

コンプトン散乱による水素吸蔵物質の研究

The study of the electronic structure of metal hydrides by Compton scattering

Soichiro Mizusaki^{a*}, Masuhiro Yamaguchi^b, Isao Yamamoto^b, Yuji Kakeno^b,
Yuuya Ito^b, Masayoshi Itou^c, Yoshiharu Sakurai^c

^aCollege of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University, Fuchinobe, Sagamihara,

Kanagawa 157-8572, Japan

^bDepartment of Physics, Yokohama National University, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501, Japan

^cJASRI Experimental Facilities Division

現在の科学技術における1つの目標はクリーンなエネルギーシステムの構築であり、水素エネルギーシステムはその有力な候補である。燃料電池における水素極の電極材料としてプロトン導電体の開発が精力的に行われている。また、燃料電池電気自動車に水素を安全かつコンパクトに積載するために水素吸蔵合金(金属水素化物)を利用することが試みられている。このような観点から水素エネルギーシステムに適応した材料開発が求められている。

金属水素化物やプロトン導電体は古くから知られている。しかし、その水素吸収機構ならびにその水素化による電子構造の変化や物性変化などの基礎物性は未解決である。基礎物性の解明なくして高性能材料の開発はない。金属水素化物は水素雰囲気下でのみ安定して存在する物質であるので、通常、用いられる各種の分光法は、試料周りに高度な真空環境が必要であり、表面状態に敏感なため適応し難い。また、金属水素化物は格子欠陥が多いため、de Haas-van Alphen 測定などによる Fermi 面決定や水素による Fermi 面の形状変化は未だ行われていない。このように、従来の測定技術では水素がどのように電子構造に影響を及ぼしているかを直接測定することは不可能であった。

コンプトン散乱はその実験条件において、X線浸入長が数 μm であり、試料周りに高真空が不必要、そして結晶格子欠陥に鈍感であるという特性を持つことから、金属-水素系に対し非常に優れた実験手法である。我々グループはコンプトン散乱を用いて金属-水素系の電子構造の研究を行っている。高分解能コンプトン散乱実験では、コンプトンプロファイルによる電子運動量分布再構成法により、金属(Pd, V, Ce)に対する水素の影響を直接観測することが可能になり、非常に有益な情報が得られている。また、コンプトンプロファイルのみで水素と金属(C)の結合様式の情報を得ることに成功した。磁気コンプトン散乱ではNiの水素化による磁気構造変化を直接観測することに成功した。

我々の研究成果から金属-水素系の電子構造研究にはコンプトン散乱は必要不可欠な研究手法であるといえる。特にフェルミ面の水素による構造変化はコンプトン散乱による電子運動量再構成でしか観測できない現象である。

測定例 1 PdH_{0.84}

水素吸蔵合金である金属水素化物は空気中や真空中では非常に不安定である。また、水素化によって粉末化するため実験が困難であった。そのため、フェルミ面の測定は現在まで行われていない。我々は実験環境の困難を放射光によるコンプトン散乱実験とPd水素化物単結晶を用いて、金属水素化物のフェルミ面の決定に成功した。 Fig. 1は単結晶β-PdH_{0.84}の室温における3次元占有密度分布である。これは12方位のコンプトンプロファイルから得た。

測定例 2 VD_{0.64}

水素吸蔵合金の母材料や触媒で用いられるVについて重水素の影響をコンプトン散乱で観測した。電子運動量分布再構成法を適用することで、水素によるフェルミ面を含めたフェルミオロジーの変化を直接観測が可能になり、水素による電子構造の変化が可視化できることが期待できる。Vは重水素化しても結晶構造が変化しないことから、VとVD_{0.64}の測定を行った。 Fig. 2は単結晶Vとその重水素化物であるVD_{0.64}の(100)面上における電子運動量分布である。VのN点に電子分布が平坦になる領域が存在した。これはホール面に対応すると考えられる。VD_{0.64}の電子運動量分布ではN点での平坦領域が消滅した。つまり、ホールを埋めるようにして水素電子が吸蔵されたと考えられる。このようにして水素化/重水素化によって電子構造が大きく変化することが、電子運動量分布の可視化から明らかになった。

