

## 特集 広がる加速器の利用 中性子

## 加速器中性子源の利用

## 加速器中性子源を用いた水素貯蔵材料の物質科学研究

大友 季哉<sup>\*1-3</sup>・池田 一貴<sup>\*1,2</sup>

Materials Science of Hydrogen Storage Materials with Accelerator Based Neutron Source

Toshiya OTOMO<sup>\*1-3</sup> and Kazutaka IKEDA<sup>\*1,2</sup>

## Abstract

High intensity neutron total diffractometer (NOVA) was installed at BL21 of J-PARC/MLF and achieved the designated level of performance to study atomic distribution in various materials including liquids, amorphous and crystals. Short time and small sample measurements are feasible for averaged structure analysis, and the real space resolution is enough for local structure (Pair Distribution Function) analysis. Sample environments were prepared for auto sample change, low/high temperature and gas pressure, and time-transient hydrogen absorbing process was observed with the *in-situ* hydrogen pressure measurement system. Three results obtained by NOVA are introduced.

## 1. はじめに

近年、水素エネルギー社会という言葉とともに、水素の役割が大きくクローズアップされている。水素は、宇宙に最も多く存在する元素であり、水素エネルギーに限らず、宇宙、物質、生命において重要な役割を果たしている。水素エネルギー社会の実現に向けては、水素製造、水素貯蔵（輸送）、水素利用において様々な技術開発が必要であり、基礎的な見地に立った材料研究によるブレークスルーが求められている。水素貯蔵に関しては、より多くの水素を軽量かつコンパクトに貯蔵できる材料の開発が必要である。水素貯蔵材料のメカニズムの基礎的研究において、水素を精度よく観測することが重要となるが、水素は最も観測が困難な元素でもある。水素は陽子1個、電子1個からなる元素であるので、X線は水素の観測には適しておらず、電子を失い水素イオン(H<sup>+</sup>)となって存在している場合には観測できない。一方で、

中性子は原子核や磁気スピンにより散乱されるため、水素の原子核に対する感度が高い。このため、水素を観測するプローブとして中性子に対する期待が非常に高い。

## 2. 中性子全散乱装置 (NOVA)

## 2.1 結晶構造解析

物質の構造解析は、中性子線、X線、電子線などによる回折プロファイルの解析が一般的である。原子配列に規則性（並進対称性）がある場合は、結晶学を基盤とした構造解析により精密な構造解析が可能である（Rietveld解析）。しかし、原子配列に規則性がない液体・非晶質物質においては、回折プロファイルにBraggピークが観測されず、通常の粉末構造解析はできない。水素貯蔵材料においても、歪みや乱れによる散漫散乱が大きくなる、さらには非晶質化が起きることが知られており、不規則構造の解析が必要となっている。全散乱実験法<sup>1,2)</sup>は、原子間距離の情報を動

\*1 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所  
Institute for Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization  
(E-mail: toshiya.otomo@kek.jp)

\*2 J-PARC センター J-PARC Center

\*3 茨城大学大学院理工学研究科量子線科学専攻  
Institute of Quantum Beam Science, Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University

径分布として得る手法であり、ランダム系物質の構造解析手法として発展し、近年では結晶における局所的な原子配列の乱れや歪みの解析に用いられるようになってきた。

## 2.2 全散乱法

中性子を用いた全散乱法は、後述するとおり短波長中性子を使うことが重要であることから、加速器駆動型のパルス中性子源を用いて行われており、原子間距離を高分解能で観測できること、水素やリチウムなどの軽元素に対しても感度が高いことなどの利点を有している。日本における中性子全散乱実験は、1970年代後半<sup>3,4)</sup>から世界に先駆けて開始されており、J-PARCにおける高強度全散乱装置 (NOVA) が2012年より本格稼働したことで、中性子全散乱法による構造解析の可能性が大きく広がっている。

中性子全散乱装置特有の性能としては、熱中性子領域 (0.01 eV ~ 0.5 eV, 0.04 nm ~ 29 nm) から熱外中性子領域 (0.5 eV ~ 10 eV, 0.009 nm ~ 0.04 nm) までの比較的エネルギーの高い (波長の短い) 中性子を利用することによって、物質の静的構造因子  $S(Q)$  を可能な限り大きな  $Q=|\mathbf{Q}|=(4\pi/\lambda)\sin\theta$  まで正確に測定することである。ここで、 $\mathbf{Q}$  は逆格子空間における波数ベクトル  $\mathbf{k}$  の変化 (運動量遷移) を表し、散乱ベクトルと呼ばれる。結晶の格子面間隔  $d$  と  $Q$  は、 $Q=2\pi/d$  の関係がある。 $\lambda$  は中性子の波長、 $2\theta$  は散乱角である。 $S(Q)$  のフーリエ変換によって、実空間の2体分布関数 ( $g(r)$ ) を導出することができる。

