兵庫県ビームライン年報・成果集

Status Report of Hyogo-Beamlines with Research Results

Vol. 3

2014

兵庫県ビームライン年報・成果集

Status Report of Hyogo-Beamlines with Research Results Vol. 3 (2014)

兵庫県立大学放射光ナノテクセンター

| | 目次 | |
|----|--|-----------|
| 巻頭 | 頁言 | Ι |
| 年 | 報 | III |
| | 兵庫県ビームライン BL08B2 | V |
| | 兵庫県ビームライン BL24XU | Х |
| | 施設運用および利用状況 | XV |
| 成 | 果 集 | 1 |
| | 粉末 X 線回折における無機化合物の評価 – Fe の異常散乱 – | 3 |
| | マイクロビーム X 線を利用した燃料被覆管材の酸化膜の局所応力解析手法の検討 (電中研)澤部孝史,園田健,古谷正裕,北島庄一 | 7 |
| | マイクロビーム広角 X 線散乱法を用いたポリプロピレンのフィルムキャスティング計算機シミュレー ションの評価 | 13 |
| | マアパタイト型イオン伝導体の粒界特性評価 (兵庫県立大学)嶺重 温,高野秀和,横山和司,松井純爾,津坂佳幸,篭島 靖 | 16 |
| | ポリビニルアルコールを用いたアクリル系エマルション皮膜の小角 X 線散乱 (SAXS) による構造解析 (日本合成化学)山本友之,井上俊満,西原優子,田村直久 | 22 |
| | In-situ Quick-XANES 測定による金属ナノ粒子焼結過程における銅価数変化の観察 (住友ベークライト) 福谷実希, 若林みどり, 首藤靖幸, 和泉篤士, (ナノテクセンター) 横山和司, 李 雷, 桑本法 漆原良昌, 首藤大器, 竹田晋吾, 中前勝彦, 松井純爾 | 26 兹生, |
| | エナメル質に形成された初期むし歯(初期う蝕)の再石灰化過程におけるその微細構造回復に与える リン酸化オリゴ糖カルシウムの影響の時空間的解析 | 29 |
| | 融点以上で流動結晶化させたアイソタクチックポリプロピレンの構造と物性の解析 (三井化学) 花本康弘, 國府田衛, 板東 治 | 33 |

| リチウムイオン二次電池負極断面のマイクロビーム XRF 法による元素マッピング (NEC) 戸田昭夫, 宮崎 孝, 弓削亮太 | 36 |
|--|--------|
| 放射光を用いたX線回折測定によるリチウムイオン二次電池のサイクル劣化解析 | 39 |
| (三夌化字)武田一樹,伊村宏之 | |
| 水中での眼内レンズの分子構造解析 | 43 |
| (参天製薬)上野勝之,(ナノテクセンター)桑本滋生, 中前勝彦 | |
| 活物質特性に及ぼす電極構造の影響の解明.................................... | 46 |
| (住化分析センター)末広省吾,福満仁志,高橋照央,島田真一,諸岡幸一郎 | |
| 小角 X 線散乱測定によるエネルギーデバイス材料のナノ構造解析 | 48 |
| (住化分析センター)中津和弘, 高橋照央, 霞浩 章 | |
| イオン液体前処理セルロースの微細構造解析 | 51 |
| (神戸大学)荻野千秋,(ナノテクセンター)桑本滋生 | |
| 天然ゴム結晶の応力下での変形挙動の解析・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ | 54 |
| (ナノテクセンター)中前勝彦,竹田晋吾,横山和司,松井純爾 | |
| 各種材料の X 線イメージングによる機構の解明 | 56 |
| (住化分析センター)高原達夫,高橋照央,福満仁志,木村 宏,東 遥介,中津和弘 | |
| XAFS によるエネルギーデバイス材料の局所構造解析 | 59 |
| (住化分析センター)高原達夫,高橋照央,福満仁志,木村 宏,東 遥介,藤本智成,中津和弘 | |
| 放射光 XRD による機能性材料の精密構造解析 | 61 |
| (住化分析センター)高原達夫,高橋照央,福満仁志,木村 宏,東 遥介 | |
| ネオジウム磁石の水素吸蔵脱離反応の解明.................................... | 64 |
| (日東分析センター)河辺雅義,柳澤輝明,近藤祐一,豊蔵浩之 | |
| 軍県ビームライン成果発表一覧 | 69 |

巻 頭 言

兵庫県立大学産学連携・研究推進機構 放射光ナノテクセンター センター長 篭島 靖

昨年度(平成25年度)より兵庫県ビームライン(BL08B2、BL24XU)と兵 庫県放射光ナノテク研究所の管理・運営が、(公財)ひょうご科学技術協会か ら兵庫県立大学放射光ナノテクセンターに移管されました。早いもので間もな く2年が過ぎようとしています。兵庫県が取り組む放射光の産業利用推進の体 制を再構築・強化し、産学連携・研究推進機構という全学組織を活かすことで、 ユーザの皆様が抱える課題の解決において、広く大学が保有する知を結集しや すくすることが狙いでした。徐々にではありますが、効果は現れてきているの ではないかと感じています。

本学は、硬X線用の兵庫県 BL と軟X線用リングのニュースバルを有してお り、硬軟両X線のオンサイト測定を提供できるという世界的にも希有な大学で す。今年度、機構内に兵庫県 BL・ニュースバル相互利用コーディネーターが 配置され、産業界に向けて窓口の一本化が図られました。利用者本位の体制の 構築に努めて参ります。

また、今年度は放射光の産業利用推進に加えて、兵庫県からの委託事業とし て「放射光・スパコン相互利用支援事業」を進めてきました。本事業に参加す る企業技術者を対象に、放射光と FOCUS スパコン等を利用した計算科学的手 法を活用する材料解析技術の修得を支援することなどを目的としています。第 一線でご活躍の方々に講師をお願いして、第一原理計算コードの基本操作実 習・アドバンス実習、高分子シミュレーションコードの基本操作実習などを行 いました。また固体物理学の基礎の座学の場も設けました。また神戸大学が申 請者の JST「我が国の未来を拓く地域の実現に関する調査研究」にも参画し、 京・FOCUS ならびに SPring-8・ニュースバルの産業支援体制について情報収 集・分析し、スパコンと放射光という科学技術基盤を持つ兵庫県の強みを最大 化する活動にも取り組んでいます。今後とも関係機関の皆様の更なるご指導・ ご支援を賜りたく、何卒よろしくお願い申し上げます。



年 報

兵庫県ビームライン BL08B2

1. はじめに

BL08B2は放射光の産業利用を目的として,BL24XU とともに兵庫県が国内の産業界に対して利用提供して いるビームラインである.産業界が利用しやすいシス テムを備え,多くの企業に利用頂いている.

BL08B2では産業界での利用ニーズの高い,小角 X 線散乱(SAXS),X線吸収微細構造(XAFS),イ メージング・CT,単色 X線トポグラフィ,粉末 X線 回折を備えている.以上の測定機能を基本として,動 的観察を可能とする実験設備や,測定手法の複合化, 高位置分解能化などの高機能化の整備も取り組んで いる.

以下に 2013 年度における各ステーションの利用状 況および今後の方針について報告する.

2. 実験ステーションの現状

幅広い産業分野での放射光利用を支援することを目 的として,BL08B2では複数の実験手法を提供してい る.各々の実験ステーションが活用され成果が得られ ているとともに,ビームラインスタッフがユーザの要 望に応じた整備を行っている.

2. 1 SAXS

2013年度も引き続き高分子材料を中心として幅広 い産業分野での利用があった.その中でも特にゴム材 料,蓄電池材料,触媒材料において,目的元素の電子 状態・局所構造と材料中の長周期構造との相関性評価 が可能なQuick-XAFS/SAXS/WAXS同時測定(利用 可能エネルギー:6~25.5 keV)の利用が増えた.今期 は利用ユーザーの要望をもとに,EXAFS領域も可能 とする改造,ならびに低濃度あるいは希薄な系も測定 対象とするためにLytle検出器を利用した蛍光 XAFS 測定との同時測定系を整備した.また不活性ガスの雰 囲気において蛍光 XAFS/SAXS/WAXSの同時測定 を可能とする加熱炉を独自に開発した.

以上のように,様々なニーズに対して SAXS 測定を 中心とした他手法同時利用の測定を適用できるよう, ハードおよびソフトの両面での整備に対応した.

また限られたビームタイム内で様々な実験条件での 測定を計画するユーザーが増えている.この状況にお いては、光学系や実験装置の切替え、調整時間を短縮 することが求められる.このうち測定系の変更をユー ザー側でも実行できるシステムの整備に取り組んだ. 今年度は 8~15keV のエネルギー範囲に限定した調整 システムを構築した.これにより異常分散測定といっ



図 1. BL08B2 ビームライン構成

た特殊な測定も容易に実行可能となった.また従来調 整に時間を要したカメラ長の変更を行わないままに, 測定角度域の調整をユーザーで実行することが可能と なった.

上記のような特殊条件下の同時測定や特殊試料台を 用いた実験では、いまだ長い調整時間を要している問 題がある.限られたビームタイム中にユーザーが多く の測定データを取得できるよう、今後は調整時間の短 縮化の工夫を進めていく予定である.

2. 2 XAFS

2013 年度においてもクリーンエネルギー分野での 利用が多くあった.リチウムイオン二次電池,燃料電 池,排ガス浄化用触媒の開発への応用である.

その中でも電池正極材のように、結晶構造と注目原 子周りの局所構造とを同時に評価したいとするニー ズや、両スケールにおける構造変化を動的に把握し たいとするニーズが増えている。この状況に対して Quick-XAFS と粉末 X 線回折の測定機能を連続的に 利用可能とする複合的分析機能を新たに整備した、検 出手段には PILATUS 100k を利用している。両測定 系のデータ取得の速さを活かして,高い時間分解能を 要する動的観察を可能としている。その性能検証のた めの実験を試みた、金ナノ粒子のペーストを評価用試 料として、加熱炉を用いて室温から 420°C までに昇 温させながら,その昇温過程における構造変化の観察 を試みた。測定機能の同時適用としては、粉末 X 線 回折測定に続いて Quick-XAFS 測定を行う連続的な ものであり、この1セットを 60 秒周期で繰り返し実 行した. 粉末 X 線回折は, 2θ 角を 26.5° に固定した 上で, PILATSU 100kの検出面が捉える角度領域を 1ショットで撮像した。得られる二次元回折パターン については、その場で一次元チャートに変換される測 定システムを整備している. この1測定当たりに要す る時間は5秒である。Quick-XAFSではエネルギー走 査範囲を 11.64keV から 12.93keV として試みた. 走 査時間は 30 秒である.

粉末X線回折の結果においては金の結晶構造が示 す回折ピークの角度幅が過熱処理とともに狭くなる様 子を捉え,結晶領域の成長を観察することができた. 図3にその結果を示す.

Quick-XAFS においても連続的に XAFS データが 取得されている.結晶構造と局所構造の時間変化を連 続的に,かつ繰り返し観察することができた. 今後は XAFS におけるエネルギー走査と同期させ た粉末 X 線回折の測定機能を追加し,異常分散を利 用した X 線回折も可能とする予定である.



図 2. Quick-XAFS と粉末 X 線回折の連続測定系.



図 3. Quick-XAFS と粉末 X 線回折の連続測定系応 用.金ナノ粒子の結晶成長過程の回折測定結果.

2.3 イメージング

蓄電池等のクリーンエネルギー分野ではプロセスに 対する材料構造の変化を捉える研究が実行されている 中で,電極材の内部構造を実空間イメージング法で観 察したいとするニーズがある.この場合,観察対象が 平板形状である場合が多い.このような試料形態にも 非破壊的な観察手法を適用するために,従来のCT機 能に加えて,平板型試料の三次元構造観察を可能にす るX線ラミノグラフィーの測定機能を追加した.

X線ラミノグラフィーの測定配置においては、光軸 に対して試料の回転走査軸を数十度傾ける必要があ る.この配置を実現するために、CT 測定用のステー ジ構成に対して傾斜ステージを追加搭載した.



図 4. X 線ラミノグラフィーの装置構成

またユーザーの利便性を考慮し, 試料ホルダのマウ ント方式は CT 用のものと共通化した. これにより CT とX線ラミノグラフィー間の測定配置の変更が容 易となり, 様々な試料形態に対する測定を迅速に実行 可能とした.

BL08B2 では画像再構成のデータ処理機能もユー ザーに対して提供している.マシンタイムの間にデー タ解析作業を実行可能とするために,演算処理速度を 目的とした専用計算機の整備も行っている.具体的に は,汎用の計算機に対してGPU (Graphics Processing Unit)を利用した並列演算処理機能を導入し,さらに 大容量メモリ (DRAM) を用いた高速データ転送化 の改造を図った.その結果,画像再構成に要する時間 が従来システムの場合の1/10以下に短縮することが できた.図5は平板形状である銅メッシュをX線ラミ ノグラフィーで測定した場合の画像再構成結果である.

データ解析処理の基本プログラムは JASRI から提 供されたものである.これをベースとして,操作経験 の浅いユーザーも利用しやすいようプログラムのイ ンタフェースは LabVIEW を用いて GUI 形式で作成 した.

2.4 単色 X 線トポグラフィ

2013 年度において2つの課題が実行された.いず れもシリコン半導体に代わる次世代材料として注目さ れるワイドギャップ半導体の開発に関係したテーマで ある.

SiC 半導体に関するテーマでは、ウェハに含まれる 結晶転位の測定が行われた. 市販 4H-SiC ウェハは、 六方晶の基底面 (0001) に、表面がほぼ平行であるも のが主流であり、エピタキシャル成長させるために、



図 5. ラミノグラフィー観察結果. 銅メッシュの画像 再構成例.

1120方向に4°オフさせて形成している.したがって, c 軸はウェハ表面垂直に対して4°の傾斜を有してい る.この場合において主に含まれる転位は, c 軸方向 <0001>にバーガースベクトルを持った「らせん転位」 と,基底面内方向<1120>にバーガースベクトルを 持った「刃状転位」「基底面内転位」となる.それら の転位の分布を,放射光ビームを利用することで鮮明 なコントラスト像が取得された.高品質結晶の開発に 対する貴重な情報として活用されている.

GaN 半導体のテーマでは,2013 年度に,Na フラッ クス法で作製された GaN 基板の結晶性評価を単色 X 線トポグラフィで観察する試みが実行された.試料の X線吸収係数が非常に大きいため,放射光の波長選択 性の特徴を活かし,高エネルギー X線を利用してい る.光子エネルギーは39.6 keV であり,表面が c 面 である結晶基板について1126 反射を利用した反射ト ポグラフを撮像した.図7に示すように,表面側と裏 面側とをそれぞれ観察し,異なるコントラスト像を得 ている.表面側が種結晶からの成長後期側に相当する と考えると,成長初期側である裏面との成長段階の差 が結晶構造の違いに関係していることを確認した.

