

酸化チタン複合ビーズおよび複合フィルターを用いたアルデヒド類の光触媒分解*

西川 治 光**

キーワード ①酸化チタン光触媒 ②ヒドロキシアパタイト ③アルデヒド類 ④光触媒分解

要 旨

空气中アルデヒド類の除去のために酸化チタンとリン酸カルシウムを担持した新型光触媒シリカビーズの吸着および光触媒分解挙動を調べた。この新型光触媒ビーズはアセトアルデヒドの吸着に効果的であった。ブラックライト照射下、高速流通条件で新型光触媒ビーズはTiO₂のみを担持したシリカビーズに比べアセトアルデヒドの除去に優れていた。また、これとは別に光励起活性ヒドロキシアパタイトを保持した複合型酸化チタンフィルターを開発し、アセトアルデヒドの酸化分解を検討した。このフィルターはアルミナを基盤材としたもので、ヒドロキシアパタイトと酸化チタンを担持したフィルターである。この複合型光触媒フィルターでは紫外線(254nm)照射によって、短い接触時間で、アセトアルデヒドの迅速で完全な酸化分解が可能であることが認められた。これは紫外線照射下でヒドロキシアパタイトと酸化チタンの共触媒効果が発現したものと推定された。

1. はじめに

アセトアルデヒドはプラスチックや種々の有機化合物の熱分解や不完全燃焼などから発生する典型的な悪臭物質である。また、アセトアルデヒド、ホルムアルデヒドとも目や皮膚への刺激物質であり、有害な大気(空気)汚染物質である。このようなアルデヒド類の酸化チタン(TiO₂)光触媒を用いた分解処理については多くの報告例¹⁻³⁾があるが、迅速で効果的な処理方法はまだ確立していないのが現状である。Fukayaら⁴⁾はTiO₂を担持したシリカビーズの調製方法を報告した。また、筆者らはこのTiO₂担持シリカビーズ(TiO₂/SiO₂)を用いた硫化ジメチルの吸着・光触媒分解について報告した^{5,6)}。このTiO₂/SiO₂ビーズは硫黄系悪臭物質の分解除去には効果的であったが、空气中ア

セトアルデヒドの光触媒分解は十分ではなかった。

一方、ヒドロキシアパタイトは人工骨や人工歯等のバイオセラミックスやクロマトグラフィー用充填剤などとして知られているが、アルコールの脱水・脱水素反応やフェノール合成法の熱触媒としての活性を示すことも報告されている^{7,8)}。ヒドロキシアパタイトはわれわれの生活にきわめて安全であることから、環境保全や環境浄化のための材料として非常に適しているといえる。筆者らはこれまでにカルシウム欠損型ヒドロキシアパタイト上でのガス状トリクロロエチレンやテトラクロロエチレンの加熱接触分解について検討し、450~500℃でこれらの有害物質を効率よく酸化分解することを認めた⁹⁾。このような触媒的作用は

*Photocatalytic Decomposition of Aldehydes Using TiO₂ Composite Bead and Filter

**Harumitsu Nishikawa (岐阜県保健環境研究所)Gifu Prefectural Research Institute for Health and Environmental Sciences

ヒドロキシアパタイトの結晶構造に大きく影響されると考えられる。

また、最近 Kanai らは紫外線照射でヒドロキシアパタイト上に活性な酸素ラジカルが生成することを報告した¹⁰⁾。筆者らもメチルメルカプタンや硫化ジメチルなどの硫黄系悪臭物質を、紫外線(254nm)照射下のヒドロキシアパタイト上で効率よく酸化分解できることを認めた¹¹⁾。X線光電子スペクトル(XPS)、フーリエ変換赤外吸収スペクトル(FTIR)および電子スピン共鳴(ESR)等の研究結果から、紫外線照射がヒドロキシアパタイト表面のPO₄基に何らかの変化をもたらし、これによって捕捉電子さらには活性な酸素ラジカルの生成を引き起こすものと推定した。すなわち、雰囲気中の酸素分子がヒドロキシアパタイト中の酸素欠陥に生成した捕捉電子の電子移動によって活性な酸素ラジカルに変化するものと考えられる。

