自然に学ぶものづくり*

—カタツムリ，土，住宅—

Nature Inspired Materials
—Snail Shell, Soil and Building Materials—

井須紀文**
Norifumi ISU

Key words nature inspired materials, anti-bacterial ceramics, nanoporous structure, VIP

1. はじめに

地球環境への負荷低減のために、2050年にCO₂排出量80%削減を目指した研究開発を進めている。これからは「つくる」、「つかう」、「もどす」の各段階での環境負荷を下げながら商品価値の向上を同時に実現する「人と地球を考えたものづくり」が非常に重要だと考えている。特に「つかう」段階においては、東日本大震災、原発事故をきっかけに、環境負荷を低減する技術がますます重要となっている。それを実現する一つのヒントは、自然が長時間かけてつくり上げた生物や地球の中にあると考えている。生命は環境中に比較的豊富に存在する元素を、省資源、省エネルギーで非常にうまく利用し循環する機構を産み出しており、それに学んだものづくりについて述べる。

2. カタツムリと住宅

生命が誕生したのは約38億年前と考えられているが、多様な生物が一気に出現したのは約5.4億年前のカンブリア紀初頭であり、このころにカタツムリの祖先である原始単殻類など硬い殻をもつ生物も出現したと考えられている。生物が鉱物を生成するバイオミネラリゼーションは、有機物が関与する常温常圧下での溶液からの析出反応が特徴であり¹⁾、生体硬組織には主にリン酸カルシウムと炭酸カルシウムが利用されている。カタツムリの殻はアラゴナイトとタンパク質の複合体であり、最上部の殻皮層と3層の石灰質層（稜柱層、層板層、真珠層）からなる。石灰層はアラゴナイトがタンパク質マトリックスで囲まれているが、殻皮は硬タンパクだけからなる¹⁾²⁾。カタツムリの殻の主成分であるアラゴナイトはCaCO₃の高压相であるが、常圧下でいとも簡単に作られている。結晶化には有機物中のCOO-基、SO₃-基が関与していると考えられている²⁾。また、殻の形成には、海水中であれば豊富に溶けているカルシウムを容易に利用することができるが、陸生の貝であ

るカタツムリは効率よく経口摂食する必要がある。そのためか、殻の厚さは薄くなるが、一方で軽量となるため陸上移動のためのエネルギーを下げるができる。このようにカタツムリは省資源、省エネルギーなプロセスで彼らの住宅である殻を作っている。さらに、カタツムリの殻表面には、住宅にとって重要なメンテナンスに関する工夫が施されている。

表面の汚れ難さを評価する指標の一つに接触角がある。空気中での水の接触角は、カタツムリの殻は約80度で、殻の主成分と同じ組成の方解石の2倍以上と水にぬれにくい。これは殻表面がタンパク層で覆われているためと考えられる。また、空気中での油の接触角はカタツムリの殻は約10度で、方解石とはほぼ同じであるが、水による油汚れの清掃性を調べるため、水中での油接触角を測定した結果、カタツムリの殻には油滴が付着し難いことがわかった(図1)。このことは、カタツムリは水にぬれている状態では油汚れが非常に付着しにくく、また、油汚れが付着しても水で洗い流しやすいことを意味する。

ぬれは固体表面の化学的な性質と表面の微細構造の影響を受けることが知られている³⁾。親水性の場合、表面積増加率が高いほど、また、空隙が大きい程、親水性が増すこ

方解石

カタツムリ

図1 水中での油接触角の測定（汚れやすさの評価）

*原稿受付 平成27年2月23日

** (株)LIXIL 分析・評価センター（千葉県野田市中里3000）

図2 カタツムリの殻表面の電子顕微鏡写真

図3 カタツムリの汚れ防止メカニズム

とが知られている。殻表面の硬タンパク質層には、約 0.5 mm 間隔の成長線、直交する約 0.1 mm 間隔の溝、さらに、約 10 μm 間隔のしわが形成されている（図2）。このようなミリメートルからミクロンオーダーの複合的な凹凸構造が表面積を増加させ、親水性を上げるとともに、しわが雨樋のように水を流しやすくなる効果をもつと考えられる（図3）。

