

能動的蓄冷式磁気冷凍 (AMRR) による水素液化のための磁気冷凍材料

齋藤 明子^{*1, †}, 竹屋 浩幸^{*1}, 山本 貴史^{*1}, 神谷 宏治^{*1}, 松本 宏一^{*2}, 沼澤 健則^{*1}Magnetic Refrigerant Materials for Hydrogen Liquefaction
by Active Magnetic Regenerative RefrigerationAkiko T. SAITO^{*1, †}, Hiroyuki TAKEYA^{*1}, Takafumi D. YAMAMOTO^{*1}, Koji KAMIYA^{*1},
Koichi MATSUMOTO^{*2} and Takenori NUMAZAWA^{*1}

Synopsis: Magnetic refrigerant materials are one of the key factors for governing the cooling performance of magnetic refrigeration systems. In particular, not only the physical properties such as magnetocaloric effects, but also the practical form of the magnetic material are of crucial importance to active magnetic regenerative refrigeration (AMRR). In this JST-mirai project, the development of several types of magnetic materials that show the large magnetocaloric effects in the temperature range from 20 K to 80 K and fabrication of spherical particles of the materials were conducted. The magnetic properties and magnetocaloric effects between the mother-alloy and spherical particles were compared for HoAl₂, ErCo₂, and HoB₂. Moreover, thermal property and electrical property as well as the shape and size of the materials are discussed from the perspective of their application to the AMRR system for hydrogen liquefaction.

Keywords: magnetic refrigerant materials, AMRR, hydrogen liquefaction, magnetic entropy change, spherical particles
(Some figures in this article may appear in colour only in the electronic version)

1. はじめに

近年、地球温暖化が深刻な課題として認識され、世界中で様々な取り組みが進められる中、エネルギー分野においてはカーボンニュートラルの観点から「水素」の利用にも期待が寄せられるようになった。水素は、地球上に豊富に存在し、エネルギーとして利用する際に二酸化炭素を排出しない、という本質的な利点がある一方で、その取り扱いが容易ではなく、製造、輸送、貯蔵、利用に関する様々な技術開発やルール作りが不可欠である。このような背景のもと、JST 未来社会創造事業（以下 JST 未来 PJ と称す）では、「未来社会に必要な革新的水素液化技術」として、磁気冷凍技術による革新的水素液化システムの開発（2018 年～

2027 年予定）が進められ、小規模ながら磁気冷凍による水素の液化を実証している¹⁾。プロジェクト全体の研究開発概要および水素の液化実証については本号で沼澤、神谷らにより解説されているので、そちらをご参照いただきたい。ここでは、能動的蓄冷式磁気冷凍による水素液化のための磁気冷凍材料の開発について解説する。

2. 磁気冷凍サイクルと磁気冷凍材料

2.1 AMR サイクル

磁気冷凍は、磁性体を作業物質とする冷凍方式であり²⁾、主な冷凍サイクルとして、断熱消磁式冷凍 (ADR: Adiabatic Demagnetization Refrigeration) と、能動的蓄冷式磁気冷凍 (AMRR: Active Magnetic Regenerative Refrigeration) がある。いずれも、磁性体の磁気熱量効果を熱サイクルに応用したものであるが、前者は磁性体の格子比熱が小さく、大きな断熱温度変化 (ΔT_{ad}) が得られる極低温域を対象とし、カルノーサイクルに近い熱サイクルを形成する。後者は格子比熱が大きくなる高い温度域を対象とし、断熱温度変化に加えて蓄冷効果 (C) を活用する方式であり³⁾、熱サイクルは AMR サイクルと呼ばれている。ADR は宇宙応用で既に実用されており⁴⁾、AMR は常温域への適用⁵⁻¹⁴⁾や、水素や天然ガスなどの効率の高い液化技術として期待され^{1, 15-21)}、日本、

Received November 7, 2022

^{*1} 国立研究開発法人物質・材料研究機構
〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1
National Institute for Material Science (NIMS), 1-2-1 Sengen, Tsukuba,
Ibaraki 305-0047, Japan

^{*2} 国立大学法人金沢大学 理工学研究域
〒920-1192 石川県金沢市角間町
Institute of Science and Engineering, Kanazawa University, Kakuma,
Kanazawa, Ishikawa 920-1192, Japan

[†] E-mail: SAITO.Akiko@nims.go.jp
DOI: 10.2221/jcsj.58.51

韓国, 米国, カナダ等で研究開発が進行している。

AMR サイクルは, Fig. 1 に示す4つの過程から構成される。心臓部となる AMR ベッドは, 内部に磁気熱量効果を発現する磁性体を例えば粒子やメッシュの形態に加工した磁気冷凍材料が充填され, その空隙を通して熱輸送流体が往復流動できる構造となっている (Fig. 2)。AMR ベッドの外部には磁場発生手段が設けられ, 磁気冷凍材料への印加磁場を変化させる仕組みを備えている。サイクル過程: (I) 磁場印加により磁気冷凍材料の温度が上昇 (II) 流体フローにより低温側から高温側へ熱を輸送 (III) 磁場除去により磁気冷凍材料の温度が降下 (IV) 流体フローにより高温側から低温側へ熱を輸送, を繰り返し行うことで, 定常状態では AMR ベッドの両端に温度差が生成される。

