

導電塗層防止海生物附著之研究

蔣文棋* 黃然* 邱善得** 吳建國*

The Conductive Coatings Used as Anode for Preventing Biofouling Problem

W. C. Chiang*, R. Huang*, S. D. Chyon**, J. K. Wu*

摘要

本研究在發展使用不同成份之導電塗料在海水環境中，外加陽極電位下電解生成自由氯，以防止海生物附著。本研究測試導電塗料黏結劑有三種分別為：聚胺基甲酸酯樹脂、矽酸乙酯樹脂及矽酸鹽樹脂，而導電塗料添加物則採用二種不同粒徑：3~5 μm 及40~45 μm 的石墨粉。發現使用粒徑3~5 μm 石墨粉及矽酸鹽樹脂所形成之導電塗料，最低的電阻率可達到0.08 $\Omega\text{-cm}$ ，能夠在較小之外加電壓下有效電解生成自由氯及提昇電解效率。另外，此種導電塗料經實際在3.5% NaCl水溶液中定電壓1.4V (SCE) 電解測試下，不但可有效電解生成出過量的自由氯，也在耐久性的方面有著不錯的表現。

關鍵詞：自由氯、導電塗料、海生物附著、黏結劑。

Abstract

The purpose of this project is to develop conductive coatings that used as anode to produce free chlorine to prevent biofouling under anodic potential in the seawater. Three different conductive coating binders are polyurethane resin, ethyl silicate resin, and silicate resin. The additive of the conductive coating is graphite powders having particle sizes : 3~5 μm and 40~45 μm . In the electric resistivity test, the conductive coating which used 3~5 μm graphite powder as additive and silicate resin as binder which has the lowest electric resistivity (0.08 $\Omega\text{-cm}$) . Thus the conductive coating using 3~5 μm graphite powder as additive and silicate resin as binder are suitable to produce free chlorine in the seawater. Besides, a voltage of 1.4V (SCE) is applied for the same conductive coating in the solution. During the 14-day electrolysis test, the conductive coating as anode can produce proper free chlorine and has good durability. In the second phase, we will test the conductive coating in the field.

Keywords : free chlorine, conductive coating, biofouling, binder

* 國立海洋大學材料工程研究所
Institute of Materials Engineering, National Tawan Ocean University
** 台灣電力公司綜合研究所
Power Research Institute Taiwan Power Company

一、前言

1.1 發展背景

台灣四面環海，故火力及核能電廠多利用大量海水來進行冷卻，導致海水進出管道及其他結構物常發生海生物附著污染 (biofouling) 的情形出現，造成了冷卻效果降低、營運成本增加等各式問題。為了解決這些問題，世界各國不斷在研發及推出各式的防污 (antifouling) 方法。其中以在1970年代所研發的三基丁錫 (tributyl tin, TBT) 塗料，為目前普遍認為最有效的防污塗料 (1)。

近年來，由於海洋污染日益嚴重，包含三基丁錫在內的各種有毒防污塗料均受到廣泛的關注與討論。在1990年代TBT已被許多國家歸類為第二類的毒性化學物質，因此防污塗料中的TBT添加量將受到限制，所以發展一種低污染的防污塗料實為當務之急 (1)。

1.2 導電塗料防污技術

本研究旨在嘗試開發一種低污染的導電塗料防污系統，利用導電塗膜形成陽極，當供應一外加的微量電流至陽極就可電解海水生成氯化 (chlorination) 的效應，來控制有害或多餘的微生物、貝類等有機體，達到防止海生物附著的目的。原則上需要另外裝置一輔助電極 (陰極)，但在實際應用上並不用額外裝置輔助電極，只要採取區間供電取代連續供電的方式，由導電塗膜本身陰極與陽極互相變換即可。

