

京大エネ科 ○山末英嗣 京大エネ科[院] 古本 仁
 京大エネ科[院] 後藤弘行 京大エネ科[院] 森本剛嘉
 京大エネ科 奥村英之 京大エネ科 石原慶一

1 緒言

酸化チタンは最も優れた光触媒材料として知られており、現在様々な研究がなされている¹⁾。その一つに、光吸収特性の向上や分解生成物の吸着をねらい、酸化チタンに金属や酸化物といった添加材を混入させることが試みられている^{2,3)}。一方、湿度は光触媒の実際の応用を考える時に重要な要因であるにも関わらず、この影響に関する報告例はほとんどない。そこで本研究では、まず湿度が酸化チタンの光触媒能(NO_x 分解能)にどのような影響を与えるか調査し、また、酸化チタンを銅やシリカとともにメカニカルミリングした場合の光触媒能、およびジルコニアをメカニカルミリングした場合の光触媒能について調査することを目的として研究を進めた。

2 実験方法

2.1 出発試料 本研究では二種類の酸化チタンを用いた。一つは石原産業(株)製ST-01(結晶子径7nm, 純度3N(水分6.7%), アナターゼ型)で、もう一つはフルウチ化学(株)製酸化チタン(300mesh, 純度4N, アナターゼ型)である。以後、前者はI-TiO₂, 後者はF-TiO₂と呼称する。I-TiO₂を用いた実験では、Cu(200mesh, 高純度化学研究所(株)製)を添加材として用いた。F-TiO₂を用いた実験では、アモルファス型シリカ(A-SiO₂, 300mesh, 5N, フルウチ化学(株)製)と石英型シリカ(Q-SiO₂, 250mesh, 3N, 添川理化学(株)製)を添加材として用いた。ジルコニア(純度4N, 単斜晶系)はフルウチ化学(株)製を用いた。

2.2 メカニカルミリング法 本研究では、メカニカルミリングの手段として、自動乳鉢(メノウ乳鉢(120rpm)・メノウ乳鉢(7rpm)), 振動式ボールミル(SUS304 製ボール・容器, 12Hz), 遊星式ボールミル(メノウボール・メノウ容器, 公転速度 150rpm)を用い、試料の乾式磨砕を行った。自動乳鉢では1gの試料、遊星式ボールミルでは8gの試料、振動式ボールミルでは6gの試料を容器に入れてミリングを行った。

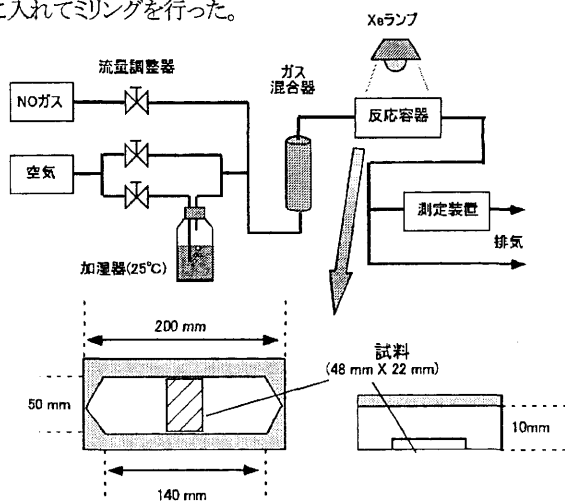


Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus for NO_x decomposition experiments.

2.3 NO_x 分解能測定装置 Fig.1にNO 分解能測定装置の概略図を示す。NO 分解能測定実験では、暗室条件の下、空気中1vol.ppmに希釈したNOガスを流速3ℓ/minで約20min流通させた。定常状態を確認した後、試料にXeランプを平均10W/m²の紫外線強度で照射し、試料下流域に設置したNO_x 濃度測定装置(堀場製作所(株)製APNA-360窒素酸化物濃度測定装置)を用いてNOおよびNO₂ガス濃度を測定した。

NO₂ 分解能測定実験は、上記のNO 分解能測定装置の試料上流部にNO→NO₂変換装置を加えることで行い、NO濃度0.01~0.03ppm, NO₂濃度約1ppmの試験ガスを得た。

