

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24710090

研究課題名(和文) 屋内環境におけるアンモニアの迅速な除去を可能にする光触媒材料の開発

研究課題名(英文) Development of photocatalyst for rapid removal of ammonia from indoor air

研究代表者

柳田 さやか (YANAGIDA, Sayaka)

独立行政法人物質・材料研究機構・高分子材料ユニット・NIMSポスドク研究員

研究者番号：40579794

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：大気環境中のアンモニアを効果的に吸着・除去する光触媒の作成を目的とし、酸化チタン表面への固体酸性の付与 多孔質ガラスファイバクロス(GFC)の作製と表面への酸化チタンの固定化 を行った。固体酸性を付与した酸化チタンはアンモニアを効果的に吸着したが、紫外光照射後に未処理の酸化チタンの方が分解物である硝酸イオンを多く生じていたことから、固体酸性の付与はアンモニア分解反応の促進には大きな効果がないことが示唆された。一方、GFCは酸処理により表面にミクロ孔を生じ、吸着能が飛躍的に向上した。多孔化GFC上に酸化チタンをコーティングした材料は2-プロパノールの吸着・分解において優れた性能を示した。

研究成果の概要(英文)：In this work, solid acid-TiO₂ composites and TiO₂ coated porous glass fiber clothes were prepared for effective adsorption and photocatalytic decomposition of ammonia in air environment. The solid acid-TiO₂ composites were adsorbed ammonia effectively. However more NO₃⁻, a product of ammonia decomposition, was detected from the non-treatment TiO₂ compared with acid-TiO₂ composites. It is indicated that the solid acid-TiO₂ composite is not effective to enhance the photocatalytic decomposition of ammonia. TiO₂ coated porous glass fiber clothes were prepared by acid treatment of E-glass fiber clothes and subsequent dip-coating of TiO₂. The TiO₂-coated porous glass fiber clothes exhibited higher adsorption capabilities and high photocatalytic decomposition activities against 2-propanol than TiO₂-coated nonporous glass fiber clothes.

研究分野：大気・水環境の酸化チタン光触媒による浄化及び界面・コロイド科学に基づいたセラミックスプロセスング

キーワード：光触媒 酸化チタン アンモニア 多孔質材料 環境材料 大気浄化 固体酸

1. 研究開始当初の背景

アンモニア(NH₃)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)。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、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(TiO₂)光触媒は紫外光を受けると活性なラジカル種を表面に生じ、周囲の物質を分解する性質を持つことから気相中の有害物質の除去に使用される。ところが、TiO₂光触媒によるアンモニア分解の学術的な研究例は非常に少ない。この原因として、ガスクロマトグラフィ・IR分析等の一般的な分析方法では低濃度アンモニアの分析が困難であることが挙げられる。従って、アンモニアを効果的に除去する材料を開発する一方で、分解能力や分解生成物の評価方法についても検討する必要がある。

2. 研究の目的

本研究では室内環境のアンモニアを効果的に吸着・分解する光触媒の作製と、その評価方法について検討した。具体的には実環境での使用を念頭に置いて、①固体酸修飾光触媒の作製と低濃度アンモニアを用いた吸着・分解活性調査 ②フィルタ状多孔質担体への光触媒の固定化を行いアンモニアが低濃度で発生するような状況においても高い吸着・分解活性を示す光触媒材料を開発することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 固体酸性を付与した TiO₂ 光触媒によるアンモニアの吸着及び分解

以下に示す方法で TiO₂ 表面を修飾して固体酸性を付与することにより、アンモニアの吸着能を向上させた光触媒を作製した。

① タングステン酸-酸化チタン複合体(WO₃-TiO₂)の作製

メタタングステン酸アンモニウム 0.41 g を希塩酸 200 ml に溶解させ、TiO₂(アナターゼ)粉末を 10 g 加えて pH を 1.5 に調整した後 24 時間攪拌し、その後洗浄を行って 100°C で乾燥させて WO₃-TiO₂ 複合体粉末を得た。

