

論 文

無声放電と TiO₂ 光触媒併用による NO_x 除去とその TiO₂ 光触媒 焼結温度依存性

片 本 晃 徳*,¹, 小 越 澄 雄*, 春 山 修 身*

(2003 年 9 月 11 日受付, 2003 年 12 月 4 日受理)

NO_x Removal by the Simultaneous Use of Silent Discharges and TiO₂ Photocatalyst and the Dependence of the Removal Rate on the TiO₂ Sintering Temperature

Akinori KATAMOTO,* Sumio KOGOSHI* and Osami HARUYAMA*

(Received September 11, 2003; Accepted December 4, 2003)

NO 除去の無声放電プラズマによる実験的調査を行った。内表面に TiO₂ 光触媒を被覆した反応器を用いて、NO 除去率は TiO₂ 光触媒を用いた場合で約 10~30 % 増加した。最大の NO 除去効率は約 50 eV/molecule であり、除去率は約 60 %、流量は 1250 mL/min である。NO 除去効率が最も高い TiO₂ の焼結温度は約 500°C である。TiO₂ の結晶形態はアナタゼ型であり、結晶粒径は約 100 Å である。

1. はじめに

近年、大気汚染による環境問題が深刻化している。大気汚染物質の処理法として、吸着・捕集法、触媒法、電子ビーム法、放電プラズマ法等の様々な処理技術の研究が行われており、一部は実用化されている^{1,4)}。この内、プラズマを用いた汚染物質処理法は、従来の化学的な処理技術では対応が難しい汚染物質の処理技術³⁾として、また小型化が可能であることから経済性のある処理技術¹⁾として注目されている。大気汚染物質の内、NO_x を放電プラズマで処理する研究では、添加物の付加^{5,9)}、触媒の併用^{9,11)}により処理効率等の向上を目指している。特に、水野らによる放電と TiO₂ 光触媒を併用した H₂O₂ 注入型の packed-bed 放電リアクタでは、効果的な NO_x 除去が行われている¹⁰⁾。

我々は、TiO₂ 光触媒薄膜を放電管壁に作製することにより、被処理ガスの通路断面積をより大きく取ることができ、packed-bed 放電リアクタの弱点である圧力損失³⁾が克服で

きるのではないかと考えた¹²⁾。本研究では、同軸状の無声放電リアクタを用い、石英製放電管の内側表面にゾル・ゲル法を用いて TiO₂ 光触媒膜を作製し、無声放電と TiO₂ 光触媒を併用した場合の NO_x 処理について実験的に研究を行った。また、TiO₂ 光触媒はゾル・ゲル法で作製する場合、その焼結温度により結晶構造、従ってバンドギャップエネルギーや結晶粒子の径が変化するので、適切な焼結温度で TiO₂ 光触媒を作製すれば、より高効率な NO_x 処理の可能性があると考えた。そこで、我々は TiO₂ 光触媒をゾル・ゲル法で作製する時の焼結温度に着目し、NO_x 除去が焼結温度によりどのように変化するのかを調べた。

2. 実験装置及び方法

図 1 に実験装置を示す。放電リアクタは石英製の同軸円筒型であり内径 20.6 mm φ × 外径 22.6 mm φ × 長さ 200 mm である。ゾル・ゲル法により TiO₂ 光触媒膜を放電管内側に作製した。TiO₂ 光触媒の焼結温度は、400~900°C の間で変化させた。印加電圧は AC6~12 kVp-p 値の範囲で変化させた。内部電極は直径 2 mm φ (ピッチ : 0.4 mm, 山の高さ : 0.2 mm) 及び 3 mm φ (ピッチ : 0.5 mm, 山の高さ : 0.3 mm) の黄銅製ネジ棒を使用した。なお、直径 2 mm φ 及び直径 3 mm φ を、これ以降は、それぞれ M2 φ 及び M3 φ と表記する。ネジ棒を採用した理由は、予備実験の結果、丸棒に比べ高い NO_x 除去率が得られたためである。例えば、内部電極直径 2 mm の時、印加電圧 9.6 kVp-p においてネジ棒では

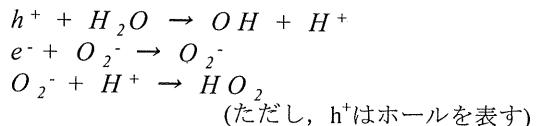
キーワード：無声放電、TiO₂ 光触媒、NO 除去、エネルギー効率、X 線回折

* 東京理科大学理工学研究科電気工学専攻 (278-8510
千葉県野田市山崎 2641)

