

解 説

磁気熱量効果を効率的に利用する新規磁気冷凍材料

間宮 広明, 寺田 典樹, 田村 亮

物質・材料研究機構

(受取日: 2022年2月2日, 受理日: 2022年3月20日)

Magnetic Refrigerants Efficiently Utilizing Magnetocaloric Effects

Hiroaki Mamiya, Noriki Terada, and Ryo Tamura

National Institute for Materials Science

(Received Feb. 2, 2022; Accepted Mar. 20, 2022)

Energy storage is one of the most important issues for using renewable energy resources. Although liquid hydrogen is expected as a main energy storage carrier, at the present, a gas compression cycle cooling technique for liquefaction of hydrogen requires high operation costs. Magnetic refrigeration using magnetocaloric effects is known as an alternative refrigeration technique. In this review, we introduce the principle of magnetocaloric effects caused by magnetic entropy changes with varying a magnetic field. Next, the features of magnetocaloric effects in paramagnets are outlined as refrigerants for adiabatic demagnetization refrigerator working at very low temperatures. Then we note the characteristics of magnetocaloric effects in ferromagnets as refrigerants for air-conditioner operating at room temperatures. The potential of magnetocaloric effects induced by spin rearrangement transitions in various magnetic materials is considered as refrigerants for hydrogen liquefiers working in the intermediate temperature range. As an example, we describe the highly efficient cooling using pure holmium metal where small magnetic field oscillation superimposed on a static bias magnetic field are applied around its metamagnetic transitions. Finally, we summarize the future prospects of magnetic refrigeration efficiently utilizing magnetocaloric effects.

Keywords: magnetic refrigeration, magnetocaloric effect, metamagnetic transition, liquefaction of hydrogen

1. はじめに

太陽光発電や風力発電でできた余剰電力を貯蔵する手段として、地球上に大量にある水から電気分解によって比較的容易に製造できる水素への期待は大きい。¹⁾ このため、水素はカーボンニュートラル、脱炭素社会実現の鍵と考えられ、わが国においても2050年には水素2,000万トン程度の利用を目標に様々な取り組みが始まっている。電力と比較した際のメリットである貯蔵に注目すると、供給地から消費地までの運搬や長期間の貯蔵は密度の高い液体で行うことが望ましいため、液体状のアンモニアやメチルシクロヘキサン、液体水素を用いて、水素を貯蔵、運搬するバリューチェーンを構築する試みが行われているが、課題も多く残っている。例えば、液体水素の場合、1気圧の水素ガスに比べて、液体状態とすることで体積は約1/800となるため、20 MPaにおける圧縮ガスの圧縮率が約1/200であることと比べると、極めて省スペースに大量の水素を貯蔵できることになる。その一方で、液体水素の製造には水素を、極低温の約20 K (-253 °C) まで冷却する必要があり、その際のエネルギーロスが大きな問題となっている。このため、極低温で冷却効率が著しく低下する気体の圧縮・膨張サイクル²⁾ を利用した冷凍機に代わる、小型で省電力な

極低温用冷凍機の開発とそれを使った安価な水素の貯蔵・輸送方法の確立が求められている。^{3,4)}

本解説では、従来の気体の圧縮・膨張サイクルを代替／補完する極低温での冷却技術として最近注目されている磁気冷凍について、材料創成の観点にたつて原理から今後の展望までを簡単に紹介する。磁気冷凍は、1881年に Warburg によって発見された、磁性体に磁場をかけた際の磁性体内の原子がもっている小さな磁石（磁気モーメント）の向きの変化による吸放熱現象（磁気熱量効果）⁵⁾ を利用した冷却法である。磁気冷凍は固体材料を利用するため、気体の圧縮・膨張を用いる方法に比べて原子の密度が高く冷却システムをコンパクトにできるほか、低温でも高い冷却効率が期待できるなど利点が多く、液体水素の製造や貯蔵に適した低温用冷凍法として、現在、多くの関心を集めている。^{3,4,6)} ただし、磁気冷凍を用いた液体水素の製造や貯蔵技術の開発は最近本格化したばかりであり、物理現象としての理解から社会実装に耐えるシステムの構築まで幅広い分野にわたる学際的な多くの課題が残っている。特に物質・材料科学の分野で言えば、後述するように、これまで超低温の生成に用いられてきた断熱消磁冷凍機やこの二十年間盛んに研究されてきたエアコン・冷蔵庫用の室温磁気冷凍装置に使われる材料に比べて、水素液化に使う磁気冷凍材

