

GdN DyN 二元系窒化物の磁気熱量効果

(阪大院工) 中川 貴、酒匂 健吾、荒川 貴行、富岡 直人、山本孝夫

【緒言】 CO₂ による地球温暖化問題や排気ガスによる都市部の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出来ないエネルギー源として大変期待されている。インフララインとして整備するには、エネルギー密度の高い貯蔵・運搬法が求められ、現在提唱されている水素貯蔵法の中で質量水素密度、体積水素密度が高い液体水素が最も効率的であるといえる。しかし、従来の気体冷媒法による冷凍システムでは、液体水素温度(20 K)のように極低温では冷凍効率が低下するので、水素の汎用エネルギー源としての利用は経済的に困難であった。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。磁気冷凍は外部磁場の操作による冷媒の磁気エントロピー変化 ΔS を利用するので、その冷凍効率は一般に低温であるほど上がる。液体窒素温度程度(77 K)まで気体冷媒法で冷却し、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できると言われている。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凍用冷媒として、希土類と遷移金属の金属間化合物が注目されてきた。冷凍効率を高めようとすれば、当然冷媒と水素が直接熱交換することが望ましい。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く、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という問題があった。

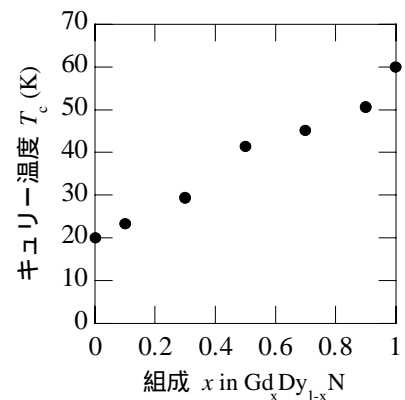
発表者らは前回の大会で、Gd, Tb, Dy, Ho, Er の窒化物は強磁性体で、そのキュリー温度 T_c (61 ~ 9 K) 付近での磁気エントロピー変化 ΔS が、従来報告されている金属間化合物とほぼ同等かそれ以上の値となることを報告した。広い温度範囲にわたって大きな ΔS を維持する物質はないので、磁気冷凍では適切な磁気冷媒を選んで段階的に冷却している方法がとられる。従って、システムの設計上適した温度で ΔS が最大となるような磁気冷媒の開発が求められる。DyN の T_c は 21 K で GdN のそれは 61 K である。これらの希土類窒化物の固溶体 $Gd_xDy_{1-x}N$ は組成に応じて連続的に T_c が変化すると考えられる。本発表では、炭素熱還元法によってこの GdN-DyN 二元系窒化物を合成し、組成に対して T_c や ΔS を測定した結果を報告する。

【実験】 Gd₂O₃ と Dy₂O₃ を所定比秤量し、希土類金属に対して原子比で 6 になるように非晶質炭素を加え、遊星ボールミルで 10 分間混合した。直径約 7 mm 厚さ 1 mm のペレットに成型し、窒素気流中 1500 °C で 15 時間焼成した。得られた生成物を大気に晒すことなく、焼成炉に接続しているアルゴン置換した真空グローブボックスに移し、XRD、磁化測定用の試料作成した。試料の磁化は SQUID 磁化計 (MPMS, Quantum Design) を用いて、印加磁場 0-5 T、測定温度 2-200 K の範囲で測定した。

【結果と考察】 XRD よりいづれの組成 ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1$) でも、NaCl 型結晶構造をもつ $Gd_xDy_{1-x}N$ が得られたことがわかった。格子定数 a は $x = 0$ (DyN) の 4.911 Å から $x = 1$ (GdN) の 4.982 Å まで組成 x に対してほぼ直線的に増加することがわかった。磁化測定の Arrott プロットから求めた T_c の組成依存性を右図に示す。 T_c も組成に対してほぼ直線的に増加することがわかる。従って、 $Gd_xDy_{1-x}N$ は x を調整すれば、その T_c が 21-61 K の範囲内で任意の温度に制御できることがわかった。磁化測定の結果から評価した各組成の ΔS ピークも x の増加とともに高温側にシフトし、 ΔS が最大値となる温度は T_c とよく一致した。

また、DyN を室温と 77K で水素ガスに 24 時間曝露させた後に再び磁化を測定しても、その値は水素曝露前と全く変化しなかった。

これらのことから $Gd_xDy_{1-x}N$ は水素液化システム用磁気冷媒として大きく期待できる材料であると言える。

図 $Gd_xDy_{1-x}N$ のキュリー温度

なかがわたかし、さこうけんご、あらかわたかゆき、とみおかなおと、やまもとたかお