2.5 粉末 X 線回折

2013年度は蓄電池材料への応用として,正極材中の 活物質が有する結晶構造に注目した研究が行われた. 放射光実験用として準備されたラミネート型電池セル が用いられ,充放電プロセスをその場で行いながら, 正極材中のNi系活物質の結晶構造変化が観察された. 放電開始の後,時間経過と共にリチウムイオンの挿入 に伴って,六方晶構造の活物質構造が僅かに格子定数



図 6. X線トポグラフィ実験構成.反射配置の場合.

の異なる結晶相へと変化する様子を動的観察によって 捉えている.また負極材のカーボン由来のピークシフ トからリチウムの挿入に伴う電極ステージ構造の変化 を捉えることに成功している.

この利用成果のように,粉末 X 線回折を利用した 研究では結晶構造変化の動的観察が主な応用となって いる. 蓄電池への応用に関しては XAFS が与える局 所構造と併せた多面的な材料構造評価のニーズも高ま りつつあり,前述の通り XAFS との分析複合化の改 造を進めている段階である.

また結晶構造解析の機能充実のために,第一原理計 算法の活用を検討している.高性能計算機を実験現 場とリンク活用可能とすることで,その場での構造シ ミュレーションによるデータ解析環境の実現も目指す.

3. 産業利用の状況に関して

2013 年度において兵庫県ビームラインの管理運営 組織が兵庫県立大学 放射光ナノテクセンターへ組織 変更された.この新組織においても産業界をメインと した放射光の利用支援の方針は継続している.

2013 年度は, SPring-8 全体のマシンタイムのうち, ユーザーへの利用提供の総数は 68 日間であった. 産 業分野の中でも化学製品, 電池・触媒テーマの利用が 多い.

ユーザー利用を除くマシンタイムに関しては, 測定 手法を切り替えるための装置調整や, 各実験ステー



図 7. GaN 試料の X 線トポグラフ像. 反射配置によ り測定.

ションにおいて高機能化を図るためのスタディの活動 で消化している.

ユーザーが利用した手法を見ると、小角 X 線散乱: 44%, XAFS:29%, トポグラフィ:22%, イメージン グ:2%, 粉末 X 線回折:3%であった. ただし, 各ス テーションの欄にも報告の通り, 異なる測定手法を複 合的に利用するケースが増えている状況がある.

利用形態として,成果公開についてはユーザー利用 全体の14%の割合である.成果占有での利用に関し ては,その半数以上がが測定代行の利用である.

スタッフによるサポート体制と共に,新組織移行後 においても,(1)利用課題は随時募集,(2)サイクル毎 にユーザーのマシンタイムを配分,(3)マシンタイム の設定に関してはユーザーの要望を最大限考慮,以上 の方針を変えることなく,スタッフ全員がユーザーフ レンドリーな形でのビームラインの利用提供に努めて いる.

4. 今後の計画

BL08B2は2014年度において供用開始から10年目 を迎える.この間,多くの企業,様々な産業分野にお いて活用されてきた.

今後は動的観察に向けた測定手法の高機能化や実験 環境の整備,光学系も含めた装置運転の自動化などの 工夫を行い,ユーザー側における実験効率のアップを 図りたい.

放射光実験で得られるデータを最大限活用しながら 材料構造の情報を引き出すことを目的として,放射光 と計算科学の相補的な利用に関する試みも計画中であ る.その内容として,2014年度は企業研究者を対象 とした実習を開催する.第一原理計算を用い,材料構 造モデルを仮定した電子状態の計算や XANES スペ クトルのシミュレーション技術に関する技術習得の機 会を提供する予定である.また分子動力学を利用した 計算コードの実習も検討中である.計算科学の取り組 みによって XAFS や散乱回折測定機能の更なる有効 活用が期待される.

軟 X 線が利用できる NewSUBARU 施設との連携 利用に関しても、大学組織の中で整備を進める予定で ある.特に X 線吸収分光の応用に関して、BL08B2 で 金属元素を、NewSUBARU のビームラインにおいて 酸素や炭素等を対象とした観察を行うことにより、蓄 電池材料等の開発への寄与が期待される.特に国内 において軟 X 線と硬 X 線の両実験施設を保有し産業 利用を支援する組織は他に無い.この点を特徴として PR を行いながら,放射光の産業利用の支援活動を展 開していきたい.

兵庫県立大学 産学連携・研究推進機構 放射光ナノテ クセンター

横山和司,李 雷,桑本滋生,漆原良昌,野瀬惣一, 竹田晋吾,松井純爾,篭島 靖

兵庫県ビームライン BL24XU

BL24XUは、放射光の産業利用推進を目的として 兵庫県が設置した、SPring-8初の専用ビームラインで ある.高輝度アンジュレーターを光源に採用し、その 特性を活かすためのマイクロビーム光学系やマイクロ イメージング光学系に特化した測定ステーションを配 備している.特にマイクロビーム利用に関しては、兵 庫県立大学大学院物質理学研究科 X 線光学講座によ る専門的な運用を行っており、高度な技術をユーザー 利用光学系として提供している.

ビームラインのハッチ構成の概略を図1に示す.2 本のブランチ(ブランチA,ブランチB)で構成され ており、ダイヤモンド薄板結晶を利用した長オフセッ ト2結晶分岐分光器により、モノクロ光をブランチA, 透過光をブランチBへ同時に供給する。各ブランチ にはそれぞれ2つの実験ハッチをタンデムに配置(実 験ハッチA1,A2,光学ハッチB2,実験ハッチB1) している。光源には8の字アンジュレーターを採用し ており、大強度と低負荷を両立するだけでなく、半整 数次の高調波を利用することで、垂直、水平偏光の選 択を可能としている.

1. 各実験ステーションの状況

1.1 ブランチ A

ブランチ A ではダイヤモンド結晶分光器による 10 keVの単色光が利用できる.実験ハッチ A1では Bonse-Hart 型極小角散乱ステーション,実験ハッチ A2では 斜入射回折ステーションの運用を行っている.

Bonse-Hart 型極小角散乱ステーションでは図2に 示すように、単結晶を用いた角度分解光学系を利用す るため、一次元方向のみの測定に限られるが通常の小 角散乱光学系では測定が困難な数ミクロンから数100 ナノメートルの周期構造の観察が可能である。図3に 標準試料であるシリカ粒子(平均粒径1000 nm)の



図 1. BL24XU ハッチ構成概略



図 2. Bonse-Hart 型極小角散乱測定光学系



図 3. 標準試料(平均粒径 1 µm のシリカ球)の小角 散乱測定データ

測定データを示す.2013年度では測定の高速化を行ったため,約90秒間隔で試料の経時変化を測定することが可能となっている.

斜入射回折ステーションでは,図4に示すような4 軸表面回折計を設置しており,斜入射条件で試料の回 折測定を行なっている.表面・界面の結晶構造,薄膜 構造の評価,カウンタ法を用いた粉末回折測定,さら には,2次元検出器を利用した半導体試料等における 反応過程のその場観察(加熱炉が搭載可能)への応用 が行われている.

実験ハッチ A1, A2 間には7 m の輸送チャンネル があり,長い大口径真空パイプで接続されている.こ の特徴を利用したマイクロビーム小角散乱光学系つい ても,現在整備を進めている.

1.2 ブランチ B

ブランチBは水平オフセットのシリコン2結晶分光 器を採用しており、5 keV~30 keV の単色光を利用す



図 4. Huber 4 軸表面回折計

ることができる. タンデムハッチの上流側(光学ハッ チB2)は光学ハッチ仕様であり,分光器を退避する ことによりアンジュレーター白色光の利用が可能であ る. 光学ハッチB2には,マイクロビームXAFSに特 化したXAFSステーション,空間分解能に特化した マイクロビーム利用光学系や高分解能イメージング光 学系を利用できるX線顕微鏡ステーションを設置し ており,各種材料評価に利用されている.下流側の実 験ハッチB1では高平行度マイクロビーム光学系を用 いた精密X線回折ステーションを運用しており,主 に次世代半導体基板や電子デバイス評価に応用されて いる.

1) XAFS ステーション

XAFS ステーションは図5に示す光学系構成をし ており、全反射集光ミラーにより1~2ミクロンサイ ズに整形した X線ビームを利用した微小領域におけ る構造評価法として提供している。チャネルカット結 晶を集光光学系に採用し、高エネルギー分解化を達成 した。図6にα-Fe₂O₃のFe 吸収端プレエッジ領域の XANES スペクトルにおける標準光学系との比較を示 す。本光学系は、主に第一遷移金属の化学状態を調べ、 酸素の配位構造を探るために利用されており、リチウ ムイオン二次電池、固体燃料電池、陶磁器釉薬の構造 評価等に応用されている。図7にLiNiO₂系リチウム イオンバッテリー正極材への応用例を示す。Ni-Kα 蛍 光 X線マッピング像の任意の点において、局所での XANES スペクトルを取得しており、充放電状態下で のスペクトル変化を捉えることに成功している。

さらに、同一ステーション上で局所構造および結晶 構造の両評価を実現する目的で、Pilatus 100Kを利用 した二次元粉末 X 線回折機能も追加搭載する予定で ある。今後、NewSUBARU における軟 X 線吸収分光 法、スペクトルの理論計算法と併せて、統合構造評価 ステーションのひとつとしての活用の可能性を探る.

2) X 線顕微鏡ステーション

X線顕微鏡ステーションでは、X線集光ビーム、X 線イメージング光学系を利用した、サブミクロン ~ ミクロンの空間分解能と高い時間分解能を有する測定 のユーザー利用を展開している.また、兵庫県立大学 X線光学講座の学術研究として、次世代 X線集光素 子である多層膜ゾーンプレート、全反射ゾーンプレー ト等の開発評価や、新規 X線イメージング法の開発、



図 5. 高エネルギー分解マイクロ XAFS 光学系



図 6. α-Fe₂O₃ 吸収端プレエッジ領域の XANES スペ クトル

高度化も行われており,ユーザー利用光学系へフィー ドバックされている。測定光学系や測定条件は,技術 相談内容によりオーダーメイド的に設定可能で,測定 光学系の準備調整,実験サポート,解析アドバイスま で一貫して行っている。

集光ビームは、基本的にフレネルゾーンプレート (FZP)を用いて形成する.表1に代表的なマイクロ ビームの性能及びその応用測定系について示す.測定 は、2次元検出器を用いた広角回折に加え、小角散乱 測定系の整備も進めている.その他, 蛍光 X 線マッ ピングや高感度位相コントラストイメージング(CT への応用も可能)の利用が可能である.図8にポリプ ロピレン系アイオノマーフィルムの小角散乱測定例, 図9に葉表皮の多元素同時蛍光 X 線マッピング測定 例を示す.



図 8. ポリプロピレン系アイオノマーフィルムのマ イクロビーム小角散乱測定例(15 keV, ビーム径 2.5 μm×8.5 μm)

イメージング光学系では、従来型平行照明 CT 光学 系において、ビーム伝播法による位相コントラスト再 構成の導入を行った.図10に示した昆虫の測定例の



図 7. LiNiO₂ 系リチウムイオンバッテリー正極材断面試料への応用例

| 衣 1. 代表的なマイクロビーム性能 | | | | | | |
|--------------------|------|-------------------|-----------|--------------------|--------------|--|
| Energy | 焦点距離 | 集光サイズ | 発散角 | 強度 | 応用測定系 | |
| (keV) | (mm) | (縦×横 μ m) | (arecsec) | (光子/s) | | |
| 10 | 72 | 0.15×0.3 | 500 | 4×10^{8} | XRF, Imaging | |
| | 286 | $0.3 {	imes} 0.7$ | 290 | $3{\times}10^9$ | XRF, WAXD | |
| | 800 | 0.6×1.7 | 50 | $2{\times}10^9$ | XRF, WAXD | |
| | 2000 | 1.5×9 | 25 | $4{\times}10^{10}$ | WAXD, SAXS | |
| 15 | 108 | 0.2×0.4 | 333 | 3×10^{8} | XRF, Imaging | |
| | 108 | 0.2×4 | 10 | $5{	imes}10^6$ | 精密回折 | |
| | 3000 | 2.5×8.5 | 13 | $5{\times}10^9$ | WAXD, SAXS | |
| 20 | 40.5 | < 0.1 | 310 | $\sim 10^{9}$ | XRF | |
| | | | | | | |

表 1. 代表的なマイクロビーム性能



図 9. 葉表皮のマイクロビーム XRF 測定例 (15 keV, ビーム径 0.7 µm×1 µm)



図 10. 昆虫の標準 CT 観察例(10 keV, 実効画素サイズ 1.3 µm, 試料径 1.5 mm)

ように、従来の屈折コントラスト像では判別が難しい 高密度領域の情報を効果的に判別することができる. また、ラミノグラフィ法の導入を行い、加工の困難な 試料や平板状の試料の観察を可能とした. 図 11 にリ チウムイオン電池電極の測定例を示す. 両極とも集電 材を含めた測定を行っており、従来の CT 法では観察 が困難であった電極材の微細構造観察ができるように なった. X 線結像光学系を利用した高空間分解能 CT 法の整備も進め、最大視野 250 μm において最高分解 能 0.3 μm を達成する光学系の利用が可能となった. 図 12 に毛髪試料の測定例を示す.

3) 精密 X 線回折ステーション

主に半導体結晶の微小領域高感度歪み計測を目的 に,高平行度マイクロビーム光学系を用いた微小領域 精密回折実験を行っている.光学系は図13に示すよ うに、(+, -, -, +) 配置の2つのチャンネルカット結 晶とベントシリンドリカルミラーを組み合わせて形成 しており、試料に対する高い歪み感度と高い位置分解 能を両立している.ユーザーは、以下の3種のビーム から選択して実験できる.光学系1は、ビームサイズ $0.8 \ \mu m \times 1.7 \ \mu m$,発散角 25 $\ \mu rad$,光学系2は、0.4 $\ \mu m \times 1.0 \ \mu m$,発散角 50 $\ \mu rad$,光学系3は、35 $\ \mu m$ × 35 $\ \mu m$,発散角 3.5 $\ \mu rad$ である.焦点には $\theta - 2\theta$ 回折計が設置され、ロッキングカーブ測定や逆格子空 間マッピングが可能である。

兵庫県立大学

大学院物質理学研究科¹,産学連携・研究推進機構放 射光ナノテクセンター² 高野秀和^{1,2},竹田晋吾²,横山和司²,津坂佳幸^{1,2}, 篭島 靖^{1,2}



図 11. リチウムイオン電池電極材のラミノグラフィ測定例(10 keV, 実効画素サイズ 1.3 µm, 試料径 10 mm)



図 12. 毛髪の結像 CT 測定例(7 keV, 実効画素サイズ 0.21 µm, 試料径 250 µm)



図 13. 高平行度マイクロビーム精密 X 線回折装置

施設運用および利用状況

SPring-8の誘致を行ってきた兵庫県では,放射光研 究における産業利用の促進を図ることを目的として, 兵庫県ビームラインの整備を行ってきた.1本目の県 専用ビームラインである BL24XUは SPring-8の供用 開始とともに整備を始め,1998 年度に供用を開始し た.マイクロビームを使った各種イメージング,回折 装置等を活用して,半導体材料,生体材料,高分子材 料等幅広い材料分野での局所分析に対応し,具体的な 研究成果を挙げてきた.

