

大気圧マイクロプラズマによる 室内空気汚染物質処理に関する基礎検討

—ホルムアルデヒド処理における湿度の影響—

金 森 正 樹*, Marius BLAJAN*, 清 水 一 男*¹

(2008年8月20日受付, 2009年1月19日受理)

Basic Study on Indoor Air Pollutant Treatment by Microplasma

—Effect of Humidity in Formaldehyde Decomposition—

Masaki KANAMORI,* Marius BLAJAN* and Kazuo SHIMIZU*¹

(Received August 20, 2008; Accepted January 19, 2009)

Formaldehyde removal experiments were carried out to improve indoor air quality (IAQ) with a microplasma electrode. Microplasma is a kind of dielectric barrier discharge and has an advantage of reducing the power consumption and downsizing the entire system, since it only requires a discharge voltage of around 1 kV. Large volume treatment will be possible by using this electrode since its pressure drop is very small.

In this research, general characteristics of the microplasma electrode were confirmed and the effect of humidity and gas flow rate on formaldehyde decomposition was investigated. In addition, byproduct analysis was measured using FT-IR method. As a result, the change of humidity and gas flow rates did not have a large effect on the removal efficiency of formaldehyde, and its concentration was reduced below the regulated value of 0.08 ppm

1. はじめに

近年, 省エネや地球温暖化防止に関する要請に応え, 冷暖房の効率化のため, 建物外皮の断熱化, 気密化が図られている。その結果, 空気循環の少なさから汚染物質が室内に滞留し, シックハウス症候群として社会問題になってきている。シックハウス症候群の原因は徐々に解明され, 主な原因として揮発性有機化合物 (VOC) の存在が知られており, 現在も様々な調査が行われている¹⁾。これに対応するように室内空気汚染物質と呼ばれるものは近年規制が厳しくなり, 建築物も VOC 等が少ない材質を使用したものが増えてきた。しかし, 生活者起因, 外的要因, 従来の建築物など, 未だ問題は残っており, VOC などの有害物質の処理技術が必要とされている。

本研究では VOC の中でもシックハウス症候群の原因として最も知られているホルムアルデヒド (HCHO) に着目した。HCHO は主に建築用の接着剤や防腐剤を発生源とし, 安価なため多く使用されてきたが, 非常に毒性が強い物質である。

キーワード: マイクロプラズマ, 空気洗浄, オゾン, ホルムアルデヒド

* 静岡大学 イノベーション共同研究センター (432-8561 静岡県浜松市中区城北3丁目5-1)

Innovation and Joint Research Center, University of Shizuoka, 3-5-1 Jouhoku, Naka-ku, Hamamatsu, Shizuoka 432-8561, Japan

¹ shimizu@cjr.shizuoka.ac.jp

平成 15 年 7 月にシックハウス症候群の原因とされる HCHO の室内濃度を, 厚生労働省濃度指針値 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.08 ppm) 以下に維持することを目的とした改正建築基準法が執行されたが, 現在も指針値以上の新築住宅や建造物は存在するとされており, 早急な対策が必要とされている。現在までに VOC 等に対する非熱平衡プラズマを用いたものや触媒との組み合わせによる処理に関する研究が進んでいる²⁻⁸⁾。多くの報告例では高濃度の有害物質を処理するにあたってプラズマ中で高濃度のオゾン (O_3) や活性種を発生させているが, 室内空気の清浄化には適当とはいえない面がある。 O_3 は塩素に次ぐ酸化力を持った物質で空気処理等に使用されつつあるが, ある一定濃度以上であると人体に有害となることが知られている。そのため室内空気を対象にする場合には極力発生を抑えなければならない。

本研究では放電プラズマ技術の一つである誘電体バリア放電, 特に電極間ギャップを 0-100 μm 程度の極短ギャップにしたマイクロプラズマを用い, 大気圧下における室内空気汚染物質処理の検討を行っている。マイクロプラズマは大気圧下にあっても 1 kV 程度の比較的低電圧で生成するため, 電源, 装置が安価で実用性が高いと考えられるが⁹⁻¹⁰⁾, 本研究では, 大容量処理に優れた電極形状を工夫し, 検討を行ってきた¹¹⁾。本研究では HCHO 処理に関して調査を行った。

