

厚生労働科学研究費補助金

労働安全衛生総合研究事業

最適必要排風量と光触媒を用いた効率的な有害物質
発散防止システムの構築に関する研究

平成16年度 総括研究報告書年

主任研究者 名古屋俊士

平成17年(2005)年4月

目 次

I. 総括研究報告	
最適必要排風量と光触媒を用いた効率的な有害物質 発散防止システムの構築に関する研究 名古屋俊士	1
II. 研究成果の刊行に関する一覧表	1 1

厚生労働科学研究費補助金（労働安全総合 研究事業）
（総括） 研究報告

最適必要排風量と光触媒を用いた効率的な有害物質発散防止システムの
構築に関する研究

研究者 名古屋俊士 早稲田大学工学部 教授

研究要旨

現在一般的に使用されている各種局所排気装置の必要排風量を求める計算式に、工学的な手法と経済性を加味した最適必要排風量の一般式を求めることは、必要以上の排風量で有害物質を吸引しないので省エネにもなる。また、プシュプル換気装置においても経済性を考慮した捕捉面速度と流量比の関係を求めることは、省エネにもなり労働安全衛生マネジメントを構築した作業環境作りを実施するためには不可欠なことと考える。さらに、必要以上の排風量での吸引は、フード等で吸引した有害物質の後処理に掛かる費用に対しても負担となる。後処理費の負担軽減のためには、有害物質の処理に関しても環境のやさしい浄化と省エネを考慮した後処理法の開発が必要である。

A. 研究目的

本研究では、局所排気装置により捕集された有害化学物質の後処理法として、現在省エネで且つ環境浄化触媒として注目を集めている光触媒に注目し、バッチ式分解装置を用いて市販の粉末光触媒による各種有機溶剤の分解実験を行った。昨年の研究によりこのバッチ式分解容器による試験結果は、実用性を考慮して作製した小型流通式分解容器での分解実験と同様の成果を上げることが出来ることから、バッチ式分解容器での成果は実用性評価に結びつくことが明らかになったので、本研究に於いても、バッチ式分解容器で分解実験を行った。また、本年度は、有害物質の分解には光触媒と有害物質との接触面を増加させることが必要である。そこで、薄膜光触媒に変わる光触媒としてガラスビーズに光触媒をコーティングする技術を開発し、その技術を用いて球状光触媒の作製に成功した。さらに、磁気共析メッキの技術を応用して突起状光触媒を開発し、窒素酸化物（NOx）及びエチレンオキシドの分解に成功した。

B. 研究方法

1) 薄膜光触媒による有害化学物質の分解について

石英ガラス製有害物質分解容器に作製した薄膜試料を5枚立てかけるように敷き詰め、しっかりとふたをし、光が照射されないようにアルミホイルで覆う。パーミエーターでトリクロロエチレンを100ppm発生させ反応容器に1時間流通させ、容器内にTCEを充填させる。その後、分解容器の両端をピンチコックで留め、アルミホイルを外し、反応容器上から紫外線ランプにより紫外線を薄膜試料に照射する。15分ごとに反応容器内の気体をマイクロシリンジで採取し、ガスクロマトグラフによってトリクロロエチレンを定量する。その結果、トリクロロエチレンを99%分解することが出来た。

2) 形状の異なる光触媒による有害化学物質の分解について

(1) 球状光触媒による分解実験

ガラスビーズに薄膜光触媒作成で培ったゾルーゲル法を応用して光触媒をコーティングする技術を開発することにより、球状光触媒の作製に成功した。分解方法は、薄膜光触媒と同様に、この球状光触媒をバッチ式分解容器に入れてトリクロロエチレンの分解実験を行った。

(2) 突起状光触媒による分解実験

磁気共析メッキの技術を応用して突起状光触媒を作成した。分解方法は、薄膜光触媒と同様に、突起状光触媒をバッチ式分解容器に入れて窒素酸化物 (NOx) 及びエチレンオキシドの分解実験を行った。

3) 4種類粉末光触媒による各種有機溶剤の分解

4種の粉末光触媒を用いてバッチ式分解容器による7種類有機溶剤の分解実験を行った。各種有機溶剤を定濃度発生装置からバッチ式分解容器に入れ、密封した後、紫外線を照射して、各種有機溶剤の分解状況を経過時間ごとに分解容器内の濃度を求め、分解率を求めた。

C. 研究成果

1) 薄膜光触媒による有害化学物質の分解について

ガラス板に作成された薄膜光触媒の断面図及び表面図を図1に示す。断面の厚さは、約300nmである。

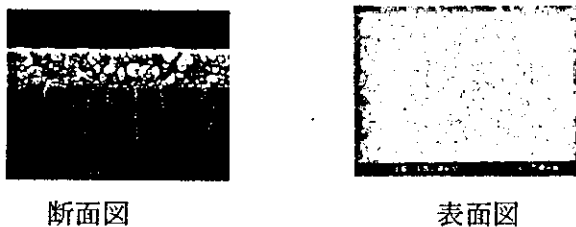


図1 薄膜光触媒のSEMによる形態外観図

薄膜作成もコーティング回数によりその分解性能が異なる。ガラス板へのコーティング回数とトリクロロエチレン (TCE) 分解の関係を図2に示す。図2より、性能を得るためには、4回のコーティングが必要であり、4回コーティングした薄膜光触媒は、トリクロロエチレンを95%以上分解することが可能である。

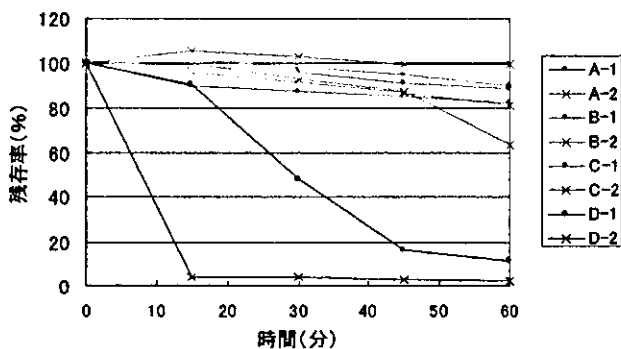


図 TCEの分解曲線

2) 形状の異なる光触媒による有害化学物質の分解について

(1) 球状光触媒による分解実験

ガラスビーズの表面に作成された薄膜光触媒の状況を図3に示す。

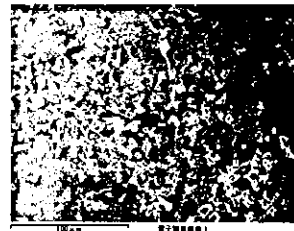


図3 球状光触媒の表面状況図

球状光触媒の作成報告事例は、著しく少ない。

次に、薄膜光触媒の場合と同様に、球状光触媒の場合もコーティング回数によりその分解性能が異なる。ガラスビーズへのコーティング回数とトリクロロエチレンの分解の関係を図4に示す。

