

# 特集 蓄熱技術の最前線と社会実装への挑戦

我が国における一次エネルギーは約60%が未利用の排熱として排出されている\*との報告もあり、これらを回収し有効利用することが急務である。蓄熱によりエネルギーを貯蔵・輸送して需給をマッチングすればこれら問題点を解決する一助となると考えられることから蓄熱技術に関して多くの研究開発がなされているが、その本格的な普及には、さらなる技術的進歩(蓄熱密度向上, 長期蓄熱技術(放熱ロス削減), 蓄熱材料の加工性改善, 等)や経済合理性の確保等解決すべき課題も多い。

本特集では、最新の蓄熱材料開発動向を概観するとともに、電力供給や省エネ建材等、我々の生活に身近な分野への適用状況について紹介する。

\* NEDO: 未利用熱エネルギーの革新的活用技術研究開発 基本計画書  
(編集担当: 村井亮太)†

## 固体-固体相転移を利用した蓄熱セラミックスの開発

大越 慎一・生井 飛鳥・所 裕子

### 1. はじめに

近年、エネルギーの有効利用という観点から、熱マネージメントが注目を浴びている。利用できずに廃棄される未利用熱を有効に利用できれば、エネルギー消費量の削減につながるからである。未利用熱を転用するためには、“サーマルギャップ”と呼ばれる問題を解決する必要がある。サーマルギャップとは、未利用熱が発生するタイミングと需要が発生するタイミングの差(時間ギャップ)、未利用熱が発生する場所と用いたい場所の差(空間ギャップ)、未利用熱の温度とそれをを用いる際の温度の差(温度ギャップ)である。これらのギャップを如何に埋めるかが重要な課題となる。これらを解決する手段として、蓄熱材料が注目を浴びている。

蓄熱材料は大別すると三種類に分類することができる。物質の比熱を利用する顕熱蓄熱材料としては、コンクリートやレンガなどが挙げられる。一般に、蓄熱密度が低く、蓄えた熱エネルギーが時間経過で徐々に外部に放出されてしまうため熱エネルギーの保存はできないが、安価で大量生産が容易な優れた蓄熱材料である。一方、物質の相転移に伴う転移熱(潜熱)を利用する蓄熱材料を潜熱蓄熱材料と言う。水、パラフィン、ポリエチレングリコールなどが身近に用いられている。一般的に、潜熱蓄熱材料は安全性に優れた蓄熱密度を有するが、時間経過とともに蓄熱したエネルギーが外部に排出されてしまい、熱エネルギーの保存ができないという性質を示す。また、化学反応(吸収・混合・水和)時の吸熱・発熱を利用する化学蓄熱材料は、酸化マグネシウムや酸化カルシウムが挙げられる。蓄熱密度が高く、蓄えたエネルギーを長期間保持できるが、体積収縮・膨張や腐食性などの観点から、安全性保持や可逆特性向上のための更なる技術開発が進められている。

それぞれの蓄熱材料の利点を集約した蓄熱材料、すなわち、安全性に優れた蓄熱密度が高く、かつ蓄熱エネルギーを長期間保持でき、希望のタイミングでそのエネルギーを取



Development of Heat-Storage Ceramics Based on Solid-Solid Phase Transition

Shin-ichi OHKOSHI

1995年 東北大学大学院理学系研究科博士後期課程修了 博士(理学)

現在 東京大学大学院理学系研究科化学専攻 教授

連絡先: 〒113-0033 東京都文京区本郷7-3-1  
E-mail ohkoshi@chem.s.u-tokyo.ac.jp



Asuka NAMAI

2011年 東京大学大学院理学系研究科博士後期課程中途退学 博士(理学)

現在 東京大学大学院理学系研究科化学専攻 助教

連絡先: 〒113-0033 東京都文京区本郷7-3-1  
E-mail asuka@chem.s.u-tokyo.ac.jp



Hiroko TOKORO

2004年 東京大学大学院工学系研究科博士後期課程修了 博士(工学)

