

# 複合型酸化チタンの加熱時ラジカル生成能を用いた燃焼排ガスの浄化

## Treatment of Exhaust gas by Thermally-induced Activation of Titanium Dioxide

井原 禎貴\*

Tadayoshi Ihara

### Summary

Oxidation of CO on thermally-induced activated titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) and titanium dioxide/silica (SiO<sub>2</sub>) composite material are investigated by using a simple flow system. The result shows that the oxidation activity of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> increase exponentially with increasing temperature, while the ratio of total supported mass to total surface area of TiO<sub>2</sub> effects the slight difference of the oxidation activity in higher temperature region. The influence of crystal structure of TiO<sub>2</sub> on their oxidation activity is also elucidated.

キーワード：酸化チタン，燃焼排気ガス，熱励起，触媒

Keywords：Titanium Dioxide, Exhaust Gas, Thermally-induced, Catalyst

### 1. はじめに

従来、燃焼排ガス中の有害成分（ベンゼン，トルエンおよびCO等）の浄化には貴金属触媒が使用されるのが一般的である。一方、安価に大量に大気汚染物質を分解する手法が求められており、酸化チタンを光触媒として用いた多くの研究が報告されている。さらに、酸化チタンは熱励起させると光触媒に比べ多くの利用可能な正孔が生成するという「熱励起活性」原理が提唱<sup>(1)~(4)</sup>されているが、この「熱励起」理論には異論もある。

Nishikawaらは酸化チタン加熱時にラジカル生成が生じることで触媒能を示すとの仮説を提唱し<sup>(5)(6)</sup>、実際に加熱下 ESR(電子スピン共鳴)測定によってラジカル生成を確認し、また酸化機能を実験的に認めている。さらにトルエンの酸化分解実験を行い、TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>複合酸化チタンの方が酸化チタン結晶粒よりも酸化分解効率に優れているという結果<sup>(6)</sup>を得た。これは複合酸化チタンがナノサイズの細孔を有していることによるナノサイズ効果が、トルエン酸化分解においても光触媒と同じく現れるためであると推定されている。

これまでに、ポリカーボネート、ベンゼン、トルエンについて酸化チタンの熱励起による酸化分解特性が報

告されているのに対し、我々の研究グループでは、燃焼排ガス中に含まれるCOなどの有害ガス成分を対象に、ラジカル生成理論に基づいた研究を行ってきた。しかし、光触媒としての利用時に示される、酸化チタンの結晶構造の違い(アナターゼ、ルチル)に起因する酸化機能の変化が加熱時ラジカル生成の場合にも発現するかどうか、COやアルデヒドなどの排ガス中主要成分について、複合型酸化チタンの物理特性(チタン担持率、比表面積、細孔径)が酸化分解率に与える影響については明らかにされていない。

そこで本研究では、酸化チタン系素材の加熱時のラジカル生成能を利用した、燃焼排ガス成分の酸化・分解の実用化を目的とし、電気加熱炉を用いて酸化チタン系素材でCOの酸化実験を行い、酸化チタンの結晶構造および、複合型酸化チタンの物理特性による影響を明らかにする。

### 2. 実験装置および方法

#### 2.1 複合型酸化チタン

今回使用したTiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>複合型多孔質酸化チタン(新東Vセラックス, HQA51)および光触媒研究所, PSB-01)

\* 機械システム工学科

およびシリカビーズの特性を表1に示す。HQA51の比表面積については不明であったので岐阜県セラミック研究所に計測を依頼した。シリカビーズは多孔質(数十nm程度の穴が開いているもの)の粒子である。複合型酸化チタンは、その細孔中と表面に酸化チタン粒子を担持したものである。

## 2.2 実験装置

本研究で用いる、管状電気炉を用いた酸化分解装置の概略図を図1に示す。実験に供する高純度空気( $\text{CO} < 0.5 \text{ ppm}$ ,  $\text{CO}_2 < 0.5 \text{ ppm}$ ,  $\text{THC} < 0.5 \text{ ppm}$ ,  $\text{NO}_x < 0.05 \text{ ppm}$ ,  $\text{SO}_2 < 0.05 \text{ ppm}$ )および対象ガスである  $\text{CO}$ (98.8 ppm,  $\text{N}_2$  バランス)は、それぞれボンベから、リードアウトユニット(KOFLOC, CR-400)と接続されたマスフローコントローラー(KOFLOC, DF-200C SERIES)で流量を1:1の割合で調整したのちに混合し、管状電気炉(光洋サーモシステム, KTF030N1)内に設置された反応管(石英製, 内径 25×外径 29)を通り、反応管に充填・加熱された酸化チタン系材料によって酸化分解される。流路はテフロン管、ジョイントにチューブコネクタ(テフロン製)とユニチューブを用いた。サンプル採取口として三方コック(テフロン製)を用いた。 $\text{CO}$ の濃度は、定電位電解式  $\text{CO}$  濃度計測計(光明理化学工業株式会社, UM-300)で測定した。測定範囲は0~100 ppmである。