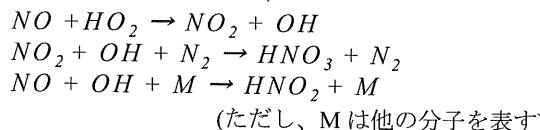
Dept. of Electrical Engineering, Faculty of Science and
Technology, Tokyo University of Science, 2641 Yamazaki,
Noda, Chiba 278-8510, Japan

¹ j7302626@ed.noda.tus.ac.jp

NO 除去率 80%であり、丸棒では 62%となり、ネジ棒電極の方が 18%NO 除去率が向上した結果が得られている。使用した混合ガス [N₂/O₂(20%)/NO(632.2 ppm)] の流量は 1250 mL/min で、図 1 に示すように水中を通過させることで水分を添加させた。これは、水の添加により、光触媒表面で以下の反応が生じ、ラジカルやイオンが生成される¹⁰⁾と考えられるためである。



また、これらのラジカルにより、



等の反応^{2, 10)}が生じ、NO_x処理が進む事を期待して実験を行った。放電管を通過したガスの濃度は NO_x測定計(テスト社 GSV-350III)により測定している。ガスの放電容器内滞留時間を表 1 に示す。

3. TiO₂光触媒膜作製と評価

3.1 TiO₂光触媒膜作製

TiO₂光触媒膜を、以下に箇条書きで述べる方法(ゾル・ゲル法)で放電管内側に作製した。

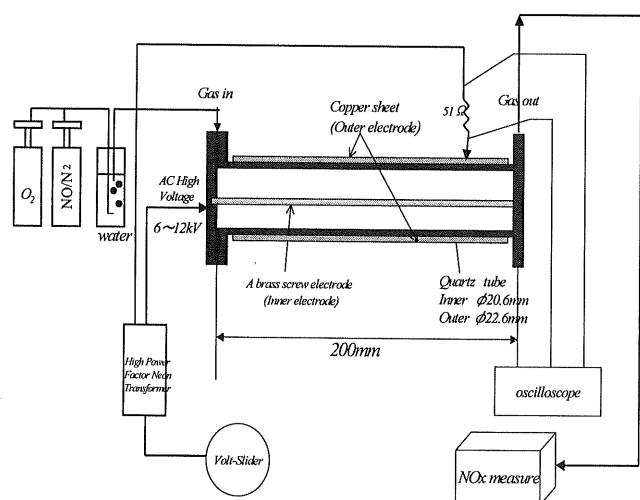


図 1 実験装置

Fig.1 Experimental setup.

表 1 滞留時間

Table 1 Residence time.

	Discharge tube
Volume	2mm φ: 66.3cm ³ , 3mm φ: 65.6mmcm ³
Residence time (At the 1250 mL/min)	3.2s

[作製手順]

- (1) 塩酸(約 0.3mL), 水(12.5mL), 無水エタノール(50mL)を常温で混ぜる。
- (2) 無水エタノール(50mL)とチタニウムテライソプロポキシド(12.5mL)を低温で混ぜる。
- (3)(1)と(2)の溶液を徐々に混ぜ合わせる。
- (4) 小型のはけを用いて混合液を放電管内側に均一になるよう塗布し(図 2), 10 分間電気炉で焼結, その後 10 分間乾燥させる。これを 10 回繰り返す。

なお、焼結温度 Ts は 400, 500, 600, 700, 800, 900°C を採用した。

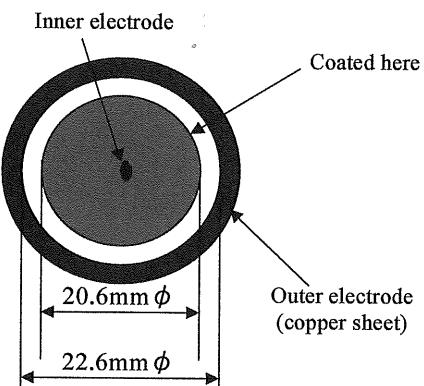


図 2 放電管断面図

Fig.2 Cross sectional view of the discharge tube.

