

## 光触媒による気相中のアンモニアの分解

東北大学 水越克彰(mizukosi@imr.tohoku.ac.jp)

近年、においや香りにまつわる話題をマスコミ等で耳にする機会が増えたように思います。以前は無香料や無臭が好まれる傾向が見られましたが、最近洗濯に用いる柔軟剤を香りで選ぶという方もいるかもしれません。その一方、行き過ぎた香りが招く「スメルハラスメント」なることばも散見されます。また加齢臭やミドル脂臭といったことばも定着し、コスメティックの分野の話題発信力には驚かされます。においをコントロールしたいという願望は古く、平安時代には「香」という文化がすでに存在し、においは我々の暮らしと密接に関係していることがわかります。

時代は変わって、1960年代の日本、高度経済成長はその副産物として多くの公害をもたらしました。1967年に公害防止法が制定され、その後1971年に悪臭防止法が制定されました。悪臭と健康被害の因果関係が明白でないと考えられていたことが法律制定が4年遅れた主因のようです。現在悪臭防止法によって濃度による規制が行われている特定悪臭物質は下記22種類です。規制基準についても合わせて示しました(平成5年9月8日環境庁告示第72号)。

区分	物質名	規制基準(単位 ppm)
1	アンモニア	1-5
2	メチルメルカプタン	0.002-0.1
3	硫化水素	0.02-0.2
4	硫化メチル	0.01-0.2
5	二硫化メチル	0.009-0.1
6	トリメチルアミン	0.005-0.07
7	アセトアルデヒド	0.005-0.5
8	プロピオンアルデヒド	0.05-0.5
9	ノルマルブチルアルデヒド	0.009-0.08
10	イソブチルアルデヒド	0.02-0.2
11	ノルマルバレールアルデヒド	0.009-0.05
12	イソバレールアルデヒド	0.003-0.01
13	イソブタノール	0.9-20
14	酢酸エチル	3-20
15	メチルイソブチルケトン	1-6
16	トルエン	10-60
17	スチレン	0.4-2
18	キシレン	1-5

19	プロピオン酸	0.03-0.2
20	ノルマル酪酸	0.001-0.006
21	ノルマル吉草酸	0.0009-0.004
22	イソ吉草酸	0.001-0.01

一方、TiO<sub>2</sub>に代表される光触媒によるこれら悪臭物質の分解についても広く研究され、実用化されています。光触媒についての詳細は当室のHP(<http://polar.imr.tohoku.ac.jp/archives.html>)に詳しい解説がありますので、そちらをご参照ください。なお光触媒の空気浄化性能の評価法(JIS R1701)に規定されている分解対象物質はアセトアルデヒド、トルエン、メチルメルカプタン、窒素酸化物、ホルムアルデヒドです。このうち窒素酸化物とホルムアルデヒドは特定悪臭物質には規定されていません。一方、特定悪臭物質の1つめに挙げられているアンモニアは、光触媒のJISには規定されていません。

#### アンモニアの性質と除去

アンモニアは上述の通り、特定悪臭物質のトップに挙げられています。独特の刺激臭を皆さん一度は嗅いだことがあると思います。嗅覚閾値は 1.5 ppm とそれほど低くはありませんが非常に不快な臭いの物質で、悪臭と言えばまずアンモニアが思い浮かぶと言う方も多いかもしれません。水に非常に溶けやすい性質の物質です。強烈な臭気のほかにも粘膜に対する刺激性が強く、濃度 0.1%以上のガス吸引で危険症状を呈するため、毒物及び劇物取締法においても劇物に指定されています。

食品、特にたんぱく質やアミノ酸が微生物によって分解される過程でもアンモニアが発生し腐敗臭の一因となります。その他身近な発生源としては、トイレ周りがあげられます。近年は脱臭機能を備えた温水洗浄器の普及に伴い、家庭のトイレの臭いはある程度抑制できるようになりました。その一方、ペット関連や高齢者の介護の局面において、トイレ関連の脱臭のニーズが増加し、特にアンモニアの脱臭を謳った空気清浄機([http://kaden.watch.impress.co.jp/docs/news/20130906\\_614381.html](http://kaden.watch.impress.co.jp/docs/news/20130906_614381.html)、[http://www.mitsubishielectric.co.jp/deodash/detail\\_technology.html](http://www.mitsubishielectric.co.jp/deodash/detail_technology.html))も販売されています。アンモニアの脱臭は吸着と分解に分類され、両者を併用した方式が主流です。使用される吸着材や吸着アンモニアの分解方式はまちまちです。吸着を主体とする方式では、吸着量が飽和すると吸着材の交換が必要となります。

