

中性子線を利用した材料解析技術の最近の動向

量子ビームのひとつである中性子線は、電氣的に中性で電荷を持たないため、物質中の電子の影響を受けず、原子核とのみ相互作用するという特異な性質を有している。この中性子線を材料解析に用いると、X線や電子線では困難であった水素やリチウムといった軽元素の検出と解析が可能である。しかし、中性子線は、中性であるがために電氣的な力すなわち電界による生成や制御が困難で、高強度の線源開発の技術的難易度が高く、X線や電子線などの他の量子ビームより応用が遅れていた。近年、高強度でかつ高品質の中性子線が生成できる大規模設備が各国で稼働し、日本でも世界最高レベルの強度の中性子線が、大強度陽子加速器施設 (J-PARC) で使用できるようになった。このため、中性子線を用いた材料解析の研究が各国で活発化している。

最近、高強度かつ高品質の中性子線により、リチウムイオン電池の電極や水和物を多く含むタンパク質の詳細な構造解析が可能となった。ただし、まだ測定時間が長いこと、比較的大きな結晶試料が必要であることなどの課題がある。ビーム強度の更なる向上も図られており、今後、測定時間の短縮化と試料の少量化が期待できる。リチウムや水素のより正確な解析あるいはより多くの生体物質の構造解析ができるようになると、新規なエネルギーデバイスや医薬品の開発に不可欠の基盤技術になっていくであろう。また、小型の線源は、中性子線の物質を透過する高い能力を利用して、金属やセラミックス材料などからなる構造物の欠陥検査や、手荷物検査などの保安の用途に適用されていく可能性もある。

中性子線を利用した材料解析が期待される領域

環境・エネルギー材料開発

- 電極・電解質材料開発
 - ・リチウムイオン電池
 - ・燃料電池
 - ・金属-空気電池
 - ・多価カチオン電池
- 水素吸蔵材料開発
- CO₂包接化合物開発
- 環境低負荷高分子材料開発
 - ・生分解性プラスチック

生体物質開発

- ・タンパク質の運動と機能解明
- ・タンパク質構築原理解明
- ・高精度の薬物設計
- ・バイオナノマシン開発

電子・磁気デバイス開発

- ・超高密度ストレージ開発
- ・スピントロニクスデバイス開発
- ・有機磁気デバイス開発
- ・実用超伝導デバイス開発

科学技術動向研究センターにて作成

中性子線を利用した 材料解析技術の最近の動向

蒲生 秀典
ナノテクノロジー・材料ユニット

玉城 わかな
ナノテクノロジー・材料ユニット

1 はじめに

近年、電子・イオン・中性子などの粒子線やX線などの放射光を極めて精度よく発生・制御する技術とともに、これらを利用して高精度な解析や加工等を行う技術が急速に発展しており、「量子ビーム・テクノロジー」と呼ばれる研究領域が形成されている。量子ビームを利用することで、金属やセラミックス材料あるいは生体物質などの

構造を、原子レベルで解析することが可能となっている。量子ビーム・テクノロジーは、今後、エネルギー材料の開発や新たな医薬品開発などに貢献する基盤技術として期待されている¹⁾。

量子ビームの中で、中性子線は、電氣的に中性で電荷を持たないため、物質中の電子の影響を受けず、原子核とのみ相互作用するという

特異な性質を有している。この中性子線を材料解析に用いると、X線や電子線では困難であった水素などの軽元素の検出と解析が可能である。

本稿では、材料解析に利用する観点から、中性子線の特徴と実用材料の解析事例について、最近の動向を中心に紹介し、今後の展望について検討する。

2 材料解析に利用される中性子線の特徴と生成方法

2-1

中性子の特徴と性質

中性子は1932年にチャドウィックによって発見され、その後ハイゼンベルグによって原子核が陽子と中性子からなるという理論が発表された²⁾。中性子は陽子とほぼ同程度の質量(1.675×10^{-27} kg)を持つが、+や-の電荷を持たない電氣的に中性の粒子である。中性子は単独では自然界に存在せず、原子核が壊れた際に単一粒子として飛び回ることができるが、

その平均寿命は約15分で、陽子と電子、反電子ニュートリノという素粒子に自然崩壊する。中性子が物質中を移動する場合、電荷を持たないため、物質の持つ電子の影響は受けず、原子核とのみ相互作用する。中性子が生成してから他の原子核に衝突するまでに移動する距離(平均自由行程)は、空気中で220 m程である。また、中性子は磁氣的な性質を示すスピンを持つため、小さな磁石としての振舞いをする(図表1)。

