



トリクロロエチレンの気相中光触媒分解 —光化学反応の寄与—

村林 眞行¹⁾・伊藤 公紀¹⁾・川村 功一¹⁾

Photocatalytic Degradation of Trichloroethylene in the Gas-Phase - Contribution of Photochemical Reactions -

Masayuki MURABAYASHI¹⁾, Kiminori ITOH¹⁾ and Koichi KAWAMURA¹⁾

Synopsis

Photocatalytic degradation of trichloroethylene (TCE) in the gas-phase was studied by using a batch reactor with TiO₂ photocatalyst. When the degradation reaction of TCE was repeated in a same reactor, reaction rates changed much depending on the reaction conditions for the repeated reactions. The facts indicated that the reaction intermediates and products would give much effect on the following reaction. As a result, photochemical reaction was found to have a large contribution to the photocatalytic degradation of TCE. When phosgene and/or chlorine were once produced photocatalytically, photochemical reaction, which progressed very fast, was thought to dominate the reaction rates of the degradation of TCE.

1. 緒言

有機塩素化合物による地下水および土壌の汚染は、なお深刻な状態が続いている。これら汚染の代表的な原因物質であるトリクロロエチレン (TCE) やテトラクロロエチレン (PCE) は、光触媒反応によって比較的簡単に分解できることから、多くの研究が行われてきた。初期のころは水中での光触媒反応によって分解する研究が行われた (Ollis, 1985, Murabayashiら, 1989) が、水中での反応では、有害な化合物が生成しにくく、二酸化炭素までの完全無機化が進むという利点はあるものの、反応速度が十分に上がらず、実用化の大きな障害となっていた。これに対して、気相中での光触媒反応は反応速度が非常に大きいことから、実用化に有利で、水中の汚染物質を気相中に移行させ、また、土壌中の汚染物質は減圧吸引して反応管に導き、気相中で光触媒分解する方法 (吉田ら, 1998) で、実用化が進められている。

しかしながら、その一方で、気相中での光触媒反応は、反応機構が複雑 (Kimら, 1998, 2000) で不明の点が多い。気相中でTCEなどの光触媒分解の反応が非常に速いのは、水中に比べて拡散の速度が大きいことのほかに、塩素ラジカルによる連鎖反応が絡んでいるため (Nimlosら, 1993, Murabayashiら, 2000) とされるが、なお十分には解明されていない。また、反応の条件によっては、ジクロロ塩化アセチル (DCAC) やフォスゲン (COCl₂) などの有害な物質が生成する可能性があり、実用化を進める上でも、反応機構を理解しておくことが重要である。

我々はこれまでに、気相中でのTCEの光触媒分解反応では、光化学反応の寄与が大きいことを示唆する報告を行った (Murabayashiら, submitted) が、本報ではこの点についてさらに詳しく検討することとした。

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 〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台79-7
Department of Environmental Physical Chemistry, Institute of Environmental Science and Technology, Yokohama
National University, Yokohama 240-8501, Japan
(2000年11月1日受領)

2. 実験方法

光触媒としては、ゾルゲル法によってスライドガラス表面に作製したTiO₂薄膜 (25mm×55mm, 両面担持) を用いた。TiO₂薄膜は、反応に使用する前、前処理として蒸留水で洗浄した後、300℃で30分間加熱した。

反応には、Pyrexガラス管の両端をシリコンウエハーで密閉して作製したバッチ式反応器を用いた (Kimら, 1996)。反応器の体積は135mlであり、FTIR測定用の赤外線が通るときの光路長は13.5cmである。反応は以下の手順によって行った。装置内にTiO₂薄膜を封入し、その後乾燥空気中で反応器内を置換した。初濃度2000ppmvに相当する量のTCEを反応器内に注入し、しばらく放置して気化させた。TCEが気化した後に、外部からブラックライト蛍光灯 (20W×8本, ランプから10cmの距離で1.5mW/cm²) で照射した。TCE, 反応の中間体および生成物の濃度はFTIR (Perkin-Elmer, Spectrum GX) を用いてその場分析で測定した。生成物について定性的なデータを得るためにGC-MS (Hewlett Packard 5973) を用いた。TCEは純正化学(株)から購入し、他の試薬を含めて特級を、購入したまま使用した。

