

革新的水素液化技術への挑戦

～実用的な磁気冷凍法による水素液化コスト削減に道～

国立研究開発法人物質・材料研究機構

国立大学法人金沢大学

独立行政法人国立高等専門学校機構大島商船高等専門学校

国立研究開発法人科学技術振興機構

概要

1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構 (NIMS)、金沢大学、および大島商船高等専門学校からなる研究チームは、磁気冷凍システムの極低温における駆動を実現し、このシステムによる水素の液化に成功しました。本研究により、磁気冷凍法による実用的な水素液化が実証され、低コストで省エネルギーな水素液化プラントの開発に一步前進しました。

2. 2050 年脱炭素社会実現に向け、水素エネルギー利用が加速しています。水素社会の実現に必要なインフラのうち貯蔵や輸送は、エネルギー密度の観点から液体であることが有利です。水素は約 20K (-253℃) という極低温で液化するため冷凍機が必要となります。しかしこれまで利用されてきた気体式冷凍機の液化効率は最大 25% 程度であり、液化価格が水素製造価格の 3 分の 1 を占めることが、水素供給価格の削減および水素社会実現に対する障壁となっています。このため液化効率の劇的な向上が求められています。

3. 液化効率を大きく上げる有望な技術に磁気冷凍があります。これは、磁性体への磁場の有無の変化に伴う吸熱・発熱反応を利用した冷却技術です。気体式冷凍機ではエネルギー損失の主要因であった圧縮機が磁気冷凍では不要となり、従来の課題であった液化効率の 50% 以上達成が理論的には可能です。

4. しかし、これまで試されてきた水素液化用磁気冷凍は冷却動作温度範囲が数℃ と狭いので、より実用的に水素を液化できる磁気冷凍システムには冷却動作温度範囲の拡大が必要でした。これを解決するために能動的蓄冷式磁気冷凍 (AMRR) が提案されています。しかしエアコンなど日常的な温度範囲で家電への応用研究は進んでいるものの、極低温での実現は困難で、水素の液化は達成されていませんでした。

5. 今回、本研究チームは、最適化された超伝導磁石の磁場中に磁性体を出し入れすることで、高効率で発熱の少ない磁場変化を与える機構を開発しました。さらに、AMRR に最適化した熱交換器を開発するとともに、磁性体形状の改良を行いました。これらにより、冷却動作温度範囲の拡大と極低温で安定した AMRR サイクルを実現し、世界で初めて AMRR による水素の液化に成功しました。

6. 今後この技術を高めることで、より高出力、高効率の磁気冷凍機を開発し、低コストで省エネルギーな水素液化プラントの実現を目指します。

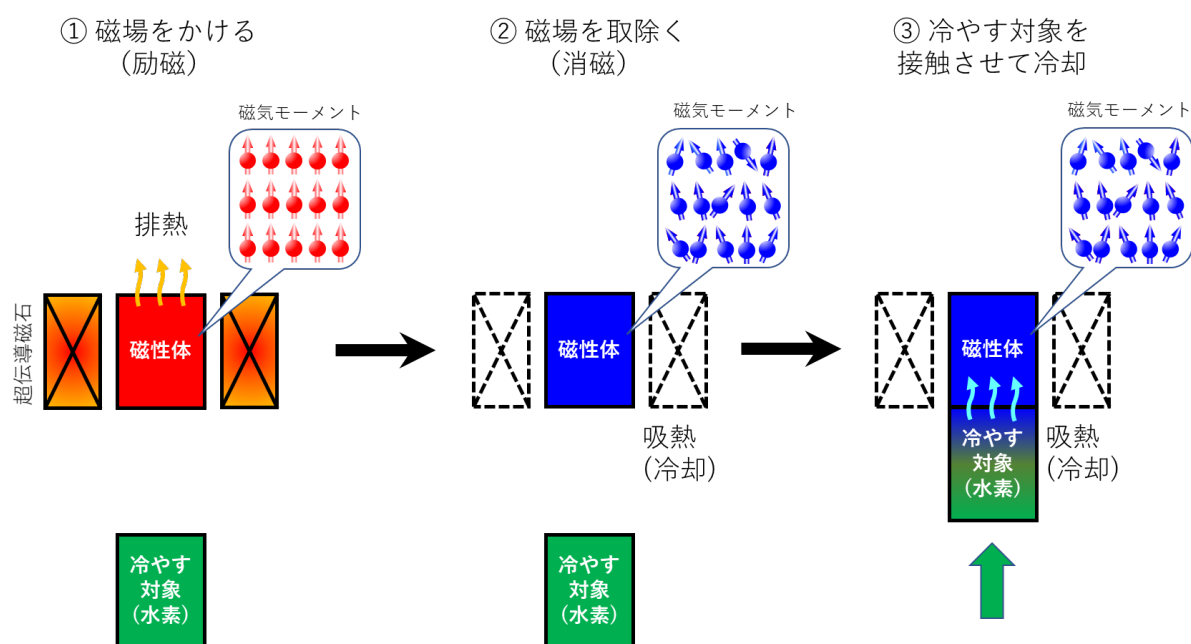
7. 本研究は、NIMS エネルギー・環境材料研究拠点 磁気冷凍システムグループの神谷宏治グループリーダー、齋藤明子主席研究員、沼澤健則特別研究員、竹屋浩幸特別研究員、金沢大学の松本宏一教授、大島商船高等専門学校の増山新二教授からなる研究チームにより行われました。また本研究は、国立研究開発法人科学技術振興機構 (JST) 未来社会創造事業 (研究開発代表者: 西宮伸幸) 研究開発課題: 「磁気冷却技術による革新的水素液化システムの開発」の一環として行われました。

