

# 定電位電解方式のNO, NO<sub>2</sub>センサを利用した 光触媒のNO<sub>x</sub>除去性能の評価

## *Controlled Potential Electrolysis Type NO and NO<sub>2</sub> Sensors in Estimating NO<sub>x</sub> Removal of Photocatalysts*

森 正博\*

Masahiro Mori

(2000年7月10日 受理)

キーワード：定電位電解方式センサ，NO・NO<sub>2</sub>計測，低濃度NO<sub>x</sub>，光触媒，NO<sub>x</sub>除去性能

### 1. はじめに

大都市圏，特に幹線道路沿いで自動車から排出される窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)による大気汚染はなお厳しく，施策および技術開発が進められている<sup>1) \*1)</sup>．幹線道路沿いのような開放空間におけるNO<sub>x</sub>の浄化には，光触媒と太陽光を利用する方法の有用性が着目されて，その実用化実験が大阪府，東京都，神奈川県および愛知県で精力的に行われている<sup>2) 4)</sup>．

このような経過において，排ガスや大気環境のNO<sub>x</sub>分析はきわめて重要であり，JISの制定および改正が行われるとともに，分析技術の進歩が見られた．

最近，光触媒材料の大気浄化性能試験方法(案)が資源環境技術総合研究所から提出された<sup>3)</sup>．これをNIRE法とする．NO<sub>x</sub>の計測は化学発光方式の計測器を採用している．

光触媒の性能評価およびNO<sub>x</sub>除去性能について，当所に寄せられる試験の依頼は比較的多い．これは，光触媒の利用が大気の浄化以外の有害物質の分解・除去，脱臭，防汚，抗菌などの応用に急速に拡がりつつあり，注目されている<sup>2) 4)</sup>からである．

著者らは1994年当時開発品であった，定電位電解方式のNOセンサを，これまで，5 ppm程度の低濃度NOの活性炭などによる吸着実験に利用してきた<sup>5)</sup>．この装置にNO<sub>2</sub>センサを加えて，試作したTiO<sub>2</sub>系光触

媒を始め，所外から測定の依頼のあったさまざまな光触媒試料のNO<sub>x</sub>除去性能を試験し，測定の経験を蓄積している．

本報告では化学発光方式を採用しているNIRE法を紹介し，本報告の方法との対比を行うとともに，定電位電解方式のNO, NO<sub>2</sub>センサを組み込んだ装置による光触媒のNOおよびNO<sub>2</sub>除去性能の測定の実際を説明する．次に，測定の事例を示してどのようなことが判明したかを述べる．そして，この方法が今後，一般的な試験方法として利用されるための具備すべき条件を提出する．

### 2. NO<sub>x</sub>の分析方法のJISと定電位電解方式のセンサ

固定発生源あるいは移動発生源から排出される排ガス対策，大気環境のNO<sub>x</sub>計測技術とその進歩とともに，次のようなJISが制定および改正されてきた．それぞれの制定された年は，1968年，1972年および1974

\*1) 大気浄化に係わる気体物質はNO<sub>x</sub>の他にSO<sub>2</sub>, CO, 光化学オキシダントがある．SO<sub>2</sub>, COは環境基準が達成されている<sup>1)</sup>．NO<sub>x</sub>はNO+NO<sub>2</sub>を意味している．NO<sub>x</sub>の環境保全目標の達成状況が横ばいで，なかなか改善されないのは，一つには，NO<sub>x</sub>の主成分であるNOが非凝縮性気体であるため物理吸着が困難で，対策がとりにくいことによる．活性炭による化学吸着で除去できるが，なお十分でない<sup>5)</sup>．

表1 定電位電解方式計測器と化学発光方式計測器の比較  
(JIS K 0104 解説, JIS B 7982 附属書から作成)

計測器の原理	測定範囲*	特長	注意すべき点	備考
定電位電解方式	0~100, 2000	・小形・軽量で持ち運びに便利	・SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, 芳香族炭化水素が応答 ・セルは交換必要(メーカによる作業)	本報告の装置の測定範囲: NOセンサ: 0~10 ppm NO <sub>2</sub> センサ: 0~20 ppm (新コスモス電機(株))
化学発光方式	0~10, 2000 0~0.1, 1.0**	・高感度(感度に余裕) ・応答直線性大 ・妨害成分少ない(CO <sub>2</sub> だけ)	・オゾン源ガスとその流路系が必要	NIRE法ではJIS B 7953に準拠して, NO, NO <sub>2</sub> の測定範囲:0~1.0 ppm

\*vol ppm      \*\* JIS B 7953 から

年である<sup>6)</sup>.

