

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月23日現在

機関番号：15401
研究種目：若手研究(B)
研究期間：2011～2012
課題番号：23760670
研究課題名（和文） 遷移金属水素化物の電子状態における水素の効果の解明
研究課題名（英文） Study of Hydrogen effect on the electronic state of transition metal hydrides
研究代表者 石松 直樹（ISHIMATSU NAOKI） 広島大学・大学院理学研究科・助教 研究者番号：70343291

研究成果の概要（和文）：本研究では 4d および 3d 遷移金属水素化物のフェルミエネルギー近傍の電子状態を X 線吸収分光法(XAS)を用いて観測し、水素化の反応特性と電子状態との関係を議論した。XAS が特定の軌道の非占有電子状態を直接観測する特長を利用した。その結果、d バンドに対するフェルミエネルギーのシフトが見出され、それが元素によって異なることが分かった。この違いが水素化の反応特性の相違に関係すると考えられる。

研究成果の概要（英文）：Hydrogen-induced modification of the electronic structures in 4d and 3d transition metal hydrides was investigated using x-ray absorption spectroscopy. Relationship between hydrogenation property and the electronic structure of the TM hydrides was discussed. The element and orbital selectivity of XAS was used to probe the electronic structure. The characteristic XAS profiles near the absorption edge indicated significant shifts in the Fermi energy due to hydrogenation, which differed depending on the elements. It was concluded that the difference of the electronic structure is strongly associated with the hydrogenation property.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：水素吸蔵材料，X 線吸収，電子状態

## 1. 研究開始当初の背景

化石燃料に代わる水素エネルギー社会の実現には、優れた水素貯蔵材料の開発が欠かせない。金属水素化物は高密度の水素貯蔵性に優れるが、母材に希少な金属元素を用い、かつ水素の重量比が低い(3%以下)ことが実用化の妨げの1つになっている。

水素化条件(水素化する温度・圧力)は元素によって様々である。水素貯蔵材料の代表物質である  $\text{LaNi}_5$  は常圧下で水素化が困難な

$\text{Ni}$  と容易な  $\text{La}$  を合金化し、適当な温度・圧力条件下での水素の吸蔵・放出を可能とした。 $\text{La}$  が希少金属であるために、これを  $\text{Fe}$  などの資源が豊富な元素に置き換えられればよいが、 $\text{Fe}$  は単体で常温・常圧下でほとんど水素を吸蔵しない。このような単体元素の水素化条件の相違は、なぜ生じるのだろうか？

元素周期表をみると、常圧下でも水素化される元素は周期表左側の 3A~6A 族に偏在し、周期表を中心の 7A~8 族の元素は概して水

素化が困難である。一方で、これに従わない Pd, Ni などの特異な元素も存在する。

水素化物の電子状態は、水素の占有による格子の膨張と、金属-水素との結合のため、水素化前から大きく変化する。電子状態と水素化条件の相関は古くから議論され、Gelattらが1978年に理論的な示唆を与えた[Phys. Rev. B **17** (1978) 1940]。彼らはd電子の状態密度曲線が水素化によってどう変化するかを導出し、それを3d, 4d遷移金属(3A~1B族)について比較した。彼らは水素化による全エネルギーの利得が、主に金属-水素との結合(H 1s-M dの結合準位)の形成に起因すると主張した。このことは、d電子数が少ない3A~6A族元素の低い水素化の圧力 $P_H$ を説明するが、このメカニズムだけでは、NiやPdなどの特異性が説明できていない。

