

解 説

## 磁気熱量効果と磁気冷凍材料

和田裕文

(受取日：2006年4月10日，受理日：2006年4月25日)

### Magnetocaloric Effect and Magnetic Refrigerant Materials

Hirofumi Wada

(Received April 10, 2006; Accepted April 25, 2006)

Magnetic refrigeration is expected to be a future technology because of its energy efficiency and environmental safety. The concept of magnetic refrigeration is based on the magnetocaloric effects. In this article, we first review magnetocaloric effects and recent development of magnetic refrigerators. Then, we report the giant magnetocaloric effects of  $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ , which were recently discovered by our group. It is found that a first-order magnetic transition from a ferromagnetic state to a paramagnetic state is responsible for giant magnetocaloric effects in this system. Finally, the prospect of magnetic refrigerant materials at room temperature will be given.

#### 1. はじめに

現代の科学技術は省エネルギーであることと、環境にやさしいことが強く求められている。冷凍は広範囲の応用分野があり、今後ますます需要の増大が見込まれている技術であるが、一方で必ず排熱を伴うという問題がある。つまりわれわれは冷凍を利用すればするほど地球の温暖化を促進しているわけで、このことはヒートアイランド現象でも問題になりはじめている。さらに従来の冷凍方式では冷媒のフロンがオゾン層を破壊することも問題で、冷凍技術においても技術革新が強く望まれるようになった。この意味で最近注目を集めているのが磁気冷凍である。次節で述べるように磁気冷凍は磁性体の磁気熱量効果を利用した冷凍技術であるが、エネルギー効率が高いこと、コンプレッサが不要で動力が少なくすむため、省エネルギーを図ることができるという利点がある。また、フロンなどの冷媒を用いる必要もない。本稿では磁気熱量効果と磁気冷凍材料研究の現状を紹介する。熱量測定が最先端のテクノロジーでも十分活躍していることをご理解いただければ幸いである。

#### 2. 磁気熱量効果と磁気冷凍

磁気熱量効果とは磁性体のエントロピーと温度の磁場依存性から生じる性質である。**Fig.1**に典型的な磁性体のエントロピーの温度依存性を模式的に示す。一定温度で磁性体に磁場を加えると、磁気モーメントが磁場方向に向くのでエントロピーは減少する。一方、断熱状態にして磁場を取り除くと、磁性体の温度は低下する。これが磁気熱量効果であり、前者を等温磁気エントロピー変化 $\Delta S_M$ 、後者を断熱温度変化 $\Delta T_{ad}$ と呼んでいる。これをカルノーサイクル的に運転すれば、よく知られた断熱消磁による冷却となり、これは現在でも超低温を得る重要な手段である。一方、室温付近では格子振動によるエントロピーが熱負荷となるため、磁場によって制御できる $\Delta S_M$ や $\Delta T_{ad}$ は小さくなる。そのため磁気冷凍をサイクルとして用いるためには蓄冷器を用いなければならない。現在のところ室温磁気冷凍サイクルとして最も有望であると考えられているのは**Fig.2**のように磁気冷凍材料が蓄冷器の役割を兼ねた能動的蓄冷器(active magnetic regenerator: AMR)方式である。この冷

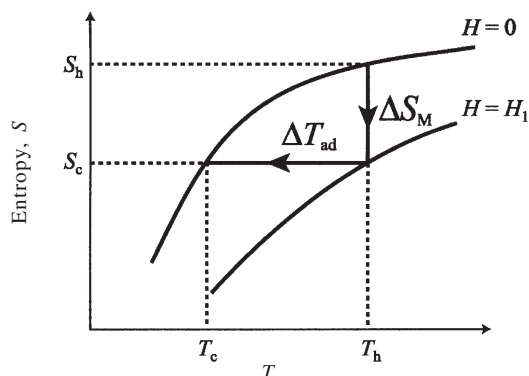


Fig.1 Schematic illustrations of entropy vs. temperature curves in zero field and in a magnetic field of paramagnetic materials.

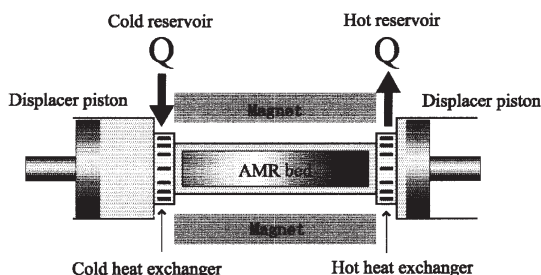


Fig.2 Structure of a magnetic refrigeration system with an active magnetic regenerator.

