事例が一部ありますが、浄水では基準値を超えた例はない。

2.3.5 生態影響

水生生物保全の観点から定めた要監視項目指針値はフェノール単体を対象としているため、フェノール類を測定している調査結果と比較することはできない。しかし地方公共団体が独自で行った調査と比べると、一部で指針値を超える濃度が検出されている場所がある。

Table 2.1

性状	無色から黄色または淡いピンク色の結晶。特徴的な臭気がある。 大気中から水分を吸収して液化する。				
生産量(2002年)	国内生産量: 約891.000トン 輸入量: 約26.000トン 輸出量: 約105.000トン				
排出量(2002年)	環境排出量: 約1.600トン 廃棄物への移動量: 約2.600トン				
	排出減の内約 (%)		排出先の内約 (%)		届出排出量構成比 (%)
	事業所(届出)	39	大気	98	窯業・土石製品製造業 54
	事業所(届出外)	61	公共用水域	2	非鉄金属製造業 10
	非対象業種	-	土壌	0	輸送用機械器具製造業 10
	移動体	-	埋立	-	化学工業 9
	家庭	-			プラスチック製品製造業 6
PRTR対象選定理由	変異原性、生態毒性				
環境データ	大気における検出状況: 検出数40/47検体、最大濃度0.0008mg/m3 水道水質基準超過数: 原水5/5205地点、浄水0/5513地点 水質における検出状況: 検出数15/30検体、最大濃度0.0007mg/L				
適用法令等	大気汚染防止法: 特定物質 水道法: 水質基準0.005 mg/L以下(フェノール類として) 水質汚濁防止法: 排水基準5 mg/L(フェノール類含有量) 水生生物の保全に係る要監視項目指針値: 河川及び湖沼(生物A; イワナ・サケマス域) 0.05 mg/L 河川及び湖沼(生物特A; イワナ・サケマス特別域) 0.01 mg/L 河川及び湖沼(生物B; コイ・フナ域) 0.08 mg/L 河川及び湖沼(生物特B; コイ・フナ特別域) 0.01 mg/L 海域(一般海域) 2.0 mg/L 海域(特別域) 0.2 mg/L 海洋汚染防止法: 有害液体物質C類 日本産業衛生学会勧告: 作業環境許容濃度19 mg/m3(5 ppm)				

2 . 4 Lambert - Beer の法則

光反応において、反応系に吸収された光だけがその反応を起こしうることができる。これを Grotthus - Draper の法則という。この法則はエネルギー保存則ともいうべきである。

ある面に単位時間当たり E [watt] なる単一波長の光エネルギーが照射されている。光がその物質中を最少距離 dx [cm] だけ進む間に単位時間当たり dE だけの光エネルギーが吸収されたとすると光吸収に関する Lambert の法則は

$$\frac{dE}{dX} = -\mu \cdot E$$

で表される。すなわち単位時間の間に微小距離 dx 中で吸収されるある波長のエネルギー dE はその面に当たる同一波長の光エネルギー E [watt] に比例する。 μ は光吸収物質の濃度および波長によって定められる比例定数である。また、符号が負なのは座標を光の進行方向を正としたとき光の進行に伴いエネルギーが減少するからである。

μ [cm^{-1}] と光吸収物質の濃度 C [mol/l] は一般に単純でないが濃度の低いところでは、Beer 則

$$\mu = \varepsilon \cdot C$$

が成り立つことが認められている。ここで ε [l/cm mol] は、モル吸収係数とよばれ物質と波長により定められる定数である。

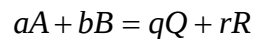
$$\frac{dE}{dX} = -\varepsilon \cdot C \cdot E$$

2.5 反応速度式

2.5.1 反応速度の定義と反応速度式の決定について

反応に関与する成分 J の反応速度 Ω_J は、単位時間、単位体積当たりの J の符号つき変化モル数として定義される。ただし Ω_J の符号は、時間経過に伴い J が増加する場合を正とし、減少する場合を負とする。

また成分 A、B、Q、R について



なる量論関係が知られているとき、各成分の反応速度には以下のような関係が成り立つ。

$$-\frac{\Omega_A}{a} = -\frac{\Omega_B}{b} = \frac{\Omega_Q}{q} = \frac{\Omega_R}{r} = \Omega$$

上で示したように Ω だけでも単に反応速度と呼ぶことがある。ここで、J の反応速度 Ω_J が量論式とは無関係であるのに対し、反応速度 Ω には量論式が必要であることに注意する必要がある。

反応速度式を求めるには、次のような手順に従う。

(1) 反応速度をどのような濃度の関数として表すか。すなわち関数形を設定する問題。これには次の二つの方法がある。

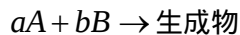
ベキ関数表示...パラメーターとしては、一つの数値定数といくつかの反応次数から成る簡単な表示方法である。

素反応の組み合わせ...パラメーターとしては、いくつかの数値定数を含む。

(2) その反応速度式に含まれるパラメーター（反応速度定数や反応次数）をどのようにして定めるか。すなわち曲線のあてはめ問題。

2.5.2 反応速度のベキ関数表示

つぎの量論式で示される不可逆反応



を考える。任意の成分 J の反応速度 Ω_J はつぎのような濃度に関するベキ関数で表示できるものと仮定する。

$$\Omega_J = k_C (C_A)^\alpha (C_B)^\beta$$

ここで C_A , C_B はおのこの反応物 A, B の濃度である。反応次数 α , β は反応によって定まる定数であり、上式は成分 A に関し α 次、成分 B に関し β 次、全体で $(\alpha + \beta)$ 次の反応と呼ばれる。反応次数は実験によって定められ、量論係数 a , b と一致するとは限らない。もちろん、このように単純なベキ表示による反応次数が得られないこともある。

また速度定数 k_C は温度によって定まり、その反応に固有な定数である。速度定数の単位は濃度に対応する物理量の選び方により異なってくる。例えば分圧を用いた速度式

$$\Omega_J = k_p (p_A)^\alpha (p_B)^\beta$$

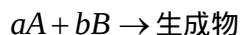
における速度定数 k_p と前述の k_C との間にはつぎの関係が成り立つ。

$$k_C = k_p (RT)^{\alpha+\beta}$$

ただし理想気体を仮定し、 R は気体定数、 T は温度である。

2.5.2 素反応速度式

a 個の A 分子と b 個の B 分子とが つぎに示すように同時に衝突し、反応を生じるとき、



その反応速度 Ω は、確率論的考察から予想されるように

$$\Omega = k(C_A)^a (C_B)^b$$

で示される。このように反応速度式のパラメーターのうち反応次数に当たるものが化学量論式（ただしこの場合には実際の反応機構をも表している）から自動的に決定され、反応速度定数 k のみを未知数として含む反応を素反応 elementary reaction、またその反応速度式を素反応速度式と呼ぶ。

ベキ関数による簡単な反応速度式で説明できないときには、素反応を組み合わせた速度論的な反応モデルを考える。そうすると反応速度式を決定する問題は素反応速度定数 k_i ($i = 1, 2, \dots$) を決める曲線のあてはめ問題に帰着する。

素反応を組み合わせて反応速度式を得ようとする場合には、

どのような素反応機構を選ぶか。

どのようにして素反応速度定数を決定するか。すなわち曲線のあてはめ問題。

といった二つの問題点がある。このうち難しいのは前者である。速度データと反応に関与する物質の種類を知って、速度論的機構を推定するためには、経験による直観力と試行錯誤法 trial and error によるほかはない。

第3章 実験方法

3.1 実験装置

本実験で用いた光反応装置を示す。円筒型のアルミニウム反射板を持つ集中光外部照射型で、100W クリアランプ8個で光をあてると同時に空気を送り込む。また反応容器のまわりは水を流し冷却するとともに紫外線によるフェノールの分解を防いでいる。

