

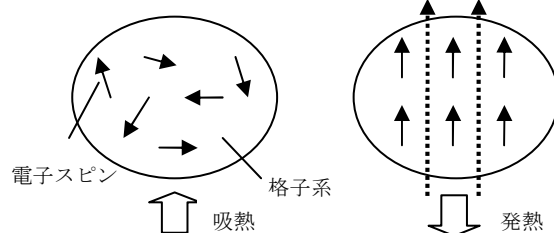
# 磁気冷凍システムで用いる環境負荷の小さい鉄系磁気冷媒の開発

研究代表者 金沢大学・大橋政司

## 1. 序論

現在、家庭用・業務用問わず殆どのヒートポンプ式空調設備、カーエアコン等は冷媒として  $\text{CO}_2$  やフロン等の温室効果ガスを用い、蒸気圧縮・膨張のサイクルによる液体・気体転移を利用している。温室効果ガスの排出量削減規制は年々強化されてはいるものの、製品廃棄時、整備段階での回収・再利用は 30%程度に留まる。例えば、業務用冷凍空調機器(国内総計 103 万台)からの回収フロン量は合計 3,168 トンだが<sup>り</sup>、一方では、この約 2 倍ものフロンが大気中に廃棄されている。廃棄されたフロン量に地球温暖化係数をかけて  $\text{CO}_2$  に換算すると 900 万トンを超える。

一方、磁気冷凍技術では、冷媒として温室効果ガスの代わりに磁性材料(磁気冷媒)を用いる。磁場印加時(図 1 右、強磁性相)と除去時(図 1 左、常磁性相)の間では、電子スピン系の自由度に起因して



冷媒の磁気エントロピーに $\Delta S_m$ の 高エントロピー( $S_m$ 大) 低エントロピー( $S_m$ 小) 差が生じる(磁気熱量効果)。この

図 1 磁気冷凍技術の模式図

$\Delta S_m$ を、熱振動を支配する格子系のエントロピーと交換させる事で、外界からの吸熱・及び外界への発熱を行う。従来の空調設備を磁気冷凍システムへ置き換えるメリットは多い。実現すれば、以下の点において大きなインパクトである。

- 固体の磁気冷媒を使用するため、温室効果ガスが必要無いため、環境負荷が少ない。
- ガスを圧縮・膨張する室外機(コンプレッサー)不要のため、小型化が可能。
- 成績係数  $\text{COP} \geq 3^2)$ は、一般的なカーエアコン( $\text{COP}=1 \sim 3^3)$ よりも高いため、温室効果ガスだけでなく消費エネルギー削減も同時に得られる。

## 2. 研究目的

磁気冷凍の冷凍能力は、冷媒となる磁性材料の特性で決まる。具体的には① $\Delta S_m$ の大きさ(図 1 参照)と、②動作温度( $T_c$ =磁気転移温度)の 2 点である。そのような物質の創成は、やみくもな試料合成によるのではなく、磁性材料学的な視点からの詳細な分析・物質設計を丹念に続ける事が必要である。本研究では申請者の持つ試料合成や物性評価

技術を活用し、上記①②の両方を満たす高機能な磁気冷媒を開発する。

図 2 は磁気冷凍システムの熱サイクルである。(a) 強磁性転移温度  $T_c$  で等温励磁 ( $\Delta S_m$ ), (b) 断熱消磁により冷却 ( $\Delta T$ ), (c) ゼロ磁場で元に戻る, の 3 過程を繰り返す。

磁気冷凍システムは①磁気冷媒、②励磁用の磁石、③励磁・消磁サイクルの 3 部分から成る。その中で本研究は、申請者が技術シーズを持つ①の開発に取り組む。1 サイクル当りの廃熱量は、 $W=Q_1-Q_2$  である(図 2 の、矢印で囲まれた部分の面積)。一般的な空調設備において  $W$  を上げるには、①  $T_c$ ~室温付近、②  $T_c$  付近で  $\Delta S_m$ ,  $\Delta T$  が大きい磁気冷媒が必要である。また、③実用化のためには材料コストを下げなければならない。