このような現状にあって、光触媒によるアンモニアの脱臭がメジャーな方法かというところではないように思います。光触媒の性能評価を規定した JIS には現時点では取り上げられていないことは前述のとおりです。また過去の報告をみても、アセトアルデヒ

ドやトルエンといった炭化水素の光触媒分解と比べればその報告数（論文数）は多くはありません。

## アンモニアの分析

低濃度のアンモニアを短いインターバルで分析することはアセトアルデヒド等の有機物と比べて手間がかかります。

手軽にアンモニアを測定する方法としてはガス検知管があります。一定量の試料ガスを検知管に導入し、検出試薬の変色で管に刻まれた目盛りを読むことでアンモニアの濃度が分かります。この方法も一度の測定で 50 – 100 mL のガスを検知管に通す（反応容器から取り出す）ため、バッチ式の小容量の反応容器を用いる場合容器内が減圧になる可能性を考慮して実験しなければなりません。また検知管の目盛りから読み取れる濃度の有効数字は決して十分ではありません。



図 アンモニア吸引後のガス検知管. 数字は ppm 単位の濃度で、左より 30、6、15 ppm.

ガスの分析と言えばガスクロマトグラフィーが思い出されます。しかし、一般的な熱伝導度検出器(TCD)では数千 ppm 程度の濃度しか測定できず、嗅覚閾値付近の濃度を感度よく分析することはできません。最近では検出器に半導体ガスセンサを使用した新しいタイプのガスクロマトグラフも市販され、これを用いると低濃度のアンモニアを測定することができます。半導体センサは一般に高感度ですがアンモニアに対する選択性は必ずしも高くなく、還元性のガスが共存すると干渉を受けます。水素等の還元性ガスの共存が予想される系での使用には注意が必要です。ガスクロマトグラフィーとの組み合わせは、アンモニアと他のガスと分けて検出器であるセンサに導入するためのアイデアです。カタログスペックではセンサガスクロの測定濃度範囲は 0.05-100 ppm です (<http://www.fisinc.co.jp/products/sgc.html>)。

特定悪臭物質の測定の方法として法律に定められているアンモニア測定方法は、まず測定したい大気をポンプでホウ酸水に導入してアルカリ性のアンモニアを溶液中に捕捉・濃縮します。アンモニアは酸性のホウ酸水中ではアンモニウムイオン  $\text{NH}_4^+$  として安定化するので、この濃度を定量しホウ酸水に導入した大気の体積を考慮してアンモニアの濃度を求めることができます。ホウ酸水に捕捉したアンモニウムイオンは、インドフェノールブルー法と呼ばれる方法で青色の色素に変換します。定量的な化学反応によって生成した色素の吸光度を分光光度計で測定し始めてアンモニアイオンの濃度が得られます。ホウ酸水で捕捉したアンモニウムイオンは、イオンクロマトグラフィーによっても定量可能で

す。この方法はもともと環境中のアンモニアを測定するための方法ですので、大量の試料ガスをホウ酸水に導入することが必要で、実験室で作製した光触媒の評価を行う場合のような容量の小さな容器内のガスを分析するのに適した方法ではありません。

上記以外の方法としては、光音響分光法(PAS: Photoacoustic spectroscopy)があります。光エネルギーを吸収した試料が熱を放出する現象を光音響効果といいます。このときの試料周囲の圧力変化を定量に用いる方法が PAS です。PAS は応答時間も速くまた検出下限濃度も低いので、嗅覚閾値付近濃度のアンモニアでも連続的に分析することが可能です。

