

## J-PARC物質・生命科学実験施設 における中性子利用

# The state of the J-PARCセンタ 大友



- J-PARCと物質・生命科学実験施設(MLF)について
- 中性子の特徴
- 中性子による水素貯蔵合金の構造解析
- NEDO解析プラットフォーム



- J-PARCと物質・生命科学実験施設(MLF)について
- 中性子の特徴
- 中性子による水素貯蔵合金の構造解析
- NEDO解析プラットフォーム



### 物質·生命科学実験施設 MLF - 概要



世界最強クラス強度の短パルス中性子・ミュオン+最新の実験装置

= 学理解明~産業応用まで広い分野における最先端の研究・開発



#### 物質 • 生命科学実験施設 中性子強度



5 **6** 

## MLFでの中性子実験課題分野割合 (2008-2023A)

- ・年間延べ1万人程度
- •年2回課題申請
  - •700件申請/年
  - ・海外を含む
- ・26%が産業利用









### • J-PARCと物質・生命科学実験施設(MLF)について

#### • 中性子の特徴

- 中性子による水素貯蔵合金の構造解析
- NEDO解析プラットフォーム

## 中性子・ミュオンをプローブとして使う



#### 軽元素が得意

中性子は**水素やリチウム**など 軽元素にも感度があります。 また正ミュオンは 水素の同位体として振る舞います。



中性子もミュオンも 小さな磁石として振る舞うため 物質の**磁気的な性質**を調べられます。

#### 透過率が高い

中性子もミュオンも 透過率が高く **物質内部の情報**を得られます。

#### 動きを見る

中性子非弾性/準弾性散乱や µSRにより 分子や原子の ダイナミクスを調べられます。 10

## 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







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

## 中性子とX線の散乱能の違い

- ・電子の数が同じ、または近い原子の区別
  - X線:困難
  - 中性子: 可能









- J-PARCと物質・生命科学実験施設(MLF)について
- 中性子の特徴
- 中性子による水素貯蔵合金の構造解析
- NEDO解析プラットフォーム

## 繰り返し使うと貯蔵量が減る?

- ・ バナジウムは水素貯蔵金属
   ただし、高価な金属
- 4.26 Å 3.16 Å • バナジウム金属量を減らした合金  $(V_{0,10}Ti_{0,35}Cr_{0,55})$ 2a 12*d* - 安価な貯蔵材料 - ただし、繰り返し使うと貯蔵量 が20%減る  $VD_{2,0}$ ▶構造(原子配列)に原因がある VD<sub>0.75</sub> Fm-3m (225) はず Im-3m (229) 吸蔵相 放出相

Ikeda, K. et al. International Journal of Hydrogen Energy 51, 79-87 (2024).





## V<sub>0.10</sub>Ti<sub>0.35</sub>Cr<sub>0.55</sub>-D:中性子回折データのRietveld精密化



散漫散乱が大きく、高い精度での精密化が困難

吸蔵・放出サイクルによる構造変化は僅か



 $\begin{pmatrix} \rho_{y} \\ n=1 \end{pmatrix}$ 

 $4.5 \times 10^{-5}$ 

 $7 \times 10^{3}$ 

 $6 \times 10^{8}$ 

3×1010

 $3 \times 10^{19}$ 

3×1010

3×1010

1.4×10<sup>9</sup>

# リバースモンテカルロ法による構造解析 一散漫散乱の解析一

数千個程度の原子を配置し、ランダムに原子位置を動かして、
 回折データを再現するモデルリング手法





モデリング体系内の原子配置を単位胞に落とし込んで表示

バナジウム水素化物への適用例

## V<sub>0.10</sub>Ti<sub>0.36</sub>Cr<sub>0.54</sub>水素化物の水素占有サイト



## 放出時の水素占有サイト



- 放出相の水素量はサイクルに
   伴って増加
- サイクルに伴って四面体サイト
   を占有する水素が動きにくくなる

→ 水素貯蔵量の減少

## 水素貯蔵量の変化



- 粒径サイズ減少による硬化と転移密度上昇
- 四面体サイトの残留水素量増加

### 水素貯蔵材料の中性子散乱による構造解析



In-situ measurement

#### Rietveld

Ikeda, Otomo et al., Mater. Trans., (2011) Ikeda, Otomo et al., Mater. Trans., (2014) 池田, 大友ら, 表面技術 (2015)

Miwa et al., J. Phys. Chem. C, (2016) Sato et al., Int. J. Hydrog. Energy, (2017) Sato et al., Chem. Phys. Chem., (2019)

Fuiisaki, Doctor Thesis, (2016) Ikeda, Otomo et al., Appl. Sci, (2021) 池田, 大友ら, 日本結晶学会誌 (2022)

Sakaki et al., Acta Mater., (2022) Ikeda, Otomo et al., J. Appl. Crystallogr., (2022) Ikeda, Otomo et al., Int. J. Hydrog. Energy, (2024)



- J-PARCと物質・生命科学実験施設(MLF)について
- 中性子の特徴
- 中性子による水素貯蔵合金の構造解析
- NEDO解析プラットフォーム





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/解析技術を広く学術界・産業界に普及させ、PEFCの開発を加速する。



## 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



#### 中性子小角散乱(SANS)による燃料電池解析



## 水素に対する中性子のメリット

電子を持たない陽
 子(H<sup>+</sup>)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







#### **アイオノマに水は均質に入るか?→No!** 中実担体触媒層, コントラスト依存性



30

# 中実担体触媒と中空担体触媒:水の浸入量に違いはある? FC-PLatform 中空に水は入っている?



## 小角散乱まとめ

- ・調温調湿・コントラスト変化実験
  - 中実試料と中空試料の比較、特徴の抽出
- ✓ RH=40%を境に水の浸入振る舞いに変化
- ✓ RH=80%で中空構造が水でほぼ埋まる
- ✓ 中空試料には中実試料より約3倍多い水が浸入
- ・オペランド測定

オペランド測定用セルの製作

→アイオノマーの分布、状態の理解

・ シミュレーション解析→継続



原子力の総合的な研究開発機関

## KEK 大学共同利用機関法人 高エネルギー加速器研究機構 加速器と呼ばれる装置を使って 基礎科学を推進する研究所

#### 高性能汎用研究炉 JRR-3 ~JAEA原子力科学研究所の施設~



#### 大強度陽子加速器施設 J-PARC ~JAEAとKEKの共同プロジェクト~







JRR-3の中性子、J-PARC 物質・生命科学実験施設(MLF)の 中性子/ミュオンを使って、実験/試験を行いたい方のご利用を案内するサイト

#### J-PARCセンターの見学やご利用に関するお問い合わせ

	ご見学やご利用の問い合わせ先
連絡先	三田一樹(J-JOIN事務局)
電話番号 E-MAIL	029-219-5300(代表) 029-219-5310内線4502 <u>k_mita@cross.or.jp</u>
HP URL	https://jrr3ring.jaea.go.jp/jjoin/