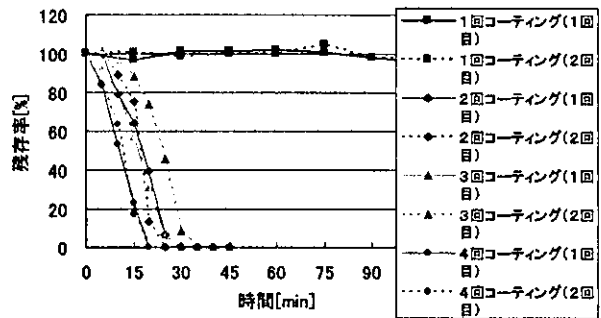


図4 コーティング回数と TCE 分解の関係

図4より、分解性能を得るためには、2回以上のコーティングが必要であり、4回コーティングした薄膜光触媒は、トリクロロエチレンをほぼ100%以上分解することが可能である。薄膜光触媒に比べ応用範囲が広いために、実用性の可能性を秘めていると考えられる。

(2) 突起状光触媒による分解実験

突起状光触媒は、ニッケルで柱状突起を形成した後、銅バインダーでチタンを突起状に固定する方法で、磁気共析メッキの技術を応用して作成した突起状光触媒である。そのSEMによる外観図を図5に、その概略図を図6にそれぞれ示す。

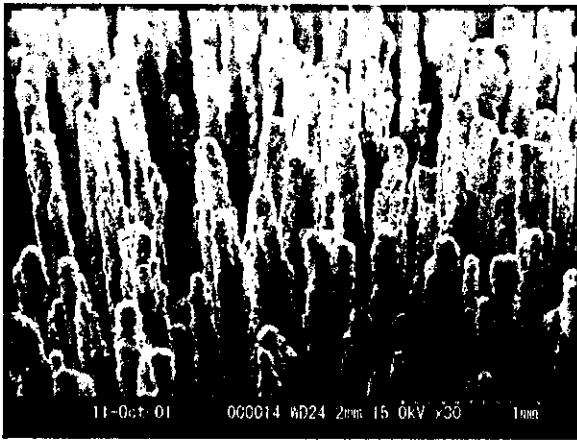


図5 SEMによる突起状光触媒の外観図

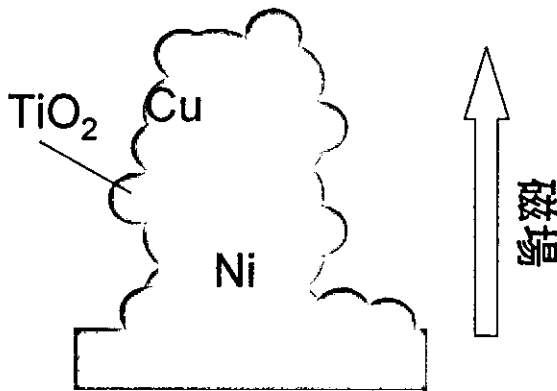


図6 突起状光触媒の概略図

次に、突起状光触媒による酸化エチレンの除去率の結果を図7に示す。ただし、aは、平面光触媒、b及びcは、突起状光触媒である。平面光触媒に比べて突起状光触媒の方が酸化エチレンの分解に寄与していることが分かる。

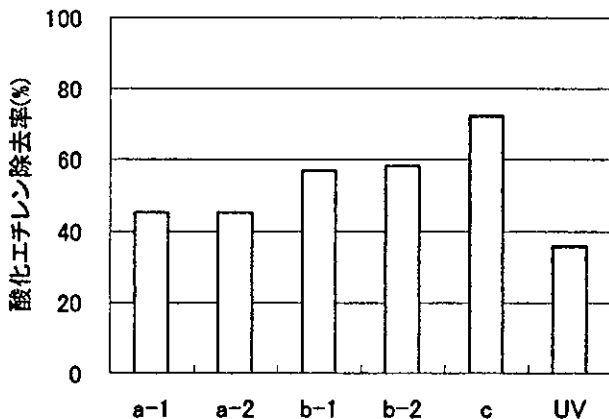


図7 各種光触媒による酸化エチレンの分解比較

3) 4種類粉末光触媒によるの分解

昨年度の11種類の粉末光触媒に関する実験の成

果から、4種類の粉末光触媒を選び出し、実用性を考慮してトリクロロエチレンに変わる分解物質として各種有機溶剤の分解を試みた。その分解に用いた有機溶剤は、トリクロロエチレン、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエチレン、トルエン、キシレン、アセトン、イソプロピルアルコールの以上7種類である。

本実験で使用した4種類の光触媒は、TiO₂-1、TiO₂-2 (以上の2種類は、粉体工業会の標準試料)、DN-1-0及びST-01 (以上の2種類は、市販の試料) である。

光触媒は一般的に、比表面積が大きくなると、触媒活性点や表面吸着量が増大するので、光触媒活性は大きくなるといわれている。しかし、光触媒反応は光が照射されている表面だけで起こるので、内部への光の透過が少なければその影響が小さい場合も考えられる。また、光触媒活性は他の基本物性のパラメータによっても変わるので、比表面積だけで議論することはできない。しかし、光触媒活性に影響する因子の1つであることは間違いないので、測定することは意味のあることである。そこで、ASAP2010 (島津製作所製) を用いて比表面積測定を行った。その結果は、TiO₂-1は80.0 (m²/g)、TiO₂-2は16.7 (m²/g)、DN-1-0は283 (m²/g)、及びST-01は339 (m²/g)であった。さらに、粉末X線回折分析の結果、4種類の粉末光触媒試料の結晶構造はすべてアナターゼであることがわかった。光触媒の粒径を求めることは、光触媒の活性を知る上で重要である。そこで、今回用いた4種類の粉末光触媒試料に不均一歪がなく、結晶子の大きさが均一で、回折線の幅の広がりが結晶子サイズの大きさだけに基くと仮定し、X線回折の最強ピークである(101)ピークに対して、Scherrerの式を用いて結晶子サイズを算出した。その結果は、TiO₂-1は189 (Å)、TiO₂-2は557 (Å)、DN-1-0は126 (Å)、及びST-01は93 (Å)であった。

