

出来る限り、以下の様式に沿った議事録を作成下さいますようお願いいたします。

(様式 2)

議事録番号

提出 2023 年 10 月 18 日

会合議事録

研究会名：SPRUC 構造物性研究会・コヒーレント構造科学研究会 合同研究会

日 時：2023 年 9 月 27 日 (水) 16:30~18:30

場 所：大阪大学 豊中キャンパス (基礎工 B102 講義室)、オンライン併用

出席者：(議事録記載者に下線)

現地：芦谷拓嵩 (JASRI)、東正樹 (東工大)、大隅寛幸 (理研)、大竹研一 (京大)、

大和田謙二 (QST)、隅谷和嗣 (JASRI)、河口沙織 (JASRI)、河口彰吾 (JASRI)、

木村滋 (JASRI)、久保田佳基 (大阪公立大)、小林慎太郎 (JASRI)、下野聖矢 (JASRI)、

杉本邦久 (近大)、本田高志 (KEK 物構研)、町田晃彦 (QST)、藪内直明 (横浜

国大)、山本隆文 (東工大)、綿貫徹 (QST)

オンライン：青柳忍 (名市大)、赤井俊雄 (三菱ケミカル (株))、秋山広夢 (早

稲田大)、押目典宏 (QST)、神山崇 (KEK 物構研)、唐澤正信 (住友金属鉱山 (株))、

黒岩芳弘 (広大)、小菅大輝 (東工大)、坂本亮則 (JX 金属 (株))、清水啓佑 (東

工大)、中尾裕則 (KEK 物構研)、西村真一 (東京大学)、藤井証志 ((株)プロテ

リアル)、松下能孝 (NIMS)、茂筑高士 (NIMS)、Mihee Lee (JX 金属 (株))

計 33 名

議題：

16:40 開会挨拶

東正樹 (東工大)

16:40-17:10	「時分割 XRD 測定を用いたトポケミカル酸化還元反応の観察」 山本隆文（東工大）
17:10-17:40	「放射光を用いた電池材料の反応機構解析」 藪内直明（横浜国大）
17:40-18:10	「SPring-8 BL13XU における回折計測汎用フレームの概要」 隅谷和嗣（JASRI）
18:10-18:30	討論
18:30	閉会挨拶 大和田謙二（QST） (敬称略)

議事内容：

1. 講演「時分割 XRD 測定を用いたトポケミカル酸化還元反応の観察」

高温固相反応（従来手法）は構造を制御できないが、合成経路の選択による準安定相の合成や実験による反応経路の決定をしたい。トポケミカル反応は一見簡単な反応に見えるものでも途中で複雑な相を経由している。そこで BL02B2 でガス圧を制御して無機固体のガス酸化還元反応を追跡した。 $\text{Sr}_3\text{F}_2\text{O}_{7-\delta}$ の高速な酸素脱挿入における酸化還元反応、酸素（欠陥）のイオン伝導経路を調べた。100 ms 毎にデータを取得し、Pd 担持、無担持で比較を行った。還元で体積膨張、酸化で体積収縮が起きる。Pd 担持で劇的に反応速度が向上し、従来 30 s ほどかかっていた（二次相転移的）ものが 2 s（一次相転移的）で終了した。Pd 担持により、水素ガスの解離が促進されている（スピルオーバー効果）。酸素の脱離と欠陥の拡散の律速制御により反応経路の変化が生じ、準安定相の出現につながった。これは動的な無秩序相（中間状態）であり、ジグザグに並ぶ O1、O2 サイト

に欠陥が無秩序に存在している。第一原理計算で格子定数の最適化を行い、01、02 サイトに欠陥がある状態と 01、02、03 サイトに欠陥がある状態を比較し、前者であると結論付けた。さらに、表面修飾 (= 表面反応の制御) により準安定相を得ることが可能であることも示された。

