

未来社会創造事業 大規模プロジェクト型
年次報告書

令和元年度 研究開発実施報告書

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：平成 31 年 4 月 1 日～令和 2 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: 内野義嗣 (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

本研究開発は磁気冷凍材料と水素液化システムの研究グループから構成され、それぞれに 3 つの研究チームが設置されている。令和元年度は主に装置の設計と導入に追われたが、既存の装置を活用して実験を進め、数多くの研究成果が得られた。すでに特許申請 6 件、研究論文 14 報、口頭発表 21 件、ポスター発表 18 件、招待講演 9 件、新聞発表 2 件等の成果が得られている。

磁気冷凍材料グループでは、まず、磁気冷凍物質探索においては、磁気冷凍材料のデータベースを構築し、機械学習を組み合わせることで、磁気エントロピー変化 ΔS が知られていなかった二ホウ化ホルミウム HoB_2 が水素液化温度付近で、従来の 2 次転移(SOMT)材料の中では最大の ΔS を示すことがわかった。この数値は、第1SG の数値目標値である、5T の印加磁場で ΔS^{max} が平均 $0.1 \text{ J/cm}^3\text{K}$ を 1.5 倍も超えていることで、予想以上の成果と見なすことができる。また、POC2 の実現にはエネルギー積の大きな永久磁石が必要であるが、これまで最大の永久磁石である Nd-Fe-B 系を凌駕する極低温で有利性を発揮する (Pr, Ce)-Fe-B 系の永久磁石開発も進んでいる。評価方法の開発においては、まず、次世代の巨大磁気熱量効果発現機構の有望な候補と考える磁気エントロピー変化のスピン協調増強効果について、そのスピン構造をきちんと評価するために、ミクロな秩序を解析できる中性子回折法とメソスケールの分析ツールである中性子小角散乱法の適用法について研究を進めた。今年度は、モデル物質として反強磁性金属基底状態を示す層状ルテニウム酸化物 $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ が大きな磁気熱量効果を示すメタ磁性転移近傍で「変調した磁気構造」を発見した。反転対称性のないフェリ磁性においては、いわゆる Skyrmion 磁気秩序がいくつか報告されているが、今回のように反強磁性基底状態をもつ物質がこのような周期的磁気構造を示すことは知られておらず、この成果は世界的な注目を集めつつある。次に磁気冷凍用磁気熱量効果材料である希土類金属間化合物 RT_2 (R: 希土類, Gd, Dy, Er; T: Al, Ni) 系磁性体を用いて、熱サイクルの検討に必要な熱伝導率の評価を行ったところ、1 Hz 程度の磁気冷凍サイクルの場合には直径 1mm 程度の大きさに加工された材料を用いれば、内部まで十分な熱交換がなされると評価された。水素可視化に関しては、NIMS オリジナルなオペランド水素顕微鏡の開発を進め、ステンレス鋼の水素透過像の可視化に成功している。これまで空間分解能が $1\sim 5\mu\text{m}$ (従来装置) と低かったが、はるかに空間分解能 $10\sim 50\text{nm}$ の高い水素顕微鏡開発に着手している。また、水素液化のボトルネックとなっている、水素分子のオルソ・パラ変換触媒の高効率化に関しては、触媒性能を評価できるラマン分光装置が整備され、触媒のデータベース作成がスタートした。また、触媒表面でのメカニズムを評価するための、オルソ水素($o\text{-H}_2$)分子の収束ビーム生成に成功し、ビーム源の製作も予定通り進んでいる。さらに、耐水素化のための表面コーティング技術開発も進み、湿式メッキ法により球状磁気冷凍材料に緻密な厚さ約 $5 \mu\text{m}$ の Cu コーティング膜を作製することに成功している。

水素液化システムグループでは、POC1 の超伝導磁石型水素液化磁気冷凍機に関して、熱侵入の低減や磁場分布の最適化条件を実験で確認し、これらを反映させた磁気冷凍サイクル試験装置を完成させた。POC2 のボイルオフ水素ガスを再液化する小型・省電力な磁気冷凍機では、永久磁石と最新の 4 駆動型 AMR サイクルを組み合わせた試験装置を設計し、完成させた。また、既存の磁気冷凍装置で熱交換ガスの駆動機構や熱交換器に関する要素実験を行い、AMR

サイクルの安定化や駆動機構の信頼性評価について多くの知見を得た。これらの成果は POC1 および POC2 の試験装置の設計に反映されている。以上の磁気冷凍試験装置は追加で行われた改造が終了し、間もなく本格的な冷凍試験が開始される予定である。次に、AMR サイクルに使用される磁性材料は、最終形状として球状化が必須である。そこで、磁気冷凍材料の球状加工技術を開発し、大量生産への道筋を明らかにした。今年度完成したガスアトマイズ装置を用い、kg オーダーでの磁気冷凍材料の製造に成功した。磁気冷凍機の予冷に用いるターボブレイトン冷凍機や GM 冷凍機の高性能化を進め、磁気冷凍機と組み合わせたハイブリッド型冷凍サイクルの概念を示した。特に GM 冷凍機の性能向上試験結果は計画を上回る進捗を見せた。また、水素液化温度 20K で動作する高温超伝導磁石の検討を進め、磁石の設計や超伝導線材の発注を行った。これらの技術開発と並行し、本研究で実現を目指している高効率な冷凍システムの社会実装を目指した水素シナリオについて調査・検討を進めた。一例として、再エネ・未利用資源水素からの液体水素サプライチェーンでは、本冷凍機の高効率・低コスト・小型化の特長が大きく活用できることがわかった。

以上のように、概ね研究計画通りの順調な進捗が得られている一方、年度末にはコロナウイルスによる実験の遅延も発生している。今後、挽回すべく最大限の努力を傾ける。