

技 術 論 文

高活性光触媒材料の開発 Development of High Active Photocatalyst



技術開発センター
事業化開発室 課長
博士(工学) 裴 銀榮
Eunyoung Bae

技術開発センター
事業化開発室 室長
樋口 友彦
Tomohiko Higuchi

技術開発センター
副センター長
博士(工学) 姜 孝京
Hyo-Gyoung Kang

技術開発センター
事業化開発室 主任
杉野 佑太
Yuta Sugino

要 旨

当社は、高速フレイム溶射法によって光触媒(TiO₂)の成膜技術を確立して以来、光触媒抗菌タイルや空気浄化装置など様々な光触媒機能を付与した製品を開発してきた。溶射された光触媒コーティングは高い有機物分解効果と殺菌効果を示すことがこれまでの報告で知られており、今後の新たな光触媒関連製品の開発への応用が期待できる。光触媒製品の性能は光触媒材料の性能に依存するため、新規高性能光触媒材料の開発を行うことで光触媒商品全般の性能向上を目指した。

本報では、新規光触媒材料とその材料を溶射したアルミ繊維フィルターの光触媒活性を平板流通式方法で評価した。その結果、新規光触媒材料は従来の紫外光型と可視光型光触媒材料と比較して、高活性を持つことが分かった。新材料の光触媒特性としてアセトアルデヒド除去特性について述べる。

Synopsis:

FUJICO has developed various photocatalyst (TiO₂) products, such as antibacterial tile and air purifier, since we had established the deposition technology of photocatalyst by a high-speed flame spraying method. TiO₂ coating by thermal spraying showed organic material decomposition and sterilization effect. Therefore, it is expected application to the development of the new photocatalyst related product. And we aimed for a performance enhancement of the overall photocatalyst product by developing new high efficiency photocatalyst materials.

In this study, the photocatalytic activity of new photocatalyst is evaluated by a flow type method. As a result, we had succeeded in the development of a new type of photocatalyst, therefore, the new developed photocatalyst had high activity in comparison with conventional photocatalyst. The relationship between the properties and the photocatalytic activity of with UV and visible light was also discussed for new photocatalyst powders.

1. 緒言

酸化チタンには光が当たることにより、水分や酸素等から酸化力の強いフリーラジカルを発生させる光触媒

作用がある。その光触媒作用を利用して水や空気中の有害物質が分解できるため、水処理や空気浄化、抗菌、脱臭分野に利用されている。

当社は、高速フレイム溶射法によって光触媒(TiO₂)皮膜を成膜する低温高速溶射技術を確立して以来、空気清浄機(商品名：MaSSC クリーン)や抗菌タイル(商品名：MaSSC シールドタイル)など、様々な光触媒製品を商品化してきた。¹⁾⁻⁵⁾

従来から、光触媒空気清浄機は分解負荷が大きい環境で、中間生成物が発生し、独特な匂いが感じられ、光触媒材料の性能向上が要求されている。また、低照度(50 ~ 150 lx)条件に対しても光触媒活用の期待が高まっていることから、それらを解決する十分な光触媒性能を有する新規材料の開発が強く求められている。

そこで、紫外光はもちろん太陽光や蛍光灯を始めとした可視光でも光触媒性能を発現する新しい光触媒材料の開発を実施した。光触媒材料の効果確認や性能は、日本工業規格 JIS R 1701-2 : 2016 「ファインセラミックス—光触媒材料の空気浄化性能試験方法—第2部：アセトアルデヒドの除去性能」を基にして評価した。この JIS 規格は、密閉空間内における流通式の試験方法であり、光触媒材料のアセトアルデヒドの除去性能を知る上では、有効な評価方法である。

本報では、高い触媒活性を有する酸化チタン粉末を開発し、粉末単体の性能試験及びこの粉末を溶射によってコーティングしたアルミ繊維フィルターの性能試験を行った。既存の光触媒材料の分解性能を向上させると共に、低照度における光触媒活性による分解性能について検討を行った。

