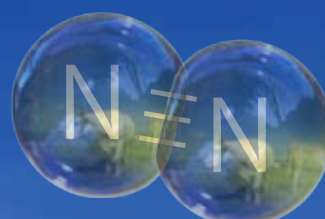


Contents

悪臭が世界を救う !? アンモニア合成の最前線 ..2

● 研究トピックス ..6

新しい結合の形成を伴う
固体のスピンクロスオーバー現象
フェムト秒X線光電子回折法で
強レーザー電場中の分子の構造を決定
分子の自己集合現象の解明に迫る物質群を発見
鉄系超伝導体の結晶構造と超伝導の特異な関係
汎用元素で新規高容量電極材料の開発に成功

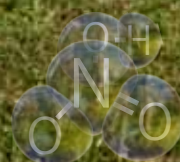


● 施設情報 ..7

POLANO 陽子スピン偏極フィルターの開発
NOVA オンラインモニターの開発

● イベント・お知らせ ..8

理系女子キャンプ
科学技術週間 施設公開
2016 年度量子ビームサイエンスフェスタ



悪臭が世界を救う !? アンモニア合成の最前線



世界の人口は増え続け、今や 70 億人を超えている。この人口増加を支えているのが、悪臭として知られるアンモニア (NH_3) である。農作物など植物の生育には窒素 (N) が必須で、その供給源としてアンモニアが使われている。アンモニアの安定供給無くして、農作物の安定供給、そして今の人口は存在し得ないと言っても良い。

その一方で、アンモニア合成には高温・高圧を必要とし、エネルギーを大量に消費していることも事実である。



窒素を求めて

植物は窒素 (N)、リン (P)、カリウム (K) なしには生育できない。特に窒素はタンパク質や DNA などの構成元素であり、生命活動に不可欠な元素。そのため、土に堆肥を混ぜたり、マメ科の植物を植えたりするなど、窒素を土壌に混ぜる方法がとられてきた。だが産業革命以降、急増する人口を賄うには足りず、19 世紀に入り、窒素源を求める研究が始まった。

窒素といえば、空気の約 8 割を占める、非常に安定な気体 (窒素分子 N_2) である。「非常に安定」を言い換えれば、植物が分解して利用するのが難しい形ということ。大量に存在する安定な窒素分子 N_2 から、植物が体内に取り込みやすい窒素肥料として、人工的にアンモニア (NH_3) を合成する研究が行われた。数多くの研究者が取り組む中で、1909 年にフリッツ・ハーバーが、窒素ガスと水素ガスからアンモニアの

合成 ($3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$) に初めて成功した。この反応を工業用に発展させたのが、カール・ボッシュ。これによって、アンモニアの大量合成が可能となり、現在もハーバー・ボッシュ法として広く利用されている。

この開発の中で、肝となる要素が触媒だった。窒素ガスと水素ガスを 1 対 3 の割合で混ぜてもアンモニアにはならない。アンモニアになるには、窒素分子の結合が切れる必要があるが、こ

の結合は強く、なかなか切ることが出来ない。一般的には温度や圧力を上げる方法があるが、窒素分子の場合はそれでも難しい。そこで触媒が必要になる。ハーバーが最初に成功した触媒は、希少元素であるオスmium (Os) をベースにしたものだった。高価なオスmiumは工業化には難しく、カール・ボッシュの同僚であったアルヴィン・ミタッシュによって、鉄 (Fe) をベースに、カリウム (K)、アルミニウム (Al)

を加えた触媒が開発され、工業化につながった。触媒は窒素分子に電子を与えることで、結合を開裂させる。この触媒は、ハーバー・ボッシュ法が確立して以降、およそ 100 年以上経った現在でも使われている、触媒のチャンピオンとも言える存在。もう新たな開発要素は無いと思われていたアンモニア合成触媒の高度化に挑戦したのが、東京工業大学の細野秀雄教授だった。

