

(技術資料)

浄化機器向け高機能光触媒コーティング材料

安永龍哉 (工博)

技術開発本部・材料研究所

High-performance Photocatalysis-plated Materials for Purification Appliances

Dr. Tatsuya Yasunaga

High performance photocatalysis-plated materials were developed and applied to water purification and deodorization devices. In water purification applications using these new materials, chloroform and eosin decomposed 3 to 4 times faster than devices using standard TiO₂ powder-plated materials. In deodorization processes, the photocatalysis-plated material was used as an ozone generator electrode so that ozone-photocatalysis hybrid deodorization could be achieved. Acetaldehyde was easily decomposed in an ozone-photocatalysis system using this new material.

まえばき = 酸化チタンは紫外線照射により光触媒機能を発現し、価電子帯に生成する正孔の強力な酸化作用により、ほとんどすべての有機物を分解することができる。この性質を環境浄化に利用する試みが盛んに検討されており、空気清浄器などで一部実用化されている。光触媒を実製品に応用するには、酸化チタンをコーティングした材料をもちいるのが一般的だが、光触媒活性、意匠性、透明性、耐久性など、多くの要求を満たす必要があり、これらすべてを同時に満足することは困難である。このため、建材、家電の外装材など意匠性、透明性が重要な用途では光触媒活性をある程度妥協しなければならない。既報¹⁾²⁾のようにわれわれは浄化機器に組み込む光触媒材料を対象として、光触媒活性と耐久性の向上に主眼をおいて開発をおこない、一般の酸化チタン粉末塗布材の光触媒活性を3~4倍凌ぐ種々の光触媒コーティング材料を開発した。

これらは金属材料をベースとしている点が特徴であり、紙フィルタの適用が困難である水処分野に適用することができる。また、光触媒の強い酸化分解とオゾン

の速い酸化分解を組合せる検討が進んでいるが、オゾンを生産させる高電圧電極に光触媒機能を付与することができれば、光触媒とオゾンの効果的な複合を達成できる。

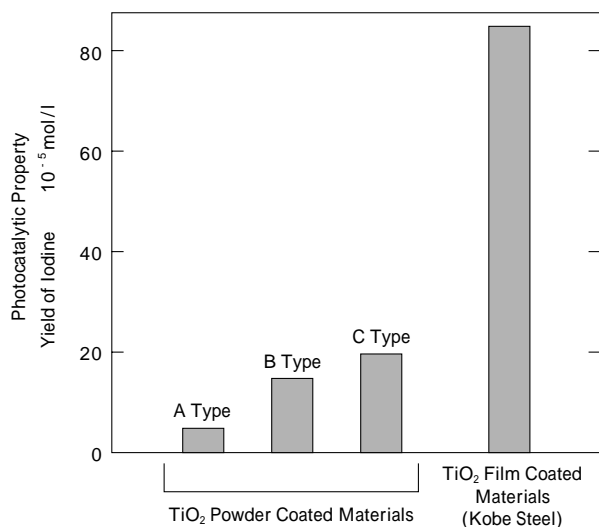
本稿では、具体的な浄化機器への適用を狙った検討として、水中のクロロフォルム、エオシンの分解およびオゾン発生用高電圧電極への適用によりアセトアルデヒドを分解した結果を紹介する。

1. 光触媒活性の評価

本実験で浄化試験にもちいた当社光触媒材料と市販の光触媒塗布材の光触媒活性をよう素生成試験により評価した結果を第1図に示す¹⁾²⁾。本試験はよう化カリウム水溶液中のよう素イオンが光触媒で酸化されて生成したよう素量を分析するもので、よう素生成量が多いほど光触媒活性が高いことを示している。市販のシリカ系バインダで酸化チタン粉を塗布固定したサンプルは、よう素生成量が $20 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 以下であるが、当社製光触媒は $80 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 以上となっており、4倍以上の光触媒活性を有することを示している。