その後,産業界においては,より製品化に直結する 技術開発段階での材料分析ニーズが増加,また材料 利用技術の高度化に伴って,新しい機能を有する材料 の開発等が盛んになってきたことなどから,BL24XU が有する手法に加え,小角X線散乱(SAXS),広域 X線吸収微細構造解析(XAFS),高精度粉末X線回 折,単色X線トポグラフィ等の手法についても対応す べく,2本目の県専用ビームラインであるBL08B2を 建設し,2005年度より供用を開始した.

2008 年 1 月には, SPring-8 の利用企業等を支援し, 産業界の課題解決の地域拠点として, 兵庫県放射光ナ ノテク研究所の供用を開始した.

同研究所は、2本の兵庫県ビームラインの産業利用 推進の拠点となり、多くの産業界で実施されている新 材料開発上必要な分析評価に放射光を積極的に適用す ることを目的に設置した。研究所には、各種X線回折 装置、電界放出型走査電子顕微鏡、走査プローブ顕微 鏡, 共焦点レーザーラマン顕微鏡などの分析装置や試 料準備室を備えている.

また,大学や企業との共同研究を行うための共同 研究室,会議室なども備えた多機能施設であり,コー ディネーターや研究員が配置され,利用企業等から のさまざまな相談・要請に対応するとともに,兵庫県 ビームラインの利用企業等に対し,各種申請,実験準 備,分析アドバイス等を行っており,放射光利用が未 経験である企業に対しても,技術相談・トライアル的 な利用機会の提供を通じて技術的支援を行っている.

兵庫県ビームラインおよび兵庫県放射光ナノテク研 究所の管理・運営については、これまで公益財団法人 ひょうご科学技術協会が兵庫県からの委託を受けて実 施してきたが、平成25年度から、公立大学法人兵庫 県立大学に委託先を移管し、学内に産学連携・研究推 進機構放射光ナノテクセンターを組織し、同センター により管理・運営を行っている。

これは、産業界における放射光の利用が進み、SPring-8サイト内に設置されている放射光施設ニュースバル を有する兵庫県立大学の機能を連携、活用し、産学共 同研究に対する体制・設備を強化することにより、こ れまで以上に新技術・製品開発の促進が期待される.

また,産業界における放射光の利用が進み,また 世界トップレベルのスーパーコンピュータ「京」や産 業利用専用のスーパーコンピュータである「FOCUS」



図 1. 兵庫県ビームラインの利用体制



[・]BL24XUの技術的な管理・運営、分析技術の高度化等

図 2. 兵庫県ビームラインの運営体制

が兵庫県内に設置され,放射光の解析とスーパーコン ピュータによるシミュレーション技術を組み合わせた 革新的な材料開発のニーズが高まってきていることか ら,兵庫県立大学の機能の連携・活用がより一層図ら れることが期待されるからである.

放射光ナノテクセンターでは,平成26年度に放射 光施設及びスーパーコンピュータの相互利用を促進す るため,企業の技術者等に材料シミュレーション技術 の習得支援を行ってきたところであり,継続して支援 していきたいと考えている.

これまで以上に、利用企業等にとって使い勝手の良 い環境を整え、産業分野における放射光の利用が円滑 に進むよう努めるとともに、各種研修会・技術相談・ 受託研究制度等の実施を通じて、県内に立地する特長 ある多数の中堅・中小企業や地場産業への放射光利用 が進むよう、放射光利用の裾野の拡大にも取り組んで いく.また、関西地域に止まらず、全国の先端的技術 開発を進める企業にも兵庫県ビームラインを積極的に 提供し、新材料の評価・開発等に多くの知見を蓄積す ることで、利用企業等のニーズに応じた高度な技術的 課題に対応できるよう努めていく.

利用体制

兵庫県ビームラインの利用に至る過程を図1に示す.

運営体制

兵庫県ビームラインの利用に関わる運営体制を図2 に示す.

受託研究(分析サービス)

兵庫県ビームラインが備える汎用的な分析ツールを 活用し,産業界が放射光を利用しやすいシステムを提 供するとともに,産業界における潜在的ニーズの開拓 を進めるため,2009年度より,企業等からの委託を 受けて放射光ナノテクセンターの研究員が,試料の測 定・解析を行う受託研究を実施している.

分析の内容としては、当初、XAFS と小角X線散乱 の両測定法を対象としてスタートしたが、産業界の要 望を踏まえ、X線イメージング、トモグラフィなど、 順次分析サービスの測定法を充実させている。

維持管理・経費負担

兵庫県ビームラインおよび兵庫県放射光ナノテク研 究所の維持管理・機器更新,ユーザーサポートについ ては,放射光ナノテクセンターが実験ハッチ内の機器 と一元的な管理を行っている.なお,BL24XUの技術 的な管理・運営部分に関しては,兵庫県立大学大学院 物質理学研究科X線光学講座の教員が,放射光ナノテ クセンターとともに担っている.

兵庫県ビームラインの維持管理にかかる費用については,設置者である兵庫県が負担しているが,兵庫県の負担で賄う設備以外のうち,実験に必要となる主要機器等の整備費,人件費,研究費については利用企業等から負担いただいており,この費用については,ユーザータイムの配分に応じた金額(59.4万円/日)を,各利用企業等が公立大学法人兵庫県立大学に支払っている.

利用状況

兵庫県ビームラインの利用に当たって,利用申請は 随時受付けており,利用時期についても,毎月実施し ているスケジュール会議において,兵庫県ビームライ ンの効率的な運用を考慮しつつ,企業の意向をなるべ く尊重する形で日程調整を行っており,SPring-8の 全ビームタイムに対する兵庫県ビームラインの稼働率 は,ほぼ100%となっている.

兵庫県ビームラインにおける,最近4カ年の装置別 利用割合を図3に示すが,小角X線散乱(SAXS),X 線吸収微細構造(XAFS)の利用が高い割合で推移し ている。



図 3. 兵庫県ビームラインの装置別利用割合

また,利用分野については図のとおりであり,兵庫 県の主たる産業である鉄鋼や金属関係の利用割合はご く僅かで,「関西イノベーション国際戦略総合特区」に おいて,次世代エネルギー関連材料の開発を最重点課 題として取り組んでいることも関係していると思われ るが,県内及び関西企業のニーズが高い電池や半導体 といった省エネ,次世代エネルギー関連材料の利用が 多い.

兵庫県立大学産学連携・研究推進機構放射光ナノテク センター

[事務局社会貢献部課長(放射光ナノテク担当)] 堅田 誉



図 4. 兵庫県ビームラインの分野別利用割合

成果集

本成果集は、SPring-8 成果審査委員会において公開技術報告書の認定を受けております.

2011B3318

BL08B2

粉末 X 線回折における無機化合物の評価 - Fe の異常散乱 -

High-resolution Powder X-ray Diffraction Study on the Structure of the Inorganic Materials, Important for Industrial and Commercial Use – Anomalous X-ray Scattering of Iron –

東口 光晴¹, 山崎 輝昌¹, 松野 信也¹, 吉田 淳² Mitsuharu Higashiguchi¹, Terumasa Yamasaki¹, Shinya Matsuno¹, Jun Yoshida²

> ¹ 旭化成株式会社,² 旭化成ケミカルズ株式会社 ¹Asashi Kasei Corporation,²Asashi Kasei Chemicals Corporation

概要: 複合酸化物の各結晶相への元素の相溶・置換の評価のために、X 線異常散乱技術の確立と、その迅速 化を検討した. 試料として Fe₂Mo₃O₁₂ を用い, Fe 吸収端近傍の X 線回折測定により, X 線異常散乱が観測 できることの実証と、実験方法の問題点の抽出を行った. また、異常散乱の観測しやすいピークを事前に知る ためには、元素占有率を変えた X 線回折シミュレーションが有効であることが分かった.

キーワード: 工業触媒, X 線異常散乱

背景と研究目的

複数の無機構成元素からなる複合酸化物は,化合物 の安定性,高温条件での構造変化,および触媒作用な どの機能を有し産業上利用価値の高い物質である.そ のため,工業触媒,電池材料,建築材料等幅広い分野 で利用されている.一般的に複合酸化物は,複数の結 晶相から構成され,さらに各元素がそれぞれの結晶相 に相溶する複雑な構造をなしている.これらの材料は, 各結晶相中の構成元素が協同して機能発現していると 推定されるため,そのメカニズム解明のためには,結 晶相由来の長距離秩序と,相溶・置換による局所的な 化学状態を精密に決定していく必要がある.特に結晶 相への相溶・置換は,結晶の安定性の向上,材料性能 の改善に敏感に作用し,このパラメータを最適化して いくことが,工業的材料としての複合酸化物開発にお いて重要である.

複合酸化物を構成する各結晶相への元素の固溶の有 無や、割合の導出には、X線回折により格子定数を求 め、ベガード則を利用する方法や、各元素に固有の内 殻吸収を利用した X線吸収分光法が用いられる.しか し、これらの方法で分かる事は結晶の平均的な情報で あり、その置換サイトの特定までは難しい.特定の元 素の固溶・置換が複数の結晶相に渡るとき、各結晶相 のサイトに注目して評価する方法として X 線異常散 乱がある [1]. X 線異常散乱法では、注目する元素の 吸収端近傍で入射 X 線のエネルギーを変えながら X 線回折を行う.吸収端近傍では、原子散乱因子が急峻 に変化するため、特定の元素を含む結晶面の散乱強度 が変化する.これを用い、各結晶相のどのサイトに各 元素が固溶・置換されているか特定することができる.

今回は、今後 X 線異常散乱法を複合酸化物に応用 することを見据え、基礎的な検討として、Fe を含有 する結晶相である Fe₂Mo₃O₁₂ [2] を用い、Fe の異常 散乱の解析方法の確立とその課題を抽出することを 目的として実験を行った。工業的に用いられる複合酸 化物は、複数の結晶相を含み、各元素がそれぞれの結 晶相に固溶・置換する複雑な構造をしている。今回の 解析での知見を応用し、今後、実際の材料の局所構造 の理解と機能発現の関係に役立てていきたいと考えて いる。

実験

実験は、兵庫県ビームライン BL08B2 の第 2 ハッチ に設置された大型回折計にて行った.X線回折測定は 反射配置で行い、検出器としてイメージングプレート (IP)を用いた.カメラ長を 498 mm に設定し、1 測定 の露光時間を 600 秒に設定した.X線異常散乱は、Fe の吸収端近傍を用いた.吸収端を決定するため、透過 法にて XANES 測定を行った後、X線散乱で用いるエ ネルギーを決定した.X線強度を導出する際、エネル ギーを走査した X線回折プロファイルが複数の IP に 跨った場合、微妙な IP の取り付け誤差が影響するこ とが分かったため、IP 前方にスリットを設け、複数 の回折線を 1 枚の IP で測定できるようにし、一試料 の一連の測定は、IP 交換なしに行った。

結果および考察

Fig. 1に Fe 吸収端近傍で、入射 X 線のエネルギーを 変えながら測定した X 線回折プロファイルの重ね書き を示した.回折角は、Cu Ka 換算に変更し、2 θ = 21.7 度のピーク強度で規格化している. X 線エネルギーを 変化させるにつれ、赤丸で示した複数のピーク強度が 変化を示した.特に、拡大図として示した、2 θ = 34 度付近のピークは大きな強度変化を示している.一方 で、IP 上の測定位置に由来するバックグラウンドの 違いが見られた.これは、測定の時間差や、IP 読み 取り方向等に関する誤差の蓄積と推測される.

Fig. 2に $2\theta = 34$ 度の2本のピーク面積を $2\theta = 21.7$ 度のピーク面積で規格化したもののエネルギー依存性 と、その時の、XANES スペクトルを示した。 $2\theta = 34$ 度の強度は、X線異常散乱が観測されると期待される、 プレエッジピーク付近の 7120 eV 付近で極小値を取っ ており、原子散乱因子の虚部と類似したエネルギー依 存性を示すことから、今回の測定で異常散乱が観測さ れていることが明らかとなった。

Fig. 1の結果に表れているように、各結晶面に対 しFeの割合が異なるため、強度変化が顕著に観察さ れるピークとほとんど変化しないピークが存在するこ とが分かった。今後、様々な結晶相中の固溶・置換を 解析する際、各結晶相のどのピークに着目すれば異常 散乱の効果が効率よく観察できるか、事前に知ること ができれば実験の効率化につながるため、X線回折パ ターンのシミュレーションを行った。 Fe₂Mo₃O₁₂の結晶モデルとして,ICSD #100606 (単斜晶)を用いた.X線回折のシミュレーションは, Materials Studio v6.0.0 (Accelrys Software Inc.)の Refrex Toolを用いた.本来なら,入射X線のエネル ギーを変えながら,X線回折強度の変化を取ることが 望ましいが,実際の吸収端に対応するエネルギーと, シミュレーションで使用する原子散乱因子の値に若干 の差があるため,実験値と計算値が一致しないことが 分かった.また,入射X線のエネルギーを変化させ ると散乱角が変わるため,角度の換算とサンプリング 点の取り直しが必要となり,迅速性には向かないと判 断した.そこで,疑似的なX線異常散乱として,Fe の占有率を1.0から0.2に減少させることで,実験値 と合わないか検討した.また,この際の入射X線の エネルギーは,Cu Kaと一定とした.

Fig. 3 に Fe₂Mo₃O₁₂(ICSD #100606)の Fe の占有 率を 1.0 と 0.2 として、計算した X 線回折パターンの シミュレーションの重ね書きを示した。両者で強度変 化が顕著に存在するピーク、ほとんど存在しないピー クがあることが分かる。赤丸で、Fig. 1 の実験値で顕 著に強度変化が観測されたピークを示した。その結果、 強度変化が存在したピークと対応付けられており、特 に異常散乱の効果が大きかった、 $2\theta = 34$ 度のピーク で顕著となることから、擬似的に実験を再現している と判断した。

今後の課題

以上の実験から,X線異常散乱の測定方法の確立 と、測定における諸問題の把握、また、X線異常散乱 を観測できるピークの迅速な決定のために、注目する 元素の占有率を減少させた、X線解析パターンのシ ミュレーションが有益であることが分かった。今後、 様々な複合酸化物において、注目する元素が固溶置換 されているか特定するために上記の方法を利用してい きたい.ただし、実験上 IP を用いる為、その取り付 け精度が、強度の決定に問題となることも明確となっ た.この解決のために、角度分解能を犠牲にしても、 回折計に固定された半導体検出器等の、実験上位置が 動かない検出器を用いる方が望ましいと思われる.



Fig. 1. Photon energy dependent X-ray diffraction profiles near Fe-K edge



Fig. 2. Area of two peaks near $2\theta = 34^{\circ}$ with photon energy (red dot) and XANES spectrum of Fe₂Mo₃O₁₂(solid line).



Fig. 3. Calculated X-ray diffraction pattern for $Fe_2Mo_3O_{12}(ICSD \#100606)$, the site occupancy is 1.0 and 0.2.

