

光触媒の超親水性を利用した流下液膜式蒸発器の高効率化

助成研究者：高田 保之（九州大学大学院工学研究院）

共同研究者：日高 澄具（九州大学大学院工学研究院）

光触媒の超親水性を利用して、伝熱面の濡れ性を増加させることにより、気液相変化を伴う伝熱を大いに促進することができる。本研究では、流下液膜式蒸発器の高効率化を目指し、スパッタによりステンレスに酸化チタンの膜を形成し、超親水性伝熱面を試作した。

まず、熱特性評価を行うために、平板試料による液滴蒸発試験を実施した。本研究で使用したステンレス試料は、以下の3種類である。以下の説明では、それぞれを、Case A, B, Cと記して区別する。Case A: TiO₂スパッタ試料・超親水化状態、接触角5°、Case B: TiO₂スパッタ試料・疎水化状態、接触角52°、Case C: コーティングなし、仕上げはCase B, Cと同様、接触角96°、の3種類である。Case A, B, Cに対する液滴の蒸発曲線を図1に示す。横軸は液滴落下直前の試料の温度、縦軸は液滴が蒸発するのに要する時間である。まず100°C以下の蒸発時間を比べてみると、Case A, B, Cの順に蒸発時間が短いのが分かる。例えば、Case Aの蒸発時間はCase Bのおよそ半分であり、Case Cのほぼ1/3である。あきらかに表面が親水化することにより、蒸発時間が短くなっていることが分かる。

伝熱面温度が高くなると、図1のグラフ上では、Case A, B, Cの差は顕著ではなくなるが、濡れ限界温度に大きな違いが現れる。それぞれの濡れ限界温度は、Case A: 258.15°C、Case B: 236.19°C、Case C: 229.07°C、であり、Case Aの濡れ限界温度は他の2つのケースよりも20K以上高い。

本研究で行った熱工学的評価の結果は、これまでの基礎となる研究成果からある程度予測されたものであり、酸化チタン金属被覆伝熱面の優位性が確認されたものと言える。今後は酸化チタンを成膜したステンレスパイプによる、強制流動沸騰試験を行い、実際の熱交換機器により近い条件での熱工学的評価を実施する予定である。

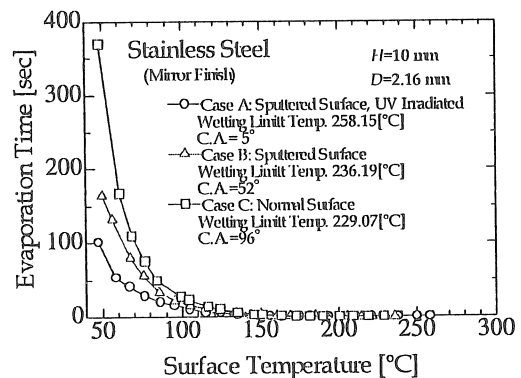


図1 液滴蒸発曲線

7

助成番号 0207

光触媒の超親水性を利用した流下液膜式蒸発器の高効率化

助成研究者：高田 保之（九州大学大学院工学研究院）

共同研究者：日高 澄具（九州大学大学院工学研究院）

1. 研究目的

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である。酸化チタンは、 O^2 が最密充填し、そのすきまに Ti^{4+} が入った構造をしており、アナターゼ、ルチル、ブルカイトの3種類の代表的な結晶型がある^[1]。光触媒として一般的に使用されているのは、アナターゼ型の酸化チタンである。アナターゼ型酸化チタンの伝導帯と荷電子帯のバンドギャップは3.2eVであり、これは波長380nmの紫外線の持つ光エネルギーに相当する。したがって、酸化チタンの光触媒反応を起こさせるためには、この波長より短い紫外線の照射が必要である。

酸化チタンのもう一つの重要な機能として超親水化現象が挙げられる。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。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。

