

CONTENTS

P2 中性子産業利用推進協議会の平成28年度の体制 P2-3 中性子実験装置の紹介 P3-6 研究トピックス P7-8 活動報告 P8 お知らせ

我が国の中性子利用体系の更なる発展を期待して

文部科学省量子研究推進室長 上田 光幸

近年、光・量子ビーム利用の進展に伴い、中性子や放射光など複数のビーム技術を効果的に掛け合わせた利用から生み出されたトップ・サイエンスやイノベーションの成果を目にするようになりました。鉄系超伝導体の材料研究や固体セラミック電池、高性能・高品質な低燃費タイヤの開発等をはじめ、いずれも我が国の誇る最先端研究施設のポテンシャルに光・量子科学の強みと産業界の活力が掛け合わされて結実した成果であり、我が国の量子ビーム利用にとって新たな時代の到来を感じさせるものです。

世界的に見ても量子ビーム利用研究の進展は日進月歩です。本年2月に欧州の放射光施設(ESRF、SOLEIL、PSI、MAX-IV)や中性子線施設(ESS(建設中)、ILL、PSI)を訪問して来ましたが、印象的だったことの一つは、基礎科学から産業応用まで幅広い分野で中核的な役割を果たす中性子利用が着実に推進されていることです。

現状、我が国の中性子利用体系を支える大型中性子線施設の両翼であるJ-PARC/MLFとJRR-3では、施設側・研究者側・行政側が三位一体となって、安定利用運転に向けた困難を克

服すべく着実に取り組みを進めてまいりました。

J-PARC/MLFは、昨年度の運転停止期間を経て本年2月に運転を再開しており、安定利用運転を最優先とする中で、段階的なパワーアップを目指しております。また、震災以降運転を停止しているJRR-3についても、規制側との調整の中で再稼働に向けた検討・準備を鋭意進めているところです。

今後の中性子利用体系の更なる発展に向けては、これらの大型施設に加え、理研にて整備中のRANSに代表されるような小型中性子源の実用化に向けた研究開発にも取り組むとともに、各施設の特色を活かせる利用体系の構築を進めていく必要があります。併せて、新たな中性子利用を切り拓いていく次代のリーダーを育成していくことも重要です。

これらの観点を踏まえ、行政側としても引き続き皆様方からの激励やご意見・ご要望をしっかりと受け止め、我が国の中性子利用を包括的に支えつつ前に進めていく努力に邁進してまいりたいと思います。その成果が今後の我が国の研究開発力・産業競争力を牽引していくとともに、イノベーションを支える基盤として世界規模の課題解決・緩和にも貢献していくことを期待したいと思います。

先端科学技術の活用によるモノづくりの効率化

富士フイルム株式会社 古屋 和彦

富士フイルムは半世紀以上に亘り、銀塩感光材料の開発で培ってきた広範囲の技術を、新規機能性材料や化粧品、医薬品に展開し、第二の創業を着実に進めてきました。液晶ディスプレイ用光学フィルム、アスタリフトシリーズ化粧品や抗インフルエンザ治療薬(グループ会社での開発)などがその一例です。

一般に、研究開発においては、探索・要素研究から本格的な開発研究に進み、生産の安定化と品質保証体制の確立を経て新商品が上市されますが、その過程で実に様々な問題に遭遇し、これらを解決してゆくことが重要かつ不可欠な課題です。

こうした開発上の問題を解決するためには、これまでに蓄積してきた技術知見・ノウハウに裏打ちされた状況分析と共に、問題発生の際の機構を解析し、本質的な理解にもとづく解決策を短期間に見出すことが必要です。

当社はこれまでに、高エネルギー加速器研究機構(KEK)のPFやSpring-8などの放射光X線施設、J-PARC/MLFなどの中性子施設が特徴とする極めて明るい光源と高感度検出

器に着目し、施設を利用させていただいてきました。新規材料・デバイスの機能性部位の構造を可視化し、研究開発へフィードバックすることにより性能の飛躍的向上と開発期間の短縮を実現しています。具体的には自発光デバイスの発光中心構造の解明などに繋がっています。

近年では、これら最先端の実験設備に加えて、世界有数の演算能力を有する京コンピュータを物質・材料研究機構と共同で利用させていただき、高精度のシミュレーションによるリチウムイオン電池用電解液の反応機構を理解するところまでできました。ハードウェアとソフトウェアの急速な進展により、計算機上での新規材料の設計・開発の重要性は今後益々高まると考えられます。

先進国や発展途上国との国家レベルでの産業競争に勝ち、持続的な技術優位性を将来に亘って確保するためには、産官学のより一層の連携強化と、最先端科学技術の持続的な開発が必須となります。昨今の社会情勢などの難しさは考慮する必要がありますが、中性子施設の中核をなすJ-PARC/MLFにおける施設・設備が安定的に運転され、かつ、最先端の計測技術開発が進んで、我が国と産業界の発展に引き続き貢献することを期待したいと思います。

中性子産業利用推進協議会の平成28年度の体制

平成28年3月31日付けで研究開発委員会の幹事であったJFEスチール(株)スチール研究所の佐藤馨氏が定年退職されたため、後任としてスチール研究所分析・物性研究部の名越正泰部長に委嘱することになりました。平成28年5月27日付けで会計幹事であった日本アドバンステクノロジー(株)の富田祐介社長が退任されたため、後任の社長である須賀伸一氏に会計幹事に就任していただくことになりました。トヨタ自動車の金子美智代氏は加藤仁志に交替されました。

以上の結果、中性子産業利用推進協議会の平成28年度の運営体制は下記の通りとなります(敬称略)。

会長

今井 敬 新日鐵住金株式会社 名誉会長

副会長

庄山 悦彦 (株)日立製作所 相談役
内山田竹志 トヨタ自動車株式会社 代表取締役会長

会計監事

須賀 伸一 (株)日本アドバンステクノロジー 社長
浦瀬 賢治 (株)日立パワーソリューションズ 社長

顧問

有馬 朗人 武蔵学園 学園長

運営委員会

委員長：須藤 亮 (株)東芝 常任顧問
委員長代理：古屋 和彦 富士フィルム(株) フェロ
運営委員 (50音順)

