

# 技術論文

## 光触媒フィルターへの紫外線 LED 照射条件検討 Investigation of UV LED Irradiation Conditions for Photocatalyst Filters



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  
第二開発室 技師  
日野 恵理子  
Eriko Hino

技術開発センター  
第二開発室 主任技師  
森次 晋介  
Sinsuke Moritsugu

技術開発センター  
第二開発室 主任技師  
博士(工学) 裴 銀榮  
Eunyoung Bae

### 要旨

近年、紫外線 LED の開発が盛んに行われ、価格も安定しつつある。紫外線 LED は、水銀ランプと比較すると、低電圧で小型、水銀フリーであり、光触媒フィルターを内蔵する空気清浄機の内部光源に適している。しかし、紫外線 LED を内部光源として用いるには、紫外線 LED の波長域、または、指向性等を考慮し、紫外線 LED の選定及び、配置を検討する必要がある。本稿では、評価に用いた可視光応答型光触媒に適した紫外線 LED の選定を行った。また、紫外線 LED の指向性を考慮し、光触媒フィルターへ照射される紫外線強度を算出した。紫外線 LED に流す電流値を可変させ、フィルター表面の紫外線強度を調整し、効率よく、ガス分解が行われる条件を検討した。その結果、本試験で用いた可視光応答型光触媒は、385nm をピークとする紫外線 LED が最も高い性能を示した。また、フィルター全面に  $20\text{mW}/\text{cm}^2$  の紫外線強度が照射される事で、アセトアルデヒドの分解速度定数は、最大となった。

### Abstract:

In recent years, ultraviolet LED (UV-LED) development has been actively carried out and technology is increasing in efficiency and decreasing in price every year. UV-LED shows better quality in lower energy consumption, longer lifetime, smaller size and environmentally friendly than some conventional light source like mercury UV lamp. The UV-LED has been used in the internal light source of air purifier with built-in photocatalyst. However, in order to use an UV-LED as an internal light source, it is necessary to consider the wavelength range or directivity of the UV-LED, and to consider the selection and arrangement of the UV-LED.

In this paper, we have been selected a UV-LED suitable for the visible-light photocatalyst used in the evaluation. In addition, based on the directivity of the UV-LED, we calculated the intensity of the UV light irradiated to the photocatalyst filter. We investigated the conditions for efficient gas decomposition by adjusting the intensity of UV light on the surface of the filter by varying the current flowing through the UV-LED.

As a result, among the visible-light photocatalysts used in this paper, the UV-LED with a peak at 385 nm showed the highest photocatalytic activity. The decomposition rate constant of acetaldehyde was maximized when the entire surface of the filter was irradiated with an ultraviolet intensity of  $20\text{mW}/\text{cm}^2$  or more.

## 1. 緒言

紫外線は、UV-A (315~380nm)、UV-B (280~315nm)、UV-C (100~200nm) に分類される。紫外線 LED においても、これら UV-A~C の波長領域に対応するように開発が行われている。また、紫外線 LED は、青色 LED 以降に開発された比較的、新しい技術であり、水銀ランプに変わる次世代の技術として注目されている。紫外線 LED は、水銀ランプが主に使用されていた硬化や接着といった UV-A 分野の代替だけではなく、UV-C を用いた消毒<sup>12)</sup>、水の浄化<sup>34)</sup>、空気質の向上なども盛んに研究されている。また、除菌を目的とした UV-C (深紫外 LED) を用いた空気清浄機も各メーカーより発売されている。このように紫外線 LED は様々な分野で活用され始めている。同様に、二酸化チタンに照射する光源としても着目されている。二酸化チタンは、主に UV-A 領域を吸収し、電子が励起され、OH ラジカル、活性酸素を生成し、有機物を分解する<sup>5-11)</sup>。本稿では、本試験で使用した光触媒が有する紫外線吸収帯域と整合した、波長域をもつ紫外線 LED (UV-A) の選定を行った。また、フィルターに照射する光強度を可変させ、その時のアセトアルデヒド分解性能を測定し、最適な光強度を検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 紫外線 LED

#### ・紫外線 LED の構造

紫外線 LED<sup>12)-14)</sup>は、一般的に LED 素子、保護ダイオード、パッケージ基材、レンズで構成されている。Fig.1 に構造図を示す。LED からフィルターに照射される光強度設計において、LED 素子形状やレンズ形状が大きく影響を与える。

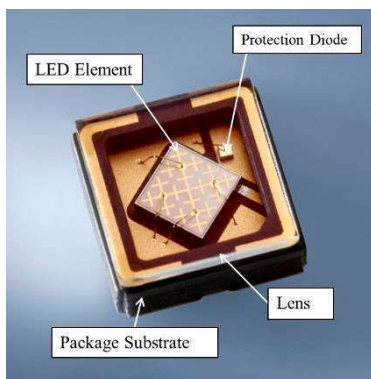


Fig.1 Structure of UV LED.

