

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 4 月 11 日現在

機関番号：32660

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14068

研究課題名（和文）酸化チタンの光触媒効果に着目した水和促進・制御技術の開発

研究課題名（英文）Development of acceleration technology of cement hydration by the photocatalytic effect of titanium oxide

研究代表者

兼松 学（Kanematsu, manabu）

東京理科大学・理工学部建築学科・教授

研究者番号：00312976

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、セメント鉱物のC3Sを用いて、酸化チタンの光触媒効果がセメント硬化体及びモルタルの初期及び長期材齢に及ぼす影響について定量的に実証することを目的とし、酸化チタンの光触媒効果がセメント硬化体の初期材齢に及ぼす影響について、強度発現の観点でその利点を明らかにし、化学分析によりそのメカニズムを定量的に評価した。加えて、光触媒酸化チタンによる水酸化カルシウム生成促進効果がフライアッシュのボゾラン反応に与える影響について、特にセメント硬化体の化学分析により定量的に検証し、光触媒効果によるボゾラン反応のコントロールのための基礎的知見を得た。

研究成果の概要（英文）：In this study, it was quantitatively demonstrated the effect of the photocatalytic effect of titanium oxide, on the initial and long term strength development, and cement hydration. The photocatalytic effect of titanium oxide in early age was evaluated by cement hydrate of pure C3S and flyash. It was clarified that the mechanism of strength development and acceleration of cement hydrate was quantitatively evaluated by X-Ray Diffractometer, Thermal Gravimetry and Differential Thermal Analyzer, and The isothermal conduction calorimeter and etc.

研究分野：建築構造・材料

キーワード：酸化チタン 光触媒 セメント硬化体 水和促進効果 フライアッシュ

1. 研究開始当初の背景

酸化チタンは感光性を持つ半導体であり、化学的安定性、耐腐食性に優れ、かつ経済的にも手頃であるため、塗装分野やタイル、ガラスなどで建築材料として幅広く応用されている。これらは、酸化チタンの光触媒効果による有機物の分解効果や、表面の超親水化現象による水膜の形成にセルフクリーニング効果に期待したもので、本研究のターゲットとするセメント系材料においても同様の目的で酸化チタンの利用が試みられている。例えば、これまでの TiO₂ をセメント硬化体に用いた研究においては、TiO₂ がセメントの水和反応に及ぼす影響¹⁾や、マイクロファイバー効果が強度増進に及ぼす影響²⁾について検討したものがあ

る。光触媒効果の原点は、酸化チタンに紫外線などが照射された場合、酸化チタン表面で大気中の酸素や水と酸化・還元反応を起こし、ヒドロキシル・ラジカル(・OH)、スーパーオキシド(O₂・⁻)、過酸化水素(HO₂・)などが生成されることにある。ここで生成される・OHは反応性が非常に高く、あらかじめ光により励起した酸化チタン(以下光触媒酸化チタンと称す)をセメントに混和した場合、初期材齢にセメント鉱物の水和反応過程で生じる Ca 陽イオンとの反応が促進され、CH 生成速度や水和反応自体に影響を与える可能性があると考えられる。そのため、申請者らは光触媒酸化チタンを導入したセメント硬化体を試行的に作成し、硬化体に及ぼす影響について米国カリフォルニア大学において化学分析した結果、光触媒酸化チタンが水和促進効果を有する可能性を見出した。

一方、石炭火力発電所の副産物であるフライアッシュ(FA)は、環境負荷低減を目的として、コンクリートに有効利用されている。FA はセメントの水和反応の過程で析出される水酸化カルシウム(CH)と反応(ポゾラン反応)し、カルシウムシリケート水和物(C-S-H)が生成され、長期強度の増進に寄与することが知られている³⁾。しかしながら、FA の反応性が低いため、大量に混和した場合には、初期材齢における強度発現が緩慢となる点が実用上の課題となる。

そこで、FA を置換したセメント硬化体に活性化 TiO₂ を添加することで、セメントの初期材齢における CH の生成を促すことで、ポゾラン反応を促進させることが出来れば、材齢初期の強度発現を増進させることが期待される。しかしながら、活性化 TiO₂ によるセメントの水和反応への影響および、それに伴うポゾラン反応への影響を検討した事例は無い。

