

VO₂ 結晶化ガラス創製のための還元剤添加による析出相制御Control of crystallized phase by addition of reducing agent
for VO₂-crystallized glass-ceramics

°村本 圭, 寺門 信明, 高橋 儀宏, 藤原 巧 (東北大院工)

°K. Muramoto, N. Terakado, Y. Takahashi, and T. Fujiwara (Tohoku Univ.)

E-mail: fujiwara@laser.apph.tohoku.ac.jp

【緒言】熱エネルギーを貯蔵可能な蓄熱材は、エネルギーの効率的な使用にとって有用である。しかしながら、既存の潜熱蓄熱材の多くは固液相転移に基づくことから、液体の溶出や相転移時の体積変化による貯蔵容器へのダメージ、繰り返し性の悪さなどの懸念がある。VO₂ 結晶は Mott 転移に基づく優れた蓄熱特性（大きな潜熱）を示し、固固相転移のため前述の問題を生じない。¹⁾ 我々の研究グループでは、VO₂ 結晶の蓄熱性に生産性・加工性・耐久性を付与した新しい結晶化ガラス型蓄熱材料の開発を目指し、前駆体ガラスの探索を行ってきた。²⁾ 本研究では V₂O₄-B₂O₃ 系におけるガラス化範囲や結晶化挙動の報告をもとに、還元剤の添加による結晶化相の変化について調査したので報告する。

【実験方法】前駆体ガラスの組成は、上記のガラス系に還元剤として炭素や窒化ホウ素を添加した 50V₂O₄-50B₂O₃-(xC or yBN) ($x = 0-40$ mol%, $y = 10, 20$ mol%) とし、アルミナ坩堝を用いた熔融急冷法により合成した。急冷試料の熱物性を熱重量/示差熱分析により、ガラス化の確認と結晶化試料の結晶相の同定は粉末 X 線回折 (XRD) により評価した。

【結果および考察】還元剤の増加に伴いガラス形成能が低下し、BN 添加量 20 mol% では急冷段階で結晶化した。前駆体ガラスを結晶化ピーク温度で 1 時間熱処理した結果、V-O 系酸化物結晶の析出が確認され、 $x=10$ および $y=10$ 以上で結晶相が V₃O₇ から V₄O₉ へ変化した (Fig. 1)。これら酸化物の V⁴⁺ と V⁵⁺ の比率は、V₃O₇ は V⁴⁺/V⁵⁺=1/2 および V₄O₉ は V⁴⁺/V⁵⁺=2/2 であり、これは還元剤による効果であると推察される。また、これら結晶相は Wadsley 相に分類され、V₂O₅ から VO₂ への還元過程で得られる。³⁾ 以上より、さらなる還元により蓄熱性 VO₂ が析出すると期待される。

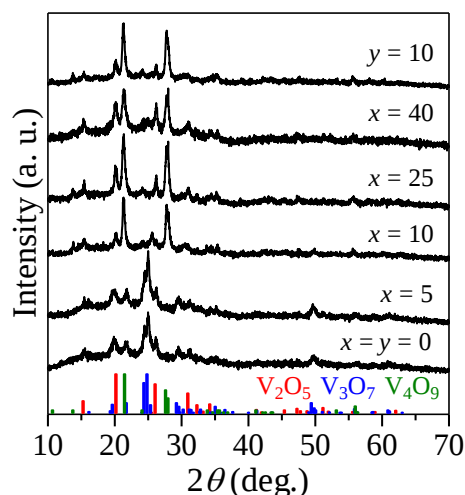


Fig. 1. Powder XRD patterns of the glass-ceramics in V₂O₄-B₂O₃-(xC or yBN) system.

【参考文献】1) 特開 2010-163510 ; 2) 村本ら, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会予稿集 11p-P6-7 (2015) ; 3) O. P. Vinogradova *et al.*, Phys. Solid State, 50, 768 (2008).