

水素貯蔵材料先端基盤研究事業

研究開発項目⑤

「中性子実験装置による水素貯蔵材料に関する共通基盤研究」

高エネルギー加速器研究機構

物質構造科学研究所

再委託先: 日本原子力研究開発機構、京都大学、
山形大学、福岡大学、新潟大学、九州大学

【公開】

1 / 19

※) 達成度: 「◎: 大幅達成、○: 達成、△: 一部未達、×: 未達」

研究開発項目	目標	主な成果	達成度
(1) 金属系水素貯蔵材料の基礎研究	・構造解析技術の高度化 ・金属系水素貯蔵材料の開発指針提示	・X線回折、中性子回折(PDF)、陽電子消滅をPCTと同時に「その場」測定する手法を確立した(世界初)。 ・結晶構造・局所構造・欠陥構造と吸蔵特性との相関を明らかにし、吸蔵量・耐久性・反応速度向上のための指針を提示した。	○
(2) 非金属系水素貯蔵材料の基礎研究	・非金属系水素貯蔵材料の開発指針提示	・水素化物のナノ複合化によりエントロピーが変化することを発見(世界初) ・その場TEM観察技術を開発し、非金属系水素貯蔵材料の水素吸蔵放出反応を解析(世界初)	○
(3) 水素と材料の相互作用の実験的解明	・高濃度水素化物の開発指針提示	・AlとAl合金の直接水素化に成功(世界初) ・新規希土類金属水素化物を実現(世界初)	◎
(4) 計算科学的手法に基づく水素吸蔵材料の特性評価とメカニズム解明に関する研究	・計算科学的手法による開発指針提示	・ZTCの水素貯蔵特性向上の条件を計算科学的に解析し、実験的に水素貯蔵量の増大を確認した。 ・新規水素貯蔵材料を探索し提案した。 ・格子欠陥や元素置換効果のメカニズムを解明した。	○
(5) 中性子実験装置による水素貯蔵材料に関する共通基盤研究	・基盤技術としての中性子散乱法確立	・中性子全散乱装置を建設し、世界トップレベルの性能を有することを実証できた。 ・水素貯蔵・放出過程の構造変化を観測した。	◎

研究開発項目⑤ 「中性子実験装置による水素貯蔵材料に関する共通基盤研究」

研究概要:世界トップレベルの性能を有する高強度全散乱装置(NOVA)を建設し、同装置の性能実証と水素貯蔵材料研究のための研究基盤を整備した。

研究課題	目標	成果	達成度
(5-a) J-PARCにおける中性子全散乱装置の開発及び運用の開始	J-PARCにおける中性子全散乱装置の開発及び運用の開始	中性子全散乱装置の開発を終了し、水素貯蔵材料研究の構造解析研究を行った。	◎
(5-b)中性子全散乱装置の性能実証	中性子全散乱装置の性能実証	全散乱装置として、世界トップレベルの性能を有することが実証された。水素化物の構造解析に成功した。	◎
(5-c)水素位置情報の精密測定に用いる中性子制御デバイスの仕様を策定する	水素位置情報の精密測定に用いる中性子制御デバイスの仕様を策定する	フェルミチョッパーによる非弾性散乱測定を実現した。非弾性散乱測定データを用いた水素の振動状態観測が可能となった。水素位置の精密測定の端緒についた。	◎

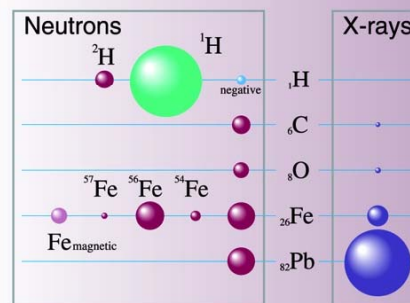
【公開】事業原簿p.Ⅲ5-(42)~(44)

3 / 19

(5-a) J-PARCにおける中性子全散乱装置の開発及び運用の開始 (5-b) 中性子全散乱装置の性能実証 — 研究の狙い —

水素の存在状態（空間配置）を明らかにすることで、
技術開発指針の提供を目指す

- 中性子全散乱法による観測
 - 水素を含む原子位置の特定
 - ナノメートル程度の局所領域の規則・不規則構造の観測
 - 相分離の観測
 - 物質内の水素の分布測定
- 中性子全散乱装置(NOVA)
 - 大強度陽子加速器施設(J-PARC)の中性子源に設置
 - 結晶相のみならず、アモルファス相を含む複雑構造の解析が可能



中性子は水素に対して高感度である。

X線回折データやNMR等の他の手法との組み合わせにより、さらに精度の高い解析が可能

【公開】事業原簿p.Ⅲ 2.5-(1)

