

2015年2月12日
新日本電工株式会社

二酸化バナジウム系蓄熱材料の量産技術を開発

新日本電工株式会社は、二酸化バナジウム系蓄熱材料をキログラム～トン規模で製造できる新しい合成技術を開発しました。

二酸化バナジウム系蓄熱材料は、二酸化バナジウム VO_2 の結晶相変化に伴う熱の出入りを利用した蓄熱材料であり、タングステン等の置換元素によって $60\text{-}70^\circ\text{C}$ 付近からマイナス $50\text{-}60^\circ\text{C}$ 付近まで蓄熱温度を調整できるのが特徴です。これまではその合成プロセスが複雑であったために実験室レベルの作製に限られていましたが、今回トン規模の製造にも容易にスケールアップできる新しい合成法を開発しました。開発した新合成法では、二酸化バナジウムを任意に元素置換できるので、目的の蓄熱温度に設定した材料を作製できます。

新日本電工株式会社では、キログラム単位のサンプル提供体制を整えて、各種用途に応じて実用試験ができるように二酸化バナジウム系蓄熱材料を供給していきます。また、二酸化バナジウムは、蓄熱材料以外にもその相転移を利用したサーモクロミック材、スイッチング（電気回路の ON/OFF）素子、アクチュエータ（駆動素子）等の用途もあり、これらの原料としても供給できます。



<本件に関する問い合わせ先>

新日本電工株式会社 技術部 担当：見持 TEL:03-6860-6809

【参考・用語解説】

二酸化バナジウム系蓄熱材料

二酸化バナジウム VO_2 が $60\text{-}70^\circ\text{C}$ 付近で起こす結晶構造の変化（結晶相変化）に伴って生じる熱（潜熱）の出入りを利用した潜熱蓄熱材料である。例えば、水の場合には 0°C で水⇄氷に相変化する。氷が解けて完全に水になるまではその温度は 0°C で一定に保たれる。同様に、二酸化バナジウムでも相変化が完了するまでは $60\text{-}70^\circ\text{C}$ 付近で一定に保たれる。二酸化バナジウムの場合には、例えば、バナジウムをタングステンで一部置換すると ($\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$) その相変化温度を下げることもできる、すなわち蓄熱温度（一定に保持できる温度）を下げることもできる（下記表参照）。

二酸化バナジウム系蓄熱材料の特長をまとめると、①相変化が固体-固体なので取り扱いが容易（例えば、水-氷の固体-液体相変化では液体が漏れないように容器が必要）、②蓄熱温度を目的に合わせて任意に設定できる、③体積当たりの蓄熱量が比較的大きい、ということになる。

材 料		蓄熱量 (転移熱量) J/cm^3	蓄熱温度 (転移温度) $^\circ\text{C}$
二酸化バナジウム系 蓄熱材料	VO_2	234	64
	$\text{V}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$	217	39
	$\text{V}_{0.977}\text{W}_{0.023}\text{O}_2$	152	4
氷(水)	H_2O	335	0

二酸化バナジウムの従来合成法

実験室で合成する方法として、例えば、五酸化バナジウム V_2O_5 を 700°C 48 時間加熱・水素還元して V_2O_3 とし、 V_2O_3 と V_2O_5 を混合し、石英ガラス管に真空封入して更に 1000°C 48 時間加熱する方法がある（特開 2010-163510）。尚、タングステンで置換する場合には酸化タングステン WO_3 を V_2O_3 と V_2O_5 を混合物に加える。

この合成方法では、熱処理工程が 2 回あるとともに石英ガラス管封入もしないといけないので、工程が複雑になりスケールアップも難しい。

二酸化バナジウムの新合成法

水素を使わずに五酸化バナジウム V_2O_5 を還元する方法であり、1 回の熱処理でしかも短

時間で直接二酸化バナジウム VO_2 に還元する方法である。タングステンで置換する場合には、酸化タングステン WO_3 を五酸化バナジウム V_2O_5 に混合しておく。現在のところ数キログラムの製造実績であるが、原理的にはトン規模の製造も可能である。

