

2.3 研究開発項目③「水素と材料の相互作用の実験的解明」

【研究開発の概要】

高性能水素貯蔵材料開発に向けて、高濃度（高密度）水素貯蔵の実現が課題の一つである。金属又は合金に着目したとき、その水素化の過程は材料表面での水素分子の解離、拡散、固溶体の形成、水素化物の形成というプロセスで進行する。表面及び格子中の水素原子は周りの金属原子と相互作用しそこである化学結合を形成するため、水素化過程は化学結合の形成・切断の繰り返しで進行するとみなせる。水素化過程の研究は貯蔵能だけでなく安定性、反応速度といった高性能貯蔵材料としての能力の向上にとっても重要な知見となる。本研究開発項目では水素化過程を結合の再編過程として捉え、高密度水素貯蔵にかかわる水素と材料（金属）との結合状態、相互作用に着目し、その精密な解析から水素貯蔵に関する基本原理の知見と高密度水素貯蔵材料開発の指針を得ることを目的としている。具体的には、高密度水素貯蔵物質（高濃度水素化物）の創成、水素化物の状態観測手法の開発、水素化反応過程のその場観察手法の開発を実施している。実験手法の開発においては高輝度放射光、中性子といった量子ビームと各種物性測定のための先端測定手法を利用した水素化物の研究基盤を整備し、原子レベルでの水素と材料を構成する元素との化学結合状態の精密な解析を目指している。特に放射光は物質中の電子に対して優れたプローブの一つであり金属原子の格子構造や化学結合状態の研究にその威力を発揮し、一方で中性子は水素原子核の優れたプローブとして物質中の水素位置などの情報を与える。本研究開発項目では、大型放射光施設 SPring-8 に設置されている各種装置を有効的に利用することで、従来では得られなかった高精度の構造及び電子状態データ取得や反応過程のその場観察を可能とする。また高圧技術を適用した測定手法の開発によって高密度状態の実現、水素吸蔵量の極限へ到達することが可能となり、金属（材料）の持つ貯蔵量のポテンシャルに関する知見を得ることができる。そこで主に典型的な金属とその水素化物を対象として、構造や電子状態研究を遂行しており、得られた結果から、水素と材料構成元素との相互作用、化学結合状態に関する知見を獲得し高性能水素貯蔵材料開発への指針に繋げる。

【中間目標】

水素と材料との相互作用により出現する構造の変化などの研究から、水素貯蔵材料の開発指針作成の方向性を定めるための基礎知見を獲得する。

【最終目標】

水素と材料の相互作用の実験的解明：高濃度水素化物の開発指針を提示する。

【本研究開発の構成】

本研究開発項目では主に以下の項目の研究開発に重点を置いて実施した。

- (1) アルミニウムの水素化・脱水素化反応の実現と反応過程の解明

- (2) 金属水素化物の高密度状態の構造物性研究
- (3) その場観察・時分割測定手法による水素化・脱水素化反応過程

(1)から(3)は主に放射光を利用した研究であり、特に(1)及び(2)は超高压発生技術を利用し高密度水素流体を用いた反応により水素化物を合成したものである。

高性能水素貯蔵材料開発に向け解決すべき重課題の内、(1)および(2)については主に水素貯蔵量や安定性、(3)については反応速度、安定性に関する知見に繋がる。

(1) は水素貯蔵材料として要求される軽量かつ高濃度水素化物の開発指針を得ることを目的として、アルミニウムを対象に直接水素化反応の実現とその反応過程のその場観察を実施したものである。反応過程その場観察実験は高温高压発生技術と放射光 X 線を利用することで初めて可能になった手法である。軽金属水素化物の熱力学的安定性や水素化メカニズムの解明から直接水素化が困難な軽金属をベースとした合金の開発指針の提示を目指すものである。

(2) では多様な水素濃度を取り、また水素濃度の増加により電子状態が大きく変化する希土類金属水素化物をモデル物質として研究対象としている。水素濃度多様性とその変化による構造・電子状態の大きな変化を示す物質は他に無く、水素と金属との相互作用を研究する上で最適である。数 GPa 以上の超高压高圧力下で高密度化した際に出現する構造を放射光 X 線回折、電子・磁気状態を放射光メスバウアー分光や X 線吸収分光などによって詳細に調べ、高密度状態における水素と金属との相互作用に関する知見を得るものである。超高水素圧力を用いることから水素貯蔵材料の持つ貯蔵能力の極限值への到達が期待され、その結果は高性能貯蔵材料にはどのような元素の組み合わせまたは構造が適しているかという指針の提示に繋げることができる。また、原子価数と水素貯蔵量の関係という電子状態を基にした水素貯蔵材料開発のアプローチの提示を目指すものである。

(3)については水素化反応メカニズムを調べるためには水素化・脱水素化反応その場観察手法の開発が必要であり、そのための手法の開発などを目的とした。構築した測定システムを用いることで、まさに水素を吸収・放出している状態を調べることが可能になると期待される。特に放射光 X 線吸収分光ではその元素選択性という特徴を活かし、微量の添加物や触媒の効果についての知見を得ることができる。その場観察、時分割測定技術を確立ことにより、詳細な反応過程の解析から反応速度や安定性の向上に向けた指針の提示を目指すものである。

【成果の概要】

本研究開発項目で重点的に実施した上記研究開発項目について、その成果の概要を以下に示す。

(1)アルミニウム水素化物 (AlH_3) は軽量かつ高水素濃度のため水素貯蔵材料として有力であるが、Al 表面の不動態層のために室温で熱力学的に AlH_3 が安定な水素圧力下 (0.7 GPa 以上) においても直接反応による水素化が起らなかった。水素との直接反応条件を知ることは車載用水素貯蔵材料開発にとって必要な知見であり、本研究では中

間評価までに高温高圧下での直接反応による AlH_3 合成を実現するとともに、その反応条件を明らかにした。また放射光 X 線回折その場観察によって反応機構についても詳細に調べ、 AlH_3 の生成過程を明らかにした。中間評価後に水素化反応速度についての知見を得てその制御を試みるため、試料中に水素導入パスを設けることで水素化反応の促進を試み、実際にガリウムなど水素の透過性に優れた物質を加えることで、水素化反応の促進に成功した。さらに耐水素材料として使用されている A6061-T6 合金においても高温高圧下水素化反応実験を実施し、その反応条件を明らかにした。その結果、通常使用される温度圧力条件では水素化は起こらないこと、水素化過程は添加物の影響により純アルミニウムと異なることを明らかにした。直接反応によって合成された AlH_3 は不純物が少ない試料であり、電子状態など物性の研究が可能となる。放射光軟 X 線吸収・発光分光法によって Al-H 間の結合状態の測定を実施した。これまで理論計算では共有結合性とイオン結合性の相反する結果が報告されていたが、Al-H 間では共有結合が重要な役割を果たしていることを初めて実験的に検証した。その結合状態の知見に基づいて Al 系水素貯蔵合金水素化物の探索も進め、その結果として Al_3Ti 合金において高温高圧下水素固溶体の形成を確認した。 Al_3Ti 水素固溶体は高温高圧下のみで形成され、且つ水素量は $\text{H/M}\sim 0.1$ 程度と見積られるためそれ自身は水素貯蔵材料として利用はできないが、 AlH_3 とは異なる結合様式の Al 基水素化物が実現できる可能性を示したものであり、今後の物質探索が期待される。

(2) 金属水素化物の高密度状態の構造物性研究では一般的に $\text{H/M}=3$ まで水素が侵入する水素を吸蔵し易い希土類金属にあつて $\text{H/M}=2$ までしか吸蔵しないとされてきた Eu を対象に、高圧力下で $\text{H/M}=2$ を超える高濃度状態の形成が可能かどうか数十 GPa まで発生可能な高圧技術を用いて放射光 X 線回折、放射光メスバウアー分光、X 線吸収分光によって詳細に調べた。その結果、高密度水素流体中での加圧によって、新たな構造の出現と Eu の価数の 2 価から 3 価への変化を捉えることに成功した。新たな構造は希土類金属 3 水素化物の高圧相として現れる構造に非常に近くまた価数も変化しているため、これまで知られていた 2 水素化物よりも水素濃度が高い状態が実現できたと考えている。この成果は格子間サイトが完全に占有されていない場合、従来知られているより高濃度な状態が実現可能であること、金属の価数によって材料の結晶構造、水素濃度がコントロールできる可能性を示している。また La 水素化物においては LaH_2 と LaH_3 はその存在が知られていたが、 LaH という状態はこれまでに希土類金属では得られていなかった。 LaH_2 が高圧力下で相分離を起こした結果、 LaH が形成されることを、SPring-8 の放射光と J-PARC の中性子を相補的に利用することで初めて明らかにすることに成功した。その構造は NaCl 型であり圧力によって水素の安定サイトが変化したことを示している。本成果によって異なる 3 種の水素占有状態 (1 水素化物、2 水素化物及び 3 水素化物) を同じ金属格子構造で形成することができたが、これは全ての金属水素化物において初めてのことである。金属に対する結合水素数の変化は水素吸蔵の基本情報であり、その機構に関わる結合状態変化の解明に向けた重要な結果である。

(3) 高濃度化のための水素化反応メカニズムを調べるためには水素化・脱水素化反応

その場観察手法の開発が必要である。本研究開発項目では放射光を使用すれば X 線回折、X 線吸収分光、その他では NMR 測定を実施可能とした。特に放射光利用についてはその特長を生かした反応過程の時分割測定も可能としている。特に X 線吸収分光については $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ に TiCl_3 を添加した際の水素放出温度の低下について、添加物の効果を水素放出時の Ti 吸収端変化をその場同時観察することで解明した。ボールミリングによる合成によって $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ よりも水素放出温度の低い $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3$ が形成されること、低温での水素放出は $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3$ からだけでなく、その周辺で $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ も巻き込んで、低温で水素放出が起こっていること、及び TiB_2 が形成されることにより、「水素放出触媒」としての効果が低下することが明らかとなった。本研究によって TiCl_3 添加の効果についてより詳細な知見を得ることができた。特に、Ti 周辺の $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 自身の放出温度が低下していることは置換金属原子の遠距離触媒効果とみなすことができ、本研究によってはじめて明らかになったものである。また、Pt 錯体を担持したゼオライト鑄型カーボン (ZTC) における Pt 吸収端の XAFS 測定では、水素吸着量と水素化に伴う Pt 微粒子生成量との相関が見出され、微粒子化抑制が水素吸着量の増加に繋がる可能性が示された。

【これまでの成果】

2.3.1 高密度水素化物の構造物性研究

(日本原子力研究開発機構)

2.3.1.1 金属高密度水素化物の構造研究

水素と材料の相互作用を顕在化させるために高濃度および高密度の水素貯蔵金属材料を実現し、水素-水素間距離、あるいは水素-金属間距離の圧縮に伴う構造相転移の探索と転移機構の解明に向けた研究を実施した。結晶格子中の水素と材料の相互作用を解明することは高効率の水素貯蔵材料設計・開発に重要な指針を与えてくれる。特に希土類金属水素化物は 2 水素化物及び 3 水素化物を形成するため、高濃度・高密度水素貯蔵材料の研究に適している。平成 19 年度は金属格子が fcc 構造である LaH_2 及び YH_2 に注目し SPring-8 の BL22XU において数十 GPa の超高压力下における構造測定を行ったところ、 LaH_2 では 11 GPa、 YH_2 では 35 GPa でおおよそ 6-7% 格子定数の小さな fcc 構造持つ第二相が出現することを観測した。格子定数から水素濃度はそれぞれ $x \sim 3$ と $x \sim 0.2 - 0.5$ と推定され、高压力による金属格子の収縮により水素濃度の不均化が生じること、水素濃度の不均化によって金属格子の大きな変形を伴うがドメイン構造は保たれていることが示唆された。この現象の解明は、結晶格子中の水素の移動機構を理解するための手掛りとなりうる。

平成 20 年度は、希土類金属の 2 水素化物及び 3 水素化物を対象に、水素原子-水素原子および水素原子-金属原子が近接する高密度状態の構造及び物性研究を実施した。平成 19 年度に約 11 GPa でユニットセル体積が 18% も異なる二相への相分離を観測した LaH_2 について、赤外反射スペクトル測定を行い相分離圧力付近で反

射率の急激な減少を観測した。これは絶縁体相である LaH_3 の形成を示しており、 LaH_2 が LaH_3 と LaH_x ($x < 1$) の水素濃度の異なる 2 相への相分離 (分解) 反応が起きていることが示唆された。同様の相分離反応は放射光 X 線回折実験により NdH_2 においても観測され、相分離反応が起こる圧力はユニットセルの初期体積が小さいほど高くなる傾向があることが明らかになった (図 III.2.3.-(1))。

3 水素化物においては YH_3 で観測された長周期構造が TbH_3 でも高压下で出現することが放射光 X 線回折によって観測され、精密構造解析による構造の決定に着手した。

これらの相分離、構造相転移機構の解明は、結晶格子中の水素の移動機構や結合状態を理解するための手掛りとなるため、水素貯蔵材料の設計に対して知見に繋がると期待される。

平成 21 年度はこれまでに観測した希土類金属 2 水素化物の圧力誘起相分離に関してその相分離圧力などへの温度効果を調べるために、低温高压下における放射光 X 線回折実験を LaH_2 に対して実施した。室温では 11 GPa であった相分離圧力が 200 K では 13.5 GPa となり、温度低下に伴い相分離圧力が上昇することが明らかになった。また、2 相の比率が 1 時間程度の保持時間で変化することが確かめられた。これは水素の移動度が抑制されたことが一つの原因であると考えられる。また LaH_2 について、室温高压下でラマン散乱スペクトル測定を行い、20 GPa 以上で八面体サイト水素の振動モードを観測した。これは LaH_3 がおよそ 20 GPa で fcc 構造から変化的ることと対応しており、 LaH_2 が LaH_3 と LaH_x ($x < 1$) の 2 相への相分離することがラマン散乱実験からも示された。

また、希土類金属 2 水素化物の中で一番ユニットセルの体積が小さい ScH_2 にお

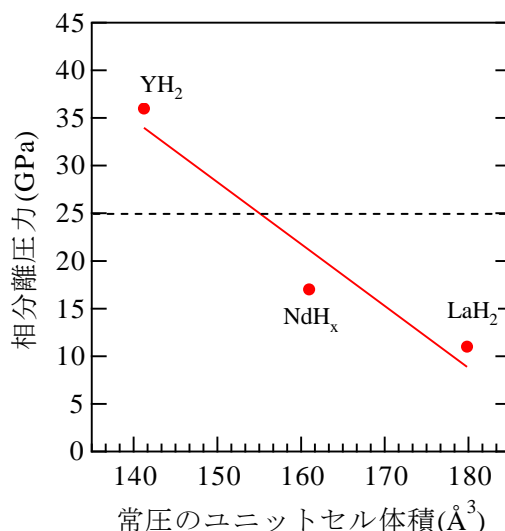


図 III.2.3.-(1) 希土類金属 2 水素化物における相分離圧力と常圧でのユニットセル体積との関係。波線は焼結ダイヤモンドアンビルを使用したときに高压中性子回折実験が可能となる圧力上限を示している。

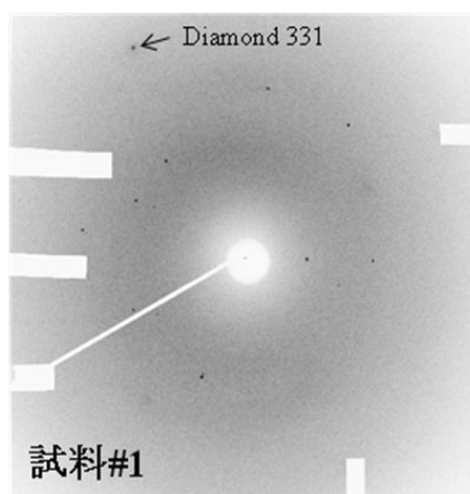


図 III.2.3.-(2) ScH_2 の X 線回折パターン。

いて相分離の探索を行うため、その試料を非金属系グループ広島大小島研から提供してもらい、放射光を用いた試料のチェックを実施した。4個の結晶微小粒（20ミクロン程度）を取り出して測定した結果、X線回折パターンは非常にシャープなスポット状であり、提供された ScH_2 は結晶性の良い単結晶であることが分かった（図III2.3-(2)）。

高圧下において長周期構造が示唆された TbH_3 において減圧過程の放射光 X 線回折実験を実施し、減圧過程においても立方晶構造から六方晶構造の間に長周期構造を示唆する回折パターンが観測され、変化が可逆的であることが示された。ヒステリシス幅は 6 GPa 程度である。また常圧に回収した試料の X 線回折パターンは単相の六方晶構造のものであったため、 $\text{TbH}_{3.8}$ として回収できることが確かめられた。重水素化物 TbD_3 も同様に常温常圧で安定であると考えられるため、高密度状態における水素の状態解明に向けた中性子回折実験の候補の一つとして挙げられる。

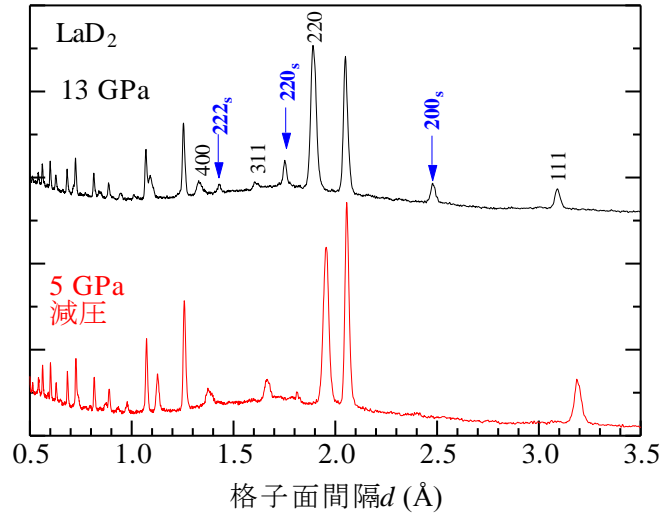
これまで実施してきた希土類金属に加えて遷移金属も対象に高密度状態の構造研究を実施することとし、その対象をバナジウムとした。バナジウムは 1 水素化物と 2 水素化物を形成し、2 水素化物は希土類金属 2 水素化物と同じく金属格子が fcc 構造を取るため比較対象として選択した。ダイヤモンドアンビルセル (DAC) 中に水素流体とバナジウム金属片を封入し、放射光 X 線回折測定を実施した。その結果初期圧 1 GPa から 4 GPa までは僅かに歪んだ bcc 構造を取っており、微量の水素が固溶している状態であると推測された。約 5 GPa で数時間放置したところ僅かに歪んだ bct と fcc の二相共存状態に変化した。これは bct-VH と fcc-VH₂ との共存状態と考えられ、加圧に伴って fcc 相の割合が増加することが確認された。共存状態のまま約 8.5 GPa で数日間放置したところ、単相の fcc 相が得られた。これは水素化の進行が遅いことを示唆しており、希土類金属と比べると水素化の進行が非常に遅いことが明らかになった。試料の色は目視では変化を示さないため、希土類金属とは異なり色の変化から水素量が 2 を超えて入ったかどうかは判断できない。そこで非金属系グループで作製された fcc-VH₂ 粉末をヘリウム中で加圧したところ高密度水素流体中で得られた fcc 相と格子定数とは大きく変わらないことが分かった。高密度水素流体中で 11 GPa までの加圧を行ったが、この圧力領域では VH₂ よりも水素濃度が上がらないことが示された。

平成 21 年度には希土類金属 2 水素化物の圧力誘起相分離に関して、最も原子サイズ小さい希土類金属である Sc の水素化物に対しても相分離が起こるかを確かめた。広島大小島グループによって作成された ScH_2 試料の高圧下放射光 X 線回折実験を実施した結果、 ScH_2 において約 60 GPa で相分離が起こることを確認した。この相分離圧と常圧での体積との関係は図III2.3-(1)に示したプロットでほとんど直線状に乗ることが明らかになった。したがって希土類金属 2 水素化物で観測された圧力誘起相分離はこの系に共通の現象であり、その相分離圧力は常圧でのユニットセル体積が小さいほど高くなることが示された。希土類金属の電気陰性度は 1.1-1.2 で元素によってほとんど差がない。また、ユニットセル体積が小さいほど相分離を

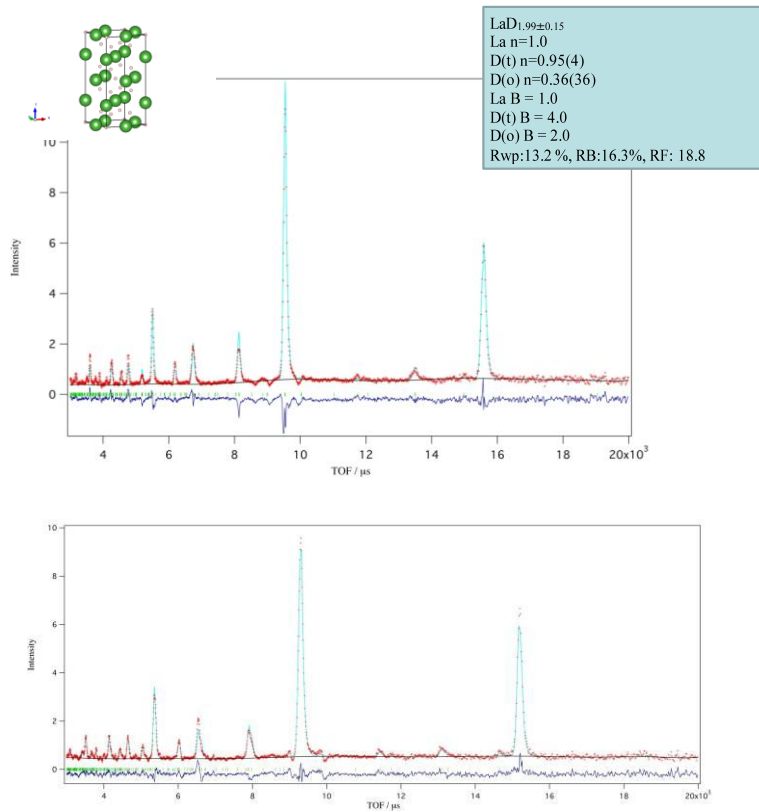
起こすのに高い圧力が必要であることは、圧力の効果としては逆の方向である。このため圧力誘起相分離はユニットセルの大小という単純な描像では理解ができないと結論付けた。

この相分離は低水素濃度相と高水素濃度相への分離であることを放射光 X 線回折実験等によって明らかにしてきた。体積変化や常圧での相図を基に、低濃度相は固溶体相であると考えたが、実験的に水素原子位置を決定するために中性子回折実験を実施した。まずは平成 19 年度に原子力機構の研究用原子炉 JRR-3 に設置されている高分解能粉末回折装置 HRPD を利用して LaH_x に対して室温及び低温における中性子回折測定の予備実験を行った。水素からの非干渉性散乱によるバックグラウンドが非常に大きく、シグナル:バックグラウンド比がおおよそ 1:1 となるが、構造が簡単な立方晶系を持つ水素貯蔵材料に関しては、数時間の測定で水素量の定量化可能であることが確かめられた。低温 (7 K、100 K、200 K) での測定を行い、結晶格子が僅かに立方晶から歪んでいることを示唆する結果が得られ、解析を進めた結果、過去に報告されている LaD_x と同じ正方晶構造で回折パターンがほぼ再現できることがわかった。平成 20 年度も解析を継続して実施したが、軽水素化物ではバックグラウンドが大きいため弱い回折線の観測が難しいため、積算時間が短い回折パターンからは水素原子の微小変位などの詳細な構造を決定することは困難であることが判明した。

平成 22 年度に J-PARC の NOVA において LaD_2 の高圧下中性子回折実験を実施した。高圧下中性子回折実験に関しては、「2.3.1.4 高圧中性子回折装置の開発と水素構造研究への応用」及び中性子グループと連携して実施した。中性子実験に先立って圧力誘起相分離の同位体効果について放射光 X 線回折により調べた。 LaD_2 試料は非金属系グループの広島大学小島研から提供されたものを使用した。その結果室温における相分離を観測し、その相分離圧は約 11 GPa であり LaH_2 の結果と一致することが分かった。 LaD_2 においても相分離前の正方晶への変化、相分離後の立方晶への変化が観測され、室温では同位体効果は表れないことが明らかになった。 LaD_2 においても相分離が確認できたので、重水素位置の決定に向けて J-PARC の NOVA で中性子回折実験を実施した。NOVA にパリ・エディンバラプレスを導入し、中性子回折パターンの測定を行ったところ約 11GPa 以上で相分離に起因する中性子回折パターンの変化を観測した (図 III.2.3.-(3))。放射光 X 線回折パターンと比較すると低濃度相に起因する回折線の中で 111、311 といった奇数の指数の回折強度が観測できていないことが分かった。これは消滅則から NaCl 型に配列している 1 水素化物で説明される。fcc 構造の 1 水素化物はアルカリ金属水素化物、遷移金属水素化物では存在しているが、希土類金属水素化物はこれまで報告は無い。したがって外部との水素の出入りが無い閉じた系における格子圧縮によって初めて形成されたものであり、また相分離によって固溶体が生成するというこれまでの予測を覆すものである。さらに圧力誘起相分離に伴って格子間水素が四面体サイトから八面体サイトへ再配列すること、すなわち圧力によって水素の安定サイトをコントロールできることを示した重要な



図Ⅲ2.3.- (3) LaD_2 の高压下における中性子回折パターン。青矢印を付けたものが NaCl 型 LaD からの回折線。



図Ⅲ2.3.- (4) $\text{LaD}_{1.99\pm 0.15}$ の常圧下 (上) 及び 1.9GPa (下) における構造解析結果。

結果である。これまで取り組んできた高密度状態の構造測定のための放射光 X 線と中性子の相補利用による研究基盤構築によってはじめて挙げることができた成果であり、高密度化した状態でも金属格子中の水素位置の決定が可能となった。また今回得られた成果は、希土類金属が全ての金属の中で唯一、1 水素化物、2 水素

化物、3 水素化物という 3 つの異なる水素占有状態を形成できることを示したものであり、本成果によって水素—金属結合状態の水素占有サイト依存性を解明するための足がかりができた。

平成 23 年度は平成 22 年度に NOVA で取得したデータ解析を進めた。水素位置の圧力応答を明らかにするために、リートベルト法による構造解析を行った。LaD₂ は低圧力下では立方晶から低対称化することが分かっているが、解析の結果、空間群 *I4/mmm* を持つ構造であることが明らかとなった (図 III 2.3.-(4))。この構造は、LaD_{2.25} で報告されている低温秩序相と同じである。この構造において、八面体サイトの水素占有率が常圧のものよりも増加しているため、水素は四面体サイトから格子を変形させることにより八面体サイトへとかなり低い圧力から移動していることが示唆された。これまで研究を進めてきた高圧下における相分離では、1 水素化物の形成に伴って水素が八面体サイトへ集団的に移動すると考えられるが、低圧での変化はそれと異なり、格子を変形させることで八面体サイトに水素が徐々に移動すると推測された。本研究で低圧から高圧までの希土類金属 2 水素化物の高密度化に伴う水素位置を含めた構造変化を明らかにすることができた。「水素原子間距離が 2 Å より近づかない」という経験則が破綻する前に水素原子がサイト間移動を開始することは、水素の格子間移動の駆動力としては水素—水素のクーロン反発力以外が大きいと考えることができる。そのため fcc 構造の 2 水素化物では四面体サイトが水素の安定サイトであるが、圧力印加による格子圧縮で四面体サイトと八面体サイトでの水素の安定度が拮抗してくることが一つの要因ではないかと推測された。希土類金属 2 水素化物において圧力によって水素の安定サイトをコントロールできることが示された。これは圧力によって水素—金属間相互作用が変化していることを示しており、低圧領域での僅かな圧縮でもその相互作用が変化して水素の格子間移動が起こることを示唆している。

本項目で導入・整備した装置としては、まずは平成 19 年度に水素貯蔵金属材料試料を調製するための高性能グローブボックスのがある。グローブボックス内の雰囲気ガスは高純度アルゴンを使用し精製器により酸素と水分の除去を行っている。グローブボックスの内部には金属あるいは水素貯蔵金属材料試料 (数十 μm) を成形及び高圧セルへの封入を容易に行えるように高倍率顕微鏡及び電動マニピュレーターを配置した。マニピュレーターはグローブボックス外に設置した PC から制御することにより、操作性を向上させた。また、グローブボックス内部に顕微鏡、マニピュレーターを設置することで雰囲気の悪化が懸念されたが、設置から一ヶ月後には酸素濃度 0.1 ppm 以下、露点温度 -90°C 以下を達成し、内部雰囲気は非常に良好な状態に保たれている。平成 22 年度にはグローブボックス中で DAC 中へ封入する際の作業環境の向上を図るため、グローブボックス用顕微鏡システムを導入した。これまでのように作業者の横に設置されたモニターで観察しながらの作業では効率が悪かったが、正面を向いての作業が可能となったため作業効率が向上した。

DAC を用いた超高圧下における構造研究を有効に実施するため、SPring-8 の BL22XU の回折計に搭載する X 線集光レンズの仕様の決定、及び購入を行った。

縦集光及び横集光を組み合わせたレンズで、通常 X 線回折実験で使用する入射 X 線エネルギー (20-30 keV) において焦点距離が 41-51 cm となるように設計した。また、集光サイズが縦 0.2-1 μm 程度、横 2-3 μm 程度となるため、超高压実験用の微小試料に対して有効に X 線を照射できるようになる。また、レンズの位置微調整が可能な精密ステージも購入し立ち上げを行った。平成 20 年度には導入した X 線集光レンズと組み合わせて、DAC 中で圧縮される微小試料の構造研究をより有効に実施するための放射光 X 線回折実験用 X 線コリメーターの仕様を検討し、アパーチャー径が 15、20、40、50 $\mu\text{m}\phi$ のコリメーターを製作した。平成 21 年度より放射光実験で使用し、良質な回折パターンの取得を実現した。

さらに HRPD を利用して中性子回折による水素ガス吸脱着過程の構造測定実験の実現を目指し、平成 19 年度から水素ガス加压容器の設計及び製作を行った。粉末回折実験において容器からの不必要な回折線を出さないように、容器材料として単結晶サファイアを用い、ガスボンベからの高压ガスを減圧弁を介して容器に充填する仕様とした。容器の内径は 10 mm、高さは 100 mm であり、設計上の容器耐圧値は 100 MPa である。また平成 20 年度にはこの水素ガス加压容器を搭載して、20 K 以下までの低温に冷却し、低温高压下でのその場中性子回折実験を可能にするガス加压容器冷却装置を製作した。本装置は、冷却部として内径 140 mm ϕ 、高さ 250 mm の大容量を持ち、冷凍機を運転しながら (昇温することなく) 加压容器や試料の交換が可能なトッピング方式を採用することで、測定的大幅な効率化が図られた。さらに平成 21 年度には中性子回折実験による水素位置の直接観察へ向けて主に HRPD での利用する高压中性子回折実験用のピストンシリンダーの導入を行ったが、JRR-3 の運転状況により実験を実施しなかった。中性子回折実験に関しては、J-PARC の大強度全散乱装置(BL21:NOVA)が稼働し高压中性子回折実験が可能となったため、平成 21 年度以降は HRPD での高压実験を中止し NOVA での実験に注力することにした。

2.3.1.2 金属水素化物の液体構造研究

高压下で著しい融点降下が報告されている遷移金属水素化物を対象に、高温高压下で液体状態を実現し、液体中での金属原子の近距離及び中距離秩序を解析するため、平成 19 年度はバナジウム水素化物 VH_x の液体構造研究を実施した。バナジウムは過去の研究によって、高水素圧力下で 1000 $^{\circ}\text{C}$ 以上の融点降下が起こり、水素 85at%の液体合金が 250 $^{\circ}\text{C}$ という低温で存在する可能性があること示唆されており、水素を多量に吸蔵する全く新しいコンセプトの材料開発の可能性を探るために、その確認は重要な意義を持つ。このような高水素濃度の合金を作成するため、通常得られるもっとも水素濃度の高い水素化物である VH_2 の作製を高温高压下で行った。出発物質としては市販されている VH_x (x は 0.5 程度) を、水素源としては NaBH_4 と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の混合物を用いた。水素を封入するためには NaCl カプセルを用いた。約 5 GPa で 700 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱し、2 時間保持した後、冷却し脱圧して常圧に回収したところ、 VH_2 を作成することができた。

作製した VH_2 を圧力約 5 GPa で加熱して、放射光その場観察 X 線回折実験を SPring-8

の BL14B1 において行った。約 1000°C で VH_2 は、 VH と思われる相に転移した。この転移では余分の水素が放出されていると考えられるが、水素濃度の高い液相の出現は確認できなかった。その後、加熱を続けたが、報告されている 1200°C 程度で融解が起きなかった。さらに加熱すると、水素化物より先に NaCl が融解した。過去に報告されている相図に不確かさがあると考えられる。

平成 20 年度は Fe-H 系に着目して研究を行った。 Fe は常圧ではほとんど水素化されないが、高圧下では水素化され、融点が 600°C 降下することが報告されている。試料セル内に Fe と共に水素発生源を入れ、高温高圧下でそれを分解させて水素を放出させることで、純粋な Fe が水素化されることが、X 線回折その場観察実験による Fe の格子定数変化および相転移の測定から確かめられた。また、こうして得られた FeH_x が報告されている融点 (5 GPa で約 1100°C) 近くで融解することも確かめられた。約 4 GPa における融点直上で回折データを収集することにも成功し、 FeH_x 液体の構造因子を求めることができた。さらに、比較のため純粋な Fe の実験も試みた。より高温が発生でき、反応性の高くなった試料との反応を抑えた試料セルを開発することによって、純粋な Fe を融解させて X 線回折測定が可能となった。その結果、約 3.5 GPa、約 1700°C における Fe 液体の構造因子を求めることにも成功した。得られた 2 つの構造因子を比較した結果、純粋な Fe と FeH_x の液体状態における Fe 原子間の近距離秩序には、予想に反して、それほど大きな違いがないことがわかった。これは、 Fe 液体中でも、結晶固体中と同じように高密度の空孔が生成し、水素が導入されたときその空孔に水素原子が集まる可能性を示唆するものとして注目される。並行して、高温高圧下金属水素化物観察用ダイヤモンドアンビルセルに関して、高温発生が可能な材質の検討を行い、その結果を元に設計・製作した。

平成 21 年度は X 線回折実験を継続し、液体構造の圧力依存性を調べた。鉄水素合金液体では、4 GPa においては、最近接原子間距離を表す対分布関数の第 1 ピークの位置が水素との合金化によって長い距離へわずかながら移動する。温度や圧力の効果を取り入れ、固体での水素量と体積の関係を適用することによって求めた概算で求めた水素濃度は約 0.3 となり、過去の推定よりは小さいものの、合理的な範囲の値となった。液体中での空孔の存在については、その存在を確かめるには、密度測定など、回折測定とは別の測定が必要であることが明らかになった。一方、2.5 GPa 付近では、水素化による第 1 ピークの位置の変化は非常に小さく、水素濃度がより低いことが示唆された。また、2.5 GPa 付近での水素化による融点の低下も以前に報告されていたものよりは小さく、構造の変化が小さいことと矛盾しない。複数の回折角度で同時に X 線回折測定を行って測定効率を向上させるために多素子 X 線検出器を導入するとともに、測定に必要な放射型スリットの設計および製作を行い、液体構造を広い温度圧力領域で測定できるように準備した。それと平行して、ダイヤモンドアンビル中に金属バナジウムと水素を封入して加圧し、加熱することによって、高水素圧下での金属水素化物の融解の挙動を目視で観察することを試みた。加圧によって金属バナジウムが水素化されると考えられる証拠は得られたが、約 5 GPa まで加圧した後、約 250°C まで加熱しても融解は

観察されなかった。加熱によって圧力が下がっている可能性はあるものの、平成 19 年度に行った X 線回折実験の結果とあわせて、水素化バナジウムが低い温度で融解し、水素濃度の高い液体状態が実現される可能性は低いことが明らかになった。

平成 22 年度は前年度測定を行った鉄に加えて、他の遷移金属、すなわちニッケル、コバルトと水素の合金の液体構造を調べた。また、測定時間の短縮のために平成 21 年度に購入した多素子 X 線検出器での測定を可能とした。

平成 21 年度までに行った鉄水素合金液体では、4 GPa においては、最近接原子間距離を表す対分布関数の第 1 ピークの位置が水素との合金化によって長い距離へわずかながら移動することが明らかとなり、概算で求めた水素濃度約 0.3 は、過去の推定よりは小さいものの、合理的な範囲の値となった。ニッケルやコバルトでも水素源とともに容器内に封入し、高温高压下で水素を吸蔵させた試料を約 4 GPa で融解させて測定した。融点は純粋な金属の場合より低下することが確認された。また、最近接原子間距離を表す対分布関数の第 1 ピークの位置が水素との合金化によって長い距離へわずかながら移動することが明らかになった。しかし、これらの金属で、水素濃度が液体状態で顕著に増加するという事は、少なくとも回折実験では認められなかった。

複数の回折角度で同時に X 線回折測定を行って測定効率を向上させるために多素子 X 線検出器および測定に必要となる放射型スリットについては、それぞれの性能評価を行い、測定に使用できることを確認した。ただし、検出器からの信号を処理する測定器の種類が違くとスペクトルの質が変わることがわかったため、新しくエネルギー分散型 X 線回折用アナライザ 2 台を導入することによって同じような特性の測定ができるようにした。また、放射型スリットを使う場合、それぞれのスリットが見込む場所、回折計の中心、試料、X 線の 4 つの位置を合わせる必要がある。この調整の方法を確立した。これによって、複数の角度で試料を同時に測定することが可能となり、測定の効率化ができることが示された。

平成 23 年度は前年度まで測定を行った他の遷移金属、すなわち、バナジウム、鉄、ニッケル、コバルトに加え、マンガンとチタンの実験を行った。

これまでの研究で、常圧で 2 水素化物を形成するバナジウムは、約 4 GPa の高压の水素流体中でも、容器として使用している NaCl の融点以下では明瞭な融解が観察できなかった。一方、常圧下で水素をほとんど吸収しない鉄やニッケル、コバルトは、約 4 GPa の高压の水素流体中では、結晶の状態の水素を吸収し、純粋な金属より低い温度で融解した。液体水素金属合金中の金属の原子間距離は純粋な金属よりわずかに長くなった。マンガンでは、融点融点降下は顕著でなかったが、融解は確認できた。また、原子間距離も長くなった。チタンは、バナジウムと同様、常圧で 2 水素化物を形成する。また、常圧高温の液体状態でも比較的高濃度の水素を含むことが報告されている。このため、高压下でより高濃度の水を含む合金が得られる可能性があるため、2 水素化チタン TiH_2 を水素源とともに高压セルに入れて、約 4 GPa の高压下で昇温した。その結果、最初の実験ランにおいて、純粋なチタンの融点よりも低い温度で、融解が観察された。しかしながら、同様の実験を 8 回繰り返したが融解を再現することができなかった。このうち

のいくつかの実験では、圧力を変えたり、試料容器をより水素が透過しやすいものに変えたり、試料の量を減らすなど工夫をしたが、いずれの実験でも明瞭な融解は観察できなかった。なぜ最初の実験で融解が観察されたのかは不明である。これらの実験を総合すると、常圧で水素化物を形成する前期遷移金属は、高圧下での融解が確認されず、常圧で水素を吸収しにくい後期遷移金属は、水素を吸収する高圧下で NaCl の融点よりも低い温度で融解が確認できた。融解が確認できた金属では、液体中の金属原子間の距離が、純粋な金属よりもわずかながら長くなっており、水素は結晶と同様、原子間に侵入型合金のような形で入っている可能性が高いこと、溶解する水素量は同じ圧力での結晶の場合と大きな違いはないと考えられることが明らかになった。バナジウムの先行研究で提案された、比較的低温で、非常に多くの水素を含む液体合金が得られるという結果は、どの金属においても確認できなかった。構造が乱雑になることによって、吸蔵される水素量がドラスティックに増加するという可能性は、今回、研究した 4 GPa 程度の圧力下での遷移金属では高くないことが結論される。この研究を通じて、これまでほとんど研究例のなかった 4 GPa、1300°C 以上という極限環境下での金属の水素化およびその放射光その場観察 X 線回折技術を開発することができた。この技術は、将来の新規の金属水素化物の合成研究に役立つと期待される。

2.3.1.3 軽金属水素化物の高温高压合成

平成 19 年度は高濃度および新規水素貯蔵材料の高温高压合成実験に使用される試料セルの試作とその性能を評価した(表Ⅲ2.3.-(1))。開発におけるセルの試作段階ではパーツの作製は小型旋盤を用いて行った。はじめに所定の圧力下で安定に加熱でき、かつ可能な限り多くの試料容積が稼げるセルのサイズ決定を行った。その後ヒーターの加熱効率の測定を行い、実際の水素発生源を入れた状態でセルパーツの加工条件や材料・大きさ等のパラメータの最適化を行った。この結果、1600°C-6 GPa の温度圧力条件下で 8 時間保持可能なセルの作製に成功した。

表Ⅲ2.3.-(1) 高压セル試作のために行った高温高压実験

実験目的	実験数	温度 (°C)	圧力 (GPa)
高压下でのセルパーツの変形具合を確認	3	1000	6.5
ヒーターの加熱効率の測定	5	1000	6.5
セル設計の最適化	20	1600	6.5
バナジウムの水素化	7	700	6.5
放射光実験(圧力測定・高压下反応観察)	20	1600	6.5

試作に成功した試料セルは特殊なセラミクス製のパーツで構成されており、10 μm 以下の高精度な加工精度が要求される。このため、高精度でセルパーツの加工が可能なマシニングセンタを購入・整備した。この装置は(a)試料の最小送り単位が 1 μm、(b)主軸回転速度が最大 24000 rpm、(c)重切削にも耐えられる強固なフレームを有するなど、

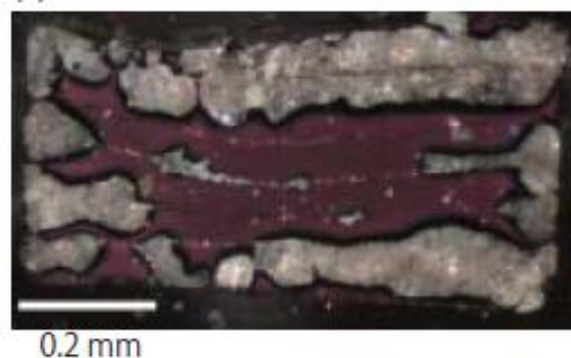
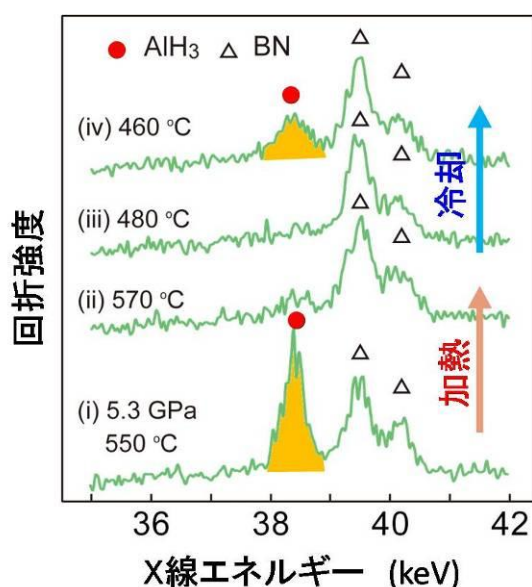
高精度のセルパーツの量産加工に適した装置である。導入されたマシニングセンタを用いて高圧実験用のセルパーツ作製するために必要な専用プログラムの作成を行った。

平成 20 年度は軽金属水素化物の直接反応による合成と、その水素化・脱水素化反応過程を明らかにし水素貯蔵材料の開発への指針を得ることを目的として主に Al 系に対して研究を行った。出発物質の調整、高圧発生セルパーツの加工、放射光による高温高圧下での水素化反応のその場観察、回収試料の分析と、これらを効率的かつ再現性良く行うための技術開発を行った。

高温高圧実験で用いるセルパーツのうち、切粉の処理や工具の摩耗により乾式切削が困難である材料を効率よく加工するために、マシニングセンタ用クーラント装置を導入した。セラミクス系材料の加工に最適な加工液、工具、試料保持具の選定とテスト、多数取りのためのプログラム改良などにより、グラファイトやジルコニアなどの乾式切削が難しい材料について、高精度の多数加工が可能になった。この結果高温高圧発生の再現性が上がり実験精度の向上に繋がった。出発物質の熱処理による水素化反応の影響などを調べるために、石英管への真空封入を行うための試料作製用真空排気装置を導入し、出発物質の調整を行うシステムを構築した。

高圧プレス装置を利用した放射光その場観察実験の測定精度の向上を図るため、高圧下における試料位置を高精度に計測する目的でレーザー変位計を導入し性能の確認を行った。繰り返し精度 $\pm 0.5 \mu\text{m}$ が達成され、従来の接触式センサーと比較して 1 桁の精度向上が実現した。本計測システムの放射光実験装置への導入を行った。

金属と水素の反応をその場観察する技術を確立するために、Al を対象に高温高圧水素化反応過程の放射光その場観察実験を行った。エネルギー分散型検出器を用いた粉末 X 線回折その場観察実験を 14 ラン行った結果、金属と水素が反応し金属水素化物を形



図Ⅲ2.3.-(6) 高温高圧合成で得られた AlH₃ 試料の研磨断面の偏光顕微鏡写真。白い部分が AlH₃ 結晶である。

図Ⅲ2.3.-(5) 5.3 GPa における AlH₃ の水素吸放出サイクルにおける X 線回折パターン。

成する様子をルーチンで観察できるようになった。この手法により、8.9 GPa, 600°Cの高温高压条件において水素流体中に保持された Al が、直接反応によって AlH₃ を形成することを初めて観測した。さらに水素流体中において Al に高温高压処理を施した結果、5.3 GPa の圧力においても脱水素化・水素化サイクルが実現できることを明らかにした(図Ⅲ2.3.-(5))。高温高压状態における反応性の極めて高い水素流体によって Al 表面の不動態の効果が低減したためであると考えられた。適切な表面処理を施すことで更に低い圧力における Al の水素化が実現できる可能性を示した。回収された AlH₃ 試料は無色透明の単結晶が凝集した状態で、その結晶粒の大きさは数 μm~数十 μm であった(図Ⅲ2.3.-(6))。単結晶単体を取り出すことも可能で、放射光振動写真法による単結晶試料の物性評価を行い、良質な単結晶であることを確認した。ラマン分光測定によって AlH₃ 単結晶の評価を行い良質のスペクトルを得ることに成功した。

出発物質の金属や生成する水素化物の結晶粒径の変化から、水素化過程・単結晶成長過程を考察することが可能となるため、結晶粒径変化による急激な回折パターン変化の全体像を観察できる角度分散法の開発を行った。5 GPa, 600°Cで粒成長した Al の X線回折像を取得することに成功した。この粒成長した Al が水素化されていく過程も本システムで観察が可能となった。

高温高压下で合成された金属水素化物の効率的な分析のために、実体顕微鏡の導入を行い、据え付け調整を行った。高压合成した試料の粒径・組織形状・収率・変形具合など、実体顕微鏡観察で直接観察できる情報は、高压下でどのような反応が起きているかを推察する上で非常に重要である。実体顕微鏡で従来よりも高倍率かつ高解像度の観察を行うことで、高压下からの回収試料を高压セルから取り出すと同時に情報が得られ、全ての回収試料を走査電子顕微鏡観察などにより精密分析する必要がなくなり、分析作業を高効率に行うことが可能となった。

回収した試料の水素量評価を行う目的でガス分析装置の導入を行った。装置の評価と操作法習得のためテスト試料として高压合成した AlH₃ の分析を行った。高压合成法では得られる試料の量が少ないが、一回の合成実験で得られる量でも発生した水素ガスの検出が可能であることを確認した。発生する水素量の定量的な評価は熟天秤のデータと比較することで可能であることを確認した。

平成 21 年度は高温高压下における軽金属の水素化・脱水素化反応過程を明らかにし実用の水素貯蔵材料開発への指針を得ることを目的とし、放射光その場観察実験と回収試料の分析実験を進めた。Al と水素の反応図の決定、生成した水素化物の熱力学的安定性の評価、出発物質の処理条件による水素化・脱水素化反応の違いを調べた。これらの結果から反応機構の考察を行った。

平成 21 年度は放射光その場観察により Al と水素の反応図を決定し、高温高压下で合成される AlH₃ の構造を決定した。Al と水素の反応領域は約 9 GPa, 600°Cより高温高压の領域でかつ直接反応の平衡温度圧力曲線より低温側の領域であった(図Ⅲ2.3.-(7))。平衡曲線より高温側では AlH₃ は熱力学的に不安定なため直接反応は実現しなかった。生成した水素化物はいずれの温度圧力条件でも α 構造の AlH₃ であった。AlH₃ は常温常圧

下に回収可能で、熱分析装置による分析の結果、常圧下で約 200°Cで分解することが分かった。

出発物質の処理条件による水素化・脱水素化反応への影響を調べるために、バルク試料・粉末試料・金属箔試料を用いて水素化反応の比較を行った。バルク試料は表面のみ水素化された。箔試料は表面以外に、一部箔と箔の間に水素化物の形成が確認された。バルク試料と箔試料の比較から、生成した水素化物が Al

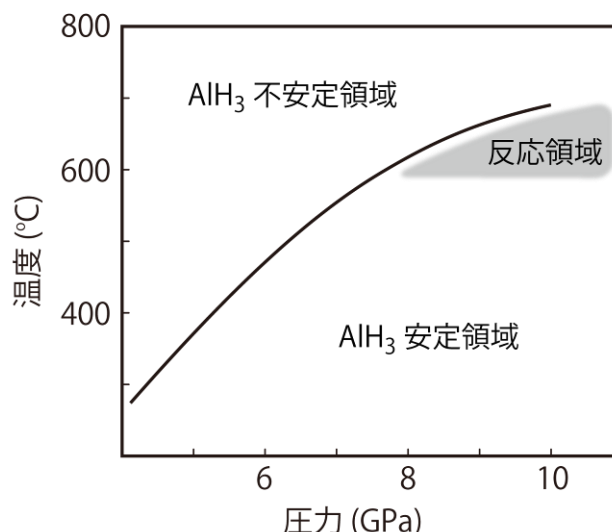
内部への水素の供給を妨げていることが推察された。また粉末試料を用いた場合は水素化物の生成量は箔試料を用いた場合と比較して顕著な違いはなかった。これは粉末 Al の表面酸化膜が水素化反応を阻害しているためであると考えられた。

金属試料の熱処理による水素化・脱水素化反応への効果を調べるために試料作製用真空排気装置付属装置を試料作製用真空排気装置に取り付け、立ち上げを行った。ペーパーレスレコーダを導入し、高温高圧下での金属水素化実験において発生荷重やプレスの進み、二次側電圧・電流を記録するシステムを構築した。これにより高圧実験時のトラブル原因解明や実験条件の最適化が可能となった。角度分散法による、Al の水素化反応その場観察を開始し、Al と生成した AlH_3 の結晶サイズ変化を観察できるようになった。

平成 22 年度は、角度分散法による Al 水素化反応その場観察により、高温高圧下で粒成長した Al 試料の水素化反応過程を結晶粒径サイズの変化と共に調べることに成功した。

平成 21 年度までのエネルギー分散法による放射光その場観察実験から、Al の水素化反応が起きる温度圧力条件が明らかになった。一方、エネルギー分散法では高温高圧下で固相粒成長した Al 金属の観察や、 AlH_3 単結晶の生成・成長過程を解明するための情報は得ることが出来なかった。ここで角度分散法を用いることで、粗大結晶粒からの回折 X 線を測定することが可能となり、さらに結晶粒径変化に関する情報も得ることが出来るようになった。

角度分散法により 10 GPa, 650°C の温度圧力条件下で、Al 水素化反応をその場観察した。その結果、Al 水素化反応は以下の 3 つのステップを経て進行することが分かった; (1) 固相粒成長した Al 金属の水素化反応の前に起きる微細化 (2) 微細化した Al 金属の水素化 (3) 水素化により生成した AlH_3 の固相粒成長。金属水素化物の微細化反応は一般的に



図III.2.3.-(7) 放射光その場観察により決定された Al と水素の反応図。

観察されている現象であるが、それらは水素化・脱水素化サイクルに伴う体積変化が格子ひずみを引き起こした結果生じると考えられている。一方、今回発見された Al の微細化反応は AlH_3 生成の前に起きており、他の金属水素化物とは異なる反応メカニズムで微細化反応が進行していることが示唆された。

Al 金属の微細化反応と、Al 水素化反応の関連性を調べるために、Al 水素化反応が起きない温度圧力条件である 6 GPa, 600°C で Al を水素流体中に 8 時間保持した後、水素化反応が起きる条件である 6 GPa, 400°C に降温し、そのときの試料の様子を角度分散法によりその場観察した。得られた回折パターンの変化を図 III 2.3.-(8) に示す。Al 水素化反応が起きない温度圧力条件である 6 GPa, 600°C では、8 時間保持しても微細化反応は確認されなかった(図 III 2.3.-(8) (a))。その後 400°C まで冷却すると、直後から Al のブラッグ点が広がりはじめ(図 III 2.3.-(8) (b))、微細化反応が開始されたことがわかった。さらに試料を水素中に保持すると、微細化反応の進行と共に AlH_3 の生成が確認された(図 III 2.3.-(8) (c))。同様の実験を温度圧力を変えて行い、微細化反応が起きる条件をまとめた(図 III 2.3.-(9))。この図から明らかとなり、Al の微細化反応は、 AlH_3 が熱力学的に安定な温度圧力条件、すなわち Al 水素化反応が起きる温度圧力条件下でのみ起きた。このことから Al 金属の微細化反応が、水素化反応の前駆現象であると考えられた。

以上の実験を行う上で、Al 試料を高精度に $\phi 0.8$ mm のディスク状に切り出す必要があったため、金属用ハンドパンチを導入した。これにより試料の仕上がり精度が向上し、バリがないきれいなディスクを得られるようになった。試料容器内の試料の充填状態のばらつきが押さえられ、再現性の高い実験が可能になった。

平成 23 年度は、これまで行ってきた純 Al の高温高压水素化技術を利用して、Al に異種元素を添加した合金系の水素化反応探索を行った。純 Al の直接水素化には熱力学的に 0.7 GPa, 室温以上の温度圧力条件が必要であり、 AlH_3 を貯蔵材料として利用する上での問題点となっている。金属の水素化反応に必要な温度圧力条件は、生成する水素

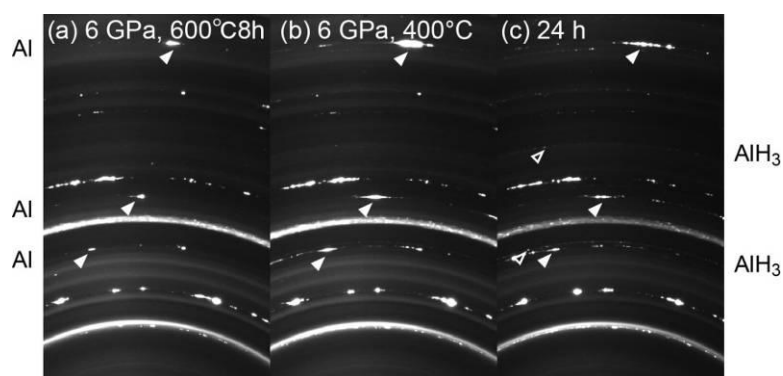


図 III 2.3.-(8) 6 GPa の水素流体中で Al 試料を処理した際の角度分散法によって得られた X 線回折パターン。白矢印と黒矢印はそれぞれ Al と AlH_3 からのブラッグピークの一部を示している。

化物の標準生成エンタルピーによって決定される。ここで AlH_3 中の Al の一部を異種元素に置換し水素化物の標準エンタルピーを変えることで、水素化に必要な温度圧力条件を変化させることができると考えられた。

AlH_3 中の Al を異種金属に置換することが可能かどうかを調べるために、Al に金属元素 M(M=Ga, Ti, Mg)を固溶させた Al 基合金を 9 GPa, 650°C の高温高压流体中に保持した。その結果いずれの合金でも純粋な AlH_3 が生成し、異種金属が部分置換した水素化物は実現しなかった。竹田らによると AlH_3 中の Al-H 結合は共有結合的である(Y. Takeda et al., PRB 84, 153102 (2011))と報告されている。同様の M-H 結合様式をとることのできる金属元素 M による部分置換が必要となると推察されるが、このような金属元素はまだ見つかってはいない。

高压水素貯蔵用の複合容器技術基準で規定された A6061-T6 合金について水素化温度圧力条件の決定を行った。A6061-T6 合金も水素化によって純 AlH_3 を生成することが分かった。この合金では添加元素の影響で水素化に必要な温度圧力条件が 6 GPa, 550°C に低下することが分かったが、これは水素化反応の熱力学的安定条件が変化したものではなく、表面酸化膜が水素化反応を抑制する影響が小さくなったためと推察された。

AlH_3 中の Al の部分置換とは別のアプローチとして、 AlH_3 と異なる結晶構造を有する Al 基合金水素化物の探索も行った。FCC 超構造を有する Al_3Ti 合金が 10 GPa, 630°C で水素を固溶することを放射光その場観察により明らかにした(図 III.2.3.-(10))。

生成した固溶体相は常温常圧下には回収できなかったが、本成果は Al 基合金の水素固

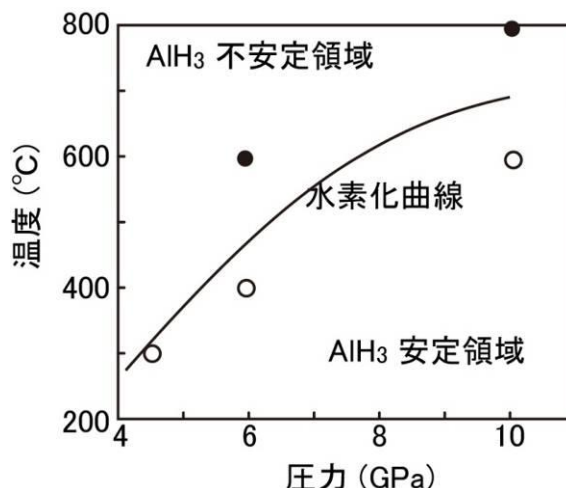


図 III.2.3.-(9) Al 微細化反応が起きる温度圧力条件。黒丸が微細化反応が観察されなかった温度圧力条件、白丸が観察された条件を示す。

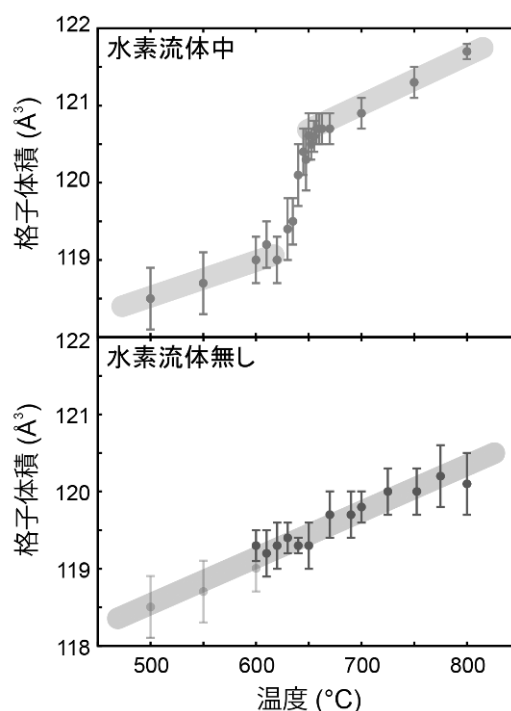


図 III.2.3.-(10) 10 GPa における Al_3Ti の水素流体中および水素流体無しの条件での格子体積の温度変化。水素流体中に保持した際には固溶体形成により格子体積の不連続な膨張が観察された。

溶体相形成を実現した初めての報告であり、新規 Al 基合金水素化物実現への指針を与えた。

本研究では放射光 X 線を利用した水素化・脱水素化反応過程のその場観察測定により、その反応機構を解明し、安定性、反応速度などに関する知見を得て高性能水素貯蔵材料開発への指針を提示することを目的とした。高密度水素貯蔵材料である AlH_3 をアルミニウムと水素の直接反応により生成するためには、熱力学的には 0.7 GPa、室温以上の温度圧力条件が、さらに表面酸化膜の影響により 8.9 GPa、600°C の高温高压が必要であることを示した。純 AlH_3 を水素貯蔵材料として利用する場合には、化学合成によるエネルギーサイクルの実現が最も現実的であると考えられた。

実現された水素化反応過程を放射光その場観察測定により詳細に調べることで、酸化膜の影響の抑制・水素化反応の促進に成功した。この成果は Al から AlH_3 が生成する最も単純な反応過程を明らかにし、得られた知見をもとにした反応制御に成功したものである。高压法以外の手法によって合成される AlH_3 の反応収率の向上や、水素放出反応のカイネティクス制御においても重要な知見となるものである。

AlH_3 生成・成長過程を明らかにした。これらの成果をもとに、Al の軽量性を水素貯蔵材料に有効に活用させるため、 AlH_3 中の Al の異種金属への置換および AlH_3 と異なる結晶構造を有する Al 基合金水化物の探索を試みた。前者は AlH_3 中の特異な Al-H 結合のため、置換の実現が困難であると考えられた。同様の M-H 結合様式をとることのできる金属元素 M の探索を優先し、そのような金属種を見いだした後に AlH_3 中への Al との置換を試みる必要がある。一方、後者は非 FCC 構造を有する Al 基合金の探索が有効であると結論づけた。以上の指針によって Al 基合金の探索が有効に進められ、新規軽金属合金水素化物実現につながる。

2.3.1.4 高压中性子回折装置の開発と水素構造研究への応用

平成 19 年度は、中性子グループが開発している J-PARC 高強度全散乱装置 (NOVA) に設置可能な小型・軽量の高压中性子回折装置の開発を行った。室温で 10 GPa 以上の圧力が発生できる高压プレス装置として、パリ・エディンバラ式高压プレスについて検討を行った結果、開口が広く、中性子を透過する貫通孔を有する VX4 型が最適であるとの結論に達し購入した。さらに、このプレスに接続する圧力自動制御用の油圧ポンプの仕様を決定し、製作を行った。テストピースを用いた試験運転では、最大荷重である 200 トンまでの加圧に成功した。

また、高压実験に必要な各種要素部品の整備をはかり、まず、高压プレス装置で使用するタングステンカーバイド製の標準的なアンビルを用意するとともに、中性子を吸収するためバックグラウンド散乱を減らすことができるキュービック窒化ボロン製のアンビルを試作した。さらに、高压中性子回折実験でガasket材として用いられるチタン-ジルコニウム合金も入手するとともに、高温実験に備えるために、加熱電源および温度制御用の計測器と波形発生器等一式の仕様を決定し購入した。「2.3.1.3 軽金属水素化物の高温高压合成」で使用している温度制御用のプログラムをこの装置で利用でき

るように改造し、試験運転及び性能確認を完了した。

平成 20 年度は、上記パリ・エディンバラ式高压装置の技術開発を継続し、高压装置としての性能を大きく左右するガスケット材質ならびに形状について、SPring-8 放射光を用いた実験によってその最適化を行うとともに、JRR-3 設置の HRPD に本装置を搭載した予備的実験を行い、標準試料 (Pb) および LaH_x の中性子回折プロファイルを常圧-約 2 GPa の条件下で得ることに成功した。また、J-PARC での中性子実験において必要となる出射スリットならびに可動ステージ系、高強度全散乱装置 (NOVA) に高压装置を設置するためフランジを設計・製作した。

J-PARC が 12 月末から供用開始されたので、原子力機構の工業材料回折装置 (BL19: 匠) にこの高压装置を持ち込み、J-PARC パルス中性子を用いた初めての実験を行った (図 III.2.3.-(11))。高压試料室内からの標準試料による明瞭な回折ピークが観測され、本装置の有効性が確認されるとともに、中性子ビームコリメーションの手法やシールドやスリットの利用によるバックグラウンドの軽減などに関する多くのノウハウを蓄積することができた。さらに NOVA に装置を設置するための高压プレス装置設置用フランジを設計・製作し、NOVA を利用しての実験に備えた。

平成 21 年度は前年度までに製作を終えた高压装置システムを J-PARC 全散乱装置 (BL21:NOVA) に導入し、高压中性子回折実験を行った。標準試料となる鉛を常圧及び高压下 2.7GPa で測定した。図 III.2.3.-(12) に示すように試料による明瞭な回折ピークを広い d レンジにわたって取得できた。この実験結果から NOVA の装置特性を理解するとともに、バックグラウンドを減少させてより精度の高いデータを得るための方策を立てることができた。また、安定に加圧するための加圧システムの改良、高強度中性子による試料位置決め用真空カメラの放射線損傷を抑える改良といった装置改良を進めるとともに、得られたデータを解析するためのハードウェアおよびソフトウェアを準備し、高压データ特有の補正に関する検討を行った。

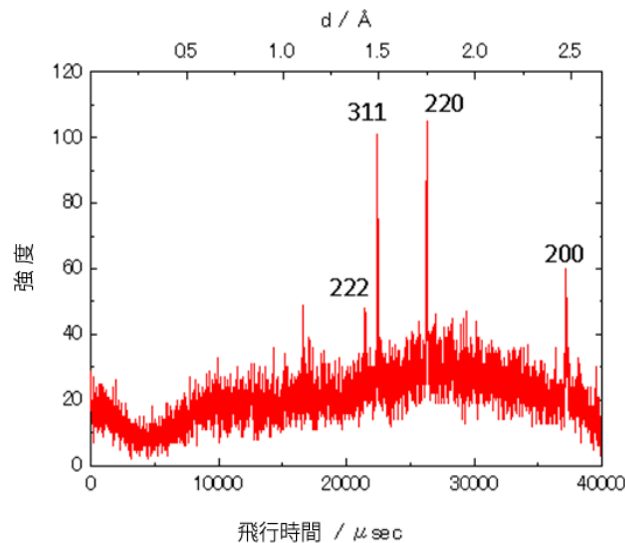
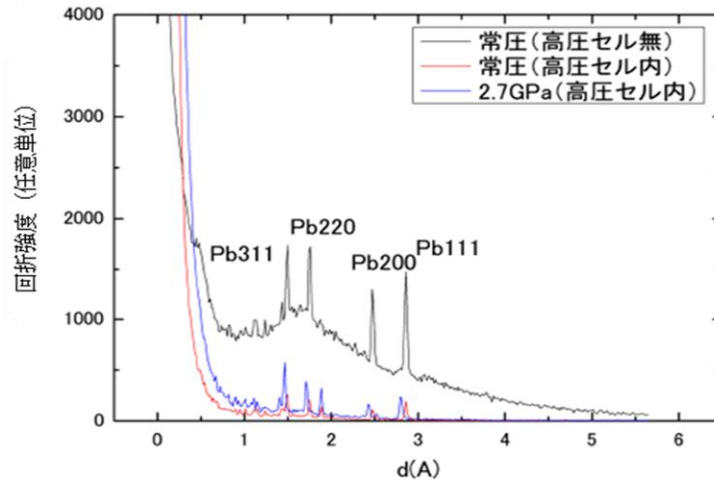


図 III.2.3.-(11) J-PARC 工業材料回折装置 (BL19: 匠) により得られたパリ・エディンバラ式高压装置内の標準試料 (鉛) の中性子粉末回折プロファイル。



図Ⅲ.2.3.-(12) J-PARC 全散乱装置 NOVA で得られた常圧及び
 高压下の鉛の散乱強度。高压下においても試料からのシグナル
 が高い S/N で得られている。

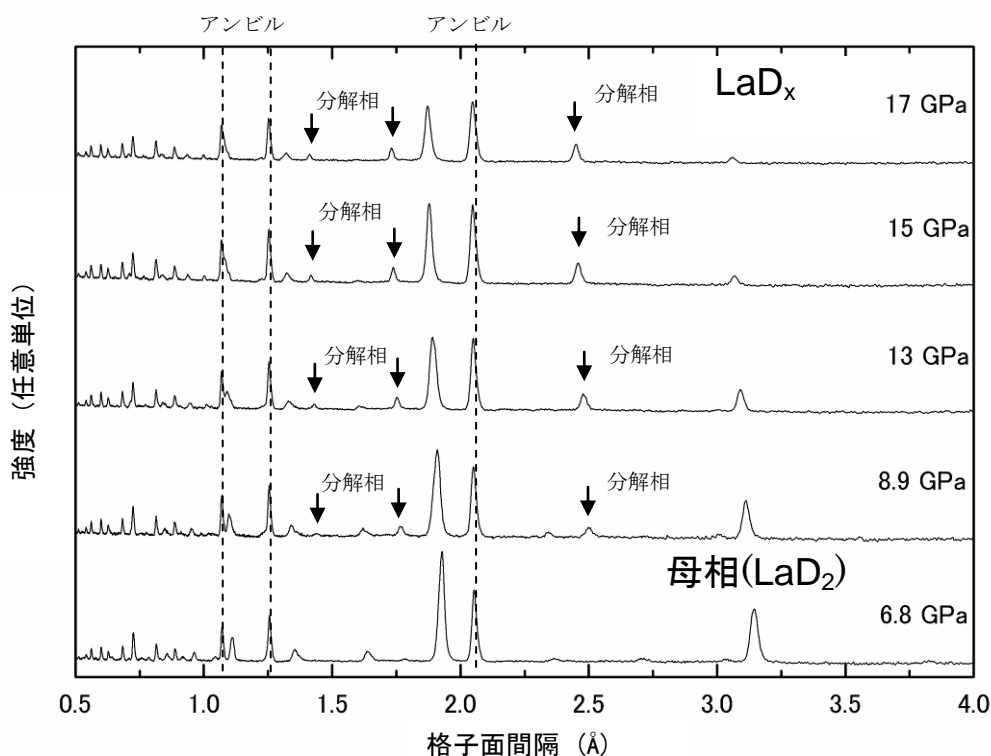
平成 22 年度は、これまでに構築した装置を改良しながら、希土類金属水素化物に対
 する中性子回折実験を行った。対象としては、「2.3.1.1 金属高密度水素化物の構造研究」
 の放射光実験において興味深い現象が観察されているに希土類金属 2 水素化物(LaD_2)を
 選定した。

実験実施に際して、以下に示す改良を行った。

- ・ 放射光実験において高压下で見られる現象を、中性子で見られるものと、より正確
 に対応づけるために、圧力計をデジタルのものに変更した。
- ・ より高精度で水素位置を決定するために、入射 B_4C コリメーターを導入してデータ
 のバックグラウンドを減少させ、データの品質を上げることに成功した。
- ・ 希土類金属水素化物は、空気中の酸素や水分と反応し劣化する。試料装填時の水素
 化物の劣化を避けるために、グローブボックスを整備した。また、高压プレスへの
 セッティング時の試料の劣化を防ぐために、高压アンビルにクランプ機構を設け、
 セッティング時の劣化を防いだ。

これらの開発を行い、J-PARC 全散乱装置 (BL21:NOVA) での中性子回折実験を行った。
 その結果、国内最高圧力となる約 17 GPa 下での中性子回折実験に成功し、金属水素化
 物 (LaD_2) に関してこれまで放射光 X 線回折実験において金属格子に劇的な変化が見
 られている圧力下での水素の動きを捕らえることに成功した (図Ⅲ.2.3.-(13))。

平成 23 年度は水素位置の圧力応答をより詳細に明らかにするために、平成 22 年度に
 に取得した中性子回折データに関して、リートベルト解析を行えるよう。吸収補正やア
 ンビルからの回折の処理などのデータ解析方法の開発を進めた。構造解析では、回折線
 の位置のみならずその強度が重要になるが、高压実験データにおいては試料がアンビル
 材その他で取り囲まれているために、それらによるビーム吸収を正確に補正できるかど
 うかが、構造解析の成否を握っている。吸収補正の方法を検討し、実験で得られた回折
 パターンに適用した。図Ⅲ.2.3.-(14)に(a)バナジウム管、(b) パリ・エディンバラ式高压

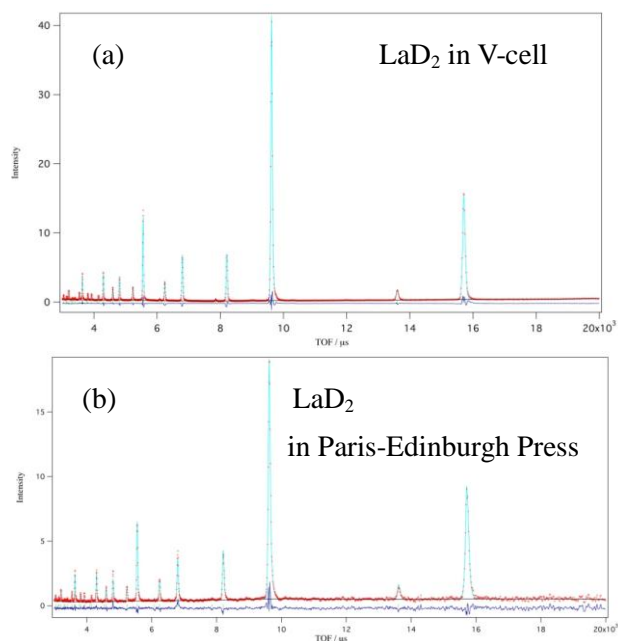


図III.2.3-(13) 高压における LaD_x の中性子回折パターン。下から2つ目(約9 GPa)で分解相による新しいピークが現れている。また強度解析した結果、この分解相は常圧下での報告のない、八面体サイトにのみ水素を持つ新構造であることが明らかになった。

プレス中に封入した LaD_2 粉末の中性子回折パターンの解析結果を示す。バナジウム管中試料のデータについては標準的な吸収補正、高压プレス中の試料については高压プレスの構造を考慮した吸収補正を施している。解析の結果、バナジウム管中試料の重水素占有率は四面体サイト 0.94 ± 0.04 、八面体サイト 0.09 ± 0.06 と求まり、高压プレス中の試料では四面体サイト 0.95 ± 0.05 、八面体サイト 0.09 ± 0.08 となり、誤差の範囲で良い一致を示している。これは検討した高压セル使用時の吸収補正が妥当であることを示している。同様の補正を施した他の圧力点における回折パターンの解析も進めた。その結果については2.3.1.1項で述べたとおりである。

2.3.1.5 水素化・脱水素化反応過程における構造変化研究

平成20年度は放射光X線回折による水素化・脱水素化反応過程における構造変化の時分割測定を行うため、SPring-8のBL22XU実験ハッチ1に設置するBL22XU用ガス導入・排出システムの仕様を決定した。扱える水素ガス圧は10気圧未満である。実験ハッチ内、水素ガスボンベのキャビネット内、排気ダクト内に水素ガス検知器を設置し、水素ガス漏えい時には自動でガスの供給が停止される。排気ガスは爆発下限界濃度以下まで窒素ガスで希釈して屋外に放出される。



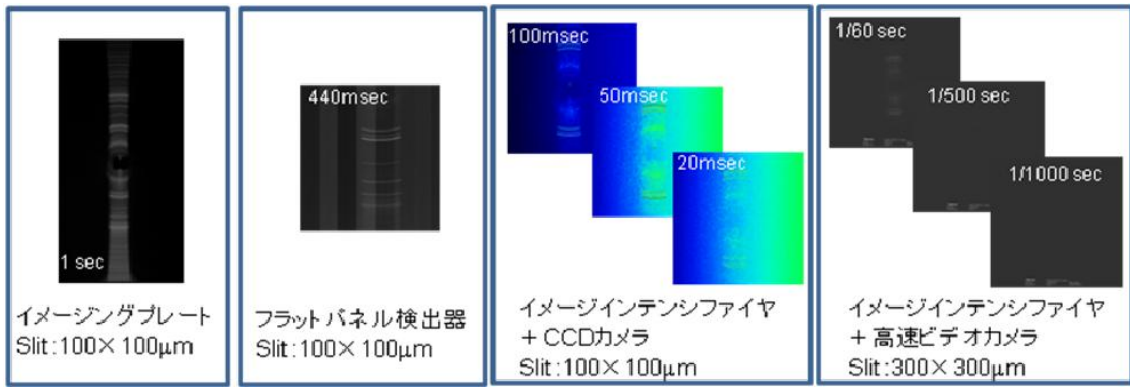
図III.2.3.-(14) (a)バナジウム管、(b)パリ-エディンバラプレスに封入した LaD_2 試料の中性子回折パターンのリートベルト解析結果。解析したパターンには吸収補正を施している。

時分割測定を行う検出器として低速反応過程を観測するためのフラットパネル検出器(時間分解能1秒)と高速反応過程を観測するための高速ビデオカメラ(時間分解能1ミリ秒)の仕様の決定及び導入を行った。

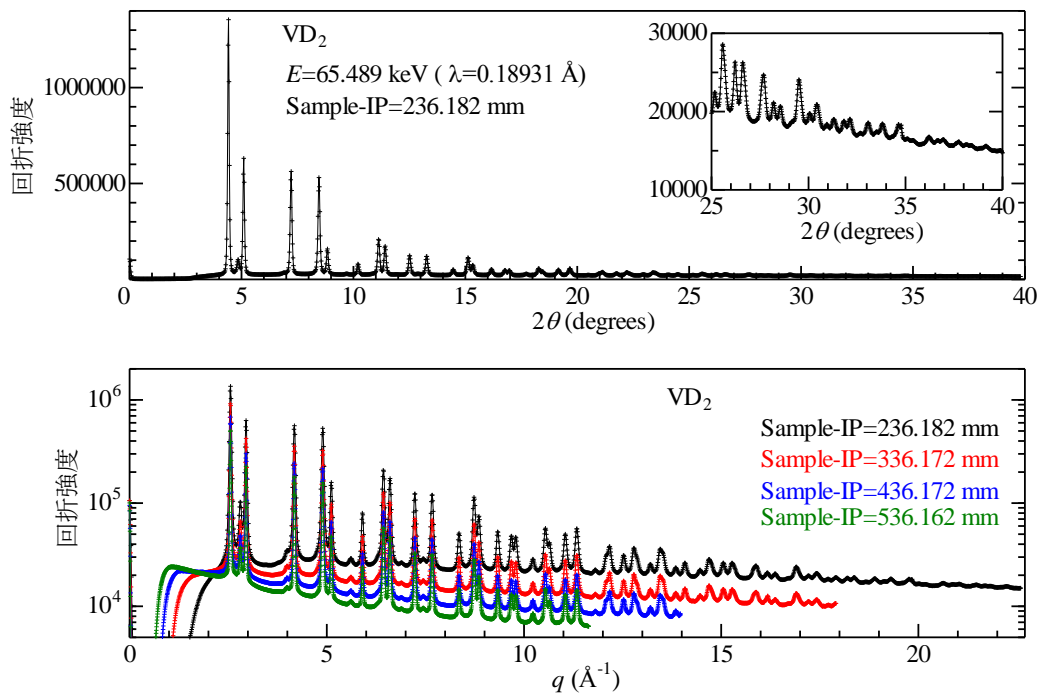
平成21年度はSPring-8のBL22XU実験ハッチ1に設置するガス導入・排出システムの導入を行った。また、これに接続する水素吸放出特性評価装置を導入し、水素吸放出過程におけるX線回折その場観察実験に備えた。

さらに時分割測定を行う検出器として低速反応過程を観測するためのフラットパネル検出器(時間分解能1秒)と高速反応過程を観測するための高速ビデオカメラ(時間分解能1ミリ秒)のテストを実施した。BL22XUにおいて30 keVの単色X線を使用したX線回折実験を標準試料のZnOに対して実施した。既存のイメージングプレート及びイメージインテンシファイヤ+CCDカメラでも測定を行い、比較を行った。その結果、フラットパネル検出器で440ミリ秒、イメージインテンシファイヤ+高速ビデオカメラで1ミリ秒の時間分解能で回折パターンの測定に成功した(図III.2.3.-(15))。実際の水素吸蔵合金試料でも十分な強度が得られるように試料の量を調整すれば、反応を追跡しつつフラットパネル検出器では十分に解析に耐えうるパターンの取得ができることが確認できた。

また中性子グループと連携した研究を実施するため、SPring-8のBL22XUにおいてNOVAで測定した同一試料の高エネルギーX線回折の予備実験を行った。試料は VD_2 を使用した。約65 keVのX線を用いることで高い q 領域まで測定可能となる。今回の予備実験では試料とイメージングプレートまでの距離を236mmまで近づけることによ



図Ⅲ.2.3.-(15) 各種検出器で測定した標準試料 ZnO の X 線回折パターン。イメージインテンシファイヤ+高速ビデオカメラで 1 ミリ秒の時間分解能での測定に成功した。



図Ⅲ.2.3.-(16) VD₂ の高エネルギー X 線回折パターン。下図では試料とイメージングプレート間の距離を変えて測定した結果を示している。

り、 20\AA^{-1} までの q 領域で回折パターンを測定することができた (図Ⅲ.2.3.-(16))。中性子実験と比較を行うには十分であると考えられる。今後、高エネルギー X 線を使用することによる試料からの蛍光 X 線の除去方法や高角側の強度補正など解決する必要があるが、放射光 X 線と中性子回折の相補利用による研究の一つの候補である。この結果を踏まえて金属系グループと協力して水素貯蔵合金の二体相関関数 (PDF) 測定を平成 23 年度より開始した。

平成 22 年度は SPring-8 の BL22XU 実験ハッチ 1 に設置された回折計を利用して時分

割 X 線回折実験用試料セルの評価を中心に実施した。また時分割 X 線回折測定用ビームストッパーを導入したことにより、フラットパネル検出器の検出面を効率良く利用することが可能となった。BL22XU 水素ガス導入排出システムモニタ用カメラを導入することで実験中の装置の状態をモニター上で観察できるようにしたことで、安全性の向上を図った。また実験ハッチ外水素吸放出特性評価用ブースを作製し、水素ガス検知器を備えることで放射光実験時以外でも水素吸放出特性評価ができるようにした。フラットパネル検出器を高精度ステージのある回折計に搭載するための BL22XU 時分割 X 線回折測定システム用ステージ類を導入することで測定用途による使い分けが可能となった。

試料セルとしてステンレス (SUS316L)、アルミニウム (A6061-T1)、サファイアのキャピラリの評価を重点的に行った。ステンレス、アルミニウム製は外径が 3.18 mm (1/8 インチ)、内径はそれぞれ 2 mm と 1 mm で、サファイア製は外径 3 mm、内径 1 mm で共通の試料ホルダーに取り付けて測定が可能なデザインとした。これらのキャピラリに約 100 mg の水素吸蔵合金を入れて測定を実施した。

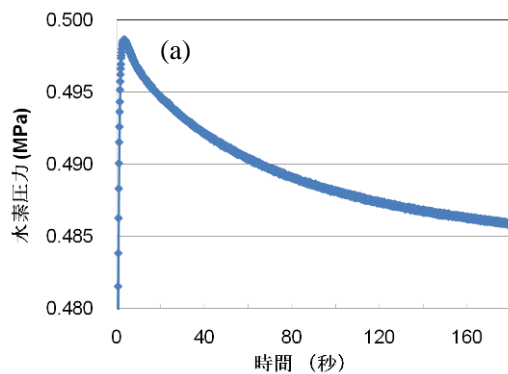
金属系グループと協力し LaNi₅、LaNi_{4.5}Al_{0.5} 合金などの水素吸蔵過程の X 線回折測定を実施した。試料となる合金は金属系グループで作製されたものである。室温での吸蔵放出圧が装置の最大使用圧力 (~0.95 MPa) よりも十分に低い合金を試料として採用した。例えば LaNi_{4.5}Al_{0.5} の水素平衡圧力は約 0.012 MPa である。ステンレス容器を使用した試験を 70 keV の X 線を使用して実施した。高エネルギー X 線を利用することでステンレス容器を透過して回折パターンの測定が可能となった。しかしながら容器からの強い回折線が試料の回折線近くにあり、変化の傾向を得ることはできるが精密なパターンの測定には不向きであることが確認できた。アルミニウム製容器はステンレスに比べて X 線透過率が高く散乱も小さい。35 keV の X 線を利用して測定を実施した結果、アルミニウム粗大粒からの強い回折スポットが出現することが明らかになった。強い回折スポットは X 線照射位置を変えることである程度避けることが可能であることが確かめられたが、測定位置が必ずしも試料の最適位置ではなくなる可能性がある。試料の測定位置を変えることによって観測される構造変化に違いがあるかは検討する必要がある、違いがある場合は試料容器中のガスのコンダクタンスの影響がまず考えられるため、試料の充填率の最適化を行う必要がある。サファイア製容器は X 線透過率や試料が入っているかを目視で確認できる利点がある一方で高価なこと、割れ等の破損をしやすいため取り扱いが困難であるという欠点がある。またこのためデザインについては再検討が必要であると結論付けた。

試料容器近くに取り付けた圧力計で計測した圧力変化をトリガーとして時分割測定を開始するようにし、X 線回折と圧力変化を同時測定できるようにシステムの構築を行った。図 III.2.3-(17)に LaNi_{4.5}Al_{0.5} における (a) 試料に導入した水素圧力の変化と (b) 水素化反応の過程の X 線回折パターンの時間変化を示す。アルミニウム製容器を使用し、35 keV の X 線で測定を行った。平衡圧よりも十分に高い水素圧を導入した際に、試料容器内の水素圧が増加していく過程でも水素化は進行し、最高圧に達する前に相変態がほとん

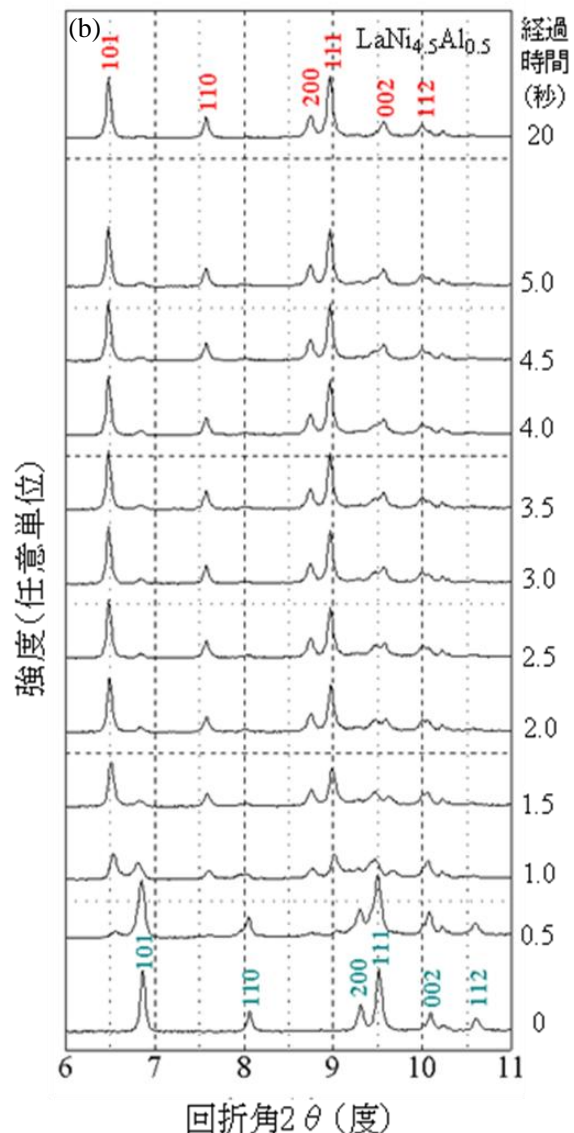
ど完了することが明らかになった。

平成 23 年度は、金属系グループでデザイン・作製されたフランジ型試料セルを用いて水素吸蔵過程の時分割 X 線回折測定を実施した。フランジ型セルの窓材としてサファイア、アルミニウム、カプトン（ポリイミド）を検討した。サファイアは試料充填時に破損し易く、またサファイアの単結晶回折パターンが出現する。アルミニウムは強度に問題は無いが、アルミニウムの粗大粒からの強い回折スポットが多数出現する。カプトンは水素ガスの密閉性が懸念されたが、実際 1MPa 未満の水素圧力下でリークは発生せず、また試料からのみの回折線を得ることが可能となった。検討の結果、カプトンが窓材として適していると結論付けた。

試料はキャピラリ型セルでの測定時と同じく $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 合金を選定した。時分割測定開始のトリガー信号を試料部と水素ガス蓄積部を仕切るバルブの開いたときに発するようにシステムを改良した。水素ガス蓄積部の圧力を 0.88MPa とし、水素吸蔵過程の X 線回折パターンの変化をフラットパネル検出器を使用して行った。フラットパネル検出



図III.2.3.- (17) (a) $\text{LaNi}_{0.45}\text{Al}_{0.5}$ の水素導入後の圧力の時間変化。0.8 MPa の水素ガスを装置内に溜め、バルブ開で試料へガスを導入した。(b) $\text{LaNi}_{0.45}\text{Al}_{0.5}$ の水素化過程の X 線回折パターンの時間変化。フラットパネル検出器で測定し、合金相から水素化物相への変化の測定に成功した。