4 / 19

中性子による水素貯蔵材料構造研究への科学的アプローチ

- 水素原子のまわりにはどのように水素原子が配置されているのか？

水素-水素関連の観測

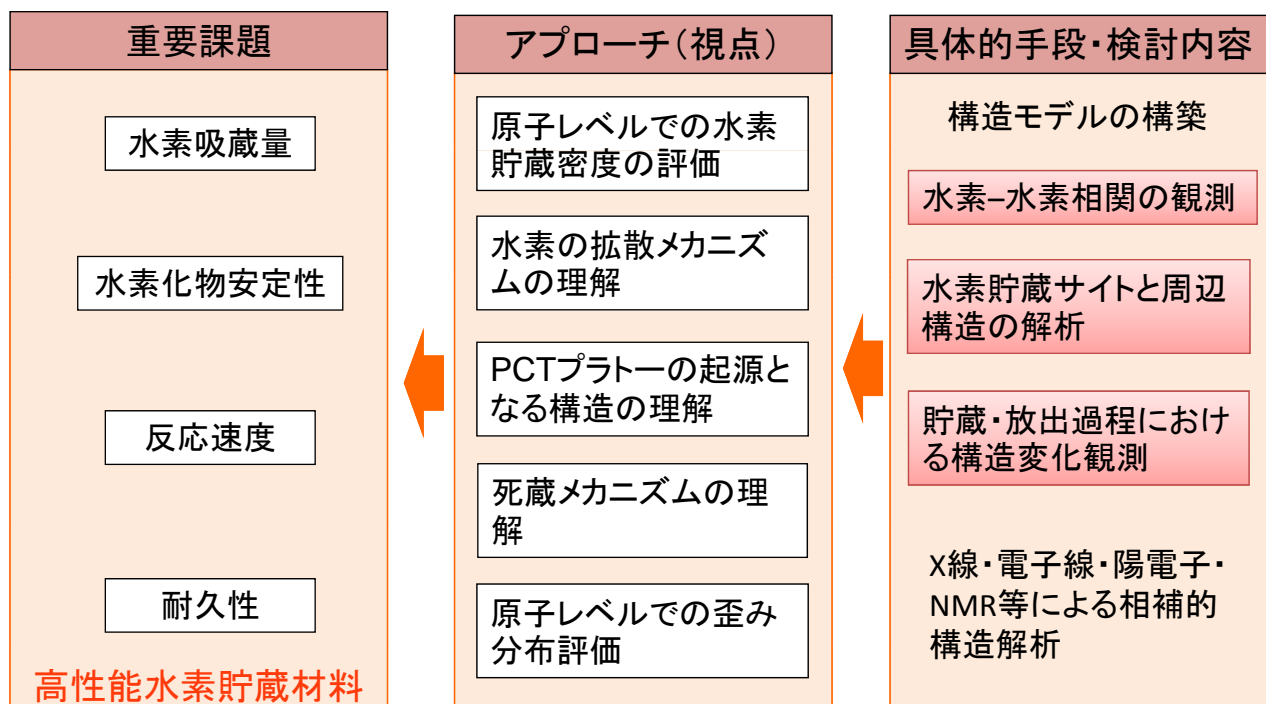
- 水素原子のまわりには、どのような原子が配置されているのか？

水素貯蔵サイトと周辺構造の解析

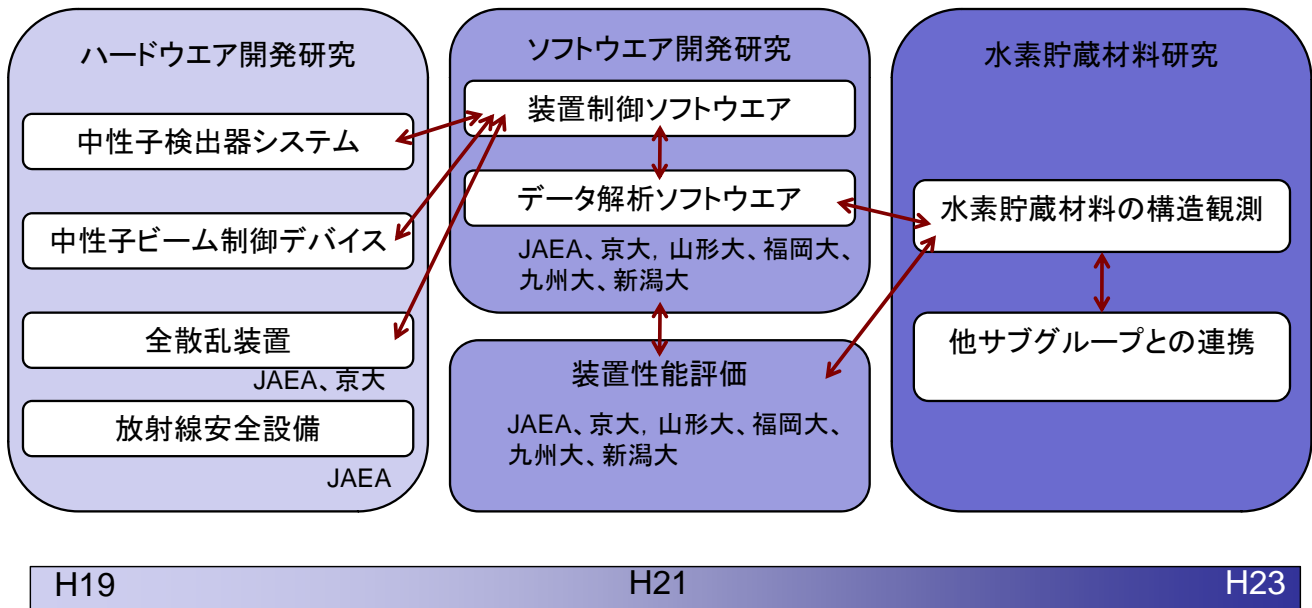
- 水素貯蔵・放出過程ではどのように原子配置が変化するか？

貯蔵・放出過程における構造変化観測

