## 論 文

## 平板突起電極と触媒間のコロナ放電による

## ホルムアルデヒド分解性能

## 古橋拓也\*<sup>,1</sup>,志賀彰\*,竹内史朗\*,藤田洋司\*

(2004年8月23日受付; 2004年12月28日受理)

# Removal of Formaldehyde in the Corona Discharge with Needle Electrode and the Catalyst Honeycomb

Takuya FURUHASHI,\*<sup>,1</sup> Akira SHIGA,\* Shiro TAKEUCHI\* and Yoji FUJITA\* (Received August 23, 2004; Accepted December 28, 2004)

The removal rate of formaldehyde, the ozone generation and also the conversion rate of formaldehyde to carbon dioxide in the corona discharge reactor was investigated. This reactor was composed of a needle discharge electrode and a conductive manganese oxide catalyst honeycomb. The result showed there was an optimal needle configuration for the maximum formaldehyde removal and the least ozone generation. Moreover, the conversion rate of the formaldehyde to the carbon dioxide at the optimal needle configuration increase gradually by discharge power's increasing.

#### 1. はじめに

近年,住宅の高気密・高断熱化が進み,シックビルディン グシンドローム(SBS)の原因となるホルムアルデヒドや揮 発性有機化合物(VOC)が室内環境を悪化させ,住民の健康 被害をもたらしている<sup>1)</sup>.これらの物質を除去するため様々 な研究が進められている.その中でも放電によって生成する 非平衡プラズマは,強い化学反応性を有するため,ガス状汚 染物質除去への応用研究が盛んに行われている<sup>2-13)</sup>.非平衡 プラズマを利用した研究により窒素酸化物の分解反応過程 は,解明されつつある<sup>14)</sup>が,SBSの原因物質であるホルムア ルデヒドの分解反応過程は未だ解明されていない.非平衡プ ラズマの生成手段として,大気圧下で容易に発生できる誘電 体バリア放電,パックドベット放電,コロナ放電、沿面放電 などが知られている.最近の研究では,誘電体バリア放電や パックドベット放電,パルスコロナ放電を用いたものが多い

**キーワード**: ホルムアルデヒド, 触媒, コロナ放電, プラズマ, 空気清浄.

が、吉岡は、大量のガス流を処理する場合、直流コロナ放電 が適すると報告している<sup>15)</sup>. 直流コロナ放電は、複雑な電気 回路を必要とせず、針電極と平板電極の組み合わせのように 簡単に構成できるというメリットを有する. しかし、その反 面コロナ放電が火花放電に移行しやすいため、制御しにくい という問題を有する. また、放電により生じる排オゾン処 理も必要である. オゾン処理法としてはオゾン分解触媒を後 段に設置し、触媒界面で分解する方法が考えられる. 我々は、 突起電極とオゾン分解能を有する触媒間に電圧を印加する ことにより、コロナ放電を発生させ、ホルムアルデヒド除去 性能の向上と漏洩オゾンの抑制を検討した. 今回、形状の異 なる突起電極を用いて、ホルムアルデヒド除去性能 とオゾン生成量が異なることを見出したので、この詳細に関 して報告する.

#### 2. 実験装置および方法

図1に反応器を示す.ポリオキシメチル製の100mm角の枠 に突起電極,コルゲート状の触媒体,金属メッシュ電極を組 み込んだ. 放電電極には,ステンレス(SUS304)0.3tの平板 を突起形状にワイヤカットで加工したものを用いた.触媒体 は500cells/inch<sup>2</sup>の開口を持つコルゲート状のペーパーセラミ

<sup>\*</sup> 三菱電機株式会社住環境研究開発センター要素技術開発 部(247-8501神奈川県鎌倉市大船 5-1-1) Component Design & Engineering Department, Living Environment Systems Laboratory, Mitsubishi Electric Corporation, 5-1-1 ofuna,kamakura,Kanagawa 247-8501, Japan <sup>1</sup>tfuru@cpl.melco.co.jp

