

令和4年3月16日

報道機関 各位

東北大学金属材料研究所
株式会社リガク

空気中の水分の脱挿入が容易な層状構造化合物を発見
— 低温廃熱の蓄熱材料として幅広い環境下での応用に期待 —

【発表のポイント】

- 層状構造を有しカリウムを含む二酸化マンガが、高速で繰り返し使える低級廃熱用蓄熱材料として利用可能であることを発見しました。
- 層状二酸化マンガの吸放熱は、水分子のインターカレーション機構^{※1}という新しい蓄熱機構によって生じることを解明しました。
- 工場廃熱の回収、昼間の太陽熱を利用して蓄熱し、夜間暖房、自動車エンジンの暖気など幅広い応用が期待されます。

【概要】

二酸化マンガは電池の電極活物質に用いられるとても身近な材料ですが、蓄熱材料として積極的に活用された例はありませんでした。東北大学金属材料研究所の畠山拓也氏(東北大学大学院工学研究科 博士課程学生)および市坪哲教授、岡本範彦准教授らの研究グループと株式会社リガク熱分析機器事業部は、二酸化マンガの結晶構造が異なる各種の相(多形^{※2})に関する広範な調査の結果、層状構造を有する二酸化マンガが、繰り返し使える高性能な蓄熱材料として利用可能であることを発見しました。また、この層状二酸化マンガの吸放熱反応は、大気中の水分子のインターカレーション機構によって起こることを明らかにしました。この吸熱反応を利用した蓄熱は、低級廃熱程度にあたる 120-150℃という低温度で可能であり、優れたエネルギー密度、可逆性および反応速度を実現します。蓄熱した層状二酸化マンガの発熱効果は、室温付近でも空気中の水分(湿気)を自然に吸収させることで容易に利用できるため、昼間の太陽熱を利用した夜間暖房、機械暖気、熱電発電など幅広い環境下での応用が期待されます。

本成果は、2022年3月17日に、Nature Communications 誌にオンラインで公開されます。

【詳細な説明】

○研究背景

蓄熱材料は、余剰な熱エネルギーを吸収した後、熱を必要な場面で放出することで、熱エネルギーの有効利用を促進します。例えば、工場廃熱の回収、昼間の太陽熱を利用した夜間暖房、自動車エンジンなどの機器の暖気、熱電変換あるいは中温域で稼働する蓄電池を利用するための熱源など様々な用途への応用が期待されます。一方で、蓄熱材料の普及を推進するには、高い費用対効果を生み出す高性能な蓄熱材料が必要になります。

既報の蓄熱材料には、顕熱型、潜熱を利用する相変化型や化学吸着・化学反応型などいくつかの種類があります。顕熱型と相変化型は、吸放熱の可逆性が高い特徴がありますが、蓄熱エネルギー密度^{*3}が小さい点や、蓄熱した状態を維持しにくい点が課題です。一方で、塩の水和反応を利用する化学吸着・反応型は、蓄熱エネルギー密度が高いものの、塩の潮解性^{*4}や大きな体積歪の発生などの原因により可逆性が低い点が課題として挙げられます。そこで、蓄熱エネルギー密度、吸放熱の可逆性・速度、蓄熱状態の長期保持といった全ての要求に応える新しい蓄熱機構の材料が求められています。

○成果の内容

1. 水分子のインターカレーション機構による吸放熱反応の発見

本研究では、 δ 型と呼ばれる層状二酸化マンガンにおいて、「層間に水分子がインターカレーションすることにより吸放熱する」という新しい蓄熱機構を発見しました。このインターカレーション機構では、従来の化学吸着・反応型とは異なり、ほぼ構造不変（わずかな構造変化）のままで水分子が高速に固体内部まで取り込まれます。その結果、層状二酸化マンガンは、蓄熱エネルギー密度、吸放熱の可逆性、蓄熱状態の長期保持、耐環境性の全側面でバランスのとれた蓄熱材料として機能することが分かりました。