器で測定した 2 次元回折パターンを積分して得られた 1 次元パターンの時間変化を図 III.2.3.-(18)に示す。試料はフランジ型セル中で活性化処理を行っているが、今回の測定ではバルブを開いてから約 80 秒後から 140 秒後の間で固溶体相から水素化物相への変化が観測された。カプトン窓を採用したことでセル構成材からの回折線の無い非常に良質の回折パターンの取得に成功した。図 III.2.3.-(18)に示すとおり水素化の進行に伴って固溶体相の回折強度が減少し、水素化物相の回折強度が増加する様子が明瞭に観測された。また、この水素吸蔵の過程で固溶体相、水素化物相のどちらでも指数付けが出来ない回折線が出現することが明らかになった。フラットパネル検出器で得られた 2 次元回折パターンは比較的均一な強度分布を持つリング状であるため、リートベルト法によるパターンフィッティングによってそれぞれの相のパターン分離を試みた。

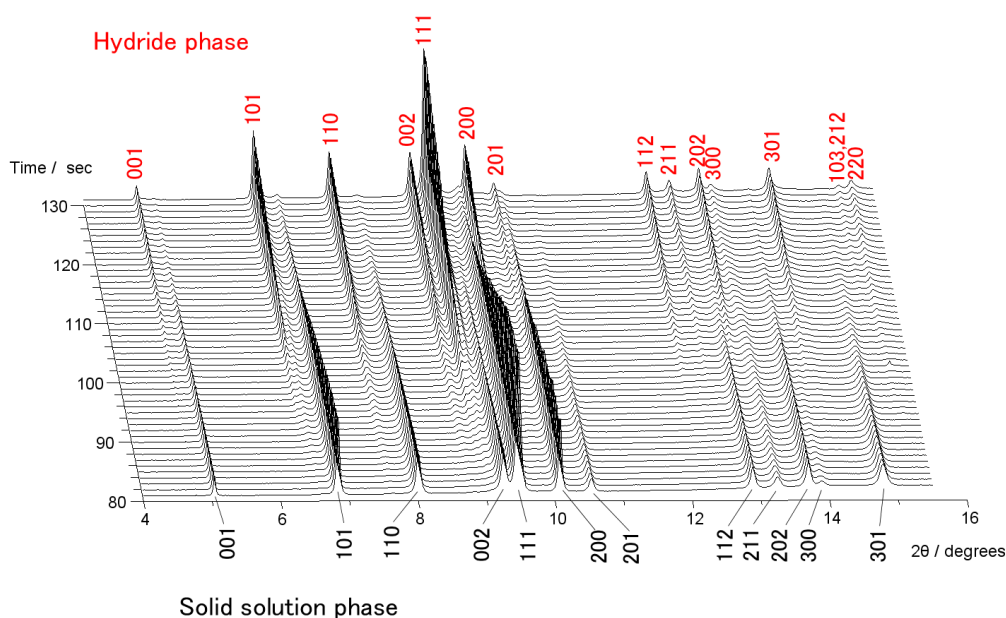
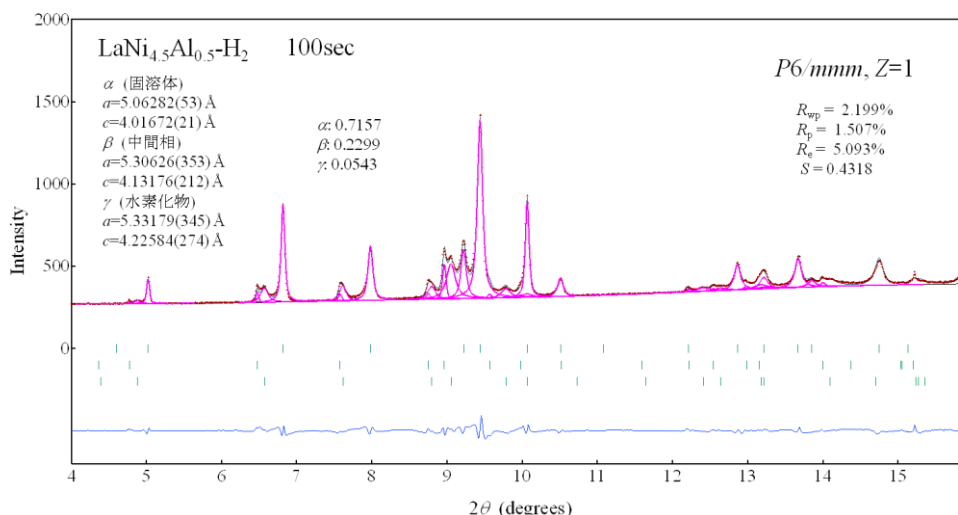


図 III.2.3.-(18) $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 合金の水素吸蔵過程における時分割 X 線回折パターン。35 keV の単色 X 線を利用して測定。測定開始から 80 秒後-130 秒後までのパターンを表示している。

水素化物形成過程における典型例として測定開始後 100 秒での回折パターンに対する結果を図 III.2.3.-(19)に示す。解析では水素原子は無視しており、金属原子のみを考慮している。固溶体相 (α 相)、水素化物相 (γ 相) とともに金属副格子の空間群は $P6/mmm$ ($Z=1$) として解析を行っている。この 2 相だけでは実験で得られた回折パターンを再現することができないが、新たに同じ空間群で格子定数の異なる構造を加えることで、回折パターンを良く再現することができた。ここでは新たに加えた相を中間相 (β 相) と呼ぶことにする。 β 相の格子定数は α 相と γ 相との中間である。図 III.2.3.-(20)にリートベルト解析によって得られた水素吸蔵過程における各相の格子定数の変化を示す。 α 相と γ 相の格子定数は水素吸蔵中もほぼ一定であるのに対して β 相の c 軸は時間の進行 (水素吸蔵)



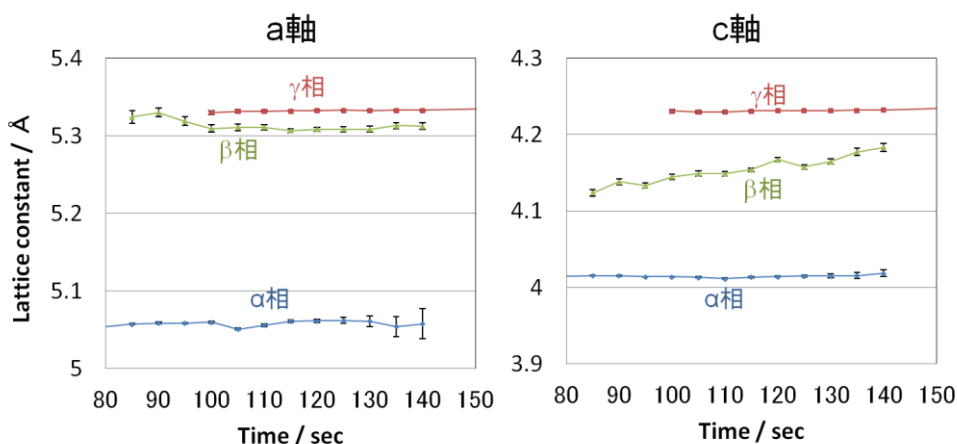
図III.2.3.-(19) LaNi_{4.5}Al_{0.5}合金の水素吸蔵過程における時分割 X 線回折パターンのリートベルト解析結果。測定開始から 100 秒後のパターンに対する解析結果を示している。

に伴ってその長さが僅かに伸長することが確認できた。格子定数の増加の要因としては水素量の増加と水素化の反応熱による熱膨張が考えられる。一般に水素量の増加に伴う体積膨張の方が熱膨張よりも大きいため、観測されたβ相の *c* 軸長の増加は水素量の変化によるものと推測される。

水素吸蔵放出過程に出現する中間相は LaNi₅ 合金でも観測されているが、LaNi₅ 合金では高温における水素平衡圧力下における X 線回折実験においても中間相の存在が確認されている。しかしながら本研究で対象とした LaNi_{4.5}Al_{0.5} 合金においては水素平衡圧力下における測定では高温領域においても中間相の存在は確認されていない。従って LaNi_{4.5}Al_{0.5} 合金における水素吸蔵過程の中間相の形成は本項目で実施した時分割 X 線回折測定によって始めて観測されたものである。

図III.2.3.-(20)に示した中間相(β相)の格子変化をみると格子定数 *a* (左図)は形成時からγ相のものに近い値を取るが、格子定数 *c* (右図)が時間とともに伸長し、γ相のものに近づくことが分かる。これはβ相形成時には初めに *a* 軸及び *b* 軸方向に優先的に膨張させるような格子間位置に水素が侵入し、その後に *c* 軸方向に伸長させる格子間位置に侵入するという順序で水素吸蔵が起こることを示唆している。

また、水素導入圧を変えて測定を行ってもβ相の形成が観測された。導入圧 0.09 MPa と比較的低い圧力で測定を行ったところ、高い圧力での測定と同様の結果が得られた。ここで低導入圧の場合に形成されたβ相の格子定数は、高導入圧の場合とほとんど一致している。これはγ相の水素量は導入圧力に依らないことを示している。したがってβ相は溶解度ギャップの高濃度側組成、すなわち最も水素濃度が低い水素化物に対応すると考えられる。*c* 軸長が時間と共に伸長しているがこれは水素化に伴う発熱で上昇した試料の温度が冷める過程で溶解度ギャップが変化した可能性が示唆された。しかし本実験の範囲では試料の温度測定は不可能であったため、温度変化の計測は観測された構造



図III.2.3-(20) リートベルト解析により得られた $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 合金の水素吸蔵過程における各相の格子定数の変化。

変化から水素吸蔵放出特性をより正確に評価するために必要である結論付けた。

開発した水素吸蔵放出過程の時分割 X 線回折システムを用いて $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 合金の水素吸蔵放出過程で、過渡的な中間相が形成されることを観測することに成功し、中間相の組成についても固溶度ギャップ高濃度端である可能性が示された。本システムは仕様圧力 (1 MPa) 未満であれば LaNi 系合金以外へも適用可能であるため、新規材料開発に対して反応速度の平均構造変化の側面からの律速過程を解明し、その知見から指針を得ることが可能となった。

本研究開発項目におけるまとめを以下に示す。

「2.3.1 高密度水素化物の構造物性研究」では、新規水素貯蔵材料の開発指針の提示に向けて、超先端的計測手法の開発として超高压力という極端条件下におけるその場構造測定法の開発と反応過程の高速時分割 X 線回折測定装置の開発を実施した。超高压下は原子間距離を圧縮し高密度化した状態を実現するという役割と、高温高压下で反応性の極めて高い高密度水素流体と通常では水素化しない金属との反応を実現するという役割がある。反応過程や生成物を詳細に調べることで材料の水素化特性に関わる水素と金属との相互作用に関する知見を得ることを可能とした。超高压は室温では約 60 GPa、高温高压条件では 10 GPa で数百℃を超える高密度水素流体条件下での測定を実現した。このような超高压下の構造研究は、材料の持つ水素化能や安定性の評価に有効である。材料の持つ水素化能の適正な評価は、材料設計の方針を決めるために重要な情報である。本研究項目で実施したアルミニウムの直接水素化反応の研究では、熱力学的には 0.7 GPa、室温以上の温度圧力条件が、表面酸化膜の影響により 8.9 GPa、600℃の高温高压が必要であることを示した。実現された水素化反応過程を放射光その場観察測定により詳細に調べることで、酸化膜の影響の抑制・水素化反応の促進に成功し、また AlH_3 生成・成長過程を明らかにすることにも成功している。このような成果をもとに、アルミニウムの軽量性を水素貯

蔵材料に有効に活用させるためには、 AlH_3 中のAlの異種金属への置換および AlH_3 と異なる結晶構造を有するAl基合金水化物の探索が必要であり、以下の指針を得た： AlH_3 中のAlの異種金属への置換は、 AlH_3 中の特異なAl-H結合のため、実現が困難であると考えられる。この系の実現のためには、同様のM-H結合様式をとることのできる金属元素Mの探索を優先する必要がある。一方、 AlH_3 と異なる結晶構造を有するAl基合金水素化物の実現のためには非FCC構造のAl基合金の探索が有効であると結論づけた。超高圧下水素化反応その場観察はアルミニウムのみならず、他の材料に対してもその材料設計方針の決定に応用できる。

また、安定性の評価法としての高圧実験に関しては、水素占有サイトの安定性の評価に成功した。水素がどの占有サイトで安定するかは高密度貯蔵に関する材料開発に重要な情報となり得る。特に放射光X線と中性子の相補利用基盤を構築したことで、安定サイトの情報取得に成功した。希土類金属2水素化物を対象とした研究によって、四面体サイトの水素が安定な状態から、高圧を加えることで八面体サイト安定な状態が形成されることを明らかにすることができた。またそのような安定サイトの変化を引き起こす原因として原子間距離というパラメータだけでは説明できなことも明らかにできた。この結果により、物質設計の際に相互作用の強さを決める因子には原子サイズ以外の効果があるということを十分に検討する必要があるという指針を提案できた。希土類金属を一つのモデルとして、他の金属、合金系でも水素安定サイトの評価にこの研究手法は有効である。

放射光X線の特長を活かして水素吸蔵放出過程の構造特性を詳細に調べるための装置・技術開発を実施した。高速時分割X線回折システムを構築し、水素吸蔵・放出反応過程の構造変化をその場観察することに成功した。反応過程を時分割測定することで、結晶構造の側面から反応速度に関する知見を得ることができる。実際に $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 合金の水素吸蔵反応過程においては過渡的な中間相の形成を明らかにすることに成功した。開発した水素吸蔵放出過程の時分割X線回折システムは仕様圧力(1 MPa)未満であればLaNi系合金以外へも適用可能である。しかがって新規材料開発に対して平均構造変化の側面からの反応速度の律速過程へアプローチが可能であり、その知見から反応速度向上に関する指針を得ることが可能となった。

2.3.2 水素貯蔵材料表面の化学的制御と材料特性の相関研究

2.3.2.1 表面変性層制御と水素脱離温度特性との相関研究

(日本原子力研究開発機構)

2.3.2.1.1 水素貯蔵合金における表面皮膜研究の調査

平成19年度は文献調査及び学会・研究会参加により、水素貯蔵合金における表面皮膜研究の調査を行なった。

平成20年度は文献調査及び学会・研究会参加により、水素貯蔵合金における表面皮膜研究の調査を行い、国内外における当該研究の現状の一端を知るとともに、当該研究に応用可能な実験技術に関する情報を得た。

錯体水素化物では遷移金属化合物を添加することで、水素放出温度が下がることが知られているが、 MgH_2 についても金属酸化物を混合してボールミリングすることで水素の吸収・脱離が容易になることがポーランド軍工科大学から報告された。金属酸化物としては Cr_2O_3 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 In_2O_3 、 ZnO などが試され、特に Cr_2O_3 と TiO_2 で効果が顕著であったと報告された。このようなナノコンポジット材料の詳しい構造は解明されていないが、 MgH_2 を取り巻くような金属酸化物皮膜の形成とそれを通した水素の吸収・脱離を想像させ、表面皮膜研究との関連の深さをうかがわせるものであった。

平成 21 年度は文献調査及び学会・研究会参加により、水素貯蔵合金における表面皮膜研究等の調査を行い、国内外における当該研究等の現状の一端を知るとともに、当該研究等に応用可能な実験技術に関する情報を得た。 TiNi 表面の選択的酸化（阪大）、 Pt 表面での水素の解離吸着の第一原理計算（フィリピン ラ・サール大）、 VCrTi と TiFe の初期活性化（日本重化学工業）、 TiFe 合金の水素吸蔵特性（滋賀県立大）、純 Ti の水素吸蔵特性に与える引張変形の影響（上智大）、ウェブベースの金属偏析予測システム（物質・材料研究機構）、 $\text{Si}(100)$ 表面での水素の吸着/脱離（山形大）、水素貯蔵材料として Mg ナノ粒子の作製（名大）、 MgH_2 の実用化（バイオコーク技研）、燃料電池自転車の試作（イワタニ）、炭化水素・メタノールを水素に転換させる重金属触媒表面の研究（物質・材料研究機構）、 $(\text{Mg}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Ni}_2$ 系合金における 2 段プラトー領域の確認と水素吸蔵量の増加（日本重化学工業）、 Ca-Mg-Ni 系と La-Mg-Ni 系水素貯蔵材料の特性比較（中国の安徽工程科技学院）など、国外では、水素化した Pd 極薄膜の走査トンネル顕微鏡（STM）、低エネルギー電子回折（LEED）、低エネルギー電子顕微鏡（LEEM）を用いた分析（マドリッド・オートノマ大学、マドリッド科学・材料研究所、米国サンディア国立研究所の共同研究）が興味深い。この研究の目的は、水素化しない基板上に Pd の薄膜をのせ、それを水素化することで PdH_x の薄膜を形成することにある。20 原子層程度の薄膜では H_2 に曝しても LEED の変化はないが、原子状 H では厚膜でも結合長の伸長が観察された。 H_2 は表面で解離吸着するが、水素化 Pd 構造は原子状 H でなければ形成されない。光電子分光（XPS）のみならず、STM や LEED、反射高エネルギー電子回折（RHEED）、LEEM などを用いた表面の観察に力点を置いた発表から、今後、水素貯蔵金属の表面化学研究への STM や LEED の適用を検討するに当たって非常に参考になる情報を収集できた。

平成 22 年度は文献調査及び学会・研究会参加により、水素貯蔵材料の表面研究等の調査を行った。オランダで開催された「水素の生成と収蔵に関するナノ科学および表面科学からのアプローチ国際会議」（Nano- and Surface Science Approaches to Production and Storage of Hydrogen Conference）では、主にヨーロッパにおける水素貯蔵材料の表面科学研究に関して情報収集した。水素貯蔵に関しては、軽金属 $\text{Ti} \cdot \text{Mg}$ のナノ薄膜積層化による水素吸収特性改善の研究に加えて、 Li 、 Al 、 B 、 Mg といった軽元素の水素化物とそれらの水素吸収・放出特性の改善策に関する情報を得ることができた。すなわち、軽元素水素化物を如何にしてナノサイズにするか、如何にしてその分散状態を保つかが水素吸収・脱離の特性改善、および、繰り返し使用のためのキーポイントである。キー

ワードはナノ粒子、クラスレート、ナノ閉じ込めである。具体的には、ナノサイズの空隙を持ったメソポーラス炭素材に NaAlH_4 水素化物を分散させる技術や、アンモニアボラン (NH_3BH_3) を鎖の網のように結合させてクラスレートを形成し、水素化物ナノ粒子を包み込む分散安定化技術など、分子を操る非常に精緻な実験・理論の研究について情報収集できた。軽元素の水素化物での水素の吸収・脱離においても、表面の化学組成や酸化膜が影響することは認識されており、 LaNi_5H_6 、 AlH_3 、 Mg_2NiH_4 、 LiBH_4 などの水素吸収特性と表面化学状態との関係がスイス・フランス・日本（東北大金研）の共同で研究され、 Mg_2NiH_4 では Mg 酸化物の殻ができ、 AlH_3 ではアルミナ Al_2O_3 の殻が影響を与えることが報告された。

水素化物における水素の脱離メカニズムに関する発表がモスクワで開催された International Symposium on Metal-Hydrogen Systems MH2010 でスイス連邦材料技術研究所からなされた。 LiBH_4 、 AlH_3 、 Mg_2NiH_4 表面でどのように水素が脱離するかを探るため、加熱しながら X 線光電子分光分析と昇温脱離ガス分析を行うというもので、我々の目指すところと共通していた。 AlH_3 に関して 313K から 388K に加熱した時の $\text{Al}2p$ 光電子スペクトルを測定した結果、加熱前は表面の自然酸化膜 (Al_2O_3) からのピークのみであったが、加熱につれて金属 Al 成分が増加した。昇温脱離ガス分析においても、380K 以上で H_2 脱離が観測された。両者の比較から Al_2O_3 が一部分解した後で H_2 脱離が起こると結論された。スイス連邦材料技術研究所では、光電子分光分析と昇温脱離ガス分析を同時にその場観察している。その点は先行されたが、我々は高輝度高分解能放射光を用いることで化学シフトを明確にできるという光電子分光における優位性を持っている。

平成 23 年度は文献調査及び学会・研究会参加により、水素貯蔵材料の表面研究等の調査を行った。Surface Science 誌、および、Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 誌から非常に参考になる情報を入手できた。Surface Science 誌からは原子状（重）水素照射した $\text{V}(001)$ からの H_2/D_2 分子の昇温脱離温度について、Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 誌からは酸化バナジウムの $\text{V}2p$ 準位の結合エネルギーについてのデータである。これらは本グループの実験結果を解釈する上で大いに参考になった。また、国内で開催された金属学会秋期大会、真空に関する連合講演会、表面科学国際会議 ISSS-6、表面科学学術講演会、放射光学会等、および、ロシアで開催された「第 11 回原子制御表面・界面・ナノ構造国際会議」(11th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces, and Nanostructures ; ACSIN-11) で、主に水素化に関する表面科学研究について情報を収集した。

フランス・マルセイユ大学のグループは高分解能電子エネルギー損失分光法 (High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy : HREELS) がグラフェン層と下地 SiC 基板の間に存在する水素を検出するのに有効であることを示した。 SiC 結晶の熱処理によって最表面がグラフェン化することは知られている。室温では H_2 分子は反応しないが、高温では Si-H の伸縮振動や Si-H_2 のはさみ振動が観測されることから、水素化した SiC 基板の上に水素を挟んでグラフェン層が浮き上がった構造をとると推定された。通常 HREELS は最表面の原子構造の観察に使われるが、サブサーフェイスの水素が見えると

ということが実証された点で意義がある。デンマーク・オーハス大学とイタリア・トリエステ大学の共同チームは Ir(111)上のグラフェンの水素化によって炭素が sp^2 混成から sp^3 混成に変化することを光電子分光で観測した。これは水素化によってグラフェンの π 結合系が乱され、 $C(sp^3)-H$ 結合が形成されるためである。C1s の光電子スペクトルで sp^2 混成と sp^3 混成は明確に区別できるので、水素が直接観測できなくても表面の化学結合状態の変化から水素化を間接的に観察できる好例といえる。水素はアモルファス Si や Ge 中にそれぞれ 16at%、7at% も吸蔵させることができるといわれているが、イタリア・ハンガリー・ベルギーの共同チームは赤外吸収分光法 (IR) と弾性反跳検出分析法 (Elastic Recoil Detection Analysis ; ERDA) が水素量変化の評価に有効であることを示した。IR 分光では Si-H と Ge-H を区別できるので、水素を吸蔵した Si/Ge の積層構造では、加熱による水素量の減少が Ge 層で Si 層より大きいことが見出された。ERDA では He^+ イオン衝撃で反跳される水素原子を直接カウントできるため、純粋な Si 層と Ge 層それぞれに対してならば水素量を評価できるが、Si/Ge 積層構造の水素量の評価に対しては IR 測定が有利であることが示された。燃料電池電極ではガス中に微量含まれる硫黄成分の吸着のために水素の吸収が阻害される現象が知られている。いわゆる硫黄被毒である。名大のグループは Mg_6Ni 上に Pd を堆積させた水素吸蔵サンプルに $(CH_3)_2S$ 分子を吸着させ、光電子分光法と X 線吸収端微細構造解析法を適用して硫黄の吸着状態を分析できることを示した。これらの実験手法と我々の BL23SU の実験装置を比較して、数 nm の酸化膜の熱変性を高分解能光電子分光で敏感に捉えられること、および固溶状態の極微量の重水素が我々の昇温脱離分析装置で高感度に検出されること、しかもその同時計測ができることは十分に有用であると認識した。

2.3.2.1.2 水素貯蔵合金の水素脱離温度特性の評価

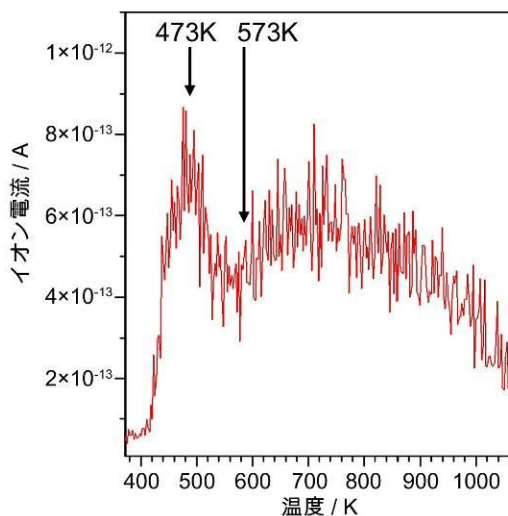
平成 19 年度は、水素貯蔵合金の水素脱離温度特性の評価を行うために、SPring-8 の原子力機構ビームライン : BL23SU に設置されている既存の装置に大型ターボ分子ポンプと小型ターボ分子ポンプを取り付けた。大型ターボ分子ポンプは 1600L/s の排気速度を有するため、水素などの軽いガスに対しても排気速度が向上した。

平成 20 年度は SPring-8 の既存の装置に昇温脱離ガス分析用質量分析装置の取り付けフランジを新設し、昇温脱離測定システム (分析システム) を設置して水素貯蔵材料の昇温脱離ガス分析を可能とした。高感度残留ガス分析装置を設置し、前年度設置のターボ分子ポンプの効果を確認する機能を付加した。BL23SU に設置されている表面化学実験装置に昇温脱離ガス分析用小型ターボ分子ポンプ、および昇温脱離ガス分析用真空ゲージを取り付け、当該装置においても水素貯蔵材料の昇温脱離ガス分析を可能とし、予備的な昇温試験を実施した。平成 21 年度上期に温度制御条件や質量分析条件などの設定を行った後、水素脱離温度特性の評価に使用した。

平成 21 年度は、既存の表面化学実験装置にロータリーポンプを設置することで、前年度までに構築した昇温脱離測定システム (分析システム) の真空排気性能をさらに向上させて、水素貯蔵合金試料の表面から脱離する水素ガスをはじめ、質量数 200 までの

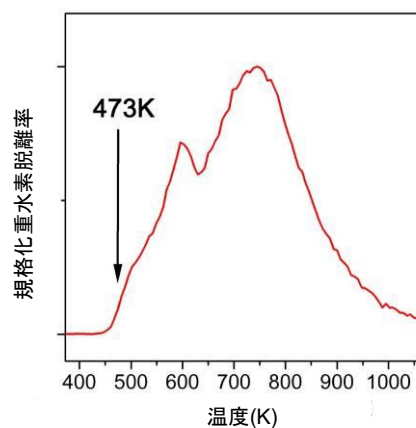
様々なガスを検知し、室温から 1000°Cまで一定速度で昇温する昇温脱離ガス分析を行った。

一例として日本重化学工業から購入した VCrTi 合金を試料とした昇温脱離ガス分析の結果を示す(図Ⅲ.2.3.-(21))。VCrTi 合金表面には 5nm 程度の自然酸化膜が存在することは断面透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察で確認している。その膜に重水素イオンビームを照射して表層近傍を重水素化した。重水素イオンは D_2 ガスをプラズマ放電させて生成し、2.5keV に加速して概ね 10^{15} 分子 \cdot cm $^{-2}$ 注入した。 D_2^+ 分子イオンと D^+ 原子イオンの混合ビームとなるので両方が注入される。図Ⅲ.2.3.-(21)では一定速度の昇温で 373K (100°C) から 1073K (800°C) の間の D_2 分子の脱離温度特性を示している。473K に鋭い脱離ピークが観測された。



図Ⅲ.2.3.-(21) 重水素イオン注入した VCrTi からの D_2 分子の脱離温度特性。

平成 22 年度は主に V(001)単結晶を試料として用いた。表面から熱脱離する質量数 200 までの様々なガスを同時に検知し、室温から 1073 K まで一定速度で昇温する昇温脱離ガス分析 (TDS 分析) を放射光光電子分光 (SR-XPS 測定) と同じ超高真空装置で行えるようにした。Ar $^+$ イオンスパッタとアニールを数回繰り返すことで V(001) 表面を清浄化した。その後、3 keV の D_2^+ イオンビーム (実際には D_2^+ 分子イオンと D^+ 原子イオンの混合ビーム) を概ね 10^{17} 分子 \cdot cm $^{-2}$ 照射して表層近傍を重水素化した。SRIM 計算によればイオンの進入深さは概ね 100 nm である。結晶内で多重散乱した D_2^+ イオンは原子状に解離し、室温でも結晶全体に拡散すると思われる。D 原子の濃度は 4×10^{13} 原子 \cdot cm $^{-3}$ 程度と見積もられる。重水素化後に超音速 O_2 分子線照射 (並進運動エネルギー ; 1.5 eV) により人工酸化膜を形成した。このように調製した試料を 373 K から 1073 K まで一定レートで昇温したときの D_2 脱離の温度特性を図Ⅲ.2.3.-(22)に示す。473 K 付近から D_2 分子の熱脱離が顕著になる特性が観測された。



図Ⅲ.2.3.-(22) 重水素イオン注入後に超音速 O_2 分子ビームで人工酸化膜を形成した V(001)表面からの D_2 分子の熱脱離温度特性。

平成 23 年度は継続して V(001)単結晶を試料とし、前年度に構築した昇温脱離ガス分析 (TDS 分析) と放射光光電子分光 (SR-XPS 測定) を同じ超高真空装置で行えるシステムを用いて、D₂分子の熱脱離特性に与える表面酸化膜厚の影響を評価した。Ar⁺イオンパッタとアニールを数回繰り返すことで V(001) 表面を清浄化した。その後、超音速 O₂分子線 (並進運動エネルギー ; 2.0 eV) を照射することで人工酸化膜を形成した。超音速 O₂分子線の照射時間を最長 3 時間まで変化させて膜厚の異なる人工酸化膜を形成した。また、V(001)単結晶を O₂ガス雰囲気暴露して (バックフィリング)、低運動エネルギー (0.03 eV) の O₂分子でも人工酸化膜を作製した。人工酸化膜の形成後に、前年度と同様に 3 keV の D₂⁺イオンビーム (実際には D₂⁺分子イオンと D⁺原子イオンの混合ビーム) を 4×10¹²分子・cm⁻²照射して表層近傍を重水素化した。このように調製した試料を 373 K から 1073 K まで一定レートで昇温したときの D₂脱離の温度特性を図 III.2.3.-(23)に示す。概ね 430 K 付近で D₂分子の熱脱離がピークになる特性が観測された。この特性は酸化膜を分子線で形成した場合とバックフィリングで形成した場合で共通している。ただし、バックフィリングの場合は 500 K 付近まで D₂脱離が顕著に観察されている点が特徴的である。文献 (Surf. Sci. 445, 343 (2000)) によれば、原子状 H を照射して水素化した V(001)表面からの昇温脱離スペクトルでは 100 K から 500 K の間に H₂分子の脱離が観測され、600 K 以上で H 原子の 2 原子会合反応による大きな H₂脱離ピークが観察されている。我々の測定では酸化膜を形成しないで重水素化した試料では 430 K 付近の脱離は観測されず、500 K 付近に僅かに D₂ピークが観察できた。これらの結果から、低温側の D₂脱離は本来 430 K 以下でも起こるため、373 K から昇温を始めた場合には、ほとんど観測にかからないと考えられる。ところが、酸化膜が存在する場合に 430 K 付近にピークが観測されたことは、酸化膜の存在が本来 100 K から 373 K の間で起こる D₂分子の脱離を妨げたためと考えられる。酸化膜付きの試料の場合に 700 K

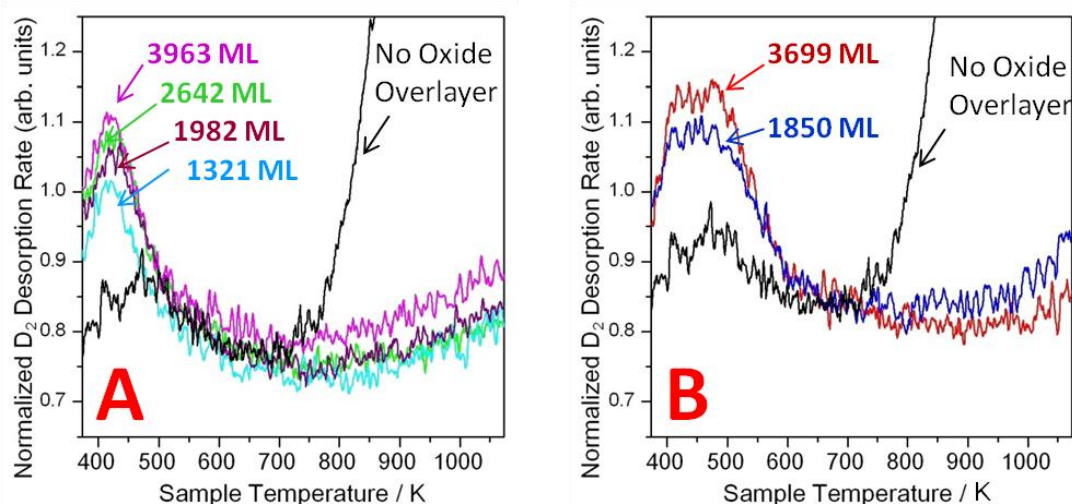


図 III.2.3.-(23) O_{1s} 光電子分光と同時計測した D₂分子の昇温脱離スペクトル。A) 2.0 eV の超音速 O₂分子線を最長 180 分 (3963 ML 相当) 照射して形成した酸化膜付き試料、B) 最長 240 分 O₂暴露 (3699 ML 相当) した酸化膜付き試料。

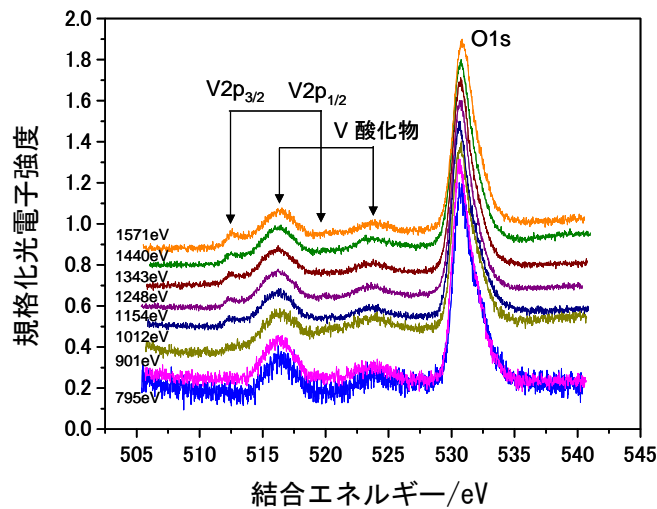
より高温側での脱離が少ないのは酸化膜の作用ではない。700 K では酸化膜はほとんど存在しないからである。重水素イオンの注入時に酸化膜と D_2 分子が化学反応を起こす反応性スパッタリングのため、実際に注入された重水素量が少ないとも考えられる。一方、バックフィリング酸化で形成した酸化膜試料 B では脱離温度幅が 550 K 付近まで広がった。これは試料 A に比べて酸化膜が厚いことに対応している。酸化膜表面から D_2 分子が脱離する過程は分子線形成膜でもバックフィリング形成膜でも変わらないと仮定すると、脱離温度幅の違いは酸化膜中の D 原子（あるいは分子）の拡散過程が D_2 分子脱離の全過程を律速しているためと考えられる。

2.3.2.1.3 水素貯蔵合金の表面化学状態の評価

平成 19 年度は、水素貯蔵合金の表面化学状態の予備実験として、軟 X 線放射光を活用した X 線光電子分光法を用いて $LaNi_5$ 、 $TiNi$ 、 $VCrTi$ の表面電子状態を観測した。自然皮膜および超音速 O_2 分子線で形成した人工皮膜の構成元素の内殻光電子スペクトルを測定し、その化学シフトから自然皮膜と人工皮膜の化学結合状態とそれらの熱的安定性を評価した。 $LaNi_5$ における測定の結果、自然皮膜の成分として水酸化物の形成を示唆するスペクトルが得られ、また皮膜に炭素が混入していることが明らかになった。773 K まで昇温したところ化学結合状態の変化を示す O 1s 光電子スペクトル形状に顕著な変化が見られた。この変化は Ni 水酸化物の消失と La 水酸化物から La 酸化物への転換を示唆している。

平成 20 年度は、BL23SU 表面化学実験装置における単色化した軟 X 線放射光を活用した X 線光電子分光法を、V 系、Mg 系材料を中心に適用し、自然皮膜および超音速 O_2 分子線で形成した人工皮膜の構成元素の内殻光電子スペクトルを測定して、その化学シフトから自然皮膜と人工皮膜の化学結合状態、それらの熱的安定性の評価を行った。 $VCrTi$ に重水素イオンビームを照射して表層を重水素化できることを確認し、自然皮膜とその熱的安定性を X 線光電子分光で評価した。放射光光電子分光スペクトルの放射光エネルギー依存性を測定することで表面皮膜の厚さの評価を可能とした。（図 III.2.3.-(24)）。多結晶 V と単結晶 V で自然皮膜の厚さはおよそ 1.8 nm で、 $VCrTa$ 、 $VCrTi$ ではそれより厚く、4 nm 程度になることを明らかにした。また Mg の酸化膜は 1500 eV の放射光でも下地の Mg バルクが見えないほど厚く、その膜厚評価は軟 X 線光電子分光では困難なことが明らかになった。

金属試料を真空中でフラッシュ加熱することで自然皮膜の熱的安定性を調べた。多結晶 V と単結晶 V では、自然皮膜は 1273 K フラッシュ加熱でほとんど消失する。C 1s ピークは 2 本に分裂し、もとのピークから新しいピークに強度が移り、1273 K 加熱により C と O をほぼ完全に除去できることがわかった。そのような表面に超音速 O_2 分子線照射で形成した人工酸化膜で図 III.2.3.-(24)と同様の測定をしたところ、光電子スペクトルの形状が自然皮膜と異なり、薄い膜厚の純粋な酸化膜を形成することが確認された。一方、 $VCrTa$ では Ta の酸化物が残留した。Mg では 773 K まで昇温すると O 1s と C 1s ピークは完全に消失したが、同時に激しい Mg の昇華が起こった。

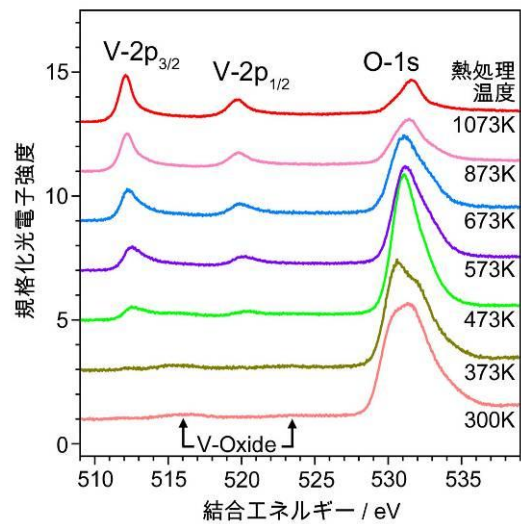


図III.2.3-(24) VCrTa 自然酸化膜の V 2p 放射光光電子分光スペクトルの放射光エネルギー依存性。

以上のような自然皮膜とその熱的安定性の評価は、水素化時の初期活性化（加熱）による表面変化を推測するための基礎的な知見となる。また、加熱状態での水素の吸収・脱離と表面皮膜の化学結合状態を関連づけるための基礎的データとなる。

平成 21 年度は、イオン注入により重水素化した VCrTi 表面皮膜の熱処理による変性に関する光電子スペクトルを主に測定し、D₂ 分子の昇温脱離スペクトルと比較すること

ことで、表面皮膜の膜質の変化と D₂ 脱離温度特性との相関関係の評価した。また、TiFe 合金についても光電子スペクトルの測定によって表面皮膜の熱処理効果を評価した。図 III.2.3-(25)に一例として重水素イオン注入した VCrTi の熱処理による V-2p および O-1s 内殻光電子スペクトルの変化を示す。熱処理によって表面酸化膜が薄くなり、界面下の金属 V が顕著に観察された。しかし、1073 K の加熱でも表面に酸素がわずかに残留することがわかった。他の構成金属 Ti、Cr でも同様の変化が観察された。同様に TiFe でも熱処理によって酸化膜の減少が観察された。図 III.2.3-(25)に示したように、重水素化した VCrTi では、O-1s 光電子スペクトルは 473 K から 573 K の熱処理により強度が大きく減少した。重水素化によって酸化膜が変化する温度が高温化したと言える。これは 473 K で



図III.2.3-(25) 重水素イオン注入した VCrTi の熱処理効果の放射光光電子分光観察。O-1s、および、V-2p 内殻光電子スペクトルを示す。所定の熱処理温度に昇温後、373 K 以下に降下してから光電子分光測定を行った。

D₂ 脱離が起こることに対応している。すなわち、重水素化された VCrTi 表面の酸化膜は、非重水素化 VCrTi 表面に比べて熱耐性が増すが、D₂ の抜きをきっかけとして熱処理による酸素の減少が起こりやすくなる。一方、TiFe では重水素化することによって VCrTi と逆に低温でも酸化膜が薄くなることがわかった。

平成 22 年度は、水素貯蔵金属の表面化学状態を評価するために、単色化した軟 X 線放射光を活用した SR-XPS を適用した。それによって水素貯蔵金属表面の酸化膜の成分元素の光電子スペクトルを測定し、その化学シフトを観測することによって化学結合状態を評価した。平成 22 年度は主に V 単結晶を試料とした。V(001)表面を清浄化した後に D₂⁺イオンビーム照射により重水素化し、その上から超音速 O₂ 分子ビームを照射して人工酸化膜を形成し、熱処理による表面皮膜の変性に関する光電子スペクトルを主に測定した。図 III.2.3.-(26) に一例として熱処理による V2p および O1s 内殻 SR-XPS スペクトルの変化を示す。この実験では真空中で室温から所定の温度まで加熱し（フラッシュ加熱）、373 K 以下まで基板温度が下がったところで SR-XPS 測定し、引き続いて、さらに高い所定の温度への昇温と 373 K 以下に下降後の SR-XPS 測定を繰り返した。図 III.2.3.-(26) では、熱処理によって酸化膜が薄くなるため、O1s と V-Oxide の光電子ピークが弱くなり、界面下の金属 V からの光電子強度が顕著になる傾向がある。この傾向は V(001) 特有ではなく、VCrTi でも TiFe でも共通して見られた。今回作製した試料表面では、O1s と V-Oxide の光電子ピークは 300 K から 373 K までのわずかなフラッシュ加熱でも大きく減少した。どの程度の加熱で酸化膜が変性し始めるかは表面処理法によって異なる。今回作製した V 酸化膜は加熱に対して非常に不安定であると言える。SR-XPS スペクトルと D₂ 分子の TDS スペクトルを比較することで、表層の人工酸化膜の加熱による変化と D₂ 脱離温度特性との関係を探った。図 III.2.3.-(22) の D₂ 分子の脱離温度特性では、473 K 付近から D₂ 分子が顕著に脱離するので、表層の人工酸化膜の変化と D₂ 分子の脱離が同時に起こるのではなく、D₂ 分子の脱離より酸化膜の変化の方が先に低温で起こると言える。この結果は、酸化膜の熱分解が D₂ 分子の脱離の引き金になっている可能性を示唆しているとも言えるが、データのばらつきもあるので、XPS と TDS の同時計測によってさらに精密に酸化膜分解と D₂ 脱離の関係を探ることにした。XPS と TDS の同時計測という点ではスイス連邦材料技術研究所に先行されたが、我々の実験では、D₂ 分子の TDS 測定中に O1s の SR-XPS スペクトルを逐次測定することに成功した。

平成 23 年度は前年度に引き続いて V(001)単結晶を試料とした。我々は高輝度高分解能放射光を活用することで XPS では優位性を持っているので、リアルタイム SR-XPS

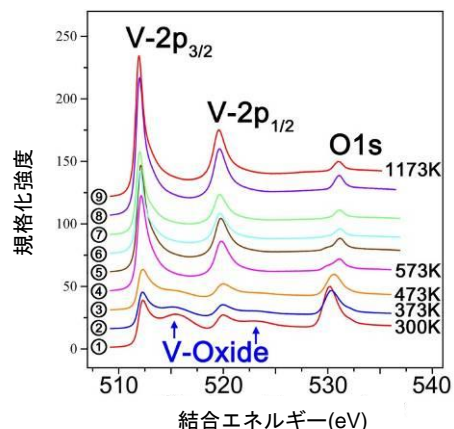
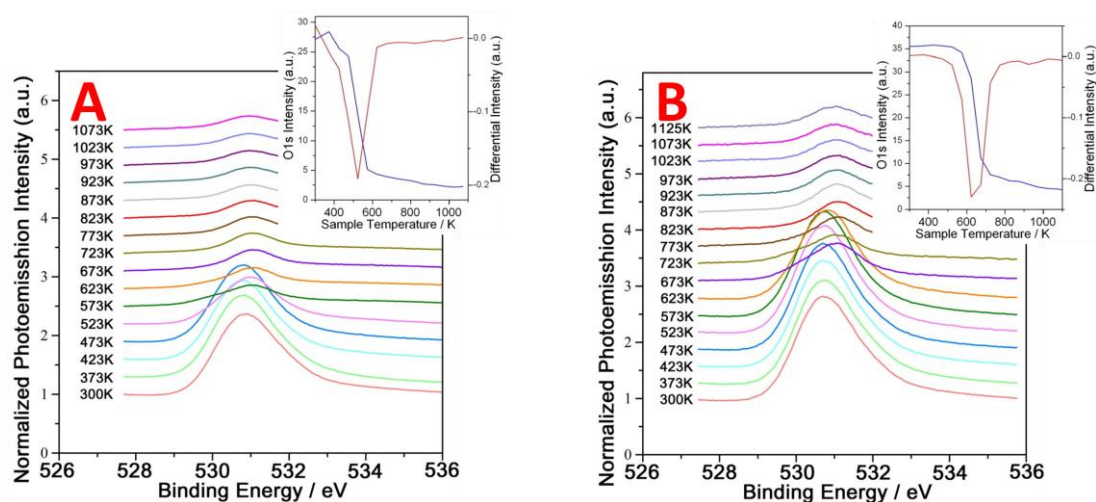


図 III.2.3.-(26) 重水素イオン注入後に超音速 O₂ 分子ビームで人工酸化膜を形成した V(001)の熱処理効果を示す放射光光電子分光スペクトル。

と TDS の同時計測を有効に用いることで、水素貯蔵材料の表面化学状態と脱離するガスの種類およびその温度特性の関係をより一般的に探る分野で先頭に出ることができた。V(001)表面を清浄化した後に超音速O₂分子ビームを照射して人工酸化膜を形成し、その上から D₂⁺イオンビームを照射して重水素化し、O1s 光電子スペクトルを主に測定することで、熱処理による表面皮膜の変性に関する情報を得た。図III.2.3.-(27)に一例として並進運動エネルギー2.0 eV の超音速 O₂ 分子線を室温の V(001)表面に 120 分照射して形成した酸化膜 (A) と 240 分 O₂ ガスに暴露して形成した酸化膜 (B) が真空中での加熱によって変化する様子を示す。D₂ 分子の昇温脱離スペクトルの測定と同時に放射光光電子分光法で観察した結果である。A、B 双方とも 300 K での O1s 光電子スペクトルは高結合エネルギー側に裾を引いた非対称なプロファイルを示した。これは化学シフトした成分が複数あることを示唆している。光電子スペクトルの検出角度依存性の測定から、強い低結合エネルギー成分はバルク敏感であり、弱い高結合エネルギー成分は表面敏感であることから、低結合エネルギー成分は酸化膜を構成する大部分の酸素に由来し、高結合エネルギー成分は表面近傍に局在した酸素に由来すると考えられる。A では 473 K 以上で O1s 光電子強度が急激に減衰し、623 K 以降は僅かに表面酸化状態が残る。その O1s ピーク位置 (531.2 eV) は初期の酸化膜のピーク位置 (530.8 eV) とは異なる。531.2 eV の O1s ピークが表面敏感であることと文献 (Surf. Sci. 445, 343 (2000)) から、531.2 eV の O1s ピークはサブサーフェイスに位置する酸素 (主として V₂O₃) と考えられる。530.8 eV の O1s ピークはバルク敏感であり、酸化に伴って成長し、また、加熱で減衰することから酸化膜を構成する酸素原子 (主として V₂O₅) に由来すると考えられる。価数の小さい酸化バナジウム (V₂O₃: V³⁺) と価数の大きな酸化バナジウム (V₂O₅: V⁵⁺) の O1s の結合エネルギーの差は文献 (J. Elec. Spec. Rel. Phenom., 135, 167 (2004))



図III.2.3.-(27) 昇温脱離ガス分析と同時計測した O1s 光電子スペクトル。(A) 2.0 eV の超音速酸素分子線を 120 分 (2642 ML 相当) 照射して形成した酸化膜の熱処理効果、(B) 240 分 O₂ 暴露 (3699 ML 相当) して形成した酸化膜の熱処理効果。添付図は O1s ピーク強度の温度変化とその微分。

によれば 0.3 eV であり、我々の測定 0.4 eV とほぼ一致する。以上の結果は B でも同様である。また、O1s の減衰曲線の微分から酸化膜減衰速度は、超音速 O₂ 分子線で形成した酸化膜 A では 523 K で最大になることがわかる。バックフィリング (O₂ ガスに暴露) で形成した酸化膜 B では 623 K であった。この違いは膜厚の違いによる。やはり膜厚が厚いと分解温度も上昇した。一方、D₂ 分子の脱離温度は超音速 O₂ 分子線で形成した酸化膜 A では 430 K であり、バックフィリングで形成した酸化膜 B では 550 K 程度まで幅が広がるものの、D₂ 分子は酸化膜の分解の前に脱離しており、両者の間には明確な相関はない。しかし、酸化膜がなければ 300 K 以下の低温で脱離するはずの D₂ 分子 (表層近傍に存在すると推測される一部の D₂ 分子) が、酸化膜の存在によって 400 K 以上の温度で脱離するという事は、酸化膜は D₂ 脱離を律速するということが検証できた。

2.3.2.1.4 水素貯蔵材料物性の時間分解測定に関する調査

平成 19 年度は、文献調査及び研究会等への参加により、エネルギー分散型 XAFS (DXAFS) システムを利用した水素貯蔵材料の結晶構造や電子状態測定に向けた情報を得た。また時分割測定実施に向けた装置の改良に関する有用な情報を得た。

平成 20 年度は、文献調査や研究会等に参加し、Mg(BH₄)₂ の脱水素反応の不純物添加効果に関する情報を得た。また時分割測定法に関する情報交換も行い、ポリクロメーターの安定な温度制御を実現するための改良方法などに関する有用な議論を行った。

平成 21 年度は、文献調査や研究会等に参加し、Mg(BH₄)₂ の不純物添加効果及び脱水素過程の可逆性に関する議論を行った。また Pd ナノ粒子やその他金属間化合物のナノ粒子の製法、水素貯蔵性能に関して情報を得ることができ、粒子径依存性や担体との相互作用を、時分割 DXAFS を利用して各元素別に明らかにすることの重要性を認識した。

平成 22 年度は、文献調査や研究会等に参加し、Pt 担持ゼオライト鋳型炭素の水素解離吸着現象という、時分割 DXAFS の適用が重要となる研究テーマを得た。

2.3.2.1.5 DXAFS システムを用いた時間分解構造解析および電子状態解析

平成 19 年度は、SPring-8 の BL14B1 で DXAFS 測定用の雰囲気置換可能なバッチ式試料セル (電気炉) を新規に作製した。ヒーターを組み込むことにより 800°C までの加熱が可能となり、質量分析器を組み合わせることにより、水素放出過程の局所構造と電子状態の変化を「その場観察」することができるシステムの構築を行った。また、真空パス付きベリリウムフィルターを光路に取り付けることにより、安定した入射光を確保することができるようにした。

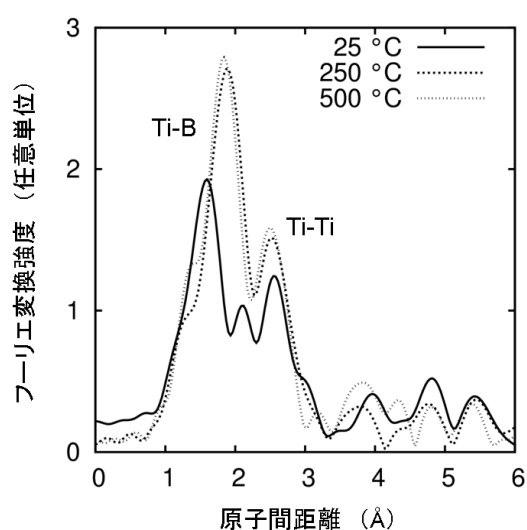
平成 20 年度は、DXAFS システムに DXAFS 用ターボ分子ポンプを導入し、より低エネルギーである Ti K 吸収端エネルギーでの XAFS 測定が可能になった。DXAFS 用ポリクロメーターの温度を精密に制御することにより、光学系の安定化を図った。また DXAFS 用ガス流量計を組み込むことにより、試料周りのより精密なガス雰囲気の制御を行うことを可能にした。

Mg(BH₄)₂はTi化合物を添加すると、水素の脱離温度が低下することが知られている。昇温による水素脱離過程で、Ti K吸収端のDXAFSスペクトルを測定し、Ti化合物の添加効果を調べた。TiCl₃とTiO₂では、水素脱離温度を下げる原因が大きく異なることを示唆する結果が得られた。

平成21年度は、Mg(BH₄)₂に10 mol%のTiCl₃を添加した試料の通常の静的なX線吸収分光(XAFS)法と分散型XAFS(DXAFS)法によるXAFSスペクトルをSPRING-8のBL14B1において測定した。図III.2.3.-(28)にはTi K吸収端XAFSスペクトルのフーリエ変換により求められた25°C、250°C、500°CのTi周りの局所構造を示す。25°CではTi-BとTi-Tiの結合が見られるが、これは試料調製時にTiCl₃と一部のMg(BH₄)₂の反応により生成したTi(BH₄)₃とTi金属微粒子であると考えられる。250°C以上ではTi-B結合はTiB₂のものに変化していることが判明した。図III.2.3.-(29)には、昇温過程における水素放出スペクトル、及び同時時間軸でのDXAFSにより測定したTi吸収端位置変化を示す。Tiの局所構造は、150°C付近での第一水素放出ピークにおいて大きく変化するが、200°C以上の第二水素放出ピークの際にはほとんど変化しないことが確認された。これらのことから、150°C付近での水素放出は試料調製時に生成したTi(BH₄)₃に起因すると考えられる。200°C以上ではTi(BH₄)₃の分解により生成したTiB₂が未反応のMg(BH₄)₂の水素放出反応の触媒として作用することが示唆される。

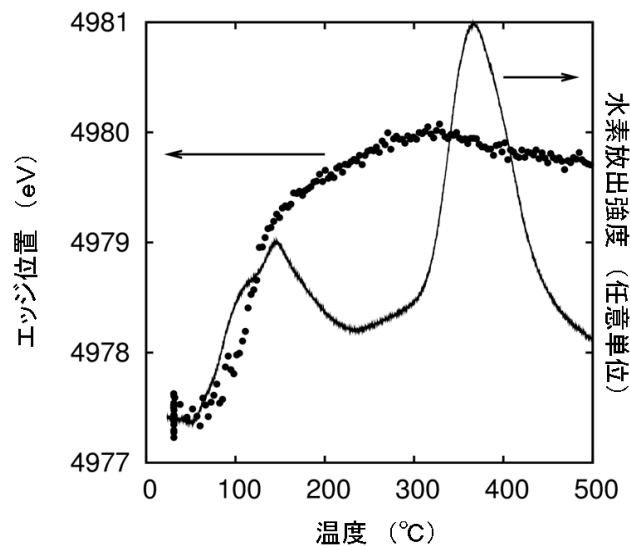
このように、XAFSを用いた原子レベルの局所構造解析により、錯体水素化物に対して中心金属を置換しやすいような金属化合物の添加が、水素貯蔵材料の性能向上に極めて有効なアプローチであるということが分かった。これは、新規材料開発に対する1つの指針であると考えられる。

平成22年度には、含浸法にて作製されたPd(4wt%)/γ-Al₂O₃を試料セルに入れ、真空排気後に水素ガスを導入し、Pd-K吸収端のXAFSスペクトルを測定した。測定レートは50Hzで、1スペクトルあたりの露光時間は20msである。図III.2.3.-(30)にEXAFSス

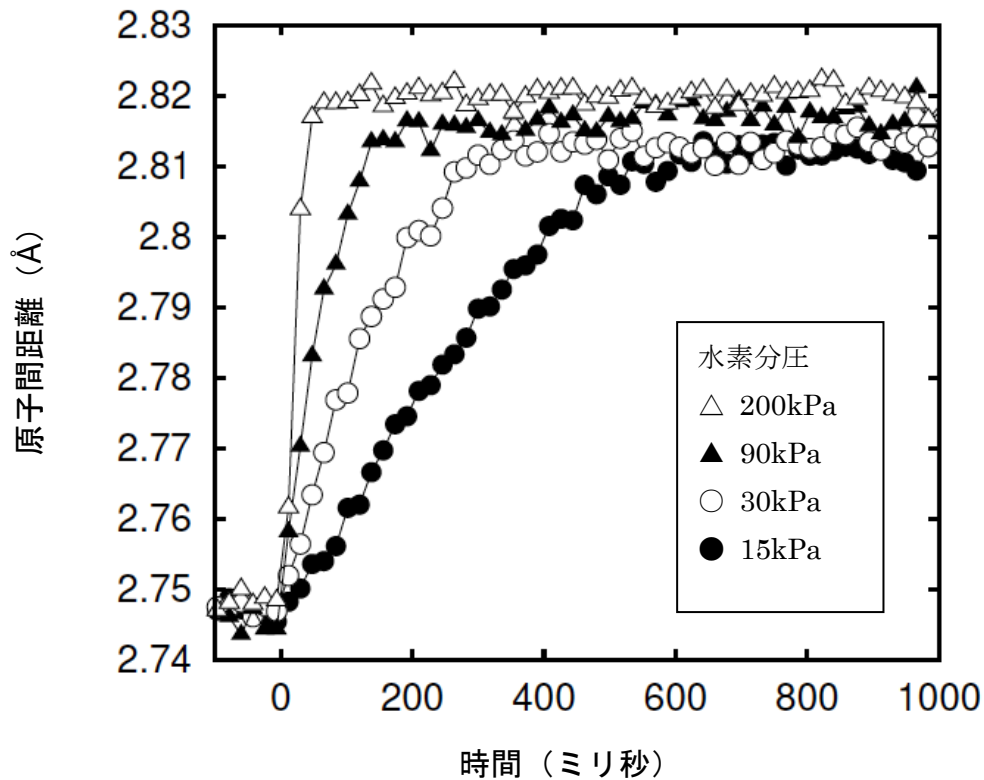


図III.2.3.-(28) 各温度のTi K吸収端XAFSスペクトルのフーリエ変換。

ペクトルの解析により得られた Pd-Pd 原子間距離の時間依存性を示す。水素分圧は 200kPa, 90kPa, 30kPa, 15kPa である。最大分圧である 200kPa では、50ms 程度の短時間で Pd 微粒子の原子間距離の膨張が生じていることが分かる。図Ⅲ.2.3.-(30)からは、飽和原子間距離と反応速度の2つが、それぞれ水素分圧依存性をもっていることが分かる。



図Ⅲ.2.3.-(29) 昇温過程での水素放出スペクトルと Ti K 吸収端位置。



図Ⅲ.2.3.-(30) 水素導入時の Pd 原子間距離変化。

飽和原子間距離の分圧依存性は、水素分圧を増すにつれて水素吸蔵量が増えていることを示している。通常の水素吸蔵量の測定は、水素の圧力測定によって行われるが、微粒子である Pd 側からでも、水素吸蔵量の評価を「その場」かつ「実時間分割」で行うことができることを示している。反応速度の分圧依存性は、反応の活性点が実験範囲の分圧において飽和していないことを示している。変化の形状は、粒子全体が α 相の状態では留まらず、速やかに β 相に移行することを示している。速度論的解析を行った結果、反応はほぼ水素分圧に対して一次であることが示された。これは、水素の Pd 微粒子表面における解離吸着反応が、微粒子内部における拡散的吸収反応と比べて、吸蔵反応全体の律速過程になっていることを意味している。更に、粒子サイズ依存性を調べたところ、粒子サイズが小さくなるほど水素吸蔵量が減少するという、Pd の物性値そのものの変化も観察された。

平成 23 年度は Pd ナノ粒子の水素吸蔵反応のサイズ依存性を調べた。試料は含浸法で作製されたアルミナ上の Pd ナノ粒子である。Pd の担持量により、それぞれ平均サイズが 5.1 nm, 4.1 nm, 3.2 nm, 2.1 nm と評価されている。試料セルに入れ、真空排気後に水素ガスを導入して Pd-K 吸収端の XAFS スペクトルを室温で測定した。測定レートは 50Hz で、1 スペクトルあたりの露光時間は 20ms である。図 III.2.3.-(31) に EXAFS スペクトルの解析により得られた Pd-Pd 原子間距離の時間依存性を示す。水素分圧は 5, 12, 30, 62kPa である。飽和原子間距離と反応速度の両方が、それぞれ水素分圧依存性をもって

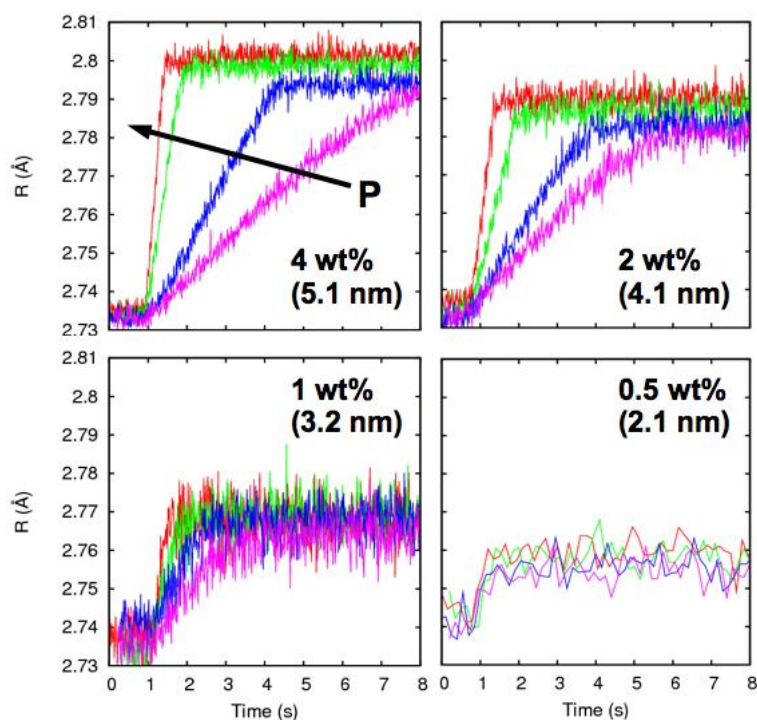


図 III.2.3.-(31) 水素ガス導入後の室温における Pd-Pd 原子間距離の時間変化：それぞれの Pd 担持量に対応して括弧内に Pd 粒子サイズを示す。また導入水素圧力は P=5, 12, 30, 62kPa である。

いる。最大の粒子サイズである 5.1 nm の Pd ナノ粒子では、飽和原子間距離の水素分圧依存性より、水素分圧を増すにつれて水素吸蔵量が増えていることを示している。また反応速度は、水素分圧にほぼ 1 次であることが示され、水素の Pd ナノ粒子表面における解離吸着反応が律速段階になっていることを意味している（前年度報告済み）。ところが、粒子サイズが小さくなるにつれて、水素分圧依存性が小さくなりながら飽和原子間距離が減少し、反応速度が増大する傾向が明らかに観察された。これは、Pd 粒子サイズ減少に伴い、水素吸蔵反応の反応次数が減少し、熱力学的効果によって水素吸蔵量が減少することを意味していると考えられ、ナノ粒子特有の現象を捉えることに成功した。

このように、分散型 XAFS システムの構築により、ミリ秒スケールで水素吸蔵反応を観察することを可能にした。速度論的観点からの反応速度の解析により、水素化反応の律速過程を明らかにするなど、化学反応の詳細な理解ができるようになった。これは、超先端的評価手法の確立に成功したものと考えている。

平成 23 年度ではまた、Pt 担持ゼオライト鑄型炭素（ZTC）の水素雰囲気下における構造変化を調べた。ZTC は比表面積が 2000 m²/g にも及ぶ極めて大きい比表面積を持った物質である。グラフェンシートが 3 次元的に畳み込まれた構造を持っており、その表面に水素を解離吸着させることで、水素貯蔵材料としての利用が見込まれている。貯蔵量が現時点では小さいという問題はあるが、表面吸着を利用しているので繰り返し性能が極めて高いことが利点である。吸蔵反応の端緒となる水素分子の解離反応には Pt 微粒子がこれまで使われていたが、Pt 錯体の形で ZTC に担持させることにより性能が向上し、100°C 1 気圧の条件下で 0.2 wt% まで水素を吸蔵することが見出された。この量は H/Pt 比で 2 に相当し、Pt の存在により解離した水素原子が ZTC 表面にスピルオーバーしていることを示唆するものである。担持された Pt 錯体が、水素をスピルオーバーさせる際にどのような構造を取っているかを、XAFS 測定によって観察した。

Pt L3 吸収端によるその場 XAFS 測定を行った結果、担持された直後の Pt 錯体は錯体構造を保っているものの、水素雰囲気下に曝すことによって微量の Pt 金属成分が生成され、水素の吸蔵量が大きい 100°C においては大部分が分散度の大きな Pt 超微粒子として存在していることが分かった。この実験結果により、Pt 錯体を利用することで、Pt 超微粒子を安定的に生成することが、Pt 担持 ZTC 系における水素貯蔵量向上の鍵になることが分かった。この研究結果は、表面吸着系水素貯蔵材料の今後の新規試料合成の戦略として、「水素との反応により金属超微粒子を後から生成する物質を添加する」という 1 つの道筋をつけるものである。また、水素雰囲気下における試料の存在状態を知るのに、その場 XAFS 測定が極めて有効であることも示している。

2.3.2.1.6 水素吸着・吸蔵により誘起される表面超構造の X 線構造解析

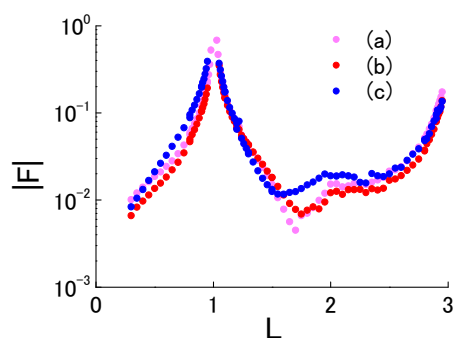
本研究は、表面 X 線回折により水素吸蔵の原子レベルでのメカニズムを解明し、高性能水素貯蔵材料開発への指針を得ることを目的とした。水素化は、材料最表面への水素分子の解離吸着によって始まり、表面第 2 層目以下の原子への水素吸蔵へと進行して

いく。この過程で水素化を容易にしている要因、逆に阻害している要因を明らかにすることは、水素貯蔵材料の性能向上に役立つ。しかしながら、実用に供されている水素貯蔵材料は、規定された単結晶表面の作製法が確立しておらず、現時点では定量的な解析は困難である。一方、Pd は、古くから研究されている水素吸蔵材料であるとともに、10 mm 以上の結晶性の高い単結晶が得られ、清浄表面を得ることも容易である。そこで本研究では、Pd 単結晶を用いた定量的な構造解析を進めた。

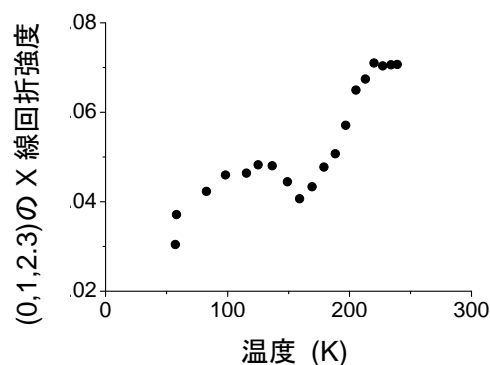
これまで、Pd(110)表面のヘリウムイオン回折・電子線回折を用いた実験によって、水素吸着・吸蔵で表面超周期構造が誘起されることが報告されている[1-4]。この際、水素原子が表面第2層目以下へ入り込むことを容易にするために、水素の吸着量に応じて、材料表面近傍の原子が再配列するというメカニズムが提案されている。しかしながら、これらの先行する研究では、長周期構造の存在およびそれにともなう表面形状の変調以上のことは議論されておらず、具体的な原子の配置の決定には至っていない。そのため、上記の水素吸蔵メカニズムも、概念的なモデルの域にとどまっている。もし水素吸着によって誘起された表面構造が定量的に決められれば、電子状態の測定や、第一原理計算と比較することによって、表面の構造変化と水素化・脱水素化反応との対応を非常に明確な形で実証することが期待できる。

表面 X 線回折法は、表面原子の位置を精密に決定できる確立した手法である。電子線回折に比べ、運動学的回折理論が高い近似で成立するため、決定される原子座標の精度が非常に高い。さらに、最表面ばかりでなく、より深い層にも感度を持つので、水素吸蔵にともなう構造変化を調べるのに適している。本研究では、このような特長を持つ表面 X 線回折法を用いて、水素の吸着・吸蔵過程での定量的表面構造解析をおこなうため、平成 22 年度より放射光施設 SPring-8 の表面界面ビームライン BL13XU[5]で実験をおこなった。市販の Pd(110)単結晶 ($\phi 20 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$) をまず 10%濃度の塩酸で電解研磨した後、超高真空槽の試料ホルダーに取り付けた。アルゴンスパッタリング・超高真空中アニールを何度か繰り返すことにより、シャープな(1×1) パターンが低速電子線回折 (LEED) により確認でき、清浄表面が得られた。続いて、水素暴露量と試料温度とをパラメータとして、Pd 基板表面の放射光 X 線回折測定をおこなった。図 III.2.3.-(32) (a) および(b)は、それぞれ、1 ラングミュア (L) の水素に暴露する前後に温度 63K で測定した Pd(110)表面の X 線 CTR (Crystal Truncation Rod) 散乱である。水素暴露前後で、X 線 CTR 散乱に大きな変化は観察されなかった。このことは、63K においては、水素の吸着により、基板表面の原子の変位およびラフネスにほとんど変化がないことを意味する。その後 277 K まで昇温したところ、図 III.2.3.-(32) (c)のように、CTR 散乱のプロファイルが大きく変化することが見出された。変化の過程をより詳しく調べるため、1 L の水素に暴露した Pd(110)について、(0,1,2,3)の格子点の回折強度の温度変化を測定したものが図 III.2.3.-(33)である。回折強度の大きな変化が 180K 付近に見られる。この温度は、「thermal cycle」で水素が表面第2層目以下にもぐりこむ温度に一致し、吸着から吸蔵への初期過程に対応すると考えられる。

平成 23 年度は、電子線回折を主に用いた予備実験により、試料として用いる金属単



図III.2.3-(32) Pd(110)の(0,1)ロッドに沿った X 線 CTR 散乱プロファイル。(a) 水素吸着前、試料温度 63K。(b) 水素吸着量 1L、試料温度 63K。(c) 水素吸着量 1L、試料温度 277K。



図III.2.3-(33) 試料温度 57K で 1L の水素を吸着させ、試料温度を上昇させていったさいの逆格子点 (0,1,2,3) の X 線回折強度の温度変化。

結晶表面の清浄化および水素化を含む試料作製条件の最適化を進めた。続いて、放射光施設 SPring-8 の表面界面ビームライン BL13XU において、水素誘起表面超構造の放射光 X 線回折測定を実施した。本ビームラインには、X 線回折計と組み合わされた超高真空槽が備えられている。本研究では、3 台の超高真空槽のうち、ヘリウム冷凍機で 50K まで試料の冷却が可能な「低温チェンバー」を用いた。水素の吸着・吸蔵によって誘起される金属単結晶の最表面から表面数層にわたる原子の変位を定量的に解析し、「thermal cycle」モデルの妥当性を検討した。

市販の Pd(110)単結晶 ($\phi 20 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$) をまず 10%濃度の塩酸で電解研磨した後、「低温チェンバー」の試料ホルダーに取り付けた。チェンバーを真空排気した後、文献にある手順に従い、アルゴンスパッタリング・超高真空中アニールを何度か繰り返したところ、シャープな(1×1) パターンが低速電子線回折 (LEED) により確認でき、清浄表面が得られたと判断した。

続いて、水素吸着・吸蔵の「thermal cycle」をオフラインの予備実験で確認することを試みた。従来の報告と一致して、水素への暴露と加熱処理を繰り返す「thermal cycle」過程により、Pd(110)表面は、水素の表面被覆率 1 原子層に対応する(2×1) 構造と、被覆率 1.5 原子層に対応する(1×2)構造との間を行き来することが低速電子線回折により確認された。

「thermal cycle」過程を検証するため、第一の実験として、いったん 100 K で 1 Torr の水素に暴露して作製した Pd(110)-(1×2)表面を加熱していったさいの水素脱離にともなう構造変化を表面 X 線回折で調べた。基板表面の原子面の変位およびラフネスに敏感な X 線 CTR (Crystal Truncation Rod) 散乱の結果によれば、水素吸着後の Pd(110)-(1×2)表面では、表面第 2 層目の原子が 0.4 \AA 近い大きなバックリングを起こしていることがわかった。このことは、(1×2)表面では、水素がサブサーフェイス層まで入り込んでい

ることを示唆している。基板温度を上昇させていくと、表面第2層目のPd原子のバックリングはしだいに減少し、250K付近ではほぼPd(110)-(1×1)理想表面と変わらない回折プロファイルとなった。つまり、「thermal cycle」の前提となっているサブサーフェイス領域への水素の蓄積は確認されなかった。

そこで、第二の実験として、「thermal cycle」過程を複数回繰り返した後で表面X線回折プロファイルと比較した。100 Kでの水素暴露・200 Kまでの温度上昇を1回から3回くりかえした範囲では、CTR 散乱のプロファイルはほとんど変化しないことがわかった。すなわち、「thermal cycle」を繰り返しても、Pd表面近傍に吸収される水素の量は変化しない。

「thermal cycle」を提案している過去の報告との実験上の違いとしては、水素を暴露した後、水素を昇温脱離させるまでの時間が挙げられる。過去の報告では、水素吸着後ただちに昇温脱離をおこなっているのに対し、本実験ではX線回折測定のため、1時間半程度経ってから基板温度を上昇させている。100 Kという低温ではあるが、この間に、サブサーフェイスに吸収された水素がバルク内へ拡散するなど、水素の状態が変化している可能性がある。基礎的知見を実際の水素貯蔵材料に応用する際には、ごくゆっくり進む変化にも注意が必要であると思われる。

本研究開発項目におけるまとめを以下に示す。

「2.3.2.1.2 水素貯蔵合金の水素脱離温度特性の評価」及び「2.3.2.1.3 水素貯蔵合金の表面化学状態の評価」では水素貯蔵金属の表面変性層制御と水素脱離温度特性との相関研究を遂行するため、高分解能の軟X線放射光電子分光 (SR-XPS)、原子層オーダーの検出感度を持つ昇温脱離ガス分析 (TDS)、試料表面の清浄化、人工酸化膜形成 (超音速O₂分子線法とバックフィリング法)、水素 (重水素) イオン注入などを超高真空条件で行うことができる先端的な実験システムを構築した。特にTDS測定中にリアルタイムでSR-XPSの逐次測定を可能とした。すなわち、TDSとSR-XPSの同時測定を可能にした点で新たな評価手法を確立した。それによって水素貯蔵金属表面の化学結合状態の温度変化と水素脱離との関係を高精度に研究できるようになった。この実験システムを、主として金属バナジウム表面の酸化膜とD₂分子の脱離温度の関係の研究に適用して、以下に述べるようにD₂分子の熱脱離に対する酸化膜の影響を調査した。それによって、バナジウム単結晶：V(001)をモデル物質とした場合の酸化膜による水素脱離制御の可能性と限界について以下の知見を得た。

V(001)単結晶では、文献によれば表面にほとんど酸化膜が存在しない場合は、100 Kから500 Kの範囲で脱離する水素と600 K以上から出始めて1000 K近傍で大きな脱離ピークをつくる水素が知られている。前者は表面ピークと呼ばれ、表層近傍の水素の脱離に対応すると言われている。後者はバルクピークと呼ばれ、固体中を拡散するH原子が会合して生成するH₂分子に対応する。酸化膜が存在する場合の我々のTDS測定では、本来ピークがないはずの400 Kから500 K領域でD₂脱離を検出した。この現象は水素の脱離過程が酸化膜中の拡散で律速されることを表している。このことは水素貯蔵

の初期活性化に高温加熱を必要とするという従来の認識と整合する。しかし、SR-XPS測定から酸化膜は膜厚にもよるが 500 K から 600 K で分解するため、酸化膜の存在で脱離が律速されるのは表面ピークのみであり、固溶する大部分の水素の直接的な脱離に関わるバルクピークに関しては酸化膜の影響を受けないことが分かった。言い換えると、酸化膜の膜厚・膜質を変えることで表面近傍に存在する水素の脱離を室温以下から室温以上の高温側にシフトさせることができるものの、高温で顕著になるバルクに固溶した水素の直接的な脱離に対しては、その温度領域では酸化膜は安定に存在しないため、酸化膜によって脱離温度を制御できないことが分かった。酸化膜による水素脱離の制御は表面ピーク成分にのみ限定される。

以上のように、「超先端的評価手法の確立」という点では、当初の目標を達成した。また、それを用いた「水素貯蔵金属の表面変性層制御と水素脱離温度特性との相関研究」では、VCrTi などの水素貯蔵合金の基材であるバナジウムに関して、V(001)単結晶をモデル物質として表面酸化膜による水素脱離温度特性の制御は表面ピーク成分にのみ限定されるという知見を得ることができた。

「2.3.2.1.5 DXAFS システムを用いた時間分解構造解析および電子状態解析」では、X線吸収分光法の実時間分解測定システムを立ち上げ、また時間分割システムの高度化を実施することで、水素貯蔵材料における水素化・脱水素化反応過程を連続測定により観測することに成功した。特筆すべき性能の1つとして、ミリ秒オーダーの水素化反応の観測ができるようになり、水素化反応特有な高速不可逆反応においても、反応速度を決定して速度論的解析が可能となった。また、1時間程度の連続測定においても高い安定性を発揮されるシステムができ、脱水素化反応においては水素放出強度と X 線吸収分光による局所構造の変化との同時観測も可能になった。このように、水素貯蔵材料に対して適用可能な、超先端的評価手法を確立した。

実際に $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ に対する Ti 化合物の添加効果の解明に適用し、これまで不明であった Ti 化合物の添加による水素放出温度の低下機構を X 線吸収分光の時間分解観測によって解明することに成功した。水素放出温度の低下は、Ti 原子が添加直後に原子として $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 内に固溶し、局所的に $\text{Ti}(\text{BH}_4)_n$ を形成していることに起因している。このような置換型固溶体構造の形成により、脱水素化反応温度の低下という特性を実現できるようになる。そこから考えられる産業界への高性能材料開発の指針は、錯体水素化物に対して、置換型固溶体の形成を目論んだ化合物の添加を行うということである。 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ に対して実際に添加されるのは TiCl_3 の形であるが、これは TiCl_3 として性能向上に寄与するわけではなく、 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 内に Ti 原子が置換型固溶体を形成することで寄与する。 TiCl_3 は混合する際に、 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ に対して Ti を放出する役割を果たしている。反応向上のために添加物を導入する際には、添加物内の原子が母体原子を置き換えることが可能であるかという視点が重要となるものと考えられる。また、混合反応に際してボールミリングによる混合を行なっているが、通常の化学反応による生成物と異なり、ボールミリングによる混合は準安定状態の生成物を形成することがあり、通常の化学反応では形成不可能な化合物を作成できる可能性がある。理論等による置換型固溶体形成

の際の反応形態の予想等を含めた材料設計を行なうことで、高い性能を持つ新規材料が開発される可能性があるものと思われる。

「2.3.2.1.6 水素吸着・吸蔵により誘起される表面超構造の X 線構造解析」でおこなった表面 X 線回折実験では、水素吸着によって誘起される表面第 1 層から 3 層までにおよぶ金属原子再配列を定量的に観測することに成功した。これによって、再配列後の金属格子構造が実験的に決定されたので、計算機シミュレーションで水素原子位置、占有率を高い信頼性をもって予測できる道が開けた。さらに、再構築構造での水素拡散と格子内部での拡散をシミュレーションすることにより、水素の吸着、拡散プロセスを映像化することも可能なはずである。このように、本研究では、パラジウム単結晶といういわばモデル物質を対象として、表面吸着に始まり、サブサーフェイスからバルク内部へと進行していく原子レベルでの水素化の過程を明らかにする道筋を提示することができた。これは、高性能水素貯蔵材料の開発において、性能最適化を進めるためのモデル的手法として有効である。

2.3.2.2 水素貯蔵材料の表面改質と軟 X 線分光による表面化学分析

(兵庫県立大学)

2.3.2.2.1 イオンおよび軟 X 線照射による表面改質技術の開発

水素貯蔵材料と気相との間の水素の授受は表面を介して行われるため、水素貯蔵材料の表面状態は水素貯蔵材料の性能に大きく影響を与えると考えられる。したがって表面の状態を変える表面改質を適切に行うことにより、水素貯蔵材料の性質を大きく向上できる可能性がある。表面改質技術の中で、軟 X 線照射は内殻電子励起が起きるために反応断面積が大きく、有効な表面改質技術として期待されており、イオン照射はエッチングやインプラネーションが同時に起きるために大きな表面物性改質効果があることが知られている。本項目ではこれらの改質技術を用いて、軟 X 線照射により材料の表面物性が変化するか、インプラントした金属イオンがどのような挙動を行って水素脱離や材料物性にどのような影響を与えるかについて検討した。

【軟 X 線照射による水素化ダイヤモンドライクカーボン膜の表面改質に関する研究】

軟 X 線照射は進入深さが小さく効果的に表面物性だけを変化させることができるために種々の表面改質研究が行われている。本項目では比較的水素含有量の高い数種の水素化ダイヤモンドライクカーボン(Diamond-Like Carbon: DLC 膜を用いて軟 X 線照射を行い、水素化 DLC 膜の表面改質効果を明らかにした。DLC 膜は炭素クラスターで構成されているが、Robertson らは水素を含むことで炭素クラスターのサイズが小さくなることを見出しており、Tamor らはシミュレーションによる構造予測でこの結果を裏付けている。彼らの計算結果では、水素が炭素クラスターを終端しながら囲むことが示されており、20 at.%の水素貯蔵が可能であることを示している。炭素からなる DLC は軽量であるため、合金系の水素貯蔵材料に比して重量当たりの水素貯蔵量が多くなる利点も有しているが、DLC 膜の水素吸

蔵・水素放出過程についてはこれまで全く研究がなされていない。今後の軽量水素貯蔵材料開発に向けて DLC と水素の関係・挙動を把握することが不可欠である。

軟 X 線の照射はニュースバルビームライン BL-6 で行った。BL-6 の光源は偏向電磁石であり、2 枚の集光ミラーにより照射チェンバーに平行光で光を導入する。照射チェンバーでは赤外から約 1000 eV までの白色光が照射され、この中には炭素の K 殻励起に相当する 300 eV 付近の光が含まれる。照射量は蓄積電流と照射時間の積で表し、6000 mA・h まで行った。蓄積電子のエネルギーは 1.0 GeV、基板温度は室温で行い、基板温度の上昇は観測されなかった。

試料の水素化 DLC 膜は RF プラズマ CVD 法で Si 基板上に膜厚 200 nm で製膜し、水素含有率の異なる 3 種の膜を用意した。水素含有率の多い方から、H-DLC50, H-DLC40, H-DLC30 と呼称する。

水素化 DLC 膜に対する軟 X 線照射効果を評価するために X 線反射率(X-Ray Reflectivity: XRR)法を用いて、水素化 DLC 膜の密度および膜厚の変化を測定した。図 III.2.3.-(34)に H-DLC50 に対して 3600 mA・h の軟 X 線照射を行った試料の XRR スペクトルを未照射の H-DLC50 の XRR スペクトルとともに示す。軟 X 線照射を行った水素化 DLC 膜の XRR スペクトルでは未照射の試料に比べて、臨界角、振動周期に変化が認められた。シミュレーション解析の結果、軟 X 線照射により DLC 膜の膜厚が 300 nm から 170 nm まで減少していることが明らかになった。これは一般的な DLC 膜では起きない軟 X 線によりエッチングが高水素化 DLC 膜では起きている事を示している。また、DLC 膜の密度は 1.45 g/cm^3 から 1.80 g/cm^3 まで増加した。この密度の増加は水素の脱離により膜中の炭素原子間の平均核間距離が減少していることを示していると解釈される。すなわち、アモルファス膜である DLC 膜が水素の貯蔵・放出によって C-C 間の間隔が変化していることを意味しており、DLC 膜の水素貯蔵メカニズムを議論するためには、固定した炭素骨格ではなく、構造変化を考慮する必要があることを示している。

軟 X 線照射による DLC 膜の水素含有率の変化を、タンデム型の Pelletron アクセラレータ（神戸大学、SSDH-2）を利用してラザフォード後方散乱分光測定法（(Rutherford Backscattering: RBS)と弾性反跳分析法(Elastic recoil detection analysis: ERDA)により観測した。用いた He^{2+} イオンの加速エネルギーは、4.2 MeV である。図 III.2.3.-(35)に各水素化 DLC 膜中の水素含有率の軟 X 線照射量依存性を示す。一般的な DLC 膜では水素含有率は全く変化しなかったが本実験で用いた高水素化 DLC 膜では製膜時の水素含有率に関わらずすべての DLC 膜で軟 X 線照射により水素が指数関数的に減少した。また、

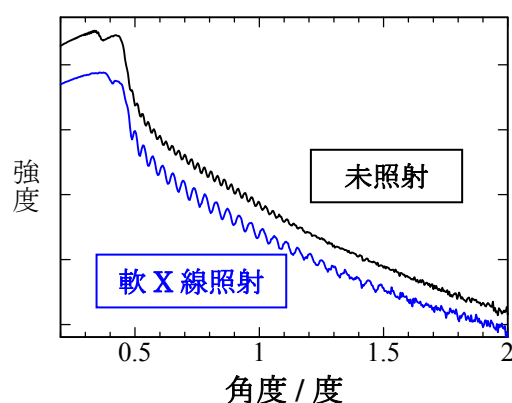
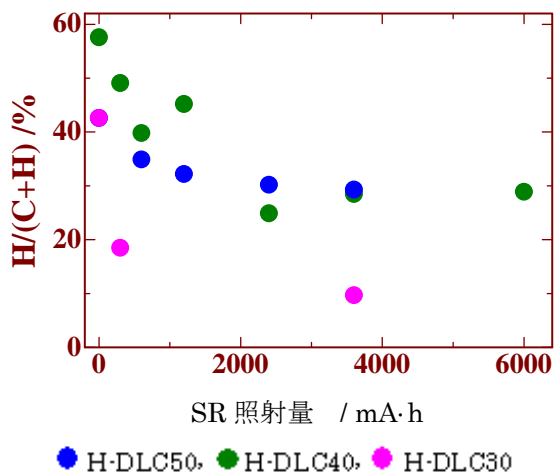
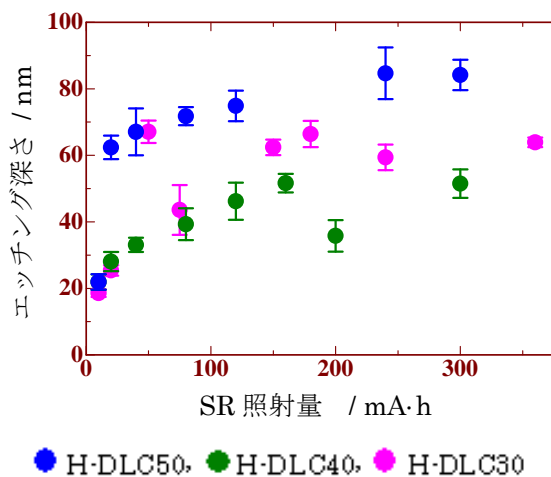


図 III.2.3.-(34) 水素化 DLC の X 線反射率スペクトル。



図III.2.3.-(35) 水素含有率の軟 X 線照射量依存性。



図III.2.3.-(36) エッチング深さの軟 X 線照射量依存性。

水素含有率の大きい膜では軟 X 線照射にしたがって水素含有率は減少して約 30 で一定となるのに対し、水素含有率の少ない DLC 膜では水素含有率は大きく変化し 10 程度まで水素含有率を減少させることができることが明らかになった。

