

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BMビームライン (BL16B2) は、産業界専用ID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 [1]、2003年の専用ビームライン中間評価を経て2006Aの終了で満7年が経過した。

2. ビームライン・実験装置の概要 [2]

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)。

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 (Si(111)、Si(311)、Si(511))
光子数	~10 ¹⁰ 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

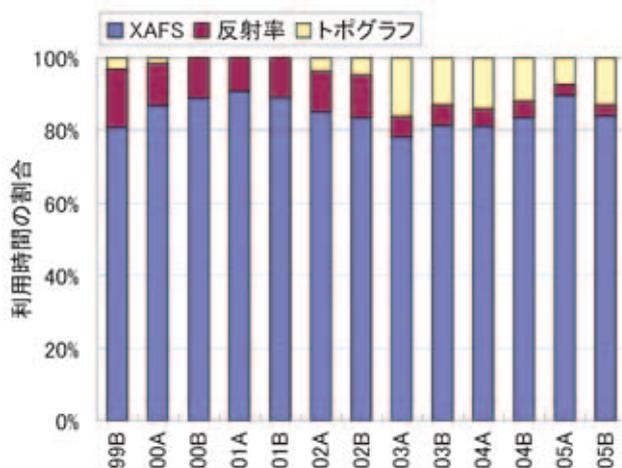


図1 装置の利用割合 (BL16B2)

触媒の研究では、使用状態を再現した環境下で結合状態を解析することが必須となる。このような用途を想定し、2005年度に「その場計測ガス供給排気設備」を導入した。これは、COやH₂S等の毒性ガス、H₂やCH₄等の可燃性ガスを測定試料室に導入することを可能とするものである。排気ラインには吸着剤からなる除害設備を設け、環境にこれらのガスが飛散することを防止している。これにより、主にXAFS法による触媒等のその場計測が可能となった。

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。2005年度はユーザータイムの約80%を各社利用に供している。これは、ほぼ例年通りであり、各社の利用時間は約10日/年となっている。

装置別の利用割合を図1に示すが、XAFS測定が90%近くを占めていることがわかる。一方、図2に利用テーマの割合を示すが、半導体・素材・電池・触媒等の分野でほぼ均等に利用されている。これらのことは、XAFS法が産業利用の様々な分野で必須の技術であることを示すものと考えられる。

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

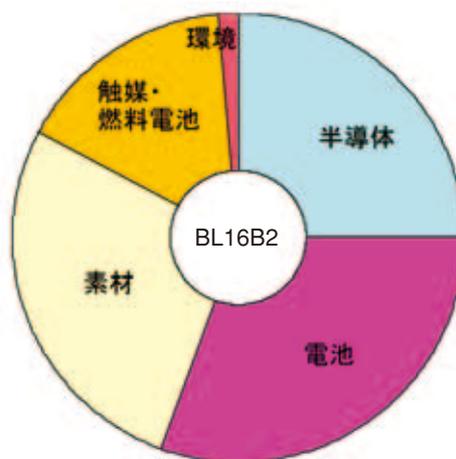


図2 利用分野の割合 (BL16B2)

[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)

2001年から開催しており、本年度は第5回目をとって2005年9月5日～6日に開催した^[3,4]。この発表会の詳細については前章BL16XUを参照されたい。

以下にBL16B2を利用した研究成果について紹介する。

2005年9月に稼動した「その場計測ガス供給排気設備」を用いることで、CO₂の水素化反応でメタノールを合成するCuO-ZnO-Al₂O₃触媒の解析が行われている。CuO/ZnO/Al₂O₃=100/50/2.5の触媒に対し、還元前処理(200℃、1.01vol%H₂-N₂、大気圧)及びそれに引き続くメタノール合成反応中(250℃、14.5vol%H₂-5.1vol%CO₂-N₂、0.87MPa)の銅の化学状態がin-situ XAFSにより追跡された。図3に示す銅周辺動径関数から、還元前処理開始後69分後には完全にメタル化していることや、メタノール合成中に銅メタル粒子の成長は見られないことなどがわかった^[5]。

