

研究室紹介

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 水素貯蔵基盤研究グループ

池田一貴・大友季哉・大下英敏・金子直勝・瀬谷智洋・藤崎布美佳

〒305-0801 茨城県つくば市大穂1-1

1. 概要

高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の前身は1971年に設置された高エネルギー物理学研究所であり、2004年に国立大学法人法のもと国立大学とともに法人化されました。KEKは自然界に働く法則や物質の基本構造を探求するため、素粒子・原子核に関して、また、生命体を含む物質の構造・機能に関して高エネルギー加速器を用いた実験的研究や理論的研究を推進しています。また、KEKは大学共同利用機関法人であり、加速器科学を発展させるため国内外の研究者に対して研究の場を提供するとともに、国内、国際共同研究を先導して実施しており、つくばおよび東海キャンパスにおいて、素粒子原子核研究所、物質構造科学研究所、加速器研究施設、共通基盤研究施設、J-PARCセンターが一体となって研究活動を行っています。つくばキャンパスでは、2008年の小林誠・益川敏英両博士のノーベル物理学賞受賞に貢献したBファクトリーをさらに高度化するプロジェクト SuperKEKBが始動し、宇宙創成の謎に挑戦しています。また、フォトンファクトリー (PF) による放射光を用いた多彩な物質・生命科学的研究が展開されています。さらに、将来の放射光源加速器となるエネルギー回収型リニアック (ERL) や次世代の電子・陽電子衝突加速器である国際リニアコライダー (ILC)、高性能な粒子測定器などの研究開発が精力的に実施されています。東海キャンパスでの大強度陽子加速器施設 (J-PARC) では大学や企業の研究者による共同利用が行われており、物質・生命科学実験施設 (MLF) では中性子やミュオン粒子を用いる実験が行われています。また、最終段加速器からの陽子ビームは原子核素粒子実験施設 (ハドロン実験施設) に送られ、二次ビームとして実験に使用されるK中間子を用いた実験が行われています。さらにニュートリノ実験施設から射出されたニュートリノビームを岐阜県飛騨市神岡町にあるニュートリノ検出器・スーパーカミオカ

ンダが捉え、世界初となるミュオン型ニュートリノから電子型ニュートリノへ変化する事象が確認されるなど、新しい物理法則の発見に向けて期待が高まっています。

私たちの研究グループは物質構造科学研究所中性子科学研究系に所属しており、スタッフ・大学院生の6名で構成されています。主要な研究活動はMLFに設置された高強度中性子全散乱装置NOVA (図1) の開発・高度化による水素貯蔵材料の構造研究です。中性子は軽元素の検出に有利であるため、中性子散乱により水素貯蔵材料における水素の位置情報を調べています。

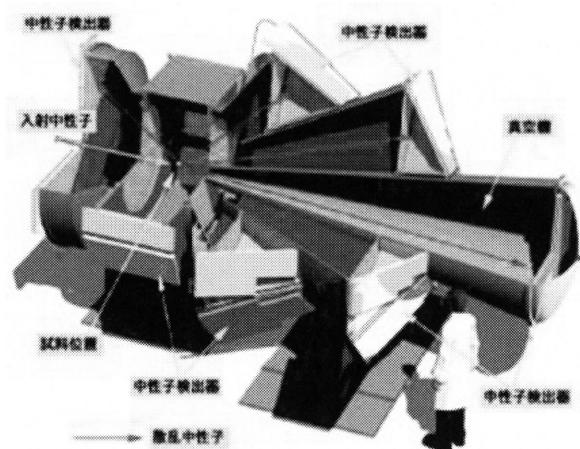


図1. 高強度中性子全散乱装置NOVAの概要。

NOVAは、世界で最も短時間 (高強度)、または、数10 mg程度の少量の試料 (高い信号/ノイズ比) で散乱実験ができ、結晶、非晶質、液体など、様々な物質の最隣接原子間から数10 nm程度までの幅広い距離相関における構造解析が可能である高い汎用性が特長です。また、水素ガス雰囲気下その場実験装置 (最大圧力: 10 MPaの水素・重水素ガス、温度: 50~473K)、高温実験装置 (温度: 室温~1373K)、非弾性散乱実験装置 (エネルギー分解能: 10~20%) など、様々な試料環境制御機器を整えています。

