可視光応答型光触媒を利用した気体の分解除去に関するLED照射条件の検討

平成27年　3月

小山　厚子

目次

第 1 章　序論・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・3
参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・8

第 2 章　二酸化チタンに対する紫外線 LED 照射の影響 ・・・・・・・・・・9
2.1　緒言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・9
2.2　実験方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・9
2.2.1　試料の作成・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・9
2.2.2　粉末試料による光触媒性能評価・・・・・・・・・・・・・・・・・9
2.2.3　実験装置に使用した紫外線 LED・・・・・・・・・・・・・・・・10
2.2.4　実験操作・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・12
2.3　結果と考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・14
2.3.1　作成した粉末試料の評価・・・・・・・・・・・・・・・・・・・14
2.3.2　600℃の顆粒 TiO_2 を使用した紫外線 LED パルス照射効果・・・15
2.3.3　アセトアルデヒド除去の分解モデル・・・・・・・・・・・・・・16
2.3.4　800℃の顆粒 TiO_2 を使用し、超音波振動を付与した場合の除去効率・・・17
2.3.5　低濃度ホルムアルデヒドに対する紫外線 LED パルス照射効果・ 18
2.4　結論・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・20
参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・21

第 3 章　可視光応答型光触媒の作製と可視光 LED 照射時のトルエンの活性特性・・・22
3.1　緒言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・22
3.2　実験方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・23
3.2.1　可視光応答型光触媒の作成・・・・・・・・・・・・・・・・・・23
3.2.2　トルエンに関する基本的事項・・・・・・・・・・・・・・・・・23
3.2.2.1 物理学的性状・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・23
3.2.2.2 PRTR によるトルエンの届出状況・・・・・・・・・・・・・・・24
3.2.3　実験操作・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・27
3.2.4　使用した可視光 LED・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・28
3.2.5　悪臭ガスの測定方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・30

3.2.6　トルエンの検量線の作成方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・30
3.3　結果と考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・31
3.3.1　100ppm トルエンの活性特性（LED 連続照射）・・・・・・・・31
3.3.2　7ppm～15ppm トルエンの活性特性（LED パルス照射）・・・・32
3.3.3　2ppm トルエンの活性特性（LED 連続照射と LED パルス照射）34
3.4　結論・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・37
参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・38

第 4 章　可視光 LED 照射時のアセトアルデヒドの活性特性・・・・・・・39
4.1　アセトアルデヒドに関する基本的事項・・・・・・・・・・・・・39
4.1.1　物理学的性状・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・39
4.1.2　アセトアルデヒドの環境中の濃度について・・・・・・・・・・39
4.2　実験方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・39
4.2.1　アセトアルデヒドの検量線の作成方法・・・・・・・・・・・・39
4.3　結果と考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・41
4.3.1　アセトアルデヒドの活性特性（緑色 LED 照射）・・・・・・・・41
4.3.2　アセトアルデヒドの活性特性（青色 LED 照射）・・・・・・・・42
4.4　結論・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・42
参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・43

第 5 章　市販品に可視光 LED 照射を行った場合のアセトアルデヒドの活性特性・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・44
5.1　実験方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・44
5.2　結果と考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・44
5.2.1　47ppm アセトアルデヒドの活性特性（青色 LED 連続照射）・・44
5.2.2　42ppm アセトアルデヒドの活性特性（青色 LED パルス照射）・46
5.2.3　72ppm アセトアルデヒドの活性特性（青色 LED 連続照射）・・47
5.3　結論・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・48
参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・48

第 6 章　結言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・49

謝辞・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・51

第 1 章

序論

酸化チタン（TiO_2）は、白色の無機化合物で、無害かつ安定で、屈折率、誘電率、絶縁抵抗が極めて大きいという特徴がある。また、光照射により表面上の有機物を分解する作用や、超親水性作用を持つ触媒として、知られている[1)]。ルチル、アナターゼ、ブルッカイトの 3 種の結晶系があり、熱力学的にはルチルが全温度領域で安定相、他は準安定相である。すなわち、酸化チタンは高温にするとすべてルチル型の結晶となる。ブルッカイトは他に比べて不安定であり、純粋な結晶を合成するのは難しい。塗料中の顔料として広く用いられているのはルチルで、光触媒としてはアナターゼが主として用いられている[2)]。一般にルチルに比べアナターゼの方が高活性である。活性が異なる原因の一つにバンド構造の違いが考えられる。アナターゼのバンドギャップは 3.2eV で伝導帯のエネルギーがルチル（バンドギャップは 3.0eV）よりも 0.2eV 上（負側）に広がっている[3)]。この差に由来する還元、とくに酸素の還元がアナターゼの方がルチルより生じやすいことがアナターゼの光触媒活性が高い原因だと見なす傾向がある。また一般にアナターゼの方がルチルより粒径が小さいので、反応物質と接触する比表面積が大きいことも高活性の一因かもしれない。あるいは次に述べる表面の不飽和結合が多くできること、すなわち 4 配位や 5 配位の Ti_4^+ が表面に多くできる構造がアナターゼの高活性に影響している可能性も高い。しかし、純度や表面積がほとんど同じアナターゼでも、作製手法で活性が異なる場合が多く、その他の要因、例えば結晶の格子欠陥、特に表面付近の微量の欠陥の存在などが電荷分離効率に大きく影響する可能性があり、反応の種類によりルチルやアナターゼの活性が異なることも考慮する必要がある[4)]。また、光触媒による有機物の一般的な分解過程を Fig.1 に示す。

(a) 光励起過程酸化

① チタンに光が吸収されることにより伝導帯電子および価電子帯正孔が生じる。この過程は、光の吸収速度のみに依存する。

(b) 還元過程

② 伝導帯電子が吸着分子を還元する。

③ 伝導帯電子が酸化チタン表面に捕捉され、捕捉電子となる。

④ 捕捉電子が吸着分子を還元する。

(c) 酸化過程

⑤ 価電子帯正孔が吸着分子を酸化する。
⑥ 価電子帯正孔が酸化チタン表面に捕捉され捕捉正孔となる。
⑦ 捕捉正孔が吸着分子を酸化する。

(d) 再結合過程

⑧ 伝導帯電子が価電子帯正孔と再結合する。
⑨ 伝導帯電子が捕捉正孔と再結合する。
⑩ 捕捉電子が価電子帯正孔と再結合する。
⑪ 捕捉電子が捕捉正孔と再結合する。

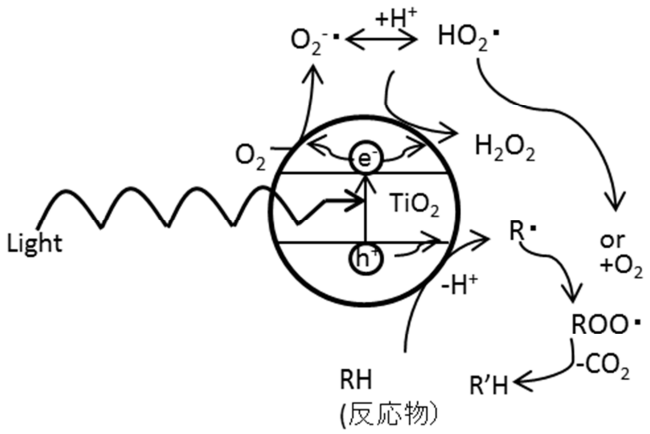
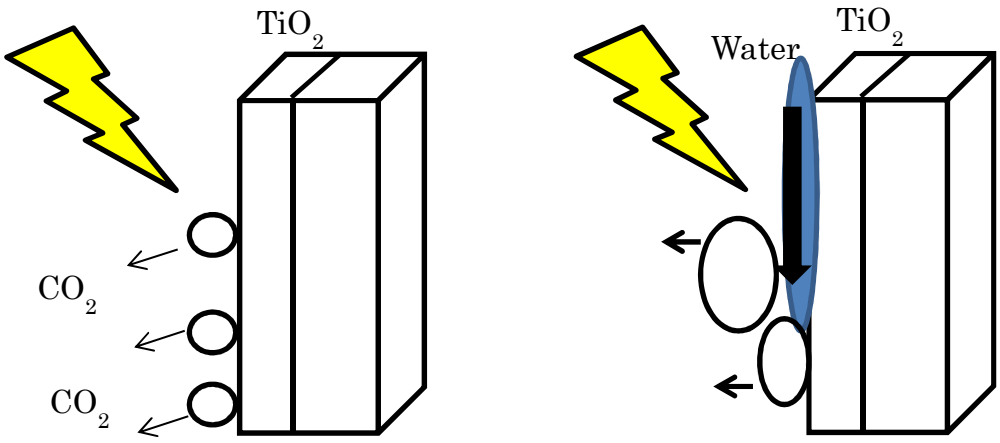


Fig.1　Decomposition common organic Photocatalytic.[5)]

チタンに光が吸収されることにより伝導帯電子（e^-）及び価電子帯正孔（h^+）が生じる光励起過程酸化から、還元過程、酸化過程、再結合過程となる[6)]。一般に多くの反応経路を経るので、低分子や無機物以外では反応機構はかなり複雑になる。

酸化チタンが光を吸収したときには、もう一つの現象である、水に非常になじみやすくなる超親水化が生じる。一般的に多くの材料では表面に水を落とすと水滴が付くが酸化チタンをコーティングした材料に光を当てると水は水滴にならずに、ほぼ完全に一様な膜として広がる。このため油汚れなどが付着しても水をかけるだけで、汚れの下に水がしみ込んで汚れを浮かせ、簡単に水で洗い流すことができる（Fig.2）。また、水滴ができないことから、曇らないガラスや鏡としても応用も可能となる。既に車のサイドミラーや窓ガラス等に応用さ

れ、雨の日でも水滴が付かずきれいな状態を保つことができる技術として利用されるようになっている[7]。



a) The oil dirt which gradually comes lets you dismantle it with a strong oxidation power.

b) When the bad oil dirt takes water, it can be eliminated by a super hydrophilic effect.

Fig.2 Self-cleaning effect using two major characteristics of the titanium oxide photocatalyst[7].

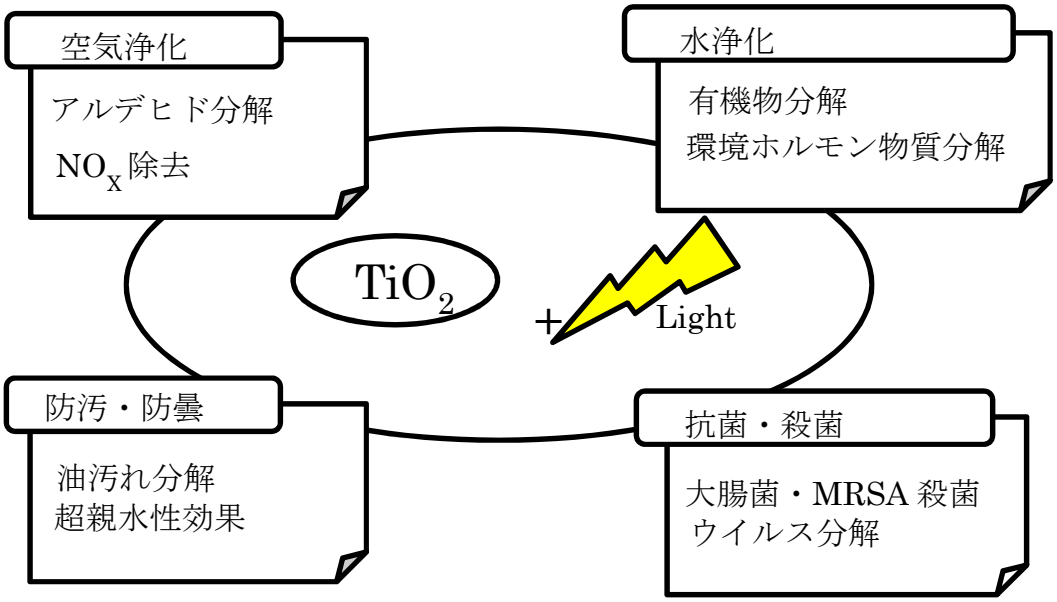


Fig.3 Basic field of the photocatalyst[7].

現在では、Fig.3 に示すように光触媒の基本分野は現在のところ「空気浄化」、「水浄化」、「抗菌・殺菌」、及び「防汚・防曇（セルフクリーニング）」の 4 つに分けて考えることができる[7)]。

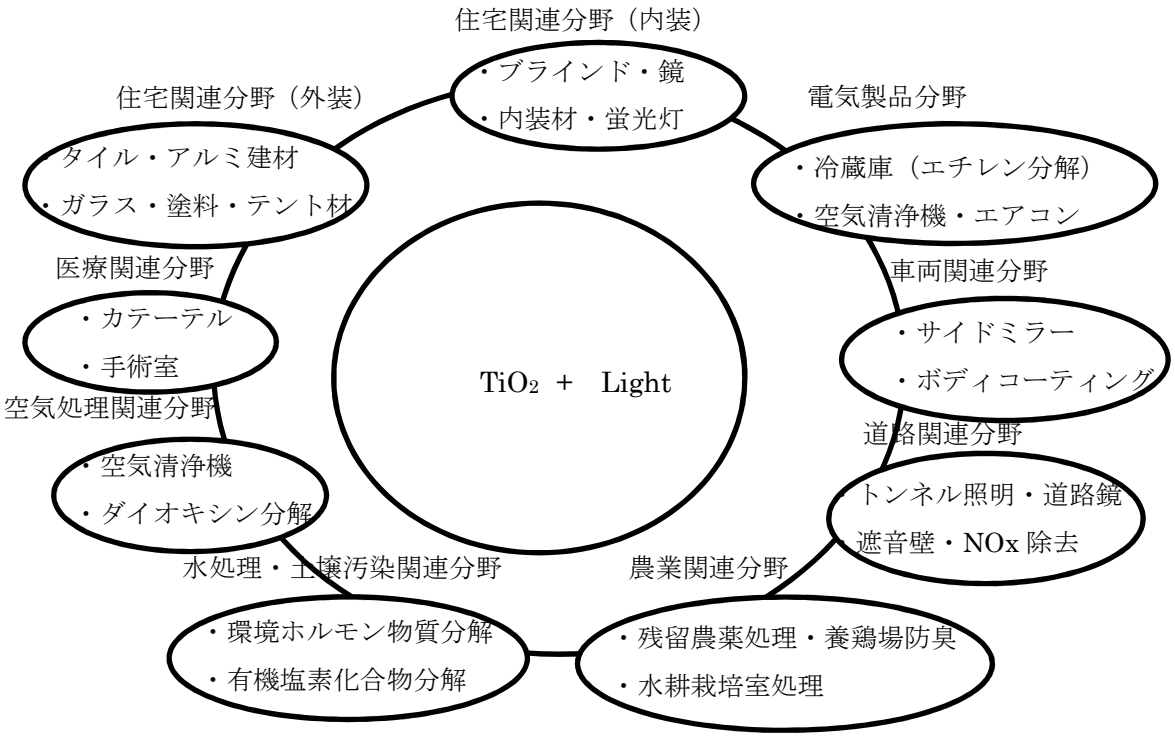


Fig.4　Main applied example of the photocatalyst[7)].

