

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 19 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24540356

研究課題名(和文)ペロブスカイト型水素化合物の革新的合成と基礎物性の開拓：新物性・新機能の創出へ

研究課題名(英文) Innovative synthesis of the perovskite-type hydrides and development of their basic physical-properties: creation of new properties and functions

研究代表者

加藤 雅恒 (KATO, Masatsune)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50211850

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：ペロブスカイト型水素化合物では、水素の価数がマイナス1価と小さいために金属イオンの価数が大きくならない。そのため、水素の1s軌道のエネルギーバンドとの重なりが小さく共有結合性が弱い。これが電子格子相互作用を弱めていると考え、高温超伝導の発現には、水素の一部をマイナス2価の酸素に換えたペロブスカイト型酸水素化合物が望ましいことがわかった。また、白金を添加すると触媒効果により室温でも水素導入が可能になるという画期的な成果を得ることができた。このように、水素を含む化合物において、高温超伝導をはじめとする新機能・新物性の創出に向けた戦略指針を得るための基礎的な情報を収集することができた。

研究成果の概要(英文)：In the hydride compounds with the perovskite-type structure, the valence of hydrogen ions is -1 so that the valence of the cations cannot become large from the charge neutrality. This leads to the small electronic band-overlap between hydrogen and cation, indicating small covalency, namely weak electron-phonon interaction which is important for the appearance of superconductivity. In conclusion, we have obtained the useful information that oxyhydride compounds are preferable to hydride compounds for the high-temperature superconductors. Moreover, we have found the addition of platinum powder is very effective for the hydrogenation due to its catalysis. In summary, we have obtained some basic information to obtain the guideline for the creation of new functions and physical properties, including new high-temperature superconductivity, in the compounds with hydrogen.

研究分野：工学

キーワード：水素化合物 超伝導 ペロブスカイト構造

1. 研究開始当初の背景

ペロブスカイト型酸化物では、高温超伝導や巨大磁気抵抗効果、マルチフェロイックなど多彩な特性が発見され、物性物理学の発展や新機能性材料の開発へと展開した。ペロブスカイト型水素化物でも、酸化物とは異なる画期的で興味深い機能、物性の発見が予想されるが、ペロブスカイト構造に限らず、水素化合物の数は、酸化物に比べて圧倒的に少ない。その最大の原因は、合成の際に危険な水素ガスを扱うため、特別な設備と専門技術を要することであった。しかし、我々は、最近、この問題点を解消する合成法を独自に開発した。

水素化合物の中でも最も期待される機能は、高温超伝導である。究極の軽元素である水素は 40 年以上前から室温超伝導の極めて有望な候補物質と期待され続けている。400 万気圧もの高圧下では水素は金属となり、室温超伝導を示すという理論的予測がある。これは、軽元素を含む高い振動数をもつフォノンが現れるため、電子-フォノン相互作用に基づく超伝導転移温度 T_c が高くなるというものである。この金属水素の超伝導は実現できていないが、実際、 T_c 25 K の高温超伝導体の多くは B(ホウ素)、C(炭素)、N(窒素)、O(酸素)を含む軽元素系である。また、水素は、物質中で、大きな振動エネルギーを有するだけでなく、その核波動関数は広がっているため、トンネル効果などの量子効果に基づく新奇な物性の出現が期待されている。これらの実現のためには、数多くの新規水素化合物を合成し、それらの基礎物性データを収集することが次なる重要課題となっている。

2. 研究の目的

未開拓のペロブスカイト構造を有する水素化合物において、独自の合成法を用いて新規な物質を創製し、その基礎物性を調べる。そして、新機能・新物性の創出のための基礎データを収集する。

3. 研究の方法

(1) ペロブスカイト構造を有する新規な水素化合物 $Sr_{1-x}Ba_xPdH_{3-\delta}$ の合成を試みる。そして、合成条件と諸物性を調べる。

(2) マイナス 1 価の水素の一部をマイナス 2 価の酸素に換えたペロブスカイト型酸水素化合物に着目し、酸水素化合物合成に関する基礎データを得る。まず、ペロブスカイト構造を基本とする代表的な銅酸化物超伝導体 $YBa_2Cu_3O_7$ 、 $YBa_2Cu_3O_6$ へ水素を導入し、新規な銅酸水素化物超伝導体の合成を試みる。そして、酸水素化合物 $YBa_2Cu_3O_xH_y$ の合成条件と、水素導入による超伝導特性の変化を調べる。

