

アナターゼ・ルチル混合型酸化チタンの光触媒作用による窒素酸化物の浄化

Removal of Nitrogen Oxide by Means of a Titanium Oxide Photocatalytic Material

和田雄生*1, 萩野俊輔*2, 内田敬久, 比嘉俊太郎*3,
林 二一*4, 内田悦行*5, David DYKES and Gerard TOUCHARD

Yuki WADA*1, Shunsuke HAGINO*2, Yoshihisa UCHIDA[&], Shuntaro HIGA*3,
Niichi HAYASHI*4, Yoshiyuki UCHIDA*5, David DYKES[#] and Gerard TOUCHARD[§]

(*Aichi Institute of Technology), ([&]McMaster Univ., Canada), ([#]Yokkaichi Univ.), ([§]Poitiers Univ., France)

Abstract The purpose of this study is to manufacture a functionally graded material (FGM) to treat nitrogen oxides (NOx). The problem of air pollution is attracting attention all over the world. NOx treatment is one of the most important aspects. Photocatalytic materials can be used to combat air pollution. These materials make use of the processes of oxidation and catalysis on their surface. Titanium dioxide (TiO₂) is used as the photocatalytic material. China clay is used to fix the powdered TiO₂. The authors have devised a manufacturing technique to produce FGMs combining these two different constituents in a graded distribution. For the present experiment, thick blocks of FGM were produced by a progressive lamination method using a solid-fluid separation technique. The material's characteristics in the removal of NOx were measured for two types of crystalline TiO₂. The material was irradiated with ultraviolet light (10W, wavelength: 254 nm, 356 nm) in an atmosphere of NOx. NOx was oxidized and trapped on the surface of the material. To measure the trapped NOx, the material was immersed in distilled water in order to release the nitric acid ions. The density of the nitric acid ions released was measured in a flow injection analysis. The manufacturing sintering temperature that ensured the optimal removal of NOx was 800°C. It can be conclude that there is a fair chance for achieving an improvement in the air pollution problem using materials of this kind.

1. はじめに

近年、多種多様の製品が生産され、私達の生活は豊かになった。しかし、豊かさに反して多くの環境問題が発生している。特に、光化学スモッグやダイオキシン、自動車の排気ガスから生じる窒素酸化物 (NOx) などの大気汚染、化学物質による水質汚染、生活廃棄物や工業廃棄物等が地球規

模の環境問題として取り上げられる。企業では、製品の生産プロセス、製品使用時の環境への影響、使用後のリサイクルと環境を配慮したものづくりが重要となってきた。

都市の高層ビル街に光化学スモッグが発生し、トンネルでは窒素酸化物が充満する状況にある。この現状に対して、酸化チタンの光触媒作用が窒素酸化物の浄化材料として注目され、多くの研究がなされている¹⁻²⁾。著者らも、建設

*1 愛知工業大学大学院・電気電子工学専攻(豊田市)

*2 愛知工業大学大学院・建設システム工学専攻(豊田市)

*3 愛知工業大学建築学科(豊田市)

*4 愛知工業大学機械工学科(豊田市)

*5 愛知工業大学情報通信工学科(豊田市)

物の外壁に窒素酸化物除去材料を詰め込むなどの提案³⁾や、傾斜機能材料を作製し、窒素酸化物の除去実験⁴⁻⁷⁾などを行ってきた。

本研究では、酸化チタン-カオリン系傾斜機能材料による窒素酸化物の除去実験結果⁸⁻¹¹⁾をまとめて報告する。酸化チタンにおいて結晶構造の異なるアナターゼ型とルチル型に注目した。

2. 酸化チタンによる光触媒反応

光が当たると材料表面で強力な酸化作用を示す酸化チタンは、光触媒材料として知られている¹⁾。一定以上の光子エネルギーを持つ光(紫外線)は、光電効果により電子を励起する。材料表面の電子と正孔は、空気中の酸素、水を酸化・還元して、 O_2^- や $\cdot OH$ に変える。そして、窒素酸化物は、このイオンと酸化反応して硝酸となる。水で硝酸を洗い流すと、繰り返し光触媒反応が可能となる。光触媒反応材料として酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化タングステン等がある。その中でも、酸化チタンが多く用いられている。図1に光触媒反応過程の模式図を示す。

