

# セラミック上へのPTFEバインダーを用いた ショットコーティング法による光触媒付与

濱口裕昭<sup>\*1</sup>、竹内繁樹<sup>\*1</sup>、福永均<sup>\*1</sup>

## Photocatalyst Giving on Ceramic by Shot Coating Method with PTFE Binder

Hiroaki HAMAGUCHI<sup>\*1</sup>, Shigeki TAKEUCHI<sup>\*1</sup> and Hitoshi FUKUNAGA<sup>\*1</sup>

Tokoname Ceramic Research Center, AITEC<sup>\*1</sup>

ショットコーティング法により無釉タイル表面へほぼ透明な、下地のタイルの意匠性を損ねない PTFE の被膜を作製することができた。また PTFE 粒子に光触媒酸化チタンを添加してショットコーティングすることにより窒素酸化物、アセトアルデヒドといった汚染物質を分解、除去する能力を持った被膜を作製した。この被膜の汚染物質除去性能は一般に市販されている sol-gel 法により作られた被膜よりも高い光触媒活性を示した。

### 1. はじめに

近年外国からの輸入タイルの増加により、コスト面で劣る国産タイルの状況は苦しいものとなっている。その現状の打開策のひとつとして、タイルへ機能性を付加することにより輸入タイルとの差別化を図る方法がある。そこで本研究では付加価値のひとつとしてショットコーティング技術を用い内装材への光触媒機能付与を試みた。ショットコーティング法とは、ショットピーニング<sup>1)</sup>の手法を応用した金属皮膜の形成法であるが、今回の研究では、従来用いてきた錫、亜鉛といった金属系ショット材によるショットコーティング<sup>2) 3)</sup>ではなくフッ素樹脂を用いることとした。フッ素樹脂を用いることにより鼠色の金属色以外の被膜をつくり適用用途の拡大を目的とした。

### 2. 実験方法

#### 2.1 ショット材及び基板の選定

ショット材のバインダーの役割を果たす粒子としてフッ素樹脂の中で最も耐薬品性に優れるポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を選んだ。PTFE として粒径の違う 2 種類の粒子について無釉の内装用タイル、アルミナ板、ガラス板へそれぞれショットしその製膜性を比較した。

#### 2.2 光触媒機能付与タイルの作製

PTFE に対して酸化チタン (石原産業製 ST-01) の重量を 0%、10%、20%、40%、50% の割合で調合しボ

ールミルで乾式にて 24 時間混合してショット材とし、それを無釉タイル表面にショットコーティングすることにより光触媒機能付与したタイルを作製した。ショットコーティングの概要を図 1 に示す。

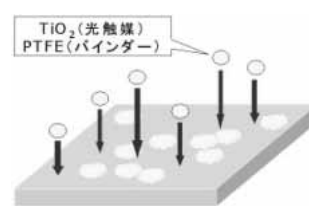


図 1 ショットコーティングイメージ

#### 2.3 光触媒機能付与タイルの表面観察

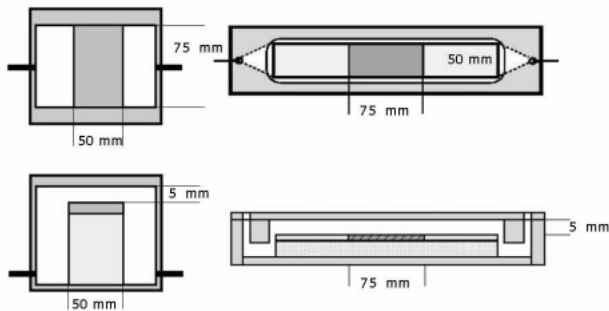
無釉タイル及び無釉タイル上に形成した膜の表面の状態を SEM(日立 S-2400)にて観察した。EDX(HORIBA EMAX 2770)により Ti のマッピングを行いタイル表面に Ti が付与されていることを確認した。