PdとPdHの状態密度曲線 $D(E)$ をみると、PdとHの結合に対応するH 1s-Pd 3d結合準位は約-8 eVのピークにあり、4d電子の状態密度がフェルミエネルギー $E_F$ から-6 eVまでのピーク構造として存在する。水素化後は、4d電子の $D(E)$ が低エネルギー側に大きくシフトし、4d電子が完全に占有される。結合準位の深さは、元素にほとんど依存しないため、Pdの低い $P_H$ は、4d電子の $D(E)$ のシフトによるエネルギー的な利得が大きいためと推測される。これが生じる原因として、①僅かな非占有状態をもつPd 4d電子の $D(E)$ 、② $E_F$ 近傍の高い $D(E)$ のために、水素-金属元素間の電荷移動によって $D(E)$ が完全に占有されやすいこと、が考えられる。Gelattらも電荷移動に気付いており、これを考慮した理論の修正を試みている。この観点によれば、5d遷移金属の高い水素化の圧力は5d電子の強い遍歴性に起因する広がった $D(E)$ が原因かもしれない。Niの場合には磁性によるスピン分極の影響が考えられる。これらを確認するためには、様々な元素についてd軌道の電子状態と電荷移動を検出する測定が必須である。

## 2. 研究の目的

本研究ではX線吸収分光法(XAS)によって、水素化物の $E_F$ 近傍の電子状態と水素と金属元素による電荷移動を導出し、その結果から元素によって水素化条件がなぜ異なるかを議論する。XASは、光電子の非占有状態への光学遷移が選択則によって制限されるために、特定の軌道の非占有電子状態を直接議論できる。本研究では、これを用いて以下の2点の解明を目的に掲げた。

①水素化前後のd電子の非占有状態の検出と、

それらの元素依存性を求める。特にd電子数依存性と3d, 4d, 5d電子での違い(主量子数の依存性)を明らかにする。

②水素-金属元素間の電荷移動の有無と電荷移動量を定量的に求める。これによって、元素毎の水素化条件の相違と電子状態との相関を調べる。

## 3. 研究の方法

本研究では $L_{2,3}$ 吸収端とK吸収端のXAS測定によって、 $E_F$ 近傍の電子状態の水素化前後の変化、電荷移動の有無とその方向・電荷移動量を決定した。2p $\rightarrow$ d遷移に対応する $L_{2,3}$ 吸収端XASスペクトルは、本研究で観測したいd電子の非占有状態密度や電荷移動を検出するのに適する。一方、K吸収端は1s $\rightarrow$ p遷移に対応するため、d電子の非占有状態密度を直接検出できないが、高圧力下の測定が可能であり、p-d軌道間の混成を通じてd電子の非占有状態密度を議論できる。これらを3d, 4d遷移金属について系統的に測定し、d電子数が増加した場合の $E_F$ 近傍の変化と主量子数による水素の効果を明らかにする。

本研究では、水素化条件が異なる測定試料が多数あるため、使用する放射光光源などの実験条件を十分吟味し計画した。4d遷移金属のL吸収端XAS測定を広島大学のHiSORで行う。3d遷移金属のL吸収端XASは軟X線領域となり高圧下測定が不可能なため、高圧下でしか存在しないMn~Niの水素化物は測定できない。このため、硬X線領域のK吸収端XASをSPring-8のBL39XUで高圧下の測定を行った。

## 4. 研究成果

### (1) Pd基合金のXAS測定

試料としてアーク炉を用いて最大40 at.%のRhまたはAgを含むPd基合金を作製した。その水素化過程をX線回折で調べた。合金試料を水素フロー雰囲気中に置いて水素化させ、XRD測定から求めた格子定数の膨張率から水素吸蔵量を評価した。Pd単体の場合、常温常圧でPdH<sub>0.75</sub>が得られる。これに対して、合金の最大水素吸蔵量はPd<sub>0.85</sub>Rh<sub>0.15</sub>ではPd単体と比べて約11%増加し、Pd<sub>0.85</sub>Ag<sub>0.15</sub>では逆に約24%減少した。水素吸蔵量のデータからAg 40 at.%からRh 15 at.%までは合金のd電子数を減らすと水素吸蔵量が増加する傾向が見られた。一方、Rh 17.5 at.%以上の組成では常圧下で全く水素吸蔵しないことも分かっている。

