

酸化チタン光触媒反応によるメチレンブルーと メチルレッドの退色

中井 洋介

京都産業大学大学院工学研究科情報通信工学専攻

浜松 慧輔

京都産業大学工学部情報通信工学科

坪井 泰住

京都産業大学コンピュータ理工学部

1. はじめに

光触媒は、光を照射することにより光触媒活性（光触媒反応）を示す物質の総称である [1]。光触媒反応の利用から、水中や大気中の汚染物質に光触媒を接触させ太陽光または照明の光を当ることにより、汚染物質を分解でき汚染した水や大気を浄化できる。光触媒反応は、太陽光や照明を利用するため、環境への悪い影響を少なくして環境浄化に役立つ。

光触媒反応利用による環境浄化のしくみは、次の通りである。

光触媒にそのバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーをもつ光を照射すると、伝導帯に電子が生成され価電子帯に正孔が生成される。励起された電子は、正孔と再結合せず光触媒表面の酸素と還元反応し活性酸素のスーパーオキシドアニオン ($\cdot O_2^-$) を生成する。一方、正孔は水と酸化反応し水酸ラジカル ($\cdot OH$) を生成する。これらの活性酸素は、非常に強い酸化分解力を持つため、アンモニアやタバコに含まれるアセトアルデヒドなどの有機分子を分解し、二酸化炭素等の無害物に変える。例えば、水酸ラジカルは、有機物を構成する分子中の C-C、C-H、C-N、C-O、O-H、N-H 等のエネルギーよりはるかに大きいため、これらの結合を切断する。その結果、有機物が分解される。有害な有機分子の分解により汚染された水や空気の浄化となる。代表的な光触媒として、酸化チタン (TiO_2) が知られている [2]。

種々の光触媒物質がある中で酸化チタンを光触媒として利用する利点は、次の通りである。

(1) 化粧品等に使用されており、食品添加物としても認められている為、人体に無害である。
(2) 化学的な安定性が高く、半永久的に使用することができる。(3) 1kg あたり 1000 ~ 5000 円と比較的安価である。(4) 地殻中に豊富に存在するため、枯渇の心配がない。そのため、酸化チタンの光触媒反応による環境浄化への応用は、多方面にわたり現在急速に進んでいる [3,4]。

酸化チタンの結晶構造には、アナターゼ型とルチル型があり [5]、前者の方が光触媒としては有効であるとの報告がある [6]。アナターゼ型とルチル型に加えて、ブルッカイト型も存在するが、純粋な結晶の合成が困難であることから、光触媒物質としてほとんど使用されていない [2]。ブルッカイト型は、ルチル型、アナターゼ型に比べ、可視光に対する応答性が高く微弱な光でも高い光触媒活性を示すといわれており、紫外線照射実験でのメチレンブルーの退色から、光触媒活性に優れているとの報告がある [7]。しかし、ブルッカイト型酸化チタンがアナターゼ型やルチル型と比べて光触媒活性が本当に優れているのか、優れているとすれば、どの程度優れているのかなどの評価はまだ確定していない [8]。ブルッカイト型酸化チタンの光触媒物質としての性能を検証し、評価するために、我々は本研究を行った。

本稿では、メチレンブルーおよびメチルレッドの有機物を含むいろいろな溶媒に対し、上記 3 種類の結晶構造の酸化チタンがそれぞれどの程度の光触媒活性を示すかを実験的に調べ、ブルッカイト型酸化チタンの光触媒活性の優劣を定量的に明らかにする。ここで、メチレンブルーおよびメチルレッドは、それぞれ 3,7-bis (dimethylamino) - phenothiazin-5-ium chloride (3,7-ビス (ジメチルアミノ) フェノチアジニウムクロリド、分子式: $C_{16}H_{18}ClN_3S$) および (4-(dimethylaminon) phenylazo]benzoic acid) (分子式: $C_{15}H_{15}N_3O_2$) のことである。

メチレンブルーは、光学顕微鏡で細胞の核を観察するときの染色液、金魚の白点病治療薬、酸化還元指示薬、などとして利用されている。その酸化型は図 1 左図に示す分子構造をとり、青色を呈する。電子が供給されると還元型の分子構造 (図 1 右図) のロイコメチレンブルーに変り、無色透明である。この性質により光触媒活性の割合を調べることができる。

酸化チタンの光触媒反応によるメチレンブルーの退色の研究は、これまでいろいろなさされている [9-14]。一方、メチルレッドに関しては、酸化チタンの光触媒反応の実験報告はあるが [15-17]、詳しい研究はなされていない。また、アナターゼ型、ルチル型、ブルッカイト型の 3 種類の酸化チタンによるメチレンブルーおよびメチルレッドの光触媒反応の詳しい比較は、これまでなされていない。

本稿では、これらについての実験結果とその考察を報告する。

2. 実験方法

メチレンブルー溶液およびメチルレッド溶液に酸化チタンを添加したものと、添加しないものを、アルコールと超音波洗浄器で洗浄した石英セルに入れ、光照射した。溶媒 120ml に 1.2mg のメチレンブルーを溶かした溶液に、酸化チタンを 3mg 添加し攪拌した溶液を試料とした。メチレンブルー粉末およびメチルレッド粉末は、ナカライ化学 KK から購入した。光源には、500W のキセノンランプ (Xe ランプ) と、354nm の紫外線ブラックライト (トプコン KK 製の FI-5L) の 2 種類を用いた。Xe ランプ使用の際、340nm バンドパスフィルターを通して試料に光照射し

た。溶媒には、水道水、蒸留水、ろ過水、メタノール、エタノールを用いた。

水道水には、消毒のための塩素、または上水道を伝わる際に混入した異物やカルシウム、マグネシウム等特に不純物が多いと考えられる。水道水をドイツ BRITA 社製の浄水器に通し、ろ過水を作った。この浄水器は、塩素、有機不純物、総トリハロメタン、一部の農薬を除去するための活性炭と、ミネラルの一部と鉛を除去するためのイオン交換樹脂が含まれている。

アナターゼ型、ルチル型、ブルッカイト型の酸化チタン粉末は、KK 高純度化学研究所から購入した。

吸収スペクトルは、島津製作所社の分光光度計 UV-3100PC を用いて測定した。発光量子効率の測定には、浜松ホトニクス社の絶対 PL 量子収率測定装置 C9920-02 を用いた。同装置には、150W キセノンランプを光源として取り付けている。

3. 実験結果と考察

3. 1. 内部量子効率

バンドギャップより高いエネルギーの光を照射された物質は、励起された電子と正孔とが再結合することで発光が起る。光触媒材料では、再結合が起らずに、電子と正孔が分離し、それぞれが材料表面で酸素や水との化学反応を示す。酸化チタンに発光が起るか否かを調べるため、また、発光が起るとすればその効率を調べるため、内部量子効率を測定した。酸化チタンは、光照射で生成する電子と正孔の大部分が再結合により熱として失活すると考えられている [18]。もし微少でも再結合エネルギーを光として放出するならば、光触媒の性能評価が可能である。発光が観測されれば、3 種類の結晶構造をもつ酸化チタンの中で、光触媒反応が劣るとされているルチル型が最も発光するはずと予想される。このことを確かめるため、内部量子効率の測定を行った。

