

## CONTENTS

P2 中性子産業利用推進協議会活動報告 P3 J-PARC/MLFの2014Bにおける課題採択結果 P4 中性子実験装置の紹介 P5 ミュオン技術の紹介 P5-7 研究トピックス P7 活動報告 P8 お知らせ

## 中性子利用における学術研究と産業利用

高エネルギー加速器研究機構 大友 季哉

「産業」という言葉は、辞書的には、商品やサービスの生産・提供を行うためのさまざまな経済活動を意味しており、中性子産業利用とは、中性子利用を経済活動に結びつけることになろうかと思えます。中性子利用は、中性子が物質中の原子核によって散乱されたり、吸収されたりする様子から原子核の状態を知るといった観測手段に過ぎません。中性子利用を短期間で経済活動に結びつけることは一般的には難しいと言えます。実際、J-PARC/MLFにおいても、物性や機能を支配する基本原理の解明を目指す学術研究が多数を占めています。しかしながら、J-PARC/MLFでは茨城県ビームラインを中心に、全実験課題数の2割から3割に相当する産業利用課題が実施されており、国際的に見てもユニークな状況が生まれています。私はこのような状況を今後も維持・成長させていくべきだと考えています。

物質透過能の高さや、軽元素の観測と磁気構造の観測、非弾性散乱実験の容易さなど、他のプローブでは代用できない中性子の特徴が必要とされるという点は、学術研究も産業利用も共通しています。学術研究の場合、測定対象となる物質は構成元素数を減らすなど、中性子による測定や解析が容易になるように物質をモデル化するということが行なわれます。一方、産業利用の場合には製品に限りなく近い物質を測定することが重要と思われまます。言い換えれば、測定や解析が困難な物質にも敢えてチャレンジせざるを得ない状況が起こりうるのは産業利用であるということになります。

このようなチャレンジを行なう場合に、正面突破だけではなく、中性子の特徴を最大限生かすような工夫が有効な場合も

あるかと思えます。例えば、微量な軽元素の位置や量を知りたい場合、中性子回折実験を行なうのが正面突破ですが、敢えて中性子非弾性散乱を行い、原子振動状態から推測することが有効となる場合もあり得ると思えます。このようなアプローチは未だ実績がありませんので、有効性については不明です。産業利用というモチベーションのもとに、物質と目的に合わせて新しいアプローチを模索することは、中性子利用の可能性を上げるものであり、学術研究にもポジティブにフィードバックされるものだと思います。電池材料の分野では、電池としての作動状況下での複雑な構造解析が必要とされており、実験手法・解析手法という点では、学術研究と産業利用の仕切りがなくなってきたという分野もあると認識しています。

チャレンジしつつも比較的短期間で成果を出すことが求められること、産業利用としての成果が必ずしも学術研究としての成果に直結しないなど、学術研究を主とする研究者が関与し難い面があるのも事実ですが、学術研究と産業利用の研究者がお互いに適切なバランスをとりつつ、前向きに協力していくことが必要であると思えます。

最近では、小型中性子源を用いたホウ素中性子捕捉療法(BNCT)によるガン治療や物質内部構造のイメージングなどが行われ、中性子利用の裾野がさらに広がりつつあります。J-PARC/MLFを凌駕するような新しい中性子の発生方法を長期的な視野に立つて検討することも必要です。いま、中性子利用がさらに飛躍するための節目・好機を迎えています。好機を生かすためには、学術研究のみならず、産業利用が促進されることが不可欠と考えています。産業利用の促進に、学術研究の立場から微力ながら貢献したいと思っています。

## 量子ビーム? 中性子もミュオンも

(株)豊田中央研究所 杉山 純

私がミュオン実験を始めたのは2001年秋ですから、いわゆる量子ビームを使うようになって13年経ちました。その間、最初は横目で中性子実験の模様を眺め、2010年頃からは中性子とミュオンを用いた統合解析を試みるようになりました。両者を使ってみると、中性子の良い点と悪い点、ならびにミュオンの良い点と悪い点が自分の中ではかなり明確になってきました。そして、両者の得意な部分を上手く使いこなすのが、最も有効であると最近では考えています。例えば、本号のミュオン連載記事にあるように、磁性元素を含む物質中のイオン拡散に関しては、速い拡散(つまり高温域)を中性子で測定し、遅い拡散(つまり中低温域)をミュオンで測定するというように使い分けするのが有効なようです。磁性に関しては、中性子回折パターンの解析では、複数の磁気構造候補から唯一解が決まらない場合に、ミュオンを使うと最も妥当な構造を決定できることもあります。実際、世界各国のミュオン施設のユー

ザーの多くは中性子も使っていますし、その逆に、中性子の専門家がミュオンを使うこともあります。多くの人が同様な結論に達するようです。また、一人のユーザーが中性子とミュオンの両方を使うのが困難な場合には、同一物質について中性子とミュオンのユーザーが各々実験し、結果を共同で評価する例も増えているように思います。

産業界では、日本のみならず世界各国でも、中性子ユーザーは数多くいますが、ミュオンユーザーは極めて稀です。幸い、J-PARC/MLFでは中性子もミュオンも使えます。ミュオンでは「超低速ミュオン顕微鏡」と言う革新的なビームも完成目前です。J-PARC/MLFの大強度の負ミュオンを用いた特性X線解析(四季Vol.20 p.4参照)も、軽元素の組成分析に新たな展開をもたらさそうです。既にミュオンを使い始めた産業界ユーザーもいるかも知れませんが、この流れがさらに広がり、放射光も含めた「統合解析」が産業界の主流となり、結果として、世界を凌駕するような研究成果が生まれ、製品開発につながることを期待しています。



# 中性子産業利用推進協議会活動報告

## ● 2014年度総会および2013年度成果報告会

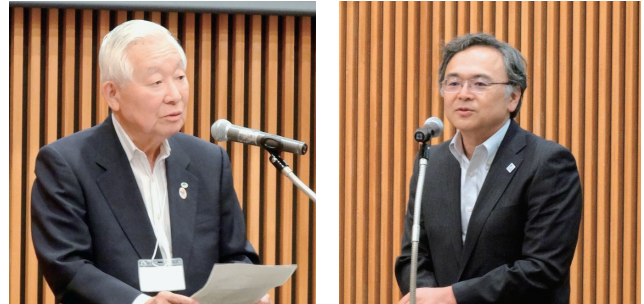
7月24日(木)に秋葉原コンベンションホールにおいて、庄山悦彦副会長、須藤亮運営委員長、会員企業48社(委任状含む)他から計129名が出席し、2014年度総会および2013年度成果報告会を開催しました。

