

撥水機能と光触媒機能を有する粒子分散型溶射皮膜の開発

Development of Particles Dispersion Type Sprayed Coatings with Water-Repellency and Photo-Catalytic Activity

二俣正美・伊藤英信・中西喜美雄・倉本 登・鴨下泰久・進藤覚弥
齊藤道雄・山田光昭

Masami FUTAMATA, Hidenobu ITOH, Kimio NAKANISHI, Noboru KURAMOTO, Yasuhisa KAMOSHITA, Akiya SHINDOH,
Michio SAITOH and Mitsuaki YAMADA

撥水機能と光触媒機能を有する粒子分散型溶射皮膜の開発

Development of Particles Dispersion Type Sprayed Coatings with Water-Repellency and Photo-Catalytic Activity

二俣正美*・伊藤英信*・中西喜美雄*・倉本 登**・鴨下泰久***・進藤覚弥****
 斉藤道雄*****・山田光昭*****

Masami FUTAMATA, Hidenobu ITOH, Kimio NAKANISHI, Noboru KURAMOTO, Yasuhisa KAMOSHITA, Akiya SHINDOH,
 Michio SAITOH and Mitsuaki YAMADA

(Received October 10, 2006)

The sprayed coating containing fluorine-carbon showed high water repellency (the contact angle for water droplet was 145°). However, the water repellency of the sprayed coating decreased with adsorption of organic materials, NOx, and SOx, which discharged from the automobile. To remove the adsorption compounds from the coating surface, we decide to add titanium oxide (TiO₂) in the coating, which could be able to oxidize the surface adsorption compounds photo-catalytically. It was found that the particles dispersion type sprayed coatings prepared by flame spray technique using aluminum tubing filling with fluorine-carbon (15.2mass%) and titanium oxide (0.5mass%) had high photo-catalytic activity for liquid phase decomposition of methylene blue without decreasing water- repellency.

Key Words: Particle Dispersion Type Sprayed Coating, Water-Repellency, Photo-Catalytic Activity, Fluorine-Carbon, Titanium Oxide

1. 緒言

接触角 145° の超撥水性フッ化ピッチを分散型で溶射皮膜中に担持する方法として著者らは、塗布法¹⁾と複合ワイヤ法^{2,3)}を開発した。前者はあらかじめ作製した溶射皮膜にフッ化ピッチ添加樹脂を後処理的に塗布する方法であり、後者はフッ化ピッチを充填した複合ワイヤを用いて溶射皮膜を直接的に作製する方法である。特に後者の方法は、市販のワイヤ式ガスフレーム溶射装置の使用によって撥水性皮膜を1工程で作製でき、またフッ化ピッチのみならず各種粒子分散型皮膜を比較的容易に作製できるという優れた特徴がある^{4,5)}。しかし、溶射用複合ワイヤはわが国では製造されておらず、また流用を試みた溶接用フラックス入りワイヤ製造装置では引張り強さの小さいアルミニウム系複合ワイヤの作製は困難であった。そこで、ワイヤ製造速度

が 20m/min のプロトタイプの溶射用複合ワイヤ製造装置を独自に開発した⁶⁾。

フッ化ピッチ分散型皮膜が撥水機能を持続するには、その表面は清浄でなければならない。例えば自動車から排出された油分や NOx, SOx などが付着すると撥水機能は低下することになる。そこで本研究では、撥水機能と同時に有機系汚染物質を分解除去するための光触媒機能を併せ持つ、フッ化ピッチ・酸化チタン分散型皮膜の開発について検討した。

2. 実験方法と供試材料

2.1 複合ワイヤ

皮膜作製に供した複合ワイヤは、上記の試作ワイヤ製造装置によって幅 15mm, 厚さ 0.5mm のアルミニウム (A1050) フープ材 (ワイヤの外殻を構成する帯状金属) をワイヤ状

* 北見工業大学 (090-8507 北見市公園町 165)

165 Koen-cho, kitami, Hokkaido 090-8507 Japan

** (株) 倉本鉄工所 (090-0811 北見市泉町 1 丁目 4-12)

1-4-12 Izumi-cho Kitami, Hokkaido 090-0811 Japan

*** 北辰土建 (株) (090-0030 北見市北 10 条東 4 丁目 1)

N10 E4-1 Kitami, Hokkaido 090-0030 Japan

**** (社) 北見工業技術センター (090-0836 北見市三輪 1-1)

1-1 Miwa, Hokkaido 090-0896 Japan

***** 大阪ガス (株) (554-0051 大阪市此花区西島 6-19-9)

6-19-9 Torishima, Konohana-ku, Osaka 554-0051 Japan

Table 1 Mass ratio of fluorine-carbon and titanium oxide of the compound wire.

