

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年9月9日(09.09.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/186017 A1

(51) 国際特許分類:

C22C 28/00 (2006.01) H01F 1/01 (2006.01)
C22F 1/00 (2006.01) F25B 21/00 (2006.01)
C22F 1/16 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/007421

(22) 国際出願日: 2022年2月22日(22.02.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

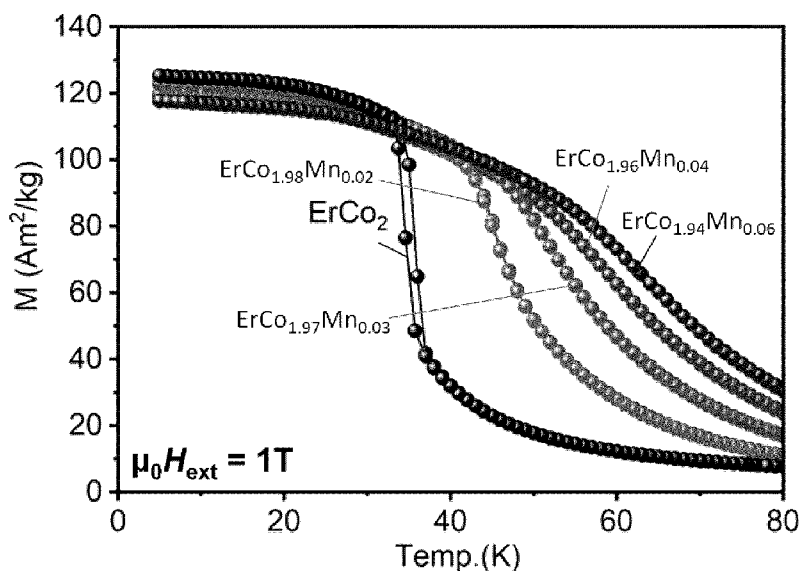
特願 2021-034706 2021年3月4日(04.03.2021) JP

(71) 出願人: 国立研究開発法人物質・材料研究機構(NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 Ibaraki (JP).

(72) 発明者: タン シン(TANG, Xin); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). ライ ジャ ウエイ(LAI, Jiawei); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). セペリ アミン ホセイ ン(SEPEHRI AMIN, Hossein); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 大久保 忠勝(OHKUBO Tadakatsu); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 宝野 和博(HONO Kazuhiro); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP).

(54) Title: ERCO₂-BASED MAGNETOCALORIC COMPOUND AND MAGNETIC REFRIGERATION DEVICE USING SAME

(54) 発明の名称: ErCo₂系の磁気熱量化合物及びこれを用いた磁気冷凍装置



(57) Abstract: The present invention makes it possible to adjust a transition temperature T_{tr} to be in a temperature range of 35-70K while maintaining a great magnetocaloric effect. Provided is a magnetic refrigeration material that is suitable for liquefying natural gas, H₂, He, and the like which exhibit continuous transition by secondary magnetic phase transition. The material for magnetic refrigeration is constituted by erbium (Er), cobalt (Co), iron (Fe) or manganese (Mn), and unavoidable impurities, and has a composition represented by the following compositional formula: ErCo_{2-y}(Fe,Mn)_y; 0.02 ≤ y ≤ 0.07. Preferably, the material has the composition ErCo_{2-y}Mn_y; 0.02 ≤ y ≤ 0.05. Preferably, the material has the composition ErCo_{2-y}Fe_y; 0.04 ≤ y ≤ 0.06.

[続葉有]

(74) 代理人: 相 川 俊 彦 (AIKAWA, Toshihiko);
〒1710022 東京都豊島区南池袋 2 丁目 1 2
番 5 号 第 3 中野ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 巨大な磁気熱量効果を維持しながら、転移温度 T_{tr} を 35 ~ 70 K の温度範囲に調整できる。2 次磁気相転移による連続的な転移を示す天然ガス、 H_2 、 He 等の液化用に好適な磁気冷凍材料を提供する。 Er (エルビウム)、 Co (コバルト)、並びに Fe (鉄) 又は Mn (マンガン) 並びに不可避的不純物からなり、次の組成式: $ErCo_{2-y}(Fe, Mn)_y$; $0.02 \leq y \leq 0.07$ の組成を有する磁気冷凍用材料。好ましくは、 $ErCo_{2-y}Mn_y$; $0.02 \leq y \leq 0.05$ の組成を有するとよい。好ましくは、 $ErCo_{2-y}Fe_y$; $0.04 \leq y \leq 0.06$ の組成を有するとよい。

明 細 書

発明の名称：

E r C o₂系の磁気熱量化合物及びこれを用いた磁気冷凍装置

技術分野

[0001] 本発明はE r C o₂系の磁気熱量化合物及びこれを用いた磁気冷凍装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、燃料電池社会に向けて水素エネルギーの需要が高まる中、液状（輸送・貯蔵時）でのエネルギー効率が高いことから、水素液化の研究が盛んに行われている。従来の液化システムと比較して、カルノーサイクルに近い磁気液化の方がエネルギー効率が高い。水素液化装置としては、例えば特許文献1～3、非特許文献1に開示された能動的蓄冷式磁気冷凍（AMR；Active Magnetic Refrigeration）サイクルが知られている。

磁気熱量水素液化には、水素の沸騰温度、液体水素貯蔵のための熱損失の防止、磁気熱量冷凍システムの実用化を考慮すると、20 Kから70 Kまでの広範な温度範囲で巨大な磁気熱量効果（GMCE；giant magnetocaloric effect）を有する磁気冷凍材料が好ましい。

[0003] このような大きな温度範囲をカバーするための妥協策として、転移温度の異なる一連の傾斜機能材料を用いることで、磁気熱量水素液化システムを構築することが提案されている。例えば、H o B₂、H o N及びH o N i₂は、30 K未満の温度範囲では、十分なエントロピー変化（ $\Delta S_m > 0.2 \text{ J} / \text{cm}^3 \text{ K}$ ）を示し、この用途を満足させることができる。しかし、温度が70 Kまで上昇すると、エントロピー変化は大幅に低下する。例えば、45－70 Kの温度範囲では、 $\Delta S_m > 0.2 \text{ J} / \text{cm}^3 \text{ K}$ を示す材料は現時点では知られておらず、水素液化のための磁気冷却技術の実用化が困難とされている。

[0004] R＝重希土類、M＝金属であるラーベス相R M₂系化合物は、極低温用途に

大きな可能性を示している。例えば、 $R = Dy, Ho$ を持つ RAI_2 化合物は $60 K$ で $\Delta S_m = 0.11 J/cm^3 K$ 、 $30 K$ で $0.17 J/cm^3 K$ を示している。一方、化合物 RCO_2 、ここで $R = Dy, Ho, Er$ の場合は、キュリー温度 $T_c = 135, 77, 32 K$ で $\Delta S_m = 0.14 J/cm^3 K, 0.2 J/cm^3 K, 0.37 J/cm^3 K$ の一次強磁性ー常磁性転移を $5 T$ でそれぞれ示す。これらのラーベス相化合物の中で、最大のエントロピー変化を示し、かつ望ましいキュリー温度 T_c (Curie temperature) を示す $ErCO_2$ は、水素液化のための巨大な磁気冷凍材料の開発のための有力な候補である。

[0005] ただし、 $ErCO_2$ 化合物の構造相転移を伴う 1 次磁気相転移 (FOMT) により、熱ヒステリシスに起因する磁気熱量効果の可逆性が低く、機械的安定性が低いため、 $ErCO_2$ 化合物は磁気熱量水素液化での実際の使用には必ずしも向いていない。実用化に向けて $ErCO_2$ 化合物の環状性能を向上させるためには、 $ErCO_2$ の相転移を 1 次磁気相転移から構造相転移を実質的に伴わない 2 次磁気相転移 (SOMT) へと変化させることが望ましい。 Er を Gd と Tb で置換することで RCO_2 ラーベス相の 2 次磁気相転移を実現することができるが、 $TbCO_2$ と $GdCO_2$ はそれぞれキュリー温度 $T_c = 235 K, 406 K$ であり、関心のある温度範囲 ($20 - 70 K$) からは遠く離れている。

Co を 6% の $3d$ 元素で置換した場合、キュリー温度 T_c は $45 - 60 K$ 程度まで上昇するが、これらの化合物ではまだ 1 次磁気相転移が見られる。 Co を 12.5% の Fe で置換した場合、キュリー温度 T_c は $85 K$ 以上に上昇し、エントロピー変化は $0.03 J/cm^3 \cdot K$ に却って悪化した。 Mn は 1 次磁気相転移 (FOMT) から 2 次磁気相転移 (SOMT) への相転移を調整することが報告されているが、非化学量論的な $ErCoMn_x$ 化合物ではキュリー温度 $150 K$ で $0.01 J/cm^3 K$ 以下しか得られなかった。

[0006] ここで、 $ErCO_2$ の 1 次磁気相転移 (FOMT) から 2 次磁気相転移 (SOMT) への相転移を $35 K$ から $70 K$ の範囲で十分な磁気記録特性とキュ

リー温度 T_c を持つように調整できることが好ましい。すなわち、 ErCo_2 の相転移を 2 次磁気相転移 (S O P T) に調整することが重要である。また、相転移温度を 35 – 70 K まで上昇させることが重要である。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特表 2003 – 532861 号公報

特許文献2：WO 2015 – 199139 号公報

特許文献3：特開 2012 – 37112 号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献1：斎藤明子、他 『能動的蓄冷式磁気冷凍の基礎的研究』 低温工学、第 50 巻、第 2 号、第 88 頁～第 95 頁 (2015)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] ErCo_2 ベースの化合物は、水素液化などの極低温磁気冷凍アプリケーションに巨大な磁気熱量効果をもたらすことが知られている。ただし、この材料の磁気熱量効果は 1 次磁気転移に起因するため、材料はヒステリシスを示し、磁気冷凍サイクル中の巨大な磁気熱量効果と機械的安定性を低下させ、実用化には困難性がある。

[0010] そこで、巨大な磁気熱量効果を維持しながら、強磁性の相転移温度 T_{tr} を 35 ~ 70 K の温度範囲に調整することができる。また、2 次磁気相転移による連続的な転移で、温度サイクルによるヒステリシスが実質的にないと言えるようにすることができる。そして、天然ガス、 H_2 、 He 等の液化用に好適な磁気冷凍用材料を提供することができる。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を進めた結果、水素液化のための磁気熱量冷凍システムの実用化を考えると、例えば 20 K から 70 K の温度範囲で巨大な磁気熱量効果 G M C E を備えた磁気冷凍材料が好ま