- ・ JIS K 0104 排ガス中の窒素酸化物分析方法-1984
- ・ JIS B 7953 大気中の窒素酸化物自動計測器-1997
- ・ JIS B 7982 排ガス中の窒素酸化物自動計測器-1995

表1に、本報告の試験装置で利用した定電位電解方式(新コスモス電機(株)製<sup>2)</sup>)とNIRE法で採用されている化学発光方式との比較を示す。JISの記載から作成したもので、備考欄には著者の注釈を付する。

いずれも自動計測器であり、連続流通法に適用できる<sup>3) 6)</sup>。

### 3. 光触媒材料の大気浄化性能試験方法 (NIRE法)<sup>3)</sup>

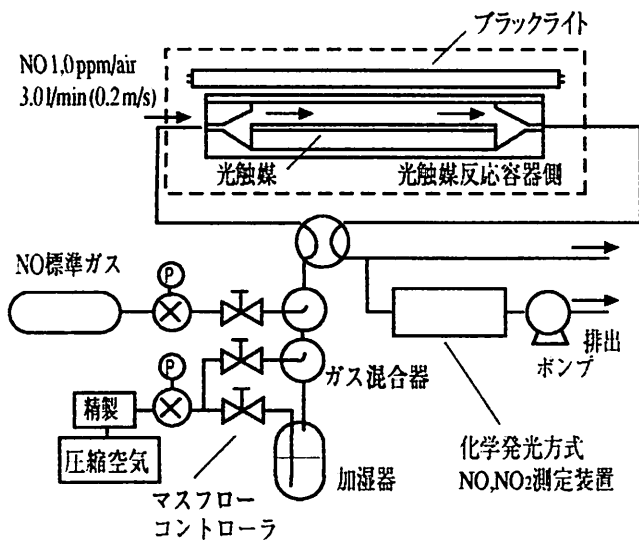
NIRE法の構成と測定例を図1に転載する。

試験方法および解説は、指宿および竹内の光触媒によるNO除去に関する研究に裏付けられたもので、厳密かつ包括的なものであり、現在の知見の到達水準を集約している。大気浄化光触媒研究会(光触媒材料製造会社など13社参加)が協力している。

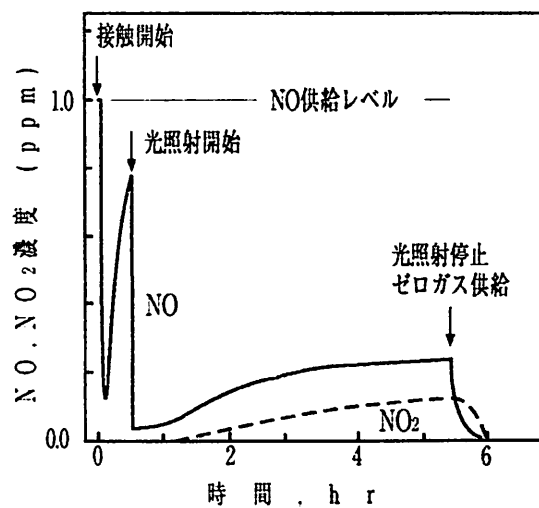
いくつかの注目される記載事項は次の通りである。

①大気浄化性の指標としてNO<sub>x</sub>を採用した点は、その除去が現在、緊要の課題であるので適切である。

②環境大気のNO/NO<sub>x</sub>比は0.1~0.7であるので、NOとNO<sub>2</sub>の混合ガスで試験する必要がある。しかし、NOの光触媒による除去で照射時にNO<sub>2</sub>が発生する傾向があるので、試験方法の簡略化のためにも、NO(1.0 ppm)のみで試験を行うことにした。



