

# BL16B2 (サンビーム BM) 産業用専用ビームライン建設利用共同体

## 1. はじめに

BL16B2 (サンビーム BM) は、BL16XU (サンビーム ID) とともに13社・グループ<sup>[脚注]</sup>で構成される産業用専用ビームライン建設利用共同体 (サンビーム共同体) が管理・運営する専用ビームラインである。1998年8月に専用ビームライン据付工事着工申請書が承認され、BL16XU/B2ともに設置・利用が開始され、1999年9月よりサンビーム共同体各社への供用が開始された<sup>[1]</sup>。2006年度に、供用開始からのサンビームの成果をまとめるとともに、2008年度からの10年間の次期計画を申請した。2007年度に次期計画が承認されたことを受け、2007年度と2008年度の2ヵ年度にわたって、大幅な設備更新・改造を実施した<sup>[2]</sup>。その後も、サンビーム共同体各社のニーズに合わせて、機能向上を継続的に行っている。

## 2. ビームライン・実験装置の概要

BL16B2の基本仕様を表1に示す (実験装置などの機器配置の概略はBL16XUの項の図1参照)。光源は偏向電磁石であり、光学ハッチ内に配された可変傾斜型Si二結晶単色器によって、広いエネルギー範囲で単色X線を利用できる。光学ハッチ内には集光及び高次光除去用のベントシリンドリカルミラーも設置されている。実験ハッチ内には、上流側に大型実験架台、下流側に6軸X線回折装置が設置されている。大型実験架台は、表面を平滑仕上げとし、エアパッド浮上式のステージを採用して、測定装置類の配置を比較的容易に変えられるような仕様となっている。その実験架台上で、イオンチャンバーや $\theta$ -2 $\theta$ 型ゴニオメータなどを用いてXAFS測定を行える。XAFS測定用の検出器としては、他にライトル検出器、転換電子収量検出器を備え、さらに19素子Ge半導体検出器を装備し、高感度な蛍光XAFS測定に対応する。また、同じ大型実験架台で、タンジェンシャルバー式ゴニオメータを用いてX線トポグラフィなどの精密X線光学実験を行うことができる。

一方、6軸X線回折装置では、通常のX線回折はもとより、X線反射率測定も行える。また、BL16XUと同様に、COやNOなどの毒性ガスや、H<sub>2</sub>やCH<sub>4</sub>などの可燃性ガスを実験ハッチに安全に供給し排気するその場計測用ガス設備も使用できる。クィックスキャンXAFS計測系と組み合わせ、材料の反応過程のその場XAFS測定を行える。

2012年度には、19素子Ge半導体検出器に液体窒素を自動的に供給する装置を導入するなど、実験の利便性向上の施策をいくつか実施した。

## 3. 利用状況

BL16B2における2012AB期 (2012年度) の各社の実験装置別利用割合を図1の右端に示す。それまでの年度と同様に、XAFS装置の利用が圧倒的に多いことには変わりはないが、2011年度に比べて、XAFS装置利用が90%程度まで減り、その分、X線トポグラフィ装置の利用が10%弱まで増え、残りをX線回折装置の利用が占めた。

一方、2012AB期の各社の利用研究課題の適用分野別の比率を、2011AB期と比較して図2に示した。2011AB期に比べて、2012AB期では、やや比率が変わったものの、「電池」分野が最も多く、次いで「触媒・燃料電池」分野

表1. BL16B2の基本仕様

光源	偏向電磁石
光子エネルギー	4.5 keV~113 keV
単色器	可変傾斜型二結晶 (Si(111), Si(311), Si(511))
光子数	~10 <sup>10</sup> photons/s
ビームサイズ	0.1 mm(H)×0.1 mm(V) (ミラー使用) 60 mm(H)×5 mm(V) (Si(311)、ミラー不使用)
実験装置・設備	大型実験架台 (XAFS、X線トポグラフィ、X線イメージング) 6軸X線回折装置 (X線反射率測定対応) その場計測用ガス設備

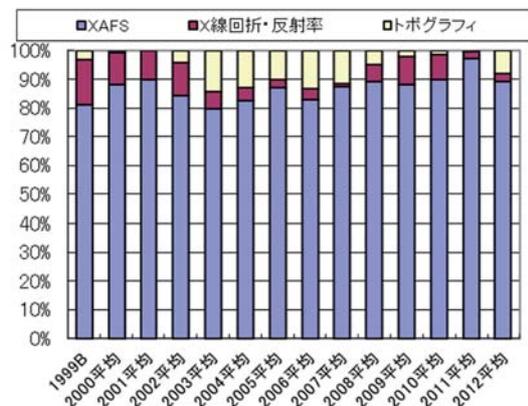


図1 BL16B2における実験装置別利用割合の年度別推移。

[注] 川崎重工業(株)、(株)神戸製鋼所、住友電気工業(株)、ソニー(株)、電力グループ(関西電力(株)、(一財)電力中央研究所)、(株)東芝、(株)豊田中央研究所、日亜化学工業(株)、日産自動車(株)、パナソニック(株)、(株)日立製作所、(株)富士通研究所、三菱電機(株) (2013年3月現在、50音順)

