

平成 30 年 5 月 31 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06424

研究課題名(和文) 機械的振動法を用いた金属中水素ダイナミクスの研究

研究課題名(英文) Dynamic properties of hydrogen in metal studied by mechanically vibrating method

研究代表者

稲垣 祐次 (Inagaki, Yuji)

九州大学・工学研究院・助教

研究者番号：10335458

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、従来とは異なる新しい手法による金属の水素吸蔵特性の評価を目指し、特に低温領域における金属の水素吸蔵・拡散特性を評価する手法として機械的振動法に注目して開発を実施してきた。初年度、次年度ではVibrating wire (VW)法を採用し、パラジウム金属細線を用いた高感度な水素吸蔵検知システムの開発に成功した。この手法は試料形状が細線に限定される為、最終年度では形状に左右されない水晶振動子を用いた手法の開発に着手した。これまでに得られている結果は、広い温度領域にわたり微量の試料で高感度かつ定量的な水素吸蔵特性評価が可能であることを示しており、極めて有意義な研究開発機関であった。

研究成果の概要(英文)：In this research project, we aimed at developing new method for evaluating the hydrogen absorption and desorption properties in metals by employing mechanically vibrating method. In the initial stage, we have succeeded in developing high sensitivity hydrogen detection system using so called vibrating wire method. This method was however limited in metal wire sample, therefore in the next stage we focused on the quartz oscillator (QMC) that allowed us to measure small amount (typically micro gram order) of powder sample. The result obtained so far using QMC method showed potential application to detect the hydrogen absorption and desorption properties quantitatively even at low temperature range. These results will be summarized in a paper.

研究分野：物性実験

キーワード：水素吸蔵 パラジウム vibrating wire

1. 研究開始当初の背景

水素吸蔵合金は応用の観点からはここで述べるまでもなく、加えて基礎科学的な側面からも興味深い研究対象である。その本質は水素が最も軽い元素であることに起因し、ドブロイ波長の増大に伴って低温で量子性が顕著に現れる。ただし、過去にこの点に着目した研究例は少ない。

そんな中で我々の研究グループでは、金属細線を用いた量子伝導度測定により、液体水素中で水素が金属(パラジウム)に吸蔵されていく過程を観測することに成功している[1]。マイクロな測定手法である量子伝導度測定に加え、マクロな視点から低温水素吸蔵の実験的検証が必要であるとの認識から、本研究を立案した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、広い温度領域で使用可能な金属による水素の吸蔵・放出特性を測定する手法の開発である。従来のジューベツ法では困難である特に低温領域で水素の量子性に起因するトンネル過程による水素吸蔵を実験的に明らかにしたい。加えて広い温度領域に渡って特性を評価することで、優れた水素吸蔵特性を有する材料開発への貢献も目指す。

3. 研究の方法

^4He や ^3He の量子性に着目した研究では機械的振動法を用いるものがある。本研究ではそれらをヒントに機械的振動法を利用した新しい水素吸蔵特性の評価法を開発した。研究の初期段階では vibrating wire (VW)法を採用して開発を実施した。VW法は金属細線の固有振動数の変化から細線回りの環境(液体の粘性等)の情報を得る手段として利用されてきた。本研究では発想を転換し、水素吸蔵金属で細線を準備し、水素吸蔵に伴う細線の物性変化に着目した。細線の固有振動数 f_{res} は

$$f_{res} = \frac{r}{4\pi} \left(\frac{4.73}{l} \right)^2 \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (1)$$

で与えられる。細線の振動は図1に示すよう

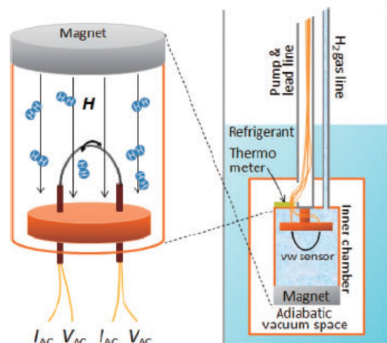


図1 VW法の模式図。

に交流電流を磁場中の細線に流した際のローレンツ力による。ここで r, l, G, ρ は細線の半径、長さ、ヤング率、密度である。水素吸蔵に伴って細線自体のヤング率や密度に変化が期待でき、共鳴周波数がシフトすると予想される。本手法は原理的に極低温領域に及ぶ広い温度領域で適用可能である。

