

論 文

プラズマ触媒反応器による室内空気浄化の研究

—酸化チタン活性化メカニズムの実験的検討—

木佐貫 善 行*, 吉 田 雅 弘*, 高 島 和 則*,
桂 進 司*, 水 野 彰*¹, 李 成 華**,
洪 寧 基**, 姜 光 玉**

(1999年7月2日受付; 2000年4月11日受理)

Study on Indoor Air Cleaning Using Plasma Reactor
Combined with Catalyst—Experimental Study on Activation Mechanism of TiO₂—

Yoshiyuki KISANUKI,* Masahiro YOSHIDA,* Kazunori TAKASHIMA,*

Shinji KATSURA,* Akira MIZUNO,* Sung Hwa LEE,**

Young Ki HONG** and Kwang Ok KANG**

(Received July 2, 1999; Accepted April 11, 2000)

Recently, contamination of indoor environment has been concerned as a cause of health problems. Tobacco smoke is one of major pollutants and is a complex mixture of particles and gaseous pollutants including acetaldehyde, NO, NH₃, etc. The purpose of this work is to develop a high efficiency air cleaning system for these pollutants. The authors have developed three kinds of plasma-driven catalyst reactors, which are attachable to an air conditioner. Using mesh type reactor, the removal efficiency of particulate matter and acetaldehyde in one-pass test were 70% and 27%, respectively. In the circulative deodorization test, the authors measured the decrease of acetaldehyde concentration. In order to investigate the activation mechanism of the TiO₂ catalyst combined with discharge plasma, the authors evaluated intensity of oxidation on the surface using indigocarmine dye. The TiO₂ coated mesh placed downstream, the oxidation was observed, while without coating, no oxidation took place. On the other hand, the factors for activation of the surface were neutral ozone and ionized ozone in our system. These test results indicate that the TiO₂ catalyst combined with discharge plasma is a potential alternative in treating pollutants in environmental tobacco smoke.

1. はじめに

近年、シックハウスの原因となる揮発性有機化合物(VOC)やタバコ煙が室内環境の汚染をもたらし健康問題にまで発展している。その中でもタバコ煙は主要な汚染物質の一つであり、微粒子やアセトアルデヒド(CH₃

キーワード：非熱平衡プラズマ、酸化チタン(TiO₂)、集じん、脱臭

* 豊橋技術科学大学エコロジー工学系 (441-8580 豊橋市天伯町字雲雀ヶ丘 1-1)

Department of Ecological Engineering, Toyohashi University of Technology, 1-1 Hibarigaoka, Tempaku-cho, Toyohashi 441-8580, Japan

** LG 電子

Home Appliance Division Research Laboratory, LG Electronics, 391-2, Ga Eum Jeong-Dong, Changwon, Gyeong Nam, 641-711, Korea

¹ mizuno@eco.tut.ac.jp

CHO), 一酸化窒素(NO), アンモニア(NH₃)等のガス状汚染物質が含まれている。このような物質を除去する一つの方法として放電により生じる非熱平衡プラズマを用いたガス処理法がある¹⁻³。これは高電圧パルス放電などにより広範囲にプラズマを形成し、生成される各種のラジカルによって化学反応を促進させガス処理を行うものであり、同時に電気集じんによる微粒子除去機能を持たせることが可能である。このプラズマ化学反応によるガス処理技術は室内空気の清浄化にも適用でき、すでにオゾン脱臭装置などが実用に供されている。

本研究では、室内環境の清浄化のために放電プラズマを利用し集じん、脱臭性能をより向上させるため、光触媒として知られている酸化チタン(TiO₂)を組み合わせた3種類のプラズマ触媒反応器を製作し性能評価を行った。ここに用いられている酸化チタンは380 nm以下の波長の紫

外線照射により活性化することが知られており⁴⁾、揮発性有機化合物の分解などが広く研究されている⁵⁾。また、酸化反応により脱色が起こるインジゴカルミン ($C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$) を用いてことで⁶⁾、放電プラズマと酸化チタンの組み合わせによる相乗効果の有無、酸化チタン表面上での活性化のメカニズムを調べた。