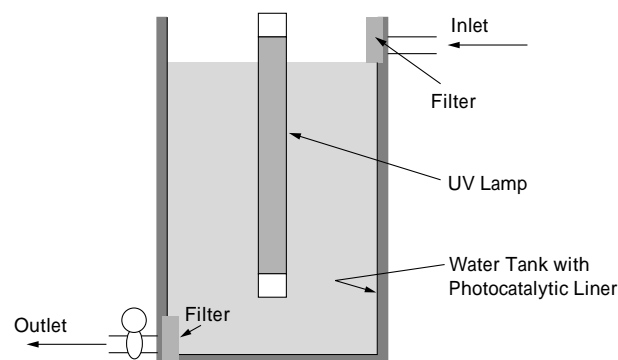
2. 水浄化への適用

当社製光触媒材料をもちいた水浄化機器の特性を匂イーヴィスにて調べた。第2図に示すように、内面にTi組成99wt%以上の純チタンを基材として光触媒膜を付与した材料を貼り付けた $200 \times 200 \times 250 \text{ mm}$ の容器にク

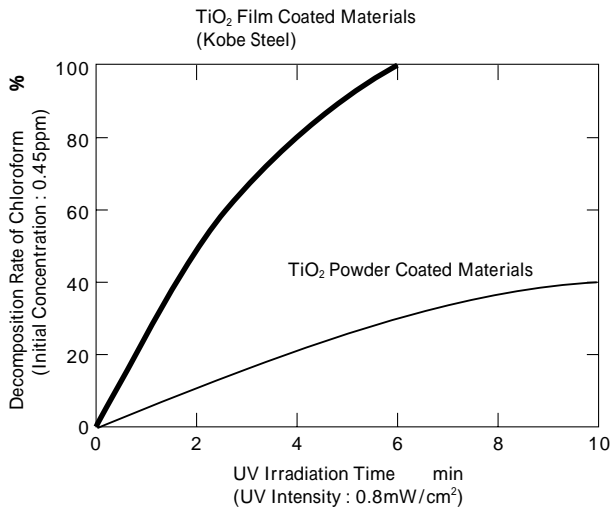


Photocatalytic property is evaluated with the yield of iodine from KI solution by the photocatalytic reaction under ultraviolet radiation

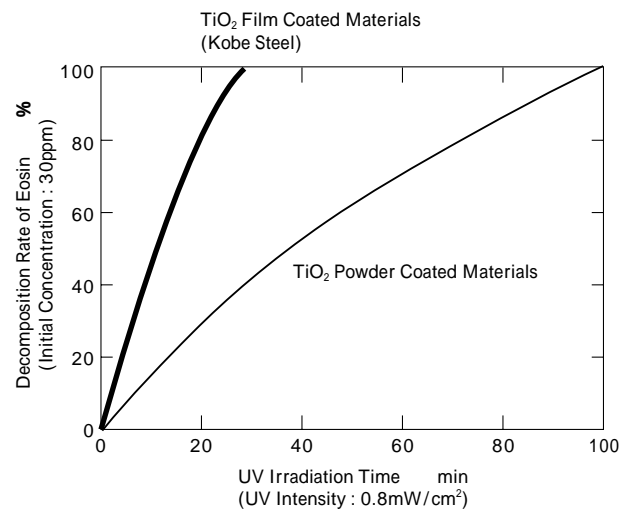
第1図 各種TiO₂コーティング材料の光触媒活性評価結果
Fig. 1 Photocatalytic property of various TiO₂ coated materials



第2図 水浄化器の構成
Fig. 2 Structure of water purifier



第3図 水中クロロホルムの分解
Fig. 3 Decomposition of chloroform in water



第4図 水中エオシンの分解
Fig. 4 Decomposition of eosin in water

クロロホルムを 0.45ppm またはエオシンを 30ppm 含有する水を入れ、光触媒膜表面の紫外線強度が $0.8\text{mW}/\text{cm}^2$ となるよう紫外線を照射し、照射時間と分解率の関係を調べた。また、市販のシリカ系バインダで酸化チタン粉末を塗布固定した光触媒サンプルを用意し、同じ条件で比較試験を実施した。

