

ショットコーティング法による吸着材付与技術の開発

深澤正芳^{*1}、深谷英世^{*2}、山田義和^{*1}

Development of Adsorbent Adding Technique by Shot Coating Method

Masayoshi FUKAZAWA, Hideyo FUKAYA and Yoshikazu YAMADA

Tokoname Ceramic Research Center, AITEC^{*1} Principal Researcher^{*2}

ショットコーティング被膜の光触媒機能を効果的に働かせるため、吸着材との複合化を検討した。各種吸着材について吸着試験を行ったところ、無機系吸着材はアンモニアに対して優れた吸着性能を示した。活性炭はアセトアルデヒド、窒素酸化物に対して良好な吸着性能を示した。錫、酸化チタンと活性炭を複合化したショット材を用いて無釉外装タイル片にショットコーティングを行い、被膜の光触媒性能を確認した。また、若干ではあるが吸着現象を確認した。

1. はじめに

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金属被膜形成法であり、当研究所において金属の表面改質に用いられている¹⁾。ショットコーティング法は非加熱処理で製膜が可能であることを利用して、我々は光触媒機能を有するセラミック建材を作製した²⁾。今回は、被膜の光触媒機能を効果的に働かせるため、吸着材を複合化させたショット材を調製し、ショットコーティングにより有害ガス吸着性能を有する被膜の作製を試みた。

2. 実験方法

2.1 吸着材の有害ガス吸着性能評価

2.1.1 吸着材の選定

吸着材の候補としてゼオライト、粘土鉱物、園芸用土、天然無機多孔体、シリカゲル、活性炭を選定した。また、酸化チタン光触媒粉末を比較試料とした。園芸用土、乾燥用シリカゲルは粒状のため、粉碎処理を行った。

2.1.2 有害ガス吸着試験体の作製

吸着材は110℃で乾燥し、内径95mmのガラス製シャーレに0.5g量り取った。これに蒸留水5mlを加えて1分間超音波分散後、100℃で1時間乾燥したものを試験体とした。ただし、セピオライト及びベントナイトの場合は蒸留水15mlを加え、100℃で4時間以上乾燥した。

2.1.3 有害ガス吸着試験

内容積6Lのポリカーボネート製反応容器に試験体及びろ紙片を入れ、有害ガスを含有する溶液をろ紙上に滴下し、直ちに密閉した。有害ガスを含有する溶液は、アンモニアについては特級試薬を蒸留水で5倍希釈したも

のを50μL滴下し、アセトアルデヒドについては1級試薬を同様に希釈し、35μL滴下した。1時間後、検知管により容器内ガス濃度を測定した。試験体を入れない場合の濃度を基準にして吸着率を求めた。

2.1.4 窒素酸化物吸着試験体の作製

110℃で乾燥した吸着材0.5gを100×65×12mmのプラスチック製容器に量り取り、これにエタノールを2.5g加えて1分間超音波分散後、60℃で1時間乾燥したものを試験体とした。

2.1.5 窒素酸化物の吸着試験

幅75mmの反応容器内に試験体を置き、模擬汚染空気（NO濃度1ppm、相対湿度50%）を毎分0.5L流した。試験体のプラスチック容器上端から反応容器上部の間隙は5mmとした。反応容器出口のNOx濃度は化学発光式のNOx計により測定した。試験体を入れてから8-10分後の濃度を平均し、試験体を入れない場合の濃度を基準にして吸着率を求めた。

2.2 ショット材の調製

ショット材の原料として金属錫（粒径40-75μm）、酸化チタン（石原産業製ST-01）を用いた。また、活性炭（武田薬品工業製粒状白鷺WH2C、粒径150-420μm）はボールミルで乾式粉碎し、45μmふるい下が99%の粉末にしてから使用した。

ショット材は乾式ボールミルを用いて調製した。φ5mmジルコニアボールを媒体とし、原料と媒体の重量比は1:5とし、回転速度は80-90rpmとした。金属錫、酸化チタンと活性炭の割合は重量比で20:1:1とした。また、混合時間は2時間とした。

