

光触媒技術のコンクリート構造物への適用

～酸化チタン混和モルタルの製造法と物理的性質及び窒素酸化物除去性能の改善～

The Application of Photocatalytic Technology to Concrete Structures

古村 崇

Takashi FURUMURA

川田工業(株)技術研究所上席研究員

光触媒機能を応用した空気汚染や水質汚染分野での環境調和機能のひとつに、塗布や浸透等によりコンクリート表面に酸化チタンを着床させ、窒素酸化物(NO_x)を除去する技術がある。これらは、表面劣化の生じる状況下では、触媒被毒による性能の低下に加え触媒層そのものの摩耗による消滅など機能の維持に対し課題があった。また、セメントコンクリートベースに酸化チタンを混和する場合には、混和率の増加に伴うフレッシュ性能の悪さなどにおいて課題があった。本論文では、酸化チタン混和モルタルのフレッシュ性能改善、 NO_x 除去性能、ならびにイオン溶出量を検討する。また、光触媒をコンクリート構造物に応用するための基礎的研究として、酸化チタン混和モルタルの基本的な物理的性質と窒素酸化物除去性能について考察する。

キーワード:光触媒, 酸化チタン, 環境浄化機能, 窒素酸化物除去性能, 触媒被毒, 均一分散, フレッシュ性能, 物理的性質

1. はじめに

現在、大気汚染、水質汚染そして酸性雨等は、人の健康、自然の生態系さらに社会基盤を構成する構造物の劣化にも影響を及ぼし、深刻な社会問題になってきている。特に、窒素酸化物 NO_x 及び硫黄酸化物 SO_x ならびに炭素酸化物 CO_x 等は、呼吸器疾患をはじめとする人体への影響や光化学スモッグそして酸性雨や温暖化の要因となる有害物質であり法規制下にある。また、広範囲での大気汚染や海洋汚染により人々の生活は重大な影響を受けつつあり、環境の汚染は既に国境を越えた地球規模での問題となっている。

従って、これらの物質の制御に関する抜本的な対策が急務であり、また、汚染度が高水準の大都市や幹線道路周辺等においては、道路構造物や沿道施設にも環境負荷低減の具体策が要求されるようになってきている。

生活環境を改善する技術に光触媒反応技術がある。触媒は化学反応を促進する物質であり、それ自体は化学反応の前後で変化しない。光触媒は光を吸収することで反応を促進することから、生活空間の改善に対して様々な用途で使用されている。近年、環境負荷低減技術やクリーンエネルギー技術として開発が進められる等、環境を積極的に浄化・改善する材料として注目をあびている。

酸化チタンは結晶の形によって、主にルチル型、アナ

ターゼ型およびブルッカイト型という3つのタイプがある。なかでも、ルチル型は光活性が低い酸化チタンであり、顔料として白色塗料やファンデーション等にも用いられている安全な物質である。一方、アナターゼ型は光活性に優れており、ルチル型に比べ数千倍も光触媒機能が強いいため、一般に光触媒として用いられている。

アナターゼ型酸化チタンは、塗料、タイルはじめ、ガラス製品、テント、空気清浄機、脱臭フィルター、外壁の防汚、抗菌タイル、自動車のサイドミラー用水滴防止フィルム等の製品として様々な分野で実用化が進んでおり、一部は建材にも適用されている。

アナターゼ型酸化チタンは、光触媒として以下のような機能を持っている。

強力な酸化分解機能：

紫外線をうけることにより活性酸素を発生させる。活性酸素は様々な有機物を分解するので、空気浄化、防汚抗菌、防臭等の効果を得ることができる。

光励起超浸水機能：

紫外線をうけることにより露出した水酸基(OH)に空気中の水蒸気が結合安定化し、分子レベルの水分薄膜層ができ防曇防滴効果を得ることができる。また、水分薄膜層は汚れの下に入り込むので、水をかけるだけで汚れは流れ落ちる。

酸化チタンを利用した社会資本分野における技術は、未だ発展途上である。このような技術の一つに、コンクリート表面に塗布や浸透等により酸化チタンを着床させ、光触媒機能^{1)~2)}によりNO_xを除去するもの^{3)~4)}がある。また、最近では、舗装材料⁵⁾や白色セメントへの適用が検討されてきている。しかし、練り混ぜ技術の改善やコストパフォーマンス等の面で課題があり、いずれも非構造部材表面への適用に限られていた。

