

---

# 酸化亜鉛光触媒の開発

## Zinc Oxide Photocatalyst

野口 雅弘\*

Masahiro NOGUCHI

齋藤 晴貴\*

Haruki SAITO

尾形 聖\*

Hijiri OGATA

三上 義治\*

Yoshiharu MIKAMI

---

### 要 旨

大気中の低濃度窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ガス) の除去材料として、銀担持させた酸化亜鉛光触媒が実用上有効であることを見出し、さらにそれへ酸化チタンを光触媒としてではなく一酸化窒素 (NO) 吸着特性を持つ吸着材料として複合化することによってその性能を飛躍的に高めることに成功した。

### ABSTRACT

Silver metal-supported Zinc oxide photocatalyst has been found to be most effective in removing a very low density of nitrogen mono oxide (NO) in atmosphere. In addition, it has been succeeded to further increase in remove efficiency of NO by means of additional mixing of titanium dioxide which works simply in the present cases as an adsorber of nitrogen mono oxide.

---

\* 東北リコー (株) 新技術開発センター

Advanced Technology Development center, Tohoku Ricoh co., Ltd.

## 1. 背景と目的

本研究は従来、難除去・難分解物質とされてきた大気中の低濃度窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）を効率良く無毒化・低毒化するための光触媒材料の開発を目的としている。

大気汚染物質として注目されている窒素酸化物（NO<sub>x</sub>ガス）は、石油類を燃焼する火力発電所・工場・ボイラや自動車の排ガスなどが主な発生源である。根絶の為にこれまで様々な努力がなされてきたが、ゼロ化には未だ達していないのが現状である。昨今の建築物の多くは気密構造を有しており、常時屋外からフィルタ類を通して大気を取り込む換気システムとなっていることが多い。これは特に都市部や幹線道路沿い周辺などでは、室内より高濃度な屋外の窒素酸化物をわざわざ人の居住空間（オフィス・店舗も含む）へ導入し、NO<sub>x</sub>暴露を促進させる結果となってしまっている可能性も考えられ、除去・低減のための材料が切望されてきた。

窒素酸化物（NO<sub>x</sub>ガス）は主に一酸化窒素NOと二酸化窒素NO<sub>2</sub>からなるが、そのうち二酸化窒素NO<sub>2</sub>が低濃度暴露というかたちで人体に作用し続けた場合、慢性気管支炎、胃腸障害、歯牙酸食、不眠症などの慢性症状を起こしたり、感染症に対する抵抗力を弱めてしまうなどの危険性が知られている。<sup>1)</sup> 従い、毒性の高い二酸化窒素（NO<sub>2</sub>）は、大気汚染防止法によって環境基準が定められている。NO<sub>2</sub>の環境基準は1時間値の1日平均値0.04ppmから0.06ppmまでのゾーン内またはそれ以下であることとされている。<sup>2)</sup> 一酸化窒素NOと二酸化窒素NO<sub>2</sub>は大気中では低濃度ながら共存していることが知られている。これらを市販のフィルタ類、すなわち揮発性有機化合物（VOC）除去用の吸着剤等によってゼロ化することは非常に困難である。吸着剤として使われる活性炭が一時的に二酸化窒素NO<sub>2</sub>を吸着することは知られているが、一酸化窒素NOに対してはほとんど効き目がない。吸着剤に捕獲されずに通過した一酸化窒素NOはいずれ空気中の酸素と反応して二酸化窒素NO<sub>2</sub>となり、人に害を与える可能性がある。一方、大気中の低濃度窒素酸化物の除去を目的に、道路舗装面、自動車道路防音壁面などに酸化チタン光触媒が実験的に施工され、検討が進められている事などもあって、窒素酸化物除去効果を有する酸化チタン系光触媒製品が市販されているが、これらは必ずしも一酸化窒素NO除去を目的としていない。このように一酸化窒素NOは従来技術によっても、