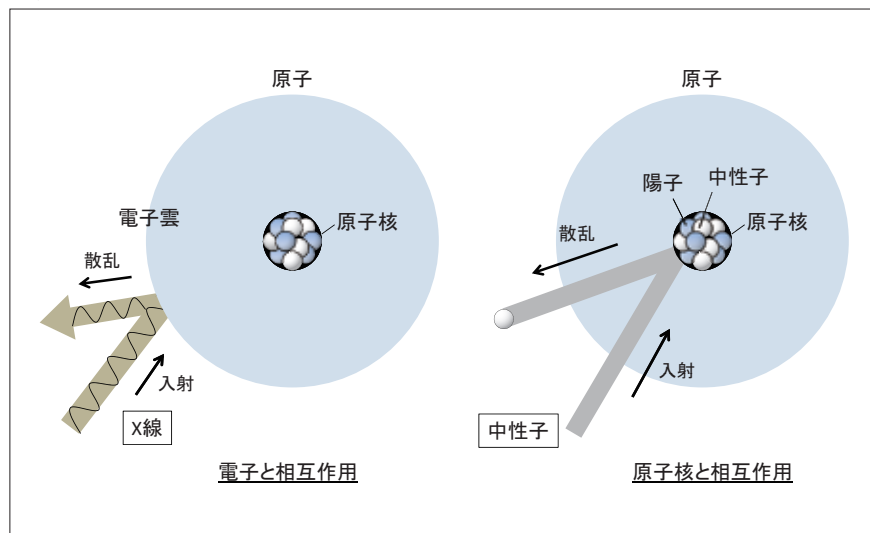
2-2

中性子線による 材料解析の特徴

中性子が束になって進む状態を中性子線(ビーム)といい、電子線やイオンビームと同じ粒子線である。ベクレルの発見した α 線(ヘリウム原子核)、 β 線(電子)、 γ 線(電磁波)などと同様の放射線の一種でもある²⁾。

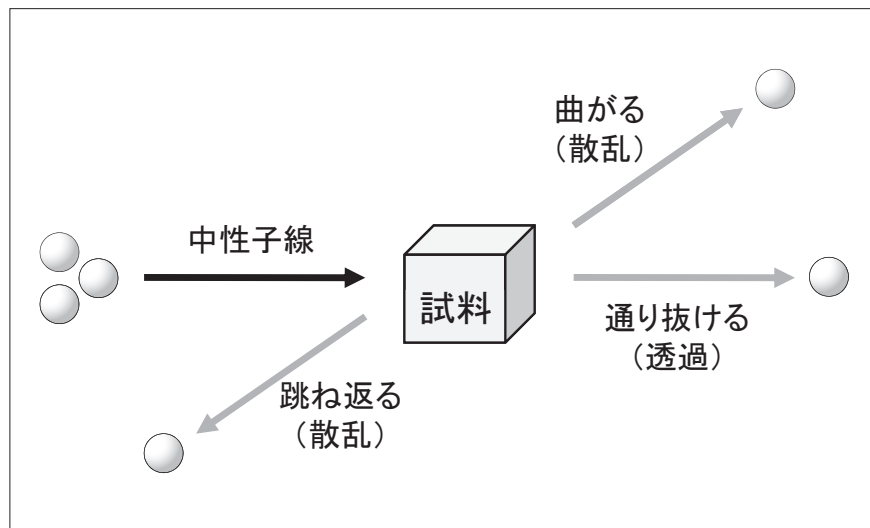
現在、材料の解析に広く利用されているX線(電磁波)や電子線(荷電粒子)は、電界あるいは電荷

図表1 X線と中性子の原子との相互作用の違い



参考文献³⁾を基に科学技術動向研究センターにて作成

図表2 中性子線の散乱と透過を利用した材料解析



参考文献⁴⁾を基に科学技術動向研究センターにて作成

図表3 X線と中性子線の比較

線源	X線	中性子線
物理状態	電磁波 (光子)	中性粒子 (物質波)
波長*	0.1~0.2 nm	0.1~0.2 nm
エネルギー*	6~12 keV	10~30 meV
散乱の利用 (結晶構造解析等)	電子と相互作用 (電子の多い元素の解析に適する)	原子核と相互作用 (電子数と無関係に解析できる) (スピンや磁性も解析できる)
透過の利用 (非破壊分析等)	電子の多い物質を投影 (金属やセラミックスの解析に有利)	電子の少ない物質を投影 (軽元素や有機物の解析に有利)