2.2 磁気冷凍材料への要請

JST 未来 PJ の第1ステージで作製した水素液化のための磁気冷凍システムでは, 熱輸送流体としてヘリウムガスを用い, 超伝導磁石により生成した磁場空間に AMR ベッドを出し入れすることで, 磁気冷凍材料に最大 5 T までの磁場変化を与える構成となっている。AMR サイクルにおいて, 磁気冷凍材料は, 冷凍作業物質としての役割と蓄冷・熱再生の役割を同時に担い, サイクル運転により AMR ベッド内部に温度勾配を形成する。このため, 磁気冷凍材料には, 適切な磁気熱量効果と蓄冷効果を備えた磁性体であることに加えて, AMR サイクルに適した形態を有することが求められる。以下に, 磁気冷凍材料に求められる重要な要

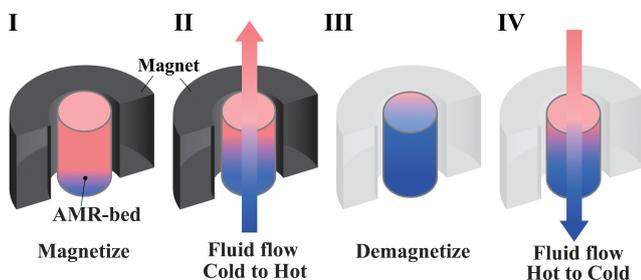


Fig. 1 The four steps of the AMR cycle: (I) magnetization, (II) fluid flow from cold to hot, (III) demagnetization, and (IV) fluid flow from hot to cold.

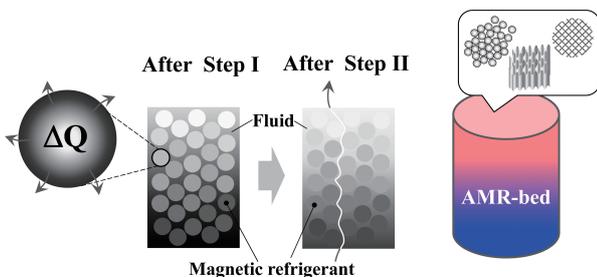


Fig. 2 Schematic diagram of magnetic refrigerant and fluid inside the AMR-bed. The ΔQ generated in the refrigerant at the step I is transferred to fluid at the step II depending on the magnitude of the ΔT .

素について記述する。

・冷凍仕事

冷凍サイクルで生成される熱量 (ΔQ) は大きいほど良い。ここで, $\Delta Q = T\Delta S$ であり, 動作温度 T は設計値であるので, 実質的にはエントロピー変化 (ΔS) が冷凍仕事に帰結する。従って, 動作温度近傍で印加磁場の変動により得られるエントロピー変化 (ΔS) が大きいことが最も重要な要件である。

・蓄冷能力と断熱温度変化

AMR サイクルにおいて, 磁気冷凍材料は, 磁気熱量効果により生成された熱を材料自身に蓄冷するとともに, 流体と熱交換して熱再生する。材料の蓄冷能力は, 比熱 (C) が大きいほど高い。しかし, $T\Delta S = C\Delta T$ であるから, 材料の比熱と温度変化 (ΔT) は反比例の関係にあり, C が大きいほど ΔT は小さくなる。温度変化 (ΔT) が小さいと, 材料と流体との熱交換効率が低下して, 熱輸送能力も低下する。逆に C が小さすぎると, AMR ベッド内に安定した温度勾配を形成することができなくなる。このように, AMR サイクルでは, C と ΔT は適切な塩梅であることが重要となるが, これは熱交換相手である流体の比熱にも関わるほか, 冷凍サイクルにおける流体の質量流量, 熱交換時間にも依存するため, 運転周波数などの運転条件も含め総合的な見地から見極める必要がある。

・形態とサイズ

AMR ベッドの内部には, 磁気冷凍材料が, その空隙を熱輸送流体が流動できるような形態で充填される。AMR サイクルは, Fig. 1 に示すように, (I) (III) の過程で材料が生成する温熱と冷熱を, (II) (IV) の過程で流体により AMR ベッドの高温端側と低温端側にそれぞれ輸送するとともに, 材料の蓄冷効果により AMR ベッドの内部に温度勾配を形成して両端に温度差を生じる仕組みである。印加磁場の変化により材料が冷凍仕事を担うことを除けば, 蓄冷式のギフォード・マクマホン冷凍機 (GM 冷凍機) の蓄冷器に類似する。AMR ベッド内部に温度勾配を形成するためには, 熱流方向の材料による熱伝導は抑制されることが望ましく, メッシュや球状粒子の形態とすることで, これを実現できる。材料の延性が高く線引きが可能な単体金属や合金の場合にはメッシュ形態でも用いることができるが, 延性の低い金属間化合物の場合には球状形態に加工する方が適している。

ここで, 材料形態として球状粒子を想定すると, AMR ベッドへの材料の充填率は 6 割前後となる。同体積を占める粒子の表面積の総和は, 粒子サイズが小さくなるほど大きくなり (粒子サイズに反比例), 材料と流体との熱交換に関わる伝熱面積が増大することで冷凍性能に正の寄与がある。他方, 粒子サイズが小さくなるほど, 流体が流動する際の圧力損失が増大し, 冷凍性能の低下に繋がる。即ち, 冷凍性能に対する伝熱面積と圧力損失の粒子径依存性はトレードオフの関係であり, 両者を考慮した適正な粒子径が

