

CONTENTS

P2 中性子実験装置の紹介

P3-6 研究トピックス

P7 中性子産業応用セミナー

P7-8 活動報告

P8 お知らせ

DNAの二重らせん構造と中性子構造生物学

横浜市立大学 佐藤 衛

1953年、ワトソンとクリックはDNAのX線回折像からDNAが二重らせん構造をとっていることを発見しました。その功績が認められて二人はノーベル賞を1962年に授賞しました。授賞理由は「核酸の分子構造および生体の情報伝達におけるその重要性の発見」ですが、二人が発見したのは核酸(DNA)の分子構造であって、生体の情報伝達(遺伝)の重要性については何も発見していません。二重らせん構造が発表された当時、DNAが遺伝に関係する物質であることは実験的に確かめられていて、二人も自身が発表した論文でそのことに言及しています。しかし、当時は複雑な生体の遺伝情報の伝達のすべてをDNAという単純な物質が担っているとは考えられていなかったようです。

生体の情報伝達(遺伝)の重要性はメセルソンとスタールによって示されました。二人はワトソン・クリックの二重らせん構造からDNAが半保存的に複製されることを明らかにし、DNAが複雑な遺伝情報の伝達のすべてを担っていることを証明しました。その結果、ワトソンとクリックにノーベル賞が授与されたのです。DNAの構造解析の重要性が最大限に評価

された選考結果で、これを契機に生体物質の働きを、その立体構造から解明する構造生物学が誕生しました。しかし、ワトソン・クリックの後、構造生物学関係で13人がノーベル賞を授賞しましたが、中性子を利用した構造研究が含まれていないのは非常に残念です。

よく中性子はX線と比較されますが、構造解析のプロブとして中性子はいずれの点でもX線より優れています。ただし、強度が弱いのが最大の難点です。それならば、構造解析のプロブとしての優位性を利用した研究、特に、X線では不可能である非弾性散乱を利用したタンパク質の揺らぎの解析や、重水素などの安定同位体が利用できることを利用して巨大タンパク質の見たいところだけを重水素化してみる構造解析への期待が高まります。

2014年はラウエやブラッグ親子らが築いた近代結晶学の誕生から100年の記念すべき年(世界結晶年)でした。次の記念すべき年は中性子が発見されて100年が経つ2032年かなと勝手に思っています。まだ少し先ですが、J-PARC MLFが世界の中性子構造生物学のトップを走っていることを願っています。読者の皆様のご理解とご協力を心よりお願い致します。

中性子利用研究でノーベル賞を

(株)MCHC R&Dシナジーセンター 赤井 俊雄

今年も日本からノーベル賞受賞者が出ました。ここ数年、毎年のように日本からノーベル賞受賞者が出ています。昔はノーベル賞というと、日本人は滅多に受賞できない、受賞するのが大変な賞のような印象を持っていました。しかし、最近では日本人受賞者も多く、毎年ノーベル賞受賞の時期になると、今年はどういう研究で受賞されるのだろうかといつもわくわくしています。

最近、日本人の受賞者が多いのは、1980年代に地道に行われてきた基礎的な研究が実ったり、当時の研究成果がようやく評価されるようになったことが理由であるという話を聞いたことがあります。日本の放射光や中性子の研究もこれと似たような状況で発展してきたのではないのでしょうか。基礎的な地道な研究の積み重ねの上に、現在のような先端の実験施設の実現や、X線と中性子線を用いた新しい研究分野の開拓や解析手法の開発、さらに、それらを活用した多くの応用研究という形で発展してきているように思います。その結果、現在は利用分野のすそ野も広がり、私たちのような民間企業の研究者も、これらの先端的技术を活用できる環境が整いつつあり、大変ありがたい時代になってきたと感じています。

このような発展の一方で、中長期的な視点で実施すべき基

礎的な研究や、チャレンジングな研究が昔に比べて減っていると危惧されている先生方もおられます。このような話を聞くと、中性子の分野も将来的には日本は本当に大丈夫かと少し不安に思うことがあります。

近年、大学では産学連携が積極的に行われ、先端的な大型施設も民間企業の利用を重視する傾向にあります。このことは企業の研究者としては本当にありがたいことですが、一方で、放射光や中性子の分野が今後さらに大きく発展していくためには、やはりアカデミアから、基礎的・基盤的な研究や革新的な応用研究の成果が継続的に創出されることが必須であると考えます。そのような研究成果や、研究を通じて育成された多くの人材が、産業利用も含めた各種分野に広がる数多くの利用研究を支え、牽引して欲しいと願っています。

今後、中性子利用研究でも、サイエンスの分野にイノベーションを起こすような非常に価値の高い研究成果が数多く創出され、この分野が将来に向けてさらに発展することを期待しています。もし、中性子科学の分野からノーベル賞級の研究成果が出てくれば、社会に対して非常に大きなインパクトを与え、中性子利用の重要性をより多くの方々に理解していただけることになり、将来を担う大学生や若手研究者たちからも中性子を使って研究したいと思う人も増えてくると思われれます。そのような日が来ることを楽しみにしています。

中性子実験装置の紹介

特殊環境微小単結晶中性子構造解析装置BL18「SENJU」

原子力機構 大原 高志

単結晶中性子構造解析法は、結晶中における水素原子や磁気スピンの分布を高い精度で決定し、物質の構造と機能の関係を明らかにできる強力な分析手法です。しかし、これまでは数ミリ角という巨大な単結晶試料の調製が必要で、解析可能な試料は制限されていました。J-PARC MLFのBL18に設置された特殊環境微小単結晶中性子構造解析装置「SENJU」は、MLFの大強度中性子を最大限生かすことで、従来の1/10以下である 0.1mm^3 の単結晶試料を用いて構造解析を可能にした装置です。

