【論文】

波長選択性を有した TiO_2 ナノ粒子群機能膜の ふく射特性に関する研究

Radiative Properties of Wavelength Selection Coatings Pigmented with TiO_2 Nanoparticles

江目 宏樹* メディ バネシ** 小宮 敦樹** 円山 重直**

Hiroki GONOME, Mehdi BANESHI, Atsuki KOMIYA, and Shigenao MARUYAMA

本研究では、可視光の反射をおさえ近赤外光の反射を増加させるという波長選択性を有する機能膜に関して、ナノ粒子として TiO_2 を用いた機能膜を異なる粒径分布、体積分率、機能膜の膜厚において作成し、可視、近赤外領域の拡散反射率を測定した。また、機能膜の粒径分布に関して理論解析を行った。スペクトル反射率に対する粒子の粒径分布、体積分率、機能膜の膜厚の影響を示した。粒子の粒径分布は反射率の波長依存性に関係し、機能膜の体積分率と膜厚は反射率の大きさに影響することを示した。

This study concerns about nanoparticles pigmented coatings used in controlling the radiative properties of surfaces exposed to sunlight. The desired coatings increase the near infrared reflectance while decreasing the reflectance of visible light. Both experimental and numerical approaches are followed in achieving desired spectral behavior. For this study the pigmented coatings are made using TiO_2 as dispersed particles, clear acryl synthetic as matrix, and standard black paper as substrate. The spectral reflectance is measured by spectroscopy in visible and near infrared regions. The effects of the size distribution and volume fraction of pigment particles and coating thickness on spectral reflectance of pigmented coatings are analyzed in this study.

[**Keywords:** Radiative properties, Radiation, Coating, Nanoparticles, Titanium dioxide]

1. はじめに

自動車や住宅の屋根などの建築物外壁は通常、太陽光に曝されており、これらには美的観点から黒などの暗い色調が多用されてきた。しかしながら、これらの色を有する表面は太陽光に対する可視光領域(VIS)と近赤外領域(NIR)の吸収率が大きいため、夏期の室内温度が上昇しやすく、冷房負荷を増大させる原因となっている^[1]。一方、省エネルギーの観点から、太陽光を良好に反射する白色塗料を表面に塗布すると、太陽光のエネルギー吸収を低減し、室内の加熱を防ぐことが可能であるが、これらの塗料はVISの反射が大きく、照り返しの眩しさや、住宅

家屋の美観を損ねる欠陥を有していた。また、これらの白色塗料は汚れに対しても弱いことが考えられる。

このため、VISの反射を抑え、太陽光エネルギーの約52%を有するNIRの反射を促進させるという波長選択性を有する機能膜が望まれている。機能膜の模式図をFig. 1に示す。波長選択性を有する機能膜の例として、遮熱塗料が挙げられる。長岡ら^[2]は高反射率塗料の黒色顔料において環境に配慮したクロムフリーの塗膜について研究を行っている。長岡らの研究では物質のスペクトル特性によって顔料に波長選択性を持たせている。一方で、Baneshiら^[3]はナノ粒子の粒子径、粒径分布及び粒子密度などを最適化することにより、ふく射制御可能な機能膜に関する解析を行ってきた。

本研究では、Baneshiら^[3]の解析結果に基づき、ナノ粒子として TiO_2 を使用し、波長選択性を有したナノ粒子群機能膜を作成することを目的としている。機能膜実現のためには、膜厚、粒子密度、 TiO_2 粒子群の粒径分布などを最適化する必要がある。そこで、 TiO_2 粒子群の粒径分布、機能膜の体積分率を変化させ、機能膜の簡易型サンプルを作成し、拡散反射率を測定することでそれらのパ

* 東北大学工学研究科機械システムデザイン工学専攻,
〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6.
Dept. of Mech., Systems and Design, Graduate School of Eng.,
Tohoku University, 6-6, Aramaki Aza Aoba, Aoba-ku, Sendai,
Miyagi 980-8579.

** 東北大学流体科学研究所, 〒980-8577 仙台市青葉区片平
2-1-1.
Institute of Fluid Science, Tohoku University, 2-1-1, Katahira,
Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577.

