

遮熱・濃色・防汚の3要素を併せ持つ新材料の開発

小野 洋介(機械・材料技術部 ナノ材料グループ)

1. はじめに

「地球温暖化の時代は終わり、地球沸騰化の時代が訪れた」と国連事務総長が発言するなど、地球温暖化への対策は急務である。加えて、東日本大震災後の節電意識の高まりが後押しして遮熱（日射反射）塗料の市場が成長している。特に、国内の屋根塗装では濃い色が好まれ、濃色の遮熱塗料に需要がある。

一方、少子高齢化に伴う労働力不足等が影響し、清掃メンテナンスの間隔を長期化できる防汚塗料の市場も成長している。代表的な防汚材料である酸化チタン光触媒は、太陽光のエネルギーを利用して、有機物を分解する機能と表面が親水性化して雨とともに汚れを洗い流す機能を持つ。セルフクリーニング機能とも呼ばれ、光触媒の防汚塗装は大手ハウスメーカーにも広く採用されている。

このような社会問題とニーズの高まりを受け、KISTECでは、遮熱、濃色、防汚の3要素全てをそれぞれの市販品レベルで満たす新材料の開発を目指した。成功すれば、室内が温まりにくく、国内の屋根塗装に需要の高い濃色で、汚れにくい塗装が可能になる。本稿では、バンド構造から着想した開発コンセプトとともに実験結果を報告する。

2. 開発コンセプト

ヒトは視細胞の働きによって、可視光の波長の違いを色として見分けている。全ての波長の可視光を物体が強く反射すると白く、吸収すると黒く、特定の波長の光を選択的に吸収・反射すると波長に応じた色に見える。虫眼鏡で太陽光を集めて紙を焦がす理科の実験から分かるように、黒色は光で温まりやすい。つまり、原理上、濃色と遮熱（日射反射）の両立は困難であり、市販の濃色遮熱塗料の多くでは、可視光を吸収し近赤外光を反射する材料設計がなされている。言い換えると、波長が隣り合う可視域と近赤外域を境に光吸収から光反射に転じる材料が理想とされる。

その中で、本研究では酸化チタンに着目した。酸化チタンは屈折率が高い、安定性が高い、コストが低い等の理由で、白色顔料として広く使われている。本研究で比較用に作製した白色の酸化チタン粉末の拡散反射スペクトルを図1に示す。400 nm前後の波長を境に、反射率が10%付近から95%へ大きく転じることが分かる。O 2p軌道とTi 3d軌道を主とするバンドギャップのエネルギー計算から、酸化チタンが約400 nm以下の波長の光を吸収することで一般的に説明されている。このバンドにおける電子励起が光触媒作用の起因である酸化チタンは、紫外域の光しか利用できない。そのため、バンドギャップを狭めた可視光応答型光触媒が開発され、広く知られている。

これらの背景を受け、本研究では、酸化チタンのバンドギャップを狭めて反射スペクトルの吸収端を長波長側へ大きくシフトさせ、そこを境に光吸収から光反射に大きく転じる材料を得ることを着想した。酸化チタンをベースとするため光触媒作用による防汚効果も期待でき、遮熱・濃色・防汚の3要素を併せ持つ新材料の開発を目指した。

3. 実験方法

チタンテトライソプロポキシド (TTIP) 0.6 mL をガラス瓶に入れ、室温の水に漬けて冷やしながら 30 wt%の過酸化水素水 1.0 mL を添加した。2 時間後に再び過酸化水素水 1.0 mL を添加し、1 日後に濾過で固液分離して固相を純水で洗浄した。乾燥後に乳鉢で粉碎して得た粉末をサンプル 1 とした。そして、サンプル 1 の作製工程を 2 回繰り返して得られた粉末をサンプル 2 とした。また、過酸化水素水の添加回数を計 3 回として得た粉末をサンプル 3 とした。比較サンプルとして、TTIP に純水を添加して白色粉末を得た。これら粉末試料の X 線回折パターンを X 線回折装置（リガク Ultima IV）で測定し、300~2500 nm の光の拡散反射率（正反射率を含む）を分光光度計（島津 SolidSpec-3700i）で測定した。

次に、粉末試料 30 mg にエタノール 2 g と純水 0.5 g を入れ、バインダーとしてオルトケイ酸テトラエチル 20 μ L を添加した。1 mol/L の塩酸 20 μ L を添加した後、スライドガラス上にスポイトで滴下してすぐにコーター用のステンレスバー（No. 44）で膜厚を調整し、ホットプレート上 120℃で加熱して成膜試料を得た。これを用いて、紫外光照射（365 nm, 0.4 mW/cm²）に伴う水接触角の変化を接触角計（協和界面科学 Drop Master 300）で測定した。

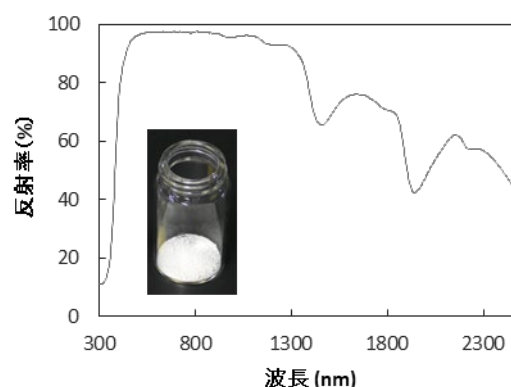


図1 比較用に作製した酸化チタン粉末の反射スペクトル
(1450 nm と 1940 nm の強い吸収ピークは水による)