(株)東レリサーチセンター	石切山一彦
住友化学(株)	後藤 文郷
住友電工株式会社	斎藤 吉広
(株)豊田中央研究所	杉山 純
(株)日立製作所	西村 信治
キヤノン(株)	野間 敬
新日鐵住金(株)	日比 政昭

研究開発委員会

委員長：キヤノン(株) 野間 敬
委員長代理：三井金属鉱業(株) 田平 泰規
幹事 (50音順)

(株)MCHC R&Dシナジーセンター	赤井 俊雄
(株)日産アーク	今井 英人
味の素(株)	柏木 立己
トヨタ自動車(株)	加藤 仁志
住友ゴム工業(株)	岸本 浩通
JFEスチール株式会社	名越 正泰
サントリグローバルイノベーションセンター(株)	田中 良和
旭化成(株)	松野 信也
(株)ブリヂストン	毛利 浩
(株)東芝	吉岡 研一

中性子実験装置の紹介

京大原子炉(KUR)の分光器の現状

京都大学原子炉実験所 日野 正裕

4月中旬頃、「京大や近大の研究用原子炉が、新規制基準で初の“合格”を得た」、とする新聞報道等を目にされた方もいらっしゃるのではないかと思います。これは炉物理教育研究等に利用される小型の原子炉である京都大学の臨界集合体実験装置(KUCA)に関する報道ですが、研究用原子炉(KUR)に関する審査の山場を越えつつあり、運転再開の見通しがかなりたってきたと思っています[1]。そこで本稿では、KURの特徴とそこに設置している分光器の現状を簡単にご紹介します。

KURは、最大熱出力5MWで平均熱中性子束約 $3 \times 10^{13} \text{n/cm}^2/\text{s}$ (5MW時)の原子炉として1964年に初臨界を迎えました。2006年2月までは高濃縮ウラン燃料(濃縮度93%)を利用していたが、2010年5月から低濃縮ウラン燃料(濃縮度約20%)に切り替えて運転を再開しました。再稼働後は1~5MW出力で火曜日昼頃から木曜日夕方までの約53時間の連続運転を基本とします。ただし、ホウ素中性子補足療法(BNCT)が行われる週は、運転時間が若干延長されることもあります。再開後の運転計画もこの低濃縮化後と基本的には大きな違いはない予定です。図1にKURの平面図を示します。

低速中性子ビーム利用を目的に建設されたJRR-3や最近の研究炉とは異なり、炉心が比較的大きく、水平実験

孔は炉心に対して接線方向ではなく[2]、炉心を直接見込む構造になっています。そのため炉心からの高速中性子や高エネルギーガンマ線を除去し、質の良い熱中性子ビームを得るために日本初の中性子導管(E-3)や世界初の本格的なスーパーミラー導管(B-4)等、全部で4本の導管が設置され中性子光学技術も発展しました。現在それらの導管には、中性子イメージング装置(B-4)、小角散乱分光器(CN-2)、検出器や中性

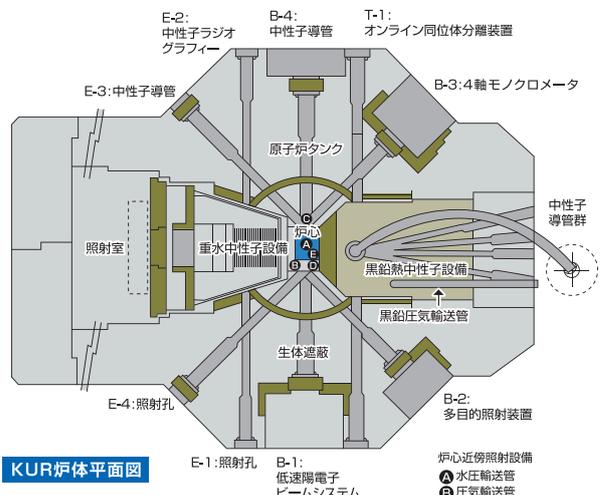


図1 KURの上面図

子ミラー等の中性子素子評価用汎用ポート(CN-3)、BNCT患者の血中ホウ素濃度測定のための即発ガンマ線分光器(E-3)が設置され、53時間のビームタイムでも意義ある実験を行えるテーマ選定をしています。入射中性子の波長幅が20%程度と比較的大きく、定常中性子源の特長を活かせる小角散乱分光器(KUMASANS)の標準的な測定時間は、5~12時間程度(1MW運転時)であり、鉄鋼材料をはじめ多彩な研究に活用されています[3]。

B-4では、視野は狭いが比較的高い熱中性子束(1×10^7 n/cm²/s 1 MW運転時)により動画撮影を行うこともできます。また、炉室外に設置されていることから試料環境にも自由度があります。例えば、高強度コンクリートをガスバーナーで直接加熱し、その爆裂現象における水分移動の様子を詳細に計測する等[3]、火気の使用だけでなく、炉室内で実施困難な毒性のある物質の使用や大きな試験部の導入等も可能です。最近では中性子イメージングだけでは困難とされてきた混相流動等の基礎的な知見の取得を目指して、様々な同時計測手法の開発を行っており、新たに導入したX線イメージング装置は共同利用研究を開始しています。元々イメージング装置は炉室のE-2実験孔だけであり、中性子束強度は 10^5 n/cm²/s程度と低いのですが、φ15cmと比較的大きな視野が得られていました。近年イ

