

気相光触媒法による水中有機塩素化合物

の処理システムの開発

(09555269)

平成9年度～平成11年度科学研究費補助金

(基盤研究(B)(2))

研究成果報告書

平成12年3月30日

研究代表者 村林 眞行
(横浜国立大学環境科学研究センター)

研究組織

研究代表者：村 林 眞 行(横浜国立大学環境科学研究センター)

研究分担者：伊 藤 公 紀(横浜国立大学環境科学研究センター)

研究経費

平成 9 年度	3,700 千円
平成 10 年度	2,100 千円
平成 11 年度	2,500 千円

計 8,300 千円

研究発表

- 1)J.-S. Kim, k. Itoh, M. Murabayashi, B.-A. Kim, Pretreatment of the photocatalyst and the photocatalytic degradation of trichloroethylene in the gas-phase, *Chemosphere*, 38, 13, 2969-2978 (1999)
- 2)M. Murabayashi, K. Itoh, K. Togashi, K. Shiozawa, H. Yamazaki, Degradation of organic chlorine compounds in the gas-phase and liquid-phase, *J. Advanced Oxidation Technol.*, 4, 71-75 (1999)
- 3)M. Murabayashi, K. Itoh, K. Togashi, Photocatalytic degradation of trichloro-ethylene in liquid-phase and in gas-phase by using titanium dioxide with platinum deposition, *Denki Kagaku*, 66, 671-672 (1998)
- 4)J.-S. Kim, K. Itoh, M. Murabayashi, Photocatalytic degradation of trichloro-ethylene in the gas-phase over TiO₂ sol-gel thin films; Analysis of products, *Chemosphere*, 36, 3, 483-495 (1998)
- 5)K. Yoshida, K. Okamura, H. Tomioka, H. Yamazaki, K. Shiozawa, K. Itoh, M. Murabayashi, Gas-phase photocatalytic degradation of tetrachloro-ethylene in water, *J. Japan Soc. on Water Environ.*, 21, 10, 683-689 (1998) (in Japanese)
- 6)J.-S. Kim, K. Itoh, M. Murabayashi, Effects of humidity on the gas-phase photocatalytic degradation of trichloroethylene over the pretreated TiO₂ thin films, *Denki Kagaku*, 65, 966-968 (1997)

横浜国立大学附属図書館



10814125

200000746

気相光触媒による水中有機塩素化合物の処理システムの開発

寄贈 村林眞行

目 次

	ページ
1. はじめに	1
2. バッチ式反応器を用いた反応解析のための研究	2
2.1 TCE 光触媒の基礎	2
2.1.1 この節の概要	2
2.1.2 実験条件	2
2.1.3 TCE のブランク実験	9
2.1.4 異なる形状の TiO_2 光触媒を用いた TCE 光触媒分解と前処理の評価	9
2.1.5 TiO_2 - PW を用いた TCE の光触媒分解反応	10
2.1.6 この節の考察	12
3. 連続式反応槽(パイロットプラント)を用いた実用化試験研究	58
3.1 実験方法	58
3.1.1 実験に用いた地下水の水質	58
3.1.2 実験装置の概要	58
3.1.3 光触媒について	58
3.1.4 サンプルングおよび分析方法	58
3.1.5 気液分離特性実験	58
3.1.6 光触媒分解実験	58
3.1.7 分解生成物の確認実験	59
3.2 実験結果	59
3.2.2 光触媒分解実験結果	59
参考文献	74
謝辞	75

1. はじめに

トリクロロエチレン(以下 TCE)およびテトラクロロエチレン(以下 PCE)等の有機塩素化合物による地下水汚染が報告されて久しい。地下水が汚染されているということは、多くの場合土壌が汚染されていることを示している。これら地下水(および土壌)の汚染は、自然に浄化される速度は極めて遅く、神奈川県による測定結果からも、一度汚染された地点の地下水が数年後も汚染された状態にあることが示されている^{1-1~1-3)}。このような汚染は世界の多くの工業都市で報告されており、またわが国でも多くの都市で報告されている。しかしながら、これら有機塩素化合物による汚染に対して、これまでは、曝気あるいは吸引して活性炭に吸着させるか、曝気・吸引して大気中に放出するなどの処理しか対策がなかった。活性炭による処理では、いろいろ問題がある。すなわち、活性炭は通常カラム状に充填して用いられるが、長時間使用していると吸着層が次第に出口方向に移動して、吸着物質が大気中に放出される可能性があることと、飽和吸着した活性炭の処理技術が十分に確立されていない点である。さらに手荒な方法として、曝気・吸引した後 TCE や PCE を大量に含むガスを大気中に放出するという驚くべき方法が現実に行なわれていることを耳にしている。

以上のような状況のもとで、われわれはこれまでに、曝気法と光触媒法を組み合わせることによって TCE や PCE などの有機塩素化合物を分解無害化する方法の開発を進めてきた。本研究では、1) バッチ式反応器を用いて、反応機構等の基礎的知見を得ること、2) 連続式反応槽(パイロットプラント)を用いて実用化に必要なデータを得ること、の 2 点を目標に研究を進めた。

2. バッチ式反応器を用いた反応解析のための研究²⁻¹⁾

2.1 TCE 光触媒反応の基礎

2.1.1 この節の概要

この節ではバッチ式反応槽式反応器を用いての実験条件、試料（光触媒）、ブランク実験などの基本的な点について述べる。

2.1.2 実験条件

TCE の光触媒分解反応を行う際には、光触媒の形状と量、反応器の種類と容積、光源、気相の組成（酸素、水など）、TCE の濃度、温度、測定機器などの実験条件を決める必要がある。ここでは、一般的に用いられているものを紹介しながら、本実験に用いるものを選定した。

2.1.2.1 光触媒

TiO₂ 光触媒は、その形状や結晶系によって異なった光触媒としての性質を持つ。高い光触媒活性を持つ光触媒とは、再結合中心として働く格子欠陥密度の少ない材料であり、結晶の完全性に支配される。また、実用化に際してはできるかぎり表面積が大きく表面捕集能力の高いものが望まれる。

粒子状の TiO₂ 光触媒は、市販されているために調製する必要が無い。多くの研究者が利用しているので研究の比較をしやすいことや表面積が一定で大きく、かつ高い活性を持つことが長所としてあげられる。しかし、実用的な研究では液相中に懸濁させた TiO₂ 粉末を反応後に回収することが困難であることが指摘されている。気相反応に用いる場合は、そのままでは用いることができないので何かに担持をする必要がある。

薄膜状の TiO₂ 光触媒は、環境浄化等の応用に関して粉末状の TiO₂ 光触媒よりも有用である。その薄膜化技術には、化学気相蒸着法（CVD 法）、物理気相蒸着法（PVD 法）、ゾル-ゲル法などがある。このなかでゾル-ゲル法は、膜厚を任意に変えることやナノスケールの緻密な薄膜や多孔質の薄膜を作ることができるので工業的および実験室的に用いられている。このゾル-ゲル法で TiO₂ 薄膜を得る方法には、最初から結晶になっているチタンの粉末（チタニアゾル）を使う場合と、結晶化していないチタンのアルコキシドを用いてアナターゼやルチルの結晶膜を作る場合がある。後者の利点は、液状のものから成膜するため、非常に透明で強固な密着性のある膜を作りやすい点である。担体は主としてガラス基板を用いるが、最近ではプラスチック、紙、ダンボール、繊維などいろいろな材料が使用されている。

本研究では、光触媒として TiO₂ 粉末（以下 TiO₂-PW: TiO₂ powder）、スライドガラス上に担持した TiO₂（以下 TiO₂-GP: Glass Plate coated with TiO₂）、グラスファイバークロス上に担持した TiO₂（以下 TiO₂-GFC: Glass fiber cloth coated with TiO₂）を用いた。

TiO₂-PW と TiO₂-GFC は、サンプルを頂き、TiO₂-GP は自らゾル-ゲル法を用いて調製した。以下に、これらの TiO₂ 光触媒の物性と調製法を述べる。

●TiO₂-PW (P25)

製造元：日本エアロジル社

結晶型：アナターゼ

●TiO₂-GFC

製造元：(株) 日本無機

結晶型：アナターゼ

TiO₂ 担持量：3.75mg/cm²

大きさ：25mm * 55mm

●TiO₂-GP

膜厚：???

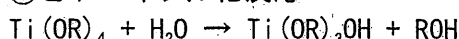
結晶型：アナターゼ²⁻²⁾

大きさ：25mm * 55mm

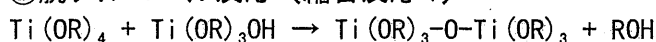
ゾル-ゲル法とは、まず加水分解や重合法によって、金属の有機および無機化合物の溶液を、金属酸化物や水酸化物の微粒子が溶解したゾルにし、その後、反応を進ませゲル化させ、その多孔質のゲルを加熱して、非晶質やガラス、多結晶体を作るものである。金属アルコキシドを使った方法では、①蒸留できるため高純度の原料を使用できる、②セラミックスに比べてやや低温で合成できる、③均一に混合できる、④微粒子のセラミックスを合成できる、⑤大きなものでも薄膜を作ることができるなどの長所を持ち、①無機塩の材料に比べてやや高価である、②有機膜から無機膜を作るため体積収縮が大きい、③細孔、カーボン、OH基などが残存するなどの欠点を持つ。しかし③は使用方法によっては利点になることもある。

チタンアルコキシドは水との反応性が高く、空気中の水分と容易に反応する。水分量をコントロールできるような条件では、さらに脱アルコール反応、脱水反応と縮合反応が進む。この3つの反応はほとんど平衡して生じるため、分離することは難しい。

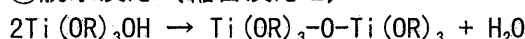
①ヒドロキシル化反応



②脱アルコール反応（縮合反応1）



③脱水反応（縮合反応2）



加水分解因子としては、 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ のRの構造や反応温度、アルキル基やメチレン基の長さなどがあり、分解温度にあった安定化方法を見つけて溶液（ディッピング溶液）を作ることがまず必要になってくる。

このようにしてできた溶液コーティング膜を作製するには、ディップコーティング法やスピンコーティング法、スプレーコーティング法、パイロゾル法などがある。ここでは、ディップコーティング法について説明する。

ディップコーティング法とは、チタンのアルコキシドの溶液を容器に入れて、そこに浸漬する基板を入れて引き上げ、乾燥させるというものである。その工程を図2-1に示した。図に示してあるようにこの方法は、(a)浸漬：溶液に基板を浸漬する工程、(b)引き上げ：基板をあるところまで溶液に入れてそれを引き上げる工程、(c)成膜：液面に基板を上げて、液を定着させている状態、(d)排液：余分な溶液が下に流れ落ちる状態、(e)蒸発：溶剤が飛びながら加水分解が進む状態の5つの工程に分けることができる。

ディップ膜の性能を左右する因子として、膜厚に関しては表2-1に示すように6つの因子をあげることができる。この中で、特に問題になるのが引き上げ速度と加熱条件である。

引き上げの際は、感覚的にはゆっくり引き上げた方が厚くなると考えがちだが、一般にはDislichらの式というのがあり、膜厚は速度の2/3乗に比例するといわれている。したがって、速く引き上げた方が膜厚は厚くなる。

加熱条件には温度と時間の項があり、経験的に決定されるものである。 TiO_2 は相転位を起こすので、温度には細心の注意をしなければならない。また、温度といっても室温からゆっくり上げるのか、ある温度の加熱炉にいきなり入れるかによっても違ってくる。

・ディップコーティング法

(a)Immersion (浸漬)、(b)Start-Up (引き上げ)、(c)Deposition (成膜)、
(d)Drainage (排液)、(e)Evaporation (蒸発)

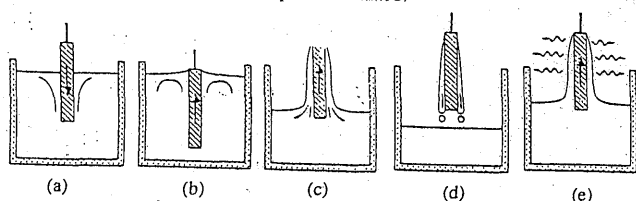


図2-1 ディップコーティング法の各工程²⁻³⁾

表2-1 膜厚の変動因子²⁻³⁾

膜厚 (t) の変動因子
溶液中の酸化物成分濃度 (MO_x)
溶液の粘度 (η), 表面張力, 蒸気圧
引き上げ速度 (v): Dislichらの式 $t = k \times v^{2/3}$
引き上げ角度
ディップ槽直上の相対湿度
加熱条件 (温度×時間)

スライドガラス上に直接 TiO_2 薄膜を作製する場合、加熱の際にガラス中のナトリウムイオンが TiO_2 薄膜中に拡散して $\text{Na}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ が形成され、この物質が電子と正孔の再結合センターとして作用し光触媒活性を低下させることがわかっている²⁻⁴⁾。そこで、ナトリウムイオンの拡散を防ぐために、あらかじめスライドガラス上に SiO_2 の薄膜を作製した。作製方法を図 2-2 に示した。

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 0.02mol を 100ml の無水エタノールで希釈し、攪拌しながら 100ml 無水エタノールに 2N-HCl 2.7ml を加えた溶液を少しずつ滴下し透明なゾルを調製した。このように作った透明なゾル溶液を 30 分ほど攪拌し、その後にスライドガラスをこのゾル溶液に浸漬し、引き上げ、電気炉で 500°C 、30 分焼成した。引き上げ速度は、4.6cm/min とした。

このようにしてできた SiO_2 薄膜の上に当研究室で金氏らが用いていた方法²⁻²⁾を利用して TiO_2 薄膜を作製した。その作製方法を図 2-2 (b) に示した。

$\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$ 0.1mol を 100ml 無水エタノールで希釈し、攪拌しながら 100ml 無水エタノールに 2N-HCl 2.7ml を加えた溶液を少しずつ滴下し透明なゾルを調製した。このゾル溶液を 30 分攪拌し組成が安定になった後にガラス板を浸漬し、引き上げ、空気中の水分でゲル化させた。その後 500°C で 5 分間ガラス基板を焼成した。この状態でスライドガラス上には TiO_2 薄膜が出来ているが目的とする厚さになるまでこの過程を繰り返し、最後に 500°C 、3 時間 30 分焼成して TiO_2 薄膜を得た。過去の結果²⁻²⁾からディップコーティング回数は 10 回とした。なお、スライドガラスの引き上げ速度は常に 4.6cm/min で一定になるように調節した。

最終的に得た TiO_2 薄膜は、膜厚測定と表面状態の測定によって評価した。膜厚測定には分光エリプソメータ (M-220 型、日本分光) を、表面状態の測定には走査プローブ顕微鏡 (SPI3800N、SII) をそれぞれ使用した。

TiO_2 は 390nm 以下の紫外線を吸収し、電子的な励起によって伝導帯に電子、価電子帯に正孔が生成する。この電子と正孔が表面に拡散して、初めて光触媒反応が起こる。しかしながら、再結合をせずに効率よく電荷分離を実現させるためには、ある程度以上のショットキーバリアーの高さが必要となる。非常に薄い薄膜では、紫外線の吸収量が少なく電子と正孔の数が少ないことや再結合が多いことなどから光触媒活性が低いことが予想され、このことが結果として示されている²⁻²⁾。ある程度のショットキーバリアーの高さを得るために必要な膜厚は、100nm 以上とされている²⁻⁵⁾。今回作製した TiO_2 薄膜の膜厚は、???nm であった。よって、膜厚に関しては何ら問題はなく、ある程度の光触媒活性を有することを期待させる。

原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscope) は、ファンデルワールス力や静電気力などの力を検出するために探針を表面からわずかな距離まで近づけ、この探針を表面に沿って機械的に走査することによってナノメートルスケールの空間分解能で試料表面の 3 次元像を得る走査型の顕微鏡である。 TiO_2 薄膜の AFM 像を図 2-4 に示した。(a) は全体像、(b) は引き上げ方向の断面図、(c) は水平方向の断面図である。図 2-4 (a) では、周期的に凹凸があることがわかる。これは引き上げる時にモーターの速度が、一定になっておらず周期的に変化をしているためであると考えられる。この凹凸の高さは約 150nm であり、水平方向が数 nm の凹凸であることを考えると、かなり乱雑である。しかし、任意の膜厚を得るためにディップコーティングを一回だけでなく繰り返し行うことから、ある程度はやむをえない。また、本研究では目的上それほど高い光触媒活性をもつ材料を必要としないために、この薄膜を用いるものとする。

2.1.2.2 実験装置

反応装置は、大きくバッチ式 (回分式) と流通式に分けることができる。さらに流通式反応装置は、反応場を一回のみ通過するもの (one way 型) と循環式に分かれる。

バッチ式反応装置は、作製が容易であることが最大の利点であり、そのほかに静止系であるので吸・脱着の現象を見ることができなどの長所をもつ。また、分光型に適する窓材を利用すれば反応におけるその場測定も可能である。

流通式反応装置は、TCE の光触媒反応に関する研究では、バッチ式反応装置よりも多く用

いられている。その最大の理由は、フローに TCE や水、酸素などを任意の量混ぜることが可能で、水や酸素の影響を見やすいことである。また、反応速度論など理論的な議論ができる点も利点としてあげられる。

今回は触媒表面の変化を見ることが目的の 1 つであるので、一回ごとに反応を区切れ、さらに TCE の分解後の反応を追跡することのできるバッチ式反応器を用いた。今回用いた反応装置図を図 2-5(a)、(b)、(c) に示した。この装置の利点は、窓材に Si を用いることによりサンプリングなしで物質の濃度測定ができることと反応器内の注入皿により反応中に物質を添加することができることである。

赤外分光法に用いる窓材には、KBr、ZnSe、CaF などさまざまなものがあり、透過率のよい窓材が分析には必要であるが、長時間の反応に耐えられること、水および強酸に強いこと、装置を密閉する際に割れないことなどの理由から透過率は多少低い Si を選定した。

2.1.2.3 光源

光触媒は、反応の駆動力として紫外線を必要とする。TiO₂ 光触媒に関しては、理論的には 388nm 以下の紫外線を照射すれば光触媒反応が起こる。光源に関して、光触媒活性を決める因子はフォtonsの持つエネルギーではなくフォtonsの数である。図 2-6 (a)、(b) に光触媒反応や光化学反応にしばしば利用される低圧水銀灯とブラックライトの発光強度分布を示した。この図より低圧水銀灯は 254nm 付近に、ブラックライトは 350nm 付近に最大発光波長があることがわかる。たいていの有機化合物は、200~300nm に強弱はあるが吸収を持っており、これらを分解するためには低圧水銀灯が有用で、光触媒反応で有機化合物を分解するためにはブラックライトが有用である。

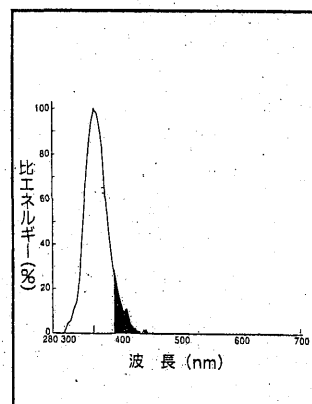
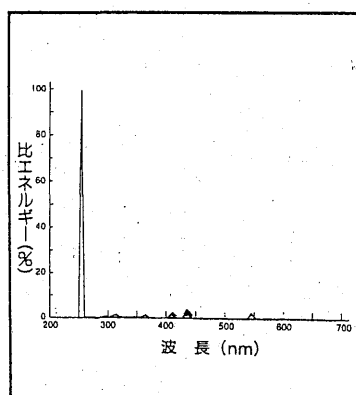


図 2-6(a)²⁻⁶⁾ 低圧水銀灯のエネルギー分布 図 2-6(b)²⁻⁶⁾ ブラックライトのエネルギー分布

2.1.2.4 測定機器

TCE の光触媒分解反応に関する研究では、それぞれの反応の系に応じて、測定機器が用いられている。ガスクロマトグラフでは、GC-ECD、GC-FID、GC-TCD、GC-MS、分光計では FT-IR、その他、MBMS (Molecular Beam Mass Spectrometer)、IC、NMR などが使用されている。

本研究では、FT-IR と GC-MS を用いた。以下に、その原理を簡潔に説明する。

① FT-IR

量子力学によると、分子には電子の動き、分子振動、分子全体の回転運動に基づくエネルギー準位がある。分子に波長を変化させた赤外線を連続的に照射していくと、主として分子固有の振動エネルギーに対応した赤外線が吸収され、分子の構造に応じた特有のスペクトルが得られる。この赤外線吸収スペクトルから分子の構造などを解析する方法を、赤外線吸収スペクトル法 (infrared absorption spectroscopy) という。図 2-7 に IR と IR 分光器の対象領域を示した。これらの領域の吸収スペクトルは波長に対して表示することもできるが、

通常波長の逆数である波数を横軸とし、縦軸に吸収の深さをとった曲線として描かれる。波数は、1cm あたりの赤外線の水の個数に相当し、振動数を光速度で割ったものである。

FT-IR とは、干渉計によって光源からの連続光の一部に変化を与えて、得られる干渉波（インターフェログラム）をフーリエ変換（Fourier transformation）して成分波のスペクトルを得る分光法である。一般に使用されているマイケルソン干渉計の原理を図 2-8 に示した。マイケルソン干渉計は半透鏡と 2 枚の平面鏡で構成されている。光源から出た光は適当な光学系で平行光束とされ、干渉計に導かれる。干渉計に入射した光束はまず半透鏡で 2 つの光束に分割される。この 2 つの光束は平面鏡で反射されて半透鏡に戻り、半透鏡により再び合成される。2 枚の平面鏡のうちの 1 枚（移動鏡）は、この操作の中で高速で動くことで、光路差を生みだし、干渉の状態を変えている。

このような原理から光源と干渉計の間にサンプルを入れたと、特有の分子の赤外吸収に応じたインターフェログラムが得られ、それをコンピュータがフーリエ変換することでスペクトルとして表されている。

赤外分光法は、多重結合や官能基の種類、シス・トランス異性など定性的な分析と純度の検定や混合物の分析など定量的な分析ができる。FT-IR は、IR に比べて測定が迅速にできる、高感度分析が可能、表面の測定ができる、微少変化の分析ができるなどの利点を持つ。測定方法には、液膜法、KBr 錠剤法、ヌジョール法、気体セル法、全反射測定法（ATR 法）、拡散反射測定法（DRIFT 法）などがあり試料によって測定方法や使用する器具を選ぶ必要がある。FT-IR を用いて TCE を測定した時の FT-IR スペクトルを図 2-9 に示した。また、後節でいろいろな物質の吸光度測定を行うので、各物質のピーク位置を表 2-2 にまとめた。

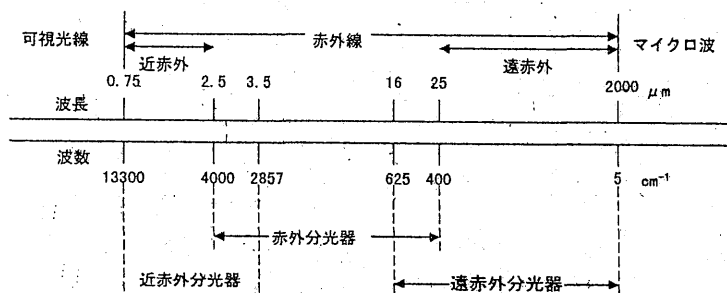


図 2-7 IR と IR 分光器の対象領域²⁻⁷⁾

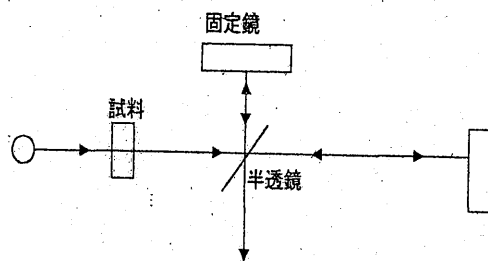


図 2-8 マイケルソン干渉計の原理²⁻⁷⁾

②GC-MS

質量分析法（MS）は、主として有機化合物を種々の方法でイオン化して生ずるイオン（陽、陰）を磁場や電場の力によって、イオンの質量数に応じて分離し、それを記録して有機化合物の構造や分子量に関する情報を得る分析手法である。現在では、赤外吸収分光法（IR）、核磁気共鳴吸収法（NMR）などとともに、有機化合物の構造解析装置として、また、高感度微量定量分析手段として必要不可欠の分析手段となっている。

この分析法の利点は次のとおりである。

- 1) 正確な分子量がわかる
…分子イオンピークの質量数から試料の分子量が 1 の位まで正確に決定できる
- 2) 化合物の同定ができる
…試料の構造が予想できる時は、スタンダードのスペクトル比較することで同定ができる
- 3) 化合物の構造が推定できる
…フラグメントイオンへの開裂様式から分子構造が推定できる
- 4) 分子中の Cl, Br などの原子数がわかる
…同位体存在量の多い原子（Cl, Br など）は、ピークの分布に特徴的な型を示すので、分

子イオンやフラグメントイオン中のこれらの原子の存在の有無や数が推定できる

通常使用される装置は、質量分離の方法により以下の2種に大別される。

1) 磁場型質量分析計

電子衝撃 (EI) イオン化法による磁場型質量分析計の概略図と原理を図 2-10 に示した。

まず、試料を気化させてイオン化室に導入する。次に試料成分の流れに直角方向から電子流をあて、分子をイオン化させる。高エネルギー (通常 70eV) の電子流により、試料分子中の電子 (結合電子や非結合電子) 1 個がたたき出されてカチオンラジカル ($M^{\cdot+}$, 分子イオン) が生じ、さらに開裂を起こしてフラグメントイオンと呼ばれるいくつかのイオンを与える。

(質量分析部) 生成したイオンは、強い電場 (加速電圧 V) のフォーカススリットで加速させて、広がり少ないイオンビームとして出口スリットから発射し、強く均一な磁場 (B) をもつ質量分析部に導かれる。いろいろな質量を持つ各イオンは、ここで $m/z = 4.82 \times 10^{-5} r^2 B^2 / V$ を満足する半径 r (単位は cm) で方向を曲げ、コレクタースリットをとってイオン検出部に入る。ここで、 m はイオンの質量数、 B は磁場の強度 (ガウス)、 r は磁場の曲率半径 (cm)、 V は加速電圧 (ボルト)、 z は、イオンの電荷数で 1 価イオンの場合は 1 である。上式の B または V を連続的に変化させれば、各質量に対応するイオンが次々に観測されることになる。

2) 四重極質量分析計

質量分析部に前述の磁石のかわりに 4 本の電極を用いたものが四重極質量分析計である。概略図を図 2-11 に示した。

まず、四重極電極には直流と高周波交流を重ね合わせた電圧 $\pm (U + V \cos \omega t)$ をかけておく。ここで、 U は直流電圧、 V は交流電圧の最大値である。イオン化室からでたイオンは、四重極電極に入ると高周波電場の影響を受けて、振動しながら電極内を進行する。加える電圧と電流の周波数により、特定の m/z 値をもつイオンだけ振幅が大きくなり、安定な振動をして電極内を通り抜けることができる。この原理を利用して、電圧 V をゼロから増やすことにより、イオン源から入ったイオンは低質量のものから順次検出器に到達する。

磁場型質量分析計や四重極質量分析計などによって質量別に分離されたイオンは、次にイオン検出部に向かう。ここでは、数個の同質量のイオンは電子増倍管を通る時に、壁に衝突しながら 2 次電子を放出するので、その信号をイオン量に比例した強度としてコンピュータが記憶し、最終的にピークとして表される。

GC-MS を用いて TCE を測定した時の MS スペクトルを図 2-12 に示した。

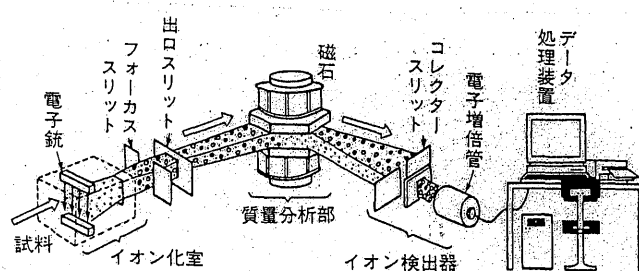


図 2-10 電子衝撃 (EI) イオン化法による磁場型質量分析計の概略図と原理²⁻⁷⁾

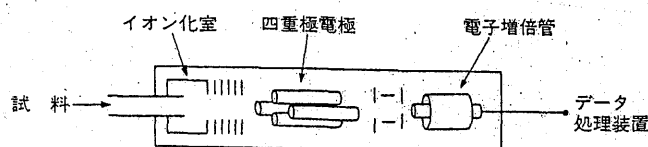


図 2-11 四重極質量分析計の概略図²⁻⁷⁾

2.1.2.5 実験条件のまとめ

2.1.2.1から2.1.2.4まで実験条件を説明してきた。この他にも、重要な因子はいろいろあるが詳しい説明は省略し、今まで述べてきたものとあわせて以下に記した。ただし、実験によって多少異なることをここで断っておく。

《本研究の実験条件》

- 光触媒
…TiO₂-PW、TiO₂-GFC、TiO₂-GP
- 反応装置
…バッチ式反応器（容積 135ml）
- 光源
…ブラックライト（20W×8 本、1.5mW/cm²）
- 温度
…室温
- 湿度
…≒0%
- 気相の組成
…乾燥空気
- 測定機器
…FT-IR、GC-MS など

《反応手順》

- ①TiO₂ 光触媒を前処理する
- ②TiO₂ 光触媒を装置内に入れ、反応装置を組み立てる
- ③装置内を乾燥空気置換する（4L/min、3 分）
- ④装置内を密閉し、TCE を注入する
- ⑤TCE を気化させる
- ⑥紫外線を照射し、TCE の光触媒反応を開始する

《試薬》

・ゾル-ゲル法による TiO₂-GP の作製

Ti (OC ₃ H ₇) ₄	純正化学（株）	特級
Si (OC ₂ H ₅) ₄	和光純薬工業（株）	特級
無水エタノール	和光純薬工業（株）	特級
塩酸	純正化学（株）	特級

・TCE の光触媒分解反応

トリクロロエチレン	純正化学（株）	特級
ジクロロ塩化アセチル	和光純薬工業（株）	一級
ジクロロ酢酸	和光純薬工業（株）	一級
一酸化炭素	日本酸素（株）	99.999%
二酸化炭素	日本酸素（株）	高純度
乾燥空気	日本酸素（株）	
酸素	日本酸素（株）	99.9%
窒素	日本酸素（株）	99.9995%

2.1.3 TCE のブランク実験

TCE は、沸点が 86.7°C であり常温では液体として存在する。しかし、VOC の 1 つであるのでその揮発性は高い。流通系での反応では、TCE はガスボンベを用いたり、空気などで TCE の溶液をバブリングしてその蒸気を用いている。しかし、バッチ式反応器ではガスとしての供給が困難であるために、直接装置内に液体状の TCE を打ち込み、気化させて用いる。

そこで、TCE を任意の量打ち込んだ時の気相中の TCE 濃度の経時変化を調べた。その時の結果を図 2-13 に示した。1 回のみの実験では信頼性が無いために、同様の実験を複数回行い、その平均値をプロットし、標準誤差の値をエラーバーとして表した。

この図より、注入量の多い時ほど時間における減少量が大きいことがわかる。TCE を 2.24 μmol 加えた時は、時間が経ってもほとんど変化をしていない。TCE の 20°C の時の蒸気圧が 60mmHg であることから、60mmHg の大気中に存在できる TCE 濃度を算出すると、0.4269g/L となる。この装置の容積が 135ml であるので、この反応器の中では 443 μmol の TCE が存在できることになる。しかし、この値はあくまでも 60mmHg 以下の時の値であり、実際には圧力による凝縮や極性の強さなどからガラス管へ吸着が起こっていることが推測される。

このように、この系では直接 TCE を気化させるために、気相中で TCE の量が一定にならない。TCE 量の減少率が大きいところから反応をはじめると誤差の値が大きくなってしまう。しかし、図を見ると時間とともにその傾きが緩やかになっていることに気がつく。そこで、本研究では TCE の気化時間を 10 分とした。この 10 分における気相中の TCE の量より検量線を作成した。その時の結果を図 2-14 に示した。この図で R は相関係数の 2 乗を表し、直線性を示すものである。この値が 1 に近いほど検量線の精度が高いといえる。この検量線の作成に関しては、5 回～15 回の測定値の平均をとった。これらの結果から、気化時間を 10 分としても、何ら支障はないと考えた。

