

J-PARCに設置された汎用中性子回折装置 (茨城県材料構造解析装置 iMATERIA) の現状と産業利用

茨城大学

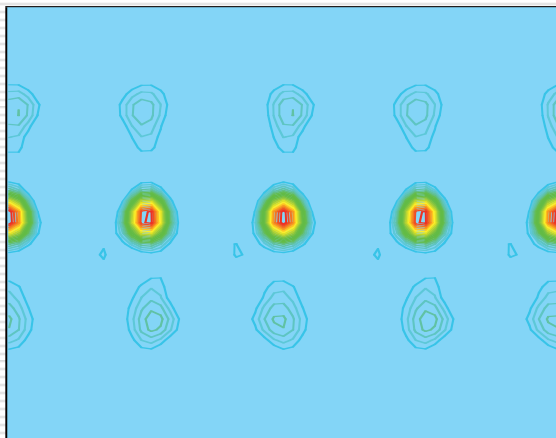
フロンティア応用原子科学研究
センター

石垣 徹



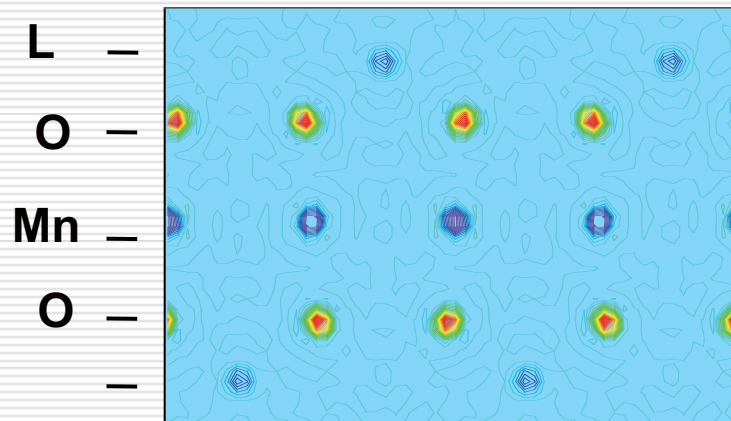
中性子で見やすい元素

X線で見えた構造



リチウムイオン電池材料

中性子で見えた構造



リチウムのような軽い元素が見やすい

T. Kamiyama, et al.

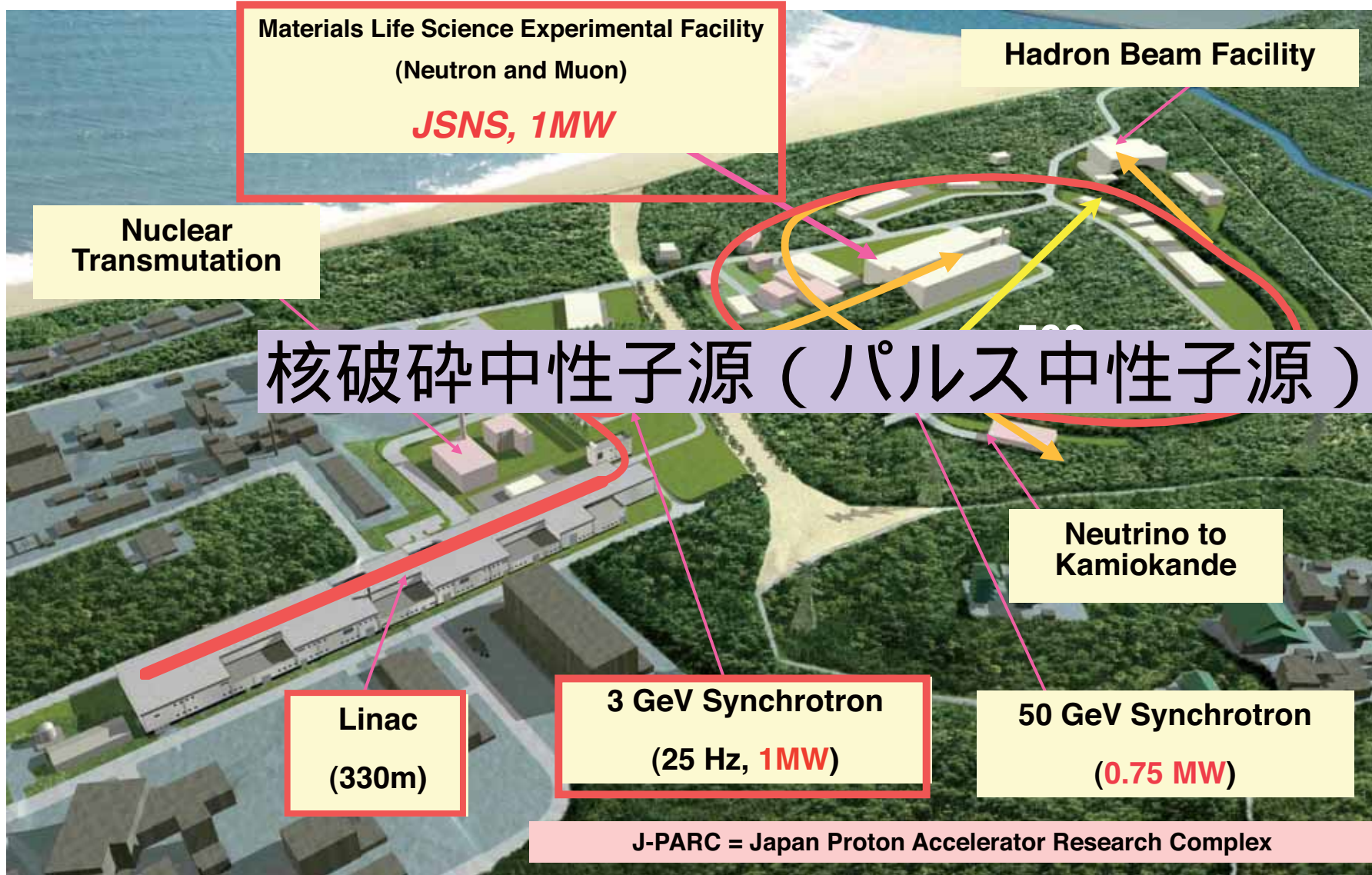
水素やリチウムを含むような材料の研究開発に適している

タンパク質の構造

X線では見えにくい水素が見やすい

N. Niimura, et al.





Joint Project between KEK and JAEA

角度分散法と飛行時間法

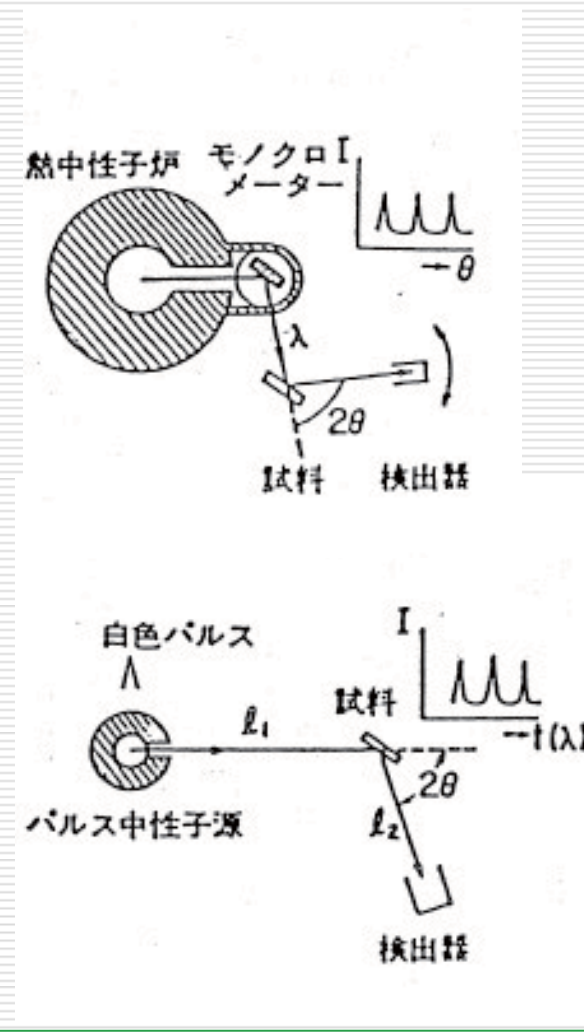
$$2d\sin\theta = n\lambda$$

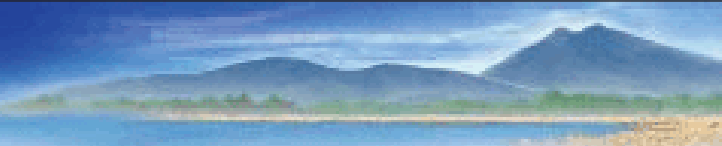
$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta}$$

