

高保水機能をもつ粘土鉱物－光触媒複合材料を用いたヒートアイランド対策

研究責任者 信州大学 工学部物質化学科

教授 錦織広昌

共同研究者 信州大学 工学部機械システム工学科

准教授 浅岡龍徳

1. 緒言

現在、都市のヒートアイランド対策を冷却方法の面から見直すべき時期が来ていると考える。ヒートアイランド対策には路上や屋上の緑化や保水性舗装などの方法があるが、施工できる場所が限られる。これに対し「光触媒コーティング」は簡単な工程により、広範囲の路面や壁面に超親水性機能を付与し、水の気化熱による冷却効果を高めることができるため注目された¹⁻⁴⁾。光照射下で超親水性を示す光触媒である酸化チタン(TiO₂)を建物外装面にコーティングし散水を行うと、水の気化熱によって建物外表面を冷却することができる。

酸化チタンは、3.0～3.2 eV 程度のバンドギャップを有する半導体光触媒である。酸

化チタンがバンドギャップ以上のエネルギーに相当する紫外光を吸収すると、価電子帯の電子が伝導帯に励起されることによって、伝導帯、価電子帯にそれぞれ電子、正孔を生成する。これら光励起キャリアが表面に拡散することで、有機物の分解や水素生成などの光触媒反応が進行する。光励起正孔は強い酸化分解力を示すとともに、超親水性の起源と考えられている。すなわち、紫外光を照射することで酸化チタンの結晶格子中の酸素と表面吸着水が反応し、結晶粒子表面の水酸基が増加し、表面の親水性が向上する⁵⁻⁷⁾。このような光誘起親水性を有する酸化チタン光触媒を建物表面にコーティングすることで、少量の水で一様な水膜形成が可能となり、水の蒸発による冷却が促進されるものと期待される。

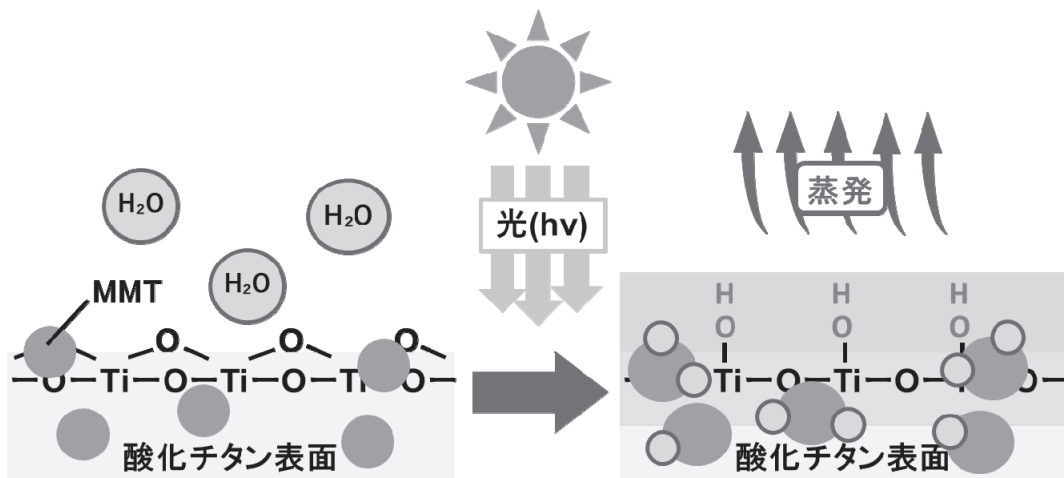


図1 粘土鉱物(MMT)－酸化チタン複合材料による表面冷却の概念図

しかし、酸化チタンの粒子径は数十 nm 程度で特別大きな比表面積をもつわけでもなく、吸水性と保水性が制限される。このため、酸化チタンのみのコーティングでは建物表面での水膜の維持が難しく、建物への連続的な散水が必要となる。こうした課題の解決策として、高比表面積で吸水性、保水性の高い粘土鉱物の活用を焦点を当てた^{8,9)}。光触媒に粘土鉱物を複合化し、新たな機能を付与することが報告されている^{4,10)}。粘土鉱物—光触媒複合材料は、含有する粘土鉱物の数倍から数十倍の重量の水を保持することができ¹¹⁾、図1のようにわずかな給水回数で冷却効果を発揮することが可能である。ヒートアイランド対策には特に材料開発が有効であり、低コストの材料と施工により大きな効果が期待できる。本研究では、材料科学の視点から、粘土鉱物—光触媒複合材料を壁面に塗布し、ラボレベルでの冷却効果の検実証試験を行い、また伝熱工学の視点から、材料の保水性と伝熱特性を考慮した理論計算を行うことを目的とした。材料の工夫により最大の冷却能を引き出すことで、夏季電力使用ピーク時の省エネにより低環境負荷型の都市再生に貢献する。

上記の目的を達成するために、様々な条件で粘土鉱物—光触媒複合材料を合成し、そのマイクロからマクロスケールでの構造および吸水・保水特性についてのキャラクター化を行った。粘土鉱物—光触媒複合材料をコーティングした基板を用いて、ラボスケールで水の吸着量、紫外光照射による表面温度の変化を測定し、冷却効果を評価した。単純なモデルを用いた理論計算により材料の構造と冷却性能との関係を検

証した。

また、高比表面積かつ水で膨潤しやすい性質をもつ層状粘土鉱物に注目し、酸化チタンとの複合化により、高い光誘起冷却能をもつ新規コーティング材料の開発を試みた。これにより、少量の散水、または空気中の水分のみによって光誘起冷却効果を発揮することをめざした。本稿では、複合化する粘土の種類や割合、コーティング手法、環境中の湿度条件などが冷却効果に及ぼす影響について詳細に報告する。

2. 実験

2.1. 粘土鉱物—光触媒複合材料の合成

ラボスケールの実験のために、粘土鉱物と酸化チタン光触媒との複合膜を作製した。粘土鉱物には、比表面積が大きく酸化チタンへの分散性の高い中空球状粒子のアロフェン（ハットリ製、粒径約 5 nm）および水による膨潤性が高く吸水性、保水性の高い層状粘土鉱物のモンモリロナイト（クニミネ工業製 Kunipia F、粒径約 1 μm）、サポナイト（クニミネ工業製 Sumecton SA、粒径約 10 nm）を用いた。液体のチタン化合物原料であるチタンテトライソプロポキシド (TTIP)を用いた既報のゾルーゲル法により^{12,13)}、酸化チタンの前駆体ゾルおよび粘土鉱物粒子が分散した酸化チタンの前駆体ゾルの調製を行った。ゾルは、エタノール 25 ml、硝酸 0.21 ml、水 0.21 ml を空気中で混合し、窒素雰囲気下で TTIP 5.0 ml を加え十分に攪拌することにより調製した。粘土粉末をこのゾルに添加し十分に攪拌することにより粘土鉱物分散ゾルを得た。ここで、粘土/(粘土+Ti)比は 0.10 wt%、1.0 wt%、10

wt%、20 wt%、50 wt%となるように調整した。ガラス基板上にゾルをスピコート法(Spin)またはディップコート法(Dip)で堆積させ、500°C、30 分間焼成することにより酸化チタン薄膜および粘土鉱物-酸化チタン複合薄膜を作製した。

また、より粘土鉱物の分散性が高いゾルを調製するために、サポナイト分散ゾルに界面活性剤である臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム(CTAB)をサポナイトのイオン交換容量の約3倍になるようにそれぞれ加え、24 時間攪拌した。

