

CONTENTS

P1 金属材料研究会の中性子合同実験について P2 中性子イメージングを用いた玉軸受内グリースの流動性の観察 JRR-3 での軸受回転中のその場観察 P4「宇宙線ミュオンで古墳を透視」プロジェクト P8 中性子回折技術の紹介 全固体フッ化物電池用固体電解質の中性子構造解析 P12 協議会の活動報告 P13 中性子源の現状 P14 施設からのお知らせ P14 今後の行事予定

金属材料研究会の中性子合同実験について

古河電気工業株式会社 佐々木 宏和

現在、中性子産業利用推進協議会の金属材料研究会 主査を拝命しております。前主査である日本製鉄の谷 山明さんによる研究会の方向性を引き継ぎ、金属メー カーが協力して行う中性子解析の合同実験を進めてい ます。研究会の主査になりまして、合同実験の意味に ついて考えてみると、一民間企業による中性子実験の 難しさが根底にあります。中性子実験は、頻繁に実施 できるものではなく、年単位での計画となるため、各 社で実施すると、測定条件やデータ解析技術のノウハ ウ蓄積に長期間を要します。どんな実験でも同じで、 一度の実験で所望の結果が得られることは少なく、何 度も失敗して、その失敗を次の教訓に生かすことによ り、最適な実験計画を立てることができます。これが 実験室系のX線解析であれば、そのサイクルを1日で 複数回行えるため、数日も実験していれば、最適な実 験条件に到達することができます。さて、中性子に関 していえば、年に1回、多くて3回、といったところ でしょうか。これを一企業で行っていると、最適な実 験条件に到達するには2年、3年と経過してしまいま す。これだけ実験しても、目的とする結果を得ることが できなければ、中性子ビームの活用に失望してしまう ことにもなりかねません。そこで、金属材料研究会の 合同実験では、複数の企業で様々な金属材料を測定し て課題を共有化し、測定条件やデータ解析のノウハウ 構築を行います。また、長年中性子を使って金属材料 を解析してきた先生方にも研究会に加わっていただき、 これらのノウハウを伝授頂いています。

最初の合同実験は、金属メーカー 4 社が、様々な試 料を持ち寄り2024年にiMATERIAで中性子小角散乱 の測定を行いました。その実験には、豊橋技術科学大 学の大場洋次郎先生に立ち会っていただき、その場で 多くの示唆を与えていただきました。また、金属特有 のデータ解析技術を伝授いただくために、北海道大学 の大沼正人先生には研究会にて小角散乱の解析方法を 講義いただきました。次回は、TAIKANで測定すべく、 準備を進めているところです。詳細については、研究 会等で紹介しますが、様々な試料を測定することによ り、いくつかの実験課題が見えてきました。これらの 課題は、今後既存ビームラインの改良や新設ビームラ インの設計に反映できるかもしれません。

さて、現在、金属学会における産学共創研究会として、 量子ビーム解析技術研究会を立ち上げ中です。この研 究会では、放射光も含めた量子ビームを対象としてお り、ここで様々な議論が交わされることでしょう。この ような活動を通じて、国内の量子ビーム解析技術の活 性化を図ります。

最後に、個人的なことを少し話しますと、大学生 の時にハドロン物理学の研究室に所属していました。 J-PARCに来て、"ハドロン…"と聞きますと、若いころ を思い出して、少し懐かしい気持ちになるものです。

中性子イメージングを用いた玉軸受内グリースの流動性の観察 JRR-3での軸受回転中のその場観察

ENEOS 株式会社 酒井 一泉、緒方 塁、内海 雄、橋本 益美

はじめに

近年、地球温暖化や異常気象による影響を肌身で 感じられている方も多いと推察するが、上記の影響は いよいよ無視できない領域に突入しつつあるように思 う。このため、省エネルギーをはじめとしたカーボン ニュートラルに貢献する技術がますます重要度を増す ものと考えられる。例えば、様々な機械部品で使用さ れる転がり軸受に対しては、低トルク化や長寿命化と いった環境に対する性能向上が必要とされている。転 がり軸受の潤滑にはグリースが使用されることが多 く、グリース起因の抵抗を低減することができれば、 省エネルギーに貢献できる可能性が高い。グリースは 増ちょう剤と呼ばれる固体を潤滑油中に分散させた半 固体状のまたは固体の潤滑剤であり、増ちょう剤など の成分により特性が大きく変化する。

軸受内で発生する抵抗としては、軸受の構成部品で ある転動体(ボールやローラー)や保持器が軸受の回転 時にグリースを掻き分ける際に発生する撹拌抵抗、転 動体が軌道面を通過する際に発生する転がり粘性抵 抗、転動体と保持器の摩擦抵抗に大別できるとされる¹。 この中でも撹拌抵抗の占める割合が大きいとされ、こ れはグリースの流動性に大きく影響される。軸受内の 撹拌状態としてチャーニングやチャネリングが知られ ている²。チャーニングやチャネリングが知られ ている²。チャーニングは軸受の回転に伴い転動体に よってグリースが常に撹拌される状態であり、チャネ リングは軸受の軌道面にグリースの「わだち」ができ、 グリースの撹拌が少なくなった状態である。自動車の 雪道運転に例えれば、チャーニングが新雪状態でチャ ネリングが圧雪状態に近いとすれば、後者がより低い 抵抗となるのが想像できると思われる。

このようなグリースの流動状態を理解し製品開発への指針とするためには可視化することが望ましい。筆者らはこれまでに大強度陽子加速器施設(J-PARC)での中性子イメージングを用い、軸受回転試験後の軸受内部のグリースの分布状態を可視化し、軸受トルク(抵抗)との相関を見出した^{3,4}。しかしながら、グリースの分布状態の変化が軸受回転中のどの段階で起こるのかは明らかになっておらず、高速で回転する軸受に対し、その場観察を実施するには25Hz 繰り返しでパ