酸化チタンの励起光を観測するため、照射波長を 280nm から波長を 10nm 毎に 380nm まで変えて測定したが、すべての波長において、量子効率はゼロであった。その一例として図 2 に照射光 300nm での結果を示す。酸化チタンが照射された光を吸収しているが、発光は現れない。この結果、光照射された酸化チタンは、電子と正孔の再結合は起らないことが確認された。

3. 2. 酸化チタンによるメチレンブルーの退色

3. 2. 1. Xe ランプ光照射

図 3 および図 4 はそれぞれ、酸化チタンを添加しない水道水およびアナターゼ型酸化チタンを添加した水道水溶液に、340nmXe ランプ光を 10 分毎に照射を 6 回繰り返す、計 60 分間照射した場合のメチレンブルー溶液の吸収スペクトルである。メチレンブルーは、665nm、293nm、246nm に強い吸収ピークと、499nm に微弱なピークをもち、616nm と 320nm にショルダーを

もつ。この吸収スペクトルは、これまでの文献と一致する [19, 20]。酸化チタンが含まれない場合わずかな吸収の減少がある。メチルレッドでも同じことが観測された [21]。これは、光触媒反応過程を経ない有機物の光劣化である。

酸化チタンが含まれる場合、照射時間の増加に伴い、顕著な吸収の減少がみられる (図 4)。図 5 は、665nm での吸収強度 (光学濃度 optical density) を照射時間に対しプロットしたものである。ブルッカイト型酸化チタンを用いた場合、図 6 に示すように、より顕著な吸収の減少となっている。

図 7 は、アナターゼ型、ルチル型、ブルッカイト型の 3 種類の酸化チタンを用いての 665nm 吸収ピークの変化を log プロットしたものである。60 分照射後の 665nm 吸収ピーク強度の低下率 (60 分間照射後の 665nm 吸収強度に対する照射前の 665nm 吸収強度の比) は、アナターゼ型が 4.2%、ルチル型が 4.8%、ブルッカイト型が 82.5% となった。低下率が 100% は、665nm 吸収帯が消滅したことを意味する。ルチル型はアナターゼ型よりわずかに光触媒活性効果が高いが、ブルッカイト型がそれよりもはるかに光触媒活性効果が高い。

3. 2. 2. 紫外線ブラックライト照射

酸化チタンを用いた光触媒反応は、温度が上昇すると早くなる [9, 10]。また、触媒作用がなくても有機物の分解は可能である。500W の Xe ランプを励起光源に用いると、その高出力のため光の熱によって溶液の温度が上昇する。その兆候として溶液の蒸発がみられた。前節で観測した光触媒活性が光照射効果以外に、熱による効果 (熱による光触媒活性度の増大) を無視できない。熱効果を避けるために、ブラックライト (発光ピーク波長: 354nm) の冷光を使用して実験を行った。酸化チタンは 354nm 付近の光を吸収するため、ブラックライトは空気清浄機の光触媒フィルターに使用されている [22]。

ブラックライト照射時間増加に伴う水道水に溶けたメチレンブルーの吸収スペクトルおよび 665nm 吸収強度の変化を、それぞれ図 8 および図 9 に示す。吸収の低下率は、ルチル型が 7.0%、アナターゼ型が 15.5%、ブルッカイト型が 36.7% である。活性の強さはブルッカイト型、アナターゼ型、ルチル型の順に高くなっているが、ルチル型とアナターゼ型が Xe ランプの場合に比べて低下率が大きくなっているのに対し、ブルッカイト型の活性度が Xe ランプを用いた場合に比べて低くなっている。

溶媒の水には、水道水の他に、蒸留水 (図 10)、ろ過水の 3 種類の水を用いた。それらの低下率を表 1 にまとめた。低下率が最も大きいのが、ブルッカイト型酸化チタンを蒸留水に対して用いた場合である。図 11 の右の写真からわかるように、その溶液はほぼ透明になっている。

酸化チタン 溶媒	水道水	ろ過水	蒸留水
ルチル型	7.0%	10.7%	15.2%
アナターゼ型	15.5%	13.7%	47.1%
ブルッカイト型	36.7%	73.1%	94.2%

表 1 60分ブラックライト照射後のメチレンブルー 665nm 吸収帯の低下率

3. 3. 酸化チタンによるメチルレッドの退色

メチルレッドの分子構造を図 12 に示す。酸化または還元により、ピンクオレンジ色または黄色に変わる (図 12) ことが知られている。溶液の pH や溶液の温度の違いにより、わずかに異なる吸収スペクトルを示す [23]。ピンクオレンジ色のメチルレッドは、可視領域では 433nm にピークをもつ強い吸収帯と 257nm にピークをもつ吸収帯から成る吸収スペクトルである (図 14)。我々のスペクトルは、文献 [24] と一致する。

メチレンブルーの場合と同様に、3種類の結晶構造の酸化チタンを含む溶液に、ブラックライトを励起光源に 10分ずつ、計 60分間照射して吸収の変化を観測した。溶媒として、水道水、蒸留水、ろ過水に加えて、メタノール、エタノールについても測定を用いた。

水道水、蒸留水、メタノール、および、エタノール溶液でのブルッカイト型酸化チタンの吸収スペクトルの照射時間による変化を、それぞれ図 13、図 14、図 15、および、図 16 に示す。アルコール溶液の方が、水道水に比べて光触媒反応が速いことがわかる。ルチル型とアナターゼ型では、ろ過水を除いて、前者の方が高くなっている。

メチルレッドの 433nm 吸収ピークは、水道水、蒸留水、ろ過水ではそのピーク波長は変わらないが、蒸留水では 433nm 吸収ピークの長波長側に 540nm に吸収帯が現れ、メタノールでは 408nm に短波長シフトし、光照射にともない 490, 335, 292, 242, 214nm に吸収ピークが現れる (図 15)。一方、エタノール溶媒ではその 490nm 吸収帯が強い吸収を示し 433nm は弱くなっている (図 16)。アルコール溶媒でのこのような変化は、溶媒効果 (solvation effect) によるものと思われる。

図 17 および図 18 はそれぞれ、3種類の結晶構造の酸化チタンを添加した蒸留水およびエタノールに溶かしたメチルレッドの吸収ピークの光照射時間依存性を示す。エタノール溶液では、ルチル型もアナターゼ型も他の溶媒と比べると比較的大きく低下していることがわかった。特に、アナターゼ型の低下率は蒸留水の場合と比べて大きい。