次に、装置内に $\text{TiO}_2\text{-PW}$ 、 $\text{TiO}_2\text{-GFC}$ 、 $\text{TiO}_2\text{-GP}$ をそれぞれ封入した時の TCE のブランク結果を図 2-15 に示した。先ほどのガラス管だけのブランクと大きく様子が異なっていることがわかる。これは、 TiO_2 光触媒の形状の違いによるものである。ガラス管の内壁の表面積は、約 120 cm^2 であるが、一般的に P25 のような $\text{TiO}_2\text{-PW}$ は 1g あたりその表面積が 50 m^2 あるといわれていて、そのスケールがまったく違うのである。 $\text{TiO}_2\text{-GP}$ は、表面積が小さいためにガラス管の時とほとんど同じ傾向を表す。 $\text{TiO}_2\text{-PW}$ と $\text{TiO}_2\text{-GFC}$ は、担持量をだいたい同じにしたが、 $\text{TiO}_2\text{-GFC}$ の方がより TCE を吸着している。また、 $\text{TiO}_2\text{-GFC}$ は、時間が経過しても TCE の量がほとんど減らないことがわかる。これは、 $\text{TiO}_2\text{-GFC}$ がグラスファイバーの繊維でできているために TCE を 1 度内部に取り込んでしまいうとなかなか外に出づらいことが推測される。しかし、このような状態で光が当たれば、目的物質を逃がさずに分解できるわけで、この吸着能の大きさが実用化の際には多いに役に立つであろう。

2.1.4 異なる形状の TiO_2 光触媒を用いた TCE の光触媒分解と前処理の評価

$\text{TiO}_2\text{-PW}$ 、 $\text{TiO}_2\text{-GFC}$ 、 $\text{TiO}_2\text{-GP}$ のそれぞれを用いて TCE の光触媒分解反応を行った。実験条件を以下に示した。

TiO_2 光触媒 : $\text{TiO}_2\text{-PW}$ (P25) …使用量 0.056g
 $\text{TiO}_2\text{-GFC}$ …担持量 3.75mg/ cm^2 、大きさ 25mm * 55mm
 $\text{TiO}_2\text{-GP}$ …大きさ 25mm * 55mm

反応器容積 : 135ml

TCE 初濃度 : 6.47mg/L \approx 1200ppmv

TCE 気化時間 : 10 分

光源 : ブラックライト (20W \times 8、1.5mW/ cm^2)

前処理 : 加熱処理 300°C、10 分 (図 2-16)、前照射 10 分 (図 2-17)

この実験を行うにあたって、 $\text{TiO}_2\text{-PW}$ は微小な粒子であるので、その誤差を考慮し小数点以下 3 桁とした。 $\text{TiO}_2\text{-GP}$ と $\text{TiO}_2\text{-GFC}$ は見かけの大きさが同じであり、 $\text{TiO}_2\text{-PW}$ と $\text{TiO}_2\text{-GFC}$ はその担持量がほとんど同じである。その時の結果を図 2-16 に示した。

この図の縦軸は TCE の初濃度を 1 とした時の相対濃度、横軸は紫外線照射時間である。このようにプロットをすると、紫外線照射時間当たりの TCE の残存率もしくは分解率を知ることができる。反応初期と後期の分解速度が遅く、中間の速度が大きいことがこの実験系での特徴といえる。このことは反応の特性から考えて反応中期に O_2 による酸化反応を基点として連鎖反応が起こっていることを意味する。図 2-16 を見ると、 TiO_2 -PW、 TiO_2 -GP、 TiO_2 -GFC の順番で分解反応が遅くなっていることがわかる。これは、表面積の大きさ TiO_2 -PW \approx TiO_2 -GFC $>$ TiO_2 -GP からみると予想を反する結果となった。

次に前処理を前照射 10 分（反応前にあらかじめ紫外線を当てておくこと）として、あとは先ほどとまったく同じ条件で TCE の光触媒分解反応を行った。その時の結果を図 2-17 に示した。この図では、 TiO_2 -PW、 TiO_2 -GFC、 TiO_2 -GP の順に反応が遅くなった。

そこで先ほどの結果と照らし合わせるために、分解反応の速さを表す指標として、TCE の相対濃度が 0.5 になるまでの時間（半減期 $t_{1/2}$ ）を用い、算出した結果を TiO_2 光触媒の形状ごとにプロットした。その時の結果を図 2-18 に示した。この図よりどの形状の触媒においても加熱処理よりも前照射を用いた場合の方が分解反応が速く、前処理として優れていることがわかる。加熱処理で最も分解反応が遅かった TiO_2 -GFC は、前照射で約 6 倍も半減期が短くなった。加熱処理で TiO_2 -GFC による分解反応が遅くなった理由は、加熱後にその表面が褐色に変色しており、反応後に色が落ちていることから作成の際に付着した有機物が原因であると考えられる。反応前に紫外線を当てる前照射では、TCE の分解反応を行う前に、あらかじめ表面の有機物が分解、除去されているために分解反応が速くなったと考える。よって、加熱処理で TiO_2 -GFC の表面の吸着物質が酸化され反応を阻害したことを除けば、表面積の大きい順に分解反応が速くなると結論づけることができる。

2.1.5 TiO_2 -PW を用いた TCE の光触媒分解反応

2.1.5.1 TiO_2 -PW の重量の違いによる TCE の光触媒分解反応

先ほどの分解反応の速さの違いが光触媒の表面積の違いによるものかを見るために、異なる重量の TiO_2 -PW を用いて TCE の光触媒分解反応を行った。以下に、その時の実験条件を示した。 TiO_2 -PW の重量は、人的な誤差を考慮し、小数点以下 3 桁で表示した。

TiO_2 光触媒： TiO_2 -PW (P25) …使用量 0.056g、0.107g、0.302g

反応器容積：135ml

TCE 注入量：6.72 μ mol

反応時間：300 秒

光源：ブラックライト (20W \times 8、1.5mW/cm²)

前処理：加熱処理 300 $^{\circ}$ C、10 分

その時の結果を図 2-19 に示した。この結果より、反応の際の TiO_2 -PW 重量が多いほど分解反応が速く進行していることがわかる。また、 TiO_2 -PW の重量を 0.302g とした時は、分解反応の速度が照射時間の経過とともに小さくなった。このことについては、次項で説明する。

2.1.5.2 TCE の注入量の違いによる TiO_2 -PW を用いた TCE の光触媒分解反応

2.1.5.1 に対して、今度は TiO_2 -PW の重量を一定にし、TCE の注入量を変えて TCE の光触媒分解反応を行った。以下にその時の実験条件を示した。

TiO_2 光触媒： TiO_2 -PW (P25) …使用量 0.106~0.107g

反応器容積：135ml

TCE 注入量：2.24、6.72、13.44 μ mol

TCE 反応時間：300 秒

光源：ブラックライト (20W \times 8、1.5mW/cm²)

前処理：加熱処理 300 $^{\circ}$ C、10 分

その時の結果を図 2-20 に示した。図を見ると全体的に先ほどの図（図 2-19）に似ていることがわかる。TCE 注入量が少なくなるにつれて分解反応が速くなった。また、TCE 注入量が

2. 24 μmol の時は、先ほどの図（図 2-18 の 0.302g の時）でも見られたように照射時間の経過とともに分解反応の速度が減少した。そこで、TCE 注入量が 2.24 μmol と 13.44 μmol の時の照射時間に対する FT-IR スペクトルの変化をそれぞれ図 2-21 と図 2-22 に示した。図 2-21 を見ると、FT-IR で見られる TCE の分解反応によって生じる生成物は CO_2 のみであることがわかる。

なお、 CO_2 の定量は、このような分散型の FT-IR では測定が無理であり、本来は GC-TCD や非分散型の FT-IR、メタナイザー付の GC-FID が用いられているが、 CO_2 の IR に対する感度は非常に高く、測定を断念するのが惜しいために、サンプルボックスを開いたまま外部から送風することでブランク値をほぼ一定にし、測定を行った。この操作により CO_2 の吸光度は、ブランク値 (Abs.=0) から $\pm 0.0070\text{abs.}$ (約 20 回測定) くらいのずれでおさまった。反応によってできる最大の CO_2 の吸光度が経験的に約 0.1abs. であることから、その誤差は約 1/20 くらいになる。よって、これからは誤差が小さくなる時のみに定量を行うものとする。

ここで先ほどの結果に戻るが、本来は TCE が完全に無機化をされると CO_2 と HCl になるが、この時に HCl が見られなかったのは触媒の持つ表面積が大きいために、そこに吸着しているためであると考ええる。一方、TCE の注入量が 13.44 μmol と非常に大きい時は、反応中にジクロロ塩化アセチル (DCAC: Dichloroacetyl chloride) が生成し、最終的に CO_2 、 HCl 、フオスゲン、 CO が生成した。図 2-20 と見比べると少し見づらいが、DCAC が生成し始める 20 秒くらいから分解反応が加速していることがわかる。これは、連鎖反応が進行し始める点が、DCAC の生成とほぼ等しいということ推測させる。

これらの結果から、TCE 注入量が一定で触媒の量の少ない時や触媒量一定で TCE の注入量が少ない時に照射時間とともに分解の速度が小さくなるのは、DCAC が生成しないか、生成してもただちに分解されてしまうために連鎖反応が起りづらく、だんだん気相の TCE 量が低下とともに、表面の吸着確率が落ち、反応が遅くなっているものと考ええる。また、図 2-21 でも図 2-22 のような生成物が生成し、表面に吸着しているが表面積が大きいために気相で観測できないことが考えられるが、図 2-13 を見てわかるとおり TCE の注入量が少ない時でも確実に TCE は気相で観測することができているので、もし同じように DCAC などが生成しているのなら、注入量が 6 倍違う程度で、生成物が見られないということはない。

2.1.5.3 R (TCE の注入量/触媒量) を用いた TCE の光触媒分解反応の評価

2.1.5.1 では $\text{TiO}_2\text{-PW}$ を用いた TCE の光触媒分解反応において、TCE の注入量を一定にし、 $\text{TiO}_2\text{-PW}$ の重量を変化させた時の分解の様子を調べた。3-3-2 では、同様の反応を $\text{TiO}_2\text{-PW}$ の重量を一定にし、TCE の注入量を変化させた時の様子調べた。両者を統一して議論するために、TCE/ $\text{TiO}_2\text{-PW}$ の重量を R と定義した。

図 2-19 と図 2-20 より半減期を算出し、R に対してプロットした。その時の結果を図 2-23 に示した。この図より、TCE の注入量が一定の時と $\text{TiO}_2\text{-PW}$ の重量が一定の時の TCE の半減期は R を横軸にしてプロットするとほぼ重なることがわかる。このことより、TCE の分解反応の速さは、同一の形状の TiO_2 光触媒を用いている場合は、この R を用いて評価することができると考える。また、グラフが右上がりになっていることから、TCE の注入量/ $\text{TiO}_2\text{-PW}$ の重量が大きい時ほど分解反応は遅くなるということがわかる。言い換えれば、 $\text{TiO}_2\text{-PW}$ の単位質量当たりの分解すべき TCE のモル数が大きいほど分解反応が遅いということができる。

半減期は TCE の初濃度が 0.5 になるまでの時間を表しているが、これらの実験では初濃度がそれぞれ異なるため、TCE の相対濃度が 0.5 になる時までを直線と仮定し、TCE の分解速度を算出した。この実験系では、TCE 濃度が高く拡散律速の状態にあること、吸着競争などにより吸着の様子が一定でないこと、連鎖反応が急激に起こること、表面吸着物の生成速度がわからないことなどから流通系と違い Langmuir-Hinshelwood 機構などの速度論が適用できない。いろいろ速度の評価法を調べたが良いものが見つからなかった。

R に対して TCE 量が半分になるまでの速度 v ($\mu\text{mol}/\text{sec}$) をプロットした図が、図 2-24 である。この図を見ると R の増加に対して TCE の注入量一定の時は右下がりに、 $\text{TiO}_2\text{-PW}$ の重量

が一定の時は右上がりの曲線になった。TCE の注入量が一定の時は、R の分子側が一定であるので、 TiO_2 -PW の重量を大きくすると R は小さくなる。すなわち、単に同じ TCE の注入量を R に対応した半減期で割るのだから、得られる速度は半減期の推移とは逆の曲線になる。一方、 TiO_2 -PW の重量が一定の時は、R の分母側が同じであるので、TCE の注入量を大きくすると R は大きくなる。すなわち、R の増加方向に対して v が増加をしているということは、TCE 注入量が大きいほど単位時間あたりに分解する TCE のモル数が多いということになる。このように、異なる TCE の注入量の場合は相対濃度で表示をすると、本当の分解速度（単位時間あたりの分解モル数）を見落とすことになる。

最後に R に対する反応 300 秒後のフォスゲンの吸光度を図 2-25 に示した。この図より、R が小さい時は、フォスゲンが生成していないことがわかる。これは、TCE のモル数に対して TiO_2 -PW の表面積が十分に大きければ、DCAC などの中間生成物が生じないか、もしくは速やかに分解されてフォスゲンを生じるような連鎖反応が起こらないためであると考えられる。また、TCE の注入量が一定の時に水平なところができているのは、反応装置の空間と TCE の注入量が限られているので、これ以上 TiO_2 -PW の重量を小さくしてもフォスゲンの量は増加をしないことを意味する。すなわち、 TiO_2 -PW の重量が一定の場合でも、同様に TCE の注入量を増やしていけばこの先に水平なところができる可能性がある。

2.1.6 この節の考察

この節では、ブランク測定や TCE の光触媒反応の基礎を述べてきた。

まず、ブランク測定では TCE の注入量に応じて気相の TCE の吸光度が時間とともに減少した。しかし、流通系とは異なり、ガス体で供給できないためにやむを得ないとする。しかし、TCE を真空ビン等に入れて、恒温槽などで温度を一定にしてから、気相のガスを採取して反応器に打ち込めばある程度このようなことは防げると考える。この後の実験では、実用化の際に TCE 等を高濃度で分解する場合があることや反応途中の連鎖反応を調べることから約 2000ppmv の TCE を用いることとする。

TiO_2 -PW、 TiO_2 -GFC、 TiO_2 -GP の 3 種の形状の違う光触媒を用いた時のブランク結果では、触媒の表面積や形状の違いによって異なる現象が見られた。特に、 TiO_2 -GFC は繊維状の構造をしているので、TCE の吸着量も大きく、なおかつ時間経過に対する TCE の吸光度の減少量も小さかった。また、それぞれの TCE の光触媒分解反応は、 TiO_2 -PW、 TiO_2 -GFC、 TiO_2 -GP の順で反応が遅くなり、触媒の持つ表面積に依存していることが推測できた。しかし、触媒活性を決める因子は、前述したとおり表面積だけでなく、詳細な議論は避ける。前処理として触媒を 300°C 、30 分で加熱した場合は TiO_2 -GFC による分解反応が最も遅くなった。これは、前処理後に触媒の表面が変色していたことから、作製時に何か触媒表面に吸着物質がついていた可能性がある。今回の実験では、気相中の物質の変化を主に追跡するために、表面積が小さく触媒表面に物質があまり吸着しないような形状の光触媒、すなわち TiO_2 -GP を用いることとした。前処理の比較では、加熱処理よりも前照射の方が分解反応の速さの面で優れていたが、前照射はいまだその原理がわからず一般的でないため、これからは加熱処理を用いることとした。 TiO_2 -GP は、ナトリウムイオンが拡散しないようにスライドガラスに SiO_2 をプレコーティングしているために加熱処理に耐えられ、さらに強固な薄膜であるから水洗浄などもできるなどの利点を持つ。そこで、今後反応を行う時は、 TiO_2 -GP を水洗浄してから電気炉で 300°C 、30 分加熱し、デシケータ内で放冷した後に反応を行うものとする。

TiO_2 -GP を用いた TCE の光触媒分解反応では、TCE の注入量/ TiO_2 -GP の重量を R と定義した時、TCE の分解反応の半減期がよい一致を見せた。また、R が十分に小さい時は、フォスゲンのような副生成物を生じないこともわかった。これは、フォスゲン等が表面に吸着しているために、気相中で観測できないのではなく、DCAC が生成していないか、もしくは速やかに分解していることが考えられた。今後は、表面積の小さい TiO_2 -GP を用いるため、フォスゲンなどの副生成物が生じることが予想できるが、表面積を変える以外の方法でフォスゲン量を変化させることができるれば、無機化へのパラメータが 1 つ増えることになる。

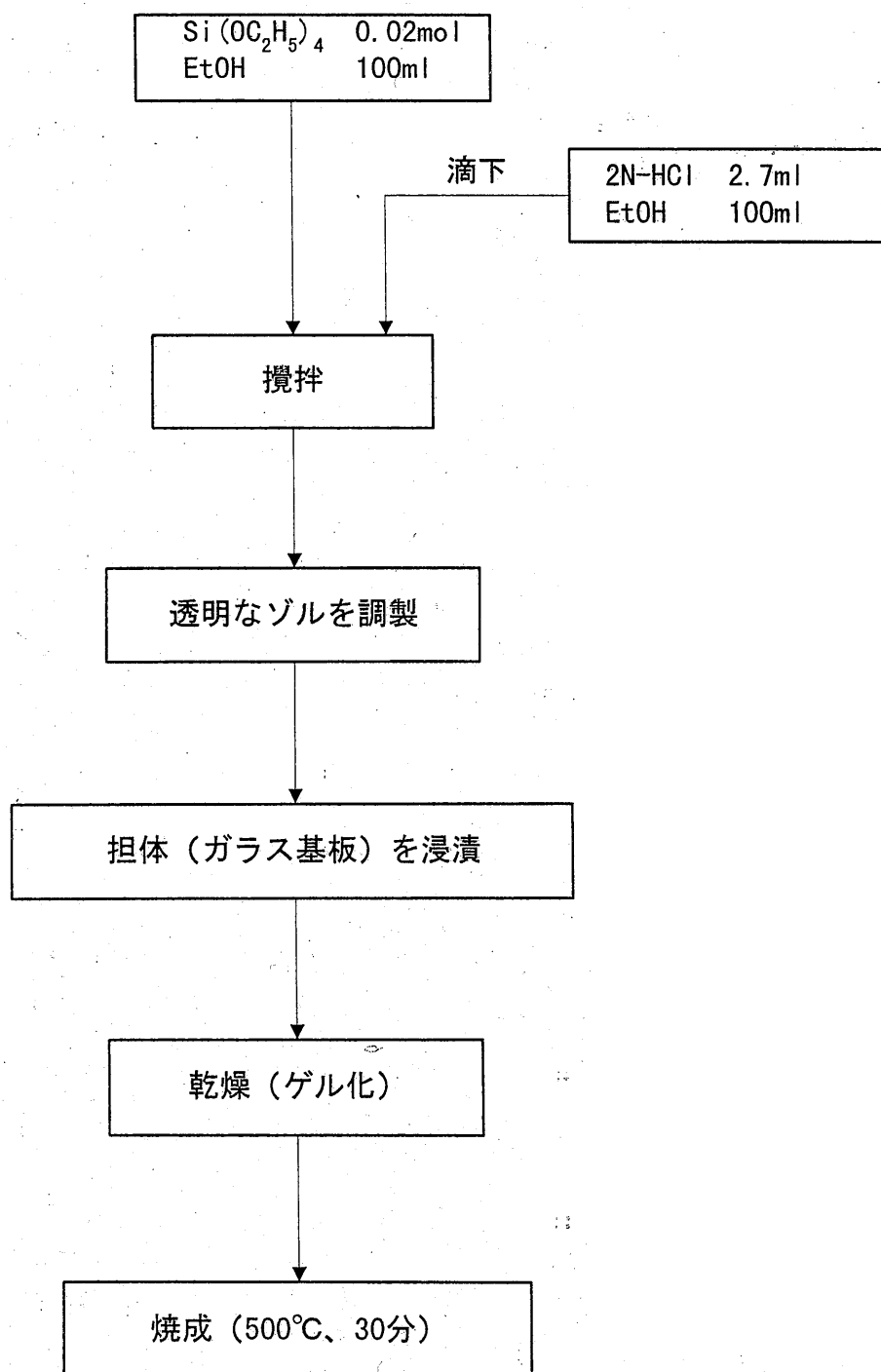


図 2-2(a) SiO₂ プレコーティング膜の作製方法²⁻⁴⁾

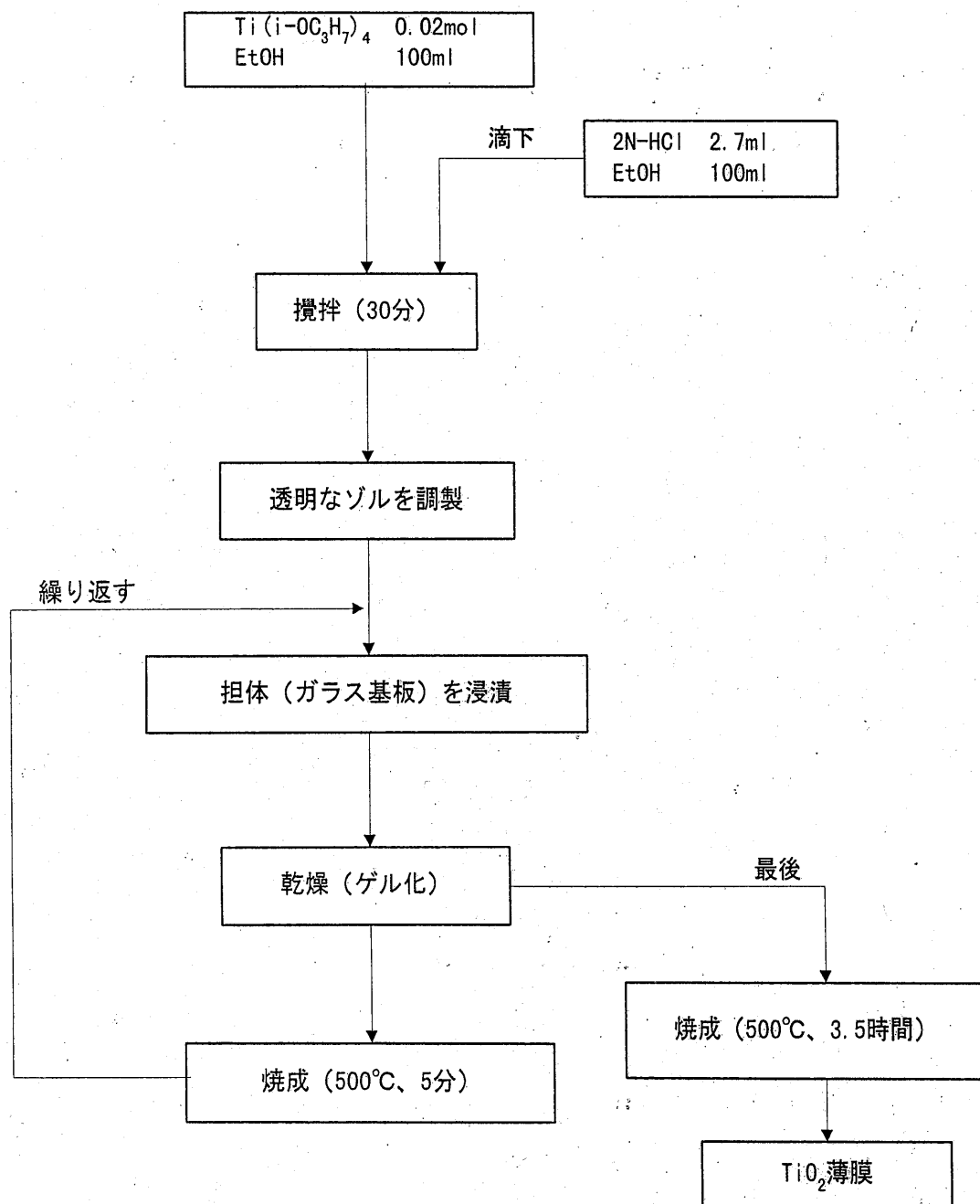


図 2-2 (b) TiO_2 薄膜の作製方法²⁻²⁾

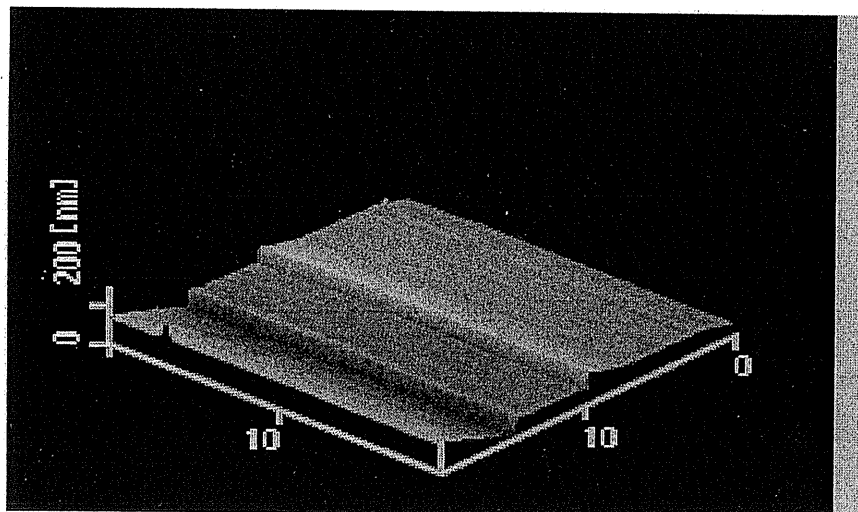


図 2-3 (a) TiO_2 薄膜の AFM 像

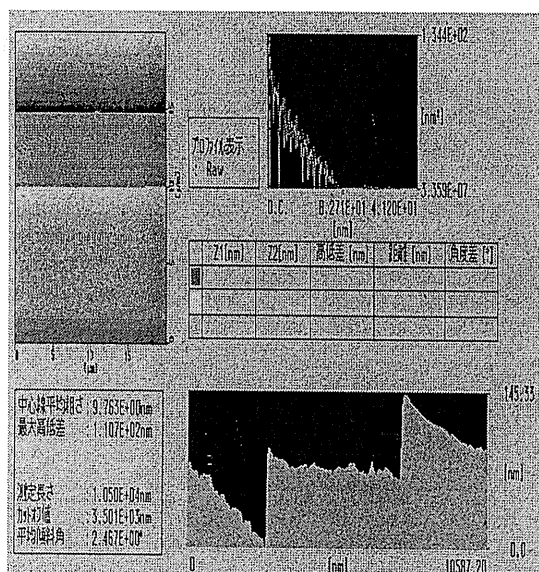


図 2-3 (b) 引き上げ方向の断面図

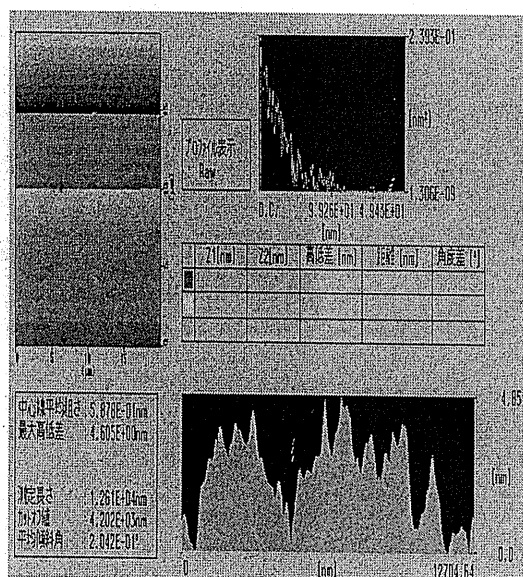
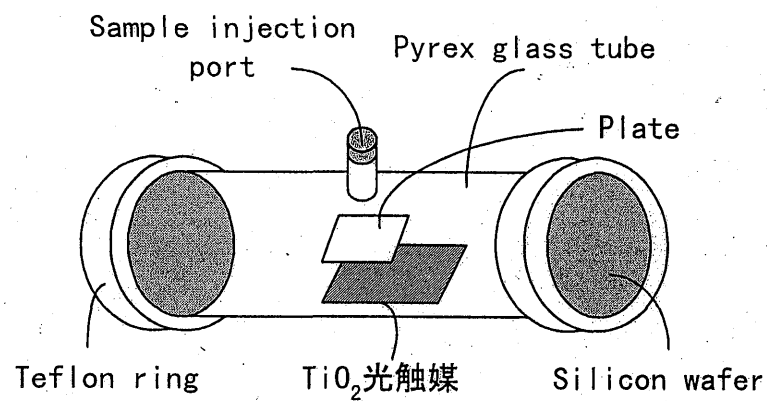
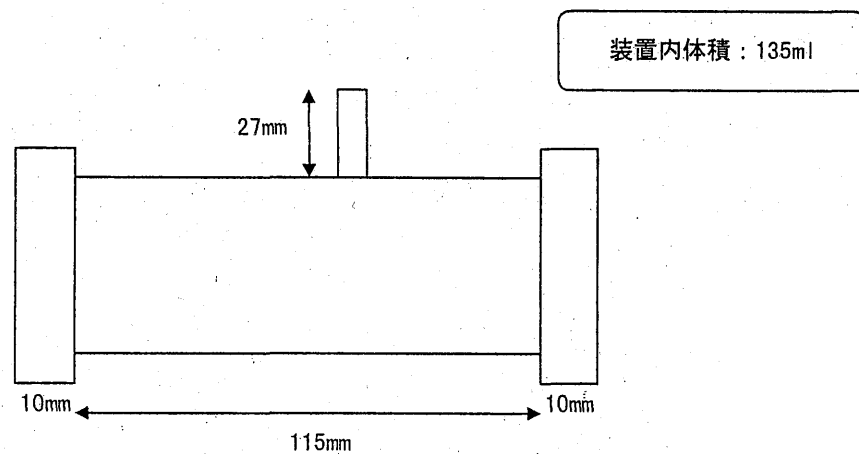


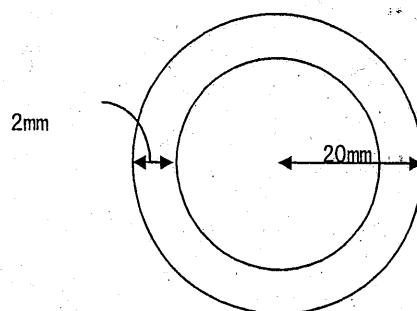
図 2-3 (c) 水平方向の断面図



(a) 反応装置概略図



(b) 側面図



(c) ガラス管断面図

図 2-5 バッチ式反応装置

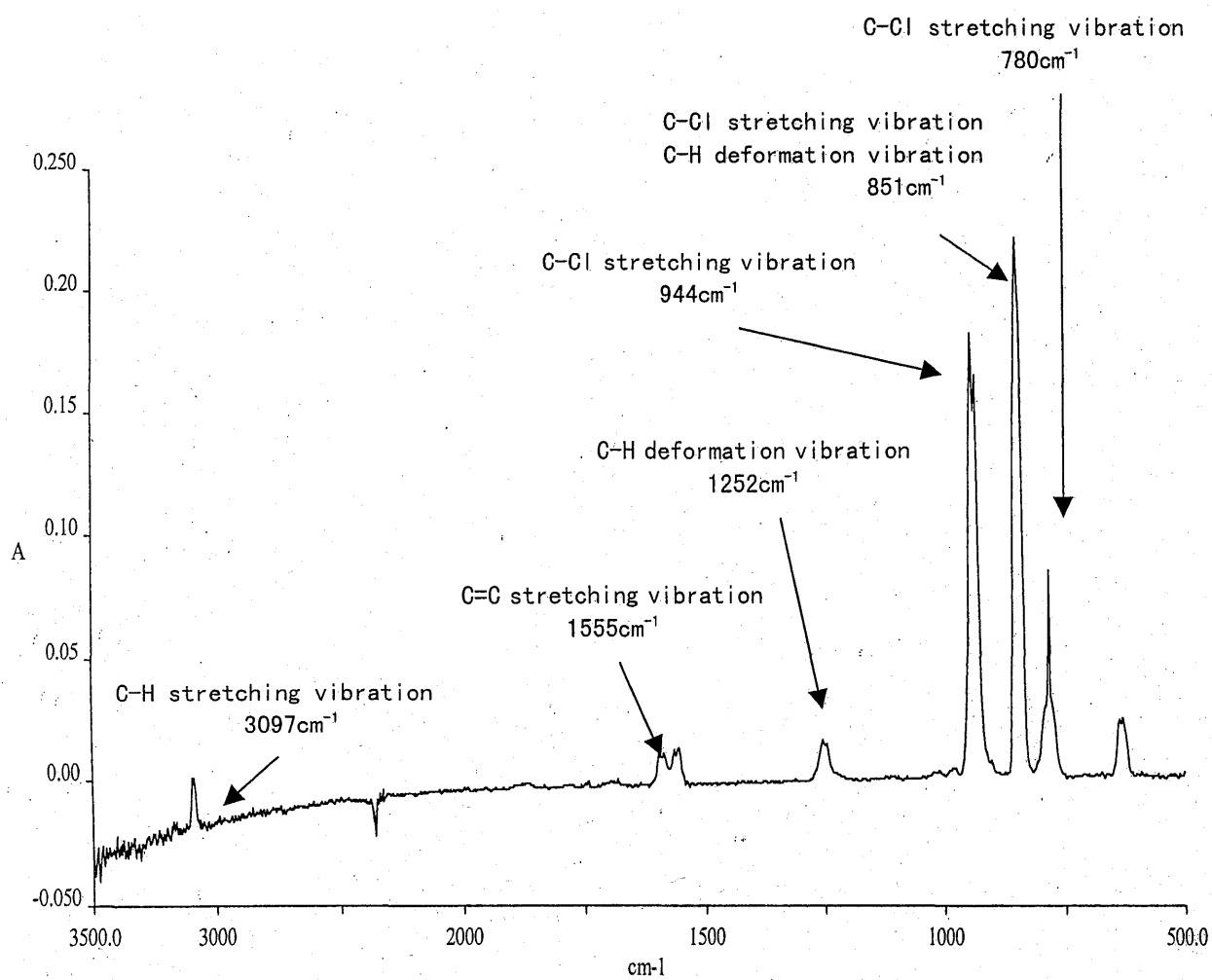


図 2-9 TCE の FT-IR スペクトル
 TCE 注入量 : $6.72\text{ }\mu\text{mol}$
 反応器体積 : 135mL
 気化時間 : 1 分