指針提供に向けた科学的アプローチ



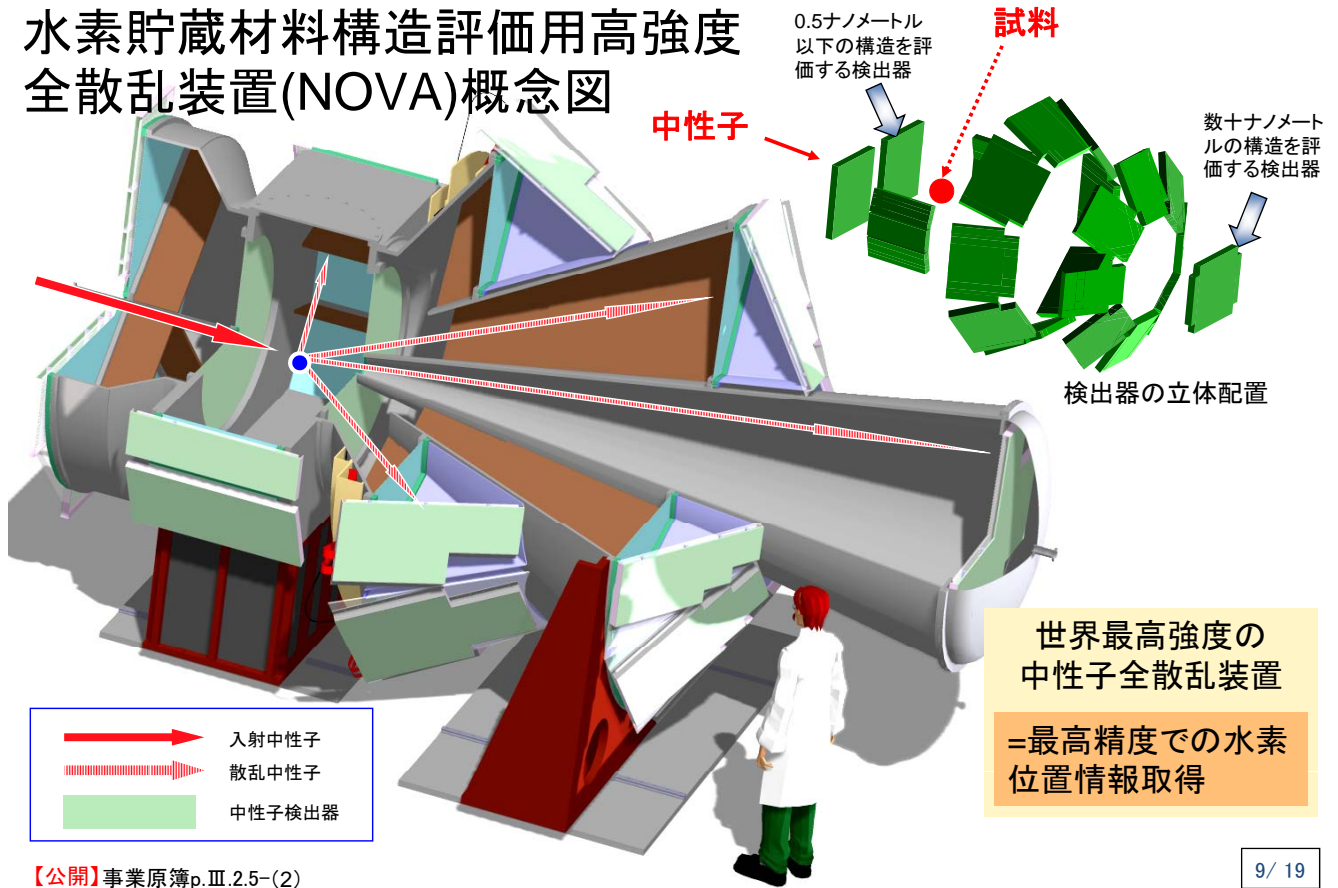
研究構成とスケジュール



主な成果

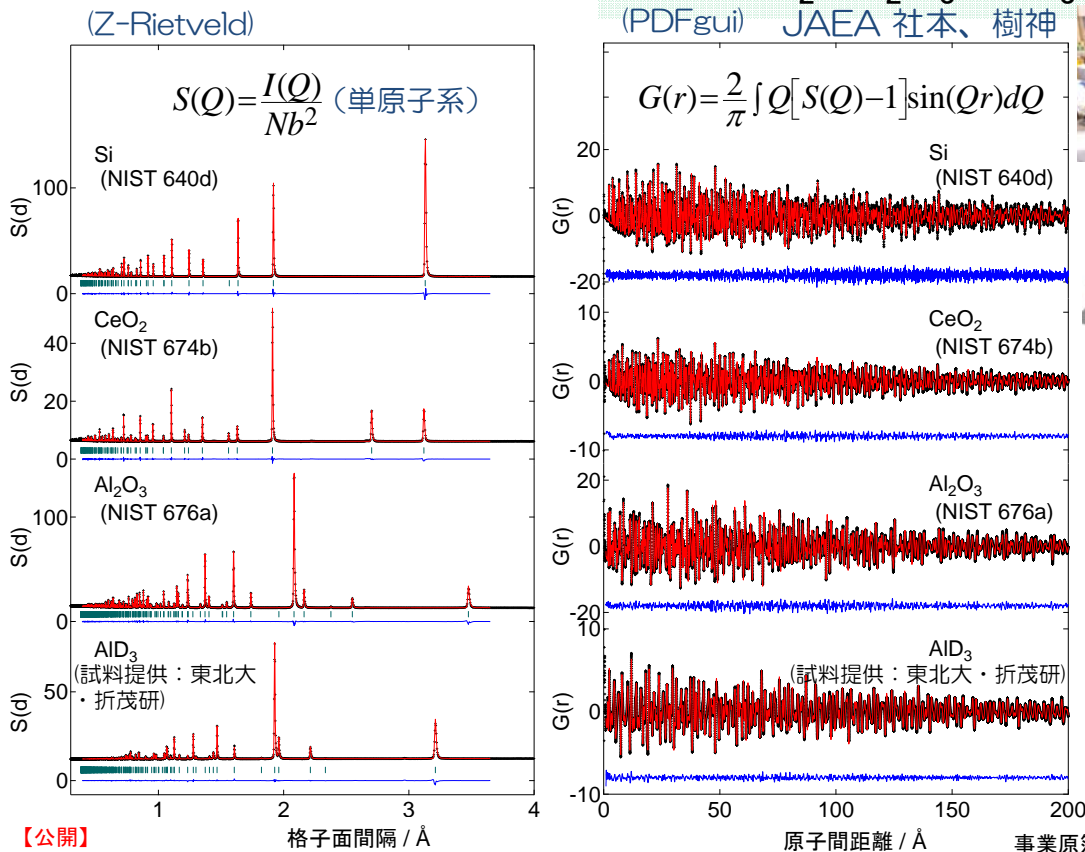
- 中性子全散乱装置の建設と性能実証を終了した
 - 世界最高水準であることが実証された
 - 短時間での測定が可能である(高強度)
 - 少量試料で質の高いデータ取得可能である(高S/N比)
 - 結晶、非晶質、液体の構造解析が可能である(高汎用性)
- 水素貯蔵材料計測用機器の整備を行った
 - 貯蔵放出過程のその場観察機器(経時変化観測可能)
 - 中性子非弾性散乱機器
- 水素貯蔵材料の構造解析を行った
 - $VD_{1.8}$
 - $LaNi_5$
 - AlD_3
 - La-D(物性グループ発表と重複するため割愛)
 - $LiAl(ND_2)_4$
 - 他

水素貯蔵材料構造評価用高強度全散乱装置(NOVA)概念図



【公開】事業原簿p.Ⅲ.2.5-(2)

結晶/局所構造解析 (Si, CeO₂, Al₂O₃, AlD₃)

