

# 世界最高の性能を示す固体冷媒開発への挑戦

## 1. はじめに

現在、発電所で発電される電力の約20%は、空調機器や食品冷蔵設備等の冷却エネルギーとして利用されている。そのほとんどの冷却技術では圧縮・膨張を利用して加熱・冷却を行うガス冷媒が用いられている。これらのガス冷媒には地球温暖化の原因となる物質を含むものも多く環境に悪影響を与えうることが知られている。持続可能な開発目標 (SDGs) やグリーントランスフォーメーション (GX) の観点から、代替材料として、熱量効果を示す固体冷媒が注目されており、なかでも私たちは圧力を印加したり開放したりすることで大きな熱量効果を発揮する圧力熱量 (バロカロリック) 効果材料に着目し、新材料の開発を進めている。本稿では、プルシアンブルー類似体の一種である、ルビジウムシアノ架橋マンガン-鉄-コバルト無機化合物 (以下、RbMnFeCoプルシアンブルー) という粉末材料 (図1) において、従来の値を超える巨大な可逆的バロカロリック効果を発揮する固体冷媒の開発について報告を行う。



図1 固体冷媒(RbMnFeCoプルシアンブルー)

## 2. 固体冷媒

### 2.1 固体冷媒について

ガス冷媒はフロンなどの気体⇄液体の相転移を利用したものが一般的であり、この相転移をするときに熱エネルギーを吸放熱する原理を利用している。一方、固体冷媒は相転移を起こしても常に“固体”の状態を保った冷媒であり、固体内の分子構造の変化により、熱エネ

ギーの吸収と放出を行うことができる原理となっている。この分子構造の変化は“圧力”や“磁力”といった外力によっても変化させることが可能と分かっており、これを繰り返し制御することで冷媒として機能させることができる。

### 2.2 アイシンの取り組み

私たちは2017年末から東京大学 大越 慎一教授の研究チームと固体冷媒の共同研究開発を進めてきた。これまでは一般的に固体冷媒の吸収・放出の熱エネルギー量を効率的に発現させる方法が確立されていなかったが、材料組成の見直しや測定方法の改善を重ね、2023年末には圧力印加による断熱冷却及び、断熱加熱の熱量効果が世界最高性能を誇る固体冷媒の開発を共同発表した。

### 2.3 商材としてのうれしさと課題

RbMnFeCoプルシアンブルーの圧力熱量効果は、算出理論値で560 MPaにおいて85 K、340 MPaで74 Kという可逆的变化をする。一度で得られる温度変化量が大きく、常温域に近い温度での効果が見込めることから、実用化できれば高効率な固体冷媒としてエアコンや冷凍機といった民生品にも広く普及できる可能性がある。また、PFAS規制等によるガス冷媒からの置き換えが、環境課題 (温暖化・オゾン層破壊など) の解決手段としても期待されている。理論的には大きな熱量効果が得られる分子構造だが、実用化には大きなハードルがある。この分子構造は粉末状の固体粒子で、製品や試験サンプルとして扱うには圧縮成形する必要がある。開発当初は成型後に加圧による放熱測定を実施すると、理論値から熱量効果が大きく劣る結果だが、改良を進めた現在では加圧による放熱温度が44 Kと大きく上昇 (図2) し、他の固体冷媒材料による世界記録であった18 Kを大幅に更新して、史上最高の性能を安定的に発現することに成功し、実用化に向けて大きな一歩を踏み出した。

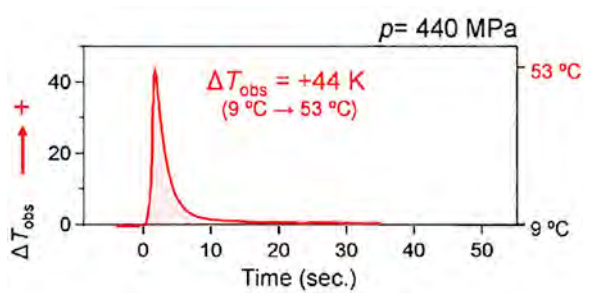


図2 固体冷媒において世界トップの放熱温度を観測  
[Adapted with permission from Nature Communications, 14, 8466 (2023) ©2023 Springer Nature]