2014年度総会では、初めに庄山悦彦副会長の挨拶があり、来賓として川上伸昭文部科学省科学技術・学術政策局長の挨拶をいただきました。続いて、須藤亮運営委員長の挨拶がありました。総会の議事においては、2013年度事業報告と決算報告、会員の入退会、2014年度事業計画と予算案、分担金の減額措置の各項目について審議を行い、全て承認されました。

2013年度成果報告会では、池田裕二郎J-PARCセンター長から昨年5月23日に発生したJ-PARCのハドロン実験施設における放射性物質漏洩事故に関する説明があり、最近国際誌に掲載された研究成果の紹介を含めて、J-PARC/MLFの現状について報告がありました。続いて、林眞琴茨城県企画部技監がJ-PARC/MLFにおける産業利用の統計データと茨城県BLの現状、産業利用成果を紹介しました。その後、(株)富士通研究所の淡路直樹氏が「交換結合膜界面における磁気構造の中性子反射率とX線による解析」、(株)東芝の笹川哲也氏が「層状Li-Ni-Mn複合酸化物系正極電池材料における充放電過程の結晶構造解析」、花王(株)

の久米卓志氏が「層状界面活性剤処理によるヒト皮膚角層の構造変化の中性子小角散乱解析」、富士フイルム(株)の松井高史氏が「有機・アモルファス機能性材料の中性子解析による開発」、味の素(株)の柏木立己氏が「アミノ酸・核酸の中性子構造解析」と題して報告されました。それぞれの講演に対して多くの質問がありました。成果報告会には163名もの参加者があり大変盛況でした。

総会と成果報告会のあと、懇親会が開催され、101名の方にご参加いただき、産学官の懇親を深めるとともに、J-PARC/MLFの産業利用などについて活発な意見交換がありました。



庄山悦彦副会長と川上伸昭文部科学省局長の挨拶



成果報告会の様子



懇親会における西谷CROSS理事長の挨拶と会場の様子

## ● 要望書の提出

### (1) 日本原子力研究開発機構への提出

6月23日(月)に松浦祥次郎原子力機構理事長に対して、日本中性子科学会(代表:金谷利治会長(京大教授))と東京大学物性研究所中性子科学研究施設(代表:柴山充弘教授)と共同で、JRR-3の早期運転再開に関して要望書を提出しました。

原子力機構からは松浦祥次郎理事長、上塚寛理事(原子力科学研究部門長)と内海 渉量子ビーム応用研究センター副センター長が出席されました。

日本中性子科学会、東大物性研、中性子産業利用推進協議会がそれぞれの立場からJRR-3の重要性と再稼働への強い希望を資料に基づいて説明し、JRR-3の早期運転再開に向けての要望書を提出しました。協議会からの要望事項は下記の5項目です。

### (2) 文部科学省への提出

7月3日(木)に下村博文文部科学大臣に対して、庄山悦彦副会長からJ-PARCやJRR-3に関して要望書を提出しました。文部科学省からは川上伸昭科学技術・学術政策局長と工藤雄之量子放射線研究推進室長ほかが出席されました。

協議会からは、庄山悦彦副会長と林眞琴事務局長が、「要

- 1) 早期運転再開
- 2) 運転時間の増加
- 3) 高経年化対策ならびに次期炉計画の推進
- 4) 量子ビーム応用研究部門と研究炉運転管理部門の一体化
- 5) 量子ビームプラットフォームの構築

松浦理事長の要望書に対する回答は、学术界と産業界のJRR-3の早期運転再開と次期炉の計画推進などについての要望はよく理解した、運転再開については原子力規制委員会の動き方に支配されるため、原子力機構自体がどうこうできるものではない、原子力機構としても早期運転再開に努力していくのでご協力をお願いするとのことでした。

望書」ならびに補足資料「中性子の産業利用」と「JRR-3の必要性」に基づき、

- 1) J-PARCの27年度の9サイクル運転の実現
- 2) J-PARCの出力の早期増強
- 3) J-PARC利用料金の低廉化とJ-PARCセンターへの還元



- 4) JRR-3の早期運転再開と運転時間の維持・増加、高経年化対策ならびに次期炉計画の推進
- 5) 原子力機構とJ-PARCの研究スタッフの充実
- 6) 量子ビーム応用研究部門と研究炉運転管理部門の一体化

7) 量子ビームプラットフォームの構築の7項目について要望しました。

川上局長からはいずれの項目も文部科学省としてよく理解できる内容であるとのコメントをいただきましたが、詳細は省略させていただきます。

## J-PARC/MLFの2014Bにおける課題採択結果

J-PARC/MLFの2014年度下期(2014B)の運転日数は当初予定の69日から増え、80日運転されることになりました。KEKのS型課題やJAEAのプロジェクト研究、および装置グループの利用などを除いて一般利用に供されるのは644日であり、比率では53.6%です。

一般課題公募においては、281件の申請があり、160件が採択されました。採択率は56.9%です。そのうち、産業界からは成果専有の3件を含めて26件の申請があり、18件が採択されました。採択率は69.2%です。CROSSが管理する共用法装置におけるトライアルユース制度では7件の申請がありましたが、そのうち3件が産業利用です。茨城県のiMATERIAには成果公開で4件、成果専有で3件が採択されました。従って、J-PARC/MLFの2014Bにおける採択件数は合計で174件です。

茨城県BLとトライアルユース制度を含むJ-PARC/MLFの産業利用採択課題の合計は29件で、そのうち成果専有での利用は7件です。2014Bにおいて採択された成果公開での産業利用課題を表1に示します。

