

平成 30 年 5 月 21 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H04119

研究課題名(和文) ガラス科学的アプローチによる熱貯蔵

研究課題名(英文) Heat storage material by glass-science approach

研究代表者

高橋 儀宏 (Takahashi, Yoshihiro)

東北大学・工学研究科・准教授

研究者番号：50442728

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,600,000円

研究成果の概要(和文)：エネルギーの空間的・時間的ミスマッチを解消する均質性・大規模合成に優れたガラススペースの熱マネジメント材料の創製を試みた。優れた潜熱蓄熱性を有する二酸化バナジウム結晶(V₀₂)を分散させたガラス材料「V₀₂分散ガラス」の創製に成功し、構造相転移に基づく蓄熱および温度保持性能を確認した。また、ガラスマトリックスとして五酸化バナジウム(V_{2O5})を主成分とする新規ガラスを開発し、高い耐水性とV₀₂分散性を実証した。V₀₂分散ガラスにおける良好な吸熱・放熱の繰り返し特性も確認されたことから、新規全固体型潜熱蓄熱材料として期待される。

研究成果の概要(英文)：Development of new heat-management material, which enables the compensation of thermal energy by the shift in the time/space, has been attempted by use of glass material: Vanadium dioxide (V₀₂) possesses an excellent latent-heat storage property due to structural phase transition around 68 degree-C. The V₀₂-dispersed glasses have been successfully fabricated and demonstrated the temperature retention at the phase-transition temperature. In addition, reproducibility of the exo- and endo-thermal process, i.e., heat cycling, has also been confirmed. Therefore, the crystal-dispersed glass is a possible candidate for a new class of all-solid state heat-storage material.

研究分野：無機材料化学

キーワード：ガラス 蓄熱

1. 研究開始当初の背景

熱エネルギーは比較的安全で取り扱いやすく、太古より人類が利用してきた。熱エネルギーの貯蔵形態に“蓄熱”が存在するが、この蓄熱のスケール拡張ができれば、廃熱回収および大規模発電まで可能となることから、今後我々の文化的生活に大いに寄与する重要な要素技術であると認識されている。一方、エネルギーの有効利用のためにはその貯蔵技術の高度化が極めて重要であり、必要な場所/時間へ必要な量をシフトできなければならない。潜熱蓄熱材料は蓄熱密度が大きく、温度を一定に保つことが可能である。しかしながら、その蓄熱機構は固体-液体相転移に基づくものであり、液体の格納容器が必要となることや、容器劣化による液体の漏れ出しなど克服すべき問題も多く、蓄熱材料の広範の応用・利用には新しいメカニズムや材料開発が不可欠である。特に、通常の発電方式が困難な場所や地域において、熱エネルギーの貯蔵は必要不可欠な技術である。

2. 研究の目的

熱貯蔵システムの汎用性、規模拡大や信頼性の面で蓄熱材料の技術的克服点がいくつか存在する(原料が容易に入手可能、高い耐久性、環境汚染性が小さい、等)。ガラスは無機物質を中心とする物質群で構成され、大量生産性に優れた材料である。それゆえ、本研究課題において、ガラス材料をベースとした、安定かつ高機能な蓄熱材料の開発を目指すこととした。つまり、大規模蓄熱および熱エネルギー輸送を可能とする固体材料の創製を意図し、材料的自由度の高いガラス中に結晶を包含させた複合材料を作製し、相転移による潜熱を利用可能かつ耐久性・生産性に優れた環境調和型熱マネジメントの包括的研究を推進するものである。

3. 研究の方法

本課題では、ガラスに機能性結晶が分散した材料が主な調査対象となる。その前駆体となる各種多成分系酸化物ガラスは熔融急冷法により合成した。特級試薬を秤量混合した後、坩堝にて熔融急冷し、融液を急冷することでガラス試料(マトリックス)を得た。また、ガラスを粉砕することで、粉末ガラスを得て、潜熱蓄熱性結晶(二酸化バナジウム: VO_2)を加え、混合した後に再度熔融することで、 VO_2 分散ガラスを得た。前駆体ガラスおよび分散ガラスの構造調査には、X線回折分析や走査型/透過型電子顕微鏡(SEM/TEM)、熱物性評価には示差熱分析(DTA)や示差操作熱量計(DSC)、サーモグラフィーなどにより実施した。

