

# 水素エネルギー社会における磁気冷凍の可能性

沼澤健則

物質・材料研究機構

305-0003 茨城県つくば市桜3-13

## Possibility of Hydrogen Magnetic Refrigeration for Incoming Hydrogen Society

Takenori NUMAZAWA

National Institute for Materials Science

3-13 Sakura, Tsukuba, Ibaraki 305-0003

This paper shows the current development status of hydrogen magnetic refrigeration, consisting of Carnot and AMR cycles. The world's first Carnot hydrogen liquefier has been successfully constructed and tested. The magnetic material condenses gaseous hydrogen directly, enabling high thermal efficiency to be obtained. A Carnot efficiency of 54% and a condensation efficiency of 90% were attained. The simulation results for an entire hydrogen magnetic refrigeration system from 20 K to 300 K showed the high potential of magnetic refrigeration, which will allow the construction of hydrogen liquefaction plants with FOM > 0.5.

**Key words:** magnetic refrigeration, hydrogen liquefaction, Carnot cycle, active regenerator cycle

### 1. はじめに

来るべき水素社会のインフラ整備に不可欠な基盤技術として、水素の製造、貯蔵、輸送、利用方法があげられる。水素自動車など末端での水素利用には高圧水素ガス（350~700気圧）の形態が有望と考えられているが、地域拠点における大規模な水素の貯蔵や輸送には、ガスと較べて4~5倍の高密度化が可能となる液体水素の利用がきわめて有効である。しかし、液体水素は20Kの極低温液体であるため断熱保持技術が不可欠であり、さらに水素の液化には顕熱や潜熱のみならず水素固有のオルソ=パラ変換にともなう変換熱も冷却しなくてはならない。従って液体水素の利用には、その生成効率が十分に高くなければエネルギー源としてのメリットを生かすことができない。

既存の液体水素製造プラントの冷凍効率（%カルノー）は20~40%前後と報告されており、液体水素を実用的に利用するためには、さらなる生成効率の向上と設備・運転コストの低減が至上命題となっている[1]。このような状況下で、日本や米国では原理的に高い冷凍効率をもつ磁気冷凍が注目され、次世代の液体水素製造技術として、その検

証が求められている。

磁気冷凍による液体水素製造装置の実現を議論する上で大きな問題となるのは、本来磁気冷凍がもつと考えられているポテンシャルをどのように活かしていくのかという視点、換言すれば、はたして磁気冷凍が従来技術に対抗し、さらにそれを上回るメリットを提供できるのかという点である。現時点では、磁気冷凍による水素液化システムの実証に至る課題を抽出し、一歩ずつ不確定なパラメータを捉え、これを解決していくという地道な研究段階にあると考えている。これには要素技術の開発のみならず、サイクルのシミュレーションも大きな役割を担っている。本稿では、これまでの水素用磁気冷凍開発の現状と水素社会実現へ向けた開発課題について述べる。

### 2. 磁気冷凍による水素の液化

磁気冷凍は、磁性体に磁場をかけたときに生ずる熱量変化、いわゆる磁気熱量効果（Magnetocaloric Effect）を利用した冷凍方式である。磁気熱量効果は磁性体の磁気モーメントのエントロピーが外部磁場によって変化することに

