



## 機械学習により世界最高クラスの磁気冷凍材料を発見

～水素社会実現に不可欠な水素液化の高効率化に前進～

配布日時：2020年5月11日14時

解禁日時：2020年5月12日 9時

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 (NIMS)

国立研究開発法人 科学技術振興機構 (JST)

### 概要

1. NIMS は、機械学習を用いて、水素液化に用いる世界最高性能の磁気冷凍材料を発見しました。これにより水素社会実現への大きな壁となっている液化水素製造コストの削減が期待されます。
2. 水素は、地球温暖化の原因となる二酸化炭素を出さないクリーンな燃料として期待されています。水素はガスのままではかさばるため、貯蔵や輸送のために液化して体積を小さくする必要があります。しかし、水素の液化温度が $-253$ 度と大変低いため、従来の気体冷凍装置ではコンプレッサーなどの損失が大きく液化効率が $25\%$ 程度と低いことが液化水素の価格が高い一因となっていました。そこで新たな水素液化の方法として期待されているのが、 $50\%$ 以上の効率が期待されている磁気冷凍です。磁気冷凍は、磁場中に置かれた磁性体が、磁場を取り除いた際にエントロピーが増大し、その変化分のエネルギーが吸収されることにより温度が下がる原理を用いた冷凍方法です。このことから、水素液化温度付近でエントロピー変化が大きい磁気冷凍材料の発見が求められていました。
3. 本研究グループは、機械学習を用いて、二ホウ化ホルミウム( $\text{HoB}_2$ )が水素液化温度付近で世界最高性能の磁気冷凍材料として機能することを発見しました。今回、高性能な磁気冷凍材料を探索するために、エントロピー変化が既知である約 $1600$ 個の物質データを論文から集め、組成とエントロピー変化の関係を機械に学習させました。その学習を基に、エントロピー変化が未知の約 $800$ 個の強磁性体についてエントロピー変化を機械に予想させたところ、比較的高い値を示す候補物質が $34$ 個見つかりました。その中から $2$ 元素で構成された材料に絞り込み、最も高い値が予想された物質を実際に合成し、評価した結果、 $\text{HoB}_2$ が水素液化温度である $-253$ 度 ( $20\text{K}$ ) 付近では世界最高の、非常に大きなエントロピー変化 $\Delta S=0.35(\text{J}/\text{cm}^3\text{K})$ を示すことが分かりました。
4. この材料を磁気冷凍装置に組み込むことにより、水素液化温度付近で高い冷凍能力を示すことが期待されます。今後、粒状または線状への加工や耐水素コーティングなど、磁気冷凍装置で活用するための研究を進め、効率のよい水素液化装置開発を通じて、水素社会の発展への貢献を目指します。
5. 本研究は国立研究開発法人物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点の高野義彦グループリーダー、寺嶋健成主任研究員、カストロ・ペドロ大学院生からなる研究チームによって行われました。また本研究は、国立研究開発法人科学技術振興機構 未来社会創造事業（研究開発代表者：西宮伸幸・物質・材料研究機構 NIMS 招聘研究員）研究開発課題名：「磁気冷凍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。
6. 本研究成果は、NPG Asia Materials 誌にて英国時間2020年5月12日午前1時（日本時間12日午前9時）にオンライン掲載されます。

## 研究の背景

現在の文明社会は、石油や石炭、天然ガスなどの化石燃料によって支えられています。しかし、化石燃料を燃焼させると、地球温暖化を起こす二酸化炭素が大量に発生します。このため、近年この地球温暖化は顕著になり、気候変動や海面上昇など世界的な社会問題となっています。京都議定書などにあるように、地球温暖化を防ぐために二酸化炭素の排出削減が強く求められています。そこで、二酸化炭素を一切出さないクリーンなエネルギー源として、水素が注目されています。

水素はガスのままではかさばるため、貯蔵や輸送に適しません。そこで、液化天然ガス(LNG)のように水素も液化して体積を小さくし、貯蔵や輸送しやすい状態にする必要があります。しかし、水素の液化温度は $-253^{\circ}\text{C}$  (約  $20\text{K}$  (ケルビン)) と大変低く、気体の圧縮を利用して温度を下げる一般的な気体冷凍装置では、摩擦による熱の発生などが避けられずエネルギーロスが大きくなってしまいます。そのため、気体冷凍方式による液化効率は  $25\%$ 程度[1]と低く、結果、液化水素の価格が高くなってしまふことが懸案となっていました。そこで、安価な液体水素を供給するために、気体冷凍に替わる新たな水素液化の方法として期待されているのが、理論的には $50\%$ 以上の効率が見込まれる[2,3]磁気冷凍です。

