Pd 被覆 Ni 微粒子の水素吸蔵測定と界面磁気特性

Hydrogenation and Interface Magnetic Properties of Fine Ni Particles Coated With Pd

眞砂卓史・大谷義近*・宮島英紀・秋葉悦男**

慶應義塾大学理工学部物理学科, 横浜市港北区日吉 3-14-1 (☎223)

*東北大学工学部材料物性学科, 仙台市青葉区荒巻字青葉 (☎980-77)

**工業技術院物質工学工業技術研究所無機材料部, つくば市東 1-1 (☎305)

T. Manago, Y. Otani,* H. Miyajima, and E. Akiba**

Dept. of Physics, Faculty of Science and Technology, Keio Univ., 3-14-1 Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama 223

*Dept. of Materials Science, Faculty of Engineering, Tohoku Univ., Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-77

**National Institute of Materials and Chemical Research, Tsukuba, Ibaraki 305

The magnetic and structural properties of Ni fine particles coated with Pd were investigated by means of magnetometry and X-ray diffractometry in a hydrogen atmosphere, to study the magnetic and structural changes resulting from hydrogenation. The average particle of Ni is $0.7\ \mu\text{m}$ in diameter, and the thickness of the Pd shell is from 5 nm to 37 nm. The lattice of hydrogenated Pd is expanded, and the degree of this expansion decreases with decreasing thickness of the Pd shell. The Pd shell is magnetically polarized by the exchange enhancement at the interface between the Ni core and the Pd shell. The Pd shell is magnetically polarized below 80 K, and is slightly polarized even at room temperature. The hydrogenation of Pd suppresses the magnetic polarization and the interface magnetic anisotropy.

Key words: Ni/Pd composite fine particles, exchange enhancement, magnetic polarization, hydrogenation, interface magnetic anisotropy

1. はじめに

Pd の磁化率は, 4d 遷移金属の中で最大であり, 交換増強因子がストナーの強磁性発生条件に近いので, 強磁性金属を近接させると磁気分極が誘起される¹⁾. 一方, Pd は室温で多量に水素を吸蔵し, それに伴って磁化率が減少する²⁾. Pd の磁化率は 80 K 付近に緩やかな極大を持つ温度依存性を示すが, 水素の吸蔵量が増加するにつれ磁化率は減少し, 吸蔵量 (原子数比) $x = \text{H}/\text{Pd}$ が 0.7 程度になると, 磁化率は 0 もしくはわずかに反磁性を示し, 磁化率はほとんど温度に依存しない.

本研究では, Pd の強磁性近接効果と水素吸蔵特性を利用し, 強磁性金属によって誘起された磁気分極状態を水素吸蔵によって制御できるのではないかと考え, 強磁性体である Ni 微粒子の表面上に常磁性体 Pd を被覆した複合微粒子を用いて, Ni と Pd との界面における強磁性近接効果と水素吸蔵との関係を調べた. このような微粒子形状は Ni と Pd の界面面積を大きくとることができ, 界面磁気の研究に適している.

以前の報告^{3), 4)} では, 水素吸蔵後の測定は, X 線回折, 磁化測定共に水素化後に試料を大気中に取り出して行われていた. こ

れは, 水素を一度吸蔵すると容易には放出されないと考えていたためである. しかし, 最近 Ni/Pd 複合微粒子をペレット成形して行った水素雰囲気中電気抵抗測定の結果から, Ni/Pd 複合微粒子では水素吸蔵・放出が非常に速やかに行われ, 大気中に取り出すことにより大部分の水素が放出されていることが分かった. この点をさらに明らかにするために, 室温で水素雰囲気中 X 線回折と水素雰囲気中磁化測定を行った⁵⁾. 本論文では, 室温における磁化測定の結果の解析をさらに進め, 水素吸蔵による磁性の変化を正確に調べるとともに, 低温において水素雰囲気中で磁化測定を行ったので, その結果を報告する.

2. 試料および実験方法

試料は, Ni 微粒子 (平均粒径 $0.7\ \mu\text{m}$) に Pd を化学還元法により被覆した Ni/Pd 複合微粒子である³⁾. この微粒子の構造を Fig. 1 に示す. Pd の被覆量 (平均被覆厚) は, 5.39 wt% (4.8 nm), 11.05 wt% (10.2 nm), 15.95 wt% (15.4 nm), 21.83 wt% (21.0 nm), 32.35 wt% (36.6 nm) の 5 種類であり, それぞれの試料を NP05, NP10, NP15, NP20, NP30 と呼ぶことにする. また, X 線回折では比較のために粒径数十～数百 μm のバルクの Pd 粉末も用意した.