メージングの利用は伸びており、炉室の装置についても改良を検討しています。

炉室の実験装置は近年大きく様変わりしました。B-1照射孔は、生体照射用の24keV単色中性子発生装置から材料中の原子レベルの空隙測定が可能な高強度低速陽電子ビームシステムへ[4]、B-2は磁性研究の3軸分光器から大面積中性子照射装置へ[5]、B-3は単結晶用の4軸中性子回折計から粉末結晶用の小型汎用中性子回折計へ変更しました。小惑星探査機「はやぶさ」が持ち帰った試料の元素分析に利用された放射化分析[6]等の中性子照射設備も健在で、KURの再稼働を待っている状態です。

KURは既に50年を超えた古い中型炉ですが、小型中性子源とも連携をとりつつ、大型中性子源では実施が難しい、挑戦的かつ萌芽的な研究を推し進めて、中性子利用の発展に貢献していきたいと考えています。貴重な中性子源としてKURも利用の選択肢に加えて頂ければ幸いです。

参考文献

- [1] 川端祐司, 波紋, 26(2016), 71.
- [2] 飯泉仁, 波紋, 25, (2015) 151.
- [3] 齊藤泰司, 大場洋次郎, 日野正裕, 波紋, 25(2015), 225.
- [4] K.Sato, et al., Nucl. Instrum Methods Phys. Res. B 342 (2015) 104.
- [5] 高宮幸一, 放射化学 28(2013) 28.
- [6] M. Ebihara, S. Sekimoto et al., Science 333(2011) 26.

研究トピックス

●J-PARC

小角散乱とブラッグエッジの同時解析による鉄鋼材料の構造評価

京都大学 大場 洋次郎, 佐藤 信浩
井上 倫太郎, 杉山 正明
日本原子力研究開発機構 諸岡 聡
北海道大学 佐藤 博隆
CROSS東海 大石 一城, 鈴木 淳市

パルス中性子の特徴を活かして、小角散乱とブラッグエッジを同時に測定し、鉄鋼の析出物と母相の構造を同時に評価する技術を確認しました。

鉄鋼材料では、機械的特性がマイクロ組織の影響を強く受けるため、マイクロ組織を精密に評価し、作り込むことが重要になります。中性子散乱測定法は、マイクロ組織を定量的に評価できる強力な実験手法であり、顕微鏡を用いた局所的評価法とは相補的な位置付けにあります。例えば、中性子回折法は鉄鋼材料中の応力や集合組織、結晶子サイズ、転位密度などの測定に活用されています。また、中性子小角散乱法(SANS)では、析出物や介在物等の第二相の形状やサイズ、体積率、組成などを定量的に測定することができます。したがって、SANSと回折法で得られる情報を合わせれば、マイクロ組織の総合的な解析ができます。しかしながら、通常のSANSと回折法では、装置の構成や測定方法、試料形状が大きく異なるため、これまでユーザーは2種類の試料を用意し、2種類の実験を別々に行う必要がありました。

ブラッグエッジ解析は回折法の一種であり、回折によって透過率に生じる特徴的な波長依存性(ブラッグエッジ)を解析し、結晶構造の情報を得るものです。ブラッグエッ

ジは、透過率モニタを用いたシンプルな実験系で測定できるという利点があります。通常のパルス中性子源のSANS装置は透過率も測定できるようになっているため、ブラッグエッジ解析により、SANSと回折の情報を同時に得ることができます(図1)[1]。

この手法を実証するために、J-PARC/MLFの中性子小角・広角散乱装置BL15「大観」を利用して実験を行いました[2]。大観は散乱測定用検出器バンクに加え、透過率モニタを備えており、SANSと透過率の同時測定が可能です。

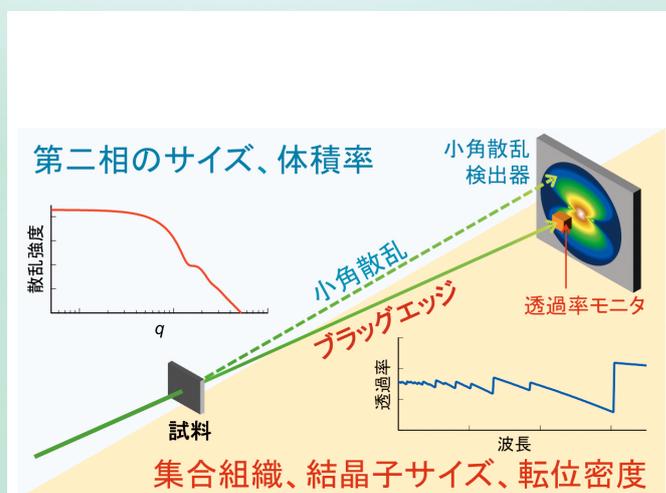


図1 SANSとブラッグエッジの同時解析によるマイクロ組織解析の模式図

図2 (a) はFe-1%Cu鋼のSANSプロファイルです。矢印で示すようにショルダーが認められ、Cuナノ粒子が析出していることが分かります。図2 (b) はSANSと同時に得られた透過率スペクトルです。bcc-Feのブラッグエッジに対応する波長で透過率にジャンプが認められ、Cu鋼のブラッグエッジを測定できていることが分かります。

以上の結果、SANSとブラッグエッジ同時測定法を実証することができました。この手法の利点は、1つの試料の同一の照射域で、同時に回折とSANSを測定できることです。このため、試料内の組織のばらつきを気にすることなく、マイクロ組織の総合的な解析ができます。特に、この手法はその場測定で威力を発揮することが期待されます。また、1つの試料、1回の実験で回折とSANSを測定できるようになり、ユーザーの負担が軽減します。

本研究の実施に際しては、新日鐵住金株式会社の猪狩玄樹様と新宅祥晃様にご支援いただきました。この場を借りて感謝申し上げます。

参考文献

- [1] Y. Oba, S. Morooka, H. Sato, N. Sato, K. Ohishi, J. Suzuki, M. Sugiyama ISIJ Int., 55 (2015) 2618.
- [2] S. Takata, J. Suzuki, T. Shinohara, T. Oku, T. Tominaga, K. Ohishi, H. Iwase, T. Nakatani, Y. Inamura, T. Ito, K. Suzuya, K. Aizawa, M. Arai, T. Otomo, M. Sugiyama JPS Conf. Proc., 8 (2015) 036020.