表1 2014Bにおける産業利用採択課題

ビームライン	分類	実験責任者	実験責任者所属機関
BL02 ダイナミクス解析装置「DNA」	J-PARC 一般公募	増井友美	住友ゴム工業
BL10 中性子源特性試験装置「NOBORU」		今川尊夫	日立製作所
BL15 大強度型中性子小中角散乱装置「大観」		杉山直樹	E・T・E
		南部博信	太陽化学
		谷山 明	新日鐵住金
		和泉篤志	住友ベークライト
BL16 高性能試料水平型中性子反射率計「SOFIA」		久米卓志	花王
		雨宮一樹	トヨタ自動車
BL17 試料垂直型偏極中性子反射率計「SHARAKU」		川浦宏之	豊田中央研究所
BL19 工学材料回折装置「匠」		佐々木宏和	古河電工
	野崎 洋	豊田中央研究所	
	長谷川良雄	アート科学	
	篠原康浩	新日鐵住金	
BL20 材料構造解析装置「iMATERIA」	松永純治	日本核燃料開発	
	野崎 洋	豊田中央研究所	
	池田知廣	本田技術研究所	
BL02 ダイナミクス解析装置「DNA」	茨城県 一般公募	猪谷秀幸	ダイハツ工業
		木村英和	日本電気
		福田一徳	キヤノン
BL15 大強度型中性子小中角散乱装置「大観」	共用法装置 トライアル ユース制度	山口 真	FC-Cubic
BL17 試料垂直型偏極中性子反射率計「SHARAKU」		中田 克	東レリサーチセンター
		伊藤博人	コニカミノルタ

図1には2014Bにおける採択課題の申請元別分類と利用する装置別分類を示します。産業利用の比率は16.1%であり、2014Aの19.8%から更に減少し、2008年の供用開始以来の最低となりました。図1下に装置別の分類を示します。茨城県の材料構造解析装置iMATERIAが13.2%で継続的に利用されていますが、最近比率が減少傾向にあります。次いで、BL15大強度型中性子小中角散乱装置「大観」が9.8%です。表1にも示したように一般利用では産業界から「大観」で5件も採択されています。成果専有とトライアルユースの合計3件の利用も含めると産業利用採択課題の27.6%を占めています。上記以外では、BL01の「4次元空間中性子探査装置(4SEASONS)」とBL02の「DNA」が7.5%となっています。

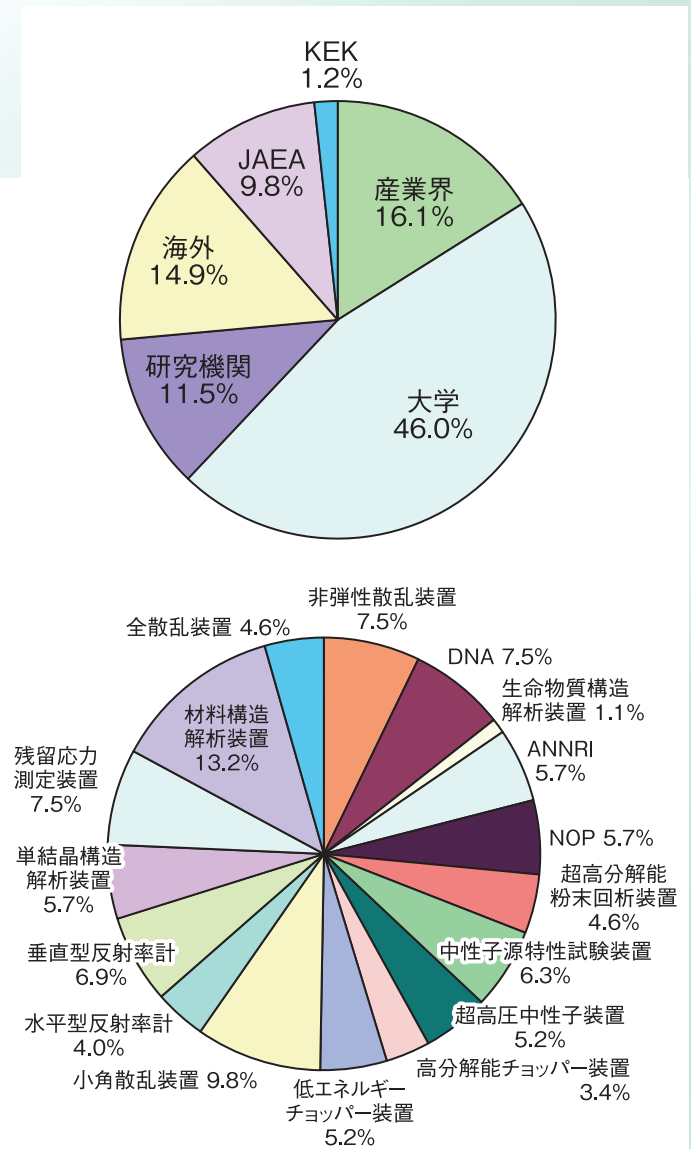


図1 2014Bにおける採択課題の申請元分類と装置別利用状況



図2にJ-PARC/MLFが共用を開始した2008年以降の採択課題件数の推移を示します。2014Bは運転時間が2014Aとほぼ同じになったためにほぼ同数の課題が採択されました。全体的に産業界の利用が2013B以降減少しています。2014Bまでに1,277件の課題が採択されていますが、産業利用が29.4%、大学利用が38.8%となり、大学の利用率との差が開いてきています。

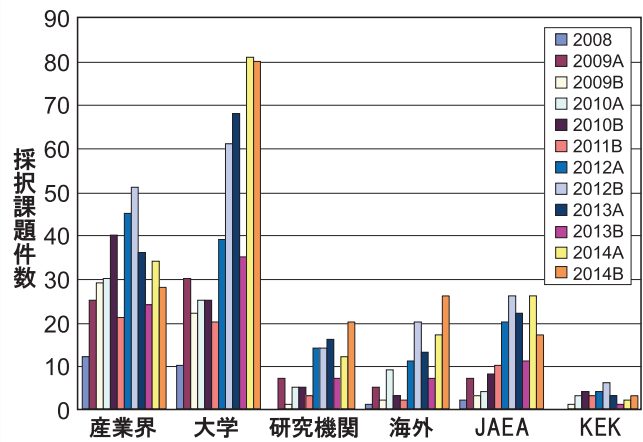


図2 J-PARC/MLFにおける2008から2014Bにおける課題採択の推移

## 中性子実験装置の紹介

### ●J-PARC/MLFの実験装置 高強度全散乱装置 BL21「NOVA」

高エネルギー加速器研究機構 大友 季哉、池田 一貴  
日本原子力研究開発機構 鈴谷 賢太郎

中性子高強度全散乱装置NOVAは、中性子の水素を観察する高い能力とJ-PARC/MLFの世界最高強度レベルのパルス中性子源に、約14m<sup>2</sup>もの広い検出領域の中性子検出システムを組み合わせ、液体から結晶まで多様な物質の構造を、広い距離スケール(原子のナノサイズのレベルから相分離等のサブミクロンサイズのレベルまで)で観察が可能な装置です。図1にNOVAの概要を、表1にNOVAの主な仕様を示します。図1の緑色の部分が中性子検出器です。

