

平成22年5月26日現在

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2007～2009

課題番号：19206074

研究課題名（和文） 希土類窒化物の極低温用磁気冷凍材料および蓄冷材としての実用化

研究課題名（英文） Development of rare earth nitrides as magnetic refrigerant and regenerator material for cryogenic use.

研究代表者

山本 孝夫 (YAMAMOTO TAKAO)

大阪大学・工学研究科・教授

研究者番号：00174798

研究成果の概要（和文）：

Gd, Tb, Dy, Ho, Er の5元素の窒化物及びこれらの組合せの二元系窒化物をHIP法で合成した。その磁化、比熱を測定し磁気エントロピー変化と断熱消磁温度降下を評価した。幾つかの試料の電気伝導度を測定した。これらの物質系が水素液化のための磁気冷凍材料に最適の材料であることを示した。直径が0.85-1.0mmのGdNの球状材料を合成し、この材料が乾燥大気中で24時間保持しても酸化による重量増加が1%に満たないことを確認した。この球状窒化物材料を磁気冷凍試験機に実装し55-65Kの範囲で約5度の降温を実証した。

研究成果の概要（英文）：

Nitrides of Gd, Tb, Dy, Ho, Er and their binary nitrides were synthesized by the HIP method. Their magnetization and specific heat were measured to evaluate the magnetic entropy change and adiabatic demagnetization cooling. Electronic conductivities of some of their samples were measured as well. It was ascertained that this class of material is suitable for refrigerant of magnetic cooling system for hydrogen liquefaction. Spherical material of GdN with diameter of 0.85-1.0mm was synthesized and its weight gain caused by exposure to dry air for 24 h was found less than 1%. This spherical material was charged into a magnetic refrigeration test device and a magnetic cooling of 5 degrees was measured in a region of 55-65 K.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	23,900,000	7,170,000	31,070,000
2008年度	10,800,000	3,240,000	14,040,000
2009年度	3,100,000	930,000	4,030,000
総計	37,800,000	11,340,000	49,140,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：磁気冷凍, 比熱, 蓄冷材, 窒化物, 希土類

1. 研究開始当初の背景

再生可能エネルギーを源とし水素を燃料

とする社会の実現には、燃料電池や水素エンジンなどの開発に加え、水素燃料の貯蔵・輸

送・配送等のインフラ技術の確立も必須である。液体水素は現在、ロケット燃料として実用化されている程度だが、重量、体積あたりのエネルギー密度は他のどの形態より高く優れている。極低温(20K)への冷却と保冷の必要性を勘案しても、水素インフラのどこかで液体水素が必要である。本研究の目標は、効率的な水素液化が可能な磁気冷凍技術に必須の材料開発であり、具体的には、優れた物性を持つ希土類窒化物を実用材料化するための、精密な物性値測定と安定性の付与である。

従来の水素液化は気体の断熱膨張を原理としており低温では効率が低下するため、新たな方法が求められ磁気冷凍法はその有力な候補である。本法は磁性体の磁気モーメント配列の乱雑さを外部磁場で制御し、その磁気エントロピー変化 ΔS を熱量変化, $q=T\Delta S$, に変換して冷凍する。随伴する非可逆性が本質的に小さく低温ほど効率が高い。この実現に重要な磁性体の特性は二点に集約される:「作動温度付近に磁気転移点を持ち大きな ΔS を伴う」「安定な材料である」。

我々は'03年に、全く注目されていなかった希土類窒化物が既報の候補材料より優れた特性を持つ有力な候補材料であることを指摘した。しかしながら、粉末試料で測定した磁化からの間接的な ΔS の評価に止まり、バルク材での比熱測定による直接評価が特性の確認のために求められた。また、この物質は酸化しやすく大気中での安定性の評価が実用材料化には必須であった。さらには、磁場サイクルによる磁気冷凍の実証も望まれていた。