2.2. 材料の物性評価

材料の表面形態を明らかにするため、電界放出型走査電子顕微鏡 (SEM、日立ハイテック、SU8000) を用いた観察を行った。この際、エネルギー分散型 X 線分光(EDS)によって試料の元素分析を行った。また、材料の結晶構造を X 線回折装置(XRD、Rigaku、SmartLab) を用いて評価した。

2.3. 光誘起冷却効果の評価

温度20°C、相対湿度40%の条件下での薄膜の親水性および保水性を調べた。薄膜に1~3時間紫外光照射(400 $\mu\text{W cm}^{-2}$)を行い、水滴接触角の変化を接触角計、水の吸着量変化をFTIRスペクトル測定により観測した。さらに、紫外光照射後の経過時間において水の吸着量変化を観測することにより、親水性の変化を評価した。また、紫外光照射

による薄膜の表面温度の変化を測定し、冷却効果を評価した。

より詳細な光誘起冷却効果の評価として、図2に模式的に示した実験装置を用いて行った。ポリプロピレン製容器内に金属バットを入れ、その中に粘土鉱物-酸化チタン複合薄膜コートガラス基板、湿温度計を設置した。測定前30分間、反応容器のふたを閉め、ヒーターによって反応容器全体を一定温度となるように加熱した。その後、基板に紫外光を照射し、基板表面の温度を一定間隔で測定した。測定には放射温度計を用い、最初の30分は5分間隔で、その後は30分間隔で合計3時間測定した。この時、湿温度計を用いて、反応容器内の空気中の湿度、温度を1分おきに計測した。上記の測定条件を”加湿なし”とする。

また、以下に示す手順によって、反応容器内の湿度が高い条件での冷却効果も評価した。測定前30分間、ヒーターによって測定容器内の温度が一定となるように加熱するとともに、水を入れたシャーレを容器内に設置することで加湿した。その後、加湿器によって測定容器内全体を加湿した状態で、試料に紫外光を照射し、”加湿なし”の場合と同様の手法によって、基板表面の温度および反応容器内の空気の湿度、温度を計測した。この条件を”加湿あり”とした。

基板表面の温度をサーモグラフィカメラ

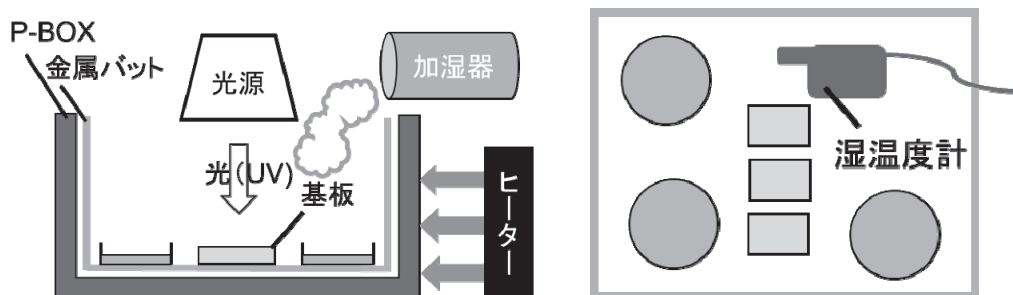


図2 光誘起冷却効果評価用の実験装置の模式図

(Fluke, FLK-PTi120)を用いて撮影した。

2.4. 材料表面の水による温度変化の理論計算^{14,15)}

ある板状の材料表面に水膜(1 m ×1 m×1 mm)が存在する場合と、吸水性の高いモデル材料としてシリカゲルの物性を使用し、与えられた温湿度条件で水を飽和吸着したシリカゲルの膜(1 m ×1 m×1 mm)で覆われている場合とを比較した。気温は 35°C、相対湿度は 80%または 60%とし、太陽光からの入射強度は 300 W m⁻²とし、蒸発面と外気との水蒸気圧の差より水の蒸発量を求め^{16,17)}、材料表面の温度変化を見積もった。

3. 結果と考察

3.1. アロフェン-酸化チタン複合材料の基礎物性評価

図3に酸化チタン薄膜およびアロフェン-酸化チタン複合薄膜の断面のSEM像を示す。アロフェンの添加量が増加するにつれ膜厚が増加した。各試料の膜厚は、酸化チタンからアロフェンの量が0,0.10 wt%、

1.0 wt%、10 wt%と増えるにつれ、185 nm、210 nm、240 nm、5.0 μmであった。また、アロフェン 10 wt%添加試料では断面の構造が多孔質で粗い表面となっている。図4にアロフェン 10 wt%添加試料の粉末のSEM像と透過型電子顕微鏡(TEM)像を示す。

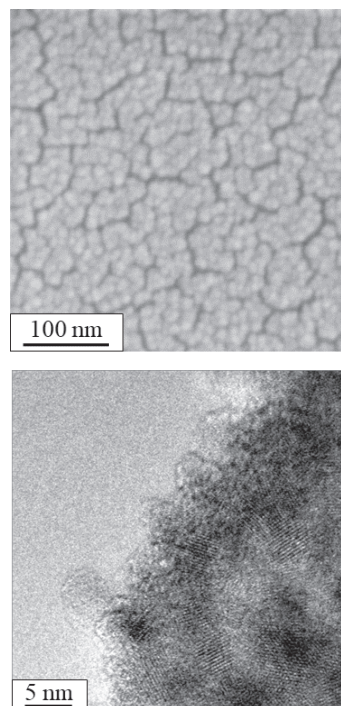


図4 アロフェン(10 wt%)-酸化チタン複合材料のSEM像(上)とTEM像(下)

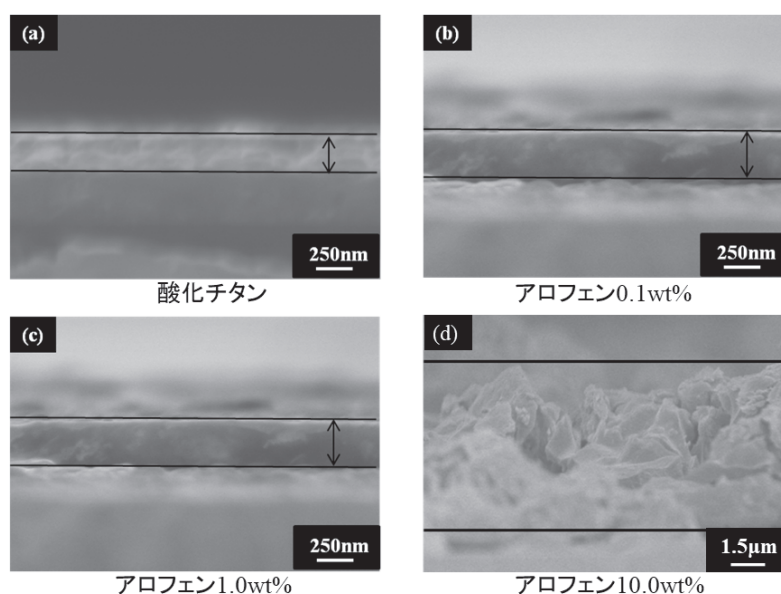


図3 酸化チタン薄膜およびアロフェン-酸化チタン複合薄膜の断面のSEM像

この TEM 像は以前の研究で同様の試料について観察したものである¹³⁾。SEM 像より酸化チタンの粒子径は約 20 nm、TEM 像よりアロフェンの粒子径は約 5 nm と確認された。TEM 像によりアロフェン粒子の酸化チタン粒子への分散が確認された。