最近の酸化チタン光触媒技術によっても除去することが難しい。

そこで我々は主に万能薬としての光触媒材料ではなく、一酸化窒素NOを確実に無毒化あるいは低毒化する機能性を有した光触媒の開発をターゲットにした。そして様々な探索を行った結果、主材料として銀担持酸化亜鉛が最も優れていることを見出した。なお、酸化亜鉛を光触媒として利用する際、水中での光照射によって自己溶解現象<sup>3)</sup>が発生して障害となる場合があると言われているが、除去対象とする一酸化窒素NOガスは大気中に存在し、かつその光触媒を設置する場所も水中ではなく人の居住空間であることなどから、酸化亜鉛を光触媒として用いる際の実用上の問題はないことを確認している。

## 2. 技術

光触媒表面に微量の金属が担持されると、それによって有害物質を分解する光触媒効果がアップする可能性は以前から知られている。しかし、どのような金属がどれくらいの量で窒素酸化物（NO<sub>x</sub>ガス）の無毒化・低毒化に効果があるかの情報はこれまで明確には知られていなかった。

酸化亜鉛と酸化チタン（特性比較のために実施）に各種金属を担持させる方法、その種々の金属担持光触媒の相互比較評価方法、その結果得られた銀Ag担持酸化亜鉛が最適とする判断、銀Ag担持酸化亜鉛に関する製法の最適化、および一酸化窒素NO吸着剤との複合化による評価結果について以下報告する。

### 2-1 金属担持光触媒の作製1

銀Ag、銅Cu、ニッケルNiの金属担持は各金属の硝酸塩とクエン酸ナトリウムおよび硫酸鉄と純水をそれぞれ混合し、さらに遠心分離したものの上澄み液を除き純水希釈したものを金属コロイド分散液として使用した。この液を、酸化亜鉛または酸化チタンの粉末と水を混合して懸濁液としたものに添加して混合し、乾燥・粉碎して粉末状金属担持光触媒を得た。金Au、白金Pt、パラジウムPd、ロジウムRh、ルテニウムRuの光触媒への金属担持は各金属の塩（金はテトラクロロ金酸4水和物、白金はヘキサクロロ白金酸6水和物、パラジウムは硝酸パラジウム、ロジウムは塩化ロジウム3水和物、

ルテニウムは塩化ルテニウム3水和物をそれぞれ用いた)を純水に溶かし、それを酸化亜鉛または酸化チタンの粉末と水を混合して懸濁液としたものに添加して混合液を作り、UV光を照射しながら懸濁液中で金属析出したものを洗浄・乾燥・粉碎して粉末状金属担持光触媒体を得た。上記の各金属担持量はいずれもICP法で定量している。

## 2-2 評価試験方法

Fig.1は光触媒の一酸化窒素NO分解性能試験の評価測定系である。1ppmに濃度調整し70%RHに調湿された擬似一酸化窒素汚染空気を試料台がセットされた石英ガラス管内に供給している。石英管は紫外線を吸収しない材料で、紫外光(ブラックライト365nmUV-A光としての照射強度は1mW/cm<sup>2</sup>)または蛍光灯(昼白色蛍光灯365nmUV-A光としての照射強度は0.015mW/cm<sup>2</sup>)の光源によって光触媒試料上に均一に光が照射できるようになっている。光源の光質(スペクトル)はそれぞれFig.2に示した。

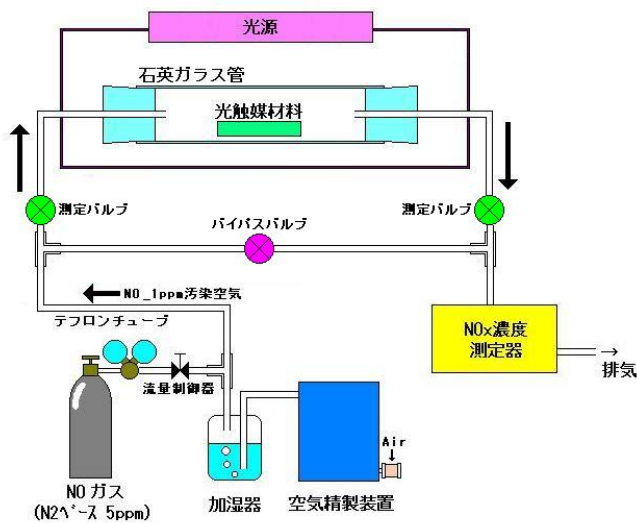


Fig.1 Photocatalyst evaluation system.

