

超親水性酸化チタンを付与した建材の開発

福原 徹^{*1}、濱口裕昭^{*1}、福永 均^{*1}

Development of the Building Materials Using Super-Hydrophile Titanium Oxide

Toru FUKUHARA^{*1}, Hiroaki HAMAGUCHI^{*1} and Hitoshi FUKUNAGA^{*1}

Tokoname Ceramic Research Center, AITEC^{*1}

超親水性酸化チタン薄膜により建材表面を改質し、防汚性に優れた建材の開発を行った。チタン系溶液として市販のゾルゲル溶液とチタン2-エチル-1-ヘキサノラートを用いて、ディッピングによるコーティング条件や熱処理条件を検討し、良好な超親水性酸化チタン薄膜の作製条件を確立した。酸化チタン薄膜の薄膜X線回折による結晶性評価、蛍光X線分析による組成分析、分光光度計による光学特性評価、表面粗さや接触角などの表面性状及び防汚性の評価技術を確立した。本研究で開発した酸化チタン薄膜をタイル表面にコーティングすることにより、防汚性に優れた建材の試作を行った。

1. はじめに

セラミックス薄膜により材料表面を改質して新たな機能性を付与する技術が注目されている。この薄膜を形成するには気体を用いる気相法と液体を用いる液相法とがある。PVD法に代表される気相法は装置の価格が高価という問題があるため、比較的安価な装置を用いる液相法による薄膜の作製を検討した。液相法には金属アルコキシドの加水分解反応を利用したゾル-ゲル法や有機金属化合物の熱分解を利用した有機金属塗布熱分解法などがある¹⁾。

タイルや衛生陶器などの建材は表面の汚れが問題となることが多く、酸化チタンの超親水性を利用した防汚技術が注目されている。光触媒機能を有する酸化チタン表面に光(紫外線)を照射することにより、表面と水滴のなじみを良くして汚れ防止に役立てる。超親水性発現のメカニズム²⁾としては、光励起により発生した活性酸素が表面の有機物を分解して表面をきれいにするためといわれていたが、現在では酸化チタン表面の酸素と水酸基の置換とそれとともなう2次元的な毛細管現象や光励起により生成する正孔が酸化チタン表面の格子酸素にトラップされ、Ti-O結合が緩んで水酸基が結合するためと考えられている。

本研究ではゾル-ゲル法や有機金属塗布熱分解法などの液相法による酸化チタン薄膜の作製条件、結晶性評価、組成分析、光学特性評価、表面性状の評価技術を検討した。そして、酸化チタン薄膜をタイル表面にコーティングすることにより、防汚性に優れた建材の開発を行った。

2. 実験方法

2.1 酸化チタン薄膜の作製

チタン系溶液は、市販のゾルゲル溶液PSA-015(光触媒研究所製)、和光純薬工業製のチタン2-エチル-1-ヘキサノラートTi(OC₈H₁₇)₄を1-ブタノールで希釈して作製した溶液を使用した。また、一部の溶液にはポリビニルピロリドン(PVP)を添加した。スライドガラス、耐熱ガラス、アルミナ基板表面にディッピング法でコーティングして、乾燥後に熱処理することにより超親水性酸化チタン薄膜を作製した(図1)。チタン系溶液の調整条件、ディッピング条件(引上速度)、熱処理温度などの条件を変えた試料を作製した。

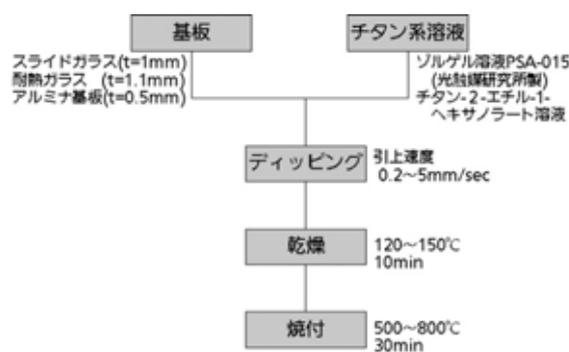


図1 酸化チタン薄膜の作製方法

また、建材としてINAX製の施釉タイルを選定し、表面性状の異なった(マット、光沢など)タイル表面に酸化チタン薄膜をコーティングした。

2.2 酸化チタン薄膜の特性評価

耐熱ガラス基板上に作製した酸化チタン薄膜につい

*1 常滑窯業技術センター 開発技術室

て以下に示す特性評価を行った。

薄膜X線回折装置(理学電機製Rint2400)により、酸化チタン薄膜の結晶相の同定、結晶性および量的変化を評価した。測定条件は加速電圧40kV、加速電流100mAで、X線の入射角 θ を1degとした。