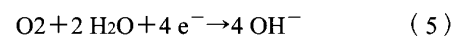
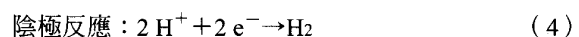
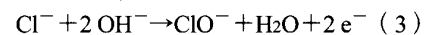
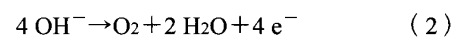
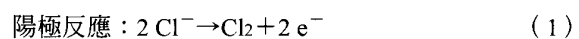
圖1為應用導電塗料於結構物上防止海生物附著之示意圖。結構物表面必須先施加一層絕緣塗料 (insulator coating) 作為防蝕之用。若防污塗料與金屬結構物直接接觸，不管是含重金屬 (如銅、錫等) 或可導電型式的防污塗料，都會造成結構物的加凡尼腐蝕 (Galvanic corrosion) 而加速破壞。因此，目前仍沒有一種塗料是同時具有防污及防蝕的功用。

本導電塗料實驗將分成二階段來進行，依序為第一階段的室內實驗及第二階段的戶外現場實驗。第一階段的室內試驗將在實驗室內進行評估各種不同成分導電塗料的導電率及其他性質等。第二階段的戶外現場實驗則根據實驗室的結果，選擇電阻率較低及電

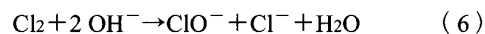
解試驗表現較佳者的導電塗料來進行試驗，試驗場地則為基隆市國立台灣海洋大學小艇碼頭。

1.3 氯化學

海水呈弱鹼性 (pH值約為8)，約含3.5%的鹽類，其中約69%是氯化鈉 (2)。因此利用石墨或白金電極來進行電解時，其中的化學反應十分地複雜。如果我們假設海水的主成分為氯化鈉時，主要會有下列的電極反應發生 (3-6)：



相關的研究指出 (3-5)，當反應式 (1) 生成的 Cl_2 溶解在呈弱鹼性的海水 (pH值約為8) 中時，會迅速生成下述的化學反應：



由電極反應 (3) 及化學反應 (6) 指出水溶液中會有 ClO^- 的生成，根據相關的研究指出 (3-5)，只要水溶液中有 ClO^- 或者是 HClO 的存在，新的化學反應平衡就會發生：



上述方程式的平衡是決定在水溶液中的pH值，所以 ClO^- 和 HClO 的相對組成濃度比例關係是和pH值有關，如圖2所示 (3)。而水溶液中的 ClO^- 或者是 HClO 均稱為“自由氯 (free chlorine)”。

另外，水中的氨或有機氮，也會和水中的次氯酸反應，形成各形式氯化銨 (NH_2Cl 、 NH_2Cl_2 和 NCl_3)，也稱為“結合氯 (combined chlorine)”。其反應式如下所示：



而自由氯及結合氯即為“總氯 (total chlorine)”或“總餘氯 (total residual chlorine)” (7)。

1.4 自由氯對環境的影響

水溶液中的自由氯只要維持於一定的濃度就具

有強力的殺菌作用，可破壞生物孳息的環境。根據三菱重工海水電解系統的實驗結果(6)指出，當距離水下結構物表面50~100 μm 範圍內的自由氯濃度達到0.05~0.1ppm時，就可以有效防止海生物附著。

施加微量電流形成陽極的導電型防污塗料，僅會在表面電解生成微量的自由氯濃度，加上海水的稀釋作用，以及其他環境因素影響(如光、氨、金屬、及有機體等)使自由氯在短時間內迅速分解消耗(6-7)，故不會對海洋生態環境造成嚴重的衝擊與影響。

二、實驗方法

2.1 試片製作

(1) 基材選擇與處理

試驗所使用的基材係利用一般市售之不導電玻璃載玻片，規格為76×26×1 mm，並依序進行下列的前處理工作：

1. 利用150號砂紙與小型1/2英吋的SiC電動研磨輪研磨，使玻璃載玻片表面粗糙及不平整，以利塗層附著。
2. 清水沖洗。
3. 利用丙酮溶液進行超音波震盪清洗，以除去油污或其他污染物。因為油污或污染物會不利於塗料的附著。
4. 清水沖洗。
5. 在烘箱中進行60°C、12小時烘乾乾燥。

(2) 塗料製作

本次試驗所製作的導電塗料是由黏結劑(binder)與導電添加物(conductive additive)所組成。

製作導電塗料所使用的黏結劑有三種，分別為：聚胺基甲酸酯樹脂(polyurethane resin)、矽酸乙酯樹脂(ethyl silicate resin)及矽酸鹽樹脂(silicate resin)，如表2所示。導電添加物則有二種，分別為：平均粒徑(particle size)3~5 μm 及40~45 μm 的石墨粉。

