

# 論文 酸化チタン混和モルタルおよびポーラスコンクリートのメチレンブルー湿式分解性能に関する研究

徳重 英信<sup>\*1</sup>・古村 崇<sup>\*2</sup>・川上 洵<sup>\*3</sup>

要旨：酸化チタン粉末を混和した高強度セメント系材料の研究・開発を行う上で、水質浄化性能に対する基本物性を確認することを目的として、高強度セメントモルタルおよびポーラスコンクリートを供試体に用い、物理的性質に関する検討、および JIS R 1703-2 に準じてメチレンブルー酸化試験による湿式分解性能の評価を行った。酸化チタン混和モルタルおよびポーラスコンクリートの湿式分解性能は、酸化チタン粉末混和率が 10%程度までは向上するが、それ以上の粉末混和率ではほぼ一定あるいは減少する傾向があることが明らかとなった。

キーワード：酸化チタン，モルタル，ポーラスコンクリート，メチレンブルー，RGB，分解活性指数

## 1. はじめに

酸化チタンはセラミックスやガラスなどの無機材料に親水・分解機能を付与する光触媒材料として、その用途が近年拡大してきている。建設材料、特にセメント系材料への適用も、インターロッキングブロックをはじめとした舗装用材料への適用も行われてきている<sup>1-3)</sup>。この様な背景の中で、著者らは、壁高欄などの橋梁用構造部材や導水路補修・補強材料などへの適用を目的として、窒素酸化物除去機能を付与した高強度酸化チタン混和モルタルの開発を行ってきており、構造用材料への光触媒機能の付与を目的として研究を継続している<sup>4)</sup>。

本研究は、この酸化チタン混和高強度モルタルを用いて、導水路の側壁などへ水質浄化性能を付与する、あるいは劣化した同様の側壁を補修する際に、水質浄化性能を付与することなどを想定し、高強度酸化チタン混和モルタルの物理的性質、および水質浄化性能に関する基礎的検討として、メチレンブルー酸化試験による湿式分解性能、さらに酸化チタン混和ポーラスコンクリートの物理的性質と湿式分解性能に関する検討も行ったものである。酸化チタンは塗布等による性能付与が一般的であるが、すり減りや劣化等により性能低下が懸念されるため、本研究では継続的な性能の保持を目的とした結合材への混和方式を選定している。

## 2. 実験概要

### 2.1 使用材料および配合

#### (1) 使用材料

酸化チタン混和モルタルに使用したセメントは早強ポルトランドセメント（密度 3.13g/cm<sup>3</sup>）、細骨材は ISO 標準砂（密度 2.64g/cm<sup>3</sup>、吸水率 0.4%、骨材の最大粒径

1.6mm, F.M.2.54）である。酸化チタンにはアナターゼ型粉末（TP：密度 3.90g/cm<sup>3</sup>、粒径 21nm、比表面積 50m<sup>2</sup>/g）を用い、混和剤としてポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤（SP）を用いた。

酸化チタン混和ポーラスコンクリートへ用いたセメントおよび混和剤はモルタルと同様であり、粗骨材には岩手県米里産砕石（密度 2.83g/cm<sup>3</sup>、粒径 5～10mm）を用いている。

#### (2) 配合および供試体の種類

酸化チタン混和モルタルの配合は、表 - 1 に示すとおりである。酸化チタン粉末をセメントの内割りで置換し、混和率を 0～30%としたモルタルを作製した。なお、高性能 AE 減水剤（SP）の添加率は、モルタルの目標フローを 200±10 として、予備試験により決定している。

一方、酸化チタン混和ポーラスコンクリートの配合は表 - 2 に示すとおりであり、目標空隙率を 25%として酸化チタン粉末（TP）混和率を 0～30%、結合材と骨材の絶対容積の比（p/a）を 34%として粗骨材量を一定とした配合となっている。