8. 本研究成果は、[Applied Physics Express](#) にて 2022 年 4 月 11 日 15 時にオンライン掲載されました。

研究の背景

地球温暖化を防ぐ脱炭素エネルギー源として、水素が期待されています。わが国ではカーボンニュートラル宣言を受けて策定された2020年12月のグリーン成長戦略（経済産業省）において、水素は最重要項目の1つに位置付けられ、現在200万トンの水素需要量を、2030年に最大300万トン、2050年には2000万トンに引き上げるとともに、現在100円/m³の水素供給価格を、2030年には30円/m³に、2050年には20円/m³以下にすることを目標に掲げています。水素エネルギーが消費者まで届く流通経路（サプライチェーン）を担うため、水素をコンパクトで扱いやすい材料に変換した「水素キャリア」として、液体水素、アンモニア、メチルシクロヘキサンなどが検討されています。中でも液体水素は、水素ガスを800分の1の体積まで圧縮でき、精製せずに使用できる利点がありますが、他のエネルギーキャリアと比べてコストが高くなることが弱点でした。通常、気体である水素ガスを圧縮して液体にするには、1気圧で約20K（-253℃）という極低温まで冷却しなくてはならず、その分電力を沢山使います。現在使用されている気体式冷凍機は、気体の圧縮と膨張を利用して水素を冷却して液化しますが、この方法で達成できる液化効率（投入電力に対する液化される水素量）は25%程度が限界であり、水素液化コストが水素供給価格の3分の1を占める原因となっています。このため、液体水素サプライチェーンの成立には液化効率を劇的に向上させ液化コストを低減できる新しい冷却技術が必要です。