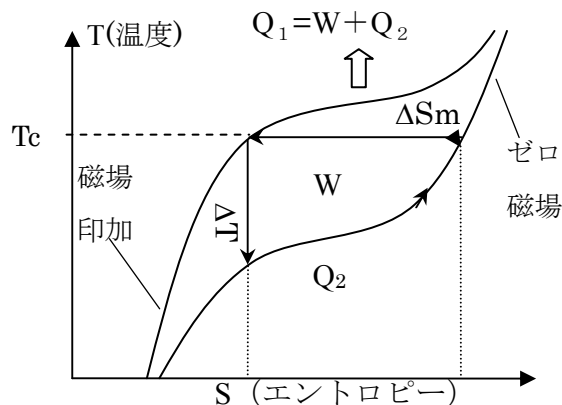


図 2 磁気冷凍システム

### 3. 研究開発内容

大きな  $\Delta S_m$  を持つ磁性材料は  $T_c$  がかなり低い ( $-100^\circ\text{C}$  以下が多い)。高温 ( $T_c \geq$  室温付近) では格子振動の寄与が  $\Delta S_m$  を抑制する為である。例えば  $RX_2$  強磁性体 ( $R$ : 希土類,  $X$ : 遷移金属) は、 $R, X$  の元素を変える事で様々な  $\Delta S_m$ ,  $T_c$  を持つ材料設計が可能であるが、図 3 のように  $\Delta S_m$  と  $T_c$  との間には反比例の関係がある。

しかし一般的な空調設備に磁気冷凍技術を用いるためには、①高い  $\Delta S_m$  (目安は 2T の磁場変化時に  $20\text{J/kg}^\circ\text{C}$  以上) を、②  $T_c$ ~室温付近で実現する必要がある。そこで本研究では強磁性体にホウ素(B)や炭素(C)等の軽元素添加や圧力の負荷を行い、結晶サイズを制御した試料合成を行う(図 3 参照)。B の添加は圧縮率を増して格子振動を抑え、 $\Delta S_m$  が大きいままで  $T_c$  のみを制御出来る。図 4 の  $\Delta S_m$ - $T_c$  曲線を、高温側 ( $RX_2B_x$  の曲線) に平行移動する事に相当す<sup>4)</sup>。

磁気冷凍用の磁性物質としては、 $(\text{Hf}, \text{Ta})\text{Fe}_2$ ,  $(\text{Nb}, \text{Mo})\text{Fe}$ ,  $(\text{Nb}, \text{Mo})\text{Fe}_2$ ,  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$  等が知られている。そのうち  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$  は強磁性体で、 $\text{NaZn}_{13}$  型の立方晶結晶構造を持つ。 $T_c$  付近で大きな  $\Delta S_m$  が観測されている。室温磁気冷凍に応用させるためには、 $\Delta S_m$  を保持したまま  $T_c$  を室温近傍まで上昇させることが必要である。代表的な方法としては水素 H を試料に混ぜ充填させることが挙げられる。特に、希土類元素と遷移金属で構成される化合物は、水素が吸収されやすいことがよく知られている。 $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_{1.5}$  では室温以上、約  $330\text{K}$  で大きな  $\Delta S_m$  が観測された。本研究では、 $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  にホウ素 B を充填させて  $T_c$  が上昇するかを検証していく。原子番号 5 の元素 B を使用するの

