

環境浄化セラミックスの機械的強度向上

深澤 正芳 深谷 英世 久野 徹

Improvement of Mechanical Strength of Ceramics for Removing Pollutants from Environments
by

Masayoshi FUKAZAWA, Hideyo FUKAYA and Toru KUNO

ゼオライト/セピオライト多孔性基材に光触媒表面層を複合化させたタイルを内装建材に応用するため、無機融剤を添加することにより強度向上を図ると共に、有害ガス吸着性能、光触媒性能をできる限り損なわない焼成条件を検討した。基材にホウ酸を添加した場合には、外割20%以上の添加量で曲げ強さの向上が見られたものの、焼成温度による収縮率の変化が大きく、焼成時の取り扱いが難しい。釉薬用フリットの場合にはホウ酸の場合に比べて多量の添加が必要であるが、焼成温度600~700℃での収縮率の変化は比較的小さく、焼成時の取扱いはより容易である。フリット添加基材の焼成体では、有害ガス吸着性能が2割下がる程度で、良好な吸着性能は維持される。ゼオライト/セピオライト/フリット/チタニア光触媒表面層の600℃焼成体は、ブラックライト光源で未焼成体の8割程度の窒素酸化物除去性能を示すが、白色蛍光灯では3割以下になる。700℃焼成体ではさらに性能が低下するため、焼成温度は600℃が望ましい。

1. まえがき

前年度開発した光触媒機能性タイル¹⁾はゼオライト/セピオライト多孔性基材に酸化チタン光触媒を含む表面層からなり、優れた有害ガス吸着性能及び光触媒分解性能を有するが、内装用タイルとして実用化するためには機械的強度の向上が必要と考えられる。本研究では比較的低温度で軟化する無機融剤を基材に添加することにより強度向上を図ると共に、有害ガス吸着性能、光触媒性能をできる限り損なわない焼成条件を検討した。

2. 実験方法

2.1 基材及び光触媒表面層の調合

2.1.1 使用原料

多孔性基材原料として板谷産ゼオライト(以下SGWとする)と水澤化学工業製セピオライト(以下SPとする)を用いた。

無機融剤としてホウ酸、市販の釉薬用フリット²⁾4種類を用いた。4516フリットは $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ を主成分とする系、PN5401は $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系、6305は $\text{SiO}_2\text{-$

$\text{CaO-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 系、T-20は $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 系である。これらは粒度が粗いため、らいかい機及びポットミルで125 μm ふるい全通となるように乾式粉碎したものをを用いた。

光触媒は石原産業製ST-01酸化チタン粉末を用いた。

2.1.2 基材の調合

SGW/SPの最適な調合割合を検討するため、これらをポットミルで湿式混合し、110℃乾燥後、解砕して粉末にした。ホウ酸を25%外割添加した場合についても同様に行った。

基材の強度向上試験を行うため、融剤を添加した基材を調合した。SGW80部、SP20部の多孔性基材にホウ酸あるいはフリットを外割添加し、らいかい機等で乾式混合した。

2.1.3 光触媒表面層の調合

光触媒性能の評価のため、光触媒表面層を調合した。SGW/SP=80/20の多孔性基材とフリットの混合物6部に対し酸化チタンを1部添加し、らいかい機で1時間乾式混合した。

2.2 試験体の成形

プレス成形により試験体を成形した。50×10mm角及び75mm角の金型を用い、成形圧は20MPaとした。なお、試験

体の厚さは10mm前後とした。

2.3 焼成試験

成形体の焼成は、100°C/hで昇温し、所定の温度で1時間保持後窯内放冷する手順で行った。焼成温度は600～700°Cとした。一部の試験体について焼成前後の寸法から収縮率を求めた。

