~高強度中性子を用いた全散乱法による 水素貯蔵機構の解明

1. 全散乱法による構造解析

水素貯蔵過程においては,結晶構造の歪みを始めとする平 均構造からのずれ(局所的な組成や構造の揺らぎ)が生じるこ とが知られている.多くの結晶構造解析では,ブラッグ反射 の解析が行われるが,これは長周期性(平均構造)の解析に相 当する.水素貯蔵過程においては,さらに結晶構造相転移⁽¹⁾ やアモルファス化⁽²⁾が起きることが知られている.このよう な水素貯蔵材料に特徴的な原子配置(構造)は,回折実験では 散漫散乱として測定されるため,いかに散漫散乱を解析する のかが一つのポイントであり,我々のグループでは全散乱法 により散漫散乱を含めた構造解析を行うことで水素貯蔵機構 の解明を目指している.

全散乱法とは,静的構造因子 S(Q)を可能な限り大きな $Q = |\mathbf{Q}| = (4 \pi/\lambda) \sin \theta$)まで正確に測定し,式(1)に従って S(Q)をフーリエ変換することにより得られる実空間二体分 布関数 G(r) (reduced Pair Distribution Function, PDF)を用 いて構造解析を行う手法である⁽³⁾⁻⁽⁵⁾.ここで, λ は入射中 性子波長, 2 θ は散乱角,rは原子間距離である.

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty Q(S(Q) - 1) \sin Qr dQ \qquad (1)$$

ちなみに, Qは逆格子空間における波数ベクトル 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=2π/d の関係がある. S(Q)は,実験 により観測された回折プロファイルから,絶対値化した散乱 断面積の Q 依存性を導出したものである.回折プロファイ ルと区別がつかない場合もあるが,散漫散乱の解析を行うた めには,バックグランド,試料自己吸収係数,多重散乱等の 補正が不可欠である.散漫散乱を含んだプロファイルをフー リエ変換し得られた PDF を,平均構造から計算される G (r)と比較することで,散漫散乱の起源となる構造を解析す るのが PDF 解析である. PDF 解析において重要な要素の一 大 友 季 哉^{*}₁ 池 田 一 貴^{*}₂) 大 下 英 敏^{*}₃ 鈴谷賢太郎^{**}

つである実空間分解能は,最大Q値に逆比例するため,短い波長の中性子による高いQ値での統計精度の高いS(Q)測定が必要となる.そのため,主に熱外中性子領域(0.5 eV~10 eV,0.009 nm~0.04 nm)迄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が装置として求められる.

全散乱法は、もともとはブラッグ回折を生じないガラス、 液体等の不規則系の構造研究に適用されてきたが、近年では 全散乱法は構造的な乱れを内包する物質・材料の構造解明の 強力な手段として不可欠なものとなっている⁽⁵⁾.さらに SPring-8を始めとする第3世代放射光源から高輝度の高エ ネルギー(30 keV 以上)短波長X線を用いて測定した S(Q)⁽⁶⁾を併用した計算機上で構築するリバースモンテカル 口法(RMC 法)⁽⁷⁾などの3次元構造モデリング法が発展して おり、中性子-X線の相補的利用による詳細な構造解明が可 能になりつつある.

2. 高強度全散乱装置(NOVA)の建設

東海村に高エネルギー加速器研究機構と日本原子力研究開 発機構が共同で建設し運営している J-PARC(Japan Proton Accelerator Research Complex),物質・生命科学実験施設 では,世界最高強度のパルス中性子ビームの利用が可能であ る.全散乱装置は,J-PARC に必要な構造解析装置とし て,高エネルギー加速器研究機構,日本原子力研究開発機 構,京都大学,福岡大学,山形大学,新潟大学,九州大学か ら構成される我々のグループにおいて建設に向けた設計を進 めていた⁽⁸⁾.中性子全散乱法を適用すれば,水素貯蔵材料に おける水素-水素相関の観測による原子レベルの水素貯蔵密 度の評価,水素貯蔵サイトと周辺構造の吸蔵・放出過程にお ける構造変化等の解析が可能である.そこで,中性子全散乱 法による高性能水素貯蔵材料の重要課題への指針を提示する ことを目指して,NEDO「水素貯蔵材料先端基盤研究事業 (HYDRO-STAR)」において高強度全散乱装置(NOVA)の