ブラッグの式

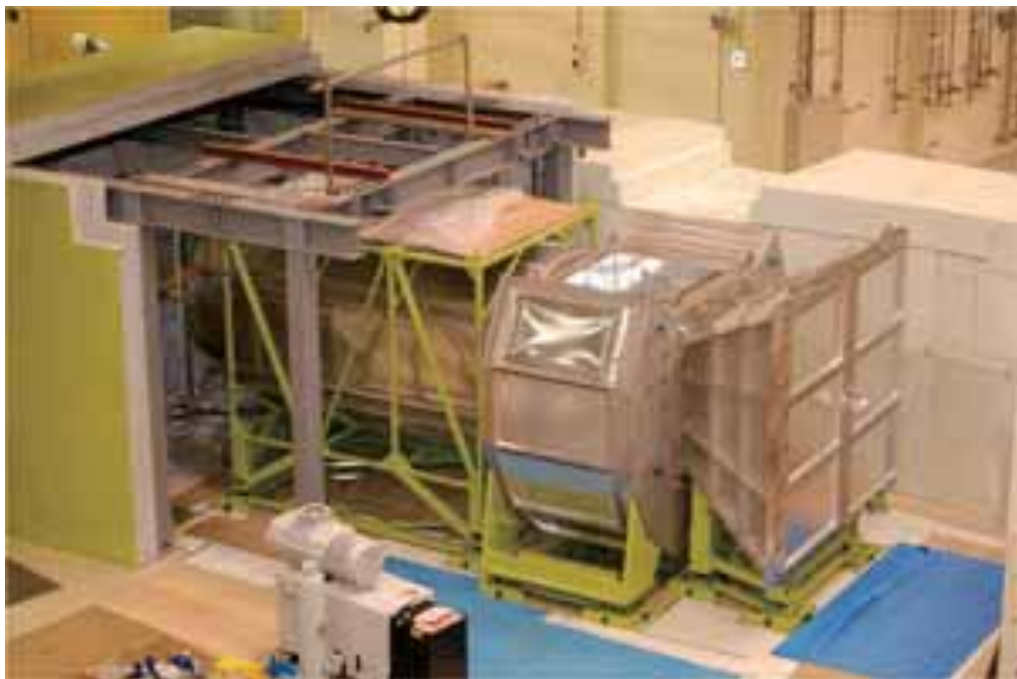
□ 原子炉中性子源 :
 角度分散法
 (θ走査)

□ パルス中性子源 :
 飛行時間法
 (波長走査 (時間走査))

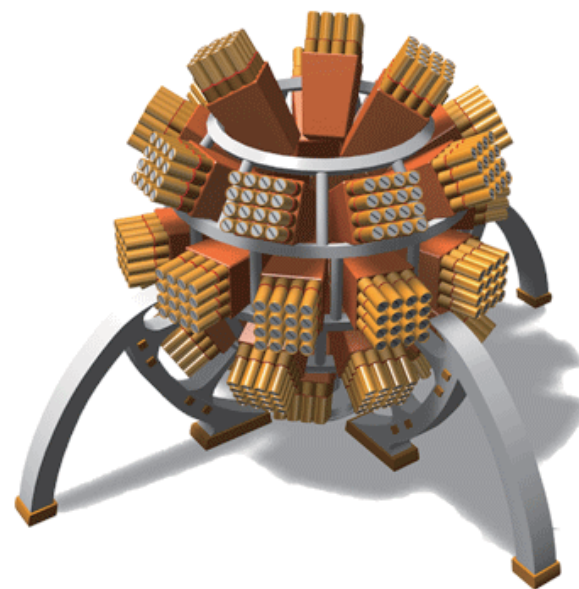




茨城県は、県内に建設されたJ-PARC施設の中性子ビームの産業利用を促進するために、2台中性子回折装置の設置を行った。



A versatile diffractometer (茨城県材料構造解析装置, **iMATERIA**)



A single crystal diffractometer for structural biology (茨城県生命物質構造解析装置, **iBIX**)

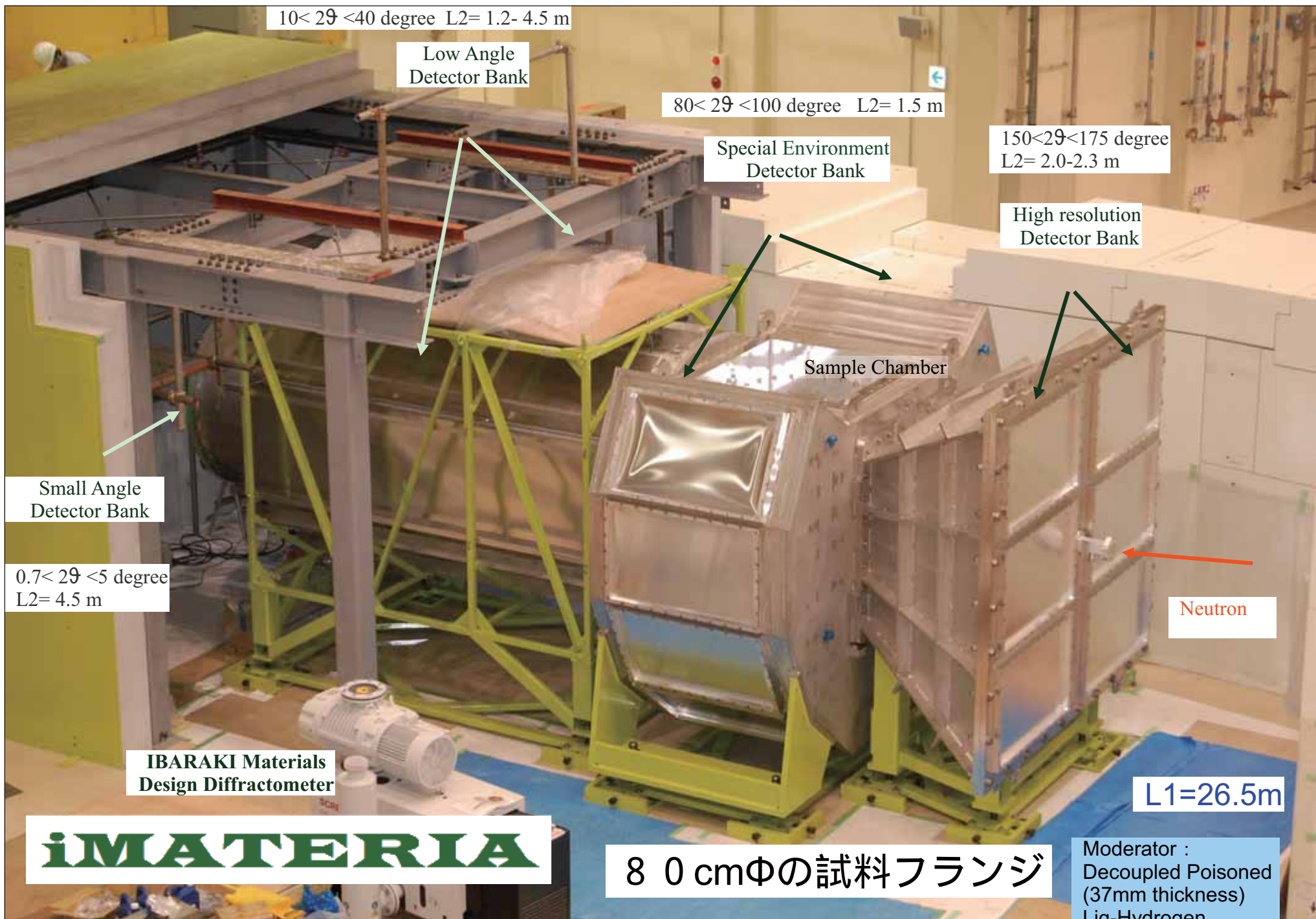


汎用中性子回折装置

- 産業界の広い利用を考える場合、従来の(粉末)X線回折装置に相当する、(粉末)中性子回折装置が必要である。
- 分解能は従来のSirius($\Delta d / d \approx 0.1 \%$) 程度とする。

- 材料の構造研究では、結晶構造を求めるだけでは不十分な場合が多くある。結晶構造解析、ナノ構造解析（小角散乱）、局所構造解析（結晶PDF解析）などを複合して検討する必要がある。
- 茨城県装置として、産業応用を考える場合、ナノ構造や局所構造についても、一台の装置で測定できる事が必要。
 - 小角散乱部・高Q領域測定モードの設置。
- 必要があれば、J-PARCの他の装置で詳細な測定を行う方針を示す事が可能になる。
 - > TAIKAN（小角）,NOVA（全散乱）,TAKUMI（残留応力）・・・





10 <math>\lt; \theta < 40 \text{ degree}</math> L2= 1.2- 4.5 m

Low Angle
Detector Bank

80 <math>\lt; \theta < 100 \text{ degree}</math> L2= 1.5 m

Special Environment
Detector Bank

150 <math>\lt; \theta < 175 \text{ degree}</math>
L2= 2.0-2.3 m

High resolution
Detector Bank

Sample Chamber

Small Angle
Detector Bank

0.7 <math>\lt; \theta < 5 \text{ degree}</math>
L2= 4.5 m

Neutron

IBARAKI Materials
Design Diffractometer

L1=26.5m

IMATERIA

80 cmφの試料フランジ

Moderator :
Decoupled Poisoned
(37mm thickness)
Liq-Hydrogen

- Better resolution than GEM (ISIS), wider Q range than Sirius(KENS)
- Crystal Structure, Local Structure, Nano Structure Analysis