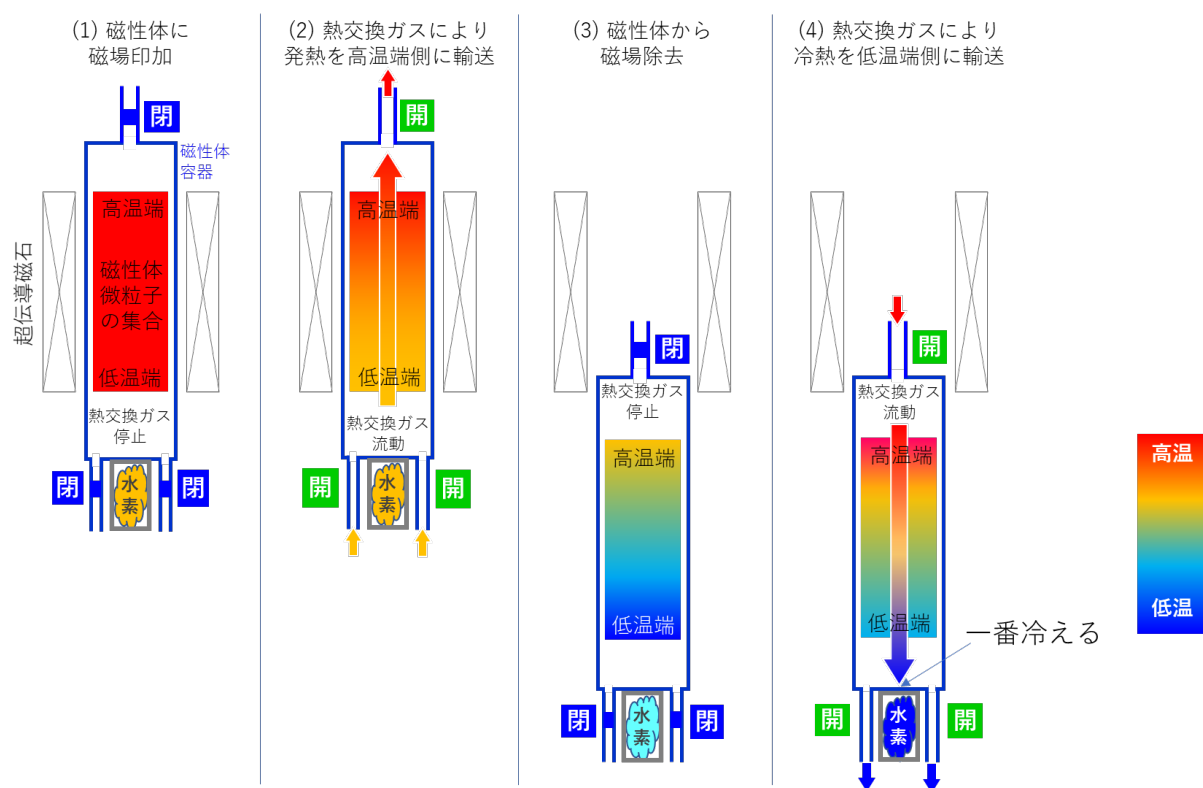
水素の液化効率を大きく改善することができる方法の1つに磁気冷凍があります。第1図に示すように磁気冷凍は、磁性体に磁場をかける（励磁）と磁性体原子の磁気モーメント（用語解説①）（小さな磁石の向き）が整列し、磁性体は発熱して周囲を暖めます。この熱を排熱後、磁性体から磁場を取り除く（消磁）と磁気モーメントは乱雑化し、磁性体は吸熱して周囲を冷やします。これは、磁性体の「磁気熱量効果」という現象に基づく冷凍方法です。



第1図 磁気冷凍の原理。① 磁場をかける（励磁）と、磁性体の磁気モーメントが整列、磁性体は発熱する。この熱を排熱後、② 磁場を取り除く（消磁）と、磁気モーメントの向きは乱雑になり磁性体は吸熱して周辺の熱を奪うので、③この状態の時に冷やしたい物質を近づけると冷却することができる。

気体式冷凍機に必要な圧縮の電力が磁気冷凍では不要なので、理論的には液化効率の50%達成は可能とされていますが、非常に低い温度域での使用に限られることと冷却動作温度範囲が5℃程度と狭いことから、用途が限定されるという弱点がありました。液化温度が極低温である水素を、冷却して液体にするには、冷却動作温度範囲の拡大が必要です。他方、Barclayらにより、能動的蓄冷式磁気冷凍（Active Magnetic Regenerative Refrigeration: AMRR）が提案されています。これは、磁性体の磁気熱量効果に加え、磁性

体自体が蓄冷・蓄熱する機能を利用し、その冷熱を熱交換ガスの流動により取り出すことで動作温度範囲が広がる磁気冷凍法で、エアコンや冷蔵庫など日用家電への応用研究が進んでいます。（第 2 図：（J.A. Barclay et al., U.S. Patent 4,332,135 (1982)））。



第 2 図 Barclay らによる AMRR サイクルを構成する 4 つの過程。磁性体と熱交換ガスが磁性体容器内に充填されている。磁性体容器下側の熱交換ガス流路の間に水素吹込み容器が設置されている。(1) 磁性体に磁場をかける（励磁）と、磁性体は発熱し周辺の熱交換ガス（ヘリウム）を暖める。(2) 熱交換ガスを低温端（下部）から上方向に流して熱を高温端側（上部）へ輸送し、磁性体の温度を下げる。(3) 磁性体から磁場を遠ざける（消磁）と、磁性体は吸熱し周辺の熱交換ガスの熱を奪い冷やす。(4) 冷熱の熱交換ガスを高温端（上部）から下方向に流すと冷えた熱交換ガスが経路外に排出される。排出流路の間の別容器に水素ガスを流し込み冷却する。過程 (1) から (4) を繰り返していくと磁性体容器下部の低温端は徐々に冷えていき、水素容器内の水素も温度低下しやがて液化する。

