

令和 2 年 6 月 2 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K17793

研究課題名(和文)新しい固体冷凍技術「電池冷凍」の開発

研究課題名(英文)Development of novel solid refrigerating technique "battery refrigeration"

研究代表者

片山 尚幸 (Katayama, Naoyuki)

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：50623758

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：層状 Li_xVS_2 系は Li 量に応じて低温で多彩な電子相が現れる。これらの電子相への相転移は"量体化"と呼ばれる分子クラスターの形成を伴っており、構造相転移と同時に巨大な熱量変化を引き起こす。本研究では、この Li_xVS_2 系材料を Li イオン電池の正極材として用い、相転移線を"横に切る"ことによって電池反応を用いて巨大な熱量変化を得ることを目指した。また、 Li_xVS_2 系で現れる多彩な電子相を量体化物理と巨大熱量変化材料開発という観点から物質・物性探索を行った。冷凍材料として利用可能な巨大な熱量変化を観測するには至らなかったが、巨大な熱量変化を生み出す電子相を開発し、材料について特許を取得した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られた $\text{Li}_{0.33}\text{VS}_2$ における巨大エントロピー変化は、金属において生じるという特徴があり、これは従来の巨大エントロピー変化材料には見られない特徴である。金属は一般に高熱伝導度を持つことから、高熱伝導性潜熱蓄熱材料など、新しい機能性材料を実現するための道が拓かれた。また、最終年度の研究により、本研究で題材とした量体化系は高温相において既に量体化の短距離秩序を生じていることが明らかになった。このことは、高温相で秩序が既に発達していることを示しており、従来のエントロピー変化メカニズムに大きな変更を加える必要がある。このように、学術的にも社会的にも大きな意義が得られた。

研究成果の概要(英文)： Li_xVS_2 systems show various structural transitions in low temperature accompanied by the cluster formation accompanied by a large entropy change. In order to take advantage of the entropy change as a novel solid refrigerating material, which can be obtained by using Li ion battery reactions, we investigated the Li battery applications and also studied the physical properties of each electric phases. As a result, we cannot attain a large entropy change by Li (de)intercalation process, we successfully identified novel electric phase of $\text{Li}_{0.33}\text{VS}_2$, where the linear vanadium trimer formation appears accompanied by a large entropy change. We reported the results as a paper and attained the patent relating to the material.

研究分野：固体物性

キーワード：量体化 エントロピー 冷凍 層状三角格子系

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

フロンや温暖化ガスによる環境悪化への懸念から、磁気冷凍が注目を集める。電子スピンの秩序(強磁性)を磁場で制御することで、差分エントロピーを熱として吸収/放出するという原理であり、有毒ガス・騒音が発生しない、小型軽量化しやすくエネルギー密度が高い、等の特長を持つ。反面、利用には高磁場の on-off を繰り返す必要があり、周辺機器との相性によって用途が限られる。圧力を利用した「圧力冷凍」の研究も行われており(D. Matsunami et al., Nat. Mater. 14 (2014) 73.)、磁気冷凍と相補的な利用が期待されるが、コンプレッサー使用による騒音や振動、エネルギー密度の低下が問題となっていた。

2. 研究の目的

フロンガスを用いない固体冷凍技術の新展開として、電池の充放電反応を利用して、正極材の可逆な化学反応を制御することで駆動する「電池冷凍」の実現を目指す。申請者が物性研究を主導的に行ってきた層状 LiVS_2 を正極材として用い、スピン-軌道複合秩序に由来した巨大エントロピー変化を利用することで、従来の磁気冷凍材料候補を凌ぐ巨大熱量効果が期待できる。環境にやさしく、騒音・振動等の問題がなく、高いエネルギー密度と汎用性を持つ新しい冷凍技術の提案であり、熱量効果や構造耐久性などの性能評価から、技術の有用性を実証する。また、技術背景となる Li_xVS_2 系の物性開拓を行い、巨大なエントロピー変化を生ずる電子相を見つけ出す。これにより、本冷凍技術で最も効率よく冷却能力を得ることができる Li 量を明らかにすることができる。