X 線反射率の測定から高水素化 DLC 膜では水素の脱離とともに軟 X 線によるエッチングが起きていることがわかったので、エッチング速度の軟 X 線照射量依存性、水素含有量依存性を検討した。この測定のために BL-6 において Au メッシュをマスクにして水素化 DLC 膜の軟 X 線照射を行い、照射部と非照射部の段差を触針式の段差計 (ULVAC, DEKTAK) で測定した。図III.2.3.-(36)に決定したエッチング深さの軟 X 線照射量依存性を示す。軟 X 線の照射量にしたがってエッチング深さが増加しており、高水素化 DLC 膜は軟 X 線で加工できることを示している。すなわち、高水素化 DLC 膜では水素が先行して脱離し、その後炭素も脱離することでエッチングが起きていることが明らかになった。換言すると水素脱離過程とエッチング過程は競 過程にある。また、水素含有率によるエッチング速度の違いを見ると H-DLC30 と H-DLC40 ではほとんど差がないが、H-DLC50 ではこれらに対して有意に大きいことがわかった。したがって、水素含有率が大きい H-DLC50 では大幅な水素の脱離が起きていてもエッチング速度が大きいため、水素の脱離した表面がエッチングにより取り かれて新しい表面が現れ、結果的に軟 X 線照射による水素含有率の変化が少なくなったと結論される。

さらに、脱離する水素の性格を調べるために SPring-8 の BL23U に設置された昇温脱離測定システムを用いて昇温脱離スペクトル (Thermal Desorption Spectrum: TDS) の測定を行った。この装置では、差動排気した四重極質量分析計を用いて脱離種の観測を行うことができる。昇温は 373 K から 1073. K まで 87.5 K/min の速度で行った。図III.2.3.-(37) に未照射の H-DLC50 と 300 mA·h の軟 X 線照射を行った H-DLC50 の水素分子 (質量数 2) の TDS を示す。未照射の水素化 DLC 膜では 470 K 付近に大きなピークが観測されるが、300 mA·h の軟 X 線照射後はこのピークがほとんど消失する。弾性反跳分析によ

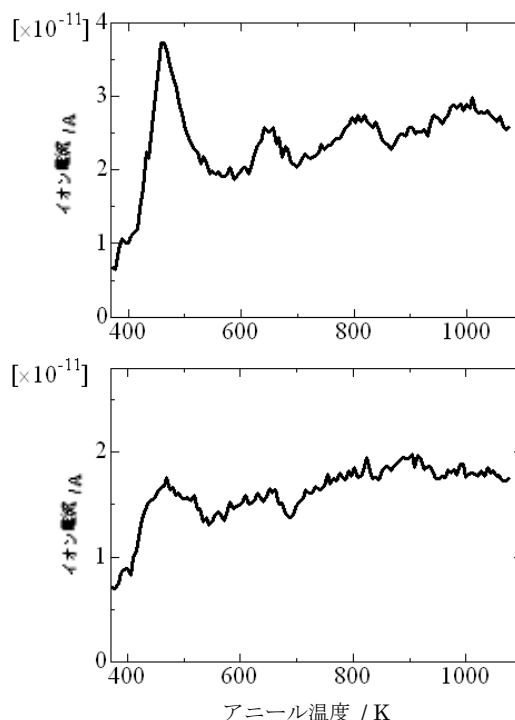
る DLC 膜の水素量測定でも 300 mA·h の照射で水素量は大きな減少を示しており、この比較的低温で脱離する水素が軟 X 線照射により脱離していると考えられる。この水素の脱離が吸収端近傍微細構造スペクトルの変化を引き起こしている。(後述「2.3.2.2.3 水素化ダイヤモンドライクカーボン膜の局所構造評価」)

【インプラントした金属イオンの挙動と表面物性、水素脱離の相関に関する研究】

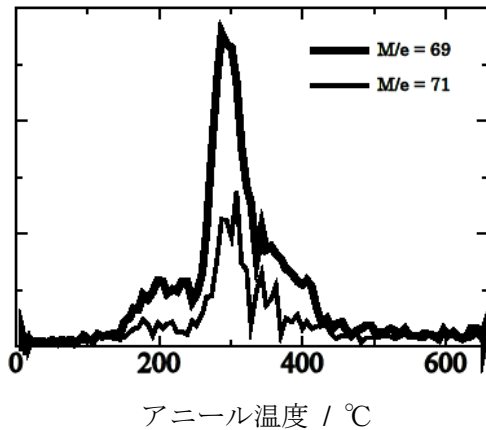
DLC 中に存在するヘテロ元素は DLC の物性や構造に大きな影響を与えることが知られている。特に DLC の耐火性向上のために金属元素やシリコン元素を添加することが注目されている。これは見方を変えると DLC 膜からの水素放出を制御して骨格を保つことであり、水素貯蔵材料中の水素と金属元素の関係が水素放出過程と密接な役割を持っていることを意味している。本項目では最小 5 nm のビーム径を持たせることができ、任意の場所にインプラントが行えるガリウム集束イオンビーム(Focused-Ion Beam: FIB)を用いて化学気相成長法(Chemical-Vapor Deposition: CVD)により作成した金属含有 DLC 薄膜を用いて、Ga 原子の挙動と DLC 膜の物性および水素の脱離の関係を解き明かした。

図Ⅲ2.3.-(38)に FIB-CVD DLC 膜からの Ga の昇温脱離質量スペクトル(TDS)を示す。Ga は質量数 69 と 71 の同位体がほぼ 2:1 の割合で天然に存在し、TDS 測定でも同様のピーク強度比を示すため、このピークを Ga に同定することが可能である。Ga の脱離温度は 300°C 付近に強いピークがあり、200°C、400°C 付近にも複数のピークが存在する。このように FIB-CVD DLC 膜中の Ga は 450°C(723 K)でほとんどが脱離することがわかる。

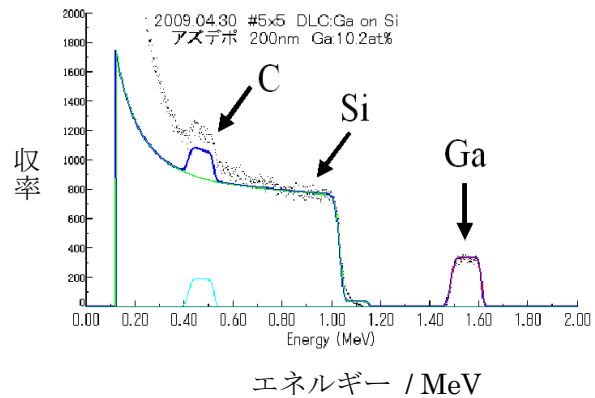
FIB-CVD DLC 中のガリウムと水素の定量を長岡技術科学大学所有の静電加速器 NT-1700HS を用いてラザフォード後方散乱(RBS)と弾性反跳散乱(ERDA)を測定して決定した。He⁺イオンの加速エネルギーは 2.5MeV である。図Ⅲ2.3.-(39)に製膜後、アニール前の FIB-CVD DLC 膜の RBS スペクトルを示す。C と Ga のピークは矩形で現れ、Si 基板上に深さ方向に均一の分布を持っていることを示している。図Ⅲ2.3.-(40)は Ga のプロファイルのアニール温度依存性である。全体として減少していくが中間層の Ga が最も早く移動し、表面、界面の順に脱離が遅くなることを示



図Ⅲ2.3.-(37) 水素化DLC膜のTDSスペクトル (質量数2) 上:未照射、下:300mA·hの軟X線照射後。



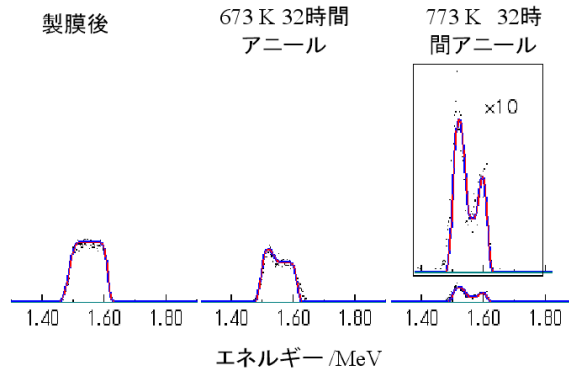
図Ⅲ2.3.-(38) FIB-CVD DLC の TDS スペクトル。



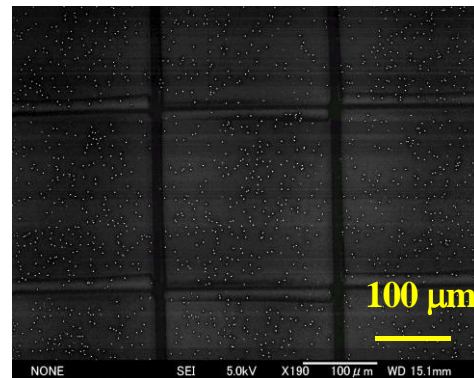
図Ⅲ2.3.-(39) 製膜後の FIB-CVD DLC の RBS スペクトル。

している。

中間層の Ga が減少を始めた 673K で 32 時間アニールした FIB-CVD DLC 膜の表面を SEM で観測した。撮影した写真を図Ⅲ2.3.-(41)に示す。表面に白い粒状のものが多数観測される。これはエネルギー分散型 X 線蛍光解析から膜底部から析出した Ga の塊であり、この Ga の塊はグラファイト殻によって覆われていることがこれまでの研究により明らかになっている。

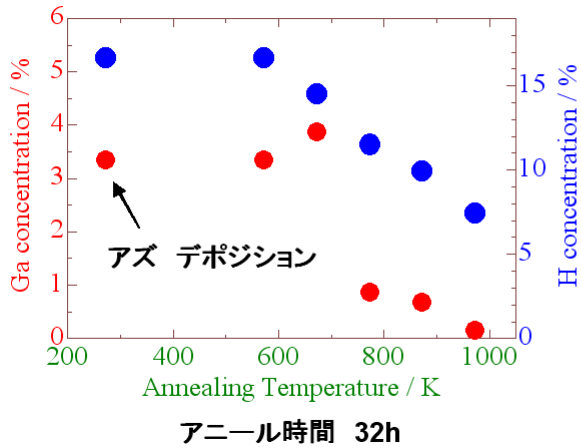


図Ⅲ2.3.-(40) Ga の RBS ピークプロファイルのアニール温度依存性。

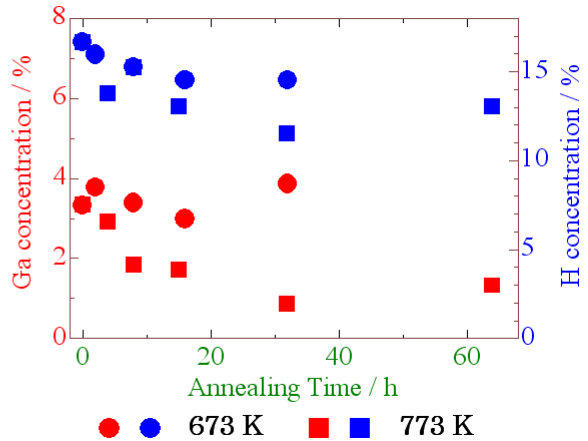


図Ⅲ2.3.-(41) 673K, 32 時間アニール後の DLC 膜表面の SEM 像。

RBS/ERDA の測定から決定した FIB-CVD DLC 膜中の Ga と H の存在量のアニール温度依存性とアニール時間依存性をそれぞれ図Ⅲ2.3.-(42)、(43)に示す。図Ⅲ2.3.-(42)のようにアニール温度が 573 K までは製膜後の膜に比べて組成の変化はないが、673K を超えると膜中の Ga、H 組成の変化が始まる。Ga は 673 K で一時的に上昇するが、773 K になると急激に減少してほとんど痕跡量となる。これは TDS の結果と一致している。水素は 673 K 以上のアニールで温度とともに減少していくが 973 K アニールでもまだ相当量が膜中に存在している。図Ⅲ2.3.-(43)にアニール温度 673 K と 773 K における組成



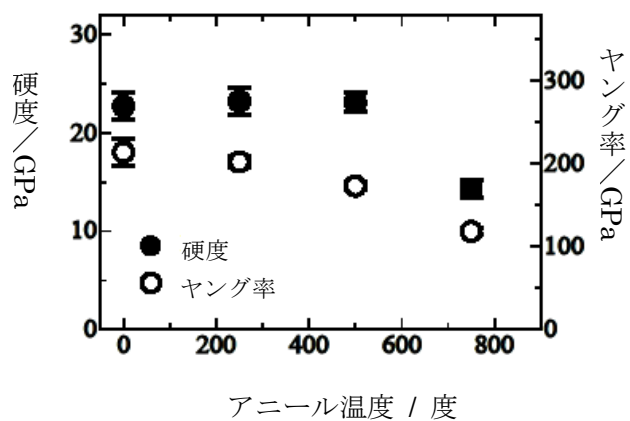
図Ⅲ2.3.-(42) FIB-CVD DLC 膜の元素組成のアニール時間依存性。



図Ⅲ2.3.-(43) FIB-CVD DLC 膜の元素組成のアニール温度依存性。

のアニール時間依存性を示した。773K のアニールでは 8 時間のアニールで Ga はほとんど痕跡量になり、水素も 13%程度の一値になる。673 K のアニールでは水素量は 16 時間アニールでほぼ一定となるが、図Ⅲ2.3.-(42)でも示したように 32 時間アニールときに Ga の量が増加する。これは図Ⅲ2.3.-(41)で示したようにアズデポ時に底部に分布していたガリウムが表面に析出してガリウム粒を形成したため、検出感度が上がったためと考えられる。このように水素の脱離に関しては Ga の脱離と共に起きる過程と、773 K 以上で Ga が脱離した後でも起きる Ga の離脱と関係しない脱離の 2 種類が存在している。後述する NEXAFS の結果と照らし合わせると前者は Ga の移動に伴って Ga を触媒とした DLC の局所的なグラファイト化によって生じる水素脱離であり、後者は触媒のない熱による全体のグラファイト化によって脱離する水素であることがあきらかとなった。

図Ⅲ2.3.-(44)にナノインデーション法により測定した硬度およびヤング率の基板温度依存性を示す。測定試料は図Ⅲ2.3.-(35)の測定と同一試料を用いた。図に示したように DLC 膜の硬度は 500°C までのアニールでは大きく変化しないが、750°C のアニールでは大きく減少する。これは図Ⅲ2.3.-(42)、(43)の結果と合わせると FIB-CVD DLC 膜の硬度は含有 Ga の離脱ではなく、水素の離脱によるグラファイト化によって大きく変化することが明らかとなった。

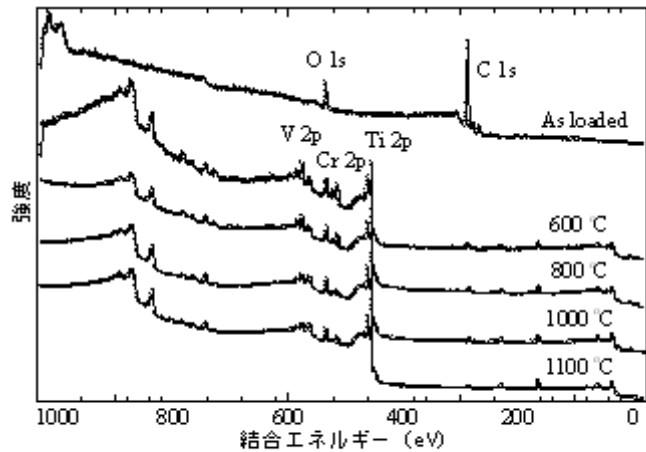


図Ⅲ2.3.-(44) FIB-CVD DLC 膜の硬度のアニール温度依存性。

2.3.2.2.2 水素貯蔵合金材料の高分解能光電子分光評価

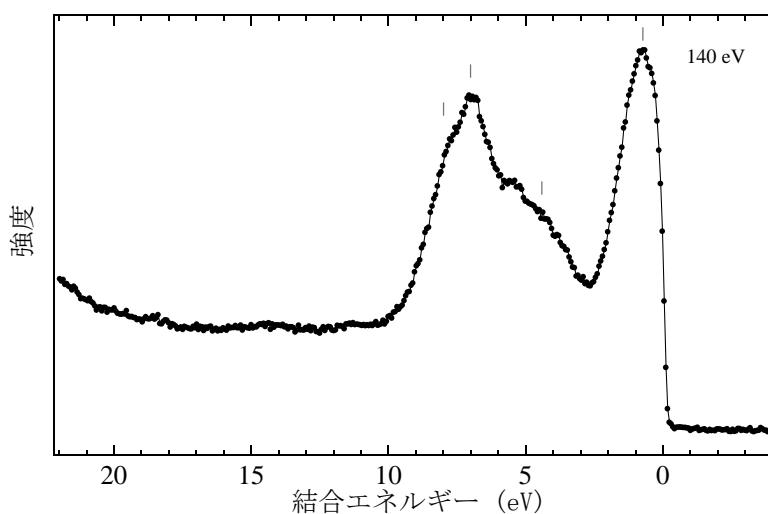
TiVCr系合金は、BCC構造を持つ固溶体型三元合金で、水素を吸蔵することが知られている。水素吸蔵量は約2.3wt%で比較的大きいことが特徴である。合金が水素を吸蔵させるためには、初期活性化により表面に吸着した酸素等の汚染物の除去が必要である。また、水素吸蔵合金の耐久性を高めるには、表面被毒の問題も改善しなければならない。このように合金表面に関する研究は、重要なテーマの一つである。我々は、TiVCr系水素吸蔵合金表面の電子状態を調べるために、光電子分光測定を行った。

図Ⅲ2.3.-(45)は、TiVCr系水素吸蔵合金の光電子スペクトルである。加熱前のスペクトルは、酸素および炭素起源のピークしか観測できなかった。これは、表面の酸化膜が数ナノメートル以上あることを示している。加熱温度を600°Cにすると、V、Cr、Tiのピークを観測することができた。加熱温度を600°Cから1100°Cに上昇させるとTi起源のピークの強度が、V、Cr起源のピークに比べて相対的に増加することを観測した。これは、



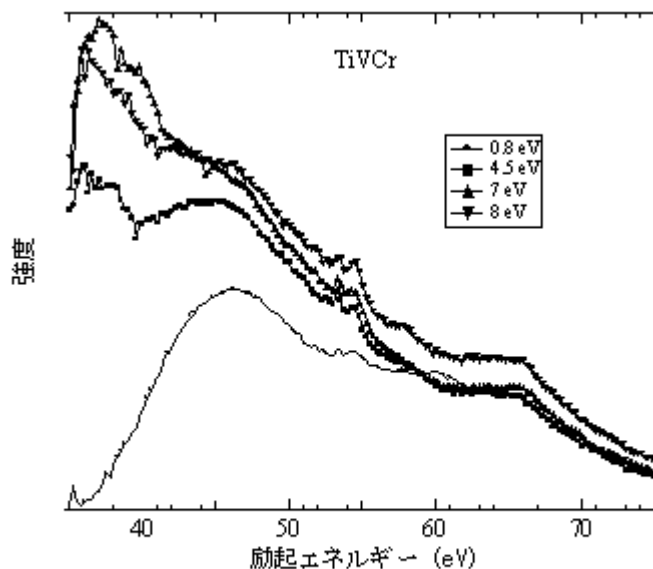
図Ⅲ2.3.-(45) 価電子帯光電子スペクトルの励起光依存性。

加熱によりTiが表面に拡散してくることを示している。図Ⅲ2.3.-(46)は、TiVCr系水素吸蔵合金の価電子帯光電子スペクトルである。主に4つのピークが結合エネルギー約0.8, 4, 7, 8 eVに観測された。これらの構造に対し一定始状態スペクトルを測定したので



図Ⅲ2.3.-(46) 価電子帯光電子スペクトル。

図Ⅲ2.3.-(47)に示す。これらの構造の一定始状態スペクトルは、明らかに異なる励起光エネルギー依存性を持つことが示された。0.8 eV の構造は、励起光エネルギーが 46-47 eV の時にピークを示した。これは Ti 3*p*-3*d* 共鳴による強度の増大であり、この構造が Ti 3*d* 成分を持っていることを示している。4 eV の構造も弱いながら同様なピークを示したことから、Ti 3*d* 成分を持っていると考えられる。V および Cr についても 3*p*-3*d* 共鳴が起きるはずであるが、顕著な増大は観測できなかった。これは、加熱した表面には Ti が増加し、V および Cr の割合が少ないためかもしれない。



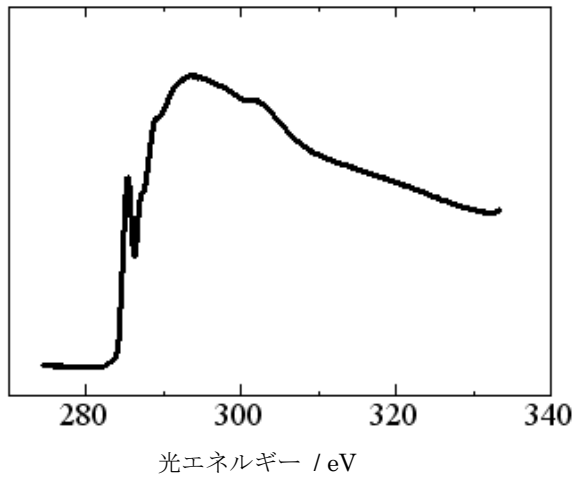
図Ⅲ2.3.-(47) 一定始状態スペクトル。

2.3.2.2.3 水素化ダイヤモンドライクカーボン膜の局所構造評価

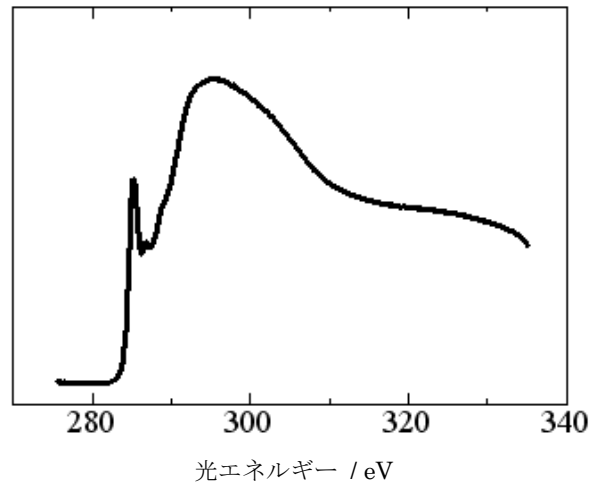
DLC 膜構造の基本因子は膜中の sp^2 混成軌道（グラファイト構造）をとる炭素原子と sp^3 混成軌道（ダイヤモンド構造）をとる炭素原子の成分比 (sp^2/sp^3 比) である。 $(sp^2/sp^3$ 比) を高精度で測定できる方法は現在のところ、炭素の K 吸収端近傍で測定される吸収端近傍微細構造 (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure: NEXAFS) 以外に存在しない。NEXAFS の測定では sp^2/sp^3 比のほかに水素や他の元素による DLC 膜の化学状態の変化を測定することが可能である。本項目では DLC 膜の C K 端 NEXAFS の測定により、軟 X 線照射や含有金属イオンの移動により DLC 膜の局所構造がどのように変化するかを突き止め、水素脱離との関連を明らかにした。

C 原子 K 端の NEXAFS 測定は NewSUBARU BL-9 で行った。BL-9 は 11 m アンジュレータと回折格子分光器を備え、高エネルギー分解能で NEXAFS 測定が可能である。測定は全電子収量法を用いて行った。

図Ⅲ2.3.-(48)に 2.3.2.2.1 で紹介した高水素化 DLC 膜 (H-DLC50) の C K 端 NEXAFS スペクトルを示す。未照射の水素化 DLC のスペクトルでは 284-310 eV 付近の σ



未照射水素化DLC

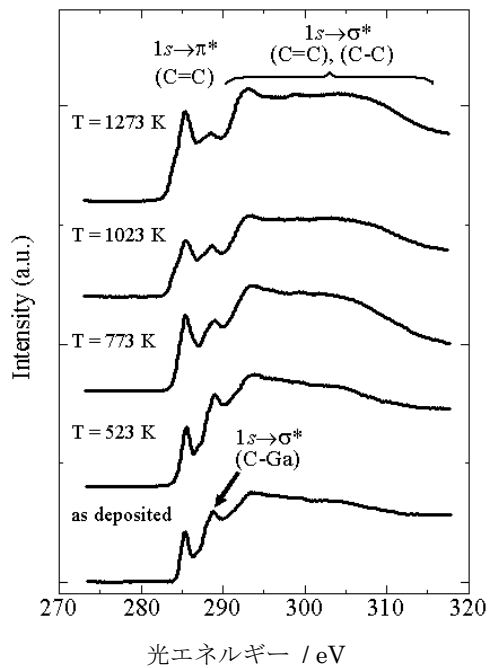


3600 mA·h照射後

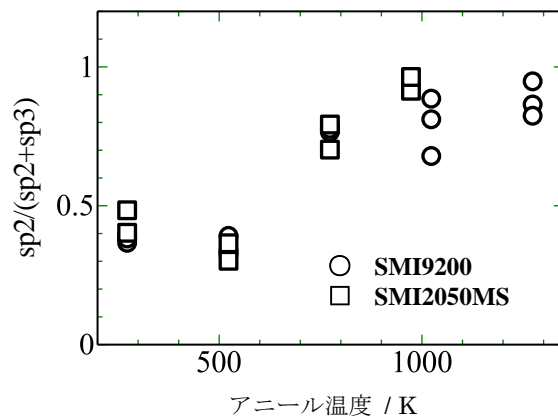
図III.2.3.- (48) H-DLC50 の C K 端 NEXAFS スペクトル。

領域には 3600mA·h 照射後には消失するいくつかの特徴的なピークが存在する。3600mA·h の照射後の NEXAFS スペクトルは一般的な DLC 膜のものと極めて近く、軟 X 線照射によって高水素化 DLC 膜から過剰の水素が脱離し、一般的な DLC 膜に近い構造をとっていることがわかる。これは 2.3.2.2.1 で記述した TDS スペクトルにおいて 470K 付近で脱離する水素と考えられる。

図III.2.3.- (49)に「2.3.2.2.1 イオンおよび軟 X 線照射による表面改質技術の開発」で



図III.2.3.- (49) C K 端 NEXAFS の
アニール温度依存性。



図III.2.3.- (50) $sp2/(sp2+sp3)$ 比
のアニール温度依存性。

紹介した Ga を含んだ FIB-CVD DLC 膜の C K 端 NEXAFS スペクトルのアニール温度依存性を示す。製膜直後のスペクトルでは 290-310 eV 付近の σ 領域は FIB-CVD DLC 特有の構造を示しており、DLC 膜の基本骨格がアモルファス構造であることがわかる。また 289 eV に観測されるピークは Ga に隣接した C 原子の $1s \rightarrow \sigma^*$ 遷移であり、C-Ga 結合が膜中に存在していることを示している。さらに 285.4 eV に観測される孤立したピークは $1s \rightarrow \pi^*$ 遷移に由来するピークで sp^2/sp^3 比の目安となる。アニール温度の上昇に連れて C-Ga 結合が少なくなり、 $1s \rightarrow \pi^*$ ピークの強度が大きく増大し、アニールによって sp^2 構造成分が非常に増加していることを示している。また、 σ 領域はグラファイト特有の構造を示している。図 III 2.3.-(50) に NEXAFS スペクトルから決定した $sp^2/(sp^2+sp^3)$ 比のアニール温度依存性を示した。(図中の SMI9200 と SMI2050MS は製膜に利用した集束イオンビームの装置名である。) このように DLC 膜の構造が 500 K から 1000 K にかけてグラファイト構造に変化したことを示している。

本研究項目としてはほかに「2.3.2.3 水素化ダイヤモンドライクカーボンの表面処理と水素定量解析」実施機関である神戸大学田川グループから提供された原子線ビーム照射 DLC 膜の NEXAFS 測定を行った。

本研究開発項目では、これまで行われてこなかった水素貯蔵材料の表面と水素化・脱水素化反応の関係を明らかにするために、主に軟 X 線を用いて表面改質と表面状態の評価を行った。

軟 X 線による水素化 DLC 膜の表面改質研究では、これまで強い対 X 線耐性を持つと思われていた DLC 膜も水素含有率が増加すると水素放出による改質が起きることを示し、この水素脱離とエッチングが競争過程にあることをあきらかにした。C K 端 NEXAFS の測定から、アズデポの水素化 DLC 膜では通常の DLC 膜と異なるサイトに水素が結合していることを見出し、昇温脱離スペクトルから、軟 X 線照射で脱離する水素は比較的低温で脱離する成分であり、この水素の脱離により、水素化 DLC 膜の炭素骨格が通常の DLC 膜に近づくことを明らかにした。

ガリウム含有 DLC 膜を用いた実験では、DLC 膜中の水素およびガリウム量のアニール温度およびアニール時間依存性を把握した。C K 端 NEXAFS の測定からアニールによりガリウムの移動が起き、この移動の際にガリウムが触媒となって移動経路に沿ってグラファイト化が進み、このグラファイト化に伴って水素が放出される過程と、さらに温度を上げたときにガリウムと無関係に DLC 膜がグラファイト化して水素が放出される過程があることを見出し、それぞれの温度特性を明らかにし、硬度などの物性は後者により大きく変化することを明らかにした。

TiVCr 系合金の価電子光電子分光スペクトルのアニール温度依存性の測定からこの合金では表面の酸化膜が数ナノメートル以上あることを見出し、加熱により Ti が表面に拡散してくることを明らかにした。

以上のように本研究においては軽量水素貯蔵材料として期待される DLC 膜について

その炭素骨格と水素との結合について明らかにし、アニール依存性から放出される水素と放出されない水素の存在することを突き止め、その比率を定量的に明らかにした。また、軟 X 線照射により、大きな DLC 膜の表面改質が起きることを確かめ、水素放出過程と炭素骨格の脱離過程の反応速度の比率を明らかにした。さらに DLC 膜中に存在する金属イオンが触媒として振る舞い、水素放出を促進することを明らかにした。このように軽量水素貯蔵材料としての DLC 利用に必要な各種の基盤データを揃え、開発への指針を示した。

また、TiVCr 系合金表面に対して放射光光電子分光測定を行い、表面の酸化膜の厚さ評価、加熱による Ti の表面拡散など、放射光光電子分光測定が水素貯蔵合金表面の電子状態評価に有効であることを実証し、DLC 膜中の炭素原子 K 端の吸収端近傍微細構造 (NEXAFS) スペクトルを測定して、放出される水素の DLC 骨格に対する結合方式を決定するなど NEXAFS 測定が水素貯蔵材料としての DLC 膜の局所構造評価に有効であることを実証し、水素貯蔵材料開発における材料評価の超先端的評価手法を確立した。

2.3.2.3 水素化ダイヤモンドライクカーボンの表面処理と水素定量解析

(神戸大学)

2.3.2.3.1 水素化 DLC 薄膜の水素貯蔵特性評価

(1) ERDA による DLC の水素分析

本項目では水素化ダイヤモンドライクカーボン(DLC)に含まれる水素量を高エネルギー $^4\text{He}^{++}$ ビームを用いた弾性反跳分析法 (ERDA) により評価するとともに、昇温脱離分析法 (TDS) による水素脱離プロセスの温度特性を測定する。ERDA と TDS により水素化 DLC 内に含まれている全水素量と放出水素量を個別に評価することで、水素化



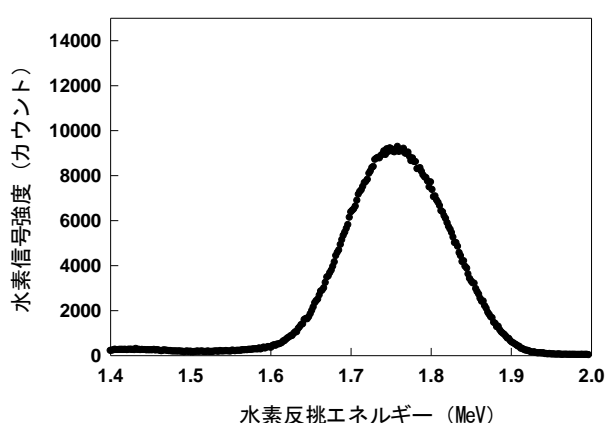
図Ⅲ2.3.-(51) 本研究で RBS および ERDA 解析に用いた 5SDH-2 静電加速器 (神戸大学大学院海事科学研究科)。

DLC に貯蔵されている水素の利用効率、水素の内部貯蔵状態と放出特性の関係等を定量的に評価し、高濃度水素化物の開発指針に資することを目標としたものである。

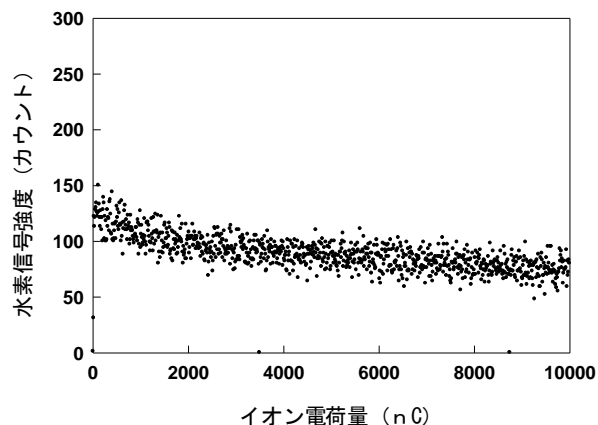
実験に用いた ERDA 装置の外観を図Ⅲ2.3.-(51)に示す。本装置は神戸大学海事科学部加速器・粒子線実験施設のタンデム静電加速器 5SDH-2 である[1]。入射ビームとしては $^4\text{He}^{++}$ を用い、入射エネルギー 4.2 MeV、入射角度 15° 、検出角度 30° 、He イオンの SSD への入射を防ぐために $16\ \mu\text{m}$ のアルミニウムをフィルターとして用いた。また、本装置では同時にラザフォード後方散乱分析(RBS)による解析が可能である。RBS の散乱角は 160° で測定を行った。図Ⅲ2.3.-(52) に本研究で作製した DLC の ERDA スペクトル測定結果を示す。解析の結果、本研究において CVD 法で作製した高水素含有 DLC 薄膜は 58 at% (約 10 mass%) 程度の水素量を含有していることが確認された。一方、図Ⅲ2.3.-(53) は ERDA 測定時の水素信号強度の経時変化を示している。ERDA 測定時の He^{++} 入射電荷量が増えるに従い、水素信号強度が減少しており、ERDA 測定中に「水素抜け」が生じていることが示されている。この様な「水素抜け」は 40% 程度の水素含有量の DLC では観察されないことから、DLC 内部の水素の状態は DLC の作成条件により異なり、本試料では「水素抜け」を生じ易い可動水素[2]が多いことが示唆された。

(2) 酸素原子ビーム照射 DLC の水素分析

ノンドープの水素含有量 40 at% の DLC に対して、平均運動エネルギーを変化させた酸素原子を室温で DLC 表面に照射し、その衝突エネルギーと水素脱離反応の関連性について評価した。本研究で用いた酸素原子ビームはレーザーデトネーション法によって発生させたものである。この方法は宇宙工学におけるレーザー推進の原理を応用したもので、宇宙環境シミュレーションを目的として宇宙環境工学分野で開発された方法である[3-5]。図Ⅲ2.3.-(54) に本研究に用いた神戸大学で宇宙環境シミュレーションに用いているレーザーデトネーション型原子状酸素発生装置の外観を示す。本方式はノズル内へパルスバルブから導入された酸素ガスに高出力炭酸ガスレーザー光を集光することで、



図Ⅲ2.3.-(52) 本研究で作製した高水素 DLC 薄膜の ERDA 測定結果。



図Ⅲ2.3.-(53) 高水素 DLC における ERDA 信号強度 (水素脱離量) の電荷量依存性。

酸素分子の解離・加速を行なうものである。レーザーデトネーション法を用いた場合の原子状酸素照射条件をまとめると以下ようになる。

ビーム組成：O (50-90%) + O₂ (balance)

電子状態：O(3P)

平均速度：7.4 km/s

衝突方向：開き角 10 度のビーム

フラックス：1014 atoms/cm²/s ただし、パルスビーム (1 pps)

紫外線：酸素プラズマから放射される

イオン：1%以下

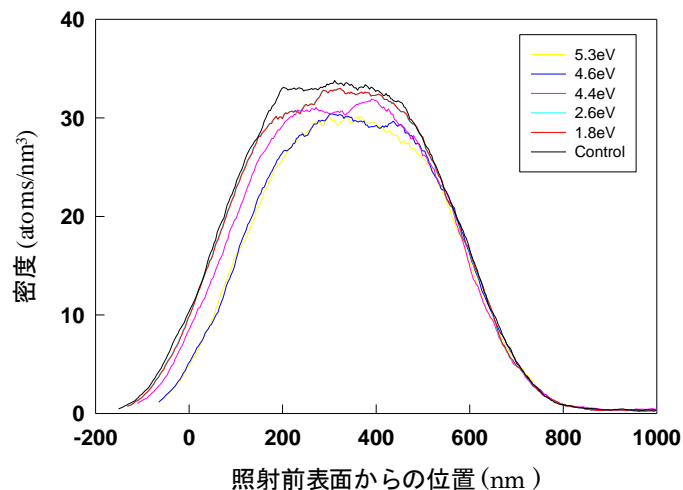


図Ⅲ2.3.-(54) 本研究で用いたレーザーデトネーション原子ビーム発生装置。

このような並進速度の大きな中性粒子ビームは他の方法では発生させることが困難であることから、本手法は低軌道原子状酸素環境の地上シミュレーション方法として、日米欧の宇宙機関や大学等で実際に用いられているものである。本研究ではこの宇宙技術をスピノフすることにより耐熱性が低く高温プロセスによる表面改質法が適用できないDLCに化学的に活性な原子をスパッタリング閾値以下のエネルギーまで加速し表面に供給し、物理的な損傷の少ない準静的な表面改質を室温で行なうことが可能となる[6]。

酸素原子を照射した水素化DLC薄膜内の水素密度分布をERDAで評価した結果を図Ⅲ2.3.-(55)に示す。図Ⅲ2.3.-(55)の横軸は酸素原子照射前のDLC表面の位置を基準に示している。DLCの水素密度は酸素原子照射前には35 atoms/nm³程度であるが、酸素原子の衝突エネルギーが増大するにつれて、DLCの表面側から水素量脱離が徐々に進行することが示されている。一方、DLCの膜厚全体にわたり水素脱離が進行した5.4および5.7eVの場合には、水素脱離後の水素密度は32 atoms/nm³程度であり、これ以上

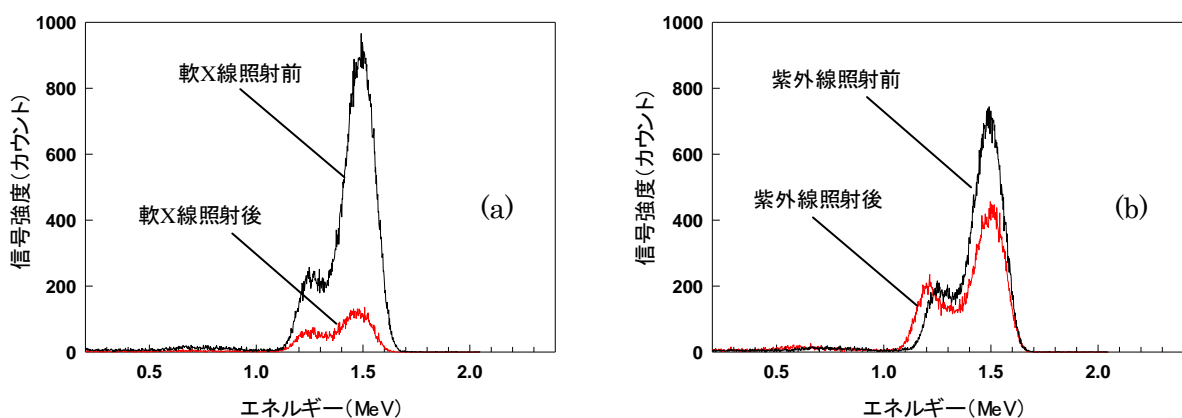
の水素脱離は観察されずに DLC の膜厚減少が生じている。この結果より、DLC 内部に含まれている水素のうち、8-9%の水素は容易に体積拡散・脱離するものの、90%以上の水素は炭素原子と強く結合しており、容易には脱離しないことが明らかになった。DLC における水素利用効率を向上させるには、この 90%の水素の利用を可能にするために、C-H 結合を切断するための外部エネルギーの付与が必要であることが示唆された。



図Ⅲ2.3.-(55) 酸素原子を照射した水素化 DLC 薄膜の ERDA 測定結果。

(3) DLC への紫外線および軟 X 線照射効果

ノンドープの水素含有量 54 at% の DLC に対して紫外線と軟 X 線照射を行い、水素量利用効率の向上を図った。軟 X 線照射は兵庫県立大学高度産業科学技術研究所の神田グループの協力で兵庫県立大学放射光施設 NewSUBARU のビームライン BL6 にて行った。軟 X 線を照射する前後での水素化 DLC 薄膜内の水素量を ERDA で評価した結果を図Ⅲ2.3.-(56) (a)に、真空紫外線を照射する前後での結果を図Ⅲ2.3.-(56) (b)に示す。



図Ⅲ2.3.-(56) DLC 膜の ERDA 測定結果。(a): 軟 X 線照射効果、(b):紫外線照射効果。黒線は照射前、赤線は照射後を示す。

横軸は反跳水素イオンのエネルギーを示しており、水素の深さ分布に相当する。図Ⅲ 2.3.-(56) よりいずれの場合にも光照射により膜内水素量が減少し、水素脱離反応が生じていることがわかる。また軟 X 線照射（白色光、3600 mAh）では膜全体から水素脱離が生じているが、真空紫外線(30W D2 ランプ, 5 hr)照射の場合には試料表面側のみで膜内水素量の低下が認められる。これは波長の違いによるフォトンの試料内部への進入深さの差異に依存するものと思われる。SR-PES や RBS の分析結果からは DLC 膜自体の紫外線照射による劣化は認められず、一方、TDS では 200°C以下での水素脱離量が増加することが確認された。これらの結果から、簡便な紫外線照射によっても非破壊で効率的な水素脱離が可能であることが明らかになった。

2.3.2.3.2 水素化 DLC 薄膜の原子ビーム励起表面改質効果の評価

(1) 酸素原子照射 DLC の RBS 解析

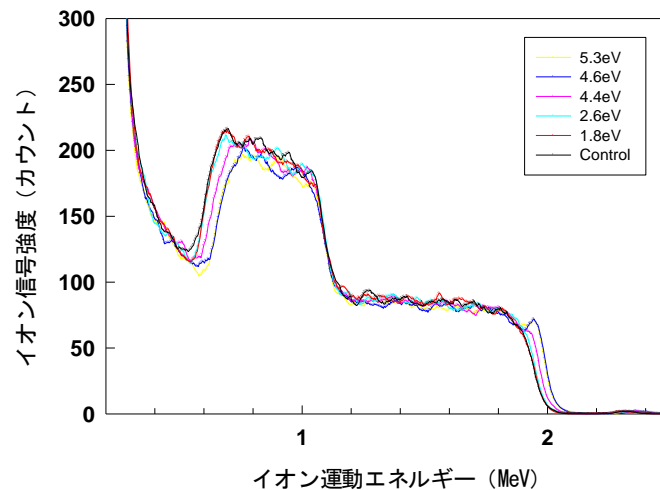
本研究においては水素チャージ状態で実験を行なうことや、含有水素量をコントロールした試料の調達が困難な水素吸蔵合金のかわりに、あらかじめ既知の量の水素を含有した DLC を試料として用いることで、表面改質が水素脱離プロセスに与える影響を観測した。しかしながら、水素化 DLC は貯蔵水素量が多い反面、耐熱性が低いため、高温プロセスによる表面改質法が適用できないという欠点がある。そこで、本項目では水素化 DLC 表面改質をレーザーデトネーション法により形成した超熱酸素原子やフッ素原子ビームを用いて室温で行なうことにより水素化 DLC に表面改質層を形成し、表面改質層が水素脱離プロセスに与える効果を検証した。本手法では化学的に活性な原子をスパッタリング閾値以下のエネルギーまで加速し表面に供給することで、物理的な損傷の少ない準静的な表面改質を室温で行なうことが可能である。レーザーデトネーション原子ビーム装置により表面改質を行った水素化 DLC 表面を、放射光光電子分光法（SR-PES）による炭素結合状態分析、XANES による炭素構造定量分析、ラザフォード背面散乱分光法（RBS）による炭素密度分布解析などにより評価し、これらの結果を ERDA、TDS 等による水素分析結果と比較した。

平均運動エネルギー 1.8 - 5.3 eV の酸素原子をレーザーデトネーション原子ビーム発生装置（図Ⅲ 2.3.-(54)）を用いてノンドープ水素含有量 40 at% の DLC に室温で照射した。酸素原子を照射した水素化 DLC の RBS 分析結果を図Ⅲ 2.3.-(57) に示す。図Ⅲ 2.3.-(57)の横軸 0.6 - 1.1 MeV 付近に観察されるピークが炭素のピークで、このピークのエネルギー幅が小さくなっていることは表面から深い位置にある炭素原子の消失、すなわち膜厚減少を示している。図Ⅲ 2.3.-(57)からは酸素原子の運動エネルギーが約 3 eV を超えると DLC 膜厚が減少することが観察されている。さらに、水晶振動子（QCM）上に成膜した DLC 薄膜の質量変化をその場測定した結果から、DLC 薄膜の膜厚減少レートは運動エネルギーに対して指数関数的に増加することが示され、DLC に対して 5eV 以上の運動エネルギーで酸素原子を照射すると急激な炭素の酸化反応を誘起することが明らかになった。一方、酸素原子を照射した水素化 DLC 薄膜内の水素量を ERDA で評価した図Ⅲ 2.3.-(55)の結果より酸素原子の衝突エネルギーが増大するにつれて、膜

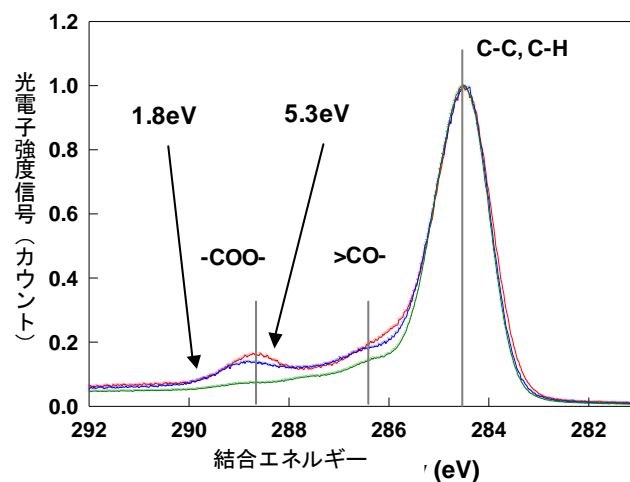
厚の減少とともに DLC 薄膜の表面側から水素量が徐々に低下することが示されている。本実験結果より衝突エネルギーを 2 eV 以下に設定することで、DLC 中の炭素の酸化を抑制しつつ、水素を脱離させることが可能であることが示唆された。

(2) 酸素原子照射 DLC の SR-PES/NEXAFS 解析

前節で種々の並進エネルギーを持つ酸素原子を照射した DLC 表面 SR-PES により分析した。図Ⅲ2.3.-(58) に C1s 狭域スペクトルを示す。SR-PES 測定は 850 eV の軟 X 線を用いて、脱出角 70°でおこなった。図Ⅲ2.3.-(58) から酸素原子を照射した DLC 表面は照射前（緑線）に比べて酸化は進行しているが、表面酸化状態の衝突エネルギーに対する強い依存性は観察されず、表面酸化状態はほぼ一定であることが示された（赤線および青線）。これらの結果は DLC を構成する炭素原子は酸化された状態のもとで衝突励起脱離反応により表面から脱離していることを示唆する結果である。さらに「2.3.2.2



図Ⅲ2.3.-(57) 酸素原子を照射した水素化 DLC 薄膜の RBS スペクトル。



図Ⅲ2.3.-(58) 酸素原子を照射した水素化 DLC 薄膜の C1s SR-PES スペクトル。
 緑：未照射、青：1.8 eV、赤：5.3 eV。

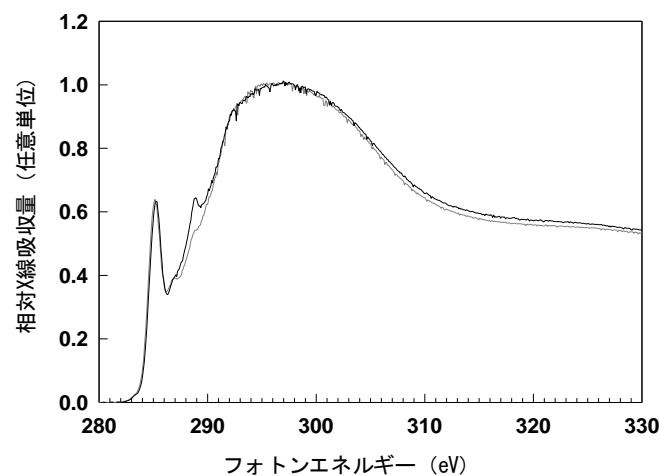
水素貯蔵材料の表面改質と軟 X 線分光による表面化学分析」実施機関である兵庫県立大学の神田グループとの連携で NEXAFS 測定を行った。5 × 10¹⁹ atoms/cm² の酸素原子を照射する前後での C1s NEXAFS スペクトルを図Ⅲ2.3.-(59) に示す。286 eV の sp² 構造に起因する 1s→π*遷移ピークが酸素原子照射後に明確に観察される[7]。これらのスペクトルを解析し、sp²/(sp²+sp³)比を計算した結果を表Ⅲ2.3.-(2) に示す。表Ⅲ2.3.-(2) から酸素原子照射により sp² 成分が減少していることが示されており、sp² 構造の選択的脱離が生じていることが示唆されている。

表Ⅲ2.3.-(2) 酸素原子を照射した水素化 DLC 薄膜の sp²/(sp²+sp³) 比。

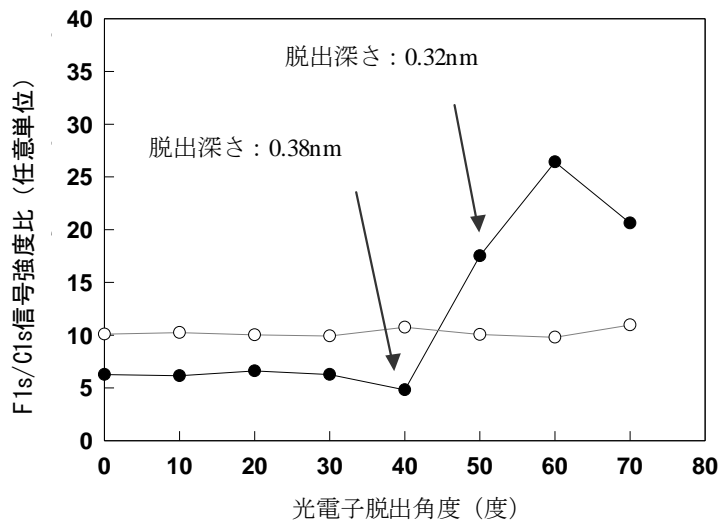
Atomic oxygen fluence (atoms/cm ²)	π* / I _{all}	sp ² / (sp ² +sp ³)
Control	0.0270	0.62
2 × 10 ¹⁹	0.0254	0.59
5 × 10 ¹⁹	0.0250	0.58

(3) フッ素原子照射 HOPG の SR-PES 解析

2.3.2.3.1 (2)節において酸素原子の衝突エネルギーが増加すると DLC 内部からの水素放出が促進される効果が観察されたが、この現象が酸素原子の衝突エネルギー誘起体積拡散によることを確認するために、モデル表面として HOPG 基底面を選び、超熱フッ素原子ビームを照射によるフッ素化反応の深さ方向分布を光電子スペクトルの脱出角度依存性を測定した。図Ⅲ2.3.-(60) に結果を示す。光電子の検出深さが HOPG 一層(0.34 nm) 程度になると F/C 比が急増することから、5 – 10 eV 程度の並進エネルギーを持つ超熱原子ビームと表面原子の反応は表面第一層に限定されることが確認された。このこ



図Ⅲ2.3.-(59) 酸素原子を照射した水素化 DLC 薄膜の NEXAFS スペクトル。灰：未照射、黒：5 × 10¹⁹ atoms/cm²。

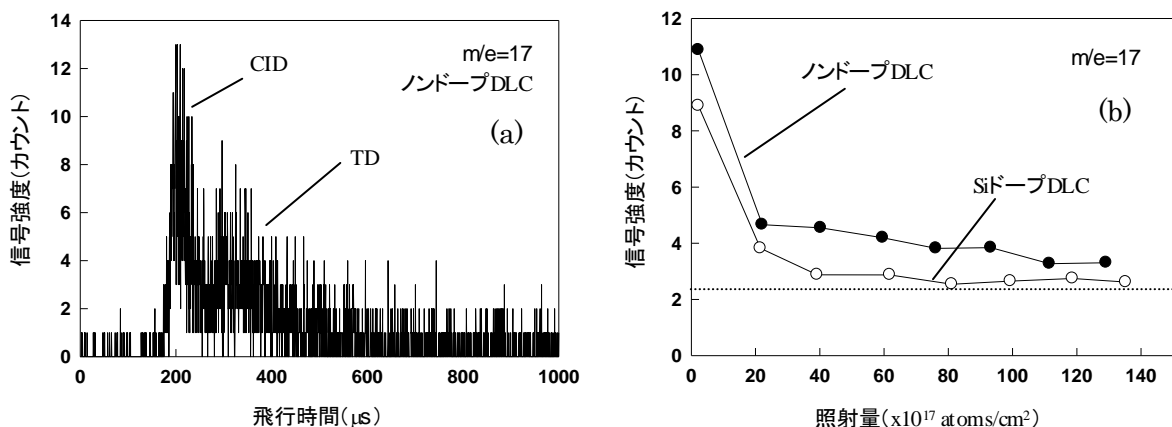


図III.2.3.-(60) 超熱原子状フッ素ビームを照射した HOPG 表面 (●) と未照射 FEP テフロン (○) の F/C 信号強度比の光電子脱出角度依存性。

とは、超熱原子ビームによる室温極表面改質の有効性を確認するとともに、2.3.2.3.1 (2) 節において観察された DLC 内部にまで達する水素脱離は酸素原子の打ち込みによる原子・原子間の衝突による直接散乱効果ではなく、入射原子の表面第 1 層における衝突により入射原子からのエネルギー移動が生じ、可動水素の体積拡散が促進されたことによるものと考えられる。

(4) 酸素原子照射 DLC からの気化性反応生成物解析

ノンドーピングならびに Si ドーピングの DLC に対して酸素原子ビーム照射中の揮発性反応生成物の検出を行った。ノンドーピング DLC に対する結果を図 III.2.3.-(61) に示す。図 III.2.3.-(61) (a) には酸素原子照射中の OH 反応生成物の飛行時間(TOF)スペクトルを、図 III.2.3.-(61) (b) には TOF スペクトル強度(OH)の酸素原子照射量依存性を示す。黒丸がノン



図III.2.3.-(61) (a): 酸素原子照射中の DLC 膜からの OH の飛行時間スペクトル。(b)OH 脱離強度の照射量依存性。白丸はノンドーピング DLC、黒丸は Si ドーピング DLC を示す。

ドーピング、白丸が Si ドーピング DLC の結果である。図 III.2.3.-(61) (a)より酸素原子による水素引抜反応で形成された OH の飛行時間スペクトルには 2 つのピークが認められ、Collision-induced desorption (CID)と Trapping desorption (TD)の反応経路が確認された[8]。また図 III.2.3.-(61) (b)より、CID と TD の信号強度は酸素原子の照射量が増加するにつれて、ともに減少することから、最表面のみに衝突エネルギーを付与する原子線励起脱離反応による可動水素の脱離プロセスには限界があることを示唆している。一方、CO の信号強度はノンドーピング DLC では酸素原子照射量に対して変化しないのに対して、Si ドーピング DLC では酸素原子の照射量とともに減少し、SiO₂ 形成による反応抑制が確認された。SR-PES による分析では酸素原子照射後の表面 SiO₂ 膜厚は 2 nm 程度と推定されたことから、ナノメートルレベルの表面酸化層の存在が水素脱離を抑制することが明らかになった。

2.3.2.3.3 水素化 DLC 薄膜へのドーピング効果の評価

(1) Si および Ti ドーピング DLC への酸素原子照射 (SR-PES 解析)

本項目では金属原子をドーピングした水素化 DLC の水素貯蔵・放出特性を調べることにより、膜内にドーピングした金属元素が水素貯蔵特性に与える影響について評価する。さらにドーピングした金属原子にレーザーデトネーション法で発生させた超熱酸素原子やフッ素原子を反応させることで、機能性表面層を形成し、金属系機能性表面層の存在が水素化 DLC の水素放出特性に与える影響を明らかにすることを目標としたものである。

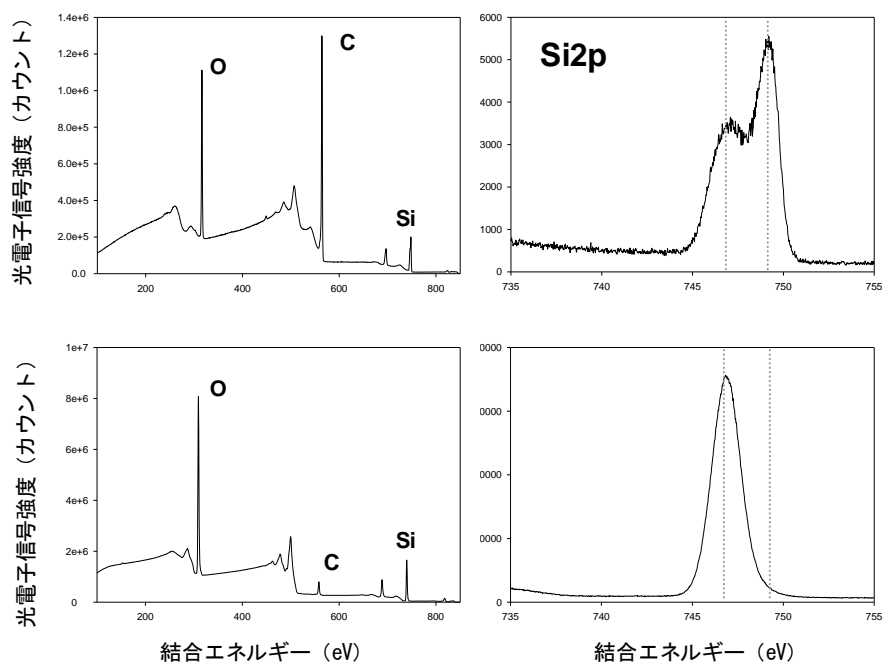


図 III.2.3.-(62) 原子状酸素ビーム照射前後における Si 含有 DLC の放射光 XPS スペクトラ。(a): 広域スペクトル照射前、(b): 広域スペクトル照射後、(c): Si2p スペクトル照射前、(d): Si2p スペクトル照射後。

Si を 10% ドーピングした金属含有 DLC (水素含有量 24%) に酸素原子を 8.9×10^{19} atoms/cm² 照射する前後での SR-PES スペクトルを図 III.2.3.-(62) に示す。図 III.2.3.-(62) から酸素原子照射により表面炭素量が減少し、また Si2p のピークシフト量から SiO₂ が形成されていることが確認された。Si⁰⁺ と Si⁴⁺ の比率から DLC 表面の SiO₂ 膜厚は 4 – 6 nm と推定された[9]。一方、Ti を 10% ドーピングした金属含有 DLC に酸素原子を 2.3×10^{19} atoms/cm² 照射する前後での SR-PES スペクトルを図 III.2.3.-(63) に示す。図 III.2.3.-(63) から酸素原子照射により表面炭素量の減少が確認される。また Ti2p の狭域スペクトルからは、酸素原子照射前には TiO と TiO₂ の混合状態であった DLC 表面の Ti 原子は酸素原子照射後には完全な TiO₂ が形成されていることが確認された。

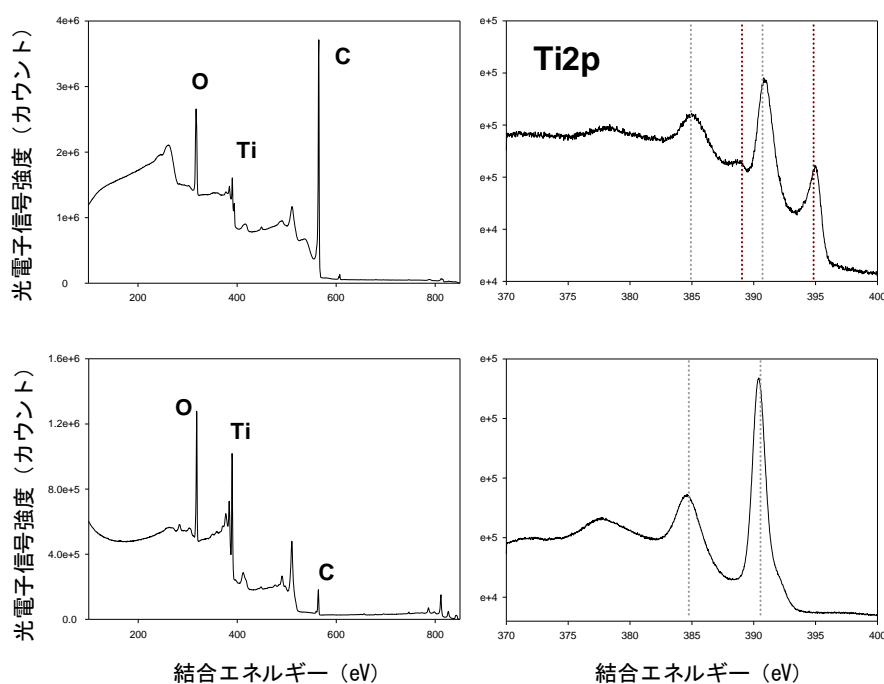
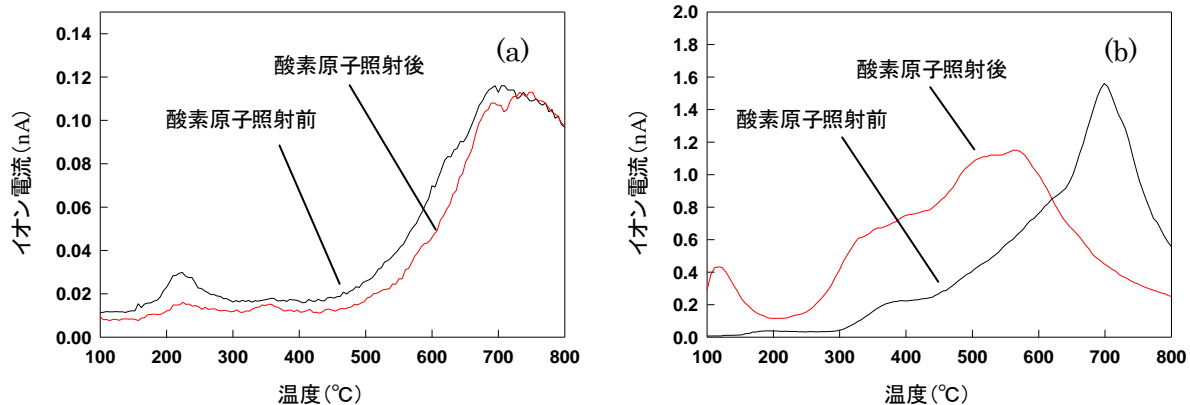


図 III.2.3.-(63) 原子状酸素ビーム照射前後における Ti 含有 DLC の放射光 XPS スペクトラ。(a): 広域スペクトル照射前、(b): 広域スペクトル照射後、(c): Ti2p スペクトル照射前、(d): Ti2p スペクトル照射後。

(2) Si および Ti ドープ DLC への酸素原子照射 (TDS 解析)

酸素原子照射による酸化膜形成前後での TDS スペクトルを測定し、水素脱離に対する酸化膜の効果を測定した。その結果を図 III.2.3.-(64) に示す。Si ドープ DLC では酸化膜の存在により水素放出量の減少 (特に 220°C 付近の低温脱離水素) と DLC 酸化劣化の防止効果が確認された (図 III.2.3.-(64)(a))。これは前項における SiO₂ の結果とも一致する結果である。それに対して Ti ドープ DLC では酸化膜の存在による水素脱離量の増加と脱離温度の低温化が認められた (図 III.2.3.-(64)(b))。このような酸化膜の種類による水素脱離反応の挙動の変化には、TiO₂ などによる触媒反応等が水素脱離反応に寄与している可能性がある。

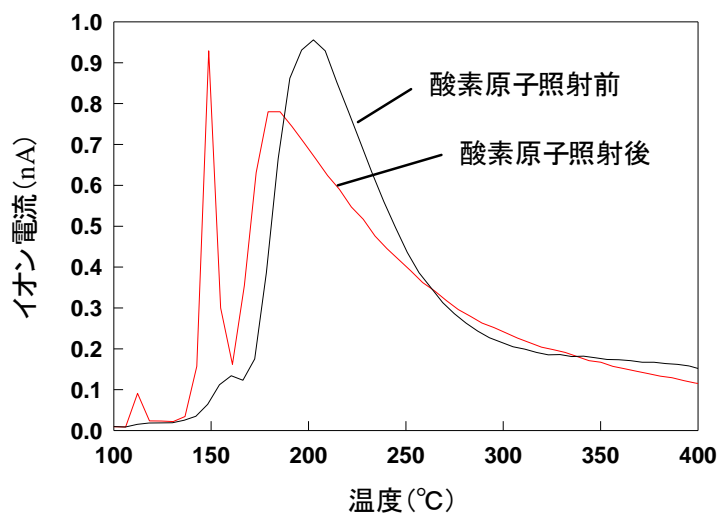


図III.2.3.-(64) DLC 膜からの TDS スペクトル。(a): Si ドープ DLC、(b): Ti ドープ DLC。黒線は原子状酸素照射前、赤線は原子状酸素照射後を示す。

2.3.2.3.4 金属系／非金属系水素貯蔵材料への適用に関する調査

本項目は水素化 DLC および金属添加水素化 DLC をモデルとして行った上記の研究 方法・結果を金属系／非金属系など他の水素貯蔵材料へも適用できるかを調査し、機 能性表面層の存在が水素貯蔵材料の水素放出特性に及ぼす効果の一般的理解を目指す ものである。

TiVCr 合金を用いて、酸素原子照射前後での表面状態変化の変化とそれに伴う TDS スペクトルの変化を測定した。酸素原子ビーム照射前後での SR-PES 測定より表面炭素 濃度の減少が明らかとなった。これは酸素原子による表面コンタミネーションの除去効 果である。一方、TDS 測定結果（図III.2.3.-(65)）からは、酸素原子ビームを照射により 水素脱離温度には変化が見られない反面、150°Cにおける低温脱離水素量が大幅に増加 することが明らかになった。この結果より炭素系表面コンタミネーションの存在が



図III.2.3.-(65) TiVCr 合金からの TDS スペクトル。黒線は原子状酸素照射 前、赤線は原子状酸素照射後を示す。

TiVCr 合金における水素脱離反応の抑制要因の1つであることが示唆された。TiVCr 合金の SR-PES ならびに TDS 結果より、炭素コンタミネーションの除去を含む表面清浄性のコントロールは水素貯蔵合金の性能発揮に重要な要因であることが明らかになった。

本事業の目標は「水素と材料の相互作用の実験的解明：高濃度水素化物の開発指針を提示する」ことであるが、表面解析のみからはバルクとしての高濃度水素化物は開発できないことは自明である。したがって、本研究開発項目における方向性は水素脱離における表面の役割と表面の制御による水素脱離促進の方策を探ることであった。また、事業開始当初には水素チャージした水素貯蔵合金を入手できる見込みが立っておらず、実用材料を用いて表面分析から水素脱離のダイナミクスを研究するには困難が予想された。そのため、水素を多量に含んだ薄膜として知られる DLC を水素リザボアとし、その表面を制御することによる水素脱離への影響を評価することとした。ここで、DLC は耐熱性が低いため低温での表面処理として原子ビーム処理を行った。

本研究では、Si 酸化膜による水素脱離抑制効果や Ti 酸化膜の形成による水素放出温度の低減可能性などの結果がえられた。これらの結果より、水素貯蔵材料の表面処理による高性能化の道筋が開かれ、今後の表面設計への方向性が示された。

2.3.2.4 水素貯蔵材料の反応における表面構造変化に関する研究

(大阪大学)

2.3.2.4.1 水素貯蔵合金表面構造の解析システム製作

平成 19 年度から、水素貯蔵能の最適構造探索による水素貯蔵システムの構築を目指して研究を進めた。特にチタン表面における水素の吸着構造や吸着量をナノレベルで調べ、明らかとなった水素貯蔵のメカニズムから水素貯蔵合金の新たな可能性を提案した。チタンは極めて水素が吸着しやすい金属であるが、一旦表面に吸着した水素は安定であり、水素放出には多くのエネルギーが必要となり、合金化による改質が望まれる。しかし、合金化した場合には、チタンの水素貯蔵能は物質内に不純物として含まれる酸素により減少することが知られており、実用化には課題がある。そこで、水素貯蔵合金表面構造を解析することが必要となる。低速電子回折(LEED)と走査型トンネル顕微鏡を融合した表面構造解析システムの整備を始め、平成 20 年度までに接続のための部品が揃った。平成 21 年度はこれまで準備した部品を用い装置を組み立て、装置の性能評価を行った。しかし、設置場所の振動対策が十分に行えず構造解析に必要な十分な STM の分解能が得られなかった。そのため、低速電子線回折装置 (LEED) を独立に使用し、「2.3.2.4.2 水素貯蔵合金設計のための指針マップの開発」ならびに「2.3.2.4.3 水素の挙動と表面構造変化の評価」を進めた。

研究の遂行にあたり、まず、Rh 単結晶表面の水素吸着における構造変化を追跡し、LEED 装置の評価を行った。Rh(111)表面に水素が吸着することにより、表面と第 2 層の原子層間距離が増加し、表面緩和が生じることが示された。この結果は、本装置におい

て水素吸着による表面構造変化を原子レベルの分解能で追跡することが可能であることを示している。水素吸着による構造変化は古くから知られているが、その変化の定量的化ならびに水素吸着位置を LEED により決定できる点で優れている。

2.3.2.4.2 水素貯蔵合金設計のための指針マップの開発

「2.3.2.4.1 水素貯蔵合金表面構造解析システムの製作」において立ち上げた LEED を用い、Ti および Ti 合金の水素吸蔵による表面緩和過程を系統的に調査し、水素貯蔵合金設計のための指針マップの開発を推進した。水素貯蔵合金設計のための指針マップとは、具体的には、実験で得られる表面緩和情報を横軸のパラメータに、水素吸蔵能を縦軸のパラメータにとることで、両者の相関を可視化するものである。2.3.2.4.1 で調整した LEED 装置において行った Rh(111)表面への水素吸着による表面構造緩和を調査した結果、当該装置において、水素貯蔵合金設計のための指針マップの開発が可能であることが示された。

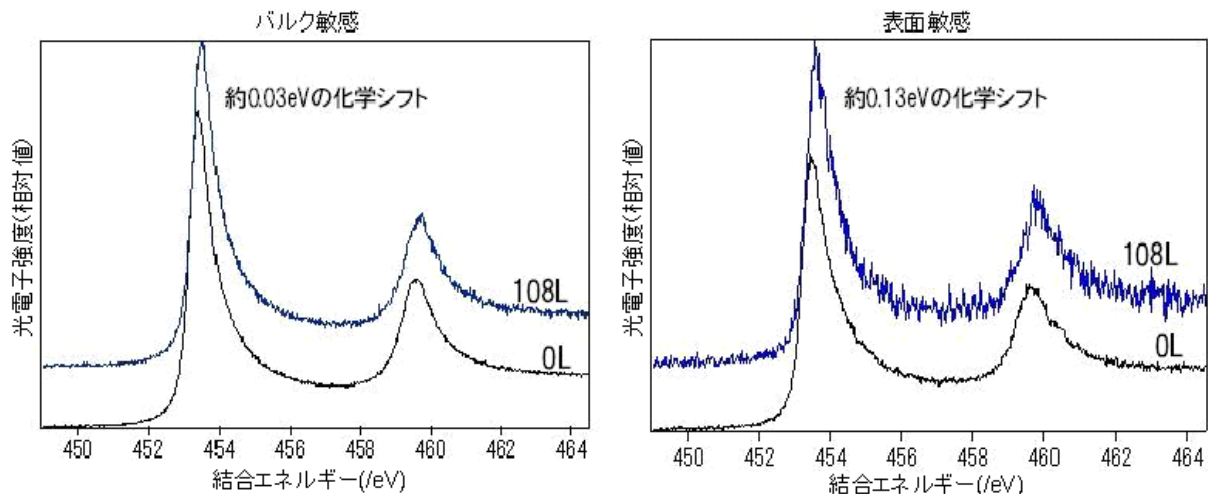
2.3.2.4.3 水素の挙動と表面構造変化の評価

平成 19 年度は来年度以降に現在構築中の表面構造解析システムを用いた研究を推進するための予備的な研究として、チタン表面の酸素の吸着量に対する水素貯蔵能の変化を高分解能 X 線光電子分光により観測し、チタン表面における水素貯蔵の最適構造を解明しようとした。

全ての実験は SPring-8 内の BL23SU に設置された表面反応分析装置(SUREAC 2000)を用いて、光電子分光測定を行なった。光電子検出は表面垂直(バルク敏感)と、表面垂直に対して 70°傾けた角度(表面敏感)で行なった。チタンは代表的なチタン単結晶表面である Ti(0001)を用い、Ar⁺スパッタリングと 700°Cでの加熱を繰り返して表面洗浄化を行なった。水素と酸素は、試料温度を室温までもどした後に、反応室に導入した。表面洗浄を繰り返し行なっても、Ti 表面に酸素が僅かながら残留していたが、この酸素量は時間経過により変化しなかったため、僅かな酸素を含んだ表面をクリーン表面(I)とした。このクリーン表面を酸素に 1.2L さらして、表面に酸素を吸着させた(II)。この二種類の表面をそれぞれ水素にさらして、水素による Ti 2p 光電子スペクトルの変化を観察した。

表面(I)は水素に露出しても、Ti2p 光電子スペクトルは変化しなかった。一方、図 III 2.3.-(66)に示すように、表面(II)は、水素にさらすとバルク敏感と表面敏感ともに化学シフトが確認できた。これはチタンに水素が吸着にしたことに起因していると考えられる。またピークシフト量はバルク敏感測定に比べて、表面敏感測定で顕著になった。

Ti(0001)を 1~5 L(1 L=1.33×10⁻⁴ Pa·s : 1.33×10⁻⁴ Pa のガス雰囲気)に 1 秒間表面を曝したときの露出量に相当する)の酸素にさらした場合、表面酸素吸着位置はチタン最上面と、チタン第一層目と第二層目に中間位置であることが報告されている(D.P.Frikel et al,



図III.2.3.-(66) Ti(0001)に酸素を 1.2L さらした表面(II)に水素を 108L さらした表面の Ti2p スペクトル。

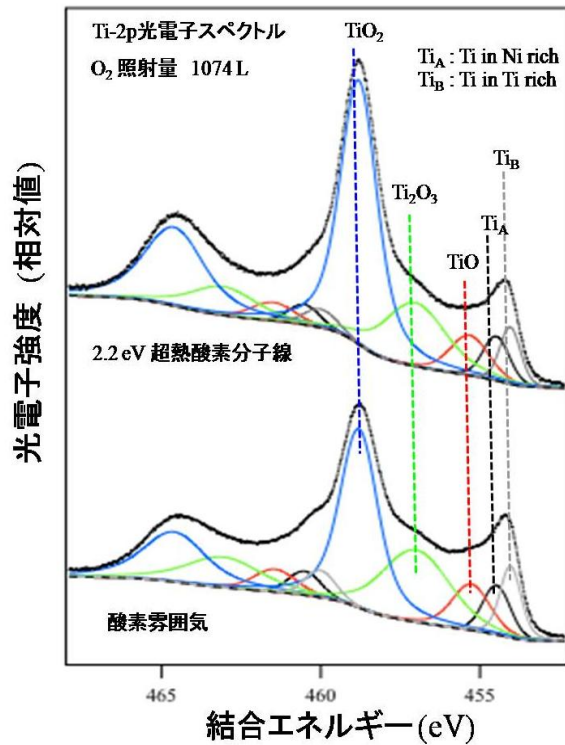
Physics of Metals and Metallography,85 (1998) 452.)。また今回の実験においても、O1s ピークは二つの成分に分離できるので、その二つの位置に酸素が吸着していると考えられる。酸素量が 1.2 L の時、特に表面敏感において Ti2p のピークシフトが顕著に起こるのは、酸素が(b)の位置に吸着したことによってできる表面緩和が原因である可能性がある。つまり、酸素によってできた隙間に、多く水素が吸着されていると考えられる。これは、表面構造を酸素により変化させることによる水素吸蔵能の向上の可能性を示唆している。

Ti の水素化による Ti2p ピークのシフトについて再現性を測定し詳細な描像を得る必要があることがわかった。また酸化の方法を変えて、酸素吸着位置による水素吸着依存性も調べる必要もあることが明らかになった。

平成 20 年度は 2.3.2.4.1 で整備する表面構造解析システムを用いた研究を推進するための予備的な研究として、NiTi 水素吸蔵合金表面の酸素分子の吸着に対する構造変化を高分解能 X 線光電子分光により観測した。

高分解能光電子分光実験は、放射光施設 SPring-8(BL23SU)に設置された表面化学反応解析装置(SUREAC2000)を用いて行なった。表面反応室の到達真空度は 1×10^{-8} Pa である。試料は、NiTi 合金(多結晶：株式会社高純度化学研究所製)を用い、Ar⁺スパッタリング(1.0 kV)により表面清浄化した。清浄化した表面に 2.2 eV の並進エネルギーをもつ超熱酸素分子線を照射し、Ti-2p、Ni-2p、O-1s 各光電子ピークを SR-XPS により追跡した。また、同様の方法で清浄化した表面を酸素雰囲気に出し、各光電子ピークの酸素露出依存性を測定し、入射 O₂ 分子のエネルギー依存性を検討した。酸素分子は合計 1074 L(1 Langmuir = 1.33×10^{-4} Pa·s)までドーズした。入射放射光のエネルギーは 1153.3~1153.9 eV に設定し、光電子検出を行った。また、すべての測定は試料温度 300K で行なった。

図III.2.3.-(67)に 1074 L の酸素をドーズしたときの Ti-2p 光電子スペクトルと各酸化状態をフィッティングした結果を示した。図III.2.3.-(67)から、2.2 eV の超熱酸素分子線を



図III 2.3-(67) NiTi に酸素を 1074 L さらした表面の各酸化状態をフィッティングした Ti-2p 光電子スペクトル。

用いて酸化させた方が、酸素雰囲気に出した時よりも、TiO₂ が効率よく生成することが示された。一方、Ni-2p 光電子スペクトル分析では、Ni 原子の酸化は観測されず、酸化反応の進行に伴い光電子ピーク強度の減少のみが観測された。1074 L の酸素をドーズしたときの Ni-2p 光電子ピーク強度は、酸素雰囲気に露出したときに比べて超熱酸素分子線で酸化させたときでは 20.1% 減少している。NiTi と酸素分子の反応では、反応過程で Ti 原子が表面に析出し TiO₂ 酸化膜を形成し、一方で Ni は酸化されずに表面下へ移動したと考えられる。本研究結果は、入射酸素分子の並進エネルギーを制御することにより、酸化膜生成効率を制御できることを示唆している。水素分子による特定原子析出は、相互作用が弱いことため検出が難しいことが予想されるので、酸素を吸着させ、特定原子の析出をまず調べた。吸着に誘起される原子析出に十分な感度があることがわかったので、今後水素吸着へと展開する十分なデータが得られた。

平成 21 年度は水素貯蔵合金表面構造の解析システムを用いた研究を相補的に推進するため、TiAl について SPring-8 放射光を用いた予備的な光電子分光測定を、上述の NiTi の酸化膜生成に関する光電子分光測定と並行して行った。TiAl 水素吸蔵合金表面の酸素分子の吸着に対する構造変化を高分解能 X 線光電子分光により調査した。Al 水素化物は、水素を高密度で含有（水素の重量密度が約 10%）するため、燃料電池自動車などに用いる水素貯蔵材料としては最適な金属である。しかし、Al 表面に形成される不動態皮膜と呼ばれる酸化膜が活性化を妨げるため、Al は高温・高圧条件下でない水素を

吸蔵ができない。そのため、より低い温度、圧力下で水素化反応を起こす Al 合金の開発が望まれている。一方 Ti は、水素吸蔵の促進を可能にする成分として周知されており、添加することにより合金表面における活性化が改善されることが期待される。そこで、Al 水素化物生成過程において、添加する Ti の含有量やそれに伴う表面構造の変化が与える影響を系統的に調査するため、今回水素分子に吸着にともなう構造変化の調査に向けた予備的な研究として TiAl 合金表面の酸素分子の吸着に対する構造変化を調査した。TiAl の酸化過程では、一旦酸素分子が表面に吸着して、解離する前駆体経由の反応で進行することが示された。このような反応過程において、室温では、Al と Ti が共に酸化し、Al 酸化物は表面に析出することが示された。また、上述したように実際に Al 水素化物の生成が行われている高温の領域での表面構造変化を調べるため、表面温度 650°C で TiAl の酸化反応の実験を行った。この温度では、Al の優先的な酸化が起こり、Al 酸化物が表面へ析出することが示された。水素分子による特定原子析出は、相互作用が弱いと見られるため検出が難しいことが予想されるので、上記で示すように、酸素を吸着させ、特定原子の析出をまず調べた。実験から、室温および 650°C で共に構造変化を観測することができた。これらの結果は、今後水素吸着の研究への展開が可能であることを示している。軽金属合金である TiAl を一つのモデルとして Al 系合金の酸化物生成の特性を明らかにする研究手法を確立し、その水素吸着特性解明への足がかりを創った点で、「産業界へ高性能材料開発指針提供と超先端的評価手法の確立」に貢献できた。

2.3.2.4.4 水素の挙動と表面構造変化に関する海外調査

水素吸蔵過程の初期においては、水素と金属表面との弱い相互作用の物理吸着過程が引き金となり物理吸着から化学吸着そして最終的に水素貯蔵に至ると考えられる。平成 20 年 9 月 10 日から 24 日の日程でイタリア Perugia 大学に出張し、Aquilanti 教授の研究グループと、Ti、TiNi など水素貯蔵に有効な金属、合金に関して改良されたレナードジョーンズポテンシャル (ILJP: Improved Lennard-Jones potential) の理論計算法に基づき Ti、TiNi 金属をはじめとする金属表面と水素分子との相互作用を予測する量子化学計算の可能性について議論した。

本研究開発項目におけるまとめを以下に示す。

本研究開発項目では合金系表面の水素挙動を追跡する実験方法を確立した。表面を固体内部への水素の出入り口と捉え、その性質を明らかにすることで、機能的に水素の出入りを制御できる指針を得ることが可能となった。例えば、表面構造を酸素により変化させることにより、水素をバルク中に導きやすくなり、水素吸蔵能が向上する可能性を示唆する結果を得ている。表面を合金化あるいは原子・分子吸着させることで、ゲートとしての性質を変化させ水素の出入りを制御できると考えられ、水素吸蔵材料開発に大いに役立つ。さらに、ここで確立した実験手法を様々の系に適用することにより、水素の出入り口としての表面の立場から、高濃度水素化物の開発への確かな指針につながる。高濃度水素化物の開発指針を提示する目標に対しては、実験方法を確立するところまで

に止まっているので、達成度は完全ではなく、一部達成になる。

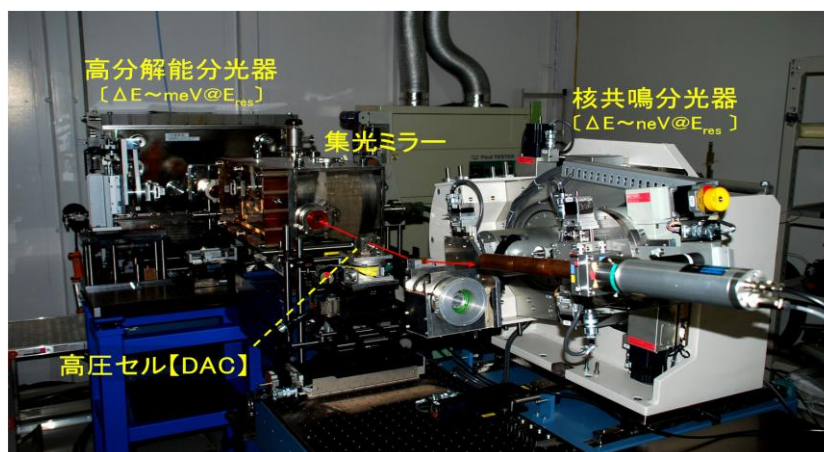
2.3.3 水素貯蔵物質の局所電子状態と構造変化の研究

2.3.3.1 水素貯蔵物質の局所電子・振動状態の研究

(日本原子力研究開発機構)

2.3.3.1.1 局所分析メスバウアー分光法の開発

平成 19 年度は、水素貯蔵金属材料の高密度状態を実現し、水素と金属原子間の相互作用の局所構造を観測するため、高圧水素下における磁性および内部転換計測法を利用した局所メスバウアー分光法の開発を行った (図Ⅲ.2.3.-(68))。BL11XU 既設の放射光メスバウアー分光装置の超高圧実験への利用環境整備および高圧セルなどを組み込み可能な温度変化メスバウアー測定用クライオスタットの設計および製作を進めた。水素吸蔵時における宿主物質の微視的状态変化を測定するための希土類元素の核共鳴散乱測定用高分解能分光器の仕様も検討した。



図Ⅲ.2.3.-(68) BL11XU 設置の超高圧メスバウアー分光装置の外観写真。

平成 20 年度は、新規な高密度水素吸蔵合金の開発指針を得るために、DAC による GPa 級の超高圧・超高水素圧力下における金属水素化物の電子磁気物性研究を進めた。超高圧測定に必須となる高圧測定専用の放射光メスバウアー分光装置と試料位置の精密制御機構を設計・開発し、ダイヤモンドアンビルセル中のマイクロサイズの試料測定を実施した。遷移金属元素の代表である鉄と水素の相互作用に関する知見を得るため、産業技術総合研究所 (金属系グループ) および研究開発項目「2.3.3.2 水素貯蔵物質の精密結晶構造の研究」を実施している高輝度光科学研究センターと連携協力して研究を行った。

典型的な水素貯蔵合金である RFe_2H_x (R: 希土類金属) の構成元素である遷移金属元素 Fe と水素の相互作用に関する知見を得るため、dhcp- FeH_x の超高水素圧力下におけるメスバウアー分光による「その場」測定を行い、30 GPa までの加圧で dhcp- FeH の圧力誘起磁気相転移 (強磁性-常磁性) が起きることを初めて明らかにした。その相転移を

ストーナーモデルで理解できることから、これまで知られていた dhcp-FeH の強磁性が水素化による体積膨張効果(3d 電子バンドのフェルミ状態位置の電子状態密度の増加)によるものであることを明らかにした。また、水素吸蔵合金の母材である GdFe₂ の超高压下メスバウアー分光実験を行い、300 GPa までの世界最高圧力領域でのメスバウアー測定に成功した。本実験では、GdFe₂ が 50 GPa 付近で C15→C14 構造相転移を起こし、約 200 GPa の超高压力領域まで磁気秩序が維持されることを明らかにした。GdFe₂ では Fe の 3d 遍歴電子と Gd の 4f 局在電子が磁性に寄与するが、前者が圧力敏感であるのに対して後者は圧力鈍感であることから、GdFe₂ の高压相における強い磁気特性は Gd の 4f 局在電子が鉄の電子バンドのスピンの極状態が維持することで保持されていることが分かった。一方、水素誘起アモルファス化 (HIA) した a-GdFe₂H₃ の高压メスバウアー分光では、a-GdFe₂H₃ 中の鉄が担う磁性が 6 GPa 付近で消失することを明らかにした (図 III.2.3.-(69))。これは、水素を吸収して結晶からアモルファス相への構造変化する際、合金中で Gd と Fe がナノクラスター化する事で、Gd-Fe 間の相互作用が消失したことを示唆しており、a-GdFe₂H₃ 合金中の鉄の内部磁場が純鉄のそれに近い圧力依存性を示したものと理解できる。これら実験により、開発装置を用いれば、従来よりも格段に高压力下のメスバウアー分光が可能となり、水素化効果 (体積膨張、構造変化) による金属原子の電子状態、磁性および原子配置に与える影響をミクロスコピックに解析できることが立証された。