蛍光X線分析装置(理学電機製System3270)により、酸化チタン薄膜の組成分析を行った。FP法によるオーダー分析(薄膜モード)からTiO₂付着量を求めた³⁾。測定条件は加速電圧50kV、加速電流50mAとした。この条件で分析される検出深さは80 μ m程度であったことから、今回作製した薄膜の厚さよりもかなり深いため耐熱ガラス基板の影響を考慮して補正した。

紫外可視分光光度計(日本分光製V-570)により、酸化チタン薄膜の紫外～可視光～近赤外線領域(波長領域220～2000nm)での透過率を測定した。なお、測定には積分球を使用した。

接触角測定装置(協和界面科学製CA-Z型)により、酸化チタン薄膜表面の水の接触角測定を行った。測定はブラックライト照射前後で行い、ブラックライト照射条件は1.5mW/cm²、60minとした。

さらに、非接触型の3次元形状計測システム(シグマ光機製EMS-50XY)により、施釉タイル表面に酸化チタン薄膜をコーティングした前後の表面形状を測定し、表面粗さRaを算出した。

また、酸化チタン薄膜をコーティングした施釉タイルを屋外に置き、汚れ具合を評価した。

3. 実験結果及び考察

3.1 酸化チタン薄膜の作製条件

ゾルゲル溶液(PSA-015)を用い、ディッピングの引上速度を変えて作製した酸化チタン薄膜の表面性状を観察した。焼付は600℃に保持した電気炉に試料を入れ、30min経過後に取り出す方法とした。その結果(表1)、引上速度が2mm/secまでは良好であるが、5mm/secでは膜に亀裂が見られた。

次にチタン2-エチル-1-ヘキサノラートから作製したチタン系溶液を使用して酸化チタン薄膜を作製した。チタン系溶液の作製条件と得られた酸化チタン薄膜の表面性状を観察した結果を表2に示す。焼付条件は600℃、30minである。チタン溶液濃度100%では銀色の粉体となり、濃度40～50%では膜にムラが見られ、濃度20%で良好な膜となった。また、使用する溶媒としてはiso-プロパノールよりn-ブタノールを使用した方が良好な膜が得られた。さらに溶液にポリビニルピロリドン(PVP)を添加すると乾燥時の表面性状が安定するため、良好な膜を作製するために効果があることが分かった。

表1 引上速度の影響(PSA-015)

表面性状	引上速度(mm/sec)					
	0.2	0.5	1	1.5	2	5
表面性状	良好	良好	良好	良好	良好	亀裂

表2 チタン溶液作製条件の影響

(チタン2-エチル-1-ヘキサノラート系)

チタン2-エチル-1-ヘキサノラート	100	50	40	40	20	20
iso-プロパノール	0	50	60	0	80	0
n-ブタノール	0	0	0	60	0	80
表面性状	銀色粉体	ムラあり	ムラあり	ムラあり	○	◎

※さらに、ポリビニルピロリドン(PVP)を加えると良い。

3.2 酸化チタン薄膜の特性

3.2.1 耐熱ガラス基板上に作製した酸化チタン薄膜

(1) 薄膜X線回折

ゾルゲル溶液(PSA-015)を用い、引上速度を変化させて耐熱ガラス基板上に作製した酸化チタン薄膜の薄膜X線回折測定結果を図2に示す。焼付条件は600℃、30minである。回折角 2θ が20～30degにはガラス基板に起因するブロードなピークがあり、 2θ が25deg付近に酸化チタンの結晶相であるアナターゼの鋭いピークが認められた。このピークは引上速度を速くすると徐々に大きくなっていった。

