

## セラミックタイルの炭素被覆(3) Carbon Coating of Ceramic Tiles (3)

稲垣道夫<sup>†</sup>, 山下 智<sup>†</sup>, 竹内繁樹<sup>††</sup>, 津村朋樹<sup>†††</sup>  
Michio Inagaki<sup>†</sup>, Satoru Yamashita<sup>†</sup>, Shigeki Takeuchi<sup>††</sup>, Tomoki Tsumura<sup>†††</sup>

**Abstract** Carbon coating of ceramic tiles was performed by placing the sample tile on the powder of carbon precursor poly(vinyl alcohol) (PVA) with the addition of either iron compounds, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, or anatase-type titanium oxide. The powder of additives were placed the upper surface of the tile. During the heating to 900 °C, carbon was climbed up from the lower surface of the tile and covered the particles of the additives. By adding iron compounds, brightness of the coated carbon was improved, similar to that of commercially available smoked roofing tiles. By the addition of photocatalytic TiO<sub>2</sub>, the resultant tiles showed photoactivity to decompose methylene blue in water under UV irradiation. Carbon-coating was successfully carried out by protecting the oxidation of carbon in rice hulls, which showed the possibility to apply this process to practical production.

### 1. 緒言

我が国の伝統的屋根材である燻し瓦は、セラミック素地の表面を炭素で被覆すること（燻化）によって作られる。その製造工程は、1000°Cに近い高温で焼成した素地にブタンガスなどの炭化水素ガスを流すものがほとんどであり、炭化水素ガスが熱分解することによって炭素が素地表面に皮膜として析出される。セラミックス素地の原料や焼成条件、燻化のための炭化水素ガス、その分解・炭素化の温度などの条件によって、炭素皮膜の微妙な色合いや輝度に変化する。このため、燻化による炭素被覆技術はそれぞれの産地、メーカーでの瓦づくりのノウハウとなっている。

稲垣は、セラミックス粉末とポリビニルアルコール (PVA) やポリエチレンテレフタレート (PET) などの炭素前駆体の粉末を適当な割合に混合し、不活性雰囲気中で 1000 °C 程度の温度まで加熱処理すると、セラミックス粒子個々を炭素膜で被覆することができることを見出した。そして、機能向上を目的として、種々のセラミックス粒子に対して適用してきた<sup>1-16)</sup>。たとえば、金属アルミニウム板表面に生成させた酸化アルミニウム上への被覆による耐腐食性の向上<sup>2,3)</sup>、天然黒鉛粒子表面への被覆によるリチウムイオン二次電池の負極材としての特性改良<sup>4)</sup>、光触媒であるアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> 粒子表面への被覆によって光触媒能と吸着能のハイブリッド化、樹脂バインダーとの反応防止などの利点が得られること<sup>5-7,17)</sup>、TiO<sub>2</sub> が還元されて新しい光触媒 Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> を生成させ得ること<sup>8)</sup>などを報告した。また、酸化鉄などの遷移金属酸化物は還元され、炭素被覆した遷移金属粒子が得られると同時に、その遷移金属が触媒として作用し黒鉛結晶が生成することが見出した<sup>9-13)</sup>。前報<sup>14-16)</sup>において、上記の手法をセラミックタイルに適用することによって、炭素

被覆を試み、市販の燻し瓦と同等の色彩パラメーターを有する被覆が可能であることを示した。

本報では、1)炭素皮膜の光沢を向上させるための鉄の添加効果の検討、2)炭素被覆タイルへ新しい機能を賦与することを目的に、炭素皮膜中へのアナターゼ粒子の分散を試みるとともに、その光触媒能の評価、そして3)本手法を幅広く工場現場に応用するための予備実験として、不活性ガスを使用することなく炭素被覆を行うための手法を検討した。

### 2. 鉄添加による光沢向上

#### 2. 1 鉄添加炭素被膜の作成

使用したセラミックタイルは、顆粒に調製したタイル原料をインバータープレス機を用いて、20 MPaの圧力下で乾式成形し、昇温速度 100 °C/h で、1180 °Cまで昇温し、1時間保持することによって作製したものである。それを 20 x 35 x 6.5 mm<sup>3</sup>に切り出して使用した。炭素前駆体としては PVA 粉末を用いた。