XAFS利用では上記のガス導入以外にも種々のin-situ実

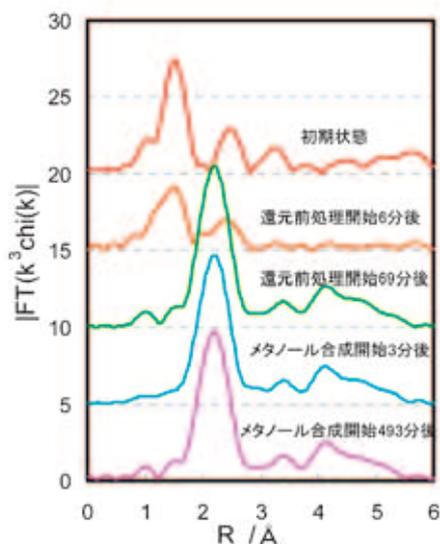


図3 CuO-ZnO-Al₂O₃触媒中の銅周辺動径関数。

験が行われている。燃料電池動作時に形成される表面酸化物の詳細な構造解析を目指して、電位制御下でのin-situ XAFS解析が行われ、電位の上昇とともに、表面酸化物が形成されていく過程を捉えることに成功した。0.8～1.0Vの電位領域では、表面酸素種の吸着、1.0～1.1Vでは、Pt-O酸化物が、1.2V以上ではPtO₂に近いアモルファス状の酸化物が形成されていることが明らかとなった。表面酸素種や酸化物の構造が明らかとなったことで、触媒活性と表面構造の関係を明らかにすることが可能になるものと期待される^[6]。

環境分析関係の実験もなされている。2006年7月に欧州で施行されたいわゆる「RoHS指令」により、電気電子部品中にCr⁶⁺等の有害元素の使用が禁止された。Cr⁶⁺につ

いては水溶液に抽出して発色させた後に吸光度測定で定量化する手法が一般に採られている。しかしメッキ皮膜からCr⁶⁺が完全に抽出されているか確認することが困難であった。今回、7素子シリンドリフト検出器(SDD)を用いたXANES測定によりクロムメッキ皮膜中の微量Cr⁶⁺の有無を確認することが出来た。即ち、一般的なFe基材上Znめっき後のクロメート処理膜では従来の熱水抽出法ではCr⁶⁺が残存するが、新規に開発した水酸化リチウム抽出法ではCr⁶⁺がほぼ100%抽出されることが確認できた^[7]。

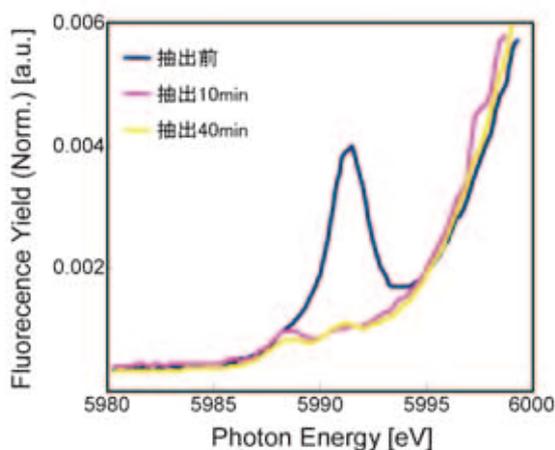


図4 CrのK-XANES pre edgeピークによるCr⁶⁺残存量の比較。5992eV付近のピークはCr⁶⁺に特有。

リチウムイオン二次電池の正極材料として有望視されているLi_xMnyFe_{1-y}PO₄オリビンは、Mn含有量の高い組成で十分な電池特性が得られなかった。今回、活物質作製法の最適化により、y=0.75と言うMn含有量の大きな領域でも良好な充放電特性が得られた。図5に示すMn周りの第一近接酸素に起因するピーク(1.6Å位置)は、充電により初期状態から0.2Åほど短距離側にシフトするが、その強度

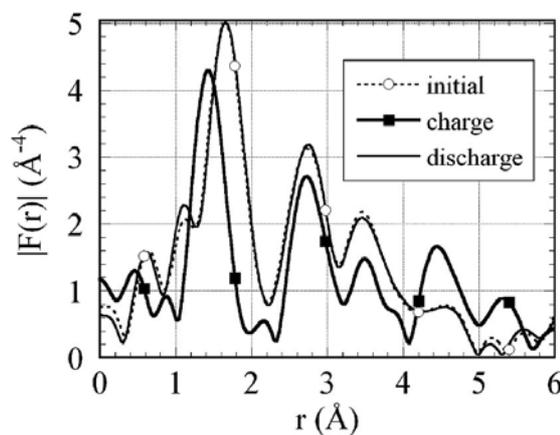


図5 Li_xMn_{0.75}Fe_{0.25}PO₄のMn周りの動径構造関数。

は80%以上の高さで維持された。すなわち、充電で、ヤーンテラーイオンである Mn^{3+} が生じるにもかかわらず、Mn周りの局所構造の歪みは大きくないことがわかる。充放電に対する局所構造の安定性は活物質の作製法にも依存し、充電状態の Mn^{3+} の周りの局所構造の歪みが大きくないことが、良好な電池特性につながったと考えられる [8]。