よう。Fig.2 にこのモデルで計算された ΔS の磁場依存性を描いた。この図より ΔS は $\mu_0\mu H/kT$ の比が1程度するとき単位磁場変化あたりで最も顕著に変化し、この比が2で $0.87Nk \ln 2$ に達した後、ゆるやかに $Nk \ln 2$ に近づいていくことが読み取れる。すなわち、Isingモデルが有効な磁気異方性の強い磁性体では $\mu_0\mu H \sim kT$ のとき磁気熱量効果が最も効率的に現れるのに対して、磁場を $\mu_0\mu H \sim 2kT$ を超えて加えてもほとんど効果が得られないことがわかる。次に、磁氣的に等方的なHeisenbergモデルについて、全角運動量の量子数 $J=7/2$ の場合及び $J \gg 1$ (古典論的連続モデル)に関し計算してみると、低磁場側の傾きは $\mu_0\mu H/kT \sim 2-3$ 付近で最大となることがわかる。またグラフ範囲外ではあるが、 $J=7/2$ の場合、 ΔS は $\mu_0\mu H/kT$ の比が10で $0.89Nk \ln(2J+1)$ に達したのち飽和していく。このことから、等方的な場合の磁気熱量効果は $\mu_0\mu H \sim 2kT-3kT$ のとき最も効率的に発現した後、比較的強い磁場までその効果が残るといえる。このように同じ大きさの μ の場合、低磁場領域では磁気異方性が大きいほうが効率的で、強い磁場を印加できるなら等方性が高いほうが得られる総磁気熱量効果が大きくなる。これは、Fig.2の挿入図に示したように、 μ が斜め方向を向いている中間エネルギー準位が多数存在する等方的な磁性体では、 $\mu_0\mu H \sim kT$ 程度の弱い磁場によるエネルギー差ではそうした斜め向きの配向確率を抑え込むことは難しいため ΔS は相対的に小さく、一方、零磁場での元々の縮重度が高いため強磁場でそれら全てを配向させた場合の ΔS は大きくなると理解することができる。

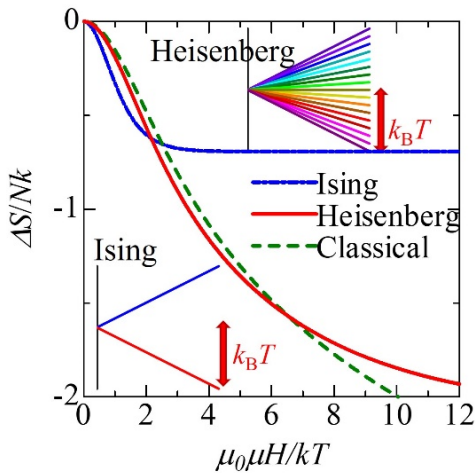


Fig.2 Magnetic field induced entropy changes ΔS for paramagnets in the Ising, Heisenberg ($J = 7/2$), and classical models. The insets show the schematics of Zeeman splitting of the energy levels. (Color online).

さて、このような知見を使えば、一個 ($N=1$) の方位磁針 ($\mu \sim 10^{23} \mu_B$) にも室温において最大で $T\Delta S \sim NkT \ln(10^{23})$ が 10^{-19} J 程度の磁気熱量効果があるが、地磁気中ですら $\mu_0\mu H/kT$ が 10^{16} と完全に ΔS の変化が飽和してしまっておりさらなる磁場増加では何も起きないため、実用上は全く使えないことがわかる。逆に、装置の発生磁場 H と動作温度 T に対して $\mu_0\mu H/kT$ が 10 程度となって理論上限である $kT \ln(2J+1)$ を効率よく引き出せるような μ を持つ磁性イオンが最大の数密度 N で充填された常磁性体があれば、その装置に組み込む磁気冷凍材料として適しているといえる。

では、よく使われる超伝導磁石で発生可能な $\mu_0 H = 5$ T の磁場における様々な磁性イオンの $\mu_0\mu H$ を計算してみよう。

まず磁氣的に等方的なイオンの代表例として Fe^{3+} ($5.9 \mu_B$) と Gd^{3+} ($7.9 \mu_B$) をとりあげると $\mu_0\mu H/10k$ は 2.0 K と 2.7 K となる。すなわち、こうした磁性イオンを含む常磁性体は、本質的に液体ヘリウム温度以下の温度の冷却に適していることがわかる。それでは、こうしたイオンを高い N で含有する物質なら何でもよいのであろうか。実は、こうしたイオンを隣接させると次節で述べるような磁氣的相互作用が発生し、常磁性状態を極低温まで維持できなくなってしまう。このため、実際には、鉄イオンを含有する $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ やクロムイオンを含有する $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$ のように N を少し我慢しても多数の水分子などを磁性イオンの間に入り込ませ相互作用を抑制した常磁性体や、あるいは後述するように相互作用が相殺するような特殊な結晶構造のガリウムガドリニウムガーネット $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ などが超低温用断熱消磁冷却器や He 液化冷凍機などに用いられている。⁹⁾

一方、4.2 K を大きく超える高温での利用を考えると、 $\mu_0 H = 5$ T 中の等方的な磁性イオンでは磁場 $\mu_0\mu H$ が不足する。そこで、Fig.2 でみたような低磁場 $\mu_0\mu H/kT \sim 2$ で $\Delta S \sim 0.87Nk \ln 2$ を発現する Ising モデルの特徴を有する常磁性体の利用が考えられた。実際、磁気異方性の大きなイオンである Dy^{3+} ($10.6 \mu_B$) では $\mu_0\mu H/2k \sim 18$ K となるので、 $\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ などが候補となった。⁹⁾ ただし、エアコンや冷蔵庫が稼働する室温付近では、どの磁性イオンを用いても $\mu_0\mu H/kT$ の大きさは決定的に足りない。この場合、変えられるパラメータは 2 つだけなので、対策は μ か H をさらに大きくするしかない。ここでは、まず μ を大きくする方法を考えてみる。

