

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：82626

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22073

研究課題名（和文）電子・スピン相転移を制御した固体蓄熱材料の創生

研究課題名（英文）Creation of solid phase change materials by controlling electronic/spin phase transitions

研究代表者

藤田 麻哉（Fujita, Asaya）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・研究チーム長

研究者番号：10323073

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：従来の相変化蓄熱材料(Phase Change Material:PCM)は、固体-液体変化を利用するため、カプセルやタンクが必須で、機器への組み込みや、媒体との熱交換に問題があった。本研究では固体の電子相とその相転移を利用して全固体PCMの開発に取り組んだ。電子相の秩序変数の自由度を利用することで、基底状態での電子相関に匹敵する潜熱を取り出せる可能性があることがわかった。また、電子相の特徴ゆえに難焼結性を示すVO₂において焼結性を改善し、高強度と高い熱密度を両立した。この結果、バルク体に直接流路を形成し再生蓄熱動作が可能であることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

相変化型蓄熱材料(PCM)は、熱密度が大きく、排熱・未利用熱利用などの面での活用が期待されている。従来の相変化型蓄熱材料で問題となる融液経路を回避するために、固体蓄熱材料の開発を行った。いわゆる強相関系において、秩序変数の自由度が大きいと、電子相関を反映して大きな潜熱が得られることを示した。また、新たな材料候補の提案を行った。さらに温度帯や履歴問題などを解決するための方策をさぐり、広い温度帯で活用できる材料の設計指針を明らかにした。また、熱物性の利点を生かしたまま高強度バルク形成を実現することで、材料としての応用展開に目処をたてた。

研究成果の概要（英文）：Since conventional Phase Change Materials (PCMs) utilize a liquid-solid phase change as a source of latent heat, a capsule/tank is necessary to equip them into the machine or electronic devices, preventing a smooth heat exchange. In this study, all solid PCM is developed by utilizing the "electronic phase" and its transition. By accounting the freedom of the order parameter, the amount of latent heat becomes matches the magnitude of the electron-correlation at the grand state. In the VO₂ oxide, which exhibits a poor sinterability due to the unique electronic state, high strength and high heat density were both realized by improving the sintering method. As a result, the regenerative actions were confirmed by using simple ceramic bulk block which has directly curved grooves as a micro channel.

研究分野：電子・磁気機能材料

キーワード：相変化蓄熱 電子相 電子相関 焼結

1. 研究開始当初の背景

省エネルギー・環境問題への取り組みとして、研究代表者はこれまで、ノンフロン型の高効率固体冷凍（磁場などで駆動する冷凍）の材料開発に大きく貢献してきた。一方、エネルギーの効率利用をより深く進めるためには、1次エネルギーの7割と言われる排熱（未利用熱）の利用も重要であり、この対策には蓄熱機能の併用が不可欠である。ヒートシンクに代表される顕熱型に比べ、熱密度を大きく取れる相変化型（潜熱）蓄熱材は魅力的であるが、従来、ほぼ全ての潜熱型において、溶解変化（固相—液相変化型）を利用しており、a) 溶解時に急激に熱伝導が低下すること、b) 部材内包時に余分な熱抵抗になるカプセルなどと切り離せないこと、c) 溶解時は対流などで相変化時間がかかること、d) 吸熱と放熱温度に差がつけられないこと、など多くの問題を抱えてきた。研究代表者が開発した固体冷媒・蓄熱材が、従来材と異なるのは、固体形状を保持したまま相変化熱（潜熱）の吸放出ができることである。この潜熱は電子が形成する相、すなわち“電子相”に由来するため、相変化型（Phase Change Material:PCM）であっても、“溶けない”ことが特徴である。例えば、 VO_2 や MgTi_2O_4 の潜熱はそれぞれ 240 および 42J/cc で、水(333 J/cc)やパラフィン (~100 J/cc) と比べても遜色ない。しかし、室温あるいは高温での電子相転移する物質は存在が知られていても、その多くは粉末で合成されるため、「固相」には分類されるも、工業的なバルク部材の意味で「固体」ではなかった。実際、多くの強相関物質は、難焼結材であり部材化が著しく難しい。そこで、固体熱材料の開発経験をベースにして、強相関物理の観点から特性を制御し、それを損なわない加工プロセスを並行して進めることができれば、建材や電子機器をはじめ温度管理できる固体部材が必要なすべての分野に波及する画期的材料を生み出せることを着想した。

