

## 論文

## 光触媒を用いた環境中のホルムアルデヒド分解法と装置の開発

東 邦彦<sup>\*1)</sup> 大塚健治<sup>\*1)</sup> 瓦田研介<sup>\*1)</sup> 長谷川明良<sup>\*1)</sup>  
 清水秀紀<sup>\*2)</sup> 星野美土里<sup>\*3)</sup> 中村武房<sup>\*4)</sup>

The development of decomposition method and removal equipment of the formaldehyde  
 in living environment using the photocatalyst

Kunihiko HIGASHI, Kenji OTSUKA, Kensuke KAWARADA, Akira HASEGAWA,  
 Hideki SIMIZU, Midori HOSHINO and Takefusa NAKAMURA

**Abstract** Formaldehyde emitted from building materials such as plywood, wallpaper and flooring has harmful effect on our living environment. Thus, decomposition and removal of formaldehyde using the photocatalyst method were examined.

The titanium dioxide sol was synthesized from titanium tetra -n- butoxide, ethanol and water. The sol was applied to the silica glass tube by the dip and spray method and the titanium dioxide-coated silica glass tube changed to anatase type titanium dioxide when it was baked. The photocatalyst was made with this anatase type titanium dioxide carried by the palladium. By using palladium, photocatalytic ability can be maintained over along time. For example using a palladium-based photocatalyst with irradiated ultraviolet rays, over 90% of the formaldehyde could be broken down.

**Keywords** Formaldehyde, Photocatalyst, Titanium dioxide, carried by the palladium, Living environment

## 1. はじめに

最近の住宅及びビルは、気密性の高いものが増えてきている。こうした室内で使用されている合板、壁紙及びフロ-リング材などから放散されるホルムアルデヒド(以下HCHO)によって住環境が悪化し、私たちの健康を害している。室内における有害物質の濃度が上昇するのを防ぐため、建物内に換気設備を設置することや使用建材を規制するなどの対策が考えられているが、まだまだ改善されていないのが現状である。

そこで、酸化力が強く、薬品や再生処理を必要としない光触媒法で室内空気中のHCHOを処理する方法が考えられる。筆者らは、光触媒であるアナタ-ゼ型二酸化チタンを石英ガラス管に固定するためにゾル-ゲル法の新しいゾル組成の開発と固定方法を検討し、排水中の有機物を処理する条件を開発してきた<sup>1)~2)</sup>。

本研究では、二酸化チタン膜を固定する方法を検討し、固定した光触媒と低電圧紫外線ランプを組み合わせ、HCHOを安全に低コストで効果的に酸化分解できる処理装置を開発することを目的とした。

## 2. 実験方法

## 2.1 二酸化チタン膜の固定化

## 2.1.1 二酸化チタンゾル液の調整

(a)試薬：二酸化チタンゾル液には、チタニウムテトラ-n-ブトキシドを使用した。溶媒としてエタノールと水を用いた。試薬はすべて特級規格のものを用いた。

(b)調製：チタニウムテトラ-n-ブトキシドにアルコールと水を加えて希釈した。水分により加水分解を進行させ、二酸化チタンゾル液を調製した。

## 2.1.2 光触媒用担持体

石英ガラス管(外径：8mm、肉厚：1mm、長さ：250mm)を用いた。

## 2.1.3 二酸化チタン膜の固定

(a)ディップ固定法：二酸化チタンゾル液に石英ガラス管を浸漬し、引き上げ装置で一定の速度で垂直に引き上げ二酸化チタン膜を固定した。引き上げ速度を1.4~6.0 cm/minに設定できる装置を用いた。固定した膜を室温で乾燥した後、乾燥器で100~120 に乾燥した。さらにニクロム炉(400~860 )を用いて焼成を行った。アナタ-ゼ型二酸化チタン膜として焼成する条件を決めるため熱分析を行った。分析装置は熱重量分析装置(MAC SCIENCE製、TG-DTA2000)を使用した。また、焼成後にアナタ-ゼ型の二酸化チタンになっていることを確認するためX線回折を行った。測定にはX線回

