サブナノ格子物質中における水素が誘起する新機能

亀川 厚 則¹ 中 東 潤² 山 口 明³ 藤 田 麻 哉¹
山 内 美 穂^{4,*1} 北 川 宏^{5,*2} 岡 田 益 男¹

¹東北大学大学院工学研究科

²福山大学工学部

³岩手大学大学院工学研究科

⁴北海道大学触媒化学研究センター

⁵九州大学大学院理学院化学部門

J. Japan Inst. Metals, Vol. 73, No. 3 (2009), pp. 141-150

Special Issue on Emergent Researches for Substitution to and Effective Usage of Rare and Scarce Metals (2)

© 2009 The Japan Institute of Metals

OVERVIEW

Hydrogen-Induced New Functions in Sub-Nano Lattice Matter

Atsunori Kamegawa¹, Jun Nakahigashi², Akira Yamaguchi³, Asaya Fujita¹,
Miho Yamauchi^{4,*1}, Hiroshi Kitagawa^{5,*2} and Masuo Okada¹

¹Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8579

²Faculty of Engineering, Fukuyama University, Fukuyama 729-0292

³Graduate School of Engineering, Iwate University, Morioka 020-8550

⁴Catalysis Research Center, Hokkaido University, Sapporo 001-0021

⁵Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University, Fukuoka 812-8581

This paper includes some results of “Hydrogen-Induced New Functions in Sub-Nano Lattice Matters” accomplished by MEXT’s program “Elements strategy Project”. In the 21st century, the era concerning about environment, this research achievement utilizing hydrogen as the technology for strengthening alloys will be expected to make a breakthrough in the metal heat-treatment and processing technology as the new environmental conscious process. Hydrogen heat-treatments for grain-size refinements of alloys were performed. The grain size of Cu-3 mass%Ti alloy turned into about 20~50 nm after hydrogenation and dehydrogenation treatment. Moreover, grain-size refined Ti-based alloy showed large super-elastic elongation. On the other hand, hydrogen induced functions in the alloys were also investigated. Hydrogen transmitting films with Pd nanogranular particles dispersed in ceramic material were developed as attachment of metal-hydride switchable mirrors. Metamagnetism transition temperature (T_c) could be increased by hydrogen introduction in $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$. Pd/Pt core-shell type nano-particles were also investigated.

(Received October 28, 2008; Accepted January 6, 2009)

Keywords: hydrogen-induced function, hydride, grain-refinement, metamagnetism, core-shell, nano-particle

1. 緒 言

20 世紀は生産活動を生活拠点とする「経済の世紀」であったが、これから我々の目指す 21 世紀は「環境重視の世紀」である。先進国の高度な経済活動に伴う化石燃料の使用による地球環境の問題として、都市の大気汚染、二酸化炭素による地球の温暖化などが焦眉の課題として提起されている。水素はほとんど無限に存在すると考えられる水が原料であり、クリーンな究極のエネルギー源として期待されている。第 3 期科学技術基本計画においても、水素関連プロジェクトは省

庁横断の連携施策プロジェクトとなっていることから鑑みても「水素」は 21 世紀を担うキーエレメントと見なされている。

最近、材料分野では、21 世紀に向けての環境調和型材料プロセスの一つとして、水素が水素原子の形でサブナノ格子物質に侵入し、結晶構造や組織を変化させ、特性を向上させるなど有能なプロセス機能を持つことが報告され、水素原子を積極的に利用しようとする技術が注目されている。これまでの材料科学における水素は、鉄鋼の“水素脆性”に代表されるように、害のある“やっかいもの”の元素としての位置付けであった。サブナノ格子物質中に侵入できる元素として、水素原子(プロチウム)、窒素原子、炭素原子などがあるが、水素原子は全ての元素の中で、最小の半径を有し、サブナノ格子物質中を自由に飛行し、抜け出せることが可能な唯一の原子である。

*1 独立行政法人科学技術振興機構さきがけ(Japan Science and Technology Agency, PRESTO)

*2 独立行政法人科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業(Japan Science and Technology Agency, CREST)

前述したように、鉄鋼材料の水素脆性に挙げられるように水素脆化のメカニズムや、いかに金属材料中の水素を低減するかを焦点とした研究が一昔前までは盛んであったが、1960 年後半の水素吸蔵合金の発見により、Ni-MH 電池負極材料や水素エネルギー媒体としての水素を貯蔵する材料の研究が盛んになってきた。一方で、本稿のように材料における水素という元素を有効に利用し、材料の新規創製や高性能化、新しい機能の発現を目指した取り組みについても近年精力的に取り組みが成されてきている。

平成 19 年度より文部科学省・元素戦略プロジェクトが開始された。著者らも本稿題目と同じ「サブナノ格子物質中における水素が誘起する新機能」というテーマで参画している。この目的は、21 世紀へ向けての環境重視という強い社会的要求の背景の中で、水素原子が有するナノ加工プロセス機能や、水素原子が材料中に固溶し、どのような新規機能を発現するか等、水素が有するポジティブな機能を多面的に理解するとともに、それぞれの材料の特性を飛躍的に向上させることに取り組むことである。

2. 水素が誘起するナノ加工プロセス機能

2.1 水素吸放出処理による Cu 系合金などの結晶粒微細化

金属材料中へ水素を用いて微細結晶粒を得る方法は、永久磁石材料であるネオジム系磁石への適用が実用材料で初めての報告であろう。磁性化合物である $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ を $700\sim 800^\circ\text{C}$ の範囲において水素雰囲気中で熱処理(水素化)を施すことにより、式(1)に示すような不均化反応が起こり、主相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物が 3 相に分解し、Fe 中に微細な NdH_2 および Fe_2B を生成する。次にこの分解温度範囲において熱処理雰囲気を水素から真空に切り替えて強制的に脱水素を施すと、式(2)に示すように NdH_2 から水素が放出され、そ