$\text{CO}_2$ の濃度は、NDIR(非分散形赤外線式) $\text{CO}_2$ 濃度計測計(理研計器, RI-215D)で計測した。測定範囲は0~2000

ppmである。 $\text{CO}_2$ 計は時間経過や実験室の雰囲気空気の変化によって、ゼロ点およびスパンのズレ(数 ppm)が生じてしまうため、実験の開始時に毎回校正を行った。校正には、高純度空気( $\text{CO}_2 < 0.5 \text{ ppm}$ )と校正用ガス( $\text{CO}_2 = 201 \text{ ppm}$ ,  $\text{N}_2$  バランス)を用いた。

## 2.3 実験方法

反応管中央部に酸化チタン系材料 8g を充填し、石英ガラスワールを両端に詰めて固定する(図2)。酸化チタン系材料は水分を含んでいるので、高純度空気を流しながら予備加熱をすることで乾燥させた後、条件温度に設定し実験対象の混合ガスを通すことで実験を行う。加熱温度は 200~600 °C, 混合ガスの流量は 0.500~1.000 L/min とした。サンプルガスの採取は電気炉の入口および出口でサンプルバック(近江オドエアサービス, フレックサンプラー, Fタイプ, 5L)を用いて行う。採取したガスは  $\text{CO}$  計,  $\text{CO}_2$  計でそれぞれ計測する。このようにして同一条件で3回計測した値の平均を考察に用いる。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 減少率および生成率の定義

酸化チタン系材料の  $\text{CO}$  酸化性能を評価するために、実験で得られた処理前後の  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  濃度から、入口  $\text{CO}$  濃度に対する出口  $\text{CO}$  濃度の減少割合および  $\text{CO}_2$  濃度

表1 複合型酸化チタンおよびシリカビーズの特性

種類	名称	平均細孔径 [nm]	TiO <sub>2</sub> 担持率 [wt%]	粒径 [mm]	比表面積 [m <sup>2</sup> /g]
複合型酸化チタン	HQA51	50	14	2.5~4.5	74.1
	PSB-01	3.6	10~11	2.5~4.0	112
シリカビーズ	—	—	0	3.4~4.3	—

