

## 酸化チタン光触媒によるクロロホルムの分解 II

Degradation of Chloroform Using TiO<sub>2</sub> Photocatalyst, II

陳 大器\*・古島 仁\*・伊藤 公紀\*・村林 眞行\*

Da-qui CHEN\*, Hitoshi FURUSHIMA\*, Kiminori ITOH\* and Masayuki MURABAYASHI\*

## Synopsis

Photocatalytic reaction of TiO<sub>2</sub> powder was applied to decomposition of chloroform in water. Reaction activity of mixtures (rutile form TiO<sub>2</sub> + anatase form TiO<sub>2</sub>) was examined. Pure anatase was most active while pure rutile was totally non-active. Pure rutile reduced the activity of anatase when added, either through electronic interactions or by hindering light absorption. Impure active rutile increased the activity of anatase probably by scattering incoming light.

## 1. 序

水道水の塩素殺菌の際に、有機物と塩素との化学反応によってクロロホルムを初めとするトリハロメタンが生じること<sup>1)</sup>は、現在では良く知られている。また、河川や地下水は、半導体洗浄など産業に使用されるトリクロロエチレン等によって汚染されている<sup>2)</sup>。これらの有機塩素化合物には発ガン性があるため、その無害化は大変大きな問題である。煮沸法や吸着法によって除去することは当初から試みられてきたが、これらの手法では汚染をむしろ拡散することにもなるので、有効な分解除去法の確立が望まれている。現在、このような有機塩素化合物の分解手法として注目されているのは、光化学的分解<sup>3)</sup>、半導体の光反応活性を用いる光触媒法<sup>4-8)</sup>、及び、水の超音波吸収による反応活性発現を利用する超音波法<sup>9)</sup>であろう。光触媒法にしても超音波法にしても、その反応のメカニズムの詳細がはっきりしないという難点はあるが、分解が高効率で起こることは事実であり、近い将来に実用化され

る可能性も十分にある。現段階では、その基本メカニズムを解明することが重要であると考えられる。

光触媒法<sup>10)</sup>による有害物質除去の研究は、アメリカのBardらによるCN<sup>-</sup>イオンの分解<sup>11)</sup>を端緒として数多いが、有機塩素化合物の分解に初めて適用したのはアメリカのOllisら<sup>4)</sup>であろう。その後いくつかの研究室で有効性が確かめられ、基礎的な研究が続いているが、今後は特に実用を目指した研究が行われると考えられる。例えば、化学技術研究所の田中らは、トリクロロエチレンの光触媒分解において、酸化チタンの結晶形の違いが反応効率を大きく変えることを見いだした<sup>6)</sup>。また、我々は最近、酸化チタン粉末の表面に白金を担持するとクロロホルムの分解効率上がることを見いだしている<sup>7)</sup>。本報告では、反応性の異なる酸化チタン粉末を混合した系の挙動などについて、電気化学誌に一部発表した結果を基に述べる。

## 2. 実験

実験に用いた装置は、図1に示した循環タイプのものである。光触媒反応の研究では、反応液を循環させないバッチ式の装置を使う場合も多いが、我々の装置では、循環式を採用したOllisの実験<sup>4)</sup>との対応をみるために同様な形式にしてある。石英製の反応槽(1)

\* 横浜国立大学 環境科学研究センター 環境計測工学研究室

Department of Environmental Chemistry, Institute of Environmental Science and Technology, Yokohama National University, Yokohama 240, Japan

(1991年11月30日受領)