2. 実験評価

2.1 材料

使用した材料を Table 1 に示す。PC-A~PC-C は開発した新規光触媒の材料で、PC-D は紫外光型光触媒の従来品、PC-E は可視光型光触媒の従来品を表示した。PC-A、PC-D についてはゼオライト粉末と複合化した材料である。

Table 1 Properties of TiO₂ sample catalysts

Catalyst	TiO ₂ type	Surface area(m ² /g)	Appearance
PC-A ^{a)}	Rutile	61	Pale yellow powder
PC-B ^{a)}	Rutile	41.8	Pale yellow powder
PC-C ^{a)}	Rutile	34.6	Pale yellow powder
PC-D ^{b)}	Anatase	90	White powder
PC-E ^{c)}	Rutile	41.8	Pale yellow powder

a) Developed material, b) Conventional material of UV light, and c) Conventional material of visible light

2.2 材料の試験片

すりガラスを約 100mm × 約 50mm × 約 2mm にカットしたものを基板とし、光触媒粉体 0.2g を少量の蒸留水に分散させ、ガラス基板上に塗布し、乾燥させた平面状試験片を作製した。

光触媒フィルターは当社独自に空気青樹機用として開発したアルミ繊維フィルターに酸化チタンを溶射して作製した。

2.3 評価方法

日本工業規格 JIS R1701 に規定される方法に基づき光触媒の性能の評価を行った。Fig. 1 に評価装置の概略を示す。試験容器は、JIS 法に規定されている装置を用いた。試験片は長さ 約 100 mm、幅 約 50 mm、光源は紫外線蛍光灯(波長 365 nm)で、試験片面での放射照度が 10 W/m² となるように準備し、25 °C の環境下、反応ガスの濃度変化量を測定する。可視光 LED ランプ(波長 415 nm)は試験片面での放射照度 20 W/m² (低照度：10 W/m²) となるように準備した。反応ガスはアセトアルデヒドとし、濃度は 10 ppm とした。アセトアルデヒドは標準ガス(濃度：1000 ppm、ボンベ充填圧力：9.87 MPa、N₂ バランス)を使用した。容量 50L のテドラバッグを用いて空気と混合して濃度 100 ppm のアセトアルデヒドガスを調整し、平衡状態となるまで放置し、希薄濃度で長時間維持供給できるようにした。このようにして作製したガスはエアポンプを用いて供給した。このガスとは別途作製した湿潤空気を 100 ppm ガスと混合し、試験装置に一過性で流速 1L/min で供給した。供給されたアセトアルデヒド濃度が 10 ppm、相対湿度が 50 % となり、安定していることを確認後、紫外線(又は LED ランプ)を所定時間照射した。湿潤空気はエアボンベから供給される空気の一部をバブリングさせて湿度を制御することにより作製した。アセトアルデヒドガスの濃度変化は検知管(株)ガステック気体検知管 No. 92L で、CO₂ の濃度変化は NDIR センサ(非分散型赤外線吸収法)によって確認した。

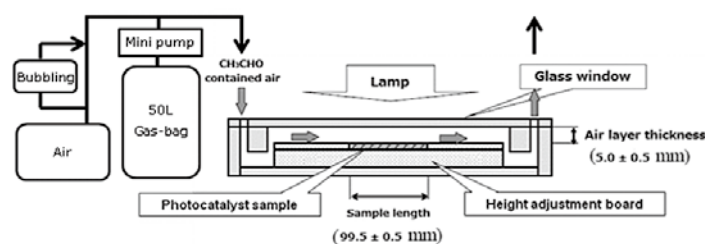


Fig.1 An illustration of the experimental setup for photocatalytic decomposition of CH₃CHO using a flow type reactor under UV or visible light irradiation

3. 結果と考察

3.1 紫外光照射下における光触媒活性

ガラス基板上に塗布した光触媒材料とアルミ繊維フィルターに溶射コーティングした光触媒材料でのアセトアルデヒドの分解性能評価試験の結果を Fig.2 と Fig.3 に示す。Fig.2 より、新しく開発した光触媒は従来材(PC-D)より約2倍の高い分解性能が確認

