

CONTENTS

P1 製造業において中性子利用研究に期待すること P2 中性子を用いたゴム材料の構造解析
P5 HIP 法によるナノサイズグラフェンの調製と中性子反射材への応用 P10 J-PARC シンポジウム 2024 開催報告
P10 ISNIE サマースクールおよび DENIM-XIII 開催報告 P11 協議会の活動報告 P12 施設からのお知らせ P12 今後の行事予定

製造業において中性子利用研究に期待すること

旭化成株式会社 研究・開発本部 基盤研技術研究所
橋本康博

私は、製造業である旭化成株式会社の分析・計算部門である基盤技術研究所に所属しながら、旭化成グループの物質設計(新規製品開発、製造プロセス開発、製造改善)のために、日々、物質の分析を行っています。その観点から一言ご挨拶を申し上げたいと思います。

まず、我々が日常的に使っている「分析」という言葉の意味を考えてみたいと思います。広辞苑には、「分析」とは、「複雑な事柄を細かな要素に分けて、その性質・構造などを明らかにすること」とあります。まさにそのとおり、我々は、X線、可視光、ラジオ波、電子、そして中性子など、ありとあらゆるプローブを使って、物質で起きている現象を要素に分けて明らかにすることが役割です。しかしながら、製造業における開発現場・製造現場においては、わざわざ分析せずとも、トライ&エラーで対応するほうが早いという場面も多々あります。そこで、我々は日々自問自答している「問い」があります。「われわれ製造業において“分析”は必要なのだろうか？ わざわざ、コストと時間を投入して“分析”する意義は何なのだろうか？」

その答えは「物質科学」だと思います。アカデミアではない我々製造業にとっても、目の前の問題を、その場のトライ&エラーで解決するのではなく、分析によってはじめて明らかになる物質科学まで掘り下げて解決し、そしてその活動によって得られたサイエンス知見を蓄積することが、実は、製造業の根幹を支える屋台骨(無形資産)の構築になり、次々と事業を生み出す源泉だと考えています。

したがって、物質科学をひもとくための「複雑な事柄を細かな要素に分ける」技術力が我々製造業の強さの基盤です。とくに、一企業として保有しえない最先端、あるいは大型の分析設備については、さまざまな分析 platform (国として、あるいは産業連合体として)に大変お世話になっていますし、そのなかで、中性子技術を利用することで新たな着想につながった開発テーマも多くあります。この場をお借りして感謝を申し上げます。

そして、この分析 platform の意義として、技術・設備に加えて、人財&組織交流の交差点であることも、本質的には一番大事なこともかもしれません。サステナブル、グリーンケミストリーに代表されるように、一企業がそれぞれの利害追求ではなく、個社を超えたオープンイノベーションにより、産業界全体で未来の社会をつくっていくべき局面に立たされています。そのときの、人財と組織の交差点(ハブ機能)としての platform 役割も重要となります。

文明が始まって、約1万年。人類は、テクノロジーの発展により、豊かな生活の実現や、よりよい社会システムを模索してきました。引き継いだ我々は次世代の子孫へ、さらに安全・豊か・幸せな社会をつくっていくために、テクノロジー、なかでも、“分析”の観点で、みなさんと一緒に貢献していきたいと思っております。どうぞ、よろしく申し上げます。

横浜ゴム株式会社
網野直也

1. はじめに

我々はゴム製品の研究開発を行っており、20年以上前から中性子やX線を用いたゴムの構造解析に関する研究を行っている。ゴムは、柔らかく、力を加えると大きく変形し、力を取り除くと元に戻る性質を持っており、この特異な性質を生かして数多くの製品に利用されている。ゴムは、我々の生活になくはならない材料となっている。大きく変形し元に戻る性質の発現は、ゴムそのものだけでは不十分であり、少なくともゴム分子鎖同士を硫黄などで橋かけする架橋が必要である。また、工業製品として使用する場合には剛性や強度が不十分であるため、カーボンブラックやシリカなどの配合によって補強される。ゴムに配合するカーボンブラックやシリカの種類や配合量、ゴム中での分散状態は、ゴムの性能を大きく左右する。したがって、カーボンブラックやシリカがゴム中でどのような構造を形成し、どのように機能しているかを知ることが、ゴム製品の開発において極めて重要である。ここでは、中性子を使ってゴム中のカーボンブラックやシリカの構造解析を行った事例を紹介する。

2. カーボンブラックおよびシリカが形成するゴム中の階層構造

カーボンブラックやシリカは電子顕微鏡で観察することもできるが、統計的な情報を得るにはX線散乱法や中性子散乱法の利用が有効である。カーボンブラックやシリカは、粒子径が数十nmの一次粒子が連なった形状をしているが、これら粒子がゴム中でそれぞれ孤立して存在しているわけではなく、いくつかの粒子が集合した凝集体を形成している。さらに、この凝集体同士が近接した階層構造を構築していることが知られており^{1), 2)}、その構造の大きさは数 μm から数十 μm に及ぶ。このような大きな構造を観察するためには通常の小角散乱法では不十分であり、さらに小角側の散乱を観測する超小角散乱法が利用されている。当初の我々の実験では、Bonse-Hart型カメラ³⁾を用いた超小角X線散乱(USAXS)と超小角中性子散乱(USANS)によって、カーボンブラックやシリカがゴム中で階層構造を形成していることや、その構造がカーボンブラックとシリカで異なっているこ

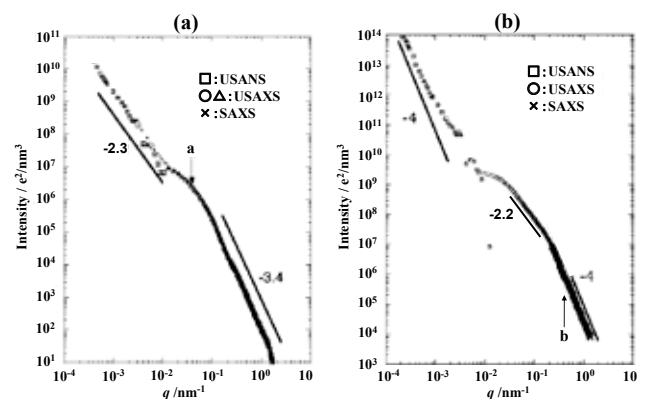


図1. 超小角中性子散乱(USANS)、超小角X線散乱(USAXS)、小角X線散乱(SAXS)測定結果を結合した散乱曲線；(a)カーボンブラック配合ポリイソプレンゴム、(b)シリカ配合ポリイソプレンゴム⁴⁾

とを示した⁴⁾。特に、研究用原子炉(JRR-3)の精密中性子光学装置(PNO)を用いたUSANS測定では、中性子の長い波長によって μm スケールの構造解析に威力を発揮し、X線との相補利用によって、波数 q の範囲で 0.0003 から 1.5 nm^{-1} 、実スケールで 4 nm ～ $20\mu\text{m}$ の非常に広範囲な構造解析を行うことができた(図1⁴⁾)。

