

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：10103

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K14105

研究課題名(和文) 光学フォノンに由来する超伝導材料のためのペロブスカイト型水素化物の超高压合成

研究課題名(英文) High-Pressure Synthesis of Novel Hydride for Superconducting Materials

研究代表者

亀川 厚則 (Kamegawa, Atsunori)

室蘭工業大学・工学研究科・教授

研究者番号：90292242

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では光学フォノンに起因した超伝導が発現すると予測されているペロブスカイト型水素化物の探索を高圧合成によって行い、新規に合成された水素化物の磁気特性を調査することで新しい超伝導材料の可能性を調査するものである。Pd-50LiHの組成において、水素源を用いて5 GPa、873 Kの合成条件下で正方晶系(空間群 I41/amd (No. 141)の結晶構造を有する新規水素化物が初めて得られた。この水素化物は、常温常圧下で安定な水素化物として最高のキュリー温度 $T_c=4K$ を示した。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is investigation of novel hydride for superconducting materials by using high-pressure synthesis. Novel hydride with Pd-50 mol% LiH was synthesized at 5GPa 873K with high pressure hydrogen source. The hydride has a tetragonal crystal structure (space group I41/amd (No. 141)、Prototype LiFeO2-type) with a lattice parameter $a = 0.39299(2)$ nm, $c = 0.86364(5)$ nm. The hydride shows superconducting phenomena and transition temperature, T_c shows 4K.

研究分野：機能性材料学

キーワード：高圧合成 水素化物 超伝導材料探索

1. 研究開始当初の背景

研究提案者らはこれまでに Mg や Li 系などにおいて 32 の新規水素化合物と 10 以上の新規金属間化合物の合成に成功するなど、超高压合成法により新規物質を創出してきた。

さらに図 1 に示すペロブスカイト構造を有する CaNiH_{3-6} を新規に合成した [Mater. Trans., 42 (2001) 443] 理論的には超伝導性発現が予測されているが、実証されていないが、Ni を Pd で置換し、超高压水素によって水素イオン空孔を低減し化学量論組成に近づけることで超伝導性発現を期待できる。

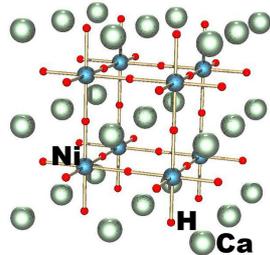


図 1 超高压合成された新規ペロブスカイト CaNiH_{3-6}

他の研究グループがペロブスカイト型水素化合物 CaPdH_{3-6} の合成に成功し、比熱測定より、約 1000 K の水素に起因する高い周波数を有する光学フォノンの存在を報告した。有望ながら超伝導転移が確認されていない原因は、多量の水素イオン空孔により Pd-H の伝導ネットワークが乱れていること、バンド計算の結果、フェルミ準位での H の部分状態密度が少ないため光学フォノンを利用できていないことであると示唆している。

水素化合物は、水素原子の質量が軽量であることから、高い振動数をもつフォノンが現れるため、電子-フォノン相互作用に基づく超伝導のキュリー温度 (T_c) が高くなることが期待され、新規超伝導物質としてのブレークスルーが期待される。しかし、その取り扱いが難しいという理解から、水素化合物の超伝導材料としての材料探索があまり行われてこなかった。

一方、 SrPdH_3 ペロブスカイト水素化合物などについて、超伝導性発現が理論的に予測されているが [JALCOM, 253-254 (1997) 330.], 常温常圧では不安定である。また超伝導特性発現に重要な要素である化合物中の電子濃度を高めるために、例えば遷移金属などの価電子数の多い構成元素を含む必要がある。しかしながら、遷移金属系の水素化合物は、アルカリ、アルカリ土類元素と比べてイオン結合性が低く、常圧の合成法では水素化物中の水素が化学量論より僅かに小さな組成となる。この水素化物の水素含有量 3^- をいかに化学量論組成の 3 に近づけるかである。

金属水素化物は高温に加熱することで、水素を解離する。一般に圧力上昇と共に金属中の水素の化学ポテンシャルは増加するが、約 1 GPa において変曲点が存在し、それ以上

