量子ビームを用いた固体高分子形燃料電池の解析 -ナノ材料から実セルまで-

Analyses of Polymer Electrolyte Fuel Cells Using Quantum Beams

- From Nanomaterials to Cells in Operation -

犬飼潤治 ^{1.2} 1 山梨大学クリーンエネルギー研究センター、

2山梨大学燃料電池ナノ材料研究センター

固体高分子形燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell; PEFC)は、高効率 で発電中に水以外の副生成物発生が極めて少ないことから、家庭用及び自 動車用への利用が進んでいる¹⁾。

図 1 に、PEFC の最小単位である単セルと発電をつかさどる膜電極接合体 (Membrane-Electrode Assembly; MEA)の模式図を示す。単セルの大きさは 縦横数 10 cm 程度、MEA 内部のガス拡散層(Gas Diffusion Layer)の厚さは約 100 µm、電解質膜(Membrane)は 20 µm、触媒層(Catalyst layer)は 5 µm、白

金合金触媒の直径は 数 nm、触媒担持カー ボン材は数 10-100 nmである。PEFCの高 活性および高耐久性 の実現は個々の材料 開発とともにそれらの 階層的な構造化にか かっている。



図1 単セル内部(a)と MEA(b)の構造模式図。

各材料、MEA、実セルの解析は、静的のみならず in-situ および operando 環境下で行う必要がある。触媒の解析は、XRD、XAFS、SAXS、電解質膜の 解析は中性子反射率や準弾性散乱、発電中の触媒や水の解析は XAFS や中 性子線ラジオグラフィーなどを用いて行った。素材及びセルに対して、劣化耐 久性を含めた性能を測定し、マルチスケールでの構造及び電子状態の解析 が、実際の PEFC の発電や耐久性にどのように関わっていくのかを明らかに する。それをもって、材料および実セルの開発にフィードバックする。

一連の研究は、NEDO SPer-FC プロジェクトのもので行われ、放射光測定は SPring-8 および KEK、中性子線測定は J-PARC で行われた。関係者各位に深く感謝する。

1)「水素機能材料の解析」、折茂慎一・犬飼潤治編著、共立出版(2018)

超低速ミュオン顕微鏡の開発と現状 Development of Ultra Slow Muon Microscope

鳥養映子^{1,2,3}、三宅康博^{3,4}、門野良典^{3,4}、岩崎雅彦⁵ ¹山梨大、²原研先端研、³J-PARC、⁴KEK、⁵理研

超低速ミュオン顕微鏡は、世界最強ミュオン源と最先端光技術の組合せに より、加速器から生成するミュオンビームに不可欠なエネルギーの広がりを 極限まで抑え、eVからMeVまでの単一に近いエネルギー分布を持つミュオン 源を目指したもので、パルスミュオン施設でのみ実現可能な夢の量子ビーム である。超低速化の原理と機器構成を示す概念図を示す。

その原理は 1990 年代に実証されていたが、J-PARC の最強パルスミュオン源 と、理研の超強 VUV レーザー発生技術の組合せで、初めて実用ビーム開発 への道が拓けた。

J-PARC のミュオン強度は、2018 年度には所期性能の 50%(500MW)での 安定運転が続いており、夏には 1MW 運転のテストに成功している。熱ミュオニ ウムを共鳴イオン化するライマンαレーザー光源も所期性能の約 30%の強度 ながら、数年にわたり年に1~2回のメインテナンスで安定に発生し続けてい る。我が国が誇る2つの最先端パルス技術に支えられて、2018 年中に、50nm の薄膜試料を用いたイメージング性能評価実験を進めてきた。

さらなる高強度 VUV レーザー光発生のために開発を続けてきた、大口径四 元系 セラミクスレーザー媒質 Nd:YGAG ($Y_3Ga_2Al_3O_{12}$)及び Nd:YSGA ($Y_3Sc_{1.5}Al_{3.5}O_{12}$)の試作品が完成し、現在実機搭載前の性能評価中である。

これらの成果により、J-PARC の 1MW 運転が始まる 2019 年度前半には、 10⁴個/sの超低速ミュオン発生を見込んでおり、表面、界面研究への応用をい よいよ始めようとしている。