以上の結果より、比表面積は大きい順にST-01、DN-1-0、TiO₂-1、TiO₂-2であるので、再結合速度が速い順にST-01、DN-1-0、TiO₂-1、TiO₂-2であると

考えられる。また、ST-01 については、比較的温和な水熱合成法で合成されており、結晶性は低いが非常に大きな表面積を持つ。これは先ほど、結晶性が悪く、再結合速度が速い試料は、比表面積が一番大きい ST-01 であることは述べたが、その裏づけになると考えられる。このようにして、おおまかにではあるが、再結合速度の大小および結晶性の大小が予測できた。

次に、各有機溶剤の分解状況を図 8～図 17 に示す。

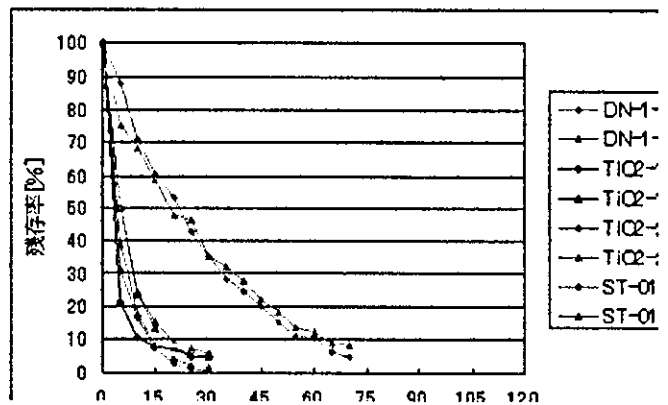


図 11 トルエンの分解状況図

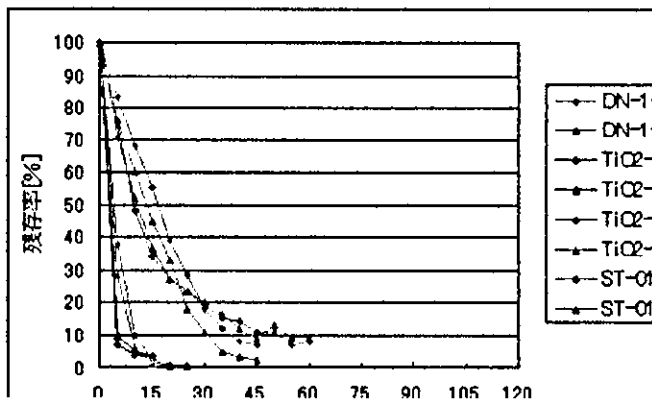


図 8 トリクロロエチレンの分解状況図

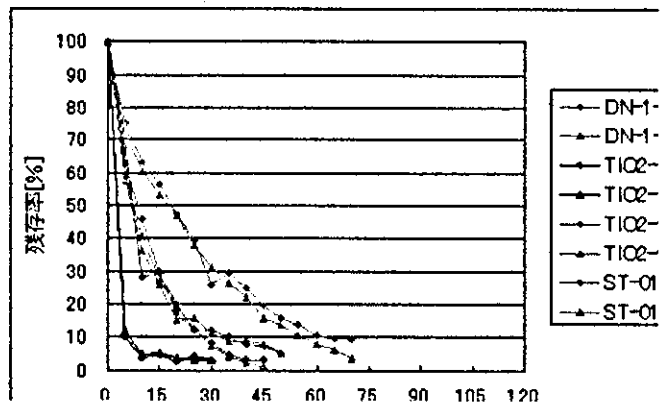


図 12 キシレンの分解状況図

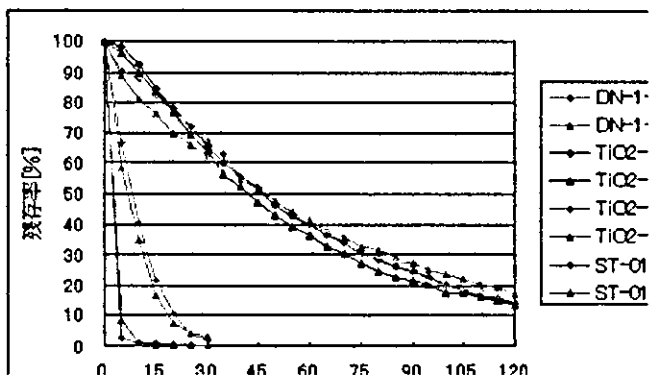


図 9 ジクロロメタンの分解状況図

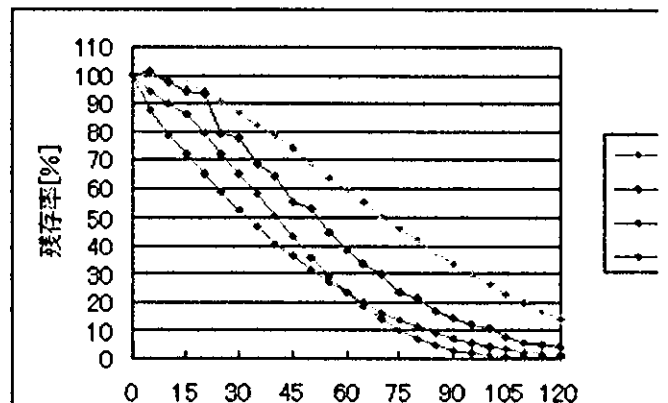


図 13 アセトンの分解状況図

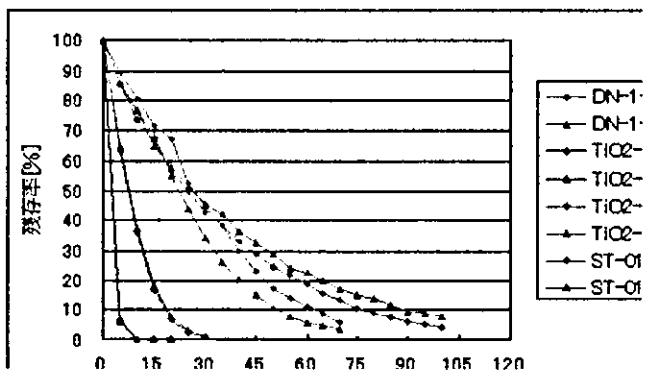


図 10 1-2 ジクロロエチレンの分解状況図

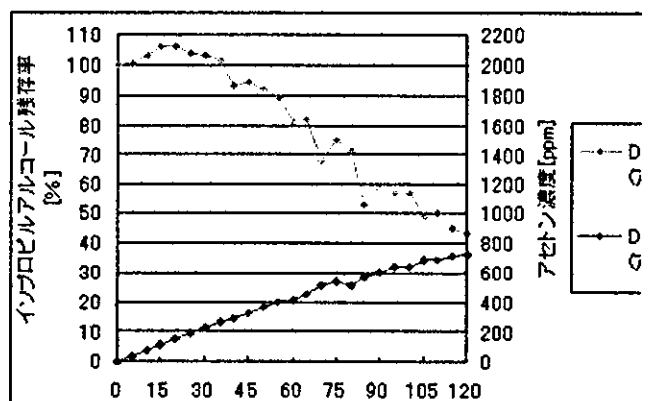


図 14 ST-01 によるイソプロピルアルコールの分解

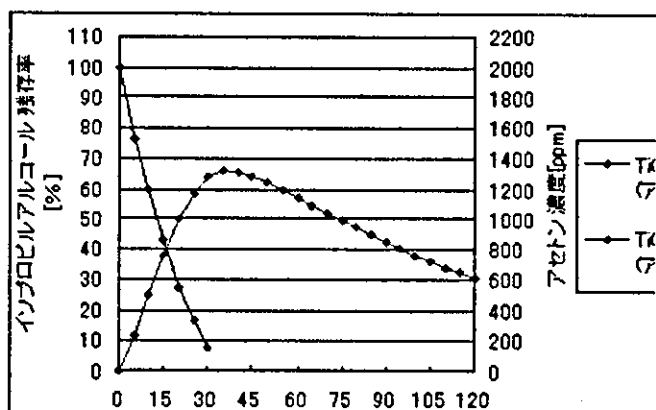


図 15 15DN-1-0 によるイソプロピルアルコールの分解

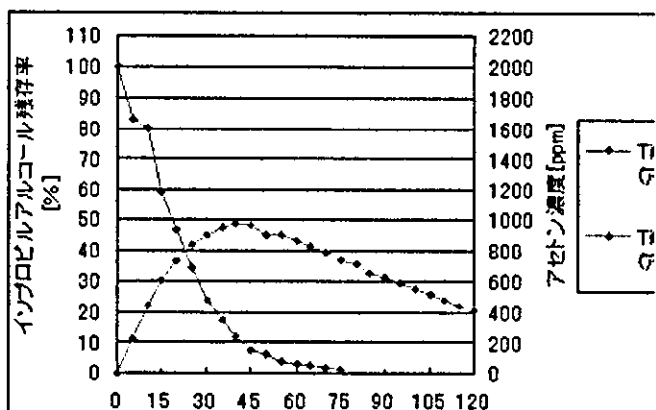


図 16 TiO₂-1 によるイソプロピルアルコールの分解

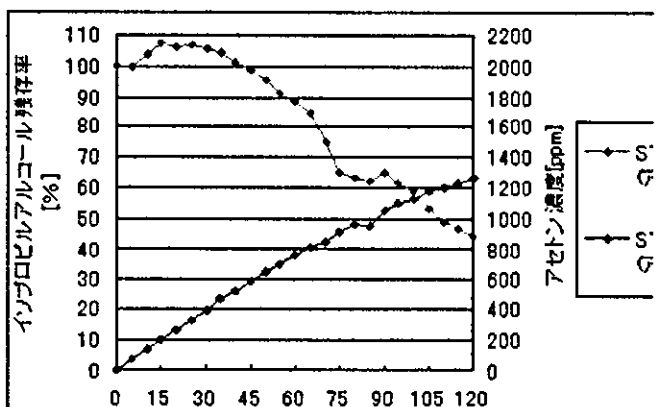


図 17 TiO₂-2 によるイソプロピルアルコールの分解