上述したように、方位磁針は μ が大きすぎて使えなかった。ここで、磁石は 2 つに切っても磁石であるということをおぼろげに思いだせば、細分化で μ を適切な大きさまで小さくできるのではないかとこの着想が得られる。実際、2 nm まで小さくした鉄ナノ粒子の μ は $1000 \mu_B$ 程度となることが知られており、¹⁰⁾ $\mu_0 H = 5$ T, $T = 300$ K の条件で $\mu_0\mu H \sim 10kT$ を実現できる。また、こうした微小な粒子では、 μ の揺らぎを阻害するようなエネルギー障壁もサイズに合わせて小さくなるため、 μ の向きは常磁性体中の磁性イオンがもつ μ と同様に熱的に揺らぐ。これは超常磁性と呼ばれる。¹¹⁾ さて、この超常磁性を使えば $\mu_0\mu H/kT$ の不足自体は克服できるので、磁性ナノ粒子を用いた磁気冷凍が関心を集めた。¹²⁾ しかし、このアプローチは数密度 N での点で本質的な課題をかかえている。すなわち、1000 個の磁性イオンが集まってナノ粒子をつくるとすると、 N は $1/1000$ になるが $\ln(2J+1)$ は 7 程度しか増えない。このため、ある程度の熱を輸送しようとするとき大きな問題が生じるのである。では、もう一方の H を大きくする方法はどうであろうか。現在、大規模な設備を使えば $\mu_0 H \sim 10^2$ T の磁場を生成することはできるが、これを各地にできる水素液化施設に導入することは容易ではない。そこで注目されたのが強磁性体の内部磁場による有効磁場の増大である。次節では、このアプローチについて述べることにする。

4. 強磁性磁気冷凍材料

前節では、磁氣的に孤立した磁性イオンが示す常磁性を使った磁気冷凍について概説した。一方、磁性イオン同士が近接している場合、お互いの不対電子の軌道が混じり合い、磁気モーメント μ の向きが平行あるいは反平行であるほうがより安定になることがある。ここではこのような相互作用の詳細に立ち入ることはしないが、平行を好む場合、こうした相互作用は微視的起源をもつ実効的な磁場として働くと考えられており、分子場あるいは内部磁場と呼ばれ

ている。この分子場の大きさは分子場定数 q を用いて $q\sum_i \mu_i$ と書けるので、温度が高く μ の向きがばらばらに揃っていない場合、この分子場の作用はほとんど無視できる。一方、温度を下げていくと、隣接する μ は互いに平行に揃い始め、これが分子場を強めることでさらに揃うという循環が起こり、ある温度（キュリー温度 T_c ）でついに全ての μ の向きがある方向に揃った強磁性状態になる。この常磁性状態から強磁性状態へ相転移する温度 T_c では、秩序化を進めようとする分子場とそれを壊そうとする揺らぎが拮抗した微妙な釣り合いが生じるので、外部から微小な磁場を印加しただけで簡単に釣り合いが崩れ μ の向きが揃い始めるという臨界現象が観測できる。このときのエントロピー変化 ΔS は低磁場 ($\mu_0\mu H/kT_c \ll 1$) で、概ね

$$\Delta S \sim 1.07Nk(\mu_0\mu H/kT)^{\frac{2}{3}} \quad (1)$$

と与えられ、¹³⁾ 同じ大きさの μ を持つ常磁性体と比べて桁違いに急峻な変化を示すことがわかる (Fig.3)。この強磁性体中の分子場による磁場アシスト効果 (実効磁場が $\mu_0H + qM$ となる効果) を上手く利用すれば、 $\mu_0\mu H/k$ が数 K の磁性イオンでもかなりの ΔS を得ることが期待できる。実際、例えば $T_c \sim 293$ K で常磁性状態から強磁性状態になる Gd 純金属では、超伝導磁石で $\mu_0H = 5$ T を印加したとしても $\mu_0\mu H/kT_c$ は 0.1 に満たないにも関わらず、比較的大きな磁気熱量効果 (0.09 J K⁻¹cm⁻³) を示す。^{7,8)}

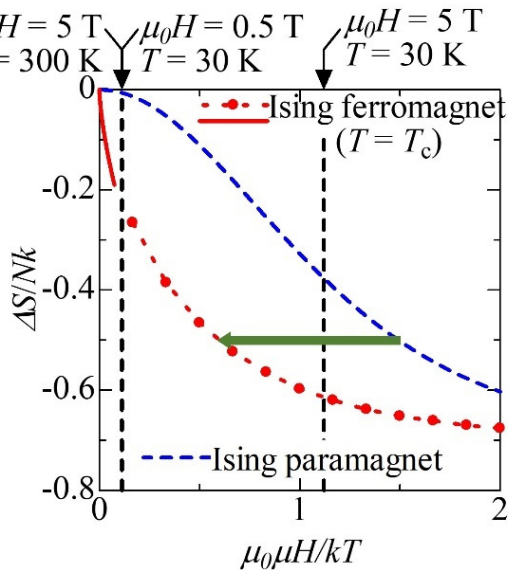


Fig.3 Magnetic field induced entropy changes ΔS for a paramagnet and a ferromagnet at Curie temperature T_c . The solid line at lower magnetic fields shows the variation given in Eq. (1), while the circles exhibit ΔS using Ising model with mean-field approximation. Reproduced from Tamura et al. [Ref. 20] with permission (Copyright 2014 AIP Publishing LLC). (Color online).

