

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5686314号
(P5686314)

(45) 発行日 平成27年3月18日(2015.3.18)

(24) 登録日 平成27年1月30日(2015.1.30)

(51) Int.Cl.		F I			
C 2 2 C	19/07	(2006.01)	C 2 2 C	19/07	C
F 2 5 B	21/00	(2006.01)	F 2 5 B	21/00	A

請求項の数 2 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2010-210623 (P2010-210623)	(73) 特許権者	504160781
(22) 出願日	平成22年9月21日 (2010.9.21)		国立大学法人金沢大学
(65) 公開番号	特開2012-67329 (P2012-67329A)		石川県金沢市角間町ヌ7番地
(43) 公開日	平成24年4月5日 (2012.4.5)	(74) 代理人	100105809
審査請求日	平成25年9月10日 (2013.9.10)		弁理士 木森 有平
		(74) 代理人	100126398
			弁理士 浅野 典子
		(72) 発明者	大橋 政司
			石川県金沢市角間町ヌ7番地 国立大学法人金沢大学内
		審査官	市川 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁気冷凍システム用希土類磁気冷媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式 $ErCo_2 B_x$ で表され、当該式中の B_x はモル比で $0.02 \leq x \leq 0.1$ であり、添加された B (ホウ素) が母体である $ErCo_2$ の空隙に入り込むことでその結晶構造を損なうことなく体積の増大をもたらしていることを特徴とする磁気冷凍システム用希土類磁気冷媒。

【請求項2】

前記式中の B_x がモル比で $0.04 \leq x \leq 0.07$ であることを特徴とする請求項1記載の磁気冷凍システム用希土類磁気冷媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、磁気冷凍システムに用いられる希土類磁気冷媒に関するものであり、ホウ素を含有する新規な磁気冷凍システム用希土類磁気冷媒に関する。

【背景技術】

【0002】

磁気冷凍は、磁気熱量効果を示す磁性材料を冷媒として用いる冷却技術であり、磁場増加・減少のサイクルによって強磁性・常磁性相転移を起こし、そこで生じる吸熱反応・発熱反応を利用して冷凍する技術である。

【0003】

一般的なヒートポンプ方式の冷却では、冷媒として CO_2 やフロン等、温室効果ガスを利用するが、これを磁気冷凍システムに置き換えることで、温室効果ガスを使わない冷蔵庫やエアコン等、環境に優しい冷凍システムを実現することができるものと期待される。また、ヒートポンプ方式では、冷媒ガスの膨張・圧縮用のコンプレッサーが必要であるが、磁気冷凍システムにおいては、このようなコンプレッサーは不要であり、例えば冷蔵庫やエアコン等において低雑音・低振動化が図れるばかりでなく、室外機不要の小型エアコンや自動車エンジンの冷却等、小型冷凍機への応用も可能になるものと考えられる。

【0004】

ところで、磁気冷凍システムにおいては、高性能な冷媒（磁性材料）の開発が大きな課題となっている。例えば、磁気冷凍システムにおいては、磁気相転移時のエントロピー変化 S の大きさが冷凍能力を決めることから、前記エントロピー変化 S が大きく高い冷凍能力を持つ冷媒の開発及び実用化が磁気冷凍システムの高性能化の鍵となる。また、磁気冷凍システムにおいて、冷凍能力は強磁性相転移温度 T_c 付近で最も高くなることから、強磁性相転移温度 T_c が室温付近にある冷媒を開発することができれば、例えば家庭用冷凍機が実用化できるものと期待される。

10

【0005】

このような観点から、各方面で磁気冷凍システム用の冷媒（磁性材料）に関する研究が進められており、様々な磁気冷媒が開発されている（例えば、特許文献1や特許文献2等を参照）。

【0006】

例えば、特許文献1には、強磁性相において NiAs 型六方晶構造を有し、第1元素としての Mn と、第2元素としての As と、前記第2元素と置換可能な第3元素とを含み、 230K 以上 318K 未満の温度範囲で磁気相転移を起こす磁気冷凍作業物質が開示されており、具体的な組成式として、 $\text{Mn}(\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x)$ が記載されている。特許文献1記載の発明によれば、室温付近で大きな磁気熱量効果を呈する磁気冷凍作業物質が提供されるとしている。