ルス中性子が発生する J-PARC では困難であった。そ こで、核分裂反応による定常中性子源を有する研究用 原子炉(JRR-3)⁵を活用することで、軸受を回転さ せながら、軸受内部のグリースの分布状態の変化を観 察し、その挙動について考察したので、以下に報告する。

実験方法

本研究では、グリースの増ちょう剤タイプの中でも 使用実績が多いリチウム(Li)系を対象に、複合Li 石けん(グリースA)と単一Li石けん(グリースB) を比較した。軸受を用いたトルク試験ではグリースA の方が低トルクであることが確認されている。この結 果から、グリースAではチャネリング、グリースB ではチャーニング状態で潤滑されているものと推察さ れる。

中性子による軸受回転試験後のコンピュータ断層撮 影(CT)観察には既報³の通り、J-PARCの物質・生 命科学実験施設(MLF)におけるエネルギー分析型 中性子イメージング装置(BL22, RADEN)を用いた。 6204 軸受に試験グリースを封入し、2000min⁻¹で60 分回転させた後に、回転ステージ上に固定し25Hzの パルス中性子ビームを照射、試料を透過した中性子 を厚さ0.10 mm の⁶LiF/ZnS シンチレータスクリー ンで可視光に変換した後、2048 × 2048 画素の冷却 CCD カメラで保存した。試料を0°から360°まで0.6° 刻みで回転させて得た600 枚の透過画像からフィル タ補正逆投影法を用いて3次元スライス画像を再構成 した。

シンチレータ 軸受 定常中性子 フレキシブル シャフト

軸受回転試験中のその場観察には JRR-3 における

図1. 軸受回転中の中性子イメージング観察方法

熱中性子ラジオグラフィー装置(TNRF)を用いた。 図1に示すようにグリースを封入した6204軸受の内 輪にフレキシブルシャフトを接続し、所定の速度で回 転させた状態で定常中性子を照射、試料を透過した中 性子を厚さ0.20 mm の⁶LiF/ZnS シンチレータスク リーンで可視光に変換した後、1024×1024 画素の高 速度カメラで保存した。なお、グリースは軸受の保持 器部分に塗布するが、回転の様子を把握しやすくする ため、8か所のうち、1か所のみ塗布しないこととした。

回転試験後の CT 観察結果

まず、既報^{3,4}に示す通り、軸受に各グリースを封 入し、2000 min⁻¹ で 60 分間回転させた後の CT 観察 を実施した結果を紹介する。軸受のアキシャル方向、 ラジアル方向の中性子トモグラフィー像を図2に示 す。黒色部は中性子の吸収が小さい金属部分、白色部 は中性子吸収が大きいグリースまたは油分の存在を示 す。アキシャル方向については、グリースAは主に 保持器部に存在する一方で、グリースBでは保持器 部のグリースが少なかった。ラジアル方向については、 グリース A の転動体への付着はごく僅かであり、転 動体と内外輪との間隙が確認され、チャネリング状態 に対応するものと考えられる。一方、グリースBで は転動体に多くのグリースの付着が確認され、チャー ニング状態と対応するものと考えられる。



図2. 軸受回転試験後の中性子CT観察³

回転中のその場観察

前述の通りグリースBが軸受全体に流動している 状態は確認できたが、どの時点で流動し始めているか は不明である。その把握のため、各回転数における回 転中の軸受に対しラジオグラフィー観察を実施した。 なお、回転中観察では先に示した測定条件の制約によ り、CT 観察は不可能となる。それぞれの回転数で回 転開始から5分経過した時(2000 min⁻¹ のみ 5, 30 分経過後)の中性子ラジオグラフィー像を図3に示す。 前項と異なり白色部は中性子の吸収が小さい金属部分 を、黒色部は中性子の吸収が大きいグリースまたは油 分を示すことに注意されたい。保持器部分の1か所の みグリースを充填せず空隙(白色部)としたため、グ リースの流動性や軸受の回転状態を把握しやすくなっ ており、紙面の都合上、回転中の様子を伝えることが できないのが無念ではあるが、各回転数で回転中の様 子が比較的鮮明に観察できることが確認された。



図3. 軸受回転中の中性子ラジオグラフィー観察

グリースAおよびグリースBともに 200 min⁻¹, 1000 min⁻¹では空隙が残っており、グリースも保持 器部上に存在していることが確認された。一方 2000 min⁻¹の場合はグリース A では低回転時と同様の状態 を維持しているのに対し、グリースBではグリース が軸受内部全体に拡散、空隙が徐々に消失するととも にグリースと金属部のコントラストの差が小さくなる 様子が確認され、回転開始から 30 分後には空隙の判 別が困難となった。定常中性子源を用いることで、少 なくとも 2000 min⁻¹での観察に対応できる撮像間隔・ 露光時間が確保でき、比較的鮮明な軸受回転中の動画 像を得られることが確認された。



図4. 各グリースの潤滑機構のイメージ³

潤滑メカニズム

今回得られた結果をもとに想定されるチャネリン グおよびチャーニングに関する各グリースの軸受内部 の潤滑メカニズムを図4に示す。グリースAの場合、 軸受の回転に伴い転動体がグリースを押しのけるが、 転動体に付着するグリースは限定的であり、大部分は 保持器部分にとどまる。これにより、グリース起因の 撹拌抵抗は小さいものとなり、軸受回転時におけるト ルクは低減されるチャネリング状態と想定される。一 方、グリースBの場合は、軸受回転時の転動体への グリースの付着が多いため、回転時の撹拌抵抗の増加 につながり、トルクが大きいチャーニング状態である と想定される。これにより、トルクが高いだけでな く、グリースが継続して転動体にせん断されることに より、グリースの軟化、軸受からの漏れにつながるこ とも予想される。

おわりに

中性子イメージングにより、軸受内のグリースの 流動状態の可視化が可能となり、静止状態においては 三次元観察が、回転状態においては定常中性子源によ るその場観察が有効であることが確認された。これら の結果はグリースの製品設計において重要な知見とな り、省エネルギーをはじめとしたカーボンニュートラ ルに貢献できると考えられる。

