

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24241032

研究課題名(和文)量子ビームを利用した高水素組成の金属水素化物研究

研究課題名(英文) Study of Metal Hydrides with High Hydrogen Composition using Quantum Beams Techniques

研究代表者

青木 勝敏 (AOKI, Katsutoshi)

東北大学・金属材料研究所・上級研究員

研究者番号：30356331

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,600,000円

研究成果の概要(和文)：10万気圧の高圧水素流体と金属との直接反応を利用して、高水素組成の金属水素化物を合成するための水素化セル、ならびに、合成された金属水素化物の結晶構造を高水素圧力下でその場観測するための中性子回折技術を開発した。これらの技術を遷移金属である鉄の重水素化反応に適用して、988 K、6.3 GPaの温度重水素圧下で熱平衡状態になった鉄重水素化物中の重水素原子の占有サイトと占有率を決定した。希土類金属であるユーロピウム(Eu)に関しては、既知の2水素化物を超える高水素化物EuH_x($x > 2$)と推測され、相と相の相境界を室温～600 K、水素圧5～10 GPaの温度圧力領域で決定した。

研究成果の概要(英文)：A deuteration cell for high-pressure neutron diffraction measurement has been developed and was applied to in situ observation of the deuteration process of iron at pressures up to 10 GPa. In solid-solution face-centered cubic FeD_x formed at 988 K and 6.3 GPa, deuterium atoms occupied the octahedral and tetrahedral interstitial sites of the metallattice with an occupancy of 0.532(9) and 0.056(5), respectively, which gave a deuterium composition x of 0.64. During the deuteration process, the metal lattice was found to expand successively and linearly with deuterium composition.

The phase boundary between the hydrogen rich phases EuH_x-III and EuH_x-IV was determined by X-ray diffraction and infrared absorption measurements over a temperature range of 300-600 K and a pressure range of 5-10 GPa. The III-IV phase transition was likely accompanied by hydrogen absorption and resulting valence change of Eu cation: EuH_x($x=2.2$, divalent) EuH_x($x=3$, trivalent).

研究分野：高圧物質科学

キーワード：中性子回折 放射光X線回折 高温高水素圧 金属水素化物 高水素組成 サイト占有率

1. 研究開始当初の背景

金属水素化物は金属格子に水素原子が溶解して形成される、最も単純な水素化物である。溶解した水素原子と金属格子間の重要な相互作用は金属格子の膨張と水素-金属間の結合形成である。これらは金属物性を決定しているフェルミ面の形状と電子状態密度を変えることから、高水素組成の金属水素化物の合成とその結晶構造の研究は水素原子と金属格子の相互作用を理解する上での基礎となる。

研究代表者等は高温高压水素流体を金属と直接反応させることにより、高水素組成の金属水素化物を合成する技術を開発した実績を有する。大型放射光施設 SPring-8 ではその技術を用いてこれまで多くの金属水素化物の合成とその結晶構造、磁気・電子構造の測定に成功している。遷移金属である鉄 (Fe) では、強磁性を失った高压相が水素溶解による格子膨張を経て強磁性を取り戻すことが観測されている。希土類金属であるヨーロッパウム (Eu) では、既存の 2 水素化物 EuH_2 のさらなる水素化により 3 水素化物が形成され、Eu の +2、+3 への価数変化に伴う磁気転移が予測されている。

一方、大強度陽子加速器施設 J-PARC では平成 25 年度から超高压中性子回折装置 (PLANET) のユーザーへの供用が開始された。そのような状況の中で、放射光 X 線回折・分光による金属格子の精密構造と電子・磁気構造測定に加えて、J-PARC において水素 (重水素) 原子の占有位置を含めた結晶構造、および磁気構造の決定に有効な中性子回折技術の整備が囑望されていた。

2. 研究の目的

1000 K、10 GPa の高温高压水素流体による金属の水素化反応過程を観測し、合成された金属水素化物の結晶構造、および磁気構造を測定するための中性子回折実験技術を開発する。超高压中性子回折装置 PLANET を使用して、遷移金属 Fe および希土類金属 Eu 等の高水素組成の金属水素化物の合成とその結晶・磁気構造測定に応用する。水素組成の可逆的かつ量論的な制御による金属物性の発現研究に向けての中性子実験技術を開発・確立することが本研究の目的である。