* 結晶構造解析に一般的に用いられる波長およびエネルギーの範囲
科学技術動向研究センターにて作成

などの電気的な力を有しており、物質の持つ電荷すなわち電子との相互作用を利用している。水素などの電子の少ない軽元素では、物質との相互作用が小さいため、解析に利用する信号が微弱となる

か、あるいは得られない。一方、中性子線は、電荷を持たないため、物質に照射させた際に荷電をもつ電子とは相互作用しない。その結果、原子核との相互作用が顕著となり、X線や電子線で

は解析できない物質の構造や物性も明らかにできる。中性子線を利用した材料解析として、種々の方法と装置が開発されているが、大別すると中性子線の散乱と透過を用いる方法の2種類がある(図表2)。

図表3にX線および中性子線を用いた材料解析の特徴を示す。構造解析には波動の干渉(ブラッグ散乱⁵⁾)を用いることから、X線、中性子線ともに、結晶の原子間距離と同等の波長(0.1~0.2 nm)が使用される。X線は電磁波であるため波長でエネルギーが決まるが、中性子は動く速度を制御することでエネルギーを可変できる。例えば熱平衡状態にある中性子の持つ速度(2200 m/sec)は、原子の振動エネルギーと同等のエネルギー(25.3 meV)を持つため、この中性子を利用すると原子の振動の情報も得ることができる

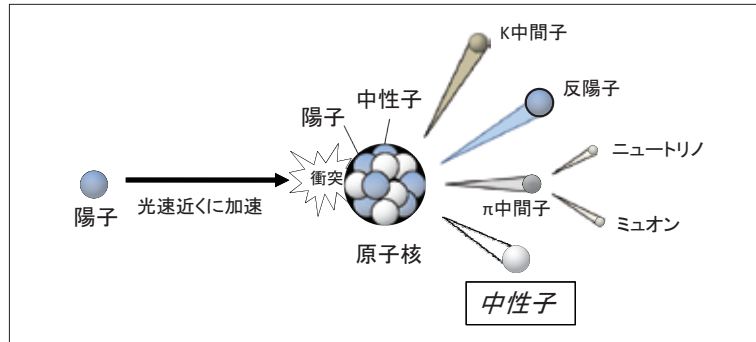
2-3

中性子線の生成方法

材料解析では、高感度・高分解能・高速測定の観点から、高強度(中性子数に相当)かつ個々の中性子が持つエネルギーが揃った(エネルギー幅が狭い)中性子線が求められる。線源としては、核分裂または核破壊によって生成する中性子が利用される。

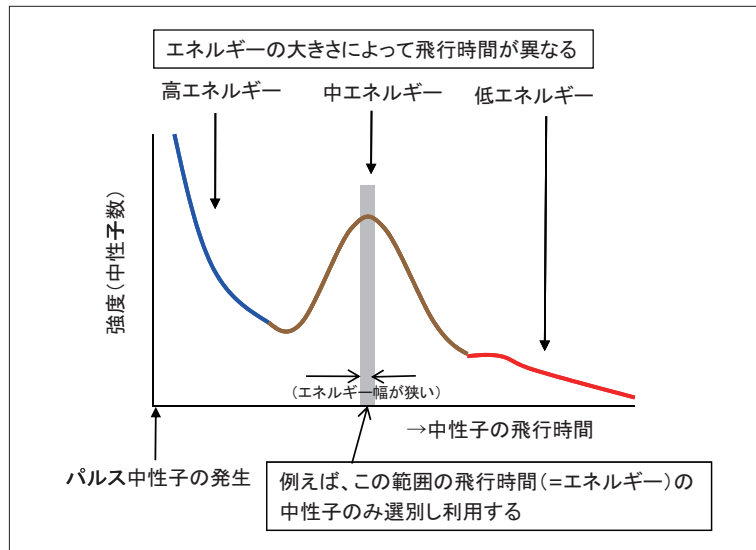
核分裂反応による中性子は原子炉内で生成する。原子核と衝突を繰り返し、周囲の分子の熱運動と平衡状態になったエネルギーの低い熱中性子が、材料解析には利用されている。しかし、この熱中性子の持つエネルギーには幅があり、より高精度な材料解析は難しい。一方、核破壊による中性子の生成は、加速器によって光速近くまで加速した陽子(水素原子核)を、水銀などのターゲットとする原子に衝突させて原子核を破壊し