SENJUは図1に示すように真空試料槽周りに37台の二次元検出器を配置しています。真空試料槽の採用やコリメータ形状の工夫によって入射中性子由来のバックグラウンドを極力排したことで、微小な単結晶試料からの微弱なブラッグ反射を確実に捉えられます。また、試料周りの広い空間を二次元検出器で囲い、さらに、パルス中性子を用いたTime-of-Flight (TOF) ラウエ法を用いることで、多数のブラッグ反射を同時に検出できます。大強度中性子に加えてこれらの装置としての特徴が、SENJUで微小単結晶の構造解析を実現できる鍵となりました。

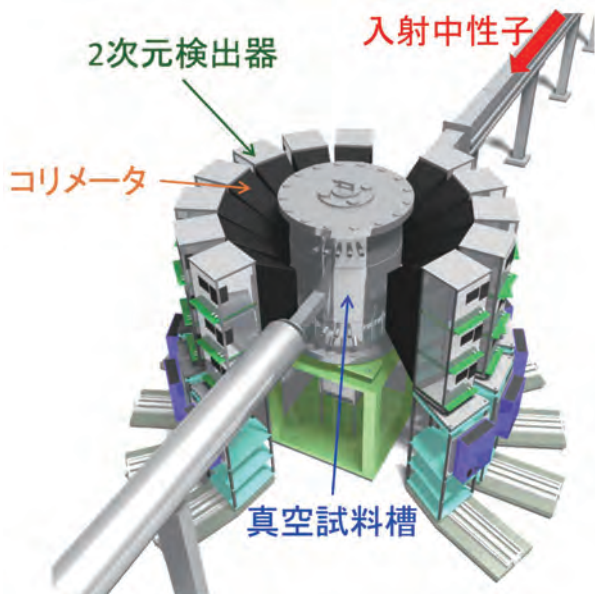


図1 SENJU本体の概略図

実際の測定例として、図2に標準試料の一つであるタウリンの 0.1mm^3 ($\phi 0.6\text{mm}$)の単結晶試料からのブラッグ反射を示します。図中の破線で囲んだブラッグ反射は1時間当たり1カウント以下と非常に微弱ですが、バックグラウンドに対して明確に有意なピークとして観測できています。測定時の加速器出力は200kWでしたが、このような微弱なものを含むブラッグ反射を7日間で980個観測し、それらを元に水素原子を含むタウリン全原子の座標および異方性温度因子を束縛条件なしで決定することに成功しました。

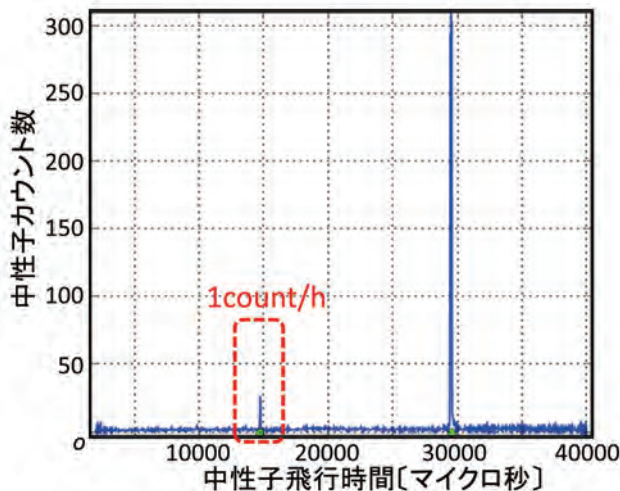


図2 大きさ 0.1mm^3 のタウリン単結晶からのブラッグ反射の一部

SENJUでは真空の低温環境下で動作する piezo 回転子を用いたゴニオメータ (図3) を新たに開発することで、10 K以下の低温環境下でも構造解析用データ測定に必要な試料の2軸回転を実現しました。従来の類似の装置では低温下での試料結晶の回転は1軸のみに限られ、構造解析に必要なブラッグ反射の一部しか測定できなかったのに対し、SENJUでは低温下でも構造解析に必要なほぼ全てのブラッグ反射を測定できるようになりました。

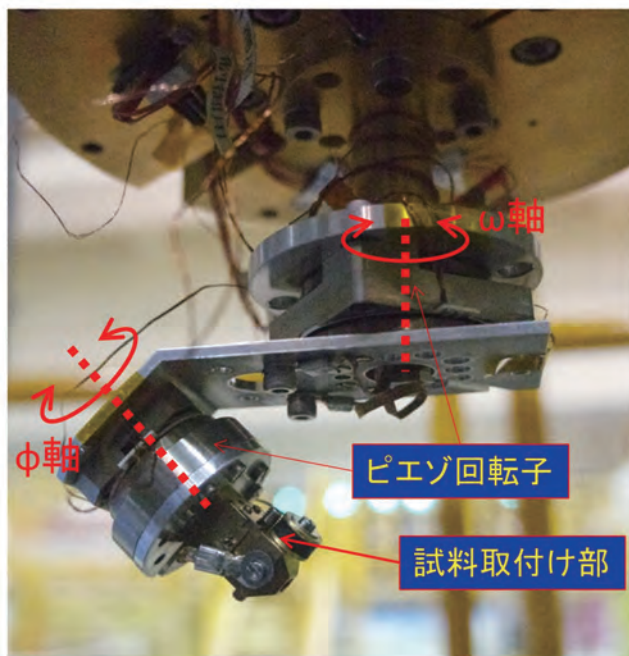


図3 SENJU用2軸ゴニオメータ

SENJUでの測定に必要な単結晶のサイズは物性測定に用いるものと同程度です。すなわち、各種物性測定と同一条件、同一結晶で単結晶中性子構造解析手法を活用できる新たな研究環境を整えた点で、SENJUは物質科学研究の大きな飛躍に役立つと考えています。