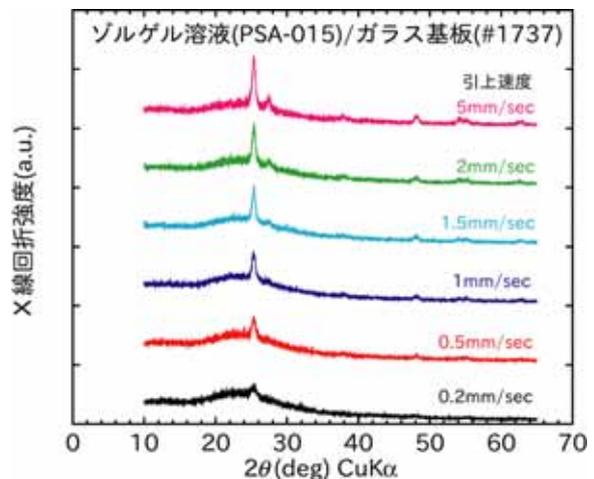


図2 酸化チタン薄膜のX線回折図

そこで、 2θ が25deg付近のアナターゼのピーク強度を引上速度に対してプロットした(図3)。その結果、引上速度0.2～2mm/secではアナターゼ強度が直線的に大きくなった。

(2) 蛍光X線分析

ゾルゲル溶液(PSA-015)を用い、引上速度を変化させて耐熱ガラス基板上に作製した酸化チタン薄膜の蛍光X線分析によりTiO₂付着量を求めた結果を図4に示す。焼付条件は600℃、30minである。引上速度0.2～5mm/secで

はTiO₂付着量が直線的に大きくなった。光触媒研究所製の酸化チタン光触媒標準試料50SQA(膜厚200nm)の測定結果からTiO₂付着量が約25g/cm²で、引上速度が2mm/sec程度に相当する。

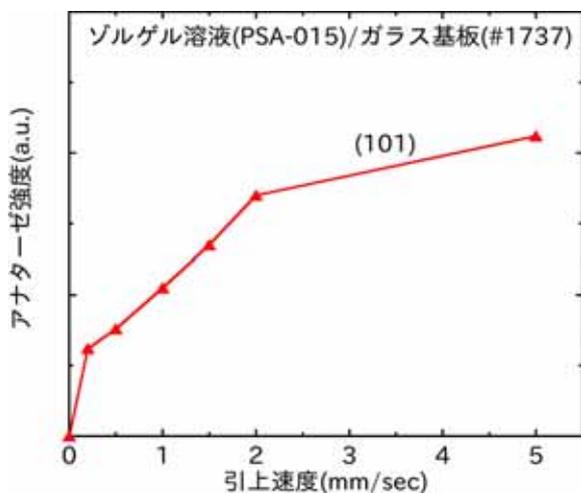


図3 酸化チタン薄膜の引上速度とアナターゼ強度

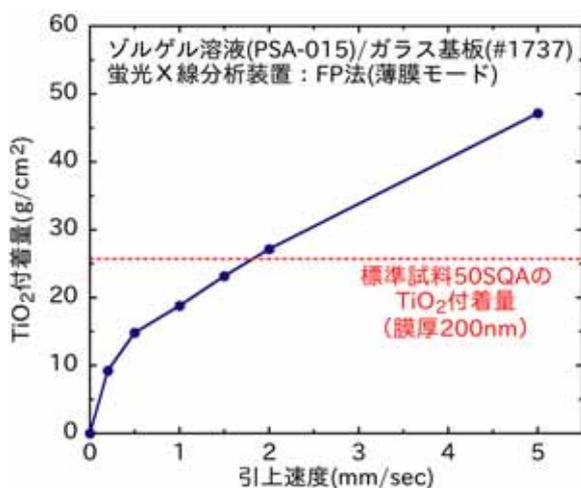


図4 酸化チタン薄膜の引上速度とTiO₂付着量

(3) 紫外線可視分光

ゾルゲル溶液(PSA-015)を用い、引上速度を変化させて耐熱ガラス基板上に作製した酸化チタン薄膜の紫外～可視光～近赤外線領域での透過率を図5に示す。今回使用した耐熱ガラス基板は400nm以上の波長で90%程度の非常に高い透過率を示している。引上速度0.2mm/secでは全波長とも透過率が若干低下し、1mm/secではさらに透過率が低くなり、5mm/secで全体的な透過率の低下と可視光領域では透過率の大きくなるピークが見られた。このピークは酸化チタン薄膜の膜厚が厚くなることにより発生する周期的な干渉である。