### 3. RbMnFeCoプルシアンブルーの開発～評価

#### 3.1 分子構造

RbMnFeCoプルシアンブルーは、シアノ基(-C≡N-)のN原子がMnイオンに、C原子がFe(またはCo)イオンに配位した三次元ネットワークを構築し、Rbイオンはその隙間に位置した構造となっている(図3)。RbMnFeCoプルシアンブルーの温度依存性を調べると、冷却過程と加熱過程で相転移が起こる温度が異なる現象が観測できる。この時の温度差を、温度ヒステリシスと呼ぶ(図4)。モル磁化率と温度の積( $\chi_M T$ , スピン数に比例)は冷却すると192 Kで急激に減少し、加熱すると248 Kで元の値に戻る。これは、温度変化によって、Mn(II)-NC-Fe(III)相(高温相)とMn(III)-NC-Fe(II)相(低温相)の間で電子の移動により起こる電荷移動相転移に由来している。

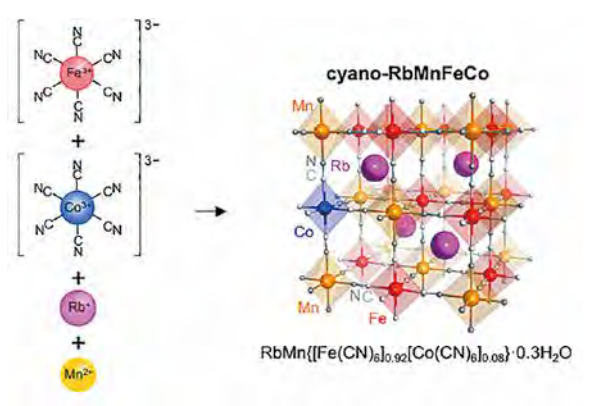


図3 RbMnFeCoプルシアンブルーの分子構造  
[Adapted with permission from Nature Communications, 14, 8466 (2023) ©2023 Springer Nature]

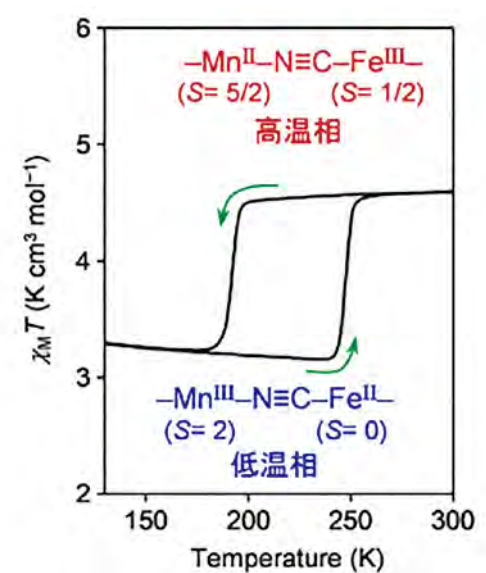


図4 RbMnFeCoプルシアンブルーの温度ヒステリシス  
[Adapted with permission from Nature Communications, 14, 8466 (2023) ©2023 Springer Nature]

示差走査型熱量計(DSC)を用いて、電荷移動相転移に伴う相転移エントロピーを実験的に評価した。

冷却過程では 196 Kにおいて発熱ピークが、加熱過程では251 Kにおいて吸熱ピークが観測できる(図5)。

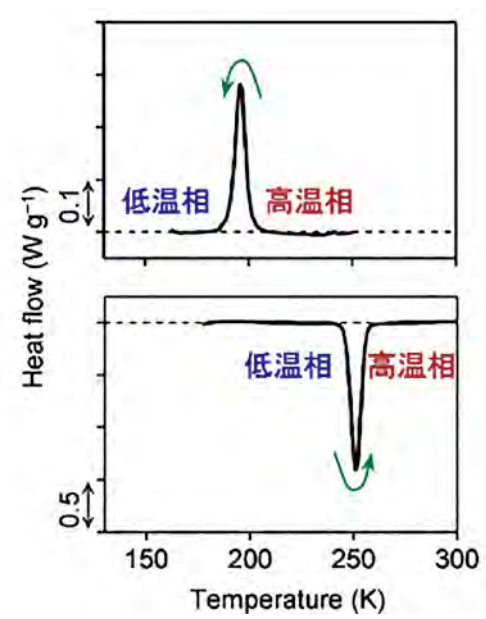


図5 RbMnFeCoプルシアンブルーの吸放熱ピーク  
[Adapted with permission from Nature Communications, 14, 8466 (2023) ©2023 Springer Nature]

