

住環境保全用機能材料開発と商品化（第1報）

永田 正典*・永岡 昭二*・末永 知子*

*材料開発部

Functional Material Development and Commodification for Residential Environment
Conservation(1st Report)

Masanori NAGATA*, Shoji NAGAOKA* and Tomoko SUENAGA*

八代・芦北・水俣地域の中小企業を活性化させることを目的とした「地域産業集積中小企業活性化補助事業」の一環として、酸化チタンの光触媒作用を応用する製品開発を支援し、光触媒を活用する環境ものづくり産業への新規参入を目指して本研究を行なった。具体的には、悪臭物質やホルムアルデヒド等環境ホルモンの光触媒による分解技術の確立と住宅内装用建材への応用を図るため、本年度は、当地域に産出する石灰石の焼成体である「生石灰」を原料として、「いがり」状の炭酸カルシウムの合成と酸化チタンの担持を同時に行い、炭酸カルシウム粒子表面への酸化チタンの均一担持を行なった。また、酸化チタンが担持された炭酸カルシウムの光反射スペクトルを調べた結果、900nm から400nm 付近までは光吸収は起きないが、400nm 以下の紫外域になると吸収が起こったことから、担持された酸化チタンによる紫外線吸収であると考えられ、光触媒活性の可能性を見出した。

1. はじめに

本県の八代・芦北・水俣地域では従来、チッソ(株)水俣本部、(株)興人八代工場といった大手化学工場を中心とした素材型産業が中核をなしているが、長期に及ぶ国内景気の低迷、重工長大産業から半導体産業などへと産業構造の転換が進むなか、その対応が遅れ、最近では当地域の工業製品生産額、従業員数が減少しており、新規産業創出等による中小企業の活性化が強く求められている。そこで、本県が工業振興の重点施策として打ち出した「バイオフィレスト」、「ものづくりフォレスト」構想や重点支援5技術分野のなかで、環境に関わる基盤的技術を確立し、当地域における環境産業創出と、工業出荷額・雇用の増大につなげることを目的として本事業を実施した。

本年度は芦北地域で生産されている「生石灰」を原料として、「いがり」状のアラゴナイト型炭酸カルシウム合成¹⁾と酸化チタンの担持を同時に行い、生成する炭酸カルシウム粒子表面への酸化チタンの均一分散担持と光反射スペクトル測定による担持酸化チタンの光触媒活性発現の可能性について調べた。

2. 実験方法

2.1 軽質炭酸カルシウムの合成

まず、軽質炭酸カルシウム合成装置を既報¹⁾に従って作った。次に、反応容器に1Lの三口フラスコを使用し、(株)飯田工業所芦北工場で生産されている肥料用生石灰を原料とし、生石灰と純水をそれぞれ三口フラスコに入

れ、マグネチックスターラーで攪拌しながら水浴により所定温度に加熱した後、炭酸ガスと空気を所定流速でスラリー液に導入・攪拌させた。一定時間ごとに、スラリーのpH、導電率(S/m)、液温を測定した。反応開始時スラリーの導電率は0.4~0.3 S/mであったが、反応終了時には数10 S/m 台となった。その後導電率が上昇した時点で反応を中止した¹⁾。反応終了後、内容物を吸引ろ過・洗浄した後、風乾した。

2.2 分析・評価方法

合成した炭酸カルシウム、添加した酸化チタンの結晶は粉末X線回折法で調べた。X線回折装置は、理学電機工業(株)製RAD2A型を使用し、X線出力:30kV・15mA、スリット条件としてDS-RS-SS:1° -0.30mm-1°、測定角度範囲は、2~70° (2θ)で行なった。なお、酸化チタンは触媒学会の参照触媒委員会が配布している参照酸化チタンの、「TiO-4(2)」を用いた。

また、微粉体の表面は電界放射走査型電子顕微鏡((株)日立製S-4000)で観察した。観察の前処理としてカーボン製導電テープ上に粉体試料を塗布、余剰分をスプレー揮散した後、Au-Pdを蒸着させた。なお、粉体の観察は10,000倍以上で行なった。

酸化チタン、酸化チタン担持炭酸カルシウムの光学特性評価として、(株)日本分光社製の分光光度計V-500型を用い、分析用ディスク試料を作製し装置に設置後、拡散反射法により測定波長:900~300nmの領域で光の反射率を調べた。