凍機はAMRベッド、磁場、熱交換器、ディスプレーサー、および熱交換流体によって構成されている。室温磁気冷凍では熱交換流体は水（または水+アルコール）である。AMRベッドとは磁気冷凍材料の粒子を詰めたユニットのことで、この中を熱交換流体が通りながらAMRと熱交換する。冷凍の原理は①熱交換流体が低温側にある状態でAMRを断熱磁化して温度を上げる、②ディスプレーサーを移動させて熱交換流体を低温側から高温側に移す、熱交換流体はAMRから熱を受け取り高温側熱交換器で排熱する、③AMRを断熱消磁して温度を下げる、④熱交換流体を高温側から低温側に移す、熱交換流体はAMRによって冷却され低温用熱交換器で吸熱する、という冷凍サイクルで運転される。

1998年にアメリカAstronautics社のZimmらはAMR型の室温磁気冷蔵庫を発表した。<sup>1)</sup> 彼らは5 Tの超伝導マグネットの中で2本のAMRベッドを交互に往復駆動するという方法で、室温で600 Wもの冷凍能力（家庭用の大型冷蔵庫の3倍）を得た。これは室温磁気冷凍のエネルギー効率の

高さを実証したものとして注目される。さらにZimmらは2001年に永久磁石を用いた磁気冷蔵庫を発表した。日本でも中部電力（株）と（株）東芝の共同グループが同じようなAMR型の磁気冷凍機を試作している。<sup>2)</sup> 現在の主流は永久磁石かAMRベッドの一方を回転する回転型磁気冷凍機である。日本では回転する永久磁石の周りに4組のAMRベッドを配置し、磁場の変化を繰り返し与えるというシステムを採用している。永久磁石による磁場は0.76 T、運転周期は3.6秒であり、AMRベッドのところに永久磁石が来たときと離れたときで熱交換流体の流れの方向が逆転する仕組みになっている。アメリカではAMRベッドのほうを回転しているが、運転周期を短くして100 Wクラスの冷凍能力をもつ磁気冷凍機を開発中である。

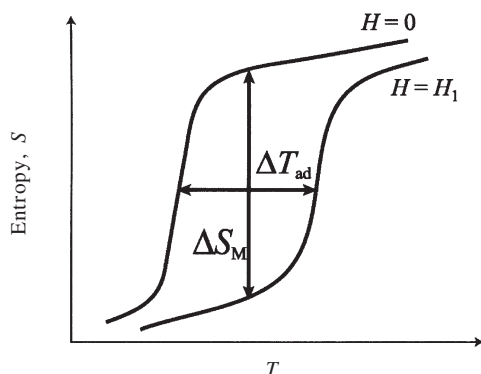
このように磁気冷凍実現に向けた研究はここ数年で非常に活発になっているが、冷凍能力を左右するのは磁性体の磁気熱量効果である。したがってより大きな磁気熱量効果を示す物質の開発が求められている。従来室温磁気冷凍機に用いられてきた磁気冷凍材料は希土類金属であるGdとその合金である。これまでの報告から、磁場5 TのもとでGdの $\Delta S_M$ と $\Delta T_{ad}$ の最大値はそれぞれ $10 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ と12 Kである。<sup>3)</sup> Gdは磁気モーメントが $7 \mu_B$ と大きく、これが示す全エントロピー $R \ln(2J+1)$ （ $R$ は気体定数、 $J$ は全角運動量の量子数）がそもそも大きいことが大きな磁気熱量効果につながっている。しかしながら室温でGdの磁気熱量効果を上回る物質を作り出すのはさきわめて困難である。Gdより大きな磁気モーメントを持つ重希土類金属は、軌道角運動量をもつため磁気異方性が大きい。このため多結晶体に磁場をかけると磁気熱量効果がブロードになってしまい、材料として用いることはできない。結局利用できるのはGdを含んだ化合物ということになるが、そうすると選択肢は少なくなる。したがって磁気熱量効果の大きな物質の探索にはまったく新しい考え方が必要である。

### 3. 磁気熱量効果の評価法

ここで磁気熱量効果の評価法について述べておく。Fig.1から $\Delta S_M$ や $\Delta T_{ad}$ を求めるには種々の磁場におけるエントロピーの温度変化が必要であるので、磁気熱量効果の測定としてまず思いつくのは磁場中における比熱測定である。最近では室温以上の温度まで高精度に比熱を測定する装置が市販されているので、この方法による磁気熱量効果の測定報告が増えてきた。一方、 $\Delta S_M$ については熱力学のマックスウェルの関係式、

$$\Delta S_M = \int_0^H \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (1)$$