2. 実験装置および方法

2.1 プラズマ触媒反応器

本研究で製作した3種類のプラズマ触媒反応器は、反応器の前段が線対平板電極であり、その後段に光触媒である酸化チタンをそれぞれ異なる方法で保持した部分から構成されている。放電プラズマ中で電離・励起により生成された準安定の高エネルギー分子により酸化チタンにバンドギャップ (3.2 eV) 以上のエネルギーが与えられ、その表面

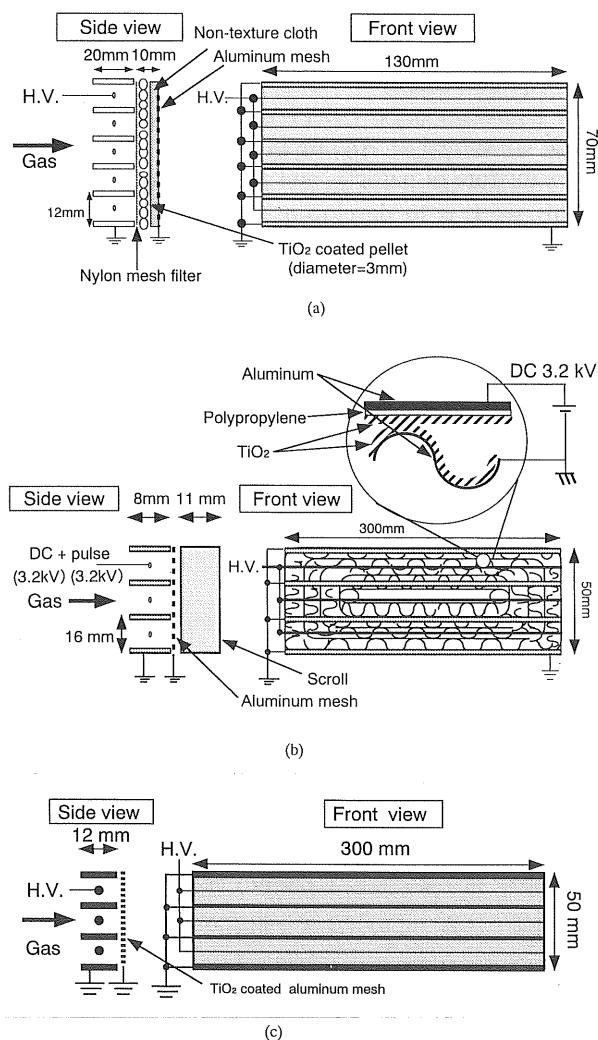


図1 各種プラズマ反応器

(a) 不織布型反応器、(b) スクロール型反応器、(c) メッシュ型反応器。

Fig. 1 Plasma reactors.

(a) Non-texture cloth type reactor, (b) Scroll type reactor, (c) Mesh type reactor.

で多くの電子と正孔の対が形成されることにより化学反応が起こると推測される。この化学反応を用いることで悪臭ガス成分を対象とした脱臭が可能になると考えられる。

2.1.1 不織布型反応器

反応器の構造を図1(a)に示す(反応器サイズ: 縦70 mm×横130 mm×厚さ30 mm)。線対平板電極には放電電極として直径0.1 mmのステンレス線を、接地電極としてアルミニウムテープを両面に貼った130 mm×20 mmのプラスチック平板を線-平板間隔6 mmで配置したもの用いた。この他に集じん性能を高めるためにナイロンメッシュフィルタ、アルミニウムメッシュに貼った不織布、脱臭性能を高めるために直径3 mmの酸化チタンペレット(堺化学工業CS-300S-24)を密に並べて用いた。

2.1.2 スクロール型反応器

反応器の構造を図1(b)に示す(反応器サイズ: 縦50 mm×横300 mm×厚さ20 mm)。線対平板電極は直径0.1 mmのステンレス線と300 mm×12 mmのアルミニウム平板を間隔8 mmで配置したもの用いた。ここで捕集しきれなかった粒子をアルミニウムメッシュ、スクロールに付着させ、集じんする構造になっている。

