

# 水素化物の伝導および誘電率測定—物性および水素貯蔵材料の観点から—

広大・院教育 葛岡孝則, 古賀信吉, 田中晃  
 東北大・金研 松尾元彰, 山田啓太郎, 中森裕子, 折茂慎一

## 1. はじめに

水素は、金属中に拡散して多くの元素と水素化物を形成する。水素化物では水素を安全・コンパクトに貯蔵できるため水素貯蔵材料としての材料開発が進められている。また、化合物中に水素が侵入すれば、格子が広がり負の圧力を印加することになるので、物性の観点からも非常に興味深い。

我々は、これまでに希土類遷移金属化合物  $R_7Rh_3$  を高压中で水素化すると、 $R_7Rh_3H_{27\sim 30}$  もの水素を吸蔵できることを明らかにした。さらに、母材である  $R_7Rh_3$  の物性を調べた結果、軽希土類系と重希土類系では対照的な磁性および伝導特性を示すこと、(軽希土類系では低温で強磁性秩序を示し金属的な伝導を示すが、重希土類系では低温で反強磁性が出現し特異な磁気秩序が形成されると同時に半金属的な伝導を示すこと)、この対照的な磁性および伝導特性は、両系のキャリア数および希土類イオン間の相互作用の違いに起因することを明らかにした。 $R_7Rh_3H_{27\sim 30}$  ではキャリア数がさらに変化すると予想でき、その物性を調べることは  $R_7Rh_3$  の物性に関する系統的理解につながる。

一方、我々はマイクロ波照射によって、水素化物(例えば、 $TiH_2$ ,  $ZrH_2$ ,  $VH_{0.68}$ ,  $LaH_{2.48}$ ,  $LiBH_4$ )の脱水素化反応が迅速に進行できることを世界に先駆けて報告した。マイクロ波照射によって水素化物が加熱され、効率的に反応が進行するか否かは、その伝導性および誘電特性に大きく支配される。しかし、一般に水素化により微粉化が進行するため、その伝導性や誘電特性を評価することは困難であり、これまでに系統的な研究はなされていない。

本研究では、 $R_7Rh_3H_x$  および  $MH_n$ ,  $LiBH_4$  の伝導、及び誘電率スペクトルの測定を行い、i) キャリア数の変化による  $R_7Rh_3$  の物性の系統的理解と、ii) マイクロ波照射によって効率的に水素化・脱水素化反応が進行する水素化物の物性を明らかにすることを目的としてこれら水素化物の合成と物性研究を行った。

## 2. 研究経過

東北大学において、 $MH_n$ ,  $LiBH_4$  の合成およびマイクロ波照射による水素放出反応プロセスの検討と物性評価を行い、広島大学で複素誘電率・透磁率の周波数スペクトルとその温度依存の測定を行った。複素誘電率・透磁率の測定はベクトルネットワークアナライザを用いて 100 Hz~3.8 GHz の周波数範囲で S-parameter 法により行った。また、 $R_7Rh_3$  とその水素化物は広島大学とポーランド(Institute of Physical Chemistry of PAS)において合成を行い、東北大学で X 線回折及び水素量の同定、広島大学で磁気測定と電気伝導測定を行った。

## 3. 研究成果

### 3.1 $R_7Rh_3$ とその水素化物の磁性と伝導

$Tb_7Rh_3$  は  $T_N = 91$  K で常磁性から  $c$ -面内の反強磁性に転移し、 $T_C = 73$  K において  $c$ -軸に自発磁化を持つフェリ磁性となり、さらに  $T_I = 27$  K で再び  $c$ -面内の反強磁性体となる[1]。図 1 に  $Tb_7Rh_3$  とその水素化物の帯磁率  $\chi$ 、及び逆帯磁率  $\chi^{-1}$  の温度依存を示す。水素化により低温で帯磁率が大きく増加し、反強磁性転移に伴う帯磁

