

連続ガス流通方式による光触媒材料のホルムアルデヒド除去性能評価試験

田中義身^{*1}、杉本賢一^{*2}、清水彰子^{*3}、埤田博史^{*4}

New Test Method for Performance of Photocatalytic Materials on Removal of Formaldehyde Using Continuous Gas Flow Reactor

Yoshimi TANAKA, Kenichi SUGIMOTO, Akiko SHIMIZU and Hiroshi TAODA

Innovation Plaza Tokai, JST^{*1} Industrial Technology Division, AITEC^{*2}

Planning and coordination Division, AITEC^{*3}

Ecological Ceramics Group, Materials Research Institute for Sustainable Development, AIST^{*4}

近年、空気汚染物質の除去を対象とした光触媒材料の性能評価試験法の規格化が進められている。そこで、ホルムアルデヒドを対象として連続ガス流通式装置を用いる試験方法を検討した結果、低濃度（厚生労働省が定める室内環境指針値 0.08ppm 付近）における除去性能を評価できることがわかった。検討した試験条件のうち、試料上を通過する試験ガスの線流速が試験結果に最も影響した。また、実際の製品の試験では、形状の多様性、担体や複合材による吸着などへの対応も課題となる。

1. はじめに

光触媒は光によって酸化、還元反応を引き起こし、物質の分解や合成などに応用されている^{1) 2)}。近年、酸化チタン(TiO₂)光触媒が環境浄化材料として注目され³⁾、空気・水の浄化、抗菌、防汚、防曇などの分野で利用が拡大している⁴⁾。これに対応して、効果確認・性能比較のための客観的で再現容易な試験方法の確立が望まれている。そのため、国際規格化を目指す環境・資源循環に関する JIS 整備計画（経済産業省）の一つとして、2002 年に光触媒標準化委員会が発足した。他の空気汚染物質に先がけ、2003 年に JIS R 1701「光触媒材料の空気浄化性能試験方法 第 1 部窒素酸化物」が制定されている。

本研究では、ホルムアルデヒド(HCHO)を対象とした光触媒材料の空気浄化性能試験方法の規格化を検討した。

厚生労働省が定める HCHO の室内環境指針値は、100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.08ppm)であり、この濃度に対応した試験法が必要と考えられる。しかし、これまで、光触媒による気体中の HCHO 分解試験は、より高濃度で行われており^{5) ~7)}、1ppm 以下での分解試験例は少ない⁸⁾。そこで、上述の JIS に準じた連続ガス流通式装置による試験方法を検討した結果、低濃度での HCHO 除去性能評価が可能であることが分かったので報告する。

2. 実験方法

2.1 試験装置

試験装置は、**図 1**に示すように、試料を入れた反応容器に試験ガスを連続して流通させる連続ガス流通方式のものをを用いた。試験ガスは、湿度調整した空気（ゼロガス）に HCHO ガスを混合して調製し、反応容器内に流通させた。反応容器は前述の JIS 規格に基づくもので、窓板はホウ珪酸ガラス、その他はアクリル樹脂で作製されている。試験時には、決められた距離（以下空気層厚さと表す）を隔てて、窓板と平行に幅 50×長さ 100(mm)の平面状の試料が保持される。試料保持部では、試験ガスは窓板と試料間の空間のみを通過する。紫外線照射はブラックライト（TOSHIBA FL20SBLB、20W）を反応容器真上に 2 本並列に取り付けて行った。試験温度・湿度はゼロガスと HCHO ガスの混合器内で測定した。

HCHO 源として(1)ホルマリン（試薬特級）(2)パラホルムアルデヒド（酵素固定用）2g と蒸留水 18g を密閉容器に入れ、110℃に加熱して調製した HCHO 溶液、(3) HCHO 標準ガス（濃度：20.2ppm、ボンベ充填圧力：4.8MPa、N₂ バランス、住友精化製）を使用した。(1)と(2)はガスバッグを用いて空気と混合して濃度約 40ppm の HCHO ガスを調製し、エアーポンプで送気してゼロガスと混合した。なお、ガスバッグ中の HCHO 濃度は検知管によって確認した。