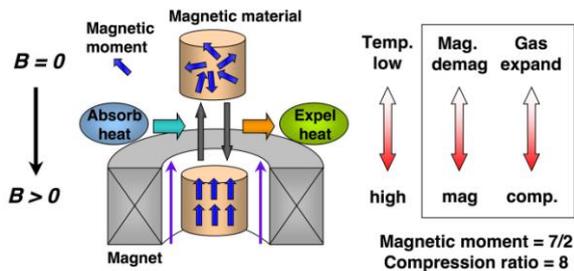


図1. 磁気熱量効果の原理

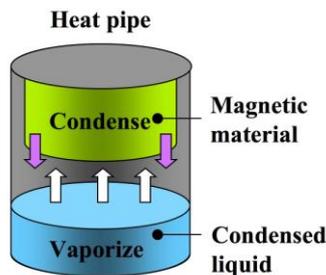


図3. カルノーサイクルによる水素液化機構

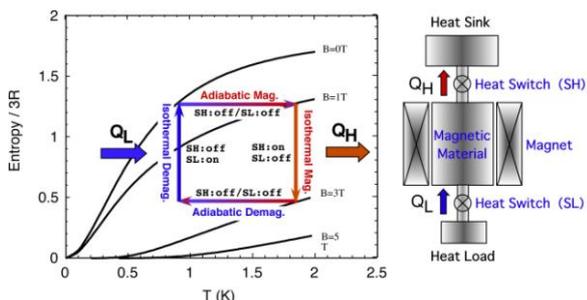


図2. カルノーサイクルと磁気冷凍の構成

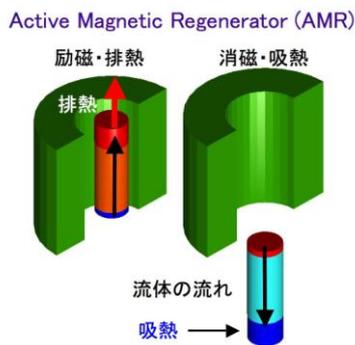


図4. 蓄冷型AMRサイクル

起因する。図1には磁気熱量効果の原理を示した。端的に  
 いえば、磁性体を磁場中に入れたときに、気体の圧縮と同  
 じような温度の上昇や発熱効果が得られ、逆の場合、膨張  
 と同じように温度降下あるいは吸熱作用が得られるとい  
 う、単純な原理である。これを冷凍サイクルとして実現す  
 るには、図2に示すように、磁性体、マグネット、熱スイ  
 ッチを適切に組み合わせればよく、エントロピー線図上に  
 示された4過程からなるカルノーサイクルを駆動すること  
 ができるため、原理的に高効率である。また、エネルギー  
 密度の高い固体を使用し電磁操作によって冷凍効果が得  
 られるため、小型、軽量、高効率等の特徴を有する。現在、  
 0.1K以下の超低温から室温まで幅広い温度領域で研究が  
 進められている。磁気冷凍による水素液化への応用は、  
 NEDOのWE-NETプロジェクトにおいて取り上げられ[2]、  
 最近では水素安全利用基盤技術・革新技術プロジェクトに  
 おいて進行中である[3]。

水素の液化には水素ガスを20K付近まで予冷し、さらに  
 凝縮によって潜熱を奪う2つのプロセスが必要となる。こ  
 れを磁気冷凍で実現する場合、カルノーサイクル (CMR)  
 以外に、後述する蓄冷サイクル (AMR) を高温領域に使用  
 する方法がとられる。

CMRでは、予冷された水素ガスを磁性体によって直接  
 凝縮液化する方法が採用される。これは図3に示すように、

水素ガスが充填されたヒートパイプ中に磁性体を設置す  
 るシンプルな構造となっており、ガスの相転移を利用する  
 ため、きわめて高い伝熱効率が期待できる。一方、AMR  
 では、磁場の変動に同期させて磁性体中を流れる作業ガ  
 スの位相を制御する必要がある。これを図4に示した。こ  
 の方法は、小型気体冷凍機において室温から極低温まで  
 の幅広い冷凍温度範囲の発生に用いられる蓄冷器 (Regenera  
 tor) という装置に構造がきわめて近い。一般的な蓄冷器は、内  
 部を流れるガス冷媒の温度勾配を維持する作用を与える  
 のに対し、磁気冷凍では蓄冷器自体が磁場変化によって能  
 動的に発熱・吸熱作用を与えるため、Active Magnetic  
 Regeneratorと呼ばれている。AMRはCMRと較べて複雑な  
 動作が必要となるものの、室温領域ではその有効性がす  
 でに実証されている[4]。両者の選択基準は、主として磁性  
 体の格子比熱特性に依存するが、一般的に言えば20K領域  
 をはさみ、高温領域ではAMRが使用される。その意味に  
 おいて水素磁気冷凍はまさにボーダーライン上に位置し  
 ており、CMRとAMRとの効果的結合方法が重要となる。