存在する。また、圧力損失は、材料条件のみならず、流体の粘性や質量流量、運転周波数などの動作条件にも支配されるため、材料の適正なサイズは、実機での運転条件も含めて総合的な観点から導く必要がある。

さらに、AMR サイクルでは、流動する流体と静止した材料との境界面における熱交換が極めて重要である。材料の冷凍仕事で生成される熱は、サイクル過程の限られた時間内に材料表面を介して流体に伝達され、流体流動により熱輸送される。即ち、材料表面における固体と流体との熱伝達係数 (h) は、熱交換効率ひいては冷凍性能に直接的に寄与する。熱伝達係数は、流体の流動状態と材料の表面性状に大きく依存するため、材料の表面状態も冷凍性能に関する重要な要因の1つである。

・伝導特性

材料内部の熱伝導も考慮する必要がある。AMR サイクルにおいて、前記した材料表面における固体と流体との熱交換が理想的に行われる場合でも、固体内部への熱拡散が充分でない場合には、磁気冷凍材料の磁気熱量効果や蓄熱効果をフルに活用することができない。このため、材料と流体との熱交換過程で、材料表面から内部への熱侵入が、サイクル速さに対して十分に敏速に行われる必要がある。冷凍サイクルにおける固体内への熱侵入深さ L_d は、半無限固体における熱伝導方程式より、固体の熱拡散係数 α 、温度変化の周波数 f を用いて次式で表すことができる。

$$L_d = (\alpha/\pi f)^{1/2} \quad (1)$$

ここで、 $\alpha = \kappa/\rho C$ であり、 κ は熱伝導率、 ρ は密度、 C は単位質量当たりの比熱である。従って、熱伝導率は、運転周波数や材料のサイズとの関係から、一定の閾値よりも高いことが必要となる。

材料の電気伝導は、AMR サイクルで、材料に磁場を印加または除去する過程 (I または III) における渦電流に関連する。JST 未来 PJ における磁気冷凍システムの運転では、磁気冷凍材料に印加された磁場は、4 秒程度の時間内にゼロから 5 T まで変動する¹⁾。磁場の時間変化が比較的大きいため、粒子内での渦電流による発熱の影響についても考慮しておく必要がある。

・磁気特性

水素液化温度 (約 20 K) から高温域での動作を対象とする磁気冷凍材料としては、この温度域にキュリー温度 (T_C) をもつ強磁性体を活用する試みがなされている¹⁶⁻²¹⁾。これは、数十 K の熱擾乱の下でも、 T_C 近傍では比較的小さな外部磁場によりスピンの自由度を制御できるためである。典型的な 2 次相転移を示す強磁性体の磁気エントロピー変化 (ΔS_m) は、Maxwell の関係式;

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \quad (2)$$

より、下記のように導かれる。

$$\Delta S_m(T, \Delta H) = S_m(T, H_2) - S_m(T, H_1) = \int_{H_1}^{H_2} \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} dH \quad (3)$$

(3) 式より、或る磁場変化の下で大きな ΔS_m を得るためには、磁化 (M) が大きい方が有利であることが分かる。一方で、磁場中に置かれた磁性体は、磁化と磁場勾配の大きさに比例した磁気力を受ける²²⁾。このため、磁化の大きな磁気冷凍材料が充填された AMR ベッドを、磁気力に抗して磁場中で変位させるためには力学的に大きな仕事が必要になる。このような力学的な負荷を低減するには、複数の AMR ベッドを組み合わせて磁気トルクをキャンセルするシステム構成とすることが有用である。また、磁気冷凍材料についても、スピン以外に格子系などの自由度が磁気エントロピー変化に重畳し、磁化が小さくても十分なエントロピー変化が得られる材料を選択することで、磁気力を低減することができる。

近年の活発な磁気冷凍材料研究により、強磁性体に加えて、遍歴電子メタ磁性を発現する物質や磁気相転移と構造相転移が同時に起きる物質なども、磁気熱量効果の大きな材料として提案されている²³⁾。後の 2 種は相転移が 1 次であり、一般に温度ヒステリシスを伴う。熱サイクルを形成する上で温度ヒステリシスは好ましくないが、相転移が急峻で大きなエントロピー変化を発現する 1 次相転移物質を巧く使い熟すことができれば、AMR サイクルの性能向上に有用である。

・実用の観点から求められる他の要因

磁気冷凍機の安定した運転を実現するためには、磁気冷凍材料には長期運転における耐久性が求められる。さらに、量産製造性やコストといった観点も重要な要因となる。

3. 水素液化のための磁気冷凍材料の開発

3.1 エントロピー変化の大きな物質

磁気冷凍材料として最も重要な要件は、動作温度近傍で印加磁場の変動により得られるエントロピー変化 (ΔS) が大きいことである。JST 未来 PJ では、液体窒素温度域から

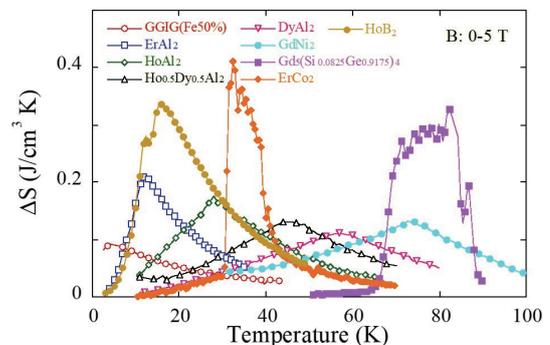


Fig. 3 Temperature dependence of the entropy change of several candidates for magnetic refrigerant^{1,31)}.