導電塗料在配製時，將石墨粉逐漸分散調入黏結劑中，並不斷攪拌，使石墨粉得以均勻地分布於黏

結劑中。最後將調配好的塗料以刷塗(brush coating)層完全凝結堅硬後，方可上塗第二層。

對於矽酸鹽樹脂塗料試片在製作時，必須多一道處理的程序，因為矽酸鹽樹脂為水性，可完全溶解於水中。所以，將塗料以刷塗塗於基材之後，必須隨即在未乾之塗料表面上噴覆95%的乙醇溶液，使得矽酸鹽樹脂可以和乙醇完成凝膠化(ogel)反應，形成在水溶液電解時，不至於溶解的堅硬塗層。待塗層堅硬後，方可上塗第二層。再上塗之前，須先用含5 wt.%矽酸鹽樹脂的水溶液清洗並濕潤已堅硬之塗層表面，如此方可將第二層塗層剝落的機率降低。上塗完第二層後，同樣也噴覆上95%的乙醇溶液。

將製作出來的導電塗料依照成分的不同，分別加以編號，如表3所示。

2.2 各項試驗

導電塗料試片製作完成之後，先進行電阻率(electrical resistivity)的量測。經電阻率相互比較之後，挑選能獲得較低電阻率之塗料成分組合，並以此成分繼續進行其他試驗。試驗流程如圖3所示。

(1) 電阻率

依據歐姆定律(Ohm's Law)來計算獲得電阻率(electrical resistivity)。如下所示：

此處的R為電阻(Ω)、 ρ 為電阻率($\Omega\text{-cm}$)、l為長度(cm)、A為截面積(cm^2)。

(2) 塗膜硬度

塗膜硬度為塗膜抵抗外力變形的指標，依據ASTM D3363-74(8)塗膜硬度試驗來獲得硬度值。硬度指標從軟到硬可分成：6B、5B、4B、3B、2B、B、HB、F、H、2H、3H、4H、5H、6H、7H、8H、9H。

(3) 電解試驗

先將試片以3M公司的防酸鹼膠帶完全包覆，只保留4 cm^2 的裸露面，其用意在於固定電解面積。

電解試驗裝置是由：電解槽、飽和甘汞電極、試片、白金電極、恆電位儀 (potentiostat)、電流密度記錄器及攪拌器等組成。整個電解試驗裝置，如圖4所示。

電解槽內為3.5% NaCl水溶液 (pH=7.1)。而導電塗料試片作為陽極，白金電極作為陰極，飽和甘汞電極 (SCE) 則作為參考電極。整個電解試驗在進行的時候，是利用恆電位儀 (potentiostat) 施加定電位，同時紀錄下電流密度相對於時間的變化關係。

在電解試驗進行時，同時使用攪拌器及攪拌棒進行攪拌，使得電解出的自由氯能均勻地分布於水溶液中，以避免測量自由氯及總氯 (總餘氯) 時的誤差。

試驗進行時，也對電解槽中的溶液進行取樣，量測自由氯及總氯的濃度及pH值變化。

(4) 表面觀察

利用相機翻拍紀錄表面巨觀情況，及使用掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀察電解前後之導電塗料試片的表面微觀組織。

三、實驗結果與討論

(1) 電阻試驗

不同成分導電塗料的電阻率比較，如表4所示。

由表4可知，以矽酸鹽樹脂的電阻率為最低，較適合用作導電塗料中的黏結劑部分。由表4也可知，石墨粉粒度的大小，對塗料電阻率的影響很大。而且當塗料添加粉末的百分比相同而粒徑大小不同時，顆粒愈小者，其電阻率就愈小。因為重量相同而粒度大小不同之二種石墨粉末，粒度小者必定擁有較大的表面積，其顆粒與顆粒間接觸之機率必定增加，近一步地增加了電流通路的路徑 (9)，而降低電阻率，提高導電能力。

另外由表5可知，導電塗料電阻率也會隨著石墨粉的添加比例增加而降低。因為添加比例增加，其石墨粉顆粒與顆粒間接觸之機率必定提高而增加了電流通路的路徑，降低電阻率 (9)。