2. 研究の目的

本研究では、エネルギー効率利用に大きく貢献することができる潜熱型蓄熱材料として、新たな学理にもとづいて動作する固体型の相変化材料(SolidstatePhase Change Material: SPCM)を開拓する。潜熱は、融解のような“原子”変化でなくとも生じ、特に、“電子”の電荷、スピン、軌道の変化が大きな潜熱を伴う。例えば絶縁体から金属に一瞬で変わる現象（金属—絶縁体相変化）など、「電子相」変化が固体において発生する。絶縁状態は電子間のクーロン反発（電子相間）に由来し、金属状態ではスピンと電荷の揺らぎが急激に発生する。潜熱は、電子相関エンタルピーとスピン・電荷エントロピー交換であり、強相関系と呼ばれる系では、原子融解系と同等の熱量変化が生じる。大きな潜熱を示す固相相変化はすでに注目されているが、1) 対象物質が粉末形態でしか供給されず、「固相」ではあっても「固体」バルク蓄熱材料は未だ存在せず、2) 固体ならではの相転移制御方針が全く考慮されていないなど、固体であるメリットが全く生かせていない。これらを鑑み、電子論と熱マネジメントおよび材料学を融合したものづくりが実現すれば、画期的な新蓄熱部材が生まれる。さらに相変化を外場で誘起することで、必要な時に蓄熱をスイッチできる“アクティブ駆動”の方針を確立する。また、固体蓄熱では、吸放熱温度が拡大できる可能性があり、そのメカニズムを解明することで、高温排熱を生活域利用に対応するように制御する方針を探る。さらに物質としての“固相”を、部材としての“固体”に活かすための形状付与達成を視野に入れて、物性物理—熱マネジメント—材料科学が融合した蓄熱機能材料開発に挑戦する。

3. 研究の方法

(1) 強相関物理に基づく相変化制御とアクティブ動作：強相関系の一例である絶縁体—金属転移の場合、絶縁相は電子間のクーロン反発（電子相間）に由来して発現し、金属相ではスピンと電荷の揺らぎが急激に発生する。潜熱は、電子相関エンタルピーとスピン・電荷エントロピー交換に由来することから、エンタルピーを増加させる電子相関の強化とエントロピーに巻き込む電子自由度の多重化の方策を探る。また、外場（電場、圧力場など）で相転移を誘起できれば、任意の温度で電界スイッチや油圧印加によりアクティブ動作が可能になる。すでに研究代表者は VO_2 において電界誘起熱量効果を観測しているが、さらに、最近話題となっている電子相転移について“熱”の観点から洗い直し、アクティブ動作作用の材料候補および応用コンセプトをまとめる。

(2) 動作温度域および吸熱—放熱温度差の検討：従来の溶解型蓄熱系では 100°C を越えると途端に候補数が減るが、電子相転移の場合、 200°C 以上の温度域においても様々なバリエーションが考えられる。一つの典型的な例として LiVO_2 が挙げられる。この物質の金属絶縁体転移は、相変化温度が 200°C 近くにあり、潜熱も氷に匹敵する。最大の特徴は、昇温時の相変化（吸熱）温度と降温時の発熱温度に $70\sim 80^\circ\text{C}$ 近い差があり、この差を拡大して制御できれば、従来の PCM では実現できない温度差分動作により、例えば、高温排熱を吸熱して常温中を輸送し、生活温度で熱利用するといったコンセプトが実現可能になる。そこで、Li系を中心に元素ドープや、酸素

欠損導入などによる相変化温度と吸放熱温度差制御を試みる。

(3) 部材化のための検討: 本提案の狙いとする蓄熱材料に要求される性質として、蓄熱と同時に重要になるのは堅牢性である。この場合、動的機械強度に加え、静的長時間の潮解・風化への耐性が重要になる。また、蓄熱材は断熱材と組み合わせられて活用されることが多い。ところが、物性物理だけ捉えては、電子相転移物質の加工性・整形性の知見が欠落し、有用物質でも結局、粉のまま樹脂埋めしたり、パッキングしたりせざるを得ない。これでは、固-液相変化型に対する優位性を確保できないので、機能性を保持したまま使用することを可能とする部材化技術を考える。具体的には、ペレットや板状形成ができる焼結法をベースに残留歪を減少させる緩衝添加材の探索などを行う。