図表4 加速器を用いた核破壊による中性子の生成



参考文献⁴⁾を基に科学技術動向研究センターにて作成

図表5 パルス中性子のエネルギー選別方法



参考文献⁶⁾を基に科学技術動向研究センターにて作成

て二次粒子を放出させる方法で、中性子の他、ミュオンやニュートリノなどの素粒子も同時に生成する(図表4)。生成した中性子は非常に高いエネルギーをもっているため、水素や軽水などを用いて減速させ、熱中性子と同じ数十 meV オーダーのエネルギーにする。さらに、陽子をパルス状に衝突させることで、狭いパルス幅の間に中性子(パルス中性子)が生成するため、生成時から中性子が検出器に到達するまでの時間を計測することによりエネルギーを選別して利用することができる。この方法で、エネルギー幅が非常に狭い中性子線を得ることが可能となる(図表5)。近年、この高品質のパルス中性子線源の高強度化技術および設備が開発され、それを用いた材料解析に注目が集められている。

2-4

中性子線発生用の大型加速器設備

近年、高品質で高強度のパルス中性子を発生させる加速器を用いた大型設備が、世界に相次いで設置されている。現時点で英国(ISIS⁷⁾:ラザフォードアップルトン研究所)、米国(SNS⁸⁾:オークリッジ国立研究所)、日本(大強度陽子加速器施設(J-PARC)^{9,10)}の3カ国に高出力(0.1~1 MW)の加速器設備が稼働している。この他にも、欧州連合のESS計画¹¹⁾、中国のCSNS計画¹²⁾が進行中である。

茨城県東海村に設置されているJ-PARCは、(独)日本原子力研

究開発機構(JAEA)と高エネルギー加速器研究機構(KEK)が共同で所有している。2010年現在で、世界最高レベルの中性子数を発生できる高強度、高品質のパルス中性子源である。J-PARCでは、物質・生命科学分野での中性子利用を目的に23本のビームラインを持ち、これらのビームラインはそれぞれ、機能材料、構造材料、高効率電池・燃料電池・触媒・エンジンなどの先端デバイス関連の評価の研究に利用されている。また、BL-03(生命物質構造解析:iBIX)、BL-20(材料結晶構造解析:iMATERIA)の2本のビームラインは茨城県が所有し、産業利用を目的に民間企業等に開放されている。

3 中性子線を利用した材料解析技術

中性子線を利用した材料の分析・解析技術は、様々な研究領域への適用が期待されている(図表6)。ここでは、中性子線を用いた代表的な材料解析技術として、散乱を利用した中性子線回折による結晶構造解析と、透過を利用した中性子ラジオグラフィーの適用例を中心に紹介する。

3-1

中性子線の散乱を利用した結晶構造解析

2-2章で示したように、中性子は波の性質を示すことから、X線と同様にブラッグ散乱(回折)の原理⁵⁾を用いた結晶構造解析が可能で、特に電子が少ない原子、すなわち水素、リチウム、酸素、窒素などを含む結晶構造に有効である。中性子線回折は古くから知られていたが、1990年前後の高温超伝導ブームを期に材料開発にも利用されるようになった。超伝導材料の開発では、酸素や酸素欠損及び希土類元素中の軽元素(ホウ素、炭素など)の位置や磁気構造の決定のために利用されてきた。最近では、リチウムイオン電池や燃料電池における、軽元素であるリチウムおよび水素の挙動の観察、および、水和物を多く含むタンパク質やDNAの構造決定へ適用する研究などが進められている。

図表7には一例として、 $Ba_2[Al_4Si_{12}O_{32}] \cdot 12H_2O$ (水和物)の構造解析を行った3つの研究例を示す¹³⁾。図表7では、球体の幾何学的断面積が、散乱断面積に比例するように描かれている。

①中性子線とX線による構造解析の比較

X線を用いた分析では、電子を多く持つバリウム(Ba)からは明瞭な信号が得られる。電子が少ない水素(H)や酸素(O)からは微弱な信号しか得られない。一方、中性子線を用いた分析では、HやOが明瞭に見える。