表 2-2 測定物質のピーク位置

物質名	BASE LEFT	PEAK	BASE RIGHT
TCE	<u>963.93</u>	944.75	907.10
DCAC	<u>1108.20</u>	1076.14	1038.25
Phosgene	<u>1881.97</u>	1833.00	1794.10
CO ₂	<u>2394.74</u>	2360.97	2280.70
CO	<u>2142.57</u>	2114.12	2070.18
HCl	<u>2952.03</u>	2944.68	2936.93

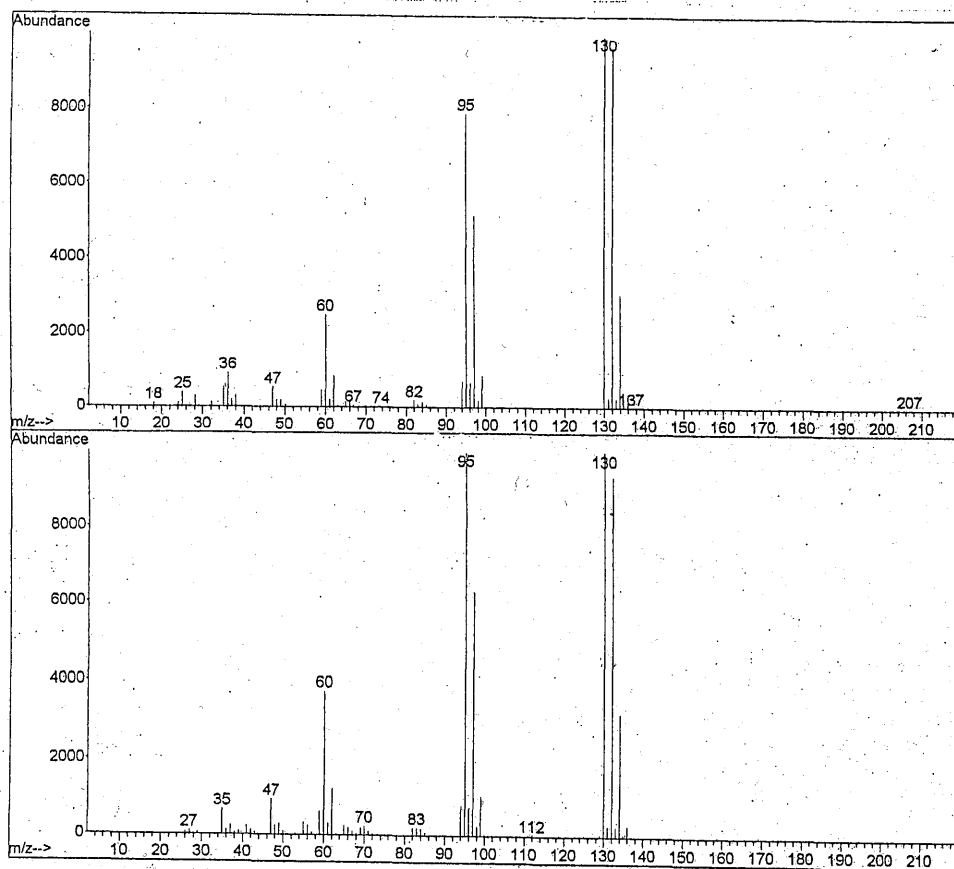


図 2-12. TCE の MS スペクトル

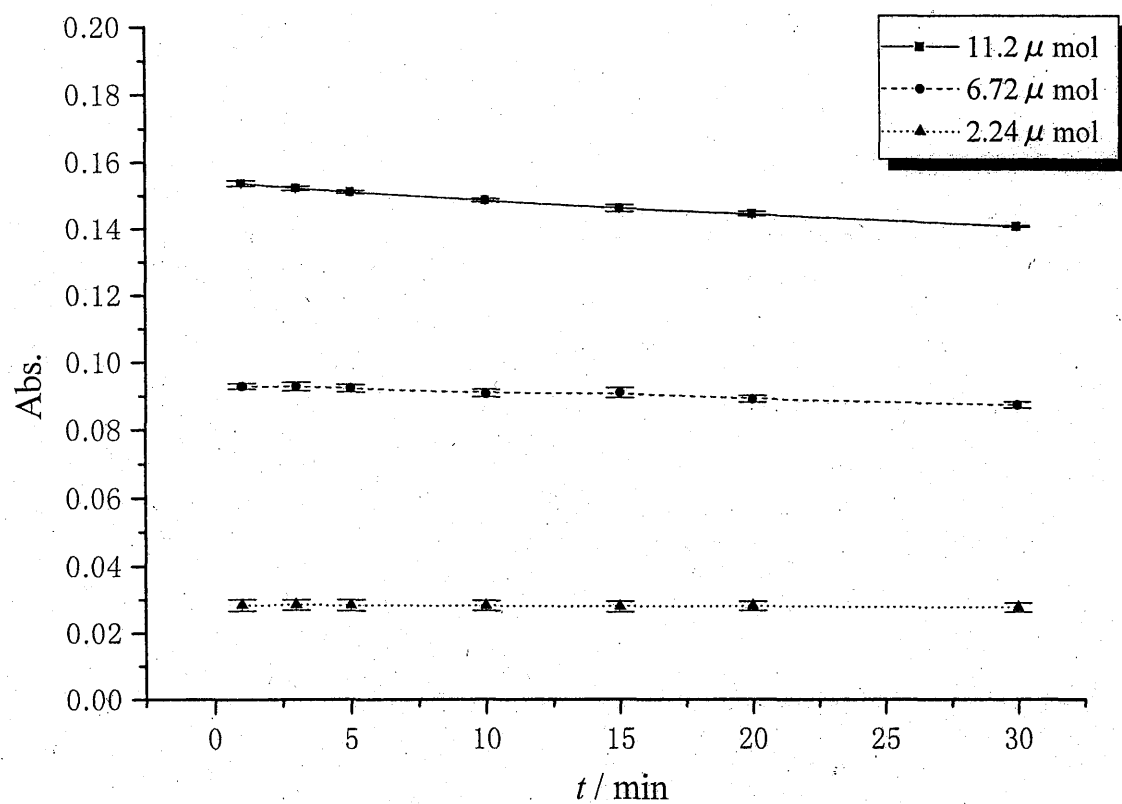


図 2-13 異なる濃度のTCEをバッチ式反応器に注入した時のTCEの吸光度の経時変化

反応器容積 : 135ml

TCE 注入量 : 2.24、6.72、11.2 μ mol

Peak of TCE : 942 cm^{-1} – 907 cm^{-1}

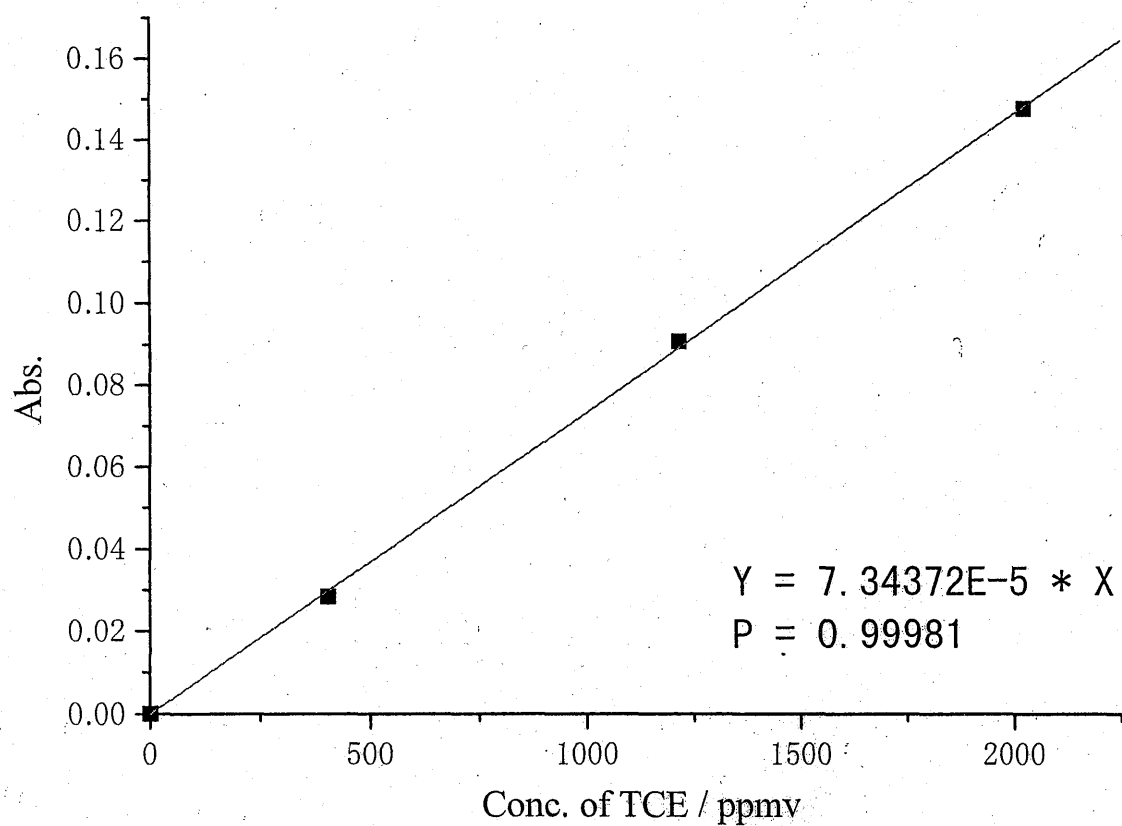


図 2-14 TCEの検量線

反応器容積 : 135ml

TCE 注入量 : 2.24、6.72、11.2 μmol

TCE 気化時間 : 10 分

Peak of TCE : 942 cm^{-1} - 907 cm^{-1}

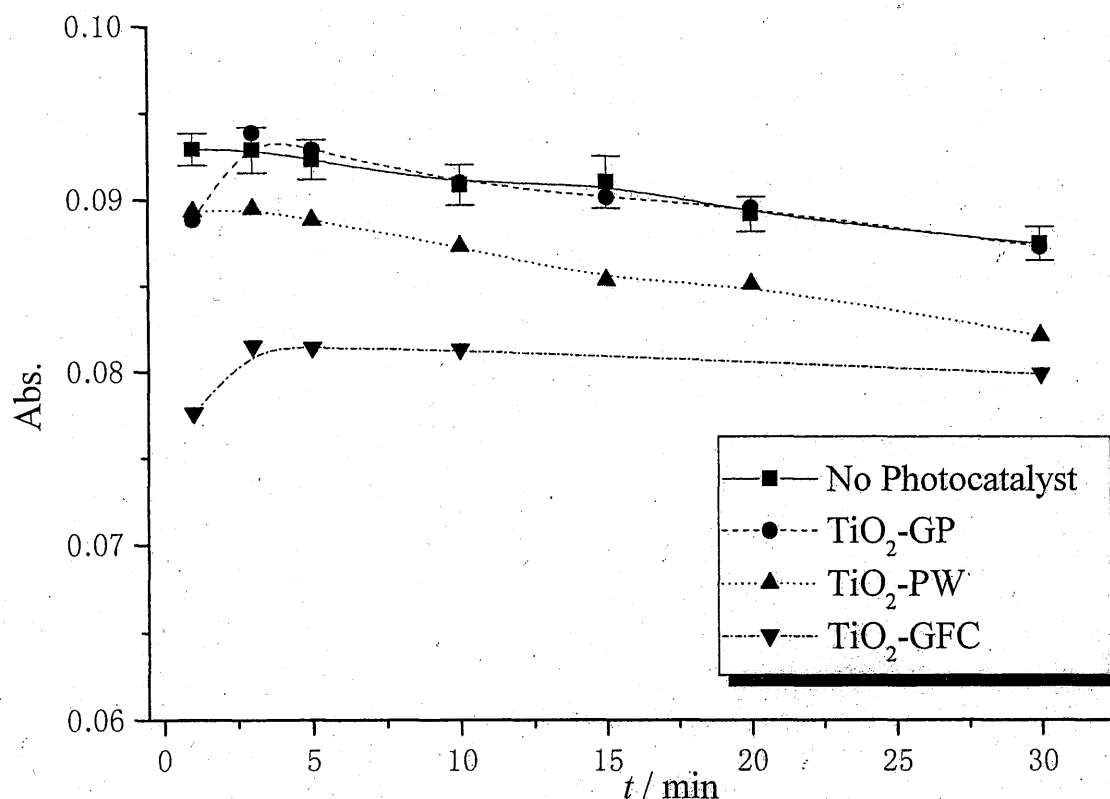


図 2-15 異なる形状のTiO₂をバッチ式反応器に入れ、TCEを注入した時の吸光度の経時変化

TiO₂ 光触媒 : TiO₂-PW (P25) …使用量 0.056g

TiO₂-GFC …担持量 3.75mg/cm²、大きさ 25mm * 55mm

TiO₂-GP …大きさ 25mm * 55mm

反応器容積 : 135ml

TCE 注入量 : 6.72 μmol

Peak of TCE : 942cm⁻¹ – 907cm⁻¹

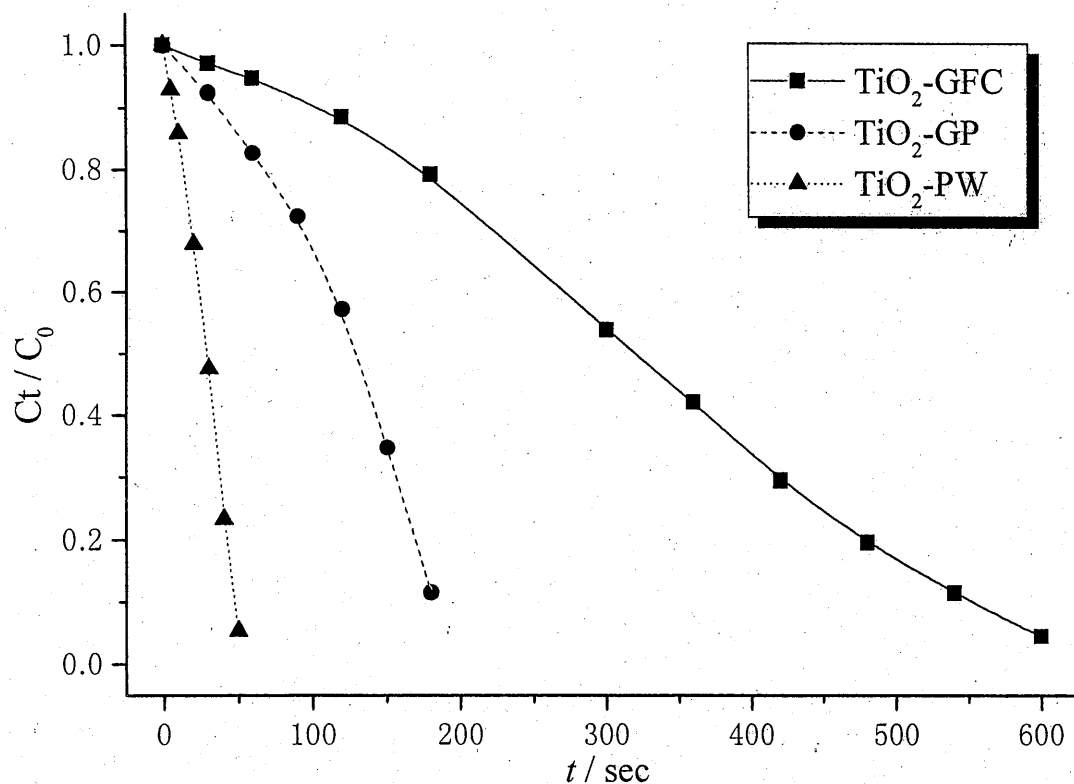


図 2-16 異なる形状のTiO₂を用いた時のTCEの光触媒分解反応における照射時間に対するTCE濃度の減少

TiO₂ 光触媒 : TiO₂-PW (P25) …使用量 0.056g
 TiO₂-GFC …担持量 3.75mg/cm²、大きさ 25mm * 55mm
 TiO₂-GP …大きさ 25mm * 55mm
 反応器容積 : 135ml
 TCE 初濃度 : 6.47mg/L ≒ 1200ppmv
 TCE 気化時間 : 10 分
 光源 : ブラックライト (20W×8、1.5mW/cm²)
 前処理 : 加熱処理 300℃、10 分
 Peak of TCE : 942cm⁻¹ – 907cm⁻¹

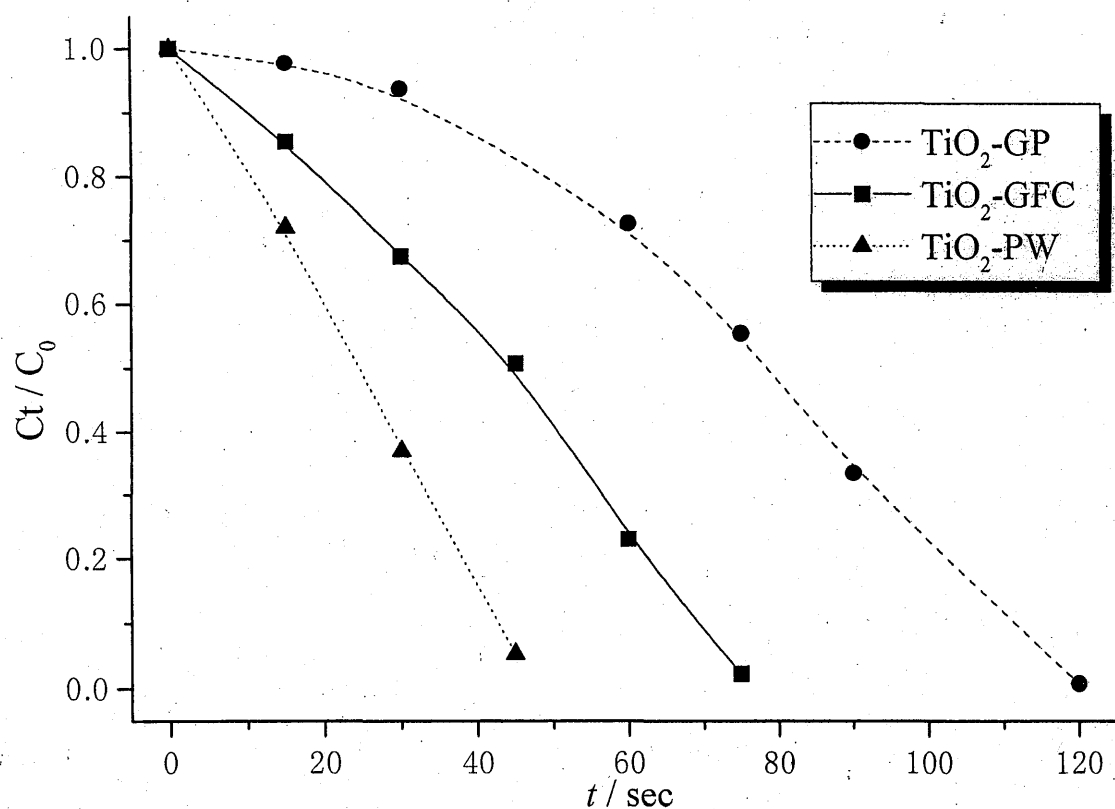


図 2-17 異なる形状のTiO₂を用いた時のTCEの光触媒分解反応における照射時間に対するTCE濃度の減少

TiO₂ 光触媒 : TiO₂-PW (P25) …使用量 0.056g
 TiO₂-GFC …担持量 3.75mg/cm²、大きさ 25mm * 55mm
 TiO₂-GP …大きさ 25mm * 55mm

反応器容積 : 135ml

TCE 初濃度 : 6.47mg/L ≒ 1200ppmv

TCE 気化時間 : 10 分

光源 : ブラックライト (20W×8、1.5mW/cm²)

前処理 : 加熱処理 300℃、10 分

Peak of TCE : 942cm⁻¹ – 907cm⁻¹

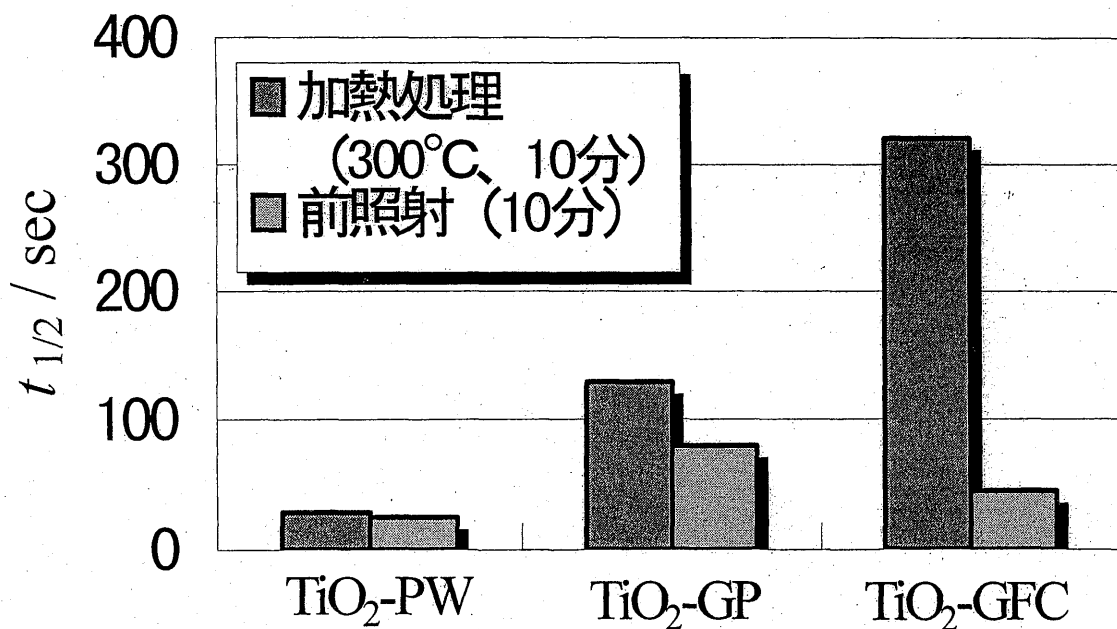


図 2-18

TCEの光触媒分解反応における前処理の影響

TiO₂ 光触媒 : TiO₂-PW (P25) …使用量 0.056g

TiO₂-GFC …担持量 3.75mg/cm²、大きさ 25mm * 55mm

TiO₂-GP …大きさ 25mm * 55mm

反応器容積 : 135ml

TCE 初濃度 : 6.47mg/L ≒ 1200ppmv

TCE 気化時間 : 10 分

光源 : ブラックライト (20W×8、1.5mW/cm²)

前処理 : 加熱処理 300°C、10 分 (図 2-16)、前照射 10 分 (図 2-17)

Peak of TCE : 942cm⁻¹ - 907cm⁻¹

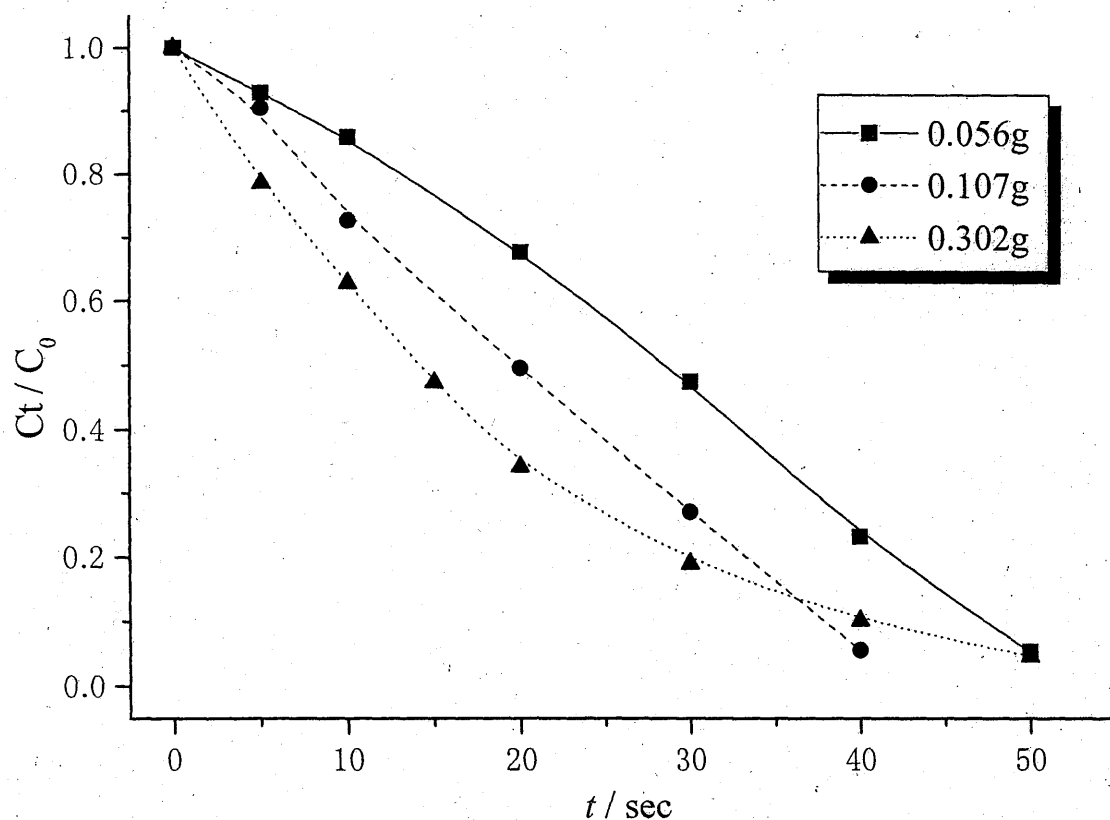


図2-19 異なる重量のTiO₂-PWを用いてTCEの光触媒分解反応を行った時のTCE濃度の減少

TiO₂ 光触媒 : TiO₂-PW (P25) ... 使用量 0.056g、0.107g、0.302g

反応器容積 : 135ml

TCE 注入量 : 6.72 μmol

反応時間 : 300 秒

光源 : ブラックライト (20W×8、1.5mW/cm²)

前処理 : 加熱処理 300℃、10 分

Peak of TCE : 942cm⁻¹ - 907cm⁻¹

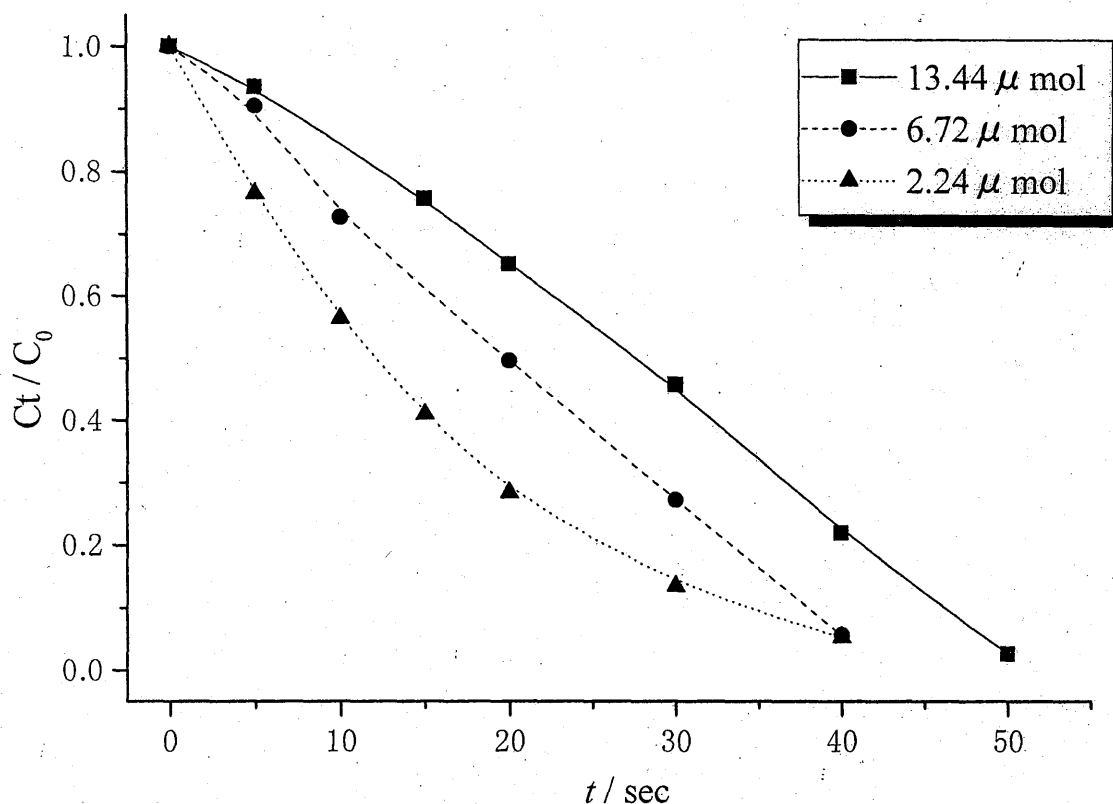


図 2-20 異なる注入量で TiO_2 -PWを用いてTCEの光触媒分解反応を行った時のTCE濃度の減少

TiO_2 光触媒 : TiO_2 -PW (P25) …使用量 0.106~0.107g

反応器容積 : 135ml

TCE 注入量 : 2.24、6.72、13.44 μmol

TCE 反応時間 : 300 秒

光源 : ブラックライト (20W×8、1.5mW/cm²)

