

## 解説

電子相における強相関に由来した  
相転移潜熱の増強と蓄熱応用

藤田 麻哉\*, 杵鞭 義明, 中山 博行

産業技術総合研究所

(受取日: 2023年7月31日, 受理日: 2023年9月22日)

Enhanced Latent Heat Originated from Strong Correlation  
in the Electronic Phase and their Heat Storage Applications

Asaya Fujita\*, Yoshiaki Kinemuchi, and Hiroyuki Nakayama

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

(Received July 31, 2023; Accepted Sep. 22, 2023)

To realize a latent-heat type solid-state heat storage substances, electronic phases and their transition are investigated in the viewpoint of thermal (latent-heat) features.  $\text{VO}_2$  (vanadium dioxide) exhibits an insulator-metal transition at around 67 degrees Celsius, accompanied by release/absorption of latent heat of about  $250 \text{ J cm}^{-3}$ . Such a large latent heat, which is comparable to those of organic PCMs, is explained from strong coulomb interaction, or strong (electron) correlation by accounting the enthalpy-entropy exchange relation at the first-order transition, although a lift-up influence of primary excitations in the ground state on an internal energy substantially reduces an effective amount of the latent heat. Compared to the influence of “moderate” correlation in the case of magnetic transition in 3d metallic system ( $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ ), the latent heat became apparently larger in the strong correlation system, while the controllability by external fields as the “active” heat-storage ability is limited. As an excellent example of the active heat storage function, heat storage features for the NiTi - based material are introduced.

Keywords: electronic phase, electron correlation, phase transition, latent heat, heat storage

## 1. はじめに

社会の持続可能性が急加速で整備される中で、3R (Reduce Reuse Recycle) のコンセプトは物質的な資源ばかりでなく、熱についても省エネの決め手として取り組みが求められている。<sup>1)</sup> 熱はヒト、モノあるいは情報を移動させれば必然的に発生するので、Reduce にも限界はあり、またエネルギー品位として低い位置にある熱をより高いエネルギー品位にアップサイクル (たとえば熱電発電) する上でも変換効率を十分向上させないと効果は弱まる。一方、熱を熱として再利用する技術である「蓄熱」は、古くから人類に馴染みのあるレトロ技術であり、顕熱による“冷めにくさ”の利用に加え、相変化にもとづく潜熱蓄熱についても、古代の氷室、近代の氷枕、さらには現代の携帯アイスパックまで、我々の生活に馴染み深く登場している。しかし、相変化蓄熱の物理要因は、1次相転移の潜熱現象でありながら、工学的に利用されているのは専ら固-液相転移である。もちろん、人類が最初に利用してきた相変化蓄冷剤が雪、氷などの固-液相転移であったのは自然なこととして、その後の文明発達を経た19世紀であっても、鉄道用携

帯用として酢酸ナトリウムの相変化蓄熱利用がNatureの記事として取り上げられており、<sup>2)</sup> さらにそれから200年経過した現代でも、パラフィンなどの固-液相変化 (潜熱量 =  $150\text{--}200 \text{ J cm}^{-3}$ ) が主流であり、固液系が主流である状況はほとんど変わっていない。<sup>3)</sup>

もちろん、扱いやすさや安全性、コストの面を考えると、固液相変化系はメリットも多いが、液相が関与する限り、「溶けて流れる」ことへの対処が常につきまとう。したがって利用時の形態を考えると材料それ自体での利用が困難で、かならずコンテナ・容器とセットであったり、あるいはカプセル化などの工夫が必要になる。

一方、固体を保持した状態でも、電荷、磁化あるいは結晶対称性などを秩序変数として“相”が出現し、またこれらが1次の相転移を迎える場合がある。<sup>4)</sup> この際、相転移に伴い発生する潜熱が増強される場合があり、固-液系の相変化物質 (Phase Change Materials: PCM) 蓄熱と同様の応用可能性が現れる。ただし、相形成する秩序変数と関係しない物理量、たとえば電荷が形成する相に対するフォノン系などの比熱は、相転移や潜熱に関係しない場合が多く、この分は顕熱となって蓄熱には寄与しない。固-液系のPCM蓄熱

の場合は、構成する分子すべての運動自由度の変化が反映されるので、これに匹敵するくらい大きな熱変化が固体系で現れるためには、増強のための因子が必要とされる。ここで注目されるのが電子相関である。特に相関の強い強相関系では、電子（スピン、電荷、軌道）自由度の秩序も多彩になり、これらが形成する相について“電子相”というパラダイムが既に提案されている。<sup>4)</sup> また、その相転移をさまざまな応用に供するアイデアも提唱されてきた。本稿では、蓄熱を中心に解説していくが、次節では、電子相関がどのように潜熱（蓄熱能力）に反映されるか、説明していくことにする。

