

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 16 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420890

研究課題名(和文) 水素磁気冷凍サイクルの基盤研究

研究課題名(英文) Study on Hydrogen Magnetic Refrigeration

研究代表者

沼澤 健則 (NUMAZAWA, Takenori)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・先端材料解析研究拠点・主席研究員

研究者番号：30354319

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：水素磁気冷凍の高効率化を目指し、新たに対向型AMRサイクルが考案され、室温領域でその有効性を検証した。モンテカルロ法による磁性材料特性計算コードを開発し、比熱等の非線形特性について精度よく再現できるようになった。さらに、これをサイクルシミュレーションに組み込み、高い精度で実験を予測できるようになった。試作された装置の実験結果は計算結果をよく再現しており、その有効性が実証された。永久磁石という限られた磁場条件にも関わらず、AMRサイクルの温度幅として10度以上を容易に生成できることを実証した。本研究成果は水素磁気冷凍サイクルに適応することが可能である。今後は極低温領域での検証を進めていきたい。

研究成果の概要(英文)：In order to achieve a high efficient magnetic refrigeration cycle for hydrogen liquefaction, we considered a new cycle consisting of cascade connected two AMR beds. This is called as a double acting AMR. This configuration will operate on the AMR cycle with more stable and efficient. We developed a calculation code to estimate thermal and magnetic properties with more accuracy by using Monte Carlo method. This provided the better fitting especially in the non-linear properties. Then, we developed a cycle simulation code including Monte Carlo method and it showed good predictions for the experiments. Based on the simulation, we constructed the experimental machine at room temperatures, because of easier thermal condition. The new AMR cycle showed very positive results with higher efficiency. This result will be able to apply even in the low temperatures such as hydrogen region.

研究分野：低温工学、低温物理、物性、熱工学

キーワード：エネルギー輸送 エネルギー貯蔵 水素 磁気冷凍

1. 研究開始当初の背景

液体水素は水素ガスと比べて5倍も大きなエネルギー密度をもつため、水素の輸送・貯蔵形態として高い優位性をもつことは広く知られている。また、燃料電池においては高純度に精製された水素が必須であるが、液化された水素は100%純粋な水素であるため、その品位においてはこれに勝るものはない。さらに、近年進展の著しい液体水素温度環境で作動する超伝導技術において、液体水素はエネルギー源のみならず、高効率な電力貯蔵や伝送に必須な冷媒としても注目されている。しかしながら、液体水素は極低温20Kに液化点をもつため、生成・保持の観点からは利用方法が限定されてしまう。また、常温の水素ガスを極低温で液化する際には相当量の仕事が消費されるため、いわゆる有効エネルギー効率の低下は避けられない。このように、液体水素は有用性が認識されながらも、本格的な利用に至っていないのが現状である。

効率50% (FOM=0.5) の水素液化冷凍機によって生成された液体水素の有効エネルギー効率は0.8程度と計算されるが、これは35~70MPaの圧縮水素ガスの有効エネルギー効率にほぼ等しい。従って、FOM=0.5以上の水素液化機の実現が液体水素利用の基本的な要件となる。これに対し、現状の液体水素製造プラントでは、FOMが0.4を超えている報告例はまれである。既存の気体冷凍技術には長い歴史があり、改良・改善の余地はあるものの、冷媒としてガスを使用する以上、原理的にカルノー効率を満足できる冷凍サイクルの構築は不可能である。従って、今後ますます需要が高まると考えられる冷凍機の高効率化・小型化に対して、革新性をもった水素液化用冷凍技術の開発は不可欠である。

2. 研究の目的

液体水素は水素の貯蔵や輸送形態に有用であり、さらには超伝導技術と融合させることにより、電力の高効率な伝送にも活用できる。一方、液体水素を生成するには所定のエネルギーの投入が必要となるため、これに見合う高効率な冷凍技術が不可欠となる。申請者らはこれまでに水素磁気冷凍というジャンルを日本で確立し、大型水素プラントへの応用研究を行ってきた。本研究は、これまでに不十分であった磁気冷凍の熱力学サイクルの解明に注力し、エネルギー効率のきわめて高い水素の液化や保持技術の確立を目的としている。50%を超える冷凍効率の実現を目指し、新しい磁気冷凍サイクルを検討・提案するとともに、その実証を試みる。

