

技術論文

多層式ガス分解試験機を用いた単ガス成分における分解性能

Decomposition Performance of Single Gas Using Multi-layered Decomposition Reactor



技術開発センター
第二開発室 係長
藤井 恵理子
Eriko Fujii

技術開発センター
第二開発室 リーダー
博士(工学) 坂口 昇平
Shohei Sakaguchi

技術開発センター
第四開発室 係長
大久保 麻衣
Mai Ohkubo

技術開発センター
副センター長
博士(工学) 姜 孝京
Hyo-Gyoung Kang

要旨

弊社は、高速フレイム溶射法によって光触媒(TiO₂)の成膜技術を確立して以来、光触媒抗菌タイルや空気浄化装置など様々な光触媒機能を付与した製品を開発してきた。溶射法によって作製された光触媒表面は高い有機物分解効果と殺菌効果を示すことがこれまでの報告で知られており、今後の新たな光触媒関連製品の開発への応用が期待できる。製品化するにあたっては、光触媒(TiO₂)の性能向上だけではなく、より効果のある製品構造を設計することが重要になる。そのため、光触媒との接触回数増加による性能効果や光源の違いによる分解効果を明確にする必要がある。

本稿では、アセトアルデヒドとトルエンを用いて、多層構造やランプ波長を変更した場合の分解性能について報告する。

Synopsis:

FUJICO has developed various photocatalyst (TiO₂) products, such as antibacterial tile and air purifier, since we had established the deposition technology of photocatalyst by a high-speed flame spraying method. The thermal sprayed TiO₂ coatings showed organic material decomposition and sterilization effect. Therefore, it can be expected to be applied to the development of the new photocatalyst related product. In order to develop the product, it is important not only to improve the performance of photocatalyst (TiO₂) but also to design a more effective product structure. Therefore, it is necessary to clarify the influence of the contact number with the photocatalytic filter and the difference in the light source on the decomposition performance.

In this paper, we report the effects of multi-layered structure and lamp wavelength on decomposition performance using acetaldehyde and toluene.

1. 背景

酸化チタン(TiO₂)には光が当たることにより、水分や酸素等から酸化力の強いフリーラジカルを発生させる光触媒作用がある。その光触媒作用により水や空気

中の有害物質を分解できるため、水処理や空気浄化、抗菌、脱臭分野に広く利用されている。

弊社は、高速フレイム溶射法によって光触媒(TiO₂)皮膜を成膜する低温高速溶射技術を確立して以来、空

気清浄機（商品名：MaSSC クリーン）や抗菌タイル（商品名：MaSSC シールドタイル）など一般用脱臭・除菌機能を有する光触媒製品や、大規模工場のゴム生産ライン、汚泥処理場、厨房などの産業用大型脱臭装置（商品名：ソーラーリアクター）を商品化してきた¹⁾⁶⁾。さらなる製品性能の向上のため、高い光触媒活性を有する酸化チタン材料の開発も実施してきた⁷⁾。しかし、処理流量の決まった環境では、より効果的に脱臭するために酸化チタン材料の性能向上だけでなく、装置としての性能向上も必要である。

そこで、残存ガスを削減させるため、光触媒フィルターを幾層に重ね、光触媒との接触回数を増加させる。また、分解性能の向上のため、紫外線（より短波長の光源）を用い、分子結合の切断や、活性酸素の増加による光触媒との相乗効果を図る。

本稿では、アセトアルデヒドとトルエンのガスを用いて、光触媒フィルターの積層段数やランプ波長を変更した場合の分解性能について報告する。

2. 紫外線の活用

紫外線は波長が 10~400 nm の範囲の光で、波長が短くなるほどエネルギーが強く、波長によって様々な作用がある。100~230 nm の波長は強力な酸化作用を有し、オゾンを生産する。オゾン自体も酸化力を有し、アルデヒドであれば、カルボン酸になり、トルエンのような芳香族であれば、ベンゼン環へのヒドロキシル基導入や、ベンゼン環の解裂、側鎖の酸化といった反応がある。260 nm 前後の波長は強い殺菌力を有する。360~390 nm 付近の紫外線を、光触媒に照射することにより、脱臭・除菌機能を発揮させる。また、短波長を分子に照射することで結合を分解できる。結合エネルギーと光の結合分解波長の関係の計算式を以下に示す。

$$E_w = N \cdot h \cdot c / \lambda$$

ただし、 E_w ：光量子のエネルギー、 N ：アボガドロ数 (6.0221367×10^{23} /mol)、 h ：プランクの定数 (6.626069×10^{-37} kJ·s)、 c ：光速 (2.997925×10^{17} nm)、 λ ：波長 (nm)。

