

# 環境浄化セラミックスの開発 (第1報)

## — TiO<sub>2</sub>光触媒タイルによるNO<sub>x</sub>の除去—

山口 知宏 星 幸二 深澤 正芳 久野 徹

Development of Ceramics for Removing Pollutants from Environment (Part I)

— Removal of NO<sub>x</sub> by TiO<sub>2</sub> Photocatalysts Anchored on Tiles —

by

Tomohiro YAMAGUCHI, Koji HOSHI, Masayoshi FUKAZAWA and Toru KUNO

環境浄化セラミックスの開発の一環として、TiO<sub>2</sub>光触媒タイルをゾルーゲル法により作製し、そのNO<sub>x</sub>除去性能について検討したところ、次の結果を得た。ゾルーゲル法によりTiO<sub>2</sub>をタイル表面に固定化することができた。そのコーティング量は回数に比例し、1回につき約0.21g/m<sup>2</sup>ずつ増加した。得られたTiO<sub>2</sub>光触媒タイルに紫外線を照射して、NO<sub>x</sub>除去性能があることを確認した。NO<sub>x</sub>除去性能から、コーティング回数は9回程度、熱処理温度は500℃程度が良いことがわかった。光触媒性能評価装置に設置するタイルの枚数や反応容器の構造を検討し、NO除去率70.0%、NO<sub>x</sub>除去率32.0%の性能を得ることができた。

### 1. まえがき

近年、大都市圏では自動車排出ガスによる窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)汚染が深刻な問題となっており、大気中のNO<sub>x</sub>削減技術の確立が急がれている。

このような状況下で、現在、最も注目されているのが光触媒を用いたNO<sub>x</sub>の除去法である。これは酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)などが持つ光触媒作用を利用して、一酸化窒素(NO)や二酸化窒素(NO<sub>2</sub>)を酸化して、硝酸(HNO<sub>3</sub>)として捕捉、回収することにより、NO<sub>x</sub>を削減しようというものである。現在のところ、TiO<sub>2</sub>などをふっ素樹脂に練り込んだシート状光触媒などについて、大気中のNO<sub>x</sub>除去試験が行なわれ、成果を上げている<sup>1, 2)</sup>。

われわれは、この技術をタイルに応用するため、光触媒機能を有したタイルを作製し、そのNO<sub>x</sub>除去性能について検討した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 タイル基板の作製

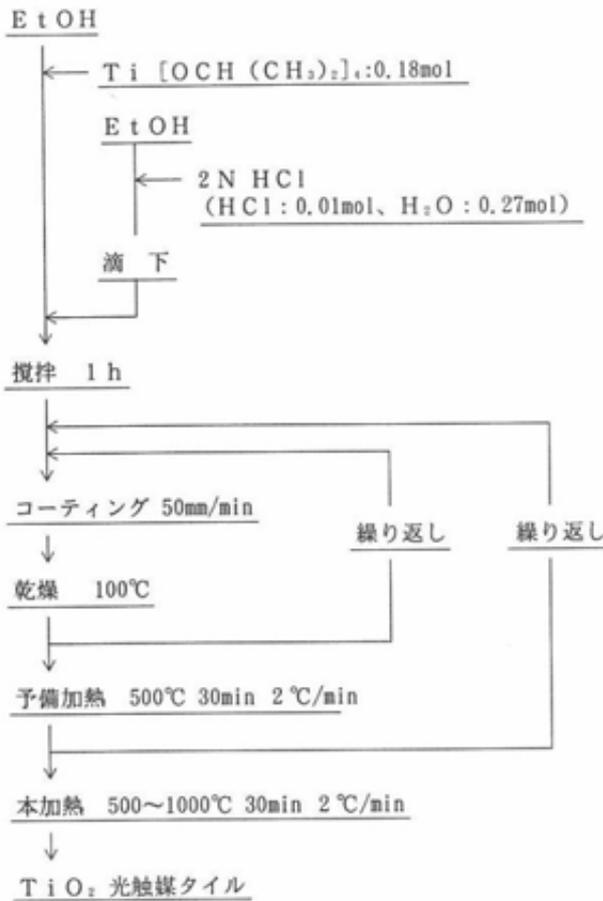
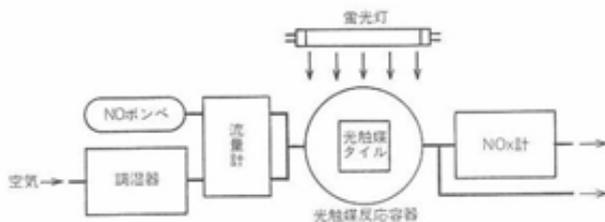
顆粒粉を成形圧20MPaでプレス成形し、焼成温度1250℃、保持時間1時間、昇温速度100℃/hで焼成することにより、7cm角のタイル基板を得た。このタイル基板は、