の水素液化を目指しており、例えば、Fig. 3 に示すように、20 K から 80 K 程度の温度域で優れた磁気熱量効果を示す磁性体に着目している¹⁾。エントロピー変化の大きさは、実用の観点から単位体積当たりに換算して示している。ここで、 RAI_2 系物質 (R は Dy, Ho, Er 等の希土類元素) は、典型的な 2 次の相転移を示す強磁性体であり、橋本、松本、沼澤らにより有望な磁気冷凍材料として研究されてきた^{2,24-27)}。ErCo₂ は和田らにより提案された遍歴電子メタ磁性を示す物質であり、 T_c 直上における 1 次の磁場誘起転移に伴って大きな磁気エントロピー変化が発現する²⁸⁾。Gd₅(Si_{0.0825}Ge_{0.9175})₄ は、Pecharsky と Gschneidner により室温磁気冷凍材料として見出された Gd₅(Ge, Si)₄ 系²⁹⁾ をベースとする物質であり、磁気相転移と構造相転移が同時に起きる 1 次の相転移に伴い、大きなエントロピー変化が発現する³⁰⁾。これらの物質では、相転移の発現機構の相違により、エントロピー変化のピーク形状も異なるが、Fig. 3 からも明らかのように、1 つの磁性体で 20 K から 80 K の幅広い温度域をカバーすることは原理的に難しい。そこで、第 1 ステージの磁気冷凍システムによる冷凍技術の研究では、まず、20 K から 40 K の温度域にエントロピー変化のピークがある HoAl₂ を選択し、GM 冷凍機によって 40 K 程度まで予冷することで、磁気冷凍による水素液化実証に取り組んだ¹⁾。

第 1 ステージの材料研究では、より大きな磁気熱量効果を示す物質の探索と、20 K から 80 K の幅広い温度域を複数の材料でカバーすることを目指した研究を進めた。ここでは、機械学習を活用した物質探索により、HoB₂ が 10 K から 30 K 程度の温度域で、非常に大きなエントロピー変化を発現する (Fig. 3 参照) ことを見出した³¹⁾。元素の部分置換によって、エントロピー変化のピーク温度を制御することも可能であり³²⁾、磁気冷凍材料として大きな可能性を秘めている。また、大きな磁気エントロピー変化を示す ErCo₂ をベースとする研究を行い、ヒステリシスを低減するとともに、Fig. 4 に示すように 20 K から 80 K の幅広い温度域をカバーできる ErCo₂ 系材料をシリーズ化している³³⁾。これらの物質については、今後の冷凍システム研究への適用に向けた検討を継続して進める予定である。

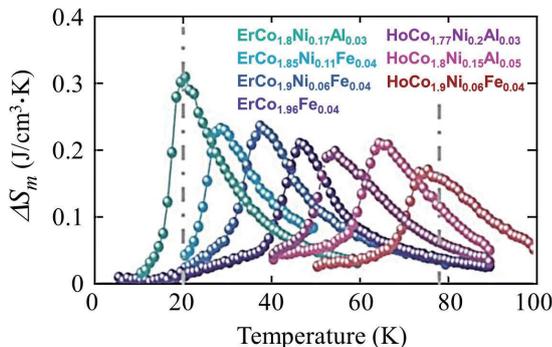


Fig. 4 Temperature dependance of magnetic entropy change of a series of ErCo₂-based compounds³³⁾.

3.2 実用形状への加工

第 1 ステージで水素液化を実証した磁気冷凍システム¹⁾では、HoAl₂ の Stamp 粉末を上下 2 つの AMR ベッドに約 250 g ずつ充填して用いた。Stamp 粉末は、臼に入れた HoAl₂ 塊を機械的にハンマーで打撃して粉砕する方法で得られたものである。角が落ちた比較的滑らかな形状ではあるものの、GM 冷凍機での蓄冷材の実績に鑑みると、より真球度の高い球状形態であることが好ましい。粒子サイズは、冷凍性能に対して伝熱面積と圧力損失による効果がトレードオフであることと、GM 冷凍機における蓄冷材の動作環境との類似性を考慮して、300 μm 前後を一つの目安としている。

金属や金属間化合物をサブミリサイズの球状粒子に加工する方法として、例えば、不活性ガス中または真空中で母合金を溶融して細分化し固化させる方法が工業的に利用されている。幾つかの典型的な事例を Fig. 5 に模式的に示す。ガスアトマイズ法 (GA) や回転ディスク法 (RDP) は母合金の溶融の際に坩堝を使うが、電極誘導溶解ガスアトマイズ法 (EIGA) や回転電極法 (REP) では坩堝を使わない。また、ガスアトマイズの手法ではガスを吹き付けることで溶湯を細分化するのに対して、回転ディスク法と回転電極法では遠心力によって溶湯を細分化するなど、各々のプロセスに特徴がある。Fig. 5 (a) ガスアトマイズ法、(b) 回転ディスク法、(d) 回転電極法などのプロセスは、産業用での量産にも用いられている。