から求める方法が簡便であるのでよく使われる。この式は

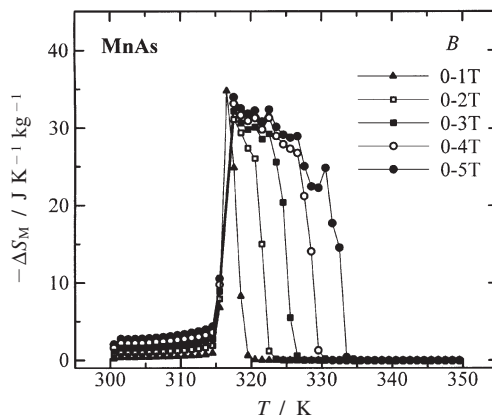


**Fig.3** Schematic illustrations of entropy vs. temperature curves in zero field and in a magnetic field of a first-order magnetic transition system.

いろいろな磁場 $H$ のもとで磁化 $M$ の温度変化を詳細に測定し、それを磁場で積分すればその温度における $\Delta S_M$ を求めることができることを示している。さらにゼロ磁場での比熱のデータがあれば、(1)式を用いて有限の磁場下でのエントロピー曲線が得られるので、それから間接的に $\Delta T_{ad}$ を評価することもできる。磁気熱量効果を直接求める手段としては、断熱消磁（または断熱磁化）実験における $\Delta T_{ad}$ の直接測定がある。これは断熱型熱量計を少し改良すればよい。われわれはここに述べたすべての方法を用いて $\Delta S_M$ や $\Delta T_{ad}$ を評価しているが、ここではマックスウェルの関係式から得られた $\Delta S_M$ とそれを用いて間接的に評価された $\Delta T_{ad}$ および直接測定によって求められた $\Delta T_{ad}$ などの結果を示す。

#### 4. 一次転移物質の巨大磁気熱量効果

以前われわれは20～50 Kの極低温領域で磁気熱量効果の大きな物質を調べていたが、そのときに強磁性から常磁性へ一次転移する物質が大きな磁気熱量効果を示す可能性があることを指摘した。<sup>4)</sup> 一般に磁気転移は二次の相転移である場合が多いが、いくつかの化合物は一次の磁気相転移を示すことが知られている。**Fig.3**は一次転移物質のエントロピーの温度依存性の模式図である。一次転移ではキュリー温度 $T_C$ で潜熱を発生するため、大きなエントロピージャンプが生じる。このエントロピー変化が大きければ、 $\Delta S_M$ は大きいことが期待される。ちょうど同じころアメリカAmes研究所のPecharskyとGschneidner, Jr. は $Gd_5Si_2Ge_2$ という化合物が室温付近で非常に大きい磁気熱量効果を示すことを見出した。<sup>3)</sup> この物質の $\Delta S_M$ の最大値は、実用材料として用いられているGdのほぼ2倍に達する。彼らはこれを巨大磁気熱量効果と呼んだのであるが、まさにこの物質は強磁性から常磁性へ一次転移する物質であった。そこ

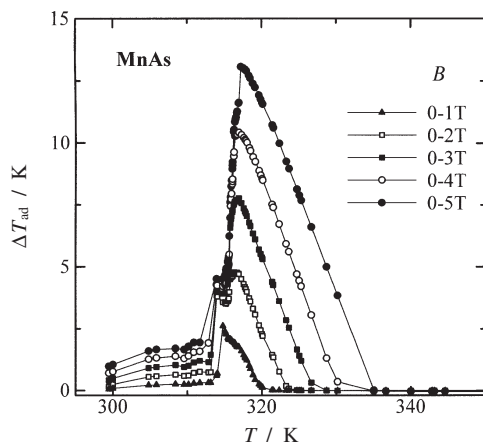


**Fig.4** Temperature dependence of the isothermal entropy change,  $\Delta S_M$ , of MnAs in various magnetic field changes.

