

水熱処理による光触媒付き多孔性基材の固化

深澤正芳^{*1} 深谷英世^{*1} 中尾俊章^{*2} 竹内繁樹^{*1} 山崎達夫^{*3}

Solidification of Porous Base Materials with TiO_2 Photocatalyst by Hydrothermal Treatment

Masayoshi FUKAZAWA, Hideyo FUKAYA, Toshiaki NAKAO, Shigeki TAKEUCHI
and Tatsuo YAMAZAKI

Tokoname Ceramic Research Center, AITEC^{*1} Research and Development Division, AITEC^{*2}

Planning and Coordination Division, AITEC^{*3}

消石灰を用いた水熱処理法によりゼオライト/セピオライト多孔性基材の固化を行った。多孔性基材と消石灰粉末に水分を加えて湿粉としたものを10～30MPaでプレス成形し、100℃あるいは121℃で水熱処理を行うことにより固化体を得た。固化体の機械的強度は水熱処理温度の他に成形圧、水分添加量、消石灰添加量に大きく影響し、これらの条件を制御することにより、121℃の水熱処理温度で曲げ強さが10MPa以上となった。フライアッシュを多孔性基材に添加することにより機械的強度は向上した。水熱処理によりゼオライト等と消石灰が反応して珪酸カルシウム系の水和ゲルを生成し、これが粒子表面や接点を被覆することにより機械的強度が向上したと考えられる。多孔性基材水熱固化体はアンモニア、アルデヒドに対して優れた有害ガス吸着性能を示した。酸化チタンを含む光触媒表面層を持つ固化体は微弱な紫外線照射条件下でも光触媒活性を示した。

1. はじめに

ゼオライト/セピオライト多孔性基材に酸化チタン光触媒を含む表面層からなる光触媒機能性タイル¹⁾は、優れた有害ガス吸着性能及び光触媒分解性能を有するが、内装用タイルとして実用化するためには機械的強度の向上が必要と考えられる。前年度に無機融剤を用いた低温焼成法により多孔性基材の強度を向上させた²⁾が、この手法では比較的高価な融剤を多量に用いる必要があり、コストの面で不利である。今回は無機融剤より安価に入手できる消石灰を用い、低温焼成法よりエネルギー使用量が少ない水熱処理法を用いて多孔性基材の固化を試みた。

2. 実験方法

2.1 基材の調合

多孔性基材原料として板谷産ゼオライト（以下SGWとする）と水澤化学工業製セピオライト（以下SPとする）を用いた。多孔性基材の結合材として特号消石灰を用いた。また、強度付与材料としてフライアッシュを用いた。

基材の調合はSGWを主成分とし、各種材料を任意の割合で混合した後、水分を加えて湿粉とし、1mmふるい目を通

したものを成形に用いた。

光触媒を多孔性基材へ固定化するため、SGW/SP=80/20 基材6部、消石灰1部、光触媒3部からなる光触媒表面層を調合した。光触媒は石原産業製ST-01酸化チタン粉末を用いた。

2.2 試験体の成形

湿粉50gを75mm角の金型を用いてプレス成形した。成形圧は10～30MPaとした。成形体の厚さは調合、成形圧に依存し、5～9mmの範囲であった。

光触媒付き多孔性基材の成形は、多孔性基材の湿粉を成形圧0.4MPaでプレスし、その後光触媒表面層2gを均一に乗せ、20MPaでプレスして一体化させることにより行った。

2.3 水熱処理試験

成形体の水熱処理は100℃あるいは121℃で行った。処理時間は最大で4hとし、処理後の試験体は50℃で乾燥した。一部の試験体については水熱処理前後の寸法から収縮率を求めた。

2.4 曲げ試験

水熱処理及び乾燥を行った固化体の機械的強度は3点曲げ強さで評価した。クロスヘッド速度は1mm/min、スパンは45mmとした。比較のため、水熱処理を行わなかった試験体についても同様の測定を行った。

