

サーモクロミックフィルムの開発

Development of Thermochromic Film

小山博和* 山本昌一* 熊谷丈範*
Hirokazu KOYAMA Shoichi YAMAMOTO Takenori KUMAGAI

要旨

近年、化石燃料使用の増加の流れを抑制させる様々な省エネルギー技術が注目を集めている。省エネルギー技術の一つとして、建築物や自動車の窓からの太陽光の入射を制限することで冷房負荷を低減する窓用の遮熱フィルムが利用されている。

窓用の遮熱フィルムは、夏場は冷房負荷を低減するとともに日射のジリジリ感を低減し、より快適な居住空間を提供することができる。一方で、冬場に暖房が必要となる地域においてこうした遮熱フィルムを利用すると、太陽光エネルギーの取り込みが減少するために、逆に、暖房負荷が増加してしまう。さらに、太陽のポカポカ感も低下して快適性を損なう。電気自動車、プラグインハイブリッドなどのエコカーにおいては、暖房負荷の増加は、エコカーの大きな課題である航続距離を取り崩してしまう。

こうした課題に対して、低温度では赤外線を透過し、高温度になると赤外線を遮蔽するサーモクロミック性を有する二酸化バナジウム (VO_2) が、夏場の遮熱性と冬場の赤外線透過性を両立できる可能性がある材料として以前から検討されてきた。しかしながら従来はスパッタ法による検討が中心で、大面積の量産化の課題などにより実用に至っていないのが現状である。

我々は、写真用感光材料で培った微粒子合成技術を応用して VO_2 ナノ粒子合成技術を開発し、バインダー技術、塗布技術、添加剤技術を駆使して、量産適性の高い塗布方式によるサーモクロミックフィルムを開発した。このサーモクロミックフィルムは、通常の遮熱フィルムと同様に、夏場の冷房負荷を低減するとともに、遮熱フィルムの課題である冬場の暖房負荷の増加も低減することが可能である。さらに、夏場、冬場を通してより快適な居住空間を提供することが可能である。サーモクロミックフィルムは温度により自律的に特性が変化するために、スイッチング等の追加装置も不要であり、幅広い利用が可能である。

Abstract

In recent years, various energy saving technologies to control the increasing use of fossil fuel have been attracting attentions. Heat-shielding films for windows of buildings or automobiles, which can reduce air conditioner load by limiting the sunlight entering into the inside of them, have been used as one of energy-saving technologies.

In summer, the film reduces air conditioner load and shields interior from sunshine. On the other hand, if we use such a film in winter, the heating load increases adversely because the film decrease the sunlight energy entering the room.

To cope with the problem, vanadium dioxide (VO_2) having thermochromic properties has been studied as a material that might balance the heat-shielding in summer and the heat-uptake in winter, because infrared rays pass through a VO_2 thin film at low temperature but are blocked at high temperature. Though a sputtering method for making the VO_2 thin film has been used for the study of the VO_2 , it does not lead to a practical use due to difficulties in a mass production of a large area product.

We applied the fine particle synthesis knowledge developed for photosensitive materials to development of a synthesis technology of VO_2 nanoparticles, and we utilized binder, coating, and additive technologies to develop the thermochromic film with a coating method, which is suitable for a mass production.

The newly developed thermochromic film reduces air conditioner load in summer like conventional heat-shielding films, and further reduces an increase in the heating load in winter, which is a problem of the conventional heat-shielding films. Because the characteristics of the newly developed VO_2 change with temperature autonomously, there is no need for an additional device such as a switching device, leading to a possibility of a wide use.

* 機能材料事業本部 新規事業推進室

1 はじめに

近年、世界各国の急速な経済発展によりエネルギー需要が拡大してきており、それに伴う化石燃料使用の増大による地球温暖化問題がクローズアップされてきている。そこで化石燃料使用の増加の流れを抑制する様々な省エネルギー技術が注目を集めている。

建材においてはゼロエミッションビルディング、ゼロエミッションハウス技術として取り組まれ、法律による規制や認証制度によりこうした省エネルギー技術の導入の加速が見込まれている。例えば、アメリカではZEB規制により2040年に既存業務用ビルの50%、2050年ではすべての業務用ビルのゼロエネルギー化が義務づけられている。また、州法・市条例レベルでLEED (Leadership in Energy & Environmental Design) 認証の義務化が進行している。