しいと考えた。 ErCo_2 化合物は、その望ましいキュリー温度 T_c と、構造相転移を伴う1次磁気相転移(FOMT)に起因する大きなエントロピー変化のため、有望な材料の1つである。しかしながら、1次磁気相転移(FOMT)の性質上、 ErCo_2 化合物では磁気熱量性能の可逆性が低く機械的安定性が低いと予想されていた。一方、 Er を Gd や Tb で置換したのでは ErCo_2 化合物とはならず、望ましいキュリー温度 T_c の達成が難しい。 ErCo_2 化合物のままで、ラーベス相の2次磁気相転移を実現した例は、本発明者らが知る限りではない。そこで、本発明者らは、鋭意研究を行った結果、 Co の一部を特定の他の元素に置換することで、 ErCo_2 化合物のまま(結晶構造がそのまま)でも実質的に2次磁気相転移が達成できることを見出した。このような磁気冷凍材料では、磁気熱量特性の可逆性を高めることが好ましい。 Co の一部を第三元素 M に置換することで調整が可能であることが判明した。これにより、磁気相転移が構造相転移を伴わない2次磁気相転移になるものが得られたと考えられる。

[0012] 第三元素 M としては、 Co (コバルト)と近い性質を有しつつも、同時に異なる性質を有することが好ましいと考えられるが、背景技術で述べたように、このような元素を見出すのは容易ではない。本発明者らは、このような状況下で、特定の元素又は元素の組合せが Co の置換元素として所定量加えることにより、望ましいキュリー温度 T_c を有することを新たに見出した。また、実質的に2次磁気相転移になることを新たに見出した。

具体的には、以下のようなものを提供することができる。

本発明の実施例において、磁気冷凍用材料は、 Er (エルビウム)、 Co (コバルト)、 Fe (鉄)、 Mn (マンガン)並びに不可避免的不純物からなり、次の組成式：

$\text{ErCo}_{2-y}(\text{Fe}, \text{Mn})_y$; $0.02 \leq y \leq 0.07$ の組成を有する化合物を含むものであってもよい。 $(\text{Fe}, \text{Mn})_y$ は、 Fe 及び／又は Mn が合計して y だけ含まれることを示している。

[1] 本発明の実施例において、磁気冷凍用材料は、 Er (エルビウム)、

Co（コバルト）、並びにFe（鉄）及び／又はMn（マンガン）並びに不可避免的不純物からなり、次の組成式：

$\text{ErCo}_{2-y}(\text{Fe}, \text{Mn})_y$ ； $0.02 \leq y \leq 0.07$ の組成を有するものである。

ここで、 $\text{ErCo}_{2-y}(\text{Fe}, \text{Mn})_y$ は、Fe及び／又はMnが合計してyだけ存在することを意味してもよい。例えば、 $y = 0.05$ とすれば、 $\text{ErCo}_{2-0.05}(\text{Fe}, \text{Mn})_{0.05}$ は、 $\text{ErCo}_{2-0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_0$ 、 $\text{ErCo}_{2-0.05}\text{Fe}_{0.03}\text{Mn}_{0.02}$ 、 $\text{ErCo}_{2-0.05}\text{Fe}_{0.02}\text{Mn}_{0.03}$ 、 $\text{ErCo}_{2-0.05}\text{Fe}_0\text{Mn}_{0.05}$ 、を含んでもよい。また、 $0.01 \leq y$ が好ましい。 $0.015 \leq y$ が好ましい。また、 $y \leq 0.085$ が好ましい。 $y \leq 0.08$ が好ましい。 y が0.02未満の場合は、キュリー温度 T_c の前後20Kの範囲での1次磁気相転移（FOP T）となるおそれがある。相転移を繰り返すと結晶構造が崩れるおそれがある。長期間の安定的な使用に適さないかもしれない。 y が0.07を超えると、キュリー温度 T_c の前後20Kの範囲でのエントロピー変化が少なくなるおそれがある。

〔2〕本発明の実施例において、磁気冷凍用材料では、好ましくは、 $\text{ErCo}_{2-y}\text{Mn}_y$ ； $0.02 \leq y \leq 0.05$ の組成を有してもよい。

〔3〕本発明の実施例において、磁気冷凍用材料では、好ましくは、 $\text{ErCo}_{2-y}\text{Fe}_y$ ； $0.04 \leq y \leq 0.06$ の組成を有してもよい。

[0013] 〔4〕本発明の実施例において、磁気冷凍用材料〔1〕～〔3〕では、磁気相転移の転移温度 T_{tr} は35Kから70Kの温度範囲内であって、前記転移温度 T_{tr} の前後20Kの範囲で2次磁気相転移を示してもよい。

〔5〕本発明の実施例において、磁気冷凍用材料〔4〕では、前記2次磁気相転移は転移温度 T_{tr} の20Kの前後の範囲で体積変化率（ dV/V ）が0.4%以下であってもよい。

体積変化率（ dV/V ）が0.4%以下であれば、転移温度 T_{tr} の前後20Kの範囲で2次磁気相転移（SOM T）と評価できる。相転移を繰り返しても結晶構造の崩れが実質的に少なくなると考えられる。長期間の安定的な

使用に適する。

〔6〕本発明の実施例において、磁気冷凍用材料〔1〕～〔5〕では、前記転移温度 T_{tr} の前後20Kの範囲で、エントロピー変化は、5T磁界の元、 $\Delta S > 0.05 \text{ J/cm}^3 \cdot \text{K}$ が得られてもよい。（また、例えば、5T磁界の元で、 $\Delta S_m > 0.07 \text{ J/cm}^3 \cdot \text{K}$ ）

〔7〕本発明の実施例において、磁気冷凍用材料〔6〕では、前記エントロピー変化は、5T磁界の元で、 $\Delta S_m > 0.1 \text{ J/cm}^3 \cdot \text{K}$ が得られるものであってもよい。

[0014] 〔8〕本発明の実施例において、磁気冷凍装置は、上記磁気冷凍用材料〔1〕～〔7〕を用いてもよい。

〔9〕本発明の実施例において、水素液化装置、又はヘリウム液化装置は、磁気冷凍装置〔8〕を用いてもよい。

発明の効果

[0015] 本発明の実施例において、 ErCo_2 系の磁気熱量化合物によれば、巨大な磁気熱量効果を維持できる。また、キュリー温度 T_C が35～70Kの温度範囲にあり得る。そして、2次磁気相転移による連続的な転移であり得る。また、温度サイクルによるヒステリシスが実質的にないと言える。そして、天然ガス、 H_2 、 He 等の液化用に好適な磁気冷凍用材料が得られると考えられる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1A]本発明の実施例において使用可能な磁気冷凍材料を構成してもよいラース相化合物の1つの例である ErCo_2 の結晶構造を図解する。

[図1B]使用可能な磁気冷凍材料を構成してもよい化合物の組成をCo、Fe、及びMnの3元系の組成図（ここで、Erは常に一定量存在するのでこの組成図からは除外されている）を図解する。

[図2]本発明の一実施形態に関して、 $\text{ErCo}_{2-y}\text{Mn}_y$ 化合物について、1Tでの磁化Mの温度依存性を示している。

[図3]本発明の一実施形態に関して、 $\text{ErCo}_{2-y}\text{Mn}_y$ 化合物について、0－

5 Tでのエントロピー変化 ΔS_m の温度依存性を示している。

[図4]本発明の一実施形態に関して、 $ErCo_{2-y}Fe_y$ 化合物について、1 Tでの磁化Mの温度依存性を示している。

[図5]本発明の一実施形態に関して、 $ErCo_{2-y}Fe_y$ 化合物について、0 – 5 Tでのエントロピー変化 ΔS_m の温度依存性を示している。

[図6]本発明の一実施形態に関して、 $ErCo_2$ 系化合物の各組成式における、温度変化による体積変化を示している。

[図7]本発明の実施例において、磁気冷凍材料が使用される磁気冷凍サイクルの各工程を説明する概略図である。

[図8]能動的蓄冷式磁気冷凍（AMR）サイクルを説明する概略図である。

[図9]磁気冷凍材料をカスケード配置したAMRの一例を示す概略図で、（A）は装置概略図、（B）は磁気冷凍材料の動作温度帯の説明図である。

[図10]磁気冷凍装置を模式的に示す図である。

発明を実施するための形態

[0017] 本明細書で用いる技術用語の定義を以下に説明する。

相転移（phase transition）は、転移を横切る秩序変数（例えば、強磁性体の磁化）が変化することであってもよい。磁性体の相転移（磁気相転移（温度の変化に応じて、固体の磁性が常磁性から強磁性若しくは反強磁性へ、又は逆に強磁性若しくは反強磁性から常磁性へと相転移すること）、例えば強磁性と常磁性の相転移）における秩序変数（order parameter）は、磁化である。磁化は巨視的な物理量だが、磁性体の内部に存在する微視的な電子のスピンの導かれる。スピンは固有の磁気モーメントを持ち、磁化は系全体の磁気モーメントを足し合わせたものとして定義される。

1次磁気相転移（FOPT；first-order phase transition）は、秩序変数が不連続的に変化する場合をいう。

2次磁気相転移（SOPT；second -order phase transition）は、連続相転移とも呼ばれるもので、秩序変数が連続的に変化する場合をいう。

1次及び2次に関し、一般には、1次の転移では結晶のエントロピー、体

積、分極等に不連続がおこるが、二次の転移ではこれらの諸量は連続で温度微分が不連続変化を示すとされている。

ここで、秩序変数とは、相が持つ秩序を表すマクロな変数のことであってもよい。例えば結晶では、原子の並び方にある一定の秩序があり、秩序変数の値の変化で相転移現象が特徴付けられるかもしれない。秩序変数は温度や圧力などの外的な変数の関数として振る舞い、例えば、温度による相転移の場合には、転移温度以下の低温相（対称性の破れた相、あるいは秩序相）において、有限の値を持ち、高温相（対称性を持つ相、あるいは無秩序相）においてゼロとなってもよい。

[0018] 磁気冷凍材料における1次磁気相転移（F O M T ; First-Order Magnetic phase Transition）は、結晶構造の変化または結晶体積の変化のいずれかを伴って、転移温度での磁気相転移のことをいってもよい。ここで、転移温度は、実質的にキュリー温度に相当すると考えられる。

磁気冷凍材料における2次磁気相転移（S O M T ; Second -Order Magnetic phase Transition）は、結晶構造や結晶体積の変化を実質的に伴わない、転移温度での磁気相転移（強磁性体から常磁性体への転移など）のことをいってもよい。

具体的には、1次磁気相転移と2次磁気相転移の境界値は、転移温度 T_{tr} の20 K前後の範囲で体積変化率（ dV/V ）が0.4%としてもよく、 dV/V が0.4%以下であれば2次磁気相転移としてもよい。また、 dV/V が0.4%を超えれば1次磁気相転移とすることもできる。