Fig.4 に光触媒の応用例を示す。住宅関連分野では、外装タイル、ガラス、塗料、テント材などの外装建材の領域で広く光触媒のセルフクリーニング効果を付与する製品開発が行われている。また、内装材では、ブラインド、鏡、蛍光灯、内装タイルなどで光触媒のセルフクリーニング効果に加えて、抗菌、脱臭の効併せ持つ製品の開発が進んでいる。

その他、電気製品、車両関連、道路関連、農業関連、水処理・土壌汚染関連、空気処理関連、医療関連など、大変広域な産業分野で光触媒を応用した製品開発が進められている。

外装材と同様に大きく市場が伸びている浄化機器分野では、空気清浄機としての応用展開が目立つ。1990 年代以降、シックハウス症候群や花粉症など、生活環境の有害物質による健康被害が問題視されるようになり、光触媒技術を応用した空気清浄機の需要が増加した。やがて、市販されるようになり家庭や、病院、ホテル、レストランなど、多種多様な場所に光触媒フィルタを組み込んだ空気清浄機が導入されるようになった。また、光触媒を組み込んだ冷蔵庫も市販されるようになっている。これらの機器は、一般的に、酸化チタンをコー

ティングした光触媒フィルタ、紫外光源、ファンを組み込んだ構造になっている。室内の有害物質や微生物などは、ファンで取り込まれて光触媒フィルタ表面に吸着し、紫外光照射による光触媒反応で酸化される。しかも、光触媒フィルタは、浄化処理の前後で変化しないため、煩雑な再生処理や交換を必要とせず、半永久的に使用できる[7]。しかし、酸化チタンは、バンドギャップが大きいため（Fig.5）、光源として利用できるのは紫外光のみであり、ブラックライトや紫外線ランプ等しか使用できなかった。そのような光源を使用した場合、装置の小型化は困難であった。太陽光からのわずかな紫外線でも、光触媒表面上では酸化分解反応は進行するものの、光の有効利用の観点では低効率である。

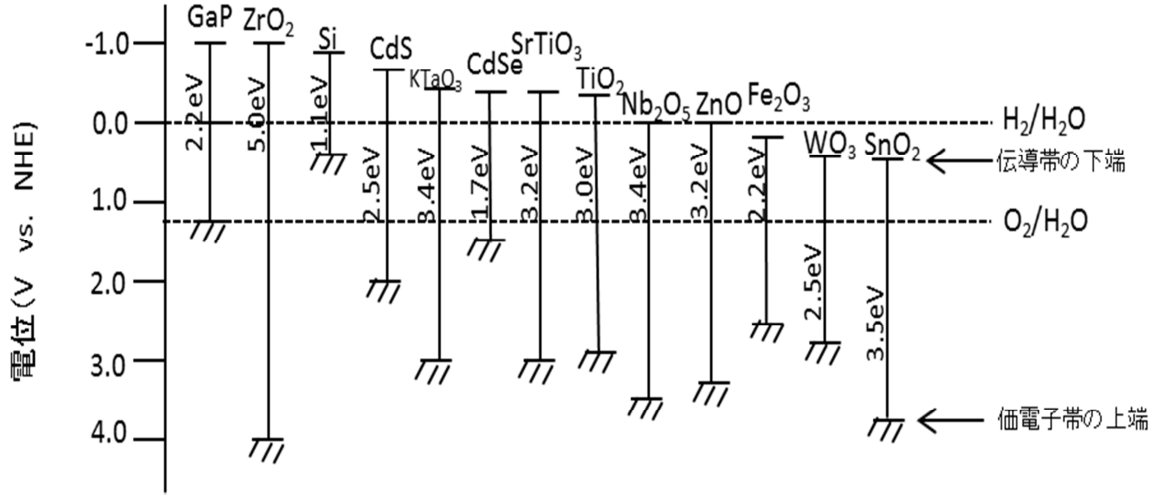


Fig.5　Energy level of the upper edge of the valance band and the bottom of the conduction band of the semiconductor. [8]

しかし近年では、LED が光触媒の光源としてよく用いられるようになった。LED は、他の光源より寿命が長く、点灯及び消灯を繰り返し行うパルス照射ができるという長所を持ち、省エネルギーが期待できる。また、素子が小型であるためコンパクト設計が可能である。しかし、LED のパルス照射を利用した研究について報告はほとんどなかった[9]。そこで、平成 14 年度より徳島県では、悪臭浄化装置の光源に LED を使用し、パルス照射と連続照射による悪臭除去率の違いについて検討した。また、超音波振動を加えた場合の除去率に及ぼす影響についても検討した。紫外線 LED と可視光 LED を使用した場合の LED 照射条件についても比較した。

参考文献

(1)　入門　光触媒、野坂芳雄・野坂篤子、東京図書株式会社、p.2、(2004)
(2)　文献(1)、p7、(2004)
(3)　L . kavan , et al.,　J.Am.Chem.Soc,118　6716（1996）
(4)　文献(1)、p.10（2004）
(5)　文献(1)、　p.89、(2004)
(6)　文献(1)、p.95-p.96、(2004)
(7)　橋本和仁、藤島昭：図解　光触媒のすべて、p.3-p.5、(2012)
(8)　橋本和仁、藤嶋昭：セラミックス，31，815（1996）
(9)　徳島県立工業技術センター研究報告、Vol.17、p.1-p.5、(2007)

第 2 章　二酸化チタンに対する紫外線 LED 照射の影響

2.1　緒言

紫外線 LED は、ブラックライトや水銀ランプ等と比較して高価であったため実験を開始した平成 14 年当時、光触媒の光源としては使用されていなかった。そのため、実験例の報告や LED の特徴の 1 つであるパルス照射を利用した報告例はほとんどなかった。LED 照射で空気浄化が可能になれば、高価ではあるものの光源の長寿命化や、素子が小型であるためコンパクト設計が可能となる。そのほか、電流の on、off を繰り返すパルス照射を行うことで省エネルギー化が期待できる。

本実験では、二酸化チタンに対して紫外線 LED を連続照射させた場合、あるいは種々の周期や照射率でパルス照射を行った場合の二酸化チタンの悪臭除去効率に及ぼす影響について検討を行った。

2.2　実験方法

2.2.1　試料の作製

二酸化チタン粉末は、光触媒活性が高いアナターゼ型である MILLENNUM 社の PC-500 を使用した。PC-500 は、水で混練することで造粒し、その後 500℃、600℃、800℃で焼成処理を行った。その他、比表面積の違いを見るために、セッコウ 10%を加え 70℃で乾燥処理を行った。

2.2.2　粉末試料による光触媒性能評価

二酸化チタンの光触媒としての性能評価は、ガスバッグ B 法に準じて実施した。ガスバック B 法とは、光触媒製品の製造、販売、研究開発を行っている企業、公益や財団法人などの学識経験者で結成されている（株）光触媒製品技術協議会で公表されている試験法の 1 つで、試験ガスの基材等への吸着が無視できない光触媒を対象としたものに適応した試験法である [1)]。ガスバッグ B 法では明反応（紫外線照射時の反応）から暗反応（紫外線を照射せずに起こった反応）を除いたアセトアルデヒドを用いているが、本実験では試料に十分ガスを吸着させた後、紫外線照射時のアセトアルデヒドの濃度変化を測定した。実験装置を Fig.6 に示す。

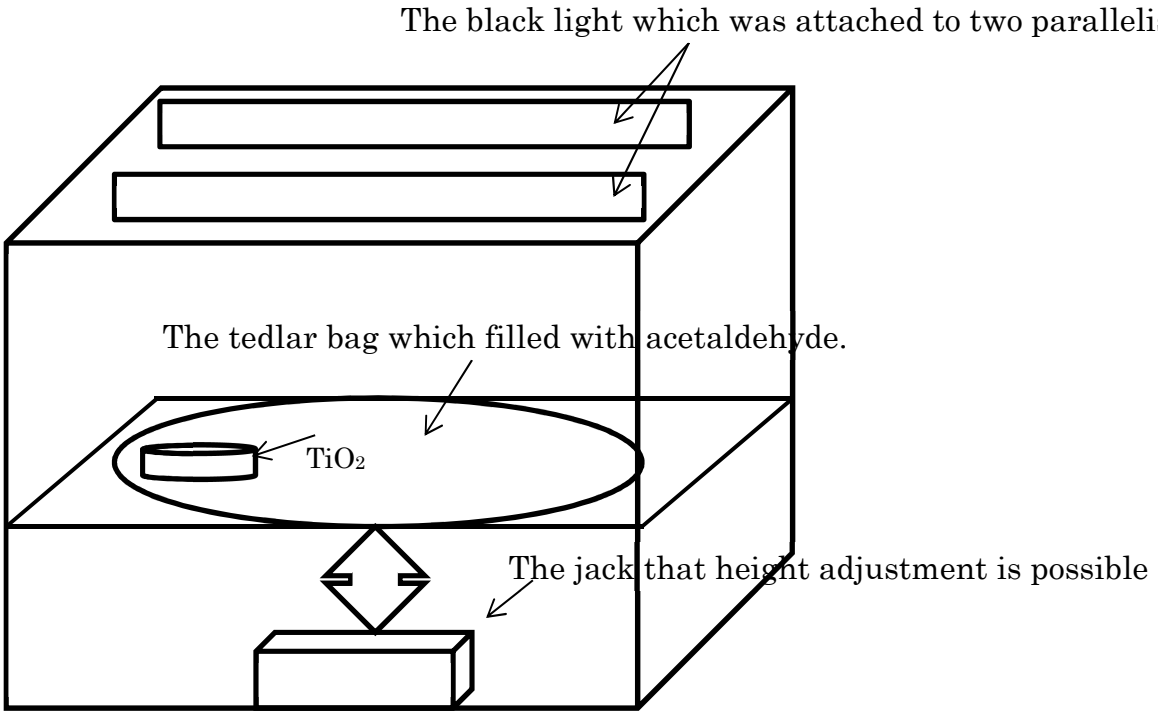


Fig.6　Experimental apparatus.

2.2.3　実験装置に使用した紫外線 LED

紫外線 LED は、日亜化学工業（株）の NSHU550 を使用した。紫外線 LED の特徴及び形状を下記に示す[2)]。

Absolute Maximum Rating　(Ta = 25℃)

Item	Symbol	Absolute Maximum Rating	Unit
DC Forward Current	I_F	15	mA
Pulse Forward Current ※	I_{FP}	30	mA
Allowable Reverse Current	I_R	85	mA
Power Dissipation	P_D	60	mW
Operating Temperature	T_{opr}	-30 ～ +85	℃
Storage Temperature	T_{stg}	-40 ～ +100	℃

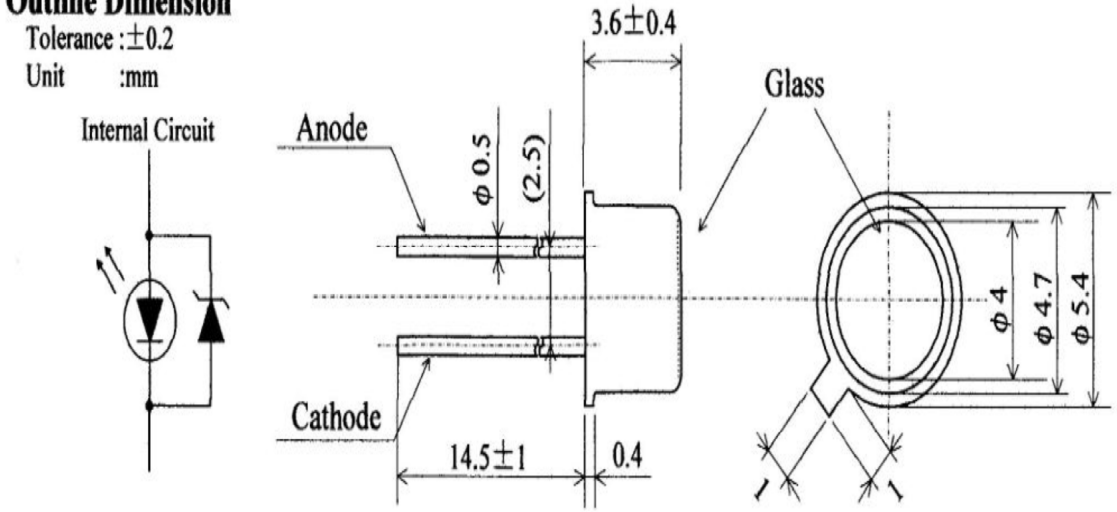
※ Pulse width Max.10ms　Duty ratio Max.1/10

Electrical·Optical Characteristics (Ta = 25℃)

Item	Symbol	Condition	Min.	Typ.	Max.	Unit
DC Forward Voltage	VF	IF=10mA	-	3.5	4.0	V
Optical Power Output	PO	IF=10mA	-	1000	-	μW
Peak Wave Length	λP	IF=10mA	-	375	-	nm
Spectrum Half Width	Δλ	IF=10mA	-	12	-	nm

Outline Dimension

Tolerance :±0.2
Unit :mm



2.4　実験操作

Fig.7 のような連続接触型浄化装置を使用した。装置の構成としては、光触媒層、ポンプ、流速測定器から成っており、その前後にテドラーバッグを取り付けた。装置の一方から所定濃度に調整した悪臭ガスをポンプで送り、浄化装置を通過したガスを他方から採取し、その濃度から除去率を算出した。浄化装置本体に設置した光触媒層に照射する紫外発光 LED は、光触媒の上下に各々6 個設置した。浄化装置内の LED には、パルス周期や duty 比を変化させながらパルス出力を制御することを可能とした。また、LED の制御装置を Fig.8 に示す。

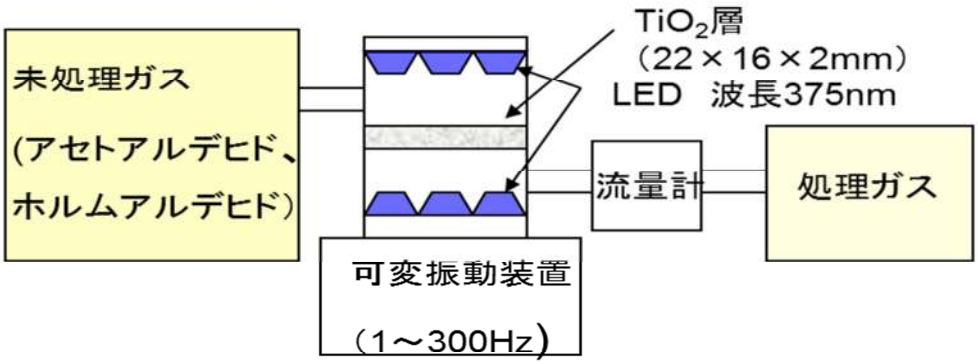


Fig.7　Experimental apparatus.