層状二酸化マンガン $\delta\text{-K}_{0.33}\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ は、複数存在する二酸化マンガンの多形の一つであり、層間にカリウムイオンや構造水を含む特徴があります。本研究では、水蒸気雰囲気下の示差熱-熱重量分析 (Thermo plus EVO2 TG-DTA8122/HUM-1, リガク)、熱量測定、昇温下の粉末 X 線回折によって、層状二酸化マンガンの含水層間構造について、加熱冷却時の質量変化、熱量変化、構造変化を評価し、室温での相対湿度が 60–80% 程度の条件において、層間構造水量が $n = 0.5$ 程度で層状構造を堅持したまま可逆的に出入りする挙動 (インターカレーション反応) が起こることを実証しました。すなわち、層間の構造水は、120-150 °C 程度において、次の反応



により層間を離れて水蒸気へと変態します。この脱水反応は吸熱反応であるため、 $\delta\text{-K}_{0.33}\text{MnO}_2$ を乾燥状態にしておくだけで蓄熱が可能になります。乾燥脱水状態の層状二酸化マンガン $\delta\text{-K}_{0.33}\text{MnO}_2$ は、室温付近で大気に晒されると、大気中の水分を構造水として再び層間に取り込む反応 $\delta\text{-K}_{0.33}\text{MnO}_2 + 0.5\text{H}_2\text{O}$ (水蒸気) \rightarrow $\delta\text{-K}_{0.33}\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ が生じて、繰り返し発熱を得ることができます。水および酸素を利用した蓄熱材料としては、カイロに用いられる鉄がよく知られています。このような既存の蓄熱材料と層状二酸化マンガンの最大の違いは反応の可逆性です。すなわち、カイロは大きな反応熱を伴う利点をもつものの繰り返し使用することが難しい一方、層状二酸化マンガンは水分子のインターカレーション機構によって、乾燥と吸湿のサイクルを容易に起こせるため、可逆的に繰り返し吸放熱することが可能となります。

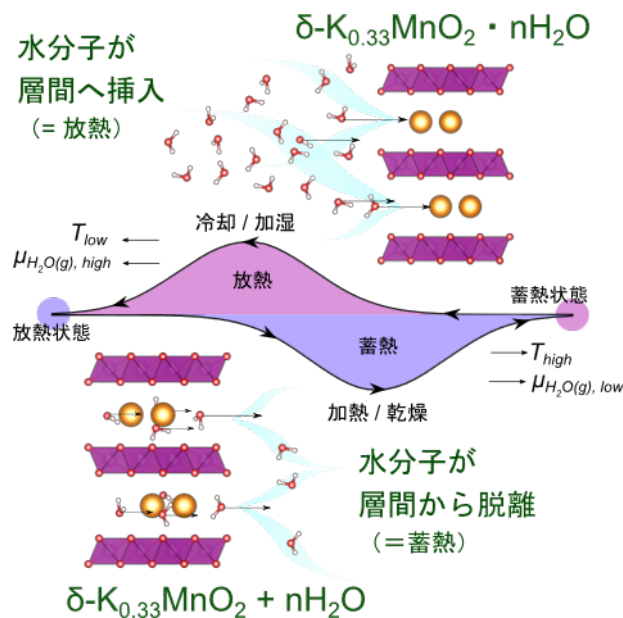


図 層状二酸化マンガン $\delta\text{-K}_{0.33}\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の水インターカレーション反応

2. 低温チャージが可能

200 °Cを下回る低級廃熱は、工場廃熱の半分以上を占めると言われています。しかし、低級廃熱を高効率に貯蔵する手段がほとんどないことから、現状このような低級廃熱はあまり有効利用されていません。層状二酸化マンガンの蓄熱(脱水:チャージ)は、120-150 °C程度で可能であることから、集光されていない太陽熱のような低級の熱の回収に適しています。低級廃熱の回収を可逆的かつ極めて容易に実現する層状二酸化マンガンは、低級廃熱の有効利用を推進する可能性があります。

