Characteristics of the Hydrogen Absorption by $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金の水素吸収特性

Taro KIYOKAWA, Mutsuo ISHII, Kazuki KINOSHITA, Yoshihito MATSUMURA and Hirohisa UCHIDA

Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, Tokai University

1117, Kita-Kaname, Hiratsuka, Kanagawa 259-12, JAPAN

Tel. 81-463-58-1211(Ex.4136) Fax. 81-463-58-9461

E-mail. 30ap1219@keyaki.cc.u-tokai.ac.jp

(Accepted for publication 8 November 1996)

The characteristics of the hydrogen absorption by $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ were investigated with respect to equilibrium and kinetics properties. The measured pressure-composition-isotherms showed no pressure plateau, indicating the $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ forms only the hydrogen solid solution phase at the temperature below 773K. In addition, the isotherms suggest that $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ absorbs hydrogen in hydrogen concentrations up to $\text{H}/\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}=5.0$. The reaction kinetics of hydrogen absorption revealed that the initial reaction rate was controlled by the dissociation of H_2 molecules on the surface.

Key words; $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, Nitromagnetics, Rare earth

I. Introduction

ポスト $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁石として注目されている $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁石は、その工業生産へ向けての難題が未だ残されたままである。そのひとつに、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金の純窒素による窒化速度の遅さがある。そこで窒化速度を早めるため、アンモニアガスやアンモニア-水素混合ガス、窒素-水素混合ガス、水素化前処理後の窒化¹による方法がとられているが、この場合窒素の吸収量も増大する傾向がある^{2,3}。これらの反応機構には依然不明な点が多く、詳細なデータは出ていない。そこで、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金と水素との反応特性について基本的知見を得るため、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ -H系のP(圧力)-C(組成)-T(温度)特性及び水素吸収速度について測定を行った。

II. Experimental details

アーク溶解により作製した $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金を、Ar雰囲気中1373Kにて6hの均質化処理を施した。化学量論組成及び構造の確認はICP, XRDで行った。それをグローブボックス内で乳鉢により粉碎し、粒径38~75 μm にふるい分けて試料とした。実験に

は高圧ジーベルツ装置(到達真空度 $8 \times 10^{-4}\text{Pa}$, 真空リークレート $6 \times 10^{-10}\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)、7 N-H₂ガスを用い、測定は水素圧力約 $10^3 \sim 2 \times 10^6\text{Pa}$ 、反応温度473~673K及び室温にて行った。水素吸収量は体積測定法により測定した。

III. Results and discussion

測定値及び Lacher model を用いて算出した等温線をFig. 1に示す。測定範囲内では明確なプラトー領域が見られないことから、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ -H系は水素化物を形成せず、固溶体として水素を吸収するものと考えられる。また計算結果より測定範囲外のごく低温においても水素化物相は形成されないものと推測される。

反応温度を773Kまで上昇させると急激に水素を吸収し、測定後XRD分析を行った結果、熱分解を起こしていることを確認した。

Figure2はXRD測定結果であるが、水素を吸収するに従ってピークがシフトし格子が膨張していることがわかる。a軸、c軸の格子定数の変化をあらわした図Fig.3はa軸が単調増加、c軸は[H] /

$[\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}] = 0 \rightarrow 3$ までが収縮、 $[\text{H}] / [\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}] = 3 \rightarrow 5$ までが膨張という特異な性質であることが見いだされた。

水素吸収速度曲線より求めた初期吸収速度 v と印加圧力 P との関係をFig.4に示す。これより関係式 $v \propto P^n$ ($n=0 \sim 1$) において $n \approx 1$ となり、反応の律速は合金表面における水素分子の解離律速になっているものと推測される。

初期吸収速度 v と測定温度 T の関係より求めたArrhenius plotより見かけの活性化エネルギーは 4.0 ± 0.2 [kJ/mol H_2] となった。この値は H_2 の解離エネルギー 406.6 [kJ/mol H_2] と比べてとても低く、要因は $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金上における H_2 の解離を容易にする触媒効果⁴によるものと考えられる。

FIG.1 Pressure-Composition-isotherms for the $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ -H system.

FIG.2 X-ray diffraction patterns of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$.

FIG.3 Changes in the lattice parameters of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$ as function of H concentration.

FIG.4 Dependence of the initial reaction rate v on the initial pressure P .

【謝辞】本研究は東海大学総合研究機構「エネルギー材料」プロジェクトの研究として行われた。

References

1. H.Uchida, H.H.Uchida, T.Yanagisawa, H.Kaneko, U.Koike, K.Kamada, Y.Matsumura, T.Noguchi
J.Alloys and Compounds,184(1992)L5-L8
2. V.Koeninger, H.H.Uchida, H.Uchida,
J.Alloys and Compounds,222(1995)117-122
3. U.Koike, K.Kamada, H.Uchida, V.Koeninger, Y.Matsumura, H.H.Uchida, T.Kurino, H.Kaneko
Proc.12th Int.Workshop on RE Magnet and Their Applications, Canberra,(1992)237-248
4. H.Uchida, K.Ishikawa, T.Suzuki, T.Inoue, H.H.Uchida,
J.Alloys and Compounds,222(1995)153-159

'96 SAS Intelligent Symposium