電子で窒素の結合を切る

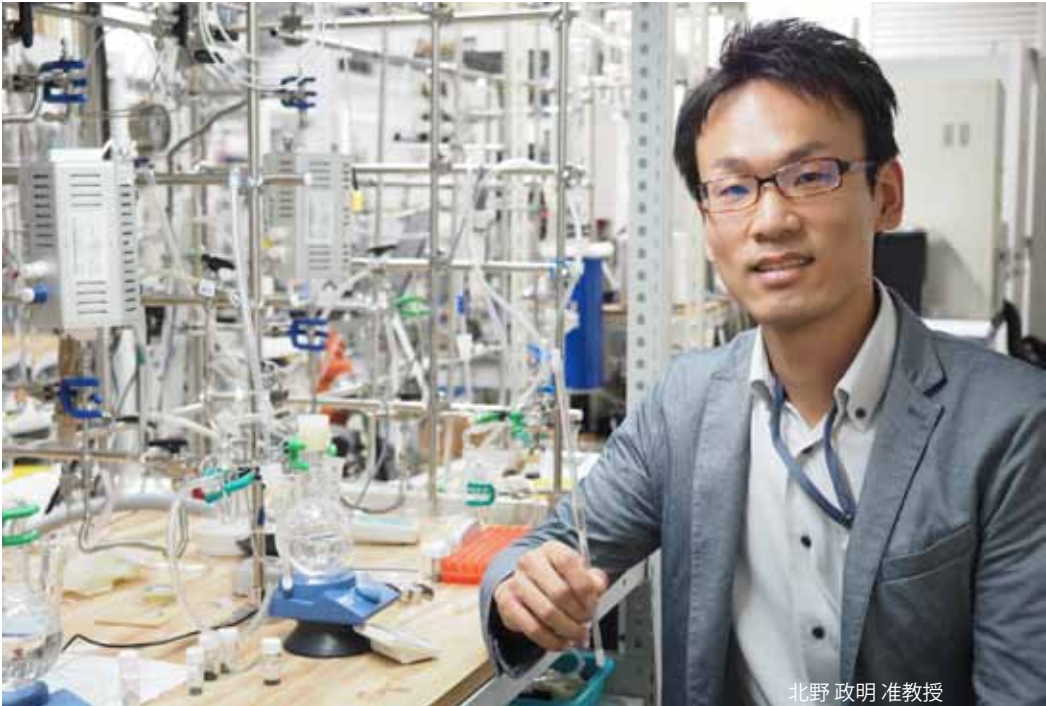
細野教授は、電子を与えやすい物質として、エレクトライドという物質を開発している。その一つである12CaO・7Al₂O₃（以下C12A7）は石のようなセメント構成材料でありながら、条件を変えることで半導体、金属状態、超伝導状態と多様な性質を発揮する。エレクトライドの電子を与えやすい性質を利用すれば、より簡単に窒素分子の結合を切ることが出来るのではないかと考えた。そのアイデアを元に、触媒化学の専門家である原 亨和 教授と共同研究が行われ、実験は北野 政明 准教授（写真）らが行った。北野准教授は触媒化学を専門としているが、アンモニア合成研究は初めての挑戦だった。文献調査から着手し、実用プラントでも用いられている触媒を参考にルテニウム（Ru）に注目した。元素周期表でいうと、ハーバーが使用したオスミウム、現在使われている鉄と同族元素である（図1）。エレクトライドにRuを加えると、予想通り触媒として働くことが確認された^{*1}。驚いたのは、1気圧、300～400℃という反応条件だった。数百気圧、400～500℃を必要とするハーバー・ボッシュ法に比べると、かなり温和な条件である。

高温高压下でのみ可能と考えられていた窒素分子切断が、常圧下でも起こるという発見は大きな一歩であった。さらに効率を上げるため、エレクトライドに似た性質の物質を探究した。そこで注目したのがカルシウムアミド（Ca(NH₂)₂）という物質。カルシウムアミドにRuを加えると、C12A7エレクトライドと同様の働きをする。さらに、活性点が少ないC12A7の欠点も克服することができ、8気圧300℃の条件下でありながら、従来の10倍を超えるアンモニア合成に成功した^{*2}。

ただし、この結果を信頼させるには、

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Rb	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	* ランタノイド、** アクチノイド														

図1 元素周期表。縦方向に並んだ同じ族のものは似た性質が現れる。ハーバーが使用したオスミウム（Os）、現在使用されている鉄（Fe）、そして今回使用したルテニウム（Ru）はいずれも8族に属する元素。