4. 研究成果

(1) 強相関物理に基づく相変化制御とアクティブ動作

研究当初ではまず、基底状態での電子相関と転移点で出現する潜熱現象との関係について考察を行った。1次相転移は独立した2状態の自由エネルギーが転移温度で等しくなったときに発生するが、自由エネルギーは内部エネルギー E 項と、エントロピー S (\cdot 温度 T)項の2つの自由度を含み、基底状態($T=0$)では、基底状態と第一励起状態は内部エネルギー項で決定付けられる。すなわち、転移温度での潜熱は、 E 項の熱励起による現象が無視できる場合には、主に第一励起相の S 項によるゲインが $T=0$ の E の差を埋め合わせた場合に発生する。(A. Fujita, Y. Kinemuchi, W. Yamaguchi, Phys. Chem. Chem. Phys., 18 (2016), 30824.) なお、このことは混乱して捉えられていることが多く、転移を駆動する“揺らぎ”を与える物理量が、基底状態と励起状態を差別化する物理量と同じである必然性はない。たとえば、金属-絶縁体転移では、基底状態が電子相関で決定づけられているとしても、転移の駆動力は金属相で発生する磁化の揺らぎ(磁気エントロピー)になることもあり得る。二酸化バナジウム(VO_2)についてみると、電子相関のより発生した絶縁層でのバンドギャップ(~ 0.3 eV)の大きさは転移温度で生じる潜熱のオーダーと整合しており、 $E \rightarrow T \cdot S$ のエンタルピー(内部エネルギー)-エントロピー交換のコンセプトが成立している。比較のために、金属バンド磁性型の磁気一次転移を示す $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 系について同様の比較を行ったところ、絶対零度での基底-励起エネルギー差に対し、転移温度での潜熱のオーダーは一桁小さくなっている。これは金属磁性の場合、揺らぎ(エントロピー)のくりこみ効果により内部エネルギー自体が顕著な温度依存性を示し、転移温度で基底状態での値が大きく減少していることが考えられる。したがって、絶対零度でエネルギー差を生じる物理量と、駆動力エントロピーを生む物理自由度のオリジンは、かならずしも一致しない場合のほうが熱応用的には有利になる場合がある。

これらを踏まえ、大学との共同研究において $\text{NdCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ 酸化物の1次相転移に伴う潜熱発生について検討を行った。本系はサイト間電荷移動が相転移の原因であるが、同時に半導体-金属転移も発生し、また低温相で大きな局所磁化が反強磁性秩序を示すなど、多重自由度が熱的性質に反映されることが期待される。実際、熱分析から得られた転移潜熱は 157 J/ccにおよび、これはエントロピー変化にして 84.2 J/kg Kに達する非常に大きな値である。特徴的なのは、上記の多重自由度を反映して、転移前後での体積変化も顕著に現れることである。すなわち、静水圧による転移シフトによる潜熱発生、いわゆる圧力熱量効果(Barocaloric effect :BCE)も増大されることが予想された。そこで、Cu-Be シリンドを用いて圧力中示差熱(DTA)測定をおこない、ゼロ圧で構成して熱量変化に換算したところ、 0.5 GPa程度の印加によって 65 J/kg K程度の巨大なBCEが発生することが確認された。さらに、 $\text{BiCu}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ 系の低温相においてフェリ磁性による自発磁化が発生することに注目し、磁場及び圧力による熱量効果の発生を調査したところ、磁場による磁気熱量効果(Magnetocaloric effect MCE)とBCEで発生する熱量がほぼ等価であり、異なる外場をもちいて熱量効果を制御できることがあきらなになった。今後、多重外場の利用は1次転移に伴うヒステリシスの制御にもつながることになり、実際の応用上で損失につながるヒステリシスを外場の組み合わせで低減できれば、工学利用としても利点が生まれることになる。