れと同時に Nd が Fe_2B , Fe と再結合を起こして〈001〉に配向したサブミクロンオーダーの $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物相が形成され、残留磁化と保磁力がともに増大し高特性の磁石粉末となる¹⁾。

この一連の反応は HDDR (Hydrogenation Disproportionation Desorption Recombination) 反応と呼ばれている¹⁾。この反応は Sm 系磁石材料や Mg 系材料(AZ 系や ZK 系)などでも適用できることが知られている。

一方で、著者らは水素との親和力の弱い Al 系や Cu 系合金に、水素との親和力の強い Mg を約 1~8 mass% 固溶 (Al 系合金)せ、水素の吸放出熱処理を施すことにより、結晶粒をナノ化させることに成功した^{2,3)}。Al などの水素との親和力の弱い元素を主元素とする合金においても、Mg などの水素との親和力の強い元素を含有させておけば、HDDR 現象は発現するという予測から、次の式で示すように現用の Al-7.8 mass%Mg 合金を 350°C で水素中熱処理を施すと、不均化反応を起こし、Al と MgH_2 とに分解する。引き続き同温度で脱水素熱処理により元の合金組成に復元し、10~20 nm 程度の Al の超微細結晶粒が観察された。この結果は、その他の水素との親和力の弱い合金系においても合金組成中に水素と親和力の強い Mg や Ti 等が含まれることにより、HDDR 現象の発現と結晶粒微細化の可能性のあることを示唆している。

そこで今回は、現用のバネ材料銅合金であり析出硬化型として知られるチタン銅合金の二元系材 Cu-3 mass%Ti 合金について本水素吸放出処理の効果について調査した。厚さ 30 μm の Cu-3 mass%Ti 箔に、水素圧 7.5 MPa で 48 時間、300~400 $^\circ\text{C}$ の水素中熱処理を施した。その電子顕微鏡像 Fig. 1 に示す。水素処理温度を 350°C とすることで、Cu 母相の

Fig. 1 Bright-field and dark-field images and electron diffraction of the Cu-3 mass%Ti alloys after hydrogenation at 300~400 $^\circ\text{C}$ under 7.5 MPa of hydrogen for 48 hours.

fcc 相の他にチタン-水素化物に相当する TiH_x で同定されるディフラクションパターンを得た。従って、Cu-3 mass% Ti 合金に水素吸収処理を施すことにより、fcc 相とチタン水素化物相に不均化することが分かった。この 350°C で水素化した Cu-3 mass% Ti 合金試料について水素の mass 放出スペクトルを測定したところ、約 400°C から水素が放出を始め、約 550°C 付近で放出ピークを観察した (Fig. 2)。この結果を受けて、350°C、48 時間で 7.5 MPa の水素吸収処理に引き続いて、550°C で 4 時間の強制排気による水素放出処理を施し、その微細組織を Fig. 3 に示す。先に観察されたチタン水素化物のディフラクションパターンは消失し、リング上に繋がった Cu-3 mass% Ti による fcc 相を観察した。この結果より水素吸放出処理を Cu-3 mass% Ti 合金に施すことにより HDDR 現象が発現し、しかも Fig. 4 に見られるように Cu-Ti 母相の結晶粒径は 20–50 nm に超微細化したことが判明した。今後は、HDDR 処理により超微細化された Cu-3 mass% Ti 箔の引張強度などの変化について調査していく予定である。

2.2 $\alpha + \beta$ 2 相型チタン合金の水素処理と超塑性

チタン合金については、合金への水素吸収処理後に、機械加工を施し、脱水素処理することにより超微細粒が達成される。水素処理は、(1)水素吸蔵、(2)溶体化・マルテンサイト化

Fig. 2 TG-DTA-mass spectra of the hydrogenated Cu-3 mass%Ti alloy.

(焼入れ)、(3)熱間圧延、(4)脱水素処理の 4 工程で成り立っている。 $\alpha(\text{hcp}) + \beta(\text{bcc})$ 型 2 相型チタン合金に適量の水素 (Ti-6Al-4V 合金で約 0.5 mass%) を吸蔵させることにより、水素は β 相安定型元素であるが故に β 変態点は低下する。よって通常よりも低い温度で β 単相領域における溶体化処理が可能になり、 β 粒をある程度小さくすることができる。その後、再結晶粒の核となりうる析出物サイトを多く、かつ分散して導入するため、マトリックスに高密度転位を導

Fig. 4 SEM photograph of ultra-fine-grained Ti-6Al-4V alloy obtained through hydrogen treatment⁴⁾.

Fig. 5 Superplastic elongation of ultra-fine-grained Ti-3Al-2.5V.

Fig. 3 TEM micrographs of Cu-3 mass%Ti alloy after dehydrogenation at 550°C for 4 hours in vacuum. (a) bright and (b) dark [Cu(111)] images.