質疑：

Q：時間分解データのクオリティはリートベルト解析ができる程度であるか？

A：そのとおりである。

Q：酸素欠損はわかるか？

A：欠陥を調べられるほどのクオリティではない。酸素欠陥を見るのは難しい。今後の 13XU での実験に期待する。

Q：2次元回折データの濃淡の違いは何に寄るのか？

A：結晶性に由来している。

Q：ガスの導入で一気になるのか？

A：検証中である。02B2 はビームが大きく平均的に見ている、ビームを絞るとタイムラグが出る。

Q：水が見えたのは？

A：ラボでも水が入ってしまう。水素が入って中の酸素と反応して水ができるとなると面白い。

2. 講演「放射光を用いた電池材料の反応機構解析」

TiS₂ は電気を流すと Ti が還元され (Ti³⁺ → Ti⁴⁺)、Li が導入される (電池に至らず)。その後、LiCoO₂ における Co の酸化還元反応を利用した正極材が発見され、その後、LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₃ (コバルト使用量減少)、究極的には LiNiO₂ (Co 使わない) と変遷してきている。LiNiO₂ は 4V 以上で劣化モードがあり 100% 使いき

れていない。X線回折で調べると101回折線の増大があり、Niのマイグレーションが起きている。7%程度Liを引き抜くとNiが移動し、放電で元に戻るが完全ではなく可逆性が失われることが劣化の要因である。停止方法はWドープで改善が見られたが完全ではない。立ち戻って良く調べてみると、アンチサイト欠陥が発生していることがわかった。 $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ (Liサイトに4%Ni、Niサイトに4%Li)、 $\text{Li}_{0.96}\text{NiO}_2$ で劇的に改善された。Niが層間に元々あると反発してNiのマイグレーションを回避できる。同時にLiの移動も抑制されるが、粒子サイズを小さくすることで回避できることが分かった。これらアンチサイト欠陥の効果は第一原理計算からもサポートされている。

層状の LiVO_2 はSub micrometerサイズまで小さくしてLiは動きにくいだが、アンチサイト欠陥の多い岩塩型構造でナノサイズにするとLiは動きやすくなり、急速充放電が可能となる。メカニカルミリングを行い、層状型から岩塩型を合成したところ充放電過程で体積変化なかった。これは、たまたまLi収縮とV膨張(Vと0の反発による)で相殺されていたからである。充放電で体積変化しないものは全固体電池として有望である。従来は200 MPa(2000気圧)の圧力で体積膨張を抑えているが、それが不要である。良い負極材料見つければ全固体電池へ展開できる。タイコグラフィでの不均一性の可視化も行った。

質疑：

Q： LiNiO_3 は30年くらい前に話題になったが、そのころと何が変わったのか？

A：材料合成が進化した。当時、大気暴露して、イオン交換して劣化していたのではない。水に弱く、化学量論組成を作ることが難しい。現在は不活性雰囲気中で合成することで材料本来のイオン伝導を評価出来るようになった。アンチサイトディスオーダーが構造変化を防ぐことも最近明らかになった。

3. 講演「SPring-8 BL13XU における回折計測汎用フレームの概要」

初めに 13XU 再編のおさらいをする。高エネルギー70 keV まで対応できるようにモノクロを改造、111/311 面切替機構を導入、新規ミラーも導入し、光学系は一新された。70 keV でフラックスは 10^{10} photons 程度である。EH1 に多目的6軸回折計、EH2 に回折計測汎用フレーム、EH3 に高分解能粉末回折計、EH4 にナノビーム X 線回折装置が常設されている。

回折計測汎用フレームについて紹介する。大型の試料環境装置を設置可能なスペースを確保し、プロセス観察やオペランド測定が可能な装置を整備する。装置を搭載するヘキサポッド (PI 社 H-850) は耐荷重 250 kg の自由度を確保した。検出器を搭載するロボットアーム (Staubli 社 RX-160L) はカメラ長 1 m で、水平および鉛直方向に 60 度の可動範囲を確保している。カメラ長は最大 1.5 m を確保。繰り返し位置精度は 50 μm 程度である。 2θ の範囲をできるだけ広くとるため床から立てる形にした。検出器は現在 Pilatus300K、2M であるが、将来的には CITIUS を搭載予定。ロボットアームの座標系と試料の座標系の変換に苦労した。レーザートラッカーとリフレクタを利用して座標系を作成した方法が詳細に説明された。ロボットアームの動作の様子がムービーで示された。現在、グラファイトの CTR 散乱や CeO_2 のデータ取得に成功している。今後、広い運動量空間内の CTR 散乱を含む回折・散乱データを取得できるようにしたい。期待される応用例として、引っ張り応力試験機や超高温環境熱処理、熔融凝固、熔融メッキ関連の装置や、電気化学セルの搭載を想定している。