写真1に壁高欄、遮音壁及び亚克力板での用途を示す。



写真1 壁高欄、遮音壁及び亚克力板表面での用途

写真2に裏面吸音板や橋脚での用途を示す。



写真2 裏面吸音板や橋脚での用途

これらは、いずれも窒素ガスの除去に効果をあげる可能性はあるが、塗膜の表面が摩耗・劣化する環境下での用途を前提としたものではなく、触媒被毒による性能低下、あるいはコンクリート表面への着床技術等に課題があった。

本論文では、劣化環境下におかれたコンクリート構造物への初期段階として、コンクリートに酸化チタンを混和することにより耐摩耗性能を保持しつつ、劣化の進行に合わせて必要な光触媒（酸化チタン）を常時表面部分

に供給し続ける、高強度セメントモルタルの製造方法について検討する^{6)~7)}。また、粒径の異なる酸化チタンを混和した高強度セメントモルタルに対する窒素酸化物除去性能試験、イオン溶出試験及び物理的性質に関する基礎的な考察を行う。

この酸化チタン混和技術は、橋梁やトンネル等の構造物壁面や裏面及び導水路や貯水槽そして交差点路面等の摩耗環境にある構造物材への適用を前提としている。

2. 酸化チタン原料と酸化チタン混和モルタルの窒素酸化物除去性能

コンクリート構造物材にNO_x除去機能を適用するため、酸化チタン粉末をセメント質量置換で混和したセメントモルタルを作成し、JIS R 1701-1:2004（ファインセラミックス—光触媒材料の空気浄化性能試験方法—第1部：窒素酸化物の除去性能）に準じNO_x除去試験を行った。

ここでは、酸化チタン粉末のNO_x除去性能を、酸化チタン原料そのもののNO_x除去性能との比較検討に基づいた結果から考察する。

(1) 使用材料と配合

表1に、使用した酸化チタンの種類及び配合を示す。

セメントは早強ポルトランドセメント（密度：3.13g/

表1 酸化チタンの種類及び配合

記号	形状	粒径	結晶型	密度 (g/cm ³)
a	粉末	7nm	アナターゼ	3.90
b		21nm		
c	ゾル	20nm, 濃度 40%		2.16
d	ビーズ	1.4mm	多孔質チタンカーボンドープ処理	4.00

供試体の種類		酸化チタンの種類	水結合材比 (%)	酸化チタン粉体置換率 (%)	酸化チタンビーズ置換率 (%)
セメントモルタル	CM-Plain	a	39.0	0	0
	CM-a-5			5	
	CM-a-10			10	
	CM-a-15			15	
	CM-b-5	b		5	
	CM-b-10			10	
	CM-b-15			15	
	CM-b-20			20	
	CM-b-30	c		30	
	CM-c-5			5	
	CM-c-10			10	
	CM-c-15			15	
ポリマーセメントモルタル	PCM-Plain	-	50.0	0	30
	PCM-f-30	f			
セメント系押出成形版	PL-Plain	-	50.0	12.5*	0
	PL-b-12.5	b			

（注：*印は、セメントの外割であることを示す）

cm³), 細骨材には珪砂 (ISO 標準砂, 密度: 2.64g/cm³, 吸水率: 0.42%, 最大粒径: 1.6mm, F.M.: 2.54) を用いた。また, 対象とする酸化チタン原料として, 粉末系 3 種類 (アナターゼ型の粉末 a,b の 2 種類及びスラリー c の 1 種類) 及びビーズ f の 1 種類を使用した。

写真 3 に使用する酸化チタンの形状写真を示す。

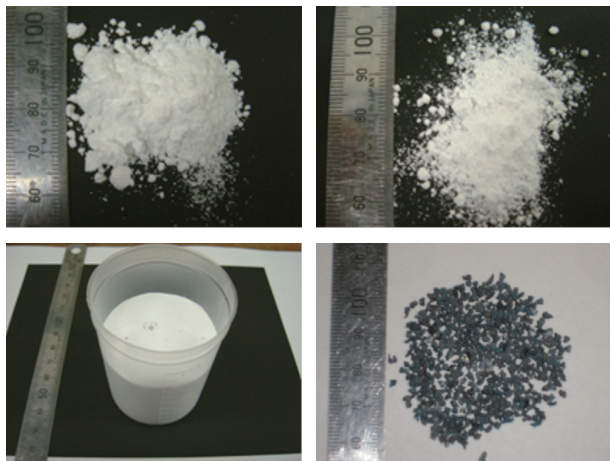


写真 3 酸化チタンの形状 (上段: 左 a, 右 b; 下段: 左 c, 右 f)