(a) 試験装置の構成



(b) 試験装置による測定例

図1 光触媒材料の大気浄化性能試験法(NIRE法)の構成と測定例<sup>3)</sup>

③1.0 ppmという濃度は、幹線道路でも観測される値であり、また、市販の一般的な化学発光方式NO<sub>x</sub>計測器の上限値であり、そのように選定した。

④本試験には5 hr以上を要する。

竹内によれば、(a)現実に近い条件で試験する。(b)商品の優劣を評価する。(c)JIS化を目指す。という観点から厳密な方法にした、としている<sup>3)</sup>。

本試験方法に沿った試験業務を(財)関西環境管理センターで行っている<sup>7)</sup>。

#### 4. 定電位電解方式NO, NO<sub>2</sub>センサを組み込んだ試験装置と測定方法

試験装置の構成図を図2に示す。試験ガスの流通はNO, NO<sub>2</sub>測定部のポンプ(ダイヤフラム型)による。

NOおよびNO<sub>2</sub>センサ測定原理、センサの構造、特性、干渉ガス特性などについては、メーカーのハンドブック<sup>8)</sup>などで詳細に説明されているので省く。出力-濃度線図(検量線)を図3に示す。感度は0.1 ppm程度である。

##### (1) センサの校正

NOおよびNO<sub>2</sub>センサについて、それぞれ、5ppmNO-N<sub>2</sub>、10ppmNO<sub>2</sub>-空気<sup>\*3)</sup>のポンペ入り標準ガスで校正する。

まず、図2で試験ガス調製部に上記の標準ガス・ポンペをセットする。そして、測定系に入る前の個所(図2\*部)で所定量(たとえば、500ml/min)の試験ガスをNO, NO<sub>2</sub>測定系に流通させ、残余の試験ガスは排出させて校正する。

##### (2) 試験の手順

①光触媒試料を光触媒反応容器にセットする。

②C1~C2間をバイパス側にする。

③NO, NO<sub>2</sub>測定部中のポンプをONにする。試験ガス調製部の大気開放部から空気が流入する。

④ポンプの手前のニードル弁を調節して、MF3の流量値が200ないし1000 ml/min の設定値(たとえば、500ml/min)になるようにする。

⑤試験ガス調製部で、圧力・流量調整器により標準ガス(例えば、400ppmNO-N<sub>2</sub>、ポンペ入り)の所定

\*2) 定電位電解方式のNOおよびNO<sub>2</sub>センサは、リケン計器(株)からも市販されているが、分析・計測でなく検知・警報の用途に重点が置かれている。

