

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 (サンビームID) とともに13企業グループ^[脚注1] からなる産業用専用ビームライン建設利用共同体が管理・運営するビームラインである。1998年8月の専用ビームライン据付工事着工申請書承認をもって設置利用を開始（各社利用は翌年10月から開始）し^[1]、2008年8月に満10年を迎えると共に、今後10年間のビームライン利用に関する契約更新を行った。また併せて実験装置の更新・機能アップを図っている^[2]。

2. ビームライン・実験装置の概要^[3]

BL16B2の基本仕様を表1に示す（実験装置の配置は前節BL16XUの図1を参照のこと）。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二結晶単色器との組み合わせで、広い波長範囲のX線エネルギーが利用可能になっている。光学ハッチ内には高調波除去・集光用のベントシリンドリカルミラーも設置されている。実験ハッチ内には、光源に近い上流側に大型実験架台、下流側にX線回折装置が配置されている。大型実験架台は、実験配置の自由度を確保できるよう表面を平滑仕上げとし、設置した2台のゴニオメータを用いて、XAFS測定、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、X線回折装置では、XAFS測定のX線回折や高エネルギーX線

を用いた回折実験が可能である。また、COやNOなどの毒性ガスや、 H_2 や CH_4 等の可燃性ガスをBL16B2実験ハッチに安全に供給し排気するための「その場計測用ガス設備」やXAFS測定時間の大幅短縮を可能にするQuick XAFS計測系（2009年度は19素子SSD検出器用Quick XAFS測定系を導入）を備えており、これらを併用することで、触媒などの材料の反応ガス中での変化過程を時分割でXAFS解析することも可能である。

3. 利用状況

2009年度のBL16B2における装置別の利用割合を図1に示す。利用開始以来、XAFS測定が大部分のビームタイムを占める状況は変わらず、今年度は90%を超える状況となっている。但し2008年度～2009年度の実験設備の更新に伴いX線回折装置が同じハッチ内に設置されたため、主測定はXAFSであるがビームタイムの一部を割りX線回折測定を行う等のケースもあり、XAFS測定のみが増加しているかどうかについては明確でない。また利用分野については、図2に示すように前年度と比較すると電池分野が減少しているが、測定手法と比較すると利用分野については単独の分野への偏りは見られず、適用分野の多様化が進んでいることが判る。また、特に表記はしていないが、どの分野においても実環境に近い状況でのin-situ測定が見受けられ、

表1 BL16B2の基本仕様

光源	偏向電磁石
光子エネルギー	4.5 keV～113 keV
単色器	可変傾斜型二結晶 (Si (111)、Si (311)、Si (511))
光子数	～ 10^{10} photons/s
ビーム径	0.1 mm (H) × ～0.1 mm (V) ミラー使用 60 mm (H) × ～5 mm (V) ミラー無し、 Si (311) 設計値
設置機器 手法	実験架台 (XAFS、トポグラフィ、X線 イメージング) X線回折装置 (X線回折、反射率測定) その場計測ガス設備

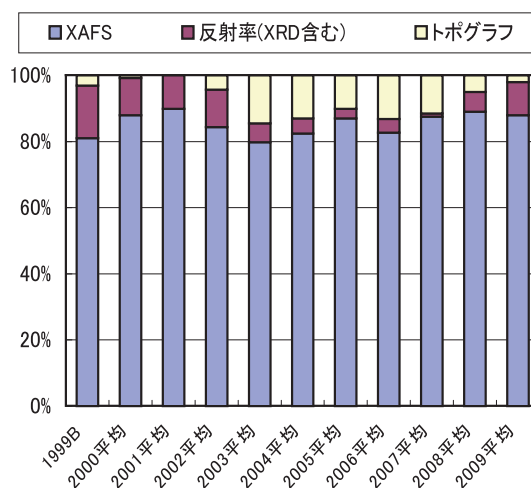


図1 BL16B2実験装置の利用割合

[注1] 川崎重工業、神戸製鋼所、住友電気工業、ソニー、電力グループ（関西電力、電力中央研究所）、東芝、豊田中央研究所、日亜化学工業、日産自動車（2010年4月より、2010年3月までは日本電気）、パナソニック、日立製作所、富士通研究所、三菱電機（2010年4月現在、50音順）

