

PEFC開発研究における 中性子線利用の有効性

J-PARCセンター
物質・生命科学ディビジョン
大友季哉
2021/2/2

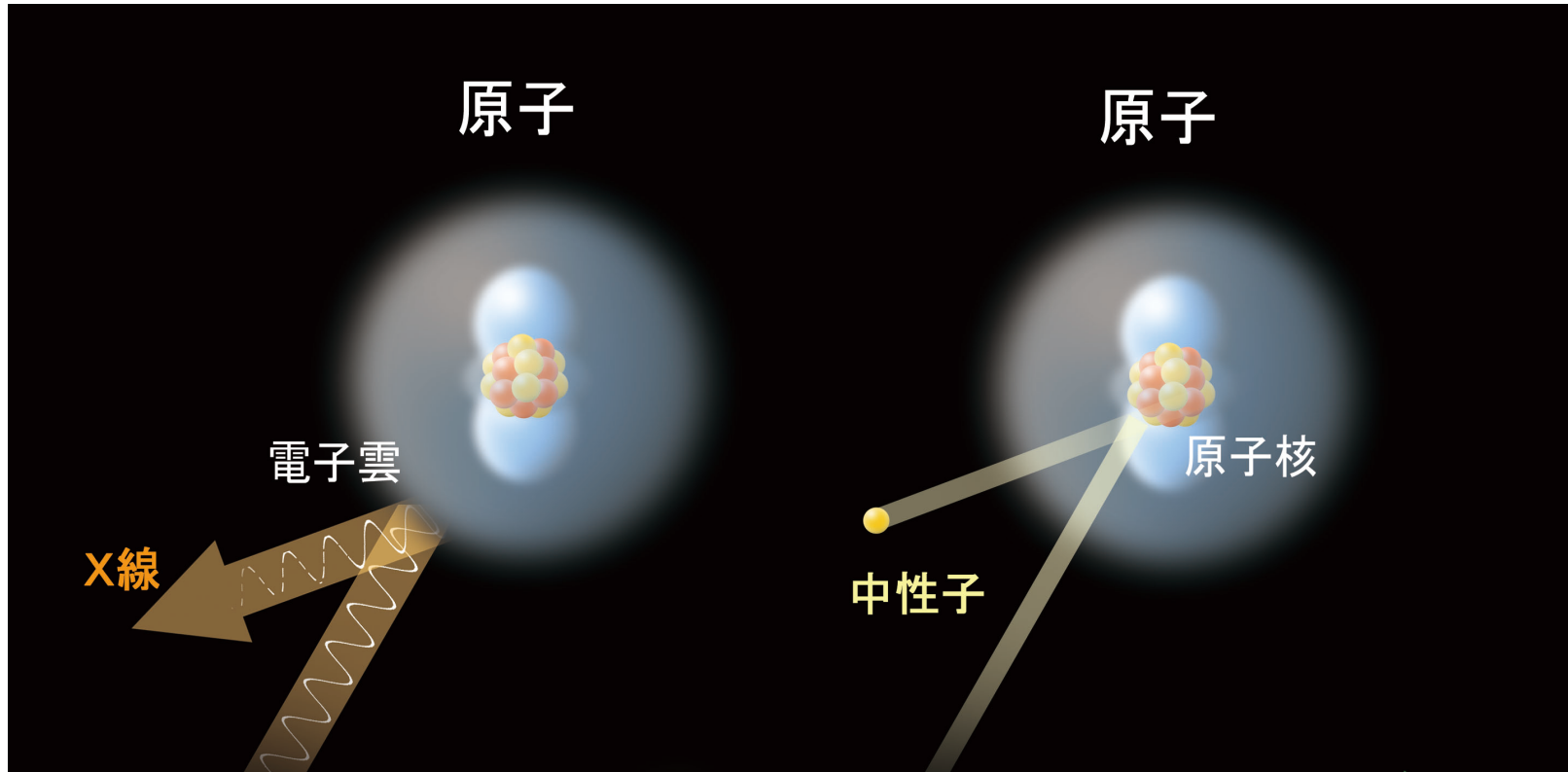


目次

- 中性子を用いた物質科学研究
- J-PARCでの中性子利用
- J-PARCでのNEDOプロジェクト概要

中性子を用いた物質科学研究

中性子 (neutron) & X線 (X-ray)