は、Hと同じく原子番号が小さいので、充填しやすく、Hとは違い、安全で安定な物質と考えたためである。

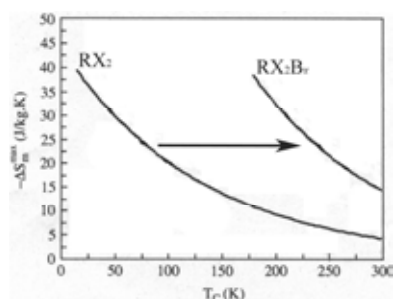


図3  $RX_2$  強磁性体の $\Delta S_m$ - $T_c$  曲線

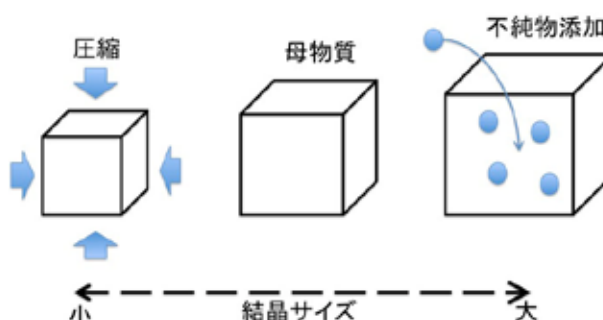


図4 母物質の結晶サイズ変化

#### 4. 実験方法

本研究において試料を作成する装置としてアーク炉を用いた。まず幾つかの $x$ について $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ 試料を作成した。次にそれぞれの試料にホウ素を配合し再溶解した。次に、粉末X線回折実験により、生成した磁性材料が $NaZn_{13}$ 型結晶構造を有する化合物であることを調べた。

$T_c$ の見積もりには交流帯磁率測定装置を用いた。この装置はGM冷凍機の中に自作のコイルが仕込まれており、コイル内に試料を入れて温度変化させる事で、磁化率に対応する電気信号の温度変化を観測できる。また、 $\Delta S_m$ の導出には、金沢大学極低温研究室所有の磁化測定装置MPMSを用いた。この装置は室温から2Kまでの幅広い温度領域において、磁化の絶対値を高精度で測定できるものである。

#### 5. 実験結果

##### 5.1 $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}B_y$ の生成

最初に、基となる試料を作成した。 $y=0$ とし、 $x=0.75\sim 0.90$ となるように複数種の試料原材料La, Fe, Siを秤量した。それらをアーク溶解によって均一に溶かし、試料を作成した。これらの試料について予備実験を行った後、 $y=0.1\sim 2.0$ となるような複数種のBを秤量し、アーク炉にて再溶解を行った。

##### 5.2 結晶構造解析

図5に、得られた試料について、粉末X線回折実験により得られた回折パターンの一例を示す。本研究で得られた全ての試料は、これらの回折パターンにより立方晶の結晶構造を持つ事がわかった。またそれぞれの試料について格子定数が見積もられた。

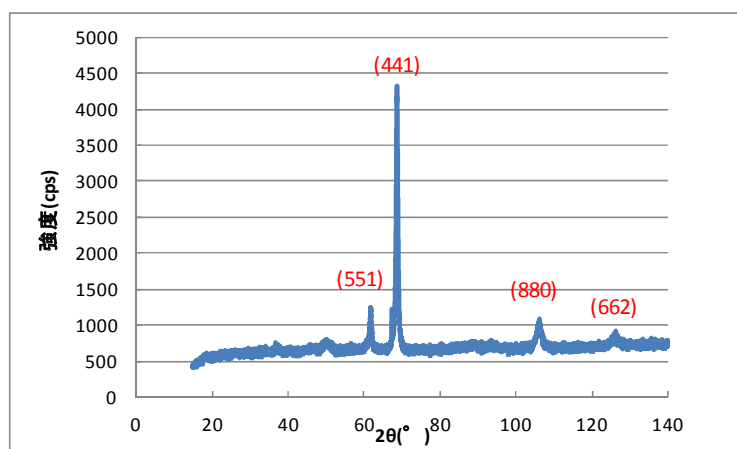


図 5  $\text{La}(\text{Fe}_{0.9}\text{Si}_{0.1})_{13}$  の X 線粉末回折実験で得られた  $2\theta(^{\circ})$  とピークの関係

### 5.3 磁化測定による磁気エントロピーの導出

次に磁気熱量効果の大きさを見積もるため、得られた試料それぞれについて精密な磁化測定を行った。図 6 はその一例である。その測定結果をもとに等温磁気エントロピー変化  $\Delta S_m$  を求めた。 $\Delta S_m$  はヘルムホルツの自由エネルギーの式(1)から、以下のように導出した。