2.4 曲げ試験

基材の機械的強度は3点曲げ強さで評価した。クロスヘッド速度は1mm/min、スパンは50×10mm角の試験体で30mm、75mm角の試験体で45mmとした。

2.5 X線回折測定

無機融剤を添加した基材についてCu-K α 線による粉末X線回折測定を行い、焼成による多孔性基材への影響を調べた。

2.6 有害ガスの吸着性能評価

内容積6Lのポリカーボネート製反応容器に75mm角の多孔性基材焼成体を入れ、ろ紙上に所定量のアンモニア、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド溶液を滴下した。1時間経過後、検知管により容器内ガス濃度を測定し、吸着性能を評価した。

2.7 比表面積測定

フリット無添加の基材及び4516フリットを用いた光触媒表面層について窒素吸着による比表面積測定を行い、焼成による影響を調べた。

2.8 表面層の光触媒性能評価

ゼオライト/セピオライト/フリット/チタニアからなる光触媒表面層について、75mm角の試験体によるNO x 除去性能試験¹⁾を行った。光源にはブラックライト及び白色蛍光灯(いずれも15W×2本)を用い、光源から試験体表面までの距離は7cmとした。

3. 実験結果及び考察

3.1 ゼオライト/セピオライトの調合比検討

SGW/SP調合物焼成体の曲げ強さを図1に示す。焼成温度を上げることにより曲げ強さは向上した。また、SGWの割合が増えるに従い、曲げ強さが若干向上した。SGWが焼結剤、SPが保形剤の役割をされると考えられるため、SGWを主成分にした方が強度向上のためには望ましい。しかしながらSGW単味では焼成割れが発生する³⁾ので、これを防止するため、少量のSPを添加する必要がある。強度向上の観点からはSGW/SP=80/20の調合が適当と思われる。

ホウ酸を外割25%添加したSGW/SP焼成体の曲げ強さを図2に示す。焼成温度を上げるに従い曲げ強さは向上した。SGW含有率が多くなるに従い強度が増し、SGW/SP=80/20

の場合に最高の値を示したので、このSGW/SP調合比が最適であると判断した。なお、乾式混合でも湿式混合と同等以上の曲げ強さを持つ焼成体が得られたため、以降の考察は乾式混合について進めた。

3.2 無機融剤添加による基材の強度向上

基材にホウ酸を添加した焼成体の曲げ強さを図3に示す。添加量が外割で20%以上になると、曲げ強さの向上が見られた。また、焼成温度を上げるに従い曲げ強さは大きくなった。図4に焼成収縮率の結果を示す。ホウ酸の添加量が増えるに従い収縮率が増加した。また焼成温度を上げると収縮率は大幅に上がった。ホウ酸を添加した場合には焼成温度による収縮率の変化が大きいため、焼成時の取り扱いが難しいと考えられる。