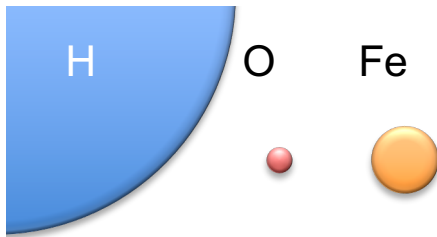
X-ray:
電子により散乱
scattered by
electron

neutron:
原子核により散乱
scattered by nucleus

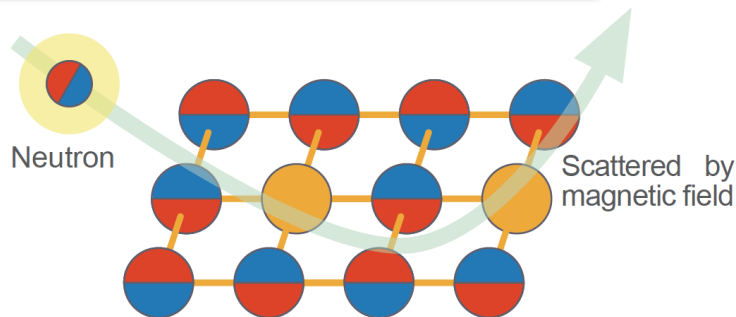
中性子とは

質量: 1.67×10^{-24} g (\approx 陽子)
電荷: ゼロ (10^{-18} e)
スピン: 1/2
平均寿命: 15分

軽元素に対して高い感度

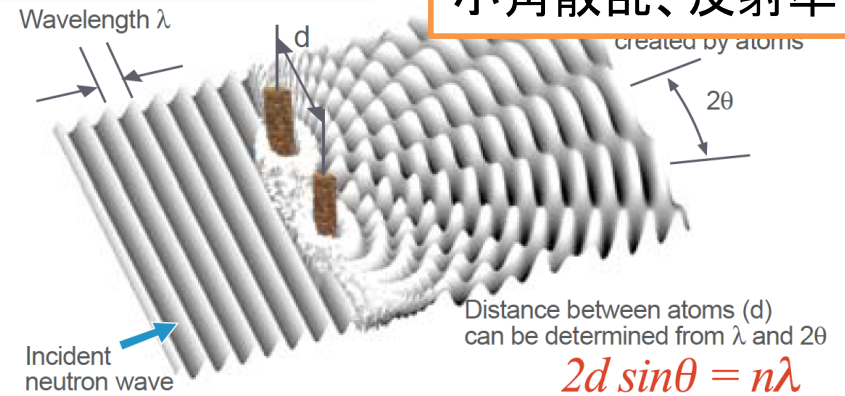


磁場により散乱



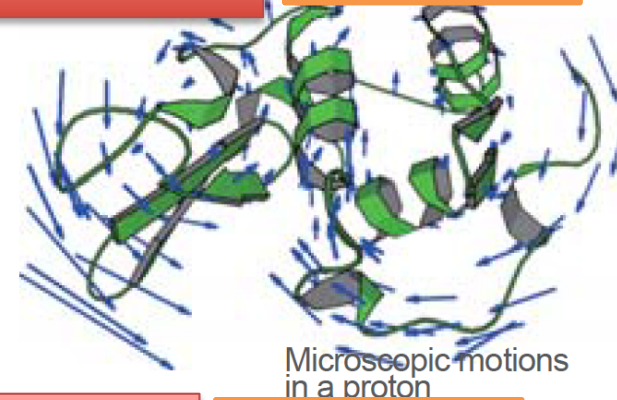
原子構造の観測

粉末・単結晶回折
小角散乱、反射率



ダイナミクス の観測

非弾性散乱
準弾性散乱



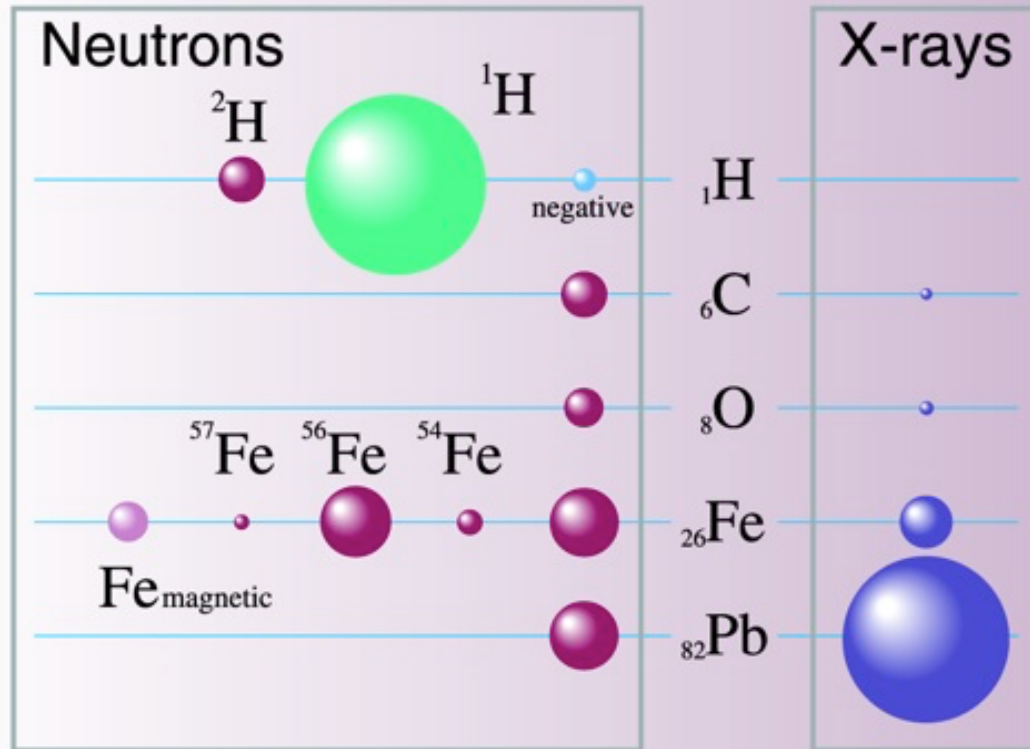
高い透過力

イメージング



軽元素に対する
高い感度

水素の見えやすさ



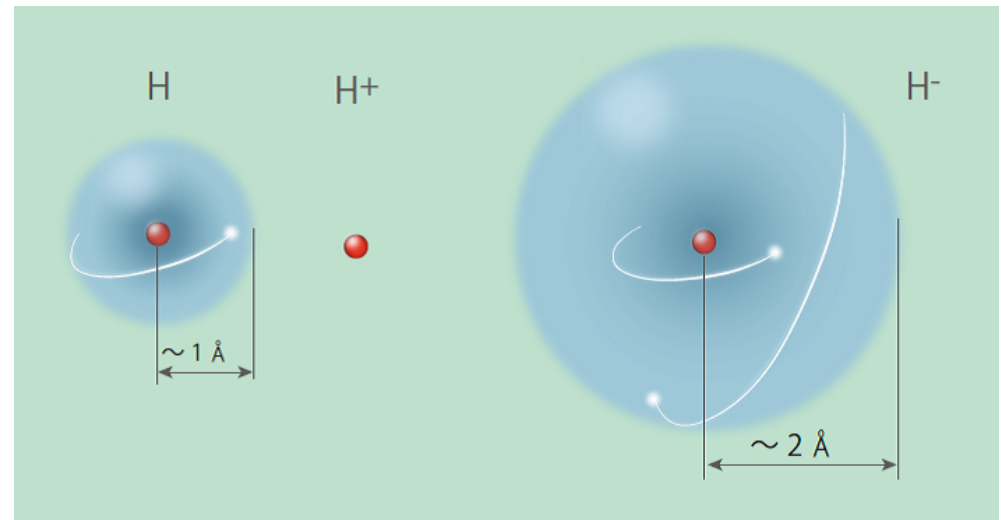
水素 =
one electron + one proton

中性子は水素に対して
高感度

ただし、電子は見えない
放射光や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

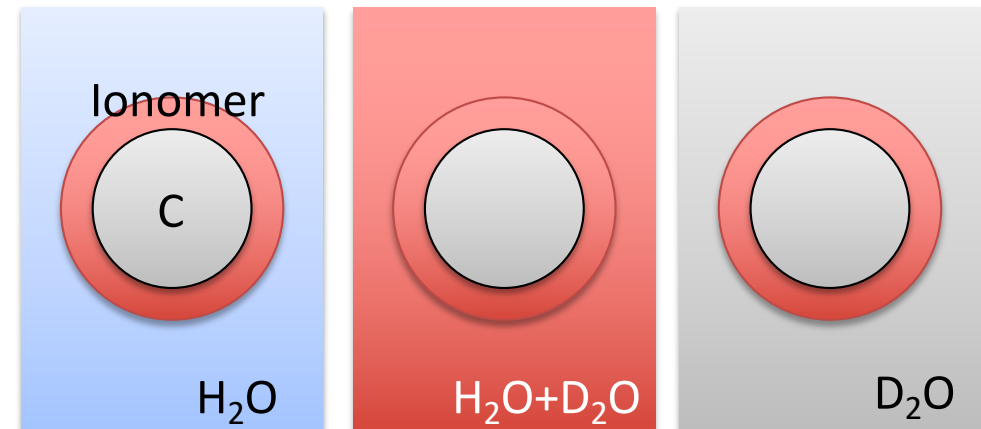
水素に対する中性子のメリット

- 電子を持たない陽子 (H^+) が見える



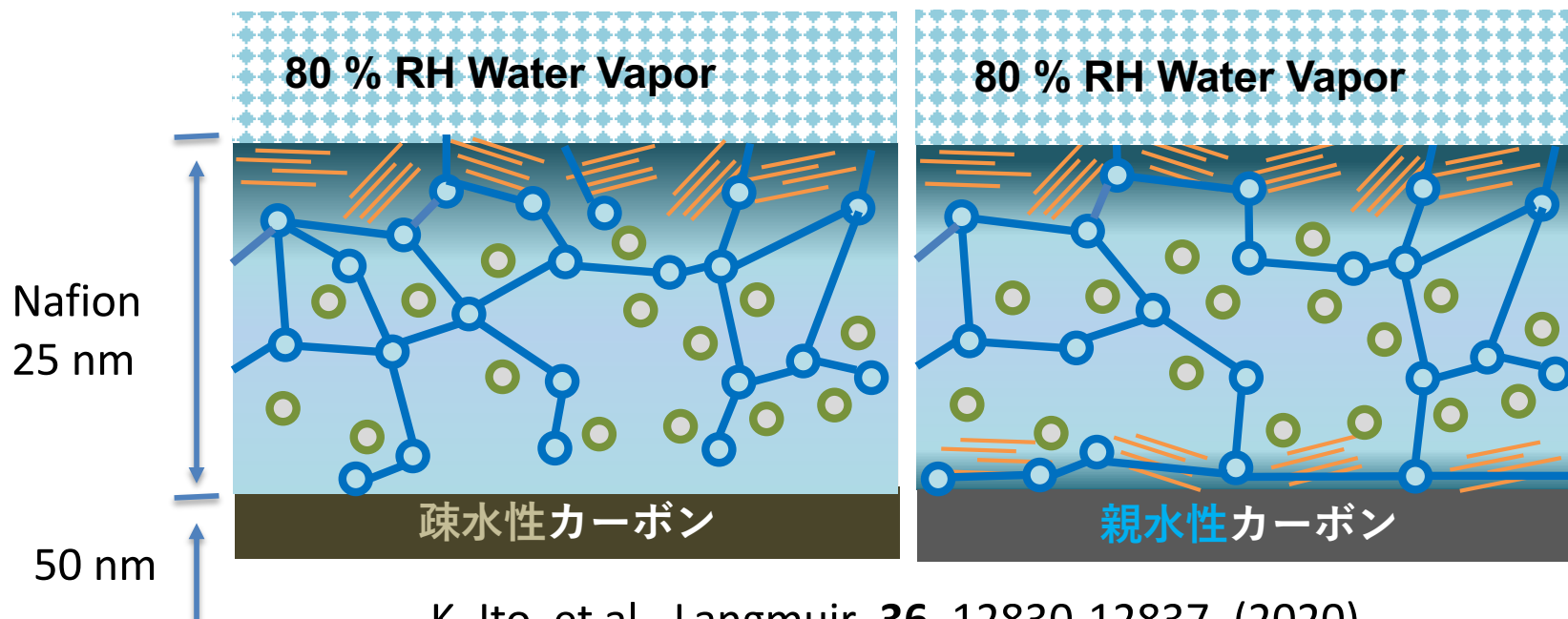
- 水素に対する感度を変えることができる

- 軽水素と重水素の中性子散乱長は符号が異なる



モデル化した燃料電池触媒層における水の分布の測定