事業への貢献

参考文献

本研究で得られた成果は、今後社内の工業触媒、電 池材料,建築材料等の複合酸化物に適応し、機能発現 メカニズムの解明や特許パラメータの取得に利用する 予定である。

- Y. Waseda: Anomalous X-Ray Scattering for Materials Characterization (Springer-Verlag, Heidelberg, 2002).
- [2] H. Ehrenberg et al.: Journal of Magnetism and Magnetic Materials 261, 353-359 (2003).

マイクロビーム X 線を利用した燃料被覆管材の酸化膜の局所応力解析手法の 検討

Local Stress Measurement in Oxide Layer formed of Zirconium Alloy by Micro-Beam X-ray Diffraction

澤部 孝史, 園田 健, 古谷 正裕, 北島 庄一 Takashi Sawabe, Takeshi Sonoda, Masahiro Furuya, Shoichi Kitajima

> 一般財団法人 電力中央研究所 Central Research Institute of Electric Power Industry

概要: 軽水炉の燃料被覆管に使用されているジルコニウム合金は,高温水との接触によって表面が酸化する. 酸化膜と金属部の界面付近では,圧縮応力下で安定な正方晶 ZrO₂ が比較的多いことから,高い圧縮応力によ り酸素の侵入を抑制すると考えられている.本研究では,酸化膜中の応力分布を明らかとするため,応力解析 手法としてマイクロビーム X 線と微小断面試料による局所 X 線回折法を検討した.酸化膜の微小断面試料に X 線を入射させ,透過法によって回折波のデバイリング全環を検出できる測定体系を構築した.酸化膜/金属 界面に近い領域では,デバイリングは界面と平行方向に拡がりが大きく,圧縮応力が生じており,sinψ² 法を 用いてデバイリング周方向での回折角の変動から応力解析できることを確認した.また,応力解析に適したデ バイリングを取得するため,二次元検出器の分解能,X 線のビーム径および X 線の試料透過厚さを検討した.

キーワード: 応力測定,酸化膜,ジルコニウム合金,放射光,X線回折

背景と研究目的

軽水炉核燃料の被覆管材に使用されるジルコニウム 合金は、 炉内において高温高圧水との酸化反応により 表面に酸化膜が形成される.形成初期の段階で酸化膜 は、安定な保護層として被覆管の耐食性を高めるが、 酸化が進んで膜厚が増加すると保護性がなくなり、酸 化速度が増大する(遷移点という) [1]. 酸化反応に より発生する水素の一部は被覆管材に吸収され、被覆 管の延性が低下するため,酸化膜の保護性は機械特性 維持の観点から重要である。酸化膜のうち金属部の界 面付近の緻密な領域が保護層と呼ばれ、高い圧縮応力 により金属部への酸素の侵入を抑制すると考えられて いる [2-4]. 酸化膜の圧縮応力は, 膜厚が 2 μm 程度で 最大となり、それ以上では減少して一定値となるとさ れる [5,6]. 酸化膜の圧縮応力は耐食性に直接影響を 及ぼしている可能性があるが,耐食性のメカニズムと 圧縮応力との関係を理解するためには、膜厚方向での 応力分布を明らかとする必要がある.このためには, 膜厚数 μm 程度の酸化膜中での測定位置を正確に決 定する必要がある.また,酸化膜は均一な厚さでない ため,酸化膜表面から同じ深さであっても局所応力は 異なる可能性がある.従って,測定体積は小さいこと が望ましい.一方で測定体積が減少すると回折 X 線 の強度が低下するため,高い精度での解析が困難とな る.そこで我々は,高輝度かつサブマイクロ径の X 線 ビームを得られる放射光を用いて酸化膜の結晶構造の 局所的な解析を行ってきた.これまでに局所領域での 結晶ひずみを測定できることを確認した [7,8].本研 究では,結晶ひずみの異方性を利用した局所領域での 応力解析手法を検討した.

実験

本研究で用いたジルコニウム合金は、沸騰型原子炉 (BWR)の燃料被覆管材に主に用いられるジルカロ イ-2 であり、20 mm × 30 mm × 0.6 mm の板材を 試料とした.板材試料を気中(500°C,高炭素ポテン シャル、10時間)[9]および高温水中(360°C,18 MPa, 14 日)に保持し、試料表面に酸化膜を形成させた.酸

Status Report of Hyogo-Beamlines with Research Results, Vol. 3 (2014)

化膜の厚さは、試料の重量増加と単斜晶 ZrO2 の密度 (5.81 g/cm³) から,各々1.9 µm, 1.6 µm と推定され た. これを低速カッターを用いて5mm角に切断し, 集束イオンビーム装置 (FB2000A, HITACHI 製) を 用いて,幅12 μm,高さ10 μm,厚さ3-10 μmの微 小な断面試料に加工した。Fig. 1に厚さ3 µm に加工 した微小断面試料(本研究で用いた試料とは別試料) を示す. 試料表面(上部)は加工時にイオンビームか ら試料を保護する厚さ 2-3µm 程度のタングステン膜 で覆われている.タングステン膜は,W(CO)6 ガス をイオンビームで分解して試料表面に堆積させたもの であり、酸化膜の応力には殆ど影響しないと考えられ る. この箇所はハローリングのように検出され、ZrO2 からの回折パターンと明らかに異なるため、試料表面 の位置が確認できる.酸化膜は濃い灰色のコントラ ストの部分である.微小断面試料は透過型電子顕微鏡 (TEM)の観察用メッシュに固定して成形している. このため、X線回折測定後に試料を薄片化して TEM 観察することが可能である.



Fig. 1. A cross sectional SIM (Scanning Ion Microscopy) image of a micro specimen. An incident direction of micro-beam X-ray is perpendicular to the cross section.

マイクロビーム X線による X線回折測定は, SPring-8 放射光施設の兵庫県ビームライン BL24XU にて実施した. Fig. 2 に測定体系の概略図を示す. 微小断面 試料を測定面に対して X線が垂直に入射するよう設 置し,上下移動により酸化膜の表面から金属部界面ま で,0.1 µm 刻みで深さ方向に X線回折測定を実施し た. 試料からの回折波は,試料を透過して後方の検出 器により検出される. 応力解析には,単斜晶 ZrO₂の (Ī11) 面((Ī11)_M と表記)からの回折波を用い,回折 角は Si 角度標準試料により補正した. 検出器は二次



Fig. 2. Experimental setup of micro-beam X-ray diffraction for local stress measurement in an oxide layer.

元検出器であり、X線フラットパネルとイメージング プレート (IP) を用いた.応力解析に用いる (Ī11)_M 面の回折リングの全体が検出されるように、検出器の 検出領域(面積)と試料の距離、およびX線エネル ギーを決定した.X線エネルギーは、X線フラットパ ネルでは15 keV, IP では10 keV とした.また、X線 のビーム径は、15 keV において 0.15 × 0.25 μ m² の 横長楕円を用い、10 keV において 0.10 × 0.20 μ m² および 0.30 × 0.60 μ m² の横長楕円を用いた.

結果および考察

Fig.3にX線フラットパネルを用いて検出した気中 酸化膜からの回折スポットを示す. X線の試料透過厚 さが 10 µm および 5 µm の試料では回折スポットが リング状 (デバイリング) に観察された.一方,透過 厚さ3 μmの試料では、測定時の露光時間を増やして も検出される回折スポットが少なかった。微小範囲の 測定には透過厚さが薄い試料が望ましいが,3 μm ま で薄くなると回折に寄与する体積が減少して解析に不 向きであった. 逆に, 透過厚さ 10 μm では, 界面か ら金属部にかけて回折像がなだらかに変化し、明確な 境界が得られなかった。酸化膜と金属部の界面は平滑 でなく、入射 X 線に対して少なからず傾いているた め,透過厚さの増加により酸化膜深さ方向での測定範 囲が広がると考えられる.酸化膜のデバイリングを円 周方向に積算して得られた回折角には、試料透過厚さ による差異は認められず、厚さ3 µm までの薄膜化で は酸化膜の応力解放はないと考えられる [10]. これら の結果から、X線フラットパネルを用いた応力解析で は、透過厚さ5 µm の試料を用いることとした.この



Fig. 3. Effects of micro specimen thickness and detection time on a diffraction image. The diffraction images were detected from the oxide layer formed by air exposure at 500°C.





(b) X-ray diffraction profile in the sector.

(a) A diffraction image in the oxide layer formed in pure water at 360°C. A sector is an measurement area of diffraction angles.

Fig. 4. Measurement of diffraction angles at each α (e.g. $\alpha = 220^{\circ}$).

場合, 試料体積は $15 \times 15 \times 5 \mu m^3$ 程度となる. こ れは汎用の X 線回折測定によりバルク材を用いる場 合の試料体積 ($5 \times 5 \times 0.6 \text{ mm}^3$)と比較して格段に 小さな試験片であり, 放射化した試料を測定する場合 には, 使用する放射能量を大幅に低減できる.

一般に、圧縮応力が負荷される状態では、結晶格 子面が負荷方向と垂直に近い場合には面間隔が減少 し、平行に近い場合には増加する。そこで格子面の方 向と回折角の関係を調べるため、Fig. 4(a) のように デバイリングの 12 時の位置を起点として時計回りに 角度 α をとり、 α に対して ±1°-3°の範囲の扇形内 の回折強度を径方向に積算して回折スペクトルを得 た。Fig. 4(b) は、 α =220° での回折スペクトルであ る。(Ī11)_M 面の強い回折ピークとともに、(111)_T 面 (T は正方晶 ZrO₂) および (111)_M 面の回折ピークが 確認できる.デバイリングのあるαに対して強い回折 スポットが現れた.被覆管材に形成する酸化膜では, 多数の単斜晶 ZrO₂の柱状晶が試料表面とほぼ垂直に 配列しており [11],この結晶粒の配向がマイクロビー ム X 線測定によっても捉えられた.一方、デバイリ ングの回折スポットは配向した結晶粒以外にも観察さ れ,繊維配向のような強い配向性ではない.

Fig. 5 に高温水中酸化膜を測定したときの $(\bar{1}11)_{M}$ 面の回折角 (2θ) と α の関係を示す. 2θ は α =180°の 付近で低角側に検出され, α =90° に近づくと高角側 にシフトした. 一方, $(111)_{T}$ 面および $(111)_{M}$ 面の回 折強度は小さく, 回折スポットも少なかったため, α との関係は得られなかった. $(\bar{1}11)_{M}$ 面における 2θ と α の関係から, $(\bar{1}11)_{M}$ 面が試料表面に対して垂直に 近づくと面間隔が狭くなり、圧縮応力が生じている. 従って、酸化膜に加わる圧縮応力を平面応力状態と仮 定すると、本測定結果に対して sin² ψ 法が適用できる と考えられる.ここで、 $\alpha=0^{\circ}$ のとき、($\overline{1}11$)_M 面と入 射 X 線のなす角は 2 θ であり、sin² ψ 法で定義される ψ に対して $\alpha \neq \psi$ であることから、 α を補正する必 要がある.補正後の値を α' とすると、測定体系から、

$$\begin{cases} \alpha' = 2\theta & (\alpha = 0^{\circ}) \\ \tan \alpha' = \tan \alpha \sqrt{\left(\frac{\tan \theta}{\cos \alpha \cdot \sin \alpha}\right)^2 + 1} & (1) \\ \alpha' = 90^{\circ} & (\alpha = 90^{\circ}) \end{cases}$$

となる.また, $\alpha > 90^{\circ}$ の範囲については,対称性か ら α' を得た. Fig. 6 に sin² α' と 2 θ の関係を示す.近 似直線の傾きは正であり圧縮応力が生じていることを 示す.近似直線の傾きは界面に近づくほど大きくなる 傾向が得られ,圧縮応力は界面付近で増加していると 推定される.ただし,界面付近での(T11)_M面からの 回折強度は小さく,本測定では 2 θ を精度よく決定で きなかった.回折強度の低下は,界面付近において単 斜晶 ZrO₂の体積割合が減少し,正方晶 ZrO₂の体積 割合が増加したことによると考えられる.sin² ψ 法で は応力 σ は次式で表される.

$$\sigma = KM \tag{2}$$

$$K = -\frac{E}{2(1+\nu)} \cdot \cot \theta_0 \tag{3}$$

ここで M は Fig. 6 の傾き, E はヤング率(180 GPa [12]), ν はポワソン比(0.23 [12])である.また, θ_0 は無負荷時の回折角度である.ここでは測定した板材 を大気加熱により完全に酸化させて粉砕した ZrO_2 粉 末を無負荷状態とし,粉末 X 線回折測定した値(2 θ = 14.92°:15 keV 換算値)を用いた.解析結果から 算出した圧縮応力を Fig. 7 に示す.酸化膜の圧縮応力 は,表面から深さ 1.1 μ m までは 1 GPa 程度で変化は なく,深さ 1.1 μ m から界面にかけて直線的に 4 GPa まで増加した.この値は既往研究の報告値 [5,6,12,13] と同程度であることから,微小断面試料の作製による 応力解放はなく,本手法により得られた結果は妥当と 考えられた.

ただし、上記に述べたように界面付近での sin² α' と 2θ の関係はバラツキが大きく、精度のよい測定には 鮮明なデバイリングを得る必要がある.そこで、強度



Fig. 5. Relation between 2θ of $(\overline{1}11)_{\rm M}$ plane and α at each depth of the oxide layer formed in pure water at 360°C.

が弱い回折スポットも検出できるようにダイナミック レンジの広い IP を用いて同様の測定を実施した.今 回用いた IP の検出面積は X 線フラットパネルのそれ よりも大きいことから,X線エネルギーを10keVと して大きなデバイリングを得ながら,入射 X 線の回 折率を増加させることができた. Fig. 8 に酸化膜の回 折像を示す. IP では X 線フラットパネルと比較して 弱い強度の回折波も十分に検出でき、この点では IP が局所応力測定に適していた. 試料厚さ3 µm の試料 においてもビーム径が大きい場合には、弱い強度の回 折波も検出して連続したリング状の回折像を得ること ができた.一方,ビーム径が小さい場合には回折に寄 与する結晶が少なく、回折像は一部が途切れたリング 状となった。微小領域の測定にはビーム径が小さい方 が適しているため、今後、必要な回折スポットが検出 できる最適なビーム径を検討していく。また、IP を 使用する場合は、測定毎に IP を交換する必要があり 測定時間の増加による試料ドリフトが認められた。こ のため, IP での精密な測定には迅速に測定できる体 系が必要である.

まとめと今後の課題

ジルコニウム合金被覆管材の表面に形成された酸化 膜での応力分布を測定するため、サブマイクロ径の X 線ビームを用いた局所応力解析方法を検討した.集束 イオンビームにより加工した微小な酸化膜断面試料 に、マイクロビーム X 線を垂直に入射し、試料からの



Fig. 6. Relation between $\sin^2 \alpha'$ and 2θ of $(\overline{1}11)_{\rm M}$ plane at each depth of the oxide layer formed in pure water at 360°C.

