

可視光応答型光触媒と活性炭の利用による 内装仕上塗材のアルデヒド類除去性能の向上

伊佐治 信一

Improvement of Aldehyde-Removal Performance of Interior Coatings Using a Visible-light Photocatalyst and Activated Carbon

Shin'ichi ISAJI

To improve the aldehyde-removal performance of interior coatings, the removal performance of plaster coatings using diatomaceous earth, a visible-light photocatalyst, and activated carbon were evaluated. The formaldehyde removal rate of a plaster coating made with mixed diatomaceous earth (DA-PC) decreased from 63% to 43% over 7 days. Acetaldehyde removal by DA-PC was not observed. Using a basecoat of the plaster mixed with activated carbon under the DA-PC (AC/DA-PC), the acetaldehyde removal rate was maintained at approximately 50% over 7 days. The formaldehyde removal rate of AC/DA-PC was improved, but decreased with time. When a visible-light photocatalyst was applied on the AC/DA-PC, the aldehyde-removal rate was about 80% after 7 days under visible-light irradiation (3000 lx).

Key words: visible-light photocatalyst, interior coatings, activated carbon, aldehyde removal
可視光応答型光触媒, 内装仕上塗材, 活性炭, アルデヒド類除去

内装仕上塗材のアルデヒド類除去性能を向上させる目的で、珪藻土、可視光応答型光触媒、活性炭を利用した内装仕上塗材のホルムアルデヒドとアセトアルデヒドに対する除去性能を測定した。珪藻土塗材におけるホルムアルデヒドの除去率は、7日間の測定で63%から43%へと減少した。アセトアルデヒドの除去率は確認されなかった。活性炭を使用した塗材を下塗りに使用することで、アセトアルデヒドの除去率は、7日後の測定で50%を保持していた。ホルムアルデヒドも除去率は向上したが、日数の経過とともに除去率は低下した。活性炭を下塗りに使用し、さらに表層には可視光応答型光触媒を塗布した塗材では、3000ルクスの光照射時に、ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの除去率は約80%となった。

1. はじめに

シックハウスによる健康被害が社会問題になり、室内中に存在する化学物質に対して大きな関心がもたれている。そのため、近年さまざまな対策が講じられ、室内中のホルムアルデヒド濃度は、厚生労働省の室内濃度指針値（以下、指針値）を概ね下回っている¹⁾。一方、アセトアルデヒド濃度の指針値超過割合はホルムアルデヒドに比べて依然高い傾向にある¹⁾。アセトアルデヒドは副次的に発生する事が報告されており^{2,4)}、濃度低減対策が難しい。

室内中の有害な化学物質濃度を低減させるには、材料自体からの放散量を低減させることが最良の方

法である。しかしながら、アセトアルデヒドのように、意図せずに室内濃度が増加する場合もある。この問題に対処するためには、内装材料に化学物質の除去性能を付与させることが有効な手段のひとつとなる。

内装材料のホルムアルデヒド除去性能に関する研究は数多く報告されているが、アセトアルデヒドを対象とした研究例は少ない⁵⁾。本研究では、アセトアルデヒド濃度を効果的に低減させる内装材料の開発するため、化学物質吸着性能の高い活性炭と室内光で除去機能を発揮する可視光応答型光触媒を用いた内装仕上塗材（以下、「塗材」という）を試作し、

その除去性能を測定した。

2. 試験方法

2.1 試薬

可視光応答型光触媒の調製には、和光純薬工業製の酸化タングステンおよび塩化白金酸六水和物（試薬特級）、関東化学製のメタノール（残留農薬試験用）を用いた。塩化白金酸六水和物は蒸留水で希釈して使用した。また、入手可能であった可視光応答型光触媒（3種類）も除去性能の比較のために用いた。

塗材に使用した珪藻土は市販の粉末をそのまま用いた。塗材のバインダーには関東化学製の水酸化カルシウム（1級）を用いた。活性炭は、日本ピュアテック製のピュアライト K を用い、振動ボールミルで粉碎後、100メッシュ以下の画分を使用した。可視光応答型光触媒を塗材に固定するためのバインダーには、日産化学工業製のコロイダルシリカ（スノーテックス O-40）を用いた。

