

Gd(Fe_{1-x}Co_x)₃ の水素化物の磁性*

藤原 勝 幸**

1. 緒 言

最近、水素貯蔵材料として金属水素化物が注目されているが、これと並行して、金属の物性面での水素吸収の影響についての研究が数多くなされている。希土類金属と遷移金属との間に作られる金属間化合物は、適当な温度、圧力のもとで多量の水素を吸収することができ⁽¹⁾、これらの水素化物は磁性面でも数多くの興味深い性質を示す⁽²⁾。金属間化合物 RFe₃ (R=希土類金属) の場合には、水素吸収にともなう Fe 原子の磁気モーメントの増加が、RCo₃ の場合には、水素吸収にともなう Co 原子の磁気モーメントの減少がそれぞれ報告されている⁽³⁾。このような磁気モーメントの変化は、原子核に働く内部磁場にも影響を及ぼさずである。

本研究では、金属間化合物 Gd(Fe_{1-x}Co_x)₃ を研究対象とし、核磁気共鳴法により、水素吸収にともなう ⁵⁹Co 核での内部磁場の変化を観測したので報告する。また、Gd(Fe_{1-x}Co_x)₃ の水素吸収における一般的な性質 (水素吸収特性) についても報告する。

2. 実験方法

本研究で用いた試料は、純度99.9%の成分金属をアルゴン雰囲気中で高周波溶解して得た。さらに、結晶構造均一化のために、この試料を真空中、950°Cで一週間焼鈍した。粉末X線回折により同定した結果、得られた試料はいずれも単一相 (PuNi₃ 型の三方晶化合物) であることが確認できた。

試料の水素化は、Fig. 1 に概略的に示された装置を

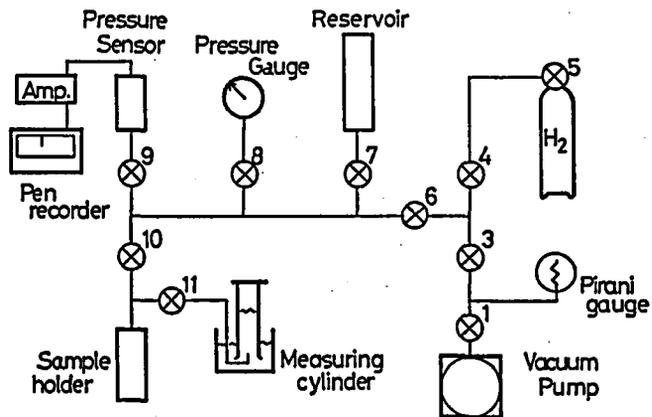


Fig.1 Diagram of the system for hydrogenation and activation

* 昭和57年4月 日本物理学会・春の分科会において発表
本研究は信州大学理学部辻村英教授との共同研究である。

** 基礎専門 応用物理 講師
原稿受付 昭和57年9月30日

用いて行なった。また、試料の活性化処理は次のような手順で行なった。

- (1) 試料の入ったサンプル・ホルダー内を拡散ポンプにより十分排気する。(本実験では約5時間)
- (2) 試料温度を 350°C にして30分間の加熱処理をする。
- (3) 試料温度を 200°C まで下げ、サンプル・ホルダー内に水素ガスを導入する。このときの水素圧力は約6気圧である。この操作により、試料は水素ガス導入後すぐに水素を吸収し始める。
- (4) 試料温度 200°C のままで、サンプル・ホルダー内を排気する。この操作で、試料内に吸収された水素は外へ放出される。
- (5) 上記(3)と(4)の操作を交互に5~6回繰り返す。(水素の吸収・放出操作の繰り返し)

以上の活性化処理を行なうことによって、試料表面の酸化被膜、吸着分子などが還元除去され、その結果試料は容易に水素の吸収・放出を行なうようになる。なお、試料に吸収された水素量は、水素吸収によって起こる系内の水素圧力の低下量から算出した。

核磁気共鳴の測定は、スピネコー法により、零磁場、測定温度 77K で行なった。

3. 実験結果と考察

3-1 水素吸収特性

Co 濃度 (x) が 0, 0.2, 0.3 の試料 GdFe_3 , $\text{Gd}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_3$, $\text{Gd}(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_3$ に対して、水素吸収曲線 (水素圧 VS. 水素吸収量) を測定した。測定温度は 150°C , 175°C , 200°C であった。Fig. 2 に $\text{Gd}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_3$ に対する測定結果を示す。他の Co 濃度の試料に対しても、これと似たような水素吸収曲線が測定された。これらの水素吸収曲線より決定した水素吸収平衡圧 (P_{H}) を Table I にまとめた。Table I より、Co 濃度 (x) の増加にともない、各温度での水素吸収平衡圧が高くなるのが分かる。このような平衡圧の変化は Bechman らのデータ⁽⁴⁾ からも予測できることであり、試料の水素との親和性に関して、ある種の傾向 (Co 濃度の増加にともない、水素との親和性は減少する) を示している。また、本実験では、Co 濃度の増加にともない、平衡圧の占める領域 (水素吸収曲線のプラトー領域) が広がっていくのが観測された。

