ノート

光触媒とマイクロ化学チップを利用した 揮発性有機化合物ガス分解処理デバイスの可能性

渡邊 禎之*

Reaction device for oxidation of volatile organic compounds using photocatalysts and micro-reactors

Sadayuki Watanabe*

キーワード:光触媒,可視光,マイクロ化学チップ,揮発性有機化合物

Keywords: Photocatalyst, Visible-light, Micro-reactor, Volatile organic compound

1. はじめに

揮発性有機化合物(VOC: Volatile Organic Compound)は溶剤,接着剤,インク等に広く使用されており,大気中に大量に排出されている。これらのVOCの多くは臭気の原因物質であり,また,光化学オキシダントや浮遊性粒子を生成する原因となる。近年,VOCの排出規制が法令化され,VOC処理装置の開発が求められている(1)。

現在普及している VOC 処理装置の主な方法は,吸着法,酸化分解法(燃焼法),および冷却法である。これらの手法は,高濃度の VOC 処理を対象にしているため低濃度では性能が落ちる,装置の設置コスト・ランニングコストが高い,NOxや SOx等の副生成物が発生するなどの短所がある。

これらの短所を解決する方法として,近年,光触媒の有する環境浄化作用の利用が考えられている。酸化チタン (TiO_2) を代表とする金属酸化物半導体が,バンドギャップに相当する光エネルギーを吸収することにより,電子と正孔が生成する。これらが周辺の物質と反応することが光触媒反応の原理である $^{(2)}$ 。このとき,光触媒に吸着した VOCが直接的に分解される,あるいは吸着酸素や吸着水が活性化され,近傍の VOC が間接的に分解される。VOC 分解効率を高めるためには,電子・正孔を多く生成させることが必要となる

光照射によって,電子・正孔を多く生成するためには光触媒が光エネルギーを出来るだけ多く吸収する必要がある。 ${\rm TiO_2}$ のバンドギャップは $3.2~{\rm eV}$ であるため, $380~{\rm nm}$ 以下の紫外光を吸収しないと機能を発現せず,自然光の約 3% のエネルギーしか利用できない。近年,光エネルギーを有効に利用するために, ${\rm TiO_2}$ に特殊な処理をしたものや,他の金属酸化物・窒化物など,可視光照射下でも機能を発現する光触媒が開発されている $^{(3)}$ 。

光触媒表面に VOC を多く接触させる方法として,マイクロ化学チップを応用することができる。マイクロ化学チップは μm オーダーの幅と深さからなるチャネルを持ち,微小空間の特性を生かした反応場として近年注目を集めている⁽⁴⁾。その代表的な特徴として,比界面積(単位体積あたりの各相間の接触面積)が大きいことがあり,接触確率と表面積の大きさが反応効率に影響する光触媒反応に有効であると考えられる。

本研究では,可視光応答型光触媒とマイクロ化学チップを組み合わせた VOC 分解処理デバイスを試作し,平板状の光触媒薄膜を用いた参照反応系の場合と分解反応効率を比較して,新規デバイスの可能性を検討する。

2. 実験方法

用いた可視光応答型光触媒(住友チタニウム製)は約 550 nm までの可視光領域に吸収を有している。(図1)

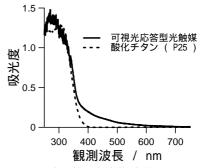


図 1 .可視光応答型光触媒(直線)と TiO₂(P25: 点線)の吸収スペクトル.

光触媒をポリエチレングリコール中に分散させ,ガラス基板に塗布した。その後,適当な温度で焼付け,ポリエチレングリコールを除去し,ガラス基板上に薄膜状に光触媒を担持した。これを参照反応系用の光触媒薄膜とする。

マイクロ化学チップ(マイクロ化学技研製: ICC-DI05) は, 溝幅 100 μ m, 溝深さ 40 μ m, 長さ 60 mm の溝を 2 本有

^{*} 材料グループ

するものを用いた。カバーガラスに光触媒薄膜を担持し,チップホルダー(マイクロ化学技研製:ICH-05)でマイクロ化学チップとカバーガラスを固定し,流路内で光触媒と流路を流れる VOC が接触するようにした。これをマイクロ化学チップ系デバイスとする。