** 日本原子力研究開発機構 J-PARC センター物質生命科学ディビジョン;研究主幹 Studies of Hydrogen Storage Mechanism with High Intensity Neutron Total Scattering; Toshiya Otomo*, Kazutaka Ikdeda*, Hidetoshi Ohshita* and Kentaro Suzuya** (*Neutron Science Division, Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization, Ibaraki. **J-PARC Center, Japan Atomic Energy Agency, Ibaraki) Keywords: *neutron total scattering, hydrogen storage material, atomic pair distribution function, disordered structure, Rietveld refinement* 2013年3月19日受理[doi:10.2320/materia.52.346]

^{*} 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所中性子科学研究系;1)教授 2)特任准教授 3)博士研究員(〒319−1106 茨城県那珂郡 東海村大字白方203番地1)

建設を行った.2007年度にNOVA 建設に着手し,2009年5 月28日の初中性子回折実験を経て,2010年度までにハード ウエア研究開発を終了,そして2011年度に粉末結晶試料, 非晶質物質およ液体物質の構造解析を行いながらソフトウエ ア開発と性能実証を完了した.性能実証の結果,中性子によ る回折実験として世界で最も短い時間での測定が可能な装置 となっており(高強度),新規に開発された物質で作製量が少 ない場合でも測定が可能であること(高い信号/ノイズ比), 結晶・非晶質・液体など様々な構造の解析が可能であること (高汎用性)を実現した世界最高水準の装置であることが確認 された.HYDRO-STAR 終了後の2012年度からは,水素貯 蔵材料を始めとする様々な物質の構造解析が展開されている.

3. 高強度全散乱装置(NOVA)の性能評価

(1) 基本性能

NOVA は、パルス中性子源の特長である幅広い波長の中 性子を利用し、広いQ領域(0.1 nm⁻¹~1000 nm⁻¹)にわた る S(Q)を同時に取得可能である. 最高分解能($\Delta Q/Q$)は約 0.4%を実現しており、汎用的な粉末回折装置として、様々 な物質・材料の構造解析に有用である.また、小角領域を含 む観測が可能であるので,数十nm程度の相関まで観測でき る. ただし本稿執筆時点で実証されている最小Q値は,約 0.26 nm⁻¹である. NOVA は幅広い波長の中性子を使うた めに,限られた散乱角度による測定でも*S*(*Q*)測定が可能で ある. 例えば, 最も短い波長として 0.012 nm の中性子が利 用可能であるために、散乱角が30度までの観測によりQ= 270 nm⁻¹までの測定が可能である.低い散乱角でも大きな Q値まで測定可能であることは、軽水素を多く含む試料の補 正の精度をあげるために重要である.また、散乱角が90度 付近の検出器バンクだけでも、10 nm⁻¹から800 nm⁻¹の領 域のS(Q)測定が可能であり、広い散乱角の確保が難しい特 殊試料環境の場合でも、S(Q)測定を可能にしている.

NOVAにおける中性子ビームサイズは最大20mm×20 mmである. 試料形状は, 試料環境や重要視する観測Qに 応じて最適化される. 微小試料での実験を行うため, 真空槽 内の遮蔽体設置や空気層の削減等を行い、装置のノイズレベ ルを下げている.中性子全散乱装置としては世界最高中性子 測定強度を実現しているが、測定時間は、試料サイズや試料 による中性子散乱強度,必要とされる統計精度に依存する. 高エネルギー加速器研究機構のパルス中性子源(KENS)に設 置され、ガラスや液体の実験において多くの成果を上げてき た中性子全散乱装置 HIT-II (2006年3月に稼働停止)におい て数時間を要していたシリカガラスの測定が, NOVA にお いて同程度の統計精度を得るのには5分程度と見積もられ ている.対称性の高い結晶粉末のブラッグピーク位置の観測 であれば、1秒以下の測定も可能である.また、1mg程度 の試料でも、ブラッグ回折の測定が8時間程度で可能であ る事を確認している.このように,汎用的な粉末回折装置と しても十分な分解能を有しながら,広い Q 領域を数分程度

表 1	NOVA	におけ	る試料環境

機器名	性能	備考
水素ガス雰囲気下 <i>in-situ</i> 実験装置	最大水素ガス圧力: 10 MPa 温度制御範囲:50 K~473 K	
高温実験装置	温度制御範囲:室温 ~1373 K	
高圧実験装置	最高圧力:17 GPa 室温のみ	HYDRO - STAR 物 性グループ製作
室温実験装置	10個の試料の自動 測定可能	
非弾性散乱実験	エネルギー分解能は 10~20%	他の試料環境制御と 併用が可能だが,測 定時間は10倍以上 必要

で測定可能であるのが NOVA の特長である.