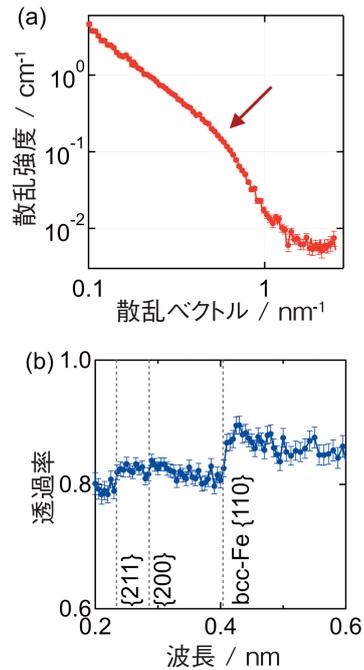


図2 鉄鋼材料のSANS-ブラッグエッジ同時測定結果 (a) SANSプロファイル。矢印はCuナノ粒子による散乱のショルダーを示す。(b) 透過率スペクトル。点線はフェライト鋼のブラッグエッジが現れる波長(計算値)を示す。

中性子反射率測定による塗膜・接着剤中の水分分析

物質・材料研究機構 内藤 昌信、藤井 義久
高エネルギー加速器研究機構 山田 悟史

優れた接着物質であるドーパミンを導入したコーティング材料を開発し、その塗膜中の水分分析を中性子反射率法により行った結果、塗膜をアニーリングすることにより防錆効果が上がるのは、接着界面に緻密な膜が形成されるためであることを明らかにしました。

塗装や接着剤の劣化の要因の一つとして、接着面への水の混入があります。水分子の検出法はフーリエ変換赤外分光 (FT-IR) やテラヘルツ分光などいくつかの手法があります。しかし、“試料片を壊さずに”、接着部に侵入した水成分の有無や偏在場所を検出する有効な手段はありませんでした。我々は、塗膜や接着接合部に含まれる水の有無や偏在箇所の検出に中性子反射率測定を適用し、その有効性を実証してきました。現在は、本技術の産業応用に向けた技術課題に取り組んでいるところです。

自動車や航空機等の軽量化において、異種材料を適材適所で組み合わせて活用するマルチマテリアル化が注目されています。その実現には、異材接着が有力ですが、機械締結と異なり、接着接合は強度設計の一つとして十分な信頼を得ているとまでは言えません。接着接合の不確定要素の一つとして、接着剤中もしくは基材と接着剤間に含まれる微量な水が接着強度や寿命に大きく影響することがあげられます。そのため、水が接着機能に及ぼす影響を明らかにし、材料設計にフィードバックさせることが異材接着の実用化に向けた大きな課題となっています。その解決手段として、我々はBL16「SOFIA」を利用した中性子反射率測定による塗膜中の水分検出に注目しました。

本研究では、接着剤や有機塗膜中における残存水分の侵入を評価するために、ムラサキイガイが分泌する優れた

接着物質であるドーパミンを導入したコーティング材料を開発しました。このコーティング材料は、温和な条件で金属表面に強固に付着するだけでなく、アニーリング処理を施すことで、緻密な膜が形成され、その結果、数100nmの薄膜でも高い防錆能を示します[1]。一方、この塗膜は、アニーリング処理を行わないと、徐々に防錆能が損なわれることも明らかになってきました。

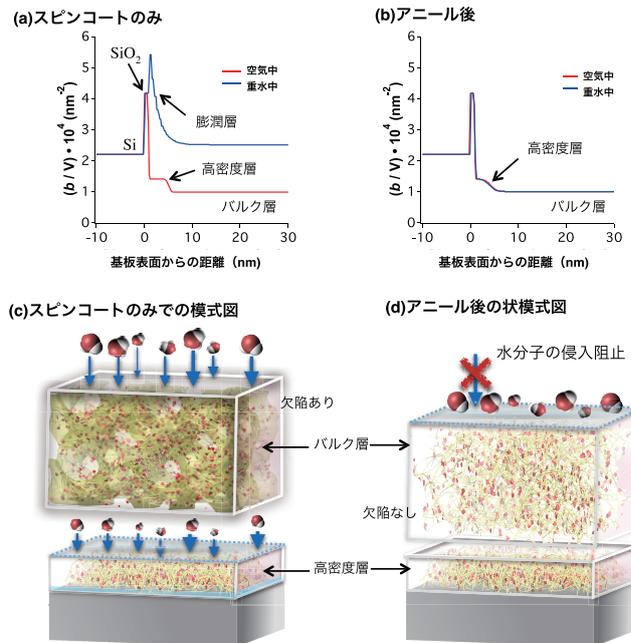


図1 中性子反射率測定を用いた付着生物を模倣した生体模倣コーティング中の残存水分検出 中性子反射率パターンに基づくモデル解析とその模式図 (a) (c) アニール前 (b) (d) アニール後。アニール前の塗膜には水が浸透し、防錆効果が損なわれる。一方、アニール後には水の侵入が抑えられることで長期安定性を示す。

アニーリングが塗膜の構造変化をもたらし、それが防錆能にどのように影響しているかを明らかにするため、中性子反射率測定による塗膜中の水分分析を行いました。その結果、アニーリング前の塗膜を水中に浸漬させた場合、水に対するバリア能は認められませんでした。アニーリング後の塗膜は、同様の操作を行っても水の侵入は数カ月間起こりませんでした。

本研究のみならず、接着剤やコーティング剤の耐久性や接着性能に水が重要な役割を果たしていることは従来から

指摘されていましたが、それを直接的に評価する方法がないのがボトルネックとなっていました。本研究で示したように、中性子反射率測定は薄膜中の水分分析に有力な手段であることから、実用的な異材接着剤の材料設計において、今後ますます強力なツールになると期待されます。

参考文献

- [1] D. Payra, M. Naito, Y. Fujii, N. L. Yamada, S. Hiromoto and A. Singh, RSC Adv., 2015, 5, 15977.