ところで、3.1 節に示したように、水素液化のための磁気冷凍材料として期待される物質の多くは、希土類元素を含む金属間化合物である。希土類は酸化に対して化学的に活性であるため、坩堝との反応なども考慮して磁気冷凍材料粒子の作製プロセスを選択する必要がある。回転電極法は坩堝レスのプロセスではあるが、母材が高速回転や熱衝撃に曝されるため比較的脆弱な金属間化合物には適さない。そこで、第 1 ステージでは、電極誘導溶解ガスアトマイズ

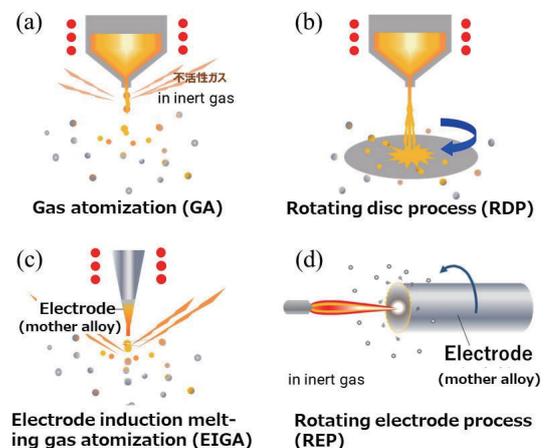


Fig. 5 Method for processing metallic materials into sub-millimetre sized spherical particles.

(EIGA)のプロセス装置をNIMS内に立ち上げて、球状形態の磁気冷凍材料の作製に取り組んだ。Fig. 6にEIGAプロセスで作製した HoAl_2 、 ErCo_2 の球状粒子の外観写真を、 HoAl_2 のStamp粉末とともに示す。Arガスの流量や圧力を制御することで、数十 μm ~500 μm 程度の広い範囲の粒子径の球状粒子を作製することに成功している。

3.3 材料の特性

磁気冷凍材料に求められる主要素について、2.2節にその指針を示したが、ここでは、具体的な材料について、水素液化のための磁気冷凍システムでの実用の見地から、その特性について考察する。

HoAl_2 はC15型Laves構造を有する $T_c \sim 27\text{ K}$ の強磁性体である³⁴⁾。高周波溶解で作製した HoAl_2 母合金と、これを用いてEIGA法で作製した球状粒子について、熱特性および磁気特性を評価し、磁化測定結果を基に(3)式を用いて磁気エントロピー変化を見積もった。これらの比熱および磁気エントロピー変化の温度依存性をFig. 7³⁵⁾に示す。母合金、球状粒子の何れについても、比熱および磁気エントロピー変化では T_c 近傍にピークが観測され、20 K近傍にも異常が認められる。これは、 T_c 以下でのスピン再配列転移に起因するものと考えられる。磁気エントロピー変化は、母合金、球状粒子ともに幅広いピークを示し、磁場を0から5 Tに変化させたときの半値幅は30 K (15-45 K)にも及ぶ。これは、 HoAl_2 の相転移が2次であることに加えて、 T_c より10 K程度低温で起こるスピン再配列転移による寄与も相乗されているものと考えられる。ピーク温度は、母合金

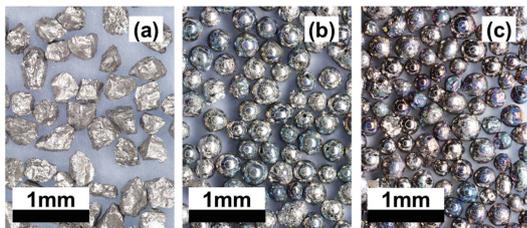


Fig. 6 Photographs of magnetic refrigerant particles of HoAl_2 produced by (a) a stamp mill and (b) EIGA process, and (c) ErCo_2 produced by EIGA process.

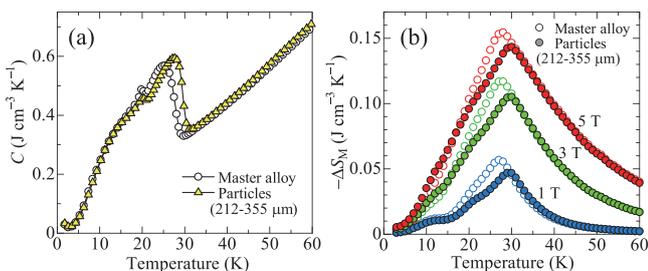


Fig. 7 Temperature dependences of (a) specific heat and (b) magnetic entropy changes of HoAl_2 particles (Size; 212~355 μm) and their master alloy³⁵⁾.