謝辞

本研究は課題番号 2019B0229 の下で J-PARC MLF の中性子イメージング装置 RADEN、および、JRR-3 の熱中性子ラジオグラフィー装置 TNRF を用いて実 施した。中性子イメージング測定を実施するにあたり、 多大なる協力をいただいた CROSS の松本吉弘博士、 JAEA の篠原武尚博士、甲斐哲也博士、栗田圭輔博士 に深く感謝申し上げる。

参考文献

- [1] 新田ほか, トライボロジスト, **61**, 10, 699 (2016).
- [2] P. M. Lugt, John Wiley & Sons, 149 (2013).
- [3] K. Sakai, et al., Tribol. Online, 16, 2, 146 (2021).
- [4] 木村ほか, 日本中性子科学会誌「波紋」, 31, 4, 162 (2021)
- [5] K. Kurita, et al., J. Phys.: Conf. Ser., 2605, 012005 (2023).

「宇宙線ミュオンで古墳を透視」プロジェクト

高エネルギー加速器研究機構 /J-PARC 藤井 芳昭

J-PARCでは、東海村、茨城大学、東京都立大学と 共同で、東海村にある古墳を宇宙線ミュオンを用いて 透視するプロジェクトを進めている。本稿ではこのプ ロジェクトの概要や特色について紹介したい。

2017年に、宇宙線ミュオンを使ってピラミッドの 内部を透視し、それまで知られていなかった小部屋を 発見した、というニュースが流れたことを記憶され ている方も多いと思う。このピラミッド探査は高エ ネルギー加速器研究機構(KEK)、名古屋大学など国 内外 13 機関による共同プロジェクトで、その結果は Nature 1)等にも発表されて大きな話題となった。こ の方法を用いて古墳の内部を透視しようというのが本 プロジェクトである。

宇宙線とは

本プロジェクトの説明に移る前に「ミュオン」と「宇

宙線」について簡単に説明しておく。

ミュオンは素粒子の1種で、電子の仲間である。電 子と同じ大きさの電荷をもつが電子の200倍ほどの 重さを持ち、物質の貫通力が強いという特徴がある。 「透視」というとX線写真を思い浮かべるが、X線が 数 mm 鉄板で止まるのに対して、ミュオンは、その エネルギーにもよるが、数 m から数百 m の鉄板を貫 通する。この強い貫通力を生かして、ミュオンはさま ざまな大規模構造物の透視に用いられつつある。

空からは「宇宙線」と呼ばれる粒子が降り注いでい る。これは宇宙に散在する星々や超新星爆発などで作 られた粒子、主に陽子がはるばる地球までやって来た ものである。ところが地球には厚い大気があり、この 陽子は大気に邪魔されて地表までは届かない。大気中 の窒素や酸素の原子核と衝突した陽子は核反応を起こ し、図1のようにさまざまな二次粒子を作り出す。こ の時ミュオンも作られるが、ミュオンは貫通力が強い ため大気を突き抜けて地表まで到達する。これが宇宙 線ミュオンである。



図1. 宇宙線ミュオンの出来方

本プロジェクトはこの宇宙線ミュオンを用い、その 強い貫通力を活かして、数 m から数十 m の古墳の土 盛を透視し、内部の構造、埋葬施設があるか、あると したらどこにあるかを古墳を掘り返すことなく探るも のである。

プロジェクトの目的

古墳は貴重な文化遺産であるから、保存し、後世ま で引き継いで行かなければならない。と同時に、その 詳細を調査し、過去の地政学的な情報や権力構造、人々 の暮らしぶりを解き明かしたいが、そのためには古墳 の発掘調査を行ない、埋葬品を調べることが不可欠で ある。発掘そのものが古墳を傷めてしまう作業である が、あらかじめ埋葬施設の場所が特定できていれば、 ピンポイントでその発掘を行なうことができ、調査に 伴う古墳への影響を最小限に抑えることができる。こ のような観点から、最近急速にその応用範囲を広げつ つある「ミュオン透視」の技術を用いて古墳の透視調 査を行ない、発掘調査の影響を最小限に抑えるという 動きが始まっている。西日本においては、今城塚古墳 2) や箸墓古墳3) などにおいて既にミュオン透視に よる古墳調査が進められているが、東日本においては この種の調査はまだ行われておらず、本プロジェクト が東日本初である。

東海村には約80ヶ所の古墳がある。このうち2番 目に大きく、村指定文化財である「舟塚古墳群2号墳」 を本プロジェクトの調査対象に選んだ。この古墳は私 有地にあるが、所有者のご好意により、測定器の設置、 運用の許可を頂いた。舟塚2号墳は長さ約75m、高 さ約7mの前方後円墳で、図2に示すように周囲は開 けており、測定器の設置、運用が比較的しやすい環境 にある。過去に行われた古墳周囲の発掘調査では数々 の貴重な出土品が得られており、出土埴輪から、造営 年代は6世紀前葉〜中葉ではないかと考えられてい る。村指定文化財である本古墳への影響を最小限に抑 えつつ、内部調査を行ない、古墳の詳細情報を得るた めには、ミュオン透視による埋葬施設の位置の特定は 極めて重要なステップであると考えている。



図2. 舟塚2号墳の空撮写真

本プロジェクトのユニークな点は、東海村および その近隣市町村の児童生徒を主体に据え、専門家のア シストを得ながら、古墳の現地調査やミュオン測定器 の製作などの中心的活動を児童生徒に担ってもらうと いう点にある。もちろんいきなり児童生徒がミュオン 測定器を作ることは無理なので、2023年度の前半に は基礎講座を開催し、ミニ測定器製作の体験学習や古 墳についての学習講座、東海村の古墳の現地見学会や J-PARCの研究施設の見学会などを行なった。図3の 写真は児童生徒が真崎古墳群の見学学習に参加し、交 流館の学芸員の方々から古墳の種類や成り立ちについ ての説明を受けている時のものである。年度後半から は、いよいよミュオン測定器の実機を作る活動が始 まっている。



