

令和 3 年 6 月 9 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04683

研究課題名（和文）水晶振動子を用いた金属ナノ粒子における水素吸蔵量の低温・高水素圧下超精密測定

研究課題名（英文）Evaluation of hydrogen storage properties in metal nanoparticles by quartz crystal microbalance under extreme condition

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） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：一般に物質による水素吸蔵の評価法は容量法と呼ばれる水素圧力をモニターする手法が採用されることが多い。本研究では容量法が適用できない環境、例えば極低温下や微量の試料の場合などで水素吸蔵特性が評価可能な手法を確立することを目的に水晶振動子マイクロバランスを採用して手法の確立を目指した。結果、試料マウント方法に若干の検討課題が残るものの、近い将来、十分に利用可能なレベルまで到達することができた。また並行して実施したin situによる水素誘起物性の研究では、パラジウム水素系における水素吸蔵に伴う電子状態、延いては磁性、超伝導状態に関する極めて重要な知見を得ることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素社会の実現に向けては、もちろん我々が生活する室温領域で有効に動作する水素デバイスの開発が重要であることは間違いありません。しかしながら物性の本質を見ようとする場合、室温では温度が高すぎる場合あり、我々は特に低温における水素吸蔵特性の評価から本質を探ろうというスタンスで研究を進めています。高温では隠されている物性が材料開発の鍵を見出す可能性を本研究は秘めています。また、本研究で実施した極低温領域における金属水素化物の超伝導に関する研究は、人類の夢である室温超伝導実現に向けた知見を得る可能性を内包しており、学術的にも社会的に意義深い重要な研究課題であると考えられます。

研究成果の概要（英文）：We have developed an efficient evaluation method for hydrogen absorption properties on metal using quartz crystal microbalance. This method can be applied to the extreme condition such as low temperature and/or small amount of sample, to which the conventional volumetric method is hard to perform. In addition, we have revealed some interesting properties on hydrogen induced phenomena, especially on superconducting nature of PdHx system by performing in situ magnetization measurement down to 0.5 K.

研究分野：磁性、水素誘起物性

キーワード：水素吸蔵 ナノ粒子 超伝導

1. 研究開始当初の背景

水素を高密度に吸蔵する水素吸蔵合金の材料開発は、水素社会における安全貯槽・輸送の実現に向けた重要課題の一つである。一方、水素は最も軽い元素であることから、その量子性に起因する新奇物性が期待されるものの、超流動を示すヘリウムなどとは異なり、液体、固体の状態でも際立った性質を示さない単純な絶縁体である。水素の量子性を引き出すには水素分子から水素原子へと解離させることが鍵であり、この解離した水素原子状態は水素吸蔵合金内部で実現される。本研究は、母金属を舞台にして水素原子が示すであろう量子性、凝縮状態、サイズ効果等に注目しており、過去に研究例がほとんどない未踏領域の物性研究の側面を内包している。

2. 研究の目的

上記背景の下、本研究の目的を「極限環境下(極低温、磁場中、高圧)における金属の水素吸蔵・放出特性の高精度評価法を確立し、同時に物性測定により水素の量子性に起因する新奇物性を探索する。」と設定した。評価法の確立に向けては水晶振動子を利用する。水晶振動子は圧電現象に起因して機械的共振を示すが、その共振周波数は水晶に付着した物質の質量により変動する。従って極めて高感度な微量質量検出器として利用可能であり、水晶振動子マイクロバランス(以下 QCM)として知られている。本研究ではこの特性を水素吸蔵に伴う質量変化をモニターするセンサーとして利用する。さらに QCM にマウントした試料の水素吸蔵に伴う物性変化を磁化測定により追跡する。試料としてナノ粒子を含む粉末試料を想定しているので、非接触で且つ微量でも測定可能な磁化測定が最適と考えられる。以上を実現することで、QCM により水素吸蔵量をモニターしつつ同時に磁化測定で物性変化をリアルタイムに追跡可能となり、基礎・応用の両面から独創的な研究が展開できる。

3. 研究の方法

水素吸蔵金属としてパラジウムがよく知られているが、未解決の問題も多く含んでおり本研究における恰好の対象となる。そこで、パラジウムに対して様々な環境下で QCM による水素吸蔵特性評価法を確立する。並行して、水素吸蔵に伴うパラジウムの物性変化についても極低温領域を含む広範な外部パラメータの下、磁化や電気抵抗等の他の測定手法と合わせて解明を目指す。特に磁化測定を *in situ* で行う我々の手法は、超伝導状態における体積分率を評価可能という意味で極めて有効な手法となる。

