

磁気冷凍材料の冷却能力と安定性を両立する材料設計手法を確立

共有結合の精密制御により高効率・高持続性磁気冷凍材料を実現

NIMS、京都工芸繊維大学、高輝度光科学研究センター、兵庫県立大学、東北大学、ダルムシュタット工科大学の研究チームは、磁場のオン・オフで温度が変化する磁気冷凍材料について、冷却能力と安定性の両立を可能にする材料設計の新手法を開発しました。材料内部の共有結合の種類や配置を精密に制御することで、磁気的な性質の変化に伴う原子配列の遷移がスムーズに進行し、それに伴う不可逆的なエネルギー損失の大幅な抑制が可能になったことで、この両立に成功しました。本成果は、エネルギー効率の高い磁気冷却技術の開発に新たな道を拓くものであり、2025 年 12 月 18 日に Advanced Materials 誌に掲載されました。

研究成果の概要

■ 従来の課題

エアコンや冷蔵庫、冷凍機など従来の冷却方式（蒸気圧縮式冷却）では、温室効果ガスを排出する冷媒が使用されており、環境負荷が懸念されます。温室効果ガスを排出しない技術の候補の一つとして、磁場のオン・オフで温度変化する材料を利用した磁気冷却技術が注目されています。しかし、この技術の性能向上を目指す研究開発において、次に述べるジレンマが長い間立ちちはだかっていました。すなわち、磁場のオン・オフを繰り返す際に材料内部でエネルギー損失が発生するため、冷却能力を保持し続けることが困難である一方（安定性の欠如）、その損失を抑えるための材料設計を行うと、磁場を加えた際の温度変化が減少して冷却効果が弱まる（冷却能力の減少）というトレードオフです。

■ 成果のポイント

本研究チームは、金属間化合物の組成を原子レベルで精密に調整することで、元に戻すことができないエネルギーの損失を制御する金属間化合物の材料設計手法を開発しました。この手法を実証するため、磁気冷凍材料である Gd（ガドリニウム）と Ge（ゲルマニウム）の金属間化合物の改良を試みました。この材料は、磁場印加時に Gd のスピンの向きが揃い（図 1 の青丸から緑丸への変化）、温度が上昇しますが、スピンの変化に連動して、層間を構成する Ge（図 1 の茶丸）の結合距離が変わりヒステリシス（履歴）が発生していました。今回、Ge の一部を Sn（スズ）に置換することで、層間の厚み変化を抑えた結果、冷却能力の低下を防ぐことに成功しました。さらに磁場を印加した当初の温度変化も 7K から 8K（7℃から 8℃）と増加し、持続性のみならず、材料の磁気冷却性能も向上させることに成功しました。

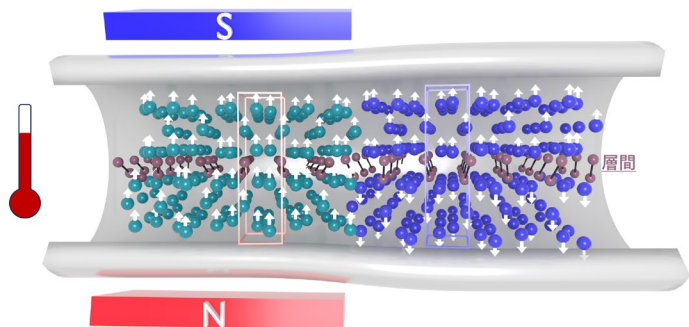


図 1. 今回開発した材料の模式図。磁場を印加していない状態（右側）では、上側のスラブ（以下、層と標記）と下層に含まれる Gd のスピンの向き（白矢印）は揃っていないが、磁場を印加すると（左側）揃い、温度が上昇する。

■将来展望

今回得られた磁気冷凍材料は極低温領域で動作し、水素の液化に最適な特性を示すことから、環境負荷の少ない液体水素技術の実現に貢献すると期待されます。さらに、本研究は望ましい特性を実現する磁気冷凍材料設計の新たな手法を提案しています。今後は、この新手法に基づき、他の化合物への応用拡大を計画し、その応用分野の拡大を目指していきます。

