

環境浄化セラミックスの開発 (第2報)

—光触媒用多孔質セラミックスの開発—

星 幸二 山口 知宏 深澤 正芳 久野 徹

Development of Ceramics for Removing Pollutants from Environment (Part II)

—Development of Porous Ceramics for TiO₂ Photocatalysts—

by

Koji HOSHI, Tomohiro YAMAGUCHI, Masayoshi FUKAZAWA and Toru KUNO

アナターゼ型酸化チタン光触媒を複合化するための担持材料として、吸音性・透水性に優れた建築用セラミックスの開発を検討した。主原料には電気炉製鋼スラグの造粒分級品を用い、焼結材としてフリットを添加し、プレス成形したものを600～1000℃で焼成した。1.2～2.5mmに粒を揃えた原料を用いると、吸音性・透水性ともに良好な素地が得られた。焼成曲げ強度は800℃で最高値を示した。光触媒を担持・複合化した試験体で、窒素酸化物を酸化分解させ、光触媒機能を評価したところ、ゾルゲル法で薄膜コーティングした光触媒に比べて、光触媒機能が長時間にわたって持続する結果が得られた。

1. まえがき

アナターゼ型酸化チタンの光触媒機能を活用した悪臭、大気汚染物質の分解・除去¹⁾はエネルギー消費が低く、安全な方法として注目を集めている。しかし、現状では道路壁等への光触媒単独での設置は、コスト的に考えにくく、従来からある建材と複合化して普及させることが検討²⁾されている。

そこで、道路、ビル、公共施設等への施工を想定し、未利用原料である電気炉製鋼スラグを活用して、吸音性や透水性のある建築用セラミックスを開発し、これに光触媒を担持・複合化させることを検討した。

2. 実験方法

2.1 使用原料

主原料に電気炉製鋼スラグ³⁾を用いた。その化学分析値と構成鉱物を表1に示す。粒径が1.2～2.5mm (スラグ

A)、5.0～10.0mm (スラグB)、0.3mm以下 (スラグC)、5.0mm以下 (スラグD) の4種の造粒分級品を各々単独で成形に使用した。スラグC及びDには、造粒過程で発生する微粉が含まれているが、スラグA及びBは取り除かれている。

造粒スラグを焼き固める焼結バインダーには、軟化温度560℃の無鉛フリットをボールミル粉砕して用いた。成形時の保形用バインダーにはコーンスターチ粉末を用いた。

光触媒の複合化にはアナターゼ型酸化チタン微粉末P-25を使用した。

2.2 成形試験

スラグ90%、フリット10%、コーンスターチ1.2%を、乾式混合した後、水5%を添加して混合し、20分間水蒸気で蒸した。冷却後、測定物性によって大きさを変えた金型及び木型を用い、成形圧5MPaでプレス成形した。

110℃で乾燥後、電気炉で昇温速度100℃/h、最高保持温度を600～1000℃の100℃間隔として、2時間保持した後、炉内で自然冷却した。

表1 電気炉製鋼スラグの化学組成と構成鉱物

化学組成 (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	CaO	MgO	MnO	S
	12.9	8.4	19.7	24.1	1.97	0.33	0.42	19.5	4.57	5.66	0.03
構成鉱物	ウスタイト、マグネタイト、アイアンクロマイト、マグネシオフェライト										

2.3 建材物性の評価試験

曲げ強さ試験は金型寸法W15×D115mmの平板を焼成した試験体で、3点曲げ法によりスパン80mm、荷重速度1mm/minで行った。焼成体の見掛け比重は、重量を、寸法から求めた体積で除して算出した。

透水性試験は、金型寸法φ50mmの試験体から切り出した円板を、図1に示す塩ビパイプの内面に固定・シールして、パイプ内部に200mlの水を瞬時に入れ、円板を通過する排出時間で評価した。

