酸化チタン光触媒反応を用いたガス状汚染物質の分解・除去

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 吉川, 文恵 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/16672

氏　　名	吉　川　文　恵
生　年　月　日	
本　　籍	富山県
学 位 の 種 類	博士（工学）
学 位 記 番 号	博甲第 663 号
学位授与の日付	平成 16 年 3 月 25 日
学位授与の要件	課程博士（学位規則第 4 条第 1 項）
学位授与の題目	酸化チタン光触媒反応を用いたガス状汚染物質の分解・除去
論文審査委員(主査)	大谷　吉生（工学部・教授）
論文審査委員(副査)	指宿　堯嗣（自然科学研究科・教授）竹内　浩士（自然科学研究科・教授） 古内　正美（工学部・助教授）並木　則和（工学部・助教授）

学 位 論 文 要 旨

In order to maintain high-level air quality in an isolated space, where various organic vapors are released from various building materials, it is necessary to equip it with an air-cleaning system. The present work is aimed at developing an effective titania-photocatalytic reactor that decomposes volatile organic compounds (VOCs) in air.

The practical application of titania-based photocatalytic system requires the development of reactor which is capable of being readily scaled up. A novel design utilizing a mixture of glass beads and titania-coated particles are used in a packed bed configuration. A detailed phenomenological model to predict degradation rates of gas phase organic species is established by introducing parameters which are obtained by the experiments performed in differential bed reactors. As a result, the present model successfully described the experimental data. The employment of glass beads with titania particles increased the fractional surface area of utilization to 0.66, indicating that a large fraction of the surface is being irradiated. These configurations can therefore be scaled up for use in larger scale applications.

The effectiveness of cation introduction and corona discharge into/with photocatalytic reaction is also

studied in order to enhance the decomposition efficiency. As a result, it was found that the introduction of cations is effective to promote the phtocatalytic reaction and that the combination of photocatalytic reaction with corona discharge achieves a stable decomposition of toluene.

1. 緒言

住居，学校，オフィスなどの一般室内空間において，揮発性有機化合物（VOC）をはじめとする室内汚染物質は，微量であっても化学物質過敏症等の原因となる。光触媒技術は，低濃度VOCの分解に有効，化学的に安定かつ無害等の点から，一般室内空間の改善技術として注目され適用が進んでいる。しかし，酸化チタン光触媒が持つ，反応速度が遅い，中間生成物による二次汚染等のデメリットが克服できず，必ずしも期待通りの性能が得られていないのが現状である。現在，光触媒による空気浄化能力を高める方法として，可視光応答性，固定化・材料化[1]に関する検討は行われているが，光触媒反応を組み込んだ空気浄化システムに関する，装置工学的な研究の報告例は少ない。本研究では，光触媒技術を一般室内空間へ適用するために，装置工学的な観点から，分解効率の予測手法として分解速度式の導出を行った。さらに，光の有効利用，および光照射によって生じる正孔と電子の再結合を抑制することにより反応効率の向上について検討を行った。

2. 酸化チタン光触媒粒子充填層を用いたガス状汚染物質の分解

酸化チタン光触媒の分解特性および反応速度式の導出を行うため，酸化チタン粒子充填層反応装置を用いて調べ，トルエン蒸気の分解を試みた。まず，酸化チタン光触媒の基本特性を把握するため，温度，湿度および濃度が及ぼす分解率への影響を調べた。絶対湿度が一定の場合，温度および濃度が及ぼす分解率への影響はほとんどみられないが，湿度が高くなると分解率は低下する。しかし，相対湿度が高くなるとCO_2への転化率は増加し，R.H.50%以上では分解したトルエンのほぼ全てがCO_2まで酸化される。室内雰囲気中のVOCのようにごく低濃度で50%程度の相対湿度であれば，VOCをほぼ完全にCO_2まで酸化できると期待でき，室内空気質の改善に適用可能であると考えられる。