光触媒試料上を通過し、石英管から排気された汚染空気はNO<sub>x</sub>濃度測定器(大気汚染監視用NO<sub>x</sub>測定装置APNA-370/HORIBA)へ送られる。これは測定器内部で検知用に発生したオゾンガスと、被測定ガスに含まれるNO<sub>x</sub>ガスを接触させて生ずる微弱発光をフォトンカウントする方式(化学発光方式)で、NO濃度とNO<sub>2</sub>濃度を高感度(0.0001ppmの分解能)で同時測定し、逐次データとして記録することができる。

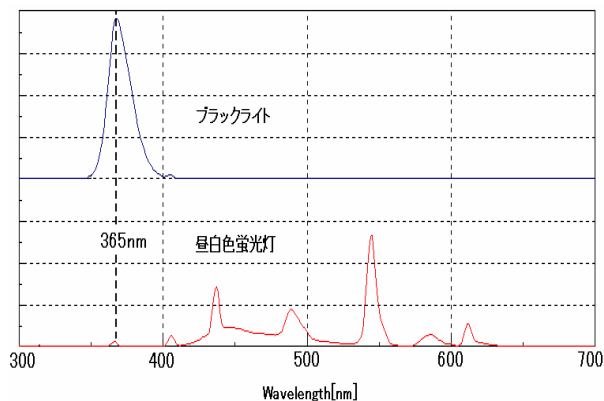


Fig.2 Luminescence spectra of ultraviolet rays lamp and fluorescent lamp.

各測定は試料セット時の残留大気や、測定時の外乱光などによって測定値が影響されないよう注意して行った。特に初期状態では、測定系のNO濃度が1ppmに安定するまで十分な時間放置してから光照射し各ガスの濃度変化を観測した。測定結果の各図は、供給した一酸化窒素NOが光触媒材料によって一部が反応して副次的に二酸化窒素NO<sub>2</sub>となり、さらにその残りの部分が光触媒表面上でNO<sub>x</sub><sup>-</sup>イオン(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>イオンまたはNO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオン)に変化して固定したとして、それぞれの60分間あたりの積算値を算出して表示した。

## 2-3 光触媒効果の確認(1)

金属担持光触媒として酸化亜鉛と酸化チタンのそれぞれに各種金属を10(mmol/g)の狙いで担持させたものについて、一酸化窒素NO分解特性の評価を実施した。結果をFig.3-1, Fig.3-2に示す。酸化亜鉛はAg, Au, Pt, Pdのいずれにおいても二酸化窒素NO<sub>2</sub>の放出量は1.5%以下であることが判った。またこの中で最も分解効率が高かったのはAg担持量が8(mmol/g)の酸化亜鉛であった。また二酸化窒素NO<sub>2</sub>の放出量が高かったのは未担持, Au担持量が10(mmol/g), およびNi担持量が5(mmol/g)のいずれも酸化チタンであった。Cu担持酸化チタンはほとんど光触媒効果が発揮されないことがわかった。酸化チタンは未担持の場合と、どの金属担持でも二酸化窒素NO<sub>2</sub>の放出が多かったが、Pt担持量が9(mmol/g)とRh担持量が1(mmol/g)はいずれも抑制されていることが確認できた。

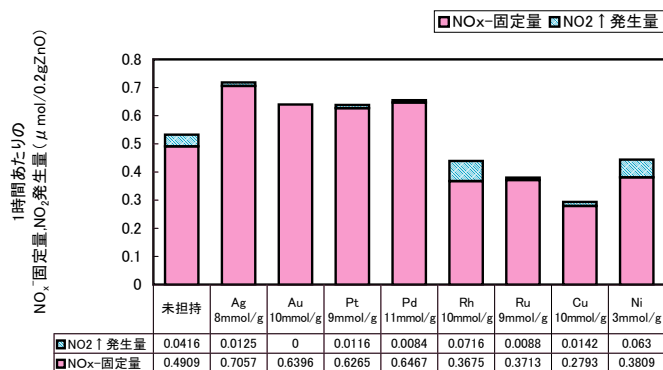


Fig.3-1 Degradation characteristic of nitrogen mono oxide by metal-supported Zinc Oxide photocatalyst.