建築物における省エネルギー技術としては窓からの熱の出入りを制御することが重要であり、新築の窓ガラスにおいてはすでに遮熱性を有する複層ガラスの採用が一般的になってきている。一方で、既存建築物の多くは単板ガラスが使用されており、世界的には窓の面積として50億m²以上存在すると推定されている。これら既存建築物の窓からの熱の出入りを制御することが求められているが、複層ガラスへの交換は高コスト、施工負荷、廃棄負荷をとまなうことから、窓ガラスはそのままとし、窓ガラスに遮熱フィルムを貼合することが好ましい選択肢となっている。例えば、アメリカ合衆国エネルギー省は、2011年に窓用の遮熱フィルムを導入すべきテクノロジーに位置付けている。

自動車においては、化石燃料であるガソリンの使用を大幅に低減したプラグインハイブリッド車や全く使用しない電気自動車が注目されている。こうしたエコカーにおいては、1回の充電に対する航続距離が大きな課題となっている。エアコンの使用は航続距離を大きく低下させるために、遮熱フィルムにより窓からの熱の出入りを制御してエアコン負荷を低減することは有効な手段である。

窓用の遮熱フィルムは、窓からの眺望を確保するために可視光線を透過させることが必要で、可視光よりも波長の長い赤外線の入りをコントロールする事が望まれる。例えば、銀などの金属スパッタ膜により可視光線を通し、赤外線を遮蔽する遮熱フィルムが使用されている。

このように、遮熱フィルムは、夏場は冷房負荷を低減するとともに日射のジリジリ感も低減し、より快適な居住空間も提供することができることから、今後も、その利用の拡大が期待されている。

しかしながら、冬場に暖房が必要となる地域において、こうした遮熱フィルムを利用すると、赤外線が遮蔽されて太陽光エネルギーの取り込みが減少するために、冬場は逆に、暖房負荷が増加してしまうことが判ってきた。エコカーにおいては、ガソリン車のようなエンジンの排熱が利用できないために、冬場の太陽光エネルギーの取

り込みの減少を電気で補うことが必要となり航続距離の低下につながる。

温度の変化によって透過率、反射率等の光学特性が可逆的に変化する性質のことをサーモクロミック (TC) 性と言う。TC性を有する材料を用いれば、環境温度によって自律的に入射太陽光エネルギーの制御が可能になる。こうした材料として二酸化バナジウム (VO₂) が注目されている。VO₂はバルクでは約68°Cで金属-絶縁体転移を起こし、相転移温度以下では赤外線を透過、相転移温度以上になると赤外線を遮蔽する (Fig. 1)。つまり、暑い夏は自律的に赤外線を遮蔽して遮熱効果を示し、寒い冬には自律的に赤外線を透過して太陽光のエネルギーを取り込むことが期待される。

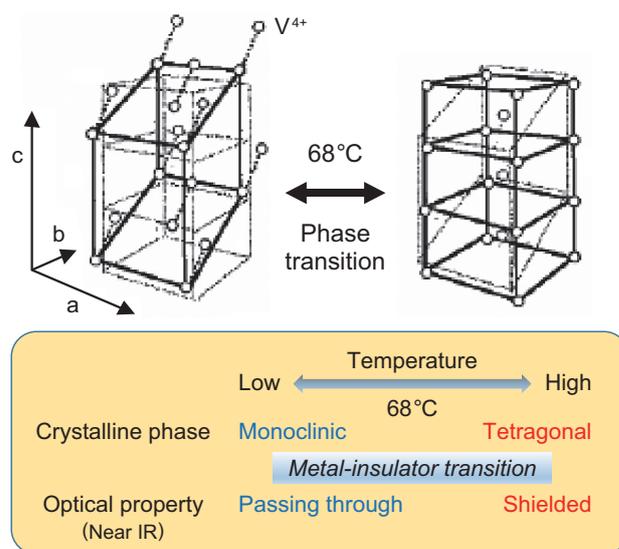


Fig. 1 Physical properties of VO₂.

The VO₂ exhibits a metal-insulator transition at a temperature T_c=68°C in bulk crystals. Near infrared radiation passes through it below T_c and is blocked above T_c.

しかしながら、バナジウム酸化物は3価 (V₂O₃)、4価 (VO₂)、5価 (V₂O₅) などいろいろな価数を取り、容易に価数が変化することが知られており、例えば高温高湿下で長期間保存されると価数が変化し、TC性がなくなってしまうことがある。また、TC性を示す結晶構造は、VO₂のR相 (ルチル型の結晶相)に限られるが、VO₂はA相、B相、C相およびR相など、いくつかの結晶相が存在するため、TC性を有するVO₂のR相を純度高く得ることが難しい。さらに、従来検討の多くはガラスにスパッタ法でVO₂の薄膜を形成する技術が中心だったが、スパッタ法は大がかりな真空装置が必要となるため、装置コストや均一性など大面積の量産性に課題があるなど、実用には至っていないのが現状である。