2.2 試料

装置の評価や試験条件の検討には、白色の光触媒シート

^{*1} 科学技術振興事業団 研究成果活用プラザ東海 ^{*2} 工業技術部 材料技術室 ^{*3} 企画連携部 ^{*4} 独立行政法人産業技術総合研究所中部センター瀬戸サイト サステナブルマテリアル研究部門 環境セラミックス研究グループ

(基材：ポリエステル系繊維、光触媒 60%含有、三菱製紙製)を用いた。また、形態や材質などが異なる光触媒材料について試験し、試験法の適合性を調べた。

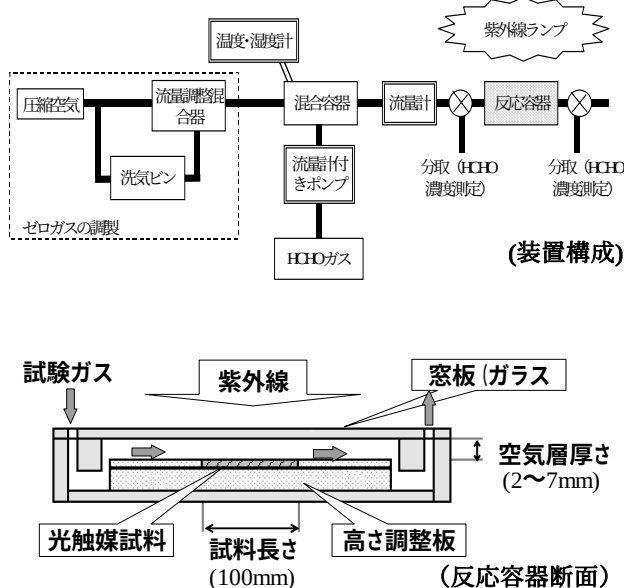


図1 試験装置

2.3 HCHO 濃度の測定

反応容器入口及び出口における HCHO 濃度を「DNPH 誘導体化固相吸着／溶媒抽出－高速液体クロマトグラフ（HPLC）法」で測定した。この方法は、室内環境中の測定方法などとして標準化されている^{9) 10)}。HPLC による測定は、他の方法に比べ低濃度の HCHO 測定に適している¹¹⁾。測定試料のサンプリングは、反応容器入口前及び出口後の三方コックから行った。ガスサンプラーで試験ガスを一定量吸引し、HCHO 捕集管 (sep-pak: DNPH-Silica Waters 社製) を通過させた。一定量以上の HCHO を捕集するために、吸引量は、試験ガスの HCHO 濃度に応じて 2～6L (吸引速度: 200～300mL/min) とした。HCHO は捕集管に DNPH 誘導体として捕集されるので、これをアセトニトリルで抽出し、高速液体クロマトグラフを用いて定量した。使用したカラムは内径4.6mmφ、長さ 250mm、充填剤 ODS シリカゲル、粒径 5μm のもので、測定条件は文献⁹⁾の方法に従った。

3. 実験結果及び考察

3.1 試験装置、評価方法の検討

反応容器内に試料をセットしていない状態で、一定 HCHO 濃度の試験ガス調製法と装置の HCHO 吸着を次の方法で検討した。HCHO 標準ガス供給量調整用の流量計設定値を段階的に変化させて出口の HCHO 濃度を測定した結果を図2に示す。流量計目盛の変化に伴い、HCHO 濃度が直ちに変化し一定になることから、試験装

置への吸着は小さいことがわかった。また、いずれの流量計目盛設定値においても、実測した HCHO 濃度がほぼ一定に保たれていることから、HCHO 濃度 0.1ppm 程度までの試験ガスが、反応容器内に安定して供給されていることがわかった。

