

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420720

研究課題名(和文) 多重相転移磁気熱量効果を利用した新規磁性体による高効率水素磁気冷凍の研究

研究課題名(英文) Hydrogen magnetic refrigeration using new magnetic materials with multiple phase transition

研究代表者

松本 宏一 (Matsumoto, Koichi)

金沢大学・数物科学系・教授

研究者番号：10219496

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：磁気冷凍法による高効率な水素液化の実現に、多重相転移を持つ磁性体を利用し、広い温度範囲で磁気熱量効果を増大できる可能性がある。本研究では、(ErDy)NiAl系、(Er,Dy)Al₂系、Er(Co,Ni)₂系、Er(Co,Cu)₂などで希土類、遷移金属の置換でエントロピー変化を制御した物質の合成を行った。磁化、磁場中比熱、断熱消磁測定などにより磁気熱量効果を評価し、実用となる磁気冷凍用磁性材料の研究を進めた。これまでの単純な常磁性・強磁性・反強磁性転移だけでないエントロピー制御性を持つ磁性体の特性を明らかにした。また、金属間化合物以外にも硫化物、酸化物などの磁性体の特性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Magnetic refrigeration method makes use of the magnetocaloric effect (MCE) where some magnetic materials exhaust or absorb heat by applying or removing external magnetic fields. MCE is induced by the internal magnetic entropy change of magnetic material, thus magnetic refrigeration can operate an ideal cycle like Carnot.

In this research, we investigated new magnetic materials that will be useful for hydrogen magnetic refrigeration. It is possible to control temperature and magnetic field dependence of the MCE using magnetic materials with multiple transitions. Magnetic materials of intermetallic compounds such as (ErDy)NiAl, (Er,Dy)Al₂, Er(Co,Ni)₂, Er(Co,Cu)₂ were synthesized. Magnetic and thermal properties of those compounds were measured in order to evaluate MCE. MCE results for oxides, sulfide that have rare-earth elements were also studied as useful materials

研究分野：低温物理学、低温工学

キーワード：磁気冷凍 磁気熱量効果 磁性 希土類 液体水素

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

磁気冷凍法は磁気熱量効果を基本原理に用いた冷凍法である。一般に、磁性体を励磁すると温度が上昇し、消磁すると温度が降下する。この効果は磁性体内の磁気モーメントが外部磁場により整列状態と乱雑状態の間を変化し、磁気系のエントロピーが変化することでおこる。

磁気冷凍機を実現する技術的ポイントとして、次の項目をあげることができる。①磁気熱量効果の大きな磁性体：磁気熱量効果は磁気相転移温度近傍で大きい。相転移の次数に磁気熱量効果の大きさや温度変化が依存する。②高効率の熱伝達システム：磁気冷凍方式の特徴である高いエネルギー密度を活かすためには高効率の吸排熱機構が不可欠である。③マグネットシステム：磁気冷凍には原理的に磁場が必要で、少なくとも 1 T 程度以上の磁場が必要である。④冷凍サイクルの最適化：磁気冷凍サイクルには流体力学、熱力学、電磁気学のパラメータが複雑に関係しているので、最適化には詳細な熱力学的なサイクル解析が必要である。

化石燃料に代わる新しいクリーンエネルギー源として水素は近年注目を集めている。水素の輸送・貯蔵の観点からは、液化天然ガス同様に液化水素の利用が有効な輸送・貯蔵方法の一つであると考えられる。水素液化機に求められる効率を考察すると、水素自動車での利用が考えられている 70 MPa の高圧水素ガスを製造する場合に必要なエネルギーと同等の仕事で水素液化を実現するために必要な液化機の性能指数 (FOM) は 0.57 以上になる。現在の水素液化プラントでは高効率のものでも FOM は 0.4 程度でより高効率液化方式が求められている。

我々の研究グループでは磁性体表面で水素ガスの直接液化が可能である特長を活かし、高い水素液化効率を実現することを実証してきた。NEDO のプロジェクトにおける我々の研究に触発され、韓国 KAIST やカナダ Victoria 大学などが追随しつつある。