吸音率試験はJ I S R 1405の定在波法により測定した。試験体は透水性試験と同様に円板に切り出した。比

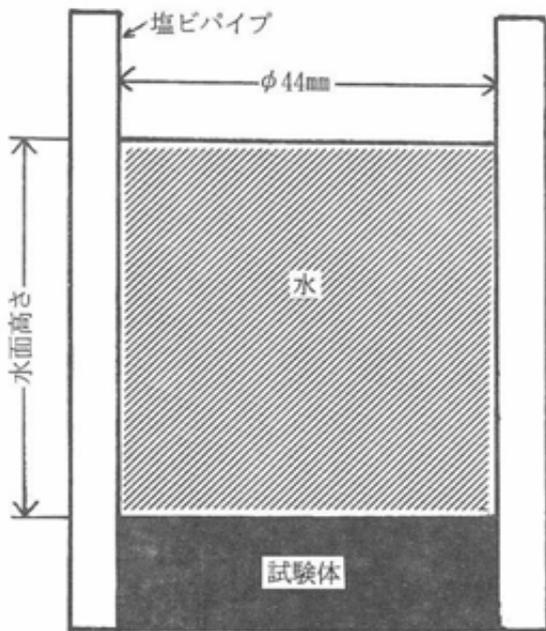


図1 透水性試験方法

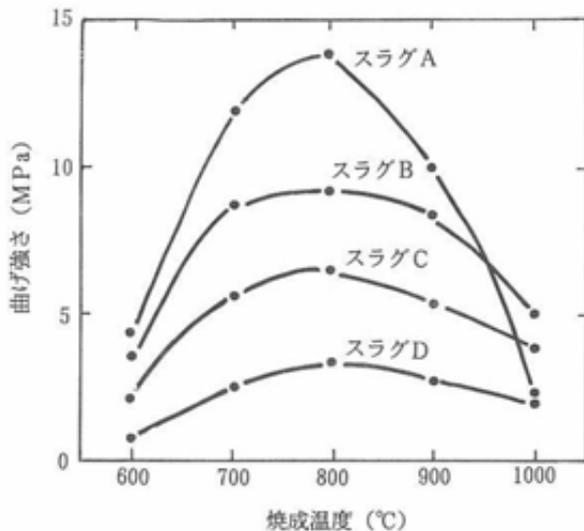


図2 スラグ焼成体の曲げ強さ

表面積はスラグ原料及び焼成素地をB E T法により測定した。焼成素地の微構造を走査電子顕微鏡で観察した。

2.4 光触媒性能評価試験

木型寸法W60×D110mmの平板成形体を、800°Cで焼成して得た多孔体表面に、水に1:1で分散させたアナターゼ型酸化チタンスリップをスプレーコートし、600°Cで熱処理した。光触媒を多孔体表面に生成したガラス層に固定した複合体ができ、これを評価試験⁹⁾に用いた。光触媒性能は窒素酸化物の酸化分解除去率で評価した。

3. 実験結果及び考察

3.1 建材物性の評価試験

焼成体の曲げ強さ試験結果を図2に示す。原料別ではスラグAが比較的強度が大きかった。焼成温度別ではスラグの種類に関係なく、800°Cで最高値を示した。

焼成体の見掛け比重を図3に示す。細粒、微粉を含むスラグC及びDは充填度が上がり、比重が大きくなっているが、スラグA及びBは含まないため、比重が小さくなっている。また、温度上昇に伴い、比重は低下した。

透水性試験で700°C焼成体における結果を図4に示す。スラグA及びBは短時間で水が透過し、透水性が良好であった。しかし、スラグC及びDは水の流出抵抗があり、透過に時間がかかりすぎるため、透水板としての実用性はない。

吸音率試験で1000°C焼成体における結果を表2に示す。各スラグとも4000Hz付近を中心とした高周波域で良好な結果を示したが、透水性試験と同様にスラグA及びBが特に良好であった。スラグの種類にかかわらず全体に吸音特性が優れているのは、スラグの造粒過程において、