根據上述試驗之結果，接下來的其他室內試驗及戶外實地試驗，將以矽酸鹽樹脂和粒徑 3~5 μm

的石磨粉所形成的導電塗料來進行。

(2) 硬度試驗

由表5可知，塗料表面硬度值是隨石墨粉添加比例及粒度大小不同而改變。當粒度愈小及添加比例愈高時，其顆粒分布就愈均勻，對矽酸鹽樹脂性質影響就越大，硬度值下降的程度就愈多。

(3) 電解試驗

比較不同成分塗料的電阻率，選擇電阻率最低的S-A1試片施加定電壓1.4V (vs. SCE) 來進行電解試驗。

經過14天的電解試驗，電解槽內的水溶液依舊澄清透明，並無混濁及污物沉澱的情形出現，而且電解槽底不斷在進行旋轉的攪拌磁石表面也無任何的污物附著，表示此種塗料的耐久性佳。在此也要說明，證明本塗料耐久性優劣與否最好的方法，乃是利用觀察水溶液的濁度變化來判別，若是利用重量損失法來進行則有其困難度存在。而當S-A1試片自電解槽中取出沖洗時，其表面也不會有塗料掉落的情形出現。

圖5為電流密度對時間變化關係。由圖可知，一開始電流密度會隨時間增加而降低，因為水溶液會不斷滲入塗料中的孔隙，形成電阻而降低電流密度。自第5天開始後，電流密度則大約維持在一恆定值上下，表示水溶液已填滿了塗膜中的微小孔隙，故電流密度並無太明顯的變化。

由圖6和圖7可知，塗料表面電解生成的自由氯和總氯濃度都極為理想。另外，由圖6和圖7也可知濃度變化和電流密度變化曲線一樣也有類似的趨勢出現，濃度曲線在第4~5天開始停止上升，而逐漸維持在一穩定值，表示自由氯生成量及分解消耗量，已達成平衡。

由圖8可知，pH值總是維持在pH=9附近，配合圖2可知，自由氯的組成主要為 ClO^- 。

(4) 表面觀察

經由圖9的巨觀表面觀察，可發現試片的塗膜在電解前有些許裂紋出現，但還不至於裂到可見到基材。文獻指出 (10-11)，此種裂紋稱mudcracking，為部份無機矽酸鹽樹脂的特性之一，其成因乃是因為

凝固時的體積變化所造成的。

圖10為電解前後巨變表面比較，電解後表面雖有mudcracking存在，但卻不至於形成導電塗料脫落的情形出現。圖11為導電塗料利用SEM觀察表面微觀組織，可發現有微小裂紋的存在。

塗料表面雖有裂紋的存在，且經由電解時的觀察及電流密度對時間關係圖（圖5）指出，還不至於對塗料耐久性形成嚴重的破壞。至於此缺點是否有其他重大的影響，現依舊在觀察中。

四、結論

1. 各種不同成分導電塗料，以矽酸鹽樹脂和粒徑3~5 μm的石墨粉所形成的導電塗料擁有最佳的導電能力表現。

2. 當石墨粉粒徑愈小及添加愈多時，導電塗料的電阻率及硬度值就愈低。

3. 石墨—矽酸鹽導電塗料在電解生成自由氯及水溶液中的耐久性方面，有不錯的表現。

誌謝

感謝台灣電力公司對本研究計劃（計畫編號: NSC 89-TPC-7-019-010）經費上的提供及援助，及台灣電力公司電力綜合研究所邱善得博士提供技術上的指導。

參考文獻

1. M. J. Round, Corrosion Prevention & Control, Vol.34, No.3, pp.74-79, 1987.
2. Frank J. Millero, Chemical Oceanography, 2nd Ed., Boca Raton, 1996.
3. G. Valensi, E. Deltombe, N. de Zoubon, C. Vanlengenhaghe and M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE, Houston, Texas, pp.590-603, 1974.
4. P. D. Goodman, British Corrosion Journal, Vol.22, No.1, pp.56-62, 1987.
5. J. W. Oldfield and B. Todd, Desalination, Vol.38, No.1-3, pp.233-245, 1981.

