

CONTENTS

P1 巻頭言 P1 その場中性子回折による金属材料における巨大弾性歪み現象の解明 P6 中性子利用施設を使った全固体電池材料の解析と今後 P10 J-PARC
からのお知らせ/JRR-3の状況報告 P11 第6回中性子・ミュオンスクール開催報告 P12 国際会議UCANS9開催報告 P13 活動報告/お知らせ

東海村からみた中性子への期待

東海村長
山田 修

東海村は、原子力発祥の地として広く国内外に知られています。1957年に、日本で初めて原子の火が灯ってから、今年で66年目を迎えますが、今は、東海第二発電所の再稼働問題で、大変注目を集めている状況にあります。

原子力を取り巻く環境は、依然として厳しいものの、総合科学技術としての原子力の有用性や将来性は高いものがあると確信しておりますので、原子力発祥の地「東海村」としての矜持を持って、課題解決に向け取り組んでいるところであります。

J-PARCが、2008年に供用開始され、これを機に、東海村は中性子を利用した研究開発において、日本はもとより世界的にみても重要な研究拠点となりました。

その後、東日本大震災の影響により、長らく停止していたJRR-3についても、多くの研究者や学生の皆さんが待ち望んでいた再稼働が実現し、再び、原子炉と加速器という2つの中性子源を持つ研究環境が整ったことを大変嬉しく思っているところです。

今後、ここ東海村から、学術的な発見や産業面での新たな技術開発などが生まれることは、村の誇りであり、子ども達の夢へと繋がるのではないかと大いに期待しているところです。さらに、この研究拠点から将来のノーベル賞受賞者が輩出されるとなれば、村のイメージアップにも大きく貢献していただけるでしょう。

福島第一原子力発電所事故により、原子力に対する信頼が損なわれている中で、広く放射線利用を考えた場合に、中性子利用は、物質科学から生命科学まで幅広い分野での活用が期待されており、その成果を示していくことで、人々の原子力に対する理解も変わってくるのではないかと感じているところです。

私はこれまでも、研究開発が大切であることを訴え続けております。社会が複雑化、高度化していく中で、私たちの生活をより豊かにするためのイノベーションを推進していく原動力となりますし、何よりも、これからの人財育成には欠かせないものと考えているからです。

これからも、「人・基盤・技術」の揃った「東海村」だからこそ生み出されたと言える研究成果が数多く発信されることを願っております。

その場中性子回折による金属材料における巨大弾性歪み現象の解明

東北大学
許 勝、許 焜、大森俊洋、貝沼亮介
日本原子力研究開発機構
ハルヨステファヌス、川崎卓郎

1. はじめに

私たちの日常生活に使用される金属や合金のほとん

どは結晶体であり、原子間の結合が一時的に伸びたり縮んだりすることで弾性的に変形することができる。理論上、金属結晶に対しては10%を超える最大弾性歪みが予測されているが、実際のバルク金属材料のほとんどには欠陥が導入されているので、弾性歪みは0.5%以下に留まっている。この微小弾性変形領域におけるバルク金属の応力-歪み関係は、一般に線形で

あり、よく知られたフックの法則に従う。

大きな弾性変形能力を持つ金属は、可逆的な歪みが大きく、機械的エネルギーを蓄えることができるため、機械振動系、スポーツ用品、医療機器などへの応用が期待できる。金属結晶で大きな弾性歪みを実現するために、ダウンスケーリングが有効であると知られている。すなわち、ウィスカーやナノワイヤーなどの微小結晶のように、金属試料をマイクロスケールやナノスケールにまで小さくすると、転位生成が抑制され理論値に近い超高降伏強度と4%~7%の弾性歪みを示すことが知られている。しかし、金属をバルクにスケールアップした場合は、例えば、三次元的な寸法が 1 mm^3 を超えると大きな弾性歪みを実現させることは困難であった。一方、これまでは、ゴムメタルと呼ばれるチタン系合金や少数の高エントロピー合金のみが大きな弾性歪みを持つことが報告されたが、その弾性歪みは2%程度に過ぎない。筆者らは、最近の研究の中で、BCC規則構造であるホイスラー型バルク銅系合金において4.3%を超える室温巨大弾性歪みを有することを発見し、その起源も明らかにした^[1]。本稿ではその巨大弾性歪み現象及びその場中性子回折実験による起源解明について紹介する。

2. 室温での巨大弾性歪みの発現

バルク金属でも大きくかつ真の弾性歪みを得るためには、フックの法則からわかるように、低ヤング率と高強度の両立が必要である。しかし、従来の金属材料では、これらの特性を両立させることにより大きな弾性歪みを得ることは困難だった。例えば、Mg合金はヤング率が約45 GPaと低いものの、大きな弾性歪みを発生させるには十分な強度を有していない。一方、一部のマルエージング鋼は1 GPaもの高い応力を印加されても降伏せずに高強度であるが、200 GPaを超える高ヤング率を持つため大きな弾性歪みが得られない。そのため、低ヤング率と高強度のトレードオフな関係を打ち破る新規材料の開発が求められていた。我々は東北大学が1990年代に開発した銅を主成分とする「Cu-Al-Mn合金系」に着目した^[2]。本合金系は原子配列が規則化したBCC構造を持ち、結晶の弾性異方向性が極めて大きいという特徴がある。そこで、結晶方位の制御による低ヤング率化と原子の規則配列による高強度化を両立できれば、大きな弾性歪みが得られると推察した。なお、本合金系は、サイクル熱処理プロセスにより数センチから数十センチまでの巨大なバルク単結晶材を簡単に作製でき、低廉に量産可能である^{[3][4]}。単結晶材では粒界破壊が生じないため、さ

らなる高強度化が可能となる。

サイクル熱処理によって作製した<100>方位を有するバルクCu-17Al-14Mn (at %)単結晶材に対して室温での一軸引張試験を行ったところ、4.3%を超える弾性歪みが発現した。図1aには、最大印加応力600 MPaでの準静的負荷-除荷時の応力-歪み曲線を示す。この図により、印加した応力を除荷すると試

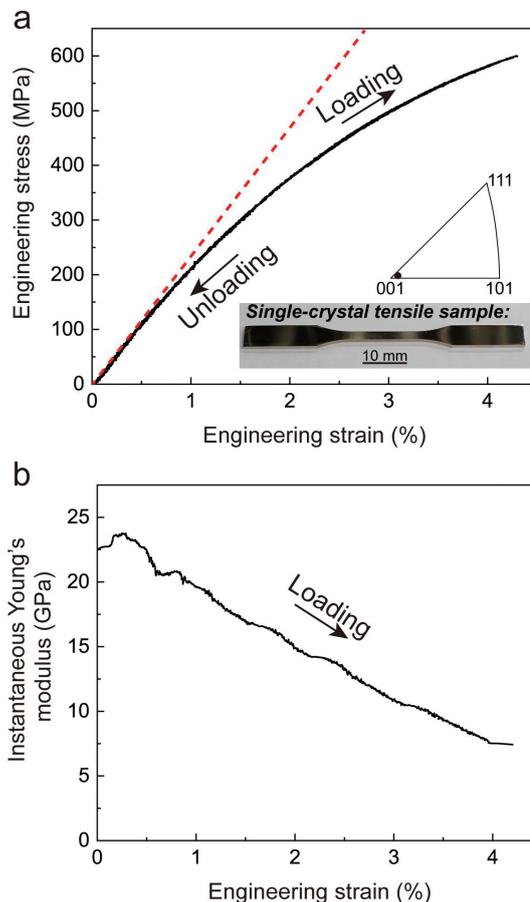


図1. (a) Cu-Al-Mn合金の<100>単結晶材の室温引張試験による応力-歪み曲線。(b) 接線ヤング率と印加歪みの関係。

験片は元の形状に完全に回復することがわかった。この過程における可逆的な歪みは4.31%にもなり、鉄鋼を含むほとんどの実用バルク金属材料の弾性歪み値より約1桁大きい。この大きな可逆歪みは現象論的には低いヤング率と高い降伏強度の寄与によるものと見られる。<100>方向に沿った初期ヤング率が約24 GPaと小さく、レーザー超音波測定で求めた弾性定数から計算した結果と一致する。なお、負荷-除荷ループの応力ヒステリシスはゼロであり、実質的に仕事が散逸していないことを示している。また、印加応力の増加とともに応力-歪み曲線の傾きが小さくなり、著しい弾性軟化現象が観察された。図1bに示すように、接線ヤング率、すなわち応力-歪み勾配は、応力ゼロ