3. 水分子の気化熱を利用した大きな蓄熱と高い蓄熱保持力

本質的に蓄熱技術とは、高いエネルギー状態にある高温相を、実際にそれを利用

したい低温度域まで凍結してもってくる技術であると言い換えることができます。たとえば、水の高温度状態である水蒸気を室温まで凍結してその状態を維持することができれば、熱を利用したい段階で一気に液化させることにより大きなエネルギーとして外部に取り出すことができます。これが蓄熱した物質の発熱という現象であり、これを利用したのが相変化型蓄熱材料^{※5}です。

相変化型蓄熱材料では、蓄熱された高エントロピー^{※6}状態の保持・維持が必要となります。従来は、液体状態から固体状態に相変化する際に発生する熱を利用する機会が多く、例えば純金属の融解時には、融解エントロピー変化 $\Delta S \sim R$ （気体定数、 $8.3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ）が生じることから、液体金属は $\Delta H \sim RT_m$ （ ΔH はエンタルピー変化、 T_m は融点）の蓄熱をしていることとなります。しかし、融点以下で高エントロピー状態の過冷却液体状態を保持することは、一般に容易ではありません。したがって、液体の代わりに固体の中でも非平衡相を凍結して利用する技術などが報告されています。しかし、液体-固体あるいは固体-固体間のエントロピー変化は小さく、より大きな蓄熱エネルギーを得るには大きなエントロピー変化を利用する必要があります。

一方で、水のインターカレーションのような脱水と吸水を利用する蓄熱では、乾燥脱水状態を保持するだけで蓄熱状態の長期間保持が可能です。このように蓄熱状態の長期保存という実用的観点からも、水のインターカレーション機構を利用した蓄熱は有望です。より本質的な利点として、層状二酸化マンガンのインターカレーション機構は高い蓄熱エネルギー密度を実現する上でも非常に有効ということがあげられます。実際に、層状二酸化マンガんに水がインターカレーションする際には、水分子 1 モルあたり $\Delta S \sim 146 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 程度の大きいエントロピー変化が生じることが判明しました。これは、上記の純金属の融解エントロピー変化よりも遥かに大きい値となります。このことが、層状二酸化マンガンの高いエネルギー密度に寄与します。興味深いことに、このエントロピー変化量は、水が昇華（気化）する際の、すなわち氷から水蒸気に変態する際のエントロピー変化量（ $145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ）とよく一致します。この観点からは、層状二酸化マンガンは $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 付近の温度域であっても、水分子をあたかも氷のような状態で層間に閉じ込める能力があると言えます。また、1 モルの MnO_2 あたりに 0.5 モルの水分子を閉じ込めるという密度の高さも魅力であり、このことが高い体積蓄熱エネルギー密度を生み出します。熱量測定と水蒸気雰囲気下における熱重量分析の結果、蓄熱エネルギー密度は層状二酸化マンガン（ $\delta\text{-K}_{0.33}\text{MnO}_2\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ） 1 m^3 あたり 1007 MJ であることが分かりました。これは市販のニッケル水素電池（ $500\text{-}2000 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$ ）に匹敵する体積エネルギー密度です。

4. 高い利用率、高い可逆性、速い反応速度、高い耐環境性

既存型の化学吸着・反応型では、潮解性を有する塩などが用いられるため、反応が固体表面近傍に限定された結果、実際のエネルギーは期待される理論値ほど高くないことが課題です。一方、酸化物への水のインターカレーション機構では、潮解性

の懸念が無く、水分子が固体内部まで高速に侵入・浸透することから、固体内部からも発熱が生じます。その結果、固体内部までフルに活用した効果的な蓄熱が可能となります。

インターカレーションを利用した層状二酸化マンガンの吸放熱は、従来の化学吸着・反応型よりも優れた可逆性を発揮します。インターカレーション機構では、層状構造を保ったまま粒子内部まで水分子が素早く浸透します。これは、水吸収により大きな構造変化が生じる既存型の化学吸着・反応型蓄熱材料^{*7}(例： $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)とは対照的です。