3. ゴム中のシリカ周辺の構造解析

カーボンブラックやシリカによるゴムの補強機構を考察するためには、ゴム分子とカーボンブラックやシリカ粒子との結合状態についても知る必要がある。カーボンブラックを練りこんだ未架橋ゴムを細かく裁断しトルエンなどの良溶媒に浸漬すると、多くのゴム分子は溶媒中に溶解するが、カーボンブラックに取り込まれた一部のゴム分子はカーボンブラックと共に溶けずに残る。この溶け残るゴム成分はバウンドラバーと呼ばれる。カーボンブラックが効果的にゴムを補強するためには、バウンドラバーが不可欠である。バウンドラバーとそれ以外のゴム分子は、X線や電子線では十分なコントラストが得られないため、これらを用いた手法で観察することは難しい。そこで我々は、膨潤ゴムを中性子小角散乱法によって観察⁵⁾した。X線とは異なり中性子は水素に対して比較的大きな干渉性散乱長を持ち、その散乱長は軽水素と重水素で大きく異なる。そのため、膨潤溶媒に重水素化トルエン(d-tol)を使用すれば、溶媒とゴム分子の中性子に対する散乱長密度差が大きくなり、コントラストが得ら

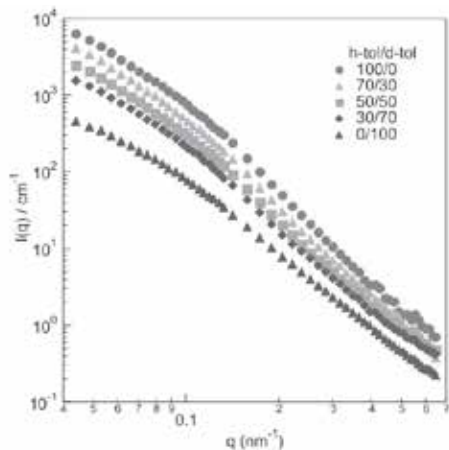


図2. 膨潤溶媒のトルエン(h-tol)/重水素化トルエン(d-tol)比率を変量したゴムの中性子散乱曲線⁵⁾

れる。また、膨潤溶媒のトルエン (h-tol)/重水素化トルエン (d-tol) 比率を変量したコントラスト変調法を用いることにより、ゴム成分とカーボンブラックの両方を観察できる。JRR-3の中性子小角散乱装置(SANS-J)を用い、波長を0.65 nm、サンプルと検出器間の距離2.5 mと10.2 mとして測定した中性子散乱曲線を図2⁵⁾に示した。図2では、膨潤溶媒のh-tol/d-tol比率の違いによって、同じ配合のゴムでも散乱曲線が変化している。この散乱曲線が、ゴム成分、カーボンブラック粒子、溶媒の3成分から成り立つものとして、各成分の部分散乱関数を求めた。さらに、カーボンブラック粒子の周りにバウンドラバー層を持ったモデルによって部分散乱関数を解析したところ、図3⁵⁾に示すようにバウンドラバー層の厚みを見積もることができた。

4. ゴムとシリカの界面のシランカップリング剤の構造解析

天然ゴムやスチレンブタジエンゴム (SBR) とカーボンブラックは共に親油性であり、これらゴムにカーボンブラックを練りこむとバウンドラバーが生成する。一方、シリカ表面には親水性基が多く、シリカをゴムに練りこんだだけではバウンドラバーが生成せず、十分な補強効果が得られない。そこで、ゴムとシリカを結合させるためのシランカップリング剤が配合される。シランカップリング剤を配合することによって、シリカ配合ゴムでもバウンドラバーが形成される。シランカップリング剤の添加により伸長時の応力が増大し、耐摩耗性などが改善することから、シランカップリング剤は十分に機能していると考えられている。しかしながら、シランカップリング剤がゴムとシリカ

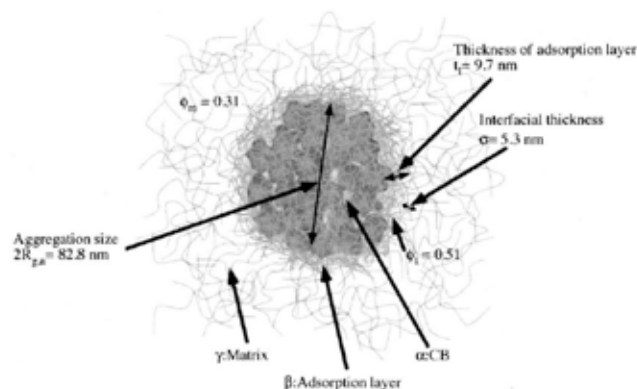


図3. カーボンブラック粒子周辺構造のモデル図⁵⁾

の界面で、どのように存在しているのかを観察することは難しかった。そこで我々は、スピンコントラスト変調中性子反射率法を用いて、ゴムとシリカの界面に埋もれたシランカップリング剤を観測した⁶⁾。中性子反射率法は、中性子の薄膜試料に対する反射強度の入射角および波長に対する変化を測定することにより、その表面や界面の構造を決定する手法である。スピンコントラスト変調中性子反射率法は、中性子の水素原子核に対する散乱能が互いのスピンの向きに依存することを利用し、多層膜試料の構造解析を可能とする手法である。図4(c)に示すように、水素核スピンの方向を揃えた薄膜試料に対して、スピンの平行もしくは反平行に揃えられた中性子を入射すると、各反射面における反射振幅は独立に変化する。複数のスピン状態における反射率データからそれぞれの反射面の反射振幅を決定し、その面の構造や各層の構造および組成を決定することができる。試料には、重水素化ポリブタジエン (dPB) と長鎖アルキル基を持つシランカップリング剤 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) の混合トルエン溶液をシリコン基板にスピンコートして乾燥した後に120°Cで熱処理した「同時コート試料」、およびシランカップリング剤とdPBを順次にコートした「順次コート試料」を用いた。尚、シリコン基板は、表面性状をシリカに近づけるためにピラニア処理を施したものをを用いた。測定はJ-PARC MLFの偏極中性子反射率計 (SHARAKU) で行った。

図5に中性子反射率の波数に対してプロットした反

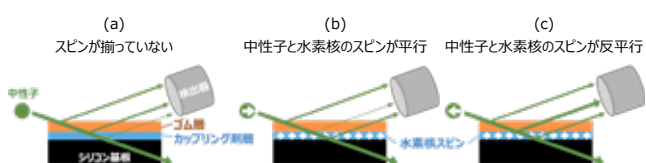


図4. 従来の中性子反射率法(a)とスピンコントラスト変調中性子反射率法(b, c)の比較

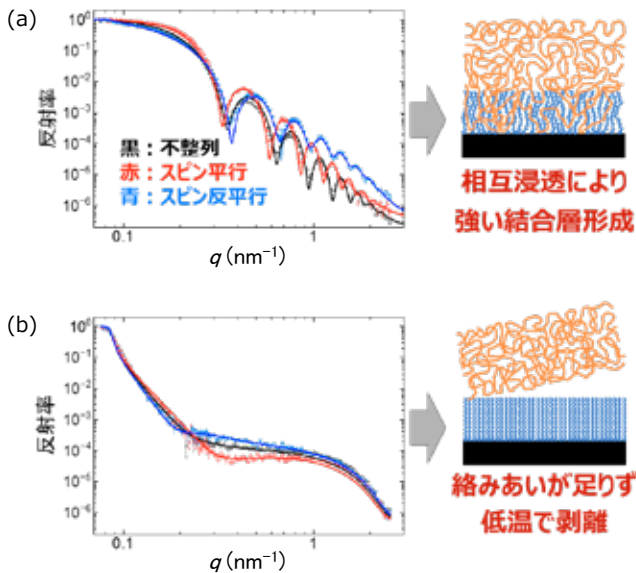


図5. ポリブタジエン/シランカップリング剤の同時コート試料(a)と順次コート試料(b)の中性子反射率曲線(左)と測定から決定された薄膜の構造(右)

