

物構研におけるマルチプローブ利用研究のすすめ

～放射光、低速陽電子、中性子、ミュオンを使って新しい世界を見てみよう～

前々号から始まった「物構研におけるマルチプローブ利用研究のすすめ」。放射光と他の量子ビームとの違いや、各ビームラインの紹介、利用の手引きをご紹介した第1回目から一歩進み、前号からは各ビームラインを使用して得られた研究成果について、2つのビームラインごとにご紹介しています。具体的な研究プランを描く際に参考にできれば幸いです。

研究成果 1 BL16: ソフト界面解析装置 (SOFIA) を利用して

中性子反射率計 SOFIA を用いたソフトマターの表面・界面研究

山田悟史¹, 御田村紘志^{2,3}, 小林元康^{2,3}, 高原淳^{2,3}, 犬東学⁴, 横山英明⁴, 川口大輔⁵, 小川紘樹⁶, 金谷利治⁷

¹KEK, ²JST/ERATO, ³九州大, ⁴東京大, ⁵名古屋大, ⁶JASRI, ⁷京都大

Studies on Surface and Interface Consisting of Soft-matters Using Neutron Reflectometer SOFIA in J-PARC

N. L. Yamada¹, K. Mitamura^{2,3}, M. Kobayashi^{2,3}, A. Takahara^{2,3}, M. Inutsuka⁴, H. Yokoyama⁴, D. Kawaguchi^{3,5}, H. Ogawa⁶, T. Kanaya⁷

¹KEK, ²JST/ERATO, ³Kyushu Univ., ⁴Univ. of Tokyo, ⁵Nagoya Univ., ⁶JASRI, ⁷Kyoto Univ.

Abstract

中性子反射率法は表面・界面のナノ構造を観測するための強力なツールである。特にソフトマターは多くの水素を含んでいるため、重水素化することによって中性子に対するコントラストを制御することができる。また、中性子線の高い透過力を生かした固液界面測定や、飛行時間法による広い Q 領域の時分割測定といった特徴的な測定が可能である。本稿ではX線と中性子によるマルチプローブ研究の参考になるよう、J-PARCに設置された中性子反射率計 SOFIA とそれを用いたソフトマター研究を紹介する。

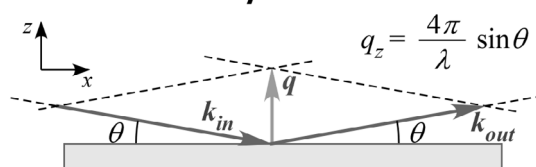
1. 中性子反射率法とは

中性子反射率法は物質の界面で反射された中性子を計測し、その干渉を利用することによって数 nm ～数百 nm スケールにおける深さ方向に対する散乱振幅密度の分布を観察する手法である。反射率法において最も重要な情報は、入射角と反射角の角度が等しい鏡面反射条件での反射率 R である。このとき、運動量遷移 q は反射面に対して垂直方向に向いているため、 R からは表面の積層方向の構造情報を抜き出す事ができる。また、パルス中性子を用いると飛行時間法による波長分別が可能となるため、これを利用した広い q 領域の同時測定が可能となる (Fig. 1)。以下、PF News 2013 年 2 月号の繰り返しになるが、中性子反射率法のメリットを箇条書きで示す。

- 同位体置換 (H/D 置換など) により観測したい箇所のラベリングが可能。
- 中性子の高い透過率を利用し、深く埋もれた界面の構造を観察することが可能。
- 中性子飛行法を用いて、一度に広い Q 空間を走査することが可能。

次に、反射と散乱の違いについて簡単に触れておく。中性子は物質波であるためX線と同様に波としての性質を持っており、屈折率 n の異なる界面で反射を起こす。この際、

Specular reflectivity condition



TOF-measurement

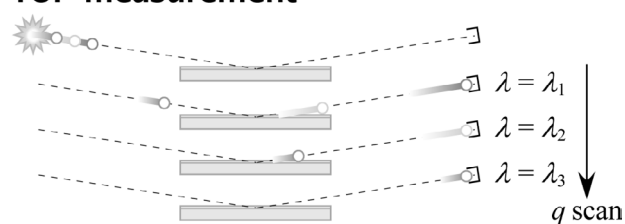


Figure 1 Schematic illustration of specular neutron reflection and reflectivity measurement by Time-Of-Flight method.

中性子に対する屈折率はその波長 λ 、および散乱振幅密度 ρ を用いて次式のように表すことができる (この関係はX線についても同様で、散乱振幅密度は電子密度分布に対応する)。

$$n = 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} \rho^2 \quad (1)$$

従って、異なる散乱振幅密度を持つ物質 i および j との界面では、Fresnel の式、および Snell の法則より次式の振幅 r_{ij} をもつ反射が起きる。

$$r_{i,j} = \frac{k_i - k_j}{k_i + k_j} \quad (2)$$

このとき、 k は物質内部における深さ方向の波数で、次式のように表される。

$$k = \frac{2n\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (3)$$

これを N 枚の積層膜に関して一般化すると、いわゆる Parratt の漸化式から入射角と反射角が等しい鏡面反射による反射率 R を計算することができる [1]。

$$R = |r'_{0,1}|^2$$

$$r'_{j-1,i} = \frac{r_{j-1,j} + r'_{j,j+1} \exp[2i\delta_j k_j]}{1 + r_{j-1,j} r'_{j,j+1} \exp[2i\delta_j k_j]}$$

$$r_{i,j} = \frac{k_{j-1} - k_j}{k_{j-1} + k_j} \exp[-2\sigma_j^2 k_{j-1} k_j]$$

$$r'_{N,N+1} = r_{N,N+1} \quad (4)$$

ただし、 δ および σ はそれぞれ平均膜厚とその揺らぎ（正規分布の分散に対応）である。つまり、反射率法における解析とは深さ方向に対する散乱振幅密度を仮定してフィッティングを行うことであり、これは散乱実験における解析と同様である。なお、式 (4) は一見複雑そうに見えるが計算はそんなに難しくはなく、多くの解析用のソフトが無償で配布されている [2]。

実際の測定例として、Si 基板上に重水素化リン脂質の二分子膜を複数枚積層させた試料の中性子反射率プロファイルを図 2 に示す [3]。約 0.03 \AA^{-1} 周期の細かい干渉は薄膜全体の厚みを反映しているのに対し、約 0.1 \AA^{-1} のピークはリン脂質二分子膜の積層周期を反映したものである。これを式 (4) を用いて解析すると、図 2 の挿入図の通り深さ方向に対する散乱振幅密度のプロファイルを得ることができる。

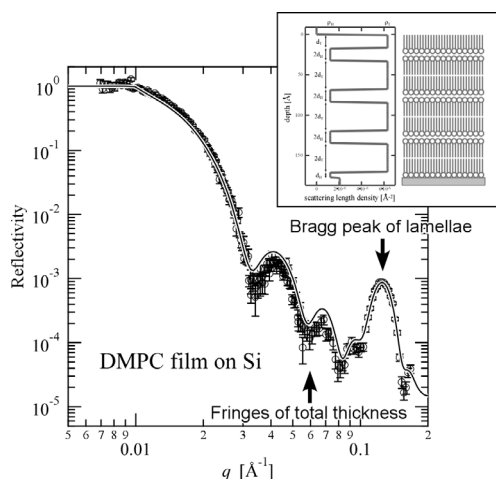


Figure 2 Neutron reflectivity from multi-stacked phospholipid bilayers on a Si wafer.