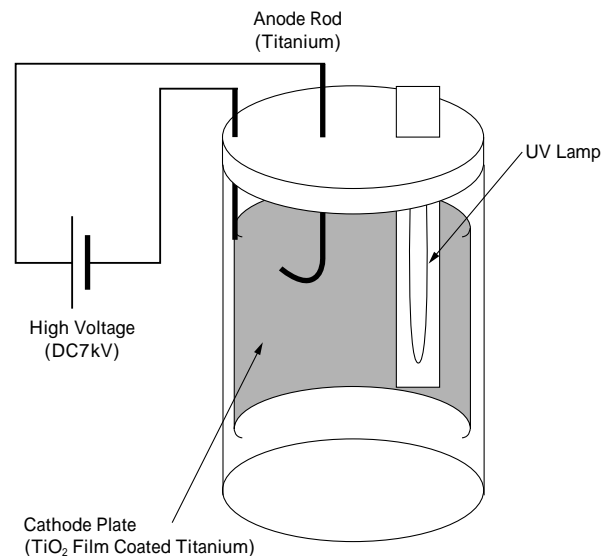
第3図に紫外線照射時間とクロロホルムの分解率の関係を示す。第4図には、エオシンについて同様に調査した結果を示す。市販のシリカ系バインダで酸化チタンを塗布固定したサンプルにくらべると、クロロホルムは3倍、エオシンは4倍の分解速度を示している。このように、本光触媒をもちいると、従来の光触媒にくらべて $1/3 \sim 1/4$ の時間で浄化処理が完了するため、実用化に際して重要なポイントとなる省電力化に有効である。

3. 空気浄化の検討

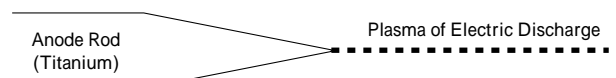
光触媒は酸化分解力が強く、アセトアルデヒドのような難分解性の臭気であっても容易に分解することができる。しかし、酸化分解速度がいちじるしく遅いため、実用的な脱臭効果を与えるのが困難である。このため、近年、酸化分解速度が速いオゾン脱臭と酸化分解力が強い光触媒を組み合わせる方法がいくつか検討されている。

一般に、オゾンは高電圧放電により発生させることができ、一方の電極表面にアルミナなどの絶縁皮膜があると効率よくオゾンが生成することが知られている³⁾⁴⁾。そこで、当社の光触媒が金属ベースで絶縁皮膜である酸化チタンが付与されていることに着目し、オゾン発生装置の電極として利用することにより、オゾン脱臭と光触媒脱臭を組み合わせることを信宇テック㈱と共同で研究をおこなっている。放電時は紫外線が発生するため、そのままでも光触媒を励起することができるが、紫外線強度が小さいので、紫外線ランプを新たに付加するのが有効である。

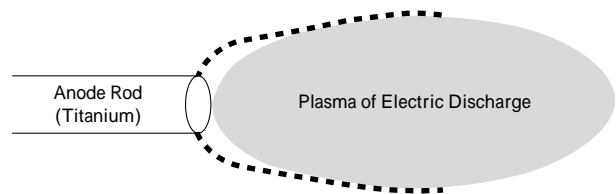
第5図のように、直径100mm、高さ300mmの円筒容器中に陰極と正極を配置し、DC7kVの高電圧を印可することにより放電を起こしてオゾンを発生させた。オ



第5図 オゾン / 光触媒脱臭の構造
Fig. 5 Structure of ozone / photocatalysis deodorization



第6図 針状正電極の模式図
Fig. 6 Schematic diagram of needle type anode rod



第7図 円柱状電極の模式図
Fig. 7 Schematic diagram of columnar type anode rod

ゾンによる電極の腐食を防ぐため、Ti組成99wt%以上の純チタン棒を正極、同純チタン板材に酸化チタン光触媒膜を付与したものを陰極とした。棒状正極は、先端を針状にとがらせたものと円柱状に加工したものをもちい、オゾン発生効果に及ぼす影響を比較した。