NOVAでは、測定された回折プロファイルをフーリエ変換することで、高い空間分解能を持つ動径分布関数が得られるのが装置としての特徴で、ブラッグピークを生じない不規則な構造の解析にも適用できます。動径分布関数は、ある原子を中心として半径rの距離にいる原子の分布を示し、不規則な原子配置を決めることが可能です。この方法では、水分子が絶え間なく動いている液体の水分子の配置も瞬間写真を撮るように観察することもできます。図2に全散乱法により観測された水の中での水分子の配置を示します。動径分布関数の解析により、水の中の水分子1個の周りには、平均して約4個の水分子が存在していることや、水素結合の距離は約1.8Åであることが分かります。NOVAは、動径分布関数の測定と解析に加えて、高強度粉末回折装置として微量試料(mg程度)のリートベルト解析を目的とした測定も可能です。

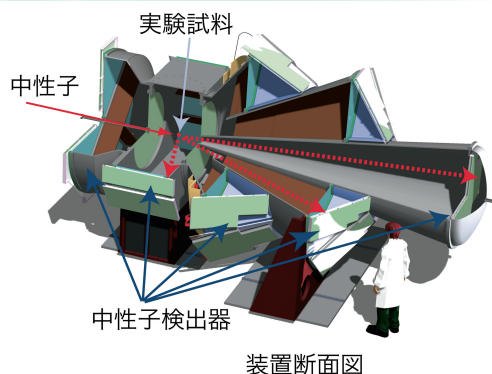


図1 パルス中性子高強度全散乱装置NOVAの構造

NOVAには水素貯蔵材料を研究するための試料環境として、最高100気圧(10MPa)までの水素雰囲気下で水素の吸蔵・放出過程を観察できるガス設備を整備してあります。J-PARC/MLFの大強度中性子源との組合せにより水素吸蔵材料の水素吸蔵・放出過程における構造変化を秒単位のリアルタイムでの測定も可能です。また、水素貯蔵材料は、水素の吸蔵・放出過程で数十%の体積膨張を生じたり、結晶から非結晶(アモルファス)に変化したりします。NOVAでは、リートベルト解析と動径分布関数の解析から、これらの構造変化を解析することが可能です。

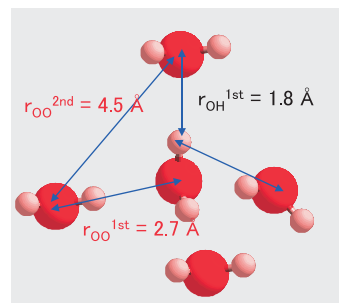


図2 全散乱法により観測した水の中での水分子の配置

表1 NOVAの主な仕様

測定領域	0.1 nm <sup>-1</sup> < Q < 1000 nm <sup>-1</sup> 0.006nm < d < 60nm
中性子波長	0.012nm ~ 0.83nm
装置の特徴	ガラス, 液体, 結晶等, 多様な物質の構造解析が可能
ビームサイズ	最大 20mm x 20mm (四象限スリットにより可変。最小サイズの目安は5mm x 5mm)
特殊環境	in-situ水素貯蔵過程観察 (最大10MPa, 50K~473K) 高温炉(室温~1370 K)

NOVAでは、水素貯蔵材料、リチウムイオン電池材料、金属ガラス、液体など様々な物質の構造解析が行なわれています。水素貯蔵材料については、水素ガス雰囲気下でのその場測定も開始されています。水素ガス雰囲気下その場測定については、事前に測定条件を検討することが必要になりますので装置グループにご相談ください。



# ミュオン技術の紹介

## ミュオンによる固体内イオン拡散の測定

(株)豊田中央研究所 杉山 純

化学電池では、各種のイオンが電荷担体となっています。従って、電池内でのイオンの動きを調べることは、電池全体の充放電速度を始めとする電気化学性能の律速要因をより良く理解し、さらに改良していくために重要です。一般にイオンの動きやすさ、すなわち自己拡散係数 ( $D$ ) は液体内の方が固体内より桁違いに大きいことが知られています。そこで、多くの電池では、電解質には液体を、電極には固体を用います。さらに、固体内拡散の影響を小さくするために、電極には拡散距離を小さくする工夫が施されています。最近では、安全性や単位体積当たりのエネルギー密度を向上させるために、全固体電池も開発されています。そこでは、固体内の  $D$  も全体性能に効いてきます。

図1に  $\text{Li}^+$  や  $\text{Na}^+$  の  $D$  を測定する手法を示します。ここで、NMRや  $\mu\text{SR}$  では、核磁場を有するイオン ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{F}^-$  等) のみが測定対象となります。物質固有の  $D$  を求める微視的手法には、核磁気共鳴 (NMR、 $\beta$ -NMR)、中性子準弾性散乱 (QENS)、メスbauer分光 (MS)、ミュオン・スピン緩和 ( $\mu\text{SR}$ ) があります。しかし、NMRは  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$  等の磁性元素を含む物質中の  $D$  を測定するのが苦手です。QENSの測定下限は、多くの電池材料に予想される  $D$  ( $10^{-10}\text{cm}^2/\text{s}$  以下) を下回ります。MSの測定対象は  $\text{Fe}$  を含む物質に限定されます。一方、 $\mu\text{SR}$  は磁性元素を含む物質中でも  $D$  を測定できます。これは零磁場下と核磁場相当の弱い磁場 (概ね数10G) 下で得られる結果の相違から、核磁場の寄与を抽出できるからです。さらに、 $\mu\text{SR}$  の時間窓は、電池材料に予想される  $D$  に対応する核磁場揺らぎの範囲を包含しています。問題はイオンが拡散する状況で、正ミュオンが静止しているかどうかです。例えば、層状酸化物のように正ミュオンが酸素と安定な結合を作る物質中では、磁性元素を含んでも、核磁場の揺らぎから  $D$  を見積もることができます。