2. 研究の目的

- (1)比熱測定が可能な緻密なバルク材の希土類窒化物を合成し、無磁場・磁場中の比熱を測定し磁場強度をパラメータとした S - T 曲線を得る。これから消磁に伴う ΔS と ΔT を得る。
- (2)希土類窒化物が磁気冷凍材として実用される際に使われるであろうバルク材の大気中での耐酸化性を評価する。
- (3)希土類窒化物の磁気的特性以外で磁気冷凍応用に必要と思われる物性を評価する。
- (4)希土類窒化物による磁気冷凍を実証する。

3. 研究の方法

- (1)磁場中比熱を測定可能とするため、本研究予算で PPMS¹を導入した。4K から室温の温度領域で、7T までの磁場中で比熱測定が可能である。希土類金属を出発物質とした N_2 ガスによる HIP 法²を採用し窒化物のバルク材料を合成した。
- (2)合成したバルク材希土類窒化物を、乾燥大

気(シリカゲル乾燥)と湿潤大気(飽和水蒸気圧)に暴露保持し、重量変化と磁化変化の測定により窒化物の劣化挙度を評価した。

(3)PPMS を用いた直流電気導度を無磁場および磁場中で、それぞれのキュリー温度を跨ぐ温度領域で測定した。

(4)GdN の球状材料(直径 0.85-1.0mm)を合成し、物質材料研究機構の AMR 磁気冷凍試験装置に装架し磁気冷凍の実証試験を実施した。

4. 研究成果

(1)HIP 窒化処理による二元系を含めた希土類窒化物の単相バルク材の合成に成功した。この比熱を PPMS を用いて無磁場と 5T のもとで測定した。この比熱データからエントロピー曲線は無磁場と 5T の両方に対して描き、両曲線から 5→0T の消磁に伴う ΔS と ΔT を算出した。得られた結果を図 1 と 2 に示す。