さらに、先に述べたようにアナターゼ型のTiO₂は代表的な光触媒である。TiO₂/ヒドロキシアパタイトの複合フィルターについてはいくつかの報告例があるが、それらはTiO₂の上にヒドロキシアパタイトを形成しており、ヒドロキシアパタイトの役割は吸着材としての機能である。筆者らは3次元網目構造のアルミナ基盤材に光励起状態で活性なヒドロキシアパタイトをバインダーとして塗布し、その後さらにTiO₂を塗布した。この新しいタイプの複合光触媒フィルターは紫外線(254nm)照射下で、TiO₂とヒドロキシアパタイトの共触媒効果を示すことが期待される。さらにアセトアルデヒドに関する光触媒分解の報告はこれまで多くでていたが、迅速で完全な酸化分解に関する事例は見られない。

本研究では、第1にリン酸カルシウムとTiO₂をシリカビーズに担持した新型光触媒とそのアルデヒド類に対する処理性能について報告する。また、第2に3次元網目構造のアルミナに光励起活性ヒドロキシアパタイトとTiO₂を複合担持した光触媒フィルターを試作し、アセトアルデヒドの迅速分解についても検討したので報告する。

2. 実 験

2.1 複合型光触媒ビーズ

リン酸カルシウムとTiO₂を担持したシリカ

ビーズ(CP/TiO₂/SiO₂)は次のように調製した。リン酸三カルシウムを0.22mol・dm⁻³のリン酸に溶かし、前報⁵⁾に示した方法でTiO₂/SiO₂ビーズと混合した。その後0.25mol・dm⁻³水酸化ナトリウム溶液で中和し、固体部分を分離して110℃で2時間乾燥した。ビーズの粒子径(直径)は3~4mmである。比表面積および平均細孔径はフジシリア化学製窒素吸着等温線測定装置で測定した。エネルギー分散型X線スペクトル(EDX)は日本フィリップスEDAX DX-4で測定した。また、X線回折パターンはリガクマルチフラックス回折装置を用い、銅K α 線を照射して測定した。

ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの吸着試験は、5gの各ビーズとそれぞれのガス状アルデヒドを入れたテドラーバッグ(5L)を用い、暗所で実施した。光触媒反応のための実験装置は前報⁵⁾で示した装置を用いた。ホルムアルデヒドまたはアセトアルデヒドの光触媒分解は空間速度(SV)67hr⁻¹で実施した。光源はブラックライト(東芝ライテック, 2W)を用いた。光触媒反応容器は外部からの光を遮蔽するためアルミホイルで覆った。試料ガスは純空気(日本酸素)で希釈調製した。反応容器の入口、出口のアセトアルデヒドは島津ガスクロマトグラフ(GC-15A, FID検出器)で測定した。ホルムアルデヒドとCO₂は日立ガスクロマトグラフ(663, メタナイザー付きFID)で測定した。反応容器出口で水中に捕集した有機酸は高速液体クロマトグラフ(島津有機酸分析システム)で測定した。

2.2 複合型光触媒フィルター

新規TiO₂/ヒドロキシアパタイト(HAp)/アルミナ複合フィルターは次のようにして調製した。HAp(太平化学製, 球状タイプ)を3次元網目構造のアルミナ基盤材にバインダーとして塗布した。その後、TiO₂をディップコートし、複合フィルターとした。この複合体は110℃で1時間乾燥した。

アルミナ, TiO₂/アルミナおよびTiO₂/HAp/アルミナ複合フィルターの各粉体試料を調製し、基本特性を調べた。これらの試料の比表面積はMauntec Macsorb HM Model 1210表面積計で測定した。XRDパターンはリガクRint-1500回折装置(銅K α 線照射)で測定した。また、これらの表面

分析はエネルギー分散型X線分析装置付きの走査型電子顕微鏡(日立S-3200N)で行った。可視紫外反射スペクトルは積分球を装備した島津UV-3100PCで測定した。

TiO₂/HAp/アルミナ複合フィルターの光触媒性能は図1に示すガス流通型の反応容器を用いて評価した。典型的な空気汚染物質であるアセトアルデヒドの光触媒分解は流量1L/minで実施した。光源はUV(254nmタイプ, 東芝ライテック20W×2本)またはUV(365nmタイプ, 松下電工20W×2本)を用いた。なお, 反応容器は外部からの光を遮蔽するためアルミホイルで覆った。この容器の入口と出口のアセトアルデヒド濃度はガスタイトシリンジでサンプル採取し, ガスクロマトグラフ(島津GC-17A, FID検出器)で分析した。アセトアルデヒドの光触媒分解率はCO₂生成濃度によっても評価した。反応容器出口中のCO₂はサーモエレクトロンModel41C-HLを用いて測定した。

