

令和 5 年 5 月 31 日現在

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20349

研究課題名（和文）水素の量子拡散におけるフォノン・電子系の効果および水素間動的相互作用の解明

研究課題名（英文）Study of interactions with phonons, electrons and hydrogen in proton quantum diffusion

研究代表者

小澤 孝拓 (Ozawa, Takahiro)

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号：20910144

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,300,000円

研究成果の概要（和文）：水素は質量が小さく、低温においてはトンネル効果による量子的な拡散が期待される。しかし、水素の直接測定の高難しさから低温での遅い拡散を計測することは容易ではなく、その詳細な機構は明らかにされていない。本研究では電気伝導測定を用いた固体中水素の拡散頻度の計測手法を確立し、PdとPt中の水素の拡散頻度の精密な測定に成功した。水素化物の構造解析には、イオンチャネリングと共鳴核反応法を組み合わせた手法を用いた。拡散頻度の温度依存性や濃度依存性、同位体効果および拡散径路について詳細に解析を行い、水素の量子拡散におけるフォノンや電子の影響について調べた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素貯蔵材料への水素吸蔵・脱離、触媒表面での水素化反応、燃料電池の固体電解質におけるプロトン移動など、水素の拡散は様々な場面で重要である。水素は質量が小さいため、特に低温においては量子的な性質が露れとなる。しかし水素を直接観測することは難しく、これまで低温における固体中の水素拡散はほとんど観測されてこなかった。今回、電気伝導測定およびイオンビームを用いた構造解析を駆使し、低温における水素の拡散頻度の計測と拡散径路の同定に成功した。低温の水素拡散の計測方法を確立した本研究は、水素の量子拡散の本質的理解に向けて重要な意義を持ち、効率的な水素吸蔵など応用面への貢献も期待できる成果である。

研究成果の概要（英文）：Hydrogen (H) reveals quantum diffusion at low temperature due to its light mass. However, the mechanism of the H quantum diffusion has not been elucidated in detail because it is difficult to detect H and measure the slow diffusion at low temperature. In this study, we performed electrical conductivity measurements to observe the H diffusion in materials. The hydrogen hopping rates at low temperature were successfully obtained in Pd and Pt hydrides. The structures of these hydrides were analyzed to determine the H hopping path by the nuclear reaction analysis combined with the ion channeling technique. The concentration dependence and isotope effects on the temperature dependence of the hydrogen hopping rate were experimentally investigated to elucidate the influences of phonons and electrons on quantum diffusion of H.

研究分野：水素化物

キーワード：金属水素化物 拡散 量子効果

1. 研究開始当初の背景

水素吸蔵材料の効率的な水素吸蔵・放出や燃料電池の固体電解質における高速なプロトン移動、触媒表面での水素化反応など、水素の拡散はそれら様々な反応プロセスの素過程として重要である。質量の小さい水素は、低温においてトンネル効果による量子的な拡散が期待される。その拡散機構は理論的に検討され、電子系やフォノンの影響が量子拡散頻度の温度依存性に反映されると考えられている。しかし、直接観測することが難しい水素の量子拡散はほとんど観測されておらず、その量子拡散の機構は詳細に議論されてこなかった。特に低温の遅い拡散を精密に計測することは難しく、固体中の水素の量子拡散はほとんど報告されていない。量子拡散領域における水素の拡散機構を明らかにするには、低温における固体中水素の拡散を精密に計測する手法を構築し、精密な実験データから拡散頻度の温度依存性などを詳細に解析する必要がある。

2. 研究の目的

本研究は、金属中水素の低温における量子拡散の機構解明を目的とする。電気伝導測定とイオンビームを用いた構造解析を組み合わせた独自の手法により、水素の拡散頻度の精密な計測および拡散径路の同定を行った。水素濃度依存性や同位体効果の影響を実験的に検証し、量子拡散におけるフォノンや電子系の影響を調べた。