2.3 被膜の作製

^{*1} 常滑窯業技術センター 三河窯業試験場 ^{*2} 統括研究員

ショットコーティングはブラスト装置を用いて行った。ショット材投入量は750gとした。ショット材はタイルに向けて連続的に噴射し、装置内で循環させた。循環時間が0、5、10分となった時点で性能評価用の試験体を作製した。基材は75×60mmの無釉外装タイル片を用い、ノズル及び金属板を固定した状態で、基材を金属板の上で動かしながら試験面全体を一様に被覆した。コーティング条件は噴射圧力0.5MPa、噴射距離150mm、噴射時間30秒とし、ノズルと試験体表面の角度は15°とした。

2.4 被膜の光触媒性能評価

被膜の光触媒性能を評価するため、窒素酸化物除去性能試験を行った。試験装置と模擬汚染空気は2.1.5と同じとした。試験体の長辺を反応容器の幅に合わせて置き、試験体表面と上部の間隙は5mmとした。ブラックライト（20W×2本）を照射し、試験体表面における360nmを中心とした紫外線強度が1mW/cm²になるように調整した。照射を開始してから3-5分後の濃度を平均し、照射しない場合の濃度を基準にしてNOx除去率を求めた。

2.5 被膜の吸着性能評価

被膜の吸着性能を評価するため、窒素酸化物の吸着試験を行った。試験条件は2.1.5と同じとし、試験体の置き方は2.4と同じとした。

2.6 試作品の作製

試作品として、陶栄製セラミック製品にコーティングを行った。コーティング条件は、噴射圧力0.5MPa、噴射距離は150mm程度、ノズルと製品表面の角度は約15°とした。

3．実験結果及び考察

3.1 吸着材の有害ガス吸着性能

吸着材の有害ガス吸着試験において、試験体を入れない場合の反応容器内ガス濃度はアンモニアで390ppm、アセトアルデヒドでは470ppmであった。各種吸着材の有害ガス吸着率は、この値を基準にして求めた（表1）。

ゼオライトでは、天然ゼオライトのアンモニア吸着率が比較的高いものに対して、P型ゼオライトとシルトンBの吸着率は低くなった。アセトアルデヒドについては、いずれも吸着率が低かった。アンモニアと比較すると、アセトアルデヒドは分子が大きく、親水性が低いいため、ゼオライト内部の空間には入りにくいのではないかと考えられる。

粘土鉱物では、セピオライト、頁岩粘土、朝鮮カオリンが天然ゼオライト並のアンモニア吸着率を示した。ベントナイト、タルクの吸着率は低かった。アセトアルデヒドについては、セピオライトが若干の吸着を示した他は吸着率が低かった。

園芸用土では、鹿沼土のアンモニア吸着率が非常に高く、パーミキュライトは天然ゼオライト並であり、パーライトは低かった。アセトアルデヒドについては、いずれも吸着率が低かった。

天然多孔体では、珪藻土、大井頁岩は高いアンモニア吸着率を示し、クリストバル岩は天然ゼオライト並であった。アセトアルデヒドについては、いずれも吸着率が低かった。

シリカゲルでは、乾燥用粉碎物は最高のアンモニア吸着率を示し、クロマトグラフィー用は天然ゼオライト並であった。アセトアルデヒドについては、両方とも天然ゼオライト等よりは吸着率が高かった。シリカゲルは微粒子が連結した構造であり、表面が露出した部分が多く、アセトアルデヒドが比較的吸着しやすいのではないかと考えられる。

活性炭の場合、粒状白鷺WH2Cのアンモニア吸着率はそれほど高くないが、アセトアルデヒドの吸着率は高かった。アセトアルデヒドは親油性があり、活性炭表面と相性が良いためと考えられる。活性炭入汚泥はアンモニア吸着率が高かったが、恐らく、汚泥に含まれる何らかの無機成分の影響ではないかと考えられる。

光触媒では、ST-01は高いアンモニア吸着率を示し、P-25は天然ゼオライト並であった。また、アセトアルデヒドも若干吸着した。これは、光触媒は多孔体ではないが微粒子であるため、シリカゲルと同様にアセトアルデ