一方、当初目標としていた深さ方向に nm 分解能及び再加速による先鋭化を生 かした物質・生命科学への応用や、 g-2/EDM 等の基礎物理研究への発展的 応用のみならず、可干渉性のミュオンビ ーム開発プロジェクトと透過型顕微鏡開 発も始まっており、全ての基幹技術とな る超低速ミュオン発生技術確立への要 求はますます強まっている。

現在までの開発の現状と今後の展望 についてご紹介したい。



図 超低速化の原理と機器構成

RADEN における中性子位相イメージングの展開 Development of neutron phase imaging at RADEN

關 義親¹, 篠原 武尚¹, パーカー ジョセフ², 松本 吉弘², 日野 正裕³, 佐本 哲雄⁴, 矢代 航⁴, 百生 敦⁴

1 日本原子力研究開発機構, 2 総合科学研究機構,

3 京都大学複合原子力科学研究所, 4 東北大学多元物質科学研究所

3 枚の格子から構成される Talbot-Lau 干渉計では, サンプルによって中性 子波に引き起こされる吸収・屈折・(小角)散乱の効果それぞれを, 干渉パター ンの平均強度・位相・ビジビリティー変化のコントラスト像として可視化すること ができる. 位相変化からは中性子波の微分位相情報が得られ, 通常の吸収コ ントラスト像では識別が困難な微小変化も明瞭にエンハンスされる. ビジビリ ティーコントラスト像からは光学系の空間分解能以下の微細構造の情報を抽 出できるため, 近年さかんな応用研究が行われている.

われわれは J-PARC 物質・生命科学実験施設 BL22 に設置されているエネ ルギー分析型イメージング装置 RADEN [1] において, パルスビームおよび偏 極ビームを活用した中性子 Talbot-Lau 干渉位相イメージングの高度化を進め ている [2]. パルスビームで波長分解測定を行うと, サンプルでの色収差に 起因する位相誤差を回避しつつ積分強度が利用できる. また, 位相シフトの 波長依存性に着目した解析を行うと, 大きな位相変化に対しても 2 の不定性 なく一意にシフト量を決定できる. これらにより, 連続ビームの場合と比較して, 高精度・高確度の微分位相イメージングを達成することができた[3]. 一方, 偏 極ビームを適用すると磁気ポテンシャル有感型の位相イメージングを行うこと ができる. 偏極方向を変化させて測定を行うことで, 磁化した磁性体サンプル の核ポテンシャルと磁気ポテンシャルを分離して撮像することに成功した. さら に, RADEN で開発した位相イメージング技術の小型・中型中性子源での普 及・展開を図るべく, 可搬型測定システムを構築し, 京都大学複合原子力科 学研究所原子炉 CN-3 ビームラインにおいてもイメージング実験を開始してい る.

本講演では、これまでに行った電磁鋼板、合金サンプル等の応用測定例を示しつつ開発状況を報告し、今後の展望を述べたい.

References

- [1] T. Shinohara et al., J. Phys.: Conf. Ser. 746, 012007 (2016).
- [2] Y. Seki et al., J. Phys. Soc. Jpn. 86, 044001 (2017).
- [3] Y. Seki et al., EPL 123, 12002 (2018).

RADEN における計数型中性子イメージング検出器 µNID の 開発

Development of the µNID event-type neutron imaging detector at RADEN

パーカー ジョセフ¹、林田洋寿¹、松本吉弘¹、篠原武尚²、甲斐哲也²、 及川健一²、中谷健²、瀬川麻里子²、原田正英²、廣井孝介²、蘇玉華²、 高田淳史³、谷森達³、鬼柳善明⁴ 1 総合科学研究機構、2 日本原子力研究開発機構、 3 京都大学、4 名古屋大学