前処理 : 加熱処理 300℃、10 分

Peak of TCE : 942cm⁻¹ – 907cm⁻¹

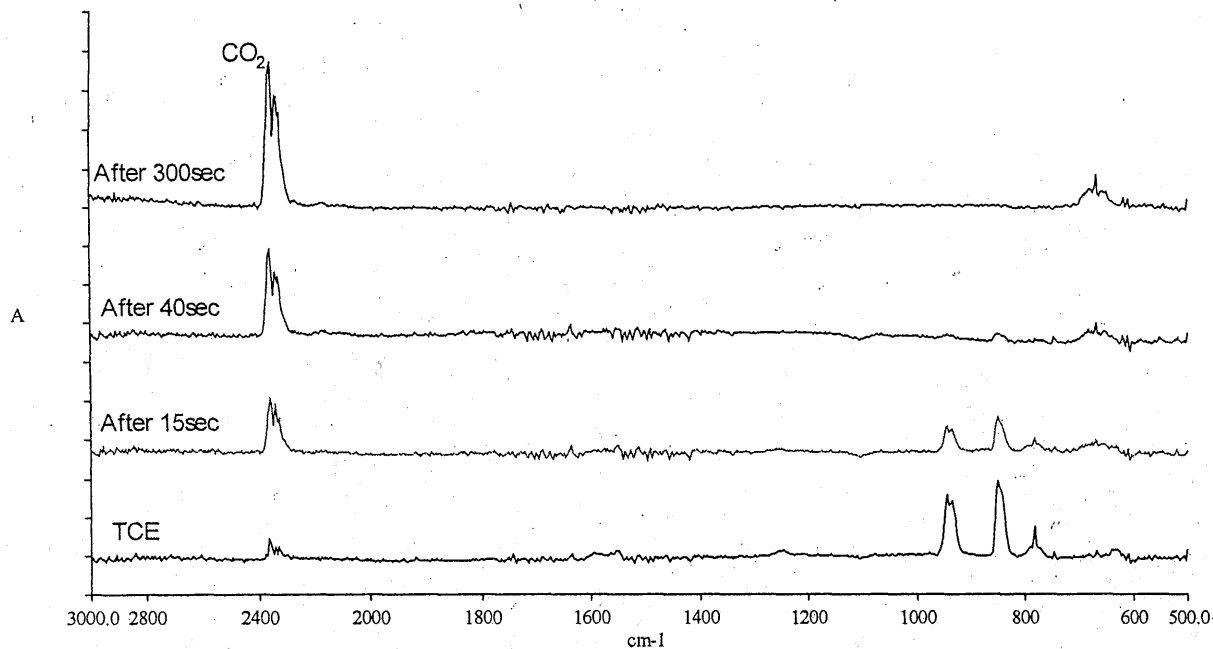


図 2-21 $\text{TiO}_2\text{-PW}$ を用いて TCE の光触媒分解反応を行った時の
各反応時間における FT-IR スペクトル
 $\text{TiO}_2\text{-PW}$: 0.1062g TCE 注入量 : $2.24 \mu\text{mol}$

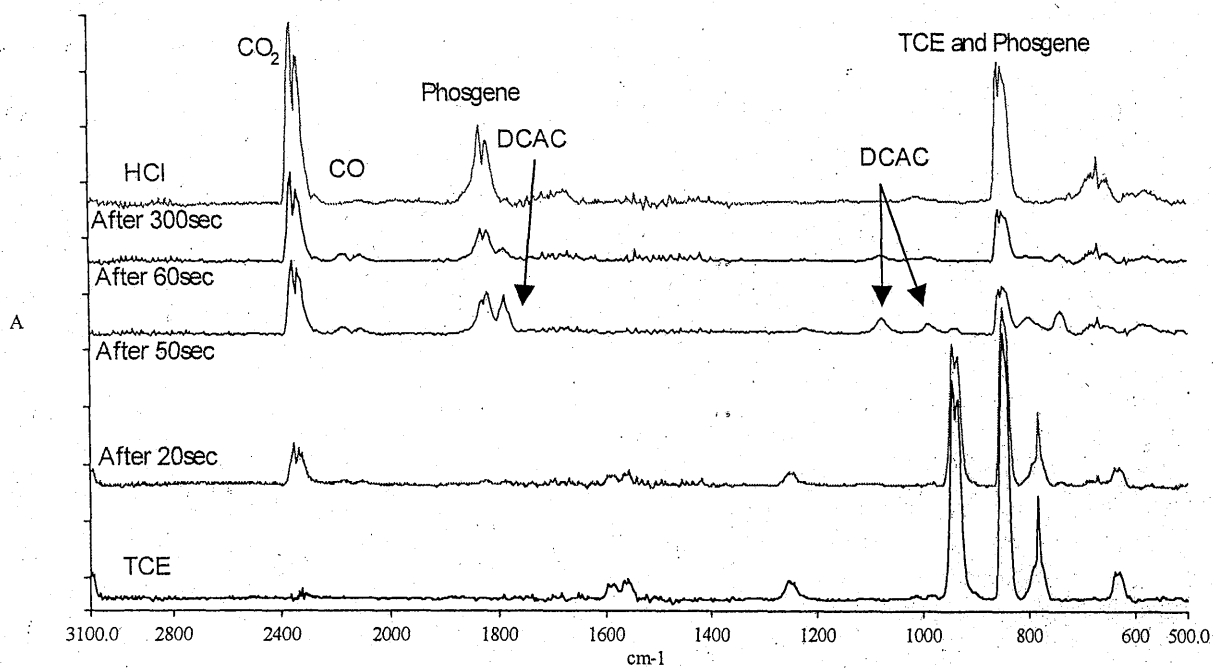


図 2-22 $\text{TiO}_2\text{-PW}$ を用いて TCE の光触媒分解反応を行った時の
各反応時間における FT-IR スペクトル
 $\text{TiO}_2\text{-PW}$: 0.1061g TCE 注入量 : $13.44 \mu\text{mol}$

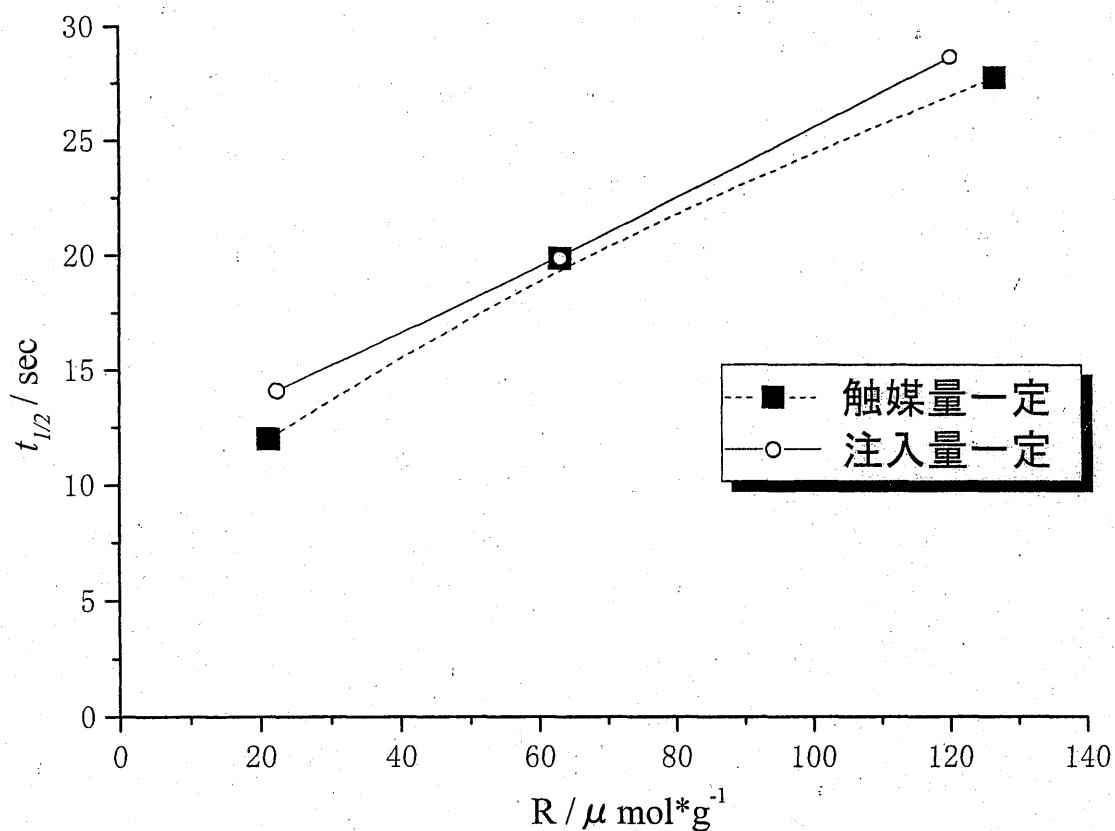


図 2-23 TCEの注入量/触媒量とのTCEの半減期の関係

TiO₂光触媒 : TiO₂-PW (P25)

反応器容積 : 135ml

TiO₂-PW 重量一定時 (0.106~0.107g) → TCE 注入量 : 2.24、6.72、13.44 μmol

TCE 注入量一定時 (6.72 μmol) → TiO₂-PW 重量 : 0.056、0.107、0.302g

反応時間 : 300 秒

光源 : ブラックライト (20W×8、1.5mW/cm²)

前処理 : 加熱処理 300°C、10 分

Peak of TCE : 942cm⁻¹ – 907cm⁻¹

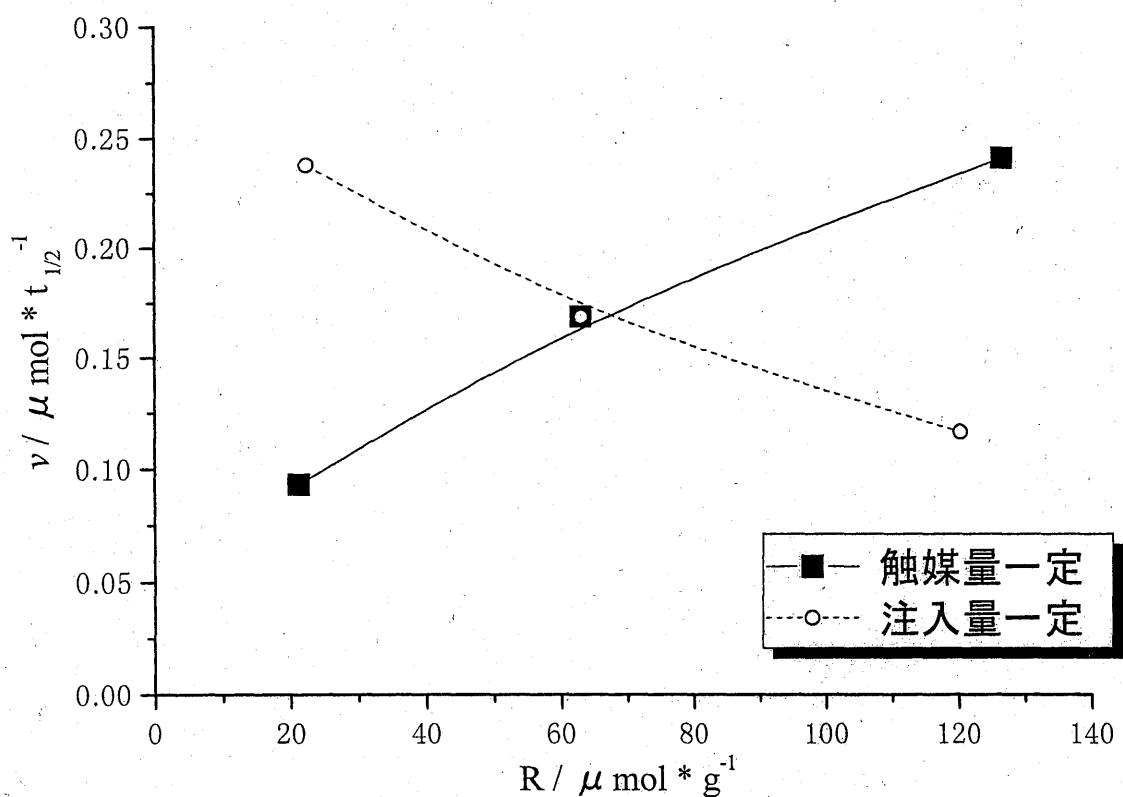


図 2-24 TCEの注入量/触媒量の比とTCEの分解速度の関係

TiO₂ 光触媒 : TiO₂-PW (P25)

反応器容積 : 135ml

TiO₂-PW 重量一定時 (0.106~0.107g) → TCE 注入量 : 2.24、6.72、13.44 μmol

TCE 注入量一定時 (6.72 μmol) → TiO₂-PW 重量 : 0.056、0.107、0.302g

反応時間 : 300 秒

光源 : ブラックライト (20W×8、1.5mW/cm²)

前処理 : 加熱処理 300℃、10 分

Peak of TCE : 942cm⁻¹ - 907cm⁻¹

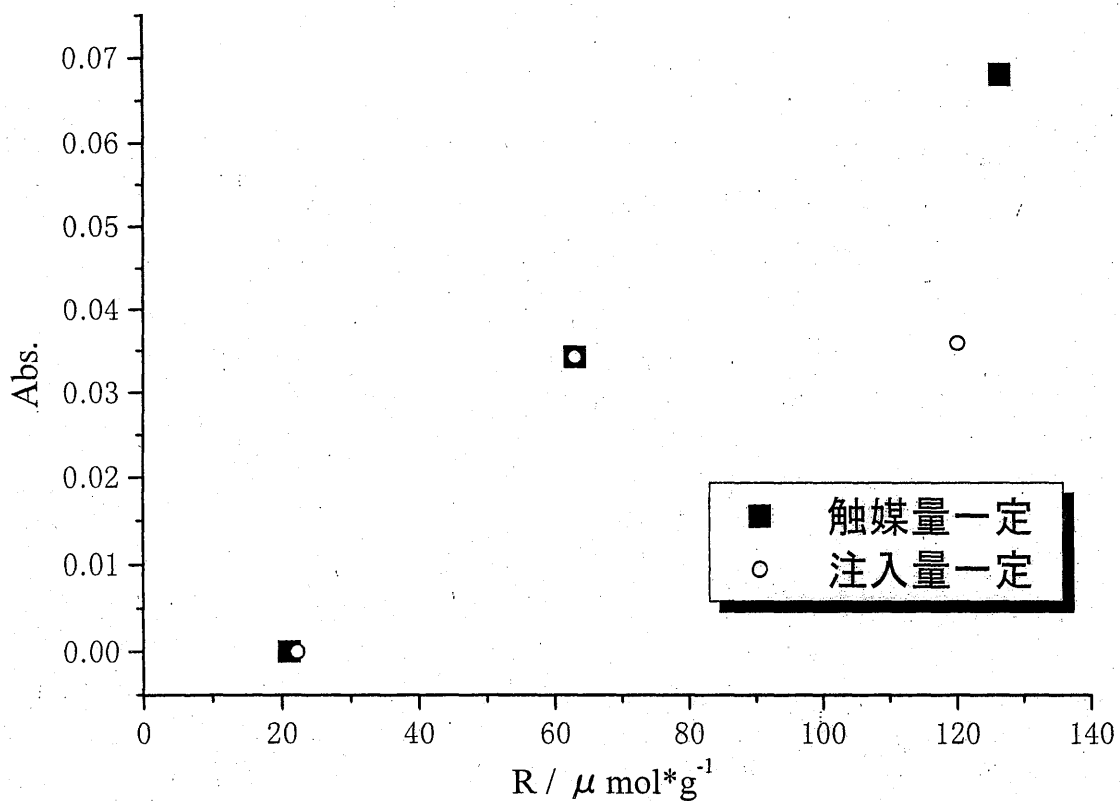


図 2-25 TCEの注入量/触媒量の比とフォスゲンの吸光度の関係

TiO₂ 光触媒 : TiO₂-PW (P25)

反応器容積 : 135ml

TiO₂-PW 重量一定時 (0.106~0.107g) → TCE 注入量 : 2.24、6.72、13.44 μmol

TCE 注入量一定時 (6.72 μmol) → TiO₂-PW 重量 : 0.056、0.107、0.302g

反応時間 : 300 秒

光源 : ブラックライト (20W×8、1.5mW/cm²)

前処理 : 加熱処理 300°C、10 分

Peak of TCE : 942cm⁻¹ - 907cm⁻¹

Peak of Phosgene : 1833cm⁻¹ - 1881cm⁻¹

2.2 TCE の光触媒分解反応における水と酸素の影響

2.2.1 実験の概要

前節では、触媒量と TCE 注入量の比を変化させることで、フオスゲンのような副生成物の量を変化させることがわかった。しかし、TCE の光触媒分解反応における生成物の量を決定づけるパラメータはまだほかにも存在する。この節では、従前から行われてきた水と酸素の影響について再度検討し、新たな実験を行った。

2.2.2 水の影響

過去の研究者による水の影響を見る実験では、主に気相中の相対湿度を変化させて、その時の TCE の分解反応速度や反応中間体および反応生成物の形成を調べている。当研究室では、金氏がバッチ式反応器を用いて相対湿度の影響を調べた²⁻¹⁰⁾。その時の、結果を図 2-26 に示した。多少、実験条件が異なるが使用している光触媒等は、本研究と同じである。この図を見ると、相対湿度の増加に伴い、TCE の分解反応が遅くなっていることがわかる。特に相対湿度が 75% 以上となる時は、著しく分解反応が遅くなっている。

実験結果を否定するわけでないが、この反応系での実験は多少問題点がある。まず、第 1 に流通系での実験では、水を窒素などのガスでバブリングして水蒸気を含んだガスを反応系に供給しているが、この系では反応器に直接水を打ち込んでいることである。装置内をたしかに乾燥空気置換しているが、相対湿度を 100% にする場合、 $4.4 \mu\text{mol}$ すなわち $2.16 \mu\text{L}$ の水を確実に注入しなければならない。もし、水を過剰に入れば蒸気圧が平衡に達するので実現しうるが、それでは反応中の生成物が水で分解してしまう。さらに、水は TCE などと比べて揮発しづらく、表面張力が強いので、シリンジでの注入はより困難になる。第 2 に、流通系での実験においても言えることであるが、水が存在する時は水と TCE の吸着競争が起こるので、光触媒反応に水がどのように影響を与えているかがわかりづらいことである。流通系では、乱流などにより触媒表面との接触確率を変化させれば、ある程度吸着競争が緩和されることが予想されるが、この実験系のような静止系では、触媒表面の吸着サイト数よりも気相の分子数の方がはるかに多いため、確実に水と TCE が触媒表面を求めて吸着競争をすることになり、分子数や吸着力などによってその吸着量が決定される。仮に水が消費されても、気相中の水分子が触媒表面に供給されるので影響を見ることは困難である。図 2-26 の実験条件では、相対湿度が 100% の時は $120 \mu\text{mol}$ の水分子と $4.4 \mu\text{mol}$ の TCE が反応器内に存在することより、前述した分解反応が遅くなる理由は、容易に理解できる。第 3 に、水が光触媒によって $\cdot\text{OH}$ のような活性種になり反応に起因しているのか、直接水が DCAC やフオスゲンなどと化学的に反応しているかわからないことである。

このように従前からの水の影響に関する研究は、実用化の際のデータとしては有用であるが、直接光触媒反応機構をひも解く結果が得られていない。TCE の光触媒分解反応における水の影響を見るためには、触媒表面のみに水が吸着したような状態で、実験を行うことが必要であると考えた。

2.2.2.1 TCE の光触媒分解反応における繰り返し反応の影響

バッチ式反応器は、回分式反応器とも言われ、注入した反応物を完全に分解するまで反応を追跡することができる。TCE の光触媒分解反応におけるパラメータは、前述した水濃度の他に酸素濃度、温度などがある。これらを意図的に変化させる研究は、いままで多く研究されてきた。しかし、光触媒反応で最も重要な因子は触媒表面であり、そこで生じる初期過程や吸着などのメカニズムがわかれば反応機構が解明されることになる。

そこで、バッチ式反応器の利点を生かし、TCE の光触媒反応を同じ条件で繰り返し行い、分解速度や反応中間体および反応生成物の組成の変化を調べた。実験の手順は以下のとおりである。また、この手順を後述する手順と区別するために「置換ありの手順」と呼ぶことにする。

「置換ありの手順」

①装置を組み立てる→②装置内を乾燥空気置換→③TCE を注入→④反応→⑤反応終了後、乾燥空気置換→⑥TCE を注入→⑦反応→⑤～⑦を繰り返す

置換ありの手順は、気相の条件を変えずに、同様の反応を繰り返すので間接的に触媒表面の変化を見ることができると考える。この手順を行うことで分解速度や生成物に変化すれば触媒表面に何かパラメータがあり、変化しなければ触媒表面にパラメータが無いことが予想される。

TiO₂ 光触媒 : TiO₂-GP (25mm * 55mm)

反応器容積 : 135ml

TCE 初濃度 : 10.79mg/L ≒ 2000ppmv

TCE 反応時間 : 10 分、60 分

光源 : ブラックライト (20W×8、1.5mW/cm²)

前処理 : 水洗後、加熱処理 300℃、30 分

手順 : 置換あり

反応回数 : 4 回

実際にこの手順で TCE の光触媒分解反応を繰り返し行った時の反応回数に対する TCE の半減期の推移を図 2-27 に示した。1 回あたりの反応時間は、それぞれ 10 分と 60 分とした。両者の 1 回目の反応は、同じ前処理の後で反応を行っていて、さらに 3 分以内に TCE が分解することから、本来 TCE の半減期は一致するはずである。図 2-27 を見た時に、少し両者の 1 回目の半減期がずれているのは、実験の誤差によるものである。

図を全体的に見ると、両者とも 1 回目の反応よりも 2 回目の反応の半減期の方が短くなっていることがわかる。そして、2 回目から 4 回目まではほぼ一定になった。このことから、同一の触媒で TCE の光触媒分解反応を繰り返すと、触媒表面の何かが変化していることが推測された。

また、反応時間 60 分の方が 10 分の繰り返し反応よりも少し半減期が短くなった。この反応時間による繰り返し反応の半減期の違いは、実験の誤差もあるため確実なことは言えないが、触媒表面の吸着物質であるジクロロアセテートを検出した Son-Jong Hwang²⁻¹¹⁾らは吸着物質と TiO₂ の結合が反応を阻害するという予測をしており、このことが反応時間 10 分の時の反応を少し遅くした原因であると考えられる。実際に、この実験系では反応が 10 分進むと TCE から生成した DCAC がほぼ全分解するので、DCAC からジクロロアセレートのような表面吸着物質が多量に生じている可能性がある。この表面吸着物質の同定については後述する。

2.2.2.2 反応時間を 60 分とした時の TCE の繰り返し反応

図 2-27 では、TCE の光触媒反応を繰り返し行くと、1 回目から 2 回目にかけて TCE の分解反応が速くなり、2 回目以降はほとんど同じ速さで分解反応が進行することがわかった。そこで先ほどの反応時間を 60 分とした時の繰り返し反応における反応中間体および反応生成物の組成および生成・分解速度を調べた。まず、1 回目から 4 回目までの反応 60 分後のフオスゲンの吸光度を図 2-28 に示した。

図より 1 回目から 2 回目にかけてフオスゲンの吸光度が増加し、2 回目以降はほぼ一定になっていることがわかる。このことは、先の図 2-27 の TCE の半減期の推移で示したことに対応していることが考えられる。すなわち、TCE の分解反応が遅い時よりも速い時の方が、よりフオスゲンを生成しやすいようである。フオスゲンは水と徐々に反応し、最終的に HCl と CO₂ に分解すると言われていることから、触媒表面に吸着している水もしくは表面の OH 基が反応に関与していることが推測された。このことは、TCE の分解速度が大きい時は、量子効率が高く、DCAC やフオスゲンなどの副生成物を生成することを調べた Mark R. Nimlos ら²⁻¹²⁾の研究結果、反応中に水が消費されていくと無機化の効率が急激に低下することを調べた Marc A. Anderson ら²⁻¹³⁾の研究結果と一致する。

そこで、もし触媒表面の水が関与しているのであれば、反応のどの部分に影響を与えてい

るかを知らるために、1 回目の反応と 2 回目の反応における TCE、DCAC、フオスゲンの吸光度の変化を調べた。その結果を図 2-29、2-30 に示した。図 2-29 では、TCE の分解と DCAC の生成から分解までを、図 2-30 では DCAC の生成・分解とフオスゲンの生成の様子をあらわしている。

図 2-29 を見ると、この実験系では TCE が分解し始める時から、ただちに DCAC が生成していることがわかる。これは、TCE の濃度が高く、触媒の表面積が小さいためである。また、生成した DCAC は TCE がちょうど全分解する時くらいでその量が極大になった。1 回目と 2 回目の反応を見比べると、もちろん TCE の分解反応は 2 回目の方が速いが、DCAC に注目すると、その生成速度と最大生成量はともに 2 回目の反応の方が大きいことがわかる。しかし、DCAC の減少側に注目すると生成側に比べ、あまり大きな違いは見られなかった。

図 2-30 では、DCAC とフオスゲンの吸光度の変化を示した。DCAC がほぼ全分解する 10 分のフオスゲンの吸光度は、60 分後のそれとあまり変わらないことがわかる。このことより、DCAC が分解し、そこから直接フオスゲンを生成するような反応経路があることが推測される。DCAC が分解した後も、フオスゲンの吸光度が少しながら増加をするのは、表面に何か吸着物質が生成しているためであると考えられる。50 分から 60 分までのフオスゲンの吸光度の増加は、両者ともほぼ同じ傾きをとっているため、この場所では触媒表面の水は影響を与えていないことがわかる。

よってこれらのことから、1 回目の反応に比べて 2 回目の反応において、フオスゲンの生成量が増加をしているのは、TCE が分解してできる DCAC の生成速度と最大生成量が増加をするからであると結論付けることができる。しかし、1 回目の反応と 2 回目の反応で同じ量の DCAC が生成しているが、単にそれが水と反応して生成量が増加しているように見えるのか、それとも別の反応機構を通して DCAC を生成しているかまでは決定することはできない。

2.2.2.3 反応時間を 10 分とした時の TCE の繰り返し反応と表面吸着物質の同定

2.2.2.2 に対して、1 回あたりの反応時間を 10 分として TCE の光触媒反応を繰り返し行った時の反応 2、10 分後のフオスゲンの吸光度の推移を図 2-31 に示した。反応 2 分後はだいたい TCE が全分解する時間、反応 10 分後はだいたい DCAC が全分解する時間である。また、フオスゲンの生成量は、TCE の注入量に依存するので比較のために図 2-31 にあわせてのせた。

図を見ると、先ほどの図 2-30 で示したように、1 回目から 2 回目にかけてフオスゲンの吸光度は増加をした。しかしながら、図 2-27 で示したように 2 回目から 4 回目までは TCE の半減期がほぼ一定であったことに反して、わずかながら反応回数の増加に伴いフオスゲンの吸光度が増加をしている。これは 1 回あたりの反応時間を DCAC がだいたい全分解する時間にあたる 10 分としているために触媒表面に何か物質が吸着していて、それが反応を繰り返すことで蓄積をしている可能性がある。

そこで 4 回目の反応終了後、再び装置内を乾燥空気置換し、今後は TCE を注入せずに乾燥空気下で紫外線照射を行った。その時の紫外線照射時間に対するフオスゲンの吸光度の増加を図 2-32 に示した。

図 2-32 より、フオスゲンの吸光度は紫外線照射時間の増加とともに増加をした。図を見ると紫外線照射によって 15 分くらいまでは急激に増加をしていることがわかる。このことより、10 分で反応を終えた時点では、表面に多層ではなく単層的に吸着物質が生成していることが推測される。この結果から、触媒表面上のフオスゲンを生成するような有機塩素化合物の吸着を確かめた。

そこで、表面の吸着物質を同定するために、 TiO_2 -PW (P25) を用いて繰り返し反応を行った。以下に、実験条件を述べる。

TiO_2 光触媒 : TiO_2 -PW (0.050g)
TCE 初濃度 : 6.47mg/L \approx 1200ppmv
TCE 反応時間 : 5 分
前処理 : 加熱処理 300°C、10 分
手順 : 置換あり、5 回

の様子を見ると、20 分以降はほとんど TCE は分解しなかった。これらのことは、TCE の変換率が低下をしていることを示し、文献の結果とよく一致をした。今回は、残念ながら GC-MS を用いた測定は行わなかったが、文献と一致する点があることから酸素濃度が低い時には塩素化した化合物が生成することを今後の反応機構の考察において参考にしたい。

2.2.3 この節の考察

この節では、大きく分けて TCE の光触媒反応における水と酸素の影響について調べてきた。

水の影響については、空気中の相対湿度を変化させる実験では水と TCE の吸着競争が生じることなど多少問題点があることを述べた。

同一の光触媒を用いて TCE の光触媒反応を繰り返し行う実験では、反応を繰り返すと TCE の分解速度、DCAC、フォスゲンの生成量などが変化することがわかった。2 回目の反応は、1 回目と比べて TCE の分解反応が速くなり、DCAC、フォスゲンをより生成した。本論文には載せていないが TiO_2 -GFC や TiO_2 -PW でも同様の効果が見られ、1 回目から 2 回目の半減期の減少は前処理などの影響を受けることを確認した。DCAC やフォスゲンの生成量が 2 回目の反応で増加をしたことは、1 回目の反応の前に前処理として加熱処理をしても触媒表面の水が除去されずに残っていて、その水が 1 回目の反応にだけ影響を与えたことが推測できる。これは、DCAC やフォスゲンが非常に水と反応しやすい性質を持つためである。触媒表面に吸着している水であれば、DCAC などが生成した時に接触する確率は他のものよりも高い。このように 1 回目の反応で触媒表面の水が除去をされれば、活性サイトも有効に使われるために 2 回目の反応は速くなることが予想される。しかし、触媒表面には物理吸着水の他に表面 OH 基も存在し、通常反応機構では $\text{OH}\cdot$ が反応初期過程の活性種であるので、繰り返し反応を行えば反応回数とともに消費される傾向になる。2 回目の反応以降 TCE の半減期がほぼ一定になることに対して説明がつかなくなる。最近での研究では、TCE の光触媒分解反応においては、反応の初期過程の活性種は $\text{OH}\cdot$ ではないとの報告²⁻¹¹⁾もあり、それを支持したいと思う。すなわち、これらの現象を理論づけると、1 回目の反応では触媒表面の水が DCAC などにより消費されるが、 $\text{OH}\cdot$ の量は変化しない。2 回目の反応からは表面の活性サイトが有効に使われることからその反応速度が大きくなる。しかし、そのサイト数には限りがあるのでこれ以上は反応が速くならない。この説明で、この繰り返し反応は説明ができるが、初期過程の活性種については、更なる実験と検討が必要である。

反応時間を 10 分として TCE の光触媒分解反応を繰り返し行くと、反応回数の増加とともにフォスゲンの吸光度が増加をした。さらに、反応終了後乾燥空気下で紫外線照射を行うとフォスゲンの吸光度が増加した。これにより、触媒表面の吸着物質の存在が明らかになった。さらに、 TiO_2 -PW を用いた実験により FT-IR、GC-MS の結果からジクロロ酢酸を検出した。ゆえに、TCE から生成した DCAC はジクロロ酢酸を経由してフォスゲン生成していることが考えられた。

酸素の影響では、酸素濃度が TCE の分解速度に大きな影響を与えることがわかった。ほとんど酸素のない条件下では非常に TCE の変換効率が低く、文献との比較により、この実験系でも塩素化した化合物を生じている可能性があることが推測された。また、その役割については、分解反応が極端に遅くなることと塩素化した化合物を生成することが報告されていることから、生成物の形成としての酸素よりも、電子等を捕獲するための酸素の方が重要であると考えた。

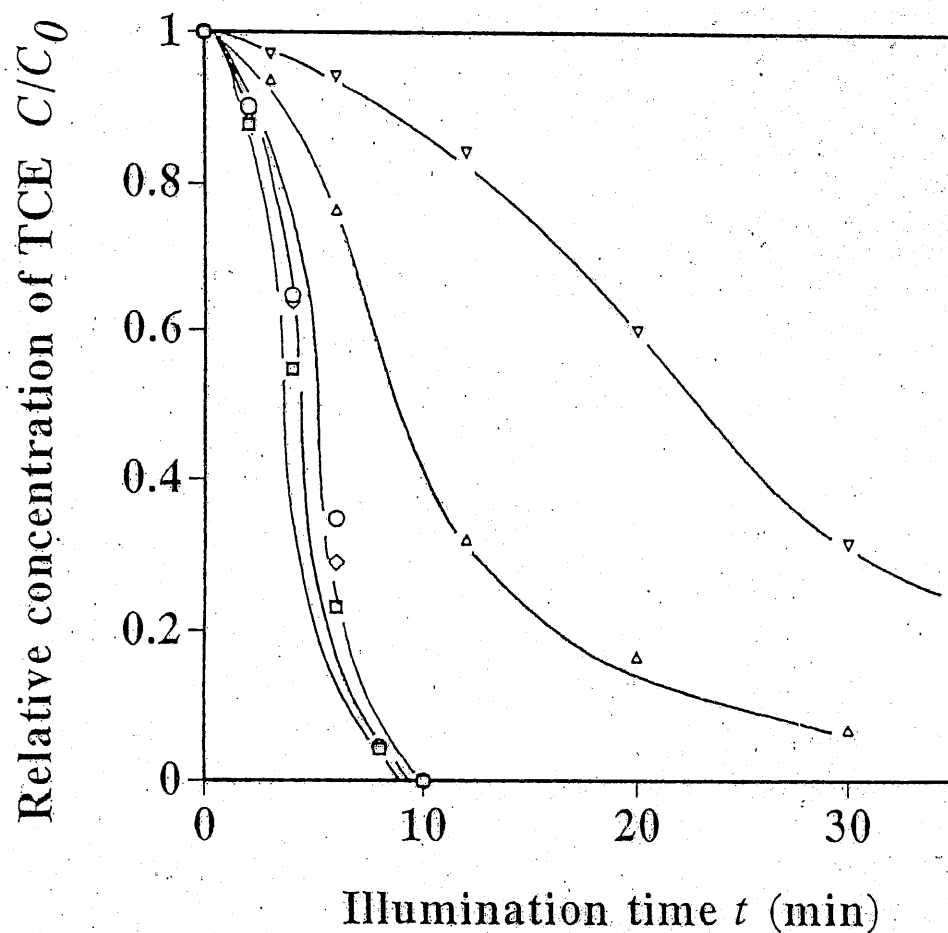


図 2-26 TCE の光触媒分解における水分の影響²⁻¹⁰⁾

光触媒 : TiO_2 -GP (25mm * 55mm)