#### 3.2 温度ヒステリシスの圧力依存性

電荷移動相転移に対する圧力効果を超伝導量子干渉計(SQUID)による磁化測定にて調べたところ、圧力によって温度ヒステリシスが大きく変化することが分かる(図6)。

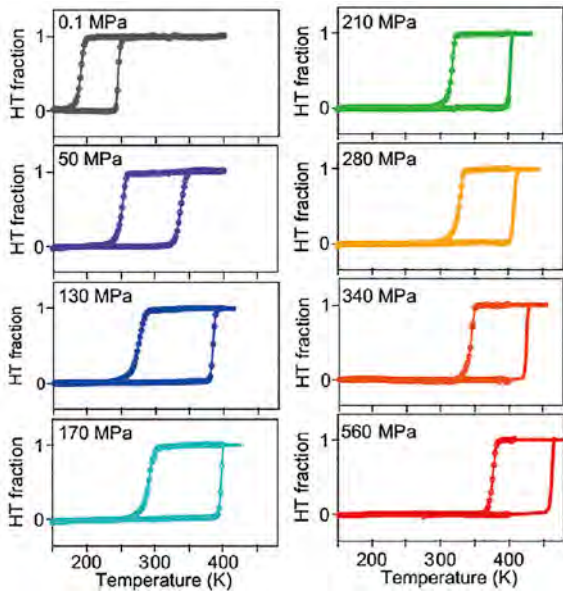


図6 温度ヒステリシスの圧力依存性  
[Adapted with permission from Nature Communications, 14, 8466 (2023) ©2023 Springer Nature]

圧力に対する転移温度の変化量( $dT/dp$ )を調べると、90 MPa以下で線形フィットした $dT/dp$ 値は、1100 K GPa<sup>-1</sup>と非常に大きな値を示した(図7)。この値は、他のバロカロリック効果材料の値を大きく上回っており、圧力に高感度に反応して吸放熱を行うことができる可能性を示唆している。

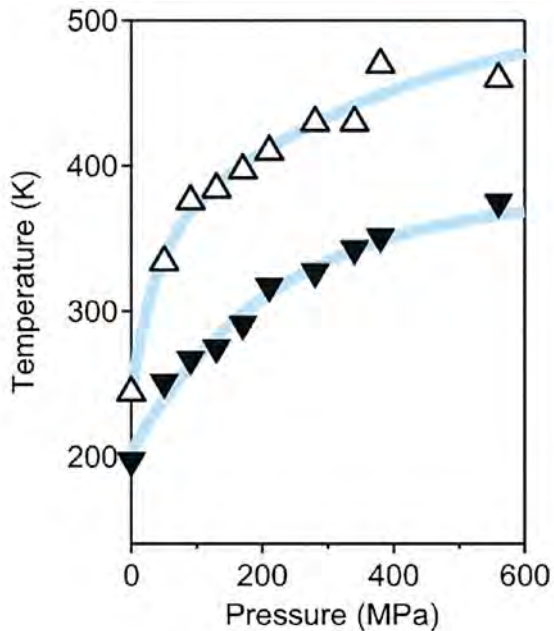


図7 圧力に対する転移温度の変化量( $dT/dp$ )  
[Adapted with permission from Nature Communications, 14, 8466 (2023) ©2023 Springer Nature]

### 3.3 圧力印加による温度変化の直接測定

圧力の印加および解放に伴う温度変化( $\Delta T_{\text{obs}}$ )を実際に測定するため、熱電対を用いた自作評価装置(非断熱系)を構築した(図8)。このシステムでは、有機バイン

ダーと混合した粉末試料を圧力セルに充填し、恒温槽内に設置し、油圧ポンプにより一軸圧力を印加する。セル内部には熱電対を取り付け、試料の中心温度を測定した。図9に雰囲気温度9°C (282 K)で操作した結果を示す。圧力印加(440 MPa)により温度は上昇し、 $\Delta T_{\text{obs}} = +44\text{K}$  (9°C → 53°C)を観測、その後、圧力解放により温度は低下し、 $\Delta T_{\text{obs}} = -31\text{K}$  (9°C → -22°C)を観測した。

吸放熱1サイクルでの温度変化量は75 K (= +44 K + |-31 K|)となりこれまでの材料にない顕著な温度変化を記録した。

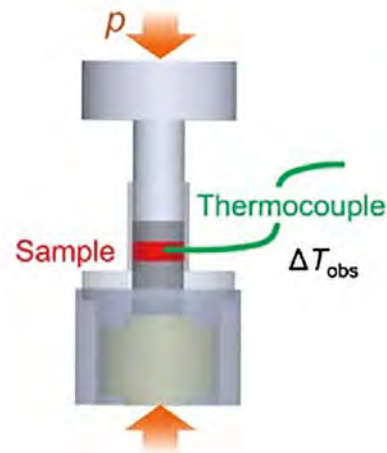


図8 温度変化の実測に用いた自作装置  
[Adapted with permission from Nature Communications, 14, 8466 (2023) ©2023 Springer Nature]

