

酸化チタンによるトリクロロエチレンの光触媒分解機構の検討

錦織広昌, 田ヶ原誠, 横須賀勇太, 田中伸明, 藤井恒男

信州大学工学部

An Examination of Photocatalytic Degradation Mechanism of Trichloroethylene on Titanium Dioxide

Hiromasa Nishikiori, Makoto Tagahara, Yuta Yokosuka, Nobuaki Tanaka, Tsuneo Fujii

Faculty of Engineering, Shinshu University

キーワード：酸化チタン, 光触媒, トリクロロエチレン, 吸着, 分解

Keywords: Titanium dioxide, Photocatalyst, Trichloroethylene, Adsorption, Degradation

1. 緒言

溶剤や洗浄剤として使用されるトリクロロエチレン(TCE)は、過去の不適切な処理により様々な環境汚染を引き起こし問題となっている。TCEの無害化の方法として光分解があるが、分解過程において有害な中間生成物であるジクロロアセチルクロライド(DCAC)およびホスゲン(COCl₂)が発生する。ホスゲンは水の存在下でHClとCO₂に分解するが、DCACについてはさらに光照射を行い分解する必要がある。TCE等の塩化炭化水素を酸化チタンなどの光触媒¹⁾を用いて、有害な中間生成物をできるだけ放出せず効率よく完全分解することが重要である。過去の研究において、酸化チタンを用いたTCEの光触媒分解では中間生成物としてやはりDCACとホスゲンが生成することがわかっている²⁻¹¹⁾。DCACは触媒表面でさらにホスゲン、HCl、CO₂に分解されると考えられるが、詳細な反応機構は明らかになっていない。本研究では酸化チタン触媒表面でのTCEの分解反応機構を解明するために、その過程の1つであるDCACの酸化チタンへの吸着と光触媒分解をIR分析により観測した。

2. 実験

(1) 酸化チタンに吸着したDCACの反応解析

酸化チタン(和光、アナターゼ型)をDCAC

の原液に暗条件で24時間浸漬し吸着させた。真空乾燥後、暗条件と紫外光照射条件の下でガラス製バイアル瓶に保存し、触媒表面の化学種の時間変化を調べるため、KBr錠剤法により酸化チタン粉末のIRスペクトル測定を行った。紫外光照射には4Wブラックライトを使用した。

(2) DCACを吸着した酸化チタンから発生する気体の解析

上記の方法でDCACを吸着した酸化チタン0.30gを乾燥空気で置換したKBr窓付き赤外ガスセルに入れ、暗条件と紫外光照射条件における気相に存在する化学種の時間変化をIRスペクトル測定により観測した。紫外光照射には4Wブラックライトを使用した。

3. 結果と考察

(1) 酸化チタンに吸着したDCACの反応解析

DCACを吸着させた酸化チタンの暗条件および紫外光照射条件におけるIRスペクトルの時間変化をFig. 1に示す。ただし、特徴的なピークが観測された1900-1100 cm⁻¹の範囲のみを示した。

DCACは通常1800 cm⁻¹付近にC=O伸縮振動に帰属されるピークを示すが、吸着直後(0 min)ではそのピークはみられず、1640と1390 cm⁻¹にCOO⁻の反対称および対称伸縮振動に帰属されるピークがみられた。DCACは酸化チタン表面にジクロ

