

# 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カ年度にわたって、大幅な設備更新・改造を実施した<sup>[2]</sup>。2013年度には、中間評価を受け、「継続」の評価結果を得た。また、回折計の高度化のため、多次元検出器装置(二次元検出器PILATUSと一次元検出器MYTHEN)、及び、同多次元検出器を有効活用するため、in situ実験に適した高温雰囲気制御が可能な加熱試料台を導入し、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ペ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。

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、他にライト検出器、転換電子収量検出器を備え、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

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

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。

2014年度は、X線カメラの高分解能化のため、新たなシンチレータを導入した。またBL16B2モノクロメーター付近の真空排気系の強化や、BL16B2でPILATUSを利用する際に使用するドライバーコントローラ等の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2014AB期(2014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、XAFS装置利用が85%程度まで減り、X線回折装置利用が10%に増加し、残りをX線トポグラフィ装置の利用が占めた。これは、2014年度からBL16XU

[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)(2015年3月現在、50音順)

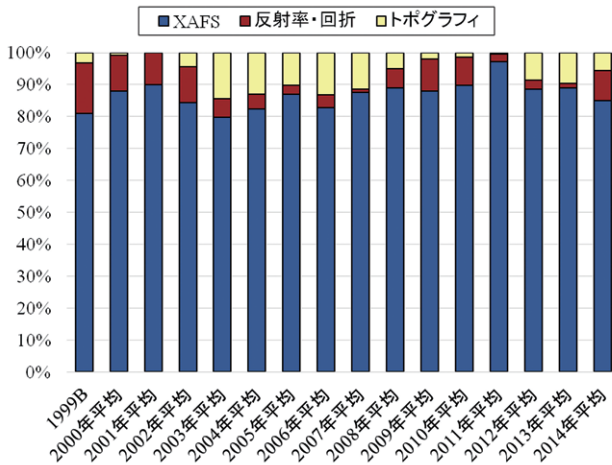


図1 BL16B2における実験装置別利用割合の年度別推移

に硬X線光電子分光 (HAXPES) 装置が入り、BL16XUの利用希望が過多となり、BL16XUのX線回折装置利用の一部がBL16B2のX線回折装置利用に移ったためと考えられ、今後も継続することが予想される。

一方、2014AB期の各社の利用研究課題の適用分野別の比率を、2013AB期と比較して図2に示した。2013AB期に比べて、2014AB期では、大電力用の化合物半導体や磁性薄膜などの「半導体」分野の利用比率が最も高くなった。大きな特徴としては、リチウムイオン二次電池をはじめとした「電池」分野への適用が大幅に減り、「燃料電池・触媒」分野の比率は大幅に増加したが、環境・エネルギー分野での研究対象とする材料がシフトしたというわけではないと考える。

#### 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

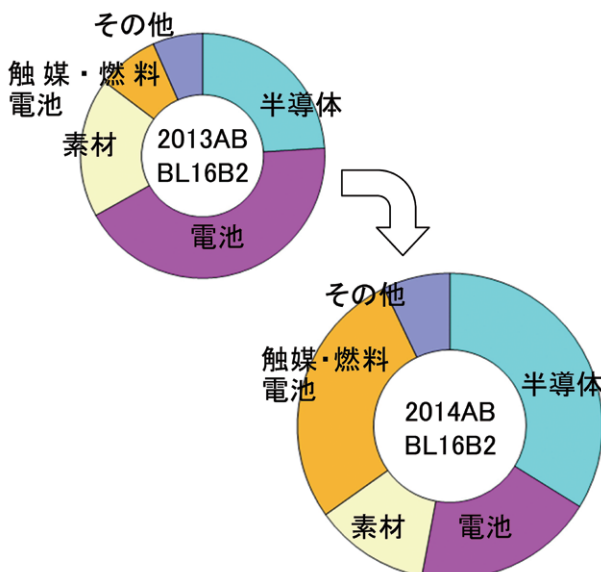


図2 BL16B2における利用研究課題の適用分野別比率

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。2014年度には、第14回サンビーム研究発表会（第11回SPring-8産業利用報告会）(2014年9月4, 5日、姫路市商工会議所ビル)にて、ポスター発表23件、口頭発表6件を行うと共に、『サンビーム年報・成果集Vol. 4 2014』を発刊した<sup>[3]</sup>。発表会終了後にサンビームID・BMの見学会を開催した。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<sup>[4]</sup>及びビームラインに展示したポスターにて公開されている。

