

空気浄化セラミック建材の開発

深澤正芳^{*1}、深谷英世^{*1}、竹内繁樹^{*1}、大野昌彦^{*2}、田中正洋^{*3}

Development of Ceramic Building Materials for Purifying Air

Masayoshi FUKAZAWA, Hideyo FUKAYA, Shigeki TAKEUCHI, Masahiko ONO
and Masahiro TANAKA

Tokoname Ceramic Research Center, AITEC^{*1} Retired^{*2} Seto Ceramic Research Center, AITEC^{*3}

水熱処理あるいはショットコーティング処理による酸化チタン光触媒の固定化技術を用いて、空気中の有害物質を光触媒機能で処理するセラミック建材を開発した。タイル坯土等と消石灰を混合した多孔性基材練土を押出成形し、酸化チタンを配合した化粧土を付加後水熱処理し、有害ガス吸着性能と光触媒分解性能を持つ固化体を得られた。錫と酸化チタンを複合化したショット材を用いてタイル表面にショットコーティングし、光触媒性能の高い被膜を得られた。マスキングの手法により良好な加飾ができた。

1. はじめに

住空間の快適化に対する社会的ニーズは急速に高まっている。その具現化に向け、タイル等のセラミック建材にも同様の機能が求められる。

酸化チタン光触媒は新規な環境浄化材料として大きな注目を集めている。昨年度は活性を維持した状態で光触媒を固定化する方法を検討し、プレス成形及び水熱処理法により、有害ガス吸着性能及び光触媒分解性能を有する多孔性基材固化体を得た¹⁾。今年度はこの手法を当地区で汎用性が高い押出成形法に応用した。

ショットコーティング法は、ショットピーニングの手法を応用した新規な金属被膜形成法として、当研究所においても金属の表面改質に用いられている²⁾。酸化チタン粉末は光触媒活性を維持するために低温熱処理で固定化する必要があるが、この手法は非加熱処理であり、光触媒の固定化に有利であると考えられる。このため、この手法を光触媒の固定化に応用し、光触媒機能を有するセラミック建材の作製を試みた。

2. 実験方法

2.1 押出成形法による光触媒付き水熱固化タイルの作製

2.1.1 多孔性基材の押出成形

とこなめ焼協同組合製タイル坯土、ベトナム産可塑性粘土、板谷産ゼオライト、特号消石灰を原料に用いて多孔性基材を作製した。タイル坯土とベトナム産粘土をブラネタリーミキサーで混合混練後、ゼオライトと消石灰及び水を加えてさらに混合混練した練土を、一軸式押出成形機により幅 35mm、厚さ 15mm、長さ 135mm の直方体に成形した。押出成形は切れなどの欠点の有無で評価し

た。

2.1.2 多孔性基材の水熱固化

押出成形体は風乾し、110℃で24時間乾燥後オートクレーブにより120℃で1時間水熱処理することで多孔性基材固化体とした。

2.1.3 多孔性基材への光触媒層の付加

多孔性基材の調合に酸化チタン(石原産業製 ST-01)を30%添加した化粧土を調製した。光触媒層の付加は、化粧土を乾粉のままフルイにより振りかける方法と、泥しょうにして刷毛塗りする方法で行なった。基材については、風乾した状態と成形直後の湿潤状態の2通りについて検討した。なお、化粧土の固着状態の評価は、水熱処理後の試験体表面を指で擦ったときに、化粧土が剥離して指に付着するかどうかで行なった。

2.1.4 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多孔性基材及びろ紙を入れ、ろ紙上に5.6%アンモニア水溶液を50μL滴下後密閉した。1時間経過後、検知管により容器内ガス濃度を測定した。

2.1.5 光触媒性能評価

幅75mmのアクリル製反応容器に長さ110mmの試験体を2本並べ、上部をガラス板で蓋をした。流路幅は65mmとし、ガラス板と試験体の間隙は5mmとした。相対湿度50%に調整したNOガス濃度1ppmの模擬汚染空気を0.5L/分で流し、ブラックライトあるいは白色蛍光灯で、360nmの紫外線強度が1mW/cm²あるいは30μW/cm²となるように紫外線を照射し、反応容器出口の窒素酸化物濃度を測定した。

*1 常滑窯業技術センター 開発技術室 *2 退職 *3 瀬戸窯業技術センター 開発技術室

表1 多孔性基材の調合、押出成形能及び固化体の曲げ強さ

試料名	調合(%)					押出成形能	曲げ強さ(MPa)	
	タイル坯土	ベトナム産粘土	ゼオライト	消石灰	水		風乾後水熱処理	強制乾燥後水熱処理
90 - 10	90	0	0	10	33.4	×	-	-
70 - 10	70	0	20	10	-	×	-	-
45 - 10	45	45	0	10	35.2	○	-	1.3~2.5
95 - 5	95	0	0	5	32.8	○	-	2.1~2.6
65 - 5	65	20	10	5	35.3	○	-	2.0~2.2
50 - 5	50	20	25	5	34.9	○	0.5~1.5	1.7~2.3
30 - 5	30	30	35	5	40.0	○	0.2~0.5	1.1~1.9