## 2. 潜熱と電子相関

熱力学の視点から相転移を説明する際は、独立した 2 つの状態（相）のヘルムホルツ自由エネルギー  $F$  を想定する。<sup>5)</sup> 基底状態では当然、より低いエネルギーの相が出現し、もう一つの相は励起状態となる。温度上昇に伴い、基底-励起状態間の差が縮まり、さらに交差して励起相の  $F$  の方が低くなると、途端に出現層は先ほどまで励起状態であった相になり、これが 1 次相転移の出現である。(Fig.1)

このことを簡単な数式で書き下してみる。低温（出現）相と高温（出現）相の自由エネルギーを  $F_L$  および  $F_H$  とすると、熱力学の定義より、それぞれの相の内部エネルギー（等圧とするとエンタルピー） $E_L$  および  $E_H$  とエントロピー  $S_L$  および  $S_H$  を用い、有限温度  $T$  において

$$F_H = E_H - S_H T \quad (1)$$

$$F_L = E_L - S_L T \quad (2)$$

と書ける。この 2 つの量が相転移温度  $T_c$  において等しくなる ( $F_H = F_L$ ) ので、簡単な算術操作により

$$E_H - E_L = (S_H - S_L) T_c \quad (3)$$

と書ける。式(3)左辺が潜熱に相当し、右辺の  $S$  項の差が転移におけるエントロピー変化である。ありがちな誤解は、この式を単なる単位変換と見做すことであるが、話はそう簡単ではない。Fig.1 の 2 つの  $F$  曲線の差を考えればわかるように、この式の等号は交差点である  $T_c$  においてのみ成立し、それ以外は不等号 ( $T_c$  の上下で逆転) になるのであって、あくまで 2 つの物理量の比較である。しかも、その物理的な舞台背景は式(3)の左辺と右辺で全く異なる。

同じ量を基底状態の絶対零度で考えると、式(3)右辺は  $T = 0$  でしかも  $S(T=0) = 0$  なので関係しないが、式(3)左辺は内部エネルギー/エンタルピーの差であり、強相関系で言えば、電子相関  $U$  により引き下げられた基底相と励起相（たとえば、モット相とノーマル相）の差に相当する。この大きさはもちろん Bare Coulomb ポテンシャルと同じにまではならないまでも、 $U$  の大きさを反映した大きな差となる。

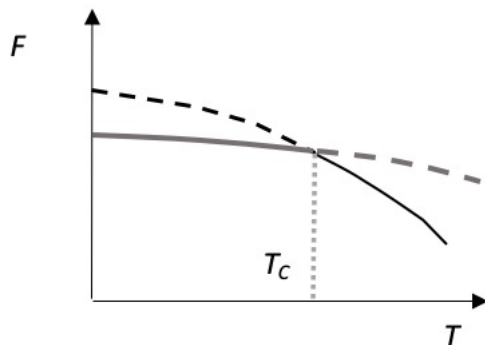


Fig.1 Schematic diagram illustrating the relationship between energy and phase transition.

もし、基底および励起相のそれぞれの素励起が、内部エネルギーに反映されず、エントロピーにのみ寄与するとすれば  $(\partial F/\partial T)|_{o.p.} = -S$  となり、つまり、Fig.1 の各曲線が右肩下がりの変化になる理由は係数がエントロピーだからである。

(なお、偏微分の添字 o.p. は秩序変数の温度変化がないものとしたことに相当する。) たとえば高温相 (= 励起相) が無秩序状態であるとする、 $S_H - S_L$  は、ほとんど高温相のエントロピーが支配すると考えて良い。ここで熱力学の特徴として、エントロピーの微視的な物理要因についてはなにも担保しておらず、また、その因子が一種類とは限らないことにも注目してほしい。すこし乱暴な言い方をすると、絶対零度において  $U$  により引き下げられた励起状態の深さに釣り合うぐらい、揺らぎによるエントロピーが励起状態の  $F$  を引き下げれば相転移が出現する。潜熱としては、 $E_L$  への素励起の影響を無視すれば、電子相関  $U$  が大きいと増強が期待される。なお、高温相の揺らぎ（励起状態の“素励起”）が小さければ、どこまで昇温しても  $E_H - E_L$  と釣り合わず、融点までも相転移が出現しない。また逆に、高温相の揺らぎが大きくエントロピー項が大きく寄与しても、 $E_H - E_L$  が小さければ、極低温で転移が出現してしまい、工学的な応用には不向きである。

ここまでは熱力学的な視点を中心にして、具体性のあるミクロスコピックな絵姿を交えずに話を進めたが、より明確な理解のためには、もう少し実際の現象に触れながらフォローした方がイメージを掴みやすいので、次節では二酸化バナジウム  $VO_2$  の相転移挙動をケーススタディとして取り上げる。

