

報 文

トリクロロエチレンの気相光触媒分解：TiO₂ゾル・ゲル薄膜上の反応
における湿度の影響と生成物についての考察Photocatalytic Degradation of Trichloroethylene on TiO₂ Sol-Gel Thin Films in
Gas Phase: Effect of Humidity on Reaction Rates, and Analyses of Products

金 宗淳*・伊藤 公紀*・村林 眞行*

Jong-Soon KIM*, Kiminori ITOH* and Masayuki MURABAYASHI*

Synopsis

The photocatalytic degradation of trichloroethylene was investigated in gas phase by using TiO₂ thin films prepared by the sol-gel method on the glass substrates. The reaction rate was maximum at the relative humidity of 50%. The main reaction product was dichloroacetylchloride, which was totally decomposed after prolonged illumination. These results markedly differed from those reported earlier; this is likely because of differences in the photocatalysts employed.

緒 言

TiO₂の高い光触媒活性を利用して、水質汚濁などの環境問題を解決するための研究が、ここ数十年にわたって行われてきている^(1,2)。最近、気相における有機塩素化合物の光触媒分解反応速度⁽³⁻⁸⁾が液相⁽⁹⁻¹²⁾におけるよりも格段に速いことが見出され、特に気相中での反応が注目を浴びるようになった。例えば我々は、水中での最も一般的な汚染物の一つであるトリクロロエチレン（以下TCEと省略）を効率よく分解させるために、曝気法によりTCEを水中から気相に移行させた後に光触媒分解させる方法を報告した⁽⁸⁾。

興味深いことに、気相中でのTCEの光触媒分解においては、研究者によって共存水分の影響や分解生成物について異なる結果が報告されており^(3,6,7)、TiO₂光触媒を実用化するに当たっては、この点を明確にすることが是非とも必要である。本研究では作業仮説と

して、このような違いが使用されたTiO₂の性質によると考え、従来の報告中で主として用いられてきた粉末TiO₂ではなく、ゾル・ゲル法によって作製したTiO₂薄膜について水分の影響及び生成物の分析を行った。その結果、粉末系とは異なる結果を得たので報告する。

実 験

TCEの気相中での反応は、FTIR測定のために特別に作製した体積0.125d m³のバッチ式反応槽を用いて行った。Figure1にその反応槽を示す。気相中でのTCEと生成物の濃度はFTIRスペクトルのピークの高さより求めた。使用したTiO₂薄膜はゾル・ゲル法（ディップコーティング）によって作製した。用いたゾル溶液⁽¹⁴⁾は次の1）、2）溶液の混合攪拌（20分）で得た。1）0.4molのエタノールに0.1molのTi(OCH(CH₃)₂)₄を入れた溶液、2）0.4molのエタノールに0.1molのH₂O、0.008molのHClを入れた溶液。使用した基板はクラウンガラスである（大きさ：26×75mm²）。基板の引き上げ速度は4.6cm/minとした。TiO₂薄膜は二回のディップコーティング毎に500°Cで5

*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 Physical Chemistry,
Institute of Environmental Science and Technology,
Yokohama National University 240, Japan
(1995年12月1日受領)