のときの約24 GPaから600 MPaのときの7.5 GPaまで徐々に減少していることがわかる。この弾性軟化現象は、大きな可逆歪みの発生にも寄与している。

3. 引張変形中のその場中性子回折実験による起源解明

応力ヒステリシスの無い大きな可逆歪み現象を発見した当初は、ローカルな応力誘起マルテンサイト相変態の寄与が想定された。そこで、その現象の本質を調査するために、室温引張試験を行いながら、中性子回折測定を実施した。中性子回折実験はJ-PARC (Japan Proton Accelerator Research Complex)物質・生命科学実験施設(MLF)に設置された工学材料回折装置・BL19「匠」を使用した。本装置は、強力な白色パルス中性子を用いた飛行時間(Time Of Flight: TOF)型中性子回折装置であり、広い格子面間隔範囲に存在する回折プロファイルの同時測定ができる^[5]。単軸変形中その場中性子回折実験では、図2aに示すよう

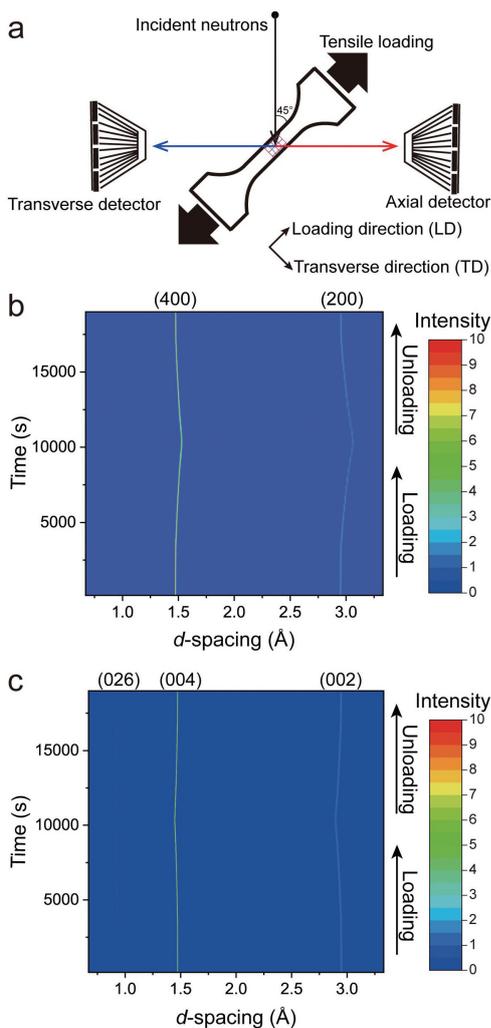


図2. (a)引張変形中その場中性子回折実験の測定模式図。(b)、(c) LDとTDの負荷一除荷過程における二次元中性子回折プロファイル。

に入射ビームに対して $\pm 90^\circ$ に検出器を設置し、荷重軸が水平で 45° になるように試験機を設置すれば、試験片の軸方向(Load Direction, LD)及び垂直方向(Transverse Direction, TD)の面間隔測定を同時に行うことができる。

負荷一除荷引張変形に伴うLD及びTDの二次元回折プロファイルの変化をそれぞれ図2bと2cに示す。最大印加応力は、試料を損傷させないように580 MPaに設定した。回折プロファイルは、LDとTDの両方において、応力の印加と解放に伴い連続的かつ可逆的に変化することが示されている。面間隔d-spacingが 0.67 \AA から 3.33 \AA の広い範囲では、測定中に別の回折パターンは検出されず、可逆変形中の相変態や相分解が生じないことを判明した。

可逆変形における原子レベルでの構造変化を定量的に評価するために、図3aに示すように、LDの(400)面とTDの(004)面に対応する一次元回折パターンをそれぞれ抽出した。単一ピークが連続的かつ可逆的にシフトしているが、それ以外の新しいピークやピークスプリットは高応力でも観察されていない。TDのピークのシフト方向はLDと逆であり、TDでは収縮、LDでは伸長していることがわかる。これにより、BCC構造である立方晶が一軸引張変形によりわずかに正方晶に歪む：つまりc軸が伸び、a軸が縮んでい

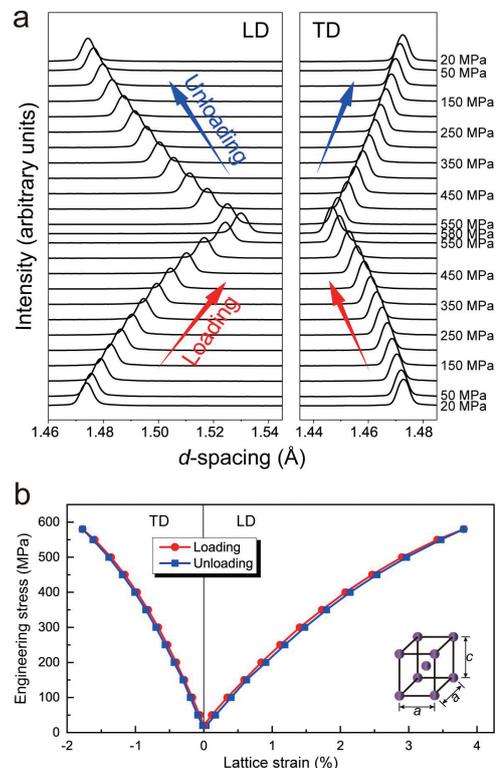


図3. (a) 負荷一除荷過程におけるLD(400)面とTD(004)面に対する一次元回折パターン。(b) 格子歪みと印加応力の関係。

ることがわかった。図3bは、負荷前の初期値に対する面間隔の変化率となる格子歪みを、印加応力に対してプロットしたものである。LDの応力-格子歪み曲線は、図1aに示したマクロな応力-歪み曲線と類似の形状をしていることがわかる。応力580 MPaにおけるLDの最大可逆格子歪みは3.81%と大きく、伸び計でマクロ的に測定した歪みの3.83%とよく一致している。また、LD格子歪みに対するTD格子歪みの(負の)比率として定義されるポアソン比は、0.4665という値に達している。一般的な金属材料のポアソン比である0.3と比べて、本合金の値は0.5に近いため、結晶は引張変形時に形状変化しやすく体積が一定になりやすいゴム的な力学挙動を示すと考えられる。

以上の中性子回折実験の結果により、Cu-Al-Mn合金における大きな可逆歪みの本質は、形状記憶合金の「擬弾性変形」を引き起こすマルテンサイト変態と関係なく、母相の体心立方構造を保ったまま可逆的な格子歪みが生じた真の弾性変形であることがわかった(図4)。

