

BL33XU 豊田ビームライン

1. はじめに

BL33XU（豊田ビームライン）は、（株）豊田中央研究所が管理・運営するビームラインである。2009年4月にコミッショニングを行い、2009B期より利用を開始した。2013年には5年目の中間評価が行われ、「継続」の評価をいただいた。この5年の間に、当初の計画にあった高速X線吸収微細構造（XAFS）測定技術と3次元X線回折（3DXRD）顕微鏡技術に加えて、X線小角散乱（SAXS）測定および多軸ゴニオメータによるX線回折（XRD）測定も実現してきた。本報告では、2013年度の技術進展と主な成果を示す。

2. ビームラインの概要

2-1 全体構成

リング棟の光学ハッチと豊田ビームライン実験棟内の3つの実験ハッチからビームラインを構成している。実験ハッチ1は実質的に光学ハッチ2として利用しており、コンパクト分光器と縦振りミラーが設置されている。実験ハッチ

チ2はXAFSとSAXS測定を、実験ハッチ3ではXRDと走査型3DXRD顕微鏡および高エネルギーマイクロビームを用いた測定ができる（図1）。

本ビームラインは、2種類の分光器を有しており、それぞれがほぼ独立した2つの光学系として利用できる。それぞれの光学系の仕様を表1にまとめる。

2-2 技術進展

(1) 回転型スパイラルスリット

工業用製品では多種の材料が複合して使われていたり、局所的に熱負荷が発生したりするため、部品内部の特定の位置に応力やひずみが集中して、結果として損傷や破壊に繋がることがしばしばある。このような局所的な応力・ひずみを実測するために、回転型スパイラルスリットを新規に開発し、2次元検出器と組合せることで、高効率な局所XRD測定を実現した。

スパイラルスリットは図2に示すように、らせん状のスリットを刻んだ2枚の相似形スリット板を同軸上に配置し

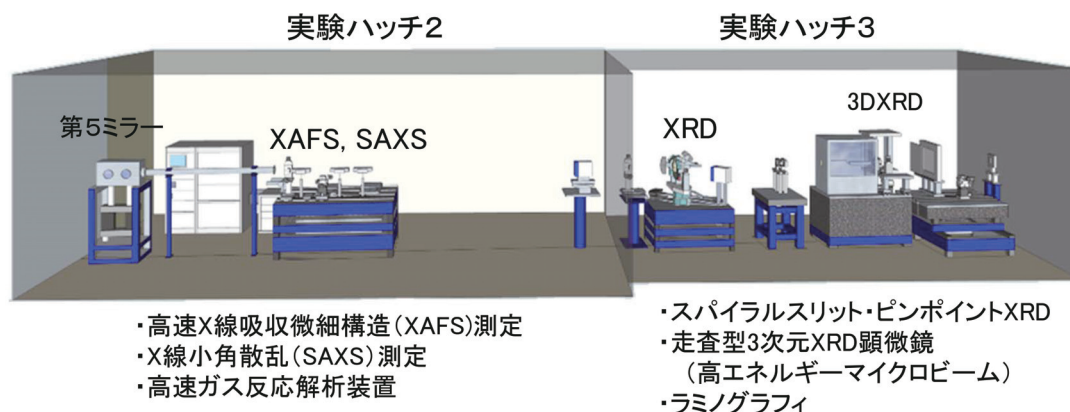


図1 BL33XU実験ハッチ内の機器構成

表1 BL33XUの光学系構成と特徴

	水平反射ミラー対	分光器	エネルギー範囲	垂直反射ミラー対	測定手法
第1光学系	M1, M2 Pt/Rh コート 1.5 mrad 固定 ベンド機能(M2)	コンパクト分光器 液体窒素冷却 Si(111) Si(220)	4.5-27 keV 6.5-45 keV	M3, M4 Pt/Rh コート 退避、1.5~8 mrad ベンド機能	高速XAFS
第2光学系	—	2結晶分光器 液体窒素冷却 Si(111) Si(311)	4.5-35 keV 8.8-72 keV	M4, M5 Pt コート 退避、1.5~6 mrad ベンド機能(M4)	SAXS 回折 マイクロビーム