での利用が多いという状況に変わりはない。これは、BL16B2では主にXAFSによる評価がなされているが、リチウムイオン二次電池をはじめとした環境・エネルギー分野の技術課題解決に有効に活用されていることの表れと考えられる。

4. 成果の紹介、研究・技術検討事例

BL16XUの項で記したように、BL16B2で得られた成果も、毎年主催している「サンビーム研究発表会」で報告するとともに、実験課題の成果公開の媒体である『サンビーム年報・成果集』にて論文形式でも発表している。2012年度には、第12回サンビーム研究発表会（第9回SPring-8産業利用報告会、2012年9月6日～7日、名古屋市愛知芸術文化センター）にて、ポスター発表21件、口頭発表6件を行うとともに、『サンビーム年報・成果集 vol. 2 2012』を発刊した<sup>[3]</sup>。これらの成果は、それより過去の分も含めて、サンビーム共同体ホームページでも公開されている<sup>[4]</sup>。

以下に研究事例と技術検討事例を紹介する。

(1) Ni表面に underpotential deposition した Pb 単原子層の in-situ XAFS 解析<sup>[5]</sup>

underpotential deposition (UPD) とは、水溶液中の金属イオンが金属として電析する平衡電位よりも高い電位領域で異種金属上に単原子層程度析出する特異現象である。実用金属の腐食（応力腐食割れ、水素脆化等）や電気めっき膜の性能にUPDの関与が考えられるが、腐食を伴う実用金属上のUPDの研究はこれまで皆無に近い。今回、

in-situ XAFS解析により、Ni表面上へのPbのUPD現象を世界で初めて捉えることに成功した。

NiめっきしたNi板を酸でエッチングすることにより、表面粗度の大きなNi電極を作製した。アルゴンガスで脱気した0.1 M NaClO<sub>4</sub> + 10<sup>-2</sup> M HClO<sub>4</sub> + 10<sup>-4</sup> M Pb<sup>2+</sup>水溶液中でNi電極の電位を一定に保持しながら、液面を周期的に変動させて液から露出したNi部位に放射光を照射し、Pb LIII吸収端XAFSスペクトルを蛍光法により測定した。

図3は、電位をPb析出の平衡電位よりも60 mV高い-0.185 V (SHE) に保持したNi電極のPb LIII吸収端XANESスペクトルを、Pb箔及び10<sup>-4</sup> M Pb<sup>2+</sup>水溶液のスペクトルと比較した結果である。スペクトルの比較から、Ni電極上に析出したPbは金属状態であることが明らかである。また、EXAFS解析から、析出したPb原子の一部はNi原子と表面合金を形成することが示唆されることも判明した。

(2) 二次元イメージングXAFS法の検討<sup>[6]</sup>

二次元イメージングXAFS法は、X線イメージング技術とXAFSを組み合わせた測定手法である。X線カメラ等の二次元検出器を用いることで、観察視野内におけるXAFSスペクトルを一度のスキャンで取得でき、特に面内で分布を持つ試料の状態評価に対して有効である。BL16B2においてこれまでも各社利用で個別に試みられてきた手法だが、2011年度にX線カメラを更新し、感度・ダイナミックレンジが向上したことを受けて、共同体の基盤技術として確立する検討を2012年度に行った。