3. 研究の方法

水素の拡散を計測するために、金属試料の電気伝導度に着目した。本研究は、電子の状態密度や移動度を反映する電気伝導度が水素の格子位置に対して敏感であり、電気抵抗測定が非等価状態間の水素の移動に対して好感度なプローブとなることを見出した。水素が準安定状態から安定状態へ拡散する様子を電気抵抗測定により観測し、その抵抗の時間変化から水素の拡散頻度を算出した。

水素化物の準安定状態の形成には、低温における水素イオン照射や水素吸蔵後の急冷を用いた。水素濃度はガス圧力やイオン照射量により制御した。

水素化物の構造解析には共鳴核反応法(NRA)を用いた。NRAにより水素の深さ分布を定量評価した。また NRA とイオンチャネリング技術を組み合わせること(チャネリング NRA)で、水素の格子間位置の解析を行った。

4. 研究成果

本研究では Pd および Pt 中の水素の拡散頻度を計測し、濃度依存性や同位体効果を評価した。

Pd 中水素の拡散

(1)

パラジウム(Pd)は水素吸蔵材料として用いられる金属である。水素吸蔵後の試料を急冷し、準安定状態を形成した。水素が八面体サイトを占めた disorder 状態が急冷により凍結されることが知られている。図 1 に試料を急冷後、温度を一定に保った時の抵抗の時間変化を示す。時間経過に伴う抵抗緩和が観測された。この抵抗緩和は水素の order 状態への変化を反映している。Pd のポテンシャル形状や disorder と order 状態のエネルギー差を慎重に検討し、この抵抗緩和が水素の八面体サイトから四面体サイトへの拡散頻度を反映していることがわかった。抵抗緩和の時定数より算出した拡散頻度の温度依存性を図 2 に示す。高温領域ではアレニウス則に従う拡散、すなわち熱拡散を示した一方、低温では熱拡散から逸脱することがわかった。低温領域における熱拡散からの逸脱は、水素の量子効果の寄与を示している。熱拡散から量子拡散へのクロスオーバーは、H 濃度の増加に伴って急峻な遷移となることがわかった。また D においては濃度によらず急峻な遷移が観測された。水素のトンネル拡散を検証するために、3 次元 Pd ポテンシャルにおいて水素原子のシュレディンガー方程式を解くことで水素の量子状態を計算した。八面体サイトの H の第二励起状態と四面体サイトの基底状態がトンネル効果によりカップリングしていることがわかった。これはそれら状態間で水素がトンネル拡散できることを示している。一方、D ではトンネル効果によってサイト間をカップリングした状態は観測されなかった。また第一原理計算により、八面体サイトと四面体サイトのエネルギー差が水素濃度の増加に伴って増大することがわかった。これら実験と計算の結果は、H が八面体サイトと四面体サイト間を共鳴トンネルにより拡散する一方、高濃度 H や D ではそれらサイト間のトンネル拡散が抑制されることを示した。本研究は、水素の非等価サイト間の量子拡散においてエネルギー準位のマッチングが重要であることを示すとともに、励起準位を介した共鳴トンネル拡散が中間温度の熱拡散から量子拡散への遷移の形状に反映されることを明らかにした。

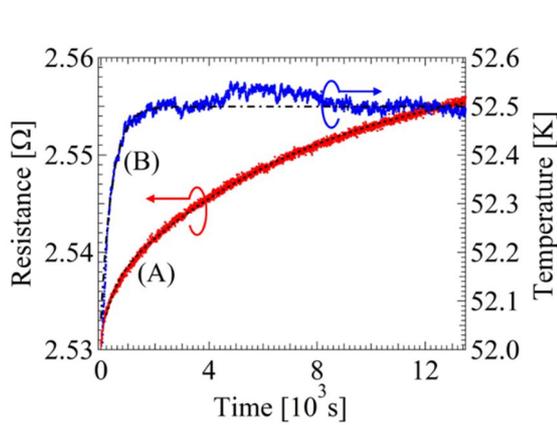


図1 急冷した PdH_x の温度を一定に保った時の抵抗変化[1].