表 - 1 モルタルの配合

供試体名	TP混和率 (%)	W/B (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )				SP (kg/m <sup>3</sup> )
			W	C	TP	S	
CM-P	0	39.0	259	664	0	1324	2.99
CM-TP-5	5		259	631	33		9.27
CM-TP-10	10		259	598	66		17.3
CM-TP-15	15		259	564	100		29.9
CM-TP-20	20		259	531	133		49.8
CM-TP-25	25		259	498	166		59.7
CM-TP-30	30		259	465	199		69.7

表 - 2 ポーラスコンクリートの配合

供試体名	TP混和率 (%)	W/B (%)	p/a (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )				SP (kg/m <sup>3</sup> )
				W	C	TP	G	
TS-0	0	24.0	34.0	82	340	0	1584	0
TS-10	10			82	306	34		3.4
TS-20	20			82	272	68		11.9
TS-25	25			82	238	102		22.1
TS-30	30			82	204	136		32.6

\*1 秋田大学 工学資源学部土木環境工学科准教授 博(工) (正会員)

\*2 川田工業株式会社 技術研究所 上席研究員 博(工) (正会員)

\*3 秋田大学 工学資源学部土木環境工学科教授 工博 (正会員)

## 2.2 測定項目と測定方法

### (1) 物理的性質および力学的性質の測定

酸化チタン混和モルタルの力学的性質は材齢 14 日で 50×100mm の円柱供試体を用いて、圧縮強度と弾性係数を測定し、酸化チタン混和率が与える影響について検討を行った。ポーラスコンクリートについては、空隙率および圧縮強度を材齢 14 日で 100×200mm の円柱供試体により測定している。

### (2) 酸化チタン混和モルタルおよび酸化チタン混和ポーラスコンクリートの湿式分解性能の評価

酸化チタン混和モルタルおよび酸化チタン混和ポーラスコンクリートの湿式分解性能は、JIS R 1703-2<sup>5)</sup>に準じ、以下に記すメチレンブルー酸化試験で評価した。

酸化チタン混和モルタルのメチレンブルー酸化試験用供試体は図 - 1 に示すとおりである。供試体寸法は 50×100×5mm であり、その上部に PET 製の試験セル (40×30mm) を固定している。セル内にメチレンブルー (MB) 水溶液 (10 μmol/L, 35ml) を注入し PET 製のふた (50×50×0.5mm) をしたものに紫外線 (1mW/cm<sup>2</sup>) を照射した。照射時間は 10 時間とし、1 時間毎に MB 水溶液を採取し写真を撮り、画像解析により MB 濃度を測定した。画像解析では、撮影した写真の水溶液部分の RGB 値を算出し、予め予備試験により求めた図 - 2 に示す MB 濃度と R 値の関係より MB 濃度を算出した。

メチレンブルー酸化試験による湿式分解性能の評価は次式による分解活性指数<sup>5)</sup>により行っている。なお、式中の  $dMB$  は測定間隔時間  $dt$  内の MB 濃度変化である。

