

令和 5 年 6 月 24 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18892

研究課題名（和文）水素透過能の整流性を利用した電解水素挿入法の開発と水素化物超伝導体の探索

研究課題名（英文）Development of electrochemical hydrogen charge method and exploration of hydride superconductivity

研究代表者

清水 亮太（Shimizu, Ryota）

東京工業大学・物質理工学院・准教授

研究者番号：70611953

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：常圧では実現不可能な高密度水素付加を電気化学的に行い、超伝導探索を目指した。Nb水素化物を水電解による水素発生極として用いることで、不可逆な水素リッチ相が実現したことから、これを用いてTi、Vの金属水素化物生成を試みた。しかし、超伝導相は発現しなかった。一方で、複合アニオン化合物においては、興味深い物性を発見した。Yの窒素水素化物において、従来の光による透過率・伝導率変化に加えて、電気化学的水素脱挿入による高速な変調を見出した。また、Tiの窒素水素化合物では2桁程度の電気抵抗減少を観測したが、電界切断直後に元に戻ってしまった。今後は、電界印加下の冷却により新たな電子相の発見を目指す。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、電気化学的水素チャージ法による金属水素化物の物性変調を目指し、特に光誘起金属化の観測に成功したイットリウム酸水素化物において、固体内水素の脱挿入による光学・電気特性変調に成功した。光・電場という複合的な外場が利用できること、従来数週間かかっていた緩和過程を10秒以内という5桁以上の高速なスイッチングを実現したことから、今後さらに全固体化できれば応用の可能性が拡大することが期待される成果である。

研究成果の概要（英文）：We aimed to explore superconductivity by electrochemically adding high-density hydrogen, which is not achieved at ambient pressure, using Nb hydride as an electrode for hydrogen evolution in water electrolysis. However, the superconducting phase did not appear. In contrast, we found attractive properties in multi-anion hydrides: In yttrium oxyhydride, which exhibits metal-insulator transition by ultraviolet light, we found a fast metal-insulator switching by electrochemical hydrogen insertion/desertion. In the titanium nitrogen-hydrogen compound, we observed a decrease in electrical resistivity by two orders of magnitude, which recovered to the original state immediately after the field cut. In the future, we aim to discover new electronic phases by cooling under an applied electric field.

研究分野：無機薄膜物性

キーワード：金属水素化物 複合アニオン化合物 薄膜物性 光機能

1. 研究開始当初の背景

H_3S (転移温度(T_c): 203 K)[1]や LaH_{10} ($T_c = 260$ K)[2]における超高温超伝導が報告され、水素化物の超伝導探索が活発化している。超伝導化における重要な点は「高密度水素」を実現することにある。上記の超高温超伝導は、100 万気圧以上の超高压環境により高密度水素状態を実現している。また、~1,000 気圧の高圧 H_2 環境で合成される Th_4H_{15} ($T_c \sim 8$ K)[3]や $\text{PdH}_{1.0}$ ($T_c \sim 10$ K)[4]の超伝導の報告もあるが、高圧 H_2 環境から常圧に戻すと室温でも水素が脱離し、常圧での超伝導が実現できていない。

筆者はこれまで、様々な水素化物の薄膜合成を通じ、構造・組成・物性評価に取り組んできた。その中で、Nb 水素化物において水電解の水素発生反応を通じた電気化学水素チャージ法を導入することで、準安定な高压相である $\text{NbH}_{2.8}$ の状態を常温・常圧で実現できることを見出した。この $\text{NbH}_{2.8}$ で表面を覆った水素化物を作製することで、他の水素化物においても準安定な水素化物を安定化し、新たな物性探索の可能性を示唆していた。

2. 研究の目的

以上のような背景のもと、本研究では、水素化物薄膜の「表面界面制御」と「電気化学的水素挿入法」を組み合わせ、準安定金属水素化物を常温・常圧環境でも安定化させ、高密度水素に由来した超伝導化を目指した。具体的には、以下の3点に取り組んだ。

- NbH_x ($x = 0 - 1.6$)における超伝導相の探索
- PdH_x 薄膜に NbH_x を被覆した状態における電解水素チャージを利用した PdH_x の超伝導化
- 電解水素チャージ法を用いた水素化物の可逆的物性スイッチング

