

〈研究発表〉

光触媒式空気浄化装置の高機能化

文 相詰¹⁾, 田川 良彦¹⁾, 仲村 亮正²⁾, 伊藤 康二²⁾

明電興産株式会社 新規事業開発部 (〒141-0032 東京都品川区大崎 2-5-15, E-mail: moon@meidenkohsan.co.jp)¹⁾

東海旅客鉄道株式会社 総合技術本部 技術開発部 (〒485-0801 愛知県小牧市大山 1544-33,

E-mail: akimasa.nakamura@jr-central.co.jp)²⁾

概要

多孔質状のセラミックスに酸化チタンを担持した、様々な悪臭に対して高い分解特性を持つ光触媒フィルターを開発した。酸化チタンとセラミック基材を繋ぐバインダーに酸化チタンそのものを用いることで酸化チタン膜の剥離を抑制し、密着性に優れた高い表面積の酸化チタン膜をセラミック基材上に形成することに成功した。この光触媒フィルターを搭載した光触媒式空気浄化装置が喫煙室等の負荷の高い環境下においても高性能を発揮できることを確認し、その内部構造を最適化することでの更なる性能向上を試みた。

キーワード: 光触媒, 酸化チタン, 多孔質セラミック, 光触媒式空気浄化装置

1. はじめに

酸化チタンの光触媒作用による有害物質の分解反応を環境浄化に応用した様々な製品が開発され、その中でも様々な用途を持つ光触媒空気清浄機の製品が数多く開発されている。^{1,2)} これらの光触媒式空気清浄機に搭載される光触媒フィルターには様々な方式のものがあるが、特にスポンジ状のセラミックスを基材とした光触媒フィルターは、物理的及び化学的安定性に加えて、3次元に広がる多孔質の構造を有することから高活性な光触媒性能が期待できるフィルターである。

しかし、セラミック基材上に酸化チタン粒子を固定することにおいては、無機質同士という性質から来る課題も多く、光触媒フィルターとして要求される高い反応性(大きな表面積)と耐久性(堅い密着性)を両立させることはとても難しい。実際、喫煙室のような高い負荷の室内環境下においてその光触媒性能を発揮できる光触媒担持セラミックフィルターは数少なく、高い負荷の空気環境を迅速に改善できる高性能光触媒フィルターの開発が急がれる。

光触媒式空気清浄装置の脱臭性能は大きく分けて二つの要素で決まる。ひとつは、前述した光触媒フィルターの性能によるものが大きい。もうひとつの要素は、空気清浄機に搭載した紫外線光源からの限られた紫外光をいかに有効利用できるかである。すなわち、紫外線が光触媒フィルター表面に無駄なく照射されるように、紫外線光源及び光触媒フィルターを適切に配置する必要がある。また、短時間での処理能力を向上させるには、時間当たりの通過風量ができるだけ大きくなるように送風機の配置を考慮する必要がある。

我々は、高い負荷がかかる空気環境下においても、

その負荷を素早く取り除き快適な空気環境を提供できる空気浄化装置の開発を目指し、反応性と耐久性を併せ持つ光触媒フィルターを開発するとともに、それらを搭載した光触媒式空気浄化装置の内部構造の最適化についての検討を行った。

2. 光触媒フィルターに関する検討

2.1 酸化チタン固定化技術の改良

セラミック基材上に酸化チタンを担持する方法としてはバインダーの使用またはゾル体を用いた浸漬法などがある。バインダーを使用する場合、使用されたバインダーが酸化チタンを覆ってしまうため、酸化チタン本来の光触媒活性が損なわれてしまう場合が多い。

ゾル体を用いての塗布法は、セラミック基材と塗布された光触媒膜との剥離を防ぐための焼付け処理を必要とするが、高温での焼付け処理を行うと、密着性の高い光触媒膜が基材上に形成される半面、光触媒の表面積が減少しそれに伴い光触媒性能が著しく減少してしまう。また、低温焼付け処理の場合はセラミック基材上に形成された酸化チタン膜の剥離が起こりやすく、フィルターの耐久性に課題が生じることとなる。

