

近赤外線反射特性に優れた ZnFe_2O_4 結晶の調製

[研究代表者] 小林雄一 (工学部応用化学科)
[共同研究者] 溝口一輝 (工学部応用化学科)

研究成果の概要

化石燃料の消費に伴う大気中の二酸化炭素濃度増加による温暖化に加えて、人工排熱量の増加、日射によって温められた建造物の輻射に起因する都市の気温が周辺に比べて高くなる「ヒートアイランド現象」が顕在化している。太陽光を反射し易い白色系塗料や建築材料を使用すれば建造物の蓄熱を抑制できるが、反射光により近隣住民の快適な生活環境を阻害する恐れがあるため、国内では濃彩色が採用されるケースが多い。可視光域の色調とは別に、日射エネルギーの約半分を占める近赤外線を選択的に反射する無機顔料を塗料等の建築材料に使用して建造物の蓄熱を防止することによりヒートアイランド現象を抑制する事が可能である。我々は、酸化鉄を含む様々な化合物結晶を合成し、近赤外光を選択的に反射する様々な色彩を持った顔料を合成してきた。本研究では、酸化亜鉛と酸化鉄から赤外線反射特性に優れたスピネル結晶の合成条件について検討した。

研究分野：セラミックス 無機固体化学

キーワード：遮熱顔料, 低蓄熱顔料, スピネル結晶, 近赤外線選択反射, 高日射反射率

1. 研究開始当初の背景

化石燃料の消費による大気中の二酸化炭素濃度増加による温暖化に加えて、人工排熱量の増加、日射によって温められた建造物の輻射に起因して都市の気温が周辺に比べて高くなる「ヒートアイランド現象」が顕在化している。気象庁の調査¹⁾では東京の平均気温は二十世紀の100年間で約2.4℃、8月の気温は1.8℃上昇しており、特に夏場の気温上昇による建物内のエアコン使用による排熱がヒートアイランド現象を加速させている。可視光から赤外線までの光を反射しやすい白色系の顔料や塗料を建造物に施せば太陽光による建造物の温度上昇や蓄熱を防ぐことは可能であるが、反射する可視光は近隣住民や社会にとっては不快となる場合も多い。そのため日本では建物のカラーデザインとして暗色系または濃彩色系の塗料や屋根材の使用が好まれる。しかし、多くの暗色系顔料や塗料は可視光のみならず赤外線も吸収するので蓄熱して温度上昇を引き起こしやすい。この様な背景から日射による温度上昇を抑制できる暗色系又は濃彩色系の顔料や塗料の開発が喫緊の課題とされている。

2. 研究の目的

日射エネルギーの約半分を占める近赤外線を選択的に反射し、日射エネルギーの残り半分である可視光を吸収する濃彩色顔料を開発して外装に使用する事によって、建物の温度上昇を抑制してヒートアイランド現象対策が可能であると考えられる。有機系の濃彩色顔料を使った塗料の報告例はあるものの、多くは耐久性に劣るため、定期的な補修が必要とされている。物理的、化学的に安定な顔料として遷移金属酸化物を構成成分とする様々な無機化合物が知られている。本研究では、比較的安価な遷移金属酸化物である酸化鉄との組み合わせによる近赤外線反射特性に優れた濃彩色無機顔料の合成を目的とした。

3. 研究の方法

(1) 実験方法

試薬の酸化鉄(III)と酸化亜鉛(II)を等モルのスピネル組成 ZnFe_2O_4 となるように秤量し、アルミナ乳鉢により約30分間粉碎混合した。その後、大気雰囲気下の電気炉中で5℃/minの速度で加熱し、700~1400℃の各温度

で1時間保持した後、炉内放冷した。熱処理後にアルミナ乳鉢によって指頭を感じなくなるまで粉碎した。

(2) 測定方法

得られた粉末試料の生成結晶相を粉末 X 線回折法により同定した。また、紫外・可視・近赤外分光光度計（島津製作所 SolidSpec-3700）を使用して標準白板 SRS-99-020（Labosphere 社製）を基準として積分球法により分光反射率を測定した。それぞれの波長における反射率と、JIS-R-3106（板ガラス類の透過率・反射率・放射率・日射熱取得率の試験方法）の重係数から、日射反射率（300～2500nm）、可視光反射率（380～780nm）、赤外線反射率（780～2500nm）を求めた。色の表現にはマンセル、 $L^*a^*b^*$ 、XYZ(Y_{xy})等様々な表色系がある。本研究では、明度を L^* 、色相や彩度を a^* 、 b^* 、 c^* で表す CIE1976 $L^*a^*b^*$ 色空間（別名 CIELAB, JIS Z 8781-4）を使用した。