ただし、一旦、強磁性秩序が成長し μ の向きが揃ってしまえばさらに磁場を印加してももはやエントロピー変化は起こらないことから、こうした特異な効果が得られるのは T_c 近傍の温度、概ね $\pm 10\%$ の範囲に限定される。また、いくら外部磁場を大きくしてもやはり μ の向きが揃ってしまえば分子場 $q\sum_i \mu_i$ は $qM_s = kT_c/\mu_0\mu$ (Ising モデル) や $qM_s = 3kT_c/\mu_0\mu$ (Heisenberg モデル) の大きさに飽和してしまうので、 $\mu_0\mu H/kT$ がある程度大きい場合には強磁性相互作用は $\mu_0\mu H/kT$ を +1 ないし +3 するだけの限定的なア

シスト効果になる (Fig.3 の Ising モデルの例では緑の矢印のように概ね 1 少ない $\mu_0\mu H/kT$ で同等の ΔS が得られる効果となる。) なお M_s は飽和磁化である。

さて、ここでエアコン・冷蔵庫への応用を考えると、冷却する温度幅は室温の 20% である 60°C もあれば概ね十分であるため、こうした強磁性体での磁気熱量効果の増強作用が狭い温度範囲限定だとしてもなお、室温付近に T_c をもつ強磁性体は磁気冷凍材料として有望と考えられる。このため室温付近で常磁性/強磁性相転移を示す物質が候補材料として検討され、詳細は延べないが Gd 合金に加えて 1 次転移を起こす Gd₅(Ge,Si)₄, La(Fe,Si)₁₃, MnAs などが実用化に向けて研究されている。^{7,8,14)} 一方、超低温の断熱消磁冷却機では、前述のように上限のある内部磁場のアシスト効果を使って不足しているわけではない $\mu_0\mu H/kT$ を補う必要性に乏しく、また、こうした冷凍機では一般に 4.2 K から mK オーダーまでの 1 桁以上の冷却温度幅を期待されていることから 0.9 T_c 以下で性能が大きく劣化する強磁性体は使い難いことになる。この結果、超低温用の磁気冷凍材料の主役は、今なお、先に述べたミョウバンなどの常磁性塩となっている。

では、本稿の対象である水素液化用の磁気冷凍材料はどうであろうか。自然エネルギーによって水から電気分解された水素は室温であるが、これまでの液化天然ガス等での技術の蓄積もあり、現在、磁気冷凍に期待されている冷却温度範囲は水素沸点 (20 K) から 50-100 K の低温域となっている。これは、前項でも計算したように、常磁性塩を用いた場合には $\mu_0\mu H/kT$ の大きさが不足する一方、温度差が数倍となる冷却範囲がある T_c の近傍の温度範囲でしか性能を発揮しない強磁性材料ひとつでカバーすることも困難という条件に相当する。このため、これまでの水素液化用の磁気冷凍材料の開発では、20 K から 50 K (あるいは 100 K) の範囲で異なる T_c を持つ一連の材料を多段のシステムで連結、^{4,6)} あるいは積層材料化¹⁵⁾ することで、こうした事情に対応することが考えられてきた。現段階でのデザイン^{4,6)} では、低温側の 20 K 付近で水素を直接液化するステージは超低温温度域用に開発されてきたカルノーサイクルが用いられ、材料としては前項でふれた Dy³⁺ を含んだ常磁性体のガーネットが使われている。一方、高温側の予冷装置には室温温度域用に開発されてきた能動的蓄冷サイクルが用いられ、材料としては強磁性金属である ErAl₂ ($T_c = 12$ K, 0.21 J K⁻¹cm⁻³@ 5 T) から HoAl₂ ($T_c = 27$ K, 0.17 J K⁻¹cm⁻³@ 5 T) を経て DyAl₂ ($T_c = 56$ K, 0.11 J K⁻¹cm⁻³@ 5 T) に至るラーベス相金属間化合物の希土類元素を連続的に置換した材料からいくつか選択することが考えられてきた。^{15,16)} 最近、機械学習を用いて、新たに巨大な磁気熱量効果を示す物質として HoB₂ ($T_c = 15$ K, 0.35 J K⁻¹cm⁻³@ 5 T) が見いだされ、¹⁷⁾ また ErCo₂ ($T_c = 30$ K, 0.37 J K⁻¹cm⁻³@ 5 T)¹⁸⁾ の実用性を阻害してきた構造転移の抑制の目途も立ったことで、¹⁹⁾ 今後、水素液化用の強磁性磁気冷凍材料も世代交代が進んでいくと考えられる。こうした磁気冷凍材料のなかでどれが実際にシステムに搭載されるのかといった個別の材料ごとの選択では耐水素性や格子比熱、熱伝導率といった要素がより重要とされるが、ここでは、常磁性体と強磁性体というより大きな区分に立ち戻ってみたい。そうすると、現段階でのデザインが常磁性体と強磁性体を組み合わせさせて設計されていることは注目し値する。これは、ここまで議論してきたように水素液化の温度磁場範囲がちょうど常磁性体と強磁性体でそれぞれ効率が上がる温度域の狭間にあったことを思い起こせば当然とも言える。では、この狭間を埋めるような別種の磁性体はないのであろうか、次節でこの点を考察しよう。

5. 磁気モーメント再配列転移

前節でみたように、水素液化の温度域は、常磁性磁気冷凍材料と強磁性磁気冷凍材料が得意とする温度範囲の境界にある。もちろん、強磁性側で HoB_2 や ErCo_2 置換系など次世代を担う優れた候補物質も新たに見つかってきてはいる^{17,19)}が、材料として実用化されるまでには、熱輸送特性や生産性、耐久性あるいは資源性など要求される項目は多岐にわたっており、さらに多くの候補物質の発掘が望まれている。ここでは、磁場による磁気熱量効果の効率的な発現という本解説の観点に立って、常磁性体や強磁性体以外の磁性体の可能性を考察する。そこで、多少寄り道ではあるが、この効率という点で重要な磁場変化について、まず簡単にふれてみたい。