基材に各種フリットを外割で50%添加した焼成体の曲げ強さを図5に示す。フリットの場合にはホウ酸よりは効果が小さい

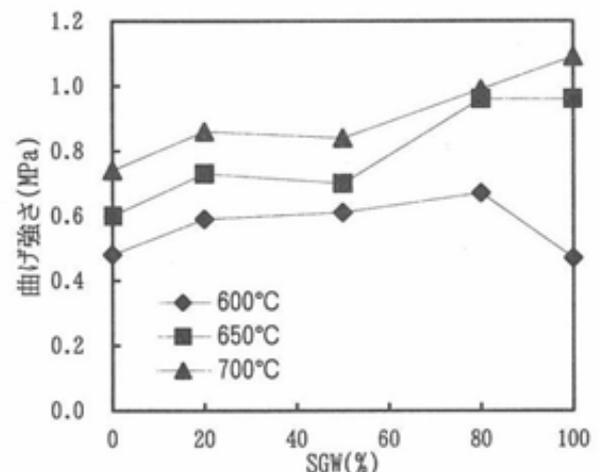


図1 SGW/SP調合物焼成体の曲げ強さ

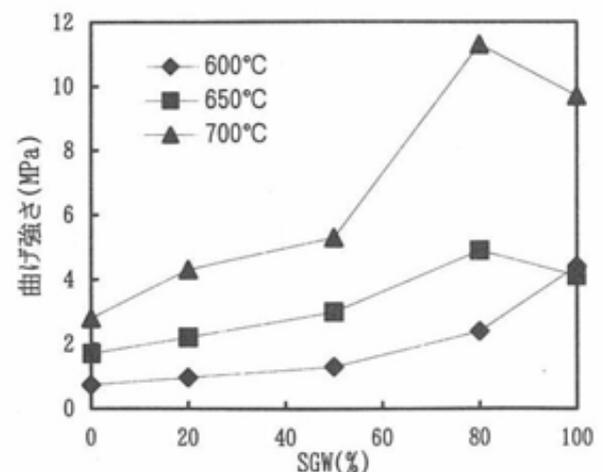


図2 SGW/SP焼成体の曲げ強さ

(ホウ酸外割 25%添加)

が、多量の添加により曲げ強さが向上した。焼成温度を上げるに従い曲げ強さも大きくなった。4516フリットでは600℃焼成で強度向上の効果が現れている。

図6に4516フリットを添加した焼成体の曲げ強さを示す。外割で30%以上添加した場合に曲げ強さの向上が見られた。図7に焼成収縮率の結果を示す。添加量を増やすに従い収縮率は徐々に増大するが、ホウ酸の場合に比べて焼成収縮は比較的小さい。また650℃以下の焼成では、フリットを多量に添加しても焼成温度による収縮率の変化が小さく、焼成時の取り扱いは容易であると考えられる。JIS A 5209では、内装タイルの幅1cm当たりの曲げ破壊荷重の規格値は12N/cm以上であることから、規格を満足するためには、基材の厚さを10mm程度にした場合は2MPa以上の曲げ強さが必要と推定される。4516フリットを外割50%添加した基材を600℃焼成した75mm角、厚さ12mmのタイルは、幅1cm当たりの曲げ破壊荷重値が26N/cmを示し、規格値を上回った。

