

【本件リリース先】

4月12日 15:00

(資料配付)

文部科学記者会、科学記者会、茨城県政記者クラブ、筑波研究学園都市記者会



2019年4月12日

報道関係者各位

J-PARC センター  
大学共同利用機関法人 高エネルギー加速器研究機構  
一般財団法人 総合科学研究機構

## ミュオンを使ったその場観察の手法により 水素貯蔵物質からの水素脱離反応の仕組みを観測

### 【本研究成果のポイント】

- 水素貯蔵材料として期待されている水素化マグネシウム  $MgH_2$  の物質内部での水素の動きをミュオンスピン回転・緩和法 ( $\mu$ SR 法) により微視的に観察することに成功した。
- $MgH_2$  を粉砕加工すると水素脱離温度が下がるのは、粉砕粒の表面からの水素の脱離が進むことで物質内での水素の拡散が促進されることによると分かった。
- 本研究の成果により、今後の実用化に重要な水素脱離温度の制御に指針が与えられることとなった。
- J-PARCの大強度ミュオンビームを活用した「その場観察  $\mu$ SR 法」により水素・イオン伝導物質の研究が進展することが期待される。

### 【概要】

総合科学研究機構 (CROSS) の杉山 純 サイエンスコーディネータ (研究当時は株式会社豊田中央研究所 主監)、高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所の幸田 章宏 准教授らは、水素貯蔵材料の候補物質である水素化マグネシウム  $MgH_2$  のミュオンスピン回転・緩和法 ( $\mu$ SR 法) 測定を、極低温から水素脱離温度 (条件によって異なるがおよそ  $400^\circ\text{C}$ ) をまたいだ高温までの幅広い温度領域で実施した。さらに、そのうちの比較的高温領域については、脱離した水素ガス圧力も同時測定した結果、水素脱離温度より低い温度において物質内で水素が拡散し始める様子を微視的に捉えることに成功した。

$MgH_2$  から水素を取り出すには高温で化合物が分解する反応を利用するため、いかに低温でこの反応を起こさせるかが重要な研究テーマとなっている。従来、粗大粒の  $MgH_2$  試料を粉砕加工することで水素脱離温度が  $200^\circ\text{C}$  程度低下することは知られていたが、今回の実験により、粉砕粒の表面から水素の脱離が進み、そうしてできた隙間に別の水素が移動し、順繰りに水素が動くことでスムーズに脱離するようになり、結果として脱離温度が低下するという水素脱離反応の仕組みが見えてきた。

この結果は物質内で脱離し始めた水素をいかに素早く取り除けるかが比較的低温での水素脱離反応に重要であることを示す。今後の類縁物質の実用化に向けて、水素脱離温度低下への取り組みに明瞭な指針を与える結果である。また、その場観察  $\mu$ SR 法による水素・イオン伝導物質の研究展開を期待させる実験結果と言える。

この研究成果は、2019年3月26日に、「Sustainable Energy & Fuels」に掲載された。

## 【背景】

水素は二酸化炭素を排出しないエネルギー源として、燃料電池をはじめとする様々な方面・用途での活用が期待されている。水素を安全に運搬・利用するため、水素貯蔵材料に注目した数多くの研究がなされている。今回の研究の対象となった  $\text{MgH}_2$  もこのような物質のひとつである。とくに水素化物として水素を含んでいるタイプの水素貯蔵材料は、高温で化合物が分解する反応で水素を取り出すため、いかに低温でこの反応を起こさせるかが重要な研究テーマとなっている。

水素が物質から放出される温度、すなわち水素脱離温度は、水素貯蔵材料の性能を測る重要なパラメータの一つである。従来  $\text{MgH}_2$  では、合成した粗大粒の試料を粉砕加工することにより水素脱離温度が大きく低下することは知られていたが、なぜそのような効果が得られるのかは不明であった。

