

ゼオライトと酸化チタンによる二酸化窒素の除去

岩手県立一関第一高等学校理数科 3 年化学 1 班

伊藤優太 千葉里音 浅間智陽

阿部空羽 下瀬川弘人

要約

空気中の有害物質である二酸化窒素の除去に有効といわれる酸化チタンとゼオライトを組み合わせた除去剤の二酸化窒素の除去率，除去速度，除去効果の持続性を調べた。その結果，酸化チタンに過酸化水素水とゼオライトを加えて加熱処理して得られた酸化チタン担持ゼオライトの二酸化窒素除去効果が優れていることが分かった。

<キーワード> 酸化チタン担持ゼオライト，二酸化窒素，光触媒作用

ABSTRACT

We used two substances (titanium dioxide and zeolite) that are effective in removing toxic substances from the air and investigated the removal rate of nitrogen dioxide, the removal rate, and the persistence of the removal effect. As a result, it was found that the removal rate and speed of nitrogen dioxide removal, as well as the persistence of the removal effect, were superior for the zeolite-supported titanium dioxide substance.

<Keywords> *Zeolite which joint Titanium, Nitrogen dioxide, Light Catalyst system,*

1 研究の背景

二酸化窒素は窒素酸化物 (NO_x) の一種で，主に車や工場などで燃料等を燃焼する過程で発生する窒素酸化物が空気中の酸素と反応してできる。中でも，二酸化窒素は代表的な大気汚染物質であり，呼吸によって取り込まれると，喉や肺などの呼吸器官に悪影響を及ぼすほか，酸性雨の原因にもなっているため，二酸化窒素を除去する技術の開発が必要である。

これまでも，二酸化窒素の除去に有効な方法として次のような方法が検討されている。第一は，酸化チタンの持つ光触媒作用により空気中の水分子

をヒドロキシラジカルに変化させ，その強力な酸化作用で二酸化窒素を硝酸分子に変えて取り除く方法である（福垣内ら，2014）。第二に，多孔質物質であるゼオライトの吸着作用を用いて二酸化窒素をゼオライトの孔中に吸着させて無害化する方法である（原，1978）。一方，ゼオライトと酸化チタンを併用することによる，吸着作用と光触媒作用の相乗効果については十分に調べられていない。

2 研究の目的

吸着作用と光触媒作用の相乗作用が確認できれば，効率のよい二酸化窒素

除去方法開発の一助となる。

本研究では、ゼオライトと酸化チタンの単独または両方を用いた場合の、二酸化窒素除去における有効性を、除去率、除去速度、除去効果の持続性などの視点から比較した。

3 実験方法

(1) 各除去剤による二酸化窒素除去率の測定法

1) 二酸化窒素の生成法

二酸化窒素は、銅と濃硝酸を用いて以下の化学反応によって発生させた。



試験管内の空気が追い出された後、圧力で自然に注射器に入るようにして捕集した。(図1)



図1.二酸化窒素の発生装置

2) 除去剤の調整方法

除去剤には次の6種類を用いた。

a. モルデナイト型ゼオライト

(大谷錦鯉店製)

b. 酸化チタン(IV)アナターゼ型

(富士フィルム和光純薬株式会社製)

c.酸化チタン混合ゼオライト

酸化チタン 1.0g とゼオライト 1.0g

を 100mL ビーカーに入れ、ガラス棒を用いて混合した。

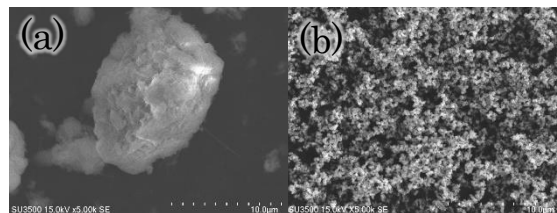


図2.電子顕微鏡での5000倍写真

(a) ゼオライト (b) 酸化チタン

d.酸化チタン担持ゼオライト

蒸発皿に入れた酸化チタン 1.0g に 31%過酸化水素水(三徳化学工業株式会社製)10mLを加えた後、ガラス棒を用いて攪拌しながら、ゼオライト 1.0gを加え、完全に水分が蒸発するまでバーナーで加熱した。さらに、ナリカ赤外線サーモグラフィカメラ TIM03Vを用いて温度測定しながら約 170℃まで3分間再加熱した(図3)。

