

Accounts of Materials & Surface Research

Practical Evaluation Methods of Photocatalyst —from Dialogue with the Industry

Tsuyoshi Ochiai,^{a,b} Kengo Hamada,^a and Daisuke Aoki^a

^aLocal Independent Administrative Agency Kanagawa Institute of industrial Science and TEchnology (KISTEC), Ground Floor East Wing, Innovation Center Building, KSP, 3-2-1 Sakado, Takatsu-ku, Kawasaki, Kanagawa 213-0012, Japan, ^bPhotocatalysis International Research Center, Tokyo University of Science, 2641 Yamazaki, Noda, Chiba 278-8510, Japan, pg-ochiai@newkast.or.jp

Environmental purification is one of the most important technologies for our life. Application of the strong oxidation ability of photocatalysts for environmental purification has received growing attention. However, there are several key scientific and technical requirements for an effective photocatalytic environmental purification. We should establish the most effective design and driving parameters of the photocatalytic environmental purifier based on each practical situation. So to speak, “The proof of the pudding is in the eating.” Therefore, this review summarizes our recent contributions for establishment

of the practical evaluation methods of the materials, modules, and manufactures based on fundamentals of photocatalysis and dialogue with the industry.

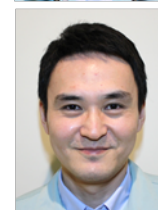
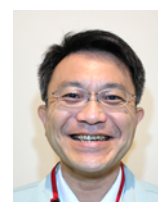


Keyword: photocatalysts, Japanese Industrial Standard (JIS) tests, air-purification, third-hand smoke, advanced oxidation technologies, bleaching of fabrics

Tsuyoshi Ochiai received his Ph.D. in Engineering at the Nagoya Institute of Technology in 2008. From 2005 to 2008, he worked for the Central Japan Railway Company as a research engineer in the Functional Materials Team. He is currently a full-time researcher in Local Independent Administrative Agency Kanagawa Institute of industrial Science and TEchnology (KISTEC). He has also been a visiting associate professor of Tokyo University of Science since 2013.

Kengo Hamada is currently a full-time researcher in KISTEC. He received his Ph.D. in Engineering at the Graduate School of Life Science and Systems Engineering, Kyushu Institute of Technology in 2020. His current research interests include performance evaluation of photocatalyst materials and products.

Daisuke Aoki received his M.Sc. from Tokyo Institute of Technology in 2006. From 2006 to 2010, he worked for the organic light emitting diode at a printing company. He is working for the photovoltaic and photocatalyst evaluation at KISTEC as a full-time researcher.



光触媒の実用的な性能評価方法 — 産業界との対話から —

落合 剛,^{a, b} 濱田 健吾,^a 青木 大輔,^a

^a(地独)神奈川県立産業技術総合研究所(KISTEC) 溝の口支所 川崎技術支援部

^b東京理科大学 研究推進機構 総合研究院 光触媒国際研究センター

1. はじめに

現在、光触媒材料の性能評価法として、数 cm スケールの試験片を用いた JIS 試験等が活用されている。しかし、近年の環境問題の多様化に伴い、実環境に近い条件で、かつ、最終製品に近い状態で試験したいというニーズが高まっている。(地独)神奈川県立産業技術総合研究所(KISTEC)は、2017年4月に、(公財)神奈川県科学技術アカデミー(KAST)と神奈川県産業技術センターが合併して誕生した。以来、県内中小企業を中心とする産業界から信頼される試験研究機関として、イノベーションの創出を支援し、県内産業と科学技術の振興を図ることにより、豊かで質の高い県民生活の実現と地域経済の発展に貢献している。本稿では、「材料から製品までの光触媒評価総合サポート」を展開していく過程で、産業界からの相談を通じてニーズを把握し開発してきた実用的な評価方法をいくつか紹介する¹。

2. JIS 試験の概要とその信頼性・安定性の向上にむけて

光触媒材料の性能評価法として、Fig. 1 および Fig. 2 に例示した JIS 試験が用いられている²。これは、所定のサイズの試料を専用の反応器に入れ、所定のガス種・流量・温湿度・光量にて、分解挙動を評価する試験である。