2. 研究の目的

磁気冷凍が原理的実証から実用化へ進むためには磁性材料の更なる性能向上が必要である。本研究では、希土類元素を含んだ金属間化合物、硫化物、酸化物などの磁性体について、磁化測定、磁場中比熱測定などで、磁気熱量効果の評価を行い、新規磁気冷凍用磁性材料の探索・研究を進めた。金属間化合物においては、強磁性、反強磁性の逐次転移を起こす磁性体を中心として、エントロピー変化の制御を目的とした。本研究による新規材料の開発は近年進展の著しい室温を含めた様々な温度領域での磁気冷凍の研究においても波及効果が期待できる。

3. 研究の方法

希土類を含んだ金属間化合物は磁気冷凍用磁性材料として有望であり、本研究では (ErDy)NiAl 系、(Er, Dy)Al₂ 系、Er(Co, Ni)₂ 系、Er(Co, Cu)₂ などで希土類、遷移金属の置換を行い、転移温度等を制御した物質を設計し、高周波溶解法やメルトスパン法により合成した。X 線回折をおこない、求められる相の物質合成を確認するとともに、熱処理により均質化を行った。希土類硫化物 EuS については Eu₂O₃ 粉末を高温で CS₂ 溶液から気化させた CS₂ ガスとアルゴンガス雰囲気中で反応させることで合成した。また、得られた合成粉末について、X 線回折をおこない EuS の単相が得られたことを確認した。続いて、真空・加圧下でパルス通電焼結を行い 1873 K の温度で焼結体を作製した。

以上のように合成された磁性材料について、磁化測定と磁場中比熱測定を行った。磁気エントロピー変化を求め、比熱測定から得られるエントロピーと統合してエントロピー特性を求めた。



図1 合成試料の例 (上：金属間化合物の例メルトスパン法。中：金属間化合物の例溶解、粉碎材。下 EuS 焼結体)

4. 研究成果

(1) RTAl 系金属間化合物の磁気熱量効果の評価と結果

測定結果の例として GdNiAl の磁化の温度変化を図 2 に示す。62 K で常磁性から強磁性へ相転移を起こし、34 K で強磁性から反強磁性への相転移を起こすことが観測さ

れた。また、同時に比熱測定を行ったところ、相転移に伴う異常比熱を観測し、転移温度や磁化測定との整合性が確認された。また、図2の磁化からMaxwellの関係式を用いて導出された、エントロピー変化を図3に示す。得られたエントロピー変化を見ると強磁性、反強磁性転移の間の温度範囲でエントロピー変化が大きく得られることが分かる。これは、次節で示すEuSのように相転移温度で単一のピークを示すエントロピー変化とは大きく性質が異なる。

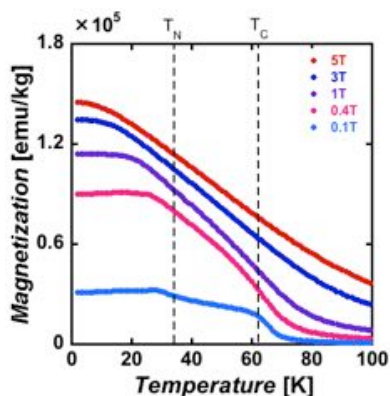


図2 GdNiAlの磁化の温度変化

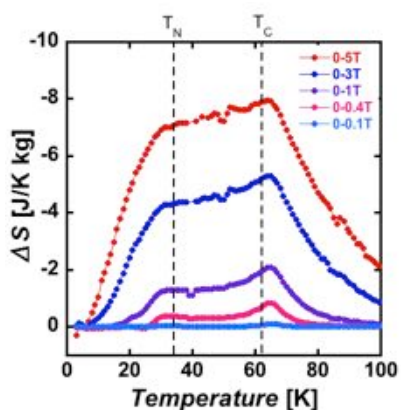


図3 GdNiAlのエントロピー変化

同様の測定と評価を行った結果をDyNiAlについて図4, 5に示す。希土類元素がGdからDyに代わったことで、転移温度が低温側に変化していることが分かる。また、DyNiAlの場合、反強磁性の効果が大きく、図5に示されているように、反強磁性転移の後でエントロピー変化が逆転していることが分かる。これは、反強磁性状態では磁場に対して磁気モーメントが反転した状態が発生している、磁気モーメントはフラストレーションを起こしているため磁場によりエントロピーが増加することに起因している。

