

強磁性金属水素化物の化学平衡に対する磁界効果

横浜国立大学工学部 山本 勲、山口益弘

〒240 横浜市保土ヶ谷区常盤台156

Influence of magnetic fields on the chemical equilibrium of ferromagnetic hydrides

Isao YAMAMOTO and Masuhiro YAMAGUCHI
Faculty of Engineering, Yokohama National University,
Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240, Japan
telephone 045-335-1451, fax 045-334-3215

Abstract

This paper presents remarkable magnetic field effects on the chemical equilibrium for the system including ferromagnetic hydrides. The equilibrium hydrogen pressure in the $\beta + \gamma$ region of the $\text{LaCo}_5\text{-H}$ system was observed under the influence of magnetic fields up to 26T. The pressure change for $\text{LaCo}_5\text{H}_{1.2}$ is 60kPa in 26T at 293.2K. It is observed that the logarithmic pressure change, LPC, for this system has a non-linearity with the magnetic fields. To investigate the origin of this behavior, the magnetization were measured in pulsed magnetic fields up to 28T. The magnetization change per mol hydrogen atom, ΔMS , increases with increasing magnetic fields. Moreover, the pressure-composition isotherms for the same system were measured in 12T as a function of hydrogen contents.

In the GdCo_5H_x and the $\text{Y}_2\text{Co}_7\text{H}_x$ systems, equilibrium hydrogen pressures were mostly decreased with increasing magnetic fields at the experimental temperatures and hydrogen compositions. The dependence of the LPC on the hydrogen composition or pressure is explained by the thermodynamic theory with the aid of the magnetic data. For the $\text{Y}_2\text{Co}_7\text{H}_x$ system, the ΔMs derived from the LPC predicts that a metamagnetic transition occurs in the critical field of 6T at 348.2K in the lower composition hydride of the β phase.

はじめに

金属水素化物は次世代エネルギー”水素”の貯蔵媒体として、また熱貯蔵媒体としてオイルショック以後盛んに研究され続けている。すでに希土類系水素貯蔵合金を用いた小型2次電池が商品化され、最近では低温核融合に絡んで注目を集めた。水素化物にかかわらず固体の基礎物性を解明する手段として磁気的研究は量子論的な取り扱いができるため広く用いられている。また、科学技術の進歩によって高密度のエネルギーが研究の手段として広く用いられ、民生レベルへの浸透も著しい反面、生体とりわけ人体への影響が懸念されている。これまで、磁界の化学反応や化学平衡に対する効果は熱、光、圧力といったような効果に比べ格段に小さく、無視できるとされてきた。これは電子のZeeman分裂がエネルギー的に他に比べ桁違いに小さいためである。しかしながら、強磁性金属水素化物-水素系で化学平衡への顕著な磁界効果が観測された。これまでに、 $\text{LaCo}_5\text{-H}$ 、 $\text{SmCo}_5\text{-H}$ 系などで平衡水素圧力が数Tまでの磁界中でわずかながらにも変化することは既に報告されている。^[1] 本稿では強磁界が強磁性金属水素化物、特に $\text{LaCo}_5\text{-H}$ 、 $\text{GdCo}_5\text{-H}$ 、 $\text{Y}_2\text{Co}_7\text{-H}$ 系の平衡状態に及ぼす影響とその原因について述べる。

1. 強磁性金属水素化物への磁界効果の熱力学

金属水素化物を実用材料として評価するときには水素吸蔵量、平衡水素圧力、反応温度、反応速度、価格等の条件が必要になる。このうち水素吸蔵量と平衡水素圧力の関係は金属-水素系の相図の一部である平衡水素圧力-水素組成等温線図(PCT)で表現する。これは金属水素化物中の水素が化学量論的な組成をとらないことが多いためである。また、各秩序相の共存領域には臨界温度以下にプラトーと呼ばれる平衡水素圧が水素組成に依存しない領域があり、この領域の平衡圧と反応温度には(1)式の関係がある。

$$\ln P = \frac{\Delta H^\circ}{RT} - \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (1)$$