北野 政明 准教授

越えなければいけない壁があった。カルシウムアミドという物質は、不安定で分解されやすい物質であるため、出来たアンモニアは窒素分子からではなく、カルシウムアミドが分解してできたのではないかと考えられるからだ。触媒として働いていることを示すには、カルシウムアミドが分解されずに安定に働いていることを証明する必要があるが。

緻密な証拠固め

そこで有効となるのがXAFS（ザフス、X-ray Absorption Fine Structure / X線吸収微細構造）。XAFSはある特定の原子周辺にある原子の種類や数、距離を調べる測定手法。KEK物質構造科学研究所の阿部 仁 准教授らと共同で触媒をフォトンファクトリーのXAFSで測定し、Ruの周りの構造を調べた。するとRuから1.9Å（オングストローム、10⁻¹⁰ m）の距離に窒素がいることが分かり、その距離から化学結合をしていると考えられた。この結合によりRuナノ粒子が安定化され、約1ヶ月間の

反応に対しても安定な触媒活性を示すことが確認された。触媒反応の試験で、ここまで長期間テストするのは珍しいことだという。そのくらい緻密に証拠を固めなければ信じてもらえないほど衝撃的な発見だった、ともいえる。

他方、Ru粒子の形状とアンモニア発生効率の関係も調べた。これまでの研究で、Ruが熱によって凝集しやすいことが報告されている。触媒反応は最表面で起こるため、凝集してドーム状になると、反応に寄与しない「もったいない」Ruがドーム内部にできてしまう。希少金属であるRuの使用量を、なるべく少量に抑えつつ、かつ効率的に働かせたい。そのための条件を調べると2 nm（ナノメートル、10⁻⁹ m）程度の粒径で分散させるのが最適であること、2 nmより小さくなると、今度は効率が悪くなってしまうことが分かった。窒素分子や水素分子はRuの階段状の角の部分に吸着しやすく、そこで結合が切れてバラバラになる（図2）。2 nmより小さくなると、階段状の

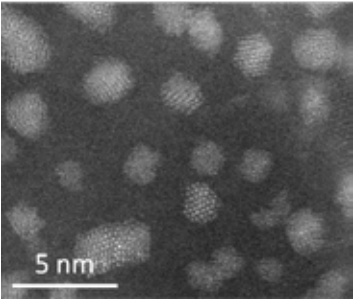
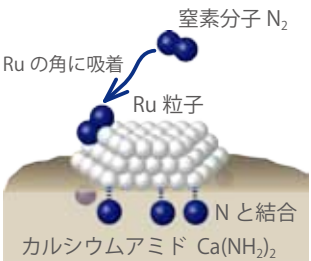


図2 左：カルシウムアミド上に分散されたRu粒子の電子顕微鏡像^{*2}。右：Ru粒子の模式図。カルシウムアミド内の窒素と結合することで、Ruが安定している。N₂はRuの角に吸着しやすい。



部分が少なくなってしまうために、効率が低下すると考えられる。

XAFSで確認されたRuとNの安定した結合は、熱によるRuの凝集を抑えていることがわかった。つまりRuは、カルシウムアミドと一緒にすることで両者ともに安定して働く組み合わせだったのだ。

高効率の理由

触媒反応の詳しい仕組みなどは、まだ分かっていない部分もある。現在考えられている機構は次のようになる。まずカルシウムアミドの働きによって、電子がRuに与えられる。Ruの表面に吸着した窒素分子は、Ruから電子が与えられることで開裂する。水素分子も同様にRu表面に吸着し、分かれる。そしてバラバラになった窒素と水素がRu上で結合してアンモニアになる（図3左）。第二の経路として考えられるのが、Ru上で分かれた水素が、一度カルシウムアミドの中に入り、ヒドリドイオン（H⁻）を経由して、Ru上の窒素と結合するルート（図3右）。つまり触媒の母材に相当する部分も、触媒として働いている可能性がある。残念ながら反応過程の詳細は未解明だが、2つのルートの存在が、高効率な発生を実現していると考えている。