② 硫酸処理酸化チタン(SO₄-TiO₂)の作製

TiO₂粉末(アナターゼ)5.2 g を 2-propanol 中で懸濁させ、そこに 1 mol/L の硫酸を 6.4 ml 加えて 4 時間攪拌後吸引濾過し、洗浄・乾燥の後 SO₄-TiO₂ 複合体粉末を得た。

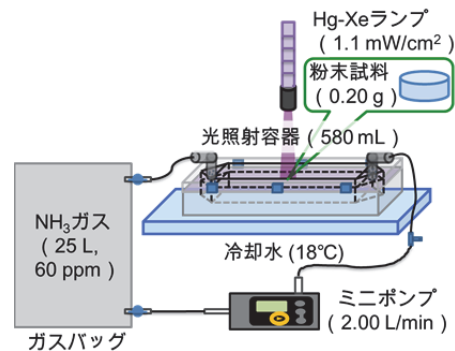


Fig. 1 アンモニア分解装置の概略

作製した 2 種類の複合体及び未処理 TiO₂ の固体酸性をアンモニア昇温脱離法にて評価した。Fig. 1 に示すような閉鎖循環系の実験装置を構築して 2 L/min でアンモニアガスを流通させながら 18 時間の暗所保持及び紫外線照射により吸着と分解の挙動を調べた。系内のガス濃度の評価には検知管法を用いた。また一定時間分解を行った後に、試料を蒸留水で洗浄し、洗浄液中のアンモニア、硝酸イオン量を測定することで分解生成物についても調査を行った。

(2) TiO₂ 光触媒のフィルタ状多孔質担体への担持

粉末の状態の光触媒は比表面積が大きく高活性ではあるが、反応後に分離操作が必要となるため、実環境で使用するには担体に担持することが必要である。大きな反応面積を確保するために、担体には強度や成型性と共に、高比表面積であること、また透光性があることが求められる。本研究では一般に E-ガラスと呼ばれる低アルカリ組成のガラスファイバを織ってつくられたガラスファイバクロス(GFC)を酸性溶液中で水熱処理することにより多孔質の光触媒担体を作製した。GFC は表面の有機物を取り除くため 500°C で加熱処理を行なった後、オートクレーブ中で 1 mol/L の塩酸を用いて 95°C で 30, 60, 90, 120 分間水熱処理を行い、多孔化した。洗浄した水熱処理 GFC はエタノールで溶媒置換後に乾燥させ、TiO₂ の 2-propanol 分散液を用いてコーティングし、500°C で 2 h 熱処理を行った。得られた TiO₂-多孔質 GFC 複合体を用いて、気相中での吸着・分解特性を 2-propanol を用いて評価した。300 ppm の 2-propanol と試料を反応容器に密封し、1 時間暗所に保持して 2-propanol を吸着させた後、ブラックライトランプを 0.30 mW/cm² (365 nm) の強度で 5 時間照射し、その間の有機物及び CO₂ の濃度変化をガスクロマトグラフィにより評価した。

4. 研究成果

(1) 固体酸性を付与した TiO₂ 光触媒によるアンモニアの吸着及び分解

作製した複合体を Raman 分光法と FT-IR 測定により評価したところ、WO₃-TiO₂ では、W-O に由来するピークが複合体で観察されたことから、TiO₂ 表面にタングステン酸が存在することが明らかになった。また、SO₄-TiO₂ に関しては、硫酸根に由来するピークが観察されたことから複合体を確認した。次に、アンモニア昇温脱離法によって得られた TPD スペクトルを Fig. 2 に示す。複合体では、それぞれ高温側に未処理 TiO₂ には見られないショルダーが観察されたことから、TiO₂ 表面への固体酸性の付与に成功したと考えられた。

