

## BL09 (特殊環境中性子回折計) 評価報告

粉末・単結晶回折分科会 主査 木村 宏之 (東北大学)  
副査 大山 研司 (茨城大学)  
河村 純一 (東北大学)  
東 正樹 (東京工業大学)  
黒岩 芳弘 (広島大学)  
井手本 康 (東京理科大学)  
石垣 徹 (茨城大学)  
大友 季哉 (KEK)

### § 1 はじめに

MLFのBL09に設置された特殊環境中性子回折計 (SPICA) は、NEDOのRISINGプロジェクトを担う中核装置として位置づけられ、革新型蓄電池電池材料の開発とデバイス内部における物質の反応機構解明を目的として建設された装置である。建設グループは、この装置を用いた

- 1) 回折手法
- 2) ブラッジエッジイメージング手法

による分析手法開発を行ってきた。

装置の設置から5年を経過したため、下記の項目に従って中間評価を行った。

### § 2 装置の建設・維持及び技術開発などに関する事項

- ・震災とそれに続くJ-PARC自体の様々なトラブルに見舞われながらも、SPICA自体は着々と建設されて初期の設計性能を発揮し、多くの優れた成果を挙げてきた。また装置の維持高度化は順調に行われており、NEDO-RISINGプロジェクトの中で、装置の建設にとどまらず、中性子による蓄電池の実験環境まで行われている点を高く評価する。
- ・プロジェクトにより順調に建設が進み、背面バンク検出器が75%設置済であることから、第1期の建設はおおむね完了していると評価できる。オペラント測定のための分解能2mmのラジアルコリメーターや各種試料環境整備など、RISINGの目的に合致した適切な技術開発が進行している。
- ・広い $d$ レンジ及び高い $Id/d$ で、オペラント測定下における高精度解析を実現するために設計・建設されている。視野制限装置の導入により、微小領域からの回折や表面回折を計測できること、及びそれらをデバイスの動作環境下でのオペラント測定にうまく組み入れていることは高く評価できる。ディスクチョッパーもうまく機能しているようである。
- ・一方で人員・予算・時間(ビームタイム)確保の厳しさから、小角バンク検出器等、一部整備が遅れている部分には技術開発も含めて積み残しがあるが、優先順位をつけて適切に対応していると見受けられる。

### § 3 当初計画に対する装置性能の達成度 (世界の類似装置を含めた位置づけを含む)

- ・粉末回折装置としては初期の性能をほぼ達成していると思われる。蓄電池の構造解析をメインテーマとして、試料環境や解析ソフトの開発も行われており、世界的にもユニークな装置となるポテンシャルがある。今後の成果の積み重ねによりその評価が定まる期待される。
- ・SPICAにより、我が国としては初めて実電池オペラント測定が可能になり、電池・自動車業界においては驚きを持って受けとめられた。中性子実験の産業利用可能性について、大きなアピールになつたと思われる。これまでオペラント回折についてはANSTOが先行していたが、SPICAの性能はそれを凌駕しつつある。
- ・RISINGプロジェクトの目的を果たすだけの性能を達成している。SNSのPOWGENなど先行装置と比較して論文数が少ないようだが、現在は電池に特化し先鋭化する戦略なので、現状で問題視する必要はないと考える。

- ・装置分解能や試料周辺環境装置については、当初計画よりも更に充実度、多様度が増している。SNSのPOWGENやANSTOのWOMBATなど、世界の一線級の装置と比較しても遜色のない装置になっており、非常に高く評価できる。1MW運転が実現すれば、世界に比類のない装置になるであろう。
- ・高角領域はほぼ整備されて、素晴らしい成果を挙げているが、小角バンクは未完成との事である。高角域での結晶構造解析はユーザーも多く、限られたマシンタイム等の制限から、優先順位的に後回しになった可能性はあるが、小角領域は、結晶粒の微粉化や電解液のゲル化、更には複合電極内のボイド分布変化など、ナノ領域での構造変化を捉えることができ、蓄電池の劣化診断技術などに使える可能性がある。これまで殆ど報告が無いが、それだけに世界に先駆けた成果が期待できる。是非実現して欲しい。
- ・特殊環境中性子回折計として、今後は、高温・極低温下実験のための装置・アクセサリ整備も進めて欲しい。またそれがユーザーの増加に繋がるであろう。