2. 高強度中性子全散乱装置NOVAの基本性能と測定例

NOVAは全散乱装置であり、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 $Q=|Q|=(4\pi/\lambda)\sin\theta$ まで正確に測定することを目的とする回折装置です[1、2]。NOVAの基本的な仕様を表1に示します。世界最高レベルのパルス中性子源を有するJ-PARCにおいて、4桁にもわたる広い測定 Q 領域（0.1~1000nm⁻¹）と結晶材料の解析に十分な最高 Q 分解能（ $\Delta Q/Q$ ；約0.35%）を有していることから、NOVAが世界で稼働している全散乱装置と比較しても劣らないトップレベルの性能を有していることがわかります。この高い仕様を達成するためには、中性子の大気散乱を抑制する真空槽や中性子遮蔽体、中性子検出器、入射中性子モニターなど、様々な設備の構成やそれぞれの機器の精度が重要です。

入射中性子ビームモニターは測定データを規格化する際に用いる入射中性子分布の高い精度が要求され、高計数かつ大強度中性子ビーム環境下で安定に動作することが必要です。そこで、NOVAの入射中性子ビームモニターとしてGas Electron Multiplier (GEM) を用いた二次元中性子検出器 (GEM モニター) を開発しました (図2)。さらに、GEM モニターの動作安定性を確認するため、100時間を超える長時間安定性および100kHzを超える高

頻度入射粒子特性などを測定しました。図3にGEMモニターの計数率の時系列グラフを示すように、平均値に対する誤差の割合は約0.2%であり、誤差の伝播を考慮するとGEM モニターに起因した誤差は約0.1%と、高い精度を有する高計数の中性子検出器であることが確認できました[3]。

一方、測定されたデータの処理はMLFにおいて標準化されているデータ処理ソフトウェアライブラリ（万葉ライブラリ、Manyo-lib [4]）を使用し、NOVA用に静的構造因子 $S(Q)$ 導出ソフトウェアを開発しました。データ処理はデータ補正とデータ解析の二つに分類されます。データ補正では、バックグラウンド補正、入射中性子分布補正、中性子吸収係数補正、検出効率補正、検出器立体角補正、多重散乱補正、非干渉散乱補正等を行います。図4は、各種補正が適切に行われていることを確認するためにデータ補正ソフトにより出力されるもので、SiO₂ガラスの補正の様子を示しています。水素が多い試料では、非干渉性非弾性散乱の効果を補正する必要があります。NOVAでは、散乱理論に基づく補正值の計算、H₂O-D₂O溶液を用いた実験的な補正值の導出による補正法他に、フェルミチョッパーを用いた非弾性散乱実験による補正法を検討しています。

標準試料 (NIST Mica) を測定して、上記ソフトウェアによりデータ処理を行い、中性子検出器配置に依存す

表1. J-PARCにおける全散乱測定可能装置の主な仕様。

	NOVA (BL21) 高強度全散乱装置	iMateria (BL20) 茨城県材料構造解析装置	大観 (BL15) 大強度型中性子小中角散乱装置
測定領域	0.1~1000 nm ⁻¹	d : 0.009~80 nm	d : 5×10 ⁻² ~1×10 ² nm
減速材	非結合型	非結合型 (ポイズニングあり)	結合型
中性子波長	0.012~0.83 nm	0.022~0.5 nm 0.04~1 nm (wide-d mode)	0.05~0.08 nm
中性子フラックス	1.3×10 ⁸ cm ⁻² s ⁻¹		10 ⁷ cm ⁻² s ⁻¹
分解能	0.35 %	0.16 %	
試料サイズ	6×20 mm	6×20、10×20 mm	10×10 mm ²
特殊環境	試料交換機 (室温、10試料) 水素ガス雰囲気 (10MPa、50~473 K) 高温炉 (室温~1373 K)	試料交換機構 (室温、常圧/真空) 冷凍機 (10 K~室温、室温~673 K) 真空高温炉 (室温~1173 K) 雰囲気制御高温炉 (室温~1273 K)	温度 : 1~1200 K 磁束密度 : <10 T H/Dコントラスト制御
測定時間	標準 : 15 min 最大 : 約1 h 最短 : 1 sec以下	標準 : 15~40 min	10 s ~ 1 h
装置特徴	高強度 広いQ領域測定	高能率中性子回折	