射率曲線を示した。黒線は中性子も試料もスピンの不整列 (図 4 (a))、赤線は中性子スピンと試料中の水素核スピンが平行に揃い (図 4 (b))、青線は反平行に揃った時 (図 4 (c)) の反射率曲線である。反射率曲線の振動周期は薄膜試料内各層の膜厚を反映しており、反射強度の波数に対する変化は反射面の粗さを反映している。この反射率曲線の解析から求めたシランカップリング剤層の膜厚は 1.9 nm であった。シランカップリング剤分子の長鎖アルキル基の長さは 2.3 nm であることから、シランカップリング剤はシリカから垂直方向にやんわりと伸びた単分子膜を形成していると考えられる。また、シランカップリング剤層には dPB 分子が体積分率で 3 割ほど含まれており、dPB とシランカップリング剤の界面厚さは 0.8 nm であった。このことから、dPB とシランカップリング剤は相互に浸透していると考えられた。一方、順次コート試料では同時コート試料に比べて振動周期が大きく伸びた反射率曲線が観測された。これは、試料を冷却した際に厚さ 20 nm のポリブタジエン層が剥離し、厚さ 2 nm のシランカップリング剤層はシリコン基板に残存していることを示す。シランカップリング剤は分子鎖が密集した状態でシリコン基板から伸びた単分子層を形成しており、後からコートしたポリブタジエンがシランカップリング剤層内部に浸透できなかつたと考えられる。

5. まとめ

中性子の特性を生かすことによって、ゴム中でカーボンブラックやシリカが形成する構造やバウンダーの厚み、バウンダー中に存在するシランカップリング剤層の構造、組成、ゴム分子鎖との相互浸透に関する情報まで得ることができた。ゴム-シリカ界面のシランカップリング剤を観測する実験では、それらの反応形成プロセスがゴムとシリカ粒子の結合力に影響を与えることまでわかった。このように、中性子を活用した計測技術によって、ゴム材料の製造プロセスの改善や新しいシランカップリング剤開発などに貢献することが期待される。

6. 謝辞

弊社の中性子を用いた研究に多大なるご協力をいただきました以下の皆様に、この場をお借りしまして心より感謝を申し上げます。

京都大学 橋本竹治名誉教授、竹中幹人教授、山口大輔講師、ストーニーブルック大学 古賀忠典教授、茨城大学 小泉智教授、山形大学 西辻祥太郎准教授、三重大学 鳥飼直也教授、CROSS 中性子科学センター 阿久津和宏博士、日本原子力研究開発機構 元川竜平博士、熊田高之博士。

また、本研究のスピコンラスト変調中性子反射率測定は、J-PARC MLF にて課題番号 2020B0103 において実施いたしました。

引用文献

- 1) Koga, T.; Takenaka, M.; Aizawa, K.; Nakamura, M.; Hashimoto, T. : *Langmuir*, 2005, 21, 11409
- 2) Koga, T.; Hashimoto, T.; Takenaka, M.; Aizawa, K.; Amino, N.; Nakamura, M.; Yamaguchi, D.; Koizumi, S.: *Macromolecules*, 2008, 41, 453
- 3) Bonse, U.; Hart, M. : *M. Appl. Phys. Lett.*, 1965, 7, 238
- 4) 網野直也 : 日ゴム協誌, 2015, 88, 37
- 5) 竹中幹人; 西辻祥太郎; 藤井澄明; 網野直也; 石川泰弘; 山口大輔; 小泉智 : 日ゴム協誌, 2010, 83, 390
- 6) Kumada, T.; Iwahara, D.; Nishitsuji, S.; Akutsu-Suyama, K.; Miura, D.; Motokawa, R.; Sugita, T.; Torikai, N.; Amino, N.; Oku, T.; Takenaka, M.: *J. Phys. Chem. C*, 2024, 128, 8797

(株)インキュベーション・アライアンス
村松一生

はじめに

「グラフェンでナノごろごろができませんか？」との問合せから、グラフェンと中性子の取組みが始まりました。日本原子力研究開発機構 (JAEA) の勅使河原誠先生、理化学研究所中性子ビーム技術開発チーム (RIKEN) の池田裕二郎先生、大竹淑恵先生から当社に問い合わせをいただいたのですが、最初は理解が進まずに雲をつかむようなお話でした。

まず中性子プローブの有用性について調べてみると、水素やリチウムなどの軽元素を含む物質構造の明確化、同位体を区別した構造解析、磁性物質のミクロな磁化分布や磁区の構造決定、高分子や生体物質中の分子集団の運動計測が可能であり、また物体内部を非破壊で調べるための透過能が極めて優れており、高性能電池、先端材料等の、高度な内部構造観察ができるなど、従来のX線プローブよりも優れた特徴を有していることを知りました¹⁾。一方で、中性子プローブとして有用な低エネルギーの冷中性子は、原子炉型、核破砕型のいずれの中性子源においても、試料に照射する段階では、大半の中性子が散逸しており、その強度が極めて弱いことが大きな課題となっています。このため、スウェーデンに建設が進められている2MW ESS (European Spallation Source) 欧州核破砕中性子源、米国ORNL(Oak Ridge National Laboratory) の2.8MW STS (Second Target Station) 等の核破砕型でのプロジェクトが高出力化を推進しており、冷中性子を増加させるためのスーパーミラーや、中性子抽出のためのTMR (target-modulator-reflector) が様々な手法で検討されていますが²⁾、それらは高コストであり、厳格な調整が必要な側面があるとのこと。

一方で、冷中性子エネルギー領域以下の中性子強度を増加させるために、ナノサイズ粒子の凝集に焦点を当てた新規かつユニークな方法が提案されています³⁾。この方法は、中性子の波長と一致するナノサイズの粒子の集合体により、ブラッグ散乱と同様のコヒーレント散乱を生じ、中性子強度が数桁増強される現象を利用しており、ナノダイヤモンド^{4, 5)} や水素化マグネシウム (MgH₂)⁶⁾ について報告されています。特にナノダイヤモンドでは、シミュレーションおよび実験的研究が活発に行われていますが、J-PARC

(Japan Proton Accelerator Research Complex) などの大強加速器施設、および小型の中性子源へ実装していくためには、板状、円盤状、円筒状などの形状に賦形する必要があるものの、ナノダイヤモンドはその賦形性、純度および材料としての安定性に課題があることが判りました。

上記の冷中性子の状況を知り、中性子の吸収断面積の小さい炭素であり、高い結晶性と純度をもち、賦形性の良いグラフェンを、冷中性子の波長と同様のナノサイズにその形状を制御した「ナノごろごろ」の必要性を理解しました。そこで、JAEA、RIKEN、当社に加えて、炭素材料の構造解析を担当する兵庫県立工業技術センター、中性子小角散乱を担当する茨城大学に参画いただき、Team Graphene flower のプロジェクトを立ち上げました。本稿では、当社が保有する、HIP (Hot Isostatic Pressing: 熱間静水圧加圧装置) を適用した、ユニークな超高温CVD (Chemical Vapor Deposition) 技術による気相成長グラフェンの調製方法と、グラフェンによる三次元的なナノサイズ構造について解説し、RIKENの小型中性子源RANSによる中性子散乱断面積の評価状況、J-PARCのiMATERIAによる中性子小角散乱の解析結果など、Team Graphene flowerの活動状況を紹介します⁷⁾。

