

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 18 日現在

機関番号：32660

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2010～2011

課題番号：22810018

研究課題名（和文） アンモニア及びアミン高速分解のための光触媒反応場の設計

研究課題名（英文） Design of Photocatalytic Reaction Field for Decomposition of Gaseous Ammonia or Amine

研究代表者

柳田 さやか（YANAGIDA SAYAKA）

東京理科大学基礎工学部材料工学科 助教

研究者番号：40579794

研究成果の概要（和文）：アンモニアは動植物の腐敗、排泄物の分解等によって生じる悪臭物質であり、高濃度であれば健康被害をもたらす。本研究では固体酸の一種であるタングストリン酸を光触媒酸化チタン上に担持することで、塩基性のアンモニアガスを光触媒の表面に効果的に吸着する光触媒を作製した。この材料は酸化チタン単体の 3.5 倍のアンモニア吸着能を示し、従来は分解に時間のかかったアンモニアガスを効果的に捕集し、分解することができると期待される。

研究成果の概要（英文）：Gaseous ammonia has a characteristic pungent odor and its high concentration gas is harmful for human health. In this work, the composite photocatalysts which consist of  $\text{TiO}_2$  and tungstophosphoric acid as a solid acid were prepared and their adsorption and photocatalytic decomposition properties against gaseous ammonia were investigated. The composite exhibited 3.5 times of ammonia adsorption capacity larger than that of  $\text{TiO}_2$ . The decomposition rate of ammonia by the composite was almost the same of that of  $\text{TiO}_2$  however the amount of ammonia on the composites were largely decreased

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,260,000	378,000	1,638,000
2011 年度	1,160,000	348,000	1,508,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,420,000	726,000	3,146,000

研究分野：

科研費の分科・細目：

キーワード：

## 1. 研究開始当初の背景

アンモニア( $\text{NH}_3$ )は動植物の腐敗、排泄物の分解等によって生じる悪臭物質である。人の検知閾値は 0.1 ppm と非常に低く、日本国内では悪臭防止法で規定濃度が定められている(5 ppm)。また高濃度では呼吸器への障害を起こすため、作業環境濃度は

25ppm とされている。病院や老人ホーム、動物実験室等ではしばしばアンモニアの臭気が問題となっており、生活環境からのアンモニアの迅速な除去が求められている。気相中アンモニアの除去方法としてはスクラバの設置が有効であるが、装置が大規模になることからごみ処理場等の大規模事業

所での採用に留まっている。また一般に脱臭に使われる活性炭は、物理吸着が主であることから極性の大きなアンモニアには適さないため、中小規模のアンモニア除去には光触媒やオゾンなどを用いた分解が有望であると考えられる。

酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )光触媒は気相中の有害物質の除去に使用される。 $\text{TiO}_2$ 光触媒はトルエン等の揮発性有機物質(VOC)の除去に関して多くの実績があるほか、 $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ 等の有害な無機ガスも無害な $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ まで酸化することが知られている。しかし、希薄なガスに関しては分解が物質拡散律速となりやすく、分解に時間がかかることが問題である。このことから、悪臭物質のような少量でも問題になるガスの迅速な除去には、光触媒と吸着剤との複合化が有効であると考えられる。アンモニアや、同じく悪臭物質として知られるアミン系の化合物(トリエチルアミン等)の塩基性の悪臭物質には、酸化チタンと固体酸を複合化することによる対応が効果的であると考えられる。

## 2. 研究の目的

- (1)酸化チタン光触媒と固体酸の一種であるタングストリン酸を複合化させ、塩基性のアンモニア及びアミン系化合物を効果的に吸着・分解する光触媒を作製する。
- (2)希薄アンモニアの分解を評価できる実験系を確立する

## 3. 研究の方法

### (1)酸化チタン-タングストリン酸の複合化

固体酸の一種であるタングストリン酸( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{PW}_{12}$ )を酸化チタン上に担持した固体酸-酸化チタン複合体を、固体酸の担持量を変えて作製した。蒸留水 200 ml にタングストリン酸 50, 120 または 200 mg を溶解させ、pH を塩酸で 1.5 に調整した。この溶液に酸化チタン(アナターゼ)粉末 4 g を加えて 24 時間攪拌したのち、吸引ろ過によって固液分離を行った。得られた白色粉末を pH=1.5 の塩酸で洗浄したのち、 $100^\circ\text{C}$  で 24 時間乾燥させて複合体を得た。複合体の化学状態を FT-IR で、表面組成を XPS で、比表面積を窒素吸着法で評価した。また、複合体のアンモニア吸着量を比色法により分析した。

### (2)アンモニア分解能の評価

パーミエーターで発生させた濃度 20ppm のアンモニアガスを用いて、室温におけるアンモニア吸着量と光触媒分解活性の評価を行った。容量 36 L のアクリル製容器に複合

体 500 mg を入れ、20 ppm アンモニアガスを 24 時間流通させた。その後容器を閉じて閉鎖系とし、試料に紫外光を照射して反応容器内のアンモニア濃度の変化を調べた。分解反応後は光触媒を取り出して水で洗浄し、洗浄水を比色分析法又はイオンクロマトグラフにより測定することで分解物を調査した。

## 4. 研究成果

XPS によって測定した複合体表面のタングステン/チタンの組成比を図 1 に示す。複合体表面上のタングステン量は酸化チタンに加えたタングストリン酸の量と線形関係を示した。

