

京都大学等の研究チームは、ペロブスカイト構造のフェリ磁性酸化物が磁場と圧力で、相転移を生じ、その際に温度を下げる熱量効果を示すことを発見した。熱の制御は、エネルギー・環境問題においても重要なテーマである。当物質の熱量効果を利用することで、環境への負荷の小さい高効率な熱制御を低温領域で実現できる新たな固体熱制御材料として期待される。

企業名	京都大学化学研究所 元素科学国際研究センター		
研究内容	元素の特性を活かした新物質創製研究を強力に推し進めるコンセプトを元に、新しい有機・無機構造体の創製と機能開発に関する基礎・応用研究を推進しています。		
所在地	〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄		
TEL	0774-38-3311	URL	<a href="https://www.kuicr.kyoto-u.ac.jp/sites/topics/2100625/">https://www.kuicr.kyoto-u.ac.jp/sites/topics/2100625/</a>

### 【本技術の概要】

京都大学化学研究所の元素科学国際研究センター「先端無機固体化学」研究領域の島川研究室は、日本原子力研究開発機構、高輝度光科学研究センター(Spring-8)、産業技術総合研究所、マックスプランク固体研究所との共同研究により、電荷転移を示すペロブスカイト構造フェリ磁性酸化物 ( $\text{BiCu}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ ) が磁場および圧力を加えた際に大きな熱量効果 (マルチ熱量効果) を示し、高効率な熱制御を実現する新たな固体熱制御材料となることを実証した。

現在、世界の電力消費の 25~30% が冷却に使われていると言われるほど、熱の制御は人類のエネルギー・環境問題において重要な課題となっている。今回発見した熱量効果を利用すると、高効率で環境への負荷の小さい冷却が実現できることが期待される。本論文は、2021 年 6 月 21 日付国際学術誌 Scientific Reports にオンライン掲載された。

<https://www.nature.com/articles/s41598-021-91888-8>

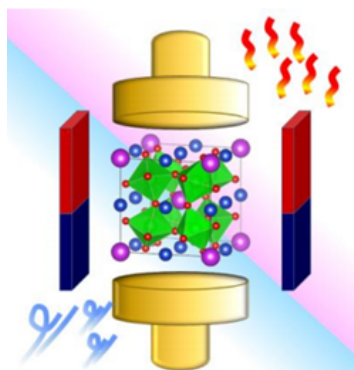


図 1 磁場や圧力変化を使って冷却できる物質の結晶のイメージ

(注) 化学式  $\text{ABO}_3$  で表され、B の遷移金属イオンが酸素に囲まれて作る八面体が頂点を共有してつながった結晶構造を持つ酸化物で、当該構造のフェリ磁性体は、その高い TC (転移温度) とハーフメタルの性質から、スピントロニクスデバイスへの応用が期待されている材料。

## 【本技術の特徴】

### 1. 背景

高効率に熱を制御する技術の一つに熱量効果がある。熱量効果には、圧力をかけることで吸熱や発熱を制御できる圧力熱量効果、磁場をかけて熱特性を制御する磁気熱量効果、電圧で熱特性を制御する電気熱量効果などが知られている。圧力熱量効果では、圧力を加えることで熱を蓄えたり、取り出したりすることが可能となり、ヒートポンプとして利用することで冷却などの温度制御ができる。特に、固体熱量効果材料を使った冷却は従来のガス圧縮式冷却と比べて効率が高く、機器を小型化することが可能で、冷媒であるフロンも不要であり、環境への負荷の小さい冷却を実現することが期待されていた。

### 2. 基本原理

今回、共同研究チームは、固体のままで多量の熱を吸収・放出する熱制御が可能なマルチ熱量効果材料として、電荷・スピン(磁性)・格子が強く結合してフェリ磁性<sup>(注1)</sup>を示すペロブスカイト構造酸化物  $\text{BiCu}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$  に注目した。この物質は大型放射光施設 SPring-8<sup>(注2)</sup>、BL02B2 での放射光X線回折実験の結果から 190 K (マイナス83℃相当) で電荷 (Cr の原子価状態) の変化に伴う 1 次相転移 (液体や気体に変わる相転移) を起こすことを確認した。この転移と同時に、 $\text{BiCu}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$  中の銅 (Cu) とクロム (Cr) の磁気モーメントがフェリ磁性となるように配列し、その際に磁気エントロピー<sup>(注3)</sup>が大きく変化した ( $28.2\text{J K}^{-1}\text{kg}^{-1}$ )。そのため、相転移温度付近では、磁場をかけることによってこのエントロピーを変化させることができる磁気熱量効果が起こったことで、本固体熱量効果材料は、磁場をかけて熱を蓄えたり、取り出したりする可能性を持っていることがわかった。50kOe の磁場をかけると約 3.9K の断熱温度変化を達成できることが予想された。一方、この材料は  $\text{NdCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  と同様に圧力を加えることでも相転移を変化させることができ、4.9kbar (490MPa) の圧力を加えることで約 4.8 K の断熱温度変化が生じる圧力熱量効果も示した。つまり、磁場と圧力という複数の (=マルチな) 手法により、熱を効率的に制御できることが実証された。

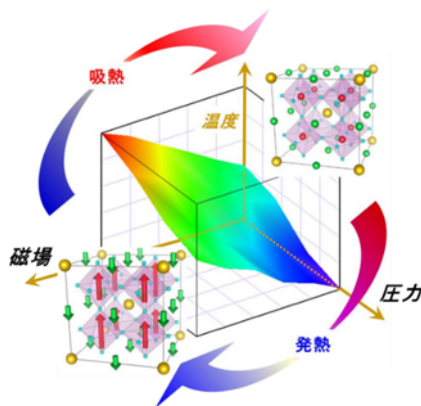


図2 熱を吸収・放出する熱制御が可能なマルチ熱量効果材料のイメージ図

- (注1) 物質中の構成元素の磁気モーメントが反平行に配列しているが、反対方向を向いた磁気モーメントの大きさが異なり打ち消しあわないため、強磁性的な磁気特性を示す状態。
- (注2) 理化学研究所が所有する兵庫県の播磨科学公園都市にある世界最高性能の放射光を生み出す大型放射光施設。利用者支援などは JASRI (国立研究開発法人高輝度光科学研究センター) が行っている。
- (注3) 系の乱雑さを示す指標。熱力学、統計力学、情報理論などさまざまな分野で使われる。熱力学ではエネルギーを温度で割った単位で表される。物質の相転移によって系のエントロピーが減ると発熱が起こり、エントロピーが増加すると吸熱変化により蓄熱ができる。

### 3. 本研究の成果

本材料では、磁場と圧力を同時に加えることで、磁場や圧力の一方の外場だけでは到達できない条件での熱制御を効率的に行うことが発見された。また、実用上で問題となるヒステリシス損<sup>(注1)</sup>などの特性も2つの外場を同時に加えることでその効果を相殺することができる可能性がある。このように熱をマルチな手法で制御できる材料を使うことで、高効率な冷却機器などを開発する際のフレキシビリティは格段に大きくなる。今回の成果は、高効率な固体熱量効果材料を設計する新たな開発指針を示したものと言える。

(注1) ヒステリシスは履歴現象とも呼ばれ、ある状態がそれ以前の状態に依存することを示す。ヒステリシス損は、ある状態が元と同じ状態に戻った際に、その履歴の中で失われるエネルギーである。

### 4. 今後の予定

$\text{BiCu}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$  では電気熱量効果が生じる可能性も見出されており、よりマルチな手法での熱制御が実現することが期待される。今回発見した  $\text{BiCu}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$  のマルチ熱量効果による熱制御は 190K 付近で最も高効率となるが、液化天然ガスなどの輸送や保管、さらに、水素利用社会の到来に伴う水素利用を考えると、より低温での冷却技術の開発が必要である。

工場排熱の利用や日常の冷房から液化ガスの保管という幅広い利用が求められる中で、より広い温度範囲で適用可能な固体熱量効果材料の開発が求められている。固体酸化物材料では構成元素の置換などで、熱量効果が最も高効率となる温度範囲を調整することが可能である。今回発見したマルチ熱量効果物質を基にした材料設計により、今後はより幅広い温度域で動作する冷却システムの構築を目指した材料開発研究を進めていく予定である。

#### 専門家による目利きコメント

磁気を使った冷却装置は、世界中で研究が進んでおり、2027年には、世界市場が200億円に成長するともいわれている。現在、世界の消費電力の30%近くが物を冷やすことに使われているとされる中、今回見いだされた環境への負荷が少ない高効率な冷却技術と材料開発に大きな期待がかかる。

#### お問い合わせ

京都大学化学研究所 元素科学国際研究センター 島川研究室

〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄、宇治キャンパス

TEL : 0774-38-3311

URL : <https://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~shimakgr/index.html>