3.3 無機融剤添加基材の粉末X線回折

図8にホウ酸を外割25%添加した基材のX線回折図を示

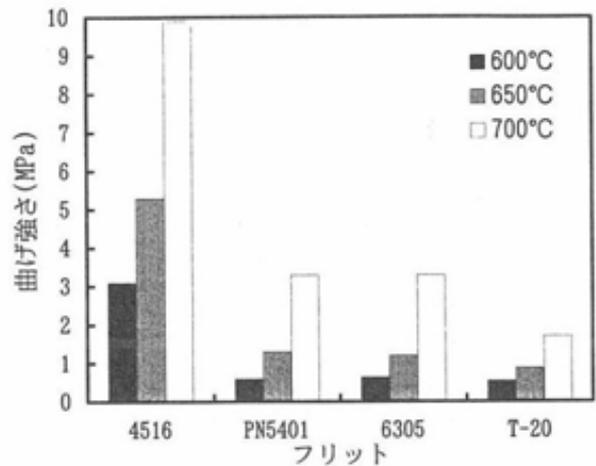


図5 フリット添加物焼成体の曲げ強さ

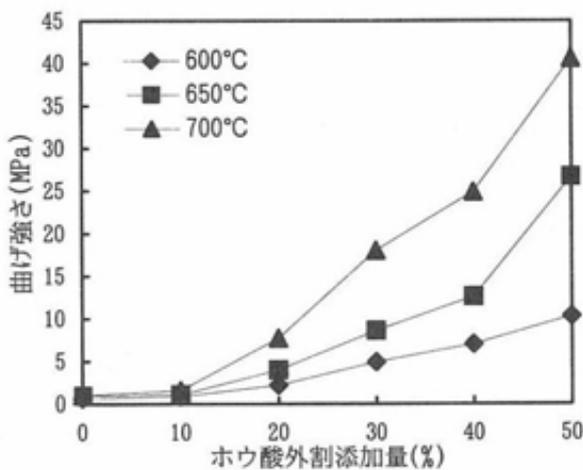


図3 ホウ酸添加物焼成体の曲げ強さ

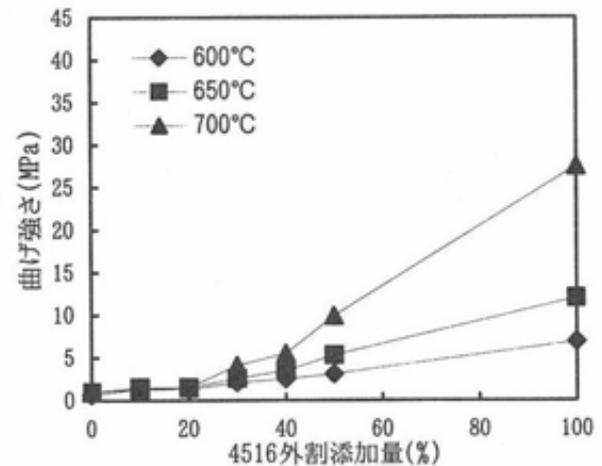


図6 4516添加物焼成体の曲げ強さ

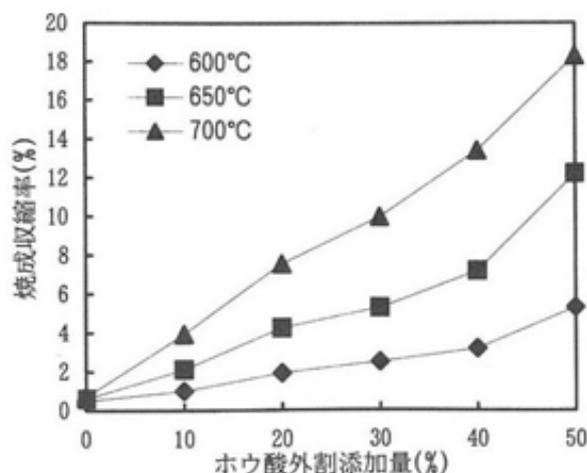


図4 ホウ酸添加物焼成体の焼成収縮率

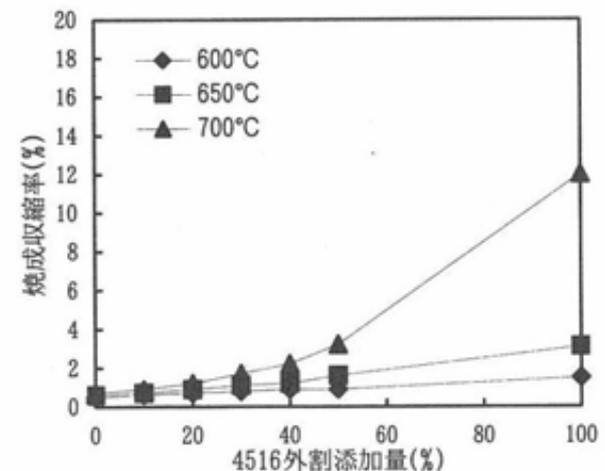


図7 4516添加物焼成体の焼成収縮率

す。600℃の焼成でゼオライト、セピオライトの回折ピークがほとんど消失し、クリストバライトに似たピーク(2θ = 22°、36°)を示す結晶相が出現した。700℃になると更にその傾向が進んだ。ホウ酸は融点が600℃以下であり、熔融状態のホウ酸がゼオライトやセピオライトと反応を起こしたため、これらのピークが消失したと考えられる。

図9に4516フリットを外割50%添加した基材のX線回折図を示す。ホウ酸の場合と違い、600℃焼成ではゼオライトの回折ピークが存在するが、セピオライトのピークはほとんど消失した。若干ではあるがクリストバライトに似たピーク(2θ = 22°、36°)を示す何らかの結晶相が出現している。700℃ではゼオライトのピークが消失した。フリット無添加の場合には700℃で

