

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 19 日現在

機関番号：84502

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25871243

研究課題名(和文)地球核における水素挙動の実験的解明

研究課題名(英文)High-pressure study of hydrogen in iron: implication for the Earth's core

研究代表者

平尾 直久(Hirao, Naohisa)

公益財団法人高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・研究員

研究者番号：70374915

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)：地球核における水素の挙動と存在量、および地球核構造とダイナミクスへの水素の影響を物質科学的に解明することを目的として、金属-水素系における高温高圧その場粉末X線回折基盤技術を確立し、地球核条件下で鉄-水素系に関する結晶構造、相平衡関係および物性を明らかにすることを目指した。従来鉄水素化物はダブル六方最密充填構造相が地球核条件下で安定に存在することが提案されていたが、地球核条件よりも低い高温高圧領域で別の高圧相への構造相転移が確認され、地球核中の水素量が既存モデルによる推定量と異なる可能性が明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Hydrogen in the Earth's core is believed to have a key role in the structure and dynamics of Earth's core. However, the behavior of hydrogen in the core and its abundance remain an open question. For the purpose of elucidate the crystal structure, phase relation, and properties of iron-hydrogen system under high-pressure and high-temperature conditions corresponding to the Earth's core, we have upgraded and established high-pressure and high-temperature in-situ powder X-ray diffraction techniques for metal-hydrogen system. A structural phase transition into a new high-pressure phase was confirmed above 85 GPa and 1500 K. Because the abundance of hydrogen in the Earth's core was based on possible stability of double-hexagonal-close-packed structure under the Earth's core conditions, the discovery of the new phase gives a new model for hydrogen in the Earth's core.

研究分野：高圧地球惑星科学

キーワード：地球核 高温高圧 鉄水素化物

1. 研究開始当初の背景

水は地球を特徴づける物質の一つであり、水素は地球核に存在する軽元素の有力な候補の一つに挙げられている。地球核の主要構成物質である鉄中の水素の存在状態や鉄と水素の相互作用およびその結晶構造や相平衡関係、物性の解明は、地球核を含む地球深部全領域における水の役割を包括的に理解し、物質循環を含めた地球深部物質科学モデルを構築する上で非常に重要な課題の一つとなっている。しかしながら、地球核における鉄-水素系の構造物性や電子物性は、その圧力領域である 135 万気圧(GPa)以上での実験的な困難さから、実験的研究が皆無であるため、未だ解明されていない。その結果、地球核における水素挙動や存在量、その影響など物質科学的実態の理解が進んでいない。したがって、鉄-水素系について、地球核条件に相当する圧力温度領域での結晶構造や相平衡関係、密度など物性および鉄と水素の相互作用など電子状態に関する実験的解明の必要性が強く求められていた。

2. 研究の目的

本研究では、水素を含む地球核物質の構造と物性を実験的手法により解明するため、以下の課題についての研究を行うことを目的とした。

(1) 鉄-水素系において、地球核相当の高温高压条件を実験的に再現するための超高压発生基盤技術を構築し、放射光 X 線と組み合わせた高温高压その場 X 線観察手法を確立すること。

(2) 地球核領域に至る高温高压条件下でのその場 X 線観察法により、鉄-水素系の結晶構造や相平衡関係を明らかにし、密度と状態方程式を決定すること。

3. 研究の方法

本研究では、地球核の主要構成物質である鉄中における水素の存在状態や安定性を物質科学的に解明することを目指し、高温高压発生技術と放射光その場 X 線回折法を組み合わせた高温高压実験により、鉄-水素系の結晶構造や相平衡関係、密度を明らかにする。そのため、以下の実験的研究を実施した。

(1) 鉄-水素系に関して、地球核相当の圧力発生を実現するため、高压発生装置ダイヤモンドアンビルセルを利用した超高压発生基盤技術を確立した。

(2) 高輝度放射光 X 線とダイヤモンドアンビルセルによる高温高压発生技術を利用したその場 X 線観察実験を実施し、地球核内の軽元素候補の一つである水素と鉄の合金である鉄水素化物に関して、高温高压下での結晶構造や相転移、密度を明らかにした。