### アンモニア標準ガス

分解試験を行う際には濃度既知のガスが必要となります。それは分解に使用するためだけでなく、前述の方法でアンモニア分析するときの標準物質として必要なためです。インドフェノールブルー法のように生じた色素の吸光係数がわかる場合は別ですが、検量線の作成や装置の校正を行う際には濃度既知の標準ガスが必要になります。

既知量のアンモニア水を既知容積の容器で揮発させても簡易的には標準ガスを作ることができます。しかし、アンモニア水の濃度は厳密には一定ではありません。また ppm オーダーの低濃度のガスを調製するためには、大きな容積の容器にごく少量のアンモニア水を加える必要があり、出来上がったガスの濃度が計算通りかどうかは判然としません。

標準ガスの入手法として最も明快なのは、ガス業者に依頼して所望の濃度の標準ガスを調合してもらうことです。ただし高価であり、またボンベの設置については法律で規制されていますので、容易な方法ではありません。

既知濃度のガスを発生させることのできる装置パーミエーターを利用する場合もあります。これは窒素や合成空気気流中に、パーミエーションチューブからアンモニアを浸透(permeate)させて使用します。温度、流量によって浸透するアンモニアの量が決まっており、流速やアンモニアの濃度をある程度任意に設定して標準ガスを作製できます。しかし、浸透量は使用する希釈ガスの種類に依存し、あらゆるガスについて浸透量が把握できているわけでもありませんので、所望の希釈ガスを使用できない場合があります。また、初期費用が割高なこともデメリットです。その一方、パーミエーションチューブを変えれば、アンモニア以外の標準ガスを発生させることも可能です。

### 光触媒によるアンモニアの分解例

光触媒によるアンモニアの分解性能を評価する際、アンモニア濃度の経時的な変化は前節の方法で追跡することができます。もし密閉した容器内のアンモニア濃度が減少していったとしても、それが真に光触媒による分解によって減少したかを見定めるには注意が必要です。いくつか例を挙げてアンモニアガスの光触媒分解について紹介します。

(1) Nazir らの報告(Chem. Eng. Comm., 190 (2003) 322-333)

下図のような循環式の実験系でアンモニアガスの分解について評価しています。光触媒には市販のスラリー状の  $\text{TiO}_2$  を用い、これを活性炭等の上に固定化して使用しています。アンモニア濃度、さらにそれを希釈するバランスガス、水蒸気の有無や湿度については記載がありません。分析はガスクロマトグラフィーですが詳細な記載はありません。光照射前に試料ガスを循環させてその濃度が定常になったのを確認してから、紫外線照射を開始しています。

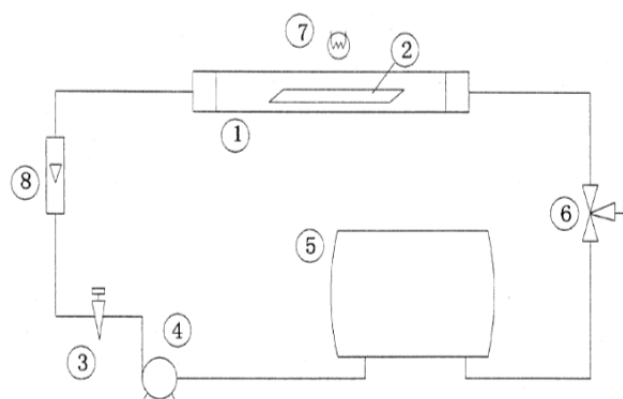


図 実験装置模式図. (1)反応容器(直径 2.5 cm、長さ 33 cm)、(2)触媒層(長さ 20 cm×幅 1cm)、(3)流量調節バルブ、(4)循環ポンプ、(5)プラスチック製袋(5 L)、(6)サンプリングポート、(7)UV ランプ(2 mW/cm<sup>2</sup>)、(8)流量計

アンモニア濃度の経時変化を調べ、アンモニアの減少速度が残存しているアンモニア濃度に見かけ上比例することを報告しています。つまり「アンモニアの分解速度は、見かけ上アンモニア濃度の 1 次に従う」こととなります。この論文では、繰り返し試験を行った際の分解性能の再現性や、分解生成物について言及されていません。

