

光触媒(二酸化チタン)を用いた小型脱臭装置の開発

Small-Sized Deodorant Apparatus Composed from Photocatalyst (TiO₂)

平島康*

Yasushi Hirashima

抄 録

小型脱臭装置の光触媒用光源として、ブラックライトと紫外線 LED の、アセトアルデヒド分解効率を比較した。数 ppm 以上の高濃度域ではブラックライトの方が優れていた。しかし、生活空間で問題となる低濃度域では、双方の分解効率に差はなく、日常生活に使用する小型脱臭装置の光源として、紫外線 LED の有用性が確認された。また、光触媒(二酸化チタン)の加熱による反応促進効果をアセトアルデヒドの他、数種のガスで調べた。何れのガスも低濃度のとき、加熱による反応促進効果は顕著であり、狭い空間で使用する小型脱臭装置の高性能化に有効な手段であることが分かった。

1 はじめに

二酸化チタン光触媒の消臭・脱臭機能を利用した空気清浄機の紫外線光源に、ブラックライトや水銀ランプの他、紫外線 LED も利用されるようになってきた。紫外線 LED は比較的高価であるが、素子が小型であるためコンパクトな設計が可能であり、長寿命という特長がある。

これまでの研究から、紫外線 LED は悪臭ガスが低濃度の時、適切な条件でパルス照射を行えば、連続照射と同程度、あるいは、それ以上の悪臭除去率が得られることが分かった^{1) 2)}。さらに、アセトアルデヒドの除去実験で、二酸化チタン温度と光触媒特性との関係を調べたところ、30~80℃の温度範囲で除去効率が著しく向上する現象を見出した^{3) 4)}。この現象は二酸化チタン表面で、アセトアルデヒドの一時的な捕捉機会が増加し、速やかに除去されるためと考えた。

本研究の目的である小型悪臭除去装置の作製では、装置を小さな部品で構成することが必要である。そのため、紫外線光源もブラックライト等より紫外線 LED の方が設計上有利となる。しかし、光源の種類により波長分布や中心波長が異なるため、それぞれの光源についての光触媒特性を調べる必要がある。

そこで、まず、紫外線 LED と一般的な紫外線光源として利用されるブラックライトとの特性比較試験

を行った。次に、上記2件の研究について詳細な実験などを行い、小型脱臭装置に対する紫外線 LED の照射条件、二酸化チタン温度の制御条件について検討した。

2 実験方法

2・1 実験材料

二酸化チタン TiO₂ (アナターゼ型) は、石原産業(株)の ST-01 を使用した。ブラックライトは、東芝ライテック(株)製、20S-BLB を、紫外線 LED は日亜化学工業(株)製の NCSU33A(365nm)と NSPU510S(375nm)を用いた。悪臭ガスは、アセトアルデヒド、硫化水素、キシレン、トルエンを対象とした。まず、それぞれの試薬(和光純薬)をガスバッグに注入し濃厚ガスを調整した。つぎに、その濃厚ガスを所定濃度に希釈して実験に用いた。悪臭ガスの濃度測定は、ガス検知管(ガステック)で行った。

2・2 実験装置

悪臭ガスの分解実験は、それぞれ自作の、静置式脱臭装置(図1)と循環式脱臭装置(図2)で行った。装置の構成材料には、出来るだけガスを吸着しない材料を使用した。

静置式脱臭装置は、ガスバッグに悪臭ガスを充填し、光触媒温度を下部に設置したヒーターで所定の温度(20~80℃)に調整できるようにした。循環式

*材料技術課

脱臭装置は、エアープンプで悪臭ガスを循環(0.5回/min)させ、吸引・送風機能のついた市販の悪臭脱臭装置と同様の機構とした。また、ペルチェ素子で光触媒温度を10~60℃に設定し、悪臭ガスの光触媒への吸着実験と除去実験を行った。

