

希土類金属 (La, Ce, Tb, Dy) 表面の水素反応特性に 及ぼす酸化の影響

羽田野 真弘・寺田 庄一・漆原 宣昭・井上 竜秀・内田 裕久

東海大学工学部応用物理学科
259-1292 神奈川県平塚市北金目 1117

Effect of the O₂ Preadsorption on the H₂ Surface Process on the Surface of Rare Earths (La, Ce, Tb, Dy)

Masahiro Hadano, Shoichi Terada, Nobuaki Urushihara,
Tatsuhide Inoue and Hirohisa Uchida

Department of Applied Physics, School of Engineering, Tokai University
Kita-Kaname 1117, Hiratuka, Kanagawa, 259-1292

The reaction probability, r , of H₂ with the surface of rare earths (La, Ce, Tb, Dy) was measured by a volumetric method at 298K under ultra high vacuum condition. Initially, the surfaces of these metals exhibited the highest value, $r=1$. With increasing amount of hydrogen adsorbed and/or absorbed, r was decreased and then exhibited plateaux at $r=10^{-1}$ - 10^{-2} where the two phases of H solid solutions and dihydride may coexist. Thereafter, r sharply dropped for each system. The Ce surface with the O₂ preadsorption layers exhibited the highest H₂ reactivity among those of the rare earths samples.

Key words: hydrogen, Rare Earth, reaction probability, ultra high vacuum

1. 緒言

希土類系金属間化合物の La やミッシュメタルを用いた水素吸蔵合金、Tb や Dy を用いた超磁歪材料、Nd や Sm を用いた超強力磁石などは機能性材料として注目されている。構成元素の希土類は水素や酸素などの気体分子と反応しやすく、酸化、水酸化によって機能が低下することが問題となっている。水素化特性や酸化特性などの基本特性を理解することは重要である。そこで、希土類元素と水素、酸素との反応性を定量的に調べることを目的とした。

2. 実験方法

装置はパイレックスガラス製で、装置全体の脱気、イオンゲージ、ブロック状の試料の脱ガスを繰り返すことにより、 5×10^{-8} Pa の超高真空状態にした。

その後、ブロック状の試料を抵抗加熱法により反応管内壁に膜厚 100nm 蒸着させ、薄膜試料を作製した。反応ガスはリザーバー、キャピラリー管を通して反応管に導入した。その時の反応管、リザーバーの圧力、キャピラリー管のコンダクタンスから容量法 (Wagener method) を用いて反応気体の反応確率 r と反応量 N ($1\text{ML}=1 \times 10^{15}$ molecules/cm²) を求めた[2-4]。反応ガスは純度 7 N の水素を Pd セルで精製したものと、純度 4 N の酸素を Ag セルで精製したものをを用いた。

3. 結果及び考察

Fig. 1 及び Fig. 2 は La, Ce, Tb, Dy の水素反応量 N_{H_2} と水素反応確率 r_{H_2} の関係を表したものである。それぞれ薄膜と水素の初期反応確率は $r_{\text{H}_2}=1$ であった。このとき薄膜表面に入射してくる水素分子は

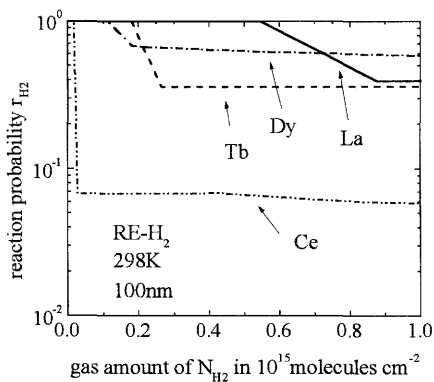


Fig. 1 Changes in the H₂ reaction probability r_{H_2} as a function of the H₂ amount N_{H_2} absorbed by La, Ce, Tb and Dy in the range of $N_{H_2} < 1 \times 10^{15}$ molecules cm^{-2} .