2. 中性子反射率計 SOFIA

中性子反射率計 SOFIA は大強度陽子加速器施設 J-PARC、物質・生命科学実験施設 MLF の BL16 に設置された試料水平型中性子反射率計である [4-6]。試料水平型反射率計とは試料を垂直に立てて設置するのではなく水平に寝かせて設置するタイプの反射率計で、試料を簡単に設置できると同時に、中性子を下方（SOFIA の場合は 2.2 度と 5.7 度）に取り出すことによって傾けることができない液面に対してもビームを照射できるというメリットがある。また、SOFIA は J-PARC/MLF における世界最高強度のパルス中性子を利用することによって短時間での測定が可能で、遮蔽を考慮した設計によりバックグラウンドレベルを抑えることに成功している。

Fig. 3 に SOFIA を用いて測定した典型的な試料からの反射率プロファイルを示す。Fig. 3(a) はシリコン基板からの反射率プロファイルで、バックグラウンドレベルが 4×10^{-7} 程度である。なお、バックグラウンドはサンプル自体由来しているため、これ以上バックグラウンドを下げることは難しい。また、Fig. 3(b) はシリコン基板上に作成した厚さ約 50 nm の重水素化したポリスチレン薄膜からの反射率プロファイルで、バックグラウンドを引くことによって反射率で 1×10^{-7} 、 Q で 4 nm^{-1} まで測定できることを示してい

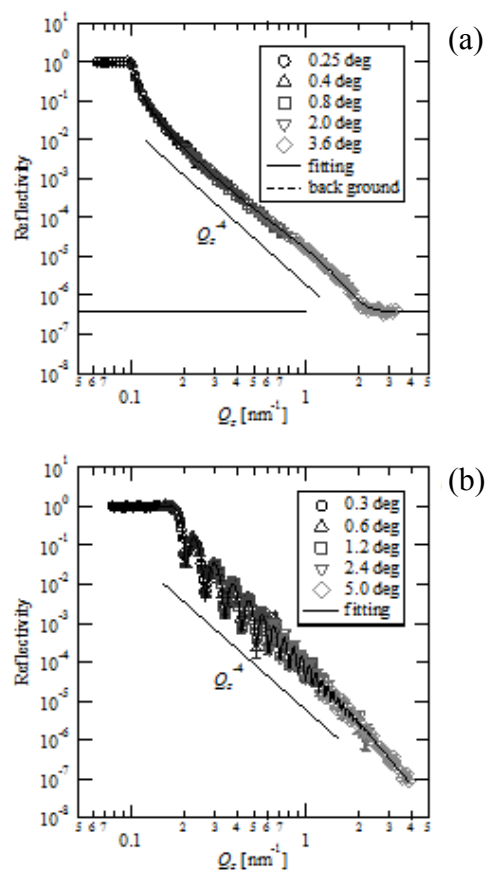


Figure 3 (a) Neutron reflectivity profiles of Si substrate taken with SOFIA reflectometer before background subtraction. (b) Neutron reflectivity profiles of a deuterated polystyrene film on a Si substrate taken with SOFIA reflectometer after background subtraction.

Table 1 Typical measurement time for a specular reflectivity measurement with the accelerator power of 300 kW.

Deuterated polymer	5 minutes ($Q_z < 1 \text{ nm}^{-1}$)
	15 minutes ($Q_z < 2 \text{ nm}^{-1}$)
	1 hour ($Q_z < 4 \text{ nm}^{-1}$)
Protonated polymer	30 minutes ($Q_z < 1 \text{ nm}^{-1}$)
	2 hours ($Q_z < 2 \text{ nm}^{-1}$)
Si/D ₂ O interface	15 minutes ($Q_z < 1 \text{ nm}^{-1}$)
	1 hour ($Q_z < 2 \text{ nm}^{-1}$)

Table 2 Specifications of sample environments available at SOFIA.

High temperature cell	RT < T < 300°C
	Evacuatable
	Multi sample stage
	Gas flow option
Low temperature cell	10°C < T < 300°C
	Humidity controllable (under development)
	Multi sample stage
Solid/liquid cell A	Pour solvent after packing (easy for packing)
	Required solvent: 8 mL
Solid/liquid cell B	Pack cell with solvent (hard for packing)
	Required solvent: 3 mL
	Temperature controllable
Langmuir trough	10°C < T < 50°C
	Required water: 100 mL

る。ただし、測定可能な Q 領域は反射率で制限されており、散乱長の低いサンプル、表面が荒れているサンプルは反射率が低いため測定できる Q の限界はこれよりも小さくなる。

典型的な測定時間は Table 1 に示す通りで、2 インチ -3 インチ程度の試料を用意すれば数時間以内、1 cm 角程度の小さな試料でも 5 時間程度の測定時間で測定は完了する（ただし、試料の一部に照射するような場合はこの倍以上の測定時間を要する）。また、低い Q 領域に限定すれば数十秒～数分での測定も可能で、倍の波長域 (0.2-1.76 nm) を使えるダブルフレームモードを利用することで Q 領域を倍に広げることができる。この際、測定データは全ての中性子カウントが実時間と一緒に保存されているため、後から構造変化に要する時間と統計を見ながら時分割の幅を自由に調整することができる。また、試料環境としては温調セルの他、固体 / 液体界面や気体 / 液体界面用のセルが利用可能である (Table 2)。

SOFIA では 2009 年に共同利用を開始（当時は ARISA-II と呼称）して以降、特にソフトマター研究について多くの成果が得られた。次章ではその結果の一部について紹介する。

3. SOFIA を用いたソフトマター研究

3-1. 固体 / 液体界面測定

中性子は高い透過力を有しているため、基板内部を透過させることによって基板側からその表面に中性子を照射す

ることが可能である。これにより高分子薄膜を溶媒と接触させた表面からの反射率を測定することができるため、溶媒による構造変化をその場観察する実験が SOFIA を含めた国内外の中性子反射率計で広く行われている。ここでは、その中でも表面改質の新素材として着目を集めている「ポリマーブラシ」に関する研究例を紹介する。