酸化チタンの超親水性を沸騰・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。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と考えられる。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であろう。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。酸化チタン被覆金属伝熱面の適用が期待される伝熱現象をまとめると表1のようになる。これらの伝熱現象においては、超親水性は概ね性能が改善される方向への影響が期待されるが、濡れと伝熱現象の

関係は複雑であり、すべての場合において伝熱面が親水性であればよいという訳ではない。しかしながら、液滴蒸発系および流下液膜においては、超親水性が非常に有効である。本研究では、RFマグネトロンスパッタ装置により、酸化チタンをステンレスへ成膜するとともに、作製した試料をもちいて流下液膜の観察および液滴蒸発試験を実施した^[2,3]。

表1 超親水性伝熱面の適用が期待される伝熱現象

プール沸騰	気泡サイズ, 沸騰開始点, 限界熱流束点(CHF), 極小熱流束点(MHF)
流動沸騰系	流動様式, 圧力損失, ドライアウト点
凝縮系	膜状凝縮
蒸発系	流下液膜蒸発, 最小濡れ膜流量, 液滴蒸発, 濡れ限界温度, ライデンフロスト温度
その他	吸収現象の促進, キャピテーションの抑制, 着霜現象

2. 研究方法

2-1 伝熱特性評価の方法

高温面に水滴を落下させて蒸発までの温度を計測すると、加熱面の温度と液滴の蒸発時間の関係は一般に図1のようなグラフになる。加熱面の温度が低いときは水滴の表面から蒸発し、温度が上昇するにつれて蒸発時間が短くなる。やがて濡れ限界温度(A点)になると液滴が加熱面の上で飛び跳ねるようになり、さらに高温では液滴は蒸気膜の上に浮いた状態となる。これをライデンフロスト状態といい、この状態で蒸発時間が極大となる点Bをライデンフロスト点という。

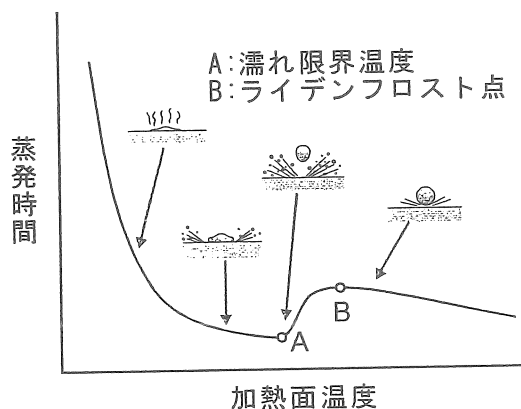


図1 液滴の蒸発曲線

さて、伝熱面の濡れ性が向上することによる液滴蒸発曲線に及ぼす効果は概ね次のようなものである。

(a) 低温領域から A 点までの区間で蒸発時間が極端に短くなる。

(b) A 点および B 点が高温側(右側)へシフトする。

このうち、(a)の蒸発促進効果は図2に示すような伝熱促進のメカニズムによるものである。すなわち、濡れ性の向上に伴い液滴が伝熱面上で薄い液膜を形成し、伝熱面との接触面積が増大するためである。

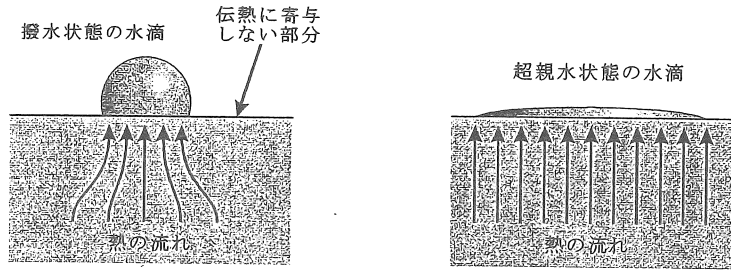


図2 伝熱促進のメカニズム

一方、(b)の効果は相変化伝熱において非常に重要である。荒っぽい言い方をすれば、A 点はプール沸騰における限界熱流束点(CHF)に、B 点は極小熱流束点(MHF)点に相当する。したがって、A が高温側にシフトするということは、限界熱流束が増大するということの意味する。例えば、この伝熱面を原子炉に適用すると限界出力を増加させることができることになる。一方、B 点が高温側にシフトするということは、加熱面上の蒸気膜が早く崩壊し、高温で核沸騰に遷移することを意味する。すなわち、焼き入れやスプレー冷却などにおいて被冷却高温物体を急速に冷却することが可能となる。