[0019] 図1Aは、 $ErCo_2$ の結晶構造を図解する。構造はラーベス相の $MgCu_2$ 型で、格子パラメータは $a=b=c=0.71536\text{ nm}$ 、 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ である。このようなラーベス相では原子半径比がおおよそ1.2:1のA、B金属元素が AB_2 の組成比で結合して化合物を形成している。大きな原子Aと小さな原子Bからなる結晶構造は大小の球の詰め込み構造と考えられ、特定の格子位置であるAサイト及びBサイトに入る。Aサイトは4ヶのAと12ヶのB原子を隣接原子として持ち、Bサイトは6ヶのA原子と6ヶの

B原子によって取り囲まれる。現想的なラーベス相結晶では、A－A原子、B－B原子はそれぞれ接触し、A－B原子間の接触はないように原子充填が行なわれている。このような場合に、両原子の原子半径比には、 $R_A/R_B = \sqrt{3}/2 = 1.225$ の関係が成立する。一般に、Aサイトに配置された原子はダイヤモンド構造と同様な配置となり、Bサイトの原子はAサイト周りに4面体を形成する。ラーベス相化合物は一種の稠密充填構造なので、面心立方格子と六方稠密格子の違いに似た原子の積み重ねの違いによって、cubicの $MgCu_2$ 型(C15)、hexagonalの $MgZn_2$ 型(C14)、 $MgNi_2$ 型(C36)の3種類の結晶構造を有している。

以下の説明において、Coを置換するように、Fe、及び／又はMnがこのような結晶構造に入ると考えられる。

実施例

- [0020] 原料として、日本イットリウム社製の塊状Er（純度99.9%）、フルウチ科学社製の塊状Co（純度99.9%）、東邦亜鉛社製の粉末状Fe（純度99.95%）、及びフルウチ科学社製の粉末状Mn（純度99.99%）を秤量し、 $ErCo_{2-y}(Fe, Mn)_y$ 系化合物の純粋な組成元素を日新技研社製の雰囲気制御アーク炉にてアルゴン雰囲気下でアーク溶融して調製した。ErとMnの蒸発を補償するために、余分なErを2wt. %、余分なMnを5wt. %ずつ装入した。このインゴットを4回の裏返しとアーク溶解工程での再溶解により均質化した。その後、アルゴン雰囲気下で石英中に封入し、1000℃で50時間焼鈍した。このようにして、表1の組成となる化合物を合成した。得られた化合物は、直径約300ミクロンの粒状であった。相成分は、Cr－K α 線を用いたX線回折（株式会社リガク製）により調べ、磁気特性はSQUID－VSM（カンタムデザイン社製）を用いて測定した。
- [0021] 表1は、本発明に関する実験結果を示す $ErCo_{2-y}(Fe, Mn)_y$ 系化合物の元素組成を示す表である。実験例1は基本形である $ErCo_2$ を用いた試料の元素組成を示している。

実験例 2 から実験例 5 では、 $\text{ErCo}_{2-y}\text{Mn}_y$ 系化合物の元素組成を原子％で表わしており、Mn の組成比率を 0.67 % ~ 2.0 % の範囲で振っている。

実験例 6 から実験例 9 では、 $\text{ErCo}_{2-y}\text{Fe}_y$ 系化合物の元素組成を原子％で表わしており、Fe の組成比率を 1.0 % ~ 2.33 % の範囲で振っている。

図 1 B は、これらの実験例の組成を Co、Fe、Mn の 3 元系の組成図（ここで、Er は常に一定量存在するのでこの組成図からは除外されている）において図解する。全体として、100 % とされているので、Er を含めて全体を 100 % とする場合には、記載された数値に $2/3$ をかければよい。例えば、95 は、63.33 であり、90 は 60 であり、85 は 56.67 であり、5 は 3.33 であり、10 は 6.67 であり、15 は 10 である。水平にひかれた線は、 $\text{ErCo}_{2-y}(\text{Fe}, \text{Mn})_y$ 系化合物において、 $y = 0.02$ 及び $y = 0.07$ に相当する。本願の発明の実施例において、この $y = 0.02$ 及び $y = 0.07$ に挟まれた範囲が対象となる組成範囲ともいえる。

$\text{ErCo}_{2-y}(\text{Fe}, \text{Mn})_y$; $0.02 \leq y \leq 0.07$ の組成を有する磁気冷凍用材料において、Fe 及び Mn を同時に添加したもの（例えば、 $\text{ErCo}_{2-0.05}\text{Fe}_{0.03}\text{Mn}_{0.02}$ ）も、同様に S O M T を示すことを確認した（図 1 B の × 印）。

[0022]

[表1]

表1

Exp.	Er (at%)	Co (at%)	Mn (at%)	Fe (at%)
1	33.33	66.67	-	-
2	33.33	66.00	0.67	-
3	33.33	65.67	1.00	-
4	33.33	65.34	1.33	-
5	33.33	64.67	2.00	-
6	33.33	65.67	-	1.00
7	33.33	65.34	-	1.33
8	33.33	65.00	-	1.67
9	33.33	64.34	-	2.33

[0023] 表2は、本発明の一実施形態を示す $\text{ErCo}_{2-y}(\text{Fe}, \text{Mn})_y$ 系化合物の物性値を示している。なお、表1ではFe, Mnの組成比を原子%で表していたが、表2では化学式で表している。

[0024] [表2]

表2

Exp.	Compositions	T_{tr} (K) (1T)	$-dM/dT$ ($\text{Am}^2\text{kg}^{-1}\text{K}^{-1}$)	$\Delta T_{hys.}$ (K)	FOMT/ SOMT	ΔS ($\text{J}/\text{cm}^3\text{K}$) 0-5T
1	ErCo_2	36	28.50	1.8	FOMT	0.38
2	$\text{ErCo}_{1.98}\text{Mn}_{0.02}$	45	7.60	0	SOMT	0.20
3	$\text{ErCo}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}$	53	4.20	0	SOMT	0.15
4	$\text{ErCo}_{1.96}\text{Mn}_{0.04}$	59	3.05	0	SOMT	0.11
5	$\text{ErCo}_{1.94}\text{Mn}_{0.06}$	63	2.62	0	SOMT	-
6	$\text{ErCo}_{1.97}\text{Fe}_{0.03}$	43	18.00	1	SOMT	-
7	$\text{ErCo}_{1.96}\text{Fe}_{0.04}$	46	7.31	0	SOMT	0.21
8	$\text{ErCo}_{1.95}\text{Fe}_{0.05}$	55	5.20	0	SOMT	0.17
9	$\text{ErCo}_{1.93}\text{Fe}_{0.07}$	66	2.26	0	SOMT	-

[0025] $\text{ErCo}_{2-y}\text{Mn}_y$ 系化合物についての相転移温度 T_{tr} に関しては、外部磁場1T（テスラ）の下で、実験例2の $\text{ErCo}_{1.98}\text{Mn}_{0.02}$ では45K、実験例3の $\text{ErCo}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}$ では53K、実験例4の $\text{ErCo}_{1.96}\text{Mn}_{0.04}$ では59K、実験例5の $\text{ErCo}_{1.94}\text{Mn}_{0.06}$ では63Kであった。

磁化Mの温度当たりの変化率 dM/dT ($\text{Am}^2/\text{kg} \cdot \text{K}$)は、実験例2

の $\text{ErCo}_{1.98}\text{Mn}_{0.02}$ では 7.6、実験例 3 の $\text{ErCo}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}$ では 4.2、実験例 4 の $\text{ErCo}_{1.96}\text{Mn}_{0.04}$ では 3.05、実験例 5 の $\text{ErCo}_{1.94}\text{Mn}_{0.06}$ では 2.62 であった。ここで、磁化とは、磁性物質の単位体積あたりの磁気双極子モーメントをいう。図 2 は、本発明の一実施形態に関して、 $\text{ErCo}_{2-y}\text{Mn}_y$ 化合物について、1 T での磁化 M の 0–80 K での温度依存性を示している。

[0026] 単位体積当たりのエントロピー ΔS ($\text{J}/\text{cm}^3 \cdot \text{K}$) は、実験例 2 の $\text{ErCo}_{1.98}\text{Mn}_{0.02}$ では 0.2、実験例 3 の $\text{ErCo}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}$ では 0.15、実験例 4 の $\text{ErCo}_{1.96}\text{Mn}_{0.04}$ では 0.11、実験例 5 の $\text{ErCo}_{1.94}\text{Mn}_{0.06}$ では測定できなかった。図 3 は、本発明の一実施形態を示す $\text{ErCo}_{2-y}\text{Mn}_y$ 化合物について、0–5 T でのエントロピー変化 ΔS_m の 0–80 K での温度依存性を示している。

磁気相転移に関しては、実験例 2 と実験例 3 では、SOMT を示した。実験例 4 と実験例 5 では、SOMT を示した。

熱ヒステリシス ΔT_{hys} (K) に関しては、1 次磁気相転移で現れ、2 次磁気相転移では現れない傾向がある。実験例 1 では熱ヒステリシス ΔT_{hys} (K) が 1.8 K の幅で現れているが、実験例 2 から実験例 5 では実質的に現れていなかった。

[0027] $\text{ErCo}_{2-y}\text{Fe}_y$ 系化合物について、常磁性から強磁性への相転移温度 T_t に関しては、外部磁場 1 T (テスラ) の下で、実験例 6 の $\text{ErCo}_{1.97}\text{Fe}_{0.03}$ では 43 K、実験例 7 の $\text{ErCo}_{1.96}\text{Fe}_{0.04}$ では 46 K、実験例 8 の $\text{ErCo}_{1.95}\text{Fe}_{0.05}$ では 55 K、実験例 9 の $\text{ErCo}_{1.93}\text{Fe}_{0.07}$ では 66 K であった。

磁化 M の温度当たりの変化率 dM/dT ($\text{Am}^2/\text{Kg} \cdot \text{K}$) は、実験例 6 の $\text{ErCo}_{1.97}\text{Fe}_{0.03}$ では 18、実験例 7 の $\text{ErCo}_{1.96}\text{Fe}_{0.04}$ では 7.31、実験例 8 の $\text{ErCo}_{1.95}\text{Fe}_{0.05}$ では 5.2 K、実験例 9 の $\text{ErCo}_{1.93}\text{Fe}_{0.07}$ では 2.26 であった。図 4 は、本発明の一実施形態を示す $\text{ErCo}_{2-y}\text{Fe}_y$ 化合物について、1 T での磁化 M の 0–80 K での温度依存性を示してい

