

令和 5 年 6 月 19 日現在

機関番号：33907
研究種目：基盤研究(C)（一般）
研究期間：2020～2022
課題番号：20K04334
研究課題名（和文）酸化チタン系材料の熱励起触媒活性メカニズムの解明と燃焼排ガス処理技術への展開
研究課題名（英文）Elucidation of the Thermally-Induced Catalytic Activity Mechanism of Titanium Dioxide and Application to Combustion Exhaust Gas Treatment Technology
研究代表者
井原 禎貴（Ihara, Tadayoshi）
大同大学・工学部・教授
研究者番号：30377684
交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：希少金属の代わりに安価な酸化チタン系材料の熱励起ラジカル生成機能を用いてエンジン排気ガス中の有害成分を酸化・分解する技術の創成を目指し、未だ明らかになっていない熱励起触媒能の発現メカニズムの解明と実用化に向けた最適条件の探索を行った。その結果、熱励起触媒能は光触媒能とは違った発現メカニズムであること、実際にディーゼルエンジン排ガスを対象とした実験で一酸化炭素、未燃炭化水素成分を酸化・分解できることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在、燃焼排ガスの処理に用いられている貴金属触媒は希少で採取地域が限られ、サプライチェーン問題の影響を受ける。本研究では、安価で産地依存のない酸化チタンが、排ガス自身の持つ排熱により熱励起触媒能を発現し得ることを明らかにした。今後この技術を更に発展させ、酸化チタンが貴金属触媒の代替素材として実用化できれば、排ガス処理コストの低減とエネルギーの有効利用に貢献できる。

研究成果の概要（英文）：In order to create a technology to oxidize and decompose harmful components in engine exhaust gases using thermally-induced catalytic activity mechanism of titanium dioxide, this study focused on elucidating the expression mechanism of the thermally-induced catalytic activity and exploring optimal conditions for its realization and practical application. As a result, the thermally-induced catalytic ability of titanium dioxide operates through a different mechanism from photocatalytic ability. Furthermore, its capability to oxidize and decompose carbon monoxide and unburned hydrocarbon components in targeted diesel engine exhaust gases is demonstrated.

研究分野：燃焼工学

キーワード：排ガス後処理 酸化チタン エンジン

1. 研究開始当初の背景

従来、光触媒として利用されてきた酸化チタンに、熱励起による正孔生成と酸化機能があることが提唱されている。熱エネルギーで酸化チタンの触媒活性が有効に発現されることを実証すれば、新たにエネルギーを投入せずとも元来十分な熱を持つ内燃機関の燃焼排気ガス中の未燃炭化水素、PM2.5を含む粒子状物質(PM)およびCOの分解・酸化が実現できる。しかし、酸化チタンの熱励起触媒活性がどのようなメカニズムで発生しているのかは未解明であり、その触媒能を最大限に引きだしつつ投入エネルギーを最小限に抑えるための技術確立に至っていない。我々はこれまで、酸化チタンおよび複合型酸化チタンを用いた基礎実験を行い、COの酸化率が500前後で急激に上昇することを明らかにした。また加熱下でのESR(電子スピン共鳴)測定を行い、加熱状態での活性ラジカルの生成を確認した。これらの結果から、酸化チタンの熱誘起活性は光触媒におけるバンドギャップ理論とは異なるメカニズムによると推定している。

2. 研究の目的

エネルギー・環境問題の解決に寄与し、従来の希少金属触媒に取って代わる低コストなエンジン排ガス浄化装置はニーズが高い。その研究開発に当たっては、在来触媒と同等以上の浄化性能が要求されるため、高い浄化率を持つ酸化チタン材料の選定が必要である。その要求に対して、酸化チタン材料の種類に加え、効率向上に有効な形状・高活性が期待される複合型酸化チタン材料にも着目しているのが本研究の特色である。このアイデアでは、酸化チタンに微細多孔質シリカを組み合わせることで、ターゲット分子の特異的吸着作用やナノサイズ効果が得られると期待される。さらに、これまで酸化チタンの熱励起によるラジカル生成の排気ガス浄化装置への応用は実例がなく、独創的な試みといえる。

この触媒活性の研究および各種複合材料の性能調査によって、ラジカル生成触媒を使用した排気ガス浄化の基礎的な性能と、排気ガス中成分の酸化分解に適した酸化チタン材料を決定できる。また、実エンジンでの排気ガス浄化の研究を行うことで、エンジンの運転条件と酸化チタン熱励起触媒の浄化性能の関係を明らかにできる。エンジン排気はとくに、運転条件によって排気中成分濃度と排気温度が広範囲で変化するため、本研究によりシステム成立要件を明確にできる。これらの結果をもとに、酸化チタンを用いた排ガス浄化装置が実用化されれば、従来の希少金属触媒に比べて大幅なコストダウンが実現でき、かつ排気ガスの熱エネルギーを用いてラジカル生成するためランニングコストは従来と同等であり、優位性が極めて高い製品の開発につながる意義がある。