Fig.8　LED　Controller

duty 比とは、パルス周期に対する LED 照射時間の割合を表したものである（Fig.9）。例として、パルス周期 10ms、duty 比 50%であれば、1 周期中の LED 照射時間は 5ms となる。

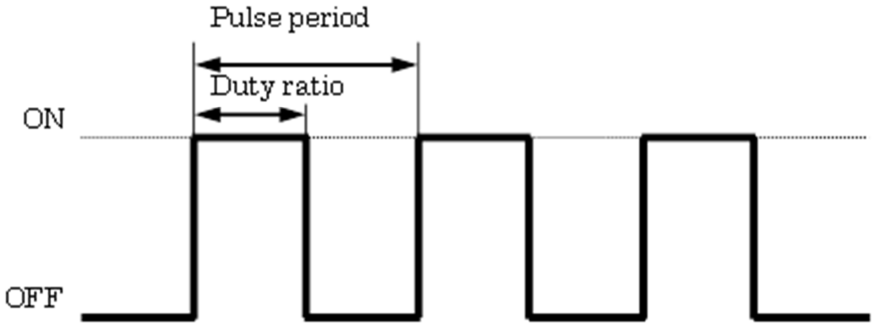


Fig.9　Schematic showing pulse output.

悪臭ガスにアセトアルデヒドを使用し、duty 比やパルス周期を変化させたときの悪臭除去率を測定した。また、悪臭ガスの濃度測定には、気体検知管を使用した。除去率は下記の式で算出した。

$$\text{除去率}(\%) = \frac{\text{照射後の濃度} - \text{初濃度}}{\text{初濃度}} \times 100$$

2.3 結果と考察

2.3.1　作成した粉末試料の評価

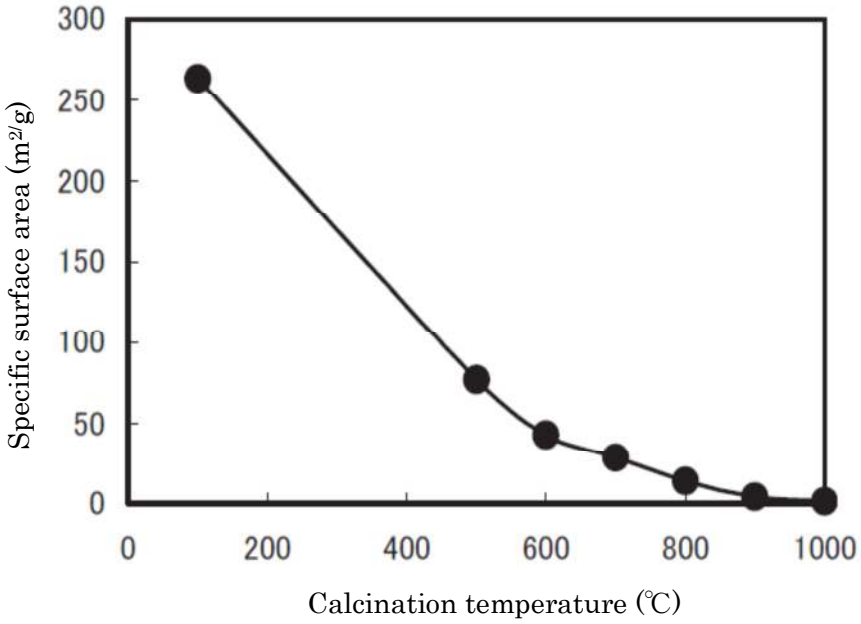


Fig. 10 Specific surface of calcinated TiO_2[3,6].

Fig. 10 に実験に用いた TiO_2 の BET 法による比表面積測定の結果を示す。比表面積は、焼成温度の増加とともに減少し、500,600,800,1000℃ではそれぞれ 77,43,14,1.4m^2/g となった[3,4,6]。

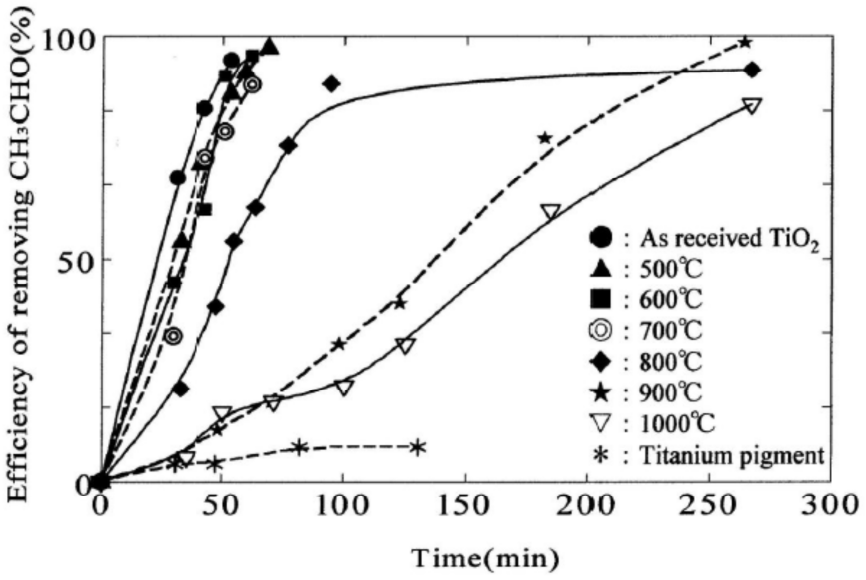


Fig.11　Decomposition ability of TiO_2 powder[3,4,6].

Fig.11 にそれらの試料を用いたアセトアルデヒドの除去率を示す[3,4,6)]。未焼成の試料から焼成 700℃の試料までの光触媒活性度には大きな違いは見られず、800℃のものから除去速度は低下した。焼成温度が 800℃以上になると光触媒性能が低下したことは、アナターゼがルチルに手にしたことに対応できる。また、吸着や分解が起こるための十分な比表面積があれば光触媒分解反応は起こるものと考えられる。

2.3.2　600℃の顆粒 TiO_2 を使用した紫外線 LED パルス照射効果

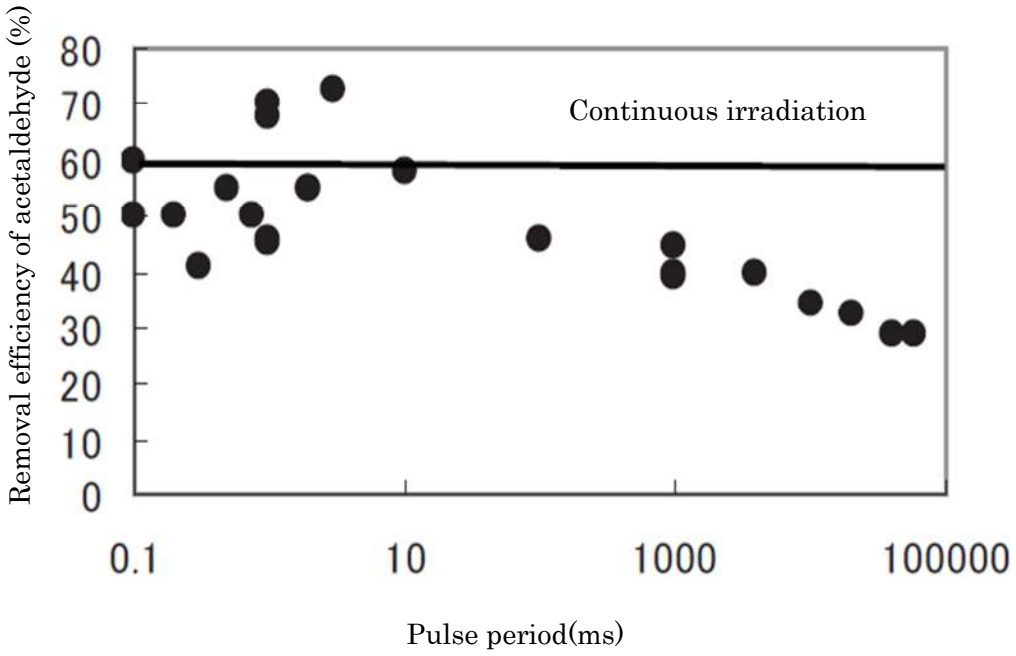


Fig.12　Removal efficiency of acetaldehyde when duty ratio is 50%[5,6)].

アセトアルデヒド 20ppm、duty 比 50%、600℃で焼成した顆粒 TiO_2 を用いて悪臭除去試験を行った（Fig.12）。連続照射で同様の実験を行った場合、除去率は 60%であった。パルス周期が 10ms より長い領域では、パルス周期を長くするに従い、除去率は 40%から連続照射の半分程度の 30%にまで減少した。しかし、パルス周期が 10ms より短い領域では除去効率は向上し連続照射と同程度か、それ以上の値を示す場合があった。

2.3.3　アセトアルデヒド除去の分解モデル

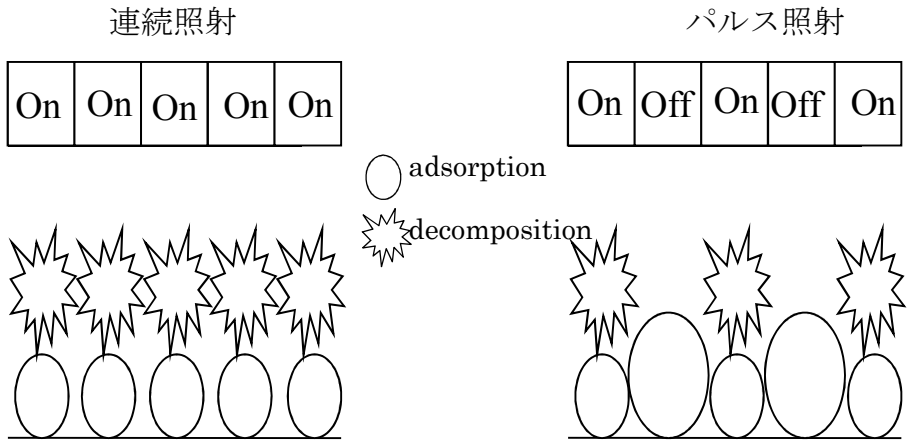


Fig.13 Decomposition and removal model of LED irradiation.

アセトアルデヒド除去のモデルを Fig.13 のように考えた。約 10ms 前後では連続照射の 1/2 となった原因は、光触媒層上の吸着が飽和になり、消灯時の吸着の効果が無くなったと考えられる。パルス周期が 1ms 前後の場合は、LED 消灯時の吸着量が点灯時の処理量より十分に大きいため、除去効率が連続点灯と同等あるいは、それ以上になったと考えられる。アセトアルデヒドの除去には、主として LED 点灯時に、触媒表面上で吸着と分解が同時に起こる。しかし、分解されたガスによって吸着がやや阻害されるものと考えられる。連続照射は、その状態が継続したものである。それに対し、LED 消灯直後の吸着量はガスの発生がないため大きいが、時間経過とともに吸着量は減少する。従って、吸着量が減少する前に速やかに再点灯すれば、消灯時に吸着したガスも同時に分解して、全体として連続点灯と同程度以上の除去率が得られるものと考えられる。またパルス周期が長くなると、消灯直後の比較的大きな吸着量に占める割合が徐々に減少すると考えられる [4,5,6]。また、紫外線照射下でのアセトアルデヒドの分解は、中間生成物としてアセトンや酢酸が報告されている [7,8,9,10]。

2.3.4　800℃顆粒 TiO_2 を使用し、超音波振動を付与した場合の除去効率

800℃の試料は、光触媒活性が低いが（Fig.11）、機械的強度は高い。機械的強度が高ければ、装置として使うのに有利である。そこで、超音波振動を付与することでアセトアルデヒドの除去率の向上を試みた。その結果を Fig.14 に示す。超音波振動器は、振動数 0~300Hz まで設定できるものを使用した。パルス周期を 10ms、振動数 180Hz、アセトアルデヒド 20ppm とし、duty 比を変化させ照射実験を行った。振動を加えることにより除去率は、振動を付与していない場合と比較して 2 倍以上向上した。また、duty 比が 20~60%の範囲で、連続照射より良好な値を示した。アセトアルデヒドと試料との接触機会が増え、反応性が著しく向上したと考えられる。今後、5ms の off タイムを取るようなプログラムを作れば、低 duty 比の照射で高除去率が期待できる装置の作製をすることも可能と考えられる [5,6]。

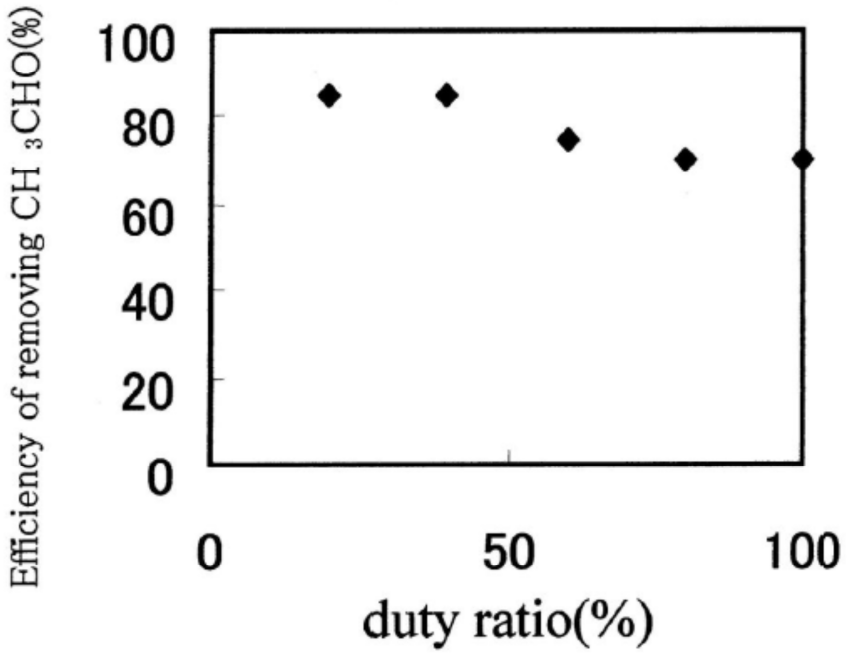


Fig.14　Efficiency of removing CH_3CHO depending on pulse period.

2.3.5　低濃度ホルムアルデヒドに対する紫外線 LED パルス照射

シックハウス症候群のような低濃度域での大気汚染が問題になっている。そこでその主成分となっているホルムアルデヒドに対する活性試験を行った。ホルムアルデヒド 0.5ppm、3ppm、4ppm に対して 70℃の乾燥 TiO_2 を使用し、200Hz の微細振動を付与し、連続照射を行った結果を Fig.15 に示す[5,6]。

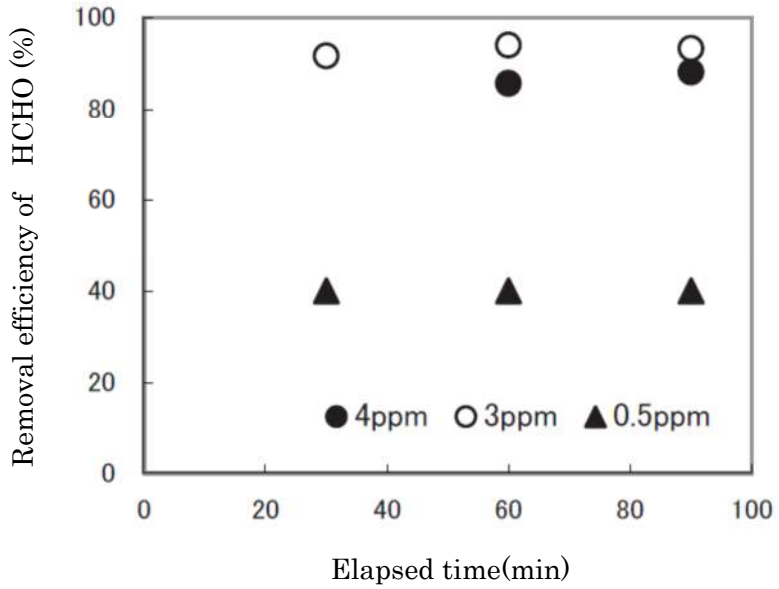


Fig.15　Removal efficiency of HCHO by processing photocatalysts.

