



小さな磁場変化だけで大きな磁気冷凍効果が得られる現象を発見

～永久磁石で小型・省電力な液体水素貯蔵・輸送システムへの応用に期待～

2021年2月19日

国立研究開発法人物質・材料研究機構(NIMS)

国立研究開発法人科学技術振興機構(JST)

概要

1. NIMS は、液体水素の輸送ロス・貯蔵ロスを低減するために有効と期待される極低温における磁気冷凍技術において、永久磁石を用いた小さな磁場変化だけで大きな冷却作用が得られる現象を発見しました。ホルミウム金属^{(用語解説(1))}のメタ磁性転移現象^{(用語解説(2))}を用いることで、従来法より磁場変化量当たりで1桁程度大きな磁気熱量効果^{(用語解説(3))}を得ることに成功しました。本成果は、永久磁石を用いた効率的な極低温磁気冷凍の実現に向けた新たな選択肢を示したものであり、低コストでコンパクトな水素液化・貯蔵システムへの応用が期待されます。

2. カーボンニュートラルに向けて、クリーンエネルギーである水素を最も高密度に貯蔵できる液体水素の保管・輸送技術の開発が求められています。特に、水素が液体になる -253°C という極めて低温に保持する冷却技術が鍵を握りますが、現状のガス圧縮・膨張サイクルによる冷却法は小規模になるほど効率が低くなります。このガス圧縮法より効率の良い冷却技術として期待されているのが磁気冷凍です。磁気冷凍は通常、磁性体の磁気モーメント^{(用語解説(4))}の向きが揃った状態から不規則な状態に変わる際にエントロピー^{(用語解説(5))}が増大し吸熱が起きる磁気熱量効果という現象を応用します。この技術はガス圧縮よりも理論的な冷却効率が高いものの、磁気モーメントの向きを整列させるために超伝導磁石による強磁場を必要とするため、100kg/day 以上の中・大型液化プラントへの応用が想定されています。一方、液体水素運搬用のトレーラーなどでの水素の蒸発ロスを低減する小規模な応用に向けては、永久磁石を用いたコンパクトな磁気冷凍法の開発が精力的に進められています。

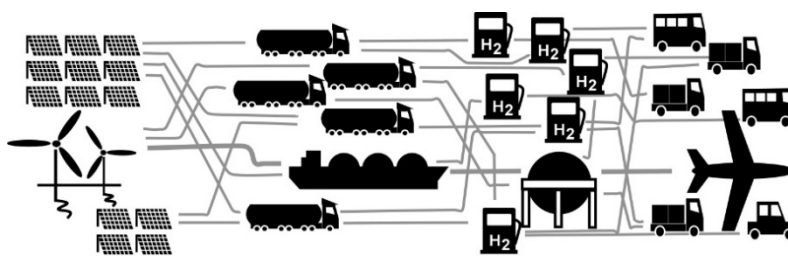
3. 今回 NIMS は、わずかな磁場変化で磁性体の磁気モーメントの向きが急激に変化するメタ磁性転移の特徴に着目しました。本研究において、永久磁石で発生可能な程度の弱い磁場でメタ磁性転移を起こすホルミウム金属を用いてエントロピー変化を詳細に調べた結果、わずかな磁場変化だけで、従来の磁気冷凍材料より磁場変化量当たり1桁程度の大きな磁気熱量効果が得られることを見出しました。さらに、今回見出した相転移は、水素の沸点(-253°C)付近から高温側の広い温度範囲で起きることが分かりました。従来は特定温度での磁気熱量効果の発現に特化した磁気冷凍材料を選んで用いることが一般的でしたが、この現象を利用すれば、1つの磁気冷凍材料だけで様々な動作温度^{(用語解説(6))}において効率的な冷却作用を得ることができます。

4. 本成果を磁気冷凍に応用することで、小規模な液体水素ステーションや輸送車両等で活躍が期待できる低コストでコンパクトな液体水素貯蔵・輸送システムの実現に向けて新たな選択肢が生まれ開発が進むことが期待されます。

