

〈一般研究課題〉 酸化チタンの光・熱同時励起システム開発と
生活環境改善への応用
助成研究者 大同大学 井原 禎貴



酸化チタンの光・熱同時励起システム開発と 生活環境改善への応用

井原 禎貴
(大同大学)

Development of Photo-/Thermally-induced TiO₂ Activation System and its Application to Improving Life Environment

Tadayoshi Ihara
(Daido University)

Abstract :

In order to oxidize and decompose unburned acetaldehyde and toluene gases in the exhaust gas, thermally-induced titanium dioxide(TiO₂) is used as catalyst, at the same time radiating UV on it. The aim of this study is to elucidate the effect of simultaneously photo-/thermally-induced TiO₂ activation. The results are that in case of oxidation of acetaldehyde, photo-/thermally-excitation is more effective than thermally-excitation at 200 °C, though at higher temperature and in the case of toluene oxidation the effect of photo-excitation is not found.

Moreover, to prove our hypothesis of thermally-inducing activation mechanism, X-ray photoelectron spectrometry(XPS) under high temperatures is conducted. It is recognized that Ti³⁺ in TiO₂ increases slightly with temperature rise from the XPS. The decreasing of the ratio of O/Ti with heating would indicate that the oxygen vacancy in TiO₂ increased with heating. From these results, the thermal activation of TiO₂ must be induced by the generation of oxygen vacancy and Ti³⁺ in TiO₂ at high temperatures followed by the formation of trapped electron.

1. はじめに

燃焼排ガス中の有害成分である、ベンゼンやトルエンなどの揮発性物質(VOCs)や一酸化炭素(CO)等の浄化には、貴金属触媒が使用されるのが現状では一般的である。しかし、白金やパラジ

ウムといった貴金属は世界的な枯渇が危惧され、価格が高騰しているのが現状であり、より安価な排ガス浄化技術が求められている。この貴金属の代替材料として、「ありふれた物質」の活性・機能を引き出すことで極めて安価な排ガス浄化技術の開発ができる可能性がある。そこで我々は酸化物半導体である酸化チタンに着目した。

酸化チタンは白色顔料として自動車の塗装等に広く使われており、また光触媒としてもよく知られ、これまでに大気汚染物質分解に関する多くの研究が報告されている。さらに、酸化チタンの「熱励起活性」原理が提唱^{(1)~(4)}されており、酸化チタンの熱励起により発生した正孔によるポリカーボネート(PC)、VOCsの分解が報告されている。また、種々の化合物の酸化分解において、高温で熱励起されて生じた正孔を利用した場合と、光触媒効果で生じたものを利用した場合とでは分解率がはっきりと異なることが報告されている。これについて熱励起活性理論では、光触媒効果に比べ多数の利用可能な正孔が生成するためと説明している。

一方、我々の研究グループでは、加熱によって酸化チタンの結晶構造に格子欠陥が生じることに起因するラジカル生成が原因とする、「熱誘起ラジカル生成理論」を提唱している。実際に、Nishikawaら⁽⁵⁾⁽⁶⁾が酸化チタン加熱時(熱誘起状態)のラジカル生成を加熱下でESR測定によって確認し、酸化機能の発現要因を実験的に確認した。

さらに、ラジカル生成のメカニズムを解明するため、酸化チタンの加熱時の結晶構造の変化を調べる目的で、加熱条件下の酸化チタンについてX線回折測定(XRD)を行った。その結果、酸化チタンの結晶は温度上昇とともに歪みが生じているという結果が得られた。このことから、加熱下における酸化チタン結晶には部分的な格子欠陥が生じていると推測される。一般に格子欠陥が存在すると欠陥内に電子が生じ、酸化チタンの周囲にある酸素分子(O₂)にこの電子が移動してスーパーオキシドアニオンラジカルが生成すると考えられている。このように、もし我々の仮説が正しく熱誘起によるラジカル生成が生じているなら、加熱と同時に光照射を行うことで、発現機構の異なる熱誘起と光励起を重複して生じさせ酸化率の上昇を狙い、また熱誘起単体の結果と比較することで熱誘起ラジカル生成理論のメカニズムに迫ることが可能になる。

