

# 新たな触媒開発と空気質改善への展開

市原 真希\*<sup>1</sup>・山本 哲史\*<sup>2</sup>・平山 菜々子\*<sup>2</sup>・斎藤 祐二\*<sup>3</sup>

Keywords :platinum supported photocatalyst, decomposition characteristics, antibacterial performance, purification unit

白金担持触媒, 分解特性, 抗菌性能, 浄化ユニット

## 1. はじめに

多くの化学物質は、我々の生活や産業を支える基盤であるが、シックハウス症候群に代表されるように化学物質の種類や濃度によっては人の健康に悪影響を及ぼすことが指摘されている<sup>1)</sup>。例えば、塗料に使用されるトルエンは、高濃度暴露の場合、目や気道に刺激を及ぼし、精神錯乱、疲労、吐き気など中枢神経系に影響を及ぼすことが報告されている<sup>2)</sup>。化学物質が及ぼす影響としては人への健康だけでなく、半導体ウエハなどの製品品質にも影響することが報告されている<sup>3)</sup>。具体的には、イソプロピルアルコール (IPA) やプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) といった化学物質が挙げられ、化学物質の種類によっては、極低濃度であっても製品の歩留まりに影響することが明らかとなっている。さらに、建物内の室内環境では、このような化学物質の管理だけでなく、感染症を引き起こす新型コロナウイルスなどを対象とした感染対策も求められるようになってきた。そのため、安心・安全な室内環境を維持・管理するための空気浄化技術の確立が求められている。

化学物質の除去方法は、「吸着」、「分解」に大別される。「吸着」の代表例として活性炭処理があり、化学物質の種類によっては、活性炭で効率的に吸着除去されるものの、吸着が飽和になった段階で性能が得られなくなる。そのため、新たな活性炭へ取り換える必要があり、運用面でのコストが課題である。一方で、「分解」では化学物質の種類に応じて様々な技術が実用化されている。ハロゲン系化合物に関しては、紫外線照射や絶対嫌気性菌による脱塩素反応等がある。また、芳香

族化合物に関しては、熱分解、紫外線とオゾンを用いた促進酸化等が知られている。これらはいずれも分解にエネルギーを要するため、「吸着」と同様に運用面でのコストが共通の課題である。

このような背景から、筆者らは、低コストかつ省エネルギーとなる化学物質の分解技術として、二酸化チタンにナノサイズの白金を担持させた白金担持触媒を開発している。本報では、白金担持触媒の化学物質分解性能、抗菌性能をはじめとした触媒の基礎的な知見について報告する。さらに本触媒を用いた空気浄化ユニットを試作し、化学物質分解性能等を評価したので、その結果も合わせて紹介する。

## 2. 新たな触媒開発

### 2.1 金属担持触媒の作製

二酸化チタン表面に金属を一様に担持させる手法として、放射線を用いた担持方法がある。この手法は金属イオンを含む溶液に基材となる二酸化チタンを浸漬した後、放射線であるガンマ線を照射することにより、金属イオンが還元され、二酸化チタン表面にナノレベルの粒子金属が担持される手法である。写真-1には、ヘキサクロロ白金酸、硝酸パラジウム、硝酸銅の各溶液にペレット状二酸化チタン触媒 (φ1.3mm×5 mm) を混合して作製した金属担持触媒を示す。各金属の担持量は二酸化チタン重量当たり 0.2wt%とした。また、作製した触媒の表面を走査電子顕微鏡 (SEM:Scanning Electron Microscope) にて観察したところ、ブドウの房状の二酸化チタンの表面にナノサイズの金属粒子が一様に分散している様子が観察された (写真-2)。

\*1 技術センター 先進技術開発部 新領域技術開発室

\*2 技術センター 都市基盤技術研究部 空間研究室

\*3 技術センター 先進技術開発部



二酸化チタン触媒      白金担持触媒  
 パラジウム担持触媒      銅担持触媒  
 写真-1 実験用触媒 (φ1.3mm×5.0mm)  
 Photo.1 Catalysts used in the experiment

ンよりも金属担持の触媒は、その低減が顕著であった。特に、白金を担持した触媒では IPA は検出されず、IPA の酸化分解で生じるアセトンの生成が確認された。このように、白金担持触媒は IPA の分解に最も優れた性能を発揮した。