教科書を読み返すと、体積 V のソレノイドコイルのなかに磁化 M を持つ体積 v の磁性体がある場合、コイル内部に磁場を発生するには、外部電源からの仕事 $V\mu_0 H dH + v\mu_0 H dM$ を必要とする。もちろん、磁場を消去するときには外部電源は仕事をされる側に回るので、理想的には磁場に係わる部分は相殺されて、1 サイクルの後の全仕事量は $v\mu_0 \oint H dM$ になるはずである。しかし、磁気冷凍機内部の熱交換に必要な時間の間何テスラといった磁場のエネルギーを抱えこめるようなキャパシタを準備することは難しく、通常は励磁/消磁ともにエネルギーをロスしていく。特に、水素液化のように低温で動作させる場合には断熱条件等も厳しくなるので V が v に対して大きくなり、磁性体が存在しない体積 $V-v$ に磁場を発生させるための余分の電力消費が無視できなくなる。一方、磁性体をコイルから引き抜き差し戻す場合、力は体積 v の磁性体のみにかかるので、磁場変化に係わるコストを抑制できる。特に、磁性体を対にして片方を引き抜くときにもう一方を差し戻すような設計にすると必要な力を相殺することができるので、エネルギーのロスを理論値 $v\mu_0 \oint H dM$ に近づけることができる。このような理由もあって、磁性体を移動させる方法が磁気冷凍法の主体となってきたが、この方法では磁場を完全に零にすることが難しい。例えばビオ・サバルの法則で一卷きのコイルの磁場を計算すると、コイルの直径ほど離れた位置でもコイル中心の 1/10 もの磁場が残る。実際にはどの程度まで磁場を落とせるかは設計次第であるが、仮に $\mu_0 H = 5 \text{ T}$ から $\mu_0 H = 0.5 \text{ T}$ の範囲で往復するとして、Fig.3 の ΔS を振り返ってみよう。まず、室温磁気冷凍 ($T_c = 300 \text{ K}$) の場合、 μ を $10 \mu_B$ とおくと $\mu_0 \mu H / k T_c$ は 0.011 と 0.11 になり、ちょうど強磁性体で大きな ΔS が得られる低磁場領域に相当する。一方、 $T_c = 30 \text{ K}$ とおくと、 $\mu_0 \mu H / k T_c$ は 0.11 と 1.1 になり、わずかな磁場変化 ΔH で大きな ΔS が得られる零磁場近傍の領域を外してしまう。実際の磁性体では、 μ が $10 \mu_B$ より小さく、またより等方的なので、ここまで極端ではないが、いずれにしても磁性体を移動させる方法では強磁性材料がその真価を発揮する低磁場領域を有効に使うことが難しいことには変わりがない。

さて、強磁性磁気冷凍材料からさらに探索の範囲を広げる必要があることを説くのに多くの誌面を割いてしまったが、実際のところ別種の磁性体を使って大きな $\Delta S / \Delta H$ が得られる磁場範囲を低磁場から移動させることは可能なのであろうか。このことを強磁性体の次に単純な反強磁性体で考えてみよう。反強磁性とは、隣接する μ の向きが反平行であるときに安定となる場合にネール温度 T_N と呼ばれる温度以下の低温で現れる μ の向きの秩序状態である。単純立方格子の上に μ がある場合には Fig.4(a) の左側挿入図のように隣り合った全ての μ が反平行になった反強磁性秩序が現れる。この状態に外部から上向きの磁場をかけて μ を

上向きに揃えようとする力を加えると、ある磁場 H_c で Fig.4(a) の右側挿入図のように上向きに揃うようになり、磁気モーメントの配列の再構成 (再配列転移) がおきる。このとき磁化は急激に大きくなるのでメタ磁性転移とも呼ばれる。こうした磁気モーメントの再配列は秩序だって揃った状態から異なる秩序だった状態への変化であるため、その際の ΔS は大きくないと予想され、これまで磁気熱量効果を詳しく調べられたことはなかった。ところが、最近、田村らが Ising モデルを使って ΔS を計算したところ、Fig.4(a) に示すように H_c の近傍でかなり大きな ΔS の変化が現れることがわかった²⁰⁾。この結果は、強磁性体では ΔS の顕著な変化が低磁場でのみ発現していたためその特性を活かすには磁場を零にまで落とす必要があったのに対して、反強磁性体では有限磁場からの着磁でかなり大きな磁気熱量効果が期待できることを意味している。