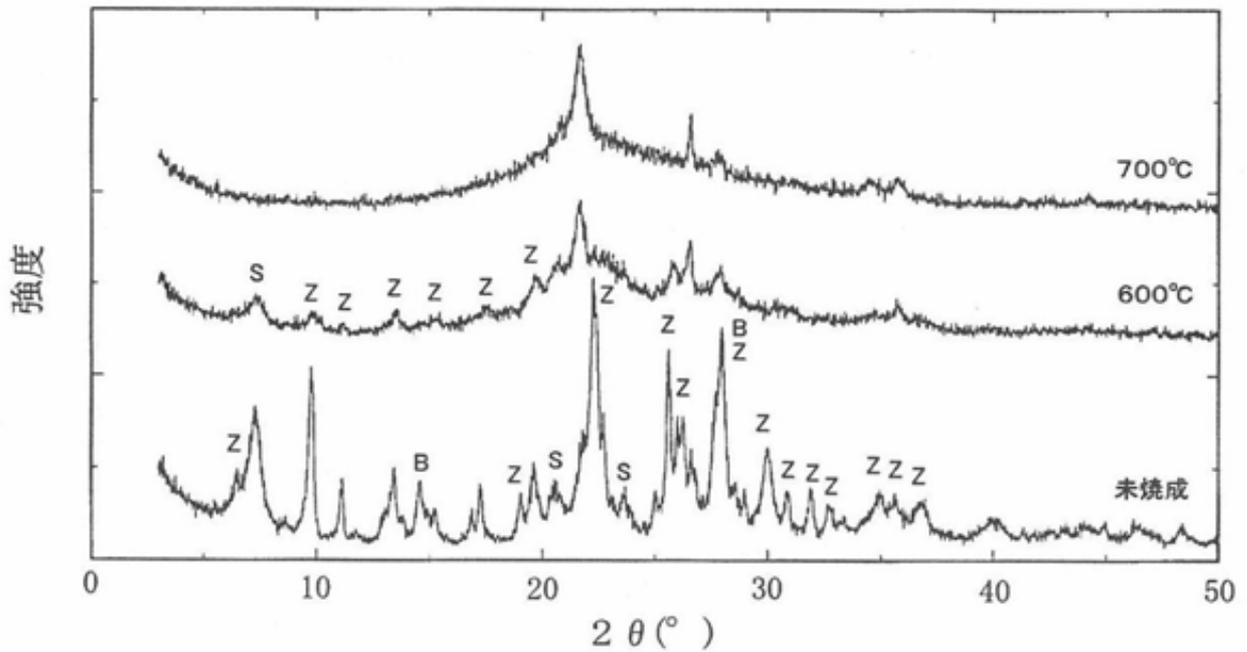


図8 ホウ酸を外割 25%添加した基材のX線回折図 (Z:ゼオライト、S:セピオライト、B:ホウ酸)