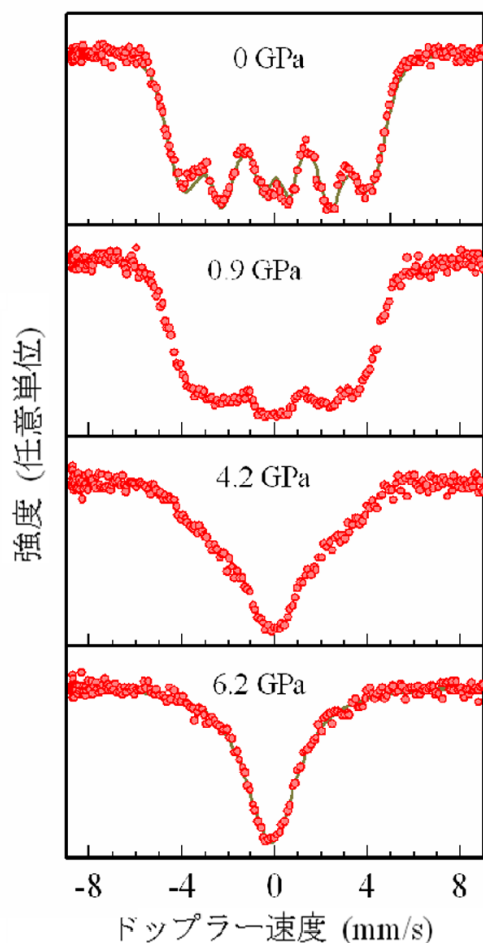
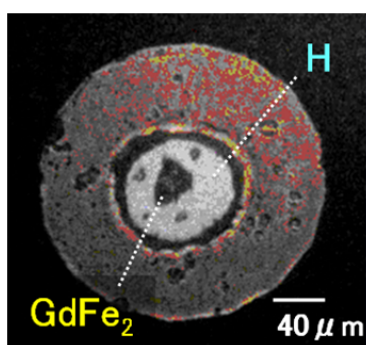


図 III.2.3.-(69) 水素誘起アモルファス化(HIA)した GdFe₂H_x の超高压下における ⁵⁷Fe メスバウアースペクトル。水素吸蔵サイトが変化することに伴い、合金中の Fe、Gd は個別にナノクラスター化すると予想され、Fe-Gd 間の相互作用が消失すると予想される。このため、母材の GdFe₂ では 200 GPa まで維持される鉄元素の内部磁場が、水素誘起アモルファス化した試料では、僅か 4-6 GPa の領域で消失し、スペクトルはシングルラインの吸収パターンを示すことが明瞭に観測されている。

平成 21 年度には、新規物質として hcp 構造を有する水素化鉄の高圧合成に成功し、放射光メスbauer一分光により hcp-FeH の超微細構造相互作用パラメータの圧力依存性を調べた。その結果、純鉄の hcp 構造の高圧相では非磁性のみが観測されるのに対し、hcp-FeH では、dhp-FeH と同様の水素化効果（体積膨張）に起因した強磁性が出現することを明らかにした。また、50 GPa 付近で圧力誘起磁気転移が起きることを初めて観測することに成功した。（「2.3.3.2 水素貯蔵物質の精密結晶構造の研究」参照）。

高圧下で高密度水素吸蔵合金を形成する RFe₂ 水素吸蔵合金を対象として、DAC による超高圧メスbauer一分光法を用いて高密度水素吸蔵過程の追跡と物性状態の変化を「その場」観察した。比較のために C15 ラーベス構造を保持した c-GdFe₂H₃ 水素化物合金の内部磁場の圧力依存性も調べた。その結果、c-GdFe₂H₃ では、純鉄と同じ程度の加圧（約 15 GPa）で非磁性化することが分かった。この結果は、HIA で得られた a-GdFe₂H₃ の圧力誘起磁気転移と同様に水素化により Gd-Fe 間の磁気相互作用が遮蔽され、c-GdFe₂H₃ 中の Gd の 4f 局在電子による鉄の電子バンドのスピンの分極が消失することで非磁性化に要する圧力値が大きく低下したものと考えられる。また、a-GdFe₂H₃ の転移圧力が c-GdFe₂H₃ に比べて低いことは、a-GdFe₂H₃ 中で nm 程度の粒子として存在する鉄クラスターが常温で超常磁性的振る舞いを示しており、キュリー温度が低下していることを示唆している。それに対して、DAC 内に液体水素と c-GdFe₂ を充填させて、加圧により水素と GdFe₂ を直接反応させた条件で放射光メスbauer一分光を測定すると、c-GdFe₂H₃ よりも更に低圧力側（2~3 GPa）で非磁性化し、約 15 GPa まで加圧すると、磁気秩序が回復することがはじめて観測された（図 III.2.3.-(70)）。スペクトルの解析か



DAC内に液体水素と試料を充填させ、加圧で金属水素を直接反応させながら測定を行う。

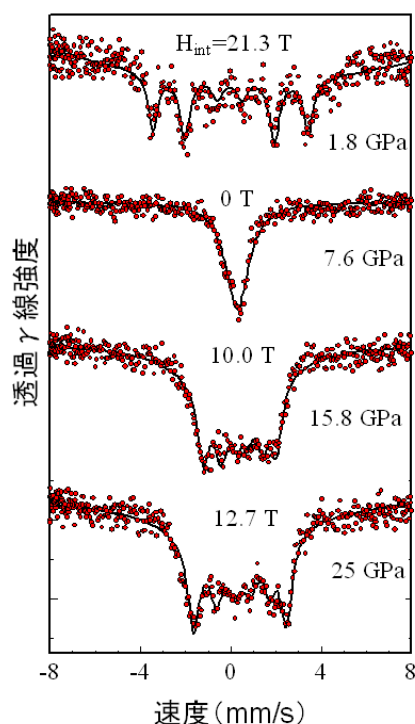


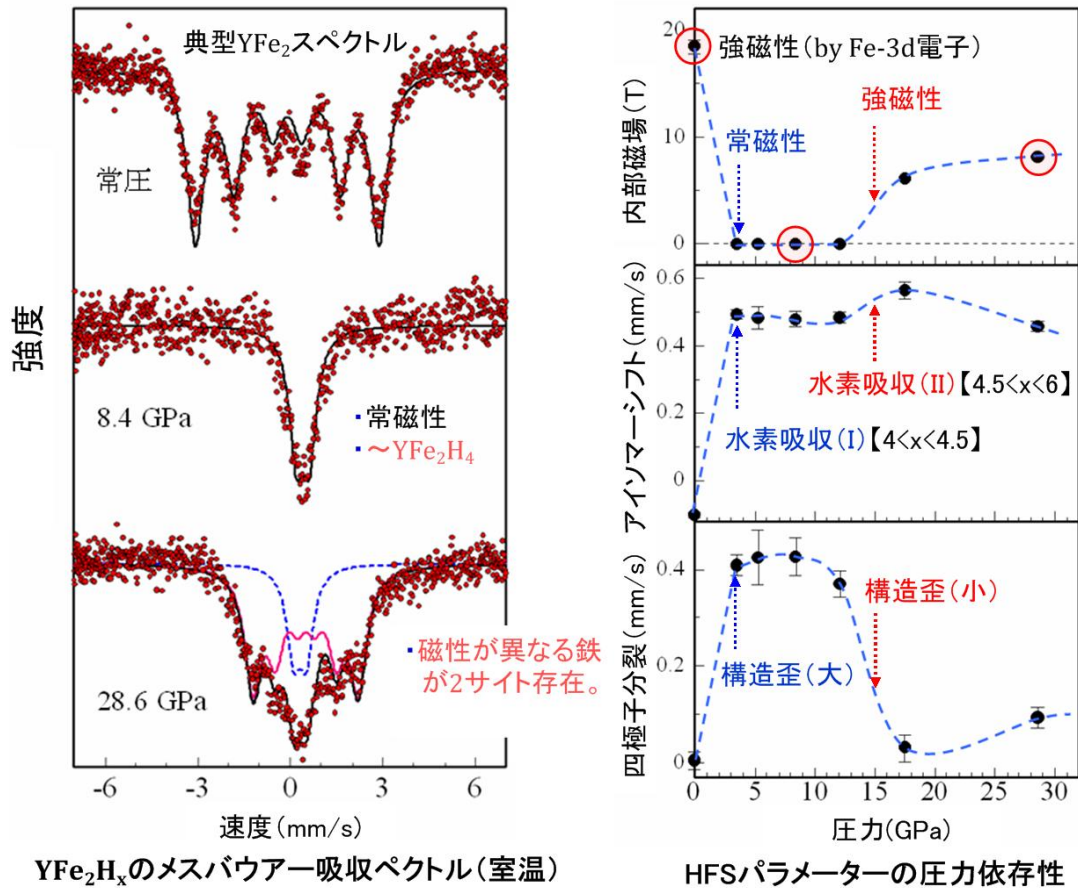
図 III.2.3.-(70) DAC による超高水素圧力下 GdFe₂ の放射光メスbauerースペクトル。

ら、非磁性化と磁気秩序が回復する圧力値で Fe-H 間の電子遷移による異性体シフトが +側へ大きく変化することが明らかにされ、これまで報告されてきた常圧の GdFe_2H_x 水素化物の異性体シフトとの比較から 2 回の磁気転移が起きる圧力値の水素吸収量は、 $x\sim 4.0$ 、 $x\sim 6.0$ 程度になると見積もられた。本結果から、 GdFe_2 合金の高密度水素吸蔵現象は加圧に対して不連続な水素吸収と磁気転移を伴うものであることが判った (水素誘起逐次磁気転移)。常圧で得られたスペクトル形状との比較から、加圧時に進入する水素は、低圧力側(2~3 GPa) では侵入が容易な R_2M_2 サイトに主として吸蔵されており、高圧力側 (~15GPa) では常圧時に侵入が困難な R_1M_3 、 R_0M_4 サイトに水素を吸蔵することで高密度水素吸蔵状態を実現していると結論された。

平成 22 年度は、引き続き高輝度光科学研究センターと共同で高圧下鉄水素化物の研究を進めた。レーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセルによる高温高圧法により新たに合成した fcc 構造の鉄水素化物の放射光メスbauer分光を実施した。また、重水素置換を行った結晶構造の異なる水素化鉄の内部磁場の圧力依存性を調べた。平成 22 年度は、希土類金属水素化物の研究にも着手した。高圧水素環境を利用して、水素を高密度に吸収した EuH_x の新奇水素化物の合成に成功すると共に、その価数を異性体シフト値の評価により決定した (「2.3.3.2 水素貯蔵物質の精密結晶構造の研究」参照)。その結果、Eu 水素化物の価数が結晶構造変化に併せて 2 価から 3 価へと相転移を起こすことを明らかにした(圧力誘起価数転移)。これらの結果を他の希土類水素化物の物性と比較検討した結果、9.7 GPa 以上の EuH_x の高圧相は、これまで見つかっていなかった Eu の高密度水素化物の β 相であることが実証され、全ての希土類高密度水素化物が 3 価の面心立方構造をとるという一般則が確立された。

高圧水素下における希土類鉄水素化物の研究では、 GdFe_2 と同様の C15 ラーベス構造を有する YFe_2 の測定を行い、データ解析で求めた異性体シフトを指標に利用して、28 GPa までの圧力範囲における水素吸収過程を調べた(図 III.2.3.-(71))。その結果、常圧では強磁性の YFe_2 が GdFe_2 の場合と同じように、約 3 GPa の加圧で $x\sim 4$ まで水素を吸収して常磁性の安定な水素化物を形成し、更に 12 GPa まで加圧すると水素を再度吸収して $x\sim 5.5$ まで高密度に水素を吸収した強磁性相へと変化することが分かった。また、水素誘起磁気転移が起きる圧力値において、四極子分裂の値にも跳びが観測されたことから、初期の水素吸収に際しては、結晶に歪構造が発生するのに対し、二度目の水素吸収では、歪んだ結晶状態が緩和されることが判った。本結果より、超高圧による逐次的な水素吸収による高密度水素化は、C15 構造の RFe_2 水素吸蔵合金に共通の現象で、本物質系で発見された磁気転移は、水素吸収量に依存した結晶の歪構造 (電子バンド構造) の変化に起因した現象であると結論された。

平成 23 年度は研究の継続と実験データの追加収集と研究成果の取りまとめを行った。鉄水素化物研究では、異なる結晶構造 (hcp-FeH、dhcp-FeH、fcc-FeH) の FeH の超微細構造相互作用パラメータを決定すると共に、転移圧力が hcp-FeH、dhcp-FeH、fcc-FeH



図III.2.3.-(71) 超高水素圧力下 YFe₂ の放射光メスbauer吸収スペクトル。

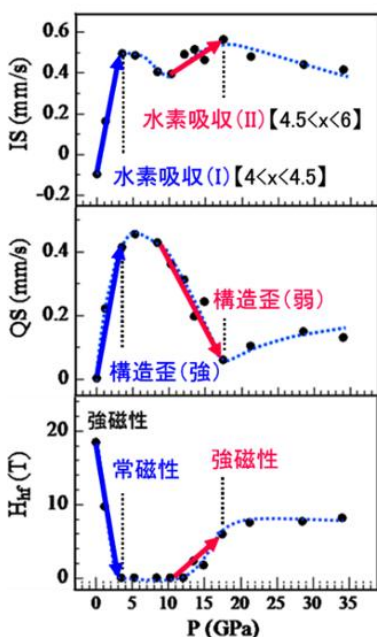
の順に低下するという第一原理計算による理論予測を実験的に検証することに成功した。異構造 FeH の磁気転移は、これまで報告例が無い現象であり、3d 遷移金属水素化物の遍歴電子磁性の基礎研究や水素化鉄の低温・常磁性相における新たな超伝導探索に向けた研究分野を拓いた。一連の研究で決定された水素化鉄の超微細構造相互作用パラメータは、Fe-H 結合や結晶格子内の水素原子の配置を反映するため、鉄の水素脆性機構の解明に向けた研究の重要な情報になる。また、本実験では、超高圧下で鉄が水素化する際、鉄の s 電子密度が減少し、異性体シフト(IS)が顕著な増加を示すという一般的な性質が確認された。この現象は、水素化反応が無い通常の加圧条件下での鉄系合金の IS 値が、加圧に対して単調に減少する性質とは対照的で、超高圧下鉄系合金の水素化反応の追跡指標に IS 値を利用できるという評価技術上の有用な知見が得られた。

希土類鉄金属水素化物の研究では、前年度に実験で明らかにした高圧水素下 YFe₂ 合金の水素化反応過程と詳しい比較を行うために高圧水素下における GdFe₂ の水素化反応過程を以前より測定点数を増やして調べた。その結果、GdFe₂ の水素化反応過程も YFe₂ と同様、水素吸収と磁性変化の不連続な圧力依存性を示すことが確認された。C15 構造の RFe₂ ラーベス合金の高圧水素下メスbauer分光で決定したパラメータから得

られた知見を図III.2.3.-(72)にまとめた。一方、実用材料の観点から考えると、高密度金属水素化物の合成に要する圧力値を下げるが大変重要である。本手法により、温度等の外的要因や構成原子の異なる試料の高密度水素化過程（2度目の水素吸収）追跡を行い、合成条件を最適化することにより、高性能な水素吸蔵合金の探索が可能になるものと期待される。

本研究では、DAC と放射光メスbauer一分光法を組み合わせた新しい評価技術を確認させ、従来法では不可能な超高压環境下金属の水素化反応の追跡と電子・磁気状態の「その場」観察を達成した。遷移金属、希土類や典型的水素吸蔵合金の水素化（体積膨張、電荷移動や原子配置）が宿主側原子の電子・磁気状態を調べることで水素-金属間の相互作用と物性との関連性が明らかされた。また、材料の水素吸収量に依存した新しいタイプの磁気相転移や価数転移が複数発見され、高容量水素吸蔵材料や新奇磁性材料の設計指針として、水素化量による金属の価数や磁性制御の可能性が指摘された。

超微細構造定数の圧力依存性



得られた知見

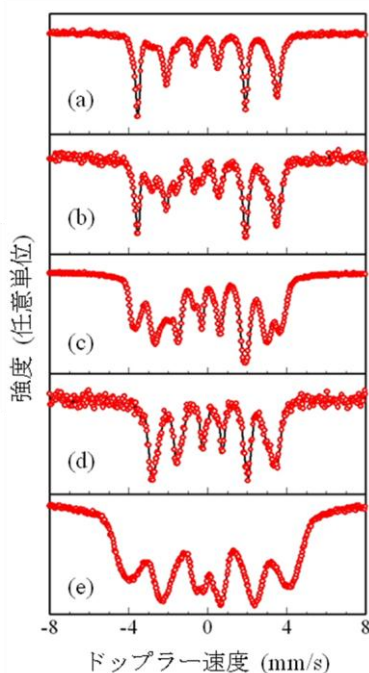
アイソマーシフト (IS)
<ul style="list-style-type: none"> ・数GPaの加圧で水素化物を形成。 ・約10 GPaで再度水素を吸収。
2段階の水素吸収で高容量化する。
四極子分裂 (QS)
<ul style="list-style-type: none"> ・1回目の水素吸収で強い歪構造。 ・2回目の水素吸収で歪の緩和。
高密度水素吸収で結晶対称性が回復
内部磁場 (H_{hf})
<ul style="list-style-type: none"> ・1回目の水素吸収で常磁性化。 ・2回目の水素吸収で強磁性化。
水素誘起逐次磁気転移が発現する。

図III.2.3.-(72) 放射光メスbauer一分光による高压下 RFe₂ の水素化現象の反応追跡。

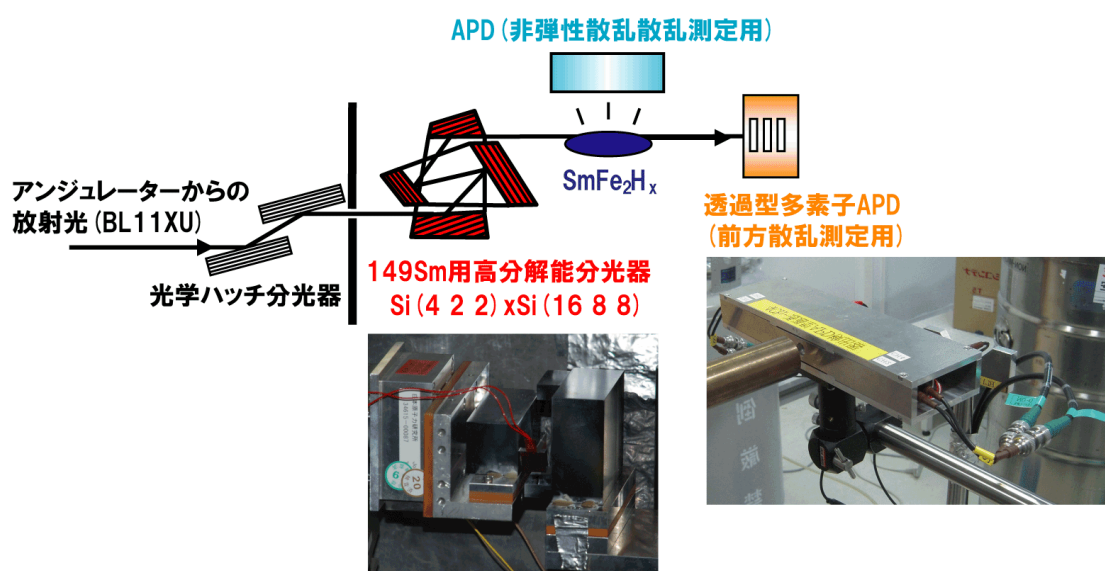
2.3.3.1.2 水素貯蔵材料における局所電子・振動状態の評価

平成 20 年度は、金属水素化物の基礎物性を不定性なく調べるため、RFe₂ 合金の水素化物の単相試料の合成条件を産総研（金属系グループ）と共同で探索した。水素化条件を変えて作製した GdFe₂H_x の状態をオフラインメスbauer一分光で調べ、結果を製作法

にフィードバックさせ、 RFe_2 合金の単相の水素化物が得られるまで繰り返し合成条件の最適化を行った。その結果、 $GdFe_2$ 合金の水素化過程で、水素吸蔵相と非吸蔵相が2相独立に共存することが観測され、水素化の進行に伴い、この比率が変化し、 $x \sim 3.0$ において単相の水素化物が得られることが分かった(図III.2.3.-(73))。得られた $GdFe_2H_3$ 単相試料の核共鳴非弾性測定では、母材の $GdFe_2$ で観測された非弾性散乱スペクトルとの比較から、水素化により $Gd-Fe$ 原子間の結合に対応する振動モードが明瞭に減少することが明らかにされた。



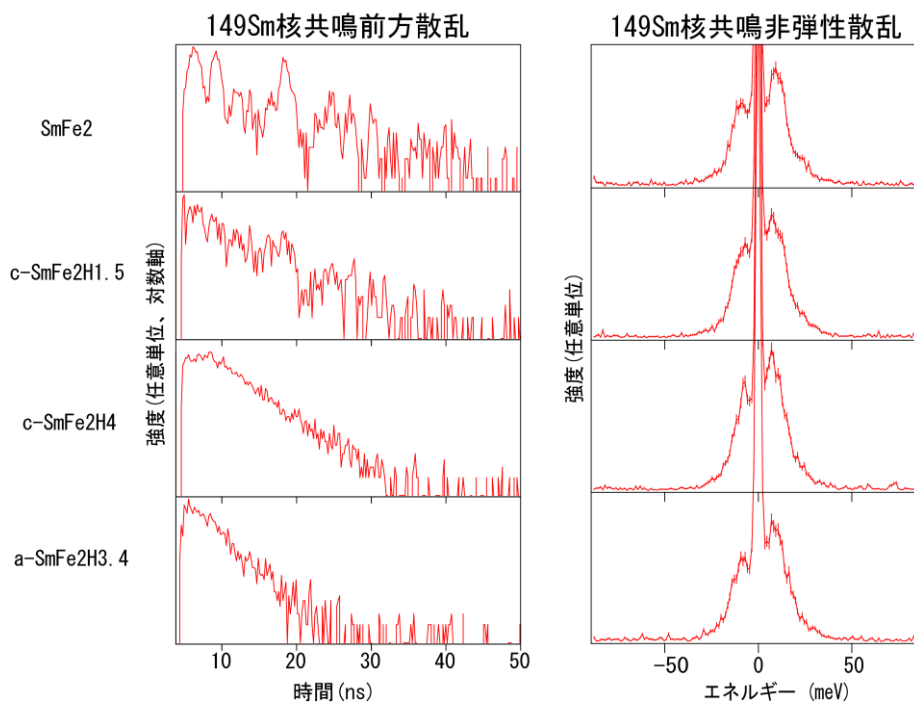
図III.2.3.-(73) $GdFe_2H_x$ の ^{57}Fe メスバウアースペクトル。H/M=0.11(a), 0.37(b), 0.51(c), 1.0(d)。現在の我々の育成法では、 $x=3.0$ (H/M=1.0)の場合に単相の水素化物が得られる。(a)-(c)は水素化・非水素化物の混合状態、なお、(e)は水素誘起アモルファス化した状態のスペクトルである。



図III.2.3.-(74) ^{149}Sm の核共鳴前方散乱、非弾性散乱の実験光学系。本実験で使用する高分解能分光器は、 ^{149}Sm 核共鳴エネルギー (22.5 keV) の X 線を約 3 meV のエネルギー分解能で放射光から分光できる。

RFe₂合金水素化物の鉄元素に注目した測定に加えて、希土類元素側の測定を可能にする核共鳴散乱用高分解能分光器を製作した。本分光器と核共鳴散乱信号を高効率計測可能な透過型及び非弾性散乱測定用の多素子 APD 検出器を併用した光学系を利用して、SmFe₂H_x 中の Sm 原子の核共鳴前方散乱と核共鳴非弾性散乱の測定を試みた。本手法は、¹⁴⁹Sm 核の励起準位のエネルギー幅 Γ_0 (~62neV)の分解能での測定を可能にするため、放射性同位元素による従来法と比較して超微細構造相互作用パラメータを高精度で決定できる (図III.2.3.-(74))。最初の実験では、水素化条件の異なる結晶の c-SmFe₂H_xと水素誘起アモルファス化した a-SmFe₂H_xを室温で測定した。その結果、母材の SmFe₂が結晶状態で水素を吸蔵する場合、Sm 原子の振動状態には大きな変化が観測されなかったが、内部磁場強度が水素化の効果で低下することが観測された。一方、水素誘起アモルファス化した a-SmFe₂H_xでは、Sm 原子の格子振動状態がソフト化すると共に、内部磁場強度が広い幅を持って不均一に分布することが分かった (図 III.2.3.-(75))。ここで、a-SmFe₂H_xにおいて観測された格子振動のソフト化は、試料中の Sm 原子が Fe 原子と同様に水素誘起アモルファス化が起きた際、ナノ粒子化したことを示唆している。

放射光メスバウアー分光により合金の水素化・脱水素化反応過程で生じる構造及び物

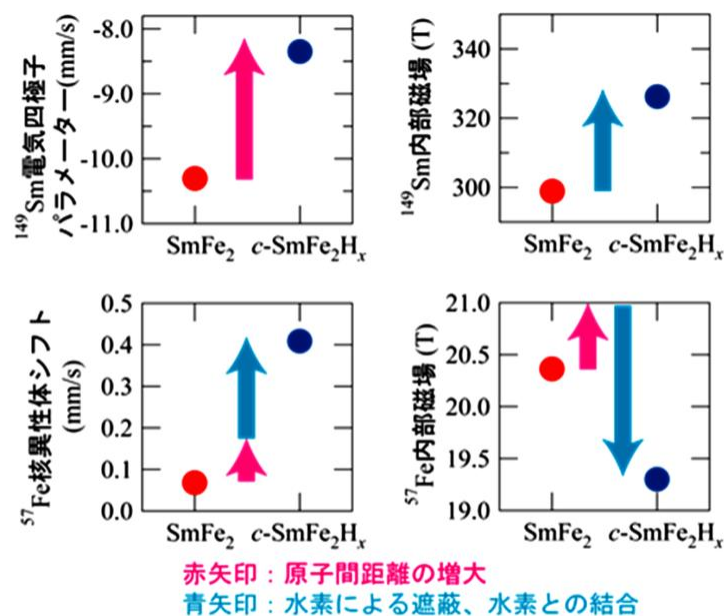


図III.2.3.-(75) SmFe₂ およびその水素化物の核共鳴前方散乱と非弾性散乱スペクトル非水素化物の核共鳴前方散乱スペクトルには、Sm 元素が担う磁性を反映する振動構造が現れている。水素化に伴い、その振動構造の周期が大きくなり、磁性が弱くなっていることが分かる。また、非晶質では核準位の寿命より速く強度が低下しており、磁気構造に不均一な分布が発生していると示唆される。フォノンの状態を表す非弾性散乱のスペクトルにおいては、合金の構造の変化を反映した変化が観測されている。

性変化を“その場”分析・評価を行うことを目的とし、SPring-8のBL11XUに設置する水素ガス導入・排出システムの仕様を決定した。更に、希土類メスバウアー核種の吸収スペクトル測定を可能にする核共鳴アナライザー用の精密トランスデューサーの整備を進めた。これらの装置により、金属の高圧水素ガス中での水素化反応過程で生じる電子・格子振動状態、磁性、結晶構造変化や微粉化現象を「その場」観測できる様にした。

平成21から平成22年度は、典型水素貯蔵合金である RFe_2H_x ($R: Gd, Sm...$) ラーベス合金を対象として、構成元素別に電子・振動状態を調べることで、各構成元素との結合状態や構造安定性に対する水素化効果の基礎物性的な知見を得る研究を進めた。本実験では、 $SmFe_2$ 水素化物の局所電子状態の測定を試みた。 $C15$ 構造を保持した単相の三水素化物 $SmFe_2H_3$ を測定し、 ^{149}Sm 、 ^{57}Fe をプローブとしたオンラインおよびオフラインメスバウアー測定を行った。その結果、20 KにおけるSmの局所磁性は水素化に伴い増大し、Sm単体金属に近い値になるが、逆にFeの局所磁性は平均的には低下することが分かった(図III.2.3.-(76))。これら現象の起源として、 $GdFe_2$ 水素化物の場合と同様、水素化による格子膨張効果でSm-Fe間の磁気相互作用が低下したことが原因であると推論された。

水素吸蔵合金で金属原子と水素間の相互作用変化と物性への影響の詳細を知るには、より現実的な水素ガス雰囲気下における水素化反応過程において合金を構成する個別金属原子の電子・格子振動状態を調べることが有効である。このため、合金の水素化・脱水素化反応過程で生じる構造変化を放射光メスバウアー分光により「その場」観察・評価を行うことを目的に、SPring-8のBL11XUにガス導入・排出システムを導入した。これに併せて、放射光実験用の小型の金属水素化反応電気炉の製作および金属水素化反応の試験実験を進めた。上記の装置を利用すれば、水素ガス圧10気圧未満での金属の水素化反応過程での電子・格子振動状態、磁性、結晶構造変化や微粉化現象等を同時に



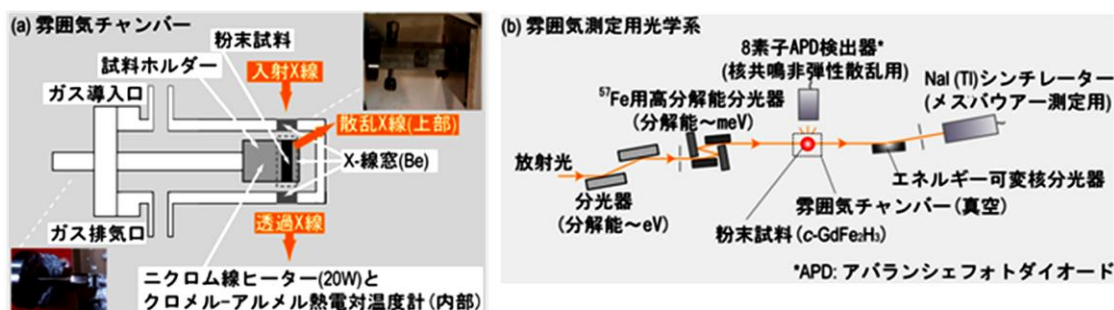
図III.2.3.-(76) $SmFe_2$ と $c-SmFe_2H_x$ の20 Kにおけるメスバウアーパラメーター。

評価・分析できるため、水素吸蔵合金の水素化初期過程における構造の不安定性や材料劣化過程の研究への有効利用が期待される。

平成23年度は、金属の水素化・脱水素化反応で生じる構造変化を放射光メスバウアー分光で「その場」分析・評価可能な実験手法を確立することを目的として、SPring-8のJAEA専用ビームライン(BL11XU)に既設の水素ガス導入装置と放射光実験用小型金属水素化反応電気炉を利用した計測装置を開発すると共に最初の利用実験を実施した。本装置は、水素ガス圧10気圧未満の環境における金属水素化反応に伴い生じる電子、格子振動状態、磁性、結晶構造変化や微粉化現象を同時に評価できるものである。(図III.2.3.-(77))。

c-GdFe₂H₃の真空での温度依存性を調べた実験では、放射光メスバウアー分光からは、脱水素過程においてIS値の減少と鉄の磁気モーメントの増加が観測され、同時測定した核共鳴非弾性散乱スペクトルからは、Fe-Gd間の結合モードに対応したフォノンピーク(±25meV)がエンハンスされることが観測された。これらの結果は、前述のc-SmFe₂H₃水素化物の実験結果(水素化によるSm-Fe間相互作用の低下)の逆過程に対応しており、水素の(吸収/放出)で、Fe-Gd結合や磁気相互作用が(減少/増加)することが分かった(図III.2.3.-(78))。

一方、実材料の開発において問題となる水素吸蔵合金の劣化では、水素の吸収放出に伴う相互作用の形態が顕著に変化すると予想される。このため、材料の環境(温度等)を変化させて水素を吸収/放出させた場合の合金中の個別原子の相互作用を探れば、水素誘起アモルファス化のような、合金の劣化要因とその作用機構解明や有効な劣化防止策の開発にも繋がると期待される。

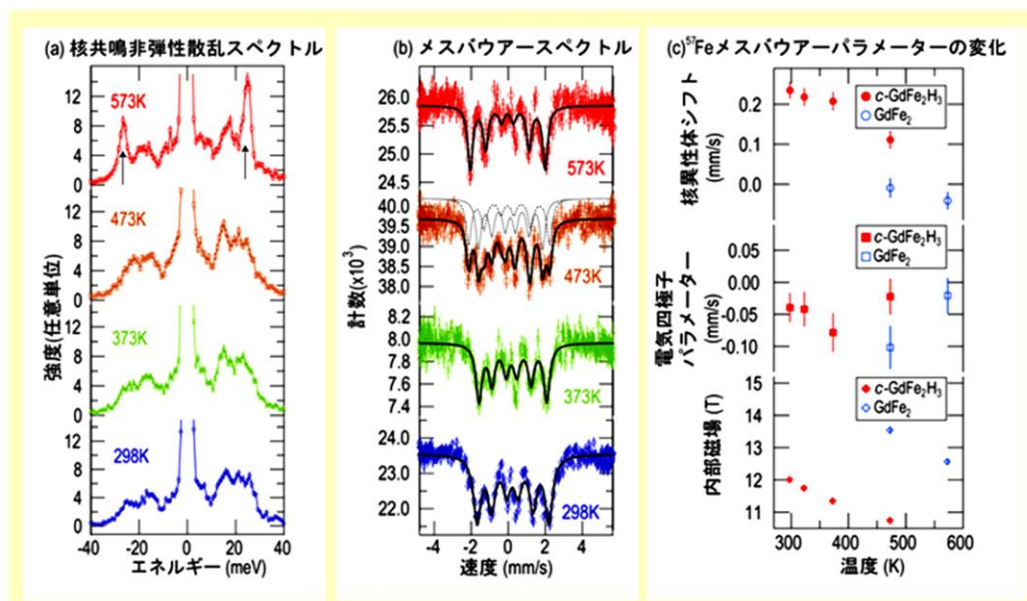


図III.2.3.-(77) 水素ガス雰囲気下圧力・温度チャンバーの詳細図(a)と BL11XU に構築した水素ガス雰囲気下核共鳴散乱測定光学系の図(b)。

本研究開発項目で得られた主な成果を以下にまとめる。

「水素貯蔵材料先端基盤研究事業」では目標の一つとして「超先端的評価手法の確立」が挙げられている。本研究では、超高压下における金属水素化物の形成過程の追跡や物性評価に有用な“超先端的評価技術”として、DACを用いた先端放射光メスバウアー分析技術を確立させた。本手法では、“DACの加圧限界までの測定が可能”であり、未踏の超高压水素下における金属水素化反応の追跡とそれに伴う電子・磁気状態変化を調べることができる。応用研究では、遷移金属、希土類や典型的な水素吸蔵合金の水素化

(体積膨張、電荷移動や原子配置)が宿主側の原子の電子・磁気状態に与える物性変化の評価や高密度水素吸蔵現象の反応追跡を行い、金属-水素間相互作用と水素吸収量増加に伴う新奇な磁気相転移、価数転移を多数発見し、その成果の一部は、プレス発表、各種新聞等でも報道された。超高压合成法による高容量水素吸蔵材料や新奇磁性材料の材料開発においては、水素化量による金属の価数制御や高容量水素吸蔵物質合成の“最適条件の探査”と物性変化の「その場」観察が重要だが、本開発手法は、その強力な評価・解析ツールとして利用できる。



図III.2.3.-(78) c-GdFe₂H_x の真空下昇温における放射光メスバウアースペクトル。573 K の核共鳴非弾性スペクトルにある矢印は Gd-Fe 結合モードに対応するピークを示す。

2.3.3.2 水素貯蔵物質の精密結晶構造の研究

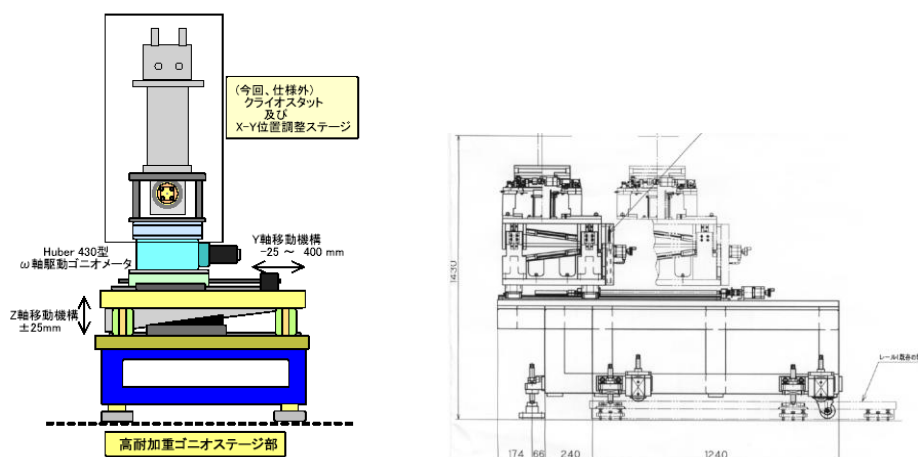
(高輝度光科学研究センター)

2.3.3.2.1 高耐加重型ゴニオステージの製作

水素貯蔵物質(金属水素化物を主に研究対象とする)の高圧構造物性研究においては、高密度水素と金属、及び金属水素化物の結晶構造と物性の圧力応答(磁性、電気伝導等)に関して敏感な低温領域での実験研究を行うことが興味深い。平成 19 年度は、SPring-8 の高圧構造物性ステーションである BL10XU における高圧・低温 X 線回折(XRD)実験を実施していくための、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)収納型クライオスタットを搭載するためのゴニオメータ・自動ステージの製作(平成 20 年 3 月納入、図III.2.3.-(79)参照)を行った。搭載予定のクライオスタットは自重約 150 kg を有しており、搭載用の天板 30 cm 平方とするものである。試料となる金属水素化物に対して数十 GPa (1 GPa≒1 万気圧)を印加させる場合 DAC 内の試料サイズが 50 ミクロン以下となるため、DAC 試

料を放射光 X 線光軸(水平方向、高さ 1430 mm)に一致させるために、同ステージは Y-Z 軸(水平-垂直方向)移動に対してミクロンオーダーの位置 調整精度を要求仕様とした。特に Z 軸に関しては、精密且つ剛性の高い傾斜スライド式駆動機構を採用し、この精度と高耐荷重能力(300kg 重)を実現した。また試料である DAC を収納したクライオスタットごとと揺動して、均質で高精度な X 線回折像を計測するための回転ステージを装備した。

なお、BL10XU 実験ハッチ内に配備するために、既存の複合高圧実験装置(レーザー加熱式ブリルアン散乱-X 線回折同時測定装置、共に 1 m³・自重数百 kg 重以上の規模を有する実験装置)との装・脱着を容易且つ高再現性を確保するための移動機能を施した。搭載したクライオスタットは、到達温度 4 K、メンブレン機構を有した外部圧力調整型 DAC を収納、X 線回折測定及び放射光核共鳴散乱等の分光測定に利用した。

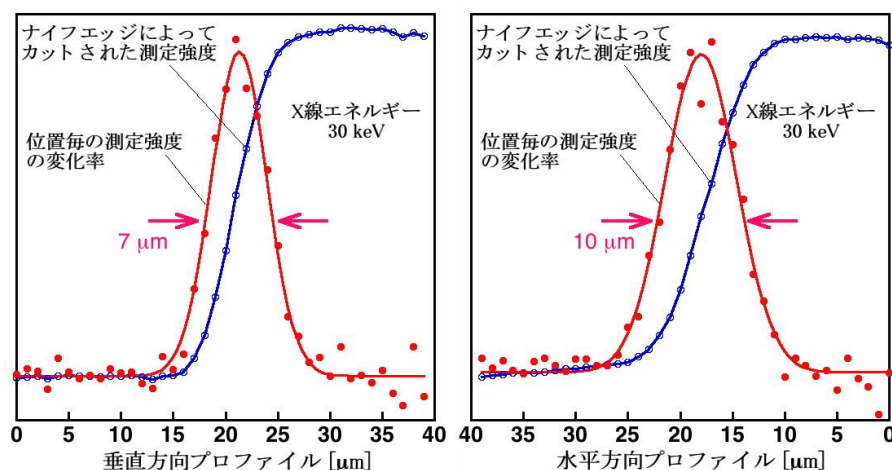


図III.2.3.-(79) 高耐荷重ゴニオステージの概念図(左)と設計図(右)。

2.3.3.2.2 屈折レンズ式 X 線集光光学系及び X 線コリメーターの開発

ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いた超高压実験では試料サイズが数十 μm 程度となるため、高密度・大強度 X 線の利用が不可欠であった。超高压下での放射光 X 線回折(BL10XU)またはメスbauer一分光(或は核共鳴散乱、BL09XU 又は BL11XU)を行う際の高密度 X 線ビームを発生させるために、光硬化性樹脂製一積層型 X 線屈折レンズを使用した集光光学系を開発した。

平成 19 年度は既に BL10XU に装備されている積層型 X 線屈折レンズ(XCRL)集光システムを利用して、今後の導入に向けた技術検討を実施した。XCRL は凹型放物面形状をした単体のレンズを多数枚直列に並べて屈折率を調整する機能(焦点距離と X 線波長に応じて調整する)を持ち、非常に屈折率の低い X 線に対する光学素子として実現され、先端科学技術的に見てもユニークなものであった。BL10XU に装備された同システムは二種類の放物面型 X 線屈折レンズを直線的に配置したもので、前段の 2 mmφ 口径のグラッシーカーボン(GC)製レンズによって X 線ビームを平行化し、後段の 150



図III.2.3.-(80) BL10XUのCRL-X線集光光学システムを用いて得られた試料位置でのビーム形状。

$\mu\text{m}\phi$ 口径の熱硬化性樹脂(SU8)製の精密レンズによって集光する原理を持つ。SU8 レンズは LIGA 法による微細加工技術によって整形されたもので、ドイツの ANKA 社から導入された。また、GC レンズはそれ単独でも $100\mu\text{m}$ 径程度の集光が可能で、同程度のサイズの試料(発生圧力が数 GPa 程度)からの強い回折線シグナルを測定する実験に使用した。

平成 19 年度の検討において我々は、図III.2.3.-(80)に示すような半値幅 $7\mu\text{m}$ (垂直方向) $\times 10\mu\text{m}$ (水平方向)をビーム径とする X 線ビームの形成に成功し、そのひとつの性能を示す例として 27 GPa まで加圧された $50\mu\text{m}$ 径の高圧試料室内の金属水素化物試料と固体水素媒体が明瞭に分離された X 線回折像を取得することができた。

平成 20 年度においては、実際に金属水素化物に対する放射光 X 線回折(BL10XU)またはメスバウアー分光(或は核共鳴散乱, BL09XU 又は BL11XU)測定実験で使用するため、専用の光硬化性樹脂製一積層型 X 線屈折レンズ(XCRL)を設計・導入した(同開発項目実施の原子力機構との共同開発)。本 XCRL はフォトレジストに利用される SU8 光硬化性樹脂を材料として、放射光を利用した大深度超微細加工技術(LIGA 法)によって整形されるもので、ドイツのカールスルーエ放射光研究所 ANKA 社から購入・取得したものである。XCRL の仕様は、平成 19 年度の技術検討の結果に基づき仕様決定された。放射光を利用した高水素雰囲気下における水素吸蔵物質や高密度状態金属水素化物の高圧その場観察実験が実施するために、水素吸蔵物質の X 線回折およびメスバウアー分光測定で使用する X 線エネルギー、焦点距離及び開口径に適したレンズ配列を計算した設計となった。

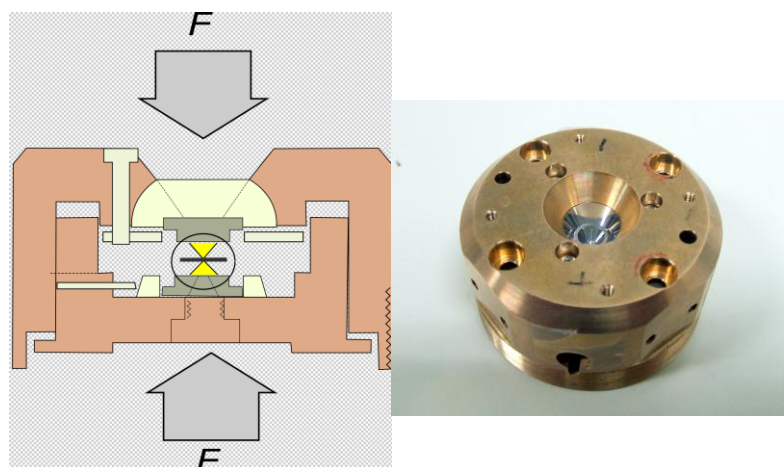
実験室の X 線発生装置に比べ放射光施設で利用できる X 線は、高輝度・高指向性な X 線であり、より小さいサイズの試料から、精密な回折データを取得することができることが特徴である。本件での XCRL を用いた X 線光学系の開発によって、

10 μm 程度までの微小サイズ試料から、高精度・高分解能の回折強度データや分光データが短時間で取得する技術が確立された。さらに、集光された 10 μm の微小 X 線ビームにより、金属水素化物試料への X 線照射位置が自由に選択できるという別の利点もある。微小ビームによってもたらされる X 線照射位置の自由度の高さは、水素吸蔵量が不均一な試料や微小な単結晶などからのデータを収集する場合にも非常に有効に活用される。以上、放射光を利用した水素吸蔵物質の構造物性・電子物性研究を展開するための基盤測定技術として、金属水素化物の高圧実験研究が加速させることができた。

2.3.3.2.3 多重極限・複合物性測定用 DAC の開発

金属水素化物に対して多重極限・複合物性測定が可能なクライオスタット搭載用ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を新たに開発し、研究の精密化・効率化を実現した。平成 19 及び 20 年度の検討結果から、新たにレーザー加熱アニール試料調整法に対応する形状であること、及び原子力機構や大阪大学(「2.3.5.1 水素吸蔵合金の超高压環境下の電氣的・磁氣的研究」実施機関)に整備されている水素液化充填装置に装着可能な形状とすることを仕様追加した。平成 21 年度においては、DAC に関して、低温高压 X 線回折実験及びメスバウアー分光測定で使用するために必要な開口角を確保し、BeCu 合金をボディー素材とすること、クライオスタットに装着するためのガス駆動式圧力制御(メンブレン駆動機構)を採用し且つレーザー加熱アニール試料合成法に対応するために対称型形状($\phi 48\text{ mm} \times$ 高さ 30 mm の円筒形状)とすること、原子力機構や大阪大学に整備されている水素液化充填装置に装着可能な形状とすることを確定仕様として作製した(図Ⅲ.2.3.-(81)参照)。本 DAC は 3 台製作され、平成 21 年度より 2.3.5.1 の実験でも使用された。

本 DAC は、試料への圧力印加実験だけでなく、合成した水素化物の保管や状態維持にも使用するため、このような研究の進捗に伴う追加導入が必要であった。また同時に、

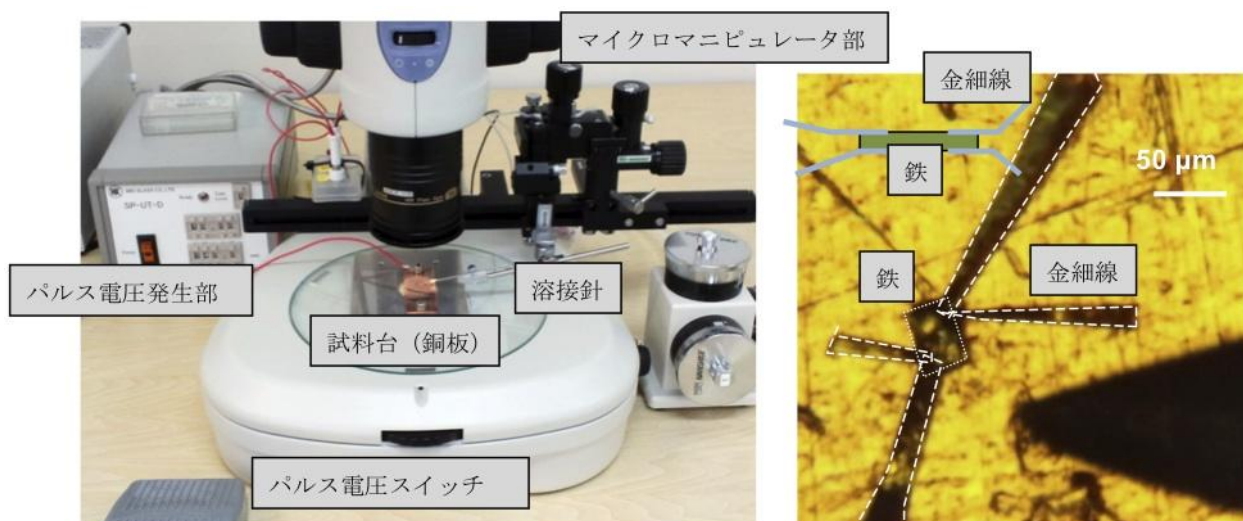


図Ⅲ.2.3.-(81) 新規に作製した多重極限・複合物性測定用 DAC(内 1 台を撮影)。

本 DAC を「2.3.3.1 水素貯蔵物質の局所電子・振動状態の研究」で開発・製作されたクライオスタット(平成 19 年度分)に搭載することを考慮したアタッチメントとして、DAC に直接装着する形式の熱電対とその配線部品等も作製・導入した。さらに水素液化充填装置への装着時に必要なアダプターも作製・導入した。本 DAC は、試料への圧力印加実験だけでなく、合成した水素化物の保管や状態維持にも使用するため、研究の進捗に伴う追加導入が必要であるため、平成 22 年度にはさらに 1 台を追加作製し、よって委託期間内に計 4 台の導入を行った。

平成 22 年度においては、同 DAC を用いた金属水素化物に関する高圧力下でのその場電気抵抗測定用の試料作製に必要な、極微小電極溶接システム（スポットウェルダ）の製作を行った。図Ⅲ.2.3.-(82)に示すように、導入したスポットウェルダは溶接電源であるパルス電圧発生部と、試料操作に関わる実体顕微鏡及びマイクロマニピュレータから構成される。導入後の調整として、電圧とパルス長を鉄試料に対して最適化を行い、微小試料に対して 4 本独立の電極を溶着することに成功した。

高圧力技術は、物質合成や新物質探索、物性測定の一手法として利用できる技術であり、物質の多様性を明らかにできるなど物性研究において重要な役割を担う実験手段となる。例えば、圧力実験では元素置換による新物質探索において生じる格子欠陥や不純物効果などの副次的効果を排除でき、体積をパラメータとして物理量の変化を調べることができるという特徴がある。新規開発設計した DAC を用いた高圧発生技術・電気抵抗測定技術と低温技術、2.3.3.2.1 および 2.3.3.2.2 で開発された要素技術を組み合わせることにより、高圧下でより精密な物性測定が可能となるシステムが構築された。本測定システムの汎用性の高さすれば、2.3.3.2.5 に示すような GPa 領域の多重極限環境における高密度水素化物や高水素雰囲気下での水素吸蔵物質についての物性研究だけではなく、燃料電池で実用化される MPa 領域や常圧/高温・低温領域での基礎評価のその場測定に



図Ⅲ.2.3.-(82) スポットウェルダー全景、右：溶接後の試料及び電極。右下は溶接針のシルエット。

においても非常に有効に活用・展開でき、物質設計を支援する有益な情報の提供が可能になることが期待される。

2.3.3.2.4 金属水素化物の磁性研究或いは高圧分光測定法及びX線回折測定法の海外調査

海外の先端的・競合的な金属水素化物の磁性研究或いは放射光を利用した高圧分光測定法及びX線回折測定に関する情報調査のため、必要な国際会議への出席、及び海外研究施設の訪問を実施した。平成 20 年度は、(財)高輝度光科学研究センターが主体で実施した研究成果の発表として、MH2008 国際会議(6 月、アイスランド、レイキャビック市)に参加し 2 件の研究発表を行い、また日本国内で開催された国際会議として、第 21 回国際結晶学連合(IUCr、8 月、大阪)に参加し 1 件の研究発表を行った。特に IUCr においては、高圧下における金属水素化物や水素化合物に関して、X 線回折だけでなく、近赤外吸収分光や電気伝導測定、中性子回折など様々な手法による世界的・精力的な実験的研究の展開と、多面的に物性研究を実施する必要性が認識された。多重極限環境下におけるその場 X 線観察システムを利用した水素貯蔵材料の結晶構造や電子構造測定に向けた情報を取得した。

平成 21 年度は、高圧力科学に関する国際会議(International Conference on High Pressure Science and Technology: AIRAPT (8 月、東京))において 1 件の口頭発表、欧州での高圧力物質科学に関する国際会議(4th European High Pressure Research Group meeting (9 月、フランス、パリ市))に参加し 2 件の研究発表とそれに関連したエジンバラ大学高圧研究センター(英国)の訪問を行った。なお海外への調査ではないが、NEDO の後援による日本原子力研究開発機構が主催した国際ワークショップ(5th JAEA Symposium on Synchrotron Radiation Research –Material Science on Metal Hydride-) に参加して 2 件の研究発表を行った。これら海外調査において、遷移金属水素化物の磁気的性質と電子構造における水素の役割に関して議論を行った。また水素化物に関する研究の動向としては、特に高圧研究では、実験的手法のみならず、例えば超伝導発現予測がされるなど、第一原理計算による理論的手法も展開されており、水素化物の物性発現の解明や水素吸蔵メカニズムを理解する上で、実験と理論の共同研究が重要となると認識された。

平成 22 年度は、高圧科学のゴードン学術会議 (GRC : 6 月、米国) での 1 件の研究発表とそれと関連したハーバード大学への訪問、金属水素化物に関する国際会議 (MH2010 : 7 月、モスクワ) において 1 件の研究発表、欧州での高圧力物質科学に関する国際会議(European High Pressure Research Group meeting 2010 : 7 月、ウプサラ/スウェーデン)に参加し 1 件の研究発表と関連したヘルシンキ工科大学への訪問、カリフォルニア大学物質科学研究所で行われた国際会議 (Kick-off conference on Pressure-effect : 8 月、サンタバーバラ、米国) に参加し 1 件の研究発表、とそれに関連したワシントン州立大学への訪問・調査を行った。遷移金属水素化物の結晶構造と磁性、水素吸蔵量に関する有用な情報を得ることができ、金属と水素の相互作用を構造物性と電子物性の両面から明らかにすることの重要性を認識した。また、各訪問先研究機関での高密度水素媒体の

取り扱い技術や高圧下でのその場物性測定技術に関する情報を得て、本受託研究遂行に
応用可能か検討する事が出来た。

平成 23 年度は、米国での極限条件下での物質科学に関する国際会議(Study of Matters
under Extreme Conditions (SMEC) 2011 : 3-4 月、マイアミ)に参加して 2 件の研究発表を
行い、同 8 月には第 22 回国際結晶学連合(IUCr : マドリード、スペイン)に参加し 1 件
の研究発表を行った。SMEC においては、金属水素化物に関する特別セッションが企画
され、成果発表を行って討論した。また、IUCr では、高圧水素化物を研究する海外の
専門家との議論を通じて、高圧力下での金属水素化物の吸蔵水素量の推定方法に関する
データの解釈や実験技術の有益な情報を収集することができた。

本海外動向調査では、高密度金属水素化物に関連する幅広い研究分野でのグロー
バルな研究者との学術的・技術的な議論や交流を通じて、成果研究の公開とともに、
技術的課題の解決や新たな情報の発見・蓄積を図ることができた。本受託研究・開
発を推進・展開する上で具体的な目標設定と測定技術構築に対して非常に有益かつ
効果的であった。

2.3.3.2.5 精密 X 線回折法による水素化物の結晶構造の研究

2.3.3.2.1 から 2.3.3.2.3 で行った実験装置・手法を用いて、それらと平行して金属水
素化物に関する精密構造解析の実施と、開発項目「2.3.3.1 水素貯蔵物質の局所電子・振
動状態の研究」にて原子力機構が実施している高圧下での磁気構造解析について共同或
いは相補利用的な研究を行った。研究対象物質は、純鉄及び鉄原子を含む合金から出発
する水素貯蔵物質(FeH_x 、 RFe_2H_x , $\text{R}=\text{Gd}, \text{Y}, \dots$)、及び超高圧力によって初めて実現され
る金属水素化物(難水素化金属)とした。これらに対して放射光高圧 X 線回折構造解析に
よる骨格金属原子の格子内配列の精密観測を行うことによって、 FeH_x 、 RFe_2H_x の局所的
な電子状態ならびに振動状態との相関、およびこれらの状態が水素貯蔵に及ぼす影響、
難水素化金属と通常水素化金属の構造・物性の相違性に関する知見を得ることを目標と
した。以下、物質科学的視点に立ち、高性能材料に関する要素技術の開発および評価測
定手法の確立を念頭において取り組んできた金属-水素システムおよび金属水素化物の
物性研究内容・成果をまとめ、最後に材料開発への提言を記述する。

金属水素化物 Fe-H 系に関して既に(平成 19 年度、委託業務開始以前)室温下での
約 80 GPa までの高圧 X 線回折実験を実施しており、体積圧縮曲線等のデータから
2 段階の圧縮異常或は同系構造相転移の存在やその転移圧についての知見を得てい
る(Hirao et al., 2004)。またこの同系構造相転移に関しては競合する研究者による分
光実験(核共鳴散乱)から、磁性に強く関わる現象であることが指摘されたが(Mao et
al., 2004)、彼らが行った実験及び解析法ではその磁性状態まで定量的な説明に至ら
なかった。平成 19 年度においては、我々は、この Fe-H 系の高圧構造物性の総合的
解明へと発展させて行くために、「2.3.3.1 水素貯蔵物質の局所電子・振動状態の研究」
研究課題実施班と協力して精度が良く情報量の多い放射光高圧分光測定実験を行
い、放射光高圧分光測定のための DAC を準備するとともに、赤外線レーザー照射

によって鉄水素化物の結晶内歪みや積層不整を緩和するための試料アニールの試験実験を行った。また、2.3.3.2.2 で開発した X 線集光光学系を用いることによって今まで得られなかった精密結晶構造解析を実施するのに十分な詳細な X 線回折プロファイルの取得に成功した。構築されたシステムを利用することにより、燃料電池材料のような粉末材料について、高圧力領域での高温または低温で精密な結晶構造や相転移、化学反応、材料合成プロセスをその場観察で調べ、粉末材料の構造を精密化することにより、材料の構造と物性の関係に基づいて、材料の開発や使用条件を最適化するなどの評価測定に活用することが可能となった。

平成 20 年度においては、メスバウアー分光と X 線回折による高圧下での Fe-H 系の磁性と構造相関、及び水素化に関わる相平衡の研究、高圧下で生成される PtH_x の構造解析、その他に H イオンの基本特性を知るために LiH 結晶の圧縮特性の研究等を実施した。

・高圧下での Fe-H 系の磁性と構造相関

Fe-H 系については、過去に室温下での約 80 GPa までの高圧 X 線回折実験が実施されており、3.5 GPa において bcc 構造の Fe に水素が侵入し dhcp 構造の金属水素化物 $\text{FeH}_x(x \sim 1)$ へ相変態し、体積圧縮曲線の観察から高圧下での異常、或は同系構造相転移の存在を示す結果が得られていた(Hirao et al., 2004)。また、他の研究グループは分光実験(核共鳴前方散乱法)により圧縮異常領域での磁性変化を観測していた(Mao et al., 2004)が、その測定精度及び解析ではその磁性状態の十分な説明がなされていなかった。原子力機構グループと協力し、この dhcp- $\text{FeH}_x(x \sim 1)$ に対して、より精度が良く情報量の多い放射光メスバウアー分光測定を行った。その結果、圧力 27 GPa 付近での強磁性-常磁性転移及び磁気モーメントの消失を見出し、X 線回折実験で観測されていた圧縮異常が磁性転移に強く関連していることが直接的に示された(図 III.2.3.-(83))とともに、dhcp- FeH_x の体積膨張と磁性の関連を水素原子侵入効果と磁気体積効果から議論することが可能となった。

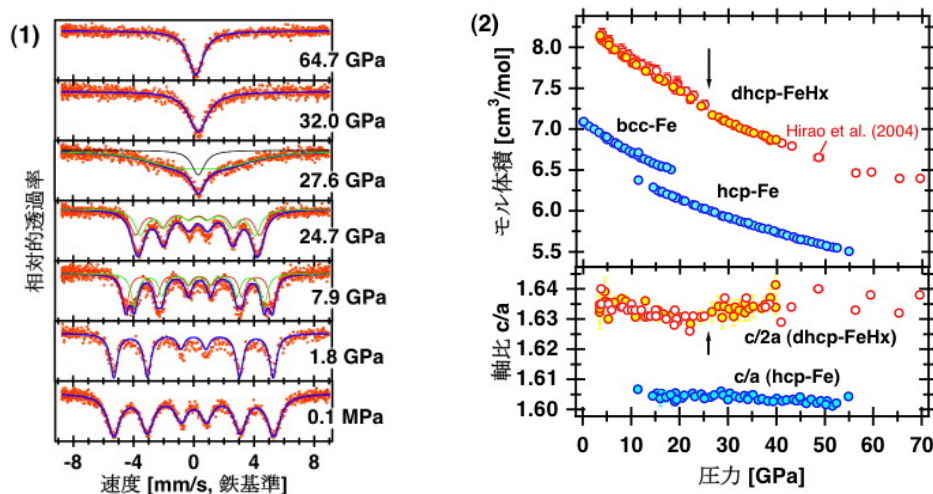


図 III.2.3.-(83) 高圧下での dhcp- FeH_x のメスバウアーспекトルの変化(1)と圧縮曲線との対応(2)。

また、SPring-8 への一般研究課題申請を行って BL10XU おける低温・高圧 X 線回折実験のビームタイムを獲得し、高密度水素中での Fe の水素化とその相平衡関係の観察実験を行った (図 III.2.3.-(84))。これまで FeH_x に関して数百度にあがる高温領域における相平衡状態の研究は行われているが、特に低温領域での研究報告は全く存在しない。本実験の結果、室温において 3.5 GPa で水素化する Fe は、低温下(180 K 以下)での加圧では水素化しないまま 20 GPa 付近において hcp 構造へ結晶構造相転移する(図 III.2.3.-(84)中の経路 C)こと、室温に戻した後脱圧中、13 GPa 付近で水素化する(図 III.2.3.-(84)中の経路 D)ことを新たに見出した。ここで得られた鉄水素化物は、従来理論でのみ予想されていた hcp 構造をとる FeH_x であり、この研究によりその存在が初めて実験的に実証することができた。そのモル体積は dhcp- FeH_x に匹敵し、その体積膨張から水素原子(或いはプロトン)が八面体サイトを占有する組成 $x \sim 1$ の水素化物であると考えられた。以降、実験的に初めて合成に成功した hcp- FeH_x についても高圧下での構造状態の観察と磁性状態の測定を実施し、高密度状態における Fe と格子間水素との相互作用、電子・磁気状態との構造相関の解明へと進展させることが可能となった。

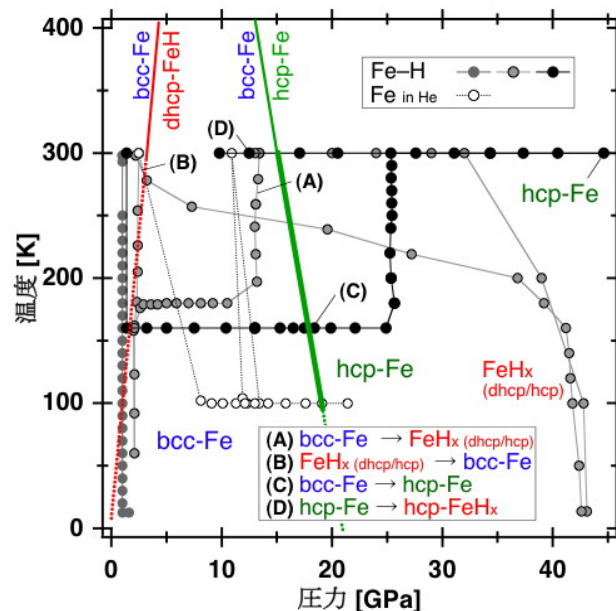


図 III.2.3.-(84) FeH_x の低温高圧領域における相状態図。実験で行った温度・圧力履歴を示す。

・ 高圧下で生成される PtH_x の構造解析

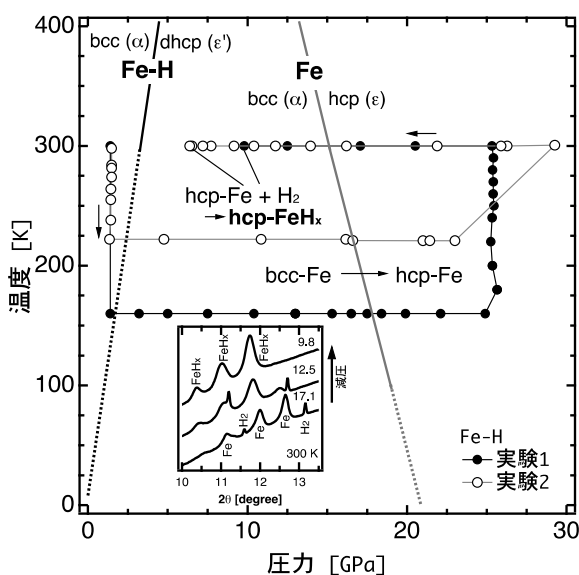
PtH_x は従来水素化を行わない金属として取り扱われてきたが、平成 19 年度に我々は初めてその合成に成功し、平成 20 年度において我々はその構造決定を行なった。高圧 X 線回折実験からの精密構造解析により、27 GPa 付近で生成される PtH_x は hcp 構造であり、その体積膨張から Pt と H の割合が 1:1 であること、また少量ではあるが Pt が水素化する際に斜方晶(空間群 $Cmmm$)相が形成されることが明らかになった (論文投稿中)。今回の結果は、この PtH_x の高圧合成は上述 hcp- FeH_x

の生成と同様に、超高压力技術が新奇水素化物の合成に有力で多くの可能性を有することを示すことができた。一方、Ptの構造(化学的)安定性はこれまで認識されていたものとは大きく異なり、超高压力実験で圧力マーカーや電極、熱電対として使用されてきたPtが、高密度水素雰囲気では利用できない実験的側面を提出する結果となった。

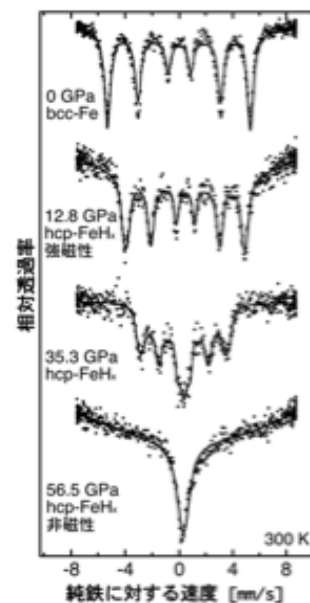
平成21年度においては、 FeH_x 系の研究について、これまで未知であった低温・高压領域での構造相平衡図の作成と各相に関する構造安定性・圧縮特性、及び電子物性(磁性)と構造相関の研究を実施した。その結果、単相化したhcp相の高压下での磁性変化と構造相関に関する新たな知見を得ることに成功し、研究結果の学会発表及び論文投稿を行った。また金属水素化物の結晶構造制御法として、新たにレーザー加熱による高温高压合成と急冷回収実験を行い、fcc- FeH_x の構造固定化に成功した。さらに微小 $\text{Fe}(\text{FeH}_x)$ 試料に対する電極の接続手法を開発・確立し、高密度水素内且つ低温・高压条件下での電気抵抗と結晶構造変化のその場観察測定を開始した。同位体効果の観察として重水素置換した FeD_x 系に関する低温高压X線回折実験も実施した。また、 EuH_x 系や GdFe_2H_x 系に対する高压X線回折実験を開始し、そこで発見した新結晶構造相転移に関する知見を得ることが出来た。以下に、詳細を記述する。

・hcp- FeH_x の結晶構造と磁性の圧力効果の観察

平成20年度、高密度水素中での純鉄Feの水素化と相平衡関係のその場低温高压X線観察実験を実施した際、我々は理論的に予想されていたhcp構造を持つ鉄水素化物 FeH_x を発見した。平成21年度は、同hcp- FeH_x の生成条件を検証・確立し(図III.2.3.-(85))、同条件で合成された鉄水素化物の構造と物性および水素と鉄の相互作用を解明するため、より広い圧力範囲での放射光X線回折実験および放射光メスバウアー分光測定を行っ



図III.2.3.-(85) hcp- FeH_x の出現と低温領域での相図。

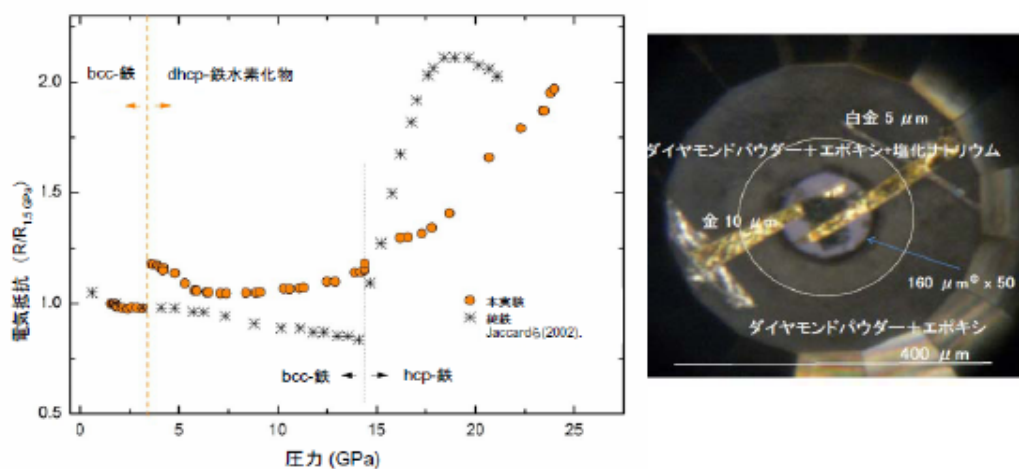


図III.2.3.-(86) hcp- FeH_x の高压メスバウアー分光スペクトル。

た。その結果、合成された hcp-FeH_x は、dhcp-FeH_x と同様に強磁性であることが明らかになった(図Ⅲ.2.3.-(86)の上から2段目の図)。hcp の鉄格子中に水素が吸蔵されて格子が膨張された結果、強磁性が発現したと考えられる。つまり、電子構造的には、格子膨張に伴い Fe-3d バンドが狭くなり、バンド構造がスピン分裂したと解釈された。これまで強磁性を示す hcp 構造の鉄および鉄系合金は発見されておらず、本測定結果は新発見にあたる。さらに高圧力下では hcp 構造は 51 GPa まで安定であったが、加圧につれ強磁性から非磁性へと磁性転移し、56.5 GPa では完全に非磁性状態へと変化する様子が観測された(図Ⅲ.2.3.-(86)の最下図)。この磁気転移は、圧力増加に伴い Fe-3d バンドが広がり、フェルミレベルの状態密度が減少したことが原因と考えられた。本研究によって、未解明であった強磁性発現機構の解明に役立っただけでなく、水素吸蔵と高圧力を利用することで原子間距離を変化させ、磁性の発現・消滅を制御できる可能性を示唆することができた。

・ dhcp-FeH_x の電気抵抗その場観察

金属水素化物に対して高圧力下で誘起される物性を利用することによって、水素貯蔵・放出特性の外的制御の可能性が考えられる。鉄水素化物 FeH_x に関しては磁気的性質・結晶構造の圧力応答を観測してきたが、平成 21 年度からはさらに電氣的性質に着目して、X 線回折と電気抵抗の同時測定を開始した。金属電極を溶接した極小試料(φ50 μm × 長さ 10 μm 程度)を高圧水素流体中に封入し、高圧力下で直接電気抵抗測定するという技術開発の大きな進捗により、本年度初めて鉄水素化物の高圧力下における電気抵抗測定に成功した。同時に実施した X 線回折との測定データと照らし合わせた結果、鉄の水素化により起こる結晶構造相転移と同時に、電気抵抗が増大することが明らかとなった(図Ⅲ.2.3.-(87))。また、水素化した鉄は金属的な電気抵抗特性を示し、圧力 27 GPa 以下、温度 10 K 以上の温度圧力範囲では未だ超伝導転移を起こさないことを明らかにした。電気抵抗の温度依存性を解析した結果、25 GPa 以下で鉄水素化物は強磁性金属に特徴的な振る舞いをするが、それ以上の圧力でその特徴が失われることが示された。



図Ⅲ.2.3.-(87) FeH_x の電気抵抗の圧力依存性(左)と DAC 中の試料セットアップ(右)。

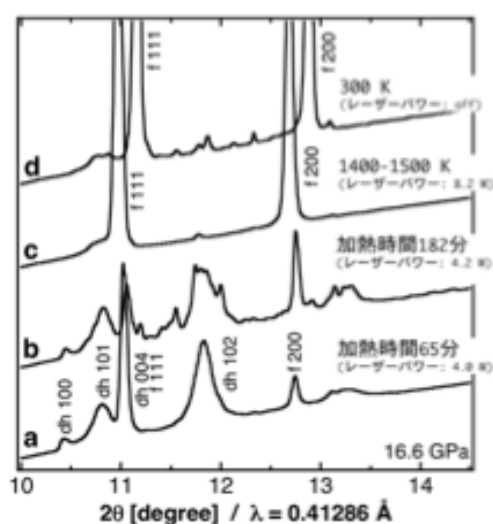
これは先行する鉄水素化物のメスバウアー分光測定の結果（長距離磁気秩序の消失）と良い一致を示すものであった。

・ FeH_x の fcc 結晶相の固定化の観察

鉄水素化物の構造・電子状態の系統的な理解を得るために、高温高压条件下で出現する鉄水素化物の fcc 相に関して水素化と構造・物性の研究を開始した。従来実験的困難さから高温高压条件下での実験は非常に限られており、fcc 相に関する物性情報は皆無であった。我々はまず始めに赤外線レーザーによる fcc- FeH_x の加熱合成を試み、構造固定化(温度凍結)が可能かどうかを検証した。その結果、17 GPa、1500 K で合成された fcc- FeH_x は室温まで温度凍結できることが明らかになった(図III.2.3.-(88)中の d)。このようにして得られた fcc- FeH_x 試料は室温条件で保管、運搬が可能となり、別ビームラインでのメスバウアー測定（「2.3.3.1 水素貯蔵物質の局所電子・振動状態の研究」(原子力機構 2.3.3.1)）や XMCD 測定（「2.3.4.1 硬 X 線分光を用いた水素化物の電子・磁気状態の研究」(広島大)）等が実施された。また fcc- FeH_x 合成実験の際、dhcp-fcc 相転移が積層無秩序過程を通して進行することを示唆する観測結果が得られた(図III.2.3.-(88)中の b)。

・ FeD_x の圧力効果

同位体効果が、金属水素化物中での金属原子と水素の相互作用、水素(重水素)の移動度、振動状態、電子-格子相互作用等として物性に变化を与える可能性を検証した。DAC 内で鉄重水素化物(FeD_x)を合成し、高圧力下 X 線回折測定とメスバウアー分光測定を実施した。X 線回折測定から、 FeD_x も FeH_x と同じ水素圧力で水素化に伴う構造相転移 (bcc \rightarrow dhcp) を起こすことが明らかになった。一方、メスバウアー分光測定においては、dhcp- FeH_x の結果との相違点が観測され、圧力によって誘起される磁気秩序の変化に同位体効果が存在する可能性が示唆された。



図III.2.3.-(88) レーザー加熱中の FeH_x の X 線回折。dhcp から fcc 構造への相転移。

・ EuH_{2-3} の圧力効果

希土類金属は多量の水素を吸蔵する材料として注目され、その物性が幅広い圧力領域

で研究されてきたが、ユーロピウム水素化物(EuH_x)に関しては、高い化学反応性(酸化・水素化・水酸化)のために高水素圧中での物性研究の成功例はほとんど無かった。希土類金属と水素の相互作用を系統的に解明する上で EuH_x の高水素圧中での水素吸蔵と結晶構造状態の関係を調べることは重要である。加えて、Eu の圧力誘起価数転移 (+2 価 \rightarrow +3 価) に伴う水素吸蔵量の増大が期待され、水素吸蔵材料設計の観点からも興味を持たれた。

高水素圧中での結晶構造相転移を観測するために、DAC に液体水素と EuH_2 試料を封入して、高圧力下 X 線回折測定を行った。また、比較実験として、 EuH_2 を液体ヘリウムとともに DAC に封入して、同様の高圧力下 X 線回折測定を行った。その結果、水素媒体中の EuH_2 は印加圧力の増大に伴って、7~10 GPa の狭い圧力範囲内で orthorhombic (PbCl₂-type) \rightarrow hexagonal (Ni₂In-type) \rightarrow tetragonal (fct) \rightarrow 擬似 cubic (fcc) の順で構造相転移することが観測された。一方、ヘリウム媒体中の EuH_2 は 7 GPa において orthorhombic (PbCl₂-type) \rightarrow hexagonal (Ni₂In-type) への構造相転移を起こすが、25 GPa まで hexagonal 相が維持されることがわかった。これらの結晶構造相転移と単位格子体積の比較から、水素媒体中で加圧された EuH_2 は 7 GPa 以上で水素吸蔵量が増大し、 EuH_x ($x \geq 2$) が形成されたことを示唆する結果が得られた。

・その他、 GdFe_2H_x 系等

ラーベス相 GdFe_2 合金は 100 GPa を超える超高圧力領域においても磁性が保持されることが最近のメスバウアー分光測定で明らかになってきた。これは、希土類元素の 4f 局在電子は圧力の影響を受け難く、その電子が担う磁気モーメントが磁気特性に強い影響を及ぼしているためと考えられている。一方 GdFe_2 合金を水素化させた場合、鉄-希土類原子間の $d(\text{Fe-Gd})$ 磁気相互作用が変化するため、低圧力下で磁性を失うことが明らかになってきている(「2.3.3.1 水素貯蔵物質の局所電子・振動状態の研究」(原子力機構 2.3.3.1))。そこで、結晶構造の安定性を調べるため、結晶質水素化物 c- GdFe_2H_3 および水素誘起アモルファス水素化物 a- GdFe_2H_3 について、それぞれ 30.8 GPa まで X 線回折実験を実施した。その結果、結晶質 c- GdFe_2H_3 水素化物に関して、圧力誘起構造相転移が確認された。常圧では C15 (cubic) 構造を取っていたが、加圧に伴って回折イメージに明瞭な変化が現れた。c- GdFe_2H_3 は常圧下で強磁性であるが、高圧下では非磁性になることがメスバウアー分光測定によりわかっており、それに構造も対応して変化しているものと推測された。さらに圧力 15-20 GPa 付近まで加圧すると新たな回折ピークが出現し、30 GPa では C15 とは明らかに異なる回折パターンに変化した。また常圧まで減圧すると、C15 構造に戻ることが確認された。アモルファス a- GdFe_2H_3 水素化物の X 線回折パターンは常圧、0.8、3.5、7.6 GPa の 4 点で取得されたが、加圧に伴う原子間距離の減少以外の明確なパターン変化は観られなかった。但し、常圧から 3.5 GPa までの強度・圧縮変化と 3.5~7 GPa までのそれとを比較すると、後者はほとんど変化しないことがわかった。これまでのメスバウアー分光測定において、結晶質 c- GdFe_2H_3 水素化物と同様に低圧領域 4 GPa 付近で強磁性-非磁性転移を起こすことが観測されていた。これらの結果から、磁性転移に伴い圧縮特性が変化したと考えることができた。

平成 22 年度においては、単相化した hcp 相と fcc 相の高圧下での磁性変化と構造相関に関する新たな知見を得ることに成功し、研究結果の学会発表及び論文投稿を行った。また、微小 $\text{Fe}(\text{FeH}_x)$ 試料に対する電極の接続手法を開発・確立し、高密度水素内且つ低温・高圧条件下での電気抵抗と結晶構造変化のその場観察測定に成功し、その圧力効果に関する研究結果の学会発表及び論文投稿を行った。さらに、同位体効果の観察として重水素置換した FeD_x 系に関する X 線回折と磁性観察の実験も系統的に実施した。また、 EuH_x 系や GdFe_2H_x 系に対する高圧 X 線回折実験から、そこで発見した新結晶構造相転移の構造決定に成功し、研究結果の学会発表及び論文投稿を行った。以下に、詳細を記述する。

・ FeH_x の電気抵抗その場観察

鉄水素化物 FeH_x に関しては磁氣的性質・結晶構造の圧力応答を観測してきた。平成 21 年度からはさらに電氣的性質に着目して、X 線回折と電気抵抗の同時測定を開始した。顕微鏡下での観察によると鉄水素化合物は、水素化に伴って%の体積膨張にも関わらず、水素化前後での膨張以外の形状変化は見られず、金属的光沢を保ったままであった。水素化金属としてどのような物性が生じるか（生じていないか）を確かめることは非常に興味深く、我々は dhcp- FeH_x についての高水素圧力・低温環境下電気抵抗測定実験を開始した。この際、電気抵抗プローブ用電極としての金線（5 μm ）を試料に溶着したが、試料のサイズが微小であることが制限となって、2 本の電極を溶接するにとどまった。正確な電気抵抗率の算出と温度依存性の評価には、4 本の電極を独立に試料に接続した測定法（4 端子法）が必須であった。そこで、平成 22 年度は、この点を解決することを目的に、新たにスポットウェルダー（微小点溶接機）の開発・導入を行った（2.3.3.2.3 参照）。試料作製においては、箔状の鉄試料に金細線を重ね、電圧発生部と接続し先端 20 $\mu\text{m}\phi$ まで鋭利に研磨された針と金属板の間にこれを挟む形で、電圧を加えて金細線と鉄試料を溶着する方法を確立し、4 本独立の電極（4 端子）を溶着することに成功した。この試料を水素圧力下で水素化して FeH_x を合成し、極低温領域までの電気伝導特性と磁気構造との関係を解明する実験が可能となった。

・ FeD_x の圧力効果

鉄—水素間の相互作用を解明する上で、重水素置換効果を観測することは、一つの有力な手段である。鉄水素化物における圧縮挙動と磁氣的性質に対する同位体置換効果を観察する。同位体効果が、金属水素化物中での金属原子と水素の相互作用、水素（重水素）の移動度、振動状態、電子-格子相互作用等として物性に与えることが考えられる。平成 22 年度においては引き続いて、鉄重水素化物に関する高圧 X 線回折とメスバウアー分光による磁性観察実験を実施した。

・ dhcp- FeD_x のメスバウアー分光測定

平成 21 年度に観測された、dhcp- $\text{FeH}(\text{D})_x$ の同位体効果の可能性を検証するために、メスバウアー分光測定の再実験を行った。その結果、22.2 GPa 付近まで内部磁場が次第に減少した後、28 GPa までの領域で急激に磁性が失われる様子が観測された。dhcp 水素化鉄の相転移過程は内部磁場の小さな 'cubic' サイトの鉄の内部磁場が低圧力側 (~20.1

GPa) で先に消失し、その後、少し圧力の高い (~28 GPa) 領域で‘hexagonal’サイトの内部磁場が減少する。dhcp-FeH_x の場合 hexagonal サイトの磁性が先に消失することと比較して、圧力によって誘起される磁気秩序の変化に同位体効果が存在すると考えられた。

・ hcp-FeD_x の合成と圧縮挙動

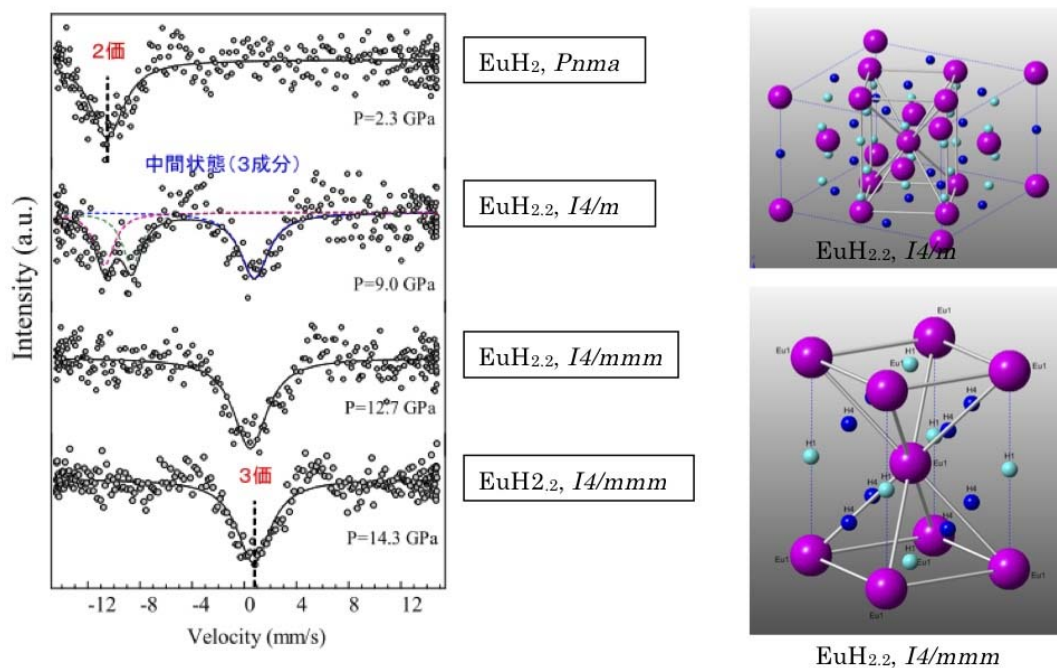
hcp-FeH_x の合成と同じ温度圧力経路を経ることで、hcp 構造をもつ鉄重水素化物が合成出来ることを確認した。合成した hcp-FeD_x について室温高圧力環境下で X 線回折測定とメスバウアー分光測定を実施したところ、hcp-FeH_x との有意な相違は見られなかった。この点は dhcp-FeH(D)_x の場合と異なることがわかった。結晶構造によって同位体効果の出方が異なっていることを示すと同時に、鉄水素化物の圧縮挙動と磁氣的性質が強く関係していることを示す結果であった。すでに得られているメスバウアー分光測定の結果においても、hcp-FeH_x と hcp-FeD_x の間では圧力下での磁性の変化に有意な相違が見られない一方で、dhcp-FeH_x と dhcp-FeD_x では磁性の圧力下での消失の様の違いが観測されており、上記の結果はこれらと対応したものであった。hcp-FeH_x では水素原子の入るサイトが hexagonal-site の 1 種類である一方で、dhcp-FeH_x では octahedral-site も含めて 2 種類存在する。水素の入るサイトごとに、同位体置換効果の有無が生じている可能性が考えられ、サイトごとで H と Fe 原子間の相互作用の様子が異なることが示唆された。

・ EuH₂₋₃ の圧力効果

平成 21 年度の研究において、水素、He 媒体それぞれの中で圧力を印加した EuH₂ について X 線回折測定を行い、EuH₂ 自体の圧力誘起結晶構造相転移に加えて、EuH₂ が約 8 GPa で周囲の水素と反応して、2 回の構造相転移を起こすことを発見した。引き続き平成 22 年度は、結晶構造と水素吸蔵量、メスバウアー分光測定による価数状態の解明、低温環境を用いた新結晶構造相の大気圧環境への取り出し実験を行った。

リートベルト解析と DFT 計算 (外部有識者 AIST との共同研究) により、構造相転移後の結晶構造は、8~9 GPa で *I4/m*、9 GPa 以上で *I4/mmm* であり、それぞれの相での H/Eu 比が 2.2±0.1 であることを明らかにした。この水素吸蔵量の増加は原子容膨張から推測される水素吸蔵量の増加とほぼ一致した。観測された結晶構造相転移が水素吸蔵量の増加によってもたらされたものであることが明らかになった。X 線回折測定と同条件下でメスバウアー分光測定を行い、EuH₂ で 2 価である Eu が、8 GPa で水素を反応して結晶構造相転移を起こした *I4/mmm* 相では 3 価に転移していることが明らかとなった。また、*I4/m* 相では中間価数状態が実現していることが観測された (2.3.3.1 原子力研究機構との共同研究) (図 III.2.3.-(89))。

以上の結果から、EuH₂ の *P6₃/mmc* 構造が周囲の水素 (8 GPa) と反応を起こす (水素原子のユーロピウム水素化物中への侵入が起こる) と同時に、Eu 原子の価数転移が誘起され、*I4/m* 及び *I4/mmm* 相への結晶構造相転移が起こることが明らかとなった。この反応が起こった原因として、試料周囲にある水素の化学ポテンシャルの増大が水素原子の侵入を可能にしたこと、そして EuH₂ が *Pnma* から *P6₃/mmc* 構造へ転移したことによってポテンシャル障壁が低下して水素原子の侵入が可能になったことが考えられた。3 価の Eu 原子は非磁性もしくは van Bleek 常磁性であると考えられる。今回観測された新



図III.2.3-(89) 左/EuH_xの高圧下メスバウアースペクトル、右/EuH_x-III相、IV相
 紫：Eu原子、青：8面体サイトにあるH原子、水色：4面体サイトにあるH原子。
 4面体サイトはランダムに占有されていると考えられる。