図5には、AMRとCMRによる水素液化磁気冷凍サイ  
 クルの構成と水素ガスのフロー回路図を示した。この図  
 では排熱温度としてLNG冷熱源を想定し120Kとしてあるが、

原理的には室温でもよい。磁気冷凍は気体冷凍と異なり、圧縮機を使用しないため排熱温度を極低温領域に設定することが容易である。後述するように、この点は磁気冷凍のもつ大きな優位性となっている。

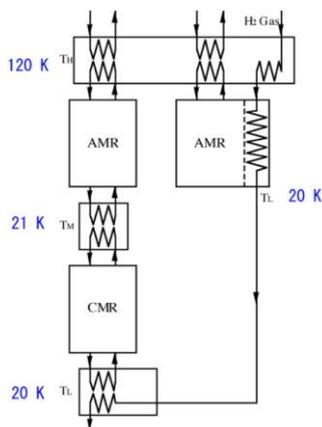


図5. 水素液化磁気冷凍サイクルと水素ガスフロー図

### 3. 液化特性試験結果

磁気冷凍による水素液化サイクルはカナダのVictoria大学や三菱重工で検討されてきたが[5]、実際に水素の液化を実証した例はこれまでにない。水素ガスは潜熱が大きいいため、液化に投入される仕事の約4割が液化段で使用される。この理由から我々は第一段階として、磁気冷凍で水素を液化する際の熱効率やシステム上の問題点を明らかにするために、CMR試験装置を試作し、その特性を調べた。

図6には水素液化磁気冷凍試験装置の基本構造を示した。

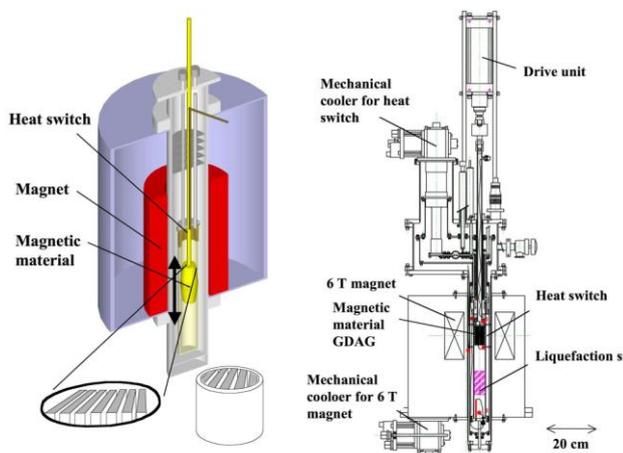


図6. 水素液化磁気冷凍試験装置の基本構造

定常磁場中に設置されたピストン構造の磁性体を、空気圧式駆動装置によって上下動させることによって水素ガスを直接液化し、重力によって下部の液体水素槽に溜める。上部には機械的な接触による熱伝達機構（熱スイッチ）が設けられており、磁性体からの熱は排熱用熱スイッチを通して4 K機械式GM冷凍機に最終的に排出される。機械式冷凍機と磁気冷凍機を組み合わせることにより、スイッチ一つで水素の液化が可能な構造となっている。

図7には磁性体ユニットと磁性体(Gd<sub>x</sub>Dy<sub>1-x</sub>)Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (x=0.2)の写真を示した。磁性体の寸法は厚さが1mm、平均70mm×35mmであるが、これは熱交換効率と単位体積あたりの充填密度を考慮し、サイクル解析によって決定された値である。想定されるカルノーサイクルの冷却温度幅は20Kを中心に4度であり、6 Tの磁場を用いると20Kでの吸熱量は0.2J/gと見積もられる。本装置で使用された磁性体の合計質量は352gであったので、設計上は1サイクルあたり最大で約70Jの冷凍能力が得られることになる。