測定例 3 CeH₂

希土類金属(Y, La, Ce)は水素化/重水素化すると水素組成の変化に対して金属から半導体へ絶縁体転移をおこす。この現象は既に古くから確認されているが、その発生機構は明らかになっていない。CeH_{2.0}は反金属であるが電子運動量分布を通したフェルミオロジーから、フェルミ面近傍で水素と希土類金属原子がどのようになっているかを明らかにできる。 Fig.3は単結晶CeH_{2.0}の実験電子運動量分布とバンド計算から得られた電子運動量分布である。

測定例 4 active carbon と 水素

水素貯蔵材料として炭素材料が注目されている。水素の結合状態は熱力学的な方法でしか確かめられていない。コンプトン散乱は全電子を測定するため結合状態における電子の情報も同時に得られる。そこで active carbon (活性炭)と水素の結合状態、物理吸着か化学結合か、が明らかになることが期待できる。 Fig.4は90Kにおける active carbon と水素の圧力同温曲線 (pressure - composition-isotherm curve)を示した。90Kでは水素が active carbon に対して0.2mol吸蔵されている。現在コンプトンプロファイルを解析中である。

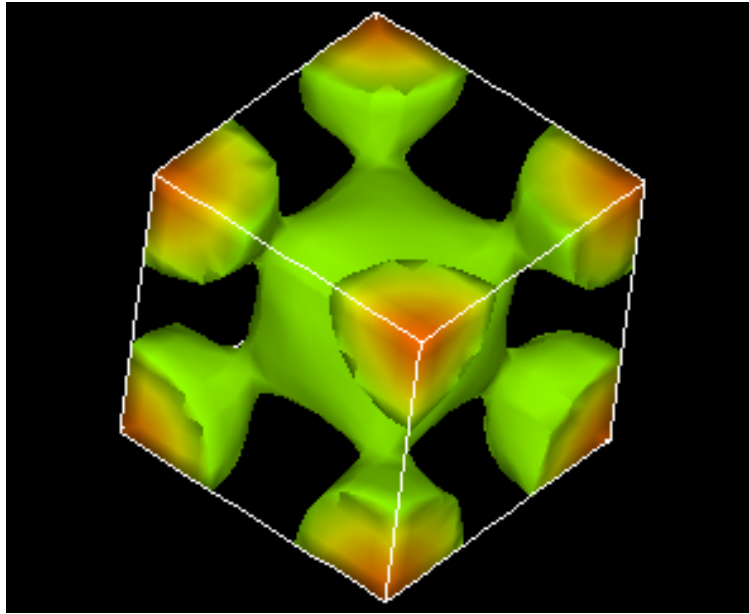


Fig 1. The occupation number density of β -PdH_{0.84} obtained from measured Compton profiles.

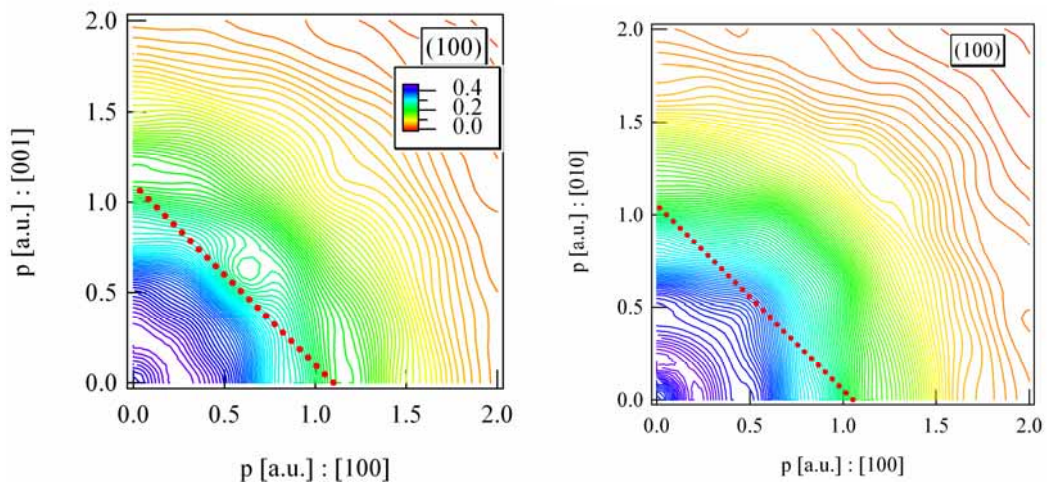


Fig 2 The experimental electron momentum density of V (left) and β -VD_{0.64} (right) on the (100) plane. The broken line is the first BZ boundary.