可視光領域では干渉による透過率のピークが見られるため、近赤外線領域である1400nmでの透過率を引上速

度に対してプロットした(図6)。その結果、引上速度0.2～2mm/secで透過率が直線的に小さくなった。この傾向は薄膜X線回折測定によるアナターゼ強度や蛍光X線分析によるTiO₂付着量と類似しているため、近赤外線領域の透過率からTiO₂付着量を求めることが可能である。

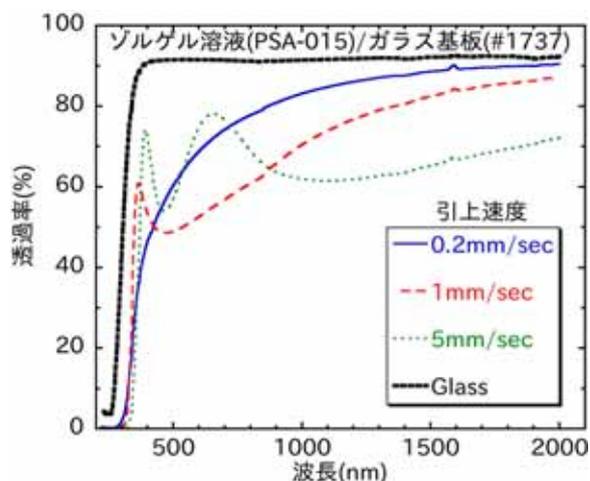


図5 酸化チタン薄膜の透過率

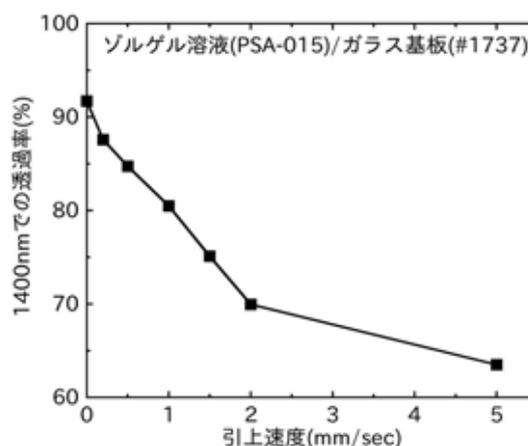


図6 酸化チタン薄膜の引上速度と透過率

(4) 水の接触角

ゾルゲル溶液(PSA-015)を用い、引上速度を変化させて耐熱ガラス基板上に作製した酸化チタン薄膜(焼付条件は600℃, 30min)の接触角測定を行った。引上速度2mm/secの場合、ブラックライトを照射前では接触角が65.5degと大きかったが、ブラックライトを照射することにより、水滴の接触角が12.2degと小さくなっていった。引上速度が遅く酸化チタン薄膜の膜厚が薄いものでは、ブラックライトを照射しても接触角はあまり小さくならなかった。このように水の接触角は、酸化チタン薄膜の厚さの影響を受けることから、膜厚をより厚くする必要がある。また、比較として作製したジルコニア薄膜では、水の接触角が約90degとなり、撥水性を示した。

3.2.2 酸化チタン薄膜をコーティングした施釉タイル

(1) 表面の3次元形状

次に施釉タイル表面に酸化チタン薄膜をコーティングした前後の表面形状を測定し、表面粗さRaを算出した。タイル表面が比較的粗い、黒マットの場合の測定結果を図7に示す。コーティング前には大きな凹凸が数多く見られ、表面粗さRaが $0.37\mu\text{m}$ と粗いが、コーティングした後では全体的には小さな凹凸が無くなり大きなうねりのような凹凸となり、Raは $0.27\mu\text{m}$ と少し小さくなっていった。これは、釉のマット表面の小さな凹凸にコーティング液が入り込み、Raが少し小さくなったと思われる。

