

# 光触媒性能評価試験のための簡易ホルムアルデヒド発生法

杉本賢一<sup>\*1</sup>、山田圭二<sup>\*2</sup>

## Simple Method of Formaldehyde Vapor Generation for Photocatalytic Performance Tests

Kenichi SUGIMOTO<sup>\*1</sup> and Keiji YAMADA<sup>\*2</sup>

Industrial Technology Division, AITEC<sup>\*1\*2</sup>

光触媒材料のホルムアルデヒド (HCHO) 除去性能評価試験を簡易に行うために、HCHO 水溶液をバブリングすることによる HCHO ガス発生法を検討した。その結果、少なくとも 9 時間は一定濃度の HCHO ガスを発生させることができ、その濃度は HCHO 水溶液濃度に比例するが、流通空気流量には依存しなかった。また、この方法により発生する HCHO ガスは、少量のメタノールを含むが、光触媒性能評価試験に影響を及ぼすほどではなかった。以上のことから、本方法は光触媒の性能評価試験に使用可能であることがわかった。

### 1. はじめに

現在、流通式試験法による光触媒材料の HCHO 除去性能評価試験法の規格化が進められている。この試験を行うには、試験中一定濃度の HCHO ガスを供給する必要がある。窒素酸化物や VOC (アセトアルデヒド及びトルエン) に関する同様の試験法では<sup>1)</sup>、いずれも、濃度既知の標準ガスボンベを用い、空気希釈して一定濃度のガスを調製することになっている。HCHO についても、標準ガスボンベを用いることが可能であるが、HCHO 標準ガスボンベは他のガスに比べ高価である。また、他の標準ガスに比べて不安定であるため、長期にわたって同一のボンベを使用することができない。そこで、簡易な HCHO 発生法による代替を検討した。

本研究では、HCHO 水溶液に空気を流通し、一定濃度のガスを発生させる方法について、発生条件と発生濃度の関係を詳細に検討した。また、ガス中に含まれる不純物の有無についても調べ、光触媒性能評価試験に及ぼす影響を調べた。

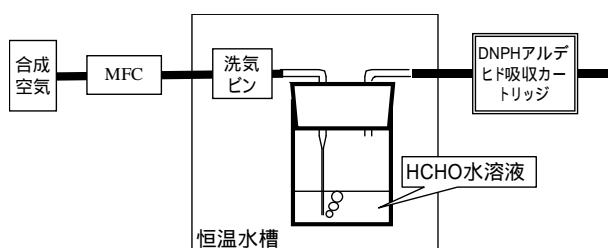
### 2. 実験方法

#### 2.1 HCHO ガスの発生

通常、実験室で用いられるホルムアルデヒド液 (JIS K 8872 で規定) は、安定剤として 5~10% のメタノールを含み、バブリングした場合多量のメタノールが蒸発するので使用できない。そこで本研究では、メタノールフリーの HCHO 水溶液 (Alfa Aesar 製、パラホルムアルデヒド 16%w/v 水溶液) を蒸留水で適当な濃度に希釈して

用いた。HCHO 濃度は、ヨウ素溶液及びチオ硫酸ナトリウム溶液を用いた酸化還元滴定により測定した。

試験装置の概略を **図 1** に示す。流通する空気はポンペ入り合成空気 (G3) を用い、流量はマスフローコントローラー (MFC) により制御した。ガス配管は内径 4 mm 外径 6 mm のフッ素樹脂系 (PFEP) チューブを用いた。バブラーはガラス製広口ビンにシリコンゴム栓をしたもので、内容積が約 130 mL である。これに 30 mL の HCHO 水溶液を入れた。バブラーの温度は恒温水槽で  $25 \pm 0.1$  に保った。



**図 1** 試験装置の概略

発生した HCHO ガス濃度は、DNPH-HPLC 法 (JIS A 1962) により測定した。発生ガス中の不純物として考えられるメタノール、ギ酸メチル及びギ酸の濃度の測定は、ガスクロマトグラフ (メタノール、ギ酸メチル) 又はガス検知管 (ギ酸用、ガステック製 81L、測定範囲 0.5~20 vol ppm) により測定した。

HCHO 発生の標準的な試験条件を表 1 に示す。以下、特別な記載のないものは、この試験条件で行った。

\*1 工業技術部 材料技術室 \*2 工業技術部 材料技術室 (現基盤技術部)