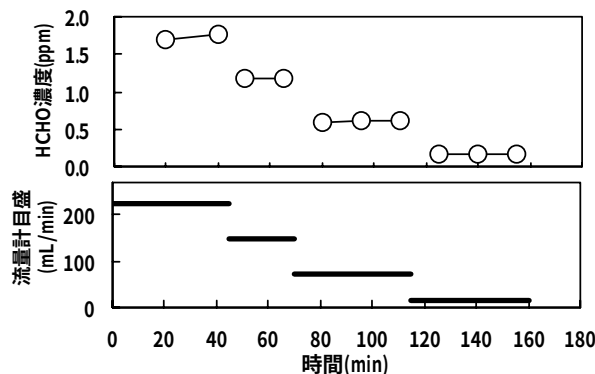


図2 HCHO 標準ガス供給流量設定値と試験ガス濃度の関係

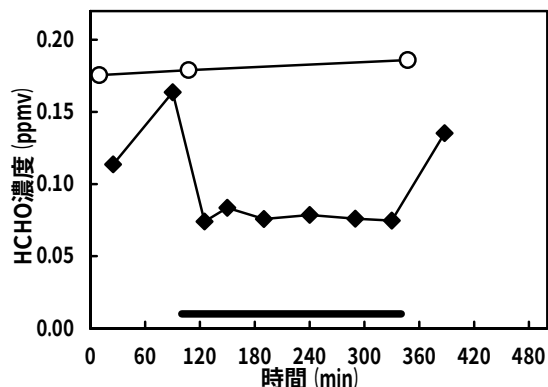


図3 除去試験結果の例
(試験ガス濃度 0.20ppm、これ以外の試験条件は標準試験条件で行っている。)

3.2 除去試験

反応容器内に試料をセットし、一定濃度の HCHO ガスの分解試験をおこなった。図3の測定結果例に示すように出口 HCHO 濃度は次のように変化した。①試験ガス流通開始直後は HCHO が光触媒試料及び装置壁に吸着されるため、一時的に出口濃度が低下する。②出口濃度が入口濃度に回復してから (JIS R 1701 の窒素酸化物の除去能力試験法では、90%以上に回復することが規定されている。)紫外線を照射すると試料の除去性能に応じて出口濃度が再び低下する。③紫外線の照射を停止すると、出口濃度は徐々に入口濃度に近づく。紫外線照射時におけるほぼ一定となった出口濃度の平均値(B)と入口濃度平均値(A)から次式で除去率を求め、試料の HCHO 浄化性能を評価した。

$$\text{除去率 (\%)} = 100 (A - B) / A$$

3.3 各試験条件による除去率の変化

JIS R1701 を参考に標準試験条件を表 1 のようにした。以下に示す試験結果において、特に明示していない試験条件は、標準試験条件で行っている。

表 1 標準試験条件

項 目	条 件
HCHO ガス	標準ガス (20.2ppm)
試験ガス流量	3.0L/min (湿りガス標準状態)
試験ガス HCHO 濃度	約 0.5 又は 1.0ppm (湿りガス)
試験温度範囲	25±2℃
試験ガスの相対湿度	50%
空気層厚さ	5mm
試験紫外線照射強度*	1mW/cm ²
試料前処理	紫外線照射 (1mW/cm ² 、約 5h)

*使用照度計 MINOLTA UM-10

HCHO ガスにホルマリン、パラホルムアルデヒド及び標準ガスを使用して調製した試験ガス（流量：3L/min、濃度：約 1ppm、空気層厚さ：3mm）での除去率は、それぞれ、49、71、75%であった。ホルマリンは安定剤として、HCHO に対して 20%程度のメタノールを含有する。また、ホルマリンよりはるかに少ないが、ガスクロマトグラフ分析（検出器 FID）によりパラホルムアルデヒド分解溶液からもメタノールなどが検出された。このようにメタノール含有量の差が除去率に反映していると推定される。この結果から、試験用の HCHO ガスをホルマリンから調製することは適当でないと判断できる。

相対湿度を 30、50、70(%)とした試験を行った結果、除去率の差は 2%程度であり、試験範囲では除去率に及ぼす湿度変化の影響は小さいと判断された。ただし、相対湿度 30%では紫外線照射前後の出口濃度が入口濃度に回復する時間が長くなった。これは、低湿度では試料及び試験装置壁への HCHO の吸着量が増大することを示している。

除去率に及ぼす紫外線照射強度の影響を図 4 に示す。除去率は紫外線強度が 0.6～1.4mW/cm²では、ほとんど変化せず、0.4mW/cm² 以下で低下した。0.6mW/cm² 以上の紫外線強度では HCHO を分解するのに十分な光エネルギーが供給されていると考えられる。したがって、紫外線強度を 1.0mW/cm² に設定した試験では、紫外線強度に多少の誤差や変動があっても、除去率への影響は小さいと判断される。

