

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 1 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560009

研究課題名(和文) 高圧水中合成金属水素化物微小試料のイオンビーム分析と電子構造分析

研究課題名(英文) Ion Beam and Electronic Structure Analyses of Tiny Metal-Hydride Specimens Synthesized in High-Pressure Supercritical Water

研究代表者

曾田 一雄 (Soda, Kazuo)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70154705

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：高圧下で合成された材料は、常圧下で作製されるものと異なる結晶構造と新しい機能を示す可能性がある。本研究では、高圧下水中におけるレーザー加熱によって最近合成された微小なニオブ水素化物についてその組成と電子構造および化学状態を評価してニオブ水素化物生成を明らかにした。このため、微小試料分析のためにキャピラリ収束を用いたイオンビーム検出法を開発し、水素組成を評価できることを示した。また、この微小試料に対して大型放射光施設で開発されたマイクロビーム硬X線光電子分光法を応用し、その電子構造および化学状態を分析して水素とニオブとの化学結合形成を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Materials synthesized under high pressures may show new crystal structures and related properties which are different from those synthesized under normal pressure. In this study, we have clarified the niobium hydride formation by characterizing the hydrogen concentration, electronic structure, and chemical states of tiny specimens of niobium hydrides which were recently synthesized in supercritical water under high pressures by laser heating. We have developed a capillary-focusing ion beam analyzing method for small specimens and determined the hydrogen concentrations of the newly-synthesized specimens. We have also employed micro-beam hard X-ray photoelectron spectroscopy to the newly-synthesized specimens and clarified the chemical bond formation between hydrogen and niobium through analyses of their electronic structures and chemical states.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 応用物性・結晶工学

キーワード：水素化物分析 マイクロビーム硬X線光電子分析 マイクロイオンビーム分析 超臨界水中金属水素化物合成

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 高压合成した材料は、常圧で作製したものと異なる結晶構造を示し、それに伴った新しい性質と機能を持つ可能性がある。しかし、現状では作製できる試料の大きさに制限があり、その評価は不十分である。本研究で対象とするニオブ水素化物試料は、高压水中でレーザー加熱することで作製され、0.1 mm 程度の大きさしかない。このような高温高压の超臨水中で酸化物でも水酸化物でもなく、水素化物が生成されることは驚きであるが、X線回折によって間接的に分かってきたところである。このような微小試料を他の手法で評価することは、新しい機能性材料の創製とともに、水素吸蔵や水素脆性の問題解決に向けて大きく貢献すると考える。

(2) 近年、ガラスキャピラリーを用いて数 mm 径のイオンビームを 0.1~0.01 mm に収束し、ラザフォード後方散乱法による組成分析ができることが示された。この収束法を水素濃度分析が可能なイオンビーム分析法(反跳粒子検出法や核反応法)に応用した微小試料分析用イオンビーム分析装置を開発し、微小ニオブ水素化物試料中の水素組成を定量評価できると考えた。

(3) 一方、大型放射光施設 SPring-8 では、ビーム直径が 1~40  $\mu\text{m}$  のマイクロビーム硬 X 線を用いた光電子分光法が開発された。硬 X 線光電子分光法は、試料内部に対する感度が従来の低エネルギー励起光電子分光法と比較して格段に大きく、試料表面を処理しなくても、試料内部の電子構造を評価できる。この利点は、微小試料、特に、本研究の対象である水素を含む微小試料の電子構造評価には不可欠である。遷移金属水素化物では、水素との結合により価電子帯に新たなバンドが出現し、水素は陰イオンのになり、金属は酸化状態になると予測される。そこで、マイクロビーム硬 X 線光電子分光法によって試料内部の価電子帯電子構造と内殻準位の化学シフトを明らかにし、水素とニオブとの化学結合形成の証拠が得られると期待した。

## 2. 研究の目的

(1) 最近、高温高压の超臨水中で合成された微小なニオブ水素化物試料についてその組成と価電子帯電子構造および化学状態を評価してニオブ水素化物生成を明らかにする。

(2) このため、キャピラリー収束を用いて水素組成分析ができるイオンビーム分析法(反跳粒子検出法や核反応法)を改良し、微小試料分析用イオンビーム検出装置を開発する。