ックに、オゾン分解効果があり<sup>16-17</sup>、ホルムアルデヒドの除 去分解に効果がある<sup>18)</sup>酸化マンガン系の触媒(日揮ユニバー サル株式会社製RIHA04)を添着したものを用いた. 突起電 極の突起先端と触媒体との空間距離は6mmとした. 金属メッ シュ電極は、ステンレス(SUS304)製のものを用い、触媒体 の風下側に接触させて配置した. 突起電極と金属メッシュ電 極には、高圧電源が接続され、突起電極にプラスの直流高電 圧を印加した. 高圧電源には、汎用高圧電源(Trek 610, 0-10kV)を使用し、電圧印加時の電圧値と電流値をデジタルオ シロスコープ(Tektronix, TDS754D)、高圧プローブ(Tektr onix, 6015A)で測定した.反応器の後段にファンを設置し、 反応器を通過する空気が1m/sの流速となるように調整した.

図2にホルムアルデヒド除去性能の測定実験装置の構成を 示す. 1000Lのチャンバ内に反応器を設置し、チャンバ外か らホルムアルデヒド液 (Formaldehyde 37%、Methanol 5~1





図2 ホルムアルデヒド除去性能の測定実験装置の構成 Fig.2 Experimental setup of removal performance measurement of formaldehude. 0%:和光純薬)約2.5 $\mu$ Lをチャンバ内の蒸発皿に投入し、 チャンバ内空気を攪拌し、ホルムアルデヒドを加熱気化させ てホルムアルデヒド濃度を約0.5ppmに調整した.濃度調整後、 反応器を運転しチャンバ内のホルムアルデヒド濃度、オゾン 濃度、NO<sub>X</sub>濃度の経時変化を測定した.チャンバ内のホルム アルデヒド濃度の測定は光音響式マルチガスモニタ (INN OVA Air Tech、1312-5型)とホルムアルデヒド測定器(新コ スモス電機、XP-308B)を使用し、オゾン濃度の測定には、 紫外線吸収式オゾン計(Thermo Electron, Model 49)、NO<sub>X</sub> の測定には、化学発光式NO<sub>X</sub>計(Thermo Electron, Model 42 C)を使用した.





 $O_2/N_2$ 

Fig.4 Experimental setup of measurement of carbon dioxide generation.

図3に放電電極の構成の違いによるホルムアルデヒド除去 性能測定に用いた放電電極配置と形状を示す.放電電極は, 平板突起形状となっており,その電極一列ごとの列ピッチ, 突起間のピッチをパラメータとしてホルムアルデヒド除去 性能を測定した.

図 4 にホルムアルデヒド除去時の二酸化炭素生成量の測定 に用いた実験装置の構成図を示す.72Lのチャンバ内に反応 器を設置し,O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>混合ガス(混合比1:4,大陽東洋酸素株式 会社G1 グレード)によりチャンバ内を置換し,二酸化炭素濃 度を 1ppm以下にした.ホルムアルデヒド液を気化させた気 体をチャンバ内に投入し,チャンバ内を攪拌し,チャンバ内 のホルムアルデヒド濃度を約5ppmに調整した.濃度調整後, 反応器を運転しチャンバ内のホルムアルデヒド濃度の減衰 と二酸化炭素濃度の増加を測定した.チャンバ内のホルムア ルデヒド濃度と二酸化炭素の測定には光音響式マルチガス モニタ(INNOVA Air Tech, 1312-5型)を使用して 25℃30%に調整 した.

#### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 ホルムアルデヒド除去性能

図5に放電電極の列ピッチを変化させた場合の放電電力と 5分後のホルムアルデヒド除去率の関係を示す.放電電力は 印加電圧を変化させることにより,変化させた.電圧は5~7 kV の範囲で変化させ,その時の放電電流と印加電圧の積で 放電電力を求めた.ホルムアルデヒド除去率は式(1)に示すよ うに、チャンバ内の5分後の濃度から算出した.