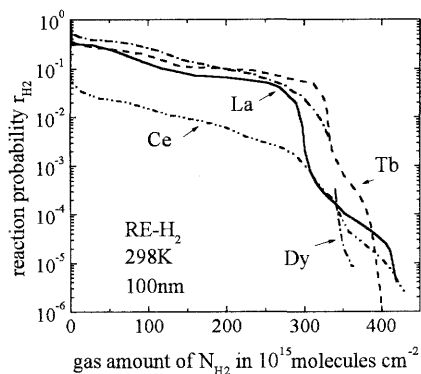


Fig. 2 Changes in the H₂ reaction probability r_{H_2} as a function of the H₂ amount N_{H_2} absorbed by La, Ce, Tb and Dy in the range of $N_{H_2} < 450 \times 10^{15}$ molecules cm^{-2} .

すべて金属と反応する。その後、反応確率は $10^{-1} \sim 10^{-2}$ へと低下した。298Kでの La, Ce, Tb, Dy の水素固溶相と二水素化物相 (LaH₂, CeH₂, TbH₂, DyH₂) の共存する平衡圧力は、 $10^{-22} \sim 10^{-30}$ Pa ときわめて低い (Table 1)[5]、容易に安定な水素化物層が形成され、水素分子の解離が困難となり、反応確率が低下したと考えられる。

反応量 $N_{H_2} = 300$ ML まで反応確率 r_{H_2} は $10^{-1} \sim 10^{-3}$ と高い反応確率を維持した。このプラトー領域では、水素固溶体と二水素化物が共存していると考えられる。La, Tb, Dy と比較して Ce の二相共存領域の反応確率が一桁低くなっている。これは、Ce の二水素化物形成の平衡圧力が高いためと考えられる (Table 1)。一方、平衡水素圧の低い Dy は La, Ce, Tb より高い反応確率を示した。

$N_{H_2} > 300$ ML で反応確率は急激に減少した。これは二水素化物が表面に形成されたため、金属性が低下し、表

面との電子授受が困難になり、水素分子の解離に関与する電子が減少したこと、また水素平衡圧力が増加し反応性が低下したためと考えられる。

Fig. 3 は La, Ce, Td, Dy の酸素反応量 N_{O_2} と酸素反応確率 r_{O_2} の関係を示したものである。それぞれ初期反応確率は $r_{O_2} = 1$ を示した。反応初期は酸化膜が薄いため、酸素分子の解離に必要な金属イオン、電子の移動が速やかに行われていると考えられる。

Table 1 The H₂ dissociation pressures (Pa) of the dihydride of La, Ce, Tb and Dy at 298K[5].

LaH ₂	CeH ₂	TbH ₂	DyH ₂
6×10^{-25}	2×10^{-22}	9×10^{-24}	9×10^{-30}

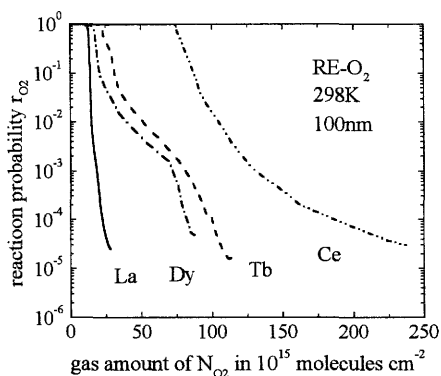


Fig. 3 Changes in the O₂ reaction probability r_{O_2} as a function of N_{O_2} reacted with La, Ce, Tb and Dy.

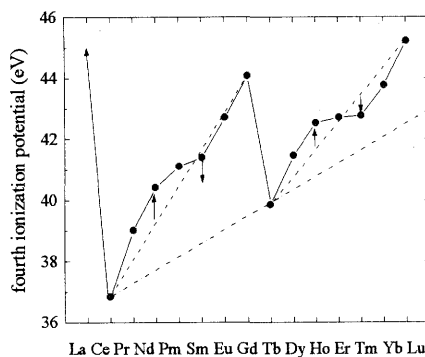


Fig. 4 Fourth ionization potential of lanthanide[6].