●J-PARC

オペランド中性子反射率法によるLiイオン二次電池の被膜形成過程の解明

(株)豊田中央研究所 川浦 宏之、原田 雅史
近藤 康仁、近藤 広規、杉山 純
高エネルギー加速器研究機構 山田 悟史

Liイオン二次電池の性能を大きく左右すると考えられている電極と電解液との界面にできる被膜(SEI: Solid Electrolyte Interphase)が、電池の動作環境下において形成されていく過程を中性子反射率計SOFIAによりその場観察することに成功しました。

電気自動車やハイブリッド自動車用のLiイオン二次電池(LIB)に対して、安全性や出力、エネルギー密度、寿命などの要求性能が益々高まっています。LIBの電極反応は、活物質と電解液の界面での電荷移動反応や電極中の電子の移動と、Liイオンの移動(泳動・拡散)によって進行します。活物質と電解液の界面では、nmオーダーでLiイオンの溶媒和・脱溶媒和と電荷移動が生じます。さらに、副反応として、電解液の分解反応と、それに伴う被膜の形成などが同時に進行し、電池の性能に大きく影響を及ぼしています。特に、負極と電解液との界面では、初回充電中に電解液が還元分解されることでSEIと呼ばれる被膜が形成されます。このSEI被膜は、還元力が非常に高い負極表面と電解液を隔てることで、さらなる電解液の分解を抑制してLIBの安定性(寿命)を支えています。一方、Liイオンが負極活物質中に挿入・脱離される際には、SEI被膜を通過しなければならないため、電池抵抗を増大させる要因となっています。このように電池の寿命と出力特性に大きな影響を有するSEI被膜の構造を評価し、それを制御することは電池性能向上の鍵となります。これまで、色々な手法を用いてSEI被膜の観察が行われてきましたが、その多くは実験上の制約により、充放電後の電池を解体して、電解液を乾燥させたSEI被膜しか観察できませんでした。このため、電解液中で電極表面上に形成されるSEI被膜の成分や密度などの構造、さらには充放電中における構造変化は分かっていませんでした。

そこで、J-PARC MLFに設置された中性子反射率計SOFIAを用いてSEI被膜を観察しました。中性子は物質に対する透過性が高いため、電極を通りぬけて電極と電解質の界面に到達します。中性子反射率法は、この界面で反射した中性子を解析することによって界面のナノ構造を評価することが可能であり、「生きた」SEI被膜の観察に最適な手法と言えます。この中性子の長を生かしてLIBの負極界面の観察が行われてきましたが、これらは充放電を止めた状態で静的に観察していたのに対し、本研究では充電し

ながら界面を測定することにより、SEI被膜の変化を動的に観察しました。

図1に中性子反射率実験で得られたSEI被膜の形成過程を示します。これにより、世界で初めて負極である炭素と電解液の界面に徐々にSEI被膜が形成していく様子を明確に捉えることに成功し、以下の知見を得ることができました[1]。

- 1) 充電過程においてSEI被膜が成長する様子を観測し、充電が進むと共にSEI被膜の厚さが増加するだけでなく、構成物の割合が変化していることが明らかになりました。これにより、SEI被膜の厚みや構成成分と実際の電池性能を比較することができるようになります。
- 2) 充電過程においてLiが炭素電極に取り込まれる様子を観測し、取り込まれたLiの量と流れた電流量を比較することによって、SEI被膜の形成に使われた電流量が評価できることが分かりました。これにより、電池内部の反応を理解する上で重要な因子であるLiの移動による充放電と、SEI被膜の形成による電解液の分解反応とを区別することが可能になります。

これらの情報は今まで触れることのできなかった「生きた」SEI被膜を評価する大きな一歩であり、今後の研究によってLIBのさらなる性能向上に繋がる知見が得られると期待できます。

本研究は、J-PARC MLFの課題番号2013B0247、2014A0294によって実施し、文科省科研費23108003の助成を受けたものです。

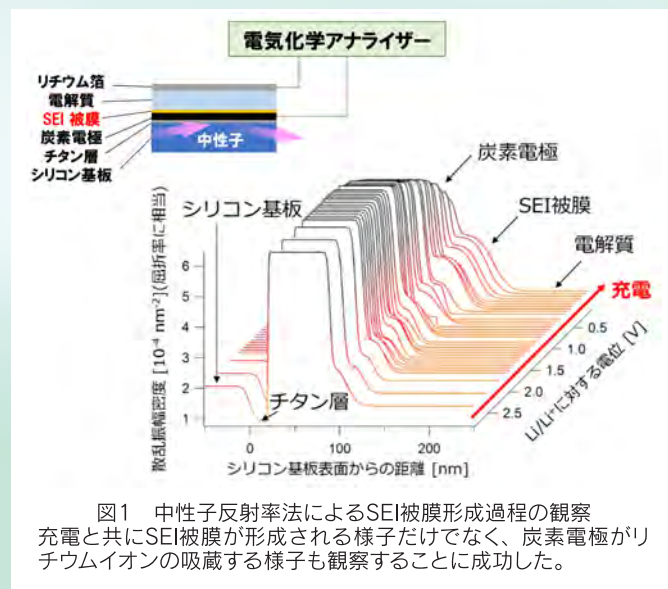


図1 中性子反射率法によるSEI被膜形成過程の観察
充電と共にSEI被膜が形成される様子だけでなく、炭素電極がリチウムイオンの吸蔵する様子も観察することに成功した。

参考文献

- [1] H. Kawaura, et al, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, (2016), pp.9540–9544

