

粘土鉱物アロフェン-チタニア複合薄膜の保水機能

渡邊 瑞貴, 錦織 広昌, 田中 伸明

信州大学大学院理工学系研究科環境機能工学専攻 (〒380-8553 長野県長野市若里 4-17-1)

Water Retaining Function of Allophane-Titania Composite Thin Films

Mizuki WATANABE, Hiromasa NISHIKIORI, and Nobuaki TANAKA

Department of Environmental Science and Technology, Graduate School of Science and Technology, Shinshu Univ.,
4-17-1 Wakasato, Nagano, Nagano 380-8553

Abstract: Nanocomposite thin films consisting of clay mineral allophane and titania were prepared by a sol-gel method. The surface hydrophilicity was examined by contact angle measurement using water droplet. The water-retaining ability of the films was estimated by measuring the water adsorption amount and the dye adsorption from its aqueous solution. The surface hydrophilicity increased with the UV irradiation time and the allophane content on the surface. The water adsorption amount and water-retaining ability increased with UV irradiation time and the allophane content in the whole film.

Key Words: Allophane, Titania, Photocatalysis, Hydrophilicity, Water-Retaining Function

1. 緒言

現在、猛暑によるヒートアイランド現象の解消が要望されている。この対策として、光触媒であるチタニア(TiO_2)が活躍する¹⁾。チタニアは紫外光が照射されると表面に強い酸化作用が発生し、超親水性を発現する²⁾。チタニアをコーティングした窓ガラス等の外装材の表面を超親水性にすることで、表面は空気中の水や散水により水を吸着し薄い水膜ができ、これが蒸発するときの気化熱で外装材の表面の温度及び室温を低下させ、夏場の冷房空調負荷を低減する効果を得る¹⁾。表面の温度及び室温をより低くするためには、粒子末端が水酸基または水で覆われている粘土鉱物アロフェンを添加することで、高い親水性を備えた光触媒である、粘土鉱物アロフェン-チタニア複合薄膜を作製した。この薄膜の親水性に及ぼすアロフェン添加層の層数の影響を調査した結果、アロフェン添加層が多い薄膜ほど高い親水性を示すことが確認できた³⁾。このことより、本研究では、アロフェン-チタニア複合薄膜の保水力に及ぼすアロフェン添加層の層数の影響を調査した。

2. 実験試料及び方法

2.1 実験試料

本実験で用いた薄膜はゾル-ゲル法⁴⁻⁷⁾により調製した。また、粘土鉱物アロフェン⁸⁾は、ケイ素 (Si)、アルミニウム (Al)、酸素 (O)、および水素 (H)から構成されており、Si-O-Al 結合を多数含むことが特徴である水和ケイ酸アルミニウム

塩である。また、単位粒子直径 3.5~5.0 nm の中空球状構造を持っていること、粒子末端が水酸基または水で覆われているため、高い親水性が備わっている。

2.2 アロフェン-チタニア複合薄膜の調製

出発原料として、エタノール 37.5 mL、硝酸 0.32 mL、純水 0.30 mL を空気中で混合し、それにチタンテトライソプロポキシド (TTIP) 7.50 mL を窒素中で混合することでチタニアゾル(T ゼル)を調製した。またこのゾルに粘土鉱物アロフェンを加えたのち、1 時間超音波で攪拌させることで、アロフェン分散チタニアゾル(A ゼル)を調製した。これらをディップコーティング法によりスライドガラスに 0.1 $\mu\text{m}/\text{s}$ で計 10 層の薄膜作製し、T ゼルおよび A ゼルをそれぞれ 10 層/0 層, 9 層/1 層, 5 層/5 層, 0 層/10 層の組み合わせでコーティングし、500°C で 30 分間焼成した。それぞれの試料を T10A0, T9A1, T5A5, T0A10 とする。

2.3 エオシン Y の吸着量の測定

各試料に 500 $\mu\text{W cm}^{-2}$ のブラックライトを 3 時間照射後、温室度一定(32.5°C, 78~85%)で 0~12 時間放置した。その後、調製した 1.0 $\times 10^{-2}$ mol L⁻¹ のエオシン Y 水溶液 40 mL を用いて 60 min 浸漬後、20 mm s⁻¹ の速度で引き上げ、各試料に吸着したエオシン Y の吸光度変化を、紫外可視分光光度計を用いて測定した。

2.4 FT-IR 測定による水の吸着量の測定

2.3 と同様に、各試料に 500 $\mu\text{W cm}^{-2}$ のブラック

ライトを3時間照射後、温室度一定(32.5°C, 78~85%)で0~12時間放置した。その後、純水1 mLが試料全体に広がるように滴下し、自然乾燥後、各試料に吸着した水の吸着量の変化を、フーリエ変換赤外分光光度計を用いて測定した。

