

空気中の水分子を吸収・放出して繰返し蓄熱可能な層状二酸化マンガンのX線回折測定

—低温廃熱を回収・再利用できる蓄熱材料の発見—

岡本 範彦*, 畠山 拓也**, 李 弘毅*, 市坪 哲*

我々の研究グループは、層状構造を有する二酸化マンガンの(birnessite, δ - MnO_2)が、大気中の水分子を層間に挿入・脱離するインターカレーション機構によって放熱・吸熱し、低蓄熱温度、高蓄熱エネルギー密度、高レート特性、高サイクル特性など蓄熱材料に求められる諸特性をバランス良く兼備することを発見した。本稿では、この層状二酸化マンガンの高温安定性および水分子の脱離挿入に伴う結晶構造変化をX線回折測定により解析し、その優れた蓄熱特性を熱重量・示差走査熱量測定により評価した例を紹介する。

1. はじめに

余剰熱エネルギーを蓄え、必要に応じてその熱エネルギーを放出することが可能な蓄熱材料には、顕熱型、相変化型、化学反応型や化学吸着型などの種類がある^{(1)–(6)}。身近な例で言えば、鉄の酸化反応によって発熱する懐炉(カイロ)は化学反応型の蓄熱材料の一つである。高温で酸化鉄を還元させた後、大気に触れないように密封しておき(蓄熱状態)、オン・デマンドで開封し大気中の酸素・水分と反応させて発熱させる(放熱状態)ことができる。しかし、この化学反応型や、水和反応を利用する化学吸着型は、蓄熱エネルギー密度は高いものの、蓄熱(チャージ)温度が高すぎる点や、潮解性や大きな体積歪の発生などの原因によりサイクル性・可逆性が乏しい点が課題である^{(2), (7)–(12)}。また、顕熱型や潜熱を利用する相変化型は、吸放熱の可逆性には優れるものの、蓄熱エネルギー密度が低い点や蓄熱した状態を維持しにくい点が課題である^{(3), (5)}。そこで、蓄熱材料に求められる全ての特性(低蓄熱温度、高蓄熱エネルギー密度、高レート特性、高サイクル特性、環境親和性など)を兼備する新しい蓄熱機構の材料が望まれている。我々の研究グループは、結晶構造が異なる種々の二酸化マンガンの(MnO_2)多形の相安定性に関する研究において⁽¹³⁾、図1(a)に示すような層状構造を有する二酸化マンガンの(birnessite, δ - MnO_2)が上記諸特性を有す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た⁽¹⁴⁾。また、層状二酸化マンガンの放熱・吸熱反応は、大気中の水分子が MnO_6 層

間に挿入・脱離するインターカレーション機構によって生じることを明らかにした(図1(b))⁽¹⁴⁾。

本テクニカルノートでは、層状二酸化マンガンの高温安定性および水分子の脱離挿入に伴う結晶構造変化をX線回折測定により解析し、熱重量・示差走査熱量測定により蓄熱特性を評価した筆者らの最近の実例を紹介する。

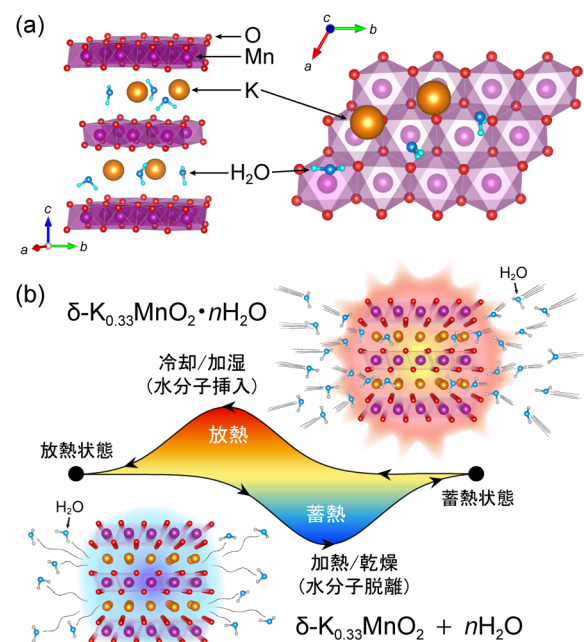


図1. (a)層状二酸化マンガンの δ - $\text{K}_{0.33}\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造。(b)水分子インターカレーション機構による蓄熱・放熱反応の模式図。

