

# 水素吸蔵マグネシウムの核磁気共鳴 (NMR)

田中 将大  
宇佐美 洵  
入江 拓郎  
川畑 隆司  
門 良一

(平成 23 年 9 月 21 日提出)  
(平成 23 年 11 月 30 日修正)

## 要 旨

次世代燃料電池材料として有力視されている水素吸蔵マグネシウムにおいて、プロトンの核磁気共鳴 (NMR) の実験を室温と液体窒素温度で行った。高温高压下で水素を吸蔵させたマグネシウムと、市販試薬の水素化マグネシウムの二つを試料とした。室温での測定結果はどちらの試料も結晶相と固溶相の二つの相を有することを示した。液体窒素温度では両試料ともに予想に反して液体気体で見られるような大きなスピン・エコーが観測された。ドライ・アイスや冷凍庫で冷やした試料においても同様の現象が見られた。これは低温化することによって試料に不可逆的な構造変化が起こり、気体水素が発生したものと考えられる。この現象は、吸蔵量は多くても水素の放出が困難であった水素吸蔵マグネシウムの、燃料電池としての有用性に新たなブレイクスルーをもたらすことが期待される。

キーワード：水素吸蔵マグネシウム、水素の放出、核磁気共鳴 (NMR)、スピン・エコー、ナイト・シフト

## 1. はじめに

次世代エネルギー源の代表と考えられる水素を貯蔵する物質として、金属マグネシウムが注目されている。その利点は、1. 水素貯蔵量が多いこと (7.6 重量%)、2. 資源として地球上に豊富に存在し、安価であること、3. 大気中で安定であり、安全な物質なので取り扱いやすいこと、などである。欠点としては、水素の放出が困難で 300 °C 以上の高温を要することが挙げられる。燃料電池材料としての水素吸蔵マグネシウムは多方面で研究開発が行われており、一部実用化もされているようである [1,2]。物性的にも興味深い物質なので、高温高压下でマグネシウムに水素を吸蔵させた試料  $\text{Mg:H}$  と、市販の試薬の水素化マグネシウム  $\text{MgH}_2$  についてプロトンの核磁気共鳴 (NMR) の実験を、室温と液体窒素温度において行った [3-5]。

## 2. 水素吸蔵金属の基本的な構造と物性

図 1 は金属－水素の圧力・組成等温線図である [1].

A 点：水素が金属表面に吸着され，H－H 結合が解離する．

A－B 間：原子状となった水素が金属内に拡散して金属格子の隙間に入り込む（固溶体）．

B－C 間：水素がさらに金属内部に拡散する（化学吸着から溶解への転換の活性化エネルギーが必要）．

C－D 間：固溶体が水素で飽和されると，過剰水素原子は固溶体と反応して金属水素化物を形成する（D 点は水素吸蔵量の限界）．

固溶体内での水素は金属格子内を比較的自由に動けるものと考えられる．それに対し，金属水素化物物（結晶）では水素は格子点に固定されるので動くことは困難であると思われる．したがって金属内の水素は固溶相と結晶相の 2 成分を有する二重構造になっているものと予想される．

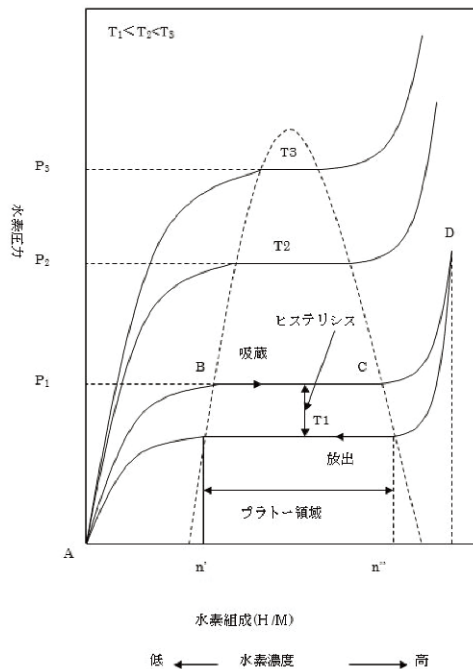


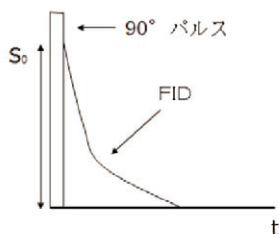
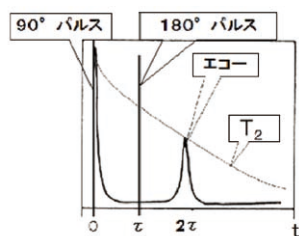
図 1: 金属－水素の圧力・組成等温線図

## 3. 核磁気共鳴 (NMR) の基礎

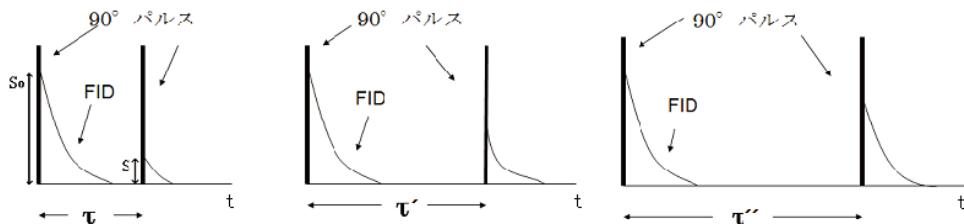
この分野に詳しくない読者のために NMR の原理と測定方法について大まかに解説しておこう [6].