そこで、 $\mu\text{SR}$  法を用いて試料中の水素の拡散の様子を測定することにより、そのメカニズムに迫った。ミュオンは磁石の性質をもった粒子である。加速器で生成されるとき磁石の向きが自然に 100%そろった状態となることから、物質内部にミュオンを打ち込み、ミュオンの静止位置での磁場を高感度に観察する  $\mu\text{SR}$  法と呼ばれる計測手法が広く利用されてきた。とくに水素が物質内部を拡散する物質においては、ミュオンは水素の原子核（陽子）がつくる微細な磁場も感度よく検出し、かつ水素が物質内を動く様子も観測することが可能である。

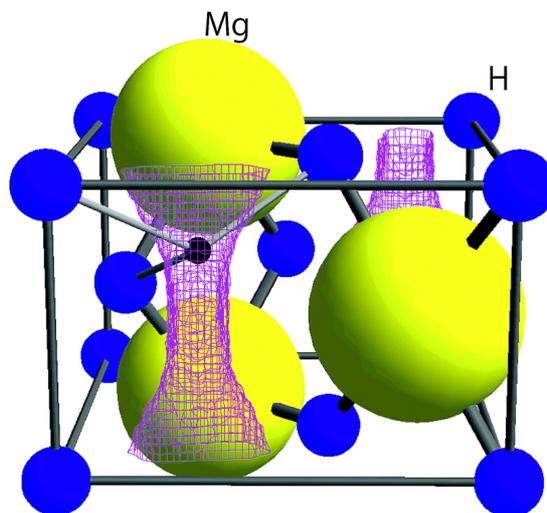


図1  $\text{MgH}_2$  結晶と打ち込まれたミュオンの静止位置

黒い小さい球が、計算により予想されたミュオンの静止位置を表す。

この位置でミュオンが感じる、水素の原子核がつくる内部磁場を測定することにより、水素の運動の様子を知ることができる。(出典: Sugiyama, J. et al., Sustainable Energy & Fuels 3, 956–964 (2019). 図2, 3も同じ)

## 【研究内容と成果】

研究グループは、粉砕加工した場合（大きさ8~9 nm）としない場合（大きさ約100 nm）の  $\text{MgH}_2$  の  $\mu\text{SR}$  測定を極低温から水素脱離温度をまたいだ高温までの幅広い温度領域で実施し、そのうちの比較的高温領域については同時に脱離した水素ガス圧力も測定する「その場同時測定」を行った。初期実験は、カナダ素粒子加速器センター（TRIUMF）および J-PARC（※1）のミュオンビームラインで行い、そこで得た知見に基づき、イギリスのパルス中性子・ミュオン源実験施設（ISIS）のミュオンビームラインを用いて測定を行った。

低温での  $\mu\text{SR}$  時間スペクトル（※2）は、既に報告されているものと同様、特徴的な振動パターンを示した（図2(a)）。このパターンは、ミュオン（ $\mu$ ）が水素（H）と H- $\mu$ -H や H- $\mu$  の形の一直線上の結合状態を形成し、水素の原子核がつくる一様な向きの内部磁場をミュオンが感じていることを示している。

300 K (27°C) 以上まで温度が上がると、 $\mu$ SR 時間スペクトルは振動のない、時間とともに偏極度 (※2) が減衰するパターンになる (図 2(b))。これは、結晶内に水素の原子核がつくるランダムな内部磁場が存在するために、打ち込んだ時点でそろっていたミュオンの磁石の向きがばらけて偏極度が時間とともに減衰していくことを示しており、水素の熱振動により、 $H-\mu-H$  や  $H-\mu$  の結合状態が安定に存在できなくなったと考えられる。これらのスペクトルの曲線に偏極度の減衰の理論式を当てはめて解析することにより、内部磁場の分布の様子を表す物理量  $\Delta$  (デルタ) を求めることができる。

図 3 に、 $MgH_2$  から脱離した水素ガスの圧力と結晶内の  $\Delta$  の温度変化を示す。試料を粉砕加工することで水素脱離温度が下がっていることが確認できる。そして、粉砕加工した場合としない場合の  $\Delta$  の温度変化の様子の違いは、粉砕加工すると水素脱離温度よりもかなり低い温度から水素の拡散運動が起こるようになり、温度上昇に伴って拡散運動が激しくなっていくことを示していると解釈できる。このことから、粉砕加工することで粉砕粒の表面から水素の脱離が進むようになり、そうしてできた隙間に別の水素が移動し、順繰りに水素が動くことで、スムーズに脱離するようになり、結果として脱離温度が低下すると考えられる。