実際の室内空気中の汚染物質濃度は高濃度にならない

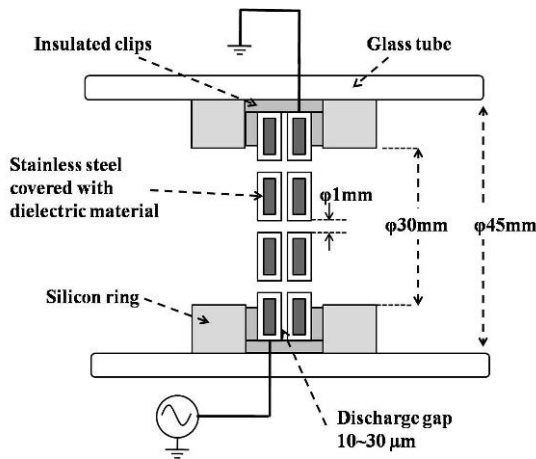


図1 マイクロプラズマリアクタの構造
Fig. 1 Configuration of microplasma reactor.

め(1 ppm 以下)¹⁾、低濃度の HCHO 処理を大容量、省電力、低 O₃ で処理することが可能か、実用上、重要な点を考慮した。また研究報告の多くが、湿度がない空間で処理を行っているため、ここでは実際の室内空気を用いて、湿度が HCHO 分解に及ぼす影響について検討を行った。

2. 実験装置及び方法

本研究で用いたマイクロプラズマリアクタの断面図を図1に示す。円盤状のステンレス製パンチングメタル (φ45 mm, 厚さ 0.5 mm, 孔径φ1 mm, 開孔率 30%) の両面を誘電体でコーティングしたものを2枚重ねた構造となっている。放電ギャップ長は誘電体コーティング表面の凹凸により 10-30 μm である。そこに高周波交流電圧 (約 25 kHz) を印加することで電極間、孔周近辺にプラズマを発生させることができる (図2)。この電極形状をとることによって、ガス処理時の圧力損失が小さく抑えられ (空気流量 10 L/min 時で約 25 mmH₂O)、大容量のガスへの応用が可能となる。非熱平衡プラズマでは、O₃ や各種活性ラジカル (N*, O*, OH*, etc.), イオン, 強電界, 紫外線によって様々なものを処理できると考えられている¹²⁾。

図3に本研究の実験装置構成の概略を示す。ガスボンベとエアポンプを用いて濃度、湿度を調整したサンプルガスをマイクロプラズマリアクタに供給する。ガスは室温 27°C, 酸素濃度 21% となるよう調整し、湿度はガスボンベ中の湿度 (0% R.H.) と実験室内の湿度 (60% R.H.) とした。プラズマ中で発生する O₃ は紫外線吸収型オゾンモニタ (Ebara Jitsugyo, EG-2001B), NO_x, NO は化学発光分析型 NO_x 計 (Shimadzu Corporation, NOA-7000) にて定量分析した。HCHO は DNPH カートリッジに捕集し、HPLC (Agilent, 1100 series) を用いて定量化し、FT-IR (Shimadzu Corporation, IRPrestige-21) にて処理後の副生成物分析を行った。高周波電源にはインバータネ

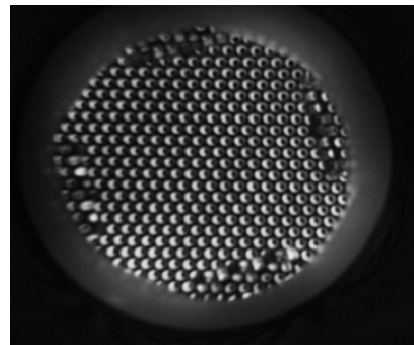


図2 放電中の電極
Fig. 2 Image of microplasma during discharge.

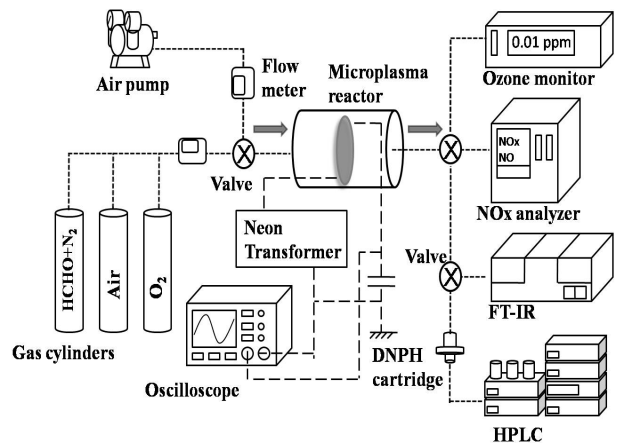


図3 実験装置
Fig. 3 Experimental setup.