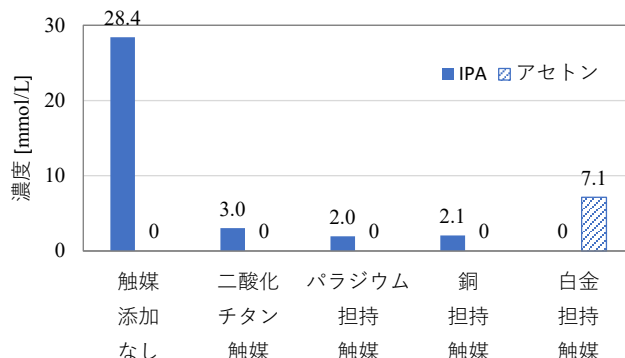


図-1 各触媒の IPA 分解性能  
 Fig.1 Chemical degradation performance of catalysts

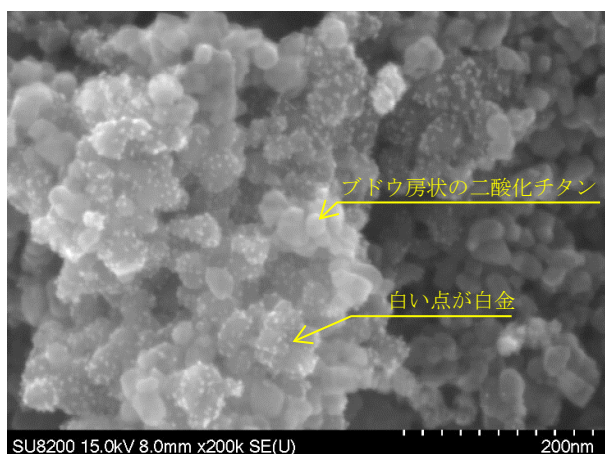


写真-2 白金担持触媒の SEM 画像  
 Photo.2 SEM Image of platinum supported photocatalyst

## 2.2 各金属触媒の化学物質の分解性能

作製した金属担持触媒の化学物質分解性能を比較するために、イソプロピルアルコール（以下 IPA）を用いた分解試験を行った。分解試験では、100mL 容量のバイアル瓶（石英製）に触媒 0.1g を入れた後、バイアル瓶内の気中濃度が 28.4mmol/L になるように IPA を添加し、可視光条件下で 30 分間反応させた。反応後、バイアル内の気相部をシリンジで引抜き、ガスクロマトグラフィーを用いて IPA 及び IPA の分解生成物であるアセトン濃度の定量を行った。なお、比較として、金属を担持していない二酸化チタンを用いた系と触媒を添加しない系の試験も同様に行った。その結果、いずれの触媒ともに 30 分後の IPA は低減したが、二酸化チタ

## 3. 白金担持触媒の化学物質分解性能

### 3.1 紫外線照射が化学物質分解に及ぼす影響

先の実験から白金担持触媒を用いることで IPA を効率的に分解できることが明らかになった。一方で、光触媒の分解反応は、可視光条件下よりも紫外線照射下の方が化学物質の分解が促進される。そこで、紫外線照射下における IPA 分解試験を実施した。試験では 100mL 容量のバイアル瓶（石英製）に触媒 0.1g を入れた後、バイアル瓶内の気中濃度が 28.4mmol/L になるように IPA を添加し、紫外線を照射した（写真 3）。経過時間に応じてバイアル瓶内のガスを引抜き、ガスクロマトグラフィーを用いて IPA 及びアセトン濃度を測定した。使用した紫外線ランプの波長及び強度は、事前に分光放射照度計にて測定を行い、それぞれ 254nm, 907.3 μW/cm<sup>2</sup>であることを確認している。また、比較として、可視光条件下での試験も同様に行った。

可視光条件下で実施した IPA 分解試験の結果を図-2 に示す。IPA 濃度は、時間の経過とともに低下し、試験開始から 36 分後には検出されなかった。また、IPA 濃度の低減に伴い、アセトン濃度は試験開始から 36 分まで上昇した後、実験終了時まで顕著な変化は見られなかった。一方、紫外線照射下での IPA 分解試験では、試験開始直後から速やかな IPA 濃度の低減が確認された。また、アセトン濃度は、試験開始 26 分まで増加した後、緩やかに低減する傾向が確認され、試験開始か