Compound Wire	Mass ratio per wire unit length (mass%)	
	Titanium oxide	Fluorine-carbon
No.1	0.0	15.7
No.2	0.1	15.6
No.3	0.2	15.5
No.4	0.3	15.4
No.5	0.5	15.2
No.6	1.6	14.1
No.7	4.7	11.0
No.8	7.8	7.9
No.9	15.7	0.0

に成型する過程で平均粒径 $10\mu\text{m}$ のフッ化ピッチと 6nm のアナターゼ型酸化チタン (TiO_2) を所定の混合割合で充填したものである。アナターゼ型酸化チタンを用いたのは、エネルギーバンドギャップ (禁制帯) が約 3.2eV と大きく、波長約 380nm の紫外線照射によって他の光触媒よりも強い酸化力が得られること、化学的に安定で人体・環境に対して安全なこと、比較的安価で経済的なことなどの理由による。実験では、酸化チタンを 0mass\% (フッ化ピッチ 15.7mass\%) から 15.7mass\% (フッ化ピッチ 0mass\%) の割合で充填した複合ワイヤを用いて作製した皮膜について、酸化チタン添加による光触媒反応と接触角への影響について調べた。Table 1 に両粉末の充填率を示す。このときの複合ワイヤの断面は、ローラーダイスによって成型されたフープ材が閉じた“の”字状となり、その空洞部に混合粉末が充填された状態である。このような断面形状の複合ワイヤは、単純な円形断面の場合よりも粉末の分散状態がより均一になる傾向が見られる⁹⁾。

2.2 溶射条件

Table 2 に、本実験で使用したワイヤ式ガスフレーム溶射装置 (メテコ, 12E 型) での溶射条件を示す。ワイヤ供給速度を 60mm/s に設定し、ソリッドワイヤの場合よりも約 1.5 倍大きくしているが、これはワイヤ突出し長さを長くすることによってフッ化ピッチと酸化チタンの過熱を防止するためである²⁾。

試験片は、アルミニウム基板 (寸法: $140 \times 70 \times 4\text{mm}$) をアルミナグリッドプラスト法によって粗面化後、厚さ約 $250\mu\text{m}$ の皮膜を被覆したものである。以下、本論文ではアルミニウム基板に被覆したフッ化ピッチ・酸化チタン分散型皮膜を Al/P-T 皮膜と略記する。

Table 2 Wire flame spraying conditions.

	O ₂	C ₂ H ₂	Air
Gas pressure (MPa)	0.21	0.10	0.48
Gas flow rate ($\times 10^{-3}\text{m}^3/\text{s}$)	0.64	0.31	13.3
Spraying distance (mm)	150		
Traveling speed (m/s)	0.7		
Wire feed rate (m/s)	60		
Thickness (μm)	250		

2.3 撥水機能と光触媒反応の評価

酸化チタンは n 型の半導体であり、 380nm 以下の紫外線照射によって活性酸素の一つである OH ラジカルを生成する。OH ラジカルは酸化剤として知られるオゾンや塩素よりもさらに強力な酸化力を有し、この酸化作用によって有機化合物や有機系汚染物を分解する。Al/P-T 皮膜においても同様な光触媒反応によって、皮膜に付着した有機系の汚れを分解除去することが期待できる。ただし、酸化チタンは紫外線照射によって親水性へと変化するの、酸化チタンの添加は接触角を小さくする方向に作用することになる。このため Al/P-T 皮膜においては、フッ化ピッチによる撥水機能が酸化チタンによって損なわれるおそれがある。そこで本研究では、酸化チタン添加による撥水性の変化を接触角の測定結果から評価し、光触媒反応についてはメチレンブルー溶液を対象とした脱色試験結果から評価した。なお、紫外線照射による酸化チタンの親水化機構については諸説あるが^{6,7)}、藤島ら⁸⁾ は、紫外線照射によって生じた正孔が酸化チタンの結晶を構成する酸素を酸化して水の解離吸着を促進する酸素欠陥を生じ、そこに水を吸着して親水性の微小領域 (ドメイン) を形成する結果、最終的に全面が親水化すると述べている。