5. 本研究は、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 中性子散乱グループの寺田典樹主幹研究員と間宮広明主席研究員によって行われました。なお本研究は、JST 未来社会創造事業大規模プロジェクト型 研究開発課題名「磁気冷凍技術による革新的水素液化システムの開発」(研究開発代表者: 西宮伸幸 物質・材料研究機構 NIMS 招聘研究員)の支援を受け、また JSPS 科研費 17KK0099 及び 19H04400 で開発された計測法等を用いて行われました。本研究成果は、Nature Communications 誌にて英国時間 2021 年 2 月 19 日午前 10 時 (日本時間 19 日午後 7 時) にオンライン掲載されます。

研究の背景

水素はカーボンニュートラル社会実現の鍵であり、わが国においても 2050 年には 2,000 万トン程度の利用を目指した努力が始まったところです。液体水素は気体水素の 1/800 の体積を有することから、水素を最も高密度に貯蔵できるため、貯蔵・輸送の観点から大きな期待が寄せられています。その製造・貯蔵には、水素を -253°C という極めて低温に冷却し保持する技術が必要となっています。この極低温は貯蔵・輸送容器の断熱性を上げるだけでは維持できず、常に冷却し続けられない限り水素は蒸発してしまいます。現在、このような極低温での冷却技術は、家庭用冷蔵庫と同じ原理である、気体の圧縮・膨張サイクルを利用して実現されていますが、この方法で極低温を保持するには冷却効率が低いことが1つの課題となっています。またこの方法では水素サプライチェーンが小規模なほど水素量あたりの設置コストが高くなるため、液体水素を各地の小規模な自然エネルギー発電所で製造し、点在するステーションに輸送・貯蔵し、幅広いエンドユーザーが直接消費するような分散的な利用を図る際には、冷却効率が高く小型・省電力な極低温冷凍機を使った安価な貯蔵・輸送方法の実現が求められています(第1図)。

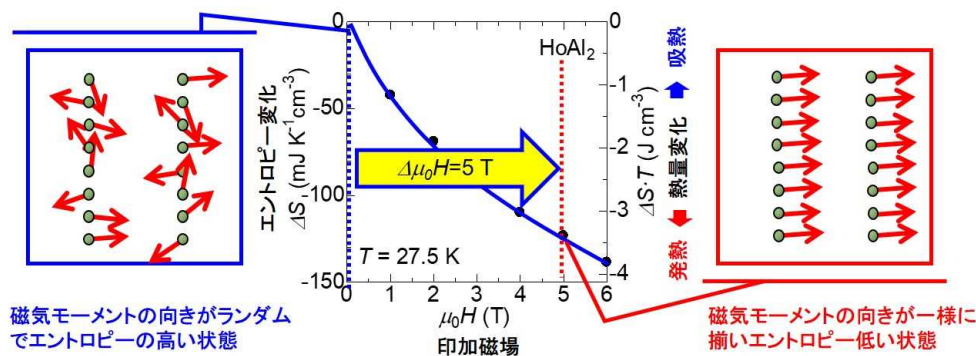


第1図 液体水素のサプライチェーン。グローバルなチェーンからローカルなチェーンにつなぐ場合や、地産地消に近いチェーンを構築する際には、小規模な貯蔵を行い分散的な輸送を行うほど利便性は高まりますが、既存技術では高効率な冷却が難しく、また小規模化するほど水素量あたりの設置コストが高くなります。このため、効率が高く小型・省電力な極低温冷凍機を使った安価な貯蔵・輸送方法の実現が求められています。

