

「電気化学合成した超化学量論的水素化物 $\text{PdH}_{x \leq 2}$ の構造と超伝導特性」

兵庫県立大学大学院工学研究科

福室 直樹

1 研究の背景と目的

近年、高濃度金属水素化物の高圧力合成による高温超伝導体探索の研究が盛んに行われ、高い超伝導転移温度(T_c)を示す LaH_{10} ($T_c = 215 \sim 260$ K)などが報告されている。水素吸蔵能に優れる代表的な金属であるPdについては多くの研究が行われ、 PdH_x では $x = 0.8 \sim 1.0$ の範囲で水素濃度の増加とともに T_c が高くなること(PdHで $T_c = 9$ K)が知られている。しかし、これまでPdHよりも高い水素濃度の PdH_x は得られていなかった。最近、申請者は電解チャージによって超化学量論的水素化物 PdH_x ($1 < x \leq 2$)を合成することに成功した。さらに、無電解金めっきで被覆することによって $\text{PdH}_{x \leq 2}$ を室温大気中で長時間安定に保てることを見出した。 $\text{PdH}_{x \leq 2}$ ではより高温で超伝導転移が観察されることが期待できる。そこで本研究では、水素濃度を制御して PdH_x を効率的に作製する電解チャージ条件を検討し、 $\text{PdH}_{x \leq 2}$ の水素の存在状態と超伝導特性を調べることを目的とする。

2 研究方法・研究内容

①電解チャージ条件の検討

これまで電解液として希硫酸を用い、圧延したPd箔を陰極、白金メッシュ電極を陽極として、5.8 Vの電圧で電解チャージを行っていたが、得られた PdH_x の水素濃度は毎回異なり、高水素濃度にするためには24時間の電解時間を要した。水素濃度を制御して高水素濃度の PdH_x を効率的に作製するため、電解チャージの電圧と時間、電解液の組成と温度、添加剤、および電極間距離などの条件を検討した。昇温脱離スペクトル(TDS)により作製した PdH_x の水素熱脱離スペクトルを測定して水素を定量した。また、東京大学生産技術研究所の福谷克之教授と小澤孝拓助教の協力を得て核反応分析(NRA)による PdH_x の水素濃度測定を行った。

②結晶構造と水素の存在状態の解析

X線回折(XRD)によって PdH_x ($1 < x \leq 2$)の結晶構造を解析し、水素の吸放出による格子定数の変化を調べる。透過電子顕微鏡(TEM)による組織観察から欠陥やボイドの生成を調べる。ダイヤモンドナイフはマイクロトーム法によってPd箔の断面組織を観察するための試料作製に使用する。本学理学研究科の水戸毅教授と中井祐介准教授の協力を得て固体核磁気共鳴(NMR)測定を行い、 PdH_x ($1 < x \leq 2$)の水素の存在状態(H原子、 H_2 分子)を解析する。高エネルギー加速器研究機構(KEK)の大友季哉教授と池田一貴特別准教授の協力を得て大強度陽子加速器施設(J-PARK)で中性子回折測定を行い、 PdH_x ($1 < x \leq 2$)結晶中の水素の位置を解析する。これらの結果を総合して水素の存在状態を明らかにする。また、中央大学工学部の石井靖教授と杉本秀彦名誉教授の協力を得て、第一原理計算およびモンテカルロ計算による水素の存在状態のシミュレーションを行い、構造解析の結果と比較して検証する。

③超伝導特性評価

PdH_x ($1 < x \leq 2$)の超伝導測定は、中央大学工学部の佐藤博彦教授の協力を得て行う。直流四端子法によって超伝導転移温度を測定するための試料の加工と電極形成を行う。水素濃度の異なる試料および重水素をチャージした $\text{PdD}_{x \leq 2}$ について超伝導特性を評価し、高濃度金属水素化物の超伝導発現機構を解析する。

④高圧力下電解チャージによる水素化物合成

本学工学研究科化学工学専攻の前田光治教授の協力を得て、高圧力電解装置を用いて電解チャージを行う。高圧力電解装置は、プランジャーポンプで水を増圧器に送って最大4000気圧の圧力を電解液に印加することができる。高圧力下では電解発生した水素が気泡にならずに電解液中に溶解するため水素の化学ポテンシャルが高くなり、また、Pd箔中に吸蔵された水素が脱離しないため、超高水素濃度のPdH_xが得られることが期待できる。