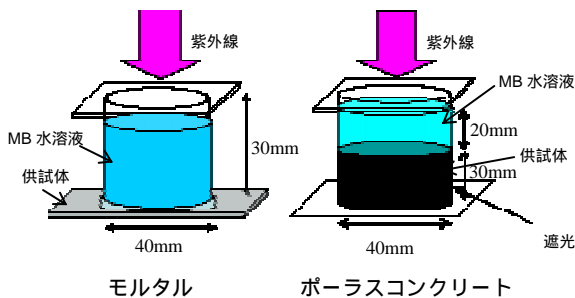


図 - 1 MB 酸化試験用供試体

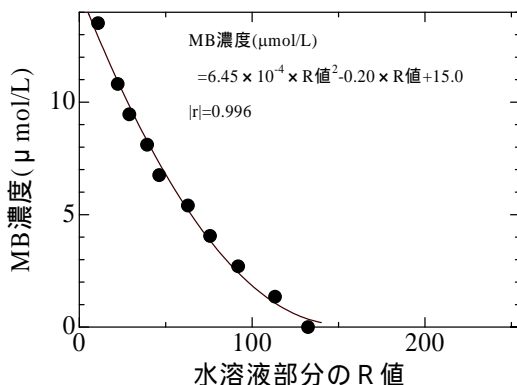


図 - 2 MB 水溶液部分の R 値と MB 濃度の関係

$$\text{分解活性指数} = -\frac{dMB}{dt} \quad (1)$$

分解活性指数は時間あたりの MB 濃度変化であり、光触媒の有機物分解性能の尺度となる値で、高くなるほど湿式分解性能が優れていると評価される。また、セメント系材料は多孔質材料であるため MB がモルタル表面の微細空隙に吸着されることが考えられる。そこで、紫外線照射を行った明条件と同様に、紫外線非照射の暗条件で同様の試験も行い、吸着による影響を取り除いている。

酸化チタン混和ポーラスコンクリートのメチレンブルー酸化試験は、図 - 1 に示すとおり、40×30mm の供試体を PET 製の試験セル (40×55mm) に入れ、メチレンブルー (MB) 水溶液 (10 μmol/L, 35ml) を注入し PET 製のふた (50×50×0.5mm) をしたものに紫外線 (1mW/cm<sup>2</sup>) を照射した。評価方法等はモルタルと同様である。なお供試体の製造では 50Hz の振動台により上面を鋼板で押さえながら 3 秒間振動をかけて成型している。また供試体側面での反応を防ぐため、試験セルの供試体高さまで遮光して試験を行っている。

モルタルおよびポーラスコンクリートともに材齢 14 日から試験を開始している。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 酸化チタン混和モルタルの力学的性質

圧縮強度と酸化チタン混和率の関係を図 - 3 に示す。酸化チタン混和率 10% までは圧縮強度が増加し、15% 以上混和することにより減少に転じている。これは酸化チタン混和によるマイクロファイバー効果等による強度改善と、単位セメント量減少による強度低下等のつり合いが影響したものと考えられる。また、酸化チタンとセメントの間に化学的な結合が生じていることも考えられ、詳細な検討が必要である。一方、弾性係数については図 - 4 に示すとおり、酸化チタン混和率の増加にともない、減少する傾向を示した。

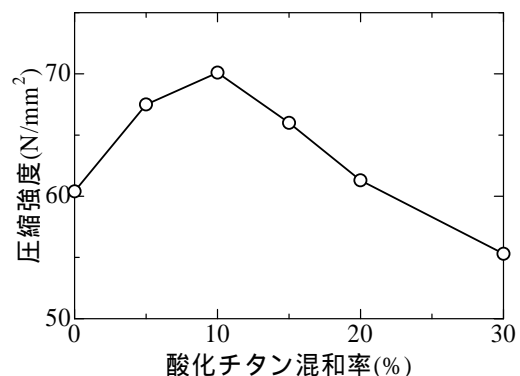


図 - 3 モルタルの圧縮強度と酸化チタン混和率の関係

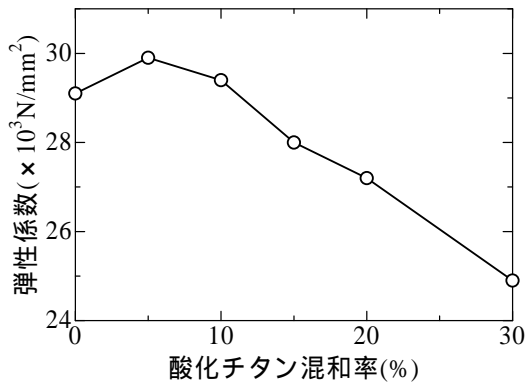


図 - 4 モルタルの弾性係数と酸化チタン混和率の関係

### 3.2 酸化チタン混和ポーラスコンクリートの物理的性質

酸化チタン混和ポーラスコンクリートの物理的性質には酸化チタン粉末および減水剤 (SP) 添加率が影響することが考えられ、ここでは表 - 2 に示した酸化チタン粉末混和率 (0, 10, 20 および 30%) に加えて 5% および 15% の混和率についても検討を行った。また SP 添加率は表 - 2 に示したものと別に、各酸化チタン混和率に対して 3 水準の SP 添加率を設定し、検討を行った。