20

【0007】

一方、特許文献2には、 NaZn_{13} 型 $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}\text{H}_y$ において、 Ce を部分置換、 H を吸収させその組成を NaZn_{13} 型 $\text{La}_{1-z}\text{Ce}_z(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}\text{H}_y$ とした磁気冷凍作業物質が開示されている。特許文献2記載の発明では、水素吸収量を制御することで、温度 170K 付近から 340K 付近までの任意の温度で大きな磁気熱量効果を示す $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ 及びその水素吸収化合物の La を Ce で部分置換することにより、磁気熱量効果を向上させることができるとしている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2003-28532号公報

【特許文献2】特開2006-89839号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0009】

しかしながら、例えば特許文献1に記載される $\text{Mn}(\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x)$ は、作製中に砒素 (As) が酸化する危険性が高いという問題がある。砒素は毒性が高く、取り扱いが難しい。一方、特許文献2に記載される $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ の水素添加物は、水素雰囲気中での加熱による合成が必要であり、製造に際して危険を伴うという問題がある。

【0010】

本発明は、このような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、大きな磁気エントロピー変化 S と高い強磁性相転移温度 T_c で、簡単且つ安全な方法で安定に作製することが可能な磁気冷凍システム用希土類磁気冷媒を提供することを目的とする。

50

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者は、大きな磁気エントロピー変化 S を持つ希土類強磁性体 RX_2 に注目し、ホウ素等の軽金属添加により磁気エントロピー変化 S や強磁性転移温度 T_c が変化する様子を調べた。その結果、大きな磁気エントロピー変化 S と高い強磁性転移温度 T_c を併せ持つ高性能な磁気冷媒を合成するに至った。

【0012】

本発明の磁気冷凍システム用希土類磁気冷媒は、一般式 $ErCo_2B_x$ で表され、当該式中の B_x はモル比で $0.02 < x < 0.1$ であり、添加された B (ホウ素) が母体である $ErCo_2$ の空隙に入り込むことでその結晶構造を損なうことなく体積の増大をもたらしていることを特徴とする。本発明は、前記式中の B_x がモル比で $0.04 < x < 0.07$ であることを特徴とする。

10

【0013】

希土類元素 R と遷移金属元素 X とからなる磁性合金においては、希土類元素 R が持つ大きな磁気モーメントが反映され、低温での磁気エントロピー変化 S が大きい。また、希土類元素 R と遷移金属元素 X の組成により、強磁性相転移温度 T_c を制御することができる。ただし、強磁性相転移温度 T_c が室温付近の組成では磁気エントロピー変化 S が抑制され、熱効率が悪いという欠点がある。

【0014】

本発明の磁気冷凍システム用希土類磁気冷媒においては、ホウ素添加により結晶体積増加と試料硬化とを同時に達成し、前記欠点を解消することに成功した。希土類元素 R と遷移金属元素 X とからなる磁性合金において、前記ホウ素を添加すると、安定な結晶構造を保ったまま結晶体積が増加し、強磁性相転移温度 T_c が高くなる。また、試料硬化により磁気エントロピー変化 S 増加する。すなわち、希土類元素 R と遷移金属元素 X とからなる磁性合金の長所である大きな磁気エントロピー変化 S を保ったまま、強磁性相転移温度 T_c の室温付近へのシフトが実現される。

20

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、大きな磁気エントロピー変化 S と高い強磁性相転移温度 T_c を併せ持つ高性能な磁気冷凍システム用希土類磁気冷媒を提供することが可能である。また、本発明の希土類磁気冷媒は、水素雰囲気中での加熱による合成のような危険を伴う工程も不要であり、安全性を損なうことなく、製造コストの増大を招くことなく、簡単な方法で安定に製造することが可能である。

30

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】磁気冷凍システムにおける熱サイクルを説明する図である。

【図2】 RX_2 化合物の強磁性転移温度 T_c と磁気エントロピー変化 S の関係を示す図である。

【図3】 $ErCo_2$ に B を添加した際の X 線回折パターンを示す図であり、(a) は $ErCo_2$ の X 線回折パターン、(b) は $ErCo_2B_{0.02}$ の X 線回折パターン、(c) は $ErCo_2B_{0.04}$ の X 線回折パターン、(d) は $ErCo_2B_{0.07}$ の X 線回折パターン、(e) は $ErCo_2B_{0.1}$ の X 線回折パターンである。