At the RADEN instrument [1] of the J-PARC MLF, we take advantage of the accurate measurement of neutron energy by time-of-flight to perform energy-resolved neutron imaging using event-type neutron imaging detectors. These techniques allow one to image the macroscopic distributions of microscopic properties of bulk materials in situ, including crystallographic structure, nuclide-specific density and temperature, and internal/external magnetic fields. To better carry out these techniques at RADEN, we are continually improving our event-type neutron imaging detectors for better spatial resolution and increased count rate performance. In particular, we are actively developing a ³He-based gaseous micropattern detector known as the **Micro-pixel chamber based Neutron Imaging Detector** (µNID) [2]. The µNID currently provides 100 μ m spatial resolution with a 10 cm \times 10 cm field-of-view, 0.25 µs time resolution, 26% detection efficiency for thermal neutrons, and an ultra-low gamma sensitivity. Through improvements to the detector hardware and analysis algorithms, we have increased the effective peak count rate of the μ NID from 0.4 Mcps to over 1 Mcps [3]. We are also developing a new readout element with reduced pitch for improved spatial resolution, and a µNID with boron converter for further increased count rate. In this presentation, we will describe these ongoing development efforts, including the results of test measurements performed at RADEN.

This work was partially supported by the Momose Quantum Beam Phase Imaging Project, ERATO, JST (Grant No. JPMJER1403).

References

- [1] T. Shinohara et al., J. Phys.: Conf. Series, **746**, 012007 (2016).
- [2] J.D. Parker et al., Nucl. Instr. and Meth. A, 726, 155 (2013).
- [3] J.D. Parker et al., JPS Conf. Proc., **22**, 011022 (2018).

含水鉱物における水素結合の対称化の直接観測 In-situ observation of pressure induced hydrogen bond symmetrization in a hydrous mineral

佐野亜沙美¹・服部高典¹・小松一生²・鍵浩之²・永井隆哉³ 1 J-PARC センター JAEA、2 東京大、3 北海道大学

地球深部における水の存在は、弾性波速度や電気伝導度、レオロジー特性 など、観測可能な鉱物物性へ影響を与えるため重要視されてきた。水は様々 な形態で存在しているが、中でも含水鉱物は地球深部へ沈み込む海洋プレー ト中に存在し、地表から深部にわたる水の循環において重要な役割を果たし ている。通常、地表において鉱物中の水素は二つの酸素の間で片側の酸素 と共有結合で、もう一方の酸素と水素結合で結ばれている。しかし 1970 年代 における高圧氷についての理論計算により、高圧を加え酸素間距離が縮まる ことで、水素が二つの酸素間の中点に位置し両側の酸素と共有結合する"対 称化"がおきると予測された[1]。その後含水鉱物においても同様に対称化が おきうることが理論計算により指摘され、また実験からは対称化に関連すると 考えられる様々な物性の変化が報告されたが[2,3など]、水素位置に関する直 接的な証拠は得られていなかった。

本研究では含水鉱物" & AlOOH"について、J-PARC PLANET において高圧 下中性子回折実験を行い、水素位置を含めた構造の精密化を行った。その結 果 18 GPa において水素が二つの酸素間の中点に位置し"対称化"することを 初めて直接観測した。またそれより低圧側においては中点を挟んだ等価な2 点をディスオーダーしていることも明らかになった[4]。これらの圧力は、これま でこの含水鉱物で見つかっていた弾性波速度の急激な増加が報告された圧 力とほぼ一致し[3]、対称化と、その前駆現象であるディスオーダーにより引き 起こされていることを示している。

[1] W.B. Holzapfel, J. Chem. Phys. 56, 712-714 (1972).

- [2] Tsuchiya et al., Geophys. Res. Lett. 29, 1909 (2002).
- [3] Mashino et al., J. Gophys. Lett. 121, 595-609 (2016).
- [4] A. Sano-Furukawa et al., Sci. Rep. 8, 15520 (2018)

J-PARC MLF の現状と将来 Current Status and Future Plan of J-PARC MLF

金谷利治·J-PARC MLF

J-PARC MLF は加速器ベースの中性子及びミュオン実験施設である。過去に は大震災やハドロン事故などによる停止もあったが、ここ3年は稼働率93% 以上の安定運転を続けている。出力については、現在500kW での安定運転 を続けており、昨年7月には1時間であるが1MW 運転試験成功し、今後1MW に向けて増強を続けていく。安定運転に伴い、サイエンスや産業利用の成果 も順調に増加を続けている。発表では、現在の施設の運転状況、利用状況、 サイエンスと産業利用の成果等の報告に加え、将来計画として進めている第 2ターゲットステーションについて述べる。

高出力運転へ向けた水銀ターゲットシステムの取り組み Activities for high power operation of J-PARC mercury target system