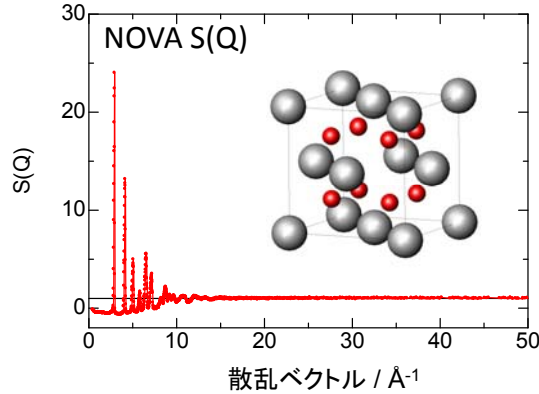


【公開】

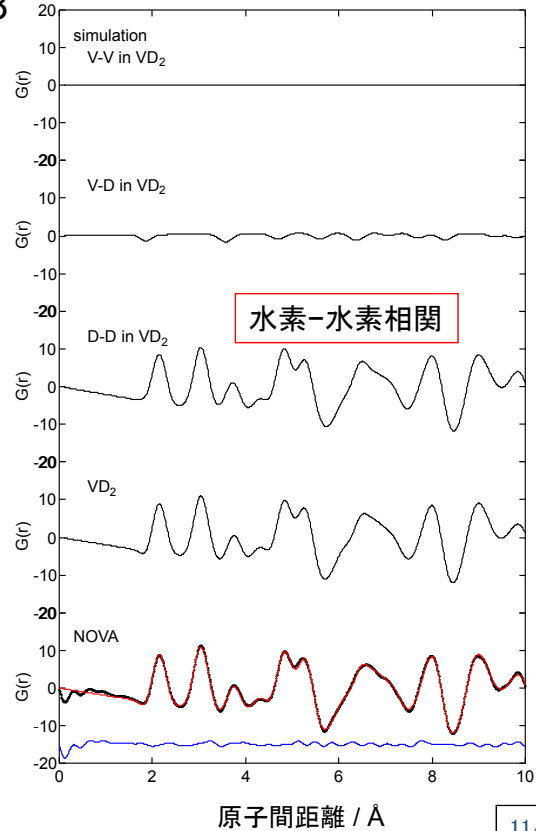
事業原簿p.Ⅲ.2.5-(19)

水素-水素相関の導出: $VD_{1.8}$

- 重水素-重水素相関の導出に成功した
 - 金属系グループとの連携
- 局所構造解析(PDF解析)による相関の分離が可能となった
 - 今後、貯蔵放出過程の観測へ展開する
- NOVAの最大距離相関 r_{max} はおおよそ 200 Å (NIST Si powder)であることが確認されている

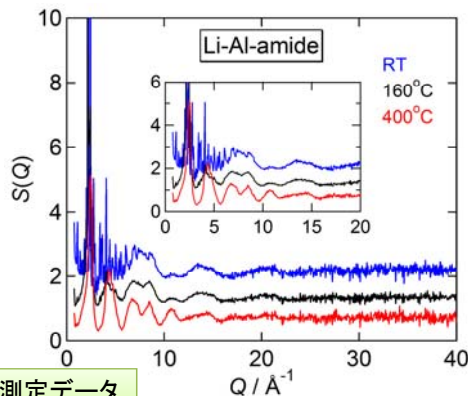


【公開】事業原簿p. III 2.5-(32)

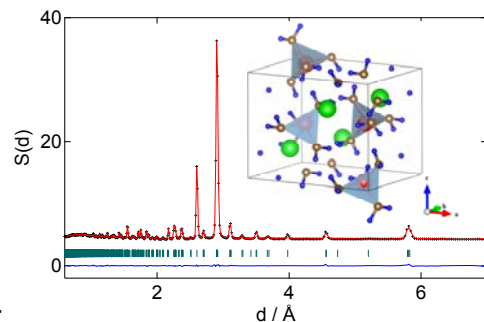


乱れた構造を含む水素化物の構造解析

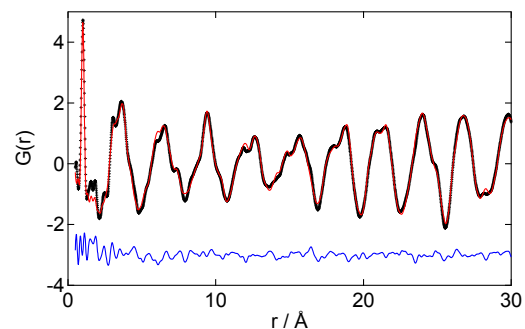
- アモルファス化を伴うアンモニア脱離過程の観測: $LiAl(ND_2)_4$
 - 非金属系グループとの連携
 - 60 mgの試料により、粉末構造解析とPDF解析可能であった
 - 水素原子位置と変位の精密化を行



