鉄 道 総 研 報 告

磁気冷凍技術の研究開発動向

宮崎　佳樹*　　脇　耕一郎*　　荒井　有気*
水野　克俊*　　吉澤　佳祐*　　長嶋　　賢**

Technology Trends of Magnetic Refrigerators

Yoshiki MIYAZAKI　Koichiro WAKI　Yuuki ARAI
Katsutoshi MIZUNO　Keisuke YOSHIZAWA　Ken NAGASHIMA

Magnetic refrigerator systems should be a high-efficient and environmentally safe refrigerator. The magnetic refrigeration is based on the magnetcaloric effect. Magnetic refrigerators have been developed as a technology in the region of extremely low temperature. However in the 1980s, the focus of development has shifted to developing magnetic materials and systems in the region of room temperature because an active magnetic regenerator has been developed. Furthermore recently magnetic materials with a large magnetcaloric effect have been attracting attention. This article describes magnetic materials, system technologies of the magnetic refrigerators and technical trends in their development.

キーワード：磁気冷凍，磁気熱量効果，冷凍システム，省エネルギー，ノンフロン

1．はじめに

近年，環境破壊への社会的な関心が高まり，鉄道分野においても省エネルギーなどの環境負荷低減性の向上が図られている。

冷房機器では，冷媒として使用されてきたフロンのオゾン層破壊や代替フロンの温室効果への影響が明らかになり，早急な技術的改善が望まれており，自然冷媒を用いた冷凍サイクルなどの研究がおこなわれている。こうした情勢の中，ノンフロンで高冷凍効率が期待できる磁気冷凍[1)]が注目を集めており，鉄道総研においても車載用空調への適用を目指し，研究開発を進めている。

この冷凍技術は，気体冷凍では到達できなかった絶対温度 1K 以下の非常に低い温度を作り出す特殊な技術として知られてきた。磁気冷凍技術のエアコンなどへの応用は提案されてきたが，室温では 1 回の磁界変化による磁性体の温度変化幅が小さいため，実際に応用することは困難であると考えられていた。

ところが，1981 年に Barclay ら[2)]によって提案された，蓄熱および再生サイクルを用いた AMR（Active Magnetic Regenerator）と呼ばれる冷凍方式により，室温磁気冷凍の可能性が急速に高まった。最近では，中部電力・東京工業大学などのグループが冷凍能力 540 W，効率の指標である成績係数（COP）が 1.8 の室温磁気冷凍システムを開発している[3)]。また，海外でも米国 Astronautics 社や，デンマーク工科大学などのグループが相次いで kW 級の磁気冷凍システムを試作するなど，室温磁気冷凍機の実用化に向けた研究開発が活発である。

本稿では，各国で研究開発が進展している磁気冷凍技術について紹介する。

2．磁気冷凍技術の変遷（～ 1990 年代）

磁気冷凍技術は，開発当初より気体冷凍機では到達困難な極低温を作る方法として用いられてきた。Debye（1926）[4)]と Giauque（1927）[5)]がそれぞれ磁気熱量効果を用いた断熱消磁により 1 K 以下の低温生成が可能であることを提案し，1933 年には Giauque と MacDougall が磁気作業物質に硫酸ガドリニウムを用いて 0.2 K を生成している[6)]。一方，高い温度での磁気冷凍は磁気熱量効果による温度変化が小さいため研究開発が行われていなかったが，1976 年に Brown がガドリニウム（Gd）の薄板を磁気作業物質として用いた磁気冷凍機を試作し，室温での磁気冷凍の可能性を示した[7)]。

Barclay により AMR 方式が提案されたことで，20K や室温での磁気冷凍機の可能性が高まり，マサチューセッツ工科大学，Astronautics 社などで研究開発が進められた。1990 年代までの磁気冷凍技術開発の変遷を表 1 に示す。