結晶構造相の形成には磁性も関与していると考えられた。

また、X線回折測定を行いながら、*I4/m*相の大気圧環境への取り出しの可能性を探索した。*I4/m*相は0°C以下の低温で1気圧環境まで取り出すことが出来ることを明らかにした。これまでH/Euが2を超えるユーロピウム水素化物は常圧環境下では得られていなかった。この結果は、中性子回折実験等で水素量の精確な同定、Eu原子のスピンの状態の解明に用いることができ、高水素圧力の印加が新規水素化物の合成に有力なツールであることを示した。

平成23年度においては、前年度までの高圧下におけるX線回折測定・メスバウア一分光測定により、dhcp/hcp/fcc-FeHの合成とそれらの圧縮特性や高圧下での磁気特性を明らかにしてきた成果を発展させ、これまで実施してきた研究を系統的に統合するために以下の実験を実施した。鉄水素化物の高圧下における電気伝導特性、特に低温条件下での電気抵抗の温度依存性および超伝導転移の有無を明らかにするため、これまでに到達した35 GPaを超える高圧水素環境下でX線回折と電気抵抗の同時測定を行った。また、より実用材料に近い水素吸蔵材としてのラーベス(Laves)系合金RFe₂の新規磁性材料、および軽量な材料として期待される軽アルカリ金属水素化物LiH_xに関する高圧X線回折実験を行い、それらの水素吸蔵に伴う構造変化と構造・物性相関関係現象を調べた。ユーロピウム水素化物EuH_xで観測された混合価数状態におけるEuH_xの磁性、熱的価数揺動の可能性、高圧相における磁気転移の可能性を検証し、水素原子とEu原子間の相互作用を解明することを目的に、EuH_xの高水素圧低温環境下におけるX線吸収と

XMCD 測定を行った。以下に、実施した各実験研究の結果を示す。

・ dhcp/hcp/fcc-FeH の圧縮特性や高圧下での磁気特性

平成 22 年度までに合成・固定化されてきた dhcp/hcp/fcc-FeH の圧縮特性(特に fcc-FeH) や高圧下での磁気特性について比較測定を行った。図 III.2.3.-(90) (a) は高圧 X 線回折実験によって得られたそれぞれの Fe-H 占有体積の圧縮曲線であり、dhcp や hcp に対して fcc-FeH の特に約 20 GPa 付近からの高い圧縮特性が観測された。一方、図 III.2.3.-(90) (b) には放射光メスbauer一分光測定によって得られたスペクトルを示すが、それらプロファイルの変化からそれぞれの非磁性相転移が fcc の場合 21 GPa、dhcp の場合 32 GPa、hcp の場合 56 GPa が完了している様子が観察された。fcc-FeH の磁性の消失する転移圧は圧縮曲線の変曲する圧力領域と奇妙に一致しており、fcc 構造と hcp 及び dhcp 構造間に存在する Fe と H 原子の空間的配置(対称性)即ち水素原子の入るサイトの違いがこのような強い磁性と結晶構造との相関関係を生じさせることがわかった。

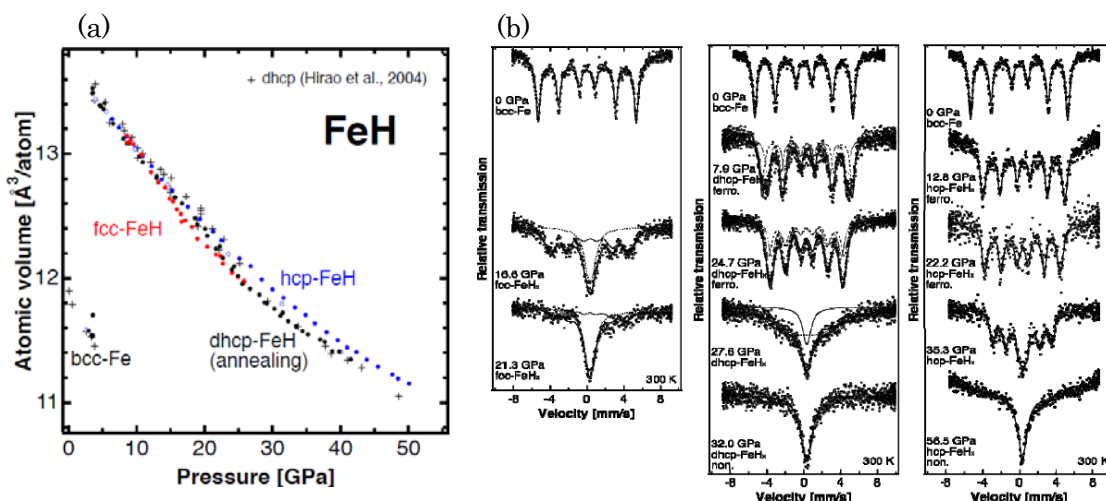


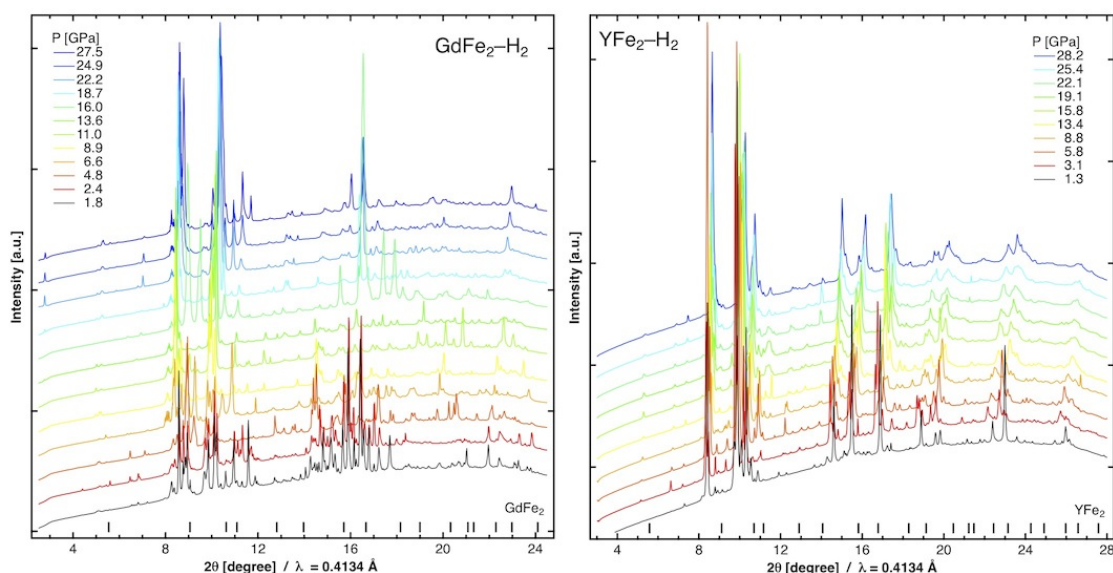
図 III.2.3.-(90) (a) fcc, dhcp, hcp-FeH の Fe-H 占有体積の圧縮曲線、(b) 左から fcc, dhcp, hcp-FeH の圧力に対する放射光メスbauer一分光スペクトル。

・ dhcp 相の鉄水素化物の X 線回折・電気抵抗同時測定

電極金線と箔状の鉄試料を溶接し、それを DAC 中に流体水素とともに封入して、加圧過程で X 線回折と電気抵抗のその場同時観測を行った(平成 22 年度までに確立した開発技術の適応)。3.5 GPa において dhcp-FeH が形成した際、電気抵抗は明白な増加を示し、加圧するとわずかに減少した。この電気抵抗の挙動は、これまでの測定結果と一致した。今回はじめて圧力 35 GPa における電気抵抗測定が実施された結果、その温度依存性は正の勾配であり、この圧力まで鉄水素化物が金属的な性質を保持していることが明らかになった。また 35 GPa で温度 30 K 以下において、電気抵抗が温度の五乗に従うことが確認された。これは強磁性から磁性消失への変化を反映したものと考えられる。さらに圧力 35 GPa, 4 K までの温度圧力条件では超伝導転移は観測されなかった。

・ GdFe₂-H₂ 系および YFe₂-H₂ 系の高圧その場 X 線回折実験

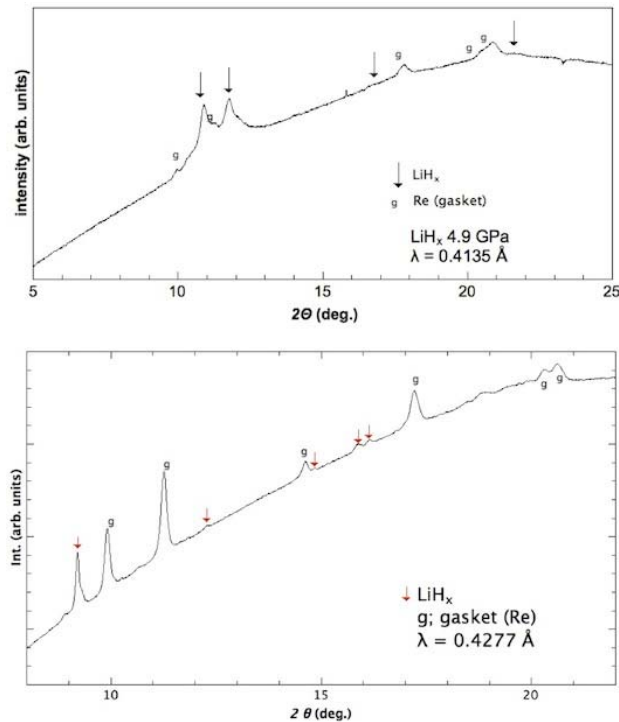
Laves 相合金(GdFe_2 , YFe_2)を流体水素とともに DAC 中に封入し、高圧 X 線回折実験を実施した。 GdFe_2 と YFe_2 はともに常温常圧下において Cubic 構造の C15 相であるが、水素封入後の高水素圧力 1.8 GPa, 1.3 GPa では、それと全く異なる回折パターンが観察された。その構造は非常に複雑であり、これまで知られている Laves 相合金の水素化物とは異なり、また体積膨張した構造であることが明らかになった(図Ⅲ.2.3.-(91))。これは、高圧下で GdFe_2 および YFe_2 ともに水素吸蔵し、水素化物を形成していることを示唆するもので、 GdFe_2 水素化物と YFe_2 水素化物は異なる回折パターンを示しており、これはそれぞれ異なる結晶構造を有していることを提案することが出来た。また二つの試料に関して、圧力 30 GPa までの加圧過程において僅かながら回折パターンの変化が数回観測され、構造相転移していること示唆する結果が得られた。この結果、これまでメスバウアー分光測定から観測されている磁性の変化と回折パターンの圧力変化が、おおよそ対応していることが明らかになった。



図Ⅲ.2.3.-(91) $\text{GdFe}_2\text{-H}_2$ および $\text{YFe}_2\text{-H}_2$ 系の高圧 X 線回折パターン。数字は圧力値で、図下の棒は、それぞれ常圧下における GdFe_2 , YFe_2 の回折線位置を表している。

・高水素圧力環境下における軽アルカリ金属リチウム Li の X 線回折実験

DAC 中に金属リチウム Li と流体水素を封入し、圧力を増加させながら Li-H_2 系の X 線回折測定を行った。その結果、二つ用意した Li-H_2 系に関して、室温下でほぼ同じ圧力条件にもかかわらず、それぞれ全く異なる回折パターンが得られた(図Ⅲ.2.3.-(92))。双方の回折パターンとも Li の酸化物、水酸化物、窒化物のいずれにも該当せず、また従来知られている LiH にも当てはまらなかった。二つの試料では、試料合成(流体水素封入)の温度・圧力経路が異なる。したがって LiH_x 合成の際の温度圧力条件により、形成される結晶構造(化学組成も含む)が異なることが考えられる。さらに試料を常圧付近まで減圧したが、回折パターンに変化はなく、高圧下で合成された水素化物が常圧近くまで安定に存在することがわかった。以上、新規 Li 水素化物が合成された可能性を示



図Ⅲ.2.3.-(92) 高水素圧力下で合成された LiH_x 試料の X 線回折パターン。上図・下図ではほぼ同じ圧力における異なる実験。矢印は LiH_x からの回折線を示している。

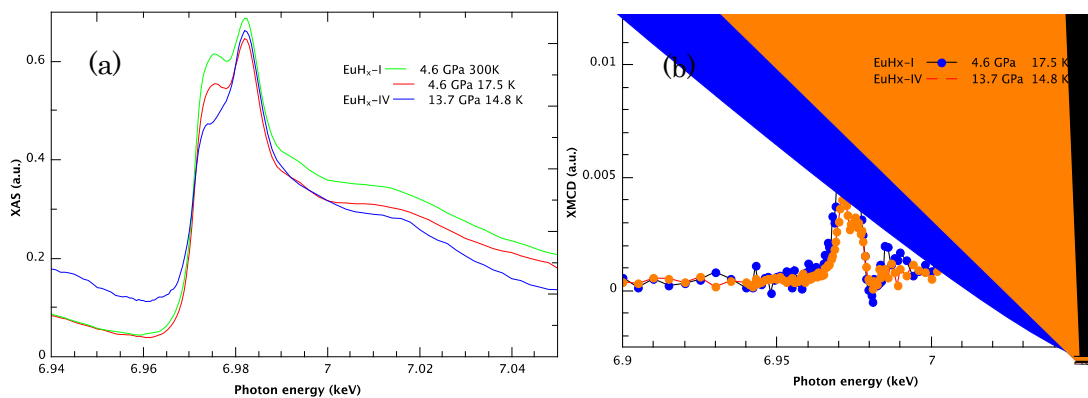
唆する結果が得られた。

・高水素圧力環境下における EuH_x の X 線吸収及び XMCD 測定実験

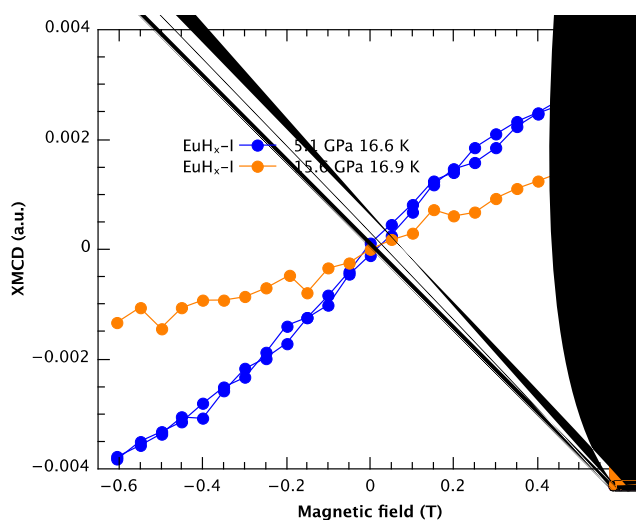
水素吸蔵量と磁性及び結晶構造の関係を明らかにするため、 EuH_x の X 線吸収および XMCD 測定実験が実施された。ダイヤモンドアンビルセル(DAC)に圧力媒体兼水素供給源としての流体水素と Eu 金属を封入して、 EuH_2 を合成した。試料は約 $5 \mu\text{m}$ の厚みの箔状である。流体水素の封入は大阪大学極限量子科学研究センターに設置された水素液化封入装置を用いて行った。図Ⅲ.2.3.-(93)に EuH_x -I 相(300 K、17.5 K)と EuH_x -IV 相(14.8 K)での Eu L3 吸収端 XAS スペクトルと XMCD スペクトルを示す。

EuH_x -I 相と IV 相のスペクトルにはどちらも 6.975 keV のショルダーと 6.982 keV のピークが見られるので、両方の相において 2 価と 3 価の混合状態にあることが示唆された。IV 相における 2 価の残存はメスバウアー分光測定と異なる結果となった。スペクトルの形は低温でも変化は無く、価数混合状態は熱的価数揺動によるものではないと考えられた。一方、IV 相では 2 価の相対的な減少が観測された。なお、 EuH_x -I、IV 相の双方において、XMCD スペクトルが観測された。 EuH_x -IV 相では XMCD 強度が減少したがゼロにはならず、これは XAS スペクトルにおいて観測された、2 価の相対的な減少に対応する結果が得られた。

図Ⅲ.2.3.-(94)に EuH_x -I、IV 相の磁化曲線に対応する XMCD 強度の磁場変化を示す。I 相では 0.6 T 付近において飽和がみられるが、IV 相では明らかな飽和はなく、I 相では



図III.2.3.-(93) EuH_x-I 相(4.6 GPa, 300 K, 17.5 K)、IV 相(13.7 GPa, 14.8 K)の(a) Eu L₃ 吸収端 XAS、(b)XMCD スペクトル。



図III.2.3.-(94) EuH_x-I, IV 相の XMCD 強度の磁場変化。

15 K 以下で強磁性であった EuH_x が IV 相では常磁性に変化している可能性が示唆された。

本研究開発項目におけるまとめを以下に示す。

本研究開発では、高性能水素貯蔵材料開発へ指針を提示することを最終目標とし、高圧力技術と他の機関では整備が不可能な放射光を利用した最先端その場観察測定手法を水素吸蔵物質、特に高密度金属水素化物の結晶構造や電子状態、磁氣的性質などの物性研究および新材料の創製・特性向上に適用し、材料の基礎物性や特性発現のメカニズム、水素貯蔵の基本原則など水素と材料の相互作用に関する実験的解明に取り組んできた。また、材料開発としての新材料探索と新しい原理の実証など基礎研究課題の解決に向けた研究も推進してきた。

まず、新規材料開発のキーテクノロジーとしての材料評価・観察技術の研究環境を整備するため、SPring-8 放射光の超高輝度性・高平行性といった世界一の光源性能を利用

した精密 X 線構造解析と同時物性測定技術を開発し、最先端のその場観察測定手法を確立した。この手法確立により、構造変化をその場観察および動的観察（時間的変化の観察）することが可能となり、いくつかの金属-水素システムにおいて、従来予想されなかった新たな知見が取得された。金属水素化物をはじめとする最先端の水素貯蔵材料開発研究を進展するひとつの基盤技術として、X 線構造解析と同時複合測定を組み合わせたその場観測技術をはじめ、放射光の優れた特性を活かした最先端解析技術を活用することにより、プロセス技術開発への発展的利用も期待できる。

高圧力技術を利用した高水素圧環境での実験は、高濃度水素化物も含め金属-水素系を全組成領域で系統的に調べることができる。また、物質の未知の性質にアクセスできるため、新材料の可能性を追求する有効性と潜在力の両面を有する唯一の手法である。本テーマでは、低温高圧実験装置やレーザー試料加熱装置と関連させた高圧その場 X 線回折実験を展開することにより、新奇金属水素化物の合成及び未知結晶相や構造相転移の発見(hcp-FeH_x、LiH_x、PtH_x等)、金属水素化物での準安定構造の固定化(fcc-FeH_x)と構造多形による物性変化の発見(fcc、hcp、dhcp-FeH_xの磁気モーメントの格子間距離依存性と圧縮特性の異常)、EuH_xを介した希土類金属水素化物に関するユニバーサルルール構築、など多岐にわたる材料の新しい知見や基礎物性情報が取得された。既知の理論や知見の蓄積をその指導原理とする研究も重要であるが、新奇高密度金属水素化物の合成などの例に見られるように、高圧力技術の利用により予知しえなかった新物質の発見がなされており、偶然性とも言える重要な要素が基礎研究、特に高圧力研究には存在する。侵入型の金属水素化物、水素貯蔵合金では、水素が極限的にはどれくらいまで入ることが可能なのかということは、材料開発を行う上で最も重要な情報であるとともに金属系材料について永遠の課題である。本研究開発項目で実施した超高圧環境下における結晶構造、物性測定はこの課題の解決に有効な手法であり、新奇金属水素化物の合成及び未知結晶相の発見によって水素濃度極限への到達の可能性を示すことに成功した。その他の侵入型金属水素化物へも測定技術の適用が可能であり、その物質に関する有用な材料特性を活用するための実用化研究へ重要な知見を提供することが可能である。

2.3.4 水素貯蔵材料の電子物性の研究

2.3.4.1 硬 X 線分光を用いた水素化物の電子・磁気状態の研究

(広島大学 理学研究科)

2.3.4.1.1 希土類金属水素化物の XAS 測定

多くの希土類金属は水素化によって金属-絶縁体(M-I)転移を起こす。特に希土類金属のLaやY金属は、M-I転移が水素圧力に応じた可逆性をもち、さらに絶縁体相では可視光に対して透明となる。この可逆的な光透過率の変化は「switchable mirror (スイッチャブル・ミラー)」とよばれ、実用材料として注目を集めた。一方、M-I転移や「switchable mirror」の成因には、水素と物質間の電子の相互作用について基礎的かつ重要な知見が潜在する。そこで我々はX線吸収スペクトル(XAS)を実験手法として、La水素化物(LaH_x)における水素量 x による電子状態の相違に着目した。XASは光吸収による分光法の一つ

であり、元素および電子殻を選別した非占有状態の電子バンドの検出を特長とする。LaH_xでは、H 1s電子とLa 5d電子間の電荷移動が重要と考えられているため、La 5d電子の非占有状態を直接検出するLa L_{2,3}吸収端XASが最適な実験手法である。La L_{2,3}吸収端XASは低エネルギー領域に位置するため物質に対するX線吸収係数が大きく、試料回りの窓材の材質や厚みに注意する必要がある。これを考慮しながらLa L_{2,3}吸収端XASによる先端的評価手法の確立を目指した。また、La 6p電子の非占有状態を検出するL₁吸収端XASも測定した。

La L端XAS測定は大型放射光施設SPring-8のアンジュレータービームラインBL39XUで行なわれた。(課題番号：2007B1512) この測定で用いた試料を、表Ⅲ.2.3.-(3)にまとめた。

今回の実験では水素量はx=2.5-2.6が最大であった。金属-絶縁体転移はx=2.8以上でみられるため、本実験は金属性のLa水素化物間の比較測定となった。なお、ここより試料の表記を、LaH_{1.9-2.0}はLaH₂に、LaH_{2.5-2.6}はLaH_{2.6}に簡略化する。LaH_xおよびLa金属は、共に酸化が激しく嫌気性のため、試料を不活性なArガス雰囲気を保つ必要があった。このためXAS用試料セルを製作した。SPring-8サイト内のグローブボックスの中で試料セル内に試料を封入し、Ar雰囲気中でのXAS測定を実行した。

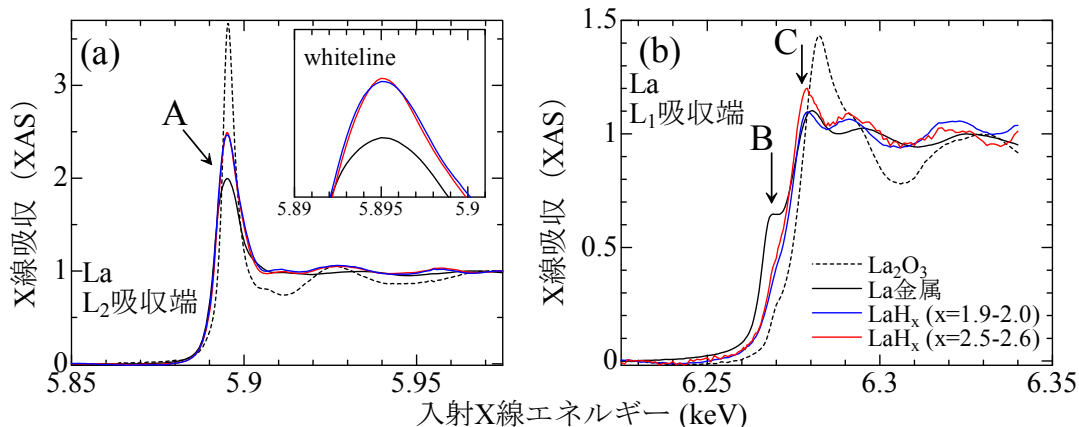
実験で得られた XAS スペクトルを図Ⅲ.2.3.-(95)に示した。図Ⅲ.2.3.-(95) (a)に示したL₂吸収端 XAS では、white-line (ホワイトライン) と呼ばれる吸収端直上の鋭いピーク (矢印 A) がみられた。これは La 2p_{1/2} 準位から 5d の非占有状態への遷移に対応する。La 金属と比較すると white-line 強度は水素化物の場合に増加した。一方、水素化物の間では、水素量が多い LaH_{2.6} の方が、LaH₂ よりも white-line が増加しているが、その増加量は僅かであった。さらに 3 価である La³⁺ イオンの参照物質として La₂O₃ の XAS の比較も行なった。図Ⅲ.2.3.-(95) (a)に示すように La₂O₃ の white-line 強度は、La 金属および水素化物と比較してかなり大きく、さらに吸収端における高エネルギー側へのシフトがみられた。この相違は、La 酸化物がイオン性の絶縁体であり、電子状態の局在性が強いことに起因する。

得られたスペクトルを、多重散乱理論による XAS の計算コードの FEFF8 を使って解析した。実験と計算とのスペクトルの一致はよく、その結果から La 金属からの水素化によって La の 5d 電子から H₁ への電荷移動がみられることが分かった。

次に、図Ⅲ.2.3.-(95) (b)に L₁ 吸収端 XAS の結果を示す。La 金属では吸収端より低エ

表Ⅲ.2.3.-(3) La L 吸収端 XAS 測定において準備された試料のリスト。

試料	形状	入手先	備考
La金属	25 μm 厚の箔。試料セルに封入	ニラコ社	ダイヤモンドアンビルにより、厚み10 μm に成型。
LaH _x (x=1.9-2.0)	powder. スコッチテープに塗布し、試料セルに封入	goodfellow社	La金属粉末として購入。試料の酸化還元工程において、水素化された。
LaH _x (x=2.5-2.6)	powder. スコッチテープに塗布し、試料セルに封入	(株)高純度化学研究所	
La ₂ O ₃	powder	ニラコ社	標準試料として用いた



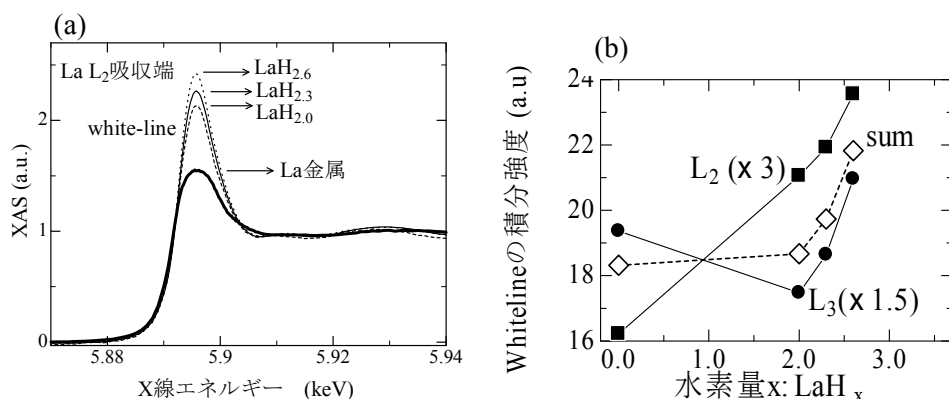
図III.2.3-(95) La L₂ 吸収端(a)と La L₁ 吸収端(b)の XAS プロファイル. 図(a)の挿入図は whiteline と呼ばれる吸収端近傍におけるピークの相違を示している。

エネルギー側に矢印 B で示した肩構造がみられる。一方、この肩構造は水素化によって消失した。また水素量の増加 (LaH₂→LaH_{2.6}) によって吸収端直上のピーク (矢印 C) が増加した。このように水素化によるスペクトルの変化は、L_{2,3} 端よりも L₁ 端の変化が大きいことが分かった。L_{2,3} 端と同様に FEFF8 で XAS を計算したところ、肩構造の消失と吸収端直上のピークの増加を計算は再現しており、計算と実験の一致はよい。この計算から La 金属においてフェルミエネルギー直上を占有していた結合状態の La 6p バンドが、水素化により高エネルギー側の準位に移行することが肩構造の消失の原因と考えられる。LaH_x の La 6p 電子は H_i サイトの結合に寄与する。吸収端直上のピークの増加は、反結合軌道に由来する La 6p 非占有バンドの変化に起因するが、その原因はまだ分かっていない。

これまで La 水素化物での電子状態は、La の 5d 電子と水素 1s 電子との相互作用で議論されてきた。しかし、今回得られた XAS 測定の結果は La の 5d 電子に加えて、6p 電子状態の重要性も示唆している。

平成 20 年度は、水素化が進んだ LaH_x 試料の XAS 測定を目的とし、非金属系グループの小島研究室の水素化装置を用いて LaH_x 試料を作製した。その結果、1 MPa までの水素圧において、室温で平成 19 年度と同様の LaH_{2.59} まで、600℃ではさらに水素化が進んだ LaH_{2.75} 単相試料の作製に成功した。さらに高温で水素化することで $x > 2.8$ の絶縁体試料が作製できると予測し平成 21 年度に実施し、赤褐色の絶縁体試料を得た。

XAS 測定はアピエゾンシール材とし、カプトン膜(25 μm 厚)に試料を挟んだ新たな密封方法によって行われた。この結果、長時間にわたり試料の酸化を防げたことから、平成 19 年度の結果より精度の高い XAS スペクトルを測定できた。本実験で得られた L₂ 吸収端 XAS スペクトルを図 III.2.3-(96)(a) に示す。今回、新たに作製された試料 $x=2.3$ によって、 $x > 2$ において水素化による系統的な XAS の変化が得られた。なお、 $x=2.75$ 試料はこの XAS 測定には試料の作製が間に合わなかった。La 金属と比較すると



図III.2.3.-(96) (a) LaH_x の $\text{La } L_2$ 吸収端の XAS スペクトル。試料名を示す矢印は、white-line の高さに対応する。(a) $\text{La } L_2$ および L_3 吸収端の white-line 積分強度の水素濃度依存性。白抜きの点は平均を表す。

white-line 強度は水素化物の場合に増加した。また水素量 $x > 2$ においても white-line の段階的な増加が、今回明らかとなった。これらの増加は、 $\text{La } 5d$ 電子の非占有状態密度の増加、およびアニオンの水素の存在を示す。図III.2.3.-(96)(b)の white-line 積分強度の水素量依存性に示すように、 $x < 2$ で四面体サイトを占める水素(H_t)に比べて $x > 2$ で八面体サイトを占める水素(H_o)が、 $\text{La } 5d$ 電子の非占有状態密度をより多く増加させることが初めて分かった。このことが絶縁体転移におけるエネルギーギャップの形成と関係すると推察される。また、white-line 半値幅の単調減少もみられた。この半値幅の減少は、フェルミエネルギー (E_F) にかかる $5d$ 状態密度分布のエネルギー幅が狭くなることを示す。その結果、 E_F 近傍の状態密度が減少し、絶縁体相へ近づくものと推察される。 L_1 吸収端 XAS では、水素化に伴う吸収端近傍の肩構造の消失、吸収端直上のピークの増加の再現性を確認した。この結果から、水素化に伴って E_F 近傍の $\text{La } 5d$ と $6p$ 電子の両方が変化することがわかった。これらの結果は、イタリア、カメリーノで開かれた第14回 X線吸収分光法に関する国際会議 XAFS14において発表された。(平成21年7月) この研究成果は、ピアレビューを経て平成21年11月10日に *J. Phys: Conference Series* に出版された。

平成21年度は、これまで達成できていない絶縁体相 LaH_3 の XAS 測定のために、試料作製条件を調べた。これまでの結果から、絶縁体相試料作成には 600°C を超える反応温度が必要とされたことから、それを試みた。反応容器を従来のステンレス容器としたままでは高温下で La 試料と容器との反応が生じるため、今回、反応性に乏しい石英管に変更した。作製した石英製反応容器を図III.2.3.-(97)に示す。図III.2.3.-(97)に示していないが、この容器に圧力計が取り付けられ、加熱中の水素圧力をモニターすることができる。温度 900°C 、水素圧力 1 MPa までの反応処理を達成した。

実験の結果、 0.5 MPa の水素圧力の場合、温度 800°C で赤褐色の絶縁体 LaH_x 粉末を得た。(図III.2.3.-(97)の挿入図) なお、 900°C の加熱でも同様の結果を確認した。図

Ⅲ.2.3.-(97)に示すように絶縁体 LaH_x 試料と共に黒色の金属相試料も残留するが、これは水素雰囲気と接する上端部分が優先的に水素化する結果である。目的としている XAS 測定の試料は微量で十分であるために、仕込み量を減らすことで回収率を上げる。今回作製された赤褐色の絶縁体試料は、雰囲気を水素からアルゴンに変換すると、数時間で金属相の黒色に戻るため、不安定であることが分かった。

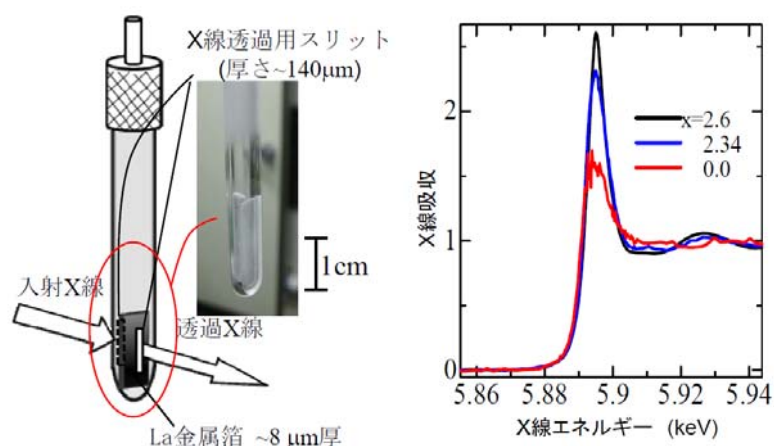
平成22年度は、高圧水素雰囲気下での熱処理と XAS 測定を両立できる反応容器を作製し、これをテストした。この反応容器はこれまで作製した石英製の反応容器の改良型である。温度 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 、水素圧力 1 MPa までの反応処理と XAS 測定を、試料を取り出すことなく実施できる。図Ⅲ.2.3.-(98)に示すように管の下端に厚さ $150\text{ }\mu\text{m}$ のスリット状 ($300\text{ }\mu\text{m}(\text{h}) \times 10\text{ mm}(\text{v})$) の薄片部が設けられており、ここを X 線が透過する。薄片部があっても上記の耐圧性、耐熱性がある。

この反応容器を用いて測定された LaH_x の La L2 端 XAS スペクトルを図Ⅲ.2.3.-(98)に示す。厚さ $8\text{ }\mu\text{m}$ に薄く整形された La 箔を出発試料とし、これを水素圧 0.3 MPa 、 $500\text{-}200\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $0.5\text{-}1\text{ h}$ の熱処理を経て水素化させた。 $\text{LaH}_{2.6}$ の XAS を比較試料として示した。水素化後の試料は LaH_0 よりも white-line が増大し、水素化された結果 La $5d$ 軌道のホール数が増大していることがわかる。一方、white-line の強度は標準試料 $\text{LaH}_{2.6}$ のそれよりも小さい。X 線回折で求めた格子定数から試料の水素量は $x=2.3$ と見積もられ、white-line の強度とよい一致した。上記の作製条件では高濃度 ($x=3$) の水素化が期待されたものの、実際の水素量は少なかった。したがって実験室では絶縁体相の LaH_x を実験室では作製できなかったものの、全ての XAS 測定を通じて、絶縁体相の X 線吸収測定に至らなかった。この原因として、X 線吸収測定で用いる La 薄膜では水素と反応する表面積が必然的に小さくなり反応性が乏しいこと、水素をフローしない雰囲気下であったこと、ビームタイムが限られるために水素との反応時間が短いことが挙げられる。

水素化に伴う金属相から絶縁体相への電子状態は、XAS の実験結果と XAS シミュレーションプログラム (FEFF8.4) を用いて解析してきた。さらに非金属グループとの共同研究として電子状態・結合状態をより精密に再現できる第一原理計算も進めた。その結果、 H_0 サイトの占有によって La $5d$ 非占有状態密度が増加し、フェルミエネルギーの状態密度が減少することでエネルギーギャップが形成される電子状態の変化が理論計算から分かった。 $x=2.6$ までの金属相の XAS の実験結果でも H_0 サイトの占有によって H_1 サイトよりも多く La $5d$ 非占有状態密度が増加し、フェルミエネルギーの状態密度が段階



図Ⅲ.2.3.-(97) LaH_x 試料の作製に用いた石英製の反応容器。挿入図は作製された赤褐色の LaH_x 絶縁体試料を示す。



図III.2.3.-(98) 石英製の反応容器(左)と、これを用いて測定された LaH_x の La L_2 吸収端の XAS スペクトル(右)。

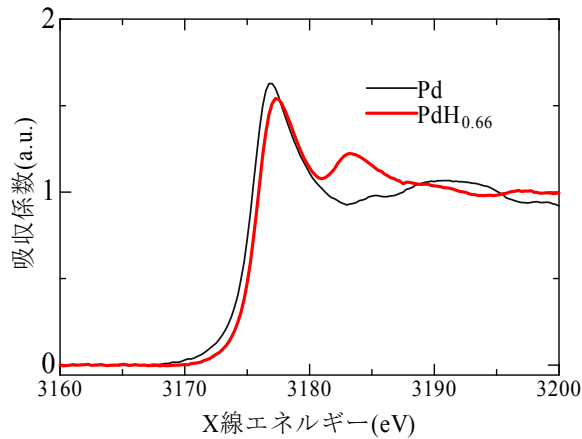
的に減少することが見出されており、理論計算と一致している。これにさらに $x=0.2$ の水素化を進めることで、フェルミエネルギーの $\text{La}5d$ 軌道の状態密度がさらに減少して段階的にエネルギーギャップの形成に至るものと推測される。

本研究で作製した石英管セルにより比較的低エネルギーの X 線領域に吸収端を持つ他の元素についても、水素化過程におけるその場 XAS 測定が可能となった。平成 23 年度は Pd 合金に関して、水素化実験を進めた。Pd は La や Y と異なり d 電子がほぼ占有された電子構造を有し、Ni と Pt に類似した電子構造をもつ。 d 電子が多く占有されたこれらの元素は一般に水素化が困難であり、水素含有量は最大 1 と La や Y と比較して 1/3 しかない。Pd は常圧でも水素化状態を短時間なら維持できることから、水素との反応性および水素化物の安定性を議論する上で、その d 電子数の依存性を調べる適当な試料となる。

Pd および $\text{PdH}_{0.66}$ の Pd L_3 吸収端 XAS 測定を広島大学の放射光施設 HiSOR で行った。その結果を図 III.2.3.-(99) に示す。水素化後に white-line が減少する XAS プロファイルの変化が見られた。このことは $4d$ 軌道の非占有状態密度が減少することを示し、La や Y と逆の変化が観測された。また La では見られないピークが white-line より高エネルギー側に存在する。このピークは水素との反結合準位に対応する。この結果から Pd の $4d$ 軌道は水素化によって占有され反結合準位に強い d 軌道成分を持つことを示唆する。一方、La の場合は、反結合準位の d 軌道成分を示すようなピークは Pd と比べて小さいことから、水素との結合準位に多くの d 軌道成分が存在していることが示唆される。

2.3.4.1.2 強磁性金属水素化物の XMCD 測定

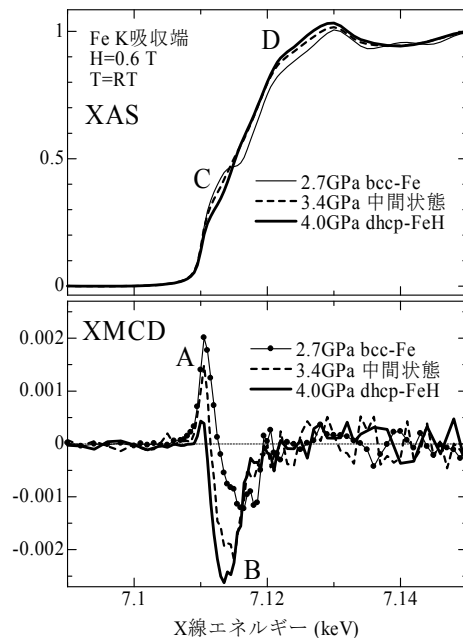
平成 19 年度は水素化物と磁性について文献を調査した。Fe、Co、Ni は室温常圧で強磁性を示す $3d$ 遷移化合物である。その中で Fe は高压下において体心格子の強磁性相から六方格子の非磁性相に相転移する。一方、水素化 Fe は六方格子でありながら強磁性を維持することが報告された。また、Co や Ni の水素化物も単純金属のそれとは異なる



図III.2.3.-(99) Pd と PdH_{0.66} の Pd L₃ 吸収端 XAS スペクトル。

磁気相が予測されている。これらの報告は 3d 電子の電子状態が水素によって変調を受けることを示唆する。X 線吸収スペクトルの円偏光依存性を利用した X 線磁気円二色性（以下 XMCD）は、Fe,Co,Ni 水素化物の磁性を検出できると共に、水素と物質との相互作用を議論できる分光法であることを確認した。

平成 20 年度は、水素による電子・磁気状態の変化を明らかとするため、FeH の K 吸収端 XMCD 測定を行った。実験は SPring-8、BL39XU にて行われた。XMCD 用ガス駆動型圧力セルを用いた高圧水素雰囲気下において FeH を作製し、27.5 GPa までの XMCD 測定に成功した。その結果を図 III.2.3.-(100) に示す。bcc-Fe から dhcp-FeH への転移は 3.4 GPa で出現し、4.0 GPa 以上で FeH 単相となる。XAS/XMCD のスペクトル変化から分かった。bcc-Fe と比較して dhcp-FeH の XMCD では、正のピーク A の減少と、負のピーク B の増大が見られる。さらに加圧すると、XMCD 強度は 20 GPa まで緩やかに減少し、27.5 GPa では急激な減少が見られた。この結果は先行して行われた材料物性グループ・JASRI によるメスバウアー分光の圧力変化とよく一致している。メスバウアー分光により 32 GPa の FeH の常磁性相を確認されたため、27.5~32 GPa の圧力範囲で dhcp-FeH は結晶構造を保ったまま常磁性へ転移すると考えられる。また、ピーク A の減少は bcc-Fe 特有の弱強磁性の電子状態から強強磁性の電子状態への変化を示唆する。FeH の結果は、D の急峻な XAS スペクトル構造と、



図III.2.3.-(100) FeH の XAS と XMCD スペクトルの圧力変化。

B の 0.25 % を超える大きな負の XMCD 強度に特徴付けられる。この XMCD 強度から、Fe3d 電子における増大した軌道磁気モーメントが期待される。これらのスペクトルの特徴は、類似性が期待された hcp-Fe の XAS や hcp-Co の XAS/XMCD とは異なり、かつ、その他の金属性 Fe 化合物 (Fe₄N、FeP など) の XAS/XMCD とも類似しない。このことから、FeH の Fe3d および 4p の電子状態には、H1s との混成が強く関わるといえる。

このように XMCD 測定により、hcp-Fe ではみられない FeH での強磁性相の存在を XMCD から明らかにできた。強磁性相発現の理由、および H1s 電子状態との相関を調べるために、非金属グループとの共同研究として、第一原理計算も進めた。

平成 21 年度は FeH 水素化物の XMCD 測定を継続し、XMCD のサイト依存性の解釈を進展させた。結晶構造が異なる二つの水素化鉄 dhcp-FeH と hcp-FeH を作製し、これらの XMCD 測定を成功させた。dhcp-FeH は 2a と 2c の結晶学的に異なる Fe サイトが存在するが、hcp-FeH は 2c の Fe サイトのみのため、得られたスペクトルから XMCD のサイト依存性が導出される。

図 III.2.3.-(101) に測定結果を示す。今回、出発試料に均一性の良い金属箔を用いたことにより、圧力下でありながら精度のよいスペクトルが取得できた。図 III.2.3.-(101) に示すように水素化していない hcp-Fe では XMCD はほとんど観測されておらず、一方、hcp-FeH と dhcp-FeH 共に明瞭な XMCD が得られた。この XMCD の出現は FeH の強磁性の発現を明確に示す。2c サイトは 2a サイトと異なり反転対称性がないために、2c サイトだけが存在する hcp-FeH では同一原子内の 3d-4p 混成による XMCD 強度の増大が期待された。しかし、hcp-FeH と dhcp-FeH は極めて類似した XMCD スペクトル形状を与えており、上記の効果が小さいことを示している。このことは、XMCD の発生機構が隣接原子間の 3d-4p 混成が主であることを示す。また dhcp-FeH と hcp-FeH 共に XMCD に小さな正のピーク (図 III.2.3.-(101) 中の C) が得られているが、これは水素化による水素から Fe への電荷移動を反映すると考えられる。

実験では dhcp-FeH が hcp-FeH と比較して大きな XMCD 強度を与えた。これから dhcp-FeH が hcp-FeH よりも大きな軌道磁気モーメントを持つことが考えられる。非金属系グループの広島大計算グループと進めている第一原理計算によると、dhcp-FeH では水素原子は 2a 側に変位しており、その結果 2c と 2a の Fe 磁気モーメントがそれぞれ増大と減少すると指摘された。従って hcp-FeH の XMCD の大きさは結晶の対称性から Fe 原子面間の中間に位置する水素位置と関連するかもしれない。

平成 22 年度は CoH と NiH の XMCD (X 線磁

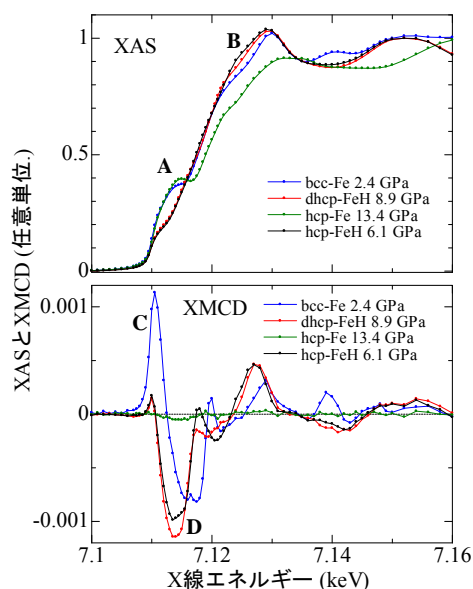


図 III.2.3.-(101) bcc-Fe, hcp-Fe, hcp-FeH, dhcp-FeH の XMCD と XAS スペクトル。

気円二色性)と X 線回折測定、および GdFe_2H_x の XMCD 測定を行った。CoH と NiH の実験は、昨年度までの FeH の結果と合わせることで、強磁性 3d 遷移金属(Fe、Co、Ni)の水素化過程とその磁性・電子状態を系統的なデータとした。

X 線回折の結果、Co はおよそ 2.6 GPa 以上で hcp 格子が膨張し段階的に水素化することが確認された。4.2 GPa では格子がさらに膨張した fcc 構造が出現し、4.7 GPa 以上では fcc-CoH 単相となる。250°Cの実験では fcc 相の出現が 7.8 GPa と報告されており、室温では転移圧力が低压側にシフトすることが分かった。この結果は、水素の固溶が低温では低压側で生じるものと解釈され、FeH の相図と同じ傾向である。一方、Ni では約 0.6 GPa から水素化が始まる。Co と異なり Ni は NiH_x と二相共存で反応が進行し、0.7 GPa で NiH_x 単相となる。さらに高压で水素化による格子の膨張がみられ、1.4 GPa で減少に転じた。水素化による原子あたりの体積膨張は 114~117%に達する。既往の報告では水素化による体積膨張は水素量 $x=1$ あたり 2\AA^3 であることから、今回の全試料について高压下は、ほぼ $x=1$ と考えられる。

図 III.2.3.-(102)に FeH を含めた XMCD の実験結果を示す。Fe と Co では水素化後も共に XMCD がみられ強磁性と分かる。CoH については、29 GPa までの加圧でも XMCD の強度はほとんど減少しないため、CoH は FeH よりも圧力下で安定な強磁性状態といえる。一方、NiH は XMCD を消失させており、非磁性と分かった。FeH の XMCD で見られた正のピーク **A** の減少は、水素化によって 3d 電子数が増加したことを意味する。**A** のピークは CoH では存在しないことから、3d 電子数の増加がみてとれる。一方、NiH では 3d 電子がほぼ占有されており、その結果、非磁性へ転移したと説明できる。

XAS では、吸収端近傍の構造 **a** や、吸収端直上のピーク **b** の強度において Fe→Co→Ni の系統的な変化が見られた。このスペクトルの変化は 3d 電子の増加と関連している。Fe、Co、Ni の 3d 遷移金属においては、水素化が 3d 電子数の増加が特徴として挙げられる。La では d 電子数が減少することから、明瞭な相違がみられた。FeH の結果は、

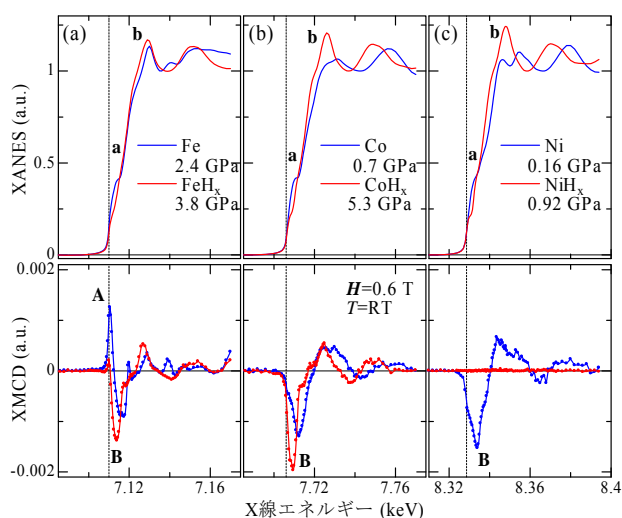


図 III.2.3.-(102) Fe, Co, Ni の水素化による XAS と XMCD スペクトルの変化。

本年度はじめの MRS(米国材料学会の spring meeting) で口頭発表し、その proceeding も出版された。

平成 22 年度の後半に GaFe_2H_x の XMCD 測定に着手した。 GaFe_2H_x では水素化による二段階の磁気転移が報告されている。実験では、水素化による強磁性相の消失と再出現の二段階の圧力変化を XMCD によって観測できた。 GdFe_2 では Gd の強い内部磁場による Fe のスピン偏極が生じているが、水素化によって内部磁場の効果が小さくなり Gd と Fe の交換結合が弱まったことが XMCD と XAS のスペクトルの変化から示唆される。水素化によって Gd と Fe の磁気モーメントが小さくなっていると考えられる。

平成 23 年度は FeH、CoH、NiH の XMCD(X 線磁気円二色性)の解析を進め、また成果発信に注力した。XMCD の解釈を進めるために計算グループと議論した。その結果、水素化後の電子状態の特徴として、水素-3d 遷移金属間の結合・反結合準位の形成、3d バンド幅の減少、主として 3d 元素の sp 電子から水素への電荷移動、3d 電子数の変化が小さいこと、を挙げた。したがって、3d 電子の電荷移動は見られず、メインの 3d バンドや反結合準位が狭いエネルギー領域に集中し、そこに非占有 3d 軌道成分が残されていることが分かった。この非占有の 3d 軌道成分を吸収端近傍の XMCD が捉えたと解釈できた。磁性以外の電子状態の特徴は、Pd の水素化物と共通していることも分かった。このような電子状態の変化、結晶構造の圧力依存性、XMCD の結果を 1 つの論文としてまとめ投稿した。また、本成果を平成 23 年 4 月にフロリダで開催された SMEC2011、平成 23 年 9 月にインドで開催された AIRAPT23 においてポスター発表した。さらに、高圧力の科学と技術への記事執筆、平成 24 年 1 月の放射光学会でのシンポジウム講演など、成果公開に努めた。

2.3.4.1.3 分光法（発光分光など）による電子状態の精密決定

実験結果に第一原理計算による理論計算を合わせて用いることで、これまでのところ X 線吸収(XAS)と XMCD のみで電子・磁気状態に関する十分な知見が得られてきた。このため平成 20 年度、21 年度は発光分光に関して文献による調査のみを継続した。平成 22 年度に予定した Co と Ni 水素化物の場合、分光手法の一つである磁気コンプトン散乱はスピン磁気モーメントの直接決定が可能であり、軌道磁気モーメントに敏感な XMCD 測定と相補的な情報が期待できるため、その実施について検討を行った。なお本項目は平成 22 年度より 2.3.4.1.1 および 2.3.4.1.2 に統合された。

2.3.4.1.4 高圧発生環境および試料評価の環境整備

広島大学理学研究科では、高圧セル（以下、DAC）のサンプリング環境および試料評価の環境整備を進めた。その一環として 2007 年 10 月初旬に顕微圧力測定装置（図 III.2.3.-(103)）を設置し、装置立上げを行なった。DAC によって発生させた高圧水素雰囲気ではその圧力決定が不可欠である。本装置はルビーの $R_{1,2}$ 蛍光線の波長シフトから圧力決定が可能である。図 III.2.3.-(103)の写真是、DAC の高圧水素雰囲気中に封入された La 水素化物の圧力を測定している様子を示す。測定により試料周り水素圧力が約 0.9

GPa であることが分かった。本装置の導入により、高圧発生環境は飛躍的に向上した。

平成 20 年 10 月上旬にガスケット用放電加工機を設置し、この立上げを行なった。水素圧媒体を用いた加圧には、仮押ししたガスケットの中心に 10 μm 以下の位置決め精度でバリのない穴加工が要求される。本装置はこれを可能とする。FeH の圧力セル封入に本装置を用いたことで、およそ 30 GPa までの加圧および XMCD 測定に成功した。また、3d 遷移金属水素化物の XMCD 測定を円滑に進めるために、XMCD 用ガス駆動型圧力セルを整備した。

平成 21 年度は LaH_x の試料作製環境を整えた。まず研究室の既存設備であるグローブボックスにガス循環生成装置を取り付け、雰囲気向上を図った。また電気炉(温調装置付)、電子天秤を購入した。これらの装置を用い試料作製を行った結果、2.3.4.1.1 で述べたように絶縁体相 La 水素化物を得ることができた。

平成 22 年度には HMD 社製圧力セル、ライカ製 EZ4D 実体顕微鏡、ナリシゲ MMO-203 マニピュレーターを購入して圧力セル関連の設備を充実させた。これによってセルのセットアップを効率化させた。その結果、平成 22 年度後半の実験 (TMH_x ($\text{TM}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) の XRD 測定、 GdFe_2H_x の XMCD 測定) の圧力セルの準備を円滑に進めることができた。

平成 23 年度は水素充填装置の環境整備を継続した。オフラインの粉末 X 線回折装置の試料ホルダーを改良し、水素導入配管を加えることで試料の水素化過程をその場で観察できるようにした。これによって最大水素量を簡単に判定できるようになった。

本研究開発項目におけるまとめを以下に示す。

本研究開発項目では、La および Fe, Co, Ni について X 線分光法を用いて水素化前後の電子状態、水素と金属の結合、および磁氣的性質を明らかにした。水素化によって d 電子の非占有状態密度が La では水素量によって段階的に増加したことを見出した。このことから LaH_x の場合には、フェルミエネルギー近傍の d 軌道成分が減少し、エネルギー的に深い準位に水素との結合軌道を形成することで安定な水素化物を形成することが示唆される。一方、水素化物が不安定な Fe, Co, Ni および Pd では、逆に d 軌道の非占有状態密度が減少し、非占有の d 軌道成分は水素との反結合軌道に寄与することを示した。この電子状態は d 電子数が多い元素の水素化物が不安定であることの原因だと思われる。安定な水素化物と不安定な水素化物に見られたこれらの電子状態の相異は、安定な金属水素化物を開発する上で d 軌道成分の振る舞いが指標となることを示している。この結果は遷移金属を利用した高性能材料開発に活用されるものと期待される。

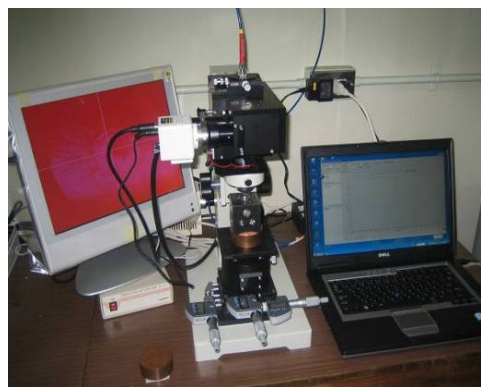


図 III.2.3-(103) 顕微圧力測定装置。高圧水素封入された La 水素化物の圧力を測定している様子を示す。

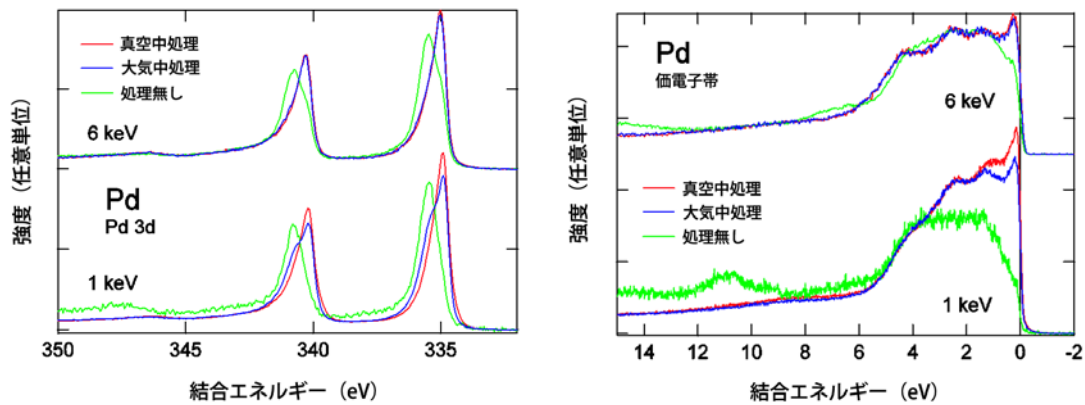
2.3.4.2 放射光分光法による電子構造と磁性の研究

(日本原子力研究開発機構)

2.3.4.2.1 水素化物の電子構造の精密測定

平成 19 年度は、超高真空中での水素貯蔵材料の光電子分光測定の予備実験として、水素と容易に反応して水素化物を形成する Pd を対象に、試料表面の異なる試料の光電子スペクトルを測定し、比較検討した。Pd 単体金属のバルクの電子状態がどのような表面状態で観測可能かを調べるために、(a)大気中で放置した状態の表面、(b)大気中でヤスリがけした表面、(c)超高真空中でヤスリがけした表面の三種類を用意して測定を行った。さらに、光電子の脱出深度を変えて表面電子状態の光電子分光スペクトルへの影響を調べるため、軟 X 線光電子分光(以下、SX PES)、硬 X 線光電子分光(以下、HXPES)を行った。

図Ⅲ.2.3.-(104)に、Pd の内殻光電子スペクトルと価電子帯光電子スペクトルを示す。超高真空中でヤスリがけを行った表面においては、SX PES、HXPES で得られたスペクトルは本質的に同じである。一方、未処理表面に対しては、光電子の脱出深度の深い HXPES においても酸化の影響が観測されており、バルク電子状態の観測には不適であることがわかった。大気中のヤスリがけ表面においては、HXPES では超高真空中でヤスリがけした表面と比べても有意な差はなく、バルク電子状態を強く反映したスペクトルが得られたと言える(表Ⅲ.2.3.-(4))。この試料表面処理の結果を踏まえて、非金属系グループの広島大学小島研究室より軽元素水素化物単結晶の試料提供を受け、SX PES 測定を開始した。



図Ⅲ.2.3.-(104) (左) Pd 3d 内殻光電子スペクトル (右) Pd の価電子帯光電子スペクトル。

表Ⅲ.2.3.-(4) 試料表面の違いにおけるバルク電子状態の測定可能性。

	表面処理なし	空气中ヤスリがけ	超高真空中やすりがけ
HXPES	×	○	○
SXPES	×	△	○

超高真空下における水素吸蔵合金からの水素放出を避けるためには、試料を極低温まで冷却した後に破断面を出し、蒸気圧の降下や試料の熱活性による水素放出を抑える方法が有効である。SPring-8 の BL23SU ビームラインの軟 X 線光電子分光装置に液体ヘリウムフロータイプのクライオスタットを導入した。クライオスタット本体は既存の光電子分光実験装置のマニピュレーターへの接続が可能であり、試料の 4 軸駆動 (x、y、z、 θ 軸駆動) が可能である。また、スライド式熱シールドを製作することにより、水素の蒸気圧が 10^{-6} – 10^{-8} Pa のオーダーとなる 5 K 台の最低試料冷却温度を実現した。

平成 20 年度は、高分解能軟 X 線光電子分光測定実施のため、平成 19 年度に導入したヘリウムフロー式クライオスタットの試験調整を進めた。到達温度は、絶縁板を挿入した場合 11 K、絶縁板を入れない場合は 7 K を下回ることを確認した。実際の測定においては、全電子収量法による内殻光吸収分光測定が可能ないように絶縁板を挿入しての使用となるため、絶縁板を挿入したクライオスタットを SPring-8 の BL23SU の装置に設置し、実際の測定に耐えうることを確認した。同時に、測定時の到達温度の向上の可能性を探るため、外部検出器を用いた内殻光吸収分光測定の試験を進めた結果、測定効率の低下は有るものの、通常測定に支障がないことが確認できた。

大気中で不安定な軽元素系水素化物などの測定に対応するため、試料を大気暴露させずに装置へ導入するための試料導入・回収機構の製作を行った (図 III.2.3.-(105))。軽元素系水素化物の試料提供を受ける非金属系グループの広島大学小島研究室の装置と互換性を有しており、平成 21 年度からは実施した高純度化されたリチウムアミド系水素化物単結晶に対する実験において本機構を活用した。

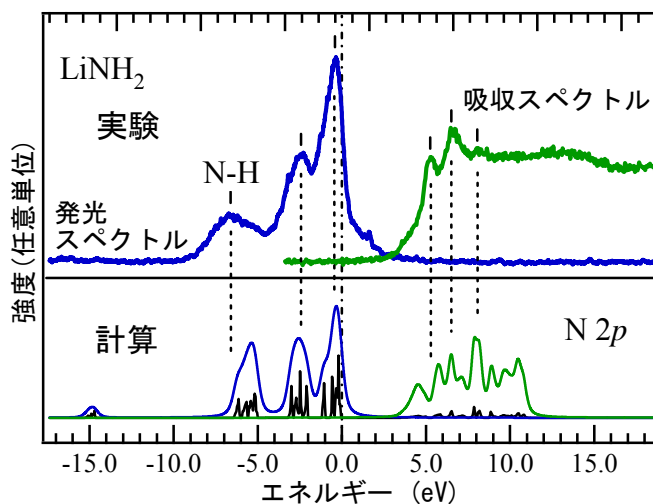
「2.3.1.3 軽金属水素化物の高温高压合成」で実施した高温高压下における水素化反応で得られた AlH_3 の電子状態を調べるため、BL23SU 及び BL27SU において、軟 X 線領域における光電子分光、内殻吸収分光及び発光分光実験による研究を展開した。本物質については、電子状態に関する実験研究がほとんど無いため、結合様式すら未解決の問題である。平成 20 年度の研究では、 AlH_3 と参照物質である Al 金属に対して Al の K 吸収端での内殻吸収分光及び発光分光測定を行い、 AlH_3 の Al 3p 電子の価電子バンド及び、伝導バンドの部分状態密度の直接観測に初めて成功した。

平成 21 年度より、高容量水素貯蔵材料の候補として期待されている軽元素系水素化物についてその水素吸放出特性の向上につながる情報を電子構造の点から把握することを目的として、金属アミド系水素化物の電子構造を N 1s 軟 X 線吸収分光並びに軟 X 線発光分光によって調べる研究を開始し、平成 21 年度は非金属系グループの広島大小島研究室で高純度化されたリチウムアミド LiNH_2 試料に対して実験を実施した。このような実



図 III.2.3.-(105) 試料導入・回収機構。

験は、平成 20 年度製作した試料を大気暴露させずに装置へ導入するための試料導入・回収機構を用いることにより初めて可能となった。X 線吸収分光では非占有状態を、発光分光測定では占有状態の部分状態密度を得ることができるが、今回の実験で得られたスペクトル (図Ⅲ.2.3.-(106)) ではリチウムアミドの非占有準位と占有準位間にバンドギャップが観測された。また、発光スペクトルで得られた占有準位の N 2*p* 部分状態密度は 3 ピーク構造を示し、約 8 eV の範囲に広がっていることが分かった。以上のようなスペクトル構造の特徴はバンド計算によりよく説明されることが明らかとなった。



図Ⅲ.2.3.-(106) LiNH₂ の N 1s 軟 X 発光、吸収スペクトルとバンド計算との比較。

また平成 21 年度は、平成 20 年度に実施した AlH₃ 及び Al 金属の内殻吸収分光及び発光分光測定結果についてバンド計算との比較・検討を進めた。実験結果から、Al は水素化により Al 3*p* の占有部分状態密度が増加することが明らかとなったが、この結果は Al が水素化されることにより Al 3*p* 電子数が増加していることを示唆している。水素化に伴う電子数の変化に注目して行ったバンド構造計算 (2.3.4.2.3) により実験結果を定性的に説明できることを明らかとなったことから AlH₃ における Al 3*p* 電子数の増加は支持される。AlH₃ 中の Al と水素の結合様式については、従来はイオン結合と共有結合を主張する理論的推測がなされていたが、今回の実験結果は完全なイオン結合とした場合の逆の振る舞いであり、Al と水素の結合は共有結合性が重要であることを初めて明らかにしたものである。このような共有結合は AlH₃ 中での水素の拡散を阻害していると考えられるので、例えば異種金属で置換することにより結合の強さを変えることができれば材料の高性能化につながる可能性がある。

平成 22 年度は、引き続き金属アミド系水素化物の研究を進めた。平成 21 年度の実験を実施したリチウムアミド LiNH₂ では、Li とアミド[NH₂]の間の化学結合についてはイオン結合性が強いと考えられる一方で、バンド計算では Li とアミド[NH₂]との間の軌道混成が予想されていることから、イオン結合性と軌道混成の効果の競合関係を理解することがこの系の電子状態を理解する上での鍵となる。金属元素とアミドの間の軌道混成

の大きさは金属元素のイオン化エネルギーにより変化するものと考えられることから、平成 22 年度は、金属元素部分を置換した物質として、アルカリ金属アミドである KNH_2 と NaNH_2 に対して軟 X 線発光分光、吸収分光を行い、アミド系水素化物における電子状態の局在性や金属とアミドの化学結合について研究を行った。図 III.2.3.-(107) にアルカリ金属アミド MNH_2 ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) の N 1s 軟 X 線発光、吸収スペクトルを比較した結果を示す。測定を行ったアルカリ金属アミドではそれぞれ異なる構造を持つにもかかわらず、発光分光によって観測された価電子帯 N 2p 部分状態密度には大きな変化が現れないことから、アルカリ金属アミドの占有準位が基本的にアミドイオン $[\text{NH}_2^-]$ に局在した電子状態となっていることが明らかとなった。このような特徴はリチウムアミドのバンド計算から示唆された急峻で局在的な占有状態の描像ともよく一致したものである。それに対し N 1s 吸収スペクトルにおいてはアルカリ金属による依存性が見られており、 LiNH_2 に比べ NaNH_2 と KNH_2 では吸収スペクトルは急峻になる。吸収スペクトルで観測されている N 2p 非占有状態の変化は、アルカリ金属のイオン化エネルギーが $I_{\text{K}} (=4.34 \text{ eV}) < I_{\text{Na}} (=5.14 \text{ eV}) < I_{\text{Li}} (=5.39 \text{ eV})$ と増加することによりアルカリ金属とアミドイオンとの混成が増し、共有結合性が現れることを示すものであると考えることができる。この結果は、金属アミドの電子状態の(局在)分子的な特徴を反映したものである。したがって価電子帯のエネルギー分布は結晶構造には大きな依存性を示さないが、分子内の変

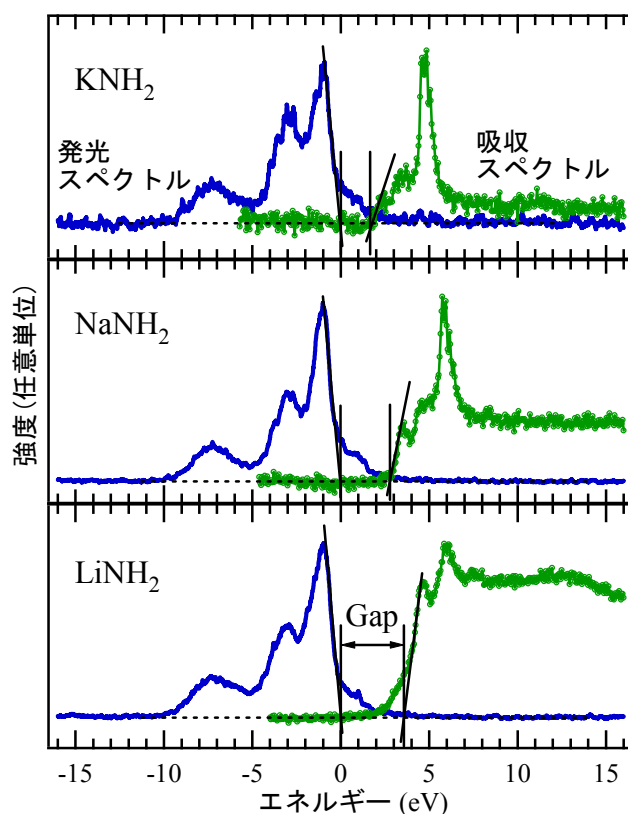


図 III.2.3.-(107) KNH_2 , NaNH_2 , LiNH_2 の N 1s 軟 X 線発光、吸収スペクトル。

化によって大きな影響が現れるものと考えられる。また絶縁性を反映しすべてのアルカリ金属アミドにおいてバンドギャップが観測されているが、バンドギャップはイオン化エネルギーの増加により広がる系統的な変化が観測されている (図III.2.3.-(107))。

さらに、分子内の変化による影響を検討するため、アミドイオン数の異なるアルカリ土類金属アミド($\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$, $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$)の電子状態について N 1s 発光分光と吸収分光により研究を行った。アルカリ土類金属アミド $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$, $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ の発光スペクトルは価電子帯上端の大きなピークとより高結合エネルギー側のピークの 2 ピークが顕著に観測されており、リチウムアミド等のアルカリ金属アミドの発光スペクトルで観測された 3 ピーク構造とは異なっている(図III.2.3.-(108))。このように発光スペクトルは分子内におけるアミドイオン数の増加は価電子帯 N 2p 占有状態に大きな変化をもたらすことを示している。これは価電子帯上端の変化は分子内で金属に結合するアミドイオン $[\text{NH}_2]$ 数が増えることによって N 2p 状態間の重なりが増えることによるものと理解することができる。一方でアルカリ土類金属アミドの価電子も局在分子的である。 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ と $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ の発光スペクトルを比べると両者は非常に類似しており、2 ピークのエネルギー分布は一致している。吸収スペクトルは $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ に対して $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ は幅広いピーク形状をしており、イオン化エネルギーの増大によってアルカリ土類金属-窒素間のイオン結合に共有結合性が現れる。このような化学結合の金属元素による変化はアルカリ金属アミドにおけるものと同様である。

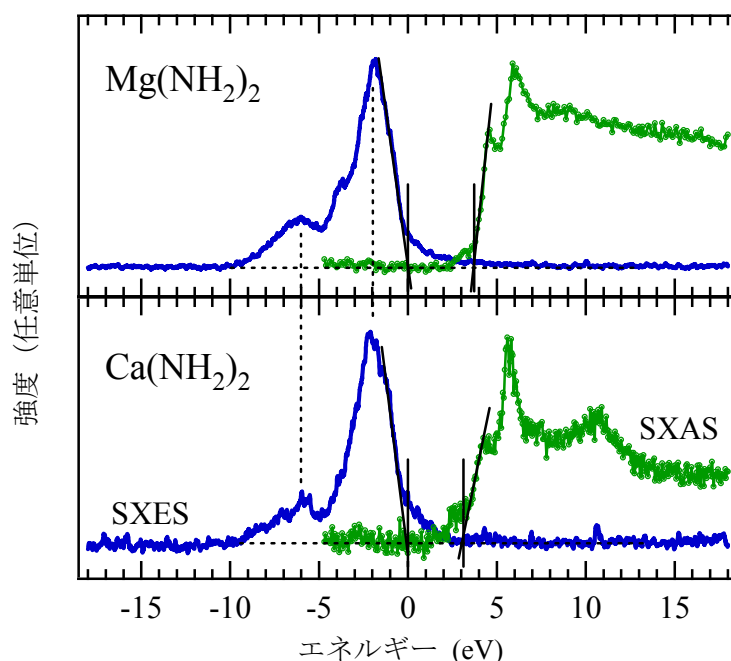
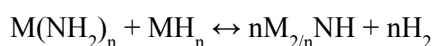


図 III.2.3.-(108) アルカリ土類金属アミド ($\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$, $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$) の発光(SXES)、吸収スペクトル(SXAS)。

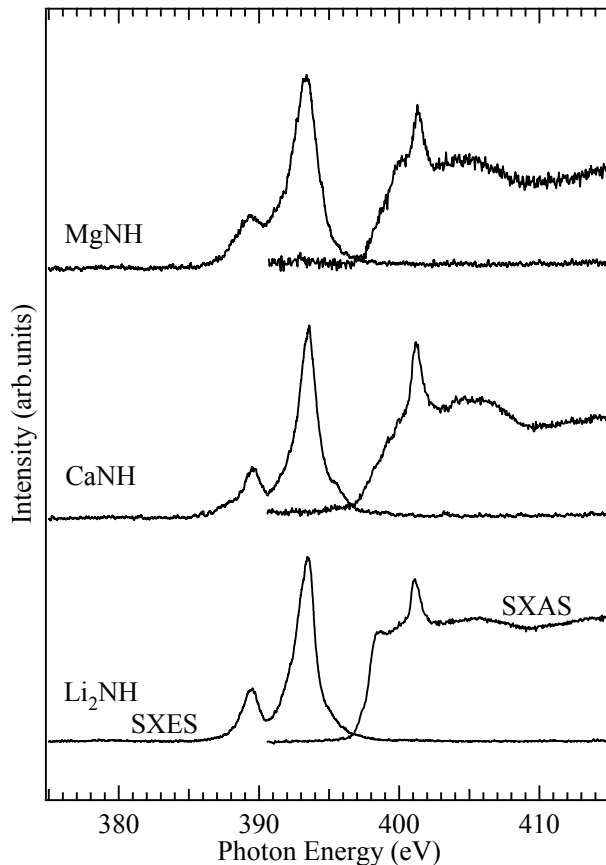
平成 22 年度までのアルカリ金属アミド系水素化物に対する一連の研究結果をまとめると、軟 X 線発光分光スペクトルより得られるアルカリ金属アミドの N 2p 占有状態は

3 ピーク構造を示すのに対し、アルカリ土類金属アミドでは2 ピーク構造を示すことが明らかとなった。金属アミドの電子構造は局在的であり N 2*p* 占有準位の3 ピーク構造はアミドイオン[NH₂]⁻の分子軌道により定性的に説明された。アルカリ土類金属アミドの軟 X 線発光分光スペクトルにおける2 ピーク構造は、金属元素に対するアミド分子[NH₂]⁻の数が2 つに増えることにより、分子軌道に起因した N 2*p* 占有状態の3 ピークの内、価電子帯上端付近の2 ピークが重なることによるものと考えられる。今回の発光・吸収実験よりアルカリ金属アミド系水素化物の電子構造が初めて具体的に明らかとなったので、これを基にした理論計算によりこの系の物質の水素放出温度をこれまでより高い精度で予測することが可能となり、より優れた特性を持つ水素貯蔵材料の物質設計に資することが期待される。

平成 23 年度は、軽元素系水素化物であるイミド水素化物(Li₂NH, CaNH, MgNH)の電子構造を調べることを目的として、軟 X 線発光並びに吸収分光実験を行った。金属アミドにおける水素の吸放出はイミド水素化物との間の化学反応によって行われることから、水素吸放出特性の向上の鍵となる情報を得るためにはイミド系水素化物の電子構造も把握する必要がある。例えば金属アミド(M(NH₂)_n) の中で LiNH₂, Ca(NH₂)₂, Mg(NH₂)₂は



の反応によってイミド(M_{2/n}NH)に分解することにより水素化・脱水素化反応が進む[1-3]。水素吸放出特性は反応のエンタルピー変化によって決まり、電子構造は水素化物の生成エンタルピーに大きな寄与を与えるため、水素吸放出特性の向上を目指した研究において金属アミドと共にイミドの電子構造の理解が重要である。実験は広島大学小島研究室より提供を受けたイミド試料Li₂NH, CaNH, MgNHをAr雰囲気グローブボックス内でホルダーに固定し、大気非接触でSPring-8軟X線ビームラインBL27SUの実験装置に導入した後、室温で軟X線発光、吸収分光実験を行った。測定では励起エネルギー425eVを用いたN 1*s*軟X線発光分光によりN 2*p*占有状態を調べ、全蛍光収量法によるN 1*s*軟X線吸収分光によってN 2*p*非占有状態を調べた。得られたLi₂NH, CaNH, MgNHのN 1*s*SXES, SXASスペクトルを図III.2.3.-(109)に示す。この実験の結果、価電子帯占有準位のエネルギー分布はLi₂NH, MgNH, CaNHにおいて大きな変化が生じないことが明らかになった。これはイミド水素化物の電子構造も[NH]⁻分子に局在した状態になっていることを示す結果と考えることができる。イミド水素化物の電子構造は、金属アミドの電子構造の特徴と比較すると、金属に結合するアミド数が等しいときに価電子帯占有準位がほぼ同一のエネルギー分布を持つ点においては一致しているが、金属アミドにおいてアルカリ金属系とアルカリ土類金属系の間で見られていた顕著な違いが金属イミドにおいては現れないことが特徴である。以上の結果から、イミド水素化物の電子構造はアミド水素化物に比べてより局在的、分子的であると結論することができ、今後のこの系水素吸放出特性を議論する上で有効な理論的モデルの構築に資する情報を得ることができたと考えている。



図III.2.3.-(109) イミド水素化物 Li_2NH , CaNH , MgNH の軟 X 線発光(SXES)、吸収(SXAS)スペクトル。

2.3.4.2.2 水素化物の元素選択的磁気状態の精密測定

$\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ は、磁歪を伴う磁場誘起メタ磁性転移や強磁性-常磁性一次相転移等の興味深い物性が報告されており、また水素吸蔵により母体の磁氣的性質を保ちながら磁気転移温度が上昇することから応用面からも注目されている。このような特性を明らかにするために、まず $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ のメタ磁性転移について、軟 X 線磁気円二色性(XMCD)測定による研究を行った。Fe $2p \rightarrow 3d$ 吸収における XMCD では、キュリー温度直上においてメタ磁性的な振舞いが観測され、 $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ のメタ磁性転移が Fe $3d$ 電子によるものであることが元素選択的な実験から明らかとなった。また価電子帯及び内殻光電子分光により、電子状態に関する研究を合わせて行った。Fe の $3s$ 内殻光電子分光では、Fe の局所磁気モーメントを反映した交換分裂が観測された。

2.3.4.2.1 でアミド系の研究に注力をするため、本研究は平成 21 年度までとした。

2.3.4.2.3 水素化物の電子構造の解析

平成 20 年度に水素化物電子構造計算装置を導入し、 AlH_3 の実験結果に理論的な解釈を与えるためバンド計算を行い、Al $3p$ 電子と H $1s$ 電子の部分状態密度を計算した。

水素化に伴う Al 3p 電子数の変化に注目して実験結果との比較・検討を進めた結果、Al 3p 電子数の変化傾向は Al と H との結合をイオン結合的とする従来の考え方では説明できず、Al と H との結合には共有結合性が重要な役割を果たしていることが初めて明らかとなった。

平成 21 年度は、平成 20 年度に導入した水素化物電子構造計算装置を用い、AlH₃ 及び Al 金属の実験結果に理論的な解釈を与えるためバンド計算を進め、Al の 3p 状態の占有数が水素化により増加することを明らかにした。このことは水素イオン電荷の遮蔽が周囲の元素からの電子電荷の移動により生じ、水素原子が負イオンとなる傾向をもつと考えられている他の多くの軽元素系水素化物の電子状態とは対照的に、AlH₃ では Al-H 間の軌道混成によって Al 原子側により大きな電子電荷が分布していることを示唆している。

平成 22 年度からは、2.3.4.2.1 で軟 X 線発光、吸収分光測定を実施したリチウムアミド LiNH₂ をはじめとするアミド系のバンド計算を実行し、実験スペクトルとの比較・検討を進めた。アミド系で観測された局在的な状態をバンド計算がどの程度定量的に説明できるかが金属アミドの電子構造の理解において重要となる。平成 22 年度はまずリチウムアミドについて局所密度汎関数法によるバンド計算を行い、平成 21 年度に得られた N 1s 軟 X 線発光、吸収スペクトルと比較することによりその電子状態を調べた (図 III 2.3.-(106))。図 III 2.3.-(106) ではスペクトルと比較するためにバンド計算の N 2p 部分状態密度に対して内殻正孔の寿命幅 (FWHM=0.3 eV) を持つローレンツ関数とエネルギー分解能 (FWHM=0.43 eV (発光スペクトル), FWHM=0.13 eV (吸収スペクトル)) の幅を考慮したガウス関数を重畳した曲線を示している。図 III 2.3.-(106) から発光スペクトルの急峻な 3 ピーク構造やそのエネルギー分布、吸収スペクトルとの間に観測されている広いバンドギャップの存在はバンド計算による N 2p 部分状態密度とよく一致しており、バンド計算から予想されるリチウムアミドの急峻で局在的な状態は、絶縁体であるリチウムアミドの電子状態をよく記述していることが分かる。バンド計算はアルカリ金属アミドである LiNH₂ の軟 X 線発光分光、軟 X 線吸収分光による N 2p 状態を概ね再現することが示された[4]。リチウムアミドの軟 X 線発光、吸収スペクトルをバンド計算と比較することにより、絶縁体の軽元素系水素化物であるリチウムアミドに対するバンド計算のおよその正しさが確かめられた。一方で得られた発光スペクトルをバンド計算と詳細に比較することにより、N 2p と H 1s の混成による高結合エネルギー側の状態はバンド計算よりも ~ 1.2 eV 高結合エネルギー側に現れることが明らかとなった (図 III 2.3.-(106))。このような水素との混成状態の特徴は測定を行ったすべてのアルカリ金属アミドにおいて現れている。一連のアルカリ金属アミドの電子状態の変化を調べることにより、アミドイオン[NH₂]に局在して分布する価電子の状態、アルカリ金属とアミドとの相互作用等アミド系水素化物の電子状態の特徴が明らかとなった。

アルカリ金属アミドでは、アミドイオン[NH₂]に局在して分布する価電子の状態、アルカリ金属とアミドとの相互作用等の電子状態の特徴が明らかとなった。平成 23 年度はイミド水素化物の電子構造についても計算を行い、その結果を金属アミドの電子構造

の特徴と比較した。その結果、金属に結合するアミド数が等しいときに価電子帯占有準位がほぼ同一のエネルギー分布を持つ点においては一致しているが、金属アミドではアルカリ金属系とアルカリ土類金属系の間で見られた顕著な違いが現れないことが特徴である。今回の実験結果からイミド水素化物の電子構造が局在的、分子的であると結論されたことにより、この系水素吸放出特性を議論する上で有効な理論的モデルの構築に資する情報を得ることができたと考えている。

本研究開発項目について以下にまとめを示す。

本研究開発では Al 水素化物並びに金属アミド系水素化物に対する軟 X 線吸収分光実験並びに軟 X 線発光分光実験により電子構造を具体的に決定することに成功した。これまで光電子分光実験では困難だった絶縁性の水素化物試料の電子構造を軟 X 線発光分光と吸収分光の組み合わせによって実験的に明らかにする先端的な評価手法を確立できたことによる成果である。本研究で実施した軟 X 線発光・吸収分光が光電子分光より汎用的な電子構造測定ツールとして水素貯蔵材料の物質開発に広く貢献できる可能性を示すことができ、実験的な電子構造解析結果を理論計算の基盤として使うことでシミュレーションの精度を大幅に上げる効果が期待できる。

本研究で対象としたアミド系の水素化物では実験結果と理論計算との比較から、金属元素とアミド基の間の化学結合の性質を明らかにし、その金属元素依存性に関する知見を得ることに成功した。実験的に得られた電子構造を基にした理論計算によりこの系の物質の水素放出温度をこれまでより高い精度で予測することが可能となり、より優れた特性を持つ水素貯蔵材料の物質設計に資することが期待できる。このように実験的に得られた電子状態を計算機上で高性能材料を設計・開発する際の基盤要素として活用することで、より高精度に材料特性を計算で評価することが可能となり、材料設計方針を決める上で重要な知見となる。

2.3.5 水素吸蔵合金の極限環境下における電子光物性の研究

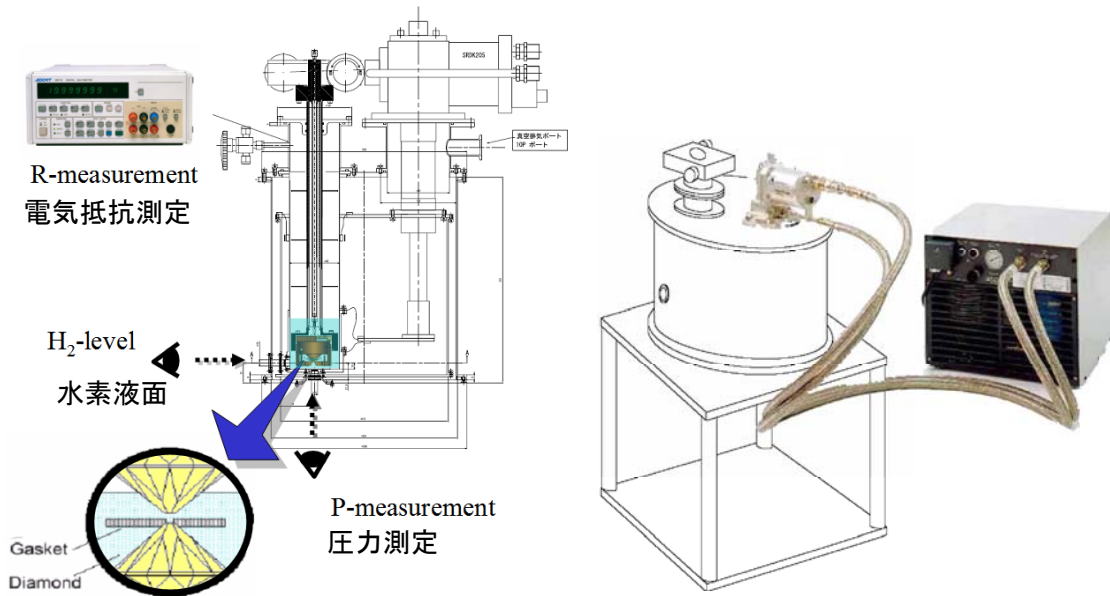
2.3.5.1 水素吸蔵合金の超高圧環境下の電氣的・磁氣的研究

(大阪大学)

2.3.5.1.1 低温式水素流体充填装置の製作

平成 19 年度は水素吸蔵合金を研究試料とするに先だって、その吸蔵過程を含めてその物性を測定することを目的に、水素発生装置と低温装置とを組み合わせ、水素流体の充填および圧縮を可能とする水素充填装置を作製した (図 III.2.3.-(110))。導線導入用ポートと光学観測窓を設置したことにより、水素吸蔵試料育成のみならず同時に物性測定をおこなうための拡張が可能となった。

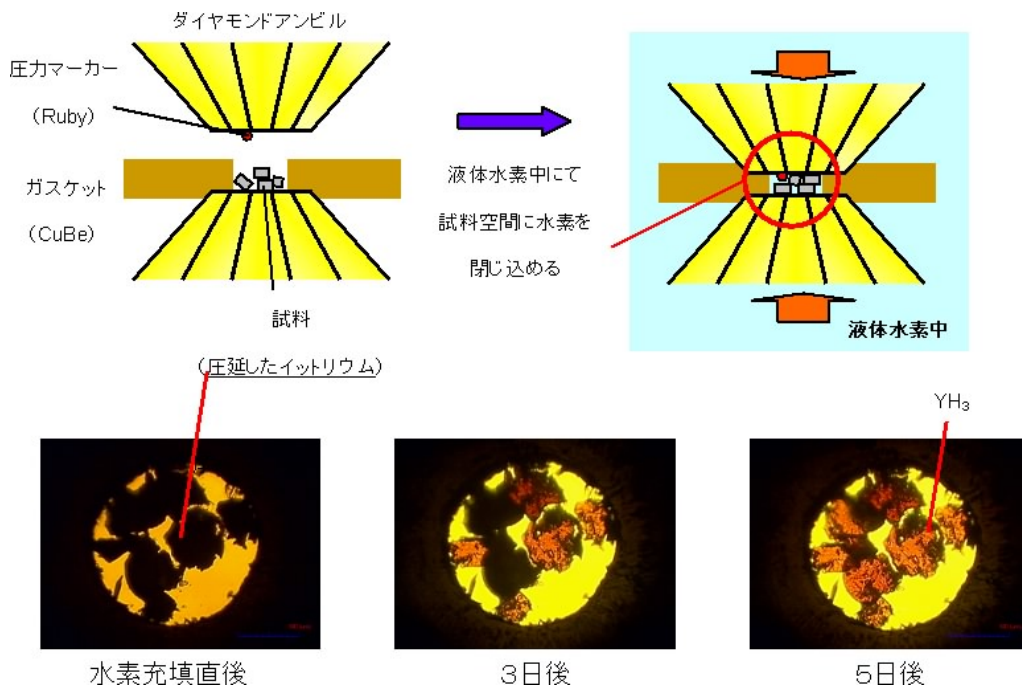
平成 20 年度は水素吸蔵合金を研究試料とするに先だって、その吸蔵過程を含めてその物性を測定することを目的に、昨年度までに作製した低温式水素流体充填装置をもちいて、水素充填作業を行った。図 III.2.3.-(111)はダイヤモンドアンビルセル中に圧延した箔状のイットリウム (Y) を封入した後 (図 III.2.3.-(111)上左図)、本装置に取り付け