3. 住宅用材料の防汚・抗菌技術

3.1 タイルの防汚技術

一般に、タイルは他素材に比べて適度な水ぬれ性を示し、化学的に安定であることから、汚れにくい性質が長期間継続する⁴⁾。しかし、都市部ではサッシなどを固定するシーリング材由来のオイル成分がタイルに付着してはっ水状態となり、煤煙や排気ガスなどが付着する場合があるため、汚れを防ぐにはさらなる親水化が必要である。そこで、タイルよりも高い親水性をもつ数十 nm サイズの球状ケイ酸化合物を用い、タイル表面にナノ親水層を形成した（図4）。高い表面積によって親水性が高くなるとともに、ナノスケールの凹凸に水が入り込み汚れが落ちやすくなる。また、空気中の水分の吸着により静電気が起こりにくく、空気中の汚れ物質が付着し難くなった⁵⁾。目地部分にシリコン系シーリング材を詰めた屋外曝露試験でも高い防汚効果を確認できた（図5）。この技術により、昼夜を

(a) 表面 (b) 断面

図4 防汚タイルの電子顕微鏡写真

(a) 親水処理タイル (b) 通常タイル

図5 防汚タイルの曝露試験結果

問わず雨だけで汚れを落とし、メンテナンス（洗浄）を半減することができた。

3.2 トイレの防汚・抗菌技術

水洗式トイレの汚れは大きく2種類に分けられる。一つは乾湿が繰り返される部位での水アカ汚れであり、もう一つは水没部位での細菌汚れ（尿石、ヌメリ）である。それぞれ汚れの原因が異なり、対応する技術も異なる。

水アカ汚れについては、水道水中に約 10 ppm 含まれる可溶性ケイ酸分が乾湿を繰り返すことによってトイレの釉薬層表面の水酸基と脱水縮合して徐々に固着していくことが原因と考えられている。水アカの堆積が進むと、糞尿などが物理的に引っ掛け汚れが進む。これを防ぐために、釉薬表面に存在する水酸基をキャッピングし、水道水中のケイ酸の脱水縮合を抑制する技術が開発された。この表面処理によって、約 46% の節水と約 72% の洗剤使用量低減の環境負荷低減効果が確認されている⁶⁾。

抗菌は細菌の発生・育成・増殖を抑制し、生菌数が時間の経過とともに減少することをいう（図6）。抗菌剤には一般的に銀が使われる。これは、微量で効果が発現する、抗菌スペクトルが広い、耐久性や安全性が高いなどの理由による。ただし、銀の抗菌メカニズムについてはまだ解明されておらず、2つの仮説が提唱されている。一つは溶解した金属イオンが菌に取り込まれて、代謝機能を阻害するとする説であり、もう一つは金属によって活性酸素が発生し、これが菌の代謝機能を阻害するとする活性酸素説である。

図6 抗菌の概念図

抗菌トイレは表面の銀を含有する釉薬層が，細菌の繁殖に起因するヌメリやにおいの細菌汚れも防止する効果がある⁷⁾。抗菌トイレは，粘土を主とする原料を湿式粉碎した泥しょうを鋳込み成形した後，通常の釉薬を施釉した後に，さらに銀を含んだ懸濁液を塗布し，約1200℃で焼成して製造される。焼成によって二層で塗布した釉薬は一層の抗菌釉薬層となる。釉薬層は非晶質アルミノケイ酸塩であり，銀はほぼ均一に釉薬中に分布しており， Ag_2O 換算で0.08 mass%含まれる。黄色ブドウ球菌を用いた抗菌性試験では，抗菌釉薬は黄色ブドウ球菌の生菌数は参照試料に対しおよそ1/1000に減少する。

抗菌釉薬中の銀は含有量が微量であることと，マトリックスである釉薬の元素構成の複雑さから，その状態分析は難しく，放射光を用いてXAFS測定を行っている⁸⁾。Ag-L_{III}端の蛍光XAFS測定から，釉薬中の銀は硝酸銀水溶液と類似している(図7)。XAFSの解析は現在進行中であるが，釉薬中で銀は1価のイオン状態でガラスに溶解して存在しており，主成分であるアルミノケイ酸塩の配位多面体の頂点を共有した構造モデルを予想している。

4. 土に学ぶ住空間の省エネ技術

土は調湿性能や蓄熱性に優れた身近な材料であり，自然界では過酷な気象条件に生きるシロアリの住居としてのアリ塚，人類には竪穴式住居にはじまり，日干し煉瓦，土蔵，三和土，タイルなど住宅材料に用いられている。

4.1 土の呼吸メカニズムを利用した自律型調湿タイル

夏の高湿多湿，冬の低温低湿を特徴とする日本では，古くから快適に暮らすための工夫として通気性がよい住宅が建てられてきたが，オイルショック以降は省エネルギー化の促進と生活様式の変化により，高气密・高断熱型住宅が一般化した。このタイプの住宅では温度制御は容易であるが，湿度制御は容易ではない。さらに，不十分な換気や，