3. 研究の方法

a) NbH_x ($x = 0 - 1.6$)における超伝導相の探索

反応性マグネトロンスパッタ法により、Nb 金属ターゲットを用いて Nb および $\text{NbH}_{0.8}$ 薄膜を作製した。これらの薄膜を水素発生電極とした三電極式による水電解反応を行った。この際に生じる水素発生反応による水素取り込みを利用し、 $\text{NbH}_{2.8}$ の準安定相を生成した。これらの薄膜を4端子法による電気抵抗測定を行い、温度依存性を調べることで超伝導相の探索を行った。

b) PdH_x 薄膜に NbH_x を被覆した状態における電解水素チャージを利用した PdH_x の超伝導化

反応性マグネトロンスパッタ法により、 $\text{MgO}(100)$ 基板上に PdH_x 薄膜を作製し、その上に $\text{NbH}_{0.8}$ 薄膜を堆積した。なお、 PdH_x が表面側に曝露しないように、右図の通りに PdH_x を埋め込んだ構造を作製した。この薄膜において上記同様に電気抵抗の温度依存性を調べることで、超伝導発現の有無を調べた。

c) 電解水素チャージ法を用いた水素化物の可逆的物性スイッチング

薄膜内の水素量が光学・電気特性に及ぼす影響とその繰り返し特性について調べた。具体的な対象として、筆者が光誘起金属化を世界で初めて実現したイットリウム酸水素化物(YO_xH_y)に着目し[5]、その薄膜内の水素量のコントロールとして、水電解反応を利用した電気化学的手法を採用し、水素の脱挿入と物性変調について調べた。

4. 研究成果

a) NbH_x ($x = 0 - 1.9$)における超伝導相の探索

Nb, $\text{NbH}_{0.8}$, $\text{NbH}_{1.6}$ 薄膜の電気抵抗率の温度依存性を測定したところ、Nb 薄膜では~8 K における超伝導転移を確認した。その一方で、 $\text{NbH}_{0.8}$ においては結晶内水素原子の位置が変化した超構造をとる相転移に起因したヒステリシスを $x = 0.7-0.8$ 観測したもの[6]、超伝導転移は観測されなかった。さらに、電解水素チャージ法により作製した $\text{NbH}_{1.6}$ 薄膜においても、超伝導を含む電気抵抗の異常は確認されなかった。以上から、 NbH_x ($0.15 \leq x \leq 1.6$) においては超伝導相は存在しないことがわかった。

b) PdH_x 薄膜に NbH_x を被覆した状態における電解水素チャージを利用した PdH_x の超伝導化

Pd 上に NbH_x を被覆した状態で電解水素チャージを行った。しかしながら、岩塩層 PdH_x の観測はされず、Pd 内に十分な水素が存在していないことがわかった。被覆した NbH_x において $x \sim 1.6$ の水素が観測された。Pd 内に侵入しないか、電場印加時には侵入しているが、電場を切断した際に速やかに水素が脱離した可能性がある。実際に電気抵抗の温度依存性を評価したところ、超伝導相の確認はできなかった。

c) 電解水素チャージ法を用いた水素化物の可逆的物性スイッチング

紫外光を照射することで黒色・低抵抗化し、光を切断すると徐々に元の透明絶縁化するフォトクロミズムを示す YO_xH_y において、固体内の水素脱挿入を伴う物性変調が可能かを調べた。これまでは紫外レーザー照射後の絶縁化過程には数週間程度 ($>10^6$ sec) が必要であり、数時間程度の加速のためには 120°C の加熱が必須であった。この光金属化した YO_xH_y の高速な絶縁化に向け、酸素発生しない範囲で正側に電場を印加したところ、 $-0.5 - 0.0$ V (vs Ag/AgCl) の印加により、室温下で ~ 10 秒という 5 桁の高速な透明・絶縁化に成功した (図 1(a,b))。この透明絶縁化した試料に再度 UV レーザーを照射したところ、再び黒色・金属化した。この過程は 10 回程度はスイッチング可能であることを確認した (図 1(c))。電場による高速な透明・絶縁化は従来の光による制御と複合的に利用することが可能であり、今後の高速なデバイス動作へとつながる成果である [7]。

この電場印加の効果について調べるため、核反応分析による薄膜内水素量の定量を行った。すると、光照射による黒色・金属化と電場による透明・絶縁化を繰り返した YO_xH_y 試料では、水素量が減少していることがわかった。すなわち、光照射時に水素の荷電状態が H^- (ヒドリド) から H^+ (プロトン) に変化しており、生成した H^+ が溶液中に脱離している描像で説明ができる。

H^+ が溶液中に脱離したのであれば、同様に電気化学的に H^+ を挿入できると考え、黒色・金属化の過程を電場でも引き起こすことができるかどうかを検証した。すると、光照射と同様に、電場によっても黒色・金属化することを見出した。興味深いことに、一度も光照射を行っていないものではこの反応は起きない。すなわち、光照射の履歴を有した光学・電気抵抗を示すという特徴を有することがわかった。