3ppm 以上の濃度では、90%程度の除去率が得られたが、0.5ppm の場合、急激に低下した。低濃度になると、ホルムアルデヒドの除去効率が下がることが分かった。

そこで、duty 比 50%にしてパルス周期を変化させた場合の除去率を測定した。その結果、パルス周期の条件により連続照射の 2 倍以上の除去効率を示す場合があった（Fig.16）。さらに、数 ms に設定すると、除去率は低下したが、1ms に固定し照射率を変化させると除去率が向上することがわかった（Fig. 17）。試験ガス濃度に対して TiO_2 の処理能力が十分にあれば、duty 比を小さくできることが分かった。二酸化チタン光触媒と紫外線 LED の組み合わせで、LED の適切なパルス照射を実施すれば、連続照射の場合より優れた悪臭除去率を示すことが分かった[5,6]。従ってシックハウス症候群対策等では、duty 比を小さく設定すれば、低消費電力、LED の長寿命化が可能となることを示唆している。

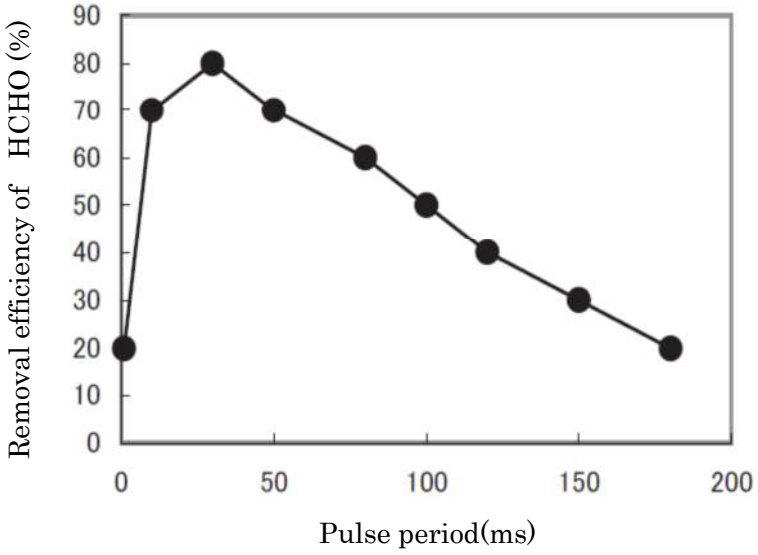


Fig.16 Removal efficiency of HCHO when duty ratio is 50%.

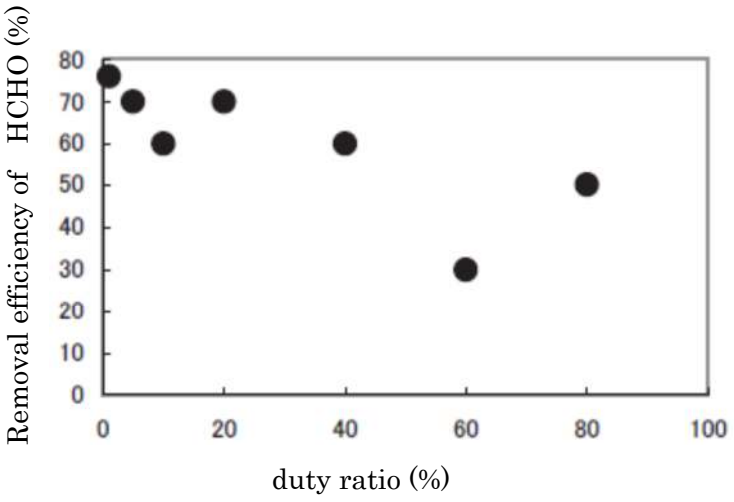


Fig.17 Removal efficiency of HCHO when pulse period is 1ms.

2.4 結論

(1)粉末試料の場合、焼成温度が上がるにつれて、比表面積は減少した。

(2)粉末試料とブラックライトを用いたガスバッグ B 法では、未焼成～700℃に焼成した試料では、アセトアルデヒドの濃度に違いは見られなかった。

(3)800℃以上に焼成した粉末試料では、光触媒性能が低下した。

(4)600℃の顆粒 TiO_2 を使用し、duty 比 50%のパルス照射を行った結果、アセトアルデヒドの除去率はパルス幅が 10ms より短い領域で連続照射と同程度であった。

(5)光触媒性能が低い 800℃顆粒 TiO_2 を使用し、アセトアルデヒドへの活性試験を行った結果、超音波振動の付与が有効であった。

(6)シックハウス症候群の原因の 1 つであるホルムアルデヒドは、3ppm 以上の濃度では、超音波振動を付与すると除去率が 90%となった。

(7)0.5ppm のホルムアルデヒドには、パルス周期の条件により連続照射より 2 倍以上の高除去率を示す場合があった。

(8)duty 比を小さく設定すれば、低消費電力、LED の長寿命化が期待できる。

参考文献

(1)光触媒製品技術協議会会則・諸規定および試験法，2005 年 6 月，光触媒製品技術協議会
(2)日亜化学工業株式会社，NSHU550　datasheet
(3)安田佳余子，平成 14 年度　徳島大学工学部化学応用工学科卒業論文
(4) 藤井麻美，平成 15 年度　徳島大学工学部化学応用工学科卒業論文
(5) 新居厚子，平成 16 年度　徳島大学工学部化学応用工学科卒業論文
(6) 徳島県立工業技術センター研究報告，Vol.17，pp.1-5(2007)
(7)D.S.Muggli,J.T.McCue and J.L.Falconer:J.catal.173, 470 (1998)
(8)M.L.Sauer and D.F.Ollis:J.Catal.158, 570(1996)
(9)K.S.Kim and M.A.Barteau: Langmuir 4,945(1988)
(10)大脇健史ら，可視光応答型光触媒表面における VOC ガスの光化学反応，表面科学 Vol.28，No.10，pp.586-592(2007)

第 3 章　可視光応答型光触媒の作製と可視光 LED 照射時のトルエンの活性特性

3.1　緒言

酸化チタンの表面上では、微弱な紫外光下でも酸化分解反応は進行するものの、太陽光、蛍光灯の光利用効率という観点からは効率が低いということになる。近年では、光の有効利用の点から、可視光応答型光触媒が注目されている。

可視光応答型光触媒の作製は、吸収可能な波長領域を広げること、即ちバンドギャップを狭くすることが重要となる。半導体酸化物のバンド構造上、そのバンドエネルギーは別の物質を部分的に導入することで変化させることが可能であり、それには以下の 2 種類の方法が考えられる。

(1)伝導帯下端のエネルギーを増加させる（金属元素の変更）

(2)価電子帯上端のエネルギーを減少させる（酸化物中の酸素を他の物質と置換）

酸化タングステンなどを用いた(1)の研究も行われているが、窒素や硫黄をドープする(2)の研究が数多くなされている。この方法は、材料の伝導帯と価電子帯の間に不純物による新しいエネルギー準位を形成することによりバンドギャップを狭くし、可視光応答化を試みる方法である [1)]。

本実験では、可視光活性を示す硫黄ドープ二酸化チタンを作成し、可視光 LED 照射下で、トルエン対する活性特性について検討を行った。紫外線 LED 照射下では、パルス照射が連続照射時よりも効果的であったが、可視光応答型光触媒に可視光 LED 照射を行った場合でも、同様のことがおこるかどうかについても検討を行った。

3.2.実験方法

3.2.1　可視光応答型光触媒の作成

本研究では、硫黄ドープ二酸化チタンを作成した。石原産業（株）の ST-01 とチオ尿素を物理的に 1:1 で混合後、400℃、3h 空気中で焼成した。シャーレに焼成後の粉末を入れ、少量の水でスラリー状に混練し、60℃で乾燥させた。また、試料表面の付着物等の影響を調べるため、得られた粉末を前処理として、1 時間紫外光を照射した試料も作成した。

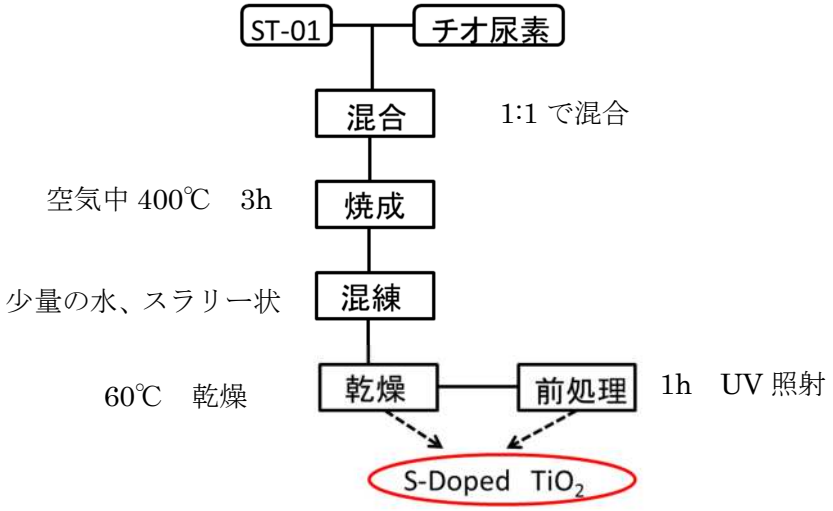


Fig.18　Manufacturing method of sulfur-doped titanium oxide.

3.2.2　トルエンに関する基本的事項

3.2.2.1　物理化学的性状

トルエンは、ベンゼンと同様の芳香がある無色透明の可燃性液体で、蒸気密度は 3.14 でベンゼンより重く、また、ベンゼンより揮発しにくい。

融点	-95℃　[2)]
沸点	110.6℃　[2)]
比重	0.866（20℃）[2)]

主な用途は、染料、香料、火薬（TNT）、有機顔料、合成クレゾール、甘味料、漂白剤、TDI、テレフタル酸、合成繊維、可塑剤などの合成原料、ベンゼン原料、キシレン原料、石油精製、医薬品、塗料・インキ溶剤等である [2)]。

3.2.2.2 PRTR(Pollutant Release and Transfer Register: 化学物質排出移動量届出制度)によるトルエンの届出状況 [3)]

PRTR とは、有害性のある多種多様な化学物質が、どこから、どれくらい環境へ排出されたか、あるいは廃棄物に含まれて事業所の外に運び出されたかというデータを把握し、集計・公表する仕組みである。現在では、製造業や燃料小売業（ガソリンスタンド）などを含む 24 の業種を営む事業者に排出量等の届出が義務付けられている。PRTR 制度では、事業者から国へ届出がなされた対象化学物質の年間排出量・移動量の集計値に加え、家庭、農業、自動車などからの年間排出量の推計値が公表され、次のようなことが分かる。

①全国の事業者が大気、公共用水域、土壌等へ排出している対象化学物質とその量
②全国の事業者が廃棄物として処理するためや下水道への放出によって、事業所の外へ移動している対象化学物質とその量
③全国の家庭、農業、自動車などから排出される化学物質とその量（推計値）
④対象化学物質別の排出量・移動量
⑤業種別の排出量・移動量
⑥都道府県別の排出量・移動量

徳島県が平成 26 年 3 月にまとめた平成 24 年度 PRTR データの概要では、県内の事業所から届出のあった排出量 478t のうち、大気へは 428t と約 90%が排出されている。また、届出排出量が多い上位 10 物質の合計は全物質合計の 91%に当たる 435t であり、その中でもトルエンは 31%を占め、最も排出量の多い物質となっている（Table1）。

Table1　Substance a lot of emissions[3].

順位	物質名称	排出量 (t/年)	構成比
1	トルエン	134	28%
2	ジクロロメタン(別名塩化メチレン)	86	18%
3	二硫化炭素	69	14%
4	キシレン	41	8.5%
5	ノルマルーヘキサン	35	7.3%
6	ほう素化合物	25	5.2%
7	1ーブロモプロパン	16	3.4%
8	マンガン及びその化合物	14	2.9%
9	エチルベンゼン	8.1	1.7%
10	N, Nージメチルホルムアミド	7.2	1.5%
10物質合計		435	91%
全物質合計		478	100%

注）物質合計値については、届出データの合計値を四捨五入により端数処理をして整数表示しているため、
各欄を合計した数値とは異なる場合があります。

また、大気への排出量が多い上位 10 物質の合計は 406t で、全物質合計の 95%に当たり、31%を占めるトルエンが第 1 位となっている（Table2)。

Table2　Substance a lot of emissions into the atmosphere[3].

順位	物質名称	大気排出量 (t/年)	構成比
1	トルエン	134	31%
2	ジクロロメタン(別名塩化メチレン)	86	20%
3	二硫化炭素	66	15%
4	キシレン	41	10%
5	ノルマルーヘキサン	35	8.1%
6	1ーブロモプロパン	16	3.8%
7	エチルベンゼン	8.1	1.9%
8	N, Nージメチルホルムアミド	7.1	1.7%
9	ホルムアルデヒド	7.0	1.6%
10	クロロホルム	6.2	1.4%
10物質合計		406	95%
全物質合計		428	100%