でわれわれは一次転移物質が巨大磁気熱量効果を示す条件を検討した。その結果、転移点でのエントロピージャンプが大きいことの他に、キュリー温度の磁場依存性が大きいこと、磁場中でもシャープな一次転移が保たれていることが重要であることがわかったので、室温でこのような条件を満たす物質を探索したところ、 $MnAs_{1-x}Sb_x$ が巨大磁気熱量効果を示すことを見出した。<sup>5,6)</sup>

#### 5. $MnAs_{1-x}Sb_x$ の巨大磁気熱量効果

MnAsは六方晶NiAs型構造をもつ化合物でキュリー温度 $T_C=317$  Kの強磁性体である。 $T_C$ での転移は結晶構造の変化を伴う一次転移で、斜方晶MnP型に格子が歪む。ただしより高温では再びNiAs型構造に戻る。比熱測定の結果では、MnAsの $T_C$ における転移のエントロピージャンプは非常に大きく $32 J K^{-1} kg^{-1}$ であることが報告されている。<sup>7)</sup> この値はMnのモーメントを $S=3/2$ の局在モーメントとしたときの全エントロピー $R \ln(2S+1)=11.5 J K^{-1} mol^{-1}$ の35%である。また、 $T_C$ の磁場依存性は1 Tあたり4 Kと非常に大きい。これらの結果は前節で述べた巨大磁気熱量効果の発生条件を満足している。そこで、この物質の $\Delta S_M$ を(1)を用いて評価した。**Fig.4**にいろいろな磁場におけるMnAsの $\Delta S_M$ の温度依存性を示す。 $\Delta S_M$ の形は温度に対して非対称であり、315 Kで鋭い立ち上がりをしてピークをとった後に減少する。 $\Delta S_M$ のピーク値は $32 J K^{-1} kg^{-1}$ 程度であり、この値は $Gd_5Si_2Ge_2$ のそれのほぼ2倍に相当する。磁場が大きくなると、 $\Delta S_M$ のピーク値はほとんど変わらないが、その温度幅だけが磁場に比例して増加する。これは磁場中においてシャープな一次転移が保たれている場合の一次転移の特徴である。この $\Delta S_M$ とゼロ磁場でのエントロピー



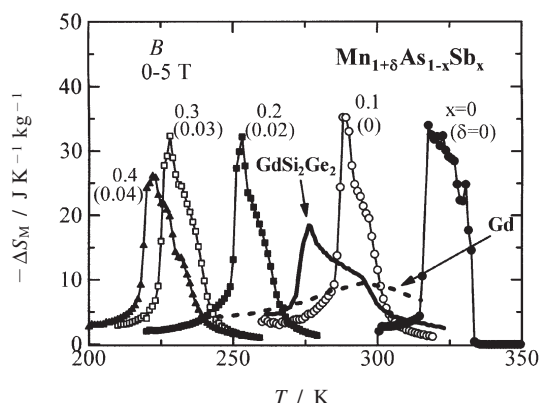
**Fig.5** Temperature dependence of the adiabatic temperature change,  $\Delta T_{ad}$ , of MnAs in various magnetic field changes.

ーを用いて間接的に求めたMnAsの $\Delta T_{ad}$ の温度依存性を**Fig.5**に示す。 $\Delta T_{ad}$ はピーク値もピーク幅も磁場に依存する。5 Tの磁場による $\Delta T_{ad}$ の最大値は13 Kであり、この値は $Gd_5Si_2Ge_2$ の15 Kと同程度である。これらの結果からMnAsは巨大磁気熱量効果を示す物質であることが結論された。

ところで、磁気冷凍材料としての応用を考えた場合、MnAsには大きな問題が二つある。ひとつはこの物質は一次転移の際に結晶構造の変化を伴い、そのため6 Kほどの温度ヒステリシスをもつということである。このことは冷凍サイクルで用いる材料にとって都合が悪い。もう一つは温度範囲である。室温磁気冷凍材料を目的とするのであれば、磁気熱量効果が大きい温度範囲を室温から0℃以下にする必要がある。

これら二点の改良を目指し、われわれはMnAsを基本とした三元系化合物の磁性を研究し、最終的にAsの一部をSbで置換した $MnAs_{1-x}Sb_x$ が磁気冷凍材料として良好であることを見出した。Sbを置換するとNiAs型構造が安定になり、構造相転移が抑えられることが知られている。また $T_C$ はSbの増加に伴って減少し、 $x=0.4$ 付近で220 Kの極小値を取った後、増加に転じる。一方 $MnAs_{1-x}Sb_x$ の磁気転移はブロードになるという報告もあればシャープであるという報告もあった。もしシャープな磁気転移が保たれれば、巨大磁気熱量効果はいろいろな温度範囲で実現されることになる。そこでこの系の磁性をいろいろ調べたところ、以下のことが明らかになった。<sup>8,9)</sup>

- 1)  $MnAs_{1-x}Sb_x$  は非化学量論組成化合物であり、Mnがrichな $Mn_{1+\delta}As_{1-x}Sb_x$ の組成 ( $\delta > 0$ ) にしたときに



**Fig.6** Temperature dependence of the isothermal entropy change,  $\Delta S_M$ , of  $Mn_{1+\delta}As_{1-x}Sb_x$  in a field change of 5 T. For comparison, the results of Gd and  $Gd_5Si_2Ge_2$  are also shown.