本実験に用いたフィルターの大きさは50mm×50mm×12mmである。

3. 結果と考察

3.1 複合型光触媒ビーズ

3.1.1 CP/TiO₂/SiO₂ビーズのキャラクタリゼーション

表1にTiO₂/SiO₂ビーズとCP/TiO₂/SiO₂ビーズの特性を示した。各ビーズの平均細孔径は10nm

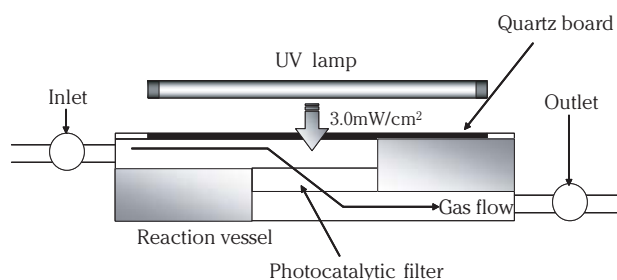


図1 光触媒フィルターの性能評価反応容器

表1 光触媒ビーズの基本特性

材 料	比表面積 /m ² g ⁻¹	平均細孔径 /nm	TiO ₂ 含有量 /%	
			表面	内部
TiO ₂ /SiO ₂	192	9.5	18.2	7.5
CP/TiO ₂ /SiO ₂	250	10.0	10.2	6.5

程度とほぼ同等であった。比表面積はCP/TiO₂/SiO₂ビーズの方がTiO₂/SiO₂ビーズより大きいことが認められた。また, CP/TiO₂/SiO₂ビーズのEDXスペクトルからビーズの表面および細孔内部の両方にCa, P, Tiの元素が検出された。すなわち, リン酸カルシウムとTiO₂がともに表面および細孔内部に存在することが認められた。CP/TiO₂/SiO₂ビーズの調製と同様の方法でリン酸三カルシウム試薬から反応させた生成物のXRDパターンを図2に示した。この結果より, 生成物はCaHPO₄・2H₂OとCaHPO₄の混合物であることが判明した。したがって, CP/TiO₂/SiO₂ビーズ上に生成するリン酸カルシウムもCaHPO₄・2H₂OとCaHPO₄の混合物であると推定される。

3.1.2 アルデヒド類の吸着効率の比較

シリカビーズ, TiO₂/SiO₂ビーズおよびCP/TiO₂/SiO₂ビーズのホルムアルデヒドとアセトアルデヒドに対する吸着効率を表2に示した。シリカビーズとTiO₂/SiO₂ビーズは30分以内にガス状ホルムアルデヒドを完全に吸着した。これに対し, CP/TiO₂/SiO₂ビーズのホルムアルデヒドに対する吸着率は30分後で89%であった。一方, アセトアルデヒドに対する吸着率の順序はCP/TiO₂/SiO₂

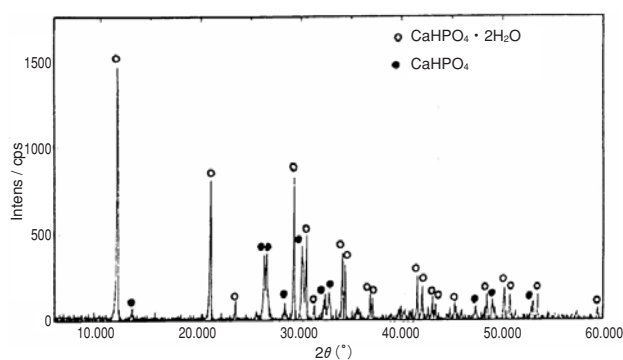


図2 リン酸三カルシウムから合成した生成物のX線回折パターン

表2 シリカおよび光触媒ビーズの吸着率

アルデヒド	吸着率/%		
	Silica	TiO ₂ /SiO ₂	CP/TiO ₂ /SiO ₂
ホルムアルデヒド	100	100	89
アセトアルデヒド	59	80	88

ホルムアルデヒド:15ppm, アセトアルデヒド:18ppm, 放置時間:30min.

