

# BL16B2 (産業界専用BM) 産業用専用ビームライン建設利用共同体

## 1. はじめに

産業界専用IDビームライン (BL16B2) は、産業界専用BMビームライン (BL16XU) とともに13企業グループ [脚注1] とJASRIからなる産業用専用ビームライン建設利用共同体が管理・運営するビームラインであり、サンビーム (SUNBEAM) とも称する。1999年10月より各社利用に供され<sup>[1]</sup>、2003年の専用ビームライン中間評価を経て2005Aの終了で満6年が経過した。

## 2. ビームライン・実験装置の概要<sup>[2]</sup>

BL16B2の基本仕様は、表1の通りである。実験ハッチ内には大型定盤が設置され、その上に3台のゴニオメータを配備し、XAFS測定、X線トポグラフィや反射率測定などの精密X線光学実験を行うことができる (ビームラインの配置図は前章BL16XUの図1に示す)。

BL16B2では、蛍光XAFS測定用検出器としてSDD (Ge) と

表1 BL16B2の基本仕様

光源	偏向電磁石
光子エネルギー	4.5keV ~ 113keV
単色器	可変傾斜型二結晶 (S(111) S(311) S(511))
光子数	~ 10 <sup>10</sup> photons/s
ビーム径	0.1mm (H) × ~ 0.1mm (V) ミラー使用 40mm (H) × ~ 2mm (V) ミラー無し

SDDを有していたが新たに7素子SDDを導入し冷却機構などを改良して所期の性能を確認できた。7素子SDDはSSDと比較すると計数上限が高く (直線範囲が13万cps程度) 微量成分測定に有利である。また単素子SDDに比べ5倍程度の計数が得られている。

## 3. 利用の状況

BL16ではユーザータイムを各社均等に配分している。2001年以降はユーザータイムの90%以上を各社利用に供していたが、2004年度は04B期の暴風警報発令に伴う運転停止と単色器系統トラブルなどのロスタイムのため、各社利用は90%弱となり1社当たりの利用日数は11日と例年より約1日少なかった。

装置別の利用割合 (図1) は2003年とほぼ同様で、XAFS利用が80%を占め残りがトポグラフィと反射率である。利用テーマの割合は図2に示すように半導体が30%であり、電池、触媒・燃料電池、素材関連がそれぞれ約20%、記録・表示が約5%、環境は2課題であった。BL16XUと比較すると電池、触媒・燃料電池および素材、環境の割合が多く、XAFSがこれらの解析に活用されていることが伺える。

## 4. 主な研究成果

BL16XU/B2成果報告会 (サンビーム研究発表会) を2001年から開催し、2004年9月7日に第4回目を開催した<sup>[3, 4]</sup>。



図1 装置の利用割合 (BL16B2)



図2 BL16B2利用分野の割合 (利用時間による)

[注1] 神戸製鋼所、三洋電機、住友電気工業、ソニー、電力グループ (関西電力、電力中央研究所)、東芝、豊田中央研究所、日本電気、日立製作所、富士通研究所、富士電機アドバンステクノロジー、松下電器産業、三菱電機 (50音順)

今回の発表会はトライアルユース報告会（JASRI主催）と兵庫県ビームライン成果発表会（兵庫県主催）の2企画とのジョイント企画「SPring-8産業利用報告会」として9月7～8日に開催した。これは(財)高輝度光科学研究センターへの共同体成果発表、共同体各社相互の成果発表という従来の開催趣旨に加え、SPring-8内の他ビームラインにおける産業利用状況を知り関係者と相互交流することを趣旨としたものである。当日は大型台風の到来にもかかわらず約200名の参加があり盛況であった。各社発表課題については前章BL16XUの表2を参照されたい。以下にBL16B2を利用した研究成果について概説する。