入する．そのために，① β 単相領域からの水冷による焼入れによって，微細な針状マルテンサイト相を多く生成させ， β 相の細分割化と変態による転位の均一分布を図る．② $\alpha+\beta$ 2 相領域での熱間圧延によって針状マルテンサイトを微細粉砕し，高密度転位領域の形成をより促進させる．このことより，析出物の緻密分散化とさらなる高密度転位の局所的な導入を図る．この一連の処理によって水素化物析出サイトをより多く，かつ均一に分散することができる．この状態より脱

水素処理(真空焼鈍)を行うことで，水素化物を起点とした微細な再結晶粒を得ることができる．

Ti-6Al-4V 合金の微細組織を Fig. 4 に示す．結晶粒径は $0.3\sim0.5\mu\text{m}$ という，チタン合金バルク材としては極めて微細な組織になる⁴⁾．また，結晶粒界の性質を調べた結果，その多くは大傾角粒界で占められていることがわかっている⁵⁾．この微細化傾向は同じ $\alpha+\beta$ 2 相型チタン合金である Ti-3Al-2.5V 合金や Ti-1Fe-0.35O 合金，Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe 合金についても確認されている^{6,7)}．以上のことから，水素処理は $\alpha+\beta$ 2 相型チタン合金の結晶粒微細化には極めて有効な手段である．

水素処理によって微細化したチタン合金の常温における強度はホールペッチの関係に従って向上^{4,6)}し，そしてある温度領域においては極めて大きな超塑性伸びを示す^{5,6)}(Fig. 5)．この優れた特性を利用して超塑性加工によって試作した義歯床⁸⁾およびクラウン(歯科補綴物)⁹⁾の一例を Fig. 6 に示す．これらの製造方法として現在，最も多く用いられているのが鋳造法であるが，鋳型との反応や寸法精度，薄肉部の製造が困難であることなど，多くの面で改善が求められている．この水素処理によって微細化したチタン合金を用いた超塑性加工法は，これらの諸問題を解決できる可能性を秘めて

(a) Denture base

(b) Crown

Fig. 6 Denture base and crown fabricated from ultra-fine-grained material by superplastic forming. (a) Denture base, (b) Crown

Fig. 8 Resistivities of SiNx-Pd/Y bilayered film as a function of time, during switching hydrogen flowing.

Fig. 7 The outward appearance of hydrogenated Al/Y, Pd/Y, AlNx-Pd28 at%/Y, AlNx-Pd34 at%/Y, AlNx-Pd42 at%/Y bilayered films.

おり、今後さらなる微細化による超塑性特性の向上が望まれる。

上述のように、水素処理はチタン合金の高性能化においては極めて有効であり、また、チタン合金全体の結晶粒を $1\ \mu\text{m}$ 以下に微細化することが可能な、数少ない方法である。しかし、これまでに水素処理を適用させた例は $\alpha+\beta$ 2 相型合金のみであり、 α 型や near β 型、 β 型といった常温での組織形態の異なる他のチタン合金については水素処理の適用が可能かどうか、まだわかっていない。そこで今後、これらのチタン合金に水素処理を施し、本法による微細化効果、および微細化した合金についてはその超塑性についてさらに研究を進めていく予定である。

3. 材料中における水素固溶誘起の新機能

3.1 水素吸放出による光学特性変化を利用した窓用材料の開発

イットリウム等の希土類金属やマグネシウム基合金などは水素と結合して結晶構造や物性が大きく変化する。この特性が注目される端緒になったのは 1996 年の Nature に掲載された論文¹⁰⁾である。Griessen らはその論文で、希土類金属薄膜は常温で可逆的かつ高速に水素を吸放出できること、その吸放出に伴い光の透過率や電気伝導率が大きく変化することを報告した。その後その性質を応用してスマート窓材料¹¹⁾や水素センサ¹²⁾を開発しようとする報告^{13,14)}が多数発表されている。

特に透明度を変化させることができるスマート窓材料の実用化への期待が大きい。この材料は赤外域の光透過率も制御することができるため、自動車や住宅等の窓に活用されるようになれば、冬季の熱流出、夏季の熱流入を大幅に削減し、冷暖房に消費されるエネルギー、ひいては二酸化炭素の排出量を削減することができる。よってこの実用化は社会に与えるインパクトが極めて大きいと言える。

しかし Griessen らの報告から既に 10 年以上経ているにもかかわらず、それらが製品として市販された例は無い。それには様々な理由があるが、特に大きな障害となっていたのが希土類膜を他の元素との反応から保護する材料の問題である。

希土類金属は様々な元素と容易に反応する。例えば大気中においては速やかに酸化が進行する。従って大気中で使用するような場合、表面に何らかの対酸化保護膜を積層することが通常行われている。一方でスマート窓材料などに用いるには、希土類層に水素を注入あるいは放出するパスも確保する必要があるが、事実上それは保護膜中に確保せざるを得ない。すなわち、保護膜は少なくとも水素は透過する必要がある。

Griessen らの報告も含め、一般にはその保護膜にはパラジウムが用いられてきた。パラジウムは保護膜としての役割のみならず、水素ガスを表面で解離・イオン化させてパラジウム自身中に溶かし込む触媒として、そしてその水素イオンを希土類金属層まで輸送する媒体としての役割も有するため、この目的に適した物質である。しかし一方でパラジウムには多くの問題点も存在し、それが今日まで希土類薄膜の水

素化・脱水素化に伴う現象を活用した製品が実現していない理由の一つになっている。

ここではまずその問題点をほぼ解決したセラミックス-金属ナノコンポジット膜と、それを活用した水素センサーの特性を紹介し、次いで窓用材料の開発について解説する。

セラミックス-金属ナノコンポジット膜はスパッタ法で作製できる。我々がこれまで作製した窒化アルミニウム (AlN_x)-パラジウム (Pd)、窒化シリコン (SiN_x)- Pd などのナノコンポジット薄膜は、反応性同時スパッタ法にて作製できた。詳細な作製方法は他に譲るが、この構造を達成するために重要なことはセラミックスのマトリックスと Pd などの金属がほとんど互いに固溶しないということである。

