

Gd_xTb_{1-x}N の磁気熱量効果

Magnetocaloric effects of Gd_xTb_{1-x}N

阪大院工^A、物材機構^B 中川 貴^A、酒匂健吾^A、荒川貴行^A、富岡直人^A、山本孝夫^A、
神谷宏治^B、沼澤健則^B

NAKAGAWA Takashi^A, SAKO Kengo^A, ARAKAWA Takayuki^A, TOMIOKA Naoto^A, YAMAMOTO Takao^A,
KAMIYA Koji^B and NUMAZAWA Takenori^B

Graduate School of Engineering, Osaka University^A, National Institute for Materials Science^B

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

1. 緒言

水素は環境負荷が低く、持続的発展社会に欠かせないエネルギー源として大変期待されている。水素を液化すると容器の容積や重量を加味しても、体積水素密度、質量水素密度が高く、エネルギーの貯蔵や輸送に適した状態になる[1]。しかし、水素は融点が約 20 K と極めて低く潜熱が比較的大きいので、液化するには極低温における冷凍効率の高い冷凍機が必要である。磁気冷凍は消磁による磁気冷媒の磁気エントロピー変化 ΔS を熱量に変換する方法で、一般に低温である程大きな ΔS を示す材料が存在し、極低温でも高い冷凍効率を得られる。

希土類窒化物は磁性を担う希土類原子密度が高いので、強磁性体である GdN, TbN, DyN, HoN, ErN は体積あたりの ΔS が従来提唱されていた希土類含有金属間化合物と同等かそれよりも大きな値を示す[2]。また、希土類窒化物は水素との反応性が乏しいので、水素と直接熱交換できる磁気冷媒として用いることができる[3]。

一般に広い温度領域で大きな ΔS を維持する物質は存在しないので、磁気冷凍法では冷却過程を数段階に分割する必要がある。従って、冷却効率の高い冷凍機を設計するためには、任意の温度で ΔS が最大となる材料が求められる。上記の希土類窒化物の二元系固溶体を合成すれば、その組成に応じて ΔS が最大となる温度がコントロールできる。すでに、DyN と GdN の二元系で、組成に応じて ΔS のピークの中心が DyN のキュリー温度 21K から GdN のキュリー温度 61K まで連続的にシフトすることを報告した[4]。TbN はキュリー温度が 44K で、DyN より大きな ΔS を示す物質である。今回は比較的高温で作動する磁気冷媒として GdN と TbN の固溶体 Gd_xTb_{1-x}N を合成し、その磁気エントロピー変化を評価した結果について報告する。

2. 実験手順

Gd₂O₃ と Tb₄O₇ 粉末(純度各 99.99%)を混合比 x (= Gd / (Gd+Tb))が 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1 となるように秤量し、非晶質炭素が原子比で希土類元素(Ln) : C = 1 : 3 となるようにボールミルで混合した。混合粉体にバインダーとして PVA を加えプレス機で $1 \times \phi 10$ mm のペレットに成型し、窒素気流雰囲気中 1773K で 15 時間焼成した。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 置換グローブボックスへ反応生成物を移送した。生成物の一部は石英管にパラフィン封入し磁化測定用に、残りのサンプルは粉末化してシリコングリースに塗り 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。

3. 結果と考察

X 線回折により、全ての混合比の試料について、それぞれ対応する組成の希土類窒化物 Gd_xTb_{1-x}N 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、 $\Delta S = \int_H^0 (\partial M / \partial T)_H dH$ 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。下図に 5T から消磁した時の各組成の Gd_xTb_{1-x}N の ΔS の温度依存性を示す。組成の変化に応じて、スムーズに ΔS のピークがシフトしている。このことから Gd-Tb 系窒化物は 30 ~ 80K 程度の温度領域で作動する磁気冷媒として有望であることがわかる。

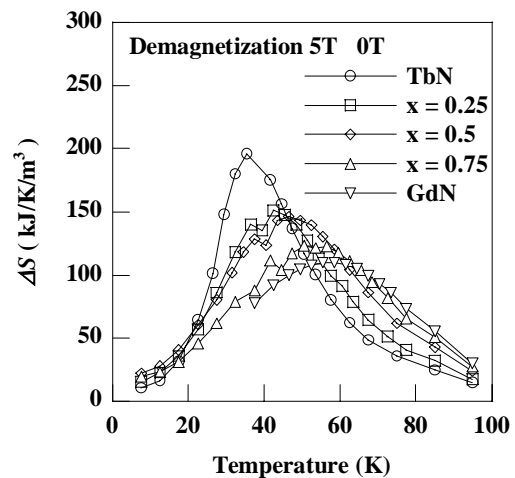


Fig. Dependence of Magnetic Entropy Changes ΔS of Gd_xTb_{1-x}N on Temperature.

謝辞

本研究は財団法人矢崎科学技術振興記念財団、財団法人関西エネルギーリサイクル科学研究振興財団、財団法人岩谷直治記念財団の助成により行った研究成果の一部である。

参考文献

- [1] 文部科学省科学技術政策研究所科学技術動向研究センター編著、「水素エネルギー最前線」、工業調査会 2003 年 7 月、pp. 201.
- [2] 中川貴他、第 69 回秋季低温工学・超伝導学会講演概要集、pp. 55.
- [3] 荒川貴行他、第 69 回秋季低温工学・超伝導学会講演概要集、pp. 57.
- [4] 酒匂健吾他、第 69 回秋季低温工学・超伝導学会講演概要集、pp. 56.