このため、従来の気体の圧縮・膨張サイクルを補完する冷却技術として、磁気冷凍を用いた水素輸送・貯蔵技術の研究が盛んに行われつつあります。磁性体に磁場をかけると、磁性体の磁気モーメント^{(用語解説(4))}の向きが一様に揃い、減少したエントロピー変化^{(用語解説(5))}に相当するエネルギー分が発熱し、次に磁場を取り除くと、磁気モーメントの向きが不規則となり、今度は逆に吸熱が起きるといった磁性体の発熱・吸熱現象を磁気熱量効果といっています。この磁気熱量効果を利用して冷却する方法が磁気冷凍です。第2図は代表的な磁気冷凍材料ホルミウムアルミニウム金属間化合物 HoAl_2 に磁場をかけた際のエントロピー変化を示したものです。磁場をかけていくほどエントロピーが減少しており、磁気モーメントの向きが不規則な状態から整列した状態に変化していることが読み取れます。

固体である HoAl_2 のような磁性体は気体に比べて原子の密度が高いため、冷却システムのコンパクト化に適していますが、第2図のように磁気モーメントの向きが不規則で磁化^{(用語解説(7))}を持たない状態から磁場を加え徐々に磁化させていく方法では、磁気モーメントの向きを十分に揃えるために超伝導磁石を用いた強磁場(5 T程度)の発生が必要となっていました。しかし、電磁石の一種である超伝導磁石で磁場を発生するにはそれに応じた電流を流す必要があるため、小規模な貯蔵施設や車両等の移動体の蒸発ロス低減に利用しようとする、電源設備の設置スペースやランニングコストの確保が大きな課題となっていました。

そこで現在、磁場を発生させる電力が不要で省スペース・低コストを実現できる永久磁石を用いたコンパクトな磁気冷凍システムが注目されています。水素の沸点(-253°C)付近から高温側までの広い温度範囲の動作温度^{(用語解説(6))}において、永久磁石で発生可能な磁場変化により大きなエントロピー変化を示す磁気冷凍材料の探索が行われています。



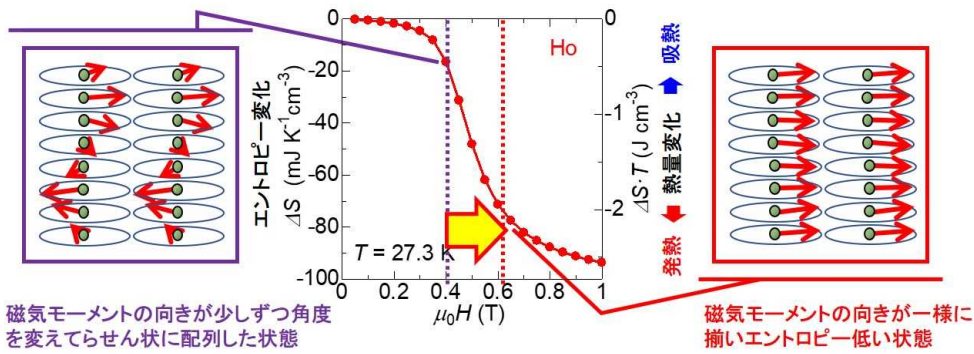
第 2 図 従来の磁気冷凍法において磁気冷凍材料 HoAl_2 に強磁場 (5T) をかけた際のエントロピーの変化 (Baran et al. Acta Phys. Polonica A 127, 815–817 (2015): Published with Permission)。