3. 実験結果と考察

3.1 軽質炭酸カルシウム合成と酸化チタンの担持

一連の実験条件と結果を表1に示す。

表1 実験条件及び結果

実験No.	合成・担持物	生石灰(g)	TiO ₂ (g)	純水(ml)	液温(°C)	窒気(L/分)	CO ₂ (ml/分)	反応時間(分)
1	CaCO ₃							
2	CaCO ₃	消石灰74	—	1000	35	—	0.75	120
3	CaCO ₃	56	—	1000	35	0.6	0.15	220
4	CaCO ₃	—	—	300	90	—	—	1200
5	CaCO ₃	33.6	—	600	88	0.8	0.2	170
6	CaCO ₃	33.6	—	600	90~84	0.8	0.2	240
7	CaCO ₃	33.6	—	600	90	1.5	0.5	120
8	CaCO ₃	33.6	—	600	70	1.5	0.5	120
9	CaCO ₃	33.6	—	600	40	1.5	0.5	140
10	CaCO ₃	33.6	—	600	35	1.5	0.5	120
11	CaCO ₃	33.6	—	600	35	0.6	0.2	360
12	CaCO ₃ /TiO ₂ -1	33.6	1.768	600	35	1.5	0.5	110
13	CaCO ₃ /TiO ₂ -2	33.6	1.768	600	35	1.5	0.5	420
14	CaCO ₃ /TiO ₂ -3	33.6	1.768	600	35	1.5	0.5	120
15	CaCO ₃ /TiO ₂ -4	50.4	2.652	600	35	1.5	0.5	180
16	CaCO ₃ /TiO ₂ -5	50.4	2.652	600	35	0.7	0.2	240

o.2:原料に消石灰を使用

No.4:原料に硝酸カルシウム、尿素混合液使用²⁾

図1に炭酸カルシウム合成における時間とスラリーのpH、導電率(S/m)の関係を示す。

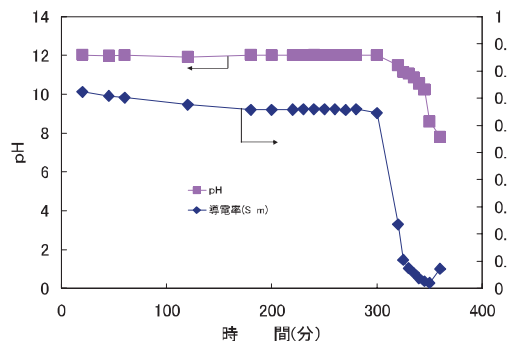


図1 炭酸カルシウム合成反応におけるスラリーのpHと導電率の経時変化

図1から、反応開始より約300分まではスラリーのpHは12前後ではほぼ一定であるが、300分以降ではpHは下がり反応終了時(360分)には7.82となった。一方、導電率は反応開始時から300分まで徐々に下がるが、300分以降は急激に落ち込み、反応終了時10分前で最小となり、その後わずかに上昇していることが分かる。このことについて、内野ら¹⁾は生成した炭酸カルシウムの再溶解に起因していると述べており、導電率が最小値を示した後、再度上昇する数分前に反応を中止させることが重要であることを報告している。

次に、生石灰と酸化チタンを同時に加えたスラリーを作り、炭酸カルシウムの生成とともに、これに酸化チタンを担持させることを目的とした実験(表1のNo.12~16)において、反応時間とスラリーのpH、導電率(S/m)の関係を調べた結果の1例(No.16)を図2に示す。

図2から、pHは反応開始から220分までは約12とほぼ一定であり、その後は急激に減少し、また、導電率も220分までは緩やかに減少し、220分をすぎると急激に減少している様子が分かる。これらの傾向は図1に示した

炭酸カルシウムの生成と同じ傾向となっている。ところが、pHと導電率が急激に減少する時間に比べると、80分程度短くなっている(生石灰のみ300分(図1)であるのに対して、酸化チタン添加生石灰は220分(図2)である)。現在のところこの理由については不明である。ただ、反応終了時のpHは、8.3と弱アルカリ性となっており、粒子の表面電位は負に帯電していると考えられる³⁾。