る。

[0028] 単位体積当たりのエントロピー ΔS ($J/cm^3 \cdot K$) は、実験例6の $ErCo_{1.97}Fe_{0.03}$ では測定できなかった。実験例7の $ErCo_{1.96}Fe_{0.04}$ では0.21、実験例8の $ErCo_{1.95}Fe_{0.05}$ では0.17、実験例9の $ErCo_{1.93}Fe_{0.07}$ では測定できなかった。図5は、本発明の一実施形態を示す $ErCo_{2-y}Fe_y$ 化合物について、0–5 Tでのエントロピー変化 ΔS_m の0–80 Kでの温度依存性を示している。

磁気相転移に関しては、実験例6ではSOMTを示した。実験例7～9ではSOMTを示した。

熱ヒステリシス ΔT_{hys} (K) に関しては、1次磁気相転移で現れ、2次磁気相転移では現れない傾向がある。実験例6では熱ヒステリシス ΔT_{hys} (K) が1 Kの幅で現れているが、実験例7から実験例9では現れなかった。実験例6では、比較例である実験例1の1.8より小さく、実質的に熱ヒステリシス ΔT_{hys} (K) はないとしても許容されるかもしれない。

[0029] この磁気相転移がどのようにして2次磁気相転移 (SOMT) に向かって変化していくのかを極低温X線回折により説明した。300 Kから5 Kに冷却したときの化学式ごとの体積変化を図6に示した。

$ErCo_2$ 及び $ErCo_{1.95}Al_{0.05}$ 化合物では、キュリー温度付近で体積変化のステップジャンプが見られた。しかし、 $ErCo_{1.95}Al_{0.05}$ 化合物の体積膨張の温度間隔は $ErCo_2$ 化合物の体積膨張の温度間隔よりも広く、M–T曲線に示された広い転移を説明することができた。

$ErCo_{2-y}M_y$ ($M=Fe, Mn$), $0.02 \leq y \leq 0.07$ の化合物については、図6に示したMを含まない試料に比べて体積変化の大きさが大幅に小さくなっている。また、Mの増加に伴い、 $ErCo_{2-y}M_y$ ($M=Fe, Mn$), $0.03 \leq y \leq 0.07$ の化合物では、転移温度付近での結晶構造転移による化学式あたりの体積変化は見られず、これらの化合物ではFOP Tが大幅に抑制され、SOP Tが実現されていることが示唆された。

[0030] $ErCo_2$ 化合物では、図6に示すように、キュリー温度 T_C での体積膨張

が観測された。その結果、図2の ErCo_2 化合物では、温度スパンの狭いシャープな $M-T$ 曲線が得られた。ここで、温度スパンの狭いシャープとは、 $-dM/dT$ が $18 \text{ m}^2/\text{kg} \cdot \text{K}$ を超えている場合を言ってもよい。より好ましくは $9 \text{ A m}^2/\text{kg} \cdot \text{K}$ を超えている場合を言ってもよい。上述のように、転移温度 T_{tr} の 20 K 前後の範囲で体積変化率 (dV/V) が、 0.4% 以下であれば2次磁気相転移とし、 0.4% を超えれば1次磁気相転移とすることができる。このような体積変化率が得られない場合は、副次的に、 $-dM/dT$ を使って、1次磁気相転移を判断することもできる。例えば、2次磁気相転移は $-dM/dT$ が $18 \text{ m}^2/\text{kg} \cdot \text{K}$ 以下、より好ましくは $9 \text{ A m}^2/\text{kg} \cdot \text{K}$ 以下の場合とすることもできるが、これは体積変化率が得られない場合にのみ使用することができる。

M ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$) を添加した場合、 $\text{ErCo}_{2-y}\text{M}_y$ ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$)、 $0.02 \leq y \leq 0.07$ 化合物のキュリー温度における体積変化の大きさは、 ErCo_2 化合物に比べて非常に小さくなった。

図6に示すように、ここでは、転移温度の前後での体積変化率 (dV/V) が 0.4% 以下であり、連続的で緩やかな体積変化が得られた。その結果、 $\text{ErCo}_{2-y}\text{M}_y$ ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$)、 $0.02 \leq y \leq 0.07$ 化合物の磁気秩序状態への相転移は連続的であり、より2次磁気転移に近い状態（実質的に2次磁気転移ということができる）となり、磁気記録性能の可逆性を高めることができた。従って、相転移温度の前後での体積変化率 (dV/V) が 0.4% 以下の場合を2次磁気相転移と定義し、この値を超える場合を1次磁気相転移と定義することができる。

[0031] なお、本発明の実施例に関し、磁気冷凍材料の実験例として、図2～図6に示す実験結果を示したが、本発明はこれに限定されるものではない。種々の実施態様が、当業者に自明な範囲で考えられる。このような自明な範囲も本発明の権利範囲に含まれてもよい。

[0032] 続いて、本発明の磁気冷凍材料が使用される磁気冷凍装置について説明する。

図7は磁気冷凍サイクルの各工程を説明する概略図である。

磁気冷凍サイクルでは、定温環境下における励磁によるエントロピー変化（温度上昇）と、断熱状態における消磁による断熱温度変化（温度低下）の繰り返しサイクルにより、蒸気圧縮サイクルと類似の熱サイクルが構成される。

[0033] 図8は能動的蓄冷式磁気冷凍（AMR）サイクルを説明する概略図である。なお、図8において、破線は工程動作前の温度分布、実線は工程動作後の温度分布を示している。

AMRサイクル用の磁気冷凍機は、磁気冷凍材料充填層と熱交換器を兼ねたAMRベッド、磁石、駆動装置（ディスプレイサ）、および熱移動媒体（水素・ヘリウム・空気など）により構成されている。駆動装置は磁気冷凍材料とAMRベッドとの相対的な位置を調整する制御装置である。

[0034] AMRサイクルは、断熱的励磁、熱移動媒体の移動（低温端から高温端への移動）、断熱的消磁、熱移動媒体の移動（高温端から低温端への移動）の4工程で構成される。

（1）断熱的励磁では、磁気冷凍材料に励磁され、AMRベッド全体の温度が上昇する。

（2）低温端から高温端への熱移動では、駆動装置により熱移動媒体を高温側に移動させる。AMRベッド内にあった高温の熱移動媒体は高温側に移送される一方で、低温側からの熱移動媒体の流入により、AMRベッド内の温度分布が変化する。

（3）断熱的消磁では、磁気熱量効果によりAMRベッド内の温度が低下する。AMRベッド内の温度分布を有した状態で全体的に温度が低下する。

（4）高温端から低温端への熱移動では、駆動装置により熱移動媒体を低温側に移動させる。AMRベッド内にあった低温の熱移動媒体は低温側に移送される一方で、高温側からの熱移動媒体の流入により、AMRベッド内の温度分布が変化する。

[0035] この一連の4工程を一サイクルとすると、一サイクル後には、AMRベッ

ド内の温度分布は低温側はサイクル開始時よりもやや低温となり、高温側はサイクル開始時よりもやや高温となる。この蓄熱再生サイクルを繰り返すことで、温度差が拡大し、やがてAMRベッド内の温度分布はほぼ一定の状態となる。このAMRベッド内の温度分AMRベッドを構成する磁気冷凍材料の特性によって決まる。

[0036] 図9は磁気冷凍材料をカスケード配置したAMRの一例を示す概略図で、(A)は装置概略図、(B)は磁気冷凍材料の動作温度帯の説明図である。

図9に示すAMRでは、動作する温度帯を変えた磁気冷凍材料を選択的に配置することで、励磁・消磁により効率的に温度差を生じさせる階層構造を有するAMR機構を実現できる。キュリー温度 T_c は強磁性体が常磁性を示す温度であり、最大の磁気熱量効果を生じる温度と一致する。そこで、図9に示すAMRでは、複数の温度帯($T_{c1} \sim T_{c4}$)において、大きな磁気熱量効果を示すため、磁気冷凍材料充填層に温度勾配を生じても性能低下が生じにくい。適切なキュリー温度 T_c を有する磁気冷凍材料を選択的に配置することで、水素液化に適したAMRを実現できる。

[0037] 図10は、磁気冷凍装置の主要部を示す模式図である。上述する実施例の材料を含む磁気冷凍材料を用いることができる。この磁気冷凍材料の1つの形態としては、 $50 \mu m$ 以上 $1000 \mu m$ 以下の範囲の粒子径を有する粒子であってもよい。例えば、球形近似で、 $50 \mu m$ 以上、 $100 \mu m$ 以上、 $200 \mu m$ 以上としてもよく、 $2000 \mu m$ 以下、 $1000 \mu m$ 以下、 $500 \mu m$ 以下の径を有する粒子状であってもよい。また、これらの下限及び上限を適宜組み合わせ、所定の範囲としてもよい。粒子形態を採るとAMRベッドへの充填率を高めることができ、粒子径により熱輸送冷媒との熱交換断面積や圧力損失を変化させることができる。粒子径が小さくなるほど熱交換断面積は大きくなり、この観点では冷凍性能向上に有効であるが、一方で、粒子径が小さくなるほど圧力損失が上昇して冷凍性能を低下させる。実際の圧力損失の大きさは、粒子径のみならず熱輸送冷媒の種類や運転条件にも依存する。ここで、粒径は、体積基準のメディアン径(d_{50})とし、体積基

準の平均粒径の測定は、例えば、マイクロトラックやレーザ散乱法によって測定できる。より具体的には、静的画像解析法及び動的画像解析法が採用され得る。前者は、多数の粒子画像（SEM像など）を撮影し、画像解析ソフトを用いて各粒子の面積から、円形に換算した粒子径を求めることができる。このような磁気冷凍材料を備えた磁気冷凍装置200は、超低温の生成、例えば水素の液化に用いることができる。磁気冷凍装置200は、磁気冷凍材料210が充填されたAMRベッド220と、これに磁場を印加する磁場印加手段230と、冷温により被冷却物を冷却する冷却ステージ290と、AMRベッド220における磁気冷凍仕事により発生した温熱を排熱する熱交換器240とを更に備える。

[0038] 磁場印加手段230は、AMRベッド220に磁場を印加する任意の手段を適用でき、例えば、1～10T（テスラ）程度の強度の磁場を用いることが現実的である。磁場印加手段230として、超伝導マグネット、永久磁石等を採用できる。また、図示しない駆動機構によって、磁場印加手段230とAMRベッド220との相対位置を変化させて、AMRベッド220に印加される磁場の大きさを変化させることができる。

[0039] AMRベッド220の高温側には予冷段260が設けられ、予冷段260の低温側には80Kシールド270が、予冷段260の高温側には300Kシールド280がそれぞれ接続して具備されている。更に、AMRベッド220の低温側には、冷却ステージ290が設けられ、液化容器250が冷却ステージ290と熱的に接続して具備されている。つまり、液化容器250には被冷却物となる気体が供給され液化される。また、AMRベッド220には熱輸送冷媒の流出入口が設けられ、磁気冷凍材料210の間隙を通して熱輸送冷媒がAMRベッド220の内部を往復流動できる構造となっている。