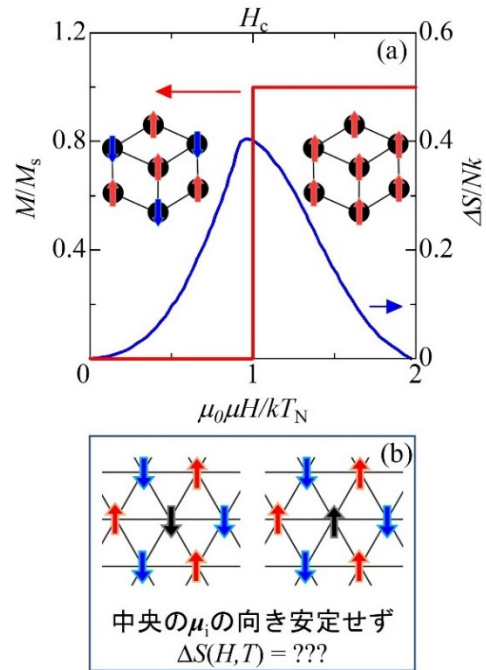


Fig.4 (a) Magnetic field induced entropy changes ΔS for G type Ising antiferromagnets at $T = 0.5 T_N$. The left and right insets show schematics of antiferromagnetic and ferromagnetic structures on a simple cubic lattice, respectively. (b) Schematics for magnetic frustration of antiferromagnetically coupled spins on a simple triangular lattice. Reproduced from Tamura et al. [Ref.20] with permission (Copyright 2014 AIP Publishing LLC). (Color online).

ただし、例えば $\mu = 10 \mu_B$ 、 $T_N = 60 \text{ K}$ とおいて $\mu_0 H_c$ を求めると 9 T となる。この値だけを見ると、低磁場から移動してきたのはよかったが、現実的に考えて今度はやや大き過ぎるのではないかという感想が出てきそうではある。もっとも、この計算は、単純立方格子上の最近接 μ の間のみ同一の相互作用があるというシンプルな系を Ising モデルで扱った結果であり、 H_c の大きさなど細部まで現実の物質が同じようにふるまうとは限らない。では、より現実的に即した計算をすべきとなるわけではあるが、実は強磁性とは異なり反強磁性の理論的扱いは非常に難しい。例えば、正方形を基本とする μ の配置をより充填度の高い三角形を基本とする配置に変えた場合を考えただけで、Fig.4(b) に示すように自身の隣の隣がまた自身の隣となる関係が生じ、隣同士が反平行という基本的な要求さえ満足できなくなる。そこで、ここからは、理論予測から離れて、磁気モーメントの再配列転移を示す現実の磁性体の磁気熱量効果について考えてみることにしたい。

6. ホルミウム純金属

ここからは、磁気モーメント μ の再配列転移を示す現実の磁性体の磁気熱量効果について検討を進めていく。ただし、磁性体といっても構造や組成は極めて多様である。そこで、ここでは、最大級の μ をもつ磁性イオンが最密充填されたHoの純金属について考えることにする。Ho純金属は、 $T_N = 132$ Kで螺旋磁性（ある種の反強磁性）、 $T_c = 20$ Kで強磁性となる磁性体で、螺旋磁性を示す温度範囲で磁場を印加するとある磁場 H_c で強磁性的配列に磁気モーメントの再配列が起きることが知られている。このときの磁化の変化は約3 Tと既知の磁性体で最大である（Fig.5）。²¹⁾

さて、このように急激な磁化変化が知られていたHoの純金属であるが、これまでは磁場を大きく変化させた際の ΔS が報告されていたのみで、磁気モーメントの再配列転移の ΔS はきちんと測定されていなかった。そこで我々のグループで零磁場から $\mu_0 H_c$ まで変化させた場合の ΔS を測定したところ、²¹⁾ Fig.6 のように $\mu_0 H_c$ 以下の磁場ではどの温度でも ΔS は零磁場中とほとんど変わらないものの、 $\mu_0 H_c$ 以上の磁場では20 Kから50 Kの広い温度範囲において約 -0.08 $\text{J K}^{-1}\text{cm}^{-3}$ ではぼ一定の値をとることがわかった。すなわち、いずれも螺旋磁性と強磁性という秩序状態であるにもかかわらず、再配列転移の際に 0.08 $\text{J K}^{-1}\text{cm}^{-3}$ のエントロピー変化が生じているのである。この大きさは上述の典型的な磁気熱量効果物質 HoAl_2 ¹⁶⁾における零磁場から5 Tをかけたときの $\Delta S \sim -0.17$ $\text{J K}^{-1}\text{cm}^{-3}$ と比べると半分にすぎない。しかしながら、注目すべき点は、強磁性転移温度における零磁場近傍領域での ΔS の急激な変化と同様に、この変化が $\mu_0 H_c$ 近傍の極狭い磁場範囲で起きるといふ点である。実際にFig.6をみてもこの変化は $\mu_0 H_c$ の前後の ± 0.2 T以内の範囲で起きていることが読み取れる。言い換えれば、単位磁場変化当たりの磁気熱量効果という観点では、 HoAl_2 より一桁大きな効率性を有していることになる。

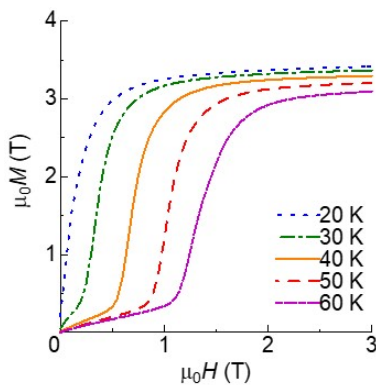


Fig.5 Magnetization curves observed for a pure holmium metal. The magnetic field was applied along the hexagonal c-axis. (Color online).