接触角の測定およびメチレンブルー溶液の脱色試験は、次のような方法で行った。

(1) 接触角の測定

体積 1.8mm^3 の蒸留水を皮膜表面に滴下し、水滴と皮膜とのなす角を全自動接触角計 (協和界面科学, CA-D 型) によって縦・横 5mm 間隔で計 56 点測定した際の平均値を接触角とした。

(2) 脱色試験

光触媒反応の評価は、光触媒製品技術協議会が定めた光触媒性能評価試験法⁹⁾ に準じた。すなわち、皮膜側を上にした試験片をメチレンブルー溶液 (和光純薬工業, メチレンブルー三水和物試薬, 特級) 40ml 中に浸漬し、その上方 200mm の位置に試験片と平行に配置した 20W ブラックライト蛍光灯 (日本電気, FL20SBL-B) 2 本から波

長 380nm の紫外線を所定時間照射した際の溶液の脱色状態を基に評価した。色の変化はメチレンブルー溶液を厚さ 10mm の石英製試料セルに導入し、可視光吸収スペクトルを分光光度計（日立製作所, U-3010 型）によって測定した。また色彩色差計（ミノルタ, CR-200b）によって紫外線照射前後の溶液の色差を測定した。

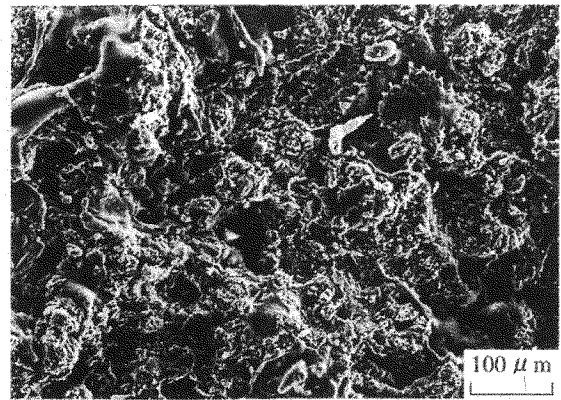
3. 実験結果と考察

3.1 フッ化ピッチと酸化チタンの分散状態

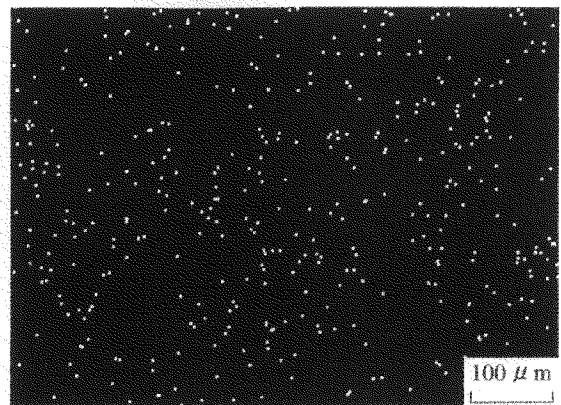
Al/P-T 皮膜においては、フッ化ピッチと酸化チタンの粒子を極力均一に分散させることが必要である。粒子の分散に偏りがあると、撥水機能と光触媒作用にばらつきを生ずる原因となる。Table 1 に示した各複合ワイヤにおいては、単位長さ当たりのフッ化ピッチと酸化チタンの質量の合計割合が 15.7mass%（フープ材 84.3mass%）となるように設定している。この割合は予備実験の結果から求めたものであり、両粉末を十分に攪拌混合して充填したワイヤの場合には、両粉末がかなり均一に皮膜中に分散することを確認している。ただし、両粉末の合計割合が 20mass% を超えると、粉末が圧密され塊状になってフレーム中を飛行するのが観察され、皮膜中での分散に偏りを生じる場合があった。