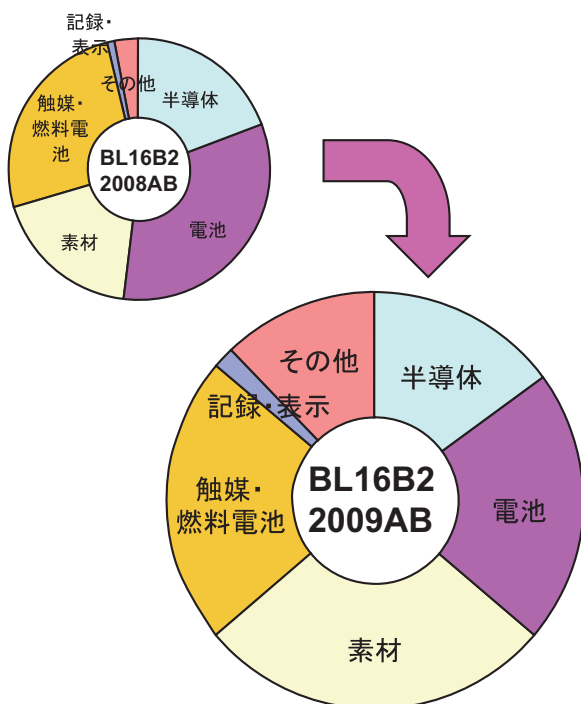


図2 BL16B2の利用分野

自由度の高い実験配置を可能とした設備を生かし、各社ニーズに一層マッチした特色のある実験が行われていることを示唆している。

4. 成果の紹介・研究事例

BL16B2を利用した研究事例・成果については、各社から学会・論文等の形で発表されているが、サンビーム共同体としてはサンビーム研究発表会でまとめて発表を行って

いる。2009年度については「第1回SPRing-8合同コンファレンス」の一部として「第9回サンビーム研究発表会」を開催し、共同体の成果を発表するとともに発表内容をまとめた報告書を発行している。以下に代表的な例としていくつかの研究例を示すが、ここで紹介しきれない研究事例・成果については、サンビームWEBサイト^[4]やサンビーム研究発表会報告書等を参照していただきたい。

(1) 2次元XAFS法を用いた二次電池材料の価数分布評価^[5]

2次元XAFS法はXAFSとX線イメージングを組み合わせた手法であり、元素状態（価数）の面内分布を迅速に把握することが可能となる（図3）。本手法を用いてNi-MH二次電池の充放電に伴って変化する正極活性物質のNi価数の空間的分布の観察を試みた。試料として充放電させながらXAFS測定が可能なin-situセルに組み込んだNi-MH二次電池を用いた。検出器にX線CCDカメラを用い、Ni-K吸収端近傍で充放電に伴う吸収イメージの変化を測定したところ、導電材を含まない状態ではPt電極に近い領域からNi価数が変化しており空間的に不均一な充放電が生じているのに対し、導電材の注入によりこの現象が抑制できることを明らかにした（図4 (a)、(b)）。

(2) Liイオン二次電池正極材料のin-situ XAFS/XRD測定^[6]

携帯電子機器に使用されるリチウムイオン二次電池には年々『高容量化』・『高安全性』の要望が高まっている。その一端を担う正極材料の一つとしてLiMeO₂ (Me=Ni/Co/Mn)が挙げられる。これらの材料についてミクロ・マクロな原子構造の変化を把握する事は、電池材料に求められる『高容量化』・『高安全性』・『高寿命』と言った様々な特性向上を検