ここで, 粉末系酸化チタン a,b,c はセメント質量置換, ビーズ系酸化チタン f は細骨材容積置換とした。また, ビーズ f はフレッシュグリーン加工により多孔質チタンをアセチレンガス燃焼雰囲気中で加熱・酸化処理しカーボンドープ酸化チタン膜を生成したもの⁸⁾である。

酸化チタン粉末及びスラリーを混和した a シリーズ ~ c シリーズ供試体及びセメント系押出成形版 (Panel 系) 供試体については, NO_x 除去性能試験を行う直前に, 表面部分の炭酸カルシウムを除去するため, 蒸留水と研磨布 (酸化アルミニウム加工不織布) により研磨し洗浄した。なお, f シリーズ供試体は, 示方配合上で表面のビーズ量を取り除いたモルタルを予め練混ぜ, 所定の量のビーズを型枠底部に敷設してからモルタルを打込み, 表面部にビーズを露出させ摩耗状態を再現したものである。

(2) 酸化チタン混和モルタル表面の Ti 元素の分散状況

図 1 に走査型電子顕微鏡 (SEM) による写真撮影結果と Ti 元素の面分析結果を示す。

このときの加速電圧は 20.00kV とし, 測定時間は 100s, 電子線入射角度及び X 線取出し角度は 90.0°, 30.0°, 分解能は 3nm である。

ここで, SEM 映像の下にある黒点からなる図面は, SEM 映像に等しい範囲の供試体表面部分の面分析による Ti 元素の分布測定結果である。

CM-Plain の組織に比べ, 酸化チタン混和セメントモルタルの硬化体組織は緻密化が進んでおり, 酸化チタン

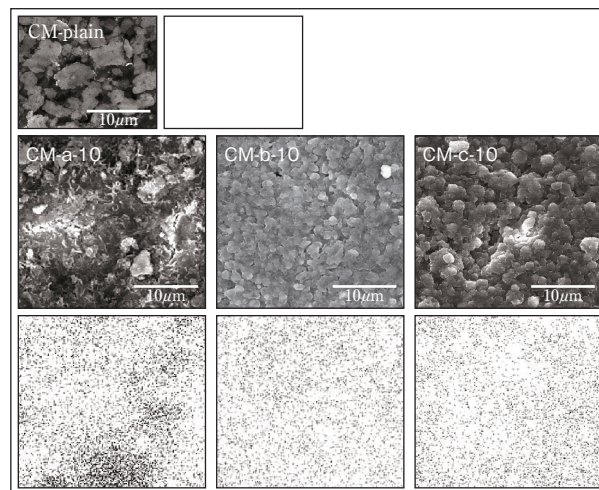


図 1 走査型電子顕微鏡による 2 次粒子と Ti 元素面分析

の種類によって組織の変化がみられる。また, 面分析結果から Ti 元素の偏在はほとんど認められない。Ti 元素はセメント及び骨材由来のものはほとんどないため, 混和した酸化チタンコントロール供試体由来のものであると考えられる。

SEM 映像の 2 次粒子の映像及び面分析結果から, 各モルタルともほぼ均一にチタン元素が分散していることが明らかとなった。これらは, セメントコンクリートへの練り混ぜが実用上可能であることを示している。

