



丸文研究奨励賞 受賞者

藤枝 俊

東北大学 多元物質科学研究所
助教

遍歴電子メタ磁性転移による巨大磁気熱量効果の発見と磁気冷凍への応用

—環境負荷を低減する新冷凍技術実用化の鍵となる高性能材料の開発—

研究の背景

従来の冷蔵庫やクーラーなどの気体冷凍におけるフロンや代替フロンガスなどの使用は、オゾン層の破壊や地球温暖化などの世界的な環境破壊に繋がるため深刻な問題になっている。また、一般家庭の消費電力において気体冷凍が占める割合は大きく、CO₂低減の観点から冷凍効率の向上が喫緊の問題になっている。これらの環境負荷を低減できる新技術として、上述の有害ガスを一切必要としない高い冷凍効率も期待できる磁気冷凍が注目されている。図1に示すように、気体冷凍ではフロン系ガスの圧縮および膨張により生じる気相—液相転移に起因したエントロピー変化で冷凍を行なう。一方、磁気冷凍では熱力学的には気体系と等価の磁気系を利用する。すなわち、磁性体の外部磁場の印加により生じる磁気エントロピー変化に起因する磁気熱量効果で冷凍を行う。従来、磁気冷凍の研究開発では2次相転移を示すGdが用いられてきた。実用化のためには、Gdを凌駕する巨大磁気熱量効果を示す高性能材料が

強く求められている。

研究の成果

長期間、基礎物性の研究対象に限定されてきた遍歴電子メタ磁性転移と呼ばれる常磁性状態から強磁性状態への磁場誘起1次相転移を応用的観点から研究して、環境負荷を低減する磁気冷凍用の実用的な高性能材料を創製した。主な成果は、① La(Fe_xSi_{1-x})₁₃化合物の遍歴電子メタ磁性転移に伴う巨大磁気熱量効果の発見、② 巨大磁気熱量効果の発現温度の制御、③ 実用化の大きな障害となる諸問題の解決である。各成果を以下に概説する。

1. 巨大磁気熱量効果の発見

遍歴電子メタ磁性転移の研究は、フェルミ面近傍の電子状態と密接に関連した現象として1962年にWohlfarthとRhodesによりその可能性が理論的に議論されたことから始まる。その後、様々な物質で実験的に観測され、主に基礎物性の観点から盛んに議論されてきた。特徴は、磁場印加による常

磁性状態から強磁性状態への転移により、図2に示すように、磁化曲線にヒステリシスを伴う急峻な磁化の変化が現れることである。磁気とエントロピーの熱力学的関係に基づいて、遍歴電子メタ磁性転移の中でも特に磁気モーメントの大きさの変化が顕著であるLa(Fe_xSi_{1-x})₁₃化合物に着目して研究に取り組んだ。その結果、本化合物の磁気熱量効果の大きさを表す指標となる等温磁気エントロピー変化および断熱温度変化は、従来材料のGdの値と比較すると、それぞれ5倍および1.2倍程度大きな値になることを見出した^[1]。

2. 巨大磁気熱量効果の発現温度の制御

磁気冷凍は、室温近傍におけるクーラーやエアコンに止まらず、水素などのエネルギー関連ガスの低温液化への応用も期待されている。La(Fe_xSi_{1-x})₁₃化合物の巨大磁気熱量効果を、それらへ応用するためには、遍歴電子メタ磁性転移を保有した状態で約190 Kのキュリー温度を上昇および低下制御しなければならない。磁性材料のキュリー温度の制御手法として、構成元素