\*1) 資源環境技術グループ \*2) 城南中小企業振興センター

\*3) 多摩中小企業振興センター \*4) 東京シリコン株式会社

折装置（日本電子製，JIR-5500）を使用した。

(b) スプレ - 固定法：石英ガラス管にスプレ - ガン（イワタ製ハンドガンW - 100）で二酸化チタンゾルをスプレ - して固定した。室温で乾燥した後 100 で乾燥し，焼成は 500 付近で行った。固定した膜について鉛筆による引っかき離試験を行った。また，膜の厚さは三次元表面粗さ計を用いて測定した。

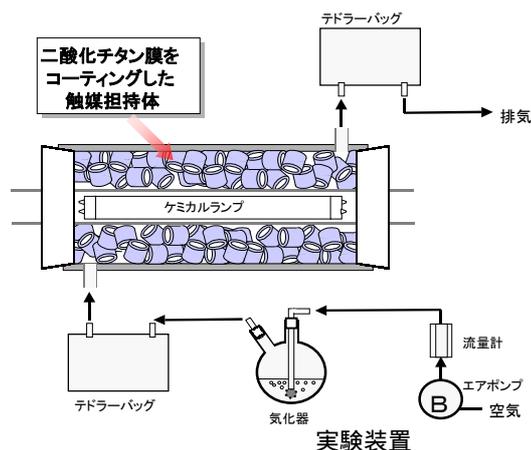
#### 2.1.4 パラジウムの担持法

pH 4 に調節した塩化パラジウム溶液に固定した二酸化チタンを入れ，窒素雰囲気中で紫外線照射して還元した<sup>3)</sup>。

### 2.2 光触媒を用いた HCHO 分解処理

#### 2.2.1 処理実験装置

図 1 に示すように，空気を送るエアポンプとその流量を調節する流量計と HCHO を気化する装置，処理前の試料採取用テドラ - バックと 2.1L 容量の円筒形反応処理装置，さらに処理後の試料採取用テドラ - バックからなるシステムを使用した。なお，円筒形反応処理装置の中心部分には 15W の紫外線照射用ランプ（東芝ライテック製ケミカルランプ）を使用した。



#### 2.2.2 充填した光触媒

ディップ法及びスプレ - 法で石英ガラス管に二酸化チタン膜を内面及び外面に固定したものを 30mm の長さ に切って使用した。また，二酸化チタン膜上に 2~5% の割合でパラジウムを担持したものを使用した。

#### 2.2.3 臭気発生方法

HCHO 気体は，ホルマリン（37% 特級）溶液を水で希釈して濃度調節した後，空気をバブリングして発生させた。

#### 2.2.4 HCHO の濃度測定及び吸着量の測定

HCHO の気体濃度測定は(株)ガステック製 NO.91LL (0.05 ~ 1.0 ppm) NO.91 (2 ~ 20 ppm) NO.91M (20 ~ 2000 ppm) ガス検知管を使用した。また，二酸化チタン膜の吸着性能を調べるために自動ガス吸着量測定装置（日本ベル(株)製 BELSORP18）を使用し，液体窒素温度 77K における窒素吸着等温線を求めた。

#### 2.2.5 実験操作

円筒形反応処理装置に一定量の光触媒を詰め，気化器に水で希釈したホルマリン溶液を入れ，流量を調節した空気を吹き込み HCHO を気化させ，円筒形反応処理装置に送り込み紫外線ランプを点灯して処理を行った。処理効果を調べるために処理装置の前後に付けたテドラ - バックで試料採取し，ガス検知管で濃度測定した。

#### 2.2.6 試作処理装置

図 2 に示すような縦型で，2.1L 容量の円筒形反応処理槽の中央部に 15W のケミカルランプを置き，その外側に石英ガラス管にパラジウムを担持した二酸化チタンを詰め，下部に送風ファンからなる装置を試作した。

#### 2.2.7 モデル住環境

模擬の室内（14m<sup>3</sup>）を設け，部屋の中央部に試作反応処理装置を設置した。部屋の気体導入口から HCHO を 30ppm/min で室内に放散させた。室内の濃度を均一にするため扇風機を使用した。また，分解処理された HCHO 濃度を，部屋の中央部に設けた試料採取口から室外に配管して測定した。