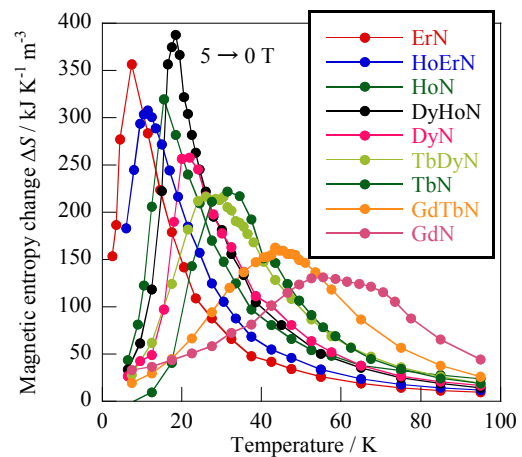


図 1 二元系を含む希土類窒化物の ΔS

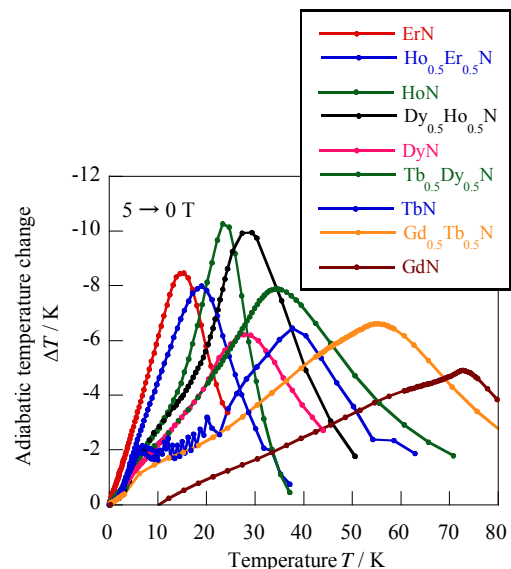


図 2 二元系を含む希土類窒化物の ΔT

¹ Quantum Design 社製

² Hot Isostatic Pressing, 熱間等方圧加熱法。

(2)磁気冷凍応用では材料充填ベッドを介した水素や He のガス流通と熱交換が必要であるため、球状材料が望まれる。希土類金属の球を出発物質とした HIP 処理を行い球状窒化物材料を試作した。直径が 0.85-1.0mm の金属 Gd 球を窒化する実験を行ったところ、処理後の球にある割合で亀裂が入る不都合が生じた。HIP 処理条件を最適化する探索実験の結果、数百個の材料を亀裂無く実質的に全数窒化する条件を見出した。図 3 に窒化の進行と亀裂が無い球を得る収率の到達温度への依存性のデータを示す。これ以外に昇温速度も重要であり、窒素の金属相中への拡散が窒化物に変態した相の成長に先行し、金属と窒化物の界面での密度急変による剥離破壊を逃れることが肝要との知見を得た。GdN 球状材料の写真を図 4 に示す。さらにこの GdN 球を大気中に暴露した際の酸化による劣化の進行を、磁化率変化の測定から評価した結果を、室温大気シリカゲルと水の共存による二条件について示した。DRY 条件では 10 時間経過後も劣化は 1%に満たず、24 時間後でも重量増は 1%以下であった。また、無亀裂の材料では劣化開始が顕著に遅いことが判る。

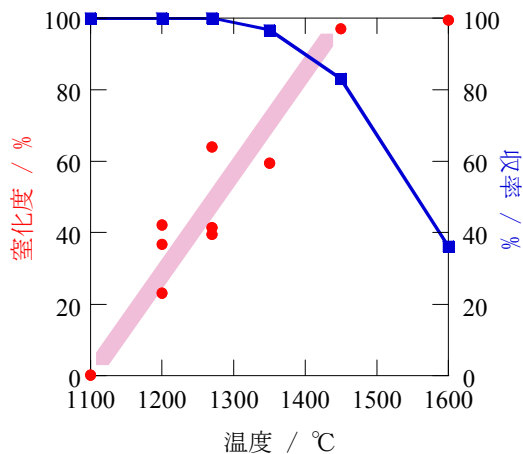


図 3 窒化度と無亀裂球収率の温度依存性



図 4 GdN 球状材料の写真

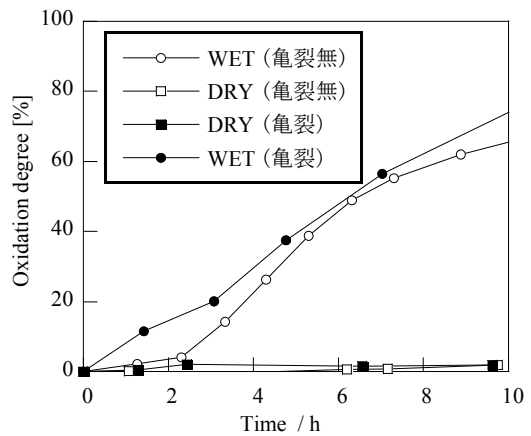


図 5 GdN球材料の大気暴露による劣化

(3)無磁場中での直流電気抵抗の測定結果を図 6 に示す。希土類窒化物の電気抵抗の報告例は室温に限られており、低温でのこの測定は世界初である。図に明らかなように、抵抗値はキュリー温度付近でピークを持つ。磁場の印加によりこれらのピークは縮小し 5T では殆ど目立たなくなった。また、抵抗値はキュリー温度以上では温度に伴って上昇する金属的な挙動である。これらのデータの詳細な検討は今後の課題である。

