

環境浄化セラミックスの特性向上

深谷英世 深澤正芳 久野 徹

Improvement of Ceramics for Removing Pollutants from Environment
by

Hideyo FUKAYA, Masayoshi FUKAZAWA and Toru KUNO

住環境の密閉化が進み、建材、家具から放出される様々な化学物質が室内に滞留し、化学物質過敏症などの健康被害を起している。室内環境を浄化し、安全で快適な居住空間とするため、有害な気体を吸着する多孔性基材と吸着した気体を光化学的に分解する表面層から成る光触媒機能性タイルを開発した。ゼオライトとセピオライトを80：20で混合して多孔性基材とし、多孔性基材組成物に酸化チタン光触媒を5～50%混合したものを表面層とし、プレス成形圧20MPaで一体化させ、600℃で焼成した。このタイルにシックハウス症候群物質であるホルムアルデヒドを吸着させた後、白色蛍光灯又はブラックライトを照射してホルムアルデヒドを分解した。ホルムアルデヒドの分解率はブラックライトを40時間照射した場合は約30%、白色蛍光灯を40時間照射した場合は約20%であった。

1. はじめに

常滑窯業技術センターでは環境浄化セラミックスの開発に取り組み、酸化チタンの光触媒機能に着目し、タイル、多孔質セラミックスへの応用を図ってきた。平成9年度には光触媒付き吸音板によるNOx浄化システムを開発し¹⁾、平成10年度には企業への技術移転を行った²⁾。これまでは屋外環境を対象としてきたが、本年度は室内環境を対象とした環境浄化セラミックスについて検討した。

住環境の密閉化が進み、建材、家具から放出される様々な化学物質が室内に滞留し、化学物質過敏症などの健康被害を起している。室内環境を浄化し、安全で快適な居住空間とするため、有害な気体の吸着性に優れた多孔性基材と吸着した気体を光化学的に分解する表面層から成る光触媒機能性タイルを開発し、ガス吸着性能、光触媒性能について検討した。また、室内では屋外に比べて光エネルギーが弱く、酸化チタンの光触媒性能への影響が懸念されるため、ブラックライトと白色蛍光灯による光触媒性能への影響を比較した。

2. 実験方法

2.1 多孔性基材と表面層

多孔性基材用原料として板谷産ゼオライトSGWと水澤化

学工業製セピオライトSPを用いた。ゼオライトの吸着等温線はLangmuir型であり、マイクロポアが多く、気体の吸着特性に優れている³⁾。セピオライトは平均細孔半径が20nmでゼオライトよりも大きく、700℃加熱後の比表面積も127m²/gと大きいので調湿特性に優れている³⁾。

酸化チタン光触媒には石原産業製ST-01と日本アエロジル製P25を用いた。多孔性基材組成物に酸化チタン光触媒を5～50%混合したものを表面層とした。

表面層と多孔性基材との厚さの比を1：25とし、プレス成形圧20MPaで一体化させ、75×75×10mmのタイルとした。焼成は昇温速度100℃/h、500～1000℃で1時間焼成した。

2.2 多孔性基材の吸着性能評価

内容積6Lのポリカーボネイト製反応容器に多孔性基材を入れ、濾紙上に所定量のアンモニア、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド溶液を滴下した。所定時間経過後、検知管により容器内ガス濃度を測定し、多孔性基材の吸着性能を評価した。

2.3 表面層の光触媒性能評価

タイルの光触媒性能の評価を代表的な環境汚染ガスであるNOを用いて行った。タイルを内容積2Lの反応容器に入れ、NO標準ガス1ppmを毎分1L流した。湿度は調湿装置により50%一定とした。ブラックライト(15W×2本)又は白色蛍光灯(15W×2本)を試験体表面の7～17cm上部か

らガラス板を通して照射した。化学発光式のNO_x計によりNO、NO₂及びNO_x濃度を連続的に計測し、NO_x除去率からタイルの光触媒性能を評価した。

2.4 吸着物質の光触媒機能性タイルによる分解

内容積 6Lの反応容器にタイルを入れ、濾紙上に所定量のアンモニア、ホルムアルデヒド溶液を滴下し、2時間放置してタイルにガスを吸着させた。次に、白色蛍光灯又はブラックライトを所定の時間照射し、酸化チタン光触媒により吸着したガス成分を分解させた。ホルムアルデヒドの場合、分解されて水と炭酸ガスとなるため、タイルに残留するホルムアルデヒド量をアセチルアセトン法で分析した。光触媒のない多孔性基材についても同様の試験を行ってブランクとし、ホルムアルデヒドの分解率を調べた。アンモニアについてはタイルに残留するアンモニア量をインドフェノール法で分析し、アンモニアが分解生成した硝酸イオン、亜硝酸イオンをイオンクロマトグラフィで測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 多孔性基材とその吸着性能評価