#### ・紫外線 LED の指向性を考慮した光強度分布

試験に使用した日亜化学製 LED (NCSU276C) の相対放射強度を Fig. 2 に示す。放射強度分布は、0 度での強度を 100% とし、同一距離で角度のみを変化させた際の分布となる。フィルターと LED の位置関係を Fig.3 に示す。

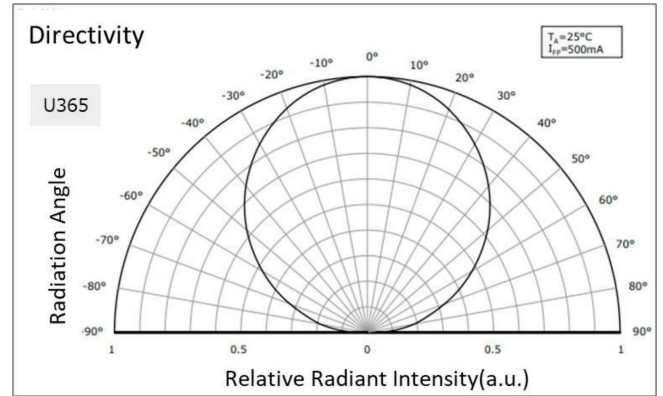


Fig.2 Relative Radiant Intensity of NCSU276C.

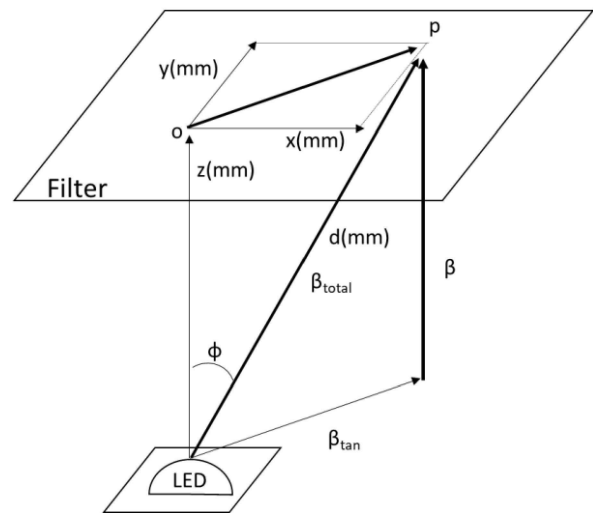


Fig.3 Positional relationship between filters and LED.

試験で使用するフィルターは平面構造であるため、実際にフィルター上での放射強度は Fig.2 の分布とは異なり、Fig.3 のようになる。そのため、下記の 1 式、2 式を使用し、Fig.3 のフィルター上での任意の点 P にあたる光強度  $\beta$  を算出した。

$$\beta_{total} = \frac{\alpha \times z^2}{d^2} \quad \dots (1)$$

$$d = \left\{ (x^2 + y^2)^{1/2} + z^2 \right\}^{1/2}$$

$$\phi = \arctan \left( (x^2 + y^2)^{1/2} / z \right)$$

$$\beta = \beta_{total} \times \cos \phi \quad \dots (2)$$

- $\alpha$  : 読み取った任意の角度での放射強度
- $o$  : LED の中心よりフィルターへ垂直に伸ばした点
- $x$  : 光が当たる任意の点と原点  $o$  の横方向距離
- $y$  : 光が当たる任意の点と原点  $o$  の縦方向距離
- $z$  : 原点  $o$  と LED の距離

また、LED を複数個使用する場合は、それぞれ算出した  $\beta$  を足し合わせることで、算出することとした。

## 2.2 使用材料

光触媒は、可視光応答型を用いた。フィルター基材は、アルミエクスバンド (SW:1.5±0.1mm, LW:2.1mm±0.1mm, W:0.3mm~0.5mm, 板厚:0.3mm~0.5mm) を用いた(Fig.4(a))。光触媒の成膜は、当社特許技術である溶射工法を用いることで皮膜化した(Fig.4(b))。光触媒フィルターサイズは、95mm 角と 40mm 角を使用し、LED の選定試験は、95mm 角、照度分布試算と分解性能試験は、40mm 角を使用した