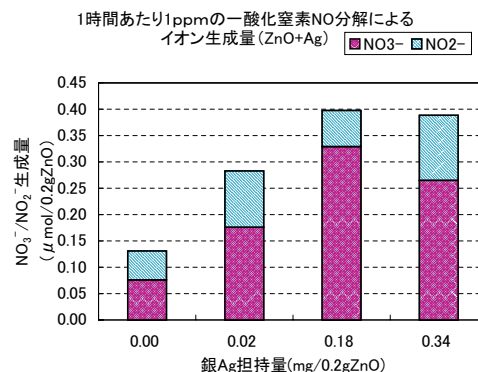


Fig.4-1 Ion generated by degrading nitrogen mono oxide by silver metal-supported Zinc Oxide photocatalyst.

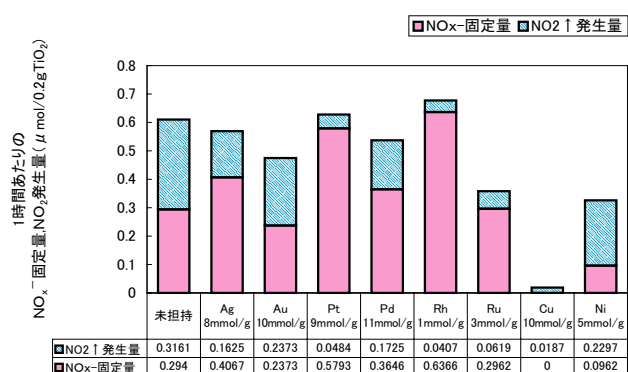


Fig.3-2 Degradation characteristic of nitrogen mono oxide by metal-supported Titanium Dioxide photocatalyst.

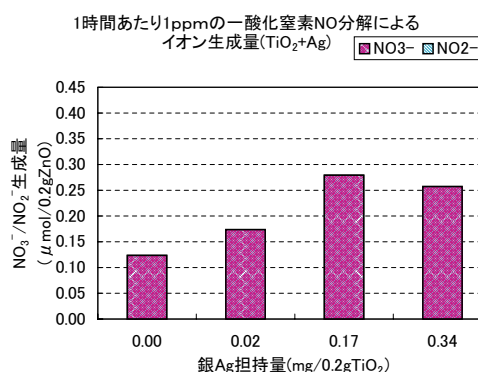


Fig.4-2 Ion generated by degrading nitrogen mono oxide by silver metal-supported Titanium Dioxide photocatalyst.

## 2-4 光触媒効果の確認 (2)

### 2-4-1 表面イオン

銀Ag担持した酸化亜鉛ならびに酸化チタンを用いてそれぞれ紫外線ランプ365nm (UV-A) 強度1mW/cm<sup>2</sup>を照射して光触媒作用による一酸化窒素NOガスの分解を行い、直後にその表面にどのようなイオンが蓄積されているかをイオンクロマトグラフによって調べた結果をFig.4-1, Fig.4-2に示した。

これより、

- ZnOでは銀Ag担持量が0.0mg/0.2gZnOから0.18mg/0.2gZnOへ増加するに伴いNO<sub>3</sub><sup>-</sup>生成量が増加する。

銀Ag担持量が0.34mg/0.2gZnOになるとNO<sub>3</sub><sup>-</sup>生成量とNO<sub>2</sub><sup>-</sup>生成量の和は銀Ag担持量が0.18mg/0.2gZnOとほぼ同等であるが、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>生成量は低下しNO<sub>2</sub><sup>-</sup>生成量の比率が高くなっている。またNO<sub>2</sub><sup>-</sup>はAg担持量に因らず生成されていることが確認された。

