

可視光応答形光触媒の応用製品

Application Product of Visible Light Reactive Photocatalyst

松田 良太郎

■ MATSUDA Ryotaro

齋藤 明子

■ SAITO Akiko

石崎 有義

■ ISHIZAKI Ariyoshi

酸化チタン光触媒は、環境浄化の新技术として注目されシックハウス対策や消臭を目的とした製品が開発されている。近年、可視光応答形光触媒が開発され、ますます、これらの応用開発が盛んになってきた。

東芝ライテック(株)では、可視光応答形酸化チタン光触媒が400～430 nm近傍の光でも実用性のある触媒効果を持つことを確認し、蛍光灯や照明器具などの照明製品へ応用し、消臭効果を評価した結果、実用性のある消臭性能が得られた。点灯するだけで消臭効果が得られ、余分なエネルギーを使用せずに空気をきれいにできるので、環境配慮型商品として期待される。

The titanium oxide photocatalyst is attracting considerable attention as a new substance to enhance environmental purification technology. Following the recent development of a visible light reactive photocatalyst, its applications have been widely researched.

Toshiba Lighting & Technology Corp. verified the effect of this photocatalyst using 400-430 nm light and applied it to fluorescent lamps and various luminaires. We then measured the deodorizing ability of these lighting products and found that they were more effective than the conventional products. These lighting products incorporating a catalyst are expected to play a role as environmentally conscious products (ECPs) because they not only produce light but also deodorize and purify room air while consuming no additional energy for these functions.

1 まえがき

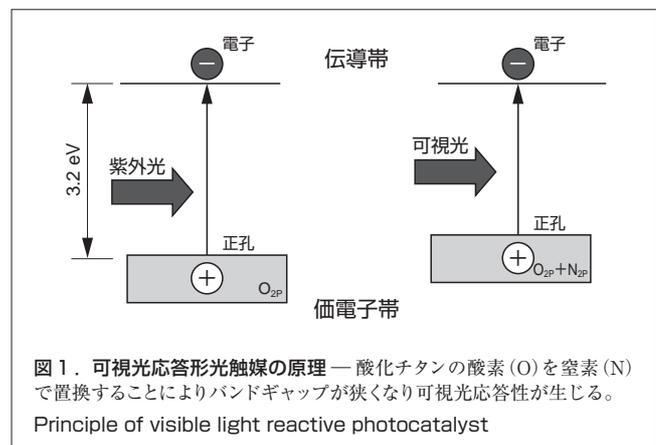
酸化チタン光触媒は環境浄化の新技术として注目され、励起光の紫外線が多い屋外用途ではタイル、テント、ガラスなどの防汚応用製品が増えてきている。一方、屋内用途では紫外線が少ないため専用光源を利用した空気清浄機などに製品が限定されていたが、最近励起光を可視光領域に広げたいわゆる可視光応答形光触媒が開発され、屋内用途への期待が高まっている。特にシックハウス症候群の原因につながる有機ガス除去や消臭への関心の高まりもあり、有機ガス分解の応用研究が盛んに行われている。ランプや照明器具などの製品は励起光が得られやすいので、以前から一部の屋内製品に光触媒が応用されているが、励起光の波長範囲を広げることで、より高い効果が期待される。

東芝ライテック(株)は、この可視光応答形光触媒の照明製品への応用を検討したので次に述べる。

2 可視光化の原理⁽¹⁾

光触媒に使われるアナターゼ型酸化チタンのバンドギャップは3.2 eVであり、励起するには紫外光が必要である。この酸化チタンの酸素を窒素で置換すると、酸素2p軌道で形成される価電子帯の上にある窒素2p軌道からの準位が形成され、更に窒素置換量が増えると酸素の2pと窒素の2pの

混成準位が発生し、バンドギャップが狭くなると考えられている。可視光応答形光触媒の原理を図1に示す。置換する元素として窒素以外に硫黄や炭素などが報告されている。



3 可視光応答形光触媒の波長依存性

製品への応用研究の前に、可視光応答形光触媒の光学特性と、粉体での光触媒作用の波長依存性について検討を行った⁽²⁾。使用したサンプルの種類を表1に、反射率の測定結果を図2に示す。