*東北大学金属材料研究所

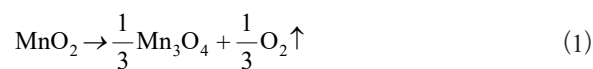
**東北大学大学院工学研究科

2. 層状二酸化マンガンの高温安定性

層状二酸化マンガン (δ - MnO_2) は、過マンガン酸カリウム KMnO_4 を大気中 700°C で熱分解することにより得た^{(14)–(16)}。誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光法により、化学組成は $\text{K}_{0.33}\text{MnO}_2$ (水分子を除く) であり、熱分解法で得られた層状二酸化マンガンはカリウムを含むことを確認した⁽¹⁴⁾。

層状二酸化マンガンの高温安定性を調べることを目的として、大気雰囲気下で室温から 650°C まで高温その場 X 線回折測定を SmartLab および多目的試料高温装置 (Rigaku) を用いて行った⁽¹³⁾。X 線源として $\text{Mo K}\alpha$ 線を使用し、 $4\text{--}34^\circ$ の 2θ 範囲をスキャン速度 $1^\circ/\text{min}$ の連続モードで計測した。 $5^\circ/\text{min}$ の速度で昇温し各測定温度で等温保持しながら回折測定を行った。図 2(a) に示すように、層状二酸化マンガン由来の回折ピーク ($\sim 5.5^\circ$, $\sim 11.5^\circ$ 等) は 150°C 以上に昇温すると高角側にシフトした。これは、昇温に伴い基本構造を維持しつつも格子定数が減少することを表しており、昇温により結晶水が脱離することを示唆する。さらに 500°C 以上に昇温すると Mn_3O_4 に起因する回折ピーク ($\sim 8^\circ$, $\sim 13^\circ$ 等) が現れ、その回折強度は温度の上昇とともに増大する。つまり、高温下では層状二酸化マンガンは

以下の反応式、



のように還元分解していると考えられる。その後、室温付近 (50°C) に冷却しても構造は元に戻らず、層状二酸化マンガン由来の回折ピークが消失し、 Mn_3O_4 に起因する回折ピークが顕著になったことから、冷却中に還元分解が進行したと考えられる。

示差走査熱量測定 (DSC) によっても層状二酸化マンガンの高温安定性を調べた⁽¹³⁾。熱流束型 DSC 装置を用いて、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、アルゴンガス雰囲気下で測定した結果を図 2(b) に示す。 160°C 付近をピークとする大きな吸熱反応が見られる。このような大きな吸熱反応は他の MnO_2 多形 (α , β , γ , λ 型) には見られず⁽¹³⁾、多量の結晶水を内含する δ -(K) MnO_2 に特異的に観察される⁽¹³⁾ ことから、これは結晶水の脱離に起因する吸熱反応であると推測できる。また、 400°C 付近で比較的不明瞭な吸熱反応が見られるが、これは図 2(a) の高温 X 線回折測定で見られた Mn_3O_4 への還元分解反応に対応している。還元分解の開始温度 ($\sim 400^\circ\text{C}$) が、高温 X 線回折測定 ($\sim 500^\circ\text{C}$) よりも低い理由として、DSC 測定における酸素分圧が低いことが挙げられる。