(3) 窒素酸化物除去性能試験装置

図 2 に窒素酸化物除去試験装置を示す。

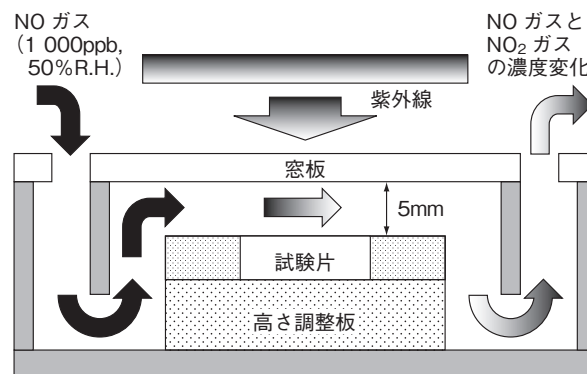


図 2 窒素酸化物除去試験装置

試験は, 簡易試験と標準試験に分けて行い, 簡易試験は, 900 ~ 1 000ppb の NO ガスを 3L/min で供試体上面の 5mm の空気層に流入させ, 10 分間キャリブレーションをしたのち, 10W/m² の紫外線照射を 20 分間 (NO 除去量及び NO₂ 生成量がほぼ一定となるまで) 行い, 紫外線照射を止めた後の 10 分間の測定を併せ, 計 40 分間実施する方法で行った。このとき, 供試体表面の空気層を通過したガス中の NO 及び NO₂ 濃度は, 窒素酸化物計により自動計測している。なお, 供試体上面の空気層厚は 5mm であり, 試験環境条件は 20℃,

50% R.Hである。また、JIS R 1701-1で行う窒素酸化物除去性能試験（標準試験）の結果は、簡易試験で得た結果に比較して、窒素酸化物除去性能が7割程度に減少する傾向がある。

なお、簡易試験における紫外線照射時間の最初の20分間での性能評価手法は、多くの供試体種類毎の窒素酸化物除去性能を相対的に評価する場合に有効である。従って、本研究においては、酸化チタンの種類の違い等による性能比較に関する試験には簡易試験を、イオン溶出試験を伴う定量値の評価に関する試験には標準試験を用いた。

(4) 酸化チタン混和モルタルの窒素酸化物除去性能

図3に酸化チタン混和モルタルの窒素酸化物除去性能を示す。なお、酸化チタン混和率100%の値は、酸化チタン原料のコントロール供試体における試験基準データである。

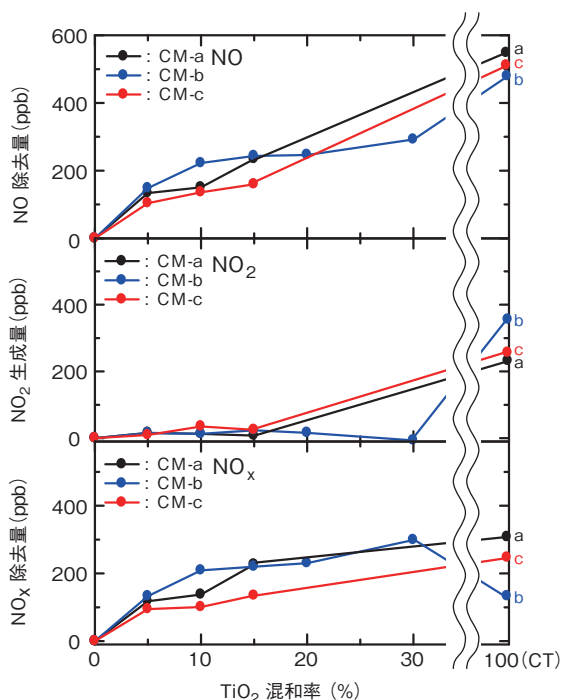


図3 酸化チタン混和モルタルの窒素酸化物除去性能

NOからの酸化反応によりコントロール供試体とほぼ同程度の比率でNO₂が発生することが予想されたが、モルタルを基盤として用いた供試体ではNO₂発生量が少ないことから、酸化チタン混和モルタルは優れたNO₂吸着性能を有していることが明らかになった。これは、酸化チタン原料がNOを除去するときの酸化反応により発生するNO₂が、モルタルを基盤とすることで、セメント硬化体組織に吸収されてしまう現象が発生しているためと考えられる。このため、bシリーズの酸化チタン混和率30%供試体のように、NO除去量が多くNO₂も

多量に発生しているにもかかわらずNO₂生成量が極めて小さくなる場合もある。

従って、酸化チタン粉末及びスラリーをセメントコンクリート基盤に適用したときの窒素酸化物の収支メカニズムは、酸化チタンによるNO_x除去効果とモルタルのNO₂吸収現象の相乗効果において成立しており、NO_x除去性能においては、セメントモルタルが酸化チタン粉末の分散基盤として適していることが明らかとなった。