ポリマーブラシは材料表面に高密度で形成された高分子の総称で、表面に対して垂直に高分子鎖が伸びた、まさにナノスケールのブラシである。このポリマーブラシを表面に化学的に結合することによって低摩擦性などの機能を付与することができるが、電荷を持ったポリマーの場合は静電斥力の効果により高密度のブラシを作成することが難しく、修飾可能なブラシは電荷を持たない高分子のブラシに限られていた。この問題に対して JST/ERATO の高原ソフト界面プロジェクトでは電荷を持ったポリマーの作成に成功し、その表面が非常に高い親水性を有していること、そしてこれによって油污れに対する高い防汚性を示すことを明らかにした。また、これを利用して電荷の異なるブラシを接触させることによる接着作用、生体膜の表面を摸倣することによる高い生体適合性といった、より高い機能性を付与させることに成功している。しかし、これらの電解質ポリマーブラシが機能する水中での挙動については未解明であったため、特に電解質の性質を大きく左右するイオンによる構造変化について SOFIA 反射率計を用いて観測した。

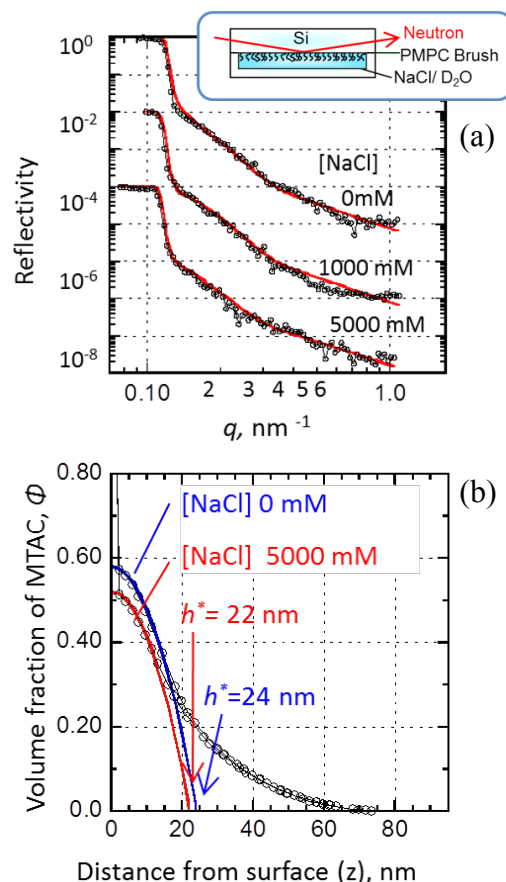


Figure 4 (a) Neutron reflectivity profiles of PMPC polymer brush on Si wafer in contact with NaCl aqueous solution. (b) Volume fraction of MTAC brush depending on NaCl concentration.

Fig. 4(a) は生体膜の親水部を模倣したポリマーブラシ PMPC について NaCl 濃度依存性を調べた結果で、飽和塩濃度近くまで濃度を上昇させても反射率プロファイルに大きな変化は見られなかった [7]。また、これを式 (4) で解析した結果が Fig. 4(b) で、同様に大きな変化は見られなかった。カチオン性のポリマーブラシの場合、NaCl を添加すると遮蔽効果によってブラシは凝縮するが [8]、PMPC の場合はそれが観測されなかったことから、塩に対して非常に高い耐久性を有していることを示している。PMPC はその高い生体適合性によりカテーテルなどの医療材料への応用が期待されており、この実験結果は生体内のようにイオンが多い環境下においても機能が損なわれないことを示唆している。

一方、ポリマーブラシは高い機能性を有しているものの、高い合成技術を要求されるため作成が困難であるという問題を抱えている。この問題に対し、東京大学の横山グループは高分子の薄膜に親水性のポリマーと疎水性のポリマーを化学的に結合させた両親媒性ブロックコポリマーを添加すると、水に接触させるだけで表面の親水性が変化することを明らかにした。これはブロックコポリマーが表面に偏析し、ブラシ構造を形成することを示唆しているが、直接的な観測結果とはいえない。そこで、SOFIA 反射率計を用いて水とブロックコポリマーを混合した高分子薄膜の界面を評価し、界面近傍の構造観察を試みた [9]。

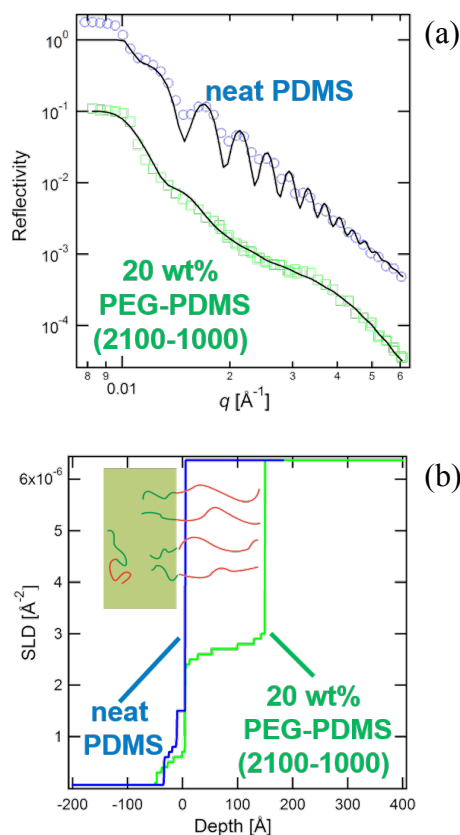


Figure 5 (a) Neutron reflectivity profiles of a neat PDMS film and PDMS film with PEG-PDMS copolymer in contact with water. (b) Scattering length density profiles of the films at the interface with water.

得られた中性子反射率プロファイルは Fig. 5(a) に示す通りで、ブロックコポリマーを加えていないサンプル (neat PDMS) では周期の短い明瞭な干渉が観測されたのに対し、ブロックコポリマーを添加したサンプル (20wt.% PEG-PDMS) では周期の長い不明瞭な干渉が観測された。これはブロックコポリマーの添加によって表面のラフネスが増加したこと、そして表面に薄いブロックコポリマーの層が形成されることを示唆している。これを定量的に評価するために式 (4) で解析した結果が Fig. 5(b) で、ブロックコポリマーを添加したサンプルでは表面に 150 \AA 程度の層ができていたことが明らかになった。また、厚みと散乱振幅密度よりブロックコポリマーの密度を評価したところ、通常のポリマーブラシの約 10 倍と非常に高密度なブラシが形成されていることが明らかになった。このブラシは自発的に形成されるため、傷が付いても再形成される「自己修復材料」として応用できると期待できる。

3-2. 鏡面・非鏡面反射の時分割測定

中性子は同位体を識別できるため、密度が近い高分子や同じ種類の高分子でも重水素化することによって区別することができる。また、広い波長帯の中性子を利用することで一度に広い Q 領域が測定できるため、熱などを加えた際の構造変化を時分割測定する実験が SOFIA を含めた国内外の中性子反射率計で広く行われている。ここでは、重水素化ラベリングと時分割測定を組み合わせた研究例を紹介する。