4. 研究成果

QCM では $1 \mu\text{g}$ 以下の微量試料で十分であること、更には QCM の共振周波数が MHz 帯であることからネットワークアナライザが利用可能となり高速かつ高精度に水素吸蔵量を確定できることを確認した。図 1 は室温におけるテストの結果である。高感度であるがゆえにコンタミネーションの影響を受けやすく、水素の導入排気を繰り返すことで、最終的に再現性の良い結果が得られる。また、このことは試料のマウント方法に工夫が必要であることを示しており、QCM 電極にパラジウムメッキを施す方法なども実施してみたが、*in situ* での蒸着が最適であろうと考えられ、今後の課題である。

室温でのテストを経て、極低温下や磁場中へと拡張する為の専用プローブを作成した。これにより従来の手法では困難であった領域における水素吸蔵特性の評価に向けて測定環境を整備することができた。この点に関しては現在も進行形であり近い将来、明確な研究成果が得られるものと期待している。

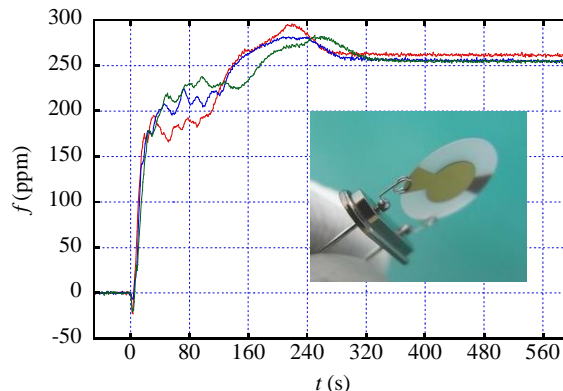


図 1 水素吸蔵にともなう QCM の周波数変化。インセットは実際に測定に用いている QCM。

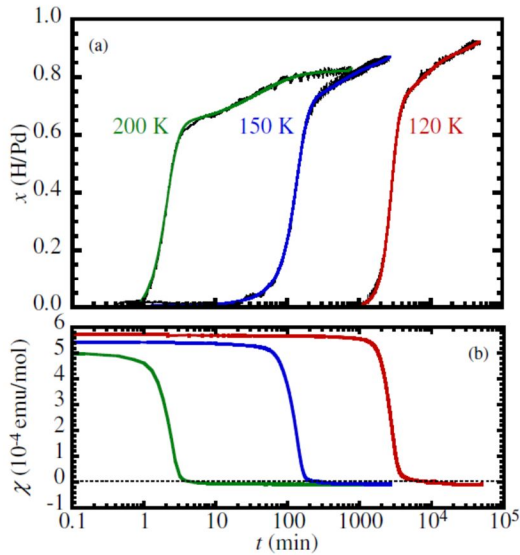


図2 温度 200K、150K、120K での水素ガス雰囲気下におけるパラジウムの(a)水素吸蔵量と(b)磁化の経時変化。

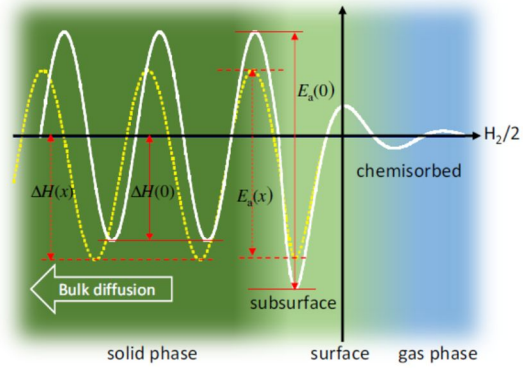


図3 吸蔵特性の温度依存性から見積もられた活性化エネルギーの水素濃度依存性から想定される表面領域の反応過程の模式図。吸蔵に伴い、表面ポテンシャルは実線から点線で示すように変化していくと考えられる。

本研究で得られた最大の成果は、パラジウムの水素吸蔵に伴う物性変化を定量的に明らかにしたことである。特に水素雰囲気下における in situ 磁化測定では、専用インサートを用いて 120K までの低温領域までにおける吸蔵特性と磁性変化をリアルタイムに観測することに成功した。パラジウムは強磁性に近い常磁性体であるが、水素を吸蔵させた PdH_x では水素濃度 x に比例して磁性は減少し、約 x=0.6 で完全に消失することが報告されている。更に高水素濃度では低温で超伝導を示すことも明らかになっており、極めて興味深い物性を示すことが知られている。吸蔵特性、磁性、超伝導は系の電子状態を反映したものであり、本研究の詳細な磁化測定の結果から議論が可能となる。

本研究では低温水素吸蔵の利点を活かし、水素圧 2 気圧程度の温和な環境下で高水素濃度試料の作成に成功した。水素吸蔵過程をリアルタイムにモニターすることで、吸蔵速度、反応の活性化エネルギー、それらの水素濃度依存性に関する定量的な議論を行った。また、同時に測定した磁化の水素濃度依存性から室温以下の温度領域における相図を決定した。更に高水素濃度試料に対する極低温領域までの測定から超伝導特性についても詳細な結果を得ている。中でも当初考えられていた超伝導転移温度の直線的な磁場依存性は誤りで、従来型の経験式で再現できることを明らかにした。