溶媒と酸化チタンの結晶構造の違いによる可視光領域で現れる吸収ピーク強度の照射 60 分後の吸収低下率を、表 2 にまとめる。メチレンブルーの場合と同様に、低下率は、3種類の結晶構造ではブルッカイト型酸化チタンが最も高く、また、蒸留水に入れた場合が他の水よりはるかに高く、エタノールとほぼ同じである。アルコールでは光触媒反応が促進することがわかる。

図 19 は、ブルッカイト型酸化チタンを混ぜたいろいろな溶媒でのメチルレッドの 496nm 吸収ピークの紫外光照射時間による変化を示す。蒸留水、エチルアルコール、メチルアルコールを溶媒とした場合、水道水、ろ過水に比べて、吸収低下率は非常に大きい。

紫外光照射前と 60 分照射後の溶液の色を写真に撮ったのが、図 20 である。吸収の低下率と同様に水道水、ろ過水は照射前と照射後で殆ど変化は見られない。特に低下の大きい蒸留水、エタノール、メタノールでは照射後ではほぼ透明になっていることがわかる。

照射時間をこれまでの 60 分から延ばした場合の吸収スペクトルの変化を、ブルッカイト型酸化チタン添加の蒸留水に溶かしたメチレンブルーおよびエタノールに溶かしたメチルレッドについて、それぞれ図 21 および図 22 に示す。そのスペクトルから読み取った長波長側に現れる強い吸収ピーク強度の時間変化を図 23 に示す。メチレンブルーは、照射後 50 分の間に急激な吸収の減少を示すが 50 分以降はわずかな減少となり、600 分後でも全体の強度は小さくなり透明に近くなる。一方、メチルレッドは照射時間が長くなるとともに減少が進み、420 分後には全く異なる吸収スペクトル (350nm や 250nm に新たな吸収帯をもつ) を示す。メチレンブルーは、光照射によりメチレンブルー分子の濃度が減少し、透明なロイコメチレンブルーに変形し、メチルレッドは、メチルレッド分子が分解され黄色の別の分子 (図 12 の右の分子) に変形したと、結論できる。

溶媒 酸化チタン	水道水	ろ過水	蒸留水	メタノール	エタノール
ルチル型	4.6%	0.3%	19.7%	4.2%	13.9%
アナターゼ型	1.6%	2.2%	7.1%	3.3%	33.6%
ブルッカイト	6.2%	7.3%	94.9%	78.9%	95.7%

表 2 60 分ブラックライト照射後のメチルレッド吸収帯の低下率

4. まとめ

水道水、ろ過水、蒸留水、エタノール、メタノール溶媒を用いた測定から、酸化チタンの光触媒反応は、ブルッカイト型がルチル型、アナターゼ型に比べて非常に優れているということが明らかになった。また、アナターゼ型とルチル型を比べた場合、これまではアナターゼ型が優れていると考えられてきた。しかし、今回の実験においてルチル型を下回る結果になったことから、アナターゼ型は、活性が不安定であり実験環境に左右されやすい物質であると考えられる。

ブルッカイト型酸化チタンに関しては、溶液を水道水、ろ過水、蒸留水、アルコールへと変えると、この順序で光触媒反応がよく進行することが明らかになった。溶媒中に含まれる不純物量が多いほど、吸収の低下率は小さくなっており、酸化チタン光触媒反応はカルシウム、マ

ゲネシウム、塩素、有機不純物、総トリハロメタンなどの不純物が妨げる可能性があることがわかった。

今回の実験結果から、ブルッカイト型酸化チタン光触媒物質は有機物の分解のみならず、溶液の純度評価や水質評価へも応用できることがわかった。

参考文献

- [1] 大谷文章、現代化学、2007年11月号、36.
- [2] 佐藤しんり、「光触媒とはなにか」講談社（2004）p. 32, pp. 121-122.
- [3] 松下博通、<http://www.mlit.go.jp/chosahokoku/h20giken/seika/program/pdf/ken2-06.pdf>
- [4] 大谷文章、「光触媒のしくみがわかる本」技術評論社（2003）pp. 18-20.
- [5] T. Tsuboi, E. Setiawati, K. Kawano, Jpn. J. Appl. Phys. 47（2008）7428.
- [6] A. Sclafani, J.M. Herrmann, J. Phys. Chem. 100（1996）13655.
- [7] KK 高純度化学研究所ホームページ <http://www.kojundo.co.jp/Japanese/Topics/topics/cvd09.html>
- [8] 野坂芳雄、野坂篤子、「入門光触媒」（東京図書 KK2004）p.116
- [9] C.H. Kwon, H. Shin, J.H. Kim, W.S. Choi, K.H. Yoon, Mater. Chem. Phys. 86（2004）78.
- [10] H.H.K. Yoon, J.S. Noh, C.H. Kwon, M. Muhammed, M. Mater. Chem. Phys. 95（2006）79.
- [11] Bettinelli, A. Speghini, D. Falcomer, M. Dalbosco, V. Dallacasa, L. Romano, J. Phys. : Condensed Matter 18（2006）S2149.
- [12] Y. Wang, J.W. Zhang, Z.S. Jin, Z.S. Wu, S.L. Zhang, Chinese Sci. Bull. 52（2007）2157.
- [13] M. Wakasa, S. Suda, H. Hayashi, N. Ishii, M. Okano, J. Phys. Chem. B 108（2004）11882.
- [14] 若狭雅信、小林佑輔、岡野光、日本写真学会誌、69（2006）271.
- [15] C. Sahoo, A.K. Gupta, A. Pal, Desalination 181（2005）91.
- [16] R. Comparelli, P.D. Cozzoli, M.L. Curri, A. Agostiano, G. Mascolo, G. Lovecchio, Water Sci. Technol. 49（2004.）183.
- [17] J.A. Herrera-Melian, J.A. Mesa, J. Chem. Education 82（2005）526.
- [18] 安保正一、胡芸、北野正明、「高機能な光触媒～環境浄化、材料開発から規格化・標準化まで～」安保正一編、エヌティーエス（2004）第1章
- [19] 加藤健次、物質工学工業技術研究報告書、第8巻第3号（2000）95.
- [20] 八巻徹也、山本春也、特許：特開 2002-228589（P2002-228589A）http://jstore.jst.go.jp/cgi-bin/patent/advanced/pat/detail_pat.cgi?patid=9188&detail_id=9926
- [21] J.A. Herrera-Melian, J.A. Mesa, J. Chem. Education 82（2005）526.
- [22] 橋本和仁、入江寛、砂田香矢乃、「室内対応型光触媒への挑戦～技術革新が実現する世界」、工業調査会（2004）p18.
- [23] S. Mukherjee, S.C. Bera, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 94（1998）67.
- [24] K.M. Tawarah, S.J. Khouri, Dyes Pigments 45（2000）229.