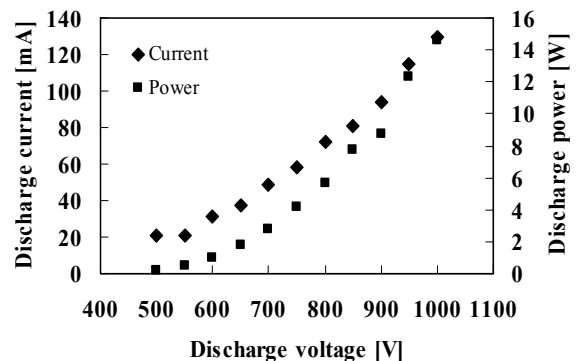


図4 マイクロプラズマ電極の電气的特性
Fig. 4 Electrical characteristics of microplasma electrode.

オントランス (Lecip, AlphaNeon M-1H) を使用し、消費電力はオシロスコープ (Tektronix, TDS3014) を用いてリサージュ図形より見積もった。

3. 実験結果及び考察

3.1 大気圧マイクロプラズマ特性

図4に放電電圧 (以下 V_D) に対する放電電流, 消費電力を示す。放電電流はストリーマ形成に伴うスパイク状の波形の最大値を示している。消費電力は V_D=1 kV で最大約 15 W となっている。また、大気圧マイクロプラズマによる空気流量

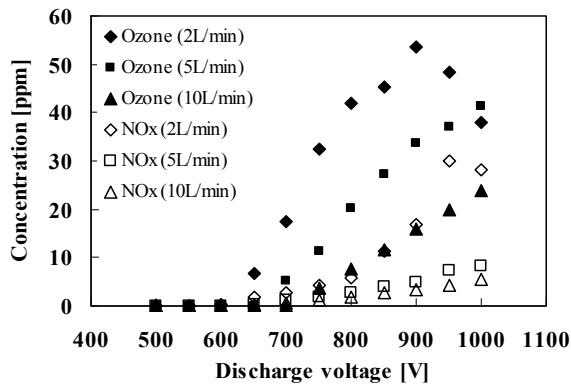


図5 湿度がない場合のO₃, NOx濃度
Fig. 5 O₃ and NOx concentration with no humidity.

(Q_A) と湿度に対するO₃, NOx生成特性計測した結果を図5, 6に示す。

図5は湿度0%R.H., 図6は湿度60%R.H.における空気流量を2L/min, 5L/min, 10L/minに変化させた場合の, O₃とNOxの生成量を測定した結果である. 測定値は平衡状態に達した時点での値となっており, NOxはNOとNO₂の総和とした. O₃, NOx生成関連のプラズマ化学反応としては(1)~(5)式が知られている^{13,14}. ここでM=N₂, O₂である.

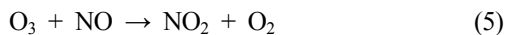
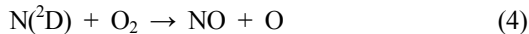
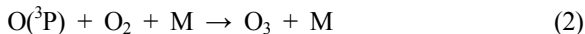
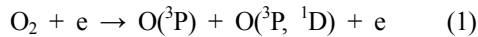


図5, 6より, ある一定の放電電圧まではO₃濃度は上昇し, そのピークを越えると減少に転じる傾向があることがわかる. 空気中に湿度が高い場合と空気流量が小さい場合では低い放電電圧でピークを迎えているが, H₂Oに関連する以下の(6)~(8)式が影響していると考えられる. 生成したO₃はOHラジカルと反応するが, 主には(7)式によってOラジカルが消費されることによってO₃生成量が減少している可能性が高いことが報告されている¹⁵.

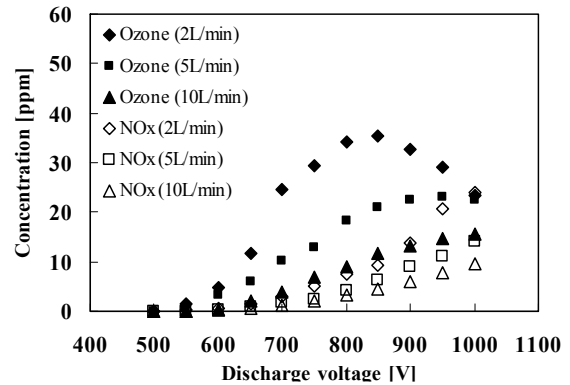
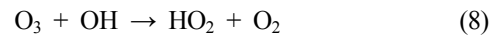


図6 湿度60%におけるO₃, NOx濃度
Fig. 6 O₃ and NOx concentration with 60% humidity.



