

令和元年5月31日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K04870

研究課題名(和文)放射光全散乱によるナノPdの水素吸蔵非平衡状態における構造可視化

研究課題名(英文) Structure Visualization of Nano-PdH in a Non-Equilibrium State by Synchrotron X-ray Total Scattering

研究代表者

加藤 健一 (Kato, Kenichi)

国立研究開発法人理化学研究所・放射光科学研究センター・専任研究員

研究者番号：90344390

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：放射光X線を使って結晶構造とその乱れを同時に観測する全散乱計測システムを開発し、それを水素吸蔵金属材料であるナノPdに応用した。その結果、水素吸蔵に伴い、Pdが作る面心立方格子からの乱れの異方性が大きくなることがわかった。これは、格子間を拡散している水素の多くがPdが作る四面体サイトよりも八面体サイトのほうにトラップされた結果と考えるのが自然であるが、その異方性が水素吸蔵量を左右する因子の一つとなりうることを示唆している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素はクリーンなエネルギー源としての活用が期待されている。その期待に応えるには、安全かつ高密度に水素を貯蔵し、使いたいときに容易に取り出すことができる水素吸蔵材料の開発が必要である。水素吸蔵材料を対象にした研究は多岐にわたっているが、本研究では水素吸蔵プロセスにおける微細な結晶構造変化に着目することで、吸蔵メカニズムに対する理解を一步進めることができた。今後、さらに研究を進めることで吸蔵特性と微細構造との関係が明らかになることが期待される。

研究成果の概要(英文)：We developed a total-scattering measurement system, which enables us to observe both crystal structure and its disorder, and applied it to one of hydrogen-storing metals, nano-Pd. Consequently, we found that hydrogen absorption was accompanied by anisotropy in disorder form the Pd fcc-lattice. The results can be understood to mean that diffusible hydrogen prefers the Pd octahedral site to the tetrahedral, which suggest that the anisotropy is a key factor in hydrogen-storing properties.

研究分野：放射光計測

キーワード：放射光全散乱 PDF解析 水素吸蔵

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

Pd は格子内部に水素を高密度に吸蔵する金属として古くから知られているが、そのナノ粒子の水素吸蔵機構には不明な点が多く、今も盛んに研究が行われている。近年、Pd ナノ粒子のサイズや形状を制御すると、水素吸蔵特性がバルク Pd と大きく異なることが圧力-組成-等温曲線測定で明らかにされている。そのようなサイズ効果と構造との関係については、水素雰囲気下での粉末 X 線回折測定で調べられている。しかし、これまでの議論が格子定数や水素化物相比など完全な結晶格子を前提としてきたこともあり、粒子形状やサイズの違いが水素吸蔵の挙動に影響を及ぼす構造的要因を明らかにするには至っていない。

2. 研究の目的

本研究の目的は、放射光を用いた全散乱 Atomic Pair Distribution Function (PDF) 解析から得られる結晶格子の乱れをもとに、水素吸蔵特性と局所構造との関係を明らかにすることである。

3. 研究の方法

水素雰囲気下の全散乱実験は、SPring-8 の理研物質科学ビームライン BL44B2 で行った。検出器として、一光子計数型センサー (スイス DECTRIS 社製 MYTHEN) を子午線方向に隙間なく並べた全散乱計測システム (図 1 左) を利用した。この検出器と波長 0.52 Å の入射 X 線を組み合わせることで、 $Q < 23 \text{ \AA}^{-1}$ の全散乱データが得られた。より波長の短い X 線を使えば高分解能の PDF が得られるが、Pd の K 吸収端が約 0.51 Å にあるため、蛍光 X 線によるデータの S/N 比の悪化を防ぐことを優先した。一般的な Rietveld 法による構造解析では、実験で得られたブラッグ回折パターンに最も合うように、ユニットセルをもとにした三次元構造モデルを精密化する。しかし、結晶対称性からのずれは考慮されないため、得られるのは長距離秩序の構造情報である。本研究では、水素吸蔵による Pd の乱れに着目するため、これまで主に長距離秩序がない非晶質に適用されてきた PDF 解析を Pd ナノ結晶に適用した。PDF は試料からのブラッグ回折と散漫散乱の両方の情報を含んだ全散乱パターンを規格化し、フーリエ変換することで得られる。ただし、全ての 2 原子相関が一次元情報として集約されるため、Rietveld 解析で得られる平均構造情報も考慮することがディスオーダーや格子欠陥といった構造ゆらぎを知る上で重要である。図 1 の右側に、粒子サイズの異なる Pd ナノ粒子の PDF を示している。長距離の PDF (図 1 右上) からはおよその結晶子サイズが、短距離の PDF (図 1 右下) からは原子間距離やその分布が直感的に理解できる。水素との固溶体である 相と水素化物の 相が共存する非平衡状態においては、Rietveld 法では 2 相共存で扱うことになるが、PDF 解析では相を区別することなく原子間距離の分布をありのまま知ることができる。