図14～図17より、4種類の粉末光触媒試料において、イソプロピルアルコールが分解すると、中間生成物として、アセトンが発生することがわかった。さらに、イソプロピルアルコール1分子が分解すると、アセトンが1分子生成されることを考えると、アセトンがイソプロピルアルコールの初期濃度の100ppm以上生成しているため、分解開始時にすでに粉末光触媒上に多くのイソプロピルアルコールが吸着しており、それが分解しているためであると考えられる。

気相中のイソプロピルアルコールの分解速度は、速い順に、TiO₂-1 > TiO₂-2 > DN-1-0 = ST-01 という結果となった。ただし、これはあくまでも、気相中のガスの分解を見ているだけであり、吸着の影響は考慮に入れていない。

D. 考察

1) 薄膜光触媒による有害化学物質の分解について
ゾルゲル法により作成された薄膜光触媒によるトリクロロエチレンの分解では、100%の分解に成功している。また、薄膜状に作成された光触媒が、報告事例の極端に少ないbrookiteであることは、分解とは別に、研究方向の少ないbrookiteの研究に光を与え効果が期待できる。

2) 形状の異なる光触媒による有害化学物質の分解について

(1) 球状光触媒による分解実験

ゾルゲル法を用いたディップコーティング法により、ガラスビーズ上にTiO₂薄膜をコーティングし、粒状光触媒の作製を試みた。さらに、作製した試料についてキャラクタリゼーションを行った後、分解性能評価としてトリクロロエチレンの分解実験を行った。その結果を以下に示す。

*ディップコーティング法により作成された球状光触媒は、均一にはないがTiO₂薄膜をガラスビーズ表面にコーティングすることができ、光触媒活性のあるTiO₂粒状光触媒を作製することができた。

*作製した試料表面でのTiO₂含有率は2～6%のものがほとんどであったが、複数回コーティングを行った試料については60%程度のももあった。

*作製した試料のTiO₂含有率とトリクロロエチレン分解性能には相関があることが示唆され、TiO₂含有率が6%以上の試料に関してはトリクロロエチレン10ppmを120分以内に完全に分解できる性能をもつという結果が得られた。