②同位体コントラストによる解析

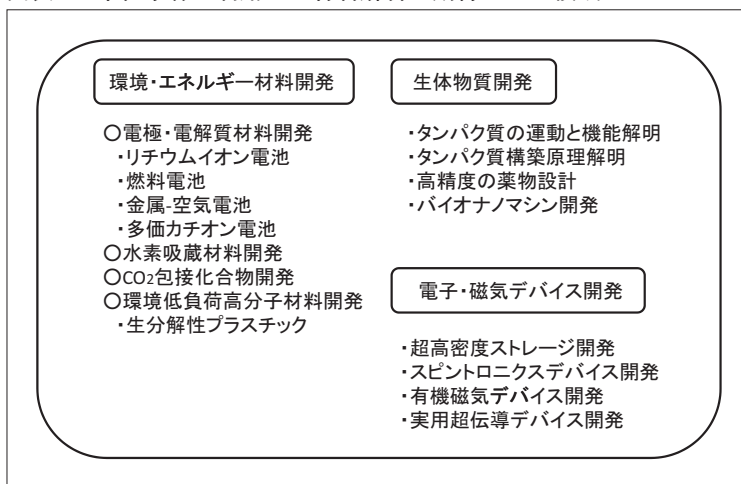
中性子は原子核構造に依存した相互作用の強さを持つ。したがって、水素(H)を重水素(D)で置き換えると、水素位置からのシグナルをより大きくできる。したがって重水素化された像から元の像を差し引くと、水素原子の情報だけ

を取り出すことができる。このような同位体コントラストの利用による解析は、水素に限らず、その他の元素でも可能である。

③スピンコントラストの利用による解析

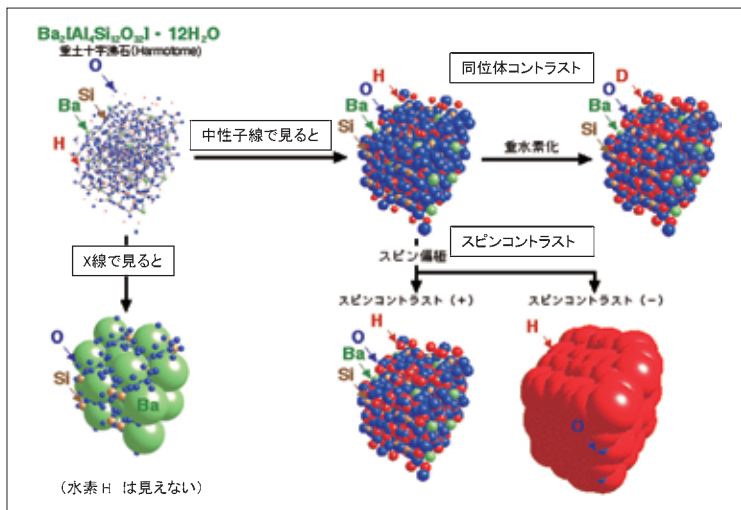
中性子はスピンをもつため、原子核のもつスピンの相互作用を利用して、コントラストを上げ解析を行うことができる。中性子と水素原子核のスピンをそれぞれ制御し、両者が平行な場合と反平行な場合の比較によって、極めて大きなコントラストを得ることができる。

図表6 中性子線を利用した材料解析が期待される領域



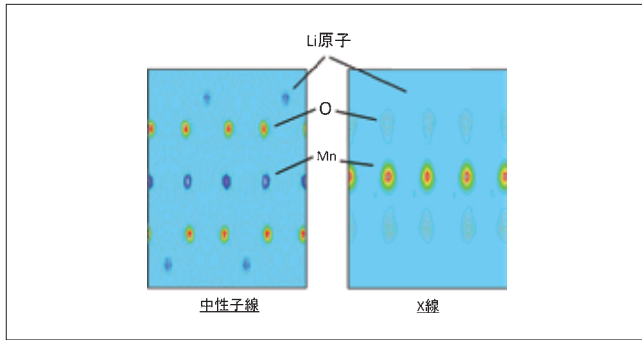
科学技術動向研究センターにて作成

図表7 中性子線を利用した物質の構造解析例



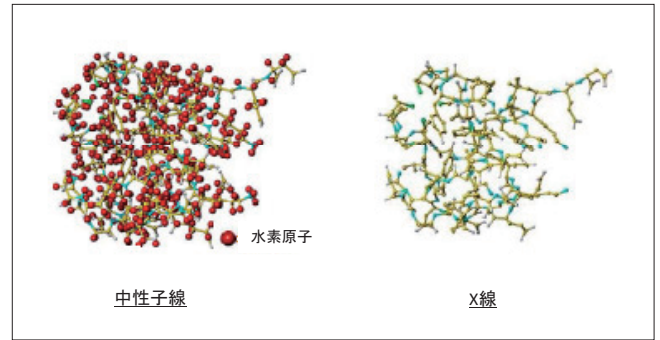
出典：参考文献¹³⁾

図表 8 リチウムイオン電池用正極材料の構造解析例



出典：参考文献¹⁴⁾

図表 9 タンパク質の構造解析例



出典：参考文献¹⁵⁾

3-1-1 リチウムイオン電池電極材料の解析

携帯端末や次世代自動車用の二次電池として、リチウムイオン電池の開発が進められている。リチウムイオン電池では、正極と負極間のリチウム (Li) の挙動が電池性能に大きな影響を及ぼす。正極に用いられている LiMn_2O_4 の構造解析結果を、図表 8 に示す。X 線では酸素 (O) の像はぼやけており、Li は見えない。一方、中性子線では O は明瞭に、さらに Li も見えており、電極材料の結晶構造が明らかにできることが期待される。