## 3. ケーススタディ: $VO_2$ の場合

$VO_2$  は室温よりやや高い  $67^\circ\text{C}$  近傍において、金属-絶縁体 (Metal-Insulator MI) 転移を示すことが古くから知られており、<sup>6)</sup> その相転移の機構についても、Mott 転移と Peierls 転移の境界に位置づけられるなど、さまざまな論争が繰り返されてきた。<sup>7-10)</sup> 現在でも、絶縁体相の出現や、バンドギャップに対する構造と電子相関の寄与など、あまりに多くの論争が繰り返され、<sup>10)</sup> 本稿ではとても各論を扱うには範囲が深く広すぎるので、深入りすることは避けることにする。また、実験だけでなく、例えば電子状態を計算する際にも、1 電子描像をベースとした LDA では例え  $+U$  の補正をしても不十分であり、多体効果を取りこめる動的平均場などの扱いが不可欠であるといった議論<sup>11,12)</sup> もあるが、本稿では必ずしも電子相関の値が正確でないと言進まないと言わなければならないので、電子構造のおおまかな形がわかれば、LDA+ $U$  で得られた結果についても参考にしてい

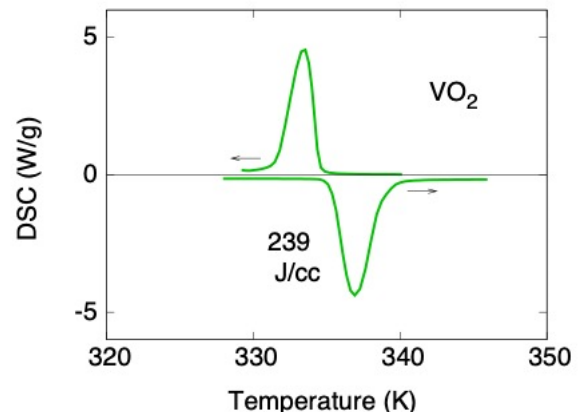


Fig.2 Thermal profiles for  $VO_2$  obtained by DSC.

**Table 1** Various physical properties related to VO<sub>2</sub>. (underlined = experimental).

$T_C$ /K	$L$ /J cm <sup>-3</sup>	$E_H - E_L$ (calc.) /J cm <sup>-3</sup>	$\Delta S$ /J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$S_H^{spin}$ ( $2J+1$ approx.) /J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$S_H^{el}$ (Sf approx.) /J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$S_H^{spin} + S_H^{el}$ /J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
334	240-250	900	128	62	59	121

ことにする。<sup>13)</sup> このように本物質は物理現象の研究対象として多くの興味を集めてきたが、実は MI 転移に伴う潜熱が比較的大きいこともあり、“電子氷”パックとして保冷利用が提案されている。<sup>4)</sup> すなわち、電子相による PCM 蓄冷への適用である。実際、Fig.2 の熱測定プロファイルに示すように、VO<sub>2</sub> の潜熱は 240~250 J cm<sup>-3</sup> の大きさに達し、氷の融解潜熱 333 J cm<sup>-3</sup> に遜色ない。

さて、前項の通り、相転移の潜熱は基底状態を形成する相互作用（相関）が重要であるが、大きさそのものに影響するのは、Bare Coulomb の値よりも、実際にどれだけ絶縁相（低温・基底状態）が金属相（高温・励起状態）から低エネルギー側に引き下げられているかである。これは、もちろん単純に一本線の高低で差を表すようなレベルスキームで記せるものでもないが、仮にギャップ下側での絶縁状態の電子束縛レベルから、高エネルギー側の金属バンドのボトムまでを目安にすると、おおよそ 0.4~0.5 eV と考えられる。<sup>8,9)</sup>

実際にはフェルミ準位  $E_F$  に充満バンドが差し掛かると金属状態になるので、<sup>11-13)</sup>  $E_F$  を考慮したエネルギー差として 0.2 eV 程度と見積もると、 $E_H - E_L$  は、おおよそ 900~1k J cm<sup>-3</sup> になる。実験で得られた潜熱が 250 J cm<sup>-3</sup> 程度であることを考えると、この値は 3~4 倍大きめに見積もっていることになる。このことは、基底エネルギーの見積りとの誤差だけではなく、素励起が内部エネルギーには影響しないとした仮定にも問題がある。実際には、エントロピー項の励起状態の“引き摺り下ろし”だけでなく、絶縁相でのシングレット-トリプレット励起などによる基底エネルギーの“底上げ”もあり、このため、 $E_H - E_L$  は絶対零度の値を保てないのである。この目減り分は抽象化された熱力学では求められず、つまり、系固有の素励起の事情を考慮しなければならない。特に、素励起による揺らぎの相関長  $\zeta$  が温度によりどのぐらい発達するかが決め手となるが、転移現象自体が 1 次のため、転移温度までに  $\zeta$  がどれだけ成長しているかは、転移が生じるか否かと関係なく、低温相が維持される温度が何度までかだけの問題である。仮に転移温度がもう少し低かった場合は、この目減り分も小さくなる可能性もある。ただ、いずれにしても、絶対零度での  $E_H - E_L$  が（電子相関により）増強されれば、基底状態の素励起が多少影響しても、1 次転移である限り、潜熱は大きな値になり得る。