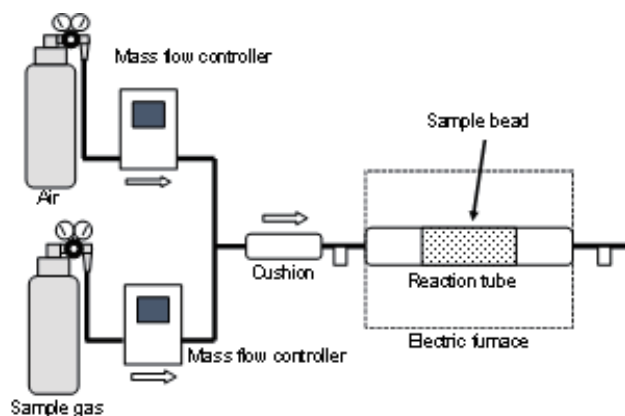


図1 管状電気炉を用いた酸化分解装置の概略

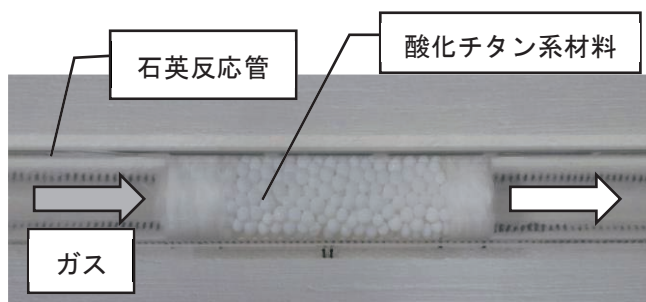


図2 酸化チタン系材料の固定方法

の割合を、それぞれ CO 減少率および CO<sub>2</sub> 生成率と定義した。

### 3.2 一酸化炭素の酸化

CO の酸化実験を行い、加熱温度の影響を調べた。複合型酸化チタン HQA51 を用いた場合の実験結果を図 3 に示す。混合ガス中の CO が酸化チタンにより酸化され、そのすべてが CO<sub>2</sub> に変換される場合、CO の減少率と CO<sub>2</sub> の生成率は一致する。図より、CO 減少率と CO<sub>2</sub> 生成率はすべての温度でほぼ等しく、これは減少した CO が酸化されすべて CO<sub>2</sub> となっていることを示していることから、この値を CO 酸化率とする。図より 200～400℃ ではほとんど CO は酸化されず、400℃ を超えたあたりから指数関数的に酸化率が増加している。

次に、複合型酸化チタン PSB-01 を用いた場合の実験結果を図 4 に示す。酸化が始まる温度や高温での指数関数的な増加など、HQA51 と同様の挙動を示す。

HQA51 と PSB-01 を比較すると、PSB-01 に比べ HQA51 の方が 400℃ 以降の高温時においていずれの温度でも酸化率は高く、600℃ での HQA51 の CO 酸化率は 90% と PSB-01 より 20～30 ポイント高くなっている。表 1 に示す比表面積、平均細孔径および TiO<sub>2</sub> 担持量の違いが酸化率に影響していると考えられる。

### 3.3 担持量の影響

表 1 の複合型酸化チタン系材料の特性より、HQA51 と PSB-01 の比表面積の違い（それぞれ 74.1 m<sup>2</sup>/g, 112 m<sup>2</sup>/g）に着目し、HQA51 の使用重量を 1.5 倍の 12 g にすることで表面積 889.2 m<sup>2</sup> とし PSB-01 (8 g の表面積 896 m<sup>2</sup>) と表面積を同等にし、担持量による影響を検証する比較実験を行った。

実験結果を図 5 に示す。図より 200～400℃ 付近まではこれまで同様ほとんど CO は酸化されず、400℃ 付

近から急激に酸化率が高くなっていく、この時、いずれの温度でも HQA51 の方が酸化率は高くなっており、500℃ では 10 ポイント、550℃ 以降では 30 ポイント PSB-01 を上回っている。

表面積を同等にしたことで HQA51 と PSB-01 では TiO<sub>2</sub> の担持量が異なり、HQA51 (12 g × 14 % = 1.68 g) が PSB-01 (8 g × 10 % = 0.8 g) に対して約 2 倍多くなる。この TiO<sub>2</sub> 総担持量が酸化率に影響している可能性がある。

### 3.4 表面積の影響

複合型酸化チタンの総担持量が酸化率に与える影響を明らかにするために HQA51 の重量が 8 g と 12 g の結果を比較する。同じ材料なので、総量が増えると総表面積も比例して増加し、担持量と表面積の比は一定である。

比較結果を図 6 に示す。図より、いずれの温度においても、酸化率は同じであり、この範囲において担持量の影響は認められない。

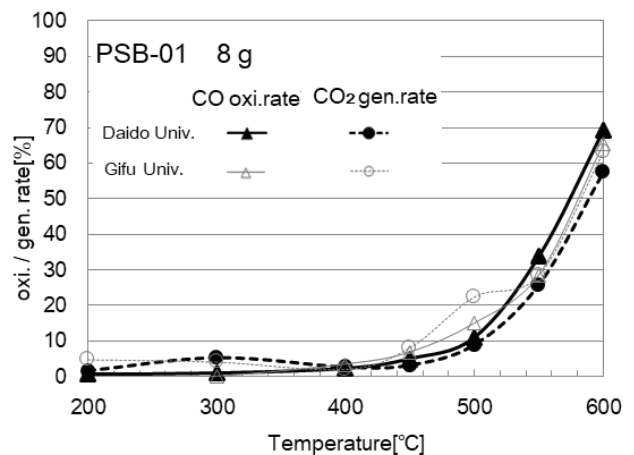


図 4 一酸化炭素の酸化 (PSB-01)