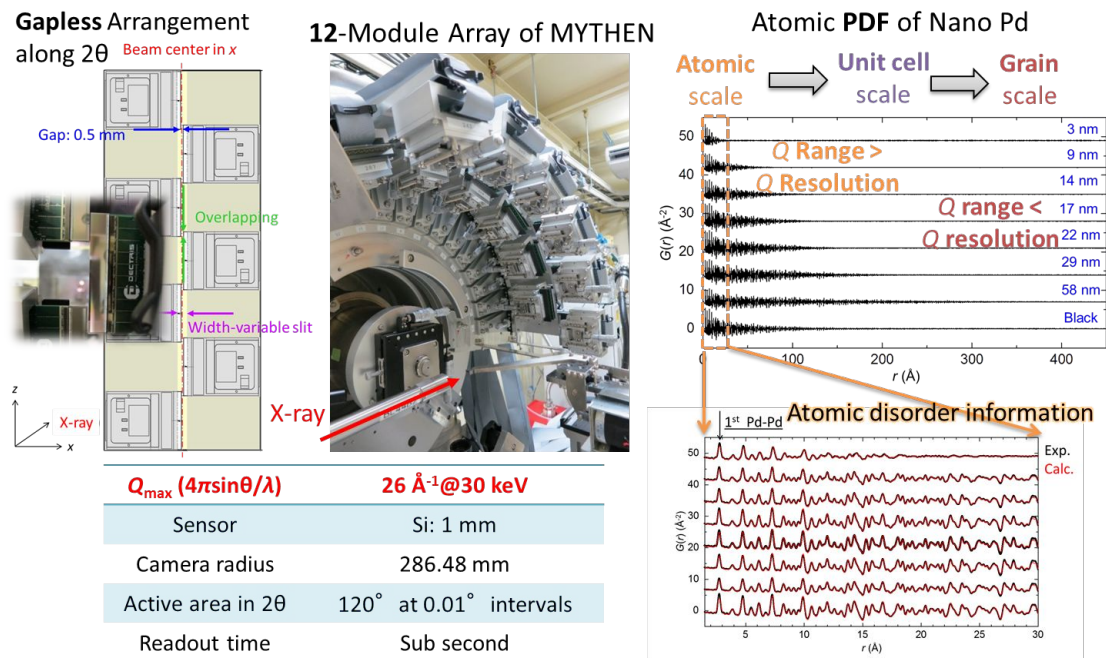


図 1 SPring-8 の BL44B2 の全散乱計測システム (左) と Pd ナノ粒子の PDF (右)

4. 研究成果

図 2 に Pd ナノ粒子 (平均粒径 40 nm) の PDF 解析の結果を示した。110 方向の Pd-Pd 間距離 (以後、110 距離) と、100 方向の Pd-Pd 間距離 (100 距離) に相当する PDF ピークを、相と相で示した。FCC 構造では 110 距離と 100 距離との比は、1: 2 であり、実際、相では誤差

の範囲でその比を保っている。一方、相では 1:1.412(1)となっており、FCC 構造の比と異なっていることがわかった。100 方向の Pd-Pd 間には水素が存在しているため、この立方格子からずれば Pd と水素との間に働く相互作用の結果とみなすことができる。次に、Pd の水素吸蔵によるディスオーダーの可能性を検証するために、110 距離に相当する PDF ピークと 100 距離に相当するピークの半値幅を比較した。相では 0.251(1) Å から 0.261(5) Å へ 4%程度、増加していた。一方、相では 0.266(1) Å から 0.330(7) Å へ約 24%も増加していることがわかった。この結果は、Pd が 110 方向よりも水素のある 100 方向にディスオーダーしていることを示している。水素が結晶学的サイトを占める割合はたかだか 60%であり、つまり Pd 格子には 40%以上の水素欠陥サイトがある。その水素占有サイトの不均一性により、Pd が 100 方向にディスオーダーしたものと考えられる。以上のことから、水素を吸蔵したバルク Pd の相では、Pd の平衡位置が FCC の格子点から 100 方向に約 0.2%変位し、さらにそこを起点に 100 方向に 110 方向よりも 24%大きくゆらいでいることが明らかになった。

本研究では、水素を吸蔵した Pd ナノ粒子で放射光を用いた全散乱 PDF 解析でどのような情報が得られるかを示した。今後、様々なサイズや形状の Pd ナノ粒子にも全散乱 PDF 解析を適用し、Pd の 110 方向に対する 100 方向の時空間ゆらぎを粒子形状やサイズの関数として系統的に明らかにすることができれば、水素吸蔵機構に関する新たな知見が得られると考えている。