羽賀勝洋、涌井隆、若井栄一、直江崇、粉川広行 日本原子力研究開発機構 J-PARC センター

昨年、MLFでは堅牢性・信頼性を向上させた水銀ターゲット容器8号機を用 いて順次出力を上昇させ、500kWの安定な利用運転と約1MWで1時間の試 験運転を実現した。夏季メンテナンス期間に同じ構造の水銀ターゲット容器9 号機に交換し、現在は500kWで90%以上の高い設備利用率を維持して運転を 継続している。8号機及び9号機は、熱応力の制限から長期に渡る利用運転 に供する最大出力を700kWとしているが、現在製作中の水銀ターゲット容器 は、J-PARCの目標である1MW運転を可能とするため、熱応力を低減する新 たな構造を採用している。すなわち、8,9号機が水銀を内包する水銀容器と、 これを覆う水冷式の保護容器を接続固定した構造であるのに対し、新しい構 造では水銀容器と保護容器を分離することで、容器の熱膨脹差で生ずる熱応 力を大幅に低減した。

水銀ターゲット容器の高出力化でもう一つの重要な課題となっている圧力 波によるキャビテーション損傷に関しては、水銀中に微小気泡を注入するバブ リングを行うとともに、陽子ビームが入射する壁面に設けた二重壁の狭隘流 路に速い水銀流を形成するという J-PARC で開発した損傷低減技術を適用し ている。昨年運転を終えた8号機から試験片を切り取って損傷深さを計測する ことで、これらの技術の損傷抑制効果を初めて定量的に評価し、予測以上の 効果が得られていることが分かった。損傷抑制効果を更に向上させるため、 気泡生成器や水銀流路構造の改良を進めている。

バブリングを行うヘリウムガスの供給については、加圧のためのコンプレッ サーを用いることなく、水銀流動によって生ずる吸引力でガスを気泡生成器へ 供給する方式により、損傷の低減に必要な気泡生成機能が維持されている。 これまでの運転でヘリウム流路に何らかの異物が蓄積し、ガス流量が低下す る現象が見られており、不具合を解消するための新たなガス供給設備を製作 している。

本発表では、これら高出力運転へ向けた水銀ターゲットシステムの取り組みについて報告する。

J-PARC MLF でのミュオン生成標的の現状 Present status of Muon production target at J-PARC MLF

牧村俊助、河村成肇、的場史朗、ミュオンセクション 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 J-PARC センター MLF ディビジョン ミュオンセクション

J-PARC 物質生命科学実験施設(MLF)内のミュオン科学研究施設(MUSE) では世界最高強度のパルス状ミュオンを用いた物性、素粒子実験を展開して いる。ミュオンは 20mm 厚の等方性黒鉛上で生成されるが、ビーム照射によ って黒鉛材が損傷すると同時に熱が発生する。2008 年 9 月より 2014 年 6 月まで採用した固定標的では黒鉛材の照射損傷によってその寿命が決まっ ており、陽子ビーム強度が 1 MW に到達した際には寿命が一年以下となると 予想された。ミュオン標的は、高度に放射化するため、放射化機器取扱室で 遠隔操作にて厳重な安全管理の元で多大な人員と時間をかけて交換する。こ のため黒鉛材を回転させることによって、その寿命を長期化する回転標的の 開発を行い、2014 年 9 月にビームラインに導入し、運転を開始した(図1)。 2014 年 9 月より 2018 年 6 月まで安定した運転を継続していた回転標的であ ったが、2018 年夏期作業において回転シャフトを接続するカップリングに不具 合がある事が判明した。現在は、回転停止時の検出システムの構築や影響 評価・対策を行ったうえで、運転を継続している。本発表では、回転標的の現 状に関して報告する。



図 1;ミュオン回転標的

JRR-3 の現状と運転再開後の MLF との協奏時代の幕開け Current status of JRR-3 and the beginning of new era in neutron sciences with MLF

武田全康¹,村山洋二²

日本原子力研究開発機構 原子力科学研究部門 原子力科学研究所 1物質科学研究センター、2研究炉加速器技術部

JRR-3 は,昭和 37 年に初の国産研究用原子炉(研究炉)として建設され, 昭和 60 年から平成 2 年にかけての大規模な改造により,高性能な汎用型研 究炉として生まれ変わった.定常中性子源として,基礎科学から産業利用に 至る幅広い分野において,年間延べ利用者数で20,000人・日にも及ぶ研究者 の方に利用されていたが,平成 22 年度定期検査のための停止期間に入った 後,東日本大震災後に制定された研究用原子炉の新規制基準適合性確認の ため運転を休止している.