なお、酸化チタン混和率は、10～15%程度がコストパフォーマンスに優れている。

(5) 溶出試験結果

JIS R 1701-1に基づき各供試体の前処理及び後処理を行い、亜硝酸イオン：NO₂⁻及び硝酸イオン：NO₃⁻の溶出試験を行った。図4にJIS R 1701-1標準試験によるCM-Plain, CM-b-15, PL-Plain, PL-b-12.5及びPCM-f-30供試体におけるNO_x除去性能試験とイオン溶出試験の結果を示す。

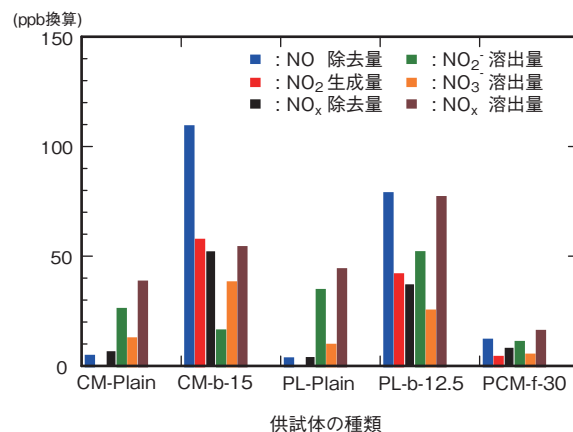


図4 NO_x除去量とイオン溶出量

窒素酸化物量の指標として、ここではppb濃度を用いる。CM-b-12.5では窒素酸化物溶出量が窒素酸化物除去量の2倍程度となり、硬化体組織にイオンが残留していることが明らかとなった。酸化チタン粉末を混和していないCM-Plain供試体及びPL-Plain供試体では、NO_x除去量は数ppb程度であるが、NO_x溶出量は両者ともに40ppb程度を示した。これは、基盤表面に自然吸着されていた窒素酸化物が溶出したものであると考えられる。

PL-b-12.5供試体の亜硝酸イオン+硝酸イオンの溶出総量（以下、イオン溶出総量という）は、PL-Plain供試体のイオン溶出総量に酸化チタン混和による窒素酸化物除去量を加えたものに相当する。このことから、PL供試体では、酸化チタンにより分解された窒素酸化物が硬化体組織内部に吸収されることなく表面部に吸着される

にとどまり、そのほとんどは溶出試験により洗い出されている。これは、PL 供試体の硬化体組織が緻密であり、イオン吸収が内部まで進行しないことを示している。

PCM-f-30 は、ビーズタイプのものであることから触媒反応面積が小さいため性能が抑えられているものと考えられる。しかしながら、ビーズタイプは耐摩耗劣化性能の向上に効果があることが確認されており⁹⁾、粉体との組み合わせ使用による機能勾配を生み出すことが可能である。

3. 酸化チタン混和モルタルの物理的性質

(1) フレッシュ時の特性

図5に酸化チタン混和率とモルタルフローの関係を示す。

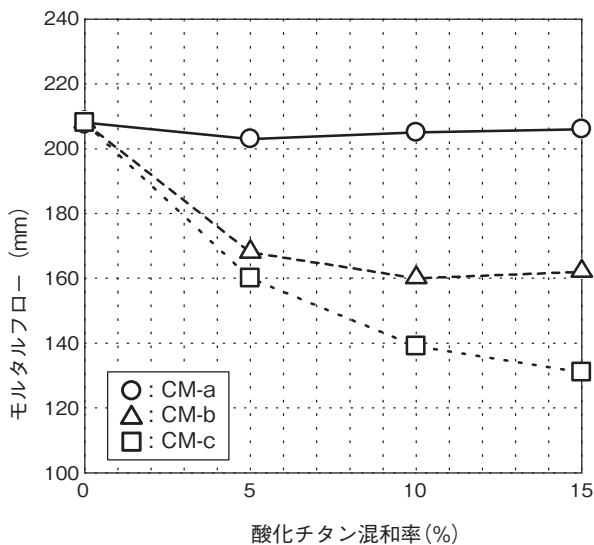


図5 酸化チタン混和率とモルタルフロー

プレーンモルタルの練上がり温度は22℃程度であったが、酸化チタン混和率の増加に伴い練上がり温度は上昇し発熱が認められた。

SP添加率とフローの関係は、各酸化チタン混和率に対してほぼ直線関係を示し、混和率が大きくなるにつれ、W/BがSP添加率に及ぼす影響は顕著である。ここでは、CM-a配合におけるフローが、各酸化チタン添加率において200mmとなるSP添加率を採用し、CM-b及びCM-cの酸化チタン混和率の増加に伴うモルタルフローの変化を比較した。