いくつかのRTAl磁性体について、比熱と磁化測定から磁気熱量効果を評価した。RNiAl金属間化合物におけるエントロピー変化を比較したものを図6に示す。図6では磁場変化は0から3T印加した場合を示

している。また、矢印は図2～5と同様に、比熱から導出した転移温度を示している。エントロピー変化ほどの試料も転移点近傍でピークをとっている。ほとんどの物質が基本的に山型のエントロピー変化を示しているが、EuSのように単一の常磁性-強磁性の二次転移を起こす物質に比べてエントロピー変化が大きな温度領域を広く得ることが出来る。

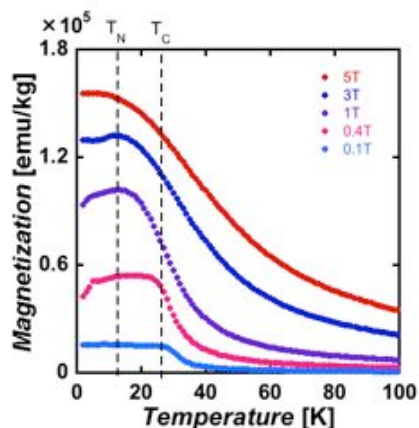


図4 DyNiAlの磁化の温度変化

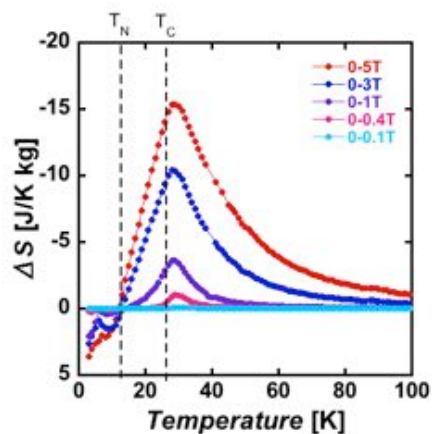


図5 DyNiAlのエントロピー変化

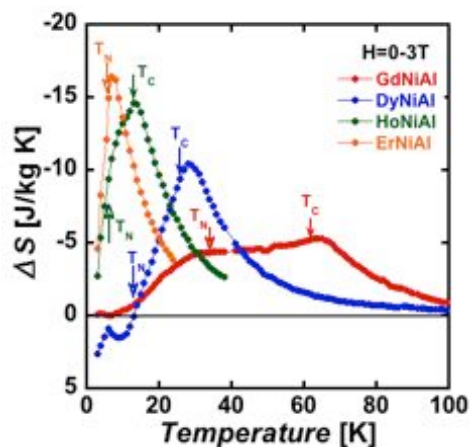


図6 RNiAl金属間化合物のエントロピー変化の比較

例えば、HoNiAl では反強磁性転移温度に肩を持つように温度領域が拡大していることが顕著に見られる。特に、GdNiAl はエントロピー変化がテーブル状で、広い温度範囲で変化が大きく、広い温度範囲で冷却が可能であることを示している。ただし、GdNiAl ではエントロピー変化のピークの値は小さくなっている。

Ni と Cu の遷移金属による違いについては GdTA1, DyTA1 ($T=Ni, Cu$) について比較を行った。磁気転移温度は多少異なるが、エントロピー変化の温度依存性は Gd, Dy の各希土類元素に対応して、それぞれ似た振る舞いを観測した。ErNiAl については一つの常磁性-反強磁性転移のみが報告されており、今回の研究でも単一の転移が確認された。また、RCuAl ($R=Gd, Dy$) では反強磁性転移に伴う異常比熱が不明瞭であったが、これが物質本来の性質か試料の品位に依るのかは今後の検討課題である。

(2) EuS の磁気熱量効果の評価と結果

磁化測定と磁場中比熱測定を Quantum Design 社の MPMS と PPMS を用いて行った。磁気エントロピー変化を求め、比熱測定から得られるエントロピーと統合してエントロピー特性を求めた。