現在 筑波大学大学院数理工学系研究科教授

連絡先: 〒305-8573 つくば市天王台1-1-1  
E-mail tokoro@ims.tsukuba.ac.jp

† Murai, R. 令和元, 2年度化工誌編集委員(9号特集主査)  
JFEスチール(株)スチール研究所 環境プロセス研究部

2019年7月5日受理

り出すことができるような蓄熱材料を開発できれば、蓄熱特性を利用したエネルギー有効利用技術の飛躍的な発展が期待できる。このような観点から、筆者らは、特異な双安定性を有する固体相転移物質に着目し、蓄熱したエネルギーを永続的に保存でき、低い圧力をかけるとそのエネルギーを取り出すことができる酸化チタンを開発し、“蓄熱セラミックス”という新概念を提案している。本稿では、この“蓄熱セラミックス”について、詳しく紹介する<sup>1,2)</sup>。

## 2. ストライプ型 - ラムダ型五酸化三チタンの合成と結晶構造

酸化チタンの中では、二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) が白色顔料などとして用いられ、最も身近に存在している。 $\text{TiO}_2$ では、Ti イオンの価数が4価であり  $d$  電子を持たないために  $d-d$  遷移が起こらず、可視部に吸収を持たない。二酸化チタンには様々な結晶形があり、ルチル型、アナターゼ型、ブルックライト型などが知られている。一方、3価のTi イオン ( $\text{Ti}^{3+}$ ,  $d^1$ ) を含む、三酸化二チタン ( $\text{Ti}_2\text{O}_3$ )、七酸化四チタン ( $\text{Ti}_4\text{O}_7$ )、五酸化三チタン ( $\text{Ti}_3\text{O}_5$ ) は、 $d$  電子を有するため黒色に近い深い色をしている。

筆者らは、ルチル型二酸化チタンを還元雰囲気下で高温焼成することにより、五酸化三チタンを合成した (図1a)。得られた五酸化三チタンは、 $200 \times 30 \text{ nm}$  程度の短冊形のナノロッドが集まって形成された、数マイクロメートルサイズのさんご礁のような形状の粒子であった (図1b)。

大気圧下 ( $P = 0.1 \text{ MPa}$ ) で、粉末X線回折 (XRD) パターンを調べたところ、主相は単斜晶 (空間群  $C2/m$ ) のラムダ型五

化三チタン ( $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ ) と呼ばれる結晶相であった (図2a (i))。3つの非等価なTiサイト [Ti(1), Ti(2), Ti(3)] と、5つの非等価なOサイト [O(1), O(2), O(3), O(4), O(5)] がある (図2a (ii))。このラムダ型五酸化三チタンは、筆者らが2010年に発見した新規相<sup>3)</sup>、室温で金属的な伝導性を示す。このXRDパターンの最大エントロピー法により求め

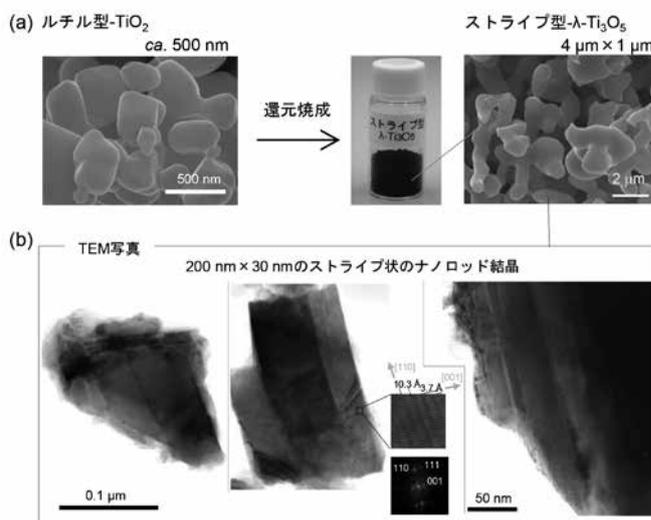


図1 (a) ルチル  $\text{TiO}_2$  を原料とする  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  の合成法。粒径約  $500 \text{ nm}$  のルチル  $\text{TiO}_2$  (左図) を還元焼成することで、約  $4 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  の  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  が得られる (右図)。 (b) 本合成法で得られる  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  のTEM像。高解像度TEM像 (中央挿入図) およびそのフーリエ変換画像 (中央下挿入図) から、 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  は約  $200 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$  の短冊形のナノロッドの集合体となっており、ナノロッドの長軸が結晶の  $b$  軸と一致している [Adapted with permission from *Nat. Commun.*, 6, 7037 (2015) ©2016 Springer Nature]

