

# タングステンブロンズ中の水素定量

## Quantitative Determination of Hydrogen Content in Tungsten Bronze

利用者 三原 基嗣<sup>1)</sup>、久保 謙哉<sup>2)</sup>、長友 傑<sup>2)</sup>、松江 秀明<sup>3)</sup>  
 Mototsugu MIHARA Kenya KUBO Takashi NAGATOMO Hideaki MATSUE

所属 1)大阪大学、 2)国際基督教大学、 3)原子力機構

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、ミュオン、拡散

### 1. 目的

三酸化タングステンWO<sub>3</sub>に水素を取り込ませたタングステンブロンズH<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>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（図1）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つ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。

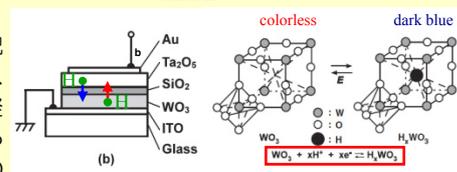


図1 エレクトロクロミック素子

### 2. 方法

【H<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>粉末試料作成】 WO<sub>3</sub>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]（図2）。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（図3）。H<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>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。



図2 H<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>試料作成

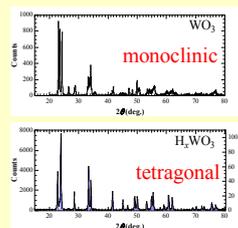


図3 粉末X線回折



図4 PGA装置にセットした試料

【PGA測定】ブロンズ試料をPGA装置にセット（図4）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<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>）を用いて水素重量比を求め、組成比  $x$  を決定した。

### 3. 実験結果

図5に2.2 MeV 付近におけるガンマ線スペクトルの一例を示す。490 Kでの加熱による脱水素により、2.2 MeV ガンマ線収量が減少しているのが見てとれる。図6、7に水素組成比と加熱時間（490 K）、および加熱温度（1時間）の関係をそれぞれ示す。

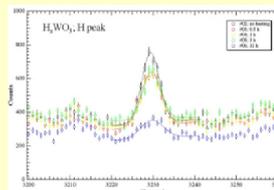


図5 H<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>試料からの即発ガンマ線スペクトル。490 Kで加熱した試料についても掲載した。

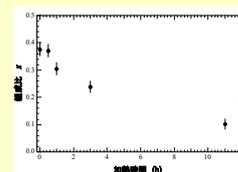


図6 H<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>中の水素組成比と真空中490 Kでの加熱時間の関係

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。図8にミュオンスピン緩和スペクトルの例を示す。組成比の違いにより緩和曲線が大きく変化していることが分かる。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. まとめ

- PGA法によりタングステンブロンズ H<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> 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た。ミュオンスピン緩和の温度変化のデータを考察する上で貴重な情報が得られた。

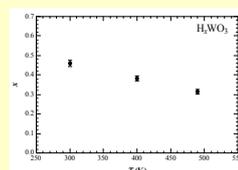


図7 H<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>中の水素組成比と真空中での加熱温度との関係（1時間）

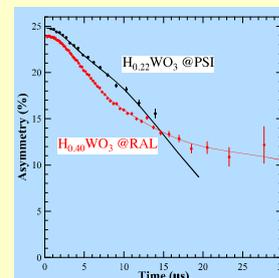


図8 H<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>中のミュオンスピン緩和スペクトルの例

### 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 B **404**, 801 (2009).
- [3] P.G. Dockens et al., J. Solid State Chem. **7**, 241 (1973).