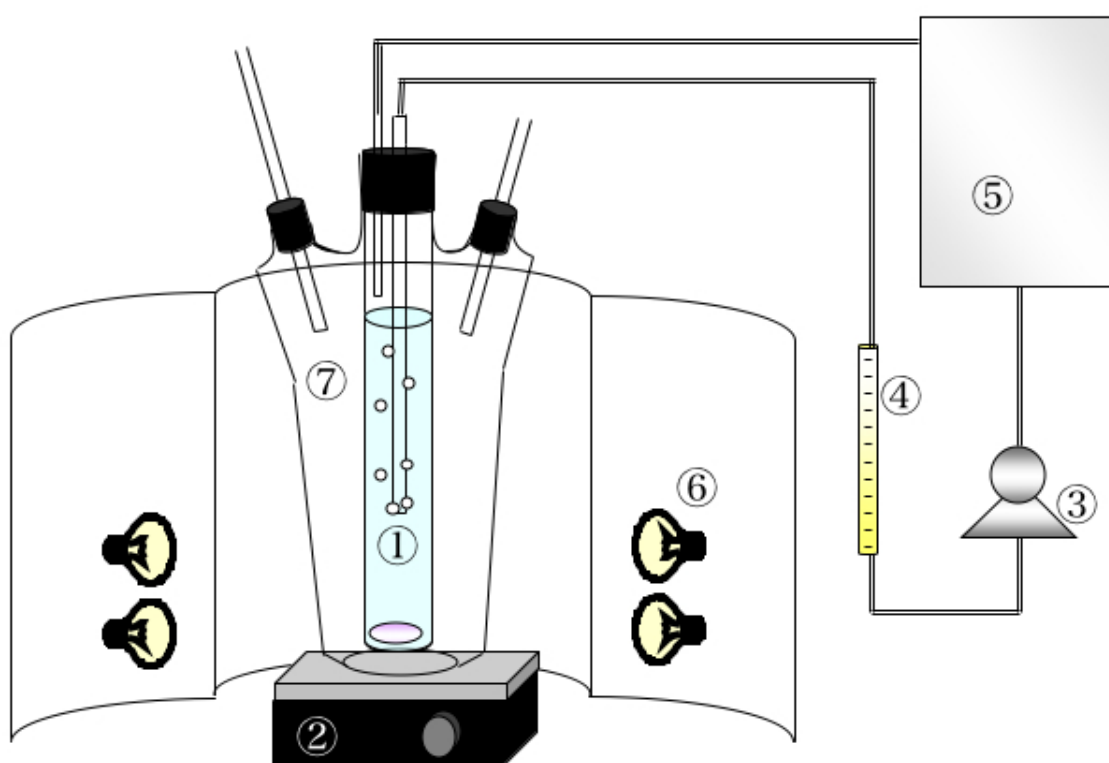
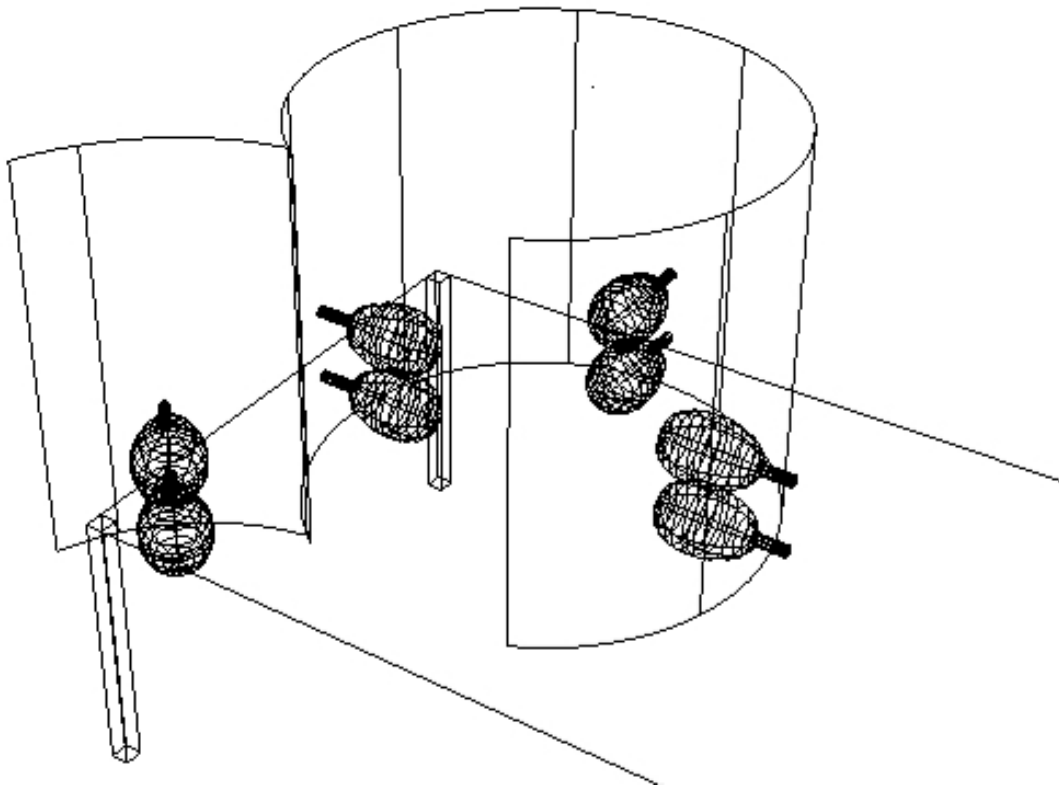
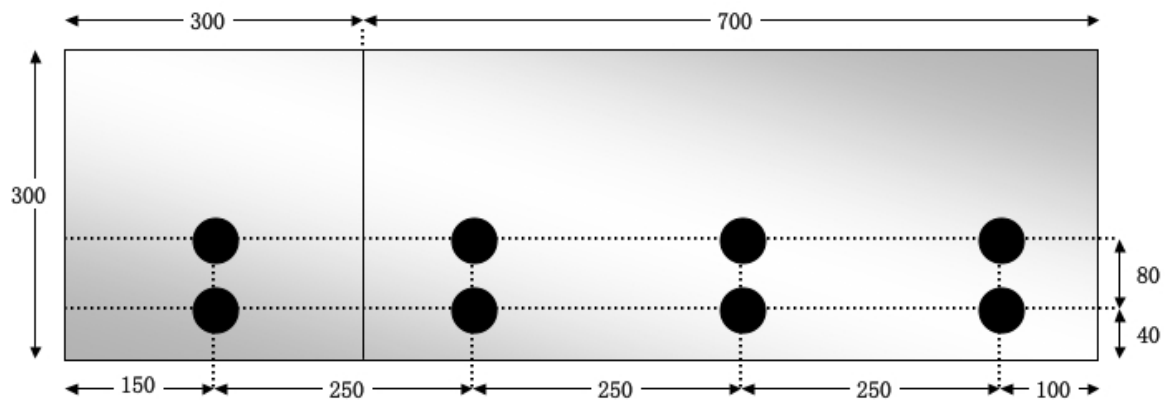
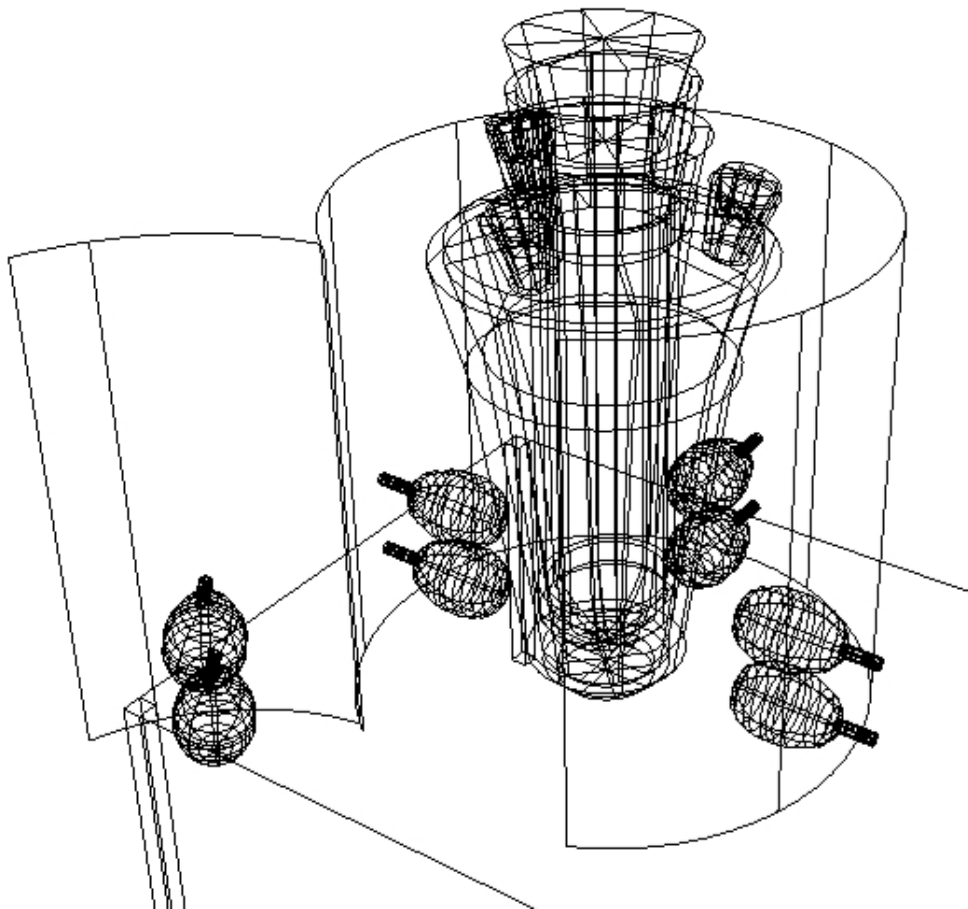
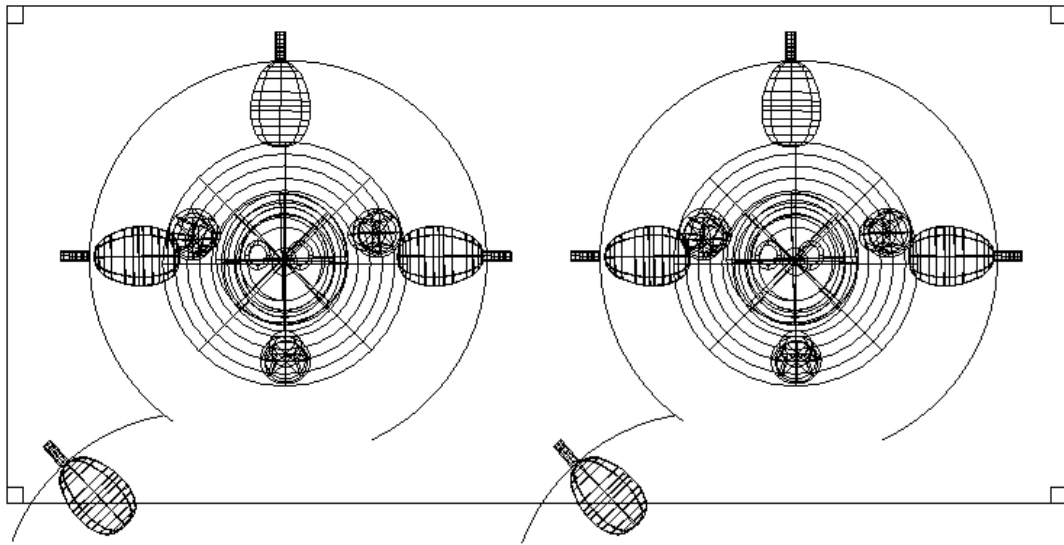


Fig.3.1 Apparatus reaction cell stirrer air pump
flow meter tedlar bag clear lamp & alminum cover cooling water