2.5 X線回折測定

水熱処理前後の試験体についてCu-K α 線による粉末X線回折測定を行い、水熱処理による多孔性基材の鉱物学的変化を調べた。

2.6 走査電子顕微鏡観察

水熱処理の有無による多孔性基材表面の状態の違いを調べるために電子顕微鏡写真を撮影した。

2.7 有害ガスの吸着性能評価

内容積6Lのポリカーボネート製反応容器に試験体及びろ紙を入れ、ろ紙上に所定量のアンモニア、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド水溶液を滴下した。1時間経過後、検知管により容器内ガス濃度を測定し、吸着性能を評価した。

2.8 光触媒性能評価

光触媒付き多孔性基材について窒素酸化物の除去性能試験を行った。模擬汚染空気の全てが試験体表面を通る角形反応容器を使用した装置構成とし（図1）容器を通過した空気について窒素酸化物濃度の経時変化を測定した。光源にはブラックライト及び白色蛍光灯（いずれも15W $\times$ 2本）を用いた。光源から試験体表面までの距離は20cmとし、このときの紫外線強度は、ブラックライトで1mW/cm²、白色蛍光灯で30 μ W/cm²であった。模擬汚染空気のNO濃度は1ppmとし、流量は0.5L/minとした。反応容器中の試験体上部の空間の厚さは5mmとした。

3. 実験結果及び考察

3.1 水熱処理条件の検討

3.1.1 水熱処理温度の影響

水熱処理温度の影響を調べるため、SGW/SP=80/20基材9部、消石灰1部、水2部の調合物（以下調合物Aとする）を

成形し、2時間水熱処理した試験体について曲げ強さを測定した（図2）。100の水熱処理で未処理の試験体より曲げ強さが向上し、121ではさらに強くなった。また、曲げ強さは成形圧にも影響し、成形圧が高いほど高強度のものが得られることが分かった。成形時に基材粒子同士をできる限り接近させておくことで水熱固化が有利に働くと推定できる。100の水熱処理温度で30MPaの成形体が強くならなかったのは、水熱処理温度が低いために固化が十分進まないうちに基材中のセピオライトが吸湿して膨張し、構造が緩くなったためと考えられる。

3.1.2 水熱処理時間の影響

水熱処理時間の影響を調べるため、調合物Aを30MPaで成形し、121で所定の時間水熱処理した試験体について曲げ強さを測定した（図3）。水熱処理時間は長くすれば若干の強度向上が見られるが、30分程度の時間で水熱反応による固化はほぼ完了すると推定される。