Table 1 Relationship between binding energy and resolution wavelength for molecular band

Molecular bond	Binding energy (kJ/mol)	Resolution wavelength (nm)
C—C	352.9	339.0
C—H	408.6	292.8
O—H	457.5	261.5
O=O	491.9	243.2
C=C	588.1	203.4
C=O	795.3	150.4

光の結合分解波長は λ (波長) と E_w を入れ替え、 E_w を結合エネルギーとして求める。

$$\lambda = N \cdot h \cdot c / E_w$$

Table 1 に結合エネルギーと光の結合分解波長の一例を示す。このようにそれぞれの波長を利用できれば、分子結合を分解できる。

3. 実験方法

3.1 実験材料

試験ガスはアセトアルデヒド、トルエンを対象とした。それぞれの試薬から濃厚ガスを容量 50L のテドラーバッグに準備した。光触媒材料である二酸化チタンは、MPT-623 (石原産業 (株) 製) を用いた。試験片は、当社独自に空気清浄機用として開発したアルミ繊維フィルター (目付け量 1100 g/m²) に二酸化チタンスラリーを溶射して作製した。試験時は長さ 約 115 mm、幅 約 65 mm の板状を用い、長さ 約 100 mm、幅 約 50 mm の開口部を覆うように多層式の試験機 (Fig. 1) に設置した。

3.2 実験装置

フィルター枚数および光源を変化させ、光触媒コートフィルターの性能評価を行った。Fig. 1 に多層式の評価装置の概略を示す。試験容器は、自社で製作したフィルターの多層構造が可能となる装置を用いた。光源は、365 nm にピーク波長を有する BLB ランプ (FL4BLB/N、(株) 東芝製)、254 nm にピーク波長を有する殺菌灯 (GL4、(株) 東芝製)、185 nm にピーク波長を有するオゾンランプ (GL-4Z、極光電気 (株) 製) の紫外線蛍光ランプを用いた。試験ガスはエアポンプを用いて作製した高濃度ガスを供給し、別途作製した湿潤空気希釈して、濃度が 10 ppm、相対湿度が 50%程度で流量 20 L/min に調整した。試験ガスの濃度測定は気体検知管 ((株) ガステック製) によって確認した。185 nm オゾンランプの使用時は、オゾンスクラバー (メルク・アンド・カンパニー製) で気体検知管の干渉を抑えて測定した。

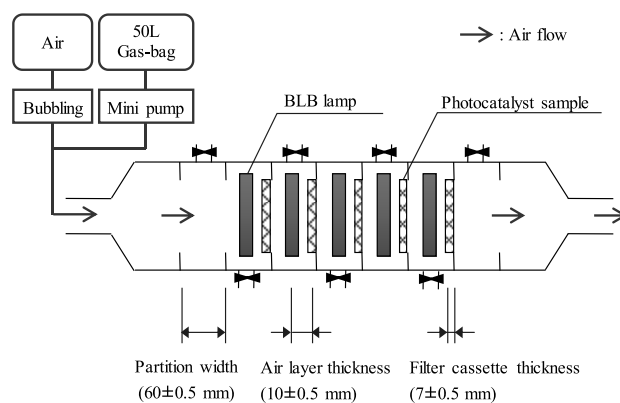


Fig.1 Schematic illustration showing experiment process and multi-layered reactor.

3.3 ガスの除去性能算出方法

日本工業規格 JIS R 1701-2:2016 「ファインセラミックス—光触媒材料の空気浄化性能試験方法—第2部：アセトアルデヒドの除去性能」および同 JIS R 1701-2:2016 「ファインセラミックス—光触媒材料の空気浄化性能試験方法—第3部：トルエンの除去性能」を参考にガスの除去性能を算出する。