注）物質合計値については、届出データの合計値を四捨五入により端数処理をして整数表示しているため、
各欄を合計した数値とは異なる場合があります。

また、徳島県の地域別排出量を Fig.19 に示す。東部、西部、南部ともに、トルエンが 1 番多く排出されている。

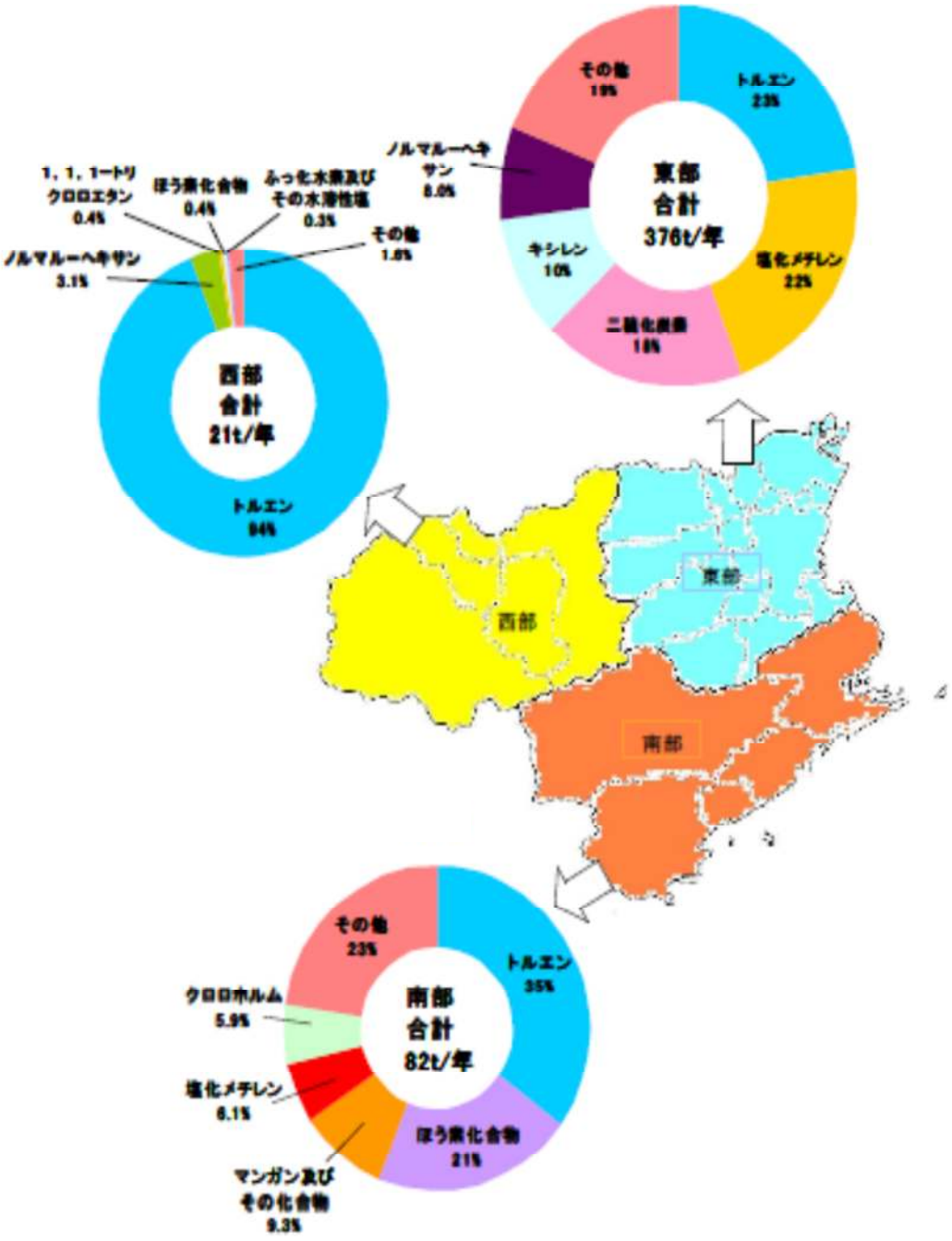


Fig. 19　Report discharge according to the area[3].

このようにトルエンは、徳島県内では大気中に多く排出されているが、規制値が定まっていない。環境基準値や指針値が定められている物質については、基準内を推移していることが分かっている[4)]。

トルエンに対して、光触媒と LED 照射を行うことで除去可能かどうか実験を行った。

3.2.3　実験操作

形状が粒状や粉末など、種々の形状の光触媒製品に適用される有機物分解性能の評価法でガスバッグ法が用いられている。有機物のガスの吸着が無視できる場合と、無視できない場合で A 法と B 法に分けられているが[5)]、本研究では、前述の紫外線 LED 照射時の実験と同様にガスバッグ B 法を参考に行った。

①試験試料の設置

コック付きテドラーバッグの中にシャーレに入った試料 0.3g を入れ、ヒートシールで袋を密閉した。この中に初期濃度より 1 割程度濃いガスを封入した。

②暗所に数時間から半日程度放置し、吸着平衡状態にしたのち、バッグに残存するガス濃度をガスクロマトグラフィーで測定し、初濃度とした。

③バッグ上部からパルス幅と duty 比（点灯時間/パルス幅）を調整した可視光 LED を照射後、バッグに残存したガス濃度を測定して分解性能を評価し、初濃度と一定時間経過後の濃度より、除去率（%）を算出した。

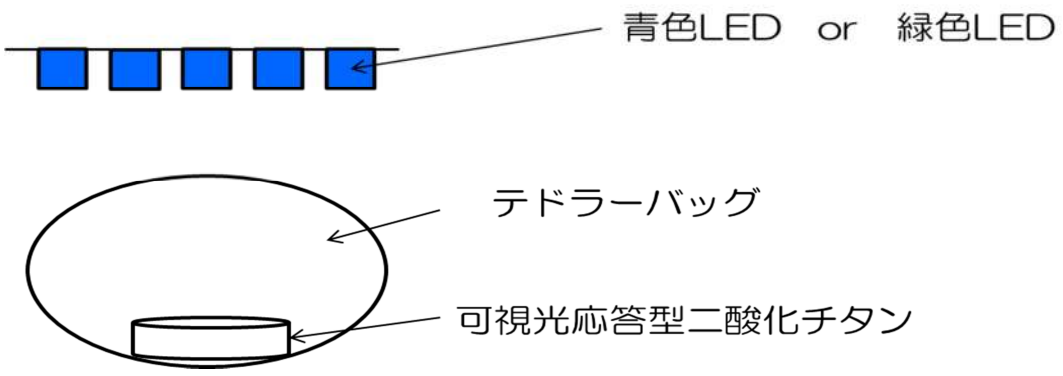


Fig.20　Experimental apparatus.

3.2.4　使用した可視光 LED

使用した青色 LED の写真及び測定したスペクトル波形を Fig.21～22 に示す。

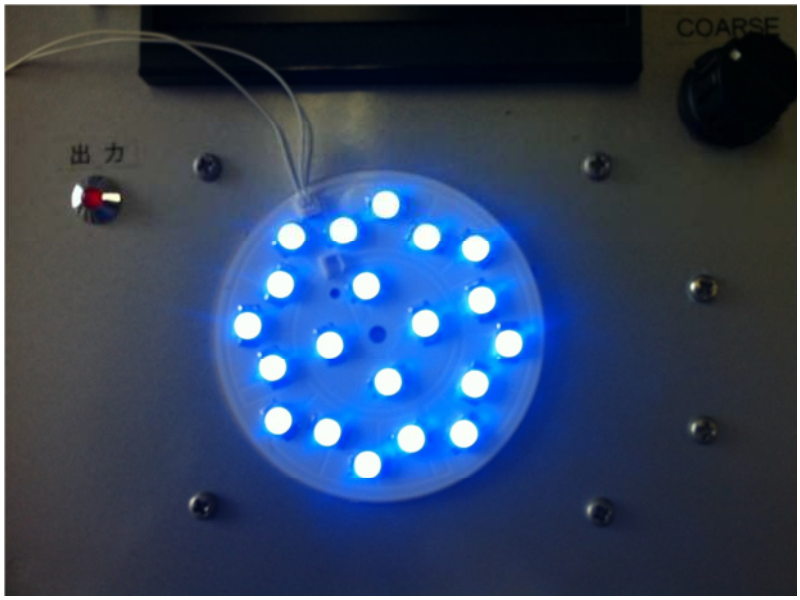


Fig.21　Blue　LED

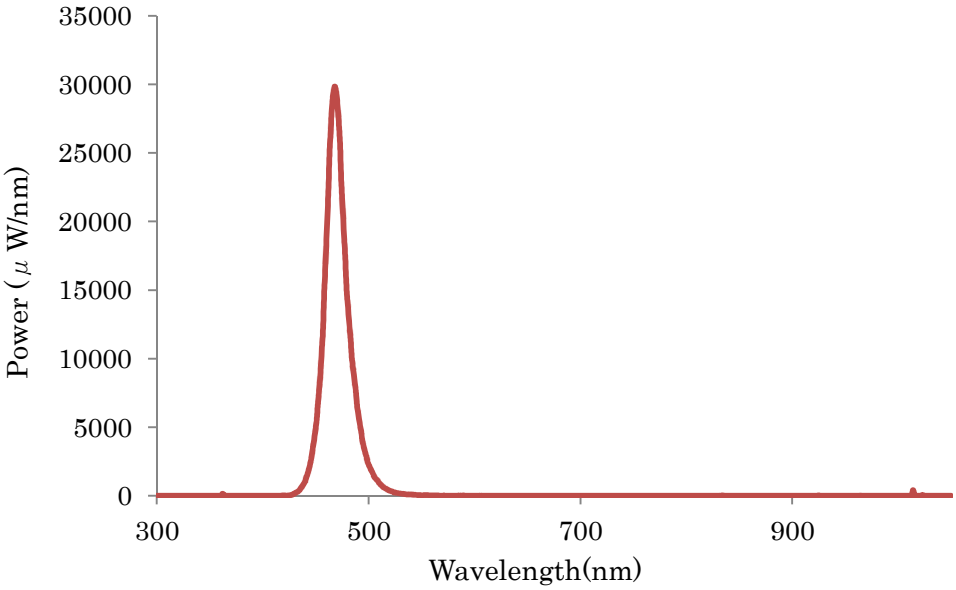


Fig.22　　Spectrum of blue LED.

300mA の電流で使用した青色 LED を測定すると、ピーク波長 468nm、重心波長 471nm であることがわかった。

同様に使用した緑色 LED の写真及び測定した波形スペクトルを Fig.23～24 に示す。

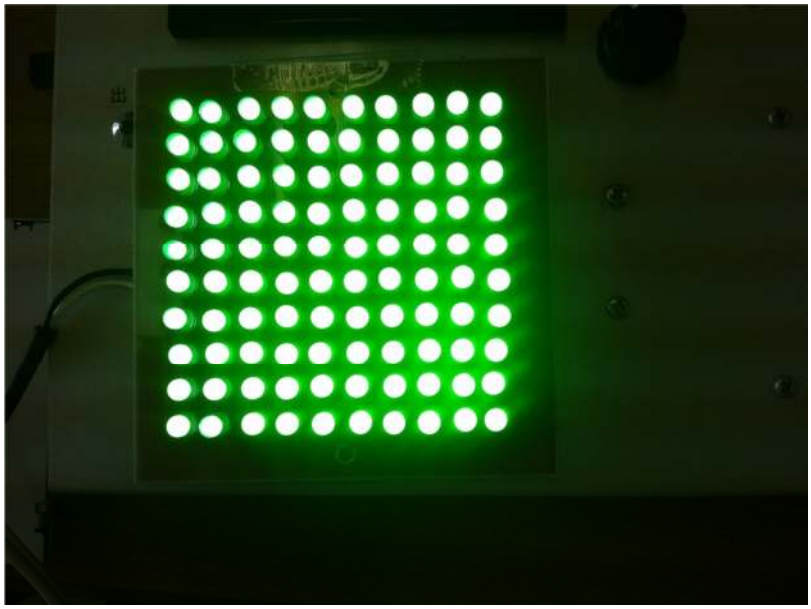


Fig.23　Green　LED

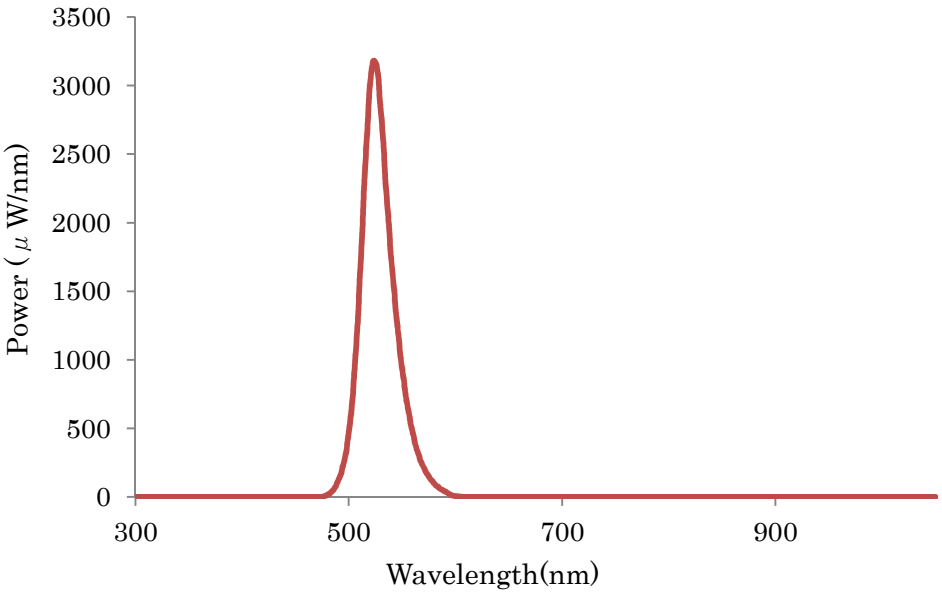


Fig.24　Spectrum of green LED.

同様に 15V の電流で使用した緑色 LED を測定すると、ピーク波長 524nm、重心波長 531nm であった。

3.2.5　悪臭ガスの測定方法

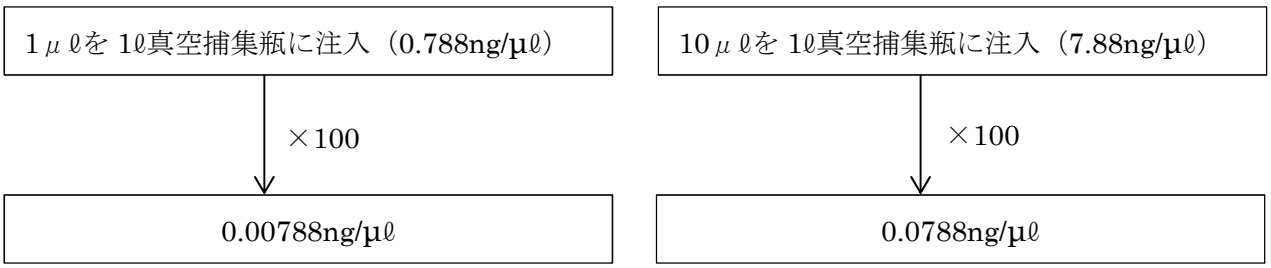
悪臭ガスの測定は、ガスクロマトグラフィー（島津　GC-17A）を用いて行った。測定条件等は Table3 に示す。

Table3　Analysis conditions of gas chromatography.

カラム	DB-WAX　30m×0.32mm×0.25μm
キャリアガス	ヘリウム
注入口	スプリット/スプリットレス、250℃ スプリット比　1:24
オーブン温度	40℃(5min)-4℃/min-60℃(0min)-10℃(min)-200℃(0min)
検出器	FID、250℃
カラム入口圧	66kPa
カラム流量(mℓ/min)	2.11
線速度(cm/s)	32.9
全流量(mℓ/min)	54

3.2.6　トルエンの検量線の作成方法

検量線は、1ℓの真空瓶に大気圧となるよう高純度窒素ガスを満たし、トルエン 1μℓ、10μℓ注入したものを 60℃で 1 時間程度保温した後、よく撹拌した。高純度窒素ガスを満たした別の 2 本の 1ℓ 真空捕集瓶にガスタイトシリンジでそれぞれ 10mℓ注入し、100 倍希釈し、作成した。3 つの真空捕集瓶から一定量を採取し、ガスタイトシリンジにより GC に注入し、重量と面積値から検量線を作成した。トルエンの検量線、クロマトグラムの 1 例を Fig.25~26 に示す。



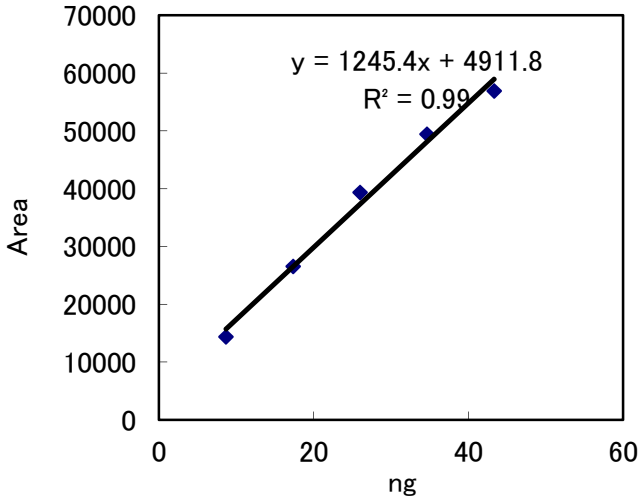


Fig.25　Example of the calibration curve of toluene.