ヒドリドイオン“H⁻”伝導体の発見

分子科学研究所 小林 玄器

水素のアニオンであるH⁻が輸率1で伝導するヒドリドイオン伝導体を発見し、これを固体電解質に用いた電池反応を初めて観測しました。このヒドリドイオン伝導体“H⁻”を適用することにより全く新しい作動原理のデバイスを創成できると期待されます。

持続可能なエネルギー社会の実現に向け、電気化学反応を利用した蓄電・発電の重要性が高まっています。リチウム二次電池や燃料電池を越える次世代のエネルギーデバイスを実現するためには、既存の研究開発の延長線上にはない、基幹材料のブレークスルーが必要です。これまでH⁺やLi⁺、Na⁺、などのイオンを利用した燃料電池や蓄電池の開発が行われてきましたが、新たなイオンを電荷担体とする電極や固体電解質材料が出現すると、全く新しい作動原理をもつデバイスが創成できると期待されます。本研究では、H⁻が輸率1で伝導するH⁻伝導体La_{2-x-y}Sr_{x+y}LiH_{1-x+y}O_{3-y} (LSLHO)を発見し、LSLHOを固体電解質に用いた電池反応を初めて観測しました[1]。

H⁻は伝導に適したイオン半径をもつ1価のアニオンで高速イオン伝導に適した特徴を有します。また、Mgと同程度の大きな酸化還元電位(E°=-2.25V SHE)を有することから、H⁻を電荷担体とするイオン伝導体を蓄電・発電反応に利用することで、高エネルギー密度のエネルギーデバイスを実現できると期待されます。

H⁻伝導の研究の歴史は比較的早く、1977年にCaH₂のH⁻伝導性が指摘されました[2]。2015年にはBaH₂のH⁻伝導特性と輸率が確認されたことでH⁻伝導が実験的に証明されました[3]。BaH₂に代表されるアルカリ土類金属水素化物は、優れたH⁻伝導性を示すものの、強い還元剤でもあるため、化学的に不安定です。このため、固体電解質に用いることは難しく、H⁻伝導を電池反応に応用する試みはありませんでした。本研究では、H⁻とO²⁻が共存する副格子をもつ酸水素化物に着目し、H⁻伝導性の固体電解質材料の開発を目指しました。固体内でH⁻伝導を実現するためには、十分な濃度のH⁻が互いに相互作用できる距離で結晶格子中に存在すること、安定な骨格構造をもつこと、H⁻より電子供与性の強いカチオンの副格子をもつことが鍵となります。我々は、La-Li系の酸水素化物La₂LiHO₃のLaをSrで置き換えると、H⁻濃度と結晶内の配位環境を制御できることを見だし、H⁻伝導体LSLHOの開発に成功しました。

LSLHOは高压合成法で作製しました。Li、Sr、Laの酸

化物と水素化物を出発物質に使い、その割合を調整してLSLHOの組成を制御しました。LSLHOは、広い組成範囲(0 ≤ x ≤ 1, 0 ≤ y ≤ 2)を持ち、LaとSrの組成比を変えると結晶格子内のH⁻とO²⁻の比率を制御できます。J-PARC/MLFのBL20「iMATERIA」とBL09「SPICA」、米国オークリッジ国立研究所で行った粉末中性子回折測定から決定した結晶構造を図1に示します。LSLHOはK₂NiF₄型構造をとり、Liとアニオンで構成されるLiX₆ (X=H⁻, O²⁻)八面体の頂点位置をO²⁻が、LiX₆面内をH⁻が優先して占有する傾向があります。La₂LiHO₃ではH⁻とO²⁻がLiX₄面内に規則配列するのに対し、LaSrLiH₂O₂ (x=0, y=1)ではH⁻が面内、O²⁻が頂点位置を占有し、Sr₂LiH₃O (x=0, y=2)ではH⁻が頂点位置の1/2を占有します。さらにx>0の組成では、LiX₄面内のH⁻が欠損し空孔が導入されることが分かりました。

LSLHOのH⁻伝導特性はH⁻濃度の増加または空孔の導入によって向上し、組成La_{0.6}Sr_{1.4}LiH_{1.6}O₂ (x=0.4, y=0)では300°Cで0.1 mS·cm⁻¹を超える高いH⁻伝導率が得られました。さらに、LSLHOを固体電解質に用いた全固体電池Ti/LSLHO/TiH₂は正の起電力を示し、放電容量を示しました。放電反応後の電極と電解質を放射光X線回折測定で調べた結果、それぞれの電極で水素の吸蔵と放出に伴う構造変化が認められ、放電時にTi + xH⁻ → TiH_x + xe⁻ (負極)とTiH₂ + xe⁻ → TiH_{2-x} + xH⁻ (正極)の電極反応が生じていたことが明らかになりました。すなわち、TiH₂から放出された水素がH⁻としてLSLHOを伝導してTi電極に吸蔵されたことを示しま

