

機関番号：14301

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20360316

研究課題名 (和文) 水素吸蔵ナノ非平衡化合物の創製と中性子による水素の静的・動的構造の観察

研究課題名 (英文) Fabrication of hydrogen absorption nano-sized non-equilibrium material and observation of the static and dynamic structure by neutron scattering

研究代表者

福永 俊晴 (FUKUNAGA TOSHIHARU)

京都大学・原子炉実験所・教授

研究者番号：60142072

研究成果の概要 (和文)：

グラファイト中、 $\text{LaNi}_5$ 結晶、 $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ アモルファス合金に吸蔵された水素原子が存在位置を中性子散乱実験とリバースモンテカルロ(RMC)法によるモデリングにより明らかにした。 $\text{Zr}_{0.39}\text{Ni}_{0.61}$ と $(\text{Zr}_{0.39}\text{Ni}_{0.61})\text{D}_{0.59}$ アモルファス合金の構造の違いを調べるため、その構造のボロノイ多面体解析を行った。次に $\text{Mg}_2\text{Ni}$ 結晶を用いて、吸蔵水素が均一かどうかを調べるため中性子小角散乱実験を行った。IRMOFの中に水素を吸蔵させ、中性子回折実験、RMCモデリング、そして第一原理計算による分子動力学計算を行った。J-PARCの中性子施設に設置されるNOVA全散乱装置の設計・製作を行った。

研究成果の概要 (英文)：

The occupation of hydrogen atoms in the nano-graphite, the  $\text{LaNi}_5\text{D}_x$  amorphous alloys, and the  $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$  amorphous alloy, which were synthesized by milling under hydrogen atmosphere, was clarified by a combination of neutron diffraction and Reverse Monte Carlo (RMC) simulation. Then, topological characteristics of  $\text{Zr}_{0.39}\text{Ni}_{0.61}$  and  $(\text{Zr}_{0.39}\text{Ni}_{0.61})\text{D}_{0.59}$  amorphous alloys were investigated by using Voronoi analysis of the RMC model. The SANS curve for the deuterated  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  showed the homogeneous distribution of hydrogen atoms. The behavior of hydrogen molecules adsorbed onto the nanospace of porous materials is of great interest and then a direct visualization of deuterium molecules adsorbed on isorecticular metal organic frameworks (IRMOF-1) was carried out by using reverse Monte Carlo simulation based on first principle molecular dynamics simulation and neutron diffraction. During the research period, we have constructed new total scattering spectrometer (NOVA) at the spallation neutron source in MLF facility of J-PARC.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	12,500,000	3,750,000	16,250,000
2009年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	15,300,000	4,590,000	19,890,000

研究分野：構造・機能材料

科研費の分科・細目：ナノ構造

キーワード：水素吸蔵、非平衡化合物、中性子散乱、原子構造、動的構造

## 1. 研究開始当初の背景

水素吸蔵材料の研究はエネルギー問題ならびに環境問題と相まって研究が活発化している。その水素吸蔵材料の種類は結晶合金からアモルファス合金、カーボン系材料、そして最近ではアミドイミド系材料に至るまで幅広く研究されている。申請者はこれまで水素吸蔵アモルファス合金やグラファイト系水素吸蔵合金の研究を行ってきた。特に中性子回折の特徴を最大限に活用した構造学的研究を中心に行ってきた。ナノグラファイト水素吸蔵材料の研究ではグラファイトのメカニカルミリングによるグラファイトのナノ化の構造学的基礎研究 (J. Non-Cryst. Solids 232-234 (1998) 416-419) から始まり、ナノグラファイトの水素吸蔵の発見 (特定領域研究、研究成果報告書,1999,pp.109-114)、そして本格的なナノグラファイト水素吸蔵材料としての研究 (J. Appl. Phys Lett. 75 (1999) 3093-3095, J. Advanced Science, 12 (2000) 166-173) が行われた。ナノ化合物の中でも水素貯蔵ナノ層間化合物の研究の発想の起源は2種類のグラファイト系の研究に依るものである。その一つはグラファイトとリチウム(Li)とのメカニカルミリングによりC-Li 層間化合物が形成させることに成功した研究 (J. Powder & Powder Met. 44 (1997) 706-711) である。もう一つはカーボンマイクロコイルの構造学的研究 (Mater. Res. Soc. Japan, 29 (2004) 469-472) で、カーボンマイクロコイルは as-grown の状態を電子顕微鏡で観察するとアモルファス状態に見えるが高分解能中性子回折実験とリバースモンテカルロ法で3次元構造を視覚化すると、グラフェンシートが乱れた状態であるが層状の形態は存在することが明らかとなっている。さらにその as-grown のカーボンマイクロコイルを熱処理すると層状構造が明確となり、最後には通常のグラファイトの構造と同じように観察されることが分かった。また、as-grown カーボンマイクロコイルは2.5mass%の水素が吸蔵されることが報告さ