3.2. アロフェン-酸化チタン複合材料の親水性評価

図 5 に紫外光照射前における酸化チタン薄膜およびアロフェン-酸化チタン複合薄膜の水滴の写真を示す。紫外光照射前において、アロフェンの添加量が増加するにつれて接触角が小さくなり、紫外光照射によりさらに接触角が低下した。また、図 6 に各試料についての紫外光照射時間に伴う水滴接触角の変化を示した。紫外光照射前においては、アロフェンの添加量とともに接触角が低下し、薄膜にアロフェンの親水性が付与されたことがわかる。これは、アロフェン粒子が薄膜中に分散しており、表面にも存在していることを示している。また、

各試料において、紫外光照射時間とともに接触角は低下し、酸化チタンの親水化が進行していることがわかる^{5,6)}。しかし、アロフェンの添加量とともに紫外光照射による接触角の減少度が小さくなっている。これは多量のアロフェンは酸化チタンの光触媒としての働きを阻害していると考えられる。

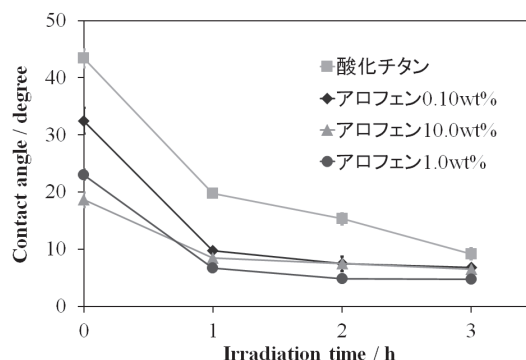


図 6 酸化チタン薄膜およびアロフェン-酸化チタン複合薄膜の紫外光照射時間に伴う水滴接触角の変化

アロフェン 1.0 wt%添加試料では酸化チタン試料よりも接触角が低く、アロフェンの添加により酸化チタン薄膜よりも速く親水

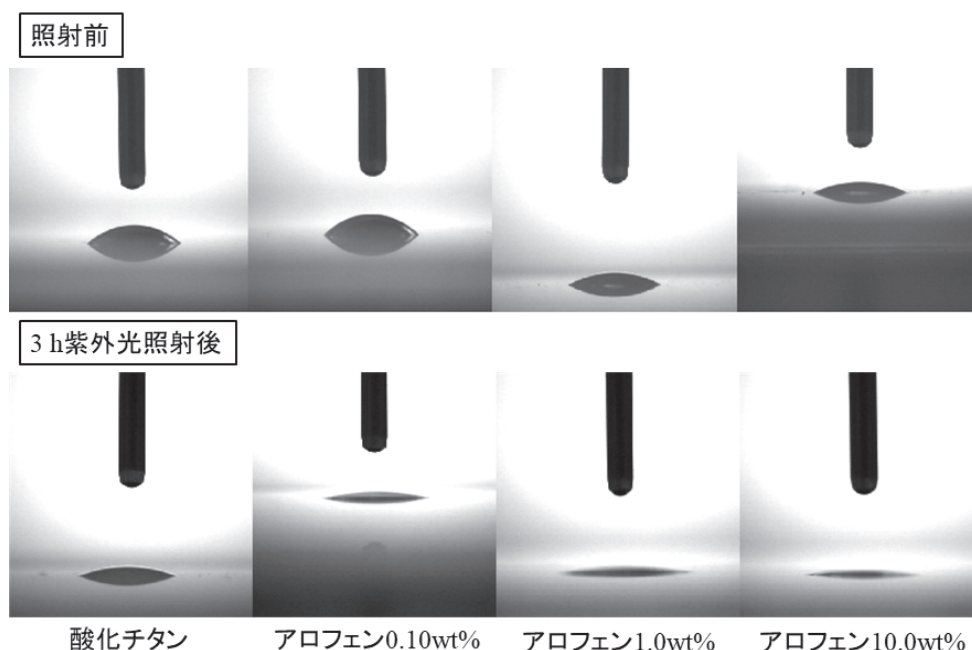


図 5 酸化チタン薄膜およびアロフェン-酸化チタン複合薄膜の紫外光照射(3 h)前後での水滴(0.50 μl)接触角の変化

化していることがわかる。超親水性とは水滴接触角が 5°以下の場合の状態をいうため、アロフェン 1.0 wt%添加試料では、3 時間の紫外光照射後に超親水性が発現したといえる。

図 7 に各試料の紫外光照射時間に伴う水の吸着量の変化を示す。紫外光照射前において、アロフェンの添加量が多くなるにつれ多くの水を吸着した。各試料において紫外光照射時間に伴い吸着量が増加した。しかし、アロフェンの添加量の増加に伴い、紫外光照射による吸着量の増加度が小さくなっていることから、アロフェンが酸化チタンの光触媒作用による親水化を阻害していると考えられる。結果として、アロフェン添加量 0.10 wt%および 1.0 wt%の薄膜が光照射により、高い親水性を示した。これは、水滴接触角測定による親水性評価の結果に対応している。

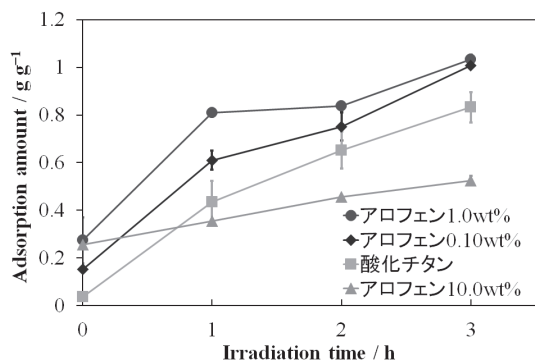


図 7 酸化チタン薄膜およびアロフェン-酸化チタン複合薄膜の紫外光照射時間に伴う水の吸着量の変化

次に、酸化チタン薄膜とアロフェン 1.0 wt%薄膜について、保水性を比較した。図 8 は各試料に 3 時間紫外光照射後 0~12 時間暗所で保持した際の、水の吸着量変化を示している。紫外光照射直後から 12 時間後まで、アロフェン-酸化チタン複合膜のほ

うがより多くの水の吸着量を維持した。酸化チタン薄膜と複合薄膜は、光照射直後に対して 12 時間後にそれぞれ 18.9%、51.4% の水の吸着量を保持した。アロフェンが保水性を著しく高めることがわかった。

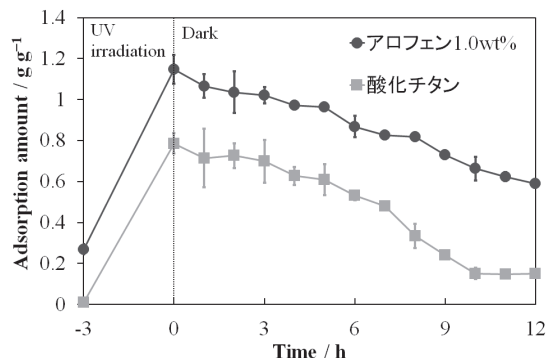


図 8 酸化チタン薄膜およびアロフェン (1.0 wt%) -酸化チタン複合薄膜の 3 時間紫外光照射後の暗所での保持時間に伴う水の吸着量の変化

3.3. 粘土鉱物-酸化チタン複合材料表面の水膜による冷却効果

ここでは、アロフェン-酸化チタン複合薄膜表面の紫外光照射による冷却効果を簡易的に測定した結果について述べる。酸化チタン薄膜およびアロフェン(1.0 wt%) -酸化チタン複合薄膜の表面に 1~12 時間紫外光照射した後、水膜を形成して 15 分保持し、表面温度を測定した。その結果を図 9 に示す。室温に相当する初期温度 20°C に対して、紫外光照射前においても、水の蒸発による冷却が見られた。酸化チタン薄膜より複合薄膜のほうがより温度が低下した。光照射時間に伴い、水膜形成による温度の低下度は大きくなった。すなわち酸化チタンの光触媒作用も発揮されている¹⁻⁴⁾。アロフェン添加による保水性の増加により、冷却効果が増大することがわかった。