3.2 作製した TiO₂光触媒の X 線回折測定による評価

今回の実験で採用した焼結温度では TiO₂結晶の結晶構造はアナターゼ型かルチル型になると考えられる。そこで、X 線回折により TiO₂結晶の結晶構造、各結晶の割合及び結晶粒径を調べた。X 線回折により得られたアナターゼ型結晶からの最強干渉線の強度 I_A とルチル型結晶からの最強干渉線の強度 I_R から、アナターゼ型結晶の割合 X_A 及びルチル型結晶の割合 X_R は次式より算出した¹⁵⁾。

$$X_R = (1 + 0.8 I_A / I_R)^{-1} \quad (1)$$

$$X_A = 1 - X_R \quad (2)$$

なお、アナターゼ型結晶に対応する回折光のピークは $\theta = 25.28^\circ$ 、ルチル型結晶のピークは $\theta = 27.45^\circ$ に現れる。また、X 線回折サンプルは放電管内側に作製した時と同じ条件下で、石英基板上に作製し、生成された結晶を石英基板から剥がし、ガラス製の試料ホルダー(縦 5cm × 横 3.5cm)に詰めて作製した。

各焼結温度での X 線回折測定の結果の一例を図 3 に示す。測定結果より、焼結温度 Ts=500, 600(図示していない)°C では結晶はアナターゼ型、700°C は混合型(アナターゼ含有

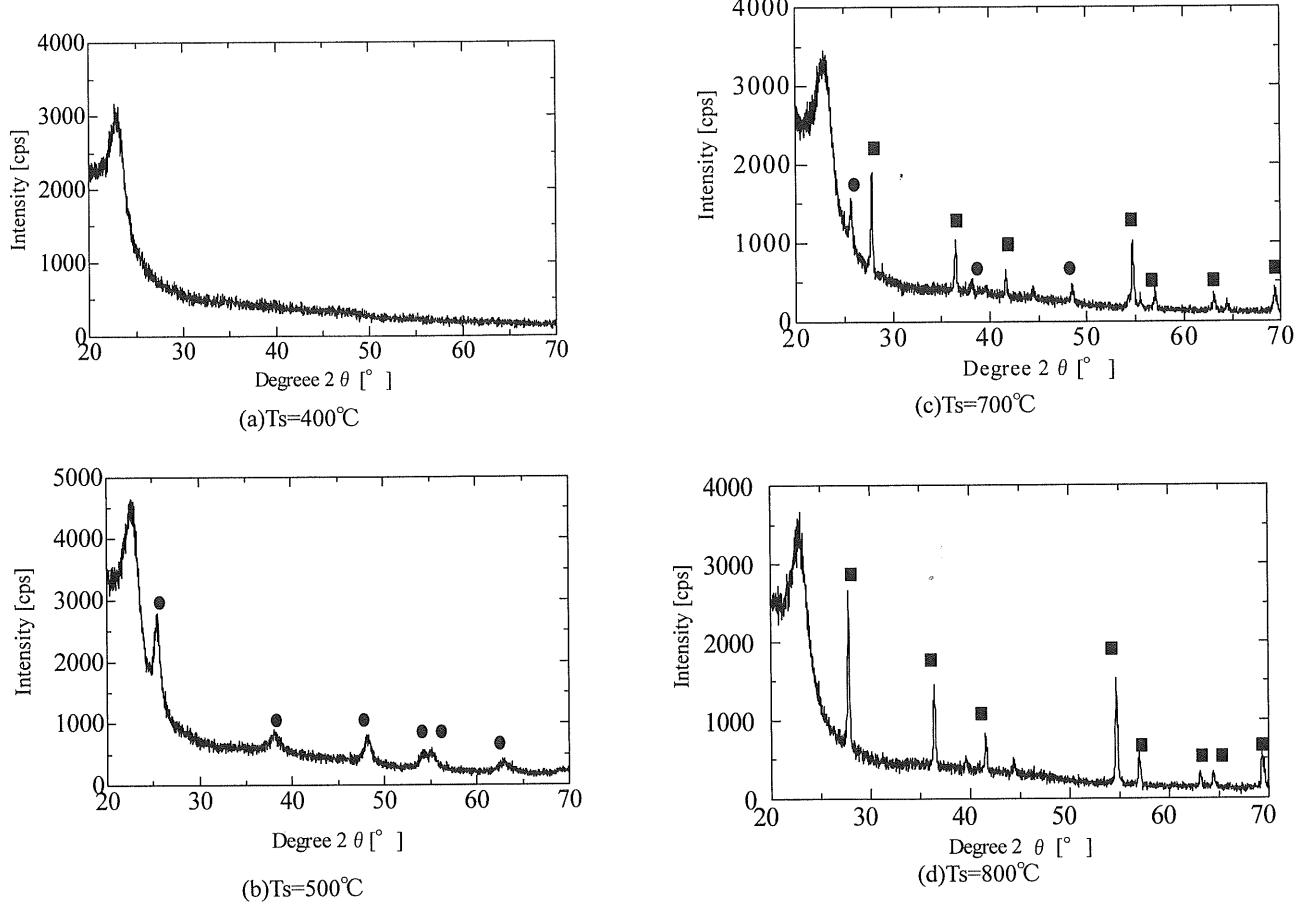


図3 X線回折測定(● : Anatase, ■ : Rutile)

Fig.3 X-ray diffraction measurement.