そこで本研究は、未燃焼成分であるアセトアルデヒド(CH₃CHO)およびトルエン(C₆H₅CH₃)の分解除去を目的として、加熱環境下で紫外光を酸化チタンビーズに照射して、これらのガス成分の酸化・分解を検討する。すなわち、酸化チタンの熱誘起ラジカル生成と光励起ラジカルを利用して、光・熱同時励起活性の効果を調べる。さらに、熱誘起による酸化能の発現機構について熱誘起ラジカル生成理論を補強するために、加熱下でのXPS計測を実施し、触媒表面の酸化チタンの状態を明らかにする。

2. 実験装置および方法

実験装置の概略図を図1に示す。耐熱煉瓦(イソライト工業株式会社, B5)、電熱線(坂口電熱株式会社, M1型フレキヒーター)、デジタル温度調節器(株式会社スリーハイ, monoone-120T)およびセンサー用熱電対(株式会社八光電機, シース型・TK)を用いて管状電気炉を製作した。また反応管の酸化チタン充填部全体に紫外光を当てるために、UV照射装置(エヌエスライティング株式会社, ULDEN-101)にUV石英ライトガイド(株式会社モリテックス, M4S5-1000S-UV Ⅲ)を取り付け、管状電気炉の耐熱煉瓦にライトガイドを4方向から通した。実験に供する対象ガスと高純度空気

は、それぞれボンベからマスフローコントローラーで流量を計測したのちに混合し、管状電気炉内に設置された反応管(石英製、内径8.5×外径12.5)を通り、反応管に充填された試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。サンプル採取口は三方コック(PP製)を用いた。COの濃度は、定電位電解式CO濃度分析計(光明理研化学工業、UM-300、測定範囲：0～100.0 ppm)で計測した。CO₂の濃度は、非分散形赤外線(NDIR)式CO₂濃度分析計(理研計器、RI-215D、測定範囲：0～2000 ppm)で計測した。CO₂計は時間経過や実験室の空気条件等でズレ(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(CO₂ < 0.5 ppm)と校正用ガス(CO₂ = 198 ppm, N₂バランス)を用いた。

今回使用した触媒試料ビーズ(石原産業株式会社、ST-01)の特性値を表1に示す。この試料は純酸化チタンを原料とし、バインダーを加えて造粒されているため、電気炉(500℃)で2時間加熱前処理を行い、バインダーを燃焼・除去してから実験に用いた。

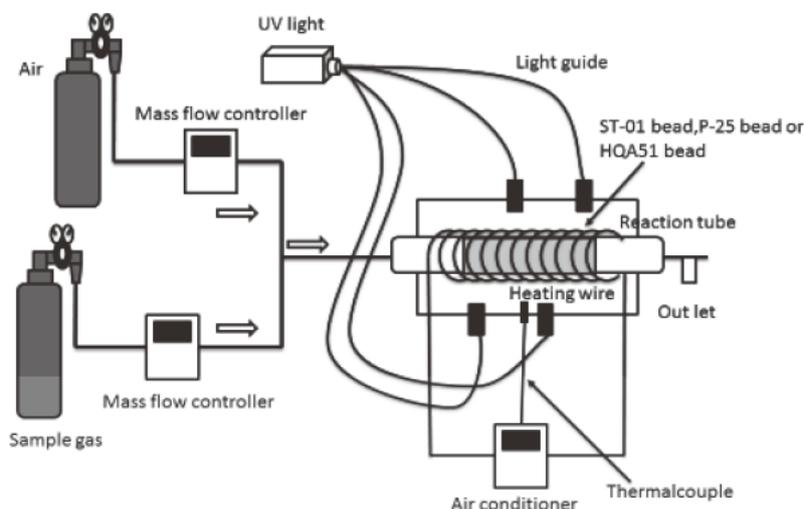


図1 光熱同時誘起装置の概略図

表1 触媒試料ビーズの特性値

Material	TiO ₂ [wt%]	Particle diameter[mm]	Specific surface area[m ² /g]
TiO ₂ ST-01	100	1.3～2.8	57.7