ビーズ>TiO₂/SiO₂ビーズ>シリカビーズの順であった。すなわち、CP/TiO₂/SiO₂ビーズはホルムアルデヒドに対する吸着性能は他の2つのビーズに比べやや劣るものの、アセトアルデヒドに対する吸着性能はもっともよかった。

3.1.3 アルデヒド類の光触媒分解除去

CP/TiO₂/SiO₂ビーズとTiO₂/SiO₂ビーズの光照射(主波長UV365nm)下、SV=2010h⁻¹におけるアルデヒド類の分解除去率を調べその結果を表3に示した。この結果から、高い空間速度でCP/TiO₂/SiO₂ビーズはTiO₂/SiO₂ビーズよりアセトアルデヒドの除去率が優れていることが分かった。

また、低流速での光照射時のCP/TiO₂/SiO₂ビーズを用いたアセトアルデヒドとホルムアルデヒドの除去率を図3に示した。この実験条件でホルムアルデヒド、アセトアルデヒドとも除去率は

100%であった。すなわち、CP/TiO₂/SiO₂ビーズの吸着率は他のビーズよりわずかに低かったが、低流速でのホルムアルデヒドの吸着・光分解除去率は完全であった。また、SV=67h⁻¹で少なくとも通過ガス量210Lまで各アルデヒドの除去率は100%であった。

3.2 複合型光触媒フィルター

3.2.1 複合フィルターのキャラクター化

TiO₂/HAp/アルミナ複合フィルターの外観を図4に示した。アルミナ、TiO₂/アルミナおよびTiO₂/HAp/アルミナフィルターの各粉末比表面積はそれぞれ0.24, 0.90および0.48m²g⁻¹であった。これらの試料の比表面積は大きくないが、光触媒材料が3次元網目構造基盤になっているので、流通させるサンプルガスは効率よく光触媒に接触するものと考えられる。

X線回折測定で、アルミナフィルター基盤材(No.1)には α -Al₂O₃の他、少量の不純物SiO₂が含まれていることが分かった。また、TiO₂/アルミナフィルター(No.2)にはアナターゼ型のTiO₂が認められた。TiO₂/HAp/アルミナフィルター(No.3)ではHApのピークは少量で結晶性が悪く検出できなかった。そこで、No.3についてEDXスペクトルを測定した(図5)。このスペクトルから分かるように、Al, Ti, Si, Oの他、CaとPのピークが検出され、No.3フィルターにはHApがその表面に保持されていると確認できた。

次に、これらのサンプルの紫外可視反射スペクトルを測定し、図6に示した。TiO₂/アルミナフィルター(No.2)では210~380nmの紫外領域でTiO₂コーティングにより吸収が増大していた。TiO₂/

表3 紫外光照射下でのアセトアルデヒドの光触媒分解除去率

光触媒 ビーズ	アセトアルデヒド除去率		
	5 min	10min	15min
TiO ₂ /SiO ₂	80	78	70
CP/TiO ₂ /SiO ₂	94	92	90

アセトアルデヒド：48.5ppm, SV=2010h⁻¹

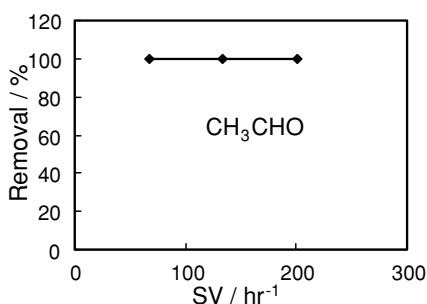
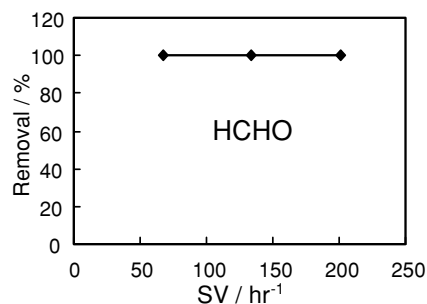