本研究では、この AMRR サイクルを極低温の液体水素で実現しようと考えました。しかしそのためには超伝導磁石の発熱や熱侵入を最小化するシステムにしなければなりません。これまでの多くの極低温での磁気冷凍には、超伝導磁石の磁場を変化させて磁気熱量効果を発生する「パルスマグネット方式」が用いられてきましたが、磁場を 1 秒で最大 1 テスラ程度変化させるため、発熱が非常に大きくなり現実的ではありませんでした。また極低温の AMRR に室温から熱交換ガスを供給することは、過大な熱侵入を与えることになり、AMRR サイクルを形成することができません。通常、室温と AMRR の間に熱交換器を設置して熱侵入をなるべく小さくすることが必要となりますが、AMRR は一定間隔において逆向きの流れを繰り返す特殊な流動特性を持つため、これに適した高効率な熱交換器を開発することが困難でした。

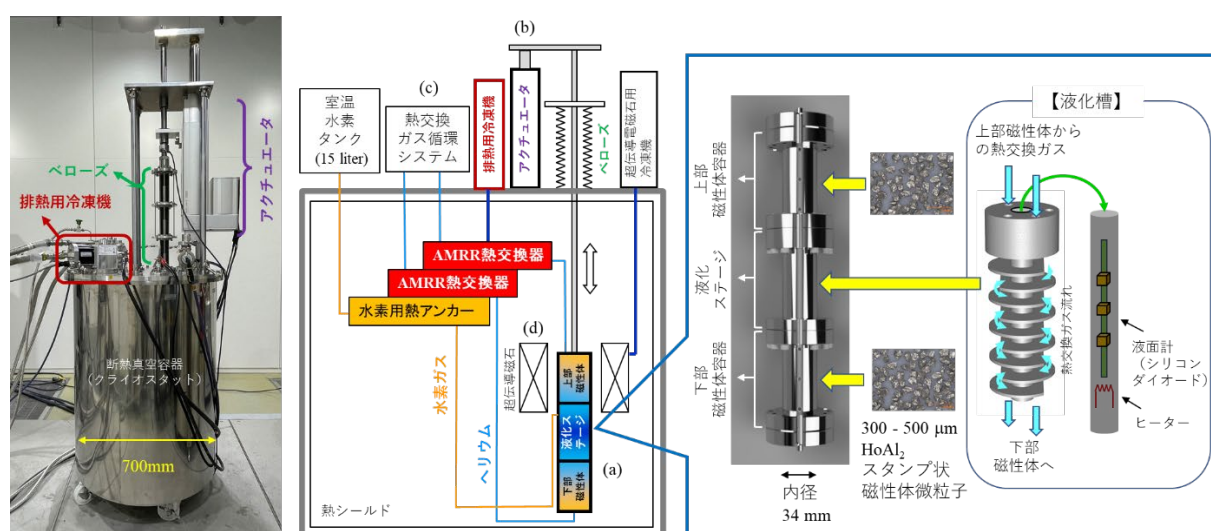
研究内容と成果

本研究では超伝導磁石の磁場を変化させず、磁場一定の超伝導磁石に磁性体を出し入れすることで発熱を抑えて磁場を変化させる機構を開発しました。また熱交換面積を最大化しつつ AMRR に最適形状の熱交換器を開発するとともに、磁性体形状の改良などによって、極低温で安定した AMRR サイクルを実現

しました。

第3図に本研究で開発した AMRR の外観写真と断面図を示します。上部下部2つの磁性体と水素が流れ込む液化槽を挟む形で構成されており (a)、磁性体を駆動するためのアクチュエータ (b)、形状を最適化した熱交換器を含む熱交換ガス (ヘリウム) 循環システム (c)、および5 テスラの磁場を発生可能な超伝導磁石 (d) から構成されています。磁性体は水素液化温度近傍で高い冷却効果をもつ HoAl_2 (ホルミウムアルミニウム金属間化合物) を選択し、容器に充填しました。 HoAl_2 は摩耗に弱く微粉化しやすいため、破砕粉をスタンプ状に加工して微粉化を防ぐ工夫をしました。