図2に充電状態の  $\text{LiCoO}_2$  正極 (組成は  $\text{Li}_{0.73}\text{CoO}_2$ ) の零磁場下での  $\mu\text{SR}$  時間スペクトルの温度変化を示します。図2から分かるように、100Kでは静的な核磁場緩和を示します。しかし、225K、275Kと温度が上昇すると、核磁場が揺らぎ始めるので緩和が抑制されます。各スペクトルを解析すると、揺らぎ速度 (=  $\text{Li}^+$  イオンのジャンプ頻度) が求まり、これとジャンプ距離・ジャンプ先の占有率から拡散係数を見積もることができます。

現在のミュオンビームの飛程は約  $150\text{mg}/\text{cm}^2$  で、密度  $1\text{g}/\text{cm}^3$  の物質中では、深さ1.5mmまで到達しますが、より先進的なミュオンビームの開発も進んでいます。たとえば、J-PARC/MLFで開発中の超低速ミュオン顕微鏡では、ミュオンビームを極端に低速化かつ単色化します。一般的な電池材料であれば、深さ200 nmまで  $2\sim 5\text{nm}$  の分解能でミュオンを打ち込める予定です。これにより、模擬的な全固体電池内の電極や電解質、その界面での  $D$  や  $\text{Li}$  量を決定できるものと期待しています。

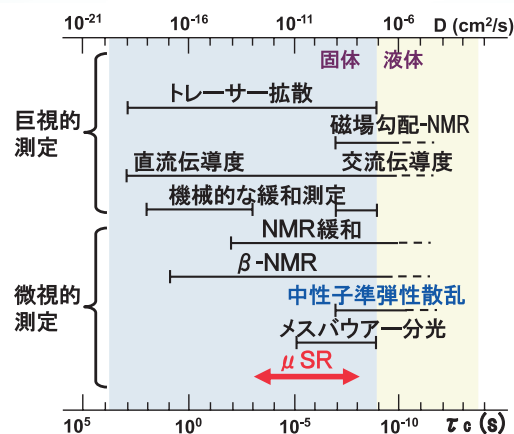


図1 固体内のイオン拡散係数を測定する手法

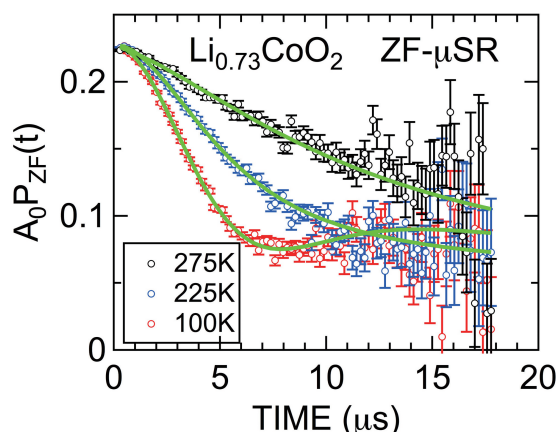


図2 充電状態の  $\text{LiCoO}_2$  正極 (組成は  $\text{Li}_{0.73}\text{CoO}_2$ ) の零磁場下での  $\mu\text{SR}$  時間スペクトルの温度変化

## 研究トピックス

### ●J-PARC

#### パルス中性子による中性子ブリルアン散乱

高エネルギー加速器研究機構 伊藤 晋一、横尾 哲也  
 東京大学 益田 隆嗣、吉沢 英樹

スピン波やフォノンなどの物質中の集団励起は、通常、大型の単結晶試料を用いて中性子非弾性散乱実験によって測定されますが、実験条件を工夫することにより、粉末試料を用いても測定することが可能です。前方散乱近傍で非弾性散乱を測定する中性子ブリルアン散乱実験は、単結晶ではない物質の集団励起を観測するための優れた実験方法

です。粉末試料からの散乱強度は、動的構造因子の粉末平均により散乱ベクトル  $Q$  が増加すると急激に減衰します。すなわち、粉末強磁性体のスピン波の散乱強度は、(000) 近傍の前方にのみ散乱強度があります。この小さい  $Q$  領域で数 meV の励起を観測するためには、中性子分光の運動学的制限により、サブ eV 領域の入射中性子エネルギー ( $E_i$ ) を使い、散乱角が  $1\text{deg}$  程度の低角領域で、高いエネルギー分解能 ( $\Delta E/E_i$ ) で中性子非弾性散乱を観測する必要があります。J-PARC/MLFのBL12に設置された高分解能チョッパー分光器



HRCでは、0.5deg程度までの低角領域においてバックグラウンドを低減させ、中性子ブリラン散乱実験が可能となったので実験例を紹介しします。

粉末試料の強磁性体 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  (キュリー温度： $T_c=316\text{K}$ )と $\text{SrRuO}_3$  ( $T_c=165\text{K}$ )のスピンの波励起を明瞭に観測しました。どちらの系もわずかに変形した立方晶のペロブスカイト構造を有します。前者は、巨大抵抗効果を示す典型的な物質で、そのスピン波は、単結晶試料を用いてよく調べられています。後者は、スピン軌道相互作用の結果、異常ホール効果を示す物質として近年注目されていますが、中性子非弾性散乱実験に必要な大型の単結晶試料は合成されていません。HRCで測定した $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ のスピン波のピーク位置(分散関係)を図1に示します。6Kと245Kで測定しましたが、いずれも分散関係は、強磁性スピン波を示す $E(Q)=DQ^2$ でフィッティングすることができました。スティッフネス定数 $D$ は6Kでは $130\pm 4\text{meV}\text{\AA}^2$ 、245Kでは $88\pm 2\text{meV}\text{\AA}^2$ でしたが、これらの値は単結晶を用いて報告されている値と一致しました。これにより、HRCにおけるこの実験手法の正しさが証明されたと考えます。同じ方法で、 $\text{SrRuO}_3$ のスピン波を7Kで測定したところ、分散関係は $E(Q)=E_g+DQ^2$ でフィッティングでき、 $E_g=2.2\text{meV}$ のエネルギーギャップがあることを見出しました。これは $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ と比べると明確な相違であり、現在、 $E_g$ の温度変化を調べて $E_g$ の起源を解明するための研究を行っています。