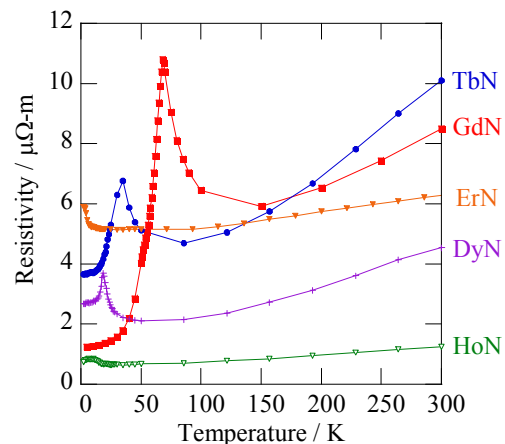


図 6 希土類窒化物の直流電気抵抗

(4) 物質材料研究機構の AMR サイクル (Active Magnetic Regenerative Cycle) 装置で磁気温度平衡に達してからサイクルを開始した後の二箇所の温度変化を図 8 に示す。サイクル周期 8 秒に対応した温度の振動が両方に現れ次第に分裂する。その差は次第に開きついには一定の間隔を保ちながら、両者ともに上昇し続けた。この温度の分裂はまさに磁気冷凍の動作を示す。なお温度上昇の原因は、本来は断熱をめざす He ガスの容器には磁性体を駆動する軸が貫入しており、そのシール部分からの熱流入である。しかしながら、この全体的な昇温のおかげで、この温度範囲

において図らずも AMR の作動確認ができた。冷凍試験を実施した。GdN 球状材料を 313 g_ラ 充填した円筒型のベッドが、熱媒体である He ガスを満たされた円筒内に置かれ、超伝導磁石に出入りさせることで印加磁場が変化（上端 1.2~3.7 T、下端 2.0~4.0 T）させた。He ガスはこのベッドを通過しながら軸方向に移動し熱を輸送する仕組みである。4つのプロセス（各 2 秒）からなる今回の AMR サイクル（計 8 秒）の概念を図 7 に示す。ベッドの上端・下端の温度を測定し、このサイクルに誘起される温度差を観察した。51K で

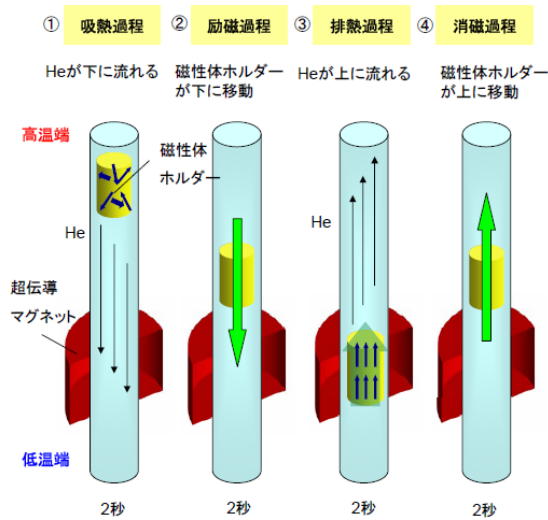


図 7 AMR サイクルの概念図

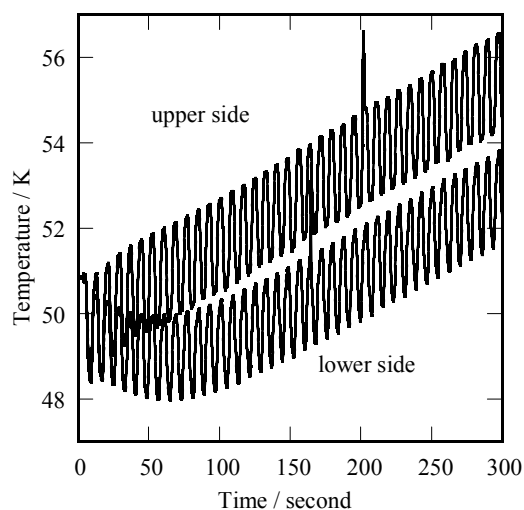


図 8 AMR サイクルによる温度変化

図 8 で観察された温度巾を温度に対してプロットした結果を図 9 に示す。ここにみられるように、温度巾（スパン）は GdN のキュリー点付近にピークを持つことが判る。これは、確かに GdN の磁気熱量効果が寄与していることを物語る。この最大約 5.1 度の温度差は、図 2 に見られる GdN の ΔT の最大値とほぼ一致する値であるが、図 2 は 5T から零磁場への単発の断熱消磁を前提とした値であるのに対して、図 9 のデータを得た実験では、上端と下端でそれぞれ 2.5T と 2.0T の磁場変動しか受けていない。従って、この実験で得られた 5.1 度という温度巾は、AMR サイクルを採用したことによる増幅が含まれていることを示唆する。