これまででない、温和な条件で合成できるこの方法は、アンモニア合成時に必要なエネルギーやコストを大幅に抑えられる可能性がある。しかし発表後には、意外なところからも反響があったという。「ハーバー・ボッシュ

法は、水素生成プラントと組み合わせられており、完成された方法なんです。今回の触媒は、今のハーバー・ボッシュ法に置き代わるといよりは、全く新しい展開を期待しています。」と語る北野准教授。意外な反響は、その言葉に表されるように、全く新しい展開に繋がるのだろう。

人類の食糧を下支えしてきた窒素源のアンモニアには、水素社会を見据えて関心が集まっている。水素を安全に大量に貯蔵する技術の一つとしても考えられているのだ。常温常圧で気体である水素はかさばるため、運搬貯蔵時には、高压ガスや、低温にして液化させるなどしている。常温、微加圧条件下で液化するアンモニアは高密度に水

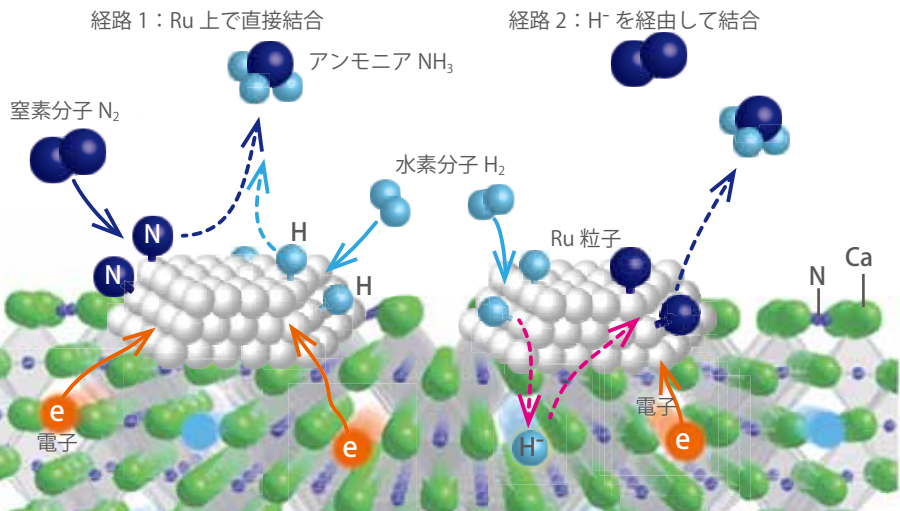


図3 アンモニア合成機構の模式図。本図はカルシウムアミドに似た物質Ca₂NH上にRuを担持させたもの。カルシウムアミドでも似た機構が考えられている。
経路1：電子供与性の高いカルシウムアミドによって、電子がRuに与えられる。Ruの角に吸着した窒素分子N₂は、電子が与えられることによってNに分かれる。同様に分かれたHとそのままRu上で結合する。
経路2：同様にRu上で窒素、水素ともにバラバラになった後、水素が一度カルシウムアミドの中に入り、ヒドリドイオンH⁻になる。カルシウムアミドの電子供与性、カルシウム格子の間には陰イオンが入りやすいことからRu上のHがH⁻になるルートが考えられる（ピンク矢印）。そしてH⁻と窒素が結合してアンモニアになる。



研究トピックス

物構研、および PF、MLF の共同研究・
共同利用による研究成果

■ もっと詳しく
物構研ニュース・成果
<http://www2.kek.jp/imss/news/>

技術

新しい結合の形成を伴う固体のスピンクロスオーバー現象

物質・材料研究機構 機能性材料研究拠点の辻本吉廣主任研究員、広島大学、高輝度光科学研究センター、日本大学の共同研究グループは、合成が困難であったコバルト酸フッ化物を材料設計および高压合成法によって作製することにより、圧力でコバルトの高スピン状態が低スピン状態へ転移するスピンクロスオーバー現象を観測した。さらに、この現象が結合の強い固体でありながら、コバルトイオンとフッ素イオンの間に新しい結合の形成を伴う新規な機構で発現することを明らかにした。