サンプルAはルチル型酸化チタンに白金を担持して励起波長を長くした薄い茶色の粉体であり、サンプルB及びCは

表1. 各種の可視光応答形光触媒

Types of visible light reactive photocatalyst

名称	結晶構造	処理	
紫外線形酸化チタン	アナターゼ	なし	
サンプル	A	ルチル	金属超微粒子担持
	B	アナターゼ	窒素置換
	C	アナターゼ	窒素置換+酸素欠陥

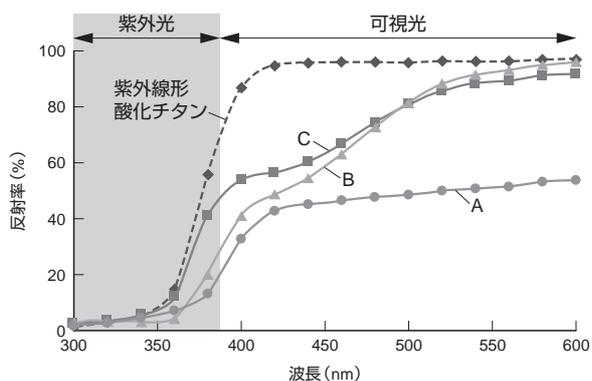


図2. 可視光応答形光触媒粉末の反射率 — 可視光応答形光触媒粉末は紫外光と500 nm以下の可視光を吸収する。

Reflectance of visible light reactive photocatalyst powder

窒素置換タイプの薄い黄色の粉末である。それぞれのサンプルは400~500 nm領域に吸収を示している。

図3はこれらの光触媒粉を膜状にして、色素(赤)の分解に対する波長依存性を測定した結果である。測定した装置を図4に示す。連続光を照射できるハロゲン電球の光を、分光器で特定波長の分光にして可視光応答形光触媒サンプルに照射するものである。

図2と図3から各材料の吸収と色素分解効果は相関が

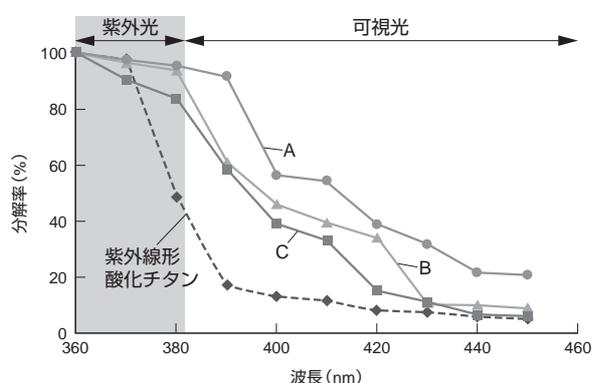


図3. 光触媒効果の波長依存性 — 紫外線形光触媒は380 nm以下の紫外線のみ色素を分解するが、可視光応答形光触媒粉末は440 nm以下の紫外光及び可視光でも色素を分解する。

Action spectra of photocatalyst reactions

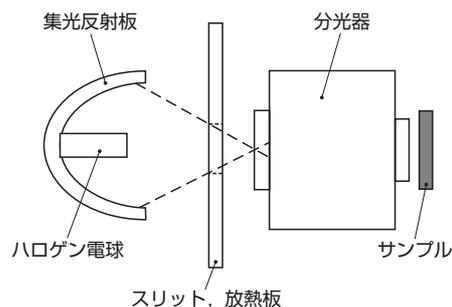


図4. 分光照射装置 — 分光した一定強度の光を光触媒サンプルに照射する。

Spectrum irradiation equipment

あり、これら可視光応答形光触媒の410 nm付近の光に対する分解効果は、高いもので紫外線形光触媒の約5倍の光触媒活性を持つことを確認した。照明製品に可視光応答形光触媒を応用するためには、できるだけ可視光を透過する材料を選定する必要があり、そのため光触媒活性が高いが可視光を吸収するサンプルAではなく、サンプルBを塗料化したものを照明製品へ応用した。

4 照明製品への応用

現在、当社にて商品化している光触媒を応用した屋内照明製品は、汚れ分解効果を目的とした製品であるが、ユーザーは消臭効果に、より強い関心を示しているので、今回は消臭と有害ガス(ホルムアルデヒドなど)の分解効果を目的として製品開発を行った。