図 5 に HCHO 濃度を約 0.1～1.0ppm の範囲で変えたときの除去率を示す。試験ガスの HCHO 濃度が 0.09ppm でも試験可能であった。また、HCHO 濃度を変えても除去率はほとんど変化せず、HCHO 分解反応の見かけの反応速度は HCHO 濃度に一次であった。

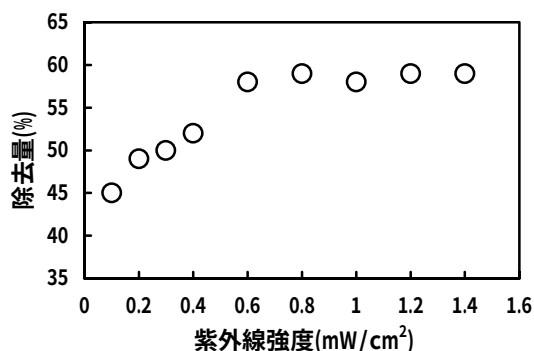


図 4 除去率に及ぼす照射紫外線強度の影響
(紫外線強度以外の試験条件は標準試験条件で行っている。)

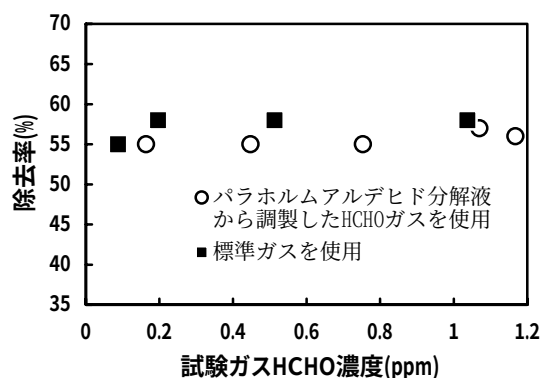


図 5 試験ガス中の HCHO 濃度と除去率の関係
(HCHO ガス、試験ガス濃度以外の試験条件は標準試験条件で行っている。)

図 6 にガス流量を変えたとき（空気層厚さは 5mm で一定）の除去率変化を示す。流量の増加は除去率を低下させた。これは、ガス量の増加により試験ガスの流速も増加するために、試験ガスが試料と接触する時間が短くなるためと思われる。

図 7 に空気層厚さを変えたとき（ガス流量は 3.0L/min で一定）の除去率変化を示す。空気層厚さの増大は除去率を減少させた。一般に、試料から垂直方向に HCHO の濃度勾配を生じない場合（すなわち、試料による HCHO の分解速度より移動速度が十分に速い場合）、ガス流量一定で空気層厚さを変化させても除去率は変化しない。しかし、本試験では、空気層厚さの増大は除去率を減少させているので、試料から垂直方向にいくらかの濃度勾配が生じているものと思われる。

ここで、本試験装置における試験ガスの流れの状態について考えてみる。通常、Reynolds 数 (Re) が $Re \leq 2300$ では層流、 $4000 \leq Re$ では乱流になるとされている。この値を空気層厚さが 2mm 及び 7mm の場合について計算すると、それぞれ $Re=126$ 及び 112 となり、試験ガスの

流れは層流であり、HCHO と光触媒試料との接触は主に拡散によることがわかる。このため、垂直方向への十分な移動速度が得られなかったと推察される。

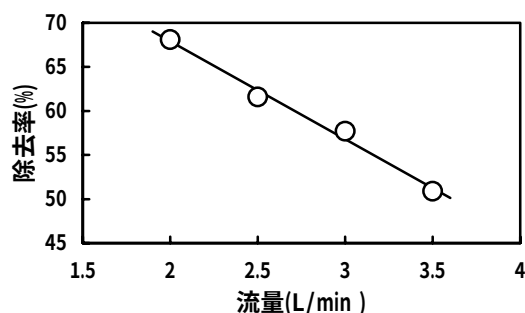


図6 ガス流量を変えたときの除去率変化
(ガス流量以外の試験条件は標準試験条件で行っている。)