2.1.6 二丁掛タイルの試作

原料の調合を検討した上で二丁掛形状の多孔性基材を押出成形し、光触媒を付加後、湿度乾燥法³⁾を参考にし水熱固化タイルを試作した。

2.2 ショットコーティング法による光触媒タイルの作製

2.2.1 ショット材の調製

金属錫粉末と酸化チタン(石原産業製 ST-01)を重量比 20:1~5:1で配合し、乾式ボールミル処理により、錫粒子と酸化チタン粒子が複合化したショット材を得た。

2.2.2 ショットコーティング処理

ブラスト装置を用いてショット材を空気圧 0.4MPa で無釉外装タイルに噴射し、ショットコーティングを行なった。

2.2.3 光触媒性能評価

無釉外装タイル片に被膜を付与した試験体について、2.1.5と同様の方法で光触媒性能を評価した。試験体の大きさは75×60mm、反応容器の流路幅は75mmとした。

2.2.4 耐酸試験

無釉外装タイル片に被膜を付与した試験体を pH4 に調製した希硫酸に2ヶ月間浸漬し、浸漬液中の錫濃度を原子吸光度計で測定した。

2.2.5 ショットコーティングタイルの試作

ショットコーティングによる光触媒被膜の加飾例として、マスキングの手法を用いてタイル表面に模様付けを行なった。

3. 実験結果及び考察

3.1 押出成形法による光触媒付き水熱固化タイルの作製

3.1.1 押出成形法による多孔性基材の作製

各種多孔性基材練土の調合割合と押出成形能を表1に示す。タイル坯土に消石灰を加えた場合成形能の低下が見られ、可塑性に富むベトナム産粘土の添加が必要であった。消石灰の調合量が10%の場合では可塑性粘土が多量に必要であり、非可塑性原料であるゼオライトを添加しての成形は困難と考えられる。このため、消石灰の

添加量は5%とし、ベトナム産粘土を20~30%加えることが必要であった。また、基材の有害ガス吸着性能を確保するためには、ゼオライトの添加量が多いことが望ましい。これらのことから、試料50-5、30-5を基材の調合として選定した。

次に成形体を110℃で24時間強制乾燥後、オートクレーブにより120℃、1時間の水熱処理を行なった。試料50-5、30-5では乾燥操作を、風乾のみと風乾後に110℃で24時間乾燥する2通りを行なった。水熱固化体の曲げ強さを表1に示す。風乾後に110℃で24時間乾燥することにより、水熱固化体の曲げ強さは向上することが分かった。

水熱固化体のアンモニア吸着性能試験結果を図1に示す。ゼオライトを添加しない試験体で約50%吸着性能はあるが、ゼオライト添加により性能はさらに向上した。

3.1.2 多孔性基材への光触媒層の付加

風乾した基材にあらかじめ刷毛で水を塗り、表面を湿らせた状態で化粧土の乾粉及び泥しょうを付加し、水熱処理を行なった結果、いずれも剥離が顕著であった。化粧土を付加した直後に表面をローラーで圧延する操作を