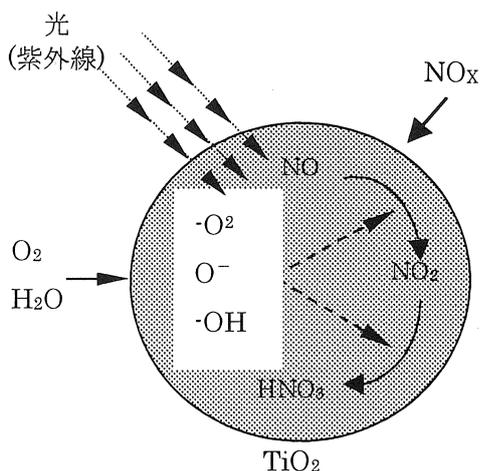


図1. 光触媒反応

3. 傾斜機能材料

傾斜機能材料(Functionally Graded Materials)とは、異種原材料を使用条件に合わせて選び、その組成を厚手方向になだらかに傾斜させて、原材料の特定の物理的性質を両

端面に持たせた複合材料である。図2に複合材料の分類と模式図を示す。均一材料の組成は一様に分布し、接着接合材料には界面が存在する。傾斜機能材料では内部組成が一方の面からもう一方の面にかけて滑らかに変化しているため、熱応力に引き起こされる剥離やひび割れを解決することができる。傾斜機能材料では作製法によって材料内の空隙率を制御することができ、光触媒材料として比表面積を広げることができる。

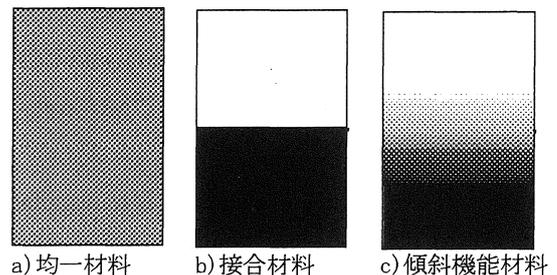


図2. 複合材料の分類

4. 原材料:二酸化チタンと朝鮮カオリン

原材料には、二酸化チタン(TiO_2)と朝鮮カオリン($Al_2Si_2O_5(OH)_4$)を用いた。二酸化チタンには、正方晶系に属する高温型のルチル型、低温型のアナターゼ型、および斜方晶系のブルックイト型の結晶構造が異なる3種類がある。その中で、塗料などの工業材料に使用されているルチル型と、光触媒作用が最も大きいアナターゼ型を用いた。ルチル型が熱的に安定であり、アナターゼ型は $900^{\circ}C$ 以上の加熱でルチル型に結晶構造が変わる。また、二酸化チタンは粉末であるため、安定固着化の母材として朝鮮カオリンを用いた。朝鮮カオリンは多孔質材料であるので、光触媒反応材料の表面積を大きくとれるといえる。使用した二酸化チタンの粒径は約 $20nm$ から $0.5\mu m$ 、朝鮮カオリンの粒径は約 $5\mu m$ である。

5. 酸化チタン-朝鮮カオリン傾斜機能材料の作製

二酸化チタンと朝鮮カオリンの傾斜機能材料を作製する。厚肉の傾斜機能材料を作製する方法として、固液分離の手法である真空吸引濾過による傾斜積層法を用いた。図3に

真空吸引濾過装置の概要を示す。二酸化チタンと朝鮮カオリンの原材料を重量比により線形配分した。スラリーをシリンダー内に順次投入し、積層濾過した。積層数は 15 層で、1 層 1.5g を 0.1g ずつ傾斜させた。濾過後に得られた直径 60mm、厚み 5mm の濾過ケーキを圧密・圧搾し、焼結した。10.2kgf/cm² の機械的圧搾圧力により層間の境界を連続傾斜化させた。焼結には、最大 1200℃ の焼結温度と保持時間を設定できるプログラマブル電気炉を用いた。