(2) Sakai らの報告(J. J. Appl. Phys., 45 (2006) L343)

$\text{TiO}_2$  を固定化したガラスファイバーを用い気相でのアンモニアの分解について評価を

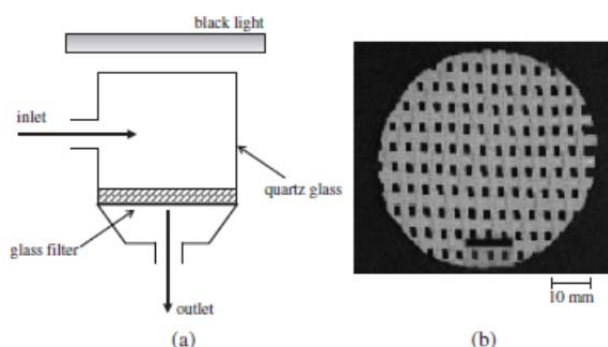


図 (a)反応容器の概略および (b) $\text{TiO}_2$  をコート下ガラスファイバーの外観

行いました。反応容器を図に示すとおり流通式です。ここへパーミエーターで発生させた 20 ppm のアンモニアガスを導入し(250 mL/min、バランスガスの記載なし)、照射強度は 0.2 mW/cm<sup>2</sup> の紫外線ランプで分解を試みました。反応容器入り口と出口のアンモニア濃度をガス検知管で測定しています。

一定濃度のアンモニアを光触媒に連続的に導入したのですが、導入直後の除去率は非常に高くほぼ 100% でした。しかし時間経過とともに低下し最終的には 30 % 程度の除去率に落ち着きました。この研究では、ガラスファイバー上に吸着された含窒素物質を反応後に回収し、イオンクロマトグラフで分析しています。検出されたのは、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NO<sub>x</sub>、NH<sub>3</sub> で、それぞれ導入したアンモニアを 100 としてとき、2.8、5.3、21.7 % (この合計が上述の除去率) でした。前者 2 つはアンモニアの分解生成物と仮定しても、その割合は合計しても 8.1 % に過ぎず、むしろ吸着されたアンモニアの方が多いたことがわかります。

この実験では、流通式の評価でアンモニア吸着量および分解生成物を分析したので問題ありませんが、バッチ式の評価で気相からのアンモニア減少量のみを定量だけで分解性能を判断することは出来ないと考えます。分解と吸着を区別して判断するには分解生成物をチェックすることが最も無難であり、物質収支(減ったアンモニア量と生じた生成物量のバランス)が確認できれば申し分ありません。それができないと言う場合は、

- ・バッチ式の場合は同じ試料を同条件で繰り返し評価し(評価が済んだら中のガスを排気して新しくガスを入れなおして評価する)、アンモニア濃度の経時変化の再現性を確認する
- ・光を当てない状態でのアンモニア濃度の経時変化を調べ、光照射時との違いを確認する (両者の差分が分解量に相当する)

を行うことが必須と考えます。

### (3) Mozzanega らの例(J. Phys. Chem., 83 (1979) 2251)

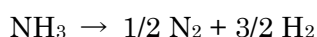
アンモニア・酸素の混合ガス(He バランス)を流す流通式で評価を行っており、分析はガスクロマトグラフィーです。湿度や水蒸気の制御に関する記載はありません。アンモニアの濃度は分圧で記載されており、36 – 251 Torr と高い濃度です。分解生成物は N<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O および H<sub>2</sub>O であり、NO や H<sub>2</sub> は発生していません。これらの発生量は照射する紫外線の強度(たとえば 25 mW/cm<sup>2</sup> で照射)に比例します。酸素とアンモニアの分圧を変えての実験では、N<sub>2</sub> の発生は NH<sub>3</sub> と O<sub>2</sub> の分圧の両方に依存し、両者が TiO<sub>2</sub> の表面に吸着して反応すると筆者らは考えています。一方 N<sub>2</sub>O の発生は O<sub>2</sub> 分圧のみに依存します。これは TiO<sub>2</sub> に吸着した O<sub>2</sub> と窒素を含む反応中間体との TiO<sub>2</sub> 上での反応と考察しています。TiO<sub>2</sub> の光励起で生じる活性酸素種の寄与についても言及していますが、OH ラジカルが存在・寄与については明確には述べていません。

