

光触媒(TiO₂)と紫外線 LED を用いた悪臭除去装置

—紫外線 LED のパルス照射と光触媒効果—

Deodorant Apparatus Composed from Photocatalyst (TiO₂) and UV LED
-Pulse Irradiation of UV LED and Photocatalytic Oxidation-

平島康*, 香川敏昌**

Yasushi Hirashima and Toshiaki Kagawa

抄 録

二酸化チタン光触媒に対して紫外線 LED を連続照射させた場合、また、種々の周期や照射率でパルス照射を行った時の悪臭除去効率を比較検討した。悪臭ガスが低濃度の時、適切なパルス周期、照射率を設定すれば、連続照射より優れた除去効率を示すことが分った。その原因は、パルス照射の非点灯時の悪臭ガス吸着量が連続照射の場合より多くなり、速やかに再点灯・分解することにより除去効率が向上したものと考えられる。生活環境で問題になるような極めて低い悪臭濃度の場合、その効果はより顕著であった。

1 はじめに

二酸化チタン光触媒には、消臭・脱臭、抗菌・殺菌、防汚・防曇などの機能があり、種々の分野で商品化が進んでいる。そのうち、消臭・脱臭分野では、空気清浄機など多くの機器が市販されるようになった。それらの機器に組み込まれている二酸化チタンを励起するための紫外線光源には、太陽光をはじめ、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長寿命であり、また、素子が小型であるためコンパクトな設計が可能である。そのほか、パルス照射できるという特徴もあるが、パルス照射は装置制御部の加熱防止という目的で使用されているだけで¹⁾、パルス照射条件と二酸化チタンの消臭・脱臭能力との関係についての報告は見られない。

本研究では、二酸化チタンに対して、紫外線 LED を連続照射させた場合、あるいは、種々の周期や照射率でパルス照射を行った時の二酸化チタンの悪臭除去効率に及ぼす影響について検討を行った。

2 実験方法

2.1 実験材料

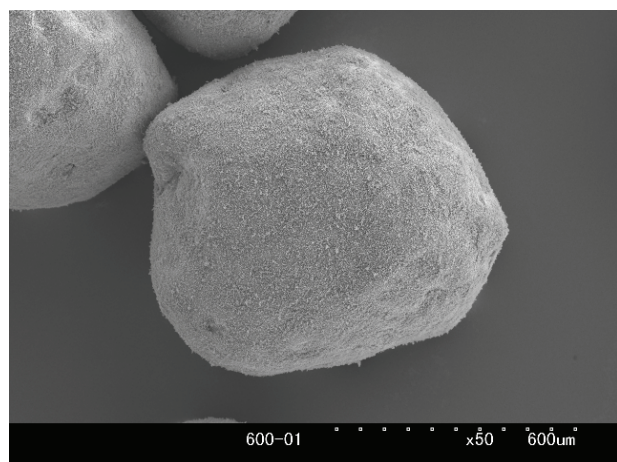
二酸化チタン TiO₂ (アナターゼ型) は、ミレニウム社の PC-500 を使用した。二酸化チタンの工業的製法

には硫酸法と塩素法があるが、PC-500 は硫酸法による粉末である。硫酸法による二酸化チタンはアナターゼ含有量が高いこと、また、比較的高温までルチルに転移しにくいという長所があるが、反面、硫酸根が残留するという短所もある。二酸化チタンの結晶型には、アナターゼ、ルチル、ブルッカイトの3種があるが、工業的に利用されるのは、アナターゼ、ルチルであり、それぞれの触媒特性は異なる。酸素発生系においてはルチルだけが活性、二酸化炭素発生系においてはアナターゼだけが活性、水素発生系においてはどちらも活性である。本研究の目的は悪臭の分解であり、二酸化炭素発生系に分類される。従って、アナターゼ含有率の高い二酸化チタンが効果的であり、PC-500 は本研究に適した二酸化チタンである。