＊　浮上式鉄道技術研究部　低温システム研究室
＊＊　浮上式鉄道技術研究部

表１　磁気冷凍開発の変遷

年代	概要
1920年代	1926年：Debey（1926），Giauque（1927）が独立に断熱消磁による1 K以下の低温生成を提案
1930年代	1933年：GiauqueとMacDougallが硫酸ガドリニウムを用い，単発（ワンショット）の冷却で0.2 Kに到達
1970～1980年代	1976年：G.V.Brown（NASA）がエリクソンサイクルの磁気冷凍機を開発し，室温での冷却を達成
	東芝，東工大研究グループによるヘリウムの液化などの実証研究が行われる
	1983年：BarclayがAMRを提案。20 K，常温での磁気冷凍研究がMIT，Astronautics社などで進められる
80年代後半	磁性蓄冷材を用いた気体冷凍で4Kまで冷却できるようになり，極低温を生成するための磁気冷凍技術の開発は衰退
1990年代	高温超電導体の実用化を視野に入れ，20～77K領域の磁気冷凍研究も本格化
	1992年：Astronautics社のZimmらがAMR型の室温磁気冷蔵庫を発表
	1994年：AMRを用いた液体水素製造機がAstronautics社のZimmらにより考案

３．研究開発動向

3.1　磁気冷凍システム

1992年に米国Astronautics社のZimmらはAMR型の室温磁気冷蔵庫を発表した[8]。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ている。日本でも中部電力と東芝の共同グループがAMR型の磁気冷凍機を試作している[9]。中部電力では2004年に，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で，室温から-1℃以下まで温度を下げることに成功している[10]。中部電力が開発した磁気冷凍装置を図1に示す。永久磁石の磁束密度は0.77 Tで，各AMRベッドはキュリー点の異なる複数のGd系合金を用いている。中部電力などのグループはシステム開発を積極的に進めており、現在独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）:「省エネルギー革新技術開発事業／磁気ヒートポンプ技術の研究開発」において，COP 6，kW級システムの技術開発に取り組んでいる。鉄道総研もこれに参画し，中部電力，三徳，サンデンとともに磁気冷凍システムの開発を進めている[11]。

また，エネルギー源のひとつとして期待されている水素を液化すれば，エネルギー密度の高い貯蔵・運搬が可能である。従来の気体冷媒法による冷凍システムでは，液体水素温度（20K）のように極低温では冷凍効率が低下するため，極低温で冷凍効率のよい磁気冷凍法が提唱されている。国内では水素利用プロジェクトWE-NET[12]において，水素液化用に磁気冷凍材料が検討された。

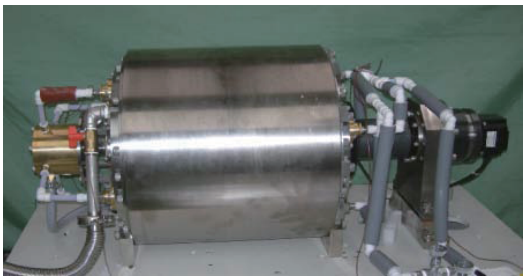

図１　中部電力などが開発した磁気冷凍機[10]

一方，NASA，住友重機械工業などは，宇宙環境での極低温発生方法として磁気冷凍の研究を行っている[13][14]。

3.2　磁気冷凍作業物質

磁気熱量効果を生じる磁性体を磁気作業物質という。磁気熱量効果の大きさを表す指標はΔS_MとΔT_{ad}であり，それぞれエントロピー変化，断熱温度変化と呼ばれる。磁気冷凍機の冷凍能力はこのΔS_MとΔT_{ad}によって決まる。実用材料として用いられているGdの磁束密度2TにおけるΔS_MとΔT_{ad}の最大値はそれぞれ5J/(kg K)，6K程度である。

これまでに磁気冷凍作業物質として研究されている主な材料のキュリー温度T_c，磁気エントロピー変化，断熱温度変化，印加磁束密度Bを表2に示す。

磁気冷凍の高効率化のためには，巨大磁気熱量効果を示す磁性体の開発が最も有効である。特に最近注目されているのは，室温近傍での磁界印加により一次相転移を引き起こす磁性体である。一次相転移の代表的な例は気液変化の際に潜熱を伴う相変化であるが，固体である磁性体においても潜熱を伴う相変化をする材料がある。

室温磁気冷凍機開発にはキュリー温度T_cが294Kにあり，磁気エントロピー変化が比較的大きいGdが用いられているが，T_cでの変化は潜熱を伴わない二次相転移である。

例えば，東北大の深道らは一次相転移を示す材料として$La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$化合物および水素化化合物を開発している。$La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$は，キュリー温度T_cで強磁性－常磁性一次相転移を示し，T_c以上で磁界印加すると，常磁性から強磁性への一次相転移を示すため，大きな磁気熱量効果が期待できる[15]。