回折波を X 線フラットパネルまたは IP により検出した.検出される回折波は, X 線の透過厚さが薄い試料 ほど局所領域の情報を得られるが,同時に十分な回折 強度を得ることが難しくなった.本研究では,15 keV の X 線を使用する場合は透過厚さ 5 µm が,10 keV の X 線を使用する場合は 3 µm が最適であった.測定 に用いた微小断面試料は,バルク材を用いる場合と比 較して 1000 万分の 1 程度の体積となり,放射化した 試料を扱う場合には,試料の放射能量を大幅に低減で きることを確認した.

検出した ($\overline{1}11$)_M 面のデバイリングの歪みから,酸 化膜には圧縮応力が負荷されており, $\sin^2 \psi$ 法を適用 することで,応力分布の定量評価が可能であることが



(a) X-ray beam diameter: $0.30 \times 0.60 \ \mu m^2$.



Fig. 7. Depth profile of local stress in the oxide layer formed in pure water at 360°C.

確認できた.酸化膜の圧縮応力は表面から深さ 1.1µm まで 1 GPa 程度で変化はなく,深さ 1.1µm から界面 にかけて増加し,界面近傍での圧縮応力は約 4 GPa と推定された.

ただし,界面付近では単斜晶 ZrO₂の回折強度が低 下するため,信頼性の高いデータを得る工夫が必要で ある.本研究では,検出感度の高い IP を用いること で,X線フラットパネルでは不明瞭であった弱い回折 スポットも明瞭に検出できることを確認した.しかし, IP を用いる場合は測定時間が長くなることで,試料 ドリフトの影響が無視できない程度となったため,今 後,測定時間が短縮される測定体系を検討する必要が ある.



(b) X-ray beam diameter: $0.10 \times 0.20 \ \mu m^2$.

Fig. 8. Diffraction images in the oxide layer detected using an imaging plate detector. The oxide layer formed in pure water at 360°C.
事業への貢献

本研究で得られた成果は,被覆管に形成した酸化膜 の応力分布測定が可能となり,被覆管の酸化過程や酸 化膜による耐食効果の解明,さらには耐食性を向上さ せた改良被覆管材の開発に資する知見拡充が期待さ れる.

- E. Hillner, D. G. Franklin, J. D. Smee: J. Nucl. Mater. 278, 334-345 (2000).
- [2] J. S. Moya, M. Diaz, J. F. Bartolomé, E. Roman, J. L. Sacedon and J. Izquierdo: Acta Mater. 48, 4749-4754 (2000).
- [3] H. Anada and K. Takeda: ASTM STP 1295, 35-54 (1996).
- [4] W. Qin, C. Nam, H. L. Li, J. A. Szpunar: Acta Mater. 55, 1695-1701 (2007).
- [5] H. X. Zhang, D. Fruchart, E. K. Hlil, L. Ortega, Z. K. Li, J. J. Zhang, J. Sun, L. Zhou: *J. Nucl. Mater.* **396**, 65-70 (2010).

- [6] N. Pétigny, P. Barberis, C. Lemaignan, Ch. Valot, M. Lallemant: J. Nucl. Mater. 280, 318-330 (2000).
- [7] T. Sawabe, T. Sonoda, M. Furuya, S. Kitajima, M. Kinoshita, M. Tokiwai: *J. Nucl. Mater.* **419**, 310-319 (2011).
- [8] 澤部孝史,園田健,古谷正裕,北島庄一:電力中 央研究所報告 L11002, (2012).
- [9] 古谷正裕,常磐井守泰 他:日本原子力学会 2010 秋の大会予稿集 N19 (2009).
- [10] 澤部孝史, 園田健, 古谷正裕, 北島庄一: SPring-8 利用課題実験報告書 2011B3230 (2011).
- [11] A. Yilimazbayhan, E. Breval, A. T. Motta, R. J. Comstock: *J. Nucl. Mater.* **349**, 265-281 (2006).
- [12] H. J. Beie, A. Mitwalsky, F. Garzarolli, H. Ruhmann, H. J. Sell: *ASTM STP* **1245**, 615-643 (1994).
- [13] K. Une, I. Takagi, K. Sawada, H. Watanabe, K. Sakamoto, M. Aomi: *J. Nucl. Mater.* **420**, 445-451 (2012).

BL24XU

マイクロビーム広角 X 線散乱法を用いたポリプロピレンの フィルムキャスティング計算機シミュレーションの評価

Evaluation of Computer Simulation for Film Casting Process of Polypropylene by Micro-beam Wide-angle X-ray Scattering

三田 一樹, 奥村 浩士, 内田 公典, 伊崎 健晴 Kazuki Mita, Hiroshi Okumura, Kiminori Uchida, Takeharu Isaki

三井化学株式会社 Mitsui Chemicals Inc.

概要: 延伸フィルムの原反などを製造するフィルムキャスティングにおける高分子の結晶化を計算機シミュ レーションにより予測する方法が奥村らによって提案されている[奥村ら,成形加工シンポジア'12予稿集, 115-116 (2012)].本報告では奥村らの計算機シミュレーションの妥当性を検証するため、マイクロビーム広 角 X 線散乱法を用いてポリプロピレンフィルムの厚み方向への結晶化度の変化を実測し、計算機シミュレー ションによる予測値と比較した.その結果、両者が定性的に一致することが明らかとなった.

キーワード: マイクロビーム X 線,広角 X 線散乱,フィルム,ポリプロピレン

背景と研究目的

成形加工プロセスにおける高分子の結晶化のシミュ レーションは、主に繊維で技術の開発が成されてきた. 紡糸は細い糸が高速で走行するため、温度変化による 粘度変化、非線形な粘弾性挙動、結晶化、特に高いひ ずみが発生するため配向結晶化が重要なファクターと なる. 一方, 延伸フィルムの原反などを製造するフィ ルムキャスティング (Fig. 1) においてはエアギャッ プで受ける変形は紡糸ほど大きくないが、キャスティ ングロール(CR)に接した溶融フィルムは瞬間的に ロール温度付近まで冷却されるので冷却速度が非常に 大きい、そのため、温度変化による結晶化の進行が最 も重要なファクターとなる.結晶化は一般に結晶化誘 導期とそれに引き続いて起こる結晶化過程の二つの過 程を有する、後者の結晶化過程を計算機で取り扱うた めのモデルは、1970年代に Nakamura らによって研 究された非等温結晶化のモデルが存在する [1]. しか しながら、前者の誘導期を計算機で取り扱うためのモ デルが存在しないため、フィルムキャスティングの結 晶化シミュレーションは困難であった. そこで奥村ら は Nakamura モデルと Godovsky と Slonimsky が示 した等温結晶化の誘導期を記述するモデル [2] を組み

合わせてフィルムキャスティングの結晶化シミュレー ションを行う方法を考案した [3]. Fig. 2は結晶性ポリ マーであるポリプロピレンについての奥村らのシミュ レーション結果で,相対結晶化度をフィルム厚み方向 に沿った位置xに対してプロットした図である.ここ でxはフィルム厚みで規格化した値であり,x = 0は CR 面側,x = 1は空気面側である.また,相対結晶 化度の定義は参考文献3を参照されたい.フィルム内 に生じた温度勾配によって,得られるフィルムの結晶 化度が厚み方向に変化することを示している.

本報告ではこの計算結果の妥当性を検証するため, 奥村らの計算条件に対応した製造条件で製造したフィ ルムについて,結晶化度の厚み方向への変化をマイク ロビーム広角 X 線散乱 (MB-WAXS) 法により評価し た結果を報告する.

実験

実験装置にはテクノベル社の二軸押出機 KZW15 (スクリュー径 15 mm ϕ , L/D = 45)を用い,バレル 及びダイス温度を 250°C,ライン速度を 0.483 m/min, CR 温度を 70°C として製膜した。樹脂には(株)プラ



Fig. 1. Schematic illustration of film canting process.

イムポリマーのプライムポリプロ F113G[®] (MFR=3 g/10 min, 230°C) を用いた.

MB-WAXS 測定は SPring-8 BL24XU にて行った. 検出器はフラットパネルディテクター (FPD) で,X 線の波長は 0.1 nm とした.X線はフィルムの横方向 (TD: Transverse Direction) に沿って入射し,X線 照射位置を CR 面側から空気面側まで 1 μ m 間隔で変 化させて WAXS 測定を行った.フィルム厚みは 250 μ m 程度,X線ビームサイズはフィルム厚み方向に 0.3 μ m,フィルム面内方向に 0.6 μ m であった.

結果および考察

Fig. 3(a) にフィルムの中心部分, すなわち x = 0.5の位置に X 線を照射して得られた 2 次元 WAXS パ ターンを示す. 観察された全ての回折ピークはその散 乱ベクトルの大きさからポリプロピレンの α 晶に帰 属できたが, 例えば 040 面からの回折に代表される ように, わずかではあるが異方性を有した. この特徴 はフィルムの CR 面側から空気面側まで共通の特徴で



Fig. 2. Computer simulated relative crystallinities were plotted as a function of x.

あった. そこで, 方位角 μ を Fig. 3(a) 中に示したよう に定義し, $\mu = 85^{\circ}$ から 95° の間を扇型平均したデー タを用いて見かけの結晶化度 ϕ_c を求めた. Fig. 3(b) に得られた ϕ_c を位置 x に対してプロットした. Fig. 3(b) より結晶化度は CR 面側が最も高く, 空気面側に 向かうにつれ徐々に下がっていくことが分かる.本結 果は奥村らの計算結果と一致する結果であり, CR 面 側の方が空気面側よりも冷却効果が高く, 結晶化速度 が速くなる冷却条件となったことを示している.

まとめと今後の課題

MB-WAXS を用いてフィルムキャスティング結晶 化シミュレーションの検証を行ったところ、冷却効果 が高い CR 面側ほど結晶化度が高く、冷却効果が低い 空気面側ほど結晶化度が低いという奥村らの計算と



Fig. 3. (a) 2-dimensional MB-WAXS pattern obtained at x = 0.5. (b) ϕ_c s were plotted as a function of x.

同様の傾向を示す実測結果が得られた.結晶化シミュ レーションの確からしさを正確に評価するためには, 他の成形条件についても評価を重ねる必要があるもの の,計算機シミュレーションと MB-WAXS で同様の 傾向を示す結果が得られたことは意義深い.

事業への貢献

本研究により、フィルムキャスティングにおける結 晶化シミュレーションを実現するために不可欠な重要 な知見を得ることができた。今後の弊社事業に対して 多大な貢献をもたらすことが期待される.

- K. Nakamura, K. Katayama and T. Amano: J. App. Polym. Sci. 17, 1031 (1973).
- [2] Y. K. Godovsky and G. L. Slonimsky: J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edit. 12, 1053 (1974).
- [3] 奥村浩士,伊崎健晴:成形加工シンポジア'12予 稿集,115-116 (2012).

2011B3250, 2012A3250

BL24XU

アパタイト型イオン伝導体の粒界特性評価

Effect of Grain Boundary on Chemical and Electrical Properties for Apatite-type Ion Conducting Ceramics

嶺重 温¹, 高野 秀和^{2.3}, 横山 和司³, 松井 純爾³, 津坂 佳幸^{2,3}, 篭島 靖^{2,3} Atsushi Mineshige¹, Hidekazu Takano^{2.3}, Kazushi Yokoyama³, Junji Matsui³, Yoshiyuki Tsusaka^{2,3}, Yasushi Kagoshima^{2,3}

兵庫県立大学¹工学研究科,²物質理学研究科,³産学連携・研究推進機構放射光ナノテクセンター University of Hyogo¹Graduate School of Engineering,²Graduate School of Material Science, ³Synchrotron Radiation Nanotechnology Laboratory

概要: 我々は固体酸化物形燃料電池 (solid oxide fuel cell, SOFC)の次世代型電解質 (イオン伝導体)とし て、アパタイト型構造を持つ酸化物イオン (O²⁻) 伝導性セラミックスに注目している.本課題では、本材料 を実用材料とすることを目指す取り組みの一環として、SPring-8 兵庫県ビームライン BL24XU において放射 光マイクロビームを用いた評価を実施した.特に、マイクロビームの特性を活かし、イオン伝導との関わりの 深い粒界構造や、内部に存在する微量鉄不純物の状態に焦点を当てることで、これまで我々が耐久性向上の目 的で経験的に行ってきた微量の鉄添加が材料にもたらす影響を調べることを目的とした.本課題により、鉄は 材料の粒界構造を安定化し、それにより材料の高い化学的安定性がもたらされる、ということを強く示唆する 結果が得られた.

キーワード: 固体酸化物形燃料電池,イオン伝導体,粒界,鉄添加

背景と研究目的

燃料電池は水素や,化石燃料などの化学エネルギー から電気エネルギーへ直接変換を行うことのできる デバイスであり,その変換効率が高いことから環境低 負荷型発電システムとして,また災害時対応可能な分 散電源として普及が大いに期待されている.中でもセ ラミックスを電解質に用いる SOFC は,白金などの 貴金属触媒が不要である,アンモニア,バイオガス等 種々の物質をも燃料として使用可能である,等の利点 を有している.SOFC は国内で既に実用化がなされて いるが,その一層の普及に向けては変換効率の更なる 向上,長寿命化,ならびに低コスト化が必要である. そのためには材料からのアプローチも重要であり,既 存電解質や電極の特性を格段に向上する新しい材料の 開発が望まれている.

現状の SOFC は作動温度が 700~1000°C と高温で あり,高効率である半面,構成材料に耐熱材料を使用 する必要があるなど,コストや材料選択性において不 利な面もある. そこで SOFC の作動温度を幾分低温化 させ,600 °C程度で作動させる SOFC を開発すること が一つの目標となっている.しかしそのためには,この 温度でも十分なイオン伝導性を有する新しい固体電解 質の開発が必須である.アパタイト型構造を持つラン タンシリケート(LSO,組成式;La9.333+xSi6O26+1.5x) は高速にO²⁻を輸送可能なイオン伝導体であり[1-3], かつ伝導の活性化エネルギーが低いことが特徴である. そのため我々は,LSO を SOFC の作動温度低温化に よる信頼性向上とコスト低減を可能とする次世代型固 体電解質材料の候補と位置付けている.

LSO のイオン伝導度は La/Si 比(即ち x)の値が高 く(~0.667)なると高くなり、かつ焼成温度が1700°C と非常に高温の際に最も高いが、そのような La 過剰 型 LSO は化学的には不安定であり、室温、大気中の 保存により緻密体が数日のうちに微紛化(自己崩壊) する.即ち、伝導性と安定性がトレードオフの関係に あることが実用化を阻む要因となっていた.我々はそ のような La 過剰型 LSO へ極微量の鉄添加を行うこ



Fig. 1. LSO specimens for (a) XRF, XANES, and (b) XRD measurements.