空隙率、圧縮強度と結合材量に対する減水剤 (SP) 添加率の関係を図 - 5 および図 - 6 に示す。全体としては SP 添加率の増加により空隙率は増加し圧縮強度は低下するが、各酸化チタン混和率に着目すると、SP 添加率が増加すると空隙率は減少し、圧縮強度は増加している。

一方、空隙率と酸化チタン混和率の関係を図 - 7 に、圧縮強度と酸化チタン混和率の関係を図 - 8 に示す。酸化チタン混和率が増加すると、空隙率は増加し、圧縮強度は減少する傾向を示した。これには酸化チタン混和率および SP 添加率が酸化チタン混和ペーストの流動性、粘性に影響していることが考えられる。

空隙率と圧縮強度の関係は、図 - 9 に示すように空隙率が圧縮強度に対して支配的であり、これは酸化チタン混和率による結合材の粘性の変化が空隙構造の変化に影響を与えたことによるものと考えられる。

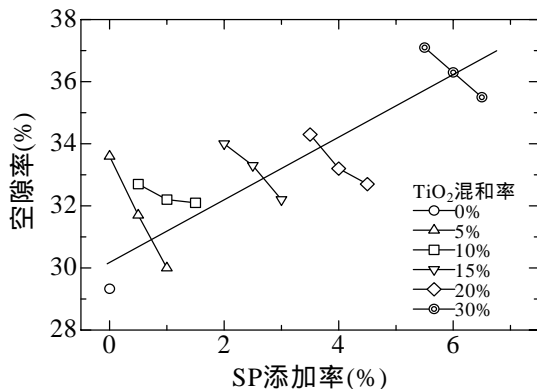


図 - 5 ポーラスコンクリートの空隙率と各酸化チタン混和率での SP 添加率の関係

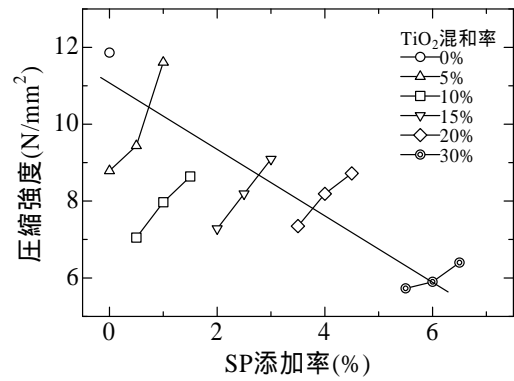


図 - 6 ポーラスコンクリートの圧縮強度と各酸化チタン混和率での SP 添加率の関係

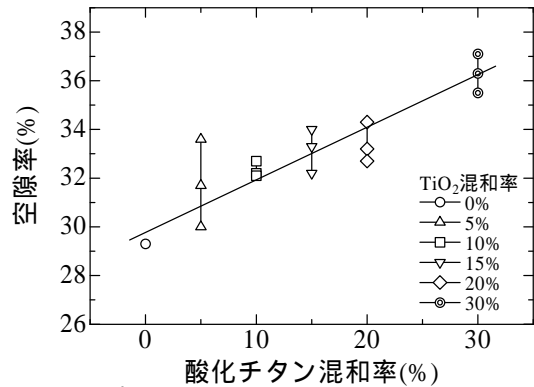


図 - 7 ポーラスコンクリートの空隙率と酸化チタン混和率の関係

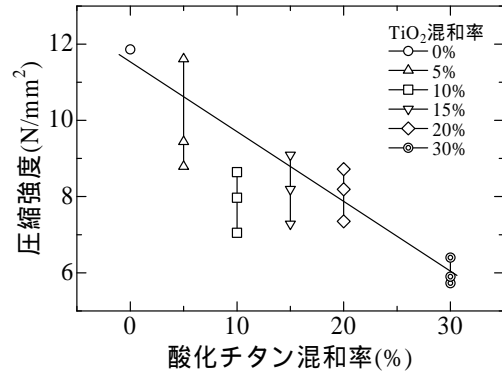


図 - 8 ポーラスコンクリートの圧縮強度と酸化チタン混和率の関係

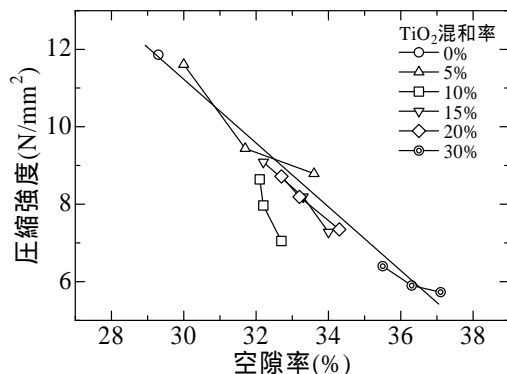


図 - 9 ポーラスコンクリートの圧縮強度と空隙率