1000e の磁場で室温まで磁化の温度変化を測定した結果を図 7 に示す。 $T_c=16.5$ K において常磁性-強磁性転移していることが分かる。常磁性相では逆帯磁率のプロットから分かるようにキュリーワイス則に従い、ここから得られる有効ボーア磁子数は $7.2 \mu_B$ となり、単結晶の $7.9 \mu_B$ よりわずかに減少した。5T までの磁場での磁化の温度変化を図 8 に示す。典型的な 2 次相転移に伴う磁化変化を示している。強磁性相では磁場 5T で磁化は飽和する傾向があり、飽和磁化を見積もると $3.9 \times 10^4 \text{ emu/mol}$ となり、Eu 原子あたり $7 \mu_B$ となり希土類の $4f^7$ 電子状態と対応している。

磁性体が大きな磁気ヒステリシスを持つ場合、残留磁化によって外部磁場の変化に

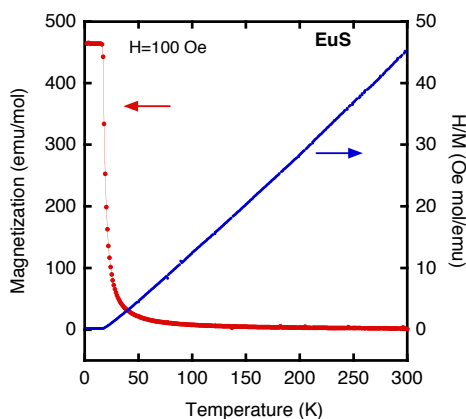


図 7 EuS の磁化 (磁場 1000e での磁化と逆帯磁率)

伴う磁化の変化量が小さくなってしまいます。そのため、磁気冷凍用磁性材料としては磁気ヒステリシスが小さいことが望ましい。常磁性相と強磁性相でヒステリシスを確認したが、本研究の多結晶焼結体はほとんどヒステリシスを示さなかった。

磁化から Maxwell の関係式を用いて求められた EuS の磁気エントロピー変化を図 9 に示す。17 K あたりにピークを持つ山型のエントロピー変化の温度変化は、二次相転移する磁性体の典型的な変化である。我々の多結晶焼結体のエントロピー変化は先行研究の単結晶で得られた値とほぼ同じであった。単結晶 EuS における [100][110] 軸方向における磁化測定で得られたエントロピー変化にもほとんど異方性はなかった [D. X. Li et al.: Solid State Communication Vol. 193 (2014) pp. 6-10]。これは EuS の $4f^7$ 電子状態が $J=S=7/2$ である等方的性質を反映している。

磁気冷凍においては、マグネットの磁気空間が限定されるので、単位体積当たりの磁気熱量効果が重要である。我々の焼結多結晶と先行研究で報告された焼結体や単結晶の単位体積あたりのエントロピー変化を図 10 で比較する。我々の焼結体は相対密度が単結晶より低いことを反映して、単結晶よりは減少しているが単結晶とほぼ同等の性能を持ち、先行研究の多結晶体よりかなり大きなエントロピー変化を示している。

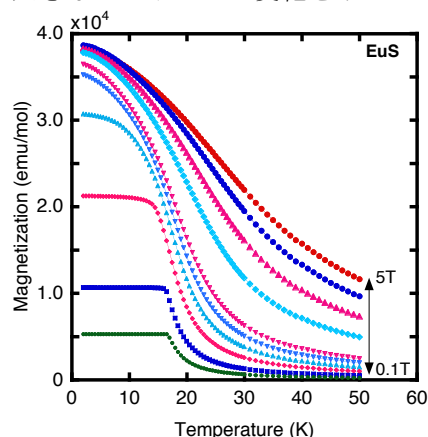


図 8 EuS の磁化の温度変化 (磁場 5T まで)