2.4 NO_x 分解率評価方法 NO 分解率測定実験では、酸化チタン光触媒によってNOが酸化されNO₂を生成する。そこで本研究では、既存のNO_x 分解能測定試験で用いられているNO 分解率 R_{NO} (式(1))に加え、NO₂生成量を加味したNO_x 分解率 R_{NOx} (式(2))という指標も用いた。

$$R_{NO} = \frac{(NO)_0 - (NO)}{(NO)_0} \times 100 \quad (1)$$

$$R_{NOx} = \frac{(NOx)_0 - (NOx)}{(NOx)_0} \times 100 \quad (2)$$

また、NO₂ 分解実験においてNO₂ 分解能を評価するために、以下のようなNO₂ 分解率 R_{NO2} (式(3))を定義した。

$$R_{NO2} = \frac{(NO_2)_0 - (NO_2)}{(NO_2)_0} \times 100 \quad (3)$$

(NO)₀, (NOx)₀, (NO₂)₀はそれぞれ光照射直前5分間の平均NO, NO_x, NO₂濃度、(NO), (NOx), (NO₂)はそれぞれ光照射後5~10分後の平均NO, NO_x, NO₂濃度である。ここで、NO_x 濃度とはNO濃度とNO₂濃度を加えたものである。

3 実験結果及び考察

3.1 湿度の影響 流通ガスの湿度がNO 分解率に与える影響を調べるため、流通ガスの相対湿度を0, 20, 45および80%と変えてI-TiO₂のNO, NO_x 分解率測定実験を行った。その結果をFig.2に示す。

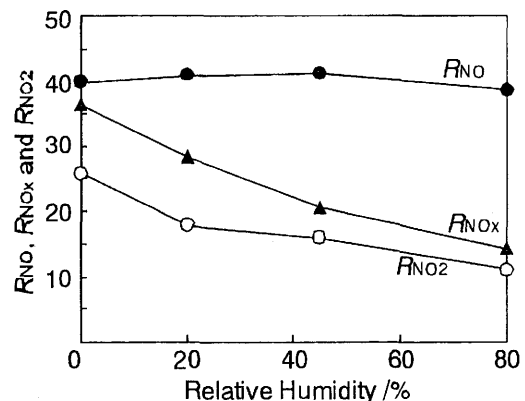


Fig.2 Relation between R_{NO} , R_{NOx} and R_{NO2} and relative humidity for I-TiO₂.

図から分かるように R_{NO} は相対湿度によってほとんど影響を受けないのに対し、 R_{NOx} は相対湿度が増加するにつれ低下することが分かった。そこで、次に NO_2 分解率測定実験を行った。その結果、 R_{NO_2} も相対湿度が増加するにつれ減少した (Fig.2)。以上より、流通ガスの湿度の影響を受けるのは NO_2 の分解反応であることが分かる。この原因を NO_2 の酸化チタンへの吸着能が水分子のそれよりも小さいためと考え、相対湿度 0% の試験ガスを用いて NO 分解率測定実験を行い、 NO ガスの供給を止めた後暗室条件で加湿した空気を流すという実験を行った。その結果、 NO 分解実験中はほとんど NO_2 が生成しなかったが、加湿した空気を流すと NO_2 が発生し、その状態で光照射を行うとさらに NO_2 が発生した。これは NO 分解実験中に発生した NO_2 は酸化チタンに吸着されるが、水分子の吸着能よりも小さいことを意味している。光照射時に再び NO_2 が発生したのは、酸化チタンの光誘起性超親水化作用により水分子の吸着能が増加し、それに押し出されたことが原因と考えられる。

3.2 I-TiO₂ への Cu 添加の影響 酸化チタンに浸漬法で Cu を添加することで NO 分解能が向上した報告があるが⁴⁾、本研究では自動乳鉢によるミリングで Cu の添加 (1~5wt%) を行った。その結果、 NO_2 分解率に関しては Cu 添加量が多いほど大きくなるが、2% 以上添加した場合 NO が生成することも分かった。また NO 分解率の測定結果から、Cu 粉末を添加し 1h ミリングした試料では NOx 分解率の向上が見られ、1wt% 添加した時その効果が最も大きいことが分かった (Fig.3)。これは 1wt% ほどの少量の Cu 添加は光触媒によって励起された電子-ホール対の再結合を阻害するため光触媒の酸化力を向上させるが、それ以上の添加は Cu 自身による NO_2 の還元効果が勝ることが原因と考えられる。

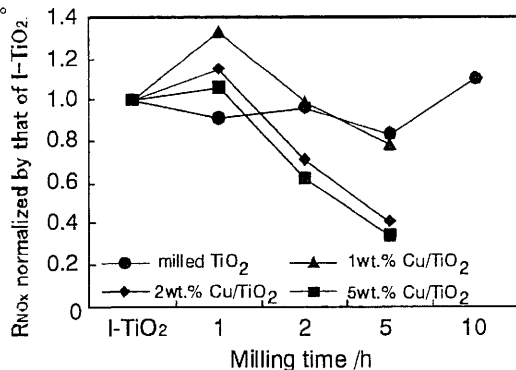


Fig.3 NOx decomposition ratio for Cu added I-TiO₂.