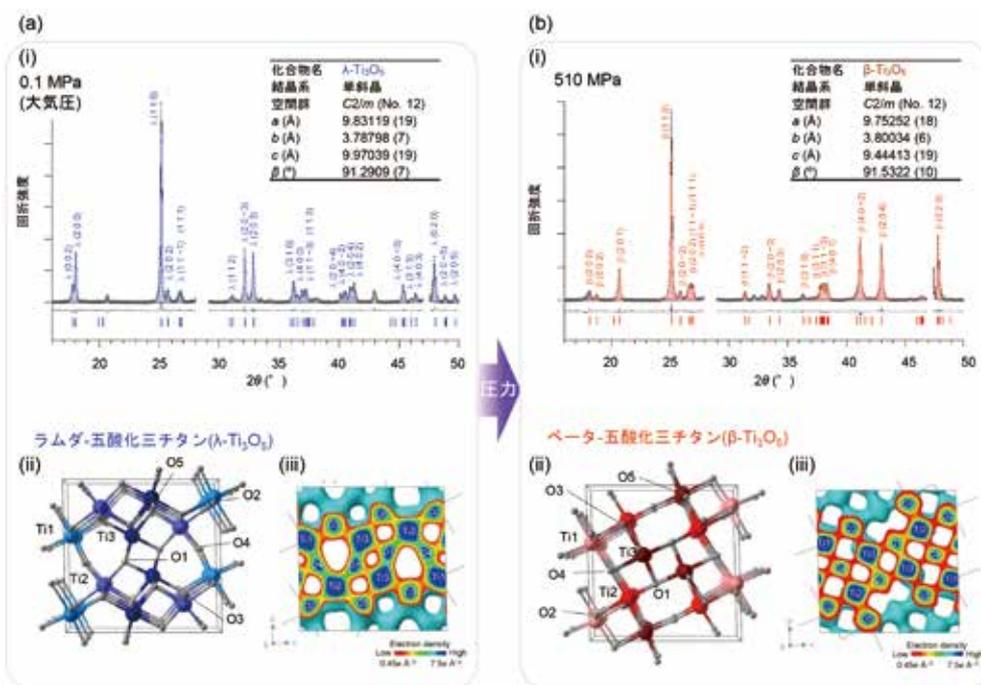


図2 (a) 大気圧下 ( $P = 0.1 \text{ MPa}$ ) のXRDパターン (i), XRDパターンのリートベルト解析により求められたストライプ型- $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  の結晶構造 (ii), 最大エントロピー法により視覚化した  $bc$  面の電荷密度分布図 (iii)。 (b) 圧力印加 ( $P = 500 \text{ MPa}$ ) し、圧力解放後に測定したXRDパターン (i), 圧力印加により生成した  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$  の結晶構造 (ii) とその  $bc$  面の電荷密度分布図 (iii) [Adapted with permission from *Nat. Commun.*, 6, 7037 (2015) ©2016 Springer Nature]

た電荷密度分布図(図2a(iii))に示すように、 $Ti^{3+}$ の $d$ 電子が非局在化していることで金属的な伝導性を有すると考えられる。我々は、この物質をストライプ型-ラムダ型五酸化三チタン(ストライプ型- $\lambda$ - $Ti_3O_5$ )と名付けた。

### 3. 圧力誘起相転移

ストライプ型- $\lambda$ - $Ti_3O_5$ の結晶構造の圧力( $P$ )依存性を、XRD測定を用いて調べた。圧力を印加していくと、 $\lambda$ - $Ti_3O_5$ の回折ピーク強度が減少し、代わりにベータ型五酸化三チタン( $\beta$ - $Ti_3O_5$ )に帰属される回折ピーク強度が増加した(図2b(i), (ii))。  $\beta$ - $Ti_3O_5$ は、 $d$ 電子が非局在化しており、半導体的な伝導性を示す結晶相である。