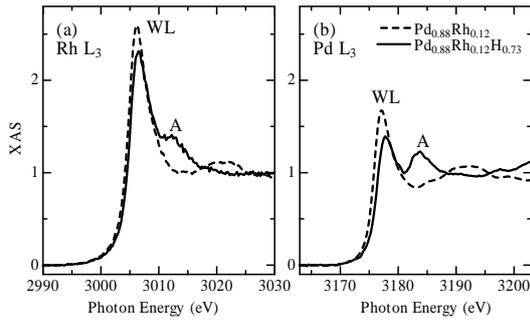


図1 Pd<sub>0.85</sub>Rh<sub>0.15</sub>の水素化前後の(a)Rhおよび(b)PdのL<sub>3</sub>吸収端XAS

図1にHiSOR BL-11で測定したPd<sub>0.85</sub>Rh<sub>0.15</sub>の水素化前後のRh及びPdのL<sub>3</sub>吸収端XASを示す。両吸収端ともに水素化後にWhite-Line (WL)の強度が減少する。これはRh, PdのE<sub>F</sub>近傍の4d非占有状態密度が水素化後に占有されることを示唆する。更にE<sub>F</sub>の約6 eV高エネルギー側に水素との反結合性軌道に由来するピーク構造(A)が新たに現れる。XASの結果から組成とWL強度との相関を定量的に議論するため、図1中のプロファイルからWLを抽出して積分強度を算出し水素吸蔵量および組成比と電子状態との相関を調べた。水素化前の試料間でPd 4d電子数に変化がなかった。一方、同一試料の水素化前後のWLの減少量をRh L<sub>3</sub>とPd L<sub>3</sub>吸収端で比べると、両者はほぼ同じであった。このことは水素化によって4dの非占有状態密度に新たに占有される電子数が同じであることを示す。ただし、RhはPdよりもd電子数が1個分少ないため水素化後もPdよりも多くの4dの非占有状態密度を残す点異なる。一方、Agの場合は、水素化によるXASの変化はほとんどなく電子状態の変化は小さいことが分かった。したがって水素化による電子状態の変化は、平均電子数だけでは単純に議論できず、元素毎に振る舞いが異なることが分かった。水素化物の安定性はこれまでエンタルピーなどの熱力学物理量で議論されてきたが、その起源は個々の元素と水素との結合とそれに伴う元素選択的な電子状態の変化であることが示された。この成果はH25年3月の国際シンポジウムでポスター発表された。現在、熱力学諸量と電子状態との相関をしらべており、その解析後に結果を論文化する予定である。

(2) 3d 遷移金属水素化物の XAS と XMCD 測定

次に 3d 遷移金属水素化物の研究結果について述べる。ダイヤモンドアンビルセルに水素を圧力媒体として封入し、これを GPa オーダー (1 万気圧以上) の圧力で Fe, Co, Ni 箔と反応させた。水素の封入はつくば市の物材機構のガス充填装置を用いた。

まず X 線回折実験の結果を説明する。Co は 2.6 GPa 以上で hcp 格子が膨張し段階的に水素化する。4.2 GPa では格子がさらに膨張した fcc 構造の CoH が出現し 4.7 GPa 以上では fcc-CoH 単相となる。250°C の実験では fcc 相の出現が 7.8 GPa と報告されており、室温では転移圧力が低圧側にシフトすることが分かった。この結果は、水素の固溶が低温では低圧側で生じるものと解釈され、FeH の相図と同じ傾向であることが分かった。一方、Ni では約 0.6 GPa から水素化が始まる。Co と異なり Ni は NiH<sub>x</sub> と二相共存で反応が進行し、0.7 GPa で NiH<sub>x</sub> 単相となる。さらに高圧で水素化による格子の膨張がみられ、1.4 GPa で減少に転じた。水素化による原子あたりの体積膨張は 114~117% に達する。既往の報告では水素化による体積膨張は水素量 x=1 あたり 2Å<sup>3</sup> であることから、今回の全試料について高圧下は、ほぼ x=1 と考えられる。