第6図、第7図は正電極の形状と放電の模式図を、

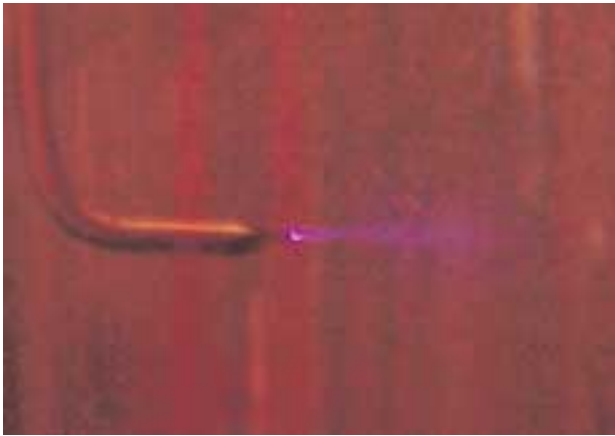


写真1 針状正電極の放電

Photo 1 Electric discharge of needle type anode rod

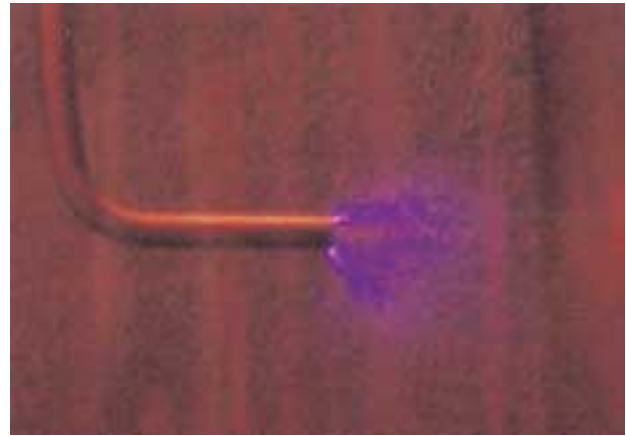


写真2 円柱状電極の放電の様子

Photo 2 Electric discharge of columnar type anode rod

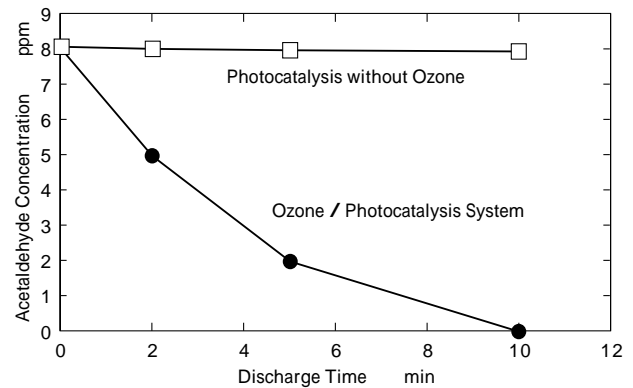
写真1、写真2にそれぞれについての実際の放電の様子を示す。30秒後のオゾン生成量は写真1の場合は130ppm、写真2の場合は200ppmとなり、先端を円柱状にしたほうがプラズマ発生部の面積が大きくなり、針状の場合の2倍近いオゾン生成量となることがわかった。

円柱形状正極をもちいたオゾン/光触媒複合システムにより8ppmのアセトアルデヒドの分解をおこなった結果を第8図に示す。光触媒のみの場合は反応速度がいちじるしく小さいため、10分程度では濃度変化が見られないが、オゾン酸化と複合した場合は10分後にはアセトアルデヒドが完全に分解されることを確認した。

むすび=金属材料ベースの酸化チタン光触媒の特徴を活かす例として、水浄化への適用、オゾン発生電極への適用を紹介した。今後、様々な浄化機器に応用できるよう、検討を重ねていく。

参考文献

- 1) 安永龍哉ほか：光機能材料研究会第6回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」予稿集，(1999) p.52.
- 2) 安永龍哉ほか：R&D 神戸製鋼技報，Vol.50, No.2(2000) p.38.
- 3) 公開特許，平9 241005.
- 4) 公開特許，平9 241006.



第8図 オゾン/光触媒によるアセトアルデヒドの分解

Fig. 8 Decomposition of acetaldehyde by ozone / photocatalysis deodorization