ゼオライト単味では焼成後の室温放置により吸湿して発熱し、き裂を生ずる傾向があった。このため、多孔性基材として、ゼオライトとセピオライトとの複合系について検討した。その結果、ゼオライト/セピオライト=80/20で焼成後のき裂発生を防ぐことができたので、この組成物を多孔性基材として用いた。

多孔性基材によるアンモニア、ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの吸着性能試験結果を表1に示す。1時間後の容器内ガス濃度を調べた結果、アンモニアの場合、容器内に多孔性基材のないブランクが445ppmであるのに対し

表1 多孔性基材による吸着性能試験 (ppm)

	ブランク	未焼成	600℃	700℃
アンモニア	445	0	0	Tr.
ホルムアルデヒド	50	4	4	4
アセトアルデヒド	260	0	10	16

1時間後の容器内ガス濃度

多孔性基材：ゼオライト/セピオライト=80/20

表2 酸化チタンの種類とNO_x除去率 (%)

		ST-01			P-25		
		NO _x 除去率	NO除去率	NO ₂ 生成率	NO _x 除去率	NO除去率	NO ₂ 生成率
未焼成	ブラックライト	52.7	58.2	9.4	51.6	65.1	16.1
	白色蛍光灯	13.0	21.9	40.7	8.5	15.3	44.4
500℃	ブラックライト	50.1	58.5	14.3	41.1	56.7	27.6
	白色蛍光灯	12.1	21.0	42.2	4.7	9.1	48.3

表面層酸化チタン濃度 20%

NO₂生成率はNO₂濃度増加量をNO濃度減少量で除した値

て、700℃焼成体で僅かに検出される程度であり、優れた吸着性能を示した。ホルムアルデヒドはブランクの50ppmが未焼成で4ppmとなったが、700℃でも吸着性能は低下しなかった。アセトアルデヒドはブランクの260ppmが未焼成では検出されず、700℃でも16ppmであり、吸着性能の低下は少なかった。多孔性基材はいずれのガスに対しても十分な吸着性能を示した。

3.2 表面層の光触媒性能評価

アナターゼ型酸化チタンはバンドギャップエネルギーが3.2eVで、380nm以下の波長の光により励起され、伝導帯に電子を、価電子帯に正孔を生じる。この電子と正孔が表面にある酸素や水と反応し、正孔の強い酸化力により水酸ラジカル(・OH)を生じ、電子の強い還元力によりスーパーオキシド(O₂⁻)等の活性酸素を生ずる。この活性酸素が表面に付着した有機物を酸化し、分解する。

3.2.1 酸化チタン光触媒による影響

石原産業ST-01と日本アエロジルP25の光触媒能を比較した結果を表2に示す。代表的な光触媒であるP25は加熱による光触媒能の低下がST-01よりも大きく、白色蛍光灯