れている (Trans. Mtaer. Res. Soc. Jpn 29 (2004) 493)。

申請者はこれまで KEK・物質構造科学研究所中性子科学研究施設に全散乱装置 HIT-I と HIT-II の2台を設計製作し、その解析ソフトを作成し無償公開を行い、全国共同利用のための実験のサポートを行ってきた。現在、J-PARC の中性子施設に設置される次世代型全散乱装置(NOVA)を KEK の大友准教授(現教授)を中心に設計製作している。この中性子回折装置は結晶からナノ結晶、そしてアモルファス構造まで観察が可能である。

## 2. 研究の目的

水素吸蔵材料の研究はエネルギー問題ならびに環境問題と相まって研究が活発化している。その水素吸蔵材料の種類は結晶合金からアモルファス合金、カーボン系材料、そして最近ではアミドイミド系材料に至るまで幅広く研究されている。申請者はこれまで水素吸蔵アモルファス合金やグラファイト系水素吸蔵合金の研究を行ってきた。特に中性子回折の特徴を最大限に活用した構造学的研究を中心に行ってきた。申請者はこれまで KEK・物質構造科学研究所中性子科学研究施設に全散乱装置 HIT-I と HIT-II の2台を設計製作し、その解析ソフトを作成し無償公開を行い、全国共同利用のための実験のサポートを行ってきた。現在、来年度から動き始める J-PARC の中性子施設に設置される次世代型全散乱装置を KEK の大友教授を中心に設計製作している。この中性子回折装置は結晶からナノ結晶、そしてアモルファス構造まで観察が可能である。それ故、本研究ではこの中性子全散乱装置を全面的に利用して実験を行い、かつ、水素吸蔵ナノ化合物に適した新たな解析ソフトの開発を行い、構造の3次元視覚化を行い、水素を含む構造の解明を行うことを目的とする。

## 3. 研究の方法

本研究は、水素吸蔵ナノ化合物として、ま

ずグラファイトの特殊な形態であるカーボンマイクロコイル(CMC)を層間化合物として発展させ、すなわち、層間に水素吸蔵を促進させる触媒原子をインターカレートさせ、水素吸蔵特性を高め、次世代の水素吸蔵ナノ層間化合物を創製する。作製したCMC層間化合物に水素を吸蔵させる最適の条件を探索し、水素吸蔵CMC層間化合物を創製する。水素吸蔵特性を調べると同時に、中性子回折を用いて、水素吸蔵CMC層間化合物の構造すなわち触媒原子の存在位置、そして吸蔵水素の存在位置を明らかにする。水素の吸蔵放出特性と構造の関係を明らかにするために、in situ の中性子回折、中性子準弾性散乱そして中性子非弾性散乱実験を行う。その時に、水素吸蔵ナノ化合物が部分的に乱れた結晶であっても水素の存在位置を明らかにする解析法の構築を行う。特に、水素の存在する環境が通常の原子配置からずれて歪んでいても、その部分的な歪みを明らかにして、水素周りのみの原子配列を抽出して観察する解析手法を構築する。

研究は結晶ならびにガラス状態を混在した材料の構造に対しても対応ができるとともに、現在、水素吸蔵材料の構造解析のために解析システムを構築中で、水素吸蔵によるナノ化や、局所ひずみ、そして局所ガラス化など複雑材料に対応ができる。本解析システムでは構造データを基礎にしたモデリングによる3次元原子配列の視覚化も可能となる。本研究ではこれらの構造解析システムを最大限に活用して、水素吸蔵ナノ化合物の構造を解明する。

#### 4. 研究成果

層間化合物として通常のグラファイトにメカニカルアロイングで入れた水素の存在状態を調べた。これまでの研究ではグラファイト中の水素はメカニカルアロイングすることにより形成されたダングリングボンドが水素原子をトラップすることが明らかとなった。そのトラップにおいても単なる結合だけではなく、そこに低分子の形を形成して