光源 : ブラックライト (20W×8、3.2mW/cm²)

前処理 : 水洗後、100°C・20 分加熱

TCE 初濃度 : 4.7mg/L

相対湿度 : 0~100% ; 図中では \square 0%、 \circ 25%、 \diamond 50%、 \triangle 75%、 ∇ 100%

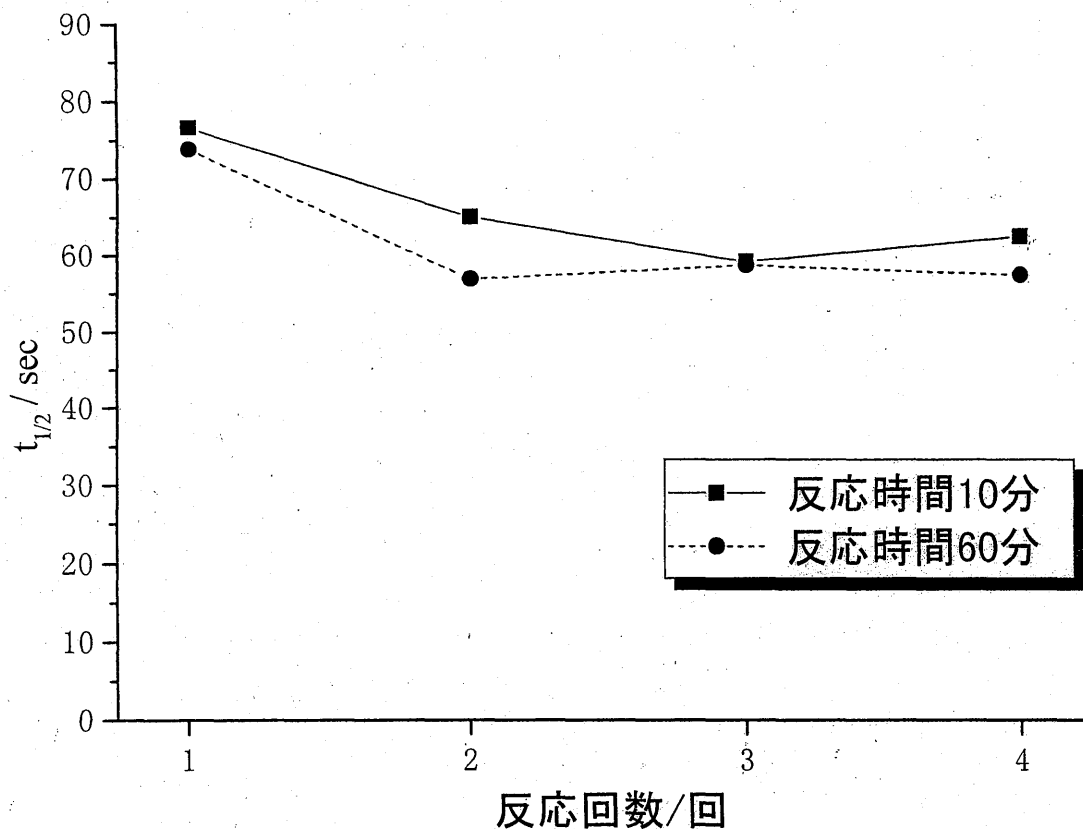


図 2-27 置換ありの手順でTCEの光触媒反応を繰り返し行った時の反応回数に対する半減期の推移

TiO₂ 光触媒 : TiO₂-GP (25mm * 55mm)

反応器容積 : 135ml

TCE 初濃度 : 10.79mg/L ≒ 2000ppmv

TCE 反応時間 : 10 分、60 分

光源 : ブラックライト (20W×8、1.5mW/cm²)

前処理 : 水洗後、加熱処理 300℃、30 分

手順 : 置換あり

反応回数 : 4 回

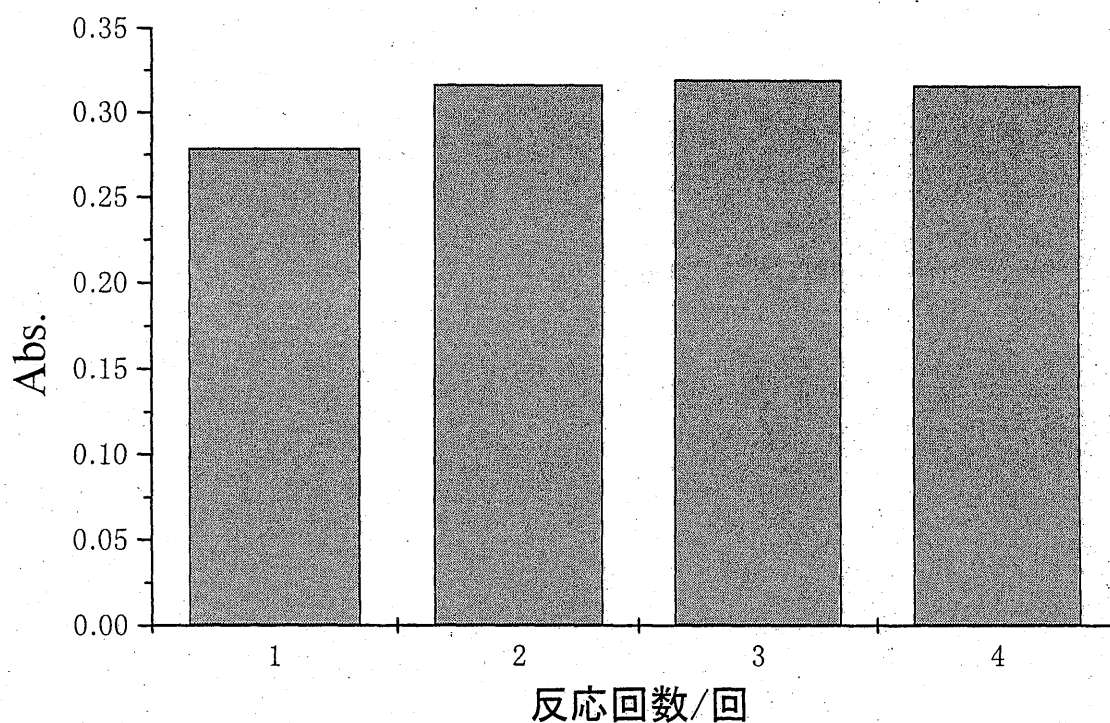


図 2-28 置換ありの手順でTCEの光触媒分解反応を行った時の
反応回数に対する反応60分後のフオスゲンの吸光度の推移

TiO_2 光触媒 : TiO_2 -GP (25mm * 55mm)
 反応器容積 : 135ml
 TCE 初濃度 : 10.79mg/L \approx 2000ppmv
 TCE 反応時間 : 60 分
 光源 : ブラックライト (20W×8、1.5mW/cm²)
 前処理 : 水洗後、加熱処理 300℃、30 分
 手順 : 置換あり
 反応回数 : 4 回

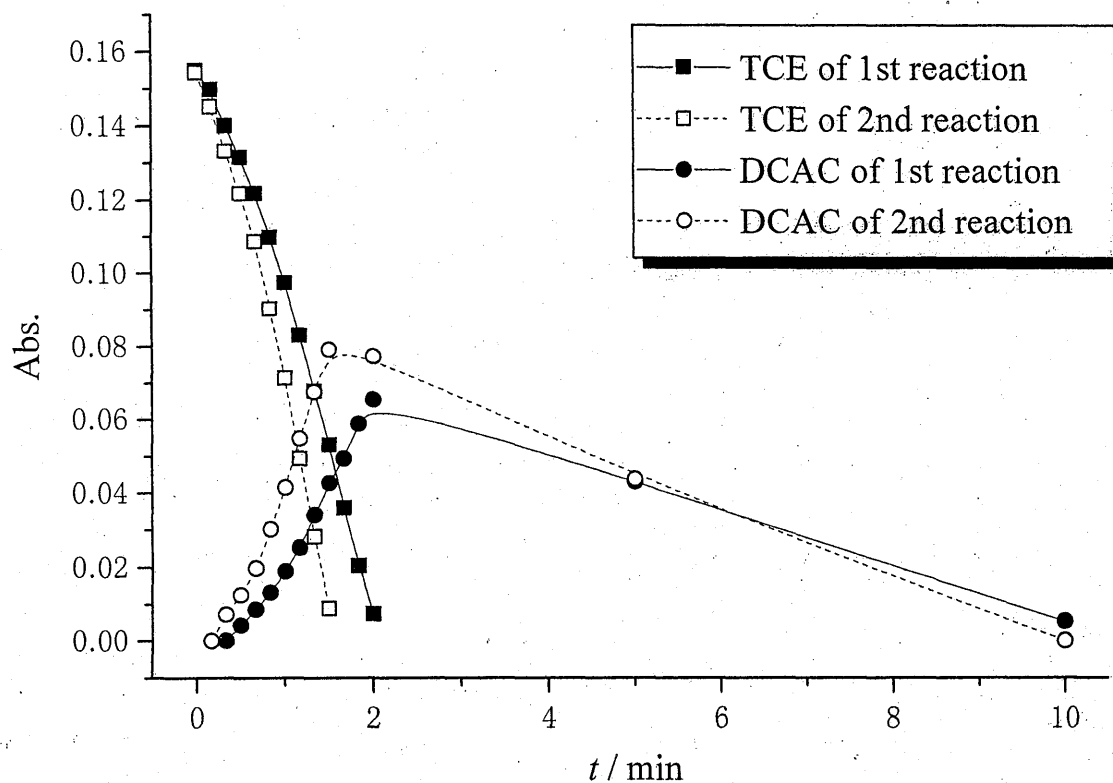


図 2-29 置換ありの手順でTCEの光触媒分解反応を繰り返し行った時の照射時間に対する1回目と2回目のTCEとDCACの吸光度の変化

TiO_2 光触媒 : $\text{TiO}_2\text{-GP}$ (25mm * 55mm)
 反応器容積 : 135ml
 TCE 初濃度 : 10.79mg/L \approx 2000ppmv
 TCE 反応時間 : 60 分
 光源 : ブラックライト (20W \times 8、1.5mW/cm²)
 前処理 : 水洗後、加熱処理 300 $^{\circ}\text{C}$ 、30 分
 手順 : 置換あり
 反応回数 : 4 回

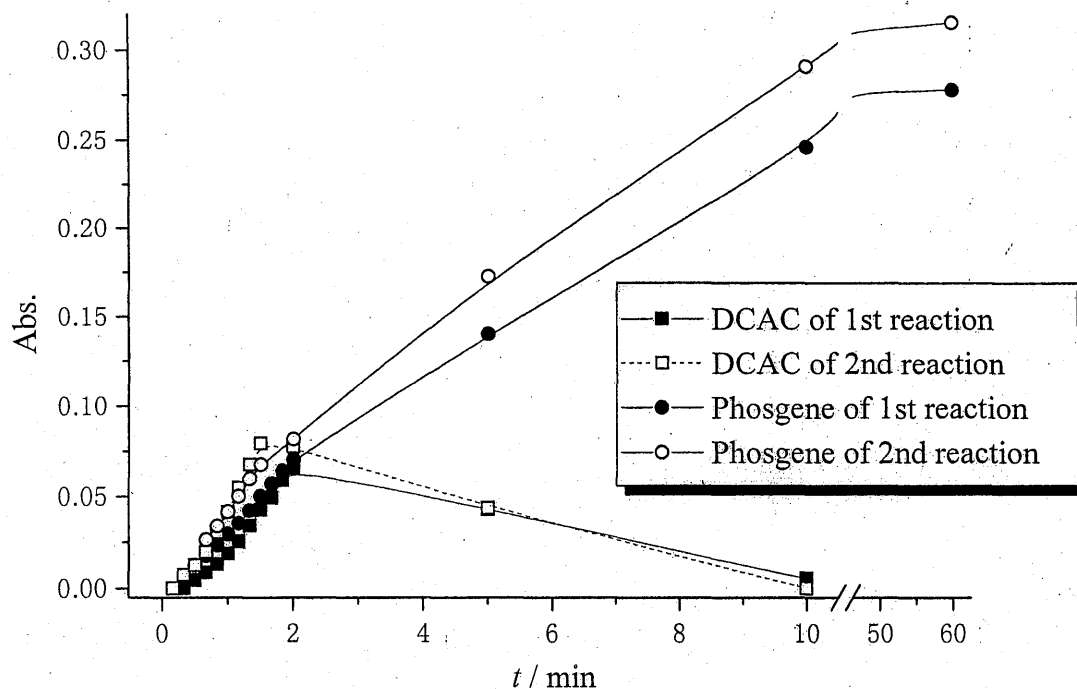


図 2-30 置換ありの手順でTCEの光触媒分解反応を繰り返し行った時の照射時間に対する1回目と2回目のDCACとフオスゲンの吸光度の変化

TiO₂ 光触媒 : TiO₂-GP (25mm * 55mm)
 反応器容積 : 135ml
 TCE 初濃度 : 10.79mg/L ≒ 2000ppmv
 TCE 反応時間 : 60 分
 光源 : ブラックライト (20W×8、1.5mW/cm²)
 前処理 : 水洗後、加熱処理 300°C、30 分
 手順 : 置換あり
 反応回数 : 4 回

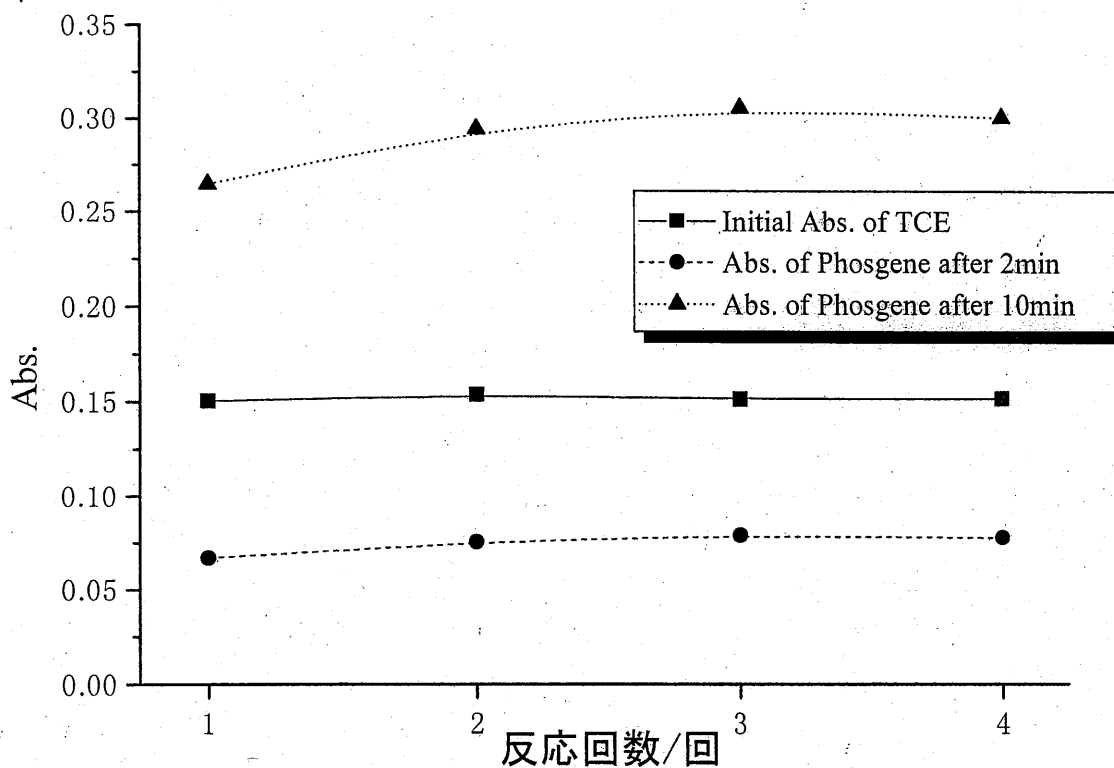


図 2-31 1回の反応時間を10分とした時の置換ありの手順で
TCEの光触媒反応を繰り返し行った時の反応回数に対する
2分後、10分後のフォスゲンの吸光度の推移

TiO_2 光触媒 : TiO_2 -GP (25mm * 55mm)
 反応器容積 : 135ml
 TCE 初濃度 : 10.79mg/L \approx 2000ppmv
 TCE 反応時間 : 10 分
 光源 : ブラックライト (20W \times 8、1.5mW/cm²)
 前処理 : 水洗後、加熱処理 300°C、30 分
 手順 : 置換あり
 反応回数 : 4 回

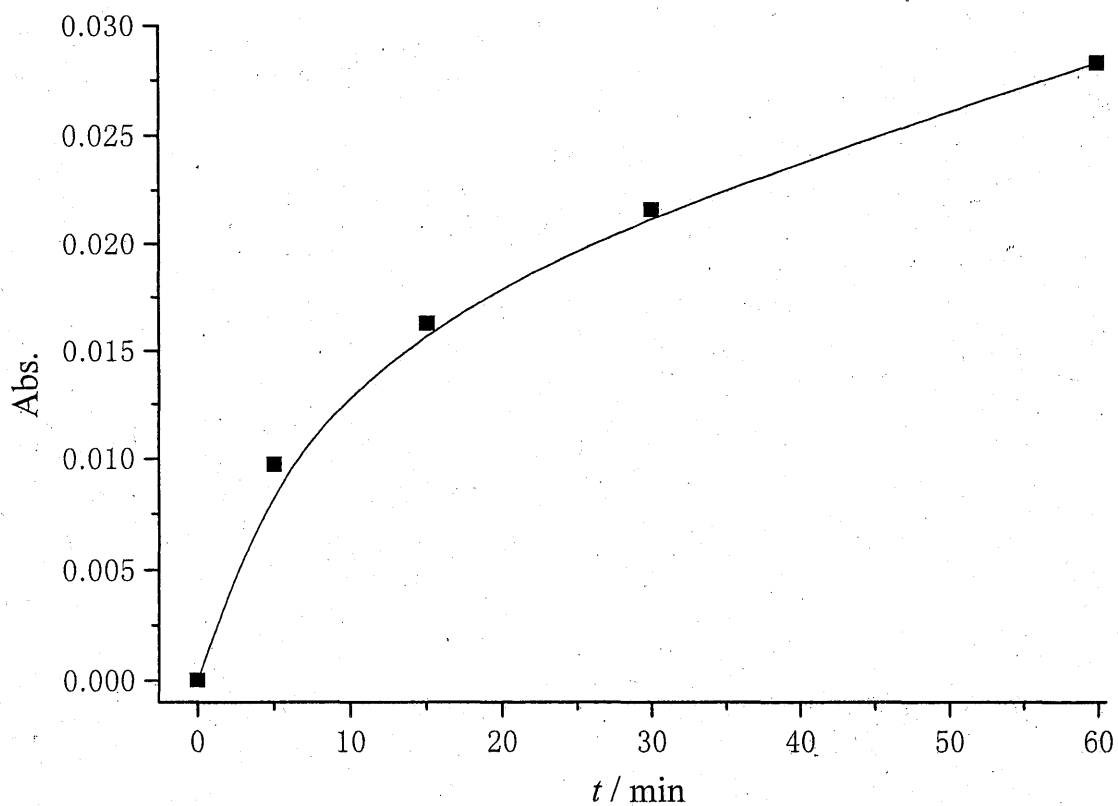


図 2-32 4回目の反応終了後、装置内を乾燥空气中で紫外線を照射した時のホルムアルデヒドの吸光度の増加

TiO₂ 光触媒 : TiO₂-GP (25mm * 55mm)

反応器容積 : 135ml

TCE 初濃度 : 10.79mg/L ≒ 2000ppmv

TCE 反応時間 : 10 分

光源 : ブラックライト (20W×8、1.5mW/cm²)

前処理 : 水洗後、加熱処理 300℃、30 分

手順 : 置換あり

反応回数 : 4 回

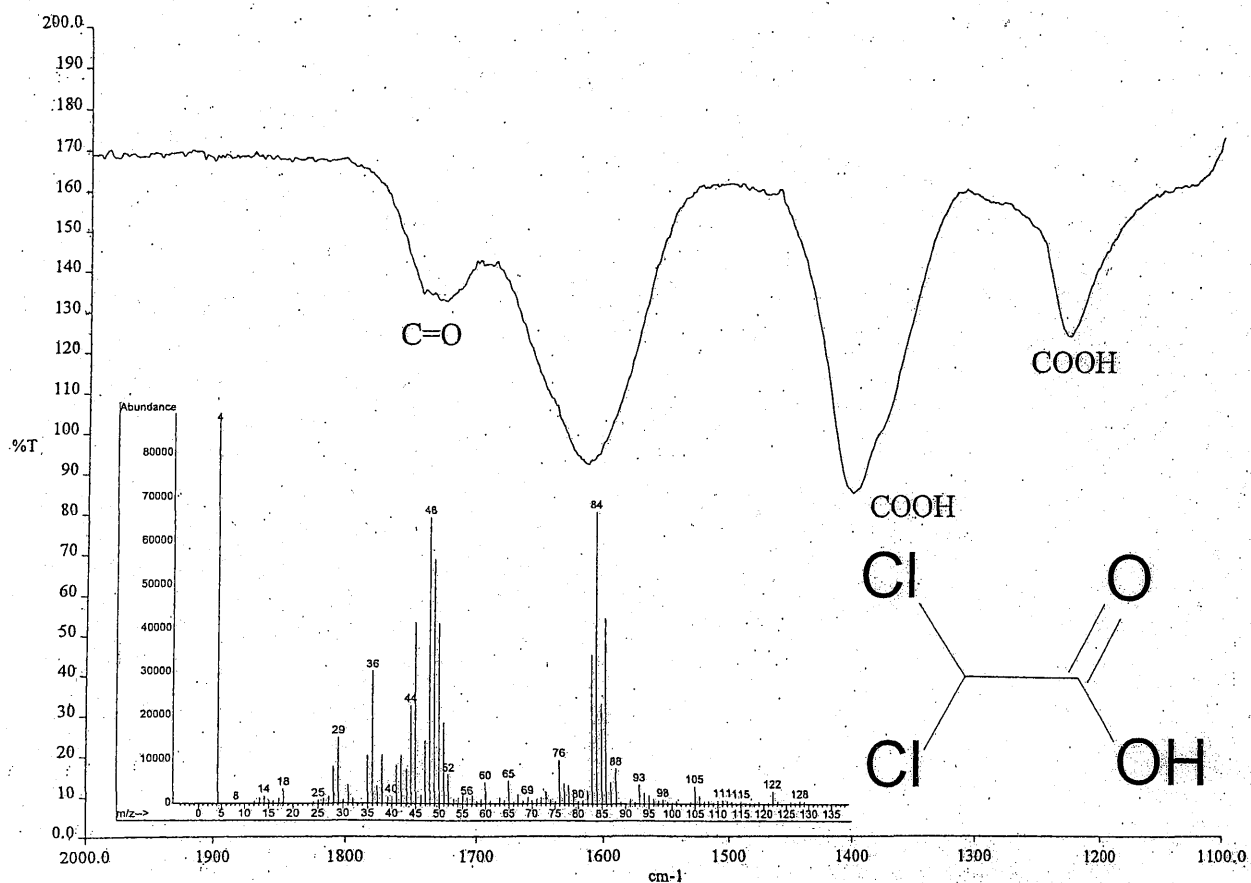


図 2-33 TiO_2 表面吸着物質の FT-IR スペクトルと MS スペクトル

TiO_2 光触媒 : TiO_2 -PW (0.050g)
 TCE 初濃度 : 6.47mg/L \approx 1200ppmv
 TCE 反応時間 : 5 分
 前処理 : 加熱処理 300°C、10 分
 手順 : 置換あり、5 回

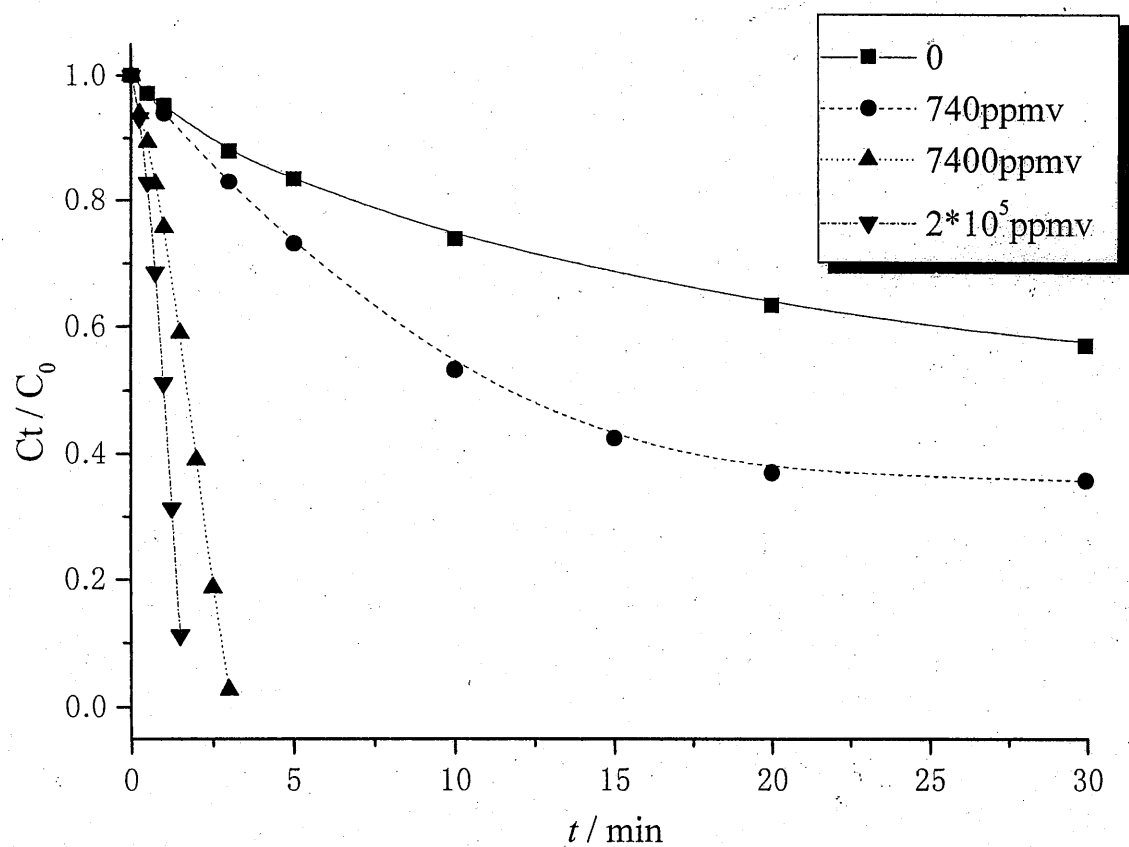


図 2-34 異なる酸素濃度の雰囲気下でのTCEの光触媒分解の様子

TiO₂ 光触媒 : TiO₂-GP (25mm * 55mm)

反応器容積 : 135ml

TCE 初濃度 : 10.79mg/L ≒ 2000ppmv

TCE 反応時間 : 60 分

光源 : ブラックライト (20W×8、1.5mW/cm²)

前処理 : TCE の光触媒分解反応後、乾燥空気置換をして用いた

酸素濃度 : 0、740、7400、2*10⁵ppmv

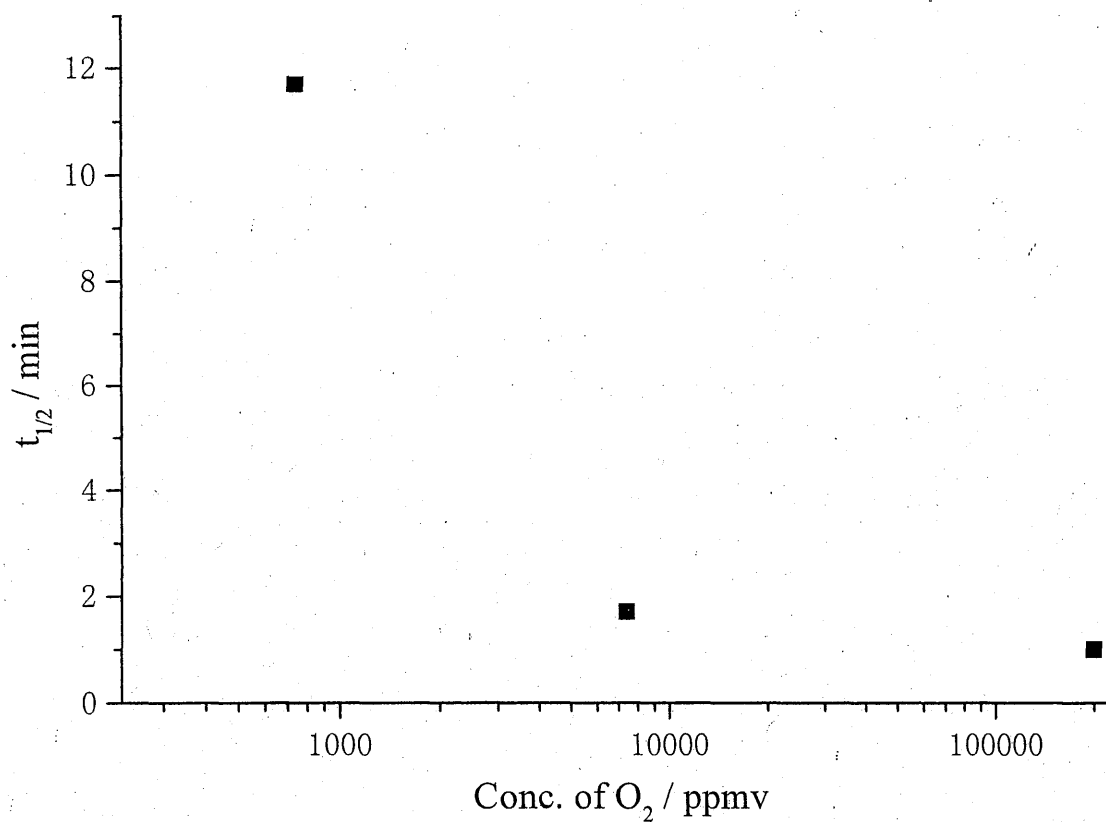


図 2-35 TCEの光触媒分解における酸素の影響

TiO₂ 光触媒 : TiO₂-GP (25mm * 55mm)