NO_x濃度については放電電圧の上昇とともに増加する傾向が認められた. これは放電電圧が増加する事で比較的高いエネルギーを持った電子が増加するためと考えられる¹⁶. O₂の解離エネルギーが5.1eVに対して, N₂の解離エネルギーは9.1eVであることが知られており, (3)式のN₂の解離反応が起きやすくなる. そのため, 生成したNラジカルとは(4), (5)式のように反応することで, NOx濃度は増加するものと考えられる. また, 湿度が存在する場合にはH₂Oが解離され(9)式のように, 生成したOHとNによる反応によってもNOxは生成されることが考えられる.

また, NOx濃度は流量が小さくなるほど濃度が増加することが確認できる. この場合, V_D=1kV, 湿度60%R.H.の条件において, Q_A=2L/minではNOxは24ppm発生しているが, 同条件のQ_A=10L/minでは9.5ppmと, 発生量としては高くなっている. NO₂は気中で(10)-(12)式のように反応し, 最終的にはN₂O₅やHNO₃になる¹⁷. 空気流量が大きい場合には電極を通過する風速が早く, リアクタ内に滞留する時間も少なくなるため, 空気が(10)-(12)式の反応が十分進む前に測定

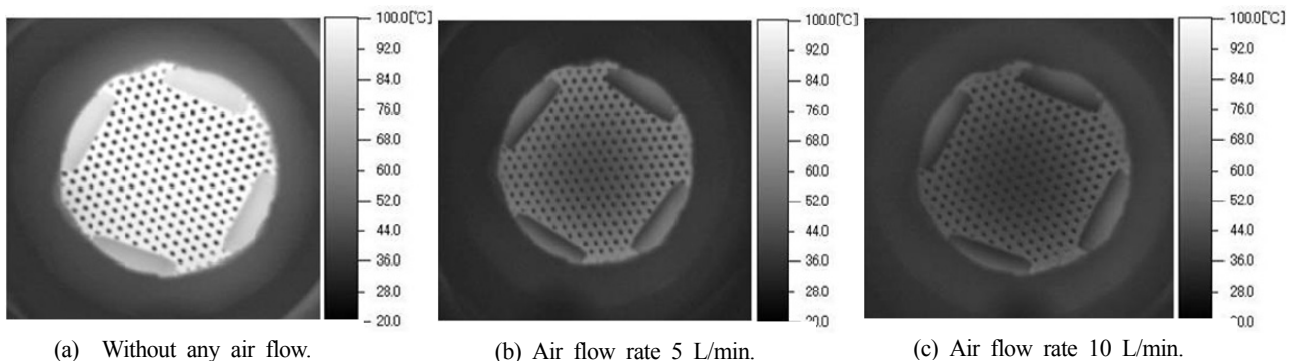


図7 電極表面温度変化

Fig. 7 Surface temperature of microplasma electrode.

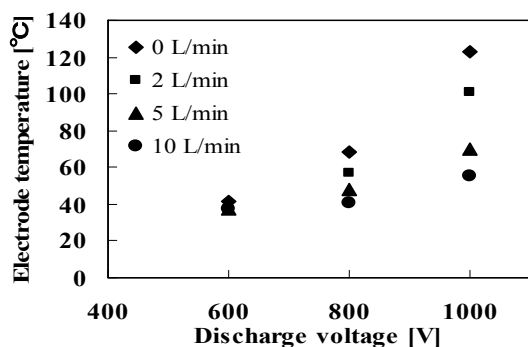


図8 空気流量に対する電極表面温度
Fig. 8 Surface temperature of the electrode at different air flow rates.