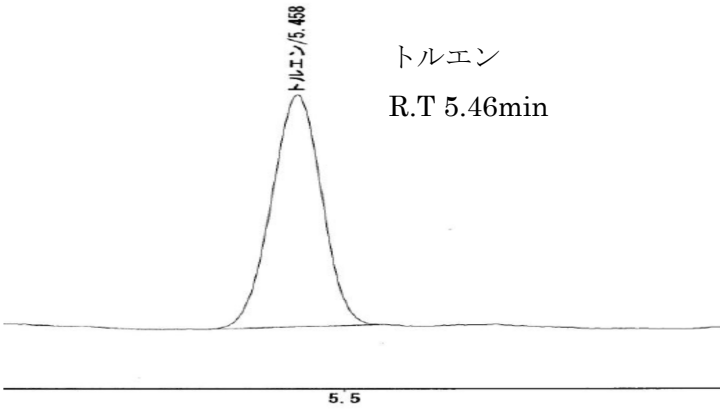


Fig.26 Chromatogram of toluene.

3.3　結果と考察

3.3.1　100ppm トルエンの活性特性(LED 連続照射)

試料に緑色 LED（波長 520nm）及び青色 LED（波長 470nm）の連続照射を行い, 初濃度 100ppm のトルエンに対する活性試験を行った。照度は 1,000lx で行い、緑色 LED のみ照度を 2 倍にした 2,000lx でも同様の実験を行った（Fig.27)。緑色 LED では，照度にかかわらずトルエンはほとんど除去することができなかった。照度 2,000lx の場合でも最大で約 10%程度の除去率であり、時間経過とともに減少した。対照に青色 LED では、トルエンは時間と共に分解除去され 5 時間後に最大 50%の除去率を示したが，その後急激に低下

した。作製した触媒がトルエンには効率よく光触媒反応をしないことを示しており、短波長の青色 LED 照射が有効であった.

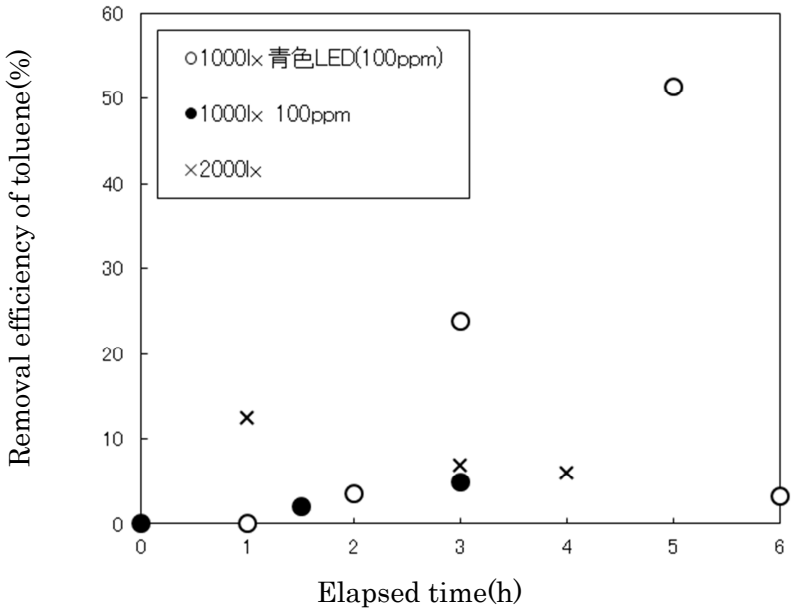


Fig.27 Difference of elimination ratio between green LED and blue LED.

3.3.2　7ppm~15ppm トルエンの活性特性（LED パルス照射）

作製した触媒には、青色 LED 照射が有効であるため、LED パルス効果を確認した。初濃度 7ppm のトルエンに青色 LED パルス照射（パルス幅 1ms，duty 比 50%，照度 1,000lx）を行った（Fig.28）。1 時間後の除去率は 44%となり，低濃度トルエンは、消費電力の少ないパルス照射下において除去可能であることが確認された。

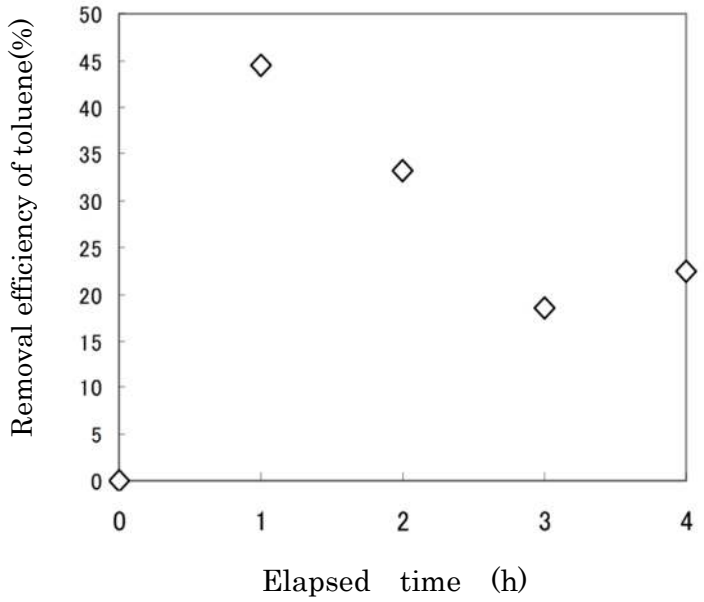


Fig.28 Removal efficiency of toluene when duty ratio is 50%.

さらに電力の小さいエネルギーでの効果を確認するために、duty 比を 20%に設定し、11ppm のトルエンに対する活性試験を行った（Fig.29)。1 時間後に最大値を示した。

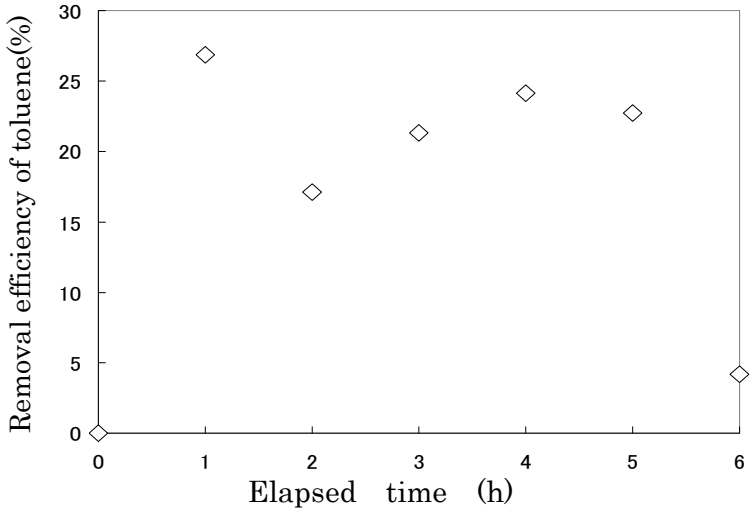


Fig.29 Removal efficiency of toluene when duty ratio is 20%.

さらに、duty 比を 5%として、トルエン 15ppm に対してパルス周期を 1ms, 10ms, 100ms に制御した LED 照射を行った。パルス周期が 1ms,10ms の場合、

2 時間後に除去率は最大となった（Fig.30）。パルス周期が 10ms では，触媒表面上で最適な吸着・分解が起こり、より少ないエネルギーでトルエン分解が可能であった。

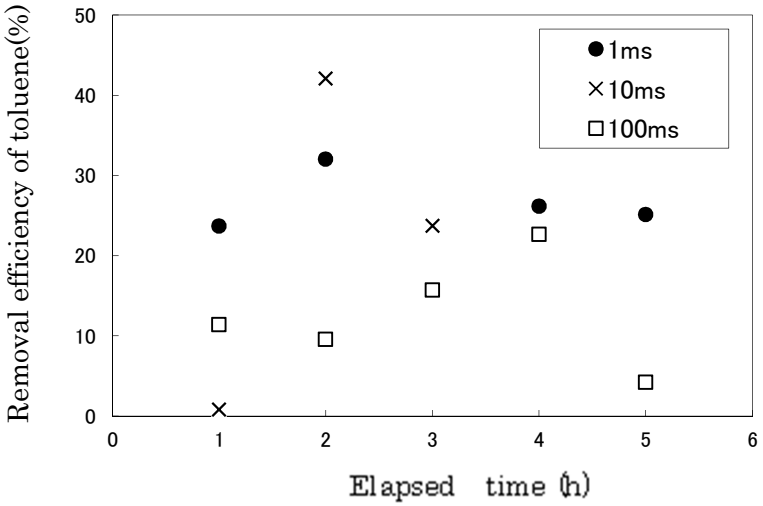


Fig.30 Removal efficiency of toluene when duty ratio

3.3.3　2ppm トルエンの活性特性（LED 連続照射とパルス照射）

7~15ppm のトルエンでは、duty 比が 5%と LED をほとんど照射していないような条件でも最大で 45%の除去率を示すことが分かった。さらに低濃度となる 2ppm でもトルエンが除去可能かどうかを調べるため実験を行った。パルス周期は、前述の実験で比較的良好な値を示した 1ms に設定した。duty 比は 100%となる連続照射と、10%、50%で実験を行った。その実験結果を Fig.31~Fig.33 に示す。

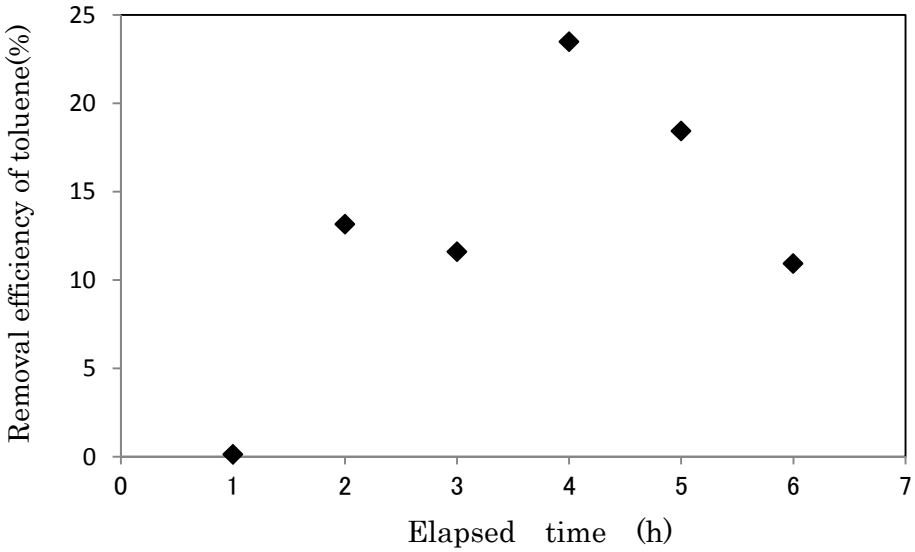


Fig. 31　Removal efficiency of toluene by preprocessing photocatalysts.

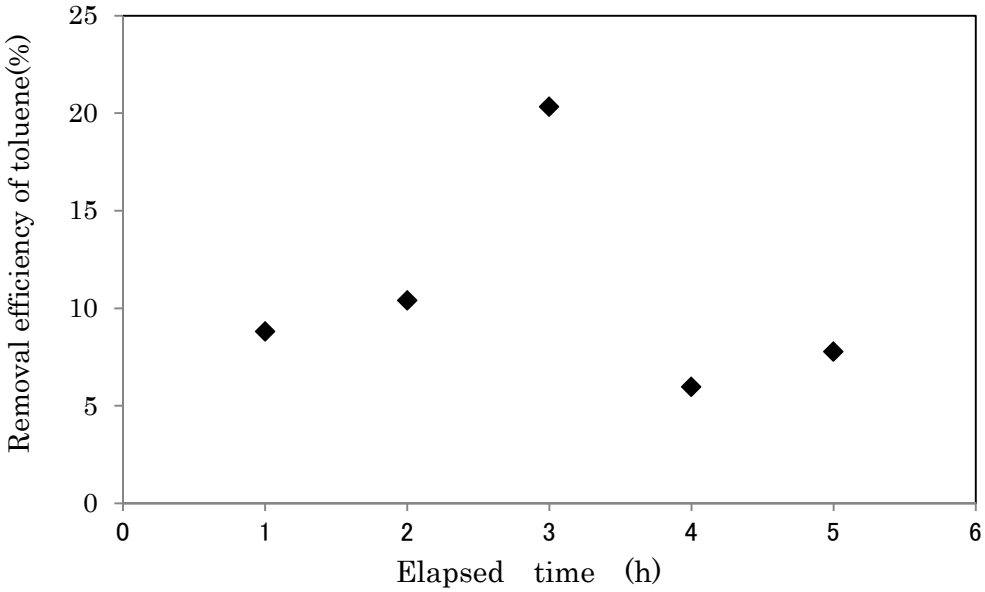


Fig. 32 Removal efficiency of toluene when duty ratio is 50%.

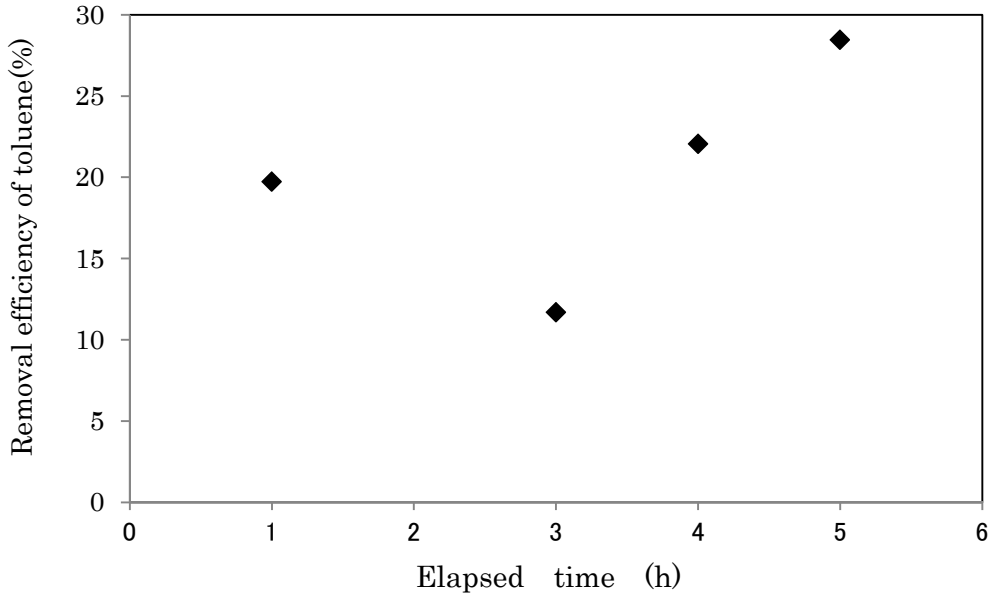


Fig.33 Removal efficiency of toluene when duty ratio is 10%.