ら約80分経過後には未検出となった(図-3)。ここで図-2及び図-3の結果から可視光条件下及び紫外線照射下におけるIPA濃度の減衰速度を算出した。その結果、紫外線照射下でのIPA濃度の減衰速度は、可視光条件下の約2倍高い値を示した(図-4)。

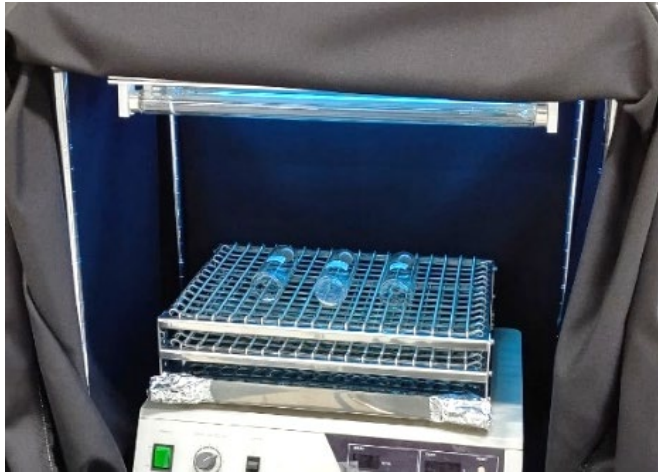


写真-3 UV照射装置  
Photo.3 Ultraviolet irradiation device

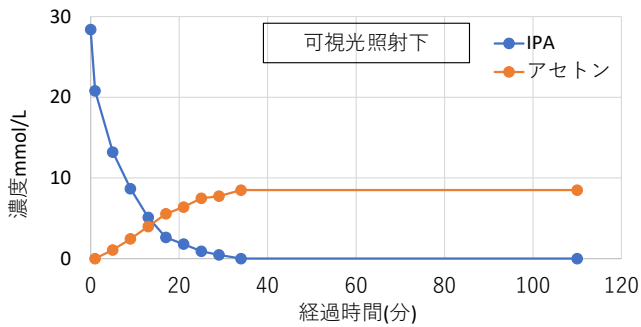


図-2 白金担持触媒の分解性能(可視光照射下)  
Fig.2 Chemical degradation performance of platinum supported photocatalyst (Conditions without UV irradiation)

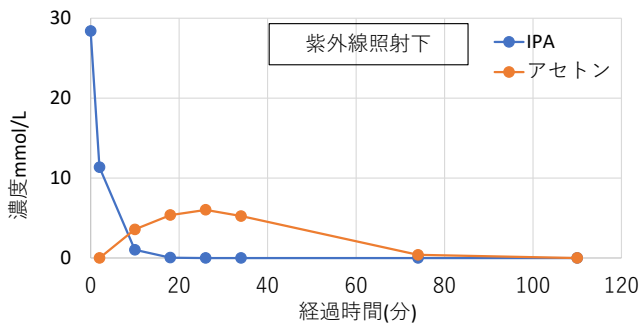


図-3 白金担持触媒の分解性能(紫外線照射下)  
Fig.3 Chemical degradation performance of platinum supported photocatalyst (Conditions with UV irradiation)

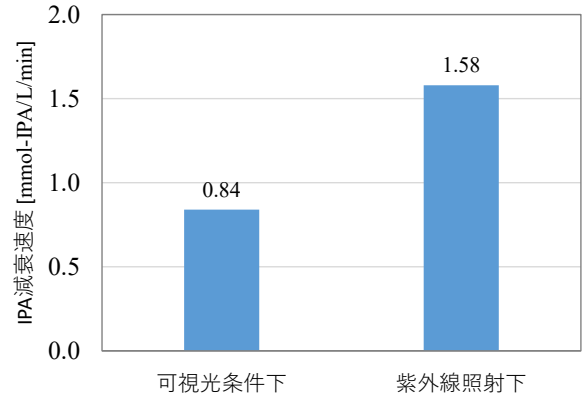
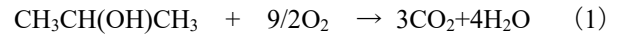


図-4 IPA減衰速度の比較  
Fig.4 Comparison of chemical degradation performance

### 3.2 白金担持触媒によるIPAの完全酸化分解

先の紫外線照射下でのIPA分解試験(図-3)において、試験終了後、二酸化炭素濃度をガスクロマトグラフィーにて測定した。その結果、83.2mmol/Lの二酸化炭素が検出された。ここで、IPAの分解反応は以下の反応式(1)で表される。