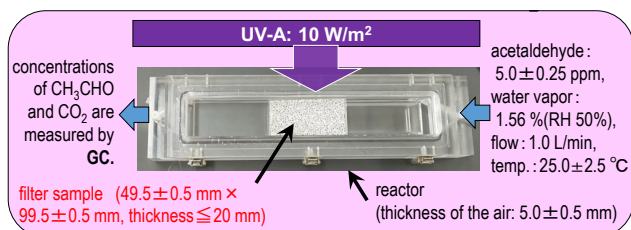


Figure 1. Schematic of the JIS R 1701-2 standard test method.

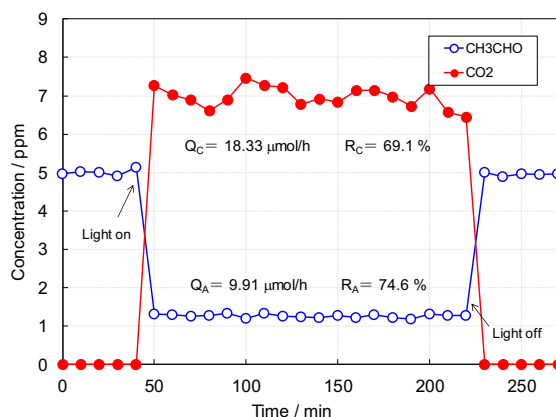


Figure 2. Result of the JIS R 1701-2 standard test method.

KISTEC では、光触媒に関する各種 JIS 試験を行っており、光触媒工業会が定める推奨試験機関となっている。光触媒工業会は、この JIS 試験結果をもとに、性能、利用方法等が適切であることを認めた光触媒製品に対し、PIAJ 認証マークを与えることになっている。そのため、JIS 試験においては、正確で信頼性の高い評価が重要となると言える。川崎技術支援部では、光触媒材料の空気浄化性能試験を行っており、安定した測定、性能のばらつきを把握するために比較用試験片の開発を行っている。Fig. 3 に、比較用試験片について JIS 試験を繰り返し実施し、性能と XPS による表面状態の比較をした結果を示す。アセトアルデヒド除去率は、約 5%程度のばらつきはあるが安定しており、Ti の含有率とも相関があることが明らかとなった。また、JIS 試験が、ガスを流通させながらその除去性能を評価するのに対して、テドラーバッグ等に光触媒材料をセットして、その空間の臭気ガスの減衰傾向から光触媒の性能評価する静置型の試験(ガスバッグ法)についても評価を行っている。こちらは可視光での比較用試験片で光源に

白色蛍光灯(照度: 6000 lx、380 nm 以下カットフィルタ)を用いた (Fig. 4)。このように、比較用試験片を開発することにより、規格試験、バッグ試験等の比較用試験片として評価結果の変動を把握するとともに、評価法の条件変動が評価結果に及ぼす影響の調査が可能となる。

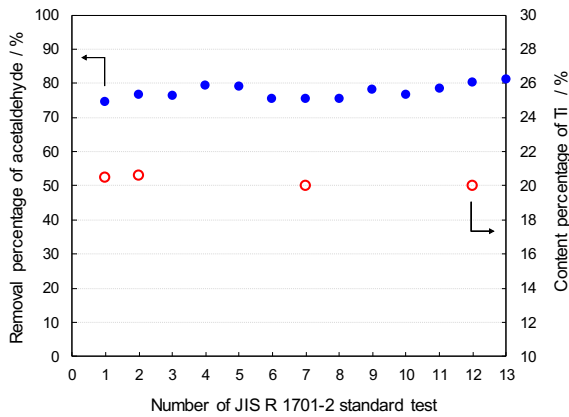


Figure 3. Relationship between acetaldehyde removal rate in JIS R 1701-2 standard test and Ti content determined by XPS for comparative test pieces.