オペランド測定による18650型リチウムイオン二次電池の劣化解析

京都大学 塩谷 真也
高エネルギー加速器研究機構 米村 雅雄

BL09「SPICA」によるLiイオン電池の正極と負極の*in situ*および*operando*測定により、電池の容量劣化は正極と

負極から可動イオンが減少するために生じること、ならびに、正極においては劣化相の生成等により活物質の劣化も同時に起こる可能性を見出しました。

Li二次電池は、スマートフォンやノート型パソコンなどの

小型電子機器用の蓄電池としてだけでなく、ハイブリッド車 (HV) や電気自動車 (EV) 向けの車載用蓄電池としても利用されており、耐用年数や高出力化に向けた改善が求められています。そのため蓄電池で大きな問題となっている劣化現象を非破壊で分析することは、大変重要となっています。その劣化解析手法には、中性子回折法の *in situ* および *operando* 測定が向いています。

本研究では、*in situ* および *operando* 中性子回折測定結果を用いて電池の容量低下機構を検討しました。実験には、BL09 特殊環境中性子回折計 SPICA を用いました。測定した蓄電池は、18650 型の Li イオン二次電池 (正極: $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, 負極: グラファイト, 電解液: 1M LiPF_6 (EC:EMC=3:7)) です。この電池について、50°C で保存、あるいは、0°C、25°C、50°C で充放電を繰り返し、それぞれほぼ同じ容量低下 (14.1~16.3%) となるように調製しました。それぞれの劣化電池の充電率 (SOC) 0% および 100% の *in situ* 中性子回折測定により、図1のような回折図形が得られ、Rietveld 解析により、正負極の Li イオン濃度 (占有率) を精密化しました。正極では SOC 100% の場合、劣化していない初期品の電池と比較して、大きな変化はなく、占有率は 0.413 ~ 0.430 となりました。一方、SOC 0% (フル放電) 時の占有率は、初期品が 0.945 に対して、劣化品では 0.837 ~ 0.878 で、約 14.4% の Li イオンが正極側に戻っていないことがわかりました。この失われた Li イオン量は電気化学測定による容量低下量とよく一致しました。負極でも同様にフル充電状態に対して Li イオンが 13.7% 減少しました。このことから容量低下は、Li イオンが充放電反応以外の SEI やデンドライト生成などの副反応により消費されたことが主原因であると考えられます。

一方、電極内での Li イオンの減少量は、電気化学測定による容量低下より僅かに少なくなっています。この僅かな差について *operando* 測定により検討しました。新品と劣化品の電池を同一条件で電気化学測定を行いながら充放電に伴う電極活物質の構造変化を *operando* 測定しまし

た。負極においては、劣化によりステージ構造の現れ方が異なった以外に大きな変化はありませんでした。また、電氣的接触不良 (粒子間での接触不良や集電体から剥離等) に伴う孤立相の存在は確認できなかったため、負極による劣化はないと結論付けました。正極活物質についても、同様に *operando* 測定しました。負極と同様に、新品と劣化品では、充放電に伴う構造変化は同じであり、孤立した相の存在も確認できませんでした。しかし、劣化品では新品と比較して、通電量に対する構造変化が速くなっていることが観測され、充放電に寄与する活物質量が低下していることを見出しました。このことから正極活物質は劣化相の生成等により活物質が劣化している可能性があることがわかりました [1]。

本研究は、NEDO ((独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構) との共同研究により、革新型蓄電池先端科学基礎研究事業 (RISING 事業) に基づいて開発した BL09 SPICA を用いた成果です。

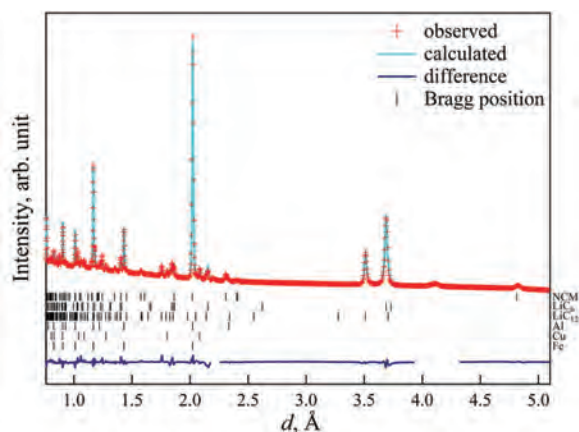


図1 SOC 100%時の劣化前電池のRietveld解析結果
正極、負極、集電体 (銅、アルミニウム)、電池容器 (鉄) を結晶モデルとして解析し、すべての回折線を帰属することができました。それぞれの回折線の位置を縦線で示しています。

参考文献

[1] S. Shiotani *et al.*, Journal of Power Sources, **325**, (2016), pp.404-409

●茨城県BL

TOF型中性子回折を利用した高速集合組織測定システムの開発

茨城大学 小貫 祐介、星川 晃範、佐藤 成男、石垣 徹

茨城県材料構造解析装置「iMATERIA」において、世界最速の集合組織解析システムを開発しました。将来的には *in-situ* 観察も可能で、金属材料の性能評価や製造工程で生じる微細な組織変化の機構解明にも貢献できます。

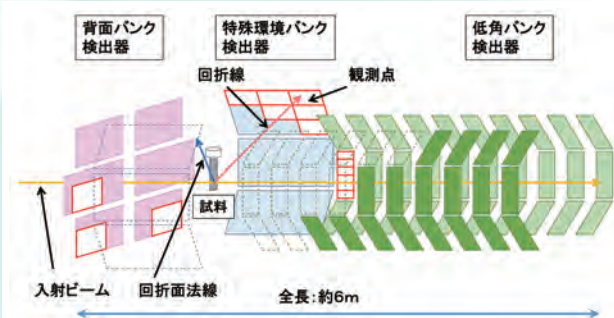


図1 iMATERIAの検出器配置の模式図
赤枠の四角形のように検出器を細かく分割し、独立したデータ観測点として用いている。

金属材料は凝固、変形、熱処理などの工程を経て板や棒などの材料として供され、さらにプレス加工、曲げ加工などを施されて製品となります。最終製品の性能や、プレス加工のし易さなどには、変形、熱処理の工程で形成される「集合組織」、すなわち微細な結晶が持っている「向き」の分布が重要となることがあります。