4. 研究成果

本研究において、研究の主な成果、得られた成果の国内外における位置づけとインパクト、今後の展望は以下の通りである。

ト、今後の展望は以下の通りである。

(1) 鉄-水素系における高温高压発生基盤技術の確立

高压発生装置ダイヤモンドアンビルセルを用いて、固体水素媒体を用いた鉄-水素系に関して、地球核条件である 135 万気圧を越える圧力発生技術を目指し、基盤技術の開発を行った。従来、室温下で 90 万気圧までの圧力発生を成功させていたが、本研究により、圧力 110 万気圧 温度 1500 K までの高温高压発生が可能となった。これまで、鉄-水素系の高圧発生方法では、金属ガasket材にレニウム板を使用していた。レニウムは 5 万気圧で固体水素と反応し、金属水素化物を形成することが知られている。これにより、水素が金属ガasket材の中に侵入し、材料強度を弱める(水素脆化)と思われていた。そこで、金属ガasket材としてイリジウムを選択し、圧力発生試験を実施した結果、100 万気圧を越える圧力発生が可能となった。イリジウムの水素化物形成は、レニウムと比較して、より高い圧力が必要であり、ガasket材への水素侵入が起こりにくいことが高圧力発生に効果的であった可能性がある。しかしながら、同時に金属イリジウム材の問題点も明らかになった。それは、圧力 30 万気圧付近で、試料空間に封入された固体水素媒体がイリジウムガasketを半径方向に押し広げようとする応力が発生し、その結果、試料室の変形が起きることである。つまり、加圧された試料が膨張しようとする力を抑制する材料の引張強さがレニウムよりも低いということが判明した。本研究では、ダイヤモンド先端部の塑性変形に関わるカップング効果により試料室の変形・流動を抑えこむことによって、100 万気圧を越える超高压発生を可能とした。しかし、試料室の変形はガasket破壊やアンビルの破壊に大きく関わるため、他金属-水素系における高圧実験も含めて、より高い圧力発生と高温発生を行うためには、ガasket材料の見直しが必要と考えられる。本研究により確立したダイヤモンドアンビルセルによる高温高压発生技術は、地球核中の水素挙動の理解だけでなく、金属水素化物・水素吸蔵合金における金属と水素の相互作用の解明など、物性物理学や材料科学分野など様々な研究分野に対しても新しい物質科学的知見をもたらす技術として期待される。

(2) 鉄-水素系における高温高压 X 線回折実験

ダブル六方最密充填構造を持つ鉄水素化物の高温高压下での安定性

鉄中の水素は、鉄の構造や電子状態に極めて大きな影響を及ぼすため、圧力-温度状態図や弾性特性、磁気特性などの物理・化学的特性が、純鉄のそれとは大きく異なることが低圧領域の実験から明らかになっている。一方、地球核における鉄-水素系の構造物性や電子

物性は、地球核条件での実験的研究が皆無であるため、未だ解明されていない。本研究では、鉄-水素系におけるダイヤモンドアンビルセル実験技術の問題に対して様々な改善を行い、レーザー加熱型ダイヤモンドアンビルセルと放射光を組み合わせたその場 X 線回折実験において、圧力 90 万気圧、温度 1500 K までの圧力温度領域まで拡大することに成功した。その結果、50 万気圧、1500-2000 K までの高温高压領域では、ダブル六方最密充填構造(double hexagonal close-packing, dhcp)を持つ鉄水素化物が安定に存在することが分かった。過去の鉄-水素系実験では、54 万気圧、1650 K の温度圧力条件で、面心立方格子構造(face centered cubic, fcc)の鉄水素化物が安定に存在するという報告があったが、本研究結果はそれとは異なるものである。その理由は、出発試料と反応過程が異なることが挙げられる。過去の研究では、水素供給源としてパラフィン(C_nH_{2n+2})を使用しており、本研究における鉄と固体水素の二元系の実験と全く異なる。また、パラフィンを用いた系では、1400 K 以上の高温条件にしなければ、水素と鉄を反応させることができない。そのため、鉄の hcp 相と水素との反応を観察することになり、本研究の鉄-水素二元系で形成された鉄水素化物の相平衡関係の探索と異なる。水素充填を利用した鉄-水素系の実験は、鉄に対して水素が過剰な系であるが、鉄水素化物の結晶構造や相平衡関係を明らかにするためには、本研究で用いた鉄と固体水素媒体の二元系での実験が不可欠と考えられる。