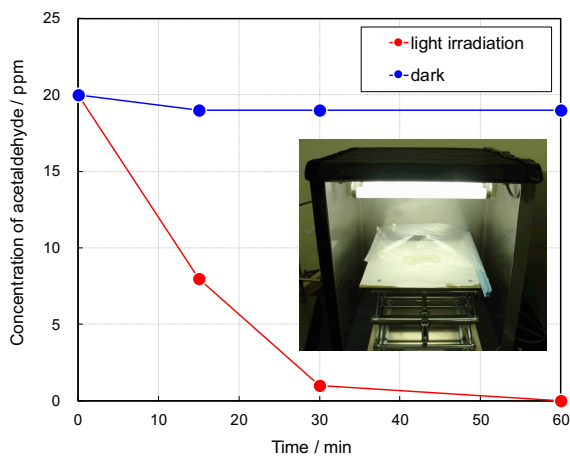


Figure 4. Results and photo of the gasbag test for comparative test pieces.

3. JIS 規格を応用した、各種 VOC に対する分解性能評価方法

近年の空気汚染問題の多様化に伴い、前項の JIS 試験に加え、より実環境に近い条件で試験したいというニーズが高まっている。そこでま

ず、JIS 試験では対象となっていないが、実環境で問題視されている臭気成分(溶剤など)の分解試験を実施した。光触媒フィルタ材料として、盛和環境エンジニアリング株式会社製光触媒担持セラミックフィルタを所定のサイズに切り出し、Fig.1 の JIS 試験用反応器を用いて、各臭気成分の分解性能を評価した。いずれも、紫外線強度 1.0 mW/cm²、各臭気成分濃度 5.0 ppm、流量 1.0 L/min とし、光音響マルチガスモニターで反応器出口での各臭気成分濃度と分解生成物の二酸化炭素濃度を測定した。結果の一部を Fig. 5 に示した。

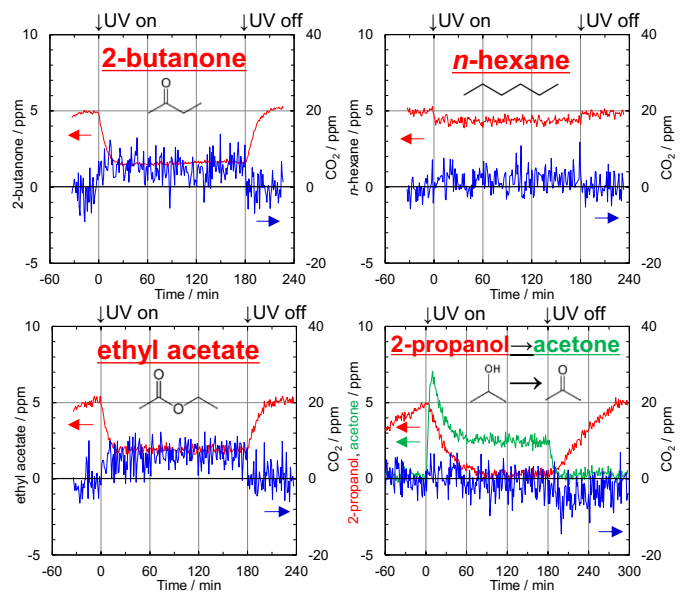


Figure 5. Decomposition behavior of various contaminants by photocatalytic filter material.

臭気成分によって、分解挙動が大きく違うことがわかる。この理由として、光触媒表面への吸着特性の違いが考えられる。光触媒反応による有機物分解は、ほとんど表面での反応である。まず光触媒表面への吸着が起き、その後、正孔や活性酸素種による酸化反応が続く。したがって、比較的吸着しやすい 2-ブタンなどは除去率が高いが、吸着しにくい *n*-ヘキサンは除去率は低いと考えられる。また、2-プロパノールのように、除去率が高くても、最終分解生成物である二酸化炭素まで分解が進まない化合物もあった。これも、分解生成物の光触媒表面への吸着特性の影響が考えられた。

つぎに、様々なサイズや使用条件に対応できる実証型光触媒フィルタ試験機 (Fig. 6) を試作し、同様に盛和环境エンジニアリング株式会社製光触媒担持セラミックフィルタを用いて評価した。この実証型光触媒フィルタ試験機を、90 L および 1000 L の反応器に設置して、それぞれ 50 ppm のアセトアルデヒドガスの分解試験を実施した。いずれも、紫外線強度 4.0 mW/cm^2 、風量 $5.4 \text{ m}^3/\text{min}$ 、フィルタ有効面積 $150 \times 240 \text{ mm}$ とした。