かさ比重が2.30、吸水率が0.51%、曲げ強度が45.4MPaであった。

#### 2.2 TiO<sub>2</sub>光触媒タイルの作製

TiO<sub>2</sub>光触媒タイルを作製する上で重要なポイントとなるのは、TiO<sub>2</sub>のタイル基板への固定化である。TiO<sub>2</sub>にはいくつかの異なる結晶形があるが、光触媒作用が大きいのは低温で存在するアナターゼであり、高温で生成するルチルは光触媒作用が小さいことが知られている<sup>3)</sup>。このため、固定化にあたっては、通常のタイルの焼成温度よりもかなり低い温度でしか熱処理できないといった制約がある。そこで、TiO<sub>2</sub>のタイル基板への固定化は、比較的容易に低温コーティングが可能な図1に示すゾルーゲル法により行なった。

コーティング液は、チタンテトライソプロポキシド0.18molを含むエタノール溶液に、HCl(HCl:0.01mol、H<sub>2</sub>O:0.27mol)、を添加したエタノール溶液を滴下し、1時間攪拌することにより調製した。この溶液にタイル基板を浸し、50mm/minの一定速度で引き上げた後、100℃で乾燥した。浸漬—引上—乾燥を繰り返すことによりコーティングを重ねたが、5回以上繰り返すとTiO<sub>2</sub>がタイル基板から剥離したため、3回ごとに500℃で熱処理した。最後に、これを500~1000℃の所定温度で、保持時間30分、昇温速度2℃/minで熱処理することにより、TiO<sub>2</sub>光触媒タイルを得た。

図1 TiO<sub>2</sub>光触媒タイルの作製法図2 NO<sub>x</sub>除去性能評価装置の構成

### 2.3 TiO<sub>2</sub>光触媒タイルのNO<sub>x</sub>除去性能の評価

TiO<sub>2</sub>光触媒タイルのNO<sub>x</sub>除去性能の評価試験には、図2に示すような実験装置を用いた。

作製したTiO<sub>2</sub>光触媒タイルを直径25.5cm、高さ4cm、内容積約2ℓの反応容器に入れた。大気から取り入れた空気とポンベから供給された100ppmのNOガスを流量計を用いて混合し、1ppmのNOを含む空気を調製して、これを模擬汚染空気として使用した。容器内にこの模擬汚染空気を1ℓ/minの流量で連続的に流すとともに、容器の上からTiO<sub>2</sub>光触媒タイルに光を照射した。用いた光源はブラックライトと白色蛍光灯の2種類で、いずれ

も15Wである。ブラックライトは最大波長が369nmにあり、白色蛍光灯は400nm以上の可視部に最大波長がある。ブラックライトを2本点灯した場合の360nmにおける光の強度は約4mW/cm<sup>2</sup>であった。光の照射により容器内の温度は若干上昇したものの、反応温度は20±5℃であった。今回の実験では相対湿度の影響は認められなかったが、実験条件を一定とするため、調湿器により相対湿度は一定(75.1%)とした。容器から出てくるNO、NO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>濃度は、化学発光式のNO<sub>x</sub>計により測定した。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 TiO<sub>2</sub>のタイル基板への固定化

熱処理温度が500℃の場合のコーティング回数とコーティング量の関係を図3に示す。コーティング量はコーティング回数に比例して増加し、12回のコーティングでは2.58g/m<sup>2</sup>であった。これはコーティング回数1回につき約0.21g/m<sup>2</sup>ずつ増加したことになる。また、タイル基板の表面積とアナターゼの密度3.89g/cm<sup>3</sup><sup>4)</sup>から求めたみかけの膜厚は、12回のコーティングで0.66μmとなった。このようにコーティングを重ねることにより、TiO<sub>2</sub>のタイル基板へのコーティング量を増やすことができ、膜厚の制御が可能である。