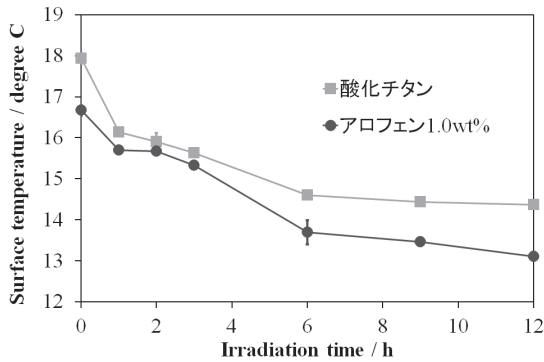


図 9 酸化チタン薄膜およびアロフェン(1.0 wt%)－酸化チタン複合薄膜に1～12時間紫外光照射後、水膜を形成して15分経過後の表面温度(初期温度20°C)

次に、粘土鉱物として球状のアロフェンよりも吸水性の高い層状構造のモンモリロナイトを用いて複合薄膜を作製し、水膜による冷却効果を評価した。酸化チタン薄膜、アロフェン(1.0 wt%)－酸化チタン複合薄膜、モンモリロナイト(1.0 wt%)－酸化チタン複合薄膜について比較した。図10は各試料の光照射前および3時間紫外光照射後に、水膜を形成して測定した表面温度低下度の時間変化を示している。この実験では光触媒の親水化を加速するために、上記の実験に比べて紫外光の照射強度を3倍程度強くした。また、室内の相対湿度も上記の条件40%と比べて低く約30%であり、水の蒸発が促進される条件となっている。光照射前では水膜形成の15分後において、酸化チタン薄膜で3°Cほど低下した。アロフェン添加薄膜でも同程度の温度低下が見られ、この条件では明確なアロフェンの添加効果は見られなかった。一方、モンモリロナイト添加薄膜では、4°Cほど低下し、わずかに親水性増大の効果が認められた。3時間紫外光照射後においては、酸化チタン薄膜では水膜形成の15分後において、4.5°Cほど低下

した。光触媒作用により親水化が進行したため、温度低下度が大きくなったと考えられる。しかし、アロフェン添加薄膜、モンモリロナイト添加薄膜では光照射による明確な変化は観測されなかった。

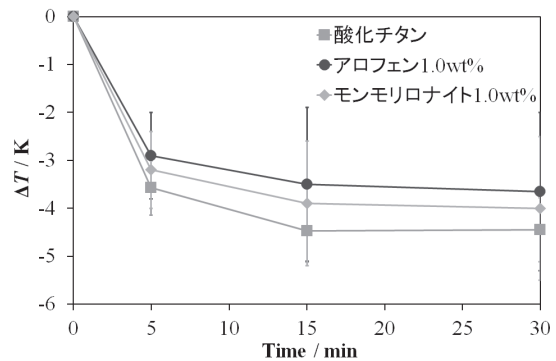
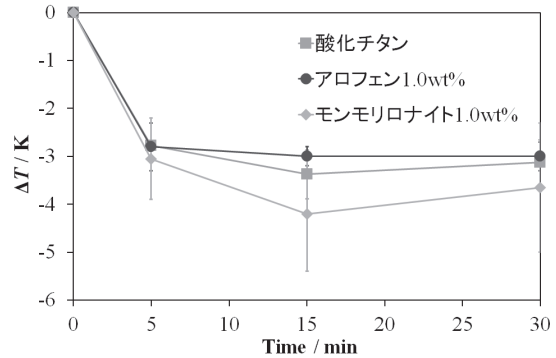


図 10 酸化チタン薄膜、アロフェン(1.0wt%)－酸化チタン複合薄膜、サポナイト(1.0wt%)－酸化チタン複合薄膜の光照射前(上)および3時間紫外光照射後(1.3 mW cm⁻²) (下)に、水膜を形成し測定した表面温度低下度の時間変化(初期温度18°C)

3.4. 材料表面の水膜による冷却の理論計算

図11は材料表面に水膜が存在する場合と水を飽和吸着したシリカゲルの膜が存在する場合における表面温度の時間変化のシミュレーション結果である。各図の黒丸は気温35°Cを示している。暗所では、水膜でもシリカゲル膜でも湿度にかかわらず表面温度は低下し、10000秒後まで一定であり、