Fig. 2 に各試験条件でのガス濃度の測定方法の一例を示す。ガス供給濃度 $[Gas]_0$ から照射の最後1時間中に測定した濃度の平均濃度 $[Gas]$ を引いた時の供給濃度との割合をガスの除去性能 R とする。

$$R = ([Gas]_0 - [Gas]) / [Gas]_0 \times 100$$

アセトアルデヒド除去率を R_A 、トルエン除去率を R_T とする。

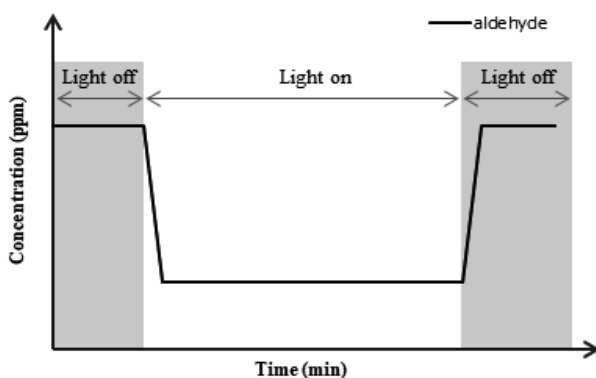


Fig.2 Measurement example of acetaldehyde concentration in test operation.

3.4 実験内容

3.4.1 多層構造による分解性能

試験装置内に片面溶射したフィルターを1枚設置する場合と、両面溶射したフィルターを5枚設置する場合の分解性能を調査した。光源は365 nm BLB ランプを、光触媒面に光が当たるように設置した。アセトアルデヒド、または、トルエンでの通過面数の違いによる除去性能を比較評価した。

3.4.2 ランプ波長と分解性能との関係

試験装置内に片面溶射したフィルター1枚を設置し、光源は365 nm BLB ランプ、または、254 nm 殺菌灯、185 nm オゾンランプのいずれかを、光触媒面に光が当たるように設置した。アセトアルデヒド、または、トルエンでのランプ波長の違いによる除去性能を比較評価した。また、185 nm オゾンランプにおいては、光の波長による効果と発生するオゾンによる効果も確認した。

3.4.3 波長の異なるランプの組み合わせにおける多層構造での分解性能

光源は、フィルター1枚目の前に185 nm オゾンランプを、1枚目と2枚目の間に254 nm 殺菌灯を、その後2枚目以降に365 nm BLB ランプを設置した。ア

セトアルデヒドおよびトルエンでの除去性能を365 nm BLB ランプのみ設置した場合と比較評価を行った。

4. 結果と考察

4.1 多層構造による分解性能

アセトアルデヒドを光触媒フィルターの1面に通過した場合および10面に通過した場合の除去性能評価試験の結果として、アセトアルデヒド除去率 (R_A) の結果をそれぞれ Table 2 と Fig.3 に示す。Table 2 と Fig.3 より、光触媒フィルターの1面の通過では、アセトアルデヒド除去率が7%であったが、通過面を増やすごとにアセトアルデヒド除去率は高くなった。最大で10面を通過させると、アセトアルデヒドの除去率は41%であった。Fig.3 より、通過面が多くなるにつれ、除去率の変化が小さくなる傾向を示している。これは、Table 2 より、各面ごとのアセトアルデヒドの除去率が、バラツキはあるものの、10%前後で推移していることから、面を通過するごとに処理濃度が低くなっているため、全体的な除去率の変化が小さくなると思われる。

Table 2 Acetaldehyde decomposition performance for each number of passage surfaces

Test conditions	R_A (%) in number of passage surfaces						
	0	1	2	4	6	8	10
1 passage surface	0	7					
For each passage surface		7					
10 passage surface	0		15	19	32	36	41
For each passage surface			15	5	16	6	8

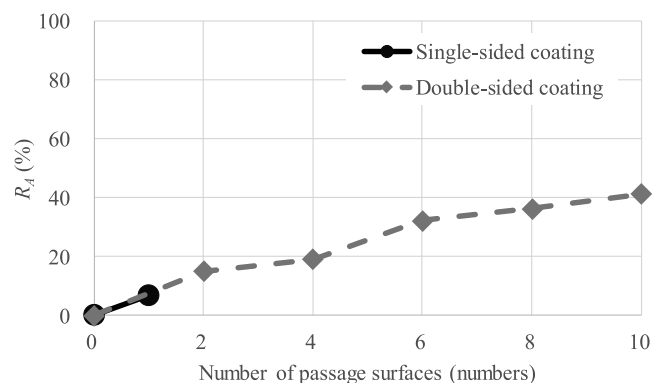


Fig. 3 Acetaldehyde decomposition performance for each number of passage surfaces.

