

令和 6 年 6 月 5 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K05078

研究課題名（和文）超高压力下の水素の金属化および超伝導研究

研究課題名（英文）Metallization and superconductivity of hydrogen under ultra-high pressure.

研究代表者

中本 有紀（Nakamoto, Yuki）

大阪大学・大学院基礎工学研究科・特任准教授（常勤）

研究者番号：90379313

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：水素は450 GPaの超高压力下で金属化し、さらに室温超伝導を示すとの理論予測があるが、圧力が高く実験的に困難であることから実証には至っていない。本研究ではこの検証実験を遂行するために必要な圧力発生技術開発と、実験上の様々な問題点に取り組み解決してきた。非常に困難な水素封入の成功率を向上させることができた。水素は圧縮率が大きく、試料室が縮み絶縁層が崩れ易いことから、圧力印加に伴う電極の断線をしばしば引き起こすことが問題として残っている。我々は室温において120 GPaまでの水素の加圧測定に成功している。水素の金属化および室温超伝導の検証が目前となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属水素の実現は多くの研究者の長年の夢をかなえるだけでなく、物質の存在形態に関する新しい科学的知見を与えることになる。本研究の成果として実証実験の実現にむけた問題解決、および測定技術開発が挙げられる。これを基に今後さらに金属化や超伝導性の発現とその結晶構造との関係を明らかにすることで、理論的に超伝導性発現機構が解明されれば、超伝導転移温度の改善、さらには室温超伝導体など新規高温超伝導物質の設計に繋がる。

研究成果の概要（英文）：Theoretical predictions have been made that hydrogen will metallise under ultra-high pressure of 450 GPa and also exhibit room temperature superconductivity, but this has not been demonstrated due to the high pressure and experimental difficulties. In this study, we have developed the pressure generation technology necessary to carry out this verification experiment and have tackled and solved various experimental problems. The success rate of the extremely difficult hydrogen inclusion was improved. The problem remains that hydrogen has a high compressibility, which shrinks the sample chamber and causes the insulation layer to collapse, often leading to the disconnection of the electrodes when pressure is applied. We have successfully measured hydrogen under pressure up to 120 GPa at room temperature. Verification of hydrogen metallization and room temperature superconductivity is now imminent.

研究分野：高圧物性

キーワード：水素 高圧力

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

高圧力下において様々な物質が結晶構造や物性の変化を示し、金属化や超伝導化といった劇的な変化が現れる。周期表の最初に位置する水素で超高圧力下での金属化や室温超伝導の発現について国内外の実験・理論の研究グループにより興味もたれている。近年ドイツの Eremets グループによって、硫化水素 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) が 150 GPa 以上の超高圧下におくことにより超伝導転移温度 ( $T_c$ ) = 203 K の高温超伝導体となることが示された。 $\text{H}_2\text{S}$  高温超伝導体の発見は、超伝導研究、高圧物性研究にとって 1 つの大きな目標である超高圧下での固体金属水素の超伝導へのマイルストーンとなる成果である。その後も相次いで水素化物の超伝導について理論計算や実験研究が報告されているが、いずれも水素の特性を反映して高い超伝導が実現するといわれている。

水素は 400~500 GPa の超高圧力下で金属化し、さらに室温超伝導を示すとの理論予測があるが、その圧力が非常に高いため実験的に困難であることから実証には至っていない。

最もシンプルな元素である水素の金属化の実現は多くの研究者の夢をかなえるだけでなく、物質の存在形態に関する新しい科学的知見を与えることになる。金属化や超伝導性の発現とその結晶構造との関係を明らかにすることで、理論的に超伝導性発現機構が解明されれば、室温超伝導体につながる新規な高温超伝導物質の設計が可能になる。将来のグリーンイノベーションにつながる超伝導現象の研究に貢献に期待できる。

### 2. 研究の目的

我々がこれまで開発を進めてきた高圧発生実験技術（トロイダル型 DAC）を用いれば 450 GPa の圧力発生が可能である。これに電気抵抗実験に必要な測定配置をすることで、超高圧下での物性実験を実施し水素の金属化および室温超伝導を実現したい。また放射光を用いた X 線回折測定との同時測定を行なうことで結晶構造と電気伝導性についての相関を明らかにする。