HIP装置を使用した気相成長グラフェンの調製

HIP装置は、金属やセラミックスの材料欠陥の除去や高密度化の目的で、500~2600°Cの高温で、100~200 MPaの不活性気体圧力により加圧する装置であり、小型から大型の処理装置として汎用的に使用されています。筆者らは、2500°C以上の超高温HIP処理により、ガラス状カーボンの材料欠陥である微小気孔を除去し、磁気ディスクやテストウエハ材に好適に使用できる高密度アモルファスカーボンを開発しました⁸⁾。この開発段階で、気孔中に微量に生成する気相成長グラファイトを消滅させる製造条件に最適化したのですが、その後の研究開発では、意図的に消滅させたグラファイトを気相成長グラフェンとして大量に生成させて活用することに取り組みました。図1には、ガラス状カーボンの気孔内に生成した気相成長グラファイトが観察できる材料断面のSEMを示しました。この段階では、グラフェンよりも厚さのある気相成長グラファイトを材料気孔中に顕著に生成させることが

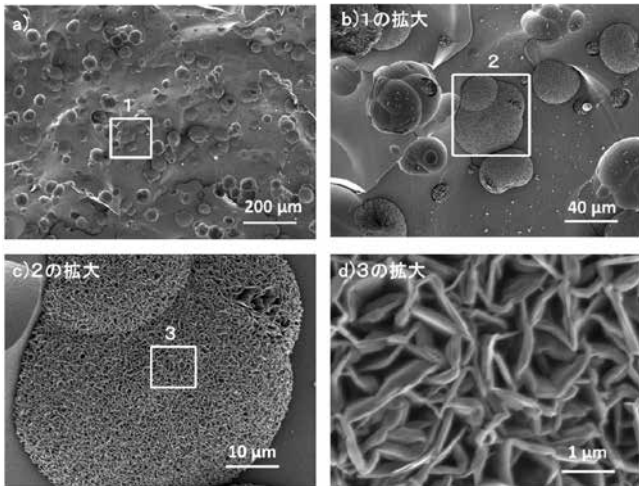


図1. ガラス状カーボン断面のSEM。a) 低倍率画像、b) 1の部分の拡大、c) 2の部分の拡大、c) 3の部分の拡大。

できたのですが、それを使用するためには材料を破壊して内部から取り出す必要があり生成効率が著しく低いことも課題でした。

この課題を解決するために、HIP法において粉末充填方式を開発し、生成物全体をグラフェン化するように、調製条件を最適化していきました。粉末充填方式では、原料として樹脂粉末を使用し、予備的に600°C程度で焼成して炭素化した後に、炭素化物粉末を黒鉛製の坩堝に充填し、1300°C~1500°Cの最高到達温度にて、100 MPa~200 MPaのアルゴンによるHIP処理をおこないます。図2に粉末充填方式による気相成長グラフェン生成のメカニズムを示しました⁹⁾。

図中の①は、球状の炭素化物一粒がHIP装置の圧力容器内部に装填された状態を示しています。この状態でアルゴンによる加圧をおこなうと、②に示すように、球状の炭素化物が高圧かつ静水圧のアルゴンで全表面を覆われた(加圧された)状態になります。さらにアルゴンで加圧された状態で加熱していくと、予備焼成温度よりも高い温度になることで炭素化物から水素、メタンなどの気体が生成し、③で示すように、炭素化物周囲にこれらの気体の高濃度領域が形成されます。さらに温度が1000°Cを超えて、水素、炭化水素の熱励起によるラジカルが生成する温度域になると、④に示すように、熱CVD反応が生じて、炭素化物周囲に気相成長グラフェンが生成します。また、炭素化物内部では水素、炭化水素ラジカルによるエッチングが生じることから、炭素化物表面とは異なる形態のグラフェン構造が形成されることとなります。一般的なCVD法の場合は、CVD装置を使用して、真に近い雰囲気の中で水素、メタン等の気体を外部から供給し、

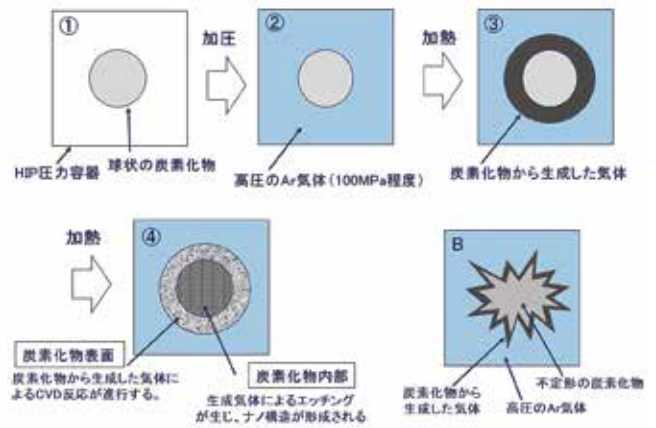


図2. 粉末充填方式による気相成長グラフェン生成のメカニズム

基板表面に気相成長物を生成します。これに対して粉末充填方式(HIP法)は、炭素化物の周囲を高圧かつ静水圧加圧された状態とすることにより、炭素化物の周囲にCVD容器のような状態を形成させるユニークな方法であり、超高圧CVDとも言えます。この方法では、図2のBに示すように、たとえ炭素化物の形状が不定形であったとしても、静水圧加圧であるためにすべての表面が同じ加圧状態になり、炭素化物の形態に拘わらずに、CVD反応が生じることも特徴です⁹⁾。

図3には、粉末充填方式により調整した気相成長グラフェンのSEMを示しました。a)はHIP処理前の球状原料樹脂が炭素化した状態であり、この段階では気相成長物は生成していません。b)は低温でHIP処理をした試料であり、炭素化物の表面に僅かに花卉

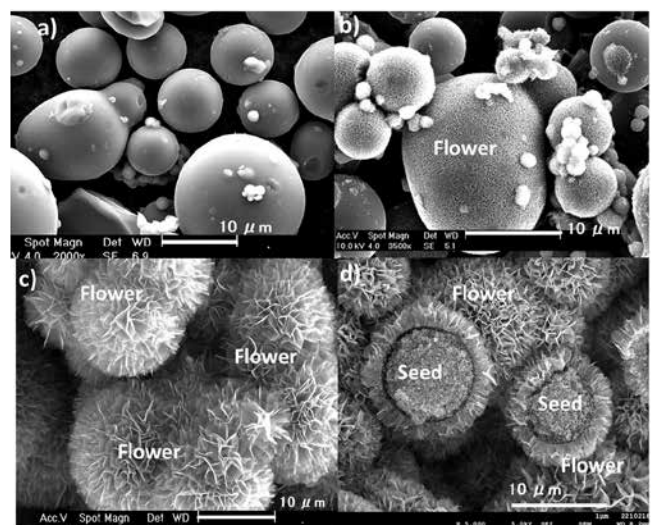


図3. 粉末充填方式により調整した気相成長グラフェンのSEM。a) HIP処理前の炭素化物粒子、b) 低温でのHIP処理品、c)、d) 最適温度でのHIP処理品。花卉様グラフェンをFlower、種子様グラフェンをSeedと表記。