除去率(%) = 
$$\frac{5分後の濃度[ppm]}{初期の濃度[ppm]} \times 100$$
 (1)

図 5-Aは突起間ピッチが 8mm, 図 5-Bは突起間ピッチが 12 mm時のデータを示す.いずれの場合も放電電力の増加とと もにホルムアルデヒド除去率が向上することがわかる.流量 は反応器内を1m/sの流速で通過するように設定したため、0. 6m<sup>3</sup>/minとなっている.流量を変化させると吸着量,分解量 が増加する可能性があるが、今回の実験では流量を一定とし たため、放電電力と反応時間でホルムアルデヒド除去率が決 定すると考えられる.従って、今回評価の指標として反応時 間を5分として5分後除去率で比較を行った.なお、電圧を 加えない場合(放電電力=0)においても、60%程度の除去率 があり、これは触媒自体の吸着能力に起因している.列ピッ チ 8mm, 12mmよりも 24mmの方が同じ放電電力では除去率 が良い結果となった.これは触媒面に対してコロナ放電が発 生するとき,隣接する突起からの放電と干渉し,放電路が妨 げられ触媒面に広く放電しなかったことによる可能性があ る. さらに列ピッチを広げた 36mmでは逆に除去率は低下し



図5 放電電極の列ピッチを変化させた場合の放電電力と 5分後のホルムアルデヒド除去率の関係

Fig.5 Removal efficiency of formaldehyde vs. discharge power with discharge electrode of a different line pitch.



図6 放電電極の突起間ピッチを変化させた場合の放電電力と5分後のホルムアルデヒド除去率の関係

Fig.6 Removal efficiency of formaldehyde vs. discharge power with discharge electrode of a different needle pitch.

た.これは放電領域が局所的となり除去率が小さくなったと 考えられる.また放電状態(発光)の観測においても、上記 状況が観測できた.図6に列ピッチ24mmにおけるホルムア ルデヒド除去率に及ぼす突起ピッチの影響を示す.突起ピッ チ12mmにおいて除去率は最大となった.この場合も列ピッ チと同様に、隣接する突起の放電同士の干渉により、触媒面 に広く放電しなかった可能性がある.このようにホルムアル デヒド除去率は、放電電力に依存するだけでなく放電電極の 列ピッチ、突起ピッチに依存することがわかった.ホルムア ルデヒド除去率がピッチ間隔が短い場合に悪くなる要因と して、放電により吸着したホルムアルデヒドが脱着する可能 性が考えられるが、今回の実験ではその現象は確認されなか った.

#### 3.2 オゾン発生量

式(2)を用いて反応器のオゾン発生量(M:mg/h)を計算した.

$$M = \frac{48 \times Q \times Ct}{(1 - EXP(-\frac{Q \times t}{V})) \times 22.4}$$
(2)

ここでQは自然減衰量[m<sup>3</sup>/h], C/はチャンバ内の t時間後の 濃度[ppm], Vは容積[m<sup>3</sup>]ここでは 1[m<sup>3</sup>], tは時間[h]である. 自然減衰量Qは, チャンバ内に一定濃度のオゾンを満たした 状態で,一定時間経過後のチャンバ内のオゾン濃度を測定し 算出した.自然減衰量Qの算出式を式(3)に示す.

$$Q = \frac{V}{t_l} \times Ln(\frac{C}{Ct_l}) \tag{3}$$

ここで*C*はチャンバ内の初期濃度[ppm], *Ct*<sub>1</sub>は*t*<sub>1</sub>時間後の濃 度[ppm]である.

図7に放電電極の電極の列ピッチを変化させた場合のオゾ ン発生量に及ぼす放電電力の影響を示す.図7-Aは突起ピッ チが8mm,図7-Bは突起ピッチが12mm時のデータを示す. 突起ピッチ8mm時,突起ピッチ12mm時ともに,列ピッチ8 mm,12mmよりも24mm,36mmの方が,オゾン発生量が少 ない結果が得られた.これはピッチが少ないほうが,突起数 が多く放電電極近傍の放電部分と酸素との接触が多くなり, オゾン発生量が多くなったと考えられる.図8に放電電極の 突起ピッチを変化させた場合のオゾン発生量に及ぼす放電 電力の影響を示す.突起ピッチ12mmがもっともオゾン発生 量が少ない結果となった.突起数が多いピッチ8mmは突起 数が多いため,列ピッチが8mm,12mmのときと同様に,酸 素と放電部分の接触確率が増えオゾン発生量が多くなった



図 7 放電電極の列ピッチを変化させた場合の放電電力と オゾン発生量の関係

Fig.7 Ozone generation vs. discharge power with discharge electrode of a different line pitch.