反応を調べるに当たって、以下の2つの操作を行った。まず、1つ目はTCEの光触媒分解反応を一定の時間 (反応開始後10分と60分) で区切り、1回の反応後、触媒には手を加えず、反応器内を乾燥空気中で置換した後、TCEを注入して反応を行い、この操作を繰り返した。2つ目は、1つ目の手順を、乾燥空気置換することなしに繰り返した。後者の手順では、TCEの光触媒分解の反応中間体および反応生成物が反応器内に蓄積されることが考えられる。

3. 結果および考察

1回の反応時間を10分および60分として乾燥空気置換をし、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Figure 1に示す。反応時間10分および60分の両者とも、乾燥空気置換をして、TCEの光触媒分解反応を繰り返した時、その半減期は1回目から2回目にかけて減少し、その後はほぼ一定になった。10分の反応時間は、DCACがほぼ全量分解する時間 (Figure 3 参照) であり、60分の反応時間は反応中間体や反応生成物の濃度がFTIRによる観測で、これ以上変化の認められなくなる時間である。この実験では、光触媒としてスライドガラスに担持したTiO₂薄膜を用いたが、これより表面積の大きい光触媒 (たとえばTiO₂粉末やガラスファイバークロス表面に担持したTiO₂など) を用いると、1回目から2回目にかけての半減期の減少の度合い

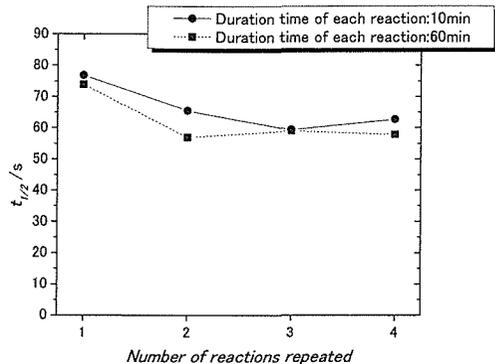


Fig.1 Half-life ($t_{1/2}$) in the TCE photocatalytic degradation reaction repeated in a batch reactor

The atmosphere in the reactor was replaced with dried air before each reaction.

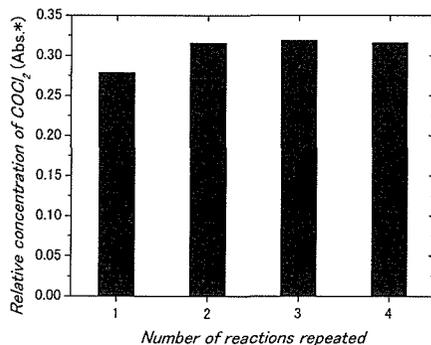


Fig.2 Relative concentration of phosgene at 60min after the start of each reaction
* Relative concentration of phosgene was expressed with the absorbance in the FTIR measurement.

The reaction was repeated in the same reactor and with the same photocatalyst as those in the preceding reaction. The atmosphere in the reactor was replaced with dried air before each reaction.

が大きくなることを確認した。また、反応に先立っての前照射 (Kimら, 1996) や加熱処理など前処理の条件を変えることでも、この半減期の減少の度合いは変化した。

反応時間を60分として、乾燥空気置換をし、TCEの光触媒分解反応を繰り返したときの、反応終了時のフォスゲンの吸光度 (FTIR) の推移をFigure 2に示す。フォスゲンは標準試料の作製が極めて難しいため、検量線の作成が困難である。

そのため、以後は吸光度によってその相対濃度を表すことにする。Figure 2をFigure 1と比べると、反応1回目から2回目にかけてのTCEの半減期の減少と、フォスゲンの吸光度の増加がよく対応していることがわかる。また、Figure 1では2回目以降TCEの半減期がほとんど変化していないが、フォスゲンの吸光度の推移も2回目以降ほぼ一定の値をとり、よい一致を示した。