に比べて球状粒子の方が1.5 K程度高くなっている。粒子では、作製時の急冷効果による影響も考えられるが、原因については検討中である。

比熱から算出した零磁場でのエントロピーと、磁化から見積もった磁気エントロピー変化を用いて、 HoAl_2 球状粒子のS-T線図(Fig. 8)を作成した。零磁場のS-T曲線では T_c 近傍にキック(↓)があり、磁場印加時との差が大きく開いていることが分かる。神谷らの報告による水素液化実証のAMRサイクル運転¹⁾では、冷凍作業物質である HoAl_2 材料は、Fig. 8においてハッチングした温度域で冷凍作業を担っている。

次に、伝導特性について考察する。Fig. 9 (a)に、 RAl_2 ($\text{R} = \text{Er, Dy}$)の80 K以下での熱伝導率を示す³⁶⁾。これらの物質は、 HoAl_2 と同型の結晶構造および同じ伝導電子 $6s^2$ を持つことから、Fig. 9の値を用いて、冷凍サイクルにおける材料内への熱侵入についてのオーダー評価を行う。水素液化実証のAMRサイクル運転¹⁾の事例を参照すると、励磁/消磁による材料の温度変化に要する時間が4秒、流体を変位(流動)させる時間が1.5秒である。従って、(1)式における温度変化の周波数 f は1 Hzより低くなる。そこで、 $f = 1\text{ Hz}$ を仮定して(1)式を基に熱侵入深さ L_d を見積もると、20~80 Kの全温度域で $L_d > 1\text{ mm}$ となることが判った³⁶⁾。これは、粒子中心部で発生した温熱/冷熱が半径1 mmの粒子表面まで到達可能であることを示している。

さらに、AMRサイクルにおいて、磁場の時間変化によ

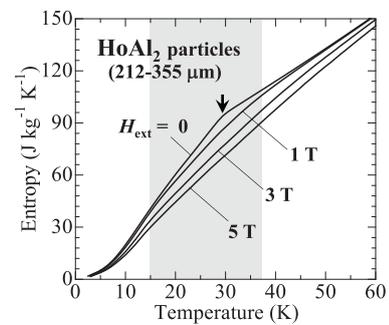


Fig. 8 S-T diagram for magnetic refrigerant of HoAl_2 .

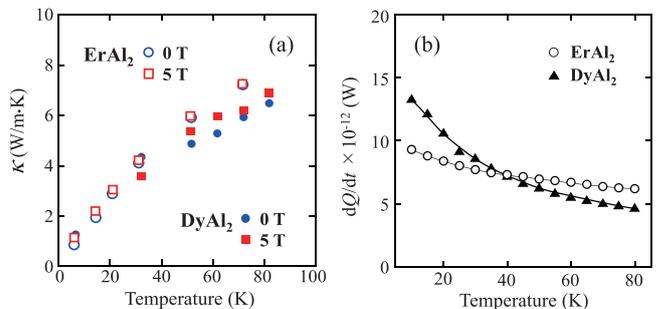


Fig. 9 (a) Thermal conductivity of RAl_2 at 0 and 5 T of the magnetic field and (b) eddy-current loss of RAl_2 particle with a diameter of 0.5 mm ($\text{R} = \text{Dy, Er}$)³⁶⁾.

て粒子内部に誘起される渦電流による発熱について触れる。渦電流による発熱量は、材料の形状・サイズおよび使用量に依存するとともに、磁場の時間変化の2乗と電気伝導率に比例する。ここで、 RAI_2 ($R = \text{Er, Dy}$) の電気抵抗を基に、粒子サイズを $500 \mu\text{m}$ とし、磁場を1秒間で1 T変化させることを想定して見積もった粒子1粒当たりの発熱量を Fig. 9 (b) に示す³⁶⁾。前記の磁気冷凍システムでは、粒子の総量は約 500 g であり総計で数千粒となる。粒子数を1万粒として発熱量を見積もっても、 $10^{-11} \text{ W/粒} \times 10^4 \text{ 粒} = 10^{-7} \text{ W}$ のオーダーであり、冷凍出力として得られている数 W と比べて無視できるほど小さいことを示している。

3.4 まとめと課題

JST 未来 PJ の第1ステージでは、まず、20 K から 40 K の温度域に幅広いエントロピー変化のピークをもつ典型的な2次相転移の磁性体 HoAl_2 を選択し、この Stamp 粉を磁気冷凍システムに搭載して、AMR サイクルによる水素液化を実証した¹⁾。長期運転における信頼性の観点から、滑らかな球状形態が望ましいため、サブミリサイズの粒子作製プロセスについての検討も進め、EIGA 法による HoAl_2 や ErCo_2 、 HoB_2 等の粒子作製にも成功した。得られた球状粒子について、磁気熱量効果や比熱などの特性は、母材と同等であることが確認された。今後、システム搭載を前提とすれば、数 kg オーダーの球状粒子を歩留まり良く作製することが可能なプロセスが必要である。また、真球度が高く表面性状に優れた粒子を作製できるプロセスの開発も重要である。さらに、磁気冷凍材料は、高圧 He ガスの往復流動や、磁場勾配下での変位による磁気力変動に長期的に曝されるため、運転条件に近い環境での機械強度試験が必要である。また、大きな磁場変動による磁歪や僅かな体積変化の繰り返しが物質に与える本質的な影響についても、長期的な視点から調べておく必要がある。

