

バナジウム化合物の光吸収発熱機構に関する研究

渡辺誠・上垣良信・宮澤航平・中村聖名・塩澤佑一朗・佐藤哲也*¹

Study on Light Absorption and Heat Generation Mechanism of Vanadium Compounds

Makoto WATANABE, Yoshinobu UEGAKI, Kouhei MIYAZAWA,
Masana NAKAMURA, Yuichiro SHIOZAWA and Tetsuya SATO*¹

要 約

バナジウム化合物である硫酸バナジル、酸化バナジウム、バナジン酸アンモニウム、バナジリアセチルアセトナート、酸化バナジウムフタロシアニンについて100 wt%錠剤及び0.25 wt%KBr錠剤を成型し、これに光を照射（10分）したときの錠剤温度を放射温度計にて測定して比較した。その結果、100 wt%では、白色錠剤のバナジン酸アンモニウムに対して他の錠剤で優位な発熱性が認められ、0.25 wt%錠剤では、酸化バナジウムと酸化バナジウムフタロシアニンの発熱性が高かった。硫酸バナジル、酸化チタン、酢酸アルミ、酢酸銅、硫酸第一鉄、炭化ジルコニウムの各化合物について、80 wt%カルボキシメチルセルロース（CMC）錠剤及び0.25 wt%KBr錠剤を成型し同様の測定を行った結果、いずれの錠剤についても炭化ジルコニウム>酢酸銅>硫酸バナジルの順に発熱効果が認められた。また、ウールと硫酸バナジルの混合物について、蒸熱処理の有無でKBr錠剤をそれぞれ成型して同様の測定を行った結果、蒸熱処理した方がより高い発熱性を示した。各KBr錠剤の紫外可視近赤外分光光度計による透過率測定の結果、発熱性試験と相関性が認められ、透過率の減少ピークが近赤外領域に広がっているものの発熱性が高い傾向が示された。

1. 緒 言

近年、様々な機能的繊維が開発されており、光を当てたときに温まる光吸収発熱繊維もその1つとして挙げられる。ポリエステルなどの合成繊維では、炭化ジルコニウム（ZrC）を原料樹脂に練り込む技術などにより光吸収発熱機能が実現している¹⁾。当センターでは、平成29～30年度に「天然素材のバナジウム媒染による機能化」の研究を行い、繊維を硫酸バナジル（ $\text{VOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）で媒染処理すると光吸収発熱機能が付与されることを見出し、特許申請による権利化と本技術を活用した天然繊維製品への開発支援を現在進めている^{2),3)}。本技術は、天然繊維に光吸収発熱性を付与できる新規なものであるが、その詳しいメカニズムは未だによく分かっていない。

そこで本研究では、硫酸バナジルによる光吸収発熱機能についての基礎的な知見を得ることを目的に、硫酸バナジル以外のバナジウム化合物や、繊維の媒染に用いられるなど本技術に関連すると思われるバナジウム以外の化合物について、光吸収発熱性及び紫外可視近赤外光の透過率を測定し硫酸バナジルと比較検討を行った。

2. 実験方法

2-1 各種バナジウム化合物

硫酸バナジル、酸化バナジウム、バナジン酸アンモニウム、バナジリアセチルアセトナート、酸化バナジウムフタロシアニンの各化合物0.3 gをFTIR用の錠剤成型機を用いて100 wt%でそれぞれ成型した（ ϕ 10 mm）。試料は、断熱材発泡スチロール上に置き、30 cm上方から写真用レフランプ（PRF-500WD, 岩崎電気(株)）で10分間照射し、小型放射温度計（赤外線サーモグラフィ InfReC Thermo GEAR G100, NEC Avio 赤外線テクノロジー(株)）を用いて表面温度を測定した（放射率は全て0.94とした）。なお、測定は $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 、湿度 $60 \pm 4\%$ の恒温恒湿室内で行った。また、各化合物を0.25 wt%で調製したKBr錠剤についても同様の測定を行った。