図1 気体冷凍と磁気冷凍の比較。磁気冷凍ではフロン系の有害ガスは一切不要。

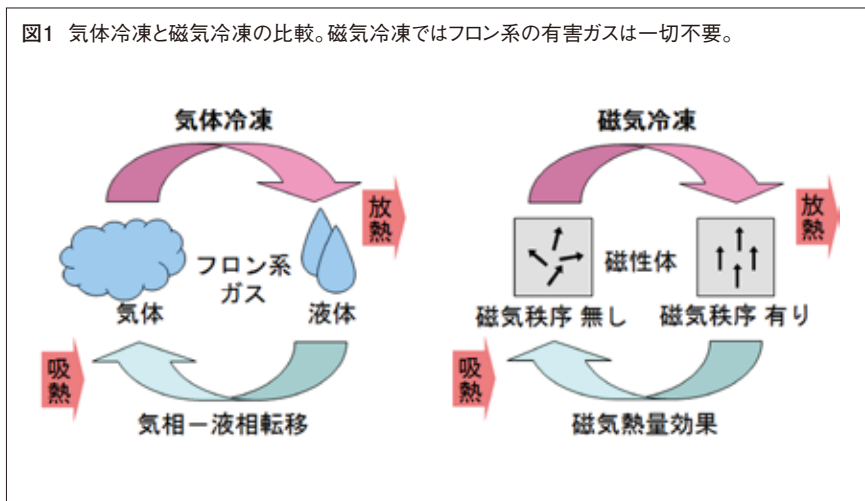


図2 遍歴電子メタ磁性転移の磁化曲線の模式図。常磁性状態から強磁性状態への転移による磁化の急峻な変化が特徴。

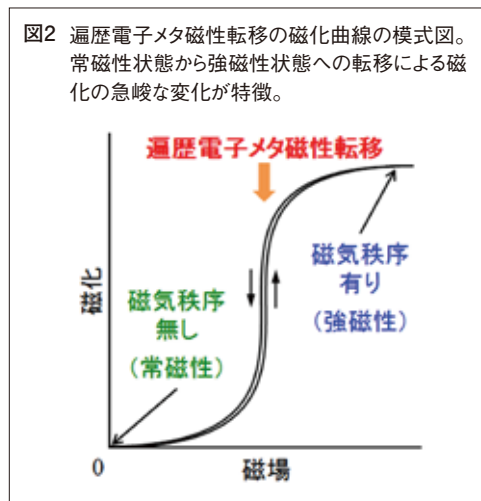
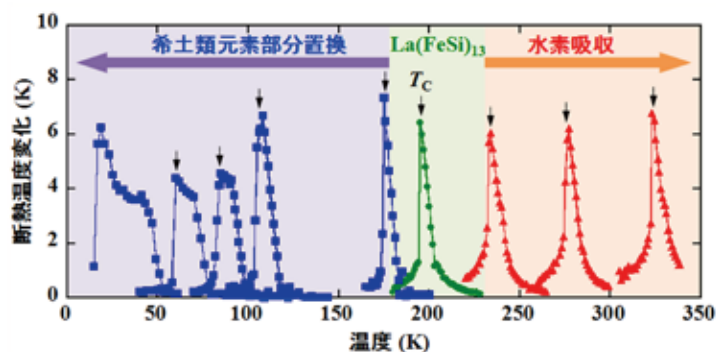


図3 La(Fe_xSi_{1-x})₁₃(●)、La(Fe_xSi_{1-x})₁₃H_y(▲)およびLa_{1-z}Ce_z(Fe_xMn_ySi_{1-x-y})₁₃(■)の永久磁石で対応できる2テスラの印加磁場における断熱温度変化。水素吸収および希土類元素部分置換によるキュリー温度(T_C)の上昇および低下制御で、広い温度範囲における巨大磁気熱量効果を実現。



の部分置換が広く行われている。しかし、La(Fe_xSi_{1-x})₁₃化合物のCoおよびMn部分置換によりキュリー温度を上昇および低下制御すると、フェルミ面近傍のd電子状態に変化が生じて遍歴電子メタ磁性転移は消失する。つまり、従来の手法では遍歴電子メタ磁性転移の消失無しにキュリー温度の制御は困難であった。そこで、La(Fe_xSi_{1-x})₁₃化合物に静水圧(物理的圧力)を印加すると、遍歴電子メタ磁性転移を保有した状態でキュリー温度が急激に低下する磁気体積効果の特徴に着目し、化学的圧力により上記の難点の克服に取り組んだ。その結果、水素吸収に起因する格子膨張によりキュリー温度が著しく上昇することを見出した[2, 3]。さらに、Laの一部をCeで置換するとランタノイド収縮により格子が収縮することを利用して、キュリー温度を低下制御した[4]。図3に示すように、水素吸収量の制御[5]およびLa_{1-z}Ce_z(Fe_xMn_ySi_{1-x-y})₁₃化合物の組成調整[6, 7]により20 K程度の極低温から室温を超える広い範囲の任意の温度において、比較的弱い磁場印加でも遍歴電子メタ磁性転移による巨大磁気熱量効果を得ることに成功した。