タイル基板及びTiO<sub>2</sub>光触媒タイル表面の走査電子顕微鏡による観察結果を写真に示す。タイル基板(A)は表面が凸凹しており、所々に深い穴が認められた。これは、プレス成形した際に顆粒粉間にできた隙間が穴として残ったものと思われる。一方、TiO<sub>2</sub>光触媒タイル(B)の表面は一部に亀裂があるものの、全体に滑らかであった。タイル基板の穴の部分はコーティング液がたまりやすく、亀裂ができやすいものと思われる。しかし、このTiO<sub>2</sub>薄膜は手で擦ったくらいでは剥離せず、強固に付いているものと思われる。

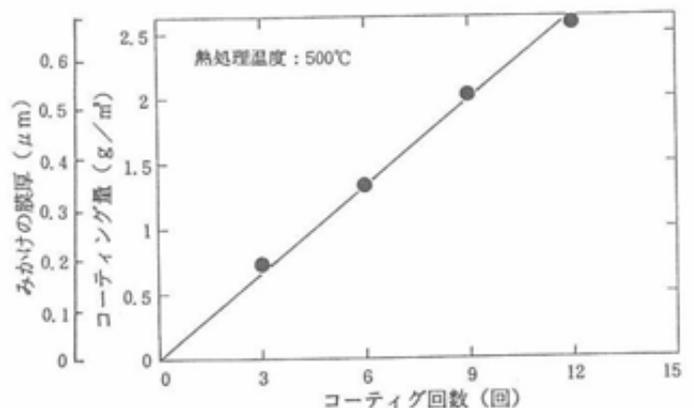


図3 コーティング回数とコーティング量(みかけの膜厚)の関係

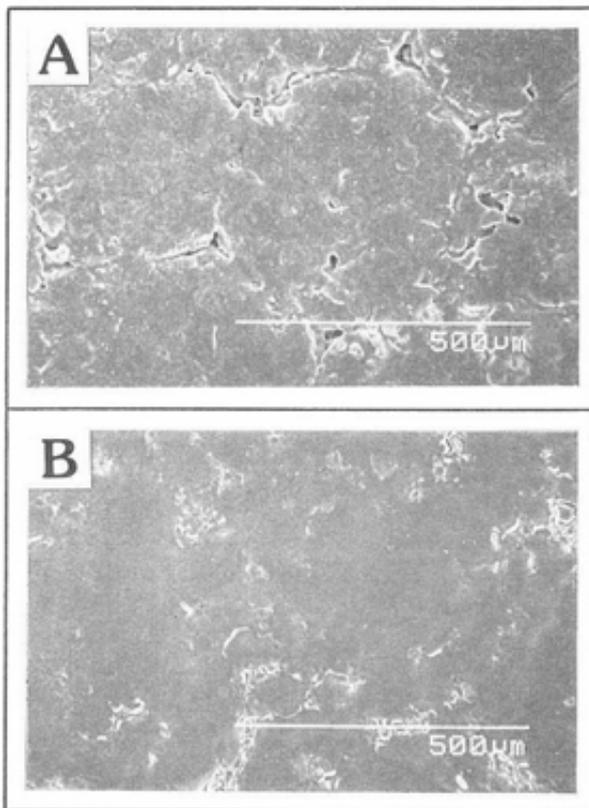


写真 タイル基板及びTiO<sub>2</sub>光触媒タイルのSEM写真  
A:タイル(基板) B:TiO<sub>2</sub>薄膜 (12回コーティング)