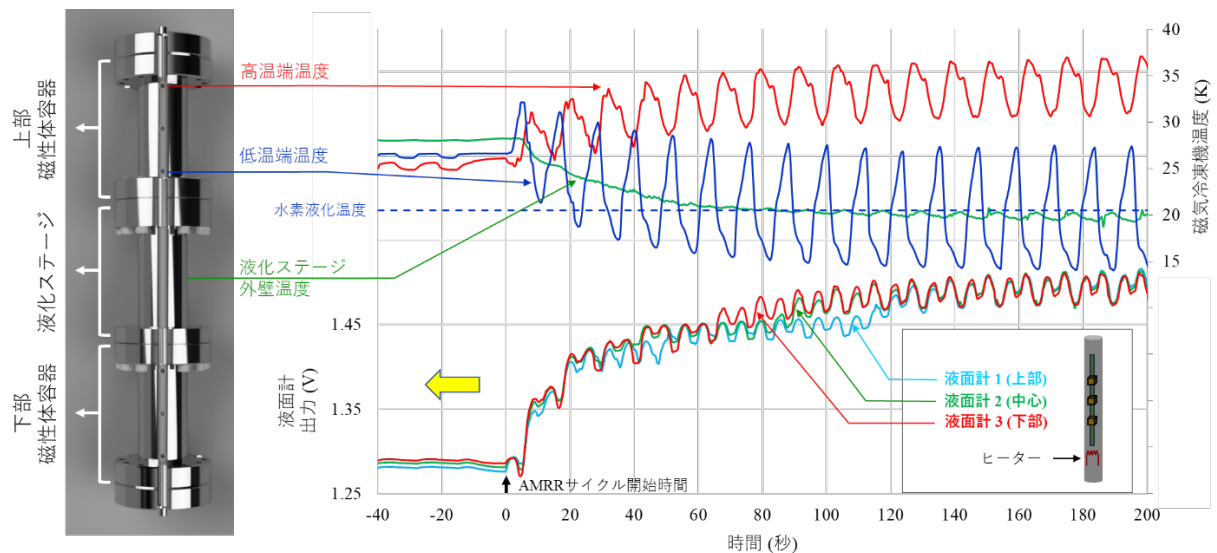
AMRR サイクルを開始すると、(a) の磁性体に挟まれた液化ステージ温度が低下することで、そこに封入された水素が液化します。通常水素のような極低温流体の液化の状態は、液面計の出力で観測します。しかし、液化ステージ内に設置した水素液化槽は極めて小さな円筒であるため、その中に設置できる液面計は市販されていませんでした。そこで本研究では、シリコンダイオード温度計を液面計として使用した事例 (P. J. Dempsey et al., NASA Technical Memorandum 105541 (1992)) を基に、水素液化槽内に入る小型液面計を開発しました。液化の検出は、液化槽内に垂直に設置した3つのシリコンダイオード液面計で行い (図3右図)、温度が低下すると液面計の出力が上昇しますが、液面計が液体に接触するとさらに出力が上昇するので、液化の検出が可能になります。



第3図 本研究で開発した AMRR システムの外観写真 (左)、断面図 (中央)、上下の磁性体と液化ステージおよび液面計の拡大図と磁性体 HoAl_2 の写真 (右)。液化ステージ内には液面計を配置した液化槽があり、水素は室温タンクからここに供給される。

本研究における AMRR による水素液化実験結果を第4図に示します。右軸は第3図(a)の上部磁性体容器の高温端と低温端、そして液化ステージ外壁の温度を示し、左軸は液面計の出力電圧です。実験開始から AMRR サイクルによる温度変動を繰り返しながら冷えていき、約20秒後に磁性体容器の低温端温度が水素液化温度 (約20 K) を下回りはじめます (青)。200秒後には上部磁性体容器の高温端と低温端の平均温度の差は14 K (14°C) 程度にまで広がっていることがわかります。

約65秒までは液化槽内の3つの液面計は水素ガスの中にあるため、液面計の冷却は比較的一様に進み出力電圧は3つ同時に上昇します。65秒を過ぎたところで液面計3、2、1の順に出力がさらに上昇しているのがわかります。これは液化が始まり液面が上昇すると、下部液面計3、中心液面計2、上部液面計1の順に、液面が接触し熱の伝わりかたが変化して出力が上昇するためと考えられます。この結果は AMRR によって、世界で初めて水素の液化に成功したことを示すものです。