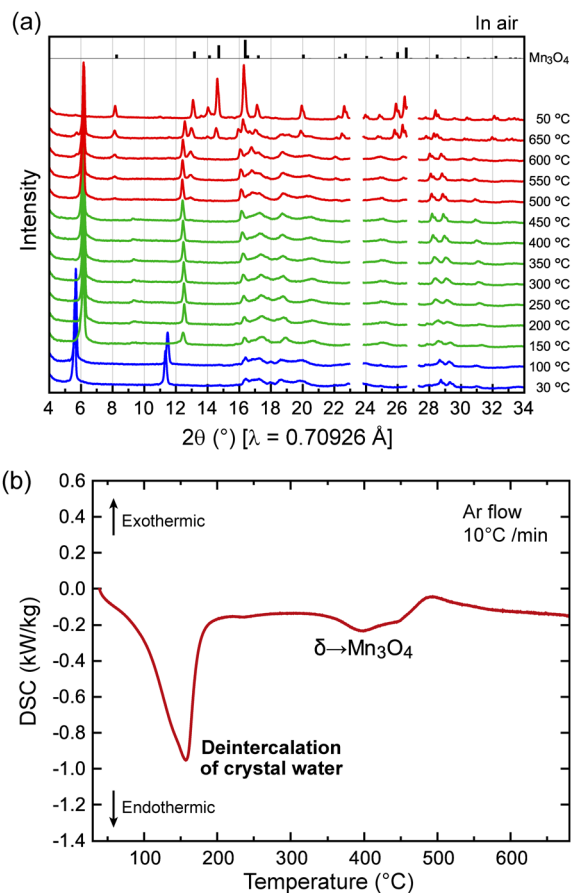


図 2. 層状二酸化マンガンの (a) 大気雰囲気下における高温 XRD 回折プロファイルと (b) アルゴンガス流中における DSC 曲線。

3. 層状二酸化マンガンの湿潤・乾燥雰囲気下での高温 X 線回折測定

還元分解温度以下での昇降温に伴う構造変化を調べるため、湿潤 (大気) 雰囲気下および乾燥雰囲気下で高温その場 X 線回折測定を行った⁽¹⁴⁾。

まず、相対湿度 60% (24°C , 水蒸気分圧 18 hPa) の大気中で昇降温サイクル X 線回折測定を行った。図 3(a) に回折強度カラーマップを示す。層状二酸化マンガンの 002 および 004 反射の回折角が昇温とともに徐々に増加し、 140°C 付近で不連続的に増加している。降温時には 160°C 付近で不連続的に回折角が減少し、それ以下の温度でさらに減少している。一方で 16.5° 付近の 100 反射の回折角は昇降温に関わらず不変である。00/ 系統反射および 100 反射の回折角から算出した c 軸格子定数 (MnO_6 層間距離の 2 倍) および a 軸格子定数の温度依存性をそれぞれ図 3(b) および図 3(c) に示す。 c 軸格子定数のみ大きく変化しており、 MnO_6 層構造が維持されたまま層間距離のみ変化していることがわかる。 $120\text{--}140^\circ\text{C}$ の温度範囲で、00/ 系統反射のピークが分裂しており、結晶水を含む水和相と結晶水を含まない脱水相が共存することがうかがえる。 160°C 以上になると脱水相単相に変化している。図 3(d) は、分裂した 00/ 系統反射ピークの強度から求めた水和相の相分率の温度依存性を示す。興味深いのは、相分率に依存して c 軸格子定数が変化していることである。完