図3 CP/TiO₂/SiO₂ ビーズを用いたアルデヒドの光触媒分解除去率

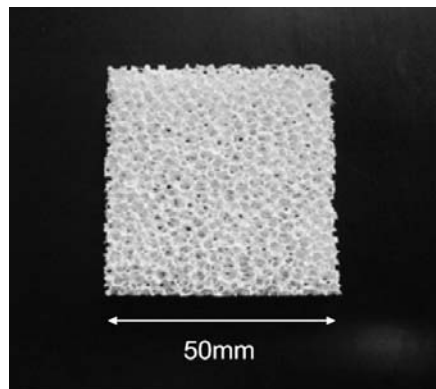


図4 TiO₂/HAp/アルミナ複合フィルター

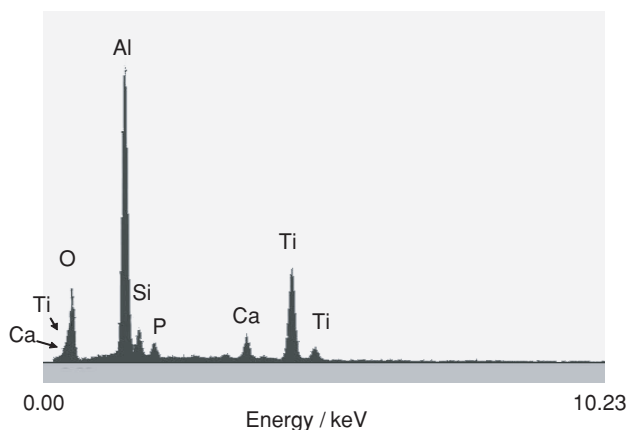


図5 No.3 フィルターのEDX スペクトル

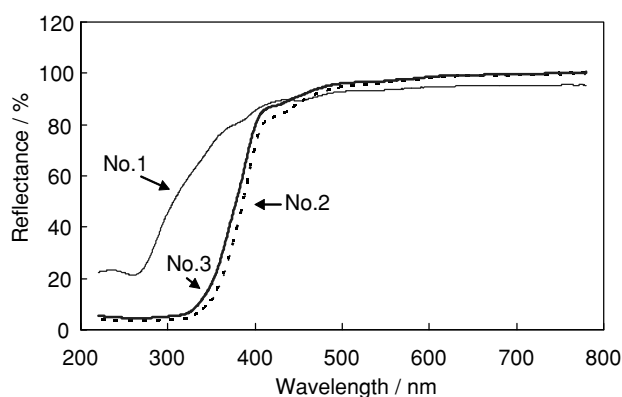


図6 各フィルター試料のUV-Vis 反射スペクトル
No.1: アルミナフィルター, No.2: TiO₂/アルミナフィルター, No.3: TiO₂/HAp/アルミナフィルター

HAp/アルミナフィルター (No.3) の吸収も No.2 フィルターとほぼ同等であった。

3.2.2 TiO₂/HAp/アルミナ複合フィルター上でのアセトアルデヒドの光触媒分解

TiO₂/HAp/アルミナ複合フィルター上でのアセトアルデヒド (13ppm) の分解における CO₂ の生成を UV (254nm) と UV (365nm) 照射で比較した。この結果を図7に示した。UV (365nm) 照射下では、CO₂ 生成濃度がアセトアルデヒドの完全分解時の理論値 (26ppm) の81%以下であった。これに対して、UV (254nm) 照射下では CO₂ 生成濃度は理論値の96%に達した。前報¹¹⁾で筆者は UV (254nm) 照射下の HAp 上で、メチルメルカプタンと硫化ジメチルが効率よく分解できることを示した。しかし、アセトアルデヒドは HAp ではほとんど分解できなかった。また、今回の TiO₂/アルミナフィルターでも UV (254nm) 照射下でアセトアルデヒ

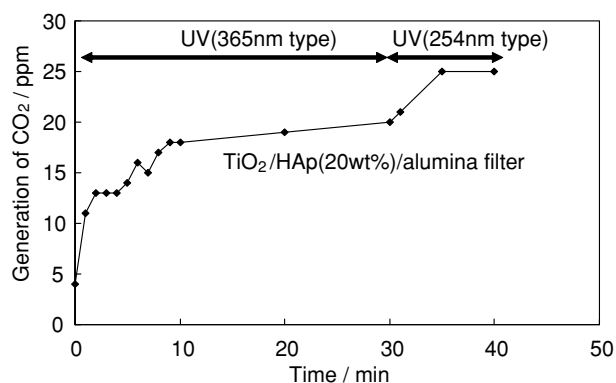


図7 TiO₂/HAp/アルミナフィルター上でのアセトアルデヒド分解時の CO₂ 生成
(アセトアルデヒド: 13 ppm, 流量: 1 L/min)