ナノコンポジット膜を高分解能電子顕微鏡で観察すると、 Pd は直径 $2\sim 5\ \text{nm}$ のクラスターとなっており、その周りにセラミックスのマトリックスが存在していること、 Pd クラスターは直接にはつながっておらず、マトリックスによって分離されていることがわかる。 Pd クラスターはバルクと同じく面心立方晶であり、 SiN_x - Pd の場合マトリックスはシリコンと窒素の原子比がほぼ $1:1$ のアモルファスとなっている。なお、窒化シリコンは化学量論組成では $\text{Si}:\text{N}=3:4$ であるので、 SiN_x - Pd 試料中の SiN_x マトリックスは多少窒素が欠損したものになっている。

Fig. 7 にイットリウムの上に様々な保護膜を積層した試料を水素雰囲気においた後の膜の様子を示す。左からそれぞれ Al/Y , Pd/Y , $\text{AlN}_x\text{-Pd}28\ \text{at\%/Y}$, $\text{AlN}_x\text{-Pd}34\ \text{at\%/Y}$, $\text{AlN}_x\text{-Pd}42\ \text{at\%/Y}$ であり、 Al/Y 以外は透明になっていることから保護膜が水素を透過していることがわかる。ナノコンポジット膜などの保護膜を Y 上に積層し、水素中に置いた後の様子を示した様子を示す。 Pd を積層した膜、 $\text{AlN}_x\text{-Pd}$ を積層した膜は透明になっており、水素を透過していることがわかる。 $\text{SiN}_x\text{-Pd}$ 膜を Y 上に積層した膜も同様な結果を示す。前述したように、コンポジット膜中で Pd ナノクラスターはそれぞれ分離して分布している。そのような構造でも水素を透過していることから、水素は Pd のみを通して移動しているとは考えにくい。この膜の電気抵抗率の温度依存性を $100\sim 300\ \text{K}$ の範囲で調べると、半導体的な負の抵抗温度係数 (TCR) を示す。 SiN_x は絶縁体であるので、電気伝導には Pd の存在が不可欠であるが、もし Pd クラスター同士が「金属的に」つながってネットワークを形成し、それが電気伝導の主体となっていれば、金属的な正の TCR を示すはずである。実際に $50\ \text{at\%Pd}$ のコンポジット膜では $200\ \text{K}$ 以下で正の TCR を示す。

電子でさえ容易に移動できる Pd のネットワークを見つけられない状況で、水素が Pd のネットワークを通して移動する可能性は低いと思われる。したがって AlN_x や SiN_x のマトリックス中にも微量ながら何らかの形で水素が存在できるサイトが存在し、それを介した水素の移動が主な水素移動のメカニズムと考えているが、その検証は今後の課題である。

Fig. 8 に $\text{SiN}_x\text{-Pd/Y}$ 膜の電気抵抗率の時間変化の例を示す。この例では 3 回の水素化 (1 気圧の水素ガス導入)・脱水素化 (真空引き) の繰り返しにおける電気抵抗率の変化を示している。これは数十回繰り返した場合もほぼ同じような変化

を示す. また水素を導入してから数秒で電気抵抗率が反応し始めている.

その後の構造最適化等により, 最近では応答速度 0.5 秒以下, 最少検知濃度 0.01% 以下を達成している.

スマート窓の材料として用いる場合には, 積層した他の層と水素のやりとりを行うことが不可欠となる. その際, 他の層との界面においては拡散を抑える保護層が必要となる. また, 電界を印加して水素イオンを移動させる場合, 水素の移動速度が大きく, かつ電気抵抗が大きい層を保護層とすることが, 移動に要する時間とエネルギーを小さくするのに有利である. このような観点から, 我々の開発したナノコンポジット膜はスマート窓に不可欠な要素材料となると考えている.

現在, 例えば[透明電極/希土類層/ナノコンポジット層/水素貯蔵層/透明電極/基板]というような様々な積層構造をもったスマート窓の試作が進行中であり, ナノコンポジット層を通した水素の移動が可能で有ることなどが分かっている. 今後は個々の層の組成や積層構造などの最適化を行い, 近いうちに製品化可能などまで持って行きたいと考えている.

3.2 メタ磁性材料における水素導入による磁歪・応力センシング機能応用

多くの Fe-希土類化合物において, 磁気的性質は配位数や原子間距離に敏感に依存することが知られており, 結晶構造に応じて多様な磁性が出現する. また, 侵入型元素により原子間距離などが変化すると, 自発磁化やキュリー温度が変化する^{15,16)}. このような性質は, 磁性を担う Fe3d 電子の遍歴性から説明されるが, 他の 3d 基化合物にくらべ, 温度・磁場で誘起される特徴的な相転移現象を示す系が多いのも Fe 系化合物の特徴である.