4. 研究成果

(1) 高い蓄熱性能を有する VO_2 結晶の分散マトリックスとなる新規ガラス材料を開発した: 五酸化バナジウム (V_2O_5) を高含有す

るガラス組成において、低融点で合成可能で、かつ VO_2 結晶を変質することなく安定的に包含するガラス作製に成功した(図1)。特に、本研究で見出した V_2O_5 系ガラスは、ガラス転移温度が 300 以下であり(図2)、結晶化も示さないことから、マトリックスとして適していると結論付けた。さらに、本研究で作製した各種の分散マトリックスガラスの耐水性試験を実施し、 V_2O_5 -BaO- TeO_2 系において高い耐水性能を有することを見出した(インセット)。

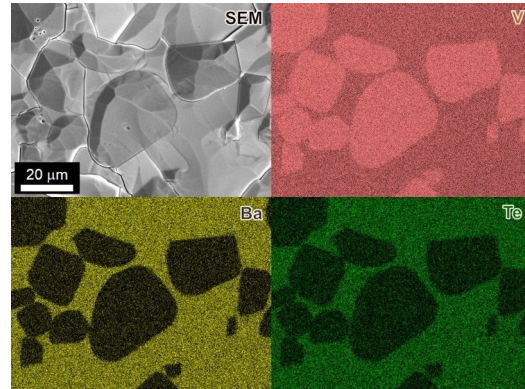


図1. V_2O_5 -BaO- TeO_2 系ガラスをマトリックスとした蓄熱性 VO_2 結晶分散ガラスの組織構造(元素マッピング像)。

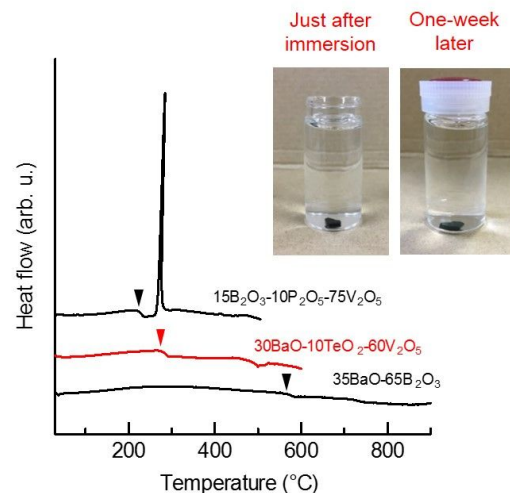


図2. 本研究課題で作製されたマトリックス候補のガラスにおける DTA 測定結果。逆三角はガラス転移温度を示している。 V_2O_5 -BaO- TeO_2 系ガラス(曲線: 赤)の熱安定性は高く、耐水性も良好である。

(2) ガラスベース材料において潜熱蓄熱による温度保持能力を実証した: V_2O_5 系ガラスに VO_2 結晶を分散複合材料から、 VO_2 結晶の構造相転移による明瞭な吸熱反応を確認した。また熱分析により、潜熱蓄熱量の定量評価を実施し、分散 VO_2 結晶量に相当する潜熱蓄熱性能を有することを明らかにした。さらに、 VO_2 の構造相転移(68)に対応する温度域における温度保持を実証した(図3)。

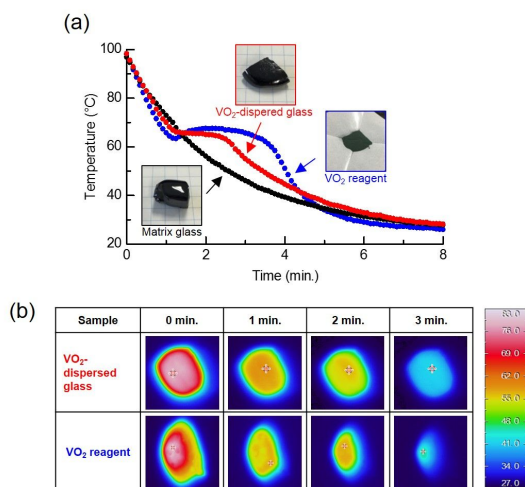


図 3 . (a)マトリックスガラスと VO₂ 試薬、VO₂ 分散ガラスの温度保持曲線 . (b) VO₂ 試薬と VO₂ 分散ガラスの冷却過程におけるサーモグラフィ画像 .

(3)蓄熱性 VO₂ 結晶を分散した新規蓄熱材料の蓄熱 放熱の繰り返し試験を実施した . その結果、良好な蓄熱特性を保持し (図 4)、昇温 冷却のサイクル中に破壊することなく、安定的に固体形状を維持することを確認した . 試料中の VO₂ 結晶とマトリックスガラスとの界面におけるサブマイクロ領域において SEM 観察を実施した結果、大きなクラックが生じないことを見出した . これはガラス特有のランダム網目構造によるものと考察した .