3. 研究の方法

酸化チタンの熱励起による触媒活性メカニズムを解明し、その理論に基づいた最適な素材の組み合わせ、形状および加熱条件を決定して基礎実験を行い、最終的にはエンジン排気自らが持つ廃熱を用いた自立的排気浄化システムを構築する。

<酸化チタンの基礎的な触媒活性の検討、炭化水素成分の無機化率の検討>

□複合型酸化チタンの基礎的な触媒活性の把握

図1の実験システムを用いて、数種類の複合型酸化チタンの基礎的なVOC酸化分解活性を比較する。エンジン排気ガス中のVOC(揮発性有機化合物)の代表成分としてトルエンおよびアセトアルデヒドを選択し、空気と混合して分解対象ガスとする。複合型酸化チタン(図2)を充填した石英管を小型電熱炉で一定温度に保ち、対象ガスを通して酸化分解を行う。酸化分解性能はCO、CO₂への無機化率で評価する。

□加熱下での材料解析による触媒活性機能の解明

数種類の複合型酸化チタンに対して、想定される使用温度に加熱した状態におけるXRD(X線回

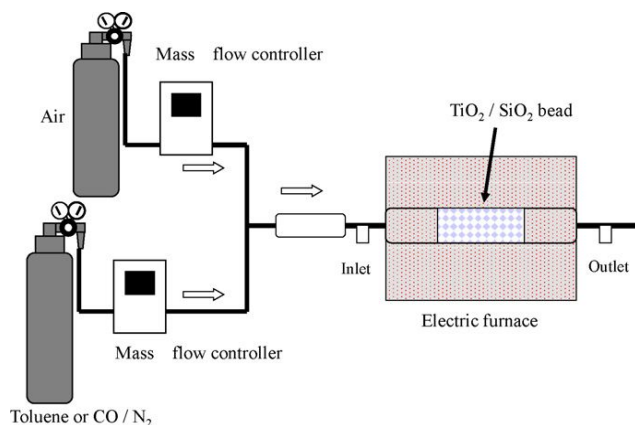


図1 酸化分解反応実験フロー



図2 複合型酸化チタンの例
(TiO₂/SiO₂)

折)による結晶構造の微細変化および、加熱下 XPS (X線光電子スペクトル)による表面状態の変化を測定し、ラジカル生成を検証するとともに、酸化分解データと比較検討する。加熱下 XRD によって、格子の熱膨張とその歪を検証し、加熱下 XPS によってチタンの価数の変化の有無を中心に検討する。これらの結果と、加熱下 ESR との結果から酸化チタンの熱誘起活性化メカニズムを解析する。

<酸化チタン構造材料の選定(担持形状含む)と性能評価>

□複合型酸化チタン構造材料の選定

金属チタン表面を直接酸化チタンに変換した構造材料および、最新の酸化チタン担持技術を利用した網目状構造体を試作し、前年度と同様のガス分解性能を検討する。必要に応じて、前年度の反応システム(触媒の充填容器、経路)を構造体に合うよう改修して実験を実施する。

<エンジン実験による浄化性能の測定とシステム成立要件の検討>

□エンジン排ガス処理への応用

これまでの研究における各種複合型酸化チタン材料の比較から、エンジン排ガス処理に最適な複合体・構造材料を選定し、ディーゼルエンジン排ガス中の未燃炭化水素、CO および PM の酸化分解性能を評価する。エンジンの排気管内に触媒を保持し、触媒通過後の各排気成分濃度を測定する。PM 計測はフィルター捕集方式で行う。触媒温度は、保持装置内に設置した熱電対を用いて計測する。

エンジン回転数および負荷を変更して、運転条件と触媒性能の関係を明らかにする。また、排気規制の重み付けに基づいた運転モード時の排気浄化性能を評価し、システム成立要件を検討する。

4. 研究成果

複合型酸化チタン素材を対象として、その基礎的な VOC 酸化分解特性を明らかにする実験を行った。エンジン排気ガス中の VOC (揮発性有機化合物)の代表成分としてアセトアルデヒドを選択し乾燥空気と混合して分解対象ガスとしたものを、小型電熱炉内に設けた流路中に充填し加熱された複合型酸化チタンを用いて酸化分解実験を実施し、分解性能に及ぼす加熱温度の影響を明らかにした。また、同一環境下で紫外光照射による酸化チタンの光触媒能を用いた酸化分解性能との比較、さらには光熱の同時励起を行うことで、熱励起触媒能と光誘起触媒能の相違を検証した結果、両者の触媒能は独立に発現していると思われる酸化・分解性能を得た。このことから、熱励起触媒能は光誘起のそれとは異なる発現メカニズムを有していることが強く示唆される。また、CO および CO₂ への無機化率で両者の酸化・分解性能の最大値を比較した結果、熱励起触媒能が大幅に優位であることがわかった。一方で、実際のディーゼルエンジン排ガスを対象にした先行実験を実施し、対象成分以外にも多数の有機成分が含まれさらに大量の水分を含有する実ガス条件においても、酸化チタン熱励起触媒が基本的に有効であることを初めて明らかにした。