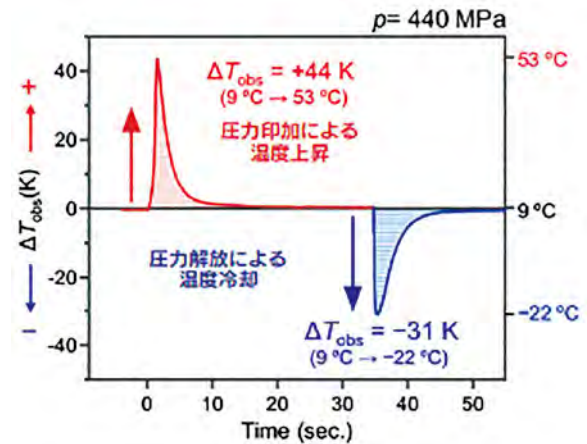


図9 RbMnFeCoプルシアンブルーの実測温度変化  
[Adapted with permission from Nature Communications, 14, 8466 (2023) ©2023 Springer Nature]

固体冷媒におけるもう一つの重要な要素として、圧力の印加および解放に対するサイクル耐久性がある。

評価装置を用いて100サイクル以上の繰り返し圧力印加試験を行い耐久性の確認を行った。結果、圧力解放時の平均温度変化は、最初の3サイクルで  $-30.5 \pm 0.2\text{K}$ 、最後の7サイクル(97~103サイクル)で  $-30.9 \pm 0.2\text{K}$  となり、ほとんど変化していないことか

ら、100回の圧力印加・解放サイクルでは性能に影響を与えないことが確認できた(図10)。RbMnFeCoプルシアンブルーが相転移による構造変化で分解・破損しにくい理由の一つとして、シアノ基が金属イオンを三次元的に連結していることが要因と考えられる。

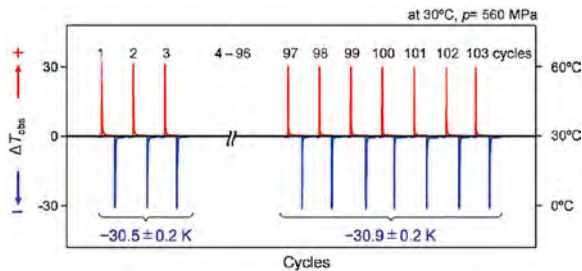


図10 圧力印加による103サイクル耐久性評価  
[Adapted with permission from Nature Communications, 14, 8466 (2023) ©2023 Springer Nature]

#### 4. おわりに

2017年、先行技術探索活動として参加した展示会にて、東京大学 大越教授の発表内容に注目し議論させて頂いたところが本開発の始まりである。当初、BEVの効率アップアイテムとして検討を進めていたが、当時の材料スペックではシステム重量がボトルネックとなり、商品化するにはとても厳しい状況であった。その同時期に、材料合成の過程で材料自体の相転移温度を変化させられることを発見し、室温以下での相転移が可能となったことで、冷媒用途での検討へピボットした。開発当初は温度変化の理論値に対して、実測値の温度変化が12 Kとかなり小さかったが、効率改善のためにFTAを駆使してひとつずつ要因を深掘りし、大越教授の研究チームと連携して、潰し込みの実験を繰り返し行ってきたことが、今回の報告へと繋がった。2023年12月の東京大学殿との共同プレスリリースでは山本CTSO自らプレス対応頂き、長年の基礎研究成果がようやく社会に貢献できる可能性が見えた喜びを強く感じた。実際に世の中のお客様へ喜びを提供し、社会課題を解決するため、まだまだ歩みを続けていく。本格的な実用化に向けた実証システムの作製に取り掛かっている。

#### 参考文献

- 1) Shin-ichi Ohkoshi, et al. Giant adiabatic temperature change and its direct measurement of a barocaloric effect in a charge-transfer solid. Nature Communications volume 14, Article number: 8466 (2023)

#### 筆者



#### 沖本 友子

材料技術部 先行材料開発室  
次世代向け先行材料開発に従事



#### 元土肥 計彦

材料技術部 先行材料開発室  
次世代向け先行材料開発に従事



#### 籾木 崇

材料技術部 先行材料開発室  
次世代向け先行材料開発に従事