熱平衡を保っている。湿度が低いほうが水の蒸発速度が速いためより温度は低下した。

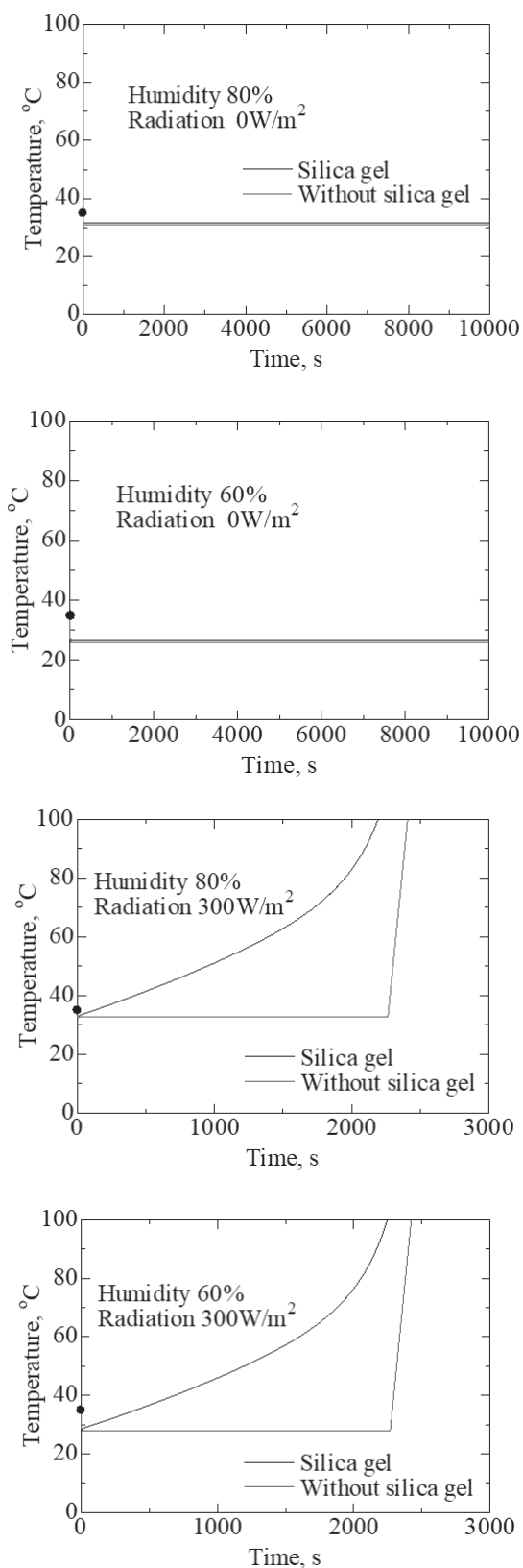


図 11 材料表面に水膜が存在する場合と水を飽和吸着したシリカゲルの膜が存在す

る場合の、気温 35°C、相対湿度 80%または 60%、暗所または太陽光入射の条件における表面温度変化のシミュレーション結果

この時間内では、水膜でもシリカゲル膜でも表面に十分な水の量を保持しているためである。これに対して、太陽光の入射時には、水膜では水がすべて蒸発すると急激に表面温度は上昇した。シリカゲル膜では、シリカゲルの特性である水の束縛力のため蒸発が妨げられ、太陽光入射直後から徐々に表面温度の上昇が見られた。結果として、冷却のためには材料表面には束縛力のない水が豊富にある必要がある。水分子の吸着力が強く水の吸着力が弱く、大量に水を保持できる材料設計が望まれる。シリカゲルのような分子レベルでの水の吸着ではなく、マクロ孔の多い構造の多孔質材料のように多量の水を吸収できる材料が適切であると考えられる。

3.5. 層状粘土鉱物-酸化チタン複合材料の基礎物性評価

吸水性・保水性の高い材料作製のために、水による膨潤性の高い層状粘土鉱物を用い、均一な厚い膜を作製することを重点において研究を進めた。酸化チタンへの分散性を考慮し、天然の粘土から精製したモンモリロナイトより粒子サイズが小さく均一な合成サポナイトを用いて層状粘土鉱物-酸化チタン複合材料を作製し、基礎物性の評価を行った。

10 wt%粘土含有ゾルから作製した粘土-酸化チタン複合膜、および粘土-酸化チタン複合膜(w/CTAB)コートガラス基板のSEM像を図12に示す。CTABを添加していない場合、コーティング手法がスピッコ

ート法かディップコート法かによらず、基板表面にはミクロンオーダーのクラックが目立ち、粘土-酸化チタン複合膜がガラス基板から剥離している様子が観察された(図 12a,b)。

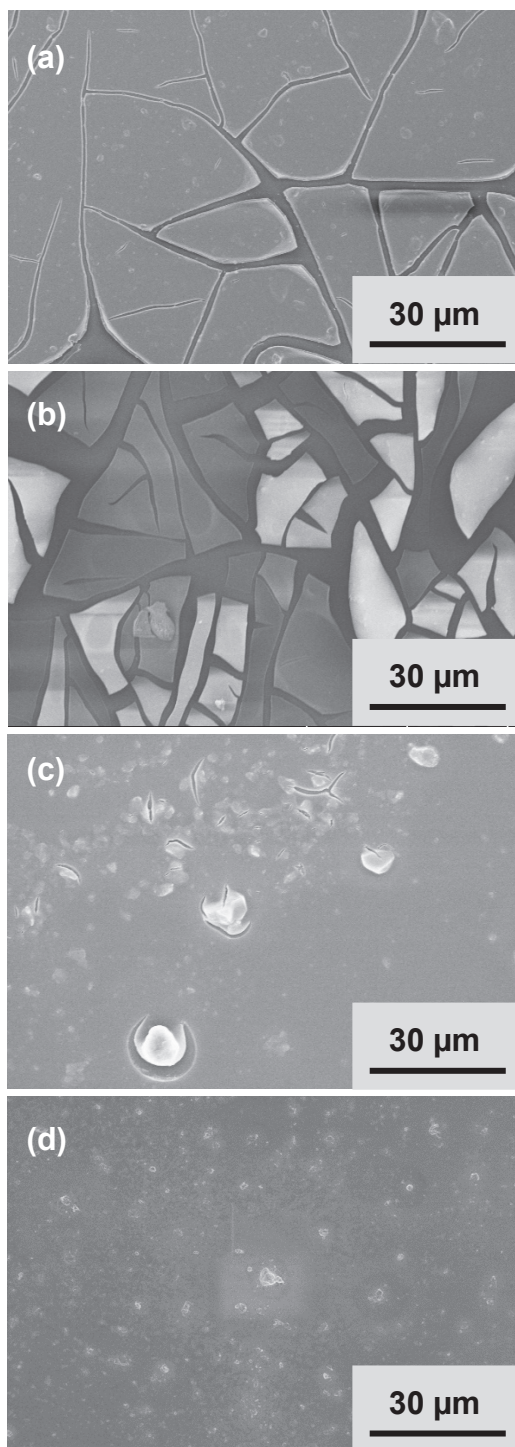


図 12 10 wt%粘土含有ゾルから作製した粘土-酸化チタン複合膜および粘土-酸化チタン複合膜(w/CTAB)コートガラス基板

表面の SEM 像

試料 : (a) スピコート法(Spin)、(b) ディップコート法(Dip)、(c) スピコート法(Spin w/CTAB) (d) ディップコート法(Dip w/CTAB)

この傾向は粘土の重量比には依存しなかった。粘土が分散したゾルが基板表面で乾燥する際に、サポナイトのナノシート結晶が凝集してしまったためと考えられる。これに対して、CTAB を添加することで基板表面のクラック形成が大幅に抑制されることがわかった(図 12c,d)。これは、CTAB によってゾル中で粘土の層構造から層の剥離がより進行し、ナノシート結晶の分散性が高くなったためと考えられる。

EDS分析により、粘土-酸化チタン複合膜中の元素分析を行った。得られた原子数濃度からMg/Ti比を計算し、図13に示すように、酸化チタン前駆体ゾル中の粘土の濃度に対してプロットした。スピコート法、ディップコート法ともに、粘土の単位層由来と考えられるMgの原子数濃度(at%)がCTABを添加すると高くなった。サポナイトの組成は $\text{Na}_{0.33}(\text{Mg}_3)(\text{Si}_{3.67}\text{Al}_{0.33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ であり、粘土の単位層骨格中に含まれる Mg^{2+} が増加していることから、粘土の取り込み量が増大しているといえる。また、CTABを添加することで、膜中への粘土の取り込み量が増大することがわかった。粘土-酸化チタン複合膜中に実際に含まれる粘土量の増大は、コーティングの吸水能・保水能の増大に寄与するものと期待できる。また、粘土-酸化チタン複合膜(w/CTAB)コートガラス基板のC(炭素)原子数濃度を調べたところ、粘土-酸化チタン複合膜コートガ

ラス基板と比べ、有意な増加は確認できなかった。このことから、界面活性剤であるCTABは熱処理の過程でほぼ全て焼失しているものと考えられる。

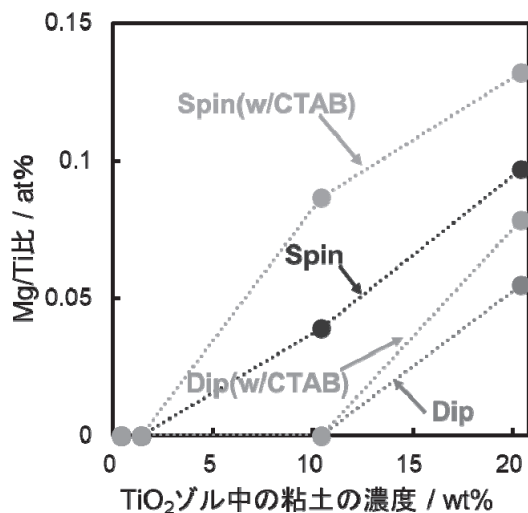


図13 酸化チタン前駆体ゾル中に含まれる粘土の濃度に対する、得られた粘土-酸化チタン複合膜中のMg/Ti比

試料：スピコート(Spin)、ディップコート(Dip)、CTAB含有スピコート(Spin, w/CTAB)、CTAB含有ディップコート(Dip, w/CTAB)

