

平成 27 年 5 月 13 日

# 永続的に熱エネルギーを保存でき、弱い圧力で放熱できる “蓄熱セラミックス”を発見

## —新概念“蓄熱セラミックス”と外場スイッチング機能—

### 1. 発表のポイント

- ◆ 永続的に熱エネルギーを保存できる“蓄熱セラミックス(heat storage ceramics)”を発見しました。
- ◆ 蓄熱した大きな熱エネルギー(230 kJ L<sup>-1</sup>)を、60 MPa という弱い圧力を加えることで自在に取り出すことができるため、太陽熱発電システムや工場廃熱用の蓄熱材として、蓄熱エネルギーを再生利用できる新材料です。
- ◆ “蓄熱セラミックス”は、電流を流す・光を照射するという方法でも、金属状態と半導体状態の間をスイッチングできる物質であるため、感圧伝導度センサーや、電流駆動型の抵抗変化型メモリー(ReRAM)、光記録メモリーなどの先端電子デバイスとしての新部材としての可能性も期待できます。

### 2. 発表概要

東京大学大学院理学系研究科の大越慎一教授と筑波大学数理物質系の所裕子准教授らの研究グループは、永続的に熱エネルギーを保存できるセラミックス“蓄熱セラミックス(heat storage ceramics)”という新概念の物質を発見しました。この物質は、チタン原子と酸素原子のみからできた、ストライプ型-ラムダ-五酸化三チタン(注1)という物質で、230 kJ L<sup>-1</sup>の熱エネルギーを吸収・放出することができます。これは水の融解熱の約70%に相当する大きな熱量です。また、ストライプ型-ラムダ-五酸化三チタンは、保存した熱エネルギーを、60 MPa(メガパスカル)という弱い圧力(注2)を加えることで取り出すことができます。熱を加えるという方法に加えて、電流を流したり、光を照射したりという方法でもエネルギーを蓄熱することができ、多彩な方法で熱エネルギーの保存・放出を繰り返しできる物質です。ストライプ型-ラムダ-五酸化三チタンは単なる酸化チタンであり、環境にやさしく、埋蔵量も豊富で資源的にも恵まれた材料です。本蓄熱セラミックスは、欧州などで進められている太陽熱発電システムや、工場での廃熱エネルギーを有効に再生利用できる新材料として期待されるほか、感圧シート、繰り返し使用可能なポケットカイロ、感圧伝導度センサー、電流駆動型の抵抗変化型メモリー(ReRAM)、光記録メモリーなどの先端電子デバイスとしての新部材としての可能性も秘めています。

本研究成果は、日本時間 2015 年 5 月 13 日(水曜日) 午前 0 時に **Nature Communications** (ネイチャー・コミュニケーションズ) のオンライン版で公開されます。

### 3. 発表内容

蓄熱材料には、レンガやコンクリートなどの与えられた熱がゆっくり冷める材料と、水やエチレングリコールのような固体-液体相転移の転移熱を利用する材料(注3)がありますが、いずれの場合も熱エネルギーを長時間保存することはできず、時間経過に伴い自然に放出されてしまいます。もし、蓄熱したエネルギーを長時間保存でき、望みのタイミングで取り出すことができれば、再生エネルギーとしての有効利用が可能となります。