図 8 放電電極の突起間ピッチを変化させた場合の放電 力とオゾン発生量の関係

Fig.8 Ozone generation vs. discharge power with discharg electrode of a different needle pitch.

と考えられる.しかし, 突起ピッチ 12mmでは突起ピッチ 14 mmよりもオゾン発生量が少ない結果となり, ホルムアルデ ヒド除去率が高いものがオゾン発生量が少ないものと一致 した.また,同時にNO<sub>x</sub>の測定を実施したが,どの条件にお いてもNO、NO<sub>2</sub>ともに増加は見られなかった.実験中触媒表 面の温度は 25℃以下であり,温度上昇は観測できなかった. そのため,熱エネルギーによるホルムアルデヒドの酸化分解 反応ではない.また触媒なしではホルムアルデヒドの除去は 確認できなかった.よって,ホルムアルデヒドの除去は する可能性が高い.今回は,触媒を通過してチャンバ内に滞 留したオゾン濃度を測定した.そのため放電部では測定値以 上のオゾンが発生していたと考えられる.従って,ホルムア ルデヒドの除去は,式(4)~(9)のように進行すると考えられる.

HCHO $\rightarrow$ HCHO(S)	(4)
$O_2 \rightarrow O + O(S)$	(5)
$O_2 + O \rightarrow O_3$	(6)
$O_3 \rightarrow O_2 + O(S)$	(7)
$\text{HCHO}(\text{S}) + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{HCOOH}(\text{S})$	(8)
HCHO(S) + 2O(S) $\rightarrow$ CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	(9)

式中の(S)は触媒表面を意味する.

すなわちホルムアルデヒドの分解に寄与すると考えられるO ラジカルは、コロナ放電により空気中で生成するOラジカル (式(5))と、触媒上でオゾン分解により発生するOラジカル (式(7))<sup>19)</sup>の2つがある.

図9にこれまでの実験値から得られた放電電力0.5W時の 列ピッチの違いがホルムアルデヒド除去率とオゾン発生量 に及ぼす影響をまとめる.電極の列ピッチ、突起ピッチ,列 ピッチにはそれぞれ最適値が存在し,最適ピッチにすること でホルムアルデヒド除去率を向上させ,オゾンの発生を抑制 することが可能になることがわかる.列ピッチの最適ピッチ と突起ピッチの最適ピッチに違いがある要因は,突起先端形 状,曲率半径が列ピッチ方向と突起ピッチ方向で異なるため と推測される.つまり,実際の放電領域は,列ピッチ方向の ほうが,突起ピッチ方向よりも広がっていると考えられる. 以上より,突起ピッチ12mm,列ピッチ24mmの場合に,ホ ルムアルデヒド除去率が高く,オゾン発生量が少ないことが わかった.

#### 3.3 二酸化炭素転化率

図 10 にホルムアルデヒド除去時の二酸化炭素発生量から 得られるホルムアルデヒドの二酸化炭素への転化率を示す. これまでの結果から、反応器の電極構成として、電極列ピッ チ24mm、突起ピッチ12mmを使用した.転化率は、放電開 始から 10 分後のチャンバ内ホルムアルデヒド濃度の減少値 と、二酸化炭素濃度の上昇値から算出した. 放電電力を上げ ることで二酸化炭素への転化率は、徐々に増加する.



図9 放電電極の列ピッチを変化させた場合のホルムアル デヒド除去率とオゾン発生量の関係

Fig.9 Removal efficiency of formaldehyde and ozone generation vs. line pitch.