40

【図4】 $ErCo_2$ における B 添加量 x と格子定数の関係を示す図である。

【図5】格子定数と強磁性転移温度 T_c の関係を示す図である。

【図6】 $ErCo_2$ における B 添加量 x と強磁性転移温度 T_c の関係を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明を適用した磁気冷凍システム用希土類磁気冷媒について、図面を参照しながら詳細に説明する。

【0018】

50

磁気冷凍システムは、気体冷凍技術とは異なり、磁性体の内部自由度（エントロピー）を利用した冷凍技術であり、磁場印加の有無により磁気冷媒に強磁性・常磁性転移を起こし、そこで生じる吸熱反応・発熱反応による熱エネルギーを利用して冷凍を行う。例えば、磁気冷媒に磁場印加を行うと、電子スピンの方向が揃い、磁気エントロピーが小さくなり、発熱反応が起こる。これに対して、磁場を下げて、磁気冷媒の電子スピンの状態をランダムにすると、磁気エントロピーが大きくなり、吸熱反応が起こる。磁気冷凍システムでは、このような磁気エントロピーの変化（磁気熱量効果）を利用して冷却を行う。

【0019】

図1は、磁気冷凍システムにおける熱サイクルを示す図である。磁気冷凍システムでは、冷媒となる磁性材料を図1に示すように熱サイクルさせる。すなわち、

(a) 強磁性相転移温度 T_c で等温励磁 (S)

(b) 断熱消磁により冷却 (T)

(c) ゼロ磁場で元に戻す。

という循環サイクルで、1サイクル当たり $Q_1 - Q_2 = W$ の熱量を排熱する。したがって、前記熱サイクルにおいて、熱効率を良くするためには、前記 W を大きくすれば良いことになる。

【0020】

このことを前提にして、磁気冷凍システムを実用化するための条件を考えると、以下のことが必要となる。

(1) 熱サイクルの動作温度、すなわち強磁性相転移温度 T_c を高くする。

(2) 前記 W を大きくするために S , T が大きな材料を選ぶ。

(3) 材料コストや安全面も考慮する。

【0021】

本発明では、大きな磁気熱量効果を持つ RX_2 化合物 (R は希土類元素、X は遷移金属元素) をベースとして、ホウ素 (B) 添加により大きな磁気エントロピー変化 S と高い強磁性相転移温度 T_c を併せ持つ希土類磁気冷媒を実現する。

【0022】

RX_2 化合物は、希土類元素 R が持つ大きな磁気モーメントを反映し、低温での S , T が大きく、構成元素に適切な希土類元素 R , 遷移金属元素 X を選ぶことにより、 S , T の大きさを制御することができる。しかしながら、図2に示すように、一般に強磁性相転移温度 T_c が高くなるほど磁気エントロピー変化 S が小さくなる傾向にある。

【0023】

これに対し、前記 RX_2 化合物にホウ素を添加し、 RX_2B_x とすると、次のような効果を得ることができる。

(1) ホウ素が母物質 (RX_2 化合物) の空隙に入り込み、結晶構造を損なうことなく体積が増す。実際、 $ErCo_2$ において、B の 7 % 添加により格子体積が 0 . 8 % 程度増加することが実験的に確かめられている。

(2) 強磁性相転移温度 T_c は希土類元素の持つ磁気モーメント間の距離、格子定数・体積に大きく影響を受けるので、ホウ素の添加は強磁性相転移温度 T_c を制御する手法として有効である。

(3) 磁性体のエントロピー変化 S は以下の式で表わされる。

$$S = S_{mag} + S_{ph}$$

一般に、希土類材料は柔らかいために S に対する S_{ph} の割合が大きく、励磁・消磁に伴う磁気エントロピー変化 S_{mag} が S_{ph} に流れて熱効率 W をロスしやすい。ここで、 S_{ph} の寄与を小さくするためには、材料硬度を硬くすることが効果的であるが、ホウ素を添加することにより、 RX_2 化合物の高硬度化が見込まれる。

(4) 前記 (2) , (3) により、ホウ素添加により磁気エントロピー変化 S の増大と強磁性相転移温度 T_c の高温化が同時に実現される。

【0024】

前記ホウ素添加により、図2に示すように、 RX_2B_x における磁気エントロピー変化

10

20

30

40

50

Sと強磁性相転移温度 T_c の関係を示す曲線が、 RX_2 化合物の場合よりも右側にシフトし、大きな磁気エントロピー変化 Sと強磁性相転移温度 T_c の上昇という相反するファクターを両立させることができる。