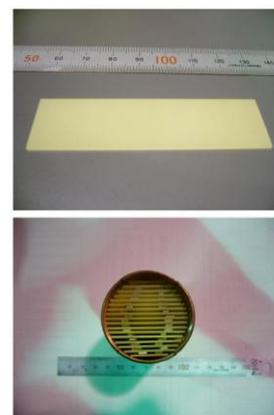


図7. 磁性体ユニットと磁性体(Gd<sub>x</sub>Dy<sub>1-x</sub>)Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (x=0.2)

実験の初期段階では、ヘリウムガス中での冷凍特性を調べることで、シミュレーションの精度を向上させ、水素ガスの場合における冷凍特性を予測した。図8には駆動周波数に対するエントロピー線図上でのサイクルと、冷凍効率(%カルノー) および冷凍能力の計算結果を示した。駆動(冷凍)周波数が大きくなると、単位時間あたりの磁性体の熱量変化が大きくなるため、熱伝達効率は低下する。これはエントロピー線図上において、より大きなサイクルを描く(仕事量が増加する)ことに対応している。一方、冷凍能力は駆動周波数に比例して増加することがわかる。従って実際の冷凍運転では、カルノー効率と冷凍能力との適当なバランスをはかる必要がある。例えば、カルノー効率

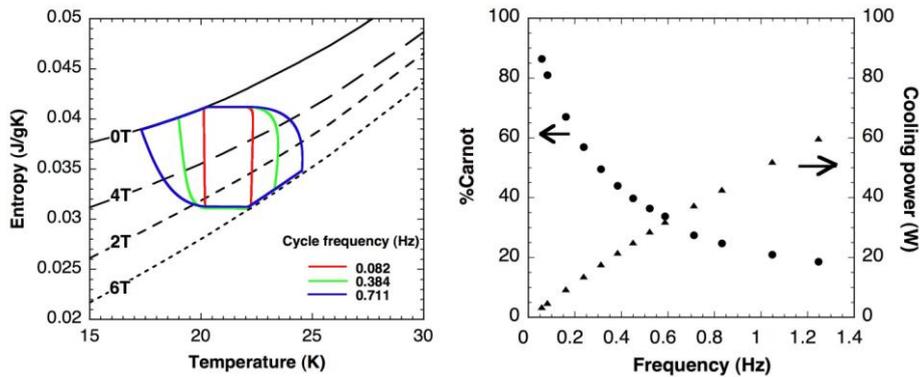


図8. カルノーサイクルシミュレーション結果

として50%を選択すると、そのときの運転周波数は0.3Hz、冷凍能力は18W（1日あたりの水素液化量換算で約3.6kg）が得られることがわかる。

水素ガスを用いた冷凍試験は、単発の消磁過程における液化特性と連続したカルノーサイクルの冷凍特性の評価について行った。図9には、磁性体の消磁過程における温度変化について、水素が非凝縮な場合(a)と凝縮する場合(b)について示した。非凝縮の実験はオルソ=パラ変換がまだ進行していない20K近傍のガス中で行った。約26Kから消磁を開始すると磁性体の温度は減少し続け、20Kでは

ほとんど温度変化が生じなくなる。これは、磁性体温度が水素の液化点以下になっても変換熱を吸収するのみで凝縮が生じていない状況を示している。一方、オルソ=パラ水素が平衡状態となり液体水素とガスが共存する場合、図7(b)に示すように、磁性体のガス中での温度変化はわずかであり、水素液化点以下でも多少の温度低下が見られる。水素ガスの凝縮が始まると、ガス中の場合と比べてその熱伝達係数は数倍にまで向上するため消磁にともなう磁性体の温度低下はほとんどなくなり、さらに磁性体表面に形成された水素凝縮膜は重力によって滴下する一方、水素ガスの凝縮に対し一定の熱抵抗を与えるため、凝縮開始後には磁性体が過冷却するものと解釈される。このように、両者の実験条件の相違から、磁気冷凍による水素液化過程が明瞭に区別できる。図9(b)は、磁気冷凍において初めて水素の液化が観測された実験結果である。

液化効率と凝縮効率について求めた結果を図10に示す。ここでの液化効率とは、消磁過程における全損失を含めたものであり、凝縮効率とは凝縮時のみの効率で定義する。液化効率は消磁速度が速いほど増加する傾向を示し、平均