（もし、基底状態の素励起だけで  $E_L - E_H$  分を底上げしてしまうなら、それはもはや 2 次転移やクロスオーバーに転じてしまう。）たとえば、別の物質例として、LiVO<sub>2</sub> について見てみると、電子相関による絶対零度での  $E_H - E_L$  は VO<sub>2</sub> よりもやや小さいと予想され、<sup>14,15)</sup> また転移温度は高いので素励起が生じやすい状況にあるが、発生する潜熱は VO<sub>2</sub> の場合よりさらに大きな 360 J cm<sup>-3</sup> 程度の値に達する。<sup>14)</sup> 工学的な希望として大胆な言い方をすると、もし基底状態の素励起頻度や温度因子（たとえばボゾンならボーズ因子）を制御できれば、潜熱はより電子相関の桁に近づくはずで、強相関を熱として取り出すという究極の夢を描ける。

さて、ここまでだけでも、実は式(3)の左辺分の説明しかしていない。前節で述べた通り、式(3)のそれぞれの辺で物

理的な背景が全く別々であり、エントロピー項についても解析していく必要がある。ケーススタディの続きとして VO<sub>2</sub> に注目するが、2 節で述べたように、 $S_H - S_L$  については、高温相の揺らぎが支配的であり、しかも、それは一種類に絞る必然性もない。絶縁相よりも金属相で大きな揺らぎが期待できる要因として、たとえば電子の運動で考えれば、フェルミ準位にかかる状態密度が、0 から有限の値に転じて生じた、いわゆる電子比熱相当に由来するエントロピーがある。また、スピン自由度についてみると、絶縁相では V-V ペアが dimer 状態にあり、スピンも 2 つの d 電子がシングレットになってトータルで  $S = 0$  になっている。一方、金属相には磁気秩序はないが、局所的に発生した磁化が乱雑に向いた Disordered Local Moment (DLM) 状態の Curie 常磁性であり、<sup>13)</sup> 局所磁化の自由度に応じて  $S_H^{spin} = k_B \log(2J+1)$  に類したエントロピーが生じる。（絶縁相では  $S_L^{spin} = k_B \log(1) = 0$ ）。ここで“類した”と書いたのは、金属磁性の特徴として、局在電子系のように、良く定義された  $J$  が存在せず、我々がイジング型の DLM として CPA 計算から求めた値では、V あたりの局所モーメントは約 0.6  $\mu_B$ （非整数）となった。遍歴系の性質も考慮して、この値は常磁性磁化率から得た有効ボーア磁子数と矛盾はない。<sup>13)</sup> かなり乱暴な評価にはなるが、この 0.6  $\mu_B$  という非整数を、 $k_B \log(0.6+1)$  に放り込んでしまうと（状態数が 1 と 2 の状態の重なり状態としてしまうと）、数値的には  $S_H^{spin} = 62 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  となる。もちろん、状態数のカウントはもう少し正確にする必要があり、さらに、キュリー常磁性でも分子場が作用している場合は、温度によって  $2J+1$  重の全状態が占有されないので、この値を使うのは精度より桁感をみるための便宜上のものでして容赦願いたい。同様の rough estimate のために、電子比熱についても自由電子（Sommerfeld: Sf）近似してしまい、バンド計算の状態密度から計算すると転移温度直上で  $S_H^{ele} = 58 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  分が高温相の金属状態だけに含まれる。この 2 つの寄与の和は 124  $\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  となるが、実験で観測される転移エントロピー変化はおおよそ 128  $\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  なので、おおよそ桁感としては近いものと考えられる。（上述の通り、かなり粗い近似なので、むしろ値が近すぎるのは不自然とした方が良い。）これら各種推定値と実験値との比較は Table 1 にまとめておく。もちろん、電荷とスピン以外にも、dimmer 準位から金属バンドに状態が広がったことによる軌道選択の自由度の広がり<sup>16)</sup> や、さらには、結合モードの変化によるフォノン密度の変化などの寄与<sup>17)</sup> があって然るべきである。ただし、繰り返しになるが、大事なことは、ある一つの物性に顕著な（状態数あるいはエントロピー）変化が見つかったとしても、それ（だけ）が転移を支配しているとは限らない、ということである。電子相関が  $E_H - E_L$  を広げたら、それを埋め合わせるエントロピー項は、スピン+電荷+軌道+フォノンの“合わせて一本”であっても構わない。このような状況を Fig.1 になぞらえて、Fig.3 に VO<sub>2</sub> バージョンを示しておく。あるいは、もし、スピンの寄与できなかったとしたら、埋め合わせて釣り合う点、つまり転移点がより高温に（ $S/T$  が大きく）なっただけであろうし、何か他の寄与

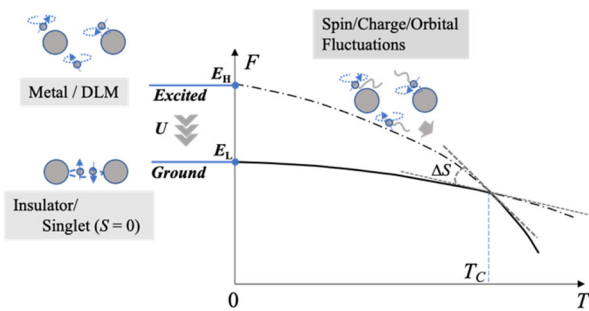


Fig.3 VO<sub>2</sub> (Strong correlation) version of schematic F-T diagram illustrating the MI transition.