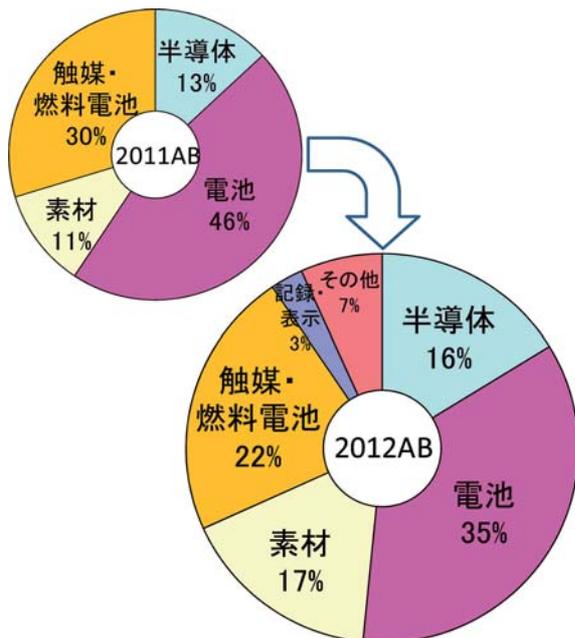


図2 BL16B2における利用研究課題の2011AB期(上)と2012AB期(下)の適用分野別比率。

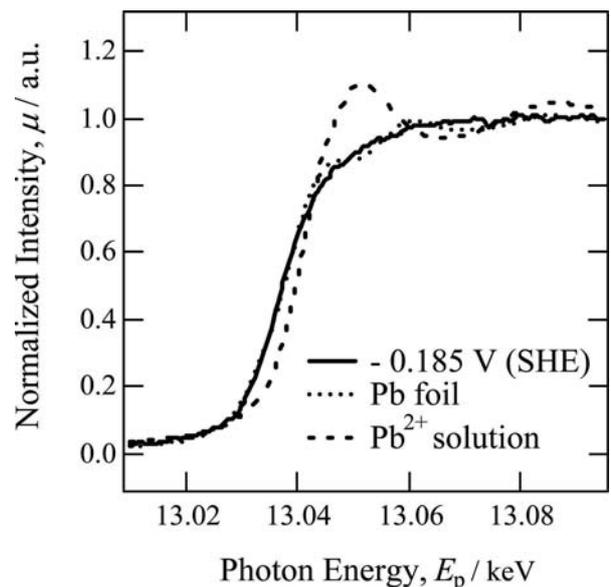


図3 -0.185V(SHE)に保持されたNi試料で測定されたPb LIII吸収端XANESスペクトル(実線)。Pb箔とPb<sup>2+</sup>水溶液の同スペクトルも合わせて示した。



図4 観察された鉄酸化物の透過像 (X線エネルギー7140 eV)。

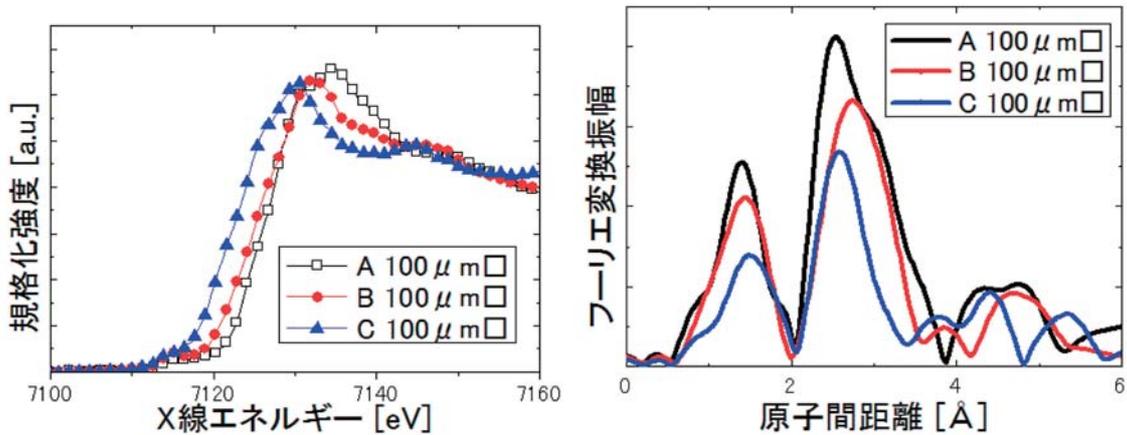


図5 透過像の各領域から得られたXANESスペクトル (左図) と動径構造関数 (右図)。

光学系として、前置ミラーの無い場合、集光ミラーを用いた場合、及び平面ミラーを用いた場合の比較を行った。その結果、平面ミラーを用いると、視野は狭くなるが、強度が高く、視野内のエネルギーの不均一性の小さい入射X線が得られ、二次元イメージングXAFS法に適していることが分かった。

この光学系を採用して、複数の鉄酸化物試薬を粉碎・混合したものを用い、X線カメラを検出器とした透過配置でFe K吸収端のXAFS測定を行った。得られた画像の一例を図4に示す。コントラストの異なる3点において、各点100 μm角の領域から抽出したXANESスペクトルとEXAFS振動から得た動径構造関数を図5に示す。画像コントラスト、XANES形状及び動径構造関数のいずれにおいても差異が認められ、各点は図4に付記したような異なる鉄酸化物であることが確認できた。

本技術検討により、本手法を未経験の場合でも実施できるようになり、今後、各社の利用実験における一層の活用が見込まれる。

参考文献

- [1] 泉 弘一: SPring-8利用者情報 Vol.4, No.4 (1999) 20; 久保 佳実: ibid. Vol.6, No.2 (2001) 103.
- [2] 飯原 順次、他: 第22回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、11P012 (2009.1.9～12、東京大学); 他 同合同シンポジウム 11P021, 12P027, 12P028, 12P029, 12P030, 12P031, 12P032.
- [3] 『サンビーム年報・成果集 Vol.2 2012』産業用専用ビームライン建設利用共同体発行)。第12回サンビーム研究発表会の報告部分は pp. 107-149 に記載。
- [4] サンビーム研究成果公開WEBサイト  
<http://sunbeam.spring8.or.jp/top/seika.html>
- [5] 瀬尾 眞浩、中山 武典: 第12回サンビーム研究発表会 (第9回SPring-8産業利用報告会)、講演番号 S-02 (2012.9.6、7、愛知芸術文化センター)。
- [6] 高尾 直樹、他: 第26回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、14P108 (2013.1.12～14、名古屋大学)

ソニー株式会社 先端マテリアル研究所  
工藤 喜弘