そこで、変化の大きい1回目と2回目の反応に注目し、TCEとDCACの濃度の経時変化を調べた。その結果をFigure 3に示す。TCEの分解反応については、上述の通り、1回目の反応より2回目の反応のほうが早くなっているが、DCACに着目すると、2回目のほうがその生成速度、最大生成量ともに大きいことがわかる。2回目の反応では、TCEが分解され始めるのと同時にDCACが生成し始め、TCEが約95%分解したときに、DCACの生成量は最大値となり、その値はTCEの約75%に相当した。Figure 2と合わせて考えると、1回目の反応から2回目の反応にかけてのフォスゲンの吸光度の増大は、DCACの増大によるものと考えられ、この実験系では、DCACからフォスゲンが直接生成するものと考えられた。

反応を繰り返すと、1回目から2回目にかけてTCEの分解速度やDCAC、フォスゲンの生成量が増大した原因については、以下のように考えた。すなわち、DCACやフォスゲンは水と反応しやすいこと、1回目の反応前には少なくともTiO₂光触媒表面に物理的、もしくは化学的に吸着した水が存在することより、最初の反応で生成したDCACが気相に移行する前に、光触媒表面に存在する水と化学的に反応し、1回目の反応の時だけフォスゲンの生成量を少なくさせるとともに、反応サイトを妨害している水を除去したものと考えられる。そのため、2回目の反応からは、TCEの吸着に対する妨害が起りにくく、TCEの分解速度が増加したものと推測された。しかし現実的に、化学的に吸着した水が反応によって、すべて除去されることは理解しがたく、2回目以降の反応がほぼ同じ速さで進行していることから、この実験系では、OHラジカルがあまり反応に関与していないか、もしくは微量ながら反応中に供給され、一定量の吸着水が光触媒上に残っている可能性はあると思われる。

以上のことより、乾燥空気置換をし、TCEの光触媒分解を繰り返した時、TCEの分解速度などが増加するのは、触媒表面に吸着した水との反応によるものと考えた。この考え方は、前述の反応に先立っての前照射や加熱処理など前処理の条件を変えることでも、TCEの半減期の減少の度合いが変化したという結果とも符合する。さらに、以上の

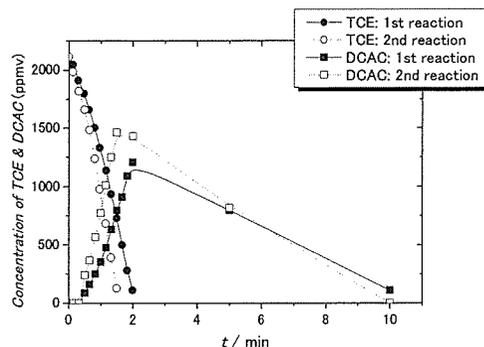


Fig. 3 Changes of concentration of TCE and dichloroacetylchloride (DCAC) with time in the first and second (repeated) reactions

The atmosphere in the reactor was replaced with dried air before each reaction.

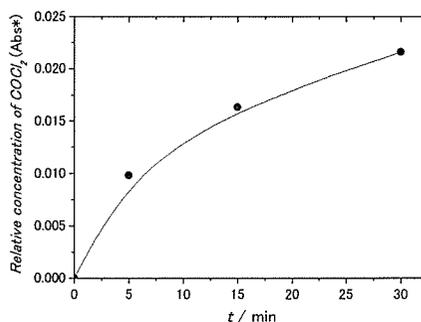


Fig. 4 The change of the relative concentration of phosgene (expressed in the absorbance) with time when the photocatalyst was illuminated with black-light fluorescent lamps without addition of TCE

Procedure of the experiment : The photocatalytic degradation of TCE was repeated 4 times. The atmosphere in the batch reactor was replaced with dried air before each reaction. The duration time of each reaction was 10 min. After the 4th reaction the atmosphere in the reactor was replaced with dried air and the photocatalyst was illuminated.