紫外線強度の測定には、ミノルタ(株)製UM-10(受光部:UM-360, ピーク波長:365±5nm)を使用した。

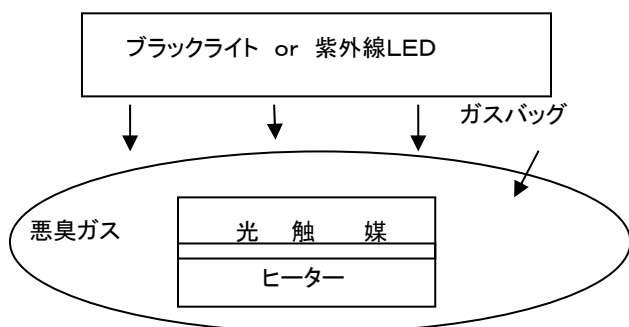
2・3 実験内容

①ブラックライトと紫外線LEDの比較

二酸化チタン(アナターゼ型)のバンドギャップによる「吸収端」は380nmであるが、吸収中心は340nm付近にある。ブラックライトの中心波長は352nm、また、紫外線LEDの中心波長は365~375nmであり、ともに励起光源として使用できる。しかし、それぞれの波長分布は異なり、悪臭除去能力に違いがあることが考えられる。そこで、紫外線強度計(受光部中心波長(365nm))を用いて、ブラックライト、紫外線LEDともに1mW/cm²に設定、双方のアセトアルデヒド除去能力を比較した。実験は、図1の「静置式脱臭装置」で行った。

②各種ガスに対する光触媒表面温度の影響

生活空間の悪臭としてアセトアルデヒド・硫化水素、産業空間の悪臭としてキシレン・トルエン、それぞれの光触媒温度と除去速度との関係を調べた。



ブラックライト(352nm)

(東芝ライテック(株):20S.BLB-A)

紫外線LED(365nm)

(日亜化学工業(株):NCSU33A)

紫外線強度:1mW/cm²

光触媒:TiO₂:28.3cm²

図1 静置式脱臭装置

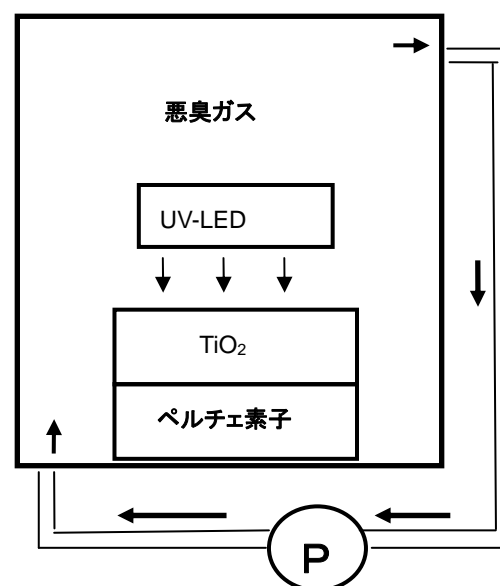
実験には図1の「静置式脱臭装置」(ブラックライト)を使用した。

③紫外線LEDの連続・パルス照射と光触媒温度

これまでの研究から低濃度のアセトアルデヒド除去において、紫外線LEDはパルス照射でも、連続照射の場合と同程度の除去率が得られることが分かった。また、光触媒を適度に加熱すれば悪臭ガスの除去速度が著しく向上することも分かった。これら2つの事象が互いに独立したものか、あるいは、相互作用をもつのかを確認するため、20,60℃で、紫外線LEDの照射率を100,50,20%に変化させてアセトアルデヒドの除去実験を行った。実験には図1の「静置式脱臭装置」(紫外線LED:365nm)を使用した。

④光触媒温度と悪臭ガスの吸着・除去速度

光触媒の温度を30~80℃に制御すると、悪臭ガス除去率が著しく向上する原因を調べるため、図2の



紫外線LED(375nm)

(日亜化学工業(株):NSPU510S)

紫外線強度:1mW/cm²

光触媒:TiO₂:64cm²

(石原産業(株):ST-01)

内部容量:40L

エアープンプ:20L/min

図2 循環式脱臭装置

「循環式脱臭装置」を作製して、次の実験を行った。まず、容器内にアセトアルデヒドの濃厚ガス少量を注入、25~30ppm になるよう調整した。そして、ガスを 20L/min の流速で循環させ、紫外線を照射しない時のアセトアルデヒド濃度の経時変化を測定した。光触媒の温度制御はペルチェ素子を用い、10~60℃ に設定した。光触媒の温度の測定には、2次元放射温度計 (ii-1064A, (株)堀場製作所) を使用した。この実験でのアセトアルデヒド濃度の減少は、主に二酸化チタン光触媒への吸着に依存するものと考えられる。