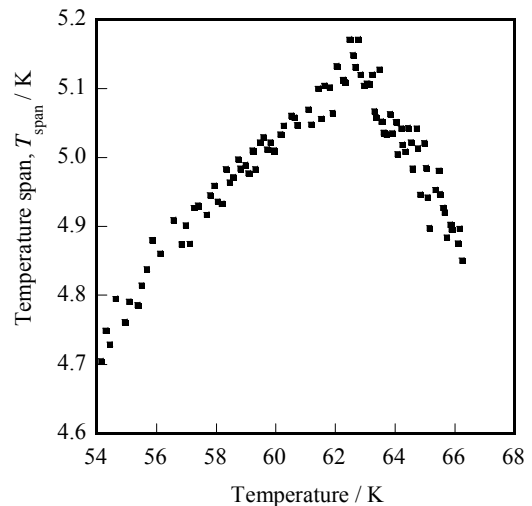


図 9 AMR 試験装置で得られた温度巾

以上のように、本研究では 5 種の希土類元素（Gd, Tb, Dy, Ho, Er）およびそれらの二元系の窒化物のバルク材料を合成し、それらの比熱測定から磁気エントロピー変化 ΔS 、断熱消磁降温 DT を評価した。また、これらの低温域での直流電気抵抗率を測定した。さらに、球状の GdN 材料を亀裂無しに合成する条件を見出し、約 300 g_ラ のこの材料を用いた AMR 磁気冷凍試験を行い、約 5 度の温度降下を 55 から 66K の温度範囲で得られることを実証した。これら全て世界初の報告であり、水素液化を目指した磁気冷凍に希土類窒化物が有効であることを示すことができた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

1. Magnetocaloric Effect of Rare Earth Nitrides, Yusuke Hirayama, Takashi Nakagawa, Takafumi Kusunose, and Takao A. Yamamoto, IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, 査読有, VOL. 44, NO. 11, NOVEMBER (2008) 2997-3000.
2. Magnetocaloric Effect, Specific Heat and Adiabatic Temperature Change of $\text{Ho}_x\text{Er}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$), Yusuke Hirayama, Naoto Tomioka, Shohei Nishio, Takafumi Kusunose, Takeshi Nakagawa, Koji Kamiya, Takenori Numazawa, Takao A. Yamamoto, Journal of Alloys and Compounds, 査読有, 462 (2008) L12-L15.
3. Magnetocaloric Effects of Binary Rare Earth Nitrides, Yusuke Hirayama, Takashi Nakagawa, Takafumi Kusunose, and Takao A. Yamamoto, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 査読有, (2007) 1040E-Q09-05.

[学会発表] (計 12 件)

1. 磁気冷凍材料としての球状 GdN の合成とその評価、平山悠介、岡田裕之、中川貴、山本孝夫、楠瀬尚史、入江年雄、中村英次、粉体粉末冶金協会 平成 22 年度春季大会、講演番号 1-32A、2010 年 5 月 25~27 日、早稲田大学。
2. Experimental study of Active Magnetic Regenerator (AMR) composed of spherical GdN, Yusuke Hirayama, Hiroyuki Okada, Takashi Nakagawa, Takao Yamamoto, Takafumi Kusunose, Numazawa Takenori, Koichi Mastumoto, Toshio Irie, and Eiji Nakamura, 16th Int'l Cryocooler Conf., May 17-20, 2010, Georg. Tech Hotel and Conf. Center, USA.
3. 磁気冷凍応用を目指した球状 GdN 材料の合成、岡田裕之、西村健太郎、平山悠介、中川貴、山本孝夫、楠瀬尚史、入江年雄、中村英次、第 81 回 2009 年度秋季低温工学・超電導学会、講演番号 3B-a04、2009 年 11 月 18 日~20 日、岡山大学創立 50 周年記念会館。
4. 希土類窒化物の電気伝導度測定、西村健太郎、岡田裕之、平山悠介、中川貴、楠瀬尚史、山本孝夫、第 81 回 2009 年度秋季低温工学・超電導学会、講演番号 3B-a05、2009 年 11 月 18 日~20 日、岡