水素吸収曲線における水素吸収平衡圧と測定温度の逆数との関係より、試料の水素吸収に関するエンタルピー変化 (ΔH) を算出することができた。得られた ΔH の値を

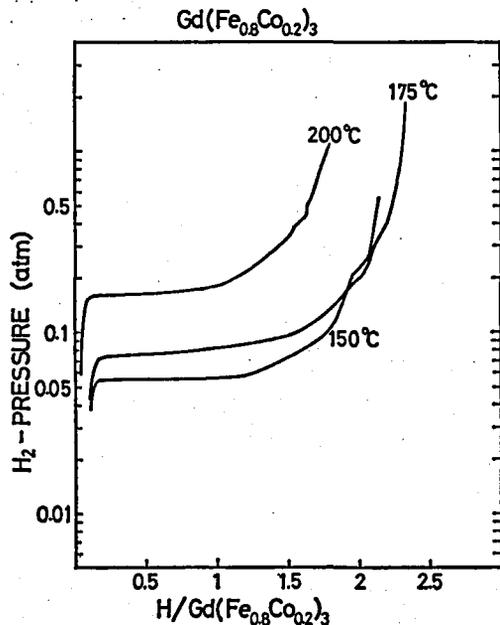


Fig. 2 Absorption isotherms for $\text{Gd}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_3\text{-H}$ system

Table I Plateau pressure (P_H) and Enthalpy change (ΔH)

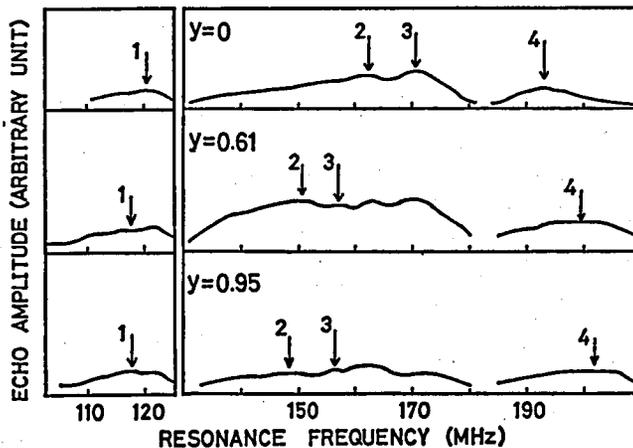
Compound	P _H (atm)150°C	P _H (atm)175°C	P _H (atm)200°C	ΔH(cal/mole H ₂)
GdFe ₃ -H	0.026	0.044	0.068	-7.8×10 ³
Gd(Fe _{0.8} Co _{0.2}) ₃ -H	0.055	0.076	0.165	-8.7×10 ³
Gd(Fe _{0.7} Co _{0.3}) ₃ -H	0.086	0.168	0.304	-10.0×10 ³

Table I に示した。Co 濃度の増加にともない、エンタルピー変化が増加していることが分かる。一般に、ΔH の値が小さいほど水素の吸収・放出は容易に行なわれるので、本実験での試料の場合、Co 濃度が低いほど水素を吸収・放出しやすいと言える。

なお、水素吸収過程における試料の結晶構造の変化は見られず、PuNi₃ 型の結晶構造を維持していた。

3-2 水素吸収にともなう ⁵⁹Co 核での内部磁場の変化

Co 濃度が 0.1 の試料 Gd(Fe_{0.9}Co_{0.1})₃ に対して、水素吸収量を変化させ ⁵⁹Co 核の核磁気共鳴シグナルを測定した。水素吸収量 (Gd(Fe_{0.9}Co_{0.1})₃H_y の y の値で示す) は 0, 0.61, 0.95, 1.19, 1.93 と変化させた。また、測定温度は 77K であった。水素吸収量 (y) が 0, 0.61, 0.95 の場合について、⁵⁹Co 核での内部磁場に関するスペクトルを Fig. 3 に示す。水素化をしてない場合 (y=0) のスペクトルには 4 本のピークが観測されており、それぞれの共鳴周波

Fig. 3 NMR signals at ⁵⁹Co in Gd(Fe_{1-x}Co_x)₃H_y (x=0.1)

数は 120.5MHz, 162.5MHz, 170.5MHz, 193MHz であった。ところで、三方晶系—PuNi₃ 型の結晶構造には、Co 原子の占める位置に関して 3 つの異なるサイトがある。Fig. 4 は三方晶系—PuNi₃ 型の結晶構造を示すが、3 つの異なるサイトは記号 Co^I, Co^{II}, Co^{III} によって示されている。Fig. 3 において、ピーク 2 と 3 は両方とも Co^{III} サイトでの ⁵⁹Co 核の内部