実験装置設計図



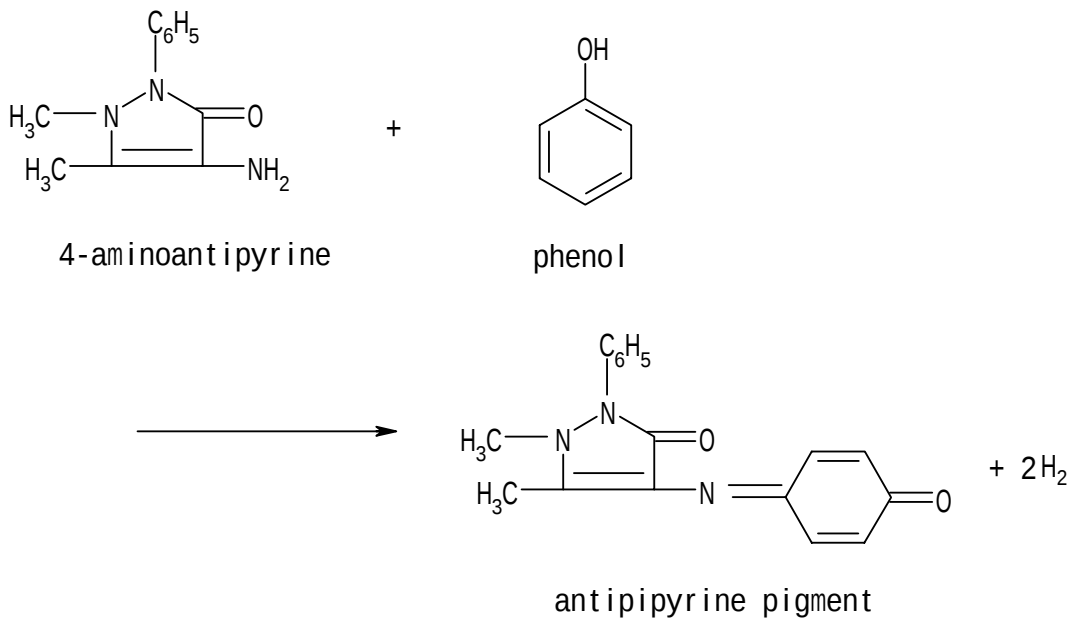


3.2 フェノールの分析

フェノールは秤量により正確な量を知ることはできないので、以下のような方法でフェノール濃度を測定する。

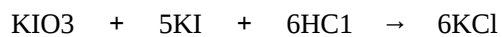
4 - アミノアンチピリン法

フェノールと 4 - アミノアンチピリンおよびフェリシアン化カリウムが $\text{pH} = 10.0 \pm 0.2$ で生成する赤色生成物を吸光法によって定量する方法を使用するため次のような準備実験を行った。

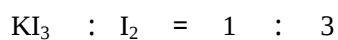


a) N/10 チオ硫酸ナトリウムの正確な濃度

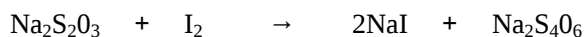
N/10 ヨウ素酸カリウム溶液 25 [ml]をピペットで共栓付き三角フラスコにとり、ヨウ化カリウム約 5[g]と塩酸 5[ml]をピペットで加え、栓をしてからよく振り混ぜて 5 分間放置する。



よってモル比は



次に、水 100[ml]を加え、N/10 チオ硫酸ナトリウムで滴定する。溶液が薄くなったらデンプン溶液でもって終点を見易くする。



よってモル比は



$\text{KIO}_3 \quad x [\text{g}]$ を 100[ml]の水に溶かした時、N/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ のファクター f は次式から求められる。

滴定に要した N/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を $y [\text{ml}]$ とすると、

$$\frac{N}{10} \times \frac{x}{0.3566} \times 25 = \frac{N}{10} \times f \times y$$

$$f = \frac{x}{0.3566} \times \frac{25}{y}$$

準備

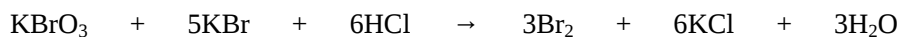
(1) ヨウ素酸カリウムを 120 ~ 140[]で 2 時間乾燥させ、デシケーターで放冷したのち、ヨウ素酸カリウムに対し、0.3566[g]を正確に測り、100[ml]メスフラスコにとり、水で全量を 100[ml]とする。→ N/10 ヨウ素酸カリウム

(2) チオ硫酸ナトリウム 12.42[g]と炭酸ナトリウム 0.2 g とり、500[ml]メスフラスコに入れ、炭酸を含まない水（水を 10 分間煮沸）で全量を 500[ml]とする。

(3) でんぷん 1[g]を水 10[ml]にとかし、熱水 100[ml]に加え、1 分間煮沸する。後に冷却静置して、その上澄液をとる。（保存の際はトルエンを 2、3 滴まぜ、冷暗所に保存する）。

b) フェノールの臭素化

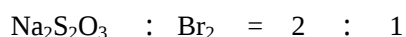
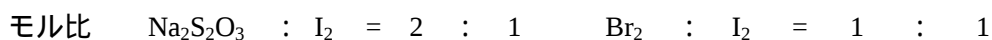
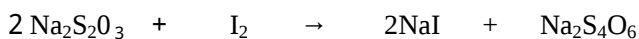
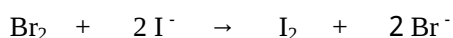
ビーカーにフェノール 50[ml]との臭素酸カリウム - 臭化カリウム溶液 50[ml]と塩酸 5[ml]をピペットでとり、水を 20[ml]加え、よくかき混ぜたのち、10 分間放置する。



よってモル比は



次にヨウ化カリウム 1[g]加え、遊離した I_2 を N/10 チオ硫酸ナトリウムで滴定する。溶液の黄色が薄くなったら、でんぷん溶液を加えて、終点を見やすくする。



すなわち、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、フェノールはそれぞれ 1 価および 6 である。

また、水と臭素酸カリウム - 臭化カリウム溶液 25[ml]で同様に空試験を行う。

以上より、フェノール濃度が次のように計算できる。

空試験で用いたチオ硫酸ナトリウムを A [ml] とし、本試験で用いた量を B [ml] とする。空試験で用いた臭素酸カリウム - 臭化カリウム溶液が本試験の半分であったので、計算上は用いたチオ硫酸ナトリウムの量は 2A [ml] となる。

いま、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ のファクターを f とすると、フェノールの正確な濃度は

$$\text{フェノールのモル数} = \frac{1}{10} \times f \times (2A - B)$$

$$\frac{[\text{N}]}{[\text{ml}]}$$

$$= \frac{1}{10} \times f \times (2A - B) \times 10^{-3} \quad \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ のモル数}$$

$$\frac{[\text{mol/l}]}{[\text{l}]}$$

50 ml 中に含まれるフェノールのモル濃度

$$\text{フェノールの濃度} = \frac{1}{6 \times 10} \times f \times (2A - B) \times 10^{-3} \quad [\text{mol}/50\text{ml}]$$

1 l 中のフェノールのモル濃度

$$\begin{aligned} &= \frac{1000}{50} \times \frac{1}{6 \times 10} \times f \times (2A - B) \times 10^{-3} \quad [\text{mol}/\text{l}] \\ &= \frac{10^{-3}}{3} \times (2A - B) \times f \\ &= 31.37 \times (2A - B) \times f \quad [\text{mg}/\text{l}] \end{aligned}$$

準備

(1) フェノール 1 [g] を水 1 [l] に溶かす。

(2) 臭素酸カリウム 2.784[g] と臭化カリウム 10[g] を水に溶かして全量で 1[l] にする。

c) フェノール検量線の作成

上で述べたフェノール原液を正確に 1/10 に希釈し、全量を 100[ml] としたもの(フェノール標準液) 0.1[mg / ml] を 100[ml] メスフラスコに濃度が、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10[mg / l] となるようにピペットで正確に入れ、水で全量を 100[ml] にする。(フェノール含有量が 5[mg/l] 以上では吸光度が大きく、Lambert - Beer 則に従わなくなるため、検量線の直線性が失われる。

次に、上記の試料をビーカーにあげ、塩化アンモニウム - アンモニア緩衝液を 5[ml] ピペットでとり pH10 に整え、4 - アミノアンチピリン水溶液を 2[ml] ピペットで加え、よく撹拌した後 3 分間放置する。フェリシアン化カリウム水溶液 2[ml] をピペットで加え、十分に撹拌した後 5 分間放置する。これにより試料は赤色を呈する。

分光光度計を用い、対照液をフェノールの入っていない試料(蒸留水)とし、零点補正を行った後、波長 510[nm] で吸光度を測定する。縦軸に吸光度、横軸にフェノールの濃度を取り、検量線を書く

準備

(4) フェノール 1[g]を水 1[l]に溶かす。

(5) 臭素酸カリウム 2.784[g]と臭化カリウム 10[g]を水に溶かし全量で 1[l]とする。

(6) Michealis の緩衝液とよばれる緩衝液の一つ。0.1N 塩化アンモニウムと 0.1N アンモニア水を混合して作り、この二つの緩衝剤のモル比で pH の値が決定される。本研究では pH10 付近に整えるため、塩化アンモニウム 33.75[g]を共栓付きメスシリンダに入れ、アンモニア水 285[ml]を加え水で全量を 500[ml]とした。

(7) 4 - アミノアンチピリン ($C_{11}H_{13}N_3O$ 、moIwt ; 203.24 2[g]を 100[ml]メスフラスコに入れ、水で全量を 100[ml]とする。 この溶液は約 1 週間で新しいものと取り替える必要がある。

(8) フェリシアン化カリウム ($K_3Fe(CN)_6K$ 、moIwt ; 329.26 8.4[g]を 100[ml]メスフラスコに入れ水で全量を 100[ml]とする。約 5 - 7 日で暗赤色になるので新しく調合する。