\*3) NO<sub>2</sub>標準ガスのベース・ガスは、N<sub>2</sub>の場合NOが生じるので、空気がよい(日本酸素(株)推奨)。

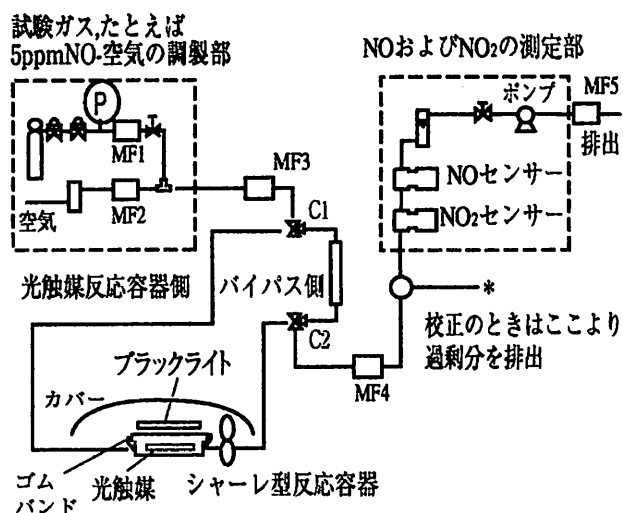


図2 定電位電解方式のNO, NO<sub>2</sub>センサを利用した光触媒のNO<sub>x</sub>除去の評価試験装置

管路はテフロン管、メタル部材質はステンレス鋼  
MF: マスフロー・センサ, MF3=500ml/min

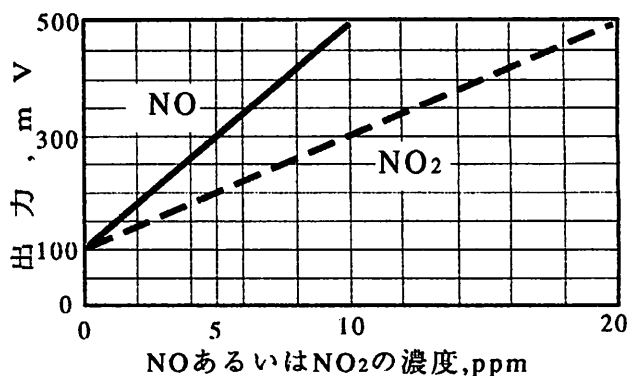


図3 NO, NO<sub>2</sub>センサの出力特性(検量線)

量(たとえば、20 ml/min, MF1で計測)を流通させる。このようにして、所定の濃度の試験ガス、たとえば、5 ppm NO-(N<sub>2</sub>+空気)が流通することになる。

⑥C1~C2間を光触媒反応容器側に切り換える。

⑦MF3およびMF4の流量値に注意を払い、その差が大きい場合は、光触媒反応容器のゴムバンドのシールが不良で、空気がそこから混入していることを示す。幅の広いゴムバンドは、(株)共和(大阪市西成区橋3丁目)からの提供品である。

⑧反応容器内は、NOなしの状態から置換が進み、NOおよびNO<sub>2</sub>センサの出力は上昇していつて飽和する。

光触媒試料にNO吸着能がある場合(活性炭粉末などの吸着剤を含ませるような場合)は飽和が遅れる。

⑨NO出力値が飽和した時点でブラックライトをONにして照射する。温度上昇を抑えるために小型電動ファンで風冷する。

⑩所定時間後、ブラックライトをOFFにする。

⑪C1～C2間をバイパス側に切り換え、流通ガスの濃度を確認する。

(3) マスフロー・メータ, MF1～MF5のモニター

試験のあいだ、各操作の前後に、マスフロー・メータ, MF1～MF5の流量値を記録する。特に、前節の手順⑤において、MF1とMF2の流量値から試験ガスの濃度が所定の濃度になっているか否かがチェックできる。

なお、本装置で三方コックやマスフロー・メータのねじ部のシールが不十分な場合、空気が流入してNOが一部、NO<sub>2</sub>になり、NOは所定の濃度より低く、NO<sub>2</sub>が混合しているような状態が測定される。ねじ部のシールのメンテナンスが重要である。

(4) センサの取り扱いで注意すべき事項

①電解液の入っているセンサ・セルが急激に減圧状態になると、気泡が発生して故障する。図2の構成の場合、ポンプが作動しているのに前の系を誤って密閉状態にすることは不可である。

②光触媒試料の乾燥が不十分であったり、汚染している場合、センサと装置にトラブルが生じるので注意が必要である。光触媒反応容器の後にフィルターが不可欠である。

(5) 測定結果の評価

現在のところ、バイパスから光触媒反応容器に切り換えてからブラックライト照射までの期間の吸着に関する情報、ブラックライト照射後の光触媒反応の状況からNO<sub>x</sub>除去性能を定性的に判断している。NIRE法では数値計算により定量的にNO<sub>x</sub>除去量を算出して評価している。

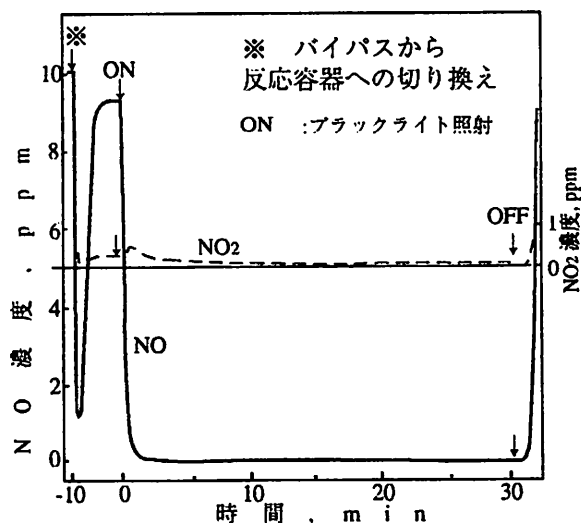


図4 試作したセメント・モルタル粘結光触媒 (50×400mm) によるNO<sub>x</sub>除去性能  
試験ガス: 10ppm NO-空気, 500 ml/min