次に，酸化チタン粒子充填層反応装置を用いて速度論的考察を行った。粒子充填層反応装置における反応速度式は，濃度C[mol/m^3]のトルエンが，粒径d_pの酸化チタン粒子，空隙率ε，体積比f_tで充填されている粒子充填層内を空塔速度Uで通過する場合，気相バルクから酸化チタン表面への物質移動および，酸化チタン表面での光触媒反応を考慮すると，以下の式で表される。

$$-r=\frac{1}{\dfrac{1}{k_G}+\dfrac{1}{bK\left\{-1+\sqrt{1+ag(\beta)I_{in}\exp(-\alpha z)}\right\}}}C \quad (1)$$

ここで，r[mol・m^{-2}・s^{-1}]は反応速度，k_G[m/s]は物質移動係数，K[1/m]はHenry定数，$g(\beta)$[m^{-1}]は粒子充填層の構造パラメータ(=$6\beta(1-\varepsilon)f/d_p$)，$I_{in}$[w・m^{-2}]は充填層入口での紫外線照度，$\alpha$は吸収係数，$z$[m]は充填層厚みを示す。また，$a$，$b$，$c$は実験で得られるパラメータを表す。

Figs.1，2に，照度および濃度を変化させたときの分解速度を示す。紫外線照度I_{in}を十分大きくすると，反応速度は一定の値に収束し，濃度に比例する。このときの傾きが，物質移動係数k_Gとなる。また，照度および濃度における反応速度式は，一般にLanmuir-Hinshelwoodの式で与えられる[2, 3]。これらの条件のもと，実験結果とEq.(1)が一致するようにパラメータa，b，cを決定することができる。Fig.3に得られたパラメーを用いて推定した反応速度と実験結果を比較したものを示す。実験結果と推定線は良い一致を示し，粒子充填層における反応速度式は，Eq.(1)で表すことができる。

さらに粒子充填層にガラスビーズを混合した場合について，Eq.(1)を用いて評価を行った。Fig.4に実験値と推定値を比較した結果を示す。実験値は，紫外線が酸化チタン粒子の紫外線照射側半分に照射されている場合(β=0.5)よりも大きく，β=0.66の計算値とよく一致している。これは，粒子充填層にガラスビーズを混合することで，ガラスビーズによる光の屈折や反射により酸化チタンの裏面にも光が照射され，酸化チタンが有効に利用されるためと考えられる。

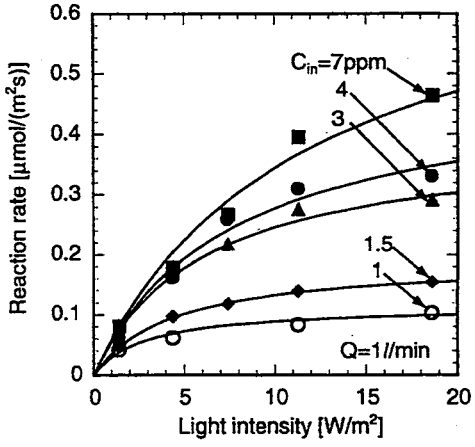

Fig.1 Change in reaction rate with light intensity at the surface of packed bed.

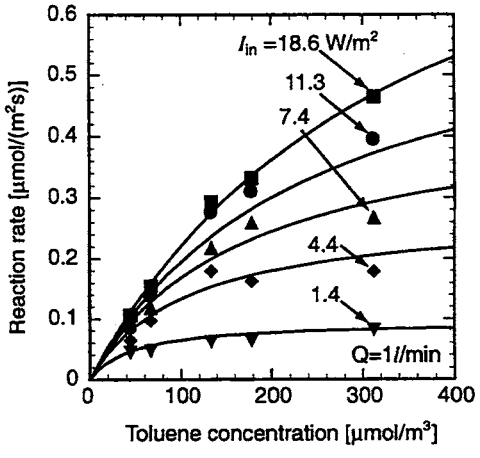

Fig.2 Change in reaction rate with toluene concentration at the surface of packed bed.

