

二酸化バナジウム含有マイクロカプセルによる放射冷却の機能的制御

岡山大学 ○磯部 和真 1*
岡山大学 山田 寛 1*
岡山大学 堀部 明彦 1*

二酸化バナジウム マイクロカプセル 放射冷却
熱ふく射 赤外線散乱

研究の目的

低炭素化社会の実現へ向けて ZEB や ZEH 基準を満足する建物を増やすには、太陽光発電等によるエネルギー生産だけでなく、建物内における消費エネルギーの削減が必要不可欠である。多くの建物に共通するエネルギー消費要素は屋内の空調であり、室内の人間、動植物や機器類に適した室温になるよう、暖房や冷房設備に電気あるいは化学エネルギーが投入される。特に日本のように夏の寒暖差が激しい地域では冷暖房両方の設備が必要であり、現状では壁面や窓部の断熱を徹底することが最も簡便かつ効果的な対策となっている。

近年、建物が受ける太陽光を反射し、かつ建物から宇宙への熱放射（放射冷却）を促進することで、壁面の温度上昇を防ぎ夏季の冷房負荷低減を狙う、建物外壁用の塗料が開発されている（Li et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021）。しかしこれを塗布した場合、冬季の暖房負荷が増大することが懸念される。そこで本研究では、年間を通じた空調負荷低減を達成可能な建物外壁用の塗料を実現するため、周囲温度によって光学特性を受動的に変化させる二酸化バナジウム（VO₂）に着目した。本研究の目的は、マイクロカプセル状塗料の化学合成手法を確立すると共に、VO₂を含むマイクロカプセルの放射冷却特性の温度依存性を実験的に評価することである。

研究の内容

VO₂は、高温時には金属のような高反射率を、低温時にはガラスのような透過性を示す金属酸化物である。この性質を放射冷却強度の制御に応用するため、本研究では、室温付近に融点を持つパラフィン等の相変化材料（phase change material: PCM）をVO₂に内包した、粒径10 μm程度のマイクロカプセルを考案した。粒径が数 μm から数 10 μm 程度の粒子は、放射冷却の強度に関わる中～遠赤外波長の赤外線と相互作用するため、このマイクロカプセルを塗料状に塗布することで、VO₂の金属-絶縁体相転移を利用した放射冷却強度の変化が期待される。また、VO₂に保持されるPCMの固-液相変化に伴い生じる潜熱が、壁面の急激な温度変化を抑制することも期待される。

PCM を無機材料の殻によりカプセル化する手法として、

金属や半導体元素のエステルあるいはアルコキシドである液体を微細化されたPCMの周囲で選択的に重合させることにより、固体の殻を形成する方法が知られている（Okuno et al., *Int. J. Thermophys.*, 2023）。V原子の場合も、バナジウムアルコキシド（VO(OR)₃、Rは任意の炭化水素基）に水を添加した際に生じる重合反応（ゾルゲル法）によって、非晶質の酸化バナジウムを得ることができる。

ここで、VO₂による金属-絶縁体相転移現象を発現させるためには、非晶質酸化バナジウムを焼成し結晶化する必要がある。また、酸化バナジウムにはVとOの組成比が異なる結晶が多数存在する（V₂O₃、V₂O₅など）ため、V原子の価数を4に調整（VO₂化）するためには焼成条件の精密な調整が不可欠である。本研究の第一段階としては、ゾルゲル法により得た非晶質酸化バナジウムから結晶化したVO₂を得るために適した雰囲気や温度といった焼成条件の検討を行った。その結果、非晶質酸化バナジウムを環状電気炉により焼成する際に、400℃の酸化雰囲気下で十分に焼成しV₂O₅結晶を得た後に、炉内を還元雰囲気に置換して適度に焼成することにより、平均粒径が1 μm以下の結晶化VO₂粒子を得られることがわかった。

また、純粋なVO₂の金属-絶縁体相転移現象は68℃前後にて生じるため、空調負荷低減を目的とした塗料として使用するには温度が高すぎる。ここで、VO₂の結晶へW原子を不純物としてドーピングすることで、W原子の質量分率1%当たり23℃ほど転移温度が降下することが知られている（Gomez-Heredia et al., *Sci. Rep.*, 2019）。マイクロカプセルの殻となるVO₂の相転移温度を室温付近まで降下させるため、本研究では焼成条件の検討と併せて、ゾルゲル法によるアルコキシドの重合過程におけるV、W原子の共重合手法の確立に取り組んだ。しかし現状では、W原子の均一かつ十分なドーピングには至っておらず、ドーピング割合が0.174%に相当する、4.5℃程度の相転移温度低下が確認されているのみである。相転移温度を室温まで降下させるためにはW原子のドーピング割合を1.8~2.0%まで増やす必要があり、共重合手法の改良が不可欠である。