[0040] 液化容器250には、液化させるべき気体310（例えば、水素、ヘリウム（He）等）が、図示しないタンクより供給される。磁気冷凍装置200は、以下のようにして動作してもよい。磁気冷凍材料210が充填されたA

MRベッド220に、磁場印加手段230により磁場を印加し、磁気冷凍材料210の温度を上昇させる。次いで、AMRベッド220の低温端側から高温端側に向かう方向300Aに熱輸送冷媒を流動させる。熱輸送冷媒はAMRベッド220の内部に充填された磁気冷凍材料210と熱交換して温熱を受け取りながら、磁気冷凍材料210の隙間を縫って流動し、AMRベッド220の高温端部より流出する。AMRベッド220の高温端部より流出した熱輸送冷媒は予冷段260を介して温熱を排熱する熱交換器240に流入し、余分な熱が外部へ排熱される。次いで、磁気冷凍材料210が充填された磁場を取り除き（減少させて）、磁気冷凍材料210の温度を低下させる。

[0041] そして、AMRベッド220の高温端側から低温端側に向かう方向300Bに熱輸送冷媒を流動させる。熱輸送冷媒は予冷段260を介してAMRベッド220の高温端部に流入し、内部に充填された磁気冷凍材料210と熱交換して冷却されながら、磁気冷凍材料210の隙間を縫って流動し、AMRベッド220の低温端部に到達する。尚、熱輸送冷媒の流動は図示しない冷媒駆動手段によって駆動される。冷媒駆動手段は熱輸送冷媒をAMRサイクルに同期して往復流動する振動流を駆動できれば特に限定されるものではなく、ピストン、ブロアとバルブを組み合わせる方式等が挙げられる。

[0042] AMRベッド220の低温端部の温度が液体水素の沸点（大気圧にて20K）よりも低下すると、液化容器250に供給される水素ガスは、AMRベッド220の低温端側に設けられた冷却ステージ290との熱交換により冷却され、濃縮液化する。このような工程を繰り返し、液化容器250の内部ではガスを周期的に液化ないし冷却する。

産業上の利用可能性

[0043] 以上詳細に説明したように、本発明の ErCo_2 系の磁気熱量化合物によれば、AMRサイクルを使用する水素液化装置にとって有用な、磁気冷凍材料を提供できる。本発明の ErCo_2 系の磁気熱量化合物は、極低温磁気冷凍用途向けの希土類コバルト（ RECo_2 ）ベースの材料の用途に新たな地平を開

くことができる。

符号の説明

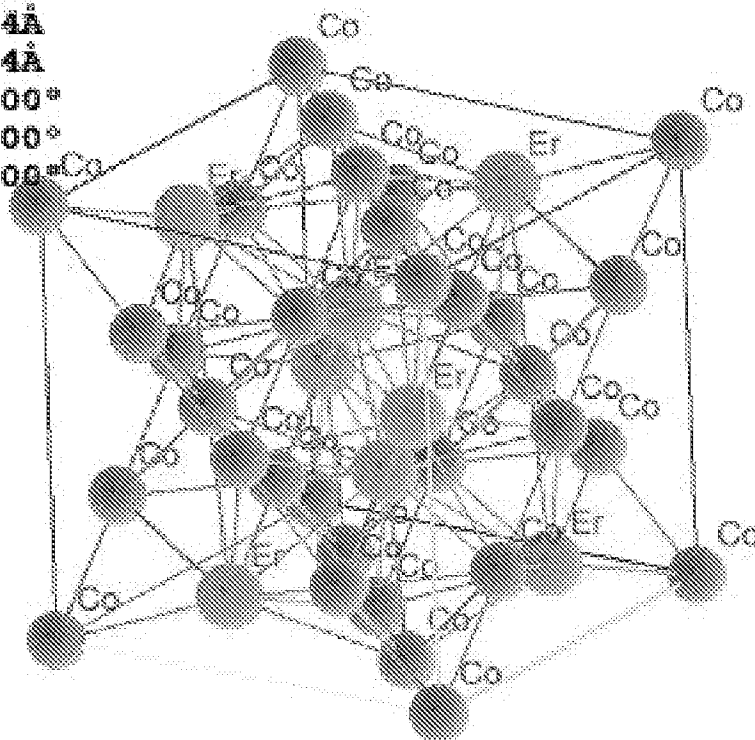
[0044]	2 0 0	磁気冷凍装置
	2 2 0	A M R ベッド
	2 3 0	磁場印加手段
	2 4 0	熱交換器
	2 5 0	液化容器
	2 6 0	予冷段
	2 7 0	8 0 K シールド
	2 8 0	3 0 0 K シールド
	2 9 0	冷却ステージ
	3 0 0 A	熱輸送冷媒の移動方向
	3 0 0 B	熱輸送冷媒の移動方向

請求の範囲

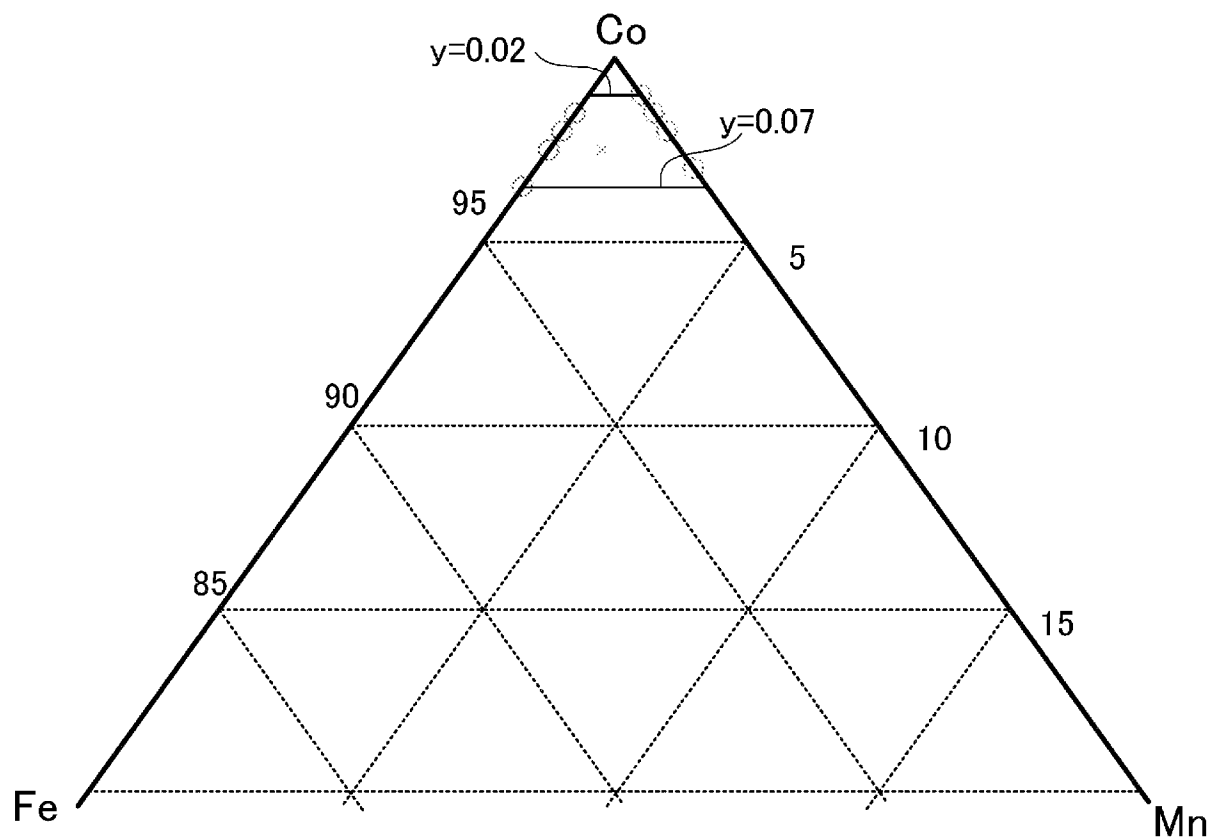
- [請求項1] Er (エルビウム)、 Co (コバルト)、並びに Fe (鉄) 及び／又は Mn (マンガン) 並びに不可避免的不純物からなり、次の組成式： $\text{ErCo}_{2-y}(\text{Fe}, \text{Mn})_y$ ； $0.02 \leq y \leq 0.07$ の組成を有する磁気冷凍用材料。
- [請求項2] $\text{ErCo}_{2-y}\text{Mn}_y$ ； $0.02 \leq y \leq 0.05$ の組成を有する請求項1に記載の磁気冷凍用材料。
- [請求項3] $\text{ErCo}_{2-y}\text{Fe}_y$ ； $0.04 \leq y \leq 0.06$ の組成を有する請求項1に記載の磁気冷凍用材料。
- [請求項4] 請求項1乃至3に記載の磁気冷凍用材料において、
磁気相転移の転移温度 T_{tr} は35 Kから70 Kの温度範囲であって、
前記転移温度 T_{tr} の前後20 Kの範囲で2次磁気相転移を示すことを特徴とする磁気冷凍用材料。
- [請求項5] 請求項4に記載の磁気冷凍用材料において、前記2次磁気相転移は転移温度 T_{tr} の前後20 Kの範囲で体積変化率(dV/V)が0.4%以下であることを特徴とする磁気冷凍用材料。
- [請求項6] 請求項1乃至5に記載の磁気冷凍用材料において、
前記転移温度 T_{tr} の前後20 Kの範囲で、エントロピー変化は、5 T磁界の元、 $\Delta S > 0.05 \text{ J/cm}^3 \cdot \text{K}$ が得られることを特徴とする磁気冷凍用材料。
- [請求項7] 請求項6に記載の磁気冷凍用材料において、
前記エントロピー変化は、5 T磁界の元、 $\Delta S > 0.1 \text{ J/cm}^3 \cdot \text{K}$ が得られることを特徴とする磁気冷凍用材料。
- [請求項8] 請求項1乃至7に記載の磁気冷凍用材料を用いた磁気冷凍装置。
- [請求項9] 請求項8に記載の磁気冷凍装置を用いた水素液化装置、又はヘリウム液化装置。

[図1A]