■その他

- 本研究は、NIMS 磁性・スピントロニクス材料研究センターの Tang Xin 主任研究員、寺田典樹主席研究員、Xiao Enda ポスドク研究員、只野央将グループリーダー、Andres Martin-Cid ポスドク研究員、大久保忠勝副センター長、Hossein Sepehri-Amin グループリーダー、NIMS 技術開発・共用部門の松下能孝ユニットリーダー、NIMS 宝野和博フェローと、京都工芸繊維大学の三浦良雄教授、高輝度光科学研究センター（JASRI）の大河内拓雄主幹研究員（現：兵庫県立大学教授）、河川彰吾主幹研究員、小林慎太郎研究員、東北大学国際放射光イノベーション・スマート研究センターの中村哲也教授、及び、ダルムシュタット工科大学の Allan Döring 博士課程学生、Konstantin Skokov senior researcher、Oliver Gutfleisch 教授からなるチームによって、日本学術振興会国際共同研究プログラム（JRP-LEAD with DFG ; プログラム番号 JPJSJRP20221608）および科学技術振興機構（JST）ERATO「内田磁性熱動体プロジェクト」（課題番号 JPMJER2201）の支援を受けて実施されました。
- 本研究成果は、2025 年 12 月 18 日に Advanced Materials 誌のオンライン版に掲載されました。

研究の背景

よりクリーンな社会の実現に向けて水素活用が推進されており、このために効率的で低炭素な冷却技術の実現は必須です。従来の蒸気圧縮式冷却方式は温室効果ガスの利用と低いエネルギー変換効率により地球温暖化への影響が大きく、さらに効率的で低炭素な冷却技術が求められています。固体状態の磁気冷却技術は、冷却技術として有望な代替手段の一つです。この技術は、磁気熱量効果を利用しています。固体状態の磁気熱冷却技術（マグネトカロリック冷却）は有望な代替手段であり、これは磁気熱量効果（MCE）^[1]を利用します。この効果は、等温条件下での磁気エントロピー変化（ ΔS_m ）^[2]や、断熱条件下での温度変化（断熱温度変化）（ ΔT_{ad} ）^[3]として現れます。初期の研究では、金属間化合物^[4]において「巨大な」MCE が発見され、従来の冷却技術を置き換える可能性が示されました。しかし、多くの「巨大な」応答は長期的なサイクル運転では持続できないことが分かっています。その結果、既存の材料はデバイスとして安定した性能を発揮することが難しいのが現状です。このことから、効率的な冷却を実現するためには、MCE の可逆性^[5]を高めることで、巨大な MCE を維持しつつ多数のサイクルにわたって安定した動作を保つ材料が求められています。

研究内容と成果

- 今回、巨大で可逆的な磁気熱量効果（MCE）を示す新しい化合物を開発し、磁気冷却の持続的な利用を可能にしました。純粋な Gd₅Ge₄（Gd（ガドリニウム）と Ge（ゲルマニウム）から成る化合物）では、大きなヒステリシス^[6]が生じるため、MCE がサイクル運転中に不可逆的になってしまいます。しかし、これに Sn（スズ）を添加して合金化することでヒステリシスが除去され、巨大かつ可逆的な MCE が得られることが分かりました。可逆的な断熱温度変化（ ΔT_{ad} ）は 2 倍以上に増加しており、図 2 にその結果が示されています。基礎的な解析によると、Sn は単位格子内のスラブ間領域^[7]における局所的な化学環境を変化させ、共有結合^[8]の強さを低下させることで、相転移に対してより有利な活性化障壁^[9]を形成することが分かりました（図 3 参照）。その結果、不要なヒステリシスが解消され、開発された化合物において巨大で可逆的な MCE が実現されました。なお、本研究では大型放射光施設 SPring-8^[10]の BL02B2、BL25SU を利用しました。
- この新しい化合物は、可逆的 MCE に関して、既知のさまざまな磁気熱化合物の中でも、5T（テスラ）の磁場変化において等温磁気エントロピー変化 $\Delta S_m = 32 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$ 、および、断熱温度変化 $\Delta T_{ad} = 8 \text{ K}$ という高い性能指数を示しています。

これは既存のほとんどの磁気熱量材料と比較して、 ΔT_{ad} および ΔS_m の両方において 1.5～2 倍の MCE に対応します。さらに、この新しい化合物は組成を設計することで 40～160K（約-233℃～約-113℃）の温度範囲の中から動作温度を設計できるので、この温度域に液化温度を持つ水素、窒素、天然ガスなどの気体の液化を可能にします。