照明製品へ光触媒を応用する場合は部品の材質が問題になる。ランプはガラス、器具のカバーはプラスチック、反射板は塗装鋼板が用いられているので、各々に塗料開発が必要である。光触媒は有機物を分解するので光触媒粉末を結合させるバインダは無機系で、プラスチックや塗装板では基材の分解によるはがれを防止するため無機系の保護膜が必要である。当社は、数種類のバインダについて分散条件と添加物の試作検討を行い、各々の製品に対して最適化を行った。塗布は主にスプレー法で行い、脱臭効果を高めるため比表面積が大きくなるようにした。膜厚は0.2~0.5 μmである。

4.1 照明器具の脱臭効果

器具カバーにスプレー法で触媒膜を塗布した86 W型環形蛍光灯器具を、1 m³のステンレス製ボックス内に設置し、点灯しながら、ホルムアルデヒドガス2 ppmを導入し、光音響マルチガスモニタ(INNOVA製1312型)を用いてホルムアルデヒドガス分解の様子を測定した。結果を図5に示す。

従来の紫外線形光触媒では効果が少ないが、可視光応答形光触媒ではある程度の効果は得られた。更に、器具内側

にも触媒を塗布し、居室内の空気が器具内に入るよう設計した開放型照明器具(図6)へ応用した場合、更に脱臭効果を向上させることが可能になる。

4.2 蛍光灯の脱臭効果

可視光応答形光触媒を使用して脱臭効果を向上させた

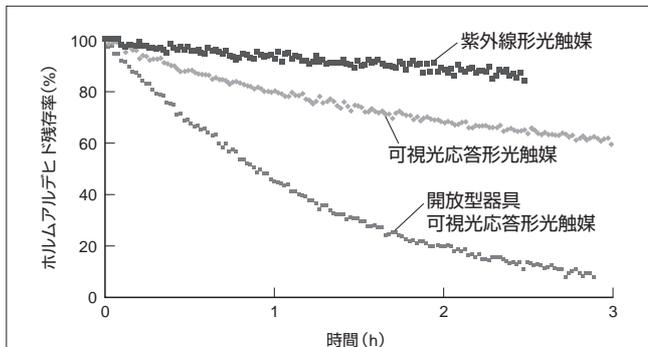


図5. 光触媒応用照明器具のホルムアルデヒド分解効果 — 可視光応答形光触媒を応用した照明器具はホルムアルデヒドガス分解効果が高く、また照射量の多い器具の内側に応用した開放型は更に高い分解活性を持っている。

Formaldehyde gas concentration vs. operating time



図6. 開放型照明器具 — 器具本体と光拡散カバーの間にすき間を開け、空気が器具内に入る構造になっている。

Luminaire incorporating photocatalyst

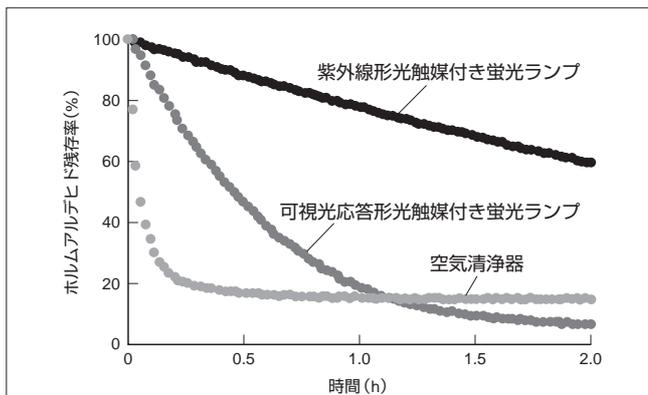


図7. ホルムアルデヒド除去効果の比較 — 可視光応答形光触媒付き蛍光灯は、時間はかかるが飽和せず消臭効果が継続している。

Performance of fluorescent lamps incorporating photocatalyst vs. air purifier

サンプルを試作し、既に市販されている紫外線形光触媒付き蛍光灯との比較評価を行った。1 m³のステンレス製ボックス内で、それぞれの光触媒を塗布した20 W型蛍光灯4本を点灯し、ホルムアルデヒドガス2 ppmの消臭効果を測定した。結果を図7に示す。可視光応答形光触媒は、従来の紫外線形光触媒に比べて2倍以上のホルムアルデヒド消臭性能が確認された。比較用に使用した活性炭型空気清浄器は即効性があるが、ある程度減少したところで飽和し除去効果がなくなるのに対し、可視光応答形光触媒付き蛍光灯は時間がかかるが飽和せず効果が継続している。