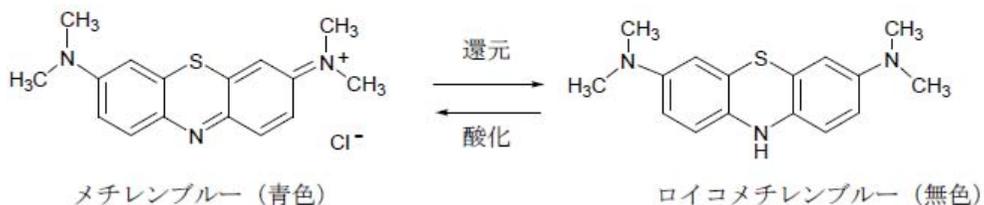


図1 メチレンブルー分子構造 (慶應義塾大学日吉キャンパス化学実験指導書、実験テーマ「メチレンブルーの酸化と還元」実験テキスト、URL: <http://www.sci.keio.ac.jp/gp/2E73001A/892D6311/5A91447E.pdf> より抜粋)

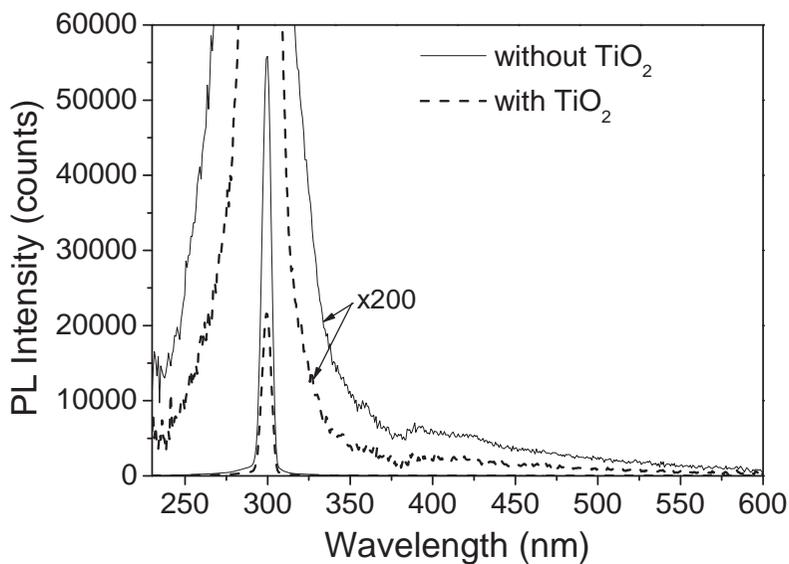


図2 ルチル型酸化チタン粉末に 300nm 光を照射した場合の光スペクトル (破線)。実線は粉末が無い場合。

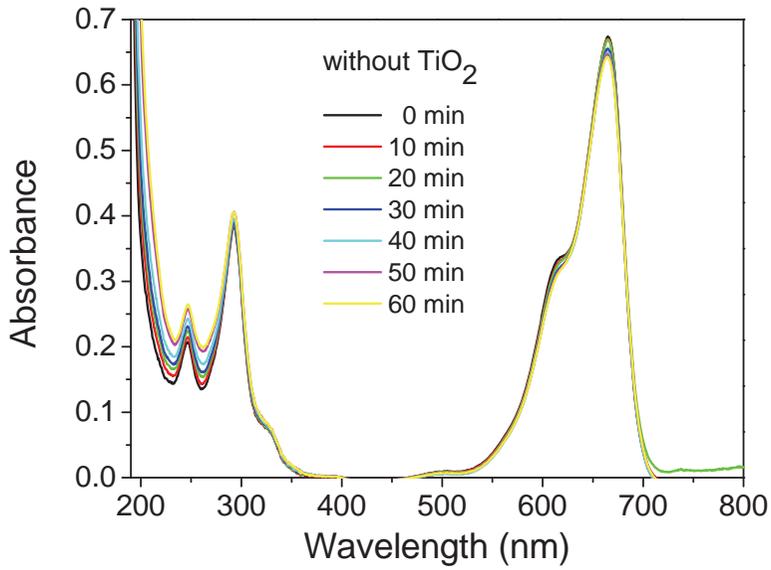


図3 酸化チタン無添加の水道水に溶かしたメチレンブルーの吸収スペクトルの340nm Xe ランプ照射時間依存性

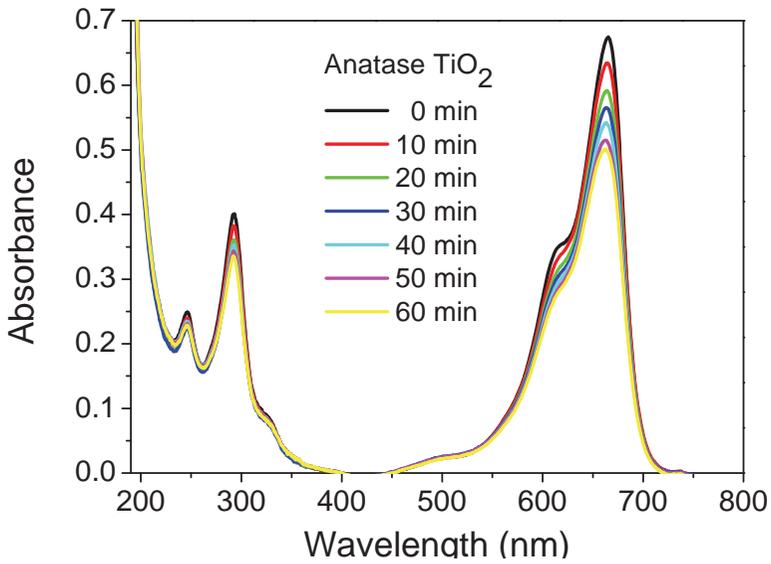


図4 アナターゼ型酸化チタン添加の水道水に溶かしたメチレンブルーの吸収スペクトルの340nm Xe ランプ照射時間依存性。

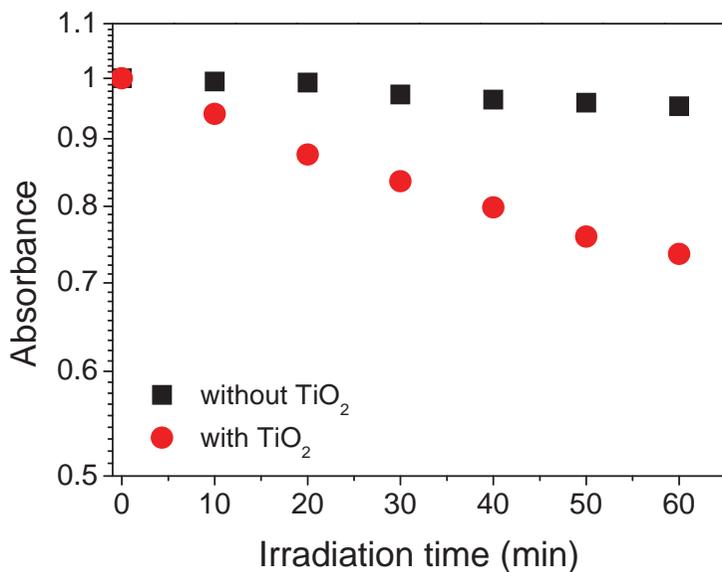


図5 アナターゼ型酸化チタンを添加した水道水と無添加の水道水に溶かしたメチレンブルーの665nm吸収ピーク強度の340nm Xeランプ光照射時間依存性。照射前の強度を1とした。