式(1)より、初期濃度28.4mmol/LのIPAから生成される二酸化炭素量の理論値は、85.2mmol/Lとなる。そのため、今回の試験で測定された二酸化炭素量は理論値とほぼ同程度であることから(図-5)、紫外線照射下での白金担持触媒によるIPAの分解では、二酸化炭素まで完全に酸化分解されたと考えられる。

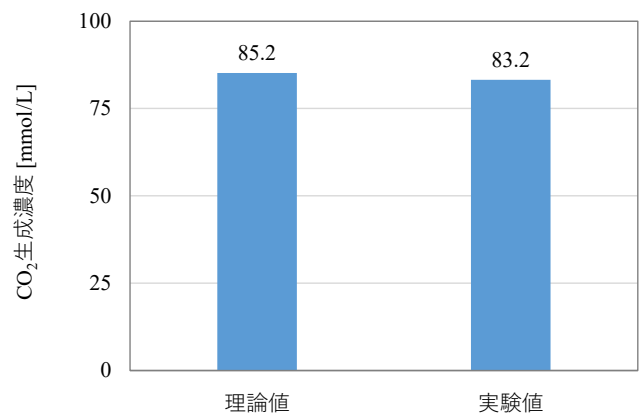


図-5 二酸化炭素生成濃度の比較  
Fig.5 Comparison of CO2 concentration

### 3.3 IPA 汚染ガスの連続浄化試験

本項では、空気浄化装置を見据えた実験装置により、白金担持触媒の長期性能を把握することを目的に、連続通気試験を実施した。材料は写真-5 に示す白金担持触媒と活性炭の 2 種類とした。表-2 に連続浄化試験の条件を示す。IPA を  $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$  に調整し  $10\text{L}/\text{min}$  の流量で白金担持触媒または活性炭を  $30\text{g}$  含む反応層に通気した（線速度  $0.62\text{m}/\text{秒}$ ，触媒層での接触時間  $0.15$  秒）。触媒層の周囲には UV ランプ（ $254\text{nm}$ ）を設置した（写真-6）。ガスの捕集は図-7 に示す入口および出口部分から TENAX 捕集管により  $100\text{ml}/\text{min}$  の流量で 5 分間吸着回収した。分析は TENAX 捕集管から IPA を離脱させ、ガスクロマトグラフ質量分析装置で定量した（表-3 参照）。なお、ガスの捕集、分析は、概ね 24 時間毎に実施した。

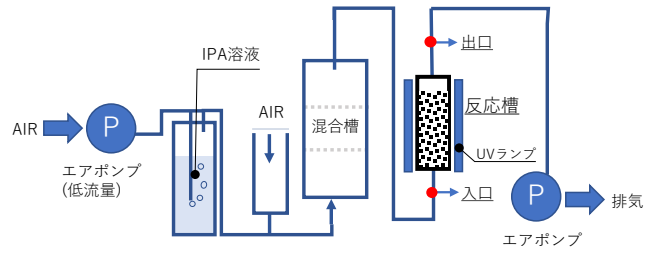


図-7 連続浄化試験装置概略図

Fig.7 Schematic diagram of purification test equipment

表-3 分析装置

Table 3 Analysis device

装置	Agilent 7890B GC
カラム	DB-624UI $60\text{m} \times 0.320\text{mm} \times 1.80 \mu\text{m}$
キャリアガス	ヘリウム
検出器	5977B GC/MSD



写真-5 白金担持触媒（左）と活性炭（右）

Photo.5 Platinum supported photocatalyst and activevated carbon

表-2 連続浄化試験の条件

Table 2 Purification test conditions

材料種類	UV	捕集管 捕集量	使用量	流量	IPA 入口濃度
白金担持触媒	254nm	TENAX 500mL	30g	10 L/min	400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
活性炭	無				



写真-6 紫外線照射状況

Photo.6 Status of UV irradiation

図-8 に白金担持触媒と活性炭の IPA 除去性能を示す。活性炭は約 6 日程度で吸着性能が低下し、試験開始 13 日目では除去率 40%を下回った。一方で、白金担持触媒を用いた系では約 1 ヶ月の運転期間中、高い除去率を示した。なお、白金担持触媒を用いた連続通気試験を 1 年間継続したが、除去率の低下は全く見られなかった。