5 高齢者施設内での実用試験

室内臭気の問題の一つに、排泄(はいせつ)物において、

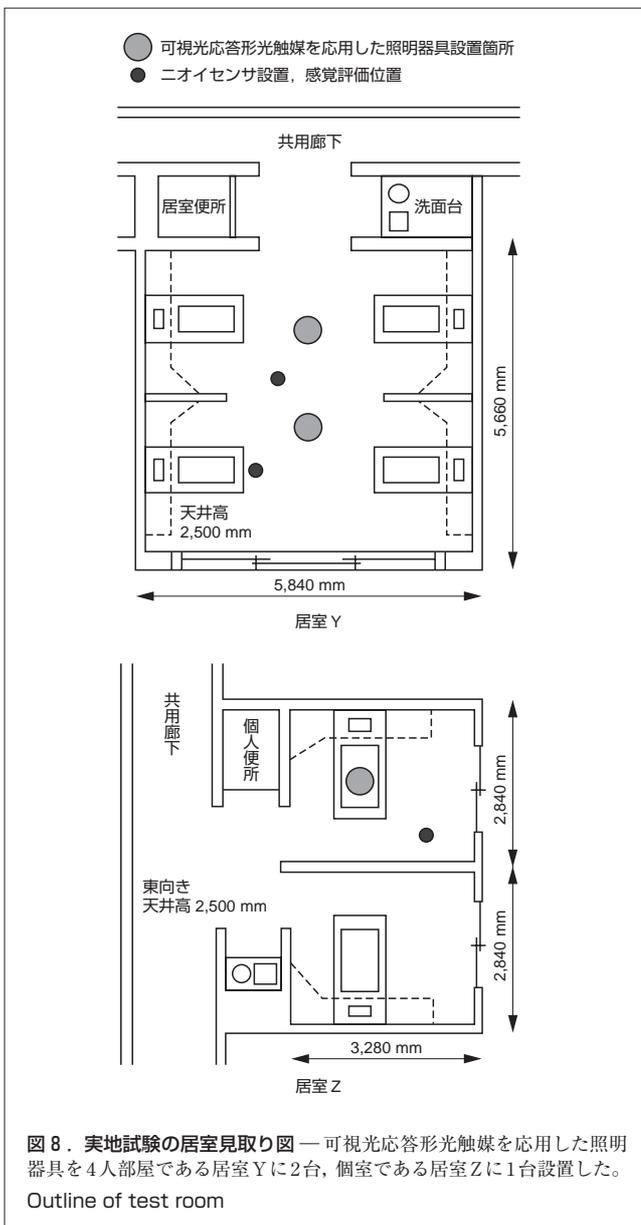


図8. 実地試験の居室見取り図 — 可視光応答形光触媒を応用した照明器具を4人部屋である居室Yに2台、個室である居室Zに1台設置した。

Outline of test room

体臭、薬品臭などの介護臭を主体とした高齢者施設内の臭気がある。特に、おむつ交換や失禁時などに発生し空間に広がるおいて、体臭のように常時発生しているものや失禁などが空間に染み付いたにおいが、不快に感じられている。これらのおいは、入居者の家族が面会を行う場合や病院職員の見取り時、あるいは施設職員が常時介護を行ううえで、軽減が望まれている。そこで、大同工業大学の協力を得て⁽³⁾、実際の高齢者施設の居室に可視光応答形光触媒を応用した照明器具を設置し、実地消臭試験を行った。

例として、4人部屋(居室Y)と1人部屋(居室Z)の見取り図を図8に示す。2002年6月から10月の期間、居室Yには2台、居室Zには1台の光触媒応用の86W開放型照明器具を設置した。各居室における検知管での測定結果を表2に示す。