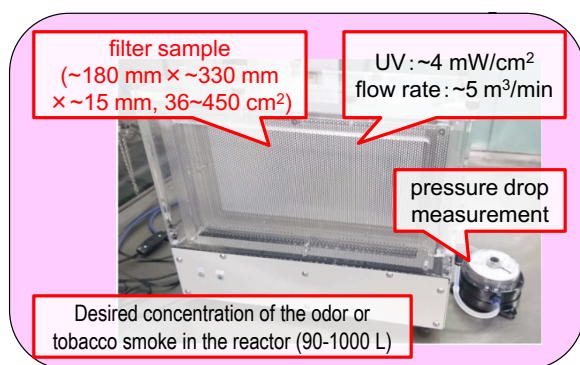


Figure 6. Schematic of the mock-up test for practical air-cleaners.

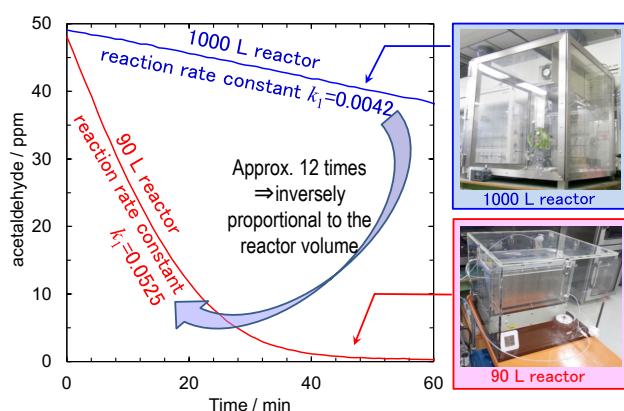


Figure 7. Results of the acetaldehyde decomposition by mock-up test.

実証型光触媒フィルタ試験機によるアセトアルデヒドの分解試験結果を Fig. 7 に示した。それぞれの濃度変化を解析し、擬一次反応速度定数を算出すると、90 L 反応器の方が、1000 L の方よりも 12 倍はやく分解している様子が観測された。これは反応器の容積比に反比例しており、リーズナブルな結果といえる。

JIS 試験で対象となっている各種臭気成分 (アセトアルデヒドなど 5 種類) は、比較的分解しや

すく、反応生成物の確認も容易なものが多い (あるいは、トルエンなど、反応生成物の確認まで求めている JIS 試験項目もある)。一方、JIS 試験で対象となっていないが実環境で問題視されている臭気成分の中には、比較的分解しにくいものも多い。本研究では、それぞれの臭気成分について、その分解挙動を詳細に分析する必要があることが示唆された。つぎに、実証型光触媒フィルタ試験機でのアセトアルデヒド分解性能試験では、試験条件の変化に対応して臭気成分の分解挙動が変化することが確認できた。つまり、様々なフィルタサイズや使用条件に応じた性能を評価することができ、実際の空気清浄機等の設計方針を立てるうえで参考になるデータが得られる設計といえる。

4. 三次喫煙対策としての光触媒の応用と、その性能評価³

光触媒を用いた空気清浄器の普及によって、空気中の臭気成分等が光触媒で分解できることはよく知られるようになった。しかし、壁紙や衣服などに吸着した臭気成分等が光触媒でどれだけ分解できるかについては、光触媒 JIS 試験でも評価法が定められておらず、あまり報告もない。そこで、材料への臭気成分等 (とくに、たばこ煙中の臭気成分やタール分) の吸着挙動と、その材料に光触媒を担持した場合の臭気成分等の分解性能の評価法を新たに検討した。光触媒微粒子を担持した材料と担持していない材料に、それぞれたばこ煙を接触させ、臭気成分等の吸着挙動と、その後の紫外線照射による分解挙動を、色差測定および GC/MS 分析によって評価した。