## 5. 光触媒材料のNO<sub>x</sub>除去性能測定の実例

(1) 試作したセメント粘結光触媒のNO<sub>x</sub>除去性能測定例

ポルトランドセメント・モルタルと光触媒粉末 (アナターゼ型, 石原産業ST-21) とから作製した、光触媒試料 (50×100mm, 4枚) について、測定結果を図4に示す。10 ppm程度のNOが除去・無害化されることが判る。

なお、ブラックライト照射時にNO<sub>2</sub>生成の現象が認められた。

(2) 市販光触媒のNO<sub>x</sub>除去性能測定の実例

光触媒コート材のNO<sub>x</sub>除去性能の現状を知るために、二、三の市販ないし開発中のサンプルの提供を受けた。塗料型光触媒 (オキツモ (株), 三重県名張市), セメント粘結型光触媒 (石原産業-太平洋セメント, 商品名:STコート) などである。

塗料型光触媒について測定結果を図5に示す。同社の光触媒は、ガードレールや遮音壁への塗布用に実用化を図っている。

塗料型の光触媒では、マイクロのオーダーでチタニア光触媒粒子の周囲のビヒクルのために、一般的には光触媒性能が低いことと、ブラックライト照射時にNO<sub>2</sub>が生成するという現象に対する対策がポイントである。