Fig. 1 Schematic cross-section of Ni/Pd composite particles. The average diameter of particles, R , is $0.35\ \mu\text{m}$ and the thickness of the Pd shell, ΔR , is a few tens of nanometers.

Fig. 2 Schematic view of the magnetization measurement in a hydrogen atmosphere, obtained by using a vibrating sample magnetometer.

高圧水素雰囲気中で X 線回折を行い、構造解析および格子定数の水素圧力依存性を調べ、水素の吸蔵量を見積もった。測定は室温 (295 K) で行い、水素圧力は 0.1~30.0 atm である。水素加圧の手順は次のとおりである。まず真空中で測定した後、30.0 atm に加圧して 5 分間放置し、圧力を保った状態で同様に測定を行った。Pd 層は、数十 nm と非常に薄いため、5 分以内に水素を吸蔵し平衡に達していることがわかった。その後、順次水素圧力を下げ、5 分間放置した後に同様な測定を繰り返した。

磁化測定は、試料振動型磁力計 (VSM) を用いて行った。水素化による磁性変化を測定するために、試料スペースへ直接水素を導入できるように試料棒および試料ホルダーを改良した。この水素導入法の概略図を Fig. 2 に示す。試料棒は、パイプ状になっており、その先端に試料ホルダーが取り付けられている。また、試料棒の上部を真空チューブによって水素容器と油回転ポンプに接続し、水素の導入・排気を行った。室温 (298 K) でそれぞれの試料について、空気中と水素雰囲気中で磁化曲線を測定した。この場合圧力は共に大気圧であり、最大印加磁場は 12 kOe である。また、低温における水素中磁化測定は、水素導入バルブを解放し、水素圧力を大気圧に保った状態で行った。測定温度は、4.2~120 K である。

3. 測定結果および考察

3.1 水素吸蔵

真空中、水素中のどちらで測定したときも、Ni, Pd 共にバルクと同じ fcc 構造であった。また、X 線回折で見る限り、Ni と Pd の合金層は現れていない。Ni の格子定数は水素の導入前後で全く変化しない。これは、Ni が水素を吸蔵しないことを示している。真空中で測定したときの Ni/Pd 複合微粒子の Pd 層の格子定数は、0.3889 nm であり、バルクの Pd の格子定数と同じであった。一方、水素雰囲気中ではその水素圧に応じて Pd の X 線回折ピークの位置は低角側にシフトし、Pd の格子定数は水素を吸蔵することにより 3~4% 膨張した。測定雰囲気を真空中に戻すと、Pd の格子定数も元の値に戻り、格子定数の変化

Fig. 3 The relationship between hydrogen pressure and the Pd lattice parameter (lower X-axis), the hydrogen concentration (upper X-axis).

は可逆的である。Pd 層の水素吸蔵・放出は非常に速やかであり、大部分の水素の吸脱は数秒程度で行われ、平衡に達するのは 5 分以内である。このように水素の高速吸蔵・放出が生じるのは、Pd の表面積が非常に大きいことと Pd 層が数十 nm と非常に薄いためであると考えられる。また、通常の水素吸蔵合金では水素を吸蔵すると一般的に X 線回折ピークの幅が広がるが、これらの試料については、そのような傾向は全く見られなかった。

各試料の Pd の格子定数と水素圧の関係を Fig. 3 に示す。Pd の格子定数 $a(\text{nm})$ の値を使い、次式から水素吸蔵量 x を見積もった⁶⁾。

$$a(x) = 0.4025 \{1 + 0.044(x - 0.6)\}$$

$$x = \text{H}/\text{Pd}$$

(1)