九州大学の和田は$Mn_{1+\delta}As_{1-x}Sb_x$系材料で大きな磁気熱量効果を有する化合物を開発している。$MnAs_{1-x}Sb_x$は磁気熱量効果が大きい一方で，磁場を与えた場合と除去した場合の温度ヒステリシスが6 K程度あるこ

表２　磁気作業物質の磁気熱量効果 [15, 16]

	T_c [K]	$\lvert\Delta S_M\rvert$ [J/(kg K)]	ΔT_{ad} [K]	B [T]
Gd	294	5	5.7	2
$Gd_5Ge_2Si_2$	278	14	7.3	2
$MnAs_{0.9}Sb_{0.1}$	282	35	10	5
$La(Fe_{0.9}Si_{0.1})_{13}H_{1.1}$	287	28	7.1	2

とが課題であったが，Mn リッチとした $Mn_{1+\delta}As_{1-x}Sb_x$ では 1 K 程度まで抑えることができるようになった [16]。

米国では，278 K で結晶構造変態に伴う強磁性－常磁性の一次相転移により，比較的大きな磁気熱量効果を有する $Gd_5Si_2Ge_2$ 化合物 [17] が開発されている。

４．最近の研究開発動向

1990 年代以降，大学，研究機関や企業などにより室温磁気冷凍の基礎研究が活発化し，材料とシステムの先進研究に関する発表が相次いでいる。室温磁気冷凍に特化した国際会議（Thermag）も 2005 年にスタートし，これまでに Montreux（Switzerland, 2005）, Portoroz（Slovenia, 2007）, Des Moines（Iowa-USA, 2009）, Baotou（China, 2010），Grenoble（France, 2012（図 2））で開催されている。2012 年の Thermag V においては，発表件数は 160 件程度，参加者は 300 人程度であり，材料とシステムのセッションが初めて分割されるなど，過去 4 回に比べ規模がかなり大きくなった。

なかでも注目されたのは Astronautics 社が試作した，6 種類のキュリー点の異なる $La(FeSi)_{13}H$ を用いて 2kW 級の磁気冷凍機である [18]。デンマーク工科大学のチームも材料からシステムまで手掛けており，1kW 機の発表があった [19]。フランスでは Cooltech 社という磁気冷凍に特化したベンチャー企業が，電気自動車に搭載することを目標として室温磁気冷凍機の事業化への取り組みを進めている [20]。

５．室温磁気冷凍の展望

米国において室温への適用可能性が見出された磁気冷凍であるが，材料開発では日本が世界をリードしている状況である。ノンフロン冷凍システムとして原理的に効率が高いとされている磁気冷凍は，特に電気自動車への適用について関心を集めている。電気自動車では冷暖房を電力で賄う必要があり，省エネ化が航続距離の改善に直結するため，自動車メーカなども研究開発を開始している。日産自動車からは冷媒を用いず磁気熱量部材および熱浴間に配置した熱スイッチにより熱伝達を制御する新たなシステムが提案されている [21]。その他一般産業，

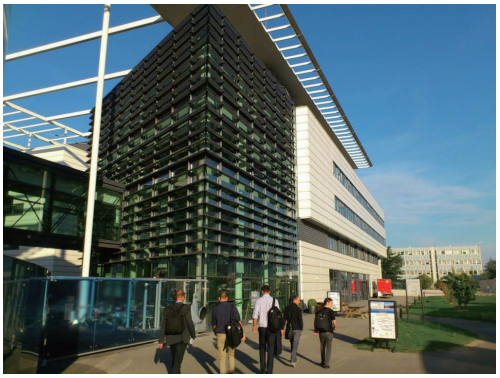

図２　Thermag V 国際会議会場

家庭用空調についても，蒸気圧縮式冷凍機に用いられる特定フロンは，オゾン層保護の観点から，モントリオール議定書により，生産の段階的な廃止が義務付けられている。温室効果ガスである代替フロン等についても京都議定書において排出削減対象ガスに指定され，大幅に排出抑制・削減される方向 [22] であり，より環境影響の少ない空調システムの研究・開発は急務となっている。室温磁気冷凍の研究開発が国内外で進められ，次世代を担う冷凍システムとして実用化されることを期待したい。

謝　辞

本報告の一部は，独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託業務により実施した。

文　献

1）大塚泰一郎 , 橋本巍洲 : 磁気冷凍，未踏加工技術協会，pp.63-65, 1984

2）Barclay, J. A., Steyert, W. A., “Active Magnetic Regenerator,” US patent, 4,332,135, 1981.