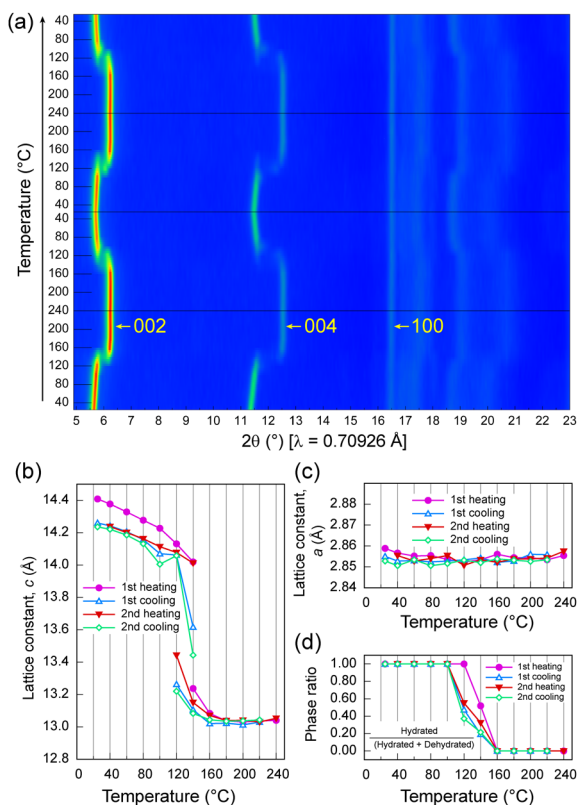


図3. 湿潤大気中(相対湿度60%, 25°C)での高温その場X線回折測定で得られた(a)回折強度カラーマップ, (b)c軸格子定数, (c)a軸格子定数および(d)水和相の相分率の温度依存性.

全に脱水した状態のc軸格子定数は約13.0 Åであるが、2サイクル目昇温時の120°Cでは相分率40%程度の脱水相のc軸格子定数は13.4 Åであり大きく膨張している。逆に、水和相のc軸格子定数は14.0–14.4 Åであるが、2サイクル目降温時の140°Cでは相分率20%の水和相のc軸格子定数は13.4 Åであり極度に収縮している。これは、結晶粒内で結晶水が不均一に存在し、層間距離の異なる水和相と脱水相が層状構造を保ちつつ整合していることを表しており、整合歪効果として現れていると考えられる。

一方で、図4に示すように、乾燥窒素中では1サイクル目昇温時の脱水反応に伴ってc軸格子定数が減少した後は、昇降温を繰り返してもa軸およびc軸格子定数は実質的に変化しない。しかし、昇降温を2サイクル繰り返した後に相対湿度80% (24°C, 水蒸気分圧24 hPa)の大気に晒すと、数分で層間距離がほぼ元の値に戻った。このことも、昇降温に伴う層間距離の変化は、水分子の脱離・挿入に起因することを表している。

4. 水蒸気雰囲気(湿度制御)下での熱重量・示差熱同時測定による水分子の脱離挿入挙動解析

層状二酸化マンガンの水分子の脱離挿入挙動のレート特性およびサイクル特性を調べるために、熱重量・示差熱測定を行った⁽¹⁴⁾。測定には Thermo plus EVO2

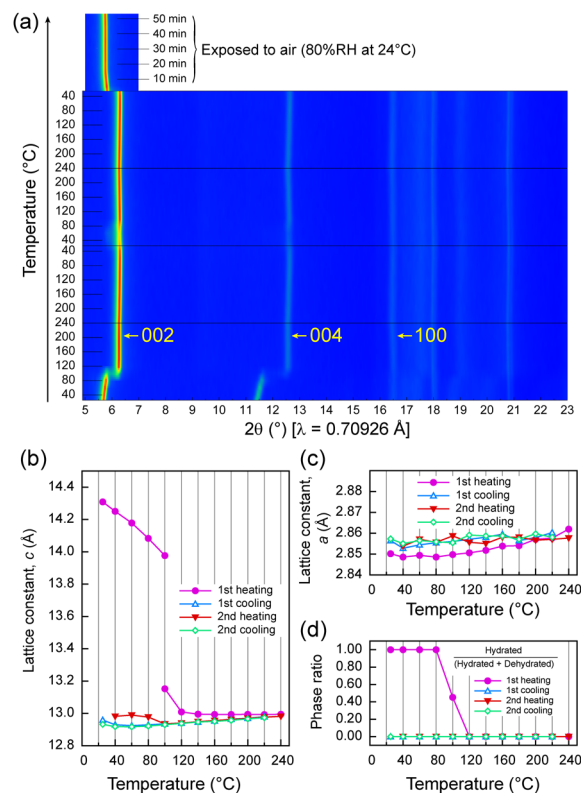


図4. 乾燥窒素中での高温その場X線回折測定で得られた(a)回折強度カラーマップ, (b)c軸格子定数, (c)a軸格子定数および(d)水和相の相分率の温度依存性.