このスクロールはアルミニウム製で平板状の高電圧部と波形状の接地部から構成されており、これを巻いた構造になっている。高電圧部には絶縁のためにポリプロピレンが、また、双方に粒径7 nmの酸化チタン(石原産業ST-01)を担持させた酸化チタンコーティングフィルムが貼られている。

2.1.3 メッシュ型反応器

反応器の構成を図1(c)に示す(反応器サイズ: 縦50 mm×横300 mm×厚さ13 mm)。線対平板電極は、スクロール型反応器と同様に直径0.1 mmのステンレス線と300 mm×12 mmのアルミニウム平板を間隔8 mmで配置したもの用いた。この後段にアルミニウムメッシュに粒径7 nmの酸化チタン(石原産業ST-01)を担持させた酸化チタンコーティングメッシュを使用した。

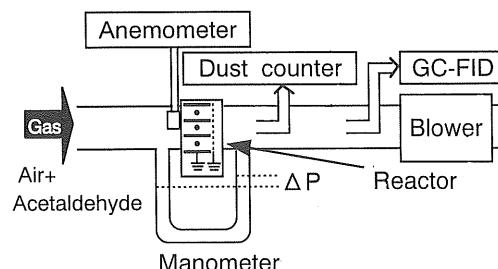


図2 集じん実験および脱臭実験のための装置図

Fig. 2 Experimental setup for the measurements of dust collection and acetaldehyde removal efficiency.

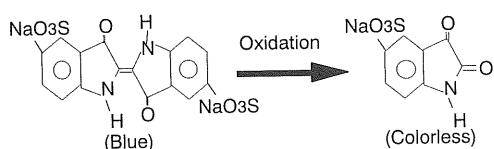


図 3 インジゴカルミン色素の酸化
Fig. 3 Oxidation of indigocarmine dye.

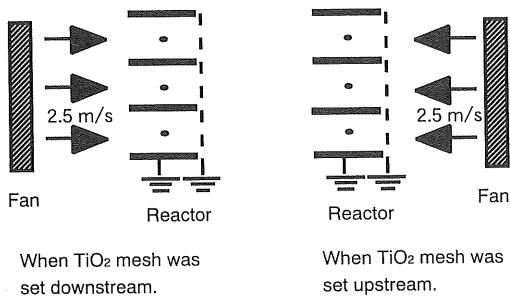


図 4 気流下での酸化反応の観察
Fig. 4 The setup for air flow experiment.

2.2 実験方法

2.2.1 反応器の性能評価試験

不織布型、スクロール型、メッシュ型、それぞれの反応器の集じん、脱臭性能の測定は図 2 に示す実験装置で行った。空気の流れはプロアにより作り、熱線風速計を用いて風速を 1 m/s に設定した。反応器の圧力損失はすべての反応器で 1 mmH₂O 以下であることをマノメータにより確認した。

集じん性能は、反応器通過前後の粒子数をダストカウンタ（ダン科学 82-1200）により測定した。対象は室内の空気中に存在する粒径 0.5 μm 以上のダストとした。

脱臭性能に関しては、サンプルガスとしてアセトアルデヒドを空気により希釈したもの（入口濃度約 1.0 ppm）を用い実験した。反応器前後のアセトアルデヒド濃度を GC-FID（イオン炎検出器を装備したガスクロマトグラフ、島津製作所 GC-17A）により測定した。また、最適な反応器を容量 174 L の容器内に設置しファンにより容器内の処理対象ガスを連続処理できるようにした循環実験系での脱臭実験を行った⁷⁾。

2.2.2 インジゴカルミンの酸化

図 3 にインジゴカルミンの酸化反応について示す。インジゴカルミンの二重結合が切れて酸素が結合することで分解され脱色する。このような性質を利用することにより放電プラズマと酸化チタンの組み合わせによる相乗効果の有無、オゾンや紫外線、励起状態の窒素のような励起分子を対象として酸化チタン表面上での活性化メカニズムを調べた。実験はメッシュ型反応器を用い、インジゴカルミンを塗布して染色したメッシュを取り付け放電前と 1 時間の放電後においてインジゴカルミンの色濃度の変化を画像解析

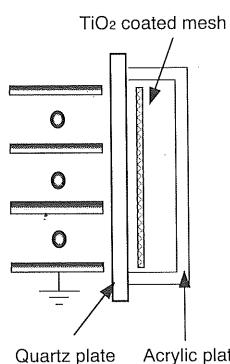


図 5 紫外線による酸化反応の観察
Fig. 5 The setup for UV irradiation experiment.