研究内容と成果

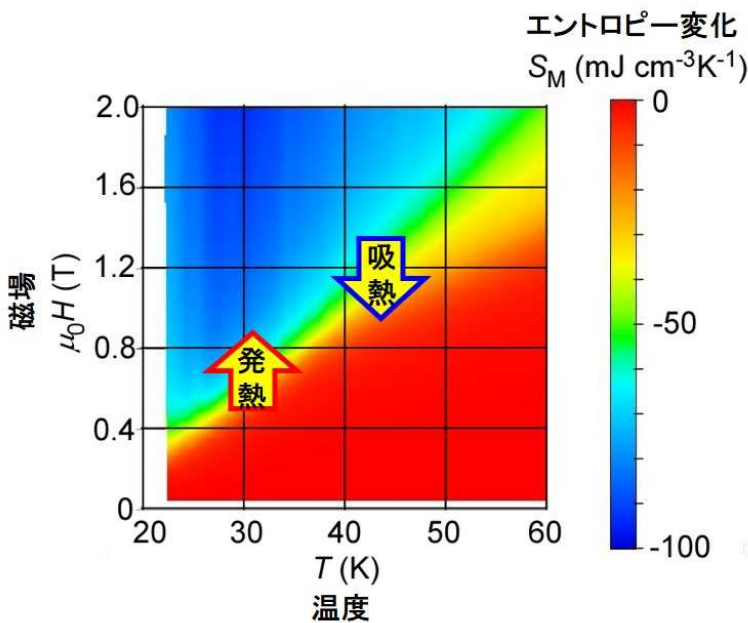
今回、NIMS は、原子の磁気モーメントの向きが不規則で磁化を持たない無秩序な状態から磁場を加え徐々に磁気モーメントを揃えていく従来の磁気冷凍技術(第 2 図)にこだわらず、特定の磁場近傍で磁化(用語解説)が急激に増加するメタ磁性転移現象の特徴に注目しました。希土類ホルミウム金属 Ho は、磁場がない状態でも磁気モーメントの向きが少しずつ角度を変えて並んだらせん構造とよばれる秩序だって配列した状態となっています。そこに 1 T 程度の弱い磁場を加えると、メタ磁性転移が起こり、磁化の急激な増大とともに磁気モーメントの向きが揃った状態へと変化します(第 3 図)。これまで、 Ho で起きているこのメタ磁性転移では、磁気モーメントの向きが秩序化した状態から秩序化した状態へ変化するため、エントロピーはほとんど変化しないと考えられてきました。ところが実際にエントロピー変化を測定してみると、わずかな磁場の違いで現れる 2 つの状態の間で、エントロピーの大きさにかなりの違いがあることがわかりました(第 3 図)。しかし、第 2 図の HoAl_2 に強磁場 (5 T 程度) をかけた際に得られるエントロピー変化の半分程度であるため、既存の方法で Ho を使っても、優れた冷却作用を得ることはできません。

本研究では、 Ho をメタ磁性転移が起きる磁場と同じ大きさの静磁場(バイアス磁場)中に置き、そこから磁場をわずかに増減すると、相対的に大きな磁気熱量効果が得られることを発見しました。27.3 K で磁場を 0.4 T から 0.6 T まで増大させたところ、わずか 0.2 T の磁場変化であるにもかかわらず約 $55 \text{ mJ K}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ のエントロピー変化が生じました。第 2 図のように HoAl_2 に 5 T の磁場をかけた際のエントロピー変化は $120 \text{ mJ K}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ 程度と報告 (Baran et al. Acta Phys. Polonica A 127, 815–817 (2015)) されていますので、同じ 0.2 T の磁場変化あたりに換算すれば約 $5 \text{ mJ K}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ となります。すなわち、磁場の変化量あたりでは 1桁程度大きな磁気熱量効果が得られたこととなります。この発見は Ho が永久磁石で発生可能な磁場の範囲の小さな磁場変化で動作する、非常に効率的な磁気冷凍材料となることを示しています。

この Ho の相対的に大きなエントロピー変化をとまらう相転移は、水素の沸点 (20K: -253°C) 付近から高温側 (約 60K: 約 -213°C) の広い温度範囲で起きることを確認し(第 4 図)、この温度範囲において適切なバイアス磁場に小さな磁場変化を付加することによって大きな磁気熱量効果が得られることがわかりました。これは、バイアス磁場の調節だけでこの磁気冷凍材料が大きな磁気熱量効果を示す動作温度を操作することが可能であることを示しており、必要な設計温度ごとに最適な動作温度を持つ磁気冷凍材料を見つけ出し予め組み込んでおく従来の磁気冷凍法と比べ、この磁性材料 1 つだけでどの温度でも自在な冷却が可能となる、柔軟性に富むシステムの構築が期待できます。