様の気相成長グラフェンが生成しています。c) は適切な処理条件の試料であり、炭素化物の表面から花卉様の気相成長グラフェンが満開状態で生成しています。d) は c) と同じ試料ですが、球状の炭素化物が割れている個所から、内部に種子様のグラフェンが形成されていることが確認できます。なお、c) および d) の試料については、ラマン分光スペクトルにおける、G/2D ピーク比（積分値）は 0.8 未満となっており、Graf らが示したラマン分光スペクトルとグラフェンの積層数の相関から、グラフェンの積層数が数層程度であることを確認しています¹⁰⁾。

気相成長グラフェンを用いた中性子反射材の作製

HIP 法で調製した気相成長グラフェンである Graphene1 および Graphene2 を、別途調製した成形用のグラフェンバインダーと所定の比率で混合させた後で、金属製の粉体成形金型を使用して、外径 20mm、板厚 3 mm の成形体を作製しました。作製した Graphene1, Graphene2 の外観と表面および断面の SEM を図 4 に示します。(a) は Graphene1 の成形体であり、花卉様構造 (Petal-like graphene) が顕著に生成していることと、球状の炭素化物内部が露出している割合が高く、種子様構造 (Seed-like graphene) も容易に観察されます。これに対して、(b) の Graphene2 の成形体では、花卉様構造 (Petal-like graphene) が生成しているものの、種子様構造 (Seed-like graphene) は観察されませんでした。従って、Graphene2 は、Graphene1 に比較して、種子様構造 (Seed-like graphene) が僅かに生成している状態と考えられます。比較のために、人造黒鉛(東邦カー

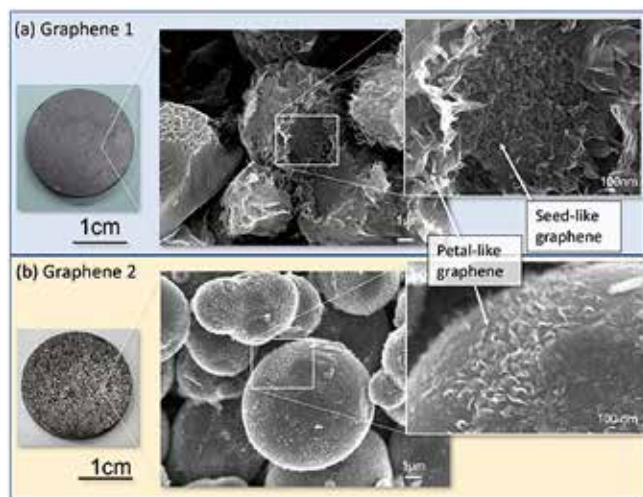


図4. 中性子反射材の外観およびFE-SEM。(a) Graphene1、(b) Graphene2¹¹⁾

ボン社製 MGY-71)、および市販のナノダイヤモンドの試料も作製しました⁷⁾。

中性子透過率および中性子総断面積の評価

理化学研究所の小型中性子源 RANS (RIKEN Accelerator-driven compact neutron systems) を使用して試料の中性子透過率の測定をおこないました。図 5 に RANS を使用した測定システムの構成図を示します。7 MeV のエネルギーで加速された陽子線をベリリウムターゲットに衝突させて、数 MeV の中性子を発生させます。その中性子は、ポリエチレンプレモデレータ (予減速材) およびメシチレンモデレータ (主減速材) で減速させて、冷中性子化されます。また、炭化ホウ素ゴムで構成される「スリット型コリメーター」にて中性子ビームを最終直径 10 mm まで徐々に狭め、試料に照射させました。試料から約 80 mm の位置 (裏側) に、n-GEM 検出器と呼ばれるガス電子増倍管付き二次元中性子検出器を設置し、透過した中性子をカウントし、透過率を測定しました⁷⁾。

測定した中性子の透過率の測定結果から、中性子と原子核の相互作用を考慮し、全中性子断面積 (単位は barn) を算出し、中性子エネルギーとの相関として図 6 に示しました。なお、ナノダイヤモンドの結果として干渉性 (コヒーレント) 散乱が優勢であった $5 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-3}$ eV 領域を参考に測定を実施しました⁵⁾。全中性子断面積の比較において、干渉性散乱を引き起こさない Graphite との比較が目安となります。Nano-diamond は 10^3 eV 領域以下で数百倍も高い全中性子断面積を示しました。Graphene1 は、Nano-diamond の約 3 分の 1 でしたが、Graphite の 50~80 倍程度の全中性子断面積を示しました。この

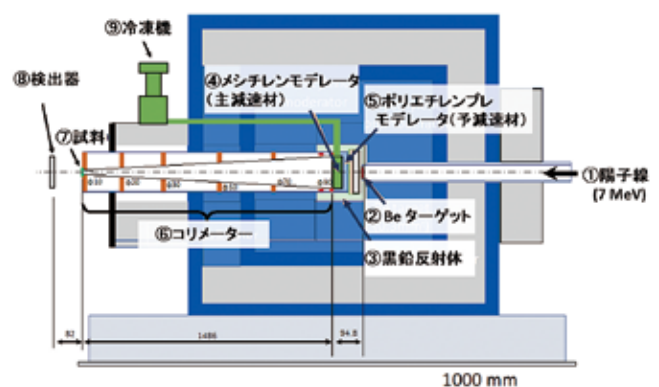


図5. RANSを使用した中性子透過率測定装置構成図。①加速器(陽子線7MeV)、②Beターゲット、③黒鉛減速材、④メシチレン減速材、⑤ポリエチレン減速材、⑥スリットコリメーター、⑦試料、⑧検出器(n-GEM)、⑨冷凍機⁷⁾

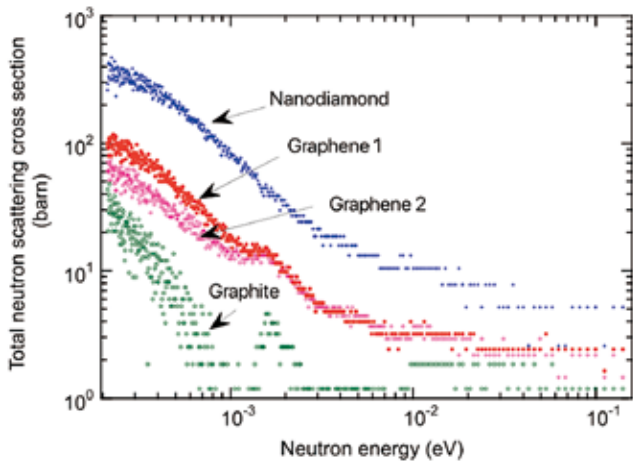


図6. 各試料の中性子断面積の比較

断面積の増加は、後述する中性子小角散乱により干渉性散乱によるものであると同定しています。また、HIP法により調製した気相成長グラフェンが、従来のGraphite構造には存在しない、冷中性子の波長と同レベルのナノサイズの繰り返し構造を有しており、その構造が冷中性子の干渉性散乱を生じさせることを確認しました。また、Graphene2よりもGraphene1が高い全中性子断面積を示したことから、気相成長グラフェンの種子様構造が、より冷中性子の干渉性散乱に寄与したと考えられます。