6. A. Nishi, M. Usami, K. Ueda, and K. Tomoshige, Mitsubishi Heavy Ind. Tech. Rev., Vol.29, No.1, pp.30-35, 1992.
7. 邱慧玲, “餘氯對海生物的影響”, 台灣電力公司電力綜合研究所, 1989.
8. ASTM D3363-74 Standard Test Method for Film Hardness by Pencil Test.
9. A. I. Medalia, Rubber Chemistry and Technology, Vol.59, No.3, pp.432-454, 1986.
10. Szokolik and Alex, Journal of Protective Coatings & Linings, Vol.9, No.3, pp.50-63, 1992.
11. Oil and Colour Chemists' Association, Surface Coating, Tafe Educational books, Australia, 1983.

表1. 試驗所使用之黏結劑簡介

Table 1. Binders used in this study.

黏結劑 性質	聚胺基甲 酸酯樹脂 Polyurethane resin	矽酸乙 酯樹脂 Ethyl silicate resin	矽酸鹽 樹脂 Silicate resin
樹脂屬性	Solvent-based	Solvent-based	Water-based
樹脂包裝	一液型	一液型	一液型
比重	1.1	1.2	1.2
外觀	無色透明	無色透明	無色透明
硬化方式	空氣接觸 常溫硬化	空氣接觸 常溫硬化	空氣接觸 常溫硬化

表2. 不同成分之導電塗料試片編號
(塗料中石墨粉添加量皆為25 wt.%)

Table 2. Design for conductive coating.

試片 編號	黏結劑種類	石墨粉種類	外觀 顏色	塗裝膜厚 (μm)
PU-A1	聚胺基甲 酸酯樹脂	3~5 μm	黑色	190
PU-B1	Polyurethane resin	40~45 μm		180
ES-A1	矽酸乙酯 樹脂	3~5 μm	黑色	140
ES-B1	Ethyl silicate resin	40~45 μm		150
S-A1	矽酸鹽樹脂	3~5 μm	黑色	150
S-B1	Silicate resin	40~45 μm		150

表3. 不同成分之導電塗料電阻率比較
(塗料中石墨粉添加量皆為25 wt. %)

Table 3. Electric resistivity of various conductive coating.

試片編號	黏結劑種類	石墨粉粒徑	電阻率(Ω -cm)
PU-A1	聚胺基甲酸 酯樹脂	3~5 μ m	488.36
PU-B1	Polyurethane resin	40~45 μ m	1465.08
ES-A1	矽酸乙酯樹脂	3~5 μ m	334.50
ES-B1	Ethyl silicate resin	40~45 μ m	1170.79
S-A1	矽酸鹽樹脂	3~5 μ m	0.08
S-B1	Silicate resin	40~45 μ m	0.59

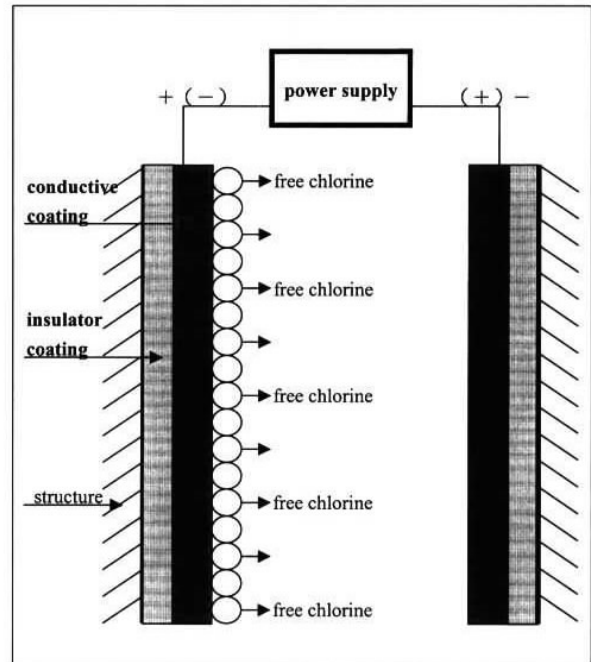


圖1. 導電塗料應用於防止海生物附著之示意圖。

Fig 1. Schematic design of conductive coating used for producing free chlorine and preventing biofouling problem.