表1 標準的なホルムアルデヒド発生条件

流通空気量 (標準状態、乾きガス換算)	25 mL / min
温度 (パブラー)	25.0 ± 0.1
室温	25 ± 1

## 2.2 HCHO 除去性能評価試験に及ぼすメタノールの影響

HCHO 標準ガスを用いて流通式試験を行い、照射中、一定時間少量のメタノールを混入させ、その際の除去率の変化を観察した。流通式試験装置の概略を図2に示す。通常の流通式試験装置に加え、メタノールを混入させるためにメタノール水溶液入りのパブラーを接続している。主な試験条件等を表2に示す。

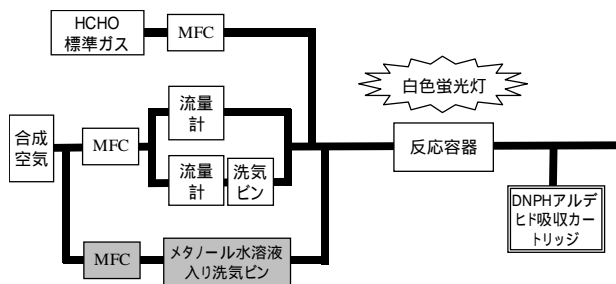


図2 流通式試験装置概略

表2 流通式試験の試験条件等

試験ガス濃度	1 vol ppm (HCHO 標準ガス 21.8 vol ppm を希釈して供給)
試験ガス流量	1.0 L / min
温度、湿度	25、51 %RH
光源、光量	白色蛍光灯 (FL20SS・W/18) 2 本、強度 6000 Lx (アクリル板 SUMIPEX LF39 により紫外光をカット)
試料	可視光応答型光触媒 0.2 g を水に分散し、すりガラス (5 × 10cm) に塗布し乾燥したもの。
試料前処理	紫外線蛍光灯で UV 照射 15 W / m <sup>2</sup> 16 時間
メタノール添加方法	メタノール水溶液を 25 mL / min でパブリングし、メタノールガスを発生。これを試験ガスに混入した。
HCHO 濃度測定	DNPH-HPLC 法 (JIS A 1962)

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 HCHO ガスの発生

発生する HCHO ガス濃度 ( $C_{\text{HCHO(g)}}$ ) の経時変化を図3に、流通する空気流量依存性を図4に、水溶液濃度依存性を図5、水溶液温度依存性を図6に示す。図3から、少なくとも9時間は、安定して HCHO ガスを発生させることができる。

図4から発生する HCHO 濃度は流通空気量に関係なくほぼ一定の濃度となるのがわかる。また、図5から、発生する HCHO ガス濃度は、HCHO 水溶液濃度に比例することがわかる。これらのことから、本研究の試験条件の範囲では HCHO が水溶液から蒸発する速度が、空気の流通によりパブラー外に排出される速度より十分速く、パブラー内の空気中の HCHO 濃度が常に飽和し平衡状態が保たれていると考えられる。

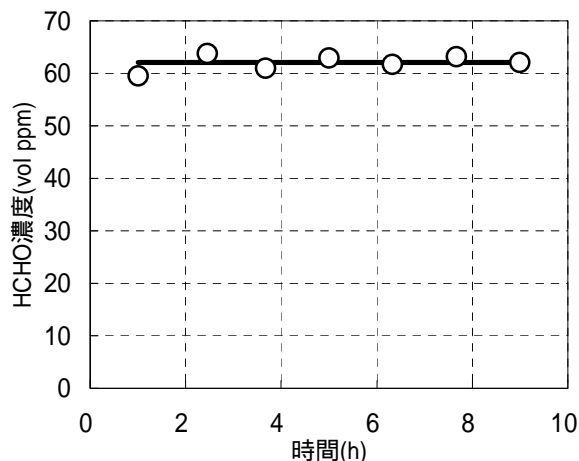


図3 HCHO ガス濃度の経時変化

(HCHO 水溶液の濃度 6.7mg/g 直線は測定値の平均値 62vol ppm を表す)

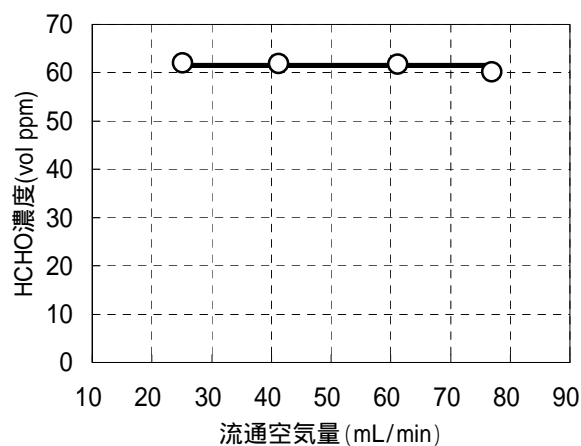


図4 HCHO ガス濃度の流通空気流量依存性

(HCHO 水溶液の濃度 6.7mg/g 直線は測定値の平均値 61vol ppm を表す)