NMR を観測したい核種を含む試料を磁場の中に置かれた NMR 装置のプロープにセットする．装置は大まかにいえば高周波電波の送信器と受信器で，プロープはコイルとコンデンサからなる並列共振回路である．つまりは通信・放送と本質的には同じ原理で，プロープはアンテナと考えればよい．高周波は極めて短い（ $\mu$  秒のオーダー）幅の，強い（100w～1kw）パルス状のものであり，適当な周期（ふつうは 1 秒から数十分程度）で試料に送信される．電波の周波数を磁場の値できまる核種に固有の共鳴周波数（Larmor 周波数という）に合わせ，高周波パルスの直後に誘導される核の応答信号をオシロスコープで観測する．これは時間的に減衰する信号で自由誘導減衰（free induction decay, 略して FID）という．FID の高さが最大になるようパルスの幅を調節する．そのようなパルスを  $90^\circ$  パルスという（図 2）．

磁場の不均一度が共鳴の幅より小さい場合は、この減衰の時定数をスピンスピン緩和時間といい、 $T_2$  で表し、これは共鳴の幅の逆数として関係づけられる。磁場の不均一度が共鳴幅より大きい場合には FID の減衰時定数は磁場の不均一度の逆数に比例し、正しい  $T_2$  (共鳴幅の逆数) を与えない。この場合  $T_2$  の測定にはスピン・エコー法、あるいはその改良型の Carr-Purcell 法やさらにその改良型の Carr-Purcell-Meiboom-Gill 法を使う。スピン・エコー法は図 3 のように  $90^\circ$  パルスと  $180^\circ$  パルスという二つのパルスの後に現れるエコー状の信号の高さを二つのパルスの間隔  $\tau$  を変えたときの時定数として  $T_2$  を測定するものである。

図 2:  $90^\circ$  パルス後の NMR 信号図 3: スピン・エコー法による  $T_2$  の測定

スピンスピン緩和時間 ( $T_2$ ) はスピン系内部での熱平衡達成の時定数を表すが、スピン系と格子系 (スピン系の周囲を一般にこう呼ぶ) との間の熱平衡への時定数をスピナー格子緩和時間といい、 $T_1$  で表す。 $T_1$  の測定法としては  $90^\circ - 90^\circ$  パルス法が一般的である。2つの  $90^\circ$  パルスの系列を周期  $T$  で繰り返し、系列内のパルスの間隔  $\tau$  を変えて第 2 パルスの直後の FID の成長の時定数を測る (図 4)。その場合、系列と系列の間では熱平衡が達成されていなければならないから、周期  $T$  は十分長くとらなければならない ( $T \approx 5T_1$ )。

図 4:  $90^\circ - 90^\circ$  パルス法による  $T_1$  の測定法

以上述べたように共鳴信号 FID は時間の関数として観測されるが、フーリエ変換法 [6,7] を用いれば FID を周波数の関数であるスペクトルに変換することができる (図 5)。フーリエ変換パルス NMR 装置を用いれば共鳴スペクトルと緩和時間の両方の情報を得ることができるのである。

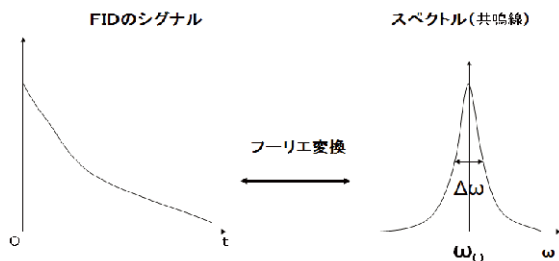


図 5: FID 信号と共鳴スペクトルの関係

#### 4. 水素吸蔵マグネシウムにおける NMR 実験

水素は地球上に最も豊富に存在する元素のひとつであり、その核であるプロトンの存在比もほぼ 100 % である。プロトンのスピンは  $1/2$  で、それに付随する磁気モーメントは自然存在比の多い核では最大のものである。これらのことはプロトンが NMR の対象として最適な核種であることを示している。

一方、マグネシウムの原子核で唯一磁気モーメントを有する  $\text{Mg}^{25}$  はスピン  $5/2$  で、自然存在比は 10 % しかなく、磁気モーメントも小さい（プロトンの  $1/16$ ）ので、NMR の感度は非常に悪い。以前、われわれは金属マグネシウムにおいて Mg 核の観測を試みたが成功しなかった [4]。

マグネシウムに吸蔵された水素がどのような状態であるか、いかなる挙動をするかはプロトンの NMR によって究明することができると思われる。

##### (1) 室温での実験

2. で述べたように、水素吸蔵マグネシウムは結晶相と固溶相の二重構造になっていると考えられる。室温においては、結晶相では水素原子が結晶空間に固定されているためプロトン間の双極子相互作用が強く、共鳴の幅が広がって  $T_2$  が短くなる。固溶相では原子が比較的自由に動けるので、双極子相互作用は平均化されて共鳴幅は狭くなる（運動による幅の狭まり）。また、原子の運動はスピン-格子緩和のメカニズムとなり得るので、水素原子が運動しない結晶相では  $T_1$  は長くなり、固溶相では短くなる。したがって、室温における水素吸蔵マグネシウムの  $T_1$  および  $T_2$  の測定の結果は模式的には図 6 のように表されるはずである。