* 4 - アミノアンチピリン水溶液、フェリシアン化カリウム水溶液が存在しても吸光度の測定結果は変わらない。

フェノールの検量線を次図に示す。

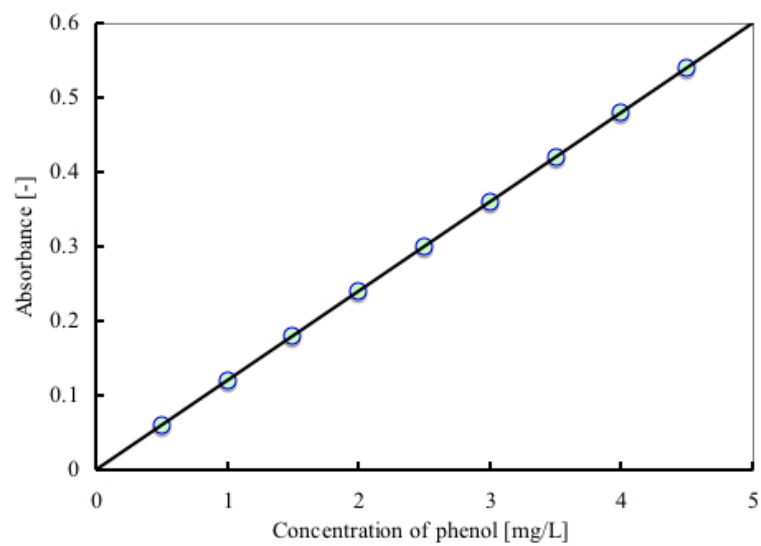


Fig.3.2.1 analytical curve of Spectrophotometer

$$\text{フェノールの濃度} = \frac{1}{0.00116} \times \text{吸光度}$$

偏差：±0.3%

3.3 実験方法

・実験器具

ビーカー (100, 200ml) 光化学反応容器、メスフラスコ (透明 100ml) メスシリンダー (500ml) ホールピペット (1, 2, 5ml) 薬匙、薬包紙、ゴムピペット、電球 (東芝クリアランプ 100w)

・実験試薬

フェノール (和光製試薬特級) フラーレン (C_{60} : 70%, C_{70} : 25%) 塩化アンモニウム (和光製試薬一級) アンモニア水 (和光製試薬特級) 4 - アミノアンチピリン (和光製試薬特級) フェリシアン化カリウム (和光製試薬特級)

・実験装置

電子天秤、マグネチックスターラー (MSR - 10S、MSR - 10 理工科学産業) エアerpump (Iwaki 製) 分光光度計 (HITACHI U-1100) 溶存酸素計

・実験方法

(1) フェノール原液^{a)}をあらかじめ作っておく。

(2) 実験に必要なフェノール濃度の溶液を作り、反応容器に入れる。

(フェノール原液 10ml とり全量で 500[ml]にすれば、200[mg/l]となる。)

(3) 作った溶液にフラーレンを入れ、フラーレンに効率よく光を当てるため 10 分間攪拌する。

(4) 溶存酸素濃度を飽和させるために、約 15 分間バブリングさせる。

(5) 0[h] (初期濃度) の試料を採取し、ライトをつけ、測定を開始する。温度があがり、フェノールの蒸発を防ぐために冷却管をつけ、循環式にして、水温を一定にする。

(6) 反応開始後、1, 2, 3, 4, 5, 8, 24 時間ごとに試料を採取する。フラーレンと水溶液を分けるために遠心分離機を用いる。

(7) 4-アミノアンチピリン法^{o)}でフェノール濃度を測定する。

試料 1[ml]を 100[ml]メスフラスコに入れ、全量で 100[ml]にする。試料をビーカーにあけ、塩化アンモニウム - アンモニア緩衝液 5[ml]を加え攪拌し、5 分間放置する。次に、その試料に 4-アミノアンチピリン 2[ml]加え攪拌し、3 分間放置する。そして、フェリシアン化カリウム 2[ml]加え攪拌し、5 分間放置する。

(8) 分光光度計を用い、510[nm]で測定する。

- a) フェノール 5[g]をフラスコに入れ水で全量を 500[ml]にする (10[g/l])。
- b) C_{60} が 70%、 C_{70} が 30%である。
- c) フェノールの分析を参照。

第4章 実験結果

(1) フラーレンをフェノール溶液にいれずに空気を流し且つ光を照射しても反応は生じなかった。

(2) フラーレンをフェノール溶液にいれ、空気を送らず（密閉系）に光を照射しても反応は生じない。

(3) フラーレンをフェノール溶液にいれ光を照射せずに空気を流しただけでも反応は生じない。

即ち分解反応は空気（酸素）、可視光、フルーレンが存在した時に生じると考えられる。よって以降の実験は酸素濃度、光量、フルーレン量を変えて実験を行う。

4. 1 濡れの影響

4. 1. 1 未使用フルーレン

未使用のフルーレンを 2.0g/L、4.0g/L、6.0g/L と変化させ、光量を 400W と 800W の2段階を用いてフェノール濃度の減少に与える影響を調べたのが Fig. 4.1 である。Fig. 4.1 が示すように光量が大きいほど、またフルーレン量が多いほどフェノール濃度の減少が見られることがわかる。ここで 800W での 4.0g/L および 6.0g/L でフェノール濃度の減少に大差が見られなかったのは、未使用のフルーレンは疎水性が強くダメになってしまうため表面積の減少がおり反応効率が落ちたと考えられる。

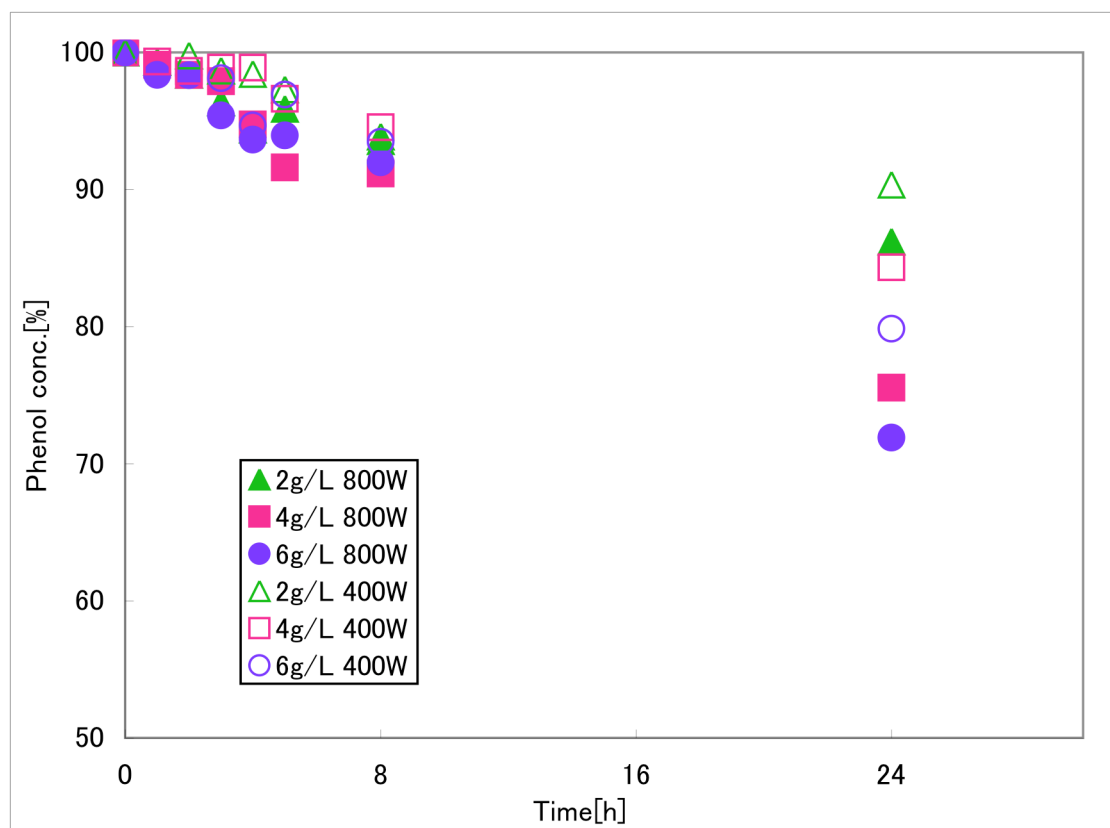


Fig.4.1 The amount of residual phenol with new fullerene

4. 1. 2 一回使用済みフラーレン

一回使用済みのフラーレンを 2.0g/L、4.0g/L、6.0g/L と変化させ、光量を 400W と 800W の 2 段階を用いてフェノール濃度の減少に与える影響を調べたのが Fig. 4.2 である。未使用のフラーレンに対して一回使用済みのフラーレンではダメになることはなかった。そのため Fig. 4.2 が示すように光量が大きいほど、またフラーレン量が多いほどフェノール濃度の減少が見られる。

しかし、未使用フラーレンと比較してみると 6 g/L のフラーレンについて分解率が大きく向上した。これは未使用フラーレンは疎水性が非常に強く、水に馴染みにくいことから物質移動が起こりにくくなり反応性が落ちていたが一度使用したことによって馴染み易くなり分解反応効率が上がったと考えられる。