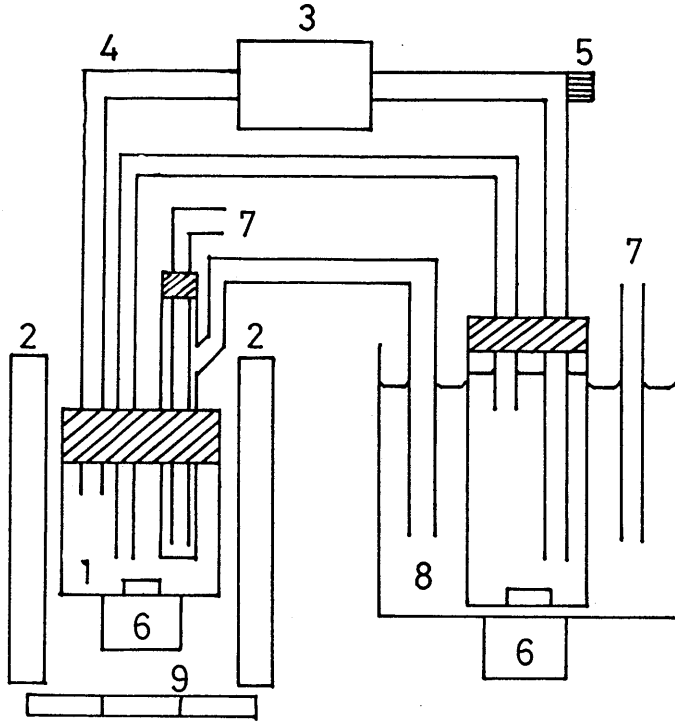


図1 循環式光触媒反応装置の概略図

- 1-石英製反応槽 2-ブラックライト (光源) 3-ポンプ 4-テフロンチューブ 5-サンプリングポート  
6-マグネチックスターラー 7-恒温槽との連結用チューブ 8-液溜 9-冷却ファン

は、光源であるブラックライト (2) (ナショナル FL20S, 20W) 8本で取りまかれており、波長 300 nm から 400 nm の紫外光が照射される。種々の量のクロロフォルムと 1 g の酸化チタン粉末を含む懸濁液は、ポンプ (3) によって、反応槽 1 と液溜 8 との間を循環する。反応液は、随時サンプリングポート (5) からサンプリングし、pH (pH メーター)、 $\text{Cl}^-$  濃度 ( $\text{Cl}^-$  イオン電極)、クロロフォルム濃度 (ガスクロマトグラフ) を測定した。サンプリングした反応液は、測定後に循環系に戻した。

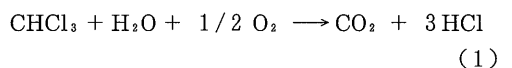
酸化チタン粉末は、すべて市販品を用いた。公称の結晶形がルチルのものとアナターゼのものを購入したが、X 線的には純粋のものと混合物とがあった。フルウチ化学製アナターゼ (フルウチ A と略す)、和光純薬製ルチル (和光 R) および、帝国通信製ルチル (帝国 R) は純粋であった。これに対して、フルウチ化学製ルチル (フルウチ R) およびレアメタル社製ルチル (レアメタル R) は、約 15% のアナターゼ相を含んでいた。

混合系の調製は、懸濁液を超音波処理したのち吸引濾過して行った。純粋なアナターゼであるフルウチ A と純粋なルチルである和光 R あるいは帝国 R を混合したものを混合系 1 とし、フルウチ A と、フルウチ R あるいはレアメタル R とを混合した物を混合系 2 とした。また、 $\text{TiO}_2$  粉末への白金担持には、光還元法を用いた<sup>7)</sup>。

### 3. 結果と考察

#### クロロフォルム分解の定量性

図 2 に示したのは、光触媒分解によってクロロフォルムの分解が進む様子である。クロロフォルムの分解に伴って、pH の減少と  $\text{Cl}^-$  の生成が起こることが分かる。Ollis らによれば、分解反応はトータルとして次式のように表わされる<sup>4)</sup>。