本研究では、スパッタ装置により成膜されたステンレス試料を用いて、液滴蒸発試験を実施することにより、(a)(b)の効果を確認し、所定の伝熱性能が得られたかどうかを判定する。

2-2 伝熱試験装置

実験装置を図3に示す。伝熱ブロックは直径30mmのステンレスの丸棒であり、端面上に熱伝導グリースを塗布した上で、100mm×100mmのステンレス平板試料を載せる。伝熱面ブロックの下方にはヒーターが取り付けられており、ステンレス試料が所定の温度になるように調節する。ステンレス試料としては、酸化チタンをスパッタしたものとしていないものの2種類を用意した。スパッタ試料の場合には、紫外線により親水化させた状態と、疎水化した状態の両方で伝熱試験を実施した。表面温度は銅ブロック内部に設けた3本の熱電対間の温度差が十分に小さい事を確認した上で、伝熱面に最も近い側の測定値を試料の代表温度とした。

注射器⑦から単一の液滴を加熱伝熱面上①に滴下し、その蒸発の様相を高速度カメラ⑨により撮影する。注射針と伝熱面との距離は10mmとした。マイクロメーター⑥で注射器の内筒を徐々に押し液滴を自由落下させることで、均一な液滴を生成した。液滴には、常温の精製水を使用した。液滴径は、注射針の直径を変えることで変化させることが可能である。本プロジェクトでは、液滴径(D) 2.16mm で実験を行った。落下液滴のウェーバー数は、5.175である。ウェーバー数が30以下であるので、ライデンフロスト温度を超えても、伝熱面との衝突による液滴の分裂は生じない。また、すべての実験における液滴温度は約20°Cである。実験開始直前に、非加熱時の接触角を測定する。それぞれの測定結果は結果の図中に示してある。

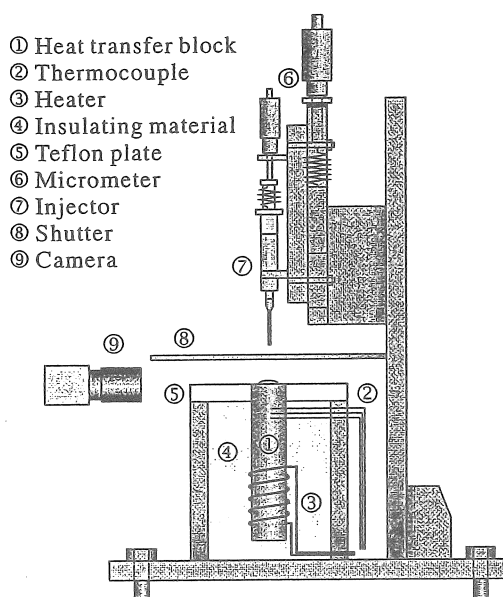


図3 伝熱試験装置

3. 研究結果

本研究で使用したステンレス試料は、以下の3種類である。以下の説明では、それぞれを、Case A, B, C と記して区別する。

Case A: TiO₂ スパッタ試料・超親水化状態、接触角 5°

Case B: TiO₂ スパッタ試料・疎水化状態、接触各 52°

Case C: コーティングなし、仕上げは Case B, C と同様、接触角 96°

(a) 蒸発曲線

Case A, B, C に対する液滴の蒸発曲線を図4に示す。横軸は液滴落下直前の試料の温度、縦軸は液滴が蒸発するのに要する時間である。まず100°C以下の蒸発時間を比べてみると、Case A, B, C の順に蒸発時間が短いのが分かる。例えば、Case A の蒸発時間は Case B のお