3. 研究の方法

水素液化磁気冷凍においては磁性材料や冷凍サイクルの研究が主要項目となるが、本研究では水素液化磁気冷凍サイクルの解析

と実証に注力する。すでに水素液化カルノーサイクルは実用レベルの成果が得られているため、水素予冷用蓄冷型サイクルと液化サイクルとを組み合わせ合わせた複合サイクルについて重点的に調べる。研究手法としては、冷凍サイクルシミュレーションを用いた磁気冷凍熱力学の理論的解明と、これに基づいた実験装置の構築・実証が柱となる。

まず精度を高めたサイクルシミュレーション計算コードを開発し、実験パラメータの最適条件を求める。次に、これをもとに実験装置を試作し、単一の蓄冷サイクル、複数磁性体を用いた冷凍サイクル、および液化用カルノーサイクルを結合した複合冷凍サイクルの解明を試みる。あわせて水素磁気冷凍方式のメリットを調べる。

本研究は、物質・材料研究機構と金沢大学とが共同で実施する。本研究の主要部である冷凍システムの研究は物質・材料研究機構にて行い、磁性材料の供給や物性の測定は金沢大学が分担する。また、冷凍サイクル計算コードの開発は両者が共同で行う。

4. 研究成果

(1) 磁性体のエントロピー特性計算の高度化

従来、磁性材料の磁化や比熱等の特性計算では、計算を簡略化するため、作動温度領域で平均化し温度や磁場依存性を大幅に省略する手法が用いられてきた。これによる弊害は、特に非線形性の大きくなる磁気転移温度近傍の特性がうまく再現できず、結果として、サイクルシミュレーションに誤差の蓄積を招き、実験結果の解析や予想精度に課題があった。そこで、本研究ではモンテカルロ計算手法を取り入れ、単純立方格子からなる仮想磁性体において諸特性の計算を試みた。その結果、比熱の急峻な変化などの非線形性を高い精度で再現できることに成功した。Gdに関する比熱実験結果と計算結果との比較を図1に、エントロピー変化の比較を図2に示した。きわめて高い精度で実験結果を再現できており、この計算手法を冷凍サイクルシミュレーションに取り入れることによって、冷凍サイクルによる実験結果の解析が容易となった。また、各実験パラメータの最適化にも威力を発揮した。

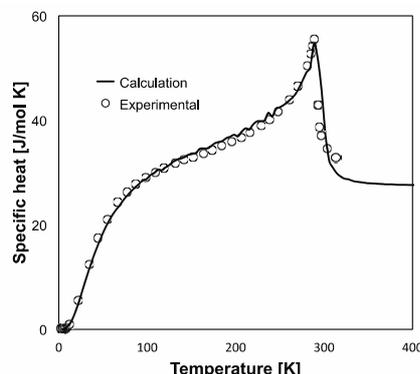


図1 Gdの比熱実験結果と計算結果との比較
(格子点数3000)

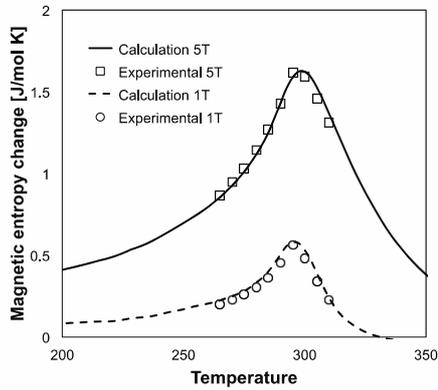


図2 Gdのエントロピー変化の比較

(2) サイクルシミュレーションの高度化

これまで開発された計算コードに上記の磁性体計算手法を取り入れ、また各実験パラメータの再現条件を検討することによって、これまでにはない精度でサイクルシミュレーションが可能となった。これをもとに、各種磁気冷凍サイクルの検討を行った。特に、広い温度幅を実現するために使用される AMR (能動的蓄冷型) サイクルについて、効率や冷凍能力の向上要因を探った。その結果、2つの対向する AMR によるサイクル駆動が有望であることがわかった。2つの AMR 容器には磁性体が収納されており、磁石によって相互の容器に磁場が印加される。このとき、磁場変化に同期させて熱交換流体を移動させると、接続した2つの AMR 容器の中心部に寒冷が集まり、外側の端は温度が上昇するようになる。これを図3に示す。この操作によって常時寒冷が中心部で発生することになり、安定した AMR サイクルの形成が予想される。