筆者らが注目している $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ 化合物 ($0.86 \leq x \leq 0.90$) は, 低温で強磁性であるが, 常磁性に変化する $T_C \sim 200 \text{ K}$ において 1 次相転移を示す¹⁷⁾. さらに, T_C 直上で外部磁場を印加すると, 遍歴電子メタ磁性転移と呼ばれる常磁性-強磁性磁場誘起 1 次相転移を示す. 遍歴電子メタ磁性転移は, 当初, Wohlfarth らにより理論的にその存在が指摘され¹⁸⁾, 後に Co 系化合物を中心として盛んに研究された¹⁹⁾. 上述のように, Fe 系化合物において反強磁性-強磁性転移などの秩序-秩序相転移を示す系は知られているが, 遍歴電子メタ磁性転移を示す Fe 系化合物は本系が初めての例である. Wohlfarth らによる遍歴電子メタ磁性転移出現の説明は, Stoner 模型と呼ばれる遍歴電子バンドモデルに基づく. 非閉内殻の 3d バンドは, エネルギー幅が狭く状態密度が大きいが, 酸化物などの強相関系とは異なり, 遍歴電子同士のクーロン相互作用, すなわち電子相関は散乱と遮蔽によりバンド幅より抑えられている⁶⁾. このため, 電子スピンの揃うことで排他率に起因するクーロンエネルギーの減少が, バンド内での運動エネルギーの増加を上回る場合が生じ, 金属状態での強磁性が出現する. 強磁性発生の条件, すなわち Stoner 条件はフェルミ準位での状態密度 $r(E_f)$ と電子間クーロン相互作用 I を用いて, $I r(E_f) > 1$ で与えられる²⁰⁾. 遍歴電子メタ磁性転移においても電子相関と運動エネルギーの関係が重要であるが, 常磁性からの 1 次転移が生じるために

は, バンド構造の特異性が関係する¹⁹⁾. すなわち, 磁場印加前の常磁性状態において, フェルミ準位は状態密度曲線 $r(E)$ における高いピーク近傍にあるが, 負の曲率を有する $r(E)$ の谷により安定化されている. ゼーマンエネルギーが加わると, $r(E)$ のピークが E_f にシフトして Stoner 条件を満たし強磁性状態に転移する. $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ 化合物の 3d バンドがこのような特徴を有することは筆者らのグループのバンド計算から確認されており²¹⁾, さらに最近では, 固定モーメント法と呼ばれる第一原理計算から, 1 次相転移の原因となる磁気状態間のエネルギー障壁がバンド構造に由来することが指摘されている²²⁾.

磁場誘起 1 次相転移の場合, 種々の物性にも顕著な変化を伴うため, さまざまな機能性が期待される. $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ 化合物の転移の特徴として, 転移に伴う磁化の変化が 1 m_B 程度の大きさを示し, このため, 磁気体積効果を通じて顕著な体積変化が生じる^{17,23)}. 磁気体積効果の原因としては, 原子間距離とバンド幅の関係によるエネルギー利得もあるが, 有限温度の場合には, スピンの揺らぎとよばれる遍歴電子系特有の素励起の影響が大きいことがわかっている¹⁹⁾. スピンの揺らぎは自由エネルギーへの繰り込み効果が顕著であるため, キュリー温度 T_C の体積効果が顕著になる. 例えば, 静水圧を印加した場合には, 強磁性相が不安定化して T_C が大幅に低下し, $x=0.88$ の化合物では, 圧力係数 dT_C/dP が約 -40 K/GPa に達する²³⁾. Fe 濃度を低下させると, 転移は 1 次から 2 次型に変化するが, メタ磁性転移の原因となる強磁性相の不安定性は保持され, T_C 直下では圧力に対して磁化が敏感に変化する. このような静水圧に対する変化を利用すれば, 例えば, 応力センサーとして, 従来の線磁歪の逆効果の利用からは原理的に得られないような等方的特性を実現することも可能になる. 本系を材料として応用する場合, メタ磁性転移を保持して T_C を室温近傍まで上昇制御することが重要になる. 上述のように, 遍歴電子メタ磁性転移は 3d 電子状態に由来しているので, 元素置換などによる T_C 制御は, 電子状態変化を伴うため有効ではない. 筆者らは, $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}\text{H}_y$ において, メタ磁性転移が保持されたまま T_C は水素濃度 y に比例して上昇することを示した^{24,25)}. そこで, 本系の応用には, 水素を利用した相転移制御および水素が果たす役割の解明が大きな意義を有する.

水素吸収後の試料においては, 結晶構造に変化は無く, 格子定数が等方的に増加する. また, 水素吸収前の T_C の圧力効果と水素吸収後の格子定数に対する T_C の変化について, 圧縮率を勘案して比較すると, 両者の変化率は比較的近い値にあり, 水素吸収による T_C の上昇は, 格子定数増加による磁気体積効果が主要な原因であると判断される. さらに, メスbauer効果測定より得られたアイソマーシフトの値は水素吸収後に増加しており, Fe 核周辺の電子濃度が水素吸収後に減少することがわかった²⁶⁾. この結果は, 水素 s 電子の Fe サイトへの顕著な移動は生じておらず, また, 原子間距離の増加に伴う電子波動関数の重なりが減少していることを示す. さらに, Fe 核周辺の電場勾配を示す四極子分裂の平均値においては水素化前後の変化が小さいので, 水素吸収による体積変化は等方性が高いと言える. 最近の重水素 D を

吸収した $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{D}_y$ の中性子散乱による構造解析の結果²⁷⁾からも、水素原子位置は 24d サイトと呼ばれる対称性が高い位置にあることが示されている。一方、24d サイトが全て占有されると $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ の式単位あたり 3 個の水素が吸収されることになるが、筆者らの水素吸収法の場合、吸収量は $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}\text{H}_y$ において最大 $y=1.3$ 程度である。また、 y の値を 0 から最大吸収量まで任意に変化させた場合、 T_C が y に比例して変化する。したがって、特定の割合で水素占有/非占有が存在する場合でも、磁気的な変化には巨視的な等方性が重要な役割を果たしている。このような微視的な占有/非占有サイトの差による磁性への影響の有無などは、今後、水素が本系の機能性制御に果たす役割を解明していく上で、検討を重ねていく事項である。