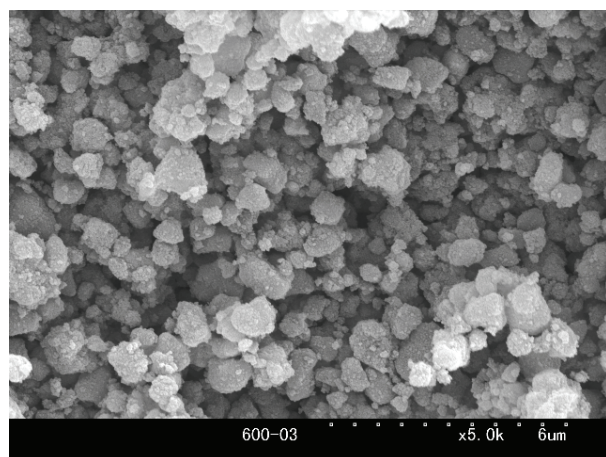
しかし、微粉末であるため実際の使用には、一定の大きさに整える造粒処理と、使用中に破壊されない程度の機械的強度を付与することが必要である。その目的で微粉末を水で混練・造粒した後、500～1000℃で焼成処理を行った。混練・造粒には、アイリッヒミキサーを使用した、焼成処理は、大気炉を用い、所定の温度まで100℃/hで昇温後、3h保持、300℃/hで降温した。焼成後の二酸化チタン顆粒は篩を通し、25～32メッシュのものをを使用した。顆粒は、φ0.8-0.9mmの若干いびつな球状となった

*材料技術課, **企画情報課

が（図1－A），その表面観察から， $\phi 1\mu\text{m}$ 程度の多数の微粒子が凝集焼結した顆粒であることが分った（図1－B）．



A（600℃焼成後の顆粒）



B（600℃焼成後の顆粒表面）

図1 二酸化チタン顆粒

また，それぞれの処理温度での比表面積と光触媒活性を測定した．その他，セッコウ 10%を加え 70℃で乾燥処理した試料も作製した．

紫外線 LED は日亜化学工業（株）製の NSHU550（ピーク波長 375nm）を使用した．

試験ガスにはアセトアルデヒド，ホルムアルデヒド等を使用した．

2.2 実験装置

悪臭ガス除去効率の測定には，図2の装置を使用した．装置内部に $22\times 16\times 2\text{mm}$ の TiO_2 層を設け，その上下に各々 6 個の LED を設置した． TiO_2 層表面の紫外線強度は $600\mu\text{W}/\text{cm}^2$ に調整した．装置の一方から

所定の濃度に調整した悪臭ガスを送り，光触媒層を通過したガスを他方からテドラーバッグに採取した．そして，そのガス濃度変化から悪臭除去効率を算出した．ガスの移送には流量調整可能なエアポンプを使用した．装置内の LED は，パルス周期，照射率（点灯時間／周期）を調節できるようにした．また，装置の下部に可変振動装置（1～300Hz）を取り付けて，微細振動付加による悪臭除去効率の向上についても検討した．ガス濃度の測定には，（株）ガステック製の気体検知管を使用した．

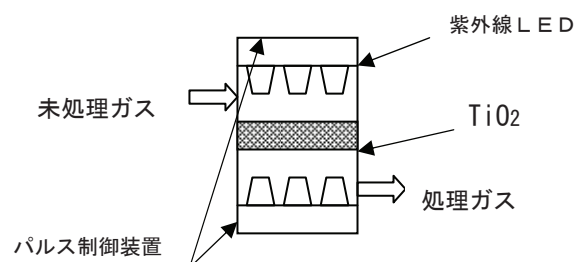


図2 悪臭ガス除去装置

3. 結果と考察

3.1 焼成処理

焼成温度と比表面積との関係は図3のようになった．焼成温度を高くするに従って，比表面積は減少し，800，900，1000℃では，それぞれ 13.9，4.2，1.4 m^2/g となった．ガスの吸着性能，機械的強度を考慮すると，焼成温度は 800℃以下に設定することが適当と考えられる．