その後、反応確率 r_{O_2} はそれぞれ急激に減少した。これは酸化反応が進行し薄膜 表面に伝導電子が減少し、また酸化物層が厚くなるにしたがい金属電子やイオンの透過が困難になったためと考えられる。

反応確率 $r_{O_2} = 10^{-1} \sim 10^{-4}$ の範囲で反応確率に対する反応量を比較すると $La < Dy < Tb < Ce$ という関係が得られた。希土類の第四イオン化ポテンシャルは $Ce < Tb < Dy < La$ の順である (Fig. 4) [6]。本実験ではこの傾向と一致する結果が得られ、Ce は他の元素と比較し高い反応性を示した。Fig. 5 は表面が酸化された La, Ce, Tb, Dy の水素反応量 N_{H_2} と水素反応確率 r_{H_2} の関係を表したものである。各金属の表面は酸素反応確率 $r_{O_2} = 1.6 \times 10^{-5} \sim 5.0 \times 10^{-5}$ まで酸化させ、その後水素と反応させた。初期反応確率はそれぞれ 10^{-4} 台であった。表面に安定な酸化物が形成されているため、水素分子への電子の供給が困難であると考えられる。その後、反応確率は急激に減少していった。しかし、Ce は他の希土類元素と比べて高い反応確率を維持した。水素分子との反応が持続することは、酸化膜で覆われた Ce 表面に水素分子を解離するために必要な電子が多分に残っている可能性を示唆している。

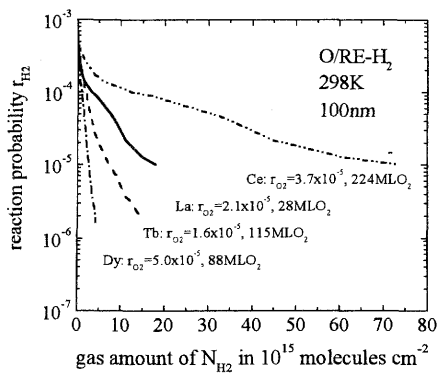


Fig. 5 Effect of O_2 preadsorption on the H_2 reaction probability r_{H_2} with La, Ce, Tb and Dy.

4. 結論

超高真空下で作製した希土類金属薄膜と水素、酸素との初期反応確率は $r = 1$ を示した。また、酸素との反応性は、 $La < Dy < Tb < Ce$ の順で高くなり、第四イオン化ポテンシャルがより低いものほど高い反応性を示す傾向が見られた。

酸化被膜を持つ場合の水素との初期反応確率はそれぞれ 10^{-4} 台を示した。Ce, La, Tb 薄膜は、表面に酸化物が形成されている場合でも高い反応性を示し、酸化物上で水素分子は解離できることがわかった。Ce 酸化物は特に強い金属的性質を示した。

参考文献

1. H. Uchida, Y. Ohtani, M. Ozawa, T. Kawahata and T. Suzuki, *J. Less-Common Met.*, 172-174 (1991) 983.
2. H. Uchida, Y. Ohtani, T. Kawahata, H. Minamitani, N. Ninomiya, E. Fromm, N. Hosoda, H. H. Uchida, *J. Less-Common Met.*, 172-174 (1991) 799.
3. S. Wagener, *Br. J. Appl. Phys.*, 1 (1950) 255.
4. E. Fromm and H. G. Wulz *J. Less-Common Met.*, 101 (1984) 469.
5. K. Toguchi, M. Tada and Y. C. Hunag, *J. Less-Common Met.*, 88 (1982) 469.
6. T. Hattori, J. Inoko, Y. Murakami, *J. Catal.*, 42 (1976) 60.