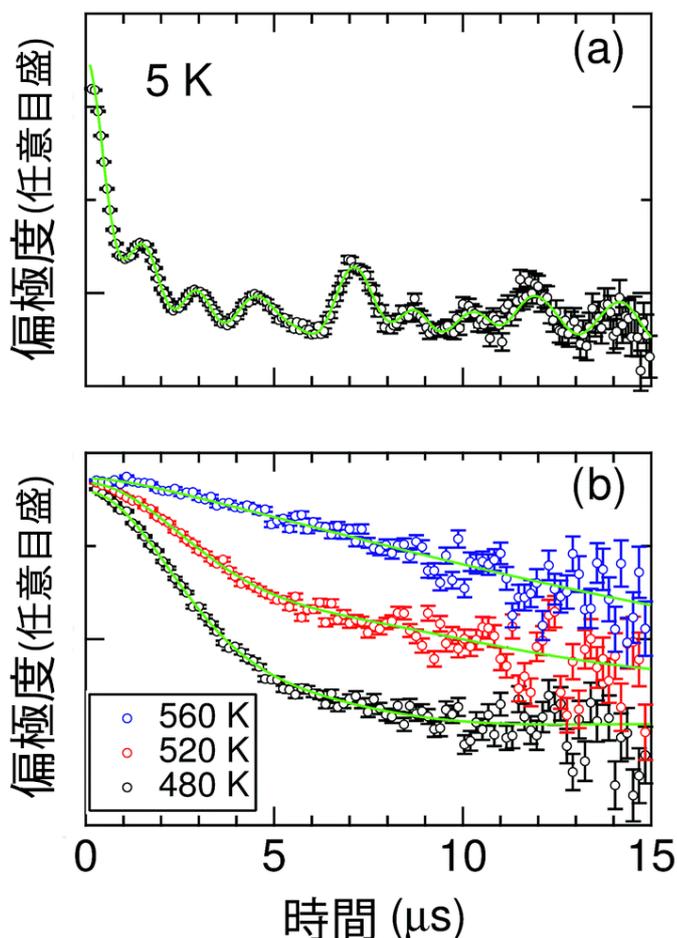


図 2 粉砕加工した  $MgH_2$  の  $\mu$ SR 時間スペクトル

(a) 5 K (-268°C) の低温時のスペクトル

既に報告されているものと同様、特徴的な振動パターンである。このパターンは、ミュオンが水素の原子核がつくる一様な向きの内部磁場を感じていることを示している。

(b) 480 K (207°C)、520 K (247°C)、560 K (287°C) でのスペクトル

振動のない、時間とともに偏極度が減衰するパターンである。水素の熱振動により、 $H-\mu-H$  や  $H-\mu$  の結合体が安定に存在できなくなったことを示している。