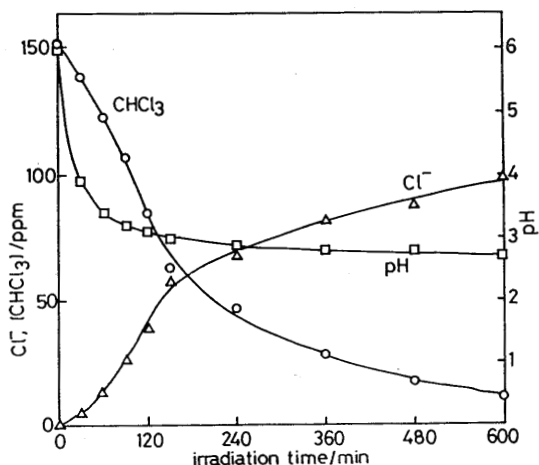


図2 TiO<sub>2</sub>光触媒によるクロロホルム分解の時間依存性の例  
クロロホルム濃度, Cl<sup>-</sup>イオン濃度, pHの時間依存性。

本実験において、この式から計算したCl<sup>-</sup>とH<sup>+</sup>の生成量は、クロロホルムの分解量の約90%であり、定量性はほぼ満足している。

#### 混合粉末光触媒系におけるクロロホルム分解

図3には、いくつかの異なる酸化チタン粉末による結果を示す。フルウチAの活性が最も高いこと、和光Rの活性は極めて低いことが分かる。この結果は、

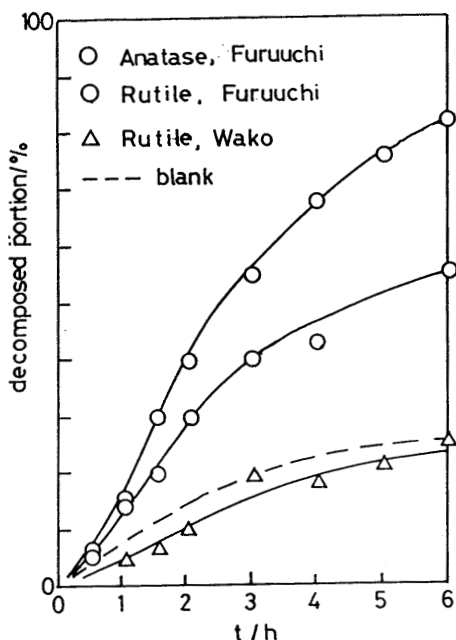


図3 3種類のTiO<sub>2</sub>粉末によるクロロホルム分解の時間依存性。  
blank実験(TiO<sub>2</sub>粉末なし)の結果を併せて示した。

田中らの結論と一致している。なお、blank実験でも分解が進むように見えるのは、循環を行う内にクロロホルムが反応系外へ逃げるためである。事実、blank実験ではCl<sup>-</sup>の生成は観測されない。フルウチRの活性は、アナターゼ相が約15%しか入っていないことを考えると、かなり高くなっている。

このように、酸化チタン光触媒の活性は単純な加成性では議論できないようなので、アナターゼとルチルとの混合系の活性を詳しく検討した。図4には、混合系1と混合系2の反応活性を、アナターゼの分率の関数として示した。活性は、360 min 照射したときのクロロホルムの分解率で表わしてあるが、反応速度で表わしても定性的な結果は変わらない。図4では特に、混合系1において加成性からのずれが著しく、少量のルチルの存在によってアナターゼの活性が大きく阻害されている。一方混合系2では、加成性からのずれは大きくはないが、混合によって活性がむしろ大きくなる傾向が見られる。