High Resolution detector Bank
(BS bank)

^3He 1次元検出器

背面バンク(400)・
90度(576)および
低角バンク(480)

約1500本設置済み

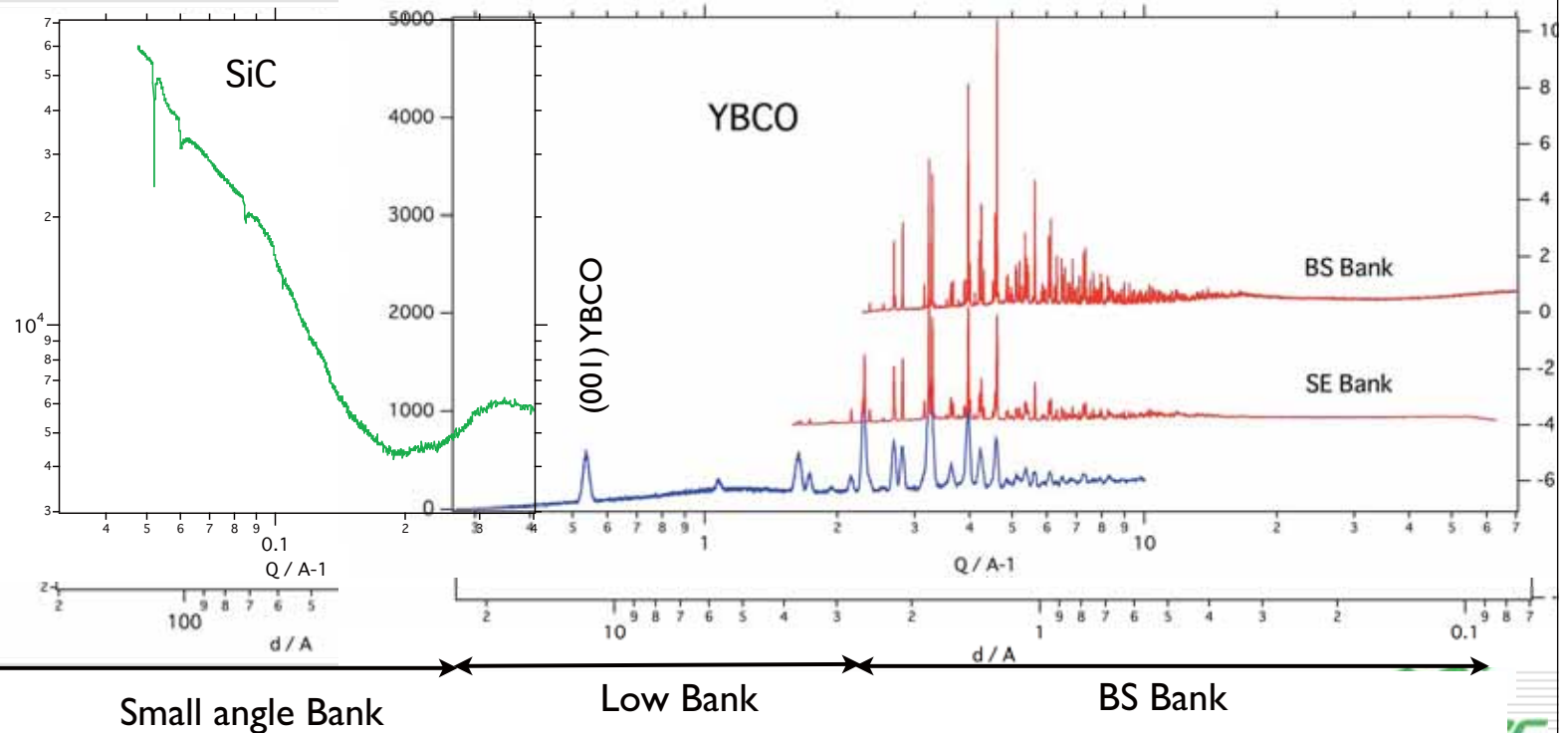
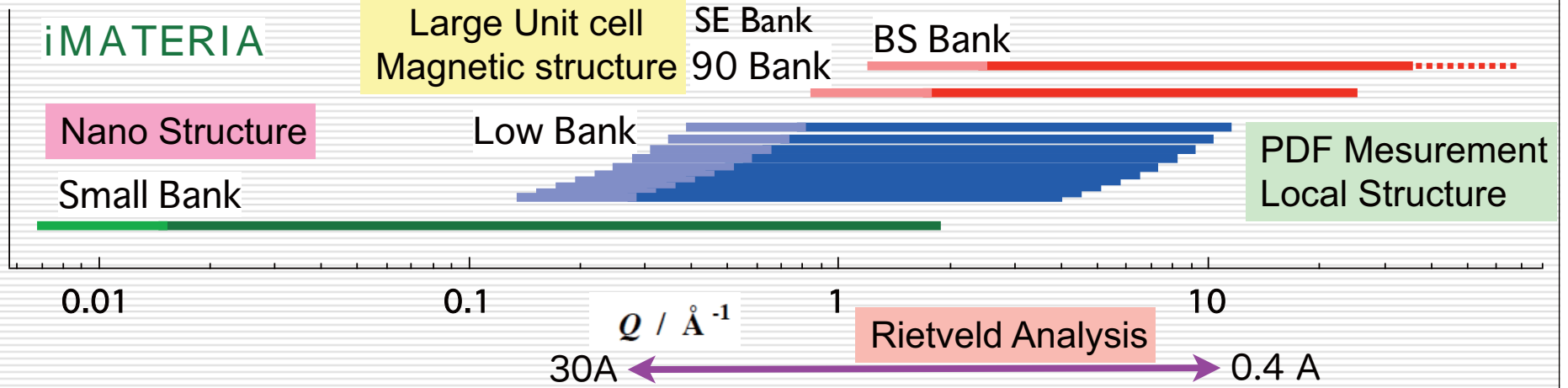
背面バンク・
90度バンク
低角バンク
は、ユーザ共用中

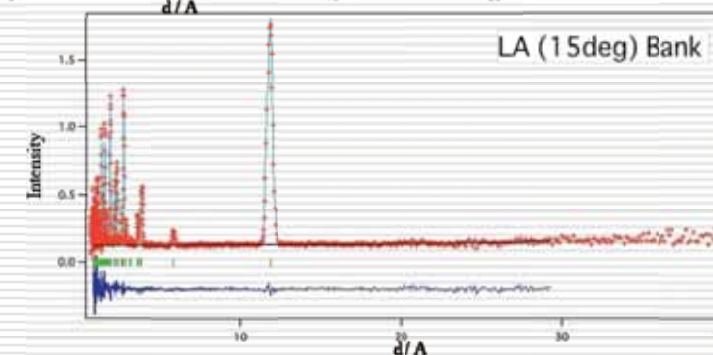
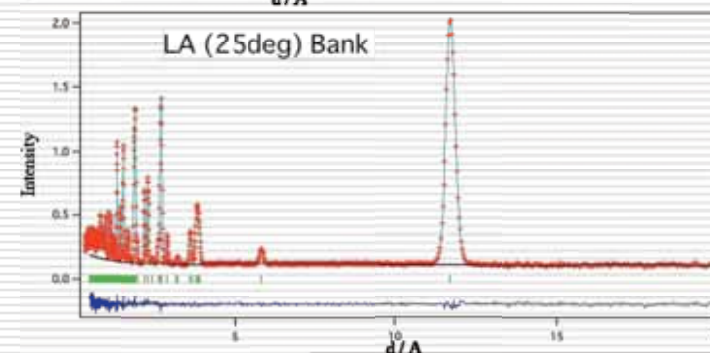
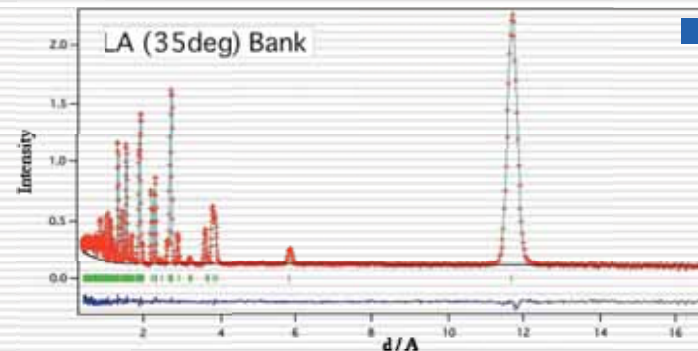
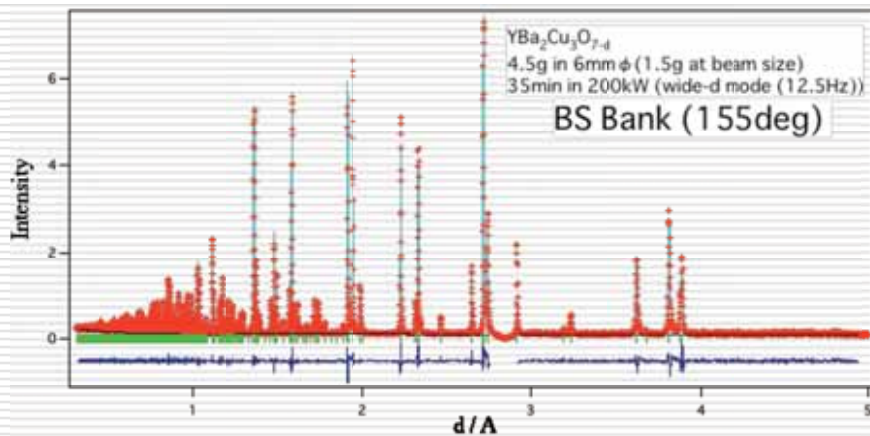