第3図 希土類ホルミウム金属 Ho に弱磁場をかけた際のエントロピー変化。



第4図 様々な温度における希土類ホルミウム金属 Ho の磁場によるエントロピーの違い。

図で赤く表示された高エントロピーの領域と青く表示された低エントロピーの領域を跨ぐようにわずかに磁場を変化させると、水素の沸点(20K)付近から高温側(約 60K)の広い温度範囲で大きなエントロピー変化が起きることがわかります。

今後の展開

今回、希土類ホルミウム金属 Ho のメタ磁性転移という現象を利用し、水素の沸点付近から高温側の広い温度範囲において、永久磁石で発生可能な適切なバイアス磁場に比較的小さな磁場変化を付加するだけで、相対的に非常に大きな磁気熱量効果が得られることがわかりました。これは、液体水素の輸送ロス・貯蔵ロスを低減し、低コストでコンパクトな磁気冷凍システムの実現に向けた新たな選択肢となる成果です。現在、システム的设计に合わせて様々な動作温度を持つ磁気冷凍材料の探索が進められ、発見された材料に対して冷却効率ばかりでなく、原料の資源量や調達の際の環境負荷、加工性や耐久性を含めた多面的な検討が進められています。今回見出された Ho についても、着磁減磁サイクルのヒステリシス^{(用語解説(8))}の低減など検討結果を随時反映した改良を進めます。また、メタ磁性転移の前後の磁気熱量効果が詳細に測定されていない物質は数多く存在します。本研究におけるバイアス磁場下で比較的小さな磁場変化でのメタ磁性転移を活用する磁気冷凍法の提案を

機に、磁性材料の相転移現象と磁場変化の相関の解明に基づき様々な物質におけるメタ磁性転移の研究をさらに深めれば、システム設計上の要求に沿った優れた性能を持ちより多面的評価を満足する磁気冷凍材料を開発することは可能です。そして、貯蔵・輸送中の水素の蒸発ロスがゼロとなり輸送タンク・貯蔵庫内の水素量が増えることで得られるエネルギーの利得が、従来液体水素を冷却し続けるために必要であった電力エネルギーを大きく上回る、無駄の少ない液体水素サプライチェーンの実現に貢献します。

掲載論文

題目: High-Efficiency Magnetic Refrigeration Using Holmium

著者: Noriki Terada and Hiroaki Mamiya, National Institute for Materials Science,

雑誌: Nature Communications

掲載日時: 英国時間 2021 年 2 月 19 日 午前 10 時 (日本時間 19 日 午後 7 時)