上記 VW法は試料形状が金属細線に限定されるため、研究期間の後半では試料形状に左右されない機械的振動法の開発を模索した。種々のアイデアを検討した結果、水晶振動子を採用することに決定した。水晶振動子は蒸着時の膜厚測定などにも利用される、極めて高感度な質量測定法であり、水晶振動子マイクロバランス(QCM)法として知られている。ATカットされた水晶薄膜の両面に電極をつけて交流電圧を印加すると、厚みすべり振動を起こすが、電極上の物質の質量に応じて振動数は変化する。周波数変化量と付着物質の質量との関係は Sauerbrey 式

$$\Delta f = -\frac{2F^2}{\sqrt{\rho\mu}} \frac{\Delta m}{A} \quad (2)$$

に従う。ここで、 F, μ, A は基本周波数、密度、せん断応力、電極面積であり、 m は質量変化である。1 Hz の分解能でナノグラムオーダーの質量変化を検知できる計算になる。

以上の VW法、QCM法の2つの手法に対し、水素吸蔵金属として広く知られているパラジウムの細線と粉末試料を用いて開発を実施した。

4. 研究成果

4.1 VW法

直径 $2.5 \mu\text{m}$ のパラジウム細線を用いて室温、水素ガス圧 0.005 MPa の雰囲気下における VW測定の結果を図3に示す。(a)は生スペクトルの経時変化、(b)はその共鳴周波数と線幅をプロットしたものである。全体的な傾向として、水素吸蔵に伴い共鳴周波数は増大し、一定値に漸近していく挙動が観測された。窒素、ヘリウム、大気下で実施した予備的なテストでは共鳴周波数の経時変化は観測されなかったことから、図2の結果は水素吸蔵を反映した結果であるとわかる。

図2(b)のインセットには初期段階の挙動を拡大して示しているが、共鳴周波数はいったん下がり、その後、増大していく様子が観測されている。これらの挙動を式(1)を元に考察してみる。まず、水素吸蔵により母金属の格子系は広がることから密度の減少が期待される。一方で水素吸蔵に伴いヤング率の低下も報告されており、周波数の低下を導く。従って、吸蔵初期段階ではヤング率の

低下が密度の減少を上回って周波数低下をもたらしていると考えられる。もしくはパラジウム水素系の相図から低水素濃度領域では相がわずかに存在することから、共鳴周波数の低下から増大に転じる挙動は相から + ' 共存相への変化を捉えているのかもしれない。

共鳴周波数の変化がほぼ落ちつた段階で、水素を排気すると若干周波数は減少するものの、初期の状態までは戻らない。このことは長時間水素雰囲気下に晒されたことによる脆化が原因であることが測定後の SEM 写真により明らかとなった。図3に示すように短時間での水素の出し入れでは共鳴周波数はほぼ初期状態まで回復する。

同様の測定を 200 K でも実施し、温度依存性から水素吸蔵時におけるエネルギー障壁の見積りを行った。得られた結果はこれまでに報告されている値と一致を示し、VW 法による水素吸蔵特性評価法の正当性を裏付けている。

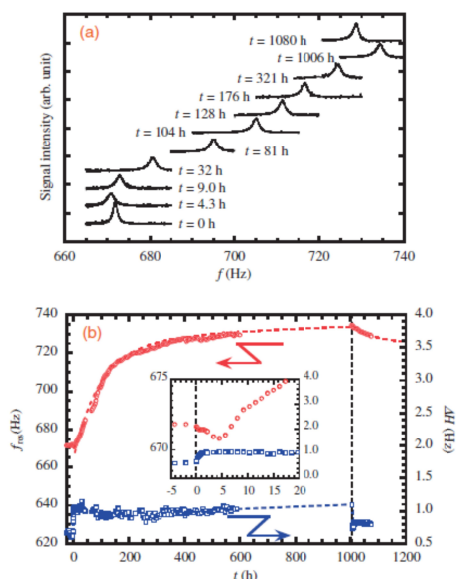


図2 水素吸蔵に伴うパラジウム細線の(a)共鳴スペクトルの経時変化、(b)共鳴周波数と線幅。

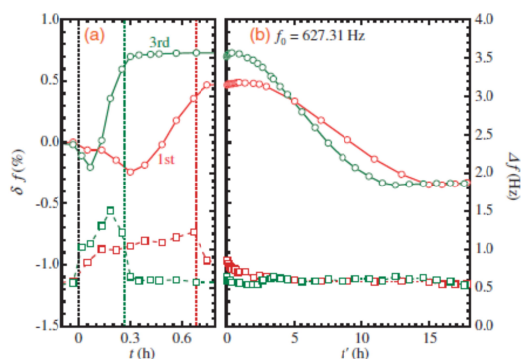


図3 水素吸蔵・放出過程の繰り返しによる共鳴周波数と線幅の変化。水素の出し入れで吸蔵・放出速度は改善し、3度目以降はほぼ

一定となる。また、水素放出後は導入前の初期値にほぼ戻り、再現性も確認できる。

4.2 QCM 法

上述したように、VW 法では一定の成果が得られたものの、測定試料が細線に限定される為、表面積の問題から、水素吸蔵・放出過程に長時間を要する側面があった。加えて金属試料に限定される点も今後の材料開発の面ではマイナス要素となる。そこで研究期間の後半では VW 法の開発と平行して新たに別の手法の開発に着手した。