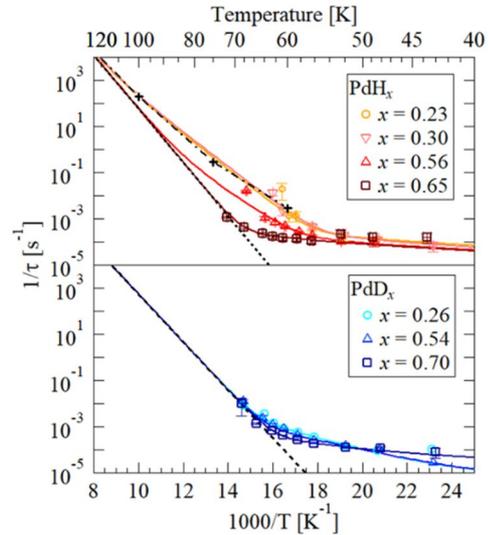


図2 抵抗の緩和時間より求めた Pd 中の H(D) の拡散頻度[1].

[1] T. Ozawa *et al.*, submitted.

(2)

準安定 Pd 水素化物を低温下での水素イオン照射により形成した。抵抗測定と昇温脱離法の同時測定により、100 K 以下の低温において水素の脱離を伴わない抵抗の変化があることがわかった。チャネリング NRA を用いて準安定水素化物の構造を解析したところ、水素イオン照射直後は一部の水素が準安定な四面体サイトを占める一方、100 K 程度の昇温により水素が安定な八面体サイトに移動することがわかった。すなわち、(1)とは異なり、水素イオン照射により形成した準安定状態からの抵抗変化の緩和時間を計測することで、四面体サイトから八面体サイトへの水素の拡散頻度を算出することに成功した。高温領域においてはアレニウス則に従う拡散が観測された一方、低温領域では温度低下に伴う拡散頻度の増加が見られた。これは軽元素のトンネル過程における伝導電子系の励起に起因するものであると考えられる。固体中の水素の量子拡散において、負の温度依存性を観測した初めての実験結果である。

Pt 中水素の拡散

水素発生触媒などに用いられるプラチナ(Pt)中の水素の拡散頻度を計測するために、低温下での水素イオン照射による Pt の水素化を試みた。図3に NRA により取得した水素の深さ分布測定の結果を示す。イオン照射のドーズ量を増やすに従い、水素濃度の増加が観測された。これまで Pt 水素化物は高圧環境下での生成に限られていたが、本研究は低温下での水素イオン照射によって Pt を水素化できることを発見した。水素イオン照射を用いた非平衡的な水素吸蔵が水素難溶材料の水素化に有効であることを示した結果である。水素イオン照射により形成した Pt 水素化物の構造を調べるために、チャネリング NRA を行った。(2)の Pd 水素化物の場合と異なり、NRA の明瞭なチャネリングパターンは得られなかった。吸蔵された水素が Pt 結晶中の特定の格子位置に存在するのではなく、ランダムな格子位置を占めていることを示唆している。水素照射後、温度を一定に保持すると抵抗の緩和が観測された。その抵抗の緩和時間より水素の拡散頻度を算出した。高温領域ではアレニウス則に従う熱拡散が観測された一方、低温領域では温度にほとんど依存しない拡散、すなわち量子拡散が観測された。量子拡散領域において、50 K 付近まで同位体による拡散頻度の違いが見られなかった。これは Pt 中における水素の量子拡散が水素原子単体の運動ではなく、格子変位を伴う集団的な運動であることを示唆している。母体格子のフォノンの影響が水素の量子拡散において重要であることを実験的に指摘した結果である。

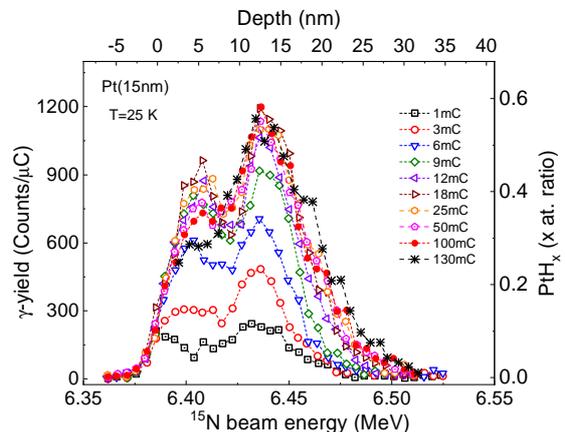


図3 NRA により取得した水素イオン照射後の Pt 中水素の深さ分布。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 6件）