磁気冷凍とは図1のような原理で冷却する方法です。磁場の無い環境では磁性体(右)の磁気モーメント(用語解説1)はランダムな方向を向いています。矢印①のように磁性体に磁場を印加すると磁性体(左)の磁気モーメントの向きがそろい、減少したエントロピー(用語解説2)変化に相当するエネルギー分が発熱して外部に②放熱します。次に反対に、磁性体(左)が磁場中であり磁気モーメントの向きがそろった状態から、矢印③のように磁場を取り除くと、磁性体(右)の磁気モーメントの向きはランダムになりエントロピーが増大します。この増大したエントロピー変化に相当するエネルギー分の温度が下がるので、水素などの④吸熱に使うことができます。この、図の①→②→③→④の行程を繰り返すことにより冷却する仕組みが磁気冷凍です。大きなエントロピー変化を示す磁性材料ほど吸熱量も大きくなるため、エントロピー変化は磁性材料がもつ冷凍能力の指標となります。磁性材料のエントロピー変化は、温度に強く依存し、材料が磁性体となる温度である磁気転移温度付近で大きな値を示します。磁気冷凍装置の開発においては、水素液化温度付近で磁気エントロピー変化の大きい磁気冷凍材料の発見が求められていました。

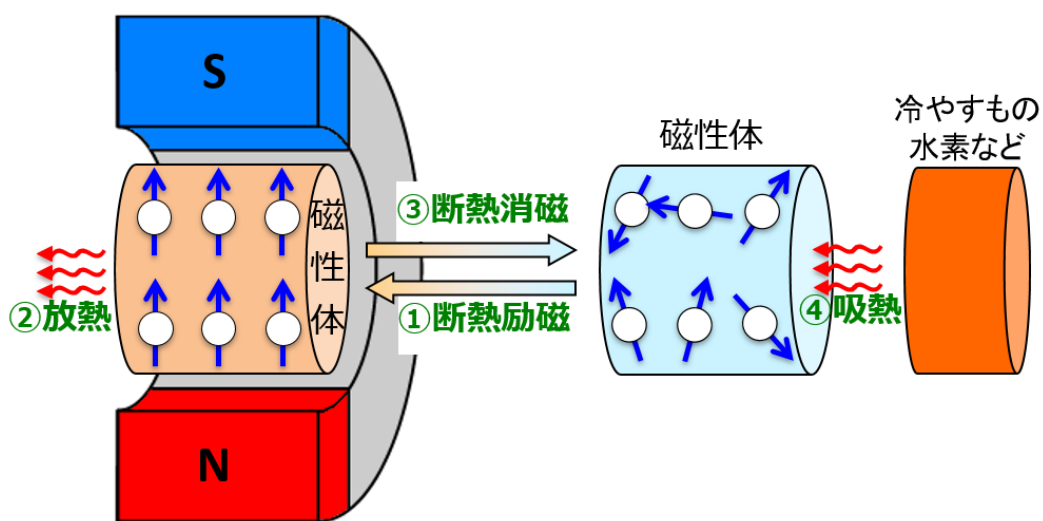


図1. 磁気冷凍の原理図

## 研究内容と成果

我々の研究チームでは、機械学習(用語説明 3)を用いて高いエントロピー変化を示す磁性材料を探しました。その結果、二ホウ化ホルミウム( $\text{HoB}_2$ )が水素の液化温度付近で世界最高性能を示す磁気冷凍材料として機能する可能性が高いことを発見しました。本研究で見いだされた二ホウ化ホルミウム( $\text{HoB}_2$ )は、大きなエントロピー変化を示すだけでなく、動作温度域が広いことも特徴で、1つの材料で水素液化温度近くの広い温度域を冷却できることは水素の液化・貯蔵に適しています。

我々は、機械学習を行うために、約 1600 個の磁気冷凍材料データを論文から集めました。磁気エントロピー変化が分かっている約 1600 個のデータのうち 8 割を用いて組成とエントロピー変化の関係を機械に学習させました。学習効果の妥当性を調べる目的で、残りの 2 割についてエントロピー変化の機械予想値と実験値との比較をしました。図 2 は、機械予想と実際の値との比較で、直線に沿って右上がりの分布を示すことは、機械予想の精度が高いことを示しています。