で急激に増加する(図 2)。GPa オーダーの超高压を発生するアンビル式で新たな水素化物が合成できる可能性がある。図 3 に示した超高压合成セルに内部水素源を用いることによって GPa オーダーの水素圧により高い化学ポテンシャルを作り出すことができ、申請者らは、理論的予測では MPa オーダーの水素雰囲気下では水素化エンタルピーが 0 付近であり、これまでに水素化しないと知られていた MgNi_2 について、GPa 超高压水素雰囲気を用いて水素化に成功したことを最近報告した。 [A. Kamegawa et al. : Renewable Energy, 33 (2008) 113201]

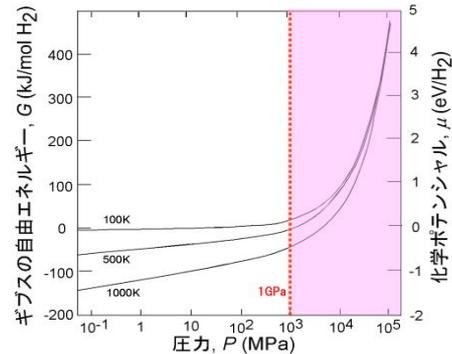


図 2 金属中の水素の化学ポテンシャル

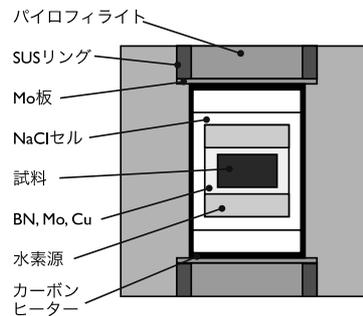


図 3 超高压合成セルの構造 (NaCl カプセルに試料と共に内部水素源を用いる)

本研究は、これまで高压合成法による水素貯蔵材料の探索研究で得た水素化物合成の経験をもとに、超高压下で起こる諸現象を積極的に利用して定比性の高い遷移金属系水素化物の合成を行い、特にペロブスカイト型水素化合物では光学フォノンのエネルギーは 1000 K 以上と予想され、光学フォノンを起源とする $T_c \sim 100$ K 級の高温超伝導の実現に挑戦するものである。

2. 研究の目的

光学フォノンを起源とする $T_c \sim 100$ K 級の高温超伝導の実現に挑戦するために、本研究は GPa (ギガパスカル) オーダーの超高压合成法により、新しい超伝導水素化物の創出を目的とする。

超高压合成法は、元素や化合物の融点上昇、原子半径の減少など常圧下とは異なる現象

を利用し、従来にはない合成反応によって状態図にはない新しい化合物が数多く得られている。高い超電導転移温度が予測されているペロブスカイト系水素化物 ABH_3 の超電導発現のキーは、水素含有量 3^- をいかに化学量論組成の 3 に近づけるかであり、GPa オーダーの高化学ポテンシャル水素処理を実現する超高压合成法は大きな期待が持てる。

3. 研究の方法

本研究では、アンピル式の超高压合成装置を用いて、ギガパスカルオーダーの超高压水素雰囲気下で試料を合成する。例えば、 PdH_2 面（または PdH 面）を超高压により無限層構造または層状ペロブスカイト構造におくことにより超伝導発現に挑戦する。

まず ABH_3 系ペロブスカイト水素化物 (A =アルカリ土類、 B =遷移金属元素) の合成を行い、超電導特性と水素の化学量論性との関係について調査を行う。水素化物の安定性および水素の化学量論性を高めるために Li を添加したものを高压合成し、得られた水素化物について、結晶構造の精密解析を行い、精密な結晶構造や格子欠陥の解析を行い、ペロブスカイト系水素化物の化学量論性と超電導の関係について考察する。

4. 研究成果

(1) Pd-RE-H 系の超高压合成 (RE = Y, La)

Pd-Y-H 系では、Pd- x mol% YH_3 ($x = 25-75$) において水素源を用いて 5 GPa、873-1273 K、8 h の条件で作製された試料から XRD により新規相が観察され、新規相は菱面体晶系 (空間群 $R-3c$ (No. 167)、格子定数 $a = 0.7957(1)$ nm, $c = 0.8540(1)$ nm) の結晶構造を有すると判断される。溶解抽出法により、新規相がほぼ単相で得られた Pd-25 mol% YH_3 試料の水素含有量は 0.45 mass% であった。組成分析により新規水素化物は Pd : Y = 6 : 1 の組成比であり、合成された新規水素化物の化学式は $YPd_6H_{1.83}$ と表される。熱分析により新規水素化物は 351 K 付近から吸熱反応を伴いながら分解が開始し、461 K 付近から開始する発熱反応を経て、 YPd_3 へと分解した。

