光触媒溶射皮膜の作製および NO_x 除去特性に及ぼす
各種添加物の影響*

福本 昌宏**, 鄭 滢教***, 鈴木 照実****, 熱田 直行****, 安井 利明**

Formation of Photocatalyst Coating by Thermal Spraying and Effect of Additives on NO_x Elimination
Property*

by FUKUMOTO Masahiro**, JUNG Young-gyo***, SUZUKI Terumi****, ATSTUTA Naoyuki**** and YASUI Toshiaki**

NO_x pollution in the environment has become of a remarkable concern in Japan. Photocatalytic property of TiO₂ material is recognized to be effective for the elimination of NO_x with low concentration in large quantity. Thermal spraying process is feasible in making a large area and thick coating on the surface of the large construction. Therefore, direct coating onto the surface of the existing infrastructures by thermal spraying seems to be advantageous. In this study, formation of photocatalyst TiO₂ coating was tried by thermal spraying. In order to reduce the NO₂ generation from NO in the oxidation stage, it is effective to add adsorption substances to TiO₂. The effect of addition of various additives to TiO₂ both on the elimination property of NO_x and reduce property of NO₂ was also investigated in this study.

Various adsorption substances were added to TiO₂ and the photocatalytic properties were investigated. Improvements both in the elimination ratio of NO_x of agglomerated powders with Ca₃(PO₄)₂, CaCO₃ and diatomite additives and in the generation ratio of NO₂ was performed. In the case of additives of Ca₃(PO₄)₂ and nickel to TiO₂, the elimination ratio of NO_x of agglomerated powder improved by about 15%, and generation ratio of NO₂ was reduced to one third with compared to the pure TiO₂ powder. Photocatalytic properties of the coatings with various additives were also investigated. Compared to TiO₂ coating, generation ratio of NO₂ was reduced in that with any kinds of additives. However, in the coating with nickel addition, elimination ratio of NO_x decreased. It is inferred that melted nickel during spraying covers the surrounding TiO₂ particles and interferes the contact between TiO₂ and NO_x. A possibility was confirmed that the photocatalytic characteristic can be improved greatly by adding the appropriate additives.

Key Words: TiO₂, thermal spray, coating, photocatalyst, NO_x, NO₂, anatase, adsorbent, Ca₃(PO₄)₂, HVOF

した.

1. は じ め に

著者らはこれまでに、光触媒皮膜の既存構造物表面への施工実現を目指し、溶射法による光触媒チタニア皮膜の作製について調査した。その結果 HVOF 溶射法によりアナターゼ相を多く含む皮膜の作製を実現し、また作製した皮膜において環境中 NO_x 除去の目標値である 3 mmol/m²・day を超える NO_x 除去特性を得た¹⁾。しかし NO から NO₂ さらに硝酸へと酸化させる過程で、一部の NO₂ を酸化させることができずに脱離させてしまう問題があった。NO₂ は NO よりも人体に対する有害性が高いこと²⁾から、これを抑制する必要がある。その対策として吸着性物質を添加することが効果的であると考えられる³⁻⁴⁾。

本研究はガス吸着性添加物を使用することにより NO₂ の発生を抑制し、さらに積極的に NO_x ガスを吸着することで TiO₂ 光触媒皮膜の NO_x 除去効率を向上させることを目的と

2. 供試材および実験方法

光触媒の原料粉末には市販のアナターゼ型 TiO₂ を用いた。添加剤には Ca₃(PO₄)₂, Zeolite, Diatomite, CaCO₃, Bentonite

Table 1 Powder material and additives.

	particle size [μm]	density [Mg/m ³]	m. p. [K]
TiO ₂	0.2	3.9	2023
Ca ₃ (PO ₄) ₂	1	3.14	1943
Zeolite	1.25	—	—
CaCO ₃	average 6	2.72	1473
Diatomite	average 74.9	—	—
Bentonite	under 50	—	—
Ni	2~3	8.908	1726
Cu	75	8.94	1356