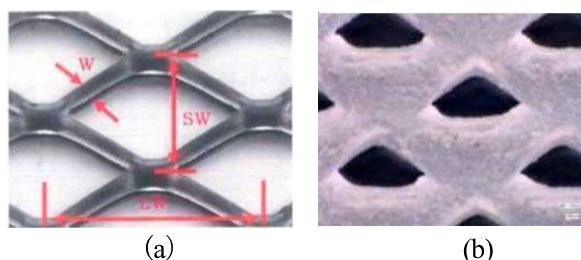


Fig.4 Microscope images of (a) uncoated expand filter, (b) photocatalyst coated expand filter.

紫外線 LED は日亜化学製を使用し、ピーク波長域は、365nm、375nm、385nm、395nm、405nm を用いた。本試験で用いた紫外線 LED の特性を Table 1 に示す。

Table 1 Characteristics of UV-LED.

Product No.	Current (mA)	Forward voltage (V)	Radiant flux (mW)	Peak Wavelength (nm)	Thermal Resistance (°C/W)	Directivity (degree)	
NCSU276CT	U365	500	3.8	1050	365	3.6	115
NVSU119CT	U375	700	3.4	1160	375	3.4	135
	U385		3.35	1340	385	2.6	135
	U395		3.3	1340	395	2.6	135
	U405		3.1	1420	405	2.4	140

## 2.3 照度測定

照度測定は、ウシオ電機社製、紫外線積算光量計 (UIT-250) を用い測定した。また、測定治具を用い、測定器の受光部と垂直水平になるように LED を設置した。照射距離は 95mm 角のフィルター全域に光が当たる様に指向性を考慮し、31mm とした。

## 2.4 ガス分解性能測定

評価ガスはアセトアルデヒドガスを用いた。試験チャンバーは 0.5 m<sup>3</sup> を使用した。初期ガス濃度の調整は、一旦、混合空気 (窒素: 約 78%、酸素: 約 21%、アルゴン: 約 1%) で 0.5 m<sup>3</sup> チャンバー内を置換する。その後、1,000ppm のアセトアルデヒドガスを所定量、注入する事で行った。ガス濃度は、マルチガスモニター

(INNOVA 1412i/LUMASENCE TECHNOLOGYS) で測定を行った。また、試験環境温度 25°C、湿度 30% の環境下で測定を行った。

## 2.5 評価試験機

試験機のガスがフィルターを通過する面風速は、0.74m/sec とした。また、LED の使用個数は、LED の波長選定の場合、1 個とし、フィルターサイズは、95mm 角の光触媒フィルターを用いた。LED への印加電流は、560mA とした。光強度と分解定数の関係性を評価する試験では、フィルター面全体に均一な光強度となるように 4 個の LED を用い、フィルターサイズは 40mm 角とした。LED は、40mm 角のフィルターの 4 隅に配置した。フィルターと LED 間の距離は 31mm とし、印加電流を可変する事でフィルター面に照射される光強度をコントロールした。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 各 LED 波長を用いた時のガス分解性能

Fig.5 に本試験で使用した可視光応答型光触媒に各ピーク波長を有する LED を用い、20±5mW/cm<sup>2</sup> 程度の光強度を照射した時の分解速度定数を示す。その結果、385nm のピーク波長を有する LED が最も高い値を示した。一般的な光触媒は 365nm をピーク波長にもつ LED を用いた時の性能が高いとされている。本試験では、可視光応答型光触媒を用いたため、20nm 程度、LED のピーク波長がレッドシフトしたものが、最も高い分解速度定数を示したと考えられる。

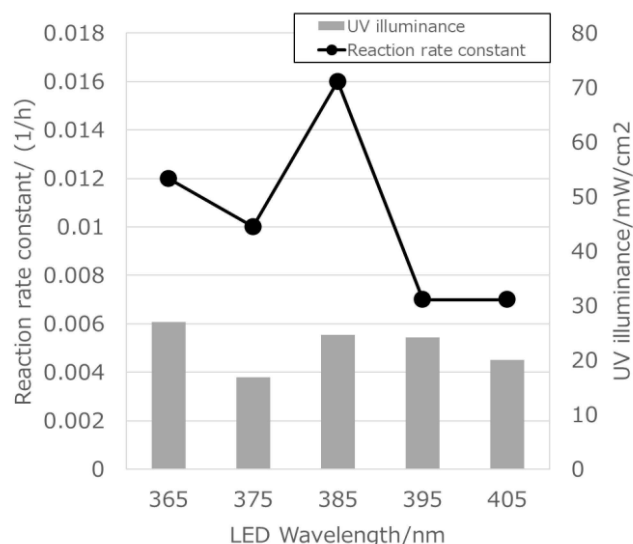


Fig.5 Wavelength-dependent photocatalytic rate constant of visible-light photocatalyst.

