

磁気冷凍による水素液化システム用磁気冷媒としての希土類窒化物の特性評価 (III)

Estimation of magnetic properties of rare earth nitrides as magnetic refrigerant for hydrogen liquefaction (III)

阪大院工 荒川貴行、中川 貴、酒匂健吾、山本孝夫

ARAKAWA Takayuki, NAKAGAWA Takashi, SAKO Kengo, YAMAMOTO Takao

Graduate School of Engineering, Osaka University

E-mail : t-arakawa@stu.nucl.eng.osaka-u.ac.jp

1. 緒言

水素エネルギーをインフララインとして整備するには、輸送・貯蔵法の確立が欠かせない。これまで、水素吸蔵合金や高压ガスなどの貯蔵法も検討されてきたが、現実的な方法として体積エネルギー密度、質量エネルギー密度ともに大きな値となる液化水素が最も効率的であると言われている。

気体冷媒冷凍法は低温での熱変換効率が低下するので、沸点が低く潜熱の大きな水素を液化し一般的なエネルギー源としての利用するには経済的に採算が取れないと指摘されている。しかし、磁気冷凍は、磁気冷媒の磁気エントロピー変化を熱に変換する効率のよい冷凍法で、この問題を解決できる可能性がある。実際、NEDO 主導の水素エネルギー総合利用プロジェクト WE-NET (第二期 1999 ~ 2002 年) でも、磁気冷凍による水素液化プラントへの応用可能性について検討された。その中で、液体窒素温度以下で使用する磁気冷媒として、希土類を含む金属間化合物 ($\text{Er}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Al}_2$) が挙げられている。一般に希土類金属やそれを含む金属間化合物は水素と反応しやすい。実際、これまで多々開発された水素吸蔵合金は希土類を含む金属間化合物である。金属間化合物が水素化すると、当然、磁気特性は変化し、設計どおりの磁気冷媒としては機能しなくなる。

希土類窒化物は、大きな磁気エントロピー変化を有し、液体窒素温度以下で作動する磁気冷媒として期待の大きい物質である。GdN, DyN キュリー温度がそれぞれ 60K, 20K であり、これらの窒化物を水素液化用の磁気冷媒として用いるためには、低温での耐水素化性を調べる必要がある。そこで本研究では、GdN と DyN を合成し、液体窒素温度で水素雰囲気中に放置した後の磁化測定を調査した。

2. 実験手順

Dy_2O_3 粉末(99.99%)と非晶質炭素を原子比で Dy : C = 1 : 3 となるように秤量し、ボールミルで混合した。1 × ϕ 10 mm のペレットに成型し、窒素気流中で昇温速度 150 K/h で 1773K まで加熱し、そのまま 15 時間保持した。雰囲気を変えずに炉冷し、焼成炉にゲートバルブを介して接続している Ar 雰囲気グローブボックスへ反応性生物を移送し

た。生成物を入れたガラス容器を液体窒素で冷却しながら、水素フローで 24h 保持した。生成物の一部を Ar 雰囲気グローブボックス中で石英管にパラフィン封入し、SQUID 磁化計により磁化測定 (印加磁場 : 0~5 T、温度 : 5~100 K)を行った。また、残りの生成物を粉末化し、シリコングリースに塗して X 線回折測定を行った。

Gd₂O₃ についても同様の実験を行い、耐水素性を評価した。

3. 結果と考察

紙面の都合上 DyN についてのみ報告する。X 線回折測定より、水素暴露前後でも DyN の単相であることを確認した。また下図に示す通り、実験前後で DyN の磁化測定より求めた磁気エントロピー変化にはほとんど違いが見られなかった。これにより、DyN は磁気エントロピー変化が大きいだけでなく、耐水素性も示し、水素液化磁気冷凍システムへの利用に、非常に高い可能性を有することがわかった。

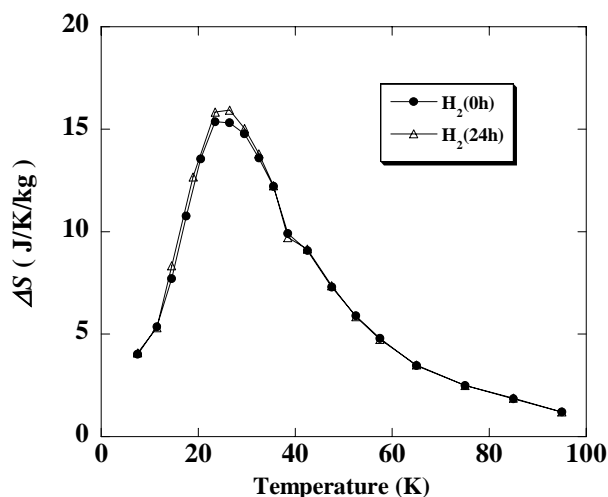


Fig. Magnetic Entropy Change ΔS of DyN as a function of temperature when demagnetized from 5 to 0T. (●: as-prepared, △: After exposed under H₂ gas for 24 h.)