(● : Anatase, ■ : Rutile)

率43%), 800°C以上はルチル型となっていることが判明した。また、400°Cでは結晶に対応する明確な回折線が観測されなかつたことから結晶化されていないことが分かる。

次に、測定結果より結晶粒径を求めた。結晶粒径は[3]式のSherrerの式を用いて求めている¹³⁾。

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad [3]$$

ここで、tは結晶粒径[Å], λはX線の波長[Å], Bは回折曲線の半値幅[rad], θ_Bは回折角[°]である。

結晶粒径の焼結温度依存性を図4に示す。図4より、粒子径は500°Cで最小値120Åとなっていることが分かる。また、アナターゼ型結晶からの回折線強度は500°Cで最大となっていることが分かる。以上の事は500°Cで焼結した場合に、最も多くのアナターゼ型結晶が最も小さな結晶粒径で作製されていることを示唆している。すなわち、触媒作用をするアナターゼ型結晶の表面積が最も大きくなる可能性があるということが考えられる。

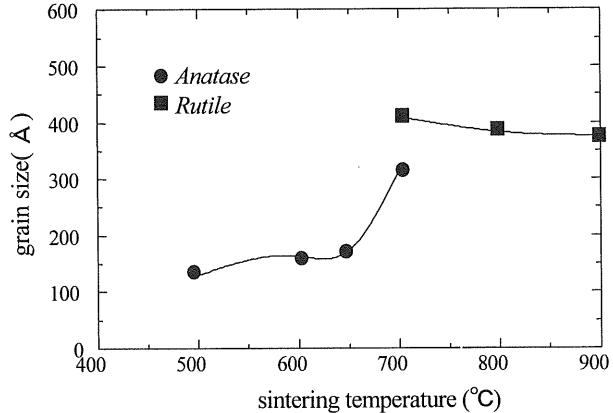


図4 結晶粒径の焼結温度依存性

Fig.4 Dependence of the diameter of a grain size on sintering temperature.

4. NOx処理実験の結果及び考察

4.1 NO, NOx除去率

光触媒の焼結温度を変化させた時のNO、NOx除去率を図5に示す。なお、図5では、900°Cの結果はその近くの焼結温度の結果とほぼ同様のため、図の見やすさを考慮し削

除している。また、本研究におけるNO及びNO_x除去率は、次式を用いて計算した。

$$\text{NO 除去率} = \frac{[(\text{処理前 NO 濃度}) - (\text{処理後 NO 濃度})]}{(\text{処理前 NO 濃度})} \times 100[\%] \quad [4]$$

$$\text{NO}_x \text{ 除去率} = \frac{[(\text{処理前 NO}_x \text{ 濃度}) - (\text{処理後 NO}_x \text{ 濃度})]}{(\text{処理前 NO}_x \text{ 濃度})} \times 100[\%] \quad [5]$$

図5より、光触媒の焼結温度が500°Cの時、最も高い除去率が得られることが分かった。この時、結晶はアナターゼ型であり、結晶粒の径は最も小さく、X線回折の強度が最も強かった。以上のこととは、アナターゼ型の結晶量が実験した中では、500°Cの焼結温度の時が最も多かったと考えられる。また、この焼結温度でNO_x除去率が高いという事は、反応に寄与したアナターゼ型結晶の表面積の合計が最も広かつたためではないかと推定している。内部電極として直径2mmφのネジ棒を用いた時、焼結温度500°C、高電