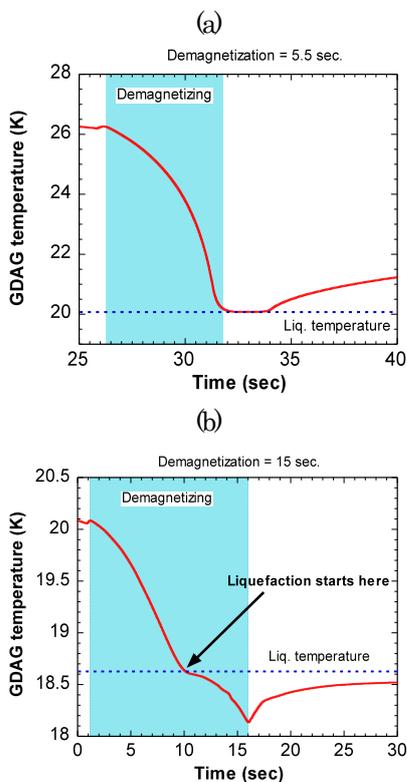


図9. 水素液化実証試験結果

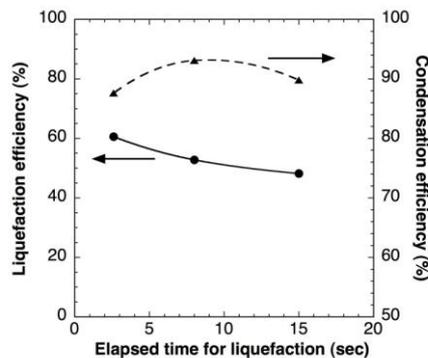


図10. 液化効率と凝縮効率

50%以上が得られている。これは、熱スイッチ損失が消磁速度の増加にともない減少することと、凝縮損失は消磁速度にあまり依存していないことから理解できる。実際、凝縮効率は平均で90%もの高い値を示しており、凝縮という相転移を利用した液化方法は高いポテンシャルを有していることが実証されたことになる。

4. シミュレーションによる試算

冷凍サイクルシミュレーションは仮想現実ではあるが、磁気冷凍方式の可能性と限界を探る上できわめて有効なアプローチである。我々が開発したカルノーサイクルシミュレーションについて、実験とのよい整合性を確認している。AMRサイクルについては、2次転移磁性材料に限定した結果であるが、室温領域で所定の再現性を得ている。計算モデル等の詳細は他に譲り [6]、ここでは磁気冷凍による水素液化システムに関する計算結果の一例を示す。図11には排熱温度として、(a)室温(300K)、(b)LNG温度(120K)、(c)液体窒素温度(77K)から出発し、液体水素(20K)を生成する磁気冷凍サイクルの構成について示した。磁気冷凍で水素液化サイクルを実現する場合、水素ガスを予冷するAMRと液化するCMR+AMRの2系統のプロセスが必要であるが、1

つのAMRで全予冷温度領域をカバーすることはきわめて困難である。その理由は、磁性体の磁気熱量効果が磁気転移温度周辺で最大値をもつため、1つの磁性体で広範囲な温度領域をカバーできないことと、100度以上の温度勾配を単一の蓄冷器内で維持することは、エントロピー生成の観点から不利となる点である。熱設計の最適化計算の結果、複数段のAMRに分割する方法をとらなくてはならない。例えば、室温からの場合は図12(a)のように8段に分割されていることがわかるが、これは既存の気体冷凍機の膨張エンジンにおける段数とほぼ同数となっている。

これに対し、より低温のLNGや液体窒素温度からのサイクルでは、段数がそれぞれ6段と4段に減少する。また、LNGや液体窒素温度から出発する場合、AMR中の熱交換流体には液化に使用する水素ガスがそのまま使用できるが、室温からの液化の場合には、図12(a)に示すように100K領域まではエチレングリコールや液体プロパンを使用しなければならない。固体である磁性体が生成する単位体積当たりの熱量変化は気体と比べて非常に大きいため、磁性体との熱交換には大きな熱輸送量をもつ熱媒体が必要となる。特に高温領域において熱交換量は著しく増加するため、AMR中に高圧ガスを高速で流すよりも液体を低速で移動させる方が、結果として熱効率の増加が、シミュレーション結果から得られている。