結果は、空気中で水分濃度を変化させて、TCEの分解速度や生成物の組成を調べ、水分濃度が高いほど反応が遅い反面、無機化の効率は高いと報告したAndersonら(1993)の結果と一致する。

また、反応時間を10分とし、乾燥空気置換をし

た繰り返し反応では、4回目の反応を行った後に、装置内を乾燥空気で置換し、TCEは加えずに、反応に使用したTiO₂光触媒のみに紫外線を照射したところ、Figure 4のようにフォスゲンの吸光度が増加した。このことは、光触媒表面に何かフォスゲンを生成するような有機塩素化合物が吸着していることを意味する。反応時間を60分とした時、この現象は見られなかった。

この吸着物質を調べるために、光触媒として、TiO₂粉末 (P-25) を用いて、上記の手順と全く同じように繰り返し反応を行い、4回目の反応後、反応器内からTiO₂粉末を取り出した。そして、このTiO₂粉末に吸着している物質をFTIRとGC-MSを用いて調べたところ、ジクロロ酢酸 (DCAC) を検出した。DCACがほぼ全量分解したと思われる時間に、反応を繰り返すことによって、ジクロロ酢酸が検出されたことから、DCAC→DCAA→フォスゲンのような反応経路が推測され、NMRを用いてTiO₂表面の吸着物質を同定したHwangら (1997) の結果を支持するものとなった。ただし、ここでTiO₂粉末に吸着している物質を調べる際に、TiO₂粉末を一度反応器から空気中に取り出しているため、吸着されていたものの中にはDCACも含まれ、それが空気中の水分と反応してDCAAを生成したという可能性も否定し難い。そうすると、Figure 4でフォスゲンを生成した反応経路としてDCAC→DCAA→フォスゲンという経路のほかに、DCACが直接光触媒分解されてフォスゲンを生成したという経路も考えることが必要になる。しかし、この測定とは別に、パッチ式反応器を用いて、TiO₂光触媒を空気中に取り出さずに、その場測定で、TiO₂光触媒の表面にDCAAが生成することが確認されている (富田, 1999) ので、TiO₂光触媒上の吸着物質中にDCAAが含まれることは確かであると思われる。

Hwangらは、また、DCAAがTiO₂表面に吸着することによって、TCEの吸着を妨害すると予測した。Figure 1を見ると、表面にDCAAのような吸着物質がない反応時間60分の時よりも、DCAAなどが吸着している反応時間10分の時の繰り返し反応の方が、わずかに遅く、Hwangらの予測と一致する結果となった。さらに、以上のことは、TiO₂表面に塩素を含んだ物質が吸着していても、その物質が塩素ラジカルの供給源にはならないことを示唆している。

一方、乾燥空気置換をせずに、TCEの光触媒分解反応を繰り返し行った時の各回数におけるTCE濃度の変化の様子をFigure 5に示す。Figure 1で示した乾燥空気置換ありのときの繰り返し反応の結果に比べて、Figure 5では繰り返し2回目での反応が著しく加速され、3回目ですらわずかながら加速された。3回目の反応では、約2000ppmvのTCE

(135ml) が約10秒で分解した。この手順では、後続の反応を行うときに、反応器の気相中に前の反応生成物が存在すると考えられることから、これらのうちのいずれかがTCEの分解反応を速めた可能性がある。

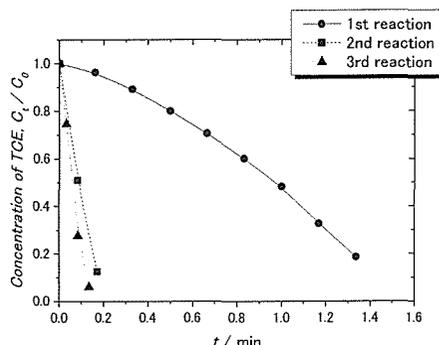


Fig.5 Change of the concentration of TCE with time in the photocatalytic degradation of TCE without replacement of the atmosphere in the reactor
Initial concentration of TCE : ca. 2000 ppmv

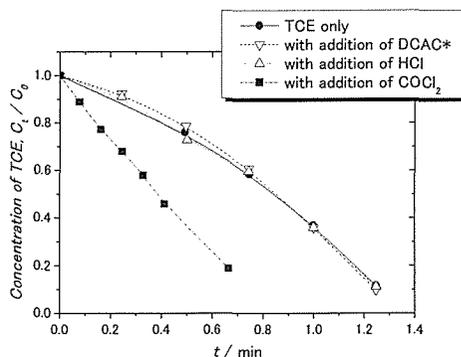


Fig.6 Effect of the addition of reaction products on the photocatalytic degradation of TCE

* A definite amount of a reagent of DCAC was added, so that the absorbance for DCAC in the FTIR measurement became 0.6789.