ラメータの与える影響について評価を行った。また、パラメータの中で粒子の粒径分布に着目し、機能膜の反射率に与える影響に関して理論解析を行った。また、機能膜の色を定量的に評価するため色計算を行った。

Fig. 1 Concept of a functional film

2. 実験

2.1 機能膜の作成

TiO₂ 粒子を透明なアクリル合成樹脂系塗料に懸濁させ、機能膜の簡易型サンプルを作成した。TiO₂ 粒子には異なった粒径分布を有するテイカ(株)製品の平均径 0.646μm の JR-1000 と平均径 0.175μm の JR-800 という二種類のルチル型 TiO₂ を用いた。JR-1000 及び JR-800 のカタログデータによる粒径分布を Fig. 2^[4] に示す。

Fig. 2 Size distributions of each TiO₂ ^[4]

また、粒子の機能膜に占める割合を表すため、体積分率 f_v を次式で定義した。

$$f_v = \frac{(x_i / \rho_i)}{(x_i / \rho_i) + V_y} \quad (1)$$

ここで x_i [g] は TiO₂ 粒子の混入量、 ρ_i [g/m³] は TiO₂ の密度、 V_y [m³] はアクリル合成樹脂系塗料の体積を示す。作成した簡易型サンプルを TP 技研(株)の黒色隠ぺい率試験紙に遊星回転法で塗布し反射率測定基板サンプルを作成した。ここで、隠ぺい率試験紙とは塗料が基板の色を隠すかを評価する際に用いる紙のことである。また、遊星回転法

とは基板を回転させ、その遠心力で余分な塗膜を飛散させることで等膜厚面を作る塗布法である。基板を一定時間で乾燥した後、デジタルマイクロメーターで機能膜の膜厚 t を測定した。作成したサンプルの各パラメータを Table 1 に示す。ここで、Sample 1 は膜を塗布していない黒色基板である。また、作成した機能膜を Fig. 3 に示す。色むらを考慮して○で示した点で反射率を測定する。

Table 1 Specification of the functional coating samples

	TiO ₂	f_v	t [μm]
Sample 1	-	-	-
Sample 2	JR-1000	0.01	28
Sample 3	JR-1000	0.05	13
Sample 4	JR-800	0.01	8
Sample 5	JR-800	0.05	13

Fig. 3 Functional film

2.2 測定

作成した各 Sample の拡散反射率を波長範囲 200-2500nm の紫外線領域(UV)から NIR まで測定した。本研究では特に VIS と NIR について考察を行った。測定には Perkin Elmer 社製紫外可視近赤外分光高度計 LAMBDA900 と Spectralon でコーティングされた積分球を用いた。Spectralon は UV から NIR においてほぼ 100%の反射率を持ち、反射率の基準として使用した。測定装置の概略図を Fig. 4 を示す。

Fig. 4 Schematic of experiment device

3. 測定結果および考察

3.1 粒径分布の依存性

まず、TiO₂ 粒子群の粒径分布の影響についての評価を行った。体積分率 $f_v=0.01$ とした機能膜の反射率測定結果を Fig. 5 に、体積分率 $f_v=0.05$ とした機能膜の反射率測定結果を Fig. 6 に示す。両図とも、UV 領域において反射率が急激に減少しているが、これは TiO₂ 粒子が UV 領域の光を吸収するためである。Figure 5 を見ると、小さい粒子を用いた Sample 4 は Sample 2 よりも膜厚が小さいにも関わらず、波長 400nm で Sample 2 と同程度まで反射率が急激に上昇し、長波長になるにつれて反射率が急激に減少している。それに対し、大きい粒子を用いた Sample 2 は長波長になるにつれて反射率がゆるやかに減少している。ここで、Mie 散乱理論を用いて解いた TiO₂ 粒子の後方散乱効率において、入射波長と粒径を変えた時の値の変化を Fig. 7 で示す。後方散乱効率は次式で定義される。

$$Q_{back,sca} = \frac{1-a_1/3}{2} Q_{sca}, \quad a_1 = \frac{3}{2} \int_{-1}^1 \Phi_\lambda(\mu) \mu d\mu \quad (2)$$

ここで $Q_{back,sca}[-]$ は後方散乱効率、 $a_1[-]$ は前方散乱パラメータ、 $Q_{sca}[-]$ は散乱効率、 $\Phi_\lambda[-]$ は位相関数、 $\mu[-]$ は $\mu = \cos\theta$ で定義される変数を表している^[3]。ここで NIR に着目すると粒径の大きい粒子の後方散乱効率が小粒径の粒子のそれよりも大きくなっていることがわかる。このことから、より大きな粒径を有する TiO₂ 粒子群を用いることで NIR において高い反射率を示すことができると推測できる。Figure 6 に示されるように VIS においては Sample 5 が Sample 3 に比べ、急激に反射率が上昇していることがわかる。これは JR-800 が JR-1000 に比べて粒径が小さいため体積分率一定ではふく射に作用する散乱断面積が大きくなり定量的に反射率が大きくなるものと考えられる。また、Fig. 6 においても小さい粒子を用いた

Fig. 5 Measurement results of diffuse reflectivities of TiO₂ coating $f_v=0.01$

Fig. 6 Measurement results of diffuse reflectivities of TiO₂ coating $f_v=0.05$

Fig. 7 Backscattering efficiency of TiO₂ particle^[3]