さらに、異なる混合型酸化チタン素材を対象として、CO およびアセトアルデヒドの酸化分解特性を明らかにする実験を行った。対象成分を乾燥空気と混合して分解対象ガスとしたものを、小型電熱炉内に設けた流路中に充填し加熱された混合型酸化チタンを用いて酸化分解実験を実施し、分解性能に及ぼす加熱温度の影響を明らかにした。また、同一環境下で紫外光照射による酸化チタンの光触媒能を用いた酸化分解性能との比較について、前年度の光熱同時励起の効果を混合型酸化チタンを用いて実施した。その結果、CO ガスを対象とした場合は光熱同時励起と熱励起で CO 酸化率に差が生じないこと、アルデヒドガスを対象とした場合、低温領域での光励起による CO₂ 生成率の向上が高温領域で確認できなくなることなどを明らかにした。これらの特性は、先行研究で使用した複合型酸化チタンやアナターゼ型酸化チタンと大きく相違がない。一方でこれらの酸化チタンは、光触媒として使用した場合にはその触媒能に大きく差が現れることが一般に知られており、熱励起触媒能の発現メカニズムが光誘起の場合と異なることの証左と言える。

加えて、実際のディーゼルエンジン排ガスを対象にした実験を前年度に引き続き実施し、新たな混合型酸化チタンについても十分な排気浄化の効果があることを明らかにした。最終年度は、実際のディーゼルエンジン排ガスを対象に、未燃炭化水素成分(HC)の酸化におよぼす多成分の影響を明らかにした。前年度の先行実験で、酸化チタン熱励起触媒が実排ガス中の HC の酸化分解にも基本的に有効であることを確認しており、それを更に進めて、エンジンの運転条件を変更して同程度の HC 濃度を保ちつつ他成分濃度(一酸化炭素(CO), Particulate Matter (PM) および酸素(O₂))が異なる排ガスを対象にした。本条件では、O₂ 濃度の影響が最も大きく、高い O₂ 濃度で HC 分解率が向上する結果となった。PM 濃度が低い条件である程度 HC 分解率が向上したものの、触媒前段で PM はフィルタリングしており直接的な影響とは考えられず、HC の組成の相違などの要因が示唆される。

研究期間全体を通して、酸化チタンを熱励起触媒として排ガス浄化に用いるのに必要な基礎的知見と今後の課題を獲得できた。紫外光照射による酸化チタンの光触媒能を用いた酸化分解性能との比較、さらには光熱の同時励起を行うことで、熱励起触媒能と光誘起触媒能の相違を検証

した結果、両者の触媒能は独立に発現していると思われる酸化・分解性能を得た。このことから、熱励起触媒能は光誘起のそれとは異なる発現メカニズムを有していることが強く示唆され、また熱励起触媒能が大幅に優位であることなどが明らかになった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tadayoshi, IHARA Harumitsu, NISHIKAWA Hiroharu, ISHIDA Yoshinari, KOBAYASHI Shuhei, TAKAHASHI	4. 巻 27
2. 論文標題 Thermally-Induced Activation of Mixed-Phase Titanium Dioxide (P25) and Oxidation Activity for Gaseous Organic Compounds	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan	6. 最初と最後の頁 227-232
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 寺澤 翔太, 井原 禎貴, 西川 治光, 小林 芳成, 高橋 周平
2. 発表標題 酸化チタンを触媒とした排ガス処理分解における熱活性と光活性の効果
3. 学会等名 第59回燃焼シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石田 彦陽, 寺澤 翔太, 井原 禎貴, 西川 治光, 小林 芳成, 高橋 周平
2. 発表標題 酸化チタンの光熱同時励起による燃焼排ガス成分の酸化分解
3. 学会等名 第58回燃焼シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 附柴崇也
2. 発表標題 酸化チタンの熱励起触媒能を用いた燃焼排ガスの浄化
3. 学会等名 日本自動車技術会2021年春季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 附柴崇也, 生田宗一郎, 傳田匠, 曾我部七海, 西川治光, 井原禎貴
2. 発表標題 酸化チタンの熱誘起触媒能を用いたPMの酸化・分解
3. 学会等名 第33回内燃機関シンポジウム
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	西川 治光 (Nishikawa Harumitsu)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------