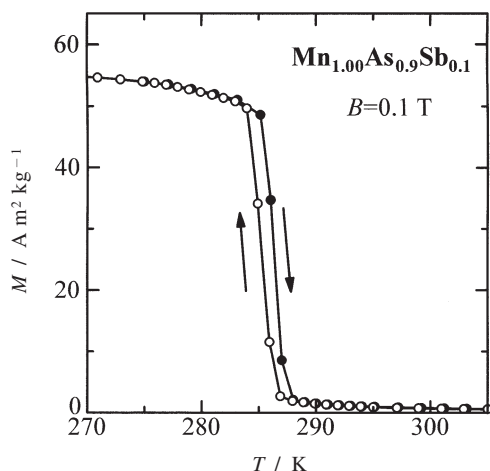
NiAs型構造の単相が得られる。これは原子半径の大きなSbが置換すると、MnがSbの近くの格子間位置を占有する傾向があるためであると考えられている。

- 2) このような非化学量論組成化合物では、磁気的性質は熱処理に強く依存するが、最適な熱処理を施すと $x=0.4$ まで系は結晶構造の変化を伴わない一次転移を示す。

この中で $x=0.4$ まで一次転移が続くということは、巨大磁気熱量効果がこの組成まで保持されている可能性がある。

**Fig.6**に磁場5 Tを加えた場合の $Mn_{1+\delta}As_{1-x}Sb_x$ の $\Delta S_M$ の温度依存性を示す。 $0 \leq x \leq 0.3$ の組成範囲では $\Delta S_M$ のピーク値はほとんど変わらず、ピークを示す温度だけが変化している。比較のために図にはGdと $Gd_5Si_2Ge_2$ の5 Tにおける $\Delta S_M$ もプロットしてある。 $Mn_{1+\delta}As_{1-x}Sb_x$ の $\Delta S_M$ のピークは $Gd_5Si_2Ge_2$ のそれぞれの2倍程度で、Gdに比べると3倍以上大きい。**Fig.7**は $Mn_{1.00}As_{0.9}Sb_{0.1}$ の磁化温度曲線を昇温プロセスと降温プロセスで測定した結果である。この図からこの物質は温度ヒステリシスの幅が1 K程度であることがわかる。この値はMnAsの6 Kに比べるとかなり小さく、構造相転移が抑制されたためであると考えられる。**Fig.8**は $Mn_{1.00}As_{0.9}Sb_{0.1}$ の直接測定によって求められた断熱温度変化 $\Delta T_{ad}$ の温度依存性である。ここでは磁場は2 T加えた場合と5 T加えた場合を示している。5 Tでの $\Delta T_{ad}$ のピーク値は10 Kに達している。この値はMnAsの結果より少し小さいが、ほとんど同じような結果は $Mn_{1.03}As_{0.7}Sb_{0.3}$ に対しても得られていることから、ピーク値が組成に依存せず大きな値を示すことが直接確認された。

以上のように $Mn_{1+\delta}As_{1-x}Sb_x$ は $0 \leq x \leq 0.3$ の範囲で



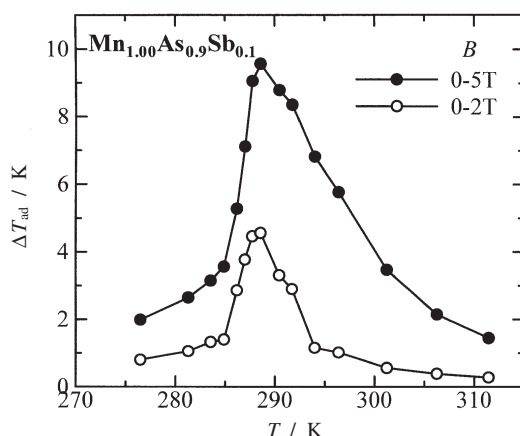
**Fig.7** Magnetization vs. temperature curves of  $\text{Mn}_{1.00}\text{As}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$  in heating and cooling processes.