よそ半分であり、Case C のほぼ 1/3 である。

あきらかに表面が親水化することにより、蒸発時間が短くなっていることが分かる。この伝熱促進メカニズムは後に写真で示すように、まさに図 2 のメカニズムである。

さて、伝熱面温度が高くなると、図 4 のグラフ上では、Case A, B, C の差は顕著ではなくなるが、濡れ限界温度に大きな違いが現れる。それぞれの濡れ限界温度は

Case A: 258.15°C, Case B: 236.19°C, Case C: 229.07°C

であり、Case A の濡れ限界温度は他の 2 つのケースよりも 20K 以上高い。

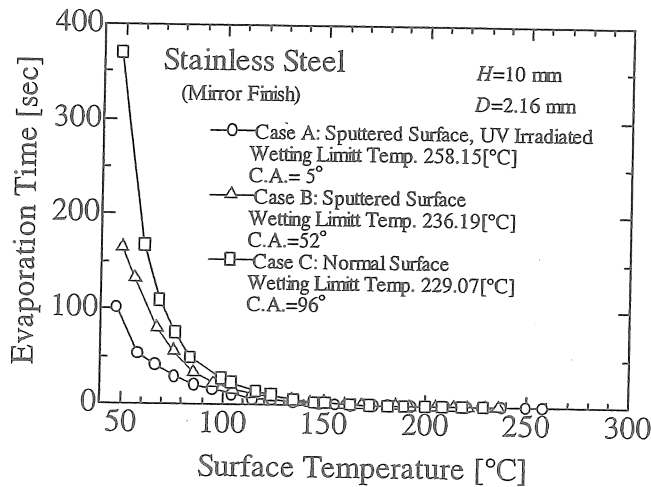


図 4 蒸発曲線

(b) 伝熱面上の液滴の挙動

Case A, B, C に対する液滴の挙動を、図 5 から 10 に示す。図 5, 6, 7 は低温領域（約 66°C）、図 8, 9, 10 は高温領域（約 163°C）の挙動である。

低温領域（図 5, 6, 7）

いずれも 2ms 間隔の液滴画像である。66°C という沸点よりも低い温度であるから、蒸発は液滴の表面から生じる。Case A(図 5)を見ると、落下後、6ms で非常に薄い液膜が形成されていることがわかる。一方、Case B(図 6)と Case C(図 7)では液滴は落下後も半球状であり、このことが蒸発時間の大きな差となって図 4 に現れている。

高温領域（図 8, 9, 10）

高温領域と呼んでいるが、濡れ限界温度よりもかなり低いので、いずれの場合も液滴は伝熱面上で蒸発を完了する。接触角の違いは、液滴落下直後に現れる。Case A(図 8)では、26ms 後には激しい蒸発による飛沫が観察されるのに対して、Case B(図 9)と Case C(図 10)ではこの段階では飛沫は観察されない。ただし、液滴内部で微細な気泡が多数発生してい

る。接触角が大きい場合は、激しい蒸発が開始されるまで、時間を要することがわかる。ここでは示していないが、加熱面がさらに高温になると、液膜が飛び上がり二次液滴を形成するようになる。いずれにしても液滴が落下した直後に加熱面上にどの程度広がるかは、接触角に大きく依存しており、最終的な蒸発時間の差となって現れることになる。