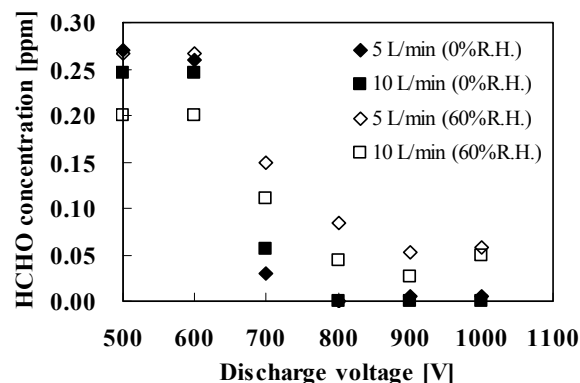
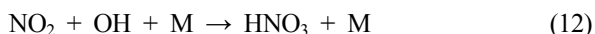


図9 各放電電圧で処理後のホルムアルデヒド濃度
Fig. 9 HCHO concentration after plasma treatment.

器に運ばれたことでNOx濃度が高くなったと考えられる。



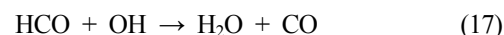
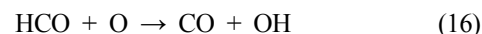
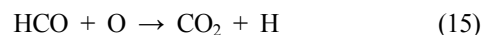
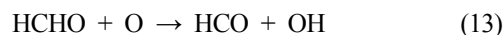
O₃, NO_x生成はガス温度に影響を受けることは知られている^{9,17}。交流電源を使用しているため、放電電流と同時に誘導電流が流れることで電極の加熱にエネルギーが使用されてしまう。さらに電極温度の上昇によりガス温度も上昇することが考えられる。そこで上記の空気流量によって電極の冷却効果の有無を調べるためサーモグラフィによる分析を行った。図7に実際のサーモグラフィ画像を示す。図7(a)は空気を流さず、空气中で放電した際に、図7(b), (c)はそれぞれQ_A=5 L/min, 10 L/minで空気を電極に流した際に撮影したものである。空気流量が大きい場合、空気を供給しない場合より電極温度が低いことが認められた。

図8に流量を変化させながら電極に空気を流した場合の電極表面温度を示す。V_D=600 Vでは供給空気の流量によらず温度変化は認められなかった。V_D=1 kVではQ_A=10 L/minの場合、空気を流さないときと比較して、最大でおよそ60°Cの電極表面温度の低下が認められた。放電電圧が低い領域でプラズマ生成することで電極は加熱されずに低く保つことが可能であることが確認された。放電電圧が高い領域でも空気流量を大きくすることによって電極を冷却することができる。ガス温度が電極温度とほぼ同様であると考えても、O₃の熱分解等の反応が起きる温度より低い領域であると考えられる。

3.2 ホルムアルデヒド処理

低電圧、省電力に優れた大気圧マイクロプラズマを用いてHCHOの処理を試みた。現在HCHOのようなVOC等は実際の室内では極めて低い値(1 ppm以下)であることが多いため、本研究では低濃度のHCHO(約0.25 ppm)を極力少ない消費電力、O₃生成で処理することを試みた。

HCHOとO₃による反応は速度定数が非常に遅く、常温ではほぼ反応しないことが知られている¹⁸。これより、HCHO分解ではOとOHラジカルが主な役割を果たしていることが予想される。HCHO分解に関する化学反応式としては次式が知られている¹⁹。



空气中に水分が存在する場合、OHラジカルの他にもHO₂等も生成されることが知られている。そのため本研究ではHCHO分解に及ぼす湿度の影響について検討した。また、空気流量の変化で処理量に変化があるのかを検討した。

図9に大気圧マイクロプラズマによるHCHO処理結果を示す。印加電圧500 V時では放電は認められなかったため、HCHOの初期濃度とした。湿度0%R.H., Q_A=10 L/minの乾燥空気をういた場合、V_D=700 VにおいてHCHOは指針値0.08 ppm以下となり、V_D=800 Vではほぼ0 ppmとなった。Fig.5よりV_D=700 VではO₃は0.08 ppmとなり、室内空気浄化には大きな影響を及ぼさないと考えられる(厚生労働省 作業環境安全基準値 0.1 ppm以下)。また、図4に示したように、V_D=700 Vであれば消費電力も極めて低く(約3 W)、実用的にはV_D=700 V程度での放電が最適と考えられる。

湿度60%R.H.の空気では乾燥空気よりHCHO処理量は低かった。湿度0%R.H.では(13)式のようにOラジカルがHCHOと反応する。(13)式の反応速度は(14)式よりも100倍速いため、OHを生成することで再度(14)式や(17)式が起こるものと考えられる。しかし、H₂O存在下では(7)式のように、OラジカルがHCHOではなく主にH₂Oと反応するため、処理量が低下した可能性が高い。(7)式は(14)式よりも10倍近く反応速度が速い。また、V_D=1 kVではHCHO濃度の減少が少ないことが認められた。これは放電電圧の増加に伴い、HCHOと反応し

得る O_3 , OH , O , N が互いに反応することで, $HCHO$ 処理効率が低下したものと考えられる.