1. 発表者名 T. Ozawa
2. 発表標題 Analysis of Structure and Diffusion of Hydrogen in Metals by Channeling 15N-NRA
3. 学会等名 2nd International Symposium Hydrogenomics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 T. Ozawa, Y. Komatsu, R. Shimizu, Y. Sugisawa, N. Kishi, T. Hitosugi, D. Sekiba, K. Fukutani
2. 発表標題 Partial occupation of H at O site in epitaxial TiH ₂ -nanofilm revealed by Channeling 15N-NRA
3. 学会等名 22ND INTERNATIONAL VACUUM CONGRESS IVC-22 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 T. Ozawa
2. 発表標題 Development of Channeling 15N-NRA for structure analysis of hydrogen in nanofilms and subsurfaces
3. 学会等名 High Resolution Depth Profiling 10 (HRDP-10) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小澤孝拓, 杉澤悠紀, 岸奈津子, 小松遊矢, 清水亮太, 関場 大一郎, 一杉太郎, 山内邦彦, 濱田幾太郎, 福谷 克之
2. 発表標題 チタン水素化物における水素サイトへの同位体効果
3. 学会等名 日本物理学会 2023年 春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小澤孝拓, 小松遊矢, 清水亮太, 一杉太郎, 岸奈津子, 関場大一郎, 山内邦彦, 濱田幾太郎, 福谷克之
2. 発表標題 イオンビームを用いたナノ薄膜水素化物の構造解析 ~ 格子歪みとゼロ点振動 ~
3. 学会等名 表面・界面スペクトロスコピー 2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 S.S. Das, T. Ozawa, K. Fukutani
2. 発表標題 Hydrogen depth profile in Platinum film using the $1\text{H}(15\text{N}, \quad)12\text{C}$ nuclear reaction analysis
3. 学会等名 第23回「イオンビームによる表面・界面の解析と改質」特別研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 S. S. Das, T. Ozawa, Y. Komatsu, R. Shimizu, T. Hitosugi, K. Fukutani
2. 発表標題 Hydrogen diffusion in metastable Platinum hydride (PtHx) thin film
3. 学会等名 日本物理学会 2023年 春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小澤孝拓, 杉澤 悠紀, 岸 奈津子, 関場 大一郎, 清水 亮太, 一杉 太郎, 福谷 克之
2. 発表標題 Pd中水素の T-0 サイト間量子拡散における非断熱効果
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 T. Ozawa, Y. Komatsu, R. Shimizu, T. Hitosugi, Y. Sugisawa, N. Kishi, D. Sekiba, K. Fukutani
2. 発表標題 Structure analysis of H in epitaxial TiH ₂ - thin film by Channeling 15N-NRA
3. 学会等名 25th International Conference on Ion Beam Analysis (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 T. Ozawa, Y. Sugisawa, N. Kishi, D. Sekiba, K. Fukutani
2. 発表標題 T-site Occupation of Hydrogen in Pd Revealed by Channeling NRA
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小澤孝拓, 杉澤悠紀, 岸奈津子, 小松遊矢, 清水亮太, 関場大一郎, 一杉太郎, 福谷克之
2. 発表標題 チャネリング15N-NRAを用いたエピタキシャルTiH ₂ - ナノ薄膜の構造解析
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 T. Ozawa, R. Shimizu, T. Hitosugi, K. Kato, H. Nakanishi, K. Fukutani
2. 発表標題 Resonant tunneling of Hydrogen in Pd
3. 学会等名 2023 International Hydrogen Conference (国際学会)
4. 発表年 2023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
---------	---------