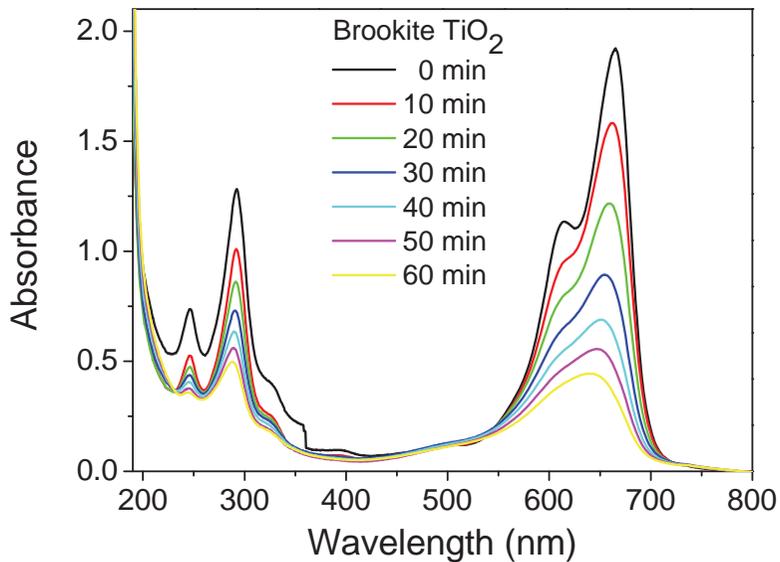


図6 ブルッカイト型酸化チタン添加の水道水に溶かしたメチレンブルーの吸収スペクトルの340nm Xeランプ光照射時間依存性

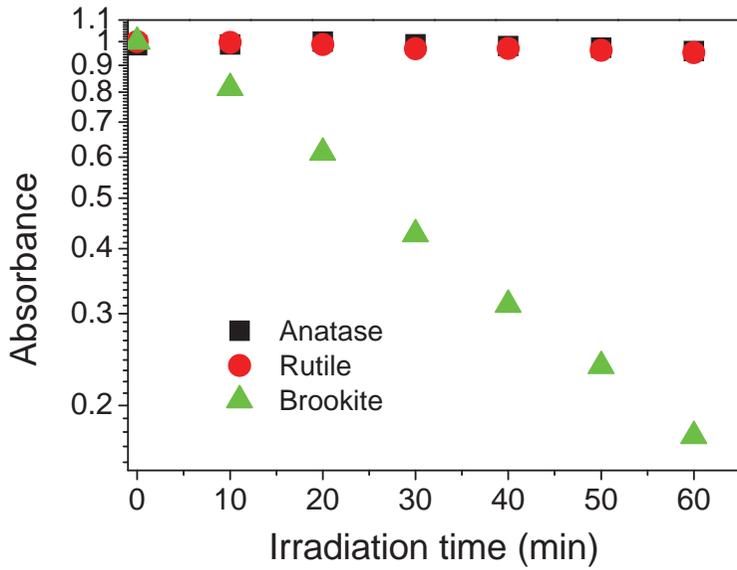


図7 アナターゼ型、ルチル型、ブルッカイト型酸化チタンを添加した水道水に溶かしたメチレンブルーの665nm 吸収ピーク強度の340nm Xe ランプ光照射時間依存性。照射前の強度を1とした。

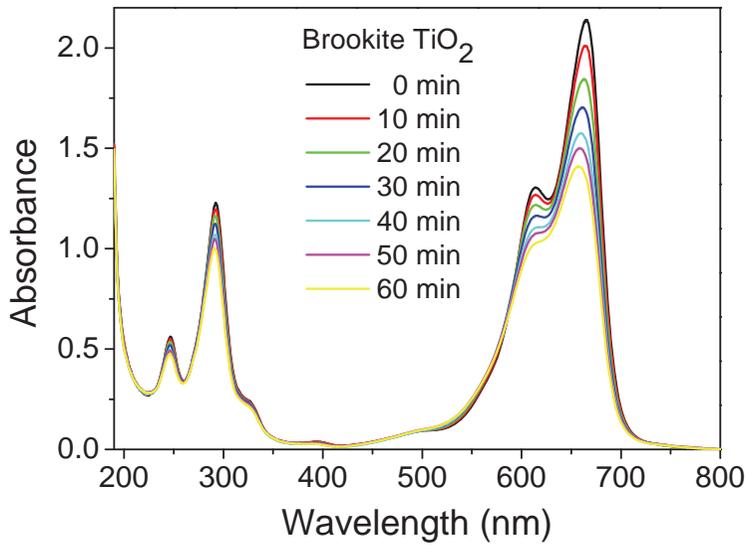


図8 ブルッカイト型酸化チタン添加の水道水に溶かしたメチレンブルーの吸収スペクトルのブラックライト照射時間依存性

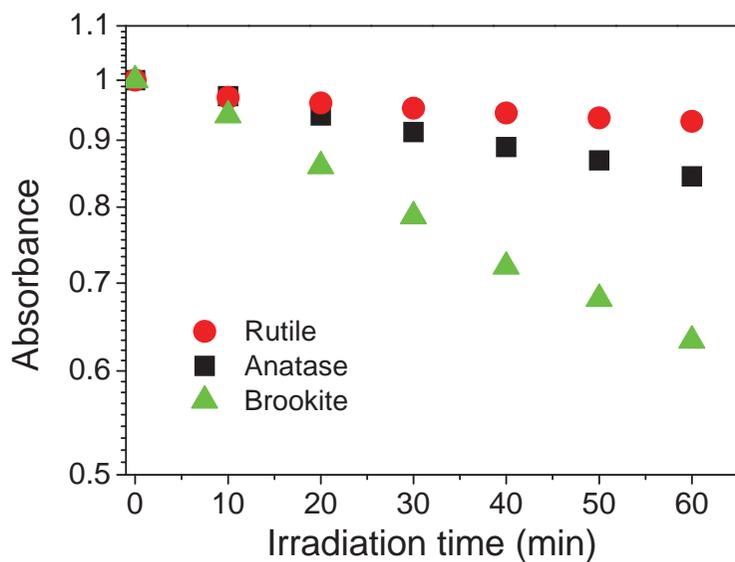


図9 アナターゼ型、ルチル型、ブルッカイト型酸化チタンを添加した水道水に溶かしたメチレンブルーの665nm吸収ピーク強度のブラックライト照射時間依存性。照射前の強度を1とした。