### 3.3 メチレンブルー酸化試験による湿式分解性能の評価

#### (1) 酸化チタン混和モルタルの MB 濃度の変化

紫外線照射を行った明条件における、酸化チタン混和モルタルを供試体に用いた場合の、MB 濃度と経過時間の関係を図 - 10 に示す。酸化チタン混和モルタル全供試体において、時間の経過とともに MB 濃度がほぼ直線的に減少している。一方、紫外線照射を行わない暗条件での MB 濃度と経過時間の関係を図 - 11 に示す。紫外線照射がない場合においても、MB 濃度は若干減少傾向にあり、結合材中の細孔によって MB が吸着されたものと推察される。

測定終了時(11 時間経過時)までの単位時間あたりの MB 濃度変化速度を、明条件および暗条件ともに図 - 12 に示す。明条件においては酸化チタン混和率 10%までは MB 濃度変化速度は増加するものの、酸化チタン混和率を増加すると 10%をピークとして低下する傾向を示した。一方暗条件では酸化チタン混和率 15%で若干の低下を示したが、ほぼ一定の値となっている。明条件においては、CM-P の濃度変化速度が酸化チタン無混和であるが、 $2.5\text{nmol/L/min}$  を示していることからモルタルの微細空隙中に MB が吸着されていると考えられ、暗条件でも酸化チタン無混和の CM-P は  $2.0\text{nmol/L/min}$  を示しており、MB を吸着した影響が明らかとなっている。

明条件における濃度変化速度と暗条件における吸着速度の差より求めた、分解活性指数と酸化チタン混和率の関係を図 - 13 に示す。酸化チタン無混和の場合の分解活性指数は  $0.24\text{nmol/L/min}$  を示し、酸化チタン混和率が 10%の場合に  $4.3\text{nmol/L/min}$  と最大値を示し、30%の場合には  $1.4\text{nmol/L/min}$  と低下する傾向を示した。

以上の結果から、高強度セメントモルタルに酸化チタン粉末を混和した場合、湿式分解性能を有し、酸化チタン混和率と湿式分解性能の関係では、混和率 10%程度でピークを示し、適切な酸化チタン粉末混和率が存在することが明らかとなった。またこの現象には、酸化チタンによる有機物分解性能に加えて、セメント系硬化体の細孔による MB 吸着も影響していることが明らかとなり、今後詳細な検討が必要であることが明らかとなった。