トルエンを光触媒フィルターの1面に通過した場合および9面に通過した場合の除去性能評価試験の結果として、トルエン除去率 (R_T) を Table 3 と Fig.4 に示す。Table 3 と Fig.4 の結果から、光触媒フィルターの1面通過の場合は分解が確認できず、9面を通過した場合でもトルエン除去率は6%と低い結果を示した。多層構造にしても、各面で光触媒の表面上に中間生成物が発生し、光触媒の表面を覆ってしまうために、その次に導入されてくるトルエンガスの分解ができなくなったものと推測される。

Table 3 Toluene decomposition performance for each number of passage surfaces

Test conditions	R_T (%) in number of passage surfaces		
	0	1	9
1 passage surface	0	0*	
For each passage surface		0	
9 passage surfaces	0		6
For each passage surface			6

*Result of JIS Type Tester

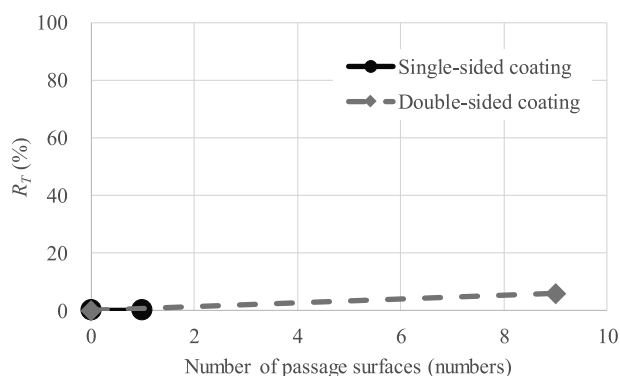


Fig. 4 Toluene decomposition performance for each number of passing surfaces.

4.2 ランプ波長と分解性能との関係

365 nm BLB ランプ、254 nm 殺菌灯および 185 nm オゾンランプのそれぞれ異なる波長のランプを用い、光触媒フィルターの 1 面通過時の除去性能評価試験の結果として、アセトアルデヒド除去率およびトルエン除去率を Table 4 と Fig.5 に示す。Table 4 と Fig.5 より、アセトアルデヒドは短波長になるにつれて、除去率は 7%、18%、28%と高くなっている。これは C-C の結合に最適である分解波長が 339 nm、C-H の結合には分解波長が 292 nm、C=C の結合には分解波長が 203 nm であり、短波長を使用することで分子結合を切ることができたため、除去率が向上したものと考えられる。一方、トルエンに対しては 185 nm オゾンランプのときのみ除去率が 25%と高い結果を示した。これは、トルエンの C=C の結合構造に対応した分解波長が 203 nm であるため、185 nm でのみ分子結合を切ることができたと考えられる。

Table 4 Decomposition performance of acetaldehyde and toluene for each lamp wavelength

Test conditions	R_A (%)	R_T (%)
365nm	7	0*
254nm	18	0
185nm	28	25

*Result of JIS Type Tester

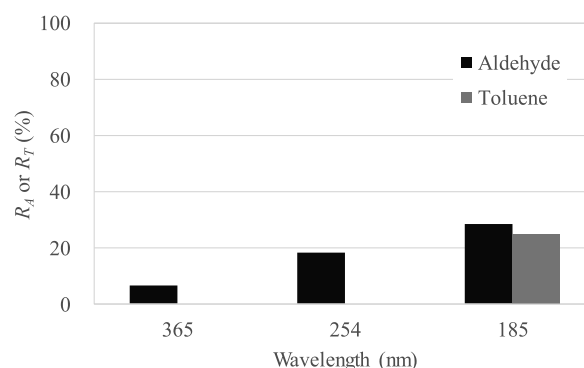


Fig. 5 Decomposition performance of acetaldehyde and toluene for each lamp wavelength.