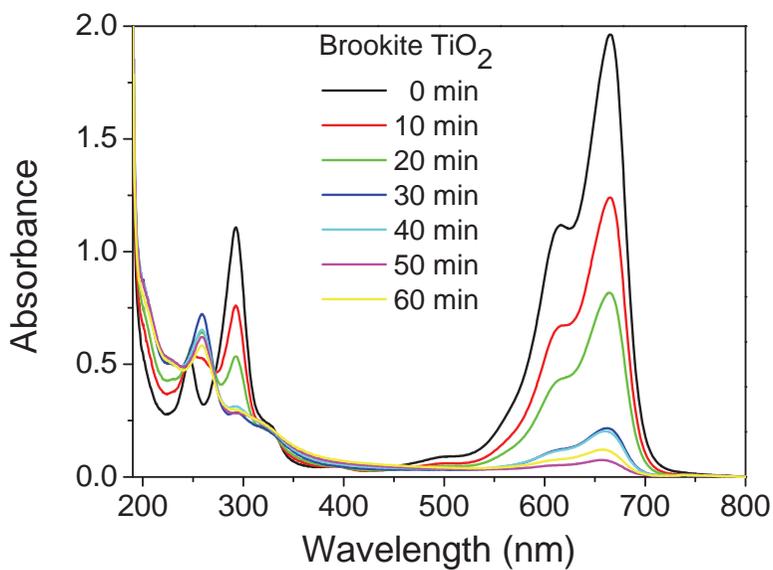


図10 ブルッカイト型酸化チタン添加の蒸留水に溶かしたメチレンブルーの吸収スペクトルのブラックライト照射時間依存性

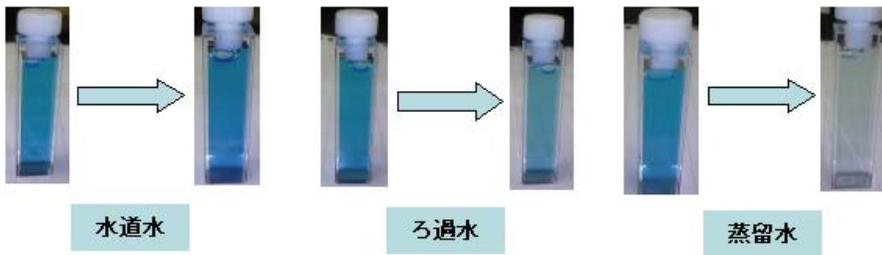


図 11 プルッカイト型酸化チタン添加の水道水、ろ過水、蒸留水に溶かしたメチレンブルーのブラックライト照射前と 60 分照射後。下のそれぞれ写真左は紫外光照射前、写真右は照射後。

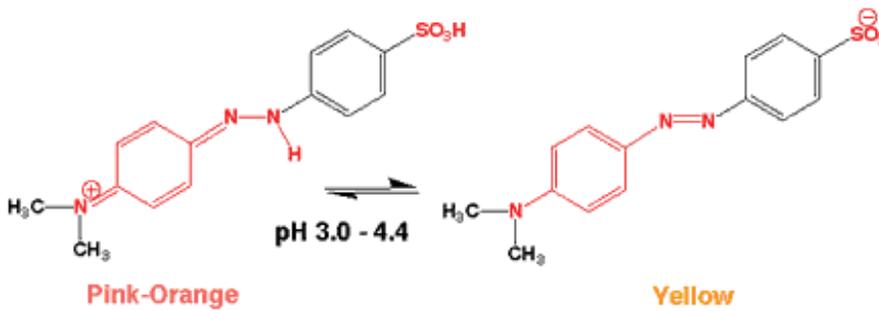


図 12 メチルレッド分子構造 (キリヤ化学、「指示薬の構造」
URL: <http://www.kiriya-chem.co.jp/q&a/shijiyaku.html> から抜粋)