#### (2) 酸化チタン混和ポーラスコンクリートの MB 濃度変化

酸化チタン混和ポーラスコンクリートについて、紫外線を照射した明条件および暗条件における MB 濃度と経過時間の関係を図 - 14 および図 - 15 に示す。

明条件では、酸化チタンを混和したものについては時間経過とともに MB 濃度がほぼ直線的に減少しているが、酸化チタン無混和の場合では濃度が時間とともに増加している。JIS R 1703-2<sup>5)</sup>では供試体の前処理として、試験前に供試体を所定の濃度の MB 水溶液中に 24 時間以

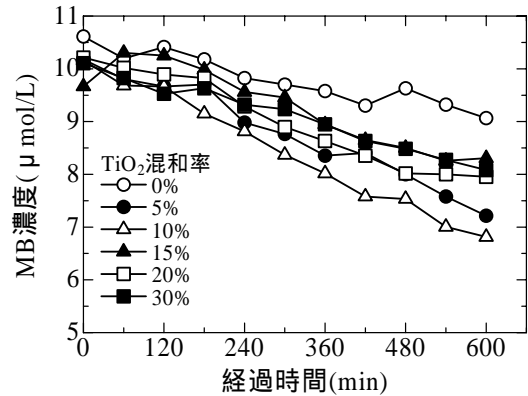


図 - 10 明条件におけるモルタルの MB 濃度と経過時間

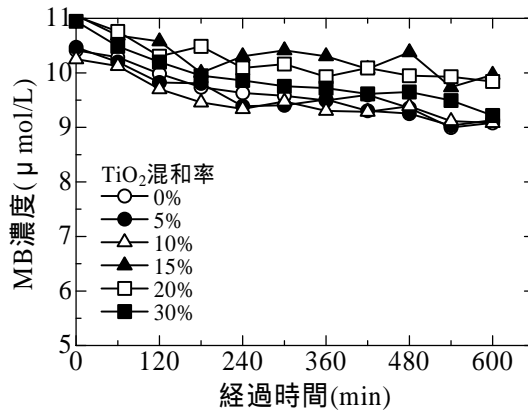


図 - 11 暗条件におけるモルタルの MB 濃度と経過時間

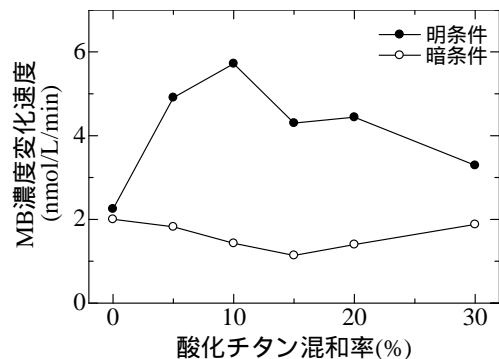


図 - 12 モルタルの MB 濃度変化速度と酸化チタン混和率の関係

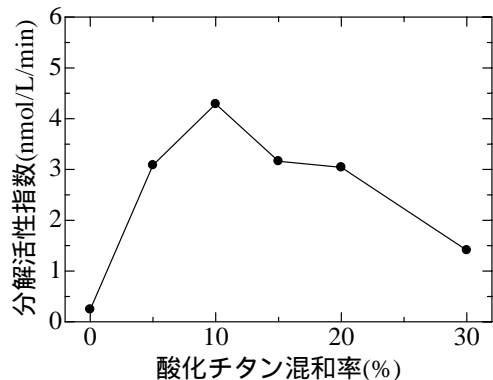


図 - 13 酸化チタン混和モルタルの分解活性指数と酸化チタン混和率の関係

上浸漬することとなっており、本研究でもモルタルおよびポーラスコンクリートで同様に実施している。モルタルの場合には図 - 11 に示したように、試験前に前処理として吸着させた MB の溶出は特に認められない。しかしポーラスコンクリートの場合には、前処理で吸着させた MB が試験時に若干溶出したのではないかと考えられ、暗条件についても同様に酸化チタン無混和の場合には、MB 濃度は時間とともに増加している。また、酸化チタン混和ポーラスコンクリートの MB 濃度の明条件と暗条件での差異は、酸化チタン混和モルタルの場合に比較して大きく、これにはポーラスコンクリートの連続した大きな空隙により MB が接触する表面積が増加したことが影響したものと考えられる。