(3) また、大型放射光施設 SPring-8 で開発されたマイクロビーム硬 X 線光電子分光法を新規に創製された微小なニオブ水素化物試料の価電子帯電子構造および化学状態の分析に応用し、水素とニオブとの化学結合形成を明らかにする。

## 3. 研究の方法

(1) いくつかの水素化段階のニオブ水素化物試料を重水あるいは軽水を用いて作製する。重水水素化物試料はイオンビーム分析に用いる。

(2) マイクロビームと微小試料および検出器との位置を調整しやすくした新しい試料保持法を開発する。

(3) ガラスキャピラリー収束法を用いた微小試料イオンビーム分析法を開発し、水素組成を定量評価する。

(4) マイクロビーム硬 X 線光電子分光により、試料内部の価電子帯電子構造および化学状態を分析し、ニオブと水素との化学結合形成を明らかにする。

(5) 以上により、超臨界水中におけるニオブ水素化物生成機構について知見を得る。

## 4. 研究成果

(1) 連携研究者の協力の下、軽水および重水を用いて水素濃度や作製温度が異なる、いくつかの水素化段階に調整したニオブ水素化物試料の作製に成功した。イオンビーム分析と光電子分析のいずれも真空中で測定が行われるため、作製した試料を真空中で 3 日間保持しても試料が変化しないことを X 線回折測定で確認した。

(2) 超臨界水中で合成した微小なニオブ軽水素化物および重水水素化物試料について、直径 40  $\mu\text{m}$  および 2  $\mu\text{m}$  のマイクロビーム硬 X 線光電子分光法による化学状態分析が可能となる試料支持法を新しく開発した。

(3) 出口径 40  $\mu\text{m}$  のガラスキャピラリーと試料位置を調整するマイクロステージを備えたマイクロイオンビーム分析装置を開発した。この装置では、イオン検出器の配置によってラザフォード後方散乱法、反跳粒子検出法、核反応法による測定が可能である。金メッシュのラザフォード後方散乱スペクトル測定から測定装置の空間分解能を評価した。また、超臨界重水中で合成したニオブ重水素化物試料に対して水素濃度を評価するため、核反応イオンビーム分析を行った。その結果、ニオブ 2 重水素化物として合成した試料に対してニオブ 1 原子あたり  $2 \pm 0.8$  個の水素が存在する結果を得、水素化物形成に十分な量の水素が合成試料中に存在することが明らかになった。精度を上げ、重水水素化物試料の濃度を評価することが今後の課題である。

(4) 新しく開発した試料支持法と直径 40  $\mu\text{m}$  のマイクロビーム硬 X 線光電子分光法を用いて、軽水および重水を用いた超臨界水中でいくつかの水素化の段階で調整した微小なニオブ水素化物試料の化学状態分析を行った。X 線回折法によると、合成試料は侵入型ニオブ水素化物(  $\text{NbH}_x$  )とニオブ 2 水素化物から成ると予想される。いくつかの組成をもった市販のニオブ酸化物から調整した標準試料と比較した結果、内殻準位スペクトルにもニオブ水素化物由来の化

学シフト成分を観測できた。しかし、X線回折法で酸化物が見られない試料も含め、調査したどの試料の表面も少なくとも10 nmの試料表面がニオブ酸化物で覆われており、水素化物は試料内部に形成されていると考えられた。(図1参照)そこで、新しく開発された広角電子レンズと直径2 μmのマイクロ硬X線ビームを用いた角度分解型光電子分光を行い、化学状態の深さ分析を行った。比較的低温で作製して酸化物生成が少ない侵入型ニオブ重水素化物試料に対し、ニオブ内殻準位スペクトルに深さとともに増加するニオブ重水素化物成分を見出した(図2)。さらに、光電子放出角度に対するスペクトル形状依存を用いて試料の内部と表面における価電子帯電子構造を分離する解析法を開発し、表面酸化物と試料内水素化物の価電子帯構造を分離して水素化に伴う価電子帯構造の変化を見出すことに成功した。(図3)これらの電子構造および化学状態の分析の結果、ニオブと水素との化学結合形成を明らかにした。

(5) このように、新しいマイクロイオンビーム分析およびマイクロビーム硬X線光電子分析の新しい解析法とその有用性を示すとともに、超高压超臨界水中におけるニオブ水素化物生成の証拠を得た。