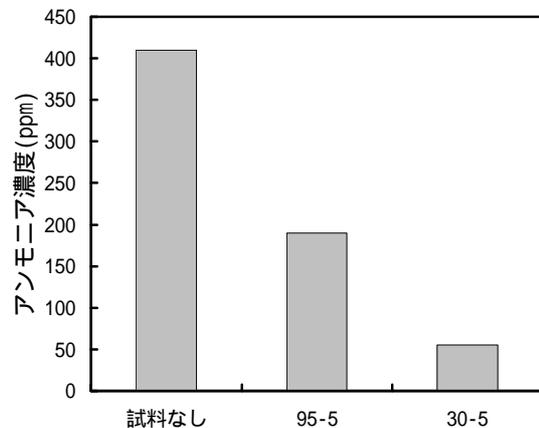


図1 有害ガス吸着性能

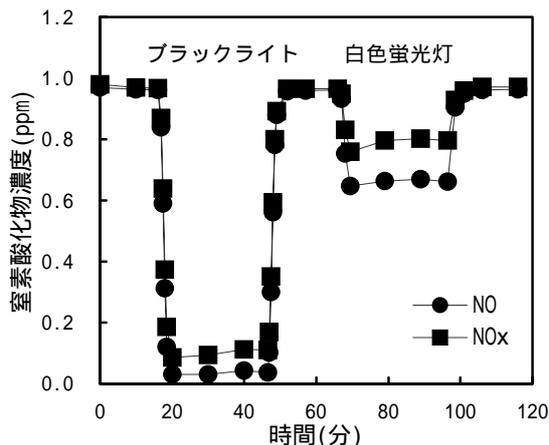


図2 光触媒性能（刷毛塗り）

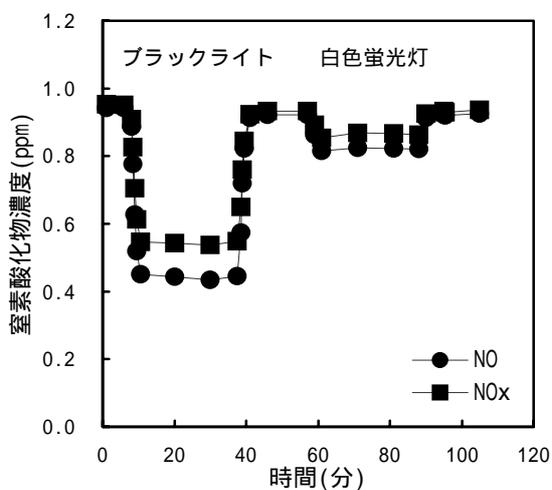


図3 光触媒性能（ローラー圧延）

行っても剥離を防ぐことはできなかった。酸化チタンの割合を減らしても同様であり、光触媒層の固着は困難であった。

一方、基材の成形直後に化粧土を乾粉あるいは泥漿で付加し、表面をローラーで圧延する操作を行なったところ、水熱処理後の剥離はほとんどみられなかった。特に泥漿を刷毛塗りした後、ローラーで圧延したものが、もっとも良好な固着性を示した。

窒素酸化物除去性能試験結果について、刷毛塗りで付加した場合は図2、刷毛塗り後ローラー圧延した場合は図3に示す。刷毛塗りのみの場合では優れた光触媒性能を示すが、化粧土の固着が不十分であり実用的ではない。刷毛塗り後ローラー圧延した場合には酸化チタン粒子が基材表面に圧着されるため、刷毛塗りのみの場合と比較すれば光触媒活性は低下するが、良好な性能を示した。

3.1.3 二丁掛タイルの試作

試作に当たり、当初は試料 50-5、30-5 の割合の坯土を用いた。押出成形は可能であり、長さ 250mm、幅 67mm の二丁掛タイル押出成形体を得た。しかしながら乾燥過程

表2 二丁掛タイルの割合 (%)

	タイル坯土	ベトナム産粘土	ゼオライト	消石灰	酸化チタン
基材	40	45	10	5	0
化粧土	30	30	5	5	30

で切れなどの欠陥を生じた。押出成形体は乾燥により 3%

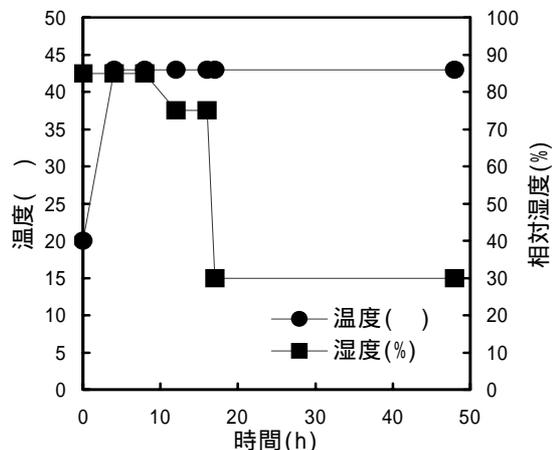


図4 湿度乾燥条件

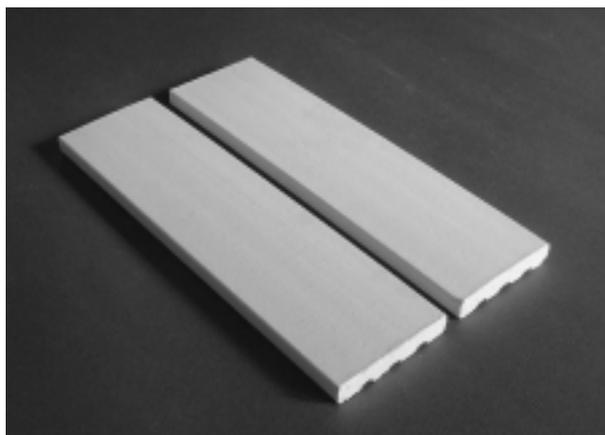


写真1 二丁掛タイル

程度収縮するが、成形体が大型になったため収縮量が増し、成形体に生じるひずみが大きくなり、乾燥不良を生じやすくなったと考えられる。従って、ベトナム産粘土を増やして乾燥時のひずみに耐え得る割合とし、二丁掛タイルを試作することにした(表2)。