水素貯蔵材料の構造研究のために整備した NOVA での試 料環境制御機器を表1に示す.なお,J-PARC 物質・生命 科学実験施設の中性子施設ではイベント処理型のデータ集積 システムを採用しており,外場の印加による過渡現象の測定 が,すべての試料環境において実施可能である.

(2) 性能評価

VD₂は、水素が入り得るすべてのサイトに貯蔵されてお り、その構造はリートベルト解析により得られる平均構造と ほぼ同じであるため, NOVA の水素化物の PDF 解析性能の 検証に適している.図1に,PDF 解析を行った結果を示 す. 図中一番下が VD2 の結晶構造パラメータを測定データ に最適化した結果である.最適化された結晶構造パラメータ から, D-D, V-D, V-V 各相関を計算した G(r) が図1中に 併記されている. このように, PDF 解析を行う事で, D-D 相関を表す G(r)を導出することができた. これより, 最も 短い D-D 相関は、約 0.21 nm にピークを持つ事が分かる. ピークの面積から,水素のまわりの水素配位数の計算も可能 である. PDF 解析の手法を様々な物質の固溶相や2相共存 領域に適用することで水素-水素相関を導出し,原子レベル での水素密度評価に展開できる.ちなみに,バナジウム(V) は、原子間の相関に起因する中性子散乱をほとんど生じない という特性を有しており, V-V 相関の G(r) はほぼゼロとな っている.

水素ガス雰囲気での水素貯蔵による構造の時間的変化の観 測も実現している.図2は,LaNi₅における水素吸蔵過程に おける構造変化を図示したものである.横軸は格子面間隔, 縦軸は時間(秒)であり,8秒間の測定時間毎に回折強度を導 出している.試料への水素暴露から300秒程度で,LaNi₅D_{6.6} が生成している.J-PARC中性子源は,さらに5倍程度中 性子フラックスが大きくなる予定であり,回折強度を適切な 統計精度で得るために必要な時間(または試料量)はさらに短 縮(低減)される見込みである.

4. NOVA による水素貯蔵材料構造解析

(1) アルミニウム水素化物

高密度水素貯蔵材料として期待されている AlH₃の水素放



図1 リートベルト解析データに基づいて行った VD₂ の PDF 解析結果.



図2 重水素ガス導入過程における LaNi₅構造変化の 時間分割観測結果.

出過程を解明するための構造の情報を得ることを目的とし, AlD₃(AlH₃)をLiAlD₄(LiAlH₄)とAlCl₃を用いた液相反応に より合成して,高強度中性子回折をNOVAにおいて行っ た⁽⁹⁾.リートベルト解析により,これまでに報告されている α -AlD₃(AlH₃)と同様の結晶構造パラメータを確認できた(図 3).さらに,SPring-8で測定された高輝度X線回折曲線と 合わせて解析することにより,TEMで観察されていた AlD₃(AlH₃)の水素放出反応を抑制する数 mol%の表面層が アルミニウム酸化物(χ -Al₂O₃)であることが示唆された.

(2) リチウムアルミニウムアミド

リチウムアルミニウムアミド LiAl(ND₂)₄ の熱分解過程を 解明するため、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調べた.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、検出 器バンク全体のデータを適切に足し合わせることで十分な統 計精度のS(Q)が得られた.フーリエ変換により得られた G(r)の窒素-水素相関距離から、温度処理によりイミドが生 成されていないことが確認された.さらに、リートベルト解 析および PDF 解析することにより、熱処理による反応プロ セスについて知見を得る事ができた(投稿論文準備中).この ことは、NOVA の高い信号/ノイズ比と中性子散乱測定の特 長を活かして水素の原子位置および変位をより詳細に決定で きることを示すものである.



図3 (a) α-AlD₃の高強度中性子回折パターンと(b) α-AlH₃の放射光 X線回折パターン.(c)および (d) は,(a)および(b)の縦軸をそれぞれ70倍拡大 した回折パターンを示す⁽⁹⁾.