前報<sup>14-16)</sup>において、800 °C以上の温度での加熱処理が必要であり、炭素前駆体をタイルの下面に置いてもタイル上面を炭素被覆し得ること、タイルの物理的表面积 1 cm<sup>2</sup>当たり 0.01-0.02 gの炭素前駆体を用いることによって、効率的に炭素被覆し得ることなどを明らかにした。本研究では、前駆体 PVA 粉末を下面に、0.01 および 0.02 g/cm<sup>2</sup>に相当する量を置き、鉄前駆体としてのシュウ酸鉄 (FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) および Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末を上面あるいは下面に置いて、加熱処理した。なお、鉄前駆体の量は、炭素前駆体 PVA に対して 20 mass%に相当する量を用いた。2つの前駆体を同じ面に置く場合は、混合した状態で用いた。セラミック角皿 (30 x 50 mm<sup>2</sup>) のなかに、試料タイルを炭素および鉄前駆体とともに置き、50 mL/min のアルゴンガス気流中で、1000 °Cの温度に1時間加熱処理した。昇温速度は 5 °C/min とした。

熱処理後のタイルのほとんどが黒色となっていることが肉眼で確かめられた。さらにその被覆炭素層の表面の

<sup>†</sup> 愛知工業大学 工学部 応用化学科 (豊田市)

<sup>††</sup> 愛知県産業技術研究所常滑窯業技術センター  
(常滑市)

<sup>†††</sup> (株) ナード研究所 (尼崎市)

色彩パラメーター, L\* (明度), a\*および b\* (彩度) を光度計によって評価した<sup>15)</sup>.

2. 2 被覆炭素の色彩パラメーター

Table 1 に炭素および鉄前駆体をタイルの上面あるいは下面に置き加熱処理することによって炭素被覆したタイルの色彩パラメーターを, 市販の燻し瓦および釉薬瓦, そして鉄前駆体を使用しない場合と比較して示した. 加熱処理はそれぞれの条件で3回以上行ったが, 代表的な値3つを選んで示した. なお, 燻し瓦及び釉薬瓦については上・下面の区別は意味が無いので, 行わなかった. また, いくつかの試料について, 上・下面の外観を Fig. 1 に示した.

市販の燻し瓦は肉眼で銀灰色を呈するが, 色彩パラメーターでは, L\*が 50 以上であるとともに, b\*値が正であることが特徴である. これに対して市販の釉薬瓦および本方法で鉄前駆体無しで炭素被覆したタイルは L\*値が 40 以下であり, b\*値は -1 前後の値を示した. このことは肉眼で黒色ではあるが銀灰色の輝き (粘土瓦業界では

“白ザエ”と呼ばれる) が無いと認識される.

これに対して, FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を用いた場合, 2つの前駆体の位置に関係なく, タイル上面で被覆炭素に明るい灰色の呈色が認められ, L\*値が 50 以上, b\*値を正とすることができた. しかし, 下面はいずれの場合も L\*値は 40 前後の値を示すとともに, b\*値は 0 に近いか負の値を示した. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を上面に置いた場合も, L\*値を 50 前後とし, b\*値を 1 前後とすることができた.

これらの表面色相の違いは, Fig. 1 でも明らかに認められる. FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 前駆体を用いた場合, 特にそれを上面に炭素前駆体を下面に置いた場合に, タイルの色相はほぼ燻し瓦に匹敵するものであった.

鉄前駆体を下面に置いた場合にも, タイル上面が正の b\*値を示すことは, 鉄が炭素とともに上面に上昇してきたことを示唆しているが, X線回折では金属鉄を検知することができなかった. また, 上面に鉄前駆体を置いた場合には, 下面で金属鉄は検知されなかった. あらかじめ鉄前駆体を置いた面には金属鉄が存在していた.

Table 1 Color parameters of samples.