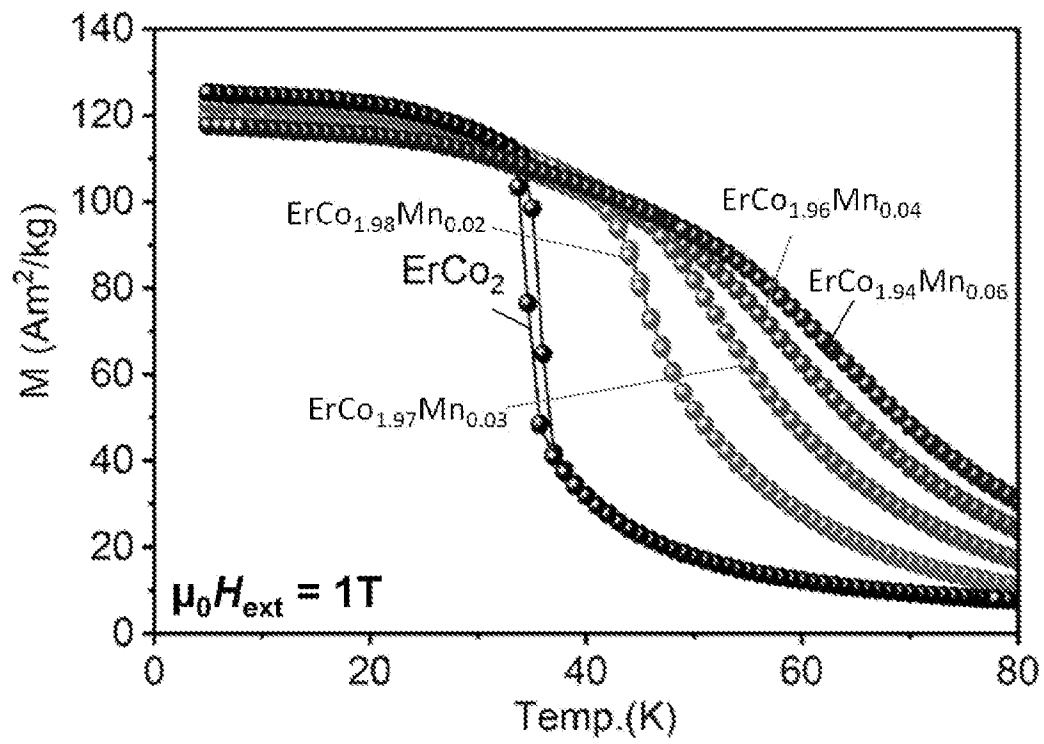
HM: F d -3 m #227

 $a=7.154\text{\AA}$ $b=7.154\text{\AA}$ $c=7.154\text{\AA}$ $\alpha=90.000^\circ$ $\beta=90.000^\circ$ $\gamma=90.000^\circ$ 

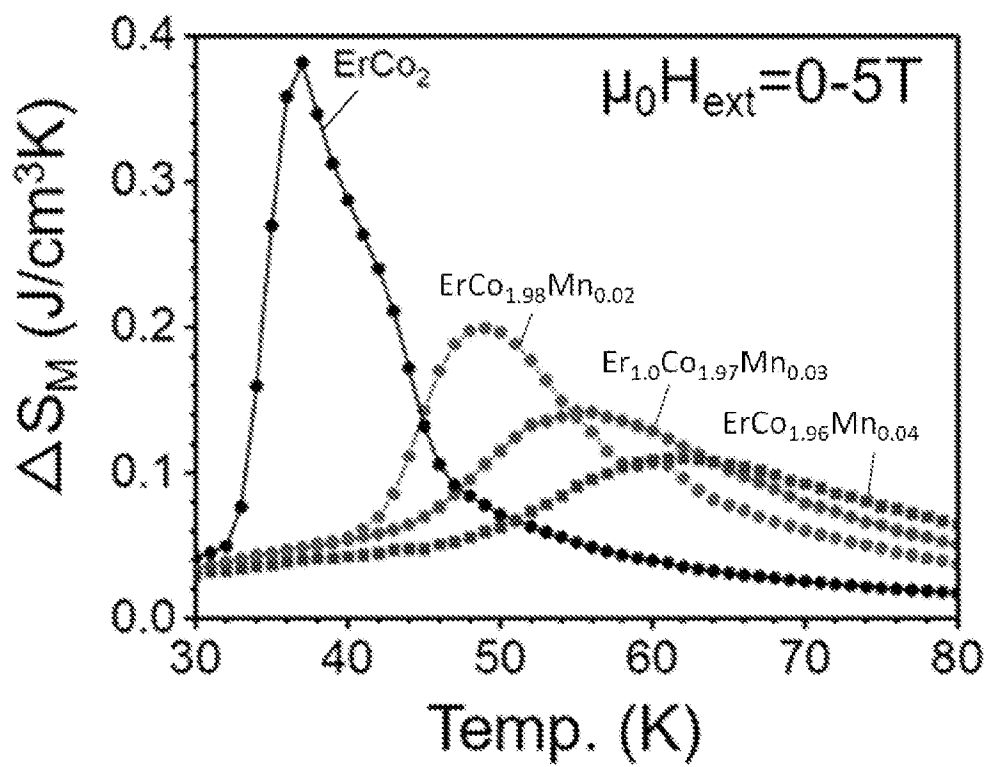
[図1B]



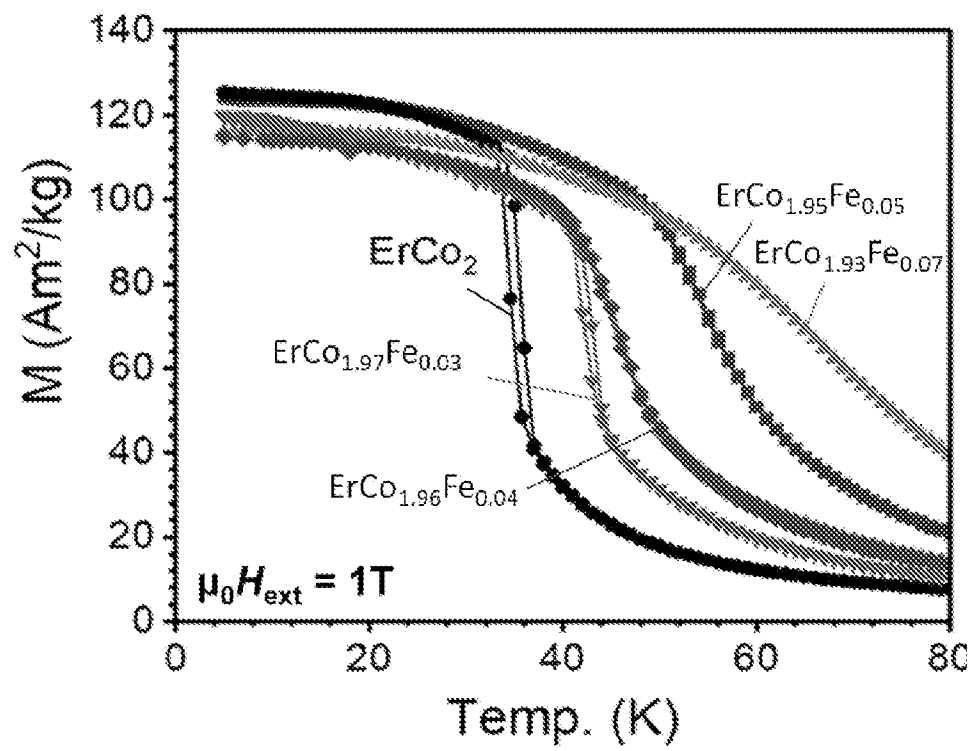
[図2]



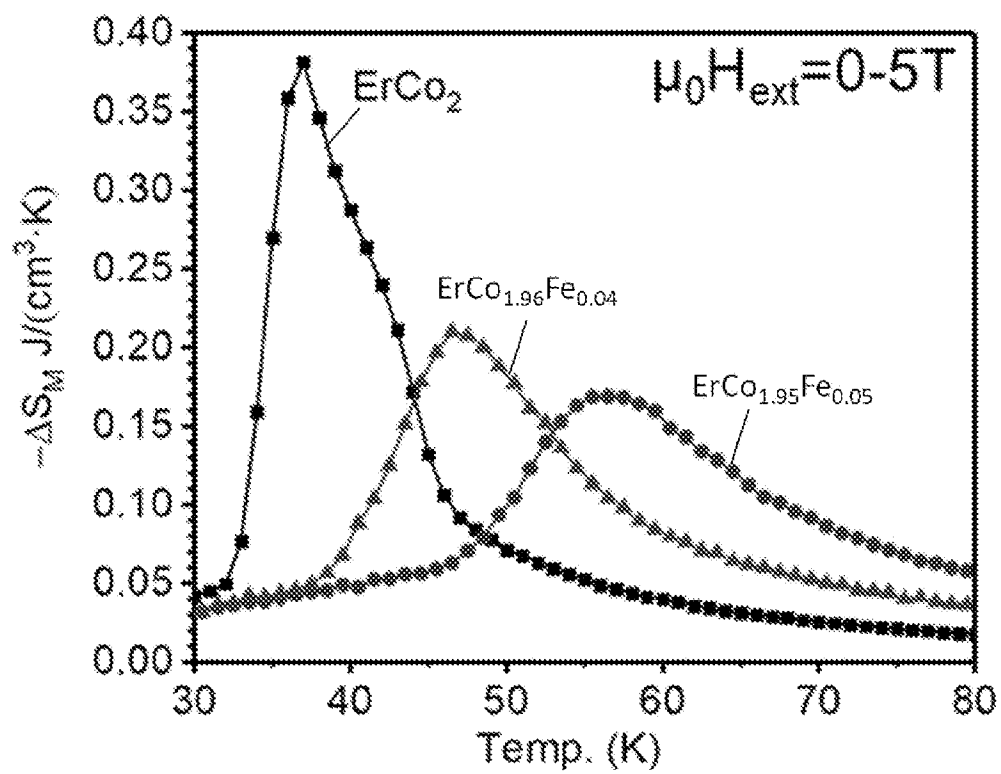
[図3]