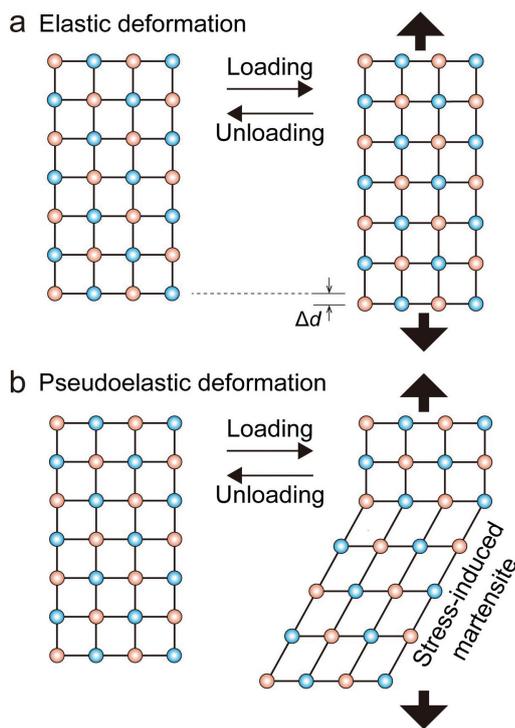


図4. (a) 真の弾性変形における格子変形模式図。(b) マルテンサイト相変態に関与した擬弾性変形における格子変形模式図。

4. 格子非調和性による起源の考察

大きな弾性変形かつその領域におけるフックの法則からの逸脱は、ナノワイヤーやウィスカーでは実験的に観察されており、原子位置の平衡点からのずれを与える格子非調和性のためと説明されているが、バルク

結晶金属では実験的な報告は少ない。結晶性材料の線形弾性応答には、原子間ポテンシャルエネルギーが歪みの2次項までで表されるが、非線形弾性応答にはより高次の項が必要となり、今回のバルクCu-Al-Mn単結晶合金の非線形弾性応答は、より高次の弾性挙動の重要性を示唆している。そのため、単軸負荷に対する応力-歪み関係は以下のように表される^[7]。

$$\sigma_T = E\varepsilon_T + D\varepsilon_T^2 + \dots \quad (1)$$

ここで、 σ_T は真応力であり、 ε_T は真歪みである。EとDはそれぞれ初期ヤング率と3次モジュラスを表す。図1aから変換したCu-Al-Mn合金の真応力-真歪み曲線のデータは、破断までの非線形応答を2次関数フィッティングで記述でき、EとDはそれぞれ23.3 GPaおよび-202.8 GPaと決定されている。DとEの比($b = D/E$)は、非調和性のレベルを直接スケールリングする歪み拡張非線形性パラメータとして知られており、-8.70であることが判明した。この非線形性パラメータが大きいということは、直線領域を超えた引張における強い弾性軟化を示している。

また、歪みの関数であるポテンシャルエネルギーUは、ポアソン効果を考慮すると、式(1)により初期体積 V_0 およびポアソン比 ν を用いて次のように示される^[8]。

$$\frac{U(\varepsilon_T)}{V_0} = E \left[\frac{1}{2} \varepsilon_T^2 + \frac{1}{3} (1 - 2\nu + b) \varepsilon_T^3 \right] \quad (2)$$

ここで、右辺 ε_T の2乗の項は調和項であり、3乗の項は非調和の寄与を表す。従って、歪みエネルギー密度の非調和寄与を ε_T の関数として無次元で表すと、式(2)の右辺第1項と第2項の比率から $2/3 (1 - 2\nu + b) \varepsilon_T$ が得られる。図5aに示すように、 $\nu = 0.4665$ を用いると、この値は引張真歪みが1%と4.3%の場合、それぞれ-6%と-25%となり、特に大歪みでの一軸引張による弾性軟化現象に格子非調和性が大きな役割を果たしていることが示唆される。さらに、こうして得たエネルギー分布について、常温でBCC構造を持つFe, W, Mo, Nbなどの典型的な金属元素の<100>方向への一軸引張に対する歪みエネルギー分布と比較したものを図5bに示す^{[9][10][11]}。比較した結果、本Cu-Al-Mn合金では、<100>一軸引張変形による歪みエネルギーの増加が非常に小さく、格子安定領域内において小さな応力で大きな弾性歪みを誘起することができる。ちなみに、このような穏やかな歪みエネルギー分布は、第一原理計算で得られたホイスラーCu₂MnAl結晶の結果と一致しており、この結晶は固有の弱い原子間結合のために容易に歪む可能性

があることを示している^[12]。このようなエネルギー分布の穏やかさには、立方晶の低い正方晶せん断弾性率や低い<100>ヤング率が反映されている。

一方、結晶の弾性歪み限界値はその結晶格子が崩壊した時の歪みとなる。立方晶の格子安定性基準として以下の関係が得られる^[13]。

$$K \equiv \frac{\partial^2 \left(\frac{U(\varepsilon_T)}{V_0} \right)}{\partial \varepsilon_T^2} = E[1 + 2(1 - 2\nu + b)\varepsilon_T] > 0 \quad (3)$$

BCC格子は $K=0$ を越える歪みに対して不安定になる。図5cは、Cu-Al-Mn合金結晶において<100>引張時の歪みエネルギー密度と定数 K を真歪みの関数としてプロットしたものである。この図により、理想的な弾性歪み限界は、強度669 MPaで5.79%（真歪み、真応力）と推定される。実験結果の639 MPa（真応力）と4.47%（真歪み）は理想値に大きく近づく。以上よ

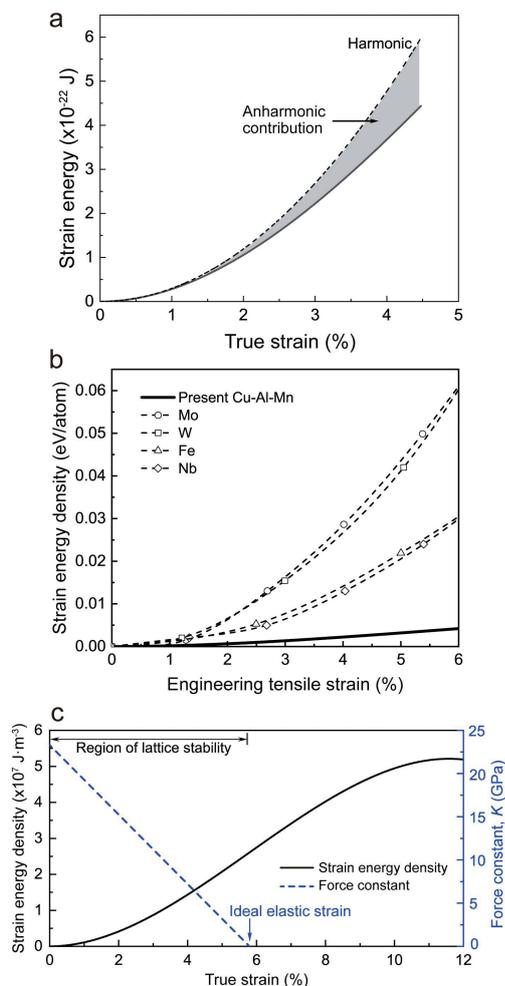


図5. (a) 歪みエネルギーと真歪みの関係、ハッチングを施した領域は歪みエネルギーに対する非調和項の寄与を表している。(b) 本Cu-Al-Mn合金と典型的なBCC元素のエネルギー分布の比較。(c) 引張過程における真歪みの関数としての歪みエネルギー密度と定数 K 。

り、本Cu-Al-Mn合金の実験強度が理論強度に近いため、大きな弾性歪みが得られたと結論できる。その高強度は、ホイスラー構造の規則原子配列に起因する逆位相境界(APB)エネルギーが関与していると推測される。すなわち、転位の発生に伴いAPBが形成されるため、転位の発生が抑制される規則強化である^[14]。