酸化チタン混和ポーラスコンクリートの明条件および暗条件での測定終了時までの MB 濃度変化速度を図 - 16 に示す。モルタルの場合と異なり、暗条件での濃度変化速度は酸化チタン混和率の増加に伴って若干増加しており、また明条件の場合では酸化チタン混和率 10% 以降はほぼ一定となることが明らかとなった。この現象にはセメント硬化体の細孔構造による吸着とポーラスコンクリートの空隙による表面積増加による MB 濃度の減少が大きく影響しているものと考えられる。

一方、酸化チタン混和ポーラスコンクリートの分解活性指数と酸化チタン混和率の関係は図 - 17 に示すとおりであり、酸化チタン無混和の場合では分解活性指数はほぼ 0 nmol/L/min となっている。しかし、酸化チタンを混和したものでは、3.9~5.3 nmol/L/min となり、モルタルの場合と同様に、酸化チタン混和率 10% 以降では分解活性指数が若干低下する傾向を示している。図 - 17 中には図 - 13 に示した酸化チタン混和モルタルの分解活性指数をあわせて表示しており、ポーラスコンクリートの分解活性指数の方がモルタルの分解活性指数より若干高い傾向を示したが、モルタルの結果と同様に、湿式分解性能には適切な酸化チタン混和率が存在するものと考えられる。

さらに、以上の結果には、モルタル表面あるいはポーラスコンクリート空隙表面内部における、カルシウム分に溶出なども影響しているものと考えられ、酸化チタン混和セメント系硬化体の細孔構造に関する検討とともに詳細な検討が今後必要であると考えられる。

#### 4. まとめ

本研究では、酸化チタン粉末混和セメントモルタルおよび酸化チタン粉末混和ポーラスコンクリートの物理的性質および力学的性質、そして水質浄化性能に関する基礎的検討として、メチレンブルー酸化試験を用いた湿式分解性能に関する検討を行った。本研究で得られた結