モルタルフローは、酸化チタン混和率の増加に伴い低下する傾向にある。また、酸化チタンの粒径がほぼ同じ場合、粉末投入よりもスラリー投入の方がややフロー低下の傾向が大きい。今後、練り混ぜ方法ならびにSP添加率を検討することにより、さらなるフレッシュ性能の改善が期待できる。なお、本論文ではチクソトロピーの評価は行っておらず、今後、フレッシュ時の粘性等についても明らかにしていく必要がある。

(2) 硬化後の特性

図6に酸化チタン種類が硬化後のモルタルの力学的性質に及ぼす影響を示す。

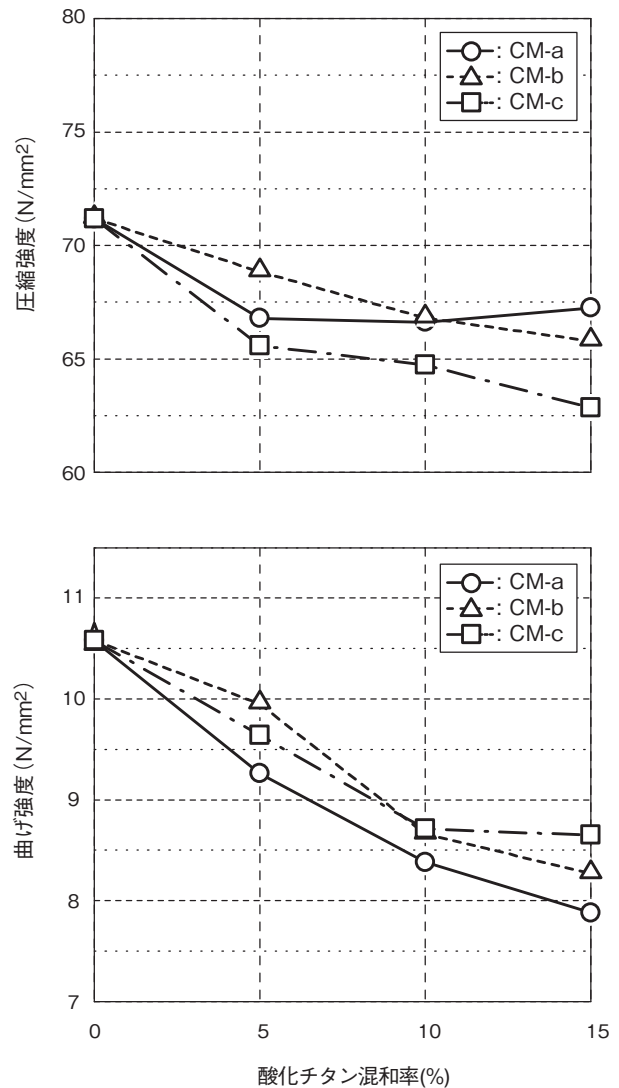


図6 硬化後のモルタルの力学的性質

酸化チタン混和セメントモルタルの圧縮強度は、いずれも62～72N/mm²程度の範囲内にある。

粉末b及びスラリーc混和セメントモルタルの圧縮強度は、酸化チタン混和率の増加に伴いほぼ直線的に減少する傾向を示す。一方、粉末a混和セメントモルタルは混和率を増加させても圧縮強度に大きな変化は認められない。

弾性係数は、混和率の増加に伴い減少する傾向が顕著である。

4. 結論

(1) 酸化チタン粉末は混和材料としての取り扱いが可能である

1) 美観に優れている

酸化チタン混和モルタルは初期段階からの美観に優れ、長期にわたり維持することができる。

2) 練り混ぜ方法の改善

高強度モルタルを製造するにあたり、酸化チタンを粉末で添加した場合には、練り混ぜ時の温度上昇ならびに硬化収縮の増大、あるいは混和剤としての水分吸着傾向によるフローの低下という欠点があった。これらの問題は、混ぜ時の分散方法として、比較的粒径の小さい酸化チタンをスラリータイプで添加することにより改善することが可能である。