我々はこの課題の解決策として、セラミック基材上に酸化チタンを繋ぐ役割をするバインダーに、酸化チタンそのものを用いることを試みた。

まず多孔質セラミック基材上に酸化チタン膜からなるバインダー層を形成するため、セラミック基材に浸漬法により酸化チタンを塗布し、それを高温(873 K~1173 K)で焼成した。その結果、表面積は非常に少ないものの、セラミック基材上に強く密着した下地用の酸化チタン膜が形成できた。

次に、下地用の酸化チタン膜上に新たに酸化チタン

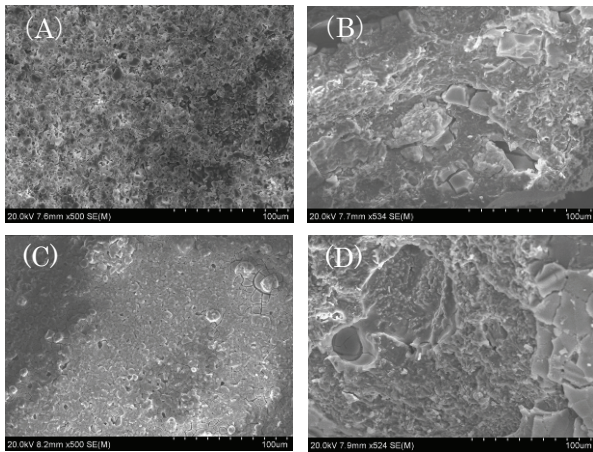


Fig. 1: SEM micrographs of a porous ceramic filter and TiO₂ films formed on the ceramic filter; (A) porous ceramic filter with a three-dimensional framework structure, (B) TiO₂ film coated on the ceramic filter with no treatment, (C) TiO₂ film calcined at 1173 K, and (D) TiO₂ film coated on the (1-C) filter.

を浸漬法により塗布し、低い温度 (373 K~473 K) での焼成を行った。この工程により、大きい表面積を有する酸化チタン膜 (光触媒反応用) を下地用の酸化チタン膜 (バインダー用) 上に形成した。

我々はこの方法を「二段担持法」と呼んでいるが、この二段階での担持工程を行うことで、「セラミック基材と下地用酸化チタン膜」及び「下地用酸化チタン膜と反応用酸化チタン膜」が互いに強く結合した、高い膜強度と大表面積を有する反応性と耐久性に優れた光触媒フィルターが得られた。

図1に、セラミック基材及びその上に形成された酸化チタン膜の SEM 写真を示す。1-A は、3 次元多孔質構造を持つセラミック基材である。酸化チタンゾル体にセラミック基材を浸漬すると酸化チタン膜が形成されるが、この膜は物理的的刺激に弱いとても脆い膜であった (1-B)。このフィルターに 900 °C 付近での高温焼成処理を行うと、表面積は著しく減少したものの、セラミック基材に頑固に密着した下地用の酸化チタン膜が形成される (1-C)。このフィルター上に酸化チタンをコートし低温焼成処理を行うと、高い表面積を持った酸化チタン膜が下地用酸化チタン膜上に形成された (1-D)。

次に、二段担持法により調製した様々な酸化チタン膜の表面積及び細孔構造を吸着測定装置により求めた。その結果を表 1 に示す。セラミック基材上に形成された酸化チタン膜の表面積は、塗布後に行う焼成温度に大きく依存し、焼成温度が低いほど表面積は大きく、焼成温度の上昇に伴い表面積は減少した。また、この酸化チタン膜はメソ孔を有するメソ多孔性の材質であることが分かった。メソ孔の平均サイズは、低温域では約 1 nm であったが、焼成温度が高温になるにつれその孔径も増大した。

Table 1: Surface area and pour size of TiO₂ films formed on the ceramic filter.

calcination temperature	surface area (m ² g ⁻¹)	pour size (nm)	particle size (nm)
473 K	302.9	1.81	7.0
673 K	122.5	4.71	11.7
873 K	81.2	7.01	17.4
1173 K	3.56	18.15	34.1