#### 2.4 窒素酸化物及びアルデヒド除去性能試験

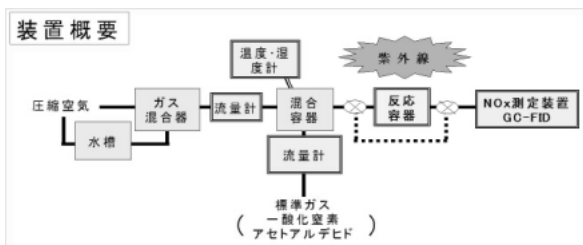
作製した試験片の窒素酸化物及びアルデヒドの除去性能を流通法にて測定した。試験片サイズは 75mm × 50mm とし、試験片と試験容器上部との間の空気層の厚さを 5mm とした。使用した反応容器を図 2 に示す。模擬汚染空気として湿度 50%、一酸化窒素濃度約 1ppm、アセトアルデヒド濃度約 5ppm のガスを流速 0.5 l/min で流した。光源としてブラックライトを用い、紫外線強度を光度計(MINOLTA UV RADIOMETER UM-10)を用いて 1 mW/cm<sup>2</sup> とした。検出器はそれぞれ化学発光式 NO<sub>x</sub>計(Thermo Electron Model 42C)、GC-FID(島

\* 1 常滑窯業技術センター 開発技術室

津製作所 GC-17A) を用いて一酸化窒素濃度と二酸化窒素濃度、アセトアルデヒド濃度を測定した。装置概要を **図3** に示す。



**図2** 左:窒素酸化物除去性能試験反応容器  
右:アセトアルデヒド除去性能試験反応容器



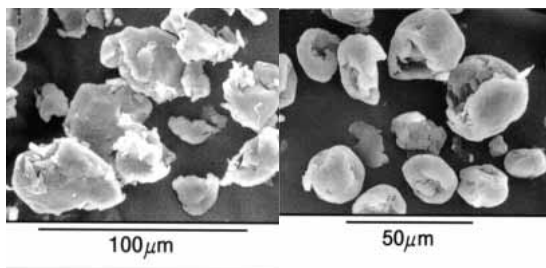
**図3** 汚染空気除去試験装置概要

また比較のために sol-gel 法でガラス上に酸化チタンを製膜した市販品の測定も行った。

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 ショット材及び基板の選定

今回用いた 2 種の PTFE (喜多村製 KTL-300M、KT-20N) の粒子形状の SEM イメージを **図4** に示す。粒子径は KTL-300M が 50 $\mu$ m、KT-20N が 20 $\mu$ m 程度である。PTFE 粒子を各基板に噴射圧 0.5 MPa でショットした。その製膜状況の良し悪しを表 **1** に示す。その結果粒子径の小さな KT-20N と無釉タイルの組み合わせでもっとも製膜性がよくコーティングされた。



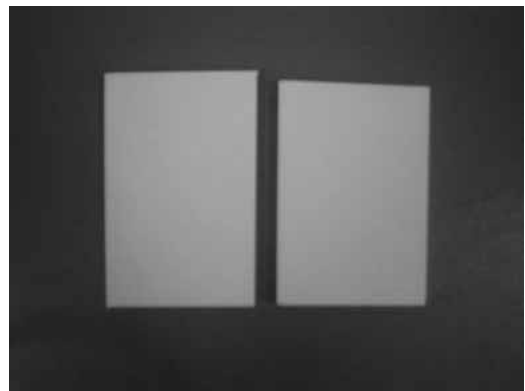
**図4** PTFE 粒子 左:KTL-300M 右:KL-20N

**表1** PTFE 粒子ショットコーティングの製膜性

|          | 無釉タイル | アルミナ基板 | ガラス基板 |
|----------|-------|--------|-------|
| KTL-300M |       | ×      | ×     |
| KT-20N   |       |        | ×     |

