

BL08B2 兵庫県

1. はじめに

BL08B2は兵庫県が管理運営する産業用ビームラインであり、BL24XUとともに、産業界や大学などの研究機関に対して放射光の利用機会を提供している。BL08B2では、XAFS、粉末回折・トポグラフィ、小角X線散乱、イメージングの実験ステーションを備え、ユーザーが求める利用ニーズに応じた整備、改造を施しながら利用提供している。

2011年度は蓄電池材料や触媒等、クリーンエネルギー産業における利用課題が増えつつある傾向であった。マシンタイムの内訳は、産業界ユーザーによる利用課題とともに、実験準備のためのスタディ、ユーザーニーズを満たすための新機能開発を目的とした利用課題、企業との共同研究課題を含む。

2. 産業界ユーザーによる利用状況

2011年度の全利用日数のうち、約50%をユーザー利用課題に提供した。残りのマシンタイムについては、実験準備作業を含むスタディで消化している。2011年度においても、マシンタイムを最大限活用してきたと考えている。

ユーザー利用課題の部分は、XAFS 32%、小角X線散乱 30%、トポグラフィ 15%、粉末回折 16%、イメージング 7%の内訳であった。このうち成果専有課題は、18%を占めている。また測定代行の利用は、利用課題の9%であった。

測定代行利用には、兵庫県が主催する補助事業制度を利用した中小企業からの提案課題も含む。本事業では、地域産業における放射光利用の活性化、新たな利用企業の発掘、放射光を利用する研究者育成を目的としたものである。

BL08B2、BL24XUともに、産業界における研究開発に対して放射光のタイムリーな活用を実現するため、ユーザーからの利用相談や課題申込みは、期を設けず常時受け付けている。このシステムにおいて、課題申請の動向としては、4月から6月の期間は応募数が少なく、後半から徐々に増える傾向が毎年見受けられる。これは企業における研究開発のスケジュールとリンクしているためである。

3. 実験ステーションの現状

(1) 小角X線散乱 (SAXS)

SAXSステーションでは、ソフトマテリアルや金属材料、ナノ粒子コンポジット材料等の長周期構造の評価を目的とし、産業界ユーザーを中心に利用展開している。

SAXSカメラ長の幅広い選択性（500～6,000 mm、15,600 mm）と迅速なカメラ長切り替え、ならびに、種々

の測定手法（SAXS/WAXS同時測定、GI-SAXS、Rheo-SAXS、Anomalous-SAXS、XAFS/WAXS/WAXS同時測定）を提供することで、産業界の様々な測定ニーズに対応している。

今期は、ビームアライメントと試料交換を自動化するソフトウェアを整備したことにより、ユーザーのビームタイム利用の効率化と操作の簡易化を実現した。また、近年、電池材料をはじめとしたエネルギー材料開発のニーズが高まっていることから、これらの物性・構造評価をその場観察で可能とするQuick-XANES/SAXS/WAXS同時測定を整備した。利用可能なエネルギー範囲は8～25.5 keV、透過法あるいは蛍光法による10秒時分割測定が可能である。今後は、利用可能なエネルギー範囲の拡張とQuick測定の高速化を検討している。

(2) XAFS

XAFSステーションでは、Quick-XAFSも含め、標準的なXAFS測定機能を提供している。2011年度においては、蓄電池材料や触媒材料の開発に関する利用課題が多くあった。蓄電池のテーマでは、電池の高容量化や長寿命化の取り組みとして正極材料の構造評価を目的とした課題であった。正極材料の固溶体構造を構成する元素種の組み合わせ方や、添加元素の効果、あるいは焼結条件等を変えた材料などで構造評価が行われ、材料が示す特性との相関性の解明や、生成プロセスへのフィードバックの取り組みに活用された。今後は充放電過程における構造変化をその場観察で実行するといったダイナミクスに注目する利用課題が増えるものと予想される。

また2011年度後半では、構造物の材料に利用される鉄鋼スラグ材に関する研究課題がスタートした。鉄鋼スラグに含まれる有害物質である六価クロムに関して、特定の鉱物相中に固定化、安定化させる技術を確立することで、環境に優しい安全なスラグ材とする取り組みである。この研究開発では原子レベルの構造評価技術が必要とされ、XAFSの活用が今後も期待されている。