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2\rho_0 r} \int_{Q_{min}}^{Q_{max}} Q(S(Q) - 1) \sin(Qr) dQ \quad (1)$$

$g(r)$  は、原点に位置する原子から距離  $r$  だけ離れた位置に他の原子を見出す確率を表し、この関数の解析によって原子間距離や配位数などの局所構造決定が可能になる。式 (1) からわかるように、より高い  $r$  分解能を有する  $g(r)$  を得るためには、強い短波長中性子を用いて大きな  $Q_{max}$  まで  $S(Q)$  を高精度で測定することが必要である。熱外領域の短波長中性子強度が強いパルス中性子源は、全散乱測定に適している。ちなみに、 $Q$  分解能が高い程、 $g(r)$  における最大  $r$  値が大きく

なる。結晶試料の場合には、式 (2) により得られる原子対相関関数  $G(r)$  (Pair Distribution Function; PDF) を用いて構造解析が行われる<sup>5)</sup>。

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_{Q_{min}}^{Q_{max}} Q(S(Q) - 1) \sin(Qr) dQ \quad (2)$$

中性子源は基本的に点光源であり、短波長中性子を効率的に輸送する導管が存在しないために、短波長中性子の強度は距離の自乗に逆比例する。このため、J-PARC に設置されている5台の粉末回折装置のいずれによっても全散乱測定は可能であるが、分解能を上げるために中性子源からの中性子飛行距離を長くしている装置は全散乱測定に適していない。

## 2.3 NOVA 概要

NOVA はパルス中性子源の特徴である広い波長領域の中性子を利用した4桁にわたる広い  $Q$  領域 ( $0.1 < Q < 1000 \text{ nm}^{-1}$ ) を利用することができ、結晶物質の構造解析に十分な最高  $Q$  分解能 ( $\Delta Q/Q=0.35\%$ ) を有している。小角バンクから背面バンクまで5つの中性子検出器バンクから構成され、直径 1/2 インチ、有効長 800 mm に 2 MPa の  $^3\text{He}$  ガスが封入された位置敏感型中性子検出器が約 900 本配置されている。中性子源から実験試料までの中性子飛行距離は 15 m であり、J-PARC の粉末回折装置の中で最も短い。これにより、数 mg 程度の量の試料でも構造解析が可能であり、また試料量が十分であれば秒単位での構造変化の観測も可能となった。また、水素貯蔵材料における水素吸蔵・放出過程を観測するための水素ガス雰囲気下実験も可能である。

## 3. NOVA における水素貯蔵メカニズム研究例

### 3.1 リチウムアルミニウムアミドの水素放出過程<sup>6)</sup>

水素貯蔵材料のひとつとして期待されるリチウムアルミニウムアミド  $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$  は、 $\text{LiH}$  との複合材料が 400 K 以下で 6.1 mass% もの水素を放出する。その水素放出過程がいくつか提案されているが結論に至らないのは、アモルファス化を生じる  $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$  そのものの分解過程が未解明であることが理由のひとつである。そこで、重水素化物  $\text{LiAl}(\text{ND}_2)_4$  を合成し、種々の熱処理試料

について NOVA で中性子散乱測定を実施して局所構造を解析した (図 1)。

熱分解過程において非晶質化をともなうため、通常の平均構造 (Rietveld) 解析は困難である。試料合成の制約により測定試料量は 50 mg 程度の非常に少量であったが、十分な統計精度の  $S(Q)$  が得られた。熱処理前の試料は平均構造解析が可能であったため、水素位置を含む結晶構造パラメータを決定した。熱処理前後試料の  $S(Q)$  を Fourier 変換して得られる  $G(r)$  について、アンモニア放出過程は式 (3) のように  $\text{LiAl}(\text{ND}_2)_4$  が直接的に  $\text{Li}_3\text{AlN}_2$  と  $\text{AlN}$  に分解すると仮定して、それぞれの相の結晶構造パラメータから求めた  $G(r)$  の和として測定値を再現できたことから、仮定どおりの反応であることが示唆された。