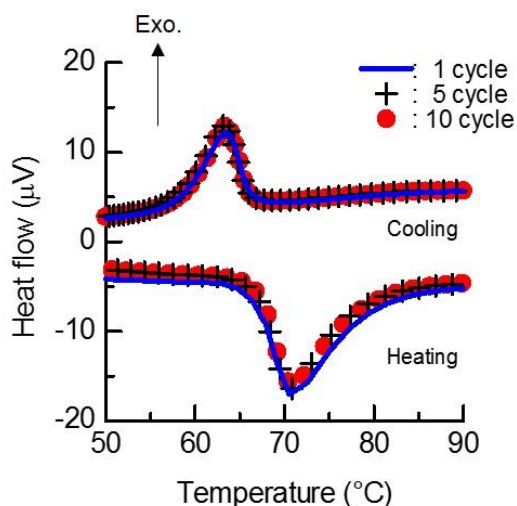


図 4 . DTA により評価した VO₂ 分散ガラスにおける蓄熱・発熱の繰り返し特性 .

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 5 件)

岩崎謙一郎・高橋儀宏・寺門信明・尾上

紀子・篠崎毅・藤原巧, Prominent long-lasting photoluminescence in defect-activated zirconia: A rare-earth free and accessible phosphor, *Ceramics International* (in press), 2018, 査読有 .

村本圭・高橋儀宏・寺門信明・宮崎孝道・山崎芳樹・鈴木茂・藤原巧, VO₂-dispersed glass: A new class of phase change material, *Scientific Reports*, Vol. 8, pp. 2275-1-2275-8, 2018, 査読有, DOI: 10.1038/s41598-018-20519-6 .

高野和也・高橋儀宏・宮崎孝道・寺門信明・藤原巧, Variation in Pockels constants of silicate glass-ceramics prepared perfect surface crystallization, *Applied Physics Letters*, Vol. 112, pp. 021904-1-021904-5, 2018, 査読有, DOI: 10.1063/1.5017671 .

星野愛信・高橋儀宏・寺門信明・藤原巧, Multicolor emission based on amorphous-to-crystalline phase transition in nanostructured Mn-doped glass, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 56, pp. 120302-1-120302-4, 2017, 査読有, DOI: 10.7567/JJAP.56.120302 .

小田原祐人・高橋儀宏・山崎芳樹・寺門信明・藤原巧, Synthesis of nanocrystals from glass-ceramics by YAG-laser irradiation: Mn⁴⁺-doped Li₂Ge₄O₉ deep-red nanophosphor, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol. 125, pp. 378-381, 2017, 査読有, DOI: 10.2109/jcersj.2.17002 .

[学会発表](計 6 件)

高橋儀宏・寺門信明・藤原巧, ガラスに新しい機能性を～光・熱を制御する材料の創製～(招待講演), 第 3 回東北大学若手研究者アンサンブル研究会, 2017/12/6 .

村本圭・高橋儀宏・寺門信明・山崎芳樹・鈴木茂・藤原巧, VO₂-Dispersed Glass toward Massive Latent Heat Storage Material based on Solid-Solid Phase Transition (invited), The 34th International Japan-Korea Seminar on Ceramics, 2017/11/23 .

信田康広・高橋儀宏・宮崎孝道・寺門信明・尾上紀子・篠崎毅・藤原巧, Crystallization ZrO₂ Dendrites in Borosilicate Glass: Impact of Al₂O₃ on Tetragonal-Monoclinic Phase Transition, The 12th International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids, 2017/9/11 .

村本圭・高橋儀宏・寺門信明・藤原巧, VO₂-dispersed Glass as New Latent Heat Storage Material (invited), The 12th Pacific Rim Conference on Ceramics and Glass Technology including GLASS & OPTICAL MATERIALS DIVISION MEETING, 2017/5/25 .

村本圭・高橋儀宏・寺門信明・山崎芳樹・鈴木茂・藤原巧, 潜熱蓄熱材料を指向した二酸化バナジウム分散ガラス, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017/3/17 .

高橋儀宏・国友潤・鈴木理恵・小田原祐人・寺門信明・藤原巧, Red-emissive Mn-doped

tetragermante phase: Synthesis and spectroscopic study (invited) , The 9th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites , 2016/6/30.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.apph.tohoku.ac.jp/fujiwara-lab/>

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 儀宏 (TAKAHASHI, YOSHIHIRO)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号 : 50442728