3.3 副生成物分析

空気の大半は窒素で構成されているため, 大気中でプラズマを発生する場合, 予期せぬ副生成物を作り出すことがある. また, 湿度の高低によって発生する物質も違うことが予想される. そこで, 湿度の異なる条件下で, $HCHO$ を処理した場合の副生成物を FT-IR により分析した. ここではそれぞれの生成物を見分けやすくするため, 前述の実験より $HCHO$ 濃度を高めに設定し ($HCHO$: 約 10 ppm), それに対応して $Q_A=2$ L/min とした.

図 10, 11 にそれぞれ $V_D=600, 800, 1,000$ V 時の赤外スペクトル分析結果を重ねて示す. プラズマ処理前のスペクトルは $V_D=600$ V とほぼ類似なため, ここでは省略している.

図 10 は湿度 0%R.H.における分析結果である. この場合, 本実験で使用した乾燥空気中の CO_2 濃度は 1 ppm 未満である. 放電電圧の上昇に伴い CO_2 (2,250–2,400 [cm^{-1}]), N_2O (2,175–2,250 [cm^{-1}], 1,240–1,320 [cm^{-1}]), CO (2,000–2,250 [cm^{-1}]) 吸収の増加が認められた. CO は (16), (17)式より副生成物として発生する. CO_2, N_2O の発生は以下の反応によるものと考えられる^{17,19,20}.

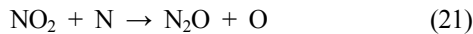
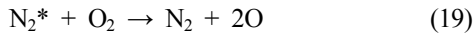
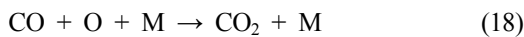


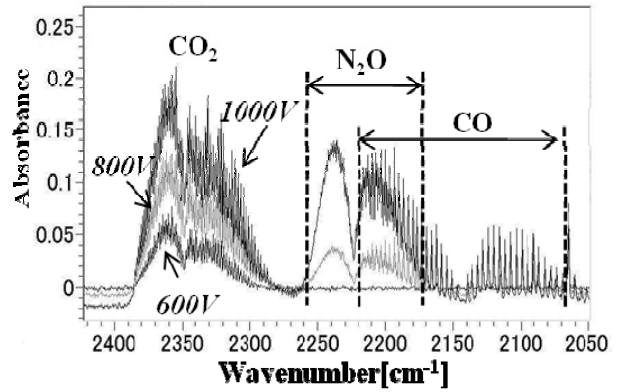
図 11 は湿度 60%R.H.でのプラズマ処理後の分析結果である. N_2O, CO に関しては図 10 と同様の結果が得られたため省略した. 湿度が高い条件下では, 湿度が低い空気では見られなかったギ酸 ($HCOOH$: 1,100 [cm^{-1}]) が少量観測された. 定量化は行っていないが, 類似物質の吸光度からオーダーとしては 1 ppm 以下であると考えられる. $HCOOH$ については次式に由来するものであると考えられる¹⁹.



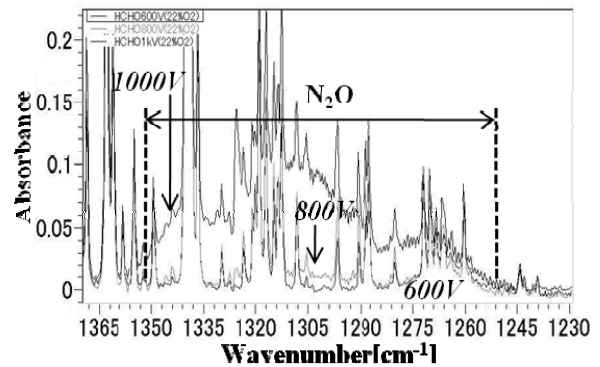
それぞれの電圧における O_3 と NO_x 生成量を比較するため, 表 1, 2 に各放電電圧での O_3, NO_x 生成量と赤外光スペクトルから定量化した N_2O, CO の生成量をまとめた.