3.3 F-TiO₂ へのシリカ添加の影響 F-TiO₂ にシリカを添加し遊星式ボールミルを用いてミリングしたときの酸化チタンおよびシリカの結晶構造、粒径変化などが NOx 分解率に与える影響を明らかにすることを目的として、研究を進めた。その結果、Fig.4 に示すように試料の NOx 分解率はミリングの初期に大きく低下し、その後シリカ添加量が 1.0wt% 以下の試料についてはミリング時間の経過とともに、 NOx 分解能が回復した。シリカ添加量が 10wt% の試料については回復がみられなかった。 NOx 分解能の低下と回復は、それぞれミリングに伴う結晶性の低下と TiO₂ II 相の発生が原因と考えられる。また、シリカ添加量が増加するにつれて回復がみられなくなったのは、シリカがミリングにより酸化チタン表層に進入し、結晶性を低下させたことが原因と考えられる。また、

A-SiO₂ と Q-SiO₂ を添加した場合で NOx 分解率の低下に差異が生じたことから、添加したシリカの物性の違いが結晶性の低下に影響を与えていると考えられる。

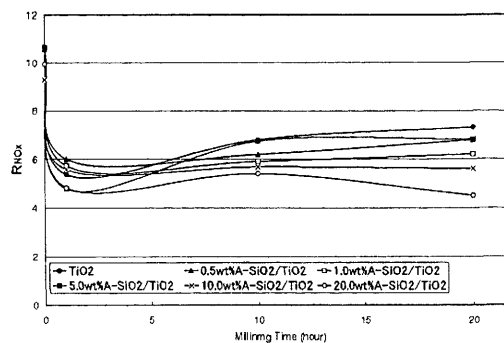


Fig.4 NOx decomposition ratio for silica added F-TiO₂.

3.4 ミリングがジルコニアの光触媒能に与える影響 ジルコニアをミリングしたところ、ミリング時間の経過とともに NO 分解率は低下した (Fig.5)。この原因を結晶性の低下と考え、熱処理を行った。熱処理により結晶性は回復したが、 NO 分解率は回復しなかった。次にミリングした試料を塩酸で酸洗したところ、溶液が黄変し、ミリング容器から鉄が不純物として混入したことが分かった。そこで、溶液が黄変しなくなるまで酸洗を行い、 NO 分解率を測定したが変化はなかった。一方で、初期試料に対し酸洗処理を行ったところ、その NO 分解能は大きく向上した。これはミリングによって混入した鉄は酸洗では取り除くことは困難であることを示唆している。また、酸洗により表面の電子構造や吸着性に何らかの変化が生じた可能性が考えられる。

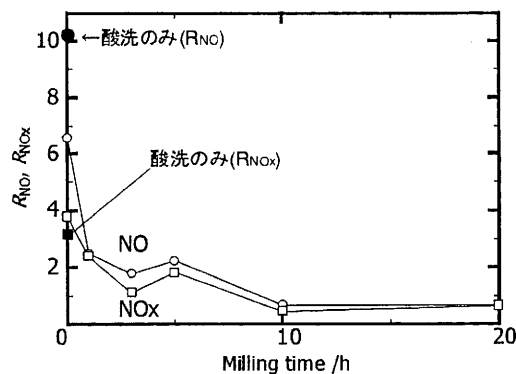


Fig.5 NOx decomposition ratio for milled ZrO₂.

参考文献

- 1) 例えば、竹内浩士、村澤貞夫、指宿堯嗣：光触媒の世界、工業調査会、(1998)
- 2) F. B. Li and X. Z. Li : *Chemosphere* 48 (2002), 1103
- 3) M. Anpo, T. Kawamura, S. Kodama : *J. Phys. Chem.*, 92 (1988), 438
- 4) K. Shiba, H. Hinode and M. Wakihara : *React. Kinet. Catal. Lett.* 58, (1996), 133

謝辞

この研究は独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構による平成 13 年度産業技術研究助成事業費助成金のもとに行った研究である。ここに謝意を表する。