

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。これまでの6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、豊田ビームラインの現状と主な研究成果を示す。

2. ビームラインの概要

2-1 全体構成

豊田ビームラインは中尺ビームラインで、リング棟内には光学ハッチのみがあり、主な設備はリング棟外の豊田ビームライン実験棟内に設置してある。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（図1）。第1光学系は光学ハッチ内の横振りミラー、実験ハッチ1内のコンパクト分光器と高次光カット用の縦振りミラーからなり、主に高速XAFS測定に用いている。ミラーの湾曲機構を用いることで、試料位置でのビームサイズを0.2～数mmまで可変にすることが可能である。第2光学系は、基本的には、光学ハッチ内の2結晶分光器だけの構成で、高次光カットが必要な場合は実験ハッチ1、2内の縦振りミラーを用いる。さらに実験ハッチ3にK-Bミラーが設置してあり、最大エネルギー50 keVで約1 μmのマイクロビームを利用することができる。XAFS以外のほとん

どの測定には、この光学系を用いている。

2-2 測定手法

現状の豊田ビームラインで利用できる測定手法は、実験ハッチ2でXAFSとSAXS、実験ハッチ3でXRDと走査型3DXRDである。以下に簡単に特徴を示す。

(1) XAFS

専用に開発したコンパクト分光器による高速測定を特徴としている。コンパクト分光器はSi(111)およびSi(220)のチャンネルカット結晶を、それぞれサーボモーターに直結して最速50 Hzで結晶を回転振動させることで、10 msecでのスペクトル測定を可能としている^[1]。コンパクト分光器で測定できるエネルギー範囲は4.5～45 keVである。計測系には高速な24bit A-D変換器（National Instruments製PXI-5922）を用いることで高いS/N比での測定を実現している。

各種の*in situ*測定技術も開発しており、XAFS・XRDの同時測定も実現している。特に力を入れている排ガス浄化触媒の*operando*解析を実現するために、3種類の混合ガスを切り替えて触媒にガスを流通させ、排出ガスを高速に分析できる、ガス反応解析システムを常設している。

2014年度にはXAFS関係の実験課題は6テーマ実施している（A,B期を同一テーマで実施したものはひとつとカウント）。

(2) SAXS

カメラ長は数十cmの広角から4.5 mまでの小角測定が可能となっている。検出器にはDECTRIS製PILATUS

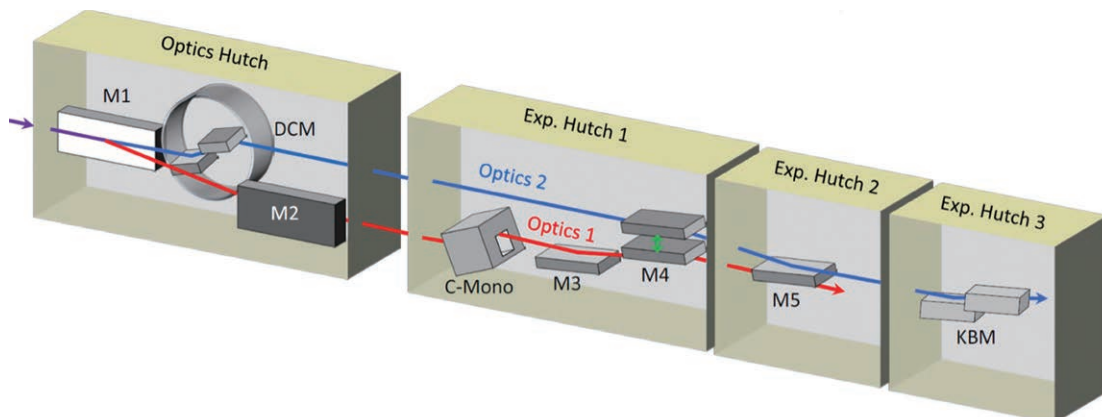


図1 豊田ビームラインの光学系の構成

300Kを用いている。SAXSでも各種の *in situ* 測定技術を開発しており、最近樹脂の射出成形時の構造形成過程のその場観察を実施している^[2]。

(3) XRD

水平2θ軸を有するX線回折用の多軸ゴニオメーター(Huber製)を設置している。検出器としてPILATUS等の2次元検出器を用いた回折測定を可能とするため、新規に回転型スパイラルスリットを開発し、試料中の任意のピンポイント領域からの回折ピークの測定を可能としている。スリット形状を検討したことで、測定領域や回折角を変化させた際にも測定領域が一定になるようになっている^[3]。