以上の知見を通し、今後本Cu-Al-Mn合金と類似の大きな弾性歪みを示す新規金属材料の開発が期待できる。その特徴は、原子の配列が規則化したBCC結晶構造であることと低い正方晶せん断抵抗を有することなどである。

5. おわりに

本稿では、その場中性子回折実験を金属材料の動的な変形挙動の研究へ活用した結果について、大きな弾性歪みを発現するCu-Al-Mn合金を例に取り上げた。大きな弾性歪みを示すバルクCu-Al-Mn合金は、従来のバルク金属材料に比較して弾性変形能、ヤング率の点で比類ない特性を有しており、高性能ばね、シール材や精密機械等への幅広い応用が期待される。今後、基礎・応用の両面から巨大弾性歪みを有する新規材料の開発やその場中性子回折実験を用いた研究が活性化することを期待したい。

謝辞

本研究は日本学術振興会科研費の支援(15H05766, 18J11979, 18H05479, 21K18802, 22K14498)を受けたものである。また、本研究の中性子回折実験はJ-PARC物質・生命科学実験施設にて課題2019A0179として実施したものである。

参考文献

- [1] S. Xu *et al.*, Nat. Commun., 13, 5307 (2022).
- [2] R. Kainuma *et al.*, Metall. Mater. Trans. A, 27, 2187 (1996).
- [3] T. Omori *et al.*, Science, 341, 1500 (2013).
- [4] T. Kusama *et al.*, Nat. Commun., 8, 354 (2017).
- [5] 相澤一也、ハルヨステファヌス、川崎卓郎、日本中性子科学会誌「波紋」、25, 166 (2015).
- [6] H. Kobayashi *et al.*, Phys. Rev. B, 7, 594 (1973).
- [7] L. Y. Chen *et al.*, Phys. Rev. Lett., 109, 125503 (2012).
- [8] J. Diao *et al.*, J. Mech. Phys. Solids, 52, 1935 (2004).

[9] D. M. Clatterbuck *et al.*, *Philos. Mag. Lett.*, 82, 141 (2002).
[10] D. Roundy *et al.*, *Philos. Mag. A*, 81, 1725 (2001).
[11] W. Luo *et al.*, *Phys. Rev. B*, 66 094110 (2002).

[12] L. Liu *et al.*, *J. Electron. Mater.*, 47, 3005 (2018).
[13] F. Milstein *et al.*, *Phys. Rev. B*, 3 (1971).
[14] M. Yamaguchi *et al.*, *Prog. Mater. Sci.*, 34, 1 (1990).

中性子利用施設を使った全固体電池材料の解析と今後

東京工業大学
平山雅章

1. はじめに

蓄電池(二次電池)や燃料電池などのエネルギーデバイスは、低二酸化炭素排出、エネルギー高効率利用のキーテクノロジーである。デバイスの電極や電解質にはエネルギー変換・貯蔵材料が用いられ、材料内および材料間におけるイオン導電性はデバイス性能を決定づける。近年実用上重要な Li^+ において、室温で液体内と同等の導電性を示すイオン導電体(超イオン伝導体)が見いだされた¹⁻³。これを固体電解質とする全固体電池が新たなエネルギーデバイスの形態として注目され、材料・デバイス開発が活発化している。さらに、 Na^+ 、 F^- 、 H^+ を O^{2-} などを可動イオンとする全固体電池も提案されている。並行して、固体材料内での高速イオン導電の機構についても、原子・ナノスケール構造や電気化学解析手法、計算科学手法の進展により理解が進んできた。なかでも中性子源を用いた構造解析は、リチウムや水素などの軽元素をX線と比較して検出しやすく、構造とイオン導電性の関連を明らかにする強力なツールになっている。本稿では、固体電解質内および電極/電解質界面におけるリチウムイオン移動に関して、中性子源を用いた構造・反応解析の事例を紹介する。

2. リチウム固体電解質の結晶構造とイオン導電性

結晶性物質のイオン導電性は、実測と制御がしやすい平均構造から理解されることが多い。平均構造からは可動イオン種の量、可動イオンの正規位置近くに存在する空隙(格子間位置)、拡散経路の大きさなどの情報が得られ、一定の条件を満たすときイオン導電性が発現する。元素置換で化学組成を変化させることで、可動イオンがより移動しやすい構造に導くことができ

る。比較的大きくやわらかいアニオン種である S^{2-} はカチオン拡散に適した骨格構造を形成しやすく、同一構造では硫化物は酸化物よりも Li^+ 導電性に優れる。これまでに結晶系硫化物として、チオリシコン型(β - Li_3PS_4 型)⁴、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 型(LGPS型)^{3,5,6}、アルジロダイト型^{2,7}、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 型^{1,8}の物質群が報告されてきた。いずれも 1 mS cm^{-1} 以上の高い導電率を示す。なかでもLGPS型イオン導電体は 10 mS cm^{-1} を超える極めて高い Li^+ 導電性を示すことから、全固体リチウムイオン電池の固体電解質としての応用が期待されている。

$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ は2011年に報告された特異な結晶構造を有する新物質である³。研究当初は単結晶を得ることができなかったことから、粉末試料を用いて構造解析された。SPring-8 BL02B2で取得した放射光X線回折データから指数付け、空間群を決定したのち、 PS_4^{3-} 四面体、 GeS_4^{4-} 四面体を含む初期モデルを直接法で解析することで、骨格構造モデルを得た。その後、J-PARC BL08 (Super HRPD)で取得した中性子回折データで Li^+ が存在する空隙位置を検討し、リートベルト法で構造パラメータが精密化された。図1にLGPSの結晶構造を示す⁹。 GeS_4 、 PS_4 四面体と $\text{Li}(2)\text{S}_6$ 八面体がお互いに稜を共有して、正方晶格子のc軸方向に連なった鎖状構造をとる。その1次元の鎖が隣の鎖と PS_4 四面体を通じて連結して3次元の骨格構造を形成する。骨格構造内に存在する1次元のトンネル内の2つの位置(Li(1)、Li(3))にリチウムは部分占有する。Li(1)、Li(3)の熱振動はc軸方向に広がっており、空孔を介したリチウムの1次元拡散により高イオン導電性が発現されることが示唆された。以降、計算科学による結晶構造、イオン拡散機構に関する検証がなされ^{10,11,12}、新たなリチウム位置としてLi(4)への部分占有が指摘された¹²。Li(1) S_4 四面体と稜共有したLi(4) S_6 八面体が部分的に存在することで、ab面内のイオン導電経路の存在も示唆される。実際にab面内

での2次元拡散がLGPS単結晶を用いた電気化学解析から確認されている¹³。この副次的な輸送経路により、様々な結晶粒界が存在する多結晶体においても、高い導電性を発現すると考えられる。