TG-DTA8122/HUM-1 (Rigaku) を用い、相対湿度70% (25°C)に制御した湿潤窒素ガス雰囲気中で、昇温速度を10, 20, 40, 60, 80, 100°C/minと変えて6サイクル試験を行い(図5(a)),その後続けて昇温速度20°C/minで10サイクル試験を行った(図5(b)). 全16サイクルにおいて降温速度は5°C/minに固定した。

昇温時は重量減少に伴って吸熱し、降温時には重量増加に伴い発熱しており、図2(b)で見られた160°C近辺での吸熱反応は、水分子の脱離に伴うものであることが改めて示された。1サイクル目の昇温時に重量は約13%減少しているが、降温させても重量は完全には回復せず、2サイクル目以降の昇温に伴う重量減少率は約8%であった。260°Cにおいて結晶水がすべて放出されて $K_{0.33}MnO_2$ となっていると仮定すると、合成まま材に含まれる水分子量は組成式 $K_{0.33}MnO_2$ あたり0.83 mol ($K_{0.33}MnO_2 \cdot 0.83H_2O$)であり、2サイクル目以降の水和状態では0.5 mol ($K_{0.33}MnO_2 \cdot 0.5H_2O$)であると見積もられた。100°C/minの高速で昇温させても190–200°C程度で脱水が完了しており、10°C/minで昇温させた場合の脱水完了温度160–170°Cより僅かに高いだけである。実質2分以内に脱水は完了しており、物質内での水分子拡散が非常に速いことを如実に示している。図5(b)に示すように、7サイクル目から16サイクル目まで重量変化および示差熱量変化はほぼ同じ軌跡を辿っており、サイクル特性も極めて良いことが

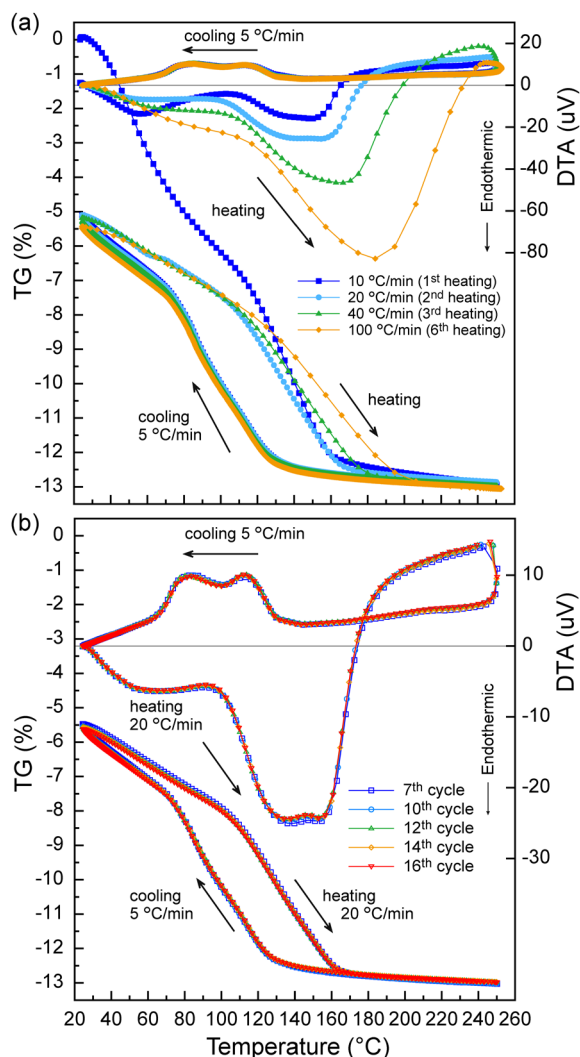


図5. 相対湿度70% (25°C) に制御した湿潤窒素ガス雰囲気下の熱重量・示差熱同時測定による (a) レート特性評価 (1-6 サイクル), (b) サイクル特性評価 (7-16 サイクル)。