Additives	HTT	Position		Upper surface			Lower surface		
		PVA	Additives	L*	a*	b*	L*	a*	b*
Commercially available smoked roofing tile				56.1	0.46	1.58			
				52.6	0.64	2.86			
Commercially available glazed roofing tile				47.4	0.36	-0.75			
FeC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1000 °C	lower 0.01 g/cm <sup>2</sup>	lower	59.8	0.64	1.25	36.7	0.04	-0.08
				49.0	0.45	1.47	36.2	0.06	-0.46
				45.6	0.42	1.51	40.0	0.19	0.05
		upper 0.01 g/cm <sup>2</sup>	upper	52.6	0.50	1.66	65.1	0.72	0.48
				66.3	1.00	0.79	68.0	0.94	0.36
				52.2	0.59	1.45	64.8	0.76	0.56
		lower 0.01 g/cm <sup>2</sup>	upper	64.9	0.88	0.58	37.4	0.11	-0.66
				53.5	0.51	1.62	37.2	0.08	-0.93
		lower 0.02 g/cm <sup>2</sup>	lower	56.7	0.52	1.29	37.3	0.10	-0.70
				50.0	0.62	1.77	37.5	0.14	-0.44
	40.6		0.34	0.21	35.2	0.08	-0.78		
lower 0.02 g/cm <sup>2</sup>	upper	39.4	0.34	0.42	35.2	0.04	-1.03		
		49.8	0.51	1.75	36.4	0.11	-0.83		
		51.3	0.58	1.50	36.6	0.11	-0.88		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1000 °C	lower 0.02 g/cm <sup>2</sup>	lower	45.1	0.42	1.09	36.1	0.13	-0.73
				40.3	0.38	0.83	40.4	0.31	0.65
				39.2	0.33	0.05	40.0	0.28	0.44
		lower 0.02 g/cm <sup>2</sup>	upper	37.9	0.24	-0.06	42.0	0.07	0.25
				52.3	0.78	2.32	37.3	0.10	-0.82
---	1000 °C	lower 0.02 g/cm <sup>2</sup>	---	52.5	0.72	1.90	37.7	0.13	-0.78
				48.1	0.59	1.80	37.4	0.09	-0.86
				38.1	0.23	-0.74	37.9	0.14	-1.09
		39.0	0.13	-1.88	37.3	0.14	-1.04		
		38.7	0.12	-2.00	36.8	0.16	-1.19		

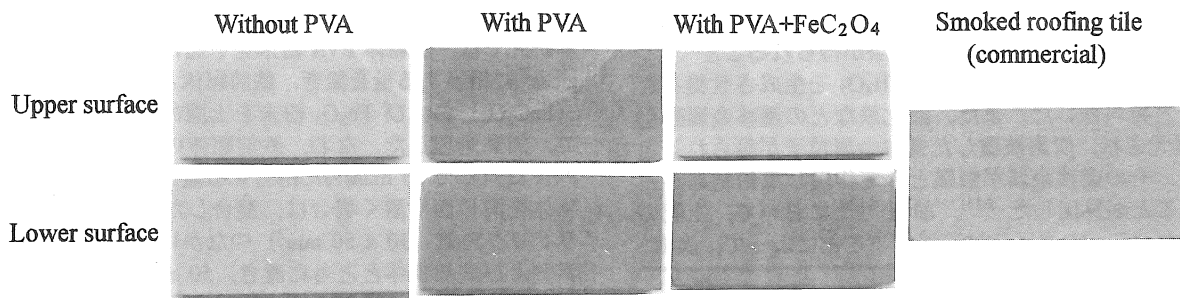


Fig. 1 Appearance of the tiles coated by carbon.

### 2. 3 考察

鉄化合物の添加によって被覆カーボン層の光沢を向上させ、市販燻し瓦にはほぼ匹敵する色彩パラメータを得ることに成功した。用いた鉄化合物は全て還元され金属鉄としてカーボン被膜中に存在した。燻し瓦の光沢は金属鉄の触媒作用によって黒鉛結晶が生成するためと云われており、本研究でも同様の機構が考えられた。しかし、本研究で光沢の出た試料および市販燻し瓦の表面のラマンスペクトルの測定を行ったが、いずれの試料でも非晶質炭素に相当するスペクトルが観測に掛かり、黒鉛の生成の証拠を得ることはできなかった。

## 3. 光触媒アナターゼの添加

### 3. 1 光触媒アナターゼ分散炭素被膜の作成

前項で使用したものと同一セラミックタイルを使用した。光触媒能を持つアナターゼとしては結晶性の高いアナターゼ粉末 A11(Tytanpol, Police S. A., Poland)を選び、炭素前駆体 PVA に対して 5, 10 および 20 mass% に相当する量を、タイル上面に均一に分散させた。炭素前駆体 PVA は、タイルの表面積あたり  $0.020 \text{ g/cm}^2$  に相当する量を、タイル下面に敷いた。炭素被覆は、アルゴン気流中で  $900^\circ\text{C}$  に 1 時間保持することによって行った。添加物を置いた上面の X 線回折図形を Fig. 2 に示した。