図3に、 $\lambda$ - $Ti_3O_5$ と $\beta$ - $Ti_3O_5$ の相分率の圧力依存性を示す。 $\lambda$ - $Ti_3O_5$ の相分率が50%となる圧力( $P_{1/2}$ )は約60 MPaであった。圧力を開放した後、生成した $\beta$ - $Ti_3O_5$ に約197°Cの加熱処理をおこなうことにより、 $\beta$ - $Ti_3O_5$ は $\lambda$ - $Ti_3O_5$ に回復した。この $\lambda$ - $Ti_3O_5$ は極低温から+260°Cの幅広い温度領域で安定である。この熱処理により回復した $\lambda$ - $Ti_3O_5$ に再び圧力を印加すると、 $\lambda$ - $Ti_3O_5$ から $\beta$ - $Ti_3O_5$ への転移が観測され、可逆性が確認された。

ストライプ型- $\lambda$ - $Ti_3O_5$ で観測された60 MPaという転移圧力は、金属酸化物材料や金属化合物における圧力誘起相転移の典型的な転移圧力に比べて極めて小さい。例えば、ルチル型 $TiO_2$ からブルッカイト型 $TiO_2$ への圧力誘起相転移は、770°Cにおいて20,000 MPa(=20 GPa)で起こる。

ここで、 $\lambda$ - $Ti_3O_5$ と $\beta$ - $Ti_3O_5$ の結晶構造を比較すると、 $Ti(3)$ の配位構造に大きな違いがある(図2)。 $\lambda$ - $Ti_3O_5$ では $Ti(3)$ は $O(5)$ と結合しているが、 $\beta$ - $Ti_3O_5$ では $O(4)$ と結合している。すなわち、 $\lambda$ - $Ti_3O_5$ から $\beta$ - $Ti_3O_5$ への圧力誘起相転移は、 $Ti(3)$ - $O(5)$ の結合が切れて $Ti(3)$ - $O(4)$ が結合したと考えられる。第一原理フォノンモード理論計算をおこなうと、この動きに対応する $\lambda$ - $Ti_3O_5$ の格子振動のモードが248.6, 318.5, 445.8  $cm^{-1}$ に存在するという結果が得られた。例えば、445.8  $cm^{-1}$ の格子振動モードは、 $Ti(3)$ は $O(4)$ に向かい $O(5)$ から離れるように振動する。一方、 $\beta$ - $Ti_3O_5$

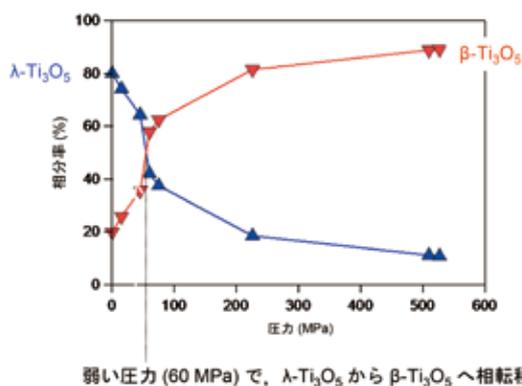


図3  $\lambda$ - $Ti_3O_5$ (▲)と $\beta$ - $Ti_3O_5$ (▼)の相分率の圧力依存性 [Adapted with permission from *Nat. Commun.*, 6, 7037 (2015) ©2016 Springer Nature]

から $\lambda$ - $Ti_3O_5$ への熱誘起相転移は、 $Ti(3)$ - $O(4)$ の結合が切れ $Ti(3)$ - $O(5)$ が結合することにより生じるが、 $\beta$ - $Ti_3O_5$ ではこの動きに対応する格子振動モードが、226.7と339.3  $cm^{-1}$ に存在するという結果が得られており、 $Ti(3)$ - $O(5)$ 結合と $Ti(3)$ - $O(4)$ 結合の入れ替わりによる構造相転移が示唆されている。