図1はiMATERIAの検出器配置を模式的に示したものです。この装置はJ-PARC MLFのビームラインの中でも多数の検出器を広い散乱角に備えた設計となっています [1]。そのため測定試料を回転させなくても、図2のように様々な試料の向きに対応した回折スペクトルが得られます。

このようにして得られた132本のスペクトルに含まれる多数の回折ピークの回折強度をRietveld texture analysisと呼ばれる手法 [2] で解析することにより、試料中の各相の集合組織を得ることができます。132カ所の検出器の配置は最適化しており、試料を回転させずに集合組織の測定が可能となりました。これは世界中でiMATERIAだけの特長です [3]。また、試料を回転させるための時間ロスがないため、世界最速とい

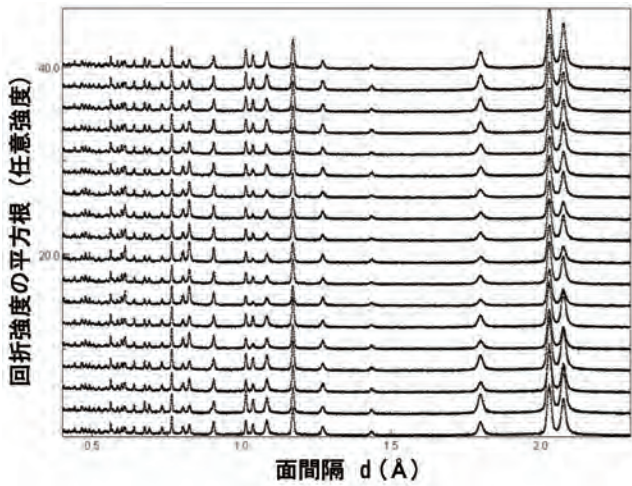


図2 iMATERIAで測定された回折スペクトルの例 (NAS64ステンレス鋼板)

える短時間での測定が可能です。今後J-PARCのビーム強度増大に伴い、更に高速化できin-situ測定も可能となります。

図3は二相ステンレス鋼板NAS64(日本冶金工業(株)提供)の集合組織を示す正極点図です。この材料はオーステナイト(α 相)、フェライト(γ 相)の二相からなります。従来のX線や電子線、単波長中性子線による測定では高い統計精度を担保して二相の集合組織を別々に求めることは

困難ですが、iMATERIAによるTOF(飛行時間法)測定では多相材料においても信頼性の高い測定が可能です。

これまで電池材料を始めとする粉末構造解析の分野で貢献してきたiMATERIAですが、本システムの開発により金属材料の世界にも活用の幅が広がりました。集合組織が直接製品性能に関わる電磁鋼板の開発や、製造工程における未解明の現象の機構を明らかにすることによって高張力鋼板などの開発にも活用できると期待されます。

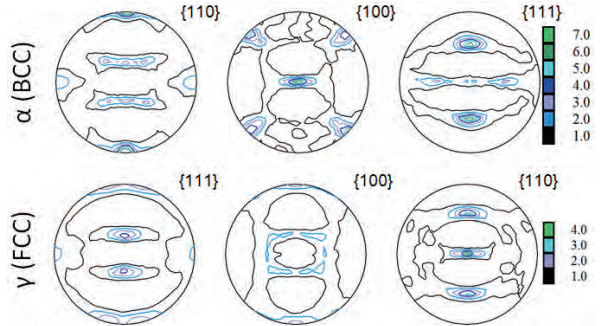


図3 iMATERIAで測定したNAS64二相ステンレス鋼板の集合組織を表す正極点図
圧延変形に対応する上下左右の鏡面对称性が正しく評価されている。

参考文献

- [1] T. Ishigaki et al., Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A **600**, 189-191 (2009)
- [2] H. R. Wenk, et al., Powder Diffr. **25**, 283-296, (2010)
- [3] Y. Onuki et al., J. Appl. Cryst. **49**, 1579-1584, (2016)

Liイオン電池電極材料オリビン型 $\text{Li}_{2/3}\text{FePO}_4$ における超構造の解析

東京大学 西村 真一、山田 淳夫

Liイオン電池の電極材料として実用化されているオリビン型 LiFePO_4 の充放電反応機構において、Liイオンの規則配列よりも、Fe原子価の不均化に伴う $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 電荷整列が優先的に形成されていることを解明しました[1]。

Liイオン電池の正極材料研究において、鉄系材料の実用化は多くの研究者の悲願でした。これを達成した物質が LiFePO_4 です。この物質はLiイオンを可逆的に吸蔵/放出する充放電反応において、Li組成が異なる2相($\text{Li}_\alpha\text{FePO}_4$, $\text{Li}_{1-\beta}\text{FePO}_4$: $\alpha, \beta \sim 0$)に分離することが知られています。しかし、充放電速度を極端に大きくすると、準安定相 $\text{Li}_{2/3}\text{FePO}_4$ が観測されることがあります[2]。中間組成の相は動的な反応メカニズムを理解する上で重要ですが、このような特定組成の相が分離して生成する機構については分かっていませんでした。そこで、 $\text{Li}_{2/3}\text{FePO}_4$ を単離し、高分解能粉末X線回折と粉末中性子回折を併用して結晶構造を解析しました。

透過型電子顕微鏡を用いた制限視野電子回折と高分解能粉末X線回折により、3倍周期の超構造と、直方晶から単斜晶への格子ひずみが観測されました。これらの情報を元に結晶構造モデルを構築し、X線と中性子の回折結果を併用してRietveld解析を行いました(図1)。その結果、室温でもLiイオンの規則配列よりも、Fe原子価の不均化に伴う $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 電荷整列が優先的に形成されていることが明らかになりました。これは ^{57}Fe Mössbauer分光結果ともよく一致しました。また、この電荷秩序に対応するかたちで超格子中のLiサイトの占有率も変調を示すことが明らか