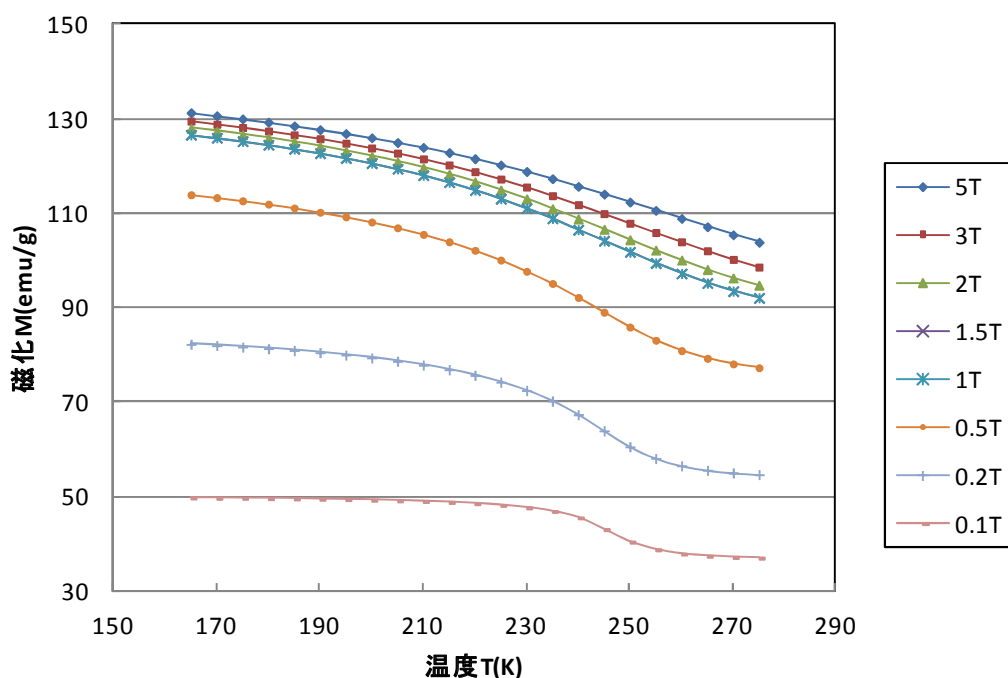


図 6 磁場をかけたときの  $\text{La}(\text{Fe}_{0.85}\text{Si}_{0.15})_{13}$  における磁化と温度の関係

$$F = U - TS \quad (1)$$

$F$ : 自由エネルギー,  $T$ : 温度

$U$ : 内部エネルギー,  $S$ : エントロピー

(1)を微分し、内部エネルギーの式(2)を代入すると(3)式となる.

$$dU = -MdB - SdT \quad (2)$$

$M$ : 磁化,  $B$ : 磁場

$$\begin{aligned} dF &= -MdB - SdT - TdS + SdT \\ \therefore dF &= -SdT - MdB \end{aligned} \quad (3)$$

全微分から

$$\left( \frac{\partial T}{\partial M} \right)_S = \left( \frac{\partial B}{\partial S} \right)_M \quad (4)$$

以上より,  $\Delta S_m$ は(4)式を変形した(5)式を用いて表すことができる.

$$\Delta S_m = \int_0^B \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_B dB \quad (5)$$

(5)式を用いて磁化の温度依存性、 $M \cdot T$  曲線の測定結果をもとに等温磁気エントロピー変化 $\Delta S_m$ を導出する. 本研究では測定装置の都合上, 0.1T~5.0T までの磁場変化における $\Delta S_m$ を求めることとした.

まず, (5)式より磁化  $M$  を温度  $T$  で微分する必要がある. 測定結果より各試料における磁化  $M$  と温度  $T$  の関係から微分をおこない、得られた  $dM/dT$  を 0.1T~5.0T において磁場  $B$  で積分する. 図7に  $dM/dT$  と磁場  $B$  の関係をグラフにしたものの一例を示す. この図で各温度において横軸と積分範囲で囲まれた面積が求めたい等温磁気エントロピー変化 $\Delta S_m$ となる. この様な解析により得られた $\Delta S_m$ を、温度の関数としてプロットしたものを図 8~10 に示す.