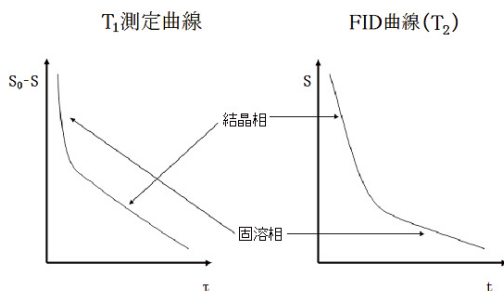


図 6:  $T_1$ ,  $T_2$  の測定結果の予想図

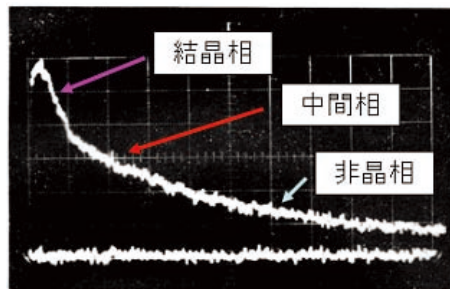
##### (2) 液体窒素温度での実験

低温にした場合、固溶相内の水素の運動は低下するものと思われ、NMR の信号にも変化が現れるはずである。ここでは水素吸蔵マグネシウムと比較するためにポリエチレンにおける以前のわれわれの実験結果 [8] を紹介しよう。

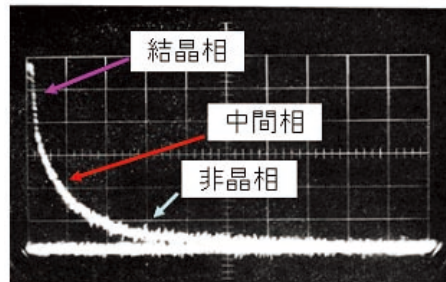
図 7 は低密度ポリエチレンの  $80^\circ\text{C}$  におけるプロトンの FID 信号である（周波数:  $55\text{MHz}$ , 磁場  $1.2\text{T}$ ）。信号には 3 つの成分が認められる。それらはそれぞれ、分子鎖が動ける非晶相、動けない結晶相、その中間の中間相に相当しており、各相におけるポリエチレン高分子鎖の運動の程度が FID 信号に反映されている（図 8 参照）。

次にポリエチレンの液体窒素温度における結果を図 9 に示す。 $T_2$  は短い 1 成分だけとなり、結晶相に特有のビート構造 [注 1] が明瞭に現れている。これは温度の低下により分子鎖の運動が停止し、試料全体があたかも結晶相になったかのような状態と考えられる。

この例でわかるように、一般に低温にすれば運動が止まり、運動による幅の狭まり（motional narrowing）がなくなるので  $T_2$  は短くなることが期待される。多重構造はなくなり、結晶相のみになると考えられる。



横軸:20 $\mu$ s/div.



横軸:100 $\mu$ s/div.

図 7: ポリエチレンのプロトン信号 (80 °C)

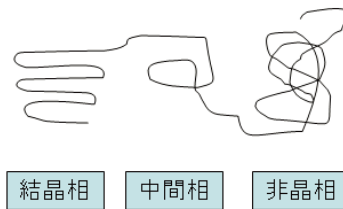


図 8: ポリエチレンにおける多重構造

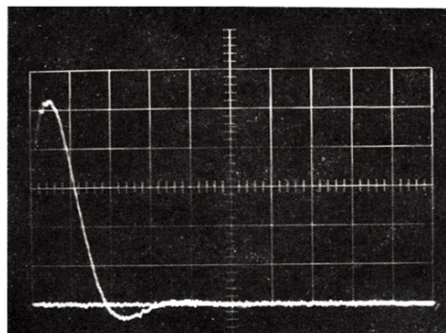


図 9: 液体窒素温度でのポリエチレンのプロトン信号 (横軸: 10 $\mu$ s/div.)

## 5. 試料と実験法

試料は次の 2 種類のものを用いた。

試料 1：水素吸蔵マグネシウム  $\text{Mg}:\text{H}$  温度  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、圧力  $2.77\text{MPa}$  のもと、20 時間かけて水素を金属マグネシウムに吸蔵させたもの（本学理学部物理科学科大森 隆教授の研究室の池田友介氏が製作した試料の提供を受けた）。

試料 2：水素化マグネシウム  $\text{MgH}_2$  純度 98 %（市販の試薬 製造元：Alfa Aesar, 販売元：和光純薬工業）

実験はパルス NMR 装置 PROT5000（サムウェイ社製）を用い、室温と液体窒素温度で行われた。実験は主として周波数  $60\text{MHz}$  と磁場  $1.4\text{T}$ （テスラ）において行われ、超伝導磁石（ $382\text{MHz}$ ,  $9\text{T}$ ）での実験も補足的に行われた。

実験では、プロトン NMR 信号（FID）の観測（スピンスピン緩和時間  $T_2$  の測定）とスピン-格子緩和時間  $T_1$  の測定を行った。 $T_2$  はシングル・パルス後の FID の観測、 $90^{\circ}-180^{\circ}$  パルスによるスピン・エコー法、および多重パルス法の一つである Car-Purcell-Meiboom-Gill 法の 3 つの方法によって測定した。 $T_1$  は  $90^{\circ}-90^{\circ}$  パルス法によって測定した。

また、NMR 信号の観測に用いたオシロスコープはヒューレット・パッカード社製 HP9350A で、アベレージング（信号の平均化）機能とフーリエ変換機能を具えたものである。

## 6. 室温における FID の観測（ $T_2$ の測定）結果

### (1) $\text{Mg}:\text{H}$

図 10 は  $60\text{MHz}$ ,  $1.4\text{T}$  における  $\text{Mg}:\text{H}$  のプロトン信号（ $90^{\circ}$  パルス後の FID）である。上はアベレージングしないもの、下は 1000 回アベレージングしたものである。FID に 2 成分あることがわかる。減衰の速い（ $T_2$  が短い）ものは NMR スペクトルの幅が広いことに相当し、遅い（ $T_2$  が長い）ものはそれが狭いことに相当する。 $T_2$  が長い成分は運動によって幅が狭まっている（motional narrowing）と考えられるので、固溶相に相当する信号とみなせる。 $T_2$  が短い成分は運動をしていないものと思われるので結晶相と考えられる。FID の振幅はプロトンの数に比例するので、この図において  $T_2$  の長い信号を FID のピークのタイミングに外挿した振幅と、これを FID のピーク振幅から差し引いた値との比が固溶相と結晶相の成分比となる。その比は  $2:7$  となった。