NOVA測定データ



室温試料の結晶粉末構造解析



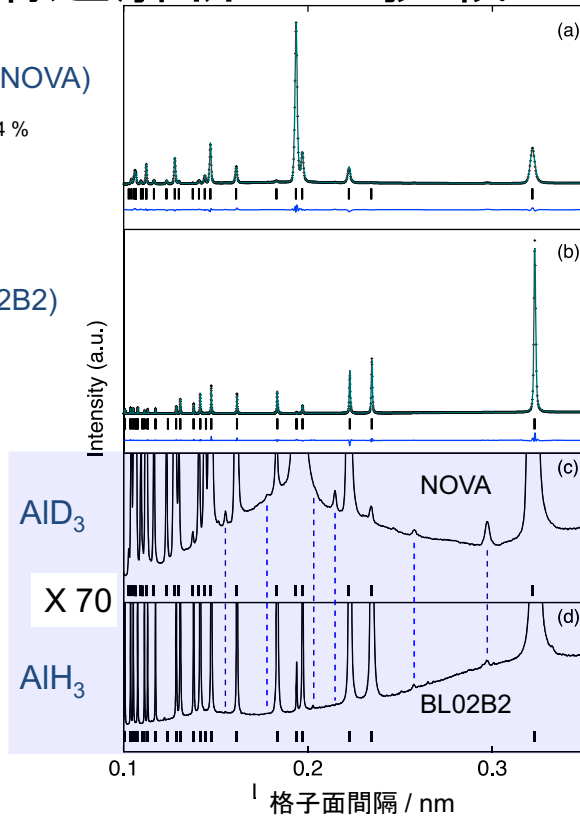
室温試料のPDF解析

表面構造解析への挑戦: AlD_3

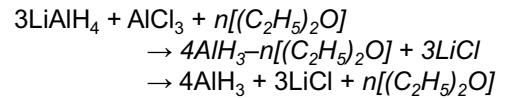
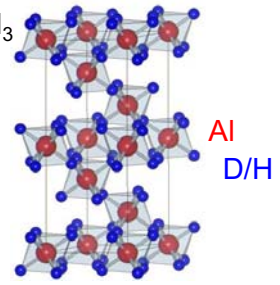
AlD_3
(J-PARC MLF NOVA)

R_B 2.42 %, R_F 2.84 %
(Z-Rietveld)

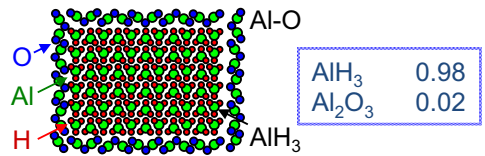
AlH_3
(SPring-8 BL02B2)



$\alpha\text{-AlD}_3/\text{AlH}_3$
R-3c



表面Al酸化物が観測された
($\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, amorphous- Al_2O_3)



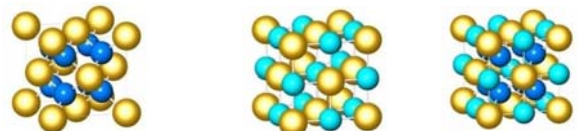
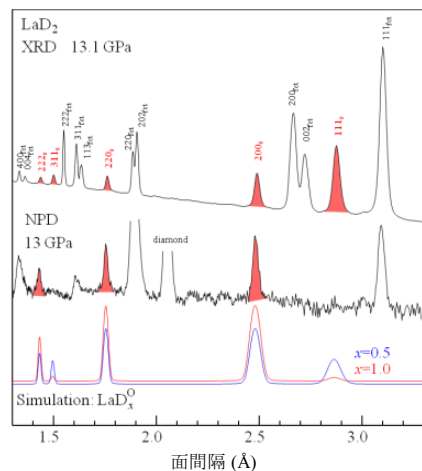
TEM 観察結果(5 nm 厚さの殻)と整合

サンプル提供: 東北大・折茂グループ

水素貯蔵材料計測用機器の整備

高圧下での希土類水素化物の相分離

- 室温実験用試料交換機
 - 10個の試料の自動測定
- その場観測機器
 - H_2 / D_2 ガス
 - 10 MPa, 50 K ~ 473 K
 - 高温炉(バナジウムフォイルヒーター)
 - 室温 ~ 1100 C (1373 K)
 - 高圧セル(パリ・エジンバラセル)
 - 物性グループ
 - ~ 17 GPaまでの実験に成功
- 非弾性散乱オプション
 - フェルミチョッパー (~10% resolution)
 - 非弾性散乱測定に成功