- TiO<sub>2</sub>では銀Ag担持量が0.0mg/0.2gTiO<sub>2</sub>から0.17mg/0.2gTiO<sub>2</sub>の範囲で増加するに伴いNO<sub>3</sub><sup>-</sup>生成量が増加するが、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>はいずれにおいても一切生成されていない。銀Ag担持量が0.34mg/0.2gTiO<sub>2</sub>になるとNO<sub>3</sub><sup>-</sup>生成量は銀Ag担持量が0.18mg/0.2gZnOのNO<sub>3</sub><sup>-</sup>生成量より若干低下している。などが判明した。

## 2-4-2 銀担持量の最適化

未処理のZnOの場合 (Fig.5-1) , 銀Ag担持量を一定にしてZnOの種類を変化させた場合 (Fig.5-2) と, ZnOの種類を固定して銀担持量を変化させた場合 (Fig.6) , それぞれの一酸化窒素NO分解特性を評価した。

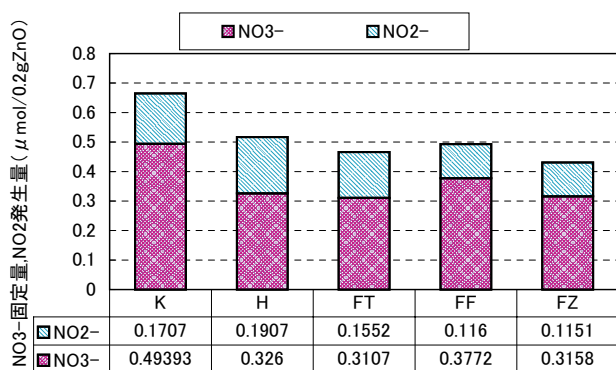


Fig.5-1 Degradation characteristic of nitrogen mono oxide by several products of Zinc Oxide.

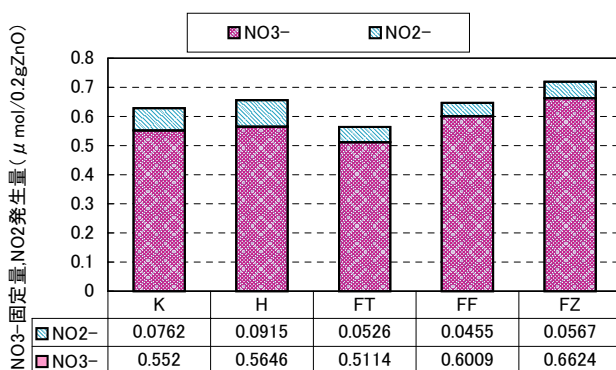


Fig.5-2 Degradation characteristic of nitrogen mono oxide by 0.24wt% silver metal-supported several products of Zinc Oxide.

図中の記号K, H, FT, FF, FZは酸化亜鉛の国内製造メーカーの製造別品種名を示す (粒径, 製法, 純度などによって区分されている)

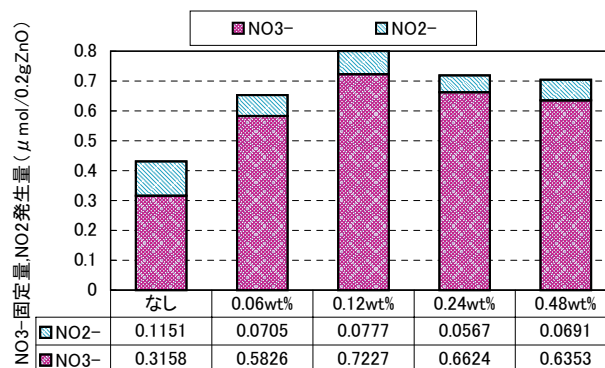


Fig.6 Degradation characteristic of nitrogen mono oxide by 0wt%-0.48wt% silver metal-supported Zinc Oxide (FZ).