### (2) $\text{MgH}_2$

図 11 は  $\text{MgH}_2$  の FID 信号である。 $\text{Mg}:\text{H}$  のものに比べると、 $T_2$  の短い結晶相に由来する信号が大部分を占める。結晶相に特有のビート構造 [注 1] も見えている。しかし、ごくわずかながら  $T_2$  の長い成分も存在するようにみえる。結晶相のプロトンの  $T_1$  は次の章で述べるように非常に長くなるので、この図のような信号を見るにはパルスの繰り返しを遅くしなければならない（この場合 20 分）。パルスの繰り返しを速くすると（1 秒）、図 12 のような信号が観測される。パルスの繰り返しが速いので結晶相のプロトンは熱平衡に達することができなくなりその信号は小さくなる。一方、固溶相のプロトンの  $T_1$  は次章で述べるように短いと考えられるのでパルスの繰り返しを速くしても信号は小さくならない。したがって、ここに見えている信号の  $T_2$  の長い成分は  $\text{MgH}_2$  結晶中にわずかに存在する固溶相のものと考えられる。ただし、固溶相成分は非常に少なく見えにくいので、図 12 では縦軸スケールを図 11 の 10 倍にしている。

(1) と同様にして両図から固溶相と結晶相の成分比を求めると  $6:94$  となり、この試料の純度 98 パーセントと大略一致する。

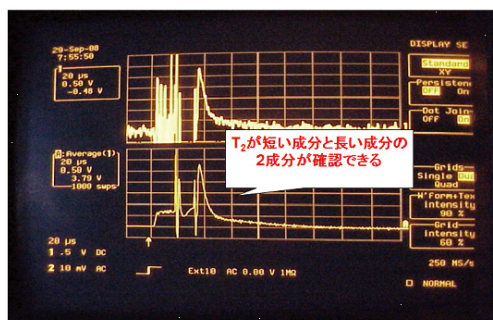


図 10: 室温における Mg : H のプロトン信号 (横軸:  $20\mu\text{s}/\text{div.}$ ) (下は上の信号を 1000 回アベレージしたもの)

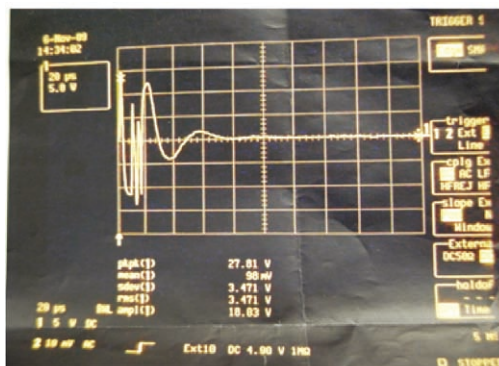


図 11: 室温における  $\text{MgH}_2$  の FID 信号 (横軸:  $20\mu\text{s}/\text{div.}$ ) (パルスの繰り返しは 20 分)

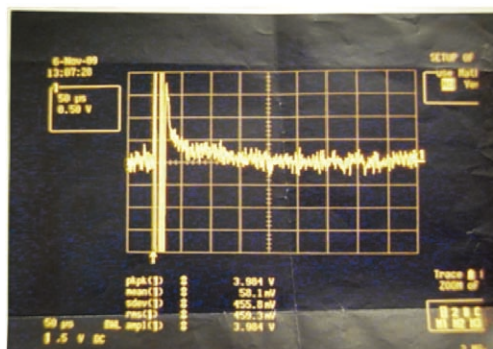


図 12: 室温における  $\text{MgH}_2$  の FID 信号 (パルスの繰り返しが速いとき: 1 秒) (横軸:  $50\mu\text{s}/\text{div.}$ )

## 7. 室温における $T_1$ の測定結果

### (1) Mg : H

図 13 は片対数グラフに表した Mg : H における  $90^\circ - 90^\circ$  パルス法による  $T_1$  の測定結果である。縦軸は、第 1 の  $90^\circ$  パルス後の FID 信号の高さ  $S_0$  から第 2 の  $90^\circ$  パルス後のそれ  $S$  を引いた値  $S_0 - S$  である (図 4 参照)。  $T_1$  にも二つの成分が見られる。長いほう  $T_1'$  が結晶相、短いほう  $T_1''$  が固溶相に相当する。固溶相においては水素原子の運動がスピン-格子緩和のメカニズムになり得るからである。また、固溶相では金属マグネシウム中の伝導電子もプロトンの緩和の仲介をするのでさらに  $T_1$  を短くする。伝導電子は磁気モーメントが大きく格子との磁氣的相互作用はプロトンより約 1000 倍大きい。結晶相では水素原子はほとんど動かず、伝導電子も存在しないので  $T_1$  が長い。