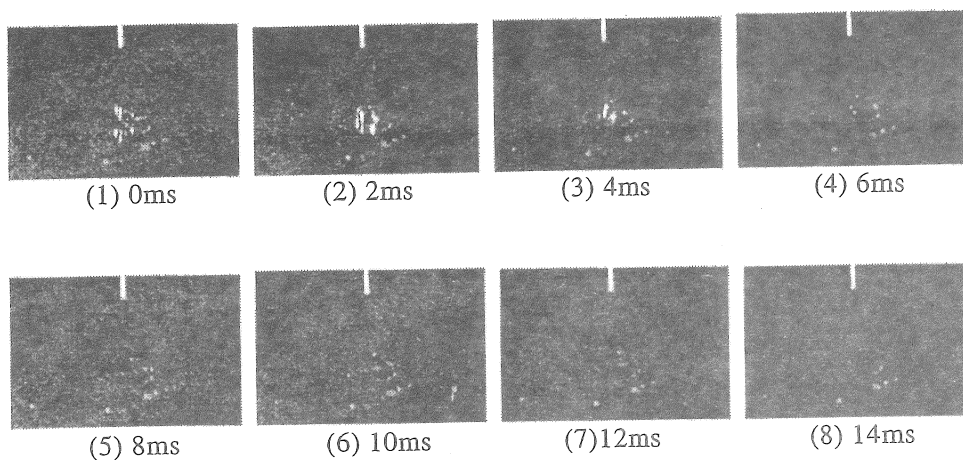


図5 加熱面上の液滴の挙動 (Case A: 超親水状態, $T_w=66.8^{\circ}\text{C}$)

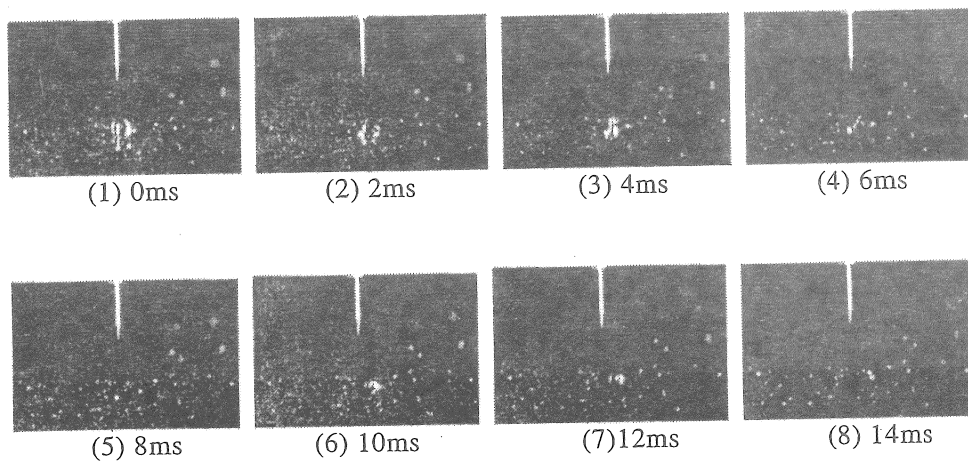


図6 加熱面上の液滴の挙動 (Case B: 疎水水状態, $T_w=67.4^{\circ}\text{C}$)

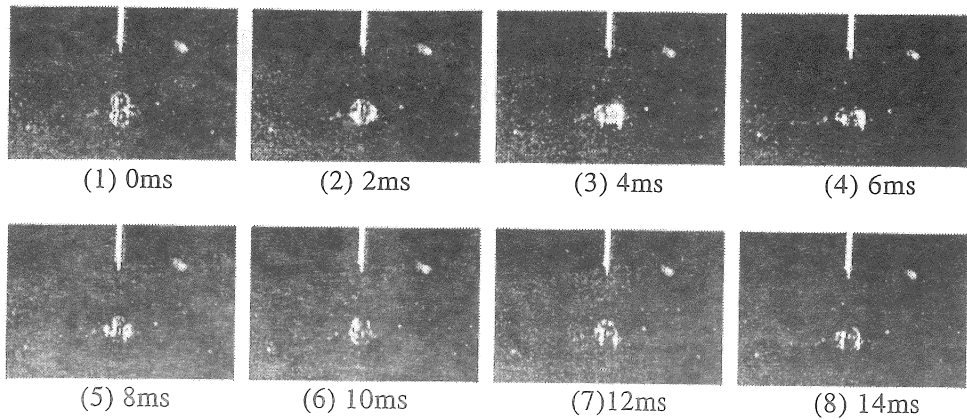


図7 加熱面上の液滴の挙動 (Case C: 通常面, $T_w=68.7^\circ\text{C}$)