Fig.1 に、フッ化ピッチ 15.2mass%、酸化チタン 0.5mass% の複合ワイヤ (No.5) を用いて作製した皮膜について、SEM-EDS (SEM: 日本電子, JSM-5800 型, EDS: オックスフォードインスツルメント, IMCA 型) によって観察した表面組織 (a)、およびフッ素元素 (b) とチタン元素 (c) の分散状態を示す。皮膜の表面組織はソリッドワイヤを用いて作製した皮膜の場合と大差なく、またフッ化ピッチと酸化チタンの粒子がかなり均一に分布していることが分かる。この場合の酸化チタンは、前述のようにワイヤ供給速度を通常の条件よりも速くすることによって過熱を防止しているため、溶射前と同じくアナターゼ型の結晶構造である。Fig.2 (a) に酸化チタンのみを 15.7mass% 充填したワイヤ (No.9) で作製した皮膜、(b) に溶射前の酸化チタン粉末についての X 線回折パターンを例を示す。(a) ではピークは小さいものの、(b) と同様にアナターゼ型であり、溶射プロセスにおいて結晶構造が変化しないことを示している。なお、酸化チタンの充填率の少ない他のワイヤで作製した皮膜の場合には明瞭なピークスペクトルが観察されなかった。

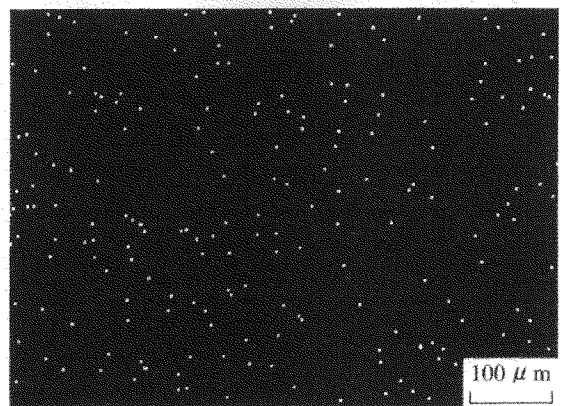
Al/P-T 皮膜は化学的に安定で光触媒の影響を受けないと考えられるが、影響の有無を次の方法で確認した。すなわち、酸化チタン充填率 7.8mass% のワイヤ (No.8) で作製した Al/P-T 皮膜を対象に紫外線を 24 時間照射し、その過程でフッ化ピッチから分解生成物としてフッ素ガスが検出されるか否かを質量分析器 (Pfeiffer Vacuum, Thermo Star GSD301T 型) によって調べた。その結果、フッ素ガスはまったく検出されず、フッ化ピッチが光触媒に対して安定なこ



(a) Surface structure



(b) Fluorine-carbon (F)



(c) Titanium oxide (Ti)

Fig. 1 SEM-EDS analysis of surface structure (a), fluorine-carbon (b) and titanium oxide (c) component on the sprayed coating.

とを確認した。

周知のように酸化チタンの利用に際しては粉末（粒子）をいかに担持するかが課題になる。例えば、結着剤として有機系樹脂を用いた場合には、結着剤自体が分解するいわゆるチョーキング（白華）現象を生じ、触媒活性を低下する。これに対して溶射皮膜による担持ではチョーキングの

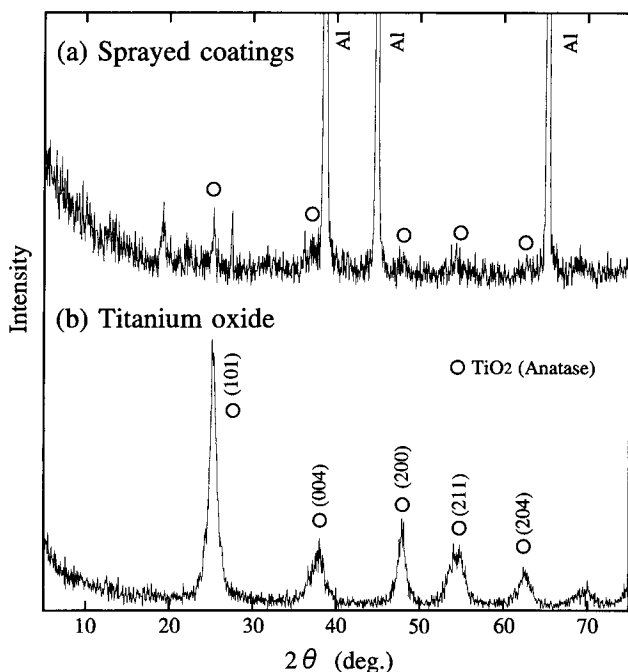


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the sprayed coating (a) and titanium oxide particles (b).