る分解能を確認しました(図5)。検出器バンク毎に測定データ(回折プロファイル)を足し合わせたもので、それぞれの検出器バンクの測定 d 領域(d は格子定数)を表

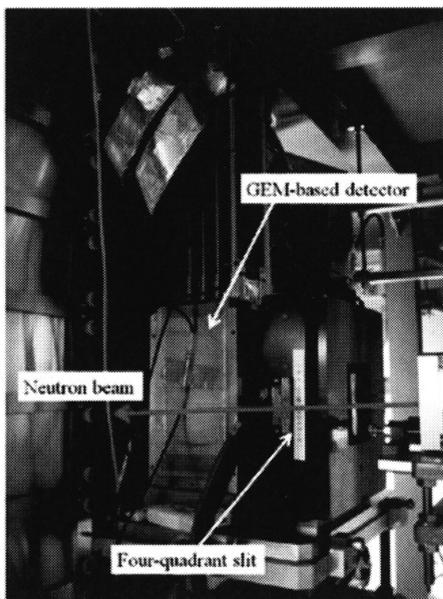


図2. NOVAの入射中性子ビームモニターとして開発された二次元中性子検出器(GEMモニター)。

しています。散乱角度が大きいほど分解能が高くなるため、背面バンクのピークが最もシャープになります。角度が小さいほど分解能は低下しますが、より d 値の大きな構造を測定できます。図5のような広い d 領域を一挙に測定できる点がNOVAの特長をよく表しています。図6はメソポーラスシリカ(MCM-41 C18:細孔径 37\AA)のハニカム構造により生じるブラッグ散乱をNOVA小角バンクで観測したものであり、所期の性能($Q_{\text{min}}=0.01\text{\AA}^{-1}$)はほぼ達成できています。