3-1-2 生体物質の構造解析

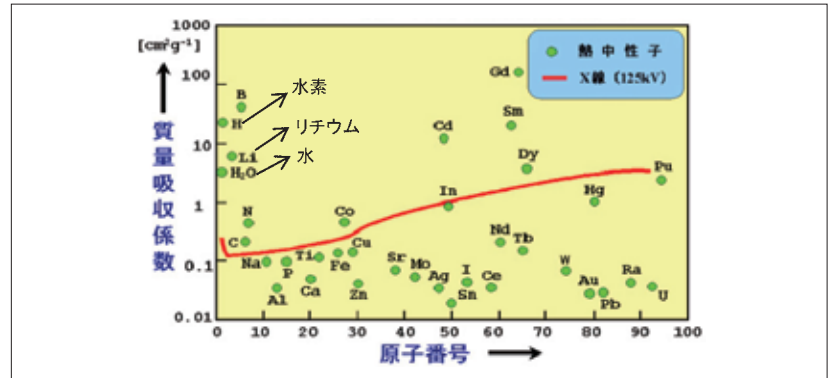
タンパク質や DNA などの生体物質は、多くの水和物で取り囲まれている。中性子線を利用した構造解析では、X 線では見え難い水の成分の水素や酸素の軽元素が見える (図表 9)。有機物の場合、現状では大きな結晶試料の作製が困難ではあるが、今後、医薬品や化粧品の開発に応用される可能性がある。

3-2

中性子線の透過を利用した物質内部の観察

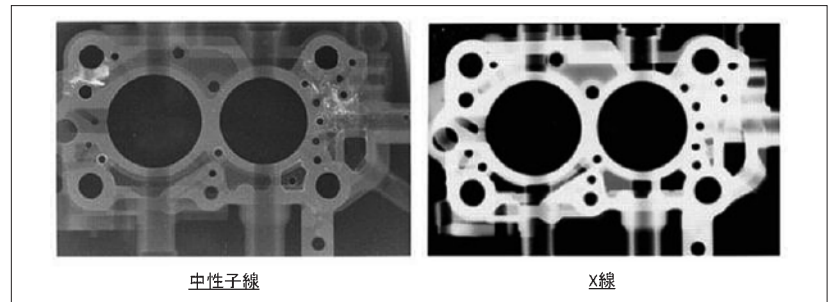
X 線は金属などの電子の多い元素に吸収されやすいが、中性子線は金属などの元素の透過性がよい一方、水素、水、酸素、窒素などの軽元素に吸収されやすい (図

図表 10 X 線と中性子線の元素による吸収係数の違い



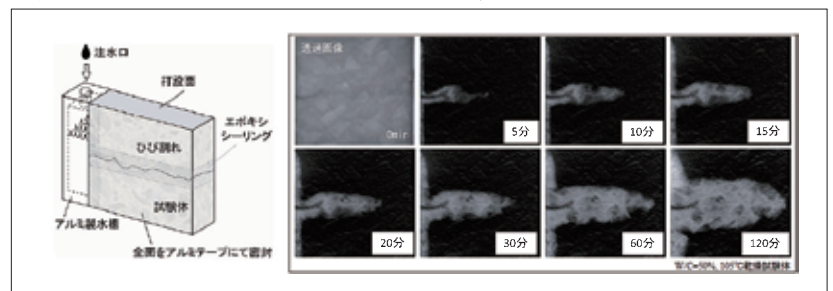
出典：参考文献¹⁶⁾

図表 11 エンジンの透過像



出典：参考文献¹⁶⁾

図表 12 コンクリートのひび割れから侵入する水の経時変化



出典：参考文献¹⁶⁾

表 10)。この性質を利用した中性子ラジオグラフィーでは、金属あるいはセラミックス構造物内部の水、燃料、有機物の分布の観察ができる (図表 11,12)¹⁶⁾。この解析技術は、自動車用のディーゼル排気処理用触媒内のススの分布な

どの非破壊検査へ適用され¹⁷⁾、あるいは燃料電池中の水の観察への適用研究も行われている¹⁸⁾。一方で、橋梁などの建築構造物の劣化や損傷などを現場で観察ができる移動可能な小型中性子源の研究も進められている¹⁹⁾。