中性子小角散乱による繰り返し構造の評価

J-PARCのiMATERIA（茨城県材料構造解析装置）を使用して、図6に示した各試料について、中性子小角散乱（SANS; Small angle neutron scattering）を測定した結果を図7に示します。Graphene1、Graphene 2およびGraphiteで得られたSANSの $1 \sim 10 \text{ \AA}^{-1}$ の q 値の範囲に、Graphite 002の層間干渉に起因するブラッグ散乱ピークが認められました。またGraphene1およびGraphene 2について得られたSANSプロファイルは、 $q=0.15 \text{ \AA}^{-1}$ あたりで広いショルダーを示しており、これは花卉様構造（Petal-like graphene）および種子様構造（Seed-like graphene）に存在する繰り返し構造に起因すると考えられます¹¹⁾。繰り返し構造 d と q の関係式 $d=2\pi/q$ （ d : 繰り返し距離、 q : パラメーター）から、Graphene1およびGraphene2の d は4.8 nm、Nano-diamondの d は10.5 nmとなりました。種子様構造については、高分解能SEMによる構造解析により、グラフェンが皺や節をもちながら連結、集合したりボン状構造であることを確認しており、TEMの格子像観察から、皺、節の厚さを5 nm前後と推定しました¹²⁾。従って、SANSの測定から導きだされた4.8 nmの繰り返し構

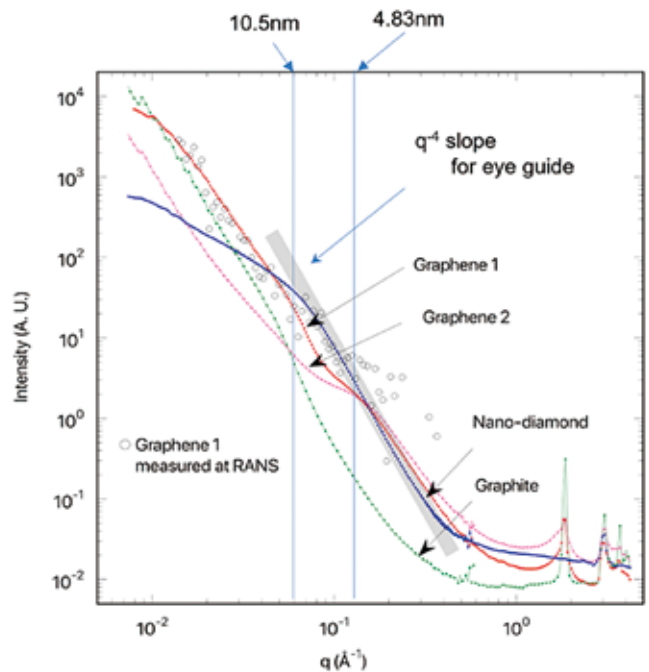


図7. 各試料のSANS

造 d の数値と概ね一致しており、種子様構造（Seed-like graphene）のりボン状構造が冷中性子の干渉性散乱を生じさせた可能性が高いと考えています。

中性子反射性能の向上

気相成長グラフェンを成形したGraphene1の中性子反射性能は、人造黒鉛よりは良好でしたが、Nano-diamondと比較すると不十分でした。中性子の干渉性散乱は、反射させたい中性子の波長と同じ長さの、繰り返し距離 d をもつ集団（粒子等）により、Bragg反射に類似した散乱が生じる現象ですので、良好な中性子反射性能をもつ材料の概念は、反射させたい中性子の波長 λ と同じ長さの繰り返し距離 d をもつ粒子の集団等を、できるだけ高密度に充填した成形体であると想定されます。HIP法による気相成長グラフェンは、中性子反射材としての初期的な検討段階ですが、気相成長グラフェンの密度等を調整することにより中性子反射性能が向上し、改良品（Improved sample）の全中性子断面積は改善し、Nano-diamondに近づいた例を図8に示します¹³⁾。このように、気相成長グラフェンの調製条件等を検討することにより、中性子の干渉性散乱を活用した、Nano-diamondを上回る、最適なナノサイズグラフェンの調製条件を見つける余地が残されていると考えており、鋭意改良に取り組んでいます。

謝辞

中性子反射材の試作と評価については、文部科学

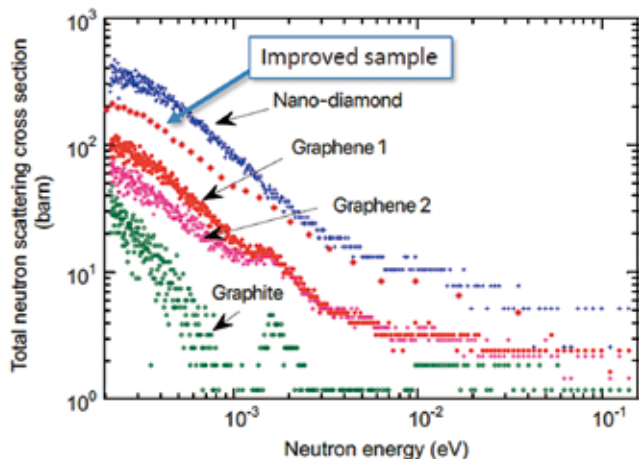


図8. 各試料の中性子断面積の比較

省の原子力システム研究開発事業による委託業務 (JPMXD0223813519) として、JAEA、RIKEN、当社、兵庫県立工業技術センター、茨城大学が実施した令和5年度「ナノサイズグラフェンの花開く、革新的中性子反射材の開発」として実施いたしました。J-PARC iMATERIA における中性子小角散乱測定は課題番号：2022PM3003 として実施いたしました。また、これらの成果を、「HIP 法による気相成長グラフェンの調製とその応用に関する研究」として、大分大学大学院工学研究科博士論文とさせていただきますことを関係者の皆様に感謝いたします。