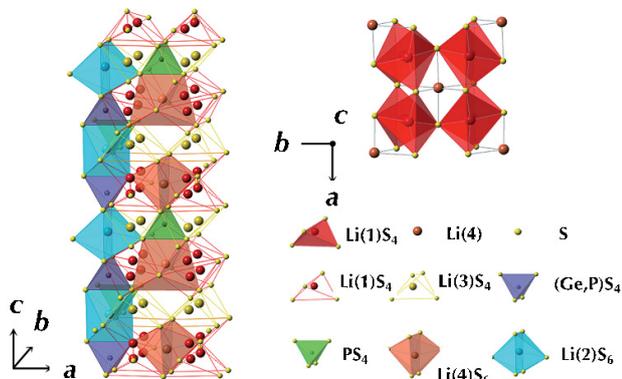


図1. 中性子回折データから解析された $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ の結晶構造

元素置換からさらに高いイオン導電性を有するLGPS系物質が探索されてきた。Ge⁴⁺を他のカチオンに置換すると、多くの場合イオン導電率が低下する。一方、アニオン置換を併用するとイオン導電率が向上することが分かってきた。 $\text{Li}_{10.35}\text{Si}_{1.35}\text{P}_{1.65}\text{S}_{12}$ の室温イオン導電率は6.7 mS cm⁻¹と $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (12 mS cm⁻¹)より低い¹⁴、S²⁻をわずかにO²⁻、Cl⁻で置換した $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.4}\text{O}_{0.3}\text{C}_{10.3}$ の導電率は28 mS cm⁻¹に達する¹⁵。O²⁻やCl⁻はS²⁻よりイオン半径と分極率が小さく、c軸拡散経路のボトルネックサイズが小さい。さらに構造内に含まれるリチウム量も減少している。S²⁻位置にO²⁻、Cl⁻をランダムに置換することを想定した結晶構造からは、導電性向上の機構を解釈しにくい。超イオン導電体においては、イオンが構造内を単独でホッピングするのではなく、複数のイオンまたは空孔が協奏的に高速拡散していると考えられている。 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.4}\text{O}_{0.3}\text{C}_{10.3}$ 構造内のCl⁻やO²⁻は、実際にはS²⁻位置から少しずれた位置に存在し、リチウム-アニオン間の相対位置が変化することで、リチウム導電性が変化していると推察される。しかし、平均構造からは微視的なリチウム位置やダイナミクスを議論することは難しい。

構造内における短距離イオン拡散挙動を解析する手法のひとつに、中性子準弾性散乱(quasi-elastic neutron scattering; QENS)が知られる。QENSでは、結晶内のイオン運動を10 nm以下の空間スケールで、psからnsの時間スケールで検出できる^{16, 17}。LGPS型固体電解質 ${}^7\text{Li}_{10.05}\text{Ge}_{1.05}\text{P}_{1.95}\text{S}_{12}$ ($\sigma_{\text{RT}}=12$ mS

cm⁻¹)および ${}^7\text{Li}_9\text{P}_3\text{S}_9\text{O}_3$ ($\sigma_{\text{RT}}<0.1$ mS cm⁻¹)について、J-PARC BL02(DNA)で中性子準弾性散乱測定(150 K ~ 614 K)を実施した¹⁸。図2に150 Kおよび614 K測定された中性子準弾性散乱スペクトルを示す。150 Kでは $\Delta E = 0$ で弾性散乱に由来するピークが観測された。614 Kでは観測されたピークは150 Kよりも大きなピーク幅を示したことから、この広がりがリチウムイオンの拡散に由来する準弾性散乱成分として帰属される。得られたスペクトルは弾性散乱成分(delta関数)、非弾性散乱成分(Lorentz関数)、バックグラウンド成分(定数)を用いて解析される。得られた拡散係数は614 Kで 5.8×10^{-6} cm² s⁻¹、338 Kで 8×10^{-7} cm² s⁻¹となった。この値はパルス磁場勾配核磁気共鳴(PFG-NMR)で得られる値(340 K、 8.6×10^{-8} cm² s⁻¹)よりも一桁高い。本QENS測定における滞在時間は~100 ps、拡散距離は~1Åであり、PFG-NMR (~ms、~μm)と比較してかなり短い。時間・空間スケールで拡散係数が異なることから、結晶内経路内に拡散性の異なる状態が混在し、拡散しにくい局所領域が長距離拡散を律速することを示唆している。 $\text{Li}_9\text{P}_3\text{S}_9\text{O}_3$ は $\text{Li}_{10.05}\text{Ge}_{1.05}\text{P}_{1.95}\text{S}_{12}$ よりもイオン導電率が2桁程度低いにも関わらず、短距離領域における拡散係数に有意な違いは観測されなかった。酸素が置換した硫黄位置まわりでのみリチウム拡散性が大きく低下し、長距離拡散を制約していると考えられる。さらに、QENS測定からは構造内に含まれるリチウムのうち、観測時間内に拡散に寄与した数(割合)が求められる。473 Kにおける可動リチウム数は $\text{Li}_{10.05}\text{Ge}_{1.05}\text{P}_{1.95}\text{S}_{12}$ および $\text{Li}_9\text{P}_3\text{S}_9\text{O}_3$ で13.4 mol dm⁻³ (40%)、9.04 mol dm⁻³ (25%)であった。Ge⁴⁺→P⁵⁺、S²⁻→O²⁻置換により、化学組成変化からの予測よりも大きく可動イオン数が減少することがわかった。リチウム-リチウム、リチ

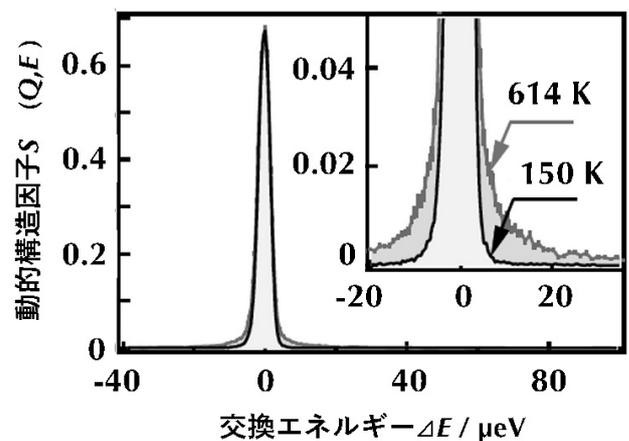


図2. ${}^7\text{Li}_{10.05}\text{Ge}_{1.05}\text{P}_{1.95}\text{S}_{12}$ の中性子準弾性散乱スペクトル($Q = 0.33$ Å⁻¹)

ウム-空孔の相互作用の変化が示唆される。このように中性子準弾性散乱からリチウムのダイナミクスを調べることで、高速イオン導電に関連する新しい因子が浮き彫りになってきた。中性子ラジオグラフィやNMR、第一原理分子動力学シミュレーションによる拡散係数解析からも、LGPS型イオン導電体におけるLi-Li相互作用の重要性が指摘されている⁵。これらの知見を統合していくことで、協奏的なリチウム拡散の理解が深まっていくことが期待される。

3. 全固体電池界面におけるリチウムイオン移動

現在開発が進められている全固体リチウム電池は、液系リチウムイオン電池と同様に、電極活物質は電子(正孔)およびリチウム混合導電体にリチウムを可逆的に脱挿入するインターカレーション反応で動作する。反応は固体電解質との界面で開始されることから、界面での導電性が電池入出力に影響する。界面では化学エネルギーの異なる物質が接触し、大きな電位勾配が存在している状況から、バルクとは異なる結晶構造や電子構造を有することが予想される。液系電池の界面では、活物質成分の溶出や電解液成分の分解に由来した界面相(Solid Electrolyte Interphase)形成により、電極特性が大きく変化することが知られており、界面制御は電極・電解質材料の潜在能力を引き出すために必須とされる。界面構造の観測の難しさから電気化学的手法を用いた現象解析が主流であるものの、近年は量子ビームを始めとした最先端の物理化学的手法を電池電極に適用し、電極表面の結晶構造、電子構造をその場観察することが可能になってきた。一方、全固体電池界面現象の多くは、電池動作前後の観察による劣化解析となっている。インターカレーション反応場の全固体化により界面イオン導電およびインターカレーション反応速度がどう変わるのかについての知見に乏しい。ここでは中性子反射率法を用いて固体界面をその場観察する試みを紹介する。