高分子とは、ある分子のユニットが紐状につながった非常に大きな分子で、ビニール袋やゴム、プラスチックボトルなどに利用されている、我々の生活には欠かせない材料の一つである。そして、その紐状の構造に由来して、水などの分子とは異なる運動性を有することが知られており、その代表例が絡み合った高分子が、ミミズが這いずるように拡散する reptation とよばれる運動モードである。この運動を理解することは高分子が示す動的振る舞いを理解する上で重要な知見となるが、拡散現象との関連について十分に理解されているとは言えない。名古屋大学の川口らは分子量が非対称な界面における拡散挙動について、中性子反射率法でその界面の経時変化を観察し、詳細な解析を行った [10]。

Fig. 6(a) に分子量の異なる重水素化ポリスチレンと通常のポリスチレンの 2 層膜を、ガラス転移温度より高い 405 K に加熱してから経過時間に対する中性子反射率プロファイルの変化を示す。ガラス転移よりも高い温度では分子が運動性をもつため界面で拡散が起き、加熱直後は明瞭だった重水素化ポリスチレンの厚みに対応する干渉縞が時間の経過と共に消失している。また、拡散係数は分子量に依存するため 2 種類の高分子の拡散は非対称で、分子量の違いによる拡散係数の考慮した拡散方程式を数値的に解くことによってこのプロファイルを再現することができた。この解析によって得られた界面の濃度分布は Fig. 6(b) の通りで、それぞれの成分が界面を境に非対称に分布

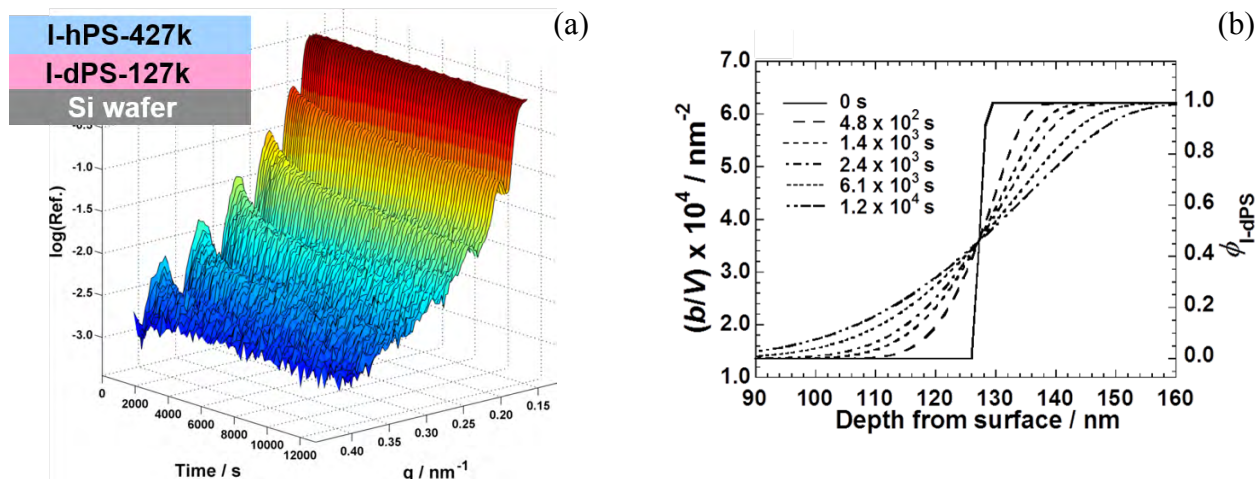


Figure 6 (a) Time dependence of neutron reflectivity profiles of a hydrogenated/deuterated polystyrene bilayer film after temperature jump. (b) Time dependence of scattering length density profiles at the interface of the bilayer film.

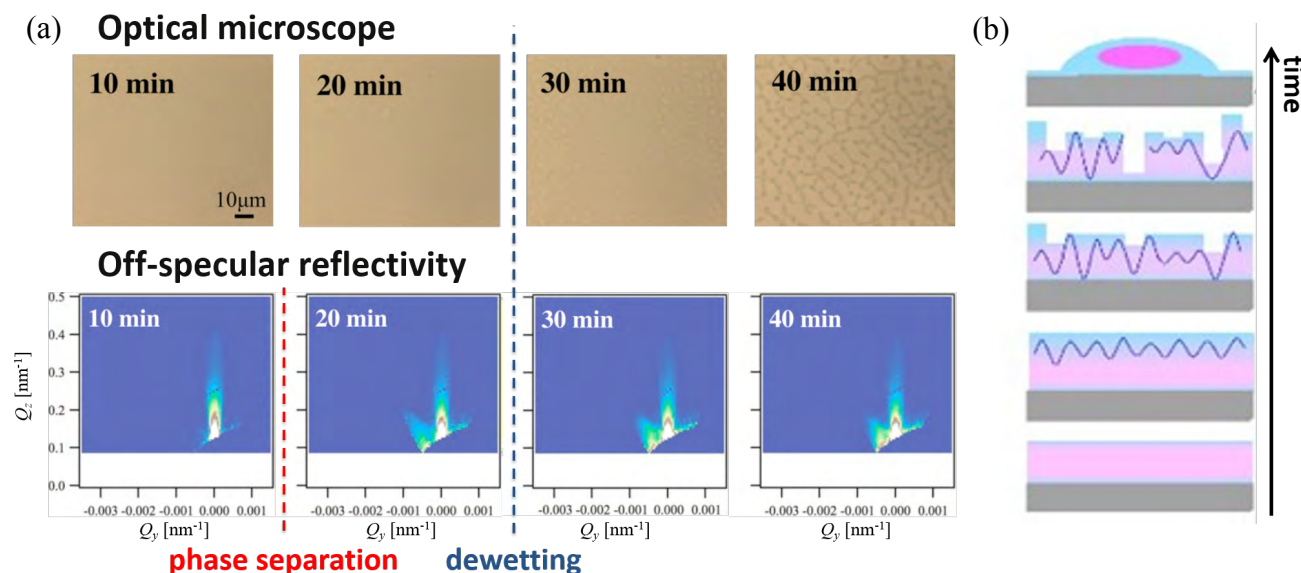


Figure 7 (a) Time dependence of optical microscope images and off-specular neutron reflectivity profiles of a polymer blend film after temperature jump. (b) Schematic illustration of dewetting development with time.