3 研究成果

①電解チャージ条件の検討

高水素濃度のPdH_x ($x > 1$)を電解チャージによって安定的に得る条件を探索するため、電解電圧を5.8 Vから10 Vまで上げて、電解時間を24時間から48時間に延長した。電解液を硫酸から水酸化リチウム水溶液、および塩化ナトリウム水溶液に変更し、それらの液温を室温から0°C付近まで冷却した。また、電極間距離を5 cmから15 cmに上げて過電圧が大きくなるような条件に変更したが、高水素濃度のPdH_xを得ることはできなかった。これまで高水素濃度のPdH_xが得られた時に用いていた圧延Pd箔は(311)面に優先配向した組織であったが、本研究で用いた圧延Pd箔の表面は(111)面や(100)面などの原子密度の高い結晶面が優先配向した圧延集合組織であったため、表面吸着した水素原子同士の結合が起りやすく、Pd箔中に水素原子として吸蔵される示唆された。Pd箔の圧延方向を変更しても圧延集合組織の結晶配向性に大きな変化は見られなかった。Pd箔表面の圧延集合組織の影響を無くすため、アルゴンイオンによるスパッタリングまたはプラズマ処理によって表面を荒らしてから電解チャージを行ってみたが、高水素濃度のPdH_xを得ることはできなかった。

②結晶構造と水素の存在状態の解析

室温大気中でPdH_xからの水素脱離を防ぐため、電解チャージ直後のPd箔を無電解Auめっきで被覆した。断面TEM観察から膜厚約70 nmのAu膜がPd箔上に形成されていることが確認された(図1)。

NRAによって測定したPdH_xの昇温過程の水素濃度変化から、水素濃度は $x = H/Pd =$ 約1.2であり、Auめっきによって $x = 1$ 以上の高水素濃度が保持されていることがわかった(図2)。

図3にAuめっきで被覆したPdH_x ($x = 1.4$)の室温大気中における水素濃度と格子定数の経時変化を示す。日数経過とともに水素濃度は徐々に減少し、β相の格子定数は5日目までは減少したが、それ以降はほぼ一定になった。14日後からは低水素濃度のα相が現れて、相分離を起こしたことがわかった。

③超伝導特性評価

超伝導量子干渉計(SQUID)による磁化測定ではAuめっきしたPdH_xの超伝導転移を評価することができなかったため、四探針法による電気抵抗測定を行って超伝導特性を評価することを試みた。四探針法ではPdH_xからの水素脱

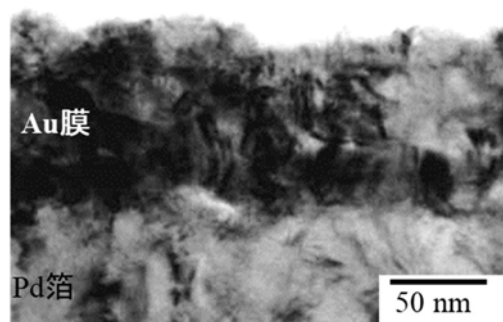


図1 金めっきしたPd箔の断面TEM像

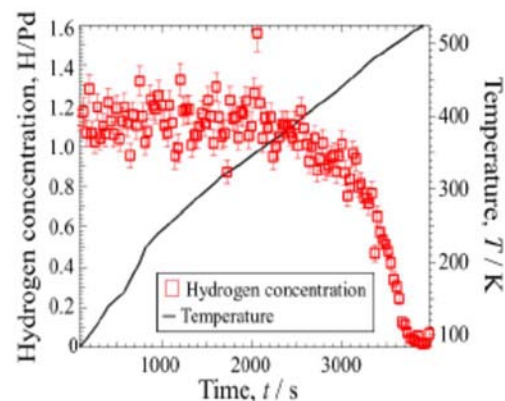


図2 NRAによって測定したPdH_xの昇温過程の水素濃度変化

離を防ぐためのAuめっき膜が表面に存在すると電気抵抗が小さくなって測定が困難になるため、Pdと同程度の抵抗率を有するPtを電解および無電解めっきによって表面に被覆した。その結果、PtめっきしたPdH_xでは室温放置の間に水素脱離が起こって水素濃度が低下することがわかった。これについては、Ptめっき膜の表面では水素発生の触媒能が高いため、Auめっき膜が存在してもPdH_xからの水素脱離が促進されたことが示唆された。今後、Pdと同等の抵抗率を有する別の金属膜で被覆することを検討する。

高濃水素濃度のPdH_xの超伝導特性を評価することはできなかったが、熱分析によって新たな知見が得られた。図4はPdH_xの水素熱脱離スペクトルと示差走査熱量計(DSC)で測定したDSC曲線である。410 K付近の水素脱離ピークとほぼ対応して吸熱ピークが観察された。図5はDSC曲線から求めたPdH_xの水素脱離エンタルピーの水素濃度依存性である。これまでに報告されている $x < 1$ におけるPdH_xの水素脱離エンタルピーは水素濃度の増加とともに減少しているが、 $x > 1$ では水素濃度の増加とともに急激に増加し、Auめっきで被覆するとさらに増加することがわかった。これについては、 $x > 1$ ではPdH_xの結晶格子内に水素がH₂分子として存在することが考えられ、これが金属中を拡散して脱離するためにはH原子に解離しなければならない。その解離には大きな吸熱が必要であるため、 $x > 1$ では水素濃度の増加とともに水素脱離エンタルピーが大きく増加したと考えられる。Au膜の被覆による水素脱離エンタルピーの増加については現在調査している。