図7 Ag-L_{III}端の蛍光XAFS測定結果。(a) Ag, (b) 抗菌トイレ, (c) AgNO_3 水溶液, (d) Ag_2O および(e) AgO

吸放湿性に乏しい合成建材が多用されたため，室内空気が高湿度や過乾燥という極端な状態になりやすく，結露の発生，カビ・ダニの繁殖など，直接または間接的に人体や住宅に大きな被害を及ぼす場合がある。対策として空気清浄機や加湿器等の機器が使われるようになったが，本来の目的の省エネとは逆に，家庭のエネルギー消費を増加させる一因となった。これらの問題を本質的に解決するために，土がもつ調湿性を生かしてエネルギーを使わずに室内の湿度を自己検知し，湿度を制御する高い機能を有する調湿タイルを産総研中部センターとの共同研究で開発した⁹⁾。

人間が快適と感じる湿度範囲は40～70%といわれており，湿度が70%よりも高くなったときは水蒸気を吸着し，40%より低くなったときに水蒸気を放出してくれる機能をもった材料が理想的な調湿材である。Kelvin毛細管凝縮として知られているように，水蒸気は相対湿度に応じてナノサイズの孔に吸着される。湿度70%では半径3.7 nmの細孔，40%では半径1.6 nmの細孔で水蒸気が凝縮液化して吸着される⁹⁾。この大きさの細孔をもつ天然原料の一つに粘土の一種であるアロフェンがある(図8)。アロフェンは鹿沼土に代表されるような火山灰の風化生成物であり，外形5 nm，内径1～4 nmの中空球状粒子であり，高い調湿能力をもつ¹⁰⁾。

土を焼成してタイルにする場合，焼成温度が高すぎると細孔が減少して調湿性能が低下し，逆に，温度が低すぎると材料強度が低下するという，調湿性能と強度はトレードオフの関係にある。この問題を解決するために，陶磁器用原料粘土や廃ガラスを加えることによって，約900℃での低温焼成が可能となり，調湿性能と強度の両立が実現された¹⁰⁾。製造エネルギーは約1200℃で焼成する通常タイルの約3/4であり，高強度であるため厚さを5.5 mmまで薄

図8 アロフェンの電子顕微鏡写真

図10 各種材料の調湿性能の比較

図9 調湿タイルの細孔径分布

図11 ナノ多孔質セラミック粒子合成法の概略

くすることができ、内装壁材として用いられている。調湿タイルは理想の調湿材に近い半径1~5 nmの細孔径をもつ(図9)、木材や珪藻土壁の3倍以上の調湿能力をもつ(図10)、さらに、ホルムアルデヒドをはじめとした揮発性有機化合物(VOC, Volatile Organic Compounds)や臭い物質の低減効果もあわせもち、日本建築センターから国内初のホルムアルデヒド低減建材としての認定を受けた。

4.2 ナノ多孔質セラミックス粒子を用いた真空断熱材

自律型調湿タイルは、厚さ5.5 mm、熱伝導率0.38 W/mKと蓄熱性能や断熱性能は不十分であり、ナノ多孔質構造をもつシリカ系粒子を用いた真空断熱材の研究開発を進めている。

粒子系断熱材の性能を上げるためには、粒子自体の密度を下げて固体伝導を抑制することが必要であることに加え、粒子間の接触面積を低下させて熱抵抗を向上させることが有効である。また、気体分子の対流による熱伝導を抑制するためには、対流空間を気体分子の平均自由行程以下にすることが効果的である。さらに、輻射による熱伝導を

抑制するためには、赤外領域の光を反射する、もしくは吸収して再輻射を防ぐために熱に変換する層を高温境界側に設けることが有効である。この3つの要求を同時に満たす素材として、ナノ多孔体構造を有するセラミックス粒子について検討を行った。

セラミックス粒子の合成は、水ガラスを油性溶媒および界面活性剤とともにかくはん混合してW/Oコロイド状態にした後に、沈殿、乾燥の処理によって水分が抜けたほぼ球形のナノ多孔体粒子を得る(図11)。ナノ多孔質粒子径は小さいほど理論的な断熱性能は優れているが、一方で強く凝集し、ハンドリング性などに大きな支障となる。そこで、良好な流動性が得られる最小の粒子径を検討し、低密度でも真空封止時に圧壊しない粒子径を5~10 μm、気孔率85~90%とした。この他、輻射を抑える機能を付与するため添加物を加える検討も行っている。