2.2 可視光応答型光触媒の調製

可視光応答型光触媒は、既報⁶⁾の光析出法を簡略化して調製した。酸化タングステン 10 g を蒸留水に分散させ、超音波処理を 10 分間行った後上澄みのみを回収し、100℃のオーブンで乾燥させた。この操作により、粒径の大きな酸化タングステンを取り除いた。回収した酸化タングステンを 5 g 秤量し、30 mL の蒸留水とともに容量 50 mL のサンプル瓶（アズワン製）に入れた。超音波処理を 5 分間行った後、メタノールを 2 mL、塩化白金酸水溶液を白金換算量で 0.015 g 加えてから、サンプル瓶をプラスチックキャップで密栓した。マグネティックスターラーを用いて攪拌し、サンプル瓶の横側から紫外線蛍光ランプによる紫外線照射を 10 W/m² で 20 時間行った。得られた粉末は蒸留水で 3 回洗浄し、100℃のオーブンで乾燥させた。

可視光応答型光触媒粉末の除去性能測定では、粉末を蒸留水に分散後 15 cm 角のガラス板上に塗布し（10 g/m²）、室温で乾燥させた試験体を用いた。なお、前処理として紫外線照射（10 W/m²）を 20 時間行い、表面の有機物除去を行った⁷⁾。

2.3 塗材の調製

塗材は、第 1 表に示した材料 A, B, C の組み合

わせで調製した（第 2 表）。塗材 1 は B のみ、塗材 2 は A の上に B、塗材 3 は A, B, C を順にガラス板（15cm 角）上に塗布した。粉末を混合する際には、蒸留水で適宜希釈した。試験体は、塗布後 1 週間以上室温で乾燥させた。

第 1 表 塗材の構成

Table 1. Compositions of interior coatings.

記号 Symbol	添加物 Additive	バインダー Binder
A	活性炭 44 g/m ² Activated carbon	水酸化カルシウム 444 g/m ² Calcium Hydroxide
B	珪藻土 888 g/m ² Diatomaceous earth	水酸化カルシウム 444 g/m ² Calcium Hydroxide
C	可視光応答型光触媒 27 g/m ² Visible-light photocatalyst	コロイダルシリカ 88 g/m ² Colloidal silica

第 2 表 塗材の組み合わせ

Table 2. Combinations of interior coatings.

記号 Symbol	組み合わせ Combinations
塗材 1 Coating 1	B
塗材 2 Coating 2	A + B
塗材 3 Coating 3	A + B + C

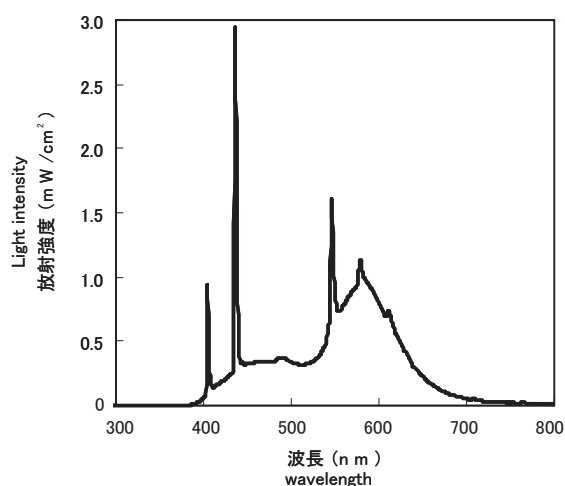
2.4 アルデヒド類除去性能の測定

除去性能の測定容器には光透過型チャンバー（アドテック製、容量 20 L）を用いた。チャンバーに供給する汚染ガスは、ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドを用いた。これらの物質を、パーミエーター（ガステック製）から発生させた。供給濃度は、約 100 μg/m³ とした。試験条件は、温度 28℃ 湿度 50% RH、換気回数 0.5 回/h、試料負荷率 1.1 m²/m³、試験体表面風速 0.2 m/s とした。

