

超軽量化素地による水質浄化用セラミックスの開発と水質浄化試験

倉地辰幸^{*1}、藤原梨斉^{*2}、内田貴光^{*1}

Development of Photocatalytic Ceramics Floating on Water and Experiment of Water Quality Purification

Tatsuyuki KURACHI^{*1}, Rise FUJIWARA^{*2} and Takamitsu UCHIDA^{*1}

Seto Ceramic Research Center, AITEC^{*1*2}

光触媒コーティングを施したセラミックスを水質浄化材として機能させるためには、紫外線をできるだけ高効率で受光させる必要があるが、それにはセラミックスを水上に浮かび上がらせるような工夫が必要である。既に、内部を中空にして空気を閉じ込めて浮かせた光触媒浄化材製品は実用化されているが、形状の自由度に難点がある。本研究では、超軽量セラミック用の素地を調合して自在な形状を実現した浮遊性セラミックスを作成した。それに種々の光触媒コーティングを施して水質浄化性能比較試験を行い、高効率の浄化性能を有する光触媒水質浄化材を開発した。

1. はじめに

酸化チタンは、かつて1970年代に石油価格の高騰に絡んで光エネルギーによる水の光分解が注目され、多大な期待を集めた。このシステムでは酸化チタン電極と白金電極をマクロで使用するが、後にミクロ化され白金担持型の酸化チタン光触媒が生み出された。しかし、エネルギー効率という点について検討すると、このシステムは本質的には太陽電池の一変種であり、現代の石油エネルギー文明を覆すような潜在力は無いため、光触媒によって水素を発生させようという研究はあまり行われなくなった。

以上のように、代替エネルギーのメインシステム構築までの効果は期待できないが、酸化チタンは酸素があると非常に強い光酸化力を示し、基本的に有機物の種類を選ばず、室温で水と炭酸ガスにまで酸化してしまう能力を持つため、環境問題に絡んだ各種の浄化材開発試験が行われている。

また、光誘起による超親水セルフクリーニング特性は光酸化に比べて単位エネルギーあたりの防汚効果が高いこともあり、これを利用した応用商品が1990年代中頃から見受けられて光触媒の普及と認知に貢献したが、文字通りの光触媒特性とは別の性質を利用したものであった。

この超親水特性は、光触媒による浄化、とりわけ水質浄化という分野では、光触媒と対象汚染物質との接触を阻む方向に働くことがあり、注意が必要である。

さらに、常々指摘されてきたことであるが、光酸化機

能発現には触媒表面への紫外線照射が必要であるため、浄化材を覆い尽くすほどの高濃度の汚染物質は除去し難いという問題点も重要である。汚染物質は本質的に高エントロピー特性を持っており、状況も多岐にわたるため、除去を試みる者の都合に合わせて振舞ってはくれないのである。また、自然光にはエネルギー的に紫外線が僅か3%程度しか含まれていないというのも難点である。可視光応答型も開発されているが、酸化力がかなり弱いと言わざるを得ない現状である。

以上のように問題点も多々指摘される酸化チタン光触媒ではあるが、毒性が無く、廉価で、低温酸化が可能であることや、自然光をエネルギー源とすることにより、ランニングコストが極めて低いメンテナンスフリー浄化システムの構築の可能性があるなど、浄化用素材として捨てがたい魅力を持っているのもまた事実である。本研究では、特に光触媒水質浄化材の受光性向上のために、基材として水に浮く自在成形可能なセラミック素地を開発し、その上に剥がれ落ちない強固なセラミック用の光触媒コーティング釉薬を施して浮遊性の水質浄化材を開発することを目的として研究を行った。

釉薬開発に当たっては、水質浄化JIS原案による浄化性能比較試験を行い、高効率の浄化性能を持つ水質浄化材を開発した。

2. 実験方法

2.1 浮遊性セラミック素地の軽量化手法

素地に対してのセラミックの軽量化には、有機物消

^{*1}瀬戸窯業技術センター 応用技術室 ^{*2}瀬戸窯業技術センター 開発技術室

失による気孔形成、発泡材料や無機中空体添加などの手法がある。このうち有機系は連続気孔となり、吸水性が高くなるため浮遊性セラミック素地としては不適であり、発泡材料は膨張するため形状制御が難しいという問題がある。本研究では形状の自由度を重視して、無機中空体添加による軽量素地開発を主題とした。