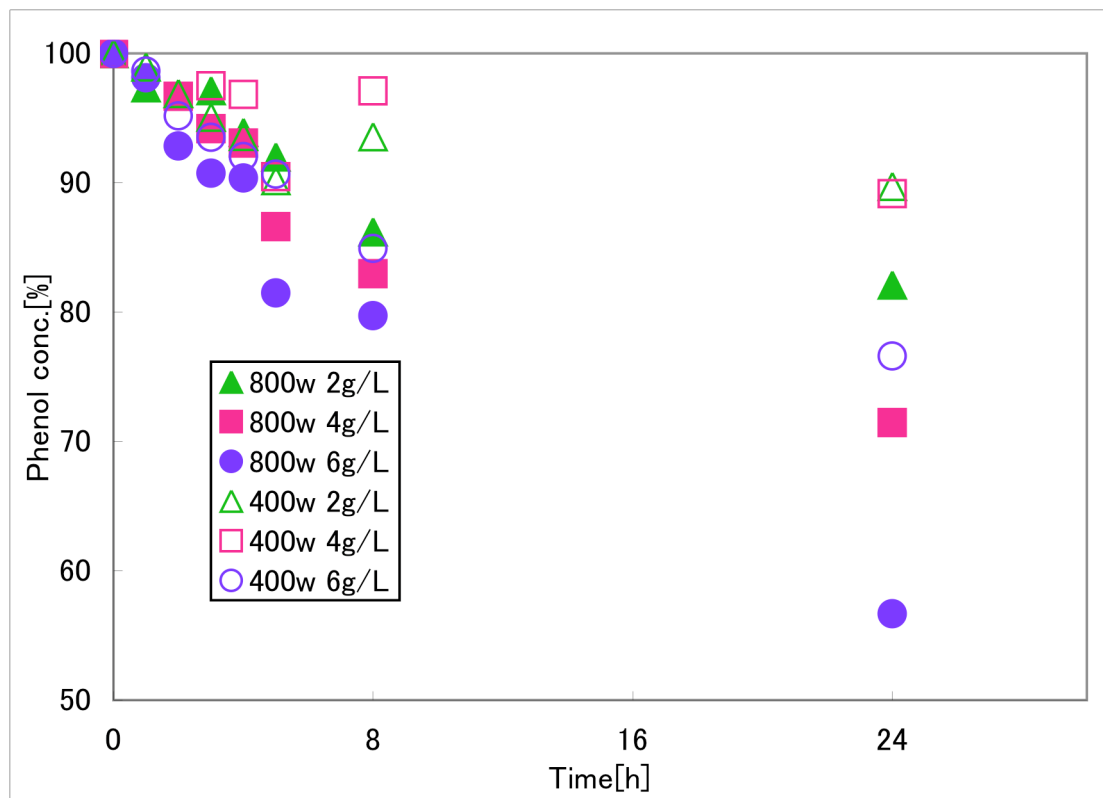


Fig.4.2 The amount of residual phenol with fullerene used once

4. 1. 3 二回使用済みフラーレン

二回使用済みのフラーレンを 2.0g/L、4.0g/L、6.0g/L と変化させ、光量を 400W と 800W の 2 段階を用いてフェノール濃度の減少に与える影響を調べたのが Fig. 4.3 である。一回使用済みのフラーレン同様に二回使用済みフラーレンもダメになることはなかった。そのため Fig. 4.3 が示すように光量が大きいほど、またフラーレン量が多いほどフェノール濃度の減少が見られることがわかる。

4. 1. 2 の結果からもフラーレンの濡れが影響を及ぼしていることになり、一度濡れたフラーレンはフェノール減少率に差が見られず触媒としての耐久性も数回の範囲であればあることが読みとれる。

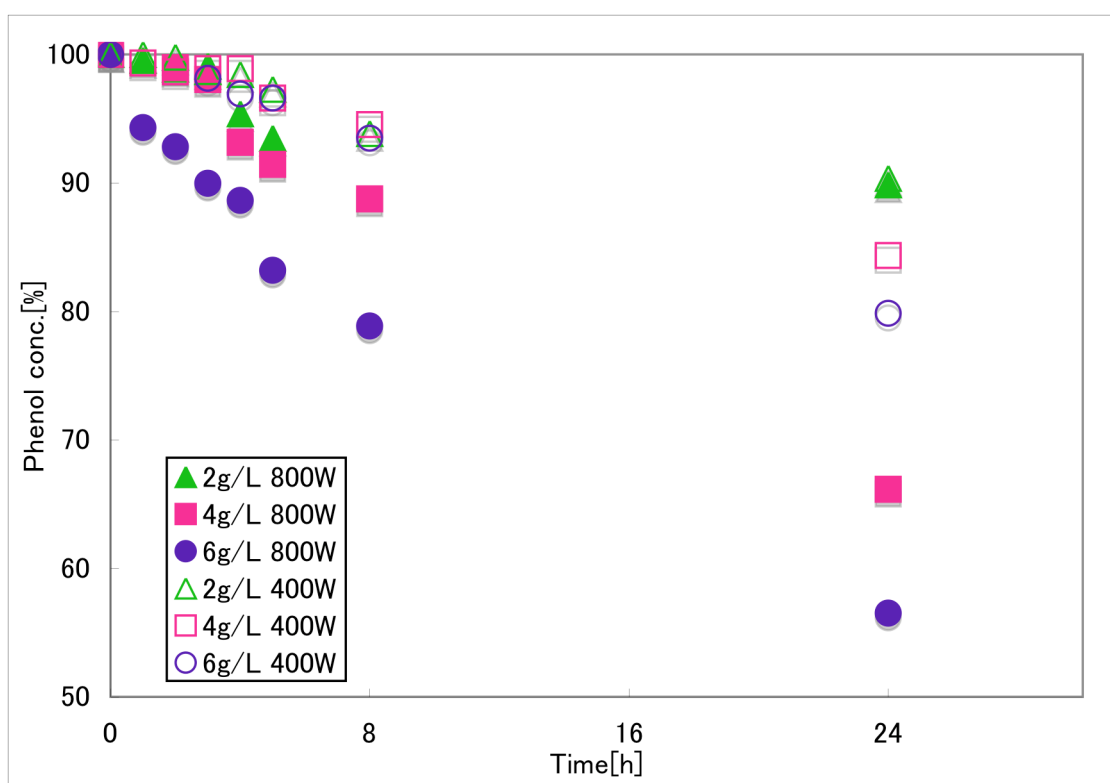


Fig.4.3 The amount of residual phenol with fullerene used twice

4. 2 分圧の影響

酸素濃度を 4mg/L、8mg/L、フラーレン量を 2.0g/L、4.0g/L、6.0g/L と変化させて実験を行った。Fig. 4.4 に示すように酸素濃度を下げることによってフェノールの減少率は落ちたことがわかる。