表1 吸着材の有害ガス吸着性能

種類	試料	吸着率(%)	
		アンモニア	アセトアルデヒド
ゼオライト	天然ゼオライト	54	13
	P型ゼオライト	36	9
	シルトンB	13	11
粘土鉱物	セピオライト	49	17
	ベントナイト	15	9
	頁岩粘土	51	6
	朝鮮カオリン	44	6
	タルク	13	4
園芸用土	鹿沼土	92	11
	パーミキュライト	44	6
	パーライト	13	15
天然多孔体	クリストバル岩	51	6
	大井頁岩	74	15
	秋田珪藻土	92	2
	稚内珪藻土	82	11
シリカゲル	クロマト用	49	28
	乾燥用粉碎物	96	34
活性炭	粒状白鷺WH2C	21	77
	活性炭入り汚泥	82	34
光触媒	P25	49	17
	ST-01	92	28

ヒドが吸着されたのではないかと考えられる。

いくつかの吸着材について、流通法による窒素酸化物の吸着試験を行った。図1に結果を示す。天然ゼオライト、鹿沼土、秋田珪藻土、乾燥用シリカゲル粉砕物は窒素酸化物をほとんど吸着しなかった。また、ST-01についても吸着率は低かった。この試験では、模擬汚染空気に含まれる窒素酸化物のほとんどはNOの形態で存在する。無機系吸着材とST-01は親水性表面を持つため、水に不溶なNOガスとは相性が悪いと考えられる。乾燥用シリカゲル粉砕物については吸着率がわずかに負の値を示したが、これは模擬汚染空気中の水分がシリカゲルに吸着され、NOガス濃度が相対的に増加したことによると考えられる。一方で、粒状白鷺WH2Cの吸着率の高さは顕著であった。活性炭は疎水性表面を持つため、NOガスとは相性が良いと考えられる。この結果より、窒素酸化物を除去する場合の吸着材は、粒状白鷺WH2Cが適当であると判断した。

3.2 被膜の性能評価

ショット材の調製において、当初は粒状白鷺WH2Cを粉砕せずに複合化処理を行ったが、活性炭粒子が十分粉砕されずに残留していた。活性炭粉砕物を用いた場合には、ほぼ均一なショット材を得たので、これを用いて性能評価用の試験体を作製した。

光触媒による被膜の窒素酸化物除去性能を図2に示す。活性炭を入れない、金属錫と酸化チタンの混合比が10:1の被膜³⁾の場合は、作業初期状態の光触媒性能は優れているが、循環時間が長くなると性能の低下が顕著だった。このことは、ショット材における錫と酸化チタンの付着力は比較的弱く、装置内壁、あるいは基材との衝突等で容易に酸化チタンが脱落するためと考えられる。

活性炭を入れた場合は、作業初期状態の光触媒性能は、活性炭を入れない場合に比べて若干劣るが、循環時間を長くした場合の性能の低下が緩やかであった。このことは、活性炭を複合化させることにより粒子間相互作用力が働き、錫と酸化チタンの付着力が若干強化され、循環使用による酸化チタンの脱落が低減されたのではないかと考えられる。このことから、長時間のショットコーティング作業を行う場合には、活性炭を複合化させたショット材を用いると有効であることが分かった。

被膜の窒素酸化物吸着性能を図3に示す。吸着率の数値が低いのは、被膜が平面状の薄膜であり、吸着材を大量に付着させることができないためと考えられる。活性炭を入れたショット材で作製した被膜では、活性炭を入れない場合に対して吸着率が倍増した。このことから、ショットコーティングによって、酸化チタンだけではなく活性炭も基材に付着したと考えられる。なお、ショッ