積層された薄膜試料にX線や中性子線を表面に極めて浅い角度で入射すると、入射角と同じ角度で表面反射する。入射線の一部は試料内に透過したのち、下層にある界面で反射される。反射した成分は各層の厚さに応じた位相差で干渉する。このため視射角や波長を走査することで得られる反射率曲線には、一定周期の振動が現れる。ソフトウェアを用いて試料の密度、厚さ、界面粗さを解析することで、深さ方向の構造を非破壊的に評価できる。全固体電池界面現象に適用するには、電極膜と電解質膜を十分平滑に積層して薄膜電

池を作製することで、電極バルクから電解質との界面、さらには電解質バルク領域に至る広い領域の密度情報を同時に得られる。さらに、中性子はリチウムや水素、酸素などの軽元素への感度に優れ、透過能が高いため電気化学セルを用いた測定も容易である。ただし、界面数nm~10 nmにおける構造変化を調べるには、界面粗さが1 nm程度まで平滑な試料を作製する必要がある。試料面積が大きいほど測定時間が短くなるが、平滑性を確保するために制約されるため、中性子反射率実験には大強度中性子源が必要となる。国内の反射率計としては、J-PARC BL16 (SOFIA)、BL17 (SHARAKU)が稼働している。本研究では試料水平型の反射率計であるSOFIAでin situ中性子反射率測定した。図3に概略図を示す。試料はRFスパッタリング法でSrRuO₃集電体、およびLiCoO₂正極のエピタキシャル薄膜をSrTiO₃(100)単結晶基板上に合成した。LiCoO₂電極上にLi₃PO₄固体電解質、Li負極をそれぞれRFスパッタリング法、真空加熱蒸着法を用いて積層させることで薄膜電池を得た。Li薄膜を大気に晒すことができないため、薄膜電池はArグローブボックス内で電気化学接続可能なアルミ製チャンバー内に設置し、ハッチに持ち込んだのちに真空とした。その他の測定操作はリチウムイオン電池の固液界面における反射率実験と変わらない¹⁹⁻²¹。

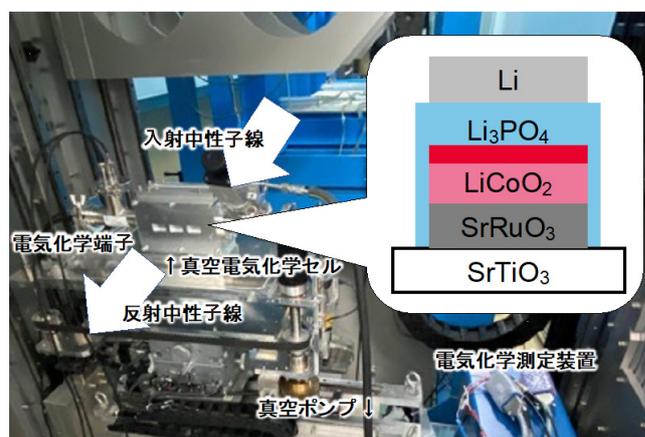


図3. J-PARC BL16 SOFIAにおける中性子反射率実験の概略図

図4にLi/Li₃PO₄/LiCoO₂/SrTiO₃/SrTiO₃試料の初回充放電時における反射率解析結果と中性子散乱長密度プロファイルを示す。反射率解析ソフトウェアはMotofitを使用した。薄膜電池では解析パラメータ数が多く(各層の膜厚、散乱長密度、粗さ)、複数の構造モデルが良好なフィッティング結果を与え、特定が難しい。可変パラメータ数を減らすために、充放電測定から求めたLiCoO₂内部のリチウム量と、operando放

射光X線回折で求めた格子体積を基にLiCoO₂の散乱長密度を決定し、反射率解析で固定した。例えば充電時には負の散乱長を有するLiが脱離し、かつ体積膨張するため、LiCoO₂層の散乱長密度は増加する。この工夫により各充放電状態において構造モデルを特定することができた。電池作製時のLiCoO₂とLi₃PO₄の界面では急峻な散乱長密度勾配が形成されているのに対し、初回充電後において電解質側界面に10 nm程度の界面相が形成されることを明らかにした。形成された界面相は以降の充放電において消失することなく存在することから、界面相の導電性はインターカレーション速度に、安定性はサイクル維持率に影響する。界面相の散乱長密度はLi₃PO₄よりも高く、高電位領域でより高い傾向にあることから、Li欠損が生じていると考えられる。これまでにLi₃PO₄電解質は十分に広い電位窓を有し、充放電反応時に変化しないと考えられてきたが、実際には界面10 nm域で構造変化することがわかった。電気化学インピーダンス解析で得られるLiCoO₂界面における電荷移動抵抗の電位依存性は、主にLiCoO₂バルク領域の組成変化に由来する電子・リチウム導電性と紐付けられてきた。中性子反射率による界面構造解析から、固体電解質側界面での組成変化も正極界面反応の速度と可逆性に影響しうることが明らかになった。液系電池で形成される界面相は電極表面から剥離し、電解液中に移動することが知られている。一方、全固体電池においては固体電解質のLi輸率はほぼ1であり、対流も生じない。充放電初期に形成された界面は移動せず、その後の充放電特性を決定づけると推測される。一般的に硫化物固体電解質は酸化物よりも電位窓が狭く、分解などの副反応を生じやすい。その対策としてリチウム導電性酸化物で界面修飾を施すが、充放電時に修飾相自身や硫化物

電解質側界面が変化している可能性がある。反射率計についても、超精密中性子集束ミラーの導入による多入射反射率法の開発で測定時間の短縮が期待されるなど、operando測定に向けた改良が進められており²²、全固体電池反応時の界面現象を詳しく理解できるようになる。

4. まとめ

蓄電池材料の研究は、リートベルト法による結晶構造解析により、材料科学として大きく発展してきた。さらなる発展に向けては、様々な時間・空間スケールにおけるイオン導電、電池反応を理解していくことが必要である。計算・情報科学は実測の手が届かない現象を理解する強力なツールであるが、正しい理解と検証には十分な実測データも欠かせない。本稿では、リチウムイオン導電体における中性子源を用いた構造・反応解析の事例を紹介した。平均構造モデルでは解釈が難しい高イオン導電状態について、中性子準弾性散乱を適用することで結晶構造内の局所的な物理場との相互作用の重要性が示された。全固体電池反応が進行する電極と電解質との界面については、充放電時に材料内部とは異なる界面相が形成されることがin situ中性子反射率で観測され、充放電特性を理解する新たな議論が生まれるようになってきた。本稿では紹介していないものの、オペランド正ミュオンスピン回転緩和(μ^+ SR)測定から充放電反応時における電極・電解質材料内リチウム拡散のその場観測も可能になってきた²³。中性子源を用いた構造解析を活用することで、新しい電気化学デバイスである全固体電池ならではのサイエンスが創成されるとともに、全固体電池実用化にむけた材料開発が加速することが期待される。

参考文献

- [1] Y. Seino, et al., *Ener. Environ. Sci.*, **7**, 627 (2014)
- [2] S. Boulineau, et al., *Solid State Ionics*, **221**, 1 (2012)
- [3] N. Kamaya, et al., *Nature Mater.*, **10**, 682 (2011)
- [4] R. Kanno, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A742 (2001)
- [5] Y. Kato, et al., *Adv. Ener. Mater.*, **10** (2020)
- [6] Y. Kato, et al., *Nature Energy*, **1**, 16030 (2016)
- [7] L. Zhou, et al., *J Am Chem Soc*, **141**, 19002 (2019)
- [8] F. Mizuno, et al., *Adv. Mater.*, **17**, 918 (2005)
- [9] O. Kwon, et al., *J. Mater. Chem. A*, **3**, 438 (2014)
- [10] S. Adams, et al., *J. Mater. Chem.*, **22**, 7687