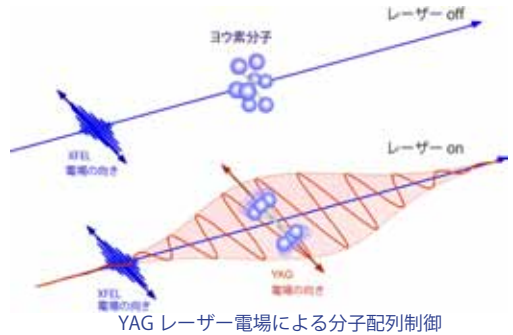
有機分子を含まない固体ではスピンクロスオーバー現象の観測は例が少なく、本成果は、安定性と耐久性に優れた固体のスピンクロスオーバーの設計指針を与え、圧力センサーやメモリーの実用材料としての活用が期待される。

Sci. Rep. 6, 36253 [doi:10.1038/srep36253]

技術

フェムト秒X線光電子回折法で 強レーザー電場中の分子の構造を決定

KEK 物構研の柳下明名誉教授、東京大学、立命館大学、千葉大学、京都大学、量子科学技術研究開発機構 (QST)、理化学研究所、及び高輝度光科学研究センター (JASRI) の共同研究グループは、X線自由電子レーザー (XFEL) 施設「SACLA」を用いたフェムト秒 X線光電子回折法により、赤外パルス強レーザー電場中のヨウ素分子の構造の決定に成功した。



研究グループは、ナノ秒の赤外パルス YAG レーザー電場で向きを揃えた気相のヨウ素分子にフェムト秒の XFEL パルスを照射し、X線光電子回折像を測定した。その結果、YAG レーザー

電場中のヨウ素分子の原子間距離は、レーザー電場により結合が弱くなるために、平衡構造での距離より 10% 伸びていることを発見した (図)。今回は赤外パルス YAG レーザーを用いたが、今後、光化学反応を誘起するポンプ用の短パルスレーザーを導入することで、超高速光化学反応を可視化できる可能性がある。

Sci. Rep. 6, 38654 (2016) [doi:10.1038/srep38654]

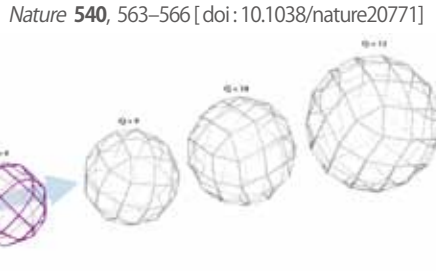
物質科学

分子の自己集合現象の解明に迫る物質群の存在を発見

東京大学大学院の藤田大士特任研究員と藤田誠教授、およびその共同研究チームは、4 価のゴールドバグ多面体構造を有する物質群の存在を発見した。3 価のゴールドバグ多面体は報告されていたが、4 価のゴールドバグ多面体が分子構造として「意味」を持つ事が明らかになったのは今回が世界で初めて。

4 価のゴールドバグ多面体構造を持つ物質群は、「分子の自己集合現象」を詳細に研究する中で、発見された。これは、言わば自己集合現象が自然の結論として導き出した分子構造であり、自己集合現象の本質と深く関わっているものである。

今回の研究成果は、一見複雑な現象もシンプルな原理で説明できるという自然の神秘に迫った基礎研究的な側面と、今後、機能を持った巨大分子構造を自己集合させる設計指針として役立つという応用的な側面の双方を兼ね備えた独創性の高いものといえる。

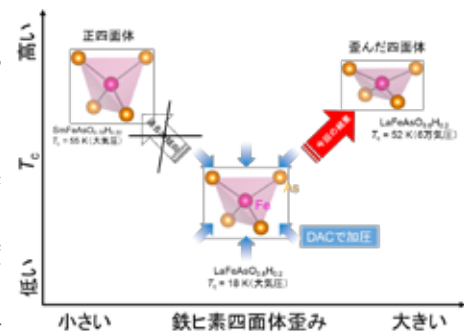


4 価のゴールドバグ多面体群。色付きで示した左の 5 種が、実験で生成が確認された構造。この多面体系列は、特定の限界点はなく無数に存在する。

物質科学

鉄系超伝導体の結晶構造と超伝導の特異な関係

KEK 物構研の小林賢介特任助教、熊井玲児教授、村上洋一教授らは、東京工業大学、日本大学と共同で、鉄系超伝導体の圧力下における超伝導転移温度 (T_c) と結晶構造の関係を放射光 X 線を用いて