おそれがなく、また過熱による結晶構造の変化も少ないので、酸化チタンの担持法としても期待できる。

3.2 撥水性に及ぼす酸化チタンの影響

Fig.3 に、各複合ワイヤを用いて作製した Al/P-T 皮膜について、接触角と紫外線照射時間の関係を示す (No.2, 3, 4 のワイヤで作製した場合の接触角は No.1, 5 の場合のデータと重なるため割愛)。図から分かるように、フッ化ピッチのみを充填したワイヤ (No.1) で作製した皮膜、およびフッ化ピッチ 15.2mass%, 酸化チタン 0.5mass% を充填したワイヤ (No.5) で作製した皮膜の接触角は 135° とほぼ一定であり、酸化チタンの添加および紫外線照射による影響は認められない。これに対して酸化チタンを増やしたワイヤ (No.6~9) の場合には、接触角が紫外線照射時間の経過に伴いかなり小さくなっている。

前述のように酸化チタンは紫外線照射によって親水化する。Al/P-T 皮膜においても接触角は、酸化チタン 0.5mass% 以上のワイヤ (No.6~9) の場合には Fig.3 に示すように小さくなるので、撥水機能と光触媒機能との両立は当初、困難と思われた。しかし実験の結果、酸化チタン 0.1~0.5mass% のワイヤ (No.2~5) で作製した皮膜では紫外線照射による接触角の低下はほとんど認められない。このことは撥水と光触媒の両機能を併せ持つ皮膜作製が可能であることを示すものとして注目される。

3.3 酸化チタン添加率と光触媒反応の関係

Fig.4 に、試験片を浸漬したメチレンブルー溶液に紫外線

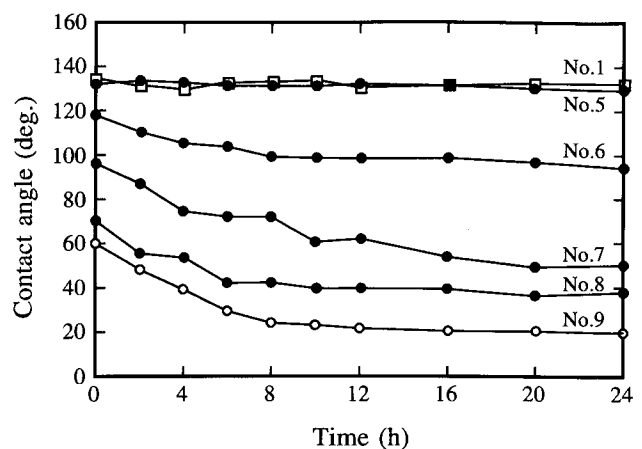


Fig. 3 Influence of ultraviolet irradiation time on the contact angle.

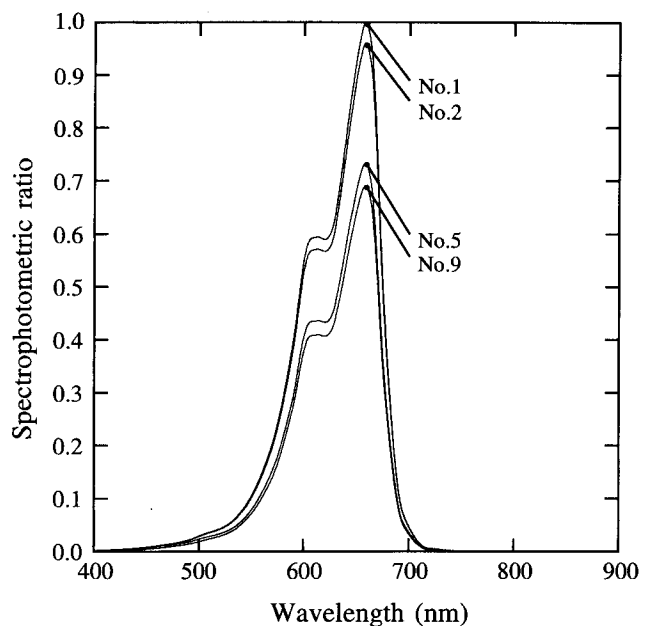


Fig.4 Variation in absorption spectrum of the methylene blue solution with ultraviolet irradiation.