鉄水素化物の高压相の出現

これまで、50 万気圧を越える圧力領域での高温実験が皆無であったため、ダブル六方最密充填構造(dhcp)を持つ鉄水素化物が地球核条件においても安定に存在すると仮定されていた。その仮定に基づき、決定された dhcp 相の鉄水素化物の状態方程式を利用して、地球核相当の圧力 135 万気圧以上まで密度を大幅に外挿し、地球核中に存在する水素量が推定されてきた。しかしながら、60 万気圧以上の高温高压領域で dhcp 相と異なる高压相の存在を示す実験が 2014 年に報告された。本研究において、その真偽を確かめるため、確立した高温高压発生基盤技術を用いて、90 万気圧、1500 K の温度圧力条件でその場 X 線回折測定を行った。その結果、dhcp 相で指数付けされない回折線が出現し、報告された正方晶系の構造を持つ高压相の形成が再現された。地球核条件である 135 万気圧よりも低い高温高压条件下で結晶構造相転移が確認され、このことは、従来の dhcp 相の鉄水素化物が地球核条件で存在するという仮説が成立しないことを示している。さらに、この実験結果は、地球核中の水素存在量が dhcp 相の状態方程式を利用した既存モデルに基づく推定量と異なる可能性を提案するものである。しかしながら、新しく見出された高压相が地

球核条件で熱力学的に安定に存在するか不明であり、より高い圧力・温度条件で高压相へ構造相転移する可能性も考えられる。それゆえ、安定的に地球核条件相当の温度圧力領域でのその場 X 線回折測定を可能とする技術改良が必要であり、地球核条件における鉄-水素系または鉄水素化物に関する実験的研究を継続的に推し進めていくことが、地球核における水素挙動および水素存在量の解明のためには不可欠である。

金属鉄が過剰な鉄-水素系における鉄水素化物の高温高压挙動

鉄-水素系を含め、ダイヤモンドアンビルセルへの水素充填を利用した金属-水素二元系における高压実験では、出発試料として金属と水素量比をコントロールすることが極めて困難である。通常は、固体水素媒体中に金属が封入された水素過剰条件での実験となり、金属への水素供給が十分になされる。つまり、金属-水素系において、金属過剰な条件下での高压実験を行うことは実験的に困難である。本研究では、水素媒体中で金属と反応せず、さらに水素とも反応しない酸化マグネシウム(MgO)を試料室内に金属鉄とともに封入し、その後高压水素ガスを充填することにより、金属鉄過剰な鉄-水素二元系での実験を実施することに成功した。これにより、出発試料として金属と水素量比をコントロールできる可能性がでてきた。

これまで、1992 年に金属鉄が過剰な鉄-水素系の高压実験が一例のみ報告されていたが、室温下での圧縮実験のみであり、高温高压下での挙動は不明であった。本研究で、金属鉄過剰な鉄-水素系における高温高压その場 X 線回折実験を 30-40 万気圧、1500 K の条件で実施した結果、室温高压下で水素化せずに存在していた過剰な純鉄が、高温高压条件下では消失し、全て鉄水素化物になることが見出された。さらに、単相となった鉄水素化物の体積は、これまで報告されている体積値と一致することが判った。このことは、これまで利用されてきた金属水素化物の化学組成に関する経験的な推定法である「体積膨張と金属格子中の水素量との関係式」が成立しない可能性を示唆している。材料物性分野や物性物理学分野など金属水素化物や水素吸蔵合金を研究対象としている研究分野は数多くあり、この経験則は数多くの金属水素化物で適応されている。そのため、高压下で合成され、常温常圧に回収不可能な金属水素化物に対する化学組成決定の新たな手法開発を検討する必要性がでてきた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