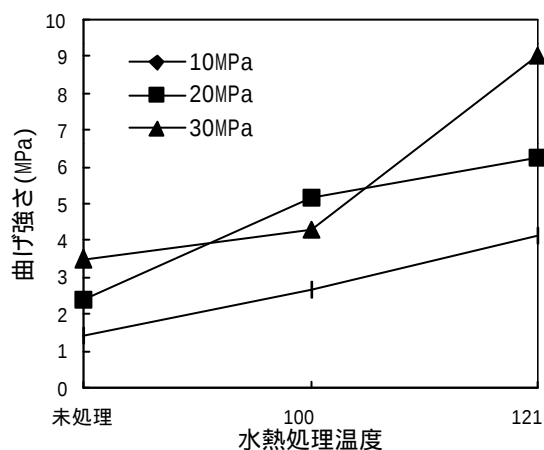


図2 水熱処理温度と曲げ強さ

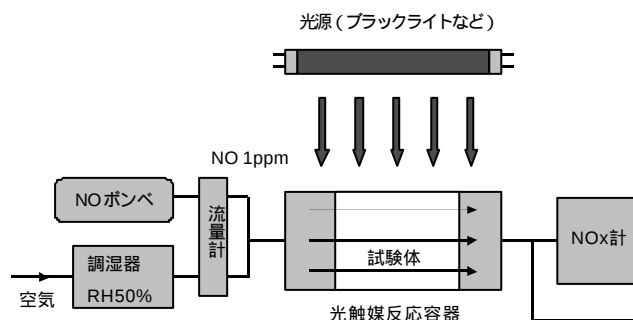


図1 光触媒性能評価装置の構成

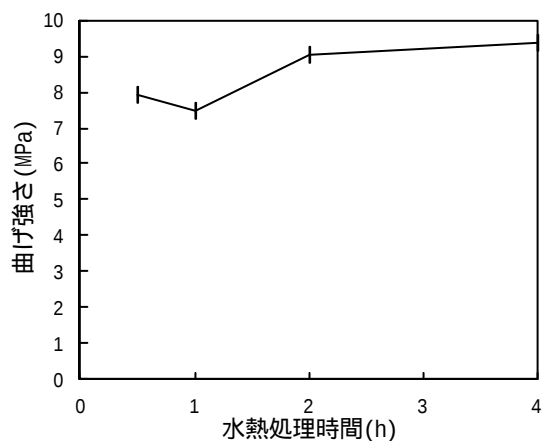


図3 水熱処理時間と曲げ強さ

3.1.3 水熱処理後の乾燥時間の影響

水熱処理後の乾燥時間の影響を調べるため、調合物Aを30MPaで成形し、121℃で1h水熱処理した試験体を所定の時間50℃で乾燥し、曲げ強さを測定した(図4)。乾燥日数2日間までは曲げ強さは向上するものの、3日間の乾燥では値が小さくなった。これは水熱処理によって生成した水和ゲルの水が失われることによる影響と考えられる。

3.2 調合の検討

3.2.1 セピオライト添加量の影響

セピオライト添加量を変化させたSGW/SP基材9部、消石灰1部、水2部の調合物を成形し、121℃で1h水熱処理した試験体の曲げ強さを図5に示す。いずれの成形圧においても、セピオライト添加量を増やすに従い固化体の機械的強度は減少する傾向にある。このことからゼオライトはセピオライトよりも消石灰と反応して水和ゲルを生成しやすいと考えられ、多孔性基材はゼオライト単味で構成した方が強度面で有利と判断できる。しかしながら水熱処理後の乾燥体について110℃の加熱試験を行ったところ、SP添加量が10%以下のものでは加熱後の冷却過程で試験体の吸湿による割れが起こった。添加量20%以上では割れは見られなかった。セピオライトの保形性により、ゼオライトが絶乾状態から吸湿して膨張することによる割れを防いだと考えられる。熱の加えられる環境で使用する場合はセピオライトを添加するのが望ましい。

3.2.2 水分添加量の影響

水分添加量の影響を調べるため、SGW/SP=80/20基材9部、消石灰1部に水を適量添加した調合物を成形し、121℃で1h水熱処理したものについて曲げ強さを測定した(図6)。水を添加しない試験体では水熱処理後に亀裂が生じた上、固化した様子が見られなかった。このため、固化体

の作製には水分が不可欠であることが分かった。いずれの成形圧においても水分添加量が多いほど曲げ強さは向上し、成形圧が高いほど強度向上の効果があつた。水分が多くなることで成形時に粒子がより緻密に充填されやすくなるため、固化後の曲げ強さが向上すると考えられる。なお、水を40%まで増やした場合には水分過剰であり、プレス成形時に水が押し出された。機械的強度の面では添加量30%が良いが、水熱処理後の試験体の反りが顕著であつた。このため、水分添加量は20%が適当と考えられる。

3.2.3 消石灰添加量の影響

消石灰添加量の影響を調べるため、SGW/SP=80/20基材に適当量の消石灰を加えたものに対して水を3部添加した調合物を成形し、121℃で1h水熱処理したものについて曲げ強さを測定した(図7)。消石灰を添加しなかった場合には水熱処理後に形状を保ったものの、固化した様子は見られなかった。いずれの成形圧においても消石灰の量を増やすほど曲げ強さは向上した。添加量5%までは大きな強度向上は見られなかったが、10%になると大幅に