- 中性子反射率測定
- 水とナフィオンの深さプロファイルを導出。
 - 重水と軽水を使用



K. Ito, et al., Langmuir, **36**, 12830-12837. (2020).

高い透過力

原子の直径を100mとしたとき、 原子核の大きさは？

- サッカーボール: 直径約22cm
- ピンポン公式球: 直径40mm
- ビーズ: 直径2mm~

$0.8418 \sim 0.8768 \times 10^{-15} \text{ m}$



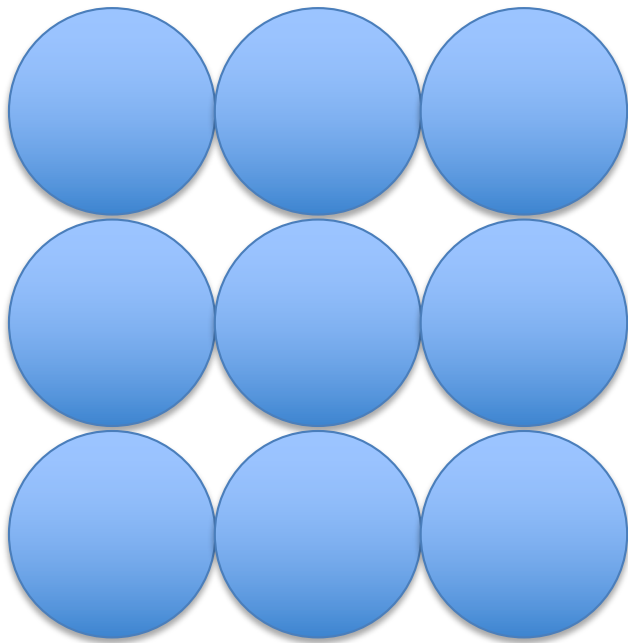
Pixabayからの画像

高い透過力

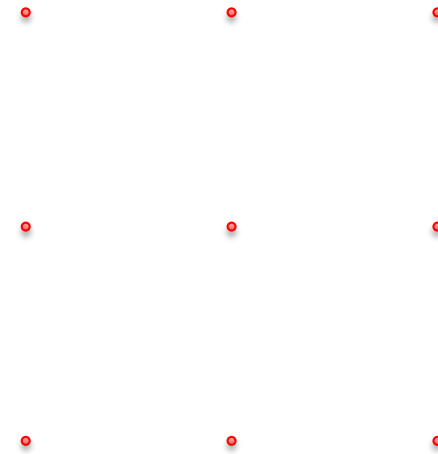
X線と中性子から“見た”物質

- 原子半径 : 原子核半径 = 100000 : 1

X-ray



neutron

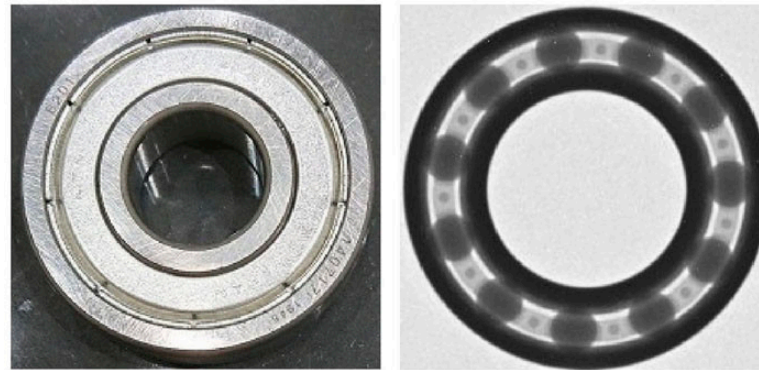


中性子から見ると物質は隙間だらけ

中性子の透過能力

- $1/e$ (37%程度) に減衰する鉄 (Fe) の厚さ
 - X線 0.013 mm
 - 中性子線 11.1 mm

(a)



(b)



ボールベアリングの中性子透過像。グリス挿入前 (a)、挿入後 (b)。

エネルギーと波長

Energy and wavelength

- 中性子 neutron
 - $E[\text{meV}] = 81.81/\lambda^2 [\text{\AA}^2]$
- 電子 electron
 - $E[\text{meV}] = 1.50 \times 10^5 / \lambda^2 [\text{\AA}^2]$
- X線 X-ray
 - $E[\text{meV}] = 1.24 \times 10^7 / \lambda [\text{\AA}]$