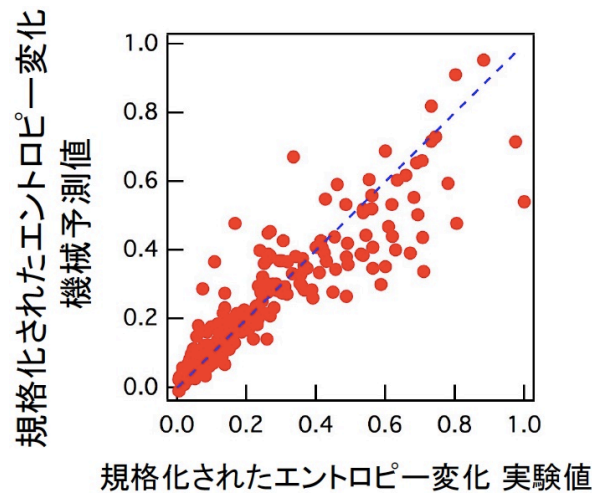


図 2. 機械予想と実際のエントロピー変化の相関

次にこの学習を基に、エントロピー変化が未知の約 800 個の強磁性体について機械予想したところ、高い値を示す候補物質が 34 個見つかりました。その候補物質の中から実際に物質を合成し、磁気冷凍性能を実験にて評価した結果、二ホウ化ホルミウム( $\text{HoB}_2$ )が水素液化温度付近において世界最高のエントロピー変化  $\Delta S = 0.35(\text{J}/\text{cm}^3\text{K})$  を示すことを見出しました。

図 3 に  $\text{HoB}_2$  のゼロ磁場と磁場 (5T) 中でのエントロピー曲線を示します。この 2 つの曲線の差がエントロピー変化  $\Delta S$  です。水素液化温度 20K 付近を含む広い温度範囲で大きい  $\Delta S$  を示しているため、 $\text{HoB}_2$  は水素の液化に適した材料であることがわかります。

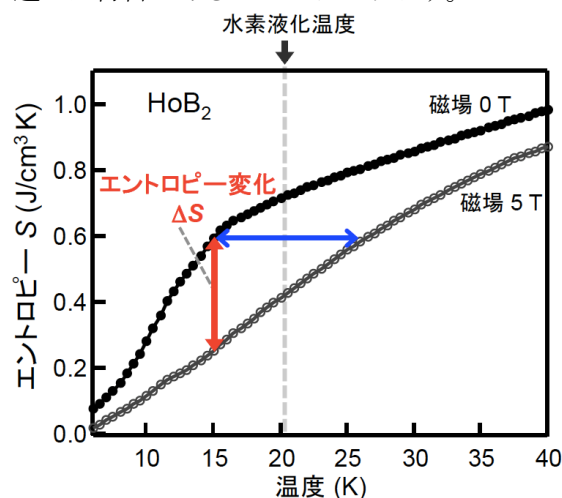


図 3.  $\text{HoB}_2$  のゼロ磁場と磁場中でのエントロピー曲線。

これまでに発見された代表的な磁気冷凍材料のエントロピー変化と、その値が最大を示す磁気転移温度の分布を図4にまとめました。本研究で発見された  $\text{HoB}_2$  は、従来の材料にくらべ、水素液化温度 (20K) 付近で極めて大きなエントロピー変化を示しています。さらに、 $\text{HoB}_2$  はエントロピー変化がなだらかな温度依存性を示す2次転移物質 (用語説明4) の性質を示しています。急峻なエントロピー変化を示す傾向にある1次転移物質よりも、広い温度範囲で高いエントロピー変化を維持する傾向にあるため、磁気冷凍に適しています。

実験により得られたエントロピー変化は  $\Delta S=0.35(\text{J}/\text{cm}^3\text{K})$  であり、驚いたことに機械予想で得られた  $\text{HoB}_2$  のエントロピー変化  $\Delta S=0.14(\text{J}/\text{cm}^3\text{K})$  と比較して、2倍以上良い結果が得られました。この違いを機械学習にフィードバックすることにより、今後より正確な機械予想が可能になると思われます。さらに、 $\text{HoB}_2$  が高いエントロピー変化を示すメカニズムを解明することにより、今後、新たな高性能磁気冷凍材料の発見が期待されます。