図Ⅲ.2.3.-(110) 水素充填装置の概略図。冷凍機（右図）と加圧機構（左図）によって、水素ガスを液化温度まで冷却した上で、高圧装置のダイヤモンドアンビルの試料室に導入する。また同時に電気抵抗や圧力を測定するポートを備える。

て冷却して水素流体を試料室に封入した（図Ⅲ.2.3.-(111)上右図）作業を示した模式図である。今年度導入したファイバー式ルビー蛍光測定装置によって、封入時の試料室内の圧力を正確にモニターして、およそ 2 GPa の圧力を印可し保ったまま室温下に取り出すことができた。

図Ⅲ.2.3.-(111)下の写真はダイヤモンドアンビルをとおして観察したイットリウム箔とそのまわりの高密度水素流体である。時間とともにイットリウムが周りの水素を吸蔵



図Ⅲ.2.3.-(111) 水素充填作業の模式図(上)とイットリウム試料の水素化の様子(下)。

し透明なイットリウム三水素化物 (YH_3) に変化していることがわかる。また、水素充填装置に電気測定用導線等を導入した。これにより、水素吸蔵試料を育成するだけでなく、吸蔵過程の物性観測や、吸蔵試料育成後シームレスに外的環境に暴露させないまま圧力効果等の物性測定に移行することが可能な装置となった。

平成 21 年度は前年度までに完成した低温式水素流体充填装置を用いて水素吸蔵試料育成のための水素充填作業を恒常的におこなった。「2.3.3 水素貯蔵物質の局所電子状態と構造変化の研究」実施機関である原子力機構、高輝度光科学研究センターのグループの使用にも協力した。

平成 22 年度は低温式水素流体充填装置を用いた水素充填作業が恒常的におこなわれ、次項目の物性測定に供するための試料育成をおこなった。原子力機構、高輝度光科学研究センターのグループの使用にも引き続き協力し、鉄水素化物をはじめとする多くの金属水素化物の育成に成功した。

平成 23 年度は低温式水素流体充填装置を用いた水素充填作業が恒常的におこなわれ、次項目の物性測定に供するための試料育成をおこなった。また、原子力機構、高輝度光科学研究センターのグループに加え、「2.3.4.1 硬 X 線分光を用いた水素化物の電子・磁気状態の研究」実施機関である広島大、「2.3.5.2 高圧力下の光スペクトロスコピーによる金属水素化物の光電子物性の研究」実施機関の岐阜大のグループの使用にも協力し鉄、リチウム、ユーロピウム等の水素化物の生成に成功し、金属水素化物の高圧下物性に関する成果が得られた。

2.3.5.1.2 高圧下核磁気共鳴の技術開発と測定

平成 19 年度は、対象とする希土類水素化物の高圧下における物性変化（絶縁体-金属転移）という極限状態における新しい現象を捉えるために、これまでにない高圧下における測定がきわめて重要であるため、ダイヤモンドアンビルセルを使った 10 万気圧を超える圧力下における測定手法を構築した。核磁気共鳴は、水素吸蔵合金中の水素の状態をミクロに観察できる強力な研究手法といえるが、今回対象とする希土類水素化物の物性はこれまでにない 10 万気圧以上の高圧下における測定が必要となる。つまりダイヤモンドアンビルセルを使った微細な試料室内に設置できる核磁気共鳴測定用の検出コイルの開発とこれを用いた測定技術の開発を行った。

ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた高圧力下における磁性に関する測定では、試料空間の微小さや、ガasket などによるバックグラウンドのために、試料からのシグナルを観測することが難しい。今回、再現性、利便性、Filling factor (フィリングファクター)

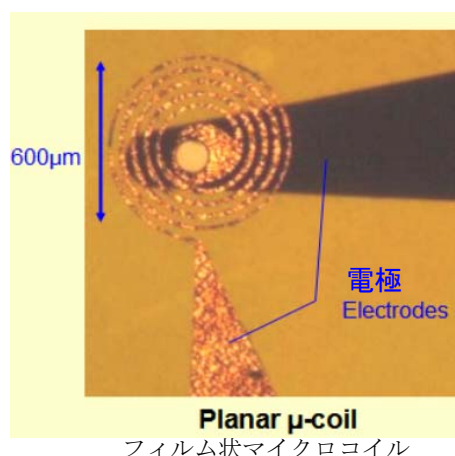


図 III.2.3.-(112) ポリイミド箔上に形成した銅コイルの写真。

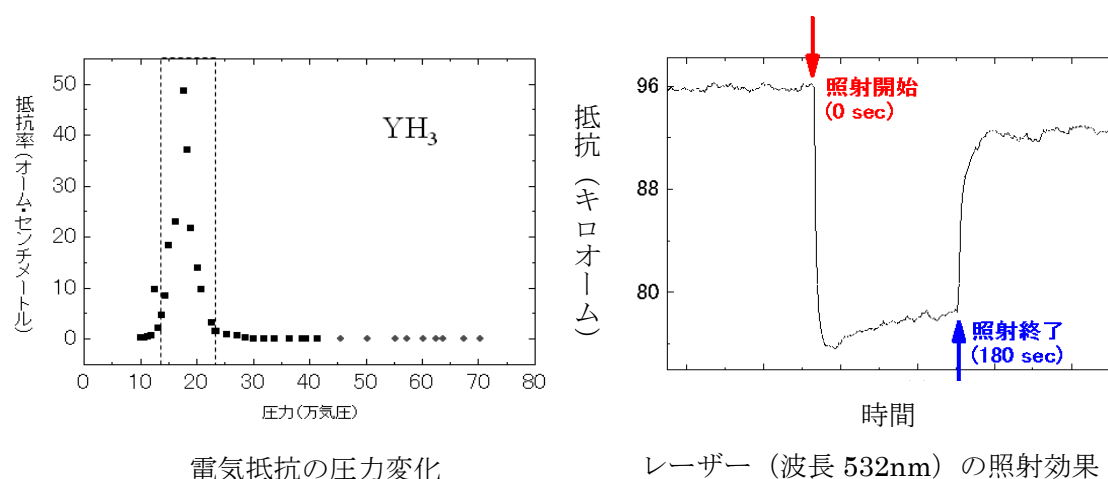
の向上などを期待し、複数の同性能のものを作製することができるフィルム状のマイクロコイル (図Ⅲ.2.3.-(112)) をダイヤモンドアンビル面に配置することにより、S/N 比を評価した。期待されるシグナルの大きさよりも、バックグラウンドが大きく、測定機器、配線などからのノイズの混入をより抑えるといった測定環境や測定条件を見直す必要が判明した。また、コイルが平面状の渦巻き型であることによる磁場の不均一性も、シグナルの損失を引き起こす要因にもなっていると考えられる。

平成 20 年度はダイヤモンドアンビルセル内の試料室内に設置できる核磁気共鳴測定用の検出コイルの開発を行った。ガスケットなどによるバックグラウンドや、試料以外の水素からのバックグラウンドのために、試料からのシグナルを観測することが困難であり、測定環境や測定条件を見直す必要が判明し、平成 21 年度以降は核磁気共鳴の測定は実施せず 2.3.5.1.3 における電気伝導による評価を集中的に行った。

2.3.5.1.3 希土類水素化物の高圧下電気伝導の評価

平成 19 年度は、平成 20 年度からの研究開始に備えて関連する主要文献の調査と解析を行った。その結果、イットリウム希土類水素化物の高圧構造は複雑な周期構造をもつ結晶構造が中間相として出現するなど、水素の吸蔵過程や高圧下での水素位置の変化が示唆されることが明らかとなった。

平成 20 年度は、2.3.5.1.1 で作製した YH₃ 試料の圧力下の電気抵抗測定をダイヤモンドアンビルを用いておこなった。これまで光学的な見地から報告されていた金属への相転移を初めて直接的な電気伝導特性から観測することに成功した (図Ⅲ.2.3.-(113)左図)。圧力誘起の構造相転移にともなって伝導特性は急激に変化する。またその領域では大きな光照射効果のあることがわかった (図Ⅲ.2.3.-(113)右図)。これが YH₃ 結晶中での水素の易動度と関連するとすれば、水素吸蔵プロセスの解明に重要な知



図Ⅲ.2.3.-(113) イットリウム三水素化物の電気抵抗の圧力依存性 (左図) および圧力下の光照射依存性。

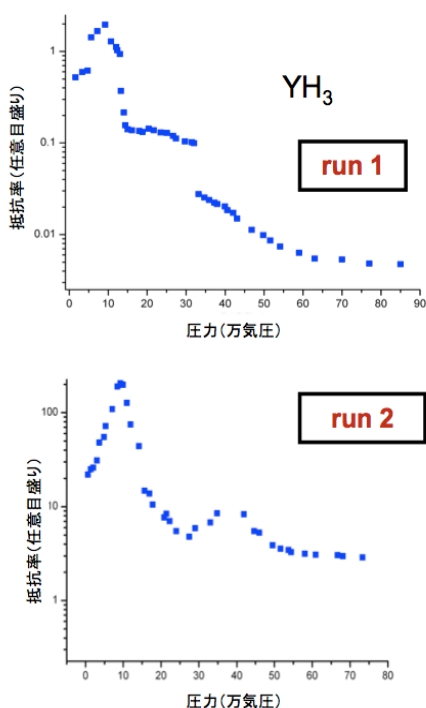
見を与えるものと考えられる。

平成 21 年度は 2.3.5.1.1 で作製した YH_3 試料を高圧発生装置(DAC)に移した後に、超高压力下までの電気抵抗測定を実施した。しかし実験を進めるうちに光学的測定から報告されていた金属への相転移圧力とは異なった圧力での金属化が観測された。さらに数回の実験によってその圧力値は一定ではなく、電気抵抗の圧力変化もそれぞれ異なっていることが判明した。(図Ⅲ.2.3.-(114)参照) これは、水素充填装置によって水素化させた試料中の水素量が、DAC 中に封入する作業中もしくは加圧中に変化している可能性が考えられた。

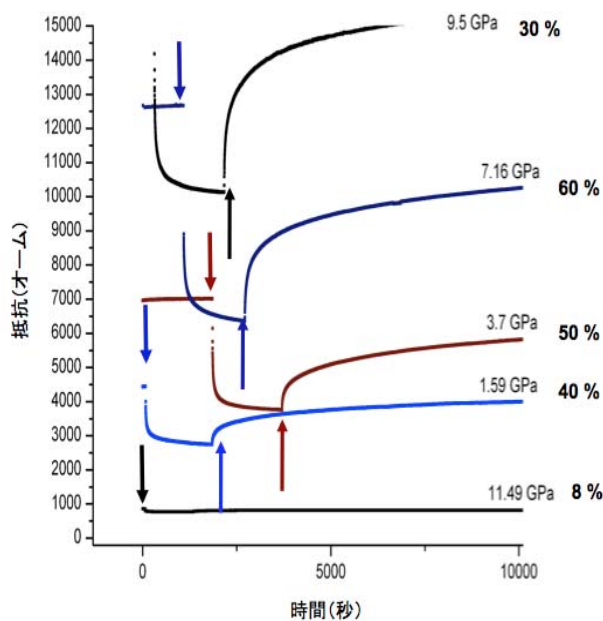
固体水素源を用いた DAC 中での水素化方法の検討も開始した。アンモニアボラン(NH_3BH_3)の加熱分解による水素発生を利用した方法は、不十分ではあるもののイットリウム(Y)を水素化し、さらに分解後の残留物であるホウ化窒素(BN)はそのまま高压物性測定のための圧力伝達媒体として利用できることがわかった。

圧力誘起の構造相転移圧力以下では、電気抵抗に大きな光照射効果のあることがわかった。ただし、それ以上の圧力においては顕著ではない。(図Ⅲ.2.3.-(115)参照)これが YH_3 結晶中での水素の易動度と関連するとすれば、水素吸蔵プロセスの解明に重要な知見を与えるものと考えられる。

平成 22 年度は低温式水素流体充填装置で作製した YH_3 試料を高圧発生装置(DAC)に移した後に、超高压力下までの電気抵抗測定する方式から、Y 金属を水素化するまえに高压装置に準備した上で、水素充填を行う方式に変更した。そのためにリグラフ

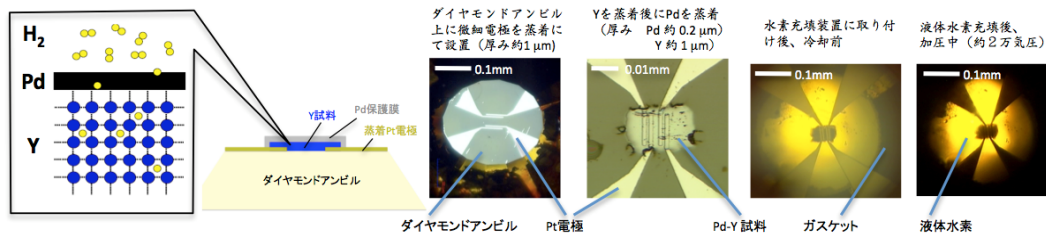


図Ⅲ.2.3.-(114) 抵抗の圧力変化。圧力依存性が測定に異なることがある。



図Ⅲ.2.3.-(115) 高压下電気抵抗に対する光照射効果。下矢印(↓)、上矢印(↑)はそれぞれ照射開始と終了を示す。は照射前後の変化割合。

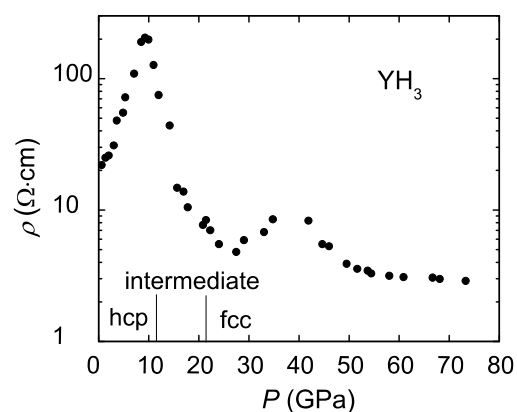
イー技術をもちいて高圧発生装置（ダイヤモンドアンビルセル）の加圧用ダイヤモンドの圧力発生面上に、測定用の4端子電極（Pt）を蒸着し、その電極上にY金属試料をさらに蒸着して試料とした。しかし、水素充填装置へのとりつけ作業は大気中で行うために、蒸着したY試料の酸化を防ぐために、蒸着装置から取り出す前にPdを薄く蒸着してその酸化を押さえる技術を確認した。（図III.2.3.-(116)参照）



図III.2.3.-(116) リ グラフィー技術を用いた試料及び測定電極の作製。

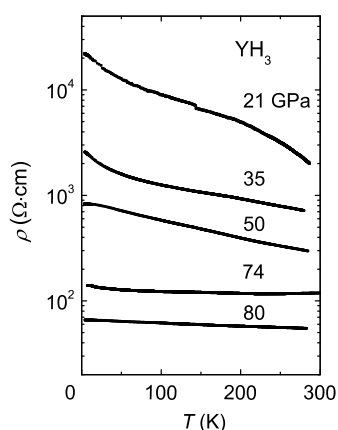
水素充填と加圧作業は 20 万気圧の発生を可能にした。しかし、測定用電極（Pt）が水素中で断線することが発生し精度良い電気伝導度の測定に成功する確度は低かった。検討した結果、条件に応じてリ グラフィー法以外にも収 イオンビーム（FIB）アシスト蒸着法をもちいることで電極の強度、定着度を向上させることに成功した。

平成 23 年度は低温式水素流体充填装置で育成した YH₃ 試料を高圧発生装置（DAC）に移し超高圧力下までの電気抵抗を測定した。YH₃ の電気抵抗率は結晶構造が hcp の圧力領域において加圧とともに約 1 大きい値まで増加し、20 GPa 以上の fcc 相で比較的小さい値をとることがわかった（図 III.2.3.-(117)）。温度依存性の測定結果（図 III.2.3.-(118)）より約 70 GPa では金属状態であると考えられる。また、40 GPa 以上の圧力下では低温で電気抵抗の異常な減少が観測され、その温度は圧力とともに低下することがわかった（図 III.2.3.-(119)）。これは超伝導か、あるいは、イットリウム（Y）の原子数の 3 よりわずかに欠損している水素の動的挙動が関係した相転移であると予想される。

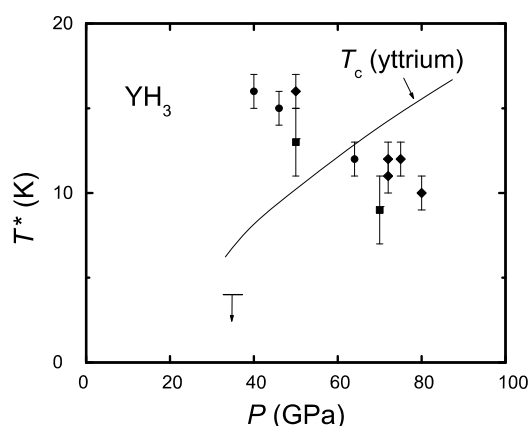


図III.2.3.-(117) YH₃ の電気抵抗率の圧力依存性。

また、あらかじめリ グラフィー技術や収 イオンビーム（FIB）アシスト蒸着法で作製した電極電気測定用電極と金属薄膜試料を準備した高圧装置（DAC）と低温式水素充填装置を組み合わせることによって水素化と物性測定をシームレスにおこなう技術は、少なくとも 5 GPa 程度までの高密度水素中の精密な物性測定が可能となった。



図III.2.3-(118) YH₃の電気抵抗率の温度依存性。



図III.2.3-(119) YH₃の温度-圧力相図。

2.3.5.1.4 高圧下希土類金属および水素化物の海外調査

平成19年度は、平成20年度以降に開催される関連研究分野の国際会議の調査計画を立てた。平成20年7月2日より開催されたGORDON RESEARCH CONFERENCE HIGH PRESSURE RESEARCH AT.に出して高密度水素化物についての研究に関する情報収集を行った。得られた情報のうち主要な2点を以下に挙げる。

- ・アンモニアボランの高密度状態の物性について。

アメリカ・スタンフォード大学のグループがX線回折測定によって、アンモニアボラン(NH₃BH₃)の高密度状態の結晶構造変化を研究していた。目的は、常温常圧において多量の水素原子を含みかつ軽量のアンモニアボランを水素流体とともに高圧力環境下に置くことで、さらに多量の水素原子をユニットセル内に内させることである。これによつてたとえば(オンボード)が可能な水素貯蔵材料の開発につなげようとしている。

- ・高密度水素化物の圧力誘起金属化について。

本会議直前にシラン(SiH₄)とアルミニウム三水素化物(AlH₃)が100万気圧の高圧力環境下で金属化することが報告された。特に、シランについては超伝導を発現することや、AlH₃は水素貯蔵材料として注目されているために、これらの物性—特に吸蔵材料の結晶構造と電子状態—については出者の関心が高く、多くの討論がなされた。その中で今後注目される材料として(1)SnH₄をはじめとするVI水素化物に水素と材料の新規な相互作用が現れる可能性が指摘された。また(2)水素そのものの高密度物性(特に解曲線と結晶構造)について未解明な部分が多くあることが報告され、水素吸蔵材料を含む水素関連の研究がさらに活発になっていくことが予想された。

平成21年度は高圧力科学関係の国際学会"Study of matter at extreme conditions (SMEC2009)"に出し、水素貯蔵材料の開発、水素および水素化物の超高压下物性の研究に関する情報収集を行った。水素化物の研究においては、圧力によって水素化物が水

素とそれを吸蔵していた母剤とに分解する可能性を常に考慮に入れなければ、誤った結論を導きかねないことが、参加者の間で議論された。本プロジェクトの中でも、圧力下での水素と金属の相互作用を研究する際に避けて通れない慎重を要する問題である。

本研究開発項目では、高圧力の極限環境下でイットリウム水素化物において光照射効果、金属化および超伝導化を発見した。金属-水素結合状態が電磁気物性に対して高圧力が大きな影響を与え、その高密度化によってこれまでにない物性制御が可能であるという将来の材料開発指針を示した。また、開発した低温式水素流体充填装置は他のグループにも供用に付し成果を上げた。以上より目標がほぼ達成されたといえる。

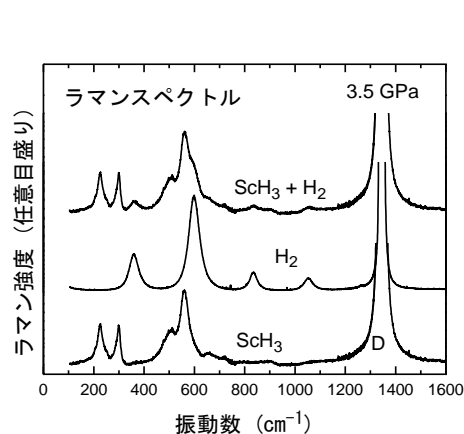
2.3.5.2 高圧力下の光スペクトロスコープによる金属水素化物の光電子物性の研究

(岐阜大学)

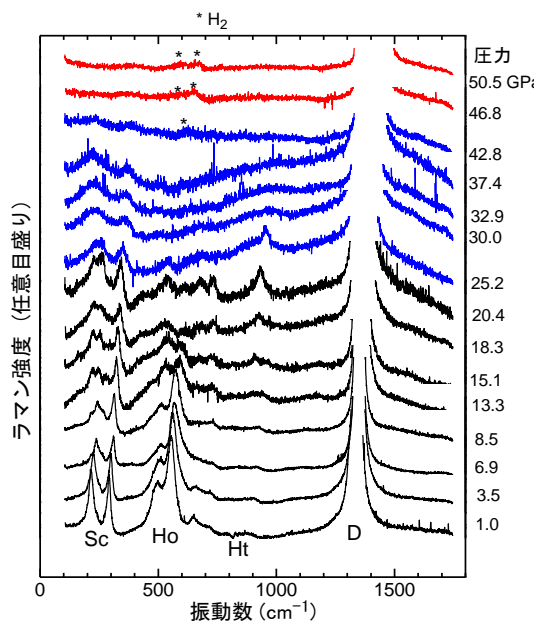
2.3.5.2.1 高圧ラマン散乱による研究

希土類三水素化物は、金属イオンの大きさに応じて、その結晶構造が六方晶と立方晶とに分かれる。六方晶の水素化物、たとえばイットリウム三水素化物 YH_3 では、加圧に伴い、10 万気圧 (10 GPa) 以上の圧力で、六方晶 (Hex.) から立方晶 (Fcc) への構造変化 (相転移) を生じ、その圧力はイオン半径が小さくなるにつれて、高くなる傾向が見出されている。逆に、イオン半径の大きい La の場合、その三水素化物は 1 気圧下において、すでに立方晶である。このように、相転移圧力や 1 気圧下での結晶構造が金属元素のイオン半径によって整理されてきた。近年、イットリウム三水素化物 (YH_3) において、加圧に伴う面心立方晶 (Fcc) への相転移の際に、長周期構造を有する中間相が X 線回折実験により見出されている。また、中間相における特徴的なラマンスペクトルから、相転移に関わる水素の役割が論じられてきた。しかしながら、 YH_3 以外の金属水素化物については、ラマン散乱実験は行われておらず、水素の振動状態に関する理解は進んでいなかった。我々は、Y 以外の希土類三水素化物についても系統的に超高压ラマン散乱実験を行うことにより、高密度状態における金属格子中の水素位置、構造変化の機構を明らかにするとともにその手法を確立し、高密度水素貯蔵金属の物性評価に資することを目的とした。

平成 19 年度は ScH_3 の超高压ラマン散乱実験を行った。超高压発生にはダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用い、 ScH_3 サンプルは、次のように作製した。DAC のガスケットである薄いタングステンに開けた試料室 (直径約 100 μm , 厚さ 40 μm) に金属 Sc ホイル、高密度水素流体、圧力センサーのルビー小片を封じ込んだ。サンプル ScH_3 は高密度 H_2 流体に囲まれる。高圧ラマン散乱測定は、励起波長を 532 nm として、後方散乱配置で行った。日本分光製 NR1800 トリプル分光器を差分散配置で使用し、液体窒素冷却 CCD 検出器で信号を検出した。ラマン散乱実験は、独立した異なる 2 つの試料に対し、それぞれ約 2–3 GPa 刻みで 17 および 14 の圧力点において測定を行った。



図III.2.3-(120) 典型的な ScH_3 と H_2 のラマンスペクトル。



図III.2.3-(121) 高圧下における ScH_3 のラマンスペクトル。

高圧ラマン散乱の基礎となる 3 つのスペクトルを図 III.2.3-(120) に示してある。DAC の試料室の中に ScH_3 と高密度 H_2 が共存しており ($P = 3.5 \text{ GPa}$)、 ScH_3 のみのスペクトルを測定することは困難である。したがって、図 III.2.3-(120) のように H_2 のみのスペクトルを測定し、状況に応じてそれらを全体のスペクトルから差し引くことにより、 ScH_3 のみのラマンスペクトルを得ることができる (最下部のスペクトル; 1330 cm^{-1} 付近の信号 D はダイヤモンドによる)。図 III.2.3-(121) は ScH_3 の $P = 50 \text{ GPa}$ までの各圧力下のラマンスペクトルを示し、それらのラマンピーク周波数の圧力依存性が図 III.2.3-(122) にプロットされている。図 III.2.3-(121) の表示で、Sc、Ho、Ht はそれぞれ Y 格子、八面体と四面体サイトの水素を表わす。 300 cm^{-1} 以下の Sc の振動と $400 - 700 \text{ cm}^{-1}$ の O サイトの H_0 の振動スペクトルが $P = 20 - 25 \text{ GPa}$ で変化しており (T サイトの H_1 の振動は、ほとんど変化なし)、hex の相から新しい相へ転移したことが分かる。もし、その相が fcc であれば、ラマン信号が 1 本になるので、 $P > 25 \text{ GPa}$ では fcc 相が単独で存在するのではなく、中間相を予想したこれまでの結果と一致する。図 III.2.3-(122) において、Ho の振動モードの一つ (約 420 cm^{-1}) が圧力と共に低波数へシフト (ソフト化) していることが分かる。通常振動のソフト化は、原子の変位に起因することが多い。したがって、低圧では金属面付近に存在する O サイトの H は、加圧により八面体の中心へ移動していることが伺える。図 III.2.3-(123) には中間相で得られたラマンスペクトルを YH_3 の場合と共に示した。特徴的な非常に幅の広い水素の振動モードが 500 から 1500 cm^{-1} にわたって観測されているのが分かる。このようなスペクトルは、金属水素化物の中間相に特有であり、金属格子のスライドを伴う構造変化により、水素位置が不安定になっていることを強く示唆するものである。中性子回折実験による水素位置の直接観測ではない

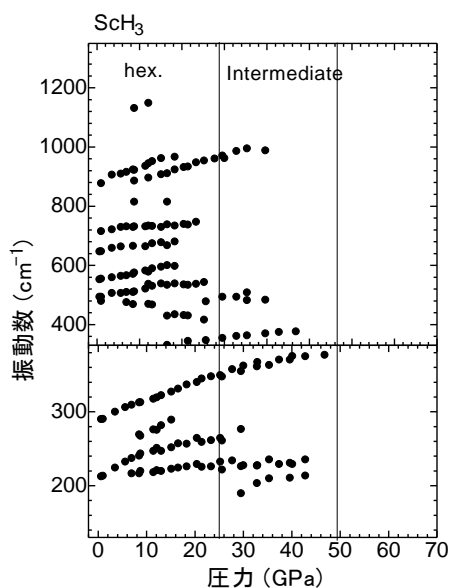


図 III.2.3-(122) ScH₃ のラマン振動数の圧力依存性。

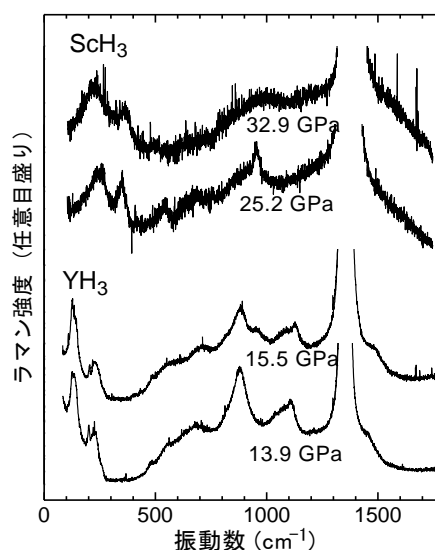


図 III.2.3-(123) 中間相で見られる特徴的なラマンスペクトル。

が、本課題のラマン分光は、中性子を利用できない特殊環境下において簡便に水素位置を評価する手段として有効であることを示した。

平成 20 年度は、Y よりもイオン半径の大きい Tb および La の三水素化物についてラマン散乱測定を詳しく行った。超高压発生にはダイヤモンドアンビルセル (DAC) を使い、試料となる TbH₃ および LaH₃ は、次のように作製した。DAC のガスケットである薄いタングステンに開けた試料室 (直径約 100 μm, 厚さ 40 μm) に金属 Sc 箔、高密度水素流体、圧力センサーのルビー小片を封じ込んだ。圧力 0.4 GPa での DAC 試料室の顕微鏡写真を図 III.2.3-(124) に示してある。試料の TbH₃ は高密

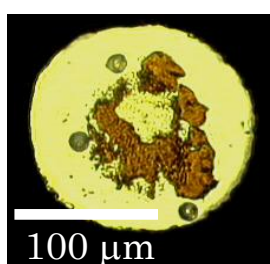


図 III.2.3-(124) H₂ 圧力媒体中の TbH₃ 試料。

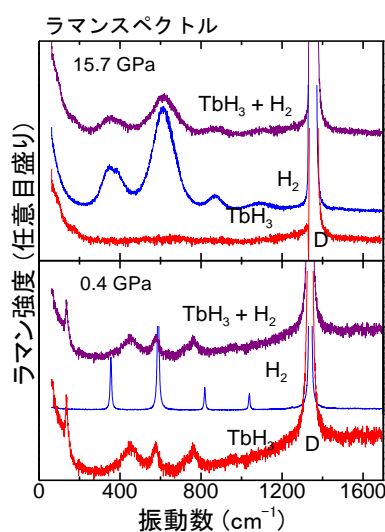


図 III.2.3-(125) 典型的な TbH₃ と H₂ のラマンスペクトル。

度水素 (H_2) 流体に囲まれており、水素化が十分に進み絶縁体化していることが伺える。高圧ラマン散乱測定は、励起波長を 532 nm として、後方散乱配置で行った。日本分光製 NR1800 トリプル分光器を差分散配置で使用し、液体窒素冷却 CCD 検出器で信号を検出した。

高圧ラマン散乱の基礎となるスペクトルを図 III.2.3.-(125) に示す。DAC 試料室の中に試料の金属水素化物と高密度 H_2 が共存しており、試料のみのスペクトルを測定することは困難である。したがって、図 III.2.3.-(125) のように H_2 のみのスペクトルを測定し、状況に応じてそれらを全体のスペクトルから差し引くことにより、水素化物のみのラマンスペクトルを得ることができる (最下部のスペクトル; 1330 cm^{-1} 付近の信号 D はダイヤモンドによる)。図 III.2.3.-(126) は TbH_3 の各圧力下でのラマンスペクトルを示し、それらのラマンピーク周波数の圧力依存性を図 III.2.3.-(127) に示した。図 III.2.3.-(127) の表示で、Tb、O、T はそれぞれ Tb 格子、八面体と四面体サイトの水素 (それぞれ O サイト、T サイトと呼ぶ) の振動を表わす。Tb の振動と O サイトの H の振動スペクトルが圧力 7~8 GPa で変化しており、六方晶から新しい構造へ相転移したことが分かる。fcc 構造の場合、ラマン信号が 1 本になるので、相転移後の固体相は fcc 相ではなく中間相であることが分かる。図 III.2.3.-(127) において、Ov の振動モードの一つ (約 420 cm^{-1}) が圧力と共に低波数へシフト (ソフト化) していることが分かる。通常、振動周波数のソフト化は、原子の変位に起因することが多く、また、Ov のラマン信号強度の弱体化や八面体の中心の H はラマン不活性であることを考えると、六方晶構造で金属面付近に存在した O サイトの H は、加圧により八面体の中心へ移動していることが示唆される。図 III.2.3.-(128) には中間相で得られたラマンスペクトルを ScH_3 、 YH_3 の場合と共に

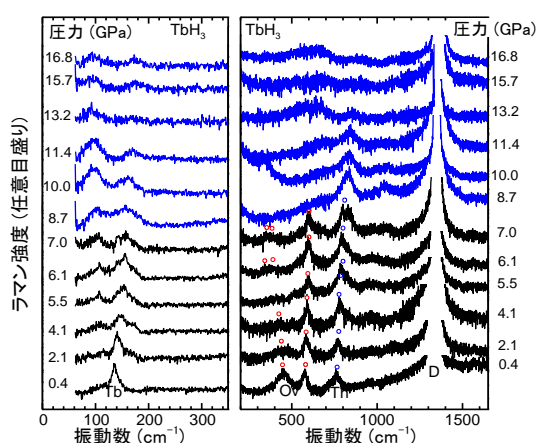


図 III.2.3.-(126) 高圧下における TbH_3 のラマンスペクトル。

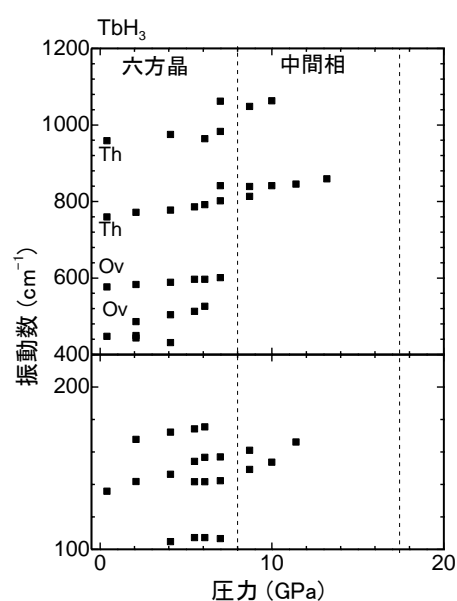


図 III.2.3.-(127) TbH_3 のラマン振動数の圧力依存性。

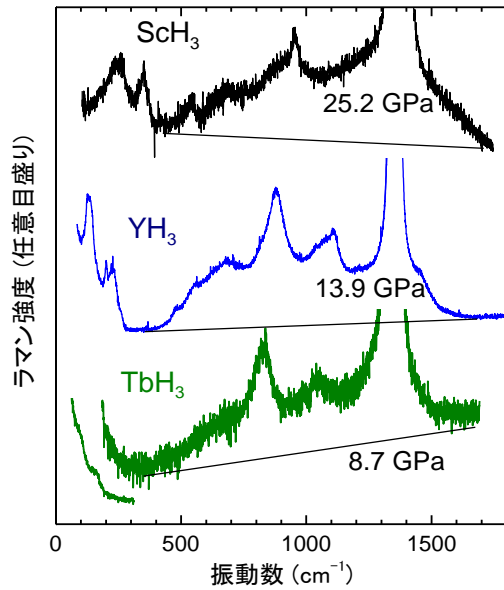


図 III.2.3.-(128) 中間相で見られる特徴的なラマンスペクトル。

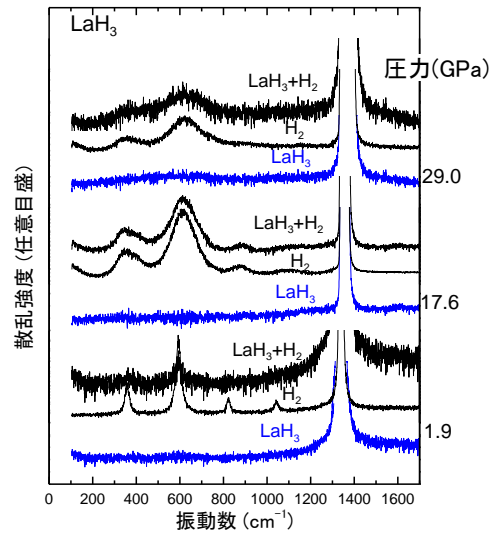


図 III.2.3.-(129) LaH₃ の高圧ラマンスペクトル。

示した。非常に幅の広い水素の振動モードが 500 から 1500 cm^{-1} にわたって観測されている。このようなスペクトルは、長周期構造において、四面体および八面体中の水素位置が不安定になっている（無秩序化）ことを強く示唆するものである。温度変化による秩序無秩序相転移が予想されるので、低温実験が重要になろう。図 III.2.3.-(129)は LaH₃ について得られたラマンスペクトルを示す。fcc 構造であるため、H の振動は多くとも 1 つのみ観測され得るが、1000~1200 cm^{-1} 付近に予想されるため、ダイヤモンドの信号と重なって観測されていない様である。構造変化による出現する振動モードの観測を試みたが、29 GPa までにおいて顕著な変化は観測されておらず、大きな構造変化は確認されない。

平成 21 年度は、再度 La 三水素化物の高圧ラマン散乱測定を詳しく行い、圧力誘起構造変化の観測を試みた。また、二水素化物で六方晶をとる EuH₂ のラマン散乱スペクトルを初めて観測した。

典型的な高圧ラマン散乱スペクトルを図 III.2.3.-(130)に示す。DAC 試料室の中に試料の金属水素化物と高密度 H₂ が共存しているため、試料のみのスペクトルを得るため、図 III.2.3.-(130)のように H₂ のみのスペクトルを測定し、状況に応じてそれらを全体のスペクトルから差し引き、水素化物のみのラマンスペクトルを得た（1330 cm^{-1} 付近の信号 D はダイヤモンドによる）。図 III.2.3.-(131) (a)は各種希土類三水素化物で得られた典型的なラマンスペクトルの比較を示している。この図の表示で、O、T はそれぞれ八面体と四面体サイトの水素（それぞれ O サイト、T サイトと呼ぶ）、La、Y などは金属格子の振動を表わす。LaH₃ は、FCC 構造であるため、H の振動は多くとも 1 つのみ観測され得るが、1000~1200 cm^{-1} 付近に予想されるため、ダイヤモンドの信号と重なって観測されていない。図 III.2.3.-(131) (b)には、六

方晶の二水素化物である EuH_2 のラマンスペクトルである。低振動数領域に Eu による鋭いラマンピークと、 900 cm^{-1} 付近に金属格子内の水素の振動モードが初めて観測された。

図 III.2.3.-(132) は LaH_3 の各圧力下でのラマンスペクトルを示し、それらのラマンピーク周波数の圧力依存性を図 III.2.3.-(133) に示した。 La の振動と H の振動スペクトルが、圧力約 20 GPa で大きく変化しており、立方晶の LaH_3 をさらに高密度化することにより新しい構造へ相転移することが分かる。 22 GPa 以上のラマンスペクトルには、 La 格子、水素に関する非常に強いピークが観測されている。この事は、 LaH_3 を高密度化することにより、対称性の低い構造へ相転移することを示している。

—中間相における水素振動モードの解明— 六方晶から高密度相の立方晶に構造相転移する際に現れる中間相の水素状態を知ることにより、水素によって金属格子が不安定化になるメカニズムの解明が期待される。水素の振動モードをより詳細に捉えるためには、低温下におけるラマン実験が非常に重要になる。平成 22 年度は、 YH_3 中間相に対し低温・高圧力下でのラマン散乱実験を行った。実験は図 III.2.3.-(134) (a) に示す経路に従い、室温で加圧し、中間相の相転移を確認後(図 III.2.3.-(134) (b) の青色のスペクトル)、低温・高圧力下においてラマン散乱測定を行った。DAC の収縮により降温過程で圧力が上昇したが、昇温過程では圧力制御に成功し、約 16 GPa でのラマンスペクトルの温度依存性が得られた。図 III.2.3.-(135) に詳細を示す。四面体サイトの水素の振動 (800 cm^{-1} の●) と Y 格子の振動 (200 cm^{-1} の●) に変化が見られ、温度の変化により、水素だけでなく、 Y

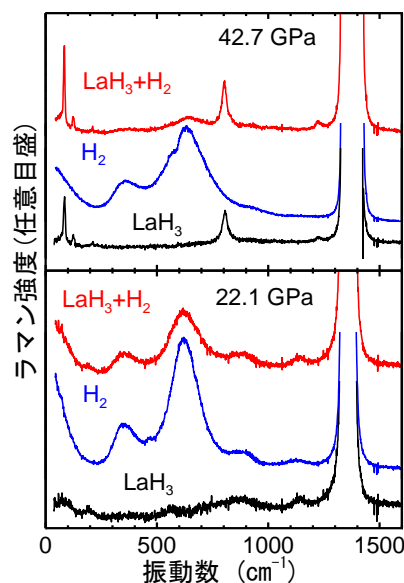


図 III.2.3.-(130) 典型的な LaH_3 と H_2 のラマンスペクトル。

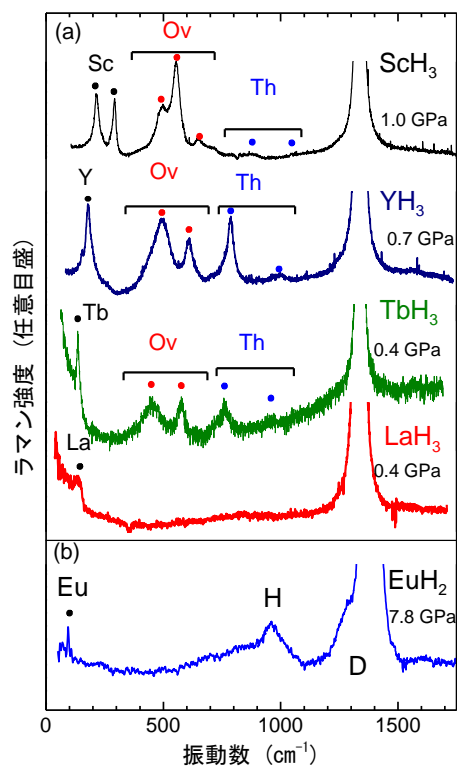


図 III.2.3.-(131) 希土類水素化物に見られる特徴的なラマンスペクトル。

骨格構造も変化していることが示唆される。その他の水素のラマンピーク (400 cm^{-1} 以上) についても先鋭化が低温になるにつれ見られており、室温で無秩序化していた水素が、秩序化していることを示唆している。

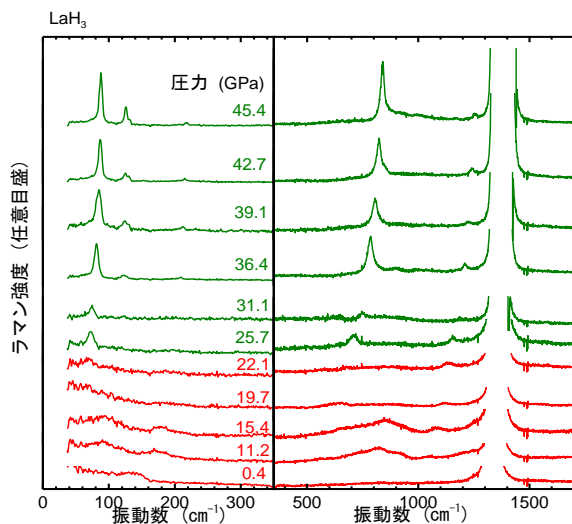


図 III.2.3.-(132) LaH_3 のラマンスペクトルの圧力依存性。

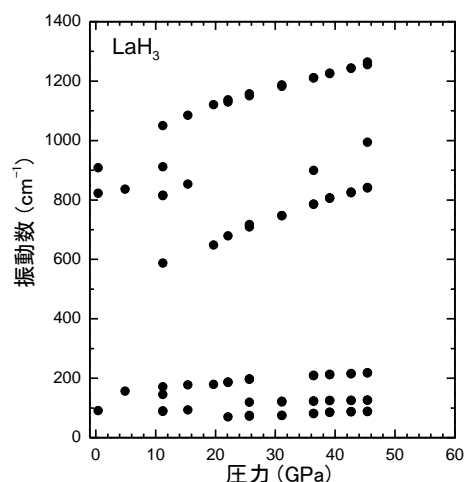


図 III.2.3.-(133) LaH_3 のラマン振動数の圧力依存性。

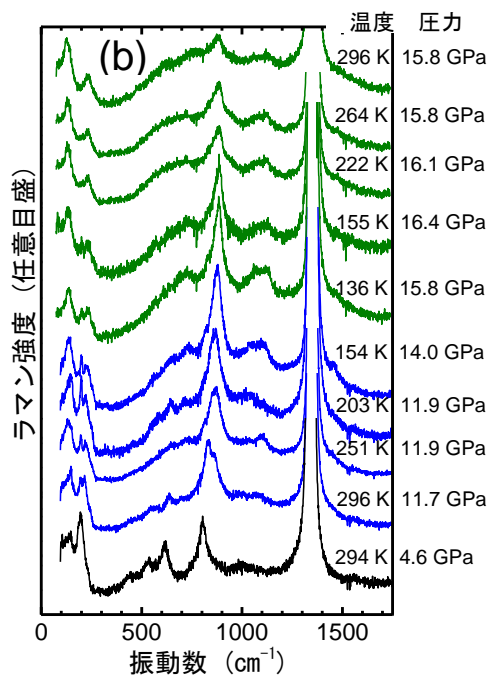
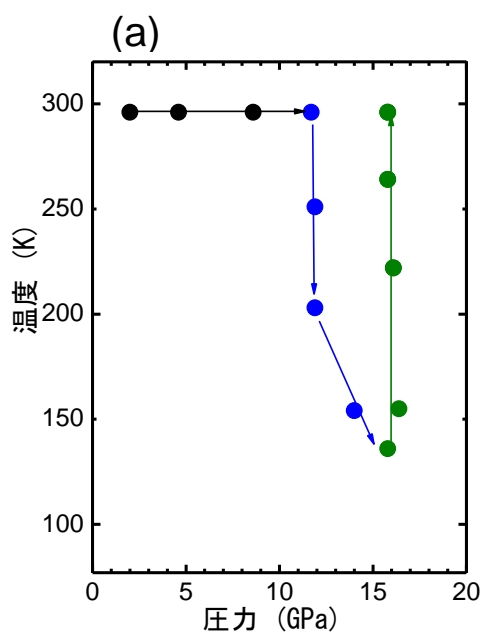
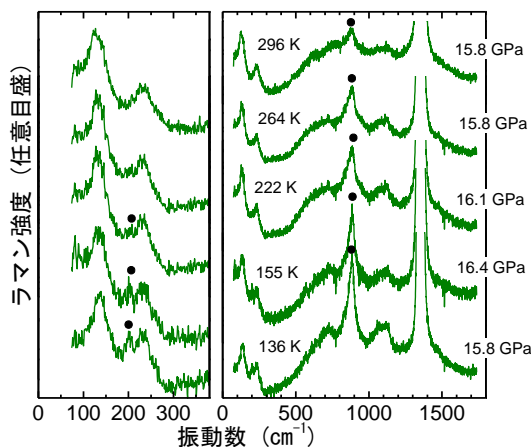
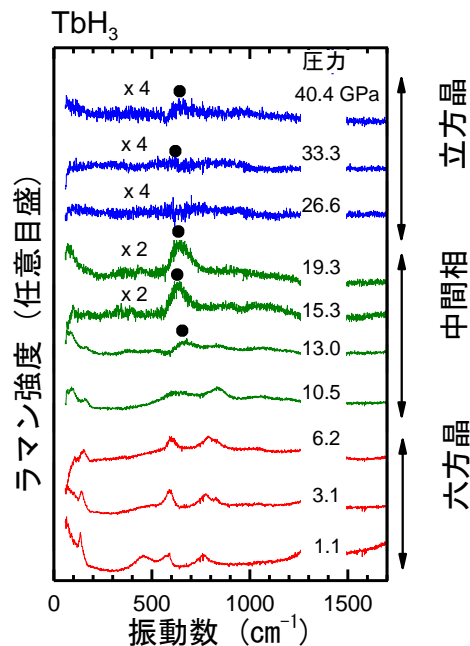


図 III.2.3.-(134) (a) 低温高圧ラマン散乱測定の実験経路. (b) YH_3 の低温高圧ラマン散乱スペクトル. 1300 cm^{-1} 付近の強い信号は、ダイヤモンドアンビルによる。



図Ⅲ.2.3.-(135) YH₃ 中間相のラマン散乱スペクトルの温度依存性. 温度上昇に伴い、スペクトル変化が見られる。

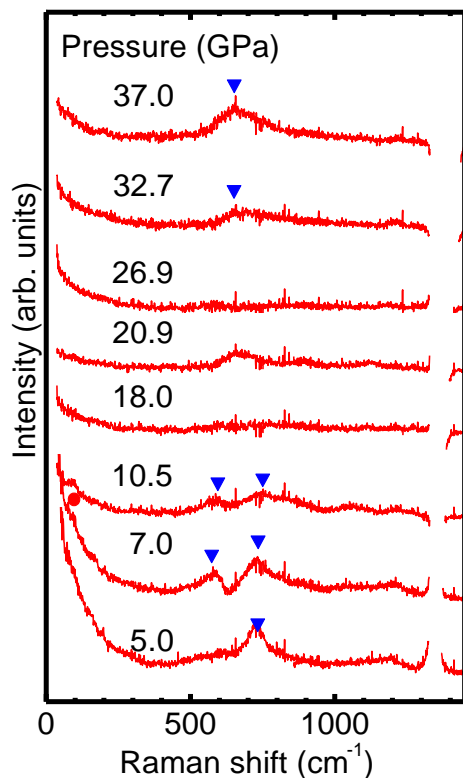


図Ⅲ.2.3.-(136) TbH₃ のラマン散乱スペクトルの圧力依存性. ●は圧力媒体(H₂)の信号。

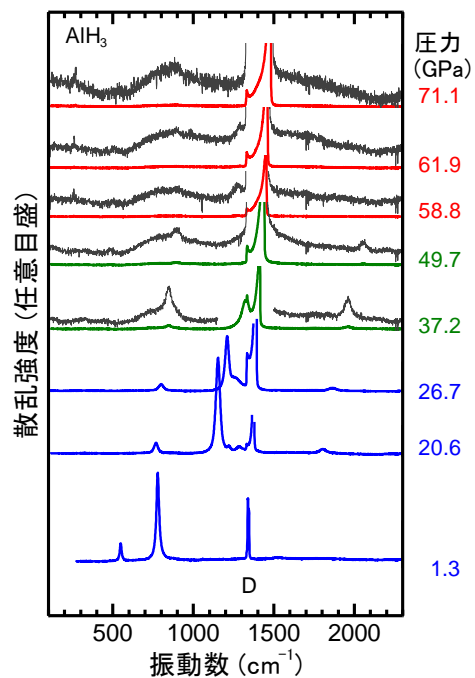
—ポスト FCC 相の探索および解明— 平成 21 年度までに、FCC の LaH₃ を高密度化することにより、対称性の低い構造 (post-FCC 相) へ相転移することが明らかになっている。YH₃ や TbH₃ の場合についても高い圧力において post FCC 相の出現が考えられる。平成 22 年度は、TbH₃ に 40 万気圧を超える非常に高い圧力を印加し、TbH₃ の post-FCC 相の探索を行った。図Ⅲ.2.3.-(136)に TbH₃ のラマンスペクトルの圧力依存性を示す。加圧に伴う六方晶—中間相—立方晶の相変化に伴うラマンスペクトルの変化が観測されている。立方晶相より高圧力側で、LaH₃ と同様の固体相が存在すれば、低振動数域 (200 cm⁻¹) に鋭いラマンピークが観測されると予想される。しかしながら、得られたスペクトルからは、40 GPa までは少なくとも FCC 構造を保持しており、La の場合よりもさらに高い圧力 (高密度) で相転移することを示唆する結果を得た。

平成 23 年度には、まず CeH₃ の高圧ラマン散乱測定を行った。平成 22 年度までに FCC 構造をとる LaH₃ のポスト FCC 構造への変化を観測したが、同じ FCC 構造をとる CeH₃ について同様の実験を行った。

図Ⅲ.2.3.-(137)に CeH₃ の高圧ラマン散乱スペクトルを示す。700 cm⁻¹ 付近のラマンピークは、O サイトの水素による。通常 FCC 構造では、T サイトのモード (1200 cm⁻¹ に弱く見えている) のみが観測されるはずだが、おそらく、O サイトの水素が八面体の非中心の位置にいるものと考えられる。LaH₃ でも同様のスペクトルが観測されており、この系では共通して、水素の安定位置は金属格子が作る多面体サイトの中心ではないことが言えよう。加圧に伴い、CeH₃ のラマンスペクトルは若干



図Ⅲ.2.3.-(137) CeH₃のラマンスペクトルの圧力依存性。



図Ⅲ.2.3.-(138) AlH₃のラマンスペクトルの圧力依存性。Dはダイヤモンドアンビルからの信号。

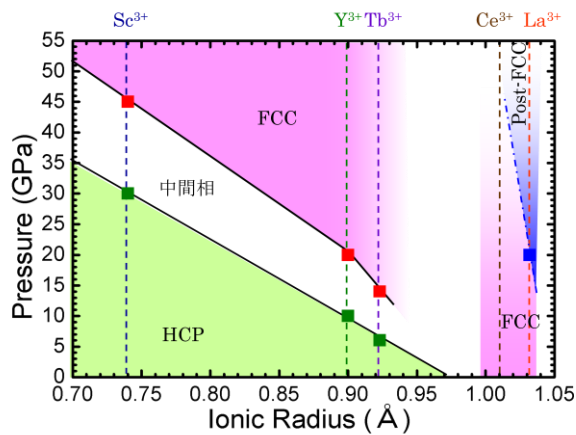
変化するが、LaH₃に見られるような大きな変化は見られない。少なくとも、37 GPa までには、ポスト FCC 構造への相転移は確認されないことが分かる。

さらに、希土類以外の金属水素化物として AlH₃（東北大折茂研提供）を試料とし、超高压力極限でのラマン散乱測定を行った。図Ⅲ.2.3.-(138)にラマン測定の結果を示した。これまでの X 線回折による研究では、少なくとも 60 GPa までは Al 骨格の構造は変わらないと報告されているが、ラマンスペクトルの明らかな変化（ラマンピークの消失）が約 40 GPa 付近で見られている。この変化を、水素位置の変化による対称性の変化と結論付けた。

平成 19 年度から平成 23 年度にかけて行った各種希土類水素化物のラマン実験により、圧力誘起相転移圧力が、母体金属のイオン半径によって整理できることが分かってきた。図Ⅲ.2.3.-(139)に相転移圧力とイオン半径の相関を示す。イオン半径が大きくなるにつれて、HCP から FCC への転移圧力が減少していることが分かる。「右上」に出現する相が高密度相であり、この相図から Post-FCC 相が希土類三水素化物の新しい高密度相であることがうかがえる。

2.3.5.2.2 高压可視紫外吸収による研究

希土類水素化物において解明しなければならない重要なもう一つの現象は、絶



図Ⅲ.2.3.-(139) 希土類三水素化物の構造相転移と母体イオン半径の関係。

縁体 - 金属転移 (MIT) である。Y や La における水素化に伴う MIT は金属格子内の水素が電子状態に大きく関わっていることが示唆されている。また加圧により絶縁体である YH_3 のバンドギャップが閉じることが近年明らかになり、金属格子と水素の相互作用がバンド構造に重要な役割を演じていることが判ってきた。しかしながら、その他の金属水素化物についての圧力誘起金属化については、まったく研究されていないのが現状である。

平成 19 年度は、 ScH_3 について初めて高圧力下における可視吸収測定を行いバンドギャップの圧力依存性の解明を試みた。高圧可視光吸収測定は、自作のシングルビーム方式の顕微紫外可視吸収分光計を用いた。微小なサンプルの測定を可能にするため、通常の吸収測定装置と異なり、反射対物 ($\times 10$) による集光系を十下対称に配置している。透過光は、シングルの分光器と電子冷却式のマルチチャンネルディテクタにより分光、解析された。図Ⅲ.2.3.-(140)は各圧力下での ScH_3 の可視光吸収スペクトルを示す。実験は独立した 3 つの試料について行い、約 5 GPa ごとに吸収実験を行った。実線が実験により得られた結果である。10 GPa 付近までは、金属である不透明な二水素化物と共存し、その割合が減少するため、加圧により全体的な吸光度の減少が見られた。その後、圧力の増加に伴う吸収の立ち上がりの低エネルギー (長波長) シフトが今回初めて観測された。光学遷移の型がわかれば吸収端のスペクトル形状からバンドギャップを見積もることが可能である。同じ結晶系である YH_3 が間接遷移でうまく説明されることを考え、今回の ScH_3 を間接遷移型と仮定した。したがって、間接型バンド構造を仮定した吸収係数の式 $\alpha \propto (\text{h}\nu - E_g)^2 / (\text{h}\nu)$ を用いて、今回得られた吸収スペクトルを、最適化することによりバンドギャップの評価を行った。最適化された曲線は図Ⅲ.2.3.-(140)中の白抜きのマークで示されており、実験結果をよく再現している。この解析から得られた E_g を圧力の関数としてプロットしたのが図Ⅲ.2.3.-(141)である。その結果、 ScH_3 のバンドギャップは圧力約 45 GPa で消失するのが分かる。比較のため示した YH_3 の結果

と比べることにより、 ScH_3 の方が低い圧力ではバンドギャップは狭く、その圧力係数は全体的に小さいことが初めてわかった。また、いずれの水素化物の場合でも、中間相への相転移をきっかけとして E_g がより急激に減少し立方晶へ転移するのとはほぼ同時にギャップが閉じることが明らかになった。

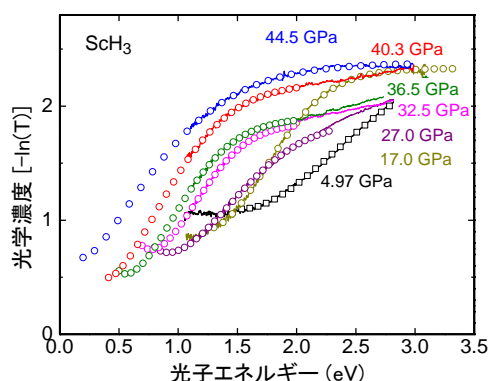


図 III.2.3.-(140) 圧力下で得られた ScH_3 の可視吸収スペクトル。

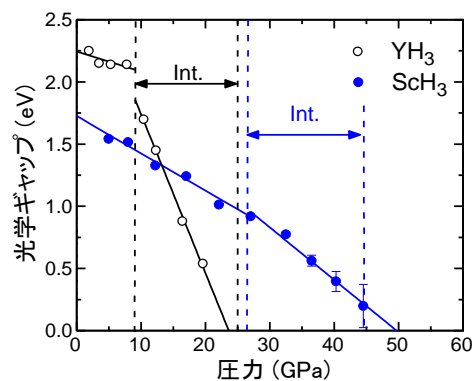


図 III.2.3.-(141) バンドギャップ(光学ギャップ)エネルギーの圧力依存性。青色と黒色はそれぞれ ScH_3 と YH_3 に対応する。Int. は中間相に対応する。

平成 20 年度は、 TbH_3 、 LaH_3 の吸収測定を行い、 E_g の圧力依存性および金属化圧力の解明を試みた。高圧可視光吸収測定は、自作のシングルビーム方式の顕微紫外可視吸収分光計を用いている。微小なサンプルの測定を可能にするため、通常吸収測定装置と異なり、反射対物 ($\times 10$) による集光系を上下対称に配置している。透過光は、シングルの分光器と電子冷却式のマルチチャンネルディテクタにより分光、解析された。図 III.2.3.-(142)、図 III.2.3.-(143) は各圧力下での TbH_3 および LaH_3 の可視光吸収スペクトルを示す。いずれも加圧による吸収の立ち上がり(吸収端)の低エネルギーへのシフトが観測されている。吸収端のスペクトル形状から E_g を見積もるが、同じ結晶系である YH_3 が間接遷移で説明されることを考え、今回の TbH_3 および LaH_3 を間接遷移型と仮定した。したがって、間接型バンド構造を仮定した吸収係数の式 $\alpha \propto (h\nu - E_g)^2 / (h\nu)$ を用いて、今回得られた吸収スペクトルを、最適化することにより E_g の評価を行った。この解析から得られた E_g を圧力の関数としてプロットしたのが図 III.2.3.-(144) である。その結果、 TbH_3 の E_g は圧力約 20 GPa で消失するのが分かり、イオン半径が大きくなるにつれ、ギャップの閉じる圧力が低くなることが分かる。一方さらにイオン半径の大きい LaH_3 に関しては、非常に高い圧力まで絶縁体であることが伺え、Y、Sc、Tb などの六方晶になる三水素化物とは大きく異なる振る舞いが初めて確認された。これは、金属のイオン半径に応じて、形成されるエネルギー状態が大きく変わることを示唆している。

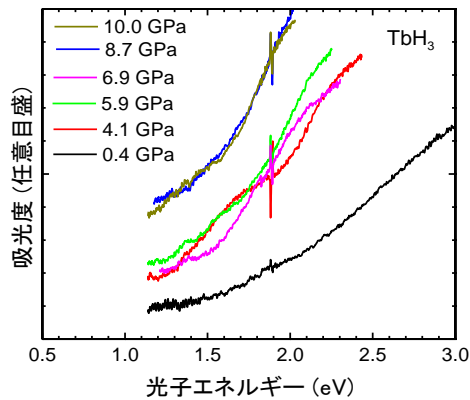


図 III.2.3.-(142) 圧力下で得られた TbH₃ の可視吸収スペクトル。

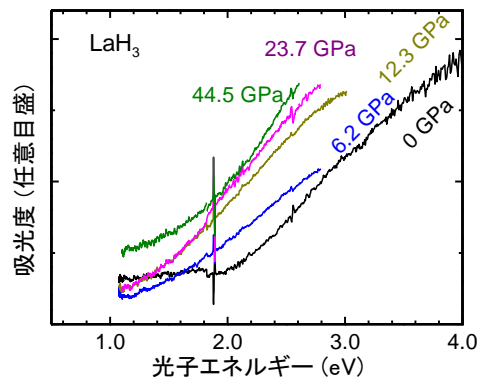


図 III.2.3.-(143) 圧力下で得られた LaH₃ の可視吸収スペクトル。

平成 20 年度までに、YH₃、ScH₃、TbH₃ について、高圧可視吸収測定を行い、エネルギーギャップ (E_g) の圧力依存性を明らかにし、いずれも加圧に伴いバンドギャップの減少を確認した。LaH₃ についても、吸収測定を行ったが、他の水素化物とは異なった振る舞いが観られた。平成 21 年度は、ひきつづき LaH₃ の吸収測定をさらに精密に行い、 E_g の圧力依存性および金属化圧力の解明を試みた。高圧可視光吸収測定は、自作のシングルビーム方式の顕微紫外可視吸収分光計を用いた。

微小なサンプルの測定を可能にするため、通常吸収測定装置と異なり、反射対物 ($\times 10$) による集光系を十下対称に配置した。透過光は、シングルの分光器と電子冷却式のマルチチャンネルディテクタにより分光、解析された。

図 III.2.3.-(145) は、高圧水素圧力媒体中における LaH₃ の光学顕微鏡像を示す。加圧と共に試料の部分が明るくなっており、試料の透過率が高くなっている。この事は、同時に測定された吸収スペクトル (図 III.2.3.-(146)) により確認される。吸収スペクトルにはバンド端吸収による立ち上がりが見られ、加圧 (高密度化) と共に全体的に吸収が小さくなっているように見える。これらの吸収スペクトルの立ち上がり (吸収端) から E_g を見積もるが、低圧力下での LaH₃ が間接遷移で説明されることを考え、間接遷移型と仮定した。したがって、間接型バンド構造を仮定した吸収係数の式 $\alpha \propto (h\nu - E_g)^2 / (h\nu)$ を用いて、 E_g の評価を行った。この解析から得られた E_g を圧力の関数としてプロットしたのが図 III.2.3.-(147) (a) である。比較のため図 III.2.3.-(147) (b) にこれまでに得られている他の水素化物の結果を示した。LaH₃ の場

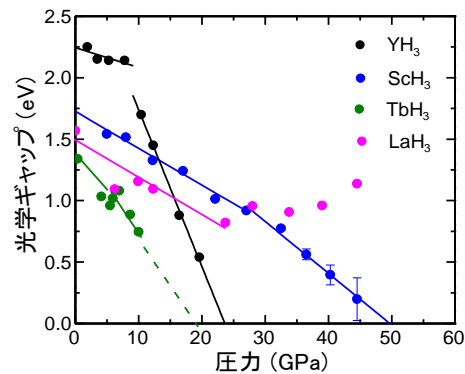
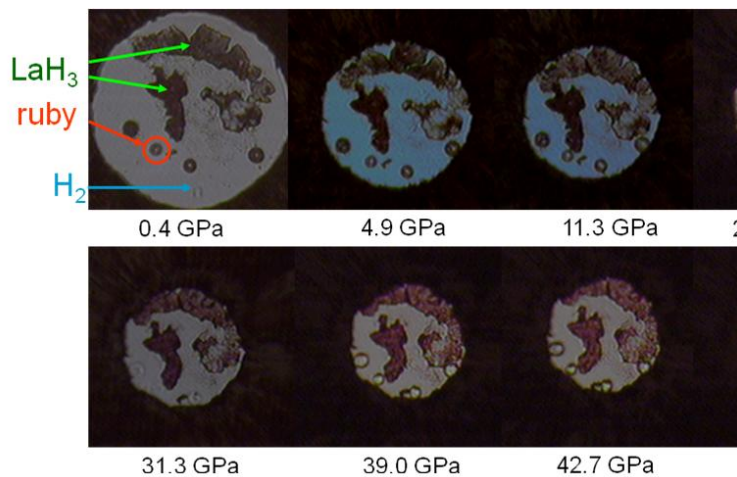
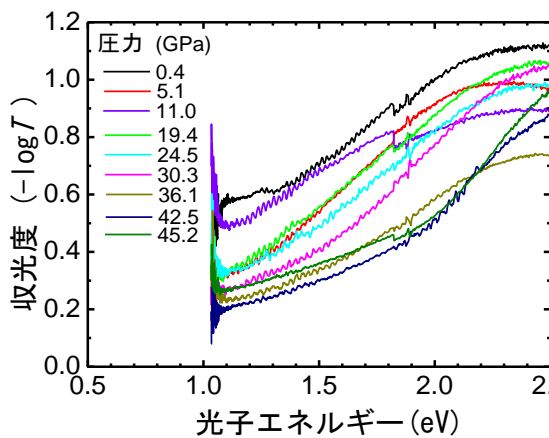


図 III.2.3.-(144) バンドギャップ(光学ギャップ)エネルギーの圧力依存性。

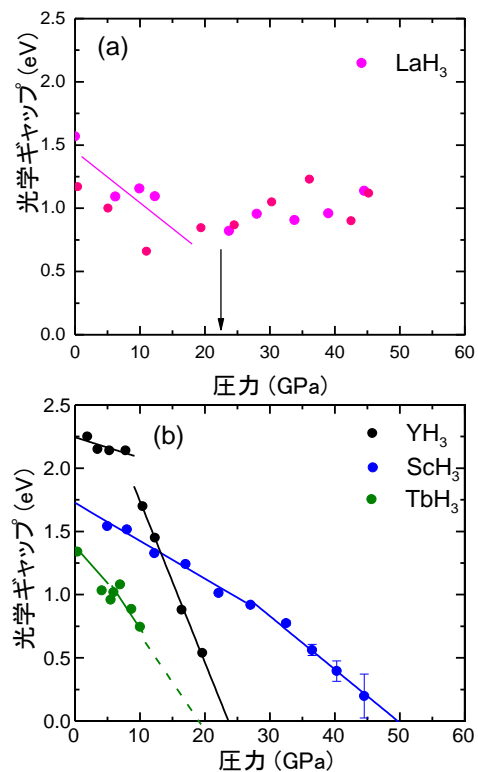


図Ⅲ.2.3.-(145) 高圧力下における LaH_3 の顕微鏡像。

合、約 20 GPa までは、バンドギャップの減少が見られるが、その後はギャップがわずかに広がるように見える。このギャップワイドニングは、高密度相であるポスト FCC 相への構造相転移をきっかけに生じているようであり、これまでに無い傾向である。これは、金属のイオン半径に応じて、形成される電子バンド状態が大きく変わること示唆している。



図Ⅲ.2.3.-(146) 圧力下で得られた LaH_3 の可視吸収スペクトル。



図Ⅲ.2.3.-(147) バンドギャップ(光学ギャップ)エネルギーの圧力依存性。

平成 22 年度は、 TbH_3 について、金属化の予想される圧力を越えた非常に高い高圧下（40 GPa）までの光吸収および反射測定を行った。高圧可視分光測定は、自作のシングルビーム方式の顕微紫外可視吸収分光計を用いている。微小なサンプルの測定を可能にするため、通常の吸収測定装置と異なり、反射対物（ $\times 10$ ）による集光系を上下対称に配置している。透過光（又は反射光）は、シングルの分光器と電子冷却式のマルチチャンネルディテクタにより分光、解析される。図 III 2.3.-(148) には、19 GPa まで透過法にて測定された吸収スペクトルと、図 III 2.3.-(149) には 40 GPa まで測定した反射スペクトルを示した。吸収スペクトルの立ち上がりは、圧力と共に低エネルギーへとシフトしているのが分かる。この吸収の立ち上がりから見積もられるバンドギャップの圧力依存性が、図 III 2.3.-(150) に示されている。この図から、FCC へ相転移が完了する約 20 GPa 付近でバンドギャップが閉じることが示唆される。金属化したと思われる試料をさらに加圧し、反射率測定を行った（図 III 2.3.-(149)）結果、加圧により可視光領域（1.5 eV 以上）での反射率のわずかな変化が見られるが、明確な自由キャリアによるプラズマ反射ではない。この圧力では、キャリア密度が比較的小さい半金属であることが分かった。

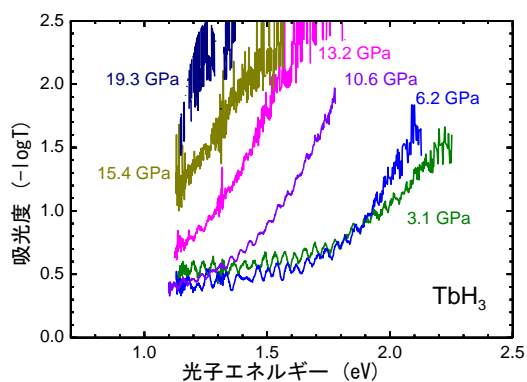


図 III 2.3.-(148) TbH_3 の光吸収の圧力依存性。

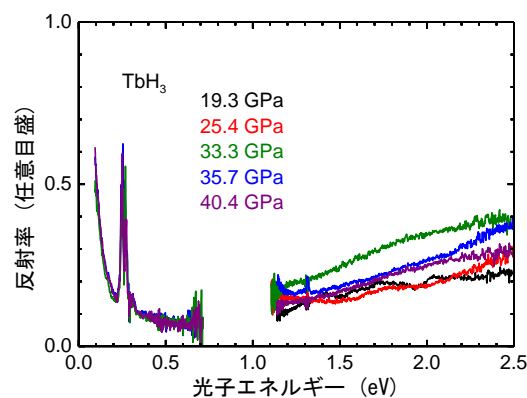


図 III 2.3.-(149) TbH_3 の反射スペクトルの圧力依存性。

平成 22 年度までの実験で、常圧下において FCC 構造である LaH_3 だけが、非常に高い圧力まで絶縁体であることが示された。しかしながらどのように圧力に対する依存性を示すのか、データ数が少ないため議論できていない。そこで、平成 23 年度では、データ点数を増やすとともに、再現性を確認するため LaH_3 の吸収スペクトル測定を再び行った。図 III 2.3.-(151) に水素流体中に存在する LaH_3 の吸収スペクトルを示す。スペクトルの形状から、40 GPa を超える圧力でも、バンドギャップが開いていることがわかる。この吸収スペクトル形状から、間接遷移型を仮定し、バンドギャップを算出した。図 III 2.3.-(152)(a) に結果を示す。白抜きの印が今回得られたデータである。以前のデータをほぼ再現しており、40 GPa を超える圧力でも 1 eV 程度のバンドギャップを有していることが分かる。さらに、post FCC

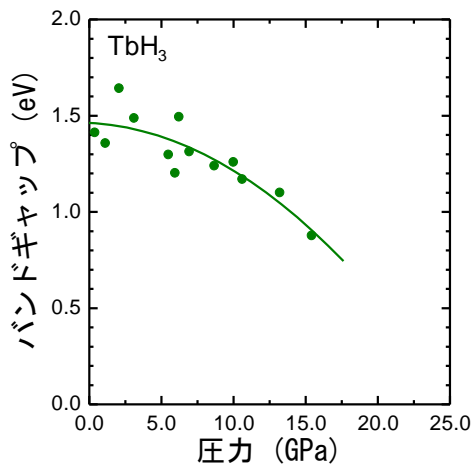


図 III.2.3.-(150) TbH_3 のバンドギャップの圧力依存性。

相への転移した後は、ギャップが広がっているように見える。これは、図 III.2.3.-(152)(b)に示した HCP 相の希土類三水素化物のギャップの消失とは大きく異なる結果であり、イオン半径の大きい希土類三水素化物の特徴と考えられる。また、平成 23 年度では、希土類以外の金属水素化物として、 $\alpha\text{-AlH}_3$ (東北大折茂研提供)を試料とし、約 40 GPa までの高圧力下における光吸収測定を行った。バンドギャップは、40 GPa においても 4 eV 以上であり、強い金属—水素相互作用を裏付ける結果を得た。

希土類水素化物の圧力誘起金属化に関して、母体金属のイオン半径を用いて図 III.2.3.-(153)のように整理された。母体金属イオン半径の小さい HCP 相の希土類三水素化物は、FCC 相への相転移が金属化の一つのきっかけになっていることが理解できる。これは、パイエルス壺の解消に伴うギャップの消失として解釈すること

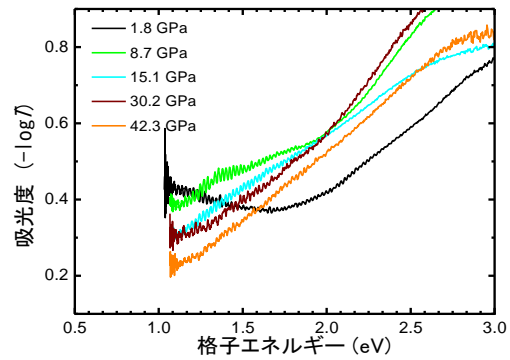


図 III.2.3.-(151) LaH_3 (試料 3)の吸収スペクトルの圧力依存性。

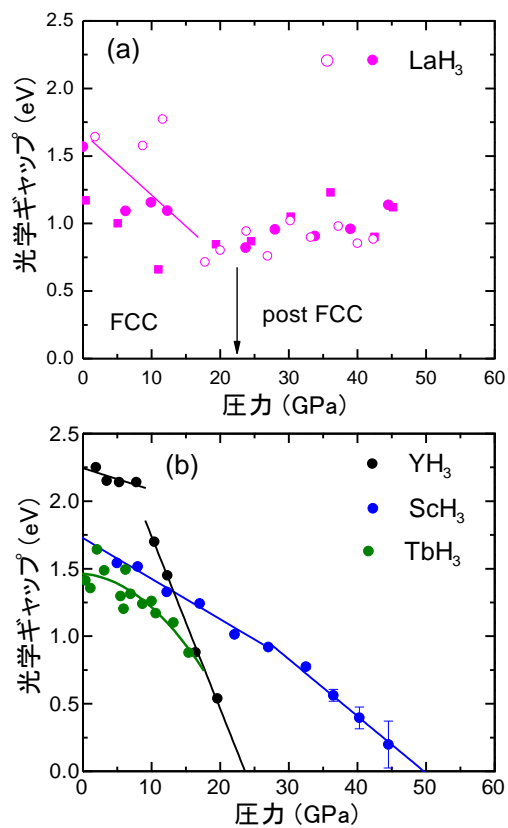
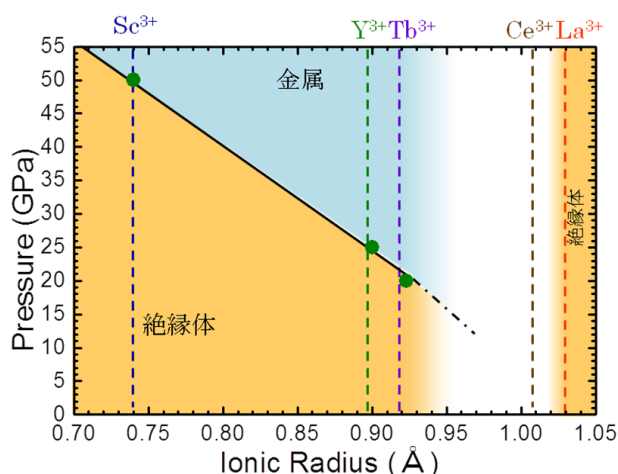


図 III.2.3.-(152) (a) LaH_3 のバンドギャップの圧力依存性。白抜きが今回のデータ。(b) YH_3 、 ScH_3 、 TbH_3 のバンドギャップの圧力依存性。

が可能である。すなわち、HCP 相（又は中間相）でパイエルス歪を引き起こしていた多面体サイトの非中心位置の水素が中心へと移動し、歪を解消することにより説明される。一方、 LaH_3 の場合 FCC 相でも絶縁体である理由は、大きい空隙を有している点にあり、水素は La と強く相互作用し、非中心位置に存在することによりパイエルス絶縁体になることによってギャップを形成していることが考えられる。



図Ⅲ.2.3.-(153) 希土類三水素化物の金属化圧力と母体金属イオン半径の相関。

2.3.5.2.3 高圧極限状態下での精密物性測定に関する海外動向調査

我々の研究課題である「金属水素化物の水素貯蔵メカニズム」の理解のためには、高圧力下の水素の動きを直接的にスペクトロスコーピーにより観測し、研究することが重要である。

平成 19 年度には、オックスフォード大学での高圧物性研究者との議論および、スウェーデン自然歴史博物館でのスペクトロスコーピーを専門とする研究者との情報交換を通じて、それぞれ効率の良い金属水素化物への圧力印加の方法、そして水素を捉える極限ラマン分光法について最新の動向を調査した。その結果、圧力印加の方法では、圧力媒体として、ぜひ高密度ヘリウムを使用することが重要であり、またラマン分光では、如何に低波数域のラマン信号を検出するか、すなわち、極限状況での信号観測のノウハウについて外国の研究者と議論し、その技術と方法を収集した。

平成 20 年度には、アイスランドで開かれた水素化物に関する国際シンポジウムにおいて、ポーランドの研究グループから高圧ラマンスペクトロスコーピーに関する技術情報の収集を行った。彼らは、高圧ラマン散乱実験により、 AlH_3 の他形の 1 つである γ 相が、加圧により、常圧で最も安定な α 相へ不可逆的に相転移することをラマンスペクトルの変化をもとに明らかにした。彼らの得意とする高圧ラマンスペクトロス

コピーの測定技術は、我々にとって参考にすべき所が多く、彼らとの技術的な議論は、技術向上に大いに役立つものであった。

平成 21 年度には、ボストン（米国）で開かれた国際会議（MRS）において、スウェーデンの R. Ahuja の研究グループから高密度状態における希土類水素化物の超伝導発現、電子状態および構造安定性に関する情報収集を行った。彼らは、第一原理計算により高密度 YH₃ の超伝導発現を唱えている。

平成 22 年度には、モスクワ（ロシア）で開かれた国際会議（MH2010）において、ポーランドの Tkacz の研究グループから高密度状態における希土類水素化物の構造相転移に関する情報収集を行った。彼らは、エネルギー分散による高圧 XRD 測定により希土類三水素化物の構造相転移を研究している。

平成 23 年度には、ムンバイ（インド）で開催された高圧力の科学と技術に関する国際会議（AIRAPT23）において、高密度状態を作り出す超高圧力発生やその場物性測定のための先端的技術に関する情報を収集した。例えばアメリカの Hemley の研究グループが、1800 K、60 GPa という高温高圧力下での水素の閉じ込め技術とその場ラマン散乱スペクトルを報告しており、その実験技術およびデータの解釈について情報収集を行った。

上記のように、先端的研究を行っている国外の研究者達との高密度状態希土類水素化物に関する技術的あるいは学術的な議論や交流は、ラマン散乱および可視吸収による金属水素化物の極限状態下での先端的評価法確立に大いに役立つものであった。

本研究開発項目を以下にまとめる。

本研究開発の成果として、高密度状態における金属水素化物の結晶構造と水素位置を評価する手法をラマン分光により確立することができた。これにより密度変化に伴う構造相転移機構とそれにかかわる水素の役割を理解することが可能になった。本課題で確立されたラマン分光による評価法は、中性子が使用できない高圧特殊環境下で結晶内の水素の位置を得る手段として有効である。また、FCC 相のさらに高密度側に固体相が存在するという新しい発見は、既存の結晶構造とは異なる超高密度の金属水素化合物の存在を示唆するものであり、ひいてはこれまでに無い新しい水素貯蔵材料開発の設計指針につながる。また、高圧・高密度特殊環境下での金属水素化物の電子状態、バンド構造を理解するための測定手法を初めて確立することができた。これにより、超高密度状態における金属水素化物の物性（特に電子物性）を議論し、前出のラマン分光により得られた水素位置の情報と併せ、金属水素化物中の水素位置が電子状態（バンド構造）に密接に関係していることを初めて明らかにした。このことは、将来の高性能・高密度水素貯蔵材料の物性理解に重要な指針を与えるものである。

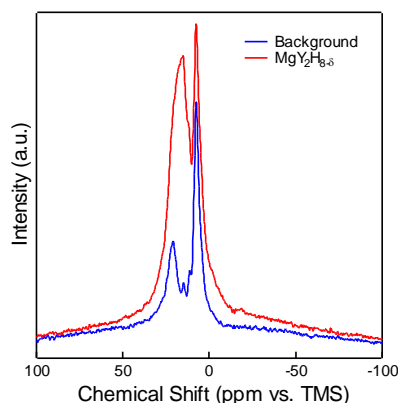
2.3.6 水素貯蔵材料における M-e-H 間相互作用の NMR 分光解析

（東北大学 大学院工学研究科）

水素貯蔵材料の特性向上のためには、金属 (M)と水素 (H)間の相互作用について結合に寄与する電子 (e)を含めた本質的な理解が必要とされている。本研究開発では、その描像を核磁気共鳴 (NMR)分光法と電子状態解析の両面から明らかにすることを目的としている。具体的な研究開発内容は以下の5項目である。

2.3.6.1 プロトンフリーな高温・雰囲気制御プローブの開発

本研究開発では、水素貯蔵材料に特化した高温・雰囲気制御NMRプローブの開発を行うこととしており、平成19年度はプロトンのバックグラウンドをできる限り排除した高温プローブの開発を行った。既存の高温プローブには検出コイル周りにテフロンやプロトンを含む接着材が用いられており、スペクトルにこれらがプロトンのバックグラウンドを与える。実際に、図Ⅲ.2.3.-(154)に示すように19年度の測定対象であるMg-Y系水素化物では、その信号にプローブ自身に含まれるバックグラウンドが重畳している。そこで、平成19年度は図Ⅲ.2.3.-(5)に示す仕様のプローブが開発された。



図Ⅲ.2.3.-(154) ^1H バックグラウンド。

本開発では、水素貯蔵材料における水素の存在状態や運動性に関する知見を得るために、そのプローブは対象試料が水素吸放出を起こす温度領域に対応する高温型である必要がある。吸放出温度は水素化物により様々ではあるが、Mg系や近年開発が進んでいる錯体系材料にも対応するために、300℃程度の到達温度が設定された。また、試料管に水素ガスを導入・排気させるためフロー型試料管である必要があり、その交換作業は頻繁であるため脱着が容易な構造とした。さらに、フロー型とするため、同時に、試料量を増やしてS/N比を向上させるために試料管径は既存プローブの $\phi 8$ mmよりも大きい $\phi 10$ mmとした。測定核はプロトン (^1H) が主であるが、金属元素の周囲環境等の情報も重要であるため、LiやAlへの対応も考慮した。さらに、7 Tの超伝導磁石や信号発生・処理系は既存のものを利用するため、その取り合いと操作にも配慮がなされた。

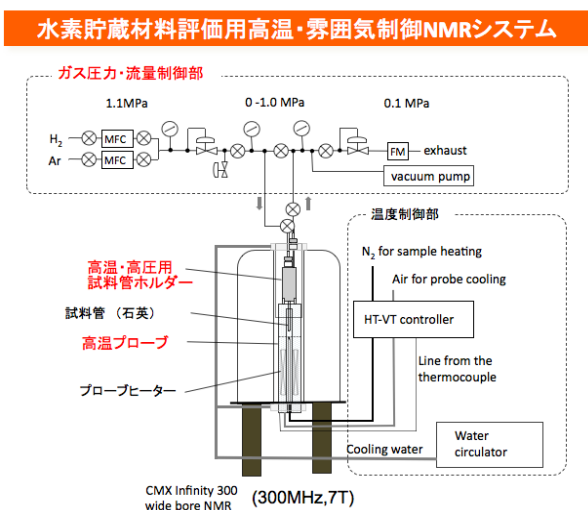
平成20年度は、このプローブに適合した高温・雰囲気制御用試料ホルダーを作製し、システム全体の性能評価を行った。開発はChemagnetics社製CMX Infinity 300 wide bore

表Ⅲ.2.3.-(5) プロトンフリー高温NMRプローブの仕様。

事 項	仕 様 (機 能 ・ 性 能)
1. 試料測定温度	~ 3 0 0 °C
2. フロー型試料管	試料管に水素ガスを流すため取付取出しが容易である
3. 試料管径	1 0 mm
4. 測定核	^1H , ^7Li , ^{27}Al
5. 接続容易さ	操作性が大きく変わらない

NMR分光装置(300 MHz)をベースに行った。

図III.2.3.-(155)に全体の構成図を示す。開発したシステムはガス圧力・流量制御部、高温プローブ、試料管ホルダーからなる。ガス圧力・流量制御部はマスフローコントローラ及び2つの背圧弁により、常時1.1 MPaを維持する蓄圧部、絶対圧1 MPaまで可変可能な制御部、常時大気圧開放のガス排出部の3つのセグメントに分かれている。制御部の圧力は H_2 またはArガス流通下(最大100 ml/min)で一定に保たれる。図III.2.3.-(156) (a)には高温プローブの全体像を示す。開発した高温プローブはジャンパー線の取付けにより高周波用 (1H) と低周波用 (多核) を切替えることが出来る。低バックグラウンド化のため、高温プローブのコイルセンターから離れた部分にプローブヒータを設置し、試料温度は加熱した N_2 の熱風により試料温度を最大350 °Cまで制御可能にした。図III.2.3.-(156) (b)には試料ホルダーの全体図を示す。NMR装置の性質上、本来試料ホルダーは非磁性のTiおよびその合金が用いられるべきであるが、これら材料は水素を吸蔵するため、本開発ではSUS316材を用いている。また、水分や酸素に敏感な水素貯蔵材料を測定対象とするため、この試料ホルダーはグローブボックス内に容易に導入できるサイズ(全長39 cm以下)となっている。試料を石英試料管内に設置後、大気に暴露されることがないように2つの小型バルブを閉じた後、試料ホルダーは大気中に取り出され、ガス圧力・流量制御部に接続される。なお、ガス圧力・流量制御部には配管内の洗浄・パージが可能なように真空排気系を設けた。



図III.2.3.-(155) 高温・雰囲気制御 NMR システムの概要。



図III.2.3.-(156) (a)高温プローブと(b)試料ホルダー。

・バックグラウンドノイズの低減と定量性評価

開発されたシステムを用いて加圧水素ガスのみの 1H NMR スペクトルを測定した。図III.2.3.-(157)に 0.1~1.0 MPa の水素を空の石英試料管に導入した結果を示す。バックグラウンドに関しては ± 5 ppm の範囲内にわずかな盛り上がりが見られるが、0.1 MPa の水素ガスの信号が確認できるレベルまで抑制されている。図III.2.3.-(158)には水素圧力と 1H の信号強度 (ピークトップ) の関係を示す。水素圧力と信号強度には良い比例関係