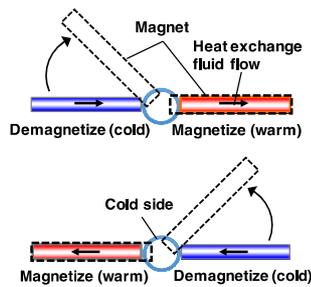


図3 対向型 AMR サイクルの概念図

実験装置の構築にあたり、限られた研究資源と時間を勘案し、水素温度領域ではなく実験条件の緩い室温領域でその有効性を確認することにした。サイクルシミュレーションの結果、幅広い冷凍温度の形成ならびにサイクルの高速化可能性が明らかとなった。

(3) 対向型 AMR サイクルの検証

室温で水素磁気冷凍の擬似的なサイクル検証を行うため、水素温度とは異なる磁性材料 (Gd)、熱交換流体 (水)、磁場 (永久磁石) を使用した。しかし、冷凍サイクルの本質的な動作条件は液体水素温度と同等であり、水

素磁気冷凍に対して十分な情報を提供できる。実験装置の試作にあたっては、既存装置の一部を流用・改良し、新たに熱交換装置を製作することで、小型の実験装置を構築した。図4には実験装置の全体図を示す。2つの AMR 容器が対抗する形で接続されており、回転する磁石によって励消磁を行う。外部に接続されたピストンによって、熱交換流体を磁場変化と同期させながら移動させる。これによって、位相をずらした AMR サイクルが駆動される。その結果、AMR 容器を接続した中心部の温度は低下し、外側の温度は上昇することになる。

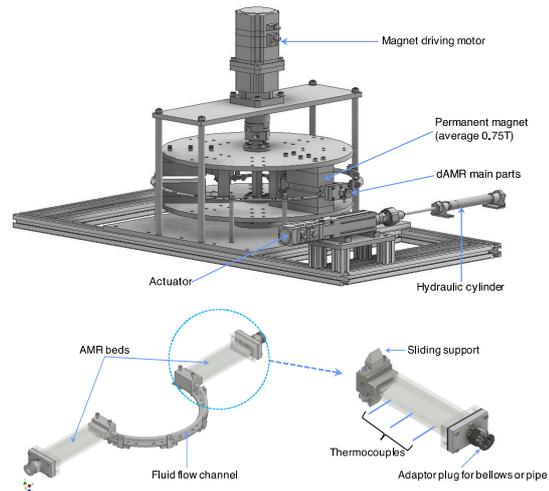


図4 対向型 AMR サイクルの実験装置概観 (上) と AMR 容器の構造 (下)

図5には実験結果を示した。磁性体として Gd を用い、磁場は約 0.8T である。2つの AMR 容器は全く同一の温度特性を示し、中心部の温度と外側の温度差がサイクルの駆動とともに拡大していくことがわかる。

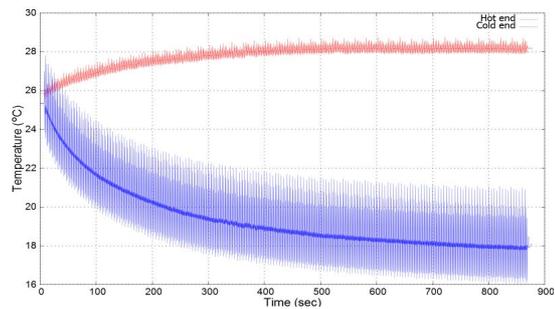


図5 対向型 AMR サイクルの実験結果 (周波数 1Hz)

これは AMR サイクルを駆動していることに他ならず、かつ2つのサイクルが同期するため、きわめて安定な温度形成が観測された。発生温度幅は 10 度を大きく超えるもので、従来の装置では 1T 以上の磁場が使用されていることを考えると、わずか 0.8T の磁場でこのような結果が得られたことは、対向型 AMR サイクルがきわめて有望な磁気冷凍サイクルであることを示している。磁石は2極から4極まで拡張可能であり、4極の場合には、

最大で8つの対向型 AMR ユニットの設置することが可能となる。このように、本研究で検証されたサイクルは、冷凍温度幅の生成が容易なばかりでなく、冷凍能力の増大にも対応できることが明らかとなった。