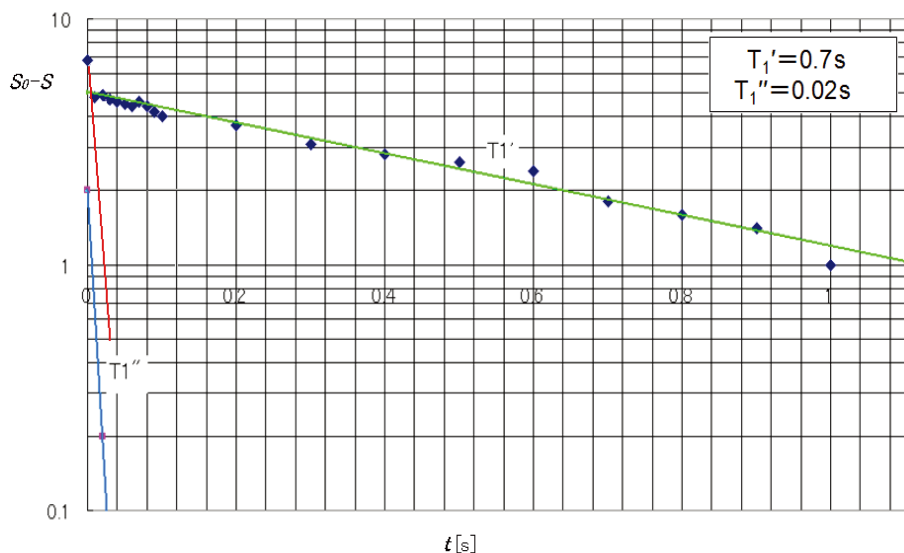


図 13: 室温の Mg : H における  $T_1$  の測定結果



(2)  $\text{MgH}_2$ 

図 14 は  $\text{MgH}_2$  における  $T_1$  の測定結果を示す.  $T_2$  の測定結果と同じく, わずかながら固溶相の存在が確認された.

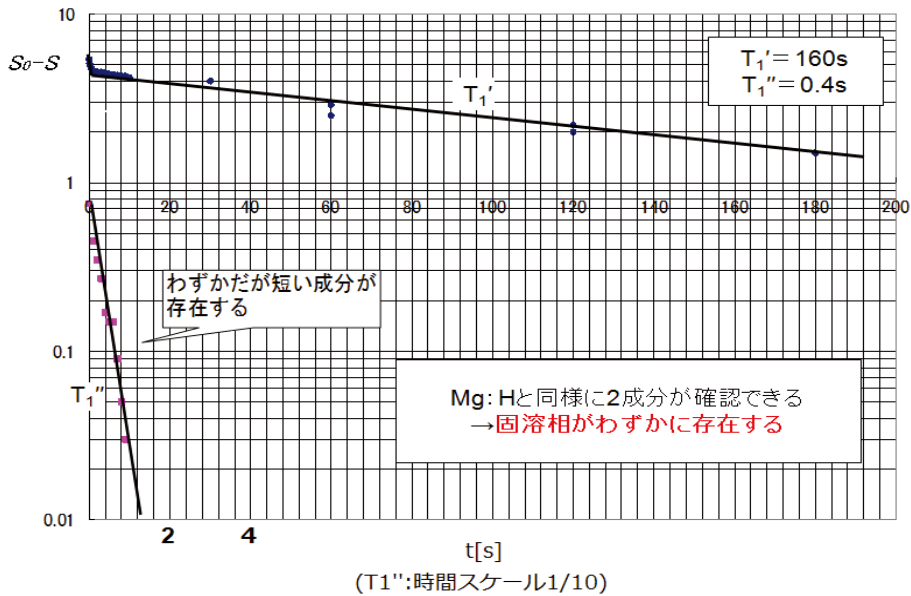


図 14: 室温の  $\text{MgH}_2$  における  $T_1$  の測定結果 ( $T_1''$  に対する横軸は  $T_1'$  のその 1/10)

(3)  $\text{Mg:H}$  と  $\text{MgH}_2$  の  $T_1$  の比較

表 1 はそれぞれの試料における  $T_1'$  と  $T_1''$  をまとめたものである.  $\text{Mg:H}$  の値が  $\text{MgH}_2$  に比べて  $T_1'$  も  $T_1''$  もかなり短い,  $\text{Mg:H}$  には吸蔵させた水素ガスに由来する不純物が多く, その中の電子スピンの存在がプロトンの  $T_1$  を短くしていると思われる. また  $\text{Mg:H}$  は固溶相の割合が  $\text{MgH}_2$  よりはるかに多いのでそこにある伝導電子がプロトンの  $T_1$  を短くしており, その影響がスピン拡散と呼ばれる機構によって結晶相にも及んでいると考えられる. 一方, 市販の試薬である  $\text{MgH}_2$  は純度が高く, 電子スピンの存在はほとんど無視できるとされる [9].

		$\text{Mg:H}$	$\text{MgH}_2$
結晶相	$T_1' \text{ (s)}$	0.7	160
固溶相	$T_1'' \text{ (s)}$	0.02	0.4

表 1:  $T_1$  の測定値

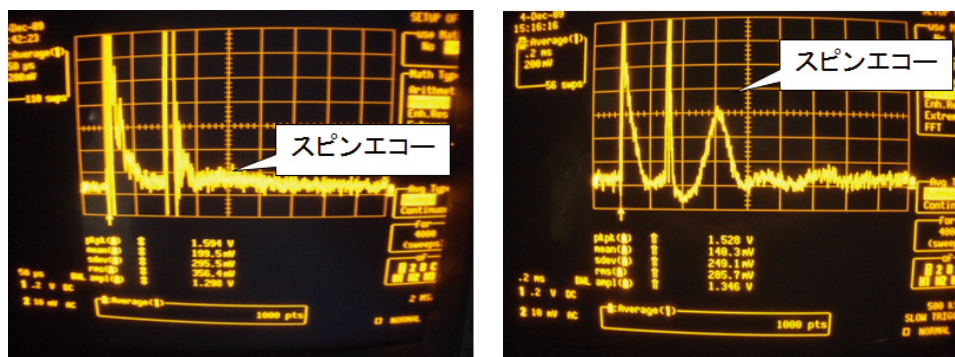
## 8. 液体窒素温度における実験結果

### (1) Mg : H

図 15 は Mg : H におけるスピン・エコー・シグナルで、左が室温、右が液体窒素温度である。

室温での固溶相の  $T_2$  はかなり長く、FID 信号においては磁場の不均一性が効いていて、図左のようにわずかながらスピン・エコーが観測される。

液体窒素温度では、図右のような全く予想外のシグナルが観測された。ポリエチレンの結果とは全く違って FID の減衰時定数はかえって長くなり、大きなスピン・エコーが現れたのである。



室温，横軸 50μs/div.