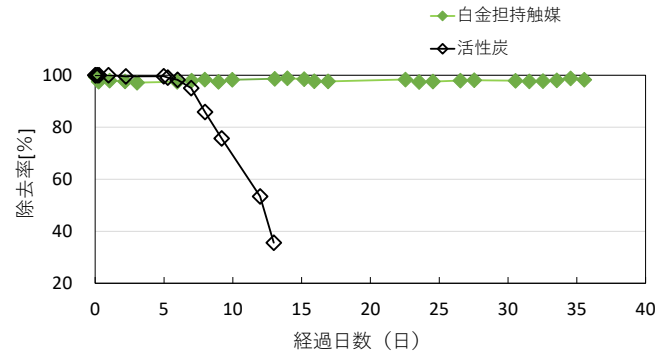


図-8 長期性能結果

Fig.8 Long-term performance of platinum supported photocatalyst

## 4. 白金担持触媒の殺菌性能

室内環境では化学物質のみならずウイルスや菌に対する対策も重要である。そこで白金担持触媒の基本的な殺菌性能を大腸菌により評価した結果を報告する。

### 4.1 実験材料

実験には白金担持触媒、及び比較用として採用した珪砂 3 種の 2 種類を用いた。いずれも事前に乳鉢で微粉末化し、目開きの異なる篩で分級した後、各々  $20 \mu\text{m}$  から  $75 \mu\text{m}$  のフラクションを回収し実験に供した。

各粉末の比表面積及び粒径分布をガス吸着法（BET 法）にて分析した結果を表-4 に示す。白金担持触媒粉末の比表面積は 44.564m<sup>2</sup>/g であり、ブランクの珪砂粉末の138倍であった。また、平均粒径は白金担持触媒粉末で 45.859 μm, 珪砂粉末で 36.801 μm と同等であり、図-9 に示すとおり粒径分布についても大きな差異はなかった。また実験には大腸菌 *E.coli* (*E. coli* HB101 ATCC63080) を使用した。

#### 4.2 評価方法

各材料に *E.coli* 培養液を添加し、30 分および 2 時間経過後コロニーをカウントし、生菌数とした。また、核酸染色試薬である SYTO9 と PI を含む染色液を用い、蛍光顕微鏡にて *E.coli* の生死を観察した。

表-4 各粉末の比表面積及び平均粒径

Table 4 Specific surface area and average particle size of material

サンプル	比表面積 m <sup>2</sup> /g	平均粒径 μm
白金担持触媒粉末	44.564	45.859
珪砂粉末	0.323	36.801

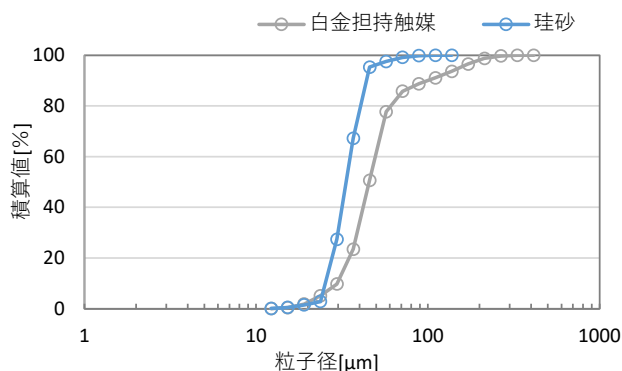


図-9 各粉末の粒径分布

Fig.9 Material particle size distribution

#### 4.3 実験結果

図-10 に *E.coli* の生菌率の時間変化を示す。珪砂粉末を配合した条件では、30 分後と 2 時間後の生菌率にばらつきがあったものの、反応時間に伴う明確な減少は確認されなかった。一方、白金担持触媒を配合した条件では、30 分後に 25%、2 時間後には 7%まで生菌率が減少した。

写真-7 に反応時間 2 時間後の粉末を含まない蛍光顕微鏡像を示す。なお、各像に見られる緑蛍光を発する細胞は核酸染色試薬 SYTO9 で染色された細胞であり、生細胞と判断できる。一方、赤蛍光を発する細胞は核酸染色試薬 SYTO9 と PI で染色された細胞であり、死細胞である。コントロール系（粉末を加えない比較用）、

