

広島大学大学院 学生会員 ○中島 和希
広島大学大学院 正会員 尾崎 則篤
広島大学大学院 正会員 金田一智規
広島大学大学院 正会員 大橋 晶良

1. はじめに

現在、建物の壁面や高速道路の遮音壁などに酸化チタン (TiO₂) 光触媒をコーティングし、太陽光により壁面の汚れ物質や大気汚染物質である NO_x を除去する技術が用いられている。その際に、NO_x のみでなく他の微量有害化学物質も分解していると考えられる。本研究では多環芳香族炭化水素類 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons ; 以下 PAHs) の光分解に着目した。PAHs は自動車排ガスなどに多く含まれ、光触媒でコーティングされた遮音壁などでは NO_x と共に分解されると考えられる。TiO₂ による光分解は、有害物質と TiO₂ が接触し紫外線が当たる場合に起こる表面反応である。そのため、TiO₂ 担持固体上に大量の有害物質が付着した場合には、有害物質自身が TiO₂ への紫外線の到達を妨げる、または有害物質が TiO₂ に直接接触していないことが原因で分解効率が低下する可能性がある。そこで、TiO₂ 上へ添加する PAHs の量を変化させることで分解効率の変化を調べた。本研究では3つの代表的な PAHs (Phenanthrene(Phe)、Chrysene(Chr)、Benzo(a)pyrene(B(a)P)) に絞り、個別に分解実験を行った。

2. 実験方法

光触媒表面は耐熱ガラスに TiO₂ を焼結して作成した。Ti 溶液(PSA-01, 光触媒研究所)を用い DIP 法 (2 mm s⁻¹ 以下) で Ti を付着させ、600°C 1.5 時間で酸化、安定化した。ブランク試験用に Ti を含まない溶剤 (AP-7, 日本アルコール販売株式会社) を用い同様の工程で作成した。これらの作成した TiO₂ ガラスおよびブランクガラスに PAHs を添加し、紫外線照射 (明条件) と暗室静置 (暗条件) にて光分解実験を行った。紫外線の照射にはピーク波長 352 nm、20 W のブラックライト (FL20S・BLB-A, 東芝ライテック株式会社) を用い、紫外線強度 (UV-A) はデジタル紫外線強度計 (UV-340 株式会社カスタム) を用いて測定した。それぞれの物質数、明/暗条件、酸化チタンコーティングあり/なしの数だけ光触媒担体としてのガラス (それぞれ面積約 12 cm²) を用意した。PAHs の添加量は 100~200,000 ng (8~16,000 ng cm⁻²) で変化させ、実験時間は最長 48 時間 (各時間につき担体を用意した) とした。TiO₂ ガラスとブランクガラスそれぞれについて明条件また暗条件 (TiO₂ ガラスのみ) で実験を行った。実験時間経過後、ジクロロメタンにより、90 分間暗所にて超音波抽出し GC/MS により PAHs 量を測定した。実験によって得られた実験時間-PAHs 量のグラフを下式①に近似することで、可能分解率・反応速度定数を求めこれらの値から初期 PAHs 量による分解効率への影響を調べた。

$C(t)=(1-f)C_0 + fC_0\exp(-kt)$ ① C(t):t 時間後の PAHs 量 C₀:初期 PAHs 量 f:可能分解率 k:反応速度定数 t:実験時間

3. 実験結果及び考察

図 1~3 に各条件での実験前後の PAHs 量を示す。室温は 19~20°C、紫外線強度は 6 W m⁻² で実験を行った。明条件では全体として明らかに暗条件よりも量が減少していた。暗条件では Chr、B(a)P では量の減少が見られず、一方 Phe は量が減少していた。Phe は Chr、B(a)P より低分子であり揮発によるものと考えられる。明条件を TiO₂ とブランクとで比較すると TiO₂ の方が分解が進行しているようであるがその程度は様々である。そこで前述の式①で近似し可能分解率 (f) および反応速度定数 (k) により比較した。表 1 に明条件での各ガラス・各物質の近似結果を示す。TiO₂ ガラスとブランクガラスを比較すると、TiO₂ ガラスの方が f と k が大きいという傾向がある。これは TiO₂ により PAHs の分解効率が向上したことを示している。また、各ガラスともに初期 PAHs 量が大きくなるにつれ可能分解率と反応速度定数が減少している。この結果から、初期 PAHs 量が PAHs の分解効率に影響を与えていることが示された。これは PAHs 自身が TiO₂ ガラス表面への紫外線の到達を妨げる、または TiO₂ ガラ

ス表面に直接接触していないことなどが原因として考えられる。そこで PAHs の TiO_2 表面への分子レベルでの被覆の度合いを計算した。PAHs は平面的な分子構造を持っている。そこで 1 分子あたりの投影面積を求め、単位面積を被覆するのに必要な最小の分子数を求め、重量に換算した (1 層相当量)。結果 3PAHs いずれも 80 ng cm^{-2} であった。本研究での範囲はそれぞれ何層分にあたるか計算したところ 1 層相当量を含む範囲 (0.1~200 層) であり、有機物の分子層 1 層程度が分解効率の低下を生じさせる閾値になっている可能性が示唆された。