を 24 時間照射した際の溶液について、可視光領域での吸収スペクトルを測定した例を示す。図は紫外線照射前の溶液の吸光光度を基準に各試験片を浸漬した場合の吸光光度との比で表示している。吸光光度比は酸化チタンの増加に伴って小さくなり、このことはメチレンブルー溶液が光触媒反応によって青色から透明色へと順次、脱色分解していることを示している。これらの測定データをもとに吸光光度比と酸化チタン充填率との関係を整理すると Fig.5 のようになる。注目されるのは、酸化チタン 0.5mass% 以上では吸光光度比の変化割合が小さく、ほぼ飽和することである。この傾向は、同図の右縦軸に示す溶液の色差の変化についても同様と認められる。

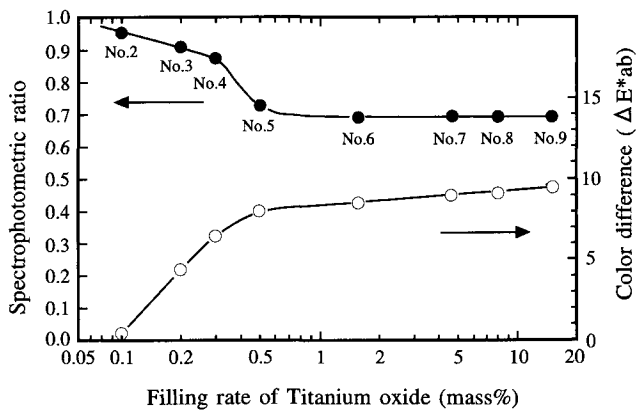


Fig.5 Influence of quantity of titanium oxide on spectrophotometric ratio of the methylene blue solution.

Fig.2 に示した接触角および Fig.5 に示した吸光光度比の測定結果から、酸化チタン 0.5mass% 以下の複合ワイヤで作製した Al/P-T 皮膜は、撥水機能をほとんど低下させることなく光触媒反応を発現することが分かる。特に、酸化チタン 0.5mass% のワイヤで作製した皮膜の吸光光度比は、酸化チタンのみを 15.7mass% 充填したワイヤの場合と大差なく、撥水機能と光触媒機能を併せ持った皮膜としての応用が期待できる。

3.4 光触媒反応の持続性

Al/P-T 皮膜においては紫外線照射停止後も光触媒反応が持続している可能性がある。Fig.6 はその可能性を示唆する事象を示したものであり、酸化チタンのみを充填したワイヤで作製した皮膜について、接触角と紫外線照射の有無の関係を調べた結果である。接触角は、紫外線照射時間の経過に伴い順次小さくなるものの、紫外線照射を停止しても短時間内には復元せず、照射前の 60° に戻るには約 64 時間を要している。紫外線照射を停止しても接触角が直ちに復元しない理由は、Al/P-T 皮膜が多孔質で微細孔内の壁面にも酸化チタンが存在することにより、紫外線照射によって生じた活性種が照射停止後も微細孔内部に残存するためと推測される。接触角が紫外線照射停止後、復元までに数十時間を要するという実験結果は、反応性スパッタリング法によって作製した酸化チタンと酸化珪素の積層膜においても報告されている¹⁰⁻¹¹⁾。この場合のメチレンブルーの分解活性は、最表面の酸化珪素膜が薄い場合に大きく、厚くなるに従い低下することが観察されている。これらの結果は、光触媒による分解活性が紫外線照射停止後も緩やかに持続している可能性を示唆しており、Al/P-T 皮膜の応用においては断続的照射でも有機物付着物を分解除去することが期待できる。

