

トピックス

サイト間電荷移動を示す鉄酸化物での巨大圧力熱量効果による熱制御の実証

京都大学化学研究所の小杉佳久氏と鳥川祐一教授を中心とする研究チームは、産業技術総合研究所磁性粉末冶金研究センター、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所、国立台湾大学、および台湾 NSRRC の研究チームと共同で、A サイト秩序型ペロブスカイト構造鉄酸化物 $\text{NdCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ が巨大な圧力熱量効果を示し、高効率な熱制御が可能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、熱に関する問題がさまざまな形で顕在化している。これらの問題の解決に向けて、熱エネルギーを有効に利用し、高効率な熱制御を実現する技術の一つに熱量効果がある。固体の熱量効果を使うと、広く使われているガス圧縮と比べて高効率な冷却が可能となるほか、機器を小型化したりすることも可能となる。しかしながら、室温近傍での冷却を考えた際に、大きな熱量効果を示す固体材料の報告はほとんどな

かった。

研究チームでは 2009 年に $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ が温度誘起サイト間電荷移動という現象を示すことを見出していたが (Nature 2009)、この A サイトの La を Nd に置換することで、その相転移温度が室温付近となることに注目した。この電荷転移は、電荷、スピン、格子が強く相関した 1 次相転移であり、特に磁気モーメントは中性子回折による磁気構造解析から明らかにしたように、あたかも転移温度で突然磁気モーメントが生じて整列するかのような変化を示す。そのため、巨大な磁気エントロピーの変化が起こり、実際にこの転移では 25.5 kJ kg^{-1} (エントロピー変化: $84.2 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$) という巨大な潜熱が生じることを見出した。 $\text{NdCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ では、圧力下で電荷移動転移温度が低下するため、圧力を加えることでこの巨大な潜熱を蓄熱 / 放熱することができ、この圧力熱量効果が観測される。5.1 kbar の圧力により、約 13.7 °C という大きな断熱温度変化を起こすと見積もられる。

このような従来材料とは異なるメカニズムによる大きな圧力熱量効果を示す固体材料の発見は、新たな熱制御材料の開発へと繋がるものである。本研究成果は Advanced Functional Materials (DOI: 10.1002/adfm.202009476) にて発表された。

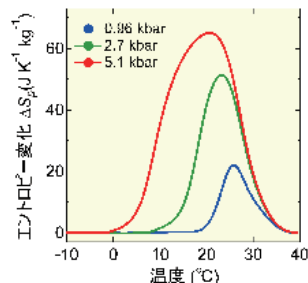


図 $\text{NdCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ の圧力熱量効果. 5.1 kbar の圧力により最大で $65.1 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ のエントロピー変化が起こる。

京都大学化学研究所、
博士学生、小杉佳久；教授、鳥川 祐一
連絡先：〒 611-0011 京都府宇治市五ヶ庄
E-mail: shimak@scl.kyoto-u.ac.jp
URL: <https://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~shimakgr/index.html>

[2021 年 4 月 23 日]

世界初 無色透明なゼロ膨張結晶化ガラス「セラビュア™」を開発

日本電気硝子株式会社は、世界で初めて無色透明かつ熱膨張係数がゼロの結晶化ガラスを開発した。これまで、無色透明のゼロ膨張結晶化ガラスを作ることは極めて困難であると考えられてきたが、「セラビュア™」はその常識を覆し、ゼロ膨張結晶化ガラスの誕生以来 50 年以上の間、未解決となっていた課題を解決した画期的な素材である。

ゼロ膨張結晶化ガラスは、正の熱膨張係数を持つガラス中に負の熱膨張係数を持つ結晶を析出させ、ガラスと結晶の膨張・収縮の力が互いに打ち消し合うように制御することで、温度変化による膨張や収縮が起こらない「ゼロ膨張」を実現した材料であり、調理器用トッププレートや暖炉の前面窓など、様々な用途で活用されてきた。

しかし、従来のゼロ膨張結晶化ガラスは、結晶化に必要な成分が着色の要因となるという根本的な課題を抱えており、無色化はほぼ不可能と考えられていた。

同社では、化学組成の抜本的な見直しに加え、結晶化をコントロールする独自技術を駆使することで、着色の要因となる成分を使用することなく所望の結晶を析出させ、無色透明のゼロ膨張結晶化ガラスの開発に成功した。図に示す通り、既存品 A は黄色味を示す b^* 値が高い。この黄色味を低減するため、既存品 B のように着色成分を更に添加し、黄色味を打ち消すように b^* 値を下げることも行われているが、その場合は L^* 値が下がる (色が暗くなる) デメリットがある。一方、セラビュアは b^* 値が低く無色でありながら、 L^* 値が高く明るいことがわかる。このような無色透明さにより、セラビュアは調理器用トッププレートなどに施される裏面の印刷において白や淡い色を印刷した際、既存品よりも綺麗な発色を得ることができる。更に、セラビュアは、ゼロ膨張、耐熱衝撃性と耐熱性、ヒ素などの有害物質を含まないといった従来の結晶化ガラス同様の優れた特性を維持しており、調理器用トッププレート等の用途他にも新たな用途への展開が期待される。

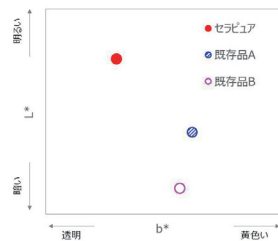


図 セラビュア及び既存品の b^* 及び L^* 値

日本電気硝子 (株)
連絡先：〒 520-8639 滋賀県大津市晴嵐二丁目
7 番 1 号
URL: <https://www.neg.co.jp/>

[2021 年 5 月 7 日]