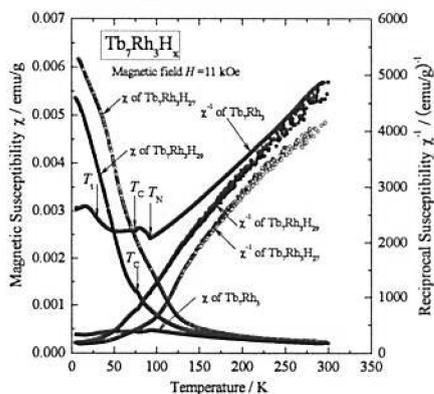


図 1  $Tb_7Rh_3$  とその水素化物の帯磁率  $\chi$ 、逆帯磁率  $\chi^{-1}$  の温度変化

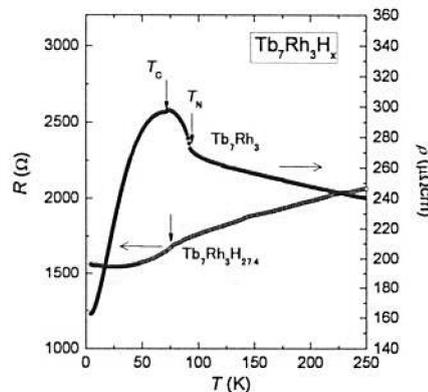


図 1  $Tb_7Rh_3$  及び  $Tb_7Rh_3H_{27}$  の電気抵抗 (率) の温度変化

率の異常が消失していることが分かる。磁化測定の結果から、水素化により低温で強磁性を示すことが明らかとなった。圧力効果の測定より、格子の収縮は反強磁性秩序の形成に大きな変化が見られなかったことから[2]、格子の膨張により RKKY 相互作用が反強磁性から強磁性的になることが示唆される。

図2は Tb<sub>7</sub>Rh<sub>3</sub> 及び Tb<sub>7</sub>Rh<sub>3</sub>H<sub>27</sub> の電気抵抗率の温度変化を示したものである。Tb<sub>7</sub>Rh<sub>3</sub> は高温で電気抵抗率の温度係数が負であり半金属的な伝導を示すが、Tb<sub>7</sub>Rh<sub>3</sub>H<sub>27</sub> では金属的振る舞いを示していることが分かる。圧力効果では半金属的伝導が安定化することから、格子の膨張により電子構造が半金属から金属に変化するものと考えられる。また、水素化により伝導バンドに電子が注入され、キャリア数が変化することにより磁性と伝導が変化した可能性もある。

3.2 水素化物 MH<sub>n</sub>, LiBH<sub>4</sub> の誘電率, 伝導率

図3に、水素化物にマイクロ波を照射した際の温度変化を示す。金属水素化物 MH<sub>n</sub> のうち、TiH<sub>2</sub>, VH<sub>0.81</sub>, ZrH<sub>2</sub>, LaH<sub>2.48</sub> は短時間での温度上昇が確認された。一方、錯体水素化物 M(M'H<sub>n</sub>) のうち LiBH<sub>4</sub> の高温相のみマイクロ波照射による昇温が確認された。マイクロ波照射によって水素化物が加熱され、効率的に反応が進行するかどうかは、その伝導性および誘電特性に大きく支配される。そこで、マイクロ波照射で昇温された金属水素化物 MH<sub>n</sub> および錯体水素化物 M(M'H<sub>n</sub>) の代表物質として、それぞれ TiH<sub>2</sub> と LiBH<sub>4</sub> の誘電率および伝導率の測定を行った。

TiH<sub>2</sub> および LiBH<sub>4</sub> の比誘電率スペクトルを図4に示す。TiH<sub>2</sub> の比誘電率の虚数部ε''の周波数変化は金属的であることから、マイクロ波照射に伴うジュール損失により TiH<sub>2</sub> が加熱されたことを示唆している。実際 TiH<sub>2</sub> の電気抵抗率は 120 μΩcm 程度であり導電率が高い。昇温が確認された他の水素化物(VH<sub>0.81</sub>, ZrH<sub>2</sub>, LaH<sub>2.48</sub>) も金属的であるとの報告があることからジュール損失により加熱されたと考えられる。一方 LiBH<sub>4</sub> は、室温での比誘電率の実数部 ε' は約5であり、3.8 Gz までの範囲では周波数分散はみられない。また、損失項 ε'' はほぼゼロであり典型的な誘電体の振る舞いを示す。一方、380 K(構造相転移温度)以上では、誘電率が増加して金属的な周波数分散を示しており、構造相転移に伴う伝導性の出現を示唆している。図5に示す LiBH<sub>4</sub> の伝導率の温度依存からわかるように、構造相転移以上の温度では、室温に比べ伝導率が約3桁増大する。NMR の結果から、この伝導率の増大は Li イオン伝導に起因することが判明した。よって、マイクロ波加熱は、構造相転移に伴う Li イオン伝導の発現に起因することが明らかとなった。

[1] Y. Nakamori, T. Tsutaoka *et al.*, Physica B 304 (2001) 1.

[2] A. Tanaka, T. Tsutaoka, J. Magn. Magn. Mat. 310 (2007) 1712.