それぞれの系で特徴的な挙動が観測されたので、その原因を考察する。まず、混合系1では、次のような原因が考えられる。

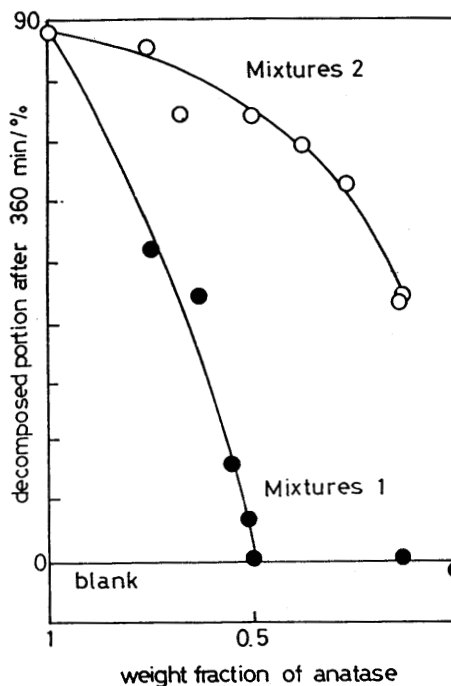


図4 フルウチ・アナターゼと和光・ルチル(および帝国通信・ルチル)の混合粉末(Mixture 1), および、フルウチ・アナターゼとフルウチ・ルチルの混合粉末(Mixture 2)を用いたクロロホルムの光触媒分解。  
分解率(照射360分後)とアナターゼ含有量との関係。

- 1) アナターゼ相は、ルチル相よりも広いエネルギーギャップを持っていることが知られている。従って、アナターゼ粒子が反応不活性なルチル粒子に接触すると、アナターゼ粒子中の光キャリアー（電子と正孔）がルチル粒子に移動し、活性を失う。
- 2) アナターゼ粒子がルチル粒子に覆われることによって、光吸収が妨げられる。
- 3) アナターゼ粒子がルチル粒子に覆われることによって、アナターゼ粒子上の活性部位が反応物と接触することが妨げられる。
- 4) ルチル粒子が反応槽の壁面に吸着して、反応槽中のアナターゼ粒子の光吸収を妨げる。

和光 R および帝国 R の粉末が固体表面に吸着し易いことは実際観測され、これは表面積が大きいためであることが示唆された。従って当初、上述の要因のうち4の可能性が大きいと考え、次のような実験を行った。まず、反応槽に和光 R のみの懸濁液を入れ、循環させて十分に反応槽の壁面に吸着させた。次に和光 R の懸濁液を取り除き、フルウチ A の懸濁液を入れて照射を行った。その結果得られた分解率は、フルウチ A のみの場合とほぼ同じであった。また、壁面に吸着させた和光 R は、反応終了後にも大部分が残っていた。従って、壁面に吸着したルチルが光吸収を妨害するという要因は無視できると考えられる。同様に、ルチル粒子がアナターゼ粒子を覆うことによって光吸収を妨げることも少ないと考えられる。使用したルチル粒子が吸着し易いことは確かであるので、1の電子的相互作用、また3の立体障害、あるいはこれらが組合わさった効果が原因であることは十分考えられる。

混合系2では、混合系1とは全く逆の傾向が観測されたので、原因も全く異なると考えられる。混合系2のルチル（フルウチ R とレアメタル R）は、混合系1のルチル（和光 R と帝国 R）とは異なり、固体表面への吸着性は極めて少なかった。これに対応して、表面積も少なかった（表1）。従って、混合系1で原因となった粒子間の相互作用は少ないと考えられる。そこで、混合系2の各混合粉末に含まれるアナターゼと同じ量のフルウチ A のみを含む懸濁液の活性を測定した。その結果、この純粋アナターゼ系の活性は、混合系2の活性よりも若干少ないことが分かった。従って、粒子間の相互作用なしで、ルチル粒子は反応効率を上げる作用をしていることになる。この原因は、おそらく、ルチル粒子による光の散乱に帰することができる。すなわち、純粋アナターゼの量を減らして行くと、全体の光吸収量が減少するので反応量は減少するが、ルチル粒子を添加すると光の散乱が起きる結果、