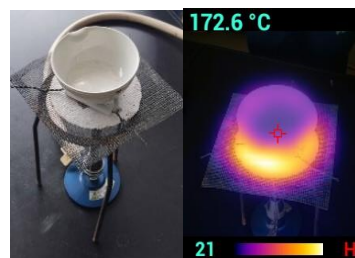


図3.加熱時のサーモグラフ画像

また、酸化チタン担持ゼオライトが酸化チタン混合ゼオライトとは異なる複合材料となっていることを確認するために、岩手県南技術センターの所有する低真空対応走査型電子顕微鏡を用いて酸化チタン担持ゼオライトおよび酸化チタン混合ゼオライトの表面解析を行った。

e.含水ゼオライト

純水 10 mL にゼオライト 1.0g を加え、水分が完全に蒸発するまで加熱した。図 4 にゼオライトと含水ゼオライトの写真を示す。ゼオライトは水を含むと微かに赤みを帯びた。

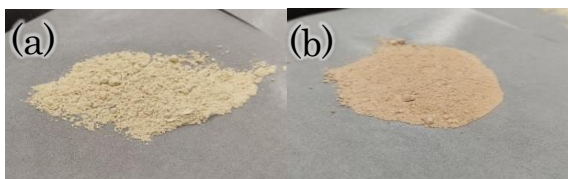


図 4. (a) ゼオライトと (b) 含水ゼオライト

f.酸化チタン混合含水ゼオライト

酸化チタン 1.0g と含水ゼオライト 1.0g を 100mL ビーカーに入れ、ガラス棒を用いて混合した。

3) 二酸化窒素濃度変化の測定器具および除去率の算出法

(i) 測定容器

二酸化窒素除去率の測定に用いた容器

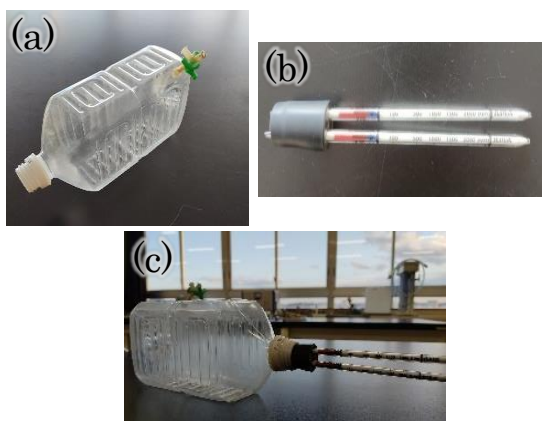


図 5. 実験容器

- (a) ペットボトルと三方活栓
- (b) 気体検知管とゴム栓
- (c) 完成した容器

を図 5 に示す。容量 1L のペットボトルの下部の側面に収集した二酸化窒素を注射器で注入するために三方活栓を取り付けた。また、ゴム栓に二つの穴を開け、それぞれにナリカ北川式気体検知管・窒素酸化物 100~2000ppm を差し込み、ペットボトルのキャップ部分に栓をした。

(ii) 二酸化窒素濃度の測定法

気体検知管の目盛りが粗いため、定規を当てて値を読み取った。



図 6. 気体検知管の測定

(iii) 二酸化窒素除去率の算出法

二酸化窒素濃度の測定値より、以下の式を用いて二酸化窒素濃度を求めた。二酸化窒素除去率 (%)

$$= \frac{\text{二酸化窒素濃度の測定値[ppm]}}{\text{初濃度 1000[ppm]}} \times 100$$

二酸化窒素除去率は 3 回の測定値を平均して求めた。(図 10)