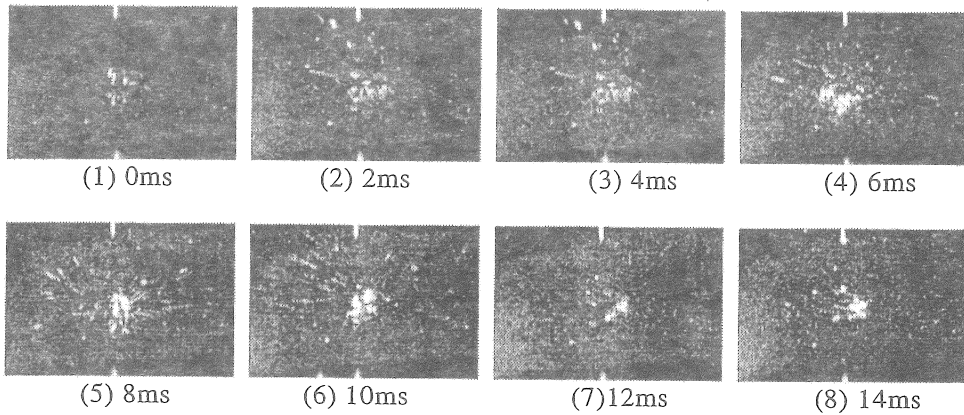


図8 加熱面上の液滴の挙動 (Case A: 超親水状態, $T_w=163.0^\circ\text{C}$)

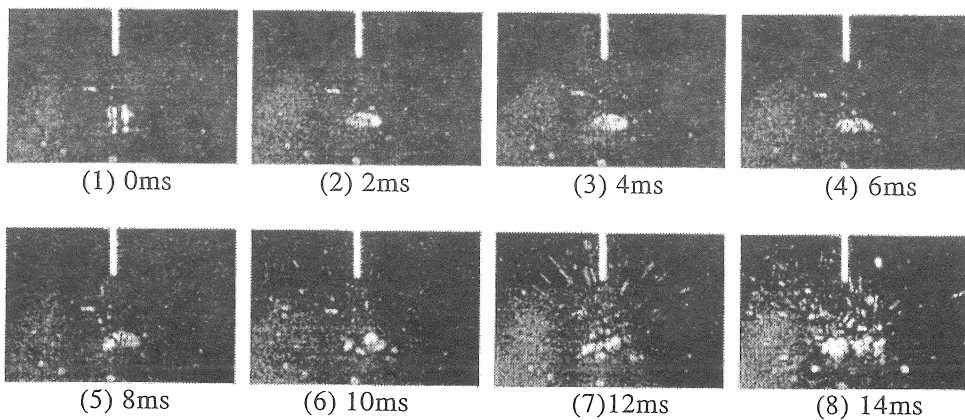


図9 加熱面上の液滴の挙動 (Case B: 疎水状態, $T_w=160.1^\circ\text{C}$)

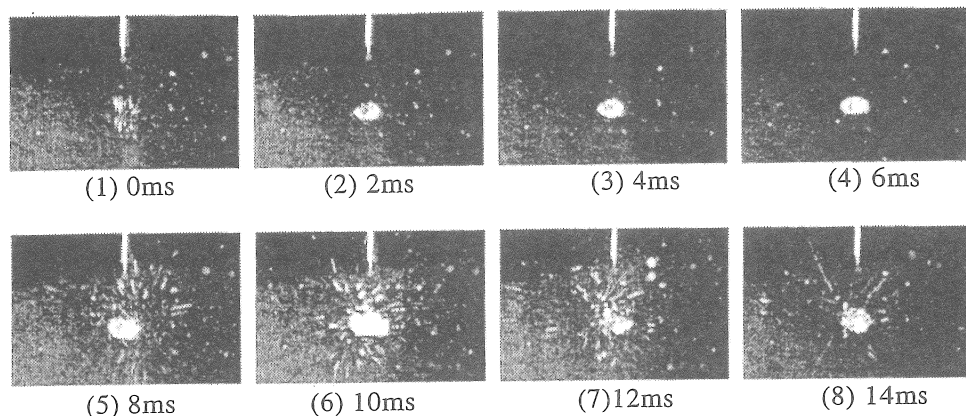


図 1 0 加熱面上の液滴の挙動 (Case C: 通常面, $T_w=163.0^{\circ}\text{C}$)