3. 実験結果

3.1 光熱同時励起による有害成分の分解実験

酸化チタン触媒を用いてCH₃CHOの酸化分解実験を行ない、熱誘起の場合と光・熱同時励起の場合の変換効率の違いを調べた。ST-01(重量4 g)を充填長さ(充填した酸化チタンビーズの反応管軸方向距離)が100 mmとなるように反応管内に充填し、ガス流量は対象ガス(アセトアルデヒドあるいはトルエン) = 0.25 L/min, Air = 0.25 L/minとした。すなわち、混合ガス中の有害成分濃度はいずれの場合も50.5ppmである。この装置を用い、加熱のみの場合および、加熱と同時にUV照射を行った場合について、加熱温度を200～500℃の範囲で反応管前後でのCOおよびCO₂濃度の変

化を計測した。

熱誘起と光・熱同時励起の場合の実験結果を比較したグラフを図2に示す。図には、実験で得られた反応管前後でのCOおよびCO₂濃度の差から、対象ガス中のCOおよびCO₂がそれぞれどれだけ酸化されたかをC(炭素原子)あたりの割合で表し、それぞれの変換率として示した。また、その2つの変換率の和についても、総変換率として図中に示した。

アセトアルデヒドを対象とした場合(図2(a))、加熱のみで実験を行うと200℃ではCO変換率およびCO₂変換率はともに0であり、全くアセトアルデヒドが酸化されていないことがわかる。350℃以上になると、それぞれの変換率は急激に上昇し、総変換率が60%を超える。400℃で総変換率は90%に達し、その後はほぼ変わらなくなるが、温度が上昇するとCO変換率は減少する一方でCO₂変換率が上昇する。加熱およびUV照射を同時に行った場合は、200℃においてもCO₂変換率が約10%であるが、温度が上昇するとCO変換率およびCO₂変換率は加熱のみの場合とほぼ同じ値となる。一般的な酸化チタンの光触媒効果の研究から、アセトアルデヒドの光触媒分解ではCO₂への酸化が優先されることがわかっており、今回の200℃での結果と一致する。

トルエンを対象とした場合(図2(b))、加熱のみの条件では200℃で全く酸化が生じず、300℃でも総変換率で10%程度と酸化能は低い。さらに温度が上昇すると急激に変換率は高くなるが、400℃で総変換率が約70%に達した以降は温度を高くしても酸化能はそれほど上がらない。加熱およびUV照射を同時に行った条件では、いずれの温度でも加熱のみの場合と結果に差がなかった。すなわちトルエンに対しては、光熱同時励起の効果は認められなかった。このとき、実験後の酸化チタンの様子を見てみると、図3に示すように表面の色が実験前の白色からUVが照射された部分のみ褐色を呈していた。加熱のみの場合は、このような着色はなかった。これは、トルエン由来の中間生成物が触媒に吸着しているものと考えられる。このことから、光熱同時励起は熱誘起と比較した場合、トルエンをCOおよびCO₂まで酸化させる能力は変わらないが、中間生成物を生成する酸化反応を進める能力は高いと考えられる。今回の実験では触媒全体にUVを照射できておらず、また乾燥空気を用いているために、光触媒で重要とされている水分が対象ガスに含まれていない。これらの影響を明らかにし、改善することで中間生成物から更に反応を進めることが可能になれば高変換率が達成でき、酸化チタン触媒を応用した環境改善機器(空気清浄機等)の実用化・小型化への寄与につながると期待できる。