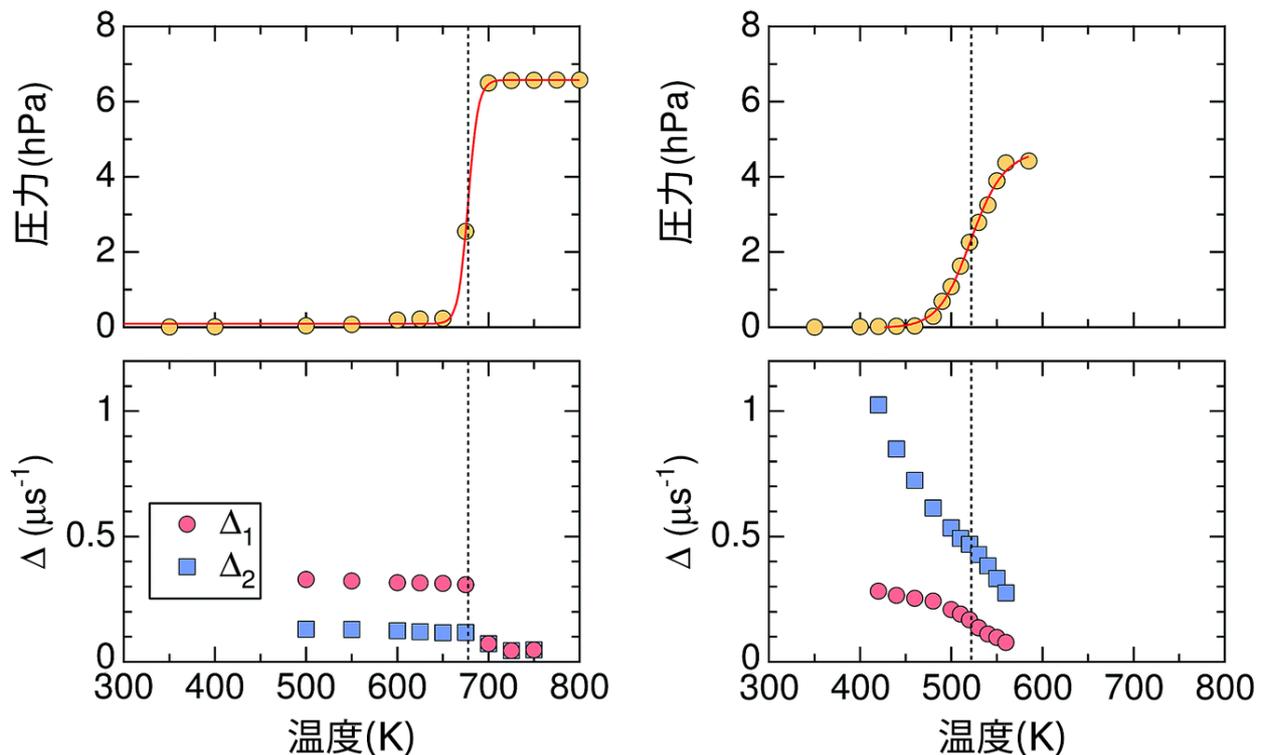


図3 粉砕加工しない場合（左列）とした場合（右列）の  $\text{MgH}_2$  から脱離した水素ガスの圧力（上段）と結晶内の内部磁場の分布の様子を表す物理量  $\Delta$ （下段）の温度変化  
点線は水素ガスの圧力が急激に上昇した温度、すなわち水素脱離温度を表す。

$\Delta_1$ ,  $\Delta_2$  という大きさの異なる磁場分布を観測しているということは、ミュオンが内部磁場を見ている場所は、水素との位置関係で 2 か所に大別できることを示している。粉砕加工した場合の  $\Delta_2$  はしない場合よりも大きくなっている。 $\Delta$  の値はミュオンと水素の距離に反比例するので、これは結晶格子におけるミュオンと水素の位置関係よりも、より近い位置でミュオンが水素の磁場を観測していることを示唆する。つまり、ミュオンは、粉砕粒の表面付近など  $\text{MgH}_2$  が結晶状態でない場所で、粉砕粒内部から出てきた水素、あるいは気中から戻ってきた水素などを観察していると考えられる。このことから、効率よく水素を取り出すには、内部から出てきた水素を速やかに取り除く必要があることが示唆される。

さらに、粉砕加工しない場合は水素脱離温度よりも低い温度では  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$  の温度変化がほとんどないのに対し、粉砕加工した場合は、水素脱離温度よりもかなり低い温度から、温度が上昇するにつれて  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$  の値がともに低下する。温度上昇に伴う  $\Delta$  の値の低下は、高温で水素の動きが激しくなることに起因している（運動による先鋭化：※3）と考えられ、粉砕加工すると水素脱離温度よりもかなり低い温度から水素の拡散運動が起こるようになり、温度が上がるにつれて拡散運動が激しくなっていくことを示していると考えられる。

#### <論文情報>

タイトル：Desorption reaction in  $\text{MgH}_2$  studied with *in situ*  $\mu^+\text{SR}$   
(その場観察  $\mu^+\text{SR}$  法による  $\text{MgH}_2$  の脱離反応の研究)

DOI：10.1039/c8se00568k

雑誌名：Sustainable Energy & Fuels 3, 956-964 (2019).