(4) 走査型3DXRD

多結晶金属の結晶構成を非破壊で解析する3次元XRD手法はいくつか提案・開発が成されているが、我々が必要とする実用的な材料の解析には原理的に困難な点があるため、オリジナル技術として走査型3DXRD手法を開発してきた。2013年度までに原理検証実験は終了しており、2014年度に高エネルギーマイクロビームを用いた高分解能での3DXRDの再構成に成功し、本技術の開発をほぼ完了した^[4]。

3. 主な研究成果

(1) 小角/広角X線散乱法を用いた射出成形機金型内における熱可塑性樹脂の結晶化過程その場観察^[2]

樹脂成形品の物性は、成形条件(温度、圧力、せん断力など)に大きく依存する。射出成形機金型内における階層構造形成メカニズムを明らかにすることは機能・物性制御の観点から極めて重要である。これまでに放射光X線散乱法を用いた射出成形機金型内構造形成過程のその場観察システムの構築を行ってきた。本システムを用いて

ポリフェニレンサルファイド(PPS)の結晶化過程を観察した結果について報告する。

X線のエネルギーは15 keV、カメラ長は4.5 m (SAXS) および0.2 m (広角X線散乱: WAXS) を用いた。PPSの溶融温度は300°C、金型温度を110, 140, 170°Cと変えた成形条件とし、各条件における結晶化過程を観察した。

SAXS/WAXSスペクトルのピーク面積の時間変化を評価した(図2)。SAXSピークはラメラ(板状結晶)の数、WAXSピークは結晶性に対応する。金型温度110°Cでは急冷され結晶化が進まないために、SAXS, WAXSどちらにおいてもピークは観測されなかった。金型温度140°Cと170°Cにおいては、金型温度に依存せず約2~3秒の誘導時間を経て結晶化が始まり、約30秒後に成長は終了した。金型温度が異なっても、結晶成長にかかる時間はほとんど変わらず、成長速度に違いがあることがわかった。

(2) 放射光X線を用いたLiイオン電池正負極反応の同時測定^[5]

リチウムイオン二次電池を安全に使用するためには、温度、電圧、電流など通常領域を超えて使用された場合における正負極と電解液の複雑な反応を明らかにする必要がある。これらの反応を同時に解析するため、XAFS-XRDの同時測定を確立し、充放電中の正極の電子状態や負極の結晶構造を追跡している。通電時の正負極のLi量変化を推定し、温度によって副反応の量がどのように変化するか検討した結果を報告する。

正極活物質に $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ を、負極活物質に黒鉛を用いたアルミラミネートセルを用い、透過法XAFS(Ni-K吸収端、Co-K吸収端)による正極の測定と2次元検出器(PILATUS)を用いた負極のXRD測定を行った。充電条件は、SOC0%から2C相当の電流値にて行った。測定時のセル温度を室温、50°C、80°C、100°Cにて評価を実施した。