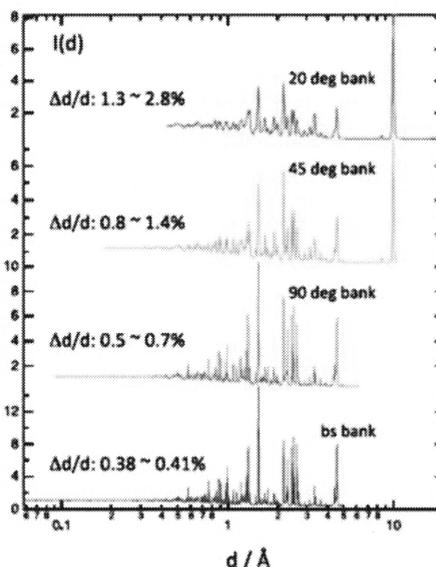


図5. 標準試料(NIST Mica)によるNOVA検出器バンク毎の回折プロファイル。

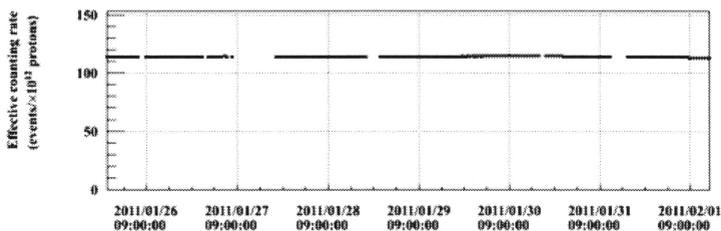


図3. GEMモニター計数率の時系列グラフ。

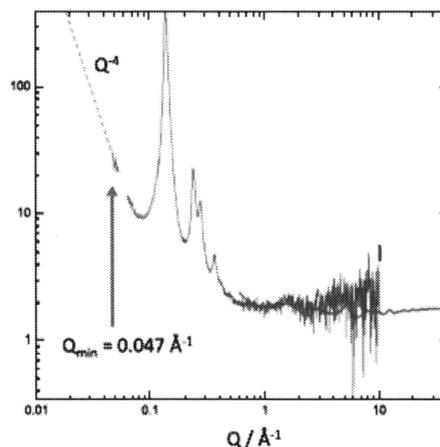


図6. NOVA小角検出器バンクにより測定されたメソポーラスシリカ(MCM-41 C18)の回折プロファイル。

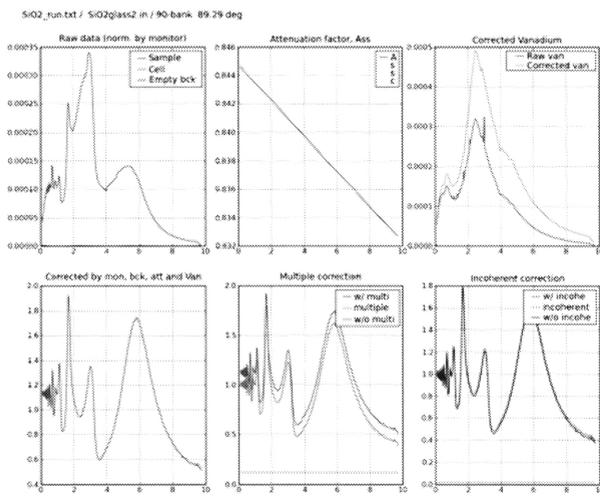


図4. データ補正ソフトウェアにより出力される補正結果の概要。横軸は中性子波長を示す。

さらに、NOVAの高い測定強度に関する評価を行いました。図7に SiO_2 ガラスの測定時間毎の $S(Q)$ 精度に関する比較を示します。これによれば、60秒程度で $S(Q)$ の概要を知るのには十分な統計精度が得られています。

J-PARC 加速器の出力がさらに8 倍程増加する予定であるため、SiO₂ガラスのS(Q)測定時間は数秒から数分で可能となる見込みです。また、測定時間の短縮が必要ではない場合には、試料の量を減らして微小試料測定も可能になります。

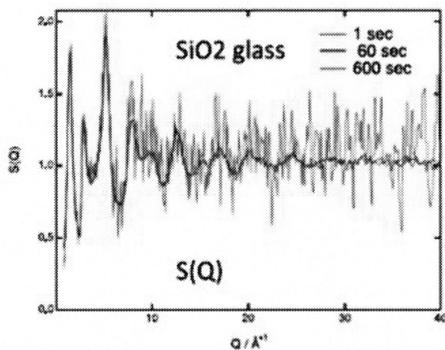


図7. NOVA90度バンクにより測定されたSiO₂ガラスのS(Q)に対する測定時間依存性。

NOVA では、測定データに対して各種補正を行うことで得られる静的構造因子S(Q)とS(Q)からのフーリエ変換により導出される実空間2体相関 (Pair Distribution Function、PDF) をもとに構造解析を行います。NOVAで測定されたSiやCeO₂などの構造既知の標準試料のPDFを、リートベルト解析(使用ソフトウェア:Z-Rietveld [5])で得られた結晶構造パラメータから計算したPDF と比

較したところ、約200Åまでの2体相関が良く一致しており(使用ソフトウェア:PDFgui [6])、結晶PDF解析が可能であることを確認しました(図8)。

また、特定の波長の中性子を選択的に入射し、非弾性散乱実験を行うことで水素原子の反跳効果を見積もる方法についても検討するため、フェルミチョッパーと呼ばれるデバイスを製作しました。図9に、986 meV、229 meV および55 meV を選択した場合の非弾性散乱測定データを示します。水素化物試料について非弾性散乱実験を行い、水素の弾性散乱ピーク位置が反跳によりずれることを観測し、ずれの大きさを解析することで反跳エネルギーを求めることができます。反跳エネルギーから水素の断面積を計算し、非弾性散乱補正を試みています。