が成り立つことから、積算時間などの測定条件を揃えることにより、水素量に関して十分な定量が可能と判断された。

これらのシステムでは所期の目的通り、1 MPa の加圧雰囲気下で 300°C まで NMR スペクトルの観察が可能であったが、非磁性ステンレスである SUS316L における微弱な磁化が分解能に悪影響を与えていたため、最終的には試料ホルダーの材質を SUS316L から Cu-Be 合金に変更した。これにより、標準試料(TMS)で 0.1 ppm 以下の分解能が達成できた。さらに、プローブ内の構成材料の一部を石英ガラスに変更することでプロトンのバックグラウンドをさらに抑制することができ、図 III.2.3.-(159) に示す LiBH₄ の高温測定の結果と併せて、米国物理学会の Rev. Sci. Instrum. 誌に発表した。しかし本装置は static な NMR であるため常磁性金属を含有する場合や水素-水素間結合が強い材料系ではピークの広幅化が避けられない。そこで、この課題を補完するために、60 kHz の

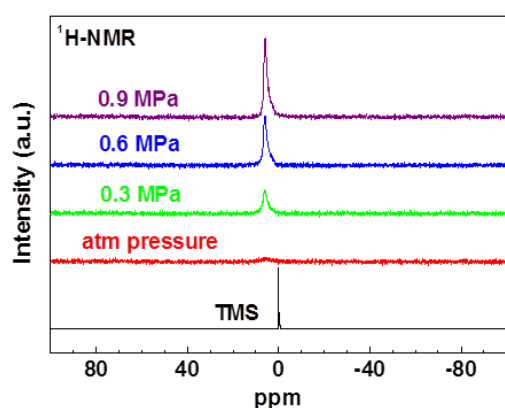


図 III.2.3.-(157) 加圧水素ガスの ¹H NMR スペクトル。

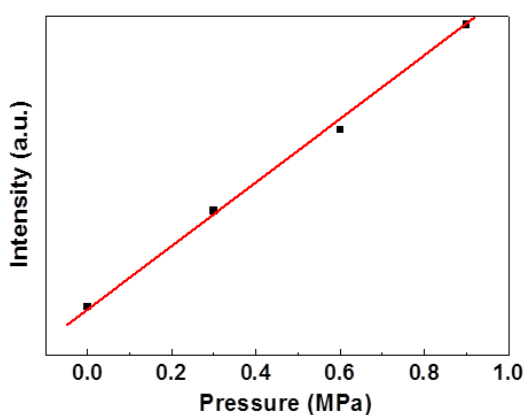


図 III.2.3.-(158) 水素圧力と NMR 信号強度の関係。

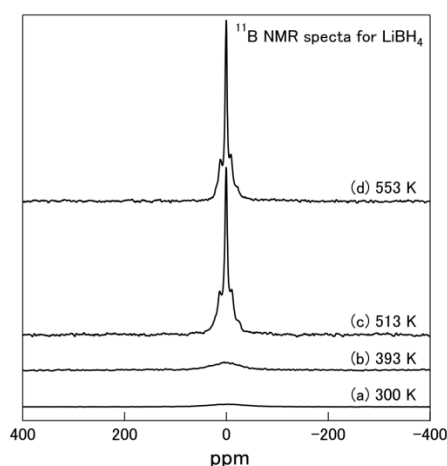


図 III.2.3.-(159) LiBH₄ における ¹¹B NMR スペクトルの温度変化。

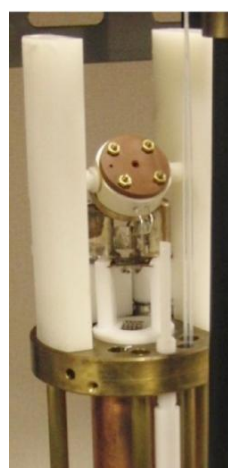


図 III.2.3.-(160) 60kHz 高速 MAS プローブ。

Magic Angle Spinner (MAS)の導入を行なった。このMASを、図III.2.3.-(160)に示すようにマジック角の調節が可能となるようにプローブに取付け所期の60 kHzに近い49 kHzでの回転が可能であることが確認された。

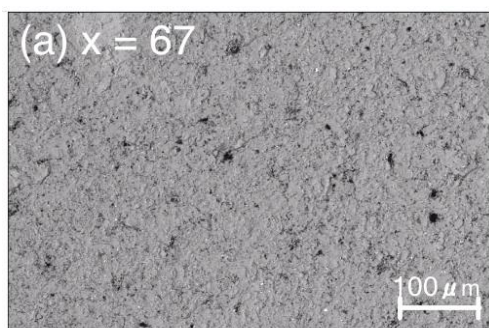
2.3.6.2 評価試料の合成

NMR及び電子状態計算に供する試料として平成19年度は、高圧合成で得られるMg-Y系水素化物 ($\text{MgY}_2\text{H}_{8.8}$) を対象とした。 $\text{MgY}_2\text{H}_{8.8}$ は YH_2 と同じ面心立方晶の結晶構造を有するが、水素はT-サイトに加えて一部O-サイトも占有するため、 $\text{H/M}=2.67$ と高密度に含有されている。水素の占有位置や対称性といった局所構造は不定比性に依存すると考えられるため、始めに $\text{MgY}_2\text{H}_{8.8}$ が単相として得られる組成範囲を検討した。

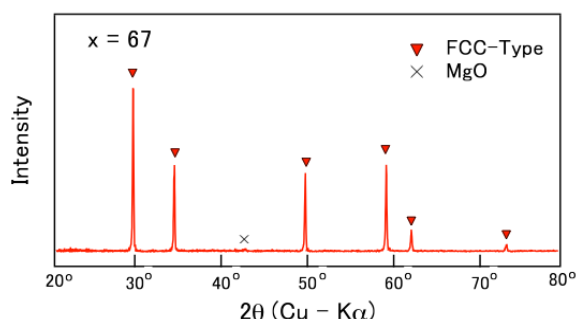
作製された試料は MgH_2 - x mol% $\text{YH}_{3.8}$ ($x=60, 65, 67, 69, 73$)の5組成であり、合成条件は 800°C , 5 GPa, 2時間とされた。原料には、Alfa Aesar社製 MgH_2 (純度98%)と添川理化学社製Y(純度99.9%)を 400°C , 3 MPaで水素化 (XRDからほぼ YH_3 単相であることを確認) したものを用いた。試料の混合、圧力媒体へのセットは全て水分と酸素が除去されその濃度がモニタされているアルゴン封入グローブボックス内で行われた。

図III.2.3.-(161)と図III.2.3.-(162)に、 MgH_2 -67mol% $\text{YH}_{3.8}$ の反射電子像と粉末X線回折図形を示す。反射電子像には若干 MgO が黒いコントラストとして確認されるがほぼ単相であり、X線回折からもその他の異相の存在は確認されなかった。なお、試料回収後の酸化を抑制するために、グローブボックスから大気暴露することなく走査電子顕微鏡に試料を導入できる試料準備室も本年度導入された。同様の観察を全ての試料に関して行ったところ、 $x=60$ では MgH_2 相が、 $x=73$ では $\text{YH}_{3.8}$ 相が明瞭に観察された。従って、単相領域は $x=65\sim 69$ の狭い範囲であることが明らかとなった。

従って、以下のNMRおよびラマン分光測定には MgH_2 -67mol% $\text{YH}_{3.8}$ ($\text{MgY}_2\text{H}_{8.8}$) が供された。さらに、水素含有量を増加させるために水素発生源を用いて合成された試料 $\text{MgY}_2\text{H}_{8.8}$, Hに代わって重水素化した試料 $\text{MgY}_2\text{D}_{8.8}$ も作製された。 $\text{MgY}_2\text{D}_{8.8}$ の作製には、高純度化学社製Mg(純度99.9%)を 400°C , 3 MPaで重水素化した MgD_2 と、添川理化学社製Y(純度99.9%)を 400°C , 1 MPaに続いて 550°C , 3.5 MPaで重水素化した $\text{YD}_{3.8}$ が用いられた。



図III.2.3.-(161)
 MgH_2 -67mol% $\text{YH}_{3.8}$ の反射電子像。



図III.2.3.-(162) MgH_2 -67mol% $\text{YH}_{3.8}$ のX線回折図形。

平成20年度は高圧合成により $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ の作製を行った。この材料は Yambe ら (Adv. Mater. Res. (2007)) により報告されており、 $\text{MgY}_2\text{H}_{8.8}$ と同じ FCC 構造をとる。相違点は 1) $\text{H/M} \geq 2$ となる $\text{MgY}_2\text{H}_{8.8}$ に対し $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ は $\text{H/M} \approx 2$ となること、2) $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ は $\text{MgY}_2\text{H}_{8.8}$ より約 50°C 低温側において水素の部分的放出が起こる点が挙げられる。図 III.2.3.-(163) (a) に 5 GPa, 800°C , 2 h 水素源無し、及び、図 III.2.3.-(163) (b) に同条件かつ水素源有りで作製された試料の X 線回折パターンを示す。図 III.2.3.-(163) (a) では原料相に起因する回折ピークが観察された。これに対し水素源有りで作製した試料では FCC 構造の回折線のみが観察された。従って、 $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ を単相として得るためには十分な水素の供給が必要と判断される。この FCC 型相はリートベルト法により格子定数 $a = 5.3143 \text{ \AA}$ と決定された。この値は $\text{MgY}_2\text{H}_{8.8}$ の $a = 5.1657 \text{ \AA}$ よりも 2.8 % 大きい値である。図 III.2.3.-(164) に水素源有りで作製された $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ の反射電子 SEM 像を示す。原料相がわずかに認められるが、主相として $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ が観察された。よって NMR 測定に供しうる試料が得られたと判断した。

図 III.2.3.-(165) に $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ と原料のラマンスペクトルの結果を示す。(a) の合成後の $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ は原料とは異なるピークを示し、昨年度の $\text{MgY}_2\text{H}_{8.8}$ のデータを参考にすると、 220 cm^{-1} 付近のピークは金属-金属のブリージングモードに、 500 cm^{-1} 付近のピークは T-サイトの水素の対称伸縮振動に、その近傍の弱い広幅なピークは O-サイトの水素の振動によると考えられる。(b) には 350°C に昇温後の試料のラマンスペクトルを示す。水素の放出に伴い金属元素に起因するピークは 200 cm^{-1} 付近にシフトし、T-サイトの水素に起因するピークはほぼ消失した。これは 260°C 近傍で水素の放出による吸熱ピークを示す DSC 測定の結果からも支持される。

平成21年度は従来の合金系材料も NMR 測定の対象とするため、ラーベス系合金の作製と評価を行なった。ラーベス系合金は、金属系水素貯蔵材料として、これまでに多くの研究がなされており、水素吸放出圧力・温度を組成により容易に調整可能であること、初期活性化が容易であり吸放出反応も速いなどの特徴がある。よって、ラーベス系合金は高温・雰囲気制御 NMR の能力を確認する観点で適切な材料と言える。図 III.2.3.-(166) 及び図 III.2.3.-(167) には、 ZrCr_2 の X 線回折図と PCT 曲線を示す。試料はアーク溶解により作製され、 1400°C , 1 時間の均質化処理が施されている。

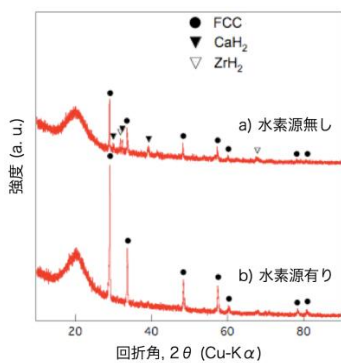


図 III.2.3.-(163) $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ の X 線回折図形。

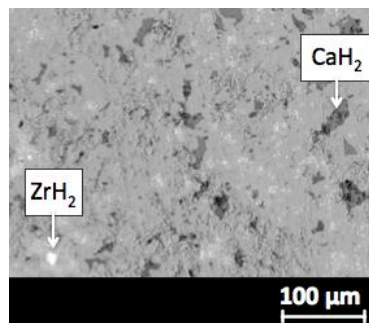


図 III.2.3.-(164) $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ の SEM 像。

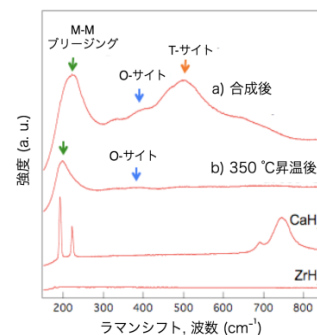
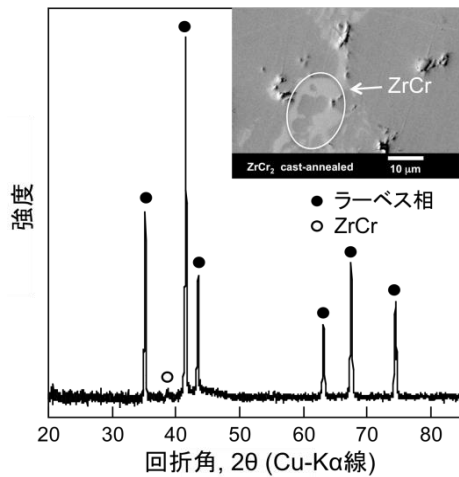
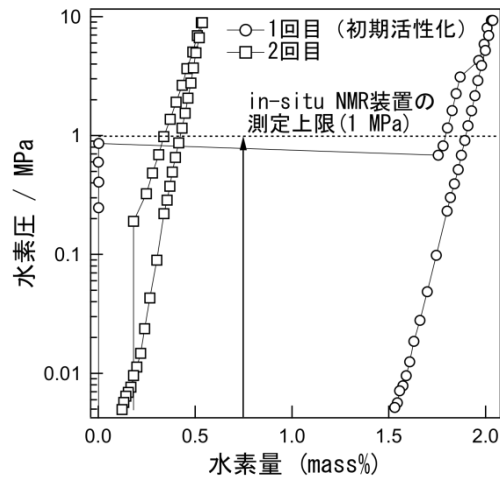


図 III.2.3.-(165) $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ のラマン分光。



図III.2.3.-(166) ZrCr₂のX線回折図。



図III.2.3.-(167) ZrCr₂のPCT曲線(室温)。

X線回折図ならびに挿入図の反射電子SEM像からは若干量のZrCr相が確認されるが、ZrCr₂がほぼ単相試料として作製された。図III.2.3.-(167)のPCT曲線からは初期活性化に要する水素圧が0.86 MPa(室温)であり、1.5 mass%程度の水素が減圧下で残存していることが分かる。また、アルゴン中でのDSC測定では、水素放出が200°C付近で起こった。本開発で作製されている高温・雰囲気制御NMRの圧力上限は1 MPa(絶対圧)、最高温度は300°Cであるので、このZrCr₂の初期活性化過程や水素放出過程はその場測定可能と判断された。ZrCr₂に加えてTiMn_{1.5}、TiCr₂、ZrMn_{2.3}を作製したが、これら合金は初期活性化に要する圧力が各々3.3 MPa(20°C)、1.2 MPa(0°C)、2.3 MPa(-30°C)となり、高温・雰囲気制御NMRでは初期活性化できないと判断された。

平成22年度はLiBH₄のLi⁺および(BH₄)⁻錯イオンの運動性に及ぼす添加元素の影響を調査するために、高压合成によりLiBH₄への2価アルカリ土類元素置換(Mg, Ca, Sr)を試みた。結果として、高温・高压下に存在する岩塩型構造のV相には、数mol%程度の置換が可能であることが示唆された。しかし、この相は常温・常圧にクエンチできず、NMR測定には供することは困難であった。

2.3.6.3 NMRによる水素貯蔵材料の評価・解析

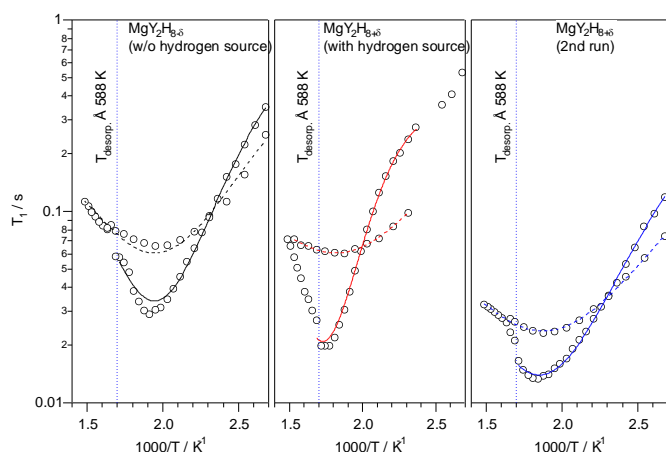
平成19年度は(1)の新型プローブ開発と平行して、既存のプローブを用いてNMR分光を実施した。測定に用いられた既存のプローブはプロトンのバックグラウンドは高いものの400°Cまで昇温可能な拡散測定用プローブ、プロトンのバックグラウンドは低い140°Cまでの測定に限られる広幅パルス用プローブ、さらにマジック角回転用(Magic Angle Spinning; MAS)プローブの3種である。拡散測定及び広幅パルスプローブはワイドボアを有する7 Tの超伝導磁石で、また、MASプローブは14 Tの超伝導磁石で用いられた。測定試料数はエチレングリコールを用いた温度校正を含めてのべ11試料であった。

・Mg-Y系水素化物

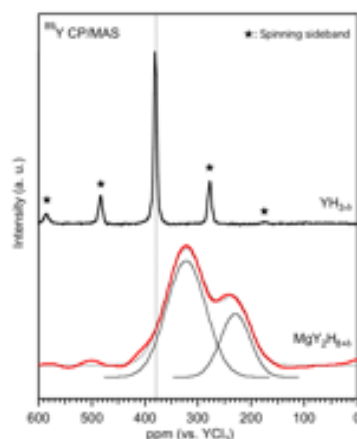
図III.2.3.-(168)には、拡散測定用プローブで測定されたMgY₂H_{8±δ}の縦緩和時間T₁の

アレニウスプロットを示す。左から、水素源なしで合成された $\text{MgY}_2\text{H}_{8+\delta}$ 、水素源ありで合成された $\text{MgY}_2\text{H}_{8+\delta}$ 、水素源ありで合成された $\text{MgY}_2\text{H}_{8+\delta}$ の2回目の測定結果となっている。いずれの試料においても、昇温時に深い極小を示した後、部分的な脱水素が起こる588 Kで不連続な挙動を示し、降温時に浅い極小を示した。BPP理論に基づくフィッティングからプロトンの運動に関する活性化エネルギーを算出したところ、昇温時では左から順に43, 66, 33 kJ/molとなり水素含有量に依存して最大2倍の差が生じた。降温時の値は各々28, 23, 22 kJ/molとなりその差異は小さい。活性化エネルギーが合成条件や昇降温に依存する原因は、水素量の変化やそれに伴う電子伝導性の変化が緩和時間に影響を及ぼしているためと推察される。昇温時の緩和がT-Tサイト間(距離=0.258 nm)のプロトンの移動と仮定すると拡散係数はいずれの試料においても588 Kの脱水素温度直前で $5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ と見積もられた。また、プロトンの化学シフトはTMS基準で4 ppmであり、顕著な高磁場シフトは観察されなかった。

図III.2.3.-(169)には、Y金属原子の周囲環境を観察しうる ^{89}Y CP/MAS NMRの結果を $\text{YH}_{3+\delta}$ と $\text{MgY}_2\text{H}_{8+\delta}$ について示す。 $\text{YH}_{3+\delta}$ では YCl_3 基準で380 ppm付近のピークと回転速度に対応したスピニングサイドバンドが観察され、 ^{89}Y の周囲環境は一種類、かつ、化学シフトの異方性が強いと言える。これに対し、 $\text{MgY}_2\text{H}_{8+\delta}$ では320及び230 ppm近傍に広幅なピークが観察された。よって、 ^{89}Y は異なる2種類の配位状態を有することが明らかとなった。



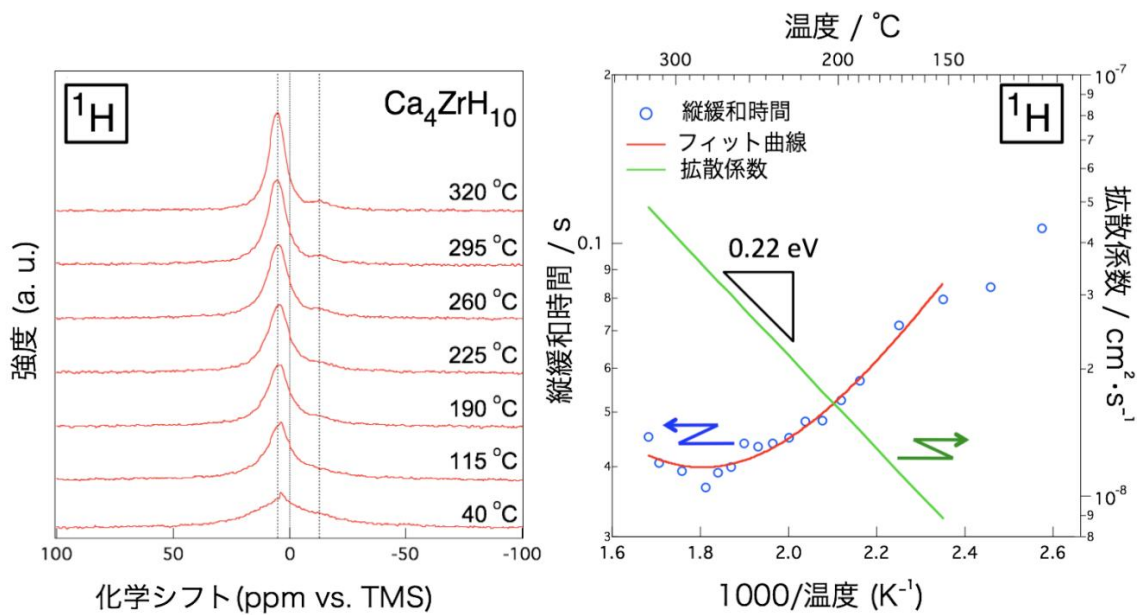
図III.2.3.-(168) $\text{MgY}_2\text{H}_{8+\delta}$ の縦緩和時間のアレニウスプロット。



図III.2.3.-(169) $\text{YH}_{3+\delta}$ と $\text{MgY}_2\text{H}_{8+\delta}$ の ^{89}Y CP/MAS NMR。

・Ca-Zr系水素化物

平成20年度からは開発された高温プローブを用いた測定が可能となった。図III.2.3.-(170)に40~320°Cで測定された $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ の ^1H NMRスペクトルを示す。 $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ では約+5 ppmと-14 ppm付近にピークが観察される。主ピークである+5 ppmは高温になるほどピークが先鋭化し水素原子が拡散しやすくなることを示している。また、温度の増加に伴い僅かにピークが正に移動している。-14 ppmのピークは温度や熱履歴によらず常に一定の形状・強度を示したことから異相もしくはバックグラウンドに起因すると考



図Ⅲ.2.3.-(170) $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ の ^1H NMR。

図Ⅲ.2.3.-(171) $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ の ^1H の T_1 測定。

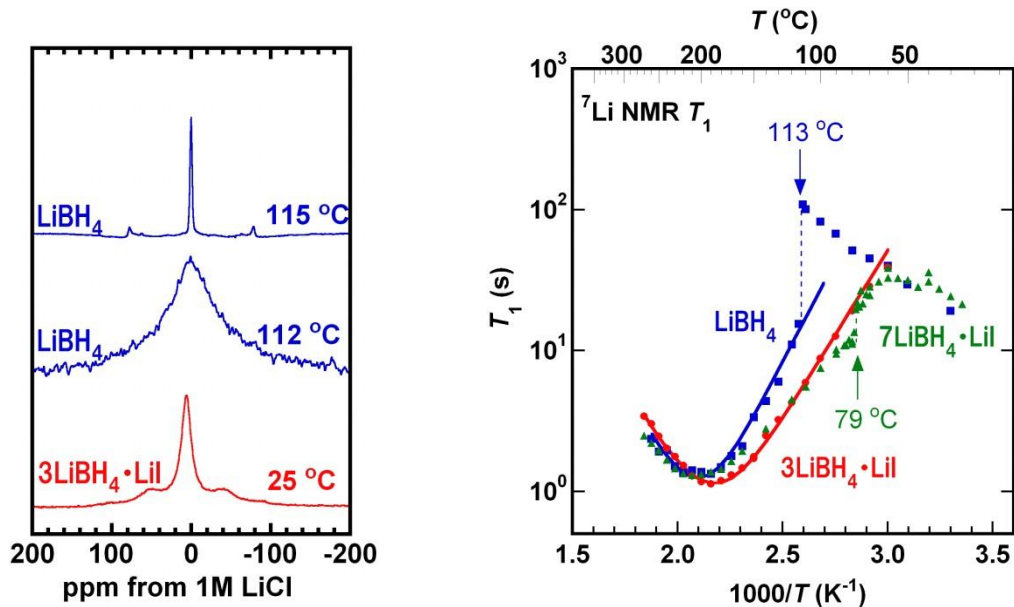
えられる。図Ⅲ.2.3.-(170)には $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ の ^1H の縦緩和時間 T_1 のアレニウスプロットを示す。 T_1 は280°C近傍で極小を示している。BPP理論に基づくフィッティングからプロトンの運動に関する活性化エネルギーを算出したところ0.22 eVとなった。また、このフィッティング結果と拡散距離を格子定数の半分と仮定することにより、300°Cでの拡散係数は $4 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ と見積もられた。 $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ の化学シフト量や拡散係数と $\text{MgY}_2\text{H}_{8.8}$ のそれらの比較は2.3.6.5に示す。

・ 錯体系水素化物 LiBH_4

錯体系水素貯蔵材料にも本システムが適用可能であり、図Ⅲ.2.3.-(172)には LiBH_4 および $3\text{LiBH}_4 \cdot \text{LiI}$ の ^7Li 広幅NMRスペクトルを示す。 LiI ドーピングにより LiBH_4 の高温相(六方晶)が室温まで安定化されることが明らかになった。また、図Ⅲ.2.3.-(172)に示したように、 ^7Li のNMRスペクトル縦緩和時間 T_1 の測定からはこの錯体水素化物中で Li イオンが高速移動していることが確認された。以上より、 LiBH_4 の高温相において Li 高速イオン伝導が発現していること、また、ハロゲン化物が固溶し、それによりこの系の相関係、並びに水素吸放出の速度論的性質が大きく影響を受けることが明らかになってきた。

水素イオンの速度論にはそのイオン運動性が大変重要であり、また、いわゆる錯体系と呼ばれる BH_4^- などの分子性陰イオン種を持った系においては、陰イオンを構成する分子の分解に伴う水素の生成反応についてその機構が検討されている。しかし、陰イオンそのものの運動性に関して測定した例は皆無に等しい。そこで、平成21年度は LiBH_4 単体について、高温下その場NMR測定により、特に BH_4^- 陰イオン種の運動性に関する知見を得ることを目的として実験を行った。

図Ⅲ.2.3.-(173)に LiBH_4 の ^1H NMR スペクトル形状と線幅の温度依存性を示す。 LiBH_4 は115°Cで高リチウムイオン伝導を示すことが知られるが、115°Cの前後で線幅は大きく



図III.2.3.-(172) (左)LiBH₄-LiI系の⁷Li広幅NMRスペクトル,(右)LiBH₄-LiI系の⁷Li T₁の温度依存性。

は変化しなかった。しかし、115°C以上でなだらかな線幅の減少が見られ、200°C前後から線幅が大きく減少した。この温度域では、BH₄分子内の双極子-双極子相互作用は完全に平均化していることが予想されるため、線幅の減少は、BH₄分子間の相互作用の平均化に由来するものと考えられた。すなわち、陰イオンであるBH₄においても、高温では固体内で高速のイオン移動が起こっていることを示す結果である。

線幅の変化を解析するため、スペクトルがN個の微視的環境の異なる核からの信号の和であるという考えに基づき、交換が無い場合の線型を図III.2.3.-(174)のように多数の強度の等しいピークの和として表し、次式(1), (2)によりBH₄分子の運動の相関時間を得た。

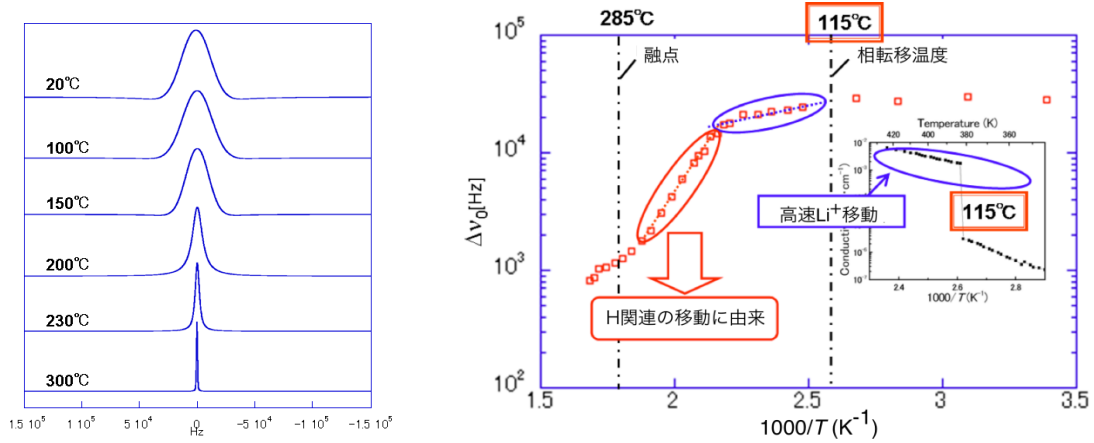
$$g(\omega) = \frac{L}{N - \kappa L} \quad \dots (1)$$

$$L = \sum [i(\omega - \omega_j) + \kappa]^{-1} \quad \dots (2)$$

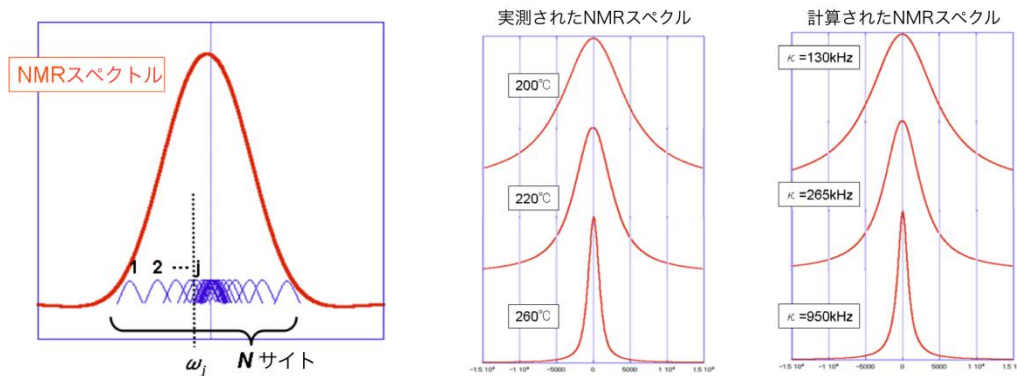
図III.2.3.-(174)に示すように、実測のスペクトルとの比較により、分子運動の頻度(k)を見積もることが出来た。得られたkがBH₄イオンの並進運動の頻度であると仮定し、乱歩の理論から(3)式のNernst-Einstein式によりBH₄イオンによる電気伝導度への寄与を見積もった。

$$\sigma = \left(\frac{z^2 F^2 C}{RT} \right) \cdot \left(\frac{d^2 \kappa}{6} \right) \quad \dots (3)$$

その結果、BH₄イオンによる伝導度への寄与は200°Cで10⁻⁵ Scm⁻¹程度であることが分かった。LiBH₄の高温相は、リチウムの高イオン伝導相であるので、Liイオン伝導度に比較すると4桁程度低い。固体内イオンとして、BH₄は大型の陰イオンであるにもかかわらず比較的高速に移動しうることが示された。



図III.2.3-(173) LiBH₄の¹H NMR スペクトルの温度変化(左)と線幅のアレニウスプロット(右)。



図III.2.3-(174) (左)多重サイト(N サイト)によるスペクトルのシミュレーション(交換なし)。(右)実測のスペクトルと式(1)および(2)を用いて計算したスペクトルの比較(k は分子運動の頻度)。

・ 錯体系水素化物AlH₃

さらに平成22年度には共同研究先（東北大金研・折茂研）より提供されたAlH₃の²⁷Al NMR測定を実施した。測定結果を図III.2.3-(175)に示す。AlH₃は作製方法/条件の差異等によって、 α , γ (I), γ (II)の形態をとりうるが、NMRの化学シフトからの帰属はできなかった。しかし、Al周囲の電場勾配の差異に起因して各相の核四極子結合定数 C_Q は0.25, 2.9, 4.0 MHzと異なる値を示し、今回の測定では、 $C_Q=2.6$ MHzと算出されたので、受入れ材は γ (I)相と判定された。図III.2.3-(176)には、in-situ NMRによる²⁷Al NMRスペクトルの温度変化を示す。熱分析からは100°C近傍において脱エーテル反応が起こることが示唆されている。しかし、今回の昇温過程におけるNMR測定では、ピーク位置や強度に変化は観察されなかった。しかし、この測定では、 γ (I)相と微量な金属Al相との共存が確認でき、in-situ NMRが錯体水素化物の水素化状態を判定するのに有効であることを実証した。

また、in-situ NMRを用いたLiBH₄の¹H NMR線幅の温度依存性解析から(BH₄)⁻錯イオンの並進拡散に関する情報が得られたが、平成22年度は同様の測定をD置換体であるLiBD₄に適用した。図III.2.3-(177)に示すようにLiBD₄においても高温相での(BD₄)⁻錯イオンの並進

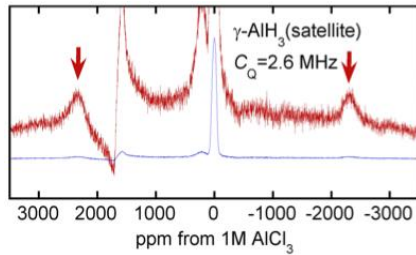


図 III.2.3.-(175) 溶液合成された AlH_3 の ^{27}Al NMR。

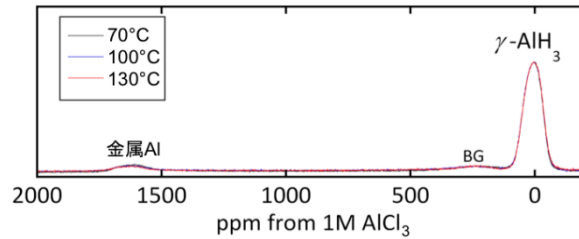


図 III.2.3.-(176) 70~130°Cにおける AlH_3 の ^{27}Al NMR。

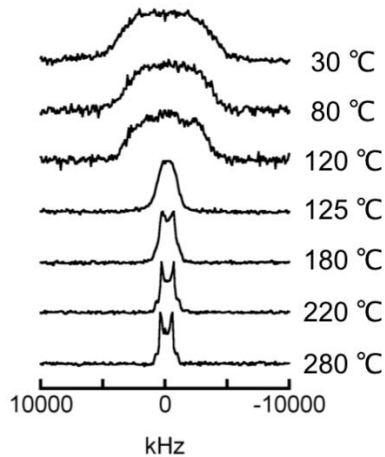


図 III.2.3.-(177) LiBD_4 における ^2D NMR スペクトルの温度変化。

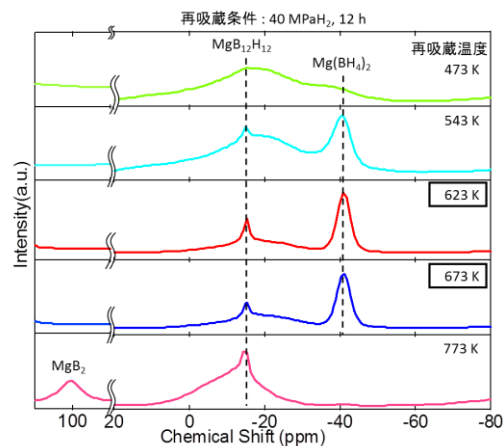


図 III.2.3.-(178) $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ における ^{11}B NMR スペクトルの水素再吸蔵温度による変化と相同定。

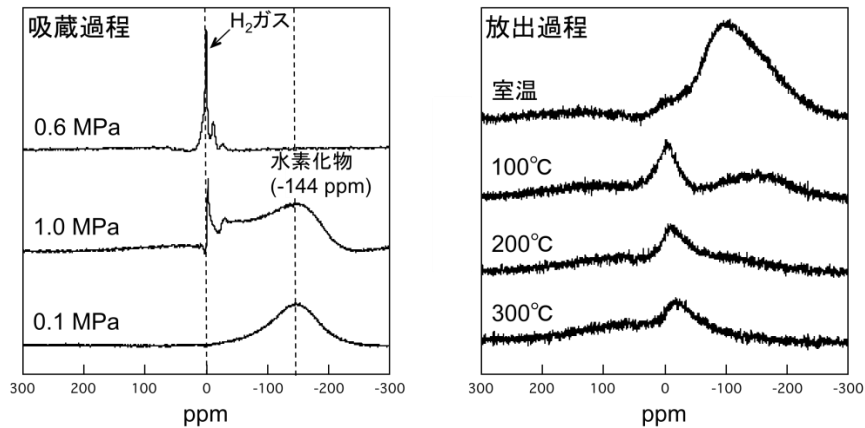
拡散による ^2D NMR線幅の変化が観測された。さらに、四極子相互作用が残存することから、運動に異方性があることやHとDで線幅の温度依存性にも差異があることが分かった。これは、in-situ NMRが錯体水素化物内での錯イオンの動的特性を明らかにする上で極めて有効であることを意味する。

・錯体系水素化物 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$

一方、 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ (東北大金研・折茂研提供) について、高分解能 ^{11}B NMRによる相の同定を行なった。再吸蔵の温度を200~500°Cとした試料において、図 III.2.3.-(178)に示すように中間相としての $\text{MgB}_{12}\text{H}_{12}$ と $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 量が系統的に変化する様子が確認された。

ラーベス系合金

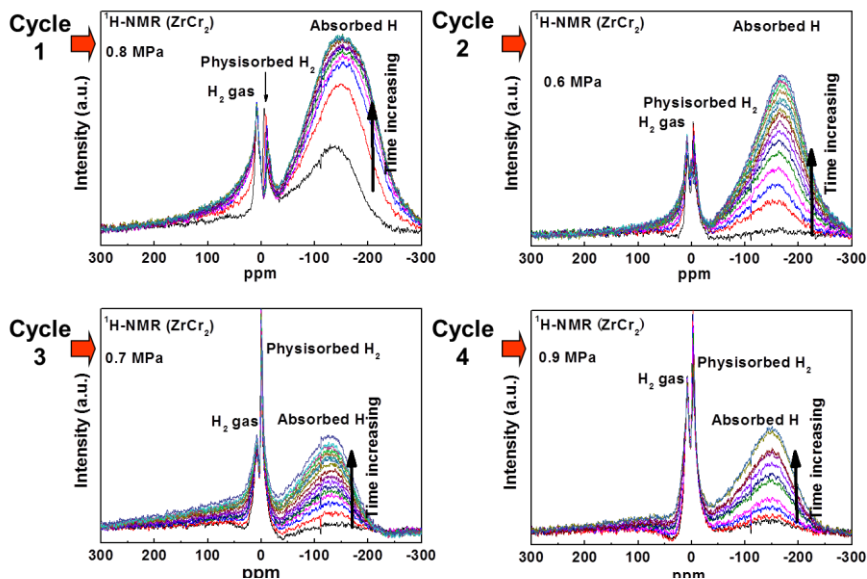
さらに、前節で作製されたラーベス系合金 ZrCr_2 の水素吸放出過程のその場NMR観測を行なった。粗粉碎された ZrCr_2 はグローブボックス中でサファイア試料管に導入され測定に供された。図 III.2.3.-(179)の吸蔵(初期活性化)過程においては、0.6 MPa- H_2 では0 ppm近傍に水素ガス由来の先鋭なピークのみが観察されるが、1 MPa- H_2 においては、そのピークに加えて ZrCr_2 水素化物由来の広幅なピークが-144 ppm近傍に出現した。この水素化挙動は前節の ZrCr_2 におけるPCT測定結果と一致する。その後、0.1 MPa- H_2 に減圧すると水



図III.2.3-(179) ZrCr₂の水素吸放出過程のその場 NMR 観測; (左)吸蔵 (初期活性化) 過程と(右)放出過程。

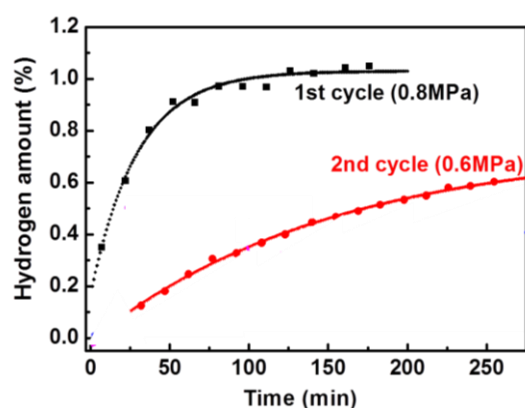
素ガス由来のピークは観測できなくなり、水素化物由来のピークのみが残存している。引き続き、測定雰囲気真空(200 Pa程度)として、昇温に伴う水素放出過程(図III.2.3-(179)右図)を観測した。アルゴン中のDSC測定からは200°C付近での水素放出が予測されたが、真空下のNMR測定においては100°CでZrCr₂水素化物由来の広幅なピークの強度が減少し、放出の開始が観察された。それと同時に、より低磁場側に新たな水素化物由来のピークが観察された。このピークは温度の上昇とともに若干強度が低下するものの300°Cにおいても残存していたことから、ZrH₂の可能性が示唆される。

一方、図III.2.3-(180)に示すようにその場測定装置内での活性化から一水素吸蔵に至るプロセスの経時変化を観測した。-144ppm付近の吸蔵水素によるピークが時間とともに



図III.2.3-(180) ZrCr₂の水素吸放出過程のその場 ¹H NMR 観測; 一定压力下での吸蔵過程。

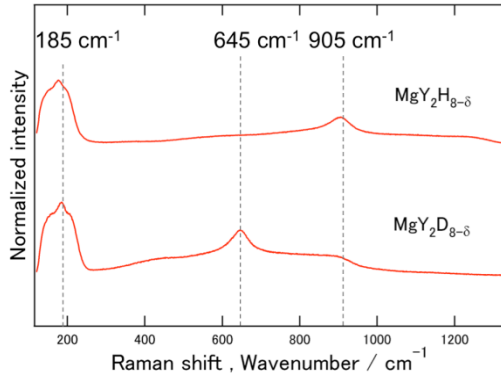
増加する様子が観測された。そのピーク強度を、あらかじめ測定した水素ガスのピーク強度によって検量し、試料中の水素濃度を定量した。これにより、図Ⅲ.2.3.-(181)に示すように、水素貯蔵速度を決定できた。また、図Ⅲ.2.3.-(180)に示すように吸放出過程において、水素ガス由来のピークの近傍に鋭いピークが観測された。また、そのピークは ZrCr_2 水素化物への水素吸蔵量に依存して系統的な化学シフトを見せた。このピークは、雰囲気水素ガスと吸蔵水素の間の化学シフト値を示すことから、 ZrCr_2 水素化物表面に物理吸着した水素分子であると考えられた。これは、水素吸蔵のメカニズムを考える上で、表面吸着水素の存在とその化学結合状態の解析を可能にする新たな知見である。



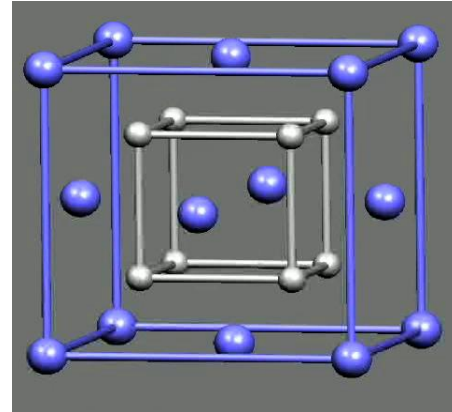
図Ⅲ.2.3.-(181) ZrCr_2 への吸蔵水素量の時間変化(図Ⅲ.2.3.-(180)の ^1H NMR ピーク強度により定量)。

2.3.6.4 電子状態解析

本開発では、電子状態解析の観点からも水素貯蔵材料におけるM-H間の結合に関する知見を得ることを目的としている。平成19年度は、 $\text{MgY}_2\text{H}_{8.8}$ のラマン分光の結果を第一原理計算による格子振動モードと対応させ解釈することを試みた。図Ⅲ.2.3.-(182)には、 $\text{MgY}_2\text{H}_{8.8}$ と $\text{MgY}_2\text{D}_{8.8}$ のラマン分光の結果を示す。同様な結晶構造を示す YH_2 では 1142 cm^{-1} に CaF_2 構造や BiF_3 構造で唯一許容されるラマン活性 F_{2g} モードが観察されると報告されているが、 $\text{MgY}_2\text{H}_{8.8}$ においては、 905 cm^{-1} 近傍のピークと 185 cm^{-1} 近傍に数本のピークが観察された。このピークを帰属するために、図Ⅲ.2.3.-(183)に示すFCC- MgH_2 において格子振動モードを第一原理計算により計算した。計算には Wien2kコードを用い、条件として格子定数は $\text{MgY}_2\text{H}_{8.8}$ の実測値 0.516 nm 、 $2\times 2\times 2$ のスーパーセル、 $\mathbf{R}\cdot\mathbf{K}_{\text{max}}=7.0$ 、1k点のみを用いた。MgとHに正負の微小変位を与えた4つのケースについてHellmann-Feynman力を計算し、その結果をPhononコードにより解析することによりフォノン分散曲線を得た。その結果、仮想的なFCC- MgH_2 においてラマン活性な F_{2g} モードは 928 cm^{-1} と計算され、実測と比較的良好一致を示した。また、図Ⅲ.2.3.-(182)の重水素置換体ではそのピーク位置が低波数側へ移行し、それらの波数の比($905/645$)は 1.40 と $\sqrt{2}$ に近い。よって、これらのピークはT-サイトの水素と金属原子の対称伸縮振動に帰属された。一方、 185 cm^{-1} のピークは



図Ⅲ.2.3.-(182) $\text{MgY}_2\text{H}_{8-\delta}$ と $\text{MgY}_2\text{D}_{8-\delta}$ のラマン分光。

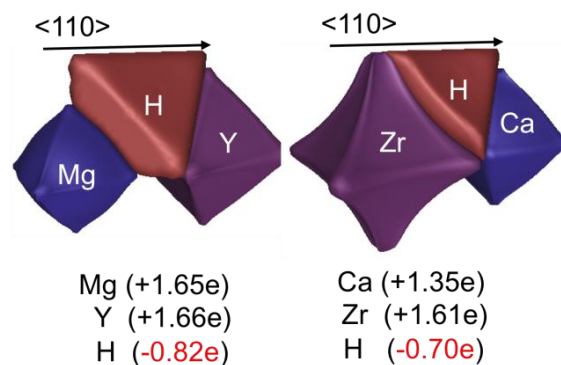


図Ⅲ.2.3.-(183) Mg原子(青)とH原子(白)からなるFCC-MgH₂の計算モデル; $a=0.516$ nm。

クは重水素置換体でもほとんど変化しないことからMg-Yの金属原子に由来する振動モードと推察された。

また前節で述べたように、 LiBH_4 関連の錯体材料においてLiイオンは高速移動するが、その輸送特性は $[\text{BH}_4]$ 錯イオンの運動、さらには水素放出のキネティクスとも関連している可能性がある。そこで平成20年度は、 LiBH_4 の高温相において $[\text{BH}_4]$ 錯イオンが回転する際の活性化エネルギーの第一原理計算を試みた。計算にはWien2kコードを用いc軸方向を回転軸とする場合を考慮した。条件として $R_{\text{MT}}(\text{Li})=1.78$, $R_{\text{MT}}(\text{B})=1.19$, $R_{\text{MT}}(\text{H})=0.6$, $R \cdot K_{\text{max}}=4.8$, 36k点を用いた。その結果、回転運動に要する活性化エネルギーは15.5 kJ/molと算出された。

平成21年度は、これまでに高压合成とNMR測定を行なった MgY_2H_8 と $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ に関して第一原理計算とBader解析から水素のイオン性に関する評価を行なった。計算にはWien2kコードを用い $L1_2$ 構造(MgY_3H_8 と Ca_3ZrH_8)を適用した。交換相関ポテンシャルにはGGA-PBE96を用い、計算条件は $R_{\text{MT}}(\text{H}) = 1.54$, $R_{\text{MT}}(\text{Mg}) = R_{\text{MT}}(\text{Y}) = R_{\text{MT}}(\text{Ca}) = R_{\text{MT}}(\text{Zr}) = 2.50$, $R \cdot K_{\text{max}}=7.0$, 56-k点, 収束条件0.001 Ry



図Ⅲ.2.3.-(184) MgY_3H_8 と Ca_3ZrH_8 のBader解析結果。

とした。図Ⅲ.2.3.-(184)には、 MgY_3H_8 と Ca_3ZrH_8 のBader解析結果を示す。各構成元素の形態は占有サイト(水素はT-サイト)を反映した形状となっており、この内部の電子を積分することで有効電荷が求められた。その結果、水素の負イオン性については、Mg-Y系(-0.82e)の方がCa-Zr系(-0.70e)よりも大きいことが示唆された。

平成 22 年度は、 Ca_4ZrH_8 のラマン分光結果のアサインを Wien2k と PHONON コードを用いた第一原理計算により実施した。実際の組成に近い Ca_3ZrH_8 とする L1_2 規則構造を仮定して、実測の格子定数 ($a = 5.46 \text{ \AA}$) と T サイト水素の存在を仮定して格子振動モードの解析を行なったところ、実測値(502, 970, 1430 cm^{-1})に対して、理論値(492, 911, 1441 cm^{-1})の値を得た。このことから、 Ca_4ZrH_8 中で水素は T サイトを占有することが確認された。以上より、ラマン分光の実験結果と照らし合わせ、水素化物イオンの存在位置と状態を解明できた。

2.3.6.5 水素吸放出特性との関連性の検討

高温その場 ^1H NMR 測定による LiBH_4 の BH_4^- 陰イオンの運動性の決定からは、 BH_4^- は大型の陰イオンであるにもかかわらず高温では固体内でも比較的高速に移動しうることが示され、水素放出過程との関連性を議論するための端緒となる結果が得られた。また、 MgY_2H_8 と $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ に関しては、前節で求められた水素の有効電荷を、NMR 測定から得られた化学シフト量や拡散係数とあわせて表 III.2.3.-(6) に示す。化学シフト量は $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ の方が MgY_2H_8 大きく、 $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ では 1s 軌道の電子による遮蔽が弱く水素はよりプロトンのことを示唆している。これは、今回得られた有効電荷の大小関係と一致した。すなわち、NMR から得られる化学シフトは水素化物中の水素の存在状態を反映する。

表 III.2.3.-(6) MgY_2H_8 と $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ の比較。

組成	格子定数 $a / \text{\AA}$	脱水素 温度 $T / ^\circ\text{C}$	^1H 化学シフト量 δ (ppm)	拡散係数 $D / \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	有効電荷 (L1_2 構造を 仮定)
MgY_2H_8	5.1657	315	3.6	5×10^{-7} (300 $^\circ\text{C}$)	-0.82e
$\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$	5.3143	≈ 260	5	4×10^{-8} (300 $^\circ\text{C}$)	-0.70e

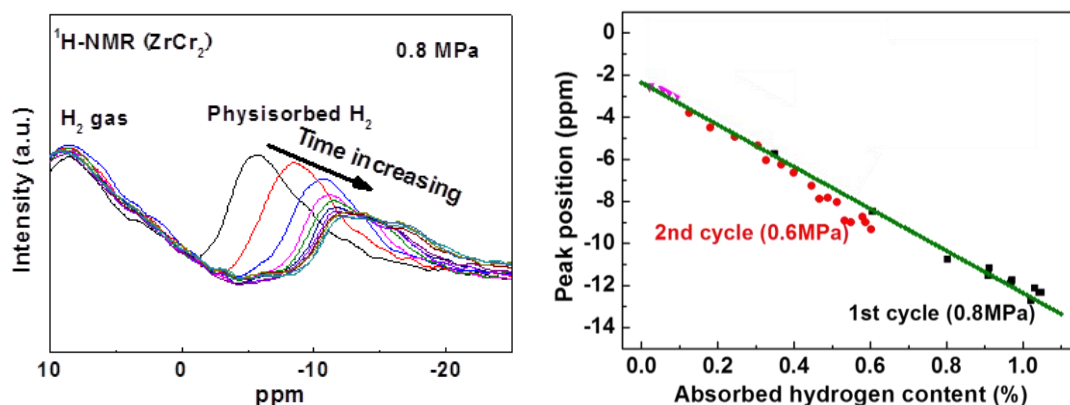


図 III.2.3.-(185) (左) ZrCr_2 において観測された表面影響水素分子の水素吸蔵量による化学シフト変化。母体の ZrCr_2 への水素吸蔵量の増加とともに高磁場側へのピーク位置の移動が観測された。(右)ピーク位置の水素吸蔵量依存性。

一方、水素ガスの成分のうち、母体の金属への吸蔵の影響を強く受けて、大きな化学シフトを見せる成分の存在が明らかになった。図Ⅲ.2.3.-(185)に示すように水素吸蔵量の増加に伴ってピーク位置が高磁場側へシフトする。水素吸蔵量に対してそのピーク位置は吸蔵サイクルによらず、同じ傾きを持った一本の直線で整理が可能であった。この水素分子は母体金属の影響を強く受けていると予想される。吸蔵に伴ってその電子状態が変化しており、高磁場側へのピークの移動は、水素分子の磁気遮蔽が強くなる方向である。電子による遮蔽に理由を求めると、母体の $ZrCr_2$ への水素貯蔵量が増加すると、表面影響水素分子への電子の流れ込みが起こると説明できる。水素貯蔵時の水素分子吸着－解離－拡散の一連の速度論的過程における水素分子の電子状態解析を可能とする。これは、水素貯蔵材料の吸蔵過程における極めて新規な知見である。

本件研究開発では、超先端的評価手法の確立として、雰囲気制御 NMR 装置の開発を行い、水素貯蔵材料が実際に作動する条件下での NMR 測定を可能とした。この手法により、水素貯蔵材料への吸蔵プロセスの素過程（吸着→原子状水素→固体内水素）を観察することが可能となり、装置の有効性を実証できた。これは、水素吸蔵プロセスにおける律速過程（表面での乖離、または、固体内拡散）に関する情報を与え、キネティクスに優れた水素貯蔵材料開発に資することが可能となった。

2.3.7 超高压法による高水素吸蔵材料の合成などに関する研究

2.3.7.1 超高压法によるリチウム系高水素吸蔵材料の合成などに関する研究

(東北大学 大学院工学研究科 エネルギー情報材料学研究室)

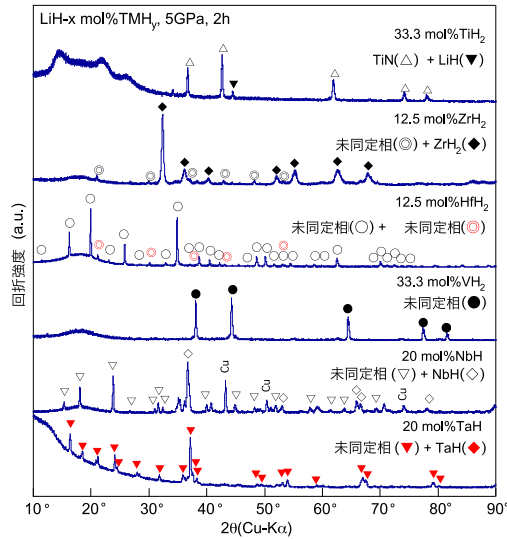
2.3.7.1.1 超高压合成法によるリチウム系新規水素化物の合成

これまでに東北大学岡田研究室グループにおいては、30 件以上ものマグネシウム系やカルシウム系の新規水素化物および新規化合物の合成に成功してきた。また近年は、これまでに材料探索が困難であったリチウム系水素貯蔵材料の探索を世界に先駆けて取り組んできた。僅か 3 年の期間で新たに 8 件の新規リチウム水素化物を発見し、極限環境下の材料探索手法として超高压法が非常に有力な探索ツールであることを実証してきた。しかしながら、このリチウム系については未開拓の領域は広く、軽量で高容量な水素吸蔵材料が開発される余地が十分に残されている。

平成 22 年度は、Li-遷移金属 (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) 系新規水素化物について探索を行った。得られた新規水素化物相の水素含有量及び水素放出温度についての評価を行った。また、合金材料の水素化特性や水素吸蔵・放出特性の可逆性についても評価した。

まず最初に、Li-遷移金属 (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) 系において 5 GPa で超高压合成した試料の X 線回折図を図Ⅲ.2.3.-(186)に示す。Ti 以外の Li-遷移金属 (Zr, Hf, V, Nb, Ta) 系において未同定の相が観察されたので、これらの系について詳細を調査した。

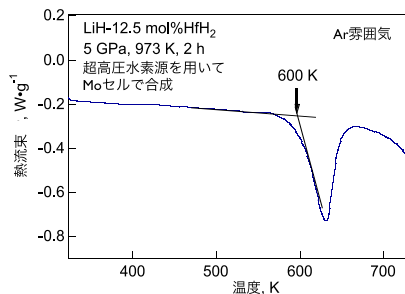
Li-Zr 系については、X 線回折図における未同定相の収率（合成量）が小さいため、十分な反射が得られず、結晶構造などは未検討である。



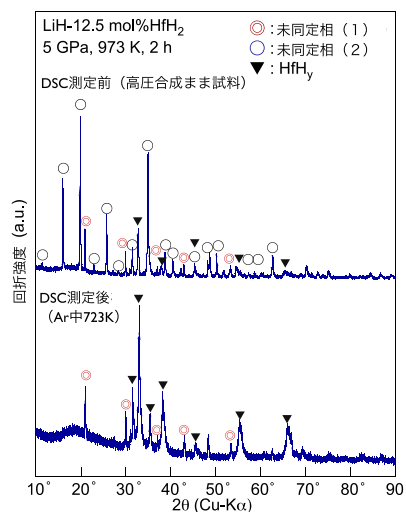
図III.2.3.-(186) Li-遷移金属 (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) 系において 5 GPa で超高压合成した試料の X 線回折図。

Li-Hf 系については、5 GPa の高压合成によっておそらく 2 つの未同定相を考える X 線回折図が観察された。Ar 中の DSC 測定による未同定相の安定性を検討し、その結果を図 III.2.3.-(187) に示す。600 K の温度から吸熱反応が観察され、また、昇温脱離測定 (TDS) によって、600 K 付近から水素の放出が観察された。723 K まで加熱した後の X 線回折図を図 III.2.3.-(188) に示す。DSC 測定によって、未同定相の一つが観察されなくなったことから、未同定相のうちの少なくとも一つは水素化物であることが分かった。

Li-V 系については、未同定の相が少なくとも 1 つ観察された。そこで、Li 水素化物-V 水素化物の組成を変化させ、5 GPa、1073 K で 2 時間の合成を行った。その結果を図 III.2.3.-(189) に示す。LiH- x mol%VH₂ において、 x が 33 mol% までは、ほぼ FCC 相のみが観察され、それ以上の V 組成では V 水素化物に起因する反射が観察された。Li や LiH などの軽元素の化合物がラボレベルでの X 線回折では観察するのが困難であることを勘案すると、少なくとも $x=14.3$ および 25 mol% 組成の試料では LiH などが存在していることが考えられ、 $x=33$ mol% つまり金属組成 Li:V=2:1 が新規の FCC 化合物の組成に近いと考えられる。



図Ⅲ.2.3.-(187) LiH-12.5 mol%HfH₂ 超
高压合成試料の DSC 測定結果。



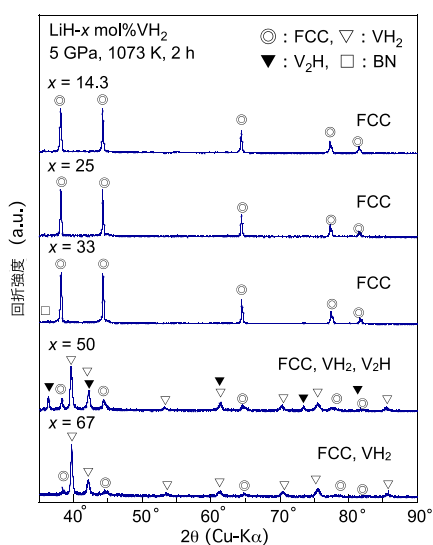
図Ⅲ.2.3.-(188) LiH-12.5 mol%HfH₂ 超
高压合成試料の DSC 測定前後の X 線回
折図。

Li-Nb 系については、未同定の相が少なくとも 1 つ観察された。そこで、Li 水素化物-Nb 水素化物の組成を変化させ、5 GPa、1073 K で 2 時間の合成を行った。その結果を図Ⅲ.2.3.-(190)に示す。LiH- x mol%NbH において、 x が 12.5 および 25 mol%における未同定相からの反射の相対強度が大きく、この組成付近での相は報告されていないことから新規相であると考えられる。この新規相の金属組成は Li : Nb = 7 : 1 ~ 4 : 1 の付近であると考えられる。そこで LiH-20 mol%NbH の組成で超高压合成された試料について、未同定相の熱的安定性を調査するために図Ⅲ.2.3.-(191)に示すように DSC 測定を行った。405 K、510 K、581 K 付近からそれぞれ吸熱反応が観察されたことから、それぞれの反応より高い、453 K、573 K、723 K まで加熱した試料の X 線回折図を図Ⅲ.2.3.-(192)に示す。これより 3 つの吸熱反応はそれぞれ、405 K は未反応の NbH 相の構造変化、510 K は新規 Li-Nb 水素化物相の分解 (熱放出測定により水素の放出を確認)、581 K は NbH 相の脱水素化反応であることが分かった。

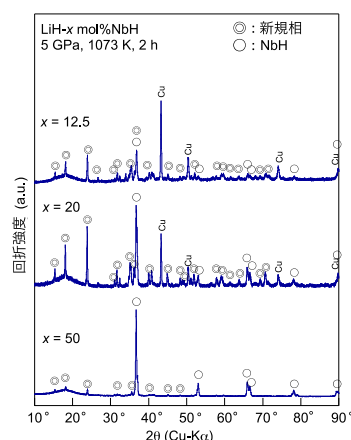
2.3.7.1.2 超高压合成された新規リチウム系水素化物の結晶構造解析

先に述べたように Li-遷移金属 (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) 系において 5 GPa で超高压合成することによって新規相と考えられる未同定相が観察された。これらについて結晶構造を解析する為に、次に簡単な構造モデルを求めた。

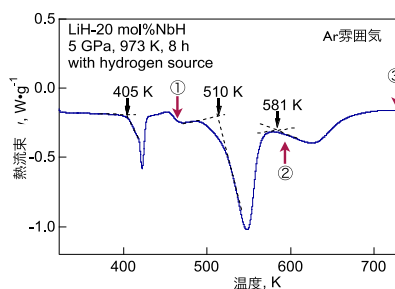
図Ⅲ.2.3.-(193)に超高压合成された LiH-12.5 mol%HfH₂ 試料の X 線回折測定より得た実験結果と、2 つ観察された未同定相のうち新規相 (2) のシミュレーションパターンを示す。金属副格子は空間群 No.229 の $Im-3m$ の結晶構造のものと良い一致を示し、格子定数は $a=1.083369(4)$ nm と考えられる。電気的中性条件を勘案すると、この新規相 (2)



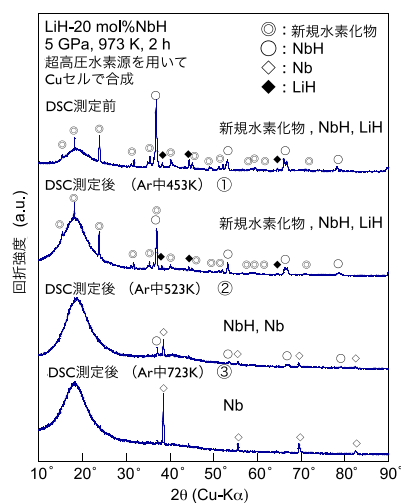
図Ⅲ.2.3.-(189) LiH- x mol%VH₂ 超高压合成試料の X 線回折図 ($x=14.3, 25, 33, 50, 67$)。



図Ⅲ.2.3.-(190) LiH- x mol%NbH 超高压合成試料の X 線回折図 ($x=12.5, 20, 50$)。



図Ⅲ.2.3.-(191) LiH-20 mol%NbH 超高压合成試料の DSC 測定結果。

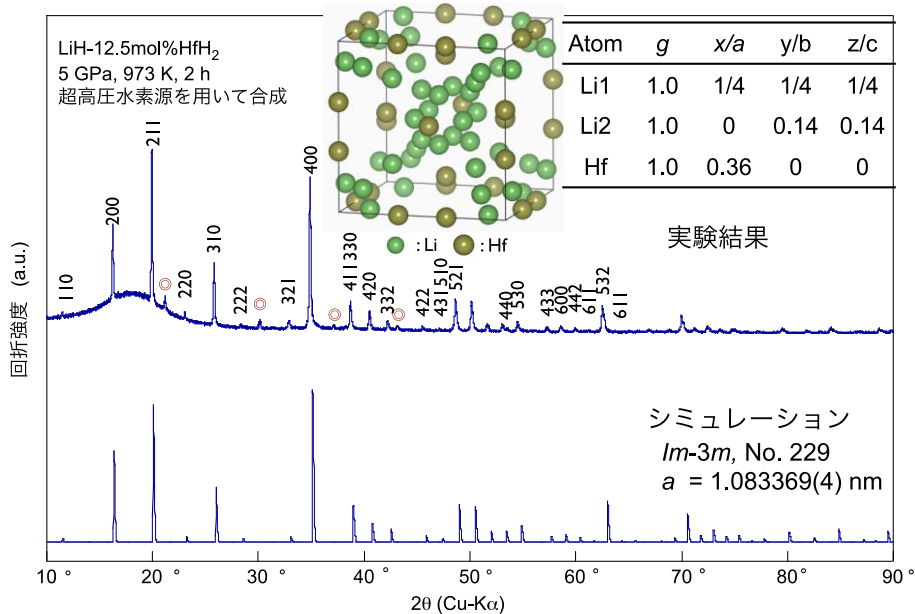


図Ⅲ.2.3.-(192) LiH-20 mol%NbH 超高压合成試料の DSC 測定前後の X 線回折図。

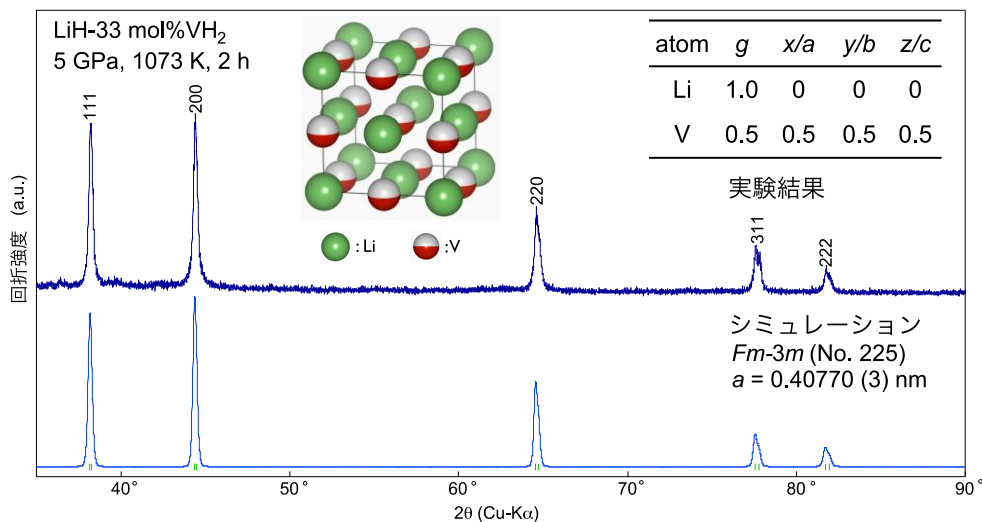
の化学式は $\text{Li}_8\text{Hf}_3\text{H}_{14}$ の可能性が示唆される。

図Ⅲ.2.3.-(194)に超高压合成された LiH-33 mol%VH₂ 試料の X 線回折測定より得た実験結果と、新規水素化合物相のシミュレーションパターンを示す。金属副格子は FCC 構造を有する空間群 No.225 の $Fm-3m$ の結晶構造のものと良い一致を示し、格子定数は $a=0.40770(3)$ nm と考えられる。X 線構造解析の結果より金属組成 Li:V は 2:1 に近いことを勘案し、この組成で合成した試料の水素含有量を溶解抽出法で求めた結果 2.7

mass% H であり、これに相当する新規水素化物の化学式は $\text{Li}_2\text{VH}_{1.8}$ であった。電気的中性条件から求められる $\text{Li}_2\text{VH}_{3-4}$ よりも水素含有量が少ないが、これについては試料が空気に対して不安定であり、大気中で測定を取り扱う溶解抽出法では、測定時に既に水素が放出していること等が原因として考えられる。

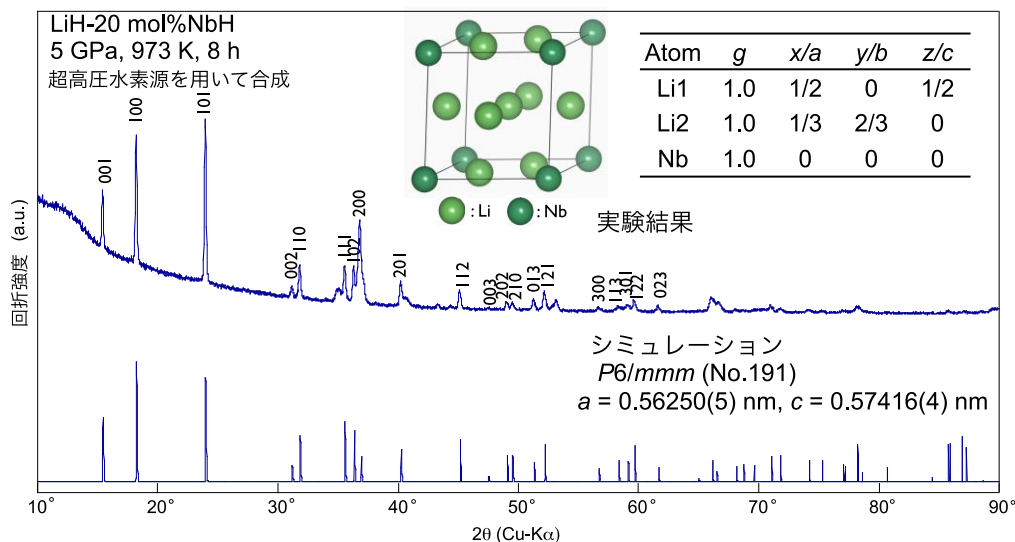


図Ⅲ.2.3.-(193) 超高压合成された $\text{LiH-12.5 mol\%HfH}_2$ 試料の X 線回折測定より得た実験結果と、2 つ観察された未同定相のうち新規相 (2) のシミュレーションパターン。



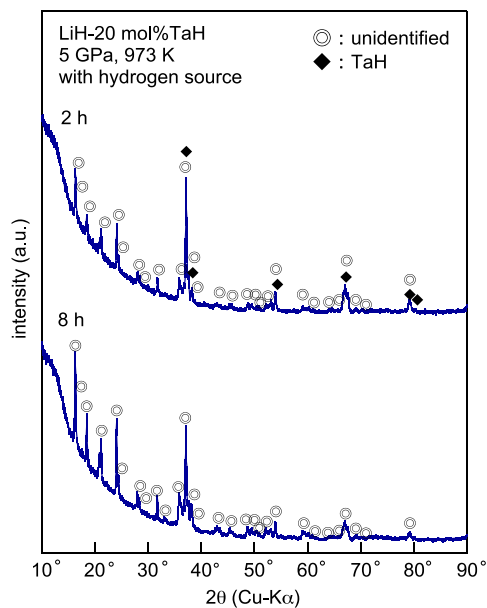
図Ⅲ.2.3.-(194) 超高压合成された LiH-33 mol\%VH_2 試料の X 線回折測定より得た実験結果と、新規水素化物相のシミュレーションパターン。

図Ⅲ2.3.-(195)に超高压合成された LiH-20 mol%NbH 試料の X 線回折測定より得た実験結果と、新規水素化物相のシミュレーションパターンを示す。金属副格子は空間群 No.191 の $P6/mmm$ の結晶構造のものと良い一致を示し、格子定数は $a = 0.56250(5)$ nm、 $c = 0.57416(4)$ nm と考えられる。電気的中性条件を勘案すると、新規水素化物の化学式は $\text{Li}_5\text{NbH}_{6.7}$ の可能性が示唆される。

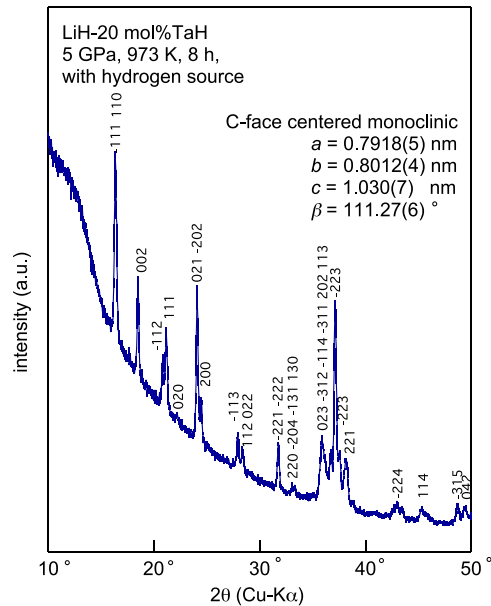


図Ⅲ.2.3.-(195) 超高压合成された LiH-20 mol%NbH 試料の X 線回折測定より得た実験結果と、新規水素化物相のシミュレーションパターン。

次に Li-Ta-H 系新規水素化物の探索を行なった。出発組成は Li-Nb 系と同様に Li : Ta = 4 : 1 とした。図Ⅲ2.3.-(196)に LiH-20 mol%TaH を水素源とともに 5 GPa、973 K、2-8 h の条件で作製した試料の X 線回折図を示す。2 h の処理条件の試料からは原料相である TaH 相と既存の Li 系化合物相や Ta 系化合物相では同定できない回折図が観察された。8 h の処理条件の試料の X 線回折図では未同定ピークの相対強度が大きく、反応が進行したことが確認できる。また、後述する Li-Ta-H 系新規水素化物の DSC 測定の結果から、8 h の処理条件で作製した試料には原料の TaH 相が含まれておらず、未同定ピークのみが観察されていることが分かった。また、未同定ピークは処理時間を長くすることにより相対強度が大きくなり、それぞれの相対強度を比較すると変化が見られないため、同定できなかったピークは一つの新規相に由来するピークであると考えられる。また、Li が軽元素であり、試料中に X 線では同定できなかった Li 系化合物相が存在している可能性もあり、詳細な組成を決定することが難しいため、以下では LiH-20 mol%TaH 試料を用いて結晶構造、水素放出特性について検討を行なった。Li-Ta-H 系新規相の結晶構造について検討を行った。後述の熱的安定性の評価から、Li-Ta-H 系新規相は Li : Ta = 4 : 1 の組成においてほぼ単相に近いと考えられ、未同定ピークを全て一つの相からの反射として、TREOR により回折ピークの指数付けを行なった。図Ⅲ2.3.-(197)に Li-Ta-H 系新規相の各ピークに指数付けを行なった結果を示す。その結果新規相は、C 底心単斜



図Ⅲ.2.3.-(196) 5 GPa、973 K、2-8 h (水素源あり) で超高压合成した LiH-20 mol%TaH 試料の X 線回折図。

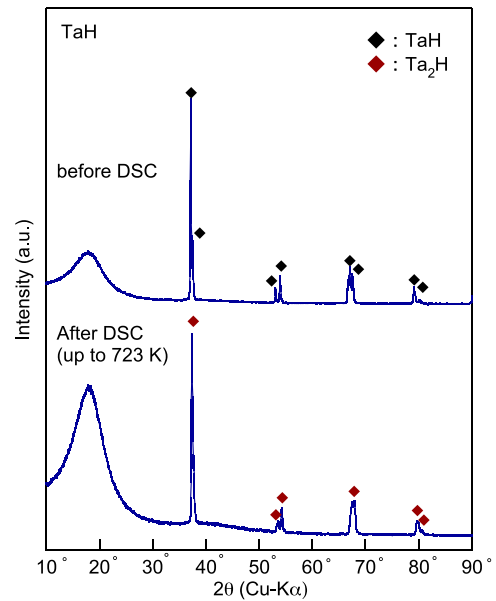
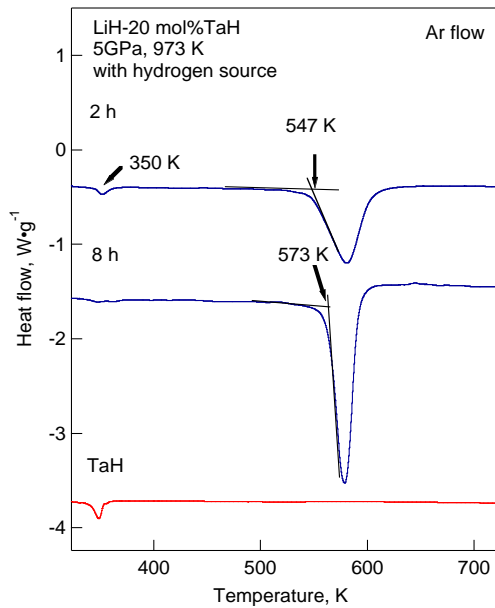


図Ⅲ.2.3.-(197) Li-Ta-H 系新規相の各ピークに指数付けを行なった結果。

晶のブラベー格子に属し、格子定数 $a = 0.7918(5)$ nm、 $b = 0.8012(4)$ nm、 $c = 1.030(7)$ nm、 $\beta = 111.27(6)^\circ$ を有する構造であると見積もられた。指数付けの結果から考えられる空間群の候補として $C1c1$ (No.9)及び $C12/c1$ (No. 15)が挙げられる。

Li-Ta-H 系新規相の熱的安定性について調査を行った。LiH-20 mol%TaH を水素源とともに 5 GPa、973 K、2 または 8 h の条件で作製した試料および原料の TaH 試料について Ar 気流中で 5 K/min. の条件で測定した結果得られた DSC 曲線を図Ⅲ.2.3.-(198)に示す。2 h 処理の試料の DSC 曲線からは 350 K 及び 547 K において吸熱ピークが確認された。ここで、350 K における小さな吸熱ピークは TaH の DSC 曲線と比較すると TaH の水素放出反応に起因するピークであることが分かる。一方、8 h 処理した試料の DSC 曲線からは TaH 由来の吸熱ピークは観察されず 573 K においてのみ吸熱ピークが確認された。従って、8 h の条件で作製した試料中には原料である TaH は殆ど残っていないと考えられる。Li 系化合物相からの反射が見えないため判断は難しいが、試料中に原料である TaH 相が消失したことから単相に近いことが分かる。

DSC 後の試料からは Li-Ta 系新規相からの反射は消え、主相として Ta 相が観察され一部 Ta₂H 相の反射が確認された。図Ⅲ.2.3.-(199)に TaH 試料の DSC 測定前後の X 線回折図を示す。DSC 測定後の試料からは Ta₂H 相が確認され、350 K 付近において部分的に水素を放出し、その後 723 K まで残りの水素を放出しないことが分かる。この結果、Li-Ta-H 系新規相は 573 K において、Li 系化合物と Ta に分解すると推察される。



図Ⅲ.2.3.-(198) 5 GPa、973 K、2、8 h (水素源あり) で超高压合成した LiH-20 mol% TaH 試料および TaH 原料の DSC 曲線 (Ar 気流中)。

図Ⅲ.2.3.-(199) TaH 原料の DSC 測定前後の X 線回折図。

Li-TM 系(TM = Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta)において新規水素化物相の探索を行ない、このうち Li-Hf、Li-Nb、Li-Ta 系において Li 比が大きく、かつ 953 K 以上で水素を放出し始める LiH と比較して低温で水素を放出する新規水素化物相が得られた。これらの結果と、これまでに本研究室及び産業技術総合研究所関西センターにおいて合成された Mg-TM-H 系の新規水素化物の合成、生成圧力条件について比較・検討を行った。表Ⅲ.2.3.-(7)に Mg-TM-H 及び Li-TM-H 系において高压合成された新規水素化物の化学式・結晶構造及び合成圧力を示す。Mg-TM-H 系の水素化物の合成圧力を見ると、Mg-Ti-H、Mg-Zr-H、Mg-V-H 系では 8 GPa 以上の圧力が必要である一方、Mg-Hf-H、Mg-Nb-H、Mg-Ta-H 系では 3-4 GPa の圧力で合成可能であることが分かる。Li-TM-H 系における合成、生成圧力条件については Li-Hf-H、Li-Nb-H、Li-Ta-H 系において水素放出特性の類似した新規水素化物が 5 GPa の圧力下で得られている。Mg と Li のイオン半径は類似しており、また原子体積の圧力依存性も大きいことから、同様の傾向を示す可能性は高い。従って、Li-Ti-H、Li-Zr-H 及び Li-V-H 系においてもさらに高圧力下における探索を行なうことにより、より高容量で、Li 系化合物としては放出特性に優れる新規水素化物が得られる可能性が高い。

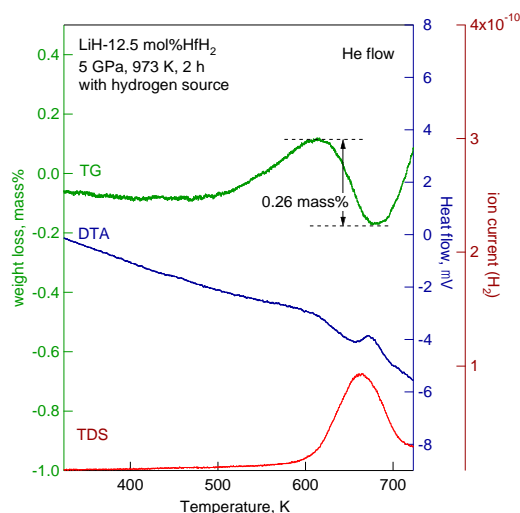
Li-Hf-H 系新規水素化物の水素放出特性について検討を行った。図Ⅲ.2.3.-(200)に LiH-12.5 mol% HfH₂ を水素源とともに 5 GPa、973 K、2 h の条件で作製した試料の He 気流中で測定した結果得られた TG-DTA/TDS 曲線を示す。DTA 曲線からは DSC 測定同様

表Ⅲ.2.3.-(7) Mg-TM-H 及び Li-TM-H 系において高压合成された新規水素化物の化学式・結晶構造及び合成圧力。

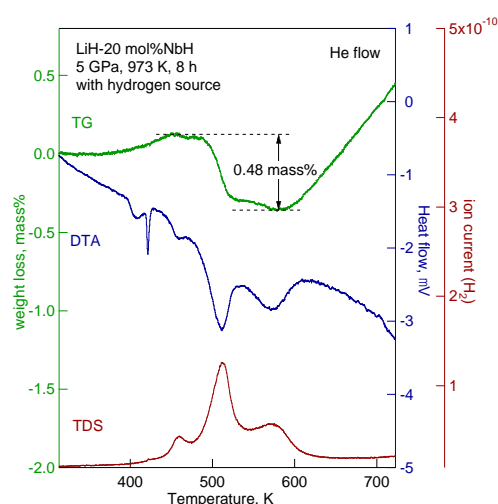
Mg	Li	Mg	Li
Ti		V	
Mg ₇ TiH _y > 8 GPa		Mg ₆ VH _y > 8 GPa	NaCl-type >2 GPa
Zr		Nb	
Mg ₇ ZrH _y > 8 GPa		Mg ₇ NbH _y > 3 GPa	LaNi ₅ -type 5 GPa
Hf		Ta	
Mg ₇ HfH _y > 4 GPa	Ag ₈ Ca ₃ -type 5 GPa	Mg ₇ TaH _y > 3 GPa	monoclinic 5 GPa

に 600 K 付近において吸熱ピークが観察され、また、TG 及び TDS 曲線から水素放出に伴う重量減少が確認され、体心立方晶の新規相の分解に伴い、水素が放出されることが確認され、Li-Hf-H 系新規相が水素化物であることが判明した。分解時の重量減少は 0.26 mass% と見積もられたが、TG 装置に試料を装填する際に大気中に試料を曝すため、試料が酸化している可能性があり、正確な放出量とは言えない。

Li-Hf-H 系新規水素化物の水素含有量について調査した。Li-Hf-H 系の試料は 2 種類の新規相が含まれているため、個々の化合物の水素量は見積もることができなかった。高压合成後の LiH-12.5 mol% HfH₂ 試料の水素量を測定した結果、3.99 mass% と見積もられた。これは原料粉末に含まれる水素含有量と同程度の値であり、新規相中に充分水素が含まれていることが考えられる。また、DSC 測定後の試料についての水素含有量は 1.61 mass% と見積もられ、体心立方晶の水素化物の分解で 2.38 mass% の水素が放出され



図Ⅲ.2.3.-(200) 5 GPa, 1173 K, 2 h の条件で超高压合成した LiH-12.5 mol% HfH₂ 試料の TG-DTA-TDS 曲線。



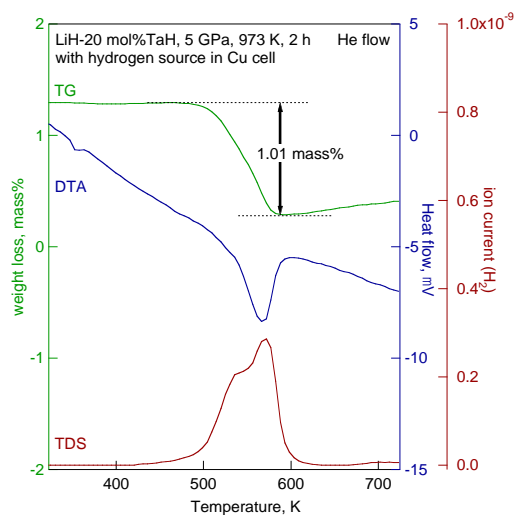
図Ⅲ.2.3.-(201) 5 GPa, 973 K, 8 h (水素源あり) で超高压合成した LiH-20 mol% NbH 試料の TG-DTA-TDS 曲線。

ると考えられる。

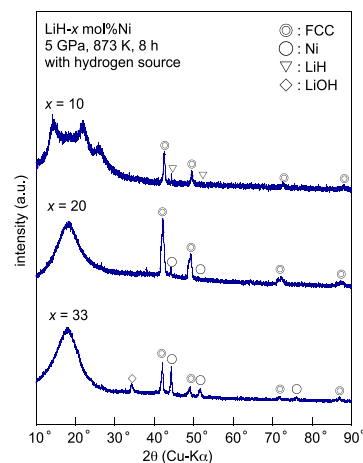
図Ⅲ.2.3.-(201)に LiH-20 mol%NbH を水素源とともに 5 GPa、973 K、8 h の条件で作製した試料を He 気流中で 5 K/min. で昇温し測定を行なった結果得られた TG-DTA/TDS 曲線を示す。DTA 曲線からは DSC 測定の際に得られたようなプロファイルが観察され、TG 測定においても同様の反応が進行していることが確認された。DSC 測定において確認された、500 K 付近における吸熱ピーク時に水素放出を伴う 0.48 mass% の重量減少が確認され、Li-Nb-H 系新規相が水素化物であることが判明した。ただし、本測定で見積もられた重量減少は、試料を装置に充填する際、一度大気に曝しており、試料が酸化している可能性や、また、試料が単相ではなく NbH との混合物であるために、正確な値と見積もることができなかった。

LiH-20 mol%TaH の出発原料を用い水素源とともに 5 GPa、973 K、2 h の条件で作製された試料について He 気流中 5 K/min. の条件で測定を行なった結果得られた TG-DTA/TDS 曲線を図Ⅲ.2.3.-(202)に示す。DTA 曲線は DSC 測定と同様、530-570 K において吸熱ピークが観察され、吸熱ピークにおいて水素の放出を伴う重量減少が確認され、Li-Ta-H 系新規相は分解時に水素の放出が確認され、化合物中に水素を含む新規水素化物であると判明した。重量減少については 1.01 mass% と見積もられたが、これまでに示した他の Li-X 系同様、装置に試料を装填する際、一度試料を大気に曝す為、試料が酸化されている可能性が否定できず、得られた結果には誤差が生じていると考えられる。