表 1, 2 より, 放電電圧を増加することによって副生成物である N_2O と CO 生成量の増加が確認できる. しかし, 湿度の違いによるそれぞれの生成量に顕著な差はでなかった.

CO に関しては $HCHO$ の分解による生成が主であるが, 分解率が低い湿度が高い場合でも多く確認された. これは(18)式の O が H_2O によって消費されてしまったことが原因と考えられる. N_2O に関しては処理対象物である $HCHO$ ではなく, 気中の N_2 に起因し, 湿度の高低によらずプラズマにより生

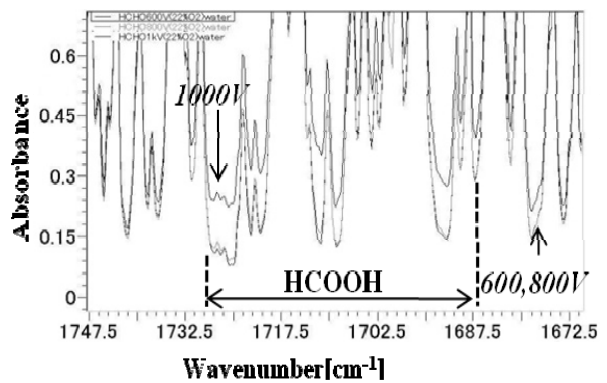


(a) Wavenumber 2,000–2,400 [cm^{-1}].

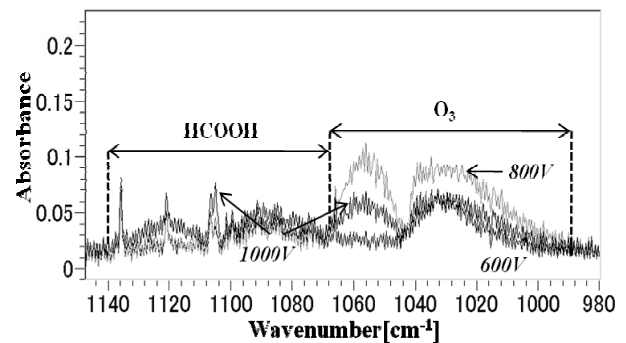


(b) Wavenumber 1,200–1,400 [cm^{-1}].

図 10 FT-IR による処理後のガス分析結果 (湿度 0%)
Fig. 10 Byproduct analysis by FT-IR with no humidity.



(a) Wavenumber 1,650–1,750 [cm^{-1}].



(b) Wavenumber 2,000–2,400 [cm^{-1}].

図 11 FT-IR による処理後のガス分析結果 (湿度 60%)
Fig. 11 Byproduct analysis by FT-IR with 60% humidity.

表1 湿度 0%R.H.時の各物質の生成量

Table 1 Concentration of each substances at humidity 0%R.H.

V _D [V]	O ₃ [ppm]	NO _x [ppm]	N ₂ O [ppm]	CO [ppm]
600	0.0	2.5	0.1	0.0
800	42.1	5.8	2.6	6.6
1000	37.8	28.1	9.2	11.6

表2 湿度 60%R.H.時の各物質の生成量

Table 2 Concentration of each substances at humidity 60%R.H.

V _D [V]	O ₃ [ppm]	NO _x [ppm]	N ₂ O [ppm]	CO [ppm]
600	4.9	0.6	0.6	1.2
800	34.2	7.4	2.4	8.2
1000	23.5	24.0	9.1	10.5

成される^{17,20)}。ただしこの条件下においても図9と同程度の処理効率(最大98%)が得られることも確認できたため、COは実際のHCHO初期濃度約0.25 ppmにおいてはほぼ発生していないと考えられる。

これら副生成物は大気圧中でプラズマによる空気処理を行う場合、N₂濃度が高く、O₃や各種ラジカルなどの反応を制御できないことから必ず発生してしまう。NO_xはO₃と共に高濃度になると人体にも有害なため室内空気を扱う場合には極力発生させない状況が望ましい。そのためNO_x、O₃生成濃度の低い、N₂の解離が少ない領域でガス処理を行う必要がある。触媒等の二次的な処理行程を設置するか、N₂が解離しない領域でプラズマを用いて、完全に反応がH₂OやCO₂まで進むようにすることが必須である。本研究の大気圧マイクロプラズマを用いた場合、放電電圧により電界強度を制御しながら処理を行うことで、副生成物を最少に抑えながら対象物質を処理する可能性が見出された。