4. 今後の展望

本稿では、JST 未来 PJ における能動的蓄冷式磁気冷凍による水素液化のための磁気冷凍材料の開発指針と現状について紹介した。今後、1次相転移に伴う大きな磁気熱量効果を AMR サイクルにて巧く使い熟す技術が進展すれば、大きな冷凍性能の向上が期待できる。さらに、将来的なシステムの小型化・高信頼化のためには、より低い磁場で動作可能な磁気冷凍材料や、磁化が小さくても大きな磁気エントロピー変化を発現する材料の開発も望まれる。材料開発では、磁気熱量効果をはじめとする様々な特性に加えて、原料の毒性・希少性・偏在性・価格などの観点や、冷凍システムへの実装という視点から見ると、原理的に量産が可能なプロセスとの親和性が高い物質であることが極めて重要である。

今後、本稿で記載した特性を満たす材料開発とシステムの発展により、磁気冷凍技術が、カーボンニュートラルな

水素社会の実現に貢献することを期待する。

本研究の一部は、JST 未来社会創造事業 JPMJMI18A3 の支援を受けて実施されました。ご指導ご協力頂きました関係の皆様にご心より感謝申し上げます。

参考文献

- 1) K. Kamiya, et al.: "Active magnetic regenerative refrigeration using superconducting solenoid for hydrogen liquefaction," *Appl. Phys. Express* **15** (2022) 053001
- 2) 橋本巍洲: 「磁気冷凍と磁性材料の応用」, (株)工業調査会, 東京 (1987)
- 3) J.A. Barclay and W.A. Steyert: "Active magnetic regenerator", U. S. Patent 4,332,135 (1982-06-01)
- 4) P. Shirron, et al.: "ADR design for the Soft X-ray Spectrometer instrument on the Astro-H mission," *Cryogenics* **50** (2010) 494
- 5) C. Zimm, et al.: "Description and Performance of a Near-Room Temperature Magnetic Refrigerator," *Adv. Cryog. Eng.* **43** (1998) 1759-1766
- 6) N. Hirano, et al.: "Development of magnetic refrigerator for room temperature application," *Adv. Cryog. Eng.* **47** (2002) 1027-1034
- 7) A. M. Rowe and J. A. Barclay: "Ideal magnetocaloric effect for active magnetic regenerators," *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 1672-1676
- 8) A.T. Saito, T. Kobayashi, H. Tsuji: "Magnetic Refrigeration near Room Temperature," *Magnetics Japan* **1** (2006) 308-315 (in Japanese)
- 9) C. Zimm et al.: "Design and performance of a permanent-magnet rotary refrigerator," *Int. J. Refrig.* **29** (2006) 1302-130
- 10) C. Vasile, C. Muller: "Innovative design of a magnetocaloric system," *Int. J. Refrig.* **29** (2006) 1318-1326
- 11) T. Okamura, K. Yamada, N. Hirano and S. Nagaya: "Performance of a room-temperature rotary magnetic refrigerator," *Int. J. Refrig.* **29** (2006) 1327-1331
- 12) T. Kawanami, S. Hirano, A. Toba and D. Vuarnoz: "Comprehensive Consideration on AMR Configuration for Magnetocaloric Heat Pump," *TEION KOGAKU* **50** (2015) 72-79 (in Japanese)
- 13) Y. Miyazaki, et al.: "Development of 1 kW-class Magnetic Heat Pump," *TEION KOGAKU* **50** (2015) 80-87 (in Japanese)
- 14) A.T. Saito, S. Kaji, T. Kobayashi and H. Nakagome: "Characterization of an Active magnetic regenerative cycle—Toward roomtemperature application of AMR cycle—," *TEION KOGAKU* **50** (2015) 88-95 (in Japanese)
- 15) K. Matsumoto et al.: "Magnetic refrigerator for hydrogen liquefaction," *J. Phys.: Conf. Ser.* **150** (2009) 12028
- 16) Y. Kim, I. Park, S. Jeong: "Experimental investigation of two-stage active magnetic regenerative refrigerator operating between 77 K and 20 K," *Cryogenics* **57** (2013) 113-121
- 17) I. Park, Y. Kim, J. Park and S. Jeong: "Design method of the layered active magnetic regenerator (AMR) for hydrogen liquefaction by numerical simulation," *Cryogenics* **70** (2015) 57-64
- 18) J. Holladay, et al.: "Investigation of bypass fluid flow in an active magnetic regenerative liquefier," *Cryogenics* **93** (2018) 34-40
- 19) J. Barclay et al.: "Propane liquefaction with an active magnetic regenerative liquefier," *Cryogenics* **100** (2019) 69-76
- 20) T. Numazawa: "Four AMR Unit Driving Cycle for Hydrogen Liquefaction," *TEION KOGAKU* **55** (2020) 53-58 (in Japanese)
- 21) DOE Hydrogen and Fuel Cells Program: FY 2018 Annual Progress

Report & FY 2019 Annual Progress Rep https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress18/tahi_holladay_2018.pdf (accessed 2022-07-30)