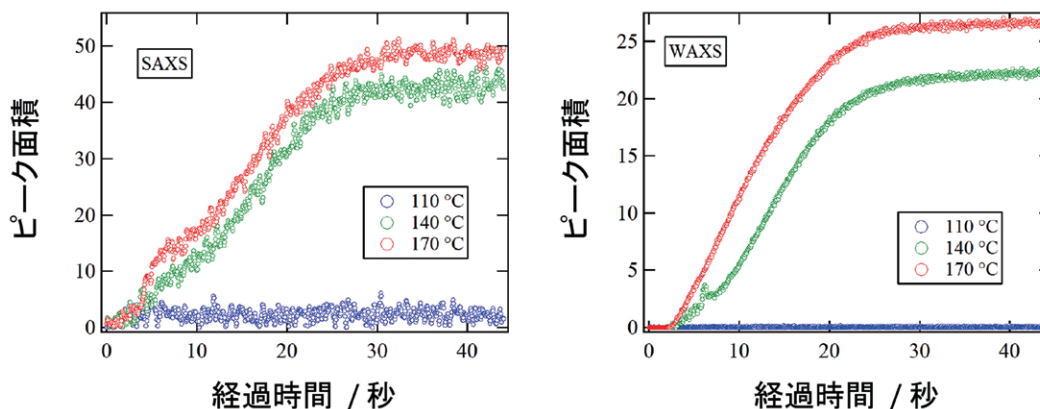


図2 (左図) SAXSで観測されるPPSラメラ結晶の長周期ピークのピーク面積の時間変化、(右図) WAXSで観測される結晶構造由来のピークのピーク面積の時間変化

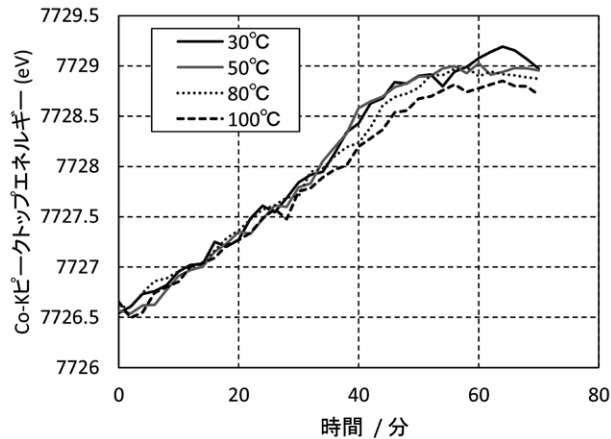


図3 Co-K吸収端ピークトップエネルギー変化の温度依存性

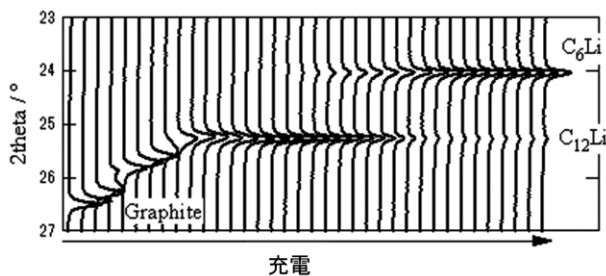


図4 黒鉛負極のXRDプロファイル (100°C)

充電中のNi-K吸収端は温度による明確な違いは確認されなかったが、Co-K吸収端では温度上昇によりピーク形状の変化挙動に差が見られた (図3)。このことは、Coの酸化領域では正極で副反応が生じていることを示唆している。

黒鉛負極のXRDスペクトル中の24～27°付近の002反射ピークに注目し、黒鉛中のLi量を推定した (図4)。充電の進行とともに黒鉛から複数の相変化を経てC₁₂Liに対応するピークが25°付近に出現し、さらに充電が進行すると24°付近にC₆Liのピークが出現する。ただし、100°Cの測定ではC₁₂Liのピークが一部残存しており、完全には充電されていないことが分かった。

参考文献

- [1] T. Nonaka et al.: *Rev. Sci. Instrum.*, **83**, (2012) 083112.
- [2] 原田雅史 他: SPring-8利用課題実験報告書 2014A7003, 2014B7003.
- [3] 木村英彦 他: SPring-8利用課題実験報告書 2014A7012, 2014B7012.
- [4] Y. Hayashi et al.: *J. Appl. Crystallography*, **48**, (2015) 1094.
- [5] 野中敬正, 西村友作 他: SPring-8利用課題実験報告書 2014A7008, 2014B7008.

(株)豊田中央研究所 分析・計測部
堂前 和彦