*コーティング回数が多いほどTiO₂含有率が高い試料が作製でき、したがってTCE分解性能も高くなるという知見が得られた。

光触媒活性のあるTiO₂粒状光触媒を作製すること

ができたが、TiO₂をよりガラスビーズ上に均一に、強く固定することができれば、さらなるトリクロロエチレン分解性能の向上が期待でき、応用範囲も広がると考える。

(2) 突起状光触媒による分解実験

磁場中で作製した立体構造を有する突起状光触媒を用いた、エチレンオキシドの分解について検討を行った結果、以下のことが明らかとなった。

- ①エチレンオキシドは、基材表面に多数の微細突起を有する試料で除去率が高く、表面積の増加はエチレンオキシドの分解除去に有効であった。
- ②副生成物としてホルムアルデヒドとアセトアルデヒドが確認された。紫外線照射による突起の影を減らすため、突起に対して多面的な光照射を行ったところ、エチレンオキシドの除去率はさらに向上し、同時にアルデヒド生成の抑制が確認された。
- ③エチレンオキシドの酸化分解過程で生成すると考えられるエチレングリコールとシュウ酸を、直接試料上に添加し、紫外線照射を行ったところ、90%以上の除去率で速やかに除去された。

エチレンオキシド処理装置は、いくつかの方式が提案され、現在、実証試験も行われているが、これらは処理装置としてすべての要件を満たすものではない。

二酸化チタン光触媒を複合化した本試料は、より温和な条件でエチレンオキシドの分解が可能であるだけでなく、有害な副生成物を抑制しつつ、分解除去を行うことが可能であった。

実際に使用されている小型滅菌器は数十Lの容積が主流であり、使用されるエチレンオキシドはさらに高い濃度である。したがって実用化には、反応容器のスケールアップとともに、高波鹿への適用性の検証が必要である。同時に、現時点においても突起による影により反応に寄与していない二酸化チタンは多数存在するはずである。したがって、突起数密度や突起サイズの最適化をはかることで、さらなる活性の向上が可能と考えられる。また、超電導磁石の装置およびランニングコストも課題の一つであり、現在、強力な永久磁石を使用した作製手法を検討中である。

3) 各種粉末光触媒による有機溶剤の分解

TiO₂-1、TiO₂-2、DN-1-0、ST-01の4種類の粉末光触媒試料を用いて、トリクロロエチレン、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエチレン、トルエン、キシレン、アセトン、イソプロピルアルコールの7種類のガスの分解を行った。

作業環境での光触媒による有機溶剤の分解処理法の確立へ向けての評価と粉末光触媒による分解結果の差はどこからくるのかについての考察する。考察に際し、粉末光触媒に対して吸着性の少ないガスであるトリクロロエチレン、ジクロロメタン、trans-1,2-ジクロロエチレン、トルエン、m-キシレンの5物質を「吸着性のないガス」と呼び、吸着性のあるガスであるアセトン、イソプロピルアルコールの2物質を「吸着性のあるガス」と呼ぶことにする。

(1) 有機溶剤の分解評価について

作業環境での光触媒による分解に当たっては、図18のように局所排気装置で取り込んだ有機溶剤ガスを光触媒によって、吸着あるいは分解除去させて、排気することが求められる。

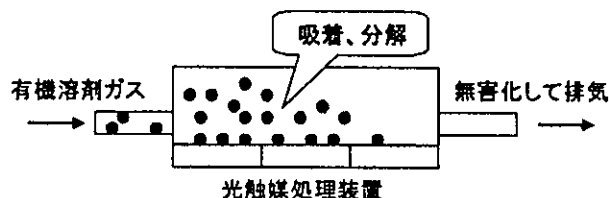


図18 作業環境中での有機溶剤の処理の概略図

ここで、これまで行ってきたすべての分解結果を評価し、作業環境での光触媒の使用可能性を調べることにする。

評価法としては、次の2つを考えた。

[評価法①] 残存率10%を切る時間による評価

これまでの分解結果を、次のように評価する。漏れの影響が少ない60分間以内において、

- (a) 15分以内に残存率10%を切る・・・◎とする
- (b) 15分以上60分以内に残存率10%を切る・・・○とする

このとき、残存率10%を切る時間を表示する。

- (c) 60分以内に残存率10%を切らないが、漏れ試験との有意な差は見られる・・・△とする

このとき、60分の時点での残存率も表示する。

(d) 漏れ試験との有意な差が見られない・・・とする

*漏れ試験との有意な差は 10 %以上とする。

ただし、この評価方法では、アセトンやイソプロピルアルコールのように、粉末光触媒との吸着性が強いガスにおいては、図 19 に示すように、分解実験スタートの時点ですでに多くのガスが吸着されている上で、気相中の濃度が 100ppm となっているので、分解するのも当然ながら処理ガス量が多いので時間がかかる。よって、吸着のある物質について、この評価法を適用することはよくないと考えられる。そこで、吸着性のないガスについてのみこの評価法で評価することにする。

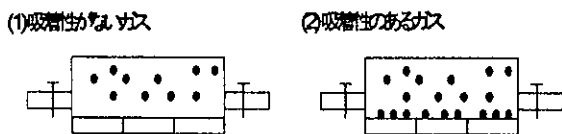


図 19 吸着の有無による初期状態の違い

この評価方法で分解結果を評価すると表 1 のようになる。

表 1 残存率 10%を切る時間による評価

	DN-1-0	TiO ₂ -1	TiO ₂ -2	ST-01
トリクロロエチレン	○ 36 分	◎ 5 分	○ 55 分	◎ 10 分
ジクロロメタン	○ 26 分	△ 38%	△ 41%	◎ 5 分
trans-1,2-ジクロロエチレン	○ 60 分	◎ 5 分	△ 21%	○ 20 分
トルエン	△ 11%	◎ 15 分	○ 20 分	◎ 15 分
m-キシレン	○ 60 分	◎ 10 分	○ 35 分	○ 30 分

この評価方法は、○が多いほど、短い時間に有機溶剤が分解されるので、実用化に当たっては有利な要素を含むというコンセプトがある。この評価法は、わかりやすいというメリットがあり、大まかな傾向が見やすいようになっている。しかし、吸着性のあるガスについては適用できないというデメリットもある。評価として◎がついているものがあり、しかも、どのガスに対しても少なくとも 1 つは◎があるのだが、このようなものについては、短い時間に多くの有機溶剤を分解しているのだから、作業環境中での粉末光触媒を用いた有機溶剤の高濃度分解処理の可能性を示せたといえる。ただし、この評価は光触媒による有機溶剤の処理法確立の第一段階の評価であり、実用化に向けては、分解後生成ガスについても