次に、同様の実験を、紫外線照射下で実施、それぞれの温度で光触媒分解によるアセトアルデヒド濃度の経時変化を調べた。また、光触媒の温度を上昇させた時の容器内温度の変化も測定した。

3 結果と考察

3・1 ブラックライトと紫外線 LED の比較

ブラックライト、紫外線 LED を励起光源とした、アセトアルデヒド 20ppm の除去速度は図 3 のようになった。20~約 2ppm の範囲においては、ブラック

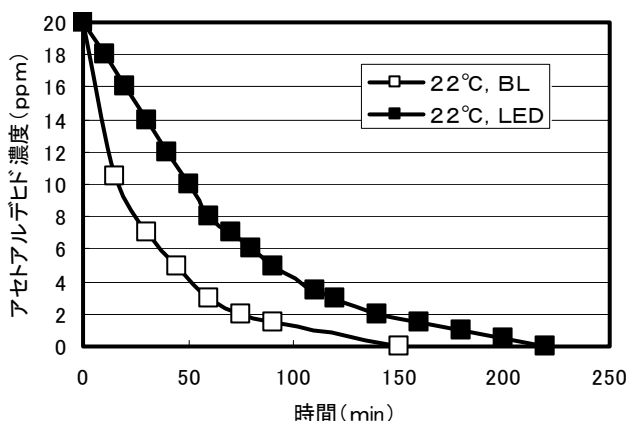


図3 BLとUV-LED(アセトアルデヒド)

ライトを用いた方が除去速度に優れていた。その原因は、図 4 に示すブラックライトと紫外線 LED の波長分布に依存したものと考えられる。すなわち 360nm のピーク強度が同程度であっても、380nm 以下の積分強度を比較すると、ブラックライトは紫外線 LED の約 4 倍の積分強度を有する。悪臭が高濃度の場合、悪臭の光触媒への吸着は比較的迅速に進行するので、分解速度は紫外線強度に比例する。このことが、高~中濃度域においてブラックライト光源の方が優れた除去速度になった原因と考えられる。しかし、低濃度域 (数 ppm 未満) の除去速度は、ブラックライトと紫外線 LED とで差は認められなかった。その領域では、悪臭ガスの光触媒への吸着速度が著しく遅くなるため、除去速度は吸着速度に依存し、紫外線量に依存しなかったためと考えられる。ところで、「特定悪臭物質の臭気強度と濃度」は、表 1 のとおりである。数十 ppm のトルエンが対象ガスとなるような工場環境で、励起光源に紫外線 LED の利用は適当でない。しかし、一般的な生活空間で問題となるような物質の規制基準は、数 ppm と低濃度域であり、紫外線 LED の使用は有効と考えられる。

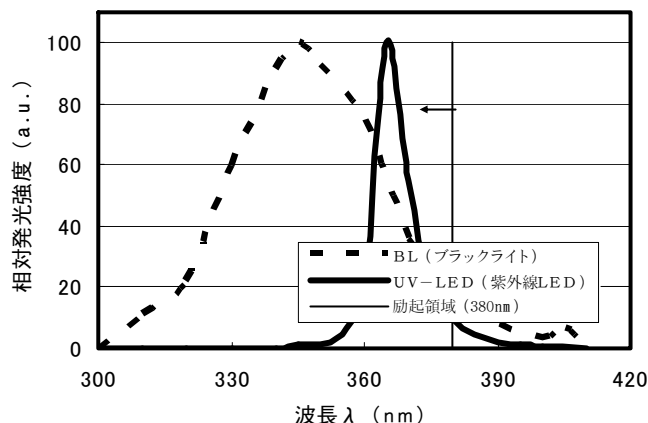


図4 BLとUV-LEDの波長分布

表 1 特定悪臭物質の臭気強度と濃度

臭気強度 (1: やつと感知できる臭い 2: 何の臭いかが分かる弱い臭い 3: 楽に感知できる臭い (規制基準)
4: 強い臭い 5: 強烈な臭い) (単位: ppm)