4. 研究成果

(1) ペロブスカイト構造を有する水素化合物

$Sr_{1-x}Ba_xPdH_{3-\delta}$ (図 1) を本研究者が開発した水素化合物合成法を用いて作製し、超伝導転移の有無を調べた。

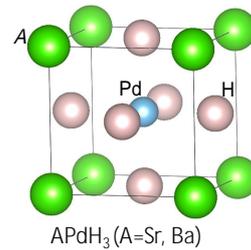


図 1. ペロブスカイト型水素化合物 $APdH_3$ (A=Sr, Ba) の結晶構造。

試料 $Sr_{1-x}Ba_xPdH_{3-\delta}$ は以下のように作製した。まず粒状の Sr、Ba と粉末の Pd をモル比 1.1 : 1 で混合し、ヘリウムガスで満たされたグローブボックス中の高周波溶解炉を用いて合金 $Sr_{1-x}Ba_xPd$ を作製した。次に、図 2 に示すように、この合金と水素源となる CaH_2 と CuO の粉末を混合してペレット状に成型したものを石英管の中に離して入れて真空封入した。水素源を 150 に加熱し、合金を室温にして 24 時間保った。



図 2. 独自の水素化合物合成法に用いた水素化セルの概略図。

得られた試料に対して粉末 X 線回折を行った結果、単相の $Sr_{1-x}Ba_xPdH_{3-\delta}$ が得られたことが分かった。 $SrPdH_{3-\delta}$ は立方晶であるが、 x (Ba) 0.7 では正方晶になった (図 3)。Ba 量が増加すると、格子が大きくなり、Pd-H の結合が保たれず c 面内で水素欠損が生じたためと思われる。

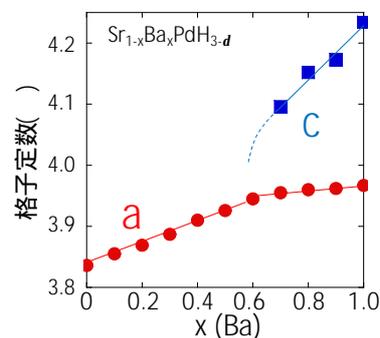


図 3. $Sr_{1-x}Ba_xPdH_{3-\delta}$ の格子定数の Ba 量依存性。

次に、これらの試料に対して超伝導転移の有無を調べるため SQUID 磁束計を用いて直流磁化率を測定した。その結果、いずれの試料もパウリ常磁性で金属的ふるまいを示したが、2 K 以上では超伝導転移は確認できなかった。その原因の一つとして、水素欠損による伝導面の乱れが考えられる。また、電子-格子相互作用が弱いことが考えられる。WIEN2k を用いてバンド計算を行った結果、 $Sr_{1-x}Ba_xPdH_3$ では、フェルミ準位での状態密度、特に水素の部分状態密度が小さいことが分かり、これが、電子-格子相互作用が弱いことの原因であると結論付けた。また、Sr を Ba に置換していくと H の部分状態密度が大きくなるという計算結果が得られたが、Ba 量が増えると実際の試料では水素が欠損してしまっ。しかし、BaPdH まで水素量が減少すると、さらに H の部分状態密度が大きくなるのがバンド計算から分かった。以上より、ペロブスカイト型水素化合物では、水素の価数がマイナス 1 価と絶対値が小さいために金属イオンの価数が大きくなる。すなわち、イオン化エネルギーが小さく、そのバンドのエネルギー準位は浅いため、水素の 1s 軌道のエネルギーバンドとの重なりが小さく共有結合性が弱い。これが電子-格子相互作用を弱めているということが分かった。よって、マイナス 1 価水素の一部をマイナス 2 価の酸素に換えたペロブスカイト型酸水素化合物の方が超伝導発現には望ましいと結論した。

(2) (1)の結論を踏まえ、新規な酸水素化合物の合成を目指した。まずは代表的な銅酸化物超伝導体 $YBa_2Cu_3O_7$ (図 4) への水素導入を行い、酸水素化合物作製のための基礎データを得ることにした。

