

## 希土類窒化物(GdN, TbN, DyN, ErN, HoN)の磁気熱量効果

(阪大・院工) 中川 貴、酒匂健吾、荒川貴行、山本孝夫

**[緒言]** 水素は、近未来社会のエネルギーとして大変期待されており、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・運搬に適した液体水素を効率よく製造することが必須である。従来の気体冷媒法による冷凍システムは、極低温では冷凍効率が極めて低下し、水素液化には莫大なエネルギーが必要であった。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を直接熱に変換することができるので、極低温でもエネルギー効率が高く、水素液化用システムへの応用が期待されている。これまで水素液化温度で作動する磁気冷凍用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。しかし、水素吸蔵合金に代表されるように、希土類を含む金属間化合物は一般的に水素化物を生成しやすい。水素との接触により水素化されると磁気特性が大きく変化し、目的温度で動作する磁気冷媒の機能が失われる。希土類窒化物は水素化物と窒素の反応による合成法が報告されているように、水素雰囲気中で不活性な物質である。また、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, 18, 18, 6 K と報告されている。一般にキュリー温度付近では磁気エントロピー変化が大きくなるので、これらの窒化物は、液体窒素温度から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られる。しかし、これまで希土類窒化物の磁気熱量効果に着目した研究は報告されていない。そこで、これらの窒化物を合成し磁化測定を行い、磁気熱量効果を評価したので、その結果について報告する。

**[実験]** (1) Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末 (99.99%) と非晶質炭素を Gd:C が原子比で 1:3 となるようにボールミルで混合し、1 × 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、雰囲気を変えずに炉冷した。(3) 得られた生成物は、焼成炉に接続している Ar 雰囲気中のグローブボックスへ空気に晒すことなく移送した。(4) 生成物の一部を石英管にパラフィン封入して SQUID で磁化測定(磁場: 0-5 T、温度: 5-100 K)し、残りを粉末化して X 線回折用試料とした。

Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> についても同様の手順で実験した。

**[結果]** X 線回折により、いずれの希土類酸化物を出発物質としても、それぞれの希土類窒化物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、Arrott プロットより求めたキュリー温度は、下表に示すような値となり、過去の報告とほぼ一致した。また、Maxwell の関係式を用いて導出した  $\Delta S = \int_0^H \frac{\partial M}{\partial T} dH$  より求めた磁場変化 0-5 T に対するそれぞれの窒化物の磁気エントロピー変化  $\Delta S$  の温度依存性を右図に示す。特に ErN, HoN, TbN の  $\Delta S$  の最大値は大きく、幅の狭い鋭いピークとして観測されている。窒化物中では、希土類原子密度が金属中よりも高くなるので、体積当たりの磁気エントロピー変化は大きくなる。実際に従来提唱されていた希土類と遷移金属の金属間化合物との比較を下表に示す。一次相変態物質である ErCo<sub>2</sub> を除けば、キュリー温度が同程度ならば、希土類窒化物の方が優れた磁気特性を示していることがわかる。

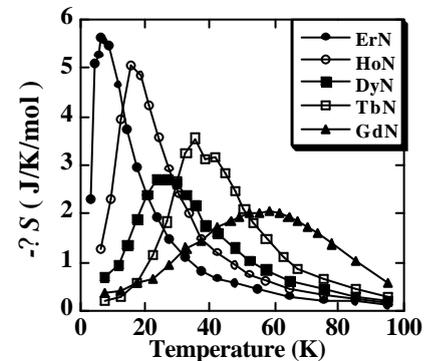


図 磁場変化 0-5 T における各希土類窒化物の磁気エントロピー変化の温度依存性

表 磁気冷凍による液化水素製造プラント用の磁気冷媒として提唱されている物質のキュリー温度  $T_c$  と体積当たりの磁気エントロピー変化の最大値  $\Delta S_{max}$

	ErN	HoN	DyN	TbN	GdN	DyNi <sub>2</sub> <sup>(1)</sup>	HoAl <sub>2</sub> <sup>(2)</sup>	ErCo <sub>2</sub> <sup>(3)</sup>	(Dy, Ho)Al <sub>2</sub> <sup>(2)</sup>	DyAl <sub>2</sub> <sup>(2)</sup>
$T_c$ [K]	9	18	21	44	61	20	27	33	46	56
$\Delta S_{max}$ [kJ K <sup>-1</sup> m <sup>-3</sup> ]	328	291	167	196	114	252	175	388	133	113

**[結論]** 強磁性を示す希土類窒化物 GdN, TbN, DyN, HoN, ErN は、そのキュリー温度付近で高い磁気エントロピー変化を示し、液体窒素温度以下で作動する磁気冷凍用磁気冷媒として、非常に期待できる物質であることが明らかになった。

**[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. (3) H. Wada *et al.*, *Cryogenics*, **39**(1999)915.

なかがわ たかし、さこう けんご、あらかわ たかゆき、やまもと たかお