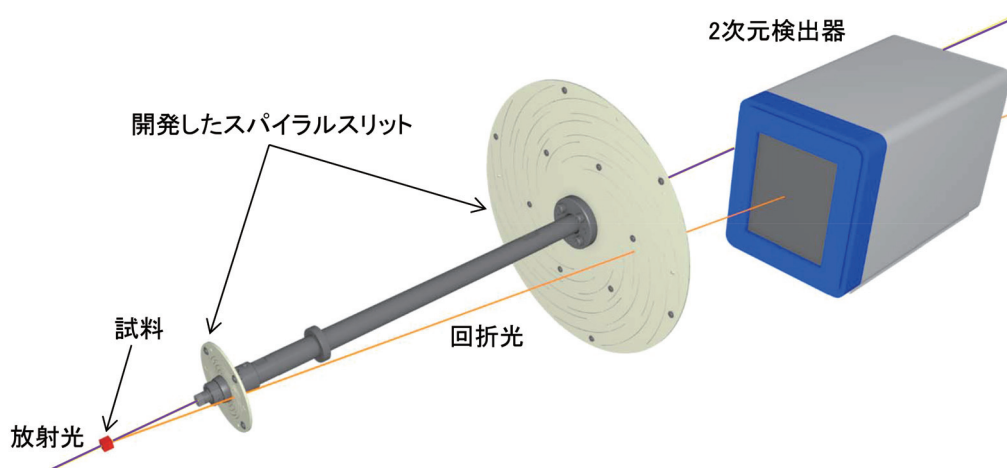


図2 回転型スパイラルスリットを用いた回折測定装置の機器配置図

たものである。このスリットを回転させ、その後ろに2次元検出器を配置することにより、一定の範囲の回折パターンを一度に得ることができる。今回開発したスパイラルスリットの特徴は2つある。ひとつは、測定範囲はスリット幅で決まるため、それぞれのスリット板を2枚重ねとして方位角方向にずらすことでスリット幅を可変とした。その際、測定領域が回折角に依存せず一定となるようにスリット形状を選んでいる。この機構により、500 μm から数十 μm までの領域の回折を得ることが可能である。もうひとつは、任意の角度領域の回折像を得るようにするため、スリットの焦点位置を中心にしてスリットと2次元検出器を連動して巡回移動できる架台も設置した。この機構により、2次元検出器を走査することで広い角度範囲にわたる回折像を得ることが可能になっている。

(2) マイクロビーム

走査型3DXRD測定では空間分解能はX線ビーム径で決まるため、高エネルギーマイクロビームが必要となる。そのためのK-Bミラーによる集光システムを導入した。仮想光源を光学ハッチ内の2結晶分光器下流のスリットとすることで、光源からK-Bミラーまでの距離は約82 mとなった。50 keVのマイクロビームを形成するため、K-Bミラーの入射角度は $1.3/1.2$ mrad（縦集光/横集光）、長さ400 mmのPtコートとしている。まだ、調整段階の値であるが、約2 μm のビーム径で 5×10^9 photons/sec、1 μm のビーム径で 1×10^8 photons/secの強度が得られている。

3. 研究成果

(1) 自動車排気用触媒のOperando XAFS解析^[1, 2]

酸素吸放出能を有するCe酸化物の還元性とNO還元活性の相関を調べた。試料はCeO₂粉末にCuを担持した粉末触媒とし、0.4% NO + 0.4% CO雰囲気中で昇温XAFS測定を行った。XAFSではCuとCeの酸化状態を測定し、

同時に排出ガスの質量分析によりNOの転嫁率を求めた。室温ではCuは2価（CuO）、Ceは4価（CeO₂）であるが、110℃付近からCu、Ceの還元が始まり、同時にNO浄化反応も開始した。他の分析結果と併せることで、CuとCeO₂界面で低温から酸素脱離が進行してNO-CO反応の活性点である金属状態のCuが生成するモデルが示唆された。

(2) SAXSによる高分子材料の構造解析^[3]

樹脂射出成型品の物性および機能予測のためには金型内での構造形成メカニズムを把握することが重要である。そのため、小角・高角散乱測定システムに小型射出成型機を導入し、汎用樹脂の構造形成過程の時分割測定を行った。実験にはベリリウム窓を取り付けた金型を用い、アイソタクチックポリプロピレン（iPP）を210℃で射出し、成型過程を0.5から5秒間隔で測定を行った。樹脂の流入直後から結晶化が始まり、回折ピークは時間経過と共に増大し、約10秒でピークの増大は終わった。詳細な解析により、成型条件と結晶化度や結晶配向度の関係を求めることができると期待される。

(3) リチウムイオン電池のXAFS・XRD解析^[4]

リチウムイオン電池を開発・利用する上で過充電時の反応を理解しておくことは、電池を安全に利用するためには重要である。過充電時の電池内の化学的・構造的変化を明らかにするため、正極のXAFSおよび負極のXRDを*in situ*に同時測定を行った電池の正極はLiNi_{0.75}Co_{0.15}Al_{0.05}Mg_{0.05}O₂、負極には黒鉛、電解液にはLiPF₆/EC+DMC+EMCを用い、3.5 Vから5.7 Vまで定電流充電した。