東京大学大学院理学系研究科の大越慎一教授と筑波大学数理物質系の所裕子准教授らの研究グループは、永続的に熱エネルギーを保存できるセラミックス“蓄熱セラミックス(heat storage ceramics)”という新概念の物質を発見しました(図1)。この物質は、チタン原子と酸素原子のみからできた、ストライプ型-ラムダ-五酸化三チタン(stripe-type  $\lambda$ -Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>)と名付けた物質で、230 kJ L<sup>-1</sup>の熱エネルギーを吸収、放出できます。この熱エネルギーの大きさは水の融解熱の約70%、エチレングリコールの約140%に相当する大きな熱量です。このストライプ型-ラムダ-五酸化三チタンは、白色顔料として知られるルチル型二酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)をある条件下で焼成することにより得られます。ストライプ型-ラムダ-五酸化三チタンは、安定な材料ですが、圧力を加えると60メガパスカル(MPa)という弱い圧力で、ラムダ構造からベータ-五酸化三チタン( $\beta$ -Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>) (注4)へ相転移します(図2a, b)。この圧力を加えることにより生成したベータ-五酸化三チタンは、200°C以上の熱を与えるとラムダ構造に再び相転移し、室温に戻っても、そのままのラムダ構造を維持します(図2c)。加熱することによりベータ構造からラムダ構造への蓄熱と、圧力を加えることによりラムダ構造からベータ構造への放熱を繰り返し起こすことが可能です。また、電流を流した場合や、光を照射した場合にも、ベータ-五酸化三チタンからラムダ-五酸化三チタンへの相転移が起ることを確認しており、多彩な方法で熱エネルギーを吸収・放出できることがわかりました(図1)。

ストライプ型-ラムダ-五酸化三チタンは、固体材料であるため取り扱いが非常に容易です。熱伝導率がちょうど耐熱用レンガやコンクリートと同程度であることから、永続的に熱を蓄えることができる青色のレンガのようなものを想像していただくと理解しやすいかもしれません。また、顔料や塗料として用いられているTiO<sub>2</sub>を還元雰囲気下で焼くだけで得られる単なる酸化チタンであるため、環境にやさしく資源的にも恵まれた材料で、コストもたいへん経済的です。ストライプ型-ラムダ-五酸化三チタンを利用すれば、日中に得られた太陽熱エネルギーや溶鉱炉の廃熱エネルギーなどを効率良く蓄え、夜間発電や夜間暖房など必要な時に圧力を加えて熱エネルギーとして取り出すという再生エネルギー利用技術として期待されます(図3、図4)。また、感圧シートや繰り返し使用可能なカイロなどとしての応用や、電流や光などの外部刺激による相変化する物質ですので、感圧の伝導度センサー、電流駆動型の抵抗変化型メモリー(ReRAM)、光記録メモリーとしての応用も期待されます(図4)。

### 4. 発表雑誌

雑誌名: Nature Communications (ネイチャー・コミュニケーションズ)

論文タイトル: External stimulation-controllable heat-storage ceramics

論文タイトル訳: 外部刺激で制御可能な蓄熱セラミックス材料

著者: Hiroko Tokoro, Marie Yoshikiyo, Kenta Imoto, Asuka Namai, Tomomichi Nasu, Kosuke Nakagawa, Noriaki Ozaki, Fumiyoshi Hakoe, Kenji Tanaka, Kouji Chiba, Rie Makiura, Kosmas Prassides, and Shin-ichi Ohkoshi\*

DOI 番号: 10.1038/ncomms8037

## 5. 問い合わせ先

(研究に関すること)

東京大学大学院理学系研究科化学専攻  
教授 大越慎一 (オオコシ シンイチ)

筑波大学数理物質系  
准教授 所裕子 (トコロ ヒロコ)

(報道に関すること)

東京大学大学院理学系研究科・理学部  
准教授 横山広美 (ヨコヤマ ヒロミ)、特任専門職員 武田加奈子 (タケダ カナコ)  
TEL : 03-5841-7585 E-mail : kouhou@adm. s. u-tokyo. ac. jp

筑波大学広報室  
TEL : 029-853-2039, FAX : 029-853-2014, E-mail : kohositu@un. tsukuba. ac. jp