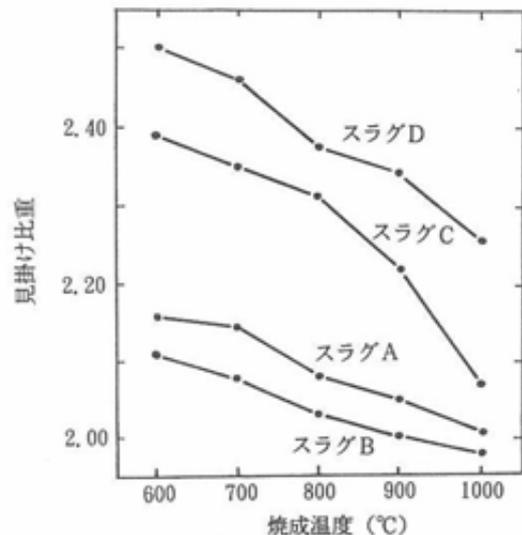


図3 スラグ焼成体の見掛け比重

表2 吸音率試験結果

試料名	800	1000	周 1250	波 1600	2000	数 (Hz) 2500	3150	4000	5000
スラグA	0.15	0.18	0.19	0.19	0.30	0.44	0.72	1.00	0.74
スラグB	0.15	0.15	0.17	0.29	0.45	0.51	0.80	1.00	0.47
スラグC	0.07	0.12	0.19	0.36	0.70	0.82	0.77	0.65	0.49
スラグD	0.06	0.09	0.13	0.23	0.50	0.55	0.87	0.70	0.50

焼成温度：1000℃ 背後空気層：0mm

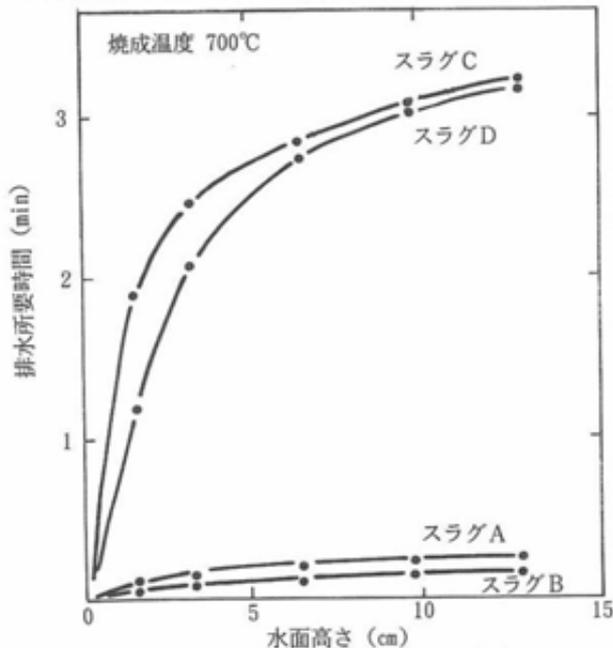


図4 スラグ焼成体の透水性試験

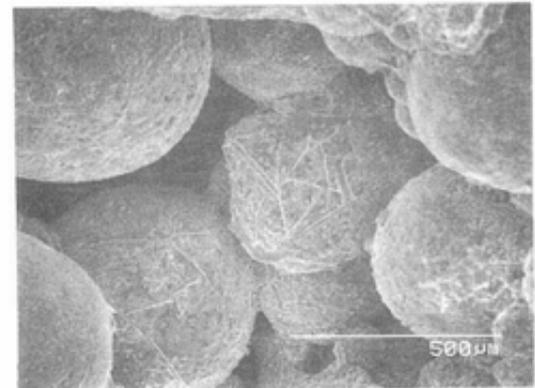
内部に空洞ができるためと考えられる。

比表面積は、スラグ原料、焼成素地ともに0.05~0.30 m^2/g 程度と小さかった。この結果からスラグ多孔体は、活性炭やゼオライトのような細孔分布を持たず、ガス吸着性は期待できない。

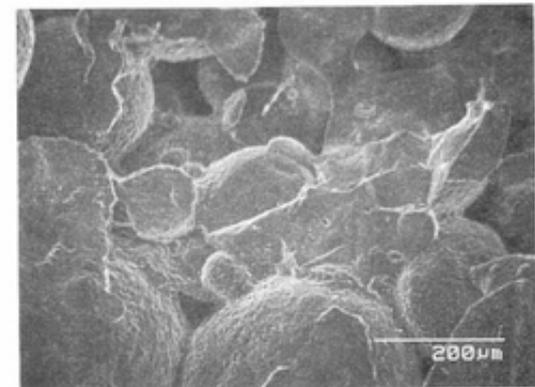
スラグAとBの透水性及び吸音性が良好であることを微構造的に確認するために、走査電子顕微鏡で観察した結果を写真に示す。写真はスラグA及びCの800℃焼成体の例であるが、Cは充填度が高く、透過性が悪いことが観察でき、一方、Aは造粒スラグの大粒と大粒が点接触でフリットをバインダーとして結合しているのが分かる。スラグBはAと同様な、また、DはCと同様な構造を示した。これにより、A及びBは大粒以外の残りの空間が水の通り道となったり、音を減衰させて、透水性、吸音性が良好になると考えられる。