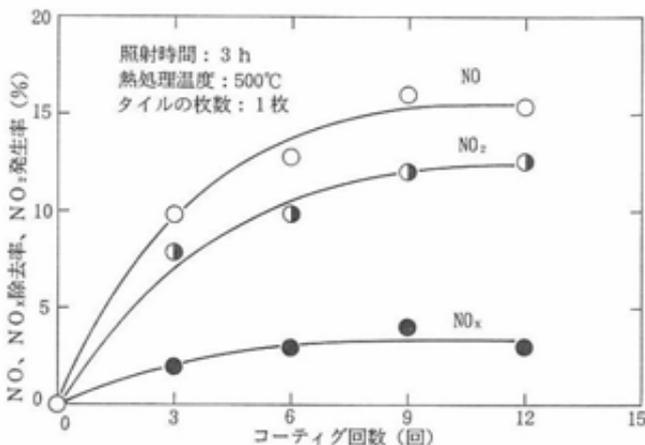


図4 コーティング回数とNO、NO<sub>x</sub>除去率、NO<sub>2</sub>発生率の関係

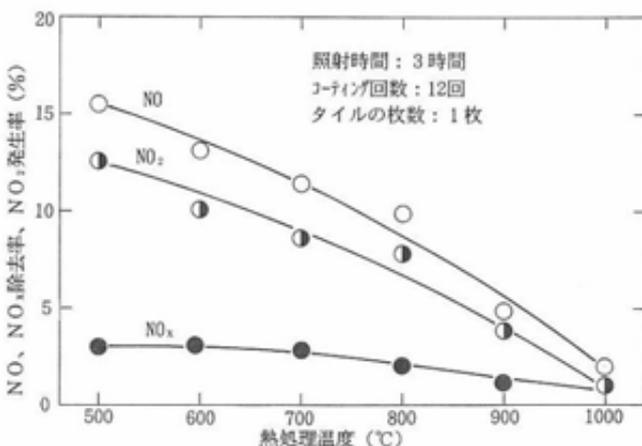


図5 熱処理温度とNO、NO<sub>x</sub>除去率、NO<sub>2</sub>発生率の関係

### 3.2 TiO<sub>2</sub>光触媒タイルによるNO<sub>x</sub>除去

TiO<sub>2</sub>光触媒タイルに光を照射するとNO、NO<sub>x</sub>濃度はともに直ちに減少し、光の照射を止めると元の濃度に戻ることから、作製したTiO<sub>2</sub>光触媒タイルにNO<sub>x</sub>除去性能があることを確認した。なお、光照射中にはNO<sub>2</sub>の発生が認められた。また、このNO<sub>x</sub>除去試験に使用したTiO<sub>2</sub>光触媒タイルを蒸留水で洗浄し、その洗浄水をイオンクロマトグラフィーで分析すると除去したNO<sub>x</sub>のおよそ96%に相当するNO<sup>3-</sup>が検出された。これらのことから、光の照射によりNOはNO<sub>2</sub>を経てHNO<sub>3</sub>になり、TiO<sub>2</sub>の表面に捕捉されたものと考えられる。TiO<sub>2</sub>光触媒タイルは使用することにより性能が低下したが、水洗することでNO<sub>x</sub>除去性能はほぼ完全に回復した。

### 3.3 コーティング回数とNO<sub>x</sub>除去

コーティング回数とNO、NO<sub>x</sub>除去率、NO<sub>2</sub>発生率の関係を図4に示す。これらの値はいずれも光照射後3時間のものである。NO、NO<sub>x</sub>除去率、NO<sub>2</sub>発生率はともにコーティング回数の増加にともない増加したが、コーティング回数が9回以上ではあまり変化はなかった。これはNO→NO<sub>2</sub>→HNO<sub>3</sub>の変化が表面近傍で起こるため、膜の内部は反応にあまり寄与しないものと思われる。したがって、コーティング量を多くしてもNO<sub>x</sub>除去性能は向上せず、コーティング回数で9回程度、コーティング量で2g/m<sup>2</sup>程度、みかけの膜厚で0.5μm程度で十分である。

### 3.4 熱処理温度とNO<sub>x</sub>除去

熱処理温度とNO、NO<sub>x</sub>除去率、NO<sub>2</sub>発生率の関係を図5に示す。NO、NO<sub>x</sub>除去率、NO<sub>2</sub>発生率はともに熱処理温度の増加にともない減少する傾向にあった。また、このときのTiO<sub>2</sub>光触媒タイルのX線回折図を図6に示す。500°Cですでにアナターゼが生成しており、熱処理温度の増加にともない、アナターゼのピークは増