次に、アンモニアの吸着・分解実験における気相中のアンモニア濃度変化を Fig. 3 に示す。系内のアンモニアはまず試料への吸着によって大幅に減少したが吸着量には試料ごとに大きな違いがあり、暗所保持中の吸着によるアンモニア除去効率は SO₄-TiO₂ > WO₃-TiO₂ > 未処理 TiO₂ の順に大きかった。また、紫外線の照射を始めてからの気相におけるアンモニア減少は TiO₂ 単体の試料において最も早かった。反応終了後の試料の洗浄液の分析によって得られた NO₃⁻、NH₄⁺ の値を Fig. 4 に示す。未処理 TiO₂ 試料において分解生成物である NO₃⁻ の溶出量は最も多く、他の試料では少なかった。これらの結果から、固体酸性を付与した TiO₂ 光触媒については吸着能力に優れたものの、分解活性としては未処理のものよりも優れると判断することはできないことが分かった。

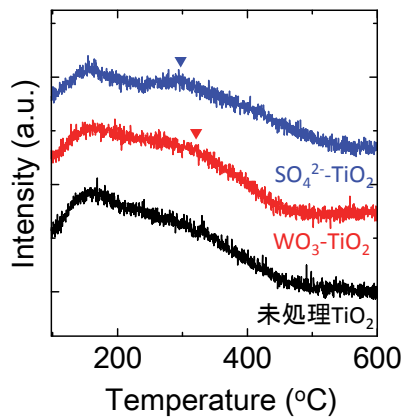


Fig. 2 未処理 TiO₂ 及び複合体のアンモニア昇温脱離スペクトル

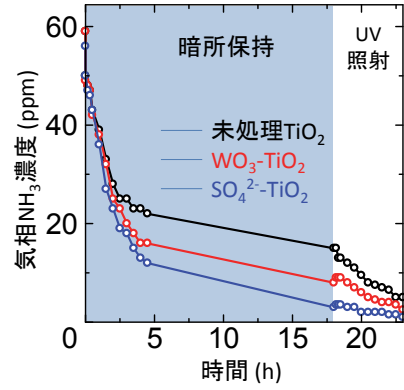


Fig. 3 未処理 TiO₂ 及び複合体によるアンモニアの吸着・分解挙動

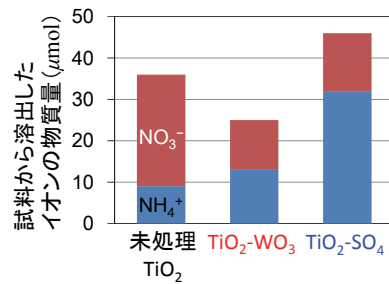


Fig. 4 紫外線照射後の試料から溶出した NO₃⁻ 及び NH₄⁺ の物質質量

(2) TiO₂ 光触媒のフィルタ状多孔質担体への担持

GFC の水熱処理・及びその後の TiO₂ コーティングによる比表面積の変化を Fig. 5 に示す。これより、水熱時間が増加するほど多孔化が進行すること、また TiO₂ コーティングによって殆ど比表面積は変化しないことが分かった。また細孔径の分析より、孔の直径は溶解時間によって大きく変化しないこと、また GFC 表面に生じた細孔は 2 nm 以下のマイクロ孔であることが明らかになった。細孔径が 2 nm 以下であるのに対し、TiO₂ 粒子の一