- ① 超高圧条件下での水素の結晶構造転移の検証。
  - ② 超高圧下での電気伝導度測定により水素の金属転移現象および室温超伝導の実験的検証。
- 以上の 2 点を主要な目的とする

### 3. 研究の方法

これまで開発を進めてきた高圧発生実験技術（ラテラルサポートを生み出したトロイダル型 DAC）を用いて、電気抵抗実験に必要な測定配置をすることにより、450 GPa と予想される水素の金属化および室温超伝導の実現を目指した。また室温または低温での放射光を用いた X 線回折測定との同時測定を可能にすることで、結晶構造と電気伝導性についての相関を明らかにすることができる。検証には圧力発生装置トロイダル型 DAC での更なる高い圧力発生が必要となることが考えられるため、装置改良など技術開発も併せて同時に行った。従来の高圧発生装置である DAC のアンビルの先端部を、集束イオンビーム（FIB）加工装置を用いて加工することで圧力発生面である中心キュレット部で 400 GPa 以上の圧力発生を可能となる。これを用いて研究を実施した。アンビル作成には FIB 加工装置を用いた。DAC への水素封入は低温下で液体水素を充填、または水素ガスを高密度にまで圧縮して封入する特殊装置を使用した。

電気抵抗測定システムを、大型放射光施設 SPring-8 BL10XU に持ちこみ高圧下 X 線回折と電気抵抗の同時測定を試みた。

### 4. 研究成果

450 GPa を越える圧力発生が可能なトロイダル型アンビルを作成した。20 $\mu\text{m}$   $\phi$  以下の小さな圧力発生面への電極の挿入や、水素ガス封入は初めての試みである。実験遂行にあたり多くの問題点が発生した。

電気抵抗測定には数  $\mu\text{m}$  サイズの試料に電極や絶縁層などの配置する必要がある。水素は圧縮率が非常に高いことから、封入時に絶縁層・試料室の変形が大きく、水素ガスの封入やまた高圧力下で保持することが非常に困難となった。

これを解決するために、電気抵抗測定用に配置する電氣的絶縁層や電極端子、試料を封じ込めるためのガスケット材など選定し材質や形状など試行錯誤を繰り返した。

その結果、水素ガスの試料室への封入に成功し、120 GPa 付近までの高圧力下での X 線回折測定および電気抵抗測定を行うことができた。圧力の評価は電極として挿入された Pt の状態方程式により見積もった。

400 GPa 以上の超高圧力発生を目指した配置では、試料サイズが微小となる。水素は軽元素であり X 線回折線強度はさらに微弱となるため結晶構造の変化を確認するには至っていない。また電気抵抗測定からは 120 GPa までの圧力範囲では金属化は確認されない。さらなる圧力印

加により、水素は試料室内に保持できず 120 GPa までの測定に留まった。また加圧による絶縁層の変形に伴い電極が断線する問題が依然として残る。

一方、電極端子を数  $\mu\text{m}$  ほどの試料まで挿入し測定可能にした電気抵抗測定用システムをデザインした。これを SPring-8 BL10XU に持ち込み、ビームライン既存の冷凍機に組みこむことができた。これにより幅広い温度・圧力領域において X 線回折測定 と電気抵抗測定の同時測定を行なうことが可能である。

本結果から水素の金属化さらには超伝導化の検証は目前となったといえる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 増田翔太、加良勇輔、中本有紀、清水克哉、境毅、中野智志、河口沙織、平尾直久、大石泰生
2. 発表標題 水素の金属化の実証に向けたトロイダルアンビルによる電気電導度の測定II
3. 学会等名 第63回高圧討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 増田翔太、加良勇輔、中本有紀、清水克哉、境毅、中野智志、河口沙織、平尾直久、大石泰生
2. 発表標題 水素の金属化の実証に向けたトロイダル型ダイヤモンドアンビルによる電気伝導度の測定
3. 学会等名 第62回高圧討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 加良勇輔、中本有紀、坂田雅文、清水克哉、境毅、河口沙織、平尾直久、大石泰生、中野智志、松本凌、高野義彦
2. 発表標題 金属水素の実証に向けたトロイダル型ダイヤモンドアンビルの電気抵抗測定への応用
3. 学会等名 第61回高圧討論会
4. 発表年 2020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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------