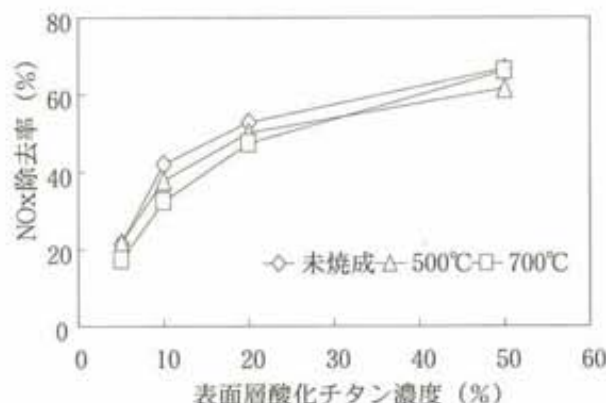


図1 ブラックライト照射によるNO_x除去

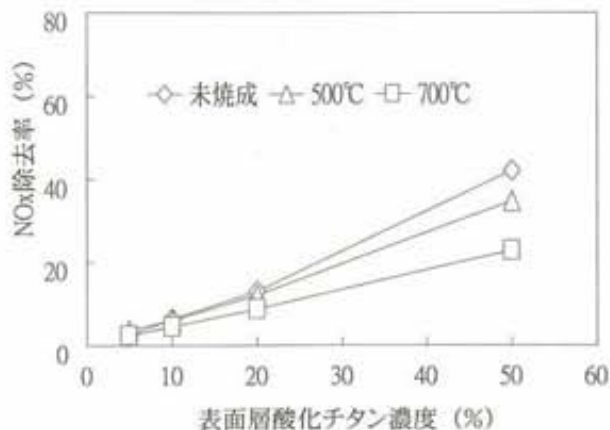


図2 白色蛍光灯照射によるNO_x除去

に対する光触媒能も低かった。

3.2.2 表面層酸化チタン濃度、タイル面積による影響

表面層酸化チタン濃度を5~50%とし、ブラックライト照射によるNOx除去率を図1に、白色蛍光灯照射によるNOx除去率を図2に示した。図からブラックライト照射では表面層の酸化チタン濃度は10%以上で良好な光触媒性能を示した。白色蛍光灯照射では表面層の酸化チタン濃度を50%と高くしても焼成温度による光触媒性能の低下が大きかった。また、表面層の酸化チタン濃度が高くなると多孔

表3 表面層酸化チタン濃度とタイル枚数によるNOx除去率への影響 (%)

表面層酸化チタン濃度とタイル枚数	ブラックライト		白色蛍光灯	
	NOx 除去率	NO 除去率	NOx 除去率	NO 除去率
20%のタイル1枚	52.7	58.2	13.0	21.9
10%のタイル3枚	72.4	80.2	22.5	30.5
50%のタイル1枚	66.8	71.8	42.0	67.6
20%のタイル3枚	78.7	81.1	45.4	59.0

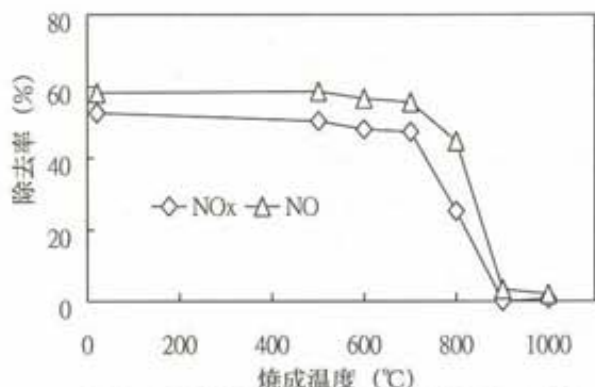


図3 焼成温度によるNOx、NO除去率への影響
ブラックライト照射、表面層酸化チタン濃度20%

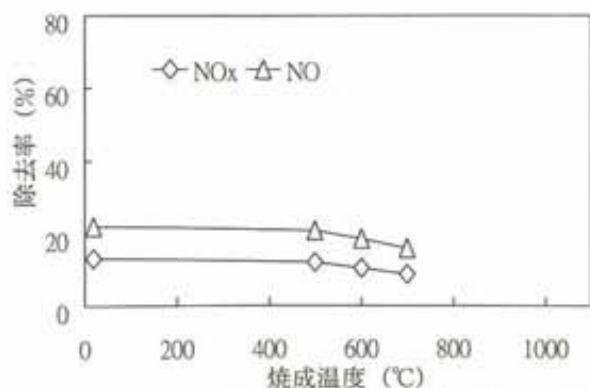


図4 焼成温度によるNOx、NO除去率への影響
白色蛍光灯照射、表面層酸化チタン濃度20%

性基材との収縮の違いによりき裂を生じ易くなった。

表面層酸化チタン濃度とタイル枚数を変えてNOxとNO除去率への影響を調べた結果を表3に示す。表から表面層酸化チタン濃度20%のタイルを3枚用いた場合、同50%のタイル1枚よりもブラックライト、白色蛍光灯によるNOx除去率が優れていた。光触媒反応はタイル表面で起こるため、表面層の酸化チタン濃度が低くても、面積が広い方が良好なNOx除去率を示した。

3.2.3 焼成温度による影響

焼成温度による光触媒性能への影響を調べた結果を図3、図4に示す。ブラックライトでは800°C以上で、白色蛍光灯ではこれより低い650°C以上で光触媒性能が低下した。多孔性セラミックスの気体吸着特性と酸化チタンの光触媒性能は焼成温度が高くなると共に低下するため焼成温度は600°Cとした。図5に表面層酸化チタン濃度を20%とし、600°Cで焼成したタイルにブラックライト又は白色蛍光灯を照射して光触媒性能を評価した結果を示す。白色蛍光灯照射による窒素酸化物除去性能はブラックライト照射に比べてそれほど低くはなかった。