表4. 不同成分之矽酸鹽樹脂導電塗料的電阻率及硬度比較

Table 4. Electric resistivity and hardness of various silicate resin coatings with different percentage of graphite powder.

試片編號	石墨粉粒徑	石墨粉含量 (wt. %)	比重	電阻率 (Ω -cm)	硬度
S-A1	3~5 μ m	25	1.36	0.08	HB
S-A2		20	1.32	0.11	F
S-A3		15	1.29	0.19	H
S-A4		0	1.2	—	6H
S-B1	40~45 μ m	25	1.36	0.59	H
S-B2		20	1.32	1.01	2H
S-B3		15	1.29	1.19	3H
S-B4		0	1.2	—	6H

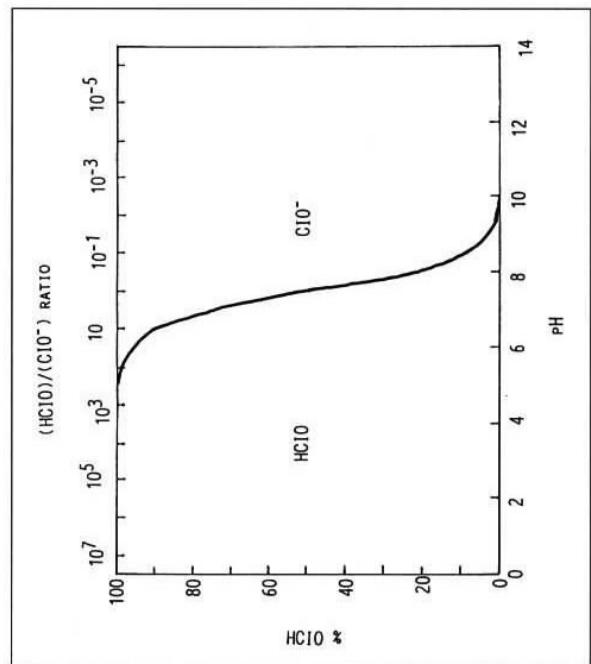


圖1. 溫度25 °C、海水中，pH值對HClO與CIO⁻相對濃度比例關係的影響⁽³⁾。

Fig 2. Effect of pH on the HClO/CIO⁻ ratio in seawater at 25 °C.

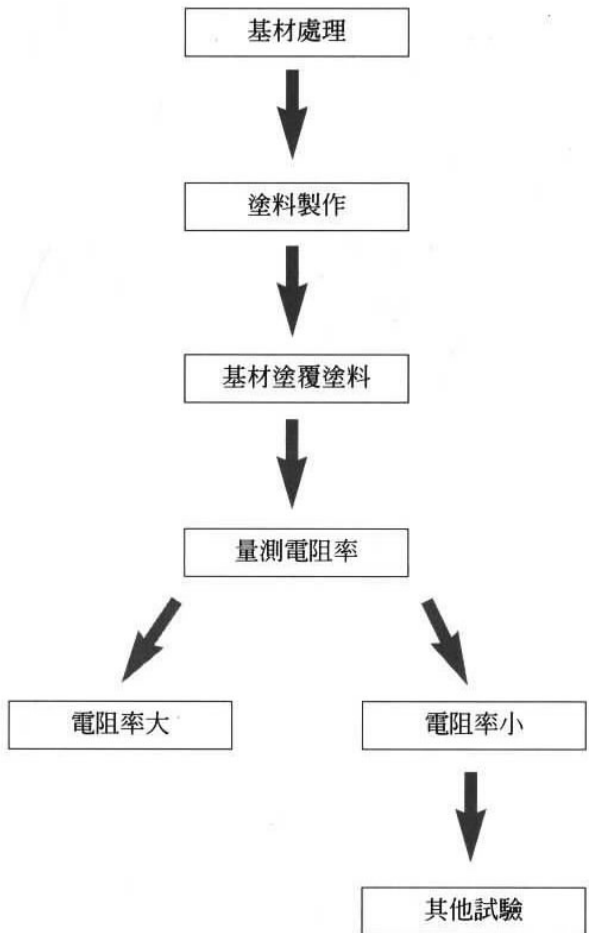


圖3. 試驗流程

Fig 3. Preparation of conductive coating.