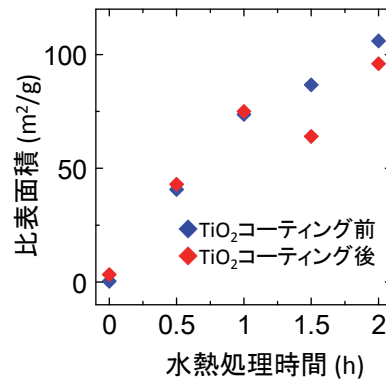


Fig. 5 GFC の水熱処理時間と比表面積の関係

次粒径は 6-7 nm 程度なので、TiO₂ 粒子は細孔の内部まで入り込まず、GFC の外部表面に存在していると考えられた。

GFC の溶解による組成変化を蛍光 X 線分析により評価した結果を Table 1 に示す。塩酸中での水熱処理により、E ガラス組成中の CaO、Al₂O₃、B₂O₃ 等が溶け出す一方、SiO₂ の含量が増加した。E ガラスファイバは作製時にマイクロレベルでの相が進行している(J.B. Donnet et al. *Glass Technol.*, **16**, 139, 1975) と言われている。水熱処理の進行に伴って GFC の表面から SiO₂ を主とした相を残して他の成分を多く含む相が溶解していくため、このような組成変化が起こると考えられた。水熱処理後の GFC は乾燥時に表面に多くのクラックが生じる問題があったが、本研究では乾燥時にエタノールに溶媒交換を行なうことにより、クラックの発生を大幅に抑制することに成功した。

Table1. GFC の水熱処理による組成変化

水熱処理 (h)	組成比 (mass%)					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	CaO	MgO	Others
0.0 h	51	14	5.5	27	1.3	1.2
0.5 h	60	12	2.0	24	1.1	0.9
1.0 h	62	11	1.8	23	0.98	1.2
1.5 h	65	11	1.7	21	0.98	0.32
2.0 h	67	8.9	1.6	20	0.82	1.7

次に、1 時間の水熱処理によって作製した TiO₂-多孔質 GFC と TiO₂-未処理 GFC 複合体を用いて行った 2-propanol の分解実験の結果を Fig. 6 に示す。TiO₂-未処理 GFC 試料では 1 時間の暗所保持後、200 ppm の 2-propanol が反応容器内に残存していたが、TiO₂-多孔質 GFC 試料では、水熱処理時間に関わらずほぼ全ての 2-propanol を試料が吸着した。また、2-propanol の分解に伴い、TiO₂-未処理 GFC 試料では分解反応の中間生成物であるアセトンの濃度が徐々に増加したが、多孔質 GFC 試料では気相中でのアセトン濃度は非常に低かった。これらの結果は、多孔質 GFC の高い吸着能力を表していると考えられた。各サンプルの比表面積、分解実験中に生じたアセトンの最大濃度、分解反応の最終生成物である CO₂ の分解初期における発生速度について Fig. 7 にまとめる。CO₂ の放出速度については、水熱処理時間 1 時間をピークにその後低下する傾向が見られた。これは、長時間の水熱処理により多孔化がファイバの深くまで進んだために有機物の一部が細孔深くにトラップされ、反応場であるファイバ表面まで容易に拡散しなくなったために、分解反応が進みにくくなったと考えられた。効率よく分解反応を進めるためには、比表面積を増やすだけでなく最適化された細孔深さが必要であることが明らかになった。

本研究の期限内では、目的としていた固定化光触媒を用いたアンモニアの分解に至ら

なかったが、当研究で開発した TiO₂-多孔質 GFC 複合体は軽量で、吸着性能の高い光触媒フィルタとして気相での分解反応に使用できる。今後アンモニアを含めた室内の有害物質の浄化に適用していきたいと考えている。

