

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月にコミショニングを行い、2009B期より利用を開始している。ビームライン建設は2段階に分かれており、2009年度末までに、高速XAFS測定技術を中心とした第1期分が完了し、2011年度より第2期の設備導入を進めている。第2期では、豊田ビームラインのもう一つの柱である3次元X線回折（3DXRD）法の実現を一番の目的としているが、他の汎用的な分析手法の導入も同時に実施している。これらの設備導入は2012年度中に完了予定である。

2. ビームライン・実験装置の概要

2-1 全体構成

豊田ビームラインの構成上の特徴は、光源に真空封入ターパーアンジュレータを用いていることと、中尺ビームラインで実験ハッチをリング棟外の専用実験棟（豊田ビームライン実験棟）に設置していることである。光学ハッチをリング棟の実験ホールに設置し、実験棟には3つの実験ハッチを設置している。実験棟には、化学準備室やグローブボックスも設置されており、試料調整、測定および光学系コントロールはすべてここで実施している。

2-2 光学系

豊田ビームラインのもうひとつの特徴は、独立した2つの光学系を有することである（図1）。

第1の光学系は主に高速XAFS測定を目的としたもので、2組の平面ミラー対と液体窒素冷却されたコンパクト分光器で構成されている。ミラーは上流に横振りミラー対を設置し、コンパクト分光器の下流に縦振りミラー対を設置している。前者は高エネルギーX線を、後者は高次光カットを目的としている。第1ミラー以外は湾曲可能で、ビームサイズを試料位置で縦0.2～4 mm、横1 mm～20 mmまで可変にすることができる。

第2の光学系は第1ミラーを退避させることにより、途中の光学機器を液体窒素冷却された2結晶分光器と2組のスリットだけの構成としている。2結晶分光器から試料位置までは80～90 mあり、小角散乱測定やマイクロビーム形成に有利な光学系となっている。実験ハッチ3には平均入射角1.2 mradのK-Bミラーを設置し、50 keVまでのX線をサブミクロンに集光できる予定である。

2-3 XAFS

4.5～50 keVのエネルギー範囲での測定を実現するために2つのコンパクト分光器を用いている。低エネルギー用（約4.5～28 keV）にはSi(111)、高エネルギー用（約6.5～50 keV）にはSi(220)のチャンネルカット結晶を用いている。各々の結晶はサーボモーターにより直接駆動され、プログラムにより任意の動作が可能となっている。現在はXAFSスペクトル取得用に速度の異なる3つの測定モードを用意している。実験ハッチ2には、ガス雰囲気下での*in situ*実時間測定を目的に、高速ガス反応解析システムを

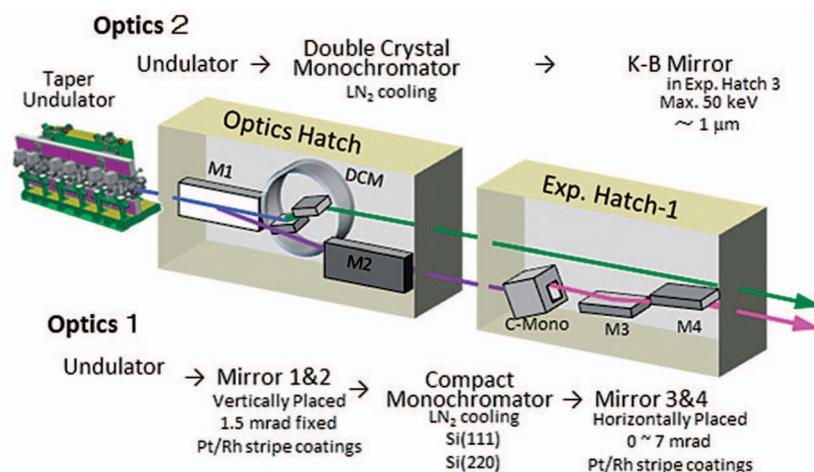


図1 豊田ビームラインの光学系構成
Optics 1と2の切り替えはM1の挿入/退避による

設置している。さらに、各種の機能材料評価と *in situ* XAFS測定を組み合わせた解析を実施するため、XAFSの自動測定プログラムを用意した。このプログラムにより、前記の3つの測定モードと外部トリガーや繰返しを任意に組み合わせた複雑な測定の自動化が実現している。

2-4 X線回折・小角散乱

X線回折用に多軸ゴニオメーター（Huber製）を導入した。一般的な $\theta - 2\theta$ 測定に加えて、面内回折、応力測定等の測定を可能としている。

小角散乱用の2次元検出器としてDECTRIS製PILATUS 300Kを導入した。カメラ長は最大で約5 mである。

2-5 走査型3DXRD顕微鏡

3DXRD法による金属材料内部の塑性変形挙動を非破壊で観察する手法は、これまでも複数報告されている^[1]。しかし、主に試料断面の結晶粒数の制限から実用材料の解析への適用は難しいと考えられた。そこで、我々は3DXRDを応用した走査型3DXRD顕微鏡法を提案している。この手法では、結晶粒径より細いマイクロビームを用いて一度に回折に関わる結晶粒数を少なくすることできるため、実用材料の観察に有利となる。現在、本手法の実証実験と本測定用の測定機器の導入・立上げを進めている。