衣服のモデルとして不織布を選定した。不織布に紫外光または可視光応答光触媒を担持させ、光触媒担持不織布を得た (Fig. 8)⁴。それぞれの不織布を所定のサイズに切り、Fig. 9 のように 1000 L 反応器の内側に貼り付け、JEM1467 試験⁵を参考に、たばこ 5 本を燃焼させて、その煙に一晩 (16 h) 接触させた。各不織布を取り出し、吸着した臭気成分を固相抽出-GC/MS 分析⁶で、タール成分等による着色の度合いを色差計で、それぞれ評価した。各不織布を、5 L

テドラーバッグに封入し、空気 3 L (相対湿度 50%) を導入したのち、可視光線 (10,000 lx) を照射した。所定時間ごとに取り出し、固相抽出-GC/MS 分析および色差計で、吸着した臭気成分等の分解挙動をそれぞれ評価した。

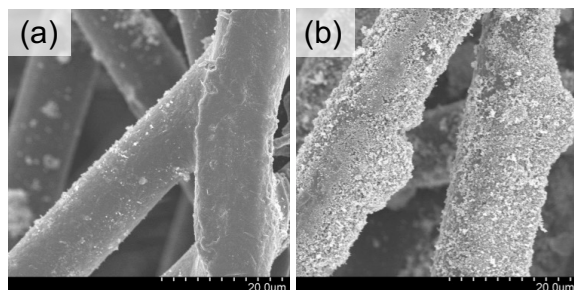


Figure 8. Scanning electron microscopy (SEM) images of (a) non-woven fabric fibres before adding the host photocatalyst; (b) non-woven fabric with UV-responsive photocatalyst (TiO₂).

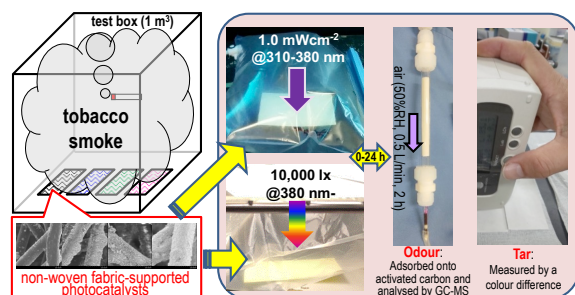


Figure 9. Schematic image of the experiments. After being exposed to tobacco smoke, the fabrics were placed under UV or visible light irradiance. Solid-phase extraction, gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analysis, and the measure of the colour difference were carried out at specific time intervals, in order to evaluate the decomposition property of the odour and tar components on the catalytic system.

たばこ煙に一晩接触させた光触媒担持不織布は、目視でも黄色く着色していた(Fig.10)。しかし、24 hの光照射によって、黄色からもとの白色に脱色した様子が確認できた。また、固相抽出-GC/MS 分析結果からも、ピーク面積が減少しており、吸着した臭気成分が分解していることが示唆された(Fig.11 左)。



Figure 10. Photographs of the non-woven fabrics with TiO₂ before tobacco smoke adsorption, after tobacco smoke adsorption (0 h), and after 24 h of UV irradiation.

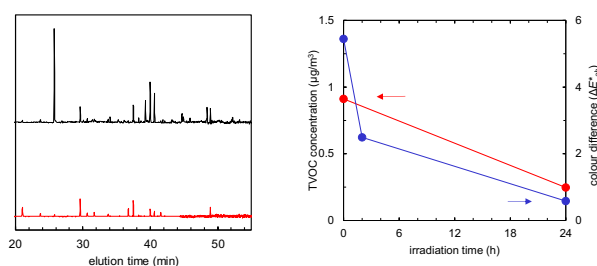


Figure 11. (left) Gas chromatograms of solid phase-extracted odour components after tobacco smoke adsorption (= 0 h of UV irradiation, black) and after 24 h of UV irradiation (red) on non-woven fabric with TiO₂. (right) Time course of total volatile organic compound (TVOC) concentration (red) and colour difference (the ΔE^*_{ab} value compared to the colour of the fabric before tobacco smoke adsorption, represented in blue) of the fabrics after tobacco smoke adsorption vs. UV irradiation time.