質疑：

Q：EH4 で 3 次元のデータは測定できるか？

A：単結晶のデバイス材料の精密な歪の測定などを目的として設計されている装置で、試料の表面に 2 次元でマッピングしてロッキングカーブを測定するため、

測定時間もかかる。装置の利用者の要望が変化していて、それに合わせてアップグレードしていきたい。要望を挙げていただけるとありがたい。

Q：ロボットが試料に干渉することはないのか？

A：ロボットは自由自在に動くが、それはない。

Q：ビームサイズはどのくらいか？

A：横方向は 100～150 ミクロン、縦方向はスリットで 0.1 mm くらいに切っている。将来的には集光系を入れたいと考えている。

Q：ナノビーム X 線回折装置において、2 次元データから 3 次元逆空間への変換はどのようにするのか？

A：ユーザーが行うのは限界がある。開発中である。逆空間の分布の可視化までに行いたいと考えている。

4. 動向調査項目についての意見交換・集約

・研究開発成果の展開について

東代表から、次回の BLs アップグレード WS では再編後の 13XU など粉末回折 BL の利用に関して、何かしらサクションが求められる可能性があるので、その時は情報提供をよろしくお願ひしたい、との依頼が出された。

・SPring-8 次期計画やビームラインのアップグレード計画について

コヒーレント X 線の利用についてはどのようにお考えか、イメージングができる環境が必要ではないか？との問いに対し、会場（29XU の利用経験者）からは、硬 X 線領域で（化学的状態のナノスケールイメージングができる）タイコグラフィが出来たらうれしい、との意見が出された。一方、時間がかかる“高級”な計測はお試し計測が難しい、との意見も出された。アップグレードによりコヒーレントフラックスが向上し、計測時間が短縮され、共用 BL において予備的計測（極短時間）から本測定につながる流れが作り出せることを期待したい。

現在進行しているビームライン再編について、今までできていて、できなくなったことについては声をあげるべき、との意見が出された。その際、ユーザー数も必要なので意見の集約が必要である。

タンパクではない無機系の単結晶構造解析ができるビームラインが必要であり、02B1 を是非 B2 ビームラインへ移していただきたい、との意見が出された。

- ・利用制度や新しいスタイルの放射光利用実験について
年 6 回募集になったことに対する意見交換があった。

13XU が非常に混んでいるので採択されるのが困難、また、年複数回申請することが可能になったが、例えば、同じユーザーが複数回申請することを制限するなどの検討も必要ではないか？との意見が出された。

以前、産業利用の回折 BL19B2 を使っていたが、BL 再編で産業利用のカテゴリーがなくなったことにより、産業利用ではない課題が入ってきたことも採択が困難になっている一因と考えられる。3 回連続で不採択になったため、愛知シンクロトロンを利用するようになったとの話もあり、このようにユーザーが離れていくことは SPring-8 にとって深刻なことではないか。国内には多くの放射光施設があるので、本当に SPring-8 が必要なものと、他施設でもできるものの棲み分けが必要ではないか、との意見が出された。

課題不採択時の評価内容を知りたい。ボーダーラインに近かったのか、非常に評価が低かったのかが応募者にわかると良い、との意見が出された。

これらの意見に対し、利用推進部の立場から、不採択課題の内の何%なのかというレイティングの公開に関しては PRC 分科会でも意見が出ている。不採択課題の応募者にとってコメントは重要であり、審査におけるコメントも増えている。現在は PRC 向けのコメントのみだが、応募者向けのコメントを付けることも検討している。年 6 回申請に移行した趣旨はタイムリーに実験ができることであり、年 2 回はやはり期間が長い。年 6 回募集は良いという意見もある、とのコメントがあった。

以上。