



平成 30 年 2 月 7 日

報道機関 各位

東北大学大学院工学研究科

ガラス材料による全固体型潜熱蓄熱材料の創製に成功 ～生産性・耐久性に優れた熱マネジメントの要素技術開発に向けて～

【発表のポイント】

- 優れた潜熱蓄熱¹⁾特性を有する二酸化バナジウム (VO_2) を酸化物ガラスへ分散複合化した新しい全固体型潜熱蓄熱材料“ VO_2 分散ガラス”の創製に成功。
- VO_2 分散ガラスは、酸化物ガラスの材料特性を活かすことで、加工や成形が容易かつ大量生産性・大型化に優れ、さらに貯蔵容器を必要としないことから、従来の固液相転移に基づく潜熱蓄熱材料の持つ問題を解消。
- 将来的に、本研究で開発された全固体型潜熱蓄熱材料は、様々なエネルギー問題解決や宇宙開発への応用が期待される。

【概要】

東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻の村本 圭氏（当時、大学院修士課程）と寺門 信明助教、高橋儀宏准教授、藤原 巧教授らは、同大学多元物質科学研究所の鈴木 茂教授らとの共同研究により、潜熱蓄熱を示すガラス材料“ VO_2 分散ガラス”の開発に成功しました。賦形性や化学的耐久性に優れた酸化物ガラスと、構造相転移による優れた蓄熱性能を有する VO_2 結晶を複合させた新規結晶分散ガラス材料の作製法を確立したことで、生産性に優れ、かつ貯蔵容器を必要としない全固体型潜熱蓄熱材料への応用が期待されます。

本研究成果は、英国オンライン科学誌「Scientific Reports」（2月2日：英国時間）に掲載されました。

【研究の背景】

熱は身近で大量に存在するエネルギーであり、我々の生活・社会の持続的発展には、熱エネルギーの有効利用のための技術開発が重要となります。蓄熱技術は、文字通り熱を貯蓄することにより、必要に応じて熱エネルギーを空間的または時間的にシフトさせ、熱の供給と需要との間のギャップを埋めることができます。熱エネルギー利用の効率化を担う蓄熱材料は、いわば“電池の熱エネルギー版”であり、熱マネジメントの要素技術の一つとして、次世代自動車や太陽熱発電、建築などの幅広い分野において非常に注目されています。代表的な例として、水やパラフィン、糖アルコールなどは潜熱蓄熱に基づく蓄熱

材料であり、PCM (Phase Change Material) と呼ばれます。これら PCM において、固体と液体との相転移 (固液相転移) の間は温度が一定に保持されるため、一定温度で熱を出し入れすることができます。このことより、太陽熱や工場・電子部品等の排熱など、間欠的に発生する熱を恒常熱源として取り出すことが可能です。一方で、従来の PCM は液相状態を介するため貯蔵容器が必要となり、加えて相変化時の大きな体積変化や液体の漏れ出しなどの懸念があります。

二酸化バナジウム (VO_2) は 68°C 付近で可逆的な構造相転移 (固固相転移) を示し、その際に大きな潜熱を吸熱/放熱します。そして固固相転移に基づく蓄熱性能は、既存の PCM に匹敵することが報告されています。これは、相変化時には液相状態を介さず、蓄熱時の体積変化が小さいことを意味しており、 VO_2 は PCM として非常に有望な材料であると言えます。しかしながら、 VO_2 結晶は粉末が主な使用形態となるため、蓄熱材料として利用する場合にはやはり貯蔵容器が必要となります。加えて、蓄熱材料の大型化や広範な応用を考えると、材料の易成形性や生産性は必要不可欠であり、これらの要請に応えるためには、全固体型の新たな蓄熱材料や作製プロセスが不可欠となります。

【研究内容】

光ファイバーや窓ガラスなどに用いられる酸化ガラスは、大量生産性や大型化に優れ、化学的・熱的耐久性も良好な材料です。我々の研究グループでは、このガラス材料に着目

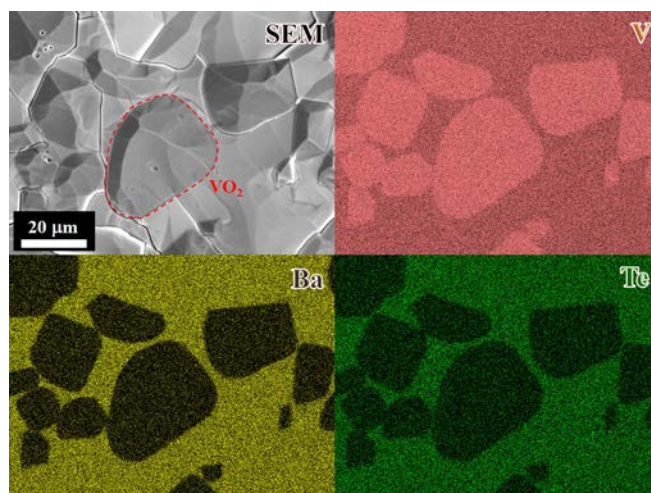


図 1. BaO-TeO₂-V₂O₅系ガラスと VO₂結晶粉末により作製した VO₂分散ガラスの走査型電子顕微鏡像 (SEM) および各種構成成分の元素マッピング像。VO₂結晶を示すため、SEM 像における結晶粒の一つを赤点線で囲った。VO₂結晶は周囲のマトリックスガラスに溶出せず、安定的に分散している。