液体窒素温度，横軸 200μs/div.

図 15: Mg : H におけるスピン・エコー

### (2) MgH<sub>2</sub>

図 16 は MgH<sub>2</sub> の液体窒素温度における結果である。

やはり液体や気体の試料において見られるような NMR 信号が見られ、FID が長くなって巨大なスピン・エコーが現れている。どちらの試料においてもこのような結果になるまでに、試料を液体窒素中に浸してから 10 分以上の時間を要した。



図 16: 液体窒素温度の MgH<sub>2</sub> におけるスピン・エコー (横軸: 200μs/div.)

図 17 は Carr-Purcell-Meiboom-Gill 法 [注 2] によって観測されたスピン・エコー列である。

同法ではエコーの高さが減衰する時定数から、磁場不均一の影響を除いた真の  $T_2$  を測定できる。右の写真は、左の写真の最初のパルスから 30ms 遅らせたタイミングの信号であるが、エコーはほとんど減衰していないことがわかる。つまり  $T_2$  が非常に長い（この場合 0.7s と測定された）、言い換えれば水素の運動が止まるところか室温の時よりもかえって激しくなっていることを示している。

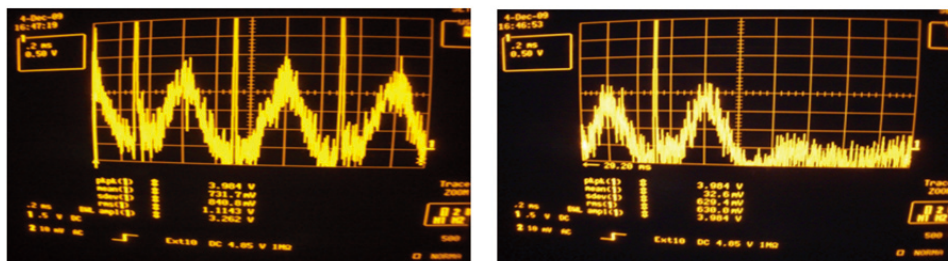


図 17: Carr-Purcell-Meiboom-Gill 法によって観測された液体窒素温度の  $MgH_2$  におけるスピン・エコー列

(横軸:  $200\mu s/\text{div.}$ )

左: エコー列の最初の部分

右: エコー列の最後の部分 (30ms 遅延させている)

液体窒素に浸すことによって試料になにが起こったかを調べるため、以下のような観測を行った。

図 18 は  $MgH_2$  の同一試料における室温での信号で、(左) 液体窒素に浸す前、(右) 液体窒素に浸したのち液体窒素が完全に蒸発して室温に戻ったとき、をそれぞれ示す。この場合、試料を入れた管には栓をしていない。前後を比較して言えることは

1. 信号の強度が約半分に減少している。
2. 固溶相に相当する  $T_2$  の長い成分が大幅に増えている。

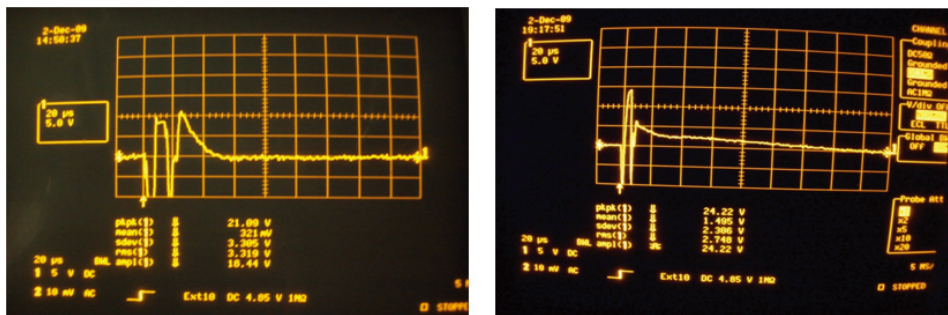


図 18: 試料管に栓をしていない  $MgH_2$  試料の室温での FID 信号 (横軸:  $20\mu s/\text{div.}$ )

左: 液体窒素に浸す前

右: 液体窒素に浸した後、十分時間が経過して液体窒素が蒸発したとき

図 19 に示すのはスピン・エコー信号であるが、横軸を長くとり 0.5ms にしている。その結果、ビートが明瞭に観測される。その周期は約 0.2ms で、周波数に換算すると約 5kHz となる。

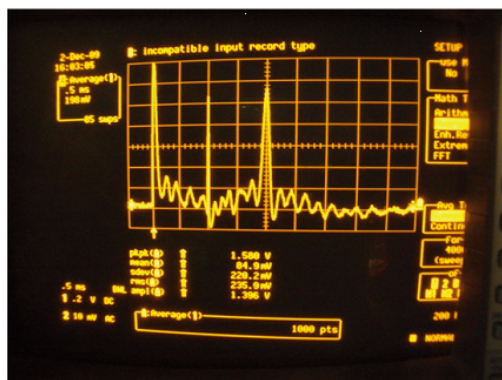


図 19: 液体窒素温度での  $\text{MgH}_2$  の NMR 信号 (横軸:  $500\mu\text{s}/\text{div.}$ ) (FID, スピン・エコーともにビートが見られる)

