

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 ()

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

阪大院工 酒匂健吾、中川 貴、荒川貴行、山本孝夫

SAKO Kengo, NAKAGAWA Takashi, ARAKAWA Takayuki, YAMAMOTO Takao

Graduate School of Engineering, Osaka University

E-mail : k-sako@stu.nucl.eng.osaka-u.ac.jp

1. 緒言

水素は、近未来社会のエネルギーとして期待されており、インフララインとして整備するには、貯蔵、輸送に適したエネルギー密度が高い液体水素を効率よく製造することが不可欠である。水素吸蔵合金や高圧ガスなどの貯蔵法が提唱されているが、容器の重量を含めて、エネルギー密度や体積水素密度が最も高い状態で水素を貯蔵できるのは液体水素である。従来の気体冷媒冷却法は、極低温での冷凍効率が著しく低下し、水素液化には大きなエネルギーが必要であった。強磁性体のキュリー温度付近における磁気熱量効果を利用した磁気冷凍法は、励磁・消磁による磁気エントロピー変化 ΔS を直接熱に変換することができるので、極低温でエネルギー効率が高く、水素液化システムへの応用が期待されている。特に、77K 程度までは液体窒素で冷却し、それ以下の温度では磁気冷凍で水素を冷却していくシステムにおいて、励磁用超伝導磁石に液体 He を使用しても、エネルギー効率は気体冷媒冷却法を上回り、経済的にも合理的な水素貯蔵法となる。このためには、液体窒素から液体水素温度 (77K ~ 20K) で大きな ΔS を示す材料を開発する必要がある。単一物質で、広い温度範囲で大きな ΔS を示す材料は存在しないので、磁気冷凍法では、数度ずつ数段階に分けて冷却していく方式がとられる。

GdN、DyN はそれぞれキュリー温度 59 ~ 74 K、24 K の強磁性体であると報告されている。その二元系窒化物はこの温度範囲でキュリー温度が連続的に変化すると予想され、液体窒素温度から液体水素温度まで段階的に冷却して水素を液化する冷凍システムの磁気冷媒として有効ではないかと考えた。本研究では、 $Gd_xDy_{1-x}N$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1$) を合成し磁化測定を行い、磁気エントロピー変化を評価して、その磁気熱量効果を調査した。

2. 実験手順

(1) Gd_2O_3 粉末 (99.99%)、 Dy_2O_3 粉末 (99.99%) を Gd 比 $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1$ となるように秤量した。秤量した粉末と非晶質炭素を (Gd,Dy) : C が原子比で 1 : 3 になるように混合し、 $1 \times \phi 10$ mm のペレットに成型した。(2) ペレットを窒素気流中で 150 K/h で昇温し、1773 K で 15 時間保

持した後、炉冷した。(3) 得られた生成物は、焼成炉に接続している Ar 雰囲気グローブボックスへ空気に触れないよう移送した。(4) 生成物の一部を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。

3. 結果と考察

X 線回折測定により、 Gd_xDy_{1-x} 窒化物 ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1$) が単相で生成していることを確認した。また、磁化測定から、いずれの窒化物も強磁性体であることを確認し、Arrott plot よりキュリー温度を求めた。Maxwell の関係式を用いて $\Delta S = \int_H^0 (\partial M / \partial T)_H dH$ より求めた磁場変化 0 → 5 T に対する Gd_xDy_{1-x} 窒化物 ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1$) の磁気エントロピー変化の温度依存性を下図に示す。全ての Gd 比 x において、Arrott plot より求めたキュリー温度付近で ΔS が最大となり、その温度は 20K から 60K という水素液化温度から窒素液化温度までの温度範囲で x とともに連続的に変化した。これらのデータは、一連の Gd_xDy_{1-x} 窒化物による段階的な冷却で、水素を液化する磁気冷凍システムが、大きな可能性を持つことを示す。

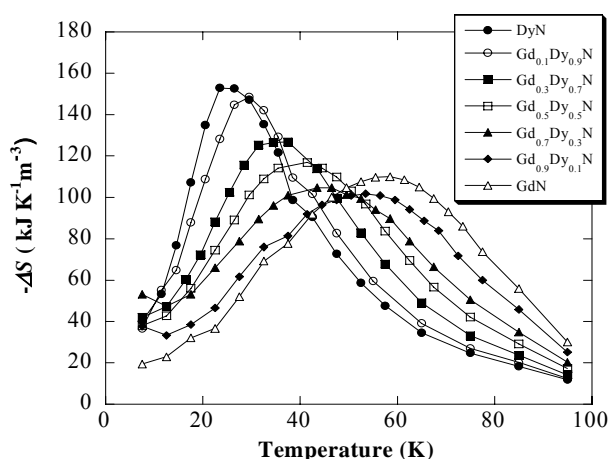


Fig. Magnetic entropy changes $-\Delta S$ of various x in $Gd_xDy_{1-x}N$ as a function of temperature when demagnetized from 5T