

タングステンブロンズ中の水素定量

Quantitative determination of hydrogen content
in tungsten bronze

三原 基嗣¹⁾

Mototsugu MIHARA

久保 謙哉²⁾

Kenya KUBO

長友 傑²⁾

Takashi NAGATOMO

松江 秀明³⁾

Hideaki MATSUE

¹⁾大阪大学

²⁾国際基督教大学

³⁾原子力機構

(概要)

我々は、タングステンブロンズ H_xWO_3 中の水素の動的性質を調べるために、ミュオンスピン緩和法による研究を行っている。研究上、タングステンブロンズ中の水素組成比 x は重要なパラメータとなる。そこで我々は PGA 測定を行い、その結果、作成した試料の x を正確に決定することに成功した。また、試料の加熱による脱水素の様子についても調べた。

キーワード : タングステンブロンズ、エレクトロクロミック効果、水素拡散、水素定量

1. 目的

三酸化タングステン WO_3 に水素を取り込ませたタングステンブロンズ H_xWO_3 は、鮮やかな濃青色を示す。この物質は、電圧の印加により水素の導入・導出を制御することで、着色・脱色状態が可逆的に変化する性質（エレクトロクロミック効果）を示すことが知られている。この性質を利用したエレクトロクロミック素子は、薄膜ディスプレイなどへの応用が期待されているが、高速レスポンスや繰り返しに対する安定性が実用化の鍵を握るとされている[1]。このような状況において、ブロンズ中の水素の基本的性質を理解することは極めて重要である。我々は、タングステンブロンズ中の水素の微視的な振る舞い、とりわけ拡散に関する性質を調べるために、水素の軽い同位体とみなすことができる正ミュオンを用いたミュオンスピン緩和法による研究を行っている[2]。ミュオンスピン緩和スペクトルを考察しかつ水素の挙動を理解する上で、ブロンズ試料中の水素組成比 x は重要なパラメータとなるため x の決定が望まれるところである。そこで、通常困難を要する水素の定量においても有効な、PGA 測定を行った。

2. 方法

【 H_xWO_3 粉末試料作成】 WO_3 粉末を、亜鉛の切り屑と共に HCl 水溶液中で数時間加熱することにより得た[3]。水素導入後の結晶構造の変化を粉末 X 線回折により確認した。 H_xWO_3 試料の加熱による脱水素の効果を調べるために、作成後、真空中で加熱した試料をいくつか用意した。

【PGA 測定】ブロンズ試料を PGA 装置にセットし、水素由来の 2.2 MeV ガンマ線を計測。校正用試料として、酒石酸 ($C_4H_6O_6$) を用いて水素重量比を求め、組成比 x を決定した。

3. 研究成果

H_xWO_3 試料でのガンマ線スペクトルにおいて、2.2 MeV のピークが明確に観測された。また 400 K 及び 490 K で加熱した試料においては、2.2 MeV ガンマ線収量の減少がみられ、脱水素が起こっていることが確認できた。本研究において水素組成比と加熱時間 (490 K)、および加熱温度 (1 時間) の関係が得られた。

PGA によりミュオンスピン緩和実験に用いた試料の組成比を決定した。組成比の違いによりミュオンスピン緩和スペクトルが大きく変化していることが分かった。緩和の原因は、ミュオン-プロトン間の磁気双極子-双極子相互作用であり、緩和率と組成比の関係から、ミュオンのサイトやホッピングの情報が得られる。

4. 結論・考察

- ・PGA 法によりタンゲステンブロンズ H_xWO_3 試料中の水素組成比 x の決定に成功した。ミュオンスピン緩和の測定に用いた試料について分析し、組成比とミュオンスピン緩和率の関係が得られた。
- ・試料の真空中加熱による脱水素の様子を観測し、温度と脱水素速度の関係を得た。この結果は、ミュオンスピン緩和スペクトルの温度変化のデータを考察する上で貴重な情報となる。

5. 引用(参照)文献等

- [1] H. Yoshimura and N. Koshida, Jpn. J. Appl. Phys.**45**, 3479 (2006).
- [2] M. Mihara et al., Physica **B404**, 801 (2009).
- [3] P.G. Dockens et al., J. Solid State Chem.**7**, 241 (1973).