サーモクロミック材

温度変化により色や光透過率等の光学特性が変わる材料。二酸化バナジウム VO_2 は、温度変化によって透過率や反射率等の光学的特性が可逆的に変化するサーモクロミック現象を示す材料として知られている。二酸化バナジウムは、相転移（相変化）温度以下では、可視光線、赤外線ともに透過するが、相転移温度を超えると可視光線のみを透過して、赤外線を遮断するという特性を発現する。例えば、住宅およびビル等の建物、ならびに車両などの移動体に使用される窓ガラスの表面に「サーモクロミック材」を形成した場合、夏にはガラス表面で太陽光を反射させて熱を遮断し、冬にはガラスを介して太陽光を透過させて熱を吸収させるなど、省エネ性と快適性とを両立させることが可能になる。

スイッチング（電気回路の ON/OFF）素子

二酸化バナジウム VO_2 は、相転移温度で絶縁相 \leftrightarrow 金属相の変化も起きる。この性質を利用して電気回路の ON/OFF 制御を行わせる集積デバイスが提案されている。

アクチュエータ（駆動素子）

入力されたエネルギーを物理的な運動へと変換する駆動素子。二酸化バナジウムには、相転移温度を境に電気・光学特性や結晶構造が変化するが、それに伴い体積も変化する。この体積変化を利用したアクチュエータが提案されている（Nano Lett., 12 (12), (2012)p 6302–6308）。

二酸化バナジウム系蓄熱材料

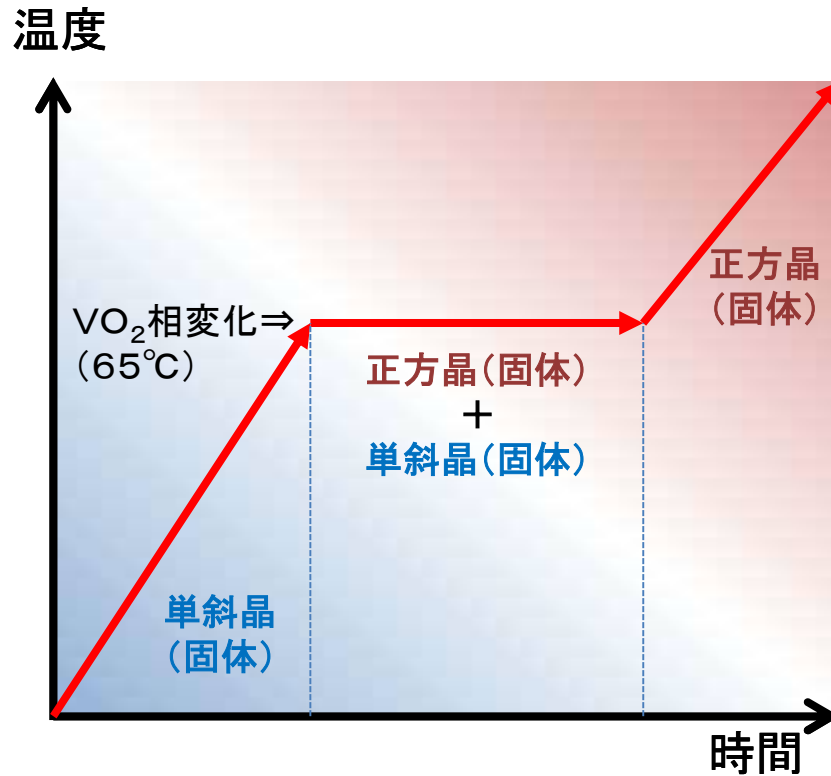
二酸化バナジウムVO₂系蓄熱材料*をキログラム～トン規模で製造できる新しい合成技術を開発しました(特許出願中)。