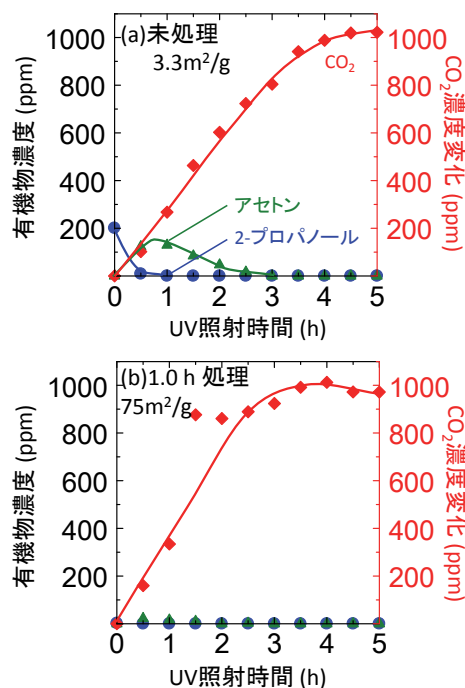


Fig. 6 2-プロパノールの光触媒分解におけるガス種の濃度変化

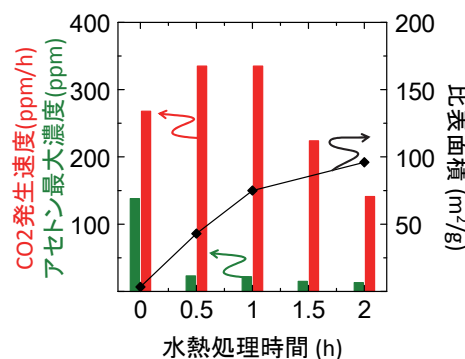


Fig. 7 水熱処理時間の変化による CO₂ の初期発生速度の変化とアセトン最大発生量の変化

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)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 8 件)

① Jyunki Nishiyama, Sayaka Yanagida, Atsuo

- Yasumori, Adsorption and photocatalytic decomposition of gaseous 2-propanol by titania coated porous glass cloth, The 19 th International Conference on Semiconductor Photocatalysis and Solar Energy Conversion (SPASEC-19), November 16-20, 2014, San Diego (USA)
- ② 柳田さやか, 西山純生, 安盛敦雄, 酸化チタン-多孔質ガラスファイバの吸着及び光触媒活性, 第3回JACI/GSCシンポジウム, 2014年5月22日~23日, 東京国際フォーラム(東京都・千代田区)
- ③ 西山純生, 柳田さやか, 安盛敦雄, チタニアコート多孔質ガラスクロスによる2-プロパノールの吸着・光分解特性, 第20回光触媒シンポジウム, 2013年12月13日, 東京大学生産研究所(東京都・目黒区)
- ④ Atsuo Yasumori, Sayaka Yanagida, Jyunki Nishiyama, and Yujiro Sawa, Effect of chemical properties of supporting adsorbents on photocatalytic property of titania-glass composite, The 18 th International Conference on Semiconductor Photocatalysis and Solar Energy Conversion (SPASEC-18), November 17-21, 2013, San Diego (USA)
- ⑤ Junki Nishiyama, Sayaka Yanagida, Atsuo Yasumori, Adsorption and photocatalytic decomposition of 2-propanol gas by titania coated porous glass cloth, Polyscale Technologies for Biomedical Engineering and Environmental Sciences (PT-BMES), September 7-10, 2013, 東京理科大学長万部キャンパス(北海道・長万部町),
- ⑥ Sungjoon Park, Sayaka Yanagida, Atsuo Yasumori, Adsorption and photocatalytic decomposition of ammonia gas by solid acid-titania composites, Polyscale Technologies for Biomedical Engineering and Environmental Sciences (PT-BMES), September 7-10, 2013, 東京理科大学長万部キャンパス(北海道・長万部町)
- ⑦ Sayaka Yanagida and Atsuo Yasumori, Photocatalytic decomposition of gaseous ammonia by tungstophosphoric acid-TiO₂ composites, International Union of Materials Research Societies - International Conference on Electronic Materials 2012 (ICMRS-ICEM 2012), September 23-28, 2012, パシフィコ横浜(神奈川県・横浜市)
- ⑧ 朴城俊, 柳田さやか, 安盛敦雄, 固体酸で表面修飾したチタニアのアンモニアガス吸着特性, 日本セラミックス協会関東支部研究発表会, 2012年8月8~9日, 静岡大学浜松キャンパス(静岡県・浜松市)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

柳田 さやか (YANAGIDA, Sayaka)
 独立行政法人・物質材料研究機構・高分子材料ユニット・NIMS ポスドク研究員
 研究者番号: 40579794

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: