

価数不安定性を生かした巨大熱量効果材料の開拓

後藤 真人*

Search for Materials with Huge Caloric Effect Utilizing Valence Instability

Masato GOTO*

Caloric effects of solids are attracting attention as an alternative to the current gas compression method, because the use of solid caloric effect materials allows for environmentally friendly, energy efficient, and compact cooling systems. We examined the thermal properties of some 3d transition metal oxides with strong electron-lattice coupling and electronic instability. As a result, we discovered multiple caloric effects in $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$.

1. 研究背景

現代社会では地球温暖化等の影響で世界の消費電力が年々増加しており、特に空調や食料保存などの冷房・冷却のコストが大きな問題となっている。熱制御を実現する技術の一つが熱量効果である。熱量効果とは、外場（磁場、電場、圧力）により相転移を誘起することでエントロピー変化から温度変化を生じさせる現象であり、ヒートポンプとして利用できる（図1）。特に一次の相転移では潜熱を伴うため、より大きな冷却効果が得られる。こうした固体材料を用いた冷却システムでは、有害なフロンなどの気体冷媒を用いない上に、エネルギー効率が高く、小型化も可能であることから次世代の冷却技術として大きく期待されている。また、磁場や電場などの複数の外場で制御可能なマルチ熱量効果材料では、設置環境に応じた外場の適切な使い分けが可能であり、温度制御範囲を広げることできる。しかしながら、これまでの研究開発はそのほとんどが希土類を含んだ磁性体による磁気熱量効果に関するものであり、一次相転移を利用したマルチ熱量効果材料の開拓が十分に行なわれてきたとは言い難い状況にある。

我々は、強い電荷・スピン・格子結合をもつ3d遷移金属酸化物に着目して研究を進めている。中でも、異常高原子価イオンを始めとした電子状態に不安定性をもつ遷移金属イオンを含む物質では、電子状態の不安定性の解消に伴い、しばしば一次相転移が生じる。これらの一次相転移は、電荷・スピン・格子などの多重自由度が絡むことから、巨大潜熱が生じやすいだけでなく、磁気相転移、構造相転移等を伴う事が多いため、マルチ熱量効果の発現も期待できる。助成期間において、研究に取り組んでいるのは、Aサイト層状ダブルペロブスカイト構造をもつ RBaFe_2O_6 ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Sm}$)と $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ である。 RBaFe_2O_6 ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Sm}$)は我々が最近発見した物質系であり、混合原子価・異常高原子価 $\text{Fe}^{3.5+}$ イオンの強い電子状態の不安定性に起因して、多段階の電荷相転移を示す^(1,2)。特に、 $\text{Fe}^{3.5+}$ イオンの電荷不均化転移は一次相転移であり、構造相転移と磁気転移を伴うことが分かっている（図2⁽²⁾）。一方で、 $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ は Co^{3+} のスピンの状態転移により、一次の構造相転移を示すと同時に、一次相転移温度の少し低温側で逐次磁気相転移を示す事が先行研究により報告されている⁽³⁾。そこで、これらの物質の一次相転移温度近傍を中心に熱量効果特性の評価を進めている。

2. 実験方法

RBaFe_2O_6 ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Sm}$)は、前駆体である酸素欠損型ダブルペロブスカイト RBaFe_2O_5 ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Sm}$)を還元雰囲気下での固相反応法により合成した後に、200℃でオゾンガスを吹き付けながらアニールすることにより、合成した。一方で、

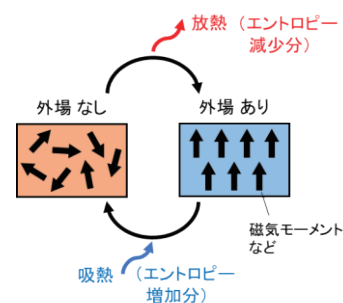


図1 熱量効果の模式図。

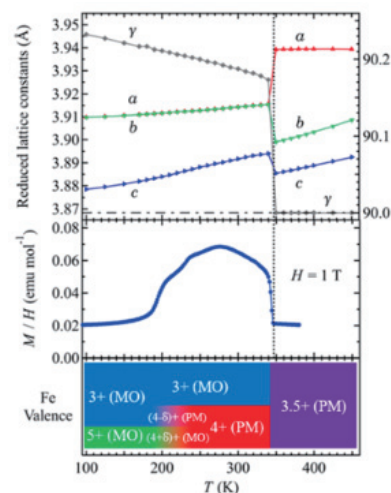


図2 $\text{SmBaFe}_2\text{O}_6$ の相転移⁽¹⁾。

YBaCo₂O_{5.5}は酸素雰囲気下での固相反応法により合成した。得られた試料の物性評価については、放射光 X 線回折、示差走査熱量 (DSC)、圧力下での示差熱分析 (DTA)、および磁化測定により行った。