ここで ΔH° 、 ΔS° はそれぞれプラトー領域両端の低濃度秩序相から高濃度秩序相への標準生成エンタルピー変化、標準生成エントロピー変化であり、Tは温度、Rはガス定数である。図1に室温の $\text{LaCo}_5\text{-H}$ 系のPCT(実線)と、水素組成と飽和磁化の関係(破線)を示した。^[2,3] 図1から明瞭な2段のプラトー($\alpha + \beta$ 相、 $\beta + \gamma$ 相)の存在が確認できる。また、水素化物は室温で強磁性であり、その磁化は水素組成の減少に従い直線的に増加するが、その勾配は $\alpha + \beta$ 、 $\beta + \gamma$ それぞれの領域によって異なる。

磁界中におかれた強磁性物質は磁気モーメントの大きい状態のほうがエネルギー的に安定である。強磁性金属水素化物は磁化の大きい組成（LaCo₅-H系では低水素濃度側）へシフトしようし、このときの磁気自由エネルギー変化は(2)式で表わされる。

$$\Delta G^{\circ}_{mag} = -H \Delta M_S \quad (2)$$

ここでHは磁界強度、 ΔM_S は水素ガスを1/2mol解離するのに伴う磁化の変化である。反応のギブス自由エネルギー変化、すなわち固体の磁気自由エネルギー変化と(3)式で表される水素ガス相の圧力変化による自由エネルギー変化の和が、平衡状態では0であることから(4)式が得られる。

$$\Delta G^{\circ}_{gas} = \frac{1}{2} RT(\ln P_H - \ln P_O) \quad (3)$$

$$\ln(P_H/P_O) = 2H \Delta M_S / RT \quad (4)$$

$$\Delta M_S = RT \ln(P_H/P_O) / 2H \quad (4')$$

ここで P_H 、 P_O はそれぞれ磁界中、無磁界中の平衡水素圧である。Hは磁界強度、 ΔM_S は1/2molの水素ガスを解離することにもなう磁化の変化である。(4)式から変化率の対数で評価した圧力変化は、 ΔM_S が一定ならば磁界に比例することがわかる。以後、この圧力比の対数をLPCと称する。また、LPCは系が磁界中にあるときの平衡定数に対する無磁界中での平衡定数の比の対数、 $\ln(K_O/K_H)$ と同値である。逆に、LPC測定から(4')式を用いて ΔM_S の算出が可能である。

2. 強磁性金属水素化物への磁界効果

2. 1. LaCo₅-H系への磁界効果 (I)

2. 1. 1. 実験装置・方法

供試料のLaCo₅は高純度原料をアルゴン雰囲気中でアーク溶解炉で作製したものを24時間アニールして用いた。実験に先立って水素の吸脱蔵を繰り返し、活性化処理を施した。活性化処理によって清浄表面が露出し見かけの反応速度が速くなる。磁界中で平衡水素圧を測定するための装置を図2に示した。マグネットの中央に30.9gのLaCo₅を封入したステンレス製反応容器を設置した。マグネットは東北大学超伝導材料開発施設のハイブリッドマグネットHM-2a（ビッター型水冷電磁石+超伝導マグネット）またはWM-5（ビッター型水冷電磁石）を用いた。反応

容器は水素組成・平衡水素圧力を調整できるように水素ガス供給用MmNi₅水素化物タンクと真空ポンプ、さら31.9cm³のリザーバーに接続してある。また、水素圧力が試料温度に敏感なため、試料温度は厳密に制御した。試料容器に巻き付けたマンガニン線ヒーターと、容器とマグネットの間に位置する恒温槽によって温度を293.20 ± 0.03Kに維持した。水素圧力はマグネットからの漏れ磁束の影響のない位置に置いた歪ゲージ式トランスデューサーで測定した。^[4]

LaCo₅H_xの平衡圧の磁界依存性測定を開始するにあたって、水素化物の水素組成を調整した後、水素の放出（平衡圧の増加）が予想される本系では試料温度を一旦下げ、再び上げるという方法を用いて無磁界で解離平衡状態においてから、磁界を印加した。開始水素組成Xは3.5、3.7、4.1の3組成である。磁界は2～3Tおきに14Tまで階段状に印加したのち、無磁界に戻した。