可視光応答型光触媒粉末と塗材 3 の評価では、チャンバー上面から光照射を行った。光源には、昼白色蛍光灯（MITSUBISHI FL10N）を用い、紫外線カットフィルター（クラレ製 コモグラス）通過後の光を用いた（第 1 図）。

アルデヒド類の除去率は次式から求めた。

$$\text{除去率 (\%)} = \frac{(\text{供給濃度} - \text{排気濃度})}{\text{供給濃度}} \times 100$$



第1図 蛍光灯の波長分布

Fig. 1. Wavelength distribution of fluorescent lamp used in this study.

3 結果と考察

3.1 珪藻土塗材の除去性能

塗材 1 の除去性能測定における、ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの濃度変化を第 2 図に示す。ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの供給濃度は安定しており、7 日間の除去性能測定は可能であった。

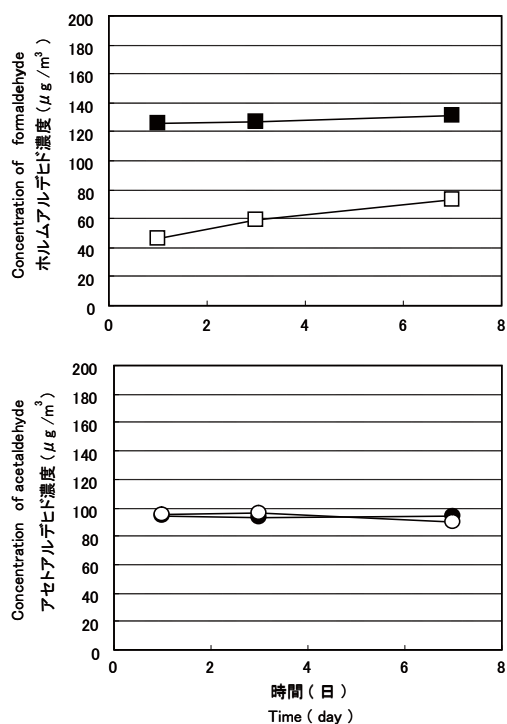
ホルムアルデヒドは、供給濃度と排気濃度に差が見られた。除去率は、1, 3, 7 日目でそれぞれ 63, 54, 44% となり、徐々に低下傾向にあった。アセトアルデヒドは、供給濃度と排気濃度に差はなく、除去性能は確認されなかった。

3.2 活性炭の添加効果

塗材 1, 2 のホルムアルデヒドとアセトアルデヒド除去率を第 3 図に示す。ホルムアルデヒドの除去率は、活性炭の添加した塗材 2 で若干向上し、1, 3, 7 日目でそれぞれ 69, 63, 53% となった。しかしながら、時間経過とともに除去率が低下する傾向は、塗材 1 と変わらなかった。

塗材 2 におけるアセトアルデヒドの除去率は、1, 3, 7 日目でそれぞれ 52, 55, 52% となり、活性炭の添加により除去性能が向上した。また、7 日間の測定期間中に除去率の低下は起こらなかった。

塗材 1, 2 におけるアルデヒド類の除去率の挙動から、ホルムアルデヒドの吸着は、珪藻土の含まれ



第2図 除去性能測定時におけるアルデヒド濃度変化 (塗材 1)

凡例) ■, ● : 供給濃度, □, ○ : 排気濃度

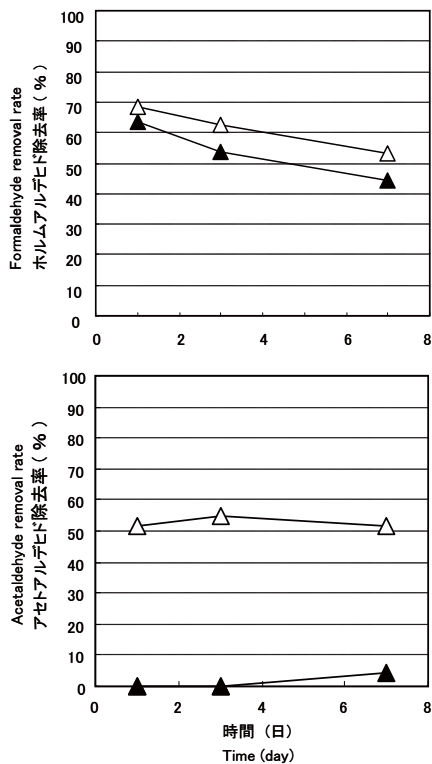
Fig. 2. Examples of aldehyde concentrations at supply and exhaust for the removal performance test (material: coating 1).