XAFS利用では各種のin situ実験が行われた。いくつかの成果を紹介する。

自動車排気ガス触媒の更なる性能向上のためには、実使用条件下での貴金属の状態を調べることが重要である。高温ガス雰囲気下でのin situ XAFS測定を行い、アルミナ担体上のPtの状態を室温・空气中 350・He中 350・3% $H_2$ 残りHe中 350・5% $O_2$ 残りHe中で調べた。XAFSスペクトルの変化より、Ptは、酸化物 酸化物 金属 酸化物の状態をとることを明らかにすることができた<sup>[5]</sup>。

レドックスキャパシタは、電極に酸化還元反応を発現する物質を利用したキャパシタで、高出力密度と高エネルギー密度を兼ね備えた新しい電荷貯蔵デバイスである。このデバイスでキーとなる材料は電極材料であり、その高出力化と高サイクル特性を図る一環として、充放電装置を持ち込みin situで電極構成元素の酸化還元挙動を観察した。例として、オキシ水酸化ニッケル（NiOOH）系材料を負極電位領域で利用した時のニッケル周辺の動径関数を図3に示す。これから、初期には水酸化ニッケルに似た+2価状態であったものが、電池電位0.63Vまで放電するとメタル

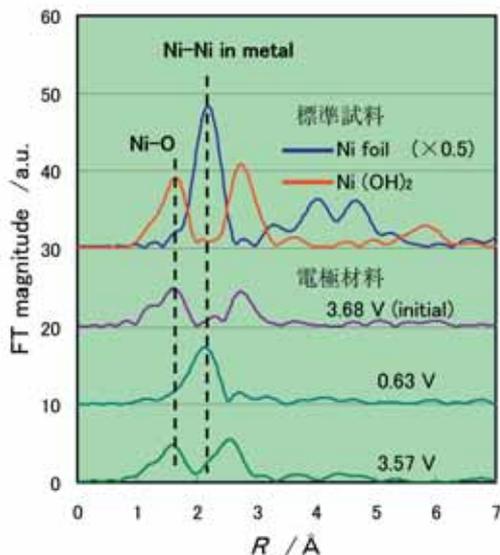


図3 オキシ水酸化ニッケル系材料を電極に用い、充放電させたときのニッケル周辺の動径関数。

状態となり、さらに充電すると+2価状態に戻っていることがわかる。このような測定から、微量添加元素の役割や充放電に伴い容量が低下するメカニズムなどが明らかとなった<sup>[6]</sup>。

In situ回折実験も行われた。熱延プロセスにおいて鋼板表面に生じるスケール層の生成メカニズムを解明するため、加熱炉とCCDカメラ、X線イメージングインテンシファイアー（XII）を用いたin situでの透過モードXRD実験をBL16B2で行った。鋼板試料（1×1×0.5mm厚）を加熱炉内で室温から1173K以上まで加熱しながら、2結晶分光器で40keVに分光した入射光による回折パターン画像を連続的に撮影した。図4に連続撮影された画像の内の一枚を示す。母材の鉄の相変態や鋼板表面に生成する多種多様な酸化物の生成プロセスを直接的かつ連続的に観察することができた<sup>[7]</sup>。

Liイオン二次電池に関してXAFSにより種々の成果が得られている。Liイオン二次電池の正極材料LiCoO<sub>2</sub>について転換電子収量（CEY）検出XAFSにおける分析深さを見積もる実験を実施した。試料としては、Si基板の上にスパッタ成膜により形成した5種類の膜厚のCoOx膜を用いた。xの推測値は、0.8である。各膜厚に対するCo-Kエッジジャンプを測定し分析深さを求めた結果、54nmとなった。実際の正極材料であるLiCoO<sub>2</sub>では本CoOx膜より低密度であるため、分析深さは本結果、より深いと推定する<sup>[8]</sup>。別の正極材料LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>中のNiの価数は表面と内部で異なる可能性がある。XAFSスペクトルを転換電子収量法（表面80nmの情報）と透過法（粒子全体の平均情報）で同時に測定し、表面と内部でのNi価数の差異を調べた。Li量が少ない条件（十分充電した条件）では、表面と内部のNiの価数に有意差が現れ、表面のNiの価数が平均より高いことが明らかになった<sup>[9]</sup>。