- Detector for SA bank was installed.
- 小角バンクについては調整中



Cover range for 4 Bank



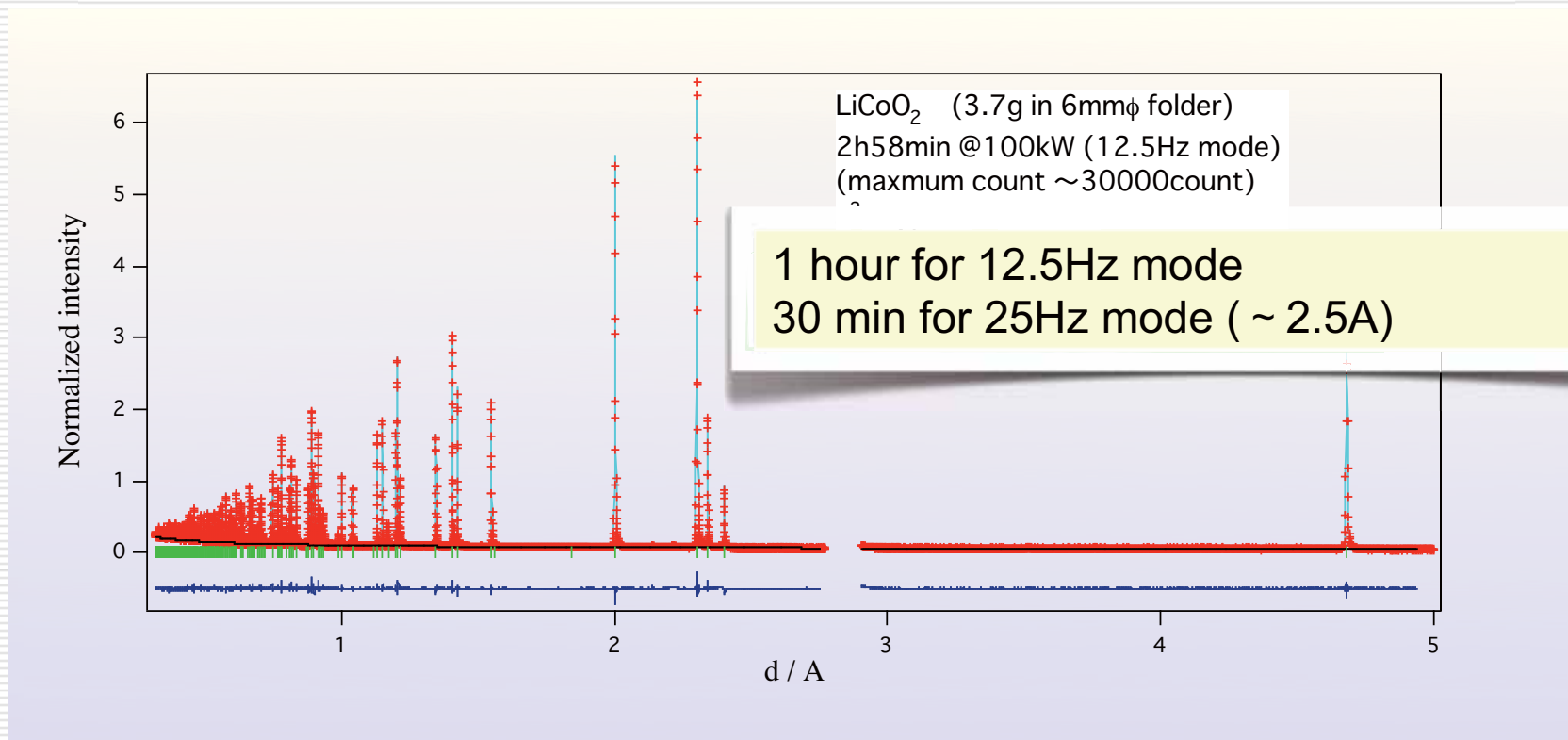


Z-Rietveldを用いた5バンク同時解析結果

KENS HRP 2days

KENS Vega/Sirius 5~6時間

J-PARC iMATERIA
(~30min @200kW-DFモード)



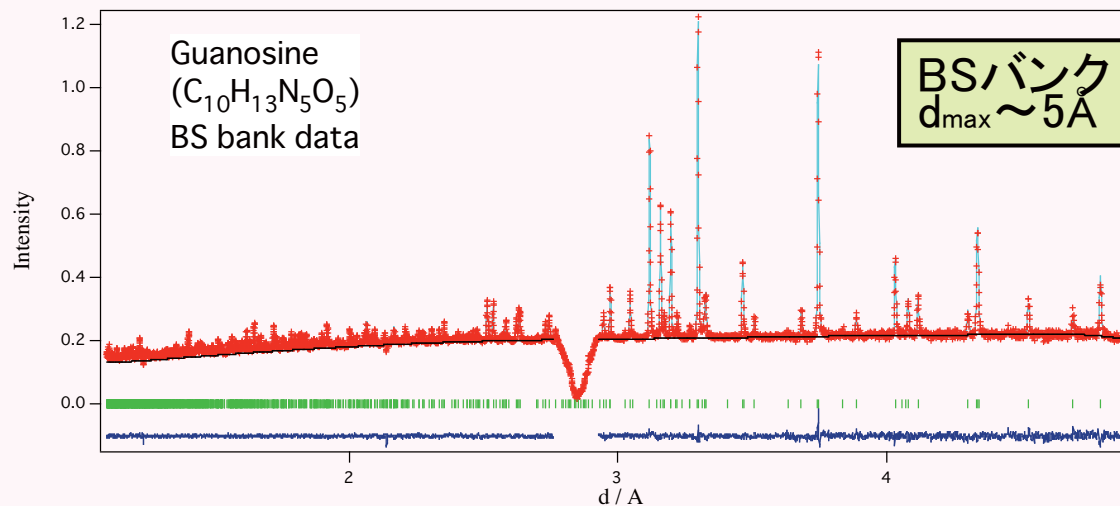
Liについては、特に同位体置換を考えない、ナチュラルLiを用いた測定が可能である。

すでに、多くの産業界のユーザがLi電池材料関係で利用しているがすべてナチュラルLiを用いた試料となっている。



iMATERIAによるD化していない有機化合物を用いた粉末中性子回折の試み

従来、有機化合物を粉末中性子回折で測定する場合、水素の非干渉性散乱による影響をなくすため、重水素に置換する事を求められてきた。中性子源の強度があがり、強度を稼ぐ事が可能となってきたために、H体を用いた粉末中性子回折を試みている。