水溶液中の HCHO は、式(1)の反応によりほとんどが  $\text{CH}_2(\text{OH})_2$  として存在する ( $25^\circ\text{C}$  で  $K = 1270$ )<sup>2)</sup>。それぞれの化学種の濃度を  $[\text{HCHO}]$  及び  $[\text{CH}_2(\text{OH})_2]$  とすると、水溶液中の HCHO 濃度  $C_{\text{HCHO}}$  は式(3)で表される。

一方、HCHO の蒸発平衡の平衡定数であるヘンリー定数  $H$  は式(4)で定義される。ここで、 $P_{\text{HCHO}}(\text{atm})$ は、気相の HCHO の分圧を表しており、HCHO ガス濃度 1vol ppm は  $1 \times 10^{-6} \text{atm}$  に相当する。さらに、みかけのヘンリー定数  $H^*$  を式(5)で定義することにより、式(2)~(5)より  $C_{\text{HCHO}}$  と  $P_{\text{HCHO}}$  の関係を表わす式(6)を得る。図 5 の回帰直線の傾きから  $H^* = 2.6 \times 10^{-4} \text{L atm / mol}$  を得た。 $H^*$  はすでに数例報告があり<sup>3)</sup>、 $1.85 \times 10^{-4} \sim 3.37 \times 10^{-4} \text{L atm / mol}$  (25 ) となっている。本研究で得られた値はこれらの値によく一致しており、このことから、パプラー内の空気中の HCHO 濃度が飽和し平衡状態が保たれていることがわかる。



$$K = \frac{[\text{CH}_2(\text{OH})_2]}{[\text{HCHO}]} \quad (2)$$

$$C_{\text{HCHO}} = [\text{HCHO}] + [\text{CH}_2(\text{OH})_2] \quad (3)$$

$$H = \frac{P_{\text{HCHO}}}{[\text{HCHO}]} \quad (4)$$

$$H^* = \frac{H}{1 + K} \quad (5)$$

$$H^* = \frac{P_{\text{HCHO}}}{C_{\text{HCHO}}} \quad (6)$$

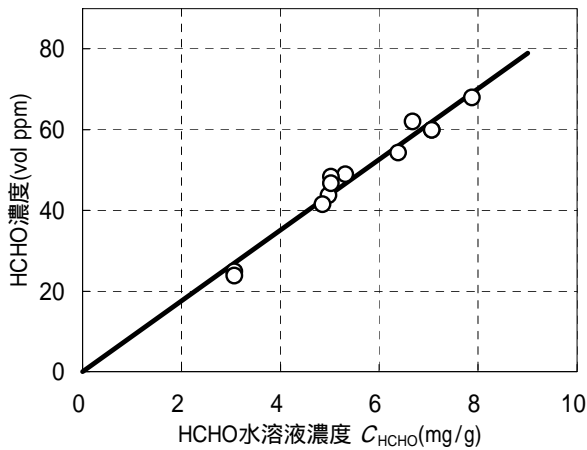


図 5 HCHO ガス濃度の水溶液濃度依存性  
(回帰直線  $y=8.78x$ )

図 6 から、発生する HCHO 濃度は水溶液の温度が 1 上昇すると 4 vol ppm (発生濃度の約 10%) 増加しており、温度に非常に敏感である。

以上のことから、この方法を光触媒性能評価に用いる場合には、HCHO 水溶液の濃度又は温度で発生する HCHO 濃度を制御することができ、また、濃度は空気の流通量に影響を受けないので、流通量による制御も可能であることがわかった。ただし、発生する HCHO ガス

濃度は温度に非常に敏感なので、恒温水槽などによる水溶液の温度制御が必要である。

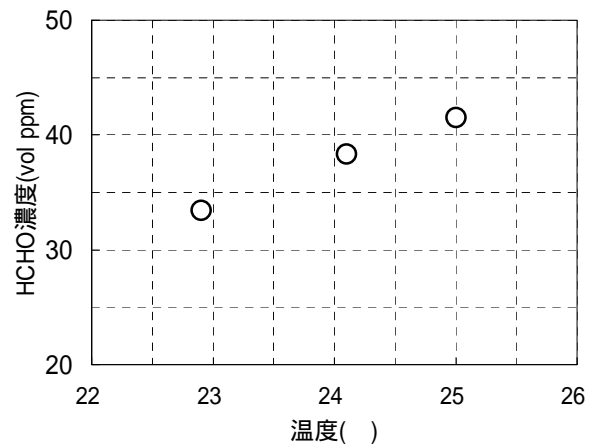


図 6 HCHO ガス濃度の温度依存性  
(HCHO 水溶液の濃度 4.9 mg / g)