Legend) ■, ● : Supply concentration, □, ○ : Exhaust concentration

る表層 (B) で多く起こり、活性炭を含む塗材 (A) への拡散性は低かったと推測された。一方、アセトアルデヒドは、B における吸着性は低いものの、内部への拡散性がホルムアルデヒドに対して高いために、活性炭を含む A への吸着が容易に起こり除去率の維持につながったと推測される。活性炭を下地として利用すると、表面が灰色や黒色にならず意匠性が向上するが、除去性能は対象とする化学物質により異なることがわかった。

3.3 可視光応答型光触媒粉末の除去性能

可視光応答型光触媒粉末のアルデヒド類除去性能を第 4 図に示す。ホルムアルデヒドは、どの粉末においても 50% 以上の除去率を示した。アセトアルデヒドについては、ホルムアルデヒドに比べ、粉末間に性能の差が見られた。調製した粉末は、500 ルクスの光照射においても 83% の除去率が得られ、除去性能が高いことがわかった。



第3図 塗材1, 2のアルデヒド類除去率

凡例) ▲: 塗材1, △: 塗材2

Fig. 3. Aldehyde-removal rates of coatings 1 and 2.

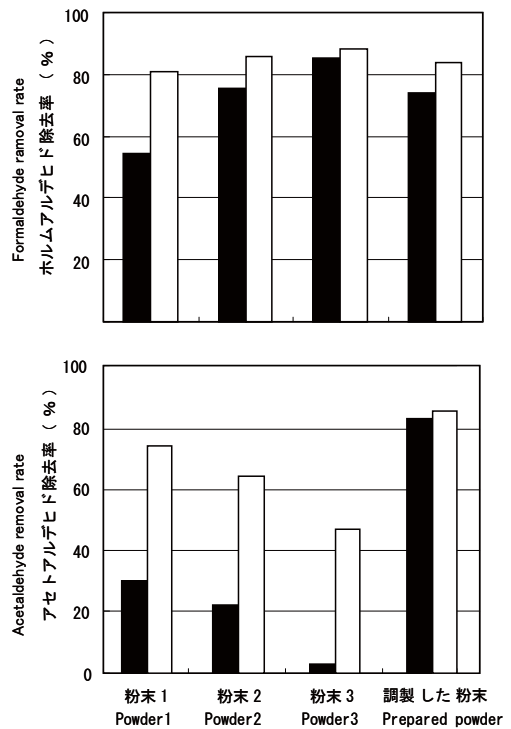
Legend) ▲: Coating 1, △: Coating 2

3.4 可視光応答型光触媒を塗布した塗材の除去性能

塗材3における, 光照射時(3000ルクス)の除去率の変化を第5図に示す。ホルムアルデヒドの除去率は, 1, 3, 7日目でそれぞれ67, 81, 80%となった。アセトアルデヒドの除去率は, 1, 3, 7日目でそれぞれ71, 82, 82%となり, 両物質とも除去性能は大きく向上した。

実験住宅を用いた室内の照度測定では, 日中の光強度が数千から数万ルクスとなる報告例もある⁸⁾。よって, 本試験で用いた3000ルクスの光強度は, 実際の室内環境でも起こりうる光強度と考えられる。実際には常に光が当たる環境は存在しないが, 第3図と第5図の結果から, 活性炭の添加による吸着性能と可視光応答型光触媒による除去性能の両機能が確認できたため, 日夜問わず空気浄化作用が働くと考えられる。