いることも明らかになってきている。その他、水素原子は層間にも存在し、その形態の解明はこれからの課題である。

水素吸蔵の特性を持つ $\text{LaNi}_5$ 結晶を水素雰囲気中でミリングすることにより、水素吸蔵とアモルファス化を行った。 $\text{LaNi}_5$ 結晶の結晶ピークはミリング時間に伴い、その強度が減少し、約120時間でほぼアモルファス化に至ることが分かった。本研究では、水素原子の観察に適した中性子回折によりその構造観察を行った。その時、水素は軽水素ではなく非干渉性散乱の少ない重水素を用いた。実験から得られた構造因子 $S(Q)$ を基にしてリバースモンテカルロ法を行うことにより、3次元構造モデルを形成させた。そのモデル構造から、水素原子の存在位置を3次元的に明らかにした。その結果、吸蔵水素原子量の増加にともない、吸蔵水素原子がどのような多面体位置に存在するかを明らかにすることができた。すなわち、吸蔵水素量の増加にともない、 $2\text{Ni}+2\text{La}$ そして $3\text{Ni}+\text{La}$ 原子で形成される4面体内に存在する水素原子が明らかとなった。

$\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ アモルファス合金はアモルファス合金の中でも水素を吸蔵・放出するときのPT曲線にプラトーが出る興味ある系である。水素は $2\text{Mg}+2\text{Ni}$ 四面体に入ることが分かっているがそれ以上の構造学的情報はない。それ故、まず $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ アモルファス合金の構造研究を開始し、X線回折データを基にしたリバースモンテカルロ法を用いてモデリングを行い、MgとNiで形成される多面体解析を行った。その結果、MgとNiの周りは20面体構造体が形成されていることが明らかになった。これを基にして、水素を入れた状態の構造について明らかにしていきたい。

次にアモルファス合金に水素を吸蔵させたときにどのくらいの原子の移動もしくは原子レベルのゆらぎが起きるかを調べるために、 $\text{Zr}_{0.39}\text{Ni}_{0.61}$ アモルファス合金と $(\text{Zr}_{0.39}\text{Ni}_{0.61})\text{D}_{0.59}$ アモルファス合金の構造の違い、すなわち水素吸蔵による構造変化を調べた。中性子回折実験とX線回折実験ならば

にリバースモンテカルロ法によるモデリングを行った結果、水素を吸蔵することにより Zr-Zr 相関距離は伸びたが、Ni-Zr 相関距離に変化は見られなかった。それらの構造のポロノイ多面体解析を行った結果、その多面体にも顕著な変化が見られなかった。

次に Mg<sub>2</sub>Ni 結晶を用いて、水素の吸蔵状態すなわち、均一に吸蔵されているのかをどうかを調べるために軽水素ならびに重水素をそれぞれ吸蔵させて、その時の中性子小角散乱実験を行った。その実験データを基にしてフラクタル解析を行った結果、軽水素を吸蔵した Mg<sub>2</sub>Ni 結晶では D<sub>s</sub> ~ 2、そして重水素を吸蔵した Mg<sub>2</sub>Ni 結晶では D<sub>s</sub> ~ 3 となった。水素の分布状態の違いが見られたが、現在その詳細については追加実験ならびに検討中である。

ナノポーラス材料に吸蔵させた水素がどのようにになっているかを明らかにするために、IRMOF の中に水素を吸蔵させ、中性子回折実験、リバースモンテカルロ法によるモデリング、そして第一原理計算による分子動力学計算を行った。その結果、水素分子が集合体を形成していることが明らかになった。しかし、その形態は単に固体状のレベルよりもお互いに離れているが、気体のそれと比べると非常に近づいて存在していることが明らかになった。

本研究が行われている間、我々は J-PARC の中性子施設に設置される次世代型全散乱装置 (NOVA) を KEK の大友准教授 (現在教授) を中心に設計・製作を行ってきた。この中性子回折装置は水素吸蔵材料の結晶からナノ結晶、そしてアモルファス構造までの構造観察を ex-situ ならびに in-situ で行えるように設計されている。それ故、今後、次世代型全散乱装置 (NOVA) を最大限活用して、研究を継続し、発展させていく計画である。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

#### 1. Characterization of Hydrogen

absorption/desorption states on lithium-carbon-hydrogen system by neutron diffraction.

H. Miyaoka, K. Itoh, T. Fukunaga, T. Ichikawa, Y. Kojima and H. Fuji  
J. Appl. Phys., 査読有 104(5) (2008) 053511

#### 2. Structural study of amorphous LaNi<sub>5</sub>D<sub>x</sub>: In situ neutron and X-ray diffraction experiments in deuterium gas.

K. Itoh, T. Shoumura, M. Sugiyama, K. Mori, T. Fukunaga  
Journal of Alloys and Compounds 査読有 474 (2009) 4-8.

#### 3. Structure of Mg<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> amorphous alloy studied by using X-ray diffraction and reverse Monte Carlo modeling.