2.2 光触媒性能及び耐久性の向上

二段担持法により調製した酸化チタン担持セラミックフィルターを光触媒フィルターとしたアンモニアガスの除去試験を行った。図 2 にその結果を示す。下地膜のみが存在する酸化チタンフィルターの場合、その反応性は焼成温度に大きく依存し 1000 °C を超える高温域では著しく反応性が減少した。これは酸化チタン膜の表面積が高温処理で激減したことによるものである。

一方、下地用酸化チタン膜の上に再度酸化チタン膜を塗布し低温での焼付け処理を行ったフィルターでは、下地の焼成温度に関わらずほぼ同等の光触媒性能を示し、反応に使用したすべての酸化チタンフィルターにおいて 85% 以上の高いアンモニア除去率が得られた。

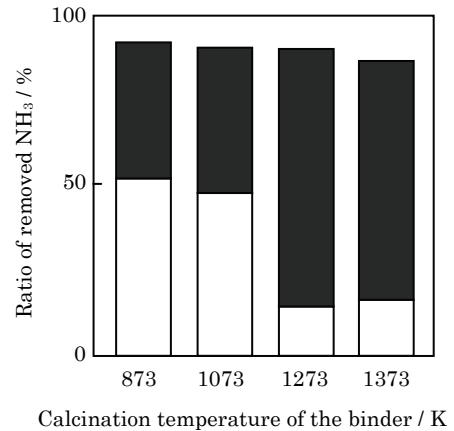


Fig. 2: Deodorization of NH₃ gas on the TiO₂-coated ceramic filter. □: TiO₂ coated on the ceramic filter, ■: TiO₂ coated on the primary TiO₂ layer.

図 3 はフィルターの耐久性に対する二段担持法の効果を示したものである。酸化チタン膜の下地がある場合、及びない場合での流水処理に対する反応に関与する酸化チタン膜 (反応用酸化チタン膜) の耐久性を SEM により観察したものである。下地がある場合、流水処理後においても反応用酸化チタン膜は処理前の表面積を維持しているのに対して、下地のない場合、反応用酸化チタン膜の表面積が著しく減少していることが分かる。この減少の原因は、基材と酸化チタン膜との直接結合による密着性の弱さに起因するものと考えられる。

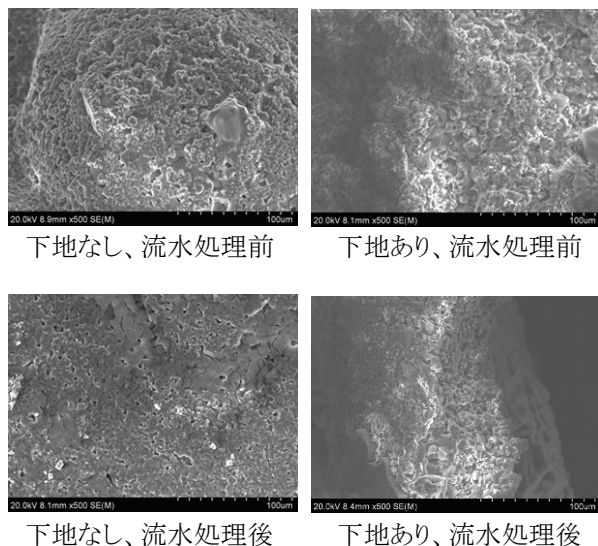


Fig. 3: Effect of washing treatment on the various TiO₂ films coated on the ceramic filter and the binder layer.

3. 装置内部構造の最適化に関する検討

3.1 性能に及ぼす光強度の影響

図4に酸化チタンフィルター上でのアセトアルデヒド分解反応の経時変化を示す。アセトアルデヒド存在下で酸化チタンフィルターに紫外光を照射すると、光照射直後からアセトアルデヒド濃度が減少し二酸化炭素の生成が認められた。アセトアルデヒドの濃度は光照射開始後には直線的に減少したが、その後はアセトアルデヒド濃度の低下に伴い分解速度も減退した。