## 6. 用語解説

- (注1) ストライプ型-ラムダ-五酸化三チタン(stripe-type  $\lambda$ -Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>) : ラムダ-五酸化三チタンは2010年に大越慎一教授らにより発見された新種の結晶構造をもった酸化チタン材料で、金属的な性質を示します。今回見つかった物質は、ストライプ状の形状をもったラムダ-五酸化三チタンです。
- (注2) 60 MPa (メガパスカル)という弱い圧力 : 60 MPa は、600 bar, 590 気圧と同じ圧力。ハイヒールのかかるとかかる圧力は10~12 MPa程度に相当し、ストライプ型-ラムダ-五酸化三チタンはその約5倍程度の圧力で転移します。
- (注3) 固体-液体相転移の転移熱を利用する材料 : 固体-液体相転移を利用した蓄熱材料としては、水(蓄熱量 320 kJ L<sup>-1</sup>)、パラフィン(140 kJ L<sup>-1</sup>)、エチレングリコール(165 kJ L<sup>-1</sup>)などが知られています。本研究の蓄熱セラミックスは、230 kJ L<sup>-1</sup>という水の約70%、エチレングリコールの約140%に相当する熱量を蓄えることができます。
- (注4) ベータ-五酸化三チタン ( $\beta$ -Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>) : 従来から知られている五酸化三チタンの茶色い結晶相で、半導体的な性質を示します。