** A definite amount of a reagent of HCl was added, so that the absorbance for HCl in the FTIR measurement became 0.0021.

*** A definite amount of gaseous reaction products containing phosgene (COCl₂) were added, so that the absorbance for COCl₂ in the FTIR measurement became 0.0180.

そこで、代表的な中間生成物であるDCAC、最終生成物であるHCl、およびフォスゲンを主とした反応生成ガスの、TCE光触媒反応に対する添加の影響を調べた。DCACとHClについては試薬を使用した。フォスゲンはスタンダードを得ることができなかったため、(Figure 2を参考にして)できるだけフォスゲンを生成しやすい条件でTCEの光触媒分解により発生させた。この時の反応生成ガス中には、FTIRとGC-MSによる分析で、フォスゲンのほかに微量のHCl、CO、CO₂およびCCl₄が存在していることがわかっている。上記の物質を添加してTCEの光触媒分解反応を行った時の、それぞれのTCE濃度の変化の様子をFigure 6に示す。この図より、DCACとHClはTCEの光触媒分解反応に対して、分解速度に関しては影響を与えないことがわかった。フォスゲンを主とした反応生成ガス

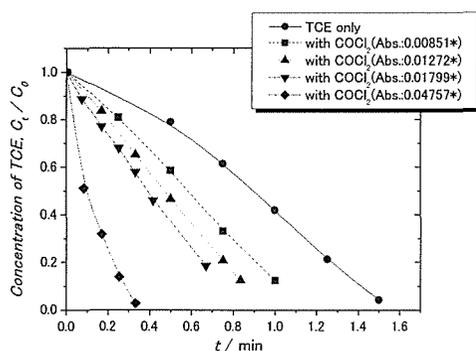


Fig.7 Effect of the addition of gaseous reaction products containing COCl_2 on the photocatalytic degradation of TCE * The amount of gaseous reaction products added was expressed by the absorbance for phosgene in the FTIR measurement.

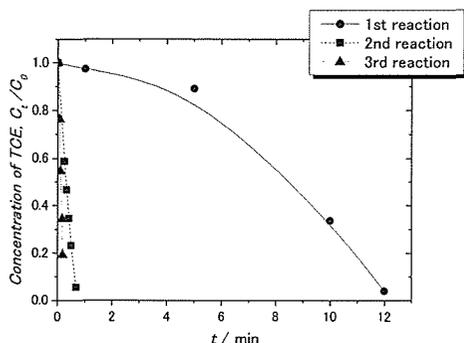


Fig.8 Change of the concentration of TCE with time in the photochemical reaction repeated without replacement of the atmosphere in the reactor

を加えたときは、TCEの分解反応が著しく加速された。

そこで、さまざまな濃度の反応生成ガスを、フォスゲンの吸光度を目安にして添加し、TCEの分解反応への影響を調べた。その結果をFigure 7に示す。反応生成ガス中のフォスゲン濃度が増加すると、TCEの分解反応もそれに応じて速くなった。これらの結果より、TCEの分解反応を加速するのは、反応生成物のうちDCACとHClを除いたフォスゲンとその他未検出の物質であると思われる。

この実験系では、 TiO_2 薄膜の表面積に比べてTCE濃度が非常に高く、たとえTCE分解反応を促進する物質が存在したとしても、TCEの分解反応がこのような非常に速く、光触媒分解のかたちで進行するとは考え難い。そこでまず、TCEの分解反応を促進する物質が、光触媒分解反応以外でも生成するかどうかを調べるために、TCEの光化学反応に着目し、反応を試みた。反応器、光源、TCE初濃度などは、光触媒反応の場合と同じとした。そしてFigure 5と同様に、乾燥空気置換をせずにTCEの光化学反応を繰返し行った。この時の各反応回数に対するTCE濃度の変化の様子をFigure 8に示す。TCEの光化学反応に関する研究では、通常は光源に低圧水銀灯などの短波長の紫外線が用いられるが、Figure 8を見るとブラックライトからの紫外線によってTCEが分解していることがわかる。反応器壁のガラス管としてPyrex Glassを用いているので、TCEが吸収するような短波長の紫外線が反応器内に入射することはないはずで、TCEの分解が起こった原因は不明で、目下検討中である。さらに、乾燥空気置換をせずにこの反応を繰り返すと、前述の光触媒反応の場合と同様に、反応回数の増加とともにTCEの分解反応が著しく加速された。すなわち、TCEの分解反応を加速する物質は、TCEの光触媒反応だけでなく、TCEの光化学反応でも生成していることが示された。