4. まとめ

本研究により、希土類金属間化合物 R<sub>7</sub>Rh<sub>3</sub> の磁氣的、電氣的性質が水素化により大きく変化することが明らかとなった。現在、中性子回折実験を含む種々の物性測定により、系統的に本物質系の特異な伝導と磁性の関係を検討しており、この成果は R<sub>7</sub>Rh<sub>3</sub> の磁性と伝導機構の解明に重要な示唆を与えるものである。また、TiH<sub>2</sub> および LiBH<sub>4</sub> のマイクロ波照射による水素化物の水素放出プロセスをそれらの電気伝導特性、誘電特性の観点から解明し、水素貯蔵材料の開発に有効な知見が得られた。

5. 発表(投稿)論文

- (1) "Effects of microwave irradiation on metal hydrides and complex hydrides", Y. Nakamori, M. Matsuo, K. Yamada, T. Tsutaoka, S. Orimo, J. Alloys Comp., 446-447 (2007) 698.
- (2) "High pressure synthesis and magnetic properties of Dy<sub>7</sub>Rh<sub>3</sub> and Tb<sub>7</sub>Rh<sub>3</sub> hydrides", R. Sato, T. Tsutaoka, S.M. Filipek, J. Alloys Comp., 446-447 (2007) 610.

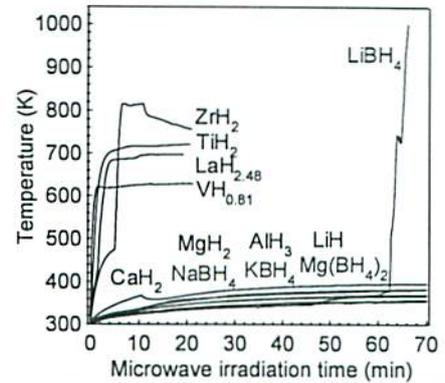


図3 マイクロ波照射による水素化物の温度変化

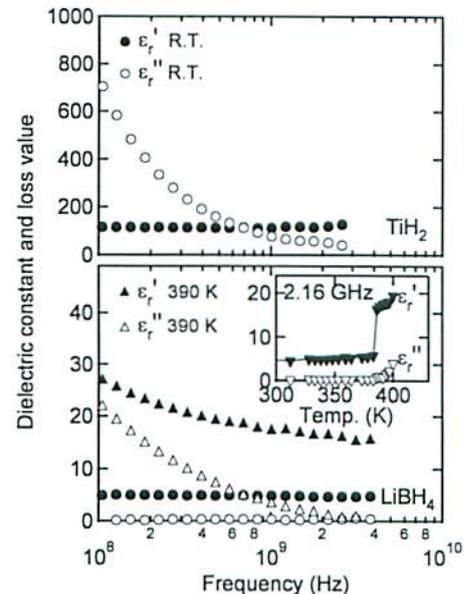


図4 TiH<sub>2</sub> および LiBH<sub>4</sub> の比誘電率スペクトル

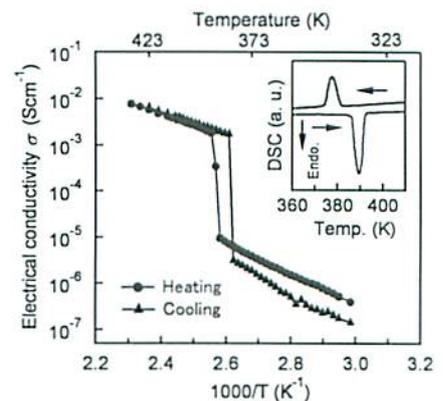


図5 LiBH<sub>4</sub> の伝導率の温度変化。

# リチウム系ラーベス相化合物の水素化と in-situ X 線回折測定

三重大・教育 牧原義一 東北大・金研 中森裕子, 折茂慎一

## 1. はじめに

燃料電池自動車やモバイル機器用の水素貯蔵材料として、水素吸蔵合金の研究が精力的に進められている。我々は、軽量のカルシウム (Ca) とリチウム (Li) を主要構成元素として含み、水素吸蔵放出が容易な「ラーベス相構造」を持つ  $\text{CaLi}_2$  系金属間化合物が、軽量水素貯蔵合金としての高いポテンシャルを有することを見出した。本研究では、 $\text{CaLi}_2$  を母合金とする新たな置換系物質群を系統的に合成し、その結晶構造と水素化特性および水素化・脱水素化に伴う結晶構造変化を明らかにすることにより、リチウムを含む新たな軽量水素貯蔵合金を見出すことを目的とする。