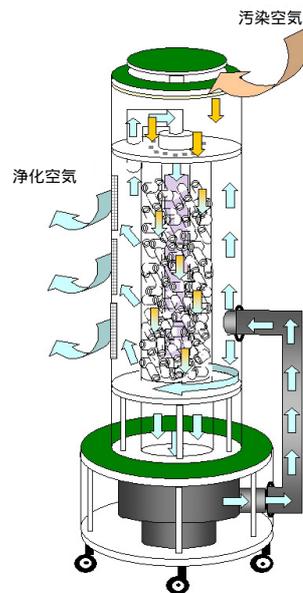


図 2 試作機構造図

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 二酸化チタンのゾル組成

光の照射面積を広げ処理量を多くするには，透明で均一な二酸化チタン膜を作製する必要がある。既報<sup>2)</sup>で開発したゾル - ゲル法のゾル組成を基に，本研究では表 1 に示す 3 種類の調合組成について検討した。ディップ法は，3 種類の調合組成のどれでも均一で良質な膜が得られた。特に，ゾル 1 を用いることによって，二酸化チタンの含有量が多い膜を生成することができた。一方，スプレ - 法ではゾル 2 の調合組成が均一な膜が得られた。ゾル 1 は膜が厚くなりクラックが生じた。また，ゾル 3 は二酸化チタン濃度が薄いため緻

表 1 チタンゾルの調合組成

	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>4</sub> Ti	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	H <sub>2</sub> O	固定化の評価※	
				ディップ	スプレー
ゾル1	100	120	28	○	△
ゾル2	100	240	22	○	○
ゾル3	100	380	22	○	△

固定化の評価※：○ 良好、△ 可能

密性に欠け不均一になった。なお、スプレ-法はディップ法に比べて固定表面の凹凸は大きかった。

### 3.2 二酸化チタン膜の固定化条件

ゾル1の二酸化チタンゾルの熱分析結果、温度を上昇させると80℃付近に吸熱反応、240℃および410℃に発熱反応が見られた。80℃の吸熱は、溶媒のアルコールおよび水などの蒸発によるものと考えられる。240℃、410℃の発熱反応は、残存した有機物の燃焼による発熱と考えられる。このことから、有機物のない安定な二酸化チタン膜を得るためには、ディップ及びスプレ-法によって作製したゲル膜を500℃以上で焼成する必要があることが明らかになった。また、500℃で焼成した二酸化チタン膜をX線回折した結果、アナターゼ型のピークを示した。

#### 3.2.1 ディップ法による固定化

ゾル1で調製した二酸化チタンゾルに石英ガラス管を浸漬した。このゾル液から引き上げる速度によって二酸化チタン膜の厚さは異なった。引き上げ速度が速いほど膜は厚く付くことがわかった。また、固定後の室温における乾燥時の相対湿度によって、膜のはく離する現象が見られた。そこで、膜を厚く付けるため、最大引き上げ速度である6cm/minで引き上げ、室温の相対湿度を20%以下に保った。室温で乾燥を15分行った後、100℃で乾燥を10分、焼成を500℃で15分とした結果、透明で均一な膜が得られた。このときの膜の厚さは0.1μmであった。二酸化チタン膜は単層よりも多層の方が処理効果はよいことから多層化を検討したが、4層以上で固定を行うと、はく離が起こったため、3層固定したものを処理に用いた。

#### 3.2.2 スプレ-法による固定化

石英ガラス管にスプレ-ガンでゾル2を固定した。固定した時の室温は28℃で相対湿度48%とディップ法より固定環境条件は厳しくなかった。室温で15分乾燥後100℃で10分乾燥し、500℃で10分焼成を行った結果、はく離しない良好な二酸化チタン膜が得られた。固定した二酸化チタン膜についてははく離試験を行った結果、9H以上であった。また、膜厚さは測定場所若若干異なるが平均で1.5μmであった。

### 3.3 光触媒の気体吸着性能

石英ガラス管にディップ法及びスプレ-法で固定した二酸化チタン膜の吸着性能を液体窒素温度(77K)での窒素吸着量で求めた。なお、比較として古紙炭化物の窒素吸着量も同様に測定した。その結果、図3に示すように石英ガラス管に固定した二酸化チタン膜は、塗布方法が異なってもほとんど吸着性能がないことが判った。

### 3.4 HCHOの処理

#### 3.4.1 光触媒形態別処理効果

100ppmのHCHOを流速1L/minで反応処理装置内を通過させて処理効果を検討した。その結果を図4に示す。固定化した二酸化チタンを反応処理槽に入れずに紫外線だけの照射