- 従来、ヒステリシスを抑制する方法はしばしば MCE の性能を損なうという問題がありました。しかし、今回の手法では局所的な共有結合性^[11]の調整に着目することで、この従来のトレードオフを克服しました。これにより、より環境に優しい社会を目指した高効率な磁気冷却のための新しい材料設計原理が確立されました。

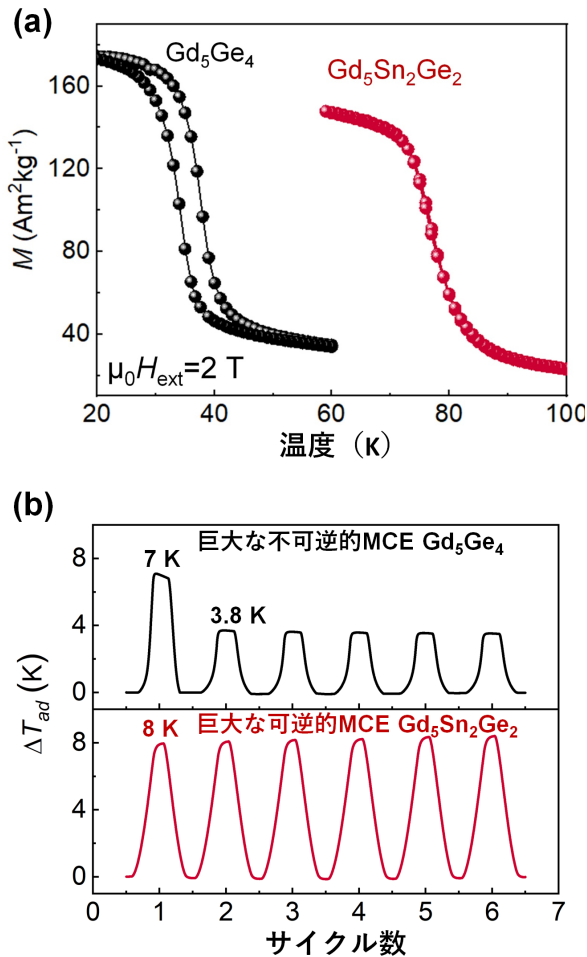


図 2. $Gd_5Sn_2Ge_2$ 化合物における高効率な磁気熱量効果 (MCE)。(a) 2T の磁場下における磁化 (M) の温度変化。曲線が開いた部分の面積がエネルギー損失に対応する。(b) Gd_5Ge_4 化合物の断熱温度変化 (ΔT_{ad})。(b の上図) では、 ΔT_{ad} に巨大な MCE が観測されますが、これは反復磁場下では維持されません。これに対し、 $Gd_5Sn_2Ge_2$ 化合物 (b の下図) では、巨大かつ可逆的な MCE を実現しています。

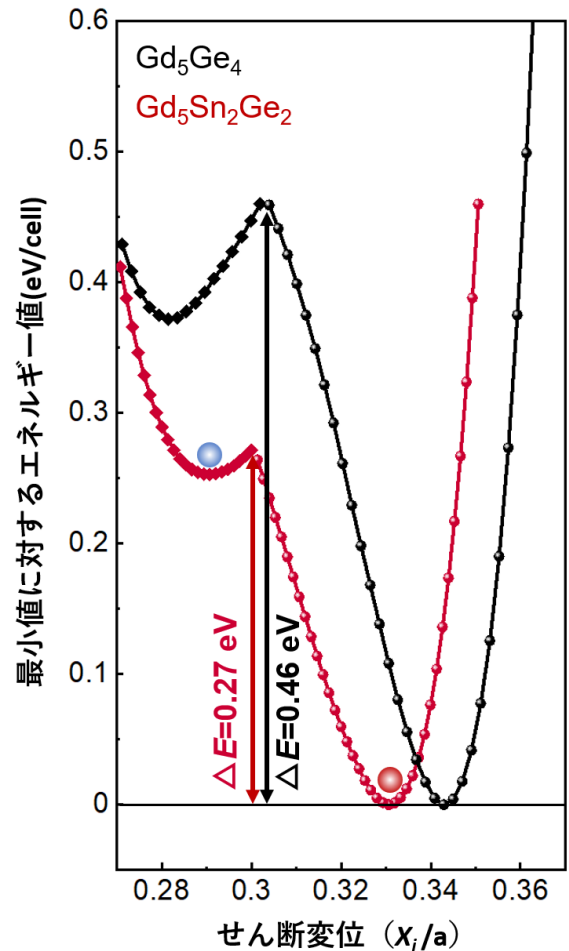


図 3. せん断変位を関数とする活性化障壁。 $Gd_5Sn_2Ge_2$ 化合物の場合、青丸と赤丸はそれぞれ局所極小点と全極小点を示します。Sn 合金化後、相転移の活性化障壁 ΔE は大幅に低減されます。