していることが分かる。また、解析の際の拡散方程式は reputation を考慮するか否かで異なっているが、この場合は高分子同士の絡み合いが起きるのに十分な長さを有しているにもかかわらず reputation を考慮しない方が良い解析結果が得られることがわかった。これは2層膜を作成した直後は分子同士が絡まっていないことが影響していると考えられることができる。

また、高分子は軽いだけでなく複数種の高分子を混合することによって高い機能性を持たせることが可能で、コーティングなどの用途にも用いられている。しかし、表面をきちんとコートするためには、高分子ブレンドの薄膜が表面で弾かれて液滴になってしまう脱濡れを防ぐ必要があり、これを抑制することが工業的に重要な課題の一つである。そのためには高分子ブレンドが脱濡れするメカニズムを理解することが重要で、これによって優れたコート剤を開発する指針がえられると期待できる。京都大学の金谷

グループは高分子ブレンドの薄膜が脱濡れする様子を実験室での可視光実験・放射光施設 SPring-8 での X 線実験・陽子加速器施設 J-PARC での中性子実験を組み合わせることによって、そのメカニズムを探る研究を行った [11]。

可視光は μm スケールの構造を観察するのに適しており、これにより脱濡れが起きる様子を観察することができる。一方、X線や中性子は nm スケールの構造を観察するのに適しており、厚さ数十 nm の薄膜表面がどのように乱れていくかを観測することができる。特に中性子は重水素化ラベリングを用いることで異種の高分子を識別することができるため、高分子ブレンドの内部でそれぞれの成分がどのように分布しているかを観察することができる。また、中性子は非鏡面反射法という方法を用いることで脱濡れが起きる空間スケールである μm スケールの平面構造を観察することができる。これらの観察結果を組み合わせた結果のうち、特に脱濡れに関係するものを Fig. 7(a) に示す。光

学顕微鏡観察で観察される脱濡れが起きる時間は 20-30 分の間であったが、時分割中性子非鏡面反射法で観察される μm スケールの平面構造では 10-20 分の間で特徴的なピークが現れている。これは脱濡れが起きる前に高分子ブレンドの内部で異種成分が分離し、それによって脱濡れが誘起されることを強く示唆している (Fig. 7(b))。つまり、異種成分が分離しにくいような高分子ブレンドができれば脱濡れが起りにくくなる、と予想することができ、高機能かつ安定な薄膜を作成する上での重要な指針になると期待される。

4. おわりに

J-PARC/MLF に設置された SOFIA は世界最高レベルの性能を有する中性子反射率計で、重水素化ラベリングや固液界面、飛行時間法による時分割測定などパルス中性子のメリットを生かした研究が展開されている。なお、J-PARC はこの夏に加速器の増強を行う計画であり、これによって中性子強度がさらに 3 倍になる予定である。また、SOFIA としては高精度の集光ミラーを利用して 1 cm 角程度の微小試料測定を推進していく他、時分割測定をさらに推進するためにリモート操作により瞬時に加熱、もしくは溶媒接触させるための試料環境を準備する計画である。

また、PF には専用ビームラインは整備されていないが X 線を用いた反射率法も非常に強力な表面・界面測定ツールである。測定自体は単純な θ - 2θ スキャンであるため実験室の X 線源でも容易に実験が行える。これは予備実験が困難な中性子実験と相補的である上、これらを同時利用することによってマルチコントラスト測定が可能である。これにより、片方のプローブだけでは得ることができない、より確かな構造、組成分布の情報を得ることができる [12]。また、特に放射光 X 線の場合は高い輝度を生かして面内構造による散乱を観測することが可能で、原子からの回折やナノ構造に起因した小角散乱を測定することができる。このような面内構造の測定は今のところ中性子ではなかなか難しく、X 線の大きなアドバンテージであるといえよう。ただし、 μm スケールの面内構造になると中性子でも非鏡面反射による測定が可能であり、これらを組み合わせることによって空間スケールを拡張することができる。

このように反射率測定においても X 線と中性子の相性は良く、マルチプローブ測定に非常に適しているといえる。本稿が読者の新しい研究推進の一助となれば幸いである。

引用文献

- [1] L.G. Parratt, *Phys. Rev.* **95**, 359 (1954).
- [2] http://en.wikipedia.org/wiki/Neutron_reflectometry#Partial_list_of_neutron_reflectometry_software
- [3] N. L. Yamada, and N. Torikai, *Thin Solid Film* **515**, 5683 (2007).
- [4] K. Mitamura *et al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.* **272**, 012017 (2011).
- [5] N. L. Yamada *et al.*, *Euro. Phys. J. Plus* **126**, 108 (2011).
- [6] K. Mitamura *et al.*, *Polymer J.* **45**, 100 (2013).
- [7] M. Kobayashi *et al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.* **272**, 012019 (2011).
- [8] Y. Terayama *et al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.* **272**, 012010 (2011).
- [9] M. Inutsuka *et al.*, *Macro Lett.* **2**, 265 (2013).
- [10] D. Kawaguchi *et al.*, *Macromolecules* **44**, 9424 (2011).
- [11] T. Xia *et al.*, *Macromolecules*, accepted.
- [12] H.-J. Liu *et al.*, *Softmatter* **7**, 9276 (2011).

著者紹介

山田悟史 Norifumi L. YAMADA

物質構造科学研究所 助教

〒319-1106 茨城県那珂郡東海村白方 203-1

TEL: 029-284-4274

e-mail: norifumi.yamada@kek.jp

略歴：2005 年 広島大学生物圏科学研究課単位取得後退学、2005 年高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所研究員を経て 2009 年同研究所助教に着任(現職)。博士(学術)。

最近の研究：リン脂質ナノディスクの変形・融合、中性子反射率計およびその光学機器の開発。

高強度中性子全散乱装置による水素化物の構造研究

池田一貴¹, 大友季哉¹, 鈴谷賢太郎², 大下英敏¹, 金子直勝¹, 町田晃彦³¹ 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所, ² 日本原子力研究開発機構 J-PARC センター,³ 日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門

Structural Study of Hydrides by High-Intensity Neutron Total Diffractometer

Kazutaka IKEDA¹, Toshiya OTOMO¹, Kentaro SUZUYA²,
Hidetoshi OHSHITA¹, Naokatsu KANEKO¹, Akihiko MACHIDA³¹Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization (KEK),²J-PARC Center, Japan Atomic Energy Agency,³Quantum Beam Science Directorate, Japan Atomic Energy Agency,

Abstract

大強度陽子加速器施設 J-PARC の物質・生命科学実験施設に設置された高強度中性子全散乱装置 NOVA を用いて水素化物の構造研究を実施した。アルミニウム水素化物においては、 AlH_3 粒子表面に存在する、水素放出反応を制御する酸化物相を明らかにした。ランタン水素化物については、11 GPa 以上の高圧力下で 1 水素化物 LaH の岩塩構造が生成することがわかった。