Fig. 9 には、 $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}\text{H}_{1.1}$ の静水圧印加に伴う熱磁気曲線の変化を示す。水素吸収後も 1 次転移を示すため、 T_C の顕著な圧力変化が観測される。したがって、水素化により T_C を室温近傍に制御した後も、等方的な圧力センサー材料に応用可能な特徴は保持されている。しかし、圧力係数は吸収前に比較してわずかに減少しており、この点については、水素化に伴う圧縮率の変化なども影響しているため、今後、水素化試料における磁気体積効果を詳細に調べる必要がある。また、新規センサー材料としての応用には、温度安定性や圧力検出の分解能などの観点から、2 次転移的な緩やかな磁化変化も検討の対象となるので、Fe および水素濃度の適切な調整や評価なども必要である。また、本系の場合、水素吸収により粉末化や不均化が生じないことも、材料応用の上で重要な特徴である。以上のように、メタ磁性転移を水素吸収により制御して機能開発に応用する本研究は、基礎研究と材料開発の両面から重要な意義を要しており、今後の成果が期待される。

3.3 水素吸蔵材料としての金属・合金ナノ粒子

金属の物性は構成原子数(サイズ)により変化することが久保により予測され²⁸⁾、このサイズ効果は実験的にも証明されている。サイズ効果は金属の水素吸蔵など、金属と水素の反応においても発現するだろうか？金属による水素吸蔵およ

び放出は金属-水素系の相状態を温度および圧力を変化させることで達成される。しかし、ナノメートルサイズの金属の挙動についてはほとんど解明されていない。ここでは、最も典型的な吸蔵金属である Pd のサイズ効果について系統的に実験により得られた結果を報告する。さらに、Pd と同族でありながらバルクでは水素を吸蔵しない Pt のナノ粒子および新たな水素吸蔵材料として Pd をコア、Pt をシェルとする Pd/Pt コアシェル型ナノ粒子の水素吸蔵特性の研究について得られた結果を示し、水素吸蔵におけるナノ粒子の役割を議論する。

被覆剤として水溶性ポリマーであるポリ[N-ビニル-2-ピロリドン]をもちい(以後 PVP と略す)、アルコールによる化学的還元法により Pd ナノ粒子が得られる^{29,30)}。PVP は解離性の水素を含まず、金属表面と強い結合を作らないことから、金属ナノ粒子自体の水素吸蔵特性を評価するのに適している。

粒径 2.6 ± 0.4 nm および 7.0 ± 0.9 nm の Pd ナノ粒子およびバルクの参照として Pd 黒の PCT 曲線を Fig. 10(a), (b) に示す。Pd 金属のサイズが減少するにつれて二相共存の領域が狭くなっている。これは、固溶体の最大水素濃度はバルクに比べて大きく、水素化物の最小濃度は小さくなっていることに対応する³¹⁾。これまでに、直径 2-3 nm の Pd ナノ粒子の水素化物相における水素濃度はバルク Pd に比べて減少するとの報告があり、その原因は、ナノ粒子の表面が吸蔵に不活性であるためと解釈された³¹⁾。しかし、Pd ナノ粒子の表面原子数の全原子数の割合の変化と水素濃度には強い相関がみられないことから、Pd ナノ粒子における水素吸蔵量の減少は表面原子のみの単純な問題ではないと言える。報告にしたがい、ナノ粒子表面水素化物が形成されないとすると、Pd ナノ粒子内部の水素濃度は直径 7.0 nm の粒子でバルク Pd と同程度、2.6 nm の粒子ではその 1.2 倍程度となる。したがって、Pd ナノ粒子の内部にはバルクよりも高密度に水素が吸蔵されていると予想される。

金属の水素吸蔵におけるサイズ依存性を熱力学的に定量することは、ナノメートルサイズの金属の特性を知る上で非常に重要である。PCT 線の平衡水素圧力から見積もった Pd 黒およびナノ粒子中の水素化物形成の際の生成熱 ($-DH$) と標準エントロピー ($-DS$) を Fig. 10(c), (d) に示す。 $-DH$ は Pd と H が別々に存在する状態から水素化物を形成したときの安定化エネルギーであり、 $-DS$ は金属内の水素の配置あるいはバンド内の電子配置に関する量である。Fig. 10(c) において Pd 黒の $-DH$ が一番大きく、サイズ減少とともに小さくなることが明らかとなった。これは、Pd のサイズが減少すると水素化物形成によって得られる安定化エネルギーが減少することを示している。したがって、Pd はバルクの状態(電子状態および構造特性)が水素との結合を作るのに最も適した状態であり、サイズが減少すれば水素化物の安定性は失われることがわかった。Fig. 10(d) から、 $-DS$ は Pd 黒が一番大きく、サイズ減少により減少することがわかった。これは、Pd ナノ粒子中の水素の配置には乱れがあり、バルクの水素化物よりも大きなエントロピーを有していることを意味している。ナノ粒子における平衡水素圧力および臨界温

Fig. 9 Temperature dependence of magnetization under hydrostatic pressures for $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_{1.1}$.