今後の展開

環境に優しくエネルギー効率の高い磁気冷却技術にとって、耐久性が高い磁気熱量材料の開発は、炭素排出を最小限に抑えられるため、カーボンニュートラル社会の実現に不可欠です。本研究では、巨大で完全に可逆な磁気熱量効果 (MCE) を実現する画期的な材料を開発しました。ここで開発された化合物は、水素や天然ガスといったエネルギーキャリアの磁気液化におい

て、長期運転下での信頼性が重要となる用途で、強力な候補となる材料です。さらに本研究は、巨大な MCE と耐久性との間に長年存在していたトレードオフを克服する新たな材料設計の道を開き、次世代冷却材料の開発を促進・加速するものです。

■掲載論文

題目	Control of Covalent Bond Enables Efficient Magnetic Cooling
著者	Xin Tang, Yoshio Miura, Noriki Terada, Enda Xiao, Shintaro Kobayashi, Allan Döring, Terumasa Tadano, Andres Martin-Cid, Takuo Ohkochi, Shogo Kawaguchi, Yoshitaka Matsushita, Tadakatsu Ohkubo, Tetsuya Nakamura, Konstantin Skokov, Oliver Gutfleisch, Kazuhiro Hono and Hossein Sepehri-Amin
雑誌	Advanced materials
DOI	https://doi.org/10.1002/adma.202514295
掲載日	2025 年 12 月 18 日

■用語解説

- [1] 磁気熱量効果 (Magnetocaloric effect, MCE)
磁場を印加または除去したときに、材料が示す加熱または冷却の応答。
- [2] 磁気エントロピー変化 (Magnetic entropy change, ΔS_m)
一定温度下で磁場を変化させたときに生じる、磁気モーメント (磁極の N 極 - S 極の起源) の向きの「無秩序さ (エントロピー)」の変化。
- [3] 断熱温度変化 (Adiabatic temperature change, ΔT_{ad})
外部との熱のやり取りを行わず (断熱的に) 磁場を変化させたときに生じる、材料の温度変化。
- [4] 金属間化合物 (Metallic compound)
金属元素を含む異なる元素が特定の組成比で規則正しく結合した固体であり、単なる金属混合物とは異なって明確な組成・結晶構造・物性を示す化合物である。
- [5] 可逆性 (Reversibility)
磁場の印加・除去を繰り返しても、ほぼ同じ ΔS_m および ΔT_{ad} を再現できる能力。高い可逆性は安定した性能と低い運転コストを意味する。
- [6] ヒステリシス (Hysteresis)
磁場の印加・除去に対する材料の応答 (磁化や構造変化) が遅れる、または経路に依存する現象。グラフ上ではループとして現れ、エネルギー損失や不可逆性を示す。
- [7] スラブ間領域 (インタースラブ) (Interslab)
Gd₅Ge₄化合物においては、結晶構造の単位格子内に存在する二つの構造的「スラブ (層)」の間に位置する領域または層を指す。
- [8] 共有結合 (Covalent bonding)
隣接する原子が電子を共有するタイプの化学結合。
- [9] 活性化障壁 (Activation barrier)
反応が進むために必要な最低限のエネルギーのこと。相転移では、構造や状態変数の変化 (反応経路) に対しての系のポテンシャルエネルギーが変化する。始状態からみた反応経路上のエネルギー障壁の高さを活性化障壁という。
- [10] 大型放射光施設 SPring-8
理化学研究所が所有する兵庫県の播磨科学公園都市にある世界最高性能の放射光を生み出す大型放射光施設で、利用者支援等は高輝度光科学研究センター (JASRI) が行っています。SPring-8 (スプリングエイト) の名前は Super Photon ring-8 GeV に由来。SPring-8 では、放射光を用いてナノテクノロジー、バイオテクノロジーや産業利用まで幅広い研究が行わ

れています。

[11] 共有結合性 (Covalency)

共有結合の程度または強さ。