以上、HRCでの中性子ブリラン散乱実験について紹介しました。物質科学研究や材料開発では、新しい物質が

合成されても、それが構造的にも化学的にも複雑な場合には、必ずしも大型の単結晶試料が合成されるわけではありません。HRCの中性子ブリラン散乱実験は、粉末試料や多結晶試料、液体試料を用いても、集団励起モードを観測できるものであり、物質開発に対して有望な実験手法がJ-PARC/MLFにおいて可能になったことを示すものです。

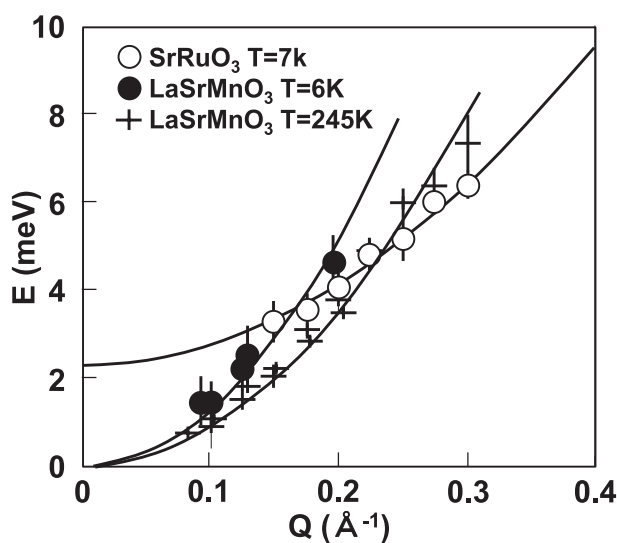


図1 HRCにおける中性子ブリラン散乱実験 (ペロブスカイト強磁性体のスピン波、実線はフィッティング結果)

## ●JRR-3

### 重水素燃料電池と中性子散乱

茨城大学 小泉 智

固体高分子形燃料電池(PE(M)FC: Polymer Electrolyte (Membrane) Fuel Cell)は、水を燃やす燃焼釜で、水の電気分解反応の逆反応である $\text{H}_2(\text{g}) + (1/2)\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ に伴うギブスエネルギー変化 $\Delta G^\circ = -237.2\text{kJ/mol}$ に相当する起電圧 $E^\circ = 1.23\text{V}$ を得ることができます。この燃焼釜において高分子電解質膜は心臓部です。膜の厚みは数十 $\mu\text{m}$ で、両面は白金触媒層でコートされ、膜電極接合体(MEA)と呼ばれる積層膜として利用されています。燃料の水素ガスはアノード極の白金触媒で活性化されてプロトンになり、高分子電解質膜内部の水路を経てカソード極へ伝導し、酸素と反応して水になります。実際の燃料電池では、膜抵抗が水による膨潤状態に強く依存するために、起電力は理論起電力より小さいものになります。そのため燃料電池の研究では、電池内部の水に着目しています。

我々は、水素ガスの代わりに同位体である重水素ガスを用いて燃料電池を動作させ、その発電特性試験を行いました。その結果、重水素ガスを燃料とする燃料電池は、水素ガスのものと比較して約4%高い発電特性を示すことが実証されました。これは重水素の場合のギブスエネルギー変化が $\Delta G^\circ = -243.4\text{kJ/mol}$ であり、相当する理論起電力は $E^\circ = 1.26\text{V}$ であるためです。そこで重水をリサイクルする図1のようなシステムを考案しました(特許第5504498号)。重水素は燃料として消費して捨てるのではなく、電気エネルギーを取り出すための作動媒体として循環させる循環させるシステムです。適用先としては、限られたスペースに高効率で燃料を搭載する必要のある潜水艦が考えられます。

重水素燃料電池を考案するに至ったきっかけは中性子線による燃料電池研究でした。筆者は茨城県東海村で中性子小角散乱による燃料電池研究を行っています。重水素で発電を行えば、重水素はアノード極で触媒の助けを借りて重陽子になり、やがて高分子電解質に入ります。そして、カソード極で酸素と反応し重水になり、再び高分子電解質を膨潤させます。発電途中で燃料を水素/重水素に切り替えると、コントラストが変化して中性子小角散乱のシグナルが大きく変化します。そして高分子電解質膜のイオンクラスター・チャンネル構造や、水の動きが追跡できるというアイデアです。