NOVAでは水素貯蔵材料の構造や水素を貯蔵放出する反応にともなう構造変化を調べるため、最大水素ガス圧力10MPa、測定温度範囲50~473Kの制御を可能とする試料周辺機器(水素吸蔵放出測定装置、以後PCT装置)が利用できます。耐圧力、視認性、中性子回折バックグラウンド処理などについて優れる単結晶サファイア製高圧容器をPCT装置用に開発しました(図10)。典型的な水素貯蔵材料であるLaNi₅に対して室温における重水素ガス圧力-組成-等温(PCT)曲線を測定しつつ、いくつかの圧力条件を維持して中性子散乱測定を実施しました。重水素圧力の上昇にともなう回折ピークのシフトおよび

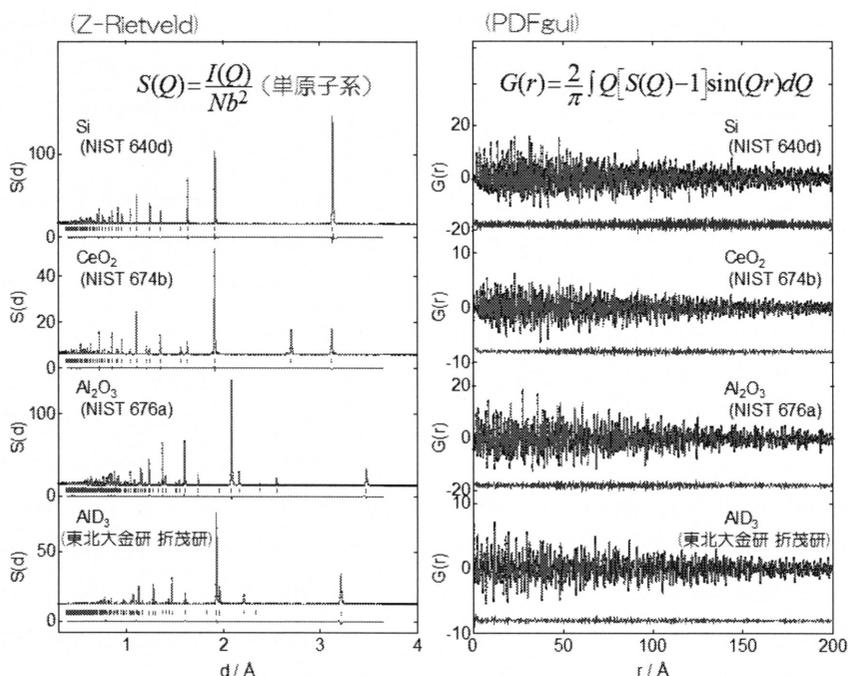


図8. NOVAにより測定されたSi、CeO₂、Al₂O₃、AlD₃(東北大金研究折茂研究室提供)の静的構造因子S(Q)、リートベルト解析結果、PDF解析結果。

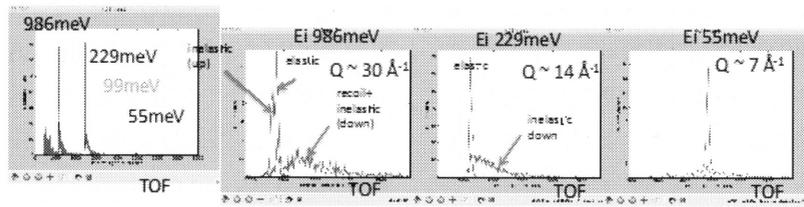


図9. NOVAのフェルミチョッパーにより測定された非弾性散乱データ。

新たな回折ピークの出現が検出でき、水素吸蔵・放出過程に対するその場測定装置の性能を確認できました。また、その他にも、アルミニウム水素化物[7]や高压下でのランタン水素化物[8]など、多様な水素貯蔵材料に関する構造解析も実施しています。