図3. 参加児童生徒の古墳見学学習の風景

児童生徒を支える専門家は、東海村にある J-PARC

で最先端のミュオン研究や装置開発を進めている研究 者、茨城大学でミュオンの研究や古墳の研究を進めて いる教員の方々、ピラミッドのミュオン透視や福島原 子炉のミュオン透視を行なって来ている都立大学の教 員、そして東海村の古墳調査を行なっている東海村「歴 史と未来の交流館」の学芸員の方々といった、錚々た るメンバーである。

測定器概要・測定方法

さて、ミュオンによる古墳の透視の手法について説 明したい。



図4. 古墳を透過したミュオンの捕まえ方

宇宙線ミュオンはあらゆる方向から降ってくるが、 古墳の透視に用いるのはほぼ水平方向に飛んでくる ミュオンである。このミュオンが図4のように古墳を 貫通し、古墳の横に置かれたミュオン測定器に入射す る。この入射したミュオンの数と方向を測定する。古 墳を貫通するミュオンの数は古墳の土壌の厚みによっ て変わり、土壌が厚ければ少なく、土壌が薄ければ多 くなる。もし古墳の中に埋葬施設の空洞があればその 分土壌は薄くなり、透過するミュオンの数は多くなる。

図4に示すように2面の測定器を用意し、各々の 測定器でのミュオンの通過位置を測定することにより ミュオンが飛来した方向を決める。その方向から飛来 するミュオンの数の分布図をつくることにより、図5 のような古墳の断層撮影図を作ることができる。この 測定器を2セット用意し、古墳の周囲2ヶ所に設置し て2方向からの測定を行ない、その情報を組み合わせ ることで、CT撮影のように埋葬施設の空洞の三次元 的位置を特定することができる。舟塚2号墳内部に 2m x 2m x 2m の大きさの埋葬施設の空洞を想定し た計算によると、50日の測定で測定されるミュオン の数は、空洞がある視線で10,060±100、空洞が無 い視線で9,760±100となり、3σ(99.7%)の有意 度で空洞の有無を識別することができるという見積も りが得られた。わずかな差ではあるが検証可能な数で あり、決め手は設計性能を実現できる測定器を作って 稼働させる、という点にある。



図5. 断層写真への投影

ミュオン測定器は、J-PARC で行われているニュー トリノ振動実験 T2K で用いられていた POD 測定器 (図 6 a,b 参照)の一部を譲り受け、部品を再利用し て製作を進めている。T2K 実験は J-PARC で作った ニュートリノビームを 295km 離れたスーパーカミオ カンデ測定器に打ち込み、295km 飛行する間に生じ る性質の変化を測定することにより、未だ謎の多い ニュートリノの性質を詳しく調べるという実験であ る。J-PARC 内に設置された前置検出器で出来立ての ニュートリノの性質を、スーパーカミオカンデ測定器 で 295km 飛行後の性質を測り、その両者の比較をお こなっている。前置検出器ではその高精度化を図り新 型測定器への置き換えを進めており、POD 測定器の



図6a. T2K前置検出器(置き換え前)とPOD測定器の 役割

一部はより高性能の SuperFGD 測定器に置き換えら れた。この置き換えにより取り出された POD 測定器 を本プロジェクトのために譲り受け、一旦解体し、コ ンパクトな測定器に再構成している。



図6b. POD測定器の外観

測定器の製作は、東海村および近隣市町村の小中 高児童生徒が行なっている。児童生徒でもきちんと製 作して安定して稼働させることができ、かつ危険因子 を含まない測定器を用いなければならないという点 が、本プロジェクトのもう一つのキーポイントである。 POD 測定器はプラスチックシンチレータと光ファイ バー、半導体光検出機の組み合わせで、ガスや高電圧 を必要とせず、児童生徒でも扱いやすいものである。 その測定原理は極めてシンプルなもので、図7は年度 前半の体験学習で製作した簡易測定器の模式図である が、実際のミュオン測定器の動作原理も同じである。 プラスチックシンチレータをミュオンが通過すると、 微弱な光が発生する。この光を光ファイバーで集めて、 ファイバー端に取り付けられた光センサーに導く。光



図7. 測定原理

センサーはこの光を電気信号に変え、それを読み出し 回路で読み出す。体験学習ではオシロスコープで電気 信号を読み出したが、実機では専用の読み出し回路を 用いる。また、図8は参加者が運営スタッフの指導の もと簡易測定器を組み立てている様子である。



図8. 簡易測定器体験学習風景

このシンチレータの棒を多数並べて測定器面を構成 し、どの棒から信号が生じたかを調べる。棒を縦方向 に並べた面、横方向に並べた面の2面を組み合わせる ことにより、ミュオンの通過位置を決めることができ る。この2面ペアを2組用意し、通過点2点を決め、 その間を直線で結ぶことによりミュオンの飛跡を決め ることができる。図9は参加児童生徒向けに作った、 測定原理を示した模式図である。



図9. 飛跡検出の原理

製作活動は月1回開催しており、11月、12月、1 月の3回の活動で実機を製作する計画である。2月に は宇宙線を用いた実機の動作試験を交流館内で行な い、うまく信号が読み出せれば、測定器完成となる。 完成した測定器を舟塚2号墳に設置する作業について は現在具体的な案の策定中であるが、なるべく早く皆 様に古墳透視の結果を報告できるよう、今後も児童生 徒とともにプロジェクトを着実に進めていきたい。

本プロジェクトの進行状況については、 東海村のホームページ https://www.vill.tokai.ibaraki.jp/soshikikarasagasu/ kyoikuiinkai/shogaigakushuka/kouryuukan/ hakubun/kofunproject/8705.html J-PARC のホームページ https://j-parc.jp/c/topics/TOPICS/index.html で随時報告しているので、合わせてぜひそちらもご参 照下さい。

参考文献

- 1) K. Morishima et.al., Nature volume 552, pages386–390 (2017)
- 2) 稲葉望 et.al. http://www2.kansai-u.ac.jp/hddi/ pdf/inaba.pdf など
- 3) https://www3.pref.nara.jp/bunkamura/kofun_ to_uchu/ など