セメント粘結型光触媒は5(4)で述べる。

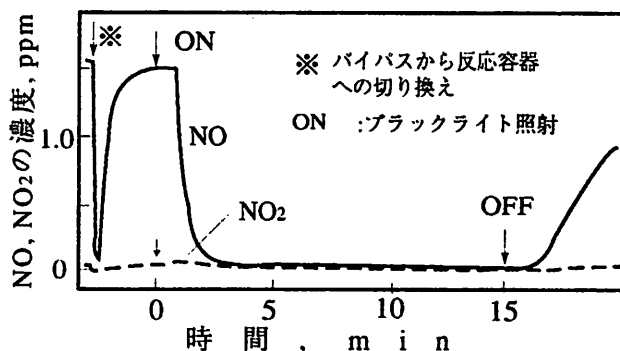


図5 塗料型光触媒 (50×100mm) によるNO<sub>x</sub>除去性能  
試験ガス: 1.5ppm NO-空気, 260 ml/min

(3) 光触媒を付与していない材料のNO<sub>x</sub>除去性能

光触媒試料を作製するときに、スレート板 (50×100 mm) に光触媒をコートすることがよく行われている。

このスレート板 (株) ノザワ) やケイカル板 (

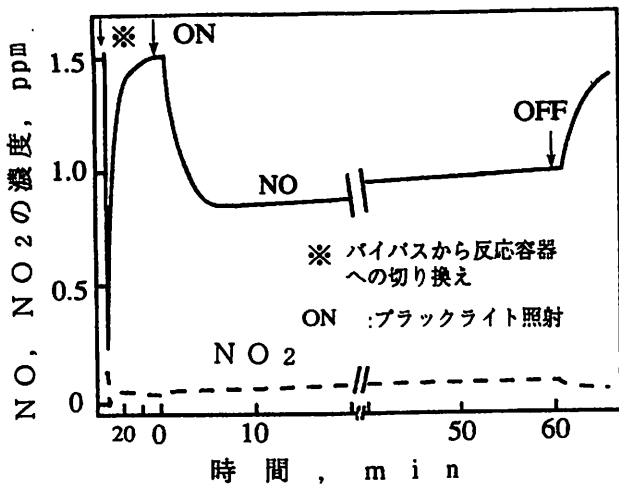


図6 スレート板 (100×100 mm) による NOx除去性能

試験ガス：1.5 ppm NO-空気, 260 ml/min

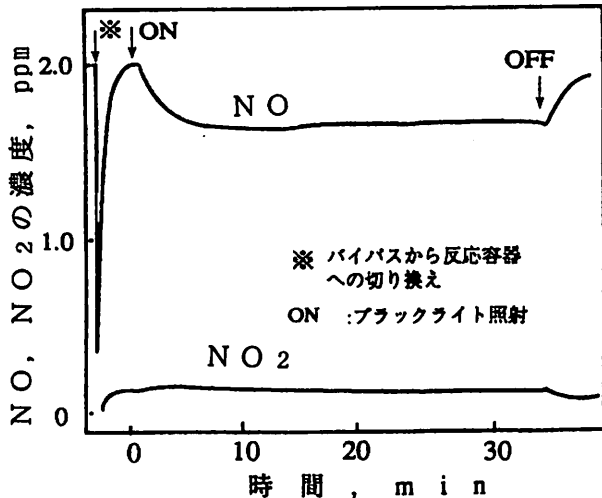


図7 ケイカル板 (75×75 mm) による NOx除去性能

試験ガス：2.0 ppm NO-空気, 260 ml/min

ニチアス(株))、あるいは、ポルトランドセメントやアルミナセメントの固化物は、光触媒を付与していなくても光触媒のNOx除去性能を有していることが判った。

ここでは、スレート板とケイカル板についての測定結果を、図6および図7に示す。このような建材にも光触媒作用を有する物質の含まれていることが判る。なお、ブラックライト照射時にごく少量のNO<sub>2</sub>が生成している。

(4) NO<sub>2</sub>のTiO<sub>2</sub>光触媒上における吸着および光触媒による除去の挙動<sup>9)</sup>

5 (1)や5 (2)で言及したように、ブラックライト

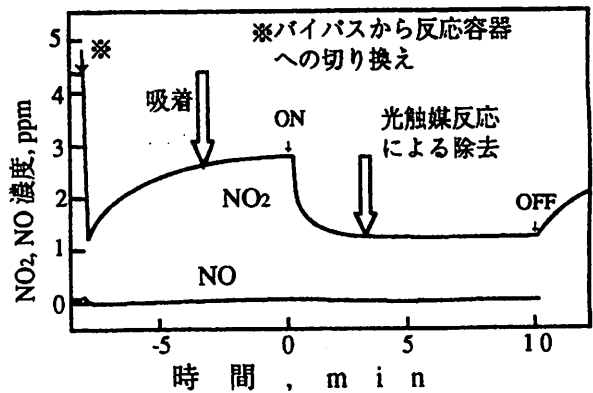


図8 TiO<sub>2</sub>光触媒上のNO<sub>2</sub>の吸着・除去挙動

セメント粘結型光触媒 (100×100 mm, 石原産業-太平洋セメント・STコート)  
試験ガス：4.4 ppm NO<sub>2</sub>-空気 (シリカゲルで乾燥), 500 ml/min

照射時にNO<sub>2</sub>が生成することがある。この現象は不都合であり、重要な技術的課題<sup>10)</sup>になっている。そこで、本節の標記について調べた。実験には校正用のNO<sub>2</sub>標準ガスを用いた。

その結果の一例を、NO<sub>2</sub>生成の問題のないことが別の試験で判っている、石原産業-太平洋セメントのセメント粘結光触媒について図8に示す。同図から、NO<sub>2</sub>が易吸着性であり、また、光触媒による除去は不十分であることが判る。光触媒のNO<sub>2</sub>吸着性能を高める必要がある、といえる。

なお、辻川ら<sup>11)</sup>は雰囲気腐食モニター (TiO<sub>2</sub>-ITO系) の開発で、「照射下のTiO<sub>2</sub>によるNO<sub>2</sub>の酸化」と題する、本節とほぼ同じ題目の発表をしている。\*2で言及したリケン計器(株)の定電位電解方式NO<sub>2</sub>検知器を0~10 ppmのNO<sub>2</sub>のモニターに利用しているが、詳細は不明である。検知・警報用を分析用に転用しているようである。

6. 定電位電解方式NOx試験装置の改良およびその位置付け

本報告で述べてきた試験装置は、実験の目的で製作した装置を転用したものであり、次のような技術の進展や機能性の高い機器・部品の利用により、光触媒の性能評価に適合した装置に改良されるものと考ええる。