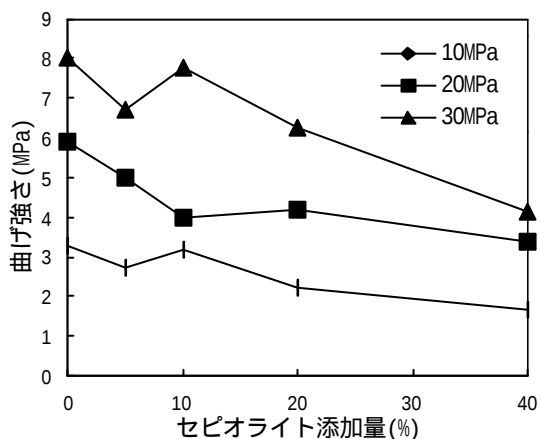


図5 セピオライト添加量と曲げ強さ

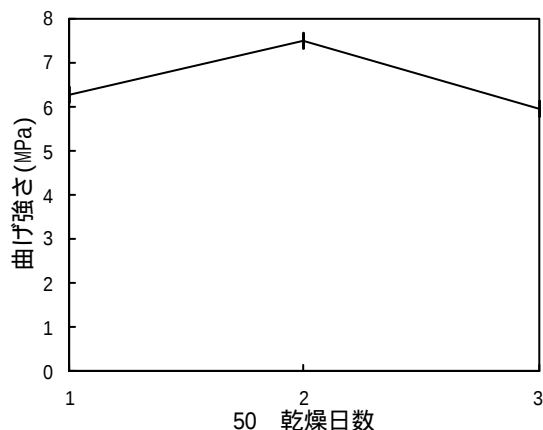


図4 処理後の乾燥日数と曲げ強さ

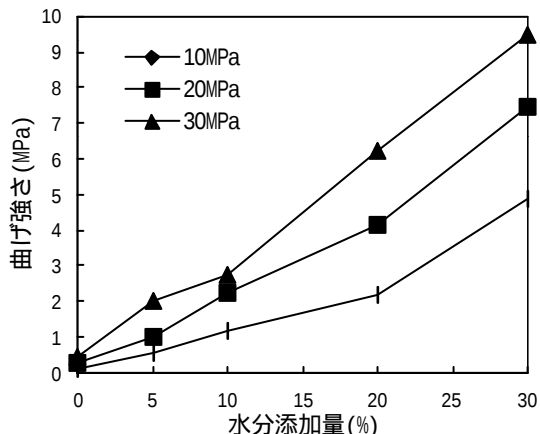


図6 水分添加量と曲げ強さ

強度が向上し、これ以上の添加量では上昇が緩やかであった。このことは、消石灰を10%以上添加することにより、粒子同士を結合させるのに十分な水和ゲルが生成したことによるものと考えられる。なお、消石灰を20%以上添加した場合に、30MPaの成形圧で曲げ強さの最大値が得られなかったのは、水分添加量が多く、余剰の水分により成形体が緩くなったためと考えられる。

3.2.4 フライアッシュ添加量の影響

フライアッシュは水熱固化体の強度付与材料と考えられる。そこで添加による機械的強度向上の効果を調べるため、SGW/SP=80/20基材を適量のフライアッシュで置換したもの9部、消石灰1部、水2部の調合物を20MPaで成

形し、121℃で1h水熱処理したものについて曲げ強さを測定した(図8)。フライアッシュ添加量20%では強度向上の効果は見られないが、30%以上の添加で曲げ強さが向上した。フライアッシュは非晶質シリカの供給体と考えられ、添加量が増えると消石灰と直接接触して珪酸カルシウム系の水和ゲルが大量に生成するため、強度が向上すると考えられる。

3.3 水熱固化挙動の検討

調合物Aの成形体を121℃で1h水熱処理した試験体についての、水熱処理前後のX線回折データを図9に示す。水熱処理により消石灰のピークがほとんど消失している。また、ゼオライトのピーク強度が若干小さくなって