更に磁性の消失と超伝導発現に関して、従来は磁性の消失が超伝導発現の必要条件と考えられてきたが、必ずしもそうではない可能性を我々の結果は内包しており、今後の発展が期待される。

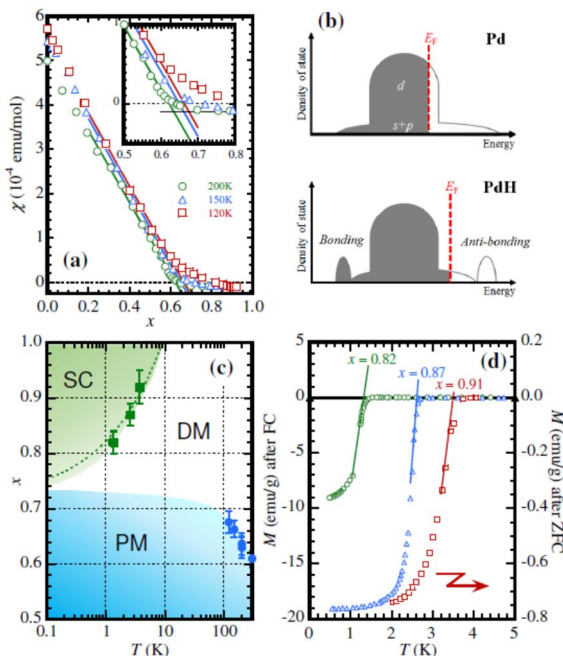


図4 (a) 200K、150K、120K における in situ 測定から得られた磁化の水素濃度依存性。(b) pure Pd と PdH に対する電子状態の模式図。(c) 本研究で得られた磁気相図。図中の DM、PM、SC はそれぞれ、反磁性、常磁性、超伝導相を表している。(d) 高水素濃度試料に対する極低温磁化測定で観測された超伝導転移。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Yuji Inagaki, Tatsuya Kawae	4. 巻 2019
2. 論文標題 Ultra-precision measurement of hydrogen storage capacity in metal nanoparticles using quartz crystal at low temperature and high hydrogen pressure	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Impact	6. 最初と最後の頁 102-104
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.21820/23987073.2019.10.102	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Kawae Tatsuya, Inagaki Yuji, Wen Si, Hirota Souhei, Itou Daiki, Kimura Takashi	4. 巻 89
2. 論文標題 Superconductivity in Palladium Hydride Systems	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 051004 - 051004
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/JPSJ.89.051004	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Yuji Inagaki, Si Wen, Yousuke Kawasaki, Hiroki Takata, Yuji Furukawa, and Tatsuya Kawae	4. 巻 87
2. 論文標題 In situ Magnetization Measurement of Superconducting Transition in PdH _{0.82} and PdD _{0.79} Prepared by Low-Temperature Absorption	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 123701-5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/JPSJ.87.123701	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 廣田壮平, 司文, 稲垣祐次, 河江達也
2. 発表標題 水素濃度の異なるPdH _x の超伝導特性に関する研究
3. 学会等名 第125回日本物理学会九州支部例会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 廣田壮平, 司文, 稲垣祐次, 河江達也
2. 発表標題 低温水素吸蔵により作製したPdHxの超伝導に関する研究
3. 学会等名 第74回日本物理学会秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 廣田壮平, 司文, 稲垣祐次, 河江達也
2. 発表標題 パラジウム水素化物の作製およびその超伝導転移の観測
3. 学会等名 磁気記録・情報ストレージ研究会 (MRIS)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 司文, 廣田壮平, 伊藤大樹, 稲垣祐次, 木村崇, 河江達也
2. 発表標題 Study of Superconducting Transition in Palladium Hydride (PdHx) Prepared by Low-temperature Absorption
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 廣田壮平, 司文, 川崎洋輔, 高田弘樹, 稲垣祐次, 河江達也
2. 発表標題 低温水素吸蔵を利用したPdHx 及びPdDx の磁化測定による超伝導転移の観測
3. 学会等名 第124回日本物理学会九州支部例会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 司文、廣田壮平、伊藤大樹、稲垣佑次、木村崇、河江達也
2. 発表標題 Resistivity Measurement of Superconducting PdHx Prepared by Low Temperature Absorption
3. 学会等名 第124回日本物理学会九州支部例会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	河江 達也 (Kawae Tatsuya) (30253503)	九州大学・工学研究院・准教授 (17102)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
米国	Ames Laboratory		