185 nm オゾンランプを用いた際の除去性能評価試験の結果として、発生するオゾンのみを試験ガスと接触させた場合、また、光も当てつつ発生するオゾン試験ガスを接触させた場合、光触媒面に照射および接触させた場合でのアセトアルデヒド除去率およびトルエン除去率を Table 5 と Fig.6 にそれぞれ示す。Table 5 と Fig.6 より、アセトアルデヒド除去率はオゾンのみの場合には 0%、185 nm の波長を当てた場合は 24%であった。これより、オゾンガスによる分解よりも短波長を使用することによる分子結合の切断 (C-C 結合の分解波長が 339 nm、C-H 結合の分解波長が 292 nm、C=C 結合の分解波長が 203 nm) が主であると考えられる。トルエン除去率はオゾンのみの場合も 185 nm の波長を当てた場合も同程度であった。これより、オゾンガスによる分解が主であると考えられる。アセトアルデヒドもトルエンも互いに光またはオゾンがガス分解において支配的であり、光触媒との相乗効果は確認できなかった。

Table 5 Decomposition performance of acetaldehyde and toluene in 185 nm ozone lamp

Test conditions	R_A (%)	R_T (%)
Ozone only	0	28
Ozone + wavelength	24	25
Ozone + wavelength + photocatalyst	28	25

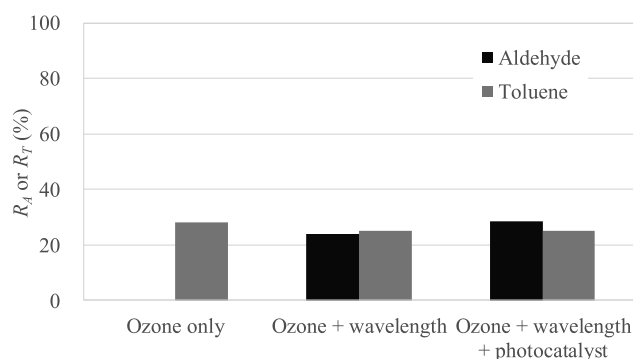


Fig. 6 Decomposition performance of acetaldehyde and toluene in 185 nm ozone lamp.

4.3 波長の異なるランプの組み合わせにおける多層構造での分解性能

185 nm オゾンランプ、254 nm 殺菌灯、365 nm BLB ランプの順にランプを設置したときの光触媒フィルターの9面を通過した場合の除去性能評価試験の結果として、アセトアルデヒド除去率 (R_A) を Table 6 と Fig.7 に示す。比較として、365 nm BLB ランプのみ設置したときの光触媒フィルターの10面を通過した場合の除去性能評価試験の結果も合わせて示す。Table 6、Fig.7 および 3.2 の結果より、短波長を使用することにより分子結合の切断が有効的に働き、除去率の向上に寄与したものと考えられる。365 nm BLB ランプのみの時の各面ごとのアセトアルデヒドの除去率が10%前後である一方で、短波長と組み合わせると、アセトアルデヒドの除去率は20%前後の高い除去率を示した。これは、185 nm オゾンランプでオゾンが発生させ、254 nm 殺菌灯との反応により活性酸素が多く発生し、365 nm BLB ランプで効率よく酸化分解したためと考えられる。

Table 6 Acetaldehyde decomposition performance for each number of passage surfaces

Test conditions	R_A (%) in number of passage surfaces						
	0	2	4	6	8	9	10
185nm,254nm,365nm	0	44	58	65	74	73	
For each passage surface		44	24	18	25	-2	
365nm only	0	15	19	32	36		41
For each passage surface		15	5	16	6		8

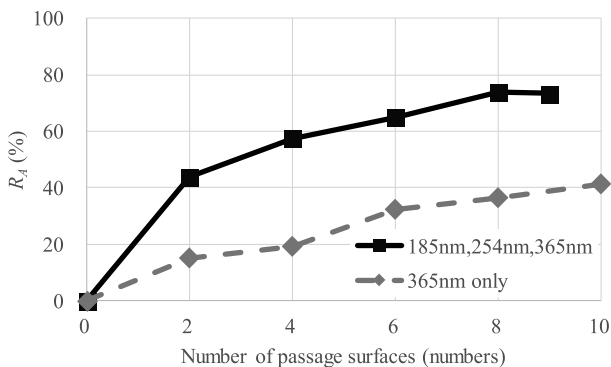


Fig. 7 Acetaldehyde decomposition performance for each number of passage surfaces.