LED 連続照射の場合、時間経過とともに除去率は増加し、4 時間後に最大となる 23%となったが、徐々に減少した。duty 比 50%とし、パルス照射を行った場合、3 時間後に 20%となり、4,5 時間後の除去率は 1,2 時間後の除去率よりも減少した。duty 比が 50%、100%の場合と比較すると、ほとんど LED が照射されていないような 10%に設定した場合では、3 時間後に除去率は一時減少したものの、時間経過とともに増加し 5 時間後には 28%となった。これは、

連続照射時の除去率よりも高い値であった。トルエンの分解除去の実験でも TiO_2 と紫外線 LED 照射を行った場合と同様に、LED 照射条件により、連続照射以上の除去率を示すことが分かった。

また、一般に光触媒反応は、エタノールのような低分子だと次に示す光触媒酸化過程をたどる。最終的に気相に出るのはアセトアルデヒドと CO_2 のみで、その中間過程で生成される酢酸、ホルムアルデヒド、ギ酸は表面に吸着した状態で分解反応が進む(Fig.34)[5]。

しかし、トルエンは、芳香環を持つためエタノールより複雑な光触媒酸化過程を経る。そのため、中間生成物も多く発生し、触媒表面上は、その影響を受けたためか、光触媒の交換時期が早かったように思われる。トルエンの中間生成物としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン、ベンズアルデヒド、ギ酸、酢酸が生成していると報告されている[6,7]。

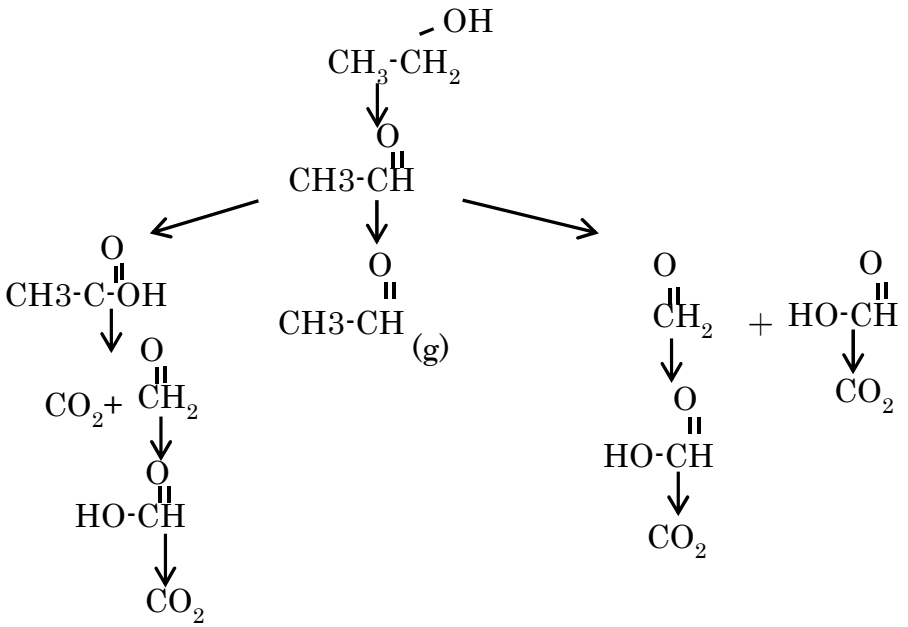


Fig.34 Photocatalytic oxidation process in the photocatalytic surface of ethanol.[5]

3.4　結論

(1) 作製した硫黄ドープ二酸化チタンでは、トルエンは、照度に関係なく緑色 LED 連続照射では分解除去できなかった。トルエンの分解には、緑色 LED よりも波長の短い青色 LED 照射が有効であった。

(2) 7ppm のトルエンは、duty 比 50%でパルス照射を行うと 1 時間後に 44%除去可能であった。

(3)10ppm 前後のトルエンは、duty 比を 20%に設定しても 1 時間後に 25%は除去可能である。しかし、duty 比を 5%、パルス周期を 10ms に設定すると、2 時間後 40%の除去率を示した。

(4)2ppm のトルエンは、連続照射時は 23%が最大の除去率であった。duty 比を 10%に設定後パルス照射を行うと、5 時間後 28%の除去率となり、連続照射よりも高除去率を示した。

(5)青色 LED パルス照射は、適切な照射条件を設定するとトルエンの分解除去が可能である。

参考文献

(1) 会報　光触媒 Vol.19，p.69（2006）
(2)The Merck Index, 11th Ed. (1989) Merck&Co. Inc.
(3) http://www.pref.tokushima.jp/docs/2011031000202/files/25.pdf
(4)中石明希，徳島県立保健環境センター年報 No.1，pp.31-35（2011）
(5) 野坂芳雄，野坂篤子：入門　光触媒，東京図書株式会社，p.89（2004）
(6)O.d'Hennezel,Pichat and D.F.Ollis:J.Photochem.Photobiology A,118,197（1998）
(7) 大脇健史ら，可視光応答型光触媒表面における VOC ガスの光化学反応，表面科学 Vol.28，No.10，pp.586-592(2007)

第 4 章　可視光 LED 照射時のアセトアルデヒドの活性特性

4.1　アセトアルデヒドに関する基本的事項

4.1.1　物理化学的性状

アセトアルデヒドは水、アルコール、エーテルに任意の割合で溶解し、また、たいていの有機液体とも自由に混和する。化学的にはきわめて反応性に富んでおり、いろいろな合成に利用されている。

融点	-123.5℃ [1)]
沸点	21℃ [1)]
比重	0.788（20℃）[1)]

主な用途は、酢酸、過酢酸、無水酢酸、酢酸エチル、ラクトニトリル、ポリアセトアルデヒド、ペンタエリスリトール、エチルアルコール、アクロレイン、パラアルデヒド等の製造原料、魚の防腐剤、防カビ剤、写真現像用、燃料配合剤、溶剤（硫黄、ヨウ化リンなど）、還元剤、医療用、香料等である [1)]。

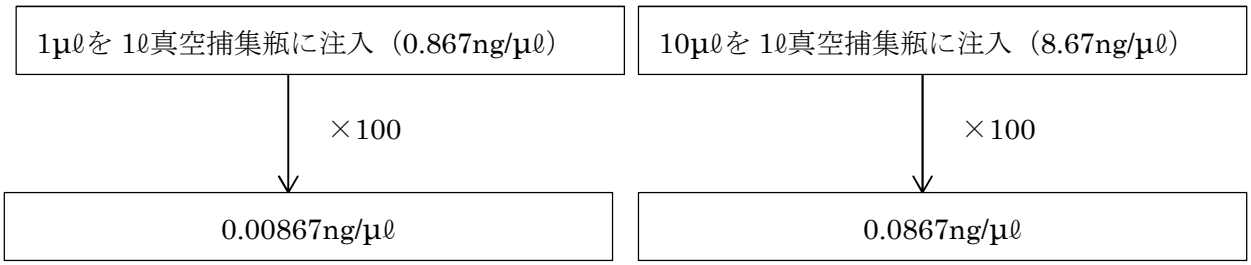
4.1.2　アセトアルデヒドの環境中の濃度について

平成 8 年の大気汚染防止法改正により、アセトアルデヒドは低濃度であっても長期的に暴露された場合には健康影響が懸念される物質で大気汚染の原因となるものと規定されている。ベンゼンのように環境基準が設定されているわけではないが、アセトアルデヒドの環境中濃度実態調査は、大気汚染防止法に基づく有害大気汚染物質モニタリング調査において徳島県でも実施されている [2)]。

4.2　実験方法

4.2.1　アセトアルデヒドの検量線の作成方法

検量線は、1ℓ の真空瓶に大気圧となるよう高純度窒素ガスを満たし、アセトアルデヒド 1μℓ、10μℓ注入したものを 60℃で 1 時間程度保温した後、よく撹拌した。高純度窒素ガスを満たした別の 2 本の 1ℓ 真空捕集瓶にガスタイトシリンジでそれぞれ 10mℓ 注入し、100 倍希釈した。3 つの真空捕集瓶から一定量を採取し、ガスタイトシリンジにより GC に注入し、重量と面積値から検量線を作成した。アセトアルデヒドの検量線、クロマトグラムの 1 例を Fig.35～36 に示す。



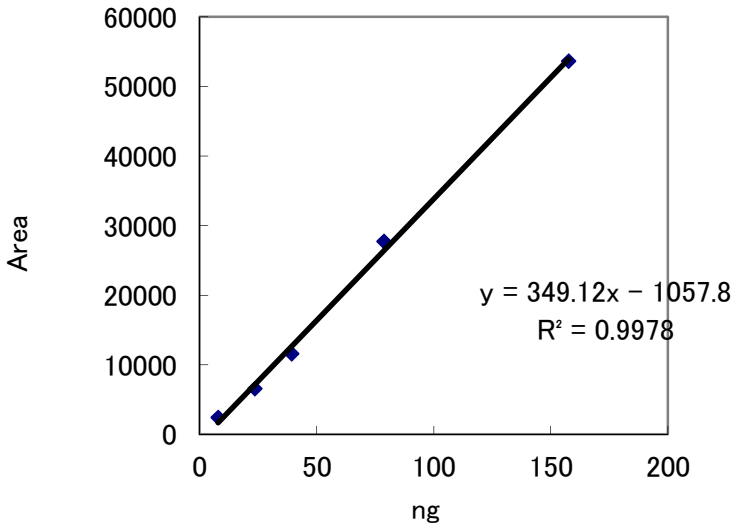


Fig.35　Example of the calibration curve of acetaldehyde.

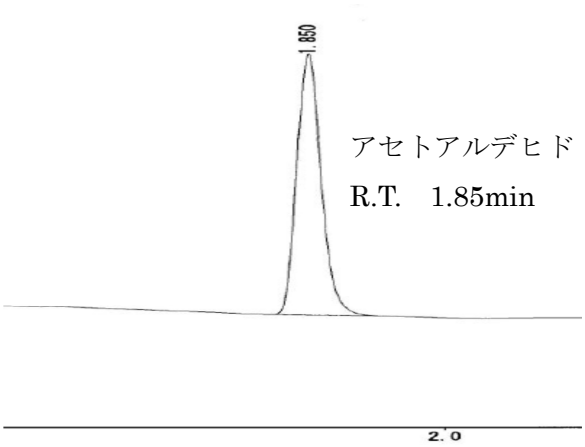


Fig.36 Chromatogram of acetaldehyde.

4.3　結果と考察

4.3.1　アセトアルデヒドの活性特性（緑色 LED 照射）

アセトアルデヒドは，易分解性であることが知られており、光触媒を利用した気体の分解除去実験にもよく使用される。そのため、アセトアルデヒドの分解除去実験データ数は多い。長波長の緑色 LED 照射がアセトアルデヒドに対しては有効かどうかを検討するため、初濃度 500ppm に調整し活性試験を行った。また、1 時間紫外線照射した試料を用いて、前処理の効果を比較するため、同様の実験を実施した。実験結果を Fig.37 に示す。紫外線照射を行わなかった場合の除去率は、10%未満であった。しかし、前処理を行った試料は、1 時間後に 35%の除去率を示し、5 倍以上の除去率となった。

紫外線照射の前処理を行うことにより、触媒表面の不純物や付着物等が除去され、その結果、緑色 LED 点灯直後は，触媒表面上の吸着・分解反応の活性点が増加し、アセトアルデヒドの分解が進行したと考えられる。しかし、500ppm と高濃度であるため、触媒上の吸着量や分解時のガスも多いと思われる。2 時間後は、その影響で活性点が減少し、急激に除去率が減少したと考えられる。

触媒表面へ紫外線照射の前処理を行うことにより長波長 LED 使用時において除去率の向上につながる可能性が示唆された。また、作製した硫黄ドープ酸化チタンは、高濃度のアセトアルデヒドを分解除去することが可能であった。

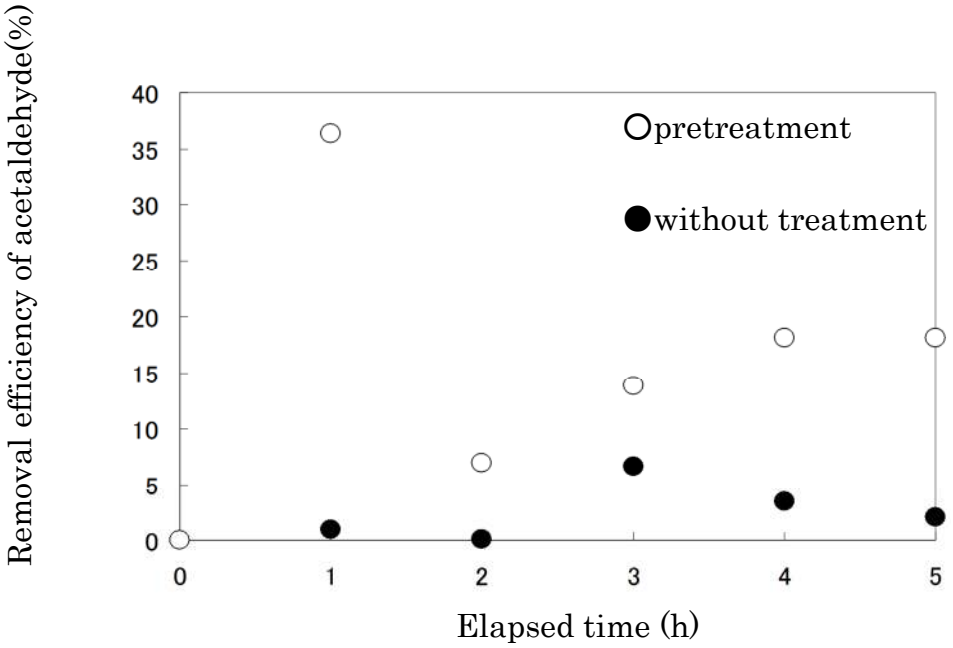


Fig. 37　Removal efficiency of acetaldehyde by preprocessing photocatalysts.