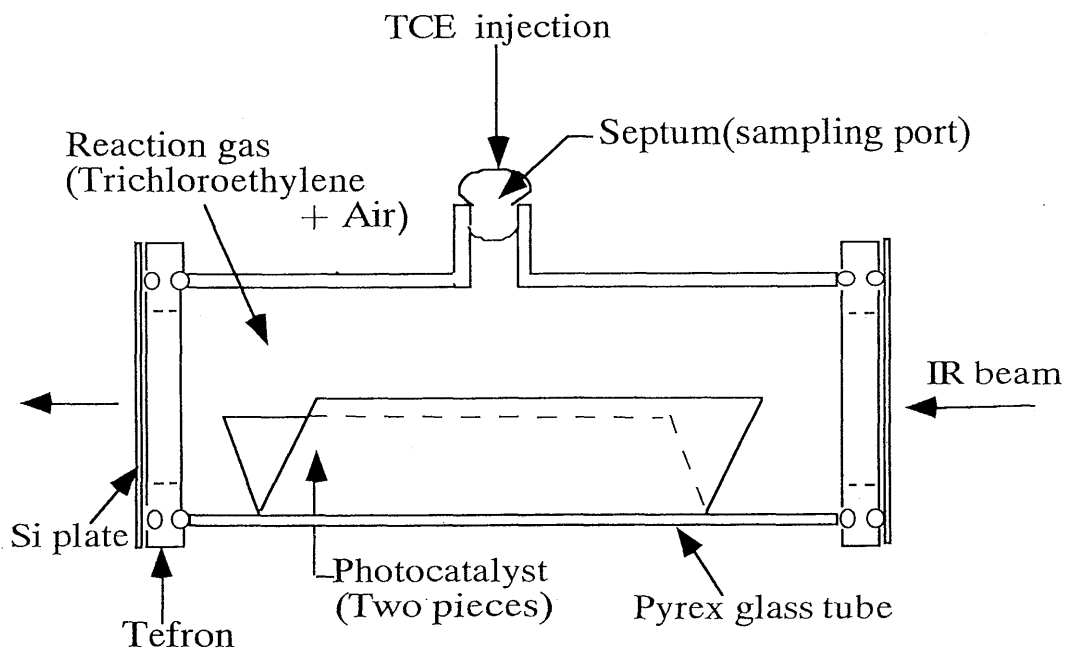


Fig 1. A schematic illustration of the batch reactor.

分間焼成し、最後にのみ500°Cで3時間30分焼成した。光触媒活性と深い関連のあるTiO₂薄膜の厚さはディップコーティングの回数を変えることによって調節し、エリブソメーターを用いて測定した。TiO₂薄膜の光触媒活性は、厚さが300–400nm（ディップコーティング10回）の時に最も高かった。本研究ではこの範囲の厚さのTiO₂薄膜を用いた。光照射には20Wブラックライト蛍光灯1本を用いた。TiO₂薄膜と光源との距離は120mmであり、試料表面での光強度は0.4mW/cm²であった。TCEは濃度が4.6mg/dm³になるように反応槽中に入れた。湿度は蒸留水を添加して調節した。各反応が終わった後、TiO₂薄膜は水で洗い、100°Cで20分間乾燥した。反応槽中の気体は乾燥空気と入れ替えた。

結果及び考察

TCEを気相中で光触媒分解する際の水分の影響について調べた結果をFigure2に示す。実験の再現性は良かった。比較的弱い光を用いたにもかかわらず、水中でのTCEの光触媒分解反応よりも反応は速く進んだ。また、水分の影響が明らかに現れている。相対

湿度50%の時、反応は最も速かった。Figure2のデータから初期反応速度を計算した結果をFigure3に示す。相対湿度0%と比べると相対湿度50%の時の反応速度は約4倍大きかった。相対湿度が50%を越えると反応速度は落ち、相対湿度が100%のときに、相対湿度50%の時の1/20になった。粉末TiO₂を用いた指宿らの報告によれば反応速度は相対湿度0%の時に最も大きく、相対湿度が50%では反応は殆ど進まなかった⁽⁶⁾。このように、我々の結果と指宿らの結果は大きく異なる。すなわち、我々の場合にはTCEの分解速度は空気中の水分によって加速され、相対湿度50%の時に最大であったが、指宿らの場合には水分によって反応が大きく阻害された。反応速度についての違いのみならず、反応生成物についても違いが見られた。我々は反応の中間生成物としてジクロロ塩化アセチル（以下DCACと省略）を検出したが、指宿らはクロロホルムとホスゲンの生成を確認し、DCACについては全く記していない。本実験ではDCACは水分量に関係なく生成し、TCEが光触媒分解されたあと、引き続き光照射によって主として二酸化炭素、そして微量の一酸化炭素とホスゲンに分解された。この時の生成物の時間に対する濃度変化をFigure4に示す。これ