- 22) A.T. Saito, M. Sahashi, Y. Tokai and T. Hashimoto: "The magnetic field influences on the regenerator materials and the proposal of the new antiferromagnetic material Ho_2Al_3 ," *TEION KOGAKU* **31** (1996) 182-189 (in Japanese)
- 23) A.M. Tishin and Y.I. Spichkin: "The Magnetocaloric Effect and its Applications," Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia (2003)
- 24) T. Hashimoto, et al.: "Investigations on the Possibility of the RAI_2 System as a Refrigerant in an Ericsson Type Magnetic Refrigerator," *Advances in Cryogenic Engineering Materials*, Springer **32** (1986) 279-286
- 25) T. Hashimoto et al.: "A new method of producing the magnetic refrigerant suitable for the ericsson magnetic refrigeration," *IEEE Trans. Mag.* **23** (1987) 2847-2849
- 26) M. Sahashi et al.: "New complex magnetic material for ericsson magnetic refrigerator," *Proc. 18th Int. Conf. on Low Temperature Physics* (1987) 1677-1678
- 27) K. Kamiya et al.: "Thermal property of $\text{Dy}_x\text{Er}_{1-x}\text{Al}_2$ and $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ for hydrogen magnetic refrigeration," *Proc. AIP Conf.* **711**, (2004) 11
- 28) H. Wada, S. Tomekawa, M. Shiga: "Magnetocaloric properties of a first-order magnetic transition system ErCo_2 ," *Cryogenics* **39** (1999) 915-919
- 29) V.K. Pecharsky and K.A. Gschneidner, Jr.: "Giant magnetocaloric effect in $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$," *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 4494-4997
- 30) V.K. Pecharsky and K.A. Gschneidner, Jr.: "The giant magnetocaloric effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ materials for magnetic refrigeration," *Advances in Cryogenic Engineering*, Springer **43** (1998) 1729-1736
- 31) P.B.d. Castro et al.: "Machine-learning-guided discovery of the gigantic magnetocaloric effect in HoB_2 near the hydrogen liquefaction temperature," *NPG Asia Mater* **12** 35 (2020) 1-7
- 32) P.B.d. Castro et al.: "Enhancement of giant refrigerant capacity in $\text{Ho}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_2$ alloys ($0.1 \leq x \leq 0.4$)," *J. Alloy. Compd.* **865** (2021) 158881 1-6
- 33) X. Tang, et al.: "Magnetic refrigeration material operating at a full temperature range required for hydrogen liquefaction," *Nat Commun* **13** (2022) 1817 1-8
- 34) H. Oesterreicher: "Structural, magnetic and neutron diffraction studies on TbFe_2 - TbAl_2 , TbCo_2 - TbAl_2 and HoCo_2 - HoAl_2 ," *J. Phys. Chem. Solids* **34** (1973) 1267-1280
- 35) T.D. Yamamoto et al.: "Magnetocaloric particles of the Laves phase compound HoAl_2 prepared by electrode induction melting gas atomization," *J. Magn. Magn. Mater.* **547** (2022) 168906
- 36) A. Lopatina et al.: "Thermal and electrical conductivity of magnetic refrigerant RT2 Laves compounds (R: Rare earth; T: Al, Ni) for magnetic refrigerator application," *Cryogenics* **126** (2022) 103519 1-7

齋藤 明子



1990年北海道大学大学院理学研究科博士前期課程(物理学専攻)修了。株式会社東芝、産業技術総合研究所を経て2019年物質・材料研究機構 主席研究員。主に磁性体の冷凍技術応用の研究に従事。低温工学・超電導学会、日本物理学会、日本金属学会、日本磁気学会、日本セラミックス協会、応用物理学会会員。博士(工学)。

竹屋 浩幸

1986年東北大学大学院理学研究科博士前期課程修了。1987年東京大学物性研究所物質開発室助手。2004年物質・材料研究機構 主席研究員を経て、現在 NIMS 特別研究員。超伝導材料、磁気冷凍材料に関する研究に従事。低温工学・超電導学会会員。理学博士。

山本 貴史

2018年名古屋大学大学院理学研究科博士後期課程(物質理学専攻)修了。2018年同大学理学研究科 日本學術振興会特別研究員(PD)。2019年物質・材料研究機構 NIMS ポスドク研究員 現在に至る。磁気冷凍材料の開発に関する研究に従事。低温工学・超電導学会、日本物理学会会員。理学博士。

神谷 宏治

1999年筑波大学大学院理工学研究科博士後期課程(構造エネルギー工学専攻)修了。日本原子力研究開発機構 那珂核融合研究所を経て、2018年物質・材料研究機構磁気冷凍システムグループ主席研究員。液体水素材料研究センター副センター長。主に磁気冷凍機に関する研究に従事。低温工学・超電導学会会員。博士(工学)。

松本 宏一

1988年東京工業大学大学院総合理工学研究科博士後期課程(エネルギー科学専攻)修了。1989年東京工業大学理学部助手。1999年金沢大学理学部助教授。2009年同大学理工学域教授。低温物理学、低温工学の研究に従事。低温工学・超電導学会、日本物理学会会員。工学博士。

沼澤 健則

1985年東京工業大学大学院理工学研究科博士後期課程(エネルギー科学専攻)修了。1986年科学技術庁金属材料研究所研究官。2001年物質材料研究機構強磁場ステーション主幹研究員。エネルギー・環境材料部門主席研究員を経て、現在 NIMS 特別研究員。低温工学、磁気冷凍に関する研究に従事。低温工学・超電導学会会員。工学博士。