energy at 1 Å

81.8 meV

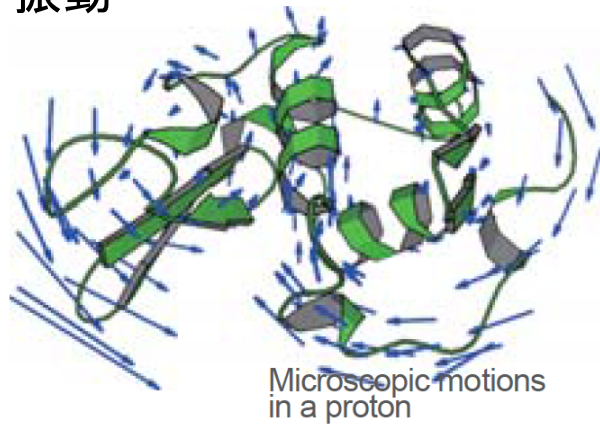
150 eV

12.4 keV

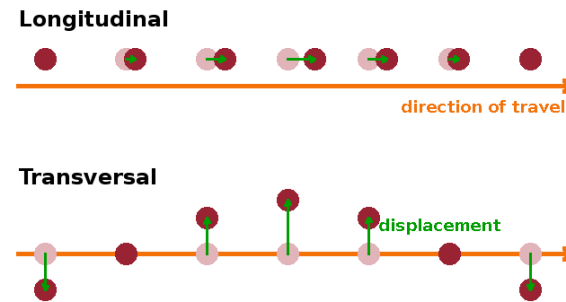
中性子は、原子の配置とダイナミクスを同時に観測可能

ダイナミクスの観測

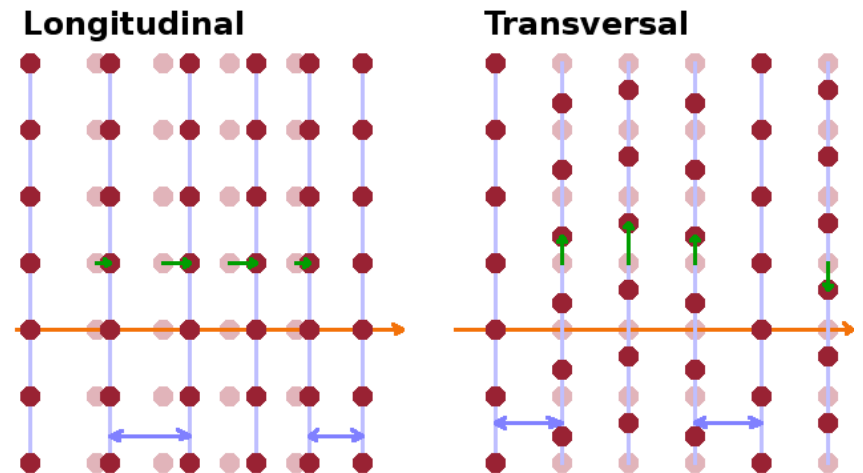
分子振動



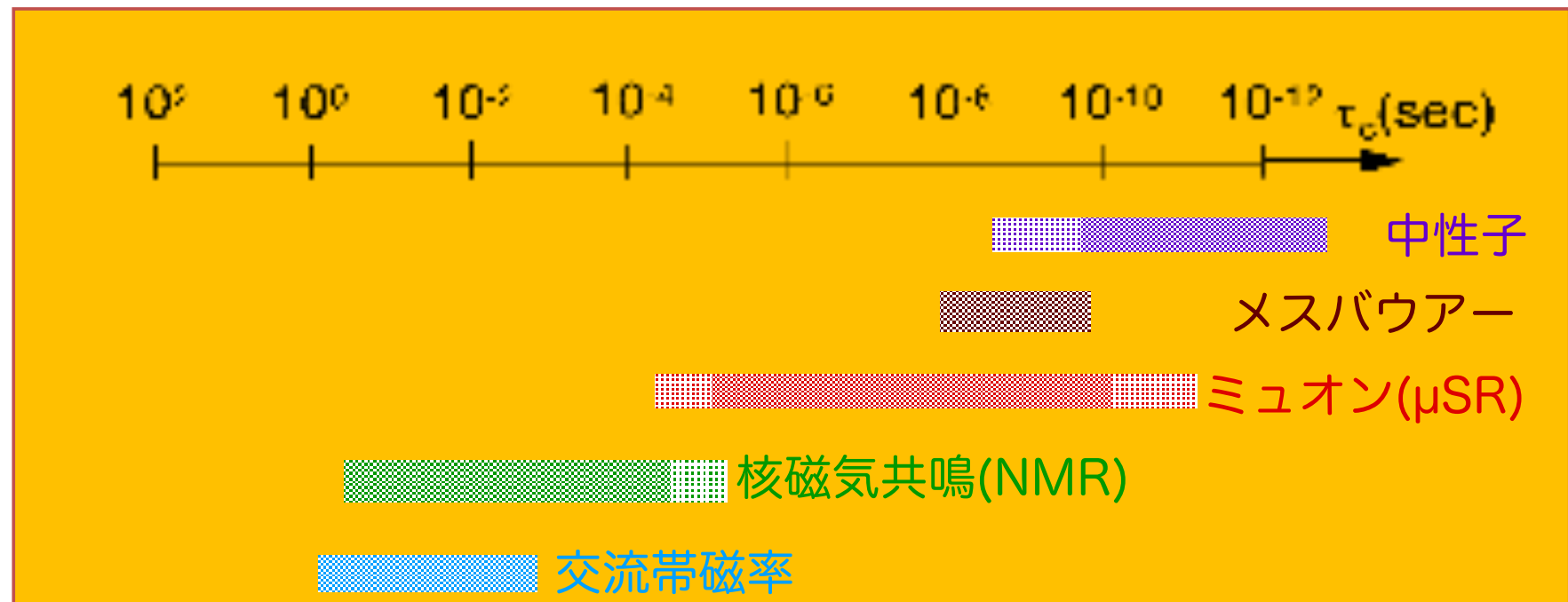
格子振動(フォノン)



スピン波(磁気モーメントが作る波)



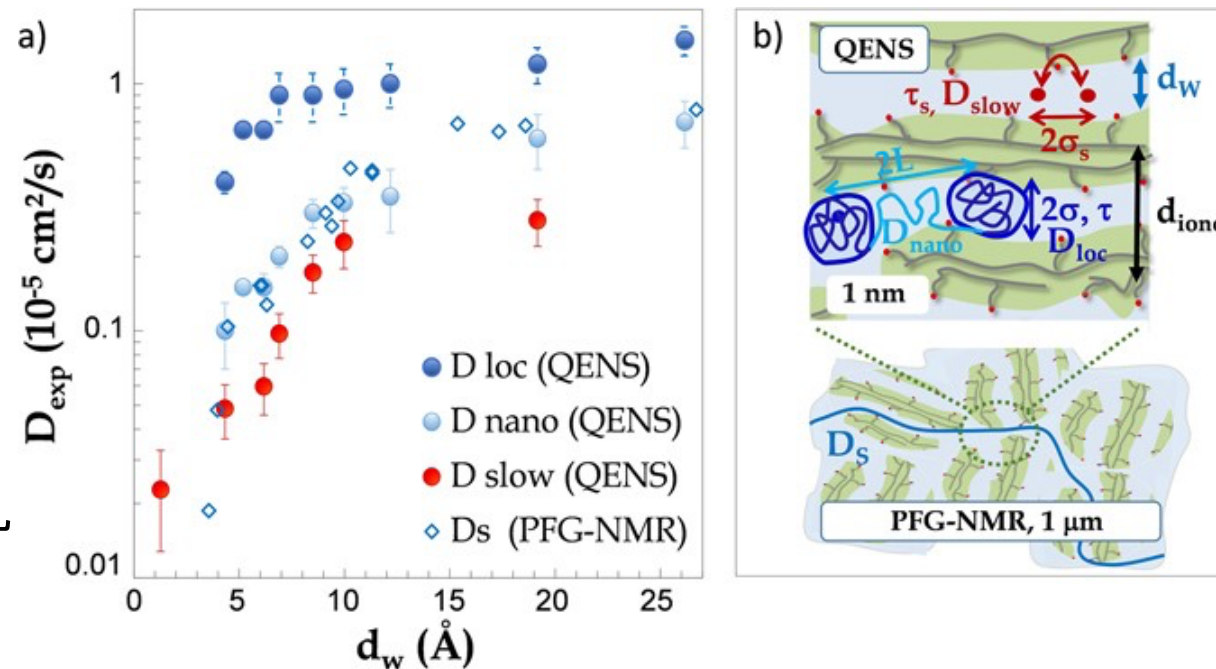
様々なプローブの時間スケール



水分子の拡散

- 中性子準弾性散乱は拡散定数の観測に最適
– ピコ秒からナノ秒、数Åから数nm

QENS:
中性子準弾性散乱



Q. Berrod, et al., Sci. Rep., 7, 8326, (2017).

J-PARCでの中性子利用

こうしてできる中性子

中性子発生に非常に効率的である。(中性子発生数 \propto 陽子パワー)
(中性子総発生数; 核破砕源1MW ~ 原子炉15MW)
発生熱量が少ない (~ 陽子パワー)

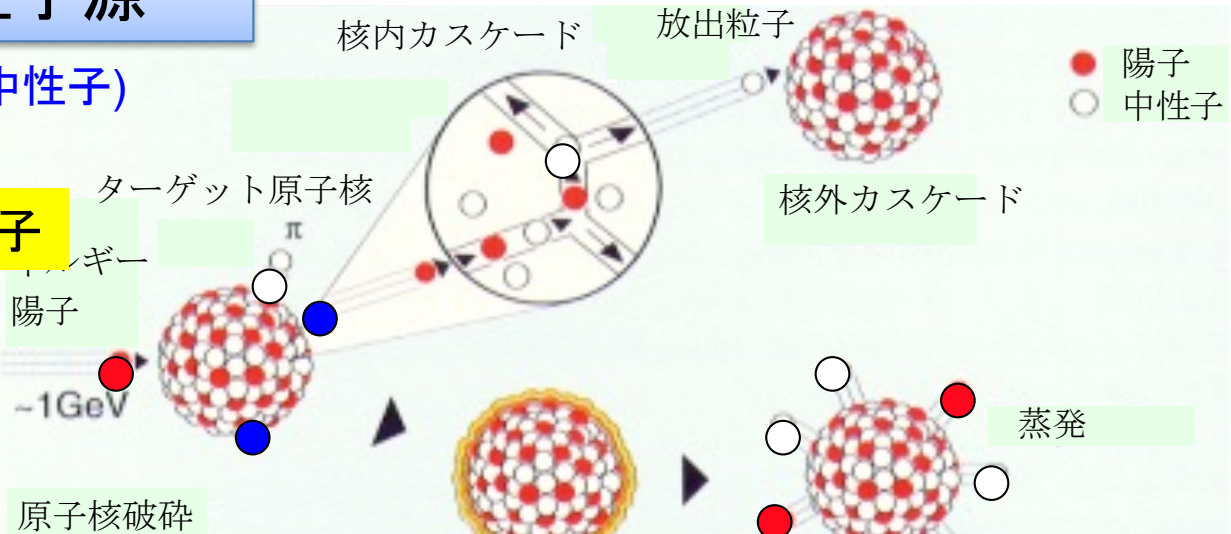
ドイツユーリッヒ中性子ラボラトリーコースより

核破砕中性子源

核破砕反応(60個ほどの中性子)
($\sim 24n/GeV$ proton)