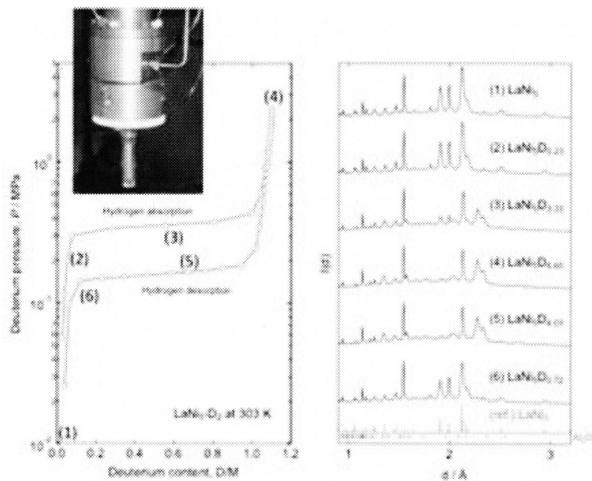


図10. NOVA用単結晶サファイア高压容器と測定されたLaNi₅の重水素圧力組成-等温線、および中性子回折曲線。

3. まとめ

以上、紹介させていただきましたように、私たちの研究グループは高強度中性子全散乱装置NOVAを開発・高度化して水素貯蔵材料などをはじめとする様々な物質の構造研究に取り組んでいます。今後も物質の構造と機能を解明する世界最高水準の研究成果を発信しつつ、実用的な水素貯蔵材料の開発指針を導く有意義な知見を明らかにしてゆきたいと考えています。

高強度全散乱装置NOVAの建設及び水素貯蔵材料の研究は、NEDO「水素貯蔵材料先端基盤研究事業」（プロジェクトリーダー：秋葉悦男（現、九州大学）平成19～23年度）の下に実施されました。また、NOVAの建設にあたり多くの技術的・学術的協力をいただいた、三沢正勝、池田進、神山崇、武藤豪、佐藤節夫、宇野彰二、田中真伸、安芳次、仲吉一男、千代浩司、清水裕彦、猪野

隆、伊藤晋一、横尾哲也、上野健治、鈴木次郎、鈴木純一、坪田雅己（以上高エネルギー加速器研究機構）、鈴谷賢太郎、社本真一、樹神克明、川北至信、中谷健、稲村泰弘、高田慎一（以上日本原子力研究開発機構）、福永俊晴、杉山正明、森一広（以上京都大学）、伊藤恵司（岡山大学）、亀田恭男（山形大学）、山口敏男、吉田亨次（以上福岡大学）、丸山健二（新潟大学）、伊藤崇芳（CROSS）、岩瀬健二（茨城大学）、沖弘志（NAT）、岩瀬健（BBT）各氏、そしてJ-PARCセンター物質生命科学ディビジョンの方々に感謝いたします。

参考文献

1. 大友季哉; *Radioisotopes* 60, 35-46 (2011)
2. 鈴谷賢太郎; *Radioisotopes* 60, 63-87 (2011)
3. H. Ohshita, T. Otomo, S. Uno, K. Ikeda, T. Uchida, N. Kaneko, T. Koike, M. Shoji, K. Suzuya, T. Seya and M. Tsubota: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* 672, 75-81 (2012)
4. K. Nakayoshi, Y. Yasu, E. Inoue, H. Sendai, M. Tanaka, S. Satoh, S. Muto, J. Suzuki, T. Otomo, T. Nakatani, T. Ito, Y. Inamura, M. Yonemura, T. Hosoya, T. Uchida, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* 623, 537 (2010)
5. R. Oishi, M. Yonemura, Y. Nishimaki, S. Torii, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, T. Morishima, K. Mori and T. Kamiyama: *Nucl. Instr. Meth.* 600, 94-96 (2009)
6. C.L. Farrow, et al., *J. Phys.: Condens. Matter* 19, 335219 (2007)
7. K. Ikeda, H. Ohshita, N. Kaneko, J. Zhang, M. Yonemura, T. Otomo, K. Suzuya, H. Yukawa, M. Morinaga, H.W. Li, S. Semboshi and S. Orimo: *Mater. Trans.* 52, 598-601 (2011)
8. A. Machida, M. Honda, T. Hattori, A. Sano-Furukawa, T. Watanuki, Y. Katayama, K. Aoki, K. Komatsu, H. Arima, H. Ohshita, K. Ikeda, K. Suzuya, T. Otomo, M. Tsubota, K. Doi, T. Ichikawa, Y. Kojima, D.Y. Kim: *Phys. Rev. Lett.* 108, 205501 (1)-(5) (2012)