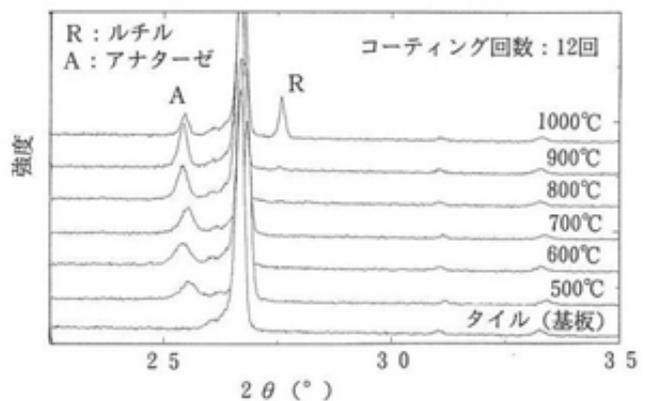


図6 光触媒タイル表面のX線回折図

加した。1000℃でルチルが生成し始めると、アナターゼのピークは小さくなった。アナターゼは結晶性が良いほど、光触媒活性は高いことが知られているが、今回はそのような結果にはならなかった。これは熱処理の際にタイル基板に含まれるナトリウムなどの成分が膜中に拡散し、TiO<sub>2</sub>の光触媒としての機能を低下させているためと思われる。したがって、熱処理温度はなるべく低温であることが望ましいが、400℃以下では未燃焼の有機物が膜中に残り、茶色に変色したり、剥離しやすいなどの欠点があるため、500℃程度が適当であると思われる。

### 3.5 TiO<sub>2</sub>光触媒タイルの枚数とNO<sub>x</sub>除去

TiO<sub>2</sub>光触媒タイルの枚数とNO、NO<sub>x</sub>除去率、NO<sub>2</sub>発生率の関係を図7に示す。装置の構造上、枚数を増やしたときに、それぞれのタイルに照射される光の強度は等しくないものの、NO、NO<sub>x</sub>除去率、NO<sub>2</sub>発生率ともに枚数が増加するほど増加する傾向にあり、7枚のときでNO除去率は45.5%、NO<sub>x</sub>除去率は21.8%であった。このことから、タイルの枚数を増やし、NOとの接触面積を増やすことはNO<sub>x</sub>除去に有効であることがわかった。

次に、反応容器のガスの入口と出口にそれぞれガラス製の邪魔板を入れ、NO<sub>x</sub>除去効率の変化をみた。NO、NO<sub>x</sub>濃度の経時変化を図8に示す。邪魔板を入れた場合の光照射3時間後におけるNO除去率は70.0%、NO<sub>x</sub>除去率は32.0%となり、邪魔板を入らなかった場合に比べて増加した。邪魔板を入れることにより、NOガスは容器内で十分攪拌され、NOとの接触時間が増加したため、NO<sub>x</sub>除去性能が向上したと思われる。このことから、TiO<sub>2</sub>光触媒タイルとNOガスの接触時間を増やすことは、NO<sub>x</sub>除去性能を向上するのに有効であると考えられる。

### 3.6 光源の種類とNO<sub>x</sub>除去

光源の種類とNO、NO<sub>x</sub>除去率、NO<sub>2</sub>発生率の関係を図9に示す。蛍光灯よりブラックライトが、また、1本より2本の方が光触媒活性が高かった。光の強度は大きい方がNO除去性能が高いが、同時にNO<sub>2</sub>が発生するため、トータルのNO<sub>x</sub>除去率はほとんど関係ないことがわかった。

NO<sub>2</sub>は有害物質なため、その発生を押さえる光触媒の開発が検討課題として残った。さらに光触媒活性の持続時間が1日程度であるため、その持続性向上も課題である。一方、白色蛍光灯で光触媒効果が認められたので、室内でも使用可能なことを示しており、悪臭物質除去などへの応用が期待できる。