【0025】

本発明の磁気冷凍システム用希土類磁気冷媒は、前記の観点に基づき、希土類元素Rと遷移金属元素Xとからなる磁性合金をベースとなる化合物とし、これにホウ素(B)を添加したものである。ここでベースとなる化合物は、希土類元素Rと遷移金属元素Xとからなる磁性合金であれば如何なるものであっても良く、例えば一般式 RX_2 で表される磁性合金を例示することができる。勿論、これに限らず、例えば希土類元素Rと遷移金属元素Xとの比率は任意に設定することができる。また、希土類元素Rは、1種類の希土類元素から構成しても良いし、2種類以上の希土類元素から構成しても良い。同様に、遷移金属元素Xについても、1種類の遷移金属元素から構成しても良いし、2種類以上の遷移金属元素から構成しても良い。

10

【0026】

母物質である磁性合金において、希土類元素Rとしては任意の希土類元素を使用することができ、遷移金属元素Xとしても任意の遷移金属元素を用いることができる。具体的な化合物としては、例えば $ErCo_2$ 等が好適である。

【0027】

その他、 R_3Co 、 $R_{2.4}Co_{1.1}$ 、 R_2Co 、 R_3Co_2 、 R_4Co_3 、 RCo 、 RCo_2 、 RCo_3 、 R_2Co_7 、 $R_5Co_{1.9}$ 、 RCo_5 、 $R_2Co_{1.7}$ 、 $RCo_{1.3}$ 、 RMn_2 、 $R_6Mn_{2.3}$ 、 RMn_5 、 $RMn_{1.2}$ 、 RTc_2 、 RRe_2 、 $R_5Re_{2.4}$ 、 RFe_2 、 RFe_3 、 $R_6Fe_{2.3}$ 、 $R_2Fe_{1.7}$ 、 RRu 、 RRu_2 、 ROs_2 、 R_3Rh 、 R_7Rh_3 、 R_5Rh_3 、 R_4Rh_3 、 RRh 、 RRh_2 、 RRh_3 、 R_2Rh_7 、 RRh_5 、 R_7Ir_3 、 RIr 、 RIr_2 、 RIr_3 、 R_2Ir_7 、 RIr_5 、 R_3Ni 、 R_7Ni_3 、 R_2Ni 、 R_3Ni_2 、 RNi 、 RNi_2 、 RNi_3 、 R_2Ni_7 、 RNi_5 、 $R_2Ni_{1.7}$ 、 R_5Pd_2 、 R_7Pd_3 、 R_2Pd 、 R_3Pd_2 、 RPd 、 R_3Pd_4 、 RPd_3 、 R_7Pt_3 、 RPt 、 R_3Pt_4 、 RPt_2 、 RPt_3 、 RPt_5 、 RCu 、 RCu_2 、 RCu_5 、 RCu_6 、 RCu_7 、 RAg 、 RAg_2 、 $RAg_{3.6}$ 、 R_2Au 、 RAu 、 RAu_2 、 RAu_3 、 $RAu_{3.6}$ 、 RAu_4 、 RAu_6 、 RZn 、 RZn_2 、 RZn_3 、 $R_3Zn_{1.1}$ 、 RZn_4 、 $R_{1.3}Zn_{5.8}$ 、 RZn_5 、 R_3Zn_2 、 $R_2Zn_{1.7}$ 、 $RZn_{1.1}$ 、 $RZn_{1.2}$ 、 $RZn_{1.3}$ 、 R_3Al 、 R_2Al 、 R_3Al_2 、 RAI 、 RAI_2 、 RAI_3 、 $R_3Al_{1.1}$ 、 R_3Tl 、 R_2Tl 、 R_5Tl_3 、 RTl 、 RTl_3 、 R_5Si_3 、 R_3Si_2 、 R_5Si_4 、 RSi 、 RSi_{2-x} 、 RSi_2 、 R_5Ge_3 、 R_4Ge_3 、 R_5Ge_4 、 $R_{1.1}Ge_{1.0}$ 、 RGe 、 RGe_{2-x} 、 RGe_2 、 R_3Sn 、 R_5Sn_3 、 R_5Sn_4 、 $R_{1.1}Sn_{1.0}$ 、 RSn_2 、 RSn_3 、 R_3Pb 、 R_5Pb_3 、 R_4Pb_3 、 R_5Pb_4 、 $R_{1.1}Pb_{1.0}$ 、 RPb_2 、 RPb_3 等も使用可能である。ここで、希土類元素Rは、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Luから選ばれる1種または2種以上であり、例えば RMn_2 の場合、 $Pr_{0.5}Nd_{0.5}Mn_2$ であっても良い。