以下に、in-situ二次元XAFS技術を実用材料に適用する技術検討事例を紹介する<sup>[5]</sup>。

二次元XAFSはX線イメージングとXAFSを組み合わせた測定手法である。面内スペクトルの同時測定が可能であり、多点測定を行うことなく位置分解データの取得が可能となるため、電池材料における反応分布評価等への活用が期待される。サンビームにおける技術領域拡大を目指し、各社において実用的な二次元XAFS測定を行う際の事前検討に資するため、共同作業として実用材料を用いたin-situ二次元XAFS測定を実施した。

試料として産業分野における測定ニーズの高い電池材料を取り上げた。Li (Mn, Co, Ni) O<sub>2</sub>系正極をラミネートパックに封止し大気非曝露で測定に供した。また正極の反応分布における位置関係を確認できるよう、Li対極の大きさを正極よりも小さくした。測定中は3.9 Vから4.2 Vまでの充電と4.2 Vから3.0 Vまでの放電を3Cレートで行った。

測定は電荷補償における寄与の大きいNiに着目して行い、入射X線エネルギーをスキャンした二次元XAFS (XANESのみ) と、吸収端位置で固定した透過像連続撮影を行った。試料を透過したX線は浜松ホトニクス製シンチレータP20Eで可視光に変換後、CMOSカメラで検出した。

XANESスペクトルは取得画像から1点あたり100 μm四方の範囲を切り出して抽出した。Li対極と対向する部分、境界付近及び対向しない部分 (1.8 mm離れた部分) の3点におけるNi-K吸収端XANESスペクトルを図3に示す。位置による価数変化の有無の確認可能なスペクトルであることがわかる。

図4に、入射エネルギーを吸収端位置で固定して連続撮影した画像を処理して得た吸収率の分布を示す。画像左側の点線枠がLi対極の位置にあたる。充電状態に応じた顕著な吸収率変化が確認され、高レート充放電時のNi価数変化分布を可視化することができた。

今回の共同作業を通じてin-situ二次元XAFSを実施す

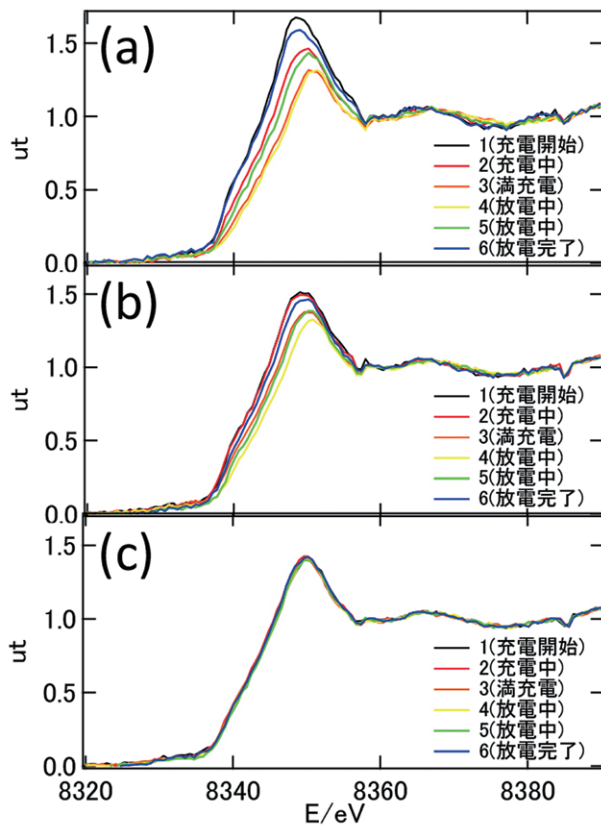


図3 充放電時のNi-K吸収端XANESスペクトル変化  
(a) 対向Liあり、(b) 境界付近、(c) 対向Liなし

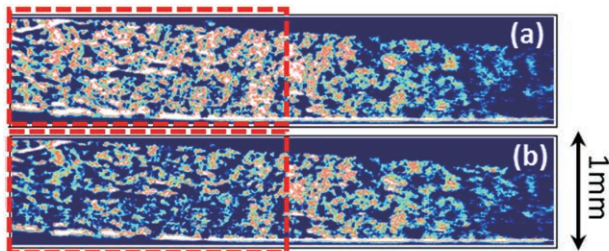


図4 Ni-K吸収端XANES吸収端位置での吸収率分布  
(a) 充電開始時、(b) 満充電

る際のセットアップ、必要時間及び取得データの質についての情報共有が進んだ。手法及びサンビームの今後の活用推進と各社成果の創出が期待される。

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.4 (2015) p.23-86.

- [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] 高尾直樹、他：第15回サンビーム研究発表会(第12回産業利用報告会) 予稿集, S26/P65 (2015.9.4 川崎市産業振興会館).

株式会社日立製作所 研究開発グループ  
上田 和浩