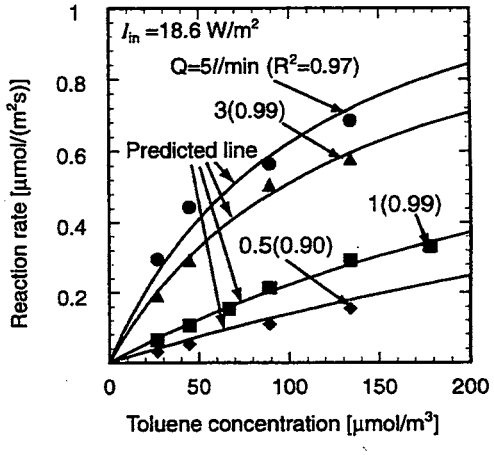

Fig.3 Comparison between experimental and predicted reaction rate.

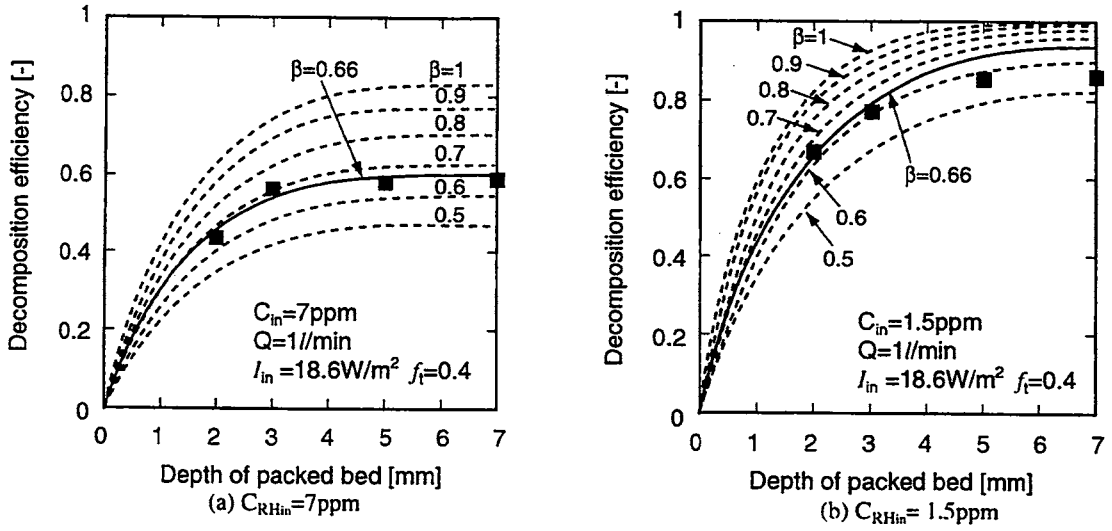

Fig.4 Comparison of experimental data with predicated line at different β at (a) C_{RHin}=7ppm and (b) C_{RHin} =1.5 ppm.

3.正イオン添加による触媒活性の向上

酸化チタンを担持したハニカム状のコージエライトを用いて，正イオンを光触媒に添加することで，触媒活性が向上するか健闘した。

まず，光触媒反応へのイオン添加の効果を確認するため，パルスD.C.コロナ放電で発生させたイオンを酸化チタン表面へと添加した。Fig.5に結果を示す。その結果，負イオンを添加すると分解率は低下するが，正イオンを添加すると分解率は向上し，正イオン添加により光触媒の活性が向上することがわかる。次に，装置をイオナイザを内蔵した装置に改良し，トルエンの分解を試みた。Fig.6に結果を示す。この図より，装置を改良することで，分解率が大幅に向上することが確認できる。また，紫外線照射のみの場合やコロナ放電が起こらない場合と比較すると，コロナ放電を起こすことで，流量依存性が小さくなっている。これは，イオンの輸送経路を短縮することによるハニカムへ到達するイオン量の増加，コロナ放電による分解反応や形成された電界による効果と考えられる。次に，放電によるイオン添加停止後の分解率