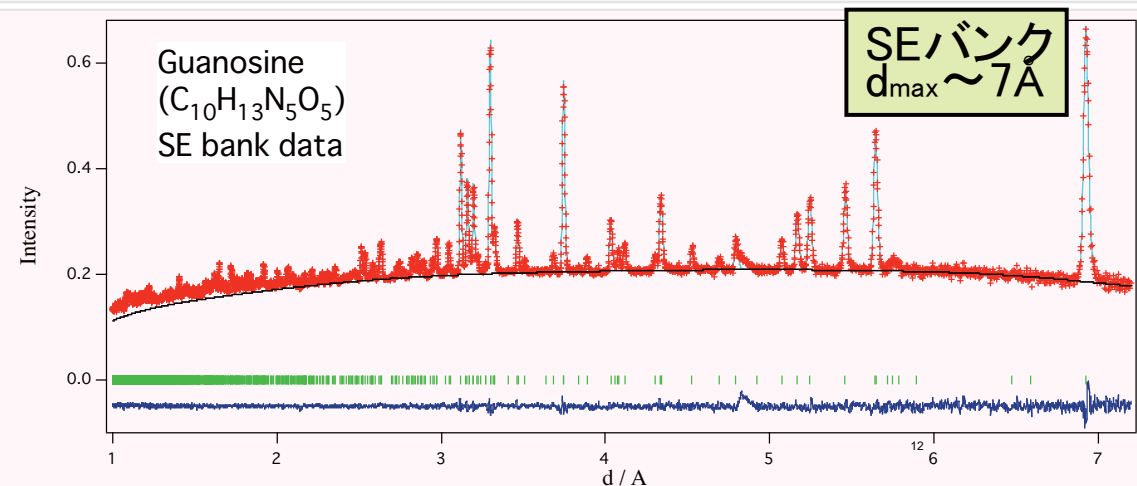


Guanosine 0.07g
北里大菅原Gより提供

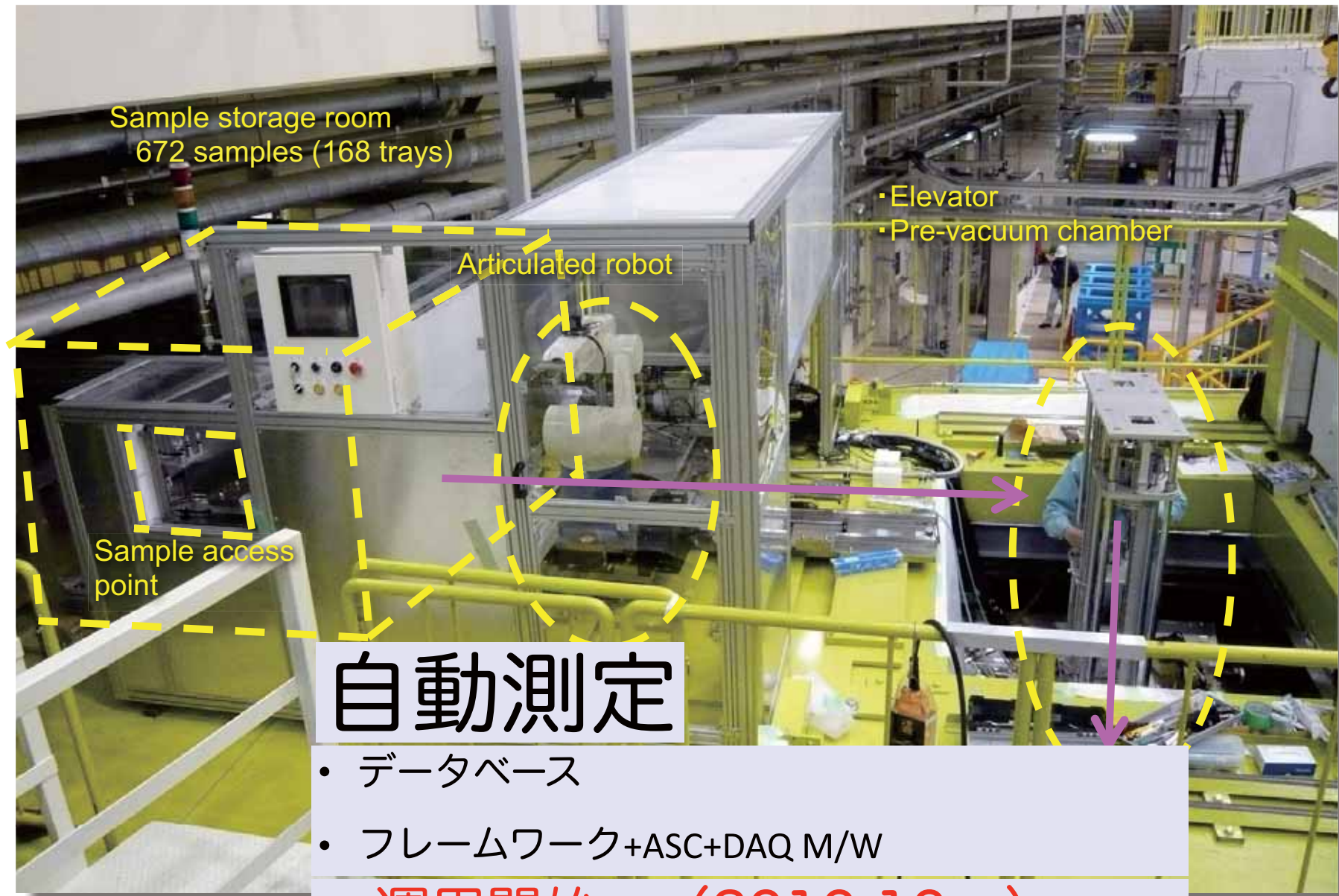
100kW運転時14時間測定
(200kWであれば7時間でよい)

Rietveld解析まで実施
パラメータ等について検証中

H体を用いた粉末中性子回折が容易に可能になると、製薬産業等へ応用が可能になると、期待されている。



Automatic sample changer



Sample storage room
672 samples (168 trays)

Articulated robot

• Elevator
• Pre-vacuum chamber

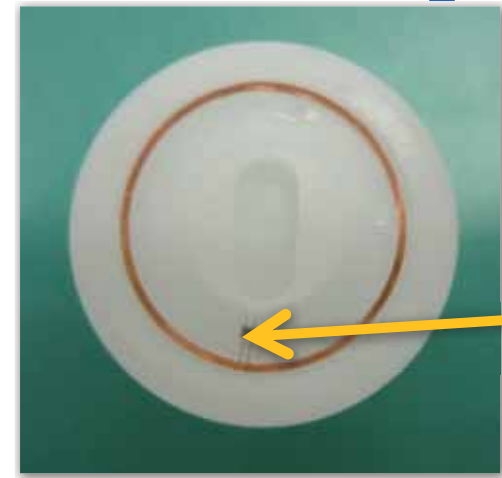
Sample access
point

自動測定

- データベース
- フレームワーク+ASC+DAQ M/W

運用開始 (2010.10~)

Sample holder for this system



RFID

Vanadium holder ($\phi 6$) with collar



Tray

4 samples can be put in a tray.

試料周辺機器

V 高温炉



- ◆ 縦型
- ◆ 真空炉
- ◆ 常用900

高温雰囲気炉



- ◆ 横型
- ◆ 常用1000
- ◆ 独立チャンバー

試料周辺機器高度化

中温冷凍機 (試料交換型冷凍機)