度の低下は、水素化物への転移における小さな生成熱、そして、ナノ粒子水素化物の大きなエントロピーにより説明することが出来る。

Fig. 11 に、直径 2.0 ± 0.3 nm の Pt ナノ粒子と Pt 黒の 303 K における PCT 線の測定結果を示す。Pt 黒は表面吸着に由来して二回目の測定における水素吸着量は大幅に減少した。Pt ナノ粒子で観測された約 0.1 kPa 以下で起こる水素吸蔵挙動もこの表面吸着によるものと考えられる。しかし、ナノ粒子での水素の表面吸着は、測定回数を繰り返しても観測されたことから、Pt 表面の水素との相互作用はバルクと

は異なっていることがわかる。Pt 黒は 0.1 kPa 以上での水素吸蔵量の増加は観られなかった。一方、Pt ナノ粒子では、圧力の増加にともなって水素吸蔵量が増加した。これは、Pt ナノ粒子は水素と Pt 水素化物を形成し、格子内部に水素を吸蔵することを表している。Pt をナノメートルサイズにすることでその化学反応性が変化し、バルク金属にはない特性が表れると考えられる。

Pd よりも還元しやすい Pt イオンを還元して Pd 粒子表面に析出させるには犠牲水素法が用いられる。この手法により、Pd をコア、Pt をシェルとする、ナノ粒子に特有な相分離型

Fig. 10 Hydrogen pressure–composition (PC) isotherms for Pd nanoparticles with a diameter of 2.6 ± 0.4 (●) and 7.0 ± 0.9 nm (▲) and for Pd black (□) measured at (a) 303 and (b) 393 K. (c) Enthalpy change (ΔH) and (d) entropy change (ΔS) in the hydride formation. These thermodynamic quantities were determined by the analyses of the PC isotherms.

Fig. 11 Hydrogen pressure-composition isotherms for the Pt nanoparticle with a diameters of 2.0 ± 0.3 nm and for Pt black.

合金が作製される³²⁾. コアとシェルの間には、ナノメートルスケールの異種金属界面(ヘテロ界面)が存在し、バルク合金にはない、新たな水素のサイトの形成が期待される. 直径 6.1 ± 0.8 nm の Pd ナノ粒子に 1.0 nm の厚みの Pt シェルからなる Pd/Pt ナノ粒子の水素加減圧下による粉末 X 線回折(XRD)測定を行った. 真空下における Pd/Pt 粒子の回折パターンは Pd と Pt の fcc 格子からの回折の重なりで再現できた. この粒子の回折パターンは水素を一気圧まで加圧し, 再び減圧してもほとんど変化は観測されなかった. この結果から, Pd/Pt 合金はそのコアおよびシェル金属の格子内部に水素を固溶しないことが明らかとなった.

次にこの試料の PCT 線, およびコア部に用いた Pd ナノ粒子の PCT 水素圧力を Fig. 12 上図に示す. 横軸には, 固溶している水素の数を全構成金属数で割った値を示しており, Pt を含めた仮想的な合金一粒粒子当たりの水素溶解度に対応する. Pd および Pd/Pt 粒子ともに水素圧力の増加とともに水素溶解度が増大した. 驚くべきことに水素溶解度はバルクでは水素を吸蔵しない Pt を含むコアシェル型合金の方が大きいことがわかった. この結果は, Pd/Pt ナノ粒子はその格子内に水素を固溶しないという XRD の結果と矛盾しているようにみえる.

ポリマーは多量の ^1H 核を含むため, 重水素ガス($^2\text{H}_2$)を吸蔵させたナノ粒子試料の ^2H 固体 NMR 測定を行った. Fig. 12 下図に Pd および Pt ナノ粒子, Pd/Pt ナノ粒子の ^2H NMR スペクトルを示す. 最大の吸収は Pd および Pt ナノ粒子試料では 34 と -36 ppm に観測された. Pd/Pt ナノ粒子については, Pd, Pt ナノ粒子のスペクトルの観測領域にわたる幅の広い吸収がみられた. また, そのピーク位置は Pd と Pt のそれぞれのスペクトルの中間であった. XRD の結果をあわせると, Pd/Pt ナノ粒子中の水素は Pd および Pt の格子内部よりも, その間の領域つまりヘテロ界面に多く存在すると考えることができる. Pd と Pt のつくるヘテロ界面は, 個々の要素金属格子内部より, 水素が安定存在するのに適したポテンシャルを提供することが明らかとなった.

Pd- H_2 系では水素溶解度, 平衡水素圧, 臨界温度などに

Fig. 12 Hydrogen composition isotherms for (●) Pd/Pt nanoparticles and (■) core-Pd nanoparticles (upper) and ^2H NMR spectra for deuteron absorbed in (a) Pd/Pt nanoparticles, (b) Pt nanoparticles, and (c) Pd nanoparticles.

顕著なサイズ依存性が観測された. また, ナノ粒子の持つ高い触媒活性と大きな自由度(エントロピー大)により, 動作温度および圧力が低減することが示唆された. Pt のナノ粒子に水素が多量に溶解することもわかった. また, Pd/Pt コアシェルナノ粒子では, コアシェルの界面に大量の水素が吸蔵され, さらに, Pt を含む金属一個あたりの吸蔵量が Pd ナノ粒子よりも大きいことが明らかとなった. 水素の吸蔵特性には金属のサイズつまりその電子状態が深く関わっており, サイズおよび合金構造を精密にコントロールすることで, バルク材料にはない機能性材料の創製が期待される.