#### 3.2 光触媒機能付与タイルの作製

3.1 で製膜性の良かった粒子径の小さい PTFE と無釉タイルの組み合わせで試験片の作製を行った。酸化チタン 50% のものはショット材表面に硬い酸化チタンの割合が多くなりすぎ、試験片を削ってしまい製膜しなかった。以下酸化チタン 0%~40% の試験片について試験を行った。作製したタイルを **図5** に示す。

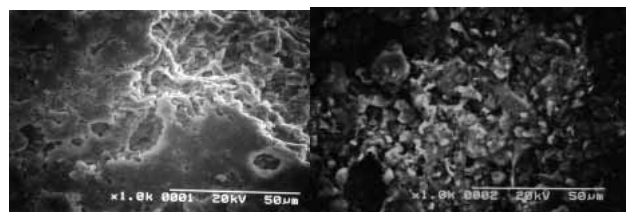


**図5** PTFE-TiO<sub>2</sub> ショットコーティングタイル  
左:コーティング後 右:コーティング前

コーティング前後で目視による試験片の変化はほとんどなく、意匠性の高いタイルを用いた場合でもコーティングによってそれを損なうことはないと考えられる。タイル表面に水を垂らすとコーティングを施したタイルは PTFE の撥水性により水を弾いている様子が見られた。この被膜の密着強度をセロテープの引き剥がし試験により調べた結果、膜の剥がれは起きなかった。

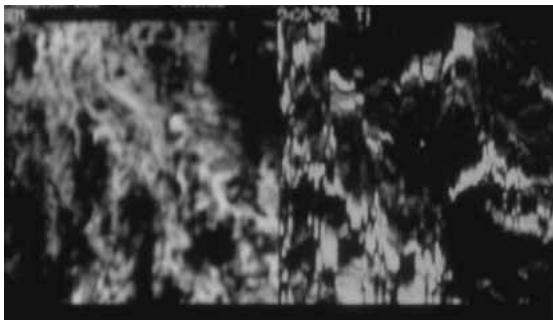
#### 3.3 光触媒機能付与タイルの表面観察

SEM にて表面を観察したところ、PTFE 膜は多孔質な粒子膜であることがわかった (**図6**)。ショットコート前のタイルは表面に 50~100 $\mu$ m 程度の凹凸があり、その凹凸に PTFE 粒子がアンカー効果で付着していると考えられる。



**図6** 無釉タイル表面 左:コーティング前  
右:コーティング後

次に EDX による Ti マッピング像を **図 7** に示す。Ti は基板上の凹部に多く付着していることがわかる。この結果は PTFE 粒子が凹部にアンカー効果により付着していることを示唆している。3.1 で KTL-300M が基板に付着しにくかったのは粒径が大きく凹部に引っかかり難い為だと考えられる。またアンカー効果による付着と考えると表面の凹凸の大きい無釉タイルが一番製膜性がよく、逆に凹凸のほとんどないガラスで一番悪いという結果とよく一致する。