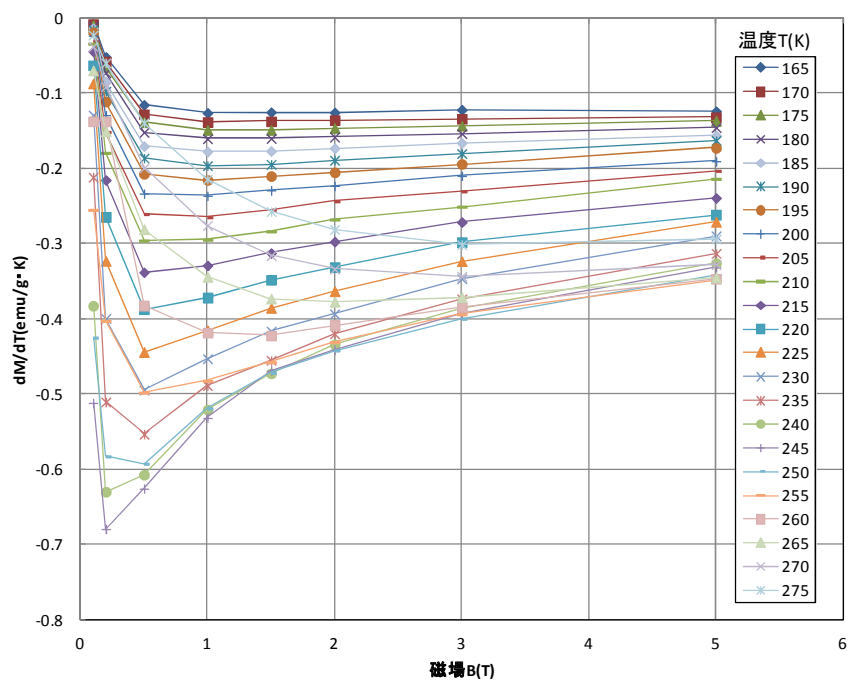


図 7  $\text{La}(\text{Fe}_{0.85}\text{Si}_{0.15})_{13}$  における  $dM/dT$  と磁場  $B$  の関係

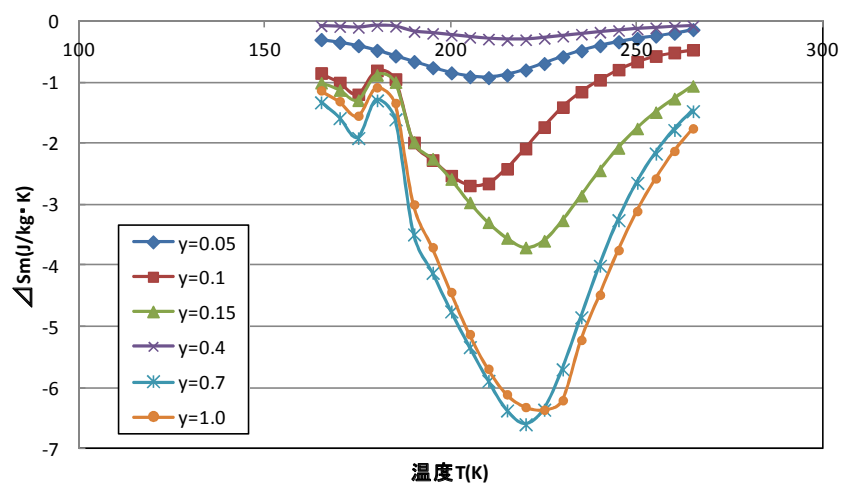


図 8  $\text{La}(\text{Fe}_{0.85}\text{Si}_{0.15})_{13}\text{B}_\gamma$  におけるそれぞれの試料の  $\Delta S_m$  と温度  $T$  の関係