物質名	臭気強度	1	2	3	4	5
アンモニア		0.1	0.5	2	10	40
硫化水素		0.0005	0.006	0.06	0.7	8
アセトアルデヒド		0.002	0.01	0.1	1	10
ホルムアルデヒド (参考)				0.08		
酢酸エチル		0.3	1	7	40	200
トルエン		0.9	5	30	100	700

3・2 各種ガスに対する光触媒温度の影響

アセトアルデヒド、硫化水素の光触媒温度の違いによる除去速度は、図5、図6のようになった。光触媒温度を適切に制御すれば、常温での分解に比べて数倍の速度で分解できることが分かった。トルエ

ン、キシレンの分解には長時間を要したが、その場合でも光触媒加熱効果は明確であり、特に低濃度域の分解速度の差は顕著であった(図7、図8)。これらの結果から、光触媒加熱は多くの種類の悪臭の除去速度向上に有効と考えられる。

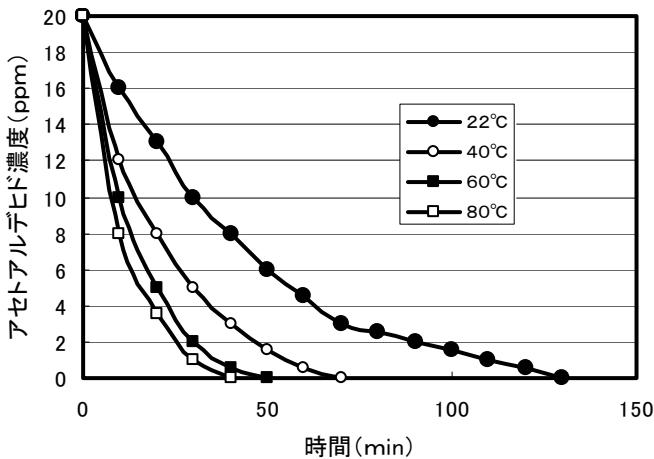


図5 加熱温度と除去効率(アセトアルデヒド)

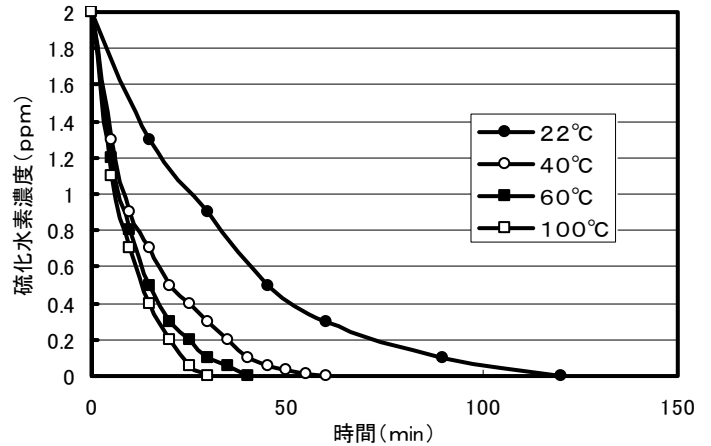


図6 加熱温度と除去効率(硫化水素)

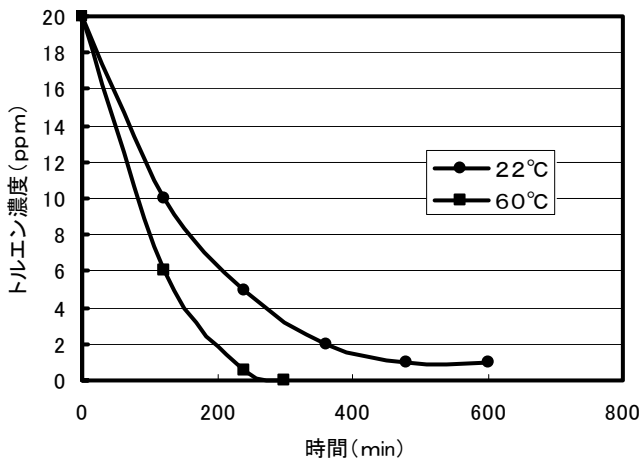


図7 加熱温度と除去効率(トルエン)