図 10 放電電力とホルムアルデヒドの二酸化炭素への転化率の関係

Fig.10 The rate of conversion to carbon dioxide vs. discharge power:

#### 4. 結論

突起電極と酸化マンガンを添着したコルゲート状の触媒 とを用い, 直流コロナ放電を発生する反応器によるホルムア ルデヒド除去率, オゾン発生量, 二酸化炭素への転化率を測 定した. その結果以下のことがわかった.

①同一放電電力で突起ピッチ及び列ピッチを変化させたところ、ホルムアルデヒド除去率が高く、オゾン発生量が少ない、最適なピッチが存在する.(電極列ピッチ 24mm,電極突起ピッチ 12mm)

②最適配置が存在する理由としては,

- i) 放電によって直接生成する O ラジカルが増加し、反応性の高い O ラジカルの触媒表面濃度が増加する.
- ii)放電領域が最大となり、触媒上で分解するオゾンが増加

し、0ラジカルの触媒表面濃度が増加する.

の2つが考えられる.

これは触媒がない場合,オゾンが生成しているにもかかわら ずホルムアルデヒド除去率がないこと,触媒上流側でオゾン 濃度が高いと推測されることから結論付けられる.

③最適ピッチが存在する理由は、ピッチが狭い場合は隣接す る突起からの放電と干渉し、放電路が妨げられ触媒面に広く 放電しなかったためと考えられ、ピッチが広い場合は放電の 広がりがないためと考えられる.

④放電電力を上げることでホルムアルデヒドから二酸化炭素への転化率は、徐々に増加する.

#### 参考文献

- 1) 小峯裕己:においの研究, 30 (1999) 1
- 2) T. Oda, T. Takahashi, H. Nakano and S. Masuda, IEEE T rans. Ind. Appl., 29 (1993) 787
- 3) T. Oda, R. Yamashita, I. Haga, T. Takahashi and S. Masu da, IEEE Trans. Ind. Appl., 32 (1996) 118
- T. Oda, A. Kumada and K. Tanaka, T. Takahashi and S. Masuda, J. Electrost., 36 (1995) 93
- 5) T. Oda, T. Takahashi and K. Tada, IEEE Trans. Ind. App 1., 35 (1999) 373
- 6) T. Oda, T. Takahashi and S. Kohzuma, IEEE Trans. Ind. Appl., 37 (2001) 965
- T. Oda, T. Takahashi and K. Yamaji, IEEE Trans. Ind. A ppl., 38 (2002) 873
- 8) 小田哲司,山路啓:平成 15 年度電気学会全国大会 1, p. 40 (2003)
- 9) 守川彰,中津川直樹,関根健司,長田正史,古橋拓也, 花田英一郎,赤松久宇:平成11年度空気調和・衛生工業 会学術講演会講演論文集 2, p.521 (1999)
- 10) 藤本真徳,山本俊昭,大久保雅章:静電気学会講演論文集・99, p.9 (1999)
- 大久保雅章, 亀高秀也, 山本俊昭, :静電気学会講演論文 集・99, p.43 (1999)
- 12) 金賢夏, 小原ひとみ, 尾形敦, 二外村森:静電気学会講演 論文集・03, p.11 (2003)
- 13) 高木浩一,清水雅樹,加藤昭二,向川政治,藤原民也:
  静電気学会講演論文集 03, p.205 (2003)
- 14) 松井良彦, 稲葉光人, 高島和則, 桂進司, 水野彰:静電 気学会講演論文集 03, p.197 (2003)
- 15) 吉岡芳夫: 電気学会論文誌 A, 122-A (2002) 676
- 16) H. Einaga, T. Ibusuki and S. Futamura, IEEE Trans. Ind. Appl., 37 (2001) 1476
- 17) 吉田恵一郎,上田厚,徳島一雄,山田祐介,小林哲彦: 静電気学会誌,28 (2004) 138
- **18)** Y. Sekine, Atmospheric Environment **36** (2002) 554 3
- 19) 杉光英俊:オゾンの基礎と応用, p.26, 光珠(1996)