### 4. 蓄熱特性

ストライプ型- $\lambda$ - $Ti_3O_5$ における $\lambda$ - $Ti_3O_5$ と $\beta$ - $Ti_3O_5$ の間の相転移による潜熱の評価を以下のようにしておこなった。圧力により生成した $\beta$ - $Ti_3O_5$ が熱処理により $\lambda$ - $Ti_3O_5$ へ転移するときの吸熱過程を比熱測定により調べた。極低温から室温(+27°C)までの温度領域の比熱容量は物理特性測定装置(PPMS)を、室温以上の温度領域では示差走査熱量計(DSC)を用いて測定をおこなった。PPMSとDSCの測定結果を組み合わせて温度で積分することにより得られた、 $\lambda$ - $Ti_3O_5$ と $\beta$ - $Ti_3O_5$ のエンタルピー( $H$ )の温度依存性を図4に示す。加熱によって、圧力で生成したベータ相がラムダ相に回復する過程で、吸熱が起こっている(図4右下挿入図)。その際の吸熱量は、 $230 \pm 20 \text{ kJ L}^{-1}$ ( $12 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ )であった。一方、回復した $\lambda$ - $Ti_3O_5$ は温度が低下しても発熱しておらず、一旦蓄えた熱エネルギーは、物質中に保持されることを示唆していた。次に、 $\lambda$ - $Ti_3O_5$ から $\beta$ - $Ti_3O_5$ への圧力誘起相転移による放熱エネルギー量を調べるため、高圧マイクロDSC装置を用いた測定をおこなった。室温において吸熱・発熱量をモニターすると、圧力印加直後に発熱が観測された(図4左上挿入図)。その熱エネルギーは、 $240 \pm 40 \text{ kJ L}^{-1}$ であり、蓄熱量と同等の熱量が放出される。これらの実験から、 $\lambda$ - $Ti_3O_5$ の方が $\beta$ - $Ti_3O_5$ よりも大きなエンタルピーを持ち、圧力印加によりラムダ相がベータ相に相転移する過程で熱エネルギーの放出が起こること、加熱により $\beta$ - $Ti_3O_5$ が $\lambda$ - $Ti_3O_5$ に相転移する過程でエネルギーの吸収が起こることが分かった。また、観測された熱量は代表的な潜熱蓄熱材料である水-氷の320  $\text{kJ L}^{-1}$ の約70%、エチレングリコールの165  $\text{kJ L}^{-1}$ の約140%、パラフィンの140  $\text{kJ L}^{-1}$ の160%に相当する。固体-液体相転移の潜熱は固体相転移の潜熱よりも一般に大きくなるため、これは非常に大きな値であると言える。

なお、 $\lambda$ - $Ti_3O_5$ および $\beta$ - $Ti_3O_5$ のペレット成型物の熱伝導率は、それぞれ $0.20 \pm 0.02 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ と $0.41 \pm 0.02 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であり、これらの値は、顕熱蓄熱材料のレンガ(e.g. 0.16  $\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )やコンクリート(e.g. 0.57  $\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )の熱伝導率と同等である。

### 5. 圧力誘起相転移のメカニズム

ストライプ型- $\lambda$ - $Ti_3O_5$ における圧力誘起相転移のメカニズムは次の様に説明される。図5に、平均場モデルによる理論計算で得られたギブス自由エネルギー( $G$ )の相分率

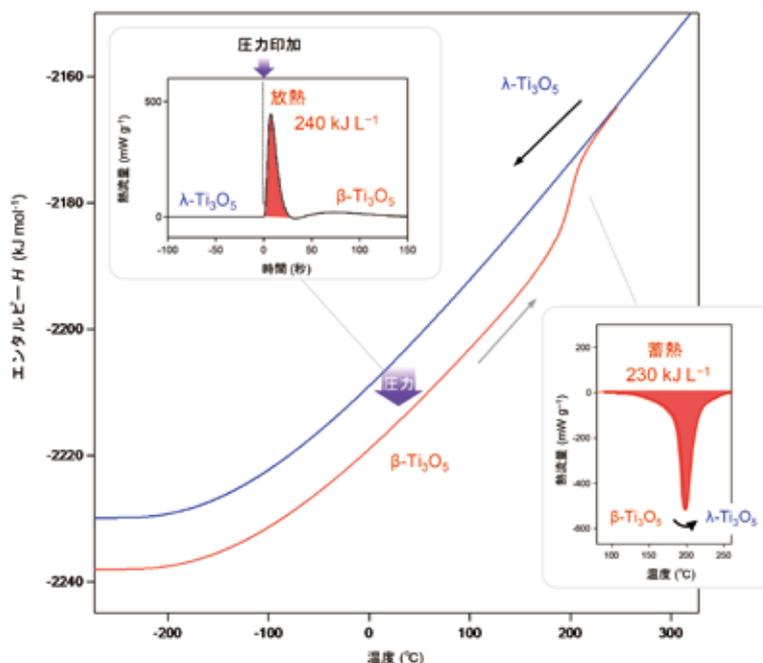


図4 λ-Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> および β-Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> の熱力学的特性。λ-Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (青) および β-Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (赤) のエンタルピー (H) の温度依存性。右下挿入図は圧力印加により生成した β-Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> を加熱して λ-Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> へ転移させる昇温プロセスの DSC 測定。左上挿入図は、λ-Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> から β-Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> への圧力誘起相転移プロセスにおける高圧マイクロ DSC 測定結果 [Adapted with permission from *Nat. Commun.*, 6, 7037 (2015) ©2016 Springer Nature]