2-2 バナジウム以外の化合物

酸化チタン、酢酸アルミ、酢酸銅、硫酸第一鉄、炭化ジルコニウムの各化合物と比較対照の硫酸バナジルについて、FTIR用の錠剤成型機を用いて80 wt%で調製したカルボキシメチルセルロース（CMC）錠剤及び0.25 wt%で調製したKBr錠剤をそれぞれ成型した。各錠剤試料は、2-1同様の光照射による表面温度測定を行った。

*¹ 国立大学法人山梨大学

また、0.25 wt%KBr 錠剤は、紫外可視近赤外分光光度計 (SolidSpec-3700, (株)島津製作所) による透過率測定を行った。

2-3 硫酸バナジルを付与したウール

ウールは、JIS L 0803 準拠の試験布を用い、ハサミで細かく綿状になるまで切断し実験に用いた。ウール 50 mg に対して 3.92 mg の硫酸バナジルを添加し、メノウ乳鉢で磨り潰しながら混合し、この内の一部は更にオートクレーブを用いて 100°C×30 min 蒸熱処理を行ってから乾燥させた。0.2 g の KBr に対し、硫酸バナジル無添加のウール、硫酸バナジル添加の非加熱ウール及び硫酸バナジル添加の蒸熱処理ウールを、それぞれ 6.4 mg 添加した錠剤を成型し 2-2 同様の評価を行った。

3. 結果および考察

3-1 各種バナジウム化合物

表 1 に、各化合物の 100 wt%錠剤及び 0.25 wt%KBr 錠剤に照射した際の表面温度を示す。100 wt%では、バナジン酸アンモニウム錠剤の発熱が最も低く、これに対して他の錠剤は優位に発熱していた。0.25 wt%錠剤では、酸化バナジウムと酸化バナジウムフタロシアニンに高い発熱性が示された。硫酸バナジル以外でも効果が期待できるバナジウム化合物が認められたが、コストや毒性を考慮すると硫酸バナジルが最も実用的と思われる。例えば、酸化バナジウムは GHS 分類で硫酸バナジルより急性毒性 (経口) が 1 ランク高く、発がん性の疑いのある区分に分類されている。また、試薬ベースでの価格を比べた場合、バナジリアセチルアセトナートは約 3 倍、酸化バナジウムフタロシアニンは約 40 倍も硫酸バナジルに比べ高価格である。

表 1 各種バナジウム化合物で調製した錠剤の光吸収発熱性評価

各化合物のwt%	100				
化合物	A	B	C	D	E
照射時の温度(°C)	57.1	57.1	50.8	60.5	60.7
0.25*					
化合物	A	B	C	D	E
照射時の温度(°C)	44.7	51.8	44.1	44.6	55.1

A: 硫酸バナジル・nH₂O, B: 酸化バナジウム (V),
 C: バナジン (V) 酸アンモニウム,
 D: バナジリアセチルアセトナート,
 E: 酸化バナジウムフタロシアニン
 * KBrに対する濃度