4. ま と め

前述のように, 材料, 特に金属に対する水素という元素が持つ機能に着目し, 平成 19 年度開始の元素戦略プロジェクト「サブナノ格子物質中における水素が誘起する新機能」で推進されているサブテーマの研究結果の一部を報告した. 水素処理による結晶粒微細化については, その機構が幾つか議論されているが, 微細化により得られる粒径などについての議論が未検討な部分も多い. 一方, 材料中の水素により誘起される機能については, ここ 10 年で基礎的な理解について

深まっている。最近では応用用途についての議論が飛躍的な進展を示しており、今後の開発が期待される。

本研究は、文部科学省・元素戦略プロジェクト「サブナノ格子物質中における水素が誘起する新機能」の委託費を受けて実施された。

文 献

- 1) T. Takeshita and R. Nakayama: Proc. the 10th International Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications Kyoto, (1989) pp. 551-556.
- 2) A. Kamegawa, T. Funayama, J. Takahashi, H. Takamura and M. Okada: Mater. Trans. **46**(2005) 2449-2453.
- 3) T. Funayama, J. Takahashi, A. Kamegawa, H. Takamura and M. Okada: J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy **52**(2006) 874-878.
- 4) J. Nakahigashi and H. Yoshimura: J. Soc. Mat. Sci. Jpn. **49**(2000) 1307-1311.
- 5) J. Nakahigashi and H. Yoshimura: J. Japan Inst. Metals **65**(2001) 1096-1103.
- 6) J. Nakahigashi, K. Takahata, K. Tsuru, T. Sumimoto, H. Yoshimura and H. Horimura: J. Japan Inst. Metals **70**(2006) 204-211.
- 7) J. Nakahigashi: Collected Abstracts of the 2008 Spring Meeting of the Japan Inst. Metals, (2008) p. 159.
- 8) J. Nakahigashi and H. Yoshimura: Mater. Trans. **43**(2002) 2768-2772.
- 9) J. Nakahigashi, K. Tsuru and H. Yoshimura: J. J. Dent. Mater. **24**(2005) 291.
- 10) J. N. Huiberts, R. Griessen, J. H. Rector, R. J. Wijngaarden, J. P. Dekker, D. G. Groot and N. J. Koeman: Nature **380**(1996) 231-234.
- 11) E. S. Matveeva, R. J. O. Ramiro, A. S. Bolinchez, C. Ferrer, Jimenez and V. P. Parkhutik: Sensors and Actuators B **84**(2002) 83-90.
- 12) G. Bour, A. Reinholdt, A. Stepanov, C. Keutgen and U. Kreibitz: Eur. Phys. J. D **16**(2001) 219-223.
- 13) M. Okada *et al.*: *Hydrogen World Exploring the 21st Century*, (KUBA PRO, 2003) p. 80.
- 14) M. Okada *et al.*: *Hydrogen World Exploring the 21st Century*, (KUBA PRO, 2004) p. 57.
- 15) G. Wiesinger and G. Hilscher: *Handbook of Magnetic Materials*, ed. by K. H. J. Buschow, (Elsevier, 1991) vol. 6, pp. 511-584.
- 16) H. Fujii and H. Sun: *Handbook of Magnetic Materials*, ed. by K. H. J. Buschow, (Elsevier, 1995) vol. 9, pp. 303-404.
- 17) A. Fujita, Y. Akamatsu and K. Fukamichi: J. Appl. Phys. **85**(1999) 4756-4758.
- 18) E. P. Wohlfarth and P. Rhodes: Philos. Mag. **7**(1962) 1817-1824.
- 19) H. Yamada, K. Fukamichi and T. Goto: Phys. Rev. B **65**(2001) 024413: 1-6.
- 20) K. Yosida: *Theory of Magnetism*, (Springer, 1996) pp. 201-220.
- 21) A. Fujita, K. Fukamichi, J. T. Wang and Y. Kawazoe: Phys. Rev. B **68**(2003) 104431: 1-6.
- 22) M. D. Kuz'min and M. Richter: Phys. Rev. B **76**(2007) 092401: 1-4.
- 23) A. Fujita, S. Fujieda, K. Fukamichi, H. Mitamura and T. Goto: Phys. Rev. B **65**(2001) 014410: 1-6.
- 24) A. Fujita, S. Fujieda, K. Fukamichi, Y. Yamazaki and Y. Iijima: Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. **26**(2001) 219-222.
- 25) S. Fujieda, A. Fujita, K. Fukamichi, Y. Yamazaki and Y. Iijima: Appl. Phys. Lett. **79**(2001) 653-655.
- 26) A. Fujita, S. Fujieda and K. Fukamichi: J. Magn. Magn. Mater. (2008) in press.
- 27) S. Fujieda, A. Fujita and K. Fukamichi: J. Phys. Soc. Jpn. **77**(2008) 074722: 1-8.
- 28) R. Kubo: J. Phys. Soc. Jpn. **17**(1962) 975.
- 29) N. Toshima, M. Harada, T. Yonezawa, K. Kushihashi and K. Asakura: J. Phys. Chem. **95**(1991) 7448-7453.
- 30) T. Teranishi and M. Mikio: Hyomen **35**(1997) 439.
- 31) M. Yamauchi, R. Ikeda, H. Kitagawa and M. Takata: J. Phys. Chem. C **112**(2008) 3294-3299.
- 32) H. Kobayashi, M. Yamauchi, H. Kitagawa, Y. Kubota, K. Kato and M. Takata: J. Am. Chem. Soc. **130**(2008) 1828-1829.