参照

- 1) 吉沢英樹、「コンパクト中性子源実用化への期待と課題」、レーザー研究、第46巻、第10号 (2018年10月)、p560-563
- 2) 藤原 健、「国内外の中性子利用と中性子検出器の現状に関する調査研究」、産総研計量標準報告、vol19、No.4 2018年、p439-449
- 3) V.V. Nesvizhevsky, E.V. Lychagin,; A.Y. Muzychka, A.V. Strelkov, G. Pignol, K.V. Protasov, The reflection of very cold neutrons from diamond powder nanoparticles, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 595 (2008) 632-636.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.07.149>.
- 4) V. K. Ignatovich, V. V. Nesvizhevsky, Reflection of Slow Neutrons from Nanorod Powder, At. Energy 116 (2014) 132-143.
<http://doi.org/10.1007/s10512-014-9830-3>.
- 5) M. Teshigawara, Y. Tsuchikawa, G. Ichikawa, S. Takata, K. Mishima, M. Harada, M. Ooi, Y. Kawamura, T. Kai, S. Ohira-Kawamura, K. Nakajima, Y. Ikeda, Y. Kiyonagi, Measurement of neutron scattering cross section of nano-diamond with particle diameter of approximately 5nm in energy range of 0.2 meV to 100 meV, Nucl. Instrum. Methods A 929 (2019) 113-120.
<http://doi.org/10.1016/j.nima.2019.03.038>.
- 6) J.R. Granada, J.I.M. Damian, C. Helman, Studies on Reflector Materials for Cold Neutrons, EPJ Web Conf. 231 (2020) 04002.
<http://doi.org/10.1051/epjconf/202023104002>.
- 7) M. Teshigawara, Y. Ikeda, M. Yan, K. Muramatsu, K. Sutani, M. Fukuzumi, Y. Noda, S. Koizumi, K. Saruta, Y. Otake, New Material Exploration to Enhance Neutron Intensity below Cold Neutrons, Nanosized Graphene Flower Aggregation. , Nanomaterials, 13 (2023) 76
- 8) 村松一生、坂下由彦、原宣弘、大西良彦、「高密度アモルファスカーボンの開発と基板材料への応用」、神戸製鋼技法 vol39, No.4 (1989).
- 9) K. Muramatsu, K. Sutani, M. Toyoda, Preparation of vapor-phase grown graphene by HIP method and its formation mechanism, Carbon Reports Vol.4 No.1, DOI: 10.7209/carbon.040102
- 10) D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold, and L. Wirtz, Spatially Resolved Raman Spectroscopy of Single- and Few-Layer Graphene, Nano Lett. 7 (2007) 238-242. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl061702a>.
- 11) O. Glatter, O. Kratky, Small Angle X-ray Scattering, Academic Press, London, UK; New York, USA, 1982.
- 12) 村松一生 (2024)、HIP 法による気相成長グラフェンの調製とその応用に関する研究、大分大学大学院工学研究科博士論文
- 13) M. Teshigawara, Y. Ikeda, M. Yan, K. Muramatsu, K. Sutani, M. Fukuzumi, Y. Noda, S. Koizumi, K. Saruta, Y. Otake, Development of Nano-sized graphene material for neutron intensity enhancement below cold neutrons, Journal of Neutron Research. 2024, No. 2-3, p. 69-74. <https://doi.org/10.3233/jnr-240002>.

J-PARC シンポジウム2024開催報告

J-PARCシンポジウム2024は、2024年10月15日から17日にかけて、J-PARCセンターの主催により水戸市民会館で開催されました。本シンポジウムは、J-PARCで達成された科学的成果を基に議論を深め、将来の展望を描くことを目的として2009年より5年ごとに開催されている国際的な学会会議です。第4回目となる今回は、2008年に中性子ビーム(5月)およびミュオン施設(9月)が運転を開始してから15年を迎える節目にあたり、「Futures of J-PARC, Futures by J-PARC」をテーマとして実施されました。

10月14日には、「J-PARCが創る未来、探る謎ー次世代のエネルギーから宇宙までー」をテーマとした市民公開講座が開催され、多くの参加者が最新の研究成果に触れる機会となりました。15日から17日にかけては、過去15年間のJ-PARCでの成果や今後の展望、さらにJ-PARCで培われた新しい技術を中心として、プレナリーセッション、パラレルセッション、ポスターセッションが行われました。MLF関連のセッションでは、カーボンニュートラルリティ、実験技術と

解析手法の進展、量子デバイスとトポロジカル材料、循環型経済と環境持続可能性、生命科学における革新、そして海外の中性子およびミュオン施設の将来計画という6つのテーマが取り上げられました。シンポジウム全体では、93件の口頭発表および290件のポスター発表が行われ、約400名の国内外の研究者が活発な議論を繰り広げました。

さらに、18日にはリニアック加速器、MLF、ハドロン実験施設、ニュートリノ実験施設の見学会が実施されました。またシンポジウム前後には、第19回日韓中性子科学研究会や重水素科学に関する研究会を含む8つのサテライトミーティングも開催されました。詳細やプログラムについては、ウェブサイトをご覧ください。

<https://j-parc.jp/symposium/j-parc2024/index.html>

(日本原子力研究開発機構 J-PARCセンター 佐野 亜沙美)

ISNIE サマースクールおよびDENIM-XIII開催報告

2024年9月25日から27日の3日間、茨城県東海村にあるJAEA Tokai Mirai Baseにて、DENIM-XIIIが開催されました。さらに、その前日の9月24日には、同会場でISNIEサマースクールも行われました。このイベントは、世界各地の中性子施設で毎年開催する国際イベントであり、国際学会ISNIE (International Society of Neutron Instrument Engineers)の活動の一環として開催されました。ISNIEは、中性子施設で働く技術者やエンジニアが知識や技術を共有し、ネットワークを広げることを目的とした国際的なコミュニティです。

ISNIEサマースクールでは、中性子施設に関する経験が浅い技術者を主な対象に、専門家による講義が行われました。今年のテーマは「中性子装置の設計、運用、および中性子源との相互作用」であり、参加者は1日を通じて貴重な知識を学びました。

一方、DENIM (Design and Engineering of Neutron Instruments Meeting) は、中性子施設の設計や装置の開発に携わるエンジニアたちが集まり、技術交流を

目的とした会議です。2012年に始まったこの会議は、今回で13回目を迎え、これまで主に欧米で開催されてきましたが、アジアでの開催は今回が初めてとなりました。

DENIM-XIIIには合計115名が参加し、38件の口頭発表と32件のポスター発表が行われました。発表内容は、中性子分光器で用いられるチョツパーや検出器等の開発から、最新の施設情報、さらには将来計画に至るまで幅広く、多くの議論が交わされました。特に、参加者同士の活発な意見交換が印象的であり、濃密な3日間となりました。

また、会議の初日には恒例のDENIMチャレンジが実施されました。このアクティビティは、参加者がチームに分かれ、与えられた課題に取り組むことで技術者としての知識や経験を活かしながら競い合うものです。今年の課題は「用意された材料のみで、できる限り長時間回り続けるコマ作り」でした。各チームは創意工夫を凝らし、楽しみながらも技術者らしい真剣さで取り組み、互いの親睦を深めました。

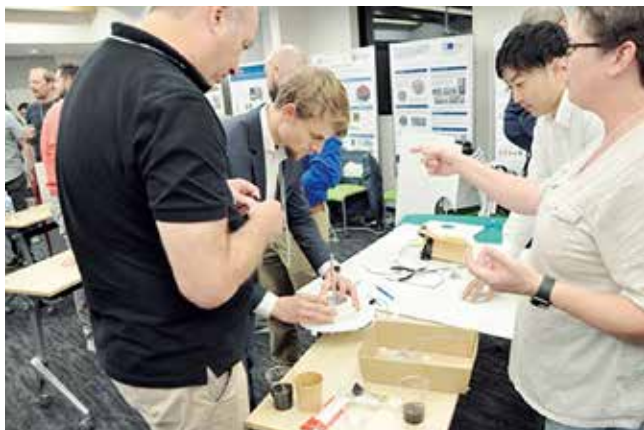
さらに、オプション企画としてJRR-3、J-PARC MLFの施設見学に加え、理化学研究所RANSの見学ツアーも実施され、参加者から非常に高い評価を得ました。これらの活動を通じて、参加者は中性子研究の最前線を直接目にし、貴重な経験を得ることができました。

今回のDENIM-XIIIは、アジア圏初開催という新たな挑戦を成功裏に収め、参加者間の交流をさらに深め、また、未来の中性子技術の発展に向けたステップとして、非常に意義深い会議となりました。