2. 1. 2. 結果と考察

磁界の印加とほぼ同時にLaCo₅H_xの平衡水素圧への磁界効果が出現した。磁界と平衡圧の時間変化については、磁界が一定になった後も水素圧はわずかに増加するが数分で圧力平衡に達した。この遅れは反応が容器を通して試料と外部との熱平衡過程であるためである。最大14Tまで印加した後、磁界を零にまで戻した平衡圧は開始圧より高かった。印加する磁界を強くしていくときは水素は解離されるが、磁界を弱くしていく過程では吸蔵が起こるからである。水素化物の平衡圧にはヒステリシスが存在し、水素化過程の平衡圧（吸蔵平衡圧）は脱水素化過程の平衡圧（解離平衡圧）より高い。それぞれの組成でのLPCの磁界依存性を図3に示した。図中、破線は(4)式の ΔM_{S} を $1.6 \times 10^4 \text{ emu/molH}$ として計算した理論値である。平衡水素圧の増加は水素化物中の水素が脱蔵されることによるが、これにより水素化物中の水素濃度は変化する。しかし、本測定系では合金量に対して死容積を十分小さくしたため、その変化量は0.3%以下であり、校正を行う必要はなかった。X=3.7およびX=4.1の組成の水素化物ではLPCと計算値はよく一致したが、X=3.5の組成についてはLPCは計算値より小さくなった。X=3.5の組成が2相共存領域の β 端もしくは β 相に位置しているため、先に仮定した ΔM_{S} の値がこの組成では適応できなかったと考えられる。

2. 2. LaCo₅-H系への磁界効果（II）

磁界中で金属-水素系の相図（PCT）を得ることを目的に12Tの磁界下でLaCo₅H_xの20℃におけるPCTを容積法を用いて測定した。

装置、供試量は2.1.1.で用いたものと同様である。ただし、リザーバーの容積は100cm³としてある。12Tの磁界下で、試料温度を293.20 ± 0.03Kに維持しな

から既知量の水素を系内に注入または除去し、平衡圧と組成を測定した。得られたPCTを図4に示した。^[5] 破線は磁界のないとき、実線は12Tの磁界中のPCTである。白丸、黒丸はそれぞれ吸蔵平衡点、脱蔵平衡点である。磁界中のPCTはおよその格好を変えずにただ垂直方向にシフトすることが分かった。各組成でのLPC（これは ΔM_s に比例する値である）は図5のように $\beta + \gamma$ 領域で水素組成の増加にともない単調に増加する傾向を示し、磁化-水素組成の線形性（図2）と矛盾した。これは前者が12Tの磁界中の磁化により、後者が1.5Tまでの磁界中で測定した磁化による差によると思われる。すなわち、磁化の大きい低濃度水素化物ほど高磁界中で磁化は大きくなると考えられる。また、プラトーの幅については、磁界中ではわずかに狭くなることが確認された。

2. 3. LaCo₅-H系への磁界効果（Ⅲ）

2. 3. 1. 高磁界LPC測定

LaCo₅-H系についての2.2.の実験から12Tの磁界によって磁化の変化が予想以上に大きいことがわかった。そこで筆者らは高磁界がLPCに与える影響について2.1.と同様の実験を再度行った。26Tまでの磁界中での平衡水素圧の測定である。

磁界の増加にともない水素圧は増加した。圧力が一定になったところで平衡圧を測定した。26Tの磁界中では圧力変化は60kPaとなり、磁界のないときの1.5倍に達した。このときの平衡定数は磁界のないときの67%に減少した。化学平衡に対する磁界効果としては最も顕著な例であろう。この結果から得られた磁界中のLPCを図6に示した。点線は ΔM_s を一定としたときの計算値である。18T以上でLPCの実験値が計算値から離れてゆく傾向が明らかになった。LPCは磁界に対して線形ではなく高磁界中でさらに増加する傾向が認められる。さらに磁界の増加につれ計算値とのずれが広がってゆく傾向が認められた。計算値と実験値の差は ΔM_s の磁界依存性にあると考え、この試料の磁化を測定した。

2. 3. 2. 高磁界磁化測定

293.2KでLaCo₅H_xの磁化を誘導法によって28Tまでのパルス磁界中で測定した。試料の水素組成が変化できないようにガラスホルダーに封入した。準備した試料の水素組成は $x=3.7, 4.2, 4.7$ の3つであり、 $\beta + \gamma$ 相の β 端、中央組成、 γ 端に位置する。印加したパルス磁界の時間は約5msであるので磁化測定の間水素組成は変化しないと考えられる。水素組成の減少とともに磁化は増加し、特に水素組成の低い水素化物の磁化は高磁界中でも飽和せず増加し続けた。これから、水素濃度