し尿などの主成分となるアンモニアで顕著な効果が出て

表2. 各居室の検知管による臭気濃度の測定結果

Change of odor concentration measured by detector tube method

測定条件	アンモニア(ppm)	ホルムアルデヒド(ppm)	
居室Y	設置前①	0.500	0.040
	設置6週間後	0.075	0.040
	設置8週間後	0.090	0.040
	設置12週間後	0.167	0.030
居室Z	設置前①	0.083	0.025
	設置6週間後	0.042	0.070
	設置8週間後	ND	0.030
	設置12週間後	0.037	0.025

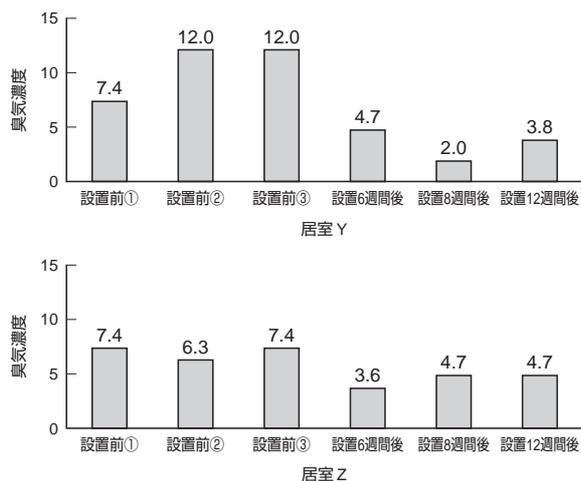


図9. 三点比較式臭袋測法による各居室の臭気濃度の測定結果 — 設置前の状態(①~③)でも時期によって臭気濃度は変化し、平均して高い臭気濃度で推移している。設置後も臭気濃度は一定ではなく増減しているが、全体的に低くなっている。

Change of odor concentration measured by triangular odor bag method

いる。更に、三点比較式臭袋法測定(悪臭防止法に準じた官能試験で臭気を含んだ空気を臭袋に採取し、清浄な空気中で順次希釈していき、臭気の違いができなくなったときの希釈倍率で表した数値)による臭気濃度変化を図9に示すが、設置後は各居室とも臭気濃度が減少している。特に、居室Yは試験後も外さないで欲しいとの要望が出るほど、介護者に評判が良かった。また、居室Yで9か月使用していた照明器具を取り外し、再度、ホルムアルデヒド分解を評価した結果、分解力は低下しておらず、この程度の環境下で使用しても効果は減少しないことが確認できた。

6 あとがき

可視光応答形光触媒の基本的性能を評価し、照明製品への応用を検討した。その結果、窒素置換した酸化チタン光触媒は400~430nm近傍の光でも触媒効果を持つことがわかった。この可視光応答形光触媒を塗料化して照明製品へ応用し、実験や実地試験で消臭効果を測定した結果、実用性のある性能が得られることがわかった。

この消臭性能は、空気の循環機能を持つ空気清浄機などと比較すると即効性の面で劣るが、照明を点灯するだけで消臭効果が得られ、余分なエネルギーを使用せず騒音もない状態で室内の空気をきれいにできるので、環境配慮型商品として期待される。

文献

- (1) Asahi, R., et al. Extending the Range of TiO₂. Science. 293, 2001, p.169.
- (2) 松田良太郎,ほか.“可視光光触媒を応用した照明製品”.第9回シンポジウム光触媒反応の最近の展開.光触媒機能材料研究会・D-1,2002, p.196.
- (3) 青山祐也.高齢者施設における光触媒を用いた照明器具による消臭効果に関する研究.2002年度大同工業大学建築学科光田研究室卒業研究論文. p.1-169.



松田 良太郎 MATSUDA Ryotaro

東芝ライテック(株)技術統括部 環境保全・材料技術部。
光触媒応用照明製品の開発に従事。
Toshiba Lighting & Technology Corp.



齋藤 明子 SAITO Akiko

東芝ライテック(株)技術統括部 環境保全・材料技術部参事。
照明用材料応用開発に従事。におい・かおり環境学会会員。
Toshiba Lighting & Technology Corp.



石崎 有義 ISHIZAKI Ariyoshi, Ph.D.

東芝ライテック(株)技術統括部技監,理博。
光触媒応用製品開発と事業化に従事。
Toshiba Lighting & Technology Corp.