3. 研究の方法

層状 LiVS_2 を用いた電池冷凍を実現するため、充放電に伴う熱量変化、複数回の充放電に伴う試料の耐久性(構造安定性)、使用に適した温度領域、を明らかにする。並行して、充放電に伴って横切る複数の電子相の物理的性質を明らかにする。具体的には、放射光 X 線や中性子などの量子ビームを用いた構造解析と、DSC を用いた熱量変化測定を行う。充放電に伴う冷凍効果を得るために適切な相転移線を見出すための材料とする。

4. 研究成果

充放電に伴う熱量変化を得ることを目的として、DSC で熱量測定しながら充放電実験を行うことができるよう、セルの制作を名古屋大学の工作室と共同で行った。また、充放電に伴う構造相転移をその場観測で調べることができるよう、Be 窓を装着した充放電その場 X 線観測用のセルを作成した(図 1)。これらのセルを用いて充放電に伴う熱量変化/構造変化の観測に着手した。特に前者の実験に多くの時間を割いたが、最終的に充放電に伴う分極発熱の影響が大きく、十分な冷却効果が観測できなかった。セル作成の歩留まりを向上させることにより、状況を改善できると考えている。

一方で、充放電に伴って現れる電子相の開拓については、非常に顕著な成果があった。Li 量を低減させて現れる $\text{Li}_{0.33}\text{VS}_2$ において、3 中心 2 電子結合による結合形成と合わせて 6.8J/mol K ほどの巨大な熱量変化が現れることを突き止め、Physical Review B 誌の Rapid

Communications に論文報告を行った。これにより、 LiVS_2 の相転移線のみならず、 $\text{Li}_{0.33}\text{VS}_2$ の相転移線も本研究の目的である電池冷凍に用いることができることが明らかになった(図 2, 図 3)。 LiVS_2 と同じ量体化が相転移の本質だが、 LiVS_2 は絶縁化を伴うのに対して、 $\text{Li}_{0.33}\text{VS}_2$ の相転移は金属-金属転移として現れる点が新しく、大きな熱伝導の期待できる金属において巨大な熱量変化が得られたというのは、応用材料開発における大きな指針を与える。例えば、サーバーの異常加熱防止用の冷却シート中に拡散させることにより、一定以上の温度上昇を防ぐ役割を果たすと期待される。このような観点から、申請者を代表として、特許申請も行っている。