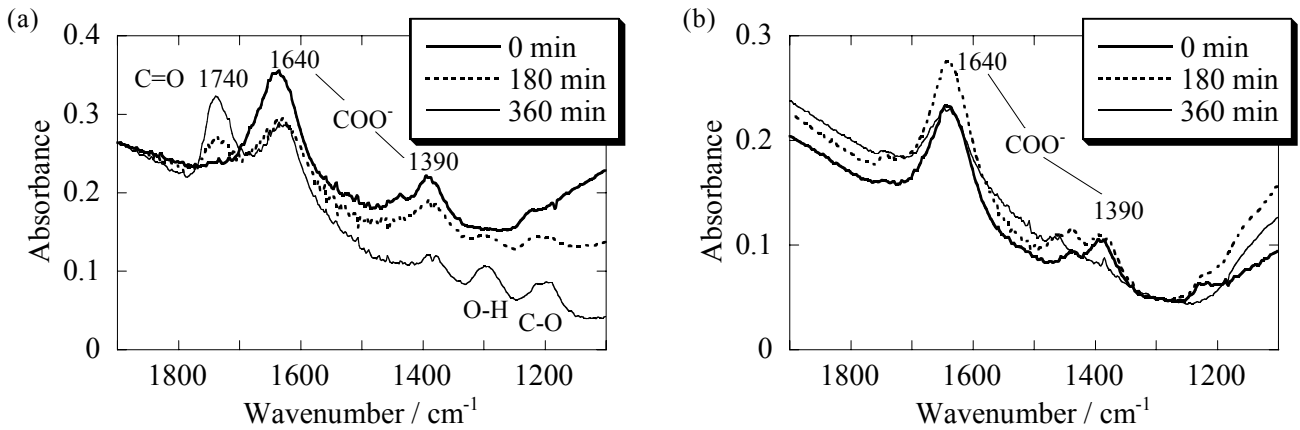


Fig. 1 Changes in IR spectra of the species originating from the DCAC adsorbed on the titanium dioxide (a) in the dark and (b) under UV irradiation.

口酢酸(DCAA)アニオンの形で吸着していることがわかった。その後暗条件で保存した場合は徐々に COO^- のピーク強度が減少し、 COOH の $\text{C}=\text{O}$ に帰属される 1740 cm^{-1} および $\text{O}-\text{H}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ に帰属される 1300 と 1200 cm^{-1} のピーク強度が増加した (Fig. 1a)。この結果より DCAA のアニオンが酸化チタン表面上で DCAA の中性種に変化したことが示された。

一方、DCAC を吸着した酸化チタンに紫外光照射すると DCAA に対応するピークがわずかではあるが徐々に弱くなることから (Fig. 1b)、表面において分解または脱着が occurring ことが示唆される。ただし、吸着状態での IR スペクトルの形状に大きな変化はみられなかった。