*原稿受付 平成 15 年 3 月 13 日 平成 14 年度秋季全国大会で
発表
**正 員 豊橋技術科学大学 Member, Toyohashi Univ. of
Tech.
***学 生 員 豊橋技術科学大学(院) Student Member, Toyohashi
Univ. of Tech., Graduate student
**** 豊橋技術科学大学(院) Toyohashi Univ. of Tech.,
Graduate student

および Ni を使用した。原料粉末および添加剤の粒径・密度等を Table 1 にまとめて示す。添加剤は環境浄化材料を作製する立場から人体に対して無害であることを考慮に入れて選定した。ただし Ni は環境用材料として好ましくないが、他の添加剤が一般的な吸着剤であるのに対し、Ni は NO_2 に対する吸着力が特に優れた物質であることから使用した⁵⁾。また、比較のために純 Cu も使用した。

TiO_2 原料粉末と添加剤はミキサーを用いた混練造粒法により造粒した。バインダーには PVA を使用し、ボールに原料粉末とバインダー、水を投入してミキサーにより十分に混練した後、バットに広げて乾燥させた。乾燥したものを粉砕し、乾式のふるい分けにより $75\ \mu\text{m}$ ～ $250\ \mu\text{m}$ の粉末を回収し溶射に供した。溶射には高速ガスフレーム (HVOF) 溶射装置 (PLAXAIR TAFA 社製 ST4000) を、基材には表面をブラスト処理しアセトンにて脱脂した市販の $45\ \text{mm} \times 45\ \text{mm}$ のタイルを使用した。装置概略を Fig. 1 に示す。基材 4 枚を治具に取り付けて $1.2\ \text{m/sec}$ で回転させ、フレームが基材に対

し直角に当たるようにセットし、トラバーサーによりトーチを左右に往復させて皮膜の作製を行った。用いた溶射条件を Table 2 に示す。

作製した皮膜について X 線回折による相の同定および SEM による断面観察を行った。粉末および皮膜の NO_x 除去特性評価装置および条件を Fig. 2 に示す。 NO_x 除去特性評価法の詳細は既報¹⁾を参照されたい。粉末の NO_x 除去特性評価は、容積が $45\ \text{mm} \times 180\ \text{mm} \times 1\ \text{mm}$ のアクリル製皿に粉末を均一に敷き詰めた状態で行った。皮膜はタイル 4 枚を一例に並べて NO_x ガスに対する曝露面積が粉末の場合と同等になるようにした。

3. 実験結果および考察

3.1 各種添加物を使用した造粒粉末の NO_x 除去特性

初めに、各種吸着剤を添加した造粒粉末の NO_x 除去特性

Fig. 1 Schematic diagram of HVOF spray system (ST4000).

Table 2 Thermal spray conditions.

Gas pressure(MPa)	Oxygen	1.034
	Propylene	0.689
	Air	0.517
Gas flow rate(dm ³ /min) (Oxygen / Propylene / Air)		298 / 79 / 349
Spray distance(mm)		200
Powder feed rate(g/min)		3,6,14
Powder carrier gas:Nitrogen(MPa)		0.862

Fig. 2 Schematic diagram and conditions of NO_x evaluation device.

Fig. 3 Effect of additives on NOx elimination property of powders.

を評価した。特性の比較検討は NOx 除去率および NO₂ 発生率により行った。測定開始から 30 分後の NOx 除去率と NO₂ 発生率をまとめて Fig. 3 に示す。粉末の混合は体積比で 1 : 1 としたが、Bentonite については密度が不明なために重量比により混合した。いずれの添加剤を用いた場合においても、TiO₂ の絶対量が半分になったにも関わらず NOx 除去率が半減することではなく、TiO₂ のみの造粒粉末と同程度の NOx 除去率を示した。