1. はじめに

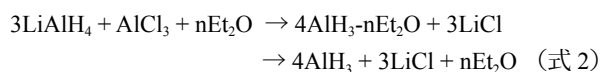
水素は次世代クリーンエネルギーの有力な候補として利用が期待されている。水素エネルギーの安全かつ高密度な貯蔵・輸送には水素貯蔵材料の高性能化が必要であり、物質中の水素位置を決定して水素吸蔵放出反応との相関を明らかにする研究は材料設計の基盤となる。中性子は原子核により散乱されるため、電子によって散乱される X 線と比較して水素の位置情報を得やすいという特徴があり、特に金属材料中の水素の位置情報を得るためには中性子が欠かせない。一方、結晶構造に関する情報が少ない場合には単一のプローブだけの解析は困難であり、中性子散乱から得られる水素に関する構造と X 線散乱による水素以外の元素が形成する構造の情報を相補的に利用することが重要となる。また、特に低いバックグラウンド (高い S/N) が必要な構造解析には J-PARC の高強度パルス中性子が威力を発揮し、SPring-8 や PF の高輝度 X 線とともに利用することで水素化物に関連する先進的な構造解析が可能となる。本稿では、アルミニウム水素化物およびランタン水素化物を例として、中性子と X 線の利用により構造解析が可能となった研究を紹介する。

2. アルミニウム水素化物の水素放出反応と酸化物相

アルミニウム水素化物 (AlH_3) の水素密度は、質量密度が 10.1mass%, 体積密度が $149 \text{ kgH}_2/\text{m}^3$ と極めて高い。また、 LiH や MgH_2 , AlH_3 などの高い水素密度を有する金属水素化物の中で最も低温 (LiH : 650°C 以上, MgH_2 : 250°C 以上, AlH_3 : $80 \sim 150^\circ\text{C}$ 程度) で次の水素放出反応 (式 1) が進行するので、水素貯蔵材料としての期待が大きい [1-3]。



水素放出反応では、その場電子顕微鏡観察と表面および熱分析結果から、アルミニウム酸化物 (厚さ $3 \sim 5 \text{ nm}$) に覆われた AlH_3 粒子 (大きさ $100 \sim 1000 \text{ nm}$) の内部で金属アルミニウムの析出と粒成長が確認されている [4, 5]。また、 AlH_3 粒子表面の酸化物が水素放出反応を抑制しており、昇温時の熱膨張率の違いにより表面に微細なクラックが発生して水素放出反応が開始することがその場 X 線光電子分光分析から示唆されてきた [4, 6]。この表面酸化物相はおそらく、次式の AlH_3 生成反応において、 AlH_3 エーテル和物 ($\text{AlH}_3\text{-nEt}_2\text{O}$) からエーテルが脱離するときに形成される。



わたしたちは、エーテル脱離後の AlH_3 について、高輝度 X 線および高強度中性子回折測定により結晶構造を解析して、熱分析結果とともに水素放出反応機構を調べた。

$\text{AlH}_3\text{-nEt}_2\text{O}$ は、式 2 に示したように、循環純化型グローブボックス中 (露点 -80°C 以下, 酸素濃度 1 ppm 以下) において LiAlH_4 と AlCl_3 をジエチルエーテル溶媒中で混合して、析出した LiCl をろ過することにより合成した。 AlH_3 はエーテル和物を真空中で昇温してエーテルを脱離することにより得られる。 AlH_3 には α , α' , β , γ , δ , ϵ , ζ の 7 つの相が知られているが、脱エーテルの設定温度により生成する AlH_3 の相が決定する。Fig. 1 に合成後 AlH_3

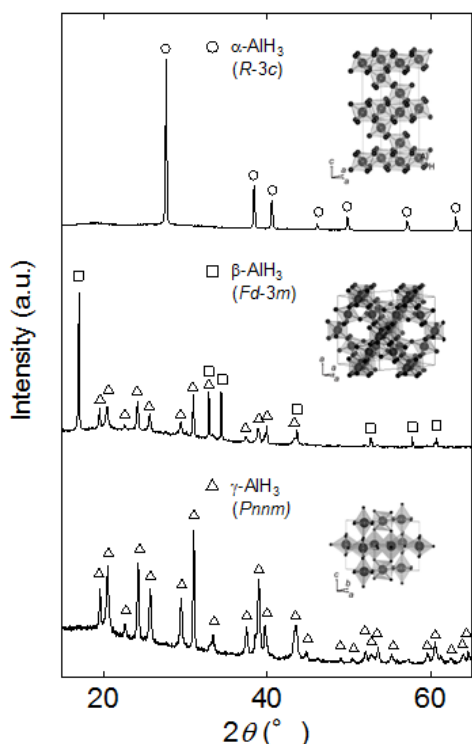


Figure 1 X-ray diffraction profiles of α -, β -(+ γ -), γ - AlH_3 .

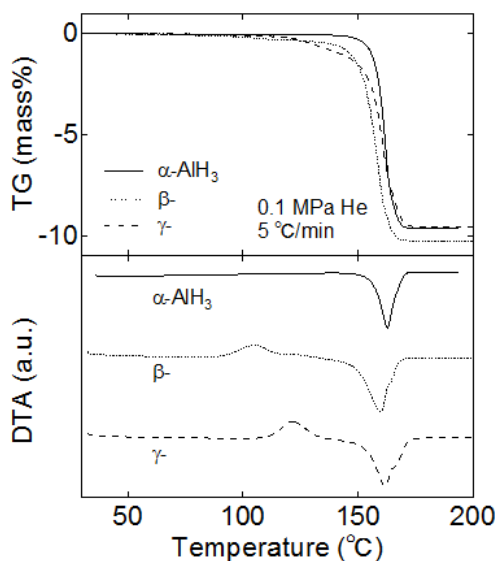


Figure 2 TG/DTA profiles of α -, β -(+ γ -), γ - AlH_3 .

の粉末X線回折パターンを示すように、50～90°Cの一定温度中で真空引きすることにより α -, β -(+ γ -), γ - AlH_3 の合成に成功した。Fig. 1挿入図に示すように α , β , γ 相はすべて $[\text{AlH}_6]$ ユニットで構成されているが、ユニット連結(水素共有)の様式が異なる。そのため、結晶構造を基に算出した α , β , γ 相の(真)密度はそれぞれ1.49, 1.09, 1.31 g/cm^3 と大きく異なる。

合成した試料の熱重量示差熱分析結果をFig. 2に示す。 β -(+ γ -) および γ - AlH_3 は最初に発熱反応を経て α - AlH_3 に相転移し、 α - AlH_3 は130°C付近で吸熱の水素放出反応

が進行してアルミニウムが生成する。いずれの相も9.6±0.2mass% (理想値10.1mass%の93%以上)の水素放出量が確認された。 AlH_3 粒子に含まれる α - AlH_3 の量を4mol%とすると、X線および中性子回折測定における最強回折ピークの積分強度比は、それぞれ、 $\text{Int}(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)/\text{Int}(\alpha\text{-AlH}_3) = 4.6\%$, $\text{Int}(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)/\text{Int}(\alpha\text{-AlD}_3) = 2.8\%$ となる。これらの値はとても小さく、熱力学的に不安定な AlH_3 (AlD_3)の測定は比較的短時間で行う必要があるため高輝度X線回折測定が必要であった。また、表面相に水酸化物が含まれることも考えられたので、同様に高強度中性子回折測定を実施した。