加速器駆動パルス中性子

日本では世界に先駆けて1970年代から物質科学研究施設を稼働



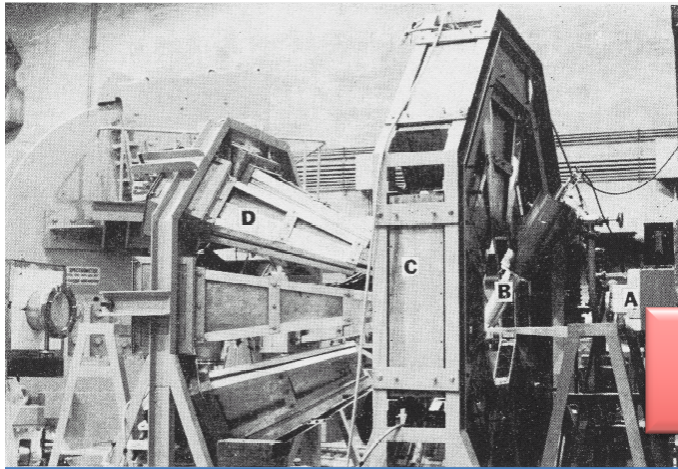
原子分裂反応 (2.5個の中性子)

核分裂中性子源

原子炉



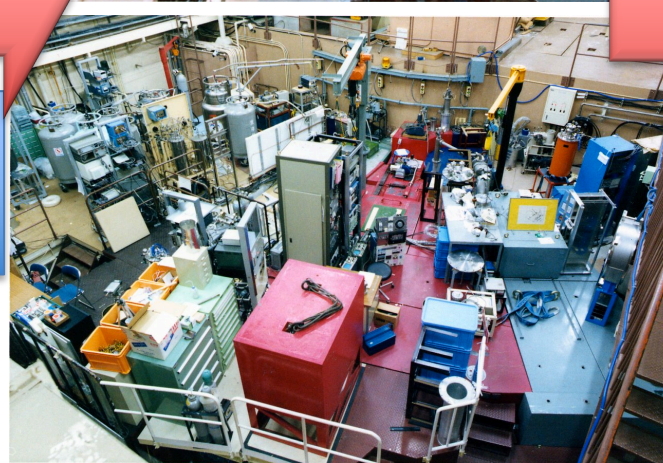
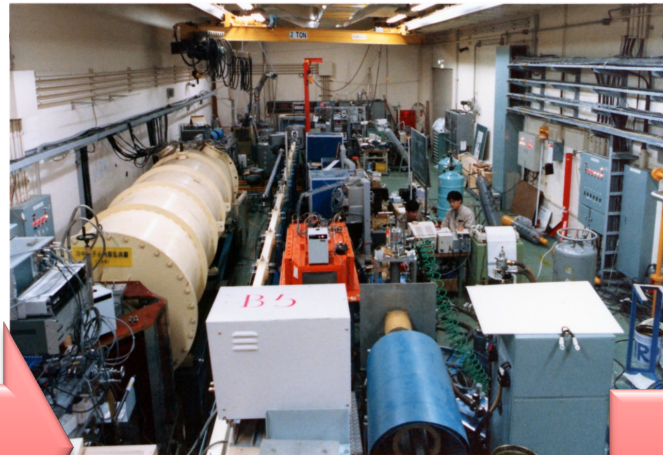
日本におけるパルス中性子の歴史



東北大学核物理研究所
(1971-1992)

300 MeV elec. linac

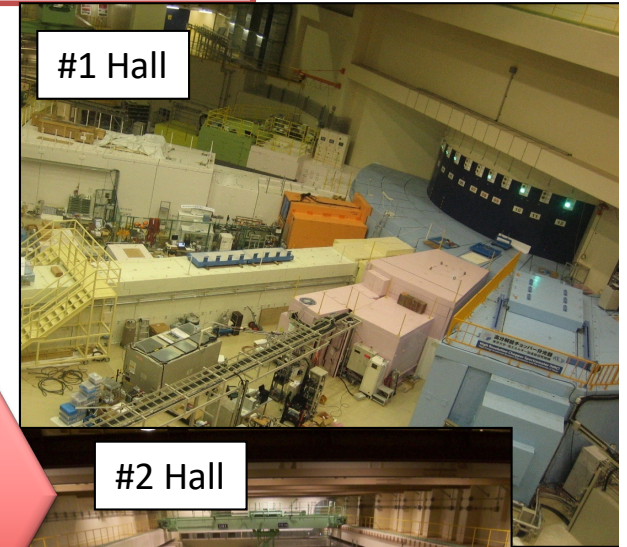
北海道大学
線形加速器



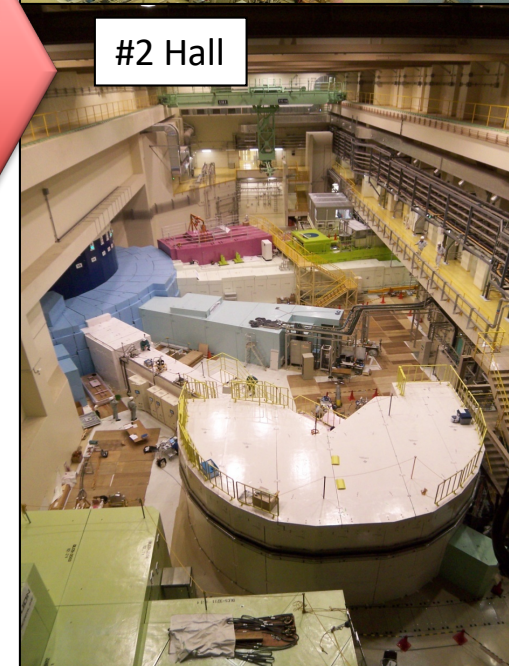
KENS (1980-2005)

proton synchrotron ~ 5 kW

高エネルギー加速器研究機構



#1 Hall



#2 Hall

J-PARC (2008-)

proton synchrotron ~ 1 MW

J-PARC Facility
(KEK/JAEA)