山大学創立 50 周年記念会館。

5. 希土類窒化物のキュリー温度の制御、平山悠介、中川貴、山本孝夫、日本金属学会 2009 年秋季(第 145 回)大会、講演番号 251、2009 年 9 月 15 日~17 日、京都大学吉田キャンパス。
6. 磁気冷凍応用を目指した希土類窒化物の耐酸化性、小田原年克、西尾祥平、平山悠介、山本孝夫、中川貴、楠瀬尚史、入江年雄、高田裕章、中村英次、日本金属学会 2009 年春季(第 144 回)大会、講演番号 253、2009 年 3 月 28 日~30 日、東京工業大学大岡山キャンパス。
7. 希土類窒化物の磁気冷凍材料としての評価、平山悠介、中川貴、山本孝夫、神谷宏治、沼澤健則、第 79 回 2008 年度秋季低温工学・超伝導学会、講演番号 1D-p06、2008 年 10 月 12 日~14 日、於高知文化プラザかるぽーと。
8. 希土類窒化物の断熱消磁温度変化 ΔT の評価、平山悠介、西尾祥平、小田原年克、中川貴、楠瀬尚史、山本孝夫、日本金属学会 2008 年秋季大会、講演番号 661、2008 年 9 月 23 日~25 日、熊本大学。
9. Evaluation of Magnetocaloric Effect of Rare Earth Nitrides, Yusuke Hirayama, Takashi Nakagawa, Takafumi Kusunose, and Takao A. Yamamoto, INTERMAG 2008 Conference, # GU-03, May 4-8, 2008, Madrid, Spain.
10. 軽希土類窒化物の低温冷凍機用磁性材料としての磁気特性、西尾祥平、平山悠介、小田原年克、山本孝夫、楠瀬尚史、中川貴、粉体粉末冶金協会 平成 20 年度春季大会、講演番号 2-39A、2008 年 5 月 27~29 日、早稲田大学。
11. 比熱測定による二元系希土類窒化物の磁気熱量効果の評価、平山悠介、西尾祥平、土屋貴史、山本孝夫、中川貴、楠瀬尚史、日本金属学会 2008 年春季大会、講演番号 200、2008 年 3 月 26 日~28 日、武蔵工業大学。
12. Magnetocaloric Effects of Binary Rare Earth Nitrides, Yusuke Hirayama, Takafumi Kusunose, Takashi Nakagawa, Koji Kamiya, Takenori Numazawa, Takao Yamamoto, 2007 MRS Fall Meeting, #Q9.5, November 26-30, 2007, Boston, USA.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：希土類窒化物およびその製造方法、ならびに磁気冷凍材料および蓄冷材料
発明者：山本孝夫,平山悠輔,中川貴,入江年雄
権利者：(株)三徳・国立大学法人大阪大学
種類：特許
番号：特願2009-196020
出願年月日：平成21年8月4日
国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 孝夫 (YAMAMOTO TAKAO)
大阪大学・工学研究科・教授
研究者番号：00174798

(2) 研究分担者

中川 貴 (NAKAGAWA TAKASHI) (H19, 21 年度)
東京工業大学・理工学研究科・准教授
大阪大学・工学研究科・准教授 (H21 年)
研究者番号：70273589

清野 智史 (SEINO SATOSHI)
大阪大学・工学研究科・講師
研究者番号：90432517

楠瀬 尚史 (KUSUNOSE TAKEFUMI)
大阪大学・産業科学研究所・助教
研究者番号：60314423

関野 徹 (SEKINO TOHRU) (H19 年度)
東北大学・多元物質科学研究所・准教授
研究者番号：20226658

沼澤健則 (NUMAZAWA TAKENORI) (H19 年度)
(独)物質材料研究機構・研究員
研究者番号：30354319