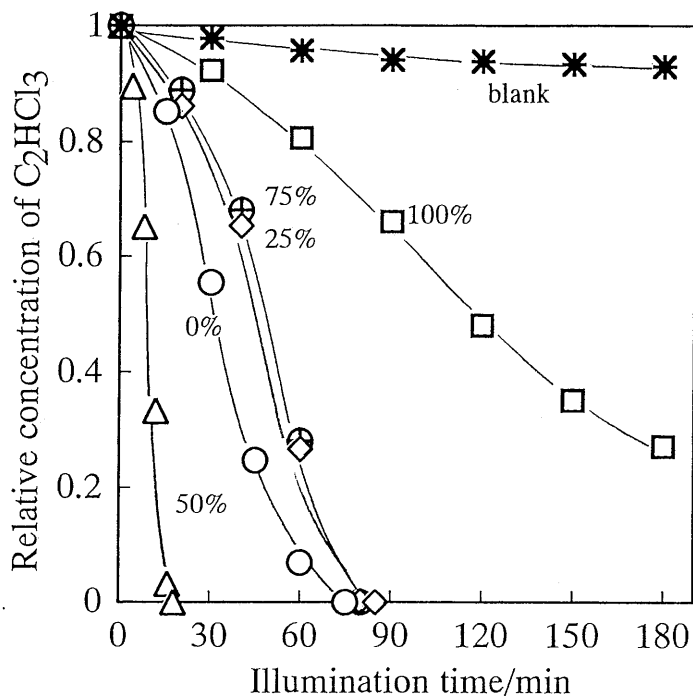


fig 2. Effect of relative humidity on gas-phase photocatalytic degradation of C_2HCl_3 over the TiO_2 thin films coated on glass substrates.
 • Initial concentration of TCE: 4.6 mg/dm^3 .
 • Light source: one blacklight fluorescent lamp.
 • The figures with % show the relative humidity.

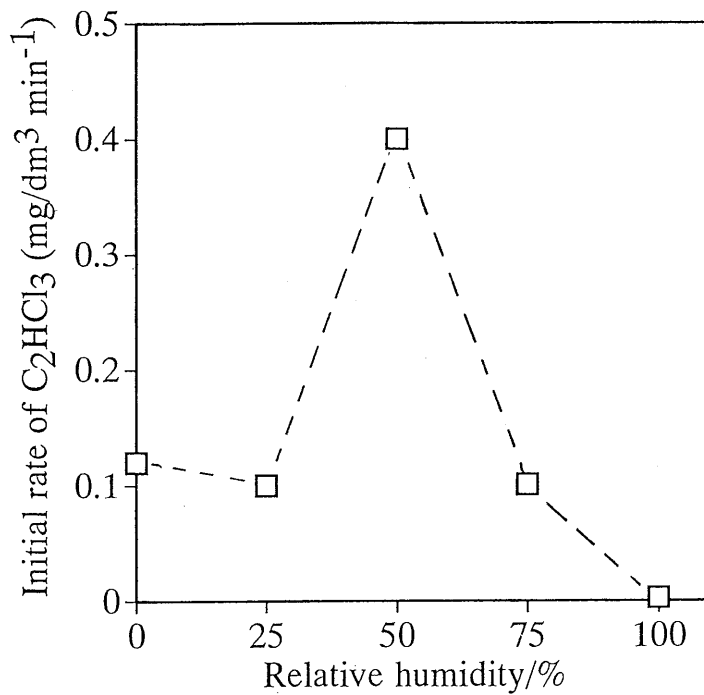


fig 3. Relationship between the initial reaction rates and the relative humidity (calculated from the data of figure 2).

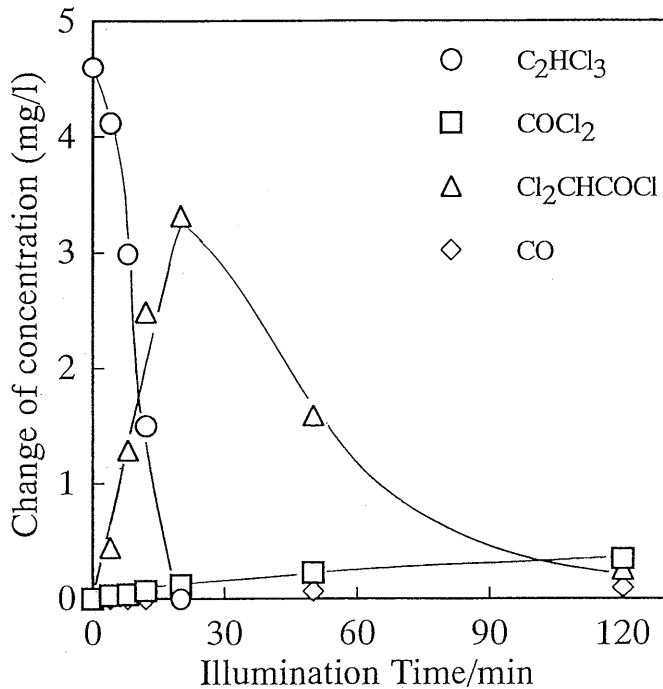


fig 4. The photocatalytic degradation of C_2HCl_3 and concentration of products (relative humidity: 50%)

• Light source: one blacklight fluorescent lamp.