4.3.2　アセトアルデヒドの活性特性（青色 LED 照射）

55ppm のアセトアルデヒドへ青色 LED 連続照射を行い、活性特性を調べた（Fig.38）。パルス周期は、1ms に設定した。1 時間後の除去率は変化しなかったものの、時間経過とともに増加し、5 時間後 46%となった。青色連続照射 LED は、アセトアルデヒドの分解除去に有効であることが分かった。

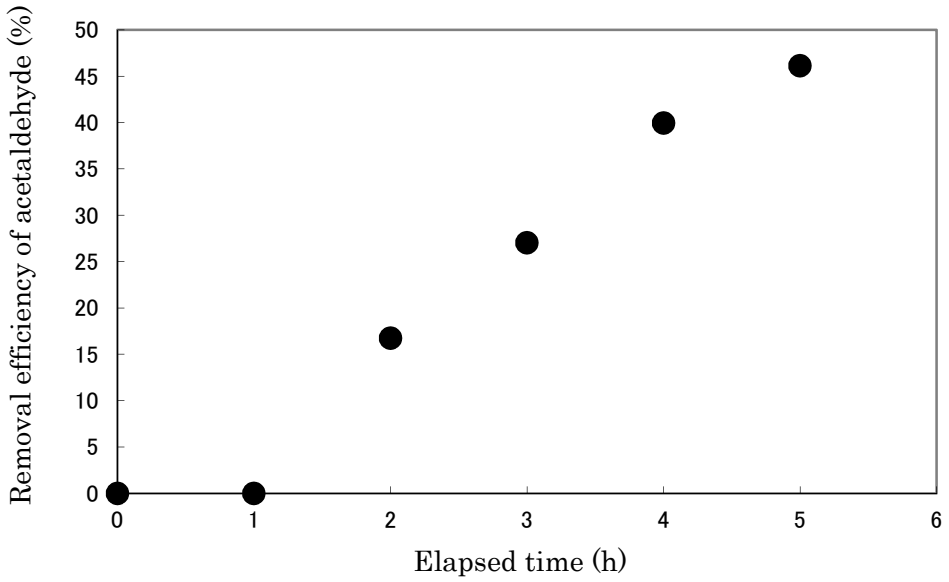


Fig.38　Removal efficiency of acetaldehyde by processing photocatalyst (tiourea: TiO_2 = 1:1).

4.4　結論

(1)作製した S-Doped TiO_2 に、1 時間紫外線照射を行った試料を用いると、長波長の緑色 LED 照射でも 500ppm のアセトアルデヒドが分解除去できることが分かった。

(2)前処理を行わなかった試料では、アセトアルデヒドがほとんど分解除去できず、前処理の有効性が示された。

(3)前処理を行わなかった試料に、青色 LED 照射を行った結果、55ppm のアセトアルデヒドは、5 時間後 46%除去された。

(4)青色 LED 照射は、アセトアルデヒドの分解除去にも有効であった。

参考文献

(1) D.S.Miggli, K.H.Lowery,J.L.Falconer, *J.Catal.*,180,111(1998)
(2)環境省　有害大気汚染物質測定方法マニュアル（平成 23 年 3 月　改訂）

第5章　市販品に可視光LED照射を行った場合のアセトアルデヒドの活性特性

5.1　実験方法

前述したガスバック B 法を参考に、作成した触媒から市販品へ変更し、同様の実験を行った。使用した触媒は、石原産業（株）の可視光応答型光触媒 MPT-623 である。

5.2　結果と考察

5.2.1　47ppm アセトアルデヒドの活性特性（青色 LED 連続照射）

可視光応答型光触媒のニーズが高まっているため、多くの企業から市販品を販売している。本実験で使用したフォトペーク MPT-623 は白金化合物処理の光触媒酸化チタンで、可視光下で極めて高い活性を示す[1)]。基本特性を Table4 に示す。

ST-01 と比較すると、比表面積は 1/5 程度であり、X 線粒径は約 2 倍程度大きいことが分かる。表面処理を施していることがどのように影響するのか調べるため、アセトアルデヒドを用いて除去試験を行った。

Table4　The basic characteristics of the MPT-623 and ST-01.[1)]

	可視光応答型	紫外光応答型
	MPT-623	ST-01
X 線粒径(nm)	18	7
比表面積(m^2/g)	約 60	約 300
表面処理	白金化合物	無

作成した硫黄ドープ二酸化チタンとの比較をするため、アセトアルデヒドに対する活性試験を行った。アセトアルデヒド 47ppm に青色 LED を連続照射した。3 時間後までは作製した触媒と同様の除去率であったが、それ以後徐々に増加し 6 時間後には 68%の除去率となった。市販品の光触媒は、より効果的にアセトアルデヒドが分解除去できた。

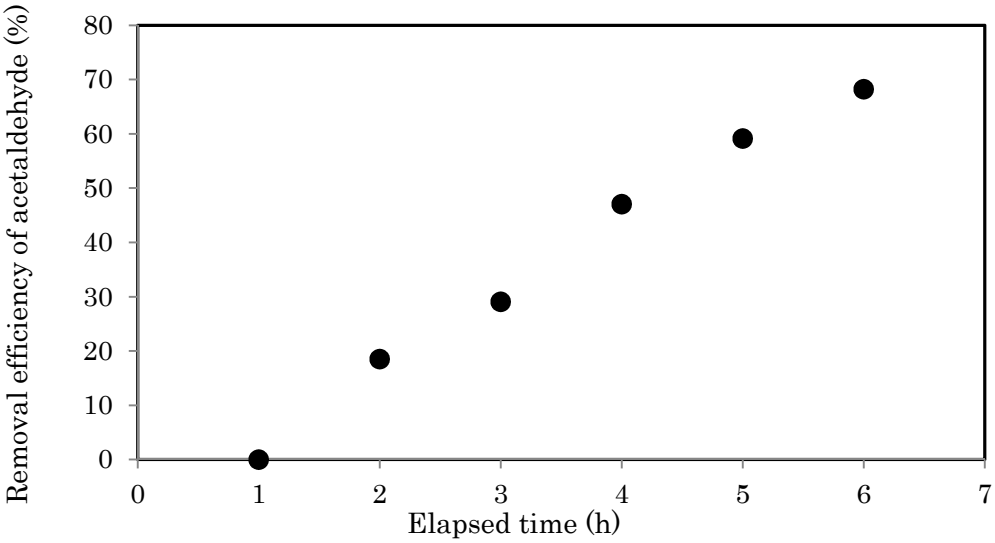


Fig.39 Removal efficiency of acetaldehyde by processing photocatalyst (MPT-623).

5.2.2　42ppm アセトアルデヒドの活性特性（青色 LED パルス照射）

アセトアルデヒドに対する青色 LED パルス照射の効果を調べるため、アセトアルデヒド 42ppm、duty 比を 50%に設定し活性試験を行った（Fig.40）。1 時間ごとに除去率は増加し、4 時間後いったん減少したものの 6 時間後には最大除去率は 55%となった。Fig.39 のアセトアルデヒド濃度とほぼ同じであったが、duty 比 50%の設定では、連続照射と同程度あるいはそれ以上の除去率を得ることはできなかった。しかし、3 時間後までの除去率は連続照射と同程度の除去率であった。

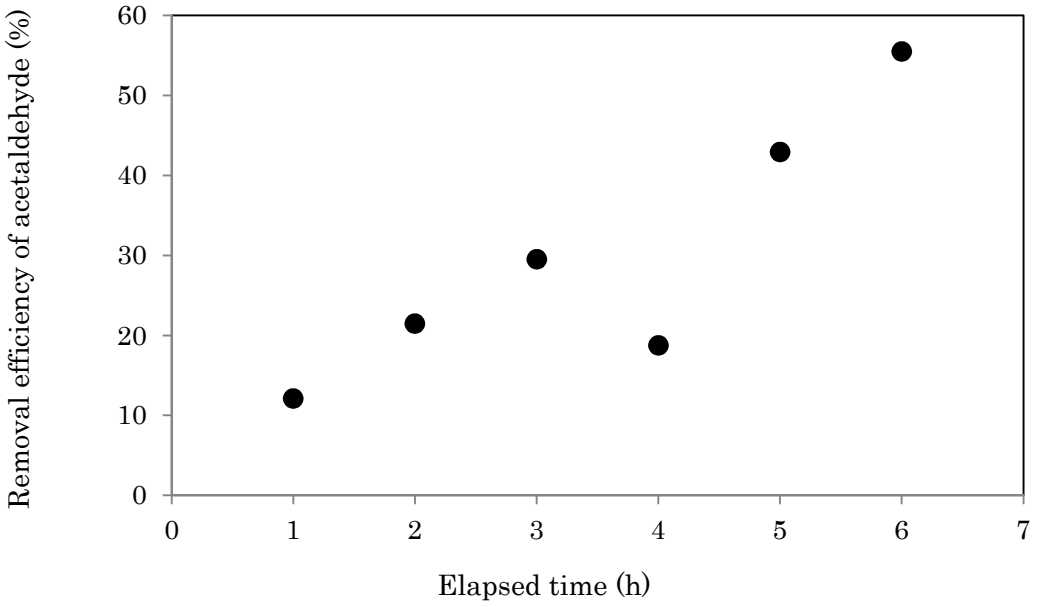


Fig.40 Removal efficiency of acetaldehyde when duty ratio is 50% (MPT-623).

5.2.3　72ppm アセトアルデヒドの活性特性（青色 LED 連続照射）

アセトアルデヒドの濃度を 72ppm、パルス周期を 1ms に設定し、青色 LED 連続照射を行った（Fig.41）。連続照射にもかかわらず、Fig.40 と除去率の差はあるものの類似した形のグラフとなった。5.2.1 で行った実験とは、LED 照射条件は同じである。わずかに高濃度にしただけで、Fig.39 と比較すると除去率は約半分程度に減少した。

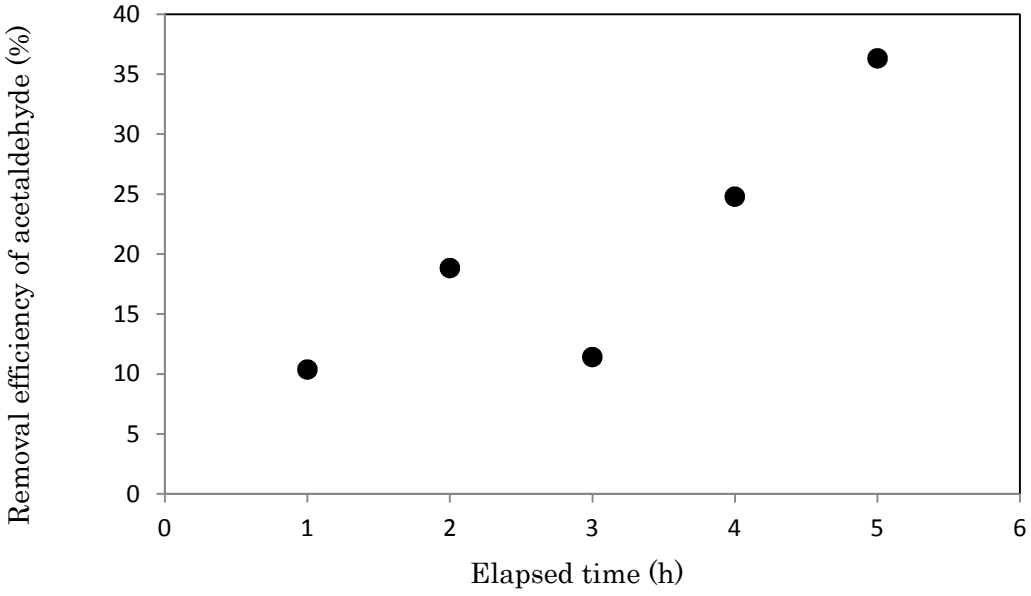


Fig.41 Removal efficiency of acetaldehyde by processing photocatalyst (MPT-623).

5.3　結論

(1)白金化合物で表面処理を行っている MPT-623 は、青色連続 LED 照射を行うと 47ppm のアセトアルデヒドは、6 時間後に 68%の除去率であった。

(2)42ppm のアセトアルデヒドに duty 比 50%の青色 LED パルス照射を行った場合、6 時間後に 50%を超える除去率であったが、連続照射と同程度の除去率は得られなかった。

(3)72ppm のアセトアルデヒドに青色 LED 連続照射を行うと、除去率は 36%程度に減少した。

参考文献

(1) http://www.iskweb.co.jp/products/pdf/MPT-623.pdf

第 6 章

結言

6.1　S-Doped TiO_2 に可視光 LED 照射時のトルエンへの活性特性

(1)トルエンは、照度に関係なく緑色 LED 連続照射では分解除去できなかった。トルエンの分解には、緑色 LED よりも波長の短い青色 LED 連続照射が有効であった。

(2) 7ppm のトルエンは、duty 比 50%でパルス照射を行うと 1 時間後に 44%除去可能であった。

(3)10ppm 前後のトルエンは、duty 比を 20%に設定しても 1 時間後に 25%は除去可能である。しかし、duty 比を 5%、パルス周期を 10ms に設定すると、2 時間後 40%の除去率を示した。

(4)2ppm のトルエンは、連続照射時は 23%が最大の除去率であったが、duty 比を 10%に設定後パルス照射を行うと、連続照射よりも高除去率を示した。

(5)青色 LED パルス照射は、適切な照射条件を設定するとトルエンの分解除去が可能である。

6.2　S-Doped TiO_2 に可視光 LED 照射時のアセトアルデヒドの活性特性

(1)作製した S-Doped TiO_2 に、1 時間紫外線照射を行った試料を用いると長波長の緑色 LED 照射でも 500ppm のアセトアルデヒドが分解除去できることが分かった。

(2)前処理を行わなかった試料では、アセトアルデヒドがほとんど分解除去できず、前処理の有効性が示された。

(3)前処理を行わなかった試料に、青色 LED 照射を行った結果、55ppm のアセトアルデヒドは、5 時間後 46%除去された。

(4)青色 LED 照射は、アセトアルデヒドの分解除去にも有効であった。

6.3　市販品 MPT-623 に可視光 LED 照射時のアセトアルデヒドの活性特性

(1)白金化合物で表面処理を行っている MPT-623 は、青色連続 LED 照射を行うと 47ppm のアセトアルデヒドは、6 時間後に 68%の除去率であった。

(2)42ppm のアセトアルデヒドに duty 比 50%の青色 LED パルス照射を行った場合、6 時間後に 50%を超える除去率であったが、連続照射と同程度の除去率は得られなかった。

(3)72ppm のアセトアルデヒドに青色 LED 連続照射を行うと、除去率は 36%程度に減少した。

6.4　LED を光触媒の光源として使用した効果

LED は、素子が小型であるためコンパクト設計が可能であり、省エネルギーが期待できる。また、他の光源にはない電流の点灯と消灯を繰り返すパルス照射が可能である。本研究では、パルス照射に注目し、パルス周期とパルス周期に対する LED 点灯時間の割合を duty 比として変化させ、光触媒の光源に LED を使用した。さらにアセトアルデヒドや、トルエンの分解除去に可視光応答型光触媒を用いて、LED 照射条件を検討すると、6.1~6.3 で前述したような結果を得た。

LED は広く照明として知られているが、光触媒の光源として照射条件の最適化を図ることにより使用可能であった。また、duty 比を小さく設定すると、省エネルギーの面からも効果的に気体の分解除去が可能であることが示唆された。

謝辞

本研究は徳島大学大学院　ソシオテクノサイエンス研究部　森賀俊広教授のご指導のもと遂行したものであります。研究全般にわたり、終始多大に有益な助言及び激励を賜りました。心より感謝いたします。

また、徳島大学大学院　ソシオテクノサイエンス研究部　村井啓一郎准教授には有益な討論をしていただきました。厚く御礼申し上げます。

徳島県立工業技術センター職員の皆様にも有益な助言及び激励を賜りました。

最後に、本研究を遂行するにあたり、家族の理解と献身的な支援によって支えられました。深く感謝致します。