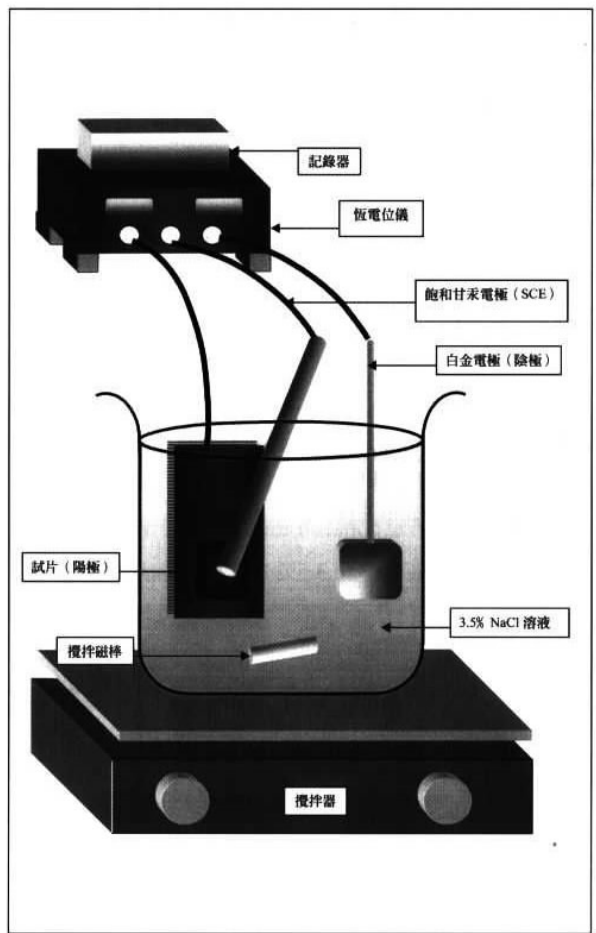


圖4. 電解實驗裝置圖。

Fig 4. Apparatus used for electrolytic process.

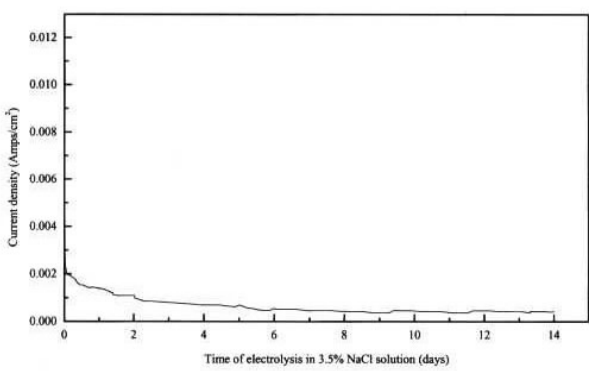


圖5. 定電壓1.4V(SCE), S-A1塗料經過長時間電解之電流密度對時間關係

Fig 5. Current density vs. time at constant potential, 1.4V(SCE), for S-A1 specimen in 3.5% NaCl solution.

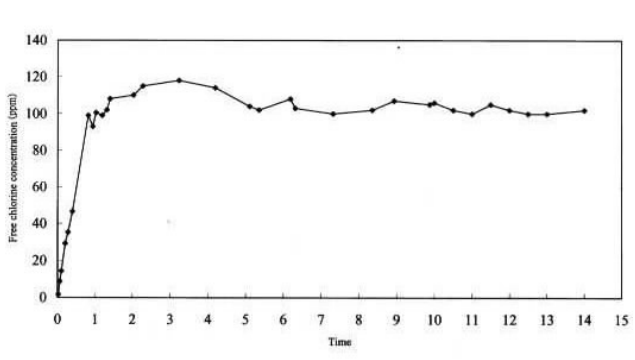


圖6. 定電壓1.4V(SCE), S-A1塗料經過長時間電解之自由氯濃度對時間關係

Fig 6. Free chlorine concentration vs. time at constant potential, 1.4V(SCE), in 3.5% NaCl solution for S-A1 coating.