光通信においては、信号増幅を行うことが必要不可欠であり、これにはEDFA (Er-doped optical fiber amplifier) が用いられている。一方、高速・大容量通信のニーズに応えるため、WDM (Wavelength division multiplexing) 技術が用いられており、EDFAには更なる高帯域化が求められている。このため、EDFの発光特性を支配するErの局所構造解析が実施された。その結果、共添加するAl濃度が高くなるに従い、Er-O配位数が大きく、増幅ゲインが平坦化することが明かとなった [9]。

微量な物質の化学形態分析においては、7素子シリコンドリフト検出器 (SDD) による蛍光XAFS法が有効であり、多様な形態で混在するppmオーダーの微量物質の化学形態を特定する技術が開発された。図6に示すように、溶液に含まれる10mg/kg (10ppm) レベルの希薄な亜セレン酸イオンが時間経過と共にセレン酸イオンに酸化される過程を捉えることに初めて成功している。この手法は、反応過程におけるイオン種の状態や挙動変化を調べる上で有効であり、酸化・還元剤の開発や反応気孔の解明への適用が期待できる [10]。

BL16B2ではイメージング実験も行われている。単色X線トポグラフィにより、RAF (repeated a-face) 成長法

を用いて作製した4H-SiC単結晶の結晶性及び転位の詳細な解析が実施された。結晶性の評価により、RAF基板は世界最高品質のSiC単結晶基板であることが証明された。また転位の詳細な解析は、高輝度な放射光と高品質な試料、両者があって初めて可能となった。底面内転位と呼ばれる転位は11-20方向に平行ならせん転位であり、c軸方向の転位は純粋ならせん転位ではないことを明らかにした。SiC単結晶中の転位の低減には、転位の詳細な構造の情報は重要である。高信頼性のSiCデバイス実現に向け転位低減が必要であり、今回の結果は重要な情報である [11]。

住友電気工業(株) 解析技術研究センター
山口浩司

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「第5回サンビーム研究発表会 (第2回SPRING-8産業利用報告会) 報告書」.
<http://sunbeam.spring8.or.jp/>
- [4] 廣沢一郎：SPRING-8利用者情報 **6** (2005) 383.
- [5] SPRING-8 User Experiment Report No.15 (2005A) 262.
- [6] H. Imai, et al.: Materials Integration, **19** (2006) 7.
- [7] 立部哲也 他：日本分析化学会第54年会講演予稿集 p79 C3019 (2005年9月16日).
- [8] G. Li et al.: J. Electrochem. Soc. **149** (2002) A1414.
- [9] T. Haruna et al.: OFC2005 (2005/3/11, Anaheim, California, USA)；春名 他：電子情報通請学会 (2005/3/25、国士舘大学)；飯原 他：応用物理学会 (2005/3/25、武蔵工大)；飯原 他：電子情報通信学会 光ファイバ応用技術研究会 (2006/5/11、九州大学)；T.Haruna et al.: Optics Express, accepted.
- [10] 山本 他：電力中央研究所報告(Q04009) (2005).；秋保 他：第5回サンビーム研究発表会、2005/09.
- [11] 山口聡 他：SPRING-8 News No.20 (2005.5)；S. Yamaguchi et al.: SPRING-8 Research Frontiers 2004 (2005) pp.129-130；D. Nakamura：“Reduction of Dislocations in the Bulk Growth of SiC Crystals”, ICSCRM 2005 (International Conference on Silicon Carbide and Related Materials 2005), Sep (2005) 18-23, Pittsburgh, USA；S. Yamaguchi et al.：“The Synchrotron X-ray Topographic Analysis of Dislocation Structure in Bulk SiC Single Crystal”, ICSCRM 2005 (International Conference on Silicon Carbide and Related Materials 2005), Sep (2005) 18-23, Pittsburgh, USA.

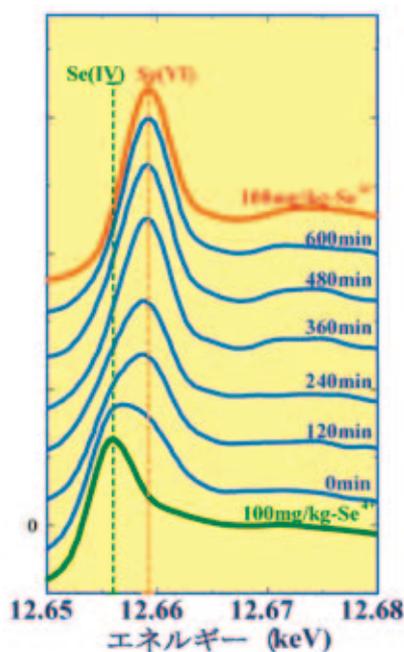


図6 亜セレン酸の酸化過程におけるXAFSスペクトルの変化と構造。時間の経過とともに亜セレン酸(SeO_3^{2-})からセレン酸(SeO_4^{2-})の形状に徐々に変化している。