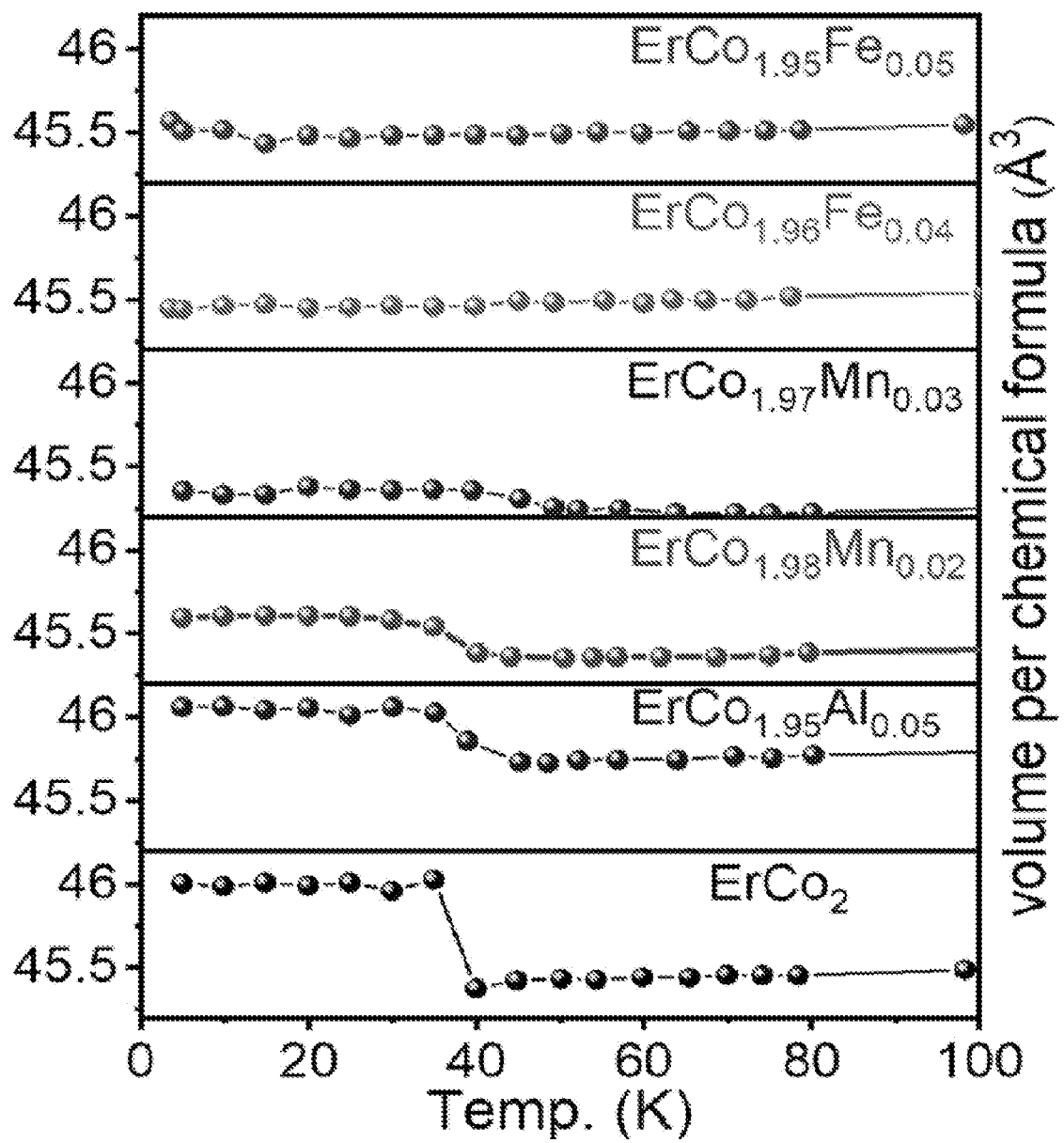
[図4]



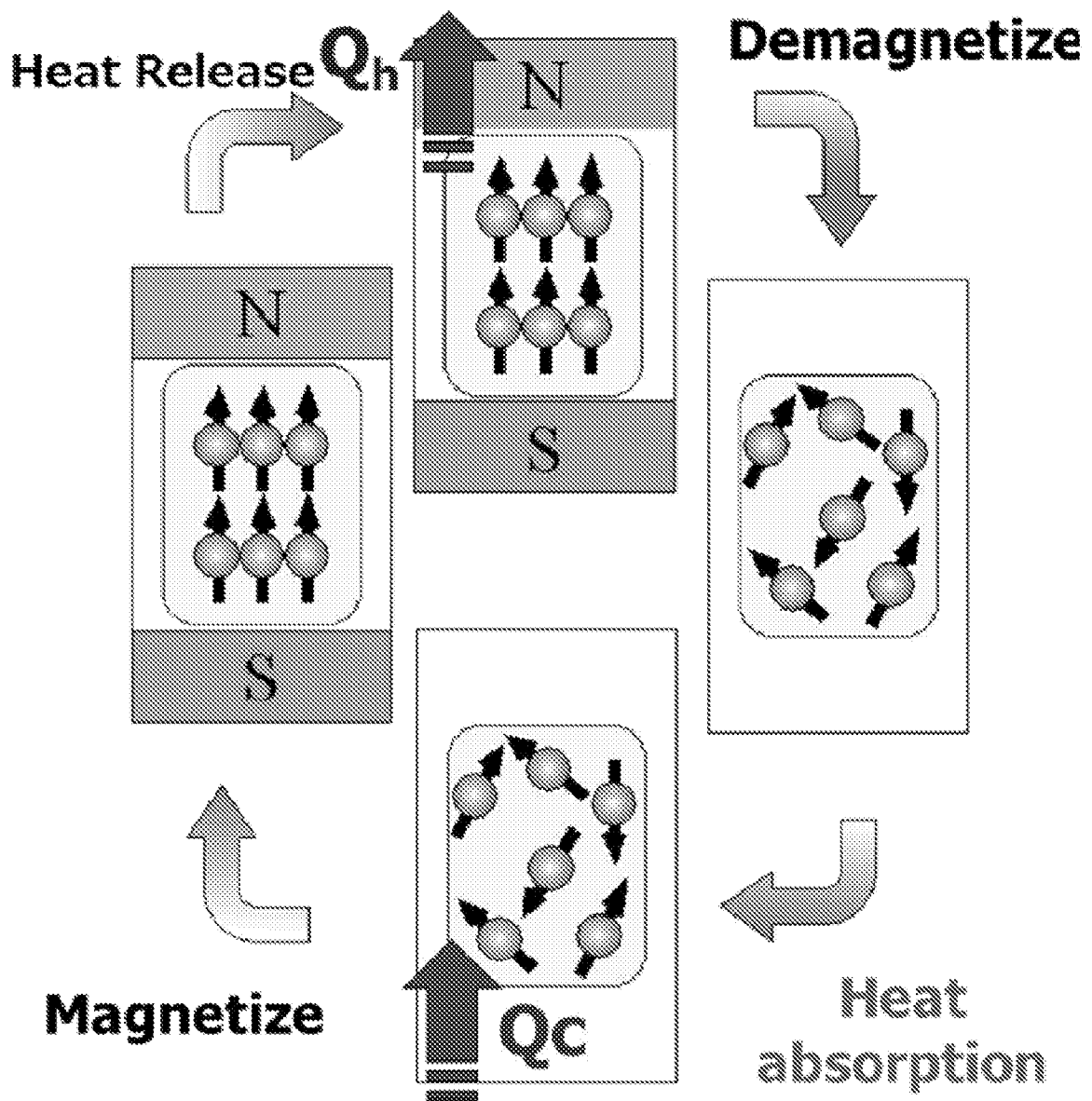
[図5]



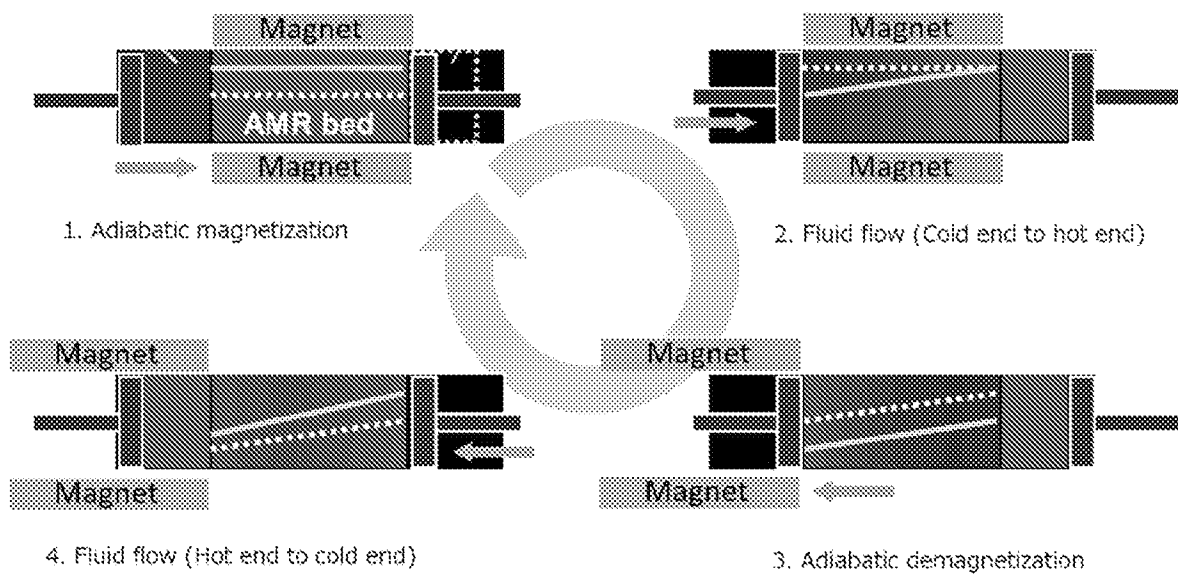
[図6]