MnFe固溶系オリビン型LiMn<sub>y</sub>Fe<sub>1-y</sub>O<sub>2</sub>正極材料については、Mn含有量が高い場合（y 0.8）、化学的に合成された充電状態の材料では、ヤーンテライオンであるMn<sup>3+</sup>の

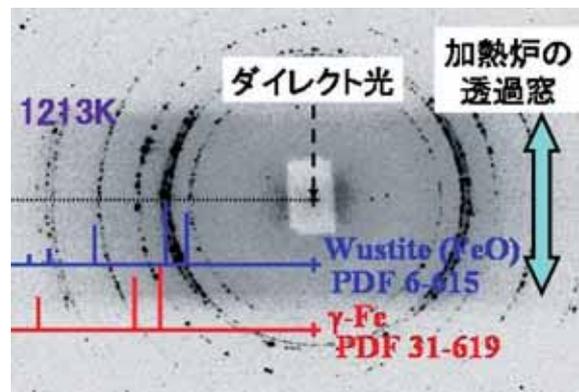


図4 1213Kにおける鋼板の回折パターン

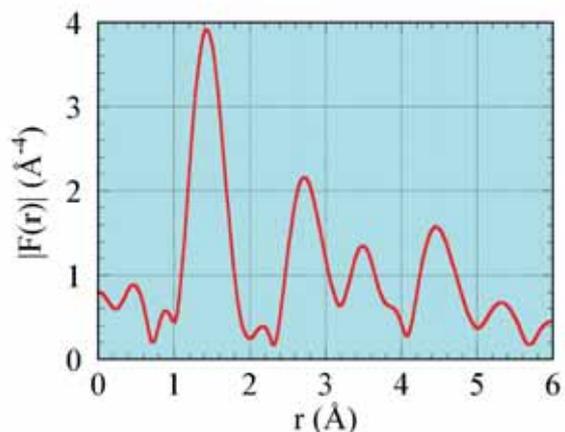


図5  $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ の充電状態 ( $x \sim 0$ ) におけるMn周りの動径関数。

占める割合が顕著となり、Mn周りの局所構造のひずみが無視できないことが報告されている。それに対して、コインセルによる電気化学的な充電で局所構造に違いが生じるかどうかを評価する目的で、同正極材料 $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ の充電状態 ( $x \sim 0$ ) におけるMnのK吸収端におけるXAFS測定を行った。図5に示すように、Mnの第一近接酸素に由来するピーク (1.4 付近) が十分な強度で得られたことから、電気化学的に充電することで、Mn周りの局所構造のひずみは緩和されることが明らかとなった<sup>[10]</sup>。

株式会社 研究開発センター  
竹村 モモ子

#### 参考文献

- [ 1 ] 泉弘一、他 : SPring-8利用者情報, **4** (1999) 20; 久保佳実 : *ibid.* **6** (2001) 103.
- [ 2 ] 第13回日本放射光学会年会 (2000/1/8、岡崎) で報告 .
- [ 3 ] 産業用専用ビームライン建設利用共同体編集・発行 “Proceedings of the 4<sup>th</sup> SUNBEAM Workshop ”
- [ 4 ] <http://sunbeam.spring8.or.jp/>
- [ 5 ] K. Dohmae et al.: SPring-8 User Experiment Report No.14 (2004B) 262.
- [ 6 ] A. Tanaka et al.: SPring-8 User Experiment Report No.14 (2004B) 260.
- [ 7 ] M. Inaba et al.: SPring-8 User Experiment Report No.14 (2004B) 270.
- [ 8 ] A. Mikami et al.: SPring-8 User Experiment Report No.14 (2004B) 258.
- [ 9 ] T. Nonaka et al.: SPring-8 User Experiment Report No.13 (2004A) 279.
- [ 10 ] Y. Kudo et al.: SPring-8 User Experiment Report No.13 (2004A) 274.