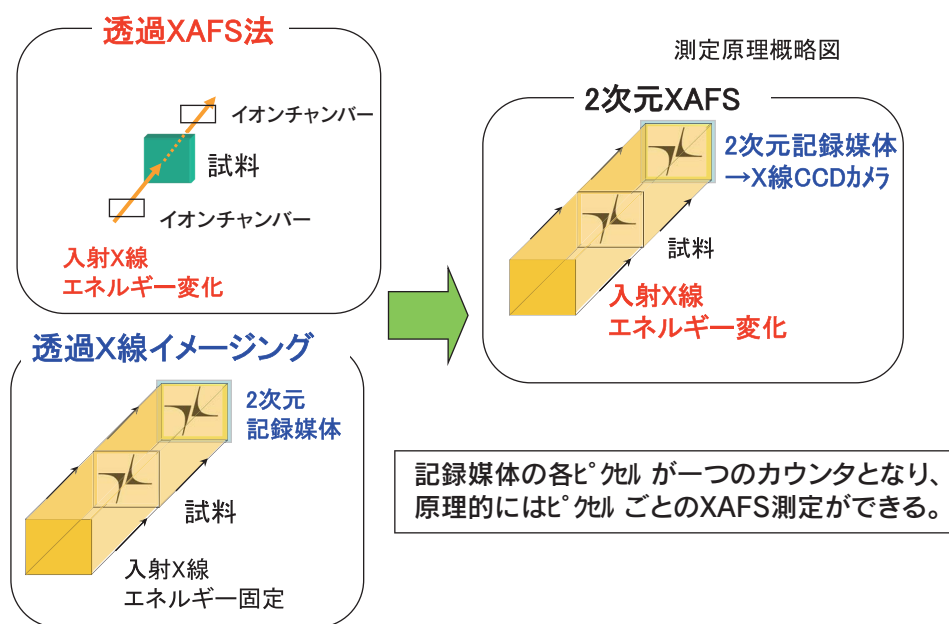


図3 二次元XAFS法の原理

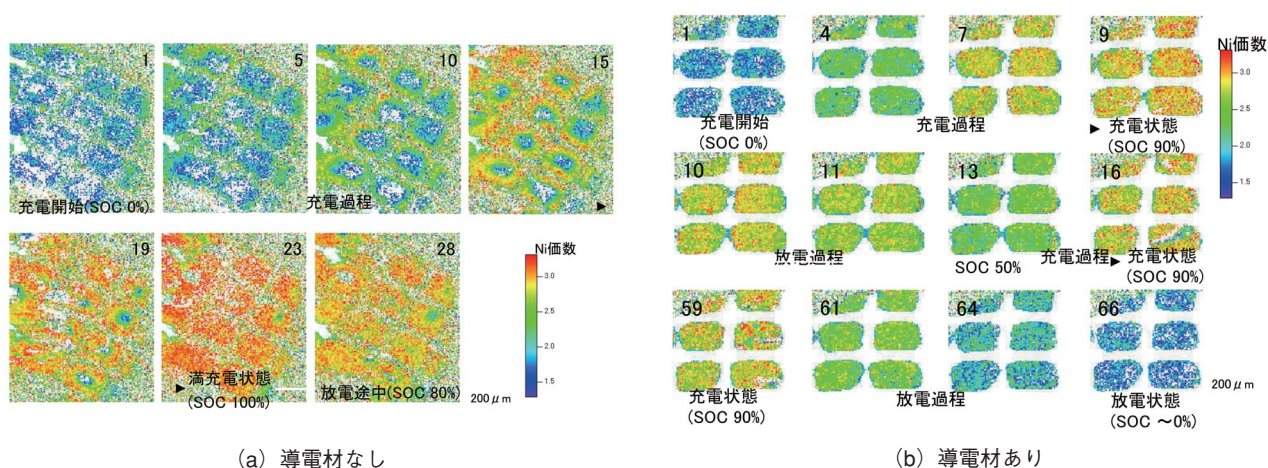


図4 (a、b) Ni吸収端近傍における透過イメージ

討する上で非常に重要である。そこで今回Li (NiCoMn) O₂の充放電過程における局所構造および平均構造をXAFS測定およびエネルギースキャン型XRD測定を同時に行うことにより評価した。図5にXAFS/エネルギースキャンXRD測定の実験配置を示す。本測定では検出器の角度掃引を行わずにエネルギースキャンのみによりXRD測定を行うため、主要なBragg反射ピークがカバーできる $2\theta = 75^\circ$ に検出器を設置した。また試料にはラミネート包装構造のLiイオン二次電池を用い、Mn~Co元素のK吸収端をカバーする範囲でQuick XAFS法によりエネルギースキャンを行った。図6 (a) にNi、Co、Mn各元素の充電状態に対するXANESプロファイル、図6 (b) にCu K α に換算したXRD測定結果を示す。Liイオン二次電池の充電状態の変化に伴い、各元素のXANESプロファイルおよびBragg反射プロ