### 3.2 LED へ印加する電流値と光強度分布の関係

Fig.6 に 40mm 角フィルターの 4 隅に設置した 4 つの LED の指向性を考慮し、光強度の  $\beta$  成分のみを抽出

した光強度分布図を示す。Fig.6 の(a)~(d)は、LED へ印加する電流を 140mA、230mA、350mA、560mA と可変させた時のそれぞれの光強度分布である。

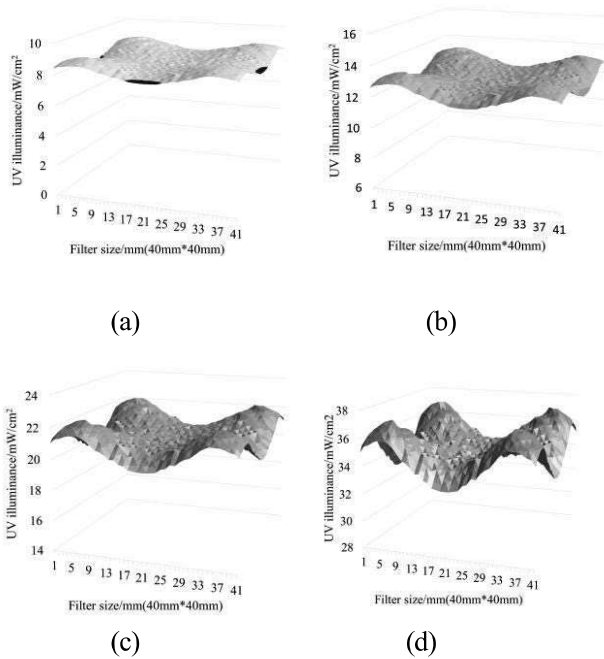


Fig.6 Light intensity distribution irradiated to the filter at each LED applied current value. a) 140mA, (b) 230mA, (c) 350mA, (d) 560mA.

各 LED 印加電流値におけるフィルター表面の光強度分布状況を Table2 にまとめた。LED を 4 個用いることで、40mm 角フィルター内の強度分布のギャップは、小さく抑えられた。560mA 印加時に最大最小値のギャップは、 $4.2\text{mW/cm}^2$  程度に留まった。フィルター全面に比較的、均一に光を照射できていると考えられる。

Table2 Light intensity distribution on filter surface

Force current	Light intensity/ $\text{mW/cm}^2$			
	max	min	max-min	average
140mA	8.9	7.9	1.0	8.4
230mA	13.4	11.8	1.6	12.6
350mA	22.3	19.7	2.6	21.0
560mA	37.0	32.8	4.2	35.0

### 3.3 光強度と分解性能の関係

40mm 角のフィルターに対し、LED を 4 個内蔵した試験機に各電流値を印加した時のガス分解性能曲線を示す(Fig.7)。印加電流を増加するにつれて、 $0.5\text{ m}^3$  内のアセトアルデヒドの減少速度が向上していることが分かる。

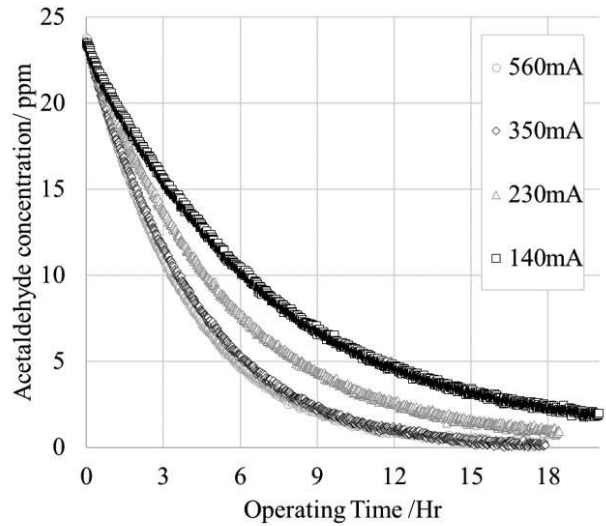


Fig.7 Acetaldehyde degradation under different current value.