- ◆ 約10試料セット可能
- ◆ 15K程度～室温
- ◆ 室温～700

震災でビーム供給が遅れることから
メーカーで調整を実施中

今後、IQBRCでの試運転
利用セクションの安全審査
MITでのOn Beamテスト



試料交換部

冷凍機

コールドヘッド

ホットステージ

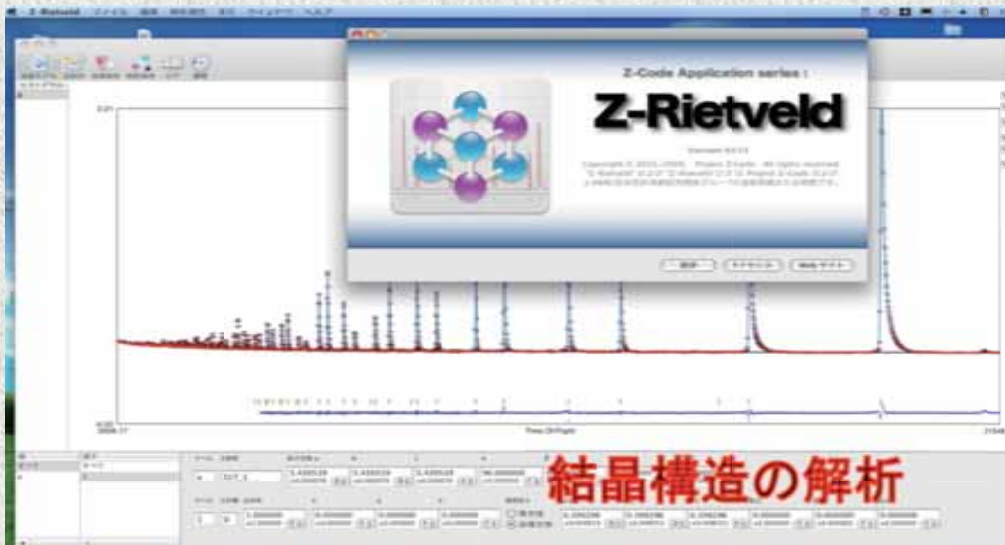
照射部

試料交換機付中温冷凍機



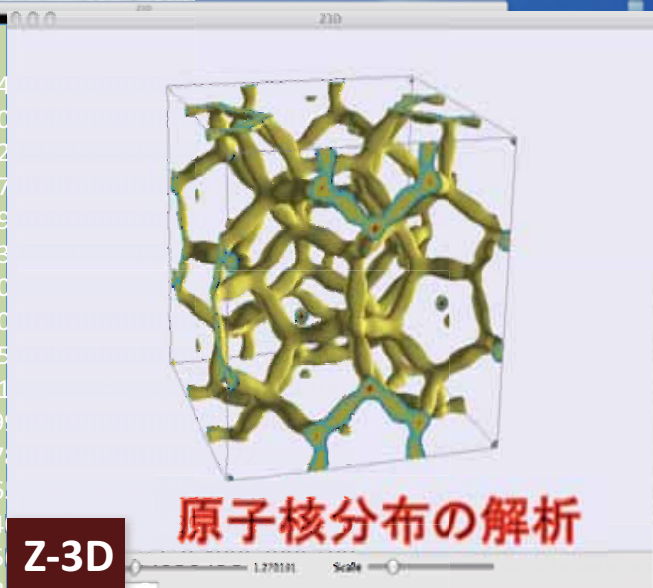
Z-Code : 粉末回折データ総合解析パッケージ

粉末中性子回折データから様々な情報を抽出



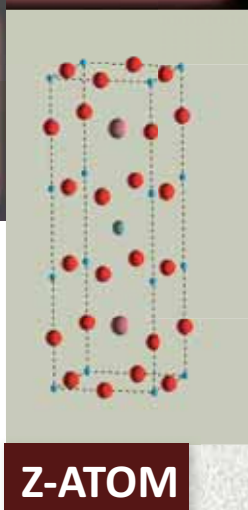
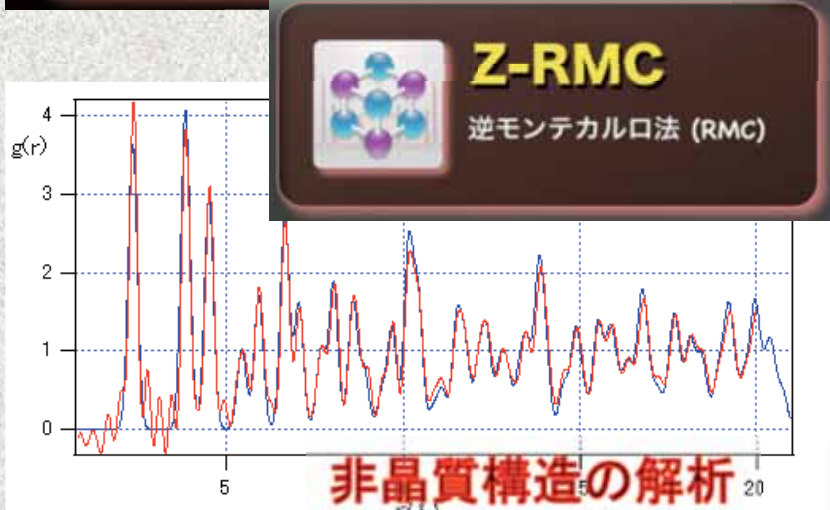
```
45825
0 0 0 0.2502944
1 0 0 0.1250050
2 0 0 0.1653782
3 0 0 0.6895607
4 0 0 0.1185679
5 0 0 0.1175723
6 0 0 0.9703190
7 0 0 0.9564480
8 0 0 0.1551755
9 0 0 0.5330711
10 0 0 0.457029
11 0 0 0.104867
12 0 0 0.631096
13 0 0 0.904964
14 0 0 0.266025
15 0 0 0.133828
```

Z-MEM **Z-3D**

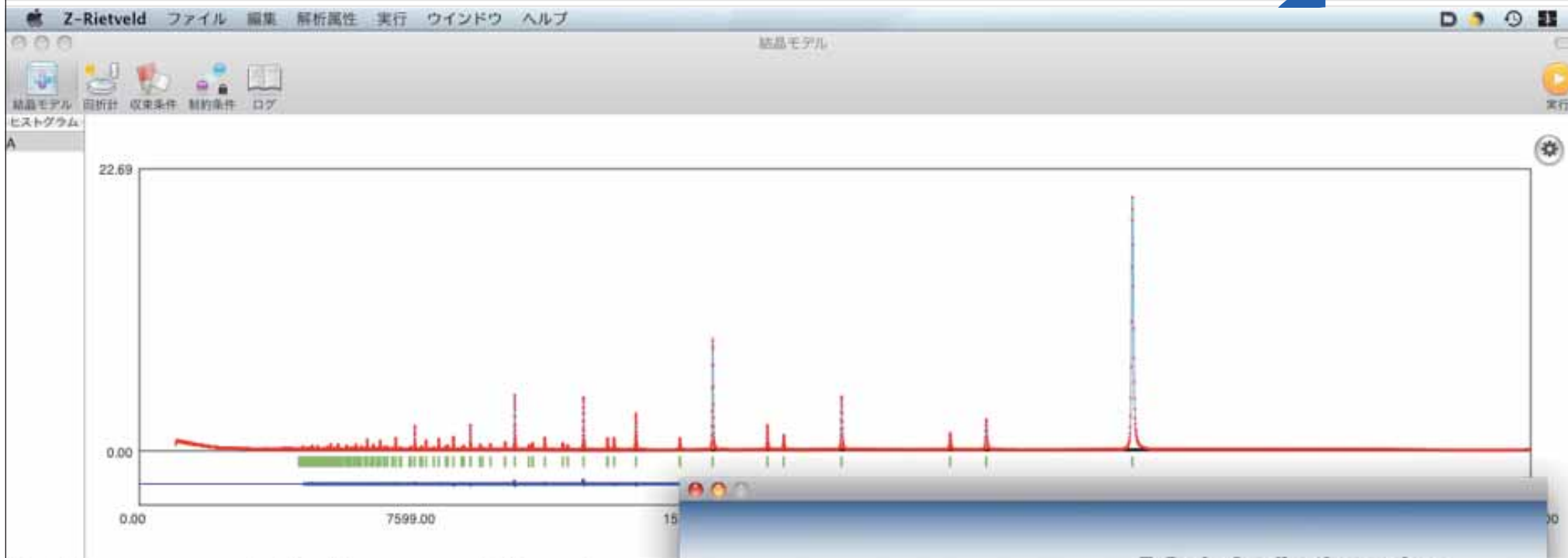


開発中の画面 **Rietveld 解析ソフトウェア** MacOSX版 (10.5.x)

最大エントロピー法



Z-PS, PM, DB,
ピーク検索、データベース検索、
構造検索、物質同定、
定性分析



相	原子	ラベル	空間群	格子定数 a	b
すべて	すべて	a	Fm-3m, 225_1	5.411351 ±0.000023	5.411351 ±0.000023
	1	1	Ce	1.000000 ±0.000000	0.000000 ±0.000000
	2	2	O	1.000000 ±0.000000	0.250000 ±0.000000

Z-Code Application series :
Z-Rietveld
- Version 0.9.33 -
Copyright © 2001-2009, Project Z-Code. All rights reserved.
"Z-Rietveld" および "Z-Rietveld ロゴ" は Project Z-Code および J-PARC 粉末回折実験研究開発グループの登録商標または特許です。

Multi Phase
Multi Bank
Multi Source (N+X) Analysis

Rietveld analysis program, **Z-Rietveld**, begin to **open** for **iMATERIA** and SuperHRPD (J-PARC) **users**.



Macintosh & Windows



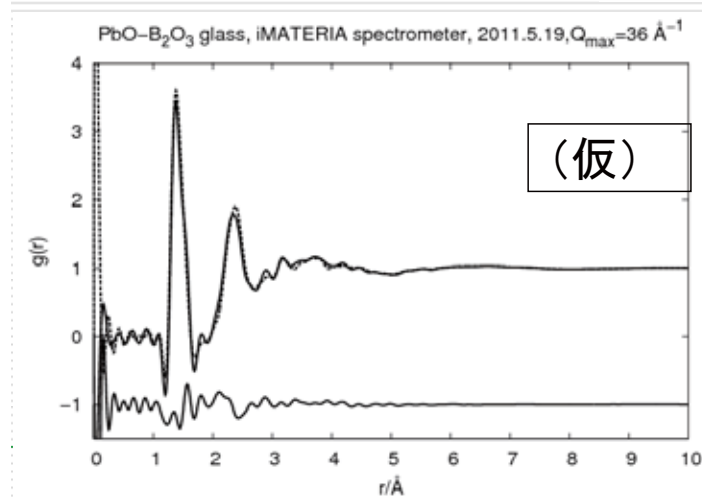
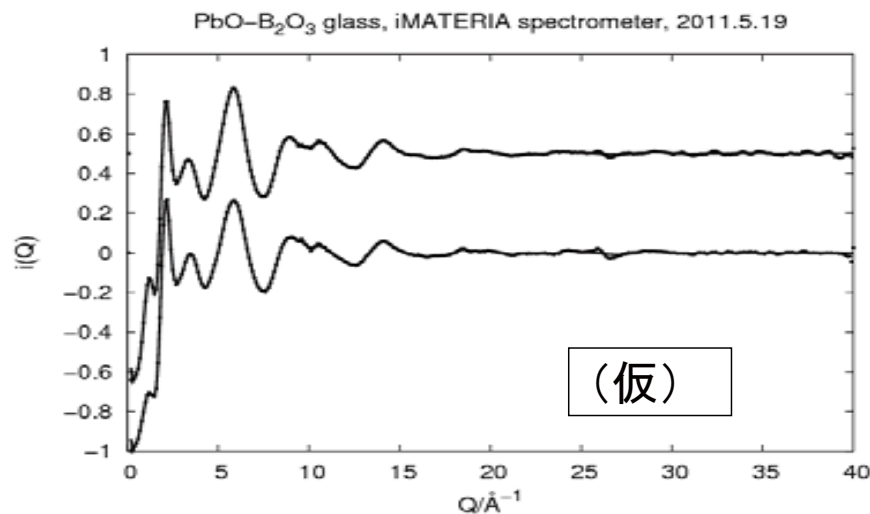
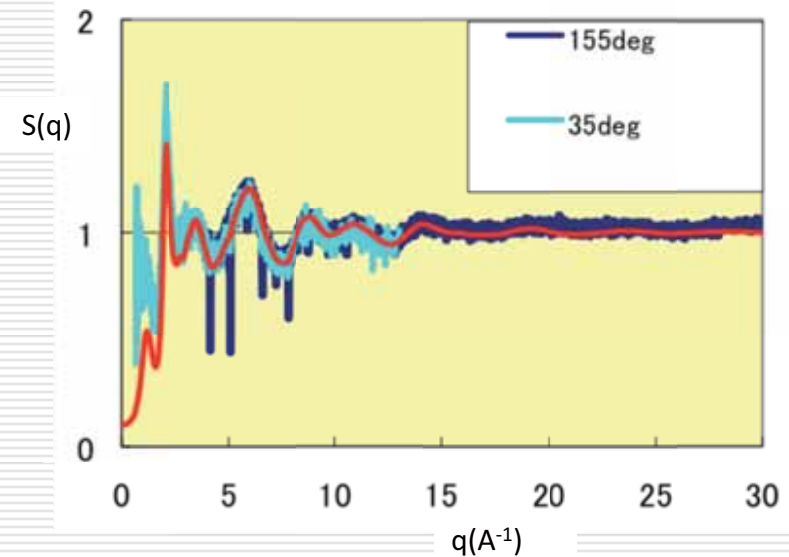
低角バンクを用いた $S(Q)$ の解析