そこで、Figure 7とFigure 8のそれぞれの反応を、横軸に反応開始時のフォスゲン濃度、縦軸にTCEの半減期をとって、再プロットしたところ、Figure 9が得られた。TCEの光触媒反応と光化学反応の両者とも、乾燥空気置換をせずに反応を繰り返すと、ほぼ倍増して反応器内のフォスゲン濃度が高くなった。そして、Figure 9ではフォスゲン濃度の増加とともにTCEの半減期が減少した。ここでも、添加した反応生成物の量を、FTIRによるフォスゲンの吸光度で代表して表してある。両者の変化を比較すると、反応器内のフォスゲン濃度が0.3Abs. (吸光度)相当以上になった時に、光触媒反応と光化学反応の半減期がほぼ等しくな

った。すなわち、この状態では反応器内にTCEが存在すれば、光触媒がなくても分解反応が同じ速度で進行することを意味している。したがって、このように半減期が等しくなったところでは、光源がブラックライトによる外部照射であるため、光触媒が存在する場合でも、光触媒に紫外線が到達する前に、反応ガス中のTCEの分解を加速する物質が紫外線を吸収し、その物質自身もしくはそれにより変化したものがTCEを分解したものと考えられる。

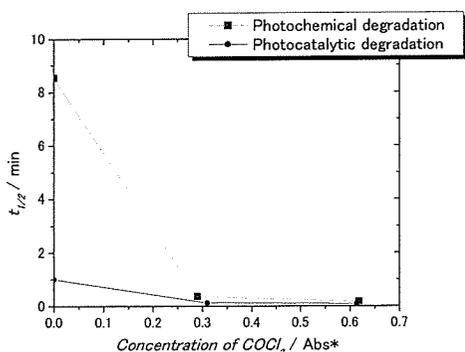


Fig.9 Relation between the half-life of the reaction and the amount of added gaseous reaction products expressed by the absorbance for phosgene

* Reaction products containing phosgene were added before the reaction. The amount of the added reaction products was expressed representatively by the absorbance for phosgene in the FTIR measurement.

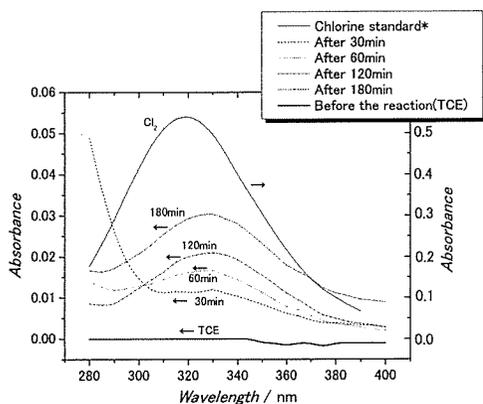


Fig.10 Change of the absorbance in the range of wavelength between 280 and 400nm in the photochemical degradation of TCE

* Standard absorption curve for Cl_2

これまでの実験結果では、フォスゲンが有力に思われたが、その吸収波長は185nm付近と250nm付近であるために、フォスゲン自身がブラックライトからの紫外線を吸収することはできない。また、これまでに、塩素が短波長の紫外線照射下でTCEの光化学反応を促進するという報告はある(Hungら, 1997)が、ここで扱っているものとは波長領域が違う。そこで、これまでに実験で使用してきた反応生成物質について、ブラックライトの紫外の発光領域である300nm~400nm付近での吸収を調べることにした。反応器の光路長を、今まで用いていたものの光路長に比べ約1/3にした。そして窓材には紫外光の吸収を調べられるように、石英板を用いた。TCEの初濃度は、光路長が短くなったことと、反応側でなく生成側の物質を調べる必要があることから、約10倍の20000ppmvとした。実験手順としては、TCEの光化学反応を1回のみ行った。そして、TCEが分解し、反応中間体や反応生成物が生成するまで、紫外領域での吸収を観察した。