とが、材料のイオン伝導性を損なうことなく安定性を 飛躍的に向上させることを見出した[4]. このような 鉄添加手法は工業的に見ても、あるいは学術的にも極 めて興味深い. 当該手法の確立と工業的応用のために は、鉄の状態解析の実施による自己崩壊抑制機構の理 解が不可欠である.しかしながら添加した鉄は微量で あり、その存在状態や存在位置について、これまでの 検討では未だ全容が解明されていない.そこで本課題 では、SPring-8/BL24XUにおいてマイクロビーム蛍 光 X 線マッピング、X 線吸収端近傍構造(XANES) 測定、マイクロビーム透過 X 線回折(XRD)測定を 実施し、我々の開発した鉄添加 LSO において安定性 向上を実現している鉄の役割を明らかとするため、鉄 の存在位置や化学状態を微小領域分析によって調べる ことを目的とした.

実験

高イオン伝導性をもつ組成として La/Si 比が高く (x = 0.667), Si サイトに微量の Al をドープした組 成 La₁₀(Si_{5.8}Al_{0.2})O_{26.9} をベースとして,これに微量 の鉄を添加した組成 ($1 - \alpha$){La₁₀(Si_{5.8}Al_{0.2})O_{26.9}} $-\alpha$ (FeO γ), $\alpha = 0.005, 0.02, 0.05$ の円板状セラミック スを固相法により準備した.測定は① シリンダー形 状ミラーを用いて集光したマイクロビームを用いた蛍 光 X 線マッピングおよび XANES 測定,ならびに② ゾーンプレートを用いて集光したマイクロビームを用 いた蛍光 X 線マッピングおよび透過 XRD 測定とし, 試料の粒界構造ならびに鉄の状態分析の評価を実施し た.測定① では Fig. 1(a) に示す LSO バルク試料を 用いた.なおこの測定では,鉄の K α 線領域に La-L γ 線のテールが重なるため,微量に存在する鉄の状態を 捉えられるかとの懸念があった.そこで鉄の K 吸収 端手前,および吸収スペクトルのホワイトライン位置 に相当するエネルギーの光を入射し,同一領域の蛍光 マッピングを行って両者のコントラストイメージ間で の差分処理により鉄の存在状態の確認を行った.次に, 得られた鉄のマッピングにおいて,鉄の分布状態に違 いの見られる領域二点を選び,水平方向1 μm,鉛直 方向 3 μm のマイクロビームを用いてそれらの位置で の XANES 測定を実施した.

測定 ② の蛍光マッピング測定には Fig. 1(a) と同 様の焼結体試料を用いた. 試料焼結体の表面に, 0.32 μ m × 0.56 μ m のビームサイズの X 線 (入射エネル ギー 8.9 keV) を入射し, 走査ステップ 0.25 μ m, 走査 点数 140 × 118 点, 35 μ m × 35 μ m の視野で, MCA を用いて蛍光 X 線マッピングを実施した. 測定 ② の 透過 XRD 測定には Fig. 1(b) に示す薄片化処理を施 した試料を用いた. カメラ長は 48.7 mm であった.

結果および考察

シリンダー形状ミラーを用いた蛍光 X 線マッピングおよび XANES 測定

試料 ($\alpha = 0.02$)の蛍光 X 線の強度マッピングを Fig. 2 に示す. Fig. 2 は Fig. 1(a) に示す試料断面の 中央付近で x および z 方向を走査しながら (a) 鉄の K 吸収端位置に相当する光子エネルギー;7.116 keV,な らびに (b) 吸収スペクトル上のホワイトライン位置に 相当する光子エネルギー;7.126 keV の入射光を用い て測定した結果である. さらに La 妨害線の影響を除 く目的で,両マッピングデータ間の規格化処理を行っ た結果を Fig. 2(c) に示す. Fig. 2(c) より, イメージ 上に非常に強い強度を持つ鉄の濃集領域と,ある程度



Fig. 2. SR microbeam XRF mapping for iron atoms in $\alpha = 0.02$ specimen measured at (a) 7.116 and (b) 7.126 eV. Mapping with normalized signal intensities at 7.126 eV to that at 7.116 eV was shown in (c).

の強度分布を持ち,全体に存在する数μmの鉄の存在 領域が確認された.このように,本手法は微量鉄の分 布状態の評価に有効であることが分かった.

次に,鉄の濃集領域 (Fig. 2(c)の point 1),および 鉄濃度が比較的均一に分布している領域の一点 (Fig. 2(c)の point 2)を選び,LSO中に微量に存在する鉄 の局所的な XANES 測定を行った.これら二つの位置 で得られた XANES スペクトルを Fig. 3 に示す.鉄 の濃度が低いため統計精度上の問題はあるが,この図 より,point 1 および 2 では明らかに違うスペクトル を示すことが分かった.即ち,酸素配位状態等,存在 状態の異なる少なくとも二種類の鉄が材料中に存在す るということが本手法を用いることで初めて明らかと なった.このように本手法は,μm レベルで状態の異 なる元素を識別可能な方法であると言える.この手法 を適用することで,例えば粒内と粒界における鉄の状 態の違いを見ている可能性があると考えられた.

我々はこれまで、JASRI ビームライン BL14B2 にお いて実施した研究課題 2009B2043, 2011B1967 ならび に 2012A1603 において, LSO に添加した鉄の状態解 析を QXAFS によって実施してきた [5-7]. 2009 年の 課題では, α = 0.005 試料(鉄存在量; 140 ppm)の鉄 の観測に成功し、また、鉄の存在量が10倍のα=0.05 試料については、鉄はほぼ3価の状態で四面体配位環 境に存在することを EXAFS 解析により明らかとし た. アパタイト型構造を取る LSO 中で Si は SiO4 四 面体 (Si-O 距離 1.63-1.65Å) を形成しているため、そ の Si サイトに 3 価の鉄が置換しているものと判断さ れた [5]. 一方で我々は、鉄が Si サイトに置換固溶す るだけでは安定性を改善する要因となるとは考えにく いため、添加した一部の鉄は粒界部の何らかの相の中 に存在して試料の安定性を向上させているとの仮説を 立てた. そこで 2011 年および 2012 年に実施した課 題では、 $\alpha = 0.01$ 試料の鉄の状態解析を実施し、多



Fig. 3. XANES spectra measured at points 1 and 2 using SR microbeam. XANES spectra for $La_{10}(Si_5Fe)O_x$ and $LaFeO_3$ were also shown for comparison.

種の鉄化合物による参照スペクトルとの比較を実施し たが、用いた鉄の単純および複合酸化物では試料のス ペクトルを再現できず,唯一LSOのSiサイトに意図 的に鉄を多く固溶した試料 La10(Si5Fe)O26.5 のみがス ペクトルをよく再現でき、また両者の EXAFS 振動も よく一致したことから、添加された微量の鉄はやはり LSO の Si 位置に置換固溶され, La-Si-Fe-O アパタイ ト相を形成すると結論付けた [6,7]. Fig. 3 に参照ス ペクトルとして黒線で示しているのは, 2011B1967 に おいて測定された Fe 置換 LSO 試料 La10(Si5Fe)O26.5 のスペクトルであるが、point 2、即ち濃集していな い鉄のスペクトルとこのスペクトルとの間に類似性が 見られたことから、µm サイズで広く分布する鉄は固 溶した鉄に相当するものと考えられた. 一方, point 1のスペクトルはこれらとは形状が全く異なっており, 我々が仮説として立てた安定性向上を実現している異 種の鉄の存在状態を示している可能性がある.しかし, 用いた参照試料でこのスペクトルに対応するものはな く,現在のところ,鉄の状態がどのようになっている かは明らかとなっていない. Fig. 3にあわせて示すペ ロブスカイト構造を取る LaFeO₃ は,スペクトルの形 状が幾分類似している。この相は、La と Fe を含む酸 化物として大気中において熱力学的に最安定相となり 得る相であり、有力な候補である.

物質・材料研究機構 (NIMS) の協力を得て課題番号 2011B4905 により BL15XU にて実施した α = 0.000 および 0.005 の LSO 試料の XRD 測定による詳細な相 関係評価によって、自己崩壊を起こした前者の XRD パターンには LSO 主相(空間群; P6₃/m) に加えて La(OH)₃相が第二相として僅かに見られること、また 焼成直後の LSO 試料には LSO に加えて六方晶 La₂O₃ 相が僅かに共存すること,一方,鉄を添加して自己崩 壊を抑制できた試料においては La₂O₃, La(OH)₃ 両 相の析出は見られないことが確かめられた. つまり, xの値の高い組成ではアパタイト相以外に La 過剰相 として六方晶 La2O3 が共存しており、これが大気中 の水との反応により La(OH)3 を形成したということ が分かった [8]. 添加した一部の鉄が六方晶 La₂O₃ と 反応して上述の LaFeO3 相の生成が仮におこったとす れば、水に対して不安定な六方晶 La2O3 相の生成を 抑制して、その後の劣化反応の進行を阻止すると考え られ、鉄添加による安定化機構を説明することが可能 である.しかしながら,放射光 XRD 測定をもってし ても、LaFeO₃相は検出されていない。また、point 2 とLaFeO3間でスペクトルの完全な一致は見られてい ないことから、明確なことは未だ分かっていない状況 である.

② ゾーンプレートを用いた蛍光 X 線マッピングお よび透過 XRD

この手法を用いたマイクロビームによる蛍光X線マ ッピング測定を行う前に光学顕微鏡を用いて $\alpha = 0.05$ 焼結体試料の観察を行った.試料は数十 μ m 程度のか なり大きな結晶粒を有していた.XRF スペクトルに おける La-L α と Fe-K α の分布状態を調べたところ,



Fig. 4. XRF mapping of La-L α and Fe-K α for $\alpha = 0.05$ specimen using SR microbeam.



Fig. 5. XRD spots for $\alpha = 0.005$ specimen fired at 1873 K using SR microbeam.

Fig. 4に示すように、Feの分布はLaの分布と大きく 異なっていることが分かった. このマッピングは 0.5 μm ステップ, 70 × 70 点 (35 μm × 35 μm) で行っ たものである.ただし試料,あるいは観察領域によっ ては、LaとFeの分布状態がほぼ一致する領域も見ら れたことから, Fig. 2 でもそうであったように, Fe の濃集は試料内の至る所で観測される現象ではなく、 ごく限られた領域で見られるものと考えられた.しか し、La は結晶粒内にほぼ均一に存在しているのに対 し、Feの分布が結晶粒界に局在する傾向にあること が明らかとなった。上述の通り、La 過剰型 LSO には 試料作製直後に化学的に不安定な六方晶 La2O3 相が 共存しているが,これが恐らく粒界部分に局所的に濃 集し, 試料を大気中で長時間放置することによって大 気中の水や二酸化炭素と反応を起こすと考えられる. これが最終的に La(OH)3 となる過程で粒界の体積が 膨張し、これを引き金とする粒界破壊により試料の崩 壊が起こったのではないかと推測している。Feの添 加により、Si 位置に固溶しなかった一部は粒界に存在 する La₂O₃ 相に作用し、LaFeO₃ のような安定化合物

の析出と粒界の安定化を図ったと考えられる. ここで 得られた結果は、粒界に偏在する鉄の存在を示すもの であり、上述の仮説を支持するものである. このよう に、LSOへの微量鉄添加は化学的に不安定な相の消滅 による粒界の安定化をもたらし、それによりイオン伝 導度と化学的安定性をともに高い状態に保った LSO 材料の開発が可能になったものと考えられた.

透過 XRD 測定では、マイクロビームによる回折像 が得られ、放射光 X 線を用いた蛍光マッピングと透過 回折測定の同時測定に成功した.Fig. 5 に、1600°C で焼成した $\alpha = 0.005$ 試料の回折像を示す.同心円 で示しているのは Cu-K α 線に換算した 2 θ 位置であ る.得られたスポットを円周積算することで、全領域 の XRD パターンを得ることが可能である.さらにそ れぞれの回折線を与える蛍光マッピング上の場所を特 定できることから、通常の XRD 測定では確認できな い、サブ μ m レベルの微小領域での不純物や結晶相 の識別、例えば粒界における不純物相の偏在が確認さ れると期待している.現在、その解析を進めており、 粒界に微小結晶が存在するかどうかを明らかにしたい と思っているが、今回の測定では回折点の強度が測定 限界を幾分超えていたこともあり、不純物相に関する 明確な情報は得られていない。不純物相の存在の確認 はイオン伝導特性を支配する重要な因子であることか ら、今後、試料の測定と解析に再挑戦したいと考えて いる.

まとめと今後の課題

シリンダー形状ミラーおよびゾーンプレートを用い る二種の方法て得られたマイクロビーム放射光を利 用し,酸化物セラミックス材料の蛍光 X 線マッピン グ、XANES、透過 XRD 測定の同時測定が可能となっ た。それにより、試料の粒界部と思われるところで微 量元素の存在位置,存在状態の観測に成功し、マイク ロビームを用いることの有用性が示された.我々は燃 料電池の新しい電解質材料として期待される LSO に ついて、微量の鉄を添加することによってその化学的 安定性と高いイオン伝導性を兼備した材料を開発し た、そこで、鉄が安定性向上に果たした役割を解明す べく、SPring-8を横断的に利用し、種々の研究機関の 協力を得、いろいろな測定を実施している。本課題で は、兵庫県ビームラインの特長の一つである放射光マ イクロビームを用いた測定・解析手法を用い、これま で解析のできなかった結晶の微小領域に焦点をあてた 評価が可能となり、試料の粒界構造、ならびに添加し た微量鉄不純物の状態の評価を行える体制が整った.

本測定により,LaFeO₃ペロブスカイトと推定され る安定化合物が粒界に形成され,これがLSO 試料の 安定性を向上させるとの我々の仮説を強く支持する結 果が得られた.本研究で確立されたマイクロビームを 用いる手法による検討を続け,鉄の役割を明確にした いと考えている.それにより特性に優れたLSO 材料 の開発と高性能燃料電池の開発に結び付けたい考えで ある.

- S. Nakayama, T. Kageyama, H. Aono, and Y. Sadaoka: *J. Mater. Chem.* 5, 1801 (1995).
- [2] S. Nakayama, and M. Sakamoto: J Eur. Ceram. Soc. 18, 1413 (1998).
- [3] H. Yoshioka: Chem. Lett.33, 392 (2004).
- [4] 嶺重 温, 矢澤 哲夫, 大西 芳樹, 舩橋 昂広, 特許公開 2012-188326.
- [5] 嶺重 温, 吉岡 秀樹, 矢澤 哲夫, 重点産業利用課題 報告書, 2009B2043.
- [6] 嶺重 温, 吉岡 秀樹, 森 良平, 大渕 博宣, 梅咲 則 正, 重点産業利用課題報告書, 2011B1967.
- [7] 嶺重 温, 吉岡 秀樹, 森 良平, 大渕 博宣, 梅咲 則 正, 重点産業化促進課題報告書, 2012A1603.
- [8] 嶺重 温,松下 能孝,田中 雅彦,勝矢 良雄,ナノ ネット報告書,2011B4905.