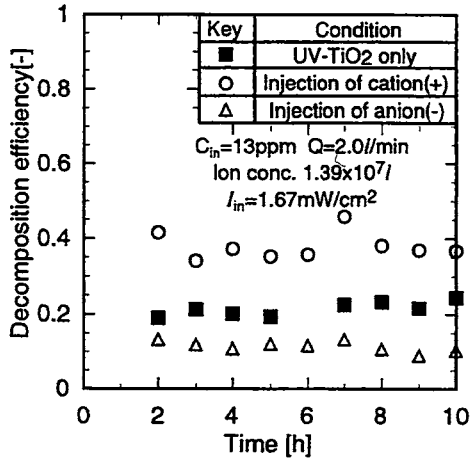

Fig.5 Effect of additional airborne ions on toluene decomposition efficiency.

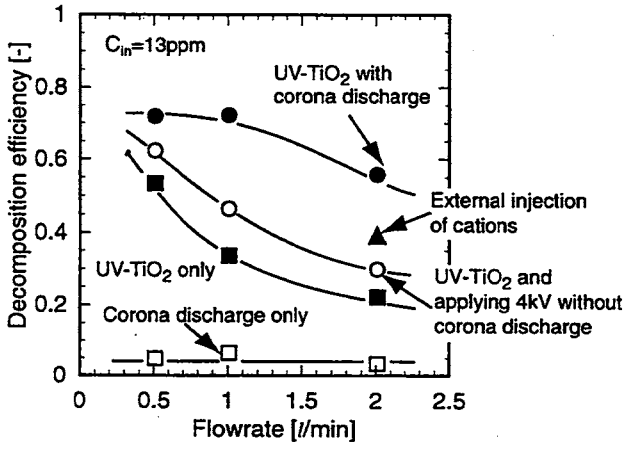

Fig.6 Comparison of toluene decomposition efficiencies by various method.

の経時変化を調べた。Fig.7に結果を示す。この図は，イオナイザを3時間動作させた後に停止させた結果であるが，停止後も7時間程度はイオナイザ動作時とほぼ同じ分解率を維持する。その後，分解率は徐々に低下するものの，放電による効果は36時間程度持続する。

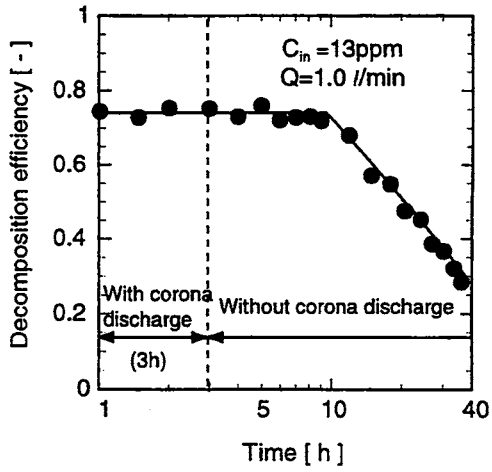

Fig.7 Effect of cation accumulation in honeycomb on toluene decomposition efficiency.

4. 沿面コロナ放電を併用した酸化チタン光触媒によるガス状汚染物質の分解

さらなる分解性能の向上を試み，酸化チタン光触媒の活性向上に加え，放電による分解やプラズマ発光が期待できる沿面コロナ放電との併用による方法を試みた。Fig.8に，印加電圧による分解率変化を示す。酸化チタンを担持していないハニカムを用いた場合（▲），7kV以上の電圧を印加すると沿面コロナ放電によりトルエンが分解され始め，10 kVでは10%程度のトルエンが分解される。さらに，酸化チタンを担持したハニカムを用いた場合，紫外線を照射しない状態では（○），6kV以上の電圧を印加することでトルエンが分解され，印加電圧を10kVとすると50%程度のトルエンが分解される。一方，紫外線を照射した場合（●），分解率は印加電圧が6kV以下でも光触媒のみの分解率（20%）から単調に増加している。沿面コロナ放電が起きない条件においても，電界の効果により光触媒の活性が向上すると考えられる。また，沿面コロナが開始される6kV以上では光触媒の活性向上に加えて，放電による分解により，分解率は大幅に向上する。以上のことより，沿面放電と光触媒反応を併用することで，放電と光触媒反応との相互作用により、高い分解率が得られる。