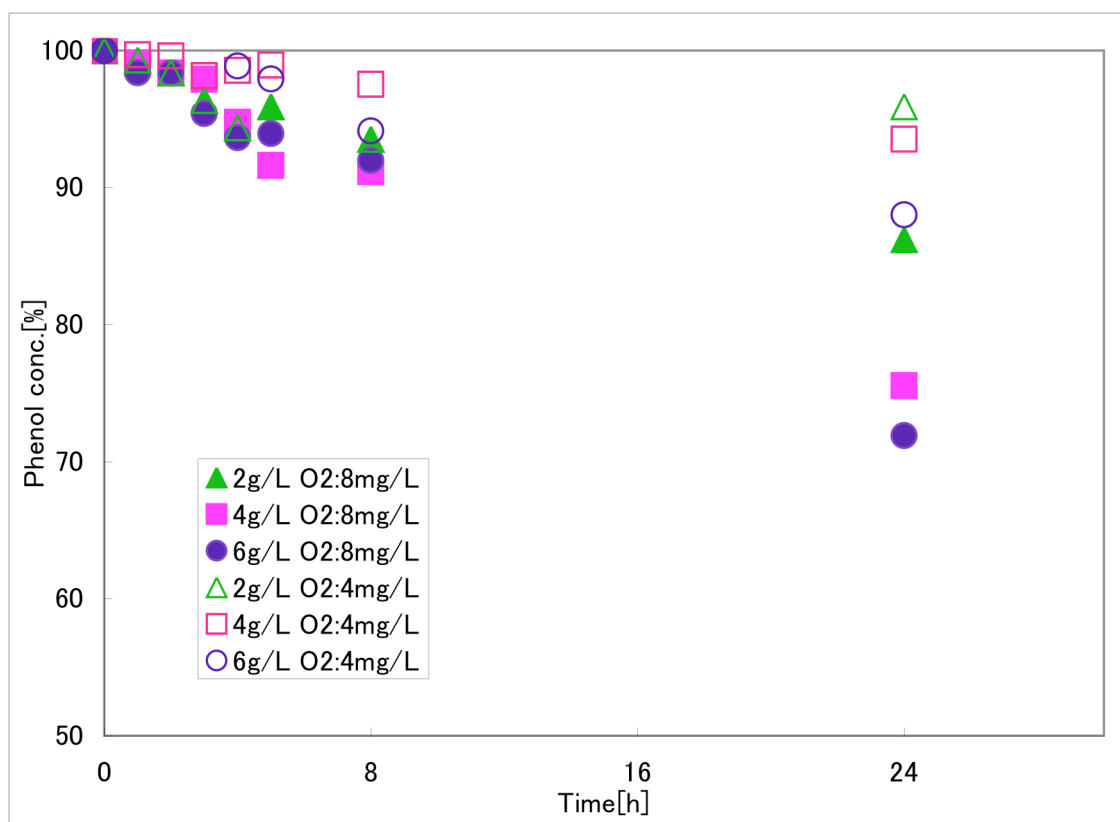


Fig.4.4 Influence of partial pressure

第5章 反応速度式の決定

5. 1 反応機構

反応機構として次のものが考えられる。



ここでF：フラレーン、P：フェノール、B：生成物である。

フェノール分解速度に影響を与える因子として、フラレーン濃度、酸素濃度（分圧）、光量が考えられる。

5. 2 反応速度式と反応速度定数の決定

初回使用フラーレン、800W時の0～4時間までのフェノール初期分解速度を Fig. 5. 2. 1 の近似直線の傾きより求めた。

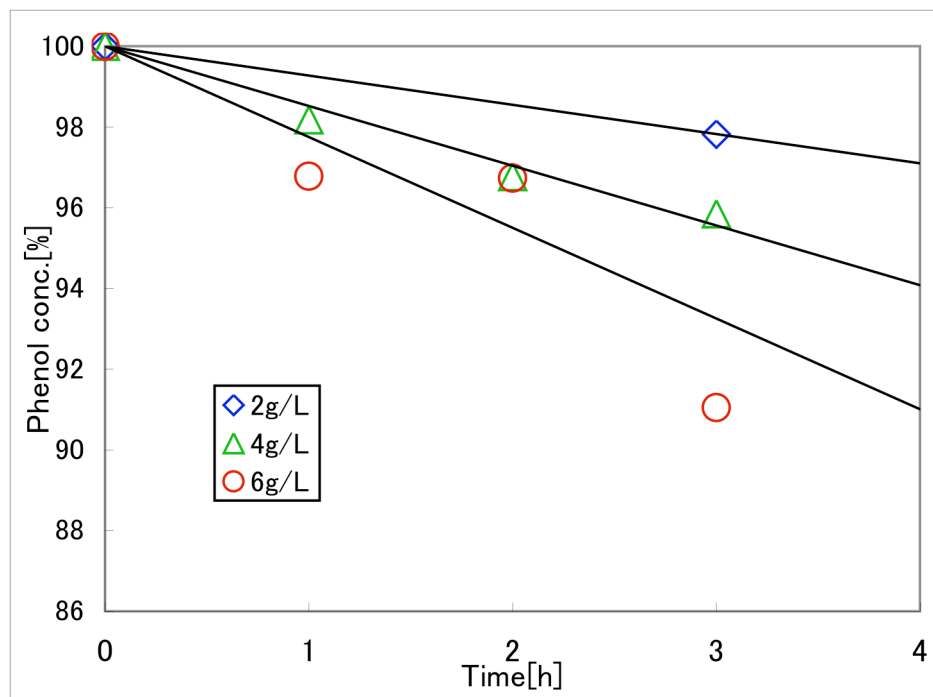


Fig.5.2.1 Initial reaction rate at 800W clear lamps

次に Fig.5.2.1 の反応速度 Ω を縦軸にとりフラーレン濃度の変化に対する変化をみたのが Fig.5.2.2 である。

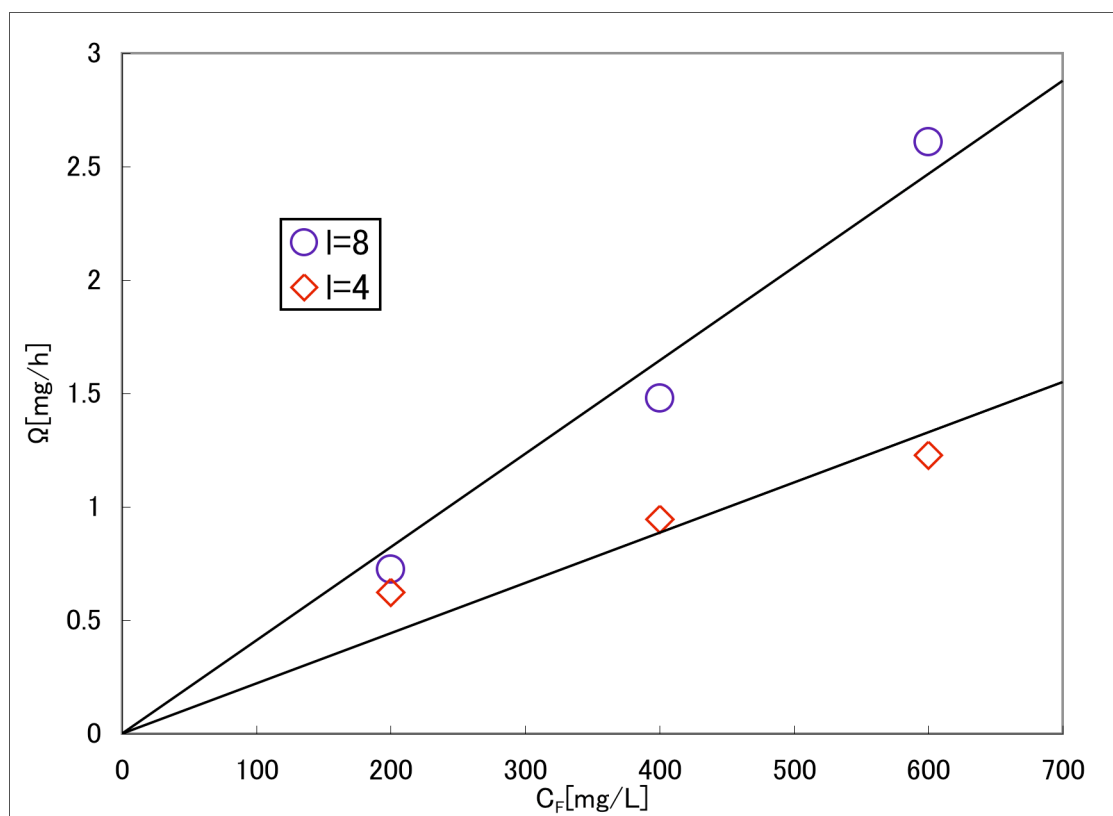


Fig.5.2.2 Relationship between initial reaction rate and concentration of fullerene.

同様に反応速度 Ω を縦軸にとり酸素濃度の変化に対する変化をみたのが Fig.5.2.3 である。

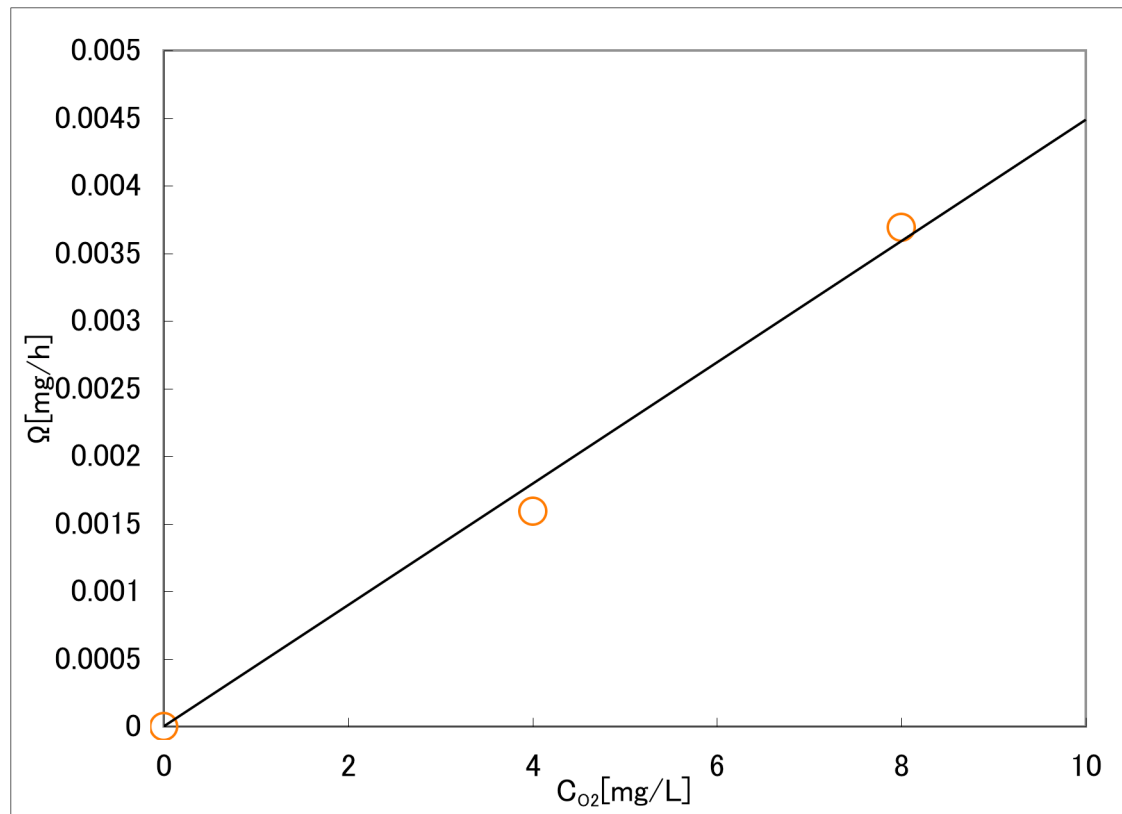


Fig.5.2.3 Relationship between initial reaction rate
and concentration of O_2 .

ここで、反応速度は酸素濃度及び光量、フラーレン量に比例していることがわかる。これらの因子をもとに反応速度式を考えると

$$\frac{dC_p}{dt} = k I W_F C_{O_2} \quad (5.2)$$

ここで k : 反応速度定数、 I : クリアランプのエネルギー[J]、 C_p : フェノール濃度[mg/L]、 W_F : フラーレン濃度[mg/L]、 C_{O_2} : 酸素濃度（分圧）[mg/L]