(3) トポグラフィ

偏向電磁石光源と精密X線分光光学系の組み合わせ、及び精密ゴニオメータの利用により、ワイドビームを利用した単色X線トポグラフィが可能である。

2011年度も引き続き、半導体基板材料の結晶欠陥への応用研究が実行された。主に炭化珪素（SiC）に関する利

用課題である。SiC結晶は、シリコンに比べて高耐圧、低損失、高温動作などの点で優れたデバイスを実現する材料として期待されている。この実用化には、SiC基板やエピタキシャル膜中において高密度に存在する結晶欠陥を抑制、制御することが課題となっている。この研究開発において、結晶欠陥を可視化可能とする放射光トポグラフィが活用されている。BL08B2の単色X線トポグラフィ利用により、各種転位（らせん転位、刃状転位、基底面内転位）を広い視野に渡り鮮明かつ高分解能のコントラスト像として観察されており、プロセス改良のための貴重な情報手段として活用されている。

(4) イメージング

イメージング及びCTでは、トポグラフィ同様に広視野、高分解能での試料内部の非破壊観察が可能である。選択可能な光子エネルギーは、5～30 keVの範囲と広く、材料に応じた最適な条件での実験が可能である。

今期は精密ゴニオステージや光学機器の整備を進め、CT測定機能も利用可能となっている。ハード構成として、撮像部には可視光変換型のX線イメージングカメラシステムを充実させている。蛍光体部は、発光量を稼ぐことができるP43 ($Gd_2O_3:S:Tb$) や、残光減衰時間の短いYAG ($Y_3Al_5O_{12}:Ce$) を備えている。拡大倍率はレンズ系の組み合わせにより、等倍から約5倍の範囲で選択可能である。カメラ本体としては、大面積撮像仕様（ピクセルサイズ9 μm 、ピクセル数4008×2672）、比較的高分解能仕様（ピクセルサイズ3.63 μm 、ピクセル数1920×1440）を備えている。撮像部についても実験目的に対する組み合わせ構成が選択可能である。

今期の利用課題については、高分子材料と健康食品の2件があった。いずれも、CT手法を動的観察に応用する内容であり、結果として鮮明な3次元画像情報を得ている。

健康食品への応用では、歯のエナメル質層に形成される初期齲蝕が、カルシウム成分を浸透させることで再石灰化する過程を、動物の歯片試料を用いて観察される試みがなされた。再石灰化反応の進行過程が時間単位で観察され、回復の効果を把握することができた。

高分子材料への応用では、シューズソールに採用される樹脂材料について、変形過程を動的に観察し、力学的な特性を把握することを目的とした実験が行われた。実際の使用条件に相当する応力印加に対し、吸収コントラスト法によるCT観察が行われた。

いずれの課題についても、CTで得られる3次元立体構造が、材料構造設計の情報として活用されるものと期待されている。

(5) 粉末回折

今期は、触媒材料の動的観察に関する利用課題が実行さ

れた。触媒開発では、活性が高く、寿命の長い材料が求められる。石油化学製品の製造用触媒のように多元素で構成される酸化物触媒の場合、最終的に形成される複合酸化物に対して各々の添加元素が与える影響を明確にすることが重要となる。この最初の取り組みとして、触媒材料中に鉄を添加することで形成される結晶相の評価が試みられた。

高温処理条件（400度～600度）での結晶相の変化を追跡する目的で、BL08B2の大型回折装置に高温加熱炉とPILATUS検出器を追加搭載する改造を行った。ユーザーが必要とする角度分解能性能と角度走査条件とを考慮したカメラ長の設計や、時分割測定機能を実現するための測定システムの開発を行い、2011年度後半より供用を開始した。その場観察の実験により、触媒材料の焼結条件相当の条件に対して、構造相転移によるものと考えられる結晶相の変化を回折プロファイル上で捉えることに成功した。

同様に、加熱条件下での結晶構造変化を時分割で追跡する内容として、粘・接着材料への利用課題が実行された。以上の利用課題を通じて、BL08B2が有する回折測定機能が動的観察に対して有効なツールとなりうることを実証できた。

4. 今後の計画

2012年度においても、産業界における放射光利用を支援する活動を継続する。

その具体的な例として、ユーザーが求める新機能の整備活動がある。小角X線散乱では、他のビームラインで既に利用開始している示差走査熱量分析（DSC）との同時測定（DSC/SAXS/WAXS同時測定）の整備要望が多くあるため、兵庫県ビームラインでも高分子系材料開発を行う企業をターゲットに整備を行う予定である。

XAFSでは、イメージング測定法と波長走査とを組み合わせ、2次元イメージングXAFS機能を整備する予定である。広い領域において μm オーダーの位置分解能での構造評価法を実現することを目的としている。

また、ポリキャビラリ集光レンズを用いた集光光学系を整備する予定である。10～20 μm サイズの集光により、試料上でのトータル強度も比較的大きいビームを形成する。蛍光X線マッピング測定や高位置分解能XAFSの機能を充実させる予定である。

兵庫県放射光ナノテク研究所

横山 和司、李 雷、桑本 滋生

漆原 良昌、松井 純爾