#### § 4 利用者支援に関する事項

- ・SPICA装置1台あたり2名のサポート体制から、平成30年10月以降は1名となり、利用者の負担や労働条件などが心配であるが、データリダクションソフトウェアの多くが整備され自動化されたことは高く評価できる。とりわけ、オペランド測定などで膨大な一次データが生成される中で、高速の解析ソフトウェアを開発し、実用化していること、またイオン伝導経路の可視化などユーザーに分かり易い可視化手法を提供していることも高く評価できる。また、ユーザーが最初にテスト測定できるのは非常に有効である。
- ・マンパワー不足はすべての装置の深刻な課題ではあるが、その状況のなかでも、本装置には初心者ユーザーが特に多いことから、非常に丁寧な対応がなされている。Z-codeの開発やリダクションコードの開発に大きな責任をもち、かつ初心者講習会開催にも中心的役割を果たしている。
- ・今後、試料まわりを中心にさらなる特殊環境の要求がユーザーからも出てくると思われる所以、それらの要求を実現できるような人的支援体制の整備が望まれる。

#### § 5 得られた成果に関する事項

- ・オペランド測定において、正極、負極、集電体(銅、アルミニウム)、電池容器(鉄)の全てをモデルに組み入れたRietveld解析が実施できており、ハードウェアとソフトウェアの両方の整備による成果と評価される。
- ・成果の多くは電池であるが、2017年から一般課題も実施されている。装置の立ち上げ期間があったからか、Journal publicationの数は多くないが、今後は論文成果も期待したい。研究の性格上、公表できない成果もあるが、このような成果をいかに評価するかが課題と思われる。
- ・RISINGでは、SPring-8の放射光(BL28XU)も使っており、中性子と放射光のそれぞれの特徴を生かして相補的に研究が推進されている。
- ・実電池(18650)に対するオペランド回折測定は、新たな時代を切り拓く素晴らしい成果である。報告書に述べられたカーボン負極はもとより、LiFePO<sub>4</sub>正極の例など、充放電の途中でしか現れない相の存在や充電速度による違いなどは、これまで全く観測不可能であった現象で、Evidence baseの製品開発には極めて強力な手段と評価できる。
- ・中性子透過法は、産業利用としては、もっとも簡便でアピール度が高い。実電池中でのリチウムの濃度変化と電解液の移動と空洞形成の例が中間評価調書に掲載されているが、X線CTと同程度に簡便に中性子イメージングを利用できれば、X線では見えない電解液やリチウムを直接見る手段として産業応用への可能性は極めて高い。
- ・RISING以外の成果として、強誘電体CaMnTi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>や、ヒドリドイオン伝導体の発見とその構造決定が紹介されており、学術的にも高い成果を挙げている。特に、ヒドリドイオン伝導体は、最近我が国で発見された全く新しい物質群であり、その奇妙な物性と応用可能性が注目されている。その構造を中性子を用いて精密に決定し、これまで推測の域を出なかったヒドリドイオン伝導体を新物質群として確立した功績は学術的にも極めて大きく、高く評価できる。
- ・ユーザーフレンドリーなソフトの充実にも大きな力が注がれている。一般課題応募数が少ないため論文数がのびていない、という自己評価があるが、プロジェクト装置の戦略上致し方のない側面がある。建屋の入り口を独立させるなど論文にならない非公開の実験に対し最大限の努力をしている装置

であることが重要な特色であり、それは施設にとっても重要な役割を果たしていると高く評価したい。この非公開の部分を守秘義務の範囲で、積極的にPRするのが有効と考える。またその対応としてのPR活動も地道に行っている。アジアには、熱意はあっても研究環境が整っていない研究者が多数いるので、アジア、とくにタイ、ベトナムなど東南アジアのユーザー拡大を狙う視点も有効であろう。