このことから条件の組み合わせによって最適値が異なる可能性があることが推察された。従ってより合理的にその最適条件を決めるため, 品質工学・パラメータ設計の手法を取り入れ検討した<sup>4)</sup>。

光触媒の基本機能について「照射光のエネルギーMを増大させると, 分解量yが増加する。」という  $y = \beta M$  のゼロ点比例式を考え, 銀Ag担持ZnO作製時の7つの因子 (ZnOの種類, 銀担持の際に使う水の種類, 水の量, 銀の担持量, 乾燥時の熱処理パワー, 熱処理時間, 乾燥後の粉碎時間) を制御因子としてL18の直交表へ条件を割り付けて被測定試料を18種類作り, さらにそこで得られた銀Ag担持ZnO光触媒の基本機能を使用環境・使用状況で想定されるノイズを故意に与えて一酸化窒素NOの分解量を測定した。ノイズは①被分解ガスの湿度 (環境ノイズ), ②光触媒の劣化 (劣化ノイズ) からL4の直交表に割り付けたノイズ条件を決定し, 都合  $18 \times 4 = 72$  の測定を行っている。

Fig.7は一連の結果を要因効果図に示したもので, 各制御因子に関するSN比と感度が示されている。この図から「ZnOの種類」以外の要因はSN比に大きく影響していないことが分かる。つまり製造時の条件が多少揺らいでも (人為的誤差, 環境変化など) 製品の性能は安定な良い作製手法であると言える。この要因効果図を元に現行条件および最適条件における推定値を算出し, 確認実験の結果とともにTable 1にまとめた。(例えばTable 1に示した最適条件のSN比は, Fig.7の各最適条件SN比の総和から自由度  $\times$  SN比の総平均を引いた値として算出している。)

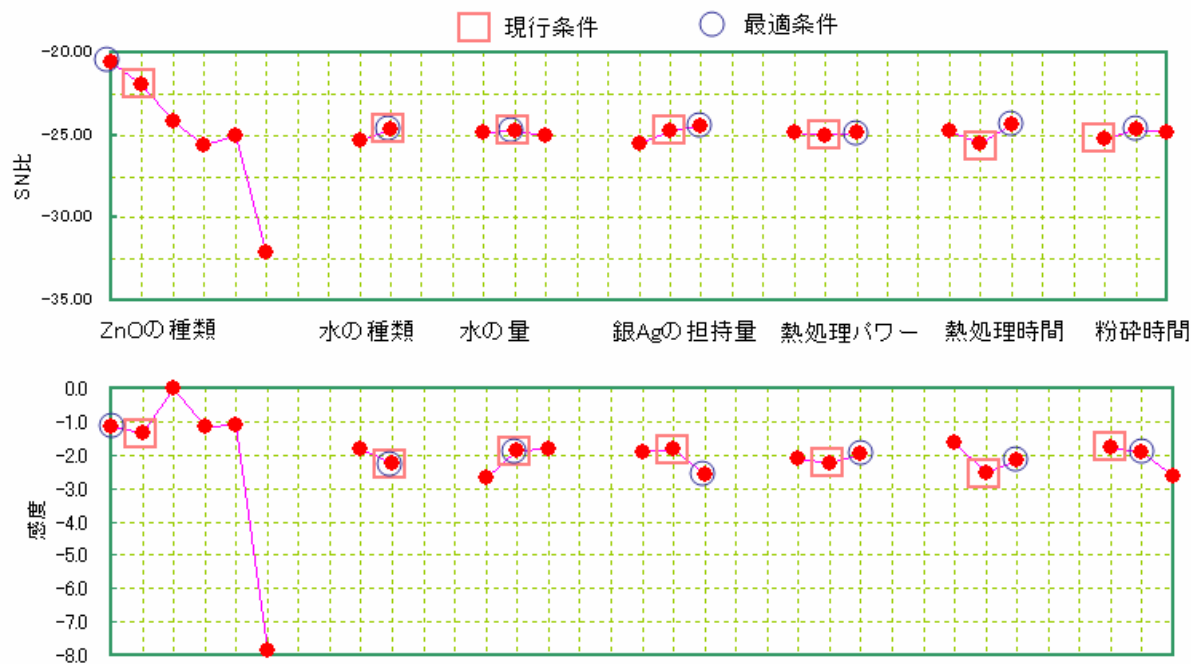


Fig.7 Factor effect chart of chemical deposition processing of silver on Zinc Oxide photocatalyst.

湿度変化と劣化に影響されにくい銀Ag担持ZnOを得る最適な作製条件が確立できた (2.1dbの改善)。また推定では感度は現行とほぼ変わらないと思われたが、実際には現行よりも1db悪くなった。しかし、この部分は負荷に対して触媒量を増やすという「触媒の量のバランス」で対処可能である。

Table 1 Presumption result and result confirmation.