この結果を、色差測定結果から算出した ΔE^*_{ab} 値(色変化を数値化した値で、これが大きいほど色変化が大きい)と、GC/MS 分析結果をもとに、ヘキサン~ヘキサデカンの範囲の各成分のピークの総面積を合計し、トルエン相当量に換算して算出した TVOC 濃度から、それぞれ数値化し、グラフにまとめると、Fig.11 右のようになった。吸着した臭気成分も、着色原因であるタール成分も、光触媒反応によって分解されていることが分かる。

なお、同様の結果が、可視光応答光触媒を担持した不織布においても確認できた。したがって、内装材に吸着したたばこ煙成分による「三次喫煙」問題において、本研究が有効な対策となると考えられた。また、本法は、多種多様な光触媒材料や吸着成分の評価に適用でき、新しい評価法としても有効であるといえる。

5. 促進酸化処理 (Advanced oxidation technology, AOT) による繊維の漂白⁷

天然繊維製品の製造工程では、アルカリ薬剤や界面活性剤を用いる精練プロセス、塩素系薬剤を用いて高温処理を行う漂白プロセス等がある⁸。これらの処理過程はエネルギー多消費型であり、加えて、環境負荷の観点からも改善が求められる。近年、これら処理に代わる新たな処理技術として AOT(Advanced oxidation technology)が期待されている^{9, 10}。しかし、オゾン水と紫外線を組み合わせた AOT 処理では、その後の高温乾燥時に生地の色が白から黄に変色する(色戻り)問題がある。色戻りの原因としては、AOT 処理と加熱によりセルロースが酸化されることで生じる共役結合が考えられている¹¹。そこで、色戻りの防止を目的に AOT 処理と還元剤処理を組み合わせた処理技術を確立した。処理前の綿布に、AOT 処理および還元剤処理を行い、生地の色の変化を反射スペクトル測定によって評価した。還元剤には、ハロゲンフリーで知られるロンガリット試薬を用いた。

Fig.12 のように、電解生成されたオゾン水(1.0 ppm)を流量 1.5 L/min で漂白前の綿布に滴下した。同時に UV スポット光をオゾン水の滴下位置に照射した。

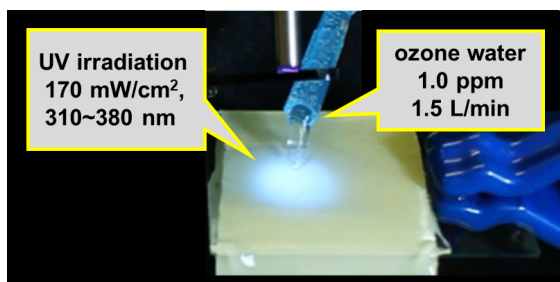


Figure 12. Photograph of AOT treatment.

Fig. 13 には、各 AOT 処理時間における綿布の反射スペクトルを示す。処理時間が増えるにしたがい反射スペクトルは増加した。60 分間の処理で従来法と同程度まで漂白された。Fig. 14 には各試験条件での、綿布の反射スペクトルを示す。ロンガリット処理なしで高温乾燥したサンプル(緑)は AOT 処理後のスペクトル(黒)から反射スペクトルが減少したのに対して、ロンガリット処理後に高温乾燥したサンプル(赤)では、スペクトルの減少はなく、AOT 処理後のサンプル(黒)と同等の反射スペクトルを示した。

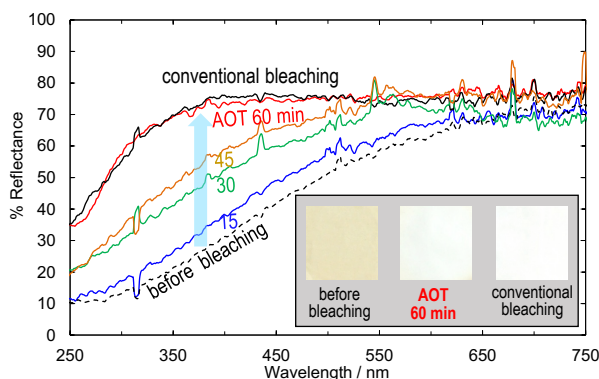


Figure 13. Reflectance spectra and photographs of cotton samples treated by AOT for different periods (black dots, blue, green, yellow, and red indicate 0, 15, 30, 45, and 60 min, respectively) and conventional chemical bleaching (black).