**図 7** PTFE-20%TiO<sub>2</sub> 左:SEM 右:Ti マッピング

### 3.4 窒素酸化物及びアルデヒド除去性能試験

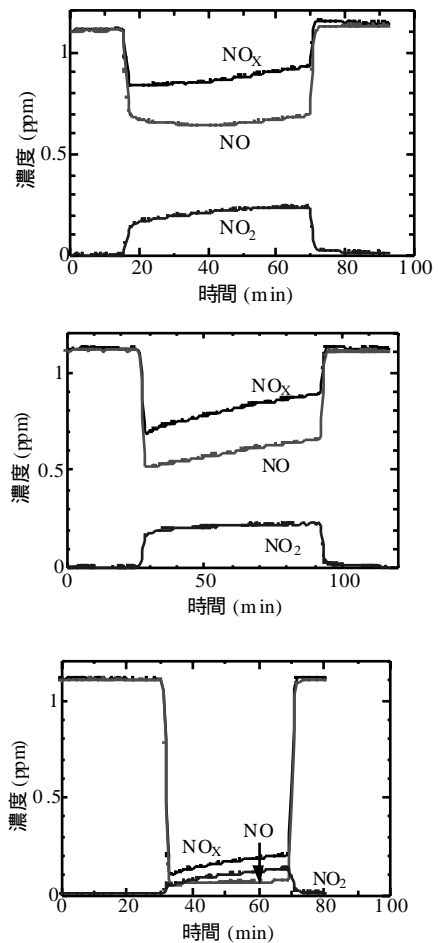
#### 3.4.1 窒素酸化物除去性能試験

窒素酸化物除去性能試験の結果を **図 8** に示す。酸化チタン担持量が 10% 20% 40% いずれの場合も時間が経過すると窒素酸化物除去性能が落ちている。これは発生した硝酸イオンによって酸化チタン表面が覆われ光触媒反応が阻害された為であると考えられる。試験後の試料を水洗し乾燥後に再測定をした結果、触媒性能が回復することを確認した。これは表面に付着していた硝酸イオンが取り除かれる事により触媒性能が回復した為である。

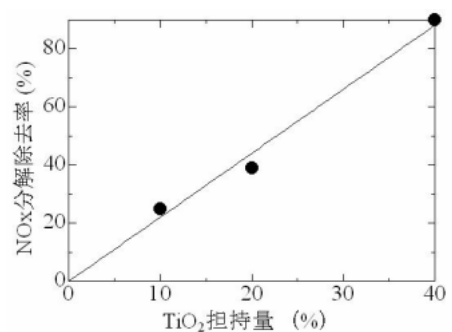
次に酸化チタン担持量の変化による窒素酸化物分解率の初期性能の変化を **図 9** に示す。酸化チタン粒子は PTFE の粒子の表面に付いているので酸化チタン担持量と酸化チタン表面積は比例していると考えられる。担持量 40% までの間では担持量と窒素酸化物分解除去率は比例関係にあることから、この反応では酸化チタンと窒素酸化物ガスとの接触が律速段階であると考えられる。

#### 3.4.2 アセトアルデヒド除去性能試験

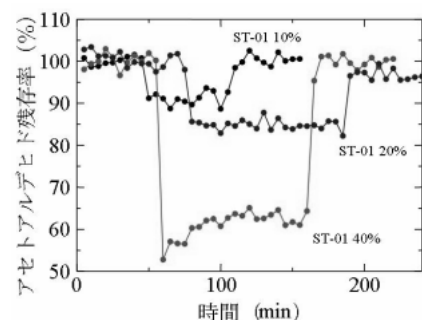
アセトアルデヒドの除去性能試験の結果を **図 10** に示す。アセトアルデヒドでは窒素酸化物除去のときの様に時間が経過するにつれて性能が落ちるような挙動はほとんど見られなかった。これはアセトアルデヒドが水と二酸化炭素に完全に分解され表面から脱離し触媒を汚染していない為だと考えられる。



**図 8** 窒素酸化物除去性能試験 上:TiO<sub>2</sub> 10% 中:TiO<sub>2</sub> 20% 下:TiO<sub>2</sub> 40%



**図 9** TiO<sub>2</sub> 担持量と初 NO<sub>x</sub> 除去率の関係



**図 10** アセトアルデヒドの光触媒分解試験

酸化チタン担持量の変化によるアセトアルデヒド分解率の変化を図 1 1 に示す。アセトアルデヒド分解試験の場合も窒素酸化物分解試験の場合と同じように酸化チタン担持量 40 % まででは分解率は担持量に比例した。