用語解説

- (1) ホルミウム金属: ホルミウムは希土類元素の一種で、原子番号 67 の元素である。元素記号は Ho。単体では銀白色の金属である。地球の地殻には平均して 1 ppm ほど含まれている(銀は 0.07-0.08 ppm)が、希土類元素を多く含む品位の高い鉱石は特定の地域に偏在しており、生産国は偏っている。なお、微量添加物として使われる場合と比べ、磁気冷凍システムにおいて純金属のまま kg 単位のロットで使用され管理されるなら、回収・再利用は比較的容易である。
- (2) メタ磁性転移現象: 磁場を加えていった際に、ある特定の磁場で磁化^{(用語解説(6))}が大きく増加する現象のこと。ホルミウム金属の場合には、らせん磁性構造に磁場をかけると、ある特定の磁場で磁気モーメント^{(用語解説(3))}の向きが一斉に磁場印加方向にほぼ揃った状態へ相転移を起こすため、その磁場で磁化が大きく増加するメタ磁性転移として観測される。
- (3) 磁気熱量効果: 磁性体に磁場をかけると磁性体の磁気モーメント^{(用語解説(3))}の向きが一様に揃い、減少したエントロピー変化^{(用語解説(4))}に相当するエネルギー分が発熱する。次に磁場を取り除くと磁気モーメントの向きが不規則になり今度は逆に吸熱が起きる。この磁場による発熱・吸熱現象を磁気熱量効果という。
- (4) 磁気モーメント: 物質中の各原子などが持っている小さな磁石としての性質(電子自体が自転運動して生ずるスピンモーメントと電子が原子核の周りを周回運動している軌道モーメントが源)を、磁極の強さと N 極から S 極を結ぶ向きで表したベクトル量である。鉄などの遷移金属原子やホルミウムなどの希土類金属原子は磁気モーメントを持っているが、その向きが揃わなければ、物質全体として我々が知る永久磁石としての性質を示すことはない。
- (5) エントロピー変化: 乱雑さの度合いを表すエントロピーの変化量。磁気冷凍材料では、エントロピーは内部の原子が持つ磁気モーメントの向きが互いに乱れ不規則となっている場合に大きく、逆に秩序だって並んでいる場合には小さくなる。向きが乱れている状態を起点に変化量として示す場合には、揃っていくに従って負の値となるが、絶対値が負ではないことに注意。
- (6) 動作温度: 磁気冷凍材料にその磁気熱量効果による吸熱・排熱のサイクルを行わせる温度。液体水素の輸送・貯蔵技術に磁気冷凍を用いる場合、動作温度範囲の低温端は水素の沸点 (-253°C: 20 K) と明瞭であるが、高温端はシステム的设计による。ガスの圧縮・膨張サイクルを利用した冷却法は極低温では効率が著しく低いものの、動作温度が上がるにつれて改善する。このためある温度から高温側ではガス圧縮法を用いる設計もあり、その温度を概ね窒素の沸点 (-196°C: 77 K) 付近に設定することも多い。近年、このガス圧縮法の効率をより低温においても高める試みが始まっており、将来はシステムの切り替えに適した温度がより低下する可能性もある。
- (7) 磁化: 磁気モーメントのベクトル和を単位体積あたり、あるいは単位質量あたりに換算したベクトル量。それぞれの磁気モーメントの向きが熱エネルギーによってランダムに向きを変えていると全体として磁化はゼロとなる(常磁性)。磁気モーメントがある方向に揃った状態は、強磁性と呼び、これが永久磁石の性質のもととなる。そのほか、磁気モーメントがお互いの原子間で少しずつ傾きながら、回転している配列をらせん磁性構造と呼ぶ。
- (8) ヒステリシス: 氷結の際の過冷却や沸騰の際の過加熱のように、昇温過程と降温過程、あるいは着磁過程と減磁過程で同じ温度や磁場中にあるにもかかわらず、異なる状態を示す現象のこと。このような現象が起きると磁気冷凍の制御が難しくなり冷却効率が低下してしまう。

本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

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 中性子散乱グループ

主席研究員 間宮広明(まみやひろあき)

E-mail: MAMIYA.Hiroaki[at]nims.go.jp

TEL: 029-859-2755

主幹研究員 寺田典樹(てらだのりき)

E-mail: TERADA.Noriki[at]nims.go.jp

TEL: 029-860-4627

(報道・広報に関すること)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 経営企画部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

E-mail: pressrelease[at]ml.nims.go.jp

国立研究開発法人 科学技術振興機構 広報課

〒102-8666 東京都千代田区四番町 5 番地 3

TEL: 03-5214-8404, FAX: 03-5214-8432

E-mail: jstkoho[at]jst.go.jp

(JSTの事業に関すること)

大矢 克(おおやまさる)

国立研究開発法人 科学技術振興機構 未来創造研究開発推進部 低炭素研究推進グループ

〒102-0076 東京都千代田区五番町7 K's 五番町

TEL: 03-3512-3543 FAX: 03-3512-3533

E-mail: alca[at]jst.go.jp