Pd-La-H 系では、Pd-25 mol% LaH_3 において水素源を用いて 5 GPa、873 K、8 h の条件で作製された試料から XRD 新規相が観察され、新規相はにより立方晶系 (空間群 $Fd-3m$ (No. 227)、Prototype $MgCu_2$ -type、格子定数 $a = 0.75255(9)$ nm) の結晶構造を有し、化学式 $LaPd_2H_x$ で表されると判断される。熱分析により新規水素化物は 394 K 付近から吸熱反応を伴いながら分解した。また、Pd- x mol% LaH_3 ($x = 25-75$) において水素源を用いて 5 GPa、873 K、8 h の条件で作製された試料から XRD により新規相が観察され、新規相は菱面体晶系 (空間群 $R-3c$ (No. 167)、格子定数 $a = 0.8246(5)$ nm, $c = 0.8699(3)$ nm) の結晶構造を有する新規水素化物 $LaPd_xH_y$ が合成された。熱分析により新規水素化物は 426 K 付近

から吸熱反応を伴いながら分解した。更に、Pd- x mol% LaH_3 ($x = 33-75$) において水素源を用いて 5 GPa、873 K、8 h の条件で作製された試料から XRD により新規相が観察され、新規相は正方晶系 (空間群 $P-42_1c$ (No. 114)、格子定数 $a = 0.3828(1)$ nm, $c = 0.8012(2)$ nm) の結晶構造を有する新規水素化物 $LaPd_xH_y$ と判断される。熱分析により新規水素化物は 508 K および 611 K 付近から吸熱反応を伴いながら分解した。

La 系で得られた立方晶系の新規水素化物を除き、水素化物において二価の価数を有する希土類金属系で報告されている Pd-RE 系 (RE = Eu, Yb) 水素化物とは異なる結晶構造を有する新規水素化物が合成され、得られた新規水素化物では希土類金属が三価の価数を有することが示唆された。

(2) Pd-AE-H 系の超高压合成 (AE = Mg, Ba)

Pd-Mg-H 系では、Pd-55 mol% MgH_2 において水素源を用いずに 5 GPa、1073 K、2 h の条件で作製された試料から XRD により新規相が観察され、新規相は正方晶系 (空間群 $P4/mmm$ (No. 123)、Prototype $AuCu$ -type、格子定数 $a = 0.32101(1)$ nm, $c = 0.30386(2)$ nm) の結晶構造を有すると判断される。溶解抽出法により、新規相がほぼ単相で得られた Pd-55 mol% MgH_2 試料の水素含有量は 207 ppm であり、新規相は水素をほとんど含まない新規金属間化合物であると考えられる。組成分析により新規金属間化合物は Pd : Mg = 9 : 11 の組成比であり、合成された新規金属間化合物の化学式は $Mg_{1.1}Pd_{0.9}$ と表される。熱分析により新規金属間化合物は 1273 K まで安定であった。

Pd-Ba-H 系では、Pd- x mol% BaH_2 ($x = 33-75$) において水素源を用いて 5 GPa、873 K、8 h の条件で作製された試料から XRD により新規相が観察され、新規相は正方晶系 (空間群 $P4/mmm$ (No. 123)、Prototype $AuCu$ -type、格子定数 $a = 0.39972(2)$ nm, $c = 0.41925(2)$ nm) の結晶構造を有すると判断される。熱分析により新規相がほぼ単相で得られた Pd-50 mol% BaH_2 試料は 383 K、505 K、580 K 付近から三段階で吸熱的な水素放出が観察され、その水素含有量は 0.58 mass% であった。新規水素化物の化学式は $BaPdH_{1.4}$ と表される。

Pd-Ba-H 系で得られた新規水素化物について Pd-Ca-H 系および Pd-Sr-H 系により報告されている立方晶系の水素化物と類似の結晶構造を有する正方晶系の新規水素化物が得られた。得られた新規水素化物が正方晶系の結晶構造であることについて、Pd-Ca-H 系および Pd-Sr-H 系と比較し四面体サイトの水素不足のため対称性低い構造となったと考えられる。

(3) Pd-AM-H 系の超高压合成 (AM = Li, Na, K)