(2) 各除去剤における二酸化窒素除去効果の比較

(i) 各除去剤による二酸化窒素除去の経時変化

実験を行う際の二酸化窒素の除去時間を決定するために、時間経過に伴う二酸化窒素の除去率を調べた。

まず、二酸化窒素を実験容器に注射器で注入し、1 分間容器を振り混ぜ、十分に拡散させ、二酸化窒素濃度を 1000ppm に調整した。次に試料(ゼオライト、酸化チ

タン、酸化チタン担持ゼオライト)を 2.0g ずつ入れ、外部からの光を遮断し、ブラックライト光 (波長 395nm) のみを当てながら容器を振とうさせた。そして、15 秒おきに容器内の二酸化窒素濃度を気体検知管で測定した。二酸化窒素濃度の測定は、90 秒後まで行った。なお、二酸化窒素濃度を測定するにはすべて、大気圧下、室温は 15°C~25°C の条件で行った。

(ii) 二酸化窒素除去後の含水ゼオライト中の硝酸分子の確認

含水ゼオライト内の硝酸分子の有無の確認をする目的で、低真空対応走査型電子顕微鏡を用いて含水ゼオライト表面の元素解析を行った。

(iii) 二酸化窒素除去率の測定

ゼオライト、酸化チタン、酸化チタン混合ゼオライト、含水ゼオライト、酸化チタン混合含水ゼオライト、酸化チタン担持ゼオライトをそれぞれ 2.0g ずつ用いて、各試料を実験容器内に入れてから 3 分後の二酸化窒素濃度を測定し、二酸化窒素除去率を比較した。

(iv) 二酸化窒素除去速度の測定

含水ゼオライト、酸化チタン混合ゼオライト、酸化チタン担持ゼオライトをそれぞれ 2.0g ずつ用いて、15 秒間隔で 90 秒間、二酸化窒素濃度を気体検知管で測定した。

(v) 二酸化窒素除去効果の持続性の測定

含水ゼオライト、酸化チタン混合ゼオライト、酸化チタン担持ゼオライトをそ

れぞれ 2.0g ずつ用いて、二酸化窒素の除

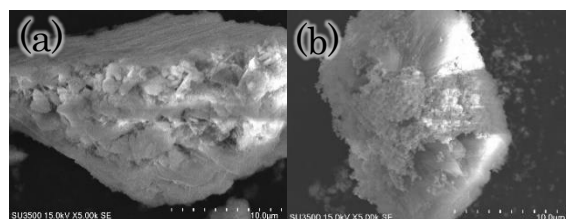


図 7.電子顕微鏡での 5000 倍写真

(a) 酸化チタン混合ゼオライト

(b) 酸化チタン担持ゼオライト

00 を連続して行い、それぞれ二酸化窒素濃度を気体検知管で測定した。

4 結果と考察

(1) 含水ゼオライト表面状態の確認

図 7 の (a) に酸化チタン混合ゼオライト、(b) に酸化チタン担持ゼオライトを電子顕微鏡で 5000 倍に拡大して撮影した写真を示す。酸化チタン混合ゼオライトでは、ゼオライト表面に焦点を当てて撮影したときに、酸化チタンが観察できなかったが、酸化チタン担持ゼオライトでは、ゼオライト表面に酸化チタンが多量に付着していることがわかった。

(2) 各除去剤による二酸化窒素除去の経

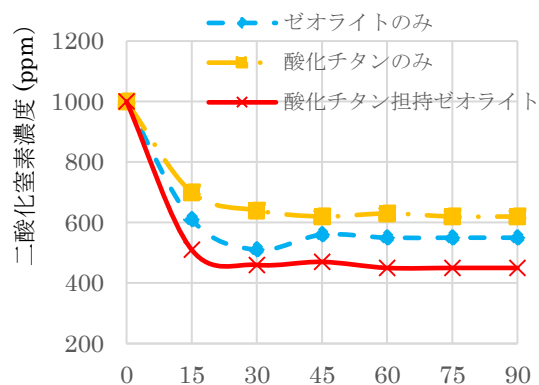


図 8.二酸化窒素濃度の時間変化

時変化

0 秒から 90 秒における二酸化窒素濃度の変化を図 8 に表す。約 45 秒で今回用いた全ての除去剤における二酸化窒素濃度がほぼ一定になった。

このことから、二酸化窒素の除去には、3 分間あれば十分であることが推測された。

(3) 含水ゼオライト中の硝酸分子の確認

二酸化窒素除去実験後の含水ゼオライトを、低真空対応走査型電子顕微鏡を用いて元素解析したデータを図 9 に示す。元素解析では、ゼオライトの構成元素である酸素原子、ケイ素原子、アルミニウム原子の他、試料を固定する際に使用したカーボンテープに由来する炭素原子が検出された。一方で、水素原子、窒素原子が検出されなかったことから、今回の実験では硝酸分子や亜硝酸分子の存在を確認することができなかった。