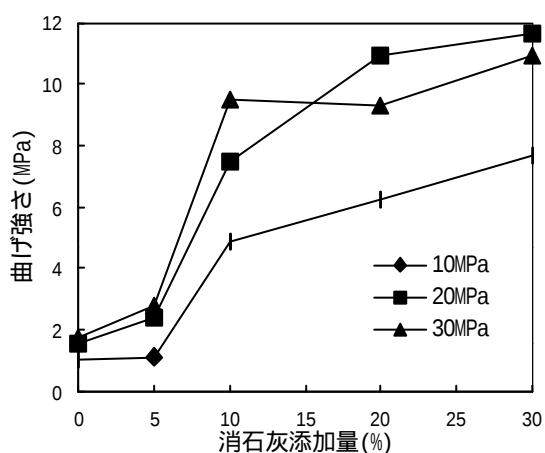


図7 消石灰添加量と曲げ強さ

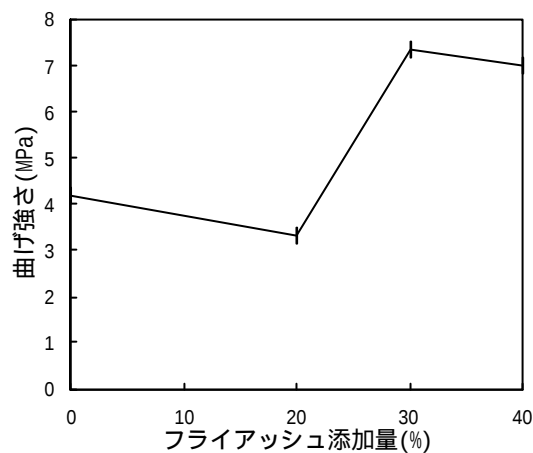


図8 フライアッシュ添加量と曲げ強さ

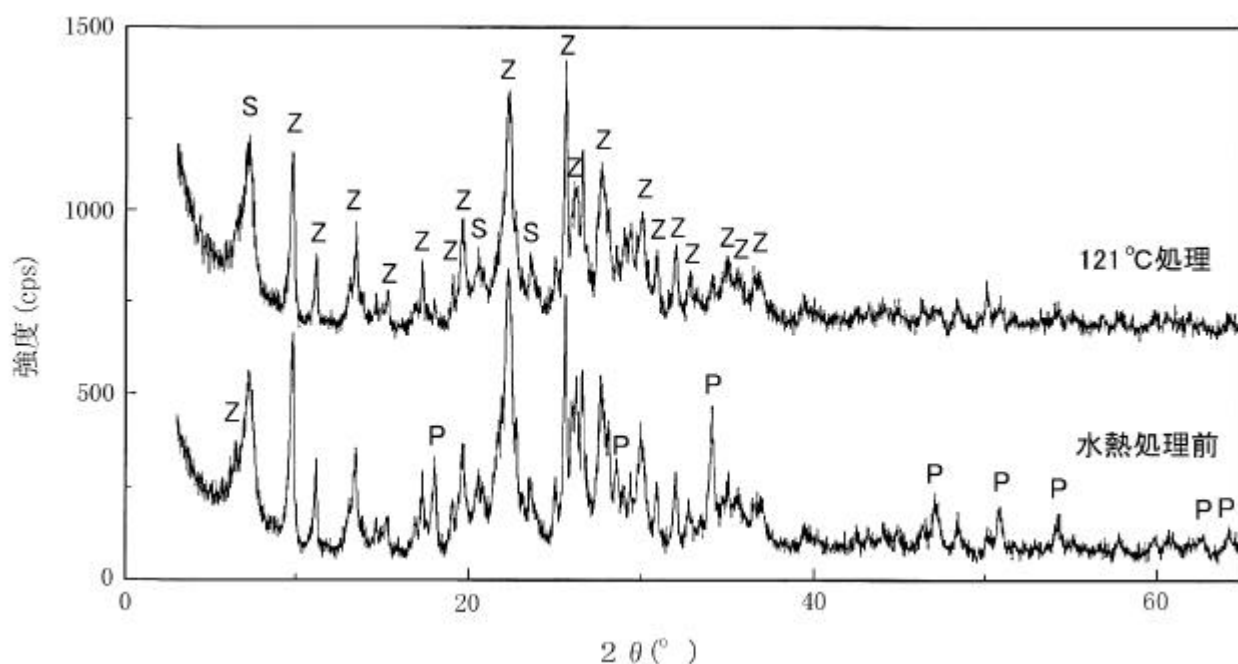


図9 水熱処理前後の固化体のX線回折図

(Z:ゼオライト、S:セピオライト、P:消石灰)