PCMをVO₂の殻により内包したマイクロカプセルを得る手法として、本研究ではまず界面重合法に着目した（Okuno et al., *Int. J. Thermophys.*, 2023）。まず、親水性溶媒

中に親油性の PCM と界面活性剤、殻材料の前駆体を混合したものを油滴として分散させ、エマルジョンとする。このとき、油滴と溶媒の界面においてのみ前駆体の重合反応が生じるため、PCM の周囲に殻が形成される。本研究では、PCM を *n*-octadecane、酸化バナジウムの前駆体をバナジウムブトキシド ($\text{VO}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$) として界面重合法によるコア-シェル粒子の合成を行った。その結果、非晶質酸化バナジウムを殻として *n*-octadecane を内包するマイクロカプセルを合成することには成功した。しかし、酸化バナジウムの結晶化に不可欠な焼成過程において、焼成温度によらず殻の破壊と *n*-octadecane の流出が避けられないことが判明した。そのため、界面重合法を用いて結晶化した VO_2 を殻に持つマイクロカプセルを得ることは困難であるとの結論に至った。

次に本研究では、予め焼成を行い結晶化した VO_2 粒子を用いたマイクロカプセルの合成に着手した。結晶化した金属酸化物粒子を用いたマイクロカプセルの合成手法としては、Pickeringエマルジョンの原理を利用したものや (Demina et al., *Colloid J.*, 2017)、エマルジョンの形成に用いる界面活性剤の親水基近傍に粒子を引き寄せる方法 (Zhang and Long, *Prog. Org. Coatings*, 2019) がある。本実験では後者の手法を参考に、界面活性剤を用いて *n*-octadecane を分散させたエマルジョン中に、プラズマ処理により親水性を施した VO_2 粒子を添加することで、*n*-octadecane を VO_2 粒子によりカプセル化することに成功した。このマイクロカプセルの直径は 10~20 μm 程度であり、カプセル中の *n*-octadecane と VO_2 の質量割合はそれぞれ 18%, 81%であった。また、熱的にも安定であり、マイクロカプセルを *n*-octadecane が液体として存在する 70 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱しても、カプセル内部からの漏出は確認されなかった。

最後にマイクロカプセルの放射冷却性能を評価するため、マイクロカプセルをポリジメチルシロキサン樹脂 (dimethylpolysiloxane: PDMS) に分散させ、PDMS 薄膜の赤外反射率の温度依存性を評価した。マイクロカプセルを分散させた薄膜の 40 $^{\circ}\text{C}$ 以下における反射率は、およそ 20%であり、マイクロカプセルを分散させていない PDMS 薄膜より 60%程度低い反射率であった。これは、試料に入射した赤外光が VO_2 マイクロカプセルによって PDMS 内部で散乱することで、PDMS に吸収されやすくなったためであると考えられる。また、 VO_2 が絶縁体から金属に相転移することで反射率は更に 5%程度低下した。なお本評価では、PDMS 薄膜を反射率が高く赤外線を透過しない基板上に塗布したため、エネルギー保存則から反射率と放射率の和が 1 となる。そのため、反射率の低下は放射率の

上昇を意味する。高温時における放射率の上昇は、 VO_2 の金属化により強く赤外線の散乱が生じたためであると考えられる。

研究の成果、新知見

これまで、 VO_2 を殻としたマイクロカプセルの実現は難しいと考えられてきたが、本研究を通じて VO_2 により PCM を内包したマイクロカプセルの、比較的簡便な合成手法を確立することができた。また、このマイクロカプセルを塗料状に分散させることにより、高温/低温時に高い/低い赤外放射率を発揮することを実験的に明らかにした。これは、年間を通した空調負荷削減につながる塗料の実現へ向けた足がかりとなるものである。

今後の予定

本研究で合成したマイクロカプセルを分散させた PDMS 薄膜が温度変化に応じて示した放射率の変化傾向は、当初の目的と合致するものであった。しかし、実際に空調負荷削減を達成するためには性能が不足しており、以下の改善が不可欠である。

- ・ W 原子の均一なドーピング手法を確立し、 VO_2 粒子の相転移温度を室温まで降下させる
- ・ VO_2 マイクロカプセルの最適粒径や充填率の検討を行い、温度変化に伴う放射率の変化幅を最大化する

今後は、これらの改善に取り組むと共に、マイクロカプセルを分散させた塗料を付加した小型試験機を屋外に設置して温度経時変化を計測するなど、将来的な実用化を念頭に置いた研究を進める予定である。

謝辞

本研究の遂行にあたり、岡山大学大学院環境生命自然科学研究科博士前期課程の山内翔斗君に実験協力を頂きました。この場をお借りして御礼申し上げます。