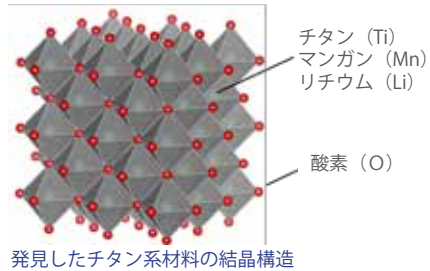
明らかにした。その結果、鉄系超伝導体で広く知られてきた T_c 上昇則に反し、歪みの大きい構造でありながら高い T_c を示すことを発見した。これは高い T_c を生み出す起源について新たな示唆を与えるものになる。これにより、高温超伝導体の開発に対する新たな設計指針が期待される。

Sci. Rep. 6, 39646 [doi:10.1038/srep39646]

材料

汎用元素で新規高容量電極材料の開発に成功

東京電機大学の藪内直明准教授らの研究グループは、リチウムイオン電池用電極材料として酸素の酸化還元を充放電反応に用いる、汎用元素から構成された新規岩塩型酸化物 (図) の合成に成功した。



施設情報

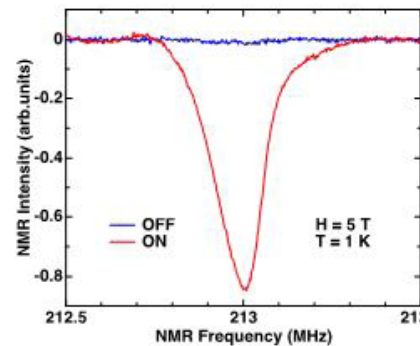
中性子 MLF BL23 POLANO コミショニング開始、 陽子スピンフィルターの開発

J-PARC の物質・生命科学実験施設 (MLF) の BL23 では、POLANO (偏極中性子散乱装置) の建設がほぼ終了し、コミショニングが始まろうとしている。POLANO とは中性子のスピン偏極を利用し、非弾性散乱を測定する分光器である。

現在、偏極実験の鍵となるスピン偏極を偏極子として ^3He スピンフィルターを、また検極子としてベンダーミラーを利用したアナライザーを使用する設計である。この手法だと、中性子エネルギーが 40 meV 程度の比較的低いエネルギーまでの偏極実験しか実現しない。POLANO では将来、より広い測定領域を目指すために陽子スピンフィルターの開発に着手している。

陽子スピンフィルターは、常磁性電子を混入した水素を多く含む物質に、強磁場極低温でマイクロ波を照射することで実現する偏極子である。この時、物質内では電子スピンの偏極度が陽子スピに移行し、陽子スピンの偏極度を電子スピンと同程度まで高めることができる。この原理 (動的核偏極) の基礎実験を行った。

今回はポリエチレンフィルムに TEMPO ($\text{C}_9\text{H}_{18}\text{NO}$) を混入した試料に 5T、1K でマイクロ波を照射した。その結果、陽子偏極度が 40% 程度まで向上したことを確認した (図)。



マイクロ波照射 ON/OFF による試料の陽子偏極度を検出する NMR 信号の違い。

この新規チタン・マンガン系材料 ($\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$) のエネルギー密度 (正極重量ベース) を評価したところ、既存の電気自動車用のリチウム電池で広く用いられているスピネル型リチウムマンガン酸化物 (LiMn_2O_4) やリン酸鉄リチウム (LiFePO_4) を大きく上回る 1000 mWh/g 以上のエネルギー密度が得られることがわかった。また、放射光や中性子を用いた構造解析から、これらの反応は通常の材料において進行するような遷移金属イオンの酸化還元反応ではなく、特異的にチタンとマンガンと結合している酸素の酸化還元反応が進行することで高容量材料となることも明らかになった。

本成果は、酸素の酸化還元反応を利用することで、さらなる高エネルギー密度の電極材料の発見につながる可能性もある。また、チタンを用いた高性能蓄電池材料の実現は、電気自動車用の走行距離の増加だけではなく、リチウムイオン電池の新たな市場の開拓につながる事が期待される。