(3) 高圧下での LaD₂ 相分離

高圧下の希土類水素化物 La $(H/D)_2$ の高圧構造変化を観 測した. HYDROSTAR 物性グループにより,希土類 2 水素 化物全般で,高圧下において金属格子中を水素が移動し,水 素密度が異なる 2 つの状態に自発的に相分離するという興 味深い発見がなされている⁽¹⁰⁾.高圧下における金属格子間 の水素の状態を直接観測するために,物性グループの尽力に より高圧装置を NOVA に導入し,国内最高圧力となる 17 GPa での高圧中性子実験データの取得に成功した.その結 果,LaD₂が,岩塩構造を持つLaDと面心立方構造を持つ LaD₃に相分離することをX線回折データと合わせた解析に より,初めて明らかにすることができた⁽¹¹⁾.高圧実験で は,圧力を高めるために試料容積は小さくする必要があり (17 GPa では 15 mm³),高圧装置により生じるバックグラ ンドの低減措置と NOVA での大強度中性子線(200 kW)に より成功に至ったものである.

5. ま と め

高強度全散乱装置(NOVA)が, J-PARCにおいて稼働し ており,水素貯蔵メカニズムの基礎的理解のための構造研究 が継続して進められている.NOVAは,全散乱装置として 世界トップレベルの性能を有しており,様々な物質の構造解 析に適用できる.課題申請が可能であり,詳細は J-PARC 物質・生命科学実験施設のホームページ(http://j-parc.jp/ MatLife/ja/index.html)を参照いただくか,著者までお問い 合わせいただければ幸甚に存じます.

NOVAの建設と運営は、福永俊晴,小野寺陽平,森一 広,杉山正明,(以上,京都大学原子炉実験所),伊藤恵司 (岡山大学),町田晃彦,服部高典,片山芳則,社本真一,樹 神克明,川北至信,中谷健,高田慎一(以上,日本原子力研 究開発機構),山口敏男,吉田亨次(以上,福岡大学),亀田 恭男(山形大学),丸山健二(新潟大学),金子直勝,瀬谷智 洋,鈴木次郎,武藤豪,佐藤節夫,伊藤晋一,上野健治,横 尾哲也(以上,高エネルギー加速器研究機構)の各氏,J- PARC センター物質生命科学ディビジョン中性子利用セク ション,KEK 物質構造科学研究所および KEK 素粒子原子 核研究所の多くの方々との共同研究です.また本稿で紹介し た水素貯蔵材料研究は,中村優美子,榊浩司,浅野耕太(以 上,産業技術総合研究所),小島由継,市川貴之(以上,広島 大学),折茂慎一,松尾元彰(以上,東北大学金属材料研究 所)各氏との共同研究です.

文 献

- K. Asano, T. Nomiyama, Y. Nakamura, E. Akiba and Y. Iijima: J. Alloy. Compd., **425** (2006), 424–428.
- (2) K. Itoh, K. Kanda, K. Aoki and T. Fukunaga: J. Alloy. Compd., 348(2003), 167–172.
- (3) J. M. Carpenter: J. Non-Cryst. Solids, 76(1985), 1–28.
- (4) K. Suzuki: Methods of Experimental Physics, $\mathbf{23B}(1987),$ 243–302.
- (5) T. Egami and S. J. L. Billinge: Underneath the Bragg Peaks— Structural Analysis of Complex Materials., Pergamon, (2003).
- (6) S. Kohara and K. Suzuya: J. Phys.: Cond. Matter, **17**(2005), S77.
- (7) R. L. McGreevy and L. Pusztai: Mol. Simul. 1(1988), 359.
- (8) 大友季哉, 鈴谷賢太郎:日本結晶学会誌, 50(2008), 29-34.
- (9) K. Ikeda *et al.*: Mater. Trans., **52**(2011), 598–601.
- (10) A. Machida et al.: Phys. Rev. B, 83(2011), 054103
- (11) A. Machida et al.: Phys. Rev. Lett., 108(2012), 205501.

大下英敏



***	*****
1993年	東北大学大学院工学研究科材料物性学専攻
	博士後期課程修了 博士(工学)取得
1994年	高ネルギー物理学研究所(現 高エネルギー
	加速器研究機構)ブースター利用施設助手
2003年	高エネルギー加速器研究機構 大強度陽子
	加速器計画推進部 助教授
2008年	高エネルギー加速器研究機構 大強度陽子
	加速器計画推進部 教授
2009年4	月- 現職

 2009年4月-現職

 大友季哉
 専門分野:中性子を用いた物質科学研究



池田一貴



鈴谷賢太郎