3. 実験結果

室温での放射光 X 線回折データから、いずれの物質においても、ほとんど単相試料が得られたことを確認した。熱量効果特性の評価については、YBaCo₂O_{5.5}の方が進んでいるので、今回はこちらの結果を中心に報告する。合成された YBaCo₂O_{5.5}は、先行研究⁽³⁾と同様に、 $T_M = 295$ K でスピン状態転移に起因した構造変化を伴う一次の金属-絶縁体転移、 $T_C = 288$ K でフェリ磁性転移、 $T_N = 266$ K で反強磁性転移を示すことが確認された。DSC 測定結果により、一次相転移温度 T_M 近傍において、8 J/g 程度の大きな潜熱とそれに伴う 28 J K⁻¹kg⁻¹ 程度のエントロピー変化が生じることが判明した。このような大きな潜熱が得られた要因として、スピン状態変化、構造変化、金属-絶縁体転移が同時に生じる点が挙げられる。この一次相転移は体積変化を伴うことから、圧力による相転移制御が期待できるので、圧力下での DTA 測定を行った。圧力印可により、 T_M に対応する DTA ピークが低温側へと移動することが分かり (図 3)、圧力熱量効果を実証された。また、それぞれの圧力での DTA ピークを積分することにより、各温度でのエントロピーの温度依存性を得ることができる。結果として、6 kbar の圧力下において、約 19 J K⁻¹kg⁻¹ 程度の最大等温エントロピー変化が生じる事が分かった。したがって、一次相転移に伴うエントロピー変化の大部分を 6 kbar の圧力印加で利用することができる。ここで得られた最大等温エントロピー変化は、安定な無機酸化物材料において、中々に大きな値である⁽⁴⁾。また、断熱温度変化としては、6 kbar の圧力印加で約 5 K と求められた。次に、YBaCo₂O_{5.5} が示す相転移に対する磁場への応答を調べるために、磁化測定を行った。それぞれの磁場での磁化の温度依存性から、一次相転移温度 T_M 及び磁気相転移温度 T_C と T_N の磁場依存性を調べたところ、まず T_M は磁場により変化しないことが分かった。これは、一次相転移を磁気熱量効果として利用できない事を意味している。一方で、 T_C と T_N は磁場により大きく変化する。具体的には、 T_C は磁場の増大により高温側に、 T_N は低温側へと移動する。このような磁気相転移温度の磁場依存性は、フェリ磁性状態が高磁場下でより安定化されると考えることにより、説明できる。そこで、これらの磁気相転移に対する磁気熱量効果の評価を行った。磁場による最大等温エントロピー変化は、様々な温度での磁化の磁場依存性から間接的に求めることができる。結果として、磁場 50 kOe で T_C 近傍の最大等温エントロピー変化は 4.1 J K⁻¹ kg⁻¹、 T_N 近傍では 1.1 J K⁻¹ kg⁻¹ であった。圧力熱量効果の場合の等温エントロピー変化と比較すると、かなり絶対値は小さいものの、二つの磁気相転移を組み合わせることにより、かなりの広い温度領域で磁気熱量効果が利用可能である点は、特筆すべき点である。

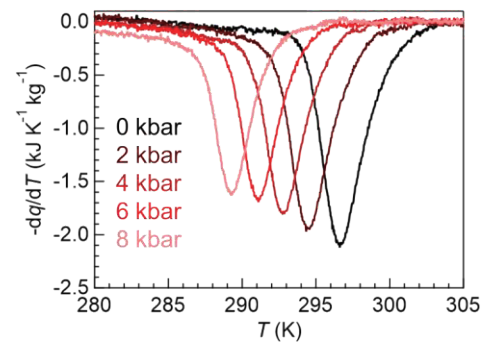


図3 YBaCo₂O_{5.5}のDTA曲線の圧力依存性。

RBaFe₂O₆ (R = Pr, Sm)については、熱量効果の特性評価を開始して間がないため、最大等温エントロピー変化等の正確な評価には至っていないが、こちらも一次相転移温度において大きな潜熱とエントロピー変化が生じること、及び圧力印加により一次相転移温度が低温側へと移動することが分かっている。磁気熱量効果の評価も含めて、詳細な実験、及び解析はこれから進めていく予定である。

4. まとめ

主に、A サイト層状ダブルペロブスカイト YBaCo₂O_{5.5} の逐次相転移に関する熱量効果特性の評価を行った。スピン状態転移起因の一次相転移温度近傍において、大きな潜熱が生じることが判明した。得られた潜熱の大部分は 6 kbar の圧力によって、圧力熱量効果として利用することができる。さらに、二つの磁気相転移温度近傍で、磁気熱量効果が生じることが分かった。このように、電子状態に不安定性をもつ YBaCo₂O_{5.5} は、複数の外場において熱量効果が生じる材料であることが示された。今後は、組成等の制御により更なる熱量効果特性の向上を目指す予定である。

REFERENCES

- 1) M. Iihoshi, *et al.*, *J. Ame. Chem. Soc.*, **145** (2023) 10756.
- 2) M. Iihoshi, *et al.*, *Chem. Mater.*, **36** (2024) 6047.
- 3) D. Akaoshi, *et al.*, *J. Solid State Chem.*, **156** (2001) 355.
- 4) P. M. Woodward and P. Karen, *Inorg. Chem.*, **42** (2003) 1121.