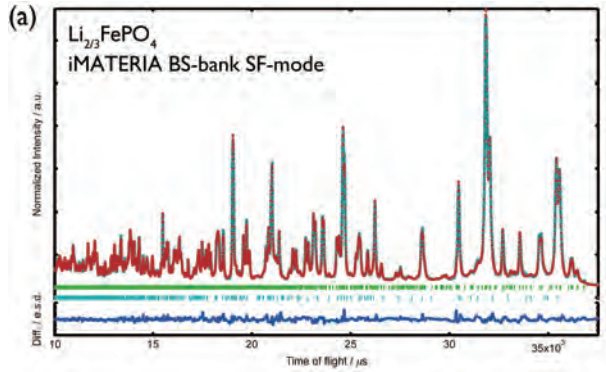


図1 $\text{Li}_{2/3}\text{FePO}_4$ の中性子回折のRietveld解析

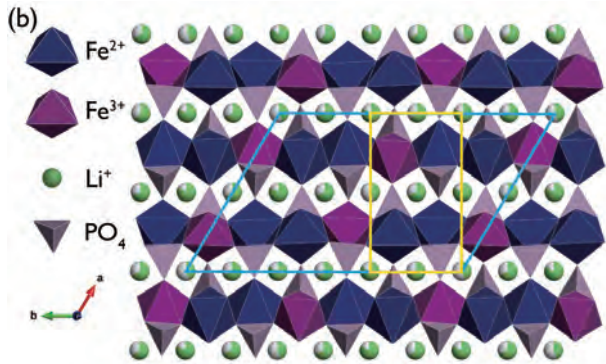


図2 結晶構造モデル: $\text{Li}_{2/3}\text{FePO}_4$ の基本格子(黄色)と超格子(水色)

となりました。このことは上記の2相界面の中間組成において重要な、局在電子と可動イオンの相互作用が存在することを如実に示していると言えます。

本研究において、Liの秩序化の有無を解析する上で、中性子回折が特に重要な役割を果たしました。このように、Liイオン電池材料の動作機構の解析においては、Liイオンのダイナミクスや配置の自由度が本質的に重要であるた

め、中性子をプローブとした測定技術が果たす役割は、今後ますます重要になるものと期待されます。

本研究の実施に当たっては石垣徹茨城大学教授にご支援をいただきました。この場を借りて感謝申し上げます。

参考文献

- [1] S. Nishimura *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 8939 (2015)
 [2] Y. Orikasa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 5497 (2013)

中性子とX線を相補利用したNaイオン電池正極材料の充放電機構の解明

東京理科大学・京都大学ESICB 久保田 圭、駒場 慎一

Naイオン電池用正極材料O3型 $\text{NaFe}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}_2$ の充放電における結晶構造の変化をX線と中性子の相補利用により明らかにし、電池の出力特性を向上させる新知見が得られました。

Naイオン電池は、Liイオン電池に必要な希少金属でもあるLiを資源の豊富なNaに置き換えた二次電池であり、高エネルギー密度での繰返し充放電が可能です。Liイオン電池の正極材料として α - NaFeO_2 型(O3型) LiCoO_2 が有名ですが、O3型 NaCoO_2 は作動電位が低く、また、充放電曲線が階段状で電位の急な変動が多いため実用的ではありません。そこで我々はO3型 NaCoO_2 に比較的作動電位の高いO3型 NaFeO_2 を固溶させ、作動電位の向上と充放電曲線の平滑化、さらには出力特性の向上に成功しました[1]。しかし、正極材料の更なる改善にはこの特性向上メカニズムの究明が必要です。そこで、実験室系X線回折装置を用いた*operando* X線回折と放射光、さらには中性子を相補利用して、O3型 $\text{NaFe}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}_2$ の充放電中の結晶構造および電子状態の変化を明らかにしました[2]。

X線ではFeとCoの散乱強度差が小さいため、FeとCoを区別できませんが、中性子散乱強度は差が大きいためFeとCoを区別した構造解析が可能です。図1(a)に中性子回折のRietveld解析結果と精密化された結晶構造モデルを示します。FeとCoは不規則に分布しており、Na層と $\text{Fe}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}_2$ 層が交互に積層していることが分かりました。この異種元素の不均一化が充放電曲線の平滑化に寄与していると考えられます。

しかし、FeとCoが不規則配列しているにも拘わらず、充放電曲線のNa量が1/2に当たるところでわずかな電位ジャンプが観測されました。そこで、数mgの試料でも高分解能かつ高強度で計測可能な放射光X線を利用してNaの分布状態を確認した結果(図1(b))、図1(c)のようにNaが規則配列して超格子構造を有することが分かりました。このNa量1/2辺りではFeとCoの両方が酸化還元することが放射光X線吸収分光から分かり、FeとCoが不均一分布しているも3価/4価の電荷秩序があり、Naが3価の遷移金属分布に基づいて規則配列することを明らかにしました。さらに、*operando* X線回折によって相転移挙動が分かり、O3型からP3型へ、さらにはP3型とO3型の固溶体へと相転移することを明らかにしました。また、Naが拡散しやすいP3型相の容量領域がO3型 NaFeO_2 や NaCoO_2 よりも広範囲であり、これが出力特性向上へと繋がったと推定されます。

このようにX線と中性子の相補利用によりO3型 $\text{NaFe}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}_2$ の充放電中の結晶構造の変化を詳細に解明し、FeとCoの配列、FeとCoの電子状態による充放電曲線および電池特性への影響が分かりました。これらは新