作製した酸化チタン膜および粘土-酸化チタン複合膜コートガラス基板の XRD パターンを図 14 に示す。アナターゼ型酸化チタンの標準パターン（文献値 ICDD PDF 21-1272）も記載した。

本研究で用いたサポナイトはもともと層構造に起因する回折ピークが極めて微弱であり、50 wt%粘土含有ゾルから作製した粘土-酸化チタン複合膜コートガラス基板(Spin)も粘土鉱物の層構造を示す回折ピークは示さなかった。これに対し、50 wt%粘土含有ゾルから作製した粘土-酸化チタン複合膜(w/CTAB)コートガラス基板(Spin)で

は、7°付近にサポナイト由来のピークが見られた。この場合の d 値は 1.26 nm に相当する。界面活性剤がイオン交換によって一部層間にインターカレーションしたことによって、より明瞭に層構造の回折パターンが見られるようになったものと考えられる。

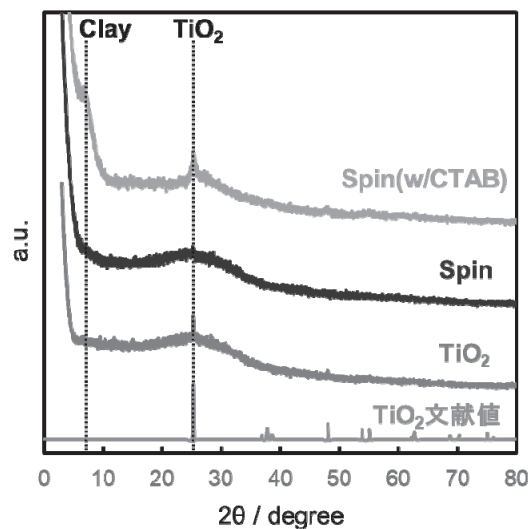


図 14 酸化チタン膜および粘土-酸化チタン複合膜の XRD パターン

試料：酸化チタン膜スピコート法(TiO₂)、50 wt%粘土-酸化チタン複合膜スピコート法(Spin)、50 wt%粘土-酸化チタン複合膜(w/CTAB)スピコート法(Spin w/CTAB)

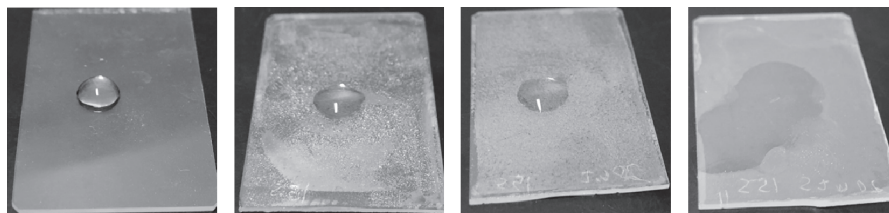
酸化チタン薄膜のみをコートしたガラス基板、50 wt%粘土含有ゾルから作製した粘土-酸化チタン複合膜(w/CTAB)コートガラス基板(Spin)からは、アナターゼ型の酸化チタンに帰属される有意なピークが 25°付近に観測された。しかし、界面活性剤を添加していない 50 wt%粘土含有ゾルから作製した粘土-酸化チタン複合膜コートガラス基板(Spin)からは、酸化チタンや粘土の層構造に由来する有意なピークは確認できなかった。これは、基板上への酸化チタン膜

の形成量、粘土の取り込み量が少ないためと考えられ、SEM観察でクラック・剥離が見られたことと相関する。また、このことから、ゾルに界面活性剤を添加することで、

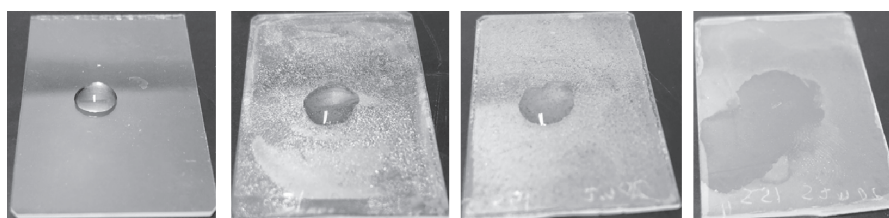
基板上への前駆体ゾルの堆積量を増大させることができると考えられる。

図15に紫外光照射前における酸化チタン膜および粘土-酸化チタン複合薄膜の水

光照射前



光照射後



A

B

C

D

図15 各基板の紫外光照射(30 min)前後での水滴の変化

試料：A ガラス基板、B 酸化チタン薄膜コートガラス基板、C 20 wt%粘土-酸化チタン複合膜コートガラス基板スピンコート法、D 20 wt%粘土-酸化チタン複合膜(w/CTAB)コートガラス基板スピンコート法

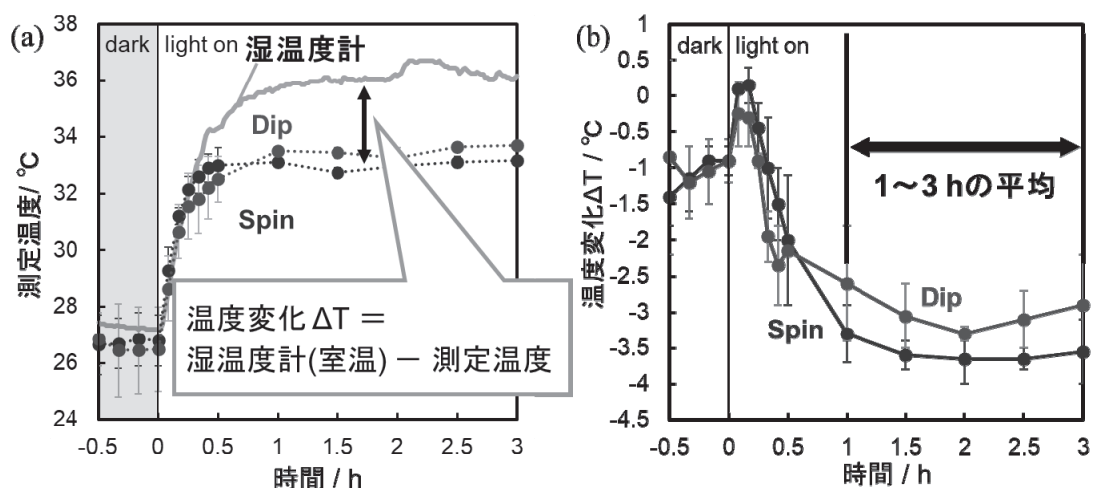


図16 (a) ディップコート法(Dip)またはスピンコート法(Spin)によって、20 wt%粘土含有ゾルから作製した粘土-酸化チタン複合膜コートガラス基板の表面温度(測定温度)および湿湿度計による室温の実測値の経時変化および(b) 温度変化 ΔT の経時変化

滴の写真を示す。紫外光を照射することにより接触角はわずかに小さくなった。特に界面活性剤である CTAB を添加した基板は粘土の分散性が高く紫外光照射前から良好な親水性を示していた。