(2) 動作温度域および吸熱-放熱温度差の検討

動作温度域や吸放熱温度差について電子相転移の制御方針を調べるために、 LiVO_2 酸化物(LVO)について、Li/Oの化学量論組成からのズレについて検討した。特に、本系ではLiの欠損が発生しやすい側、Li poor側で多くの研究がなされてきたが、Li poor側では $\text{Li}_{0.5}\text{VO}_2 \rightarrow$ スピネル型 LiV_2O_4 への不可逆な相変化(不均化)が生じることが知られており、可逆変化が求められる熱利用としては不利な状況であった。しかし、本研究で通電焼結法により固相反応で作製したLi欠損型LVOでは、これまで不均化と考えられていた温度域で、熱分析の“可逆”な熱反応を観測した。また、大気中で熱分析測定(上限 $\sim 300^\circ\text{C}$)を繰り返すことで、酸化によるLi欠損がより生じやすい環境での測定を繰り返したが、熱分析プロファイルには量論組成とは異なる位置での熱反応ピークが消失せずに現れ続けた。したがって、Li欠損状態でも、可逆な相転移を示す相が新たに存在する可能性が示唆された。本研究では、TEM等の共同研究から、この新たに観察された相の同定と相転移の素性について解析を進めたが、本系の相転移は試料の歪等にも非常に敏感であるため、残念ながら研究期間内での相同定にまでは至らなかった。今後、TEM等の観測をさらに展開して、あらたに見いだされた熱分析ピークの素性について解明を進める。

特に、この相転移が電子相由来であり、酸化環境 (Li 欠損環境) でも安定であるならば、工業利用において Li 系の弱点を克服することにつながる可能性もあり、応用の観点からも解析を進める予定である。

さらに、作製時に酸素分圧等を制御し、化学量論組成の達成、あるいは Li 欠損/過剰の意図的な実施をおこなった試料をもちいて、相転移温度、ヒステリシス、および熱量の変化について検討した。過去の文献からは、相転移温度や潜熱などが、単位胞の特に a 軸長の変化で整理できることが知られていたが、Li 濃度について欠損側、過剰側のどちらに変化させた場合であっても、これらの物理量がおおまかに a 軸で整理できることがわかった。すなわち、相転移の特徴への Li サイトの影響は、おもに Chemical Pressure の役割がおおきく、今後、Li サイトへのドーピングにより相転移制御する際には、価数だけでなく、原子 (イオン) 半径に特に注目する必要がある。一方、潜熱とエントロピー変化の関係を調べたところ、Li リッチ側では分光から評価される電子相関に大きな変化が生じていないにもかかわらず、潜熱には減少傾向が顕著に見られており、これは、基底-励起状態間の熱励起が活発化し、上述(1)で説明した E 項が減少したためである。両状態間の熱活性には本系の特徴である V3 量体の存在が重要であり、化学量論組成からずれた場合の Chemical Disorder は V3 量体の形成に影響することが考えられる。これらを踏まえ、将来的な化合物レシピについて、応用上の利点も含め設計指針があきらかになった。