(4)まとめ

本研究はこれまでに不十分であった水素磁気冷凍における熱力学サイクルの解明に注力し、50%を超える冷凍効率の実現を目指し、新しい磁気冷凍サイクルを検討・提案すると共に、その実証を試みた。

H26年では磁性材料の磁気転移温度近傍における熱力学特性を解明するため、モンテカルル口法を用いた新しい計算手法を開発し、磁性材料の諸特性を従来よりも精度よく見積もることができるようになった。さらに、これを取り込むことによって高度化されたサイクルシミュレーション計算コードを開発し、新しい冷凍サイクルについて検討を行った。

H27年では、広い温度幅を実現する AMR(能動的蓄冷器)サイクルについて、効率や冷凍能力の向上要因を探った。その結果、2つの対向する AMR によるサイクルが有望であることがわかった。これについての検証を行うため、既存装置の一部を流用改良し、小型の実験装置を構築した。しかし、極低温での実験は環境温度の保持に困難を伴うため、室温で擬似的にサイクルの検証を行うこととした。これには永久磁石および熱交換流体には水とアルコールの混合体を使用した。シミュレーションと基礎実験によって、このような実験システムのサイクル条件は水素磁気冷凍サイクルと変わらないことを検証した。

H28年では、装置のリファインを行い作動条件の最適化から冷凍サイクルの高効率化条件を求めた。その結果、0.8Tの磁場で温度幅18度以上の生成に成功した。また、ヒーターによる冷凍能力および冷凍サイクル駆動消費電力の計測結果から、室温における COP として2以上を達成できることがわかった。これには、対向型の AMR サイクルと磁性体の熱交換効率の向上がきわめて有効であることがわかった。本結果は直ちに水素磁気冷凍サイクルに適用できるものであり、永久磁石を用いた水素磁気冷凍装置の実現に展望を与えた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計6件)

K. Matsumoto, T. Numazawa, Y Ura, T Ujiiyama, S Abe, Thermal and magnetic properties of regenerator material Gd_2O_2S , Journal of Physics Conf. Series. 査読有、印刷中

Koichi Matsumoto, Daiki Murayama, Misato Takeshita, Yutaro Ura, Satoshi Abe, Takenori Numazawa, Hiroaki Takata, Yoshitomo Matsumoto, 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

R. Arai, R. Tamura, H. Fukuda, J. Li, A. Saito, S. Kaji, H. Nakagome and T. Numazawa, Estimation of magnetocaloric properties by using Monte Carlo method for AMRR cycle, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 101, 2015, 1-8. 査読有
doi:10.1088/1757-899X/101/1/012118

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>

T. Numazawa, K. Kamiya, T. Utaki and K. Matsumoto, Magnetic Refrigerator for Hydrogen Liquefaction, Cryogenics, 62, 2014, 185-192, 査読有
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cryogenics.2014.03.016>

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](計4件)

K. Matsumoto, T. Numazawa, Y Ura, T Ujiiyama and S Abe, Thermal and magnetic properties of regenerator material Gd_2O_2S , 1st Asian ICMC and CSSJ 50th Anniversary Conference, 2016/11/7-11, Kagekiza (Kanazawa).

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, 1st Asian ICMC and CSSJ 50th Anniversary Conference, 2016/11/7-11, Kagekiza (Kanazawa).

R. Arai, R. Tamura, H. Fukuda, J. Li, A. Saito, S. Kaji, H. Nakagome, T. Numazawa, Estimation of magnetocaloric properties by using Monte Carlo method for AMRR cycle, Cryogenic Engineering Conference, 2015/6/28-7/2, Tucson (USA).

Koichi Matsumoto, Takenori Numazawa, Magnetic refrigeration for hydrogen liquefaction, THERMAG VI, 2014/9/7-10,

Victoria (CANADA).

6 . 研究組織

(1)研究代表者

沼澤 健則 (NUMAZAWA, Takenori)
物質・材料研究機構・先端材料解析研究拠点・主席研究員
研究者番号：3 0 3 5 4 3 1 9

(2)研究分担者

松本 宏一 (MATSUMOTO, Koichi)
金沢大学・数物科学系・教授
研究者番号：1 0 2 1 9 4 9 6