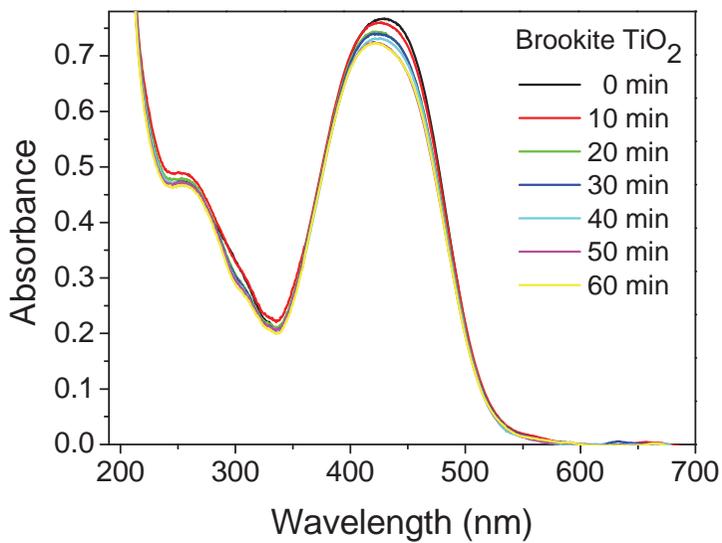


図 13 プルッカイト型酸化チタン添加の水道水に溶かしたメチルレッドの吸収スペクトルのブラックライト照射時間依存性

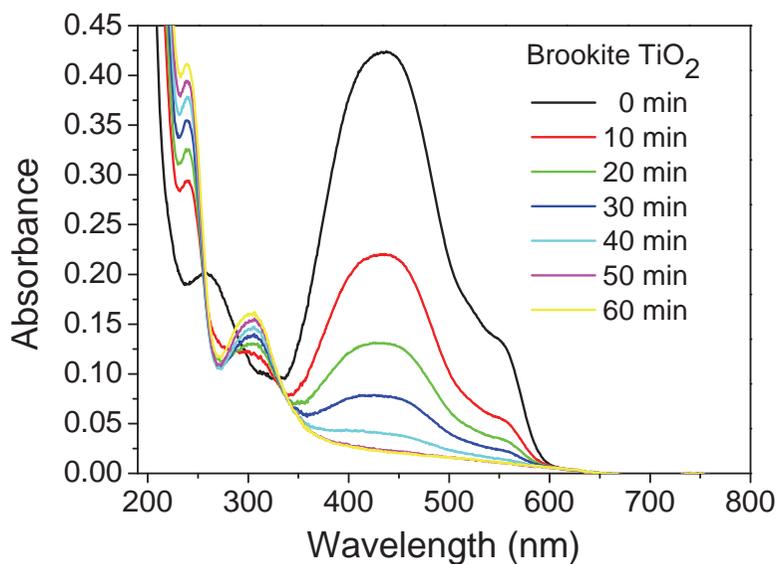


図 14 ブルッカイト型酸化チタン添加の蒸留水に溶かしたメチルレッドの吸収スペクトルのブラックライト照射時間依存性

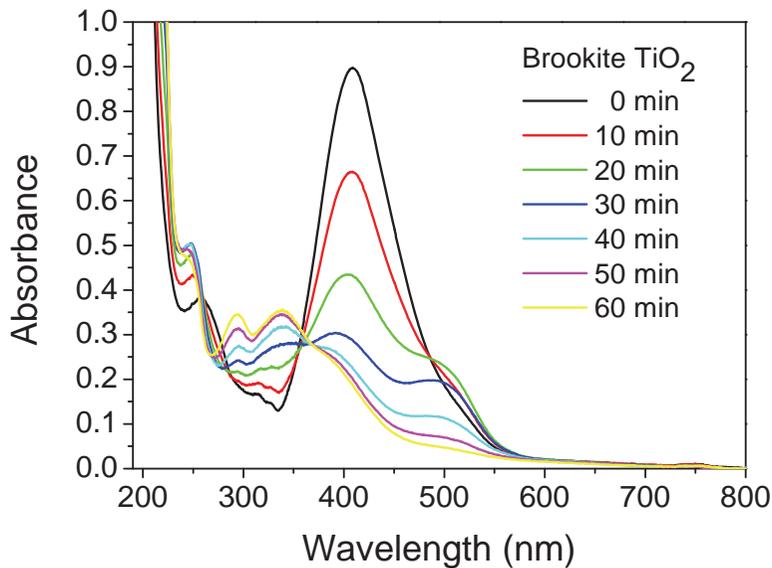


図 15 ブルッカイト型酸化チタン添加のメタノールに溶かしたメチルレッドの吸収スペクトルのブラックライト照射時間依存性

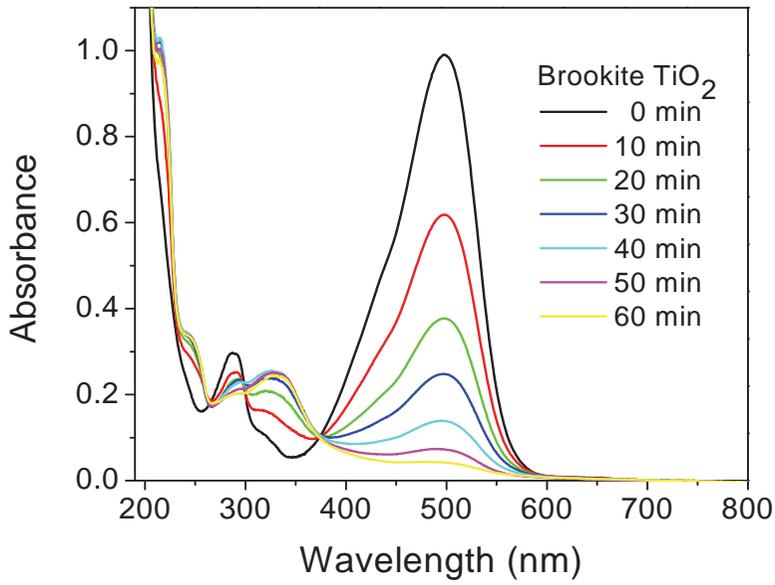


図 16 ブルッカイト型酸化チタン添加のエタノールに溶かしたメチルレッドの吸収スペクトルのブラックライト照射時間依存性

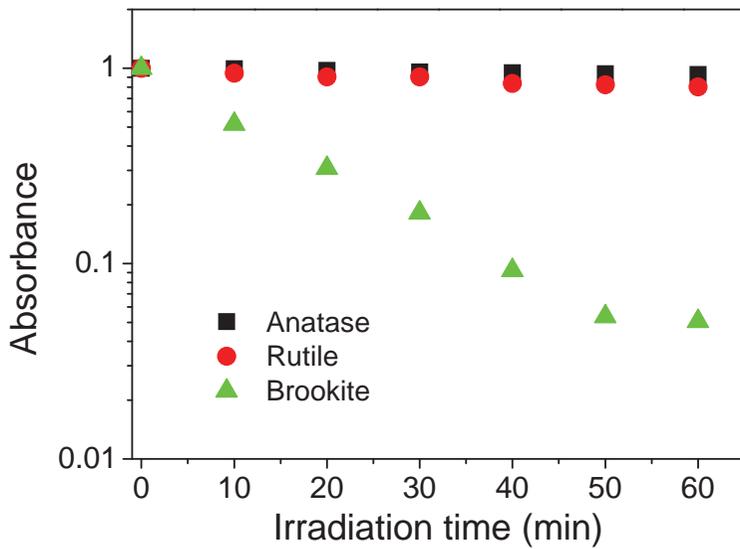


図 17 アナターゼ型、ルチル型、ブルッカイト型酸化チタンを添加した蒸留水に溶かしたメチルレッドの445nm 吸収ピーク強度のブラックライト照射時間依存性。照射前の強度を1とした。

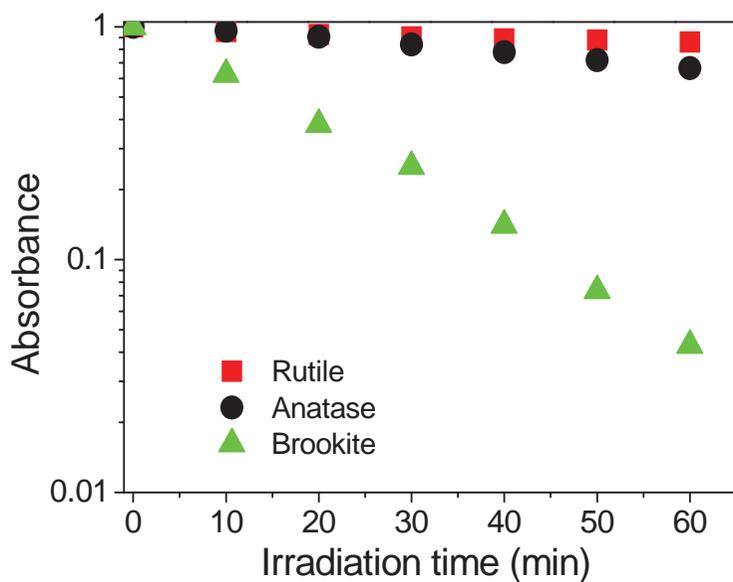


図 18 アナターゼ型、ルチル型、ブルッカイト型酸化チタンを添加したエタノールに溶かしたメチルレッドの 496nm 吸収ピーク強度のブラックライト照射時間依存性。照射前の強度を 1 とした。

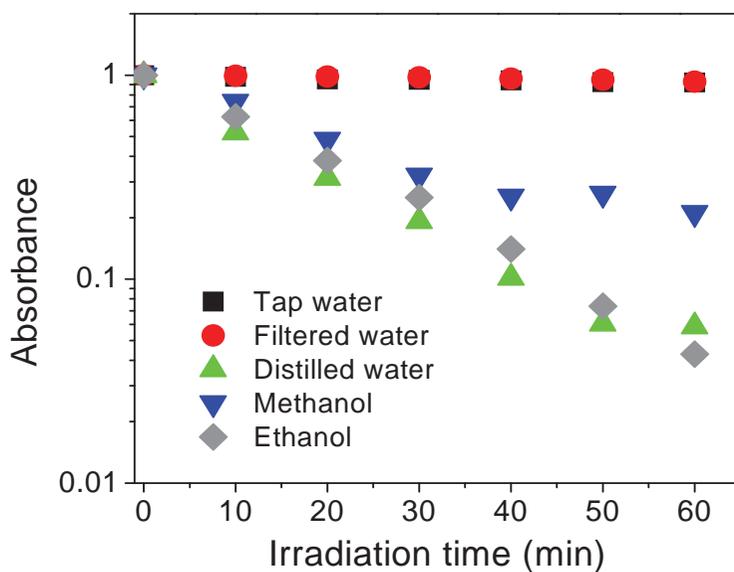


図 19 ブルッカイト型酸化チタンを添加した水道水、ろ過水、蒸留水、メタノール、エタノール溶液に溶かしたメチルレッドの吸収ピーク強度のブラックライト照射時間依存性。照射前の強度を 1 とした。