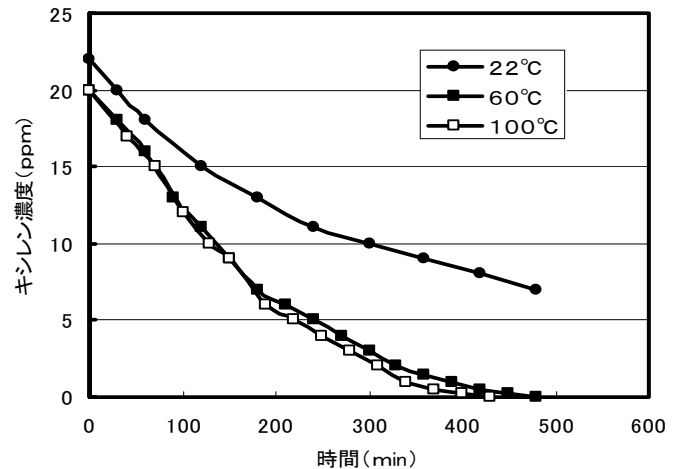


図8 加熱温度と除去効率(キシレン)

3・3 紫外線 LED の照射条件と光触媒温度

20, 60°C, それぞれの温度で、紫外線 LED を連続照射, パルス照射した時のアセトアルデヒド除去率は、図9、図10のようになった。20°Cの場合、除去速度は照射率に対応して減少した。60°Cに加熱すると、除去速度は照射率が100, 50, 20%とも2倍以上に向上し、とくに、100, 50%の除去時間は同程度であった。また、4ppm以下の領域では、照射率100, 50, 20%間で除去速度にほとんど差はなかった。つまり、悪臭除去速度は、光触媒表面で悪臭ガスが捕捉される速度に比例し、紫外線量に依存していない、と考え

られる。このことは、悪臭濃度を低濃度に限定すれば、紫外線 LED の個数を大幅に減ずることも可能だと考えられる。

3・4 光触媒温度と悪臭ガスの吸着・除去速度

図2の「循環式脱臭装置」を用いて、紫外線 LED 非照射時のアセトアルデヒドの光触媒への吸着速度と、紫外線 LED を照射した時の除去速度を測定した。光触媒温度は、10~60°Cに設定した。ガス循環にエアポンプを使用した。装置全容量が40Lに対して、循環速度は流速20L/minであり、攪拌に近い状態と考えられる。

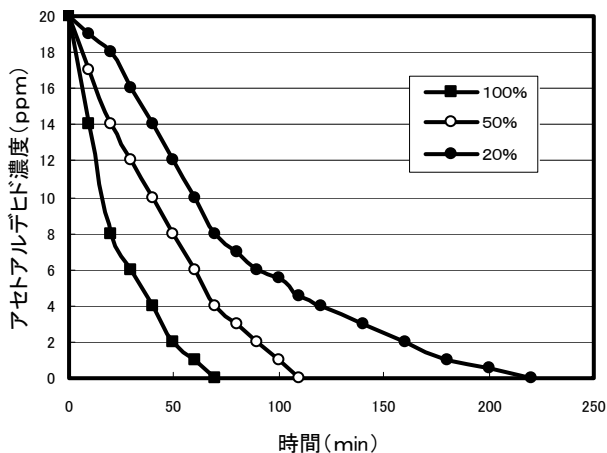


図9 20°C, パルス照射(アセトアルデヒド)