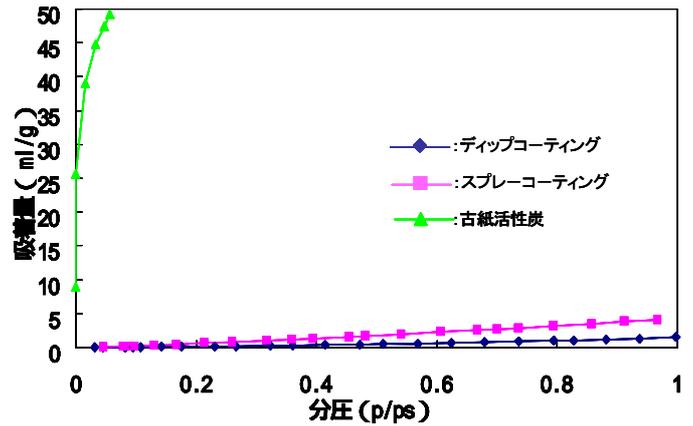


図3 77Kにおける窒素の吸着等温線

では全く処理はできなかった。固定した二酸化チタンを用いた場合は60%程度のHCHOが処理できた。さらに、パラジウムを担持した二酸化チタンを用いた場合は90%程度の処理が可能であった。なお、パラジウムを担持した二酸化チタン

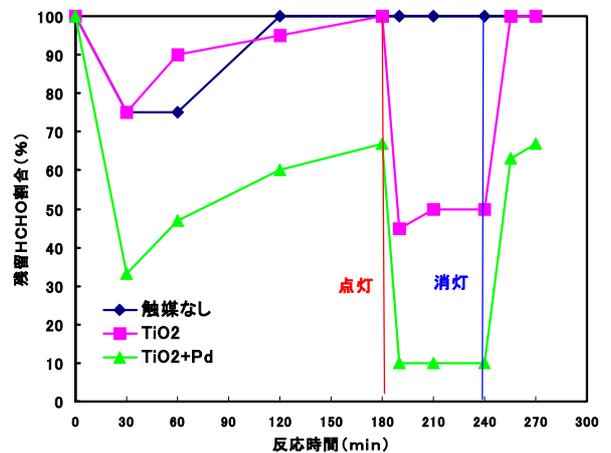


図4 光触媒形態別HCHO処理割合

は、光を点灯しなくても40%程度のHCHOが分解された。これはパラジウムの触媒効果によるものと考えられる。

#### 3.4.2 HCHOの初期濃度が処理効果に及ぼす影響

HCHOの初期濃度を100~600ppmと変化させ、1L/minの流速でパラジウム担持二酸化チタンを詰めた反応処理装置を通過させ処理効果について検討した。濃度の高い600ppmが100ppmと84%処理された。また、300ppmが30ppmと90%処理、さらに濃度の低い100ppmが5ppmと95%処理することができた。初期濃度の低いHCHOほど処理効果がよいことが明らかになった。

#### 3.4.3 空気流量の影響

気化したHCHOを反応処理装置内に空気ですりこんだ。空気流量を変化させた場合におけるHCHOの処理効果を検討した。その結果、図5に示すように流量が多い方が処理量は少なかった。これは空気流量が多いことは処理槽内での滞留時間が短くなり、二酸化チタンとの接触時間も短くなるため、処理量が少なくなると考えられる。

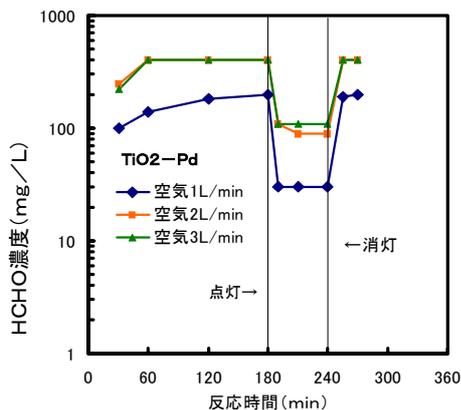


図5 流量変化におけるHCHO処理濃度

### F3.4.4 連続処理効果

100ppmのHCHOを流速1L/minで反応処理装置内を通過させ、連続処理効果を検討した。その結果、図6に示すように、二酸化チタンだけで連続処理した場合は、一定時間で処理効果は失われた。一方、パラジウムを担持した二酸化チタン膜は長時間処理しても90%以上の処理効果が一定に推移した。これは二酸化チタンだけの場合、二酸化チタンの表面に紫外