4. まとめ

大気圧マイクロプラズマにより、低濃度のHCHO処理を検討し、以下のような知見が得られた。

- (1) 湿度の有無と空気流量の大小によるO₃及びNO_x生成量変化を検証した。湿度が高い場合ではO₃生成量は低くなり、NO_x生成量は高くなる傾向が認められた。空気流量が小さい場合ではO₃生成にはある一定の電圧でピークが訪れ、それ以上では減少に転じてしまうことが判明した。また、空気流量が大きい場合ではNO_x生成率が増加することも確認された。
- (2) 大気圧マイクロプラズマによる約0.25 ppmのHCHOの処理を試みた。湿度0%R.H.、放電電圧700V(約3W)において、HCHO濃度は指針値(0.08 ppm)以下に減少し

た。放電電圧800V以上ではHCHO濃度は0 ppmになった。空気流量10 L/minでもHCHOを指針値以下に抑制できることが確認された。また、湿度の高低による処理量の違いを検討し、湿度が低い条件で高い除去効果が認められた。放電電圧700V程度であれば、O₃、NO_xが微量にしか生成されないため、室内空気処理にはこの範囲での適用が最適であると考えられる。

- (3) 約10 ppmのHCHOを分解し、副生成物の可能性について検討を行った。その結果、N₂OとCOの生成が確認された。湿度がある場合には微量のHCOOHの発生が認められた。ただしCOに関してはHCHO初期濃度約0.25 ppmでは、ほぼ発生しないと考えられる。

参考文献

- 1) 大澤元毅, 林 基哉: 空気清浄, **46**, 1(2008) 11
- 2) 黒木智之, 大久保雅章, 山本俊昭: 日本機械学会論文集 (B編) **67**, 658号 (2000) 185
- 3) 木佐貫善行, 吉田雅弘, 高島和則, 桂進司, 水野 彰, 李 成華, 洪 寧基, 姜 光玉: 静電気学会誌, **24**, 3 (2000) 153
- 4) 二夕村森: J.Jpn.Inst.Energy, **84**, 6 (2005) 474
- 5) 齊藤圭一, 尾形敦, 金賢夏, 二夕村森, 有谷博文, 永長久寛: 静電気学会誌, **32**, 1 (2008) 1
- 6) 伊藤秀範, 佐藤孝紀, 坂本孝弘, IEEJ Trans.FM, **128**, 6 (2008) 407
- 7) M.G. Sobacchi, A.V. Saveliev, A.A. Fridman, A.F. Gutsol, and L.A. Kennedy: Plasma Chem. Plasma Process., **23**, 2 (2003) 347
- 8) C. Ayrault, J. Barrault, N. Blin-Simiand, F. Jorand, S. Pasquiers, A. Rousseau and J.M. Tatibouët: Catal. Today, **89** (2004) 75
- 9) 葛本昌樹, 田畑要一郎, 吉沢憲治, 八木重典: 電気学会論文誌A, **116**, 2 (1996) 121
- 10) O. Sakaim Y. Kishimoto and K. Tachibana: J. Phys. D: Appl. Phys. **38** (2005) 431
- 11) K. Shimizu, T. Sugiyama and M. Kanamori: IJPEST, **2**, 1(2008) 38
- 12) B. Eliasson, M. Hirth and U. Kogelschatz: J. Appl. Phys., **20** (1987) 1421
- 13) M.B. Chang, M.J. Kushner and M.J. Rood: Environ. Sci. Technol., **26** (1992) 777
- 14) 山部長兵衛: プラズマ・核融合学会誌, **74**, 2 (1998) 134
- 15) R.Ono and T.Oda: J. Appl. Phys., **93**, 10 (2003) 5876
- 16) 電気学会技術報告, **810** (2000)
- 17) 長 哲郎, 佐藤 伸, 幸田清一郎, 吉田忠雄, 高橋 甫, 富永博夫: 「NO_xの科学」, 共立出版 (1978)
- 18) 新エネルギー・産業技術総合開発機構: 「有害性評価書 ホルムアルデヒド」 ver.1.1, No.71, 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (2006)
- 19) D.G. Storch and M.J. Krushner: J. Appl. Phys., **73**, 1 (1993) 51
- 20) H. Matzing: Adv. Chem. Phys., **80** (1991) 315