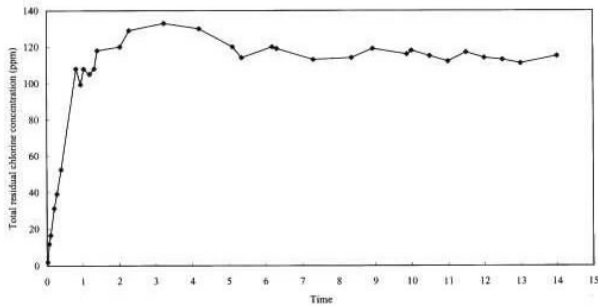


圖7. 定電壓1.4V(SCE), S-A1塗料經過長時間電解之總氯濃度對時間關係

Fig 7. Total chlorine concentration vs. time at constant potential, 1.4V(SCE), in 3.5% NaCl solution for S-A1 coating.

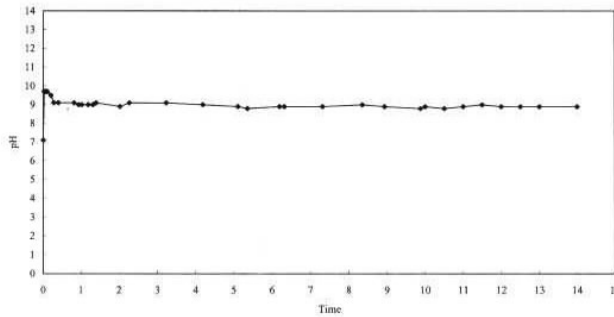


圖8. 定電壓1.4V(SCE), S-A1塗料經過長時間電解之pH值對時間關係

Fig 8. Variation of pH in test solution after electrolytic process with constant potential, 1.4V(SCE) for S-A1 coating.



圖9. 未經電解之S-A1試片塗膜表面

Fig 9. S-A1 specimen before electrolytic process.

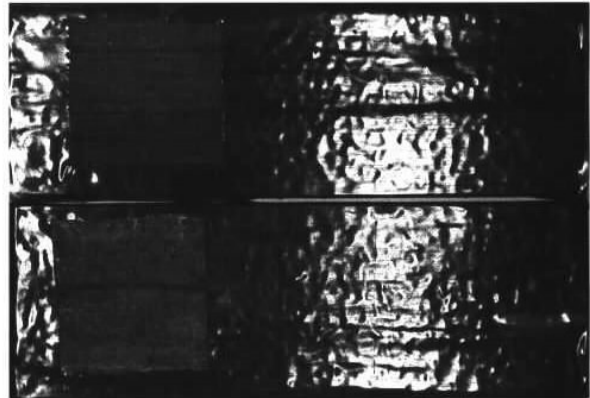


圖10. 未經電解之S-A1試片, 下為經電解之S-A1試片

Fig 10. Surface of S-A1 specimen before and after electrolytic test for 14 days.

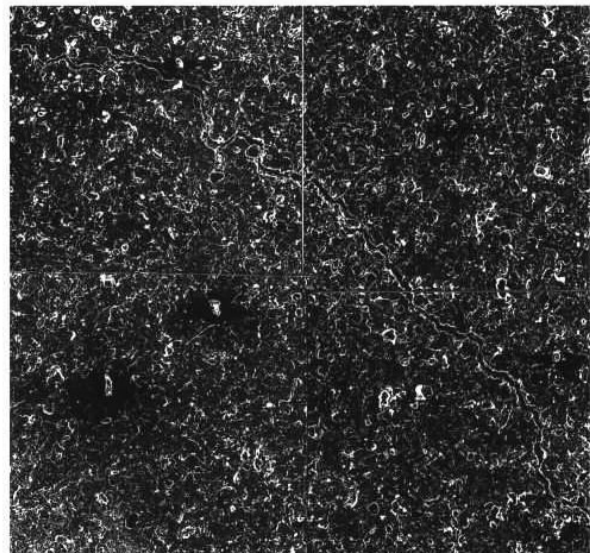


圖11. 未經電解之S-A1試片SEM表面觀察 20 μm

Fig 11. Microcracking on surface of S-A1 specimen.