	SN比 (db)		感度 (db)	
	推定値	確認値	推定値	確認値
現行条件	-22.54	-21.28	-1.23	1.14
最適条件	-18.90	-19.17	-1.20	0.15
利得	3.64	2.11	0.03	-0.99
利得差	1.53		1.02	

## 2-5 銀Ag担持酸化亜鉛の高性能化

一酸化窒素NOの分解性能の向上を図るには、光触媒単体のみで対応するのは限界がある。これは大気中に含まれる一酸化窒素NOが光触媒表面に接触した際に、同時にそこに紫外線照射下の光触媒作用でできた活性種があり、互いに化学反応してイオンとなり固定するという過程が滞りなく進行していく必要があるためである。

全体の効率を上げ、分解特性を向上させるためには、低

濃度の一酸化窒素NOを一時的に吸着し、捕獲断面積を広げる役目をする吸着材と、その捕獲された一酸化窒素NOを順次化学変化によって無害化・低毒化する光触媒が互いに近接して存在していることが望ましいと推定される。我々は種々の予備検討を実施してきた中で、光照射されたある酸化チタンは一酸化窒素NOに対して高い吸着効果があることを見出した。Fig.8-1に酸化チタンの光触媒効果を調べた際に実施したガスバッグ法の概略図を、Fig.8-2にガスバッグ中の残存ガス（一酸化窒素NO）の濃度変化のグラフを示した。光源（紫外線ランプ）は365nm（UV-A）の波長で強度1mW/cm<sup>2</sup>のものを用いている。ガスバッグに一酸化窒素NOが吸着することは殆どなく、ガスバッグ法での残存濃度測定は一回で使い捨てのガス検知管を都度用いてサンプリング抜き取り（約100ml/回）を行った。

光照射することにより僅か10分間で、一酸化窒素NOの初期濃度の35%まで残存率が急低下している。これは一酸化窒素NOの酸化チタン表面への吸着現象が支配的と考えられる。

光照射しない場合はこのような吸着現象は発生せず、また他の材料でも見られないことから、これは酸化チタン特有の効果である。10分経過後以降の残存率の低下は吸着反応から主に酸化チタンの光触媒効果によるものと推定される。



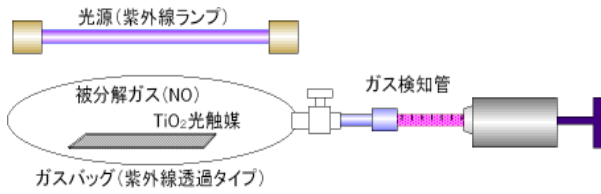


Fig.8-1 Gas bag method.

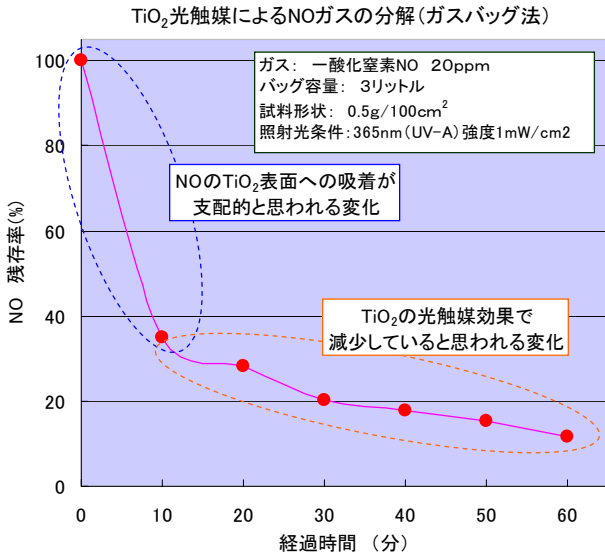


Fig.8-2 Evaluation of Titanium Dioxide photocatalyst characteristic by gas bag method.