ここで I は次式によって表される。

$$I = l I_0 \quad (5.3)$$

I_0 : クリアランプ 1 個あたりのエネルギー[J]、 l : クリアランプの個数[p]。

ここで反応速度定数 k を求めるため

横軸にクリアランプの個数を取り、縦軸に $\frac{dC_p}{dt} / C_F$ をとると

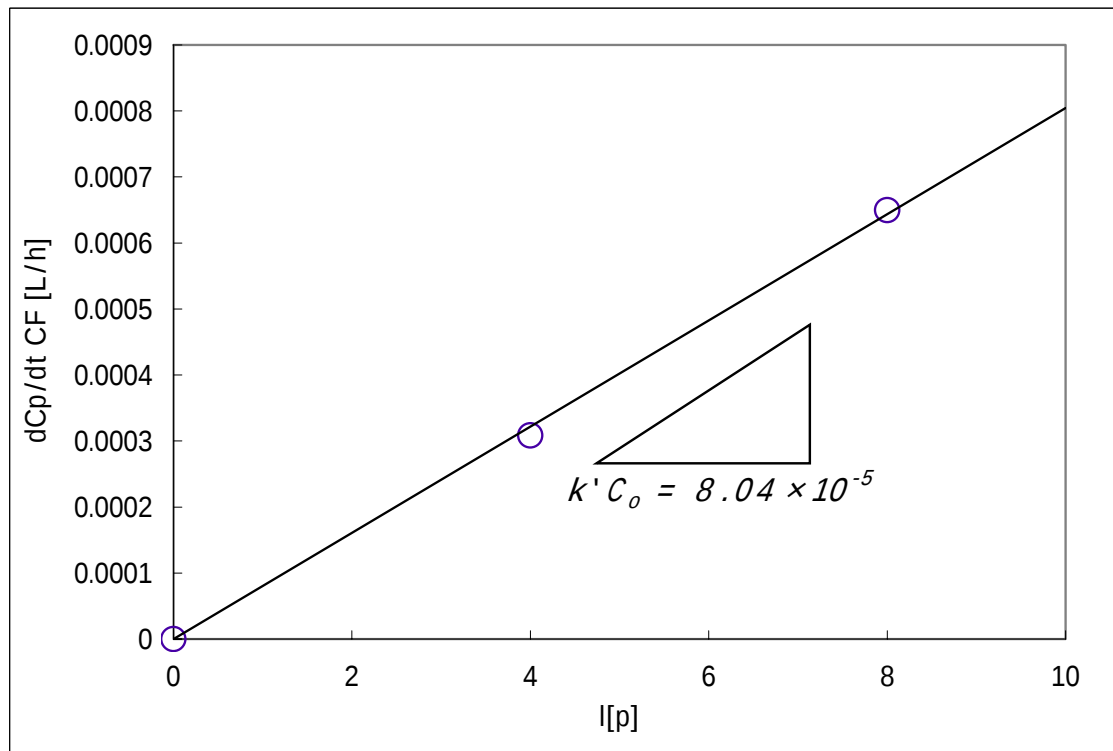


Fig.5.2.4 Relationship between $l[p]$ and Ω/C_F

Fig.5.2.4 の近似直線の傾きより $k' C_o = 8.04 \times 10^{-5}$ となる。

ここで $k' = k \times I_o$

$I_o = 100 [J]$ であるので、

$k = 1.01 \times 10^{-7}$ となる。

この値を (Eq5.2) に代入し実験値との相関をみた。

相関線を Fig.5.2.5 ~ 5.2.9 に実線で示した。

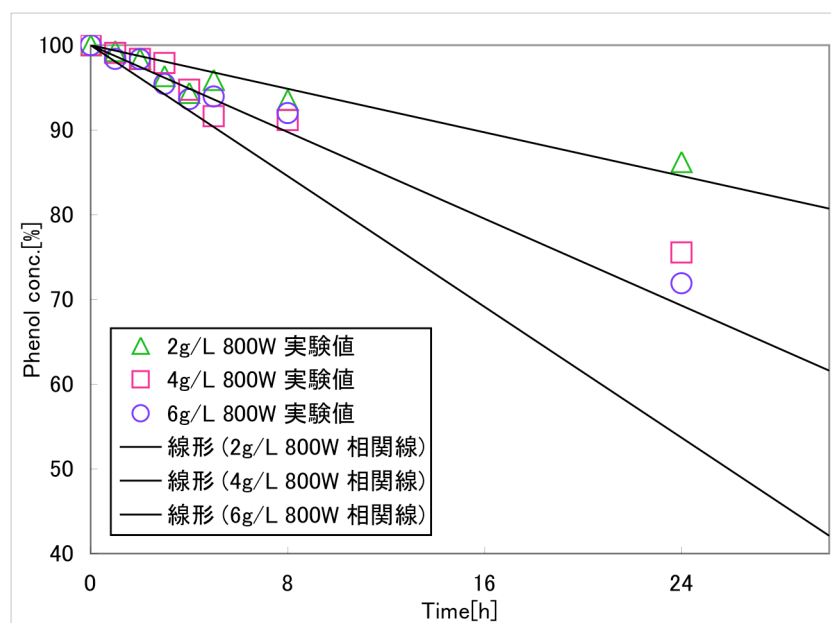


Fig.5.2.5 Experiment value and calculation value it correlated with new fullerene , eight lamps

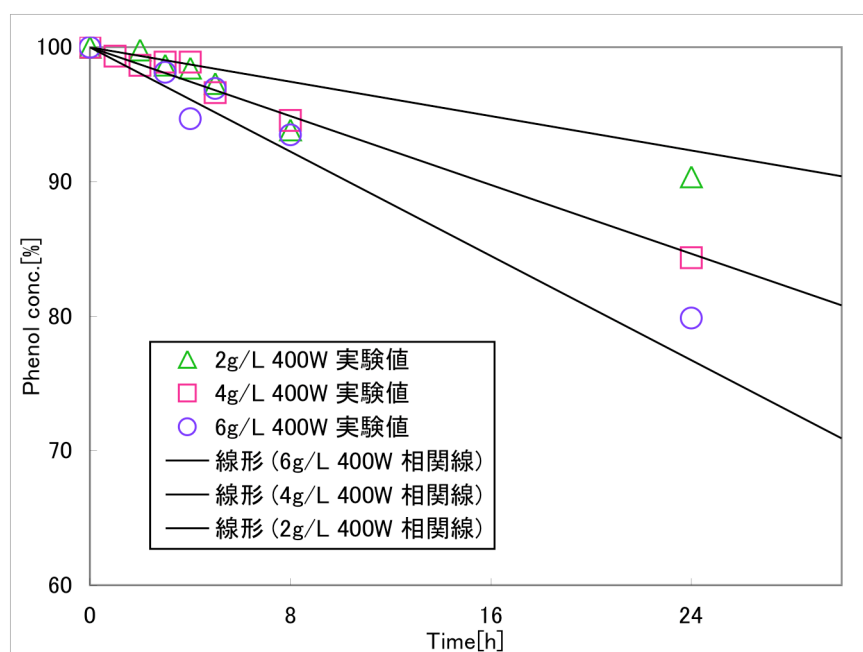


Fig.5.2.6 Experiment value and calculation value it correlated with new fullerene , four lamps

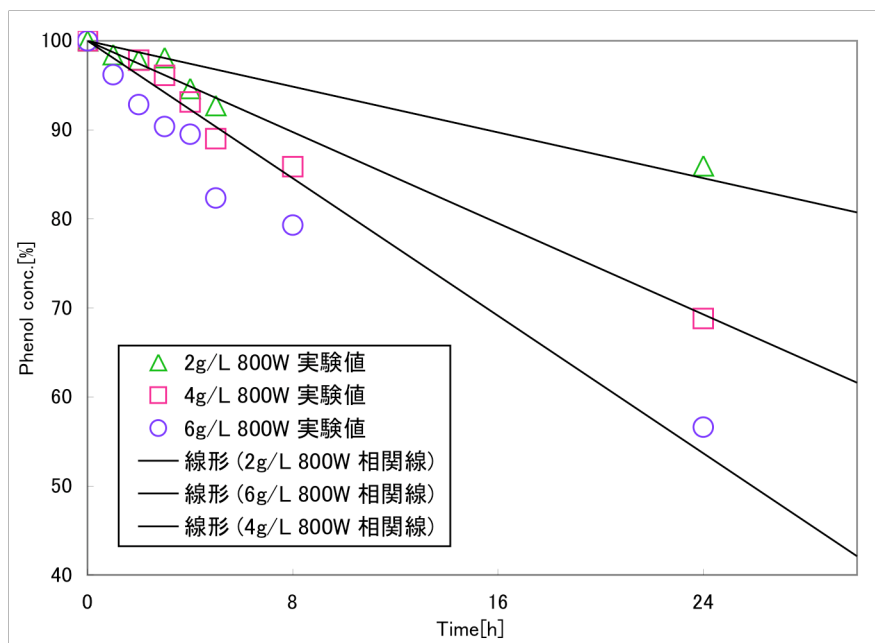


Fig.5.2.7 Experiment value and calculation value it correlated with used fullerene , eight lamps

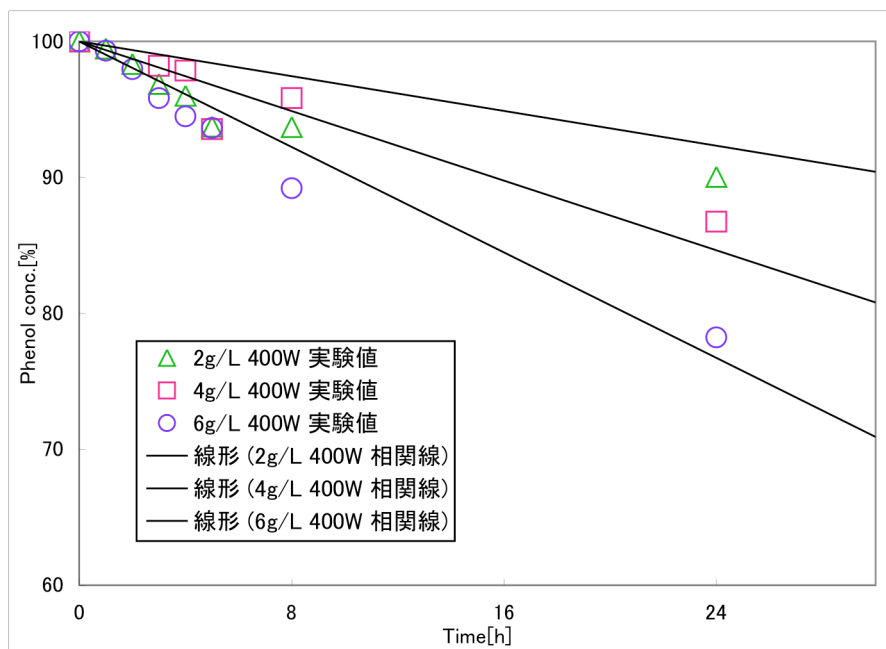


Fig.5.2.8 Experiment value and calculation value it correlated with used fullerene , four lamps

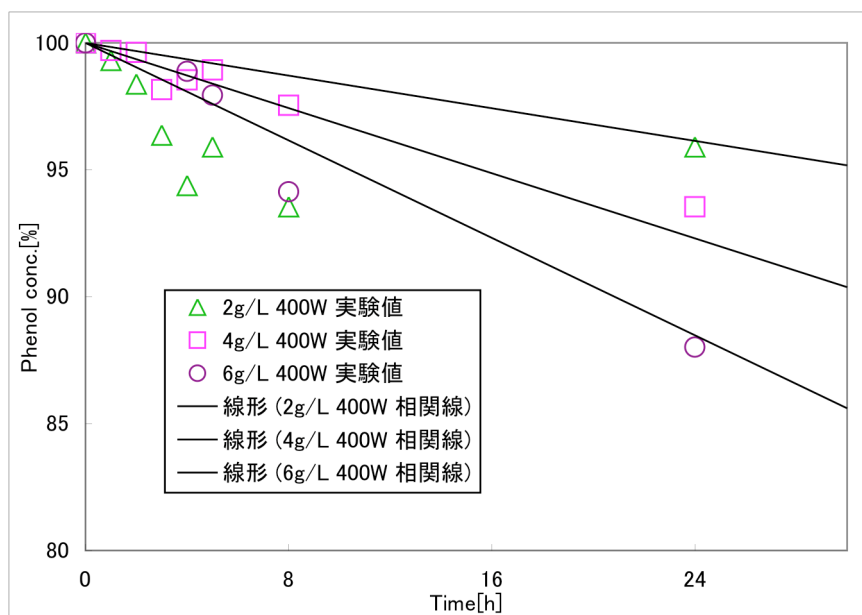


Fig.5.2.9 Experiment value and calculation value it correlated which considers partial pressure