Pd-Li-H 系では、Pd-25 mol% LiH において水素源を用いて 5 GPa、873 K、8 h の条件で作製された試料から XRD により新規相が観察

され、新規相は立方晶系 (空間群 $Fm-3m$ (No. 225)、Prototype NaCl-type、格子定数 $a = 0.384366(3)$ nm) の結晶構造を有し、化学式 $(Pd_{0.667}Li_{0.333})H_x$ と表されると判断される。また、Pd-40 mol%LiH において水素源を用いて 5 GPa、873 K、8 h の条件で作製された試料から XRD により新規相が観察され、新規相は立方晶系 (空間群 $Fm-3m$ (No. 225)、Prototype Ca_7Ge -type、格子定数 $a = 0.78946(2)$ nm) の結晶構造を有すると判断される。熱分析により試料から 352 K および 547 K 付近から吸熱的な水素放出が観察され、その水素含有量は 0.44 mass% であった。合成された新規水素化物の化学式は $(Pd_{0.686}Li_{0.314})_7LiH_{2.34}$ と表される。更に、Pd-50 mol%LiH において水素源を用いて 5 GPa、873 K、8 h の条件で作製された試料から XRD により新規相が観察され、新規相は正方晶系 (空間群 $I4_1/amd$ (No. 141)、Prototype $LiFeO_2$ -type、格子定数 $a = 0.39299(2)$ nm, $c = 0.86364(5)$ nm) の結晶構造を有すると判断される。Rietveld 解析の結果より、用いられた構造モデルは良い一致を示した。熱分析により試料から 390 K、445 K および 541 K 付近から吸熱的な水素放出が観察され、その水素含有量は 1.04 mass% であった。合成された新規水素化物の化学式は $LiPdH_{1.18}$ と表される。図 4 に Pd-50 mol%LiH において水素源を用いて 5 GPa、873 K、8 h の条件で作製された試料の低磁場での磁気測定の結果を示す。この試料は 4 K において超伝導転移を示した。Pd-67 mol%LiH において水素源を用いて 5 GPa、873 K、8 h の条件で作製された試料から XRD により新規相が観察され、新規相は斜方晶系 (空間群 $Ima2$ (No. 46)、格子定数 $a = 0.39980(1)$ nm, $b = 0.88400(1)$ nm, $c = 0.37803(1)$ nm) の結晶構造を有すると判断される。熱分析により試料から 381 K、431 K および 560 K 付近から吸熱的な水素放出が観察され、その水素含有量は 0.90 mass% であった。合成された新規水素化物の化学式は $LiPdH_{1.02}$ と表される。

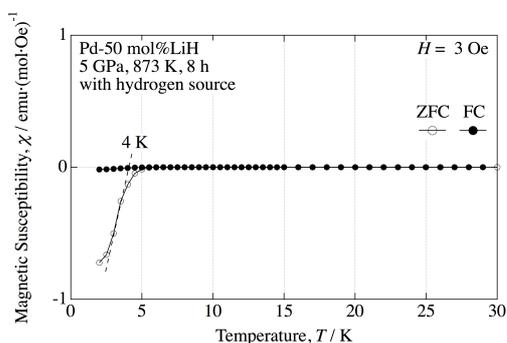


図 4 5GPa、873K で高压合成された Pd-50 mol%LiH 水素化物の磁気的性質

Pd-Na-H 系では、Pd-x mol%NaH ($x = 25, 75$) において水素源を用いて 5 GPa、873 K、2 h の条件で作製された試料から XRD により

新規相が観察され、新規相は立方晶系 (空間群 $Fm-3m$ (No. 225)、Prototype NaCl-type、格子定数 $a = 0.407919(5)$ nm) の結晶構造を有すると判断される。新規相がほぼ単相で得られた Pd-25 mol%NaH 試料の組成分析により新規相は Pd : Na = 82.5 : 17.5 の組成比であり、新規相の化学式は $(Pd_{0.825}Na_{0.175})H_x$ と表される。また、新規相が得られた試料は低磁場の磁気測定により超伝導転移は示さなかった。また、Pd-75 mol%NaH において水素源を用いて 5 GPa、873 K、2 h の条件で作製された試料から XRD により新規相が観察され、新規相は六方晶系 (空間群 $P6_3mc$ (No. 186)、格子定数 $a = 0.5601(3)$ nm, $c = 1.0085(5)$ nm) の結晶構造を有する $NaPd_xH_y$ と判断される。