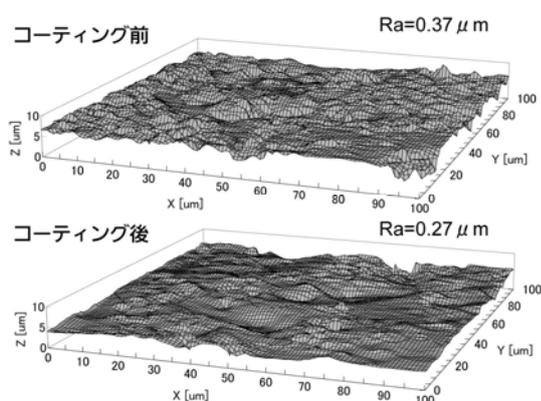


図7 タイルの表面性状(黒マット)

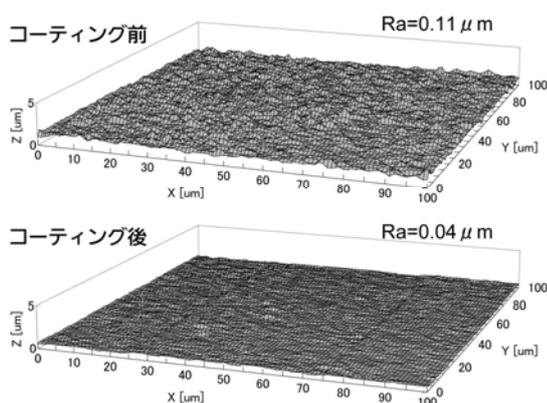


図8 タイルの表面性状(肌色光沢)

タイル表面が少し粗い、肌色光沢の場合の測定結果を図8に示す。コーティング前には細かい凹凸が数多く観察され、表面粗さRaが $0.11\mu\text{m}$ と少し大きいですが、コーティングした後では小さな凹凸が無くなり全体的に比較的滑らかになり、Raは $0.04\mu\text{m}$ と小さくなっていった。これは、釉表面の細かい凹凸にコーティング液が入り込み、表面粗さが小さくなったと思われる。

タイル表面が滑らかな、濃紅光沢の場合の測定結果を図9に示す。コーティング前でも比較的滑らかで、表面粗さRaが $0.03\mu\text{m}$ であり、コーティングした後ではさらに滑らかになり、Raは $0.02\mu\text{m}$ と小さくなっていった。これは滑らかな釉表面の上に、さらにきれいにコーティングされたことによるもので、今回使用した測定装置での検出限界近くになっていた。

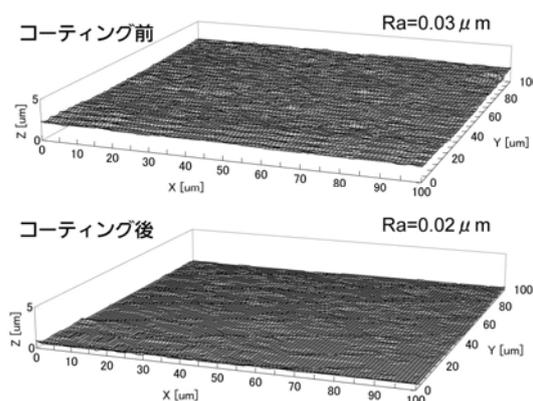


図9 タイルの表面性状(濃紅光沢)

(2) 汚れ評価

最後に、酸化チタン薄膜をコーティングしたタイルを屋外に置き、汚れ具合を評価した。酸化チタン薄膜の厚さが厚いと汚れにくく、薄い汚れやすいことがわかった。したがって、酸化チタンの膜厚がより厚くなる手法によるコーティングが必要である。また、タイルの表面粗さが粗いと汚れやすいことから、コーティング前のタイル表面が滑らかな方が適用しやすいことがわかった。

タイル表面が粗い場合には、ジルコニア薄膜のような撥水性を示す表面にしたほうが汚れにくいこともあることから、コーティング基材の表面状態や使用環境などにより親水性や撥水性の選択を考慮することも必要である。

4. 結び

ディッピングによるコーティング条件などを検討して、良好な超親水性酸化チタン薄膜の作製条件、酸化チタン薄膜の結晶性評価、組成分析、光学特性評価、接触角や表面粗さなどの表面性状及び防汚性の評価技術を確立し、防汚性に優れた建材の試作を行った。

文献

- 1) 加藤一実：セラミックス，40(9)，752 (2005)
- 2) 下吹越光秀：化学工学，71(1)，42 (2007)
- 3) 行木啓記ほか：愛知県常滑窯業技術センター報告，24,1 (1997)