成形体は温度及び湿度を調整しながら乾燥処理を行った(図4)。この手法では乾燥と同時に養生が行われるため、2日間の処理で固化体を得られた(写真1)。幅 1cm 当たりの曲げ破壊荷重は 24N/cm であり、JIS A 5209 の内装タイルの規格値である 12N/cm を上回った。なお、この固化体をさらに 120 で水熱処理したが、強度の向上は見られなかった。水熱処理により固化体に微細な欠陥が生じたため、機械的強度が低下したと考えられる。

なお、この試作品には直方体状の試験体と同様、良好

な有害ガス吸着性能と光触媒性能が見られたため、内装用の空気浄化建材として使用可能と考えられる。

3.2 ショットコーティング法による光触媒タイルの作製

3.2.1 ショットコーティングによる光触媒の固定化

酸化チタンを複合化させたショット材を無釉外装タイルにコーティングを行なったところ、錫単味の場合とほ

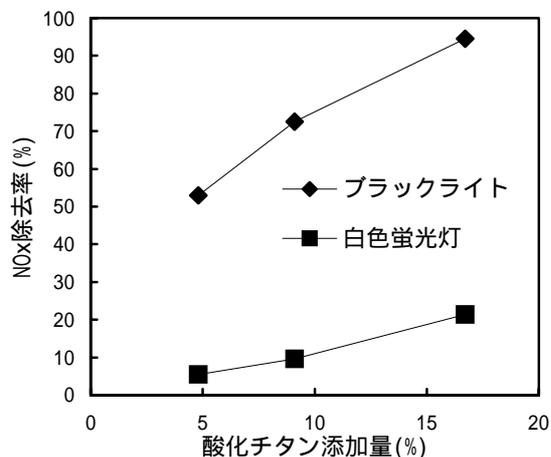


図5 被膜の光触媒性能



写真2 白色タイルへの加飾



写真3 各種有色タイルへの加飾

とんどの外観、金属光沢のある鼠色被膜が得られた。セロテープ剥離試験では若干の付着が見られるものの、指で擦った程度では被膜は剥離しなかった。窒素酸化物除去性能試験における30分後のNOx除去率を図5に示す。被膜はブラックライト照射で高い光触媒性能を示した。また、白色蛍光灯でも光触媒性能があった。光触媒性能は、酸化チタン添加量と共に増加しており、高い光触媒活性は金属錫被膜の表面に固定された酸化チタン粒子によるものと考えられる。なお、この被膜は酸性雨程度のpHに調製した溶液に浸漬しても錫は溶出しなかった。このため、この被膜を付与したセラミック建材は、室内だけでなく屋外への利用も可能であると考えられる。

3.2.2 ショットコーティングタイルの試作

光触媒を付与したショットコーティング被膜は鼠色であるため、単色では加飾性に乏しい。このため、マスキングの手法を用いて光触媒被膜の模様付けを行い、基材であるセラミックタイルの色と対比させることで、加飾性の向上を試みた。白色のタイルは鼠色を際立たせる効果があり、この手法による加飾が適当であった(写真2)。また、この被膜は金属光沢を有するため、有色タイルと組み合わせても被膜による模様が引き立てられ、良好な加飾が行われた。(写真3)

4. 結び

水熱処理あるいはショットコーティング処理により光触媒の固定化を検討した結果、以下のことが分かった。(1) タイル坯土、ベトナム産粘土、ゼオライト、消石灰からなる二丁掛形状の押出成形体に酸化チタン光触媒を配合した化粧土を付加後、湿度乾燥処理を行なうことで、12N/cmを上回る強度の室内空気浄化用水熱固化タイルが得られた。

(2) 錫と酸化チタン粉末をボールミル処理で複合化し、ショットコーティングすることで、タイル表面に高性能の光触媒被膜を付与できた。マスキングの手法により鼠色の金属被膜で加飾された、良好な外観の光触媒機能性タイルが得られた。

付記

本研究の委託業務で協力して頂いた陶栄(株)、(株)不二機販に感謝の意を表します。

文献

- 1) 深澤ほか：愛知県産業技術研究所研究報告，1，58(2002)
- 2) 片岡，黒澤，来川：愛知県産業技術研究所研究報告，1，5(2002)
- 3) (社)窯業協会：窯業操作第7版，P137(1986)