(日本原子力研究開発機構 J-PARCセンター 奥隆之)



DENIM-XIII 集合写真



DENIMチャレンジの様子

協議会の活動報告

◆金属材料研究会－中性子小角散乱合同実験報告

本研究会では、昨年度、iMATERIAを用いて、金属材料の中性子小角散乱実験を実施しました。実験参加企業から、様々な金属材料の実験結果について報告があり、活発な議論がされました。また、小角散乱のデータ解析方法について、北海道大学 大沼正人教授による講義・実習を企画しました。参加者には解析プログラムが配布され、金属材料解析における勤所の説明もあり、小角散乱ユーザーには貴重な機会でした。参加者は26名でした。

(2024年10月1日 航空会館ビジネスフォーラムで開催)

◆初級者向け Z-Code 講習会

初級者向け Z-Code 講習会を開催しました。

今回も昨年度と同様に講師の先生方の講義映像を特設サイトに掲載し、それを見て学習するオンデマンド方式としました。今年度は91名の方々に参加いただきました。参加者内訳は大学教員：15名、学生：26名、研究機関：14名、中性子産業利用推進協議会会員企業：16名、一般企業：16名でした。

(2024年8月8日から9月30日)

施設からのお知らせ

◆J-PARC MLF

2024B期の運転は12月11日(水)～2025年4月1日(火) 午前9:00です。

2025A期の一般利用課題(短期・1年)の公募が2024年10月17日から11月7日に行われました。申請数は363件でした(中性子、ミュオン合計)。そのうち一般利用課題(短期、1年)は362件(中性子312件、ミュオン 50件)、優先課題は1件(中性子)でした。

2025B期の公募は4月になります。新利用者支援課題へ申請のご相談は随時受け付けています。

◆JRR-3

令和6年度の供用運転中です。令和7年4月4日(金)まで供用運転を継続する予定です。

11月の定期課題募集では121件の応募があり、課題審査を実施しているところです。

次年度の運転計画については、決まり次第ユーザーズオフィスのホームページに掲載します。

詳しくは

<https://jrr3uo.jaea.go.jp/index.htm>
をご参照下さい。

◆茨城県ビームライン

産業利用課題を常時公募しております。

希望する実験時期の公募スケジュールをご確認いただき(希望する実験時期により締め切りが異なります)、募集要項をお読みの上、ご応募ください。

直近は第8回募集(3月に実験実施)で締切は令和7年1月15日(水) 12:00です。

詳細は茨城県ビームラインのウェブサイト

https://www.pref.ibaraki.jp/sangyo/kagaku/tyusei/procedure_industrial_use.html



をご覧ください。

※中性子・ミュオン実験のご相談はJ-JOINまで。秘密厳守でお受けしています

<https://jrr3ring.jaea.go.jp/jjoin/>

今後の行事予定

日時	会議名	場所	その他
2025年 1月20日	有機・高分子材料研究会 / NanoTerasu・中性子連携利用フォーラム	東北大学青葉山新キャンパス SRIS棟1F	https://j-neutron.com/posts/activity53.html
1月24日	2024年度磁性材料研究会	東北大学 片平北門会館2階エスパス 対面とZoomによるハイブリッド開催	https://www.j-neutron.com/posts/activity51.html
2月 12, 13日	小型中性子施設活用研究会	新居浜リーガロイヤルホテル	
2月24日 ～28日	11th International Meeting of the Union for Compact Accelerator-driven Neutron Sources	Pinnacle Hotel at the Pier (North Vancouver, Canada)	https://www.uwindsor.ca/science/chemistry/571/ucans-11
2月23日 ～28日	The 15th Polarized Neutrons for Condensed-Matter Investigations (PNCMI 2025)	Dongguan Exhibition International Hotel (China)	http://pncmi2025.ihep.ac.cn/
3月12日 ～14日	2024年度量子ビームサイエンスフェスタ 第16回 MLFシンポジウム, 第42回PFシンポジウム	つくば国際会議場	https://www2.kek.jp/imss/qbsf/2024/

日時	会議名	場所	その他
3月15日	2024年度液体非晶質研究会	つくば国際会議場 中会議室 202B 現地およびZoomによるハイブリッド開催	https://j-neutron.com/posts/activity52.html
3月19日	小角散乱く実験デザイン・解析>研究会	エッサム神田 5Fイベント ホール2	
3月23日 ~28日	MATRAC 1 School	Humburg (Germany) & Lund (Denmark)	https://ms.hereon.de/summerschool/058651/index.php.en
7月6日 ~10日	ICNS2025	Bella Center (Denmark)	https://www.icns2025.dk/
7月20日 ~25日	μSR2025	Delta Hotels St. John's Conference Centre	https://indico.triumf.ca/event/537/overview

◆リンクのご案内

中性子・ミュオン利用ポータルサイトJ-JOIN : <https://jrr3ring.jaea.go.jp/jjoin/>
 J-PARC : <https://j-parc.jp/c/index.html>
 J-PARAC MLF (Meet @ MLF) : <https://mlfinfo.jp/ja/>
 J-PARAC MLF (Meet @ MLF)パンフレット : <https://mlfinfo.jp/ja/reports/published.html>
 J-PARC センターユーザーズオフィス : <https://is.j-parc.jp/uo/ja/index.html>
 茨城県中性子ビームライン : <https://www.pref.ibaraki.jp/sangyo/kagaku/tyusei/bl-top.html>
 J-PARC MLF 成果検索 : <https://mlfinfo.jp/ja/publications.html>

JRR-3 : <https://jrr3.jaea.go.jp/>
 JRR-3 Twitter : https://twitter.com/JAEA_JRR3
 JRR-3 ユーザーズオフィス : <https://jrr3uo.jaea.go.jp/>
 (一財)総合科学研究機構(CROSS)中性子科学センター : <https://neutron.cross.or.jp/ja/>
 J-PARC MLF 利用者懇談会 : <https://is.j-parc.jp/MLFuser/>
 いばらき量子線利活用協議会 : <https://www.ibaraki-quantum.com/>

日本中性子科学会 : <https://www.jsns.net/>
 日本中性子科学会「国内の中性子実験施設」 : <https://www.jsns.net/facilities/>
 日本中間子科学会 : <http://jmeson.org/>

季報「四季」編集委員会

委員長 杉山 純 (CROSS)

委員 勅使河原 誠 (J-PARC)、佐野 亜沙美 (J-PARC)、水沢 多鶴子 (CROSS)、
坂本 直紀 (旭化成)、佐々木 宏和 (古河電工)

事務局 小室 又洋、綿引 美知枝 (中性子産業利用推進協議会)

※「四季」のバックナンバーは下記のサイトでご覧いただくことができます : <https://j-neutron.com/siki.html>

中性子産業利用推進協議会 (IUSNA) 季報「四季」【24年・冬】Vol.65

発行日 2024年12月25日

発行元 中性子産業利用推進協議会

〒319-1106 茨城県那珂郡東海村白方162-1 いばらき量子ビーム研究センター D201

TEL:029-352-3934 FAX:029-352-3935 E-mail:info@j-neutron.com

<https://j-neutron.com/> (2022年2月1日よりURLを変更しました)

本誌掲載物の著作権は著者が保有します。本誌の複写、転載等には著者の許可が必要です。