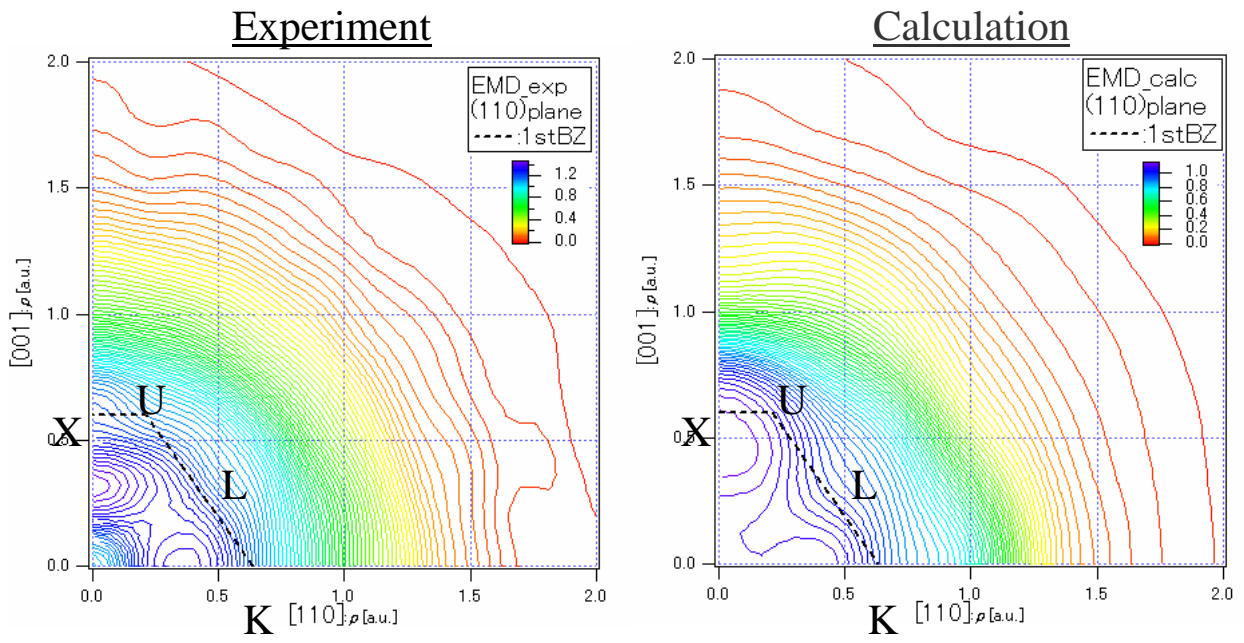


Fig 3 The electron momentum density of $\text{CeH}_{2.0}$. The broken line is the first BZ boundary.

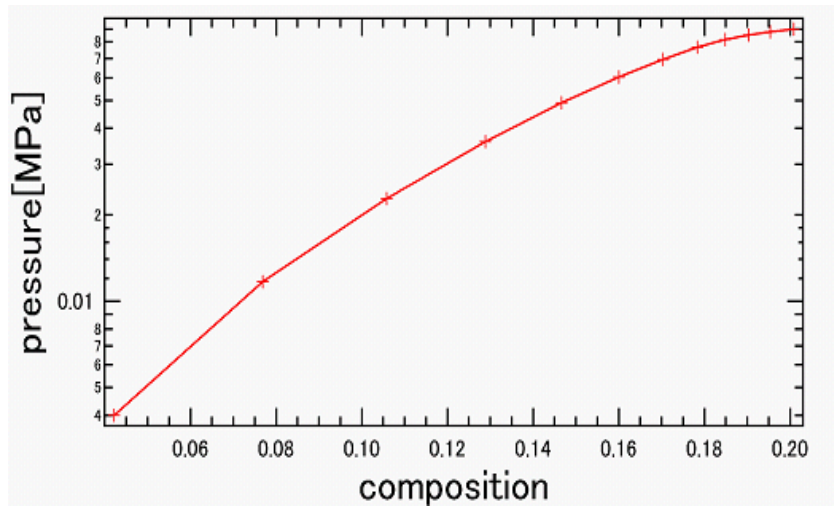


Fig. 4 The pressure – composition – isotherm curve of the activate carbon at 90K.