Zeolite および Diatomite については、造粒粉末内部における添加物の分布状態が関係していると考えられる。Fig. 4 に造粒粉末の断面観察結果を示す。Zeolite は TiO₂ に対して均一に分布していることが確認される。これより、造粒粉末の外面に位置する TiO₂ の量が少なくなるため NOx 除去率が低下したものと考えられる。Diatomite は粒径が大きく中空の構造をしているため TiO₂ を抱き込むようにして分布しており、造粒粉末外面の TiO₂ の量を減少させることがなかったため TiO₂ のみの造粒粉末と同程度の NOx 除去率を示したと考えられる。

Fig. 4 Cross-section microstructures of agglomerated powders.

Ca₃(PO₄)₂、CaCO₃ および Bentonite はアルカリ性の物質であり、TiO₂ が捕捉している硝酸イオン (NO₃⁻) を積極的に引き取ることで TiO₂ の吸着サイトを増やし、NOx 除去率の増加に寄与するものと考えられる。さらに、これらが吸着した NOx が TiO₂ に受け渡しされる可能性も考えられる。しかし Bentonite は粘土質で水分を吸収して膨張する性質を持っているため、造粒過程で水を加えられて膨張した Bentonite が乾燥時に収縮および硬化し、粉碎・分級過程は非常に困難であった。NOx 除去率が低下した原因は、収縮した Bentonite が TiO₂ を包み込むことで TiO₂ と NOx ガスとの接触を妨げているためと考えられる。さらに、作製した造粒粉末はべたついていて流動性の悪いものであった。また、CaCO₃ の添加は Ca₃(PO₄)₂ と同程度の NOx 除去率を持ち NO₂ の発生率も低く抑えられていたが、粉末の流動性が悪いため成膜は不可能であった。Bentonite および CaCO₃ のように造粒過程に問題があるか、または流動性の悪さ等で成膜困難になるのでは、添加剤としての使用は難しい。しかしながら、造粒方法および成膜方法が異なる光触媒技術においては、これらの物質の効果を生かすことも考えられる。

次に、もっとも特性の良かった TiO₂+Ca₃(PO₄)₂ 粉末に対し、さらに Ni を添加して造粒粉末を作製した。配合割合は TiO₂ : Ca₃(PO₄)₂ : Ni = 2 : 2 : 1 とし、比較のため同じ金属粉末である Cu を添加した造粒粉末も作製した。両者の NOx

Fig. 5 Influence of nickel or copper addition to powder.

Fig. 6 Influence of nickel addition on NOx elimination property of powder.

除去率および NO_2 発生率をまとめて Fig. 5 に示す。NOx 除去率は Ni の添加により増加し、Cu の添加により減少した。 NO_2 発生率はいずれの場合にも増加しているが、Cu 添加よりも Ni 添加の方が抑制されていた。Ni の添加による影響については次の二つの要因が考えられる。一つは、Ni には窒素や窒素酸化物に対する吸着力があり、NO および NO_2 を積極的に吸着し TiO_2 への引渡しが行われたこと。もう一つは、Ni という重金属を添加したことで TiO_2 のもつ酸化力がより強いものになった可能性が考えられる。Pt や NiO 等の助触媒と呼ばれる物質の添加により TiO_2 の光触媒作用が高められるという報告⁶⁾があるが、これらは光を照射された TiO_2 内で電子と正孔が発生するのを促進する役目を果たしているためと考えられている。Ni も同様に TiO_2 内での電子と正孔の発生を促進し、 TiO_2 自身の酸化力を高める役割を果たしているものと考えられる。一方 Cu を添加した場合にはこれらの効果が発揮されず、 TiO_2 および $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の絶対量が減少することから、NOx 除去率が低下し NO_2 の発生が増加したと考えられる。