本研究は茨城大学と旧原子力機構量子ビーム応用研究部門との共同で実施しました。この場を借りて関係者に感謝申し上げます。

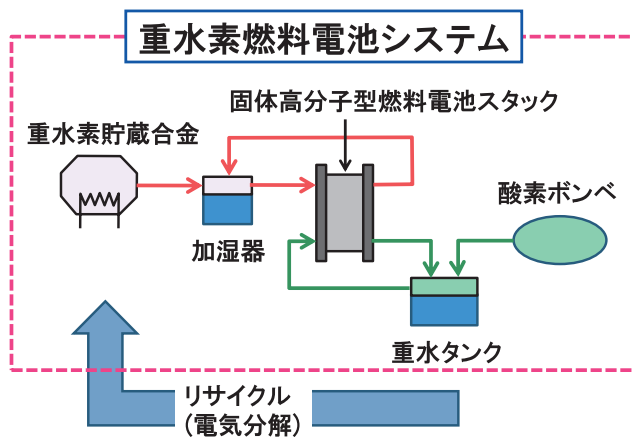


図1 重水素燃料電池システムの模式図

5'-イノシン酸2ナトリウム・5'-グアニル酸2ナトリウム混晶の中性子結晶構造解析

味の素(株) 柏木 立己

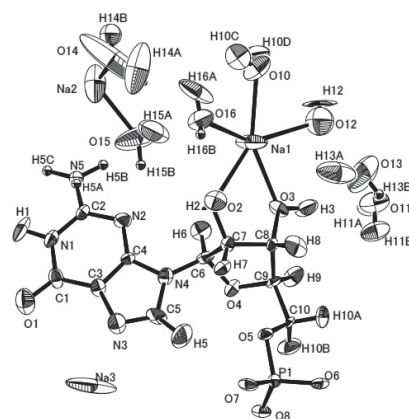
5'-グアニル酸2ナトリウム (GMP・2Na) と5'-イノシン酸2ナトリウム (IMP・2Na) は、核酸系の「うま味」調味料として広く製造販売されています。IMP・2NaとGMP・2Naの混合水溶液からは、両者の混晶 (I+G) が析出します。I+Gは、粉末X線回折のパターンがIMP・2Na 7.5水和物 (IN) と殆ど同じであり、またIMPとGMPの含有比が結晶化条件により変動するため、置換型の混晶であると推定されています。核酸プリン塩基のC2位には、IMPではHが結合しているのに対し、GMPではNH<sub>2</sub>が結合しています。I+GのX線結晶構造解析では、GMPのC2位のNH<sub>2</sub>の存在は確認されていますが、IMPのC2位のHの存在は確認できず、I+Gが混晶であることの直接的な証拠は得られていません。水素原子を特異的に観測できる中性子結晶構造解析は、I+Gが混晶であることを構造的に実証するために最適な手法であると考え、J-PARC/MLFの茨城県生命物質構造解析装置 (iBIX) を用いてI+Gの構造解析を行いました。

I+Gの結晶化では、0.30g/mlのIMP・2NaとGMP・2Naの等量混合水溶液から0.5 mm長程度の種晶を調製し、それらを0.28g/mlのIMP・2NaとGMP・2Naの等量混合水溶液中に20℃で静置し、数ヶ月後かけて1cm以上の大きさに成長させました。調製したI+G結晶を弱陰イオン交換カラムで分析した結果、GMPの取込み率は約37%でした。iBIXにより温度約100K、1セッティング当たりの露光時間2時間の条件で、I+G結晶の中性子回折データを収集しました。約3日間の測定により0.8Å分解能程度の良質なデータを取得し、I>2σ(I)でのR因子=0.109で構造を決定することができました。

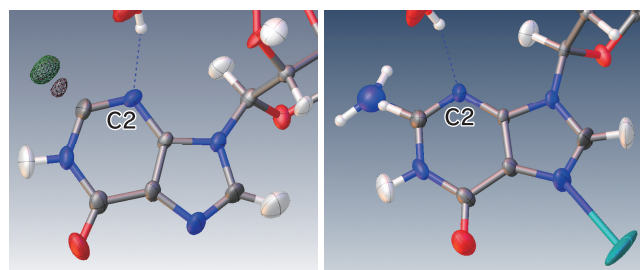
図1に解析したI+Gの結晶構造を示します。I+Gは多くの結晶水を含み、更にそれらが乱れた構造をとっているため、X線回折では水素原子を直接観測するのは困難でした。一方、中性子回折では、水和水の水素原子を含め、殆どの水素原子を明瞭に観測でき、その多くを非等方性温度因子で精密化して、I+G結晶中の複雑な水素結合ネットワークを詳細に解析することができました。本解析の主目的はI+Gが混晶であることを確認することでしたが、図1 (b) に示すように、IMPとGMPが結晶構造中の同じ位置に存在していることが分かりました。すなわち、I+Gの結晶構造は、INの結晶構造中のIMP分子が占める位置が統計的ランダムにGMPに置き換わることにより構築されていることを示しています。その置換率は、今回の中性子結晶構造解析に用いた結晶の場合、液体クロマトグラフによる分析では約37%でした。中性子結晶構造解析において、IMPとGMPの占有

率を精密化したところ、GMPの占有率は42%に収束し、両者はほぼ一致しました。さらに混晶であることの結論の信頼性を高めるために、オミットマップを計算しました。図1 (c) には、IMPのC2位に結合したHと、GMPのC2位に結合したNH<sub>2</sub>を除いて計算させた差フーリエ原子核散乱長密度図も併せて示してあります。当該部分の原子モデルは省略し、オミットマップの+5σレベルを緑色で、-5σレベルを灰色で表示してあります。図から分かるように、プリン環のC2炭素の先にはIMPのH5Aに相当する位置に負の原子散乱長密度が、GMPのN5に相当する位置に正の原子散乱長密度が確かに検出されています。このような結果から、中性子結晶構造解析によりI+Gが混晶であることを初めて構造的に確認したと言えると考えます。

本研究の実施に当たっては、茨城大学の日下勝彦准教授、山田太郎准教授、細谷孝明助教、田中伊知朗教授、J-PARCセンターの大原高志研究副主幹、茨城県の大橋裕二コーディネータ (当時)、林眞琴技監、味の素株式会社の鈴木榮一郎客員フェローに種々のご支援、ご指導をいただきました。この場を借りて深く感謝申し上げます。



(a) I+G結晶の非対称単位のORTEP図



(b), (c) I+G結晶のプリン塩基付近のORTEP図

図1 I+Gの中性子結晶構造

活動報告

●物質科学研究会

7月29日 (火) にエッサム神田ホールにおいて、中性子産業利用推進協議会、茨城県中性子利用促進研究会、総合科学研究機構 (CROSS東海) が共催し、SPring-8利用推進協議会が協賛して「アモルファス材料と触媒材料」をテーマに開催しました。39名の参加がありました。

初めに、京都大学の福永俊晴教授とJASRIの藤原明比古氏からそれぞれ中性子と放射光によるアモルファス構造解析についてチュートリアル講演がありました。そのあと、日揮(株)の棕木敦氏と関西電力(株)の出口博史氏、JAEAの樹神克明氏からアモルファス材料について、日産アーケ(株)の今井英人氏と(株)本田技術研究所の池田知廣氏から触媒材料について中性子利用成果トピックスの紹介をしていただきました。いずれの講演でも多くの質問とコメントがありました。今後、ア

モルファス材料と触媒材料の開発において中性子の利用が広がることを期待されます。



会場の様子

池田知廣氏の講演



# お知らせ

## ◆講習会

### ●中性子実験技術基礎講習会(レベル1講習会)

日時：平成26年12月3日(水)9:55-16:50  
会場：研究社英語センター 中会議室  
受講料：10,000円(協議会会員企業の方は無料です)  
中性子産業利用推進協議会と日本中性子科学会、総合科学研究機構(CROSS東海)が共催して「中性子実験技術基礎講習会(レベル1