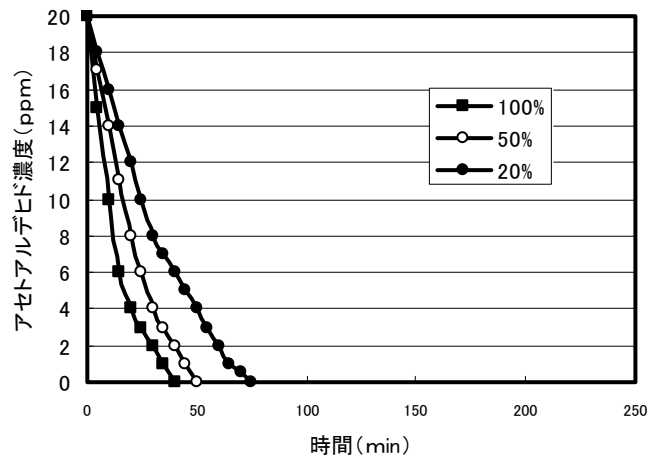


図10 60°C, パルス照射(アセトアルデヒド)

光触媒温度と吸着によるアセトアルデヒド濃度の減少は図 11 のようになった。温度による違いは比較的小さいが、 $20 > 10 > 40$ 、 60°C の順に吸着は速くなった。この実験での光触媒温度が 10, 20, 40, 60°C のとき、容器内のガス温度は、24, 22, 24, 25°C であった。このガス温度の違いは、概ね吸着速度の違いに対応している。

ところで、吸着平衡定数 k は、次式で示される。

$$k = k_0 \exp(-\Delta H / (k_B T))$$

k_B : ボルツマン定数

ΔH は平衡反応に伴うエンタルピー変化であり、一般に吸着は発熱反応だから $\Delta H < 0$ となり、高温になるほど平衡定数は減少する⁵⁾。

本研究の吸着実験は、光触媒温度だけでなく、ガス温度も関与し、その取扱いは難しいが、おおよそ、吸着平衡定数に従っているものと考えられる。

光触媒温度と除去速度との関係は、明瞭であり、温度の上昇に伴って除去速度も速くなった(図 12)。ただし、 60°C 付近で除去速度の上昇は飽和した。また、これまでの研究で、数 100ppm という高濃度のアセトアルデヒド除去実験で、20, 60°C の除去速度を比較したところ、高濃度領域では、加熱による除去促進効果は低かった³⁾。このことから、温度が上昇すると化学反応が促進されるという、反応速度論的な解釈は困難である。

加熱による分解が促進される原因は、光触媒へのガス吸着が促進される、また、分解反応自体が促進されるという、そのどちらでもなく、次の現象によるものだと考えられる。すなわち、光触媒の表面温度が上昇すると、表面近傍のガス温度も上昇、分子運動が激しくなる。そのため、光触媒への接触、捕捉される機会が増大する。捕捉されたガスは速やか