次に Ni の添加量を 10 % とし、 TiO_2 と $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の配合割合を変化させて造粒粉末を作製した。配合割合は $\text{TiO}_2 : \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Ni}$ が 7 : 2 : 1, 6 : 3 : 1 および 5 : 4 : 1 とし、比較のために $\text{TiO}_2 : \text{Ni}$ が 9 : 1, $\text{TiO}_2 : \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ が 9 : 1 となる造粒粉末の作製も行った。これら造粒粉末の NOx 除去特性を Fig. 6 に示す。 TiO_2 に対し Ni および $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を同時に添加した造粒粉末は、どちらか一方を 10 % 添加した造粒粉末に比べて NOx 除去率が高く、 NO_2 発生率は低くなった。これらの特性は材料の配合割合に強く依存することから、その詳細は、より厳密な比較検討を要するが、ここでの配合割合に関する限り、Ni と $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ のどちらか一方を添加するよりも、両方を同時に添加することで NOx 除去特性が向上することが確認された。 TiO_2 原料粉末の NOx 除去特性が、NOx 除去率 66 %、 NO_2 発生率 5.0 % であったことから比較すると、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ および Ni の添加により NOx 除去率の劣化を起こすことなく、 NO_2 発生率を約半分に抑制できることが確認された。

3.2 溶射皮膜のNOx除去特性

TiO₂ に対して各種添加物を使用した造粒粉末により溶射皮膜を作製した。各皮膜のNOx除去率およびNO₂発生率をまとめてFig. 7に示す。粉末における特性を示すFig. 6での結果と比較すると、皮膜にした時の特性は格段に低下することが否めない。その原因は、加熱による劣化や熔融による微視組織変化などが考えられるが、このような特性低下をいかに防止するかが今後の重要な課題である。Fig. 7より、添加物の使用によるNOx除去率の向上は認められないが、NO₂発生率は抑制されることが分かる。皮膜のNOx除去特性を左右する要因として、皮膜中のアナターゼ含有率および膜厚の変化があげられる¹⁾。HVOF溶射法により作製したTiO₂皮膜は膜厚の増大に対してNOx除去率が増加し25 μm付近で飽和することと、アナターゼ含有率の増加でNOx除去率が増加することが確認されている。そこで、作製した溶射皮膜におけるこれらを比較検討した。アナターゼ含有率はX線回折の結果から、次式により算出される⁷⁾。ただしI_Aはアナターゼのピーク強度、I_Rはルチルのピーク強度である。

Fig. 7 Effect of additives on NOx elimination property of coating.

$$\text{アナターゼ含有率}[\text{wt}\%] = 100 / \{1 + 1.265 I_R / I_A\}$$

各皮膜のアナターゼ含有率および膜厚をTable 3にまとめて示す。膜厚は、皮膜縦断面の数箇所における計測結果の平均値として求めた。これより、Diatomiteの添加によるNOx除去率の低下は、膜厚に有為差がみとめられないことから、ここではアナターゼ含有率の差に起因すると考えられるが、その原因の詳細は不明である。Zeolite, Diatomite およびCa₃(PO₄)₂の添加によりTiO₂の絶対量は減少するが、粉末の流動性が改善されるために厚膜が作製された。アナターゼ型TiO₂は強付着性のため不均一に凝集し、流動性は非常に悪いものであったが、添加物の使用により流動性が改善されて皮膜の成膜性を向上させる結果となった。またNO₂発生率が抑制されたことから、添加物の使用により皮膜が多孔質化した可能性が考えられる。しかしここで、Niを添加した溶射皮膜のNOx除去率は他の溶射皮膜と比較して低下しているが、アナターゼ含有率および膜厚の違いは認められない。そこでNi添加によりNOx除去率が低下した理由を次のように考察する。Table 1より、使用した粉末の粒径はTiO₂が200 nmであるのに対してNiは2~3 μmであり、両者の粒径には十倍以上の差がある。溶射フレーム中で加熱された粉末は外周部から熔融する⁴⁾ため、Niもおそらく熔融しているものと判断される。またNiはTiO₂よりも粒径が大きいため、熔融して広がれば周囲のTiO₂粉末を抱き込む形で凝固すると思われる。加えてNiの融点は1726 KでTiO₂の融点2023 Kよりも低いために熔融しやすい。仮に造粒粉末の内部で加熱の影響を受けなかったTiO₂がアナターゼ相のまま残存しても、熔融したNiが包み込んで凝固することが考えられる。Niに覆われたTiO₂はNOxガスと接触できないためにNOxの酸化反応は起こらない。そのためにNOx除去率が低下したと考えられる。NO₂の発生率が大幅に低下したのも、NOx除去率の低下によりTiO₂によるNOの酸化量が減少したことに乗じた可能性が考えられる。作製した造粒粉末と溶射皮

