

# 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の項に記したように、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。2013年度には、中間評価を受け、「継続」の評価結果を得た。

## 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二結晶単色器により、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が設置されている。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。

表1 BL16B2の基本仕様

光源	偏向電磁石
光子エネルギー	4.5~113 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・手法	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 その場計測用ガス設備

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、測定装置類の配置を比較的容易に変えられる仕様となっている。その実験架台上で、イオンチャンパーや $\theta$ -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、転換電子取量検出器を備え、さらに、液体窒素の自動供給装置を備えた19素子Ge半導体検出器を装備し、利便で高感度な蛍光XAFS測定に対応する。また、同じ大型実験架台で、X線イメージングやイメージングとXAFSを組み合わせたイメージングXAFS測定が行われている。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、高エネルギーX線回折を行える。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を使用でき、クイックスキャン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。

2013年度は、BL16XUの項に記した多次元検出器(PILATUS / MYTHEN) 装置をBL16B2でも利用できるように、2013B期にオフライン調整に取り組み、2014A期オンライン調整後、各社の利用研究課題で活用予定である。

## 3. 利用状況

BL16B2における2013AB期 (2013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、2012年度から、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、2013AB期の各社の利用研究課題の適用分野別の比率を、2012AB期と比較して図2に示した。2012AB期に比べて、2013AB期では、「燃料電池・触媒」分野への適用が減り、リチウムイオン二次電池をはじめとした「電池」分野の比率が最も高く、大電力用の化合物半導体や磁性薄膜などの「半導体」分野への適用が増加している。

[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) (2014年3月現在、50音順)

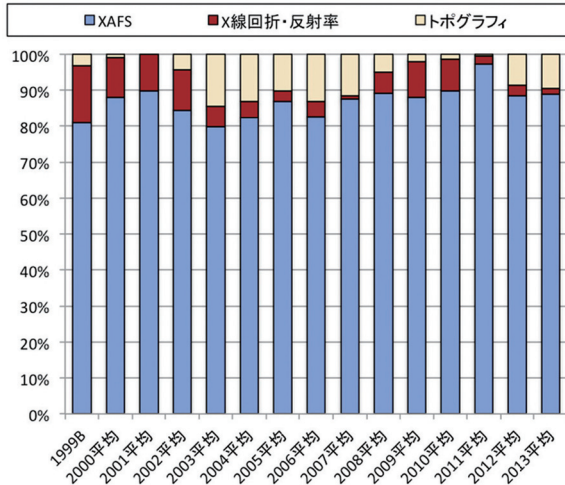


図1 BL16B2における実験装置別利用割合の年度別推移

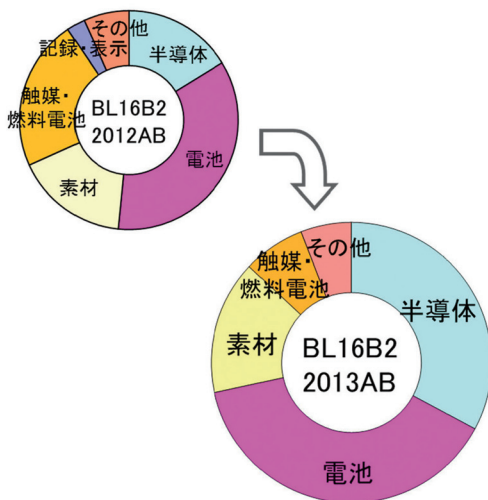
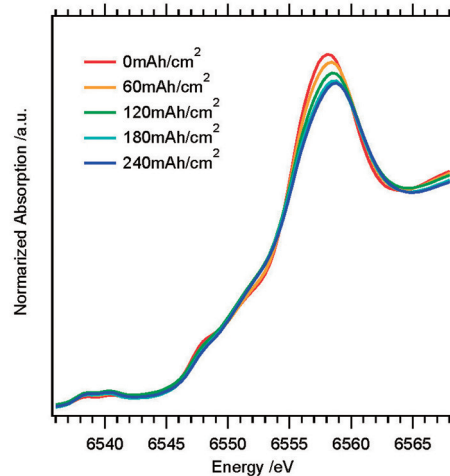
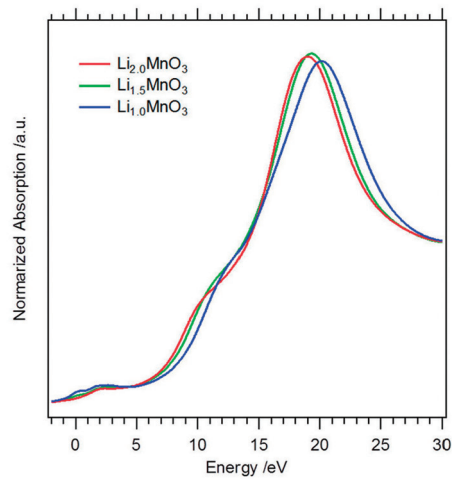