セル電圧4.2 V（ほぼ満充電状態）まではNiの価数は連続的に増加したが、それ以降はほとんど変化しなかった。一方、Coはセル電圧4.0 Vまでは変化していなかったが、それ以降は5.7 Vまで増加し続けた。負極は充電の進行に伴ってLiC₁₂相、次いでLiC₆相が観察された。

(4) 回折法による微小部の応力ひずみ分布計測^[5]

自動車をはじめとする工業製品には異種材料を接合した複合部品が多用されている。これらの材料の内部の組織変化、相変体およびひずみ分布をその場測定できることは、材料・プロセス開発において有用な手段となる。上記のような部分的な変化や分布を測定するために必要となる微小部の回折計測には2次元検出器と特別に設計されたスリットの利用が有効である。我々は2-2 (1) で説明した回転型スパイラルスリットを作成し、金属・セラミック積層材料内部の回折計測を行った。

試料はアルミニウム板と窒化アルミニウム板を接合した構造で、スパイラルスリットの有無による回折像の違いについて検討した。スリットのない場合は計測対象位置以外からの不要な回折光が混在していたが、スリットを使用した場合は焦点位置からの回折光が得られることが確認できた。

(5) ゴムの架橋および劣化反応解析^[6]

これまでにゴムの架橋反応解析法として、架橋助剤である酸化亜鉛の挙動に着目した Zn-K の時分割 XAFS 解析を行ってきた。今回は実用配合を想定してカーボンブラックまたはオイルを配合したゴムを用いて、架橋反応速度と配合成分の関係を調べた。ベースはエチレン-プロピレン-ジエンゴムを用いた。以下の結論が得られた。オイル未配合の系では、カーボンブラックの増量は酸化亜鉛の減少を促進させる（架橋反応速度の上昇）。カーボンブラック未配合の系では、オイルの増量は架橋反応速度を低下させる。

(6) 摩擦界面その場分析法の構築と焼付き現象解析^[7]

機械部品では摺動部の焼付きは重大な問題であるが、その機構は十分にわかっていない。本研究では、時分割 XRD 測定により焼付き過程の鋼材の構造変化をその場観察した。摩擦試験では、固定した鋼材試験片（焼入れ SUJ2）に対して回転するサファイアリングを押し付けて焼付きを発生させた。XRD 測定は2次元検出器（PILATUS 300K）を用いて 30 Hz で検出した。

摩擦係数が増加するまでは XRD 測定ではマルテンサイトのみが観察されていたが、約 0.6 秒間の内に摩擦係数が急上昇し、それに伴いオーステナイトピークが出現し塑性流動の進展が観察された。

(7) 可視光応答型 P 型半導体材料の XAFS 解析^[8]

可視光照射により高い光カソード応答を示す CaFe_2O_4 電極材料に Ag, Cu または Au などの金属元素を添加すると光応答が向上する。特に Ag の添加では飛躍的な光カソード応答の向上が認められている。これらの添加元素の役割を明らかにするため、XAFS 解析を行った。電極は CaFe_2O_4 と上記の添加元素を約 180 nm の厚さに共スパ

ッタすることにより成膜した。Fe K 吸収端の XAFS 測定には He 置換転換電子収量法を用いた。XANES スペクトルではプリエッジピークの強度に添加元素による違いが認められた。無添加電極に比べて Ag 添加したものではプリエッジピーク強度が低下し、Cu や Au 添加したものでは、プリエッジピーク強度は増大した。これらの結果は、Fe の周りに八面体配位している 6 つの酸素がやや歪んでおり、Ag 添加ではこの八面体の対称性が向上しており、Cu, Au 添加では対象性が低下していることを示している。EXAFS 解析からも上記を支持する結果が得られている。

参考文献

- [1] 長井康貴 他：SPring-8 利用課題実験報告書 2013A, 2013B7001
- [2] Y. Nagai et al.: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, (2013) 8443.
- [3] 原田雅史 他：SPring-8 利用課題実験報告書 2013A7003, 2013B7003
- [4] 野中敬正 他：SPring-8 利用課題実験報告書 2013A7008, 2013B7008
- [5] 木村英彦 他：SPring-8 利用課題実験報告書 2013A7012, 2013B7012
- [6] 青木良文 他：SPring-8 利用課題実験報告書 2013A7013, 2013B7013
- [7] 林雄二郎 他：SPring-8 利用課題実験報告書 2013B7021
- [8] 野中敬正 他：SPring-8 利用課題実験報告書 2013B7022

(株) 豊田中央研究所 分析・計測部
堂前 和彦