3.6. 層状粘土鉱物－酸化チタン複合材料の光誘起冷却効果

光照射下での冷却効果の評価では、反応器内の空気の温度が変化するため、空気温度と基板表面温度の差を温度変化分（降下度）として扱った。

基板の温度変化 ΔT = 反応容器内の空気温度 - 基板表面温度

ΔT は湿温度計で測定した反応容器内の空気の温度と放射温度計で測定した基板表面の温度の差分であり、負に大きい値を示すほど、冷却効果が高いと見做すことができる。図16に、空気温度（室温）と代表的な試料の基板表面温度の実測値の経時変化、およびそれらの値から求めた ΔT の経時変化を示す。暗条件下では空気温度、基板表面温度ともほぼ一定の値を示す。光照射開始直後には、光源装置からの排熱によって室温が急激に上昇し、それに伴って基板表面温度も上昇する。数十分～1時間程度経過後にはほぼ定常状態となり、経時での温度の変化は見られなくなる。そこで図17に示すように、光照射開始後1～3時間の ΔT の平均値を、当該試料の光誘起冷却能の指標とし、前駆体ゾル中の粘土の濃度に対してプロットした。“加湿なし”および“加湿あり”の条件での結果をそれぞれ図17a、17bに示している。また、何もコーティングしていないガラス基板の温度変化平均も比較として示した。

光照射開始後 1～3 時間における、湿温度

計によって実測した試料室内の気温と相対湿度の平均値を表 1 に示した。ここでは、Tetens の式¹⁸⁾より求めた飽和水蒸気圧を用いて容積絶対湿度を算出した。

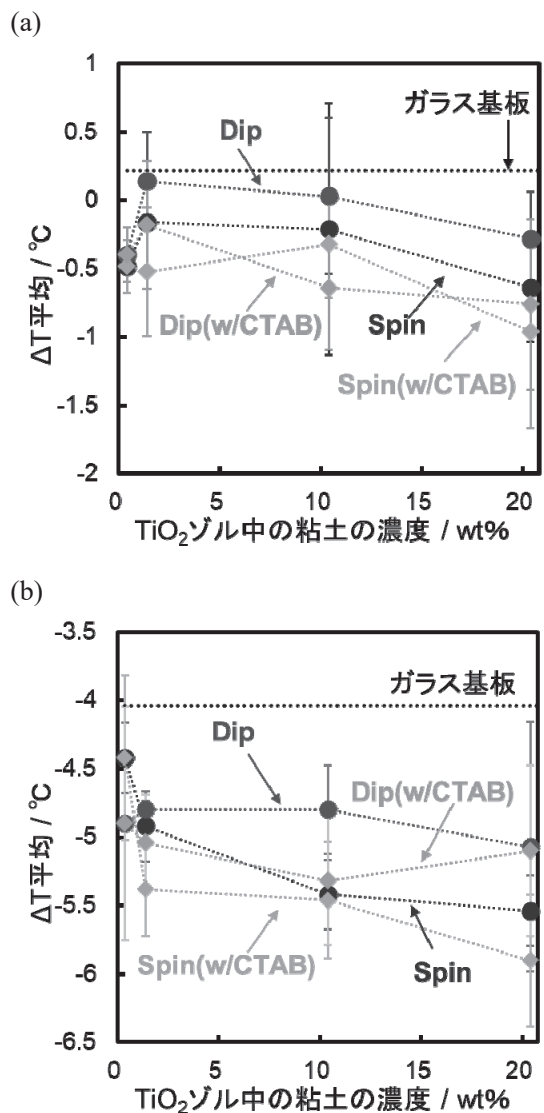


図 17 各濃度の粘土含有ゾルから作製した粘土－酸化チタン複合膜コートガラス基板の光照射による温度変化 ΔT の平均値の (a) “加湿なし”条件および(b) “加湿あり”条件での比較

試料：ディップコート法(Dip)、スピンコート法(Spin)、CTAB 使用ディップコート法(Dip w/CTAB)、CTAB 使用スピンコート法(Spin w/CTAB)

いずれの試料においても、酸化チタンをコーティングすることで、もとのガラス基板に比べて基板表面の温度は低下する傾向が見られた。これは、光誘起によって酸化チタン表面の親水性が向上し、基板表面の水膜形成を促進したことによると考えられる。また、“加湿なし”では冷却効果は低く、粘土の複合化の寄与も小さかった。これに対し、加湿することによっていずれの試料においても著しい冷却効果の向上が見られた。特にスピコート法によって、CTABを添加したゾルを堆積させた場合において温度の低下が顕著であった。

表 1 光誘起冷却実験時における試料室内の気温、相対湿度、絶対湿度

	気温 (平均) (°C)	相対湿度 (平均) (%)	絶対湿度 (平均) (g m ⁻³)
加湿なし	31.7	17.0	5.01
加湿あり	29.4	36.6	10.1

一方 3.4 で述べたように、表面温度変化のシミュレーションの結果では、湿度が低いほうが水の蒸発速度が速いためより温度は低下している。実際には、基板表面に完全に一様な水膜が形成されているのではなく、粘土-酸化チタン複合膜の中に水が不均一に浸透した状態になっていると予想される。この場合は膜の吸水量が冷却作用に大きな影響を及ぼしていると考えられる。よって、SEM 観察で確認されたように、CTAB 添加によりゾル中での粘土の分散性が向上すると、クラックのない均一な粘土-酸化チタン複合膜が形成され、冷却効果を高めることができる。

サーモグラフィカメラを用いて各基板表面の温度を測定した結果を図 18 に示す。図 18b より、酸化チタンコーティングによって、加湿なしの条件においても基板表面の温度がわずかに低下している様子がわかる。また、図 18c から、加湿によって表面温度のさらなる低下が確認できた。また、粘土の効果は湿度が高いときの方が顕著であった。

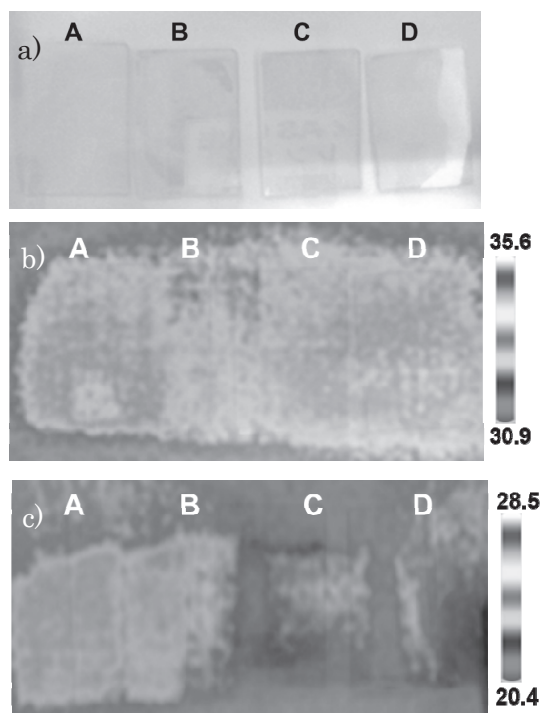


図 18 サーモグラフィカメラで撮影した加湿なし、加湿ありの条件での基板上の温度分布

a) 光学写真、b) 加湿なし、c) 加湿あり
試料: A ガラス基板、B 酸化チタン薄膜コートガラス基板、C 10 wt%粘土-酸化チタン複合膜コートガラス基板スピコート法、D 10 wt%粘土-酸化チタン複合膜(w/CTAB)コートガラス基板スピコート法