の減少に従い磁化の増加、および磁界の増加にともなう水素濃度に対する磁化の勾配の増加が認められた。この勾配はとりもなおさず ΔM_S に対応し、明らかになった ΔM_S の磁界依存性が図7である。 ΔM_S が一定ではなく磁界の増加によって増加している様子を確認することができた。ここで求めた ΔM_S を(4)式に代入して計算したLPCを同図の破線で示した。この計算値は実験値よりわずかに大きい値となったが、傾向は良く一致した。結論として、強磁界中でのLPCの非線形的増加は高磁界磁化の磁界依存性、すなわち ΔM_S が磁界の増加とともに増加するという磁界依存性で説明することができた。

2. 4. GdCo₅-H系への磁界効果

強磁性金属水素化物GdCo₅H_xの水素組成に対する磁化変化も領域によって異なるがほぼ直線的である。図8に288Kにおける平衡圧力と飽和磁化の水素組成依存性を示した。^[6] 母体金属を水素化していくに従い磁化は減少し、X=0.5の α 相で磁化が最小値をとった後、X=3の β 相まで増加する。 $\alpha + \beta$ 領域の水素組成による磁化変化の様子から、この領域の水素化物にはLaCo₅H_xの $\beta + \gamma$ 領域と逆の磁界効果、すなわち平衡水素圧の低下が期待される。これは ΔM_S の記号が負であるためであり、印加された磁界によって水素化物は水素組成の大きい組成へ移動しようとし、水素を吸収する。試料重量は35.20g、配管容積は38.89cm³である。実験は試料温度を288.20 (±0.05K)に設定し、水素組成X=1.34、1.35、2.52、2.53について、磁界を階段状に14Tまで印加した。^[7] 図9はLPCの磁界依存性である。図8から求められた ΔM_S はそれぞれX=1.3、2.5の組成について -7×10^2 、 -1.2×10^3 emu/molHであり、(4)式による計算値をそれぞれ破線、点線で示した。それぞれの組成についてのLPCの実験値は対応する組成での計算値によく一致した。水素組成の増加にしたがい負の勾配は増加したが、これは水素組成のより大きい領域で磁化の増加が大きいという図8の傾向を反映した。さらに、磁界の増加とともにこの負の勾配は増加している。このことは ΔM_S の絶対値が高磁界中で増加することを示し、LaCo₅H_{4.2}の高磁界中での磁気特性と同様に考えることができる。

2. 5. Y₂Co₇-H系への磁界効果

この系の磁化は水素組成に対して複雑に変化する。図10は1.4Tの磁界中での磁化の水素濃度依存性である。^[8,9] これまでに述べた系はいずれも2相共存領域にあったが、Y₂Co₇H_xについては磁化が水素圧力・水素組成の増加にともない最小の値からほぼ元の金属状態の値まで急激に増加する β 単相領域でLPC測定を行った。この領域で ΔM_S は負の値であるため、GdCo₅H_xと同様に平衡圧力は印加した磁界によって減少することが期待される。

測定に際し、試料温度は $348.2 \pm 0.08\text{K}$ に保った。吸蔵過程を通して系の平衡状態を初期設定してから磁界を階段状に印加した。図11は14TまでのLPCの磁界依存性である。得られた結果は異なる傾向を示す2つのグループに分けることができる。LPCが2から6Tまで磁界の増加とともに減少し、これ以上の磁界で飽和傾向をみせたグループと、LPCが磁界にほとんど依存しなかったグループである。これらのグループは水素組成によって分類され、前者は初期水素圧が24kPa以下の中低濃度水素化物 (β_M 相)、後者は初期圧が86kPa以上の高濃度水素化物 (β_H 相) に対応する。これらは ΔM_S が水素組成に強く依存するためである。 β_H 相では水素濃度が増変しても磁化がそれほど変わらず、 ΔM_S の水素濃度依存性は低い。従って β_H 相ではLPCの磁界依存性も低くなる。一方、 β_M 相のLPCは β 相中央の ΔM_S ($-5 \times 10^4 \text{emu/molH}$) から計算した値(破線)と2から6Tまでの磁界中で平行になった。初期設定段階での吸蔵過程がヒステリシスのために本質的な平衡とならず、真の平衡圧は初期圧よりわずかに低かったと考えられる。