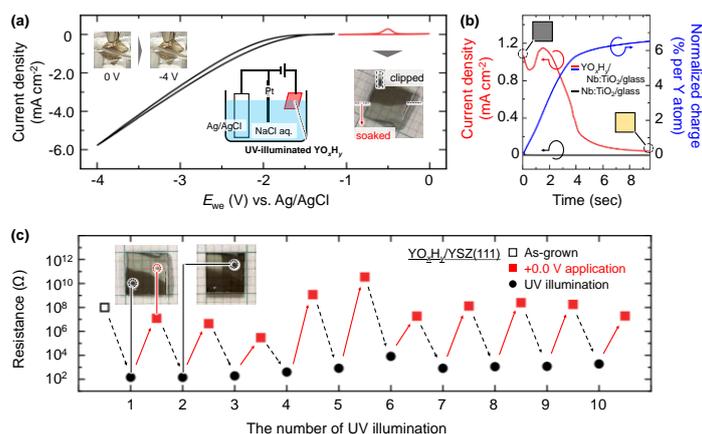


図 1: 0.1 M NaCl 溶液中における YO_xH_y 薄膜への電場印加の効果。(a): サイクリックボルタモグラム。-0.5 V (vs. Ag/AgCl) で酸化電流を観測後に透明・絶縁化した。(b): +0.0 V (vs. Ag/AgCl) 印加時における電流密度の時間変化 (赤) と Y 原子あたりの積算電荷数変化 (青)。(c): 光照射と電気化学絶縁化を繰り返した際の電気抵抗変化の様子。10 回程度はスイッチング可能である。

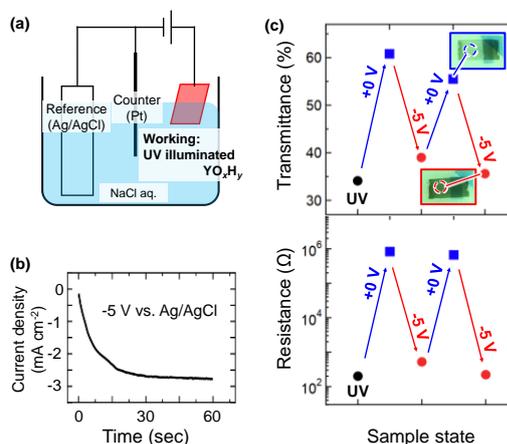


図 2: UV 光照射した後に 0.1 M NaCl 溶液中における電場印加と物性変化。(a): セットアップ図、(b): -5 V (vs Ag/AgCl) 印加時の電流密度の時間依存性、(c): +0 V (vs Ag/AgCl) と -5 V (vs Ag/AgCl) を繰り返した際の光学透過率 (上) と電気抵抗 (下) の変化の様子。

参考文献:

- [1]: Drozdov *et al.*, *Nature* **525**, 73 (2015), [2] Somayazulu *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **122** 027001 (2019)
- [3]: Satterthwaite *et al.*, *J. Less-Common Metals* **26**, 361 (1972). [4]: Skoskiewicz, *Phys. Stat. Sol.* **11**, K123 (1972).
- [5]: Komatsu, Shimizu *et al.*, *Chem. Mater.* **95**, 3596 (2011).
- [6]: Sasahara, Shmizu *et al.*, *AIP Adv.* **10**, 025125 (2020).
- [7]: 小松、清水ら、第 83 回応用物理学会秋季大会、22a-A401-1 (2022).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名	Yuya Komatsu, Jun Sugiyama, Ryota Shimizu, Kazunori Nishio, Masahiro Miyauchi, Markus Wilde, Katsuyuki Fukutani, Ryan McFadden, Martin Dehn, Victoria Karner, Derek Fujimoto, John Ticknor, Aris Chatzichristos, Monika Stachura, David Cortie, Gerald Morris, Dr. Iain McKenzie, W MacFarlane, Taro Hitosugi
2. 発表標題	Photo-induced hydrogen diffusion in yttrium oxy-hydride epitaxial thin films
3. 学会等名	Pacificchem2021 (国際学会)
4. 発表年	2021年

1. 発表者名	Yuya Komatsu, Ryota Shimizu, Ryuhei Sato, Markus Wilde, Kazunori Nishio, Daiju Matsumura, Hiroyuki Saitoh, Katsuyuki Fukutani, Shinji Tsuneyuki, Taro Hitosugi
2. 発表標題	Repeatable photo-induced insulator-to-metal transition in YOxHy epitaxial thin films
3. 学会等名	Materials Research Meeting
4. 発表年	2021年

1. 発表者名	Ryota Shimizu, Yuya Komatsu, Seoungmin Chon, and Taro Hitosugi
2. 発表標題	Physical properties control in metal hydride epitaxial thin films by tuning c charge state in hydrogen
3. 学会等名	Materials Research Meeting (国際学会)
4. 発表年	2021年

1. 発表者名	小松 遊矢, 清水 亮太, ビルデ マーカス, 西尾 和記, 福谷 克之, 一杉 太郎
2. 発表標題	NaOH水溶液中電場印加によるYOxHy薄膜の金属-絶縁体転移
3. 学会等名	第82回応用物理学会秋季学術講演会 (招待講演)
4. 発表年	2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 折茂 慎一・福谷 克之・藤田 健一編著	4. 発行年 2022年
2. 出版社 共立出版	5. 総ページ数 224
3. 書名 “水素”を使いこなすためのサイエンス ハイドロジェノミクス	

〔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
---------	---------