アナターゼ粒子に吸収される光の量が大きくなり、反応量も増加する。

このように考えると、フルウチ R とレアメタル R が比較的大きな活性を示した原因を説明することができる。まず、混合系1についての議論で導入した電子的相互作用（要因1）を考える。このときには、フルウチ R とレアメタル R が含むアナターゼ相とルチル相が、独立な粒子として十分に分離していると仮定する必要がある。もし一つの粒子にアナターゼ相とルチル相とが共存すると、アナターゼ相の活性がルチル相によって減少してしまうことになる。アナターゼ粒子とルチル粒子が独立していれば、ルチル粒子は光の散乱体として働き、アナターゼ粒子の反応活性を助けることになる。すなわち、図3に見られたフルウチ R（帝国 R も同様）の活性は、アナターゼ粒子の活性とルチル粒子の光散乱効果によるものであると考えられる。次に、混合系1の挙動の原因が要因3、すなわち、アナターゼ粒子のまわりの吸着ルチル粒子による反応の立体障害であって、電子的相互作用ではない場合を考える。このときには、フルウチ R と帝国 R とでアナターゼ相とルチル相とが接触していても、アナターゼ相の活性部位が覆われる程でなければ、活性が失われることはないであろう。但し、15%しかないアナターゼ相が十分に外部に露出している必要がある。以上の点についてははっきりした結論を得るには、フルウチ R やレアメタル R の粒子の構造を調べる必要がある。また、粒子間の電子的相互作用の有無を調べることも今後の課題として重要である。

#### クロロフォルムの初期濃度について

実際に水道水中などに含まれるトリハロメタンの量は1 ppm 以下であり、上述の実験で用いたクロロフォルムの初期濃度200 ppm の数百分の1である。そこで、クロロフォルムの初期濃度を変えて実験を行い、本光触媒分解系が実際の汚染系に対してどの程度有効であるのかを検討した。クロロフォルム濃度の光照射時間依存性を、各初期濃度に対して示したのが図5である。ガスクロマトグラフの検出感度の制限から、最小濃度は3 ppm とした。この図から、クロロフォルムの初期濃度が小さいほど、分解に要する時間は短くなることが分かる。初期濃度の半分になるまでの時間 ( $t_{1/2}$ ) を初期濃度に対してプロットしたのが図6である。初期濃度が0に近づくと  $t_{1/2}$  は減少し、1 h に近づいていることが分かる。

この結果は、Ollis らが結論したように、クロロフォルムの光触媒分解反応がラングミュアの吸着式に従う

と考えると説明ができる<sup>4)</sup>。このとき、クロロフォルムの分解速度  $d[\text{CHCl}_3]/dt$  は、半導体光触媒上のクロロフォルムによる被覆率に比例するので、次式で表わすことができる。

$$d[\text{CHCl}_3]/dt = -aI[\text{CHCl}_3]_{s,0} \cdot K[\text{CHCl}_3] / (1 + K[\text{CHCl}_3]) \quad (2)$$

ここで、 $a$  は定数、 $I$  は光強度、 $K$  は吸着の平衡定数である。従って、反応の初速度  $V_{\text{initial}} (=d[\text{CHCl}_3]/dt|_{t=0})$  と溶液中の濃度  $C(0) (= [\text{CHCl}_3]|_{t=0})$  の間には、次の関係が成り立つ。

$$1/V_{\text{initial}} = C_1/C(0) + C_2 \quad (3)$$

ここで  $C_1$  と  $C_2$  は、定数である。図7に示したように、本実験においてもこの関係は十分成り立っている。 $V_{\text{initial}}/C(0)$  は、