6T以上での β_M 相のLPCの飽和を考えるために、LPCの測定値から逆に ΔM_S を算出したものを図12に示した。 β_H 相の ΔM_S (○、△、□) はほぼ一定であるが、低い初期水素圧の β_M 相 (●、▲) では6Tで最小(絶対値は増加)になり、これ以上の磁界中では0に近づく傾向を示した。6Tまでの ΔM_S の減少は、磁化の大きい組成の水素化物ほど、高磁界中で磁化の増加が大きいうちこれまで測定してきた系の傾向と一致する。しかし、6T以上での ΔM_S の増加はこれまでとは異なるなんらかの磁界効果が起きていることを示唆している。 ΔM_S がある水素組成での水素濃度に対する磁化の勾配と定義されている以上、高濃度水素化物の磁化の値に低濃度水素化物のそれが急激に接近し、その差が小さくなるのが第一に考えられる。第二には磁界誘起型マルテンサイト変態に見られるような磁歪効果である。^[10] 本系に限らず、ほとんどの金属水素化物は水素吸蔵時に格子間に占有された水素によって微粉末化されてしまったため、磁歪測定は困難であり、第二の理由については確認し難い。

パルス磁界を用いた4.2Kでの磁化測定結果は β 相の低濃度水素化物 (β_L 相) が5.6Tでメタマグネティック転移を示した。^[11] メタマグネティズムによって β_L 相の磁化の値が β_H 相のそれに近づくと考えれば6T以上での ΔM_S の増加は説明できる。合金のキュリー温度はLPC測定を行った温度より十分高いので、348Kでもメタマグネティズムが起こっているのではないかと考えている。

まとめ

化学平衡への磁界効果の研究として、強磁性金属水素化物-水素系 (LaCo₅-H系、GdCo₅-H系、Y₂Co₇-H系) をとりあげた。磁界の影響は平衡水素圧に顕著に現れ、 $\beta + \gamma$ 領域にあるLaCo₅H_{4.2}の平衡圧は26Tの磁界中で0.6atm上昇した。この圧力変化は33%の平衡定数の減少に相当する。磁界の増加にしたがい $\alpha + \beta$ 領

域の GdCo_5H_x については逆に平衡圧が減少した。この2つの系はともに2相共存領域にあるが、 $\beta + \gamma$ 領域の $\text{LaCo}_5\text{-H}$ 系について得られた磁気測定から、高磁界中で磁化の増加の割合が相によって異なり、磁化がより高い相ほど磁化の増加が大きいことによって、LPCの非線形性が説明できた。また、 β 単相領域の $\text{Y}_2\text{Co}_7\text{-H}$ 系については、平衡圧がわずかに増加するものと減少するものがそれぞれ β_{H} 相、 β_{M} 相で観測された。特に β_{M} 相については6 T以上でLPCの変化がなくなったが、これはメタマグネティズムの原因によると考えられる。以上のように強磁性金属水素化物の強磁界中の平衡水素圧変化は磁気データから説明することができた。

References

- [1] M. Yamaguchi, H. Nomura, I. Yamamoto, T. Ohta and T. Goto, *Phys. Lett. A* 126 (1987) 133-135.
- [2] F. A. Kuijpers, *Philips Res. Rep. Suppl.* (1973) No.2, 1.
- [3] M. Yamaguchi, T. Katayama and T. Ohta, *J. Less-Common Met.*, 88 (1982) 195.
- [4] M. Yamaguchi, I. Yamamoto, T. Goto and S. Miura, *Phys. Lett. A* 134 (1989) 504-506.
- [5] I. Yamamoto, M. Yamaguchi, T. Kobayashi, T. Goto, S. Miura and I. Mogi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28 (1989) 2629-2630.
- [6] M. Yamaguchi, T. Ohta and T. Katamune, *J. Mag. Mag. Mater.*, 31-34 (1983) 221-222.
- [7] I. Yamamoto et. al, to be published in *J. Less-Common Met.*.
- [8] M. Yamaguchi, D. K. Ross, T. Goto and T. Ohta, *Z. Phys. Chem. N. F.*, 145, (1985) S.101-112.
- [9] M. Yamaguchi, H. Ikeda, T. Ohta, T. Katayama and T. Goto, *J. Less-Common Met.*, 106 (1985) 165-173.
- [10] T. Kakeshita, K. Shimizu, S. Funada and M. Date, *Acta Met.* 33 (1985) 1381.
- [11] M. Yamaguchi, H. Ikeda, T. Ohta, T. Goto and T. Katayama, *Solid State Commun.* 53 (1985) 383-385.