with NOVA group.

NOVAグループの協力を得て、低角検出器データから $S(q)$ を導出する事を試みている。

PbO-Bi₂O₃系についてデータが得られつつある。
KENS-HITのデータとの比較等実施中

引き続き、ZnO-B₂O₃系、 α -Seについての解析を継続中



in-situ実験を目指したex-situ実験

ex situ measurement

◇ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.19}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_2$ (LNCC)

◇ LNCC + AB + PVdF

◇ LNCC + AB + PVdF, Al

Active material:
ca. 8.5mg
(Total: ca. 32mg)
Sample height: 10 mm

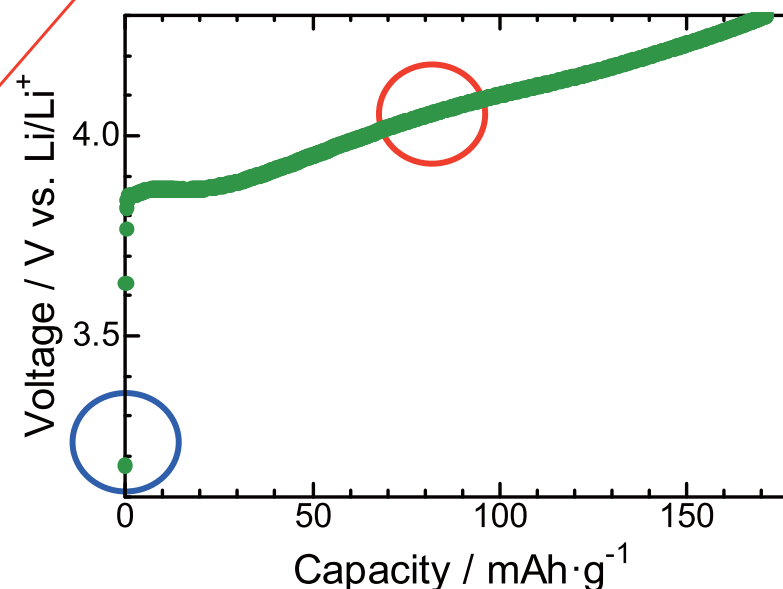
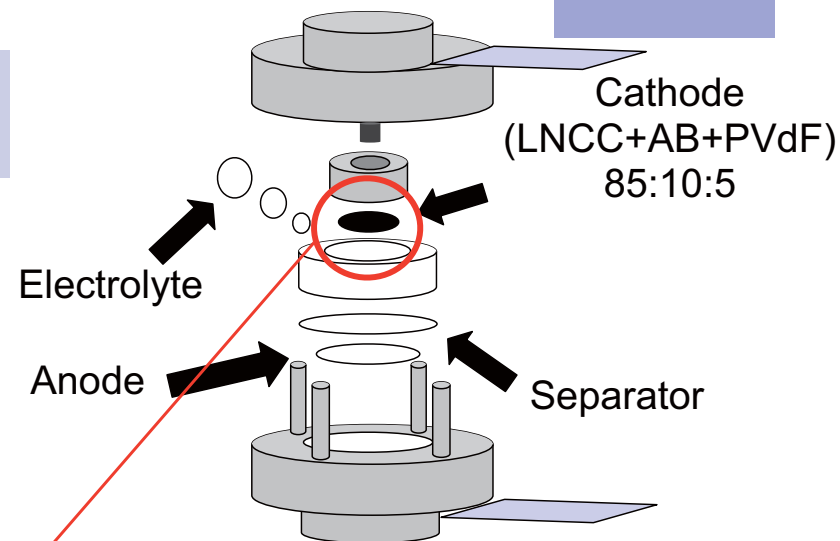
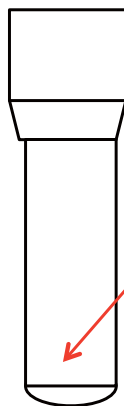


Fig. 11 A strategy of the *ex situ* measurement.

Rietveld Analysis **i-MATERIA** (LNCC+AB+PVdF, Al, After Charge)

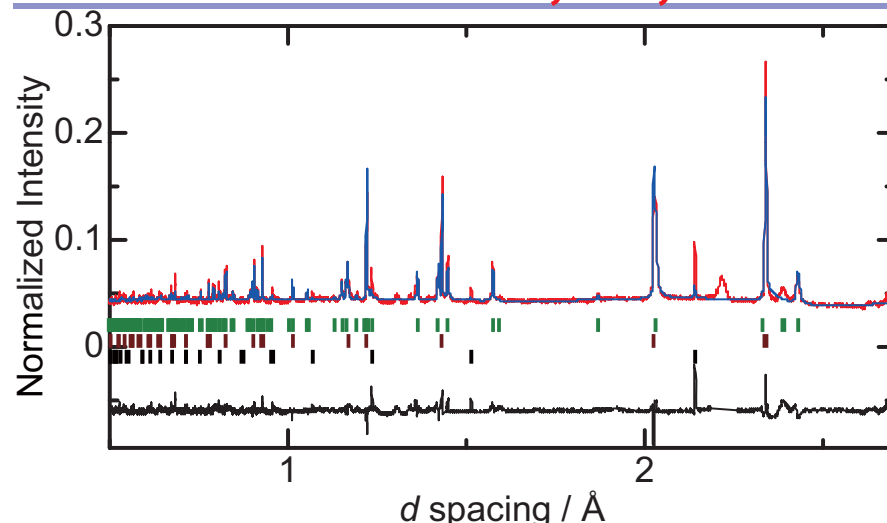


Fig. Rietveld refinement patterns.
Table Refined structure parameters.

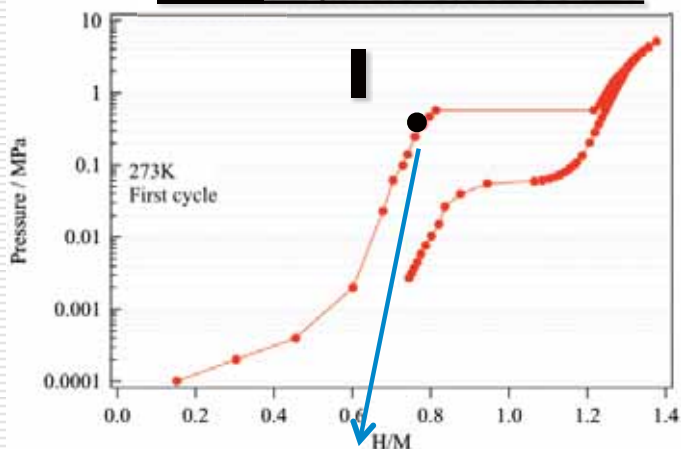
Cathode active material
ca. 8.5mg
(Cathode : ca. 32mg
including Al foil)
depth 10 mm
6 h 23 min

R-factors: $R_{wp} = 4.39\%$, $R_p = 3.11\%$, $R_e = 1.73\%$
Space group: $R\bar{3}m$
Lattice parameter : $a = 0.284491(2)\text{nm}$
 $c = 1.43309(2)\text{nm}$

Atom	Site	x	y	z	$10^2 \times B(\text{nm}^2)$	Site occupancy
Li1	3a	0	0	0	1.6	0.57(2)
Ni1	3a	=Li1(x)	=Li1(y)	=Li1(z)	=Li1(B)	0.040(3)
Ni2	3b	0	0	1/2	0.19	0.764(3)
Li2	3b	=Ni2(x)	=Ni2(y)	=Ni2(z)	=Ni2(B)	0.04(2)
Co	3b	=Ni2(x)	=Ni2(y)	=Ni2(z)	=Ni2(B)	0.183
Cu	3b	=Ni2(x)	=Ni2(y)	=Ni2(z)	=Ni2(B)	0.012