珪砂系、白金担持触媒系ともに、緑蛍光、赤蛍光を発する細胞は混在したが、白金担持触媒系では、死細胞である赤蛍光を発する細胞が相対的に増加する様子が伺えた。

本実験で確認された死細胞数には、混合した粉末との接触による物理的破損の影響も考えられるが、白金担持触媒と珪砂には優位な差異があり、白金担持触媒の酸化力が殺菌に大きく影響したものと考えられる。

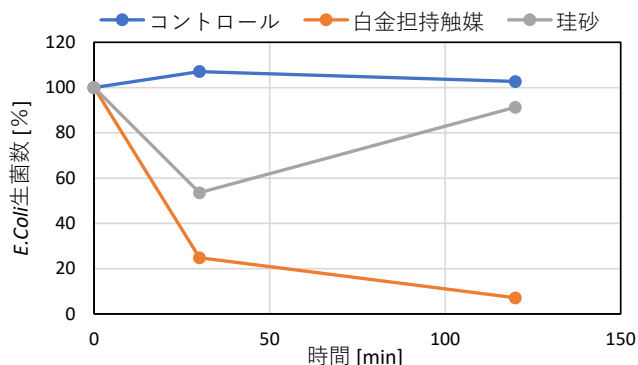
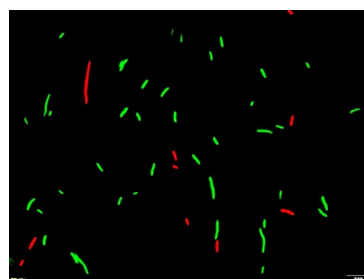
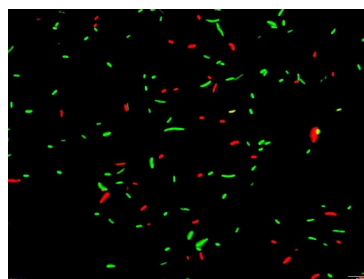


図-10 生菌率の変化

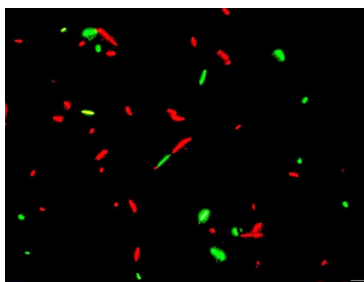
Fig.10 Time change of viable count



コントロール



珪砂粉末



白金担持触媒

写真-7 蛍光顕微鏡像

Photo.7 Fluorescence microscope image

## 5. システム開発

白金担持触媒は直径 1.3mm、長さ 5mm のペレットであり、そのまま浄化ユニットに充填した場合には圧力損失が懸念される。そこで、圧力損失を低減できる 2 種類のユニット内部構成を設計し、各々のモックアップを試作した。これらについて、圧力損失試験および IPA 浄化試験を実施した。表-5 に各浄化ユニットの作製条件を示す。

### 5.1 実験

#### 5.1.1 浄化ユニット

##### ①浄化ユニット 1

白金担持触媒を入れたメッシュ製の角柱カートリッジ 13 本 (2cm×2cm×32cmH) を 10cm 角の浄化ユニット内に市松格子状に設置した (図-11)。化学物質を含む空気は上向流でユニットに導入される。導入空気は角柱カートリッジの周囲空間を流れ、角柱カートリッジ表面の白金担持触媒に接触することにより浄化される仕組みとした。なお、254nmUV ランプと同等の性能が得られた 371nmLED を角柱内部の対角線の位置に埋め込んだ。

##### ②浄化ユニット 2

白金担持触媒を入れたメッシュ製扇型カートリッジ 6 個を直径 10cm の円筒型ユニットに螺旋状に設置した (図-12)。各カートリッジは円筒の中心を回転軸とし、水平方向に 360 度回転可能とした。ユニットに導入された空気はカートリッジの配置位置に伴い螺旋状に上向する仕組みとした。なお、371nmLED をカートリッジ内部の中心から放射状に埋め込んだ。