(c) 流下液膜の挙動

スパッタによりステンレスパイプに TiO_2 をコーティングして、流下液膜用伝熱管を試作した。図 1 1 はその伝熱管上での流下液膜の挙動である。右側に境界があり、それより左側では酸化チタンが 250nm コーティングしてある。境界の右側はコーティングされていない通常のステンレスである。写真から、酸化チタンがコーティングしてある側は非常に薄い液膜が形成されているのがわかる。一方、境界の右側には乾き部分が出現しているのが観察される。実際にこれで液膜蒸発試験を実施すれば確実に伝熱特性に差が現れるものと思われる。

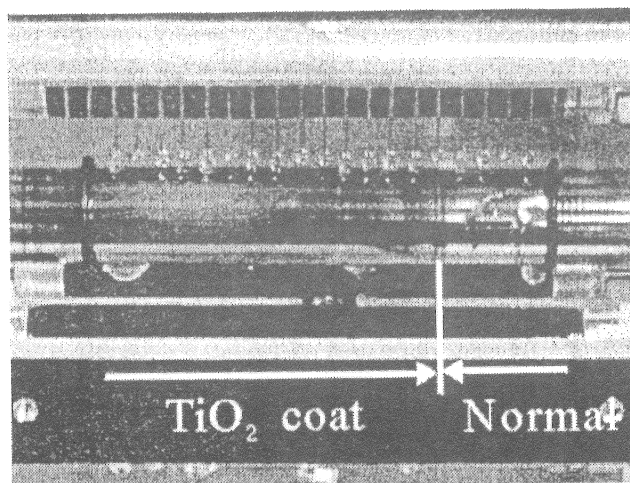


図 1 1 流下液膜の挙動

4. 今後の課題

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 SiO₂ 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。

超新水面だけでなく超撥水面の開発も進んでおり、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。

5. 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] Y. Takata, Photo-induced Hydrophilicity and Its Applications to Phase Change Phenomena, Thermal Science & Engineering, Vol.10, No.6, pp.31-38, 2002
- [3] Y. Takata, S. Hidaka, M.Masuda, T.Ito, Pool Boiling on a Superhydrophilic Surface, International Journal of Energy Research, Vol.27, Issue 2, pp.111-119, 2003

Enhancement of Falling Film Evaporation by Superhydrophilic Photocatalyst

Yasuyuki Takata and Sumitomo Hidaka
Department of Mechanical Engineering Science
Faculty of Engineering, Kyushu University

Summary

The TiO_2 is one of the photocatalyst that has very unique characteristic. The surface coated with TiO_2 exhibits extremely high affinity for water by exposing the surface to ultraviolet ray and the contact angle decreases nearly to zero. On the contrary, the contact angle increases when the surface is shielded from ultraviolet ray. By changing surface wettability using this nature, we can control liquid-vapor phase change phenomena.

We have been developing superhydrophilic heat transfer surface by making use of sputtering process. For this purpose, a specially designed RF-magnetron sputtering device is used for coating of metallic tube surface. Firstly, we found optimum sputtering condition and then studied the change in contact angle of some specimens under the illumination of UV light.

Using some flat samples we performed experiments of droplet evaporation with different contact angles. The angles are controlled by on and off of UV light and we have two different angles of 5 and 52° on the same surface. The size of water droplets is 2.16 and the surface temperature ranges between 50 and 260°C. Especially, the effect of contact angle on wetting limit temperature has been examined. The results are summarized as follows:

- (1) Evaporation time decreases with the decrease in contact angle.
- (2) Wetting limit temperature increases with the decrease in contact angle.