無機中空体の中で、ガラスバルーン、シラスバルーンは耐火性能が悪く、一般陶磁器の焼成温度に対応できない。パーライト発泡体は添加剤として使用するより、それ自体が発泡系の超軽量セラミックとして用途を模索すべきであろう。よってフライアッシュバルーンやオーストラリア製のE-SPHERES等が考えられるが、化学特性、耐火性能から見て、最も安定した品質のバルーンを試験して製造手法を確立し、その後性能の劣るバルーンにその手法を応用してコストダウンを図るというコンセプトを採り、純度が高く(シリカ99.8%)、耐火性能に優れる(融点1650~1850)フィラーであるMHCBという真空シリカバルーンを無機中空軽量骨材として、軽量素地を作製する試験を中心に研究を行った。

2.2 光触媒コーティングと結晶構造

素地表面への光触媒のコーティングについては、種々の方法があるが、目的はセラミックス表面への高活性、高耐久性光触媒皮膜の形成であるため、主として市販無機系光触媒コーティング剤を利用する方法と、フリットによって高活性光触媒粉末をセラミック表面に固定する方法を検討した結果、市販無機系光触媒コーティング剤は、セラミックへのコーティング手法としては膜厚が薄いという印象を拭えないため、フリットによるコーティング、即ち光触媒釉薬の開発へと研究を進めた。

その際、光触媒の結晶構造が問題となった。図1は触媒活性が高いことでよく知られ、技術論文にもしばしば参照されるP-25(触媒学会参照触媒・JRC-TIO-4)のX線回折チャートであるが、アナターゼとルチルの混合物である。

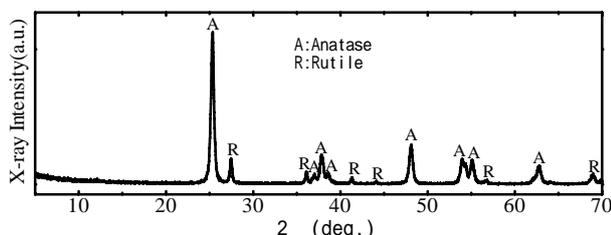


図1 P-25の粉末X線回折

単純に考えれば活性が低いとされているルチルが混在すれば全体として触媒活性が低くなってしかるべきであるのに、P-25の触媒活性は非常に高い。つまり、単

純にルチルを低活性として切り捨ててしまうのは不適切なのではないかということであり、結晶の混在効果について慎重な検討を行った。

2.3 JIS原案による光触媒の水質浄化性能試験

光触媒の水質浄化性能の評価についてJIS原案がまとめられたので、その試験法を参考にしてテストピースの性能評価を行い、最も水質浄化に適すると思われるコーティング手法を本年度の研究の水質浄化材に採用することにした。

JIS原案の特徴は、よく行われるメチレンブルー退色評価を、試験容器等への吸着が大きいことから再現性に問題があるとして採用せず、ジメチルスルホキシドの分解と、その分解生成物であるメタンサルホン酸を測定することで評価しようとするものである。この試験方法は、光触媒反応によりメタンサルホン酸が活性酸素と等モルで生成するため、メタンサルホン酸を定量することで活性酸素生成量そのものを定量することが可能であり、光触媒性能を直接的かつ定量的に評価することができる」と述べられている。

この試験方法で注意しなければならないことは、可視光応答光触媒の評価は適用外であること、浄化材の長期使用による劣化という点については考慮されていないこと、浄化材を浮遊性とするることによる浄化性能の評価は対象外であること、等である。

具体的な試験は、表1の9種のテストピースについて、JIS原案に沿ってセッティングを行い、溶液を各々5時間まで1時間ごとに10mlずつ採取してイオンクロマトグラフによるメタンサルホン酸の定量を行った。光触媒粉末とフリットとの配合比率はどれも重量比で1:10である。なお、表中のSTR-100A及びSTA-100Aは、それぞれ堺化学社製のルチル及びアナターゼ粉末である。使用フリットは市販の無鉛の低ソーダフリットである。分析値を表2に示す

表1 光触媒水質浄化能力評価用試験体

試料	試料特性
1	P-25をフリットaによって固定(800)
2	STR-100Aをフリットaによって固定(800)
3	STA-100Aをフリットaによって固定(800)
4	STR+STAをフリットaによって固定(800)
5	高温アナターゼをフリットaで焼結(850)
6	P-25をフリットaによって焼結(850)
7	高温アナターゼをフリットbで焼結(900)
8	No.7の浮遊
9	No.8の表面に溝