第4図 本研究で開発した AMRR による水素の液化実験の一例。AMRR サイクル開始から約 65 秒で、一番下の液面計 3 の出力電圧が他の液面計の出力から離れ上昇している。その後、液面計 2 (中心)、液面計 1 (上部) の出力電力の上昇が続き、液面が上昇していることを示している。

今後の展開

今回、超伝導磁石内外を磁性体自身が動くことで磁場が変化する機構に加え、AMRR に最適形状の熱交換器開発や磁性体形状の改良などにより、極低温での AMRR 駆動と水素の液化に成功しました。今後は磁性体移動速度を高速化して液化量を増大することや、熱交換器を含む熱交換ガス循環システムの高効率化を進め、AMRR システムの大型化を目指します。このシステムを搭載し、最終的に未来社会創造事業「磁気冷却技術による革新的水素液化システムの開発」のターゲットである、液化効率 50%、1 日で 100 kg 程度の液体水素を製造可能な水素液化機を実現し、水素製造価格の削減に貢献します。

掲載論文

題目：Active magnetic regenerative refrigeration using superconducting solenoid for hydrogen liquefaction

著者：Koji Kamiya¹, Koichi Matsumoto², Takenori Numazawa¹, Shinji Masuyama³, Hiroyuki Takeya¹, Akiko T. Saito¹, Naoya Kumazawa², Kazumi Futatsuka², Keigo Matsunaga², Tsuyoshi Shirai¹, Suguru Takada⁴, Teruhito Iida⁵,

¹National Institute for Materials Science,

²Kanazawa University,

³National Institute of Technology, Oshima College

⁴National Institute for Fusion Science, National Institute of Natural Sciences,

⁵ispace inc.

雑誌：Applied Physics Express

掲載日時：2022 年 4 月 11 日

用語解説

- (1) 原子の磁気モーメント：物質中の各原子が持っている小さな磁石としての性質を、磁極の強さと N 極から S 極を結ぶ向きとで表したベクトル量のこと。鉄などの遷移金属原子やホルミウムなどの希土類金属原子は磁気モーメント持ちますが、その向きが揃わなければ、その物質全体は磁石としての性質を示しません。

本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

国立研究開発法人物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究拠点 磁気冷凍システムグループ
グループリーダー 神谷宏治 (かみやこうじ)

TEL: 029-863-5452

E-mail: KAMIYA.koji@nims.go.jp

URL: <https://www.nims.go.jp/research/group/magnetic-refrigeration-system/>

NIMS 特別研究員 沼澤健則 (ぬまざわたけのり)

TEL: 029-863-5454

E-mail: NUMAZAWA.takenori@nims.go.jp

国立大学法人金沢大学 理工研究域 数物科学系 教授 松本宏一 (まつもとかういち)

TEL: 076-264-5669

E-mail: k.matsu@staff.kanazawa-u.ac.jp

独立行政法人国立高等専門学校機構大島商船高等専門学校

電子機械工学科 教授 増山新二 (ますやましんじ)

TEL: 0820-74-5584

E-mail: masuyama@oshima-k.ac.jp

(報道・広報に関すること)

国立研究開発法人物質・材料研究機構 経営企画部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

E-mail: pressrelease@ml.nims.go.jp

国立大学法人金沢大学 理工系事務部総務課総務係

〒920-1192 石川県金沢市角間町

TEL: 076-234-6826, FAX: 076-234-6844

E-mail: s-somu@adm.kanazawa-u.ac.jp

独立行政法人国立高等専門学校機構大島商船高等専門学校 総務課 企画係

〒742-2193 山口県大島郡周防大島町大字小松 1091 番地 1

TEL: 0820-74-5524

E-mail: kikaku@oshima-k.ac.jp

国立研究開発法人科学技術振興機構 広報課

〒102-8666 東京都千代田区四番町 5 番地 3

TEL: 03-5214-8404, FAX: 03-5214-8432

E-mail: jstkoho@jst.go.jp

(J S T の事業に関すること)

加藤真一 (かとうしんいち)

国立研究開発法人科学技術振興機構 未来創造研究開発推進部 低炭素研究推進グループ

〒102-0076 東京都千代田区五番町 7 K's 五番町

TEL : 03-3512-3543, FAX : 03-3512-3533

E-mail : alca@jst.go.jp