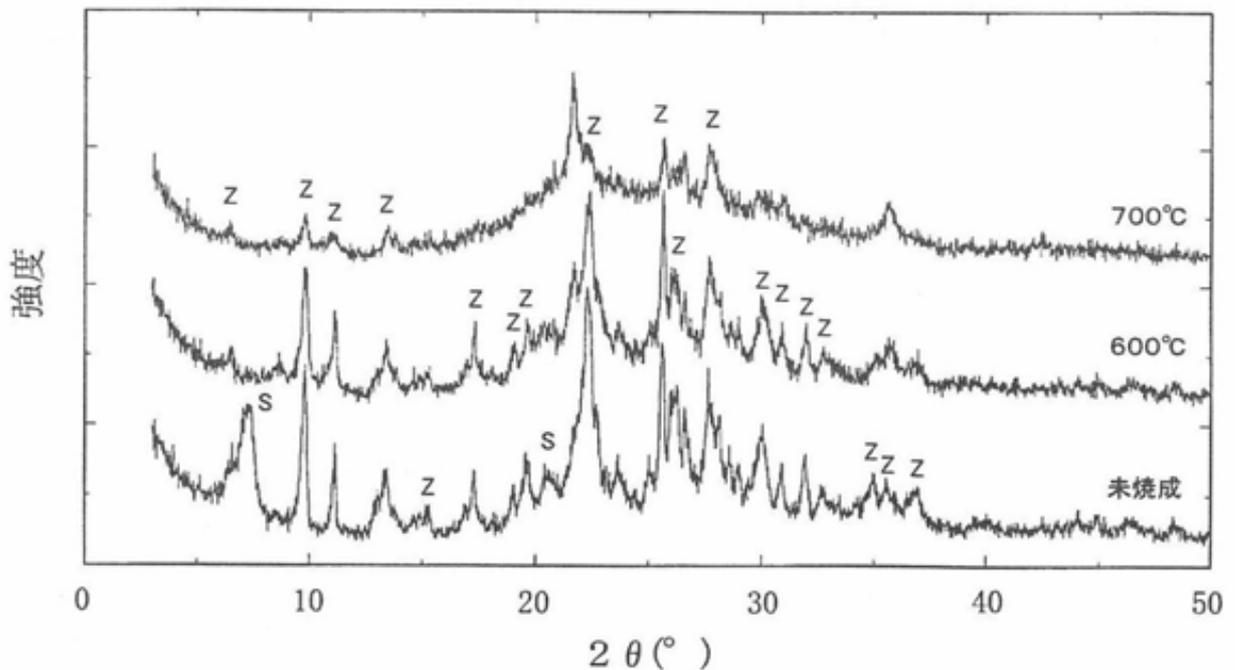


図9 4516フリットを外割 50%添加した基材のX線回折図 (Z:ゼオライト、S:セピオライト)

もゼオライトの構造はほとんど維持されるのを確認しているの
で、フリットとの反応でゼオライトは壊されると考えられる。
4516フリットは軟化温度が600℃以下であるが、ホウ酸とは違
い酸としての挙動は示さないと考えられるため、反応が起き
ず、600℃の焼成ではゼオライトの構造が残されたと考えられ
る。

3.4 有害ガスの吸着性能

表1にフリットを添加した基材の有害ガス吸着試験結果を示
す。アンモニアガスに対してフリット無添加の試験体は吸着
力が強く、残留濃度は検知管の検出限界5ppm以下であっ
た。フリットを添加した試験体の場合にはこれに比較すれば
劣るが、良好な吸着挙動を示した。焼成温度を上げれば吸
着能力が下がる傾向はあるものの、9割以上の除去率を示し
た。

ホルムアルデヒドガスの場合にも、アンモニア程ではないが
良好な除去性能を示した。無添加試験体では9割以上の除
去率を示したのに対し、フリット添加試験体では8割程度だ
った。焼成温度の影響は明確でないが、温度を上げるに従
い若干下がる傾向がある。

アセトアルデヒドガスの場合でもフリット無添加、添加試験
体のいずれも良好な吸着挙動を示した。フリット添加試験
体では焼成温度を上げれば吸着性能は若干下がるが、700℃
焼成体においても、無添加と比較して2割程度の除去率の
低下に留まっている。

以上より、これらのガスについては、フリット添加が吸着挙
動に与える影響は小さく、多孔性基材が本来有する良好な
吸着性能は維持される。

3.5 焼成による比表面積変化

表2にフリット無添加の基材及び光触媒表面層の比表面積
測定結果を示す。SGWが $123\text{m}^2/\text{g}^4$ 、SPが $218\text{m}^2/\text{g}^4$ であるた
め、一部の数値はフリットが $50\text{m}^2/\text{g}$ 、残りが酸化チタンと見
なして推定した。

ゼオライトは500℃の焼成で比表面積が低下する⁴⁾ため、
フリット無添加の基材でも焼成による比表面積の減少は避
けられず、多孔性基材が本来有する表面積の6~7割が失われ

表1 有害ガス吸着性能(4516フリット外割50%添加)

試料名	1時間後の残留濃度(ppm)		
	アンモニア	ホルムアルデヒド	アセトアルデヒド
試料なし	455	50	550
600℃焼成体	15	7	39
650℃焼成体	25	6	50
700℃焼成体	35	9	105
無添加 600℃焼成体	0	4	14