ナノ多孔質粒子の熱伝導率の真空度の依存性を、保護熱板法(GHP; Guarded Hot Plate)によって測定した(図12)。一般に高真空になるほど熱伝導率は減少するが、ナノ多孔質粒子を用いた場合は空気と比較して、低真空領域で急激に熱伝導率が低下し、約10³ Paで0.01 W/m・Kを下回り、10² Pa以下では真空度に対して熱伝導率は緩やか

図 12 熱伝導率の真空度依存性

に変化するようになり、ナノ多孔質粒子が気体の対流による熱伝導の抑制に有効であることを示唆している。このことは、樹脂層を含むラミネートフィルムを用いた真空断熱材においては避けられない真空漏れという劣化に対して有利であり、長期にわたって高い断熱性能が保持されることを意味する。

北海道の既存住宅の断熱内装リフォームを行い、冬季における暖房器具のエネルギー消費量や室温変動の実証試験を行った。実験には、北海道広尾郡にある在来工法木造平屋建て住宅の約 18 m² の洋室を用いた。施工前には断熱材として、壁および床は厚さ 100 mm、天井は約 200 mm の厚さのグラスウールが施工されており、気密度 (C 値) は 3.7 cm²/m² であった。実験用真空断熱材は、ナノ多孔質粒子をラミネートフィルムに真空封入したもので (180 mm × 180 mm × 厚み 10 mm)、熱伝導率は 0.0058 W/m · K であった。外気温によってエネルギー削減率は異なるが、2 年間の冬季の実験を通じて夜間の暖房用エネルギーの 25~44% 削減を確認することができた。また、断熱材の施工によって、暖房の on-off の切り替え時間が長くなっていることが積算消費電力量から確認することができ、室温が安定していることが示唆された。

5. お わ り に

「つかう」段階でのエネルギー削減の可能性について、

自然に学んだ住宅材料について述べてきた。カタツムリは身の回りにある元素をうまく利用し、常温常圧でいとも簡単に殻を作っている。今後は「つくる」場面の技術も自然から学びたいと思っている。今後は、ユビキタス元素を用いて「つくる」場面での環境負荷低減技術も自然から学びたいと思っている。

謝 辞

本研究開発の一部は、経済産業省および新エネルギー・産業開発機構 (NEDO) の委託事業および補助・助成事業「マルチセラミックス膜新断熱材料の開発」として行われた。

参 考 文 献

- 1) 長田義仁編：バイオミメティックスハンドブック，エヌティーエス，(2000) 983.
- 2) 内田亨，山田真弓編：動物系統分類学 第5巻下 軟体動物Ⅱ，中山書店，(1999) 13.
- 3) 岩澤康裕ほか監修：界面ハンドブック，エヌティーエス，(2001) 283.
- 4) 橘高義典：建築用外装材料の汚れの原因，REFORM，**3** (1995) 21.
- 5) 内野正勝，渡辺修：ナノテクを生かした超親水性の外壁材，工業材料，**52** (2004) 40.
- 6) 三浦正嗣，水野治幸，セラミックデータブック 2000，工業製品技術協会，(2000) 68.
- 7) 守山嘉人，山本剛之，今井茂雄，石田秀輝：銀含有釉薬面を持つセラミックスの抗尿石汚れ性能，日本セラミックス協会誌，**106** (1998) 303.
- 8) 加藤嘉洋，山崎悟，井須紀文，沼子千弥，齋藤永宏，高井治：衛生陶器の抗菌釉薬に添加された銀の存在状態，防菌防黴，**37** (2009) 739.
- 9) 渡村真治，前田雅喜，犬飼恵一，大橋文彦，鈴木正哉，芝崎靖雄：多孔質セラミックスによる調湿材料の開発，機能材料，**17** (1997) 22.
- 10) 福水浩史，横山茂，北村和子：アロフェン系調湿建材に関する研究ー調湿建材の材料設計，環境資源工学，**52** (2005) 128.

井須紀文

1987 年東北大学大学院理学研究科修士課程修了。同年小野田エー・エル・シー (現，クリオン) 入社。1995 年名古屋工業大学より博士 (工学) 取得。2001 年 INAX 入社 (現，LIXIL)。1996 年 The American Ceramic Society Brunauer 賞。2009 年度溶接学会ベストオーサー賞。専門は材料科学，水熱科学。