講習会)を開催します。中性子の産業利用、中性子の基礎、単結晶構造解析、粉末構造解析、反射率測定、小角散乱(ハードマター)、小角散乱(ソフトマター)、残留応力測定、ラジオグラフィ、即発ガンマ線分析の10件のテーマで中性子実験技術の初心者向けの講義を行います。中性子実験技術の基礎を学びたい方のご参加をお願い致します。

## ◆研究会

### ●生物構造学研究会

日時：平成26年10月3日(金)13:00-17:00  
会場：エッサム神田ホール401会議室  
中性子産業利用推進協議会、茨城県中性子利用促進研究会、総合科学研究機構(CROSS東海)、J-PARC/MLF利用者懇談会が共催し

て「量子構造生物学と中性子結晶構造解析」をテーマに開催します。これから中性子利用が拡大すると期待されるタンパク質の結晶構造解析に焦点を当て、X線と中性子やNMRによる構造解析の事例を紹介いたします。

### ●金属組織研究会

日時：平成26年10月8日(水)10:00-17:00  
会場：研究社英語センター 大会議室  
中性子産業利用推進協議会、茨城県中性子利用促進研究会、総合科学研究機構(CROSS東海)が共催し、J-PARC/MLF利用者懇談会が協賛して「量子ビームを利用した小角散乱・回折・透過プロファイ

ル解析によるマイクロ組織の定量評価」をテーマに開催します。中性子やX線による材料のマイクロ組織や残留応力に関する評価技術の進展は顕著です。電子顕微鏡観察結果と付き合わせるにより理解を深めることも重要です。これらの相補的評価技術のさらなる発展を目指してプロファイル解析技術を中心に議論します。

### ●残留ひずみ・応力解析研究会

日時：平成26年10月28日(火)13:00-17:15  
会場：研究社英語センター 大会議室  
中性子産業利用推進協議会、茨城県中性子利用促進研究会、総合科学研究機構(CROSS東海)、SPRING-8ユーザー共同体が共催し、J-PARC/MLF利用者懇談会が協賛して「機械構造物における残留応力とひずみの評価」をテーマに第1回残留ひずみ・応力解析研究会を

開催します。初めに、友田陽茨城大学教授に「インコネルと低合金鋼接合界面における応力腐食割れ挙動」と題して基調講演を行っていただきます。そのあと、「中性子」と「中性子・放射光」の2つのセッションで、中性子や放射光を利用した構造物の残留応力の測定事例を5件発表していただきます。

### ●薄膜・界面研究会

日時：平成26年11月6日(木)13:00-17:00  
会場：研究社英語センター 大会議室  
中性子産業利用推進協議会、茨城県中性子利用促進研究会、総合科学研究機構(CROSS東海)、J-PARC/MLF利用者懇談会が共催して「反射率測定と界面ナノテクノロジー」をテーマに開催します。初めに、今年度新たに主査に就任していただいた田中敬二九州大学教授

に反射率計による高分子薄膜・界面の構造解析についてチュートリアル講演を行っていただきます。そのあと、装置セッションでJ-PARC/MLFの反射率計の現状と利用成果を紹介していただきます。膜構造解析セッションでは中性子反射率計による各種薄膜構造物の解析事例を紹介していただきます。

### ●非破壊検査・可視化・分析技術研究会

日時：平成26年11月25日(火)10:00-16:30  
会場：大阪科学技術センター 700会議室  
中性子産業利用推進協議会、茨城県中性子利用促進研究会、総合科学研究機構(CROSS東海)、J-PARC/MLF利用者懇談会が共催して「非破壊検査・分析サービスの現状 小型加速器中性子源施設と大型施設との相補利用に向けて」をテーマに開催します。初めに、

J-PARC/MLFの分析・可視化装置の現状説明を行います。そのあと、「非破壊検査・可視化・分析技術の最近の話題」と「小型加速器中性子源の利用」、「利用者支援・分析サービスの現状」の3つのセッションにおいて、テーマに即した話題提供していただき、非破壊検査・可視化・分析技術をより身近な技術として利用していただくことを目指します。

### ●電池材料研究会

日時：平成26年12月2日(火)10:00-16:55  
会場：エッサム神田ホール401会議室  
中性子産業利用推進協議会、茨城県中性子利用促進研究会、総合科学研究機構(CROSS東海)、J-PARC/MLF利用者懇談会が共催して「二次電池の高性能化に向けた電池材料構造解析の最前線」をテーマに開催します。初めに、J-PARC/MLFとiMATERIAの現状を紹

介します。そのあと、主査である菅野了次東工大教授に「二次電池材料の構造解析の現状と今後の展開」と題して基調講演を行っていただきます。次いで、「材料および界面」と「その場構造解析」の2つのセッションにおいて、それぞれ4件と3件の中性子や放射光利用の最新研究成果を発表していただきます。

## ◆茨城県

### ●平成25年度茨城県ビームライン・CROSSトライアルユース成果報告会

日時：平成26年10月22日(水)10:00-16:50  
会場：化学会館ホール  
茨城県と総合科学研究機構(CROSS東海)が主催し、中性子産業利用推進協議会、茨城大学フロンティア応用原子科学研究センター、J-PARC/MLF利用者懇談会が共催し、J-PARCセンターが協賛して

「平成25年度茨城県ビームライン・CROSSトライアルユース成果報告会」を開催します。「iMATERIA」と「iBIX」、「CROSSトライアルユース」の3つのセッションにおいて、それぞれの成果を4件ずつ講演していただきます。

### ●茨城県中性子利用促進研究会「磁石材料分科会」

日時：平成26年10月23日(木)10:30-17:00  
会場：エッサム神田ホール401会議室  
茨城県中性子利用促進研究会が主催し、中性子産業利用推進協議会、総合科学研究機構(CROSS東海)、元素戦略プロジェクト磁性材料研究拠点共催し、J-PARC/MLF利用者懇談会が協賛して「中

性子による磁石材料構造解析の現状と展望」をテーマに開催します。iMATERIAの現状紹介のあと、「元素戦略プロジェクトの取組み」と「チュートリアル」、「磁石材料構造解析の最前線」の3つのセッションにおいて、全部で8件の講演があります。

研究会などの詳細については協議会HP(<http://www.j-neturon.com/>)に順次掲載しますのでご参照ください。

## 中性子産業利用推進協議会 季報【14年・秋】Vol.24

発行日 2014年9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2F D201

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