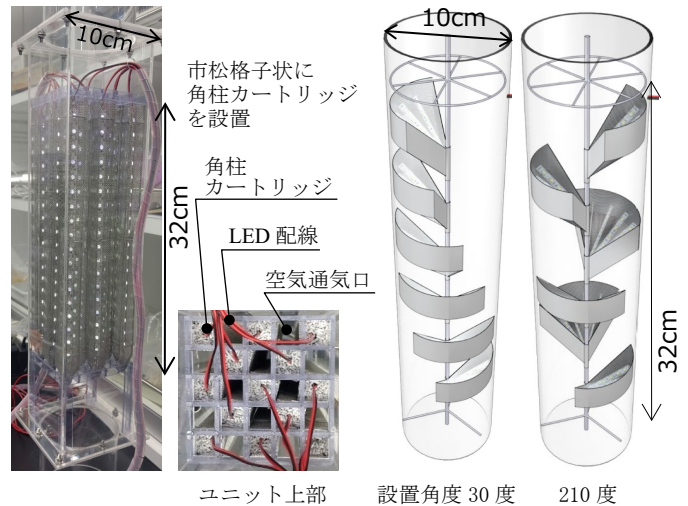


図-11 浄化ユニット 1  
Fig.11 Purification unit 1

図-12 浄化ユニット 2  
Fig.12 Purification unit 2

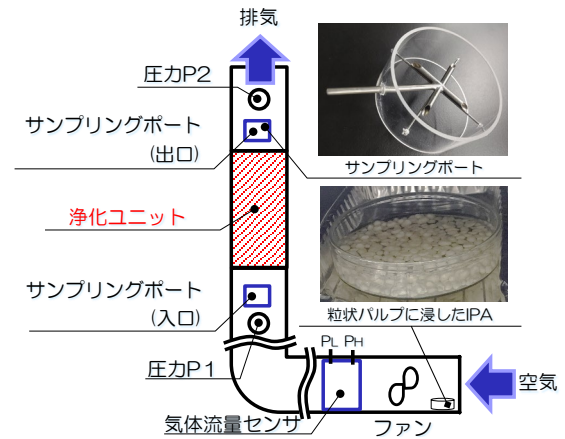


図-13 試験装置の構成  
Fig.13 Configuration of test equipment

風速は 0.7~2.1m/s であったが、浄化ユニット 1 は、風速に比例して圧力損失が上昇し、IPA の除去率も 43% から 19%まで直線的に低下した。一方、浄化ユニット 2 も風速に比例して圧力損失が増加したが、IPA の除去率はいずれの設置角度でも風速に関わらずほぼ定常であった。

浄化ユニット 2 では、ユニット内空洞部分での気流、触媒表面での摩擦による流れ、カートリッジ内部を通過する流れと、系内で複雑な流れ場が生じたものと考えられる。今後、流体解析によりユニット内での流れ性状を検討予定である。なお、浄化ユニット 2 での設置角度を比較すると、設置角度 210 度が 30 度より圧力損失、IPA の除去率ともに高い結果となった。この特徴を生かし実機においては、対象とする排気量、汚染物質濃度に応じて、圧力損失を抑え、かつ浄化効率を高める設置角度を設定できる機構を実機ユニットに付与する予定である。

表-5 浄化ユニットの作製条件

Table 5 Purification units manufacturing conditions

項目	ユニット 1	ユニット 2
触媒配置	市松格子状	螺旋状
触媒量[g]	1,330	400
LED 個数[個]	494	168

#### 5.1.2 実験方法

実験は圧力損失試験、浄化試験を同時に行った。図-13 に試験装置の構成を示す。浄化ユニット 2 の扇型カートリッジ設置角度は 30 度と 210 度の 2 条件に設定した。