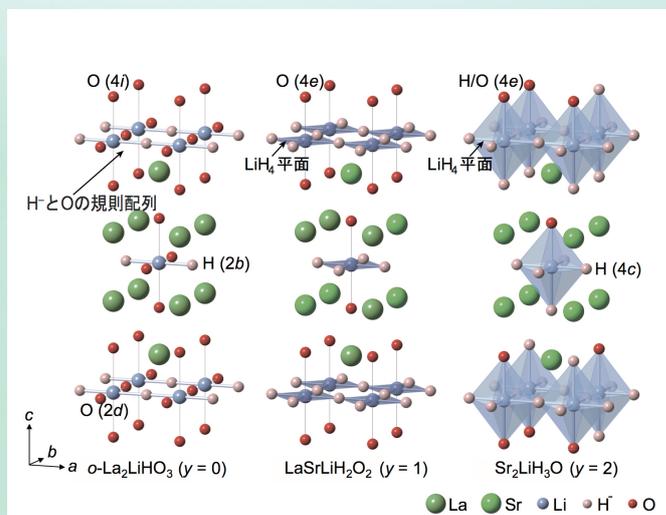


図1 H⁻伝導体La_{2-x-y}Sr_{x+y}LiH_{1-x+y}O_{3-y}の結晶構造

す。この結果は、LSLHOが固体電解質として機能することを実証しただけでなく、H⁻のイオン伝導を利用した新しい電気化学デバイスが創成できる可能性を示しています。

本研究は菅野了次東京工業大学教授、田中功京都大学教授、米村雅雄KEK特別准教授と共同で行いました。この場を借りて感謝申し上げます。また、本研究はJSTさき

がけと日本学術振興会科学研究費助成事業(新学術領域研究、若手研究(A)、挑戦的萌芽研究、若手研究(B))の助成を受けました。

本研究成果はScience 2016, **351**, 6279に掲載されました。

参考文献

- [1] G. Kobayashi et al., Science, 351, 1314 (2016).
- [2] A. F. Andresen et al., J. Solid State Inorg Chem., 20, 93 (1977).
- [3] M. C. Verbraeken et al., Nat. Mater., 14, 95 (2015).

●茨城県BL

Liイオン二次電池用遷移金属含有電極材料の構造解析

㈱日産アーク 今井 英人

BL20「iMATERIA」を利用した粉末中性子回折のRietveld構造解析に加えて、第一原理計算による物性予測や⁶Li/⁷Liを用いたカチオンミキシングの可視化、PDF解析による積層欠陥の定量解析などを行い、高性能なLiイオン二次電池材料開発に取り組んでいます。

充電インフラの整備に伴い、電気自動車の一般家庭への普及が急速に始まっています。30分で8割程度の充電が可能な急速充電器の設置も進み、長距離走行への道も開けつつありますが、さらなる利便性向上のために電気自動車に搭載されるLiイオン二次電池の高容量化への期待が高まっています。

Liイオン二次電池の容量は、電極活物質に含まれる可動なLiイオン量によって決まるので、できる限り多くの可動Liを含む材料が必要ですが、急速充電効率に関わるLiイオンの拡散速度や、電池の寿命に関わるサイクル安定性とのバランスが重要です。高性能材料の開発においては、材料の構造と物性、サイクル時の構造安定性との関連付けが重要で、Liや酸素に対して感度の高い中性子回折の利用は極めて有効です。

固溶体系正極材料と呼ばれる、Li₂MnO₃-LiMeO₂ (Meは遷移金属酸化物)一連の化合物が、高容量正極材料の候補として注目を集めています。充放電に伴い、Liと遷移金属のサイト置換が生じたり、酸素脱離が生じたり、積層欠陥が増大したりすることが知られており、この材料におけるLiの状態、充放電に伴う構造変化を正確に把握することが必要になっています。

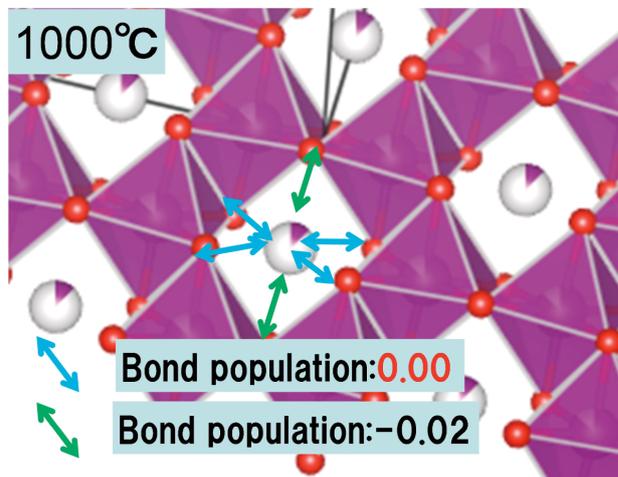
弊社では、石垣徹茨城大学教授のご指導による一般的な粉末中性子回折とRietveld構造解析に加えて、第一原理計算による物性予測や⁶Li/⁷Liを用いたカチオンミキシングの可視化、PDF解析による積層欠陥の定量解析などに取り組んでいます。

BL20のiMATERIAにおいて取得したLi₂MnO₃の粉末中性子回折パターンをRietveld解析することによりLi/Mnサイトのミキシングの状態を評価することが可能となっています。この系は合成温度により容量が異なり(例えば、600℃で合成したものは、1,000℃で合成したものより容量が大きい)、中性子回折により構造と容量の関係の情報を得ることができると期待されます。図1は1,000℃で合成したLi₂MnO₃の結晶構造です。600℃で合成した材料に比べて、Li-O結合が弱いことがわかりました。

さらに、第一原理計算により空間的な電子密度を求めることにより、Liの拡散状態に関する情報を得ることも可能

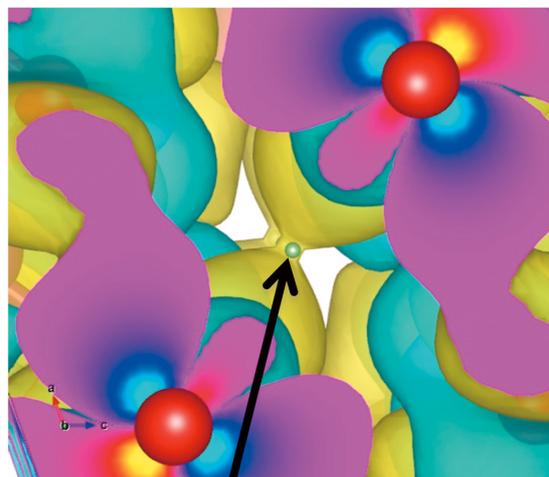
になっています。図2に計算結果の一例を示しますが、矢印で示した位置でLiの拡散が阻害されていることがわかりました。