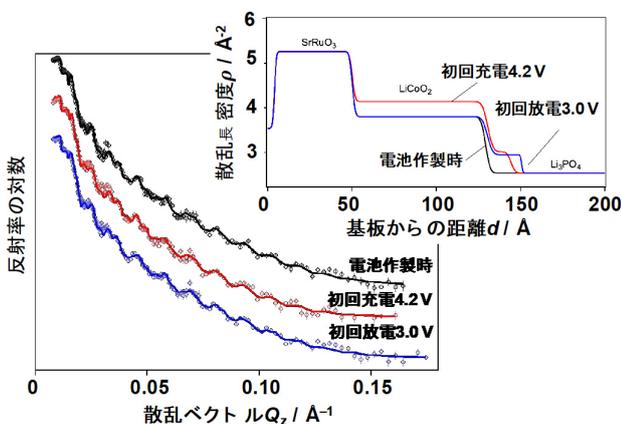


図4. LiCoO₂正極/Li₃PO₄固体電解質界面における中性子反射率解析結果と中性子散乱長密度プロファイル

(2012)

[11] Y. Mo, et al., *Chem. Mater.*, **24**, 15 (2012)

[12] A. Kuhn, et al., *PCCP*, **15**, 11620 (2013)

[13] R. Iwasaki, et al., *Chem. Mater.*, **31**, 3694 (2019)

[14] S. Hori, et al., *Faraday Discuss.*, **176**, 83 (2014)

[15] Y. Li, et al., *Chem. Mater.*, **32**, 8860 (2020)

[16] K. Mori, et al., *Phys. Rev. Appl.*, **4**, 054008 (2015)

[17] M. Balzarini, et al., *Physica B Condens*, **226**, 10 (1996)

[18] S. Hori, et al., *J. Phys. Chem. C*, **126**, 9518

(2022)

[19] M. Hirayama, et al., *J. Mater. Res.*, **31**, 3142 (2016)

[20] S. Taminato, et al., *Chem. Commun.*, **51**, 1673 (2015)

[21] M. Yonemura, et al., *J. Phys. Conf. Ser.*, **502**, 012054 (2014)

[22] N. L. Yamada, et al., *J. Appl. Crystallogr.*, **53**, 1462 (2020)

[23] K. Ohishi, et al., *ACS Appl. Ener. Mater.*, **5**, 12538 (2022)

J-PARCからのお知らせ

J-PARC MLF 課題申請・採択状況

2023A期の課題申請のうち、中性子線利用については成果公開課題として277件の申請があり、採択

審査の結果、122件が採択となりました。うち、民間企業からの課題は12件、10%でした。以下に採択された課題の分類を示します。

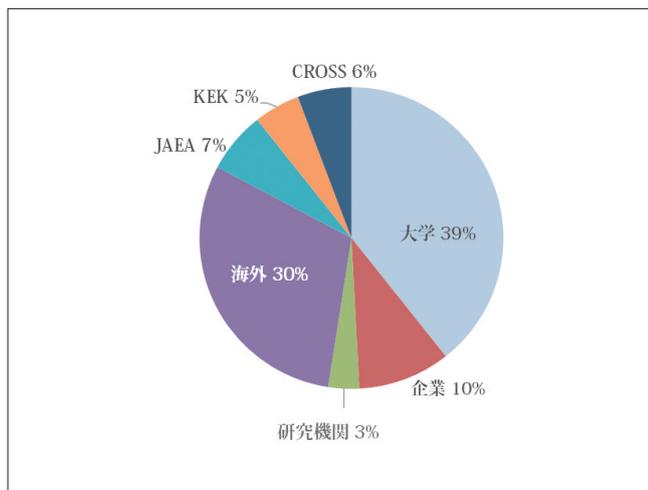


図1 2023A 採択 成果公開課題の申請元分類

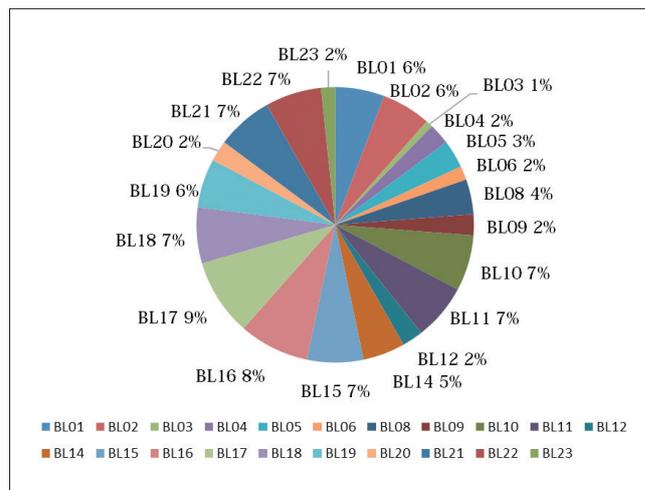


図2 2023A 採択 成果公開課題の利用装置別分類

JRR-3の状況報告

約10年ぶりに運転を再開した昨年度は4サイクル(約100日)の運転でしたが、今年度は長期運転休止前と同じ7サイクル(約160日)運転を5月から12月にかけて行いました。来年度の募集は11月に締め切りましたが、5月に追加募集が行われる他、各装置のスケジュールに空きがあれば随時受付が可能です。随

時応募を検討される際には、空き状況の確認も含めてJ-JOINを通して装置担当者にご相談ください。また、JRR-3ではビーム利用の他に照射や元素分析などを行うことも可能ですので、合わせてご活用ください。

昨年度までの停止期間中に、炉心近くのスーパーミラー(炉心から装置に中性子を効率良く導く鏡)を更

新たなことにより、試料位置での冷中性子強度が3-5倍に増強されました。さらに、装置の高度化にも取り組み、液体ヘリウムが不要な試料冷却装置や超電導磁石を導入した他、小角散乱装置では階層構造を一度に測定できるように検出器を増強しました。また、粉末中性子回折装置では新たな磁気PDF解析手法を導入し、長距離及び短距離の磁気秩序共存を観測することができるようになりました。引き続き、高速撮影が可能な検出器のラジオグラフィー装置への導入や、残留応力装置の測定高速化を計画しています。

研究活動では、共重合体の高分子フォトリソグラフィ結晶のその場観察や充電中の全固体電池内のリチウムイオンの動きをとらえた成果がでています。MLFとJRR-3の相補利用による成果例として、放射性廃棄物封じ込め用ガラスの安定化が実現される微視的機構の解明、超高密度な磁気渦を示す二元合金物質の発見、銅酸化物高温超電導体の超電導と酸素元素位置の関係性解明などが挙げられます。

(JRR-3 ユーザーズオフィス)

第6回中性子・ミュオンスクール開催報告

2022年12月12日から16日にかけて、茨城県東海村にある大強度陽子加速器施設(J-PARC)の物質・生命科学実験施設(MLF)及び日本原子力研究開発機構 原子力科学研究所 JRR-3において、第6回中性子・ミュオンスクールを開催しました。本スクールは、中性子科学とミュオン科学に関係する国内10組織*が主催して2016年より開催しています。国内では、中性子やミュオンを用いた実験手法を実践的に学ぶことができる機会は限られているため、本スクールは中性子やミュオンを学んで実際に実験装置に触れる貴重な機会となっています。今回、講義は対面とオンラインのハイブリッド開催、実習は対面で開催しました。過去の中性子・ミュオンスクールでは、J-PARC MLF