4. 研究成果

ZnO と Fe_2O_3 の等モル組成混合物を 700～1400℃で熱処理した試料の粉末 X 線回折結果を Fig.1 に示す。700℃では $ZnFe_2O_4$ 回折線のピークはまだ低く、未反応の ZnO と Fe_2O_3 の回折線が多数観察された。しかし、800℃では ZnO と Fe_2O_3 の回折線は消失して $ZnFe_2O_4$ の回折線のみが観察された。

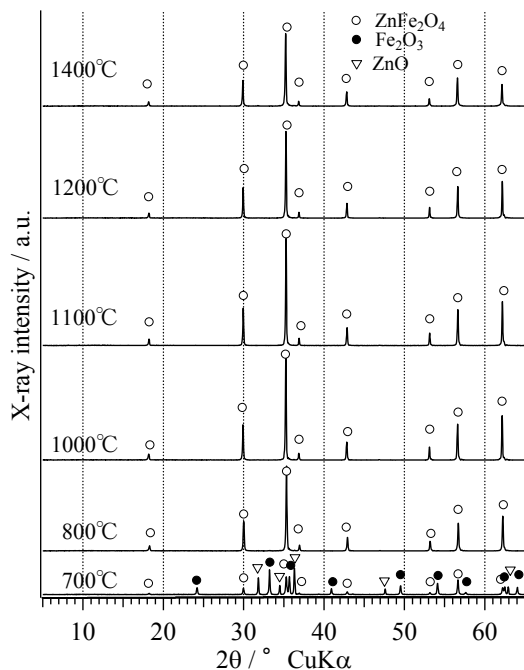


Fig.1 X-ray diffraction patterns of heat-treated specimens in composition of $ZnFe_2O_4$.

ZnO と Fe_2O_3 の等モル組成混合物を 700～1400℃で熱処理した試料および原料である ZnO や Fe_2O_3 の分光反射率曲線を Fig.2 に示す。

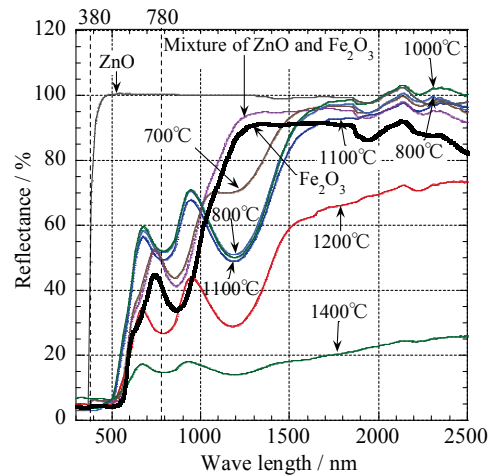


Fig.2 Spectral reflectance of heat-treated specimens in composition of $ZnFe_2O_4$.

ZnO はバンドギャップが 3.37eV の半導体酸化物であり、368nm 以下の紫外光を吸収するが、可視光から近赤外線の広い範囲では約 100%の反射率を示した。一方、 Fe_2O_3 のバンドギャップは 2.2eV であり、563nm 以下の可視光及び紫外光を吸収し、黄色や赤に相当する長波長側の光を反射するので赤色系の色彩を有する。また、600nm 及び 850nm 付近に弱い d-d 吸収が観察された⁴⁾。700℃で熱処理した試料では、600nm、850nm、1200nm に強い吸収が観察された。600nm と 850nm 付近の吸収は未反応の Fe_2O_3 に由来し、1200nm 付近の吸収は新たに生成した $ZnFe_2O_4$ によると考えられる。800～1200℃で熱処理した試料は $ZnFe_2O_4$ スピネル単相であることから、800nm と 1200nm の二つの吸収ピークはこのスピネルによるものと推察される。

1200℃以上で熱処理した試料では、可視光から近赤外線に至る全波長域で反射率が低下した。高温では結晶中の欠陥や Fe^{3+} の一部が Fe^{2+} に変化して広い波長域の光を吸収したと考えられる。マグネタイト Fe_3O_4 が広い波長域で光を吸収することが知られておりこの結果と一致する。

得られた試料の分光反射率曲線から国際的に使用される頻度の高い CIE 1976 $L^*a^*b^*$ 色空間により求めた色座標値を Fig.3 に示す。明度指数 L^* は概ね可視光反射率と同じ傾向を示した。一方、 $ZnFe_2O_4$ の色相は

Fe_2O_3 と比較して a^* が幾分小さくなり b^* が大きくなっており、赤みの強いオレンジ色から明るい山吹色へ変化した。1200°C 以上では色座標が原点に近づいており暗くなると共に彩度は低くなった。

