



超親水性光触媒による沸騰・蒸発熱伝達の促進

Enhancement of Boiling and Evaporation Heat Transfer by Superhydrophilic Photocatalyst

1 まえがき

酸化チタンは光触媒の一種であり、紫外線による光分解反応で抗菌、防汚、脱臭などの環境浄化を行なう物質として、最近非常に注目を浴びている物質¹⁾である。酸化チタンのもう一つの重要な機能は光励起超親水化現象である。これは、酸化チタンをコーティングした表面に紫外線を照射すると、時間の経過とともに水との接触角が減少し、ほぼゼロになるという性質である(図1参照)。この超親水性を利用して、防汚、ガラスなどの曇り止め、といった様々な効果が得られる。水に濡れ易い表面構造を利用すれば、汚れが付着しにくくなることが知られており、セルフクリーニング効果²⁾³⁾⁴⁾と呼ばれている。建材、自動車の塗装、サイドミラーの曇り止めフィルムなどで実用化が始まっており、他の分野への応用も急速に広がりつつある。

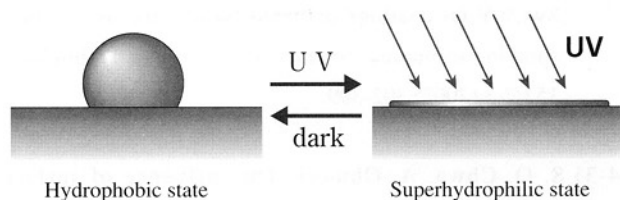


Fig.1 Photo-induced hydrophilicity

我々はこの超親水性コーティング面を沸騰・蒸発・凝縮など濡れ性が影響を及ぼす相変化伝熱系に応用することで、伝熱特性の向上と紫外線の有無による伝熱制御が可能であると考えている。超親水性の表面を伝熱面として、沸騰、蒸発、凝縮など気液間の相変化を伴う熱伝達に適用した場合に、通常の伝熱面と比べてどのような違いが現れるかを調べることは非常に興味深い。たとえば、プール沸騰においては、離脱気泡のサイズ、核沸騰開始過熱度、熱伝達係数、限界熱流束点(CHF)、極小熱流束点(MHF)などの諸特性に影響が現れる。また、超親水性を利用すれば非常に薄い液膜の形成が可能となるので、液膜の厚さが熱伝達を支配する系において伝熱特性に大きく影響を及ぼす。強

制流動沸騰系の環状流領域や流下液膜式蒸発器などでは熱伝達の促進が期待される。

本報では、超親水性伝熱面を各種の沸騰・蒸発熱伝達の制御に応用することを目的として、これまでに行ってきた相変化伝熱への応用例を紹介する。

2 酸化チタンの成膜と親水化特性

酸化チタン薄膜の形成法には、大別して湿式法と乾式法がある⁵⁾。湿式法の代表的なものはゾルゲル法であり、酸化チタン粒子を懸濁させたコーティング液にディップし、熱処理によって成膜させる。主にセラミックへのコーティングに使用されている。ディップコーティング用のコーティング液には、数nm~ μm サイズの酸化チタン粒子が使われており、市場で簡単に入手することができる。また、暗所における親水性の保持のために SiO_2 がブレンドされている。

最近では、金属用のコーティング剤も開発されているが、ステンレスのように酸化チタンコーティング液に濡れにくい性質のものに対しては、まずプライマーをコーティングした後に酸化チタンをコーティングする二度塗りが必要となる。

金属用のコーティング剤と言っても、伝熱面のように厳しい環境下での使用を想定している訳ではないので、実際の伝熱面に使えるようなタフなコーティング剤は現時点では存在しない。当初、我々が使用していたコーティング液による成膜の場合、実験毎にコーティングを実施する必要があった。また、ディップ法により作成された酸化チタン層は、膜厚が1~4 μm であり、沸騰熱伝達の場合には無視できないほどの熱抵抗層となる。このため、ディップ法に代わる薄くて強固な成膜法が望まれる。

我々の研究グループでは、3年ほど前からRFマグネトロンスパッタリング法による成膜を実施している⁶⁾。この方法は乾式法に分類され、密着性に優れた成膜が可能である。図2にスパッタで銅円柱の端面に成膜された酸化チタン表面の親水化過程および疎水化過程における接触角の変