(4) 二酸化窒素除去率の測定

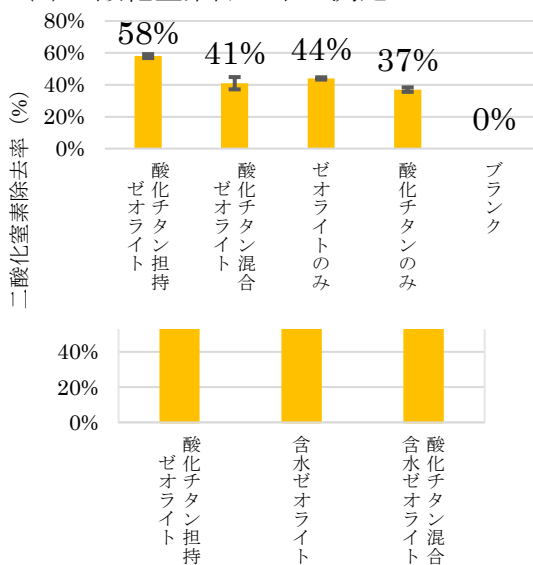


図 10. 各除去剤の二酸化窒素除去量

6 種類の試料の二酸化窒素の除去率を図 10 に示す。ゼオライトと酸化チタンによる二酸化窒素の除去率は 44%、37%であるのに対し、酸化チタン担持ゼオライトは 58%で最も高かった。一方、酸化チタン混合ゼオライトの二酸化窒素除去率は 41%にで、ゼオライトと酸化チタンをそれぞれ単独で用いた場合とほぼ同程度だった。

また、水を含む試料の二酸化窒素除

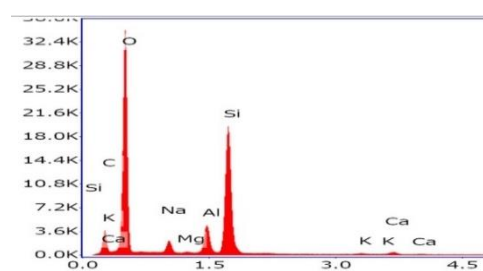


図 9. 含水ゼオライト表面の元素解析

去率を比較した (図 10)。酸化チタン混合含水ゼオライト、含水ゼオライト、酸化チタン担持ゼオライトの二酸化窒素除去率はそれぞれ 58%、56%、57%であり、ほぼ同程度の二酸化窒素除去率であった。

(5) 二酸化窒素除去速度の測定

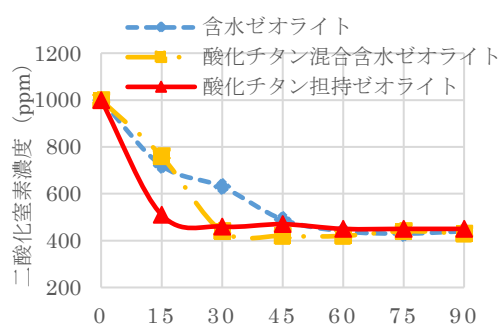


図 11. 二酸化窒素濃度の時間変化

二酸化窒素濃度の変化を図 11 に示す。酸化チタン担持ゼオライトは開始直後から二酸化窒素濃度が大幅に減少し、

約 15 秒で平衡状態に達している。一方酸化チタン混合含水ゼオライトでは約 30 秒、含水ゼオライトは約 60 秒で平衡状態に達する。このことから、酸化チタン担持ゼオライトの平衡に達するまでの時間が 2 分の 1 から 4 分の 1 であることが分かった。