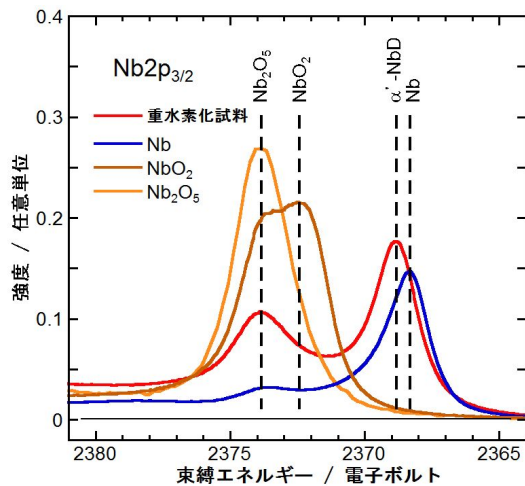


図1. ニオブ内殻準位線スペクトルの比較。超臨界水中で合成したニオブ重水素化試料(赤)は、ニオブ金属(Nb;青)より高束縛エネルギー側にある、つまり、金属に比べて酸化状態にある、ニオブ重水素化物( $\alpha$ -NbD)とニオブ酸化物( $Nb_2O_5$ )とから成ることが分かる。

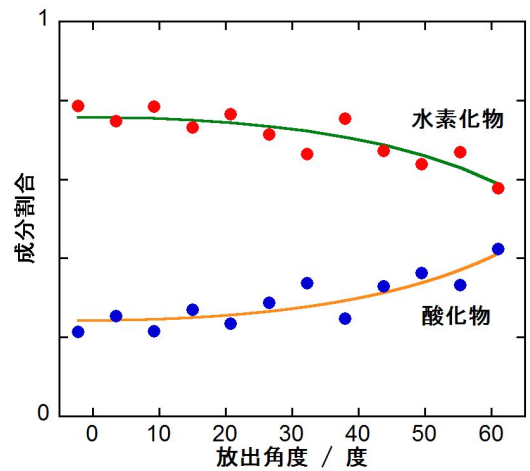


図2. ニオブ内殻準位線スペクトルの水素化物成分と酸化物成分(図1参照)の割合。光電子放出角度とともに、酸化物成分は増大し、水素化物成分は減少する。これは、水素化物が試料内部にあり、表面は酸化物で覆われていることを示す。曲線は、モデルによる計算結果であり、この試料の実効的な酸化層の厚さが約7 nmと見積もられた。

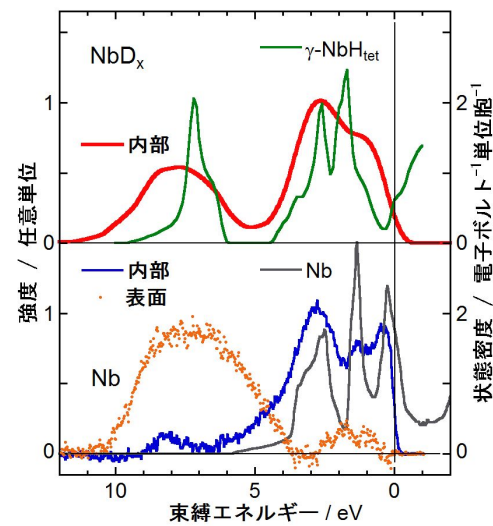


図3. 表面成分と内部成分に分離した価電子帯スペクトルとバンド計算による状態密度。ニオブ金属試料は、表面ニオブ酸化物と試料内部の金属ニオブとから成る。重水素化試料 $NbD_x$ の内部電子構造には、バンド計算の予測通り、水素とニオブとの結合性バンドが主価電子帯の高束縛エネルギー側に現れる。バンド計算の結果は、文献(L. F. Mattheiss, Phys. Rev. B 1 (1970) 373. および S. Philipp *et al.*, Intermetallics 1 (1993) 227.) から引用した。

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4件)  
Kazuo Soda, Hi roki Kondo, Masahiko Kato,  
Tatsuhito Shiraki, Ken Niwa, Keiji Kusaba,

Masashi Hasegawa and Eiji Ikenaga, "Characterization of Nb Hydrides Synthesized in High-Pressure Supercritical Water by Micro-beam Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy," 査読有, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., Vol.186, 2013, pp.54-57.