3. 利用状況

2011年度に実施した実験課題数は26件であった。測定対象は排ガス浄化触媒や二次電池等の自動車に関する環境・エネルギー関連材料が中心であるが、他に、ゴム材料や半導体材料の測定に加えて、3DXRDの予備検討実験を実施した。測定手法としては、XAFS測定が全体の約7割を占めており、他には回折による応力測定、小角散乱を行った。

4. 研究事例

豊田ビームラインを用いた成果として2011年度には、論文4報、雑誌等への投稿2報、口頭発表3件およびポスター発表2件の発表を行った。それに加えて、第8回SPRING-8産業利用報告会において、第2回豊田ビームライン研究発表会として口頭発表2件とポスター発表9件を実施している。ここでは、豊田ビームラインでの技術開発を主とした研究事例を2件紹介する。

(1) リチウムイオン電池正極材料の昇温XAFS・XRD解析^[2]

ハイブリッド自動車や電気自動車に用いられているリチウムイオン電池が高温にさらされた際に生じる正極物質の化学変化を調べた。そのために、試料を昇温させながら透過XAFS、転換電子収量XAFSおよびXRDが測定できる手法を新たに開発した。

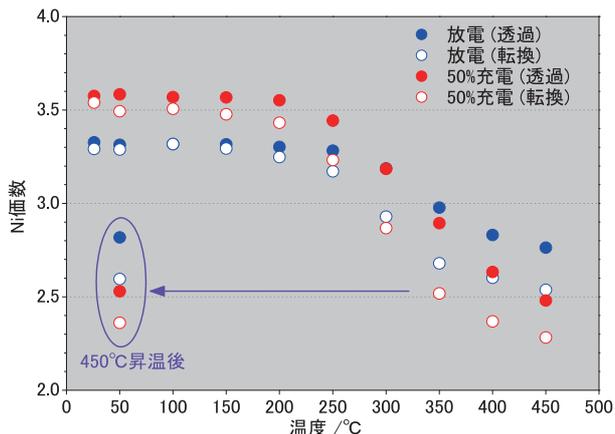


図2 XANESスペクトルから見積もったNi平均価数の温度依存性

リチウムイオン電池を放電状態、50%充電状態に調整した後、電池を解体して取り出した正極（活物質： $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ ）を試料として用いた。新規に開発した昇温透過XAFS・XRD計測装置を用いて、室温から450℃までのNi K吸収端XAFSスペクトルおよびX線回折プロファイルを取得した。同じく新規開発した昇温転換電子収量法XAFS検出器を用いて、同様の温度条件下でのNi K吸収端転換電子収量XAFSスペクトルを取得した。転換電子収量法XAFS検出器への試料マウントは、グローブボックスを用いて大気非暴露環境下で実施した。

図2にXANESスペクトルの化学シフトから見積もったNi平均価数の温度依存性を示す。温度上昇に伴いNi価数は低下していき、その低下速度は、バルク（透過）よりも表面（転換電子）の方が、また、放電状態よりも50%充電状態の方が早いことがわかった。さらに、450℃昇温後に50℃に冷却しても、低下した価数は元には戻らなかった。価数の低下は、温度上昇に伴って2価のNiを含有する結晶相が生成したためであると考えられる。回折測定（図3）からも低価数Ni相の生成を示唆するようなプロファイルが得られた。これらの結果から、本手法が高温における正極材料の状態解析に有用であることがわかった。

(2) 走査型3DXRD顕微鏡の開発^[3]

オリジナル技術として提唱している走査型3DXRD顕微鏡法の原理検証実験を進めた。本手法は、最終的にはマイクロビームを用いて数 μm の空間分解能の結晶粒分布を得る予定である。現状ではマイクロビーム形成ができないため、図4に示す構成のように40 keVのX線をスリットで細く絞ったビームを用いて実証実験を行った。試料は平均結晶粒径を約60 μm に粗大粒化した純鉄（フェライト単相）ワイヤ（500 μm 径）を用いた。

3次元像は、試料を ω , x 方向に走査して、回折斑点像を解析することにより断面の2次元結晶方位分布を再構成し、それを z 方向に走査することで得られる。図5に断面