(3) 部材化のための検討

本研究開始直前に、代表者らは VO₂ の焼結性改善のための手法を見出してきた。この方法には、焼結時に低融点の V₂O₅ を介在させ、焼結開始時には液相焼結と同様の緻密状態に向かわせながら、一方、液相 V₂O₅ と固相 VO₂ が隣接した際に発生する V₂O₅ <—> 2 VO₂ + 1/2 O₂ の平衡から気体状態の O₂ を反応場から“追い出す”と、バランスが崩れて液相 V₂O₅ が固相 VO₂ に変化し、すなわち自己同一化という稀有な焼結が実現する。本研究期間では、初期介在する V₂O₅ 量を変化させて、部材としての強度がどこまで上昇するか試験を実施した。その結果、圧縮試験における座屈強度にして、約 0.7~0.8GPa にまで達することが確認された。このような強度はいわゆるマシナブルセラミクスと比較しても高い堅牢性を意味する。そこで、作製した焼結ブロック体に気体流路となり得る溝チャネルを切削加工による付与し、流路に熱風を通過させて再生蓄熱動作の可能性を検討した。ヒートガンによりフロー気体の温度を上昇させたところ、チャネルからの吹き出し気体の温度には、相変化蓄熱材に典型的なサーマルアレストと呼ばれるプラトー域が観察された。これはすなわち、フロー気体の熱を VO₂ セラミクスが“蓄熱”していることを示す。また、一旦 VO₂ の相転移温度以上に系全体を昇温した後に、室温フロー気体を流路に導入したところ、吹き出し気体温度は、全体の顕熱放出の間は低下するものの、VO₂ の転移温度付近では、昇温のときと類似したサーマルアレスト的な挙動が観測された。つまり、先に蓄わえた熱を、室温吹き込み気体に与えて“温める”効果を発揮していることが確認された。昇温および降温時の動作は、いわゆる再生蓄熱として、高温排気ガスの熱だけ蓄えてガスは放出し、かわりにフレッシュな導入ガスを、先に蓄えた熱で昇温することを実現する。旧来の融解型 PCM では、タンク/ケースが必要なため、このように対象ガスをダイレクトに接しさせて熱交換することは不可能であり、一方、本研究のケースでは、セラミックバルクに流路切り込みを入れるだけの極めてシンプルな構造でも、十分に再生蓄熱動作が可能となることを示している。

更に本研究では、VO₂ の特異な電子構造と、難焼結性との関係性についても考察を行った。第一原理計算手法を用いて、異種粒子が結合する粒界構造と、孤立粒子の表面構造についてエネルギー計算を行った。粒子結合により生じる粒界エネルギーと比較して、孤立粒子の表面が安定な場合には、方位の揃った孤立粒がバラバラに成長したがる傾向が強まり、すなわち難焼結性につながる。参照のため TiO₂ の場合と比較したところ、予想通り粒界形成の利得より孤立表面形成が比較的安定になり、電子状態からも難焼結性につながるヒントが得られた。この2つの状態のエネルギー的安定性の差は、おもに、孤立表面における V d1 電子と表面端に存在する酸素ブリッジが関与することがわかった。特に Vd1 は結晶場の影響を強く受けるため、結合に特徴が現れるが、一方で、本系の巨大潜熱は低温相での Vd1 に関与するので、いわば、良好な熱特性と難焼結性がおなじ Vd1 に由来しているということもできる。さらに、上述した V₂O₅ は Vd1 の個数に対し空孔過剰な状態になるので、VO₂ 表面と接した場合は、酸素ブリッジなしでも界面が安定することも示唆された。現状では V₂O₅ 液相の原子配置をモデル化することが非常に難しいため、電子状態計算でのダイレクトな検証は行えていないが、今後、ある程度大きな系にも対応できる擬ポテンシャル計算法などをもちいて、V₂O₅ 液相/VO₂ 固相の安定性について詳しく解析をすすめる予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kinemuchi Yoshiaki, Masuda Yoshitake, Ozaki Kimihiro, Fujita Asaya	4. 巻 882
2. 論文標題 LiVO ₂ as a new solid-state phase change material	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 160741 ~ 160741
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2021.160741	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kosugi Yoshihisa, Goto Masato, Tan Zhenhong, Fujita Asaya, Saito Takashi, Kamiyama Takashi, Chen Wei Tin, Chuang Yu Chun, Sheu Hwo Shuenn, Kan Daisuke, Shimakawa Yuichi	4. 巻 -
2. 論文標題 Colossal Barocaloric Effect by Large Latent Heat Produced by First Order Intersite Charge Transfer Transition	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Advanced Functional Materials	6. 最初と最後の頁 2009476 ~ 2009476
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adfm.202009476	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 藤田 麻哉, 杵鞭 義明, 中山 博行	4. 巻 37
2. 論文標題 高い蓄熱能力と成型性を両立させた相変化型蓄熱セラミックス	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 FCレポート	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 中林玲音, 川南剛, 杵鞭義明, 藤田麻哉, 吉間達郎
2. 発表標題 絶縁体-金属相転移材料の潜熱および熱輸送特性
3. 学会等名 第9回潜熱工学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤田麻哉, 杵鞭義明
2. 発表標題 電子相1次転移潜熱のパッシブ/アクティブ利用に向けた材料比較
3. 学会等名 第 41 回日本熱物性シンポジウム
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関