3-3

材料別の解析例

図表 13 に、文部科学省の委託

事業の一環として平成 19 年度から実施されている「中性子利用技術移転推進プログラム」における事例集²⁰⁾ から、(独)日本原子力研究開発機構 (JAEA) の熱中性子源 (JRR-3) を用いて行なわれた解析の例を材料別にまとめる。

図表 13 中性子線利用の研究事例

材料	方法	解析例
無機機能材料	粉末中性子線回折	窒化物蛍光体構造解析、リチウム二次電池正極材構造解析、リチウムイオン伝導体構造解析、酸化物・磁性体構造解析、水素吸蔵合金の水素トラップ機構解析、セラミックス材料構造解析
生体高分子材料	中性子線回折	植物の糖酵素構造解析、タンパク質構造解析、有機化合物結晶構造解析
磁性材料・高分子材料	中性子小角散乱	ナノ磁性粒子・結晶の磁気構造解析、垂直磁化膜磁気ドメイン解析、耐候性鋼の実さび定量化、バルクゴム中の分子鎖広がり解析、ゴム材中のフィラー構造解析、架橋ゴム粒径解析
工業材料	中性子線回折 (残留応力測定)	溶接内部の歪み測定、浸炭炭素鋼歪み・応力分布測定、鉄筋コンクリートの応力測定
	中性子ラジオグラフィ	電子写真現像材粉体流動評価、インキ中の気泡評価、鋼材の皮下欠陥評価、溶接部・油圧バルブ流体可視化、液体ロケット燃焼器検査、電磁バルブシール変形可視化
薄膜材料	中性子反射率測定	光記録・磁性体・誘電体・コンデンサ・多層反射膜・鉄鋼材・電池電極・樹脂の薄膜及び表面・界面の構造解析
半導体	中性子ドーピング	³⁰ Si (Si 中に 3%存在) を ³¹ P に核変換
	即発γ線分析・放射化分析*	半導体中不純物量評価
農作物	中性子ラジオグラフィ	植物や果樹中の水分分布や動態、土壌や根の透視可視化
	即発γ線分析・放射化分析*	農作物中の重金属検出、土壌中の水銀検出、牛肉産地同定
文化財	中性子ラジオグラフィ	青銅鏡内の真珠の非破壊分析
その他 (非破壊検査)	中性子ラジオグラフィ	岩石中の水分分析、ホタテ貝殻アスファルト材特性分析
	即発γ線分析・放射化分析*	石材の産地同定、ホタテ中の重金属分析、建築廃材中有害物質分析、化粧品成分分析、コンクリート中の塩化物・爆発物・廃棄化学兵器中の窒化物の分析、光学素子中の元素分析

* 即発γ線分析は、中性子が原子核に吸収された際に発生するγ線スペクトルを用いた元素(同位体)分析。放射化分析は、中性子が原子核に吸収された際に生成する放射性核種から放出される壊変γ線スペクトルを用いた元素分析。

科学技術動向研究センターにて作成

4 現状の課題と今後の展望

中性子線を用いることで、電池材料や生体物質の詳細な構造解析が可能となってきた。しかしながら、現状では、解析時間が長く動的な挙動観察は難しい、あるいは、大きな結晶試料が必要である等の課題もある。J-PARCでは、中性子線源の出力増強(~1 MW)と各種実験機器の増設が進められている。今後、より高精度で高速の、あるいは少量の試料での材料解析が実現していくことになると思われる。中性子源の高出力化によって、例えば、燃料電池開発においては、電解質膜中の水素の挙動の観察が可能となり、水素や水和物を含むタンパク質の構造と運動状態の解析が短時間でできるようになる。必要な結晶の試料サイズも、X線の試料と同程度の大きさでも可能となる。例えば新規の高温超電導物質、低次元有機磁性体など

の磁気構造解析が可能となるだろう。また、鉄鋼材の加工中の組織制御の時分割測定などもできるようになる。

軽元素を含む材料の解析には、高強度の中性子源が必要であり、現状ではJ-PARCなどの大型共用施設を利用することになる。共用施設では、産官学連携をより強化し、技術面、運用面で利用しやすい環境を積極的に整えることが望まれる。一方で、大型中性子源を用いた実験結果を利用して、コンクリートや鉄鋼材などの構造物欠陥の現場での観察や工業用部品などの非破壊検査あるいは荷物の検査などの用途に、運搬可能な小型中性子源の開発も進められており、これらの発展動向も注目される。また、中性子線による材料解析技術の世界的な展開にも注目していきたい。