いる。このため、水熱処理によりゼオライトと消石灰が反応して、珪酸カルシウム系の水和ゲルが生成していると推定される。トバモライトやC-S-Hの結晶が確認できなかったのは、水熱処理温度が低いためであると考えられる。

水熱未処理の試験体表面の走査電子顕微鏡像を写真1に、水熱処理をしたものについて写真2に示す。表面は緻密ではなくμmオーダーの空隙が多数存在する。水熱未処理の表面では粒子表面に微細な粒子が付着している程度であるが、121 で水熱処理したものでは粒子表面全体が被覆され、形状がはっきりしなくなっている。また、被覆物により粒子同士が接触している。このことにより、

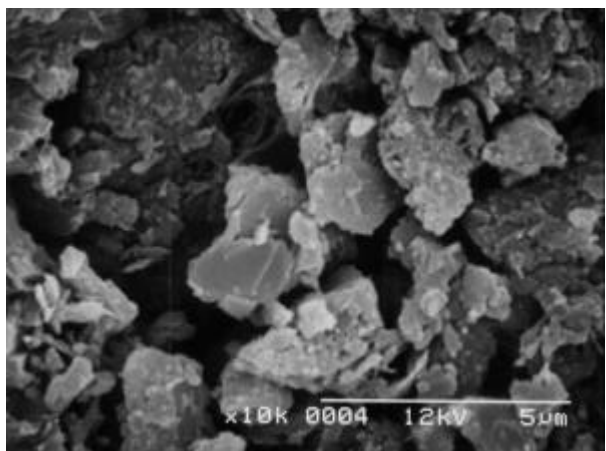


写真1 試験体表面（水熱未処理）

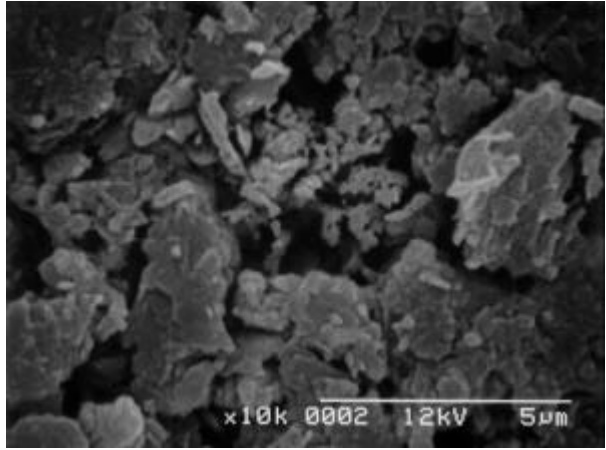


写真2 試験体表面（121 水熱処理）

表 有害ガス吸着性能

試料名	1時間後の残留濃度(ppm)		
	アンモニア	ホルムアルデヒド	アセトアルデヒド
試料なし	430	50	580
水熱未処理	0	5.0	16
121 水熱処理	5	5.5	25

ゼオライトと消石灰が水熱処理により反応して水和ゲルを形成し、粒子表面や粒子接点を被覆強化することにより多孔性基材が固化したと考えられる。なお、成形直後の寸法を基準にした水熱処理後の固化体の収縮率は0.6%と小さかった。このことは、水和ゲルにより形成された粒子間の結合が比較的強固であり、水分蒸発に伴う粒子の移動が抑えられたためと考えられる。

3.4 多孔性基材の有害ガス吸着性能

調合物Aからなる試験体についての有害ガス吸着性能を表に示す。121 で水熱処理したものは未処理のものに比べて吸着量がわずかに低くなるものの、いずれのガスにおいても良好な吸着性能は維持される。水熱処理を行うことにより若干吸着性能が下がったのは、水和生成物が基材粒子表面を被覆したためと考えられる。