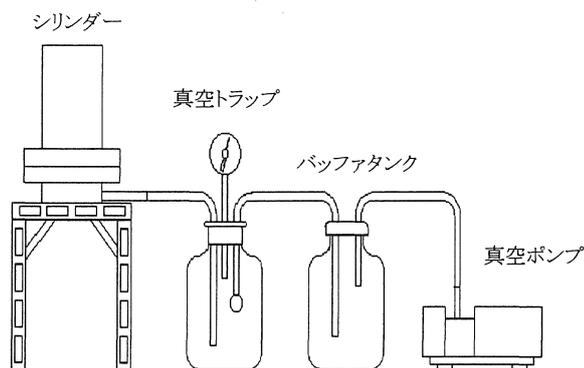


図 3. 真空吸引濾過装置

6. 窒素酸化物の除去実験

二酸化チタン光触媒傾斜機能材料による窒素酸化物の除去実験では、紫外線発生装置からの紫外線照射により材料表面に窒素酸化物を吸着させる。フローインジェクション装置(東京化成工業社製 TCI-NOX5000 型)により窒素酸化物濃度を測定する。図4に光触媒反応装置の概略を示す。

紫外線発生装置にはブラックライト(SPECTROLINE 社製)を用いた。このブラックライトは、紫外線スペクトルランプとして使われ、可視光を遮断し、干渉フィルタにより、254nm と 365nm の波長が、切り替えにより選択できるようになっている。材料は、パイレックス製光照射反応器(サイズ 9.2[cm] × 9.2[cm] × 4.6[cm])に入れ、ブラックライト下 25cm に配置する。パイレックス容器へ窒素酸化物ガス(NO_x)を流入させ、容器内の空気を排出し窒素酸化物ガスに置換する。窒素酸化物ガスには、NO₂(日本酸素株式会社製、濃度 8.50ppm)を用いた。パイレックス容器を密封後、材料に指定の紫外線を 2 時間照射した。紫外線照射後に材料を取り出す。そし

て、材料を純粋 100ml 中に浸水させ、冷暗所で 1 時間保管した。材料から純水中に溶け出した亜硝酸イオン溶液(試料溶液)をフローインジェクション装置に注入して測定する。規定の硝酸性窒素標準液でも測定し、試料溶液と標準溶液の特性を検量することにより亜硝酸イオン濃度(NO₂⁻)を測定した。

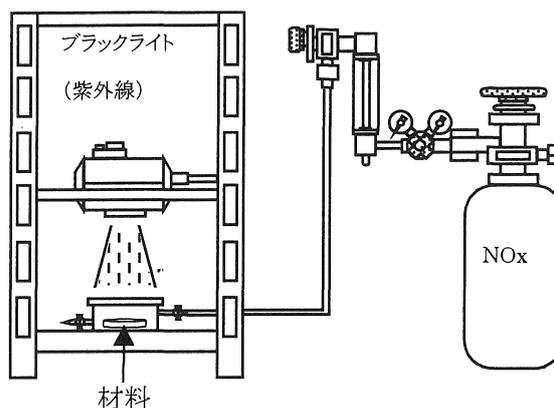


図 4. 光触媒反応装置

7. 結果と検討

7.1 焼結温度に対する窒素酸化物除去特性

二酸化チタン-朝鮮カオリン傾斜機能材料を作製する際の焼結温度に対する窒素酸化物の除去特性について実験した。焼結温度は、400℃から 1100℃まで変化させた。紫外線の照射波長には、365nm を用いた。図5に結果を示す。アナターゼ型とルチル型ともに、焼結温度 800℃の時、最大の窒素酸化物除去特性を示した。アナターゼ型の方が、ルチル型に比べ窒素酸化物を多く除去する特性を示した

