

未来社会創造事業 大規模プロジェクト型
年次報告書

令和2年度
研究開発年次報告書

平成30年度採択研究開発代表者

[研究開発代表者名：西宮 伸幸]

[国立研究開発法人物質・材料研究機構・NIMS 招聘研究員]

[研究開発課題名：磁気冷凍技術による革新的水素液化システムの開発]

実施期間：令和2年4月1日～令和3年3月31日

§1. 研究実施体制

研究開発代表者: 西宮 伸幸 (国立研究開発法人物質・材料研究機構・NIMS 招聘研究員)

(1) NIMS (物質・材料研究機構) グループ

① 主たる共同研究者: 清水 禎 (物質・材料研究機構エネルギー・環境材料研究拠点液体水素材料研究センター・センター長)

② 研究項目

1. 磁気冷凍材料の開発

- ・ 探索・創製
- ・ バルク機能評価
- ・ 表界面制御

2. 水素液化システムの開発

- ・ 磁気冷凍システム
- ・ AMR 技術
- ・ 磁場発生技術
- ・ 経済性検討

(2) 前川製作所グループ

① 主たる共同研究者: 星野昌幸 (前川製作所技術研究所・課長)

② 研究項目: 磁気冷凍システム

(3) 日本イットリウムグループ

① 主たる共同研究者: 小林 大作 (日本イットリウム・代表取締役社長)

② 研究項目: AMR 技術

(4) 金沢大グループ

① 主たる共同研究者: 松本宏一 (金沢大学理工研究域数物科学系・教授)

② 研究項目: バルク機能評価、AMR 技術

(5) 大島商船高専グループ

① 主たる共同研究者: 増山新二 (大島商船高専電子機械工学科・教授)

② 研究項目: 磁気冷凍システム

(6) 京都大学グループ

① 主たる共同研究者: 白井 康之 (京都大学工学部電気電子工学科・教授)

② 研究項目: 磁場発生技術

§2. 研究実施の概要

令和2年度は材料および液化システムの開発が進展し、数多くの研究成果が得られた。

磁気冷凍材料グループでは、POC1の実現には冷凍サイクルの温度範囲(20K-77K)、変動磁場範囲0-5Tの条件下で磁気エントロピー変化 $-\Delta S_{\max}$ が $0.1\text{J}/\text{cm}^3$ 以上の磁気冷凍材料開発が必要である。材料データベースと機械学習を組み合わせ、 HoB_2 ($-\Delta S_{\max}=0.35\text{ J}/\text{cm}^3\text{K}@15\text{K}$)を発見した(NPG Asia Mat 誌上、プレス発表)。また、Ho 金属に代表される低磁場で誘起されるメタ磁性転移の特性を生かした新たな磁気冷凍システムを提案した(Nat. Comm 誌上発表、プレス発表)。POC2の実現のため、極低温で従来の磁石に比べて大きなエネルギー積を有する永久磁石(Pr, Ce)-Fe-B系の永久磁石開発に成功した(Scripta Materialia 誌上発表)。一方、磁気冷凍材料の耐水素化のため、候補磁気冷凍材料に金属メッキ処理を検討したところ、緻密なコーティング膜育成に成功した。水素可視化のための高分解能オペランド水素顕微鏡による鉄鋼材料の水素可視化と拡散係数の導出に成功した(App. Sur. Sci. 誌上発表)。

水素液化システムグループでは、磁気冷凍試験装置が完成し20K領域でのAMRサイクルの運転結果では、従来を大きく上回る20度近い冷凍温度幅が得られた。一方、1時間以上の長時間運転では温度上昇などの不安定性が散見され、さらにヒーター入力によって乱れが生ずるなど、多くの課題が見つかった。これらを解決するために、熱設計やサイクル駆動パラメーターの見直しを行い、改良機を製作した。その結果、水素液化温度20Kを大幅に下回る16Kから36Kに至る冷凍サイクルが安定的に運転できることを実証した。次のステップとして、水素液化部の試作が完了し、AMR型磁気冷凍サイクルでは初めての水素液化実験の準備が整った。間もなく本格的な液化運転に取りかかる。

【論文等の主要な成果】

(1) Pedro Baptista de Castro, Kensei Terashima, Takafumi D Yamamoto, Zhufeng Hou, Suguru Iwasaki, Ryo Matsumoto, Shintaro Adachi, Yoshito Saito, Peng Song, Hiroyuki Takeya, and Yoshihiko Takano, “Machine-learning-guided discovery of the gigantic magnetocaloric effect in HoB_2 near the hydrogen liquefaction temperature”, NPG Asia Materials, 12:35 (2020).

磁気冷凍材料に対する機械学習と、それに基づく機械予測を指針とした物質合成および実験測定から、候補物質の HoB_2 が5Tの磁場で最大で15K近傍で約 $0.35\text{ (J}/\text{cm}^3\text{ K)}$ と、POC1の3.5倍もの高い磁気熱量効果を示すことを見出した。本成果は、JSTとNIMSとの共同プレス発表を行った。

(2) Noriki Terada, Hiroaki Mamiya. High-efficiency magnetic refrigeration using holmium. Nature Communications 12, 1212 (2021).

希土類ホルミウム金属 Ho において磁場印加でスピン配置がらせん磁性秩序から強磁性的秩序へ相転移する際の磁気熱量効果を調べた。その結果、この相転移の前後でわずかに磁場を増減させるとエントロピーが大きく変化することがわかった。また、この大きなエントロピー変化をとまなう相転移は、水素の沸点(20K)付近から高温側(約60K)の広い温度範囲で起きることが確認できたので、この温度範囲においてならどの温度でもバイアス磁場を適切に調節するだけで小さな磁場変化を付加することによって大きな磁気熱量効果を得られることもわかった。

(3) N. Miyauchi, T. Iwasawa, Y. Murase, T. Yakabe, M. Kitajima, S. Takagi, T. Akiyama, S. Aoyagi, A. N. Itakura, “Visualization of local hydrogen diffusion in stainless steel using time resolved electron stimulated desorption”, Applied Surface Science 527, 146710 (2020).

NIMSの板倉Gが独自で開発した電子遷移誘起脱離法と水素供給システムを組み合わせたオペランド水素顕微鏡を使用して、冷間加工を施したステンレス鋼の水素透過の時間応答性を計測し、結晶粒(構造領域)ごとの時間応答性の違いから、各領域での水素の浸透の様子を可視化及び、それぞれの拡散係数を導出することに成功した。