また，各焼成温度での試料の光触媒活性を，簡便な評価方法（ガスバッグ法）で測定した結果，700℃までの熱処理試料の光触媒活性は，未焼成試料と同程度であったが，800℃焼成試料では少し低下した．

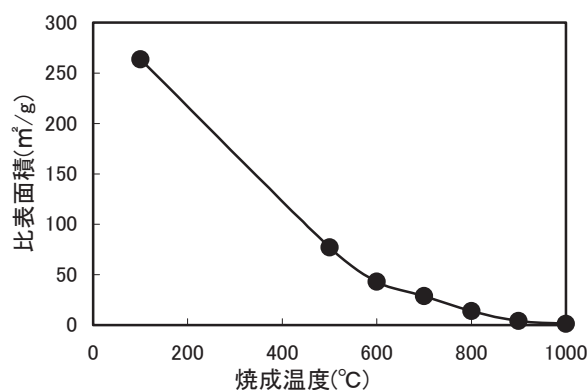


図3 二酸化チタンの焼成温度と比表面積

さらに高温で焼成した試料では著しく低下することが分かった（図4）．二酸化チタンの各焼成温度と結晶形との関係をX線回折で分析したところ、900℃焼成まではアナターゼであり、1000℃焼成になるとルチルの生成がみられることが分かった．これらの結果より、実験試料の焼成処理は、600、800℃とした．それぞれの比表面積は、43、13 m²/gである．

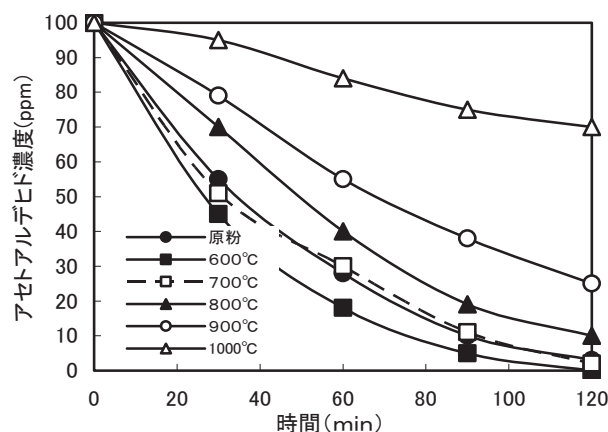


図4 二酸化チタンの焼成温度と光触媒活性

3.2 連続照射とパルス照射

図5に悪臭除去装置での連続照射、およびパルス照射でのパルス周期に対するアセトアルデヒドの除去率を示す．実験条件は、ガス濃度 20ppm、線速度 0.0042m/s、温度 20℃、照射率 50%とした．

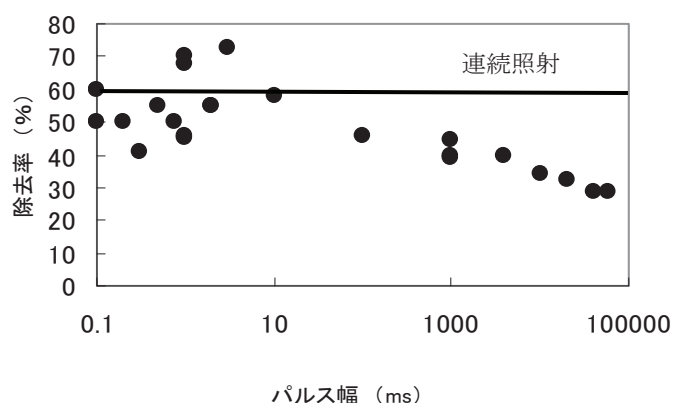


図5 パルス照射とアセトアルデヒドの除去率

TiO₂ は 600℃焼成の顆粒を使用した．連続照射では約 60%の除去率となったが、パルス照射の場合、パルス周期が 10ms より長い領域では、連続照射の約 1/2 の除去率を示した．しかし、それより周期が短くなるに従って除去率は向上し、1～2ms では、連続照射と同程度か、それ以上の除去率となった．さらに短いパルス周期になると除去率は再び低下した．