以上の考察から、磁気冷凍による水素液化を考える際、熱源としてLNGや液体窒素を利用する方式は、冷凍ステージ数の少なさや水素を熱交換媒体として利用できる点で大変魅力的であることがわかる。図12には、磁気冷凍システムにおいて1日あたり液体水素10kgを生成する際の水素ガス予冷に必要な投入仕事の出発温度依存性と、冷凍ステージ毎の内訳を示した。この計算では現実の水素液化プラントを参考とし、LNGは熱源として単純に用いられるという仮定、液体窒素についてはその再液化仕事も含めた循環サイクルとして磁気冷凍とリンクするというモデルを使用している。また、磁気冷凍の条件としては、最大5 Tの磁場と室温にてGdと同等のエントロピー変化量86mJ/cm<sup>3</sup>を与えている。この仮定は現在の基準値と考えてよい。図10の計算結果から明らかのように、室温モデルでは単純な温度スパンの差以上に、より大きな投入仕事が必要とされる結果となった。

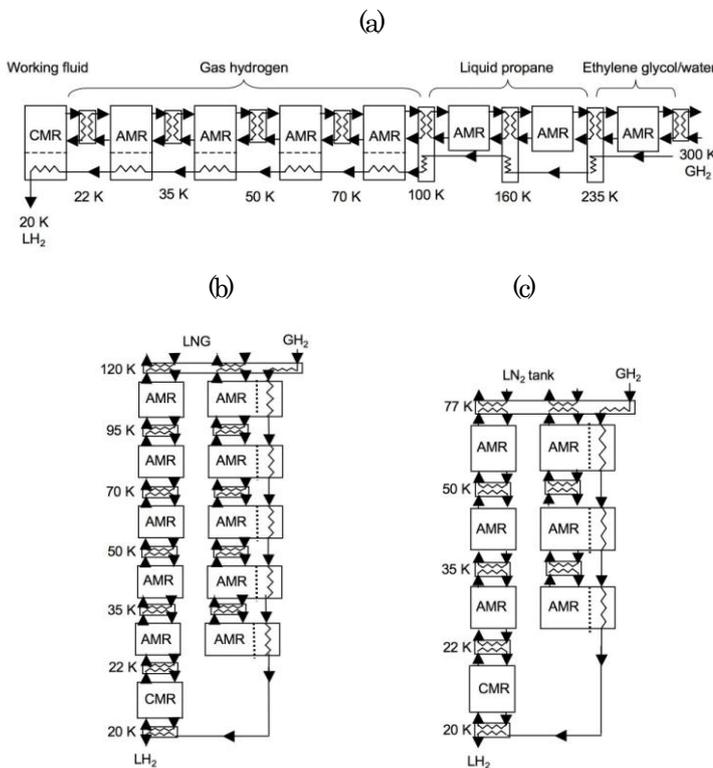


図11. 排熱温度に対する磁気冷凍水素液化サイクルの構成の違い

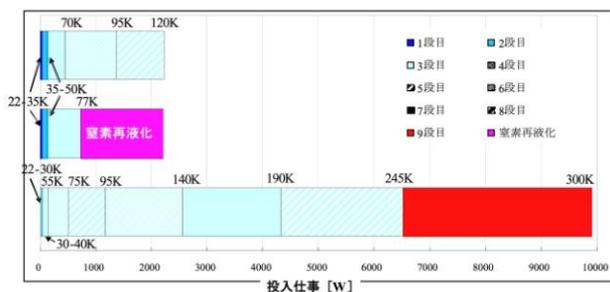


図12. 水素ガス予冷に必要な投入仕事

投入仕事が最小である液体窒素の場合について、水素磁気冷凍液化サイクルの冷凍効率を求めてみよう。10kg/dayに必要な液化最小仕事1.65kWに対し、図12の予冷投入仕事とCMRによる液化仕事の合計が3.52kWとなるため、最小仕事をこの合計で割ることにより、冷凍効率47%が得られた。この効率は既存の液化プラントと比較してもかなり高く、磁気冷凍のもつ原理的な熱効率のよさが反映された結果と考えられる。また、この計算はGd金属という旧来の磁性材料を基準に行われたが、ここ数年でLa-Fe-Si系列などの、構造転移と磁気転移とを組み合わせた新材料の発展が日本において著しい。このような材料の磁気熱量効果は冷凍温度領域を最適化すれば、Gdの3倍程度まで増加するという報告があり、実用化されれば50%以上の冷凍効率を実現する可能性も少なくないであろう。

なお、磁気冷凍において1 ton/dayクラスの大型システムでは5 T程度の磁場と直径20cm以上の磁場空間が不可欠であり、超伝導マグネットを使用する必要がある。現状では超伝導マグネットは4 K冷凍機で冷却されており、電力消費は1台当たり7kWにも達するため、総合冷凍効率の減少を招いてしまう。我々の概念設計では、マグネットの配置と4 K冷凍機のバランスをうまくとることによって、現状の超伝導技術でも1~10ton/dayクラスの水素液化システムの総合効率が40~50%程度と評価され、スケールメリットが重要であると考えられる。