④ 高圧力下電解チャージによる水素化物合成

高圧電解セル内で電解チャージによってPd箔に水素を吸蔵させ、直後に電解亜鉛めっきで被覆した。圧力を解放してもPdH_xからの水素脱離は観察されなかった。亜鉛めっきで被覆したPdH_xの水素濃度は $x = 0.7$ であり、室温大気中に取り出してから1週間経過後も水素濃度はほとんど変化していないことが確認された。今後、高圧力下でより高い水素濃度のPdH_xを合成する条件を検討する。

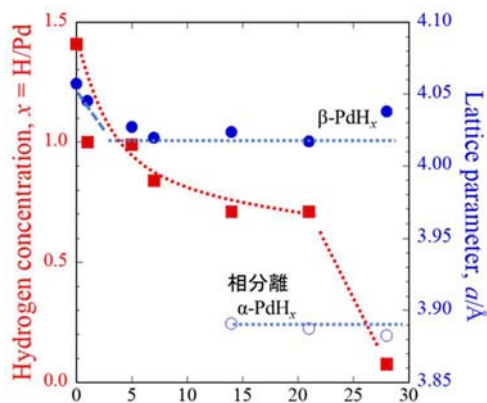


図3 Auめっきで被覆したPdH_xの水素濃度と格子定数経時変化

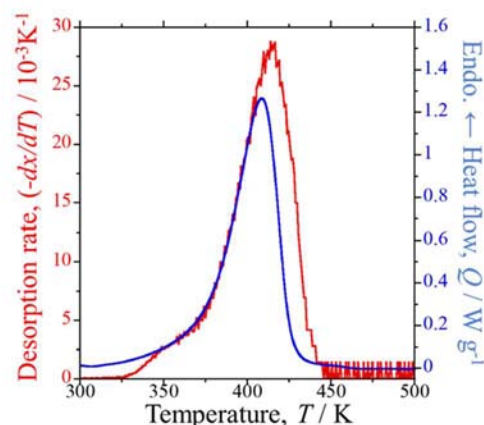


図4 PdH_xの水素熱脱離スペクトルとDSC曲線

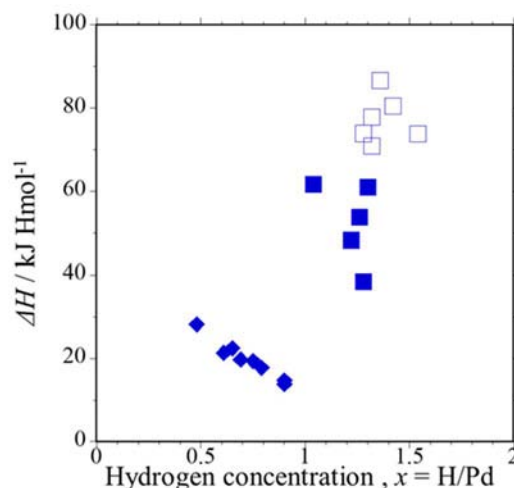


図5 PdH_xの水素脱離エンタルピーの水素濃度依存性

◆, ■: Au膜無し, □: Au膜有り

4 生活や産業への貢献および波及効果

近年、高圧力合成による新規高濃度水素化物超伝導体探索の研究が盛んに行われているが、高濃度金属水素化物が発現する高温超伝導の機構については未解明な点が多く残されている。これまでPdH_xについては、高圧力合成および電解チャージの両方で $x = 1$ までのPdH_xしか得られていない。理論計算では、300 MPaの高圧力で電解チャージを行うことで、PdH_{1.0}やPdH_{1.2}などが得られることが予測されている。本研究では、300 MPaの高圧力でPd箔に電解チャージによって水素を吸蔵させた後、電解亜鉛めっきを行って圧力解放後にPdH_xからの水素の脱離を防ぐことに成功した。代表的な水素吸蔵合金であるPdH_xについて $x = 1$ を超えるPdH_xを合成してその構造と超伝導特性を調べることは、高温超伝導の発現機構を解明するための手がかりとなることが期待される。

学会発表

- 1) 電気化学的手法によって金属中に侵入した水素の挙動解析, 福室直樹, 八重真治, 電気化学会電解科学技術委員会第113回委員会, 2021年6月29日 (依頼講演、オンライン開催)
- 2) Atomistic State of Hydrogen in Electrodeposited Pd Films, T. Hashimoto, T. Nakamura, N. Fukumuro, S. Yae, INTERFINISH2020, 2021年9月6日 (国際会議, オンライン開催) .
- 3) 電気化学合成した超化学量論的水素化物PdH_{x > 1.0}の水素解析, 橋本倫也, 中村友哉, 小澤孝拓, 福室直樹, 福谷克之, 深井有, 八重真治, 日本金属学会2021年秋季第169回講演大会講演要旨集, , P119 (2021).
- 4) 電解Pdめっき膜中の水素の存在状態 —熱分析による解析—, 中村友哉, 橋本倫也, 福室直樹, 八重真治, 表面技術協会第144回講演大会講演要旨集, p. 37 (2021).