これは、粘土の複合化によって、より効率的に空気中の水分が薄膜中に取込まれてい

るためと考えられる。以上の結果から、酸化チタンコーティングによる基板表面の光誘起冷却効果、および酸化チタンへの粘土およびCTABの添加による冷却効果の促進が確認できた。粘土を酸化チタン膜中に高分散に複合化させ、均一なコーティングを形成することが重要と結論付けられる。

4. まとめと展望

日照時の壁面などの効果的な冷却を目的とした材料開発として、高親水性、高保水性の粘土鉱物と酸化チタン光触媒との複合薄膜の作製に成功した。ゾルーゲル法により粘土鉱物微粒子を酸化チタン内に高分散させることで、保水機能を高めることができた。また、酸化チタンの紫外光照射による親水化機能も利用することができ、水との親和性をより高めることも可能である。保水機能の強化により、紫外光照射時に水の蒸発による表面の温度低下の増強を確認した。本研究により得られた成果は、効率的な保水と冷却に利用することができることがわかった。一方で、理論計算により冷却のためには材料表面には束縛力のない水が豊富に存在しているのが効果的であり、水の吸着力が弱く、大量に水を保持できる材料設計が必要であることがわかった。重要な点としては、面積当たりの保水量を高めるために、保水性能の高い粘土鉱物を多く含む厚い膜を作製することである。

よって、水による膨潤性の高い層状粘土鉱物を用い、均一な厚い膜を作製することを重点においてさらに研究を進めた。大きさがそろった合成サポナイトを用いて層状粘土鉱物-酸化チタン複合材料を作製し、

基礎物性の評価を行った。酸化チタン前駆体ゾルに、膨潤性の高い層状粘土鉱物であるサポナイト粉末を添加することにより前駆体ゾルを調製し、種々の粘土の添加量、コーティング方法によって作製した粘土-酸化チタン複合膜コートガラス基板の構造、光誘起冷却能を評価した。ディップコート法またはスピコート法によって作製した粘土-酸化チタン複合膜を比較すると、スピコート法の方が比較的均一な薄膜を形成可能であった。しかし、前駆体ゾルに粘土のみを添加した条件では、ゾルに対する粘土の分散性が比較的lowく、クラックの多い薄膜となってしまった。これに対し、前駆体ゾルに界面活性剤であるCTABを添加したところ、粘土鉱物の層間に界面活性剤がインターカレーションし、ゾル中での粘土の分散性が向上することで、クラックの少ない均一な薄膜を形成可能であることがわかった。

作製した試料に紫外光を照射すると、いずれの粘土の割合、コーティング法の場合においても、酸化チタンコーティングによって基板の冷却効果の向上が確認できた。この時、空気中の湿度が高い方が、より冷却効果が高く、かつ粘土の複合化による冷却効果の向上がより顕著に見られた。これは、粘土が前駆体ゾルに分散した状態でガラス基板上に塗布されることで、空気中の水分を効率的に取り込んだことに起因すると考えられる。ディップコート法とスピコート法では、スピコート法によって製膜した薄膜の方が比較的高い冷却効果を示した。加えて、CTABの添加によって光誘起冷却効果がさらに向上することがわかった。粘土を均一に取り込んだ酸化チタン薄膜を、

クラックや剥離の無い状態で均一にコーティングすることが、高い光誘起冷却効果を得るうえで重要であると考えられる。

本研究では、層状粘土鉱物の合成サポナイトを用いたが、一般に粘土鉱物は、その種類によってイオン交換容量やナノシートの結晶構造、アスペクト比が異なるため、これらは複合体作製時の特性にも影響を及ぼすと考えられる。そこで今後は、複合化する粘土の種類や、光触媒材料の種類等を検討することによって、より高機能なコーティングの開発へとつなげられるものと期待できる。また、本研究では紫外光応答型光触媒である酸化チタンを励起させるためにブラックライトを光源として用いたが、疑似太陽光を光源として用いた検証や、各季節を想定した外気温、湿度での影響など、より実使用環境に近い状態での試験も必要になってくるものと考えられる。

以上の結果を総括し、材料の光触媒能、マイクロからマクロスケールでの構造、吸水量、保水量と気化熱の理論計算と実験のデータより冷却効果の最適条件を決定し、ヒートアイランド対策の具体策を提案できると考える。

参考文献

- 1) H. Irie, K. Sunada, K. Hashimoto, Recent developments in TiO₂ photocatalysis: novel applications to interior ecology materials and energy saving systems, *Electrochem.* 72 (2004) 807–812.
- 2) H. Nanuma, T. Oka, H. Syudo, K. Sato, Research on the cooling effect by the water film formation on the surface of an outer coated with the super-hydrophilic photocatalyst, *J. Environ. Eng.* 596 (2005) 109–115.
- 3) J. He, A. Hoyano, A numerical simulation method for analyzing the thermal improvement effect of super-hydrophilic photocatalyst-coated building surfaces with water film on the urban/built environment, *Energy Buildings* 40 (2008) 968–978.
- 4) D. Karamanis, A. N. Okte, E. Vardoulakis, T. Vaimakis, Water vapor adsorption and photocatalytic pollutant degradation with TiO₂-sepiolite nanocomposites, *Appl. Clay Sci.* 53 (2011) 181–187.
- 5) N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, Enhancement of the photoinduced hydrophilic conversion rate of TiO₂ film electrode surfaces by anodic polarization, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 3023–3026.
- 6) N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, Quantitative evaluation of the photoinduced hydrophilic conversion properties of TiO₂ thin film surfaces by the reciprocal of contact angle, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 1028–1035.
- 7) K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, TiO₂ photocatalysis: a historical overview and future prospects, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) 8269–8285.
- 8) F. Bergaya, K. G. Theng, G. Lagaly, *Handbook of clay science*, Elsevier, Amsterdam (2006).
- 9) 日本粘土学会編, 粘土ハンドブック (第3版), 技報堂, 東京 (2009).
- 10) H. Nishikiori, M. Watanabe, M. Nakase,

- A. Kikuchi, T. Yamakami, K. Teshima, Appl. Catal. B, 266 (2020) 118659.
- 11) 高倉伸一,粘土鉱物を含む試料の比抵抗と物理・化学・力学的特性との関係, 物理探査, 53, (2000) 415–426.
 - 12) H. Nishikiori, M. Furukawa, T. Fujii, Degradation of trichloroethylene using highly adsorptive allophane–TiO₂ nanocomposite, Appl. Catal. B 102 (2011) 470–474.
 - 13) H. Nishikiori, S. Hashiguchi, M. Ito, R. A. Setiawan, T. Fujii, Reaction in photofuel cells using allophane–titania nanocomposite electrodes, Appl. Catal. B 147 (2014) 246–250.
 - 14) 成田健一, 野々村善民, 小笠 顕, 都市表面における対流物質伝達率に関する風洞実験 都市域における建物外表面対流熱伝達率に関する実験的研究 (その2), 日本建築学会計画系論文集, 527 (2000) 69–76.
 - 15) 長沼 宏, 岡 建雄, 首藤治久, 佐藤和君, 超親水性光触媒を施した外壁表面の水膜形成による冷却効果に関する研究, 日本建築学会環境系論文集, 596 (2005) 109–115.
 - 16) 日本化学会編, 改訂 5 版 化学便覧 基礎編 II, 丸善, 東京 (2004) p. II-182.
 - 17) 日本機械学会, JSME Data Book: Thermophysical Properties of Fluids, 日本機械学会, 東京 (1983) p. 208.
 - 18) O. Tetens, Uber einige meteorologische begriffe, Z. Geophys. 6 (1930) 297–309.