3. 実用化の障害となる諸問題の解決

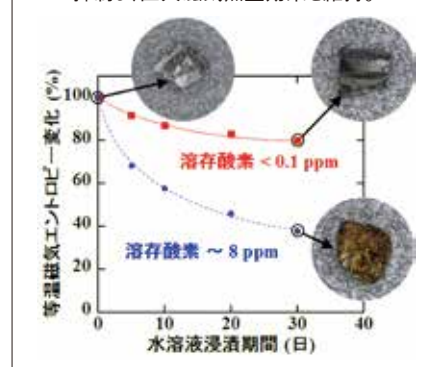
巨大磁気熱量効果の発見および制御の研究だけでなく、La(Fe_xSi_{1-x})₁₃化合物の実用化の障害の克服にまで踏み込んで研究を行った。その例として、水溶液腐食に関する研究成果を図4に示す。磁気冷凍用の材料は、磁気冷凍機中において熱交換体(室温磁気冷凍では水溶液)を通じて外系と熱交換をする。そこで、本化合物を水溶液に浸漬して安定性を調べた結果、浸漬により磁気熱量効果は低下し、その原因が水溶液腐食に伴い発生する水素であることを突き止めた。さらに、水溶液中の溶存酸素の低減により腐食を大幅に抑制し、浸漬した後でも巨大磁気熱量効果の維持を可能にした[8]。この他に、組成制御の駆使により、磁気冷凍機の性能低下の原因となる遍歴電子メタ磁性転移に伴う1次相転移特有のヒステリシス損失の大幅低減を実現した[9]。また、量産化を目的とする作製スケールの大型化は磁気熱量効果の低下を招くが、その原因となる材料中の僅かな異相の存在は、凝固組織の微細化と熱処理により解消できることを明らかにした[10]。

将来の展望

現在、La(Fe_xSi_{1-x})₁₃型化合物は極めて有望な磁気冷凍用材料として世界的に注目されている。欧米諸国でも巨大磁気熱量効果を示す新材料の探索・研究が盛んに行われている。それらの材料と比較して、本材料は弱い印加磁場においても大きな磁気熱量効果が得られる点で実用的に優れている。また、実用化の大きな障害となる水溶液腐食、ヒステリシス損失および作製スケールの大型化に伴う磁気熱量効果低下などの諸問題の克服に成功したのは本材料のみである。最近、米国の企業により本材料を搭載した磁気冷凍機で大型冷蔵庫に匹敵する3000 W程度の世界最高の冷凍能力が実証されている。遍歴電子メタ磁性転移に着目した本材料の研究開発の進展により、環境負荷低減に貢献する磁気冷凍の実用化が着実に近づいている。

本研究は、深道と明先生をはじめ、藤田麻哉先生、鈴木茂先生および諸先生方の御指導および御協力を得て行われた。ここに深く感謝の意を表す。

図4 La(Fe_{0.88}Si_{0.12})₁₃の等温磁気エントロピー変化におよぼす水溶液浸漬期間の影響。溶存酸素の低減により水溶液腐食を抑制し、巨大磁気熱量効果を維持。



References(参考文献)

- [1] S. Fujieda, A. Fujita, and K. Fukamichi, Appl. Phys. Lett. 81, 1276 (2002).
- [2] S. Fujieda, A. Fujita, K. Fukamichi, Y. Yamazaki, and Y. Iijima, Appl. Phys. Lett. 79, 653 (2001).
- [3] S. Fujieda, A. Fujita, K. Fukamichi, Y. Yamaguchi, and K. Ohoyama, J. Phys. Soc. Jpn. 77, 074722 (2008).
- [4] S. Fujieda, A. Fujita, K. Fukamichi, N. Hirano, and S. Nagaya, J. Alloys Compd. 408-412, 1165 (2006).
- [5] A. Fujita, S. Fujieda, Y. Hasegawa, and K. Fukamichi, Phys. Rev. B 67, 104416 (2003).
- [6] S. Fujieda, N. Kawamoto, A. Fujita, and K. Fukamichi, Mater. Trans. 47, 482 (2006).
- [7] S. Fujieda, A. Fujita, N. Kawamoto, and K. Fukamichi, Appl. Phys. Lett. 89, 062504 (2006).
- [8] S. Fujieda, K. Fukamichi, and S. Suzuki, J. Alloys Compd. 600, 67 (2014).
- [9] S. Fujieda, A. Fujita, and K. Fukamichi, J. Magn. Magn. Mater. 321, 3567 (2009).
- [10] S. Fujieda, A. Fujita, K. Fukamichi, and S. Suzuki, IEEE Trans. Magn. 47, 2459 (2011).