これに対して、我々は、写真用感光材料で培った微粒子合成技術を応用してVO₂ナノ粒子合成技術を開発し、バインダー技術、塗布技術、添加剤技術を駆使して、量産適性の高い塗布方式によるサーモクロミックフィルムを開発した。

2 主要技術の説明

成膜方法を塗布方式に移行するためにはVO₂をナノ粒子、またはナノワイヤとすることが必要である。ナノワイヤは粒子合成や塗布液中での分散が難しいことから、今回はナノ粒子を採用した。VO₂をナノ粒子化すると表面積が増大するために、より高い保存安定性が必要となる。塗布方式のサーモクロミックフィルムの開発でポイントとなったVO₂ナノ粒子合成技術、保存安定性向上技術について紹介する。

さらに、VO₂をナノ粒子化することでプラズモン共鳴の影響などにより分光特性が変化することがある。ナノ粒子を用いたフィルムサンプルにおいて、スパッタ膜よりも優れた分光特性を有していることを確認できたので、この点についても紹介する。

2.1 VO₂ナノ粒子合成技術

VO₂粒子をバインダーに分散して膜にした場合、粒子径が大きいと粒子が光を散乱して白く濁ったフィルムになってしまう。窓用フィルムの濁り度(ヘイズ)は用途によっては1%以下を要求されるが、まずは、建材などで実用化可能な3%以下を目標とした。3%以下を達成するための粒子径をシミュレーションにより求めると、60 nm以下が必要であった(Fig. 2)。

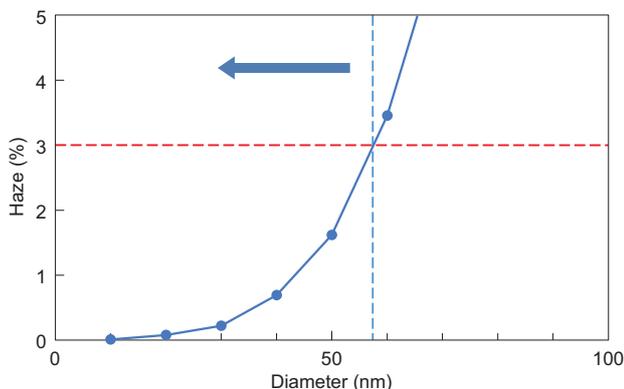


Fig. 2 Haze value dependency on a particle size of VO₂.

It was found by simulation that diameter of a VO₂ particle should be lower than 60 nm to obtain the haze value of less than 3%.

無機酸化物の合成には固相合成法を用いることが多いが、固相合成法で得られる粒子は一般的に直径が数十μmであり、これを粉砕してナノ粒子化するのは困難である。我々は、ナノ粒子を直接合成することができる水熱合成法や超臨界水熱合成法に注目した。水熱合成法は、高温高压の熱水中で行われる化合物の合成方法で、常温常圧では水に溶けない物質も容易に溶解するため、通常は得られないような物質の合成が可能である。また、固相合成法に比べて、低温短時間で結晶性が高く均一な粒子の合成が可能である。VO₂ナノ粒子の水熱合成については、産業技術総合研究所の合成法¹⁾などを参考にして、結晶制御、粒子径を含めた形態制御、量産性の検討を行った。

粒子径を小さくするために、核発生のコントロールに注目し、前駆体液の液物性、合成条件の最適化を行った。これにより、一次粒子径では50 nm未満の粒子を合成できるようになり、ヘイズが3%以下のサーモクロミックフィルムの作製が可能となった(Fig. 3)。

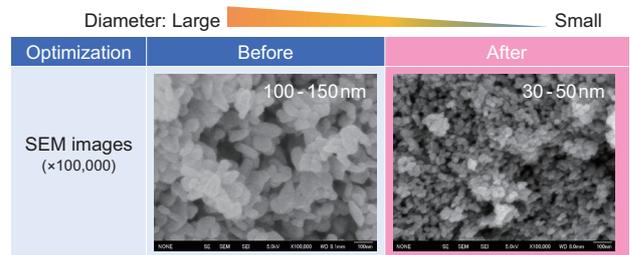


Fig. 3 Control of diameter of VO₂ particles.

By optimizing synthesis conditions and controlling properties of aqueous precursor solutions, VO₂ particles having a diameter of less than 50 nm were obtained, in which the haze value of less than 3% was obtained.