また、Fig.8 に分解性能曲線より算出した分解速度定数とフィルター面に照射される光強度（平均値）の関係曲線を示す。分解速度定数は、フィルター面の光強度が約  $20\text{mW/cm}^2$  を境に一定値を示した。二酸化チタン界面では、試験ガスのアセトアルデヒドの他にアセトアルデヒドから生成される中間生成物が存在していると推定される。これらの中間生成物を含めた複数のガス種を二酸化チタン界面に存在する OH ラジカルで分解する。分解効率には二酸化チタンへ照射する光強度、または、その光を吸収する吸光度、さらに、反応効率によって決まる。本稿では、光強度を可変し、分解速度定数の変化を観察した。その結果、ある一定の光強度以上を二酸化チタンへ照射しても分解速度定数が向上しない結果となった。これは、二酸化チタン界面に生成される OH ラジカルの量と界面に存在するガス分子が均衡しているためと推定される。

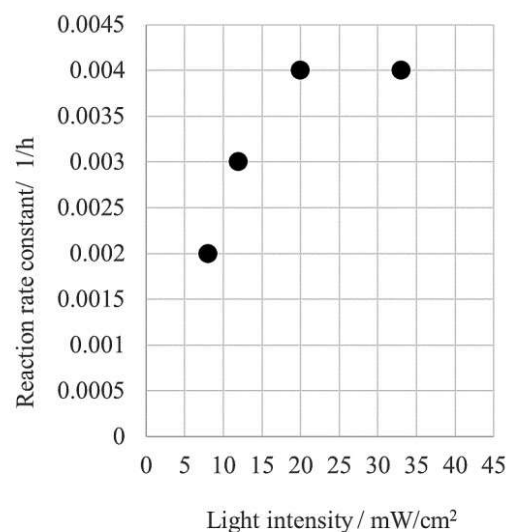


Fig.8 Dependence on light intensity of the reaction rate constant for the degradation of acetaldehyde.

#### 4. 結論

本稿では、本試験で活用した可視光応答型光触媒の最適波長について検討した。その結果、一般的な紫外光応答型が 365nm なのに対し、レッドシフトした 385nm のピーク波長をもった LED が最も高い分解性能を示した。また、フィルター面に均一な光強度を照射した時、光強度と分解性能の関係を調査した。アセトアルデヒドの分解速度定数は、照射光強度 20mW/cm<sup>2</sup> 以上で飽和傾向を示した。本稿の結果は、今後、光触媒ユニット設計の目安となると考えられるが、光触媒は、高分子になるほど分解されにくい傾向があり、その他のガスの場合は、本試験結果の限りではない。

#### 参考文献

- 1) Ibrahim, M. S., MacAdam, J., Autin, O., Jefferson, B: Environ Technol., 35(4), (2014), 400-406
- 2) Song, K., Mohseni, M., Taghipour, F. : A review. Water Res., 94(2016) 341-349
- 3) A. Hamamoto, M. Mori, A. Takahashi, M. Nakano, N. Wakikawa, T. Ikeda, Y. Nakaya, Y. Kinouchi: Journal of Applied Microbiology, Vol.103(2007) 2291-2298
- 4) Y. Aoyagi, M. Takeuchi, K. Yoshida, M. Kurouchi, N. Yasui, N. Kamiko, T. Araki, Y. Nanishi: Journal of Environmental Engineering, Vol.137(2011) 1251-1218
- 5) 藤嶋 昭、橋本 和仁、渡辺 俊也、光クリーン革命、シーエムシー (1997)
- 6) 藤嶋 昭、橋本 和仁、渡辺 俊也、入門ビジュアルサイエンス光触媒のしくみ、日本実業出版社 (2000)
- 7) 橋本 和仁、藤嶋 昭、図解光触媒のすべて、工業調査会 (2003)
- 8) 可視光応答型光触媒の最前線、エヌティーエス (2002)
- 9) 日本化学会編、季刊化学総説No.23、光がかかわる触媒化学-光合成から環境化学まで-、学会出版センター (1994)
- 10) 日本化学会編、季刊化学総説No.36、光化学の基礎と先端研究 気相・液相表面の光化学から光合成や地球環境光化学まで、学会出版センター (1998)
- 11) A. Fujishima, K. Honda, Nature, 37(1972) 238
- 12) 平山 秀樹、藤川 紗千恵、塚田 悠介、鎌田 憲彦、応用物理 80 (2011) 319

13) 平山 秀樹、オプトロニクス 19 (2000) 145

14) H. Hirayama: J. Appl. Phys. 97(2005)