Sample 5 は VIS で反射率が急激に増加し、長波長になるにつれて反射率が減少している。以上のことから粒径分布が拡散反射率の波長依存性に影響することがわかる。

3.2 体積分率の依存性

次に、機能膜の体積分率の影響について評価を行った。ナノ粒子として JR-1000 を用いた機能膜の反射率測定結果を Fig. 8 に、ナノ粒子として JR-800 を用いた結果を Fig. 9 に示す。Figure 8 及び Fig. 9 より、Sample 1 と他の各 Sample の反射率を比較すると機能膜を塗布することで VIS, NIR ともに反射率が増加していることがわかる。また、両図とも機能膜の体積分率が増加するにつれて反射率も増加している。これはナノ粒子の混入量が増えたことにより、ふく射に対する散乱断面積が増えたことによるものと考えられる。

Fig. 8 Measurement results of diffuse reflectivities of TiO₂ coating using JR-1000

Fig. 9 Measurement results of diffuse reflectivities of TiO₂ coating using JR-800

4. 解 析

実験から波長選択性に関して重要なパラメータは粒径分布であることが示唆された。Baneshi らは単分散粒子の粒径の影響について解析を行っている^[3]。しかし、実際は単分散粒子を作製することは困難である。そこで反射率に対する粒径分布の影響に関して評価を行うため、機能膜に関して理論解析を行った。Baneshi ら^[3]の解析には光線放射モデルによるふく射要素法(REM²)^[5]を用いている。REM²には Fig. 10 に示すような一次元平行平板系の解析モデルを用いる。一次元平行平板系のふく射輸送方程式は次式で表される。

$$\frac{dI_{\lambda}(x_d, \mu)}{dS} = \beta \left[-I_{\lambda}(x_d, \mu) + (1 - \omega) I_{b, \lambda}(T) + \frac{\omega}{2} \int_{-1}^1 I_{\lambda}(x_d, \mu') \Phi_{\lambda}(\mu, \mu') d\mu' \right] \quad (3)$$

ここで、 I_{λ} [W/(m²·sr)] は入射ふく射強度、 S [m] は入射ふく射経路、 β [1/m] は減衰係数、 ω [-] はアルベド、 $I_{b, \lambda}$ [W/(m²·

Fig. 10 Analysis model of a pigmented coating used by REM² with collimated irradiation

sr)] は黒体ふく射強度を表している。まず、多分散系として Fig. 2 に表される粒径分布を導入し、解析の精度について検討を行った。その後、様々な粒径分布に関して理論解析を行い、NIR に反射率のピークが存在するように最適な多分散系の粒径分布の検討を行った。

解析における粒径分布は次式で表される粒径分布関数で表される^[6]。

$$n(d_p) = a d_p^{\alpha} \exp(-b d_p^{\gamma}), \quad 0 \leq d_p < \infty \quad (4)$$

ここで、 α , γ は粒子群の種類、分布条件等により決まる値であり、 a は数密度によって定められ、 b は粒子群の平均径によって定められる正の実数である。この粒径分布関数により、様々な平均径を表すことができる。本研究では体積平均径または Sauter 径と呼ばれる平均径 d_{32} を表す。Sauter 径 d_{32} は次式で定義される。また、本研究で用いた粒径分布関数を Fig. 11 に示す。

$$d_{32} = \int_0^{\infty} n(d_p) d_p^3 dd_p / \int_0^{\infty} n(d_p) d_p^2 dd_p \quad (5)$$

Fig. 11 Size distribution function of different polydisperse TiO₂

5. 解析結果

ナノ粒子として JR-800 を用いた機能膜の解析結果と実験結果の比較を Fig. 12 に示す。Figure 12 から JR-800 を用いた Sample の解析結果と実験結果はほぼ一致していることがわかる。次に、解析において多分散の粒径分布を与え NIR に反射率のピークが存在するように最適粒径分布の検討を行った。その解析結果を Fig. 13 に示す。Figure 13 から粒径の大きさによって波長に対する反射率が変化していることがわかる。特に、大きな粒径の粒子を用いた機能膜の NIR の反射率が小さな粒径の粒子を用いた機能膜よりも大きくなっていることがわかる。中でも、 $d_{32}=0.778 \mu\text{m}$ の粒径分布では VIS の反射率が抑えられ、NIR の反射率が大きくなっていることがわかる。特に分布幅の小さい(f)が NIR に強いピークを持つ。このことから、(f)の粒径分布が波長選択性を有した機能膜の作製に適していることを示した。しかしながら、より正確な粒径制御を行った単分散の粒径分布を与えた解析結果^[3]の方でより良い反射率分布を得ている。この解析法は他の粒子の最適粒径の算出にも適用できる。

Fig. 12 Comparison between numerical and measurement result about diffuse reflectivities of TiO₂ coating using JR-800