$$V_{\text{initial}}/C(0) = 1/(C_1 + C_2 C(0)) \quad (4)$$

であるので、 $C(0)$  が小さくなるにつれて  $t_{1/2}$  は短くなるのが分かる。

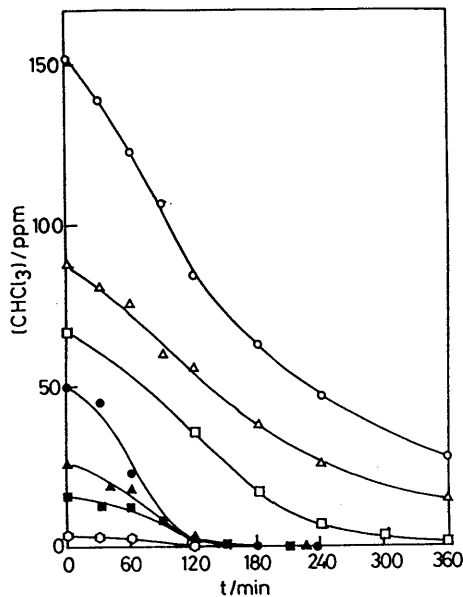


図5 種々のクロロフォルム初期濃度における、光触媒によるクロロフォルムの分解。  
クロロフォルム濃度の時間依存性。

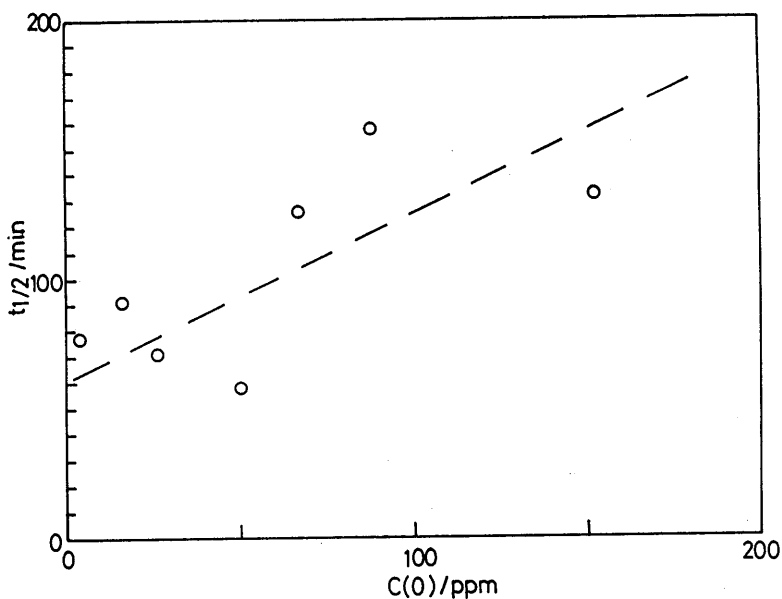


図6 クロロフォルム初期濃度と分解の半減期との関係。

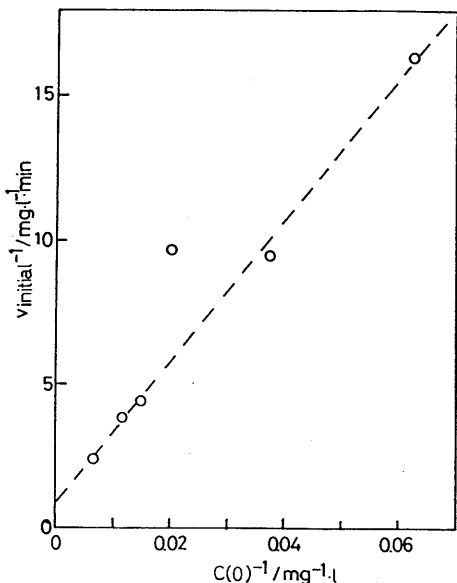


図7 クロロフォルム分解の初速度とクロロフォルム濃度との関係。

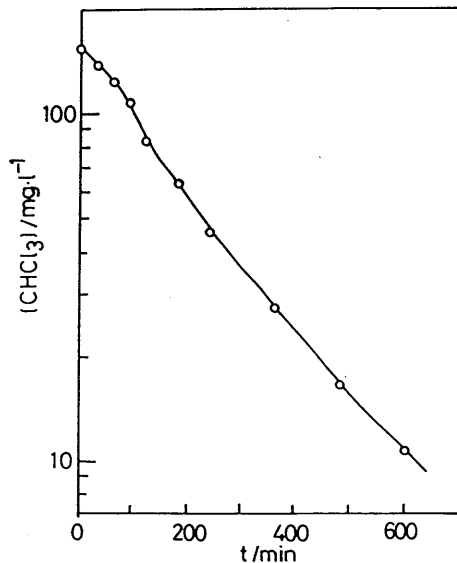


図8 光触媒分解における、クロロフォルム濃度の時間変化 (片対数プロット)。

Ollis らは、かなり多量の HCl (100 ppm 以上) の添加によって反応速度定数が減少することを観測し、 $\text{Cl}^-$  の吸着と反応物の吸着が競争するためであると示した<sup>4)</sup>。この場合、式の分母が  $1 + K [\text{CHCl}_3]$  ではなく  $1 + K [\text{CHCl}] + K' [\text{Cl}^-]$  となる。従って、反応が進むにつれて反応速度定数が小さくなることになる。これは、図2に示したような減衰曲線を片対数プロットしてやれば検証できる。しかし実際にやってみると、図8に見るように傾きは顕著には変化していない。むしろ反応の途中で傾きが大きくなっている。反応の終わり近く、 $\text{Cl}^-$  濃度が大きい部分では、Ollis らの結果と対応しているようであるが、反応初期で傾きが小さいことは説明できない。Ollis らが考えなかった因子として、反応の進行に伴って生成する  $\text{H}^+$  と  $\text{Cl}^-$  の両者の吸着を考慮する必要があること、及び、吸着による  $\text{TiO}_2$  のバンドエネルギーのシフトが反応に与える影響が重要であろう。