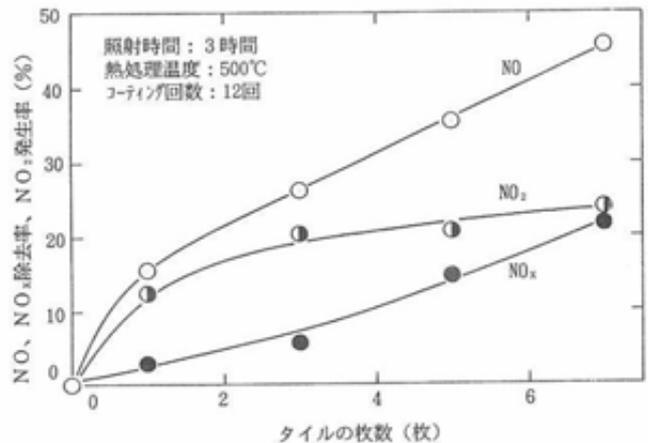


図7 タイルの枚数とNO、NO<sub>x</sub>除去率、NO<sub>2</sub>発生率の関係

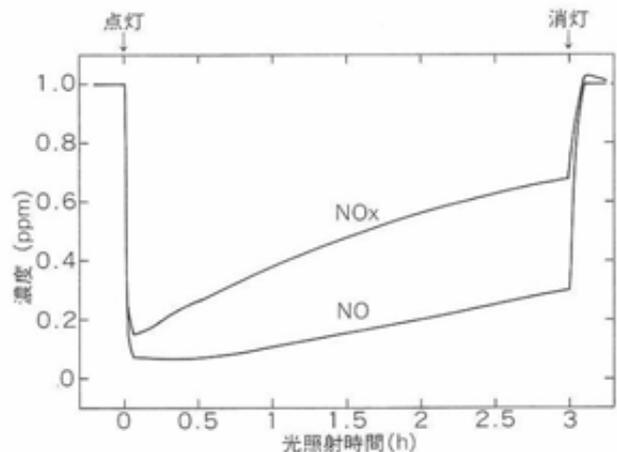


図8 光触媒タイルのNO<sub>x</sub>濃度の経時変化

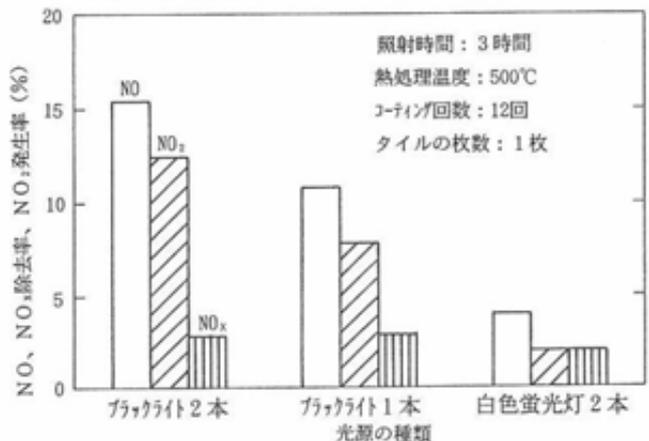


図9 光源の種類とNO、NO<sub>x</sub>除去率、NO<sub>2</sub>発生率の関係

## 4. まとめ

- (1) ゼルゲル法によりTiO<sub>2</sub>をタイル基板に固定化することができた。コーティング量はコーティング回数に比例し、コーティング1回につき約0.21g/m<sup>2</sup>ずつ増加した。
- (2) 得られたTiO<sub>2</sub>光触媒タイルにはNO<sub>x</sub>除去性能があることを確認した。
- (3) コーティング回数の増加にともない、NO<sub>x</sub>除去性能は向上したが、コーティング回数が9回以上ではあ

- まり変化がなかった。コーティング回数は9回程度で十分であることが分かった。
- (4) 熱処理温度の増加にともない、NO<sub>x</sub>除去性能は低下した。熱処理温度は500℃程度が良いことが分かった。
- (5) TiO<sub>2</sub>光触媒タイルの枚数の増加にともない、NO<sub>x</sub>除去性能は向上した。また、邪魔板を入れることにより、NO<sub>x</sub>除去性能はさらに向上した。このときの光照射3h後におけるNO除去率は70.0%、NO<sub>x</sub>除去率は32.0%であった。NO<sub>x</sub>除去性能の向上に、NOガスとの接触面積や接触時間を増加させるのが有効であることが分かった。

- (6) 白色蛍光灯よりブラックライトが、また、1本より2本の方が触媒活性は高いが、同時にNO<sub>2</sub>が発生するため、トータルのNO<sub>x</sub>除去率はほとんど変わらなかった。

## 文 献

- 1) 指宿堯嗣, 工業材料, 41, 59~64(1993).
- 2) 竹内浩士, NIREニュース, 8, 1~6 (1995).
- 3) 佐藤真理, 光が関わる触媒化学, 日本化学会編, 学会出版センター(1994)p. 110.
- 4) ファインセラミックス事典, ファインセラミックス事典編集委員会編, 技報堂出版(1987)p. 317.