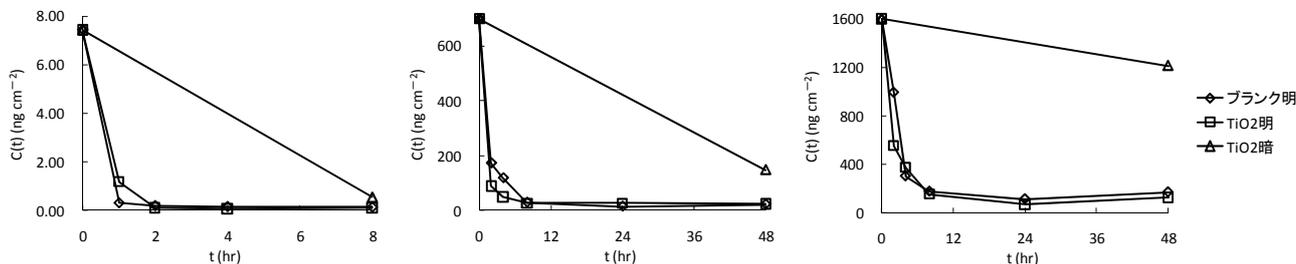


図 1 Phe 量の変化

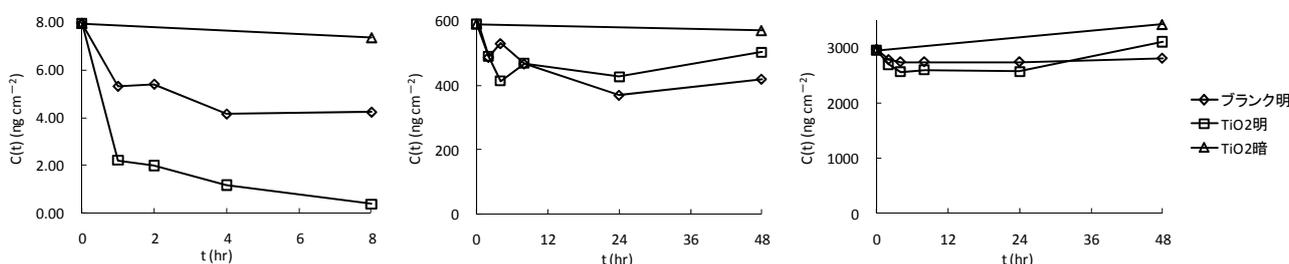


図 2 Chr 量の変化

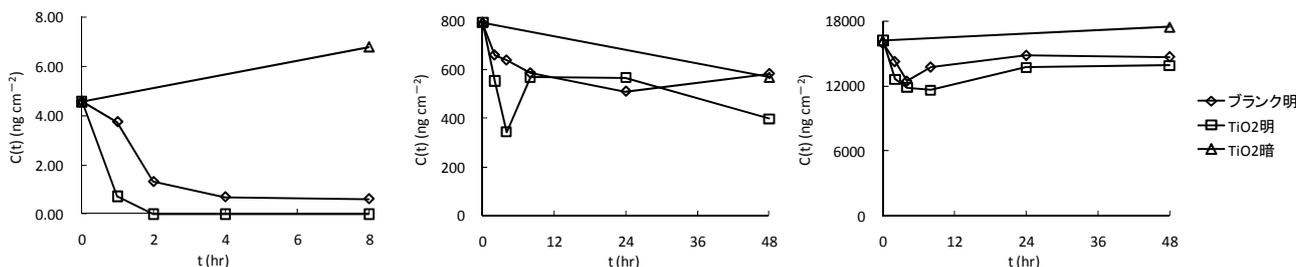


図 3 B(a)P 量の変化

表 1 明条件での可能分解率(f)と反応速度定数(k)(f が 20 % 以下の場合の k は信頼できないと考え () で示した)

PAH名	初期PAHs量(ng cm^{-2})	TiO_2 ガラス		ブランクガラス	
		f (%)	k (hr^{-1})	f (%)	k (hr^{-1})
Phe	1,600	92.6	0.543	93.5	0.370
	800	96.0	1.18	95.6	0.698
	8	99.4	1.90	97.7	3.89
Chr	3,200	3.2	(0.64)	7.1	(1.17)
	640	23.0	1.00	32.0	0.156
	8	87.8	1.50	45.7	0.917
B(a)P	16,000	21.4	(46.7)	12.3	(1.437)
	800	40.4	1.03	29.2	0.284
	8	100	1.84	93.1	0.531

4. まとめ

光触媒 TiO_2 を担持させたガラス上で 3 種類の PAHs に紫外線を照射することで光分解実験を行った。PAHs の分解を反応速度定数により評価することで、 TiO_2 による分解効率の向上が示された。さらに、初期 PAHs 量が多い場合には分解効率が低下することが示され、光触媒上に PAHs が 1 層以上存在する程多い場合に分解効率が低下することが示唆された。本研究は (株) NEXCO 西日本との共同研究 (平成 19~21 年度) の成果の一部である。記して感謝の意を示す。