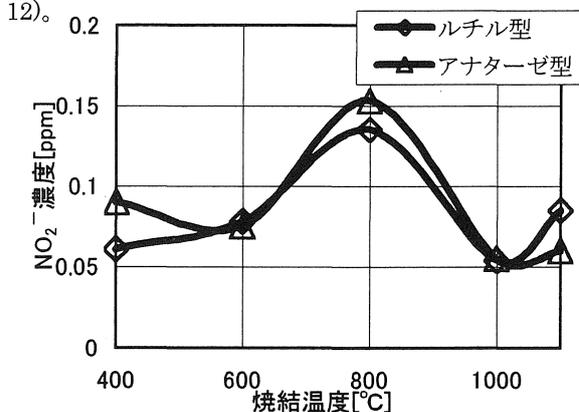


図5. NO₂⁻濃度の焼結温度依存性
変数: 二酸化チタンの結晶構造, 照射波長: 365nm

7.2 材料組成比に対する窒素酸化物除去特性

結晶構造の異なるアナターゼ型とルチル型の二酸化チタンを用いて材料組成比を変化させた。焼結温度を 800℃とし、組成比を変化させた二酸化チタンとカオリンとで傾斜機能材料を作製し、組成比に対する窒素酸化物の除去特性について実験した。紫外線の照射波長には、365nm を用いた。図6に結果を示す。アナターゼ型とルチル型の配合比が 7:3 の時、最大の窒素酸化物除去特性を示した(13)。

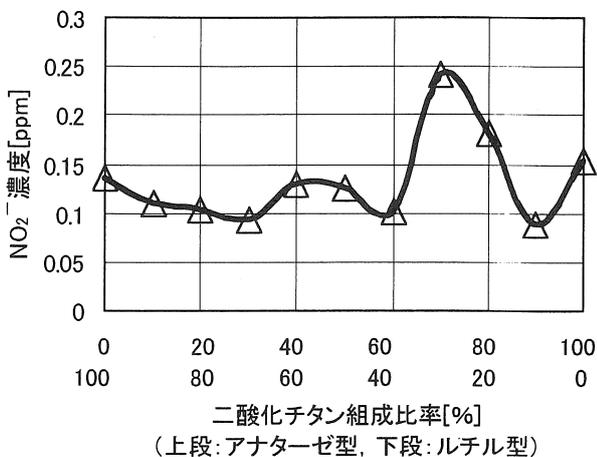


図 6. NO₂⁻濃度の二酸化チタン組成比率依存性
照射波長:365nm, 焼結温度:800℃

7.3 照射波長の違いによる窒素酸化物除去特性

二酸化チタンのアナターゼ型とルチル型の組成比を変え、焼結温度に対する窒素酸化物の除去特性について実験した。紫外線の照射波長の特性も検討するため、紫外線の照射波長には 254nm を用いた。波長 365nm の特性(図6)と比較する。図7に結果を示す。どの組成比でも、800℃の時、最大の窒素酸化物除去特性を示した。また、アナターゼ型とルチル型で最大の窒素酸化物除去特性を示す配合比は 365nm の波長で 7:3, 254nm の波長で 9:1 であった。波長 365nm の方が波長 254nm に比べて、窒素酸化物の除去特性が高い。しかし、光源のエネルギー分布とパイレックス容器の透過率の影響により、異なる結果が見込まれる。

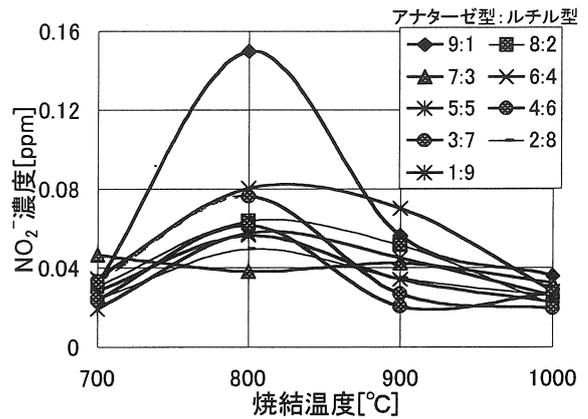


図7. NO₂⁻濃度の焼結温度依存性
変数:二酸化チタン組成比率, 照射波長:254nm

8. まとめ

二酸化チタンと朝鮮カオリンの傾斜機能材料を作製した。湿式積層法を用いることにより、二酸化チタンの安定固着が出来た。作製時の焼結温度が 800℃の時に最大の窒素酸化物除去特性を示した。二酸化チタンのアナターゼ型とルチル型を配合することにより、窒素酸化物の除去特性が向上した。照射波長を変えると、二酸化チタンのアナターゼ型とルチル型の組成比に対する窒素酸化物除去特性が変化した。波長 365nm に比べて 254nm の紫外線照射では、窒素酸化物の除去効果が低下したが、光源の強度とパイレックスガラスの透過率の影響を検討する必要がある。今回のブラックライトによる紫外線照射実験では、材料の窒素酸化物除去特性が得られた。今後、波長域の広い太陽光を用いた窒素酸化物の除去実験を行なうことにより、大気汚染処理材料として産業化しようと考えている。