が加われば、より低温で転移が生じるだけである。

また、これらのエントロピーに寄与する物性あるいは高温相の揺らぎ要因は、基底状態を決定する電子相関とは無関係であって構わない。むしろ高温相 (Mott 状態から離れた Normal 状態) では電子相関の影響がなくとも自然であろう。VO<sub>2</sub>に限らず、何らかの相転移で、たとえば高温相にフォノン異常が見つかったとしても、フォノンが転移の原因である、という論述は早まった結論であるし、また、「いや別の物性の方が異常が大きいためそちらこそ原因である」といった切り分け論は無意味なこともあり得る。

工学的な視点からよくある要請として、使用環境にあわせて動作温度を調整したい、ということがある。現実の物質を相手にする場合は、ドーピングなど手法に限られるので、どの物理因子をどう調整して、などという予言的なモノづくりは無理なことが多く、結果的に転移温度が上がった下がった、という経験的な結果を利用することになる。ただ、この場合でも、結果として何を変えたのか、をフィードバックすることは可能である。例えば、「転移温度が上昇したが、転移エントロピー変化は維持された」のであれば、絶対零度の  $E_H - E_L$  を大きくした (したがって電子相関の効き具合) か、基底状態の素励起を抑えたのであろう、ということがわかる。逆に、「転移温度を下げたら、潜熱は変わらなかったが、エントロピー変化としては増加した」というのであれば、おそらく高温相の (何かの) 揺らぎを増強したのであろう、と予想することができる。このような考察に基づいて、次の一手としてなにをすればよいか、多少なりとも指導原理が定まるであろう。

この節の最後に、式(3)に関わる相転移 (潜熱) 蓄熱の蘊蓄を記しておく。そもそも蓄熱は、“熱を熱として利用する”技術であり、インプットもアウトプットも“熱”の形態であるが、PCM あるいは相転移型蓄熱の物質/材料内部では、熱として蓄えられているわけではない。式(3)が教えるところは、自由エネルギーの2つの自由度 (内部エネルギー/エントロピー項とエントロピー×温度項) からくるそれぞれのギャップを“交換”していると見做せることである。外部の熱は、揺らぎの熱活性として物質内部に伝わり、エントロピー項を通じて  $F$  を変化させるが、相転移を経て、エントロピー項に取り込まれる。この結果、再度、相転移温度をまたがない限り、“内部のエネルギー”として蓄え続けられるのである。残念ながら、取り出す際にももういちど熱に戻さないとならないため、エクセルギー的な品位は回復できないが、顕熱蓄熱のように熱の散逸が生じないのは、内部エネルギーとして取り込まれているからである。このような“エントロピー・エントロピー変換”の性質<sup>13)</sup>が、潜熱蓄熱の熱的堅牢性 (長期に蓄熱を保持できる性質) を保証するのである。

#### 4. 外場制御とアクティブ動作

固体を維持した相転移型蓄熱物質が有する一つのメリットは、外場を印加することで動作温度を人為的に変化させられることである。もちろん、氷も圧力を印加すれば融点低下して 0 °C でも水に戻り、除圧すれば再度凍るのであり、これがスケートやスキーの際にブレードやエッジを利用して、通過点のみ液体を出現させて“滑りを良くする”原理である。とは言え、蓄熱や保冷では、液体を保持しておかなければならず、伝熱と外場印加のための機構は更なる工夫を必要としそうである。一方、固体の場合は、状況がもう少し容易である上に、電子相の秩序パラメーターが、磁場や電場に共役な場合は、これらの外場印加による制御が可能になる場合がある。場合によっては、単に蓄熱の動作点をシフトさせるだけでなく、吸放熱と温度変化を外場で制御して冷凍サイクルを構築しようとする例 (磁気・電気あるいは応力冷凍など) もある。

固体相転移を利用したアクティブ蓄熱動作を冷凍サイクルにまで応用した例を、前述の VO<sub>2</sub> の場合と比較することにする。遍歴電子磁性に由来する 1 次相転移を磁場で制御して熱効果を利用する例として La(Fe,Si)<sub>13</sub> 化合物の利用が挙げられる。<sup>18)</sup> この化合物は遍歴電子メタ磁性転移と呼ばれる常磁性-強磁性 1 次相転移を示す。無磁場下では転移温度  $T_C$  において温度誘起転移を示すが、 $T_C$  直上の常磁性相に磁場を印加すると臨界磁場以上で強磁性に 1 次転移する。磁場誘起で生じる転移潜熱の吸放熱を冷凍に利用するのである。保冷保温あるいは熱利用の目的からすると、1 回の転移発生でなるべく大きな熱 (ジュール単位) を溜め込み、安定し保持することが求められるべき特徴となるが、サイクル利用する場合には、運行周波数も関与した出力 (ワット単位) で評価される。