K. Itoh, T. Otomo, M. Sugiyama, K. Mori, T. Fukunaga  
Journal of Physics: Conference Series 査読有 144 (2009) 012107.

#### 4. Structural study on Zr<sub>0.39</sub>Ni<sub>0.61</sub> and (Zr<sub>0.39</sub>Ni<sub>0.61</sub>)D<sub>0.59</sub> amorphous alloys by neutron and X-ray diffraction

K. Itoh, T. Watanabe, T. Otomo, M. Sugiyama, K. Mori, and T. Fukunaga  
Journal of Alloys and Compounds, 査読有 483, (2009) 213-216

#### 5. Microstructure of hydrogenated Mg<sub>2</sub>Ni studied by SANS

K. Mori, M. Sugiyama, S. Kawabe, K. Iwase, Y. Onodera, M. Yonemura, K. Itoh, T. Otomo and T. Fukunaga  
Journal of Physics: Conference Series 査読有 247 (2010) 012036

#### 6. Anomalous aggregation state of deuterium molecules in the nanoscale pores of a metal organic framework

Izuru Kanoya, Terumi Furuta, Ryogo Sakamoto, Mitsuya Hosoe, Masao

Ichikawa, Keiji Itoh, and Toshiharu Fukunaga

JOURNAL OF APPLIED PHYSICS

査読有 **108**, (2010) 074310

7. メカニカルミリングによって合成したカルコゲナイドや炭素化合物の構造

福永俊晴、セラミックス、査読有 44 (2009) 843-847.

8. 中性子回折による非晶質合金と水素吸蔵非晶質合金の構造解析

福永俊晴、RADIOISOTOPES, 査読有 59 (2010) 341-354.

[学会発表] (計 12 件)

1. 高強度全散乱装置 (NOVA) によるアルミニウム水素化物の構造解析  
池田一貴、大友季哉 等 (福永俊晴)  
中性子科学会、(2010) 仙台、12/9-11
2. 高強度全散乱装置 (NOVA) によるリチウムアルミニウムアミドの構造解析  
池田一貴、大友季哉 等 (福永俊晴)  
中性子科学会、(2010) 仙台、12/9-11
3. J-PARC 高強度全散乱装置 (NOVA) のコミッション  
木下英敏、大友季哉 等 (福永俊晴)  
中性子科学会、(2010) 仙台、12/9-11
4. 中性子でみる水素吸蔵材料中の水素  
福永俊晴  
日本金属学会、春期大会、(2010) つくば、3/28-30
5. 金属ガラス CuZrAl 合金の集団励起  
山口展史、尾原幸治、川北至信 ら (福永俊晴)  
日本物理学会、(2010) 岡山、3/20-23
6. 特徴的構造観測を目指した中性子回折装置の設計  
森一広、米村雅雄、神山崇、福永俊晴 ら  
日本物理学会、(2010) 岡山、3/20-23
7. J-PARC 高強度全散乱装置 (NOVA) のコミッション  
木下英敏、大友季哉 等 (福永俊晴)  
日本物理学会、(2010) 岡山、3/20-23
8. K. Mori, M. Sugiyama, Y. Onodera, T. Fukunaga, K. Iwase, T. Otomo  
Structural studies of hydrogen storage materials by using neutron scattering

20<sup>th</sup> Academic Symposium of MRS-Japan 2010 (Session B, International Session), 20-22 December 2010, Yokohama, Japan

9. J-PARC 高強度全散乱装置 (NOVA) のコミッション  
木下英敏、大友季哉 等 (福永俊晴)  
中性子科学会、(2009) 東海、12/9-11
10. J-PARC 高強度全散乱装置 (NOVA) のデータ解析システム  
大友季哉、木下英敏 等 (福永俊晴)  
中性子科学会、(2009) 東海、12/9-11
11. K. Mori, M. Sugiyama, S. Kawabe, K. Iwase, K. Itoh, T. Fukunaga  
Structural features of hydrogen storage alloys studied by SANS  
XIV International Conference on Small-Angle Scattering (SAS2009), 13-18 September 2009, Oxford, UK.
12. 水素吸蔵による Ni-Zr 非晶質合金の構造変化  
伊藤恵司、森一広、杉山正明、福永俊晴  
日本金属学会、秋期大会、(2008) 熊本、9/23-25

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

福永俊晴 (FUKUNAGA TOSHIHARU)  
京都大学・原子炉実験所・教授  
研究者番号：60142072

### (2) 研究分担者

伊藤恵司 (ITOH KEIJI)  
京都大学・原子炉実験所・助教  
研究者番号：80324713

### (3) 研究分担者

森一広 (MORI KAZUHIRO)  
京都大学・原子炉実験所・助教  
研究者番号：40362412