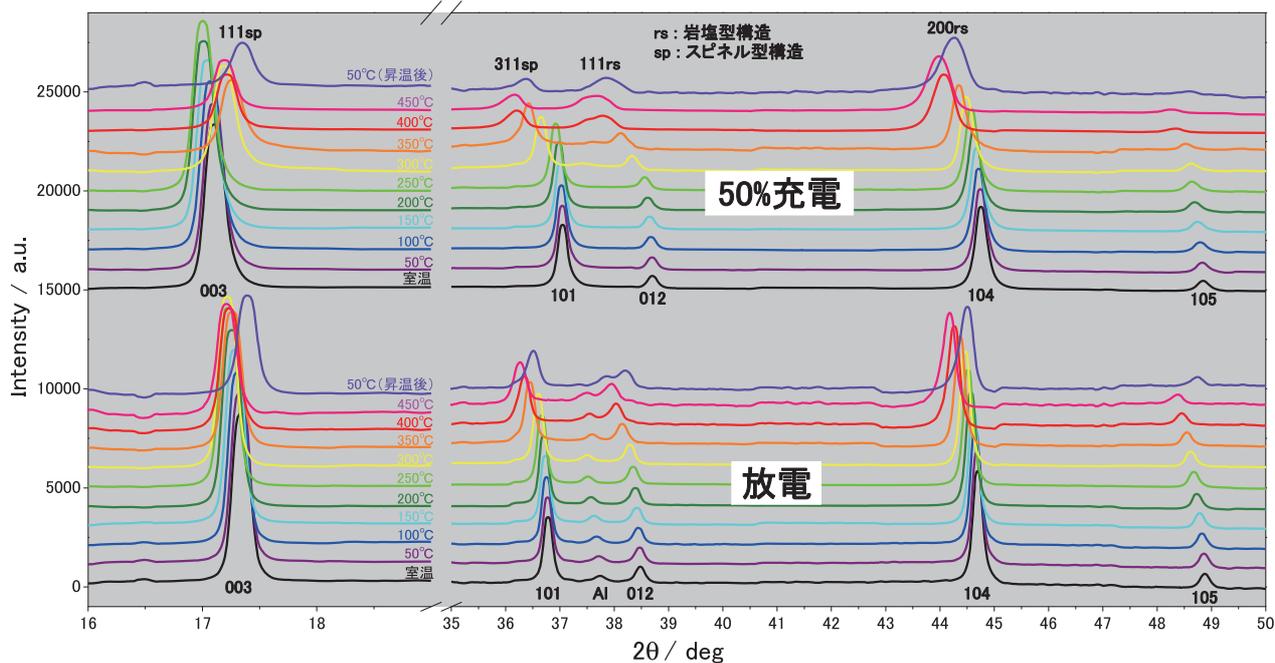


図3 X線回折プロファイル
(検出器：FPD、入射X線エネルギー：8.0 keV)

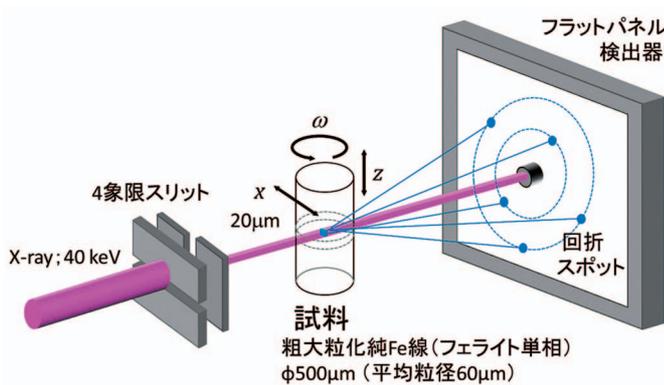


図4 走査型3DXRD顕微鏡法実証実験の構成

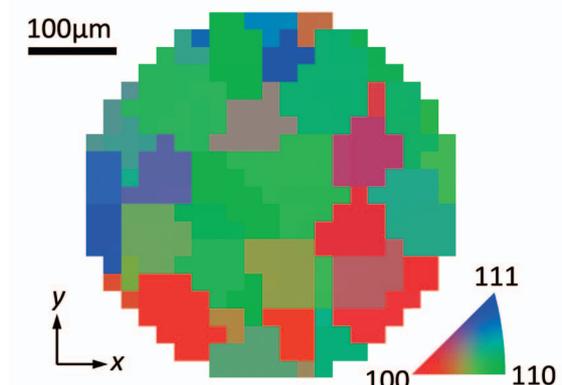


図5 ワイヤ中心部φ 400 μmの2次元結晶方位分布再構成例。1ピクセルは20 μm²

の結晶方位分布を再構成した例を示す。ビーム径と同程度の分解能の結晶方位分布を得ることができた。隣接するピクセルの結晶方位に連続性が見られることより、本手法の原理検証ができたと考えられる。

[3] 林雄二郎、広瀬美治：SPring-8 利用課題実験報告書 2011B7002

(株)豊田中央研究所 分析研究部
堂前 和彦

参考文献

- [1] 例えば、H.F. Poulsen, "Three-Dimensional X-Ray Diffraction Microscopy" Springer (2004).
- [2] 野中敬正 他：SPring-8 利用課題実験報告書 2011B7008