3. 研究の方法

(1) 中性子回折実験用の重水素化セルの開発

中性子透過度が高く、高温高压状態の重水素流体を安定に保持できる試料セルを開発する。SPring-8 で使用している放射光 X 線回折用の水素化セルをベースに、中性子透過性の高いセラミックス材料を用いて重水素化セルを試作し、セルの中性子透過性を実測、評価する。セルの試作段階では、鉄と水素発生源を充填した水素化セルをマルチアンビルプレスで加圧加熱し、水素源からの水素発生過程、水素流体の保持状況、鉄の水素化反

応過程の放射光 X 線回折測定を実施する。さらに、重水素発生源を装填した重水素化セルを製作して、同様な試験実験を中性子回折測定と組み合わせて実施する。1000 K、10 GPa の高温高压状態の重水素流体を 10 時間保持することが目標である。

(2) 鉄水素化物の合成と結晶・磁気構造測定

鉄中の水素解度は常温常圧下では ppm 以下と小さいが、水素圧の増加に伴って増大して行き、水素組成 x が最大 ~ 0.2 の体心立方構造を持つ固溶体 bcc FeH_x が形成される。3.5 GPa を超えると二重六方最密充填構造を有する $\text{dhcp FeH}_x (x \sim 1)$ が形成され、高温領域では面心立方構造を持つ固溶体 fcc FeH_x が出現する。その場中性子回折測定により、重水素組成と鉄格子の膨張率の関係を明らかにするとともに、鉄格子中の重水素原子のサイト占有率を決定する。さらに、 fcc FeH_x の冷却過程で出現する dhcp FeH_x の結晶構造と磁気構造測定を試みる。

(3) ヨーロピウム水素化物の高温高压状態

$x > 2$ の組成を持つと推測されている水素化物 EuH_x -相と EuH_x -相の安定存在領域を 300 - 600 K、0-10 GPa の温度圧力領域において放射光 X 線回折測定により決定する。- 転移に伴う水素組成変化を赤外吸収による水素振動スペクトル測定で観測し、放射光 X 線回折実験の結果と合わせて - 相境界を決定する。

4. 研究成果

(1) 重水素化セルの開発

中性子回折実験用に開発した重水素化セルを図 1 に示す。重水素源 (AID_3) と直径 3 mm、高さ 2.5 mm の金属試料が充填された NaCl カプセルは円筒型のグラファイトヒーターで加熱される。圧力媒体部分には中性子ビームの透過率が高い酸化ジルコニウム ZnO_2 を使用している。この立方体状の重水素化セルを 6 軸型マルチアンビルプレスで加圧・加熱す

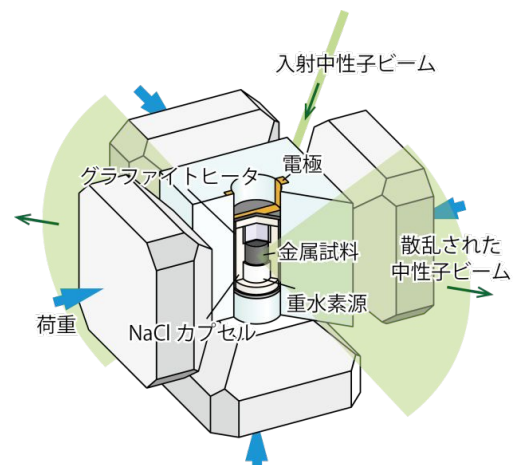


図 1 中性子回折用重水素化セル

ることにより、NaCl カプセル中で重水素流体と金属試料が反応して重水素化物が形成される。入射中性子ビームはコリメータで試料位置に導かれ、試料から散乱された中性子ビームは入射ビームに対して 90° 位置に設置された扇状のラディアルコリメータを通して検出器に導かれる。このような光学系を用いることで重水素化セルの構成パーツからの不要な散乱が遮蔽されて試料からの回折プロファイルの測定が可能になる。