反応器容積 : 135ml

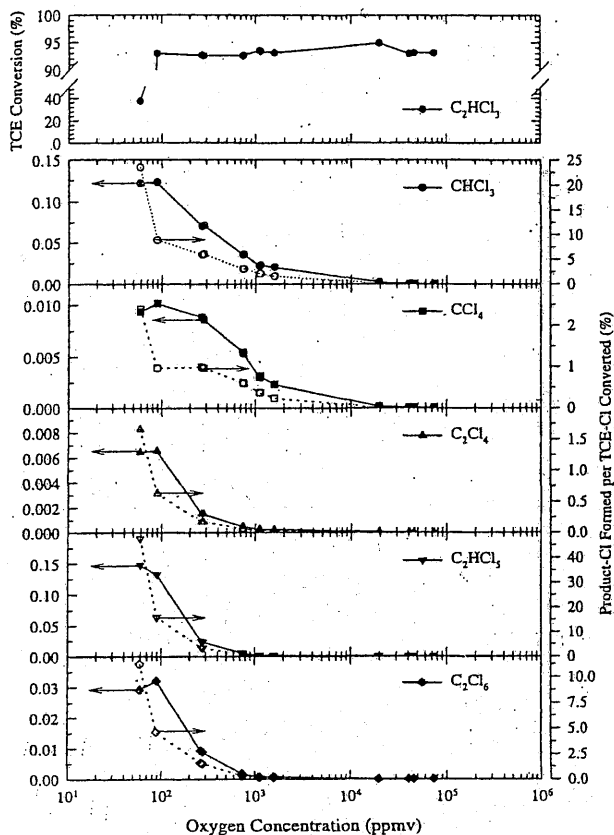
TCE 初濃度 : 10.79mg/L \approx 2000ppmv

TCE 反応時間 : 60 分

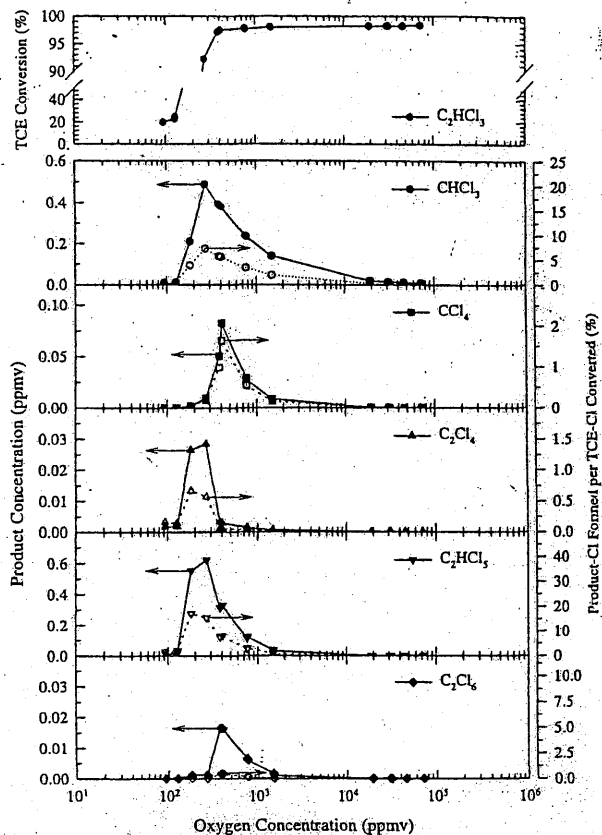
光源 : ブラックライト (20W \times 8、1.5mW/cm²)

前処理 : TCE の光触媒分解反応後、乾燥空気置換をして用いた

酸素濃度 : 0、740、7400、 2×10^5 ppmv



(a)



(b)

図 2-36 異なる酸素濃度での TCE の光触媒分解と
反応中間体および反応生成物の形成²⁻¹¹⁾

光触媒 : $\text{TiO}_2\text{-GP}$

光源 : ブラックライト (48W×1)

TCE 初濃度 : (a) 1.34ppmv、(b) 7.14ppmv

ガス滞留時間 : 6.92sec

流量 : 13.1L/min

湿度 : 0%

温度 : 24-25.3°C

酸素濃度 : 20-200000ppmv

2.3 TCE の光分解反応における中間生成物および反応生成物の影響

2.3.1 実験の概要

TCE の光触媒分解反応では、反応途中に連鎖反応が起こり反応が加速することが知られている。しかし、その開始となるラジカル種やそのラジカル種を生成する物質がわかっていない。この章では、TCE の光触媒分解反応における反応生成物の影響を見た。

2.3.2 置換なしの手順での光触媒分解反応における繰り返し反応の影響

前節では、置換ありの手順での繰り返し反応により触媒表面のパラメータを変化させた。同様に、TCE の光触媒分解反応における取り巻く雰囲気を変化させるために、次のような手順を考えた。この手順を、置換ありの手順と区別して置換なしの手順と呼ぶことにする。

「置換なしの手順」

①装置を組み立てる→②装置内を乾燥空気置換→③TCE を注入→④反応→⑤反応終了後、TCE を注入→⑥反応→⑤～⑥を繰り返す

置換なしの手順は、反応が終了した後に反応生成物が存在する雰囲気の中で再び TCE の光触媒分解反応を行う。この手順を行うことで分解速度や生成物が変化すれば反応生成物が影響を与えていることになる。以下に、実験条件を示した。

TiO₂ 光触媒 : TiO₂-GP (25mm * 55mm)

反応器容積 : 135ml

TCE 初濃度 : 10.79mg/L ≒ 2000ppmv

TCE 反応時間 : 60 分

光源 : ブラックライト (20W×8、1.5mW/cm²)

前処理 : 水洗後、加熱処理 300°C、30 分

手順 : 置換なし

反応回数 : 3 回

この手順で TCE の光触媒分解反応を繰り返し行った時の TCE 濃度の減少を図 5-1 に示した。置換ありの手順と様子が異なり、反応回数の増加とともに TCE の分解反応は速くなった。3 回目の反応では、約 10 秒で 2000ppmv の TCE が全分解した。よって、反応をおこなう時に前の反応生成物が空气中に存在することから、これらの物質のうちのどれかが TCE の光触媒分解反応を促進させた可能性がある。

2.3.3 TCE の光触媒分解反応における添加物の影響

前章で、TCE の反応生成物のうちのどれかが分解反応を速めていることがわかった。そこで、TCE の光触媒分解反応で生成する物質を単一もしくは複数で添加し、その時の TCE の光触媒分解反応の影響を見た。実験条件は以下のとおりである。

TiO₂ 光触媒 : TiO₂-GP (25mm * 55mm)

反応器容積 : 135ml

TCE 初濃度 : 10.79mg/L ≒ 2000ppmv

TCE 反応時間 : 60 分

光源 : ブラックライト (20W×8、1.5mW/cm²)

前処理 : TCE の光触媒分解反応後、乾燥空気置換をして用いた

添加物量 : DCAC (0.6789Abs. 相当量)

HCl (0.0021Abs. 相当量)

フosgゲン (0.0180Abs. 相当量)

前章の酸素の影響の時と同じく、表面状態を一定にしパラメータを減らしてから実験を行った。DCAC は、液体状のものを任意の量はかりとり直接反応器に注入した。HCl は、濃塩酸の状態では水を含んでいるので、真空ビンで真空にし、その後濃塩酸を注入し、HCl を気化させた。その HCl を含んだガスを反応器に注入した。フosgゲンは、スタンダードの状態であることができなかったため、別の容器でフosgゲンが生成しやすい条件で TCE の光触媒分解反応を行い、そこでできたガスを反応器に注入した。この時反応ガスは、FT-IR と GC-MS の

測定結果より、フosgゲンの他に HCl、CO₂、クロロフォルム、四塩化炭素などを含んでいた。TCE の光触媒反応における添加物質の影響を図2-38に示した。この図より、DCAC と HCl は TCE の光触媒分解反応に影響を与えておらず、フosgゲンを主とした反応ガスのみが TCE の光触媒分解反応を速めていることがわかる。この論文では図示しないが、フosgゲンの吸光度をより大きくした反応ガスでは、さらに TCE の分解反応が速くなった。

2.3.4 TCE の光化学反応

置換なしの手順で TCE の光触媒反応を繰り返し行くと、反応回数とともに TCE の分解反応はより速くなった。また、フosgゲンを主とした反応ガスにより TCE の光触媒分解反応が速くなることもわかった。しかし、この実験系では触媒の表面積が小さく、TCE 濃度が高いために、このような非常な速度で TCE が光触媒によって分解しているとは考えにくい。そこで、光触媒を用いずに、置換なしの手順での TCE の光化学反応を行った。この際、反応器や光源、TCE 濃度は、すべて光触媒反応と同じにした。この時の結果を図2-39に示した。

反応器容積：135ml

TCE 初濃度：10.79mg/L \approx 2000ppmv

TCE 反応時間：60 分

光源：ブラックライト (20W \times 8、1.5mW/cm²)

手順：置換なし

反応回数：3 回

本来、TCE は低圧水銀灯などのような短波長の紫外線を出す光源でしか光化学反応は行われていなかった。図を見ると、350nm を中心波長とするブラックライトからの紫外線により分解していることがわかる。反応回数の増加とともに TCE の分解反応が速くなる置換なしの手順での光触媒反応 (図2-37) と同じ傾向が見られた。

2.3.5 TCE の光触媒反応と光化学反応の比較

置換なしの手順で TCE の光触媒反応と光化学反応をそれぞれ行くと両者で同様の傾向が見られた。そこで、反応開始時のフosgゲンの吸光度を横軸にとり、置換なしの手順での TCE の光触媒および光化学反応のそれぞれの反応回数における TCE の半減期を図2-40にプロットした。この図よりフosgゲンの吸光度の増加とともに TCE の半減期はより短くなっていることがわかる。フosgゲンの吸光度が 0.3Abs. 相当量以上の時は、ほとんど光触媒分解反応の半減期と光化学反応の半減期が等しくなった。すなわち、フosgゲンの量が一定量以上反応器内に存在する時は、光触媒なしでもブラックライトにより TCE を分解することができる。この実験系では、外部から紫外線を照射しているために、光触媒に光が届く前に、何かの物質が光を吸収し、その物質自身が TCE を分解している可能性がある。

置換なしの手順での TCE の光触媒反応と光化学反応の3回目は、ほぼ等しい半減期を持つので、両者の反応中の TCE、DCAC、フosgゲンの吸光度の推移を調べた。3回目の光触媒反応中の物質の変化を図2-41に、3回目の光化学反応中の物質の変化を図2-42に示した。

両者とも、非常な速さで TCE が分解され、DCAC を生成していることがわかる。この図で、注目すべき点は両者の DCAC の分解とフosgゲンの生成である。両者を見比べると、光触媒反応よりも光化学反応の方が DCAC を分解するのに時間を要している。ゆえに、光化学反応の方がフosgゲンの生成が遅い。これらのことから、TCE の分解反応を速める原因物質は、自身が紫外線を受け容易に TCE を分解するが、次に生じた DCAC を分解しにくいことが推測される。

このように中間生成物の生成や分解に違いが見られたことから、両者の3回目の反応終了時 (60 分後) の生成物の FT-IR スペクトルを図2-43に示した。この図を見ると、生成物の組成やフosgゲンの吸光度は、光触媒反応、光化学反応ともにほぼ同じであることがわかる。

以上のことから、TCE の分解反応を速める原因物質は DCAC を壊しにくいという性質を持ち、光触媒が入っている時は DCAC の分解を助けてもらうが、光触媒が存在しなくても最終的な生成物は両者等しくなることが言える。

2.3.6 TCE の光触媒反応と光化学反応における塩素の影響

TCE の分解を速める物質の特徴は、TCE を容易に分解することと DCAC を壊しづらいことである。また、光源がブラックライトであるので 350nm 付近の光を吸収するというのも特徴としてあげられる。FT-IR 測定から最も有力な物質はフosgゲンであるが、その吸収波長は 190nm 付近と 250nm 付近であるので、ブラックライトからの紫外線では吸収しない。過去の文献において TCE の光触媒分解反応により塩素が生成するとの報告²⁻¹⁰⁾があり、もし塩素であると其の吸収が 350nm 付近にあるので、理論的に話がつながることになる。

そこで、塩素の TCE の光触媒分解反応および光分解反応に対する影響を調べた。その結果を図2-44に示した。この図より、塩素の添加により TCE の光触媒反応と光化学反応が速くなっていることがわかる。光触媒反応では、ほとんど影響のないように見えるがこれはスケールの違いによるものであり、確実に反応が速くなった。この結果から、塩素は TCE の光触媒分解反応と光化学反応において、相加的に反応を速める影響があることがわかった。

2.3.7 この節の考察

この節では、反応生成物の影響を調べた。置換ありの手順に対して置換なしの手順で TCE の光触媒反応を繰り返し行くと、反応回数の増加とともに分解反応が速くなった。この結果より、反応生成物が TCE の分解反応に影響を与えていることがわかったが、DCAC や HCl は効果がなかった。フosgゲンを主とする反応ガスは、TCE の光触媒分解反応を速めた。

非常な速さで TCE の分解反応が進行することから、TCE の光化学反応に注目した。置換なしの手順で、TCE の光化学反応を繰り返し行くと、光触媒反応の時と同じ傾向が得られた。このことから、TCE の光触媒反応と光化学反応では、ともに反応を速める原因物質を生成することが考えられる。フosgゲンの吸光度に対して、置換なしの手順での光触媒反応と光化学反応の半減期をプロットすると、よい傾向の一致が見られた。フosgゲン濃度が 0.3Abs. 相当量以上では両者の半減期がほぼ等しくなり、この時点では反応の大半が光化学反応で進行していることが推測された。

これらの結果から、TCE の分解反応を速めている物質は、紫外線が触媒表面に届くまでに自身で吸収し、TCE を分解することが推測され、フosgゲンか塩素のどちらかであることが考えられた。このうち塩素は 350nm 付近に吸収を持っていて、容易に $\text{Cl}\cdot$ となるため、 $\text{Cl}\cdot$ が TCE を攻撃している可能性がある。実際に、塩素を添加した実験では TCE の光触媒反応と光化学反応のみの時よりも分解反応が速くなった。まだ、フosgゲンの可能性もあるが標準物質がないために実験ができず、その影響はいまだ不明である。

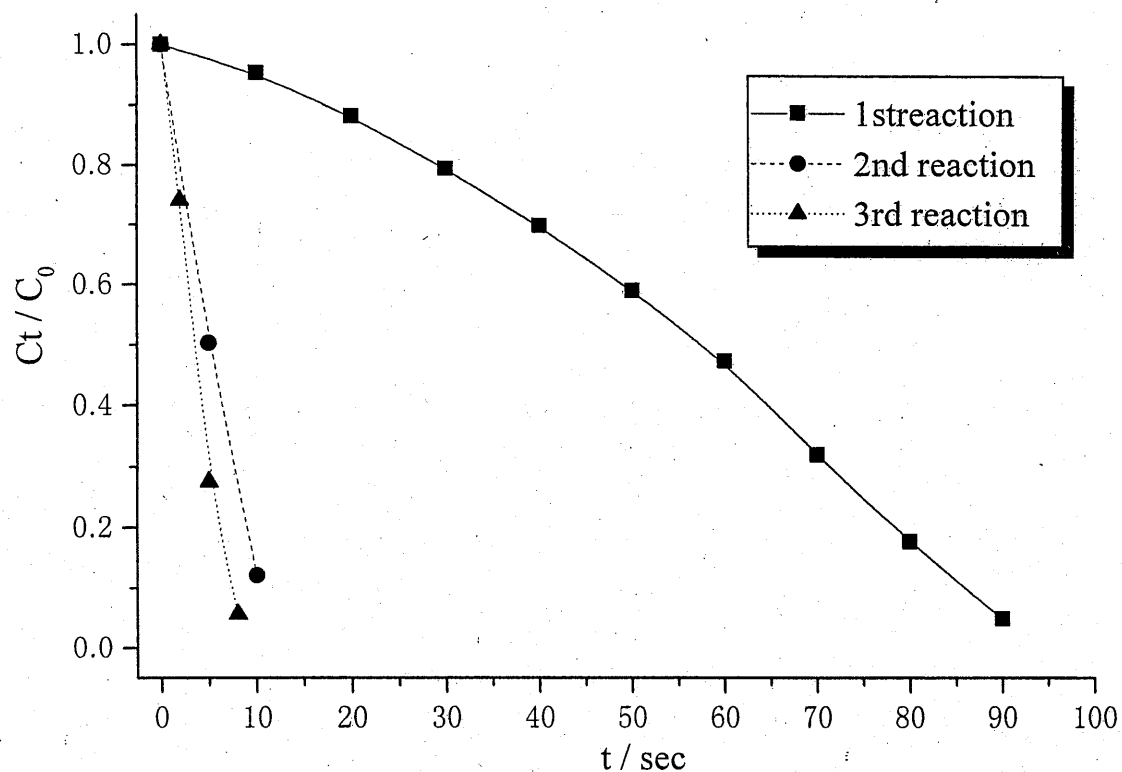


図 2-37 置換なしの手順でのTCEの光触媒反応

TiO₂ 光触媒 : TiO₂-GP (25mm * 55mm)

反応器容積 : 135ml

TCE 初濃度 : 10.79mg/L ≒ 2000ppmv

TCE 反応時間 : 60 分

光源 : ブラックライト (20W×8、1.5mW/cm²)

前処理 : 水洗後、加熱処理 300℃、30 分

手順 : 置換なし

反応回数 : 3 回

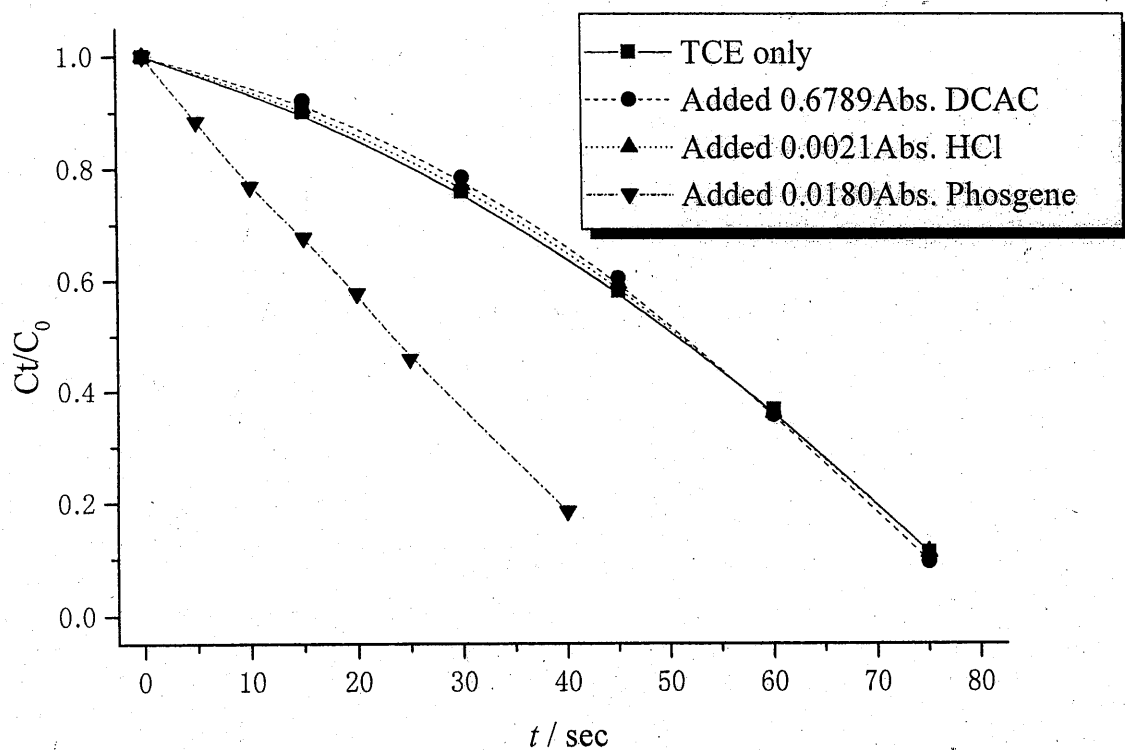


図 2-38 TCEの光触媒反応における添加物の影響

TiO₂ 光触媒 : TiO₂-GP (25mm * 55mm)

反応器容積 : 135ml

TCE 初濃度 : 10.79mg/L ≒ 2000ppmv

TCE 反応時間 : 60 分

光源 : ブラックライト (20W × 8、1.5mW/cm²)

前処理 : TCE の光触媒分解反応後、乾燥空気置換をして用いた

添加物量 : DCAC (0.6789Abs. 相当量)

、 HCl (0.0021Abs. 相当量)

、 フォスゲン (0.0180Abs. 相当量)

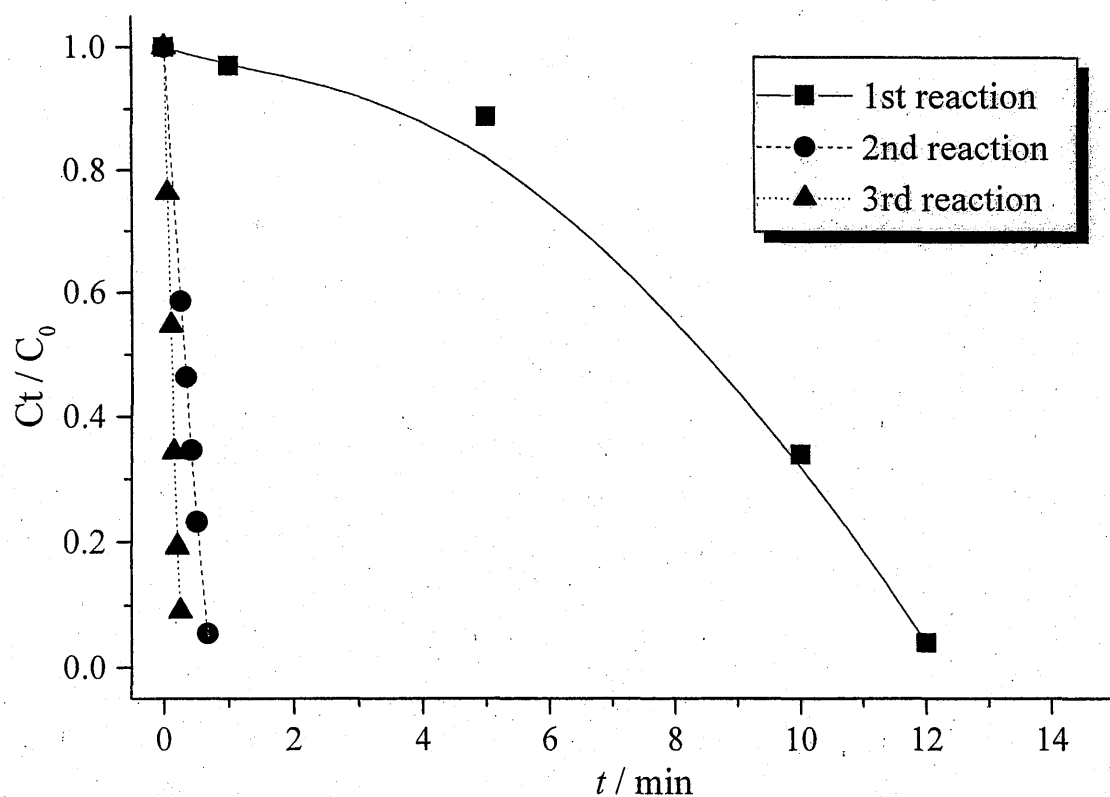


図 2-39 置換なしの手順でのTCEの光化学反応

反応器容積：135ml

TCE 初濃度：10.79mg/L \approx 2000ppmv

TCE 反応時間：60分

光源：ブラックライト (20W \times 8、1.5mW/cm²)

手順：置換なし

反応回数：3回

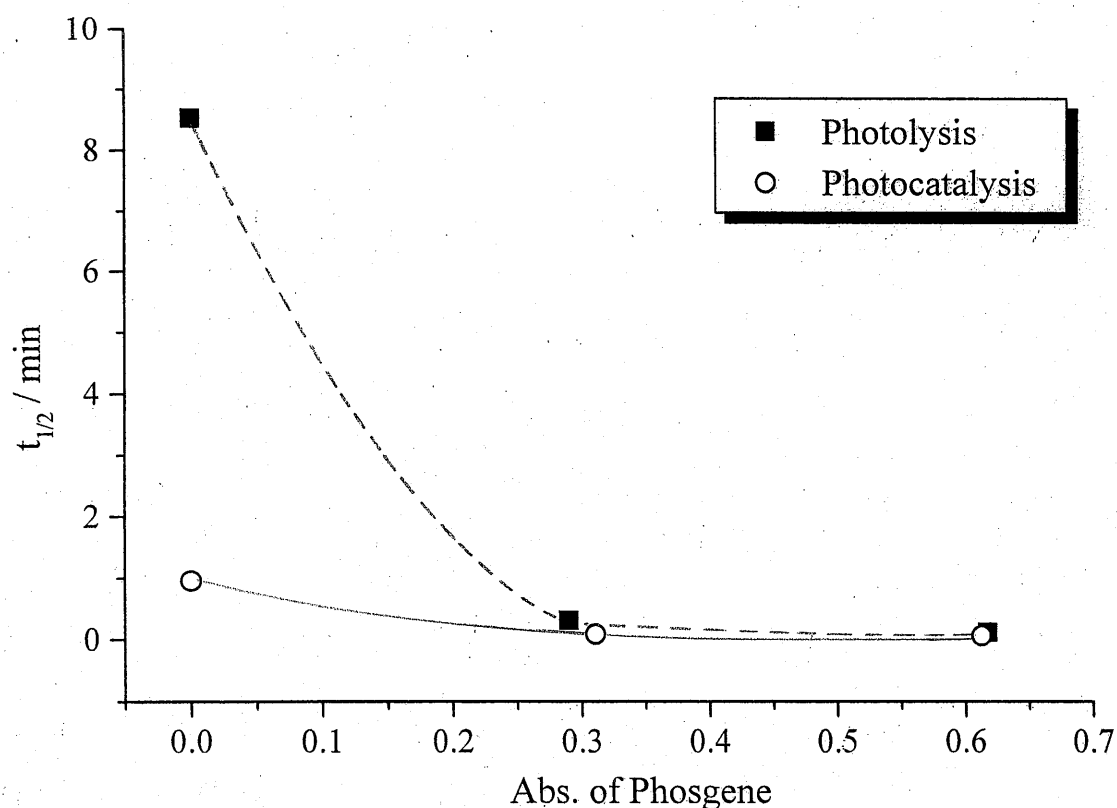


図 2-40 TCEの光触媒反応および光分解反応における
反応開始時のフオスゲン濃度に対するTCEの半減期の推移

TiO₂ 光触媒 : TiO₂-GP (25mm * 55mm)

反応器容積 : 135ml

TCE 初濃度 : 10.79mg/L ≒ 2000ppmv

TCE 反応時間 : 60 分

光源 : ブラックライト (20W×8、1.5mW/cm²)

前処理 : 水洗後、加熱処理 300°C、30 分

手順 : 置換なし

反応回数 : 3 回

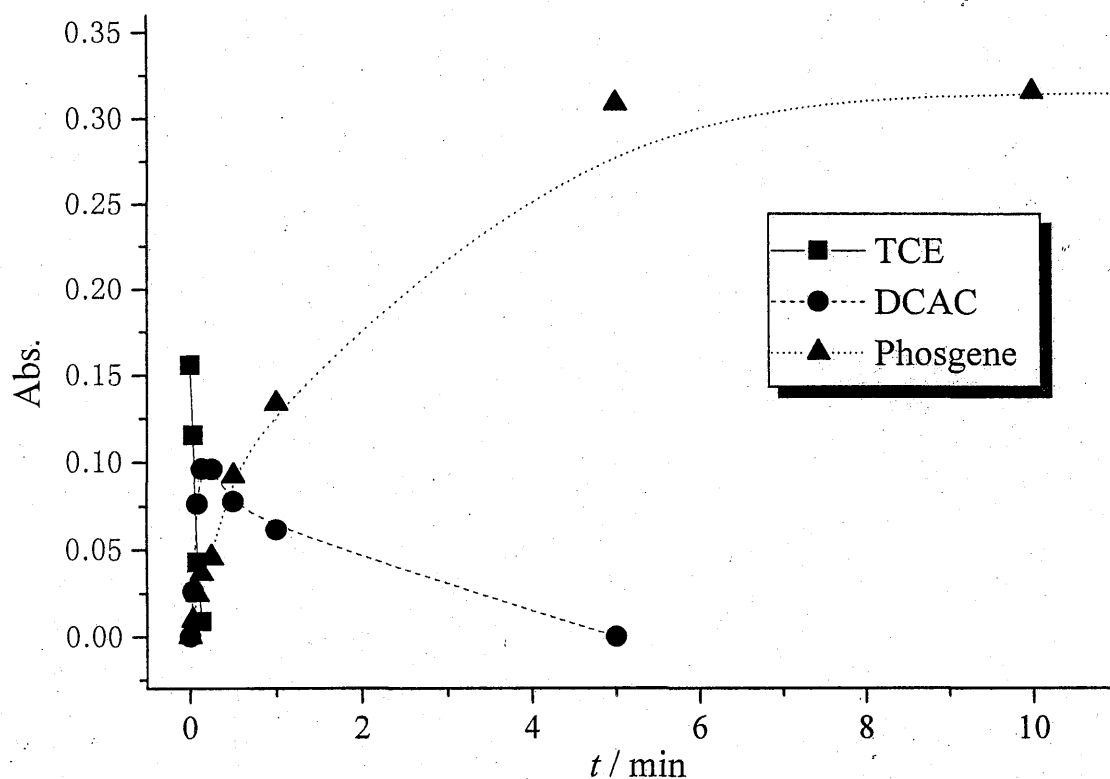


図 2-41 置換なしの手順(3回目)の光触媒反応における
TCEおよび反応生成物の吸光度の変化

TiO₂ 光触媒 : TiO₂-GP (25mm * 55mm)

反応器容積 : 135ml

TCE 初濃度 : 10.79mg/L ≒ 2000ppmv

TCE 反応時間 : 60 分

光源 : ブラックライト (20W × 8、1.5mW/cm²)