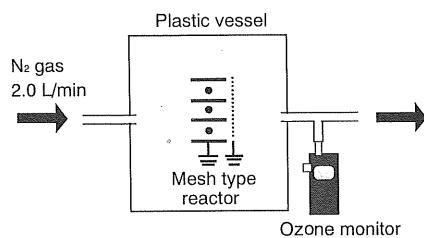


図 6 窒素ガス中での酸化反応の観察
Fig. 6 The setup for the experiment in nitrogen gas.

ソフト NIH Image (National Institute of Health の Wayne Rasband 氏による public domain software) で数値化して評価した。

オゾンの影響を調べる実験では、本研究の条件において通常発生する濃度 0.2 ppm のオゾンをオゾナライザにより発生させ反応器にプロアで流れを作り 1 m/s で送り込んだ。コーティングメッシュとノンコーティングメッシュの二種類を用いた。また、図 4 のように 2.5 m/s の気流を流しての実験も併せて行った。これは、気流の向きが放電線側からであるとメッシュに中性のオゾンが到達するがメッシュ側からであると到達が妨げられるというものであり、その比較を行ったものである。

紫外線の影響を評価する実験では、放電による紫外線だけの効果を調べるために、図 5 のようなメッシュの一部を紫外線が通過できる石英ガラス板で密閉することでオゾンやラジカルを遮断した。また、図 6 のように容量 18 L の容器に反応器を設置し、窒素 100% の雰囲気で、プラズマにより酸化チタンの活性化が可能かどうかを調べた。このため窒素を 2 L/min で流しながら放電プラズマを発生させた。

2.3 使用電源

本研究で使用した電源の電圧波形を図 7 に示す。電圧波形はオシロスコープ (Tektronix TDS350) および高電圧プローブ (Tektronix P6015A) にてモニタした。この電源は、繰り返し周波数 17 kHz、立ち上がり時間 3 μs、パルス (半値) 幅 4 μs、直流電圧 3.2 kV にパルス電圧 3.2

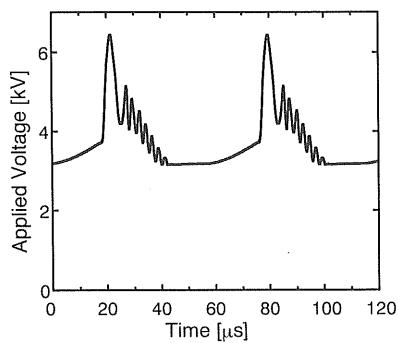


図 7 印加電圧波形

Fig. 7 Waveform of the applied voltage.

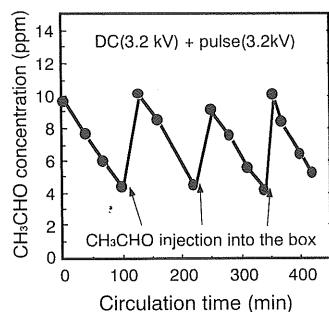
図 8 循環実験系でのアセトアルデヒド濃度の推移
Fig. 8 Acetaldehyde removal in the circulation test.

表 1 集じんおよび脱臭効率

Table 1 Dust and acetaldehyde removal efficiency.