調べて、分解後ガスの中に環境や人体に有害なものが含まれていないことと粉末光触媒自体が高濃度処理の連続使用に耐えられるかを調べる必要がある。

〔評価法②〕 分解速度による評価

評価法①では、簡易的でわかりやすいのではあるが、吸着性のあるガスについては評価できないというマイナス面があった。そこで、吸着のあるガスも評価できる方法を考える必要が出てきた。その評価方法を述べていく。分解曲線を用いて、傾きが大きい部分を計算する。計算式を下記に示す。この計算値で評価することにする。

$$\text{分解速度 (ppm/h)} = \text{濃度 (ppm)} / \text{時間 (h)}$$

式は単位を見ればわかる通り、分解速度に対応するものである。なぜこのような評価をするのかについて次に述べる。静置系(バッチ式)で試験をしているので、分解が進むにつれ、濃度が低下してしまう。濃度が低い領域では拡散の影響が大きくなってしまい、本来発揮しているはずの能力を過小評価してしまう。また、吸着性の強いガス場合は、分解のスタート時には、粉末光触媒に吸着しているガスから分解し、それが少なくなってから気相中に存在するガスが分解し始めると予想される。そのような場合は、分解初期の分解曲線の傾きは緩やかになる。ここでの評価もまた過小評価となってしまう。そうすれば、拡散や吸着の影響が少ない領域での評価のため、過小評価をすることもない。これは、本来粉末光触媒が持つ分解能力のようなものを評価している数値であると考えるとわかりやすい。

実際に、実験結果を用いて評価した結果を、表 2 に示す。

表 2 分解速度による評価

	DN-1-0	TiO ₂ -1	TiO ₂ -2	ST-01
トリクロロエチレン	246	1098	324	804
ジクロロメタン	460	98*1	126	1184
trans-1,2-ジクロロエチレン	149	1122	174	435
トルエン	223	963	593	777
m-キシレン	315	1071	448	469
アセトン	55*2	86*2	140	86*2
イソプロピルアルコール	49*3	284	206	49*3

* 表の中は、0分から5分間の分解速度 [ppm/h]

* 1 10分から15分間の分解速度 [ppm/h]

* 2 30分以降の分解速度の平均値 [ppm/h]

* 3 45分以降の分解速度の平均値 [ppm/h]

表2の注2および3より、やはり吸着性の強いガスは基本的に、分解開始後の傾きが小さく、ある程度時間が経過したのち、分解速度が上がってくる場合が多いことがわかった。

ここでは、吸着性のあるガスについて評価法②を用いて述べていくことにする。表3に分解速度による評価と予測した吸着量の大小関係を示す。

表3 分解速度と吸着量の順位

	項目	DN-1-0	TiO ₂ -1	TiO ₂ -2	ST-01
アセトン	分解速度 [ppm/h]	55	86	140	86
	吸着量	3	1	4	1
イソプロピル アルコール	分解速度 [ppm/h]	49	284	206	49
	吸着量	3	2	4	1

* 吸着量は、吸着量が多い方から、1位、…4位とした。

表3の気相中のガスの分解速度と吸着量の大小で分解を評価することにする。

・アセトンについて

TiO₂-1とST-01は吸着量が一番多い試料であり、分解速度はともに86[ppm/h]であるのに対して、DN-1-0は吸着量が先の2つの試料に比べて小さいにもかかわらず、分解速度は55[ppm/h]と遅い。よって、TiO₂-1とST-01の方が短い時間で処理するガス量が多いので実用化には有利である。次に、TiO₂-1およびST-01とTiO₂-2を比較すると、TiO₂-2は、吸着量はTiO₂-1およびST-01より少ないが分解する速度は140[ppm/h]と速い。この2つについては、どちらが分解に有利かの判断は現時点ではできない。この2つのどちらが有利かを知るには、分解後の二酸化炭素の量を測定する必要がある。これは、光触媒上に吸着したアセトンガスの分解による量も含めた量として求めることができるからである。本研究では、この測定を行っていないため、TiO₂-1およびST-01とTiO₂-2のどちらがよいについては議論を避けることにする。

・イソプロピルアルコールについて

DN-1-0とST-01は、分解速度はともに49[ppm/h]であるのだが、吸着量は、DN-1-0よりもST-01の方が多い。このことより、ST-01の方が多くのアセト

ンガスを分解処理していることになり、実用化には有利である。次に、TiO₂-1とTiO₂-2に関しては、TiO₂-1の方が吸着量も多く、イソプロピルアルコールの分解速度も速い。よって、実用化にはTiO₂-1の方が有利である。最後に、ST-01とTiO₂-1を比較することになるのだが、分解速度はTiO₂-1の方が速いが、分解量としてはST-01の方が多いので、どちらが有利かは、アセトンの場合と同様に、分解後の二酸化炭素の量を測定しなければ判断できないので、ここではどちらがよいについての議論は避けることにする。

まとめると、吸着の強いガスについては、吸着の影響が強くあらわれるために、現段階での実験方法および評価では、どのパターンがよいのかを完全には絞り込むことができなかったが、吸着されたガスを含めて粉末光触媒により分解されることがわかった。

(2) 光触媒活性の違いと粉末光触媒物性因子の関係

光触媒に照射あるいは吸収された光エネルギー利用効率(量子収量、量子収率という)は一般に1より小さく、実際に求められる量子収率は0から1の値までのさまざまな値をとるので、光触媒反応の見かけの速度はその光触媒に依存することは明らかである。つまり、光触媒反応の速度の違いは光触媒の活性、つまり光触媒活性の違いに起因する。したがって、反応速度を主として表す分解曲線の違いは、光触媒活性の違いによるものであると考えられる。そこで、どのような因子が光触媒活性を支配するのかについて、考えていくことにする。酸化チタンの光触媒活性を支配する主な要因として、光触媒の結晶系、粒径、結晶性、表面積などが挙げられる。この代表する4つの因子のうち、結晶系については、今回使用した4種類の粉末光触媒の結晶系はすべてアナターゼであることはわかっている。さらに、粒径(結晶子サイズ)と比表面積の間には、負の相関関係が得られたので、粒径と比表面積を議論することは基本的に同じであると考えられる。したがって、ここでは、残った結晶性と比表面積の因子で分解結果の違いについて探ることにする。ただし、吸着性のあるガスにつ

いては、現段階ではどの条件が分解がよいのかを確定するに至っていないので、議論を避けることにする。吸着性のないガスについて、比表面積と分解速度の関係を図6. 33に示す。結晶性については、粒径(結晶子サイズ)が小さいほど、つまり、比表面積が大きいほど結晶性が悪い傾向があることがわかったので、図20を示せば結晶性についても比べていることになる。