前処理 : 水洗後、加熱処理 300℃、30 分

手順 : 置換なし

反応回数 : 3 回目

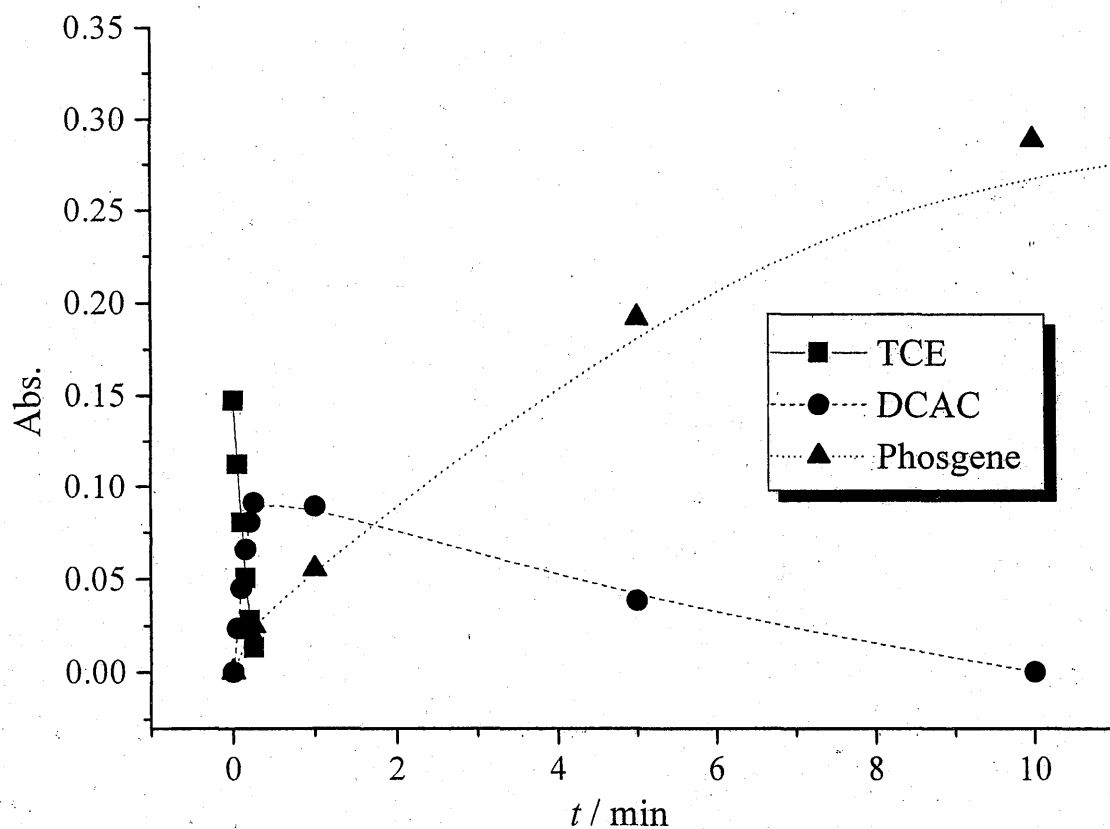


図 2-42 置換なしの手順（3回目）の光化学反応における TCE および反応生成物の吸光度の変化

反応器容積：135ml

TCE 初濃度：10.79mg/L \approx 2000ppmv

TCE 反応時間：60 分

光源：ブラックライト（20W \times 8、1.5mW/cm²）

手順：置換なし

反応回数：3 回目

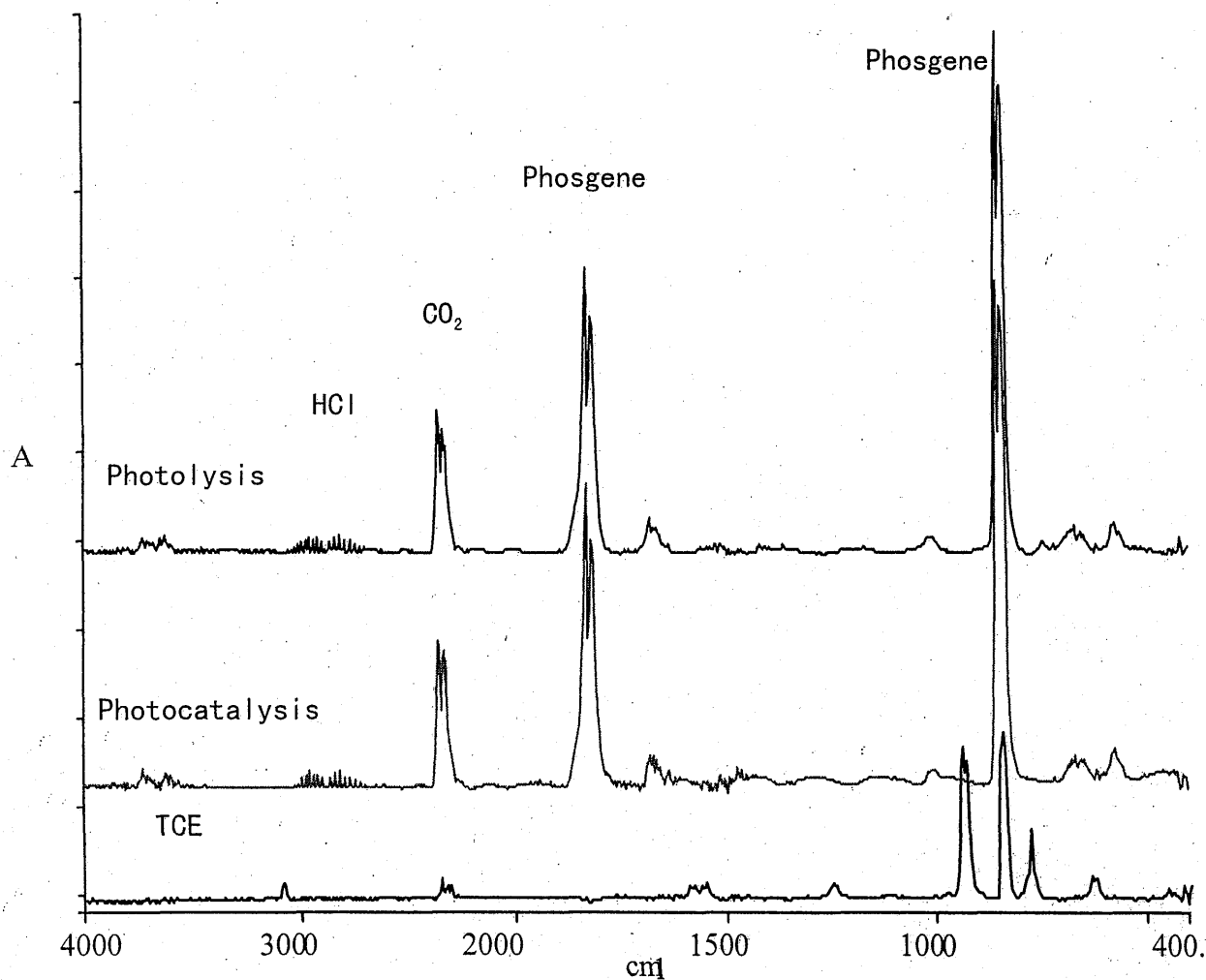


図 2-43 置換なしの手順で TCE の光触媒反応および光化学反応を行った時の 3 回目の反応 60 分後の反応生成物の FT-IR スペクトル

TiO₂ 光触媒 : TiO₂-GP (25mm * 55mm)

反応器容積 : 135ml

TCE 初濃度 : 10.79mg/L ≒ 2000ppmv

TCE 反応時間 : 60 分

光源 : ブラックライト (20W×8、1.5mW/cm²)

前処理 : 水洗後、加熱処理 300°C、30 分

手順 : 置換なし

反応回数 : 3 回目

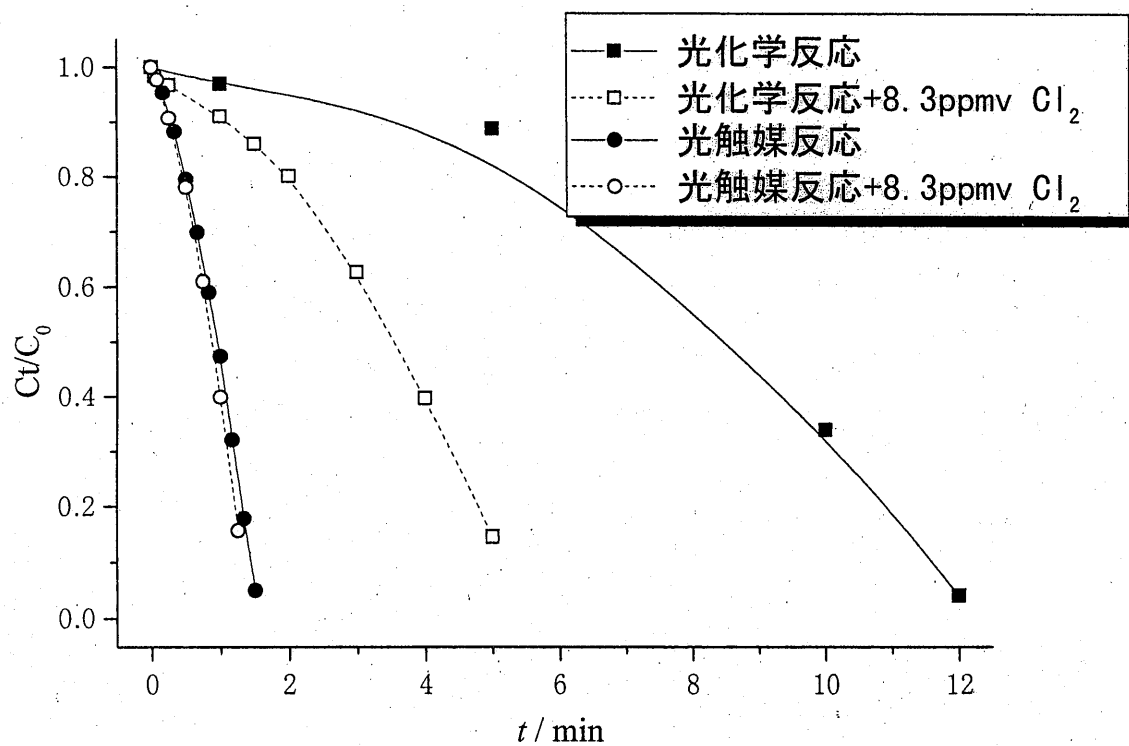


図 2-44 TCEの光触媒および光化学反応における塩素の添加の影響

TiO_2 光触媒 : TiO_2 -GP (25mm * 55mm)

反応器容積 : 135ml

TCE 初濃度 : 10.79mg/L \approx 2000ppmv

TCE 反応時間 : 60 分

光源 : ブラックライト (20W×8、1.5mW/cm²)

前処理 : TCE の光触媒分解反応後、乾燥空気置換をして用いた

添加物量 : Cl_2 (8.3ppmv)

2.4 2章の結論

本章では、TCE の光触媒分解の基礎研究として、その反応機構を解明することを目的に研究を進めた。そのために、反応におけるいくつかのパラメータを変化させて、その変化に対する影響を調べることで、過去の研究にない新たな情報を得ることを目指した。以上の目的のために必要な事項と解明すべき点を以下に挙げる。

《必要な事項》

- ・ 反応速度、効率を決める要因には、TCE 初濃度、水濃度、酸素濃度、光強度、温度、流量などある。
- ・ TCE 初濃度が低く、水濃度が非常に高い時は反応速度が低下する。
- ・ 水がない時は、分解の量子効率が高く反応速度も大きい副生成物を生じやすい。
- ・ 光触媒活性を持続させるためには、水が必要である。
- ・ 酸素がない時、もしくは非常に少ない時は反応速度が低下する。
- ・ 反応温度を高くすると無機化の効率が上がる。

《解明しなければならない点》

- ・ 気相中光触媒反応での、空気中もしくは触媒表面の水と酸素の役割
- ・ 初期反応を起こす活性化学種
- ・ 連鎖反応の開始するラジカル種とそれを生成する物質
- ・ 触媒表面の吸着物質
- ・ 検出物質の統一化

上述のことを考慮し、次のような実験を行った。

①置換ありの手順での繰り返し反応

この実験は、バッチ式反応器が反応を回分的に区切れるという利点をいかし、気相の条件を一定にし、TCE の光触媒反応を繰り返し行い、TCE の分解速度と反応生成物の組成の変化から触媒表面のパラメータを探るものである。

②置換なしの手順での繰り返し反応

回分的に反応を行った時に、反応生成物が残った状態で再び TCE の光触媒反応を行い、TCE の分解生成物が与える影響を見た。

③酸素の影響

空気中の酸素濃度を任意に変えて、キャリアーとしての役割と構成物としての役割のどちらが、TCE の光触媒分解反応機構に影響を与えるかを調べた。

このような実験から次のような結果が得られた。

①置換ありの手順での繰り返し反応

置換ありの手順で TCE の光触媒反応を繰り返し行くと、1 回目の反応よりも 2 回目の反応の方が TCE の分解速度、DCAC およびフオスゲンの生成量が大きくなった。2 回目以降は、前述のものがほぼ等しくなった。

反応時間を 10 分として繰り返し反応を行った後に、乾燥空気下で紫外線照射をすることで表面の吸着物質の存在が明らかになった。同様の実験を TiO_2 粉末でおこない FT-IR と GC-MS で分析した結果、ジクロロ酢酸を検出した。

②置換なしの手順での繰り返し反応

置換なしの手順で TCE の光触媒反応を繰り返し行くと、反応回数の増加とともに TCE の分解反応が速くなった。同様の効果は TCE の光化学反応でも見られた。フオスゲンの吸光度を指標とすると、約 0.3Abs. 以上の時に光触媒反応の半減期と光化学反応の半減期がほぼ等しくなった。添加物の影響では、DCAC と HCl は効果がなく、塩素とフオスゲンを主とした反応ガスは TCE の分解反応を速めた。

③酸素の影響

酸素濃度の低下とともに、TCE の分解反応が遅くなった。

3. 連続式反応槽(パイロットプラント)を用いた実用化試験研究³⁻¹⁾

3.1 実験方法

3.1.1 実験に用いた地下水の水質

実験に用いた地下水の主な水質組成の測定結果を Table 3.1 に示す。全有機炭素、全炭素および無機炭素量を TOC 装置(島津製 TOC500)で、陽イオン(Ca^{2+} 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+})および陰イオン(Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-})濃度を、イオンクロマトグラフ(DIONEX 製 4500i)で測定した。その他の物質については、地下水の水質汚濁に係る環境基準に定める方法により分析した。

3.1.2 実験装置の概要

本実験に用いた装置の概略図を Fig. 3.1 に示す。装置は気液分離槽部、光触媒反応部および活性炭吸着部から構成されている。気液分離槽(容積 98ℓ)へ導入した地下水(流入水)は曝気を行ない、地下水中の PCE を液相から気相へ移行させた。気相中の PCE 試料はデミスター(DM)で過剰に含まれる水分を取り除いた後、光触媒反応部を通過させ PCE を分解した。光触媒反応部は直列 3 ユニット(UV1~3)から成り、各ユニットはブラックライトの周りに光触媒を配置したリアクターを 5 本並列に設置した。リアクターは紫外線を効率よく光触媒に照射させるために、直径 6.5cm の円筒で、ブラックライト(光強度 $0.02\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、紫外線出力 40W)を包む内部照射型とした(Fig. 3.2)。

光触媒反応部を通過したガス試料は、未反応物質等の残留や中間反応生成物質にも配慮し、念のため活性炭で吸着後、大気へ放出した。この活性炭吸着槽は、本装置の機能が十分に立証されれば、システムとしては本来不要のものである。

なお、気液分離槽部で PCE を除いた地下水(流出水)は貯留槽に貯め、地下水の環境基準を満たしていることを確認した後、放流した。

3.1.3 光触媒について

実験には、二酸化チタン光触媒を担持させたグラスファイバークロスを使用した³⁻²⁾。これはグラスファイバークロス表面に、改良ゾル-ゲル法により二酸化チタンを被覆したもので、クロスの形状は円筒状(40mmφ×長さ 1,000mm)で、二酸化チタン光触媒量は $48\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ である。

3.1.4 サンプルングおよび分析方法

ガス中の PCE 試料は気液分離槽、DM、UV1~3 および活性炭吸着部においてテフロン製ポンプを用いて直接採集法により試料採集バッグに捕集した後、実験室に持ち帰りガスクロマトグラフで分析した。液体試料はガス試料捕集時に気液分離槽での流出入水を採取し、溶媒抽出操作をした後、ガスクロマトグラフで分析した³⁻³⁾。

3.1.5 気液分離特性実験

地下水中の PCE を効率的に気相へ移行させる条件を決定するために、流入水量および曝気量を変えて PCE の気液分離特性について調べた。

地下水を気液分離槽へ流入させ、気液分離槽内の地下水を全部交換した後、流入水量 $2\ell\cdot\text{min}^{-1}$ の条件で曝気量を 25、35、 $50\ell\cdot\text{min}^{-1}$ に調整した時の流出入水中の PCE 濃度および気液分離槽のガス中の PCE 濃度を経時的に調べ、曝気量の相違による PCE 気液分離特性について調べた。さらに、曝気量 $35\ell\cdot\text{min}^{-1}$ の条件において流入水量を 1、2、 $3\ell\cdot\text{min}^{-1}$ の 3 段階に変化させたときの流入水量の相違による PCE の液相から気相への移行状況について検討を行なった。

3.1.6 光触媒分解実験

紫外光を照射したときの光触媒反応部における PCE の分解率について検討した。気液分離槽でのガス中の PCE 濃度が安定してから、気液分離槽、DM、UV1~3、活性炭吸着部で、各々の

PCE 濃度を測定して分解率を求めた。

曝気用空気中の PCE 濃度は、曝気に用いた空気が PCE で汚染されていないかを調べる目的で測定した。また、装置の気密性、気相へ移行した PCE が装置内を通過する間に装置の器壁等に吸着していないか調べるために、ブラックライトを消灯した状態で装置を運転してガス試料のサンプリングを行ない、ブランクとした。

光触媒分解を効率よく行なうための最適条件を調べるために、ガス流速、湿度、温度、PCE 初濃度(各ユニット入り口の PCE ガス試料濃度)の違いによる PCE の分解率を比較した。

3.1.7 分解生成物質の確認実験

気液分離槽、DM、UV3 において試料ガスのサンプリングを行ない、分解生成物質として考えられるクロロホルム、四塩化炭素、1,1,1-トリクロロエタン、cis-、trans-ジクロロエチレン、ホスゲンについては Hewlett Packard 製 6890-series GC/MSD システムで、トリクロロアセチルクロライドについては Nicolet 製の FT-IR で調べた。また試料ガス中の塩化水素濃度は、原口らが行なった方法³⁻⁴⁾で水中に捕集して、イオンクロマトグラフ法で分析を行なった。

3.2 実験結果

3.2.1 気液分離特性実験結果

流入水量を $2\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ で一定にし、曝気量の違いによる気液分離特性実験を行なった結果(水中 PCE 初濃度 $0.16 \sim 0.21 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)を Fig. 3.3 に示す。曝気時間の経過に伴い流出水中の PCE 濃度および気液分離槽のガス中 PCE 濃度は減少した。曝気量 $25\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ の条件では、曝気を始めて 60 分経過した後に $0.07 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (流入水濃度 $0.21 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) でほぼ一定になり、それ以上曝気を行なっても PCE の濃度変化はほとんど見られなかった。同時にガス中の PCE 濃度も、曝気開始後 60 分で $2,800\text{ppbv}$ 程度に安定することが分かった。

曝気量 $35, 50\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ では、流入水濃度が曝気開始後約 30 分で地下水の環境基準値 ($0.01 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) を下回った。60 分経過後には流出水濃度が検出限界以下 ($0.004 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下) となり、ガス中 PCE 濃度も約 $1,000\text{ppbv}$ で安定した。

この実験の結果から、流入水中の PCE を浄化するためには曝気量 $25\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ では不十分であり、 $35\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 以上で曝気する必要があることと、流出ガス中の PCE ガス試料濃度を一定に保つためには、60 分以上曝気する必要があることが分かった。

次に、曝気量を $35\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ で一定にし、流入水量の違いによる気液分離特性実験を行なった結果(水中 PCE 初濃度 $0.16 \sim 0.30 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)を Fig. 3.4 に示す。

流出水中の PCE 濃度は $1 \sim 2\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ の流入水量の範囲では、曝気開始後 60 分程度で検出されなくなり、また、流出ガス中の PCE 濃度も曝気を始めてから 60 分経過した後に約 $1,000\text{ppbv}$ で一定になった。流入水量 $3\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ においても、曝気開始後 60 分で流出水中濃度は $0.02 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、流出ガス中の PCE 濃度は約 $2,000\text{ppbv}$ まで減少したが、それ以降の濃度減少は見られなかった。

以上の結果から、今回の実験では、流入水中の PCE を気相に移行させるための条件として、流入水量が $3\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ では地下水中の PCE を除去することができず、 $2\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 以下が適当であることがわかった。

3.2.2 光触媒分解実験結果

気液分離特性実験結果から、流入水量を $2\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 以下で一定にして、曝気量を変えて気液分離槽部、DM、UV1~3 および活性炭吸着部でガス試料のサンプリングを行ない、各々の地点の PCE 濃度を測定した結果を Fig. 3.5 に示す。光触媒反応部を通過する間に大部分の PCE が分解することが分かった。

また、同様に行なったブランク実験の結果では、光触媒反応部において PCE の濃度変化がほとんど見られなかった。このことから、装置内の気密性および装置の器壁等への吸着の影響は

無視できることが確認できた。

以上の結果から、気相光触媒反応法では PCE を効率よく分解できることが確認できたので、さらに詳細な分解特性を明らかにするために、PCE 分解率と PCE 初期濃度、湿度、温度、および流速の関係を検討した。

a) 初期濃度の違いによる分解率の比較

PCE 初期濃度に対する PCE 分解率の関係を Fig. 3.6 に示す。PCE 初期濃度が大きいほど分解率が高くなる関係を示し、1,500ppbv 以上の高濃度域では PCE 分解率は 80%以上(反応ユニット当り)であるが、それ以下の濃度では分解率は低くなる傾向が見られた。これは低濃度になると、反応物質が光触媒表面に達する割合が低くなるためと考えられる。

b) 湿度・温度の違いによる PCE 分解率の変化

PCE 分解率に対する湿度および温度の影響について調べた結果を Fig. 3.7 および Fig. 3.8 に示す。湿度および温度は、処理ガス出口に設置した SI - Electronics 製 TH3) を用いて測定した。

Kutsuna ら³⁻⁵⁾や Lynette ら³⁻⁶⁾は気相中での反応速度は、湿度の上昇と共に低下することを報告している。また、Kim ら³⁻⁷⁾の報告では、湿度 50%以上では反応速度は急激に小さくなってしまふとされている。これに対して今回の実験では Fig. 3.7 に示す通り、湿度が上昇しても分解率はあまり低下しないとの結果を得た。また、反応速度は温度の上昇とともに増大するとの報告³⁻⁸⁾があり、われわれの実験結果でも Fig. 3.8 に示す通り、温度の上昇とともに分解率はやや増大している。しかしながら、湿度、温度の影響ともデータのばらつきが大きく、活性化エネルギーを求めるなど、これ以上の解析はできなかった。データのばらつきの原因は、反応部分で直接湿度および温度の測定を行えなかったことによると考えられる。ただし、実験を行なった湿度、温度の範囲では、実質的な分解率にあまり大きな影響はないことが確認できた。

c) ガス流速の違いによる PCE 分解率の変化

リアクターを通過するガス流速の違いによる PCE 分解率の変化について検討を行なった。ガス流速は、リアクター本数を変えることにより調整した。設定した流速は $7\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $21\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $35\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ の 3 通りで、初期濃度は各ユニットに入る PCE 濃度の値であり、PCE の分解率はユニット当りの値である。Fig. 3.9 に示すこの結果から、この実験装置において、PCE ガス試料を効率よく分解させるためには、リアクター1 本当り $7\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 以下にガス流速を設定するのが適当である。ガス流速をこれ以上に大きくすると、光触媒反応部で反応に必要な滞留時間を得ることができず、PCE の分解率が低下すると思われた。

そこで、本実験装置の実用化を考慮し、効率良い分解条件として、リアクター5 本当りの曝気量 $35\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ (リアクターを通過する PCE の流速 $7\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ に対応)に設定して実験を行ない、PCE 滞留時間と PCE 分解率の関係を調べた。その結果を Fig. 3.10 に示す。また、光触媒反応部での滞留時間を θ (秒)、流入する PCE 初期濃度を C_0 (ppbv)、PCE 分解率を X とした場合、反応速度 (R) を次式から算定し、PCE 分解率と反応速度の関係を Fig. 3.11 に示す。

$$R = C_0 \cdot X \cdot \theta^{-1} \quad (\text{ppbv} \cdot \text{s}^{-1})$$

Fig. 3.10 の結果から滞留時間が長くなるに従って PCE の分解率は増すが、滞留時間が 40 秒程度で一定になることが示された。Fig. 3.11 の結果から PCE 分解率の増加とともに反応速度は増加し、分解率 80%近くに最大値があることがわかった。また、分解率を上げる目的で滞留時間を長くしても、反応速度は低下した。これは分解物質濃度 (PCE 濃度) が低下するためと考えられる。

d) 分解生成物の確認実験結果

曝気量 $35\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 、流入水量 $3\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ の条件で光触媒反応させた時の分解生成物について、光触媒反応部 (UV3) で曝気開始後 60 分でサンプリングを行い、分析した結果を Table 3.2 に示す。ホスゲンについては、標準物質を入手できなかったため、マスフラグメントピークから定性的に調べたところ検出されなかった。また、ホスゲン以外の物質についても全て定量限界以下であった。

Kutuna らおよび富樫ら³⁻⁹⁾によると、乾燥条件下で PCE、TCE を光触媒分解した場合、クロロホルム、四塩化炭素、ホスゲン等が検出されることが報告されている。今回の実験では、光触媒反応部は水への曝気により、飽和状態の水分を含んでおり、たといホスゲンが生成したとしても、周囲の水と反応し、加水分解を受けたことにより検出されなかったのではないかと考えられる。

また、富樫らは分解生成物質の生成条件として光強度、光触媒量、水分の不足を指摘しているが、本実験装置では、これらが十分に存在しているために分解副生成物が検出されなかったものと思われる。

光触媒反応部 (UV 1~3) を通過後の気相中の塩化水素量を定量したところ、この間に減少した PCE が完全に無機化したとして計算した値の 17% しか検出されなかった。分解反応による生成物として、前記以外の物質が検出されていないことから、PCE の大部分は無機化されたものと考えられ、生成した塩化水素の多くは、水分が共存するので、凝縮した水分等に吸収され、器壁等に吸着しているものと考えられる。

本実験では、同一の光触媒を用いて、8 ヶ月間の内に 1 週間の連続反応実験を 5 回にわたり行なった。その結果、この連続実験を含めて 8 ヶ月間に光触媒の活性が低下しないことが確認された。

Table 3.1 Components of underground water used for the treatment

Component	Concentration
COD	<0.1 mg · l ⁻¹
Total carbon	14 mg · l ⁻¹
Total organic carbon	<0.1 mg · l ⁻¹
Inorganic carbon	14 mg · l ⁻¹
Electric conductivity	227 μS · cm ⁻¹
pH	7.0
SS	<0.5 mg · l ⁻¹
Tetrachloroethylene	0.12-0.92 mg · l ⁻¹
Trichloroethylene	0.06 mg · l ⁻¹
1,1,1-trichloroetane	<0.01 mg · l ⁻¹
cis-1,2-Dichloroethylene	<0.04 mg · l ⁻¹
Ca ²⁺	22 mg · l ⁻¹
Na ⁺	7.8 mg · l ⁻¹
NH ₄ ⁺	1.8 mg · l ⁻¹
K ⁺	1.4 mg · l ⁻¹
Mg ²⁺	7.6 mg · l ⁻¹
Cl ⁻	16 mg · l ⁻¹
NO ₃ ⁻	24 mg · l ⁻¹
SO ₄ ²⁻	12 mg · l ⁻¹

Table 3.2 Products with photoreaction by GC/MS and FT-IR

Products	Concentration
chloroform	<0.1 μg · m ⁻³ *
carbon tetrachloride	<0.1 μg · m ⁻³ *
cis-,trans- dichloroethylene	<0.1 μg · m ⁻³ *
1,1,1-trichloroetane	<0.1 μg · m ⁻³ *
phosgene	n. d.
trichloroacetyl chloride	<0.3 mg · l ⁻¹ **

n. d.; not detected

* measurement by means of GC/MS

** measurement by means of FT-IR

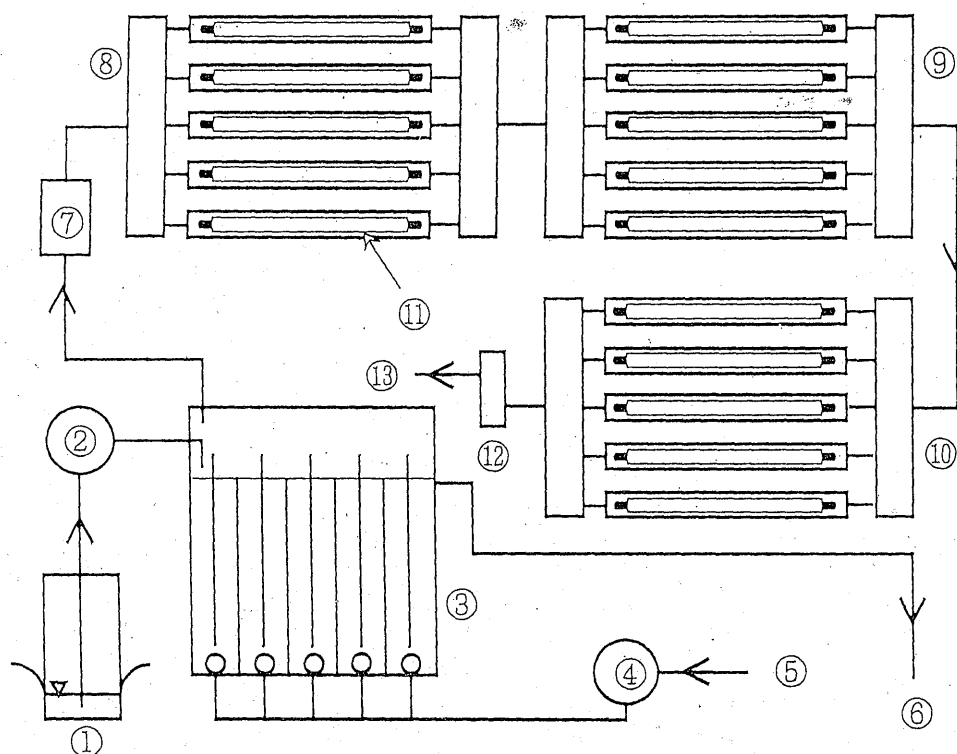


Fig. 3.1 Apparatus for demonstration test

①: Ground water ②: Pump ③: Aeration tank
 ④: Air pump ⑤: Air ⑥: Treated water ⑦: Demistor ⑧: Unit (UV1) ⑨: Unit (UV2) ⑩: Unit (UV3) ⑪: Reactor ⑫: Activated carbon column ⑬: Treated gas

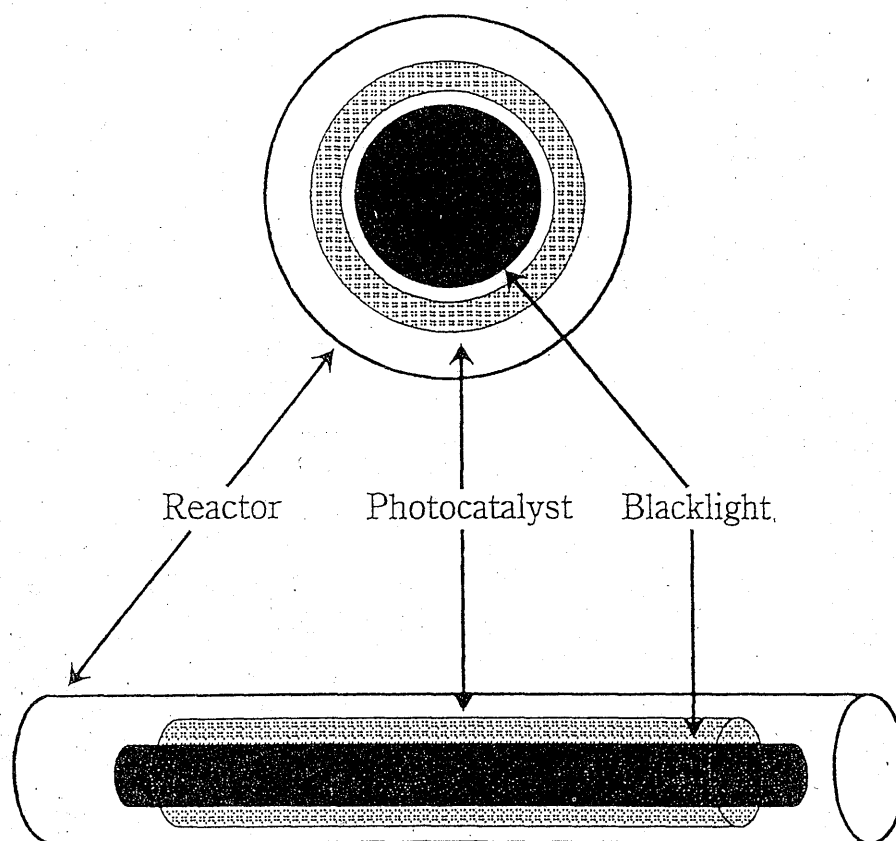


Fig. 3.2

Section of reactor

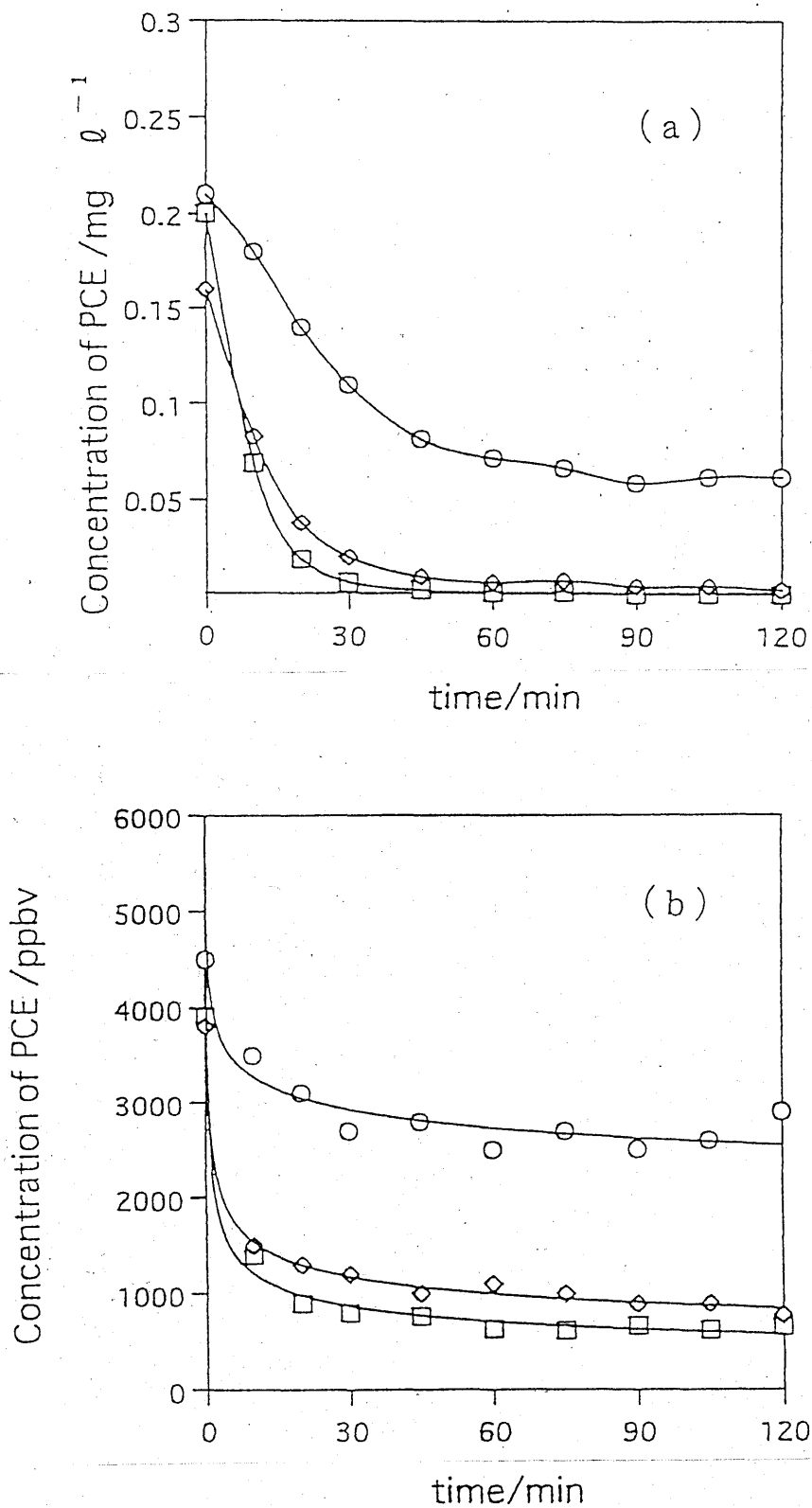


Fig. 3.3 Change of the concentration of PCE with aeration at different flow rates of air ; (a) concentration of PCE in water, (b) concentration of PCE in air
 Flow rate of water : $2\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$
 Initial concentration of PCE in water $0.16\text{--}0.21\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$
 Flow rate of air ○ : $25\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ ◇ : $35\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$
 □ : $50\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$