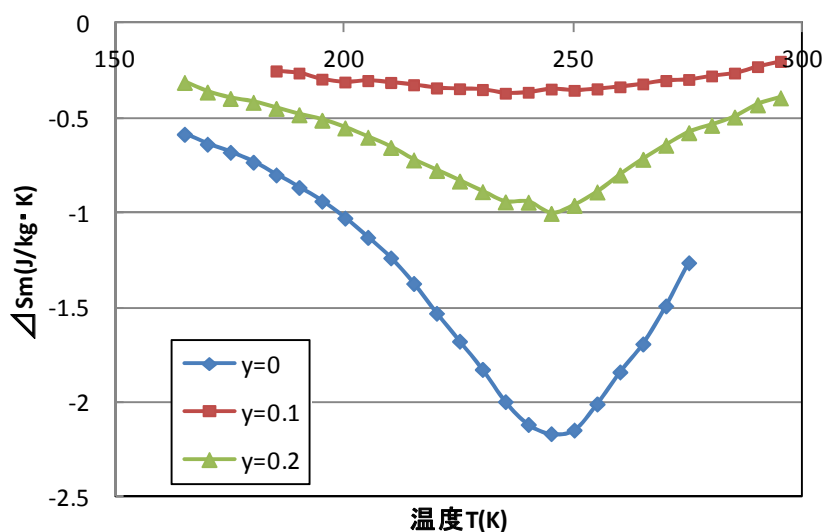


図 9  $\text{La}(\text{Fe}_{0.85}\text{Si}_{0.15})_{13}\text{B}_y$  におけるそれぞれの試料の  $\Delta S_m$  と温度  $T$  の関係

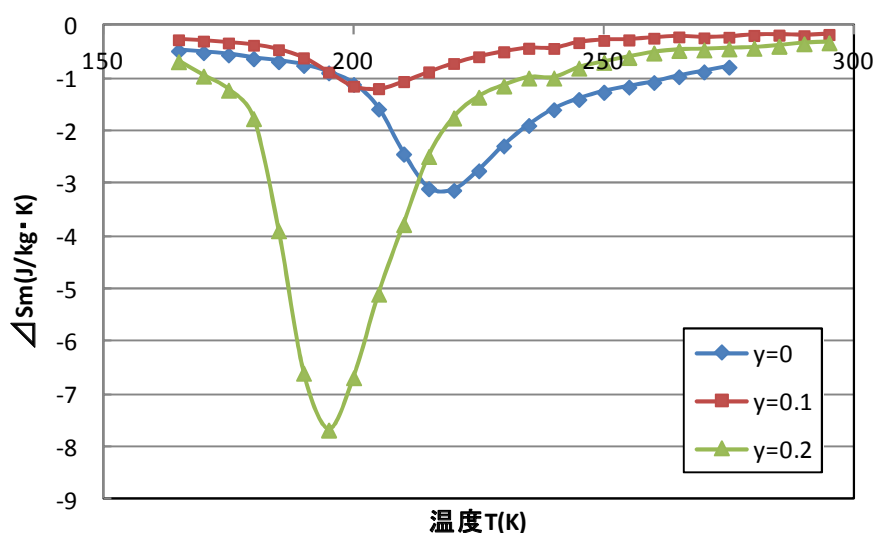


図 10  $\text{La}(\text{Fe}_{0.9}\text{Si}_{0.1})_{13}\text{B}_y$  におけるそれぞれの試料の  $\Delta S_m$  と温度  $T$  の関係

## 6 考察

### 6.1 格子定数 $a$ と $B$ の関係

図 11 は、 $\text{La}(\text{Fe}_{0.9}\text{Si}_{0.1})_{13}\text{B}_y$  における X 線回折実験の解析結果から、それぞれの格子定数  $a$  をホウ素添加量に対してプロットしたものである。 $B$  の増加に伴い格子定数が増加していることがわかる。つまり、体積が増加すると格子定数も増加するということがわかる。しかし、いくつかの格子定数は、値が小さく出ている。これは試料が不均一に混ざり、完全な  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}\text{B}_y$  ができていない、または違う物質になりつつあること推察される。