(4) Kolinko らの例(Appl. Catal. B Environ., 90 (2009) 126)

Kolinko らは、TiO<sub>2</sub> や種々の金属で修飾した TiO<sub>2</sub> 上でのアンモニアの光触媒分解について報告しています。光照射した状態を直接 FT-IR(フーリエ変換赤外分光法)で分析していることが特徴です。1bar で 1 mL の純アンモニアガスをバッチ式反応容器に導入し、紫外線(20.8 mW/cm<sup>2</sup>)を照射しました。反応容器は水と CO<sub>2</sub> を除去した空気中で行い、相対湿度はほぼゼロです。反応容器内のアンモニアの初期濃度は 3300 ppm ですが、そのうち 22% は導入後 TiO<sub>2</sub> への吸着によって減少します。紫外線照射 60 分でアンモニアは消失し 120 ppm の N<sub>2</sub>O が発生しますが、これは初期アンモニアの 7.2% に相当します。また触媒表面には分解で発生した NO<sub>3</sub> が照射時間とともに増加していることがわかりました。光照射の初期段階では少量の NO<sub>2</sub> も発生しています。240 分光照射後の NO<sub>3</sub> 発生量は、アンモニアの初期濃度の 22% に相当します。N<sub>2</sub>O および NO<sub>3</sub> 以外の含窒素化合物が検出されなかったことから、これら以外の窒素、つまりアンモニア初期濃度に対して 71% は N<sub>2</sub> に分解されたと結論付けています。大気中での N<sub>2</sub> の増加を測定することは困難ですが、熱力学的に考えて、N<sub>2</sub> の生成が妥当であるというのが筆者らの主張です。

(5) Yuzawa らの例(J. Phys. Chem. C, 116 (2012) 4126)

Mozzanega らとは打って変わって、アンモニア分解による N<sub>2</sub> と H<sub>3</sub> の発生について報告しています。白金を助触媒として担持した TiO<sub>2</sub> を用いると、H<sub>2</sub> と N<sub>2</sub> の生成量のモル比は 3 となり、アンモニア分子が下記のように化学量論的に分解されていることが分かります。ただし実験はアルゴン雰囲気で行っています。



水蒸気を含む系では長時間上記の式は定量的に進行しますが、水蒸気を含まない系ではモル比 3 を保ちつつ、生成速度は徐々に減少していきます。このことからアンモニアの分解には水分子が関与していることが分かります。Yuzawa らは、下記のような N<sub>2</sub> と H<sub>3</sub> の発生の詳細なメカニズムを報告しています。

1. 光照射で TiO<sub>2</sub> に生じた正孔(h<sup>+</sup>)と TiO<sub>2</sub> 表面で NH<sub>3</sub> が反応し、生じたアミドラジカル(・NH<sub>2</sub>)同士が 2 量化しヒドラジン(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)が生成する  
$$\text{NH}_3 + \text{h}^+ \rightarrow \cdot\text{NH}_2 + \text{H}^+$$
$$2 \cdot\text{NH}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4$$
2. ヒドラジンが TiO<sub>2</sub> 表面で h<sup>+</sup>と脱水素反応し、水素とジアゼン(N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)が生成する  
$$\text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{h}^+ \rightarrow \text{N}_2\text{H}_2 + 2\text{H}^+$$
3. ジアゼンが分解あるいは不均化し水素が発生する  
$$\text{N}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2$$
$$2\text{N}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2\text{H}_4$$

4. 白金に捕捉された光励起電子でプロトンが還元され水素が発生する



5. ヒドラジンの脱水素反応は白金上でも起こる



5 つの研究例をあげましたが、分解生成物( $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ )およびその生成比率にはばらつきがあります。光触媒で気相中のアンモニアが分解できることは事実です。しかし低濃度アンモニアそのものの分析が容易とはいえないうえに、分解生成物も一様でないことが、アンモニア分解性能の評価を困難にしている要因と考えます。