示された。

5. 示差走査熱量測定による蓄熱エネルギー密度評価

水分子の脱離に伴う吸熱量ひいては蓄熱エネルギー密度を見積もるため、熱流束型示差走査熱量計 (DSC) を用いて、アルゴンガス流中、昇温速度 5°C/min で DSC 測定を行った⁽¹⁴⁾。合成まま材を昇温させると 40–80°C 付近に肩形状を有する大きな吸熱ピークが見られた (図6中, ■)。しかし、大気暴露しないまま再度アルゴンガス流中で2サイクル目の昇温を行うと、吸熱ピークは全く見られなかった (□)。その後、室温で30分間大気暴露した後にアルゴンガス流中で昇温すると再度吸熱ピークが現れたが、1サイクル目で見られたような 40–80°C 付近の肩部はない (●)。DSC 曲線の差分面積 (網掛け部) から求めた合成まま材の初回吸熱量は 373 kJ/kg であった。一方、大気暴露後の吸熱量は 266 kJ/kg であり、初回に比べて減少している。これは、合成時に含まれていた余剰の結晶水が、初

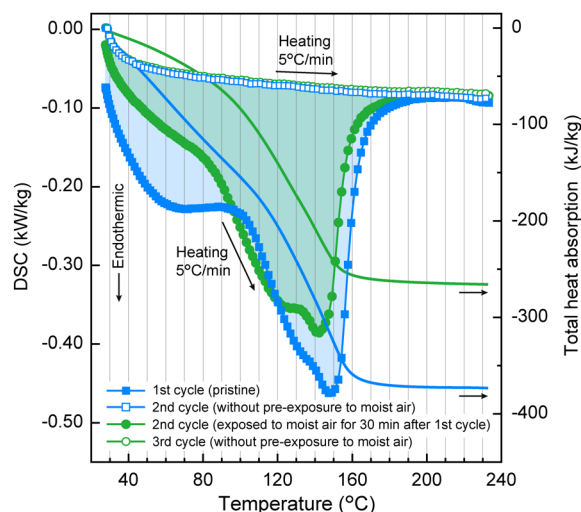


図6. 層状二酸化マンガンの DSC 曲線と累積吸熱量の温度依存性。

回昇温時に不可逆的に放出され、40–80°C 付近の肩部として余剰の吸熱量として現れたものと考えられる。図3 (b) に示すように、昇降温させても c 軸格子定数が初期値 (14.4 Å) に戻らないのは、結晶水の一部 ($0.83 - 0.5 = 0.33$ mol) が不可逆的に放出されたことに起因すると考えられる。

第3章で求めた格子定数を用いると、初期状態の δ - $\text{K}_{0.33}\text{MnO}_2 \cdot 0.83\text{H}_2\text{O}$ および可逆性水分子のみ含む2サイクル目以降の δ - $\text{K}_{0.33}\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ の質量密度はそれぞれ 3740 および 3588 kg/m³ と見積もられた。さらに、最大 (初回) 蓄熱エネルギー密度は 1395 MJ/m³、可逆的な蓄熱エネルギー密度 (2サイクル目以降) は 1007 MJ/m³ と見積もられた。これは市販のニッケル水素電池 (500–2000 MJ/m³)⁽¹⁷⁾ に匹敵する体積エネルギー密度である。

6. おわりに

本稿では、層状二酸化マンガンの水脱離挿入に伴う結晶構造変化を X 線回折測定により解析し、熱重量分析を行った結果を紹介した。低級廃熱程度にあたる 120–160°C という低温度⁽¹⁸⁾ で蓄熱でき、脱水乾燥して密閉するだけで蓄熱状態を長期間保存することが可能である。さらに、室温で空気中の水分 (湿気) を自然に吸収させることで放熱できるため、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械暖気、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る。