図2 BL16B2における利用研究課題の適用分野別比率



(a) in situ XAFS測定結果



(b)シミュレーション結果

図3 Mn K-edge (a) in situ XAFS測定結果と (b) XANESシミュレーション結果

#### 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で得られた成果は、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』にて論文形式で発表している。2013年度には、第13回サンビーム研究発表会（第10回SPRING-8産業利用報告会）（2013年9月5,6日、兵庫県民会館）にて、ポスター発表23件、口頭発表5件を行うとともに、『サンビーム年報・成果集 Vol. 3 2013』を発刊した<sup>[3]</sup>。サンビーム共同体の研究成果については、同年報・成果集とそれ以外の成果も含めて、サンビーム共同体ホームページで公開されている<sup>[4]</sup>。

以下に、in situ XAFS測定により、リチウムイオン二次電池（以下、LIB）の正極材料 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ の充放電過程の様子を解析した事例<sup>[5]</sup>を紹介する。

LIB電池正極材料の解析では、各構成元素の電池反応へ

の寄与を明確に把握することが必要である。in situ XAFSは、元素選択性があり、価数変化を捉えることができるので、LIBの解析によく利用されている。しかし中には、参照物質との比較では、価数変化の詳細の解析が不十分な場合があり、そういった場合に第一原理計算に基づくXANESシミュレーションと電子密度計算による定量的な価数見積りが有効である。

図3 (a) に in situ XAFSの測定結果を示す。ピークトップは徐々にシフトするが、立ち上がり位置はシフトしないなど複雑な挙動が見られ、単純に標準試料と比較するだけでは価数変化の判断が難しい。詳細を解析するために、 $\text{Li}_x\text{MnO}_3$  ( $x=2.0, 1.5, 1.0$ ) の電子状態計算及びXANESシミュレーションを行った結果を図3 (b) に示す。測定結果と比較するとシミュレーション結果は実験から得られた特徴をよく再現している。図4に電子状態計算によって得られたMn、O上の電子密度分布の例を示した。この電

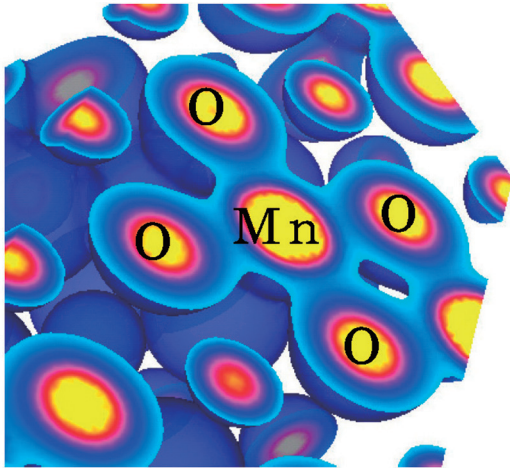


図4 第一原理計算による電荷密度分布

表2 WIEN2k aimコードによる価数計算結果

	Mn	O
$\text{Li}_2\text{MnO}_3$	1.91	-1.19
$\text{Li}_{1.5}\text{MnO}_3$	1.93	-1.08
$\text{LiMnO}_3$	1.95	-0.93

子密度分布を球面積分することにより、Mn、O、それぞれの価数を求めることができる。表2にMn、Oの価数計算結果を示した。表2は、充放電に際しMnの価数ほとんど変化せず、むしろ、Oの価数が変化することで、充放電が行われていることを示している。

## 参考文献

- [1] 泉 弘一: SPring-8利用者情報 Vol.4, No.4 (1999) p.20-22; 久保 佳実: ibid. Vol.6, No.2 (2001) p.103-107.
- [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] 産業用専用ビームライン建設利用共同体: サンビーム年報・成果集 Vol.3 (2014) p.100-145
- [4] 産業用専用ビームライン建設利用共同体 研究成果公開WEBサイト  
<https://sunbeam.spring8.or.jp/top/seika.html>
- [5] 久保 啓、他: サンビーム年報・成果集 Vol. 3 (2013) p.110-111.

日産自動車株式会社 総合研究所  
鈴木 直