できた。アセトアルデヒドの分解性能は従来材光触媒 PC-D を含めて、4 種類の光触媒中で PC-C が一番高い性能を得られた。CO₂ 生成量では PC-A が最も高い性能を示した。

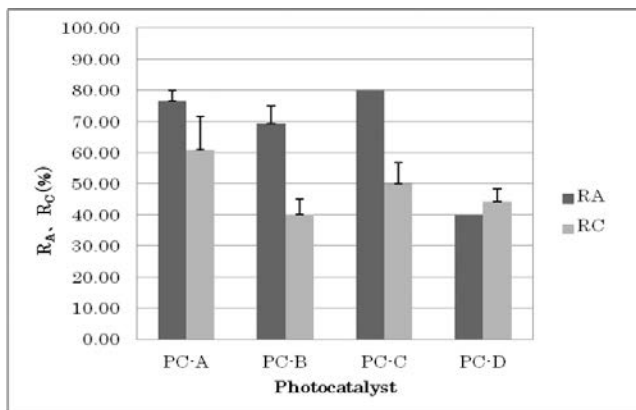


Fig. 2 Degradation of CH₃CHO and production of CO₂ on various catalysts under black light illumination.

R_A : Removal of CH₃CHO, R_C : CO₂ conversion

光触媒材料を溶射コーティングしたアルミ繊維フィルターのアセトアルデヒドの分解試験結果 (Fig. 3)、ガラス基板上に塗布した材料の分解性能面での差はないが、PC-A 材の方が PC-C 材より高い分解能力が確認できた。この結果から、溶射による熱及び衝撃が加わっても光触媒の性能は維持されることが確認できた。

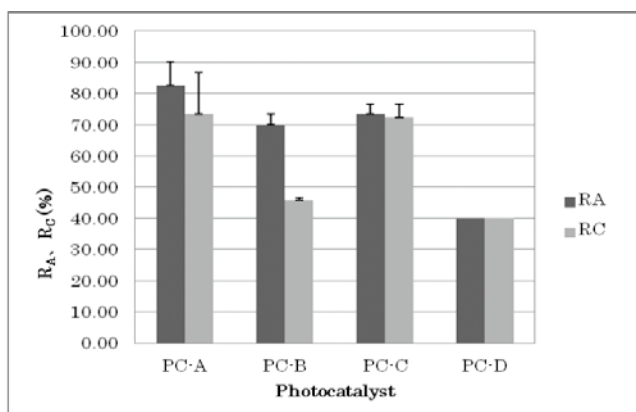


Fig. 3 Degradation of CH₃CHO and production of CO₂ on the photocatalyst coated aluminum filter under black light illumination. R_A : Removal of CH₃CHO, R_C : CO₂ conversion

3.2 可視光照射下における光触媒活性

今回新しく開発した光触媒を用いて可視光照射下における光触媒活性の評価を行った。ガラス基板上に塗布した光触媒材のアセトアルデヒドガス分解試験結果を Fig. 4 に示す。従来品の可視光型光触媒材料 (PC-E) より開発品が 3 倍ほど高い分解性能を示すことが分かった。3 種類の新規開発品の光触媒は全て、可視光照射下 (415 nm LED 2mW/cm²) の条件に対して高い分解

特性を示すことが確認された。CO₂ 生成量は PC-A 材の方が最も高い光触媒活性を示した。

Fig. 4 の結果から、3 種類の光触媒材がほぼ同等のアセトアルデヒド分解性能を示したため、光強度を落として (415 nm LED 1mW/cm²) 光触媒性能を比較した。その結果を Fig. 5 に示す。低照度 (光強度) の影響により 3 種類すべてアセトアルデヒドの分解性能は低下しているが、そのなかでも PC-A 材の方が最も高い傾向を示した。