### (3) フーリエ変換 NMR の結果 [7]

観測に使用したオシロスコープはフーリエ変換機能があるので、これを利用してフーリエ変換 NMR の観測を試みた。ただし、このオシロスコープに付属の機能では、共鳴のシフトの正負が識別できないので、結果は正確なものではない。図 20 はその結果を示す。

2 つの共鳴ピークがあり、その差は 14kHz である。



図 20: 液体窒素温度での  $\text{MgH}_2$  におけるフーリエ変換信号 (横軸:  $5\text{kHz}/\text{div.}$ )

なお、液体窒素温度での  $T_1$  の測定は行っていない。液体窒素での実験は試料に不可逆的な変化をもたらすので、 $\text{Mg}:\text{H}$  の試料は量が限定されているため実験は主として試薬の  $\text{MgH}_2$  について行われたが、 $\text{MgH}_2$  は表 1 に示すようにプロトンの  $T_1$  が非常に長く、また冷却過程で信号が変化していくので、 $T_1$  の測定は困難であったからである。しかし、冷却によってどのような相構造になるかを見るには  $T_1$  の測定も必要と思われる。

## 9. 他の冷却温度での結果

このような現象が液体窒素温度より高い冷却温度でも起こるかどうかを確かめた。図 21, 図 22 はそれぞれドライアイス ( $-79^{\circ}\text{C}$ ) と冷凍庫 ( $-20^{\circ}\text{C}$ ) で冷やした試料を室温環境で観測した結果である。

いずれもスピン・エコーおよびビートが観測されている。液体窒素温度におけると同様の現象が起きていると考えられる。

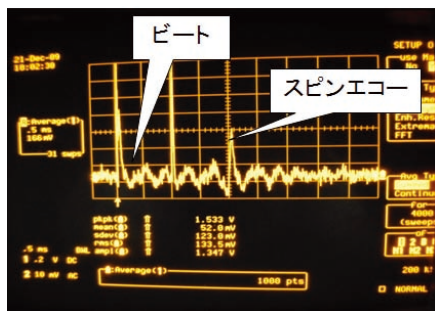


図 21: ドライ・アイスで冷却した試料の信号

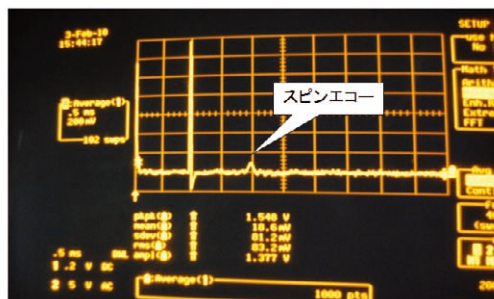


図 22: 冷凍庫で冷却した試料の信号

また、密封した試料管に入れた試料について、液体窒素で冷却後 1 カ月経過した場合の信号を図 23 に示す。やはりスピン・エコーが観測されている。



図 23: 密封した試料管に入れた  $\text{MgH}_2$  の、液体窒素で冷却後 室温に戻って 1 カ月経過した後の信号

以上、周波数 60MHz, 磁場 1.4T における実験結果を示した。382MHz, 9T においても実験を行ったが、超伝導マグネット用のクライオスタットがないので、液体窒素温度での実験は行うことができず、室温でのみ行った。結果は 60MHz, 1.4T のものと大差ないものであった。

## 10. 考察

### (1) 室温

Mg:H, MgH<sub>2</sub> のどちらにおいても、室温では T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub> ともに 2 成分あることが確認された。T<sub>1</sub> が長くて T<sub>2</sub> が短いのが結晶相, T<sub>1</sub> が短くて T<sub>2</sub> が長いのが固溶相と考えられる。T<sub>2</sub> の長さから固溶相では水素原子がかなり自由な運動をしているとみられる。

完全な結晶であるはずの MgH<sub>2</sub> においてもごくわずかながら固溶相が存在することがわかった。

### (2) 液体窒素温度およびその他の冷却温度

#### (a) スピン・エコーの観測—水素ガスの放出

ポリエチレンの結果からの類推による予想とは全く違う結果が出た。大きなスピン・エコーが観測されたことは何を意味するのであろうか。非磁性固体からは観測されるはずのない大きなスピン・エコー信号は、低温にすることによって試料が非可逆的な構造変化を起こし、結晶相のかんりの部分が固溶相に変わり、固溶相からは気体水素が放出したものと考えられる。栓をしていない試料の信号が液体窒素に浸した後にはその強度が減少していること、また固溶相成分が増加していることから明らかである (図 18)。大きなスピン・エコー信号は気体水素によるものと考えられる。密封した試料において長時間後にもスピン・エコーが観測されるからである (図 23)。

また、液体窒素温度より高温のドライ・アイス温度 (−79 °C) や冷凍庫温度 (−20 °C) で冷却した試料においてもスピン・エコーが観測されたことは注目に値する。どの程度まで冷却すればこのような現象が現れるのか、非常に興味深い。水素を吸蔵させたマグネシウムから水素を放出させるには 300 °C 以上の高温が必要とされているので、この現象は水素吸蔵マグネシウムの燃料電池の実用性にブレークスルーをもたらす可能性が考えられる。

#### (b) 信号のビートナイト・シフトの存在

観測された信号のビートの原因は以下のように考えられる。一般に金属試料における NMR の共鳴周波数は、伝導電子の存在によってシフトを受ける。電子の偏極が核の位置に磁場を作るからである。これを発見者の名を取ってナイト・シフト Knight Shift という [10]。固溶相は金属であるからナイト・シフトが存在する。一方気体水素にはシフトは存在しない。ビートは固溶相のプロトンの信号と排出した気体水素のプロトンの信号との混在によるものである。このことから気体水素の生成が証明される。本格的なフーリエ変換 NMR の測定を行えば、水素吸蔵マグネシウムの固溶相におけるプロトンのナイト・シフトが測定できるであろう。