表2 フリット分析値

フリット	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	ZrO ₂	ZnO	SrO	BaO
a	45.9	9.62	0.06	9.55	1.54	0.67	3.55	24.3	0.26		4.24	
b	50.8	7.01	0.09	7.68	0.08	1.44	4.59	10.6	2.62	3.28		11.6

3. 実験結果及び考察

3.1 浮遊性セラミックス素地

中空シリカバルーンMHCbは見かけ比重0.6から0.8程度であり、これはフライアッシュバルーン等でもほぼ同じである。このレベルの比重のバルーンを軽量骨材とし焼結剤と可塑剤を添加して焼結させ、その上さらに光触媒コーティングを行って作成したセラミックスが水に浮くには、可塑剤を有機物にして全て消失させると仮定しても、骨材と焼結剤との重量比率は5:1が限界であろうと考えたが、最終的には10:1を目指さざるをえなくなった。それは、5:1という比率であっても焼結強度は非常に悪く、結局コーティングによって強度向上を図らなくてはならないため、焼結剤による重量増加をできるだけ抑える必要に迫られたからである。その結果、焼結剤は価格的にも焼結強度の面からも長石を採用することとした。長石の種類としてはソーダが光触媒性能を阻害するためソーダ含有率の少ないインド長石を選択した。可塑剤はPVAをスライムすなわち粘性流体にして使用した。これはバルーンと長石の比重差が大きいため分離し易いのを、スライムに取り込むことで分散状態を維持させるためである。このスライム粘土素地は腰が弱いため、必要に応じて市販のおがくず粘土を添加することで成形性を高め、細密な形状が可能になった。

3.2 光触媒の水質浄化性能比較

MHCbをインド長石で固めた素地に光触媒コーティングを施し、このままでは浮き上がるため、試料下面に重しとなるガラスビーズをフリットで焼き固めて試験水槽に沈め、ジメチルスルホキシドの半減時間で触媒活性を評価した。結果を表3に示す。半減時間が短いほど活性が高いことを意味する。今回の試験ではメタンスルホン酸の定量のみによっているため、ジメチルスルホキシドの吸着は無いものとして計算した。

試料2、3、4はルチルとアナターゼの混在によって触媒活性がどうなるかを評価するためのものである。結果として混在型は、各結晶単独の平均値よりやや良い値ではあるが、積極的に結晶を混在させるべきというほど良好な値にはならなかった。

生というのはセラミックスへの光触媒のコーティングとしては比較的良く使われている接着レベルで、爪で削ぎ落とせる程度の生焼け状態である。これだと水の中では、光触媒ならびにフリット成分が溶出するため、水

質浄化用セラミックスとしては問題ありと思われる。ただ、積極的に光触媒を水中に拡散させることが許されたり求められたりする場合にはこの限りでない。その場合にはフリットの量を減らすか無添加とすればより浄化性能は向上する。本研究ではフリットを融かして釉薬程度までの硬さにすることを目標とした。固と表示したものがそれである。光触媒の溶出分散が無いと浄化能力の評価数値は当然低くなる。

表3 光触媒水質浄化能力試験結果

試料	半減時間	備考
1	1.9h	生、P-25
2	20.4h	生、ルチルのみ
3	2.4h	生、アナターゼのみ
4	5.0h	生、ルチル+アナターゼ
5	26.4h	固、高温アナターゼ
6	4.8h	固、P-25
7	4.9h	固、フリットb
8	13.7h	固、浮遊上面を溶液が滞る
9	4.9h	固、上面に溝を掘り流動性向上

高温アナターゼとはノナミサイエンスからサンプル提供を受けた三井化学製の無機ナノ制御された光触媒で、チタン100%ではない。1000 の高温でもアナターゼ構造を保つためセラミックス釉薬用としては非常に使い勝手が良い、試料7は900 で焼き付けているが、図2に示すようにルチル化していない。

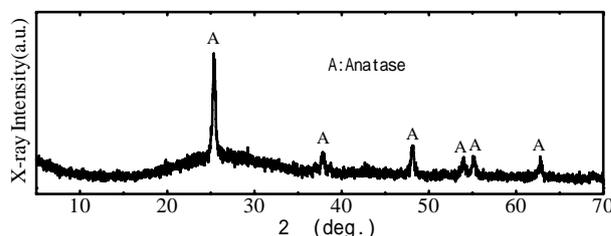


図2 試料7表面のX線回折チャート

興味深いことであるが、この高温アナターゼ粉末をフリットaで固めた試料5は、浄化性能が非常に低い結果となった。焼付け温度は850 でbより低く、結晶も図3に示すようにアナターゼのみであるので、共存元素からの活性阻害因子があるものと思われる。