し、潜熱蓄熱性結晶とガラスを複合化した新しい蓄熱材料を提案しました。この材料創製法の確立および潜熱蓄熱特性を実験的に実証するため、VO₂結晶の分散複合化に適したマトリックスガラスの組成設計を行いました。種々のガラス系の中で、バナジウム (V) を含む BaO-TeO₂-V₂O₅系ガラスがマトリックスガラスとして好適であることを見出し、VO₂結晶を分散したガラス-結晶複合材料である“VO₂分散ガラス”の創製に成功しました (図 1)。

マトリックスガラスへの VO₂ 結晶の分散複合化には、インコーポレーション法²⁾を適用しました。まずマトリックスガラスを合成し、このガラスと VO₂ 結晶粉末との混合物を 900°C で 10 分間熔融し、その後急冷することで VO₂ 分散ガラス試料を得ました。このように、簡便な熔融急冷プロセスによる試料作製は、大規模生産・大型化への展開が可能であることを意味しています。

VO₂ 分散ガラスを加熱した後、室温にて放置した際の試料温度の変化を観測した結果、VO₂ 結晶粉末と同様な温度保持特性が確認されました (図 2 上)。この一定温度の保持性能は VO₂ 結晶を含まないマトリックスガラスからは確認されないことから、この VO₂ 分散ガラスにおける潜熱蓄熱性能が実証されました。またサーモグラフィー観察より、VO₂ 分散ガラスは VO₂ 結晶粉末と比較して試料中における温度分布が均一であることも分かりました (図 2 下)。さらに、本研究で開発したマトリックスガラスは良好な耐水性を示すと共に (図 3 左)、VO₂ 結晶の分散後は吸熱/放熱の良好な繰り返し特性 (図 3 右) を示すことから、VO₂ 分散ガラスは全固体型 PCM として実用が可能な耐久性を有することが期待されます。

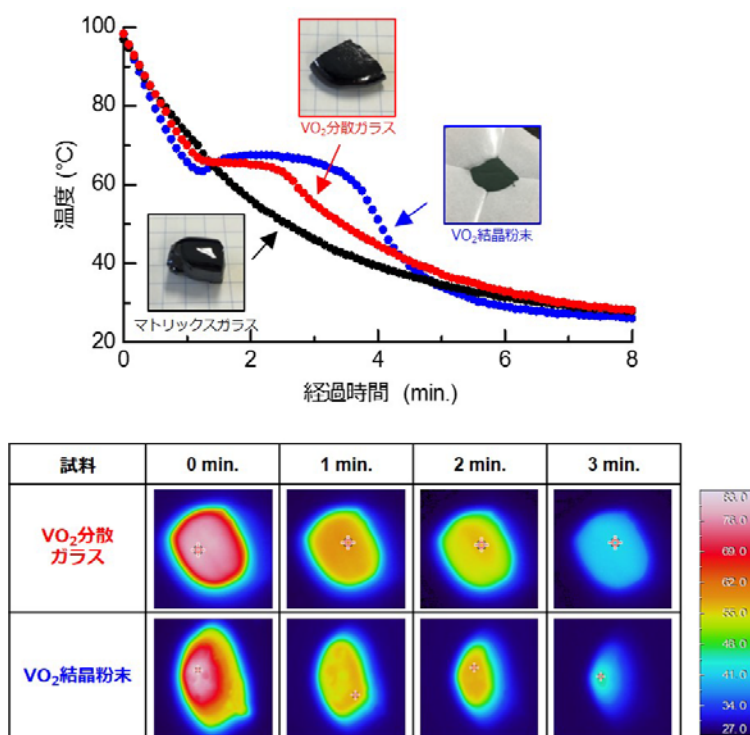


図 2. 上: VO₂ 分散ガラス試料および試料作製で用いたマトリックスガラスと VO₂ 結晶粉末の温度保持特性。下: VO₂ 分散ガラスと VO₂ 結晶粉末の冷却過程におけるサーモグラフィー測定結果。VO₂ 結晶粉末には色 (温度) のムラが見られるが、分散ガラスにおいては均一である。