LiAlH_4 の代わりに LiAlD_4 を使用することにより AlD_3 を合成し、J-PARC物質・生命科学実験施設BL21高強度全散乱装置(NOVA)において中性子回折測定を行った[7]。また、 AlH_3 は中性子回折とSPring-8 BL02B2における高輝度X線回折測定を実施した。それぞれの回折パターンとRietveld解析の結果をFig. 3(a)～(c)に示す。 AlD_3 の中性子回折パターンと AlH_3 のX線回折パターンによるRietveld解析は十分に収束しており、これまで報告されている結晶構造パラメータとよく対応している。 AlH_3 の中性子回折パターンは軽水素の大きな非干渉性散乱と非弾性散乱効果のためにRietveld解析の信頼度因子が不十分な結果であるが、同様の結晶構造パラメータが得られた。垂直方向の拡大図をFig. 3(d)～(f)に示す。アルミニウム水素化物以外に小さな回折ピークが検出されており、これらは $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ の格子間距離に近いことがわかった(報告値の101～107%)。したがって、エーテル脱離により AlH_3 粒子表面に $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ が生成したことが示唆された。アルミニウム(水)酸化物では、熱力学的に安定な $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ 以外に、準安定な γ -, η -, θ -, λ -, δ -, κ -, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlOOH ,

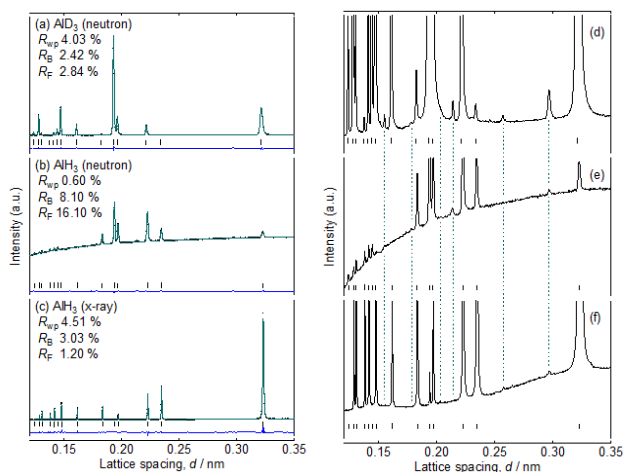


Figure 3 High-intensity neutron diffraction profile of (a) $\alpha\text{-AlD}_3$, (b) $\alpha\text{-AlH}_3$ and (c) x-ray diffraction profile of $\alpha\text{-AlH}_3$ in linear scale. Rietveld refinement results: observed (cross), calculated (line), and residual (line below vertical bars) diffraction profiles. Bragg-reflection positions are shown for $\alpha\text{-AlD}_3$ or $\alpha\text{-AlH}_3$. Vertical enlargements by 60 times of the diffraction profiles are shown in (d) for (a) $\alpha\text{-AlD}_3$, in (e) for (b) $\alpha\text{-AlH}_3$ and in (f) for (c) $\alpha\text{-AlH}_3$, respectively. Positions except for $\alpha\text{-AlD}_3$ and $\alpha\text{-AlH}_3$ are shown by dashed lines.

Al(OH)₃, Al₂O₃·H₂O, 非晶質 Al₂O₃ などが報告されており、室温においても安定に存在する。おそらく γ -Al₂O₃ は真空中で昇温したことにより生成したと考えられる。この表面酸化物の生成過程はエーテル脱離反応におけるその場 X 線・中性子回折測定により明らかにできると期待しており、NOVA のその場試料環境設備を利用して実験を継続している。

3. 高圧力で生成する岩塩構造ランタン 1 水素化物

希土類金属は水素との親和性が極めて高く、容易に水素化物を形成するため、水素貯蔵材料の構成元素として広く利用されている。希土類金属に吸蔵された水素原子は初めに四面体サイトを占有して 2 水素化物となり、さらに八面体サイトを占有して 3 水素化物となる。八面体サイトだけが占有され、金属原子と水素原子が 1 対 1 となる 1 水素化物はバナジウムなどの遷移金属やリチウムなどのアルカリ金属の水素化物ではよく知られているが希土類金属では報告がなく、存在しないと考えられてきた。

ランタン 2 水素化物 (LaH₂) は 10 GPa を超える高圧力で金属格子の大きさが異なる 2 相に分離する [8]。高圧力で形成された小さい金属格子の相は 2 水素化物よりも単位体積が約 17% も小さいため水素濃度が低い状態であると推測されたが、圧力を下げると元の 2 水素化物の単一相に復元するために実際の構造は未解明だった。金属格子内の水素原子の占有サイトと占有率を決定するため中性子回折測定を実施した。

中性子回折実験で水素の位置情報を得るために有利な重水素化物を使用するため、事前に同位体 (H と D) 効果を確認した。SPring-8 BL22XU のダイヤモンドアンビルセル用回折計を使用した高輝度 X 線回折実験により LaD₂ に 11 GPa の高圧力を加えると LaH₂ の場合と同様の体積変化により 2 相に分離したため、この相分離については同位体効果が無視できる。そこで、NOVA に高圧発生装置である Paris-Edinburgh プレスを導入して LaD₂ に 11 GPa の高圧中

性回折測定を行ったところ、10 GPa を超える高圧力で 2 相分離を示す回折線が現れた (Fig. 4) [9]。低重水素濃度相の回折パターンに注目すると、X 線回折では金属格子が面心立方構造の回折パターンが観測されるが、中性子回折では面心立方構造の回折パターンの内、奇数で表される指数の回折強度が観測されなかった。そこで、ランタンと重水素の中性子散乱長 ($b_{La} = 8.24$ fm, $b_D = 6.671$ fm) を考慮すると、この低重水素濃度相が岩塩 (NaCl) 構造を形成していることがわかった。また、高水素濃度相の回折パターンについても、元の LaD₂ からより LaD₃ に近い構造が形成されていることがわかった。希土類金属水素化物では 2 水素化物、3 水素化物が存在することはよく知られていたが、本研究によって 1 水素化物も生成することが明らかになった。

4. おわりに

本稿では高強度中性子と高輝度 X 線を利用した水素化物の構造研究としてアルミニウム水素化物とランタン水素化物を紹介した。水素が物質中に侵入する特性を利用した水素貯蔵材料は水素エネルギー社会の実現に必須である。一方、LaMnAsO_{1-x}H_x など、水素の酸素サイトへの大きな置換固溶限界を利用した高密度電子ドープ (O²⁻ → H⁻ + e⁻) が物性の発現機構として注目されており、その構造解析にも中性子回折が活用されている [10]。J-PARC が本格的に稼働し、その高強度中性子を活用することにより従来の実験施設では困難であった微細な構造の解析が実現可能となった。さらに、高輝度 X 線を相補的に使用した多面的な評価から構造解析の精度が飛躍的に上昇する。高精度な解析技術が必要とされる構造研究分野においてマルチプローブ利用が活躍できることを期待する。