図6は、図5と同様の実験であるが、二酸化チタンは石膏を用いて 70℃で顆粒処理したものを使用した．アセトアルデヒドの除去効率の変化は図5と同様の傾向を示したが、ピーク位置が約 50ms になった．双方の実験での違いは、用いた二酸化チタンの比表面積の違いだけなので、ピーク位置のシフトはそれに起因するものと考えられる．

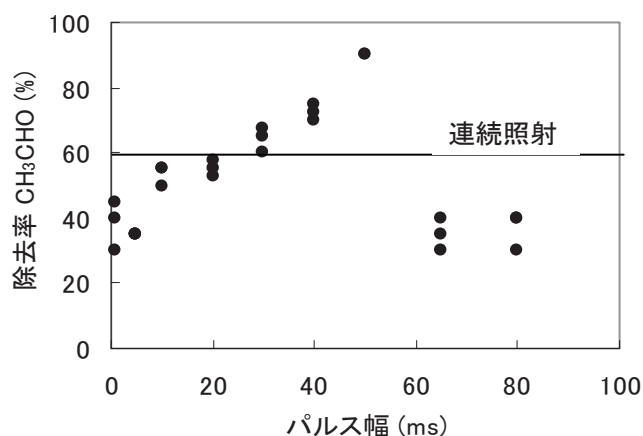


図6 パルス周期とアセトアルデヒドの除去効率

(TiO₂ : 70℃) 線速度 : 0.0042 m/s,

照射率 : 50%, CH₃CHO : 20ppm,

3.3 吸着・分解モデル

照射率が 50%であるにも関わらずパルス周期が短い領域では連続照射と同等以上の除去率を示す理由は、TiO₂ 表面でのアセトアルデヒドの吸着と分解が図7のように行われているものと考えた．まず、LED 点灯時は吸着と分解が同時に起こるが、分解されたガスによって吸着がやや阻害されるものと考えられる．連続照射はその状態が継続したものである．それに対し、LED 消灯直後の吸着量は大きく、時間経過と共に吸着量は急激に減少する．従って、吸着量が減少する前に速やかに再点灯すれば、消灯時に吸

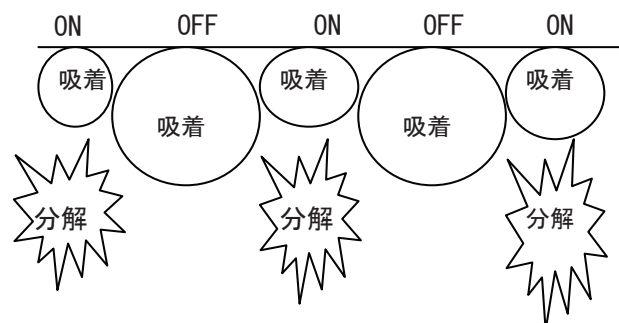


図7 吸着・分解モデル

着したガスも同時に分解して、全体として連続点灯と同程度以上の除去率が得られるものと考えられる。また、パルス周期が長くなると、消灯直後の比較的大きな吸着量の占める割合が徐々に減少し、除去率は照射率の値に近づくものと考えられる。

図5, 6でピーク位置が異なった理由は、前述したように比表面積の違いに起因したものと考えたが、このモデルにおいても、比表面積が大きい場合、OFF (LED 消灯時) の吸着量も大きくなるので OFF 時間を長く設定することができた、と解釈できる。

ところで、硫化水素の分解試験では図8のとおり、パルス照射時の除去率は、その周期によらず連続照射の50%を少し越える一定の値であった。この結果は、硫化水素では酸化されたとき、硫酸イオン等になり、発生ガスによる吸着障害がほとんどないこと、また、消灯直後の吸着が極めて短時間に行われてい

