

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 (I)

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

阪大院工 中川 貴、酒匂健吾、荒川貴行、山本孝夫

NAKAGAWA Takashi, SAKO Kengo, ARAKAWA Takayuki, YAMAMOTO Takao

Graduate School of Engineering, Osaka University

E-mail : nakagawa@nucl.eng.osaka-u.ac.jp

1. 緒言

CO₂ による地球温暖化問題や排気ガスによる環境汚染問題を克服するためには、水素が近未来社会にとって欠くことのできないエネルギー源として期待されている。インフララインとして整備するには、エネルギー密度が高く貯蔵・運搬に適した状態を維持でき、必要なときにすぐに取り出せることが求められる。大規模な貯蔵や運搬を考えると、液体水素が最も適した形態であると考えられる。

しかし、従来の気体冷媒法による冷凍システムでは、莫大なエネルギーを注ぎ込まなくては水素を液化できない。この問題を解決する方法として磁気冷凍法が提唱されている。液体窒素を利用して、77K まで水素を冷却し、それ以下の温度領域の冷凍システムに磁気冷凍を用いれば、液体 He の必要な超伝導磁石を使用しても、トータルエネルギーコストを大幅に削減することができる。

そのためには、液体窒素温度から液体水素温度の範囲で高い磁気エントロピー変化を示す材料を開発する必要がある。これまで液体窒素温度から水素液化温度で作動する磁気冷媒として、希土類と遷移金属の金属間化合物が主に調査されてきた。

Gd, Tb, Dy, Ho, Er の窒化物は強磁性体で、キュリー温度はそれぞれ 59 ~ 74, 42, 26, 18, 5 K と報告されている。一般にキュリー温度付近で磁気エントロピー変化が最大となるので、これらの希土類窒化物は液体温度以下で作動する磁気冷媒として期待できる。

これまで、希土類窒化物の磁気熱量効果に着目した論文はまったく無い。そこで、これらの窒化物を合成し、温度と磁場を小刻みに制御して磁化測定したデータから磁気エントロピー変化を評価した。

2. 実験手順

希土類酸化物粉末(Gd₂O₃, Tb₄O₇, Dy₂O₃, Ho₂O₃, Er₂O₃; 純度各 99.99%)と非晶質炭素が原子比で希土類元素(Ln) : C = 1 : 3 となるように秤量し、ボールミルで混合した。1 × 2 × 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。生成物の一部を石英管にパラフィン封入し磁化測定用に、残りの試料は粉碎しシリコングリースに塗して X 線回折用に用いた。磁化測定は SQUID 磁束計で磁気エントロピー変化の評価用データとして、磁場 0 ~ 5 T、温度 5 ~ 100 K の範囲で行った。ErN については測定温度 2 ~ 100K

の範囲の磁化を測定した。

3. 結果と考察

X 線回折により、今回扱った全ての元素について、それぞれ対応する希土類窒化物が単相で得られたことを確認した。また、いずれの窒化物も磁化測定の結果から強磁性体であることも確認した。磁気エントロピー変化 ΔS は、 $\Delta S = \int_H^0 (M/T)_{H'} dH'$ の関係式より算出した。 ΔS が最大となる温度 $T_{\Delta S \max}$ と Arrott プロットから評価したキュリー温度は数 K 程度の誤差で一致した。また、下図に希土類窒化物の $T_{\Delta S \max}$ と磁気エントロピー変化の最大値との関係を示す。比較のため、これまで磁気エントロピー変化が報告されている金属間化合物の値もあわせて示している。DyN を除けば、同程度の温度では希土類窒化物の方が磁気熱量効果が大きいことを示している。このように、希土類窒化物は液体窒素温度以下で作動する磁気冷凍システム用磁気冷媒として高い可能性を持っていることが明らかになった。

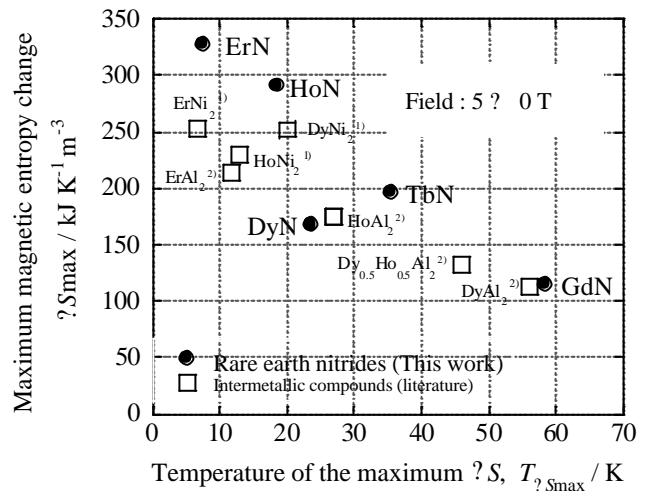


Fig. Maximum values of magnetic entropy changes of some rare earth nitrides and intermetallic compounds.

参考文献

- 1) A. Tomokiyo *et al.*, *Adv. Cryog. Eng.*, **32**(1986)295.
- 2) T. Hashimoto *et al.*, *Adv. Cryog. Eng.*, **32**(1986)279.