最後に、この度の東日本大震災によって、茨城県東海村にあるJ-PARCの諸施設も大きな被害を受け、現時点で同設備は停止状態にある。施設の関係者の方々にお見舞いを申し上げるとともに、早期の復旧と復興ができることを心より願いたい。

謝辞

本稿の執筆に当たり、(独)日本原子力研究開発機構J-PARCセンター物質生命科学ディビジョン長新井正敏博士、同量子ビーム応用研究部門研究推進室室長代理内海渉博士、茨城県企画部技監林眞琴博士、茨城大学教授友田陽博士の皆様に貴重なご意見を頂きました。ここに感謝致します。

参考文献

- 1) 世界物理年フォーラム「量子ビーム・テクノロジー革命」実行委員会編、「量子ビーム・テクノロジー革命」(シュプリングァー・ジャパン、2006年)
- 2) 飯田敏行監修、「先端放射線利用」(大阪大学出版会、2005年)
- 3) 高エネルギー加速器研究機構 HP ; <http://www.kek.jp/ja/activity/imss/>
- 4) (株)ひたちなかテクノセンター 中性子関連技術情報技術解説 HP : <http://www.htc.co.jp/12cyuseishi/index3.html>
- 5) 原田義也著、基礎化学選書 12「量子化学」(裳華房、1982年)p.21
- 6) 佐藤節夫、「中性子検出のためのエレクトロニクス開発」: <http://rd.kek.jp/slides/20050614/sato.ppt#3>
- 7) 英国ラザフォードアップルトン研究所 HP ; <http://www.isis.stfc.ac.uk/>
- 8) 米国オークリッジ国立研究所 HP ; <http://neutrons.ornl.gov/>
- 9) 大強度陽子加速器施設 (J-PARC) HP ; <http://j-parc.jp/>
- 10) 文部科学省 HP ; http://www.mext.go.jp/b_menu/houdou/20/07/08072508/002/001.htm
- 11) European Spallation Source (ESS) HP ; <http://ess-scandinavia.eu/>
- 12) China Spallation Neutron Source (CSNS) HP ; <http://csns.ihep.ac.cn/english/index.htm>
- 13) The NOP Project HP ; <http://nop.kek.jp/Plan/indexJ.html>
- 14) 高エネルギー加速器研究機構 HP「中性子回折法による新型電池の開発」: <http://www.kek.jp/newskek/closeup/limn2o4/li03-1.html>

- 15) (株)ひたちなかテクノセンター 中性子関連技術情報技術解説 HP :
<http://www.htc.co.jp/12cyuseishi/kaisetsu/No2.pdf>
- 16) (株)ひたちなかテクノセンター 中性子関連技術情報技術解説 HP :
<http://www.htc.co.jp/12cyuseishi/index4.html>
- 17) Jen-Shih Chang(マクマスター大学)他、「カナダにおける原子力への取り組み」、科学技術政策研究所 議事録-245、p.20
- 18) NEDO 海外レポート No.984、(2006年9月)
- 19) 山形豊、「目指す検査技術—可搬型小型中性子装置による透視—」、理化学研究所/土木研究所合同シンポジウム(2010年6月、東京)p.61
- 20) 「中性子利用技術移転推進プログラム」における中性子利用の事例集、(財)放射線利用推進協会(2009年3月):
<http://www.rada.or.jp/Neutron/index.html>

執筆者プロフィール



蒲生 秀典

ナノテクノロジー・材料ユニット
科学技術動向研究センター 特別研究員
<http://www.nistep.go.jp/index-j.html>

企業の研究所にてカーボンナノチューブや半導体薄膜を微細加工した微小電子源と表示・照明デバイス応用の研究に従事。その間、産総研・物材機構・大学にて外来・客員研究員として共同研究に携わる。2010年4月より現職。日本学術振興会真空ナノエレクトロニクス第158委員会委員、表面技術協会学術委員。京都大学博士(工学)。



玉城 わかな

ナノテクノロジー・材料ユニット
科学技術動向研究センター 研究員
<http://www.nistep.go.jp/index-j.html>

沖縄県出身。大学院修士課程修了後、企業勤務、大学での研究生生活を経て現職。10代より地元の使用済自動車不適正処理問題に強い関心を持ち、大学時代から一貫して鉄をはじめとする金属資源循環の統計調査に携わる。その調査の中で出会った面白い材料に自身が感動し、現在は素晴らしい材料研究をその「わくわく感」を失うことなく伝えたいと考えている。