20

30

【0028】

本発明の希土類磁気冷媒において、ホウ素の添加量は任意に設定することができるが、0.1モル%以下とすることが好ましい。すなわち、前記希土類磁気冷媒を RX_2B_x と表した場合、 $0 < x \leq 0.1$ とすることが好ましい。前記xの値がゼロであると、ホウ素添加の効果を得ることができない。逆に、前記xの値が0.1を越えると、強磁性相転移温度 T_c が無添加の時よりも低下するおそれがある。

40

【0029】

表1に各種磁気冷媒の強磁性相転移温度 T_c 、磁気エントロピー変化 S、及び Tを示す。

【0030】

【表 1】

材料	T _c (°C)	ΔS(J/kg °C)	ΔT(°C)
Mn(As _{1-x} Sb _x)	-50~50	30	5
La(Fe _{1-x} Si _x) ₁₃ H _y	-70~70	25	6~7
RX ₂ (R: 希土類)	-260~-120	15~40	2~4
RX ₂ B _x	-100~30	15~40	2~4

【0031】

また、本発明の希土類磁気冷媒は、毒性の高い元素を含んでおらず、水素雰囲気中での加熱等も必要なく、簡単な操作で安全且つ安定に製造することができる。例えば、各元素を所定の比率で混合し、アルゴン雰囲気中でアーク溶解（高温で不揮発な金属を溶かして混ぜる方法）することにより合成することができる。したがって、本発明の希土類磁気冷媒は、製造コストの点でも有利である。

10

【実施例】

【0032】

以下、本発明を適用した具体的な実施例について、実験結果を基に説明する。

【0033】

希土類磁気冷媒の合成

希土類元素RとしてEr、遷移金属元素XとしてCoを用い、モル比でEr:Co=1:2となるようにErとCoを秤取するとともに、所定の割合でホウ素(B)を添加し、アルゴン雰囲気中でアーク溶解することにより希土類磁気冷媒を作製した。作製した希土類磁気冷媒は、ErCo₂、ErCo₂B_{0.02}、ErCo₂B_{0.04}、ErCo₂B_{0.07}、ErCo₂B_{0.1}の5種類である。

20

【0034】

X線回折による確認

作製した5種類の希土類磁気冷媒について、X線回折による解析を行った。各希土類磁気冷媒のX線回折パターンを図3(a)~図3(e)に示す。

【0035】

これら図面を見ると明らかなように、ホウ素添加によってX線回折パターンはほとんど変化しておらず、母体磁性材料(ErCo₂)の結晶構造が維持されていることがわかる。

30

【0036】

格子定数

次に、各試料の格子定数を求めた。結果を図4及び表2に示す。

【0037】

【表 2】

ErCo ₂ B _x	全ての回折角		高角の回折角	
	格子定数(Å)	標準偏差	格子定数(Å)	標準偏差
X=0	7.119	0.013380	7.124	0.00978364
X=0.02	7.151	0.005502	7.149	0.00387116
X=0.04	7.141	0.007345	7.140	0.00473741
X=0.07	7.140	0.007343	7.140	0.00436938
X=0.1	7.151	0.004545	7.152	0.00176257
X=0.2	7.103	0.029270	7.114	0.02494324

40

【0038】

図4や表1から明らかなように、ホウ素添加によって格子定数の増加が見られる。これ

50

らのことから、添加したホウ素が母体である ErCo_2 の空隙に入り込み、結晶構造を損なうことなく体積の増大をもたらしているものと考えられる。実際、 ErCo_2 では、ホウ素を 7% 添加することにより格子体積が 0.8% 増加した。

【0039】

強磁性相転移温度 T_c

さらに、作製した各試料について強磁性相転移温度 T_c を測定した。格子定数と強磁性相転移温度 T_c の関係を図 5 及び表 3 に、ホウ素の添加量 x と強磁性相転移温度 T_c の関係を図 6 に示す。