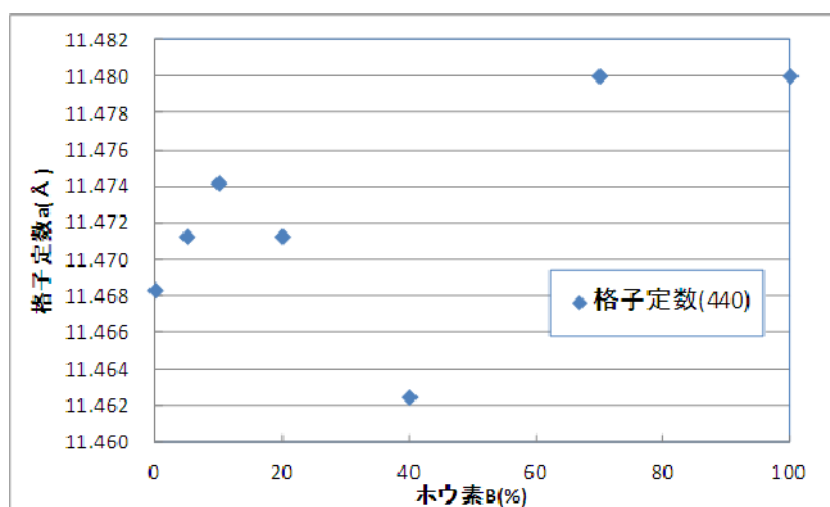


図 11  $\text{La}(\text{Fe}_{0.9}\text{Si}_{0.1})_{13}$  へのホウ素添加量と格子定数  $a(440)$  の関係

## 6.2 転移温度と B の関係

図 5 のような交流磁化率測定から求めた各試料の  $T_c$  と B の関係は図 12 のようになる。  $x=0.9, y=0, 0.1, 0.2$  の試料では、転移温度が 2 つ出ている。これは試料合成時に何らかの不純物相が生成し、その磁気転移が出たと考えられる。

また、この結果から  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  にホウ素 B を添加させると、転移温度  $T_c$  が低下する傾向がみられた。当初の予想では、B の量を増やせば転移温度も上昇すると予想していた。しかし、図からわかるように、 $x=0.85, x=0.90$  とともに、 $y=0.1, 0.2$  と充填量を増加させても転移温度は下降している。その理由としては、B を充填する際に上手く混ざり合わず均一な試料にならなかったことが考えられる。もうひとつは、単純に体積を増加させるだけでは転移温度は上がらず、B を充填したことによって  $\text{LaFe}_{13}$  系磁性材料の特性が低下した可能性もある。

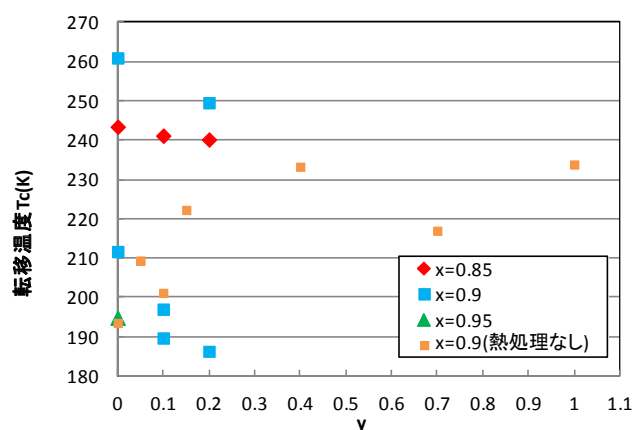


図 12  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}\text{B}_y$  の転移温度  $T_c$



### 6.3 等温磁気エントロピーの比較

図 8~10 で磁化測定から得られた各試料における $\Delta S_m$  の最大値、 $\Delta S_{mmax}$  の関係は、図 13 のようになる。B を加えると、 $|\Delta S_{mmax}|$  はいったん減少した後、増加する傾向がみられる。この現象はどの試料でも変わらない。また、熱処理なしの試料( $y=0.7, 1.0$ )では、もとの試料よりも $|\Delta S_{mmax}|$  が大きな値をとって磁気熱量効果は上昇すると考えられる。 $y=1.0$  の試料については、転移温度も上昇しているが、室温付近までの上昇はみられないので、今後 B を加えて、検証していく必要があると考える。

次に、熱処理後の試料を見てみると、 $|\Delta S_{mmax}|$  が最も高かった試料は、 $x=0.9, y=0.2$  の試料であり、もとの試料よりも高い値をとっており、磁気熱量効果は上昇していると考えられる。しかし、B を加えた他の試料をみてみると、加える前の試料と比べて、 $|\Delta S_{mmax}|$  は減少しており、高い磁気熱量効果は得られないと考えられる。また、これについては、試料の数も少なく、温度との関係性をみる上では、不十分であると考ええる。また、どの試料でも、転移温度は、B を加える前と後で減少した。今回、室温付近での転移温度を期待していたが、得ることはできなかったと考えられる。