謝 辞

熱重量分析を行っていただいた大竹智士氏、佐藤博明氏 (株式会社リガク) に感謝する。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である。

参考文献

- (1) K. E. N'Tsoukpoe, H. U. Rammelberg, A. F. Lele, K. Korhammer, B. A. Watts, T. Schmidt and W. K. L. Ruck: *Appl. Therm. Eng.*, **75** (2015), 513–531.
- (2) E. Mastronardo, L. Bonaccorsi, Y. Kato, E. Piteropoulos, M. Lanza and C. Milone: *Appl. Therm. Eng.*, **120** (2017), 626–634.
- (3) J. Paris, M. Falardeau and C. Villeneuve: *Energy Sour.*, **15** (1993), 85–93.
- (4) H. Zondag, B. Kikkert, S. Smeding, R. de Boer and M. Bakker: *Appl. Energy*, **109** (2013), 360–365.
- (5) H. Tokoro, M. Yoshikiyo, K. Imoto, A. Namai, T. Nasu, K. Nakagawa, N. Ozaki, F. Hakoe, K. Tanaka, K. Chiba, R. Makiura, K. Prassides and S. Ohkoshi: *Nat. Commun.*, **6** (2015), 7037.
- (6) P. Pardo, A. Deydier, Z. Anxionnaz-Minvielle, S. Rougé, M. Cabassud and P. Cognet: *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **32** (2014), 591–610.
- (7) Y. Kato, N. Yamashita, K. Kobayashi and Y. Yoshizawa: *Appl. Therm. Eng.*, **16** (1996), 853–862.
- (8) Y. Kato, R. Takahashi, T. Sekiguchi and J. Ryu: *International Journal of Refrigeration-Revue Internationale Du Froid*, **32** (2009), 661–666.
- (9) V. M. van Essen, H. A. Zondag, J. Cot. Gores, L. P. J. Bleijendaal, M. Bakker, R. Schuitema, W. G. J. van Helden, Z. He and C. C. M. Rindt: *J. Solar Energy Eng.-Trans. ASME*, **131** (2009), 041014.
- (10) M. Steiger, K. Linnow, H. Juling, G. Gülker, A. El Jarad, S. Brüggerhoff and D. Kirchner: *Cryst. Growth Des.*, **8** (2008), 336–343.
- (11) K. G. Sakellariou, G. Karagiannakis, Y. A. Criado and A. G. Konstandopoulos: *Solar Energy*, **122** (2015), 215–230.
- (12) K. Korhammer, M.-M. Druske, A. Fopah-Lele, H. U. Rammelberg, N. Wegscheider, O. Opel, T. Osterland and W. Ruck: *Appl. Energy*, **162** (2016), 1462–1472.
- (13) T. Hatakeyama, N. L. Okamoto and T. Ichitsubo: *J. Solid State Chem.*, **305** (2022), 122683.
- (14) T. Hatakeyama, N. L. Okamoto, S. Otake, H. Sato, H. Y. Li and T. Ichitsubo: *Nat. Commun.*, **13** (2022), 1452.
- (15) A.-C. Gailliot, V. A. Drits, A. Plançon and B. Lanson: *Chem. Mater.*, **16** (2004), 1890–1905.
- (16) A.-C. Gailliot, D. Flot, V. A. Drits, A. Manceau, M. Burghammer and B. Lanson: *Chem. Mater.*, **15** (2003), 4666–4678.
- (17) W. Chen, Y. Jin, J. Zhao, N. Liu and Y. Cui: *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **115** (2018), 11694–11699.
- (18) H. Jarimi, D. Aydin, Z. Yanan, G. Ozankaya, X. J. Chen and S. Riffat: *Int. J. Low-Carbon Technol.*, **14** (2019), 44–69.