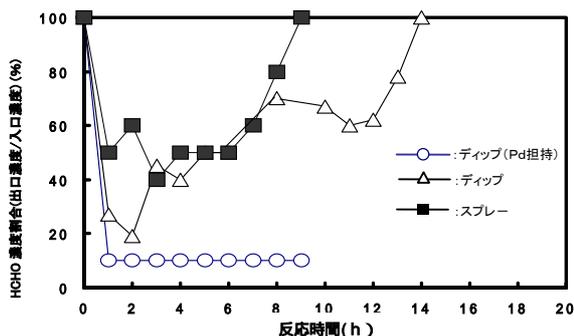


図6 光触媒による連続処理効果

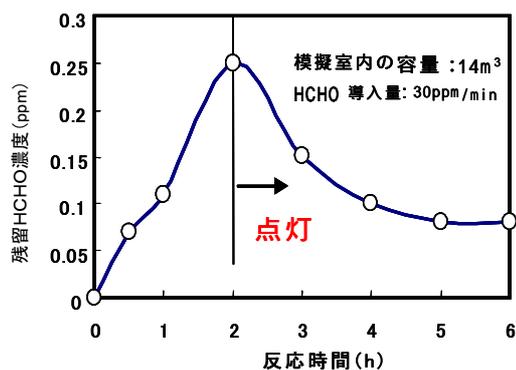
線照射すると、複数の価電子帯(+)と伝導帯に(-)に分かれる。そして価電子帯から伝導帯に電子が移動し、近傍の価電子帯に電子が再結合し、二酸化チタン表面での処理反応に電子が寄与しなくなるためと考えられる。一方、二酸化チタンの伝導帯側の一部にパラジウムなど異種金属を担持すると異種金属に電子は流れ、それぞれの伝導帯の異種金属表面で処理反応が進むと考えられる。

### 3.4.5 モデル住環境内でのHCHO処理能力

HCHO濃度が1時間当たり0.12ppm程度ずつ増加するモデル環境中で試作処理装置を設置し分解処理した結果、図7に示すように紫外線ランプ照射後3時間後には室内のHCHO濃度は厚生労働省の室内濃度指針値0.08ppm(25)以下に保つことができた。

## 4. まとめ

1)チタニウムテトラ-*n*-ブドキシド100,エタノール



光源:15Wケミカルランプ 反応器容量:2.1L  
反応器通過流量:2L/min 光触媒充填量:920g

### 図7 模擬室内の試作機によるHCHO処理効果

- 240,水22の割合の割合の二酸化チタンゾルを使用すれば、ディップ法及びスプレ-法での固定ができる。
- ディップ法は、二酸化チタンゾルに石英ガラス管を浸漬し、このゾル液から速度6cm/minで引き上げ、乾燥の相対湿度を20%以下に保ち、室温で15分乾燥した後、100で乾燥を10分、焼成を500で15分行った結果、透明で均一なアナタ-ゼ型二酸化チタン膜が得られた。
- スプレ-法は、室温28で湿度48%の条件下でスプレ-ガンで石英ガラス管に二酸化チタンゾルを固定した。室温における乾燥15分、100で10分乾燥し、500で10分焼成を行なった結果、良好なアナタ-ゼ型二酸化チタン膜を得ることができた。
- 石英ガラス管に固定化した二酸化チタン膜表面の吸着能は認められなかった。
- 固定化したパラジウム担持二酸化チタン膜を用いて流速1L/minでHCHOを90%以上処理ができた。
- 担持したパラジウムはHCHOを処理する触媒効果があることを確認した。
- 二酸化チタンだけを固定したものでHCHO処理すると処理量に限界があるが、二酸化チタン表面に2~5%の金属パラジウムを担持することで、継続的な光触媒効果を維持することが明らかになった。
- 14m³の部屋に約0.12ppm/hrの割合で放散するHCHOを、試作処理装置で連続的に処理すると厚生労働省の室内濃度指針値0.08ppm(25)以下に保つことができた。

### 参考文献

- 1) 東邦彦ほか：東京都立産業技術研究所研究報告，1，p105 (1998).
- 2) 東邦彦ほか：東京都立産業技術研究所研究報告，3，p79 (2000).
- 3) 東邦彦ほか：特許第3082036号2000-06-30.

(原稿受付 平成14年7月31日)