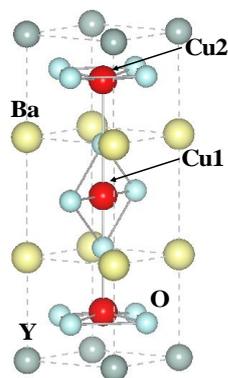


図 4. 銅酸化物超伝導体 $YBa_2Cu_3O_7$ の結晶構造。

$YBa_2Cu_3O_7$ は通常の固相反応法を用いて作製した。水素化は独自に開発した方法を用いた。水素源となる CaH_2 と CuO の粉末を混合してペレット状に成型したものと $YBa_2Cu_3O_7$ を石英管の中に離して入れて真空引きした。また、図 5 に示すように、これまでの水素化

セルに圧力計を取り付け、水素圧をモニターできるように改良した。

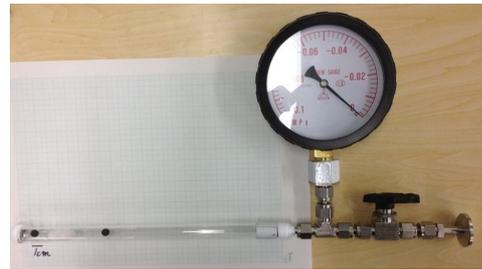


図 5. 改良した水素化セル。

水素源を 150 に加熱し、 $YBa_2Cu_3O_7$ を 100-160 に保った。水素圧は 1 気圧とした。水素量は水素圧の減少量から見積もった。また、保持時間を系統的に変えて水素量を制御した。

得られた試料に対して粉末 X 線回折 (XRD) と直流磁化率測定を行った。まず、 $YBa_2Cu_3O_7$ の水素化温度が 110 以上では a 軸長が伸び、水素吸蔵が確認された。しかし、水素化温度が増加すると XRD 像のピークはブロードになり試料が分解している可能性があるため、最も低い 110 と決定した。得られた試料の XRD 像を図 6 に示す。水素量が増えるとともに 103 ピークと 110 ピークが低角に移動するのがわかる。すなわち、 a 軸長が伸び水素量 y が約 1 でほぼ b 軸長と一致し斜方晶から正方晶に変化することが分かった。

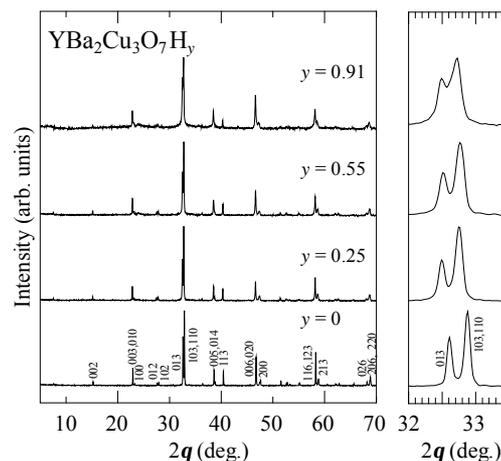


図 6. $YBa_2Cu_3O_7H_y$ の粉末 X 線回折像。

また、直流磁化率測定の結果を図 7 に示す。水素量が増加しても超伝導転移温度はほとんど変化せず、超伝導体積分率が低下し、水素が入った領域は超伝導が抑制されることを示している。

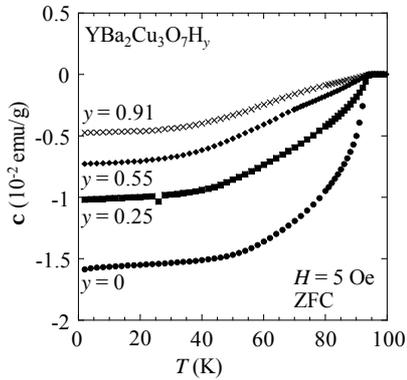


図 7. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7H_y}$ の直流磁化率の温度依存性.