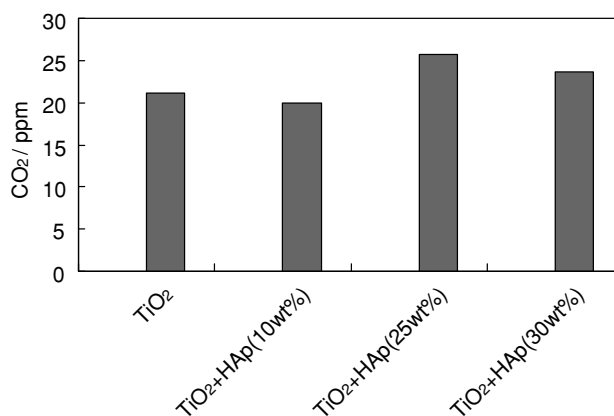


図8 UV (254 nm) 照射下でのアセトアルデヒド分解時の各フィルターにおける CO₂ 生成
(アセトアルデヒド: 13 ppm)

ドの81%の分解が最大であった。したがって、TiO₂/HAp/アルミナ複合フィルターでの UV (254 nm) 照射下でのアセトアルデヒドのきわめて高い分解率は TiO₂ と HAp の共触媒効果によるものと推定される。すなわち、この新型複合フィルターではアセトアルデヒドはきわめて高い分解率で反応が迅速に進行している。

さらに、この複合フィルターにおいて、TiO₂ と HAp の組成比率を変えて UV (254nm) 照射下で同様の実験を行った。その結果を図8に示した(照射時間10~30分の平均値)が、TiO₂/HAp (TiO₂に対して25wt%)/アルミナ複合フィルターの場合、もっとも分解効率がよく、アセトアルデヒド分解理論量の CO₂ 生成が認められた。つまり、アセトアルデヒドの完全酸化分解が達成された。一方、TiO₂/アルミナフィルターでは CO₂ 生成は81%に留まった。これらのことから、UV (254nm) 照射

下でのHApの活性化(酸素ラジカル生成)がアセトアルデヒドの完全酸化分解に寄与しているものと考えられた。さらに、この完全酸化分解は非常に短時間のフィルターとの接触(約0.4秒)で実現できていた。これらのこともTiO₂とHApの共触媒効果によるものと考えられる。

謝 辞

本研究に関し、ご協力いただいた新東Vセラックス(株)および(株)ノリタケカンパニーリミテドの関係各位に深く感謝いたします。

—参考文献—

- 1) I.Sopyan, M.Watanabe, S.Marusawa, K.Hashimoto, A. Hujishima: An efficient TiO₂ thin-film photocatalyst, *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **98**, 79-86, 1996
- 2) I. Sopyan, M. Watanabe, S. Marusawa, K. Hashimoto, A. Hujishima: A film-type photocatalyst incorporating highly active TiO₂ powder and fluororesin binder, *J. Electroanal. Chem.*, **415**, 183-186, 1996
- 3) 藤島昭: 酸化チタン光触媒の新しい流れ, 環境管理, **32**, 159-164, 1996
- 4) M. Fukaya, H. Taoda, T. Nonami, E. Watanabe, Z. Yamada: Photocatalytic treatment of colored waste water with TiO₂ film coated on silica gel, *Proceedings of the 4th International Conference on ECOMATERIALS*, Gifu, November, 539-542, 1999
- 5) 西川治光, 高原康光: 酸化チタン担持シリカビーズを用いた硫化メチルの吸着および光触媒分解, 無機マテリアル, **6**, 291-296, 1999
- 6) H. Nishikawa, Y. Takahara: Adsorption and photocatalytic decomposition of odor compounds containing sulfur using TiO₂/SiO₂ bead, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **172**, 247-251, 2001
- 7) A. S. Bett, L. G. Christner W. K. Hall: Studies of the hydrogen held by solid; Hydroxyapatite catalysis, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5535-5541, 1967
- 8) H. Monma: Catalytic behavior of calcium phosphate for decomposition of 2-propanol and ethanol, *J. Catal.*, **75**, 200-202, 1982
- 9) H. Nishikawa, H. Monma: Vapor phase decomposition with dechlorination of organic chlorinated compounds over calcium-deficient hydroxyapatite, *Phos. Res. Bull.*, **3**, 115-118, 1993.
- 10) H. Kanai, Y. Matsumura, J. B. Moffat: Formation of radical oxygen species on hydroxyapatite, *Phos. Res. Bull.*, **6**, 293-295, 1996
- 11) H. Nishikawa, K. Omamiuda: Photocatalytic activity of hydroxyapatite for methyl mercaptane, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **179**, 193-197, 2002