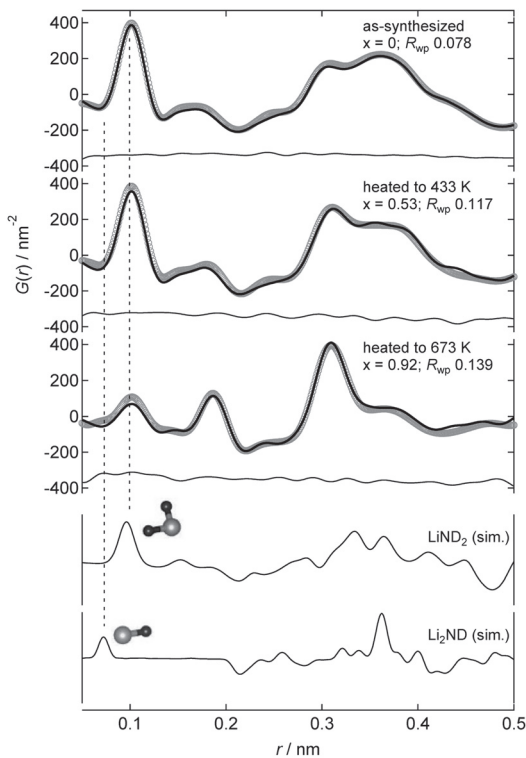
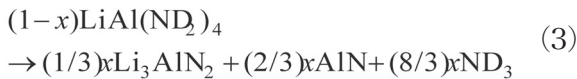


図 1 NOVA における全散乱測定により得られた  $\text{LiAl}(\text{ND}_2)_4$  の  $G(r)$ <sup>6)</sup>。上段より、熱処理前、中段が 433 K、下段が 673 K での熱処理後の  $G(r)$ 、 $\text{LiND}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{ND}$  の結晶構造パラメータから計算された  $G(r)$ 。  $G(r)$  の白丸が測定値、実線が構造パラメータ最適化後の  $G(r)$  と残差を示す。

### 3.2 クロムを用いた水素貯蔵材料開発<sup>7)</sup>

クロムは、単独では水素と結合しにくい元素群 (ハイドライド・ギャップ、周期表 6 族から 12 族の元素群) の一つである。水素が特定の対称性をもってクロムの周りに配置するとき、一般的な金属元素よりも多くの水素が結合する可能性を理論的に予測し (図 2)、それに基づき、クロムとマグネシウム水素化物との混合粉末 ( $\text{Cr} + 3\text{MgH}_2$ ) を 5 万気圧 700°C の水素流体中で 4 時間保持し、錯体水素化物の合成を試みた。

NOVA を利用して、その試料の中性子回折測定を行ったところ、クロムに 7 つの水素が結合した  $\text{CrH}_7$  イオンを含む錯体水素化物  $\text{Mg}_3\text{CrH}_8$  が合成されていることを示すデータを得た。つまり、これまで水素と相性が悪いと考えられていたクロムが、金属元素よりも多くの水素と結合することを発見した。クロムは、さらに多くの水素と結合できる可能性を持っており、8 つ結合した  $\text{CrH}_8$  イオンや、9 つ結合した  $\text{CrH}_9$  イオンなどを含む錯体水素化物の合成が期待される。また、このように水素を高密度に含む水素化物は、水素貯蔵材料のみならず、超伝導材料としての可能性もあり、今後の研究の発展が期待される。

### 3.3 PdD ナノ粒子の水素吸蔵<sup>8)</sup>

金属のナノ粒子化は、触媒などの応用面だけでなく、サイズ効果や表面効果などによる基礎物性の変化という観点からも興味深い。特に、水素の吸蔵特性や水素拡散ダイナミクスがバルクと異なることが多数報告されている。秋葉らは、Pd ナノ粒子内の水素原子の構造を調べるため、中性子回折実験を行った。