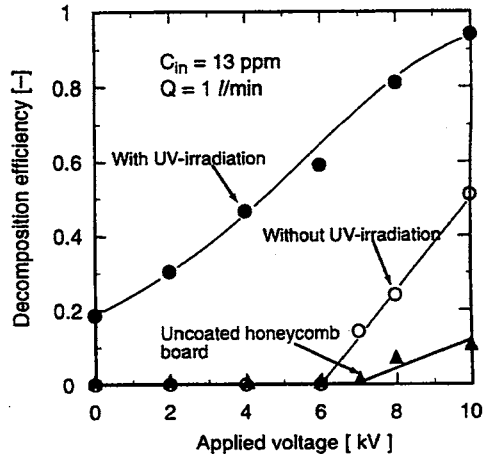

Fig.8 Change in decomposition efficiency with applied voltage.

Fig.9に，乾燥空気と加湿空気におけるCO_2の転化率を示す。図中の棒グラフに対する斜線部の割合は，トルエンの分解率を1とした場合，CO_2までに分解されたトルエンの割合を示す。この図より，乾燥空気およびR.H.54%の場合とも印加電圧を大きくするとトルエンの分解率は大きくなっている。また，乾燥空気の場合，印加電圧を大きくしてもCO_2の生成量にほとんど差は見られない。一方，UV+10kVでは，

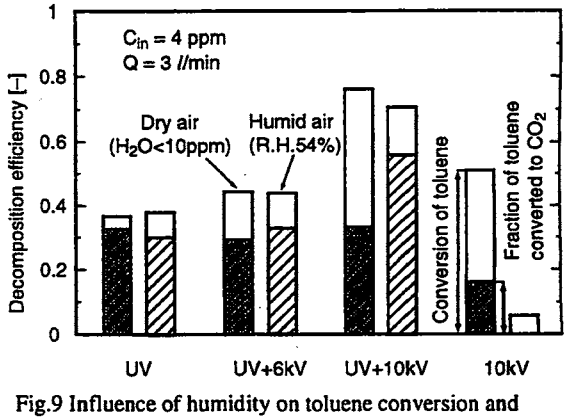

Fig.9 Influence of humidity on toluene conversion and fraction of toluene converted to CO_2.

乾燥空気に比べR.H.54%における分解率は低下しているが，分解されたトルエンの80%程度がCO_2まで分解され，乾燥空気に比べCO_2の添加率が大幅に向上することが確認できる。また，放電を併用しない場合に比べCO_2への転化率はわずかに低下するものの，紫外線を照射しない場合に比べ分解率およびCO_2への転化率が大幅に増大する。Fig.10に，紫外線を照射した状態で電圧を3時間印加した後に電圧印加を停止し，停止後の分解率の経時変化を示す。分解率は印加電圧停止後も光触媒反応のみの場合より高く，しばらくその値が持続される。また，その持続効果は，印加電圧が大きい程，持続される。10kV（分解率0.93）の電圧を印加した場合，印加停止後に分解されたトルエンの量は，V=0および紫外線を照射しない場合における吸着量にほぼ等しいことから，電圧印加停止後の持続効果は，吸着平衡に達するまでの吸着によると考えられる。

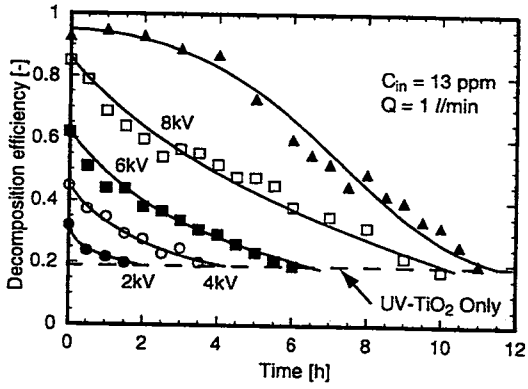

Fig.10 Change in decomposition efficiency with time after termination of voltage supply.