Nat. Commn. 7, 13814 (2016) [doi:10.1038/ncomms13814]

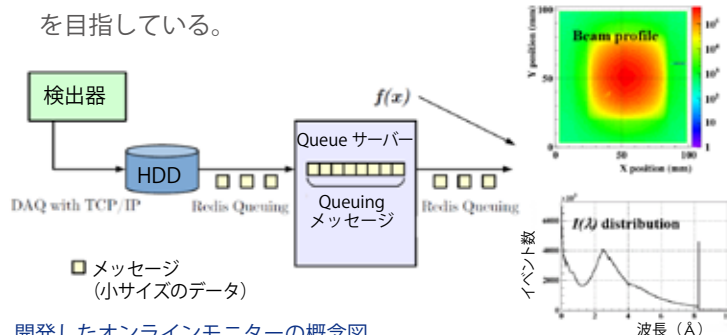
中性子 MLF BL21 NOVA オンラインデータ処理システムの開発

MLF の高強度中性子全散乱装置 NOVA、水素貯蔵基盤研究グループでは、実験中に測定データをモニターするシステムとして、分散メッセージングによるオンラインモニターを開発、2016 年 11 月のビーム再開に合わせて導入し、MLF の中性子ビームを用いたコミショニングを開始した。

分散メッセージングとは識別子とデータから構成される単純なデータ構造を計算機メモリ上で取り扱うソフトウェアを用いて、複数のプロセス間で処理を連携、分担すること。データを保存 / 取り出すプロセスが互いに独立しているため、互いのプロセスを阻害する可能性は非常に低く、処理負荷の異なるプロセスが共存する環境に強い。

現在は検出器で生成したデータのみを取り扱うシステムであるが、Queue サーバーには試料環境装置から出力された温度データ等の保存も可能なため、検出器データと装置データの相関をオンライン的に示すことも容易である。

開発したオンラインモニターはプロトタイプであり、今後、MLF 計算環境グループと連携し、さらに高度化されていく予定。同グループは、将来的には構造因子 $S(Q)$ 、二体分布関数 $g(r)$ を実験中に導出するオンライン構造解析システムの実現を目指している。



開発したオンラインモニターの概念図
Queue サーバーにメッセージを保存するプロセスとメッセージを取り出し処理するプロセスに分かれている。データをデコードする際に補正関数 $f(x)$ を用いることも可能。図中のビームプロファイルと $f(x)$ 分布は NOVA の透過中性子ビームモニター用のオンラインモニターで取得されたもの。

イベント予定

4/3 (月)、4 (火)
理系女子キャンプ

女子高校生に科学に興味を抱いてもらえるよう、科学実験、分野の第一線で活躍する女性研究者による講義、大型実験施設での研究者とのコミュニケーションを交えた施設見学、女子大学院生との懇談会などのプログラム。(※受付終了しました)

>> <http://www2.kek.jp/rkjcamp/>

4/17 (月) ~ 23 (日)
科学技術週間 KEK 施設公開

期間中、KEK コミュニケーションプラザ (常設展示) の公開、22 (土) には B ファクトリー実験施設・フォトンファクトリーにて実験施設見学ツアーを行います。



お知らせ

3/14 (火), 15 (水)
量子ビームサイエンスフェスタ
第 34 回 PF シンポジウム /
第 8 回 MLF シンポジウム開催

2017 年 3 月 14 日 (火) - 15 日 (水) に、つくば国際会議場 (エポカルつくば) にて量子ビームサイエンスフェスタを PF シンポジウム、MLF シンポジウムと合同で開催します。

>> <http://qbs-festa.kek.jp/2016/>



編集：物構研広報委員会

(山田 和芳 (委員長)、足立 伸一、安達 成彦、阿部 仁、岩野 薫、宇佐美 徳子、大島 寛子、木村 正雄、小嶋 健児、瀬谷 智洋、伴 弘司、餅田 内、山田 悟史)

発行：KEK 物質構造科学研究所

〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1 <http://www2.kek.jp/imss/>

TEL: 029-864-5602 E-mail: imss-pr@ml.post.kek.jp

禁無断転載 ©All rights reserved by High Energy Accelerator Research Organization (KEK)