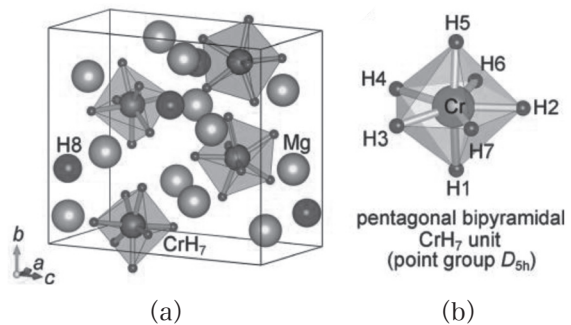


図 2 理論予測された  $[\text{CrH}_7]_5^-$  イオンを含む錯体水素化物  $\text{Mg}_3\text{CrH}_8$  の結晶構造 (a) とクロムに 7 つの水素が結合した  $\text{CrH}_7$  イオン (b)<sup>7)</sup>。

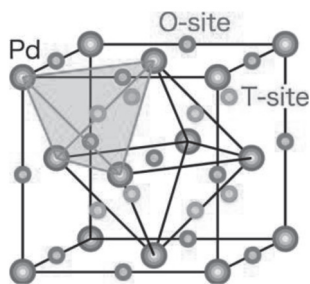


図3 Pd (fcc 格子) における2種類の水素占有サイト (八面体 (O) サイトおよび四面体 (T) サイト)<sup>8)</sup>.

NOVA で測定された PdD<sub>0.363</sub> ナノ粒子(直径 8.0 ± 0.9 nm) の回折パターンを Rietveld 解析したところ, Pd バルクでは水素が八面体 (O) サイトのみを占有するのに対して, Pd ナノ粒子においては水素の 70% が O サイトを占有し, 残りの 30% が四面体 (T) サイトも占有するという結果が得られた (図 3). 温度変化から, T サイトが占有されるのは表面近傍のみであることが示唆された.

#### 4. ま と め

J-PARC 物質生命科学研究施設に設置されている高強度中性子全散乱装置 (NOVA) を用いた水素貯蔵材料の開発やメカニズム解明に向けた研究例を紹介した. J-PARC の高強度中性子源により, 規則構造のみならず, 不規則構造の解析が可能となっており, 今後さらなる研究展開が期待されている.

#### 謝 辞

NOVA は平成 19 年度から平成 23 年度に実施された NEDO 「水素貯蔵材料先端基盤研究事業 (HydroStar)」 (プロジェクトリーダー: 秋葉悦男氏 (現九州大学)) により建設されました. 現

在は, KEK 物質構造科学研究所の S 型課題 (2009S06, 2014S06) として, 大下英敏, 本田孝志, 金子直勝, 瀬谷智洋 (以上, KEK 物構研), 鈴木賢太郎 (日本原子力研究開発機構 J-PARC センター) 各氏を中心として研究と装置運営を行っています. また本稿で紹介した水素貯蔵材料に関する研究は, 小島由継, 市川貴之 (以上, 広島大学), 折茂慎一, 高木成幸, 佐藤豊人 (以上, 東北大学金属材料研究所), 齋藤寛之 (量子科学技術研究開発機構), 山室修, 秋葉宙 (以上, 東京大学物性研究所), 古府麻衣子 (日本原子力研究開発機構 J-PARC センター), 小林浩和, 北川宏 (以上, 京都大学大学院理学研究科) 各氏との共同研究の成果をまとめたものです.

#### 参考文献

- 1) J. M. Carpenter, "Review of Pulsed Neutron Techniques for the Study of Amorphous Solids", *J. Non-Cryst. Solids*, **76**, 1 (1985).
- 2) K. Suzuki, *Methods in Experimental Physics*, **23 B**, 243 (1987).
- 3) K. Suzuki, et al., "Time-of-flight Pulsed Neutron Diffraction of Liquids using an Electron Linac", *Nucl. Instr. Meth.*, **147**, 519 (1977).
- 4) T. Fukunaga, et al., *KENS Report-IX*, 16 (1992).
- 5) T. Egami and S. J. L. Billinge, *Underneath the Bragg Peaks - Structural Analysis of Complex Materials*, Pergamon, 16 (2003).
- 6) K. Ikeda, et al., "Local Structural Analysis on Decomposition Process of LiAl(ND<sub>2</sub>)<sub>4</sub>", *Materials Transactions*, **55**, 1129-1133 (2014).
- 7) S. Takagi, et al., "True Boundary for the Formation of Homoleptic Transition-Metal Hydride Complexes", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 5650-5653 (2015).
- 8) H. Akiba, et al., "Nanometer-Size Effect on Hydrogen Sites in Palladium Lattice", *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 10238-10243 (2016).