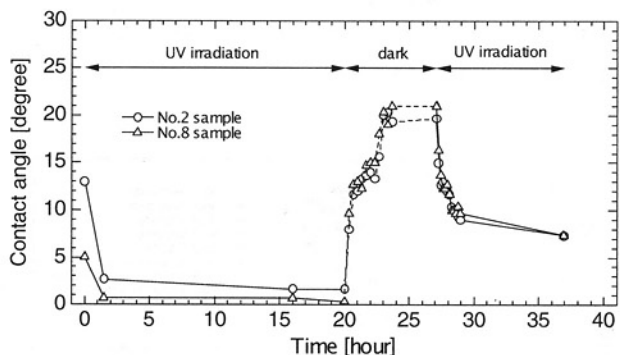
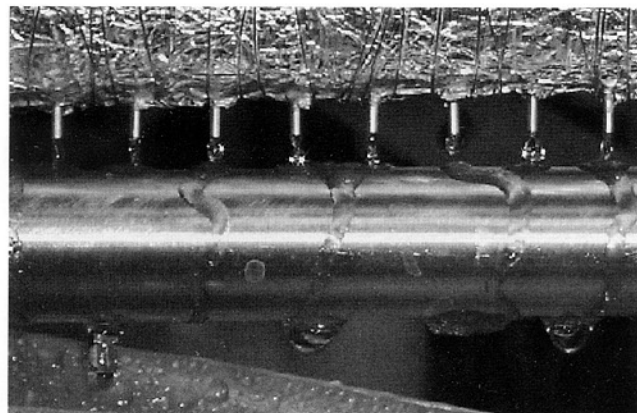
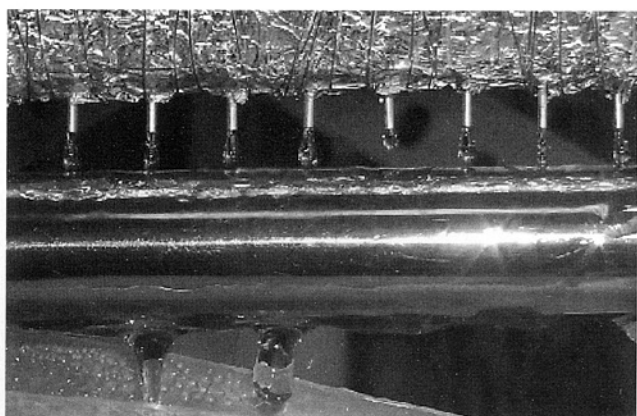


Fig.2 Change in contact angle of TiO₂-sputtered surfaces



(a) Normal surface



(b) TiO₂-coated surface

化を示す。図中のNo.2とNo.8二つのサンプルは、全く同じ条件で成膜されたものであり、膜厚は250nmである。一回目の照射下では約1.5時間で接触角は低下し超親水状態になる。この状態は紫外線を照射し続ける限り持続するが、約20時間後に照射を止めて暗所に保管すると接触角は約22°まで急激に増加する。紫外線を照射すると接触角は再び低下し始めるが、最終到達角度は約7°であり、一回目よりも高い値となっている。これはスパッタにより成膜された表面が、まだ安定な条件になっておらず、時間の経過とともに変化しているのである。現在、成膜条件を変えながら、安定な酸化チタンコーティング面を開発中であるが、今しばらく試行錯誤が必要であろう。しかしながら、成膜直後から手際よく実験を行うことにより、超親水状態における伝熱実験は可能である。

3 相変化伝熱への応用

表面の濡れ性は相変化伝熱に種々の影響を及ぼす。中でも特に重要と思われるものは、プール沸騰における限界熱流束(CHF)および極小熱流束(MHF)への影響、流下液膜蒸発および液滴蒸発における伝熱促進効果などである。ここでは、これまでに我々が行った実験結果を紹介する。

Fig.3 Behavior of falling film (q=35kW/m², Re_f=150)

3.1 流下液膜蒸発

我々が超親水性表面を用いて最初に行った伝熱実験は、流下液膜蒸発⁷⁾である。これは伝熱面の濡れ性が向上することで、低流量域においても乾き面(ドライパッチ)が出現することなく、安定な薄液膜を実現できるであろうという考えからである。図3の写真は、同じ流動および加熱条件で通常面と超親水面とで液膜の様子の違いを比較したものである。伝熱面は直径24mmの銅の丸棒であり、酸化チタンコーティングはディップ法によりおこなった。通常面では流れがリヴェット状になっており、大きな乾燥部分が出現しているのに対し、超親水面では薄い安定な液膜が実現されている。