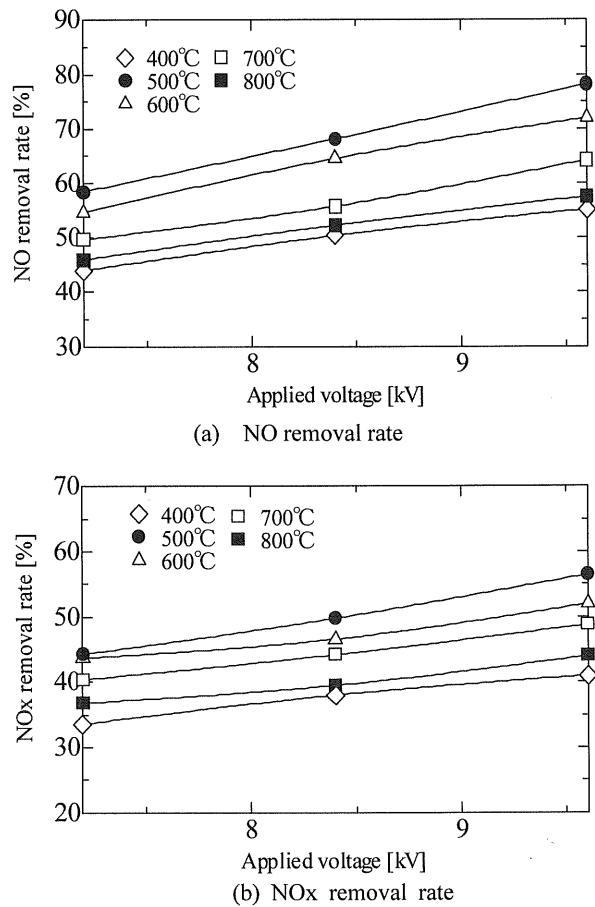


図5 NO, NO_x除去率の印加電圧依存性
(内部電極直径2mmφ)

Fig.5 Dependence of NO, NO_x removal rate on Applied
(diameter of inner electrode 2mmφ).

圧(約10kVp-p)において約80%の除去率が得られた。また、印加電圧8.4kVp-p時のNO除去率に着目すると、焼結温度Tsが600°Cと700°Cでは、除去率に約9%の差があるが、500°Cと600°Cではその差は約3.6%, 700°Cと800°Cでは約3.5%となり、600°Cと700°CのNO除去率の差が他と比較して大きい。これは、結晶構造がアナターゼ型単独からアナターゼとルチルの混合型に変化したためNO除去に影響が出たためと考えている(図3参照)。

図6は光触媒の有無及び、ネジ棒電極の違いによるNO除去率を示す。光触媒膜作製時の焼結温度は、最も除去率の高かった500°Cを用いた。

図6より、TiO₂光触媒を併用するとM2φ時にはNO除去率が約15%～30%向上し、M3φ時には約10%～15%向上していることが分かる。これは、従来の無声放電装置に加えてTiO₂光触媒を併用することにより放電管内側の表面で強い酸化が生じ、効率よく処理されたためだと考えられる。すなわち、光触媒を併用するとNO処理が促進される事が分かる。更に、同一の印加電圧に対して直径2mmφの電極を用いた方が除去率が良いことも分かる。他の条件が同じにもかかわらずこのような差が出たのは、細いネジ棒の方がネジ山での局所的な電界が強くなり、放電強度が増加したためではないかと考えているが、今後、更なる研究を行い、理由を明らかにすることが必要である。今回の実験では、直径2mmφ以下の黄銅製ネジ棒が入手できなかったので、より細い電極を用いた実験は行っていないが、直径2mmφ以下の細いネジ棒電極の使用により、より高効率なNO_x除去の可能性があると考えている。

以上の結果より、今回行った実験の範囲では、内部電極に直径2mmφのネジ棒を使用し、500°Cで焼結したTiO₂光触媒膜を用いた時が最適なNO処理条件であるということが分かった。また、NO_xも同様であった。

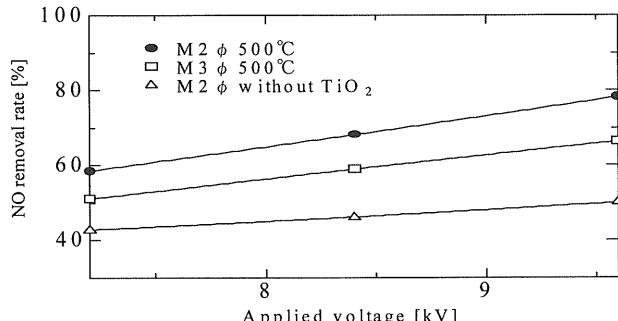


図6 光触媒の有無によるNO除去率の比較
Fig.6 Comparison between NO removal rates with and without TiO₂.