の実験装置のみを用いて実習を行っていましたが、今回からJRR-3の実験装置を用いた実習が始まりました。Covid-19発生以降、3年ぶりの現地での開催となり、日本を含むアジア・ヨーロッパ各国から18名が参加しました。また、講義のオンライン聴講の参加登録は約175名でした。

初日、本スクール校長と務める日本中性子科学会加倉井会長の開会挨拶でスクールが開幕しました。国内外11名の講師による講義は、チャットによる質疑応答も交えながら行われました。実習では、8つのグループに分かれて、実際に中性子・ミュオン実験装置を使用した実験及びデータ解析が行われました。最終日には、他の実験装置で実習した参加や講師らに対し



図1. 講師、参加者及び実行委員の集合写真。

* 日本中性子科学会, 日本中間子科学会, J-PARC センター, 日本原子力研究開発機構(JAEA) 物質科学研究センター, 高エネルギー加速器研究機構(KEK) 物質構造科学研究所, 東京大学物性研究所附属中性子科学研究施設, CROSS 中性子科学センター, 茨城大学大学院理工学研究科, 中性子産業利用推進協議会, 茨城県

て、実習内容及び実験結果の発表を8つのグループが行いました。これらの講義、実習、発表を通じて、多くの参加者が中性子科学及びミュオン科学の理解と知識を深めるとともに、講師及びMLFやJRR-3スタッフとの交流を深めました。今後、J-PARC MLF及び

JRR-3のユーザーとして、参加者が再び東海を訪れる日が楽しみです。

(総合科学研究機構(CROSS)中性子科学センター
大石 一城)

国際会議 UCANS9 開催報告

第9回小型加速器中性子源に関する国際会議 UCANS9 (9th Meeting of the Union of Compact Accelerator-driven Neutron Sources)は2022年3月28日から31日にかけて理化学研究所中性子ビーム技術開発チームの主催でオンライン開催されました。前々回のUCANS7は2018年3月にアルゼンチンのバリローチェで、前回のUCANS8は2019年7月にパリで開催されています。当初UCANS9は2020年の秋に埼玉県和光市の理化学研究所にて現地開催する予定でしたが、新型コロナの流行により対面での開催の延期を判断しつつ、小型中性子源のアクティビティーをサポートすることを目的に、限定的なオンライン会議をまず実施しました。具体的には装置開発を中心話題に限定した20件程度の招待講演からなる“UCANS-WEB”を2020年11月末に開催しました。その後も対面でのUCANS9開催のタイミングを窺っておりましたが、若手研究者らの発表機会が極端に減っている現状を鑑み、国際的な状況を配慮しオンラインのみでの開催としました。

UCANS9全体の参加者は171名で、所属国の内訳は日本64、中国27、ドイツ20、フランス8、ロシア8、アメリカ6、韓国6、台湾6、カナダ5、イギリス4、スウェーデン4、イタリア3、スペイン2、スイス2、アルゼンチン2、ハンガリー2、イスラエル1、オーストリア1、オランダ1となっています。

3件行われた基調講演は以下の通りです。Thomas Brückel氏(JCNS)による“Towards a Network of Ac

celerator-based Facilities in Europe”、呼尚徳氏(大阪医科薬科大学)による“Accelerator based epithermal neutron source for clinical boron neutron capture therapy”、大沼正人氏(北海道大学)による“How to survive for next two decades? ~ In the case of SANS in Hokkaido University Neutron Source ~”。12件の招待講演、43件の一般口頭講演、30件のポスター講演が行われ、総講演数は88件でした。ポスター講演は予めショート動画を登録し、当日はブレイクアウトルームで議論を行うという形式を採用しました。

口頭講演のセッション名とそれぞれの発表件数は以下の通り、大変活発な議論が展開されました。CANS projects and facility development (13)、Target development (11)、Instrumentation and measurement (13)、CANS application (6)、Accelerator development (4)、Moderator development and Monte Carlo method (8)。

UCANS9では次回以降の開催国が決められ、次回UCANS10はブダペスト(ハンガリー)にてMirrotron社の主催により2023年10月16-19日に開催(Webサイトは<https://ucans10.org/>)、また、UCANS11はカナダで開催される予定です。

(理化学研究所 中性子ビーム技術開発チーム
大竹淑恵(UCANS9委員長)
小林知洋(UCANS9現地委員長))

活動報告

◆中級者向けZ-Code講習会を開催

中性子粉末回折装置を利用して回折データの解析経験のある方を対象に、中級者向けZ-Code講習会を、12月6日から2023年2月28日の期間、オンデマンド方式で開催した。今年度は29名の方々にご参加いただくことができた。参加者内訳は大学教員：6名、学生：12名、研究機関：4名、中性子産業利用推進協議会会員企業：5名、一般企業：2名である。今回も昨年度と同様に講師の先生方の講義映像を特設サイトに掲載し、それを見て学習するオンデマンド方式で開催した。

◆磁性材料研究会を開催

非弾性散乱及び磁気構造解析についてご講演をいただき、議論を通じて磁性材料分野における中性子

計測・解析の理解を深めることを目的に開催された。J-PARC MLFに設置された高エネルギーチョッパ分光器とJRR-3に設置された冷中性子三軸分光器を用いた量子物質構造の研究、およびTOF装置によって測定されたプロファイルを用いた磁気構造解析例についての講演があり、活発に議論が交わされた。研究会には32名の方々にご参加いただいた。参加者内訳は中性子産業利用推進協議会会員企業3名、一般企業0名、大学教員9名、学生11名、研究機関6名、講師3名である。

◆入会企業・機関のお知らせ

2022年12月20日付で国立研究開発法人産業技術総合研究所が入会しました。

お知らせ

日時	会議名	場所	URL
6月25日 ～30日	Gordon Research Seminar "Neutron Scattering for a Sustainable Society".	Four Points Sheraton/ Holiday Inn Express (California, USA)	https://www.grc.org/neutron-scattering-conference/2023/
6月26日	レベル1講習会	オンライン開催	
7月5日 ～7日	第60回アイソトープ・放射線研究発表会	日本科学未来館 7階 未来館ホールほか (東京・お台場)	https://confit.atlas.jp/guide/event/jrias2023/top
7月13日	令和5年度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	
7月13日 ～14日	令和5年度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23日 ～28日	11th International Topical Meeting on Industrial Radiation and Radioisotope Measurement Applications (IRRMA-11)	Belmeloro Complex, Bologna, Italy	https://irrma.ing.unibo.it/index.php/en/
8月22日 ～29日	26th Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (IUCr 2023)	Melbourne Convention & Exhibition Centre	https://iucr2023.org/
9月6日 ～8日	原子力学会 2023年秋の大会	名古屋大学	
10月16日 ～19日	10th International Meeting of the Union of Compact Accelerator-driven Neutron Sources (UCANS 10)	Budapest, Hungary	https://ucans10.org/

日時	会議名	場所	URL
11月13日 ～17日	Asia-Oceania Conference on Neutron Scattering (AOCNS 2023)	Royal Garden Hotel, Dalang Town, Dongguan City, Dongguan, China	http://aonsa.org/aocns/
11月21日 ～24日	International Conference on Synchrotron Radiation and Neutrons in Art and Archaeology (SR2A)	Pinakothek der Moderne (Munch, Germany)	http://indico.frm2.tum.de/e/SR2A-2023

◆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 : <http://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 : <http://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 ユーザーズオフィス : <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 : <http://is.j-parc.jp/MLFuser/>

いばらき量子線利活用協議会 : <http://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)、
久米 卓志 (花王)、松井 高史 (富士フイルム)

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」【23年・春】Vol.58

発行日 2023年3月17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、転載等には著者の許可が必要です。