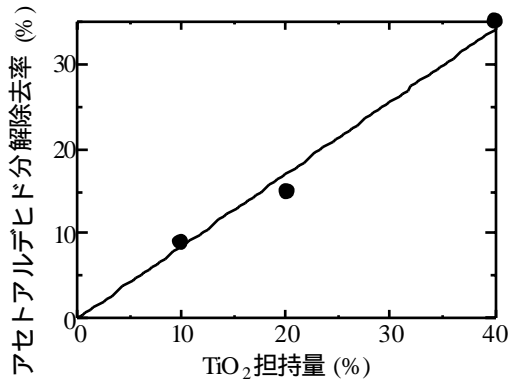


図 1 1 TiO<sub>2</sub>担持量とアセトアルデヒド除去率の関係

### 3.4.3 市販品光触媒ガラス板サンプルとの比較

Sol-gel 法にてガラス上にディッピングされた市販の光触媒機能を持ったガラス板の窒素酸化物、アセトアルデヒドの分解性能を測定した結果を図 1 2、図 1 3 に示す。

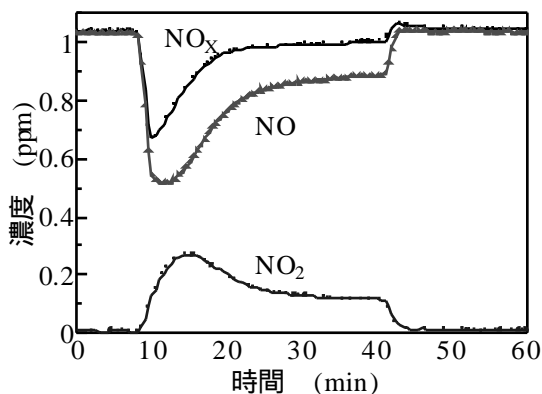


図 1 2 市販品サンプルのNO<sub>x</sub>類分解除去試験

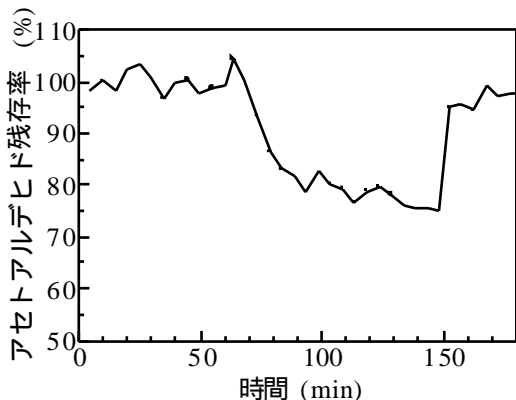


図 1 3 市販品サンプルのアセトアルデヒド分解除去試験

市販品サンプルの窒素酸化物分解試験結果は今回我々が作った光触媒タイルに比べて時間経過による触媒能の低下が著しく初期活性は分解率が約 50 % と高いが照射後 20 分後には除去率が約 20 % となった。これは無釉タイルは多孔質であり、硝酸イオンが基板中にある程度拡散するのに対し、ガラスでは硝酸イオンの拡散が表面でしか起こらない為に触媒性能の劣化がより顕著となったと考えられる。アセトアルデヒド分解試験の結果は約 25 % であった。今回ショットコーティング法により作製した光触媒タイルが市販品に比べて十分な性能を有している事がわかった。

## 4 . 結び

ショットコーティング法でバインダー成分として従来行われていた金属錫、亜鉛に代わり PTFE 粒子を用いることにより、無釉タイル表面へほぼ透明な、下地のタイルの意匠性を損ねない被膜を作製することができた。また PTFE 粒子に光触媒酸化チタンを担持してショットコーティングすることにより窒素酸化物、アセトアルデヒドといった汚染物質を分解、除去する能力を持った被膜を作製した。酸化チタン 40%担持 PTFE 粒子をショット材として作製した被膜の汚染物質除去能は一般に市販されている sol-gel 法により作られた被膜よりも高い光触媒活性を示した。

## 文献

- 1) 片岡, 黒澤, 来川: 愛知県産業技術研究所研究報告, 1, 5(2002)
- 2) 深澤ほか: 愛知県産業技術研究所研究報告, 2, 68(2003)
- 3) 深澤ほか: 愛知県産業技術研究所研究報告, 3, 64(2004)