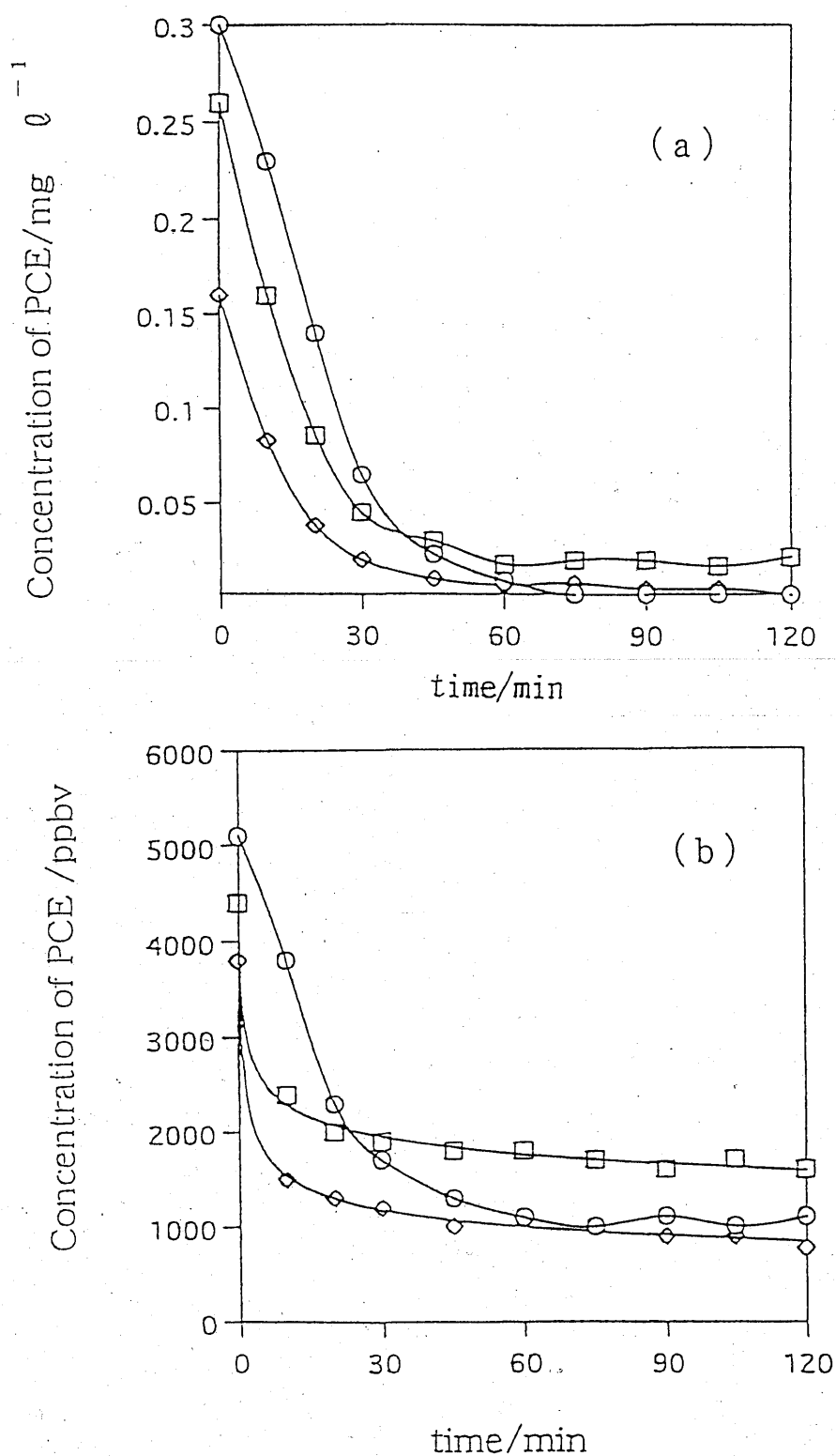


Fig. 3.4

Change of the concentration of PCE with aeration at different flow rates of water; (a) concentration of PCE in water, (b) concentration of PCE in air

Flow rate of the air: $35 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$

Initial concentration of PCE in water 0.16 - $0.30 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$

Flow rate of water \bigcirc : $1 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ \diamond : $2 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$

\square : $3 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$

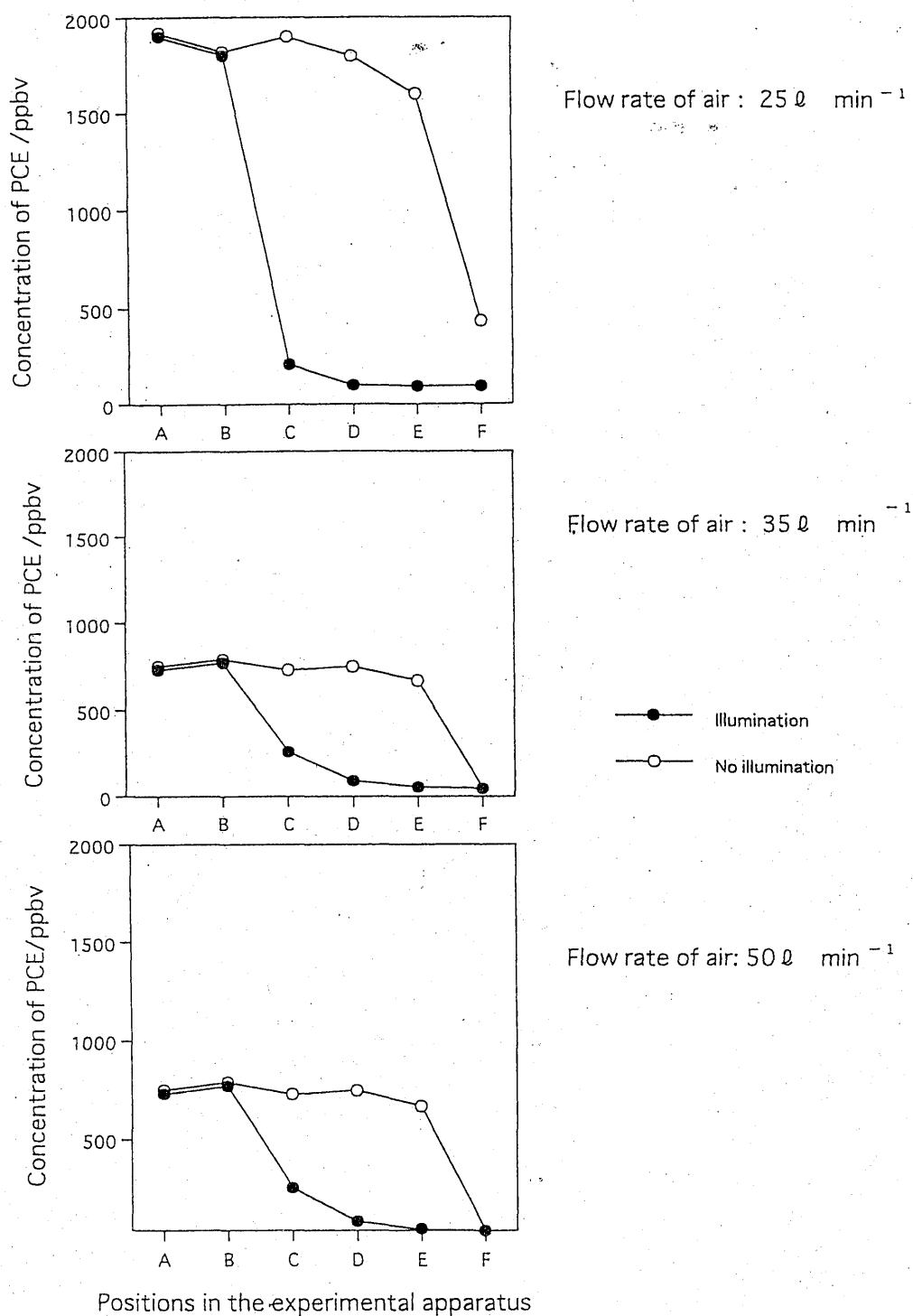


Fig. 3.5 Concentration of PCE at several positions in the experimental apparatus
 Flow rate of water : $2 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$
 A : aeration tank B : demistor C : Unit (UV1)
 D : Unit (UV2) E : Unit (UV3) F : activated carbon column

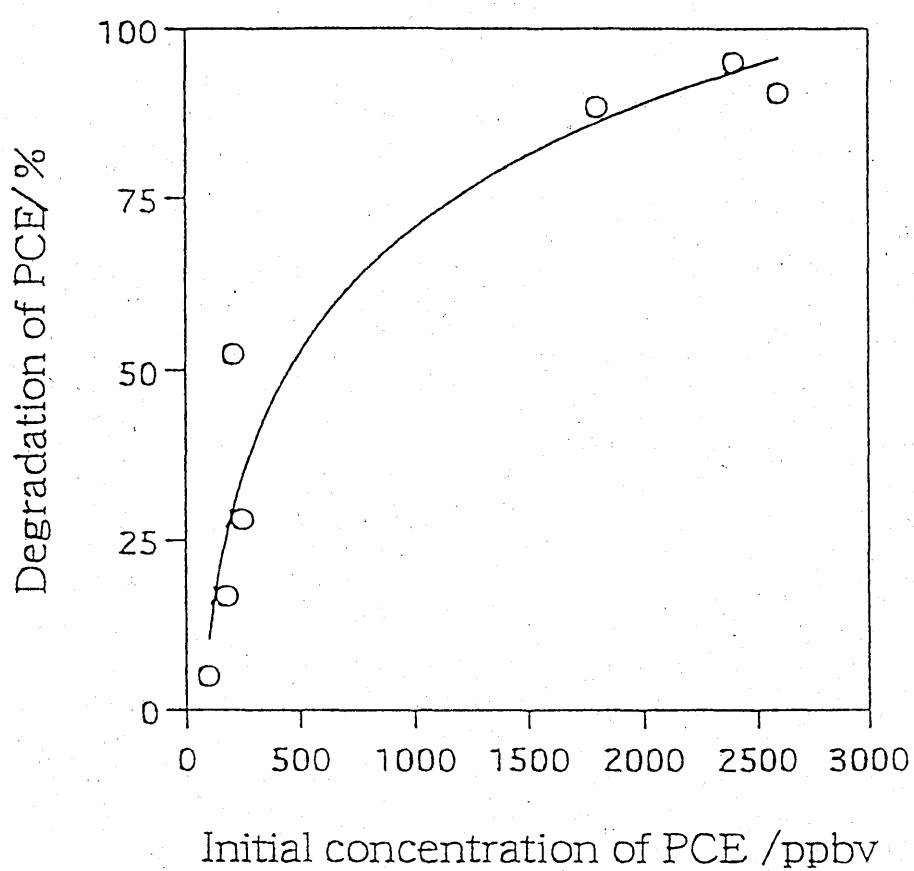


Fig. 3.6 Relationship between initial PCE concentration and PCE degradation under the stationary state
Flow rate of air : $25\text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$

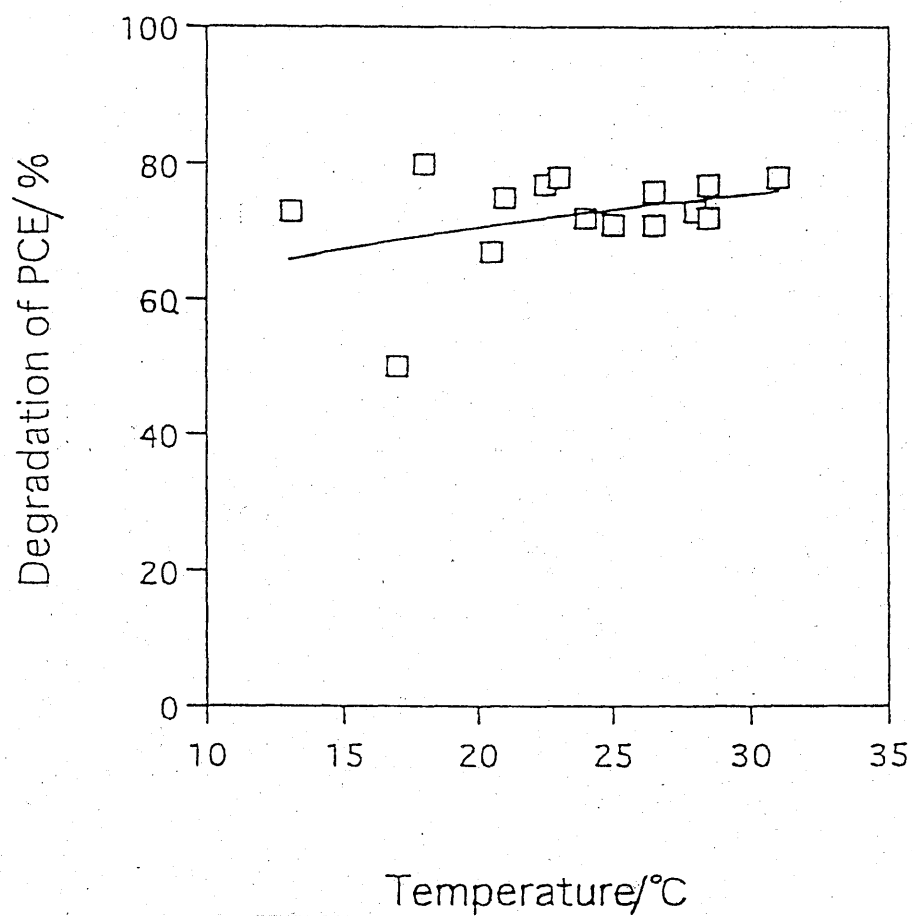


Fig. 3.7 Relationship between temperature and PCE degradation Initial concentration of PCE: 2000—3000 ppbv
 Flow rate of air : $35\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$
 Flow rate of the water : $2\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$

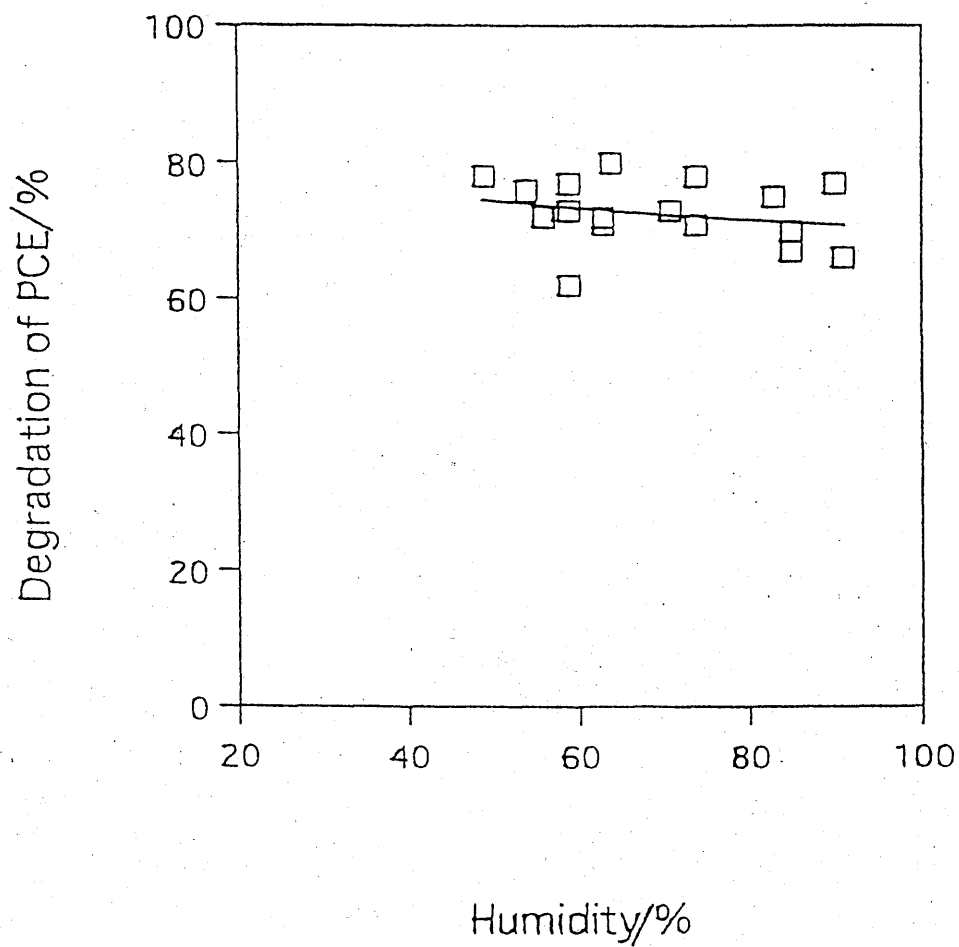


Fig. 3.8 Relationship between humidity and PCE degradation Initial concentration of PCE: 2000—3000 ppbv
Flow rate of air: $35\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$
Flow rate of water: $2\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$

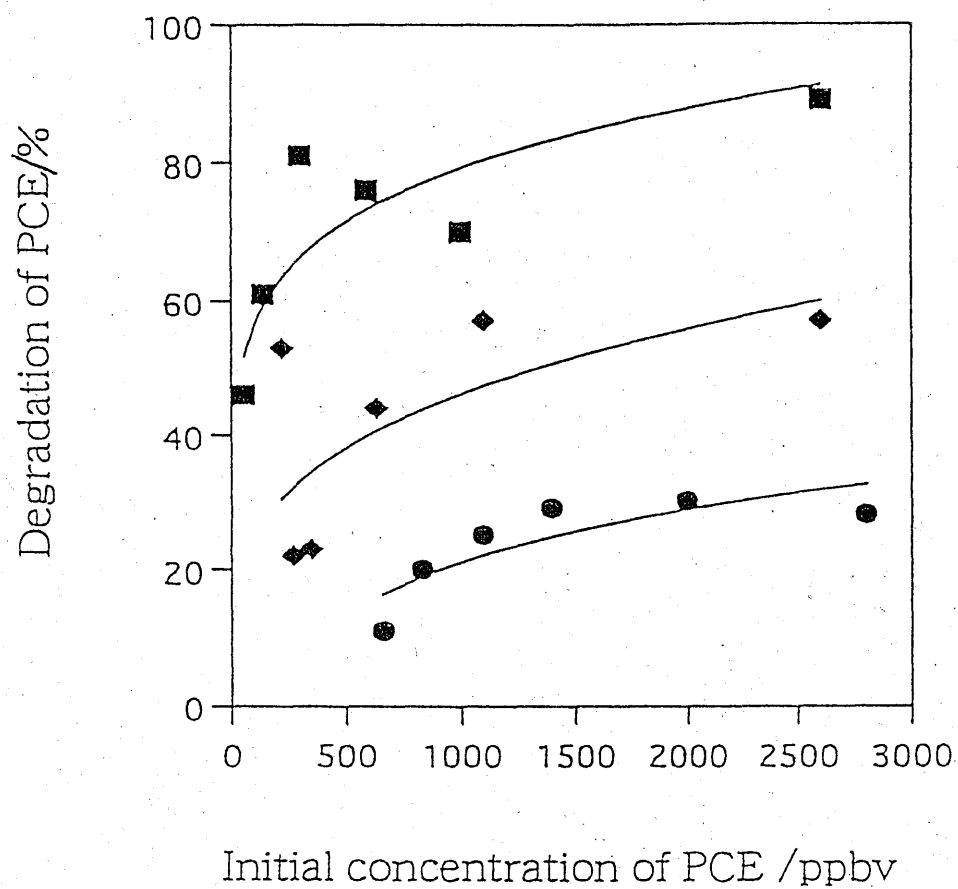


Fig. 3.9 Change of the degradation of PCE with the initial concentration of PCE at different flow rates
 Flow rate of air ■ : 7 l·min⁻¹ ◆ : 21 l·min⁻¹ ● : 35 l·min⁻¹

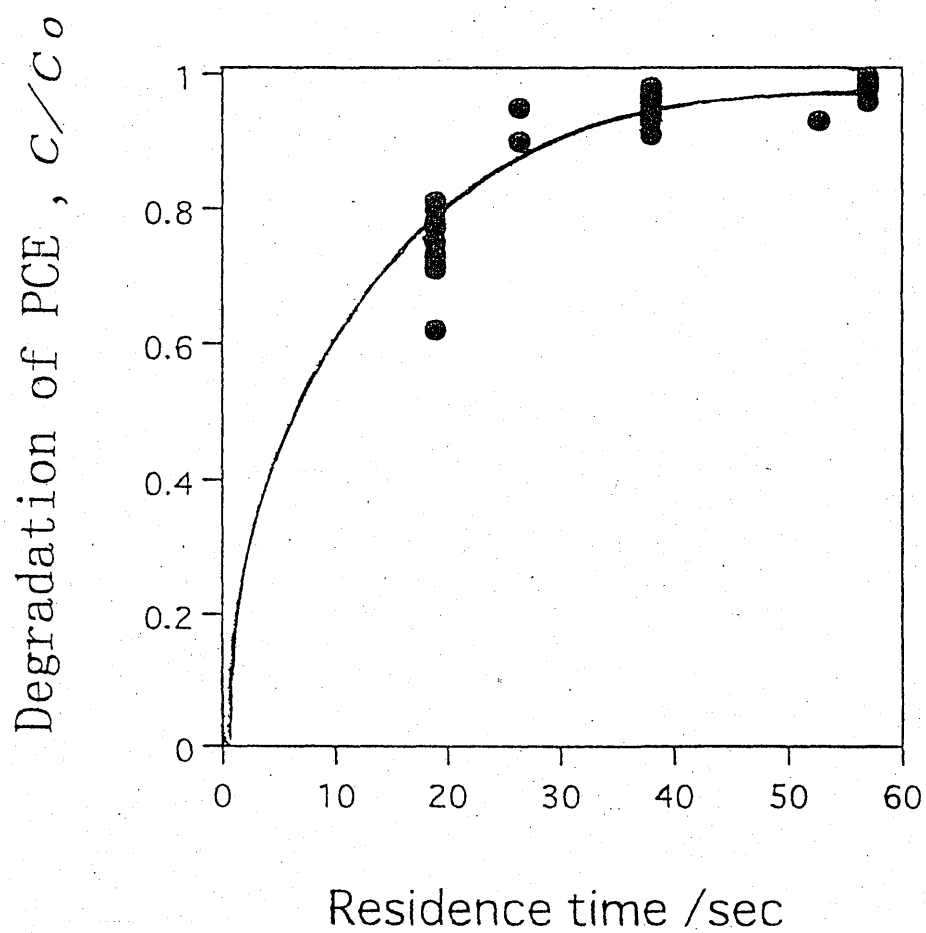


Fig. 3.10 Relationship between residence time and PCE degradation
Flow rate of air: $35\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$

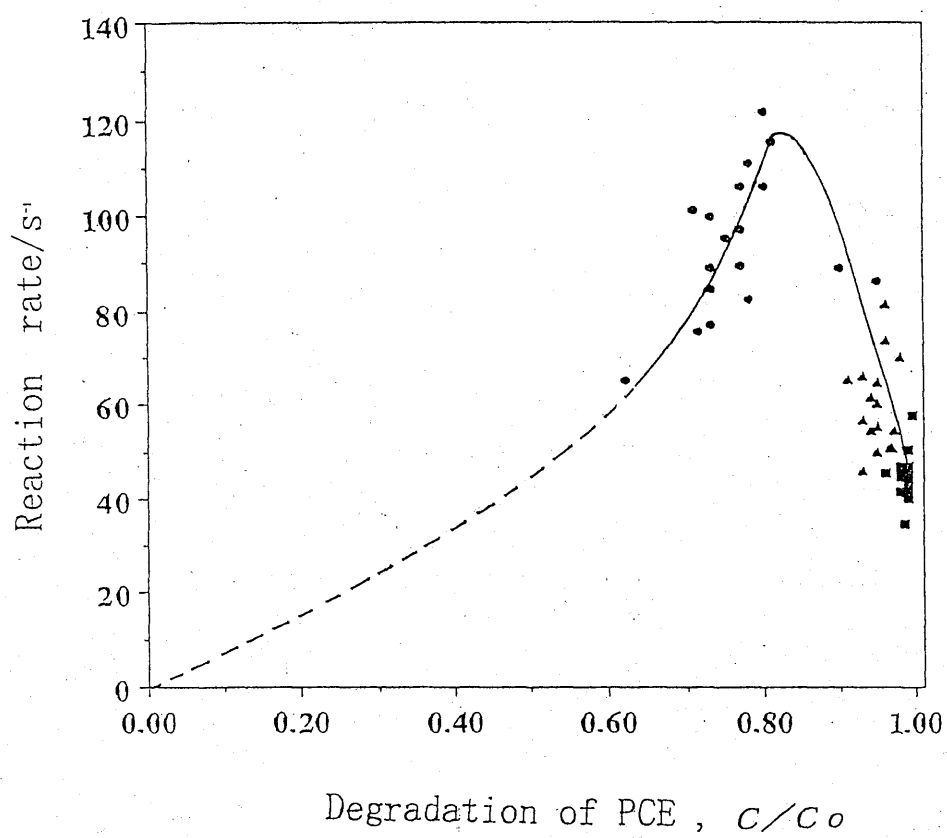


Fig. 3.11 Relationship between PCE degradation and reaction rate

● : UV1 ▲ : UV1+2 ■ : UV1+2+3

参考文献

- 1-1) 神奈川県：平成2年度神奈川県 地下水質測定結果(平成3年9月)
- 1-2) 神奈川県：平成5年度神奈川県 地下水質測定結果(平成6年8月)
- 1-3) 神奈川県：平成9年度神奈川県 公共用水域及び地下水の水質測定結果(平成10年8月)

- 2-1) 川村功一：横浜国立大学大学院工学研究科人工環境システム学専攻修士論文(2000年3月)
- 2-2) 金宗淳：横浜国立大学大学院工学研究科物質工学専攻修士論文(1994年3月)
- 2-3) 橋本和仁ら編，「酸化チタン光触媒のすべて-抗菌・防汚・空気浄化のために-」，(シーエムシー，1999，pp94-112)
- 2-4) 坪野賢哉，修士論文，pp46-50，1997
- 2-5) 窪川裕ら編，「光触媒」，(朝倉書店，1997，pp30-35)
- 2-6) 東芝ライテック株式会社製作，「ランプ総合カタログ」，p94，1997/98
- 2-7) 小川雅彌ら監修，「機器分析のてびき(1)」，(化学同人，1996，pp1-23; pp80-100)
- 2-8) 田隅三生編，「FT-IRの基礎と実際」，(東京化学同人，1994，pp24-39)
- 2-9) 保母敏行監修，「高純度化技術大系 第1巻 分析技術」，(フジ・テクノシステム，1996，pp173-207; pp209-263)
- 2-10) 金宗淳：横浜国立大学大学院工学研究科物質工学専攻博士論文(1997年3月)
- 2-11) Son-Jon Hwang et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 7877-7878
- 2-12) Mark R. Nimlos et al., *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, **387-392**, 1993
- 2-13) Marc A. Anderson et al., *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, **405-420**, 1993
- 2-14) 橋本和仁ら編，「酸化チタン光触媒のすべて-抗菌・防汚・空気浄化のために-」，(シーエムシー，1999，pp47-54)
- 2-15) Jingfu Fan et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 4686-4692, 1996
- 2-16) Chung-Hsuang Hung et al., *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 562-568, 1997
- 2-17) Mark R. Nimlos et al., *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, **387-392**, 1993
- 2-18) 橋本和仁ら編，「酸化チタン光触媒のすべて-抗菌・防汚・空気浄化のために-」，(シーエムシー，1999，pp149-158)

- 3-1) 吉田、岡村、富岡、山崎、塩沢、伊藤、村林：気相光触媒法によるテトラクロロエチレンの連続分解処理、水環境学会誌、**21**, **10**, 683-689(1998).
- 3-2) M. Murabayashi, K. Itoh, S. Kuroda, R. Huda, R. Masuda, W. Takahashi, Photocatalytic Degradation of Chloroform with TiO₂ Coated Glass Fiber Cloth, *Denki Kagaku*, **60**, 741-742 (1992).
- 3-3) 環境庁大気保全局大気規制課：大気汚染物質測定法指針、環境公害新聞社、(1987).
- 3-4) 原口、山下、東田、木戸：ガス状トリクロロエチレンの紫外線照射による光分解反応、大気環境学会誌、**26**, 72-77(1991).
- 3-5) S. Kutsuna, Y. Ebihara, K. Nakamura, T. Ibusuki, Heterogeneous Photochemical Oxidation of Trichloroethylene by Near UV Illuminated Titanium Dioxide, *Catalysis Letters*, **4**, 345-354 (1990).
- 3-7) J-S. Kim, K. Itoh, M. Murabayashi, Effect of Humidity on the Gas Phase Photocatalytic Degradation of Trichloroethylene over the Pretreated TiO₂ Thin Films, *Denki Kagaku*, **65**, **11**, 966-968 (1997).

3-8) 山崎、光触媒を用いた地下水汚染物質の処理、化学と工業、47, 152-155 (1994).

3-9) 富樫、坪井、伊藤、村林、山崎、塩沢、気相光触媒法によるテトラクロロエチレンの分解反応、第 31 回日本水環境学会年会講演集 (1997).

謝辞

本研究の成果を執筆は、本学学生川村功一君の大学院工学研究科修士(2000 年 3 月)の一部と研究室での投稿論文(参考文献 3-1))に基づいたものである。研究に協力いただいた同君並びに吉田克彦、岡村和雄(以上神奈川県環境科学センター)、富岡英和、山崎 裕(以上アデカエンジニアリング(株))、塩沢健児(旭電化工業(株))各氏に謝意を表する。