注目したのは QCM 法で、測定環境を整備し室温、水素雰囲気下でパラジウム粉末試料を用いてテストを実施した。VW 法と異なり、共鳴周波数が GHz 帯であることからネットワークアナライザを用いて高速かつ高精度に水素吸蔵を検知できることがわかった。しかも測定に用いた試料は極めて微量であり、従来のジューベルツ法の 1/1000 程度で十分であった。

現段階では試料のマウント方法に工夫が必要だと考えられるが、少なくともも得られている結果はポジティブであり、極めて将来性の高いものであることが判明した。そこで本手法を研究課題として新に設定し、継続して今後も開発を継続していくことが決定している。

4.3 その他

本研究機関では上記 2 つの機械的振動法を用いた水素吸蔵特性評価システムの開発に加え、水素吸蔵に伴う金属の物性変化にも注目して研究を実施してきた。特にパラジウム水素系では 50 K 付近の異常や高濃度領域における超伝導など、未解決の問題を多く含んでいる。我々はこれらの問題にも着目した。

具体的には水素吸蔵に伴う磁性の変化の追跡、高濃度領域での超伝導観測を目指し、In-situ で水素雰囲気下における磁性と水素吸蔵度を観測可能なシステムを構築した。磁化測定には高感度磁化測定装置であるカンタムデザイン社の MPMS を利用し、専用インサートを開発して測定を実施している。専用インサート開発では過去に極低温測定用の ^3He インサートの開発経験[2]を活かし、MPMS の高感度を維持したまま、高圧領域まで水素雰囲気下測定が行えるようになっている。

本システムを用いた研究は現在も遂行中であり、今年度中に成果として公表を予定している。

<参考文献>

- [1] Spectroscopic study of low-temperature hydrogen absorption in palladium
K. Ienaga, H. Takata, Y. Onishi, Y. Inagaki H. Tsujii, T. Kimura, and T. Kawae

Appl. Phys. Lett. **106** (2015) 021606-4

[2] Development of a Low-Temperature Insert for Precise Magnetization Measurement below $T = 2\text{K}$ with a Superconducting Quantum Interference Device Magnetometer

Yoshiaki Sato, Shun Makiyama, Yasutaka Sakamoto, Tadahiko Hasuo, Yuji Inagaki, Tetsuya Fujiwara, Hiroyuki S. Suzuki, Kazuyuki Matsubayashi, Yoshiya Uwatoko, and Tatsuya Kawae

Jpn. J. Appl. Phys. **52** (2013) 106702

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計5件)

Yuji Inagaki, Tatsuya Kawae, Naoko Sakai, Naoyuki Kawame, Takao Goto, Jun Yamauchi, Yasuo Yoshida, Yutaka Fujii, Takashi Kambe, Yuko Hosokoshi, Beatrice Grenier, and Jean-Paul Boucher

「Phase Diagram and Soliton Picture of a Spin-Peierls Compound D-F₅PNN」

J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 113706-5 (2017).

M.S. Islam, H. Takata, K. Ienaga, Y. Inagaki, H. Tsujii and T. Kawae

「Fano profiles in palladium nanoconstrictions」
Solid State Communications **262**, 08201-6 (2017)

H. Takata, M.S. Islam, K. Ienaga, Y. Inagaki, K. Hashizume and T. Kawae

Low-temperature hydrogen absorption in metallic nanocontacts studied by point-contact spectroscopy measurements

J. Phys: Conf. Series. 897, 012009-5 (2017)

Y. Inagaki, H. Yonemura, N. Sakai, Y. Makiyama, T. Kawae and S. Yamada

「Magnetism of gold nanorods probed using electron spin resonance」

Appl. Phys. Lett. **109**, 072404-072407 (2016)

Y. Inagaki, A. Nishimura, H. Yokooji, H. Takata, and T. Kawae

「Real-time detection of hydrogen absorption and desorption in metallic palladium using vibrating wire method」

Applied Physics Express **8** (2015) 095502-4.

[学会発表](計2件)

稲垣祐次、川崎洋輔、河江達也

「パラジウム水素系の磁性」

第123回日本物理学会九州支部例

2017年12月 鹿児島大学

稲垣祐次、西村充貴、横王子穂香、河江達也

「Vibrating wireを用いたパラジウムの水素吸蔵・放出特性」

日本物理学会 2015年秋季大会

2015年9月 関西大学

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

6. 研究組織

(1)研究代表者

稲垣 祐次 (INAGAKI Yuji)

九州大学・工学研究院・助教

研究者番号：10335458

(2)研究分担者

河江 達也 (KAWAE Tatsuya)

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：30253503