## 【本研究の意義、今後への期待】

今回の実験結果は物質内で生成した水素をいかに素早く取り除けるかが水素脱離反応、ひいては水素脱離温度の制御に重要であることを示している。今後の本物質や類縁物質の実用化に向け、水素脱離温度の低下に明瞭な指針を与える結果であり、本物質を含む水素化物の利用研究がさらに加速されることが期待される。

また、本研究はその場観察  $\mu$ SR 法が水素貯蔵物質の研究に適していることをあらためて広く知らせるものであり、J-PARC の大強度ミュオンビームを用いた水素・イオン伝導物質の研究の更なる展開による燃料電池・リチウムイオン電池などの高性能化を期待させる。

## 【お問い合わせ先】

### <研究内容に関すること>

大学共同利用機関法人 高エネルギー加速器研究機構

物質構造科学研究所 准教授 幸田 章宏

Tel: 029-284-4585

Fax: 029-284-4899

E-mail: coda@post.kek.jp

一般財団法人 総合科学研究機構

中性子科学センター サイエンスコーディネータ 杉山 純

Tel: 029-219-5300

Fax: 029-219-5311

E-mail: j\_sugiyama@cross.or.jp

### <報道担当>

J-PARC センター

広報セクション リーダー 阿部 美奈子

Tel: 029-284-4578

Fax: 029-284-4571

E-mail: abe.minako@jaea.go.jp

大学共同利用機関法人 高エネルギー加速器研究機構

広報室長 引野 肇

Tel: 029-879-6047

Fax: 029-879-6049

E-mail: press@kek.jp

一般財団法人 総合科学研究機構

中性子科学センター 利用推進部 入江 敦子

Tel: 029-219-5310 (内線 4207)

Fax: 029-219-5311

E-mail: press@cross.or.jp

## 【用語解説】

### ※1 J-PARC

大強度陽子加速器施設 (Japan Proton Accelerator Research Complex)。茨城県東海村で高エネルギー加速器研究機構と日本原子力研究開発機構が共同で運営している先端大型研究施設。その中にある物質・生命科学実験施設 (MLF) では、世界最高クラスの強度の中性子およびミュオンビームを利用して、素粒子・原子核物理学、物質・生命科学などの基礎研究から産業分野への応用研究まで広範囲にわたる分野での研究が行われている。

### ※2 $\mu$ SR 時間スペクトル・偏極度

図 2 に示す  $\mu$ SR 時間スペクトルの横軸は時間で、縦軸の偏極度とは、試料に打ち込まれたミュオンの磁石の向きのそろい具合を表している。つまり、スペクトルは、試料に打ち込まれた時点では磁石の向きがすべてそろっているが、打ち込まれた場所における磁場の影響を受けて時間とともに変化していく様子を表している。本研究の場合、この偏極度の時間変化の様子から水素の原子核のつくる磁場の様子が分かり、したがって水素の拡散運動の様子を知ることができる。

### ※3 運動による先鋭化

内部磁場の原因となる水素が運動をしていない (静止している) ときは、ミュオンから見える核磁気モーメント (原子核のもっている磁石のような性質) の向き、距離がばらばらであるため、ミュオンの静止位置ではこれらの核磁気モーメントがつくる内部磁場は広い分布幅をもった状態として観測される。一方で運動をしているときは、これらのバラつきは時間的に平均され分布幅が見かけ上、狭くなるように見える。これを「運動による先鋭化」と呼んでいる。(例えていうなら、色鮮やかな花の絵が描かれた風車が止まっているときは花の詳細まで明瞭で、色の違いもくっきりと見えるが、風車が回り始めると花はどんどんぼやけていき、やがては色の違いもよく分からなくなるのと同じである。これは、絵柄が平均的になり、色彩も単色化され、見かけ上、分布幅が狭くなっているのである。)

これにより、水素が熱によって結晶格子内を拡散している場合、磁場の分布幅は温度上昇に伴い減少することが予想されるが、図 3 右列下の振舞いはこの予想と矛盾しないことを示している。