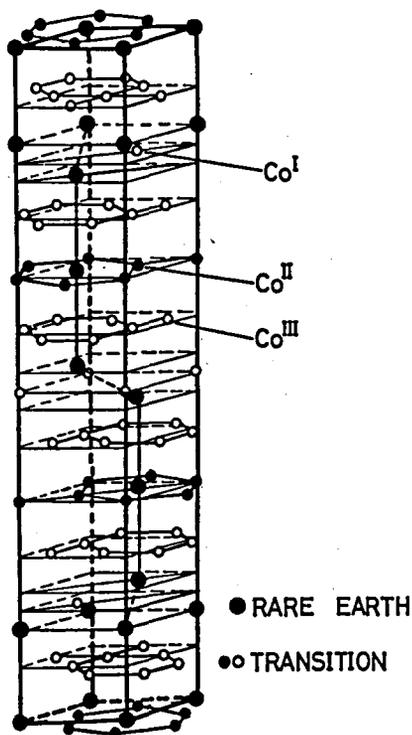
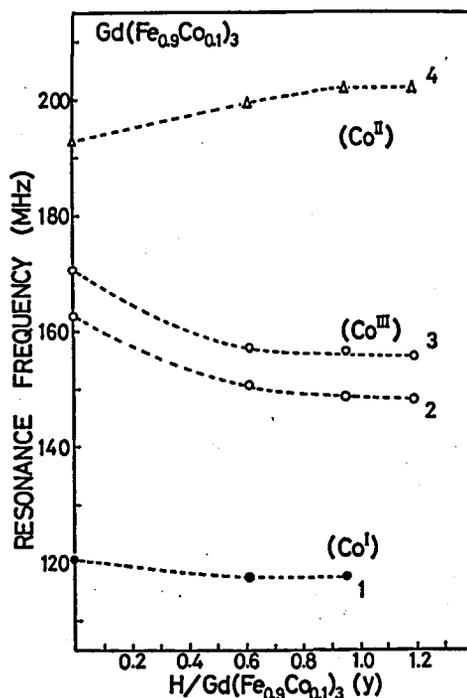
Fig.4 PuNi₅-type structure

Fig.5 Resonance frequency vs. Hydrogen content

磁場に対応しており、水素吸収量の増加にともない、低周波数側にシフトしている。ピーク 1 と 4 はそれぞれ Co^I サイトと Co^{II} サイトでの ⁵⁹Co 核の内部磁場に対応しており、水素吸収にともなう変化はピーク 1 が低周波数側に、ピーク 4 が高周波数側にシフトしている。水素吸収量に対する ⁵⁹Co 核の共鳴周波数の変化をまとめたものを Fig. 5 に示す。以上の結果より、水素吸収にともない、Co^I と Co^{III} サイトでの ⁵⁹Co 核の内部磁場は減少し、Co^{II} サイトについては増加することが分かる。Co^I と Co^{III} サイトでの内部磁場の減少の要因として、次の 2 点が考えられる。

- (1) 水素吸収による格子定数の増加
- (2) 水素吸収による Co 原子の磁気モーメントの減少

これに対して、Co^{II} サイトでの内部磁場の増加については、上記の要因では解釈できず、隣接 Fe 原子の磁気モーメントの増加が強く影響しているものと思われる。この点については、メスbauer効果の測定も加え、⁵⁷Fe 核での内部磁場の变化を調べる必要がある。3つの Co サイトの中で、Co^{III} サイトでの内部磁場の变化が最も大きい、このことは水素が Co^{III} サイトの近傍に侵入しやすいことを意味している。

4. 結 言

本研究では、金属間化合物 Gd(Fe_{1-x}Co_x)₃ の水素吸収特性ならびに ⁵⁹Co 核の内部磁場への水素吸収の寄与について調べることができた。しかし、核磁気共鳴の測定結果だけでは磁性体内での水素の詳細な振舞いを決定することは困難であり、今後、磁化測定およびメスbauer効果の測定を行なっていく必要がある。

最後に、本研究の実施にあたり適切なる御教示を賜った信州大学理学部辻村英教授、ならびに実験の遂行にあたり御協力いただいた信州大学理学部統計研究室の学生諸君に心より感謝いたします。

参 考 文 献

- (1) A.R. Miedema, K.H.J. Buschow and H.H. Van Mal, J. Less-Common Metals 49 (1976) 463
- (2) K.H.J. Buschow and P.F. de Châtel, Pure & Appl. Chem. 52 (1979) 135
- (3) S.K. Malik, W.E. Wallace and T. Takeshita, Solid State Commun. 28 (1978) 977
- (4) C.A. Bechman, A. Goudy, T. Takeshita, W.E. Wallace and R.S. Craig, Inorg. Chem. 15 (1976) 2184