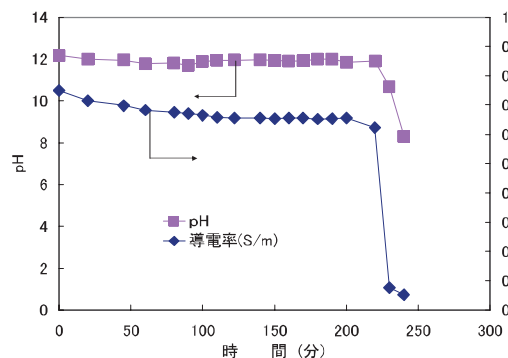


図2 炭酸カルシウム合成と酸化チタン担持(No.16)におけるスラリーのpHと導電率の経時変化

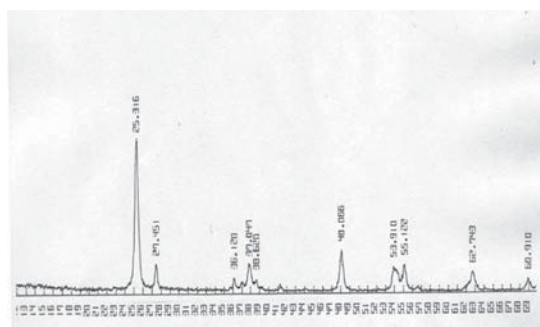


図3-1 酸化チタンのX線回折パターン

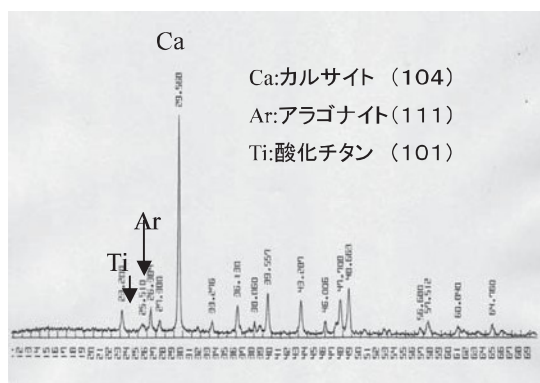


図3-2 酸化チタン担持炭酸カルシウムのX線回折パターン(試料名:No.16)

次に、添加した酸化チタン、生成した炭酸カルシウム結晶をX線回折法で調べた結果を図3-1, 3-2で示す

図3-1から、25°付近に101面の強いX線回折ピークが現れており、添加した酸化チタンはアナターゼ型であることが分かる。また、図3-2に示す酸化チタン担持炭酸カルシウムのX線回折パターンから、生成した炭酸カルシ

ウムは、カルサイト型が多く、目標とするアラゴナイト型は少ない。荒井ら⁴⁾によると60℃以上に反応温度を高くするとアラゴナイト型が生成しやすくなると述べている。一方、内野ら¹⁾は35℃が最適であるとし、その際原料に含まれる不純物としてのマグネシウム含有量に注目している。原料生石灰に含まれる不純物成分の種類と量の把握が必要であると考えられるので、今後、原料の品質について詳細に調査する。

次に、酸化チタンの担持状態を調べるため、用いた酸化チタンと酸化チタン担持炭酸カルシウム(No.15)の粒子微構造を観察した結果を図4-1、4-2、4-3に示す。

図4-1から酸化チタン粉体は30nm程度の微粒子とその凝集体からなっている様子が分かる。30nm程度の粒子は酸化チタンの1次粒子(触媒学会チタニア参照触媒の物性で今回用いた酸化チタン[TiO-4(2)]の1次粒子平均径は21nm³⁾)と考えてよく、酸化チタンを効果的に利用するには凝集していない1次粒子の割合を多くすることで、反応時の分散凝集が問題になると考えられる。

ただ、図4-2に示すとおり、針状・柱状炭酸カルシウムに酸化チタン微粒子がほぼ1次粒子の状態分散担持されている様子が分かる。

このことについて、酸化チタンなどの金属酸化物の表面には、表面水酸基が存在するとされており、表面水酸基の弱酸、弱塩基としての作用により³⁾、pHの低い酸性域では表面は正、高いpH域では負に帯電すると考えられる。すなわち、図2にも示したとおり、反応終了時のpHは約8と弱アルカリ性であることから、粒子表面は負に帯電しており、酸化チタン微粒子間では、クーロン反発により1次粒子の状態分散担持されたと考えられる。



図4-1 酸化チタン微粒子(×100,000)