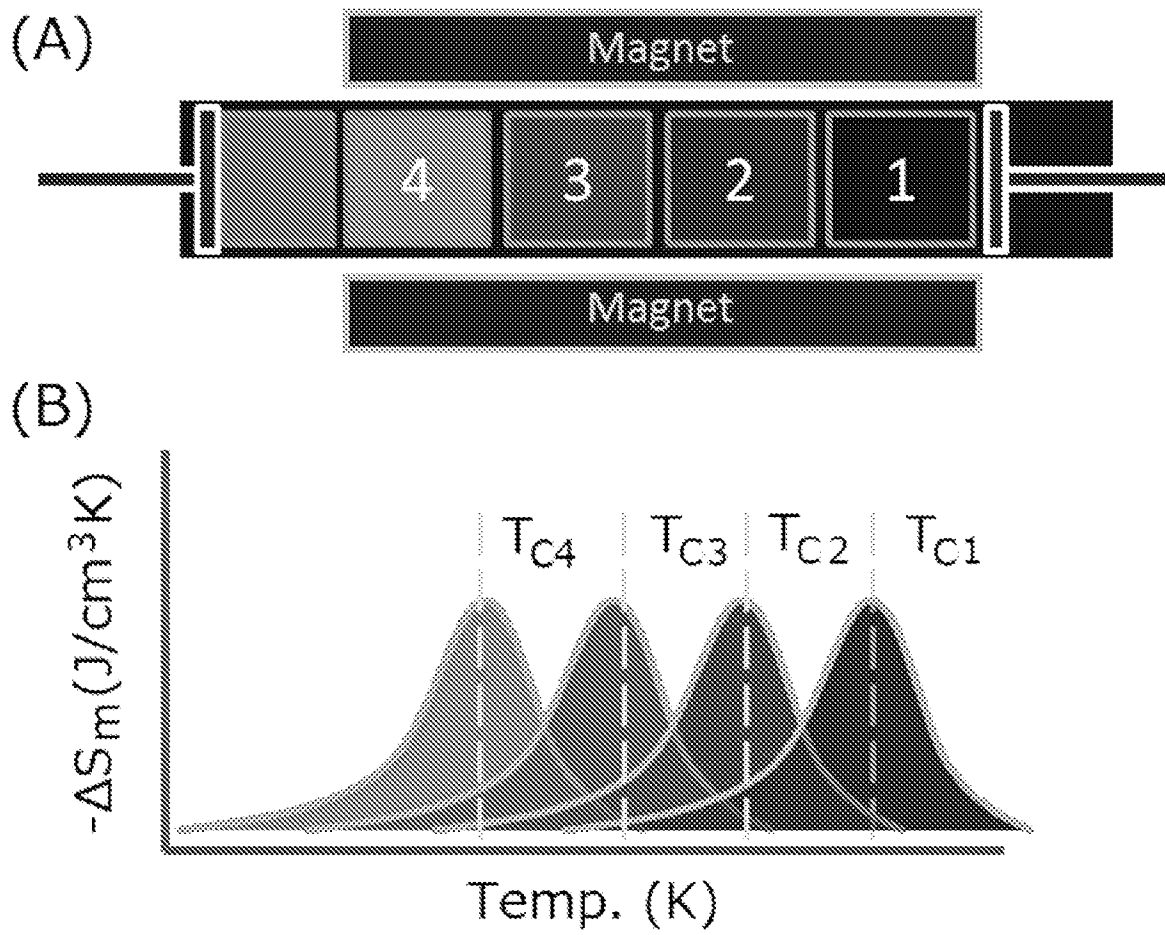
[図7]



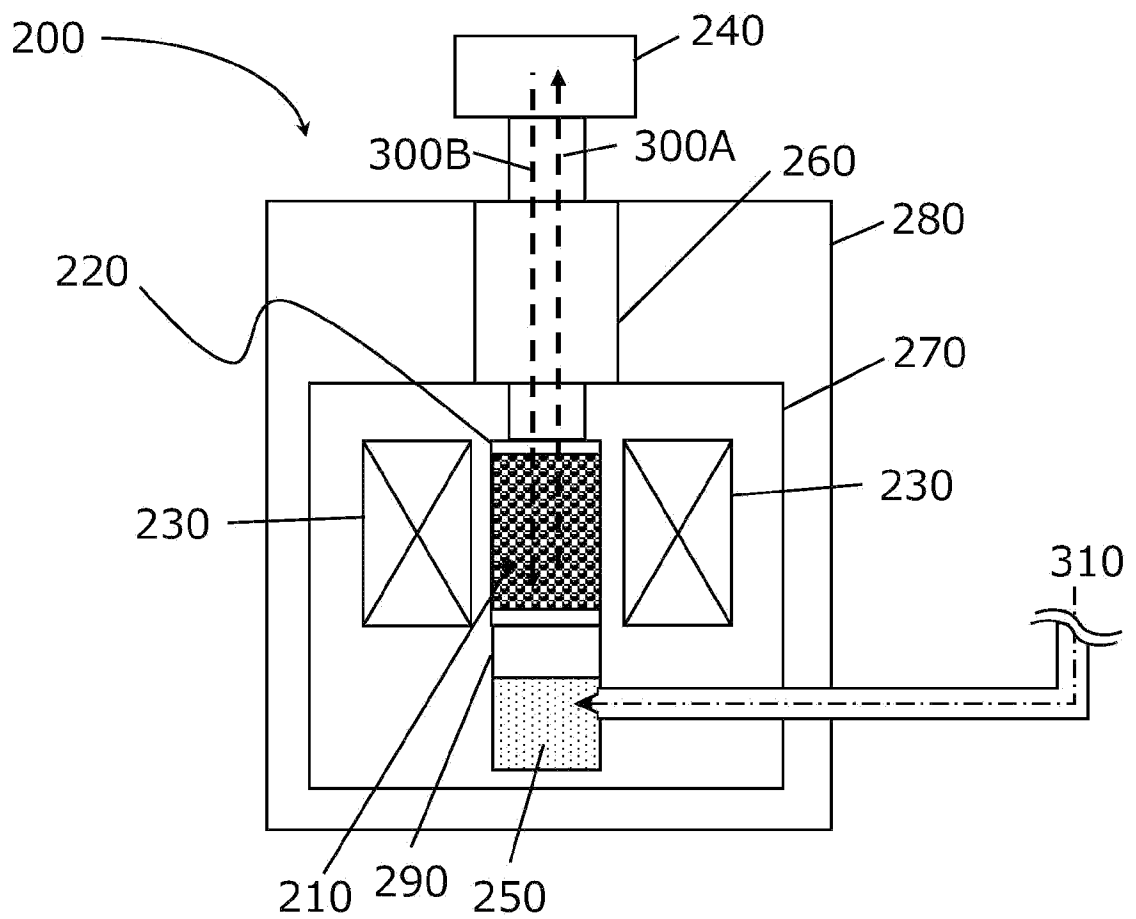
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/007421

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C 28/00(2006.01)i; **C22F 1/00**(2006.01)i; **C22F 1/16**(2006.01)i; **H01F 1/01**(2006.01)i; **F25B 21/00**(2006.01)i
 FI: H01F1/01 120; C22C28/00 A; F25B21/00 A; C22F1/00 650Z; C22F1/00 651Z; C22F1/00 660Z; C22F1/00 661Z;
 C22F1/00 681; C22F1/00 691B; C22F1/00 691C; C22F1/00 691Z; C22F1/16 A

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C28/00; C22F1/00; C22F1/16; H01F1/01; F25B21/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	和田裕文. 磁気冷凍への応用をめざした巨大磁気熱量効果材料の開発. 応用物理. vol. 72, no. 7, The Japan Society of Applied Physics, 10 July 2003, pp. 905-908, ISSN: 0369-8009, (WADA, Hirofumi. Recent progress in magnetic refrigerant materials with giant magnetocaloric effect), non-official translation (Applied Physics (Oyo Buturi)). entire text, all drawings	1-9
A	JP 2012-67329 A (KANAZAWA UNIVERSITY) 05 April 2012 (2012-04-05) paragraph [0033]	1-9
A	Ballou, R. et al. Gigantic increase in the Curie temperature of the R(Co _{1-x} Mnx) ₂ (R: heavy rare earths) systems at small Mn concentrations. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1992, 110, pp. 209-214 entire text, all drawings	1-9
A	Kumar, R. et al. Crystal and magnetic structure of Er ₂ (Co _x Fe _{1-x}) ₁₇ compounds. Journal of Applied Physics. 01 May 1990, vol. 67, no. 9, pp. 4641-4643 entire text, all drawings	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 May 2022

Date of mailing of the international search report

17 May 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/007421

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2012-67329	A	05 April 2012	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C22C 28/00(2006.01)i; C22F 1/00(2006.01)i; C22F 1/16(2006.01)i; H01F 1/01(2006.01)i; F25B 21/00(2006.01)i FI: H01F1/01 120; C22C28/00 A; F25B21/00 A; C22F1/00 650Z; C22F1/00 651Z; C22F1/00 660Z; C22F1/00 661Z; C22F1/00 681; C22F1/00 691B; C22F1/00 691C; C22F1/00 691Z; C22F1/16 A																	
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C22C28/00; C22F1/00; C22F1/16; H01F1/01; F25B21/00 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table> 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年							
日本国実用新案公報	1922-1996年																
日本国公開実用新案公報	1971-2022年																
日本国実用新案登録公報	1996-2022年																
日本国登録実用新案公報	1994-2022年																
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>和田 裕文, 磁気冷凍への応用をめざした巨大磁気熱量効果材料の開発, 応用物理, 第72巻第7号, 社団法人応用物理学会, 2003.07.10, p.905-908, ISSN:0369-8009 全文、全図</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2012-67329 A (国立大学法人金沢大学) 05.04.2012 (2012-04-05) 0033段落</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>R. Ballou et al., Gigantic increase in the Curie temperature of the R(Co_{1-x}Mn_x)₂ (R: heavy rare earths) systems at small Mn concentrations, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1992, 110, p.209-214 全文、全図</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>R. Kumar et al., Crystal and magnetic structure of Er₂(Co_xFe_{1-x})₁₇ compounds, Journal of Applied Physics, 1990.05.01, Vol.67, No.9, p.4641-4643 全文、全図</td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	A	和田 裕文, 磁気冷凍への応用をめざした巨大磁気熱量効果材料の開発, 応用物理, 第72巻第7号, 社団法人応用物理学会, 2003.07.10, p.905-908, ISSN:0369-8009 全文、全図	1-9	A	JP 2012-67329 A (国立大学法人金沢大学) 05.04.2012 (2012-04-05) 0033段落	1-9	A	R. Ballou et al., Gigantic increase in the Curie temperature of the R(Co _{1-x} Mn _x) ₂ (R: heavy rare earths) systems at small Mn concentrations, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1992, 110, p.209-214 全文、全図	1-9	A	R. Kumar et al., Crystal and magnetic structure of Er ₂ (Co _x Fe _{1-x}) ₁₇ compounds, Journal of Applied Physics, 1990.05.01, Vol.67, No.9, p.4641-4643 全文、全図	1-9
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号															
A	和田 裕文, 磁気冷凍への応用をめざした巨大磁気熱量効果材料の開発, 応用物理, 第72巻第7号, 社団法人応用物理学会, 2003.07.10, p.905-908, ISSN:0369-8009 全文、全図	1-9															
A	JP 2012-67329 A (国立大学法人金沢大学) 05.04.2012 (2012-04-05) 0033段落	1-9															
A	R. Ballou et al., Gigantic increase in the Curie temperature of the R(Co _{1-x} Mn _x) ₂ (R: heavy rare earths) systems at small Mn concentrations, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1992, 110, p.209-214 全文、全図	1-9															
A	R. Kumar et al., Crystal and magnetic structure of Er ₂ (Co _x Fe _{1-x}) ₁₇ compounds, Journal of Applied Physics, 1990.05.01, Vol.67, No.9, p.4641-4643 全文、全図	1-9															
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。																	
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献																	
国際調査を完了した日 09.05.2022		国際調査報告の発送日 17.05.2022															
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 後藤 嘉宏 5D 3660 電話番号 03-3581-1101 内線 3551															

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/007421

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2012-67329	A	05.04.2012	(ファミリーなし)	