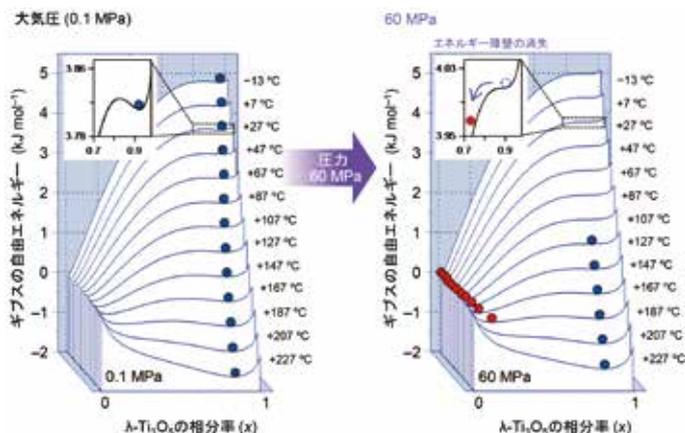


図5 圧力誘起相転移メカニズムの熱力学的考察。平均場モデルを用いて 20°C 刻みで計算した、大気圧 (0.1 MPa) および圧力印加下 (60 MPa) におけるギブス自由エネルギー (G) の λ-Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> の相分率 (x) 依存性。図中の球 (青) および (赤) は、それぞれ λ-Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> および β-Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> のエネルギー安定点 (極小値) を示している。60 MPa の外部圧力を加えることによりエネルギー障壁が消失するため、λ-Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> は β-Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> に圧力誘起相転移する (挿入図) [Adapted with permission from *Nat. Commun.*, 6, 7037 (2015) ©2016 Springer Nature]

(x) 依存性を示した。この平均場モデルでは、ギブス自由エネルギーは、λ-Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> と β-Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> の間の転移エンタルピー (ΔH)、転移エントロピー (ΔS)、および相互作用パラメーター (γ) を含んだ式で表され、ΔH 値と ΔS 値は比熱測定より見積られる。大気圧下 (P = 0.1 MPa) の室温では、β-Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (x = 0) の方がエネルギー的には低いが、λ-Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> と β-Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> の間にエネルギー障壁が存在するため高温焼成にて生成した λ-Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> がトラップされ、準安定相として存在することが示唆された。一方、圧力を加えるとギブス自由エネルギー

の相分率依存性は変化し、60 MPa では、エネルギー障壁が室温で消失する。この機構のために 60 MPa 以上の圧力を加えた場合、λ-Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> は β-Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> に転移すると考えられる。

## 6. おわりに

ストライプ型-ラムダ型五酸化三チタンは、相転移の蓄熱エネルギーを長期的に保存でき、必要な時に圧力を印加することにより、蓄えた熱エネルギーを放出できる蓄熱材料である。筆者らは、圧力だけでなく、光照射や電流印加によっても β-Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> から λ-Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> へ相転移させられることを見出し、多様な外部刺激により熱を取り出すことができる。また、λ-Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> はチタンと酸素というありふれた元素からなるため、安全で環境にやさしい材料であり、溶鉱炉をはじめとする数百°C 程度の工業排熱の効果的な利用にも役立つと期待される。

## 謝辞

共同研究者の吉清まりえ氏 (東大特任助教)、中川幸祐氏 (東大特任助教) に深く感謝申し上げます。本研究は、科学研究費特別推進研究 15H05697、科学研究費新学術領域研究 JP16H06521、東京大学「超微細リソグラフィ・ナノ計測拠点」(文部科学省) の支援を受け、その一環としておこなわれました。

## 参考文献

- 1) Tokoro, H. et al. : *Nat. Commun.*, 6, 7037 (2015)
- 2) 大越慎一, 所裕子: フォノンエンジニアリング, エヌティーエス出版, pp.225-234 (2017)
- 3) Ohkoshi, S. et al. : *Nat. Chem.*, 2, 539-545 (2010)