7. 添付資料

新概念“蓄熱セラミックス”と外場スイッチング機能

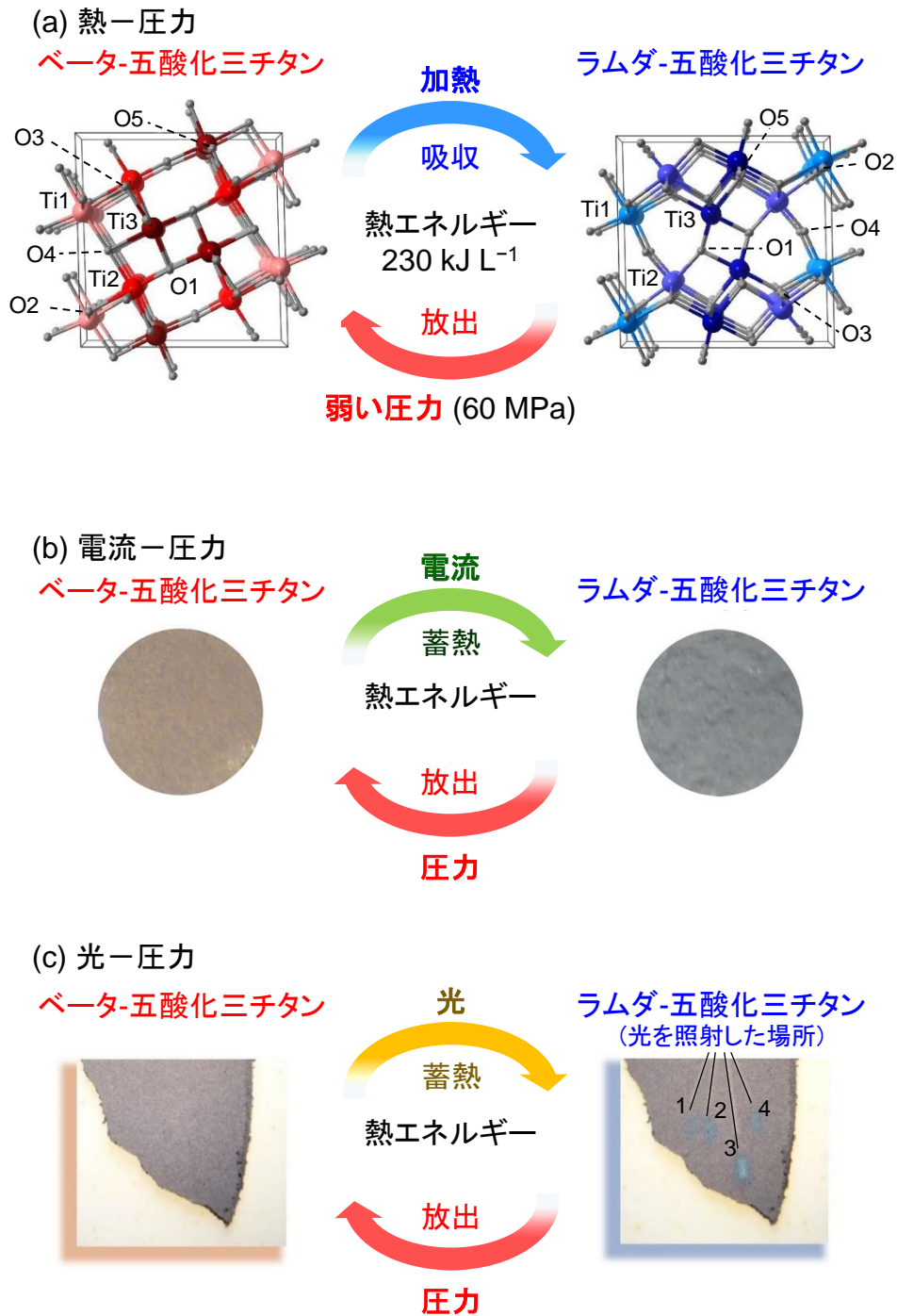


図1. ストライプ型-ラムダ-五酸化三チタン(stripe-type  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$ 、図中ではラムダ-五酸化三チタンと表記)で発見された新概念“蓄熱セラミックス”。(a)加熱により  $230 \text{ kJ L}^{-1}$  (注3)の熱エネルギーを蓄え、弱い圧力(60 MPa) (注2)で放出する。その他に、(b)電流を流す、(c)光を照射するという多彩な方法でエネルギーを蓄熱することができる。

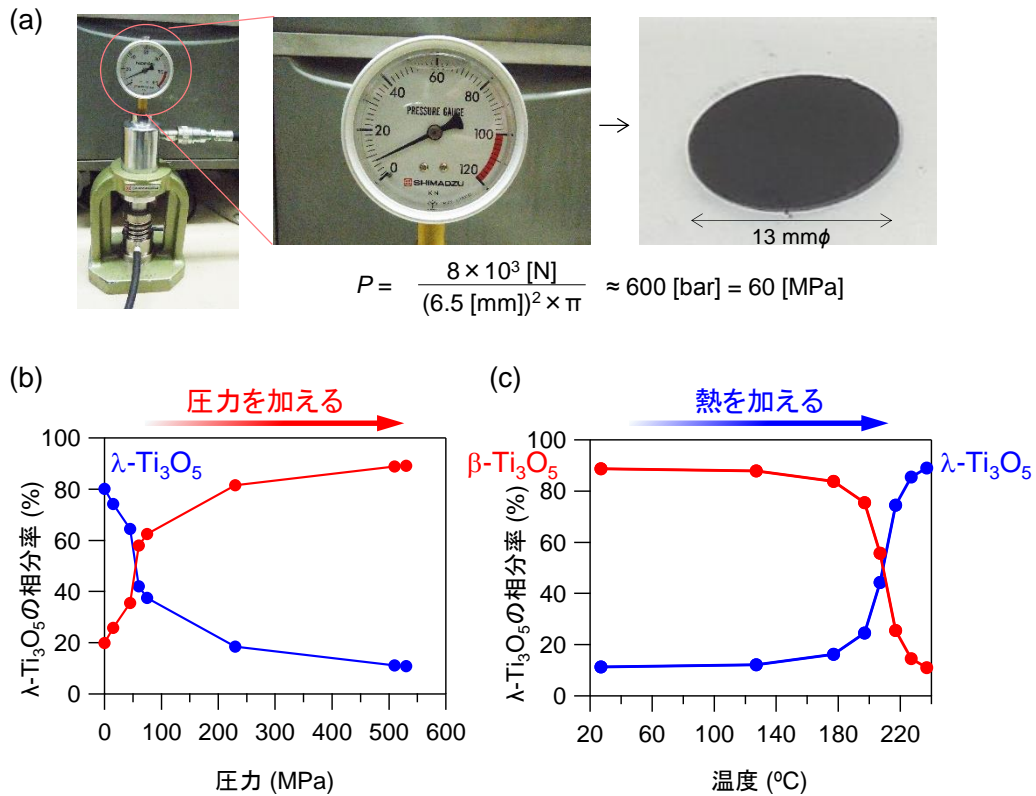


図2. ストライプ型-ラムダ-五酸化三チタンの圧力印加によるベータ-五酸化三チタンへの転移と、加熱によるラムダ-五酸化三チタンへの回復。(a)一軸加圧実験の様子。(b)相分率の圧力依存性と(c)温度依存性。圧力 60 MPa で急激にラムダ-五酸化三チタンからベータ-五酸化三チタンへ相転移する。また、加熱すると 200°C 以上でベータ-五酸化三チタンからラムダ-五酸化三チタンへと戻る。