**8.5mgの活物資について構造解析に成功
Liに関する情報もきちんと求めることに成功！**

PCT曲線(水素化特性)



I. La₂Ni₇H_{6.3}

In-situ 中性子回折測定

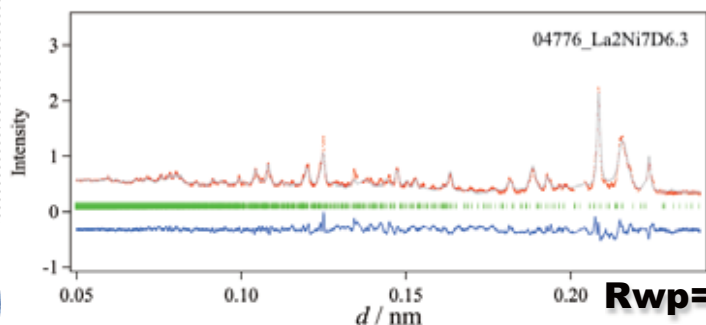


- In-situ水素貯蔵材料構造解析用セルの開発
- In-situ測定法によって水化物相の測定に成功

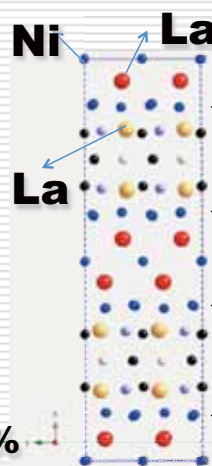
中性子回折による結晶構造精密化

Rietveld解析の結果

重水素化相I. La₂Ni₇D_{6.3}



Rwp=4.2%
Rp=2.7%



La₂Ni₇D_{6.3}内の水素占有量



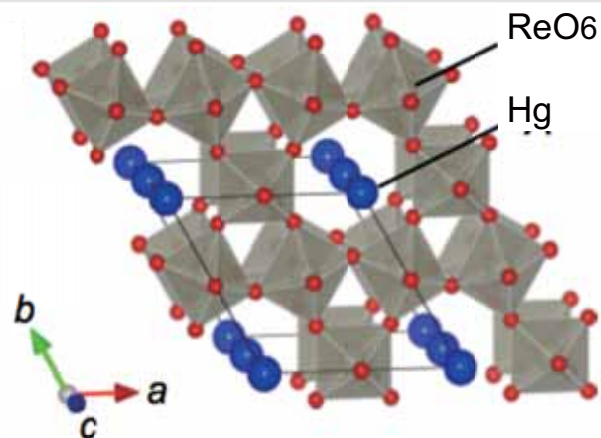
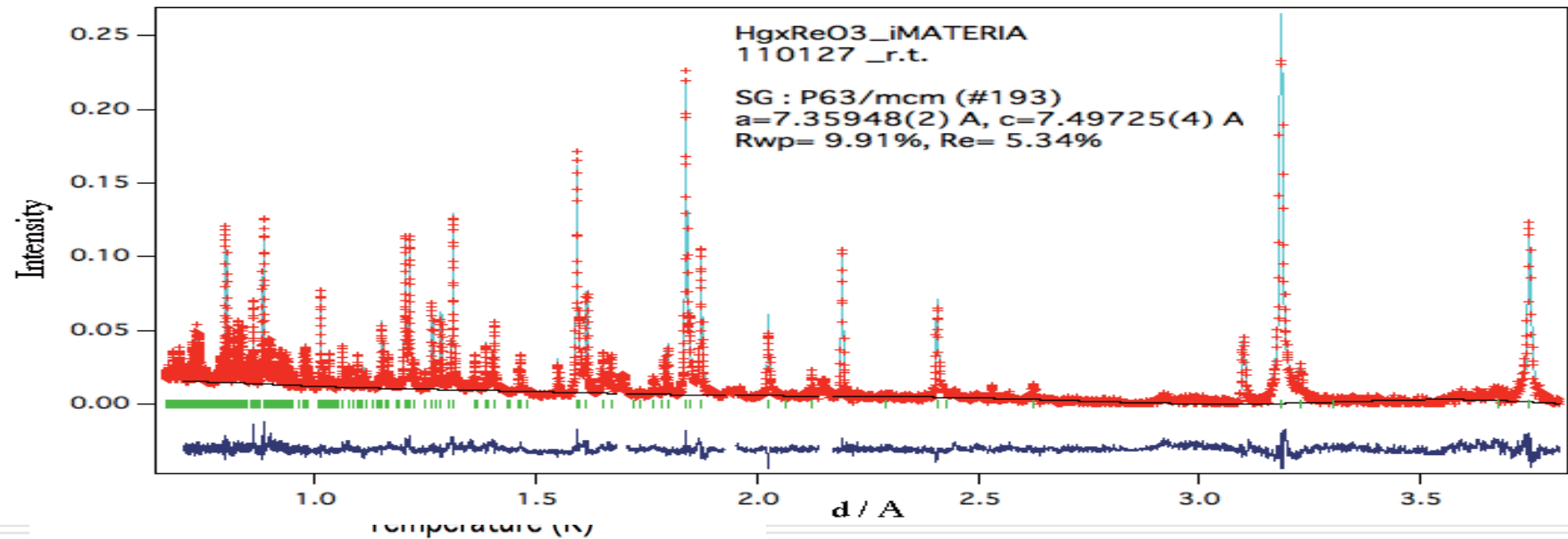
水銀レニウム超伝導酸化物の結晶構造と超伝導特性の関係

理研山本らとの共同研究



フロンティア高圧原子結核実験室

放射光X線で測定困難な重元素(Hg)と軽元素(O)共存- 高压合成微量試料での測定



六方晶ブロンズ構造



2007.11.30

iMATERIA



J-PRAC

iMATERIA – 2010年度実績

iMATERIA – 2010年度の測定試料数および測定数 (2009B課題分も含む)

	J-PARC利用			産業利用				県プロ利用			調整
	課題数	試料数	測定数	課題数		試料数	測定数	課題数	試料数	測定数	測定数
				公開	非公開						
2010A	11	108	155	27	6	239	317	10	46	75	183
2010B	7	60	129	24	8	202	292	3	17	135	111
2010通年	18	168	284	51	14	441	609	13	63	210	294
	ユーザ測定										調整
	利用者数(課題数)	産業利用率	試料数				測定数			測定数	
2010A	54	61%	393				547			183	
2010B	42	76%	279				556			111	
2010通年	96	67%	672				1103			294	
								全測定数(ユーザ+調整)			
2010通年								1397			

東北地方太平洋沖地震に伴う未実施課題数

	J-PARC利用	産業利用	県プロ利用
未実施	2	2	5
一部実施			3

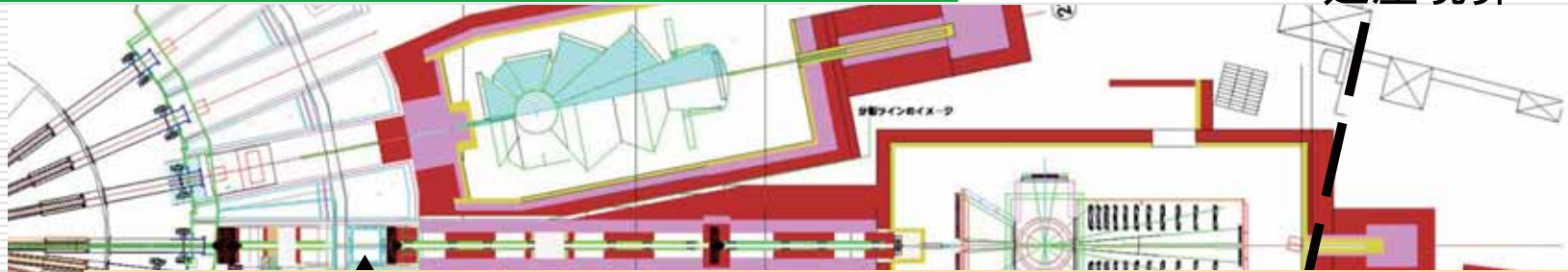
平成22年度のJ-PARC/MLFのビーム供給状況

供用6サイクル (約125日)

+ 1サイクル (ターゲット試験: 調整用)



3 / 1 1 の震災による iMATERIA被害状況



11月初旬には復旧予定

前置き遮蔽体の落下



西側増設建屋沈降に伴う、建屋境界部分の段差の発生



J-PARC / MLF 粉末グループ

□ iMATERIA (茨城県)

- 石垣・星川・岩瀬・ディア・()・技術員4名(茨城大)



□ SuperHRPD (KEK)

- 神山・鳥居・室屋・Zhang・Panca (KEK)

□ SPICA (KEK・KUR)

- 森 (KUR) ・ 米村 ・ 神山 (KEK)

□ 計算機環境・ソフトウェア開発

- 米村 ・ 大石 ・ 神山 (KEK) ・ 石垣 ・ 星川 (茨城大) 他