5. 結論

本研究では，光触媒を有効利用するために装置工学的観点から，温度，湿度，汚染物濃度，処理量および照度の各操作因子の分解性能への影響を明らかにするとともに，触媒の有効利用および活性向上について検討した。

以下に，得られた知見を示す。

- 湿度が高くなるにつれて，トルエンの分解率は小さくなるがCO_2への転化率は上昇する。室内雰囲気中のVOCのようにごく低濃度で50%程度の相対湿度であれば，ほぼ完全にCO_2にまで分解される。
- 低湿度雰囲気中で，酸化チタン光触媒を用いてトルエンを分解した場合，カルボン酸やアルデヒド類などの極性を持つ中間生成物が生成する。
- 粒子充填層内の酸化チタン粒子表面での反応速度は次式で与えられる。

$$-r=\frac{1}{\dfrac{1}{k_G}+\dfrac{1}{bK\left\{-1+\sqrt{1+ag(\beta)I_{in}\exp(-\alpha z)}\right\}}}C$$

- 酸化チタン粒子充填層にガラスビーズを混合することにより，ビーズによる光の屈折や反射効果により，酸化チタン粒子に紫外線が効率よく照射され，分解率が向上する。
- 酸化チタンをコーティングしたハニカムによりエタノール単成分を分解する場合，十分な紫外線照度を有し，光触媒反応よりも気相から表面への物質移動過程が律速となっている領域は，ハニカムの孔入口部分(深さ80μmまで)のみである。
- 光触媒反応を起こしている酸化チタン表面に正イオンを添加すると，触媒の活性が向上し，正イオン添加停止後も高い触媒活性が長時間持続される。
- 酸化チタン光触媒反応と沿面コロナ放電を併用することにより，放電による分解に加

え，放電と光触媒反応との相互作用により非常に高い分解率が持続できる。

・光触媒反応と沿面コロナ放電を併用した場合，正イオンを添加した場合と同様に，沿面コロナ放電停止後もある程度高い触媒活性が持続される。これは，ハニカム内の吸着平衡に達していない領域での物理吸着による。

Reference

1) 安保　正一，森実　敏倫，青江　輝雄，乾　智行，加藤　薫一，野村英司，垰田　博史：最新光触媒技術，エヌ・ティー・エス，(2000)

2) Ezio Pelizzetti, Claudio Minero and Valter Maurino : Advances in Colloid and Interface Science, Vol. 32, pp. 271-316, (1990)

3) David F. Ollis : Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, pp593-622, (1991)

学位論文審査結果の要旨

平成16年2月16日の口頭発表、および同日開催の論文審査委員会における最終審査により、以下の通り判定した。

本研究は、酸化チタン光触媒を一般室内空気質改善用の空気清浄機に適用するため、装置工学的な観点から、光触媒反応による揮発性有機化合物（VOC）の分解速度、およびVOCの分解率を向上させるための方策について検討した。さらに、二次汚染を防止するため、VOCの分解によって生成する中間生成物を低減する反応条件について検討した。その結果、汚染物質濃度、紫外線照度、温度、処理流量の影響を同時に考慮して、汎用性の高い分解反応速度式を導出した。また、導出した分解速度式を、光を有効に利用するために考案したガラスビーズと酸化チタンビーズの混合粒子充填層に適用し、その式の妥当性を検証した。さらに、酸化チタンを添着したハニカムに外部から正イオンを添加することにより、あるいはハニカム上で沿面コロナ放電を起こすことにより、分解率が大幅に向上することを明らかにした。また、室温で相対温度が50%以上の場合、光触媒反応によってVOCをほぼ完全に二酸化炭素にまで分解できることを明らかにした。

以上のように、本論文は、酸化チタン光触媒を空気清浄機へ応用する際、その設計に不可欠な汎用性の高い分解速度式を導出するとともに、除去率を向上させて安全な最終酸化物まで分解できる条件を提案しており、その工学的な価値は高く、博士（工学）の学位を授与するに値する。