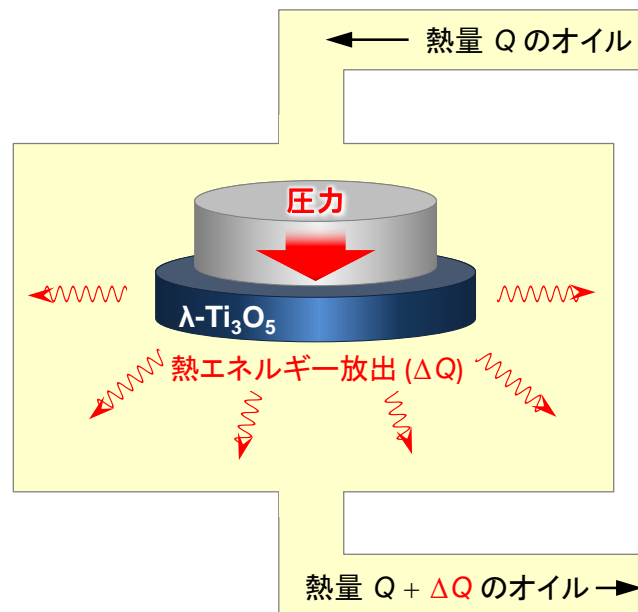
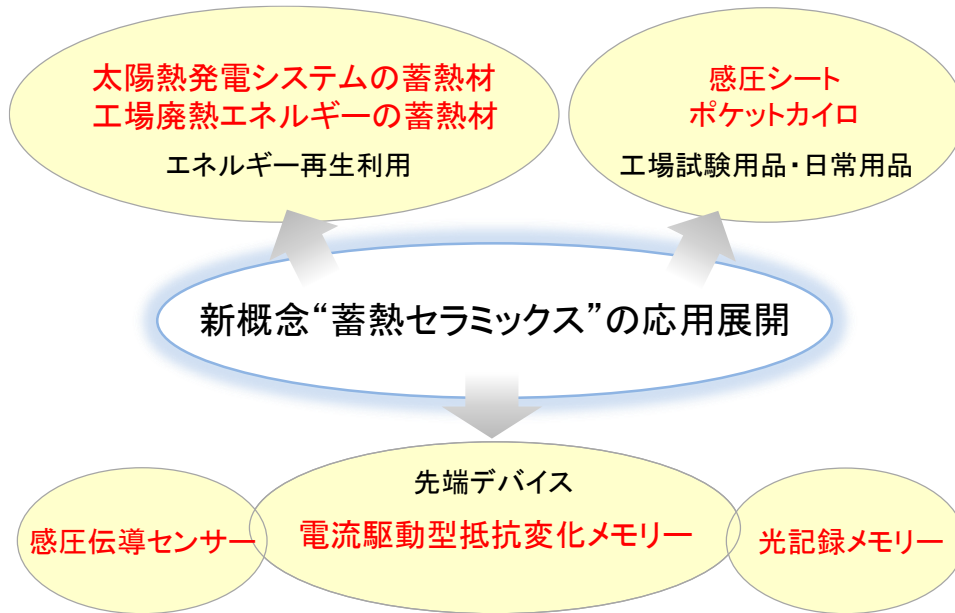


図3. ストライプ型-ラムダ-五酸化三チタンを利用した熱エネルギーの再生利用システムの模式図。太陽熱発電システムや溶鉱炉の廃熱などを、オイルなどの媒体を通じてラムダ-五酸化三チタンとして蓄熱し、夜間などに圧力を加えて、熱エネルギーを放出させる。



大越慎一ら, 特願2015-048241, PCT出願2014/076667

図 4. 新概念“蓄熱セラミックス”の応用展開の概念図。