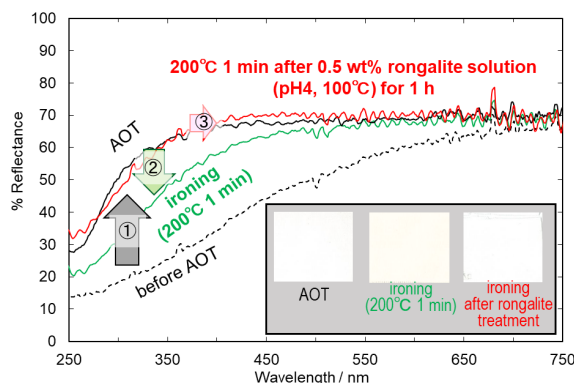


Figure 14. Reflectance spectra of cotton samples before (black dots) and after (black line) AOT for 60 min and those of samples ironed at 200 °C with (red) and without (green) rongalite treatment.

Fig. 15 は、精練および漂白前の綿布と AOT 処理後の綿布の撥水性を検証した写真である。精練および漂白前の綿布(左)では、水滴が生地に浸透しないのに対して、AOT 処理後の綿布(右)は、水滴が生地に浸透した。

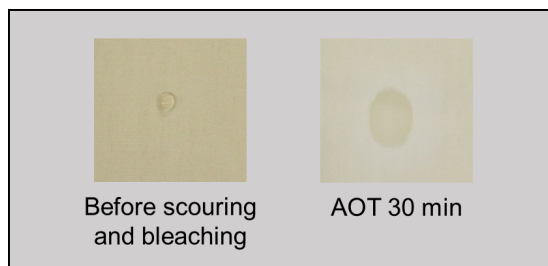


Figure 15. Photographs of cotton samples before scouring and bleaching and after AOT treatment for 30 min treated with a drop of water.

本研究の結果、オゾン水と UV を組み合わせた AOT 処理では、綿布を従来法と同程度まで漂白することが可能であった。また、AOT 処理後の高温乾燥処理時に生じる色戻りについては、還元剤であるロンガリットによる処理で防止できた。また、精練前の綿布に実施した AOT 処理では、綿布表面が親水性となった。これは、精練前の綿布に含まれるワックス成分が AOT 処理により除去されたためであると考えられる。したがって、オゾン水と紫外線を組み合わせた AOT 処理は、精練と漂白の 2 つのプロセスを 1 度に行うことができる処理方法であることが示唆された。本研究の成果は、天然繊維製品の精練および漂白工程の代替となる極めて環境負荷の少ない処理技術であるといえる。

6. おわりに

本稿では、「材料から製品までの光触媒評価総合サポート」を展開していく過程で、開発してきた実用的な評価方法をいくつか紹介した。本稿で紹介した内容以外にも、耐久性試験や劣化解析等の多くの評価が可能であり、光触媒製品の企画から商品化まで総合的にサポートできる体制が整っている。また、KISTEC では、光触媒材料や加工品に関する基礎的検討や標準化

事業にも積極的に取り組んでおり、現在も光触媒工業会と共に既存 JIS の改正、新規試験方法の ISO 化・JIS 化等の取り組みを行っている。環境リスクが多様化・深刻化する現代において、ニーズとシーズをしっかりとマッチングさせ、社会に広めていくことが重要である。とくに、昨今では、新型コロナウイルス感染拡大をうけ、光触媒の抗菌・抗ウイルス効果に対する期待が高まっている。KISTEC は、東京工業大や奈良県立医科大との共同研究で、可視光応答型光触媒が新型コロナウイルスを不活化できることを確認した¹²。今後も、産・学・公・医の各分野と連携して、光触媒のさらなる応用展開をサポートしていく。