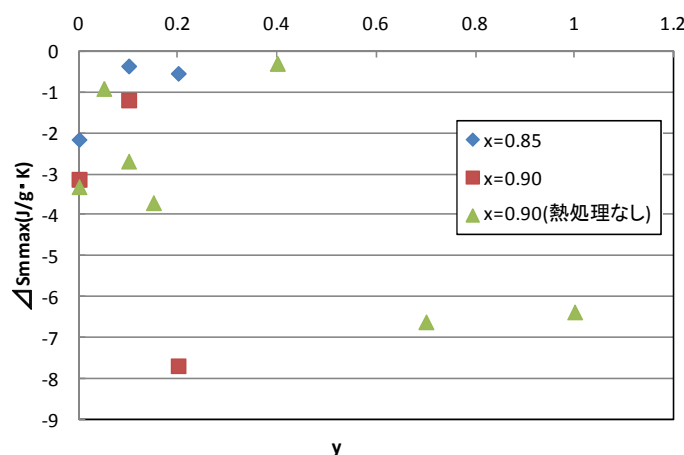


図 13  $\text{La}(\text{Fe}_{0.9}\text{Si}_{0.1})_{13}\text{B}_y$  と等温磁気エントロピー $\Delta S_{mmax}$

## 7 まとめと今後の展望

本研究では、磁気相転移時における磁気エントロピー変化が非常に大きい  $\text{LaFe}_{13}$  系磁性材料に着目した。特に、B を充填した試料を合成し、磁気測定を通して磁気冷凍材料としての特性を示す物理量、磁気転移温度  $T_c$  や磁気エントロピー変化 $\Delta S_m$  の導出を行った。また、結晶構造解析を通して、格子パラメーターと  $T_c, \Delta S_m$  との関係を調べた。以下に本研究から得られた成果を述べる。

- (i) 試料の合成条件や熱処理の工程を変えることで良質な試料を合成できた。B を

充填した試料においても元の  $\text{La(Fe,Si)}_{13}$  と同じ結晶構造を保ち、強磁性転移を起こす事を明らかにした。

- (ii) 本研究の測定範囲内においては、 $\text{La(Fe,Si)}_{13}$  に B を充填すると転移温度が低下した。推測するに、B の充填に伴って、例えば、 $\text{Fe}_2\text{B}$  相のような B を含む化合物が異相として存在するという問題が考えられる。つまり、Fe と B との化合物の生成は、 $\text{LaFe}_{13}$  系磁性材料の特性を低下させる要因になる。一方、 $\Delta S_m$  に関しては、 $\text{La(Fe,Si)}_{13}$  に B を充填する事により上昇した。今後、もう少し B を加えて挙動を調べる事によりはっきりさせる必要があると考える。
- (iii)  $\text{La(Fe,Si)}_{13}$  に B を充填すると、格子定数の増加がみられた。これは、当初の予想通りもとの磁性材料に B 等を加えることによる体積の増加に伴い、格子定数の増加がみられたということである。しかし、B の添加量を増やせば転移温度が上昇するとは限らないこともわかった。

$\text{LaFe}_{13}$  系磁性材は、転移温度が非常に高いことから大きな可能性を秘めている磁性材料であると考えられる。さらに転移温度を上昇させるために、 $\text{LaFe}_{13}$  系磁性材の特性を低下させない熔解法や悪影響の少ない物質を見つけることが今後の課題である。今回は、B の添加パターンが少なかったので、今後は B の添加量を変化させていき転移温度や磁気熱量効果の大きさを示す磁気エントロピー変化を調べる必要がある。

## 謝辞

本研究は、JFE21 世紀財団の大学研究助成により行われた。ご協力感謝いたします。

## 参考文献

- 1) フロン回収推進産業協議会調べ, 平成 19 年度
- 2) Vitalij K. Pecharsky and Karl A. Gschneidner Jr., Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 200, 44-56 (1999)
- 3) 渡辺泰, 岡田真澄, 三浦茂樹, 容量制御システムによるカーエアコン省動力化, 三菱重工技報, vol 39, 76-79 (2002)
- 4) 国立大学法人金沢大学, 大橋政司, 特開 2012-067329