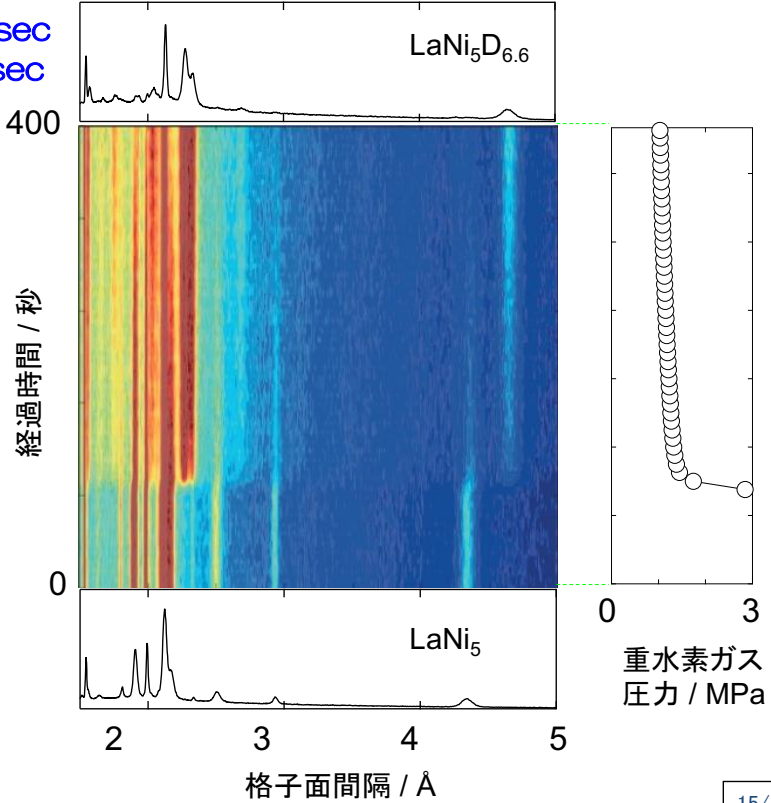
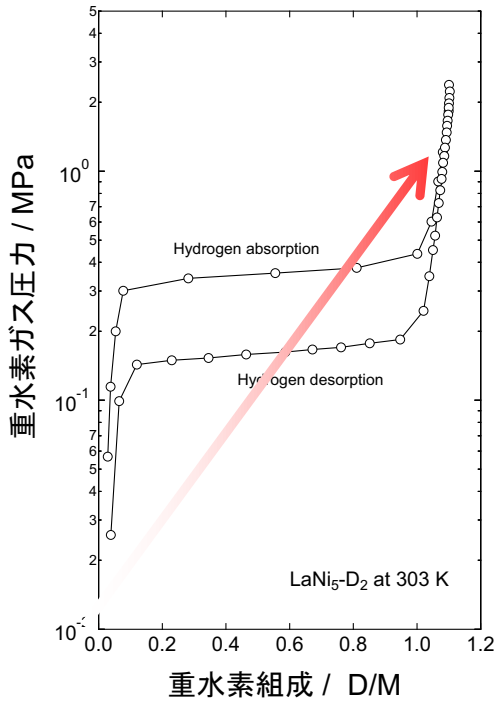


LaD_2 (T-site) \rightarrow LaD (NaCl-fcc, O-site) + LaD_3 (fcc, T- and O-sites)

経時変化(過渡現象)の測定は、どの機器でも実施可能である

水素貯蔵過程の経時変化観測

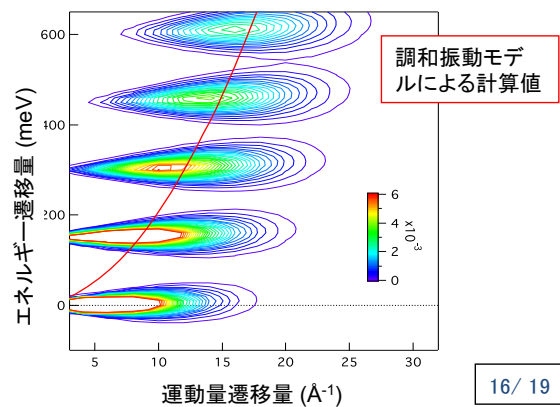
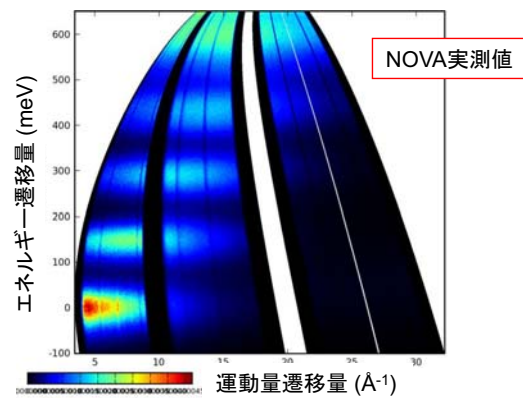
データ取得 全散乱: 40 msec
圧力: 180 μ sec