3. 結果と考察

3.1 エオシン Y の吸着量の測定

エオシン Y の吸着量の測定結果を Fig. 1 に示す。紫外光照射前において、T0A10 は他の試料に比べて高い吸着量を示した。また、紫外光照射直後において、全ての試料で高い吸着量を示し、アロフェン分散チタニア複合薄膜の層が多いほど吸着量を維持した。紫外光照射直後と放置12時間後では、T10A0 が30%吸着量を維持したのに対し、T0A10 では50%吸着量を維持したことがわかる。

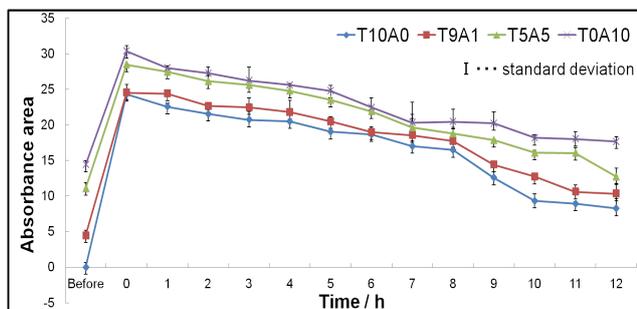


Fig. 1 Absorbance area of UV-Vis spectra of Samples T10A0, T9A1, T5A5, and T0A10 before and after the UV irradiation for 3 h and changes in that with an elapsed time.

色素の吸着の要因としては、まずチタニア粒子表面の電荷がある。光照射によりに粒子表面に塩基性水酸基が生成し、正電荷が大きくなる。負の電荷をもつエオシン Y はより吸着しやすくなる。次に薄膜の親水性である。薄膜の親水性が高くなり、水の濡れ性が高くなるために、水溶液のディップコーティング時に試料表面にできる液膜が厚くなり、薄膜に乗るエオシン Y の絶対量が増える。これは水の吸着量と大きな関係がある。

3.2 水の吸着量の測定

水の吸着量の測定結果を Fig. 2 に示す。エオシン Y の吸着量の測定結果と同様、紫外光照射前において、T0A10 は他の試料に比べて多くの水を吸着した。また、紫外光照射直後において、全ての試料で高い吸着量を示し、放置時間が長くなるにつれ、アロフェン分散チタニア複合薄膜の層が多いほど多くの水を維持した。紫外光照射直後と放置12時間後では、T10A0 が18%吸着量を維持したのに対し、T0A10 では50%吸着量を維持したこ

とが確認できる。

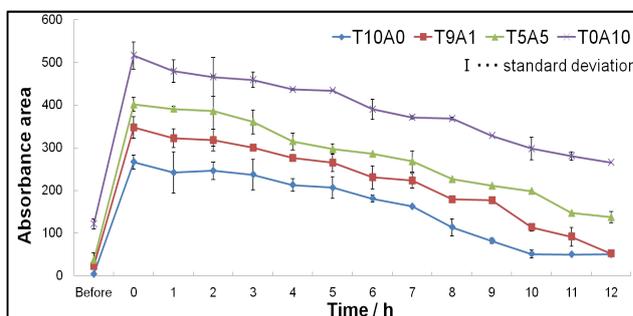


Fig. 2 Absorbance area of FTIR spectra of Samples T10A0, T9A1, T5A5, and T0A10 before and after the UV irradiation for 3 h and changes in that with an elapsed time.

4. 総括

本研究では、粘土鉱物アロフェン-チタニア複合薄膜を作製し、保水力に及ぼすアロフェン添加層の層数の影響を調査した。エオシン Y の吸着量の測及び水の吸着量の測定結果より、アロフェン添加層の層数を増加させるほど高い吸着量を示し、また、紫外光照射により吸着量が増加し、その後12時間後において約50%を維持した。このことから、粘土鉱物アロフェンが薄膜内部まで存在することが高い親水性を発現し、高い保水力を示すと考えられる。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP 15K05472 の助成を受けたものである。

参考文献

- 1) 真部 永地：クリーンエネルギー **14** (2005) 29.
- 2) 橋本 和仁，藤嶋 昭：図解 光触媒のすべて (工業調査会，2003) p. 41.
- 3) 渡邊 瑞貴，錦織 広昌，田中 伸明：第45回 中部化学関係学協会支部連合協議会 秋季大会講演予稿集 2B12 (2014) 106.
- 4) J. L. Woolfrey, J. R. Bartlett, in: L.C. Klein, E.J.A. Pope, S. Sakka, J.L. Woolfrey (Eds): Sol-Gel Processing of Advanced Materials (The American Ceramic Society, 1998) p. 3.
- 5) D. Segal: J. Mater. Chem. **7** (1997) 1297.
- 6) J. Iivage, F. Beteille, C. Roux, M. Chatry, P. Davidson, Acta Mater. **46** (1998) 743
- 7) M. Keshmiri, T. Troczynski, M. Mohseni: J. Hazardous Mater. **B128** (2006) 130.
- 8) E. Hanudin, N. Matsue, T. Henmi: Clay Sci. **11** (1999) 57.