アナターゼを添加していないタイルはカーボン被覆されているが、カーボンに相当する回折線は全く認めることができず、カーボン被覆していない基材タイルと全く同一の図形を示した。これはカーボンが非晶質の構造を持っていることと、量的にも少ないためであると考えられる。これに対して、アナターゼを添加したタイルは基材タイルの回折線はほとんど認められなくなる。

タイル上に置いたアナターゼ粒子は完全にカーボンで被覆されており、白色粒子を認めることはできなかった。また、それらカーボン被覆アナターゼ粒子はタイルにしっかりと固定されており、抜け落ちることはなかった。

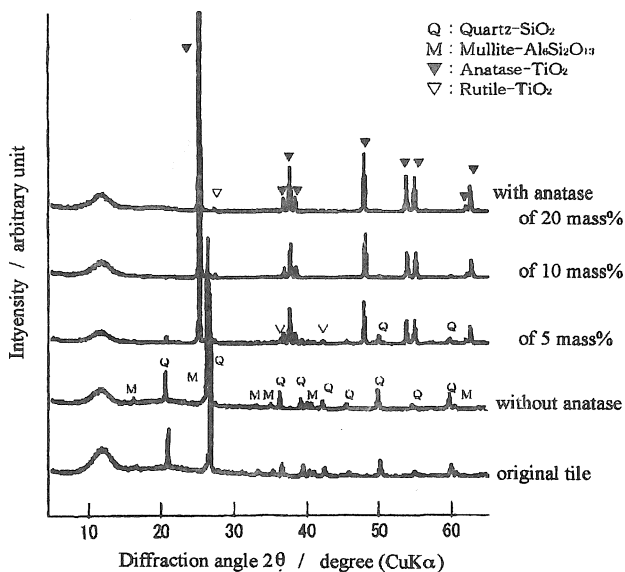


Fig. 2 XRD patterns of the surface of carbon-coated tiles with different anatase contents.

炭素被覆処理のために  $900^\circ\text{C}$  まで加熱処理しているが、アナターゼからルチルへの相転移はほとんど起こらず、

極微量のルチル層が存在しているにすぎない。この結果は、炭素被覆によってアナターゼ型結晶相が安定化することを報告した前報<sup>18-20)</sup>と一致している。

### 3. 2 光触媒能の評価

アナターゼを担持し、カーボン被覆したタイルの光触媒能をメチレンブルーの分解から評価した。?? mol/g の濃度のメチレンブルー水溶液 40 mL 中にタイルを浸漬し、 $1.8 \text{ mW/cm}^2$  の紫外光を照射し、照射時間の経過に伴う濃度変化を測定した。残留溶液中のメチレンブルーの相対濃度  $\ln(c/c_0)$  を照射時間に対してプロットして、Fig. 3 に示した。両者の関係は直線で近似でき、 $\ln(c/c_0) = -kt$  の関係が成立していることが分かる。

アナターゼ結晶が多く担持されているタイルほどメチレンブルーを早く分解している。

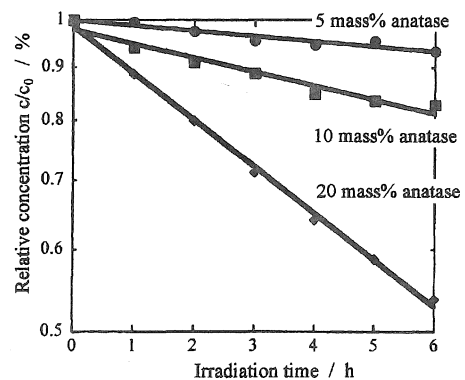


Fig. 3 Changes in relative concentration  $c/c_0$  of methylene blue with irradiation time of UV rays

### 3. 3 考察

本手法による炭素被覆操作に先立って、光触媒アナターゼ粉末をタイル表面に分散させておくことによって、タイルに光触媒を固定化することができた。アナターゼ粒子も炭素被覆されているが、光触媒能を有することを確認した。光触媒能は、タイル上へ担持したアナターゼ量を大きくするとともに大きくなった。