### 3.2 HCHO ガス中の不純物濃度

発生した HCHO ガス中に、ギ酸及びギ酸メチルは検出されなかったが、メタノールは少量検出された。その濃度を表 3 に示す。存在するメタノール濃度は、HCHO 濃度に対して、2~3%程度であった。

メタノールのヘンリー定数は  $4.7 \times 10^{-3} \text{L atm / mol}$  (25 ) と報告されており<sup>4)</sup>、HCHO より約 20 倍大きく、HCHO に比べ水溶液中から蒸発しやすい物質であることを示している。このために、水溶液中にごく微量存在するメタノールが、HCHO ガス中から検出されたと考えられる。したがって、清浄な HCHO ガスを得るためには、メタノールを可能な限り抑える必要がある。

表 3 発生ガス中のメタノール濃度

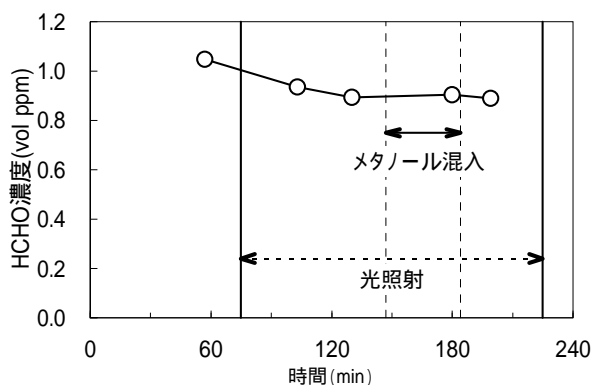
HCHO 水溶液濃度(mg / g)	HCHO ガス濃度 (vol ppm)	メタノール濃度 (vol ppm)
4.9	42	0.8 ~ 1.4
8.4	72	1.2 ~ 2

メタノール濃度は同一溶液について複数回測定

### 3.3 HCHO 除去性能評価試験に及ぼすメタノールの影響

流通式光触媒性能評価試験における試験ガス濃度は 1 vol ppm とすることが検討されている。したがって、パプリングによる HCHO ガスを希釈して用いる場合、メタノールも同様に希釈され 0.02~0.03 vol ppm 程度となる。そこで、光照射中に 0.02 vol ppm のメタノールを混入させその影響を調べた。その試験結果を図 7 及び表 4 に示す。1.07 vol ppm の試験ガスは、光を照射すると HCHO が分解され、0.89 vol ppm まで下がった。ここ

で、試験ガスにメタノール 0.02 vol ppm を混入したところ HCHO 濃度は 0.90 vol ppm とほとんど変化しなかった。このことから、少量のメタノールは試験結果にほとんど影響しないことが確かめられた。



**図 7** 流通式試験におけるメタノールの影響 (試験ガス濃度 1.07 vol ppm、0min から試験ガスを流通し、74 ~ 225 min: 光照射、147 ~ 184 min: 0.02 vol ppm のメタノール混入)

**表 4** 流通式試験におけるメタノールの影響

試験操作	測定時間 (min)	HCHO 濃度 (vol ppm)
暗条件	57	1.05
光照射	103	0.93
光照射	130	0.89
光照射、メタノール混入	179	0.90
光照射	199	0.89

## 4. 結び

HCHO 水溶液をバブリングすることにより、簡易に一定濃度のホルムアルデヒドガスを発生することができた。このガス中には少量のメタノールが存在するが、光触媒性能評価試験にほとんど影響を与えるものではなかった。

## 付記

本研究は(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構「可視光応答型光触媒の性能評価試験方法に関する標準化調査」の成果の一部である。

## 文献

- 1) JIS R 1701-1 ~ 3
- 2) Winkleman, J.G.M., Voorwinde, O. K., Ottens, M., Beenackers, A. A. C. M., Janen, L. P. B. M. : *Chemical Engineering Science*, **57**, 4067 (2002)
- 3) Seyfioglu, R. Odabasi, M. : *Environ. Monit. Assess.*, **128**, 343 (2007).
- 4) Warneck, P. : *Atmos. Environ.*, **40**, 7146 (2006)