3) 物理的性質及び力学的性質

酸化チタンを混和した高強度モルタルは、添加量の増加に伴い物理的性質を10～20%程度低下させるが、コンクリート構造物として使用可能な高強度レベルを維持することができる。

(2) 窒素ガス吸収にコンクリート基盤は適している

1) 酸化チタン混和モルタルの窒素酸化物除去性能

光触媒としての酸化チタンを練混ぜ時に混和した高強度モルタルは、酸化チタンの形状や種類にかかわらずNO_x除去機能を発揮する。また、注型成形や押出成形等のモルタルの製造方法にかかわらずNO_x除去機能を発揮する。これらのなかには、塗布等により酸化チタンを表面に着床した既往の材料と同等以上のNO_x除去性能が得られたものもあった。

2) モルタルベースによる効果

モルタルベースの細孔構造が持つNO₂吸収効果を利用し、NO_x除去効果(NO減少効果とその結果増加するNO₂の和)を高めることができる。

3) 亜硝酸イオンの吸収と残留

窒素酸化物(NO_x)を分解除去する際、硝酸イオンとインを発生する。発生したイオンの一部はモルタル内部に吸収されている。

アナターゼ型酸化チタン混和セメント系複合材料は、モルタル表層部に配置された酸化チタン粒子自体の比表面積が光触媒活性に影響を与えている。また、窒素酸化物除去性能及びモルタル自体の細孔による吸着の影響により、窒素酸化物除去性能が増幅されている。従って、コンクリート基盤は、光触媒技術の応用に対し、イオン吸着分野への応用において優れた材料となりうる可能性がある。今後、微細構造に関する検討を通じ、重金属の体内吸収などを自己制御できる「知能コンクリート」としての機能を明らかにしていくものである。

参考文献

- 1) 例えば、藤嶋 昭, 本多健一, 菊池真一: TiO₂ 半導体電極における光増感電解酸化, 工業化学雑誌, Vol. 72, No.1, pp.108-113, 1969.1. 他
- 2) Churl Hee Cho, Do Kyoung Kim: Photocatalytic

Activity of Monodispersed Spherical TiO₂ Particles with Different Crystallization Routes, Journal of American Ceramic Society, Vol.86, No.7, pp.1138-1145, 2003.7.

- 3) 玉井元治, 計良善也, 橋本圭司: NO_xを吸着する吸音性コンクリート, セメント・コンクリート論文集, No.51, pp.870-875, 1997.
- 4) 例えば, 松岡雅也, 竹内雅人, 安保正一: 酸化チタン光触媒とグリーンケミストリー, ケミカルエンジニアリング, Vol.46, No.7, pp.32-40, 2001.7. 他
- 5) 例えば, 村田義彦: 環境に貢献する舗装ブロックの開発, 光触媒反応を利用しNO_xを除去, セメント・コンクリート, No.622, pp.32-37, 1998.
- 6) 古村崇, 徳重英信, 川上洵: 酸化チタン粉末混和セメントモルタルの物理的性質とNO_x浄化性能, 材料, vol.55, No.10, pp.923～928, 2006.10.
- 7) Kawakami, M., Furumura, T., Tokushige, H.: NO_x Removal Effects and Physical Properties of Cement Mortar Incorporating Titanium Dioxide Powder, Proc. of the International RILEM Symposium on Photocatalysis, Environment and Construction Materials: RILEM TDP 2007, pp.163～170, 2007 (Florence, Italy)
- 8) 古谷正裕: 耐久性と触媒活性を向上させた可視光応答型光触媒「フレッシュグリーン」の開発, 電力中央研究所報告, T03067, 2004.3.
- 9) Furumura, T., Tokushige, H., Kawakami, M.: Abrasion Resistance of Polymer Cement Mortar Incorporating Titanium Dioxide Ceramic Beads, Proc. of the 5th Asian Symposium on Polymers in Concrete, vol.1, pp.187～194, 2006 (Chennai, India)