3.2 光触媒性能評価試験

スラグA多孔体の表面に、アナターゼ型酸化チタン光触媒をコーティングし、600℃で熱処理した試験体と、比較のために施釉内装タイル表面に、ゾルーゲル法による光触媒皮膜をコーティングして、600℃で熱処理した試験体の光触媒性能評価の試験結果を図5に示す。内装タイルにコーティングしたゾルーゲル皮膜の光触媒では、



スラグ A



スラグ C

写真 スラグ焼成体の走査電子顕微鏡写真

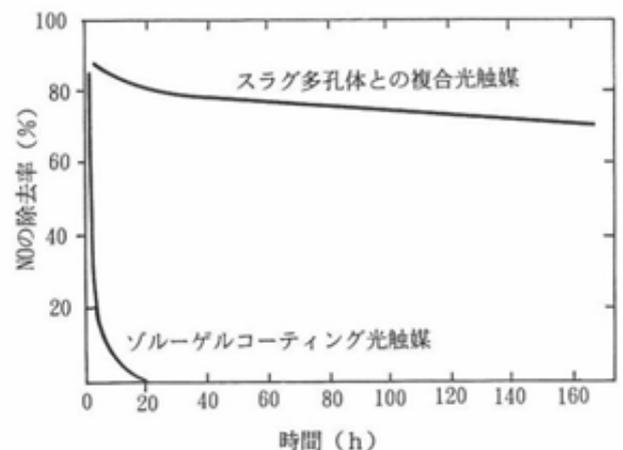


図5 光触媒性能評価

数時間の内に窒素酸化物の分解除去率は0近くになるが、スラグ多孔体へ光触媒をコーティングしたものは、徐々に分解除去率は低下するものの、1週間経過しても効果は持続する。

光触媒で広く研究されている酸化チタンのゾルーゲル法では、1回のコーティング操作で、皮膜厚みが最大でも0.1~0.2 μm しか付けられなく、12回繰り返しコーティングしたこの試験体でも、皮膜重量から算出した推定厚みは0.5~0.7 μm 程度である。この結果、光触媒層が薄く触媒性能が短時間に飽和し、窒素酸化物から酸化分解して生成する硝酸に光触媒が覆われて、分解率が短時間のうちに大きく低下するものと考えられる。なお、試験終了後、水洗し、110°Cで乾燥すると、ほぼ100%光触媒活性は復活した。

一方、スラグ多孔体に光触媒をコーティングしたものは、担体自身が通気性がよく、表面にコーティングした光触媒は出発原料が粉で、多孔質になっている上に、厚みもゾルーゲル法皮膜よりも厚いため、光触媒活性が長時間持続するものと思われる。

4. まとめ

- (1) 粒径1.2~2.5mmに分級した電気炉製鋼スラグの造粒原料を用いることにより、吸音性、透水性が良好で、強度もある多孔体が得られた。
- (2) 粒の揃ったスラグ原料を用いた素地は、微粉を含むものに比べて、粒と粒との間の空隙が大きく、吸音性や透水性が優れていた。
- (3) 上記の多孔体表面に、アナターゼ型酸化チタン光触媒微粉末をコーティングした複合化光触媒は、施釉内装タイル表面に、ゾルーゲル法によりコーティングした光触媒よりも、効果が長時間にわたり持続した。

文 献

- 1) 藤嶋昭, 応用物理, 64, 803~807 (1995).
- 2) 指宿堯嗣, ファインケミカル, 22, 5~15 (1993).
- 3) 森野奎二, 洲上榮治, 服部裕治, 吉兼亨, コンクリート工学年次論文報告集, 16, 319~324 (1994).
- 4) 山口知宏, 星幸二, 深澤正芳, 久野徹, 愛知県常滑窯業技術センター報告, 23, 7~11(1996).