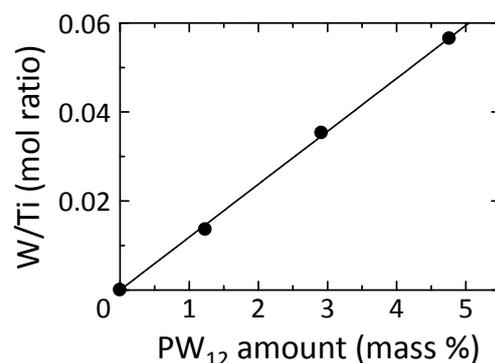


図 1 複合体表面のタングステン/チタン組成比

また複合体のラマン測定より、タングストリン酸は複合体上で構造を保持していることが示唆された。複合体及び単体の酸化チタン粉末の常温における吸着アンモニア量と、比表面積を図 2 に示す。

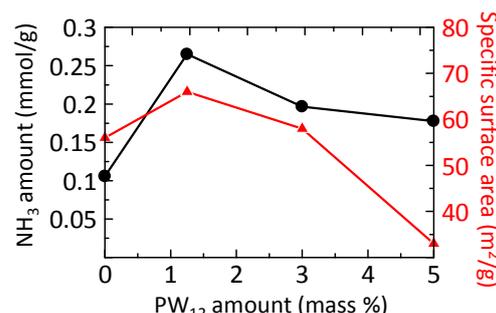


図 2 タングストリン酸-酸化チタン複合体と酸化チタン単体のアンモニア吸着量及び比表面積

タングストリン酸を 1 mass% 添加して複合化した場合、固体酸量が酸化チタン単体と比較して約 3.5 倍に増加した。しかしタングストリン酸を 5 mass% 添加した場合には固体酸量は減少した。タングストリン酸担持量の増加に伴う比表面積の減少が固体酸量減少の原因であると考えられる。室温でアンモニアガ

スの吸着量を評価した結果、固体酸測定の場合と同様に複合体試料でアンモニアの吸着量が多い傾向が見られた。20 ppm アンモニアガス 24 時間流通後の紫外光照射によるアンモニア濃度の変化を図 3 に示す。

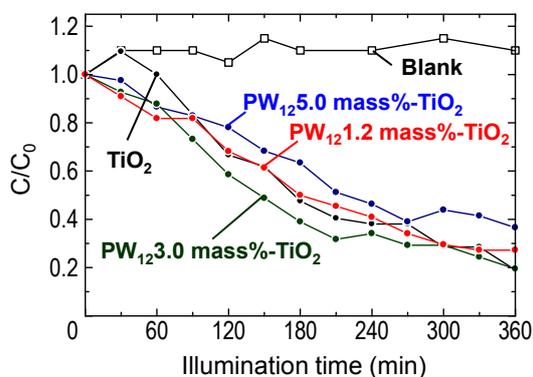


図 3 紫外光照射時のアンモニア濃度の変化

酸化チタン単体試料では光照射直後にアンモニアの脱着が僅かに見られたが、複合体ではこのような挙動は示さなかったことから、アンモニアは複合体表面に強く吸着していると考えられる。複合体試料はアンモニアを飽和吸着した状態から、酸化チタン単体とほぼ同程度の速さで容器内のアンモニアを除去できることが分かった。また、光照射前と照射 6 時間後に試料表面に吸着していたアンモニアの量を図 4 に示す。

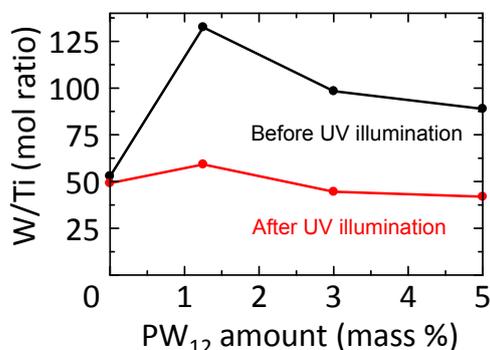


図 4 試料上のアンモニア吸着量の変化

この結果から、複合体試料では光照射後に吸着アンモニア量が顕著に減少していることが分かった。引き続き詳細な検討が必要だが、複合体は酸化チタン単体試料よりも表面吸着したアンモニアを効果的に分解・除去出来る可能性が示された。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 3 件)

1, Sayaka Yanagida, Atsuo Yasumori<sup>1</sup>, Tsuyoshi

Ochiai and Akira Fujishima,  
“Photocatalytic Decomposition of Gaseous Ammonia by TungstenBased Polyoxometalate-TiO<sub>2</sub> Composites”, The 16th International Conference on TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Fundamentals and Applications (TiO<sub>2</sub>-16), November 9, 2011, San Diego, California

2, 柳田 さやか, 「酸化チタンの複合化による高機能化光触媒とセンサ材料の作製」日本セラミックス協会関東支部若手発表会, 2011 年 2 月 4 日, 早稲田大学

3, 柳田 さやか, 安盛敦雄, 「固体酸-酸化チタン複合化光触媒による気相中のアンモニア分解」日本セラミックス協会基礎科学討論会, 2012 年 1 月 12 日

4, 柳田 さやか, 安盛敦雄, 「タングストリン酸-酸化チタン複合体によるアンモニアの光触媒分解」日本セラミックス協会 2012 年年会, 2012 年 3 月 21 日,

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

柳田 さやか (YANAGIDA SAYAKA)  
東京理科大学・基礎工学部・材料工学科・助教  
研究者番号：40579794

### (2) 研究協力者

安盛 敦雄 (YASUMORI ATUSO)  
東京理科大学・基礎工学部・材料工学科・教授  
研究者番号：40182349

落合 剛 (OCHIAI TSUYOSHI)  
財団法人神奈川科学技術アカデミー・重点研究室光触媒グループ・常勤研究員  
東京理科大学・総合研究機構  
エネルギー・環境光触媒研究部門・客員研究員  
日本工業大学・非常勤講師  
研究者番号：60514114