現在、種々の固溶体正極材料に対して、このような手法を適用して、高容量、高出力、長寿命が両立する材料の開発を進めています。



600℃に比べてLi-O結合は弱い

図1 1,000℃で合成したLi₂MnO₃の結晶構造 (赤球がO、灰色球がLi)



リチウムの拡散を阻害

図2 第一原理計算によるLi₂MnO₃の空間電子密度分布

活動報告

●Z-Code講習会

3月28日(月)~30日(水)にLMJ東京研修センターにおいて、中性子産業利用推進協議会とJ-PARCセンター MLFディビジョン、KEK物質構造科学研究所、茨城県、茨城大学フロンティア応用原子科学研究センター、CROSS東海が主催して平成27年度Z-Code講習会を開催しました。

Z-Codeは毎年改良を重ねています。ユーザーの利用も進んでいることから今年度は初級者向けと中級者向けを連続して行いました。初級者向けは、粉末中性子回折データのリートベルト解析を講師の指導を受けながらも簡単な例について一人で行い、簡単な制約条件下での構造解析ができるようにするものです。中級者向けは、ピークサーチにより格子定数を求めたり、文献等の構造情報に基づいて解析を行い、酸素欠損を含む構造パラメータを理解しながら、少し高度な構造解析をほとんど指導を受けずに行うことができるようにするものです。

講習は、Z-Rietveldの最新版の使い方について実習を主体に行いました。また、マキシ

ム・エントロピー法の解析ソフト(Z-MEM)や磁気構造解析ソフト(Z-Rietveld-M)、指数付けソフト(Conograph)の最新版の使い方についても講義と実習を行いました。

一般参加者は会員企業・研究機関から13名、非会員企業から8名、大学から11名の合計32名でした。

平成28年度は中級者向けだけの講習会を秋口に、年度末に従来通りの一般向けの講習会を開催する予定です。



会場の様子



神山崇KEK教授



米村雅雄KEK准教授

◆研究会

●第2回残留ひずみ・応力解析研究会

3月1日(火)に研究社英語センターにおいて、中性子産業利用推進協議会と茨城県中性子利用促進研究会、CROSS東海、SPRING-8ユーザー協同体残留ひずみと強度評価研究会、JAEA微細構造解析プラットフォーム、NIMS微細構造解析プラットフォームが主催し、J-PARC/MLF利用者懇談会と日本材料学会X線材料強度部門委員会が協賛して「機械加工と熱処理による残留応力とその評価」をテーマに開催しました。67名の参加がありました。

初めの「実機の残留応力1」セッションでは、デンソーの岩堀恵介氏と佐々木敏彦彦彦大学教授が複合材料と新幹線レールのX線応力測定について講演されました。次の「チュートリアル」セッションでは、森田辰郎京都工芸繊維大学准教授が「表面処理および摩擦撹拌接合した金属材料の特性と残留応力」、鈴木賢治新潟大学教授が「2次元検出器を利用したX線応力測定法」について講演されました。「実機の残留応力2」セッションでは、菅野未知央KEK助教、IHIの津乗充良氏、小川雅横浜国立大学助教が、超電導線材や線形摩擦接合体などの残留応力評価結

果を講演されました。「放射光残留応力測定装置」セッションでは、立命館大学のベンチャーである光子発生技術研究所の山田廣成氏が卓上型放射光装置を紹介されました。「海外の応力測定装置」のセッションでは、オーストラリアANSTOのBendeich博士とParadowska博士が残留応力測定装置「KOWARI」とその実機適用例を紹介されました。

ユーザーにとって、実機の強度評価において必要となる幅広い情報を収集でき、極めて有益な場になったと考えます。



会場の様子



Bendeich博士とParadowska博士
(ANSTO, オーストラリア)



岩堀恵介氏(デンソー)

●第2回生物構造学研究会

3月10日(木)に研究社英語センターにおいて、中性子産業利用推進協議会と茨城県中性子利用促進研究会、CROSS東海が主催し、日本学術振興会第169委員会中性子回折小委員会と新世代研究所水和ナノ構造研究会が共催し、J-PARC/MLF利用者懇談会が協賛して「中性子で観る水・生命体のダイナミクス」をテーマに開催しました。45名の参加がありました。

「中性子と水」セッションでは、チュートリアルとして菅原洋子北里大学教授が「中性子で観る水：生体高分子と水分子の不思議な関係」と題してタンパク質と水との関係について総括的な講演をされました。「ダイナミクスと酵素」セッションでは、安藤敏夫金沢大学教授、岩崎憲治大阪大学蛋白質研究所教授、池上貴久横浜市立大学教授、伏信進矢東京大学教授が、高速AFMや電子顕微鏡、コンピュータシミュレーション、NMRなどを駆使したタンパク質や酵素のダイナミクスに関する研究

について講演されました。「結晶」のセッションでは、橘橋横浜市立大学教授と高野和文京都府立大学教授が結晶の観察技術と結晶化技術について講演されました。

タンパク質のダイナミクスについて関心が高まっている中で、様々な手法による解析結果の紹介があり、非常に活発な議論が交わされました。



会場の様子



菅原洋子北里大学教授



伏信進矢東京大学教授

●ソフトマター中性子散乱研究会

3月22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と茨城県中性子利用促進研究会、CROSS東海が主催し、フロンティアソフトマター開発産学連合ビームラインが共催し、J-PARC/MLF利用者懇談会が協賛して「量子ビームによるイメージングの産業への応用」をテーマに開催しました。47名の参加がありました。

「チュートリアル」では、矢代航東北大学准教授、堀内伸産総研主任研究員、篠原武尚J-PARCセンター研究副主幹、西野吉則北海道大学教授、小川紘樹京都大学助教が、X線や中性子によるイメージングや透過電子顕微鏡による構造解析、GISAXS-CT法による可視化技術について講演されました。「産業応用」のセッションでは、横浜ゴムの網野直也氏、ミルボン