Fig.5.2.5～5.2.9 までの実験値と計算値との偏差[%]を Table5.2.1～5.2.4 に示した。

Table.5.2.1 deviation of experimental value from calculated value(fig.5.2.5,fig.5.2.6)

	未／800w	分圧 8mg/L		未／400w	分圧 8mg/L	
	2000mg/L	4000mg/L	6000mg/L	2000mg/L	4000mg/L	6000mg/L
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1	0.05	0.37	0.31	0.33	0.03	0.98
2	0.34	0.93	2.21	0.43	0.06	2.67
3	1.70	1.74	1.21	0.37	0.82	1.04
4	3.05	0.12	1.36	0.28	1.46	1.44
5	0.88	1.98	3.60	1.10	0.19	1.79
8	1.31	1.41	7.43	3.58	0.33	1.24
24	1.64	6.27	18.23	1.96	0.30	3.14
ave=	1.12	1.60	4.29	1.01	0.40	1.54

Table 5.2.2 deviation of experimental value from calculated value(fig.5.2.7,fig.5.2.8)

	済 1 / 8 0 0 w	分圧 8mg/L			済 1 / 4 0 0 w	分圧 8mg/L	
	2000mg/L	4000mg/L	6000mg/L		2000mg/L	4000mg/L	6000mg/L
0	0.00	0.00	0.00		0.00	0.00	0.00
1	0.05	0.37	0.31		0.33	0.03	0.98
2	0.34	0.93	2.21		0.43	0.06	2.67
3	1.70	1.74	1.21		0.37	0.82	1.04
4	3.05	0.12	1.36		0.28	1.46	1.44
5	0.88	1.98	3.60		1.10	0.19	1.79
8	1.31	1.41	7.43		3.58	0.33	1.24
24	1.64	6.27	18.23		1.96	0.30	3.14
ave=	1.12	1.60	4.29		1.01	0.40	1.54

Table 5.2.3 deviation of experimental value from calculated value(fig.5.2.7,fig.5.2.8)

	済 2 / 8 0 0 w	分圧 8mg/L			済 2 / 4 0 0 w	分圧 8mg/L	
	2000mg/L	4000mg/L	6000mg/L		2000mg/L	4000mg/L	6000mg/L
0	0.00	0.00	0.00		0.00	0.00	0.00
1	0.18	1.90	3.77		0.33	0.03	0.98
2	0.15	1.53	3.32		0.43	0.06	2.67
3	1.04	1.89	4.23		0.37	0.82	1.04
4	2.04	1.71	3.64		0.28	1.46	0.82
5	3.30	2.17	7.15		1.10	0.19	1.46
8	20.03	1.00	5.69		3.58	0.33	1.24
24	5.29	3.13	2.83		1.96	0.30	3.14
ave=	4.00	1.66	3.83		1.01	0.40	1.42

Table 5.2.4 deviation of experimental value from calculated value(fig.5.2.9)

	未 / 8 0 0 w	分圧 4mg/L	
	2000mg/L	4000mg/L	6000mg/L
0	0.00	0.00	0.00
1	0.53	0.02	2.54
2	1.30	0.26	4.64
3	3.15	0.88	2.57

4	4.97	0.17	0.80
5	3.29	0.54	0.34
8	5.17	0.11	2.03
24	0.23	1.25	0.47
ave=	2.33	0.40	1.67

第6章 結言

フラーレン(C60-C70)光触媒を増感剤として用いることでフェノールの光酸化分解を行った。その結果、フェノールの分解反応速度はフラーレン量、光量、酸素濃度に比例することがわかった。そしてこの実験結果を説明する反応速度式を提案し、その反応速度定数 k を求めた。

$$\frac{dC_p}{dt} = 1.01 \times 10^{-7} W_F I C_{O_2}$$

I : クリアランプのエネルギー[J]、 C_p : フェノール濃度[mg/L]、 W_F : フラーレン量[mg/L]、 C_{O_2} : 酸素濃度(分圧) [mg/L]

実験結果と本反応速度式からもフェノール分解に酸素濃度の影響が大きく関与していることが示せる。

しかし本研究では温度を一定にして行ったため温度変化による反応速度を考慮にいれていない。またフラーレンは疎水性が非常に強く、水に馴染みにくいことから物質移動が起こりにくくなり反応性が落ちることも考えられる。馴染みをよくするために超音波を用いる方法などが考えられる。

参考文献

- 1) 佐藤千晶, “可視光触媒としてのフラーレンによる微量フェノール水溶液の分解”, 法政大学卒業論文 (2003)
- 2) 柳直美, “C60 を光触媒として用いた排水中のフェノールの光分解処理についての研究”, 東京家政大学卒業論文 (2003)
- 3) Tajima, Y, “Photo-oxidation induced polycondensation mechanism for photocuring resin”, *Kagakukougaku Ronbunshu*, 25(6), 873-877 (1999)
- 4) A. M. Braun, M. T. Maurette and E. Oliveros, “PHOTOCHEMICAL TECHNOLOGY”, WILEY, New York (1986)
- 5) 城塚正、西海英雄, “反応工学演習〔特〕〔監〕”, 昭晃堂, 東京 (2003)
- 6) 大谷文章, “光触媒のしくみがわかる本”, 技術評論社, 東京 (2003)
- 7) Lianying Wang, Xingtang Zhang, “The photo-electronic transfer across membrane between C60 and CdS nanoparticles”, *Chemical Physics Letters*, 372, 331-335 (2003)
- 8) E. Naffrechoux, S. Chanoux, C. Petrier and J. Suptil, “Sonochemical and photochemical oxidation of organic matter”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 7(4), 255-259 (2000)

謝辞

本研究を行うにあたり終始ご指導下さいました、物質化学科 西海英雄 教授に敬意を表すと共に、心から深く感謝いたします。

本研究を私と共同で遂行してくれた 西海研究室 山内美紀 氏に深く感謝いたします。また、数々の助言をくださった 西海研究室 修士2年 大谷久美 氏, 修士2年 矢野智裕 氏, 修士1年 三枝悠 氏, 修士1年 平嶋隆伯 氏, 学部4年 石井一弥 氏, 学部4年 加藤智美 氏, 学部4年 久保田寿宣 氏, 学部4年 森田仁計 氏, 学部4年 森田修 氏, 技術委託 須山右石 氏に、厚く御礼申し上げます。

最後になりましたが、西海研究室の皆様に謝意を表します

記号

D = Dye

D* = Excited Dye

A = Digestive

k = Reaction rate constants [h^{-1}]

t = Time [h]

$\square$ = Reaction rate [mg/h]

f = $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$'s factor

F = Fullerene

F* = Excited Fullerene

P = Phenol

B = Products

I, I_0 I = light intensity [J]

W_F = Weight of Fullerene [mg/L]

C_{O_2} = Concentration of Oxygen [mg/L]

C_P = Concentration of Phenol [mg/L]

l = Numver of clear lamps [p]

Appendix

Fig 4.1

反応時間[h] ／フラーレン 量[g/L]	2g/L	4g/L	6g/L	2g/L	4g/L	6g/L
0.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
1.00	99.31	99.09	98.38	100.01	99.33	100.01
2.00	98.38	98.37	98.35	99.79	98.66	100.73
3.00	96.37	97.90	95.42	98.67	98.90	98.13
4.00	94.38	94.76	93.64	98.44	98.90	94.68
5.00	95.90	91.62	93.95	97.30	96.61	96.94
8.00	93.55	91.17	91.99	93.86	94.55	93.48
24.00	86.21	75.55	71.91	90.36	84.34	79.86

Fig.4.2

反応時間[h] ／フラーレン 量[g/L]	2g/L	4g/L	6g/L	2g/L	4g/L	6g/L
0	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
1	97.36	101.86	98.11	98.95	101.43	98.63
2	96.90	96.67	92.86	96.91	103.02	95.19
3	97.12	94.18	90.75	95.08	97.50	93.52
4	93.90	93.07	90.38	93.58	96.83	92.03
5	92.01	86.60	81.49	90.19	90.47	90.66
8	86.22	82.98	79.72	93.56	97.10	84.92
24	82.10	71.45	56.68	89.73	89.15	76.61

Fig.4.3

反応時間[h] ／フラーレン 量[g/L]	2g/L	4g/L	6g/L	2g/L	4g/L	6g/L
-----------------------------	------	------	------	------	------	------

0	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
1	99.53	100.62	94.30	100.01	99.33	100.01
2	98.86	98.97	92.82	99.79	98.66	100.73
3	99.11	98.05	89.98	98.67	98.90	98.13
4	95.38	93.17	88.64	98.44	98.90	96.94
5	93.48	91.43	83.20	97.30	96.61	96.61
8	114.88	88.76	78.87	93.86	94.55	93.48
24	89.86	66.15	56.51	90.36	84.34	79.86

Fig.4.4

反応時間[h] ／フラーレン 量[g/L]	2g/L	4g/L	6g/L	2g P1/2	4g P1/2	6g P1/2
0	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
1	104.86	99.09	98.38	99.31	99.70	102.06
2	102.04	98.37	98.35	98.38	99.62	103.68
3	98.91	97.90	95.42	96.37	98.16	101.13
4	99.33	94.76	93.64	94.38	98.55	98.88
5	94.24	91.62	93.95	95.90	98.93	97.94
8	94.19	91.17	91.99	93.55	97.54	94.13
24	84.36	75.55	77.12	95.90	93.55	88.01

Fig.5.2.7&Fig.5.2.8

反応時間[h] ／フラーレン 量[g/L]	2g/L	4g/L	6g/L	2g/L	4g/L	6g/L
0	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
1	98.45	101.24	96.21	99.48	100.38	99.32
2	97.88	97.82	92.84	98.35	100.84	97.96
3	98.11	96.11	90.37	96.88	98.20	95.83
4	94.64	93.12	89.51	96.01	97.86	94.48

5	92.74	89.02	82.35	93.74	93.54	93.64
8	100.55	85.87	79.29	93.71	95.82	89.20
24	85.98	68.80	56.60	90.04	86.75	78.24