(2) DCAC を吸着した酸化チタンから発生する気体の解析

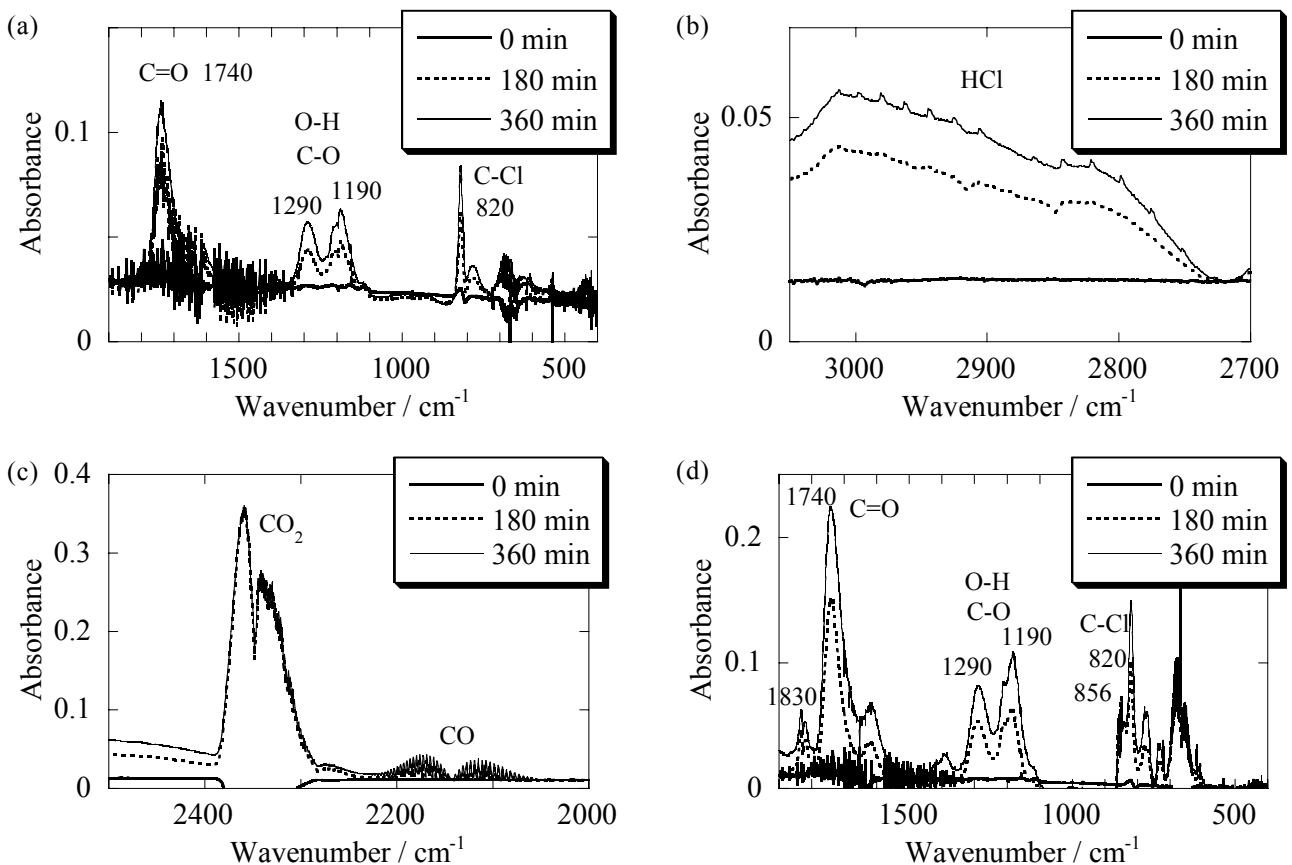


Fig. 2 Changes in IR spectra of the species desorbed from the DCAC-adsorbed titanium dioxide surface (a) in the dark and (b, c, d) under UV irradiation.

DCAC を吸着した酸化チタンを暗条件および紫外光照射条件において保存した場合に、酸化チタン表面から脱着して気相に放たれる化学種を調べるために IR スペクトルの時間変化を測定した。その結果を Fig.2 に示す。

暗条件では 1740、1290、1190 cm^{-1} にピークが現れ、酸化チタン表面から脱着した DCAA の中性種が気相中に存在することが確認された(Fig. 2a)。これは酸化チタン表面において DCAA アニオンから DCAA の中性種に変化したことに対応する。DCAA として弱く吸着した状態から気相に脱着する過程をみる事ができた。

紫外光照射条件では、DCAA のピークのほかに、3050–2700 cm^{-1} に HCl (Fig.2b)、2400–2250 cm^{-1} に CO_2 (Fig.2c)、2250–2050 cm^{-1} に CO (Fig.2c)、1830、856 cm^{-1} にホスゲン(Fig.2d)に帰属されるピークがみられた^{2,3,9-13})。紫外光照射により DCAA が分解してこれらの生成物が得られた。酸化チタン表面では DCAA の中性種はみられなかったが気相中ではみられたことより、紫外光照射により脱着も促進されていると考えられる。

(3) 酸化チタン表面上における TCE の分解機構の検討

TCE は酸化チタンを用いた光触媒分解において Fig. 3 のような構造で酸化チタン表面上に吸着し反応をおこすことが提案されている^{2,3})。この機構により、TCE は DCAC またはホスゲン、HCl、CO、 CO_2 へと分解するが、生成した DCAC はこのまま脱着すると考えられる。このため、以前の研究やいくつかの報告では気相中に DCAC が一時的に現れている^{2-4,9-13})。気相中に放たれた DCAC がさらに反応するためには再度吸着しなければならない。本研究において DCAC が酸化チタン表面上に吸着する場合は Fig. 4 のような DCAA アニオンの形に変化することがわかった。酸化チタン表面上に吸着した TCE が DCAC に変化し、脱着することなくさらに反応して分解されることも十分に考えられるが、一度脱着して再度吸着し反応する過程があることはほぼ間違い無い。