図4は伝熱特性を示したものである。縦軸はNusselt数で熱伝達係数に相当する無次元量であり、横軸は膜Reynolds数で液膜流量に相当する無次元量を表している。図から低

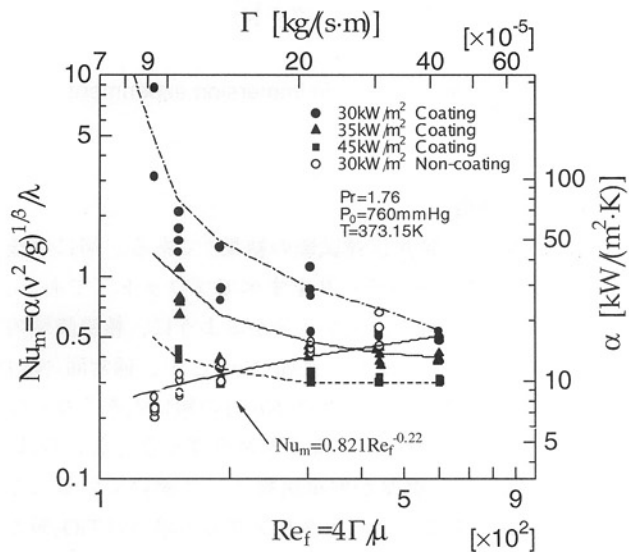


Fig.4 Heat transfer characteristics of falling film evaporation

流量、低熱流束になるほどNusselt数の値が大きくなっていることがわかる。Nusselt数は通常面に対し最大40倍となっている。流量が増加すると通常面においても伝熱面上のすべてが液膜に覆われるようになり、超親水面との差はなくなる。また、低流量で高熱流束の場合は、液膜が途中で蒸発してしまい、超親水面においてもやはり乾燥部分が出現するため通常面に対する優位性はなくなる。

3.2 浸漬冷却

MHF点に及ぼす濡れ性の効果を調べるために浸漬冷却実験⁸⁾を行った。浸漬冷却に使用した試料は、直径30mm、厚さ8mmの円盤状の銅塊であり、中心に熱電対が埋め込まれている。試料を電気炉で400℃まで加熱し、水槽に浸漬し、サンプルの温度履歴を測定した。図5に水温100℃の場合の冷却曲線を示す。超親水性コーティングを行なった試料は、冷却開始約10秒後、320℃で急冷が開始されるのに対し、コーティング無しの場合の急冷開始点は30秒、210℃付近からである。濡れ性がよい面ほど極小熱流束点が高熱側に移動するという予想通りの結果が得られている。

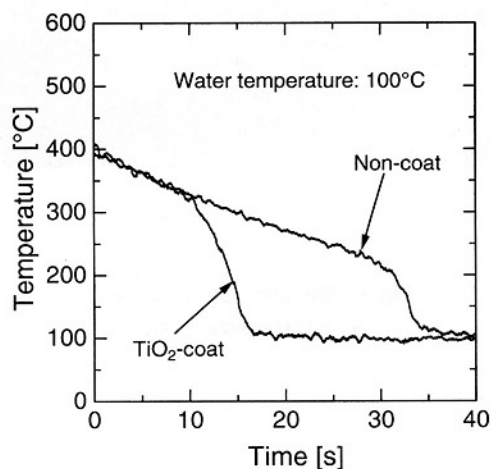


Fig.5 Cooling curves in immersion experiment

3.3 プール沸騰

図6はプール沸騰熱伝達試験の結果⁶⁾である。図には核沸騰域から膜沸騰域のデータをすべてプロットしてある。液温は飽和温度である。図から分かるように、核沸騰域の熱伝達係数は、スパッタリング面(No.8と9)、通常面(No.1と7)、ディップコーティング面(No.3)の順に大きくなっている。ディップコーティング面の伝熱性能が良くないのは、恐らく4μmという膜厚が熱抵抗層として働いていることが原因と考えられる。スパッタリング面の場合はTiO₂層と基材との密着性が優れており、膜厚も250nmと薄いので熱抵抗は小さい。したがって、スパッタリング面の伝熱性能が優れているのは、高い濡れ性によるものと理解できる。