Pd-Li-H 系、Pd-Na-H 系ともに Pd 水素化物と同じ結晶構造 (空間群 $Fm-3m$ (No. 225)、Prototype NaCl-type) を有する Pd サイトの一部をアルカリ金属で置換された新規水素化物が合成された。その格子定数から水素量が不足しているため、試料は超伝導を示さなかったと考えられる。また、Pd-Li-H 系では、Li 量の増加とともに対称性の低い新規相が得られ、超伝導 4 K が観察された正方晶系の新規水素化物においては既存の水素化物超伝導体 $NaPd_3H_2$ との結晶構造の類似性から超伝導が発現されたと推察される。

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 13 件)

Kataoka Riki, Kimura Toru, Takeichi Nobuhiko, Kamegawa Atsunori: Stabilization of Face-Centered Cubic High-Pressure Phase of REH_3 ($RE = Y, Gd, Dy$) at Ambient Pressure by Alkali or Alkaline-Earth Substitution, *Inorganic Chemistry*, 査読有, 57 (2018), 4686-4692.

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b00409

Jha Alok K., Matsumoto Kaname, Horide Tomoya, Saini Shrikant, Mele Paolo, Ichinose Ataru, Yoshida Yutaka, Awaji Satoshi: Isotropic enhancement in the critical current density of YBCO thin films incorporating nanoscale Y_2BaCuO_5 inclusions, *Journal of Applied Physics*, 査読有, 1222 (2017), 093905.

DOI: 10.1063/1.5001273

Darwish Abdalla M., Moore Shaelynn, Dorlus Wydgliw, Bastian Tyler, Sarkisov Sergey S., Mele Paolo, Saini Shrikant, Koplitz Brent, Zhang Xiaodong: Inorganic nanocomposite films with polymer nanofillers made by the concurrent multi-beam multi-target

pulsed laser deposition, *Advances in Materials and Innovations in Device Applications*, 査読有, X1 10382 (2017) 1038202.

DOI: 10.1117/12.2273400

Abdalla M. Darwish, , Shaelynn Moore, Aziz Mohammad, Deonte' Alexander, Tyler Bastian, Wydglif Dorlus, Sergey Sarkisov, Darayas Patel, Paolo Mele, Brent Koplitz, David Hui: Polymer nano-composite films with inorganic upconversion phosphor and electro-optic additives made by concurrent triple-beam matrix assisted and direct pulsed laser deposition, *Composites B*, 査読有, 109 (2017), 82-88.

DOI:

10.1016/j.compositesb.2016.10.053

Miura Masashi, Maiorov Boris, Sato Michio, Kanai Motoki, Kato Takeharu, Kato Tomohiro, Izumi Teruo, Awaji Satoshi, Mele Paolo, Kiuchi Masaru, Matsushita Teruo: Tuning nanoparticle size for enhanced functionality in perovskite thin films deposited by metal organic deposition, *NPG Asia Materials*, 査読無, 9 (2017), e447.

DOI: 10.1038/am.2017.197

Yoshida Yoshiaki, Mawatari Yasuteru, Sasaki Takahiro, Hiraoki Toshifumi, Wagner Manfred, Millen Klaus, Tabata Masayoshi: Strictly Alternating Sequences When Copolymerizing Racemic and Chiral Acetylene Monomers with an Organo -Rhodium Catalyst, *Macromolecules*, 査読有, 50 (2017), 291-1301.

Mele, Paolo; Adam, Malik I.; Suzuki, Takashi; Yoshida, Yutaka; Awaji, Satoshi; Ichinose, Ataru; Saini, Shrikant; Jha, Alok K.; Matsumoto, Kaname: Effect of Simultaneous Addition of 1D and 3D Artificial Pinning Centers in Hybrid YBa₂Cu₃O_{7-x} Multilayers, *Science of Advanced Materials*, 査読有, 9 (2017) 1042-1050.

DOI: 10.1166/sam.2017.2848

P. Mele, S. Saini, A. Tiwari, P. E. Hopkins, K. Miyazaki, A. Ichinose, J. Niemel, and M. Karppinen: Thermoelectric and Structural Characterization of Al-Doped ZnO/Y2O3 Multilayers, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 査読有, 17 (2017) 1616-1620.