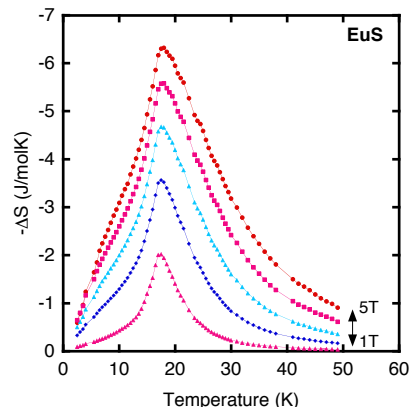


図 9 EuS の磁気エントロピー変化

単結晶 EuS を実用サイズで合成することは容易ではないことから、本研究での高密度多結晶は、大きな実用的材料が低コストで作成出来ることを示している。

磁場中比熱測定の結果を図 11 に示す。磁場ゼロでの比熱は 16.5 K に磁気転移に伴う大きなピークを示す。EuS の磁場中比熱はピークが磁場により広がりながら高温にシフトするという強磁性-常磁性状態を二次相転移する磁性体の典型的な変化を示した。また、単結晶における比熱測定結果と良く一致していた。磁場中比熱から磁場中でのエントロピーを求め、温度変化をエントロピー線図として図 12 に示した。

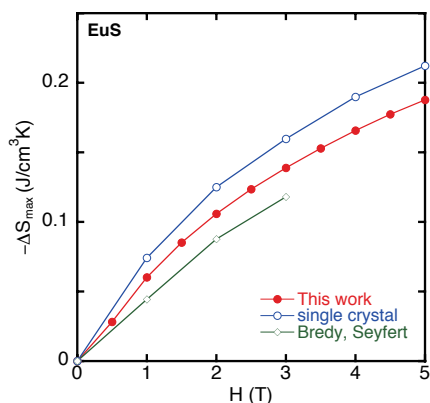


図 10 各種合成法による EuS の磁気エントロピー変化の比較

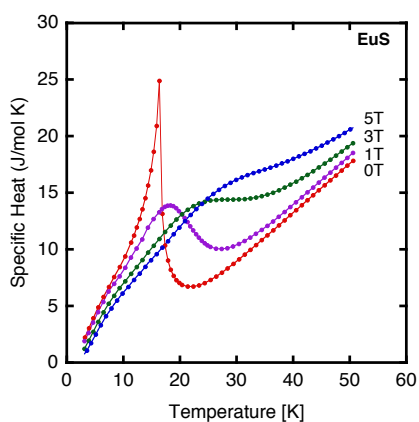


図 11 EuS の磁場中比熱

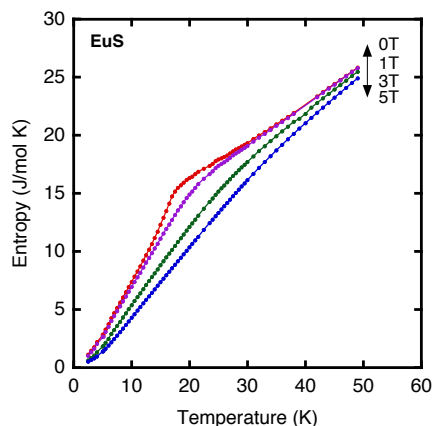


図 12 EuS のエントロピー線図

これに示されるように、20 K 近傍で大きなエントロピー変化が得られ、水素液化磁気冷凍に適した物質であることが分かる。

本研究で得られた EuS 多結晶焼結体は、20K 領域での体積あたりのエントロピー変化の大きさが以前の液化試験で用いられた酸化物系磁性材料のガーネット系の磁性体よりかなり大きく、 RT_2 (R : 希土類, $T=A1$, Ni) 系の金属間化合物とほぼ同等である。このように、EuS 多結晶焼結体が優れた特性を持っていることが分かった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

① K Matsumoto, T Numazawa, Y Ura, T Ujiyama and S Abe, “Thermal and magnetic properties of regenerator material Gd_2O_3S ”, Journal of Physics Conf. Series. 査読有、印刷中

② Koichi Matsumoto, Daiki Murayama, Misato Takeshita, Yutaro Ura, Satoshi Abe, Takenori Numazawa, Hiroaki Takata, Yoshitomo Matsumoto, and Takahiro Kuriwa, “Magnetocaloric Effect, Thermal conductivity, and Magnetostriction of Epoxy-bonded $La(Fe_{0.88}Si_{0.12}S)_{13}$ hydrides”, Journal of Physics Conf. Series. 査読有、印刷中