宇宙線ミュオンを用いた国プロ(2024 年度 開始)について:

宇宙線ミュオンは素粒子の一つで、①透過力が強く 直線経路を有し、②真空中での光速とほぼ同じ速度で、 ③地球上のどこにいても昼夜を問わず一定の頻度で降 り注ぐという特徴がある。これまで我が国では、非破 壊で内部を観測できるというミュオンの特徴を生かし て、直接内部を観測することが困難な火山等の自然現 象の観測や、ピラミッドの調査といった考古学等への 利用が行われてきた。特に日本列島は火山活動が極め て活発な地域であり、噴火予測等は重要な防災技術の 一つであるため、噴火現象の解明に向けて、科学的な観 測技術を高度化していく必要があると指摘されてい る。このように、ミュオンを利用した自然現象観測の 高度化等は、自然現象のメカニズム解明のみならず、そ れによる防災対策の観点からも期待が高まっている。

また近年、我が国を中心に、発生制御の必要がない 自然現象である宇宙線ミュオンの特徴を最大限活用し た、新たな測位・時刻同期技術(PNT 技術)等の応 用への可能性が高まっている。

(JST の K プログラム:宇宙線ミュオンを用いた革 新的測位・構造物イメージング等応用技術」に関する 研究開発構想(個別研究型)の構想の目的より https://www8.cao.go.jp/cstp/anzen_anshin/ 20230310_mext_1.pdf

※URLをコピーするときは、スペース、改行記号を 削除してください

_ 全固体フッ化物電池用固体電解質の中性子構造解析

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 中性子科学研究系 森 一広 京都大学 成長戦略本部 福永 俊晴

はじめに

国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開 発機構(NEDO)は、NEDO事業の1つとして電気 自動車用革新型蓄電池開発(RISING3)を2021年 度から5年計画で実施している[1]。本事業は、電 気自動車駆動用革新型蓄電池の実現に向けた事業で あり、京都大学を中心とし、RSING(2009-2015年 度)および RSING2 (2016-2020 年度)を経て、現 在の RISING3 へと引き継がれている。RISING3 では、 フッ化物電池と亜鉛負極電池の2 種類の蓄電池をター ゲットとし、研究開発が進められている。本事業の最 も大きな特徴の1つとして、放射光 X 線や中性子線 など量子ビーム利用に逸早く着目し、大型放射光施設 (SPring-8)や大強度陽子加速器施設 物質・生命科学 実験施設(J-PARC MLF)のような国内大型実験施設 に蓄電池研究専用の計測装置を建設したことが挙げら れる。これにより、量子ビーム実験から得られた知見 を迅速に蓄電池研究開発へフィードバックすることが 可能となる。J-PARC MLF 内では、RSING 事業にお いて高エネルギー加速器研究機構(KEK)と京都大学 が連携し、ビームライン9番(BL09)に蓄電池研究 用特殊環境中性子回折装置スピカ(SPICA)が建設さ れた[2]。BL09 SPICAでは、リチウムイオン電池 に加えて、燃料電池やフッ化物電池、亜鉛負極電池等 に関する中性子構造科学研究を強く推進しており、定 期的に優れた論文成果を発表している[3-6]。本稿 では、SPICAの概要について触れた後、最近の研究 成果として全固体フッ化物電池に使用するフッ化物イ オン導電性固体電解質(CaF₂)_{0.48}(BaF₂)_{0.52}の構造研究 について紹介する[7]。

特殊環境中性子回折装置スピカ(SPICA)

図1に SPICA の概要を示す。SPICA は、中性子線 源から 52 m の位置に設置されており、楕円型中性子 スーパーミラーガイド管を導入することで、高分解 能(0.1%以下)を維持させながら大強度中性子ビー ム東を併せもつ中性子回折装置である。また、試料か ら検出器までの距離を2mに固定し、特に水平面内 では広い散乱角(20)を網羅できるように³He ガス 一次元位置敏感型中性子検出器 (PSD) が連続的に配 置されている。図1に示すように、背面バンク(150° $\leq 2\theta \leq 175^{\circ}$) では高分解能回折データが取得可能の ため、精密結晶構造解析(リートベルト解析や最大エ ントロピー法 (MEM) など) に利用されている。一 方、90 度バンク(60° ≤ 2θ ≤ 120°)では特殊環境周 辺機器を利用した中性子回折実験に加えて、広い逆空 間領域(Q領域)を観測できることから局所構造解析 (二体分布関数 (PDF) 解析や逆モンテカルロ (RMC)



図1. BL09 SPICAの概要。背面バンクおよび90度 バンクで測定した BaF₂の回折データ。背面バ ンクではリートベルト法および最大エントロ ピー法(MEM)による解析例、90度バンクでは 二体分布関数(PDF)データを用いた逆モンテ カルロ(RMC)モデリングによる解析例を示し ている。



図2. BL09 SPICA周辺に隣接されている充放電特 性評価ステーション(放射線管理区域)および蓄 電池実験準備室(一般区域)。

モデリングなど)への利用も試みられている。

加えて、SPICAは"空間"をコンセプトに設計さ れた装置でもある。例えば、SPICA は MLF の中に専 用建屋を有しており、世界に類を見ない蓄電池実験準 備室を一般区域および放射線管理区域にそれぞれ併設 している(図2を参照)。これにより、現地での蓄電 池構築・解体作業および特性評価試験(充放電評価試 験やインピーダンス試験など)のようなラボ実験と中 性子回折実験を同じ空間(場所)で長期的に行うこと が可能である。特に最近では、SPICA に隣接する蓄 電池実験準備室(放射線管理区域)を「充放電特性評 価ステーション」と名付けて整備を進めている。ここ では蓄電池特性として重要なサイクル特性に着目し、 SPICA で充放電下中性子回折実験(所謂、中性子オ ペランド実験)が終了した直後、蓄電池を充放電特性 評価ステーションへと移動し、次の中性子オペランド 実験まで継続して充放電特性評価試験を実施すること ができる。また、遮蔽体内部にも広い実験空間が確保 されており、様々な周辺機器が設置できるように配慮 されている。さらに、装置本体の中心部に取り付けら れている真空散乱槽を取り外すことで、直径2mの 空間を確保することができ、大型の蓄電池や機材の持 ち込みにも対応している。