審査は予想よりもはるかに長期間に及んだが,研究炉加速器技術部を中 心とする審査対応チームの不屈の精神により,平成30年11月7日に新規制 基準適合性審査に合格し,運転再開への大きな前進を遂げた.次年度から, 建物・構築物の耐震改修など必要な安全対策工事を適切に実施し,2020年 度内の運転再開を目指している.現在,炉心に近い部分の冷中性子導管の 更新によるビーム強度増強など,装置も含めた実験設備の高度化や,ユーザ ズオフィスの整備など,JRR-3を利用する際の研究者の方々の利便性向上に むけた活動に取り組んでいるところである.

JRR-3 がある原子力科学研究所の敷地には、大強度パルス中性子源である J-PARC 物質・生命科学実験施設(MLF)が 1MW の最終目標を目前に控える中で稼働している. このように、世界に類を見ない、たった 800m の距離を隔てて存在するふたつの大強度中性子源を両輪として、両者の特徴を活かした中性子科学を推進できる事が日本の最大の強みでありながら、片輪となっていた状況が、2 年後の JRR-3 の運転再開によって一変する.

講演では、最初に JRR-3 の概要及び現状の紹介と運転再開までのスケジ ユールについて報告する. その後, 国内の中性子科学が JRR-3 と MLF の共 存という新たな時代の幕開けに向かう中, 日本中性子科学会「ロードマップ特 別委員会」の提言[1]など機構外の意見も考慮に入れた上での, 両者のある べき協力関係の考え方や, 両者の共存共栄を目指した上述のような取り組み を紹介し, 講演後も含めて多くの方と広く議論したい.

[1] http://www.jsns.net/jp/html/committee/roadmap_report_2018JUL.pdf

J-PARC/MLF 第2標的ステーションの検討状況 Feasibility study of 2nd Target Station at J-PARC MLF

下村浩一郎 KEK/IMSS

現在 J-PARC MLF ディビジョンでは中性子科学会・中間子科学会と共同で マスタープランに向けて、第2標的ステーションの技術的検討を進めている。 本講演では、標的の概要、陽子ビームライン、施設等の現状案について報告 するとともに、今後のスケジュールについて紹介する予定である。

D1/J-PARC

負ミュオンスピン回転緩和法による核磁場の観測: 水素貯蔵材料解析への応用

Negative-muon spin rotation and relaxation for materials analysis: storage materials

杉山 純·豊田中央研究所

【目的】正ミュオンは物質中で陽子の軽い同位体として振舞うので、物 質内の水素の挙動を正ミュオン回転緩和(µ⁺SR)測定で調べる際には曖昧 さが伴う。一方、µ⁻SRの場合は、水素化物に入射された負ミュオンが重い 原子核に捕獲され、周囲の水素が作る局所内部磁場を視る。水素が拡散 すると、µ⁻SRはこの磁場の揺動を捉え、水素の拡散係数を与えると予想さ れる。

【実験】測定試料には市販のMgH₂粉末を用いた。µ⁻SRスペクトルを、J-PARC MLF内ミュオン施設MUSEのD1ラインを用い、室温・常圧で測定した。

【結果】図1に、50 0eと130 0eで測定した2つの横磁場µ⁻SRスペクトル を示す。遅い時間領域で、寿命の異なる負ミュオンに起因する非線形な バックグラウンド(BG)が見られる。このBGを差し引き、さらに0.4から 5.5µsの時間範囲のスペクトルを解析した。

図2に、MgH₂の横磁場、零磁場と縦磁場μ⁻SRスペクトルを示す。動的なガ ウス型久保-鳥谷部関数[1]でフィットすると、核磁場分布幅は6.11(8) 0e と見積もられ、計算予測(6.8190e)と良く一致した。つまり、μ⁻SRがMg 位置での核磁場を検出することが明らかとなった[2]。

[1] R.Kubo and T.Toyabe, Magnetic Resonance and Relaxation (North-Holland, Amsterdam, 1996).