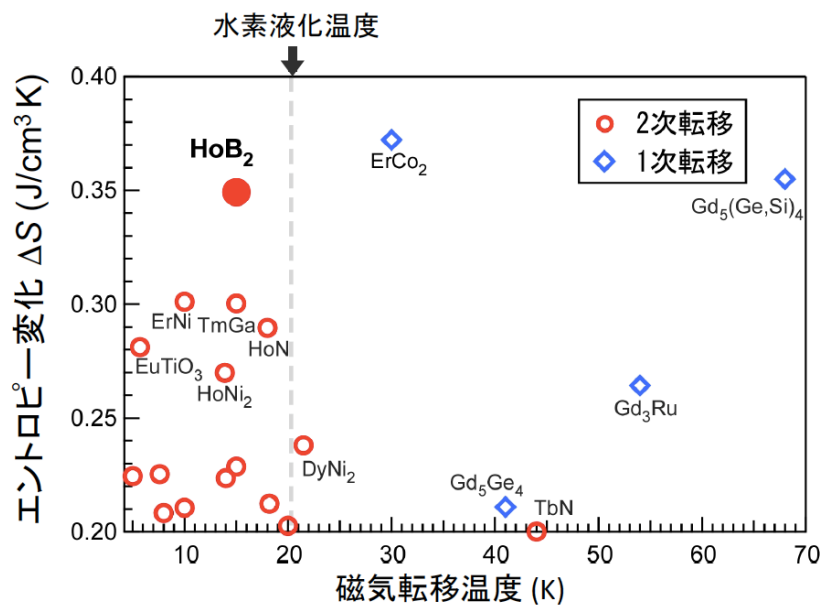


図4. エントロピー変化と、その値が最大を示す温度(磁気転移温度)の分布図。本研究で発見された  $\text{HoB}_2$  は  $\Delta S = 0.35(\text{J}/\text{cm}^3\text{K})$  と、水素液化温度 (20K) 付近で極めて大きなエントロピー変化を示す。

なお、本発見については、特許出願済みです (出願 No2020-017991.)。

## 今後の展開

本研究には2つの成果があります。第1の成果は、機械学習が材料開発に有効に活用されたことです。機械学習を用いた新材料開発は、最近、精力的に行われていますが、実際に材料を作り高性能な新しい材料を発見した例はまだ少ないです。このたび、機械学習を用いて、高性能な磁気冷凍材料を発見できたことは、機械学習が有効に材料開発に活用された良い事例です。今後同様の手法を用いることで、例えば、エアコンや冷蔵庫に使えるような温度域などの、異なる温度域でより高性能な材料を発見する可能性があり、機械学習を使った材料開発はますます発展していくと思われま。

第2の成果は、二ホウ化ホルミウム( $\text{HoB}_2$ )が高性能な磁気冷凍材料として機能する可能性が高いことを発見できたことです。今後、この材料を用いた磁気冷凍装置が完成すれば、本未来社会創造事業が目指す磁気冷凍技術による革新的水素液化システムの開発を通して、水素の液化効率や液化量の向上や液体水素の価格の低減が期待されます。本発見は、水素社会の発展に大きく貢献するものであり、そして、二酸化炭素の削減、地球温暖化防止につながると考えられます。

## 掲載論文

題目：“Machine Learning Guided Discovery of Gigantic Magnetocaloric Effect in HoB<sub>2</sub> Near Hydrogen Liquefaction Temperature”

著者：P. B. Castro *et al.*

雑誌：NPG Asia Materials

掲載日時： 英国時間 2020 年 5 月 12 日午前 1 時（日本時間 12 日午前 9 時）

## 用語解説

### (1)磁気モーメント

物質中の各原子が大きさと向きをもつ磁気源。各原子の磁気モーメントの向きが揃うことで、物質全体が磁石としての性質を示す。

### (2)エントロピー

乱雑さを表す量。磁気エントロピーは物質内の磁気モーメントの向きがどれだけ乱れる／揃っているかを示し、磁気冷凍材料では磁場をかけて磁気モーメントの向きを揃えることでエントロピーが大きく減少する。

### (3)機械学習

データベースなどに由来する教師データを入力して解析を行い、そのデータから有用な規則、判断基準などを学習し、未知現象を予想する手法。

### (4)1 次転移/2 次転移

相転移の区別で、その前後でエントロピーの不連続な変化を示すものが 1 次転移、エントロピーが連続的に変化するものが 2 次転移。身近な現象の例として、氷を熱すると水に変化する現象が 1 次転移、鉄を熱すると磁石につかなくなる現象が 2 次転移として挙げられる。1 次転移物質は転移温度付近で急峻なエントロピー変化を示す一方、2 次転移物質はなだらかなエントロピー変化を示す傾向にある。

## 参考文献

[1] [https://www.idealhy.eu/uploads/documents/IDEALHY\\_D1-1\\_Report\\_Tech\\_Overview\\_and\\_Barriers\\_web2.pdf](https://www.idealhy.eu/uploads/documents/IDEALHY_D1-1_Report_Tech_Overview_and_Barriers_web2.pdf)

[2]沼澤健則 水素エネルギーシステム **31**, No.2 (2006).

[3] T. Utaki *et al.*, Cryocooler **14**, 645 (2007).

## 本件に関するお問い合わせ先

(研究に関すること)

高野 義彦 (タカノ ヨシヒコ)

物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 (グループリーダー)

〒305-0047 住所：つくば市千現 1-2-1

E-mail: takano.yoshihiko@nims.go.jp

TEL: 029-859-2842, FAX: 029-859-2601

URL: <http://www.nims.go.jp/NFM/>

(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](mailto:pressrelease@ml.nims.go.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](mailto:jstkoho@jst.go.jp)

(JSTの事業に関すること)

大矢 克 (オオヤ マサル)  
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](mailto:alca@jst.go.jp)