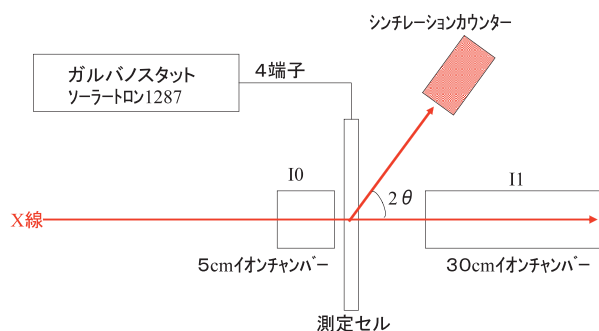


図5 XAFS/エネルギースキャンXRD測定の実験配置

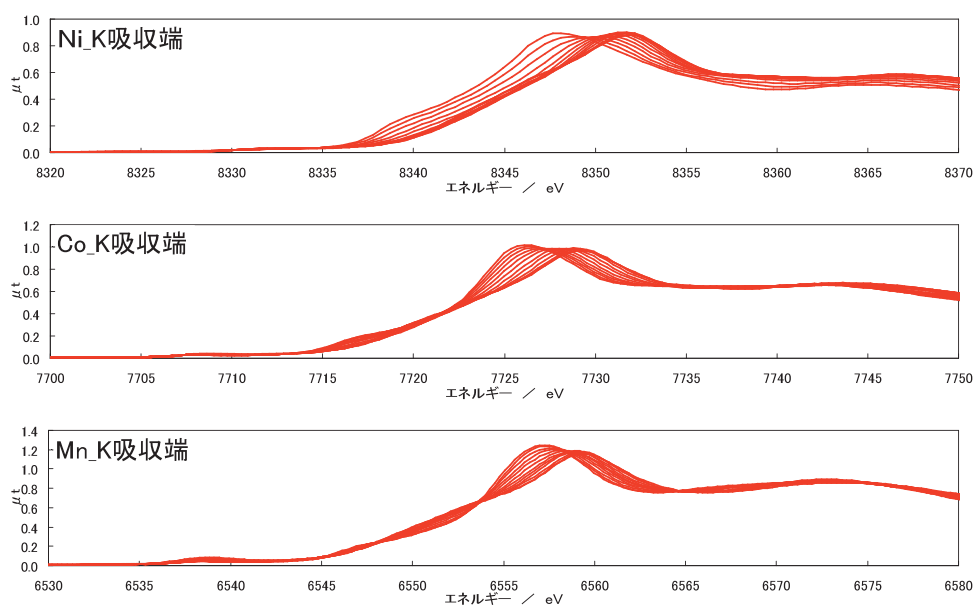


図6 (a) 充電に伴うNi、Co、MnのXANESプロファイル変化

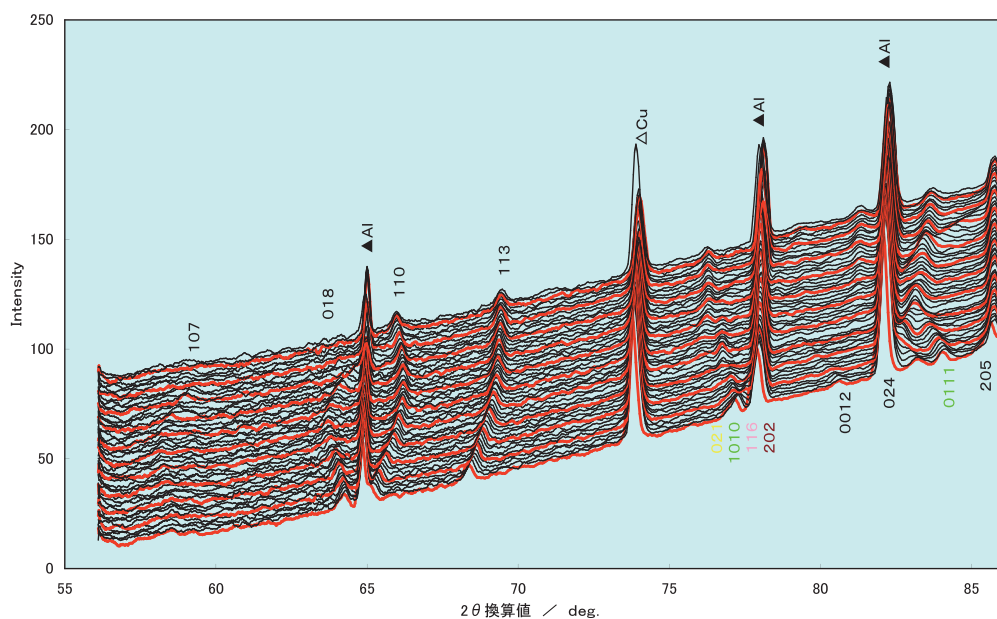


図6 (b) 充電に伴うNi、Co、MnのXRDプロファイルの変化

ファイルが大きく変化しており、本手法を用いることによりLiイオン二次電池の正極材料の局所構造および平均構造の変化の同時測定が可能であることが判る。

参考文献

- [1] 泉弘一、他：SPring-8利用者情報, **4** (1999) 20; 久保佳実：ibid. **6** (2001) 103.
- [2] 尾崎伸司：SPring-8年報2007年度 pp.129.
- [3] 稲葉雅之、他：SPring-8シンポジウム (2008/10/31、東京)
- [4] サンビームWEBサイト URL <http://sunbeam.spring8.or.jp/>
- [5] 山口、近藤、小林：第9回サンビーム研究発表会 (第6回産業利用報告会) 講演番号S-02 2009年9月
- [6] 吉田泰弘：第9回サンビーム研究発表会 (第6回産業利用報告会) 講演番号S-16 2009年9月

日亜化学工業株式会社 横浜技術研究所
川村 朋晃