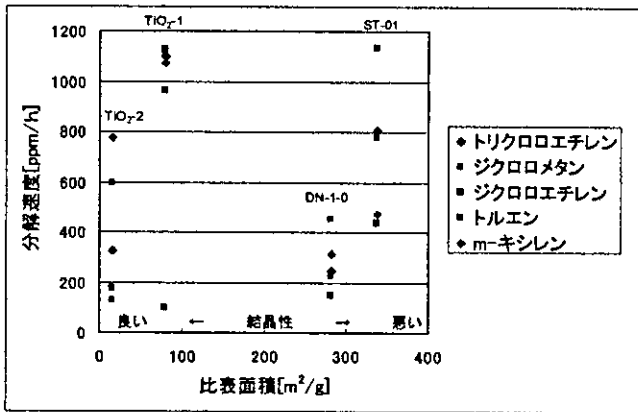


図20 比表面積(結晶性)と分解速度の関係

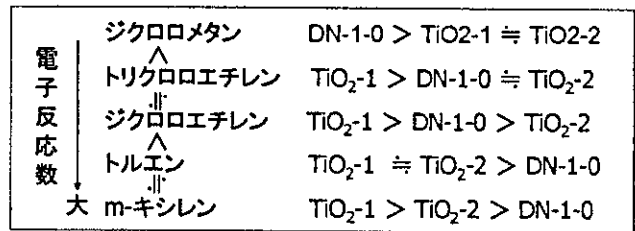
図20より、ジクロロメタンにおいては、比表面積が大きい試料ほど、分解速度が大きいことがわかる。あとの4種類のガスについては、比表面積との相関がなく、他の要因も絡んでいることが予想される。ここからは、その要因を探ることにする。

ここで、酸素発生系において興味深い仮説を述べることにする。

それは、酸素発生系において、反応電子数が増すと、粒子内での正孔(電子)の移動の容易さが要求されるので、欠陥が少なく伝導性の高いものが有利であり、逆に、1電子反応系では、電子-正孔がそれぞれ反応すればよく、伝導性よりも表面積の効果が上回ると考えられるというものである¹⁾。

本研究の反応系は、二酸化炭素発生系であるが、この電子反応数を用いると、図20の結果をうまく説明できる。構造式、特に炭素数を考えると、電子反応数はジクロロメタンが一番小さく、次いでトリクロロエチレンと1,2-ジクロロエチレンがきて、トルエンとキシレンは反応電子数が大きい有機溶剤であるということが推察される。まず、ジクロロメタンは CH_2Cl_2 という構造式で吸着性のないガスの中で一番炭素数が少なく、反応に必要な電子は他の有機溶

剤と比べて少ないと考えられるので、先の理論を用いれば、結晶性の影響よりも比表面積の影響が上回ることになる。これは、図20の結果と一致している。さらに、ST-01を除いて全体的な傾向を見ると、この傾向が見やすくなるので、それを図21に示す。



* 分解速度が速い方が左側にある

* 下に行くほど電子反応数が大きくなる

図21 各種有機溶剤と電子反応数の関係

図21より、結晶性が良いTiO₂-1とTiO₂-2は電子反応数が大きい物質になるほど分解速度が増していることがわかる。これは、反応電子数が増すと、結晶性の高いものが有利であるからである。逆に、DN-1-0は、電子反応数が増すと分解速度が遅くなることがわかる。これは、DN-1-0が結晶性の悪い試料だからである。

次からは、4つの粉末光触媒試料の個々について述べていく。

TiO₂-2は、図20より、電子反応数が増えるほど、分解速度が上がる傾向がよく見える。これは、TiO₂-2が比表面積が16.7 g/m²ととても小さく、非常に結晶性の良い試料だから比表面積よりも結晶性の影響の方が大きいからであると考えられる。

TiO₂-1は、図20より、ジクロロメタンとそれ以外の場合で、分解速度に大きな違いが見られる。これは、電子反応数が少ないものでは比表面積が大きい方が非常に有利であるが、比表面積が80.0 g/m²とそれほど大きくなかったために、分解があまり進まなかったと考えられる。この試料は、ジクロロメタンより反応電子数が大きい有機溶剤の場合は非常に大きな反応速度となった。これは、TiO₂-1の結晶性が良い影響が大きくあらわれたためであると考えられる。TiO₂-1は、ジクロロメタンを除く、4物質で非常に反応速度が大きく実用化には有利であることがわかった。

DN-1-0は、図20より、電子反応数が小さいジクロロメタンは分解速度が、それ以上の電子反応数のものに比べて大きいことがわかる。これは、電子反応数が少ないときには比表面積が有利に働くからである。また、ジクロロメタンより電子反応数が大きい有機溶剤(トリクロロエチレン、trans-1,2-ジクロロエチレン)とさらに電子反応数が大きい有機溶剤(トルエン、m-キシレン)との間には電子反応数による優位な差はみられなかった。また、全体的に見て、DN-1-0は分解速度が大きくないのは、比表面積が大きいことによるプラス影響よりも、結晶性が悪いことによるマイナス影響の方が大きいことが1つとして考えられる。

最後に、先ほど除外したST-01について考察する。図20より、電子反応数小さいジクロロメタンは分解速度が、それ以上の電子反応数のものに比べて大きいことがわかるが、ジクロロメタンより電子反応数が大きい有機溶剤(トリクロロエチレン、trans-1,2-ジクロロエチレン)とさらに電子反応数が大きい有機溶剤(トルエン、m-キシレン)との間には電子反応数による優位な差はみられなかった。しかし、ST-01は反応速度が一番小さいtrans-1,2-ジクロロエチレンでも435[ppm/h]となっており、さまざまなタイプの有機溶剤に対応できる光触媒であることがわかる。この試料が全体的に分解速度が高いのは、比表面積が338.6 g/m²と大きいことが、結晶性が悪いことによるマイナス影響を十分にカバーしているからだと考えられる。しかし、それだけであると、比表面積が大きいDN-1-0もそれに当てはまることになるが、ST-01の場合は、粒径(結晶子サイズ)が100Å以下ととても小さいために、量子サイズ効果が発現し、光触媒の酸化力が増大していることも考えられる。ST-01については非常に大きな比表面積を持つので、1電子反応系である有機化合物の分解に対してとくに優れた特性を示し、また、気相中の有機および無機分子の光触媒的分解(変換)系においても高い活性を示すとのことが述べられていた。これは先ほどの結果の裏づけになる。