ることが原因と考えられる。

しかし、硫化水素とホルムアルデヒドの混合ガスの実験では、ホルムアルデヒドの分解効率に連動して変化した(図9)。これは、硫化水素とホルムアルデヒドの二酸化チタンへの吸着速度が同程度であるために生じた現象と考えられる。

一方、硫化水素と吸着速度の遅い酢酸エチルとの混合ガスの実験では、硫化水素の除去率はパルス周期によらず一定であった。その理由は、酢酸エチルの吸着速度は遅く、パルス照射に影響を受けにくいためと思われる。

3.4 ホルムアルデヒドの除去

シックハウス症候群の主成分はホルムアルデヒドであるが、環境基準が0.08ppmと規定されているように低濃度での汚染が問題となっている。これまで述べたように、 TiO_2 光触媒の分解効率はガスの TiO_2 への吸着速度に影響を受ける。従って、ガスが低濃度になり、濃度差による駆動力が小さくなると除去効率も低下する。ホルムアルデヒドの場合は、200Hzの振動を付与して連続照射で実験を行ったところ、3ppm以上の濃度では90%の除去率が得られたが、0.5ppmになると40%と急激に低下することが分った(図10)。

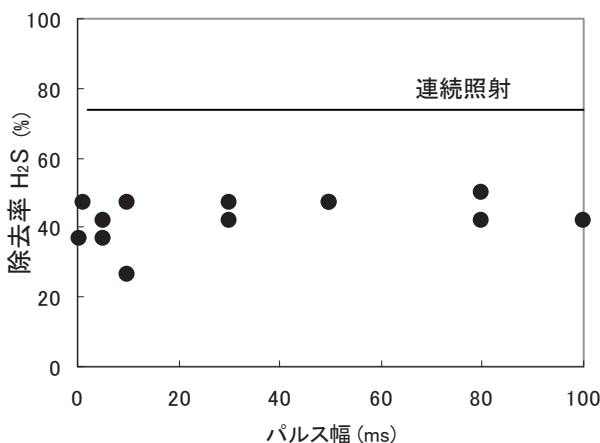


図8 硫化水素 (1.9ppm) の除去率
(照射率 50%, TiO_2 : 70°C, LED: 365nm)

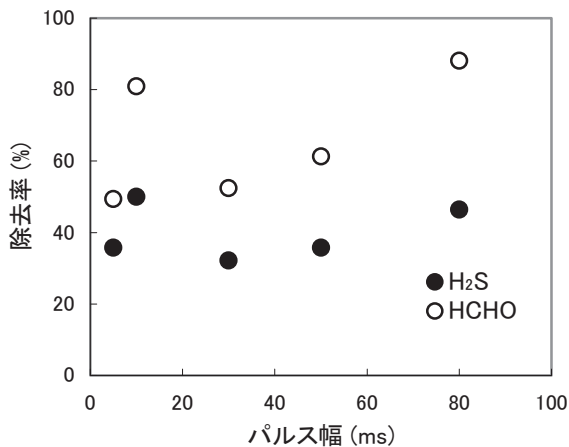


図9 混合ガス (H₂S, HCHO) の除去率
H₂S: 1.4ppm, HCHO: 1.7ppm, 照射率 50%

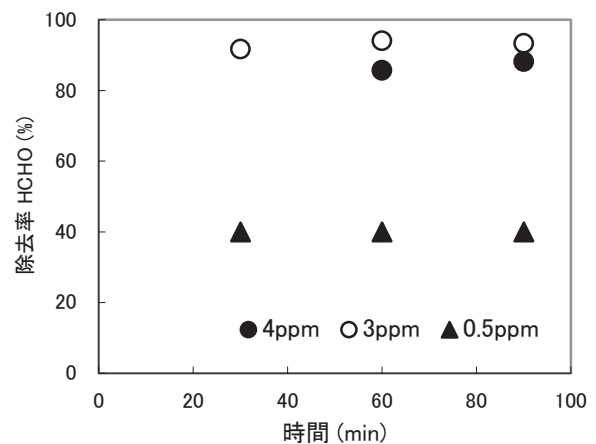


図10 ホルムアルデヒドの除去効率 (連続照射)