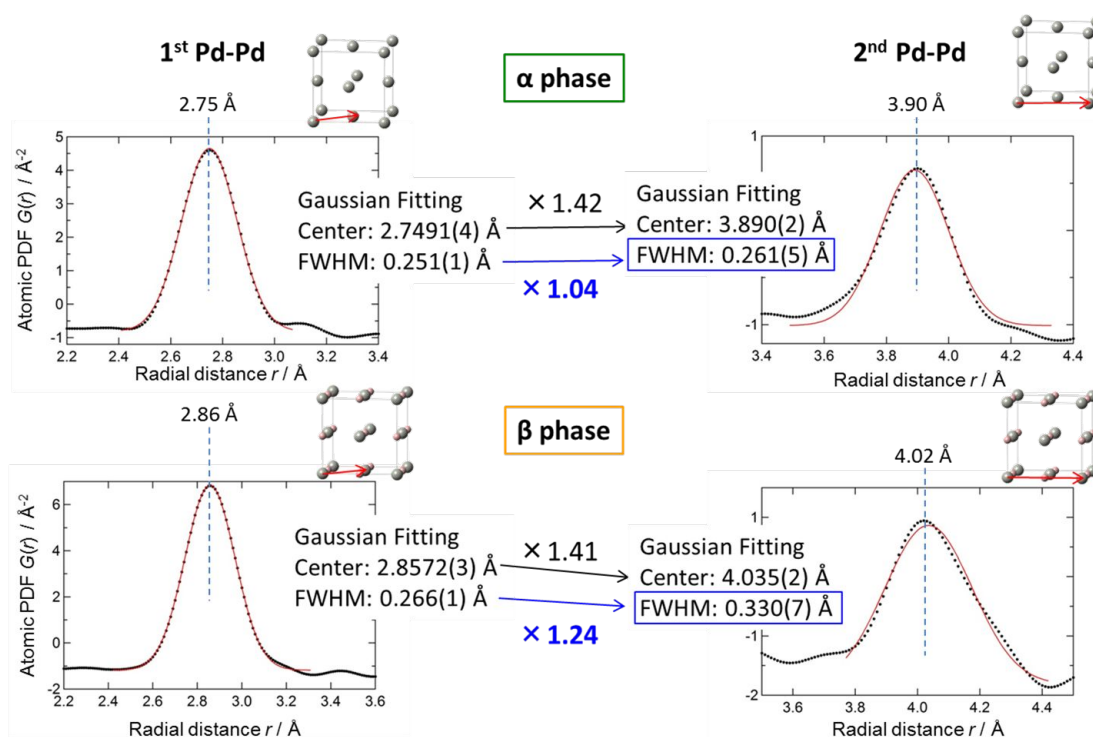


図2 Pd ナノ粒子の 相(上)と 相(下)の PDF。左側は 110 距離に相当するピーク、右側は 100 距離に相当するピーク。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計2件)

Kenichi Kato, Yoshihito Tanaka, Miho Yamauchi, Koji Ohara and Takaki Hatsui, “A statistical approach to correct X-ray response non-uniformity in microstrip detectors for high-accuracy and high-resolution total-scattering measurements”, *J. Synchrotron Rad.* **26**, 762-773 (2019). 査読あり

DOI: 10.1107/S1600577519002145

加藤 健一, “放射光全散乱で見るナノ構造”, *化学工業* **68**, 575-579 (2017). 査読なし

[学会発表](計6件)

Kenichi Kato, “Proper measurements of total scattering for visualizing heterogeneous reactions”, *PDF workshop at SPring-8, Sayo*, 13 February 2019. 依頼講演

加藤 健一, “データ駆動型全散乱によるナノ材料の機能解明に向けて”, *第32回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (JSR2019)*, 福岡, 2019年1月11日. ポスター発表

加藤 健一, 初井 宇記, 田中 義人, 尾原 幸治, 山内美穂, “全散乱計測に不可欠な検出器の系統誤差補正”, *第31回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (JSR2018)*, つくば市, 2018年1月10日. 口頭発表

加藤 健一, “マルチスケール高分解能 PDF 解析に向けた検出器の系統誤差補正”, *平成 29*

年度第1回放射光利用研究セミナー兼平成29年度第1回結晶PDF解析研究会，千代田区，2017年8月29日．依頼講演

Kenichi Kato, "Improving total scattering data in statistics through detector intensity calibration", 24th Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (IUCr 2017), Hyderabad, India, 25 August 2017. ポスター発表

加藤 健一, "放射光X線回折による構造可視化の最前線", セミナー化学千一夜「あすの化学への夢を語ろう」, 佐用, 2017年6月23日．依頼講演

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号(8桁)：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：山内 美穂

ローマ字氏名：Yamauchi Miho

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。