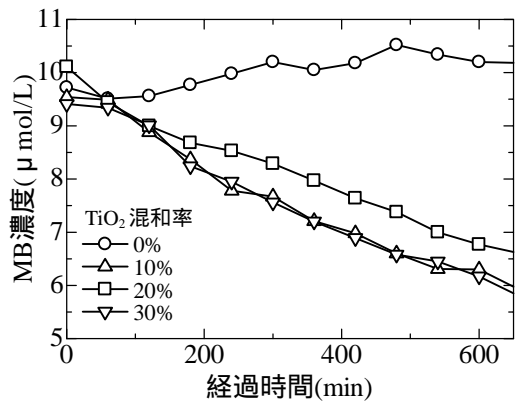


図 - 14 明条件における酸化チタン混和ポーラスコンクリートの MB 濃度と経過時間の関係

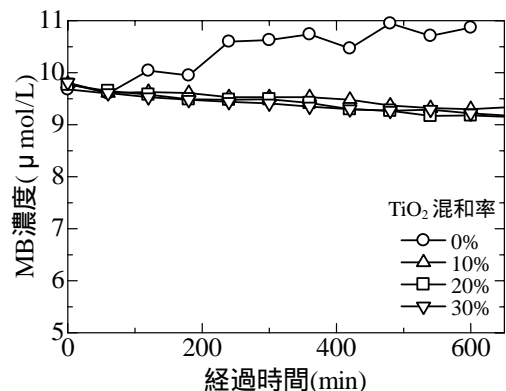


図 - 15 暗条件における酸化チタン混和ポーラスコンクリートの MB 濃度と経過時間の関係

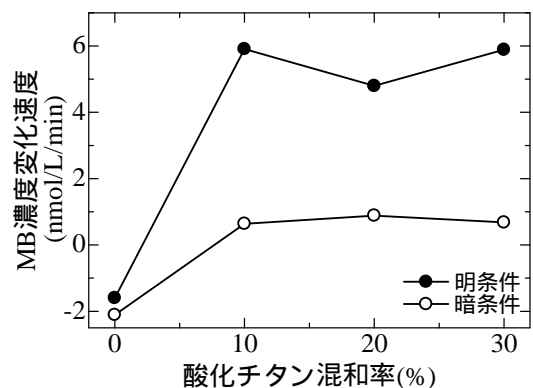


図 - 16 ポーラスコンクリートの MB 濃度変化速度と酸化チタン混和率の関係

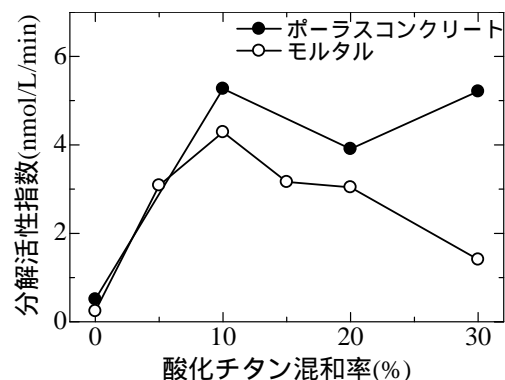


図 - 17 分解活性係数と酸化チタン混和率の関係

果をまとめると以下のとおりとなる。

- (1) 酸化チタン混和セメントモルタルの圧縮強度および弾性係数は、本研究の範囲では酸化チタン粉末混和率 10% 程度までは増加するものの、15% 以上ではほぼ直線的に低下することが明らかとなった。
- (2) 酸化チタン混和ポーラスコンクリートの空隙率と圧縮強度の関係はほぼ直線関係にあるが、酸化チタン混和にともなう結合材の粘性の増加などによる影響により空隙構造が変化し、圧縮強度には結合材の強度と空隙構造の変化の両者が影響を与えたものと考えられる。
- (3) 酸化チタン混和セメントモルタルは湿式分解性能を有し、酸化チタン混和率 10% 程度でピークを示すことが明らかとなった。この現象にはセメント系硬化体の細孔による MB 吸着の影響があるものと考えられ、今後詳細な検討が必要であると考えられる。
- (4) 酸化チタン混和ポーラスコンクリートの湿式分解性能は、酸化チタン混和セメントモルタルの湿式分解性能より若干高い傾向を示すことが明らかとなった。これにはポーラスコンクリートの連続した大きな空隙により MB が接触する表面積が増加したことが影響したものと考えられる。

以上のように、酸化チタン混和セメントモルタルおよび酸化チタン混和ポーラスコンクリートは湿式分解性能を有することが明らかとなったが、性能を発揮するためには適切な酸化チタン混和率が存在することが考えられ、これにはセメント硬化体の細孔構造、そしてカルシウムの溶出による影響も考えられ、今後検討を継続する必要があるものと考えられる。

#### 参考文献

- 1) 玉井元治, 計良善也, 橋本圭司: NO<sub>x</sub> 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
- 2) 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<sub>x</sub> を除去, セメント・コンクリート, No.622, pp.32-37, 1998
- 3) 村田義彦: 光触媒コンクリートによる大気浄化, コンクリート工学, Vol.45, No.5, pp.131-135, 2007
- 4) 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<sub>x</sub> 浄化性能, 材料, vol.55, No.10, pp.923 ~ 928, 2006.10.
- 5) 日本工業規格: 「ファインセラミックス-光触媒材料のセルフクリーニング性能試験方法-第 2 部: 湿式分解性能」 JIS R 1703-2, 2007