しかし、パルス照射でその周期を 30ms 程度に設定すると、OFF タイムの吸着が有効に利用され 80%以上の除去率となることが分かった。この場合も、パルス周期が数 ms では、除去率は再び低下した(図11)。この現象は、OFF タイム時のガス吸着が、数 ms とい

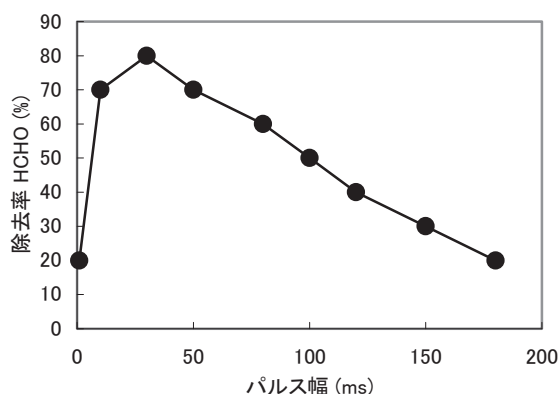


図 11 ホルムアルデヒドの分解 (0.5ppm)

照射率：50%，200Hz，TiO₂：70℃

う短時間では十分に行われていないと考えられる。そこで、1ms のパルス周期で照射率を変化させ、OFF タイムの割合を多くすると照射率 1 % のとき除去率は約 80% となった (図 12)。

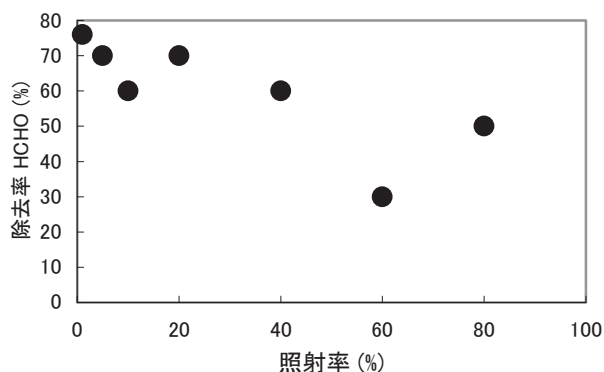


図 12 除去効率に及ぼす照射率の影響

つまり、低濃度のホルムアルデヒドの場合には、十分な OFF タイムをとり、ごく短時間照射するような設定が効果的であることが分かった。

以上のことより、状況に応じた LED のパルス照射は、広い濃度範囲のガス分解除去に対応が可能であり、同時に、消費電力を著しく低減でき、LED の長寿命化も期待できる利用技術であることが分かった。

4. まとめ

(1) 二酸化チタン光触媒と紫外線 LED の組み合わせで、LED の適切なパルス照射を実施すれば、連続照射の場合より優れた悪臭除去率を示すことが分かった。

(2) パルス照射により悪臭除去率が向上する理由は、消灯直後の吸着量が大きくなるためだと考えられる。

(3) 悪臭ガスが低濃度である時、パルス照射を行い、さらに、その濃度に応じて照射率を低く設定すれば、悪臭除去率は向上する。

(4) 二酸化チタン光触媒と紫外線 LED の組み合わせで、小型でしかも効率の良い悪臭除去装置の作製が可能であることが分かった。

参考文献

- 1) 特許公開公報 (特開 2002-98357) 豊田合成 (株)
- 2) 平島 康他；徳島県立工業技術センター研究報告, 14, 34-36 (2005)