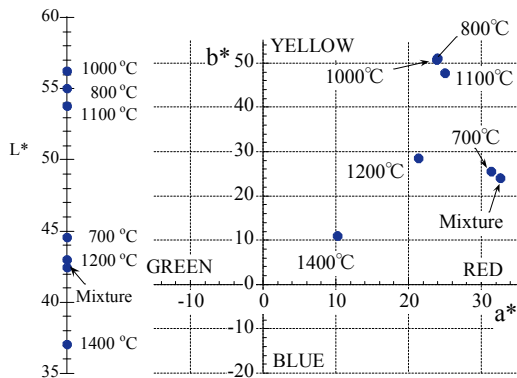


Fig. 3 Lightness and color coordinates of heat-treated specimens

日本工業規格 JIS-K5602 : 2008 「塗膜の日射反射率の求め方」にしたがって、近紫外及び可視光波長域 (300 ~ 781nm), 近赤外域 (780 ~ 2500nm), 全日射反射率 (300 ~ 2500nm) として Fig.4 に示す。

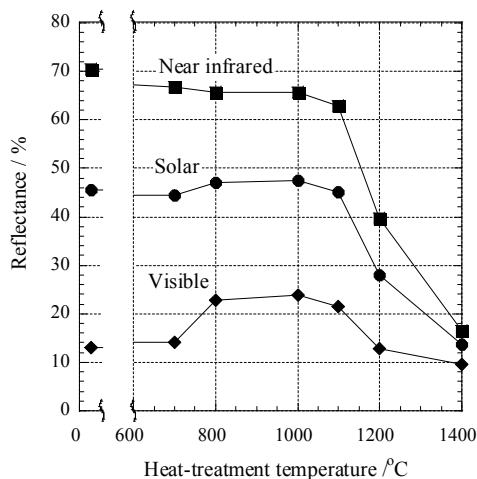


Fig. 4 Visible, near infrared and solar reflectance of solar radiation.

ZnFe_2O_4 スピネルの生成に伴い可視光反射率が幾分増加した。 Fe_2O_3 と比較して 500nm からの立ち上がりが大きく 600 ~ 780nm での反射率が高くなったためである。一方 1000 ~ 1500nm の範囲では Fe_2O_3 と比べて反射率が低くなり、近赤外線反射率としては Fe_2O_3 単独の値 (65.7%) とほとんど同じであった。全日射反射率としては Fe_2O_3 単独の値 (42.4%) よりも幾分大き

くなった。1100°C 以上で熱処理した場合はいずれの反射率も低くなり、近赤外線高反射顔料としての特性は得られなかった。

日本工業規格 JIS-K5675 : 2011 「屋根用高日射反射率塗料」では、高日射反射率塗料の品質を明度 L^* と赤外線波長域日射反射率 ρ_{IR} (%) との関係から次のように定義している。

- (i) 高明度 ($L^* \geq 80.0$) では、 $\rho_{\text{IR}} (\%) \geq 80.0$
- (ii) 中明度 ($80.0 > L^* > 40.0$) では、 $\rho_{\text{IR}} (\%) \geq L^*$
- (iii) 低明度 ($40.0 \geq L^*$) では、 $\rho_{\text{IR}} (\%) \geq 40.0$

Fig.5 にこれまで得た試料の明度 L^* と赤外線波長域日射反射率の関係を示す。

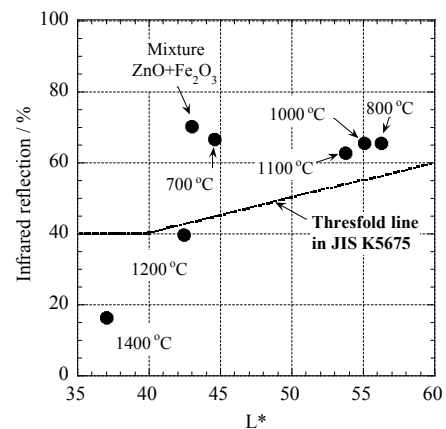


Fig. 5 Relationship between L^* and near-infrared reflectance.

800 ~ 1100°C で熱処理してスピネル単相になった試料はいずれも高日射反射率塗料としての品質をクリアしていることが分かる。

引用文献

- 1) <http://www.jma.go.jp/jma/menu/menureport.html>
- 2) 近藤, 長澤, 入交, “高反射率塗料による日射熱負荷軽減とヒートハイランド現象緩和に関する研究”, 空気調和・衛生工学会論文集, No.78 (2000年7月)
- 3) 日本工業規格 JIS-K5602:2008 「塗膜の日射反射率の求め方」
- 4) David M. Sherman, “The Electronic Structure of Fe^{3+} Coordination Sites in Iron Oxides; Applications to Spectra, Bonding, and Magnetism”, Phys. Chem. Minerals, Vol.12,161-175 (1985)