## 5. おわりに

シミュレーション結果では磁気冷凍による水素液化冷凍効率として50%以上が視野に入ることが示された。また、水素液化実験結果では予想を上回る液化効率が得られており、今後の進展が期待できる結果となっている。しかし、実証システムとしての水素磁気冷凍研究はまだ端緒が開かれたばかりである。冷凍システムを設計する上で不可欠

なパラメータにはまだ仮定の部分が多く、これらを着実に検証し、解決していくことが現在の研究フェーズである。

磁気冷凍研究は特に室温領域で過去10年間にわたり米国が大きく実力を伸ばし、日本はこれを追従する立場となっている。幸いに液体水素の生成では日本がリードしつつあるが、米国でもDOEを中心に検討が進められており、より一層の研究の加速が求められている。また、今後は海外との協力体制の構築も重要であると認識している。例えば、カナダでは豊富で安価な電力を利用した液体水素の生成に磁気冷凍の可能性が注目されており、研究交流を深めつつある。また、NASAでは将来の地球外基地における液体水素燃料の生産手段として、水素磁気冷凍が検討されている。

超伝導技術との連携では、液体水素温度で作動する超伝導線材の開発が急ピッチで進められており、そう遠くない将来に、磁気冷凍の余剰冷凍能力で超伝導マグネットを維持できるようになるものと予想される。その際には、磁気冷凍はエネルギー源としての水素の生成のみならず、電力貯蔵等の超伝導技術を支える基盤技術として活用範囲が広がるものと期待される。

## 謝辞

本研究はNEDO水素安全利用革新技術プロジェクトの一環として、エネルギー総合工学研究所および金沢大学との共同研究によって行われている。ここに謝意を表す。また、本研究成果に大きな貢献を果たした、神谷宏治博士（物質・材料研究機構）、高橋宏氏（千葉大学、現、同和鉱業）および卯龍高久氏（大阪大学大学院）に謝意を表す。

## 参考文献

1. エネルギー総合工学研究所, NEDO WE-NET第II期研究開発タスク12報告書, (2002)30.
2. エネルギー総合工学研究所, NEDO WE-NETサブタスク9報告書, (1998) 121.
3. エネルギー総合工学研究所「水素安全利用等基盤技術開発—水素に関する共通基盤技術開発—革新的技術の研究」参照：  
<http://www.iae.or.jp/KOUBO/suiso/suiso18kettei.htm>
4. Astronautics Corporation of America,  
<http://www.astronautics.com/PressRelease/Files/magfrig.pdf>
5. K. Ohira, S. Matsuno and H. Furumoto, Proc. ICEC 16, (1996) 403.
6. T. Utaki, K. Kamiya, T. Nakagawa, T. A. Yamamoto and T. Numazawa, submitted to Cryocoolers, vol.14.