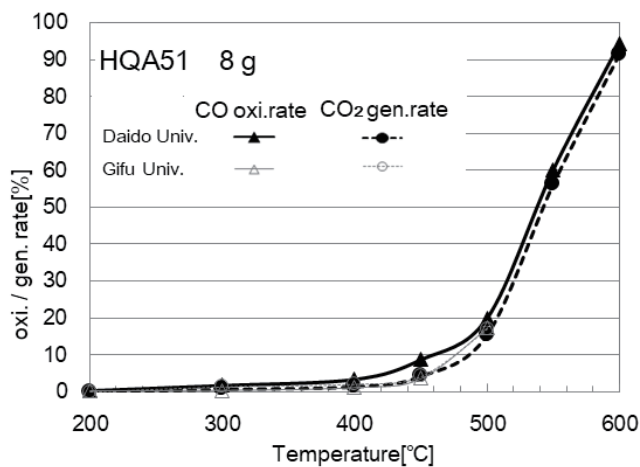


図 3 一酸化炭素の酸化 (HQA51)

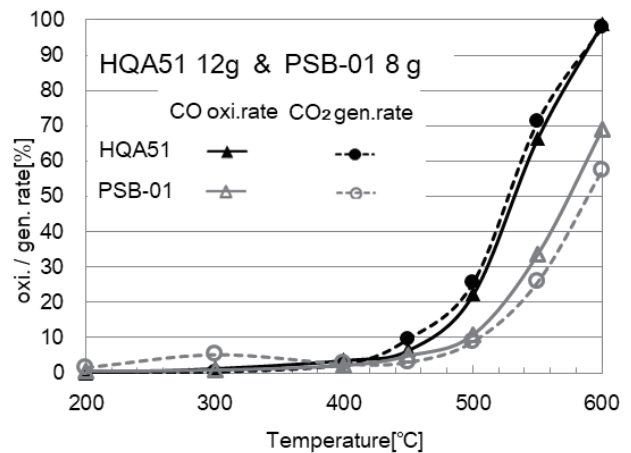


図 5 担持量の影響

複合型酸化チタンの特性と酸化率の関係について考察するために、比較した複合型酸化チタン材料の酸化チタン担持量と表面積の関係を表 2 に示す。担持量と表面積の比を保ったまま総担持量を増加(図 6)しても、酸化性能は変わらない。一方、図 5 の結果から、担持量/表面積の値が大きい HQA51 の方が PSB-01 より高い酸化率を示す。つまり、この範囲では複合型酸化チタンの酸化性能は総担持量で決まるのではなく、担持量/表面積の割合で決まり、この値が大きい方ほど酸化率が高くなる。

一般的には、触媒は表面積の大きい方が能力は高いが、今回は逆の結果となった、表面積には細孔の直径および数密度が影響しており、これらの因子の影響について今後の検討が必要である。

### 3.5 結晶構造の影響

酸化チタンの結晶構造による酸化機能の違いを明らかにするために、アナターゼ型とルチル型それぞれの酸化チタン粉末(石原産業, ST-01)を造粒し酸化実験を行った。ST-01 はアナターゼ型として製造されているので、これを 900 °C で 2 時間加熱することでルチル型とし、それぞれ直径 1.0~1.4 mm に造粒した。

それぞれの粉末について結晶構造を確認するために、XRD 解析を行った。酸化チタンのアナターゼ型、ルチ

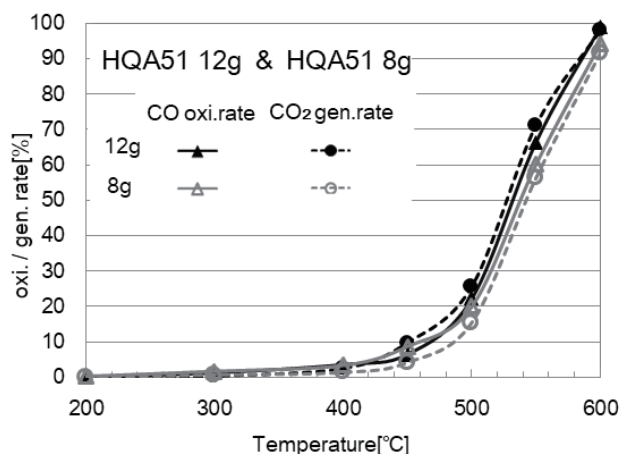


図 6 表面積と担持量の影響

表 2 担持量と表面積の比較

名称	TiO <sub>2</sub> 担持率 [wt%]	担持量 [g]	比表面積 [m <sup>2</sup> /g]	表面積 [m <sup>2</sup> ]	担持量/表面積 [g/m <sup>2</sup> ]
HQA51(8 g)	14	1.12	74.1	592.8	0.0236
PSB-01(8 g)	10	0.8	112	896	0.0112
HQA51(12 g)	14	1.68	74.1	889.2	0.0236