(2) 鉄水素化物の合成と結晶・磁気構造測定

鉄と重水素源 AID_3 を充填した重水素化セルを室温下で 7.4 GPa まで加圧した後、40 K/min の昇温速度で約 1000 K まで加熱して鉄の重水素化反応を観測した。測定された中性子回折プロファイルを 2 分毎の積算で切り出して描いたのが図 2 である。870 K 付近で AID_3 の熱分解によって発生した重水素流体と fcc Fe の間で反応が始まり、重水素の鉄中への溶解に伴う回折ピークのシフトと強度変化が連続的に観測されている。中性子回折で重水素化過程をその場観察した最初の実験である。本実験時の中性子出力は 200 kW であった。1 MW へのパワーアップが近々計画されていることから秒単位での反応過程のその場中性子回折測定が可能になると思われる。

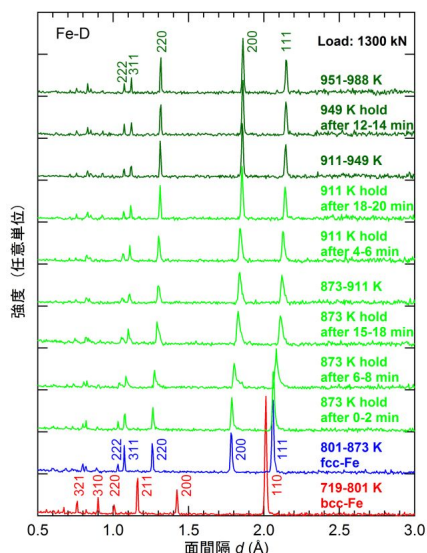


図 2 重水素化過程の回折プロファイル

998 K-6.3 GPa で熱平衡状態が実現された fcc FeD_x の回折プロファイルを 2 つの構造モデルを用いて Rietveld 解析した。その結果を図 3 に示す。上段には重水素原子が八面体 (O) サイトのみを占有する 1 サイトモデルで、下段には O サイトに加えて四面体 (T) サイトの占有を許した 2 サイトモデルで解析した結果が示されている。いずれも実測プロファイルをよく再現しているが 1 サイトモデルでは 220 反射ピークに実験誤差を超えた有意の不一致が見られる。回折ピーク強度を与える構造因子の解析から 1 サイトモデルでの 220 反射ピーク強度の不一致は、重水素原子が O サ

イトのみを占有し、T サイトは非占有とした構造モデルに原因があることが明らかになった。T サイト占有を許した 2 サイトモデルに対して、格子定数 $a = 3.71967(6) \text{ \AA}$ 、O サイト占有率 $g_0(0) = 0.532(9)$ 、T サイト占有率 $g_0(T) = 0.056(5)$ が得られた。

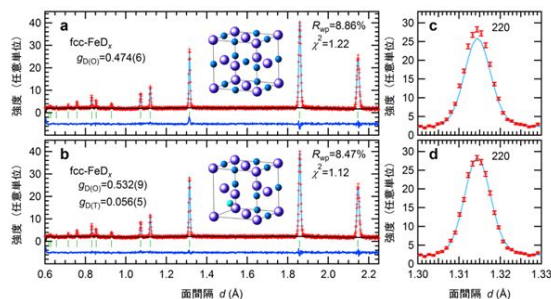


図 3 Rietveld 解析結果と結晶構造

T サイト占有の機構を解明するために fcc 格子中の D(H) 原子のサイト占有状態を計算した。計算方法は Fe-D(H) 原子間の二体ポテンシャルを使って、各サイトでの D(H) の振動エネルギーと波動関数を計算する、という従来の手法を踏襲して行った。最初に注目したのは D(H) 原子の波動性であり、O サイトを占有する原子の波動関数が T サイトまで広がる確率を計算した。その結果、T サイト位置での D(H) 原子の存在確率は O サイトの基底状態および第 1 励起状態に対して無視できるほど小さく、波動の広がりによる T サイト占有の可能性は否定された。

重要な計算結果のひとつは D(H) 原子のポテンシャルが fcc 格子の 111 方向に沿って T サイトにおいても極小を持ち、その結果 T サイトで束縛状態が存在する可能性があることである。D 原子の O サイトおよび T サイト間のエネルギー差は 0.22 eV、H 原子に対しては 0.25 eV と計算された。中性子回折実験から得られたサイト占有率の比 $g_0(T) / g_0(O)$ からボルツマン分布を仮定してサイト間のエネルギー差を求めると 0.19 eV となり、計算結果 0.22 eV と良く一致している。低温では D(H) 原子は O サイトのみを占有するが高温では熱励起によって T サイトも占有するようになるのである。

fcc 金属格子構造を持つ遷移金属水素 (重水素) 化物では理論計算からも O サイト占有構造の安定性が予測されているが、1000 K を超える高温では熱励起によって O サイトから T サイトへの水素 (重水素) 原子の移動が起こることを示す、注目すべき実験結果が得られた。