本方法では、カーボン被覆と光触媒アナターゼ粒子の固定化を同一プロセス内で行うことができること、光触媒が必要な部分にだけ担持することが可能であることが特徴である。

本試料では、アナターゼ粒子の片面しか UV 光に照射されないこと、被覆カーボン層の厚さが明らかでないことなどから、得られた光触媒能を他のアナターゼ試料と定量的に比較することはきわめて難しい。今後、光触媒能の向上を目指す必要性からも、標準的な光触媒との比較を可能とするような調製方法を考えていく必要がある。前報<sup>18,20)</sup>において、炭素被覆アナターゼの多くが、メチレンブルーに対する光触媒能が、炭素被覆しないアナターゼよりも高いことを見出している。

## 4. 工場現場への適用のための予備的検討

### 4. 1 セラミックタイルへの炭素被覆

使用したセラミックタイルは、2.1 と同様に作製したものであり、成型体 (約  $70 \times 70 \times 6.5 \text{ mm}^3$ ) のまま使用した。炭素前駆体としては、市販の飲料容器として使用された PET ボトルを洗浄して用いた。ホットプレート上でタイルを約  $300^\circ\text{C}$  に加熱して、その上面で PET 樹脂片を

溶融させ、タイル表面の全体を覆った。

炭素被覆のための電気炉としては空気中で加熱処理を行うものを用い、加熱中に炭素が酸化燃焼することを避けるために、Fig. 4a)のように、PET 融液で表面を覆ったタイルの周囲を籾殻で囲み、蓋付きアルミナ製匣鉢（内容積 0.63 リットル）中に置き加熱処理を行った。タイル表面を覆っている PET 樹脂の重量は 1.60 g、籾殻は 20.1 g を使用した。また、籾殻と PET 樹脂が接触しないように、PET 融液で表面を覆ったタイルの上に無処理のタイルをもう 1 枚重ねた。

加熱処理は、昇温速度 200 °C/h で 800 °C まで加熱した後、保持時間なしで電力を切り炉内放冷した。加熱処理

後、籾殻は上層がわずかに灰化していたが、タイルの周囲は黒色の炭化状態を示していた (Fig. 4b)。加熱による籾殻の重量減少は 66%であった。

このような加熱処理によって、タイル表面に炭素被覆することができた。炭素被覆タイルの表面は、ムラもなく、黒色であった (Fig. 5a)。2枚重ねたタイルは、あらかじめ融融 MET で被覆していなかったにも拘わらず炭素被覆がされている。しかし、Fig. 5b に示したように被覆にムラが認められた。なお、このようにして作られた炭素皮膜には、燻し瓦のような光沢は認められなかった。前項 2 と同様に、鉄前駆体の添加を検討する必要がある。

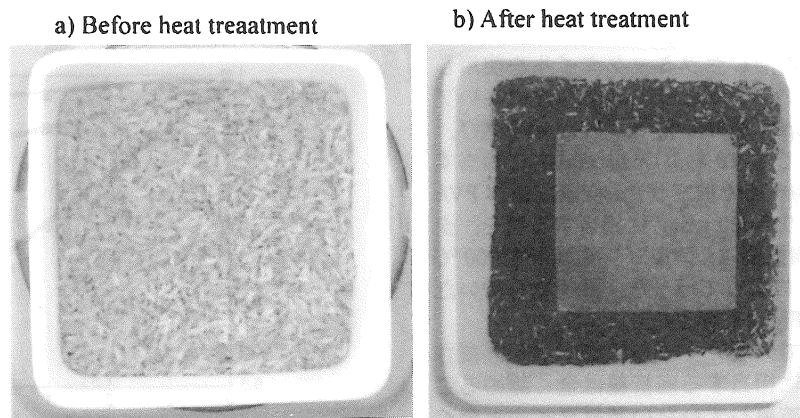


Fig. 4 Appearance and positions of the tile, rice hulls and crucible.