#### § 6 今後の装置運営・管理・高度化及び学術研究テーマに関する事項

- ・一般ユーザー課題の増加に伴い、如何にJournal publicationを増やしていくかが今後の課題である。その為には、マシンとユーザーのインターフェースが重要で、自動化された簡単に使える装置ほど大きな成果が多く創出されるというのは共通の認識である。現在の自動化の方向は評価が高い。特殊環境であっても、ある程度の自動化でハイスループットを目指して欲しい。また、装置開発が一段落した段階で、どれくらいの装置利用の時間で成果が創出されるか調査する必要があると考える。
- ・SPICAはリチウムイオン電池や次世代の革新型蓄電池の解析を主目的に設計・建設され、極めて高いポテンシャルを持つ回折装置であることを実証してきた。今後も、残された低角側バンクなどを整備し、J-PARC自体がフル稼働すれば、本来の能力を100%発揮して優れた成果を出し続けると予想できる。一方で、これまでの多くの成果は、産業界からも認知され、従来の学術的研究用途とは全く異なるニーズが顕在化している。特に、イメージングやオペランド測定などへの期待は高い。
- ・RISING2プロジェクトが終了する2年後を見据え、外部資金の獲得を組織的・長期的に目指していく必要がある。また人材育成（特に若手の）も急務である。BL08とBL09を一体として考え、大学院学生（研究生）を長期的に受け入れていることは高く評価できる。今後も継続し、更に受け入れ人数を増やしていく努力をして欲しい。
- ・学術研究テーマについては、調書に書かれている通り、電池材料だけでなく、物質科学を広く網羅する視点を持ち続けることと、新しい物質が生まれた時に、世界に先駆けて迅速に対応（実験）できる体制を整えておくことが極めて重要である。日本で生まれた新規物質が海外に流出してしまうことは可能なかぎり避けるべきである。
- ・現メンバーの退職や離職が進んでいく中で、MLFの問題として次の世代の粉末装置運営グループのビジョンが必要であろう。現実の問題として、MLF全体の粉末グループとしてまとまって一体運営する事は必須なのではないだろうか。いずれにしても企業にとっての粉末回折の重要性は明らかなので、MLFの対応に期待したい。またRISING2が終了することから、材料科学全体に視野をひろげ、貢献することを期待したい。
- ・装置高度化に関しては遅れているマルチ検出器バンクデータのワンヒストグラム化及び小角バンクの立ち上げを確実に推進することを期待する。

#### § 7 施設への要望

- ・世界の類似装置への優位性を保つためには、早期の加速器1MW運転が望まれる。
- ・プロジェクト終了後は、一般の利用者が拡大されることが予想される。それに応じて実験をサポートできる人員が確保されることを期待する。
- ・オペランド測定後の電池試料を持ち出せないことは大きな問題である。法的に難しい問題であることは理解できるが、可能なら対応策を検討して欲しい。

#### § 8 総評

2011年の震災以降、限られたビームパワー・ビームタイム・マンパワーの中で、SPICAの建設が計画通りに進行し、予定通りの性能（一部では予定を上回る）を発揮していることは高く評価できる。RISING及びRISING2プロジェクトにおける、電池材料開発に関わる貢献度と評価の高さが理解できた。オペランド測定技術の開発によって実現した世界初の実電池オペランド回折実験など、目覚しい成果も上げている。世界の類似装置（POWGENやWOMBATなど）と比較してもその性能は高いと評価できる。

プロジェクト建設装置であるため、公開できる成果は現状では限られているようであるが、2017年から一般課題へのマシンタイム配分が始まっている。多彩な試料環境を生かした多くの成果が今後出てくると期待したい。現状でもイオン導電経路可視化や、充放電オペランド測定など、従来の手法

(ex-situ) では得られなかった成果が出てきている。パルス中性子透過法を用いたイメージングなど、先進的な計測も実現されており、今後の成果創出が期待できる。

一方で、人材確保とRISING2後の資金確保の問題は、産業利用も含めて真剣に検討して欲しい。またRISING2終了後も、蓄電池評価専用(or重点利用)のプラットフォームとして活用されるよう、何らかの形で外部資金のサポートが受けられるよう努めて欲しい。

以上、BL09・SPICAは計画通り建設・運用が進められている。現状の問題点を踏まえた今後の計画も適切に立案されていると評価する。今後も継続して装置開発とユーザー利用を進めていただくことを分科会として承認する。

以上