3.5 光触媒付き多孔性基材の窒素酸化物除去性能

調合物Aの上に光触媒表面層を固定した試験体における窒素酸化物濃度の経時変化について、水熱未処理の場合を図10、121 で水熱処理した場合を図11に示す。図10

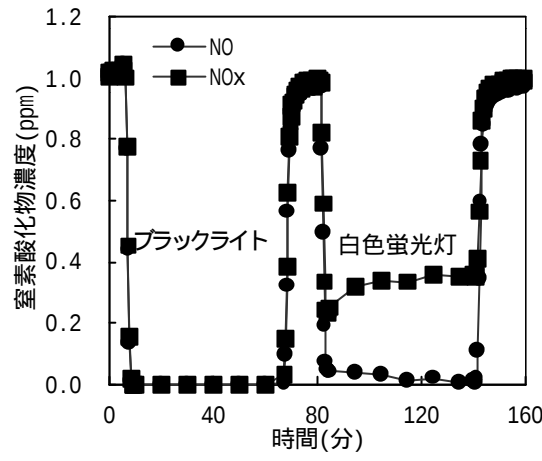


図10 光触媒性能（水熱未処理）

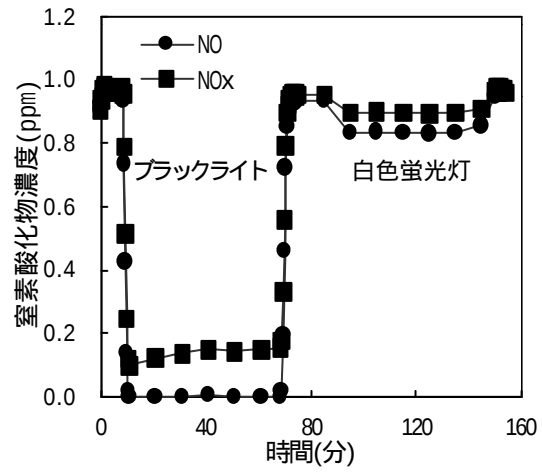


図11 光触媒性能（121 水熱処理）

と図11を比較すると、水熱未処理の試験体ではブラックライト照射条件ではほぼ完全にNO_xを分解除去した。白色蛍光灯照射条件ではNOをほとんど分解したが、一部がNO₂として放出されたため、6割程度のNO_x除去率となった。白色蛍光灯では紫外線強度が弱く、全てのNOが硝酸まで酸化されなかったと考えられる。121 で1h水熱処理した試験体では、ブラックライト照射条件では良好なNO_x除去性能を示した。白色蛍光灯照射条件では未処理と比較してNO_x除去性能は大幅に下がるが、光触媒活性を示した。水熱処理を行うことにより水和生成物が酸化チタン粒子表面をある程度被覆するために除去性能に影響があったと考えられる。

光触媒活性の持続性については、どちらの試験体についても若干のNO_x除去率の低下はあるが、良好であった。

4. 結 び

- (1) 多孔性基材水熱固化体の機械的強度は水熱処理温度の他に成形圧、水分添加量、消石灰添加量が大きく影響し、これらの条件を制御することで曲げ強さが10MPa以上になる。
- (2) フライアッシュは多孔性基材の強度付与材料となる。
- (3) 多孔性基材水熱固化体はアンモニア、アルデヒドに対して優れた有害ガス吸着性能がある。
- (4) 酸化チタンを含む光触媒表面層を持つ水熱固化体は微弱な紫外線照射条件下でも光触媒活性を示す。

文 献

- 1) 深谷英世, 深澤正芳, 久野徹, 愛知県常滑窯業技術センター報告, 27, 17 ~ 20(2000).
- 2) 深澤正芳, 深谷英世, 久野徹, 愛知県常滑窯業技術センター報告, 28, 9 ~ 14(2001).