ただし、磁気冷凍サイクルにおける断熱温度変化が小さすぎる場合は、いくら効率が良くても磁気冷凍機としては機能しない。そこで、Hoの純金属に対して、バイアス磁場 $\mu_0 H_B$ に $\Delta \mu_0 H = \pm 0.2$ Tの磁場変化を重畳させて、実際にどれだけの断熱温度変化が生じるかを直接法によって測定した。²¹⁾その結果、Fig.7に示すように、33.1 Kにおいて磁場を0.7 Tから1.1 Tに変化させた場合、試料温度が34.6 Kまで上昇し、磁場を0.7 Tに戻すと、再び33.1 Kに冷却されることがわかった。またバイアス磁場 $\mu_0 H_B$ を $\mu_0 H_c$ に合わせて変化させていくと、このような断熱温度変化が20 Kから50 Kという広い温度範囲で観測できた。すなわち、1.5

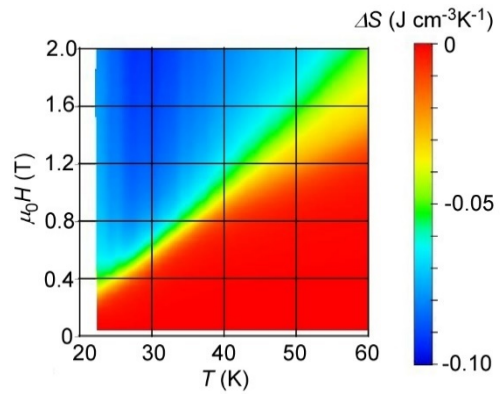


Fig.6 Magnetic field induced entropy changes ΔS observed for a pure holmium metal. (Color online).

T以下の永久磁石で発生可能な磁場範囲内でわずかに $\Delta \mu_0 H = \pm 0.2$ Tの磁場変化で1 K以上の温度変化を引き起こすことができたのである。

ただし、水素液化では磁気冷凍機を用いて少なくとも50 Kから20 Kまで水素を冷やす必要があり、今回得られた1.5 K程度の断熱温度変化では全く足りないことになる。ここで、強磁性体磁気冷凍材料を用いる場合でも、上述したように20 Kから50 Kの範囲内で異なる T_c を持ついくつかの強磁性体を並べて使うことを思い出すと、同様のアプローチでこの問題を克服できることがわかる。すなわち、ここで検討したHo純金属の場合、大きな断熱温度変化が現れる温度はバイアス磁場 $\mu_0 H_B$ で制御可能であるため、同じHo純金属を高温側から低温側へその強度を減衰させるバイアス磁場中に置くだけで、異なる T_c を持ついくつかの強磁性体を並べたのと同等の効果が期待できることである。より具体的なイメージとしては、永久磁石回路から溢れでて1.5 Tから0.5 Tへ減衰する漏れ磁場分布²²⁾のなかでHo純金属を $\Delta \mu_0 H = \pm 0.2$ Tに相当する短い距離だけ抜き差しするだけで20 Kから50 Kの範囲内で $\Delta S \sim 0.08$ $\text{J K}^{-1}\text{cm}^{-3}$ をコンスタントに発現できるということである（具体的にはRef. 21）。これは、超伝導磁石のつくる5 Tの強磁場中から零磁場に近しい場所まで $(\text{ErAl}_2)_2$ _{0.312} (HoAl_2)_{0.198} ($\text{Ho}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{Al}_2$)_{0.490}の積層材料ユニットを引き抜くと10 Kから40 Kの範囲内で $\Delta S \sim 0.09$ $\text{J K}^{-1}\text{cm}^{-3}$ をコンスタントに発現できること¹⁶⁾にちょうど相当する。この両者を比較すれば、前者の効率の良さが実感できるに違いない。

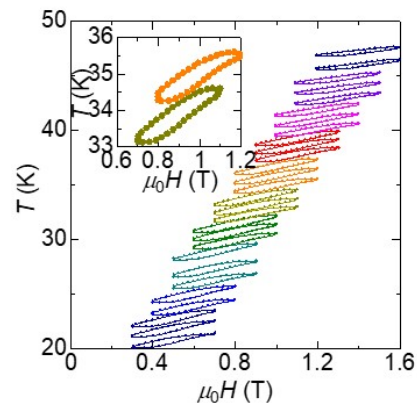


Fig.7 Magnetic field induced temperature changes directly measured for a pure holmium metal, where small magnetic field oscillations with amplitude of ± 0.2 T were superimposed on the various static bias magnetic fields. (Color online).

文 献

本稿では、最も単純な Ho 純金属を例に、磁気モーメントの再配列転移の潜在力を議論した。もちろん、この Ho の純金属が最適な材料ということはないはずである。再配列転移を伴う磁性体はこれまでの非常に数多く報告されており、なかには、より効率的に磁気熱量効果を発現する材料や、加工性や資源性により優れた材料が眠っていると考えられる。その意味で、今回の単純な系でのデモンストレーションが磁気モーメントの再配列転移を利用した新規磁気冷凍材料の発掘の契機となることを期待したい。

7. まとめ

本稿では、カーボンニュートラル実現の手段として液体水素への期待が高まり、その製造技術として磁気冷凍法が注目されていることを述べた。そして、磁気冷凍法が利用している磁気熱量効果の原理についてふれたのち、極低温の断熱消磁冷却に用いられてきた常磁性磁気冷凍材料や室温のエアコン/冷蔵庫への応用が見込まれる強磁性磁気冷凍材料について概観した。そのなかで、それらを水素液化用磁気冷凍機に用いる際の問題点を指摘し、それらを克服していくひとつの足掛かりとして、磁気モーメントの再配列転移の潜在力を紹介した。