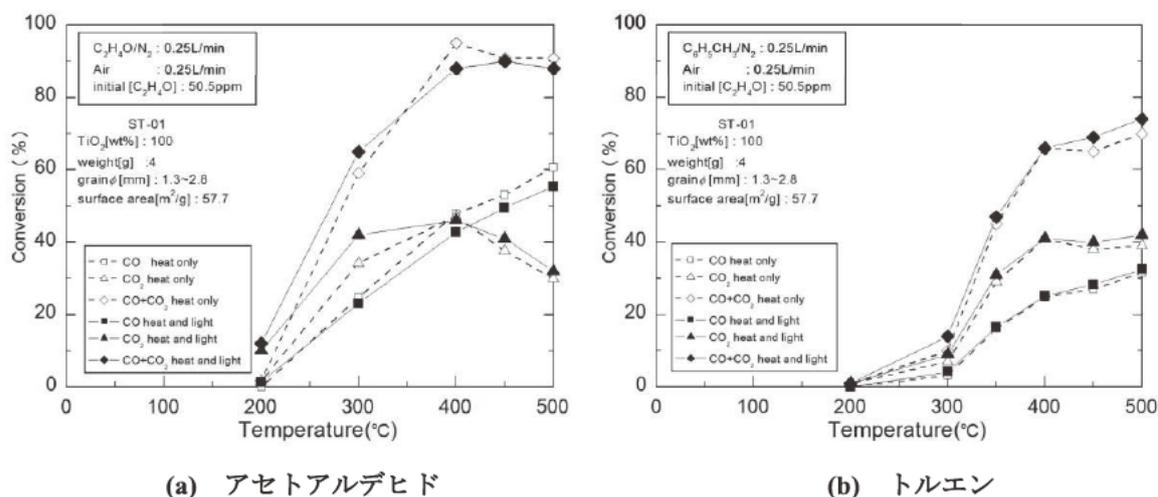


図2 光熱同時励起による排気ガス中有害成分の分解・除去

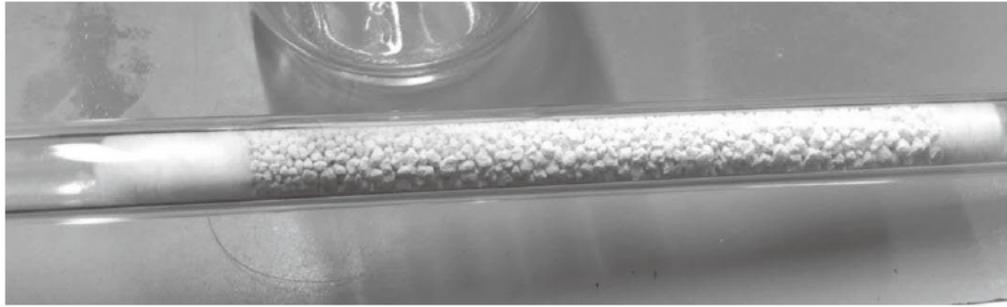


図3 光熱同時励起実験後の酸化チタン触媒の様子

3.2 加熱下の酸化チタンのXPS観察

酸化チタンの加熱時の触媒能については、その発現機構が明らかになっていない。我々の研究グループでは、加熱によって酸化チタンの結晶構造に格子欠陥が生じることに起因するラジカル生成が原因とする、「熱誘起ラジカル生成理論」を提唱し、それを実証するために研究を進めてきた。本研究では、加熱時にラジカルが実際に生成されていることを確認するために、酸化チタンを加熱した状況でのX線光電子分光法(XPS)計測を行った。

前節で用いた酸化チタンビーズ(ST-01)を破碎して粉末化したものを、アルバック・ファイ株式会社に依頼し20, 300, 400および500 °Cの4温度条件のXPS計測を実施した。得られた結果を図4に示す。これは、酸化チタン(Ti)原子の2p軌道のスペクトルをそれぞれの温度で計測したものであり、定常状態(Ti⁴⁺)に相当するピークは高温になるに従い低下する一方で、ラジカル状態(Ti³⁺)に相当する束縛エネルギー領域では温度上昇とともに増加している。この結果を波形分離し状態別の定量値を求めたところ、500°CにおけるTi総量に対するTi³⁺の割合は3.42%であった。