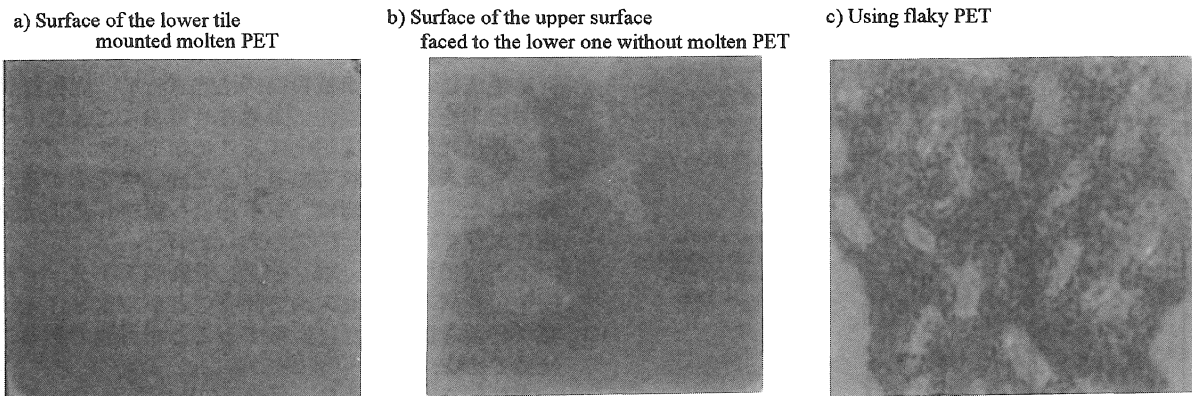


Fig. 5 Appearances of carbon-coated tiles.

なお、PET 樹脂を溶融させることなく、数 mm 角に裁断して用いた場合は、酸化防止のために用いた籾殻がタイル表面に直接接触する部分があり、炭素皮膜の一部に銀色を呈する斑点が見られた。これは、籾殻に含まれるケイ素と PET 樹脂による炭素が反応して、炭化ケイ素 (SiC) が生成したものと思われる (Fig. 5)。

#### 4. 2 磁器質タイル素地への炭素被覆

タイル上で PET 樹脂を溶融させたとき、タイル素地中への融液の浸透がみられた。素地中に融液が浸透することが炭素被膜の形成に及ぼす影響を調べるため、気孔が極めて少ない磁器質タイルに同じ操作を行って、形成される炭素被膜を比較した。

実験に用いた磁器質タイルは、以下の条件で作製した。商業的に使用されている原料を顆粒粉に調製したものを

用いた。この顆粒粉をインバープレス機において、成形圧 20 MPa で乾式成形した。その後、電気炉により、昇温速度 100 °C/h で 1240 °C まで加熱し、その温度に 1 h 保持した。得られた焼成体の寸法は、70×70×6.5 mm となった。

この磁器質タイルに 4. 1 と同様の操作を行い、PET 樹脂の融液で表面を覆った。タイルの表面を覆っている PET 樹脂の重量は 0.25 g とタイルでの実験より極めて少ない重量とした。この試料を蓋付きアルミナ製匣鉢および籾殻を用いて、加熱処理を行った。このとき、籾殻は 20.1 g を使用した。また、籾殻と PET 樹脂の反応を防ぐため、PET 樹脂の融液で表面を覆ったタイルの上に、もう一枚未処理の磁器質タイルを載せて、その周りを覆うように籾殻を充填した。加熱処理は、昇温速度 200 °C/h で 800 °C まで加熱し、保持時間なしで直ちに電力を切り、

炉内放冷した。加熱処理後、粉殻は上層部がわずかに灰化していたが、タイルの周囲は黒色の炭化状態を示していた。

加熱処理により得られた炭素被覆タイルの表面は、全面が黒色であるが斑々に炭素被膜の厚い部分(泡模様)が形成されていた。このことから、タイルと比べ、PET樹脂の融液が素地中に浸透しない磁器質タイルへの均質な炭素被膜の形成に対しては、タイル表面でのPET樹脂量をより狭い範囲で制御する必要があると考えられた。