ここで、水素吸蔵量 x は H と Pd の原子数比で表される。この結果を、Fig. 3 の横軸に示す。すべての試料について、1 atm ($\log P_{\text{H}_2} = 0$) で吸蔵量は約 0.7 であり、大気圧程度の水素で磁性を失うのに十分な水素が吸蔵されていることがわかる。しかし、バルクの Pd 粉末に比べ、Ni/Pd 微粒子の Pd の格子定数の伸びは小さく水素吸蔵量は少ない。また、Pd の被覆厚が小さいほど格子が伸びにくいことがわかった。このことは、水素吸蔵特性を表す水素圧力-組成-等温線図 (p - x - T 曲線) において、水素を吸蔵するプラトー領域が狭くなっていることを示している。このような傾向は Pd のナノ結晶体についてもいくつか報告されている^{7), 8)}。この原因として、微粒子や薄膜にすると内部の歪みがバルクに比べ大きくなり、それが水素化を妨げていると考えられている。

格子定数の変化から見積もられる水素吸蔵量 x は、室温 1 atm の時バルクの Pd が 0.706 であるのに対し、Ni/Pd 複合微粒子の場合それぞれ 0.687(NP05), 0.690(NP10), 0.694(NP20), 0.697(NP30) であった。

3.2 磁気特性

室温における空気中と水素雰囲気中で測定した Ni/Pd 複合微粒子の磁化曲線から、飽和磁化と磁気異方性エネルギーの変化を求めた。飽和漸近則を適用して、最小二乗法により飽和磁化 M_s を見積もった結果、飽和磁化は水素化によって $0.02 \sim 0.05 \text{ emu/g}$ 低下することが分かった。水素吸蔵前後の磁化の差を界面の単位面積当たりの磁化 $\Delta M_{\text{interface}}$ に換算して示したものを Fig. 4 に示す。Pd は、水素吸蔵によって磁気分極を失うこと、また Ni は X 線回折の結果からも水素を吸蔵していないことなどから、この磁化の差は Pd の磁化が水素化によって

Fig. 4 Pd thickness dependence of the change in the saturation magnetization, $\Delta M_{\text{interface}}$, per unit of the interface area between the Ni core and the Pd shell.

低下したことによるものであり、水素を吸蔵していない Pd の磁化に相当する。

この界面の単位面積当たりの磁化 $\Delta M_{\text{interface}}$ を、Ni と Pd の間の界面部分で磁気分極した Pd の寄与 ΔM_s (界面磁化) と界面の影響を受けていない Pd による寄与 ΔM_v (体積磁化) の二つの成分に分けて考える。これらの磁化の関係は次のような式で表される。

$$\Delta M_{\text{interface}} = \Delta M_s + \Delta M_v \times t \quad (2)$$

ここで t は Pd の平均被覆厚である。Fig. 4 にこの式をあてはめ、縦軸の切片から ΔM_s 、直線の傾きから ΔM_v を求めた。この結果、 $\Delta M_s = (2.54 \pm 0.63) \times 10^{-6} \text{ emu/cm}^2$ 、 $\Delta M_v = 1.39 \pm 0.15 \text{ emu/cm}^3$ であることが分かった。 ΔM_v から求めた Pd 原子 1 個当たりの磁化は、約 $0.0022 \pm 0.0002 \mu_B$ であり、Ni との界面から離れた Pd 原子の磁化は非常に小さい。一方、 ΔM_s に関しては正の値をとっており室温においても Ni と Pd の界面において磁気分極が誘起されていることを示している。

また、磁化過程において、空気中で測定した磁化と水素中で測定した磁化との間に差が生じ、水素中の方が磁化の立ち上がりやすいことが分かった。これは、Ni と Pd との界面の磁気異方性エネルギーが水素化によって減少したためである。磁化曲線から見積もった単位面積当たりの界面磁気異方性エネルギーの変化は、どの試料についても $-(2 \sim 2.5) \times 10^{-2} \text{ erg/cm}^2$ 程度であり、Pd の被覆厚には依存していない。この磁気異方性の変化の原因として次の二つが考えられる。一つは、Pd の水素化により界面における電子状態が変化し、磁化を失うために生じる。他は、水素化により Pd の格子が膨張し界面で Ni の格子が

Fig. 5 Temperature variation of the magnetization of NP15 (a) without hydrogen gas and (b) with hydrogen gas.