またアセトアルデヒドの分解に伴い、二酸化炭素も光照射直後から生成し始め、その生成速度はアセトアルデヒドの分解速度と類似した傾向を示した。しかし、反応初期における二酸化炭素の濃度は理論値(生成CO₂/分解CH₃CHO=2.0)には達しておらず、全てのアセトアルデヒドが分解された後も二酸化炭素の生成が見られた。

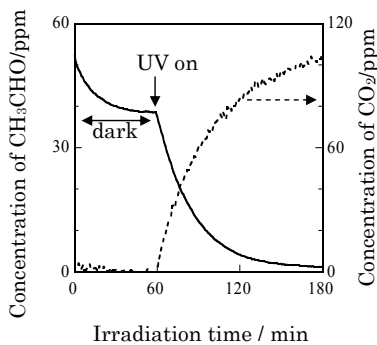


Fig. 4: Reaction profile of the photocatalytic degradation of CH₃CHO over the TiO₂-coated ceramic filter. Solid line: amount of removed CH₃CHO, dashed line: amount of evolved CO₂.

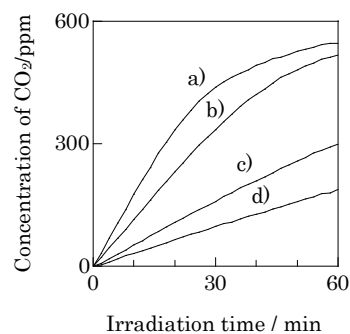


Fig. 5: Effect of UV-light intensity on the CO₂ evolution for photocatalytic degradation of CH₃CHO; a) 4.36 mW/cm², b) 3.17 mW/cm², c) 1.66 mW/cm², and d) 1.15 mW/cm².

図5は、アセトアルデヒドの分解に伴う二酸化炭素の生成速度に及ぼす光強度依存性を表している。光の強度が低い場合に生成される二酸化炭素の量は明らかに少なく、またCO₂/CH₃CHO比も理論値(2.0)には達していない。一方、照射される紫外光の強度を増やすと二酸化炭素の生成速度も増大し、最も照射強度の強い4.36 mW/cm²照射におけるCO₂/CH₃CHO比は量論値(2.0)にまで達していることが分かった。

これらの結果は、紫外線の照射強度は光触媒分解反応における支配因子であること及びアセトアルデヒドの完全酸化には強い紫外線が必要であることを示唆している。

3.2 フィルターと光源の配置に関する検討

高い脱臭性能を有する光触媒式空気浄化装置を構成するには、なによりも強力な紫外線が光触媒フィルター表面に均一に照射されるように紫外線光源と光触媒フィルターを配置する必要がある。

より多くの光源を装置に搭載することで、脱臭反応に必要な紫外線の強度は確保できるが、高価な光源用部品の多用は光触媒式空気浄化装置の高額化に結びついてしまう。光触媒反応に必要な十分な紫外線の確保を低コストで実現するには、フィルターや光源のようなエレメントの配置をいかに最適化するかにかかっていると云っても過言ではない。

図6に、フィルターと光源間距離(x)を変化させた時の、フィルター表面の横方向(y)における紫外線強度の変化を示す。フィルターと光源を近接させた場合、紫外線のピーク強度は高くなるが、フィルターを光源から離すと紫外線の強度は急激に減少した。また、光源とフィルター間の距離を離すと、横方向の光強度変化は小さくなり、均一に紫外光が照射されるがピーク強度は減少することが分かった。以上のことより、光源からの紫外線をフィルターにある程度の強度を保ちつつ均一に照射するためには、フィルターと光源との間隔を光源の照射範囲に合わせて調整する必要があることが分かった。