## 5. 結論

本研究(平成13~15年度)において、セラミックタイルの炭素被覆について、以下の異を明らかにすることができた。

- 1) 炭素前駆体粉末をタイル下面に敷き、800~1000℃の温度に加熱処理することによって、前駆体と接触していなかったタイル上面まで炭素被覆することができた。
- 2) 炭素前駆体としては、ポリビニル系高分子(ポリビニルクロライド、ポリビニルアルコール、など)のみでなく、ポリエチレンテレフタレート(PET)を使用可能である。また、これらの廃棄物を使用することも可能である。
- 3) 炭素前駆体の使用量は、タイルの物理表面積1cm<sup>2</sup>当たり0.01~0.02gが最適であり、炭素前駆体を有効に使用することができた。
- 4) 窒素などの不活性ガス中のみでなく、不活性雰囲気中での加熱処理すれば炭素被覆が可能であることを、タイルを粉殻等の中に埋めることによって実証した。
- 5) 鉄前駆体を少量加えることによって、炭素層の光沢を向上することが可能であることを示した。鉄前駆体としては、シュウ酸鉄FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>が有効であったが、酸化鉄の使用も可能であった。鉄前駆体を置いた部分のみに光沢を与えることができた。
- 6) 光触媒アナターゼの担持・固定化と炭素被覆を一プロセスで可能であることを示した。アナターゼ粉末は炭素被覆されているが、光触媒能を持つことを水中のメチレンブルーの分解によって示した。

謝辞 本研究は愛知工業大学総合技術研究所・プロジェクト研究「セラミックタイルの炭素被覆」(平成13~15年度)の一環として行われたものであり、研究費の補助を受けた。ここに記して謝意を表します。

## 参考文献

- 1 Inagaki M, Miura H, Konno H, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 1998, **18**, 1011-15.
- 2 Konno H, Miura H, Oyamada K, Inagaki M, *ATB Metallurgie*, 1997, **37**, 149-52.
- 3 Konno H, Oyamada K, Inagaki M, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 2000, **20**, 1391-96.
- 4 Tsumura T, Katanosaka A, Souma I, Ono T, Aihara Y, Kuratomi J, Inagaki M, *Solid State Ionics*, 2000, **135-137**, 209-213.
- 5 T. Tsumura, N. Kojitani, I. Izumi, N. Iwashita, M. Toyoda, and M. Inagaki, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 1391-96.
- 6 豊田昌宏, 津村朋樹, 南部有美, 大村真由佳, 稲垣道夫, *水環境学会誌*, 2003, **26** [4], 209-214.
- 7 M. Inagaki, Y. Hirose, T. Matsunaga, T. Tsumura and M. Toyoda, *Carbon*, 2003, **41**, 2619-24
- 8 Tsumura T, Hattori Y, Kaneko K, Toyoda M, Hirose Y, Inagaki M. *Desalination*, (in press).
- 9 Inagaki M, Okada Y, Vignal V, Konno H, Oshida K, *Carbon*, 1998, **36**, 1706-08.
- 10 Inagaki M, Okada Y, Miura H, Konno H, *Carbon*, 1999, **37**, 329-34.
- 11 Inagaki M, Fujita K, Takeuchi Y, Oshida K, Iwata H, Konno H, *Carbon*, 2001, **39**, 921-929.
- 12 稲垣道夫, 今瀬智宏, 岩田博之, 藤田景子, 金野英隆, *炭素*, 2002, **2002**[No.201], 12-15.
- 13 Konno H, Fujita K, Habazaki H, Inagaki M. *Tanso*, 2002, **2002** [No.203], 113-116.
- 14 稲垣道夫, 広瀬由美子, 竹内繁樹, *愛知工業大学総合技術研究所・研究報告*, 2002, **No. 4**, 7-10.
- 15 稲垣道夫, 永坂龍太, 竹内繁樹, 津村朋樹, *愛知工業大学総合技術研究所・研究報告*, 2003, **No. 5**, 83-86.
- 16 Inagaki M, Nagasaka R, Tsumura T, Takeuchi S. J. *Ceram. Soc. Jpn* (in press).
- 17 泉生一郎, 黒田久美子, 大西康幸, 津村朋樹, 岩下哲雄, *水処理技術*, 2001, **42**, 461-.
- 18) Tsumura, T., Kojitani, N., Izumi, I., Iwashita, N., Toyoda, M. and Inagaki, M. *J. Mater. Chem.* 2002; **12**, 1391-1396.
- 19) Tsumura, T., Kojitani, N., Umemura, H., Toyoda, M. and Inagaki, M. *Appl. Surf. Sci.* 2002, **196**, 429-436
- 20) 豊田昌宏, 津村朋樹, 南部有美, 大村真由佳, 稲垣道夫 *水環境学会誌*, 2003, **26**, 209-214.

(受理 平成16年4月30日)