謝辞

本研究は、本学電気工学科渡辺茂男教授をプロジェクトの代表として進めてきた。逝去された教授に深く感謝の意を捧げる。

参考文献

1) 吉田:「最新光触媒技術」, p.182, 株式会社エヌ・ティー・エス(2000)

- 2) 渡:「光触媒技術の建材への応用 光触媒用酸化チタンの建築分野への応用」, 月刊建築仕上技術 Vol.26, No.306, pp.56-57(2001)
- 3) 比嘉, 渡辺, 林, 内田:「太陽エネルギーの有効利用および傾斜機能材料への影響調査」, 愛知工業大学総合技術研究所研究報告, Vol.1, pp.137-140(1999)
- 4) S. Watanabe, Y. Hobo, N. Hayashi, Y. Uchida, S. Higa, D. Dykes and G. Touchard: "The Electrical and Photocatalysing Properties of a Functionally Graded Material Based on Titanium Oxide", Materials Science Forum, Vol.308-311, pp.555-560 (1999)
- 5) S. Watanabe, Y. Yamada, R. Yamashita, R. Saruwatari, Y.-W. Kim, N. Hayashi, Y. Uchida, D. Dykes and G. Touchard: "Sintering Temperature and Hardness of Functionally Graded Material Based on Titanium Oxide", Proceedings of The 2000 Korea-Japan Joint Symposium on Electrical Discharge and High Voltage Engineering, pp.204-1-4(2000)
- 6) S. Watanabe, R. Yamashita, S. Katoh, N. Hayashi, Y. Uchida, S. Higa, D. Dykes and G. Touchard: "The Crystalline Structure and Electrical Properties of TiO₂-based Functionally Graded Materials", "Functionally Graded Materials in the 21st Century", Edited by K. Ichikawa, (Kluwer Academic Publishers), pp.157-163(2001)
- 7) S. Watanabe, Y. Uchida, N. Hayashi, Y. Uchida, S. Higa, D. Dykes and G. Touchard: "The Photocatalytic Properties of Functionally Graded Materials used for NO_x Removal", Proceedings of The Third International Symposium on Non-Thermal Plasma Technology for Pollution Control, pp.279-282(2001)
- 8) 山下, 加藤, 林, 比嘉, 内田, 渡辺:「アナターゼ型チタン傾斜機能材料の窒素酸化物除去効果」, 平成 13 年度電気学会全国大会講演論文集, No.4, p.1491(2001)
- 9) 比嘉, 渡辺, 内田, 林, 萩野:「傾斜機能材料の基礎研究」, 2001 年秋季第 62 回応用物理学会学術講演会講演予稿集, No.1, p.339(2001)
- 10) 和田, 比嘉, 渡辺, 林, 高木, 古橋, 内田:「チタン傾斜機能材料の光触媒特性」, 2001 年秋季第 62 回応用物理学会学術講演会講演予稿集, No.1, p.339(2001)
- 11) 和田, 萩野, 比嘉, 渡辺, 林, 古橋, 内田:「大気汚染処理用酸化チタン機能性材料の作製」, 2001 年電気学会基礎・材料・共通部門大会講演論文集, p.372(2001)
- 12) 山下, 山田, 加島, 林, 内田, 比嘉, 渡辺:「傾斜機能材料の特性」, 2000 年電気学会基礎・材料・共通部門大会講演論文集, p.419(2000)
- 13) 神野, 山下, 木下, 林, 内田, 渡辺:「チタン傾斜機能材料の焼成温度と硬さ」, 平成 12 年電気関係学会東海支部連合大会講演論文集, p.174(2000)

(受理 平成 14 年 3 月 19 日)