K. Kuno, T. Matsuoka, T. Nakagawa, N. Hirao, Y. Ohishi, K. Shimizu, K. Takahama, K. Ohta, M. Sakata, Y. Nakamoto, T. Kume, S. Sasaki,

Heating of Li hydrogen: possible synthesis of LiH_x , High Pressure Research 35, 16–21, doi:10.1080/08957959.2014.999677 (2015). 査読有

T. Sakai, S. Takahashi, N. Nishitani, I. Mashino, E. Ohtani, N. Hirao, Equation of state of pure iron and $\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}$ alloy up to 3Mbar, Physics of the Earth and Planetary Interiors 228, 114–126, doi:10.1016/j.pepi.2013.12.010 (2014). 査読有

S. Kamada, E. Ohtani, H. Terasaki, T. Sakai, S. Takahashi, N. Hirao, Y. Ohishi, Equation of state of Fe_3S at room temperature up to 2 megabars, Planetary Interiors 228, 106–113, doi:10.1016/j.pepi.2013.11.001 (2014). 査読有

H. Ozawa, K. Hirose, T. Suzuki, Y. Ohishi, N. Hirao, Decomposition of Fe_3S above 250 GPa, Geophysical Research Letters 40, 4845–4849, doi:10.1002/grl.50946 (2013). 査読有

T. Mitsui, R. Masuda, M. Seto, N. Hirao, T. Matsuoka, Y. Nakamura, K. Sakaki, H. Enoki, In situ synchrotron ^{57}Fe Mossbauer spectroscopy of RFe_2 (R = Y, Gd) hydrides synthesized under ultra-high-pressure hydrogen, Journal of Alloys and Compounds 580, S264–S267, doi:10.1016/j.jallcom.2013.03.271 (2013). 査読有

〔学会発表〕(計7件)

平尾直久, 大石泰生 (2014) サブミクロンビーム X 線利用に向けた精密入射回折架台の高度化, 第 55 回高圧討論会, 徳島大学(徳島県徳島市), 2014/11/23.

川口翔, 市丸孝太, 榮永茉莉, 清水克哉, 太田健二, 平尾直久, 大石泰生 (2014) 高温高圧下における金属水素流体の安定領域の決定 II, 第 55 回高圧討論会, 徳島大(徳島県徳島市), 2014/11/22.

榮永茉莉, 川口翔, 市丸孝太, 清水克哉, 太田健二, 平尾直久, 大石泰生(2014)高温高圧における高密度水素の相転移境界, 第 12 回水素量子アトムクス研究会, 東北大学(宮城県仙台市), 2014/10/23.

K. Kuno, T. Matsuoka, T. Nakagawa, N. Hirao, Y. Ohishi, K. Shimizu, K. Takahama, K. Ohta, T. Kume, S. Sasaki (2014) Lithium hydride (LiH_x) synthesized under HT/HP conditions, 52nd European High Pressure Research Group, Lyon, France, 2014/9/11.

水木悠斗, 赤浜裕一, 中野智志, 平尾直久, 大石泰生 (2014) 固体水素高圧相 III 相のラマン分光, 日本物理学会 2014 年秋季大会, 中部大学(愛知県春日井市), 2014/9/7-9/10.

N. Hirao, Y. Ohishi (2014) Combined system of synchrotron-based x-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy for high pressure research at BL10XU of SPring-8, ESRF User's meeting: High pressure science workshop, Grenoble, France, 2014/2/4.

平尾直久, 大石泰生, 三井隆也, 浜田麻希,

松岡岳洋, 鎌田誠司, 大谷栄治 (2013) 高圧下における放射光 X 線回折・メスバウアー分光複合同時測定法の開発, 第 54 回高圧討論会, 新潟県新潟市朱鷺メッセ新潟コンベンションセンター, 2013/11/15.

6 . 研究組織

(1)研究代表者

平尾 直久 (HIRAO NAOHISA)

公益財団法人高輝度光科学研究センター
利用研究促進部門・研究員

研究者番号 : 7 0 3 7 4 9 1 5