DOI: 10.1166/jnn.2017.13717

Atsunori Kamegawa, Ryoichi Namba, Masuo Okada: Effects of Additional Elements on Hydrogen Storage

Properties for Vanadium Alloys, *Materials Science Forum*, 査読有, 879, (2016) 885-890

DOI: 10.4028/MSF.879.885

Itsuki Matsushita, Atsunori Kamegawa, Satoshi Sugimoto: High-Pressure Synthesis of New Magnetic Compound in Mn-Li-N System, *MATERIALS TRANSACTIONS*, 査読有, 57 (2016), 1832-1836.

DOI: 10.2320/matertrans.M2016096

Takeya Mezaki, Yota Kuronuma, Itaru Oikawa, Atsunori Kamegawa, and Hitoshi Takamura: Li-Ion Conductivity and Phase Stability of Ca-Doped LiBH₄ under High Pressure, *Inorganic Chemistry*, 査読有, 55 (2016) 10484-10489.

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b01678

Paolo Mele, Shiv J Singh, Shrikant Saini, Alok K Jha, Malik I Adam: Nanostructured Oxide Thin Films for Sustainable Development, *Procedia Engineering*, 査読有, 171 (2017) 201-206.

DOI: 10.1016/j.proeng.2017.01.327

I Ivan, A M Ionescu, D Miu, P Mele and L Miu: Vortex activation energy in the AC magnetic response of superconducting YBa₂Cu₃O₇ thin films with complex pinning structures, *Superconductor Science and Technology*, 査読有, 29 (2016), 095013-1-4.

[学会発表](計11件)

Yasuteru Mawatari, Masatoshi Tabata, Atsunori Kamegawa: Molecular design, synthesis, and characterization of substituted helical polyacetylenes toward color-tunable material, *Frontiers in Materials Processing Applications, Research and Technology, FiMPART2017*, 招待講演, 2017年, ボルードー

亀川 厚則, Burapornpong Siree, 木村通: 高圧合成された正方晶 MgNi および Mg_{1+x}Pd_{1-x} の構造と水素吸蔵特性, 日本金属学会 2017年秋期講演大会, 2017年, 札幌

P. Mele, S. Saini, M. I. Adam, T. Endo: Nanostructured ZnO thin films for thermoelectric harvesting ICCE-25, 2017年, Roma, Italy

Paolo Mele: Development of nanostructured thermoelectric oxide thin films, 招待講演, workshop on advanced materials and principles to develop viable thermoelectrics and effective thermal management, 2017年, 米国

Paolo Mele: Fabrication and testing of compact thermoelectric module based on ZnO and Ca₃Co₄O₉ thin film legs, *GiTe* 2018 S.M. Ligure., 2017 年, Italy

亀川厚則: 超高压合成プロセスおよび新規化合物の創成, 日本材料科学会(招待講演), 2016 年 仙台

亀川厚則: 金属材料における水素の物性と水素吸蔵合金の基礎, 第 19 回化学工学北海道アカシアセミナー(招待講演), 2016 年 室蘭

Atsunori Kamegawa : Effects of Additional Elements on Hydrogen Storage Properties of Vanadium Alloys, THERMEC 2016(招待講演), 2016 年 グラーツ

P. Mele, S. J. Singh, A. Kamegawa, Y. Mawatari, M. Miryala, S. Saini, X. Obradors, A. K. Jha, K. Matsumoto, A. Ichinose, M. I. Adam: Nanoengineering approach to extend the applicability limits of REBa₂Cu₃O_x (RE = Y and lanthanides) superconducting thin films, Rare earths international conference 2016, Sapporo

Shiv Jee Singh, Paolo Mele, Miryala Muralidhar: Optimization of Thin Film Growth of Doped NEG-123 Superconductor, 応用物理学会秋期大会 2016 年 新潟

亀川厚則、安孫子拓也、岡田益男: Al-V 系新規水素化物の高圧合成, 日本金属学会, 2015 年 福岡

[図書](計 1 件)

小島由継、亀川厚則ほか: 水素貯蔵材料の開発と応用, シーエムシー出版, 2016 年

6. 研究組織

(1) 研究代表者

亀川厚則 (KAMEGAWA, Atsunori)
室蘭工業大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 90292242

(2) 研究分担者

メレ パオロ (MELE, Paolo)
芝浦工業大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 70608504

馬渡 康輝 (MAWATARI, Yasuteru)
室蘭工業大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 40422000