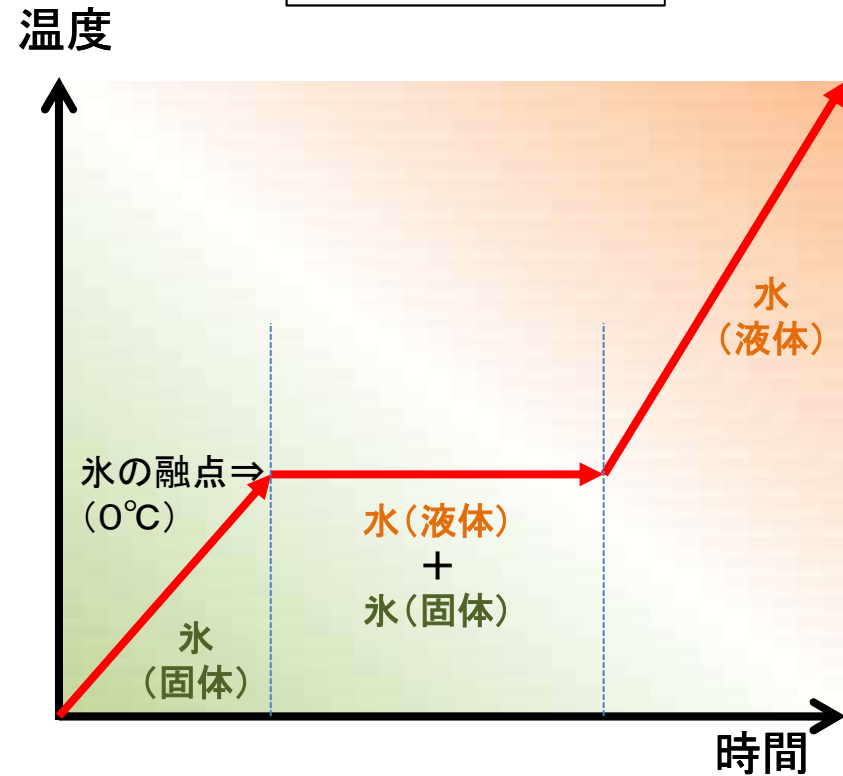
*二酸化バナジウム系蓄熱材料は、VO₂結晶の相変化に伴う熱の出入りを利用した潜熱蓄熱材料です。

潜熱蓄熱材料とは

二酸化バナジウムVO₂系蓄熱材料



氷(水)蓄熱材料



完全に相変化するまでは一定温度を保ちます。
氷(水)は0°Cでしか一定温度を保つことはできませんが、
二酸化バナジウム系蓄熱材料は0°C以上でも一定温度を保つことができます。

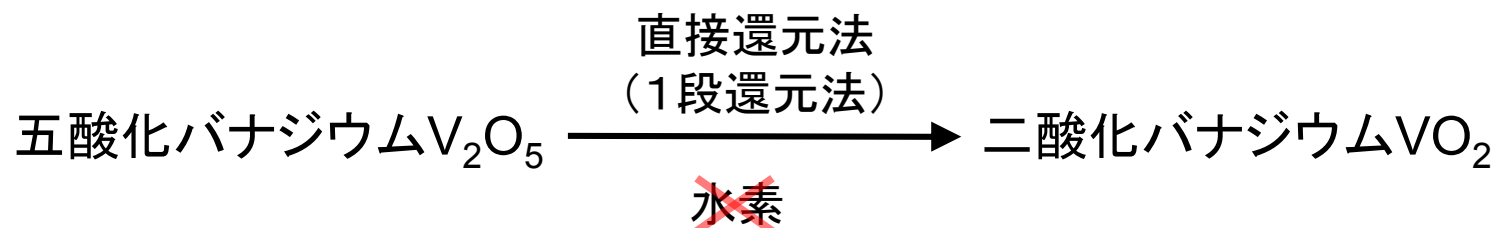
二酸化バナジウム系蓄熱材料の特長

- ① 相変化が固体-固体なので取り扱いが容易
(例えば、水-氷の固体-液体相変化では液体が漏れないように容器が必要)
- ② 蓄熱温度を目的に合わせて任意に設定できる
(元素置換で65°C付近からマイナス60°C付近まで蓄熱温度を調整できる)
- ③ 体積当たりの蓄熱量が比較的大きい

材 料		蓄熱量 (転移熱量) J/cm ³	蓄熱温度 (転移温度) °C
二酸化バナジウム系蓄熱材料*	VO ₂	234	64
	V _{0.99} W _{0.01} O ₂	217	39
	V _{0.977} W _{0.023} O ₂	152	4.1
氷(水)	H ₂ O	335	0

* 新合成法で作製した二酸化バナジウム系蓄熱材料の蓄熱量・蓄熱温度

二酸化バナジウムの新合成法



- ◆ 現在数キログラムの製造実績であるが、原理的にはトン規模の製造も可能である
- ◆ 任意に元素置換可能で、目的の蓄熱温度に設定した材料を作製できる

二酸化バナジウムの従来合成法 (特開2010-163510)

1 段目 反応 (700°C、48時間)

五酸化バナジウム V_2O_5 の水素還元による三酸化バナジウム V_2O_3 中間体の合成

2 段目 反応 (1,000°C、48時間、石英ガラス管に真空封入)

$V_2O_3 + V_2O_5 \rightleftharpoons$ 二酸化バナジウム VO_2