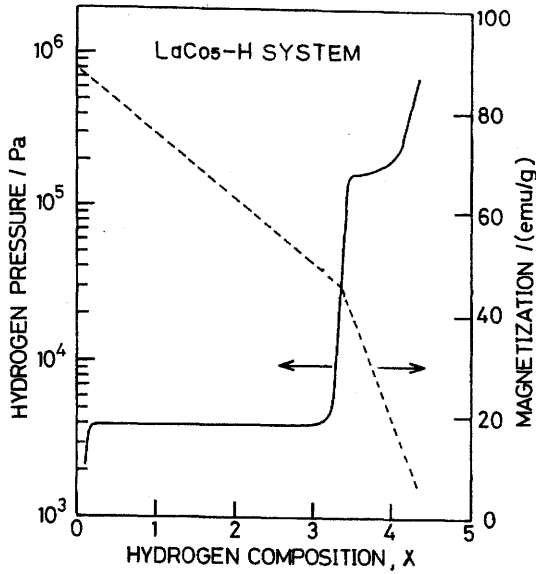


図1 LaCo₅H_xの室温におけるPCT（実線）とでの磁化（破線）

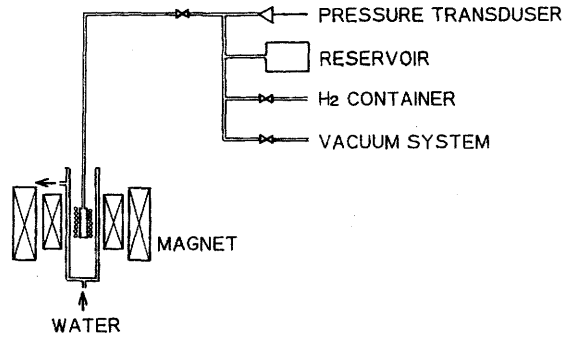


図2 実験装置

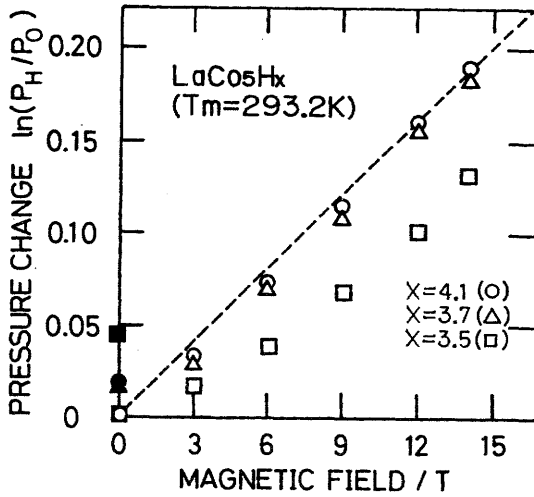


図3 LaCo₅H_xのLPCの磁界依存性

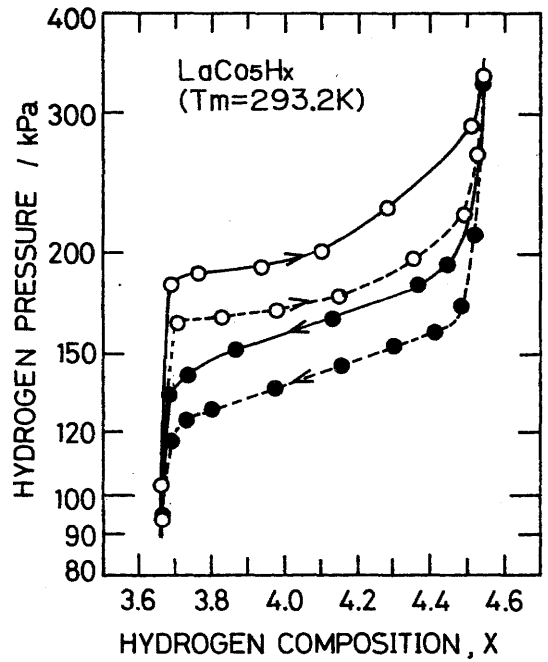


図4 LaCo₅H_xにおけるPCT。破線は磁界のない場合、実線は12Tの磁界中での平衡圧を示す。○、●はそれぞれ吸蔵平衡点、解離平衡点である。