ル型については一般に公表されている回折パターンと照合し、結晶構造の同定および定量分析が可能である。加熱処理前後の計測で得られた回折パターンを図 7 に示す。既知の回折パターン<sup>7)</sup>と比較すると、アナターゼおよびルチル型それぞれのパターンとよく一致しており、造粒材料の結晶構造を確認することができた。

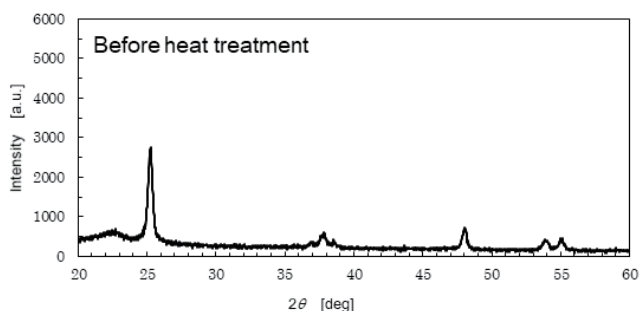
次にそれぞれの酸化チタンを 4 g ずつ用いて図 3 と同様の CO の酸化実験を行った。その結果を図 8 および図 9 に示す。アナターゼ型は 400 °C を超えてから TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> と同じく指数関数的に酸化率が上昇しているが、それぞれの温度で複合型酸化チタン HQA51 より酸化率が低い。一方ルチル型では、600 °C まで温度を上げても酸化率はほぼ 0 のままであった。

酸化チタンを光触媒として用いた場合、気相反応に対してはアナターゼ型の方がルチル型より触媒として優れていると一般的には言われているが、加熱時ラジカル生成能を利用した本研究でもアナターゼ型の方が触媒として優れている結果が得られた。

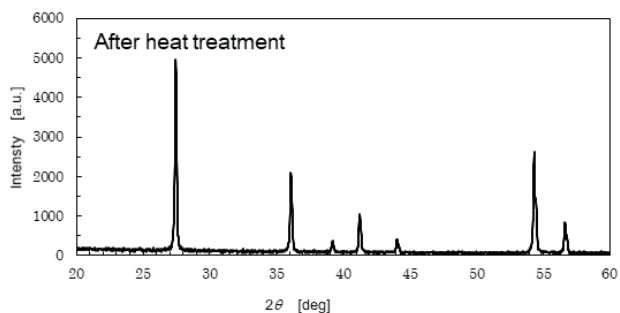
## 4. 結言

本研究では、酸化チタン系素材の加熱時ラジカル生成能を利用した燃焼排ガスの酸化・分解の実用化を目的として、酸化チタンおよび複合型酸化チタンを使用し CO 酸化実験を行い、温度変化の影響を調べるとともに、CO 酸化における酸化チタン系素材の物理特性および酸化チタンの結晶構造による影響を調べた。その結果、以下のことが明らかとなった。

1. 複合型酸化チタンを用いた CO 酸化実験では、PSB-01 に比べ HQA51 の方が 400 °C 以降の高温時にいていずれの温度も酸化率は高く、600 °C での HQA51 の CO 酸化率は 90% と PSB-01 より 20~30 ポイント高くなっていることが分かった。これは比表面積、平均細孔径および TiO<sub>2</sub> 担持量の違いが酸化率に影響していると考えられる。