LINAC
400 MeV

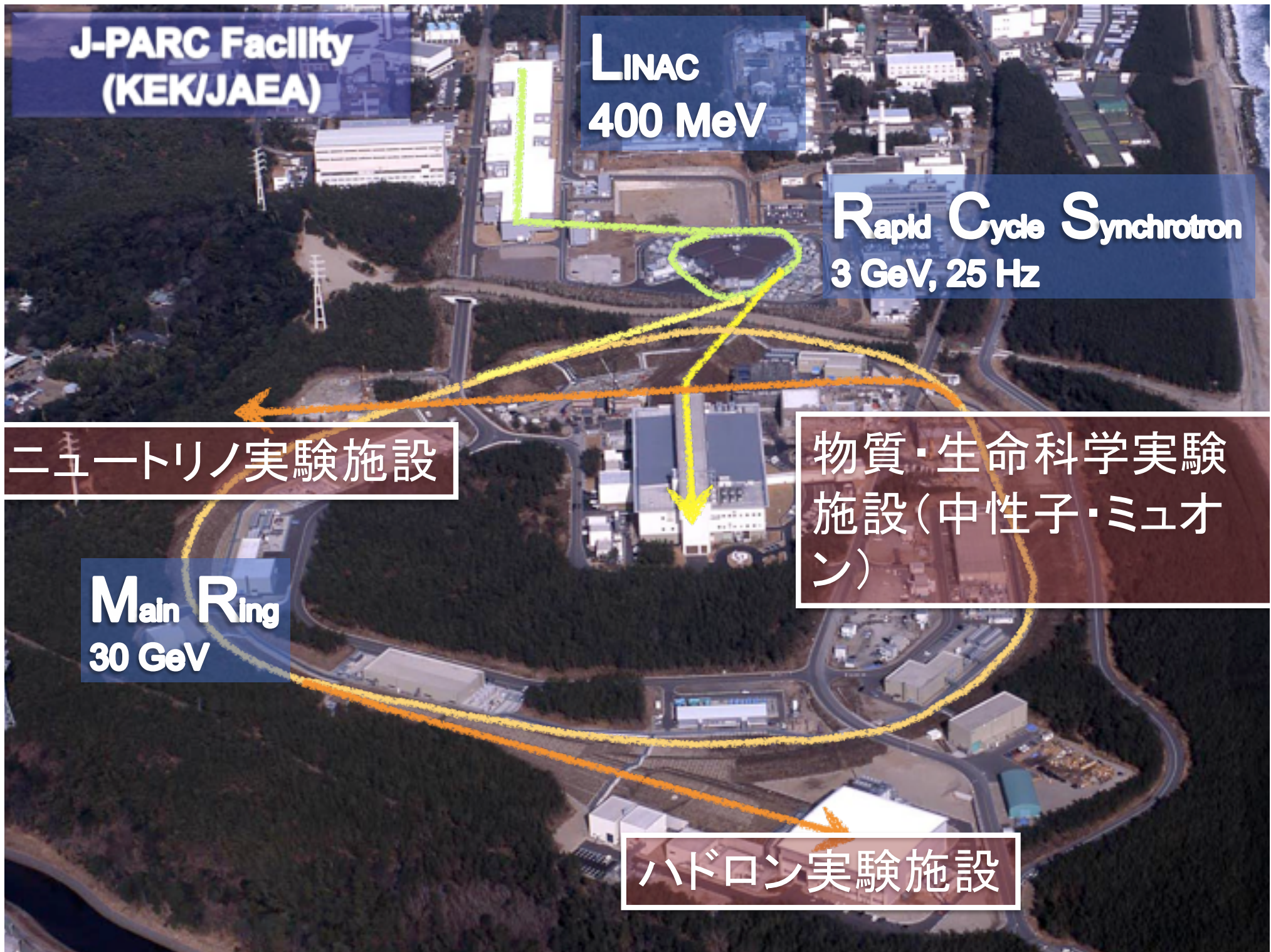
Rapid Cycle Synchrotron
3 GeV, 25 Hz

ニュートリノ実験施設

物質・生命科学実験
施設(中性子・ミュオン)

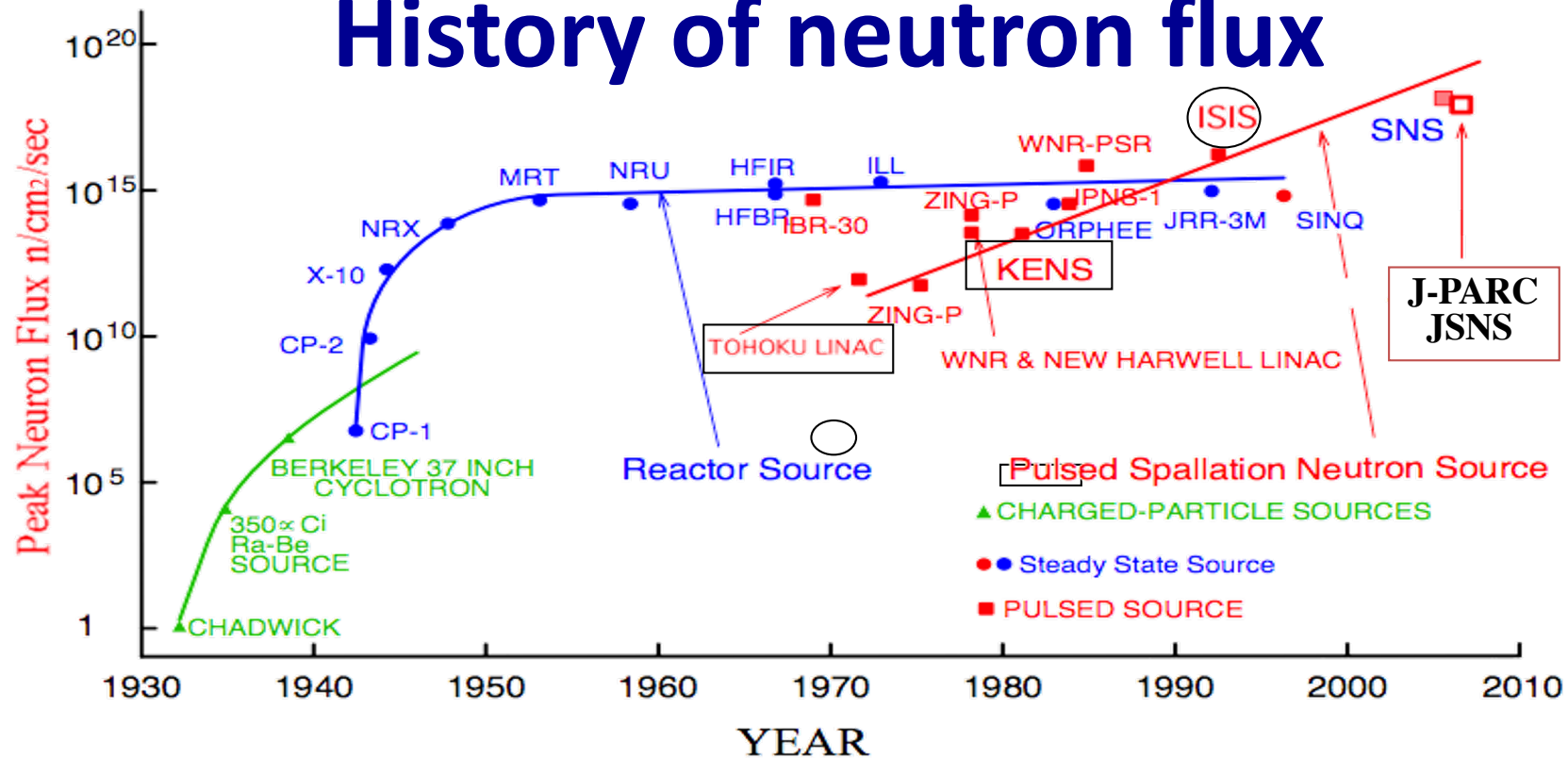
Main Ring
30 GeV

ハドロン実験施設



中性子線フラックス向上の歴史

History of neutron flux



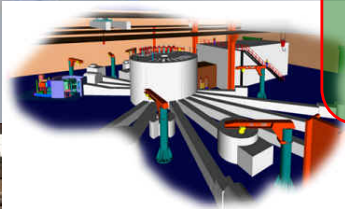
- 中国: CSNS project
- EU: ESS project
- 5 MW