## 11. 今後の課題

- ・本格的なフーリエ変換 NMR 装置を用いて、液体窒素温度やその他の低温において共鳴スペクトル、ナイト・シフトの精密な測定をする。

- ・温度可変プローブを用いて段階的に温度を下げていき、スピン・エコーの出現 (水素の放出) という現象がどの温度で起こるかを調べる。

- ・冷却途中の時間的経過を調べる。水素の放出が起こっているとすればそれが時間的にどのように進むか、吸蔵された水素はどこまで放出されるのかを見る。

- ・水素ガスが発生する高温での実験を行い、低温での結果と比較する。

- ・他の試料でも実験を行う (他のメーカーの試薬、水素吸蔵方法の異なる試料、等)



## 12. 謝辞

水素吸蔵マグネシウムの試料を製作，提供していただいた大学院生（当時）の池田友介さん，およびその指導教官の大森 隆教授に感謝します．また，フーリエ変換機能を有するオシロスコープ HP9350A を貸与していただいた谷川正幸教授に感謝します．

[注 1] NMR スペクトルの線形は固体ではガウス曲線，液体，気体ではローレンツ曲線が理論的モデルとなっているが，立方格子構造の固体結晶において双極子相互作用による線幅を持つスペクトル線形は厳密な計算によるとガウス曲線の中心付近が少し平らになったものになる．FID 曲線はスペクトルをフーリエ変換したものであるから，その平らなところがピークになる．このことは実験によっても確認されている．文献 [11] 参照．

[注 2] スピン・エコー法による  $T_2$  の測定は拡散のある場合正しい値を与えない．その点を改良したのが Carr-Purcell-Meiboom-Gill 法である．なおこの方法は多重パルス法の一つで  $90^\circ - \tau - 180^\circ - \tau - (\text{エコー}) - \tau - 180^\circ - \tau - (\text{エコー}) - \dots$  というパルス系列であり ( $180^\circ$  パルスの高周波位相は  $90^\circ$  シフトされている)，スピン・エコー法と違い単一系列で  $T_2$  が測定できる便利さがある．詳しくは文献 [6] 参照．

## 参考文献

- [1] 田村英雄監修，上原 斎，大角泰章，境 哲男編集，水素吸蔵合金—基礎から最先端技術まで—，NTS (1998)
- [2] 上杉浩之，杉山 喬，中津川勲，井藤忠男，水素貯蔵材料  $\text{MgH}_2$  の製造と応用，燃料電池，9 (2010)，116
- [3] 柴田雄一，粉川康慶，水素吸蔵マグネシウムの核磁気共鳴 I 緩和時間の測定（京都産業大学理学部物理科学科平成 20 年度卒業論文）
- [4] 田中大河，吉岡利記，水素吸蔵マグネシウムの核磁気共鳴 II ナイト・シフトの測定（京都産業大学理学部物理科学科平成 20 年度卒業論文）
- [5] 川畑隆司，田中将大，水素吸蔵マグネシウムの核磁気共鳴（京都産業大学理学部物理科学科平成 21 年度卒業論文）
- [6] NMR の原理については標準的な NMR の教科書を参照されたい．たとえば，T.C.Farrar and E.D.Becker, Pulse and Fourier Transform NMR: Introduction to Theory and Method, Academic Press (1971)（邦訳：パルスおよびフーリエ変換 NMR：理論および方法への入門，赤坂一之，井元敏明訳，吉岡書店 (1976)）
- [7] 池上勇祐，園田麻貴子，パルス・フーリエ変換 NMR の実験（京都産業大学理学部物理科学科平成 20 年度卒業論文）
- [8] K.Fujimoto, T. Nishi and R.Kado, Multiple-Pulse Nuclear Magnetic Resonance Experiments on Some Crystalline Polymers, Polymer Journal, 3(1972), 448
- [9] 固体におけるスピナー格子緩和時間  $T_1$  の機構の一般論はたとえば次の教科書を見られたい．A.Abragam, The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press(1961)（邦訳：核の磁性，富田和久，田中基之訳，吉岡書店 (1966)），第 9 章．
- [10] W. D. Knight, Electron Paramagnetism and Nuclear Magnetic Resonance in Metals, in *Solid State Physics* Vol.2, eds. F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press (1956)
- [11] I. J. Low and R. E. Norberg, Free Induction Decays in Solids, Phys. Rev. 107 (1957), 46

## Nuclear Magnetic Resonance in Hydrogen Adsorbing Magnesium

Masahiro TANAKA

Makoto USAMI

Takuro IRIE

Ryuji KAWABATA

Ryoichi KADO

### Abstract

Proton nuclear magnetic resonance (NMR) experiments at room and liquid nitrogen temperatures were performed on hydrogen adsorbing magnesium, which is expected as a material for fuel cell in the next generation. Two types of materials, metallic magnesium which adsorbs hydrogen under high temperature and high pressure, and reagent magnesium hydride crystal, were used as NMR samples. The results at room temperature indicate that both samples have two phases, namely crystalline phase and amorphous phase. At liquid nitrogen temperature, an unexpectedly strong spin echo signal was observed in both samples which is usually observed in liquid or gas phase. The same phenomenon was observed on the samples which were frozen in dry ice and in the freezer of a refrigerator. This means that an irreversible structural change occurs in the samples and hydrogen gas is released from them at low temperature. This phenomenon may make a breakthrough in utility as fuel cell of hydrogen adsorbing magnesium, which has been so far considered to adsorb hydrogen easily but not to desorb it easily.

**Keywords:** Hydrogen adsorbing magnesium, Hydrogen gas release, Nuclear Magnetic Resonance(NMR), Spin echo, Knight shift