Type	Applied voltage [kV]	Dust removal efficiency [%]	CH ₃ CHO removal efficiency [%]	Pressure drop [mmH ₂ O]
Non-texture cloth	DC3.2+pulse3.2	60	60 (With TiO ₂) 16 (Without TiO ₂)	1.0
Scroll	DC3.2+pulse3.2+DC3.2 (Scroll)	79	49	0.5~1.0
Mesh	DC3.2+pulse3.2	70	27	0.01

kVを重畠することでピーク電圧 6.4 kVを発生でき、主に直流成分は集じんに、パルス成分はラジカル生成により脱臭に作用する。

3. 実験結果および考察

3.1 反応器の性能評価試験

結果を表 1 に示す。不織布型反応器においては、集じん効率は酸化チタンの有無で違いはみられなかった。脱臭効率は、酸化チタンを除くと大幅に低下することから酸化チタンの効果が確認された。

スクロール型反応器においては、集じん効率はスクロールに直流電圧 3.2 kVを印加した場合 79%、スクロールに電圧を印加しない場合 63%であった。スクロールに電圧を印加しなくても集じんされているのは、スクロール型反応器前段（線対平板電極）で荷電されたダストがほとんどそこで集じんされたためと考えられる。また、脱臭効率は 49%であった。このとき、スクロールにおける酸化チタンコーティングフィルムの有無による差は認められなかつた。これは反応器の表面積が大きいために酸化チタンによる分解に比べて吸着が大きくなつたことが原因であると考えられる。

メッシュ型反応器においては、集じん効率は 70%で不織布型反応器とスクロール型反応器の中間であった。脱臭効率は 27%と他の反応器に比べ若干低い結果となつた。しかし、この反応器は圧力損失が少なく反応器の厚さがあまり

ないので、室内空調用としては有効であると考えられる。

以上の結果から実用空調機に組み込む場合、できるだけコンパクトにすることが重要であり、エネルギー効率等の観点から圧力損失も少なくする必要がある。そのため、集じんおよび脱臭性能がバランスしており、かつ反応器の厚さの薄いメッシュ型反応器が最も有利と考えられる。

次に、メッシュ型反応器を用いての循環実験系での脱臭実験結果について図 8 に示す。電圧印加では 50 分経過後に約 30%の脱臭効率が得られた。また、電圧無印加では 300 分経過後に約 45%の脱臭効率が得られたが、これは容器からのガスの漏れ、壁等への吸着によるものであると思われる。実験開始から 100 分までの二つのグラフの傾きを比較すると電圧を印加した場合の方が約 2 倍急なことから放電プラズマによる効果が確認できる。また、アセトアルデヒド濃度が初期濃度の半分程度に減少したところで再注入をすることにより繰り返し実験を行つた。その結果、脱臭性能の劣化がほとんどみられなかつたことから酸化チタン表面へのアセトアルデヒド吸着等による脱臭性能の劣化は少ないと考えられる。

3.2 インジゴカルミンの酸化

インジゴカルミンでの実験結果を表 2 に示す。放電プラズマとコーティングメッシュとの組み合わせにおいてはその表面で酸化反応がみられたが、ノンコーティングメッシュとではそれがみられなかつた。さらに、追加実験を行つた結果、放電により発光が確認された領域は放電線から 1

表 2 各種励起起源による酸化チタンの活性化
Table 2 Activation of TiO_2 catalyst by various active species.

Experimental condition	TiO_2	Concentration of indigocarmine [A.U.]	
		Before experiment	After experiment
Plasma	Coated	1.00	0.60
	Non-coated	1.00	0.99
Air flow	When TiO_2 mesh was set downstream	Coated	1.00
	upstream	Coated	1.00
Ozone		Coated	1.00
		Non-coated	1.00
UV ray		Coated	1.00
Nitrogen		Coated	1.00

mm 以下、550 mg/L のインジゴカルミン水溶液に浸して暗所で乾燥させた濾紙が 1 時間の放電により脱色したのも放電線から 1 mm 以下であった。このことから、ラジカルなどによる直接的な酸化反応が起こっている範囲は放電線から 1 mm 以下であるといえる。一方、放電線からメッシュまでの距離は 6 mm であることから、ラジカルなどによる直接的な酸化反応は起つておらず放電により生成されたオゾンあるいは紫外線、励起分子がコーティングメッシュを活性化することで間接的に酸化反応が起きていると考えられる。以上のことから、本研究の条件においては放電により生成されるオゾンや紫外線、励起状態の窒素のような励起分子が直接的にインジゴカルミンを酸化することによる脱色は生じていないことが確認された。