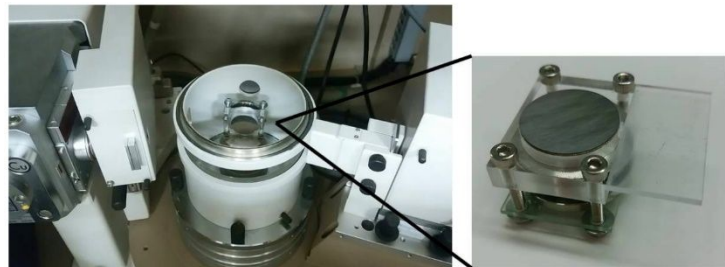


図 1 充放電その場観測用 X 線回折セル。

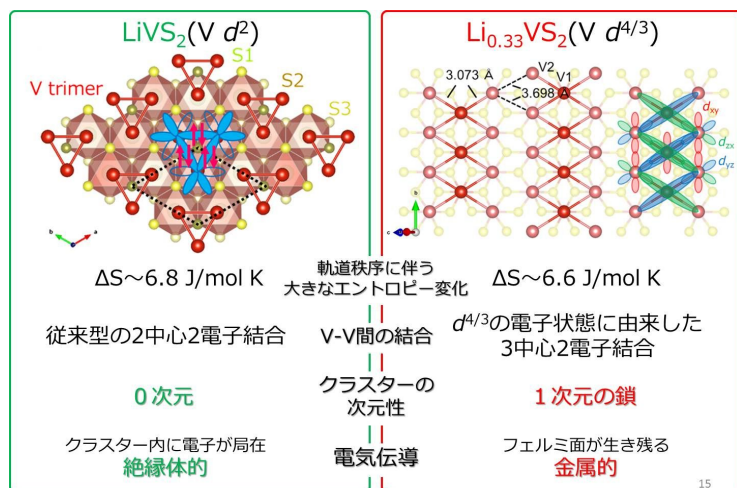


図 2 LiVS_2 と本研究で明らかにされた $\text{Li}_{0.33}\text{VS}_2$ の性質。

また、最終年度の研究により、本研究で対象とした量体化系で現れる巨大熱量変化の発生メカニズムの再考を促す重要な実験結果も得た。本研究で題材とした LiVS_2 において SPring-8 での放射光を用いた PDF 解析を行ったところ、高温相において既に量体化の短距離秩序を生じていることが明らかになった。量体化系の多くは量体化転移に伴って巨大なエントロピー変化を生じる。そのメカニズムは、スピン・軌道・電荷の複合自由度が相転移に伴って複雑に絡み合い、一挙に秩序化することが原因であると考えられていた。本研究の成果は、秩序が高温で既に発達していることを明確に示しており、従来の考え方が成り立たない。エントロピー変化メカニズムを再考し、大きな変更を加える必要がある。

