

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

大友季哉¹⁾ 池田一貴²⁾
大下英敏³⁾ 鈴谷賢太郎^{**}

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、 2θ は散乱角、 r は原子間距離である。

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

ちなみに、 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。結晶の格子間隔 d と Q は、 $Q = 2\pi/d$ 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、バックグラウンド、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

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⁽⁶⁾。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ロ法(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

* 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)

** 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 Ikeda*, 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]

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ェア研究開発を終了、そして2011年度に粉末結晶試料、非晶質物質および液体物質の構造解析を行いながらソフトウェ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($0.1 \text{ nm}^{-1} \sim 1000 \text{ nm}^{-1}$)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 $Q=270 \text{ nm}^{-1}$ 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 $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 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

VD_2 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 VD_2 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、 LaNi_5 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、 $\text{LaNi}_5\text{D}_{6.6}$ 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 AlH_3 の水素放

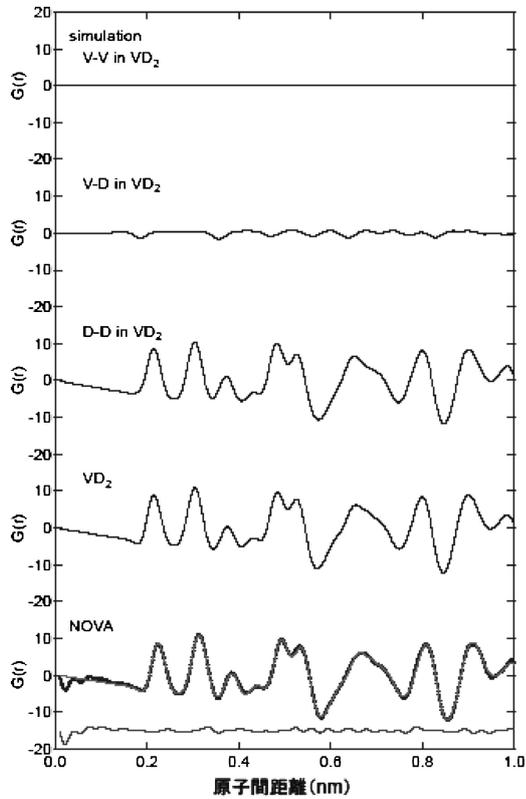


図1 リートベルト解析データに基づいて行った VD_2 の PDF 解析結果.

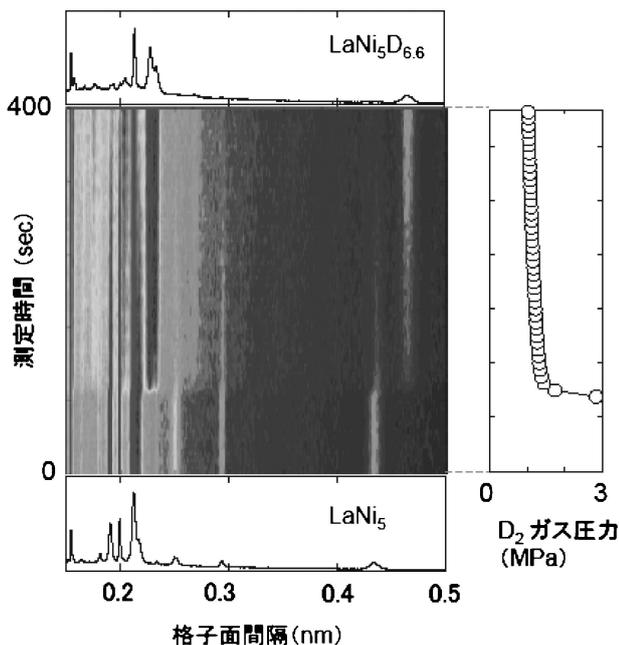


図2 重水素ガス導入過程における LaNi_5 構造変化の時間分割観測結果.

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、 $\text{AlD}_3(\text{AlH}_3)$ を $\text{LiAlD}_4(\text{LiAlH}_4)$ と AlCl_3 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 $\alpha\text{-AlD}_3(\text{AlH}_3)$ 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 $\text{AlD}_3(\text{AlH}_3)$ 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($\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$)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 $\text{LiAl}(\text{ND}_2)_4$ 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.

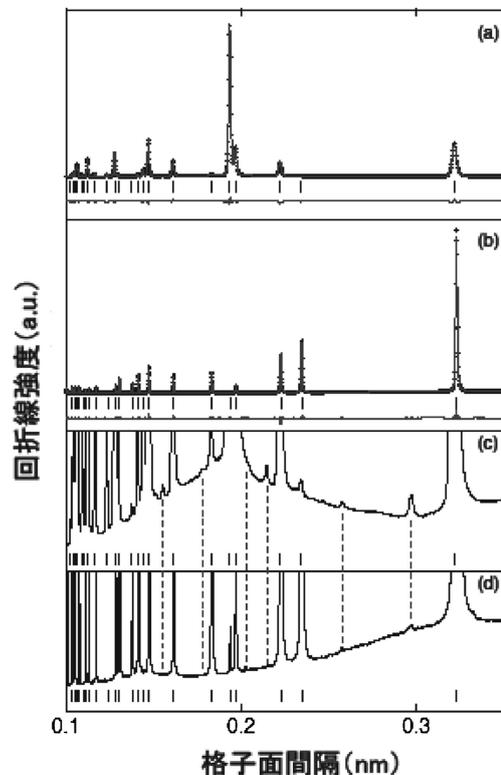


図3 (a) $\alpha\text{-AlD}_3$ の高強度中性子回折パターンと (b) $\alpha\text{-AlH}_3$ の放射光 X 線回折パターン. (c) および (d) は、(a) および (b) の縦軸をそれぞれ 70 倍拡大した回折パターンを示す⁹⁾.