[2] J. Sugiyama等, Phys. Rev. Lett. **121**, 087202 (2018).



図1: (a) 横磁場50 0eと130 0e で得られた、MgH₂のµ⁻SRスペクト ルと(b)両スペクトルの差

 (ΔA) . Copyright 2018 American Physical Society.



図2: 室温で得られたMgH₂の横磁 場(TF-)、零磁場(ZF-)、縦磁場 (LF-)μ⁻SRスペクトル。TFとLFの大 きさは50,10,20と50 Oeだった。実 線は動的なガウス型久保-鳥谷部関 数によるフィット結果。Copyright 2018 American Physical Society.

LaFeAsO_{0.5}D_{0.5}の過剰電子ドープ反強磁性母相における ギャップレス磁気励起 Gapless magnetic excitation in a heavily electron-doped antiferromagnetic phase of LaFeAsO_{0.5}D_{0.5}

<u>玉造博夢</u>¹, 平賀晴弘¹, 池内和彦², 飯村壮史³, 村場善行⁴, 中村充孝⁵, 佐 賀山基¹, 山浦淳一⁴, 村上洋一¹, 倉本義夫¹, 細野秀雄^{3,4},

1 KEK-放射光 II、2 CROSS、3 MSL-Titech、4 MCES-Titech、5 JAEA

LaFeAsO は鉄系超伝導研究の発端となった代表的母物質である[1]。この物 質では、O²⁻を F⁻で置換することによる電子ドーピングによって超伝導が発現 する。近年、ドーパントとして F⁻の代わりに H⁻を使用することで、はるかに高濃 度の電子ドーピングが可能となった。その結果、驚くべきことに、2つ目の超伝 導相(SC2 相)および SC2 相に隣接した高電子ドープ域に新たな反強磁性相 (AF2 相)が見出された[2]。この結果から AF2 相は SC2 相の母相である可能性 が指摘され、SC2 相の超伝導機構の理解に向けて、AF2 相での磁気励起の 解明が急務である。

本研究では AF2 相の磁気励起を探査するために、J-PARC/MLF BL01 四季 にて粉末試料の LaFeAsO_{0.5}D_{0.5}を用いた非弾性中性子散乱実験を行った。そ の結果、AF2 相では磁気励起ギャップが最低測定温度 4 K でも見られないこと を見出した。これは、他の鉄系超伝導母物質では金属・絶縁体を問わず、通 常 10 meV 程度のスピンギャップが観測されていることと対照的である。バンド 計算で指摘された[3]、AF2 相の磁性は d_{sy}軌道のみが支配的となっていること を考慮すると、AF2 相のギャップレス励起は面内異方性の消失によるものと考 えられる。本研究は、H⁻を用いた高電子ドーピングによって鉄系超伝導母物 質の中でも唯一実現した、d_{sy}軌道が単体で磁性を担っている系の磁気励起を 捉えることに成功したと考えられる。当日は、温度変化も含めた、AF2 相の局 在性の強さを反映していると考えられる磁気励起の詳細も合わせて紹介す る。

References

[1] Y. Kamihara et al., J. Am. Chem. Soc. 130, 3296 (2008).

- [2] M. Hiraishi et al., Nat. Phys. 10, 300 (2014).
- [3] K. Suzuki et al., Phys. Rev. Lett. 113, 027002 (2014).

液晶性イオン液体のナノ構造とダイナミクス Nanostructures and dynamics of imidazolium-based ionic liquids with liquid crystalline phases

根本文也^{1*},古府麻衣子^{1,2},長尾道弘^{3,4},大石一城⁵,高田慎一²,鈴木淳市⁵, 山田武⁵,柴田薫²,上木岳士^{6,7},北沢侑造⁸,渡邊正義⁸,山室修¹

1 東大物性研, 2 原子力機構 J-PARC, 3 NIST, 4 Indiana Univ., 5 CROSS, 6 東大院工, 7 物材機構, 8 横国大院工 *現 KEK-KENS & J-PARC