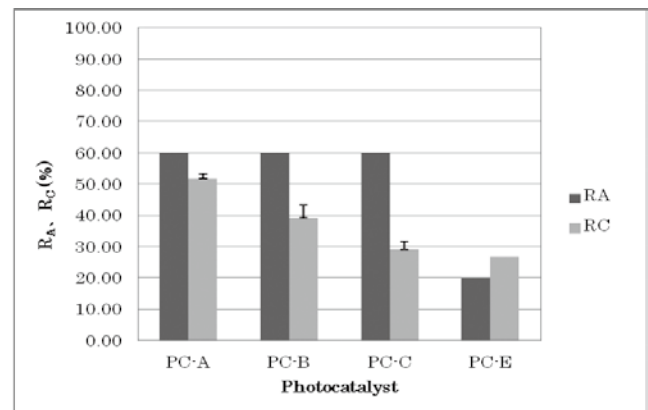


Fig. 4 Degradation of CH₃CHO and production of CO₂ on various catalysts under visible light illumination. R_A : Removal of CH₃CHO, R_C : CO₂ conversion, Light source : 415 nm LED 2mW/cm²

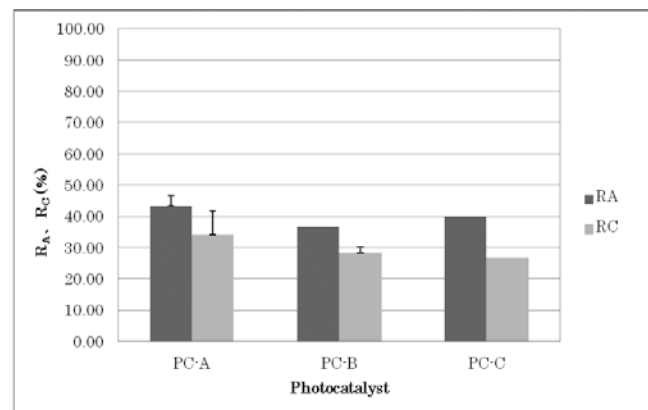


Fig. 5 Degradation of CH₃CHO and production of CO₂ on various catalysts under visible light illumination. R_A : Removal of CH₃CHO, R_C : CO₂ conversion, Light source : 415 nm LED 1mW/cm²

3.3 分解性能に及ぼすゼオライト添加の影響

大きな比表面積を持つゼオライト多孔質体と光触媒を複合化することにより、気相中の希薄な有機物を高効率に吸着、分解することが期待できる。ゼオライトを添加し、複合化した光触媒 (PC-A 材と PC-D 材) の分解特性について調べた。

ゼオライトの添加有無による紫外線でのアセトアルデヒドの分解試験結果を Fig. 6 に示す。光触媒材のみよりゼオライトと複合化した光触媒材のアセトアルデ

ヒドの除去率は向上する結果から (PC-D の場合 1.5 倍向上)、ゼオライトの添加による効果が確認された。PC-A 材の場合、低照度 (0.5 mW/cm^2) での分解試験を行った結果、アセトアルデヒドの除去率は 1.2 倍に向上することが分かった (データ未掲載)。

ゼオライトが低濃度のアセトアルデヒドを高効率に吸着し、高い光触媒活性を示したものと考えられる。有機物の吸着濃縮に優れたゼオライト吸着材と光触媒の複合化によって、光触媒分解活性が向上し、かつ、吸着材の性能が長時間継続することが期待できる。そして、今回試験対象のすべての光触媒材で性能向上が確認できた。

ゼオライトと複合化した光触媒をアルミ繊維フィルターに溶射コーティングして、アセトアルデヒド分解特性を調査した結果 (Fig. 7)、ガラス基板上に塗布した分解性能と同様の結果が得られた。これらの材料はすべて溶射による性能変化が無かったので、MaSSC クリーンを含む様々な分野での応用が期待される。