最後に先行研究において新規相が示唆された Li-Ni-H 系について更なる調査を行った。図Ⅲ.2.3.-(203)に LiH- x mol%Ni ($x = 10-33$)を水素源とともに 5 GPa、873 K、8 h の条件で作製した試料の X 線回折図を示す。 $x = 20, 33$ 試料からは FCC 相とともに原料相



図Ⅲ.2.3.-(202) 5 GPa、973 K、2 h で超高压合成した LiH-20 mol%TaH 試料の TG-DTA-TDS 曲線。



図Ⅲ.2.3.-(203) 5GPa/873 K/8 h (水素源あり) で超高压合成した LiH- x mol%Ni ($x = 10-33$)。

である Ni 相が観察され、出発組成中の Ni 量の減少に伴い、FCC 相の相対強度が大きいことが確認された。また、 $x = 10$ 試料からは FCC 相と原料相である LiH 相からの反射が観察され、このことから、FCC 相の単相条件は $x = 10$ -20 の組成であると考えられる。 $x = 10$ -33 の各試料について格子定数を計算した結果、それぞれ $a = 0.3681(2)$ nm($x = 10$)、 $a = 0.37378(4)$ nm($x = 20$)、 $a = 0.37177(5)$ nm($x = 33$)と精密化された。また、後述する放射光の結果からは LiH-10 mol%Ni 試料において $a = 0.37482(1)$ nm と計算され、Li-Ni-H 系で得られた FCC 相に格子と組成の相関は見いだされなかった。

Li-Ni-H 系 FCC 相は先に述べた様に、FCC 構造の γ -NiH 相と同程度の格子定数($a = 0.368$ -374 nm : γ -NiH)を有している。 γ -NiH 相は本研究の合成条件である 5 GPa、873 -923 K、の条件では安定であることが報告されているが、常圧・常温では構造を維持できず、Ni と水素に分解する。しかしながら、本研究で得られた Li-Ni-H 系 FCC 相は常圧下でも安定であることから構造中に Li を含むことにより安定化された新規 Li-Ni-H 系の新規相であると考えられる。

Li-Ni-H 系新規相の熱的安定性について調査を行った。DSC 測定では分解に起因するようなピークは観察されなかったため、TG-TDS を用いて、水素の放出を見ることにより、反応開始温度について調査を行った。LiH-20 mol%Ni を 5 GPa、873 K、8 h の条件で作製した試料を He 気流中、5 K/min. で昇温することで測定された TG-DTA/TDS 曲線を図 III.2.3.-(204)に示す。DTA 曲線からは DSC 測定同様吸熱ピークは観察されなかったが、TG-TDS 曲線からは、400 K、530 K において水素放出に起因する 0.96 mass% の重量減少が確認された。重量減少は第 2 章でも述べた通り、試料を TG 装置に装填する際に一度大気に曝すため、正確な水素放出量とは言えない。

FCC 構造を有する NiH 高压相は通常、常圧・常温に戻すとすぐに分解するが、NiH 高压相の安定な圧力・温度領域からクエンチすることにより短時間ではあるが、常圧・

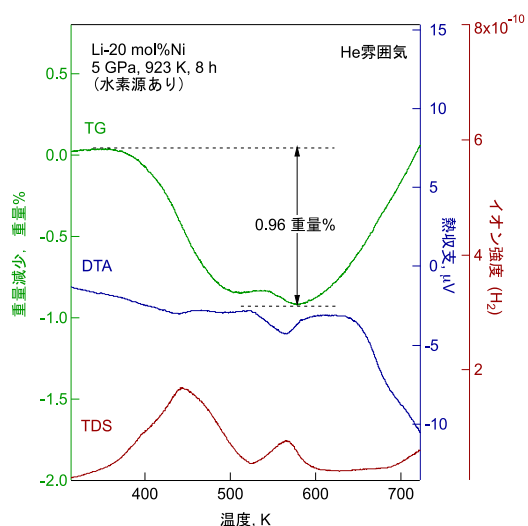


図 III.2.3.-(204) 超高压合成した LiH-20 mol%Ni 試料の TG-DTA-TDS 曲線。

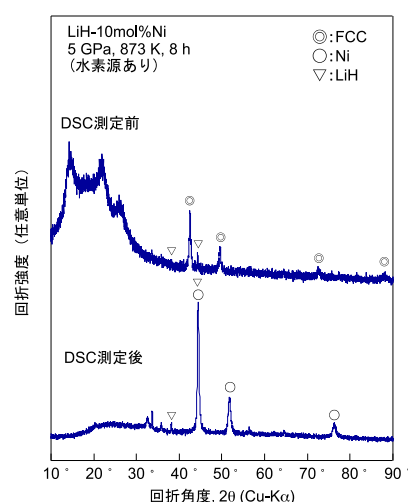


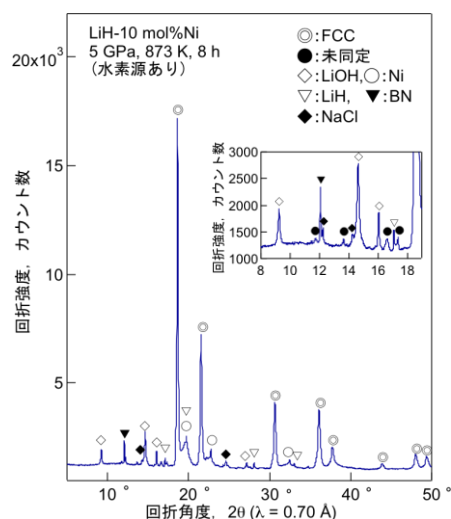
図 III.2.3.-(205) 超高压合成した LiH-20 mol%Ni 試料の脱水素前後における X 線回折図。

常温下においてその構造を維持することができ、その試料を用いて、水素の放出特性が報告されている。深井らの報告によると、高圧・高温処理(3 GPa、1173 K、2 h)し作製した NiH の水素放出特性を真空中、15 K/min. で測定した結果を得られた TDS 曲線について、 $T = 380$ K、 $T = 631$ K、 $T = 792$ K において水素の放出が確認された。測定条件が異なるため単純比較はできないが、He 気流中 5 K/min. で測定された Li-Ni-H 系新規相は 400 K、530 K において水素の放出が確認され、放出特性が NiH 高圧相と類似していると考えられる。

図Ⅲ2.3.-(205)に DSC 前後の X 線回折図を示す。DSC 後の試料からは FCC 相からの反射が消失し、原料相である Ni 相が観察され、FCC 相が分解したことが確認された。

Li-Ni-H 系で得られた FCC 構造で指数付けされたピークについて検討を行った。実験室レベルの X 線回折装置では FCC 構造と判断されたが、本系における試料は Li 量の多い組成であり、格子中に含まれる Li の含まれる面からの反射強度が弱く、Li の占有しているサイトを検討するために、更に高エネルギーの X 線による測定が必要である。そこで、SPring-8 のビームライン BL19B2 を用いた測定を行なった。図Ⅲ2.3.-(206)に LiH-10 mol%Ni を水素源とともに 5 GPa、873 K、8 h の条件で作製した試料を、波長 0.7 Å の放射光による測定を行なった結果を示す。主相である FCC 相の他、原料相である LiH、Ni 相の他、試料構成材である NaCl、BN 相、一部大気と反応し生成したと考えられる LiOH 相からの反射、そして既知の Li 系、Ni 系化合物では同定できないピークが確認された。低角において観察された同定できないピークと新規相として得られた FCC 相との関連性は認められず、これらのピークは別の相からの反射であると考えられる。また、試料中に観察された LiH 相、LiOH 相の相対強度は X 線で検出が困難な Li 系化合物としては大きく、本研究では精密な定量は行なっていないが、試料中には反応に寄与しなかった Li 系化合物が相当量含まれていると考えられ、Li-Ni-H 系新規相中に含まれる Li 量も少ないと考えられる。これらの点に加え、前述したように水素放出特性が NiH 高圧相と類似していることから、Li-Ni-H 系新規相は NiH 相を基本とした構造であると考えられる。

また、本測定に用いた試料の格子定数は $a = 0.37482(1)$ nm と精密化された。Li-Ni-H 系新規 FCC 相は稠密な構造であることから、複数のサイトを占有することは難しく、Li と Ni が同じサイトを占有するような構造であると考えられる。



図Ⅲ2.3.-(206) 5 GPa/873 K/8 h (水素源あり) で超高压合成した LiH-10mol%Ni 試料における新規相の放射光による回折図 (SPring-8- BL19B2 / 波長 : 0.7 Å)。

2.3.7.2 超高压法によるマグネシウム系高水素吸蔵材料の合成などに関する研究

(再委託：産業技術総合研究所)

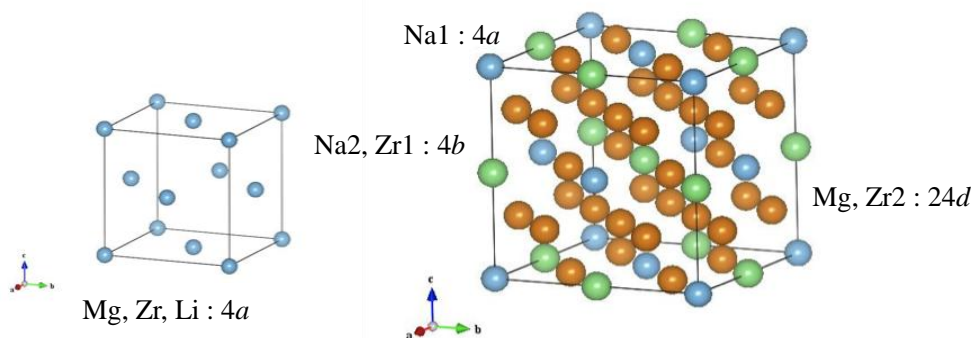
2.3.7.2.1 超高压合成法によるマグネシウム系新規水素化物の合成

これまでに産総研においては、面心立方晶型 (FCC) 及び Ca_7Ge 型超格子構造を有する Mg-遷移金属系新規水素化物 $\text{Mg}_{7-\delta}\text{TMH}_x$ ($0 \leq \delta \leq 1$, TM = Ti, V, Zr, Nb, Hf, Ta) が、4~10 GPa、873K の水素雰囲気下で形成されることを発見した。また、これら新規水素化合物は、常圧下で約 533~583K の温度で水素を放出し、 MgH_2 に比べて 130~190K 程度の低温化が実現することを見出している。

平成 22 年度は、Mg-Zr 系及び Mg-Zr-(Li, Na, K)系に対して、超高压合成法を適応し新規水素化物の合成を試み、(1) アルカリ金属の添加効果、(2) 新規水素化物を得るべく合成条件の探索を行った。また、平成 23 年度においては、平成 22 年度に引き続き新規水素化物の単相化を目指した合成条件の最適化に特化して研究開発を行った。

(1) Mg-Zr 系へのアルカリ金属の添加効果

アンビル式超高压発生装置を用いて、合成圧力 8 GPa の超高压水素雰囲気下で、合成温度を 873 K、圧力・温度保持時間を 1 時間、出発原料の組成を mol 比で $\text{MgH}_2:\text{ZrH}_2:\text{AH}=6:1:n$ (A=Na, Li, K, $n=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$) として水素化物の合成を試みた。8GPa、873K の条件下で合成された水素化物相の結晶構造は、添加するアルカリ金属の種類及びその濃度により変化することを見出した。Mg-Zr-Li-H 系では、Li 添加量に関わらず、 $n=0\sim 1.0$ の範囲で単純な FCC 構造を有する水素化物相が合成された (図 III.2.3.-(207))。Mg-Zr-Na-H 系では、 $n=0\sim 0.3$ では面心立方晶系 (FCC)、 $n=0.5\sim 1.0$ の範



Space group: $Fm\bar{3}m$ (No.225)

Atom	Site	Occupancy	x	y	z
Mg		0.79			
Zr	4a	0.12	0	0	0
Li		0.08			

図 III.2.3.-(207) Mg-Zr-Li 系水素化物 (FCC 構造)。

Space group: $Fm\bar{3}m$ (No.225)

Atom	Site	Occupancy	x	y	z
Na1	4a	1.00	0	0	0
Zr1	4b	0.82	0.5	0.5	0.5
Na2	4b	0.07	0.5	0.5	0.5
Mg	24d	0.81	0	0.25	0.25
Zr2	24d	0.14	0	0.25	0.25

図 III.2.3.-(208) Mg-Zr-Na 水素化物 (Ca_7Ge 構造)。

囲で Ca_7Ge 型超格子構造を有する水素化物が合成した (図 III.2.3.-(208))。Na よりもイオン半径の大きい K を添加すると、FCC 構造を有する水素化物が合成されることを見出した。

(2) 合成条件の探索

これまで温度 873 K にて、水素化物の合成を行ってきたが、合成セルの構成部品である黒鉛ヒーターへの通電条件を最適化することにより、最高温度 1073 K での合成が可能となった。合成温度を高くすることにより、FCC 相の単相化および高温相の生成が期待される。そこで、出発原料の組成 *mol* 比で $\text{MgH}_2\text{:ZrH}_2=6\text{:}1$ に対して、合成圧力を 6~8 GPa、合成温度を 873~1073 K とした。いずれの圧力において、合成温度が 1073 K 以上の領域では、これまでに確認している FCC 構造 (図 III.2.3.-(209)) ではなく、図 III.2.3.-(210) に示すような単斜晶系水素化物が生成していることが分かった。

しかしながら、実施した条件下では、出発原料の残存、及び、 MgO の形成等により、 Mg-Zr 水素化物の単相化には至っていない。そのため、圧力・温度保持時間や組成までも考慮した合成条件の最適化が必要である。

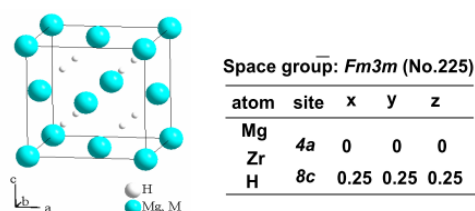


図 III.2.3.-(209) Mg-Zr 系水素化物 (FCC 構造)。

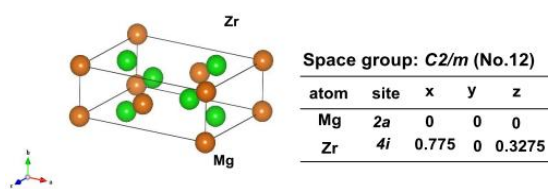


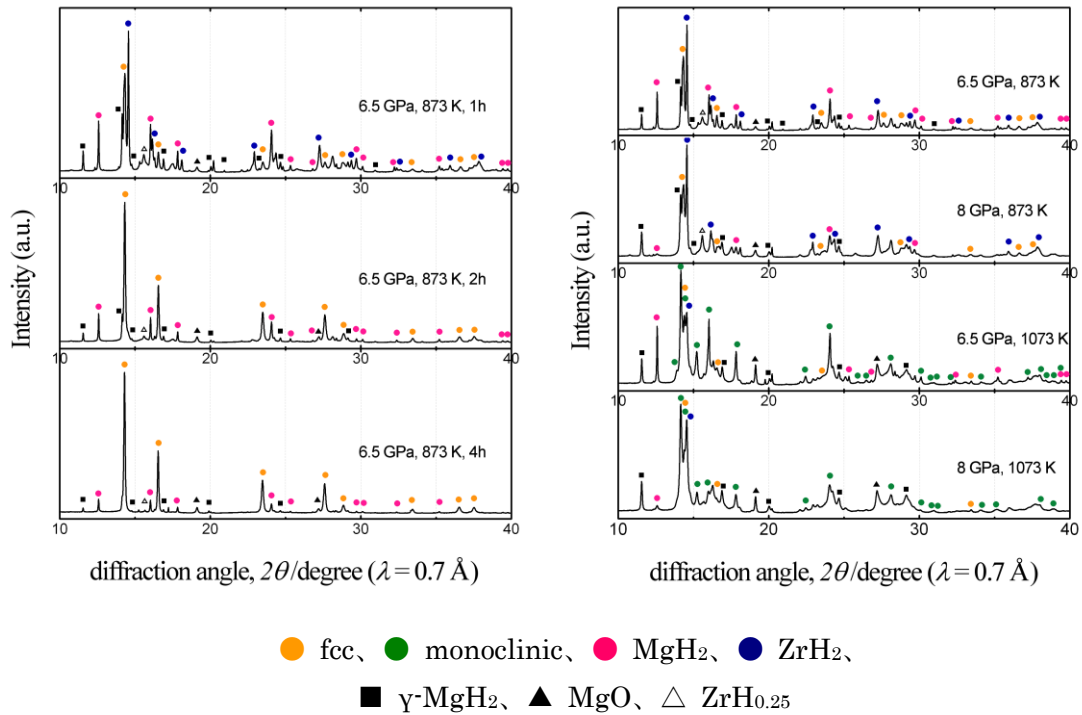
図 III.2.3.-(210) Mg-Zr 系水素化物 (単斜晶構造)。

(3) Mg-Zr 系における単相化を目指した合成条件の最適化

合成セルの構成部品である黒鉛ヒーターへの通電条件を最適化することにより最高温度 1073 K での合成が可能となった。合成温度を高くすることにより、水素化物相の収率の向上及び単相化が期待される。そこで、水素化物の生成率を向上させるため、合成条件である合成圧力、合成温度、保持時間、組成等を再検討した。混合比 6:1 の出発原料から種々の合成条件で得られた回収試料の XRD パターンを図 III.2.3.-(211) に示す。

6.5 GPa、873 K、1 時間で合成した試料では、FCC 相からの回折ピークが観察されるが、未反応の出発原料 (MgH_2 、 ZrH_2) に帰属されるピークも多く観測された。また、不純物相としては、高压相である $\gamma\text{-MgH}_2$ 、 MgO 、 $\text{ZrH}_{0.25}$ の存在が確認された。これに対し、6.5 GPa、873 K、2 時間と反応時間を長くすることで、未反応の ZrH_2 からのピークはほぼ無くなり、主相である FCC 相の収率が向上した。この傾向は反応時間をさらに長く 4 時間とした場合にも見られ、FCC 相の収率に関しては、保持時間を長くすることにより向上することが期待される。

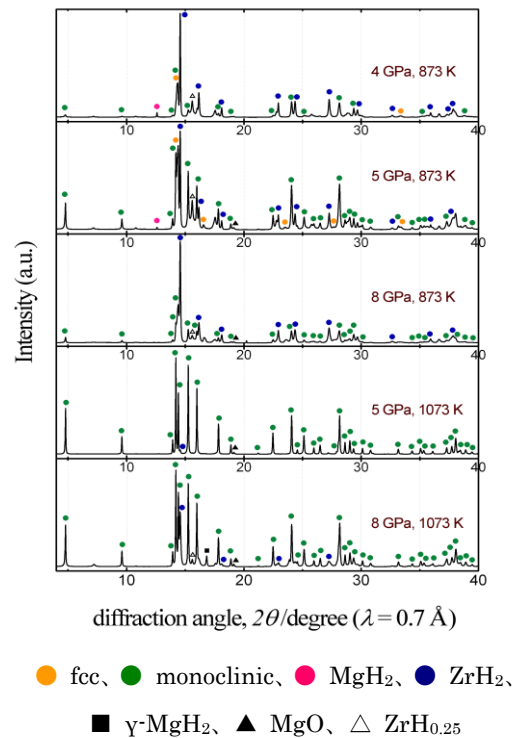
次に、合成圧力、合成温度の影響を明らかにするため、保持時間を 1 時間に固定し、合成圧力及び合成温度を変化させ、水素化物の合成を行った。合成圧力をより高い 8 GPa とした場合においても、1 時間保持で合成した試料では、FCC 構造を有する水素化物相



図III.2.3.-(211) 混合比 6:1 の出発原料から得られた回収試料の XRD パターン。

が得られるが単相化には至っていない。また、合成温度が 873 K の場合には FCC 構造を有する水素化物が得られていたが、合成温度を 1073 K とした場合には、単斜晶系水素化物相が主相として得られ、少量の FCC 相および未反応の出発原料 (MgH_2 、 ZrH_2) に帰属されるピークが観測された。

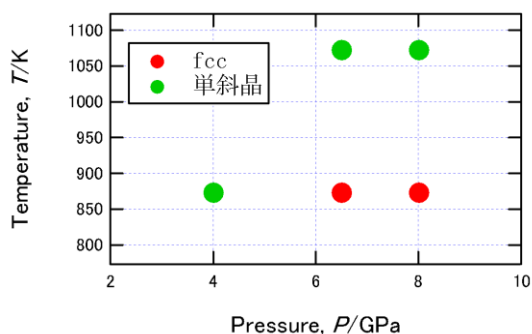
混合比 6:1 の出発原料に対して、様々な条件下で合成を試みたが、残念ながら本研究の条件下では単相化には至らなかった。全ての条件下で、未反応な MgH_2 が残存していたので、合成原料の Zr 濃度依存性を調べた。混合比 2:3 の出発原料から種々の合成条件で得られた回収試料の XRD パターンを図III.2.3.-(212)に示す。混合比 2:3 の出発原料を用いた場合には、いずれの合成条件でも、単斜晶系水素化物が主相として得られた。4 GPa、873 K、1 時間及び 5 GPa、873 K、1 時間では少量の FCC 相と未反応の出発原料 (MgH_2 、 ZrH_2) が残っていたが、



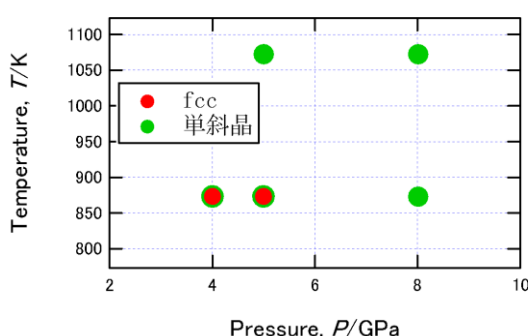
図III.2.3.-(212) 混合比 2:3 の出発原料から得られた回収試料の XRD パターン。

5 GPa、600°C、1 時間では FCC 相と MgH_2 のピークは無くなった。しかしながら、 ZrH_2 のピークは強く出ており、反応が不十分であると推察される。これに対し、合成温度が 800°C の場合は不純物相も減り、特に 5 GPa、1023 K、1 時間では極わずかの ZrH_2 と MgO が見られるのみで、単斜晶相がほぼ単相として得られた。

以上の結果から、混合比 6:1 及び 2:3 の出発原料から得られる Mg-Zr 系水素化物の圧力温度相図を図Ⅲ.2.3.-(213)-(214)に示す。混合比 6:1 の場合、FCC 相の方が単斜晶系水素化物と比較して、高压低温下で合成されることが分かる。一方、混合比 2:3 の場合は、単斜晶系水素化物が、ほぼ全ての条件下で主相として得られた。



図Ⅲ.2.3.-(213) Mg-Zr 系水素化物の圧力温度相図。(混合比 6:1)



図Ⅲ.2.3.-(214) Mg-Zr 系水素化物の圧力温度相図。(混合比 2:3)

(4) Mg-Zr-K 系における単相化を目指した合成条件の最適化

Mg-Zr-K 系では、図Ⅲ.2.3.-(215)に示すように K 添加量の増加に伴い、水素化物に起因する回折ピーク位置が、K 添加量の増加に伴い、低角度側に移動していることから格子定数が増加していることがわかる。これより、Mg 及び Zr より、原子半径が大きい K が、不規則に固溶していることが推察される。当該水素化物の単相化に対して、Mg-Zr 系の結果を考慮し、出発原料の混合組成、合成圧力及び合成温度は、それぞれ $\text{MgH}_2:\text{ZrH}_2:\text{AH}=6:1:1$ 、6.5 GPa、873 K に固定し、合成時間のみを変化させ水素化物の単相化を図った。図Ⅲ.2.3.-(216)に、種々の合成条件で得られた回収試料の XRD パターンを示す。8 GPa の圧力下では FCC 構造を有する Mg-Zr-K 水素化物が合成されるが、6.5 GPa 下では合成時間が 1 時間の試料では、当該水素化物相に起因する回折ピークは観察されず、出発原料 (MgH_2 、 ZrH_2) に帰属されるピークが観測された。しかしながら、反応時間を 2 時間、4 時間と長くすることで、FCC 相に起因する回折ピークが出現し、かつ、回折強度が増加することから収率が向上するが、本条件では単相化には至らなかった。以上の結果から、Mg-Zr-K 系においては、8 GPa の超高压下で長時間保持することにより、FCC 構造を有する水素化物の収率が増加すると推察される。

(5) Mg-Zr 系における水素化物の精密結晶構造解析

水素吸蔵・放出特性の機構を解明するため、Rietveld解析による結晶構造の精密化を行った。新規に形成されたFCC相は、 $\text{Mg}_{0.86}\text{Zr}_{0.14}\text{H}_2$ となる組成を設定して、結晶構造を空間群 $Fm-3m$ (No.225)に属する単純FCCとした場合に、Rietveld解析結果において最良

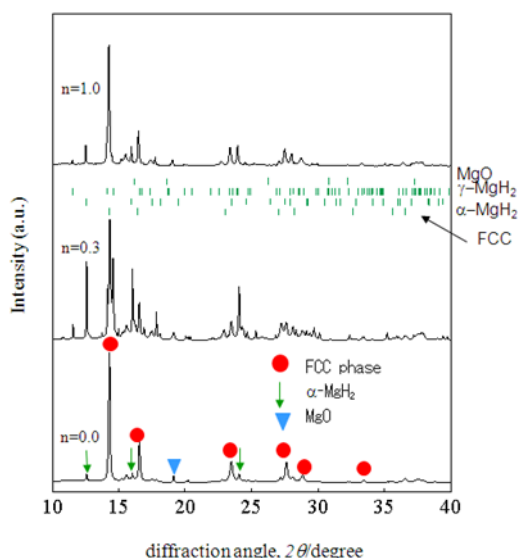


図 III.2.3.-(215) 超高压水素化処理後の Mg-Zr-K-H 系 ($6\text{MgH}_2 + \text{ZrH}_2 + n\text{KH}$) の放射光 X 線回折パターン。

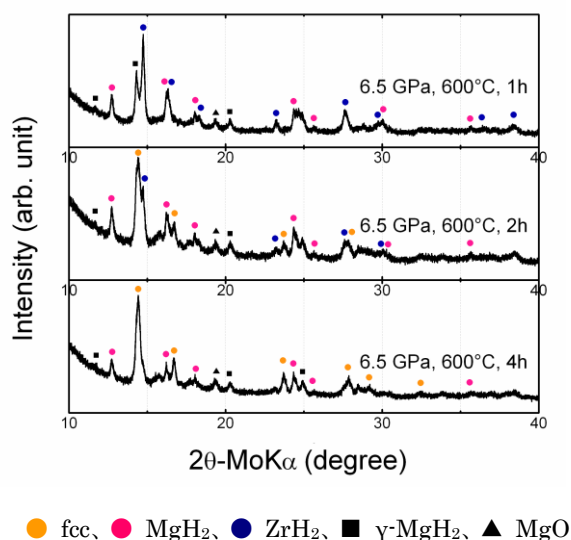


図 III.2.3.-(216) 超高压水素化処理後の Mg-Zr-K-H 系 ($6\text{MgH}_2 + \text{ZrH}_2 + n\text{KH}$) の X 線回折パターン。

のフィッティングに至った。MgとZr原子は $4a$ 位置を共有し、H原子は $8c$ 位置を占有している。MgとZrの原子半径はほぼ同じ ($r_{\text{Mg}} = 0.160 \text{ nm}$, $r_{\text{Zr}} = 0.162 \text{ nm}$) であることから、8 GPa, 873 Kのような超高压合成条件下では両原子は結晶格子内において任意に位置交換し易い、即ち、不秩序化を起こし易いと考えられ、その結果このFCC構造が形成されたと推察される。

結晶構造解析の手法に、化学組成及び構成元素等を考慮し、分子、若しくは、結晶構造データベースで検索した類似構造を基に、単位胞内で構築した結晶構造から算出される回折プロファイルと実験結果を比較しながら、最適化を行う実空間法と呼ばれる手法がある。この実空間法の解析手法を組み込んだ解析ソフトであるFOX等を利用して、高温相である単斜晶系水素化物相について、初期結晶構造モデルを構築し、その構造の精密化を実施した。結晶構造を空間群 $C2/m$ (No.12)に属する単斜相とした場合に、Rietveld解析結果において最良のフィッティングに至った。単斜晶系水素化物の結晶構造を図III.2.3.-(217)に、得られた結晶構造データを表III.2.3.-(8)に示す。当該水素化物の水素の原子座標についてはこれまでに決定されていないため、本研究で水素の座標決定を試みた。単位胞中には水素のサイトとして以下の5つの候補がある(表III.2.3.-(9))。

H1 : 3つの Mg と 1つの Zr からなる四面体の中心

H2 : 1つの Mg と 3つの Zr からなる四面体の中心

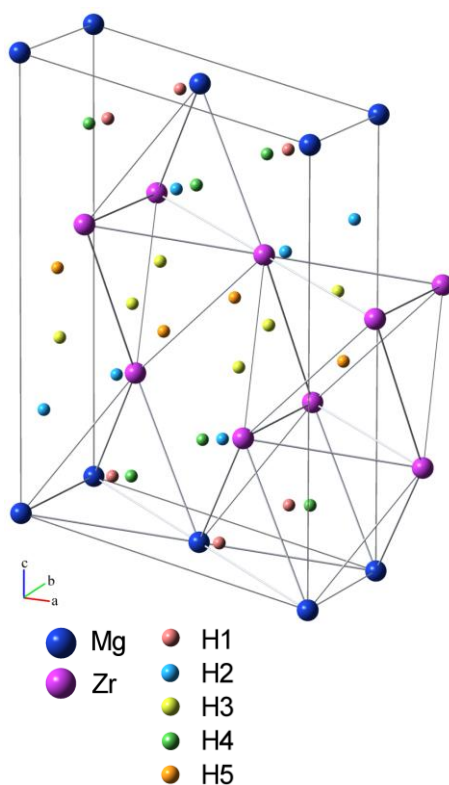
H3 : 4つの Zr からなる四面体の中心

H4 : 3つの Mg と 3つの Zr からなる八面体の中心

H5 : 6つの Zr からなる八面体の中心

H1 ~ H5 の占有状態の異なる種々のモデルについて Rietveld 解析を行い、占有率を試

算した。得られた結果を表Ⅲ2.3.-(10)に示す。想定した種々のモデルの中で、収束の度合いがよい (R 因子の値が小さい) ものがあればそれが妥当なモデルになるかと考えた
が、実際に計算してみたところ、いずれのモデルにおいても R_p および R_{wp} の値はそれぞれ 14.5 ~ 15.0 および 17.0 ~ 17.3 の範囲で大差なく、現状では妥当なモデルを決定する
までには至らなかった。しかしながら、H2 サイトを含むモデルの共通点として、H2 サ
イトの占有率が低くなる傾向が見られた。これは、H2-H3 原子間が 1.41 Å と非常に近
いことに起因していると考えられる。



図Ⅲ.2.3.-(217) 単斜晶系水素化物の結晶構造モデル。

表Ⅲ.2.3.-(8) monoclinic 相構造を有する
MgZr 水素化物の結晶学的パラメーター。

Atom	Site	x	y	z
Mg	2a	0	0	0
Zr	4i	0.776	0	0.326

空間群 : $C 2/m$ (12)

格子定数 $a = 0.58178$ nm

$b = 0.33603$ nm

$c = 0.85998$ nm

表Ⅲ.2.3.-(9) monoclinic 相構造を有する MgZr 水素化物で想定される水素サイトの原子座標および近接原子間距離 (nm)。

H1 (0.6939,0,0.0815)	H1-Mg: 0.206	H1-Zr: 0.205	H1-H1: 0.237	H1-H2: 0.237	H1-H4: 0.205, 0.206
H2 (0.0817,0,0.2444)	H2-Mg: 0.205	H2-Zr: 0.206	H2-H3: 0.141	H2-H4: 0.206	H2-H5: 0.289
H3 (0.1378,0,0.4129)	H3-Zr: 0.207, 0.218	H3-H3: 0.242	H3-H4: 0.286	H3-H5: 0.207	
H4 (0.3878,0,0.1629)	H4-Mg: 0.237	H4-Zr: 0.237	H4-H5: 0.283		
H5 (0.5,0,0.5)	H5-Zr: 0.243				

表Ⅲ.2.3.-(10) Rietveld 解析より導出された monoclinic 相構造を有する MgZr 水素化物の各水素サイトの占有率とフィッティング信頼性因子。

H サイト	H1 occ.	H2 occ.	H3 occ.	H4 occ.	H5 occ.	Rp (%)	Rwp (%)
1, 2, 4	0.86	0	-	0.11	-	14.9	17.3
1, 3, 4	1.0	-	0.78	0.53	-	14.5	17.0
1, 2, 3, 4	1.0	0.03	0.80	0.52	-	14.5	17.0
1, 4, 5	0.96	-	-	0.36	0.94	15.0	17.3
1, 2, 3, 4, 5	1.0	0.18	0.68	0.80	0.18	14.5	17.0

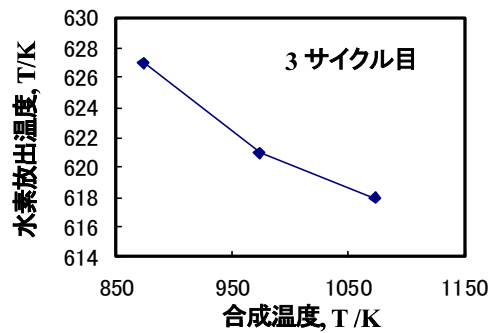
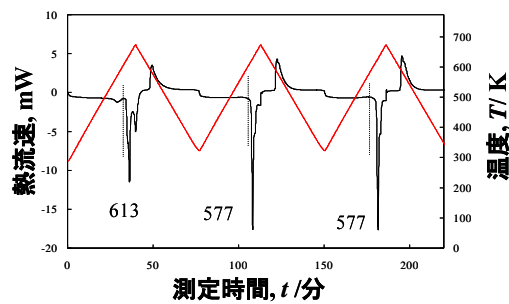
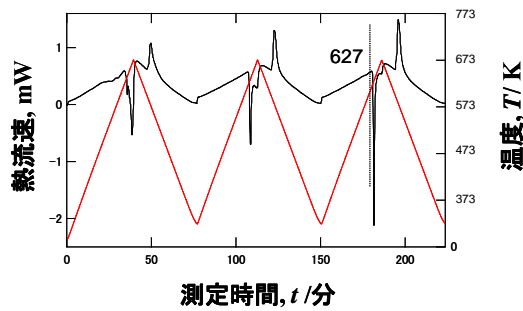
2.3.7.2.2 超高压合成されたマグネシウム系新規水素化物の特性評価

超高压合成法で得られた水素化物の水素放出・吸蔵特性を評価するため、示差走査熱量計 (DSC) を用いて、温度サイクル試験 (昇温-降温の繰り返し) を行った。測定条件は、圧力 0.5 MPa の水素雰囲気、温度範囲 293~673 K、昇降温速度を 10 K/分とした。

Mg-Zr 系において、先に記述したように高温領域では、従来の面心立方構造ではなく、単斜晶系に属する水素化物が合成される。これら水素化物の水素放出・吸蔵特性を評価し、図Ⅲ2.3.-(218)に示差熱スペクトルを示した。合成条件 8 GPa、873 K では、FCC 構造を有する水素化物相が、一方、合成条件 6 GPa、1073 K では、単斜晶系に属する水素化物相が主相である。このことを考慮すると、FCC 相および単斜晶相の両水素化物とも、可逆的な水素・吸蔵放出特性を示し、水素放出温度は FCC 相よりも単斜晶相の方が低いことがわかった。また、試料合成圧力を 8 GPa に固定し、合成温度を 873~1073 K の範囲で変化させ得られた試料の水素貯蔵特性を評価した。3 サイクル目の水素放出温度を比較すると、合成温度により水素放出温度が 627 K から 618 K へと僅かではあるが減少する傾向を得た(図Ⅲ2.3.-(219))。

(2)Mg-Zr-K 系水素化物の水素貯蔵特性

合成に成功した Mg-Zr-(Na, Li, K)水素化物は、いずれも本測定条件下においては、可逆的に水素を吸蔵・放出することがわかった。図Ⅲ2.3.-(220)に、Mg-Zr-K 水素化物の示差熱スペクトルを示す。本水素化物においては、昇温-降温サイクルを繰り返すことにより発熱及び吸熱ピークが明確になる。これは、昇温-降温過程が繰り返されることに



図III.2.3-(218) Mg-Zr 水素化物の示差熱スペクトル (合成条件(a)8 GPa, 873 K, (b)6 GPa, 1073 K)。

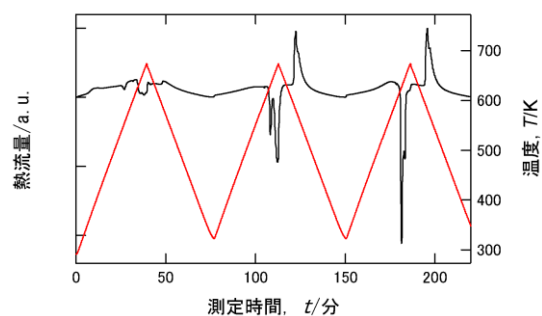
図III.2.3-(219) 合成温度による水素放出温度の変化 (合成圧力 : 8 GPa)。

より、試料の均質化に起因すると推察される。また、水素放出温度は 613 K 程度であり、Mg-Zr 水素化物と比較すると、約 15 K 程度低下することがわかった。

(3) Mg-Zr-(Li, Na, K)系水素化物の水素貯蔵特性

前章で記述したように Mg-Zr-(Na, Li, K)系において、超高压合成法を適応すると空間群 $Fm-3m$ (No.225) に属する単純 FCC 型水素化物、若しくは、空間群 $Fm-3m$ (No.225) に属する Ca_7Ge 型超格子構造型水素化物が合成される。合成された水素化物は、可逆的に水素を吸蔵・放出することができる。添加したアルカリ金属元素が、水素吸蔵・放出特性に及ぼす影響を明確にするため、3 サイクル目の示差熱スペクトルを比較した (図 III.2.3-(221))。Mg-Zr 系水素化物の水素吸蔵・放出温度は、 MgH_2 の温度よりも低温化している。更に、アルカリ金属元素を添加することにより、より低温化することが分かる。例えば、K を添加した系では、水素放出温度は 613 K 程度であり、Mg-Zr 水素化物と比較すると、約 15 K 程度低下している。

Mg-Zr-(Na, Li, K)水素化物の水素放出温度を、添加したアルカリ金属元素の原子半径 ($r_{Li} = 0.152$ nm, $r_{Na} = 0.186$ nm, $r_K = 0.226$ nm) に着目すると、アルカリ金属元素の原子半径が大きくなるにつれて水素放出温度は低くなる傾向がある (図



図III.2.3-(220) Mg-Zr-K 水素化物の示差熱スペクトル。

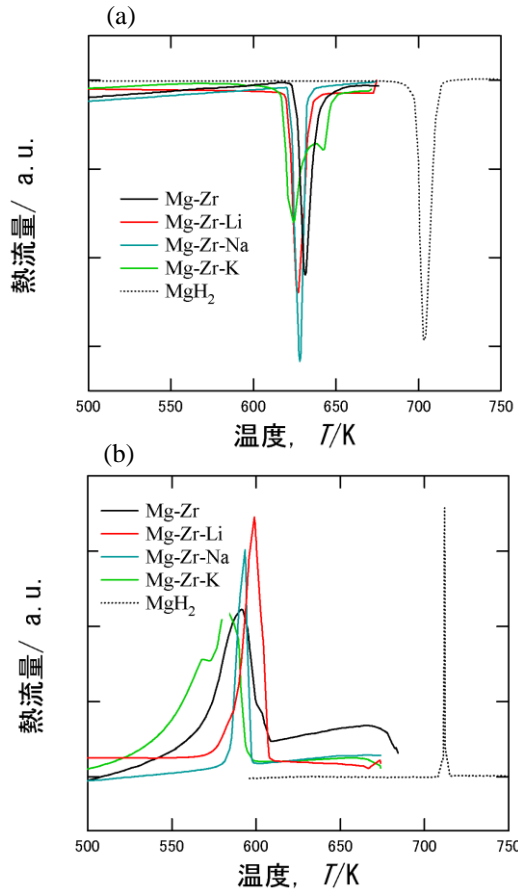


図 III 2.3.-(221) 超高压水素化処理後の Mg-Zr-A-H 系 ($6\text{MgH}_2 + \text{ZrH}_2 + \text{AH}$ (A=Li, Na, K)) の 3 サイクル目の示差熱スペクトル(a)水素放出過程(b)水素吸蔵過程。

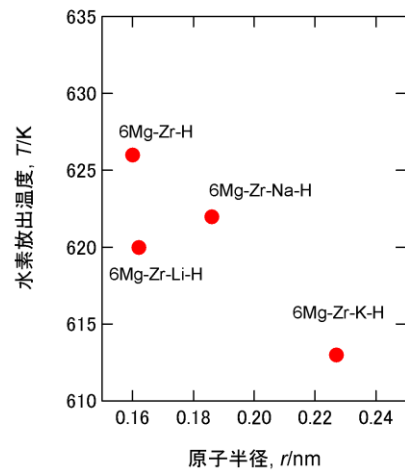


図 III 2.3.-(222) 超高压水素化処理後の Mg-Zr-A-H 系 ($6\text{MgH}_2 + \text{ZrH}_2 + \text{AH}$ (A=Li, Na, K)) の 3 サイクル目における水素放出温度のアルカリ金属元素依存性。

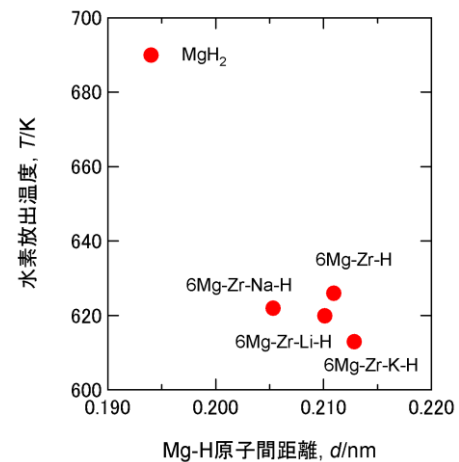


図 III 2.3.-(223) 水素化物中の Mg-水素原子間距離と水素放出温度との関係。

III 2.3.-(222))。MgH₂ の呈する水素吸蔵・放出特性が、非常に安定な Mg-H 間の結合に起因していることが推察される。超高压合成法で得られた水素化物の水素吸蔵・放出特性が改善されていることから、水素化物中の水素の環境が変化している可能性がある。Mg-Zr-H 系に K を添加した Mg-Zr-K 系においては、K 添加量に依存することなく空間群 *Fm-3m* (No.225) に属する単純 FCC 型構造を有するモデルで最適化することができ、Mg、Zr 及び K 原子はいずれも *4a* サイトを共有することとなる。つまり、Mg 及び Zr

より原子半径の大きい K を添加することにより、Mg-H 間距離が拡張し水素との相互作用が小さくなり、放出温度が低下した可能性がある。そこで、超高压水素化処理を施した $6\text{MgH}_2 + \text{ZrH}_2 + n\text{AH}$ (A:Li, Na, K ; $n = 1.0$) 試料から得られた水素化物の結晶構造を解析し、Mg-水素原子間の最近接原子間距離を算出した。図III2.3-(223)に示すように、Mg 原子と水素原子間の距離と水素放出温度との間に、Mg-水素原子間距離が増加すると、水素放出温度が低下する傾向を見出せる。つまり、結合距離を任意に調整することにより、水素放出温度を制御できる可能性を示唆する結果であった。無論、 MgH_2 とは結晶構造が異なる、触媒能を有する遷移金属等を含んでいるなど、相違点はあるが、Mg 基水素貯蔵材料の設計指針となりうる結果であると考えられる。

2.3.7.3 超高压合成及び高压用水素貯蔵材料に関する研究動向調査

(東北大学 大学院工学研究科 エネルギー情報材料学研究室、
再委託：産業技術総合研究所)

平成 22 年度は、アメリカ サンフランシスコで開催された LANL-NEDO-AIST ワークショップ (水素貯蔵) LANL と NEDO 及び AIST の情報交換覚書に基づく、水素貯蔵材料に関するワークショップに参加し、アメリカにおける水素貯蔵材料及び水素貯蔵技術の研究開発状況を調査した。また、EMRS 2010 Fall Meeting (ポーランド、9 月) 及び、2010 AIChE Fall Meeting (アメリカ、11 月) に参加し、IEA Hydrogen Implementing Agreement, Task 22 meeting (オーストラリア、2011 年 1 月) の各会議において、最新の研究動向について情報収集を行った。

LANL-NEDO-AIST ワークショップにおいては、DOE における水素・燃料電池、水素貯蔵に関する報告があった。燃料電池に関しては、長期的な燃料電池自動車に関する研究開発から、定置用や小型移動体といった短期的に実現可能な用途へ研究開発がシフトしていた。貯蔵材料の開発に関しては、無機錯体系材料を主体的に取り扱っている。例えば、 LiAlH_4 をジメチルエーテルに溶解し Ti-Al 系触媒を添加することで可逆的な水素貯蔵を実現したとの報告があった。また、ボロン系材料においては、 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ において、ジボランの生成なしに 200°C で可逆的水素放出が可能である報告がなされた。

産総研において、超高压下で合成した Mg_7TiH_x に関連した報告として、Mg-Ti 系において超高压合成法以外の技術で水素化物が、合成可能であるかといった研究報告がなされた。PNNL の E.Rönnebro らは高エネルギーボールミリングで合成を試みている。ボールミリング時において、ボール同士の衝突、又は、ボールが容器内壁に衝突する際に数 GPa の衝撃力が発生することから、高压下で合成された水素化物の合成が期待される。しかし、現時点では Mg_7TiH_x の合成には至っておらず、Mg 高濃度領域で新規水素化物を合成するには高压及び高温の環境が必要である。

EMRS 2010 Fall Meeting では、ヨーロッパでの水素貯蔵材料に関する研究動向についての情報収集をおこなった。ヨーロッパでは、炭素系や高表面積材料に関する研究が盛んに行われている。とりわけ、高表面積 MOF 材料においては、水素吸着サイトの吸着エネルギーの分布を利用して低压領域での吸着量変化を大きくする試みがなされ、

Hirscher らは、MOF と液体水素貯蔵と組合わせて低温吸着貯蔵の可能性を示す研究事例であった。

AICHE 2010 Fall Meeting では、無機系水素貯蔵材料を用いた水素貯蔵容器の実証が数例報告された。ドイツの HZK (旧 GKSS) で試作されている $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{+5mol\%TiCl}_3$ による水素貯蔵容器は、 350°C に加熱し 5MPa での水素吸放出を行ったところ、52 分で容量の 80% が水素化された。一方、サンディア国立研究所では、 $\text{NaAlH}_4\text{+4mol\%TiCl}_3$ (水素吸蔵量 4wt%) を用いた水素貯蔵量 3kg の水素貯蔵の開発が行われ、 120°C 程度にて 10min で 95% の水素充填が可能であった。サバンナリバー国立研究所でも同等の性能が得られたとの報告がなされた。これまで、高压用水素貯蔵材料としては、合金系に着眼していたが、これら水素化物の反応温度が 100°C 以下になれば無機系水素貯蔵材料も念頭に入れることも必要である。

IEA Hydrogen Implementing Agreement, Task 22 meeting では、各国における水素貯蔵材料及び貯蔵技術に関する研究が報告された。貯蔵容器及び貯蔵技術に関しては、米国 DOE の目標に対して、技術実証、課題の抽出、成果普及、システムモデリング、システム設計、エネルギーマネジメント、車載システムのサブスケールプロトタイプ開発を行っていた。充填する材料としては、 NaAlH_4 や MgH_2 が使用されていた。貯蔵材料の開発目標としては、軽量高压容器の単位質量あたりの水素貯蔵量が、一つの超えるべき課題である。貯蔵材料に関しては、ボロン系、Mg 系及び Al 系材料に関する報告があった。ボロン系材料においては、 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ に関心が集中していた。特に、低温度領域での可逆的な水素吸蔵放出を可能とするための材料の改良や水素放出機構の解明に注力されていた。Mg 系材料では、Mg-Ti 系において Ti 高濃度領域でボールミリングの条件を調整することにより、合成される合金の結晶構造が制御でき、これら水素化すると面心立方構造を有する水素化物が形成されることが報告された。超高压合成では、Mg 高濃度領域で材料探索を中心に行っているが、組合わせる遷移金属元素の高濃度領域においても、新規の水素化物が形成できる可能性を示しており、材料探索にあたって参考となる有力な情報であった。

国内においては、日本金属学会等に参加し、大学、公的研究機関、企業が行っている水素貯蔵材料に関する開発を行っている合金系、水素貯蔵特性や結晶構造に関する情報を収集した。

平成 23 年度においては、MRS 2011 Spring Meeting (アメリカ、4 月) では、シンポジウム "Recent Developments in Materials for Hydrogen Storage and Carbon-Capture Technologies" に参加し、アメリカにおける水素貯蔵材料の研究動向に関する状況を調査した。放射光や中性子を解析手法に用い、材料開発を行っている研究報告があった。

また、日本金属学会等において水素や水素貯蔵材料に関するセッションに参加し、大学、公的研究機関、企業が行っている水素貯蔵材料に関する情報を収集した。ラーベス相構造を有する YMn_2 において、高压水素下で水素化すると YMn_2H_6 が生成することが報告された。単位質量あたりの水素密度は大きい値ではないが、単位体積あたりの水素吸蔵量は大きい値であった。この報告は、既存の合金系においても、より高容量の水素

吸蔵量を有する水素化物の形成を示す事例であった。

本研究開発項目におけるまとめを以下に示す。

「2.3.7.1 超高压法によるリチウム系高水素吸蔵材料の合成などに関する研究」では、新規水素化物の探索に有力である超高压法を用いて、高水素量の期待できる Li 系に着目し、これまでに水素化物の報告の無い遷移金属 (TM = Ti、Zr、Hf、Ni、V、Nb、Ta) を構成元素として新規水素化物の探索を行ない、得られた新規水素化物の結晶構造、熱的安定性、水素放出特性及び水素含有量の調査を行なった。その結果、これまでにない新しい複合水素化物を合成することに成功した。

Hf、Nb、Ta を構成元素とした試料について得られた新規水素化物は Li 量の多い組成であるにも関わらず 500-600 K 程度の低温で水素を放出することが分かった。これらの新規水素化物について、水素との親和性の低い第三元素を添加することによる放出特性の変化についても検討する必要がある。また、考察で少し触れたが、本研究では合成できなかった Ti や Zr を構成元素とする新規水素化物は、本研究で用いた合成圧力より更に高压下において得られる可能性がある。特に Li-Ti 系で新規水素化物が得られれば、非常に高い水素量が期待でき、今後の開発のベースとなりうる可能性を秘めており、更なる調査が期待される。

さらに Li-Ni-H 試料について常圧下では安定に存在することのできない高压水素化物と同じ結晶構造、同程度の格子定数を有する新規水素化物が得られた。本研究では単相化が不十分で、正確な水素貯蔵量は分からなかったが、リチウム系水素化物ながら約 100°C で水素を放出する、これまでにない新しい新規水素化物の合成に成功した。これらの結果は Li と Ni の相関について、さらに詳しくしらべることによって、今後のリチウム系水素貯蔵材料の低エンタルピー化の為の水素貯蔵材料の設計指針となりうる結果であると考えられる。本研究では考察だけにとどまったが、中性子回折等を用いた実験的に構造中での Li および H の存在位置、またその結合状態を詳細に調べ、安定化の要因を明らかにすることにより、今後の水素貯蔵材料の探索の幅が広がっていくことが期待される。

a. 超高压合成法によるリチウム系新規水素化物の合成

実施計画通り、水素化物の報告の無い遷移金属 (TM = Ti、Zr、Hf、Ni、V、Nb、Ta) を構成元素とした系について、全ての系において新規水素化物の合成を行った。超高压合成法がこれまで困難とされたリチウム系材料の探索における材料選択の範囲を拡大させることが可能であることが分かった。さらに、水素特性などについても性能評価を行い、実用的な材料設計指針として Ni など遷移金属などを複合化させることによって、元来水素放出温度が高いとされるリチウム系でも 150°C 以下で水素放出することが分かった。

b. 超高压合成された新規リチウム系水素化物の結晶構造解析

得られた全ての新規化合物において結晶構造解析を行い、妥当な結晶構造の提示を行った。ただし、リチウムや水素など軽元素については、精密な位置の解析には至らなか

ったが、原子番号の大きな金属元素の副格子については、概ね同定された。

c. リチウム系水素貯蔵材料における高性能材料の開発指針

これまでにリチウムを主たる組成とする化合物の水素貯蔵能は、リチウム水素化物のほかにはリチウムアラネート (LiAlH_4) やリチウムボロハイドライド (LiBH_4) など錯体系化合物が主であった。しかしながら、今回の超高压合成法を用いた材料探索によって、リチウムと組み合わせが困難とされてきた遷移金属などの金属元素と組み合わせることが可能であることを実証し、リチウム-ニッケル系水素化物においては 150°C 以下で水素を放出するなど、新たにリチウム系水素貯蔵材料が低温動作可能であることを示した。これらのことから、これまで困難とされていたリチウムと遷移金属を組成する方法を提供し、これによる軽量で低温動作可能な水素貯蔵材料の可能性を提案するものである。

「2.3.7.2 超高压法によるマグネシウム系高水素吸蔵材料の合成などに関する研究」では、新規水素化物の探索に有力である超高压法を用いて、高性能な水素貯蔵材料の存在が期待される Mg 系に着目し、平衡状態図において金属間化合物等の存在が無い遷移金属及び軽金属を構成元素として新規水素化物の探索を行った。また、得られた新規水素化物の結晶構造、熱的安定性、水素吸蔵・放出特性の調査を行なった。

Mg-Zr 系水素化物に対して第 3 元素を添加し、超高压下で得られた試料の水素吸蔵・放出特性を評価した。Mg-Zr-(Li, Na, K)水素化物が、可逆的に水素を吸蔵・放出することを確認した。また、水素放出温度が、Mg-Zr 水素化物、及び、 MgH_2 と比較すると、それぞれ約 15 K 程度と約 90 K 程度低下した。

高輝度放射光を用いた結晶構造解析の結果から、Mg 原子と水素原子間距離と水素放出温度に相関があり、結合距離を任意に調整することにより、水素放出温度を制御できる可能性を示唆する結果であり、水素貯蔵材料の設計指針となりうると考えられる。本研究では、X 線をツールとした解析にとどまっているが、中性子回折等を用い水素化物中の水素に関する、より詳細な情報を入手し、水素の占有位置、また、金属元素との結合状態を明らかにすることにより、今後の水素貯蔵材料の探索が広がっていくことが期待される。

a. 超高压合成法によるマグネシウム系新規水素化物の合成

実施計画に従い、通常の条件のもとで化合物や固溶体を形成しないマグネシウム-遷移金属、及び、軽元素を構成元素とした系について、新規水素化物の合成を行った。超高压合成法を駆使することにより、新規水素化物の合成に成功しており、マグネシウム系水素貯蔵材料の探索において材料選択の範囲を拡大させることが可能となった。また、高輝度放射光を用いた結晶構造解析の結果から、Mg 原子と水素原子間距離と水素放出温度に相関があり、結合距離を任意に調整することにより、水素放出温度を制御できる可能性を示唆する結果であり、水素貯蔵材料の設計指針となりうると考えられる。

b. 超高压合成されたマグネシウム系新規水素化物の特性評価

超高压法で合成された新規水素化物に対して、水素貯蔵特性などの性能評価を行った。遷移金属と組み合わせることにより、水素化マグネシウムよりも $80\sim 100^\circ\text{C}$ 程度低い温

度で水素放出が観察された。更に、Mg-遷移金属水素化物にアルカリ金属を添加すると、10～15℃程度低下することが分かった。ただし、水素放出温度は、現時点では 250℃以上であり、より低温度領域での特性向上が望まれる。

c. 超高压合成及び高压用水素貯蔵材料に関する研究動向調査

日本のみならず欧米において、ここ数年勢力的に超高压下での材料合成に関する研究開発がなされている。より高性能な材料開発及びその指標設定のため、国内外で開催されたワークショップや学会等に参加し水素貯蔵材料及び水素貯蔵技術の最新の研究開発状況や研究動向を調査し、最先端の研究開発動向を反映し、本研究の指針の確立と研究戦略の策定に役立てた。

d. マグネシウム系水素貯蔵材料における高性能材料の開発指針

マグネシウムは、多量の水素を吸蔵し水素化マグネシウム(MgH₂)を形成する。しかしながら、MgH₂は、Mg-水素原子間の結合力が強固なため、水素を放出させるには高温を有する。そのため、Mgが有る高容量の水素吸蔵特性を保持し常温常圧付近において、可逆的に水素を吸蔵放出するMg基水素貯蔵材料の開発を目指した。本研究開発事業を通じて得られた知見を基に、高性能な材料開発に向けた指標をまとめる。

(1) MgH₂中の、Mg-水素原子間の結合力を弱めるため、Mgと少なくとも一種類以上の他金属元素種と組み合わせる。ただし、超高压下で水素化物を合成する場合、組み合わせる元素種の選択は、平衡状態図上に化合物等の存在の有無に無関係である。

(2) 組み合わせる他金属元素をできる限り最小限にとどめることで、質量水素密度を保持することができる。

(3) MgH₂より低温度域において、可逆的に水素吸蔵・放出させるには、MgH₂中のMg-水素原子間距離より拡張するような元素を組み合わせることで可能となる。また、結合距離を任意に調整することにより、水素放出温度を制御できる可能性がある。

本事業を通じて得られた知見は、超高压下で合成された水素水素化物から得られた知見であるため、生産技術を含め課題がありすぐに実用化される材料開発に適応できるかは難しいかもしれない。しかしながら、高容量の水素を吸蔵することができる新規材料開発の一つの可能性を呈している。更に、その水素放出温度は、水素原子との結合距離を制御することにより、使用する環境に適応した特性を有する材料として提供することができる。

参考文献

2.3.2.1.6

[1] K. H. Rieder, M. Baumberger and W. Stocker, Phys. Rev. Lett. 51, 1799 (1983).

[2] M. Baumberger, W. Stocker and K. H. Rieder, Appl. Phys. A 41, 151 (1986).

[3] R. J. Behm, V. Penka, M. -G. Cattania, K. Christmann and G. Ertl, J. Chem. Phys. 78, 7486 (1983).

[4] M. G. Cattania, V. Penka, R. J. Behm, K. Christmann and G. Ertl, Surf. Sci. 126, 382 (1983).

[5] O. Sakata et al., Surf. Rev. Lett. 10, 543-547 (2003)

2.3.2.3

[1] A. Taniike, N. Kubota, M. Takeuchi, Y. Furuyama, A. Kitamura, J. Appl. Phys., 92, 11 , 6489 (2002).

[2] A. R. Nyaiesh, W. B. Nowak, J. Vac. Sci. Technol., A1, 2 , 308 (1983).

[3] G. E. Caledonia, R. H. Krech and D. B. Green, AIAA Journal, 25, 59 (1987).

[4] K. Yokota, M. Tagawa, A. Kitamura, K. Matsumoto, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, Appl. Surf. Sci., 255, 6710 (2009).

[5] K. Yokota, M. Tagawa, N. Ohnae, J. Spacecraft and Rockets, 40, 1, 143 (2002).

[6] M. Tagawa, K. Yokota, K. Maeda, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, Applied Physics Express, Vol.2, No.6, 066002 (2009).

[7] K. Kanda, T. Kitagawa, Y. Shimizugawa, Y. Haruyama, S. Matsui, M. Terasawa, H. Tsubakino, I. Yamada, T. Gejo, M. Kamada, Jpn. J. Appl. Phys., 41, 4295 (2002).

[8] T. K. Minton, J. W. Seale, D. J. Garton, J. Zhang, in Evolving and Revolutionary Technologies for the New Millennium, 44th International SAMPE Symposium and Exhibition, p. 1051 (1999).

[9] M. Tagawa, C. Sogo, K. Yokota, S. Hachiue, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.44, No.12, 8300 (2005).

2.3.4.2

[1] S.Hino, T.Ichikawa, H. Leng, and H. Fujii, J. Alloys. Compd. 398, 62 (2005).

[2] Y. Kojima, Y. Kawai, and N. Ohba, J. Power Sources 159, 81 (2006).

[3] H. Y. Leng, T. Ichikawa, S. Hino, N. Hanada, S. Isobe, and H. Fujii, J. Power Sources 156, 166 (2006).

[4] N. Kamakura, Y. Takeda, Y. Saitoh, H. Yamagami, M. Tsubota, B. Paik, T. Ichikawa, Y. Kojima, T. Muro, Y. Kato, T. Kinoshita, Phys. Rev. B 83, 033103 (2011).

【達成状況】

※) 達成度：「◎：大幅達成、○：達成、△：一部未達、×：未達

2.3 水素と材料の相互作用の実験的解明

2.3.1 高密度水素化物の構造物性研究

項目	目標と実施内容	成果	達成度※)
2.3.1 高密度水素化物の構造物性研究 (日本原子力研究開発機構)	<p>目標) 放射光 X 線及び中性子を利用した高密度水素化物の構造研究から高濃度かつ高密度の水素貯蔵材料開発に向けた原子レベルでの物質設計に関する知見を得る。</p> <p>放射光の特長を活かした水素吸蔵・放出反応過程その場観察 X 線回折システムの開発を実施し、水素化反応速度向上に向けた反応律速過程の解明に向けた研究基盤の構築を行う。</p> <p>実施内容) 希土類金属水素化物を対象に物質系統的な高圧力下 X 線回折測定による構造研究。 水素位置の決定のための中性子回折実験。 高温高圧下での遷移金属の水素化技術および液体水素金属合金の X 線回折測定技術の開発と Ti、V 等各種遷移金属水素合金の融解および液体構造研究。 アルミニウム水素化反応の放射光その場観察。 反応温度圧力条件と反応収率の調査。</p>	<p>希土類金属 2 水素化物で圧縮により水素濃度の異なる二相への分解が起こることを発見。 相分離圧力が希土類金属の原子半径と相関があることを解明。 中性子線と放射光 X 線を相補的に利用して、LaH₂ の高圧分解反応によって NaCl 構造をもつ 1 水素化物の生成を発見。 高温高圧下で各種遷移金属の水素化、融解の確認、X 線回折による液体状態での金属原子間の 2 体分布関数の導出に成功。 Mn、Fe、Co、Ni は、4GPa では液体金属水素合金を形成すること、水素量は結晶と変わらないと推察されること、Ti、V は高圧下で実験可能な温度では融解が観測されないことを発見。 8.9 GPa, 600°C以上の温度圧力条件でアルミニウムが水素化されることを確認。 アルミニウムは水素化反応に先だって微細化</p>	◎

	<p>アルミニウムに異種金属を添加した合金の水素化反応を探索。</p> <p>NOVA で利用する中性子用高圧プレス装置の開発と中性子回折データの補正法等の解析方法を開発。</p> <p>SPring-8 の BL22XU に水素化反応その場時分割 X 線回折システムの構築と、LaNi₅系合金の水素吸蔵・放出過程の時分割 X 線回折測定。</p>	<p>する事を発見。</p> <p>約 600℃以上で表面酸化膜の影響が抑制され、水素化反応が実現されることを解明。</p> <p>Al-Ga 合金の水素化により、反応収率の向上を実現。</p> <p>Al₃Ti 合金の水素固溶体相を新たに実現。</p> <p>A6061 合金の水素化反応条件を決定。</p> <p>国内での中性子回折実験の最高圧力（17 万気圧）を達成。</p> <p>良質の高圧下中性子回折データ取得に成功。</p> <p>リートベルト解析を可能にするデータ補正法の開発に成功。</p> <p>毎秒 125 フレームでの水素吸蔵過程時分割 X 線回折データの取得に成功。</p> <p>毎秒 2 フレームで測定した回折パターンのリートベルト解析に成功。</p> <p>LaNi_{4.5}Al_{0.5} 合金の水素化過程における中間相の形成を初めて観測。</p>	
--	---	--	--

2.3.2 水素貯蔵材料表面の化学的制御と材料特性の相関研究

項目	目標と実施内容	成果	達成度※)
2.3.2.1 表面変性層制御と水素脱離温度特性との相関研究	目標) SPring-8 の放射光を利用した光電子分光法、X 線吸収分光法及び X 線回折法を用いて、水素吸放	自然酸化膜を通して D ₂ ⁺ イオンビームを注入と昇温脱離ピークの観測に成功。	○

<p>(日本原子力研究開発機構)</p>	<p>出過程における表面及び内部の構造及び電子状態の変化と水素吸放出特性の相関を明らかにし、触媒・表面効果の解明に向けた研究基盤を構築する。</p> <p>実施内容) SPring-8 の既存表面分析装置に高性能の昇温脱離ガス分析システムを構築。 重水素化試料の D₂ の昇温脱離スペクトルの測定。 単色化軟 X 線放射光 X 線光電子分光法による構成金属元素、酸素、窒素の内殻光電子スペクトルとその温度依存性を測定。 水素化反応の時間分解 XAFS 測定を実施。 水素放出曲線と XAFS のその場同時連続測定を実施。 水素誘起表面超構造の放射光 X 線回折測定を実施。</p>	<p>D₂ 分子の昇温脱離測定と同時に光電子分光測定を行うことで、D₂ 脱離と酸化膜変性の関係を精密に評価することに成功。 酸化膜中の拡散が D₂ 脱離を律速することを解明。 XAFS と水素放出曲線のその場同時連続測定の実現と有効性の実証。 Mg(BH₄)₂ への TiCl₃ 添加効果の解明。 Pd 微粒子の水素吸蔵放出過程の高速時間分解 XAFS 測定を実現し水素吸蔵の粒径・水素分圧依存性の解明。 Pt 錯体担持 ZTC の Pt 状態変化の観測と水素吸着量との相関の解明。 Pd(110)表面への水素吸着によって誘起される表面第1層から3層までにおよぶ金属原子再配列を定量的に決定することに成功。</p>	
<p>2.3.2.2 水素貯蔵材料の表面改質と軟 X 線分光による表面化学分析 (兵庫県立大学)</p>	<p>目標) 軟 X 線照射、イオンにより、DLC 膜中の水素が含有量・構造・性質にどのような変化を起こすかを見出し、高性能水素貯蔵材料開発への指針を示す。 放射光光電子分光測定が水素貯蔵合金表面の電子状態評価に有効であるこ</p>	<p>水素化 DLC 膜中の水素と炭素骨格の結合とアニールによる水素量、水素の結合方式の変化を解明に成功。 DLC 膜中に存在する金属イオンの触媒効果の解明に成功。 TiVCr 系合金表面の酸化膜の厚さ評価、加熱に</p>	<p>◎</p>

	<p>とを実証し、産業界への高性能水素貯蔵材料開発における評価手法を確立する。</p> <p>吸収端近傍微細構造 (NEXAFS) 測定が DLC 膜の局所構造評価に有効であることを実証し、産業界への高性能水素貯蔵材料開発における評価手法を確立する。</p> <p>実施内容) 水素化 DLC 膜中貯蔵水素の軟 X 線照射および金属イオンによる結合と、アニールに対する影響の解明を実施。</p> <p>TiVCr 系合金の価電子光電子分光スペクトル測定による表面状態研究を実施。</p> <p>様々な水素化 DLC 膜の NEXAFS スペクトルを測定による局所構造研究を実施。</p>	<p>よる Ti の表面拡散など、放射光光電子分光測定が水素貯蔵合金表面の電子状態評価に有効であることを実証。</p> <p>水素放出による NEXAFS スペクトルの変化から放出される水素の DLC 骨格に対する結合方式を決定するなど NEXAFS 測定が水素貯蔵材料としての DLC 膜の局所構造評価に有効であることを実証。</p>	
<p>2.3.2.3 水素化ダイヤモンドドライクカーボンの表面処理と水素定量解析 (神戸大学)</p>	<p>目標) 水素化DLC薄膜の水素貯蔵特性を評価し、水素化DLCの膜内構造と放出水素量の関連性についての知見を得る。</p> <p>水素化DLC薄膜の表面を改質による表面状態と水素脱離特性変化に関する知見を得る。</p> <p>水素化DLCに金属原子をドーピングと改質による機能性表面層を形成し、それと水素脱離特性の関連</p>	<p>ERDA より DLC 内部に含まれている水素のうち 90% 以上の水素は容易には脱離しないことを解明。</p> <p>DLC における水素利用効率を向上させる C-H 結合の切断のための軟 X 線や紫外線利用の効果を確認。</p> <p>Si を 10% ドーピングした金属含有 DLC (水素含有量 24%) に酸素原子</p>	<p>○</p>

	<p>性に関する知見を得る。 上記の研究手法・結果を金属系、非金属系など他の水素貯蔵材料の評価に適用する可能性について検討を行う。</p> <p>実施内容) ERDA による DLC に含まれる水素量の評価と、TDS による昇温脱離量を測定し、その関係の解明研究を実施。DLC 表面改質や機能性表面層形成の実施と、SR-PES、ERDA、XANES、RBS、TDS により改質後の表面状態研究を実施。上記の研究手法・結果を金属系・非金属系など他の水素貯蔵材料の評価に適用する可能性について調査・検討を実施。</p>	<p>処理を施すことにより DLC 表面に SiO₂ 膜を、Ti を 10% ドーピングした金属含有 DLC に TiO₂ が形成されることを確認。</p> <p>ナノメートルオーダーでの酸化膜の存在が水素脱離に影響を与えることを確認。</p> <p>酸化皮膜の制御による水素脱離促進の可能性を確認。</p> <p>TiVCr 合金に低温で表面炭素コンタミネーションの除去を行ったところ、水素脱理が促進されることを確認。</p>	
<p>2.3.2.4 水素貯蔵材料の反応における表面構造変化に関する研究 (大阪大学)</p>	<p>目標) 水素の吸着構造や吸着量をナノレベルで調べるための低速電子回折 (LEED) と走査型トンネル顕微鏡を融合した表面構造解析システムの整備。 水素貯蔵合金表面構造の解析システムを用いて各種合金表面構造の水素吸着特性を解明。</p> <p>実施内容) 走査型トンネル顕微鏡 (STM) と低速電子回折装置 (LEED) を組み合わせ、水素貯蔵材料に対応できる構造解析</p>	<p>振動対策が十分に行えず構造解析に必要な STM の分解能が得られず、低速電子線回折装置 (LEED) を独立に使用した表面構造解析装置を整備した。</p> <p>LEED 装置を利用して水素吸着による表面構造緩和や水素吸着位置を調査した結果、当該装置において、水素貯蔵合金設計のための指針マップの開発が可能であることを示した。</p> <p>表面構造解析システム</p>	<p>△</p>

	<p>システムを整備する。</p> <p>実験で得られる表面緩和情報を横軸のパラメータに、水素吸蔵能を縦軸のパラメータにとることで、両者の相関を可視化。</p> <p>水素貯蔵合金表面構造の解析システムを用いた各種合金表面構造の水素吸着特性の解明研究を実施。</p>	<p>を用いた研究を推進するための予備的な研究として、Ti 表面の酸素の吸着量に対する水素貯蔵能の変化を高分解能 X 線光電子分光により観測し、Ti 合金表面については酸化特性を解明。</p>	
--	---	--	--

2.3.3 水素貯蔵物質の局所電子状態と構造変化の研究

項目	目標と実施内容	成果	達成度 ^{※)}
<p>2.3.3.1 水素貯蔵物質の局所電子・振動状態の研究</p> <p>(日本原子力研究開発機構)</p>	<p>目標) 放射光を利用した高圧水素下メスバウアー分析技術を確立。</p> <p>金属の水素化反応に伴う原子間相互作用の変化を元素別に解析できる手法として、メスバウアー分光と核共鳴非弾性散乱を融合した超先端的評価技術を確立。</p> <p>実施内容) DAC 内の微小試料を測定できる先端的メスバウアー評価技術の開発。</p> <p>金属、合金に水素を高濃度吸収させ、金属-水素間、及び合金を構成する原子間相互作用の変化を調べる事で、高性能材料の開発指針を得る実験を実施。</p> <p>高速検出器と小型水素化</p>	<p>放射光メスバウアー分光による未踏の超高压水素下における金属水素化反応と電子物性の研究に成功。</p> <p>遷移金属、希土類や典型的な水素吸蔵合金の高濃度水素化物形成過程と物性を調べる事で水素化(体積膨張、電荷移動)に伴う新しい磁気転移、価数転移を複数発見。</p> <p>水素ガス雰囲気中で金属の水素化反応や電子・磁気状態や原子間の結合形態を同時に評価できる新しい計測法を確立。</p> <p>電子・磁気・格子振動状態を構成元素別に測定することで、合金への可逆的な水素の(侵入/脱</p>	◎

	<p>反応炉から成る装置を製作し、金属水素化物に含まれる核共鳴元素の電子・磁気・格子振動状態を個別に解析できる手法の開発。</p> <p>水素吸蔵合金の原子間相互作用の変化を元素別に評価し、水素の侵入・脱離が原子間相互作用に与える効果を調査。</p>	<p>離)が、各構成原子間の結合力と磁気相互作用を同時に(減少/増加)させることを解明。</p> <p>水素吸放出の可逆性を維持/破壊する要因を原子レベルで解析することに成功。</p>	
<p>2.3.3.2 水素貯蔵物質の精密結晶構造の研究 (高輝度光科学研究センター)</p>	<p>目標) 放射光を用いた精密 X 線構造解析と同時物性測定技術を開発し、金属水素化物の極限環境での構造物性研究を実現。</p> <p>低温/高温・高圧下において、金属水素化物の合成・構造制御、及び相図や相平衡の決定。</p> <p>実施内容) 精密自動ステージ、X線集光光学系、新型機能性DACの開発、製作を実施。</p> <p>高圧下における金属水素化物の結晶構造と同時物性測定手法の開発、及びそれらを用いた高圧構造物性研究を実施。</p>	<p>μm レベルでの制御可能なステージの実現。</p> <p>10μm 径以下の X 線ビームサイズが実現される集光光学系開発に成功。</p> <p>小型で機能性に優れた多目的 DAC 開発に成功。</p> <p>鉄の水素化過程と圧力誘起構造-磁性転移の発見。</p> <p>難水素化元素系に関する新奇水素化物(PtH_x,EuH_x)の合成と結晶構造解析に成功。</p> <p>高圧下におけるその場 X 線回折と磁性や電気抵抗同時測定手法の開発に成功。</p>	◎

2.3.4 水素貯蔵材料の電子物性の研究

項目	目標と実施内容	成果	達成度※)
2.3.4.1 硬 X 線分光を用いた水素化物の電子・磁気状態の	<p>目的) 水素と金属の結合状態、および物性に対する水素の寄与を X 線分光</p>	<p>水素化による <i>d</i> 電子の非占有状態密度の段階的な増加、サイト依存性</p>	○

<p>研究 (広島大学 理学研究科)</p>	<p>法を用いて電子状態の観点から解明。</p> <p>実施内容) La 水素化物の作製と XAS 測定による電子状態における水素の効果の評価を実施。</p> <p>Fe、Co、Ni 水素化物の圧力下 XMCD 測定により磁気状態、電子状態における水素の効果の評価を実施。</p> <p>高圧セルのサンプリング環境と試料評価装置の整備を実施。</p>	<p>の検出に成功。</p> <p>水素化による強磁性相の消失と発現の検出に成功。</p> <p>水素による電子状態の再構成の実験的検出に成功。</p> <p>高圧下 XMCD 用のサンプリングの効率化を実現。</p> <p>高水素濃度 La 水素化物の作製に成功。</p>	
<p>2.3.4.2 放射光分光法による電子構造と磁性の研究 (日本原子力研究開発機構)</p>	<p>目標) 水素化物に対する放射光電子分光を用いた電子構造研究の技術的基盤を確立すると共に、バルク電子構造および磁気構造について電子構造計算を併用した系統的研究を推進し、実用的水素貯蔵材料開発への指針へ繋げる。</p> <p>実施内容) 軟 X 線吸収分光・発光分光によりアルミニウム水素化物と金属アミド系水素化物の電子構造を調べる研究を実施。</p> <p>La(Fe_{0.88}Si_{0.12})₁₃ 化合物について軟 X 線分光実験を実施。</p> <p>アルミニウム水素化物と金属アミド系水素化物の電子構造をバンド構造計</p>	<p>絶縁性の水素化物試料の電子構造を軟 X 線吸収分光と発光分光を組み合わせて解析する手法を確立。</p> <p>アルミニウム水素化物について共有結合的性質の重要性を明らかにすることに成功。</p> <p>金属アミド系水素化物については、実験結果と理論計算との比較から、金属元素とアミド基の間の化学結合の性質の解明と、その金属元素依存性に関する知見の取得に成功。</p> <p>La(Fe_{0.88}Si_{0.12})₁₃ 化合物について軟 X 線光電子分光実験並びに磁気円二色性測定実験を実施し、価電子帯の電子構造の磁気転移に伴う変化を</p>	<p>◎</p>

	算を実施。	実験的に捉えることに成功した。 アルミニウム水素化物、金属アミド系水素化物の電子構造について理論的に示すことに成功。 軟 X 線吸収分光・発光分光の実験結果に理論的な解釈を与えることに成功。	
--	-------	---	--

2.3.5 水素吸蔵合金の極限環境下における電子光物性の研究

項目	目標と実施内容	成果	達成度※)
2.3.5.1 水素吸蔵合金の超高压環境下の電氣的・磁氣的の研究 (大阪大学)	<p>目標) 水素吸蔵合金の電気伝導とその光照射効果を測定し、金属-水素結合状態変化に対する材料安定性に関する知見を得る。</p> <p>実施内容) 高密度水素中において水素吸蔵試料を育成し低温・高圧力下の物性測定を可能とする装置の制作を実施。 高圧力下における金属水素化物中の微視的な水素の挙動を観測するために高圧力下核磁気共鳴の技術開発と測定を実施。 水素吸蔵によって絶縁体になった希土類金属が高圧力の印加で金属に戻る現象を調査するため高圧力下の電気伝導特性の評価を実施。</p>	<p>高密度水素中での水素吸蔵試料を育成と低温・高圧力下の物性測定用装置の開発に成功。 高圧力下核磁気共鳴は研究方針転換のため平成 20 年度をもって終了。 圧力誘起の構造相転移と連動した電気伝導特性の解明に成功。 水素吸蔵量の違いによってその温度依存性や光応答性が変化することを発見。</p>	○

<p>2.3.5.2 高圧力下の光スペクトロスコピーによる金属水素化物の光電子物性の研究 (岐阜大学)</p>	<p>目標) 高圧力下における金属水素化物の振動状態およびエネルギーバンド構造に関する知見の取得。 高濃度水素化物の圧力誘起相の金属-水素結合状態および結晶構造と母体金属の原子半径との相関を解明。</p> <p>実施内容) 水素と金属材料の振動状態の直接観測によるそれぞれの位置(構造)と動きの高圧ラマン散乱実験による観測を実施。 高圧力下における光吸収測定により、バンドギャップの観測を実施。</p>	<p>圧力誘起相転を母体金属の原子半径により整理することに成功。 高密度相である面心立方相のさらに高密度側に新たな相を発見。 希土類水素化物のバンド構造が格子中の水素位置に強く影響される事を発見。</p>	<p>○</p>
---	---	--	----------

2.3.6 水素貯蔵材料における M-e-H 間相互作用の NMR 分光解

(東北大学 大学院工学研究科)

項目	目標と実施内容	成果	達成度 ^{※)}
<p>2.3.6 水素貯蔵材料における M-e-H 間相互作用の NMR 分光解 (東北大学 大学院工学研究科)</p>	<p>目標) 水素圧制御下で金属系及び錯体系水素化物の水素吸放出過程の NMR 測定を実現。 化学シフトおよび緩和時間から得られる水素の運動性に関する知見の取得。 金属系及び錯体系水素化物の金属元素周囲の局所構造の解明。 NMRから得られる化学シ</p>	<p>300℃, 1 MPa-H₂ の条件下で 1H, 7Li, 27Al 核の測定が可能な高温プローブ並びに試料ホルダーを開発に成功。 高圧合成により Mg-Y, Ca-Zr 系水素化物を高圧合成に成功。 ラーベス系合金を高周波溶解と熱処理により作製することに成功。 Mg-Y, Ca-Zr 系水素化物</p>	<p>◎</p>

	<p>フト、運動性と実測の水素吸放出特性との相関を解明。</p> <p>実施内容) 水素貯蔵材料に特化した高温・雰囲気制御 NMR プローブの開発を実施。</p> <p>NMR 及び電子状態計算に供する試料の合成。</p> <p>開発された NMR 装置により水素貯蔵材料の評価・解析を実施。</p> <p>電子状態解析の観点から水素貯蔵材料における M-H 間の結合に関する知見を取得。</p> <p>NMR から得られる化学シフト, 拡散係数と水素貯蔵特性を関連づけ, 高濃度水素化物の開発指針を検討。</p>	<p>では, 化学シフトと拡散係数の測定に成功。</p> <p>錯体水素化物では LiBH_4 における Li^+ と $(\text{BH}_4)^-$ 錯イオンのダイナミクスの解明に成功。</p> <p>ラーベス系合金では ZrCr_2 の水素化・脱水素化過程を in-situ 測定し, 吸着水素の状態が吸着量に依存する新たな知見の取得に成功。</p> <p>Mg-Y, Ca-Zr 系水素化物における水素の有効電荷を計算し, NMR の化学シフトと相関があることを確認。</p> <p>格子振動モードの解析からラマンシフトを同定し, 水素の占有位置を同定する事に成功。</p> <p>NMR により水素貯蔵材料への吸蔵プロセスの素過程 (吸着→原子状水素→固体内水素) を観察する超先端的評価手法を確立。</p>	
--	---	---	--

2.3.7 超高压法による高水素吸蔵材料の合成などに関する研究

(東北大学 大学院工学研究科 エネルギー情報材料学研究室、
再委託：産業技術総合研究所)

項目	目標と実施内容	成果	達成度 ^{※)}
<p>2.3.7 超高压法による高水素吸蔵材料の合成などに関する研究 (東北大学 大学院</p>	<p>目標) 超高压合成法による新規リチウム系水素化物および新規マグネシウム系水素化物の探索指針について提案する。</p> <p>実施内容) Li-遷移金属系</p>	<p>Li-遷移金属 (Ni, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) について探索を行い、遷移金属が Ni, Hf, V, Nb, Ta とした系で、新しい水素化物の合成に成功。</p> <p>新規水素化物について、</p>	<p>◎</p>

<p>工学研究科 エネルギー情報材料学研究室、再委託：産業技術総合研究所)</p>	<p>新規水素化物について探索を実施。 合成した新規水素化物相の結晶構造解析を実施。 Mg-Zr-アルカリ金属系水素化物の探索、及び、結晶構造解析を実施。 合成した新規水素化物の水素吸蔵・放出特性を評価。</p>	<p>実験室レベルの X 線および放射光を用いて回折測定し、金属副格子の構造の決定に成功。 Mg-Zr-K 系で新しい水素化物の合成に成功し、放射光を用いた回折測定で水素原子の位置も含め結晶構造を決定。 上記で得られた水素化物について、水素化マグネシウムよりも 80~100℃程度低い温度で水素放出することを見出すことに成功。 Mg 原子-水素原子間距離と水素放出温度に相関があることを見出すことに成功。</p>	
---	--	--	--

【成果の意義】

(1) Alはクラーク数がO、Siに次いで大きく資源としても豊富であり、AlH₃は10.1 wt%，148 kg/m³の軽量かつ高濃度水素貯蔵物質であることへの魅力は大きい。が、車載用水素貯蔵材料としては水素放出後、直接反応による再水素化が困難なため実用化が難しい。この AlH₃を直接水素化が困難な軽金属水素化物の一つのモデル物質として直接水素化の可能性の探索、水素化メカニズムの解明を実現するため、高温高压下その場観察による研究手法を開発した。直接水素化の実現とその場観察による反応条件の決定及び反応過程の観測を実現することによって、Al-Hの相互作用に関する知見や水素化阻害因子を得ることが可能となり、それらの取得に成功した。

また Al-H結合状態の解明はAlベースの水素貯蔵合金を開発する上での重要な知見であり、先端計測技術の利用により水素と材料との相互作用が解明され、新規水素貯蔵材料の開発研究が推進されことを示す好例である。例えばその結合状態の知見に基づいてAl系水素貯蔵合金水素化物の探索を進めた結果として、Al₃Ti合金では高温高压下で水素固溶体の形成を確認した。Al₃Ti水素固溶体は高温高压下のみで形成され、且つ水素量はH/M~0.1程度と見積もられるため水素貯蔵材料として利用はできないが、AlH₃とは異なる結合様式のAl基水素化物が実現できる可能性を示したものであり、今後の物質探索が期待される。このように反応過程メカニズム及びAl-H結合状態等は、より容易な水素化条件を有する物質開発指針に繋がる重要な知見になると期待される。また、ここで開発された実験手法は他の物質系へ展開が可能であり、その反応過程の解明は新規水素貯蔵合金の開発などにも威力を発揮すると考えている。さらに高温高压の極限状態を実現できることから、耐水素材料の性能評価にも適用可能である。実際にA6061-T6

合金の水素化反応条件の決定を実現し、その応用範囲が広いことを示した。

(2)侵入型の金属水素化物、水素貯蔵合金では、水素が極限的にはどれくらいまで入ることが可能なのかということは、材料開発を行う上で最も重要な情報であるとともに金属系材料について永遠の課題である。特に本研究で対象とした Eu における $H/M=2$ を超える高濃度状態の実現に成功したことは世界初の成果であり *Physical Review Letters* 誌に掲載された。またそのプレス発表では、日刊工業新聞、日本経済新聞 (web) の2誌に掲載されるなど注目度は高い。従来知られているより高濃度な状態が実現可能であること、金属の価数によって材料の結晶構造、水素濃度がコントロールできる可能性を示したことは、他の材料への展開の可能性もあり、例えば平均価数は元素置換によってコントロールが可能であるため、より水素が入るような価数に近づけることも可能になると考えられる。超高压技術を利用することで極限まで水素を吸蔵させることが実現できた。例えばラーベス系合金や希土類-Ni系合金などは H/M が1またはそれを超える物質も存在し、繰り返し水素吸蔵放出が可能なることから実用に近い材料と期待されている。そのような実用に近い材料の吸蔵量のポテンシャルを明らかにすることは高性能水素貯蔵材料の開発に繋がると考えている。他の手法では実現不可能であり、材料開発にとって非常に有効な手法であると考えている。また LaH という希土類金属では初めてとなる状態の観測には SPring-8 の放射光と J-PARC の中性子の利用が必要不可欠であり、高圧力下の測定に関しての相補的利用の研究基盤が構築されたことによる成果である。LaH の発見については *Physical Review Letters* 誌に掲載され、またそのプレス発表も実施し日刊工業新聞では紙面と web の両方で掲載されるなど注目度は高い。放射光利用と中性子利用の研究協力によって新しい知見が得られることを示した意義は大きい。

(3)同時計測その場観察手法は水素放出温度の低下など水素貯蔵材料の高性能化のカギとなる添加物の作用機序を明確化するのに極めて有効であることが示された。すなわち、放射光を利用した XAFS 測定と水素放出スペクトルの同時計測によってはじめて明かされた成果である。Mg(BH₄)₂ では TiCl₃ の添加効果をまた Pt 錯体担持 ZTC ではその水素吸着量と担持した Pt の状態変化との相関を明らかにするなど、水素貯蔵材料の高性能化のカギとなる物質の役割を明確化するのに最も適した手法の一つである。ZTC については担持する Pt 錯体を改良し Pt 微粒子生成を抑制することで、水素吸着量の飛躍的な増大に繋がると期待される。また、時分割測定を活用することで、実際ガスチャージを行っている際の材料の変化を模した研究が可能となり、水素化の速度を決めている構造上の因子に関する知見につながる。ガスチャージのように一気にガスを導入した際、例えば過渡的な中間生成物の存在が速度の律速となっているならば、それをコントロールするような物質設計で反応速度の向上に繋がると考えている。このような時分割測定は放射光の特長を生かしたものであり、SPring-8 においては他では無い数ミリ秒の時間分解能での変化の観測に成功している。

放射光を利用した多様な計測技術に加えて NMR などの先端計測技術を駆使し、金属材料の水素吸収・放出反応のその場観察、高水素組成の金属水素化物の合成と結晶・電

子構造の解明などの基礎基盤研究を通して水素貯蔵材料の研究開発基盤の構築に注力してきた。革新的水素貯蔵材料開発には経験的、定性的な考えではなく、実験事実に基づいた定量的な考えも必要であることを実証することができた。例えば Al-H 反応過程や結合状態の解明によりその結合をコントロールできるような物質設計に方針を与えることが可能となり、 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ への TiCl_3 添加効果の解明により、水素貯蔵材料への触媒的效果に関してこれまでの考えを見直す必要があることが示された。新規水素貯蔵材料の開発には、ここで構築した技術基盤、装置群の有効利用により、新たな知見に基づいた物質設計が必要である。