2012B3331, 2013B3331

BL08B2

ポリビニルアルコールを用いたアクリル系エマルション皮膜の小角 X 線散乱 (SAXS) による構造解析

Structure Analysis of Emulsion Films Using Poly(Vinyl Alcohol) by Small Angle X-ray Scattering(SAXS)

山本 友之, 井上 俊満, 西原 優子, 田村 直久 Tomoyuki Yamamoto, Toshimitsu Inoue, Yuko Nishihara, Naohisa Tamura

日本合成化学工業株式会社 中央研究所

Central Research Laboratory, The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.

概要: ポリビニルアルコール (PVOH) を界面活性剤として使用したエマルション皮膜はマイナー成分である PVOH がマトリックスを占めるナノマトリックス構造をとっていると考えている. このエマルションに PVOH の貧溶媒であるジメチルホルムアミド (DMF) を添加すると相反転が起こり, PVOH がドメインになると期待 される. この現象を SAXS 測定,動的粘弾性で確認したところ, DMF リッチな溶媒からキャストした皮膜は 予想通り PVOH がドメインになっていたことが確認された. 従って,水からキャストした PVOH 保護コロイ ド皮膜はナノマトリックス素材のひとつであることが分かった.

キーワード: エマルション,界面活性剤,ポリビニルアルコール,小角 X 線散乱,ナノマトリックス,相反 転,動的粘弾性,貧溶媒

背景と研究目的

近年、環境問題への関心の高まりから有機溶剤系か ら水系への移行が急速に進行している。本報で扱うエ マルションとは乳化重合により合成された高分子微粒 子 (直径 50-500 nm) が界面活性剤によって水中に分 散したもののことであり, 有機溶剤を使用しない環境 にやさしい素材である. この特徴を活かしてコーティ ング剤や塗料、粘着剤など、その用途と需要は年々拡 大している. 粒子を分散安定化させるための界面活性 剤には低分子化合物以外に PVOH のような水溶性高 分子も用いられ、これらは保護コロイドと呼ばれる. 保護コロイドに PVOH を用いた粒子において、粒子 表面で PVOH がコアのポリマーと反応しており、一 種のグラフトポリマーであると見なす事ができる.今 回用いた試料の場合、PVOH 量が 6~7 重量%である にも関らず、その皮膜の弾性率は低分子界面活性を用 いたものに比べて2桁ほど高い. このことはマイナー 成分である PVOH がマトリックスになっていること を示唆している。一般に、ブロックまたはグラフトポ リマーではメジャー成分がマトリックスに、マイナー 成分がドメインになることが知られているので,本試 料の様な構造は理解しがたい.

しかしながら,近年,河原によりマイナー成分がマ トリックスになるナノマトリックスという概念が提唱 されている [1].もし,PVOH 保護コロイド皮膜がナ ノマトリックス素材であるならば,溶媒をPVOH に 対して貧溶媒にすると相反転が起こり,PVOH がド メインになるのではないかと予想される.本報ではこ れを確かめるべく貧溶媒からキャストした PVOH 保 護コロイド皮膜の構造を評価した結果を報告する.

実験

PVOHとしてゴーセネックス [®]L-3266 (日本合成化 学工業株式会社製)を使用して,2-エチルヘキシル アクリレート (2EHA)の乳化重合を行い,エマルショ ンを調製した.これに PVOH に対して貧溶媒である DMFを所定量添加して水:DMFの重量比が10:0,8:2, 5:5,3:7,1:9の溶媒を調整し,PVOH に対して貧溶 媒の程度の異なるエマルションを作成した.このエ マルションを 80°C で 2 日間乾燥し皮膜化し,更に2 日間真空オーブン中で残存 DMF を除去した.SAXS 測定はエマルションのコアサイズ (d_{SAXS})と皮膜中 の粒子間距離 (d_p)を評価するために,カメラ長 6080 mm で SPring-8 の BL08B2 で行った.エマルション は窓材にカプトン膜を使用した光路長 1 mm の溶液 セルを使用し,濃度5重量%で測定した.溶媒中での 流体力学的粒子径 (d_{DLS})を評価するために動的光散 乱測定 [NICOMPTM 380 ZLS (PARTICLE SIZING SYSTEM)]を,相反転が起こっているかどうかを確 認するために,動的粘弾性測定 (昇温速度 3°C/min, 周波数 10 Hz, アイティー計測制御株式会社製 DVA-225) も実施した.

結果および考察

エマルション粒子構造 得られた散乱曲線を粒径分 布がガウス分布に従う球モデルで解析して d_{SAXS} を算 出した.但し、Water:DMF =1:9 では粒子構造が崩壊 したために明瞭なフリンジ状散乱が測定されなかった ので d_{SAXS} の算出は行っていない.Fig.1は d_{SAXS} , d_{DLS} と溶媒の DMF の重量分率との関係を示したも のである. d_{SAXS} は Water:DMF =5:5 まではほとん ど変化せず、Water:DMF=3:7 でやや増加した.一方, d_{DLS} は DMF 量の増加とともに大きくなった.これ は未反応で残った PVOH が溶媒が貧溶媒になったの で、グラフトした PVOH が多く存在する粒子表面部 分に局在化したたためではないかと考えている.

<u>エマルション皮膜構造</u> Fig. 2 は皮膜中の粒子間距 離 (d_p) と溶媒の DMF 量との関係を示したものであ る.皮膜の場合は Water:DMF=8:2 と 5:5 を境に大き く粒子間距離が低下した.Fig. 3 は種々の溶媒組成か らキャストした皮膜の貯蔵弾性率 (E')の温度依存性 を示したものである.比較のために水からキャストし た PVOH とアニオン性低分子界面活性剤を使用した 2EHA(2EHA-AR)フィルムの結果も併記しておいた. 0~80°C 付近の E' は DMF 量とともに単調に低下す るのではなく,Water:DMF=8:2 と 5:5 の間での急激 に低下した.

今度は種々の溶媒組成からキャストした皮膜および PVOH, 2EHA-ARの複素弾性率 (*E** を Fig. 4 に示 すような力学モデルで解析して,各皮膜中の PVOH の体積分率と力学モデルの算出を行った [2]. Fig. 4 の Model 1 および 2 の複合体の *E** はそれぞれ (1) お



Fig. 1. d_{SAXS} and d_{DLS} in various solvent composition.



Fig. 2. Relationship between solvent composition and d_p in the emulsion films.



Fig. 3. Temperature dependence of E' for the emulsion films casted from various solvent compositions.



Fig. 4. Mechanical model for estimation of phase structure.



Fig. 5. Relationship between E', volume fraction of PVOH, mechanical model, d_p and solvent composition.

よび (2) 式で表される.ここで E^*_{PVOH} および E^*_{2EHA} は PVOH,2EHA 単体の E^* である.

$$E^{*} = \lambda \left\{ \frac{1 - \phi}{E_{2\text{EHA}}^{*}} + \frac{\phi}{E_{\text{PVOH}}^{*}} \right\}^{-1} + (1 - \lambda) E_{2\text{EHA}}^{*}$$
(1)

$$E^* = \left[\frac{\phi}{(1-\lambda)E_{2\rm EHA}^* + \lambda E_{\rm PVOH}^*} + \frac{1-\phi}{E_{2\rm EHA}^*}\right] \quad (2)$$

Fig. 5 はフィルム中の粒子間距離と粘弾性から得 られた 20°C での E', PVOH の体積分率, 力学モデ ルおよび予想される相構造をひとつにまとめたもので ある. PVOH の体積分率は DMF 量と共に単調に減 少していったが, E' が大きく低下する DMF 組成域 と粒子間距離が低下する領域が一致していること, ま た, 力学モデルもこの領域で変化していることがわか る. これらのことから, Water:DMF=8:2 までは硬い PVOH がマトリックスを形成しているのに対し, そ れ以上の DMF リッチ溶媒組成からキャストしたもの は相反転により 2EHA がマトリックスになったもの と考えられる.

エマルションの場合は溶媒組成が Water:DMF=1:9 にならないと粒子が崩壊しなかったが、皮膜では Water:DMF=5:5 でも相反転が起こった. この相違は水 と DMF の蒸発速度差に起因していると考えている. すなわち、DMF の沸点が 156°C と高いので製膜中に 水が先に蒸発し、後半では DMF リッチになったため に Water:DMF=5:5 でも相反転が起こったものと推定 している.

以上のことより,水からキャストした PVOH 保護コ ロイド皮膜はマイナー成分である PVOH がマトリッ クスを占めるナノマトリックス素材のひとつであるこ とが分かった.

まとめと今後の課題

PVOH の保護コロイドエマルションを DMF リッ チ組成からキャストすると PVOH がドメインを形成 することがわかった.このことから,水からキャスト した PVOH 保護コロイド皮膜はマイナー成分である PVOH がマトリックスを占めるナノマトリックス素 材のひとつであるといえる.

今後は放射光の特性を活かし,製膜過程の相反転を リアルタイムで追跡できれば,相反転のダイナミクス が明らかになるものと期待している.

謝辞

本測定を行うに当たり,兵庫県立大学放射光ナノテ クセンターの桑本様,李様,漆原様をはじめ,多くの 方々にお世話になりました.この場を借りてお礼を申 しあげます.

事業への貢献

保護コロイド系エマルション関係の事業は長年行っ ているが、本研究により保護コロイド系エマルション 皮膜の本質が解明されたものと考える.更に,製膜方 法によって皮膜のモルフォロジーを変えられる可能性 が見出された.今後はこの知見を活かして,新規機能 性保護コロイド系エマルションの開発へ繋げていく.

- S. Kawahara et. al.: Macromolecules 41, 4510-4513 (2008).
- [2] 大坪泰文 他:「講座・レオロジー」, 高分子刊行 会, p.104 (2001).

2013A3330, 2013B3330

BL08B2

In-situ Quick-XANES 測定による金属ナノ粒子焼結過程における銅価数 変化の観察

In-situ Quick-XANES Characterization of the Cu Oxidation State in Metal Nanoparticles on Curing Process

福谷 (野田) 実希¹, 若林 みどり¹, 首藤 靖幸¹, 和泉 篤士¹, 横山 和司², 李 雷², 桑本 滋生², 漆原 良昌², 首藤 大器²,竹田 晋吾², 中前 勝彦², 松井 純爾² Miki Noda Fukuya¹, Midori Wakabayashi¹, Yasuyuki Shudo¹, Atsushi Izumi¹, Kazushi Yokoyama², Lei Li², Shigeo Kuwamoto², Yoshimasa Urushihara², Motoki Sudo², Shingo Takeda², Katsuhiko Nakamae², Junji Matsui²

¹住友ベークライト株式会社,²兵庫県立大学放射光ナノテクセンター ¹Sumitomo Bakelite Co., Ltd., ²Synchrotron Radiation Nanotechnology Laboratory, University of Hyogo

概要: 銅含有金属ナノ粒子インクの焼結過程における銅の化学状態変化について, 蛍光法 Quick-XANES 測定によるその場観察を検討した. 大気雰囲気下での 200°C 焼結過程において, 銅の価数は 1 価から 2 価に変化し, この変化は 200°C 焼結開始から 6 min で完了することが明らかとなった.本測定手法が金属薄膜試料における銅の化学状態変化のその場観察に有効であることが確認された.

キーワード:XAFS, Quick-XAFS

背景と研究目的

近年,電子デバイス業界において,インクジェット やスクリーン印刷といった高速かつ高精度な印刷技術 を利用して電子部品を製造するプリンテッドエレクト ロニクス技術が注目を集めている.現行の電子部品の 製造プロセスは一般的にはフォトリソグラフィー法に よるものであるが,フォトリソグラフィー法は多数の プロセスを必要とし,さらに多量の廃液や廃棄物が排 出されるという問題点があった.一方,プリンテッド エレクトロニクスではインクを必要な量だけ吐出す るため,製造プロセスの簡略化や製造期間の短縮,低 コスト化が可能であり,多岐に渡る展開が期待されて いる.

プリンテッドエレクトロニクスに適用可能な材料の 一つとして、金属ナノ粒子インクの利用が有望視され ている.金属は、ナノ粒子化によって表面積あたりの 表面自由エネルギーが高くなり融点が降下するため、 低温焼結が可能となる.一方でその活性の高さ故に容 易に凝集・焼結してしまうため、保護剤による表面処 理を施すことが必要となる.したがって、金属ナノ粒 子を用いたインクの機能を制御するためには,インク 状態および塗布・焼結後の粒子の形状,分散状態およ び化学状態を明らかにすることが重要である.

我々は銅を含有する金属ナノ粒子インクを用いた検 討を進めている.銅は比較的安価な金属材料であると いう利点があるが,焼結により酸化銅構造へ変化する ことで導電性が低下することが懸念されるため,焼結 過程における価数変化およびその要因を把握すること が重要である.X線吸収微細構造(XAFS)は原子の 価数状態を把握する上で有効な手段である.これまで に,上記インク塗布膜についてXAFS測定を実施す ることにより,銅の化学状態は大気雰囲気下焼結後で 2価,窒素雰囲気下焼結後では1価であるという結果 を得ている[1].本実験では,焼結過程における銅の 化学構造変化および焼結条件が生成物に及ぼす影響を 解明するために,Quick-XANESを用いた銅の化学情 報の解析を検討した.



Fig. 1. Setup image of Quick-XANES experiments.

実験

有機物保護剤により安定に分散させた銅含有金属 ナノ粒子インク溶液をポリイミドフィルム上にスピ ンコートすることで, 膜厚 200 nm 程度の金属ナノ粒 子膜を製膜した. XANES 測定において十分な感度を 得るために,得られたフィルムを数枚重ねてサンプル フォルダにセットした.

Quick-XANES 測定は BL08B2 第 2 ハッチ におい て実施した. 走査エネルギー範囲は Cu-K 端付近の 8658–9207 eV, 検出器としてサンプル前にイオンチ ャンバー,サンプル後に Lytle 検出器 (The EXAFS Company, USA)を用い,2 min 間隔で in-situ 時分 割測定を行った. SAXS および WAXS との同時測定 を念頭に,XANES 測定は透過法ではなく蛍光法を採 用した. Fig.1 に Quick-XANES 測定の試料周りの様 子を示す.サンプルの加熱にはセラミックヒーターを 用いた.サンプル周りを開放状態とすることによって, 大気雰囲気下焼結の条件とした.サンプルは室温から 200°C まで+90°C/min で昇温後に 200°C で保持し, 200°C 保持過程における XANES スペクトルの変化 を観察した.

結果および考察

Fig.2に、標準サンプル (Cu-foil, Cu₂O, Cu) の Quick-XANES スペクトルを示す. Cu-foil のスペクトルは, 透過法の測定結果 [1] と比較し、各標準サンプル特有 の吸収が観察されたことから、本実験の蛍光法のセッ トアップでも妥当な XANES スペクトルが得られてい ることが確認された. 一方、Cu₂O および CuO に関 しては完全な一致は得られず、その要因がセットアッ



Fig. 2. Fluorescence XANES spectra of standard samples on Cu-K edge. Solid lines are transmission XANES spectrum measured at BL14B2 beamline.



Fig. 3. Time evolution of XANES spectrum on

Cu-K edge during curing process at 200°C.