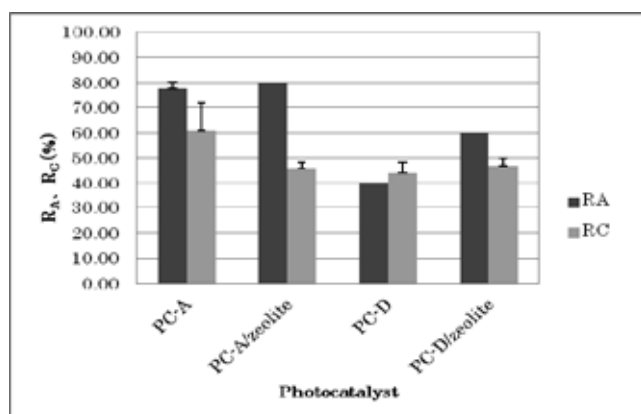


Fig.6 Degradation of CH_3CHO and production of CO_2 on the zeolite-supported TiO_2 photocatalyst under black light illumination. R_A : Removal of CH_3CHO , R_C : CO_2 conversion

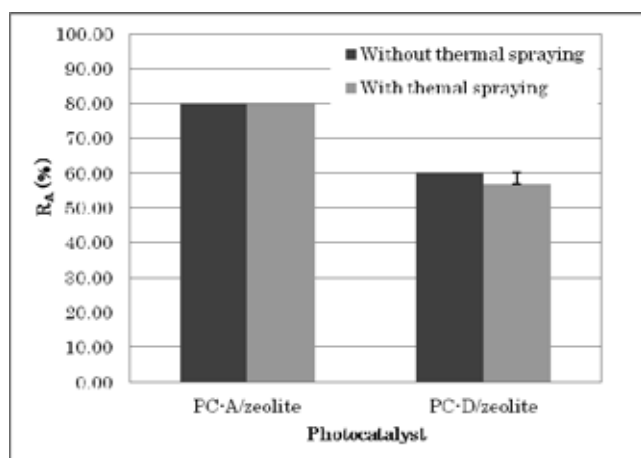


Fig.7 Removal percentage of CH_3CHO on the zeolite-supported TiO_2 photocatalyst with or without thermal spraying under black light illumination. R_A : Removal of CH_3CHO

4. まとめ

今回新しく開発した光触媒材料のアセトアルデヒド除去特性について評価した結果、以下の結論が得られた。

- 1) 紫外光型光触媒材料は、ガラス基板とアルミ繊維フィルターにコーティングしたものを光触媒活性について評価した結果、従来使用した材料と比べて新開発の3種類の光触媒材料は非常に高い光触媒分解活性を示した。その中で、PC-A材の分解能力がもっとも高いことが確認でき、従来の光触媒材料より約2倍以上の分解活性を持っていることが確認できた。
- 2) 可視光型光触媒材料は、紫外光型光触媒材料の結果と同様に従来使用した材料より新規開発した3種類の光触媒材料の方が高い分解活性を發揮した。その中でも、PC-A材の分解能力がもっとも高いことが確認でき、従来光触媒材料と比較して約3倍以上の分解活性を示した。
- 3) ゼオライトを添加した光触媒複合材料は、従来の紫外光型光触媒材料に比べて分解活性が約1.5倍以上高いことが確認できた。PC-A材の光触媒についてもゼオライトを添加した光触媒複合材料の性能は約1.2倍以上高い結果を示した。

現在、空気清浄機を含めた当社の光触媒関連の製品を対象にPC-A材の応用を行っており、更なる光触媒材料の性能向上によって、製品性能を向上させ、他社品との完全差別化及び応用分野拡大を行っていく。

参考文献

- 1) 樋口友彦, 原賀久人, 吉永宏, 梅田陽平, 山崎健之: フジコー技報 17 (2009) 49
- 2) 樋口友彦, 原賀久人, 吉永宏, 梅田陽平: フジコー技報 16 (2008) 54
- 3) 樋口友彦, 原賀久人: フジコー技報 15 (2007) 68
- 4) 樋口友彦, 原賀久人, 吉永宏, 裴銀榮, 山本清司: フジコー技報 19 (2011) 49
- 5) 焼山なつみ, 山本清司, 裴銀榮, 樋口友彦: フジコー技報 23 (2015) 31