(a) 加熱処理前



(b) 加熱処理後

図7 酸化チタンの加熱処理前後の回折パターン

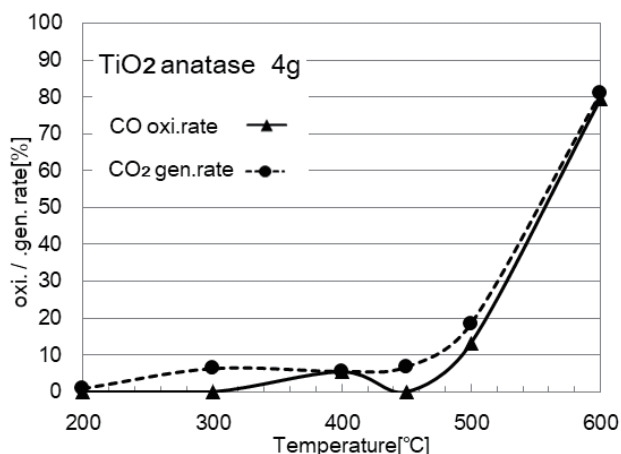


図8 アナターゼ型酸化チタンの酸化性能

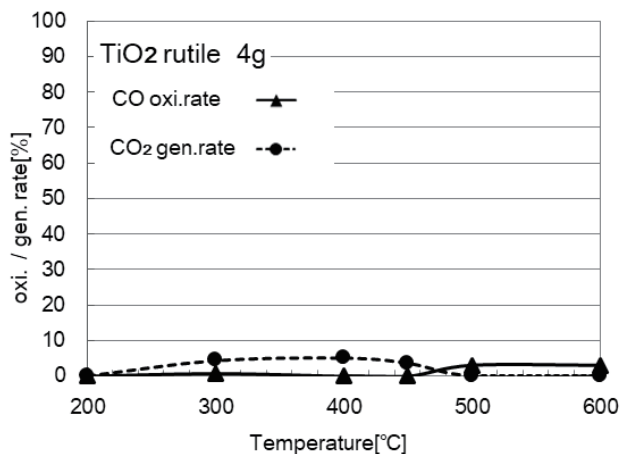


図9 ルチル型酸化チタンの酸化性能

2. HQA51 を 1.5 倍の 12 g に変更し PSB-01 と表面積を同等にし比較実験を行った結果, HQA51 および PSB-01 はどちらも 400 °C 付近から急激に酸化率が高くなっていく. この時, いずれの温度も HQA51 の方が酸化率は高くなっており, 500 °C では 10 ポイント, 550 °C 以降では 30 ポイント PSB-01 を上回っていることが分かった. これは表面積を同等にしたことにより, HQA51 の TiO<sub>2</sub> 担持量が PSB-01 の 2 倍になったためと考えられる.

3. HQA51 の重量 8 g と 12 g の結果で比較した結果, 酸化性能は変わらなかった. 総量が増えると総表面積も比例して増加しており担持量と表面積の比を保ったまま総担持量を増加したためと考えられる. 一般的に触媒は表面積の大きい方が能力は高いが, 今回は逆の結果となった. 表面積には細孔の直径および数密度が影響しており, これらの因子の影響について今後の検討が必要である.

4. 酸化チタンの結晶構造すなわち, アナターゼ型およびルチル型で比較実験を行った結果, アナターゼ型は 400 °C を超えてから TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> と同じく指数関数的に酸化率が上昇しているが, 600 °C では複合型酸化チタン HQA51 より 10 ポイント酸化率が低かった. 一方ルチル型では酸化率が上昇することなく 600 °C まで温度を上げて酸化率ほぼ 0 であった. このことから, 光触媒として用いた場合と同様に, 加熱時ラジカル生成能を利用した場合もアナターゼ型の方が触媒として優れていることが分かった.

#### 参考文献

- 1) D. Yamaguchi, S. Suzuki, and J. Mizuguchi: "Fixation of TiO<sub>2</sub> or SnO<sub>2</sub> onto Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> balls and its use as a compact system for decomposition of volatile organic compounds", J. Chem. Eng. Jpn. 41(2008), pp. 929-932.
- 2) R. Iwamoto, H. Hiramatsu, and J. Mizuguchi: "Removal of Volatile Organic Compounds by the Use of Thermally Activated Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + x(0 < x < 1)", J. Imag. Sci. Jpn. 48(2009), pp. 259-264.
- 3) H. Shima, H. Takahashi, H. Miyauchi, and J. Mizuguchi: "Instantaneous and complete decomposition of formaldehyde by thermally activated oxide semiconductors", Materials Transactions 52(2011), pp. 1489-1491.
- 4) S. Ito, Y. Yui, and J. Mizuguchi: "Electrical Properties of Semiconducting Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and its Use as the Catalyst for Decomposition of Volatile Organic Compounds",

Materials Transactions 51(2010) , pp. 1163-1167.

- 5) Harumitsu Nishikawa: “Decomposition of gaseous toluene on thermally-excited titanium dioxide and its ESR study under high temperatures” , Applied Surface Science 255(2009), pp. 7468-7470.
- 6) Harumitsu Nishikawa, Tadayoshi Ihara: “Active properties of thermally excited titanium dioxide/silica composite material for the decomposition of gaseous toluene” , Materials Chemistry and Physics 125(2011) , pp. 319-321.
- 7) 安保 正一: “高機能な酸化チタン光触媒～環境浄化・材料開発から規格化・標準化まで～” , (2004) , p. 138.