2. 研究の目的

光により励起された酸化チタンにより生成されたヒドロキシル・ラジカル(・OH)は、セメント鉱物の水和反応過程で生じる Ca 陽イオンと反応し、水酸化カルシウム生成速度

や水和反応に大きな影響を与える可能性があるが、その効果やメカニズムについてはまだ検討されていない。

そこで本研究では、セメント鉱物の C₃S を用いて、酸化チタンの光触媒効果がセメント硬化体の水和反応および強度発現に及ぼす影響について定量的に示すことを目的とする。

さらに、光触媒酸化チタンによる水酸化カルシウム生成促進効果が、フライアッシュのポゾラン反応に与える影響について検証し、光触媒効果によるポゾラン反応のコントロール技術の構築に向けた基礎的知見を得ることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 概要

本研究では、メカニズムをより明確に捉えるために純粋な TiO₂ を用い、紫外線により活性化した酸化チタンおよび活性化していない酸化チタンの添加率、ポゾラン系混和材であるフライアッシュの置換の有無を水準とする。

研究は大きく分類して、以下の4項目の実験的検討から成り、最終的には、これら実験で確認された現象の背後にあるメカニズムを解明し、光触媒酸化チタンを実用化するための基礎的知見を得ることを目標とする。

i) 工芸物性試験

ii) 回折法及による水和生成物の分析

iii) 熱分析による水酸化カルシウムの定量化

iv) 酸化チタンの光触媒生成で形成される水酸化カルシウムの化学構造の評価

具体的には紫外線により励起した酸化チタンを混和したセメント硬化体のマクロな物性(強度・ヤング率・収縮特性等)を定量的に把握するとともに、XRD や TG/DTA といった従前の分析手法を組み合わせることで水和物に及ぼす影響の直接的な解明を試みる。なお、本研究の一部では純粋な C₃S を用いることとする。C₃S は水和反応過程において、CSH と CH の二相からなる硬化体を得ることができるため、酸化チタンを混合することによる C₃S からの CH 生成促進効果を、定量的に評価できることが期待される。

(2) 活性化 TiO₂ 溶液

活性化 TiO₂ 溶液の調整には、触媒活性が高いアナターゼ型の TiO₂ を使用した。活性化に使用した光源(UV)は、中心波長 365 nm の LED ブラックライト(紫外線強度: 8,000 μW/cm²(距離 38cm)、照射範囲(2,000 μW/cm²以上): 380×150 mm)を用いた。

イオン交換水に TiO₂ を加えた溶液を、ガラス容器の中で攪拌し、1 週間 UV 照射を行った。UV 照射中はスターラーを使用し、溶液中の TiO₂ に均等にライトが照射されるようにした。

(3) 水和反応熱量

TiO₂ がセメントの初期の水和反応に及ぼ

す影響について、等温熱量計を用いて水和反応熱を測定し評価した。

試験体は表 1 に示した珪酸三石灰(C₃S)ペースト及び C₃S と FA のペーストである。試験体名の T は TiO₂、T の後の数値は(表中では○で表記)TiO₂の添加率、UV は紫外線照射の有無を示す。TiO₂の添加率はバインダーの質量に対する添加率である。

試験は、等温熱量測定によって、測定温度 20 ± 20 μW の範囲で行った。試料は、C₃S に TiO₂ 水溶液を加え、2 分間混合した後、熱量計に入れ 48 時間測定を行った。

(3) 圧縮強度試験

活性化 TiO₂、非活性化 TiO₂ を添加したモルタル、OPC を FA で置換したモルタルを製作し、圧縮強度特性を評価した。試験は JIS5201 に準拠して行った。試験材齢は、1、3、7、28、56 日である。