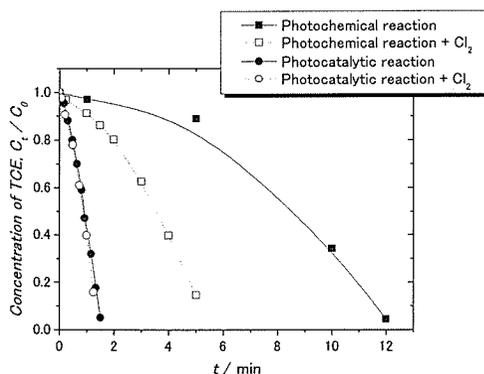


Fig.11 Effect of the addition of chlorine on the photochemical and photocatalytic degradation of TCE

The added chlorine was produced from the reaction of potassium permanganate with hydrogen chloride. The concentration of chlorine amounted to 8.3ppmv for both reactions.

TCEの光化学反応における反応中間体や反応生成物の紫外領域での吸収の様子をFigure 10に示す。図には参考のために、スタンダードの塩素の吸収スペクトルを載せた。図を見ると、ブラックライトからの紫外線の発光領域である300nm~400nmの範囲に吸収を持つ物質が存在することがわかる。同時に、照射時間の増加とともに、その吸収の大きさが增大していることもわかった。この吸収スペクトルだけでは物質を同定することは

難しいが、TCEの光触媒分解中に塩素が生成するとの報告があり (Kutsuna, 1993), 参考のために載せたスタンダードの塩素の吸収と比べるとよく似ている。もし、塩素が原因物質であるとするFTIRやGC-MSで検出できなかったことも理解できる。念のために、*o*-トリジン溶液を用いて、反応ガスから塩素の検出を試みた結果、定量性はないものの、定性的に同定することができた。しかし、反応生成ガス中には、酸化性の強いものも存在するので、十分な検討と追試が必要である。ブラックライトからの紫外線で塩素がTCEの分解を促進できるかを知るために、TCEの光触媒反応と光化学反応に対する塩素添加の影響を調べた。その結果をFigure 11に示す。塩素は過マンガン酸カリウムに濃塩酸を滴下し、両者を反応させることで調製した。ここでは反応ガスをアルカリと水に通し、純度の高い塩素を得よう努めた。この図より塩素を添加することで、TCEの分解反応が加速されることがわかる。ただ、光化学反応に比べて、光触媒反応では加速はされたが、その影響があまり大きくならなかったのは、加えた塩素に水分が含まれていたためではないかと考えられる。塩素は紫外線を吸収することによって、塩素ラジカル($\cdot\text{Cl}$)を生成することが知られており、この $\cdot\text{Cl}$ がTCEを攻撃することで連鎖反応が起こり、分解反応が加速されるものと考えられる。

よって、乾燥空気置換をせずにTCEの光触媒反応を繰り返したとき、TCEの分解反応が加速されるのは、前の反応で生成したフォスゲンもしくは塩素が紫外線を吸収し、そこで生じた活性種がTCEを攻撃するためと思われる。フォスゲンと塩素を比較すると、紫外線の吸収の点から見て、塩素の可能性が高い。