Table 3 Comparison with coating thickness and anatase content.

	Anatase Content [wt%]	Thickness [μm]
TiO ₂ +Zeolite	79.2	30
TiO ₂ +Diatomite	65.9	25
TiO ₂ +Ca ₃ (PO ₄) ₂	70.2	30
TiO ₂ +Ca ₃ (PO ₄) ₂ +Ni	67.0	30

膜の外観を見ると、造粒粉末については Ni の添加により若干暗い白色を呈していたが、Ni の色はそれほど表れていなかった。しかし溶射皮膜については、より濃いグレーに変色していた。このことから Ni が溶融して広がったことにより白色の TiO₂ 粉末を覆い、表面に現れる TiO₂ が減少していることが確認される。結果的に、Ni の添加は NOx 除去率低下および NO₂ の発生抑制能力低下の要因となることが確認された。

4. ま と め

TiO₂ に対し各種添加剤を用いた光触媒粉末および皮膜の NOx 除去特性を評価した結果、以下の諸点を明らかにした。

- 1) TiO₂ に対して Ca₃(PO₄)₂, CaCO₃ および Diatomite を添加した造粒粉末は、TiO₂ のみの造粒粉末と比較して NOx 除去率の向上および NO₂ 発生率を抑制する効果が確認された。
- 2) TiO₂ に対して Ca₃(PO₄)₂ および Ni を添加し造粒することにより、TiO₂ 原料粉末と比較して NOx 除去率の劣化を起こすことなく、NO₂ 発生率が約半分に抑制された。
- 3) 溶射皮膜に対する Ni の添加は、Ni が溶融して TiO₂ と NOx ガスとの接触を阻害するため、NOx 除去率の低下につな

がることが確認された。

参 考 文 献

- 1) M. Fukumoto, H. Murayama and Y.G. Jung : Fabrication and Evaluation of NOx Elimination Coating Photocatalyst by Thermal Spray Process, J. JWS, 19-3 (2001), 570-576. (in Japanese)
- 2) Y. Arikawa : SOx と Nox—酸性雨の発生するしくみ, 化学と教育, 46-2 (1998), 80-83. (in Japanese)
- 3) T. Ibusuki : Removal of Nitrogen Oxides from Atmospheric Environment by Using Photocatalyst, セラミックス, 31-10 (1996), 829-832. (in Japanese)
- 4) Y.G. Jung, T. Suzuki and M. Fukumoto : Investigation of Microstructure of Thermal Sprayed TiO₂ Coating Photocatalyst and Improvement of Its Performance by Adsorbent Addition, J. JWS, 20-1(2002), 152-157. (in Japanese)
- 5) H. Geisler, G. Odorfe, G. Illing, R. Jaeger, H.-j. Freund: NO₂ adsorption on Ni(100) : A Comparison of NO₂ with CO₂ Adsorption, Surface Science, 234 (1990), 237-250.
- 6) H. Kikuchi et al : 新しい触媒化学第 2 版, Sankyo (1997). (in Japanese)
- 7) C. Byun, J.W. Jang, I.T. Kim, K.S. Hong and B.W. Lee : Anatase-to-rutile Transition of Titania Thin Films Prepared by MOCVD, Materials Research Bulletin, 32-4 (1997), 431-440.