3-2 バナジウム以外の化合物

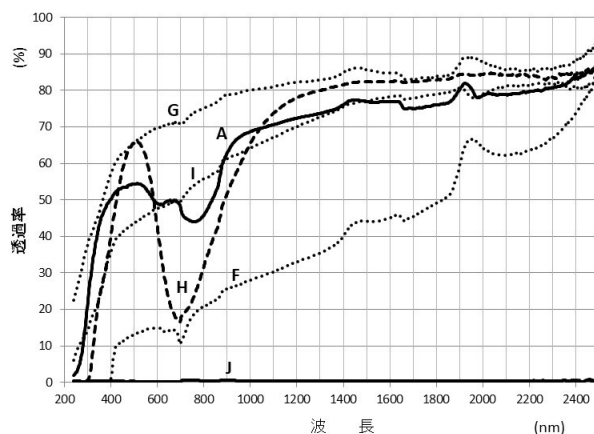
表 2 に、各化合物の 80 wt%CMC 錠剤及び 0.25

wt%KBr 錠剤に照射した際の表面温度を示す。発熱効果は、どちらの錠剤においても、炭化ジルコニウム>酢酸銅>硫酸バナジルの順で高かった。特に炭化ジルコニウムは、少ない添加量で効率的に光吸収発熱性を付与できるものと思われる。図 1 は、各化合物の 0.25 wt%KBr 錠剤の透過率である。炭化ジルコニウムの透過率は、紫外から近赤外の広範囲な領域でほぼ 0 であり、黒色錠剤であることから光の吸収率が高く効率的に発熱しているものと考えられる。酸化チタンも比較的透過率が低い傾向がみられたが、発熱性は低く白色錠剤であることから、反射の効果が多く関与しているものと思われる。硫酸バナジルと酢酸銅は、700 nm 付近で透過率の減少ピークが認められた。これは、これらの錠剤が青系の色相であることと相関しているが、可視光とそれに隣接する近赤外領域 (500~1000 nm 付近) の光の吸収が発熱性に関与しているものと推察される。

表 2 硫酸バナジル及びバナジウム以外の各種化合物で調製した錠剤の光吸収発熱性評価

各化合物のwt%	80**					
化合物	A	F	G	H	I	J
照射時の温度(°C)	56.6	44.7	47.5	57.5	46.2	61.2
0.25*						
化合物	A	F	G	H	I	J
照射時の温度(°C)	44.7	41	41.5	46.4	42.8	60.7

A: 硫酸バナジル・nH₂O, F: 酸化チタン, G: 酢酸アルミ,
 H: 酢酸銅・H₂O, I: 硫酸第一鉄・7H₂O, J: 炭化ジルコニウム
 ** CMCに対する濃度, * KBrに対する濃度



A: 硫酸バナジル・nH₂O, F: 酸化チタン, G: 酢酸アルミ, H: 酢酸銅・H₂O, I: 硫酸第一鉄・7H₂O, J: 炭化ジルコニウム

図 1 硫酸バナジル及びバナジウム以外の各種化合物の 0.25 wt%KBr 錠剤の透過率測定

3-3 硫酸バナジルを付与したウール

ウールと硫酸バナジル混合物を添加した KBr 錠剤の光吸収発熱性について検討した結果を表 3 に示す。添加物なしの KBr 錠剤に対して、0.25 wt%の硫酸バナジル添加

やウールのみ添加の KBr 錠剤の表面温度は、約 4°C 高かった。また、ウールと硫酸バナジルの混合物を添加した KBr 錠剤（非蒸熱）も同程度の温度上昇であった。一方、ウールと硫酸バナジル混合物を予め蒸熱処理して乾燥させてから添加した KBr 錠剤は、より高い（約 10°C）温度上昇を示した。このことは、硫酸バナジルの微粉末を母材に単に添加分散させるよりも、母材と分子レベルで結合させるような状態に付与することが有効であることを示唆している。硫酸バナジル溶液で加熱処理したウール布帛が高い光吸収発熱性を示すという我々の過去の知見^{2,3)}も、このことが寄与しているものと思われる。図 2 は、表 3 で試験に用いた各 KBr 錠剤試料の透過率測定結果である。ウールのみを添加した KBr 錠剤の透過率は、顕著な減少ピークを示さなかった。ウールと硫酸バナジルを混合添加（非蒸熱）した KBr 錠剤の透過率は、硫酸バナジルに由来すると思われる 900 nm 付近から短波長側にかけての透過率の減少が認められたが、蒸熱処理したものでは、より長波長側から透過率が減少していた。図 2 の下図は、400~1400 nm の範囲の拡大で、ウールのみ添加した KBr の長波長側の透過率に沿って引いた接線（矢印）を、他の KBr 錠剤の透過率に平行に適用して描写したものである。蒸熱処理により、透過率の減少ピークが 1400 nm 付近まで広範囲に広がっていることがわかる。これにより光吸収発熱の効率は高くなっているものと思われる。硫酸バナジルによる光吸収発熱素材を開発する場合には、母材と硫酸バナジルが化学結合するような組み合わせや、化学結合で予め硫酸バナジルを付与した担持物（ウールなど）を母材に添加する方法が有効であるかもしれない。