4. 結言

フッ化ピッチ分散型溶射皮膜は優れた撥水性を有する

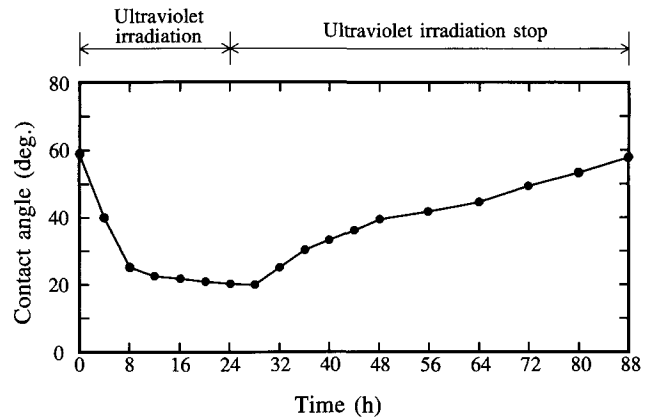


Fig.6 Change of the contact angle after ultraviolet irradiation stop.

が、その機能は汚れの付着によって低下する。本研究は光触媒添加による有機物系付着物の分解除去を試みたものである。ここではフッ化ピッチとアナターゼ型酸化チタンの充填率を変化させた複合ワイヤによってフッ化ピッチ・酸化チタン分散型溶射皮膜を作製し、両者の充填割合が撥水性と光触媒反応に及ぼす影響について検討した。得られた知見を要約して以下に示す。

- (1) フッ化ピッチと酸化チタンの混合粉末を充填した複合ワイヤを用いるガスフレーム溶射によって、両粒子分散型皮膜を比較的容易に作製することができた。
- (2) フッ化ピッチ・酸化チタン分散型皮膜に波長 380nm の紫外線を照射したときの水滴に対する接触角は、酸化チタンの増加に伴い低下傾向を示すものの、0.5mass% 以下の場合にはほとんど変化しない。一方、メチレンブルー溶液に対する光触媒反応は、酸化チタンの増加に伴い強くなる傾向を示すが、0.5mass% 以上では大差ない。したがってフッ化ピッチ 15.2mass%、酸化チタン 0.5mass% の複合ワイヤを用いることによって、撥水機能と光触媒機能を同時に発現する溶射皮膜を作製することができる。
- (3) 酸化チタン分散型溶射皮膜の接触角は紫外線照射時間に伴い小さくなり、皮膜は親水性へと変化する。この場合の接触角は紫外線照射を停止しても直ちに復元せず、24 時間照射した皮膜では復元までに約 64 時間を要した。
- (4) フッ化ピッチ・酸化チタン分散型皮膜は、紫外線を 24 時間照射した場合にもフッ素ガスを発生せず、光触媒に対して安定である。したがって複合ワイヤを用いる皮膜作製法は、フッ化ピッチのみならず光触媒の担持技術としても利用できる。

参考文献

- 1) 鴨下, 二俣, 中西, 前田, 斎藤: 高温学会誌, 26-5(2000)219-224.
- 2) 鴨下, 二俣, 中西, 扇谷, 前田, 斎藤: 高温学会誌, 27-3(2001)124-129.
- 3) M. Futamata, X. Gai, H. Itoh: VACUUM, 73(2004)519-525.
- 4) 二俣, 中西, 岩井, 鴨下, 安宅, 斎藤, 山田: 溶接学会論文集, 21-3(2003) 460-465.
- 5) 二俣, 中西, 中川, 鴨下, 倉本, 川田, 進藤, 斎藤, 山田: 溶射技術, 24-4 (2005)51-57.
- 6) N.Sakai, et al., : J. Phys. Chem., B, 107(2003)1028..
- 7) J. M. White, J. Szanyi, M. A. Henderson : J. Phys. Chem., B, 107(2003)9029.
- 8) 藤島, 橋本, 渡部: 光触媒のしくみ, 日本実業出版社 (2003)124-125.
- 9) 光触媒製品技術協議会: 光触媒製品技術協議会会則・諸規定および試験法 (2003)47-48.
- 10) 高林: まてりあ, 42-9(2003)662-669.
- 11) 高機能光触媒創製と応用技術研究会編: 高機能な酸化チタン光触媒, エス・ティー・エス (2004)209-219.