しかしながら、VO₂の水熱合成は前駆体となる液の組成比や昇温条件に敏感で、わずかなずれでも粒子径、純度や結晶相の異なる粒子が合成された(Fig. 4)。これに対して、合成手順を一つ一つ検証してばらつきが出る可能性のある因子の洗い出しを行い、コンタミネーションを防ぐための合成容器の洗浄方法の検討、合成時の昇温方法の検討などにより、ルチル型VO₂を安定して合成することが可能となった。

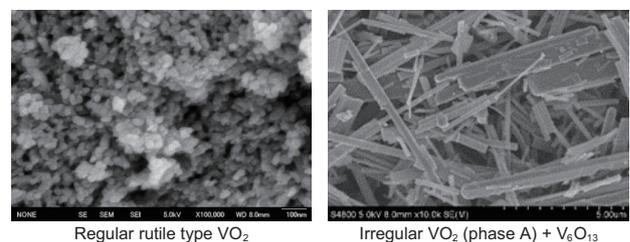


Fig. 4 Examples of synthesized VO₂ particles.

Under a little fluctuated conditions, undesirable particles were obtained. The rutile type VO₂ particles were stably obtained after studying various conditions.

2.2 保存安定性向上技術

VO₂はV₂O₃やV₂O₅に比べると不安定なため、容易に価数が増える。そのため、例えば高温高湿下で長期間保存されると価数が増え、TC性がなくなってしまうことがある。さらに、VO₂をナノ粒子化すると表面積が増大するために、より不安定になると予測される。

我々は、粒子表面への水や酸素の攻撃を抑えることでVO₂結晶の価数変化を防止できるとの仮説をたて、VO₂粒子表面に強く吸着して粒子を保護する材料の探索を行った。具体的には官能基違いによる粒子への吸着エネルギーをシミュレーションにより求め、吸着力が強いと予測される官能基を持った材料を抽出して、スクリーニングを行った。

保護剤による85°C85%RHの加速条件下での保存安定性向上(色味の変化)の例をFig. 5に示す。保護剤なしの粒子を用いたフィルムでは約50時間程度の保存でも色味の変化(ΔE^*_{ab})が3を超えてしまうことが判った。これに対して、スクリーニングにより見つけたVO₂粒子表面に強く吸着する保護剤を用いることにより500時間を超えても ΔE^*_{ab} を3未満に保つことが出来るようになった。

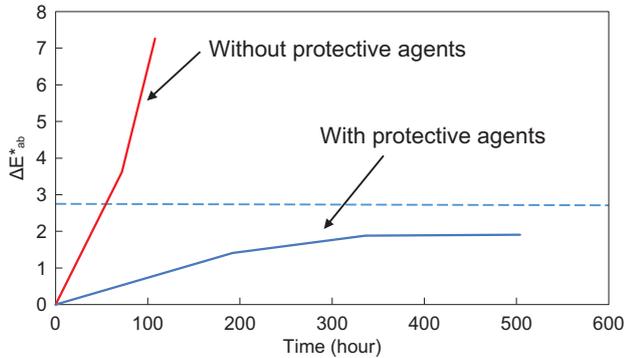


Fig. 5 Durability tests of VO₂ films at 85°C-85%RH. The VO₂ particles are very unstable under a high temperature and high humidity environment. Durability of VO₂ film was highly improved with protective agents strongly adsorbed on crystal surfaces.

2.3 ナノ粒子化と分光特性

VO₂のナノ粒子化により分光特性が変化し、VO₂ナノ粒子を用いたフィルムは、VO₂スパッタ膜よりも優れた分光特性を有していることが確認できた。この点について紹介する。

スパッタ法で形成したVO₂薄膜の相転移前後における分光透過率の例²⁾と太陽光の分光放射照度をFig. 6に示す。相転移前後の透過率の変化幅が大きくなるのは(ここでは15%以上とすると)、1100 nmよりも長波長の領域に限られる。これは、太陽光エネルギー全体のおよそ20%であり、制御できるエネルギーが限定的である。

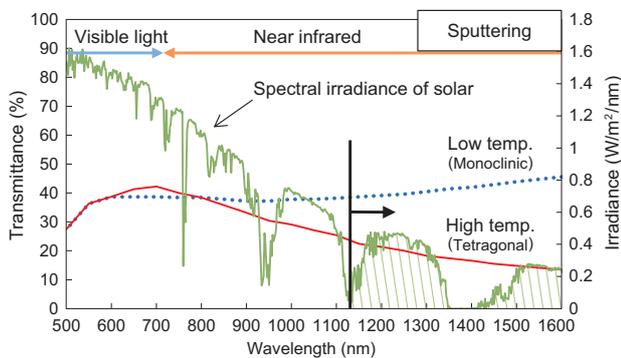


Fig. 6 Spectral transmittances of a VO₂ layer made by a sputtering method (a red line and a purple dot-line).²⁾

Only in the wave length region of 1,100 nm and longer, the transmittance difference between before and after a phase transition (between a red line and a purple dot-line) is more than 15 points (the value 15 points is tentatively set). The total solar irradiation in this region (longer than 1,100 nm) is about 20% of the whole solar energy, and the controllable solar energy is not large enough.