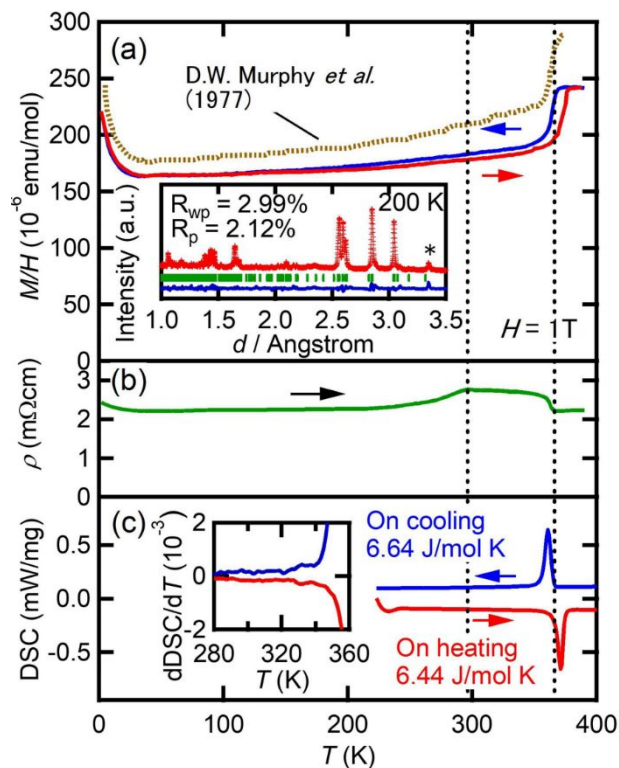


図 3 $\text{Li}_{0.33}\text{VS}_2$ の相転移付近での電子物性。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Katayama N., Tamura S., Yamaguchi T., Sugimoto K., Iida K., Matsukawa T., Hoshikawa A., Ishigaki T., Kobayashi S., Ohta Y., Sawa H.	4. 巻 98
2. 論文標題 Large entropy change derived from orbitally assisted three-centered two-electron bond formation in metallic Li _{0.33} VSe ₂	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 081104(R)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.98.081104	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Katayama N., Otsuka K., Mitamura M., Yokoyama Y., Okamoto Y., Takenaka K.	4. 巻 113
2. 論文標題 Microstructural effects on negative thermal expansion extending over a wide temperature range in $\text{-Cu}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{V}_{2}\text{O}_{7}$	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 181902 ~ 181902
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5055304	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 S. Kitou, A. Nakano, S. Kobayashi, K. Sugawara, N. Katayama, N. Maejima, A. Machida, K. Ichimura, S. Tanda, T. Nakamura, H. Sawa	4. 巻 99
2. 論文標題 Effect of Cu intercalation and pressure on excitonic interaction in 1T-TiSe ₂	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 PHYSICAL REVIEW B	6. 最初と最後の頁 104109
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.99.104109	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kitou Shunsuke, Kobayashi Shintaro, Kaneko Tatsuya, Katayama Naoyuki, Yunoki Seiji, Nakamura Toshikazu, Sawa Hiroshi	4. 巻 99
2. 論文標題 Honeycomb lattice type charge density wave associated with interlayer Cu ions ordering in 1T ₂ Cu _x TiSe ₂	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 081111(R)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.99.081111	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計18件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 片山尚幸, 山田悠人, 飯田一樹, 蒲澤和也, 澤博
2. 発表標題 Mo二量体を持つルチル型Li _x MoO ₂ で現れる磁気励起と異常な磁化率温度依存性
3. 学会等名 日本物理学会 2018秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 片山尚幸
2. 発表標題 層状Li _{0.33} V ₂ S ₂ における3中心2電子 結合形成に伴って現れる巨大なエントロピー変化
3. 学会等名 第28回 日本MRS年次大会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 片山尚幸
2. 発表標題 層状バナジウムカルコゲナイドにおけるValence Bond Liquid状態の観測
3. 学会等名 物性研究所 短期研究会 「量子多体効果が生み出す液晶的電子状態」
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 前田 泰、小島 慶太、片山 尚幸、澤 博
2. 発表標題 幾何学的フラストレート磁性体Na ₂ VX ₂ (X=S, Se)の構造物性研究
3. 学会等名 第8回名古屋大学シンクロトロン光研究センターシンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小島 慶太、片山 尚幸、田村 慎也、澤 博
2. 発表標題 層状LiVO2におけるバナジウム三量体構造の解明
3. 学会等名 第8回名古屋大学シンクロトン光研究センターシンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 片山 尚幸、小島 慶太、服部 颯介、齋藤 晃、澤 博
2. 発表標題 LiVS2の高温常磁性相で現れるValence Bond Liquid状態の観測
3. 学会等名 第8回名古屋大学シンクロトン光研究センターシンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 前田 泰、小島 慶太、片山 尚幸、澤 博
2. 発表標題 幾何学的フラストレート磁性体NaVX2(X=S, Se)の構造物性研究
3. 学会等名 日本物理学会 第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小島 慶太、片山 尚幸、田村 慎也、澤 博
2. 発表標題 層状LiVO2におけるバナジウム三量体構造の解明
3. 学会等名 日本物理学会 第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 片山尚幸, 小島慶太, 服部颯介, 齋藤晃, 澤博
2. 発表標題 LiVS ₂ の高温常磁性相で現れるValence Bond Liquid状態の観測
3. 学会等名 日本物理学会 第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田村慎也, 山本暖, 片山尚幸, 澤博
2. 発表標題 放射光X線を用いた二次元三角格子系LiVS ₂ におけるV三量体構造の観測
3. 学会等名 日本物理学会2018春季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 片山尚幸, 田村慎也, 山口伴紀, 杉本高大, 太田幸則, 澤博
2. 発表標題 層状Li _{0.33} VS ₂ における巨大なエントロピー変化を伴う構造相転移
3. 学会等名 日本物理学会2018春季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田村慎也, 山本暖, 片山尚幸, 澤博
2. 発表標題 放射光X線を用いた二次元三角格子系LiVS ₂ におけるV三量体構造の観測
3. 学会等名 名古屋大学 SR センターシンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tamura S, Katayama, N, Sawa, H
2. 発表標題 Various V trimer formation in Li_xVS_2 with a triangular lattice
3. 学会等名 New Trends in Solid State Chemistry: from Oxides to Mixed Anion Compounds (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 片山尚幸, 田村慎也, 山田悠人, 澤博
2. 発表標題 層状 $\text{Li}_{0.33}\text{VS}_2$ の構造相転移と分子軌道形成
3. 学会等名 名古屋大学 SR センターシンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山本暖、田村慎也、片山尚幸
2. 発表標題 層状 $\text{Li}_x\text{VX}_2(\text{X}:\text{O},\text{S})$ における放射光粉末X線構造解析
3. 学会等名 名古屋大学 SR センターシンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山田悠人、片山尚幸、澤博
2. 発表標題 Mo二量体を持つルチル型 Li_xMoO_2 で現れる多彩な電子相の解明
3. 学会等名 名古屋大学 SR センターシンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yamada, Y, Katayama, N Sawa, H
2. 発表標題 Enhanced Mo-Mo bonds in Li intercalated MoO ₂
3. 学会等名 New Trends in Solid State Chemistry: from Oxides to Mixed Anion Compounds (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 片山尚幸
2. 発表標題 新構造112型鉄砒化物の開拓
3. 学会等名 豊田理化学研究所・特定課題研究「負熱膨張材料の新展開」(招待講演)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 潜熱蓄熱材料	発明者 片山尚幸、田村慎也、澤博	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2018-127597	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 高伝導性潜熱蓄熱材料	発明者 片山尚幸	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、WUS0000938	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----