Accelerator Based Neutron Source in the World

5MW
ESS
(Sweden)
2019~



ISIS, RAL (UK) 2nd target station 2008~
0.16MW → 0.3MW



CSNS
(China), 500kW
2019~

MLF, J-PARC
(Japan)
2008~
1MW

IPNS, ANL
@ Illinois, USA
0.01MW

SNS, ORNL
(USA)
2006~
1.4MW

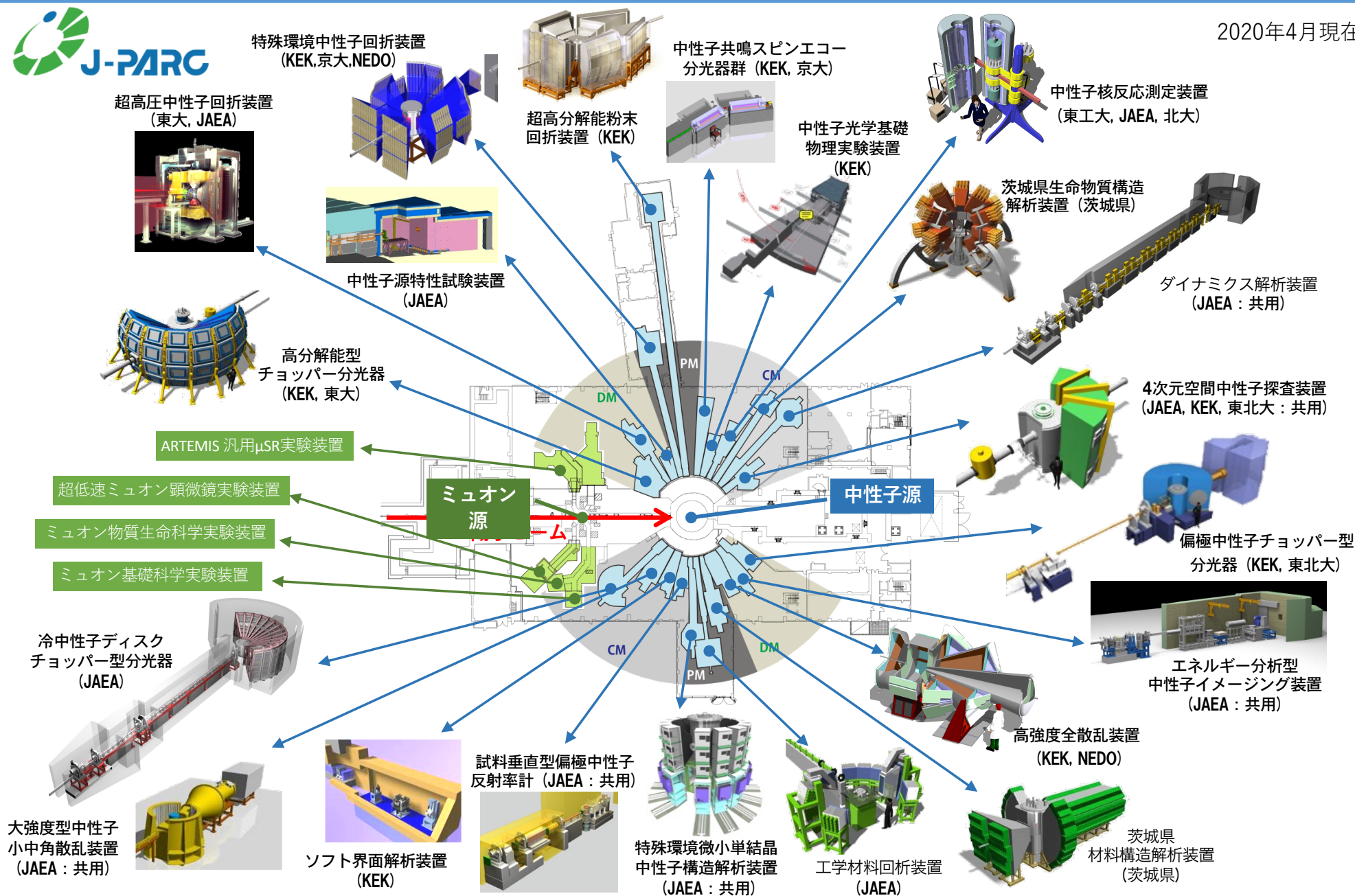
LANSCÉ, LANL
@ Los Alamos, USA
0.06MW



物質・生命科学実験施設の実験装置群



2020年4月現在



J-PARCでのNEDOプロジェクト概要

研究開発テーマ名プラットフォーム材料の 解析及び解析技術の高度化の技術開発

【研究開発の目標】

材料研究テーマの分析／解析支援、および、産業界におけるPEFC開発の課題解決を進めるためのシミュレーター開発支援とそのための解析技術の高度化を実施する。この確立した分析／解析技術を広く学术界・産業界に普及させ、PEFCの開発を加速する。

【研究開発の概要】

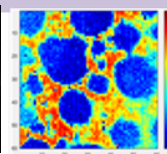
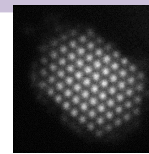
評価解析プラットフォーム

材料分析/解析Gr

①材料分析/解析支援

日産アーク、
高輝度光科学研究センター、
京都大学、
高エネルギー加速器研究機構、
ファインセラミックスセンター

放射光・中性子・電子顕微鏡・振動分光による総合構造解析の提供

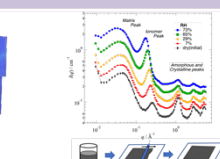
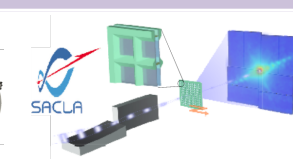
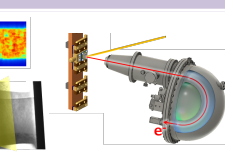
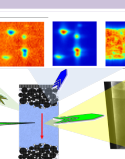
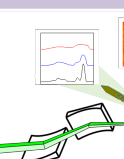
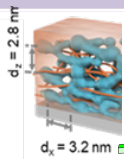
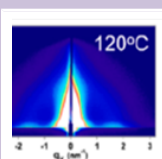


・最先端ビームライン/電顕の活用 ・標準構造解析プロトコルの設定 ・マテリアルズ・インフォマティクス連携

②解析技術の高度化 シミュレーションとの連携

京都大学、高輝度光科学研究センター、日産アーク、名古屋大学、
電気通信大学、高エネルギー加速器研究機構、茨城大学

マルチ時空間スケール構造解析/イメージング技術の開発とシミュレーション連携による産業界ニーズ適用



・PEM劣化シミュレーション

・電極性能シミュレーション

・プロセスシミュレーション

・マテリアルズ・インフォマティクスGr ・シミュレーションGr ・電気化学的特性測定Gr

産業界・実証

新規材料

材料研究テーマ

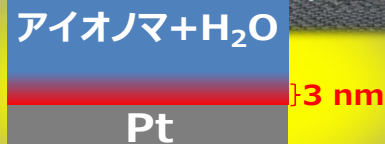


解析と予測(シミュレーション)の連結 36

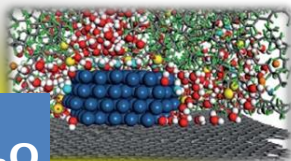
中性子線 



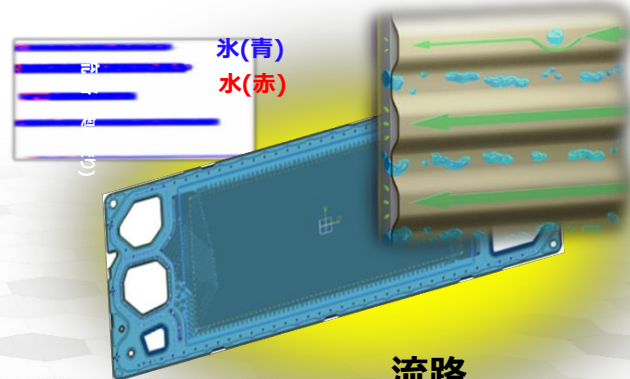
解析の高度化



触媒層
nm



ガス拡散層
μm



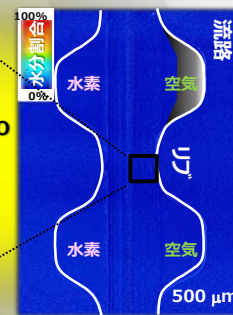
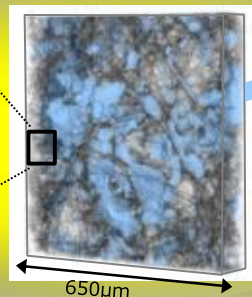
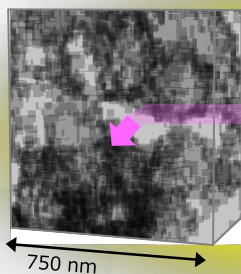
流路
mm~