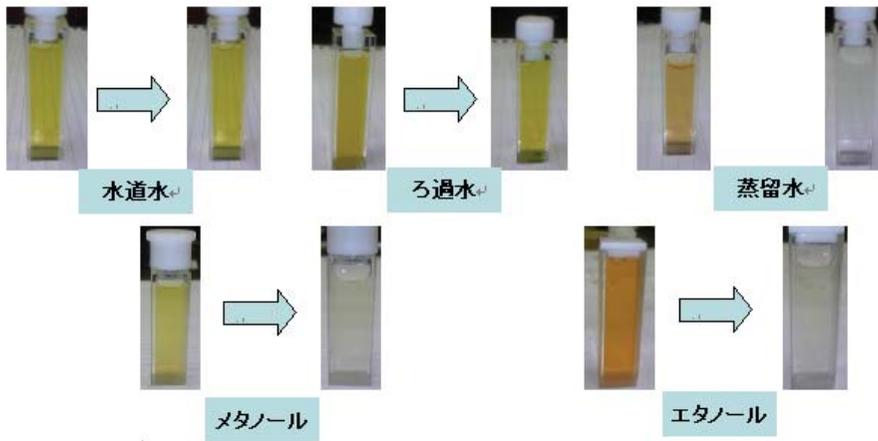


図 20 いろいろな溶媒での紫外光照射前と 60 分照射後のサンプル

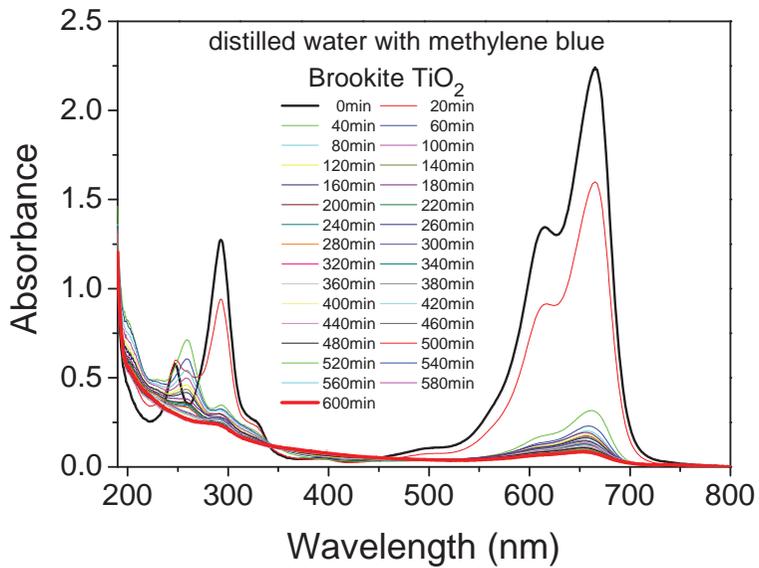


図 21 ブルッカイト型酸化チタン添加の蒸留水に溶かしたメチレンブルーの吸収スペクトルのブラックライト照射時間依存性

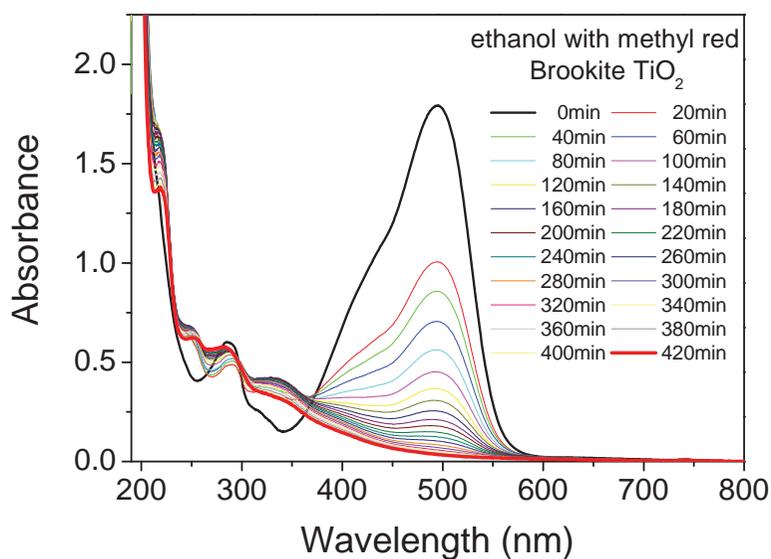


図 22 ブルッカイト型酸化チタン添加のエタノールに溶かしたメチルレッドの吸収スペクトルのブラックライト照射時間依存性

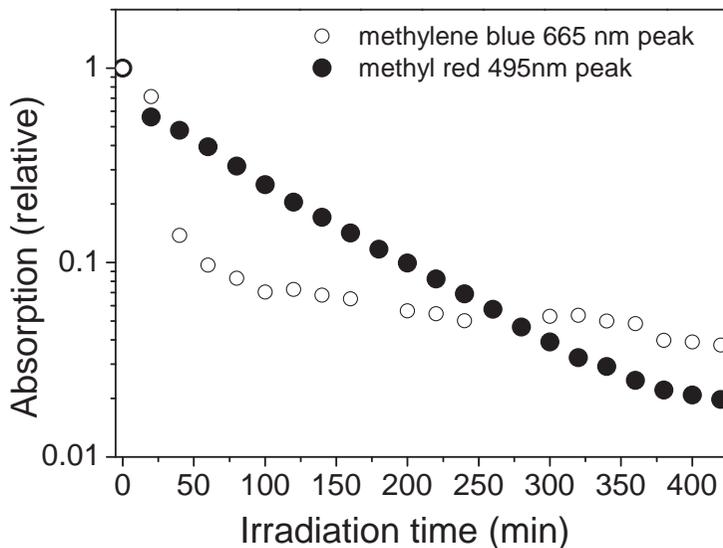


図 23 ブルッカイト型酸化チタンを添加した蒸留水に溶かしたメチレンブルーの 665nm 吸収ピーク強度とエタノールに溶かしたメチルレッドの 495nm 吸収ピーク強度のブラックライト照射時間依存性。照射前の強度を 1 とした。