の伊藤廉氏、アシックスの立石純一郎氏が、X線や放射光イメージングによりタイヤや毛髪、運動シューズへの適用例を紹介されました。

高分子へのイメージング技術の適用については初めての本格的な議論の場となり、非常に活発な議論が交わされました。



会場の様子



竹中幹人京都大学准教授



立石純一郎氏(アシックス)

◆茨城県研究会 ●集合組織分科会

3月23日(水)に東京理科大学葛飾キャンパスにおいて、中性子産業利用推進協議会と茨城県中性子利用促進研究会、日本鉄鋼協会の鉄関連材料のヘテロ構造・組織の解析研究フォーラムと材料の微視的集合組織の解析と制御自主フォーラムが主催して、日本鉄鋼協会第171回春期講演大会シンポジウムというかたちで、「X線、中性子線による金属組織解析法の進歩」をテーマに集合組織分科会を開催しました。123名の参加がありました。

午前のセッションでは、葛蒲敬久JAEA主任研究員、宮澤知孝東京工業大学助教、宮嶋陽司東京工業大学助教、赤間大地九州大学助教、佐藤成男茨城大学教授が、X線と放射光による残留応力評価、小角散乱、ラインプロファイル解析などについて講演されました。午後のセッションでは、林真琴茨城県技監と井上博史大阪府立大学教授、小貫佑介茨城大学助教、日鉄住金テクノロジーの富田俊郎氏、および徐平光JAEA副主任研究員が、中性子の



会場の様子

産業利用の現状とX線ならびに中性子による集合組織測定技術について講演されました。

iMATERIAにおいてはJ-PARC/MLFの陽子ビーム出力が500kWであれば、僅か1分の測定で集合組織を解析できるとの報告があり、鉄鋼関係者が大いに関心を寄せる場となりました。今後の利用が期待されます。



佐藤成男茨城大学教授



小貫佑介茨城大学助教

お知らせ

◆研究会 ●残留ひずみ・応力解析研究会

日時：平成28年8月22日(月)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と茨城県中性子利用促進研究会、CROSS東海、Spring-8ユーザー協同体、JAEA微細構造解析プラットフォーム、ならびに、NIMS微細構造解析プラットフォームが主催し、J-PARC/MLF利用者懇談会が協賛して、「溶接部の残留応力解析と疲労強度設計」をテーマに開催します。〈チュートリアル〉では望月正

人大阪大学教授に残留応力解析の最新手法、堤成一朗大阪大学准教授に疲労強度設計法について講義していただきます。〈応力測定装置〉セッションでは、英国ISISのDr. ZhangがEngin-Xの概要と製品への適用事例を紹介いたします。〈応力測定〉セッションでは、X線や中性子を用いた各種構造物における残留応力測定事例を5件紹介します。

今回も世界最先端の中性子実験施設の装置担当者が講師となり、最新の残留応力測定技術を議論する極めて有益な場になると考えます。

●第1回生物構造学研究会

日時：平成28年9月2日(金)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と茨城県中性子利用促進研究会、CROSS東海が主催し、日本学術振興会第169委員会中性子回折小委員会と新世代研究所水和ナノ構造研究会が共催し、J-PARC/MLF利用者懇談会が協賛して「構造生命科学の最前線と医薬品産業総合戦略の展望1」をテーマに開催します。

初めにiBIXの現状を紹介したあと、清水敏之東京大学教授、上久保裕生奈良先端科学技術大学院大学教授、岩田想京都大学教授、野田岳志京都大学教授に生命体の構造科学研究について講演していただきます。それに続いて、Meiji Seikaファルマの山田雅胤氏、PRISMの小路弘行氏、第一三共RDノバーレの高橋瑞稀氏に創薬に向けての結晶構造解析などについて講演していただき、構造生命科学の最前線と創薬の関係について議論を深めることを目的とします。

●平成28年度総会

日時：平成28年7月21日(木)10:20-12:00
会場：東京 秋葉原コンベンションホール

庄山悦彦副会長、伊藤洋一文部科学省科学技術・学術政策局長、ならびに、須藤亮運営委員長の挨拶のあと、

- 第1号議案 平成27年度事業報告及び決算報告について
- 第2号議案 会員の入退会について

第3号議案 平成28年度事業計画及び収支予算について
その他 会則の改訂について

の4つの議案について審議する予定です。会員企業の皆さまだけでなく、非会員企業や大学、研究機関の皆様も参加できます。多くのご出席をお願い致します。

●平成28年度J-PARC/MLF産業利用報告会

主催：J-PARCセンター、(一財)総合科学研究機構
茨城県、中性子産業利用推進協議会

協賛：J-PARC/MLF利用者懇談会

日時：平成28年7月21日(木)13:00～22日(金)16:35

会場：東京 秋葉原コンベンションホール

齊藤直人J-PARCセンター長と上田光幸文部科学省量子研究推進室長の挨拶のあと、〈J-PARC/MLFセッション1〉、〈J-PARC/MLFセッション2〉、〈茨城県BLセッション〉、〈共用BLセッション〉に

分かれて、J-PARC/MLFにおける産業利用成果を中心に16件報告していただきます。また、〈特別講演1〉として、中瀬古広三郎(株)住友ゴム常務執行役員に「量子ビーム解析とシミュレーション連携によるタイヤ用新材料開発」、〈特別講演2〉として、細野秀雄東京工業大学教授に「鉄系超電導物質における新しい型の磁気秩序相」と題してそれぞれ講演していただきます。多くの皆さまのご参加をお願い致します。

協議会HP(<http://www.j-neutron.com/>)では、J-PARC/MLFやJRR-3の運転情報などを提供するサイトや、研究成果を紹介するサイトなどが設けてあります。研究会や講習会などの詳細についてはHPに順次新規情報を掲載しています。是非HPにアクセスして活用してください。

中性子産業利用推進協議会 季報【16年・夏】Vol.31

発行日 2016年6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/