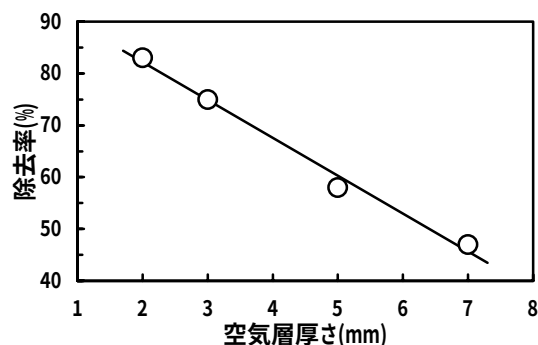


図7 空気層厚さを変えたときの除去率変化
(空気層厚さ以外の試験条件は標準試験条件で行っている。)

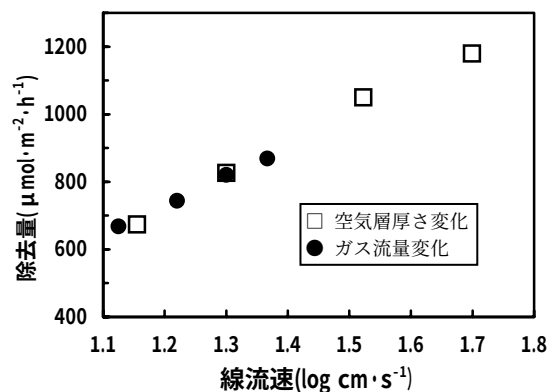


図8 線流速の対数と除去量の関係

次に、図6及び図7の結果を用いて試験ガス濃度1ppmにおける試料1m²当たり、1h当たりの除去量を計算し、試験ガスの線流速に対してプロットしたものを図8に示す。本研究の試験濃度範囲では、除去率は試験ガス中のHCHO濃度に依存しないので、得られた除去量を試験ガス濃度で割ることにより、1ppmにおける除去量を計算した。図8から除去量は、線流速の増加とともに増加し、空気層厚さの変化にはほとんど依存しないことが

わかった。

以上の試験方法検討結果は、次のように要約できる。
(1)検討した試験条件では、HCHO濃度と相対湿度、照射紫外線強度は除去率に及ぼす影響が小さい。
(2)空気層厚さと流量は除去率に及ぼす影響が大きい。特に、空気層厚さは1mmの変化で除去率が約7%変化する。したがって、空気層厚さを正確に調整することが必要である。

3.4 各種光触媒材料の試験

数種の市販されている光触媒材料を試験した結果、標準試験条件では、除去率はほぼ0%から55%までの範囲にあった。実際の製品では、種々の担体に光触媒が保持され、形状が様々であり、吸着剤などが複合されることも多い。また、平面の凹凸が大きい試料などもある。空気層厚さをどのように見積めるのか、HCHOの吸着が大きい試料をどのように試験するか、などの問題があった。

4. 結び

連続ガス流通式の反応容器を用いる試験方法によって、室内環境指針値付近の低濃度でも光触媒材料のホルムアルデヒド除去性能評価が可能であることが分かった。今後、実際製品への対応方法、試験方法案の作成、クロスチェック試験の実施などが課題となる。

謝辞

ご助言をいただいた名古屋大学大学院工学研究科山田博史助手に感謝いたします。

文献

- 1)加藤真市、増尾富士雄：工化誌，67，1136(1964)
- 2) 窪川 宏、本多健一、齋藤泰和：光触媒 p36、朝倉書店(1992)
- 3)M. R. Hoffmann ほか：Chem. Rev., 95, 69(1995)
- 4)経済産業省産業技術環境調局技術調査室：技術調査レポート（技術動向編）第2号、酸化チタン光触媒に関する産業の現状と課題(2002)
- 5)J. Peral and D. F. Ollis：J. Catal., 136, 554(1992)
- 6)T. Noguchi ほか：Environ. Sci. Technol., 32, 3831(1998)
- 7)村上知之：ファインケミカル，30(9)，21(2001)
- 8)F. Shiraishi ほか：Chem. Eng. Sci., 58, 929(2003)
- 9)厚生労働省：シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会中間報告—第1回～第3回のまとめ（平成12年）
- 10)ISO 16000-3-2001(E) Indoor air — Part3 : Determination of formaldehyde and other carbonyl compounds—Active sampling method
- 11)A. D. Pickard and E. R. Clark：Talanta, 31(10A), 763(1984)