Fig. 13 The variation of spectral reflectivity with size distribution function

6. 色計算

機能膜を作成した際に、その色を定量的に評価するため、Fig. 14 に示す C.I.E. color system^[7]を用いて色計算を行った。C.I.E. color system とは色を明度 Y [%] と色度座標(x , y)で表す体系である。明度と色度は(6)-(10)式で示される。

$$X = \frac{1}{k} \int_{0.38}^{0.78} I(\lambda) \rho(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda, \quad (6)$$

$$Y = \frac{1}{k} \int_{0.38}^{0.78} I(\lambda) \rho(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda, \quad (7)$$

$$Z = \frac{1}{k} \int_{0.38}^{0.78} I(\lambda) \rho(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda. \quad (8)$$

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad (9)$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad (10)$$

ここで k [-] は定数、 I [W/m²] は太陽放射スペクトル、 ρ [-] は測定した拡散反射率、 $\bar{x}$, $\bar{y}$, $\bar{z}$ [-] は波長毎に決まる関数である。測定結果と解析結果の反射率の色計算結果を Fig. 14 に示す。各 Sample とも色度がほぼ一致しており、白を示している。VIS の反射率の特に大きかった Sample 5 の明度は大きくなっているが、他の Sample の明度は抑えられており、明度を考慮しても一部の Sample は色がほとんど変化していないと考えることができる。また、解析における(e),(f)も明度が抑えられている。ここから、ある色の基板に対してその色をほとんど変えることなく反射率が制御できることがわかる。

Fig. 14 C.I.E. color system^[7] and color calculation result

7. 結 言

本研究では TiO_2 ナノ粒子を用いた機能膜を作成し、その拡散反射率を測定した。また、機能膜に関して理論解析を行い、最適な粒径分布を算出した。また、機能膜に関して色計算を行った。以下に得られた知見を示す。

1. 機能膜の体積分率と膜厚が拡散反射率の大きさに影響し、粒子の粒径分布が拡散反射率の波長依存性に影響することを示した。
2. 機能膜の反射率に関して理論解析を行い、多分散の粒径分布を与え、 $d_{32}=0.778\ \mu\text{m}$ の粒径分布が波長選択性を有した機能膜の作製に適していることを示した。
3. C.I.E. color system を用いて色計算を行い、機能膜がどのように見えるかを定量的に評価することで、色を変えることなく反射率が制御できることを示した。

参考文献

- [1] 近藤靖史; “クールルーフ化による冷房電力節減とヒートアイランドの緩和”, 月刊リフォーム, **10** (2008), テツアドー出版.
- [2] 長岡亮介, 笠井康吉, 堀長生, 奥田章子; 「環境配慮型太陽熱高反射率塗料の開発: その1 熱反射性能」, 日本建築学会大会学術講演梗概集. A-1 材料施工, **2007**(2007) 827-828.
- [3] M. Baneshi, S. Maruyama, H. Nakai, and A. Komiya; “A new approach to optimizing pigmented coatings considering both thermal and aesthetic effects”, Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, **110**(2009) 192-204.
- [4] 株式会社テイカ, Private Communication.
- [5] S. Maruyama; “Radiative heat transfer in anisotropic scattering media with specular boundary subjected to collimated irradiation”, International Journal of Heat and Mass Transfer, **41**(1998) 2847-2856.
- [6] Deirmendjian D; “Electromagnetic scattering on spherical polydispersions”, American Elsevier publishing company, (1969).
- [7] <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/vision/cie.html>

NOMENCLATURE

a	: constant for number density of particle, –
a_1	: forward scattering parameter, –
b	: constant for mean diameter of particle, –
d_{32}	: Sauter diameter, nm
d_p	: particle diameter, μm
f_v	: volume fraction, –
I	: solar irradiation spectral distribution, W/m^2
I_λ	: radiation intensity, $\text{W/m}^2\text{sr}$
$I_{b,\lambda}$	: blackbody radiation intensity, $\text{W/m}^2\text{sr}$
k	: constant for C.I.E. color system, –
n	: size distribution function, –
$Q_{back,sca}$	: back scattering efficiency, –
Q_{sca}	: scattering efficiency, –
S	: light path, m
T	: temperature, K
t	: film thickness, μm
V_y	: volume of acryl synthetic resin, m^3
X, Y, Z	: tristimulus value, –
x, y	: chromaticity coordinate, –
x_d	: coordinate, m
x_t	: weight of TiO_2 , g
$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	: spectral tristimulus value, –
α, γ	: constant for size distribution function, –
β	: extinction coefficient, $1/\text{m}$
Φ_λ	: phase function, –
λ	: wavelength, μm
μ	: direction cosine, –
ρ	: reflectivity, –
ρ_x	: density of TiO_2 , g/cm^3
ω	: albedo, –

[Received Jun. 14, 2010, Accepted Sep. 23, 2010]