コーティング面の限界熱流束(CHF)が通常面に比べて高いことがわかる。特にスパッタリング面の限界熱流束は、通常面に比べて1.5~2倍ほど大きい。

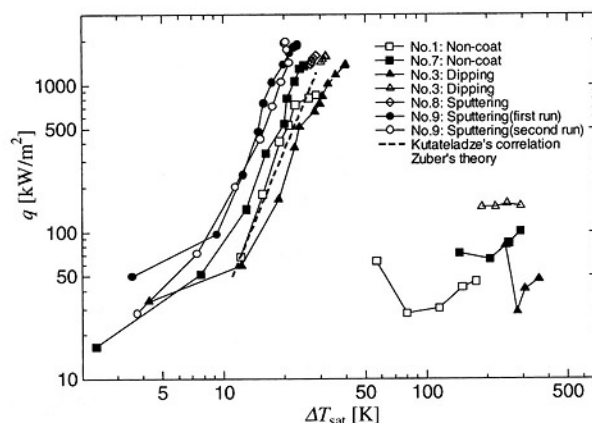


Fig.6 Boiling heat transfer characteristics

3.4 液滴の蒸発

図7はスパッタ法によりコーティングした凹面の伝熱面を用いて行った単一液滴の蒸発実験の結果⁹⁾である。使用した伝熱面は2種類で、通常面とスパッタ面である。スパッタ面の場合は、紫外線を照射した場合(30°)としない場合(90°)の2回の実験を行なった。Leidenfrost温度(T_{LEID})と濡れ限界温度(T_{WL})を示しているが、紫外線を照射した場合は、 T_{LEID} 、 T_{WL} ともに紫外線を照射しない場合に比べて約20K増加していることが分かる。紫外線を照射しない場合の接触角の値は通常面のそれとほぼ同じであり、蒸発曲線もほぼ一致している。

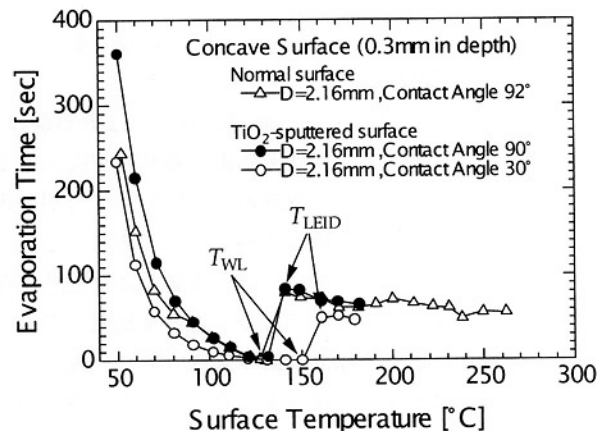


Fig.7 Evaporation curves on concave surface

さらに詳細なデータを取得するために、平面の伝熱面による接触角約4°、13°、32°、82°の4通りの実験を行なった。

伝熱面が平面であるために、実験範囲は T_{wL} 以下に限定されている。液滴の等価直径は 2.16, 2.40, 2.66, 2.93 mm の 4 通りである。図 8 は 2.93mm を除く残りのデータをまとめて示したものである。縦軸は液滴の体積で除してある。この図から、接触角が小さいほど蒸発時間は短く、伝熱が促進されることが分かる。