7. 謝辞

本研究に使用した光触媒フィルタ性能試験装置の設計・製作については、電磁機械工業株式会社の小田貞二部長(当時)に御協力いただきました。また、光触媒セラミックフィルタの作製および試験において、盛和环境エンジニアリング株式会社の栗屋野伸樹社長ならびに内田悦嗣統括部長の御協力を賜りました。光触媒担持不織布の作製において、日本バイリーン株式会社の御協力を賜りました。また、実験の遂行にあたり、永田衛男准教授はじめ東京理科大学工学部工業化学科の皆様のご協力を賜りました。繊維製品の漂白については、名倉俊成課長はじめ日清紡テキスタイル株式会社の皆様と、木村悟隆准教授はじめ長岡技科大学の皆様のご協力を賜りました。ここに厚く御礼申し上げます。

参考文献

1. 落合剛; 石黒斉; 砂田香矢乃; 永井武; 青木大輔; 阿久津康久, 最先端の研究現場から～(地独)神奈川県立産業技術総合研究所(KISTEC)における材料から製品までの光触媒評価総合サポート～. *電気化学* **2019**, *87 (Winter)*, 356-357.
2. JIS R 1701-2:2016 Fine ceramics (advanced

- ceramics, advanced technical ceramics) - Test method for air purification performance of photocatalytic materials - Part 2: Removal of acetaldehyde. Japanese Standards Association: Tokyo, Japan, **2016**.
3. Ochiai, T.; Aoki, D.; Saito, H.; Akutsu, Y.; Nagata, M., Analysis of Adsorption and Decomposition of Odour and Tar Components in Tobacco Smoke on Non-Woven Fabric-Supported Photocatalysts. *Catalysts* **2020**, *10*, 304.
 4. Ochiai, T.; Fukuda, T.; Nakata, K.; Murakami, T.; Tryk, D.; Koide, Y.; Fujishima, A., Photocatalytic inactivation and removal of algae with TiO₂-coated materials. *Journal of Applied Electrochemistry* **2010**, *40*, 1737-1742.
 5. Ochiai, T.; Hayashi, Y.; Ito, M.; Nakata, K.; Murakami, T.; Morito, Y.; Fujishima, A., An effective method for a separation of smoking area by using novel photocatalysis-plasma synergistic air-cleaner. *Chemical Engineering Journal* **2012**, *209*, 313-317.
 6. Ochiai, T.; Ichihashi, E.; Nishida, N.; Machida, T.; Uchida, Y.; Hayashi, Y.; Morito, Y.; Fujishima, A., Field Performance Test of an Air-Cleaner with Photocatalysis-Plasma Synergistic Reactors for Practical and Long-Term Use. *Molecules* **2014**, *19*, 17424-17434.
 7. Hamada, K.; Ochiai, T.; Tsuchida, Y.; Miyano, K.; Ishikawa, Y.; Nagura, T.; Kimura, N., Eco-Friendly Cotton/Linen Fabric Treatment Using Aqueous Ozone and Ultraviolet Photolysis. *Catalysts* **2020**, *10*, 1265.
 8. Abdel-Halim, E. S., An effective redox system for bleaching cotton cellulose. *Carbohydrate Polymers* **2012**, *90*, 316-321.
 9. Perincek, S. D.; Duran, K.; Korlu, A. E.; Bahtiyari, İ. M., An Investigation in the Use of Ozone Gas in the Bleaching of Cotton Fabrics. *Ozone: Science & Engineering* **2007**, *29*, 325-333.
 10. Piccoli, H. H.; Ulson de Souza, A. A.; Ulson de Souza, S. M. A. G., Bleaching of Knitted Cotton Fabric Applying Ozone. *Ozone: Science & Engineering* **2015**, *37*, 170-177.
 11. Yui, Y.; Tanaka, C.; Isogai, A., Functionalization of Cotton Fabrics by TEMPO-Mediated Oxidation. *SEN'I GAKKAISHI* **2013**, *69*, 222-228.
 12. 国立大学法人東京工業大学; 公立大学法人奈良県立医科大学; 地方独立行政法人神奈川県立産業技術総合研究所, (世界初) 可視光応答形光触媒による新型コロナウイルス不活化を確認 (世界初) 可視光応答形光触媒による新型コロナウイルス不活化の条件を明らかにした
2020年9月25日プレスリリース,
https://www.titech.ac.jp/news/pdf/tokyotechpr20200925_miyauchi.pdf.