図4-3は図4-2に示した酸化チタン担持炭酸カルシウムの全体写真であり、数μmの針状・柱状物が凝集している様子が分かる。



図4-2 酸化チタン担持炭酸カルシウム微粒子(No.15)×50,000

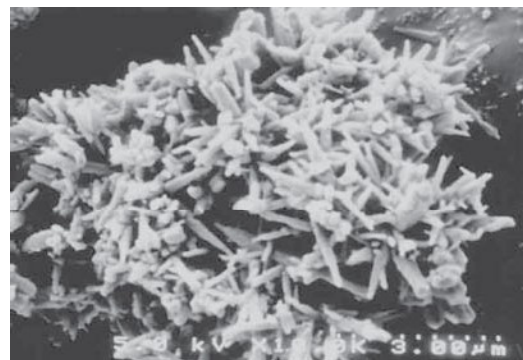


図4-3 酸化チタン担持針状・柱状炭酸カルシウム微粒子の凝集体(No.15)×10,000

3.2 酸化チタン担持炭酸カルシウムの反射スペクトル測定結果

図5に合成した炭酸カルシウム(No.11)、酸化チタン担持炭酸カルシウム(No.15)の拡散反射スペクトルを示す。

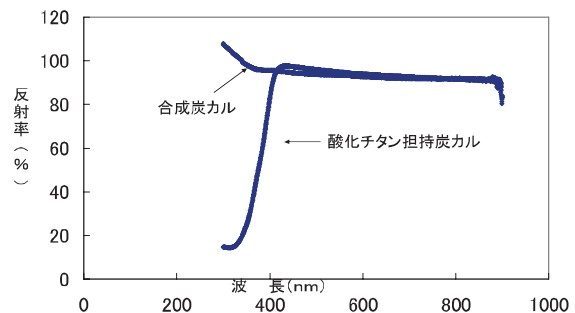


図5 合成炭酸カルシウム(No.11)と酸化チタン担持炭酸カルシウム(No.15)の拡散反射スペクトル

炭酸カルシウムの場合、測定波長域(900~300nm)での光反射率は100%近くあり、また300nm以下では100%以上となっており、全波長域で光吸収は起きないことが分かる。一方、酸化チタンを担持した試料では、400nm付近までは光吸収は起きないが、400nm以下の紫外域になると反射率が減少し光吸収がおこっている様子が分かる。これは担持された酸化チタンによる紫外線吸収によるものと

考えられる。

そこで、生石灰を原料とし針状・柱状型の炭酸カルシウムであるアラゴナイトを合成する際、あらかじめ生石灰スラリーに酸化チタン微粒子を添加すると、酸化チタン微粒子が分散担持され、紫外光による光触媒能が発現することが期待される。

すなわち、酸化チタンを担持した針状・柱状凝集体のアラゴナイト型炭酸カルシウムを有機物等の基材に添加すると、基材表面に固定化され、かつ酸化チタン微粒子の光触媒作用により、臭気、油状物質によるよごれ、ホルムアルデヒド等の環境ホルモンの分解を促進する。この際、酸化チタン微粒子は針状・柱状凝集体に担持されていて、基材に直接接触しないため光分解を受けないことが十分期待できる。今後、酸化チタン担持炭酸カルシウム粉体を用いる、各種光触媒性能評価実験を実施していく。

4 まとめ

生石灰を原料として炭酸化反応を行なうとともに、酸化チタン微粉体を加へ、生成する炭酸カルシウム表面に酸化チタンを担持させ、酸化チタン担持光触媒を作製することを目的として実験を行なった結果、以下のことが分かった。

- 1) 生石灰に対して酸化チタンを重量比 5%加えた生石灰(CaO 1.56mol/L)、酸化チタン(TiO₂ 0.055mol/L)、の混合水溶液に、空気希釈炭酸ガス(空気/炭酸ガス流量比 3/1)を2L/分で吹込み、35℃で炭酸化を行なうと、針状・柱状の微粉体が得られた。
- 2) 粉末 X 線回折分析の結果、カルサイト、アラゴナイト型の炭酸カルシウム、及び添加した酸化チタンが検出した。
- 3) 作製した粉体の光反射スペクトルを測定した結果、合成炭酸カルシウムは、300~900nm の波長域で 100%近い光反射を示したが、酸化チタンを担持させた炭酸カルシウムでは 400nm 以下で光吸収が生じ、紫外吸収は光触媒能が発現することを示唆している。

文 献

- 1) 内野義登志, 末永知子, 坂田一成, 軽質炭酸カルシウムの合成—石灰石の高度利用研究(第6報)—, 熊本県工業技術センター研究報告, No.29, p75-78, 1991
- 2) 城の園恵子, 加藤昭夫, 尿素均一沈殿法による Ca(NO₃)₂ 水溶液からの CaCO₃ の結晶析出—析出物の形態および着色に対する Ni²⁺、Co²⁺イオンの添加効果—, Inorganic Materials, Vol.2 No.2, p492-497, 1995

- 3) 大谷文章, “光触媒標準研究法”, 東京図書 p54-62, 2005
- 4) 荒井康夫, 安江 任, 炭酸カルシウムの形態制御, Gypsum and Lime No.228, p291-302, 1990