ただし、本稿では、分かり易さを重視し、Ising モデルの平均場近似や Ho 純金属の振舞といった、最も単純な例に的を絞って解説したため、それぞれの分野で過去から現在まで続けられてきた様々な工夫や今後の発展の芽まできちんと紹介できなかった。例えば、本稿を読むと常磁性磁気冷凍材料は成熟した材料にみえるかもしれない。しかしながら、そこで挙げたガリウムガドリニウムガーネット $Gd_3Ga_5O_{12}$ は、後半で簡単にふれたプラストレーションを利用して高密度に磁性イオンを充填しているにもかかわらず極低温まで秩序化を抑制して常磁性を維持させる工夫がなされた、近年の磁性物理の研究成果を反映した材料である。このように、ここで述べた内容は基本的な事項にとどまっているので、興味を持たれた読者には是非各分野の Review^{7,8)} をみていただきたい。

最後に、繰り返しになるが水素液化用途の温度域が常磁性磁気冷凍材料と強磁性磁気冷凍材料が得意とする温度域の狭間にあることを強調したい。というのも、中間ということは、ある特定の作用に依存しないため、いくつかの作用を上手く競合させられれば特異なパフォーマンスを引き出すことも可能な領域だからである。磁気冷凍材料であれば、先に述べたプラストレーションを引き起こす磁性イオン配置の幾何学的特殊性や数々の相互作用による協調と競合、さらには他の自由度との結合など多様性があり、それらは日本物理学会だけで毎年 1000 件を超える数の学術講演がなされているほど多くの研究者を引き付けてやまない。こうした研究は学理の解明を目指したものが大部分ではあるが、そこにはまた別の磁気熱量効果を効率的に発現させる鍵が隠れているものと思われる。本解説の読者から、そうした新たな鍵を見出す開拓者ができることを期待して筆をおくこととする。

謝 辞

本研究は、JST 未来社会創造事業大規模プロジェクト型研究開発課題名「磁気冷凍技術による革新的水素液化システムの開発」の支援を受けて行われた。

- 1) 西宮伸幸, カーボンニュートラル, 水素社会入門 KAWADE 夢新書 (2021).
- 2) R. Radebaugh, *J. Phys.: Cond. Matter* **21**, 164219 (2009).
- 3) 沼澤健則, 水素エネルギーシステム **31**, No.2 (2006).
- 4) 松本宏一, 沼澤健則, 低温工学 **50**, 66-71 (2015).
- 5) E. Warburg, *Ann. Phys. (Leipzig)*, **249**, 141-164 (1881).
- 6) 沼澤健則, 日本 AEM 学会誌 **21**, 34-39 (2013).
- 7) K. A. Gschneidner Jr., V. K. Pecharsky and A. O. Tsokol, *Rep. Prog. Phys.* **68**, 1479-1539 (2005).
- 8) V. Franco, J. S. Blázquez, J. J. Ipus, J. Y. Law, L. M. Moreno-Ramírez, and A. Conde, *Progress in Materials Science* **93**, 112-232 (2018).
- 9) 橋本巍洲, 低温工学 **20**, 255-261 (1985).
- 10) I. Nakatani, T. Furubayashi, T. Takahashi, and H. Hanaoka, *J. Magn. Magn. Mater.* **65**, 261-264 (1987).
- 11) 間宮広明, 磁性体ナノ粒子の超常磁性と磁気秩序, 雄松堂書店 (2003).
- 12) 山本孝夫, 生産と技術 **51**, 51-54 (1999).
- 13) H. Oesterreicher and F. T. Parker, *Journal of Applied Physics* **55**, 4334 (1984).
- 14) 藤田麻哉, 低温工学 **50**, 60-65 (2015).
- 15) 佐橋政司, 丹生ひろみ, 東海陽一, 猪俣浩一郎, 橋本巍洲, 葛原徹, 友清彬昶, 矢山秀樹 日本応用磁気学会誌 **11**, 439-444 (1987).
- 16) T. Hashimoto, K. Matsumoto, T. Kurihara, T. Numazawa, A. Tomokiyo, H. Yayama, T. Goto, S. Todo, and M. Sahashi, *Adv. Cryog. Eng.* **32**, 279 (1986).
- 17) P. B. Castro *et al.*, *NPG Asia Materials* **12**, 35 (2020).
- 18) 和田裕文, 志賀正幸 まてりあ **39**, 909-915 (2000).
- 19) X. Tang, H. Sepehri-Amin, N. Terada, A. Martin-Cid, I. Kurniawan, S. Kobayashi, Y. Kotani, H. Takeya, J. Lai, Y. Matsushita, T. Ohkubo, Y. Miura, T. Nakamura, and K. Hono, *Nature Communications*, in press (2022).
- 20) R. Tamura, S. Tanaka, T. Ohno, and H. Kitazawa, *J. Appl. Phys.* **116**, 053908 (2014).
- 21) N. Terada and H. Mamiya, *Nature Comm.* **12**, 1212 (2021).
- 22) U. B. Baek, J. S. Lee, S-C Yu, and Kn-Sg Ryu, *J. Magn.* **19**, 349-352 (2014).



間宮 広明
Hiroaki Mamiya
E-mail: MAMIYA.Hiroaki@nims.go.jp



寺田 典樹
Noriki Terada
E-mail: TERADA.Noriki@nims.go.jp



田村 亮
Ryo Tamura
E-mail: TAMURA.Ryo@nims.go.jp