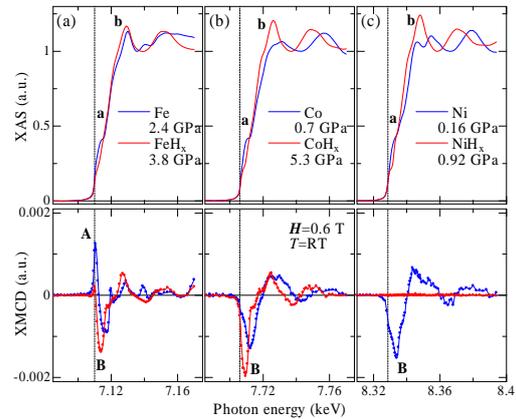


図2 3d 遷移金属水素化物の XAS/XMCD

図2に、これらの試料のK吸収端X線磁気円二色性(XMCD)の結果を示す。FeとCoでは水素化後も共にXMCDがみられ強磁性と分かった。FeHのXMCDは30GPaで消失が予測され、一方CoHについては、29GPaまでの加圧でもXMCDの強度はほとんど減少しないため、CoHはFeHよりも圧力下で安定な強磁性状態である。一方、NiHはXMCDを消失させており、非磁性と分かった。FeHのXMCDでは、E<sub>F</sub>近傍に見られた正のピークAが水素化後に減少する。これは水素化によって3d電子数が増加したことを意味する。このピークはCoHでは存在しないこ

とからも、3d 電子数の増加がみてとれる。一方、NiH では 3d 電子がほぼ占有されており、その結果、非磁性へ転移したと説明できる。以上のことを第一原理計算によりもとめた電子状態の状態密度曲線と比較しながら議論した。

#### 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 2 件)

(1) N. Ishimatsu, T. Shichijo, Y. Matsushima, H. Maruyama, Y. Matsuura, T. Tsumuraya, T. Shishidou, T. Oguchi, N. Kawamura, M. Mizumaki, T. Matsuoka, and K. Takemura  
Hydrogen-induced modification of the electronic structure and magnetic states in Fe, Co, and Ni monohydrides;  
Phys. Rev. B **86** (2012) 104430 査読あり

(2) N. Ishimatsu, T. Shichijo, Y. Matsushima, H. Maruyama, N. Kawamura, M. Mizumaki, T. Matsuoka, and K. Takemura  
Magnetic States in Fe, Co, Ni hydrides under High Pressure Probed by X-ray Magnetic circular dichroism;  
J. Physics: Conference Series **377** (2012) 012041  
査読あり

[学会発表] (計 10 件)

(1) 石松直樹「X 線吸収分光法を用いた金属水素化物の電子状態の研究」  
日本分析化学会 X 線分析研究懇談会第 245 回例会 (2013.1.30, 広島マツダビル, 広島市) 招待講演

(2) N. Ishimatsu, 他「Magnetic states in Laves phase RFe<sub>2</sub> (R=Y, Gd) hydrides studied by XMCD under high pressure」International Symposium on Metal-Hydrogen Systems 2012 (MH2012) (2012.10.21-26 Kyoto TERRSA, Kyoto, Japan.)

(3) 松島康晴, 石松直樹, 早川慎二郎, 圓山裕  
「Pd(1-x)Rh<sub>x</sub> と Pd(1-x)Ag<sub>x</sub> における水素化過程と X 線吸収による電子状態の研究」  
日本物理学会 2012 年秋季大会 (2012.9.18-21, 横浜国立大, 横浜市)

(4) 石松直樹, 他「ラーベス相 RFe<sub>2</sub>(R=Y,Gd) の水素雰囲気圧力下での XMCD 測定」  
日本物理学会 2012 年秋季大会 (2012.9.18-21, 横浜国立大, 横浜市)

[その他]  
ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

石松 直樹 (ISHIMATSU NAOKI)  
広島大学・大学院理学研究科・助教  
研究者番号：70343291

##### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：