ト材の循環時間が長くなると若干の吸着性能の低下傾向が見られたことから、活性炭も酸化チタンと同様に、循環使用によりショット材から若干脱落すると考えられる。

3.3 試作品の作製

試作用のセラミック製品は、被膜の性能試験に用いた

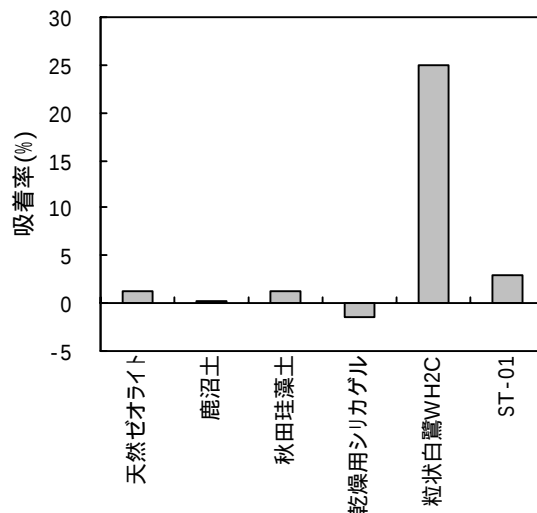


図1 吸着材の窒素酸化物吸着性能

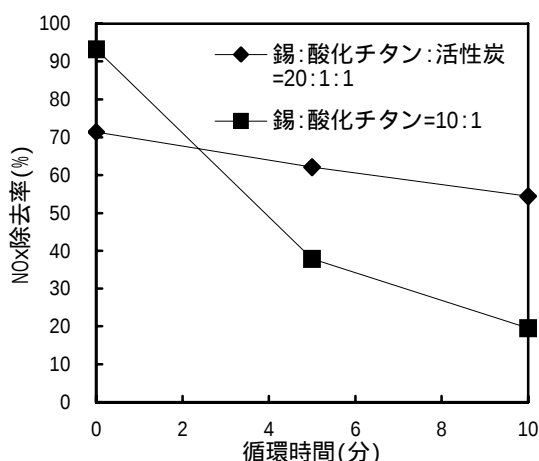


図2 被膜の光触媒性能

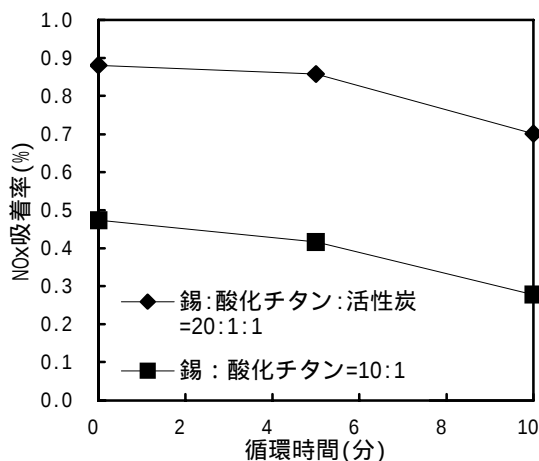


図3 被膜の吸着性能



図4 無釉外装タイル



図5 破断面を有するタイル



図6 曲面を有するセラミック製品

タイル片よりも大きい上、立体的であるため、表面だけではなく側面もコーティングする必要があった。このため、タイル片と同様の手法でコーティングを行うことはできなかった。そこでノズルは固定し、試験体は手で持ち、適当に動かしながら全体をコーティングした。製品1個当たりの加工時間は数分から十数分であった。無釉外装タイルでは、表面に均一な被膜を付与することができた(図4)。加工面は平滑である必要はなく、破断面を有する無釉外装タイルも加工が可能であった。(図5)。また、曲面を有するセラミック製品についても全体の加工が可能であった(図6)。この結果、ショットコーティング法は様々な形状のセラミック製品に対して応用できると考えられる。

4. 結び

- (1) 各種吸着材について吸着試験を行ったところ、無機系吸着材はアンモニアに対して優れた吸着性能を示した。活性炭はアセトアルデヒド、窒素酸化物に対して良好な吸着性能を示した。
- (2) 錫、酸化チタンと活性炭を複合化したショット材を用いて無釉外装タイル片にショットコーティングを行い、被膜の光触媒性能を確認した。また、若干ではあるが吸着現象を確認した。
- (3) 錫、酸化チタンと活性炭を複合化したショット材によるショットコーティングで、各種セラミック製品に対して被膜を付与することができた。

付記

本研究で協力して頂いた陶栄株式会社に感謝の意を表します。

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)