185 nm オゾンランプ、254 nm 殺菌灯、365 nm BLB ランプの順にランプを設置したときの光触媒フィルターの10面を通過した場合の除去性能評価試験の結果として、トルエン除去率 (R_T) を Table 7 と Fig.8 に示す。比較として、365 nm BLB ランプのみ設置したときの光触媒フィルターの9面を通過した場合の除去性能評価試験の結果も合わせて示す。Table 7、Fig.8 および 3.2 の結果より、185 nm オゾンランプで発生したオゾンガスの影響により、除去率は増加傾向を示している。2面以降の各面でのトルエンの除去率は低く、254 nm 殺菌灯および365 nm BLB ランプとの相乗効果は確認

できなかった。これは、発生したオゾンが優先的にトルエンガスと直接反応しているためと考えられる。

Table 7 Toluene decomposition performance for each number of passage surfaces

Test conditions	R_T (%) in number of passage surfaces					
	0	2	4	6	9	10
185nm,254nm,365nm	0	26	29	30		33
For each passage surface		26	4	1		4
365nm only	0				6	
For each passage surface					6	

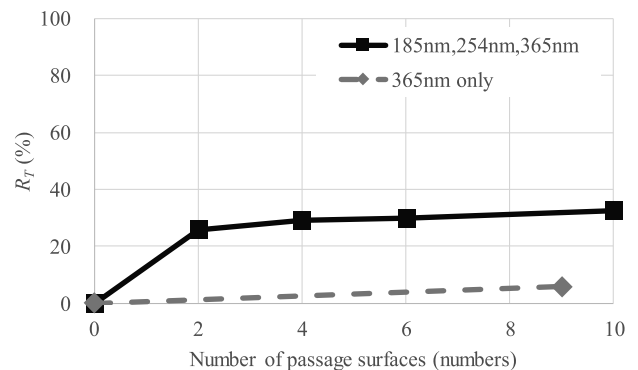


Fig. 8 Toluene decomposition performance for each number of passage surfaces.

5. 結言

多層構造による装置性能の向上への取り組みに関しては、アセトアルデヒドは光触媒フィルターの1面を通過させただけでは除去されなかった分を除去することが可能となった。しかし、トルエンは多層構造にするだけでは、光触媒のフィルター表面を中間生成物が覆ってしまい、装置の性能向上には不十分であった。

短波長ランプを用いた光照射による装置性能向上への取り組みに関しては、アセトアルデヒドは短波長を使用することによって分子結合が切断され、高い除去率を示した。一方、トルエンは185 nm オゾンランプから発生するオゾンガスによって分解され、除去率は高くなる傾向を示した。

波長の異なるランプを組み込んだ多層構造による装置性能の向上への取り組みに関しては、アセトアルデヒドは前段に短波長のランプを使用することで、分子結合の切断が有効的に働き、高い除去率を示した。さらに、発生したオゾンと光触媒の相乗効果も加わって、365 nm BLB ランプのみよりも各面での除去率は高くなった。トルエンはオゾンガスとの反応で除去率は高くなったが、254 nm 殺菌灯や365 nm BLB ランプでの分解効果は確認できなかった。

これより、光触媒製品の性能向上に向けて、アセトアルデヒドは直接短波長の光を当てること、分子結合を切断し、除去率を高めることができる。さらに、オゾンガスを光触媒と接触させることで、光触媒の反

応効率を上げることもできることが確認できた。トルエンはオゾンガスによる分解が主であり、オゾンを活用するのであれば、光触媒で分解しやすい分子構造までオゾン分解できるかが光触媒製品の性能向上において今後の課題である。今後は、産業用設備向けの高濃度環境下を想定した試験だけでなく、一般環境など低濃度環境を想定した製品性能を確認していく予定である。

参考文献

- 1) 樋口友彦, 原賀久人 : フジコー技報 15 (2007) 68
- 2) 樋口友彦, 原賀久人, 吉永宏, 梅田陽平 : フジコー技報 16 (2008) 54
- 3) 樋口友彦, 原賀久人, 吉永宏, 梅田陽平, 山崎健之 : フジコー技報 17 (2009) 49
- 4) 樋口友彦, 原賀久人, 吉永宏, 裴銀榮, 山本清司 : フジコー技報 19 (2011) 49
- 5) 高島伽央里, 山本清司, 藤井恵理子, 樋口友彦 : フジコー技報 25 (2017) 62
- 6) 永吉英昭 : フジコー技報 23 (2015) 20
- 7) 裴銀榮, 樋口友彦, 姜孝京, 杉野佑太 : フジコー技報 25 (2017) 50