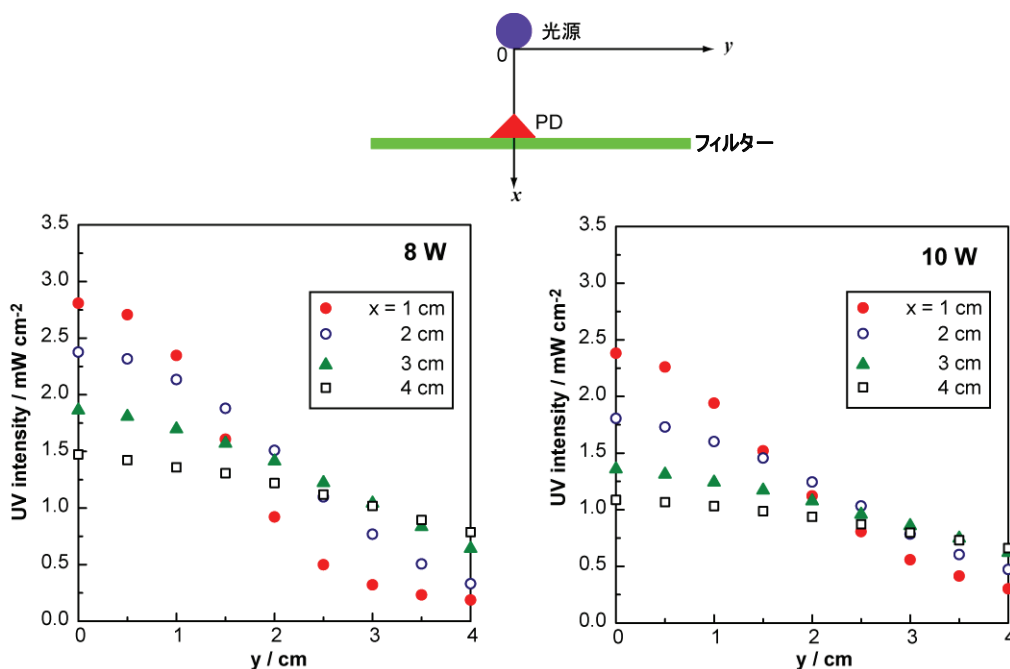


Fig. 6: Profile of UV-light intensity on the surface of ceramic filter with an exchange of distance between the ceramic filter and UV-light.

4. 終わりに

二段担持法で調製した酸化チタンフィルターが、脱臭フィルターとしての反応性及び耐久性を併せ持った優れた光触媒フィルターであること及び、煙草臭の主成分であるアンモニアとアセトアルデヒドの脱臭反応に優れた性能を示すことを述べてきた。

また、光触媒式空気浄化装置の性能向上に関する検討を行い、光源とフィルターの配置を最適化することで、装置に搭載された光源からの限られた紫外光を有効利用できることを見出した。喫煙室などの環境改善に、これらの開発成果が役に立てることを期待している。

さらに、清潔志向の高まりや生活環境に対する社会的認識などから空気環境の改善に関する要求はますます高まるばかりで、様々な匂いが環境改善の対象となつつある。かかる観点から、ごみ処理場などの臭い成分のひとつである二硫化ジメチルの、酸化チタンフィルターによる光触媒分解反応を試みた。

図7に示すように、二硫化ジメチル存在下での酸化チタンフィルターに紫外線を照射すると、二硫化ジメチルが分解されその濃度が減少した。経時変化に伴い二硫化ジメチルの除去率も増大した。硫化ジメチルの分解反応に伴う二酸化炭素の生成も確認されることから、酸化チタンフィルター上での二硫化ジメチル分解反応は光触媒反応として進行することが分かった。

以上のことより、光触媒フィルターおよびそれを搭載した脱臭装置が、硫黄系物質の分解除去にも有効的であると判断した。

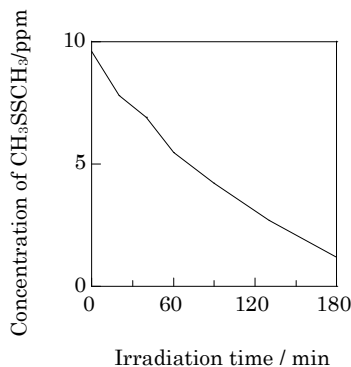


Fig. 7: Reaction profile of the photocatalytic degradation of CH₃SSCH₃ over the TiO₂-coated ceramic filter.

[参考文献]

- 1) 藤嶋 昭, 橋本和二, 渡辺俊也, 光触媒のしくみ, 日本実業出版社 (2000)
- 2) 檜山和成, 実例に見る脱臭技術, 工業調査会 (1999)