③ Koichi Matsumoto, Liang Li, Shinji Hirai, Eiji Nakamura, Daiki Murayama, Yutaro Ura, Satoshi Abe, “Large magnetocaloric effect in sintered ferromagnetic EuS” Cryogenics 79 (2016) 45-48. 査読有
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cryogenics.2016.08.001>

④ Patrick Wikus, Edgar Canavan, Sarah Trowbridge Heine, Koichi Matsumoto, Takenori Numazawa, “Magnetocaloric materials and the optimization of cooling power density”, Cryogenics 62 (2014) 150. 査読有
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cryogenics.2014.04.005>

⑤ Oshi Iwakami, Naoaki Kawata, Misato Takeshita, Yusuke Yao, Satoshi Abe and Koichi Matsumoto, “Thermal expansion and magnetostriction measurements using a Quantum Design physical property measurement system”, Journal of Physics Conf. Series, 568 (2014) 032001. 査読有
[doi:10.1088/1742-6596/568/3/032002](https://doi.org/10.1088/1742-6596/568/3/032002)

⑥ Satoshi Abe, Koichi Matsumoto, “Nuclear demagnetization for ultra-low temperatures”, Cryogenics 62 (2014) 213. 査読有
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cryogenics.2014.04.004>

⑦ T. Numazawa, K. Kamiya, T. Utaki, K. Matsumoto, “Magnetic refrigerator for hydrogen liquefaction”, Cryogenics 62 (2014) 185. 査読有

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cryogenics.2014.03.016>

⑧ Jing Li, T. Numazawa, K. Matsumoto, Y. Yanagisawa and H. Nakagome, “Comparison of different regenerator geometries for AMR system”, AIP Conf. Proc. 1573 (2014) 548, 査読有

<http://dx.doi.org/10.1063/1.4860749>.

〔学会発表〕 国際会議（計 3 件）

① 1st Asian ICMC and CSSJ 50th Anniversary Conference, 2016/11/7-11, 金沢歌劇座(石川県・金沢市) : K Matsumoto, T Numazawa, Y Ura, T Ujiyama and S Abe, “Thermal and magnetic properties of regenerator material Gd_2O_3S ”

② 1st Asian ICMC and CSSJ 50th Anniversary Conference, 2016/11/7-11, 金沢歌劇座(石川県・金沢市) : Koichi Matsumoto, Daiki Murayama, Misato Takeshita, Yutaro Ura, Satoshi Abe, Takenori Numazawa, Hiroaki Takata, Yoshitomo Matsumoto, and Takahiro Kuriwa, ” Magnetocaloric Effect, Thermal conductivity, and Magnetostriction of Epoxy-bonded $La(Fe_{0.88}Si_{0.12}S)_{13}$ hydrides”

③ 招待講演 : THERMAG VI 2014, 2014/9/7-10, Victoria, BC, CANADA, : Koichi Matsumoto, Takenori Numazawa, “Magnetic refrigeration for hydrogen liquefaction” .

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1 件）

名称 : 多結晶ユーロピウム硫化物の焼結体、並びに該焼結体を用いた磁気冷凍材料及び蓄冷材

発明者 : 平井伸治、中村英次、松本宏一、入江年雄、横山幸弘
権利者 : 金沢大学、室蘭工業大学、(株)三徳

種類 : 特許権

番号 : 特願 2015-232106

出願年月日 : 2015 年 11 月 27 日

国内外の別 : 国内

○取得状況（計 0 件）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松本 宏一 (MATSUMOTO Koichi)

金沢大学・数物科学系・教授

研究者番号 : 10219496

(2) 研究分担者

沼澤 健則 (NUMAZAWA Takenori)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構・
強磁場物性グループ・上席研究員

研究者番号 : 30354319

(3) 連携研究者

阿部 聡 (ABE Satoshi)

金沢大学・数物科学系・准教授

研究者番号 : 60251914

(4) 研究協力者

なし