【公開】事業原簿p. III 2.5-(38)

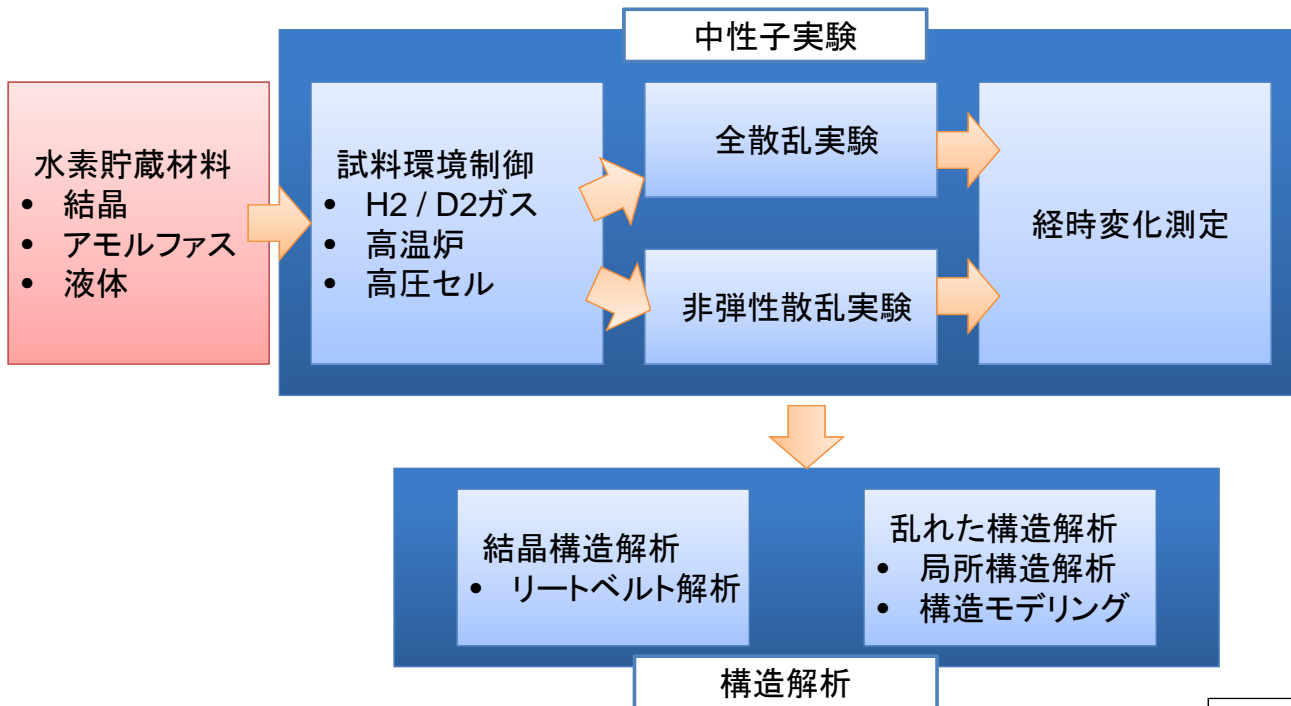
中性子非弾性散乱による 水素位置精密測定

- 中性子による水素位置の構造解析の問題点の解決を目指す
 - 中性子による水素の反跳効果の補正が必要
- NOVAにおいて非弾性散乱実験データを用いた、反跳効果の補正を目指す
 - 世界初の試み
- 非弾性散乱実験に成功した



【公開】事業原簿p. III 2.5-(11)

NOVAにおける構造解析



【公開】事業原簿p. III 2.5-(1)

17 / 19

成果の意義

- 中性子全散乱装置NOVAは水素貯蔵材料の基盤設備としての世界最高水準の測定が可能となった
 - 数十ミリグラムの試料量での測定が可能
 - 中性子実験の新しい可能性を拓く性能を有する
 - 例: 反応過程の観測や表面・界面の構造解析
 - 様々なニーズに対応する能力を有する
 - “新規”に開発された少量物質の測定が可能(高い信号/ノイズ比)
 - 結晶、非晶質、液体等さまざまな構造の解析が可能であること(高汎用性)
- 上記の性能により、産業界で開発された新規材料の中性子による高度な構造解析が実現される

【公開】事業原簿p. III 1-(5)

18 / 19

成果の普及

- NOVAにおける水素貯蔵材料研究を本格化するための整備は完了
- NOVAを利用した構造解析は、様々なエネルギー材料、その他の機能性材料に展開可能
 - 水素貯蔵材料に限らず、燃料電池材料、二次電池材料、太陽電池材料、超伝導材料、熱電材料など