フッ化物イオン導電性固体電解質の構造研究例

全固体フッ化物電池の高エネルギー密度化実現に おいて、高電圧下(例えば、3 V 以上)での利用が重 要となる。その際、高電圧を負荷しても分解しない高 い耐久性をもつ固体電解質が必要となる。フッ化カル シウム(CaF₂)、フッ化ストロンチウム(SrF₂)およ びフッ化バリウム(BaF₂)は高耐還元性物質として 知られているが、その反面、イオン伝導率が極めて低 いことから、そのまま固体電解質として利用することが できない。一方、メカノケミカル法により Ca_xBa_{1-x}F₂ 準安定物質を合成することが可能で、イオン伝導率が CaF₂や BaF₂と比較して数桁以上上昇することが報 告されている [8]。興味深い点は、Ca および Ba の 価数は共に2価であることから、CaF₂や BaF₂と同様、 Ca_xBa_{1-x}F₂の場合でもフッ素欠損や余剰フッ素は皆無 であると考えられていたが、予想に反してイオン伝導 率が劇的に向上していることである(図3を参照)。 この原因を構造学的観点から解明するため、SPICA を利用した中性子回折実験を実施した。



図3. Ca_{0.48}Ba_{0.52}F₂固体電解質およびCaF₂、BaF₂ のイオン伝導率の温度変化。

さて、結晶構造解析より得られた原子変位パラメー タからFの配置が乱れていることが推測されたが、 より具体的なFの位置を調べるため、90度バンクで



図4. Ca_{0.48}Ba_{0.52}F₂固体電解質のリートベルト解析 の結果(573 K)。緑の縦棒はCa_{0.48}Ba_{0.52}F₂相 (主相)、紫の縦棒は微量の副相(2%以下)を表 している。



 図5.573 KにおけるCa_{0.48}Ba_{0.52}F₂固体電解質(M^I = Ca_{0.48}Ba_{0.52})の結晶構造(左)と核密度分布 (右)。赤線は[-F-□_F-F-]間を結ぶフッ化物イ オン伝導経路。□_Fは格子間サイトに相当する。

得られた PDF データを用いて RMC モデリングを実 施した [12,13]。図6は RMC モデリングにより得ら れた CaF₂、BaF₂ および Ca_{0.48}Ba_{0.52}F₂ 固体電解質の 原子配列である。図より、CaF₂および BaF₂の場合、 Ca、Ba および F 原子が規則正しく配列しているが、 Ca_{0.48}Ba_{0.52}F₂固体電解質では原子配列が乱れている 様子がわかる。これは、有効イオン半径が小さい Ca(= 0.112 nm) と有効イオン半径が大きい Ba (= 0.142 nm)が混合したことで構造歪みを誘発し、それによ りFの位置も局所的に乱れたと考えられる[14]。最 終的に結晶構造解析および局所構造解析を同時に行う ことで、図7に示すような Ca_{0.48}Ba_{0.52}F₂ 固体電解質 のフッ化物イオン伝導モデルを提案することに成功し た。これにより、「-F-□_F-F-」イオン伝導経路内に おいて CaF₂や BaF₂では見られなかった Fの原子配 列の乱れが、伝導経路内のイオン流れ(イオン伝導率)



図6. Ca_{0.48}Ba_{0.52}F₂固体電解質およびCaF₂、BaF₂ のRMCモデリングの結果と原子配列(室温)。

の向上に大きく寄与していることを明らかにした。

また並行して、小川らにより Ca0.5Ba0.5F2 固体電解 質を対象とする機械学習ポテンシャルを用いた分子動 力学計算や点欠陥計算等が実施された「15]。その結 果、陽イオンのサイズの違いにより結晶内に生じた格 子歪みの影響により、フッ化物イオンの伝導を媒介す る点欠陥の濃度が著しく増大し、イオン伝導率の向上 が引き起こされていることが示された。イオン伝導率 を向上させる従来の方法として、価数の異なる陽イオ ンを添加し、フッ素欠損(点欠陥)や余剰フッ素を導 入する方法が用いられている。さらに本研究により、 同じ価数であるが有効イオン半径が大きく異なる陽イ オンを原子レベルで混合させることでイオン伝導率を 向上させる新たな手法が見出された。今後、これらの 手法の融合により、高電圧下で利用可能な新たなフッ 化物イオン導電性固体電解質が多数見出されるものと 期待される。



図7. Ca_{0.48}Ba_{0.52}F₂固体電解質のフッ化物イオン伝 導経路と原子配列の乱れを重ね合わせたイオン の流れのイメージ図。赤線は「-F-□_F-F-」間を 結ぶフッ化物イオン伝導経路。

おわりに

本稿では、BL09 SPICAの概要および SPICA を利 用した最近のフッ化物イオン導電性固体電解質の構造 研究について紹介した。中性子回折技術が、RISING3 を含む、我が国の革新型蓄電池の開発をさらに加速さ せる一助になることを期待して末筆としたい。

本研究はNEDO RISING3 (JPNS21006) およ びJSPS 科研費 (23H01720, 23K26413)の助成 を受けたものです。また中性子回折実験は、KEK 大学共同利用および J-PARC MLF (Proposal No. 2019S10)において実施しました。実施に際しては、 京都大学の佐藤和之研究員、安部武志教授、ファイ ンセラミックスセンターの小川貴史主任研究員、桑 原彰秀主席研究員、KEK 物質構造科学研究所の南波 薫研究支援員、ソンスンヨプ特任助教、齊藤高志 特別准教授より多大なご支援を頂きました。この場を 借りて感謝申し上げます。

参考文献

- [1] RISING3 公式ホームページ: https://www.rising.saci.kyoto-u.ac.jp/
- [2] M. Yonemura, K. Mori, T. Kamiyama, T.