鉄の重水素化反応開始後、約 800 K から 1000 K までの昇温過程では、ほぼ均一な重水素組成を持つ固溶体 fcc FeD_x が形成され、重水素組成が連続的に増加することが観測された。測定された回折プロファイルの解析から重水素溶解による鉄格子の膨張は 2.21

Å³/D 原子であることが示された。

圧力を 6.3 GPa に保持したまま温度を室温まで下げて fcc FeD_x から dhcp FeD への変換を試みた。しかしながら未変換の fcc 相が残るなど単一相の dhcp 相が得られず、dhcp Fe の磁気構造を中性子回折実験で決定するには至らなかった。

(3) ユーロピウム水素化物の高温高圧状態図

放射光 X 線回折測定から決定されたユーロピウム水素化物の高温高水素圧下の状態図を図 4 に示す。EuH_x-III (x ~ 2.2) から EuH_x-IV (x ~ 3) への転移温度は昇温過程と降温過程で大きなヒステリシスを示し、昇温過程の転移温度は降温過程と比べて 50 K ほど高温側に位置している。転移温度は 7 GPa 付近に極大を持つ。すなわち、相境界の傾き dT/dP は加圧とともに正から負に連続的に変わる。この変化を解釈するためには転移に伴う水素組成の変化を知る必要がある。

転移は赤外振動スペクトル測定から水素の吸収、x=2.2 3.0、を伴う構造転移であることが予測されており、転移に伴う Eu 金属格子の膨張が期待されていた。しかしながら放射光 X 線回折測定によって実測された体積膨張は予測値の 10%程度と極めて小さいものであった。水素吸収に伴い Eu 金属の価数が +2 +3 と増加し、その結果イオン半径が収縮することが予測される。転移に伴う小さな体積変化は、水素組成増加に伴う体積膨張と Eu 原子の価数増加によるイオン半径減少が互いに相殺し合った結果として解釈できよう。中性子回折実験による水素(重水素)組成を含めた、相の結晶構造研究への道筋をつけた。

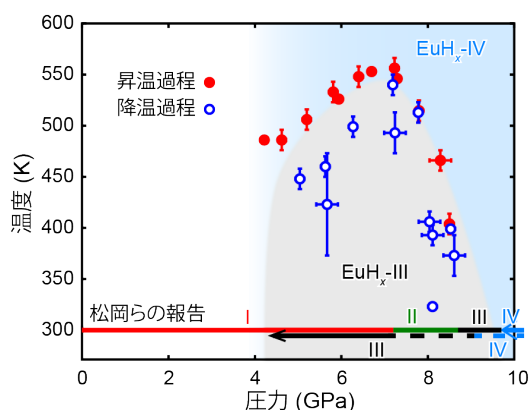


図 4 EuH_x の高温高圧状態図

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

Hiroyuki Saitoh, Akihiko Machida, Takahiro Matsuoka, Katsutoshi Aoki, "Phase diagram of the Eu-H system at high temperatures and high hydrogen pressures", Solid State Communications, 205(2015)24-27. (査

読有)DOI:10.1016

H. Saitoh, A. Machida, K. Aoki, "Synchrotron X-ray diffraction techniques for in situ measurement of hydride formation under several gigapascals of hydrogen", Chinese Science Bulletin, 59(2014) 5290-5301. (査読有)DOI:10.1007

A. Machida, H. Saitoh, H. Sugimoto, T. Hattori, A. Sano-Furukawa, N. Endo, Y. Katayama, R. Iizuka, T. Sato, M. Matsuo, S. Orimo, K. Aoki, "Site occupancy of interstitial deuterium atoms in face-centred cubic iron", Nature Communications, (2014)5063-(1)-(6). (査読有) DOI:10.1038

〔学会発表〕(計 16 件)

K. Aoki, A. Machida, H. Saitoh, T. Hattori, A. Sano-Furukawa, T. Sato, S. Orimo, "Neutron diffraction study of site occupancy of interstitial deuteride atoms in FeD_x at high temperature and pressure", Asian Conference on High Pressure Research, 16-18 January, 2015, Chulalongkorn University, Bangkok (Invited)