この超伝導抑制の原因を明らかにすることは、水素に起因する高温超伝導発現を実現するためには重要である。そこで、酸素量、すなわちホールキャリア濃度を減らした絶縁体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ (図 8) への水素導入を行った。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ は通常の固相反応法を用いて作製した。水素化は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ のときと同様に独自に開発した方法を用いた。

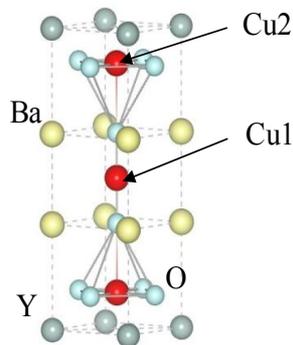


図 8. 銅酸化物絶縁体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ の結晶構造.

しかし、超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ とは異なり絶縁体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ へは水素は全く導入されなかった。そこで、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ 粉末に白金粉末を混ぜ、水素化を行ったところ、図 9 に示すように、わずかな白金粉末の添加で水素導入に成功した。白金の触媒効果、すなわち水素分子が白金により活性な水素原子に解離することにより、水素の導入を可能にしたと考えられる。しかし、超伝導転移は確認されなかった。結晶粒内での水素の拡散が遅く、試料表面での水素原子が留まり、結晶が分解しているためかもしれない。この物質へ均一に水素を導入するには、水素圧を下げ、ゆっくりと水素を導入する必要があるという有用な知見を得た。

また、触媒の効果は、水素導入だけでなく、酸素、窒素の過剰導入も可能となると予想され、新たな機能・新たな物性の発見につながる事が期待される。

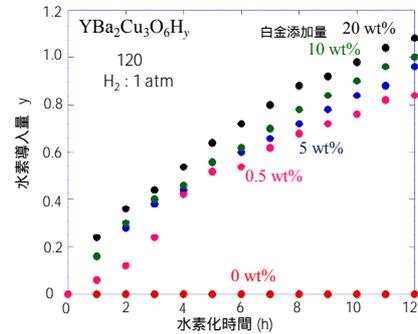


図 9. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6H_y$ における水素導入量の水素化時間依存性.

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 1 件)

H. Yagyū, M. Kato, T. Noji, Y. Koike, Synthesis of perovskite-type hydrides APdH_3 ($A = \text{Sr}, \text{Ba}$) by a new method using CaH_2 as a H_2 -source, Physics Procedia, 査読有, Vol.45, 2013, pp.109-112. doi:10.1016/j.phpro.2013.04.064

〔学会発表〕(計 6 件)

柳生穂高、佐藤真之介、住野義樹、加藤雅恒、野地尚、小池洋二、水素化した $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7H_x$ の超伝導、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、2014 年 9 月 17 日 - 2014 年 9 月 20 日、北海道大学(北海道札幌市)

加藤雅恒、銅酸化物高温超伝導体のソフト化学合成、第 10 回固体イオニクスセミナー、2014 年 8 月 31 日 - 2014 年 9 月 2 日、プラザホテル山麓荘(秋田県仙北市)

柳生穂高、加藤雅恒、野地尚、小池洋二、水素化した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7H_x$ の超伝導、第 74 回応用物理学会秋季学術講演会、2013 年 9 月 16 日 - 2013 年 9 月 20 日、同志社大学(京都府京田辺市)

柳生穂高、加藤雅恒、野地尚、小池洋二、水素吸蔵型 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7H_x$ の超伝導、日本セラミックス協会 第 26 回秋季シンポジウム、2013 年 9 月 4 日 - 2014 年 9 月 6 日、信州大学(長野県長野市)

柳生穂高、加藤雅恒、野地尚、小池洋二、新しい水素化合物合成法の開発とペロブスカイト型 APdH_3 ($A = \text{Sr}, \text{Ba}$) の合成、第 60 回応用物理学会春季学術講演会、2013 年 3 月 27 日 - 2013 年 3 月 30 日、神奈川工科大学(神奈川県厚木市)

H. Yagyu, S. Ayukawa, M. Kato, T. Noji, Y. Koike, Search for new superconductor in the perovskite-type hydrides APdH₃ (A = Sr, Ba), 25th International Symposium on Superconductivity, 2012 年 12 月 3 日 - 2012 年 12 月 5 日、タワーホール船堀 (東京都江戸川区)

6 . 研究組織

(1)研究代表者

加藤 雅恒 (KATO , Masatsune)
東北大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号 : 5 0 2 1 1 8 5 0

(2)研究分担者

(3)連携研究者

小池 洋二 (KOIKE , Yoji)
東北大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号 : 7 0 1 3 4 0 3 8