3.2.4 光源と照射距離による影響

ブラックライトは最大波長が369nmにあり、白色蛍光灯は400nm以上の可視部に最大波長がある。酸化チタンの光触媒活性に有効な紫外部の光(380nm以下)の強度は照射距離70mmのタイル表面で、ブラックライトが900μW/cm²であるのに対し、白色蛍光灯は20μW/cm²であり²⁾、ブラックライトに比べて1/50~70と弱い。しかし、表2、3に示すようにブラックライトと白色蛍光灯によるNOxとNOの除去率の差は紫外線強度の差をそのまま反映したものではなく、白色蛍光灯でも良好なNOx除去率を示した。表4にランプ照射距離によるNOx除去率への影響を示す。照射距離が170mmの紫外線強度はブラックライトが430μW/cm²、白色蛍光灯が10μW/cm²である。紫外線強度の低下によりNOx除去率も低下した。白色蛍光灯の紫外

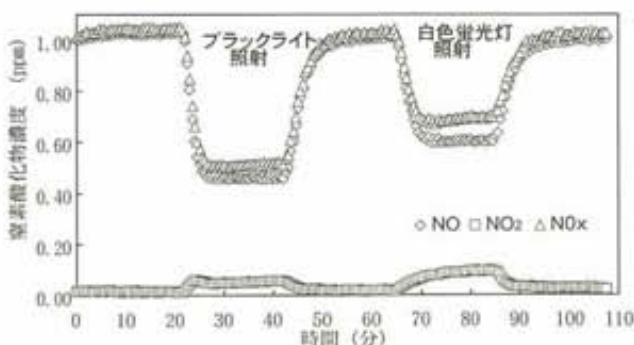


図5 NOx除去性能試験
表面層酸化チタン濃度20%、600°C焼成

表4 ランプ照射距離によるNO_x除去率への影響

ランプ照射距離 (mm)	ブラックライト			白色蛍光灯		
	NO _x 除去率	NO 除去率	NO ₂ 生成率	NO _x 除去率	NO 除去率	NO ₂ 生成率
70	62.9	71.8	12.3	15.1	26.5	43.1
170	40.8	47.2	13.5	7.4	12.4	40.4

NO₂ 生成率はNO₂ 濃度増加量をNO濃度減少量で除した値
表面層酸化チタン濃度 20%、焼成温度 600℃

線強度は10μW/cm²と弱いですが、NO_x除去能を示した。

3.3 吸着物質の分解試験

3.3.1 ホルムアルデヒド

光触媒機能性タイルに吸着されたホルムアルデヒドは40時間のブラックライト照射で分解率は約30%となった。また、同様に白色蛍光灯を40時間照射した場合の分解率は約20%となった。

3.3.2 アンモニア

アンモニアについても吸着後、酸化チタン光触媒による分解試験を行い、タイルに残留するアンモニア量を測定した。アンモニアはゼオライトへの吸着性が強く、アンモニア回収率が低くなり、正確な評価が困難であった。アンモニアが酸化分解した硝酸イオン、亜硝酸イオンがイオンクロマトグラフィーにより確認できた。

4. まとめ

光触媒機能性タイルを内装タイルとして使用すれば、有害な気体が吸着され、太陽光又は白色蛍光灯の照射で分解除去することができる。

(1) ゼオライトとセピオライトを80:20で混合した多孔性基材と、これに酸化チタン光触媒を20%混合したものを表面層とし、プレス成形で一体化させ、600℃で焼成して光触媒機能性タイルとした。

(2) タイルの光触媒性能を評価した結果、ブラックライトに比べて紫外部の光が少ない白色蛍光灯でも良好な光触媒性能を示した。

(3) タイルに吸着させたホルムアルデヒドの分解率はブラックライト40時間照射で約30%、白色蛍光灯40時間照射で約20%であった。

文 献

- 1) 星 幸二, 行木啓記, 山崎達夫, 愛知県常滑窯業技術センター報告, 25,1~6(1998).
- 2) 深谷英世, 小谷啓子, 久野 徹, 愛知県常滑窯業技術センター報告, 26,7~10(1999).
- 3) 深谷英世, 山口知宏, 山崎達夫, 伊藤政巳, 愛知県常滑窯業技術センター報告, 21,1~5(1994).