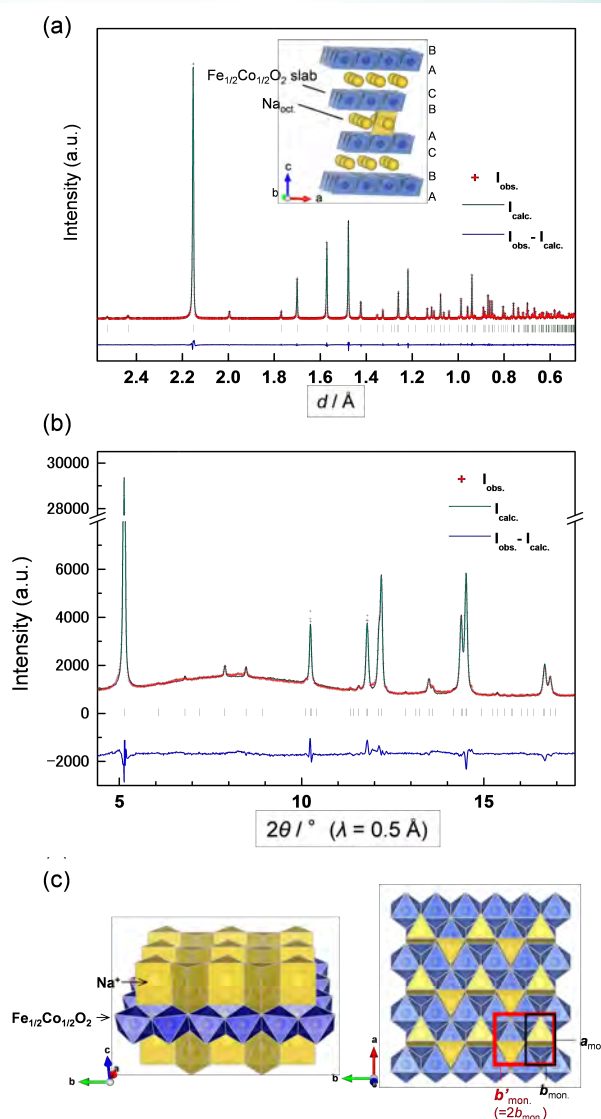


図1 Naイオン電池正極材料の結晶構造
 (a) 中性子回折図形とRietveld解析結果ならびに結晶構造、
 (b) $\text{Na}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}_2$ の放射光X線回折とRietveld解析結果、
 (c) $\text{Na}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}_2$ の結晶構造

規材料を探索する際の基礎的で有益な知見であり、更なる高性能材料を合成する手がかりになると言えます。

この成果は、Naイオン電池材料探索において新しい設計指針を与えるものであり、学術的にも産業的にも大きな意義があります。将来的には、この知見を基にした新規材料合成に繋がると期待されます。

本研究の一部は文部科学省から受託した元素戦略拠点形成型プロジェクトに関するものです。

参考文献

- [1] H. Yoshida, S. Komaba, *et al.*, *Electrochem. Commun.*, **34**, 60 (2013).
 [2] K. Kubota, S. Komaba, *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, **26**, 6047 (2016).

中性子産業応用セミナー

中性子産業利用推進協議会と茨城県、総合科学研究機構(CROSS東海)では、J-PARCセンターほかのご協力をいただいて、中性子の産業利用に関わる測定技術を会員企業に出向いて講習するセミナー、いわゆる「出前講座」を開催しています。今回2社においてセミナーを開催しましたのでご報告します。いずれの会場においても活発な質疑がありました。今後、中性子実験装置を利用していただけることを期待しています。

● セイコーエプソン

10月13日(木)に長野県諏訪郡富士見町にあるセイコーエプソン(株)富士見事業所において産業応用セミナーを開催しました。プログラムは下記の通りです。

1. 中性子の産業利用 林 眞琴 (CROSS)
2. 中性子の基礎 宮崎 司 (CROSS)
3. 中性子小角散乱による材料内部の微細構造解析 大沼正人 (北大)

4. 中性子小角散乱による高分子材料の構造解析 能田洋平 (茨城大学)
 5. 構造物内部の残留応力測定 林 眞琴 (CROSS)
 6. 即発ガンマ線分析 藤 暢輔 (JAEA)
 7. 中性子反射率測定 阿久津和宏 (CROSS)
 8. 準弾性散乱による材料の機能解析 柴田 薫 (JAEA)
- セイコーエプソンの富士見事業所から43名の方が聴講されました。



セミナー会場の様子



傳田聡部長



大沼正人北大教授

● ヤマハ発動機

10月21日(金)に静岡県袋井市久能にあるヤマハ発動機(株)袋井技術センターにおいて産業応用セミナーを開催しました。プログラムは下記の通りです。

1. ヤマハ発動機の概要 原田 久 (ヤマハ発動機)
2. 中性子の基礎 林 眞琴 (CROSS)
3. 中性子小角散乱による材料内部の微細構造解析 大沼正人 (北大)

4. 中性子小角散乱による高分子材料の構造解析 小泉 智 (茨城大学)
 5. 構造物内部の残留応力測定 林 眞琴 (CROSS)
 6. 中性子ラジオグラフィ 篠原武尚 (J-PARC)
 7. 茨城県BLの利用方法 峯村哲郎 (茨城県)
- ヤマハ発動機のエンジンユニットコンポーネント統括部から14名の方が聴講されました。



セミナー会場の様子



原田 久グループリーダー



篠原武尚氏 (J-PARC)

「出前講座」を希望される企業は協議会事務局 (E-mail : info@j-neutron.com) までご相談ください。

活動報告

◆ 研究会

● 第1回残留ひずみ・応力解析研究会

日時：8月22日(月) 10:00-17:05
 開催場所：研究社英語センター大会議室
 テーマ：溶接部の残留応力解析と疲労強度設計
 参加者数：75名
 セッション名：<チュートリアル>、<X線・中性子応力測定装置>、
 <X線・放射光・中性子による応力測定>
 講演件数：10
 纏め：部品や構造物においては溶接部の信頼性が最も重要であることを改めて認識する場になりました。