Eiji Ikenaga, Kazuo Soda, Tatsuhiro Shiraki and Hiroki Kondo, 「光学 K-B 配置ミラーを用いたナノ走査微小分析」, 査読無, 利用課題実験報告書, 2012, 2012A1355

Kazuo Soda, Masahiko Kato, Hiroki Kondo, Kanta Yamaguchi, Tatsuhiro Shiraki, Ken Niwa, Masashi Hasegawa and Eiji Ikenaga, "Hard X-ray Photoelectric Characterization of Nb Deuterides Synthesized in Supercritical Heavy Water," 査読無, 利用課題実験報告書, 2012, 2012A1042

Kazuo Soda, Masahiko Kato, Hiroki Kondo, Tatsuhiro Shiraki, Ken Niwa, Masashi Hasegawa and Eiji Ikenaga, "Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy of Nb Hydrides Synthesized in Supercritical Water," 査読無, 利用課題実験報告書, 2012, 2012A1001

〔学会発表〕(計 15 件)

曾田一雄, 加藤政彦, 丹羽健, 草場啓治, 長谷川正, JASRI Kozina Xeniya, 池永英司, 「超臨界水中合成 Nb 水素化物の化学状態と価電子帯電子構造」, 日本金属学会 2014 年春期講演大会, 2014 年 3 月 21-23 日, 東京工業大学(東京)

山口貫太, 近藤広基, 加藤政彦, 曾田一雄, 「キャピラリを用いたマイクロイオンビーム分析装置の開発」, 日本原子力学会中部支部第 45 回研究発表会 2013 年 12 月 18-19 日, 名古屋大学(名古屋)

Kazuo Soda, Hiroki Kondo, Kanta Yamaguchi, Masahiko Kato, Tatsuhiro Shiraki, Ken Niwa, Keiji Kusaba, Masashi Hasegawa, Kozina Xeniya, Eiji Ikenaga, "Angle-resolved Hard X-ray Photoemission Study of Nb Hydride Formation in 10-GPa Supercritical Water," The 5th Int. Conf. on Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES 2013), June 17-20, 2013, Uppsala, Sweden.

近藤広基, 加藤政彦, 曾田一雄, 白木達人, 丹羽健, 草場啓治, 長谷川正, 松波紀明, 「核反応および硬 X 線光電子分光法を用いた高圧超臨界水中合成 Nb 水素化物の評価」, 日本原子力学会中部支部第 44 回研究発表会 2012 年 12 月 13 日, 名古屋大学(名古屋)

S. Takahashi, K. Miyakawa, M. Kato and K. Soda, "Guiding effect of tapered glass capillary optics for MeV ion beam," The 25th Int. Conf. on Atomic Collision in Solids (ICACS-25), October, 21-25, 2012, Kyoto, Japan.

Kazuo Soda, Hiroki Kondo, Masahiko Kato, Tatsuhiro Shiraki, Ken Niwa, Keiji Kusaba, Masashi Hasegawa and Eiji Ikenaga, "Characterization of Nb Hydrides Synthesized in Supercritical Water by Micro-beam Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy," The 12th Int. Conf. on Electronic Spectroscopy and Structure (ICISS 2012), September, 16-21, 2012, Saint-Malo, France.

曾田一雄, 近藤広基, 野本拓也, 森田啓介, 加藤政彦, 白木達人, 大塚春男, 飯田雅彦, 丹羽健, 長谷川正, 「硬 X 線光電子分光による超臨界水中合成 Nb 水素化物の化学状態評価」, 第 25 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2012 年 1 月 6-9 日, 鳥栖市民文化会館・中央公民館(佐賀市)

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

取得状況(計 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

〔その他〕  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

曾田 一雄 (SODA, Kazuo)  
名古屋大学大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 70154705

### (2) 研究分担者

加藤 政彦 (KATO, Masahiko)  
名古屋大学大学院工学研究科・助教  
研究者番号: 70222429

### (3) 連携研究者

長谷川 正 (HASEGAWA Masashi)  
名古屋大学大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 20218457