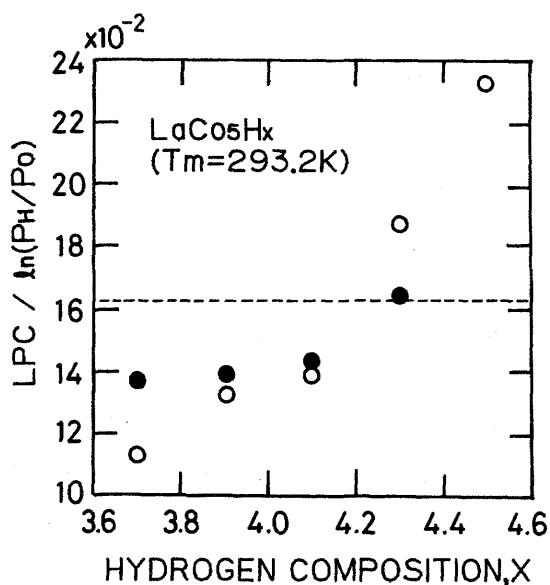


図5 LaCo₅H_xのLPCの組成依存性。○、●はそれぞれ吸蔵平衡点、解離平衡点。

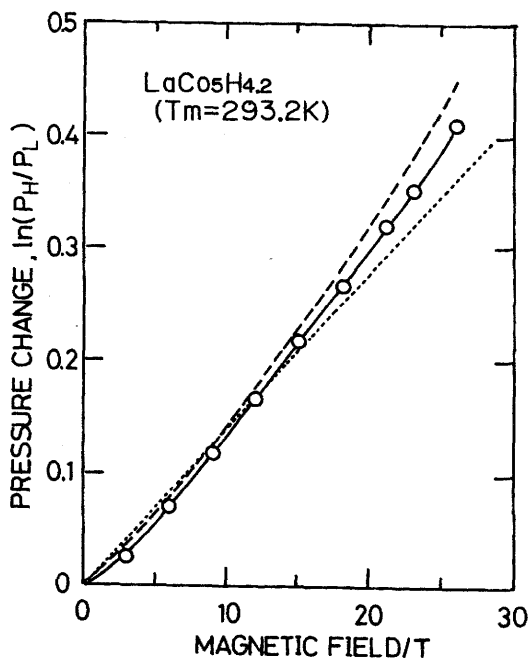


図6 LaCo₅H_{4.2}のLPCの磁界依存性

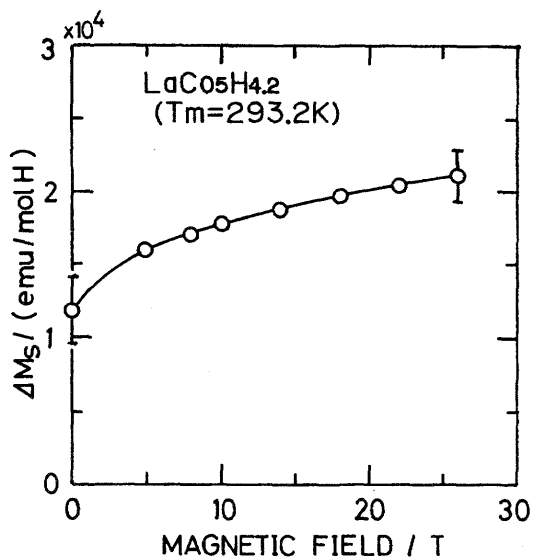


図7 LaCo₅H_xのΔMsの磁界依存性

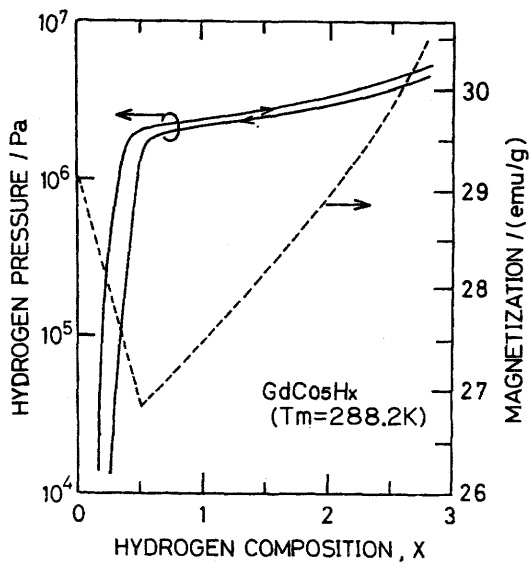


図8 GdCo₅H_xのPCT(実線)と磁化(破線)