3）室温磁気冷凍システムの開発について　～世界最高性能の達成で実用化に大きく前進～ , 中部電力　プレスリリース（2003）

4）P. Debye, “*Einige Bemerkungen Zur Mgnetisierung bei tiefer Temperatur*,” Annalen der Physik, 81, pp.1154-1160, 1926.

5）“*Low Temperature, Chemical, and Magneto Thermodynamics: The Scientific Papers of William F. Giauque*” , Vol. I (1969), Dover Pub., Inc., New York; Vol. II (1995) and Vol. III (1995), Giauque Scientific Papers Foundations, Inc., Moraga /California.

6）W. F. Giauque and D. P. MacDougall, “*Attainment of Temperatures Below 1° Absolute by Demagnetization of $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H2O$*,” Phys. Rev. 43, p.768, 1933.

7）G. V. Brown, “*Magnetic heat pumping near room temperature*,” Applied Physics, Vol.47, No.8, pp3673-3680, 1976.

8）C.B Zimm, E.M. Ludeman, M.C. Severson, T.A. Henning, "*MATERIALS OFR REGENERATIVE MAGNETIC COOLING SPANNING 20K TO 80K*," Advances in Cryogenic Engineering Volume 37, pp.883-890, 1992.

9）新型磁気冷凍システムの開発について～実用化間近！永久磁石を回転させコンパクト化に成功～，中部電力　プレスリリース（2006）

10）室温磁気冷凍システムの開発について　～世界最高性能の達成で実用化に大きく前進～，中部電力　プレスリリース（2006）

11）磁気ヒートポンプ技術の研究開発について～ノンフロン高効率ヒートポンプの実現にさらに前進～ , 中部電力　プレスリリース（2012）

12）W. Iwasaki, "*Magnetic refrigeration technology for an international clean energy network using hydrogen energy (WE-NET)*," International Journal of Hydrogen Energy 28, pp.559-567, 2003.

13）P. Shirron et.al, "A compact, high-performance continuous magnetic refrigerator for space missions," Cryogenics 41, pp.789-795, 2002.

14）金尾憲一，長谷部次教，鶴留武尚，楢崎勝弘：人工衛星搭載用断熱消磁冷凍機の開発，住友重機械技報，No. 158, pp.35-38, 2005

15）深道和明，藤田 麻哉：高効率磁気冷凍用磁性体の開発と室温磁気冷凍の動向，低温工学，Vol.39，No.7，pp.314-321, 2004

16）和田裕文 : 磁気熱量効果と磁気冷凍材料，熱測定，Vol.33，No.3，pp.98-103, 2006

17）H. Tang, A.O. Pecharsky, D. L. Schlagel, T.A. Lograsso, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr, "*Magnetic field induced phase transitions in $Gd_5(Si_{1.95}Ge_{2.05})$ single crystal and the anisotropic magnetocaloric effect*," J Appl Phys, Vol.93, No.10, pp.8298-8300, 2003.

18）S. Jacobs, J. Auringer, A. Boeder, J. Chell, L. Komorowski, J. Leonard, S. Russek, and C. Zimm, "*The Performance of a Large-scale Rotary Magnetic refrigerator, Fifth IIF-IIR International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature*," Thermag V Grenoble, France, pp.421-428, 2012.

19）J.A. Lozano, K. Engelbrecht, C.R.H. Bahl, K.K. Nielsen, J.R. Barbosa Jr., A.T. Prata, N. Pryds, "*Experimental and Numerical Results of A High Frequency Rotating Active Magnetic Refrigerator*," Fifth IIF-IIR International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, Thermag V Grenoble, France, pp.583-590, 2012.

20）B. Torregrosa-Jaime, J.M. Corberán, C. Vasile, C. Muller, M. Risser, J. Payá-Herrero, "*Design of A magnetocaloric Air-conditioning System for An Electric Minibus*, " Fifth IIF-IIR International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, Thermag V Grenoble, France, pp.583-590, 2012.

21）Y. Tasaki, H. Takahashi, Y. Yasuda, T. Okamura, K. Ito, "*A study on the fundamental heat transport potential of an in-vehicle magnetic refrigerator*," Fifth IIF-IIR International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, Thermag V Grenoble, France, pp.445-452, September 17-20, 2012.

22）経済産業省ホームページ http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/ozone/law_furon_outline.htm