4. 研究成果

(1) 平成 27 年度

平成 27 年度に実施した圧縮実験の結果を例として図 1、図 2 に示す。結果より、普通ポルトランドセメントを用いた試験体およびフライアッシュを用いた試験体のいずれにおいても、活性化 TiO₂ の添加がペーストの強度発現に寄与する示され、最大でその強度改善効果は 20% 程度であった。これらを XRD、TG-DTA 分析を行った結果、励起した TiO₂ により生成される・OH が、セメント鉱物である C₃S、C₂S、C₃A、C₄AF の溶出および水和反応を促進している可能性が示唆された。

(2) 平成 28 年度

平成 28 年度は、FA とともに活性化 TiO₂ を大量に混和した場合の水和促進メカニズムを明らかにすべく、さらに詳細な分析を行った。その結果、TiO₂ の添加率の増加に伴い、C₃S ペースト及び、フライアッシュを置換した C₃S ペーストは、共に水和反応が促進されることが確認された。

C₃S-FA ペーストの水和発熱速度および総発熱量の結果を図 3、図 4 に示す。

結果より、試験開始 48 時間経過した時点で、C₃S-FA-T5、T10、T15 の総発熱量は、C₃S-FA に比べ 9.7 %、20.1 %、22.7 % 増加した。C₃S-FA-T-UV と C₃S-FA-T を比較した場合においては、UV の照射により、水和熱の発現時期は遅延されたが、積算熱量は結果的に多くなる傾向が見られた。これは、TiO₂ の添加率が高くなるにつれ顕著であった。

C₃S-FA-T-UV と C₃S-FA-T の総発熱量は、C₃S-FA の総発熱量に収束していくことから、TiO₂ を添加すると、初期における水和反応を促進させることが実証された。また、UV 照射した TiO₂ 水溶液を利用した場合、C₃S の初期水和反応がわずかに遅延するが、水和開始 48 時間後には水和度を向上させることが確認できた。

表 1 試験体調査

試験体名	調査表			UV
	W/B	FA 置換率 (wt.%)	TiO ₂ 置換率 (wt.%)	
C ₃ S-T0	0.5	50	0,5,10,15	○
C ₃ S-FA-T0				○
C ₃ S-FA-T0-UV				○
OPC-FA-T0				○
OPC-FA-T0-UV				○

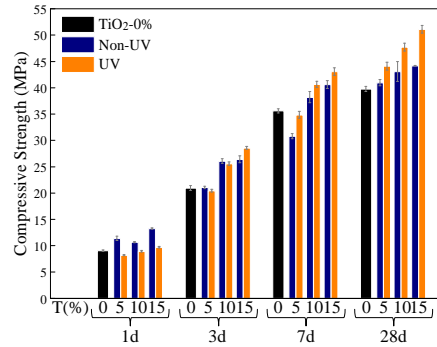


図 1 圧縮強度試験結果 (OPC)

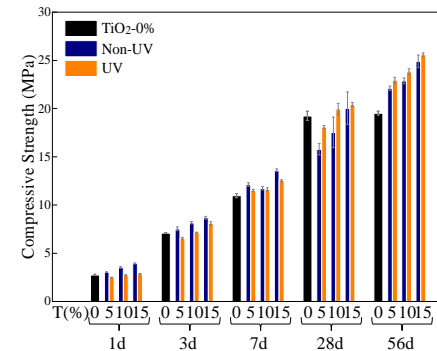


図 2 圧縮強度試験結果 (OPC-FA)

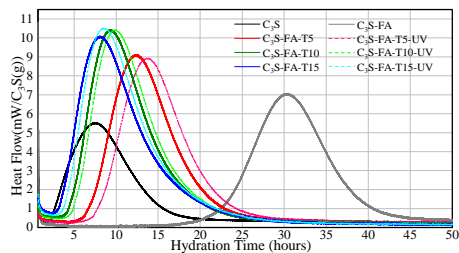


図 1 C₃S-FA ペースト 水和発熱速度

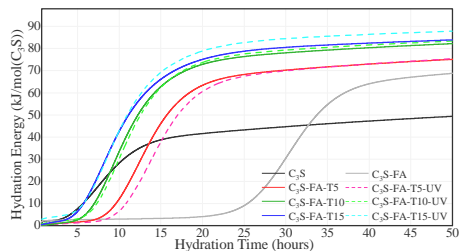


図 2 C₃S-FA ペースト 総発熱量

活性化 TiO₂ の添加は、非活性化 TiO₂ の添加に比べセメントペーストの水和発熱速度を遅くし、初期材齢における総水和発熱量を高くすることが確認された。その発熱量の乖離は、TiO₂ の添加率に比例して増加する傾向