た。

4516フリットを基材に対して外割100%添加した光触媒表面
層Bを700℃焼成した場合、フリット無添加基材に比べて比表
面積の減少率が大きかった。この焼成温度になるとフリットと
基材の反応が進むため、このような結果になったと考えられ
る。フリット外割20%添加の表面層Aでは基材と同程度の減少
率であった。フリットを多量に添加する場合には、比表面積の
確保を考えるとできる限り低温で焼成する必要があり、焼成
温度は600℃程度が望ましい。

3.6 光触媒表面層の窒素酸化物除去性能

表3に光触媒表面層の窒素酸化物除去性能試験結果を示
す。調合Aの未焼成体は、ブラックライト光源では高い窒素
酸化物除去性能があり、また白色蛍光灯光源でも良好であ
った。このことは光触媒本来の性能の高さを示している。しか
し、焼成により光触媒性能は低下し、ブラックライト光源では
未焼成体の8割程度の性能が維持されているのに対し、白色
蛍光灯では3割以下と低下が著しい。4516フリットの添加量
を増やした調合Bではこの傾向が更に顕著になり、700℃焼
成体ではブラックライト光源でも大きな性能低下が見られた。
PN5401フリットは4516に比べて焼結効果が低いものの、調
合C、Dにおいて同様の傾向が見られた。

光触媒表面層についても基材同様機械的強度の向上が必

表2 比表面積

試料名	比表面積(m^2/g)		
	基材	表面層A	表面層B
未焼成体	142*	108*	67.4
600℃焼成体	57.9	50.5	28.3
700℃焼成体	46.0	34.7	7.81

*: 推定値

基材:ゼオライト/セピオライト=80/20

表面層A(基材:4516フリット:TiO₂=5:1:1)

表面層B(基材:4516フリット:TiO₂=3:3:1)

表3 光触媒表面層のNOx除去率 (%)

試料名	A	B	C	D
ブラックライト				
未焼成体	52.5	—	—	—
600℃焼成体	45.0	42.7	49.9	44.9
700℃焼成体	41.2	15.3	39.6	18.8
白色蛍光灯				
未焼成体	38.5	—	—	—
600℃焼成体	13.2	10.9	19.9	13.4
700℃焼成体	12.7	7.79	11.2	0.19

A(基材:4516:TiO₂=5:1:1)

B(基材:4516:TiO₂=3:3:1)

C(基材:PN5401:TiO₂=5:1:1)

D(基材:PN5401:TiO₂=3:3:1)

要である。調合Aではフリットの添加量が少なく機械的強度が出ないため、調合Bのように添加量を増やす必要がある。光触媒機能性タイルを室内環境で使用する場合、白色蛍光灯照射の条件で光触媒活性を示す必要があるため、できる限り性能を落とさないように600℃で焼成することが望ましい。

4. まとめ

- (1) 基材に添加する無機融剤は、ホウ酸の場合には外割20%の添加量で強度向上が見られたが、収縮率変化が大きく焼成時の取り扱いが難しい。
- (2) フリットを添加した多孔性基材の有害ガス吸着性能は無添加のものに比べて2割減少する程度で、良好な吸着性能は維持された。

- (3) ゼオライト/セピオライト/フリット/チタニア光触媒表面層は、焼成温度を上げるに従い窒素酸化物除去性能が減少するため、600℃焼成が適当であった。

文献

- 1) 深谷英世, 深澤正芳, 久野徹, 愛知県常滑窯業技術センター報告, 27, 17~20(2000).
- 2) 常陶ニュース, No.4(1991).
- 3) 深澤正芳, 山崎達夫, 久野徹, 愛知県常滑窯業技術センター報告, 24, 19~24(1997).
- 4) 深谷英世, 山口知宏, 山崎達夫, 伊藤政巳, 愛知県常滑窯業技術センター報告, 21, 1~5(1994).