これまでの考察をまとめると次のようになる。ジクロロメタンのように反応電子数が少ないガスにつ

いては、比表面積の大きな試料の方が分解が有利になる傾向があり、逆に、トルエンやキシレンのように反応電子数の多いガスについては、結晶性の良い試料の方が分解が有利になる傾向があるということである。

E. 結論

1) 薄膜光触媒による有害化学物質の分解について

本研究により薄膜光触媒として作成された光触媒は、brookiteであった。brookiteはTiO₂の結晶形の一つであるが、合成すること自体が難しいため、光触媒活性に関しても明らかになっていないことが多い。しかし、光触媒として一般的に用いられているanataseとバンドギャップエネルギーが同等であることから、brookiteの光触媒活性は、anataseより優れていることが期待できる。そして、数年前まではbrookite型TiO₂の合成に関する報告がほとんど見当たらなかったが、近年、ようやく研究報告も増加傾向にある。それでもなお、多くの研究報告は生成過程に関して明らかになっていないのが現状である。また、報告例のあるbrookite型TiO₂の形状としては粉末やナノワイヤーなどさまざまであるが、もっとも実用的な形状である薄膜状光触媒に関する報告はなかなか見当たらない。本研究では、従来からbrookite型TiO₂薄膜が作製されていたが、再現性のよい結果が得られていなかった。本年度の研究により、選択的にTiO₂薄膜を作製するための作製条件の一部を見つけることが出来たことは、大変な成果と考える。

2) 形状の異なる光触媒による有害化学物質の分解について

(1) 球状光触媒による分解実験

本研究の分解実験はパッチ式分解容器を用いて行ったが、高濃度のトリクロロエチレンの分解が可能であるTiO₂粒状光触媒の作製が実現できれば、その後は流通式での分解実験を試みるべきだと考える。これは、TiO₂粒状光触媒の特徴を活かした用途として排ガス・排水処理が考えられ、流通式でそれらを処理することが可能となれば、大変効率がよい処理方法が実現するからである。さらに、本研究においては基材としてガラスビーズを用いたが、今後は吸

着剤であるシリカゲルや、アルミナなど、その他の機能を付与した基材を用いて TiO₂ 粒状光触媒を作製し、その試料の有害ガス分解能力について究明を進めていきたいと考える

(2) 突起状光触媒による分解実験

強磁場中で、複合めっき法によって作製した突起状光触媒を用いて、エチレンオキシドの分解を行った。本材料は基材上に柱状突起のある立体構造を有するものである。作製した試料 1 個を反応容器中に配置したあと、エチレンオキシドを導入し、8W のブラックライトを用いて照射を行った。照射後、エチレンオキシド濃度とともに、副生成物としてアルデヒドについても評価を行った。照射 1 時間後のエチレンオキシド除去率は最大で 72 %であった。除去率の向上とアルデヒドの抑制のために、ランプの改良と酸素添加を試みた。その結果、除去率は向上し、アルデヒドの抑制が確認された。主反応経路を推定するため、試料上にエチレングリコールまたはシュウ酸を添加して、分解を試みたところ、これらが速やかに分解することが確認できた。

3) 各種粉末光触媒による有機溶剤の分解

本研究では、4 種類の粉末光触媒を選定し、結晶系、比表面積と結晶子サイズの物性を測定し、結晶性について考察した。そして、作業環境などで多く使用されている 7 種類の有機溶剤を選定し、それぞれ先ほど選定した 4 種類の粉末光触媒を用いて分解を行った。その結果を以下に示す。

- (1) 比表面積と結晶子サイズの間には負の相関があることがわかった。
- (2) 結晶性は、比表面積が大きいほど悪くなる傾向がある。
- (3) 今回分解対象ガスとして選定した 7 種類の有機溶剤のうちトリクロロエチレン、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエチレン、トルエン、キシレンの 5 物質は、粉末光触媒に対して吸着性の少ないガスであり、アセトン、イソプロピルアルコールの 2 物質は粉末光触媒に対して吸着性の高いガスであることがわかった。
- (4) 粉末光触媒による有機溶剤の分解実験の結果の評価を行ったところ、TiO₂-1 でトリクロロエチレ

ン、1,2-ジクロロエチレン、トルエン、キシレンを分解する場合、および、ST-01 でトリクロロエチレン、ジクロロメタン、トルエンを分解する場合は、短い時間に多くの有機溶剤を分解しているので、作業環境中での粉末光触媒を用いた有機溶剤の高濃度分解処理の可能性を示せたといえる。

(5) ジクロロメタンのように反応電子数が少ない有機溶剤については、比表面積の大きな試料の方が分解が有利になる傾向があり、逆に、トルエンや m-キシレンのように反応電子数の多い有機溶剤については、結晶性の良い試料の方が分解が有利になる傾向があるということがわかった。

以上より、本研究の有機溶剤の分解で得られた評価は、従来の研究で、実用性が高いといわれている流動型分解装置を用いた評価法に直結し、さらに流動型分解処理法に比べ、簡単かつ迅速な評価ができるため、実用化に向けての大いなる一歩を踏み出すことができたと考える。

今後は、吸着性の強いガスに対しては、分解後の二酸化炭素を測定するなどして、吸着も含めた評価をする必要がある。さらに、光触媒による有機溶剤の処理法の確立へ向けて、分解後ガスの中に有害なものが含まれていないことを調べることに、光触媒が連続使用に耐えられることを検討することが必要となる。これらの検討を行えば、作業環境中での粉末光触媒を用いた有機溶剤の高濃度分解処理が確立できると考える。

F. 研究発表

1. 論文発表

1) 米持真一、名古屋俊士他：磁場を利用して作製した光触媒複合材料によるエチレンオキシドの分解、作業環境、Vol25、No 6、p 57、2004、
作業環境測定協会

2. 研究発表

1) 菅原正人、名古屋俊士：粉末光触媒を用いた有機溶剤の分解に関する基礎的研究、第 44 回日本労働衛生工学会抄録集、p 56、2004 年
2) 米持真一、名古屋俊士他：実用性を考慮した TiO₂

複合材料の作製と有害ガスの除去、第44回日本労働衛生工学会抄録集、p 58、2004年

3) 大原千晶、名古屋俊士：ゾルーゲル法を用いた薄膜光触媒作製に関する基礎的研究、第44回日本労働衛生工学会抄録集、p 160、2004年

G. 知的財産権の出願・登録状況

無し