【0040】

【表 3】

	ErCo_2	$\text{ErCo}_2\text{B}_{0.02}$	$\text{ErCo}_2\text{B}_{0.04}$	$\text{ErCo}_2\text{B}_{0.07}$	$\text{ErCo}_2\text{B}_{0.1}$	$\text{ErCo}_2\text{B}_{0.2}$
転移温度 T_c (K)	46	60.01	64	64.01	52	33.99
格子定数 a (Å)	7.139	7.149	7.14	7.14	7.152	7.114

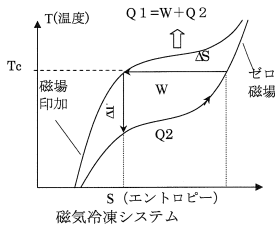
【0041】

まず、図 5 及び表 3 から明らかなように、格子定数の拡大に伴って強磁性相転移温度 T_c が上昇している。同様に、図 6 から明らかなように、ホウ素の添加に伴って強磁性相転移温度 T_c が上昇している。ただし、いずれの場合も極大値があり、格子定数 7.14 付近、ホウ素添加量 7% ($x = 0.07$) 付近で強磁性相転移温度 T_c が最大となっている。

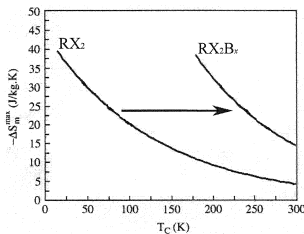
10

20

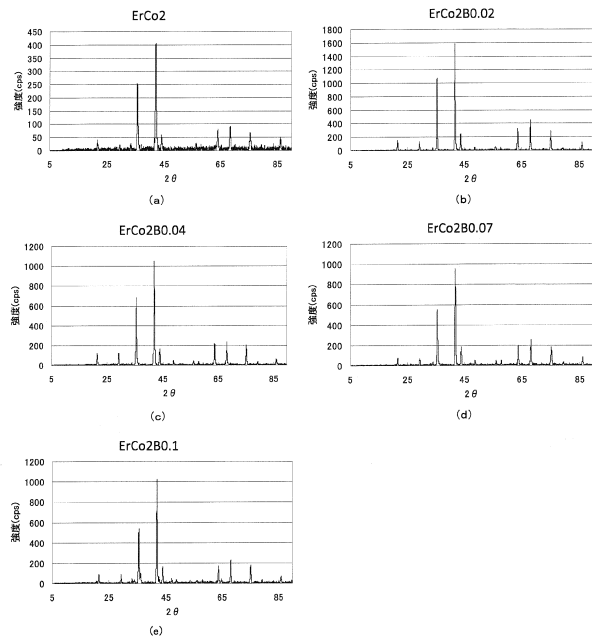
【図 1】



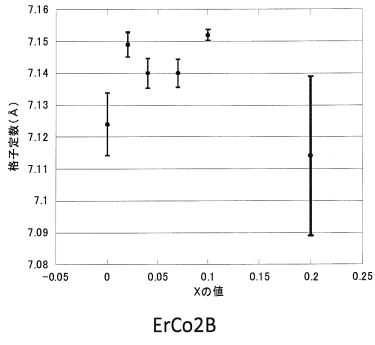
【図 2】



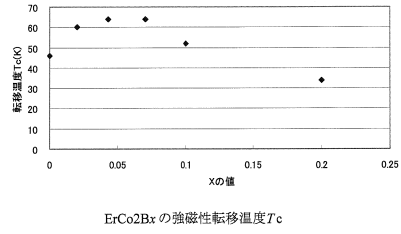
【図 3】



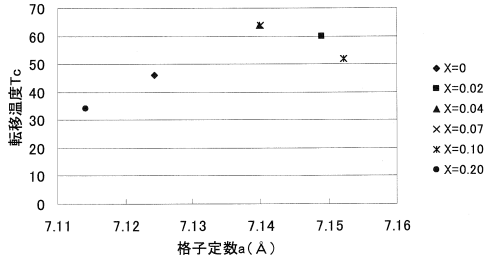
【 図 4 】



【 図 6 】



【 図 5 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 3 2 5 6 2 8 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 2 6 5 6 3 1 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 0 9 9 9 2 8 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 3 1 6 3 2 4 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 0 2 8 5 3 2 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 2 2 C 1 9 / 0 7
F 2 5 B 2 1 / 0 0