4 . まとめ

TCE の光触媒分解機構を解明するための 1 つのステップとして、TCE の分解における中間生成物である DCAC の酸化チタン表面上における反応

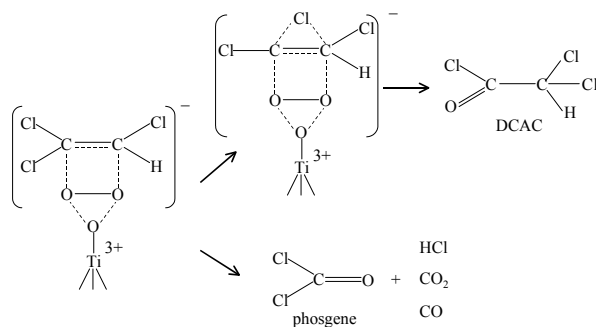


Fig. 3 Photocatalytic reaction mechanism of TCE on the surface of titanium dioxide.

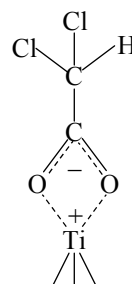


Fig. 4 Adsorption structure of DCAC on the surface of titanium dioxide.

を IR スペクトル測定により解析した。DCAC は酸化チタン表面上に DCAA のアニオンとして吸着し、暗条件では DCAA の中性種に変化して脱着することがわかった。紫外光照射すると DCAA は急速に脱着するか、分解してホスゲン、塩化水素、一酸化炭素、二酸化炭素を生成した。

TCE の分解では中間生成物として DCAC が気相中でみられるが、今回のように DCAC を出発物質として用いた場合は検出されなかった。これより、TCE から生成した DCAC は一度脱着して再度異なる形で吸着した後に反応するという過程が示唆される。

固体の表面上における反応を調べるのは、IR スペクトルの感度や精度の問題から容易ではないが、今後もさまざまな条件において注意深く観測を続けることにより、さらに詳細な TCE の分解機構を解明することが求められる。

参考文献

- 1) A. Fuishima, K. Honda, *Nature* **238**, 37 (1972).
- 2) K. Oki, S. Tsuchida, H. Nishikiori, N. Tanaka, T. Fujii, *Intern. J. Photoenergy* **5**, 11 (2003).
- 3) 藤井恒男, 田中伸明, *光化学* **34**, 176 (2003).
- 4) M. R. Nimlos, W. A. Jacoby, D. M. Blake, T. A.

- Milne, *Environ. Sci. Technol.* **27**, 732 (1993).
- 5) S. Yamazaki-Nishida, S. Cervera-March, K. J. Nagano, M. A. Anderson, K. Hori, *J. Phys. Chem.* **99**, 15814 (1995).
- 6) S. J. Hwang, C. Petucci, D. Raftery, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 4388 (1998).
- 7) K. H. Wang, H. H. Tsai, Y. H. Hsieh, *Appl. Catal. B: Environ.* **17**, 313 (1998).
- 8) K. H. Wang, H. H. Tsai, Y. H. Hsieh, *Chemosphere* **36**, 2763 (1998).
- 9) J. S. Kim, K. Itoh, M. Murabayashi, B. A. Kim, *Chemosphere* **38**, 2969 (1999).
- 10) P. B. Amama, K. Itoh, M. Murabayashi, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **176**, 165 (2001).
- 11) M. Kang, J. H. Lee, S. H. Lee, C. H. Chung, K. J. Yoon, K. Ogino, S. Miyata, S. J. Choung, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **193**, 273 (2003).
- 12) R. Nakamura, T. Tanaka, Y. Nakato, *J. Phys. Chem. B* **108**, 10617 (2004).
- 13) S. K. Joung, T. Amemiya, M. Murabayashi, K. Itoh, *Chem. Eur. J.* **12**, 5526 (2006).

(原稿受付 2008.3.7)