従って、このことから一酸化窒素NOの分解性能の向上を図るには、光触媒として銀Ag担持酸化亜鉛を用い、吸着材として酸化チタンを混合し複合品とすることが好ましいと推定した。複合品を被測定試料として、一酸化窒素NO分解特性の評価を実施した。Fig.1の一酸化窒素NO分解性能試験方法を用いた。この結果、一酸化窒素NOの分解特性をさらに向上させることに成功した。UVランプ照射条件（強度1mW/cm<sup>2</sup>）における結果をFig.9-1に、蛍光灯ランプ照射条件（強度0.015mW/cm<sup>2</sup>）における結果をFig.9-2に示す。比較のため銀Ag担持ZnO、ZnOのみ、TiO<sub>2</sub>のみの場合を示しているが、いずれの場合と比較しても複合品によって最も二酸化窒素NO<sub>2</sub>の副生成が抑えられ、高い効率でNO除去ができることが判明した。

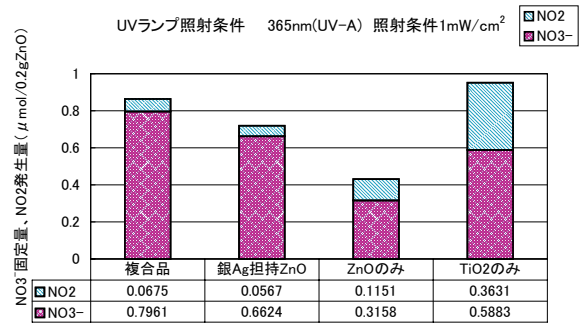


Fig.9-1 Degradation characteristic of nitrogen monoxide by Silver metal-supported Zinc Oxide and TiO<sub>2</sub> compound in the condition of Ultraviolet rays lamp irradiation.  
(Performance comparison with other materials.)

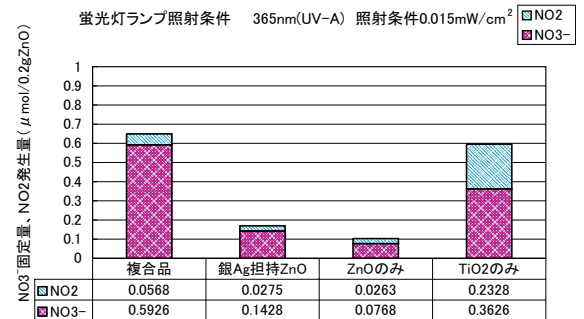


Fig.9-2 Degradation characteristic of nitrogen monoxide by Silver metal-supported Zinc Oxide and TiO<sub>2</sub> compound in the condition of Fluorescent lamp irradiation.  
(Performance comparison with other materials.)

### 3. 成果

低濃度一酸化窒素NO除去用光触媒として、銀Ag担持酸化亜鉛（光触媒）+酸化チタン（NO吸着用）が最も有効であるとの可能性を示した。またその構成要素である銀Ag担持酸化亜鉛の銀Ag担持製法について、品質に最も大きく寄与する制御因子が「ZnOの種類」であり、他の制御因子も含めて最適条件とすることで、現行条件より2.1db改善することを見出した。

## 4. 今後の展開

本研究で報告した光触媒材料は安価で豊富にある資源（酸化亜鉛，酸化チタン，銀）で構成されている。この光触媒は環境負荷の少ない原料・製造工程で生産可能なことから、今後、低濃度窒素酸化物（NO<sub>x</sub>ガス）除去の最有力候補として実用化されるよう社会的認知度を高めていきたい。また、さらに二酸化窒素NO<sub>2</sub>の副次的な発生を低減・抑制するため、表面反応のメカニズムの解明を進めていきたい。

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、関係者の皆様から多くのご意見・ご助言ならびにご指導を賜りました。皆様に心より深く御礼申し上げます。

### 参考文献

- 1) 化学物質の危険・有害物便覧，中央労働災害防止協会（1991）
- 2) 大気汚染に係る環境基準について，53.7.11告示（1978）
- 3) 藤嶋昭，橋本和仁，渡辺俊也：光触媒のしくみ，日本実業出版社（2002）pp.134-135.
- 4) 立林和夫：入門タグチメソッド，日科技連（2004）pp.66-74