内装材料に光触媒材料を利用した際, バインダー



第4図 可視光応答型光触媒粉末のアルデヒド類除去性能

凡例) ■: 500ルクスでの光照射, □: 3000ルクスでの光照射

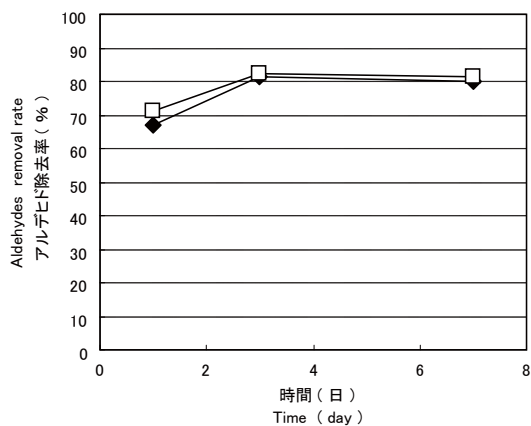
Fig. 4. Aldehyde-removal rates of visible-light photocatalyst powders.

Legend) ■: Irradiation at 500lx, □: Irradiation at 3000lx

等に使用される有機物の分解によってホルムアルデヒドやアセトアルデヒドなどが副生成物として放散され, 空気浄化作用が機能しない例も報告されている⁹⁻¹¹⁾。第5図で示したように, 塗材3の測定では, 測定1日目から高い除去率が得られ, この副生成物の影響は観測されなかった。よってアルデヒド類に対しては空気浄化作用が効果的に働くと考えられる。

4 まとめ

活性炭と可視光応答型光触媒を利用したアルデヒド類の除去性能が高い内装用塗材の開発を目指し, 塗材の試作を行いその空気浄化性能を測定した。活性炭を塗材の下地に使用することで, 表面の意匠性を損なうことなくアセトアルデヒドの除去性能を大きく向上させることがわかった。また, 可視光応答型光触媒を表面に塗布することで, 光照射時の除



第 5 図 塗材 3 のアルデヒド除去率
 凡例) ◆ : ホルムアルデヒド, □ : アセトアルデヒド
 Fig. 5. Aldehyde removal of coating 3.
 Legend) ◆ : Formaldehyde, □ : Acetaldehyde

去率はホルムアルデヒド, アセトアルデヒド共に 80% 近くの除去率が得られ, 高い除去性能を付与することができた。

文 献

- 国土交通省住宅局住宅生産課：“平成 17 年度 室内空気中の化学物質濃度の実態調査の結果について”, http://www.mlit.go.jp/kisha/kisha06/07/071130_.html.
- 堀雅弘, 韓珏, 下之園孝: 室内環境学会誌 7 (1), 102-103 (2004).
- S. Tohmura, K. Miyamoto, A. Inoue: J. Wood Science 51, 421-423 (2005) .
- A.T.Hodgson, H. Destailats, D.P. Sullivan, W.J. Fisk: Indoor Air 17 (4) , 305-316 (2007) .
- 徐長厚, 加藤信介, 安宅勇二, 朱清宇: 日本建築学会大会学術講演梗概集, 札幌, 2004, pp.1073-1074.
- R. Abe, H. Takami, N. Murakami, B. Ohtani: J. Am. Chem. Soc. 130 (25) , 7780-7781 (2008) .
- (財) 日本規格協会：“JIS R 1701 光触媒材料の空気浄化性能試験方法”, 2008.
- (財) 日本規格協会：“JIS R 1702 光照射下での光触媒抗菌加工製品の抗菌性試験方法・抗菌効果”, 2006.
- J.Gunschera, J. R. Andersen, N. Schulz, T. Salthammer: Chemosphere 75 (4), 476-482 (2009) .
- J. Auvinen, L Wirtanen: Atmos. Environ. 42, 4101-4112 (2008) .
- 伊佐治信一, 秋津裕志, 石井誠: 第 58 回日本木材学会大会研究発表要旨集, つくば, 2008, pp.159-160.

—性能部 居住環境グループ—
 (原稿受理 : 10.11.16)