VOC はアセトアルデヒド (CH₃CHO , 特級:関東化学製) を対象試料とし , 測定の初期濃度は約 1000 ppm である。照射光はキセノンランプを光源とし , 光学フィルター (L-39: シグマ光機製) と熱フィルター (シグマ光機製) を用いて , 紫外光と赤外光をカットした可視光のみの光である。

図 2 のような閉鎖循環型の装置を作製し,反応系内の VOC 濃度と分解生成物の二酸化炭素 (CO_2) 生成量を,赤外線分光分析装置 (FT-IR) を用いて測定した。

3. 結果と考察

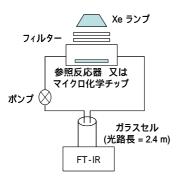


図2.閉鎖循環型反応評価装置図.

測定結果を図3に示す。光照射することで初めて CO_2 の 発生が見られることから、光触媒反応によって CH_3CHO が酸化されていることがわかる。(下式参照)

$$CH_3CHO \xrightarrow{O_2} \cdots \xrightarrow{O_2} CO_2 + H_2O$$

 CH_3CHO は光照射の有無にかかわらず減少している。これは光触媒や反応装置内への吸着による減少と考えられる。そのため,分解反応効率の評価は CO_2 の発生量を比較することで行う。

参照反応系,マイクロ化学チップ系のいずれも,時間の経過にともなって反応効率が低下し, CO_2 濃度が一定になる。VOC の光触媒による分解反応は,光照射によって光触媒表面に生成する活性種とVOC が接触することによって起こる。時間の経過につれて,この接触が阻害されるために反応効率の低下が起こっていると考えられる。阻害要因としては,分解反応によって生成する水 (H_2O) の吸着や,VOC が未反応のまま吸着し,飽和してしまうことが推定される。

参照反応系とマイクロ化学チップ系での反応効率の比較のために,反応効率の低下の影響が小さい,観測初期(0~5 min)に注目する。この時間領域では, CO_2 の生成量は時間に比例するので,最小二乗法によって直線で近似する。この直線の傾きはそれぞれの系の分解反応効率に相当する。参照反応系において光触媒薄膜の光照射されている面積($25~\text{mm} \times 50~\text{mm}$)と,マイクロ化学チップ系での光照射

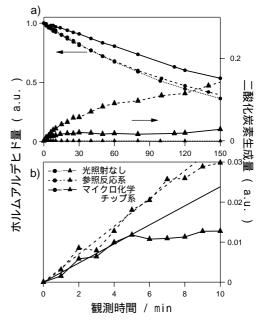


図3.(a) 照射なし(点線),参照反応系(破線),マイクロ化学チップ系(直線)における CH₃CHO()と CO₂()の濃度変化.(b) 測定開始後 10 分までの拡大図.直線の傾きは初期分解反応効率に相当する.

されている流路の面積 (100 µ m x 50 mm x 2 本)を考慮し, 単位光照射面積当たりの分解反応効率を求めると,マイク 口化学チップ系の反応効率は参照反応系の約 100 倍となった。

4. まとめ

本研究の結果から,光触媒とマイクロ化学チップを利用した VOC 分解デバイスには大きな可能性があるといえる。しかし,実用化のために,時間経過にともなう反応効率の低下対策,反応効率の最適化のための光触媒薄膜作成条件やマイクロ化学チップの流路サイズの検討,大量処理のためのナンバリングアップの検討等,数多くの課題がある。

謝辞

本研究を遂行するにあたり,可視光応答型光触媒を提供 していただいた,住友チタニウム株式会社に深く御礼申し 上げます。

本研究は、(独)科学技術振興機構・地域結集型研究開発 プログラム「都市の安全・安心を支える環境浄化技術開発」 にて行った。

(平成19年7月11日受付,平成19年8月10日再受付)

文 献

- (1) 長谷川敬洋:「VOC 排出抑制対策の動向」,におい・かおり環境学会 誌, Vol.35, No.3 pp.126-128 (2004).
- (2) 橋本和仁・大谷文章・工藤昭彦:「光触媒 基礎・材料開発・応用」,エヌティーエス(2005).
- (3) 多賀康訓:「可視光応答型光触媒-材料設計から実用化までのすべて-」,シーエムシー出版(2005).
- (4) 北森武彦・庄司習一・馬場嘉信・藤田博之:「マイクロ化学チップの 技術と応用」, 丸善(2004).