当然ながら、遍歴電子系では、d 電子バンドがエネルギー軸に対し広がり、サイト間も移動するので、あまり大きな電子相関は期待できない。ただし内殻 d 電子は自由電子よりも核ポテンシャルの束縛を強く受け、また、遍歴性に由来して自分以外の全ての電子から Coulomb ポテンシャルを感じ (もちろん遮蔽があるので局所性はあるが)、中庸ながらも電子相関の影響を受ける。そもそも遍歴系の強磁性発生過程は、シンプルナーストナー模型<sup>19)</sup>がわかりやすいが、パウリ排他率により電子相関を低減し、その代わりとして生じるスピン毎に異なるバンド専有による運動エネルギーの増加分との兼ね合いが許す限り、いわゆる交換分裂が生じる。式(3)で説明したように、絶対零度の  $E_H - E_L$  が、おおよそ転移潜熱の上限であり、この場合は強磁性相の熱減磁が内部エネルギーを引き上げ、 $E_H - E_L$  を目減りさせる。絶対零度での  $E_H - E_L$  は、おおよそ交換分裂程度の大きさであり、電子状態計算の全エネルギー評価からも両者のエネルギー差は VO<sub>2</sub> の場合よりも一桁小さい 0.01 eV オーダーである。<sup>20)</sup> また、実際に測定された相転移潜熱は 40 ~ 50 J cm<sup>-3</sup> 程度で、VO<sub>2</sub> の場合の 1/5 ~ 1/6 程度である。この値は、強相関系に比べれば小さいが、電子相の転移としては極端に小さいわけではない。やはり中庸ではあるが 3d 系でも電子相関の増強はあるといえる。

外場印加により相転移を発生させて潜熱を取り出す、という場合、観測は定温で外場を増加させるように考えるが、実は温度軸を考慮して見方を変えると、観測温度より上にあった転移温度を、観測温度より下にまで外場により低下させた、(外場と温度の関係が逆なら上下関係も逆) と見ることができる。これらの見方は 1 次相転移の場合、全く等価である。(気圧を下げると 98 °C で沸騰させられる = 気圧が下がると沸点が 98 °C (以下) になり、98 °C でも沸騰する。) 実は熱力学における Clausius-Clapeyron から、潜熱  $L$ 、

転移に伴う秩序変数の変化量  $\Delta\xi$ , および  $\xi$  に共役な外場  $\phi$  による  $T_c$  の変化量  $dT_c/d\phi$  の間に以下の関係がある。

$$\frac{dT_c}{d\phi} = T_c \frac{\Delta\xi}{L} \quad (4)$$

ここで今扱っている対象は、工学応用も視野に入れているので、転移温度はほぼ室温近傍の物質同士とすると、 $\Delta\xi/L$  が重要になる。ここで、秩序変数は電荷やスピンの関与するが、たとえば前記した金属強磁性のように、秩序変数が Non Zero (つまり相の形成) になる際には、エネルギー利得だけでなく、 $\xi$  が増えすぎることでの損失が生じることもあり、つまりどこまでも大きくなることはない。一方、 $L$  については、もし  $E_H - E_L$  への電子相関の影響や、素励起による目減り分が変化すれば、各系の状況に応じて大幅に変わりうる。端的に言えば、潜熱が大きくなると、それだけ  $T_c$  を制御する、あるいは転移を駆動する外場が大きくなる。また、 $VO_2$  のように、電子相の変化が MI 転移である場合、そもそもその秩序変数をどの物性量で定義し、また観測するか、という点も自明ではない。仮に駆動外場を電圧/電界に設定しても、ジュール熱の影響を排除できなければ、電場と MI 転移温度の関係が定量的に評価できない。<sup>21)</sup> 一方、付随する物性変化として光学特性<sup>22)</sup>や磁化率<sup>23)</sup>などもあるが、これらに共役な外場で転移を駆動するのは、式(4)の関係も含め、必要な外場が大きくなりすぎて応用にはふさわしくない。このように式(4)の  $\Delta\xi/L$  はそのワンショット蓄熱量とアクティブ動作の容易さのトレードオフの関係を定める場合が多い。少し変わった例では、 $VO_2$  の大きな潜熱をどうにか冷凍サイクルに組み込むために、 $VO_2/Cu$  のコンポジットを用意し、応力誘起の転移駆動により応力熱量効果を追求した例もある。<sup>24)</sup> 多くの電子相 1 次転移では、格子対称性変化を伴い、 $VO_2$  も I:単斜晶-M:正方晶の転移を示す。この例では 300 MPa の応力印加で 1.6 K の温度変化を観測しているが、そもそも冷凍サイクルへの適用を応力駆動で狙うには、やはり酸化物の機械力耐性を工夫する必要があり、一方、式(4)を満たす応力を試料に伝達する方法との両立を考えなければ、応用としては不十分になる。