● 第1回生物構造学研究会

日時：9月2日(金) 10:00-17:10
 開催場所：研究社英語センター大会議室
 テーマ：構造生命科学の最前線と医薬品産業総合戦略の展望1
 参加者数：55名
 セッション名：<セッション1>、<セッション2>
 講演件数：8
 纏め：大学側から構造生命科学の最前線を、創薬を目指す医薬品メーカーから新薬創成のため総合戦略を展望していただき非常に活発な議論が交わされました。

●薄膜・界面研究会

日時：9月28日(水) 10:00-17:00
開催場所：研究社英語センター大会議室
テーマ：中性子反射率を用いた材料表面・界面・超薄膜の精密構造解析
参加者数：55名
セッション名：＜チュートリアル＞、＜反射率法の学術成果＞、＜反射率法の産業応用＞
講演件数：12
纏め：材料表面・界面・超薄膜の構造解析に威力を発揮する中性子反射率計「SOFIA」と「SHARAKU」のユーザーが増えることが期待されます。

●物質科学研究会

日時：9月29日(木) 10:30-17:00
開催場所：エッサム神田ホール2F多目的ホール
テーマ名：いばらき量子ビームセンターの物質科学研究
参加者数：41名
セッション名：＜iMATERIAにおける材料研究＞、＜J-PARC MLFの研究現場から＞、＜茨城大学における物性物理研究＞
講演件数：9
纏め：「iMATERIA」を始めとして物質科学に関係する装置の利用が増えることが期待されます。

●金属組織研究会

日時：11月11日(金) 10:30-17:00
開催場所：エッサム神田ホール3F会議室
テーマ名：量子ビームによるイメージング技術の最前線
参加者数：55名
セッション名：＜施設の概況＞、＜放射光X線と中性子イメージング＞
講演件数：8
纏め：鉄鋼の新材料や信頼性評価技術の開発にとって非常に有益な情報を提供することができました。

活動報告の詳細については別途配布する「増刊号」をご参照ください。

●ソフトマター中性子散乱研究会

日時：11月17日(木) 10:00-17:05
開催場所：エッサム神田ホール401会議室
テーマ名：散乱法と観察法におけるコントラスト変調技術の最前線
参加者数：37名
セッション名：＜施設の概況＞、＜チュートリアル＞、＜散乱におけるコントラスト変調の最新技術＞、＜観察法におけるコントラスト変調の最新技術＞
講演件数：9
纏め：高分子材料を始め、ソフトマターの材料開発に役立つ最新の分析技術を議論する場になったと考えます。

◆講習会

●中級者向けZ-Code講習会

日時：10月11日(火) 9:30-17:00
開催場所：LMJ東京研修センター
受講者数：28名
内容：J-PARC MLFの粉末構造解析が可能な装置を利用して、回折データの解析経験がある方を対象として、実際に測定された回折データを用いて少し高度な解析を実習しました。構造パラメータの設定方法を理解しながら、ほとんど指導を受けずに実行できるようになったものと思われれます。
纏め：講習会を契機にJ-PARC MLFの実験装置の利用が拡大することが期待されます。

お知らせ

●磁性材料研究会

日時：平成29年1月19日(木) 10:00-17:00
会場：エッサム神田ホール2F多目的ホール
テーマ：磁気冷凍材料研究の最前線
セッション名：＜施設の概況＞＜磁気冷凍技術＞
講演件数：7

●電池材料研究会

日時：平成29年1月25日(水) 10:00-17:00
会場：研究社英語センター大会議室
テーマ：二次電池構造解析研究における最新成果と新たな展開
セッション名：＜施設の概況＞＜基調講演＞＜量子ビームによるRISINGプロジェクトの成果＞＜電池材料の界面・表面解析＞＜電池材料における拡散現象解析の新たなアプローチ＞
講演件数：11

●非破壊検査・可視化・分析技術研究会

日時：平成29年2月15日(火) 10:00-16:50
会場：エッサム神田ホール2F多目的ホール
テーマ：国内外施設における中性子可視化・分析技術の状況とプラグエッジイメージング研究の現状
セッション名：＜施設の概況＞、＜チュートリアル＞、＜実験施設の現状＞、＜プラグエッジイメージングの最新研究＞、＜中性子イメージングの産業利用＞
講演件数：11

●第2回残留ひずみ・応力解析研究会

日時：平成29年3月8日(水) 10:00-17:00
会場：研究社英語センター大会議室
テーマ：輸送機器における残留応力評価
セッション名：＜施設の概況＞、＜チュートリアル＞、＜鉄道車両の構造信頼性＞、＜自動車・部品における残留応力＞、＜X線・放射光・中性子による残留応力測定＞
講演件数：12

●第2回生物構造学研究会

日時：平成29年3月(調整中)
会場：研究社英語センター大会議室(予定)
テーマ：構造生命科学の最前線と医薬品産業総合戦略の展望2
※詳細調整中

●液体・非晶質研究会

日時：平成29年3月13日(月) 10:00-17:05
会場：エッサム神田ホール401会議室(予定)
テーマ：非晶質材料の構造解析の現状
セッション名：＜施設の概況＞、＜チュートリアル＞、＜J-PARC MLF装置の現状＞、＜熱電材料の構造解析＞
講演件数：6

◆講習会

●初心者向けZ-Code講習会

日時：平成29年2月27日(月)-28日(火)
会場：LMJ東京研修センター
内容：初心者向けにZ-Codeの最新版の使い方を講習

協議会HP(<http://www.j-neutron.com/>)には、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・冬】Vol.33

発行日 2016年12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/