A. Machida, H. Saitoh, T. Hattori, A. Sano-Furukawa, N. Endo, T. Watanuki, Y. Katayama, R. Iizuka, T. Sato, M. Matsuo, S. Orimo, K. Aoki, "In Situ Neutron Diffraction Measurement on Deuterization Process of Iron at High Pressure and High Temperature", International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, 20-25 July, 2014, University of Salford, Manchester

青木勝敏(招待講演)

「中性子回折で観る高重水素組成の鉄重水素化物 FeD_x の多彩な構造と物性」, 第 5 回 MLF シンポジウム、3 月 19 日、2014 年、つくば国際会議場、つくば市

青木勝敏、佐藤豊人、松尾元彰、折茂慎一、飯塚理子、町田晃彦、齋藤寛之、服部高典、佐野亜沙美、遠藤成輝、綿貫徹、片山芳則「高温高圧下の鉄の重水素化過程のその場中性子回折観察」、日本中性子科学会第 13 回年会、12 月 12 ~ 13 日 2013 年、ちば県民プラザ、柏市

青木勝敏、佐藤豊人、松尾元彰、折茂慎一、飯塚理子、町田晃彦、齋藤寛之、服部高典、佐野亜沙美、遠藤成輝、綿貫徹、

片山芳則、「超高压中性子回折装置 PLANET を利用した鉄の重水素化過程のその場観察」日本金属学会 2013 年 秋季講演大会、9 月 17～19 日 2013 年、金沢大学 角間キャンパス、金沢市

町田晃彦、齋藤寛之、服部高典、佐野亜沙美、遠藤成輝、綿貫徹、片山芳則、青木勝敏、佐藤豊人、松尾元彰、「中性子回折その場観察による重水素化鉄の高温高压構造研究」日本金属学会 2013 年 秋季講演大会、9 月 17～19 日 2013 年、金沢大学 角間キャンパス、金沢市

K. Aoki, A. Machida, H. Saitoh, T. Hattori, A. Sano-Furukawa, R. Iizuka, N. Endo, T. Watanuki, Y. Katayama, M. Matsuo, T. Sato, S. Orimo "Neutron diffraction measurement on hydrogenation process of Fe at high temperature and high pressure" European High Pressure Research Group International Meeting, 1-6 September, 2013 Queen Mary, University of London, London

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

プレス発表「鉄に溶けた水素はどこにいる? - 鉄中の水素を中性子で観測することに成功 - 」2014 年 9 月 26 日、日経産業新聞 (10 月 6 日朝刊) に掲載。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

青木 勝敏 (AOKI, Katsutoshi)
東北大学・金属材料研究所・上級研究員
研究者番号: 30356331

(2) 研究分担者

服部 高典 (HATTORI, Takanori)
日本原子力研究開発機構・J-PARC センター・研究主幹
研究者番号: 10327687

町田 晃彦 (MACHIDA, Akihiko)
日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究副主幹
研究者番号: 7035498

松尾 元彰 (MATSUO, Motoaki)
東北大学・金属材料研究所・講師
研究者番号: 20509038

(3) 連携研究者

片山 芳則 (KATAYAMA, Yoshinori)
日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主席
研究者番号: 20224462

齋藤 寛之 (SAITOH, Hiroyuki)
日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究副主幹
研究者番号: 20373243

佐野 亜沙美 (SANO, Asami)
日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究員
研究者番号: 30547104

遠藤 成輝 (ENDO, Naruki)
日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・博士研究員
研究者番号: 40611893

大友 季哉 (OTOMO, Toshiya)
高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・教授
研究者番号: 90270397

池田 一貴 (IKEDA, Kazutaka)
高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・特任準教授
研究者番号: 80451615

大下 英敏 (OSHITA, Hidetoshi)
高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・特任助教
研究者番号: 00625163

藤久 裕司 (FUJIHISA, Hiroshi)
産業技術総合研究所・計測フロンティア研究部門・主任研究員
研究者番号: 90357913

(4) 研究協力者

佐藤 豊人 (SATO, Toyoto)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号: 20455851

杉本 秀彦 (SUGIMOTO, Hidehiko)
中央大学理工学部・教授
研究者番号: 00187668