## 2. 研究経過

アルゴンアーク溶解により C14 型六方晶ラーベス相構造を持つ  $\text{CaLi}_2$  を作製した。さらに、アーク溶解により、 $\text{CaLi}_2$  の Li サイトを Ni および Mg で置換した  $\text{Ca}(\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$  (Ni 系;  $x=0.1, 0.2, 0.5$ ) および  $\text{Ca}(\text{Li}_{1-x}\text{Mg}_x)_2$  (Mg 系;  $x=0.1, 0.2$ ) を作製して、それぞれの結晶構造を粉末 X 線回折 (XRD) 実験により調べた。置換物質である Ni および Mg については、粉末およびバルク状の両試料を用いて、アーク溶解電流、溶解時間などを調整しながら、単相のラーベス相試料を作製することを試みた。

作製した試料のうち Ni 系の  $x=0.1$  および Mg 系の  $x=0.1$  について、ジーベルツ型の測定装置を用いて室温での水素圧-吸蔵水素量等温線 (PCT 曲線) を測定した。また、PCT 曲線測定後の試料の XRD 測定を行って、水素化による試料の結晶構造変化を調べた。

## 3. 研究成果

$\text{CaLi}_2$  および Mg 系 ( $x=0.1, 0.2$ ) では単相 C14 型構造をもつ試料が得られた。Mg 置換量 ( $x$ ) の増加とともに、その格子定数  $a$  は単調に減少し、 $c$  はわずかに増加した。一方、Ni 系 ( $x=0.1, 0.2, 0.5$ ) では、 $\text{CaLi}_2$  と C15 型立方晶  $\text{CaNi}_2$  の混相となった。

図 1 に Mg 系および Ni 系の  $x=0.1$  の組成の室温における PCT 曲線の測定結果を示す。両系ともに室温で水素と反応し、4MPa の水素圧における水素吸蔵量は、Mg 系で 5.9 mass%、Ni 系で 5.7 mass% となった。Ni 系でのプラトー圧は約 1 MPa であるが、Mg 系でのプラトー圧は 0.2~0.3 MPa となり、Mg 置換によりプラトー圧が低下することが分かった。また、両系とも放出 (減圧) 過程での水素放出は見られなかった。一方、PCT 曲線測定後の XRD 測定の結果、両系ともに水素化により  $\text{CaH}_2$  と  $\text{LiH}$  に分解することが分かった。

## 4. 今後の課題

今回の研究により、 $\text{CaLi}_2$  の Li サイトは Mg により連続的に置換され、Mg 置換により水素との反応性がエンハンスされる (プラトー圧が低下する) ことが分かった。

今後は、①水素化後の生成物 ( $\text{CaH}_2$  と  $\text{LiH}$ ) の高温での水素放出過程における再結合反応を詳細に調べること、②Ca サイトをより原子半径の小さな元素で置換して、ラーベス相  $\text{AB}_2$  化合物の原子半径比  $R_A/R_B$  の値をラーベス相の理想値 (1.225) に近づけることによりラーベス相構造を安定化し、水素吸蔵に伴う分解を抑制することを試みる予定である。

## 5. 発表 (投稿) 論文

2008 年秋の日本金属学会にて発表予定。

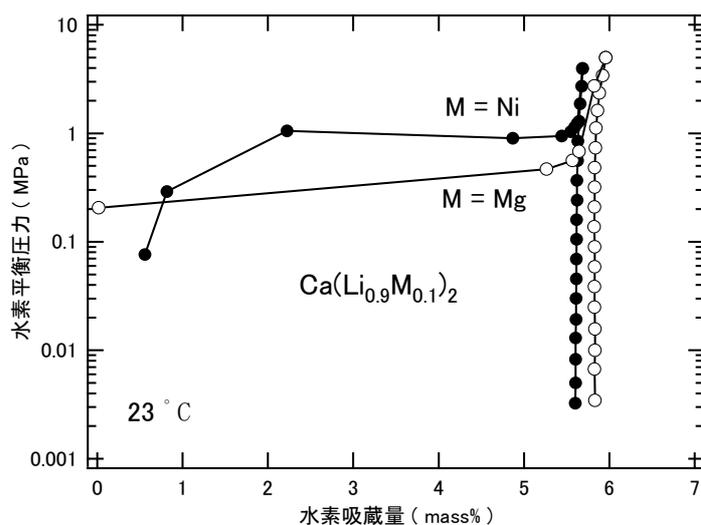


図 1. ラーベス相  $\text{Ca}(\text{Li}_{0.9}\text{Ni}_{0.1})_2$  および  $\text{Ca}(\text{Li}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})_2$  の室温における PCT 曲線の測定結果