4. 結 言

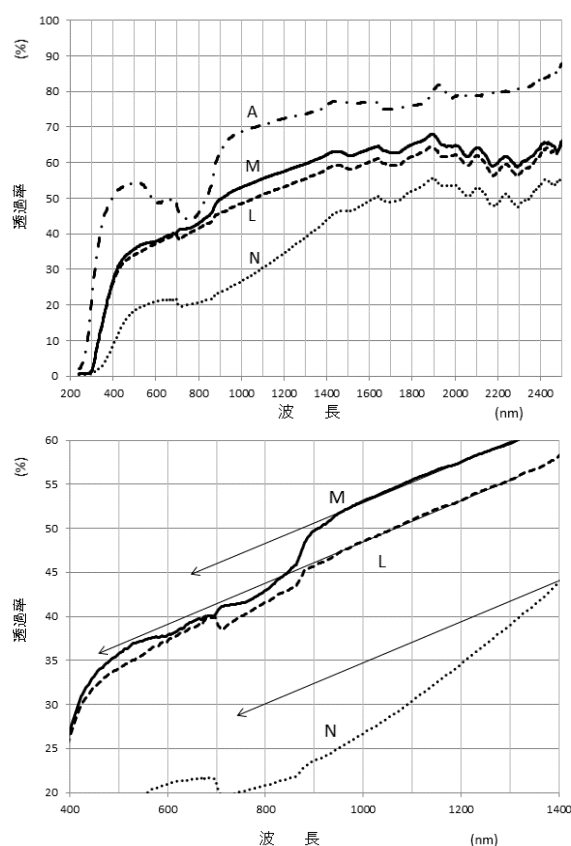
硫酸バナジルによる光吸収発熱機能についての基礎的な知見を得ることを目的に、硫酸バナジル以外のバナジウム化合物やその他の化合物との発熱性及び紫外可視近赤外光の透過率について比較検討を行った。その結果、硫酸バナジル以外のバナジウム化合物においても、効果が期待されるものが認められたが、毒性やコストを考慮すると硫酸バナジルが最も有効と判断された。バナジウム以外の化合物では、既に実用化されている炭化ジルコニウムで高い光吸収発熱性の効果が認められた。また、酢酸銅にも効果が認められた。ウールに硫酸バナジルを加え蒸熱処理することで、光吸収発熱性が高まることが示され、これが 1400 nm 付近から可視光側にかけての近赤外光の吸収によるものであることが示唆された。今後は、硫酸バナジル及び硫酸バナジルの結合したウールについて、照射時の電子状態の解析など詳細な現象解明

を目指していきたい。

表 3 ウールと硫酸バナジル混合物を添加した KBr 錠剤の光吸収発熱性評価

KBr錠剤試料	A	K	L	M	N
照射時の温度(°C)	43.9	40.1	44.0	44.6	50.5

A : 0.25 wt%硫酸バナジル・nH₂O添加, K : 添加物なし,
L : ウールのみ添加,
M : ウールと硫酸バナジル・nH₂O混合物添加（非蒸熱）,
E : 蒸熱処理したウールと硫酸バナジル・nH₂O混合物を添加



A: 0.25 wt%硫酸バナジル添加KBr錠剤, L: ウール添加KBr錠剤,
M: ウールと硫酸バナジル・nH₂O混合物を添加したKBr錠剤（非蒸熱）,
N: 蒸熱処理したウールと硫酸バナジル・nH₂O混合物を添加したKBr錠剤

図 2 ウールと硫酸バナジル混合物を添加した KBr 錠剤の透過率評価

参考文献

- 1) 日本化学繊維協会：活躍する化学繊維。
https://www.jcfa.gr.jp/about_kasen/katsuyaku/12.html ,
(参照 2020-1-4)
- 2) 上垣, 他：天然素材のバナジウム媒染による機能化, 山梨県産業技術センター研究報告, No.1, pp.121-124 (2018)
- 3) 上垣, 他：天然素材のバナジウム媒染による機能化, 山梨県産業技術センター研究報告, No.2, pp.94-97 (2019)