既存型の化学吸着・反応型蓄熱材料では、この構造変化によって生じる歪や、反応速度の遅さに起因して生じる表面相が、反応の可逆性を著しく低下させることが課題でした。今回発見されたインターカレーション機構は、層状構造の層間への水分子の出入りという極めて単純な反応によって吸放熱できるため、優れた繰り返し特性が実現されます。

また、潮解性の無機塩が主である化学吸着・反応型蓄熱材料に対し、酸化物である層状二酸化マンガンは、酸化耐性や耐水性が高いことから、様々な使用環境への応用に期待がもてます。

○意義・課題・展望

本研究では層状二酸化マンガンにおいて水のインターカレーション機構という新たな反応機構を発見し、この物質が優れた蓄熱材料となることを示しました。この機構を用いると、極めて小さい構造変化で多数の水分子を素早く吸放出できるため、吸放熱の可逆性が高まるだけでなく、反応速度やエネルギー密度の観点からも利点が大きくなります。また、層状二酸化マンガンは酸化耐性や耐水性が高いため、幅広い用途への応用が期待できます。

今後は、水のインターカレーション機構を用いた蓄熱システムのプロトタイプ作製と並行して、同蓄熱機構をもつ物質群のさらなる探索が重要になります。今回、水のインターカレーションという新たな蓄熱機構が、層状二酸化マンガンのように一般的な物質で発見されたことは注目に値します。物質の候補群が拡大し、さらに高性能・低コストな水インターカレーション型蓄熱材料が見つければ、費用対効果の高まりによって蓄熱材料の社会実装が加速することが期待できます。

○発表論文

雑誌名：Nature Communications

英文タイトル：Excellently balanced water-intercalation-type heat-storage oxide

全著者：Takuya Hatakeyama, Norihiko L. Okamoto, Satoshi Otake, Hiroaki Sato,

Hongyi Li, Tetsu Ichitsubo

DOI: 10.1038/s41467-022-28988-0

○専門用語解説

※1 インターカレーション機構、インターカレーション反応

層状構造などの結晶がその結晶構造を保ったまま、イオンや分子を結晶構造中の空隙に収容する可逆的な化学反応。

※2 多形

同一の化学組成で存在する異なる結晶構造の相。例えば、 MnO_2 には α (ホランダイト相)、 β (パイロサイト相)、 \mathbf{R} (ラムズデライト相)、 γ (インターグロウス相)、 δ (バーナサイト相)、 λ (欠陥スピネル相)などが存在する。

※3 蓄熱エネルギー密度

単位体積あるいは単位重量あたりの蓄熱材料に貯蔵可能な熱量。

※4 潮解性

物質が大気中の水分を取り込み自発的に水溶液になる性質。

※5 相変化型蓄熱材料

固体-固体間の同素変態や、液体-固体間の変態(融解と凝固)の潜熱を利用した蓄熱材料。

※6 エントロピー

原子配置の無秩序さや運動の乱雑さに対応する熱力学量。

※7 化学吸着・反応型蓄熱材料

酸素、水蒸気、水素、塩素、二酸化炭素などの気体を吸収することによって発熱を起こし、気体分子の吸収によって物質の結晶構造が大きく変化する蓄熱材料。

○助成

本研究は東北大学材料科学国際共同大学院プログラムと、次世代研究者挑戦的研究プログラム(JPMJSP2114)の支援を受けて実施されました。また、本研究は、科学技術振興機構(JST)の先端的低炭素化技術研究開発プログラム(ALCA-SPRING、助成番号:JPMJAL1301)から支援を受けているマグネシウム二次電池用正極材料研究成果から派生した研究となります。

本件に関するお問い合わせ先

◆研究内容に関して

東北大学金属材料研究所
構造制御機能材料学研究部門
教授 市坪 哲

TEL:022-215-2547

E-mail:tichi@imr.tohoku.ac.jp

◆報道に関して

東北大学金属材料研究所 情報企画室広報班

TEL:022-215-2144 FAX:022-215-2482

E-mail:press.imr@grp.tohoku.ac.jp

リガク・ホールディングス株式会社

経営企画室 広報宣伝課

TEL:042-545-8190

E-mail:prad@rigaku.co.jp