さて、ここまでは話を明確にするため、極端に異なる  $VO_2$  と  $La(Fe,Si)_{13}$  の 2 つを比較したが、これでは、本節の見出しに付けた “アクティブ動作” については、説明が不十分であろう。最近、我々は、蓄熱量と外場駆動のバランスが取れた例として、NiTi 系合金をベースとしたアクティブ蓄熱材料を開発した。<sup>25)</sup> NiTi 系の応用としてはニチノールとして知られる形状記憶合金が有名である。実はこの系も、金属材料分野でマルテンサイト変態として有名な、固体系の 1 次相転移 (格子対称性) であり、形状記憶は、その温度誘起と応力誘起を組み合わせた効果である。実は、NiTi 系でも組成を調整すると潜熱が非常に大きくなり 250 J cm<sup>-3</sup> 程度の大きさになり得る。蓄熱材料のアクティブ動作としては、高温で蓄えた熱を室温で保持し、必要なタイミングで応力印加して室温において熱を取り出す、というものであり、Fig.4 にそのコンセプトを図示しておく。これを実現するために、金属学的な制御により、相転移履歴を拡大した。相転移履歴とは、有限時間内に相転移を完了させる場合、昇温時と降温時の転移温度が異なることを指す。

(氷は 0 °C より高温にしないと溶けないが、水は 0 °C より低温にしないと凍らない。) 実際に作製した材料例では、60 °C まで昇温して急熱したのち 13 °C まで冷却しても蓄熱は維持されたが、同じ温度で 150 MPa の応力を印加したところ、蓄えた熱が放出され試料温度が 10 °C 弱上昇したことが確認された。

さて、NiTi 系はアクティブ蓄熱の事例としては説明しやすいが、その特徴はここまでの説明には悉く従わないこと

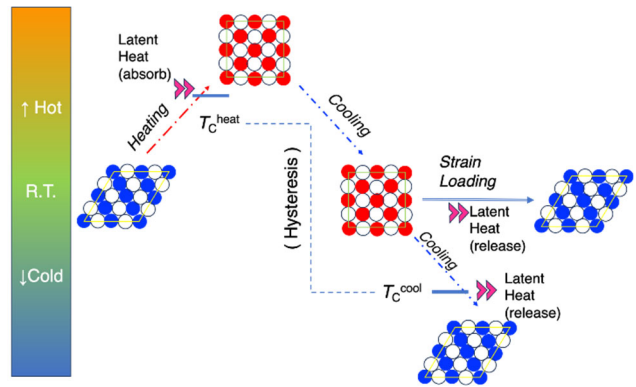


Fig.4 Active heat storage action by martensitic transformation.

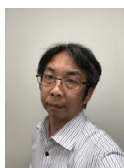
になる。まず潜熱の大きさについて、 $VO_2$  の場合とほぼ同じであるが (ただし、体積当たりの場合。質量当たりについては比重の違い:  $VO_2 \sim 4$ ,  $NiTi \sim 7$  参照), 上述の説明で  $VO_2$  の場合は潜熱の増強は強相関を反映し、一方、 $La(Fe,Si)_{13}$  系の潜熱量がそれより小さくなるのは、3d 金属バンドではそれほど相関が強くなれないためである、としてきた。しかし NiTi 系は、3d 系元素で構成され、転移前後で金属の性質を保ち、磁気秩序が現れるわけでもない。かねてより、 $VO_2$  が物理界でその転移メカニズムが長期に議論されてきたように、NiTi 系のマルテンサイト変態の機構は金属材料分野で深掘りされてきた。後者では、その顕著な格子変形が注目され、フォノン・弾性的な物性の議論が中心になっていたが、格子系の結合は電子系が根幹であり、電子系異常が格子対称変形に影響するのは、Jahn-Teller, Peierls や CDW 転移などを考えれば、無理なく理解できる。そもそも  $VO_2$  の MI 転移も格子対称変化を伴う。従って、やはり、NiTi 系でも潜熱に電子系異常が関与している可能性はあるが、潜熱の大きさを説明するには、電子系と格子系の特殊な結合など、絶対零度での  $E_H - E_L$  の増大を説明する、なんらかの特別な事情に関する情報が必要になる。