以下では、特に後者を中心に考察する。 $\text{Cl}^-$  イオンが吸着するとバンドはカソード方向へシフトするので、バンド端に近いカソード反応 (おそらく溶存酸素の還元) が有利になる。酸素の還元によって生成する  $\text{O}_2^-$  は、 $\text{CHCl}_3$  の分解にあずかる活性種を生成する可能性が大きいので、 $\text{Cl}^-$  の吸着によるバンド端エネルギーのシフトは分解反応速度の上昇につながる。 $\text{Cl}^-$  が多量に生成して吸着サイトを占拠したときには Ollis らの説明のように反応

が遅くなると考えれば、図8の結果は説明できよう。 $\text{H}^+$  の吸着は、バンド端のアノード方向へのシフトを引き起こすので、カソード反応には不利であるし、アノード反応 (おそらく表面  $\text{OH}^-$  の酸化による  $\text{OH} \cdot$  ラジカル発生) も反応物が減少するので不利となる。従って、反応速度定数の増加は説明できない。以上のように、 $\text{Cl}^-$  の吸着を考えることで定性的な説明はできるが、詳しくは、 $\text{CHCl}_3$  の存在下での  $\text{H}^+$  と  $\text{Cl}^-$  の吸着によるバンド端エネルギーの変化を、電気化学的な方法で検討する必要があるだろう。

#### 白金担持の効果

フルウチ R によるクロロフォルムの光触媒分解では、白金を担持することによって数倍の活性上昇が見られた。これは、白金担持を行うと  $\text{TiO}_2$  粒子中に生じた電子が粒子外に出易くなり、正孔との再結合が減少するために活性が上昇するとして説明できる。

そこで、本実験で最も活性の高かったフルウチ A を用いて、白金担持の効果を調べた。図9に示したように、2.5 重量%の白金担持によって分解初速度は約2倍になったが、担持量を増しても分解速度はほとんど変化しなかった。従って、用いた実験条件下では白金の担持量は2.5 重量%で十分であることが分かる。