アルキルメチルイミダゾリウム系イオン液体(CnmimX; n はアルキル鎖炭素 原子数、X はアニオン)の構造における一番の特徴はそのナノ構造である。n =4~8のイオン液体において、カチオンのアルキル鎖からなる非極性ドメイ ンと、カチオンの極性部分(イミダゾリウム環)とアニオンからなる極性ドメイン が存在することが、回折実験[1]などにより示唆されている。一方、n≥14のイ オン液体では液晶相(SmA 相)が発現する[2]。以前、我々は、CnmimXのナ ノ構造は n に関わらず低温側に存在する液晶相の揺らぎ構造であることを、 熱測定とX 線実験により明らかにした[3]。

本研究では、液晶・液体相転移でのナノ構造、その緩和やイオン拡散の変化を調べるため、C16mimPF₆とその重水素置換体 d-C16mimPF₆の中性子 散乱実験を行った[4]。中性子回折には J-PARC MLF BL15 TAIKAN を、準 弾性散乱実験は同 BL02 DNA と米 NIST の NGA スピンエコーを使用した。

中性子回折実験の結果を図1に示す。液 晶相・液体相でナノ構造(層構造)に対応する 0.2 Å⁻¹近傍のピーク位置はほぼ同じで線幅 のみが異なる。積分強度は液晶・液体転移で 連続変化し、2つの相の構造の類似性を示 唆している。一方で、局所構造であるイオン 相関とアルキル鎖相関(0.8 ~ 1.6 Å⁻¹)はピ ークが連続的に温度変化し、両相で同一の 構造をもつことを示唆する。つまり、イオン液



体の液晶相と液体相は、層構造が長距離か短距離かで区別されるといえる。

中性子準弾性散乱で得られたナノ構造(層構造)の緩和時間は、液晶相への転移で一桁小さくなるが、局所的なイオン拡散やアルキル鎖拡散では連続的に変化した。これはナノ構造・局所構造それぞれの特徴を反映している。

- [1] A. Triolo et al., J. Phys. Chem. B 111, 4641 (2007).
- [2] C. M. Gordon et al., J. Mater. Chem. 8, 2627 (1998).
- [3] F. Nemoto et al., J. Phys. Chem. B, 119, 5028 (2015).
- [4] F. Nemoto et al., J. Chem. Phys., 149, 054502 (2018).

中性子回折を用いた酸化物イオン伝導体の構造物性 Structure Science of Oxide-ion Conductors using Neutron Diffraction

藤井 孝太郎,八島 正知(東京工業大学 理学院)

酸化物イオン伝導体は固体酸化物形 燃料電池の固体電解質等への応用可能 な材料である. そのイオン伝導度は結晶 構造と密接な関係があり、 イオン伝導度 と構造の関係を明らかにすることや、イオ ン伝導経路を明らかにすること、また構造 に基づいて新しい酸化物イオン伝導体を 設計することは、次世代の酸化物イオン 伝導体開発には必要不可欠なことである. 金属酸化物の結晶構造を精確に解析す るためには、酸素の散乱能が比較的大き い中性子回折法を用いることが必要であ る. 我々の研究グループでは. これまで 新しい構造をもつ酸化物イオン伝導体 BaNdInO4 およびそのドープ体に関する研 究^[1-4]や、新しい酸化物イオン伝導体 SrYbInO₄^[5], BaR₂ZnO₅ (R: 希土類)^[6]の 研究, Yb₂Ti₂O₇ における酸化物イオン伝 導経路の可視化^[7],アパタイト型酸化物 イオン伝導体の研究[®]などを粉末および 単結晶中性子回折法を用いて進めてき た、本発表では中性子回折を用いた酸化 物イオン伝導体の最近の研究成果につ いて紹介する.

[1] K. Fujii et al., *Chem. Mater.*, 2014, 26(8), 2488.
[2] K. Fujii et al., *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3(22), 11985.
[3] M.



Shiraiwa et al., J. Electrochem. Soc., 2017, 164(13), F1392. [4] K. Fujii et al., J. Ceram. Soc. Jpn., 2018, 126(10), 852. [5] A. Fujimoto et al., J. Phys. Chem. C, 2017, 121(39), 21272. [6] K. Nakamura et al., J. Ceram. Soc. Jpn., 2018, 126(5), 292., [7] W. Uno et al., J. Ceram. Soc. Jpn., 2018, 126(5), 341. [8] K. Fujii et al., J. Mater. Chem. A, 2018, 6(23), 10835.