巨大磁気熱量効果を保ちながら、その温度範囲を230～317 Kまで変化させられる系であり、室温付近の磁気冷凍作業物質として非常に有望であるといえる。

## 6. おわりに

われわれの $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ の巨大磁気熱量効果の発見とほとんど同じ時期に、オランダAmsterdam大のBrückらは $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$ という物質が室温で巨大磁気熱量効果を示すことを報告した。<sup>10)</sup> この物質は $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ と構成元素がよく似ているが、全然別の結晶構造を持つ物質であり、やはり $T_c$ で構造変化を伴わない一次転移を示す。これらの物質に共通なのは強磁性から常磁性への一次転移であるということと、遷移金属ベースの化合物であるということである。これまでどちらかというと希土類金属を含む物質が磁気冷凍材料として有望であると考えられてきたが、遷移金属磁性体が注目されるようになったのは意義深い。遷移金属化合物まで含めると選択肢は増えるわけであるし、コスト面でも希土類化合物より有利である。

世界中で磁気冷凍研究が活発になったことをうけて、2005年9月27～30日に第1回室温磁気冷凍の国際会議が国際冷凍協会 (International Institute of Refrigeration, IIR) の主催によってスイス・モントルーにおいて開催された。この会議には世界各国から百数十名の研究者が集まって室温磁気冷凍研究の現状報告を行い、併せて今後の動向を議論した。材料の面では多くの研究者が遷移金属を含む一次転移物質がもっとも有望であるという認識で一致したといえる。一方磁気冷凍機のほうではこの分野の先進国である



**Fig.8** Temperature dependence of directly measured  $\Delta T_{ad}$  of  $\text{Mn}_{1.00}\text{As}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$  in field changes of 2 T and 5 T.

アメリカが空調システムに応用する大型プロジェクトが進んでいることを紹介した。日本でも同様のプロジェクト研究がスタートしたところであり、今後の発展を期待したい。

## 謝 辞

本研究の結果の大半は筆者が京都大学に在職中に行った仕事であり、当時の学生である田部雄治、谷口賢太郎、森川貴博、浅野哲也、舟場千絵の諸氏に感謝する。また本研究の一部は科学研究費補助金とNEDOのノンフロン型省エネ冷凍空調システム開発に係る委託研究によって支援を受けたことを付記する。

## 文 献

- 1) C. Zimm, A. Jastrab, A. Sternberg, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr., M. Osborne, and I. Anderson, *Adv. Cryog. Eng.* **43**, 1759 (1998).
- 2) 長尾重夫, 平野直樹, *OHM* **88**, 54 (2001).
- 3) V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr., *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4494 (1997).
- 4) H. Wada, S. Tomekawa, and M. Shiga, *J. Magn. Magn. Mater.* **196-197**, 689 (1999).
- 5) H. Wada and Y. Tanabe, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3302 (2001).
- 6) H. Wada, K. Taniguchi, and Y. Tanabe, *Mater. Trans. JIM* **43**, 73 (2002).
- 7) F. Grønvold, S. Snildal, and E. Westrum Jr., *Acta Chem. Scand.* **24**, 285 (1970).
- 8) T. Morikawa, H. Wada, R. Kogure, and S. Hirose, *Acta Chem. Scand.* **24**, 285 (1970).



- J. Magn. Magn. Mater.* **283**, 322 (2004).  
9) H. Wada, C. Funaba, and T. Asano, *Mater. Trans.* **47**, 486 (2006).  
10) O. Tegus, E. Brück, K. H. J. Buschow, and F. R. de Boer, *Nature* **415**, 150 (2002).

## 要 旨

磁気冷凍はエネルギー効率の高さと環境にやさしいことから、次世代の冷凍技術として注目されている。磁気冷凍の原理は磁性体の磁気熱量効果である。この解説ではまず磁気熱量効果と磁気冷凍の最近の発展について述べる。次いで、われわれが最近見出した $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ の巨大磁気熱量効果を紹介する。この系の巨大磁気熱量効果の起源は強

磁性から常磁性への一次転移であることが見出された。最後に室温磁気冷凍材料の今後の見通しについても述べる。



和田裕文 Hirofumi Wada  
九州大学大学院理学研究院物理学部門,  
Dept. of Physics, Kyushu Univ., TEL.  
092-642-2549, FAX. 092-642-2553,  
e-mail: wada6scp@mbox.nc.kyushu-u.  
ac.jp  
研究テーマ：遷移金属磁性体の磁気熱量  
効果, 希土類磁性体の価数揺動現象  
趣味：サッカー観戦