4. まとめ

結論として、以上を次のようにまとめることができる。

- 1) 乾燥空気置換をして、TCEの光触媒分解反応を繰り返した時、1回目の反応に比べ2回目の反応では、TCEの分解速度、DCACとフォスゲンの生成量が増大した。この原因として、触媒表面の水濃度が反応に関与していることが考えられる。2回目以降は、同様の反応を何回繰り返しても、分解速度が変化しないことから、化学的に吸着したOH基は反応に関与しないか、もしくは反応中に供給されている可能性があるとして推測される。
- 2) 本研究では、できるだけ水の存在しない条件で反応を行っており、反応生成物として有毒なフォスゲン等が生成しやすい。フォスゲンの生成について定量的なことや、水分の存在によるフォスゲン生成量の減少については触れなかった。これらはしかし、光触媒反応の実用化のためには非常に重要であり、別途研究する必要がある。
- 3) 乾燥空気置換をしないで、TCEの光触媒分解反応を繰り返した時、反応回数の増加とともに、分解反応が著しく速くなった。原因は、前の反応の生成物中に含まれる塩素等が紫外線を吸収して活性化され、これが反応を促進したものと考えられる。
- 4) 光化学反応でもTCEの光化学分解反応を繰り返した時、反応回数の増加とともに、分解反応が著しく速くなった。原因は3)と同様に考えられる。
- 5) 反応器内にある量以上の反応生成ガスが生成すると、生成ガス中のフォスゲンや塩素等が触媒に光が届く前に光を吸収し、TCEを分解する。したがって、この光化学反応は光触媒の存在下でも起こり、また、反応速度が非常に大きいため、これが気相中でのTCEの光触媒反応の反応速度を決めていると考えられる。

References

- Anderson, M. A., S. Yamazaki-Nishida and S. Cervera-March, 1993. Photodegradation of Trichloroethylene in the gas phase using TiO_2 porous ceramic membrane, *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air* (D. F. Ollis and H. Al-Ekabi Eds.,) Elsevier : 405-420.
- Hung, C-H., B. J. Marinas, 1997. Role of chlorine and oxygen in the photocatalytic degradation of trichloroethylene vapor on TiO_2 films, *Environ. Sci. Technol.*, **31**: 562-568.
- Hwang, S. J., C. Petucci and D. Raftery, 1997. In situ solid-state NMR observations of photocatalytic surface chemistry : Degradation of trichloroethylene, *J. Am. Chem. Soc.*, **119** : 7877-7878.
- Kim, J-S., K. Itoh and M. Murabayashi, 1996. Effects of pretreatment of TiO_2 thin films on the gas-phase photocatalytic reaction of trichloroethylene, *Denki Kagaku*, **64** (11) : 1200-1202.
- Kim, J-S., K. Itoh and M. Murabayashi, 1998. Photocatalytic degradation of trichloroethylene in the gas-phase over TiO_2 sol-gel films: Analysis of products, *Chemosphere*, **36** (3) : 483-495.

- Kim, J-S., H. K. Joo, T. K. Lee, K. Itoh and M. Murabayashi, 2000. Photocatalytic activity of TiO_2 films observed under different conditions: The gas-phase photocatalytic degradation reaction of trichloroethylene, *Journal of Catalysis*, **194** : 484-486.
- Kutsuna, S., Y. Ebihara, K. Nakamura and T. Ibusuki, 1993. Heterogeneous photochemical reactions between volatile chlorinated hydrocarbons (trichloroethylene and tetrachloroethylene) and TiO_2 , *Atmos. Environ.*, **27A** (4) : 599-604.
- Murabayashi, M., K. Itoh, Y. Ohya and K. Kamata, 1989. Photocatalytic degradation of Chloroform on platinised TiO_2 powder, *Denki Kagaku*, **57** (12) : 1221-1222.
- Murabayashi, M., K. Itoh, L-H. Zhao and K. Kitahara, 2000. The effect of the pre-treatment on the photocatalytic degradation of trichloroethylene in the gas-phase, *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, **5** (1) : 1-5.
- Murabayashi, M., K. Itoh and K. Kawamura, Submitted. Gas-phase photocatalytic degradation of trichloroethylene—Relation with photochemical reactions —, Submitted to *Journal of Advanced Oxidation Technologies*.
- Nimlos, M. R., W. A. Jacoby, D. M. Blake and A. Milne, 1993, Direct mass-spectrometric studies of the destruction of hazardous wastes. 2. Gas-phase photocatalytic oxidation of trichloroethylene over TiO_2 : Products and Mechanisms, *Environ. Sci. Technol.*, **27** : 732-740.
- Ollis, D. F., 1985. Contaminant degradation in water, *Environ. Sci. Technol.*, **19** (6): 480-484.
- 富田恒之, 1999. トリクロロエチレン光触媒分解反応における触媒上の生成物の分析, 東海大学理学部化学科卒業論文.
- 吉田克彦, 岡村和雄, 富岡英和, 山崎裕, 塩沢健児, 伊藤公紀, 村林眞行, 1998. 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.