空間スケール

X線(放射光) 



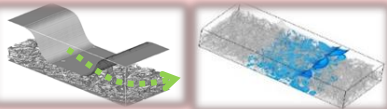
機構解明
特性値計測



解析を予測技術に落とし込む

- 現象予測 -
マルチスケール
シミュレーション

マイクロシミュレーション

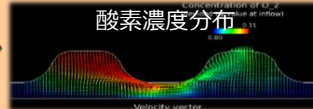


現象解明

- ・反応分子動力学法
- ・分子動力学法
- ・粗視化動力学法
- ・格子密度汎関数法

モデル導入

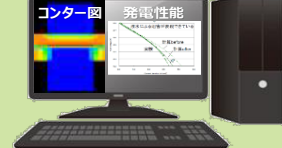
マクロシミュレーション



- ・CFD
- ・マルチブロック法

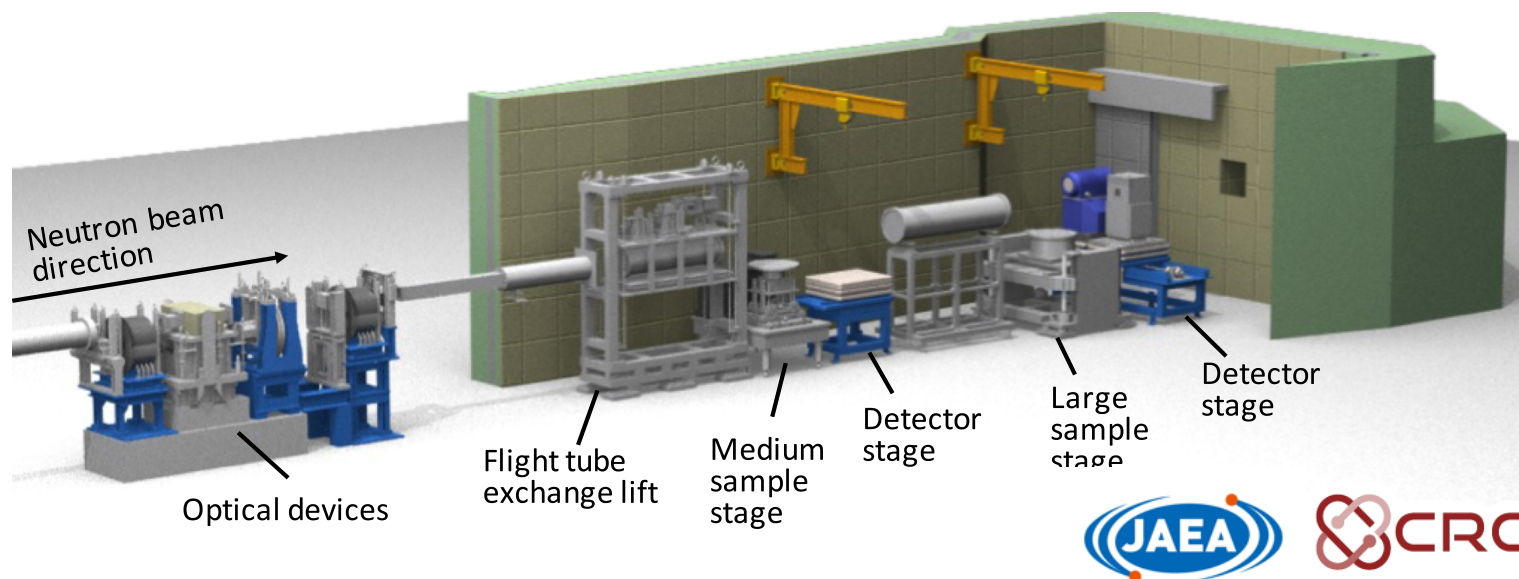
実装

発電シミュレーション



エネルギー分析型中性子イメージング装置「螺鈿」BL22

- 中性子イメージングによる水分布の計測
 - 水および氷のイメージング
 - 氷点下計測
 - 実セル等への適用運用

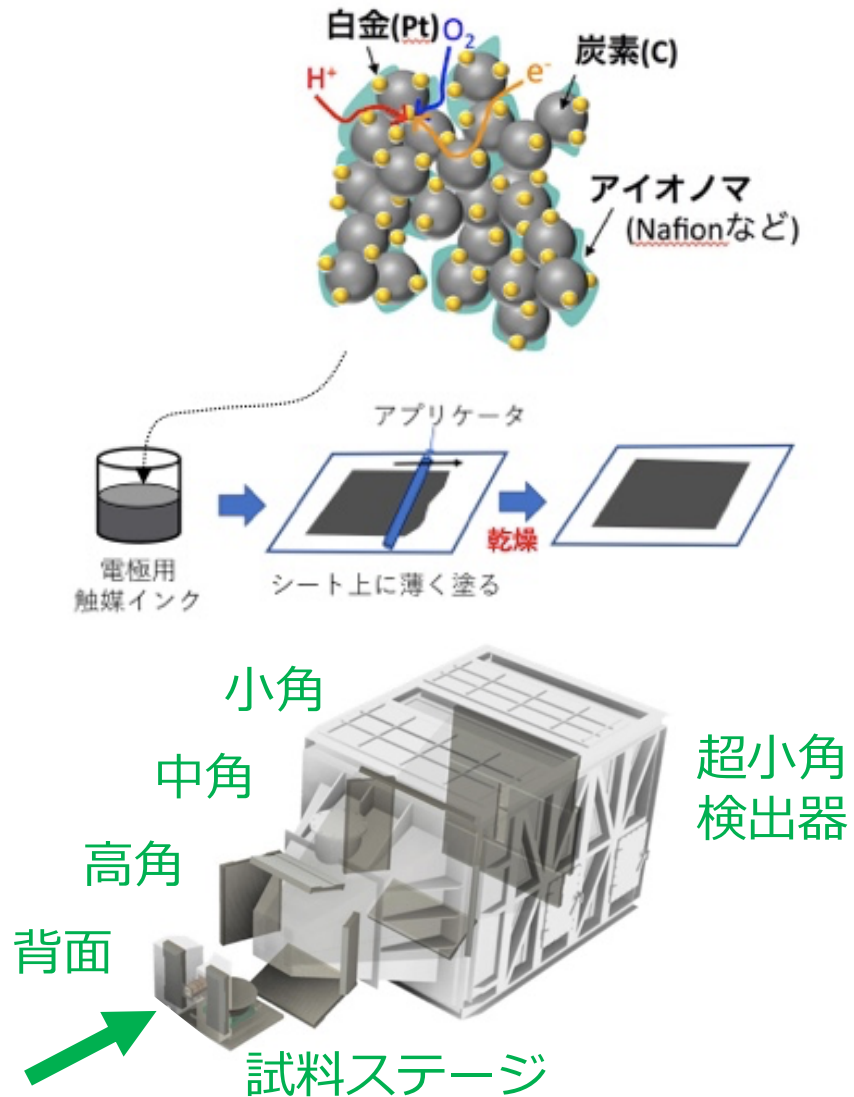


中性子小角・広角散乱装置「大観」BL15

• インクの構造解析

– インク形成過程のオペランド計測

– コントラスト変調小角散乱測定より、触媒インク中の炭素粒子およびアイオノマの各々の構造を解析



まとめ

- 中性子は水素の観測に強力
- 高い透過能を活かし、オペランド測定が可能
- J-PARCでは世界トップレベルの中性子利用が可能
- J-PARCはNEDO燃料電池プロジェクトにおける解析プラットフォームの一翼を担う
 - 中性子イメージング、小角散乱以外にも有効な手法あり

J-PARC MLF 情報



- <https://mlfinfo.jp/ja/>