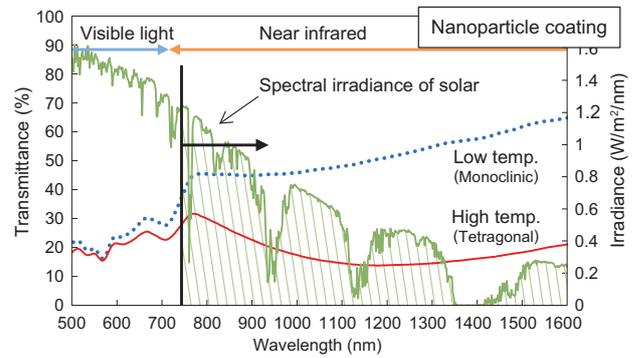


Fig. 7 Spectral transmittances of a VO₂ nanoparticle coated layer (color adjustment pigments are included).

The wavelength where the transmittance difference between before and after a phase transition (between a red line and a blue dot-line) is more than 15 points is about 750 nm. The total solar irradiation in this region (longer than 750 nm) is about 45% of the whole solar energy, and the controllable solar energy is largely expanded. The controllable wavelength region by the VO₂ nanoparticle coated layer covers almost the whole near infrared region.

一方、ナノ粒子を用いたVO₂フィルムの相転移前後における分光透過率の例と太陽光の分光放射照度をFig. 7に示す。VO₂ナノ粒子を用いたフィルムにおいては、スパッタ膜よりもより短い波長から相転移前後の透過率の変化幅が大きくなり、ほぼ近赤外の全領域で透過率の制御が可能である。これは、太陽光エネルギー全体のおよそ45%であり、スパッタ膜を用いる場合よりも制御できるエネルギー領域の拡大が可能となった。

3 サーモクロミックフィルムの効果の検証

産業総合技術研究所 中部センターにて、試作段階のサーモクロミックフィルムの実技テストを実施して頂いた。総太陽エネルギーカット率(TSER)がサーモクロミックフィルムの高温時(tetragonal)のTSERと同レベルであり、かつ可視光透過率が同レベルである市販の遮熱フィルムを比較とした。具体的には同一構造の二つの部屋の一方の部屋の窓にサーモクロミックフィルムを、他方の部屋の窓に市販の遮熱フィルムを施工した。両部屋には同一のエアコンが設置されており、同一の条件で連続運転して、この時の積算消費電力を比較した。10日間(2016/2/9~2/18)連続運転した結果、市販遮熱フィルムを施工した部屋は5243 Wh、サーモクロミックフィルムを施工した部屋は4936 Whとなりサーモクロミックフィルムを施工した部屋は市販遮熱フィルムを施工した部屋よりも積算消費電力を約5.9%低減することができた。

4 まとめ

VO₂ナノ粒子合成技術を開発し、VO₂ナノ粒子を用いた塗布方式によるサーモクロミックフィルムを開発した。このサーモクロミックフィルムは、従来の遮熱フィルムの課題である冬場の暖房負荷の増加を低減し、夏場、冬

場を通してより快適な居住空間を提供することが可能である。

また、このフィルムはVO₂粒子径を50 nm未満に制御することでヘイズを、吸着力の強い保護剤を用いることで保存安定性を、それぞれ改善している。さらに、従来検討されてきたスパッタ法に対して大面積での量産性に優れ、VO₂ナノ粒子を用いることで、より多くの太陽光エネルギーを制御することが可能となっている。

しかしながら、VO₂は可視光にも吸収を持つために、高い可視光透過率のフィルムは実現できていない。今後、さらに可視光吸収を低減する技術開発が必要である。また、ヘイズについても用途によっては十分なレベルではなく、さらなる改善が必要である。

5 謝辞

本開発の一部はNEDOの委託による「可変バリア機能の発現に基づく革新的エネルギー制御材料基盤技術開発」として産業技術総合研究所との共同研究により実施した。

粒子合成のご指導、フィルムの実技評価、多くの有益なご助言などを頂きました産業技術総合研究所 中部センターの田澤真人様、吉村和記様、山田保誠様、岡田昌久様に感謝申し上げます。

●参考文献

- 1) 特許第5548479号
- 2) 特許第2735147号