#### 5.2 実験結果

図-14 および図-15 に各浄化ユニットの風速と圧力損失および IPA の除去率の関係を示す。実験で計測された

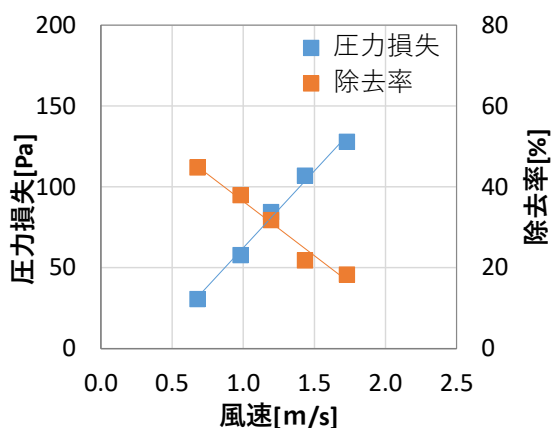


図-14 浄化ユニット1の性能  
Fig.14 Purification unit 1 performance

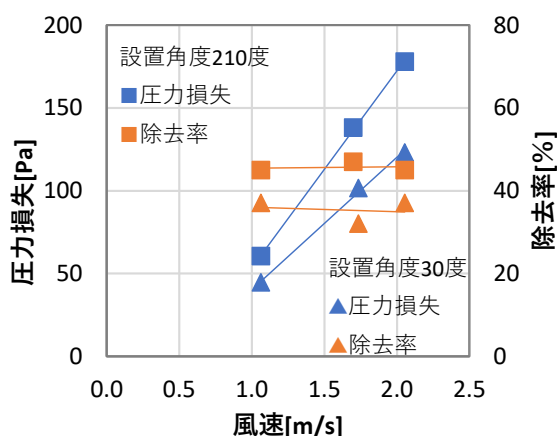


図-15 浄化ユニット2の性能  
Fig.15 Purification unit 2 performance

## 6. おわりに

新たな触媒として、放射線法で作製した白金担持触媒を開発した。今回実施した実験により以下の結果が得られた。

- (1) 複数の金属を担持した触媒を作製し、IPAの分解性能を試験した結果、白金担持触媒が最も優れていた。
- (2) 可視光条件下ではIPAの酸化分解が進行し、紫外線照射下では、更に分解が進み二次生成物のアセトンも減衰した。
- (3) 紫外線照射下において二酸化炭素の生成量からIPAの完全分解を確認した。
- (4) 1年に亘る連続浄化試験で白金担持触媒による安定したIPAの除去性能を確認した。
- (5) 大腸菌 *E-coli* を用いた実験では、2時間後には7%まで生菌率が減少しており優れた殺菌性能を確認した。

- (6) 実用化を視野に入れた浄化ユニット試験では、螺旋状に白金触媒をダクト内に設置した形状にすることで圧力損失が増加しても、IPA除去率が維持できることを確認した。

## 謝辞

放射線法による金属担持触媒の製造は、株式会社アクト・ノンパレル(大阪大学発ベンチャー)により実施しました。ここに感謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) 鍵直樹:建築室内空気中の化学物質,「空衛」2011,8月号.
- 2) <https://www.pref.aichi.jp/eiseiken/5f/sickhouse1.html>
- 3) 田中勲:クリーンルームのケミカル汚染対策, J. Soc. Powder Technol., Japan, 44, 361-366 (2007)
- 4) 市原真希他:ハイブリッド触媒によるVOC分解の可能性検討, 大成建設技術センター報第52号, 2019.
- 5) 市原真希他:ハイブリッド触媒による無光環境下でのVOC分解の可能性検討, 日本建築学会大会学術講演梗概集, 2019.
- 6) 市原真希他:担持方法の異なるハイブリッド触媒における化学物質の浄化性能評価 その1) IPAの浄化性能の比較, 日本建築学会大会学術講演梗概集, 2020.
- 7) 山本哲史他:担持方法の異なるハイブリッド触媒における化学物質の浄化性能評価 その2) Pt担持触媒におけるIPAの分解性能, 日本建築学会大会学術講演梗概集, 2020.
- 8) 市原真希他:担持方法の異なるハイブリッド触媒における化学物質の分解性能評価, 大成建設技術センター報第53号, 2020.
- 9) 市原真希他:ハイブリッド触媒による紫外線照射下でのVOCの酸化分解, 日本建築学会大会学術講演梗概集, 2021.
- 10) 市原真希他:ナノ白金を担持した酸化チタンによる化学物質の分解性能評価, 第39回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会, 2022.
- 11) 市原真希他:ハイブリッド触媒を用いた空気浄化システムに関する研究 その1 各種化学物質の分解性能評価, 日本建築学会大会学術講演梗概集, 2022.
- 12) 松村邦弘他:ハイブリッド触媒を用いた空気浄化システムに関する研究 その2 照射する光の波長が分解に及ぼす影響, 日本建築学会大会学術講演梗概集, 2022.
- 13) 斎藤祐二他:ハイブリッド触媒を用いた空気浄化システムの開発 その1 殺菌性評価, 日本建築学会大会学術講演梗概集, 2023.
- 14) 市原真希他:ハイブリッド触媒を用いた空気浄化システムの開発 その2 空気浄化システムの検討, 日本建築学会大会学術講演梗概集, 2023.
- 15) 市原真希他:ナノ白金を担持した酸化チタンによる化学物質の分解性能 空気清浄 特集 ナノ材料を利用した空気清浄技術, 2023.