図2 本研究で作製した粉末試料の外観写真

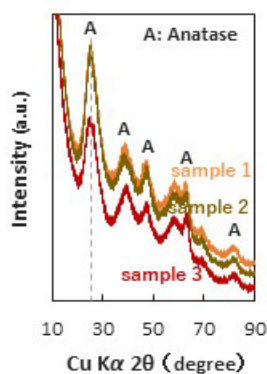


図3 粉末X線回折パターン

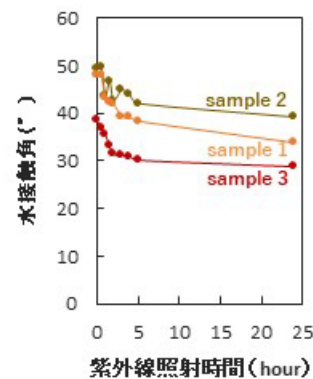


図4 UV照射下の水接触角変化

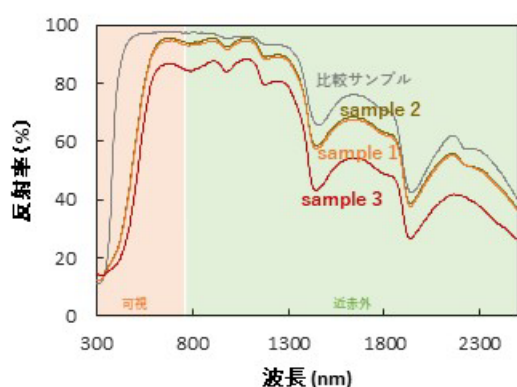


図5 粉末試料の拡散反射スペクトル

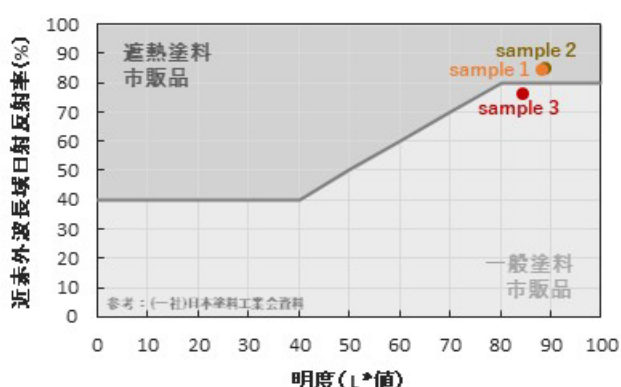


図6 市販品の明度 vs 近赤外波長域日射反射率バランスとの比較

4. 実験結果と考察

作製した粉末試料の外観写真を図2に示す。水を添加して作製した比較サンプルは普遍的な酸化チタン粉末と同様に白色であったが、過酸化水素水を添加して作製したサンプル1～3は黄色であり、サンプル3は最も濃い黄色に見えた。1度の試料作製工程における過酸化水素水の添加回数が、色に大きく影響する結果となった。各試料のX線回折パターンを図3に示す。いずれもアナターゼ相に帰属されるピークが確認されたが、ピークがかなりブロードであり、サンプル3のピーク強度は特に弱かった。また、最強線のピーク位置(図中の点線)はほぼ一致しており、(101)面間隔の違いは確認されなかった。

水接触角の測定結果を図4に示す。紫外線照射前(0h.)の水接触角は、サンプル1と2が約 50° であり、サンプル3が約 40° であった。3試料とも紫外線照射に伴い水接触角が低下したが、超親水性化する市販の酸化チタン光触媒に比べると低下の度合いは不十分と言える。X線回折パターンの結果(図3)から、アナターゼ相の結晶性が低いため、光触媒作用が不十分であったと考えられる。また、水酸化物等の非晶質成分を含有しているためにアナターゼ相の含有率が低い可能性も考えられ、サンプル3の初期親水性が他より高かった結果と矛盾しない。すなわち、焼成等により結晶性やアナターゼ相率を高めれば、光誘起親水性化の機能が改善されると期待できる。

粉末試料の拡散反射スペクトルの測定結果を図5に示す。本研究のコンセプト通り、白色の比較試料に比べサンプル1～3の吸収端は長波長側へシフトしたことが分かる。サンプル3の吸収端が最も長波長側に位置しており、目視で最も濃い色に見えた結果と一致した。一方、吸収端のシフトに伴い近赤外域の反射率が相応に低下したことから、近赤外域の高反射率(遮熱性能)と可視域の低反射率(濃色)の両立は完全には叶わなかった。親水性に関する考察と同様に、低結晶性と非晶質成分の存在が近赤外線反射率の低さに影響したと思われる。これらの反射スペクトルから明度(L*値)と近赤外波長域日射反射率を算出し、市販品と比較した結果を図6に示す。サンプル1～3いずれも明度が80以上と高く、サンプル3の日射反射率(遮熱性能) vs 明度(濃色)のバランスは一般塗料市販品の領域に位置した。一方、サンプル1と2のプロット点は遮熱塗料市販品の領域に位置することが分かった。

5. まとめ

遮熱、濃色、防汚の3要素全てをそれぞれの市販品レベルで満たす新材料は得られなかったが、遮熱 vs 濃色のバランスが遮熱塗料市販品と同等であり、これに光誘起親水性化の機能が付加された粉末が得られた。今後、焼成工程を加えるなどして当初の目標を達成できる見込みも十分ある。技術移転先となる企業を募集中である。