に関連してNimlosらはTCEを気相中で光触媒分解したところ、主な中間生成物としてDCACの生成を確認している⁽⁷⁾。一方、DibbleとRauppは生成物として二酸化炭素と塩化水素の生成しか確認できなかったという報告をしている⁽⁸⁾。これは我々の結果と大きく異なるし、指宿らの結果とも異なる。

水分量の影響及び生成物についてこのような差異は実験の条件もしくは光触媒の性質から起因すると考えられる。そこで、次のことを検討した。1) 光強度の影響 2) TCEの初期濃度の影響 3) 光触媒の性質。光強度とTCEの初期濃度の影響について、条件を変えて実験を行ったが、指宿らの結果、すなわち、水分による大きな反応阻害効果は再現できなかった。ただし、TCEの初期濃度を $0.24\text{mg}/\text{dm}^3$ (43ppm, 指宿らが使った30ppmに近い) まで減少させた場合、反応速度は相対湿度50%の時よりも相対湿度0%の法が約1.5倍速かった。これはTCEが低濃度の時には水分が反応を阻害する傾向にあることを示している。また実験条件1)と2)を変えても、DibbleとRauppが報告したような二酸化炭素と塩化水素だけの生成は再現できなかった。つまり、低濃度のTCEの光触媒分解においても、DCACが主な反応中間生成物であっ

た。指宿ら及びDibbleとRauppは共に分解TiO₂を用いているので、彼らの実験結果の間の違い、特に生成物の違いを光触媒の特性に求めることは難しい。しかし、特に指宿らと我々の実験においては、水分量を制御しながら中間生成物の時間変化を追跡しており、上述のように、光強度やTCEの初期濃度などの条件では実験結果の違いが説明できない。従って、使用したTiO₂光触媒の化学的もしくは物理的な性質、たとえば、TiO₂組成、微細構造、表面の特性などによって、気相中でのTCEの光触媒分解は著しく違う結果を与えると考えざるを得ない。まず、用いたTiO₂の結晶形について考える。彼らの用いた粉末TiO₂はアナターゼであり、我々が用いた薄膜もアナターゼである。従って、結晶形に差はない。ルチル型とアナターゼ型とでは有機塩素化合物(クロロホルム)の反応性、特に反応速度に大きな差があることが分かっているが⁽¹⁵⁾、アナターゼ同士を比較した時に大きな差が出ることは考えにくい。しかし例えば、薄膜において結晶の方向性に選択性があれば、結晶面の違いによって反応性に差が出る可能性がある。また、組成の差として考えられることは、酸素欠陥の程度やガラス基板からTiO₂膜中へ拡散する可能性のあるNaの影響であ

る。後者は、ガラス基板表面にSiO₂の拡散バリアを設けることによって防げるので、今後確認する予定である。

光触媒反応の反応過程が、用いる半導体の結晶形態及びTiO₂表面の化学的あるいは物理的な性質などによってどのように変わるのか基礎的にも応用的にも興味のあるところであり、これが明確になれば今後の光触媒系の設計に重要な情報を与えることができるであろう。

参考文献

- 1 A. L. Pruden and D. F. Ollis, *J. Catal.*, 82, 404 (1983).
- 2 M. Murabayashi, K. Itoh, Y. Ohya, and Kamata, *Denki Kagaku*, 57, 1221(1991).
- 3 L. A. Dibble and G. B. Raupp, *Catal. Lett.*, 4, 345 (1990).
- 4 L. A. Dibble and G. B. Raupp, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 492 (1992)
- 5 S. Yamazaki-Nishida, K. J. Nagana, L. A. Phillips, S. Cervera-March, and M. A. Anderson, *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.*, 70, 95 (1993).
- 6 S. Kutusna, Y. Ebihara, K. Nakamura, and T. Ibusuki, *Atmospheric Environment*, 27, 599 (1993).
- 7 M. R. Nimlos, W. A. Jacoby, D. M. Blake, and T. A. Milne, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 732 (1993).
- 8 K. Okamura, K. Yoshida, K. Hirano, K. Iguchi, K. Itoh, and M. Murabayashi, *Jpn. Soc. Water Environ.*, 17, 270 (1994).
- 9 S. Baral, A. Fojtik, H. Weller, and A. Henglein, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 375 (1986).
- 10 R. W. Matthews, *J. Phys. Chem.*, 91, 3328 (1987).
- 11 C. Korman, D. W. Bahnemann, and M. R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.*, 25, 494 (1991).
- 12 M. R. Pralrle, L. R. Evans, B. M. Stange, and S. L. Martinez, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 1776 (1993).
- 13 J. E. Dyksen and A. F. Hess, *J. Amer. Water Works Assoc.*, 74, 394 (1983).
- 14 T. Yoko, K. Kamiya, and S. Sakka, *Yogyo-Kyokai-shi*, 95, 150 (1987)
- 15 M. Murabayashi, K. Itoh, H. Furushima, and D. C. Chen, *Denki Kagaku*, 59, 524 (1991).