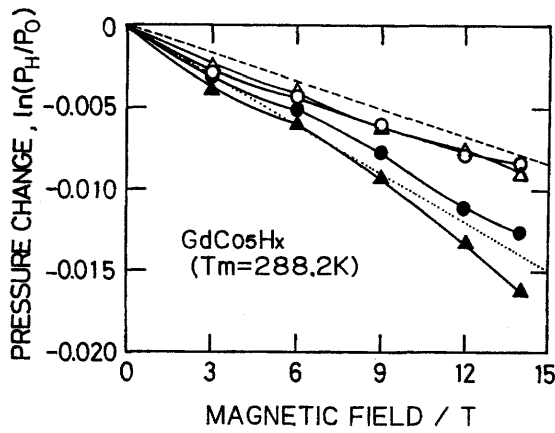


図9 GdCo₅H_x のLPCの磁界依存性 (○:X=1.34, △:X=1.35, ●:X=2.52, ▲:X=2.53)

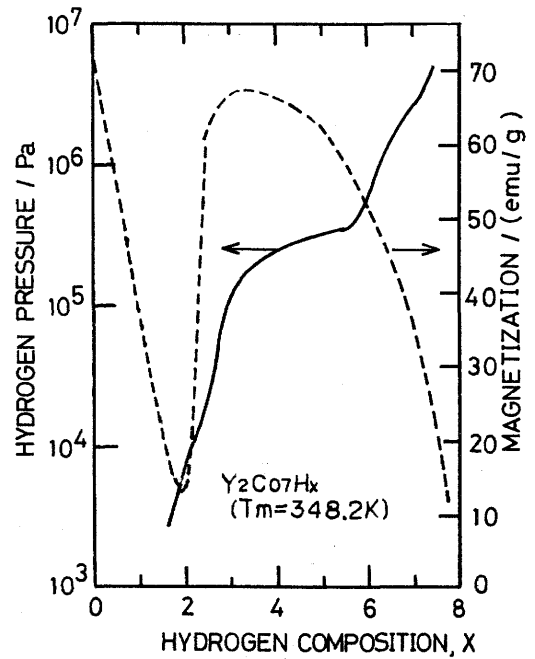


図10 Y₂Co₇H_x のPCT (実線) と磁化 (破線)

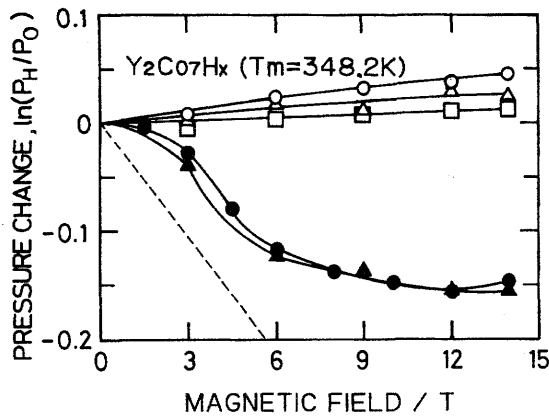


図11 Y₂Co₇H_x のLPCの磁界依存性。パラメータは初期水素圧[kPa]であり、○:212.0, △:129.9, □:85.89, ▲:24.35, ●:19.03。

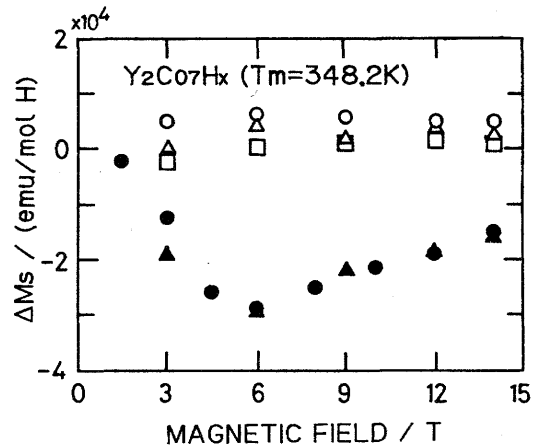


図12 Y₂Co₇H_x のΔM_sの磁界依存性。パラメータは初期水素圧[kPa]であり、○:212.0, △:129.9, □:85.89, ▲:24.35, ●:19.03。