- ①定電位電解方式のNOおよびNO<sub>2</sub>センサの精度のさらなる向上。
- ②試験ガス調製部にマスフロー・コントローラーを採用する。

③パソコン機能を有するレコーダを使用して、測定データからの演算、作図により、光触媒の性能評価を容易にする。

④マスフロー・メータ、ガス混合器、頻繁な着脱を考慮した配管金具などに、さらに信頼性の高い製品を使用する。

⑤試験ガスの流量を増大させた条件にも対応できるようにする。これは、試験ガスの流量が計測器部流量よりも多い場合であって、図1(a)の測定部の方法が参考になる。

⑥紫外線強度計で反応容器上の放射照度を測定し、ブラックライトの寿命もチェックする。

②、④により測定が無人化され、夜間の計測も可能になる。

なお、NO<sub>x</sub>は有害物質であり、装置の改良とともに、必要で十分な安全対策が不可欠である。

定電位電解方式NO<sub>x</sub>試験装置の位置付けについては、精度が大気環境を対象とする化学発光方式の計測器に比べて劣るのは否めない。しかし、NOおよびNO<sub>2</sub>センサの測定範囲は、0~10ppmおよび0~20ppmで、感度が0.1ppm程度という現在のセンサの持つ可能性はきわめて大きく、本装置は試験室における光触媒試料のNO<sub>x</sub>除去性能の評価の目的に適合している。光触媒製品の開発において、スクリーニングが必要な場合に有用である。価格も化学発光方式の計測器の数分の一であり、周辺機器の整備・充実にも有利である。

光触媒性能評価装置が最近、(株)ヤナコから市販されている。そこでは評価対象物質としてNO<sub>x</sub>が採り上げられている。一方、光触媒製品技術協議会<sup>4)</sup>の試験法ではホルムアルデヒドが採り上げられている。一般的には、光触媒の利用目的から光触媒性能評価装置を検討する必要がある。しかし、光触媒によるNO<sub>x</sub>の無害化がUV光を照射した光触媒からのOH・などのラジカルとNO<sub>x</sub>との反応によるので、光触媒性能評価装置がNO<sub>x</sub>を評価対象物質としても、評価装置として有効であると考えられる。

## 7. おわりに

定電位電解方式のNOおよびNO<sub>2</sub>センサを組み込んだ光触媒の性能評価装置は、スクリーニングなどの試験の目的には十分な結果が得られる。また、光触媒のNO<sub>x</sub>除去挙動についていくつかの興味深い実験結果も得られた。本装置の改良、技術の進展および安全対策により、光触媒の性能評価試験装置として広く利用されるとともに、今後、増大すると考えられる試験の依頼に、適切に応じることが期待される。

定電位電解方式自動計測器、NO、NO<sub>2</sub>センサを、一部貸与され、適切な使用方法を提示・助言いただいた、新コスモス電機(株)堀内雅司氏に、厚くお礼を申し上げます。

## 参考文献

- 1) 大阪府：環境白書 平成11年度版(1999)
- 2) 竹内浩士, 村澤貞夫, 指宿堯嗣：光触媒の世界環境浄化の決め手(工業調査会)(1998)
- 3) 竹内浩士：光触媒材料の大気浄化性能試験方法(案), <http://www.aist.go.jp/NIRE/photocatalytic>
- 4) 光触媒製品技術協議会：同協議会会則・諸規定および試験法(2000)
- 5) 森正博：第102回講演会資料, 炭素系吸着材による低濃度NOの吸着除去, 活性炭技術研究会(1997)
- 6) 日本化学会編：環境汚染物質, 窒素酸化物, 丸善(1977)
- 7) (財)関西環境管理センター：EMATEC, No. 1, 17(1999)
- 8) 新コスモス電機(株)：COSMOS SENSOR TECHNOLOGY, p. 85, (1997)
- 9) 森 正博：第13回日本吸着学会研究発表会概要集, p. 50, (1999)
- 10) 大阪府：光触媒による窒素酸化物分解建材の実用化に関する調査報告書, 1997年度(1998)
- 11) Jianguo Yu, T. Shinohara, S. Tujikawa：第45回材料と環境討論会 D-301, p. 417(1998)