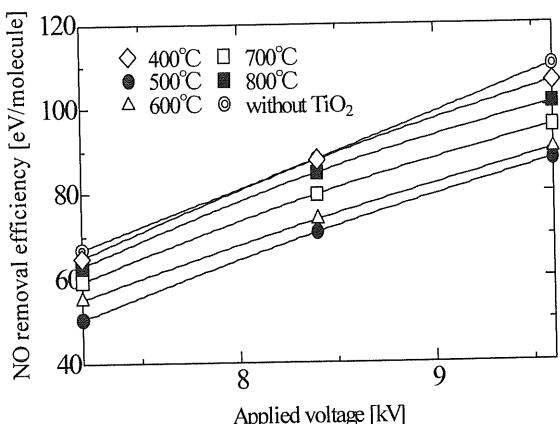


図7 NO処理のエネルギー効率
(内部電極直径 2mm φ)

Fig.7 Energy efficiency of NO removal
(diameter of inner electrode 2mm φ).

4.2 NO除去のエネルギー効率

次に NO、1分子を処理するのに要したエネルギー(単位はeV)について測定した。なお、放電エネルギーは、放電電流と電圧の時間変化を測定し、算出した。測定結果を図7に示す。

内部電極として直径3mmφの黄銅製ネジ棒を用いた時のNO処理のエネルギー効率印加電圧依存性は、2mmφの図7の結果と類似であったので図は省略したが、エネルギー効率は2mmφの場合より低い値を示した。図7より、今回の実験で最も高いNO除去のエネルギー効率は、焼結温度500°C、NO除去率が約60%の時に、50eV/moleculeという結果が得られた。吉岡は、文献(14)において、ディーゼルエンジン等では、発電量の5%の電力を、NOx処理に使えるとすると、1分子のNOx処理に使えるエネルギーは10~56eVであると計算している。今回得た50eV/moleculeという値は、NO以外の除去したNOxを加えていないので、NOx除去のエネルギー効率は50eV/molecule以下と考えられる。従って、本研究の最適条件においては、吉岡が提案したエネルギー範囲内に収まると考えられる。

5.まとめ

放電とTiO₂光触媒を併用することにより、NOx処理が促進されることが分かった。本研究で用いたTiO₂膜作製時の最適な焼結温度は、500°Cである。また、内部電極として用いた黄銅製のネジ棒の直径は2mmφの方が3mmφより高効率なNOx処理ができることが分かった。今回の実験で得られたNO処理における最良のエネルギー効率は50eV/moleculeであり、その時の流量は1250ml/minでNO除去率は60%である。

今後は、除去率、エネルギー効率の更なる向上を目指し、活性炭やゼオライトなどの吸着剤を後処理工程として用いる事などを考えている。

本研究の一部を、卒業研究としてご協力いただいた土肥隆行氏に感謝いたします。

参考文献

- 1) J. S. Chang : 応用物理, **69**(2000)268
- 2) R. Hackam and H. Akiyama : IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., **7**(2000)654
- 3) 小田哲治 : 応用物理, **72**(2003)415
- 4) 小嶋拓治 : 応用物理, **72**(2003)405
- 5) A. Mizuno, K. Shimizu, A. Chakrabarti, L. Dascalescu and S. Furuta : IEEE Trans. Ind. Appl., **31**(1995)957
- 6) B. M. Penetrante, M. C. Hsiao, A. Kuthi, C. P. Burkhardt and J. R. Bayless : Proc. NEDO Symp. 1996, 69-87
- 7) J. S. Chang : J. Aerosol Sci., **20**(1989)69
- 8) S. Masuda and H. Nakao: IEEE Trans. Ind. Applicat.,**26**(1990)374
- 9) T. Oda, T. Kato, T. Takahashi and K. Shimizu : IEEE Trans. Ind. Appl., **34**(1998)268
- 10) H. H. Kim, K. Tsunoda, S. Katsura and A. Mizuno : IEEE Trans. Ind. Appl.,**37**(1999)1306
- 11) S. Daito, F. Tochikubo and T. Watanabe : Jpn. J. Appl. Phys., **40**(2001)2475
- 12) A. Katamoto and S. Kogoshi: Proc. 20th Symposium on Plasma Processing, p183-184, Nagaoka, Japan, 2003
- 13) B.D.Cullity著、松村源太郎訳：新版X線回折要論、アグネ(1977)93
- 14) Y. Yoshioka: T.IEE Jpn, **122-A**(2002)676
- 15) R.A.Spurr and H.Meyers, : Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-ray Diffractometer, Anal. Chem., **29**(1957)760