なお、NiTi 系では特に磁気秩序も生じていない、と述べたが、逆に、磁性の発生は上記の遍歴電子磁性の説明の通り、電子相関を結果的に緩和する効果であり、NiTi 系は “強磁性発生寸前の状態” という指摘もあるので、3d 電子の電子相関としても小さくはない可能性がある。(遷移金属系のマルテンサイト変態では磁性が関与すると潜熱が小さくなる傾向があるとも指摘されている。<sup>26)</sup> 加えて、 $VO_2$  の場合には、式(3)を踏まえ、潜熱が大きいため駆動応力も増大することを指摘したが、NiTi 系では文献 24 より小さな応力で 6 倍程度大きな効果を得ている。(潜熱が同程度と仮定して。) このことは、なんらかの理由により、式(4)の  $\Delta\xi$  に特徴的な増大効果がないと説明できない。この辺りの詳細については、今後の更なる研究解析が待たれるところである。

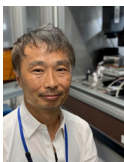
## 文 献

- 1) 小林 正典, “ここまで来た熱利用～脱炭素社会を切り拓く熱の 3R” 第 46 回地球環境とエネルギーの調和展: ENEX2022 セミナー資料, (<https://www.nedo.go.jp/content/100943196.pdf>) (2022).
- 2) HEATING BY ACETATE OF SODA, *Nature* **27**, 344-346 (1883).
- 3) M. Fatih Demirbas, *Energy Sources, Part B: Economics, Planning, and Policy* **1**, 85-95 (2006).
- 4) H. Takagi and H. Y. Hwang, *Science* **327**, 1602-1602 (2010).
- 5) H. E. スタンリー, 「相転移と臨界現象」(2 章), 松野孝一郎 訳, 東京図書 (1974).

- 6) C. N. Berglund and H. J. Guggenheim, *Phys. Rev.* **185**, 1022-1033 (1969).
- 7) J. B. Goodenough, *J. Solid Stat. Chem.* **3**, 490-500 (1971).
- 8) A. Zylbersztejn and N. F. Mott, *Phys. Rev. B* **11**, 4383-4395 (1975).
- 9) R. M. Wentzcovitch, W. W. Schulz, and P. B. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3389-3392 (1998).
- 10) F. Grandi, A. Amaricci, and M. Fabrizio, *Phys. Rev. Res.* **2**, 013298 (2020).
- 11) S. Biermann, A. Poteryaev, A. I. Lichtenstein, and A. Georges, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 0264040 (2004).
- 12) A. S. Belozerov, A. I. Poteryaev, and V. I. Anisimov, *JETP Lett.* **93**, 70-74 (2011).
- 13) A. Fujita, Y. Kinemuchi, and W. Yamaguchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 30824-30829 (2014).
- 14) W. Tian, M.F. Chisholm, P.G. Khalifah, R. Jin, B.C. Sales, S.E. Nagler, and D. Mandrus, *Mater. Res. Bull.* **39**, 1319-1328 (2004).
- 15) A. Subedi, *Phys. Rev. B* **95**, 214119 (2017).
- 16) A. Tanaka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 152-162 (2004).
- 17) D. Maurer, A. Leue, R. Heichele, and V. Müller, *Phys. Rev. B* **60**, 13249-13252 (1999).
- 18) A. Fujita, S. Fujieda, Y. Hasegawa, and K. Fukamichi, *Phys. Rev. B* **67**, 104416 (2003).
- 19) E. C. Stoner, *Roy. Soc. London. Ser. A* **165**, 372 - 414 (1938).
- 20) A. Fujita, *APL Mater.* **4**, 064108 (2016).
- 21) G. M. Liao, S. Chen, L. L. Fan, Y. L. Chen, X. Q. Wang, H. Ren, Z. M. Zhang, and C. W. Zou, *AIP Adv.* **6**, 045014 (2016).
- 22) S. Lysenko, A. J. Rua, V. Vikhniin, J. Jimenez, F. Fernandez, and H. Liu, *Appl. Surf. Sci.* **252**, 5512-5515 (2006).
- 23) C. Wu, X. Zhang, J. Dai, J. Yang, Z. Wu, S. Wei, and Yi Xie, *J. Mater. Chem.* **21**, 4509 (2011).
- 24) G. Ouyang, C. Pan, S. Wolf, P. Mohapatra, I. Takeuchi, and J. Cui, *Appl. Phys. Lett.* **116**, 251901 (2020).
- 25) 中山博行, 藤田麻哉, 杵鞭義明, 「温度によらず必要な時に力を加えて熱を取り出せる新規合金を開発」; 産業技術総合研究所研究成果記事 (2023) [https://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2023/pr20230308/pr20230308.html](https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2023/pr20230308/pr20230308.html).
- 26) T. Omori, K. Ando, M. Okano, X. Xu, Y. Tanaka, I. Ohnuma, R. Kainuma, and K. Ishida, *Science* **333**, 68-71 (2011).



藤田 麻哉\*  
Asaya Fujita  
E-mail: asaya-fujita@aist.go.jp



杵鞭 義明  
Yoshiaki Kinemuchi  
E-mail: y.kinemuchi@aist.go.jp



中山 博行  
Hiroyuki Nakayama  
E-mail: hiro-nakayama@aist.go.jp