謝辞

高圧力下中性子回折実験にご協力いただいた本田充紀博士 (物質材料研究機構)、服部高典博士、佐野亜沙美博士、綿貫徹博士、片山芳則博士 (以上日本原子力研究開発機構)、青木勝敏博士 (東北大学)、小松一生博士 (東京大学)、有馬寛博士 (東北大学) に感謝いたします。本研究で利用した AlH₃ と AlD₃ 試料は東北大学金属材料研究所折茂研究室で、LaD₂ 試料は広島大学先進機能物質研究センター小島研究室で作製していただきました。本稿で紹介した中性子回折実験は KEK 物質構造化学研究所の S 型課題 2009S06 で実施されました。アルミニウム水素化物の高輝度 X 線回折実験は SPring-8 BL02B2 の課題 2007B1764 で実施されました。ランタン水素化物の高輝度 X 線回折実験は SPring-8 BL22XU の課題 2006A3701, 2006B3707, 2008B3702, 2010A3703, 2010B3703 で実施されました。本研究の一部は「水素貯蔵材料先端基盤研究事業 (平成 19 年度から平成 23 年度)」のもと、(独) 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託を受けて行われました。

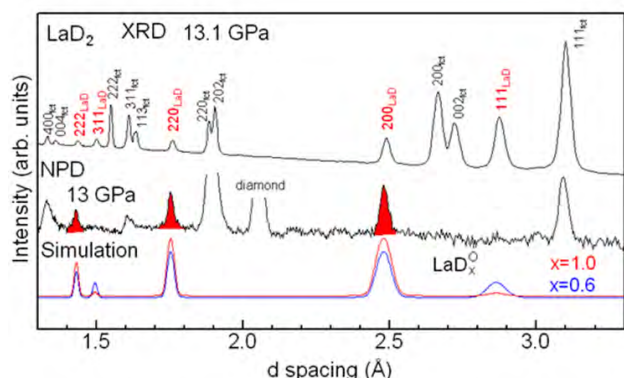


Figure 4 (top) synchrotron radiation x-ray diffraction, (middle) neutron diffraction profiles for the decomposed products of LaD₂ at 13 GPa, and (bottom) calculated neutron diffraction profiles for LaD_x. The calculated neutron diffraction profiles for the NaCl-type structure of LaD_x with the D atoms partially ($x=0.6$, thin line) and fully ($x=1.0$, bold line) occupying the O-sites of the fcc metal lattice.

引用文献

- [1] G. Sandrock, J. Reilly, J. Graetz, W. M. Zhou, J. Johnson and J. Wegrzyn, *Appl. Phys. A*, **80**, 687-690 (2005).
- [2] J. Graetz, J. J. Reilly, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 22181-22185 (2005).
- [3] S. Orimo, Y. Nakamori, T. Kato, C. Brown, C. M. Jensen, *Appl. Phys. A*, **83**, 5-8 (2006).
- [4] K. Ikeda, S. Muto, K. Tatsumi, M. Menjo, S. Kato, M. Biemann, A. Züttel, C. M. Jensen, S. Orimo, *Nanotechnology*, **20**, 204004-1-4 (2009).
- [5] S. Muto, K. Tatsumi, K. Ikeda, S. Orimo: *J. Appl. Phys.*, **105**, 123514-1-4 (2009).
- [6] S. Kato, M. Biemann, K. Ikeda, S. Orimo, A. Borgschulte, A. Züttel, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 51912-1-3 (2010).
- [7] K. Ikeda, H. Ohshita, N. Kaneko, J. Zhang, M. Yonemura, T. Otomo, K. Suzuya, H. Yukawa, M. Morinaga, H.-W. Li, S. Semboshi, S. Orimo, *Mater. Trans.*, **52**, 598-601 (2011).
- [8] A. Machida, T. Watanuki, D. Kawana, K. Aoki, *Phys. Rev. B*, **83**, 054103-1-6 (2011)
- [9] 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).
- [10] T. Hanna, S. Matsuishi, K. Kodama, T. Otomo, S. Shamoto, H. Hosono, *Phys. Rev. B*, **87**, 020401-1-5 (2013).

著者紹介

池田一貴 Kazutaka IKEDA

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 特任准教授

〒319-1106 茨城県那珂郡東海村大字白方 203 番地 1

TEL: 029-284-4639

FAX: 029-284-4899

e-mail: kikeda@post.j-parc.jp

略歴：2006年東北大学大学院環境科学研究科博士課程修了，博士（学術）取得，日本学術振興会特別研究員，東北大学金属材料研究所助手を経て，2010年より現職。

最近の研究：水素化物の構造研究。

大友季哉 Toshiya OTOMO

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 教授

〒319-1106 茨城県那珂郡東海村大字白方 203 番地 1

TEL: 029-284-4333

FAX: 029-284-4899

e-mail: toshiya.otomo@j-parc.jp

略歴：1993年東北大学大学院工学研究科博士後期課程材料物性学専攻修了，博士（工学）取得，2009年より現職。

最近の研究：中性子を用いた物質構造解析。

鈴谷賢太郎 Kentaro SUZUYA

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

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

TEL: 029-284-3182

FAX: 029-284-4899

e-mail: kentaro.suzuya@j-parc.jp

略歴：1992年東北大学大学院工学研究科博士後期課程材料物性学専攻修了，博士（工学）取得，日本学術振興会特別研究員，アルゴンヌ国立研究所博士研究員，日本原子力研究開発機構主任研究員を経て，2005年より現職。

最近の研究：中性子・放射光を使った非晶質材料の構造研究。

大下英敏 Hidetoshi OHSHITA

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 博士研究員

〒319-1106 茨城県那珂郡東海村大字白方 203 番地 1

TEL: 029-284-4187

FAX: 029-284-4899

e-mail: ohshita@post.kek.jp

略歴：2008年信州大学工学系研究科博士後期課程修了，博士（理学）取得，2012年より現職。

最近の研究：中性子回折実験。

金子直勝 Naokatsu KANEKO

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 技師

〒319-1106 茨城県那珂郡東海村大字白方 203 番地 1

TEL: 029-284-4507

FAX: 029-284-4899

e-mail: naokatsu.kaneko@kek.jp

略歴：1982年より現職。

町田晃彦 Akihiko MACHIDA

日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門 量子ビーム物性制御・解析技術研究ユニット 研究副主幹

〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

TEL: 0791-58-2632

FAX: 0791-58-0311

e-mail: machida@spring8.or.jp

略歴：2002年名古屋大学大学院工学研究科博士課程後期課程修了，博士（工学）取得，2002年日本原子力研究所研究員，2011年現職。

最近の研究：放射光および中性子を利用した高圧力下における構造研究。