Fukunaga, S. Torii, M. Nagao, Y. Ishikawa, Y. Onodera, D. S. Adipranoto, H. Arai, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, J. Phys. Conf. Ser., 2014, **502**, 012053.

- [3] S. Taminato, M. Yonemura, S. Shiotani, T. Kamiyama, S. Torii, M. Nagao, Y. Ishikawa, K. Mori, T. Fukunaga, Y. Onodera, T. Naka, M. Morishima, Y. Ukyo, D. S. Adipranoto, H. Arai, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, K. Suzuki, M. Hirayama, R. Kanno, Sci. Rep., 2016, 6, 28843.
- [4] F. Takeiri, A. Watanabe, K. Okamoto, D. Bresser, S. Lyonnard, B. Frick, A. Ali, Y. Imai, M. Nishikawa, M. Yonemura, T. Saito, K. Ikeda, T. Otomo, T. Kamiyama, R. Kanno, G. Kobayashi, Nat. Mater., 2022, 21, 325–330.
- [5] Y. Li, S. Song, H. Kim, K. Nomoto, H. Kim, X. Sun, S. Hori, K. Suzuki, N. Matsui, M. Hirayama, T. Mizoguchi, T. Saito, T. Kamiyama, R. Kanno, Science, 2023, 381, 50–53.
- [6] K. Mori, A. Mineshige, T. Saito, M. Sugiura, Y. Ishikawa, F. Fujisaki, K. Namba, T. Kamiyama, T. Otomo, T. Abe, T. Fukunaga, ACS Appl. Energy Mater., 2020, 3, 2873–2880.
- [7] K. Mori, K. Sato, T. Ogawa, A. Kuwabara,S. Song, T. Saito, T. Fukunaga, T. Abe, ACSAppl. Energy Mater., 2024, 7, 7787–7797.

- [8] B. Ruprecht, M. Wilkening, S. Steuernagel, P. Heitjans, J. Mater. Chem., 2008, 18, 5412–5416.
- [9] R. Oishi, M. Yonemura, Y. Nishimaki,
 S. Torii, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, T. Morishima, K. Mori, T. Kamiyama, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, 2009, 600, 94–96.
- [10] R. Oishi-Tomiyasu, M. Yonemura, T. Morishima, A. Hoshikawa, S. Torii, T. Ishigaki, T. Kamiyama, J. Appl. Crystallogr., 2012, 45, 299–308.
- [11] Y. Ishikawa, J. Zhang, R. Kiyanagi, M. Yonemura, T. Matsukawa, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, S. Torii, R. Oishi-Tomiyasu, T. Kamiyama, Physica B: Condens. Matter, 2018, 551, 472–475.
- [12] R. L. McGreevy, J. Phys. Condens. Matter, 2001, 13, R877 – R913.
- [13] O. Gereben, P. Jóvári, L. Temleitner, L.
 Pusztai, J. Opt. Adv. Mater., 2007, 9, 3021 3027.
- [14] R. D. Shannon, Acta Crystallogr., 1976, A32, 751 767.
- [15] T. Ogawa, K. Sato, K. Mori, S. Kobayashi,H. Moriwake, Y. Ikuhara, A. Kuwabara, J.Mater. Chem. A, 2024, 12, 31173–31184.

協議会の活動報告

◆電池材料研究会

2024年12月23日に航空会館901号室でハイブ リッド開催した。佐々木巌主査(豊田中研)が開催趣旨 を説明し、電池研究で使用されている代表的な中性子 線を用いた計測技術/装置/施設の現状と今後につい てビームサイエンティストより4件の講演がありまし た。空間及び時間分解能などの仕様について施設側と 産業界で活発に意見交換ができました。参加人数は 63名(IUSNA会員25名、非会員企業13名、大学教 員10名、研究機関11名、講師4名)でした。

◆有機・高分子材料研究会

2025年1月20日に東北大学青葉山新キャンパス

SRIS棟1FでNanoTerasu・中性子連携利用フォーラ ムとしてハイブリッド開催しました。研究会の開催前 にNanoTerasu見学会が設定されました。水素原子を 検出可能な中性子計測により、高い国際競争力を持つ 有機・高分子材料を開発し、持続可能な世界を実現す るビジョンを掲げ、中性子と放射光X線(特に軟X線 とテンダーX線)を相補的に利用するという開催趣旨 が大野正司主査(日産化学)から説明がありました。も のづくりから食品研究、食品素材に関して中性子及び X線の利用例が紹介され、活発な議論が交わされまし た。参加人数は96名(IUSNA会員18名、非会員企業 42名、大学教員10名、学生4名、研究機関16名、 講師6名)でした。

◆磁性材料研究会

2025年1月24日に東北大学片平北門会館 2階 エスパスでハイブリッド開催しました。梅津理恵主査 (東北大学)が開催趣旨を説明し、前半では熱電材料と 軟磁性材料の開発事例、後半では、中性子と放射光の 相補利用による局所構造解析の最新事例が報告されま した。参加人数は34名(IUSNA会員9名、非会員企 業5名、大学教員7名、学生2名、研究機関7名、講 師4名)でした。

◆小型中性子施設活用研究会 2024年度 研究会・見学会

2025年2月12日に研究会をリーガロイヤルホテ ル新居浜でハイブリッド開催し、13日に見学会を開 催しました。藤原健主査(産総研)が開催趣旨を説明後、 住友重機械工業、理研、産総研、青森県量子科学セン ターより、各施設の特徴と利用例などの紹介がありま した。また、集合組織解析に関する研究事例の講演が ありました。見学会では、住重アテックス(株)のサイ クロトロン5号機中性子源を見学し、利用状況について 説明頂きました。参加人数は36名(IUSNA会員10名、 非会員企業15名、研究機関4名、講師7名)でした。