この様に、常温では存在しないTi³⁺が加熱によって生じ、さらに温度を上昇させるにつれてTi³⁺の比率が高くなることがわかった。すなわち、酸化チタンは通常O-Ti-Oといった連続的な結合で安定しているが、加熱により部分的にOが欠落することでTi³⁺が生成すると推測できる。

この結果から、熱誘起ラジカル生成理論が補強されたと考えられる。酸化チタンは加熱すると結晶格子のサイズが大きくなるとともに、その結晶構造はいびつな形をとるようになる。つまり、加熱により結晶に歪みが生じる。

これは部分的に酸素欠陥が生じているからであり、この欠陥は電子を外部から捕捉し、さらに酸化チタンの周囲にある空気中の酸素分子(O₂)にこの電子が移動して、スーパーオキシドアニオンラジカルが生成すると考えられる。このスーパーオキシドアニオンラジカルは活性酸素の一種であり非常に高い酸化力を有しているため、その酸化力が結合エネルギーを超えることで

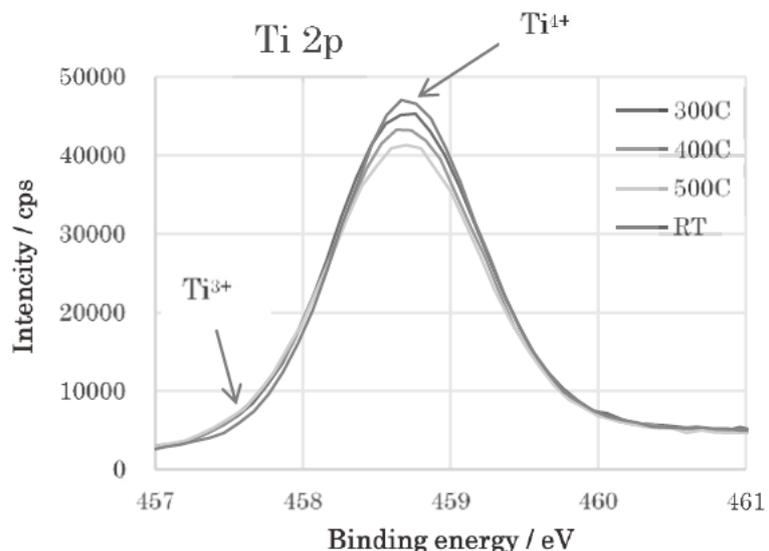


図4 酸化チタンのTi 2p軌道のX線光電子スペクトル

対象分子の切断・分解・酸化が可能である。

熱誘起ラジカル生成理論は、光触媒の発現機構(バンドギャップ理論)とは異なるものであり、光熱同時励起では両方の発現機構がはたらくものと考えれば、それらの相乗効果を狙うことで高変換率を実現できる見込みがあるといえる。

4. まとめ

酸化チタンの熱誘起ラジカル生成と光励起ラジカルを利用して、光・熱同時励起活性の効果を調べた。アセトアルデヒドの酸化分解では、200℃で同時励起の優位性が認められたが、温度が上昇すると加熱のみの場合と変換率は変わらない。ベンゼンを対象とした場合は、すべての温度域で光・熱同時励起と熱誘起の結果は同じであった。中間生成物の存在が考えられることから、反応を進めてそれらをCO・CO₂まで酸化させることが今後の課題である。また、加熱下でのXPS計測の結果、常温では存在しないTi³⁺が加熱によって生じ、さらに温度を上昇させるにつれてTi³⁺の比率が高くなることがわかった。このことから、熱誘起ラジカル生成理論が補強されたといえる。

参考文献

- (1) D.Yamaguchi, S.Suzuki, and J.Mizuguchi : “Fixation of TiO₂ or SnO₂ onto Al₂O₃ 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 Cr₂O₃ + 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 Semiconductive α-Fe₂O₃ 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.