このように、潜熱蓄熱性結晶のガラスへの分散複合化は、ハンドリングが容易かつ長期信頼性を有する新規全固体型 PCM の創出に寄与するものと考えられます。

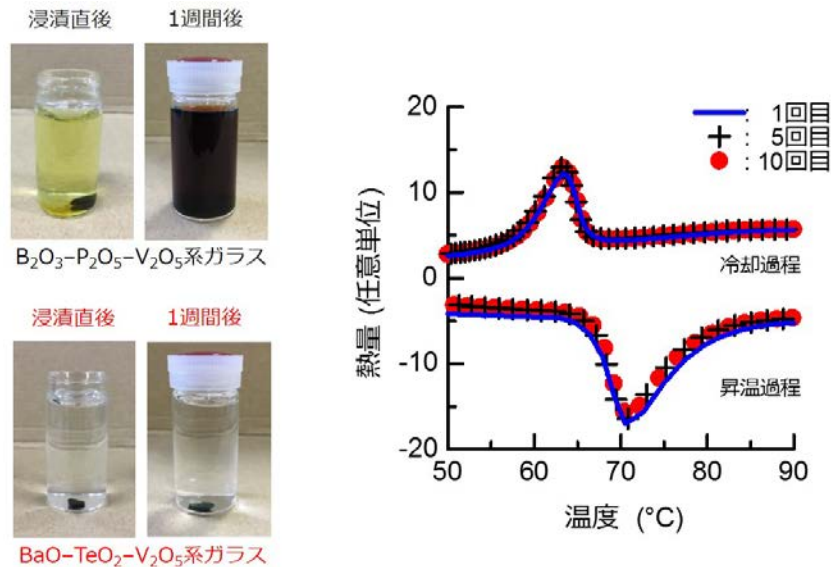


図3. 左：マトリックスガラス候補の水浸漬テスト。酸化ホウ素 (B_2O_3)、五酸化二リン (P_2O_5)、五酸化バナジウム (V_2O_5) を含むガラス系においてはガラス成分の溶出に伴う着色が見られたが、本研究で選定した酸化バリウム (BaO) や二酸化テルル (TeO_2) などから成るマトリックスガラスは浸漬後1週間後でも着色は観察されなかった。右： VO_2 分散ガラスの蓄熱における繰り返し特性。昇温および冷却過程において、それぞれ顕著な吸熱と発熱ピークが出現し、昇温・冷却サイクルにおける蓄熱特性の劣化は観察されなかった。

【今後の展開】

これまでのPCMは蓄熱時に液相状態を介することから、貯蔵容器が必要であり、それにより容器からの液体の漏れ出しなどが懸念されます。本研究で提案する酸化物ガラスと潜熱蓄熱性結晶とを一体化した結晶分散材料は、容器フリーの全固体型PCMと位置付けられ、バルクや板状、ファイバーなどの形態制御性に優れ、さらに蓄熱性結晶をガラスマトリックスに覆うことで蓄熱性結晶の劣化を抑制することが期待されます。ガラス材料の特徴である大規模生産性・大型化を活かすことで、熱電変換素子と全固体型PCMを組み合わせたエネルギー回収と定電力発電、太陽熱の蓄熱による昼夜の寒暖差の大きな地球外惑星におけるコロニーの温度環境制御など、直面するエネルギー問題解決に留まらず、未来の宇宙開発にも資すると考えています。

【用語解説】

- 1) 潜熱蓄熱：物質の相変化に伴い発生する転移熱（潜熱）を蓄熱に利用する蓄熱方式であり、このタイプの蓄熱材料は相変化を起こす物質であることから、通称PCM（Phase Change Material）と呼ばれる。
- 2) インコーポレーション（Incorporation）法：ガラスと結晶から成る複合材料の合成手法の一つ。結晶を分散させるガラス（マトリックスガラス）をあらかじめ合成し、このガ

ラスを粉末状にしたものと結晶粉末の混合物を熔融急冷することで結晶分散ガラスを得る（参照：T. Komatsu *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.* **76**, 2923–2926 (1995)).

【論文情報】

雑誌名：Scientific Reports **8**, 2275 (2018) (DOI 番号：10.1038/s41598-018-20519-6)

タイトル：VO₂-dispersed glass: A new class of phase change material

(和訳：VO₂分散ガラス：新規潜熱蓄熱材料)

著者：Kei Muramoto, Yoshihiro Takahashi, Nobuaki Terakado, Yoshiki Yamazaki, Shigeru Suzuki, and Takumi Fujiwara

URL：http://www.nature.com/articles/s41598-018-20519-6

【参考資料】

雑誌名：第 64 回応用物理学会春季学術講演会 講演予稿集 (17a-514-3)

タイトル：潜熱蓄熱材料を指向した二酸化バナジウム分散ガラス

著者：村本 圭，高橋儀宏，寺門信明，山崎芳樹，鈴木 茂，藤原 巧

【問い合わせ先】

<問い合わせ一般>

東北大学工学研究科・工学部情報広報室

Tel/Fax: 022-795-5898

E-mail: eng-pr@eng.tohoku.ac.jp

<研究に関すること>

高橋 儀宏 (タカハシ ヨシヒロ)

東北大学大学院工学研究科 応用物理学専攻 准教授

〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-05

Tel: 022-795-7965

E-mail: takahashi@laser.apph.tohoku.ac.jp

藤原 巧 (フジワラ タクミ)

東北大学大学院工学研究科 応用物理学専攻 教授

〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-05

Tel: 022-795-7964

E-mail: fujiwara@laser.apph.tohoku.ac.jp