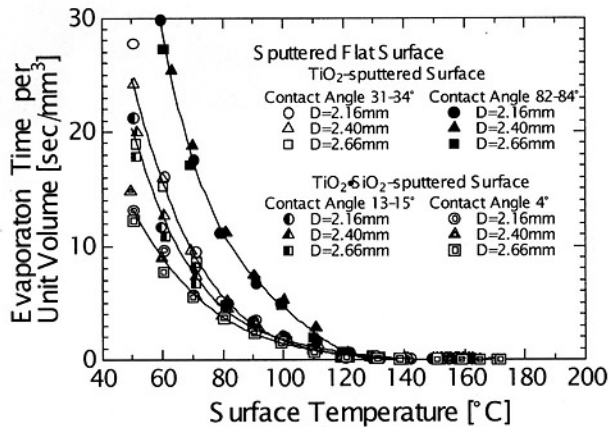


Fig.8 Evaporation curves on concave surface

図 9 は接触角に対する濡れ限界温度の変化を示したものである。接触角 13~82° の範囲では、接触角が小さいほど、 T_{wL} は高くなり、液滴の体積の影響もほとんど出ていないのがわかる。接触角が小さくなると液滴が伝熱面上に広がりやすくなるために、 T_{wL} が上昇する。また、液滴の直径の影響もない。しかしながら、接触角 4° では、液滴の寸法により T_{wL} に差が生じている。現時点でこの理由は不明であるが、伝熱面の熱容量が関係している可能性があり、今後もう少し大きな伝熱面で確認の実験を行なう必要があると考えている。

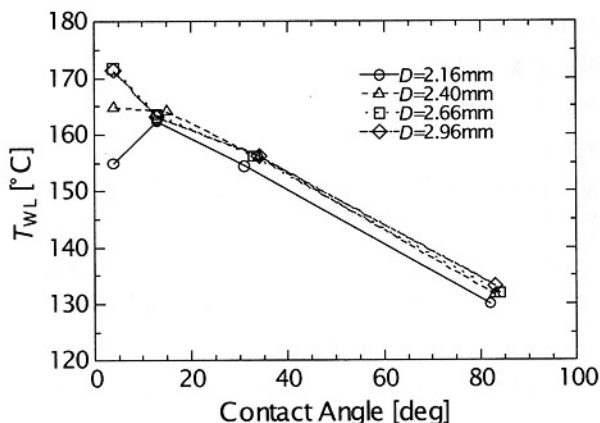


Fig.9 Influence of contact angle on wetting limit temperature

4 むすび

本報で紹介したように、超親水性伝熱面は理想的な伝熱面となる可能性を有している。実用に際して、(1)安定で密着性に優れたコーティング層を実現できるか、(2)紫外線の届かないところで長期間親水性を維持できるか、などが問題となる。(1)は最適な製膜条件を探索することで解決できるであろう。(2)は SiO_2 など保水性にすぐれた成分をブレンドすることで暗所でも 10° 程度の低接触角は実現できるであろうと考えている。

超親水面だけでなく超撥水面の開発²⁾も進んでおり、濡れ性の点で従来の伝熱面からは想像もつかないような特性を有する伝熱面が開発されるかもしれない。その意味でも濡れ性の効果を十分に把握しておく必要がある。

参考文献

- 1) 橋本和仁、藤島昭編、酸化チタン光触媒のすべて—抗菌・防汚・空気浄化のために—、シーエムシー、1998
- 2) 藤嶋ら、光クリーン革命、シーエムシー、1997
- 3) R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi and T. Watanabe, "Light-induced Amphiphilic Surfaces", Nature, Vol.388, No.6641, pp.431-432, 1997
- 4) A. Fujishima, D. A. Tryk, T. Watanabe and K. Hashimoto, "Self-cleaning Glass", International Glass Review-Flat Glass Processing, Issue 2, pp.114-116, 1998
- 5) 渡部俊哉、橋本和仁、光励起反応による固体表面濡れ制御、表面、Vol.37, No.5, pp.265-280, 1999
- 6) Y. Takata, S. Hidaka, J.M. Cao, M. Masuda, T. Ito, T. Watanabe and M. Shimohigoshi, Boiling and Evaporation from a Superhydrophilic Surface, Thermal Science & Engineering, Vol.8, No.6, pp.33-41, 2000
- 7) Y. Takata, K. Tanaka, K. Kaijima, T. Ito, T. Watanabe and M. Shimohigoshi, Enhancement of Heat Transfer with Liquid-Vapor Phase Change by Photo-Induced Hydrophilicity, Proc. 33rd National Heat Transfer Conf., NHTC99-080, 1999
- 8) Y. Takata, K. Tanaka, K. Kaijima, T. Ito, T. Watanabe and M. Shimohigoshi, Enhancement of Boiling and Evaporation Heat Transfer by Superhydrophilic Photocatalyst, Proc. 6th UK National Conf. on Heat Transfer, pp.323-328, 1999
- 9) Y. Takata, S.Hidaka, H.Yamamoto, M.Masuda, T.Ito, Evaporation of Water Drop on Photo- Induced Hydrophilic Surface, Proceedings of the 12th International Heat Transfer Conference, Vol.3, pp. 413-418, 2002