担持量を増しても活性が増さない原因としては、1) 担持された白金が光を吸収する、2) 溶液から触媒表

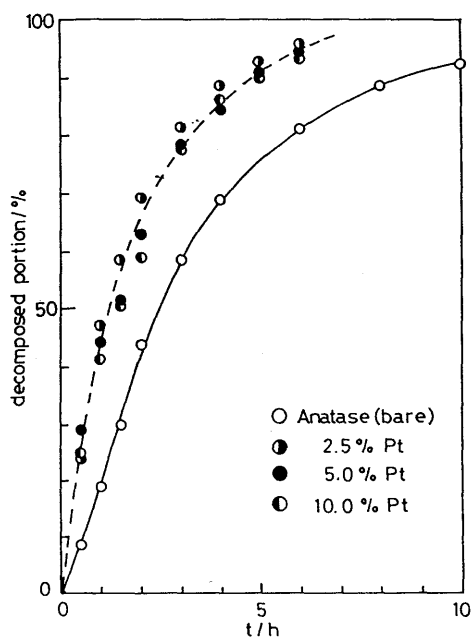


図9 フルウチ・アナターゼ粉末によるクロロフォルムの光触媒分解。白金担持の影響。

面へのクロロフォルムの供給が律速となっている、などが考えられる。1) を避けるためには、 $\text{TiO}_2$  粒子上への白金の分散状態を制御する必要があるであろう。2) の要因は、光触媒粉末の粒径を小さくして拡散トラックを増すなどの工夫によって改良できよう。

## 最後に

以上のように、光触媒法によるクロロフォルムの分解の有効性は確かめられつつある。今後は、反応の基礎的検討を行うことは勿論であるが、実地に用いることのできる反応槽の設計と製作が必要である。実際に最近では、光触媒の固定によって実用に適した反応槽を設計する試みが出てきており<sup>12)</sup>、我々も、予備的な段階ではあるが固定化光触媒による実験を行っている。固定された光触媒粒子あるいは膜に、いかに効率良く光を吸収させるかがポイントの一つであり、化学工学的なセンスも必要とされるので一筋縄では行かないようである。

## 謝辞

本研究の一部は、(財)東京応化科学技術振興財団

の助成により行われた。また、試料の比表面積測定では日本化学工業(株)および日本無機(株)の御協力を得た。ここに併せて深く感謝の意を表する。

## 参考文献

- 1) J. J. Rook, *Water Treat. Exam.*, **23**, 234 (1974).
- 2) P. D. Foley and G. A. Missingham, *J. Amer. Water Works Assoc.*, **68**, 105 (1976); J. J. Rook, *J. Amer. Water Works Assoc.*, **68**, 168 (1976).
- 3) 例えば、田中義夫, 瓜生敏之, 日本化学会第62秋期年会講演予稿集II, p.642 (1991).
- 4) A. L. Pruden and D. F. Ollis, *J. Catalyst*, **82**, 404 (1983); *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 480 (1985).
- 5) 原田賢二, 田中啓一, 久永輝明, 村田重男, *水処理技術*, **26**, 917 (1985); K. Tanaka, K. Harada, and S. Murata, *Solar Energy*, **36**, 159 (1986); 久永輝明, 原田賢二, 田中啓一, 増田等, *水処理技術*, **29**, 23 (1988).
- 6) K. Tanaka, K. Harada, T. Hisanaga, and A. P. -Rivera, *The 57th Annual Meeting of The Electrochemical Society of Japan*, Abstract p.173.
- 7) M. Murabayashi, K. Itoh, Y. Ohya, and K. Kamata, *Denki Kagaku*, **57**, 1221 (1989).
- 8) M. Murabayashi, K. Itoh, H. Furushima, and D. -C. Chen, *Denki Kagaku*, **59**, 524 (1991).
- 9) 例えば、稲津晃司, 中川美智代, 前田泰昭, 古田雅一, 永田良雄, 日本化学会 第62秋期年会講演予稿集II, p.641 (1991).
- 10) 光触媒の反応や機構一般については、「光触媒」, 窪川裕, 本多健一, 齊藤泰和編著, (朝倉書店, 1988)を参照
- 11) S. W. Frank and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 303 (1977).
- 12) 例えば, R. W. Matthews, *Solar Energy*, **38**, 405 (1987).