を示した。

一方、C₃S-FA は C₃S に比べ、FA50 %置換による初期水和熱の発現の遅延が確認された。これは、FA の接水と同時に Al³⁺が液相中に溶出した後、液相中の Ca²⁺がフライアッシュに吸着されるため、液相中の Ca²⁺濃度が低く保たれた為、水和反応が遅延したと考えられる。

また、C₃S-FA に TiO₂ を添加すると (C₃S-FA-T)、遅延された水和発熱速度が急激に早くなることが確認できた。これは、置換率が上昇するにつれ顕著に確認され、高比表面積を持つ TiO₂ ナノ粒子の添加により、水和生成物形成のための核生成部位が提供され、水和反応が促進されたと考えられる。

また、TiO₂ が微粒子であるため、FA の周囲に TiO₂ が吸着され、本来 FA の周りに吸着されるはずであった Ca²⁺が吸着されず、液相中の Ca²⁺濃度が高くなり、水和反応が助長されたと考えられる。また、TiO₂ を 15 %添加したものは 10 %添加したものに比べ、水和発熱量のピークが低いことから、TiO₂ を過剰添加した場合、粒子が分散されず、フロックが形成されることで、水和反応を阻害したと推察される。

UV を照射した TiO₂ 水溶液を利用すると (C₃S-FA-T-UV)、水和発熱速度がわずかに低下した。これは、活性化の影響で形成された・OH が、液相中の Ca²⁺と反応し、CH が析出されたことで、C-S-H 生成に必要な Ca²⁺が減少した為だと考えられる。

また、TG/DTA および XRD 分析により、FA を置換した C₃S に、活性化 TiO₂ 及び TiO₂ を添加したペーストは、CH 量の減少傾向を示し、初期材齢においてもポゾラン反応が生じていることを確認した。また、光触媒効果による CH 生成状況から、活性化の影響により、更にポゾラン反応が促進され、強度増進に寄与したと示唆された。一方で、その一方で、TiO₂ の光触媒効果が水和反応に与える影響に比べ、TiO₂ をセメント硬化体に添加した場合のマイクロファイラー効果の影響がわずかに大きい傾向を確認した。

以上より、酸化チタンの光触媒効果がセメント硬化体の初期材齢に及ぼす影響について定量的に明らかにした。さらには、光触媒酸化チタンによる水酸化カルシウム生成促進効果がフライアッシュのポゾラン反応に与える影響について、特にセメント硬化体の化学分析により定量的に検証し、光触媒効果によるポゾラン反応のコントロールのための基礎的知見を得ることができた。

<引用文献>

- 1) B.Y.Lee, K.E.Kurtis.: Influence of TiO₂ Nanoparticles on Early C₃S Hydration, J Am Ceram Soc, 93, 3399-3405. 2010
- 2) A. Folli, et al.: Engineering Photocatalytic Cements: Understanding TiO₂ Surface Chemistry to Control and

Modulate Photocatalytic Performance, J Am Ceram Soc, 93, 3360-3369. 2010

- 3) S. Bae et al. Characterization of morphology and hydration products of high-volume fly ash paste by monochromatic scanning x-ray micro-diffraction, Cement Concrete Res, 59 (2014)155-164

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 0 件)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

特に無し

6. 研究組織

(1) 研究代表者

兼松 学 (KANEMATSU, Manabu)

東京理科大学・理工学部・教授

研究者番号: 00312976

(2) 研究分担者

BAE, Sungchul (BAE, Sungchul)

東京理科大学・理工学部・助教

研究者番号: 30751630

平成28年2月末 異動に伴い登録削除

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

P.J.Monteiro (U.C.Berkeley)