オゾンを直接メッシュに吹き付けたものに関する限りでもコーティングメッシュでのみ酸化反応がみられた。気流においては、放電線側、メッシュ側、どちらから流した場合においてもメッシュ表面での酸化反応が認められた。もし、中性のオゾンがその要因であるならばメッシュ側から気流を流した場合には酸化反応が妨げられるはずであるので、移動度の大きいイオン化したオゾンの寄与が大きいと考えられる。紫外線照射においてはその前後でほとんど変化がなく、この反応器で発生する微弱な紫外線では酸化チタンを活性化することはできないことがわかった。また、原理的にオゾンが発生しない窒素雰囲気においても、酸化チタン表面で酸化反応が起きていることが判明した。このことは、励起状態の窒素分子とのエネルギー交換により酸化チタン表面が活性化し、その表面に吸着していた水分子の解離により OH が生成し、酸化反応が起きている可能性を示している。しかしながら、酸化の度合はオゾンの場合に比べて小さく、本研究で用いたプラズマ触媒反応器を空気中で使用する場合、後段の酸化チタンは主として中性およびイオン化したオゾンにより活性化されていると考えられ

る。

4. 結 論

室内空調用のプラズマ触媒反応器を製作しその性能評価を行った結果、集じん性能ではスクロール型反応器、メッシュ型反応器、脱臭性能では不織布型反応器および、スクロール型反応器が高効率であった。これらの反応器は実用空調機に取り付け使用する事を目的としているため、できるだけコンパクトにする事が重要となる。さらに、エネルギー効率等の観点から圧力損失も少なくする必要がある。そのため、集じんおよび脱臭性能がバランスしており、かつ反応器の厚さの薄いメッシュ型反応器（集じん効率 70%，脱臭効率 27%）が最も有利と考えられる。また、メッシュ型反応器を用いた循環実験系での脱臭実験から酸化チタン表面へのアセトアルデヒド吸着等による脱臭性能の劣化は少ないことが確認できた。

インジゴカルミンを用いた酸化反応実験においては、オゾン吹き付け、紫外線照射、窒素雰囲気という三つの条件の中では、オゾン吹き付けが最も脱色の程度が大きかった。このことから、メッシュ型反応器に装備されたコーティングメッシュを活性化させているのは放電により生成されるオゾンが支配的であることが判明した。さらに、メッシュ側から気流を流して中性のオゾンのコーティングメッシュへの到達を妨げてもその表面で酸化反応が認められることがから、イオン化したオゾンの寄与も大きいと考えられる。また、窒素中でも活性化を示すことから、酸化チタンは 3.2 eV 以上のエネルギーの光だけでなく、励起分子、原子とのエネルギー交換によっても活性化されることが実験的に確かめられたものと考えられる。

この研究の一部は（財）喫煙科学研究財團の助成を受けて行われたものでありここに記し深く感謝いたします。

参考文献

- 1) A. Mizuno, J.S. Clements and R.H. Davis : Conf. Rec. of IEEE/IAS Annu. Meet. (1984) 1015
- 2) T. Ohkubo, M. Ohshiro, S. Kanazawa, Y. Nomoto, J.S. Chang and T. Adachi : 静電気学会講演論文集'93, p. 33, 静電気学会 (1993)
- 3) S. H. Lee, Y. K. Hong, J. H. Kang, S. Y. Shin, Y. Kisanuki and A. Mizuno : *Proceedings of The Asia-Pacific Workshop on AOT*, p. 112, Tsukuba (1998)
- 4) M.L. Sauer., and D.F. Ollis : *J. Catalys.*, **149** (1994) 81
- 5) W.A. Jacoby, D.M. Blake, J.A. Fennell, J.E. Boulter, L.M. Vargo, M.C. George and S.K. Dolberg : *J. Air & Waste Manage. Assoc.* **46** (1996) 891
- 6) G. Shama and D.W. Drott : *Chem. Eng. Comm.*, **158** (1997) 107
- 7) 木佐貫善行, 藤山雄一, 吉田雅弘, 市橋篤文, 高島和則, 桂進司, 水野彰, 李成華, 洪寧基, 姜光玉 : 静電気学会講演論文集'98, p. 177, 静電気学会 (1998)