Fig. 6 Temperature dependence of the susceptibility of the Pd shell in NP15 and paramagnetic Pd.²⁾

歪み, このNiの磁歪を通して異方性が変化する可能性である。しかし, この磁気異方性の変化に対する定量的な説明は現時点ではよくわからない。

NP15の各磁場における磁化の温度依存性について, Heガス中で測定したものをFig. 5(a), 水素ガス中で測定したものをFig. 5(b)に示す。バルクPdの常磁性磁化率の温度依存性は, 80 K付近に極大を持つことが知られているが, 水素を吸蔵していないNi/Pd微粒子の磁化も80 K付近に極大を持つ。さらに約50 K以下で磁化の増大が見られた。印加磁場を増加させると80 Kでの磁化の極大値はあまり増えないが, 50 K以下で磁化は急増する。100 Kから4.2 Kでは磁化の増加は0.5~0.7 emu/gにも及ぶ。常磁性Pdの寄与は, 5 kOeで~0.005 emu/gであり, 磁化の温度変化の幅はその十分の一程度であるため, 常磁性Pdの寄与だけでこの磁化の増加を説明することはできない。したがって, これらの磁化の増大は, Niと接しているPdが強磁性近接効果によって磁気分極したことによるものと考えられる。一方, 水素を吸蔵したNi/Pd微粒子では, 80 Kでの磁化の極大が消失し, 50 K以下での磁化の増加も小さくなる。これは, 水素を吸蔵したためPdの磁気分極が抑制されたためと考えられる。

水素化によって減少した磁化をすべてPdの磁化の変化によるものと仮定して, Pdの磁化率の変化の温度依存性を見積もった(Fig. 6)。比較のため常磁性Pdの磁化率も示した²⁾。常磁性Pdの磁化率は $(0.68 \sim 0.74) \times 10^{-5}$ emu/g·Oeであり, 同一スケールでプロットすると, その温度変化はほとんど見えない。一方, Ni/Pd微粒子のPdの磁化率は80 Kで約 0.5×10^{-4}

emu/g·Oeと一桁近く大きな値を持つが, 120 K以上では常磁性の値に近づく。Pd原子の磁気モーメントを見積もると極大の生じている80 K付近でPd原子1個当たりの磁気モーメントは, 約 $0.016 \mu_B$ となり, 室温における値の約5倍になった。これらのことから, 強磁性近接効果は低温でより顕著に働いていることを示している。

4. ま と め

(1) Ni/Pd複合微粒子のPd層への水素吸蔵・放出は非常に速やかに行われ, 数分以内に平衡状態に達する。

(2) Pdの被覆厚の小さいもののほど水素を吸蔵したときのPdの格子は伸びにくく, 水素吸蔵量が減少する。

(3) Niの強磁性近接効果によって, NiとPdの界面においてPdの磁気分極が誘起されるが, 水素吸蔵により抑制される。

(4) 水素吸蔵により, 界面磁気異方性エネルギーは減少する。

謝 辞 この研究において, Pd被覆Ni微粒子試料の作成に協力をいただいた田中貴金属工業(株)の坂本弘之氏, ならびに水素中X線回折測定に協力いただいた日立化成(株)の吉田誠氏に深く感謝する。なお, 本研究の一部は文部省科学研究費一般研究(C)および慶應義塾大学大型研究助成制度の援助を受けて行われた。

文 献

- 1) A. J. Freeman and Ru-quin Wu: *J. Magn. Magn. Mat.*, **100**, 497 (1991).
- 2) H. C. Jamaieson and F. D. Manchester: *J. Phys.*, **F2**, 323 (1972).
- 3) Y. Otani, H. Miyajima, M. Yamaguchi, Y. Nozaki, A. J. Fagan, and J. M. D. Coey: *J. Magn. Magn. Mat.*, **135**, 293 (1994).
- 4) Y. Otani, H. Miyajima, M. Yamaguchi, Y. Nozaki, T. Manago, A. J. Fagan, and J. M. D. Coey: *J. Magn. Magn. Mat.*, **140-144**, 403 (1995).
- 5) T. Manago, Y. Otani, H. Miyajima, M. Yamaguchi, and E. Akiba: *J. Appl. Phys.*, to be published.
- 6) E. Wicke and H. Brodowsky: *Hydrogen in Metals II*, Vol. 29, Topics in Applied Physics, ed. by G. Alefeld and Völkl, p. 78 (Springer-Verlag, Berlin, 1978).
- 7) T. Mütschel and R. Kirchheim: *Scr. Metall.*, **21**, 1101 (1978).
- 8) J. A. Eastman, L. J. Thompson, and B. J. Kestel: *Phys. Rev. B*, **48**, 84 (1993).

1995年10月16日受理, 1996年1月12日採録