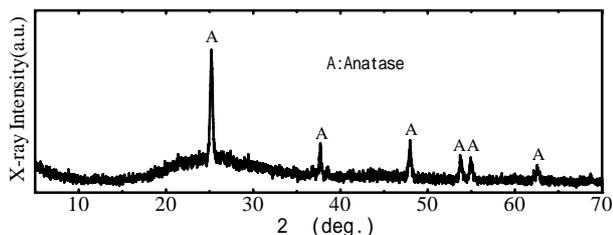


図3 試料5表面のX線回折チャート

通常の光触媒粉末での焼付けは非常にルチル化し易く、慎重なハンドリングが求められる。特にP-25のようにルチルが混在しているものは核となるルチル結晶がすでに存在しているため、かなり不安定であるが、今回は試料6に見られるように良好な浄化性能を得た。回折チャートを図4に示すが、図1と比較してもわかるように、ほとんどルチル化を進行させずに焼き付けることができた。

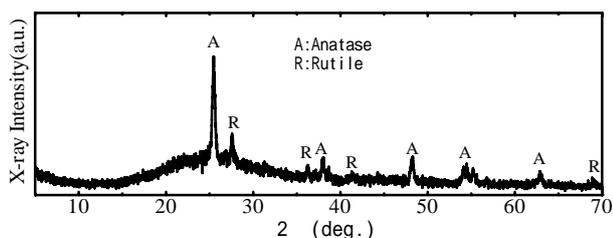


図4 試料6表面のX線回折チャート

次に、浮遊させた場合の浄化効果であるが、試料8のように平板な試料をそのまま浮かせると試料上部を溶液が流れず滞るため浄化性能が悪くなるという結果になった。そのため、上面に溝を彫り水流が滞らないようにした試料9では、試料7と同レベルの浄化性能を実現できた。以上のことから浮遊させる場合には上面の形状を工夫する必要があることが明確になった。

JIS原案の試験装置は試料セッティングにおいて最高活性を実現する位置であると思われる。しかし、水深が深くなればそれは無効であることに注意が必要である。

4. 結び

光触媒に関する研究は様々な方面で、多くの研究者によって為されて来たが、今まさにその応用商品が市場でどのように評価されるかという審判の時期に差し掛かっているといえよう。

そもそも光触媒の酸化能力は相当強力であり、ある意味で驚くべき力を持っているのであるが、その力が消費者にどれほど実感され得るかという点になると、どうしても非力な印象を拭えない。試みにインターネットで光触媒応用商品を検索すると、造花、消臭スプレー、マスク、靴下、下着、タオル等が人気商品として売られていることが分かる。造花以外は抗菌グッズの目先を変えただけであり、造花は「作り物の花では味気無くて買う気がしないが、光触媒で何らかの清浄効果があるなら買ってみよう」というような消費者心理を突いた、どう見てもイメージ商品としての側面が色濃い代物である。消費者の方でも特にこの商品の浄化効果の強弱について厳しい見方はせず、割り切って購入しているものと思われる。

このように明確な効力が実感されにくいところが、光触媒の一つの弱点である。それは、光触媒に対抗するもの、あるいは光触媒の弱点、例えば紫外線照射が必要な点を克服したのものとして売られている幾つかの新触媒素材と光触媒との優劣の真実を、われわれとしても簡単かつ明瞭に指摘しきれないという問題に繋がっていく。言い換えれば、光触媒の効力には感覚的要素が強く、イメージ形成に成功しさえすれば、代替商品も同じように消費者に受け入れられてしまうという可能性も否定できない素材なのである。

すなわち、光触媒商品の今後のためには、公平かつ地道な性能評価試験の蓄積が大切であるといえよう。

当センターではこれまで単独で光触媒を利用した水質浄化材の研究^{1)~3)}を行ってきたが、本年度は地域連携融合研究事業の光触媒グループの中で名古屋大学の吉田寿雄先生を代表として研究を行った。当センターは、特に光触媒水質浄化材の受光性向上のために、基材として水に浮く自在成形可能なセラミック素地を開発し、その上に剥がれ落ちない強固なセラミック用の光触媒コーティング釉薬を開発、浮遊性セラミックスに施釉して高効率の水質浄化材を開発した。

文献

- 1) 名和ほか：愛知県瀬戸窯業技術センター報告, 30, 22 (2001)
- 2) 今井ほか：愛知県産業技術研究所研究報告, 3, 86 (2004)
- 3) 今井ほか：愛知県産業技術研究所研究報告, 4, 128 (2005)