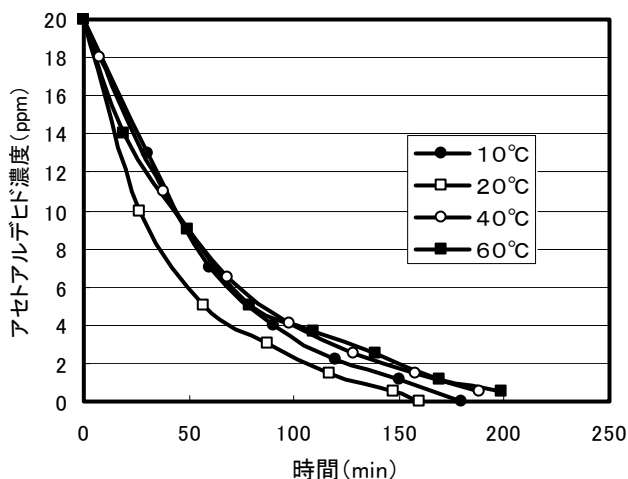


図11 光触媒温度と吸着速度

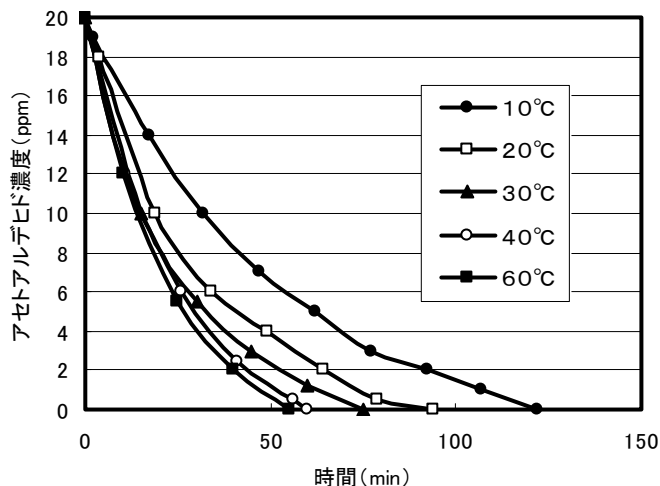


図12 光触媒温度と除去速度

に光触媒反応により分解される。反面、光触媒温度上昇に伴って、ガスの捕捉力は低下する。この2つの作用の総合的な現象が、光触媒温度と除去速度との関係に示されたものと考えられる。

光触媒温度 10, 20, 30, 40, 60°Cで除去反応を行ったとき、容器内温度は、26~27, 22, 23, 23~24, 24~25°Cになった。10°C設定の時、温度が上昇した原因は、ペルチェ素子の特性によるものである。容器が40Lであることを考慮すると、容器内温度の上昇はそれほど大きくない。実際の消臭機で加熱装置をつけても、室温への影響は僅かだと考えられる。

また、図 12, 図 5 は、双方ともアセトアルデヒドの光触媒温度による除去速度を比較したものであるが、実験装置が異なり、特にガス循環装置の有無という点で大きく異なる。ガス循環装置は、40L の容器に対して 20L/min のガス流であり、攪拌状態に近い。それにもかかわらず、双方の実験とも光触媒温度と分解速度との関係は、同様の結果となった。これは、光触媒とガスとの接触は、マクロ的な構造・機能設計などで向上させるより、ガスの熱振動などミクロ的な方法で接触確率を高める方が有利である、という興味ある事柄を示している。以前の研究で、光触媒に低周波振動を付与して、反応効率が著しく改善されたことがあるが⁶⁾、その現象は、今回の加熱効果と同様の現象だと考えられる。

ここで、振動装置、加熱装置を比較してみると、装置の簡便性とコスト面、メンテナンスや寿命の何れにおいても加熱装置の方が優れている。また、振動装置は若干の騒音を伴うという欠点もある。

以上のことより、加熱装置は、小型脱臭装置の高性能化に有用な技術であると考えられる。

4 まとめ

(1) 生活空間向け小型脱臭装置の光触媒用光源としてブラックライトと紫外線 LED を比較した。日常空間で問題となるガス濃度域では、双方に差はなく、紫外線 LED の有用性が確認された。

(2) 光触媒を適度な温度で加熱すると、アセトアルデヒド、硫化水素、トルエン、キシレンなどの除去効率は向上した。その効果は、低濃度域のとき顕著であり、小型脱臭装置の高性能化に有効な手段と考えられる。

(3) 悪臭ガスが常温で低濃度するとき、紫外線 LED の照射率を 50%に低減させても除去速度の低下はほとんどなかった。60°Cに加熱すると 20%の照射率でも連続照射と同程度の除去速度を示した。

(4) 加熱による反応促進は、60~100°Cで飽和した。このことは、加熱によって化学反応自体を促進しているのではなく、気体の分子運動が活発になり光触媒表面での捕捉機会が増加したためと考えられる。

(5) 加熱による反応促進効果は、反応系が静置系、攪拌系ともに同程度であった。この結果は、ガスの流速や流通経路を変化させるより、熱振動による反応促進の方が効果的だということを示している。

参考文献

- 1) 平島康・香川敏昌：光機能材料研究会 第 13 回シンポジウム予稿集 p. 114-115 (2006)
- 2) 平島康, 香川敏昌, 松原敏夫, 「発光ダイオードを用いた光触媒装置」, 特願 2005-124320 (2005)
- 3) 平島康：光機能材料研究会 第 14 回シンポジウム予稿集 p. 114-115 (2007)
- 4) 平島康, 「光触媒活性化装置及びその製造方法」, 特願 2007-308662 (2007)
- 5) 野坂芳雄, 野坂篤子, 「入門 光触媒」東京図書 p. 106 (2004)
- 6) 平島康, 香川敏昌, 松原敏夫, 「徳島県立工業技術センター 研究報告」 vol. 14 p. 34-36 (2005)