中性子源の現状

物質・生命科学ディビジョン長 大友 季哉

現在、J-PARC物質・生命科学実験施設(MLF)は、 中性子源の設備で発生した不具合により長期間の停止 を余儀なくされています。ここでは不具合の概要と原 因、及び対策についてご報告いたします。

中性子源は加速器で3GeV、1MWまで加速した高 エネルギー且つ大出力の陽子ビームを水銀標的に照射 することで水銀原子核に核破砕反応を生じさせ、多量 の中性子を生成します。水銀では約500kWの発熱が 生じるため、水銀ポンプを用いて常時循環させ熱交換 器で冷却します(図1)。2008年のMLF施設運転開始 以来、強い放射線場で使用し続けて来た水銀ポンプで すが、電動モーター (90kW)の絶縁抵抗が徐々に低 下し、使用の継続が困難となったため、長期メンテナ ンス期間中の2024年11月に電動モータと一体のポ ンプ本体を新規品へ交換しました。交換時は水銀をド レンしますが、ポンプ内には強い放射能を帯びた核破 砕生成物や水銀が付着するため、水銀ポンプの交換作 業は全て遠隔操作を用いて行います。水銀ポンプに 接続する水銀配管(150A)との接続も、金属Oリング シール材を設置したフランジボルトを遠隔操作で締付 けて気密性能を確保します(図2)。交換作業は問題無 く完了し、12月9日にMLFのビーム運転を開始しま した。初めての水銀ポンプ交換後であるため、慎重 にビーム出力を上げながら試験運転を行ったところ、 MLFの排気塔で放射能濃度を監視しているモニター 値が正常時より高くなる傾向を示したため、ビーム運

転を停止しました。水銀ポンプ交換時に締結した水銀 配管フランジの気密性能が不足していると考えられた ため、12月から1月にかけて複数回にわたり遠隔操 作によりフランジボルトの増し締めを行い、ビーム試 験を実施しましたが、状況が改善しませんでした。こ れら作業の過程で、気密性能が不足しているのは金属 Oリングシール材が不均一に締結されていることが原 因である可能性が高いことが判明したため、改めてフ



図1. 水銀循環系概要



図2. 水銀ポンプ周辺の配管とフランジ

ランジのモックアップを用いた遠隔操作試験等で均一 にシール材を締結する方法の検討を行いました。その 結果、遠隔操作方法や作業手順の改良で目標を達成で きる目途が得られたため、3月中に水銀ポンプの水銀 配管フランジのシール材を交換して均一に締結し、4 月に利用運転を開始する予定で作業を進めています。

施設からのお知らせ

J-PARC MLF

2025A期の課題審査結果は以下のとおりです。

申請数:363件(中性子312件、ミュオン50件、 その他1件)

採択数:187件(中性子157件、ミュオン29件、 その他1件)

企業からの申請数:21件(中性子20件、ミュオン 1件)

企業の採択数:17件(中性子16件、ミュオン1件) 2025B期の公募(短期・1年、優先課題、産業利用 促進課題、長期課題)はいずれも4月に行われる予定 です。

詳しくはMLFホームページをご参照ください。 https://mlfinfo.jp/ja/user/proposals/

JRR-3

2024年度の供用運転は、2025年4月4日で終了 します。

2025年度の供用運転は、2025年4月14日から 11月14日まで連続して7サイクルの運転を行います。 その後、年度末まで定期事業者検査期間となります。

2025年度の第2回施設供用の課題募集(追加募集) を2025年5月に実施する予定です。 運転状況はじめ関連情報等は、JRR-3 ユーザーズ オフィスのホームページをご参照下さい。 https://jrr3uo.jaea.go.jp/index.htm

◆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2回募集(6月に実験実施予定)で締切は令 和7年4月15日(火)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/
- ※URLをコピーするときは、スペース、改行記号を 削除してください

今後の行事予定

日時	会議名	場所	その他
2025年 4月22日	中性子構造生物学研究会	オンライン開催	
7月2日 ~4日	PAQMAN(Polarisation Analysed QENS: Modelling and data ANalysis)	Sola Strand Hotel (Norway)	https://indico.uis.no/ event/52/
7月6日 ~10日	ICNS2025	Bella Center (Denmark)	https://www.icns2025.dk
7月11日	Advanced computer simulations methods for neutron scattering instruments	Technical University of Denmark	https://indico.ess.eu/ event/3718/
7月13日 ~18日	International Symposium on Metallic Multilayers (MML2025)	University of Leeds (UK)	https://iop.eventsair.com/ mml2025
7月17日	中性子産業利用推進協議会総会	秋葉原コンベンションホール	

日時	会議名	場所	その他
7月17日 ~18日	中性子産業利用報告会	秋葉原コンベンションホール	
7月20日 ~25日	The 16th International Conference on Muon Spin Rotation, Relaxation and Resonance (μ SR2025)	St. John's Newfoundland (Canada)	https://indico.triumf.ca/ event/537/
7月28日 ~31日	MLZ Conference 2025: Neutrons for Fusion and Nuclear Applications	Conference House Fürstenried Palace (Germany)	https://indico.frm2.tum.de/ event/540/
7月31日 ~8月1日	31 st Center for High Resolution Neutron Scattering (CHRNS) "Summer School on Methods and Applications of Neutron Spectroscopy"	NIST Center for Neutron Research (USA)	https://www.nist.gov/ncnr/ chrns/education-and- outreach/chrns-summer- school-neutron-scattering
10月7日 ~9日	JCNS Workshop 2025 Trends and Perspectives in Neutron Scattering: Quantum Materials, Theory and Experiments	Tutzing (Germany)	https://iffindico.fz-juelich. de/event/20/
10月27日 ~31日	Munich Quantum Matter Days	Institute of Advanced Studies (Germany)	https://indico.frm2.tum.de/ event/539/

※URLをコピーするときは、スペース、改行記号を削除してください

◆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ユーザースオフィス: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」【25年·春】Vol.66

発行日 2025年3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、転載等に際しては著者の許可が必要です。