(6) 二酸化窒素除去効果の持続性の測定

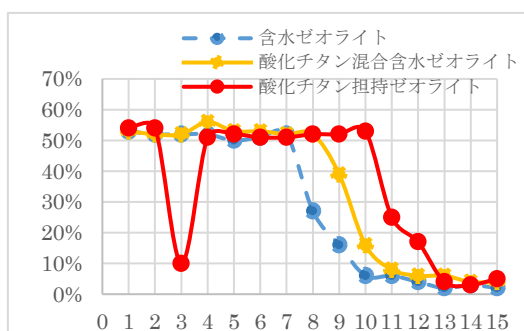


図 12. 二酸化窒素除去率の変化

各除去剤の二酸化窒素除去率の変化を図 12 に示す。酸化チタン担持ゼオライトの 3 回目の二酸化窒素濃度が前後より大幅に減少しているが、測定の過誤によるものと思われる。

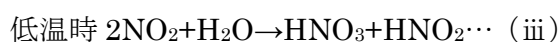
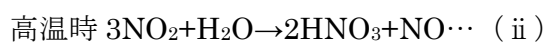
酸化チタン担持ゼオライトは 10 回目から二酸化窒素除去率が下がり始めている。一方、含水ゼオライトは 7 回目、酸化チタン混合含水ゼオライトは 8 回目から二酸化窒素除去率が減少している。

(7) 考察

二酸化窒素除去率の比較では、酸化チタン担持ゼオライトが、酸化チタンやゼオライトを単独で用いた場合より多くの二酸化窒素を除去したことから、二酸化窒素除去率を向上させるためには担持という操作が有効であると言え

る。さらに、酸化チタン担持ゼオライト、含水ゼオライト、酸化チタン混合ゼオライトがほぼ同程度の二酸化窒素除去率を示したことから、酸化チタン担持ゼオライトでは担持の際にゼオライトの孔内に閉じ込められた水によって二酸化窒素除去率が向上したと考えられる。

含水ゼオライト孔内に閉じ込められた水分子に二酸化窒素が引き付けられ、孔中で下式 (ii) (iii) のように反応する。したがって、反応後の含水ゼオライトの孔の中には硝酸分子や亜硝酸分子が含まれていると考えられる。



今回の低真空対応走査型電子顕微鏡を用いた元素解析では、水素分子や窒素分子が検出されず、硝酸や亜硝酸分子を確認できなかったが、その理由として、測定の際に装置内を真空にしたために、含水ゼオライト孔内の硝酸分子や亜硝酸分子が気化して装置外に排出されてしまったことが原因と考えられる。

また、二酸化窒素濃度が平衡に達するまでの時間は、酸化チタン担持ゼオライトが含水ゼオライトや酸化チタン混合ゼオライトの約 2 分の 1 以下になっている。さらに、酸化チタン混合含水ゼオライトが含水ゼオライトよりも短時間で二酸化窒素を除去していることから、酸化チタンの光触媒作用が二酸化窒素除去に有効であり、併せて担持によってゼオライトと密着させることで除去効果を高めることができるとい

える。

酸化チタン担持ゼオライトがほかの除去剤よりも優れた除去効果を示したが、これは、酸化チタンをゼオライトに担持させ、両者を密着させた方が、ヒドロキシラジカルが生じやすく、生成した硝酸分子や亜硝酸分子がゼオライト孔内の水に取り込まれやすかったためと考えられる。

5 結論

量、速度、持続性において、ゼオライトと酸化チタンの密着、すなわち担持という操作が重要な意味を持つといえる。

謝辞

本研究を行うにあたり、測定機器の使用や研究の内容についてご指導いただきました岩手県南技術センターの手島暢彦様、本校教員の君成田隆房先生、千田哲幸先生、大平昌次先生へ感謝申し上げます。

参考文献

- ・福垣内暁 逸見彰男 松枝直人 (2014), 酸化チタン含有人工ゼオライトの光触媒活性メカニズム, 紙パ技協誌 68 (8), 917–923.
- ・原伸宜 (1978) :ゼオライト触媒を用いた有機反応, 化学協会誌 36 (2), 117–13
- ・岡本康昭 (1991) :ゼオライトの表面科学,表面科学.12 (10), 596–602
- ・入江寛 橋本和仁 (2002) :光触媒技術の現状と今後の展望, まてりあ 41