プに由来するものか,試料由来かは今後検証すべき課 題である。

Fig.3 に,200°C 焼結過程における Quick-XANES スペクトルの経時変化を示す.加熱開始前のスペクト ルにおいて,Cu-foil に特徴的な 9025 eV のピークが 観察されないことから,焼結前の金属ナノ粒子中の銅 は既に1価および2価に酸化されている状態である と考えられ,過去の透過法での検討結果とも一致した [1].

200°C 焼結過程のスペクトルは 8980-8985 eV の強 度減少と,8990-9005 eV の強度増加が確認され、こ のスペクトル変化は 0-6 min の間に観測された.こ Status Report of Hyogo-Beamlines with Research Results, Vol. 3 (2014)

の結果から,200°C 到達直後から6 min の間に,銅の 価数が1 価から2 価に変化したことが明らかとなった.

以上より,今回検討したセラミックヒーターを用い た Quick-XANES 測定は,金属ナノ粒子塗布膜の焼結 過程における化学状態変化のその場観察手法として有 効であることが確認できた.一方,Cu₂O/CuO比の 変化の解析のために Fig.2 に示した標準試料のスペク トルを用いた linear combination fitting を検討した が,フィッティングは成功せず,Cu₂O/CuO比を算出 することができなかった.その要因については今後の 検討課題であるが,今回は薄膜試料を用いた蛍光法の 測定を検討したために,解析に必要な十分な S/N を 有するデータが得られていない可能性が考えられる.

今後の課題

フィッティング解析によって焼結過程における金属 ナノ粒子の化学状態変化をより詳細に解析するため, 十分な S/N を有するスペクトルが得られる試料厚み および重ねる枚数を最適化する.数分という短時間で 完了する化学状態変化をより詳細解析するため,時間 分解能の短縮化を検討する.また,焼結雰囲気や温度 が銅の価数変化に与える影響を評価し,焼結条件の最 適化を検討する.さらに,蛍光法を採用した目的でも ある SAXS および WAXS 同時測定を実施し,高次構 造および結晶構造変化とあわせた解析を行い,階層構 造と材料特性との関係を解明する予定である.

事業への貢献

本研究で得られた成果は,回路材料向け金属ペース ト材料開発において,焼結過程の構造変化・物性発現 メカニズム解明を行なう上での基礎的な手法確立に重 要な役割を果たした.今後は当社の回路材料事業,半 導体材料事業において複数の材料に適用し,既存材料 の品質向上,新製品開発および知財確立に利用する予 定である.

参考文献

[1] 野田実希, 若林みどり, 首藤靖幸, 和泉篤士: SPring-8利用課題実験報告書 2013B1574.

エナメル質に形成された初期むし歯(初期う蝕)の 再石灰化過程におけるその微細構造回復に与える リン酸化オリゴ糖カルシウムの影響の時空間的解析

Spacio-temporal Analysis of the Restoration of Tooth Enamel Subsurface-Region Structure under Remineralization Treatment of Phosphoryl Oligosaccharides of Calcium by Micro-CT Methods

田中 智子 ¹,小林 隆嗣 ¹,釜阪 寛 ¹,漆原良昌 ²

Tomoko Tanaka¹, Takatsugu Kobayashi¹, Hiroshi Kamasaka¹, Yoshimasa Urushihara²

1 江崎グリコ (株) 健康科学研究所,2 兵庫県立大学放射光ナノテクセンター

¹Institute of Health Sciences, Ezaki Glico Co.,Ltd, ²Synchrotron Radiation Nanotechnology Laboratory, University of Hyogo

概要: 従来,リン酸化オリゴ糖カルシウム (POs-Ca) は,初期う蝕の再石灰化効果が知られている.また最近の研究から,その再石灰化部位は健全な歯と同じ配向性を有したハイドロキシアパタイト結晶として再生していることを,X線マイクロビームを用いて広角 X線回折ならびに小角 X線散乱の解析で確認された.しかし,そのメカニズムを明らかにするには至らなかった.本研究では,POs-Ca による初期う蝕の結晶再生メカニズムを,マイクロ CT を用いて時空間的解析を行うことで,経時的に起こる変化を捉えた.

キーワード: マイクロ X 線ビーム, リン酸化オリゴ糖カルシウム, 初期う蝕, 再石灰化

背景と研究目的

超高齢化社会を迎えた日本では,健康長寿を実現 するためには,食べ物を自分で食べられることが重 要であると考えられてきている.実際,厚生労働省や 歯科医師会では,80歳で20本以上の健全歯を残す運 動(「8020運動」)を展開しており,定期健診や歯磨 き指導等によりその達成率は4割近くまで達してい る[1].しかし今後5割,6割を達成していくために は現在の口腔ケアでは限界に達しており,新たな技術 開発が求められている.また国民医療費という観点か らも,歯科の占める割合が,主な死因であるがんや, 虚血性心疾患,脳血管疾患等の生活習慣病よりも増え ている[2].医療費削減という観点から早期発見・早 期治療ための,新たな診断装置開発やケア製剤の開発 は望まれている.

江崎グリコ (株) では, 馬鈴薯澱粉からリン酸基を有 する新しいオリゴ糖のカルシウム素材であるリン酸化 オリゴ糖カルシウム (POs-Ca) の調製に成功した [3]. 糖化産業において、リン酸化オリゴ糖は未利用画分と して廃棄されてきていたことから、POs-Caはバイオ マスの有効利用という側面を有している.POs-Caの 特徴は、カルシウムイオンをオリゴ糖が持つリン酸基 で安定化することで、他のカルシウム素材に比べて高 い水溶性を保つことである.初期う蝕(エナメル質表 面に実質的欠損がなく、表層下からミネラルが溶出し てミネラル濃度が疎になっている状態)を形成しカル シウムが低密度になった歯エナメル質に速やかに浸透 して再石灰化促進させることができる [4-6].さらに 近年の研究では、ミネラルの含有変化率のみならず、 浸透したカルシウムが健全な歯と同じ配向性を有する ハイドロキシアパタイト結晶として再生することが確 認された [7,8].

一方,歯科の治療場面においては回復までの時間が 明確であることが患者へのセルフケア指導に大切であ るが,どの程度の期間 POs-Ca で再石灰化を行うとど の程度初期う蝕病巣が回復するかは不明であった. 今後, POs-Ca を各製剤へ応用していくためには, 初期う蝕の再石灰化過程の超微小構造の再生過程の解 明が欠かせない.そこで,本研究では POs-Ca が初期 う蝕部位の微小構造にどのように作用しているか X 線マイクロ CT を用いて経時的に解析を行い,その変 化の様子,速度などを捉えることを目的とした.

実験

[サンプル調製]

ウシ歯エナメル質スライス標本を試験試料とした. 本試料は牛海綿状脳症対策特別措置法に基づき大阪市 食肉衛生検査所内で検査され、許可され分譲を受けた ウシ歯から調製した. 試料はウシ歯冠部よりブロック 状に切り出し(約10mm×10mm×10mm),レジ ン樹脂にエナメル質面以外を包埋し、新しいエナメル 質面を研磨処理で露出させた. エナメル質表面約1/3 を健全面としてネイルバージッシュで被覆した健全部 位 (SOUND) を設けた後, 脱灰処理を行い, エナメ ル質表面に表層下脱灰病巣を形成させた。処理後、脱 灰表面約1/2を被覆して脱灰部位(DEM)とし、残り 1/2 表層下脱灰病巣面を再石灰化処理部(REM)とし た. SOUND, DEM, REM の3部位を含むサンプル を2分割し、一方をミネラル回復量の解析サンプル、 一方をマイクロ CT 用のサンプルとした (Fig. 1). マイクロ CT 撮影用のサンプルは、マイクロ CT 用サ ンプルの REM 部位だけを切り出し(3 mm × 3 mm × 10 mm), マウントホルダに水平になるよう固定し て撮影用サンプルとした(Fig. 2).

[方法]

[サンプル処理]

ミネラル回復量解析サンプルとマイクロ CT サン プルの,両サンプルを同一の再石灰化溶液に 37°C で 浸漬し,15時間処理を施した.再石灰化溶液は,20 mM HEPES 緩衝液,6 mM カルシウム,3.6 mM リン 酸,100 mM KCl,1N KOH 溶液で pH 6.5 に調整し た.尚,カルシウム源として,POs-Ca,リン酸源と して KH₂PO₄ を用いた.

[マイクロ CT]

マイクロ CT 撮影サンプルは、同一サンプルについ て再石灰化処理前,及び3時間毎に処理液から取り出 し、10分間乾燥処理を行った後に、Table 1の条件で 撮影を行った.



Fig. 1. Schematic diagram of specimen preparation for TMR and micro-CT (μ -CT) analyses.



Fig. 2. Sample mounting.

Table 1. Conditions of micro-CT.

| 撮影カメラシステム | 可視光変換型 |
|---------------------|---------------------------|
| | ビームモニター |
| | CCD カメラ |
| 蛍光体 | P43 powder スクリーン |
| リレーレンズ | f = 35 mm + f = 50 mm |
| | ニコン製レンズ |
| CCD カメラ | Orca-Flash2.8 |
| | 浜松ホトニクス製 |
| 実効ピクセルサイズ | 2.541 $\mu {\rm m/pixel}$ |
| X 線エネルギー | 24 keV |
| I1 撮影枚数/180° | 1000 枚 (0.18° ステップ) |
| I ₀ 撮影間隔 | 25 枚 |
| 露光時間 | 0.145 sec/image |
| 撮影時間 | 約 25 分 |

[Transverse microradiography (TMR) 解析]

再石灰化処理後、SOUND、DEM、REM の 3 領域 面全てが含まれるように、歯面に垂直な方向に厚さ約 150 μ m に切り出し歯片サンプルとした(Fig. 1). 平 行な X 線を歯片サンプルに照射し、反対側に感光フィ ルムを置くことで歯の深さ方向のミネラル量をフィル ムの濃淡として検出し、撮影画像を処理することでミ ネラルプロファイルを得た(TMR 法). 得られたミネ ラルプロファイルからミネラル喪失量 (ΔZ)を測定し た. 再石灰化率 [($\Delta Z_{\text{DEM}} - \Delta Z_{\text{REM}}$)/ ΔZ_{DEM}](なお ΔZ_{DEM} は DEM 面におけるミネラル喪失量、 ΔZ_{REM} は REM 面におけるミネラル喪失量を示す)を算出し、 再石灰化効果の指標とした(Fig. 3).



Fig. 3. Calculation method of mineral recovery rate by transversal microradiography (TMR).

結果

[マイクロ CT 撮影結果]

本実験の撮影条件でウシ歯のマイクロ CT 撮影を行 うと3mm×3mm×10mm ウシ歯において,再表 層処理部位の変化を鮮明な CT 画像を得て区別するこ とができた(Fig. 4-a, 4-b).また撮影した CT 画像 から,初期う蝕部位における POs-Ca 含有処理液によ る再石灰化反応を処理後6時間で,はじめて捉えた. 処理前(Fig. 5-a)と処理後6時間(Fig. 5-b)の表 層部におけるミネラル密度変化[矢印(\rightarrow)]を比較 すると,表層部位が深層部のミネラル密度に近づいて いる変化が判る.

[TMR 解析結果]

15時間再石灰化処理した初期う蝕歯片について TMR 法より得られたマイクロラジオグラフから解析したミ ネラルプロファイルを Fig. 6 に示す.また解析され た再石灰化率は 24.3±3.9% であった.これは脱灰部 に対して有意に再石灰化が促進していた (Fig. 7).



Fig. 4. Representative μ -CT image of the subsurface lesions before (a) and after (b) remineralization.



Fig. 5. Representative μ -CT image of the subsurface lesions before (a) and after (b) remineralization.

考察

リン酸カルシウムモル濃度比を 1.67, つまり歯エ ナメル質と同一の比率に高めることを POs-Ca を用 いて実現した溶液環境下では,僅か 6 時間で初期う 蝕の再石灰化が始まることを捉えた (Fig. 5).反応 時間 15 時間後には,TMR 解析により再石灰化率が 24.3%に達していた.従来,一般的なカルシウム素材 は *in vitro* 試験でも 1 週間から 1 ヵ月程度反応期間を 要するが, POs-Ca はリン酸に対して高濃度のカルシ ウムイオンを可溶化することができるため,僅か数時 間で再石灰化促進が顕著に観察されることが本試験で 確かめられた.

まとめと今後の課題

放射光による CT 測定では,定量性を重視した CT を得ることができる一方で,像のコントラストは不明 確になるという問題がある.そのため,再石灰化前後 の像の確実な重ね合わせができることが重要となる. 今回の実験では同一の歯片を再石灰化前後で測定する ことでそれを実現したが,重ねあわせをマニュアルで 行う点において,解析に難がある.そのため,重ね合 わせの自動化などのソフト面での充実化が課題である.

Status Report of Hyogo-Beamlines with Research Results, Vol. 3 (2014)



4,000 3,500 2,500 1,500 500 0 初期う蝕部 再石灰化部

Fig. 6. Typical mineral distribution obtained by TMR of bovine enamel after demineralization and remineralization in comparison with the untreated enamel. Mineral volume is normalized as $87 \text{ vol}\%/\mu\text{m}$ in the sound enamel.

POs-Caによる初期う蝕の再石灰化促進効果は,エ ナメル質のみならず象牙質でも促進することが明らか になっている.一方その反応速度はエナメル質の3倍 という報告もある.この変化を捉えるためには,1な いし2時間毎の観察が望ましいと考えられるが,今回 の測定法では1回の測定に1時間(前処理を含む)程 度時間を要するため,より短時間サイクルでの測定が 困難であると思われる.また,象牙質は有機質の含有 率が高いためビームで損傷を受ける可能性もあること から,測定セルや,サンプル加工法に課題がある.

また,ビームラインを工夫することにより,再石灰 化と結晶状態を両方捉えられれば,さらに詳細な経時 的な再石灰化解析が可能であると考えられる.

事業への貢献

本研究で得られた成果は,新素材カルシウムである リン酸化オリゴ糖カルシウム素材の機能性を立証する ための重要なデータとなり,素材事業や製品事業への 貢献があった.

Fig. 7. Mineral loss of enamel before/after treatment with POs-Ca containing artificial saliva. The POs-Ca containing mineral solution enhanced remineralization of early stage caries.

- [1] 厚生労働省 平成 23 年度 歯科疾患実態調査
- [2] 厚生労働省 平成 18 年度 国民医療費統計
- [3] H. Kamasaka, K. To-o, K. Kusaka, T. Kuriki, T. Kometani, H. Hayashi, S. Okada: *Biosci. Biotech. Biochem.* **61**, 238-244 (1997).
- [4] H. Kamasaka, M. Uchida, K. Kusaka, K. Yamamoto, K. Yoshikawa, S. Okada, T. Ichikawa: *Bosci. Biotech. Biochem.* 59, 1412-1416 (1995).
- [5] H. Kamasaka, D. Inaba, K. Minami, T. Nishimura, T. Kuriki, S. Imai, and M. Yonemitsu: J. Dent. Hlth. 52, 105-111 (2002).
- [6] H. Kamasaka, D. Inaba, K. Minami, T. Nishimura, K. To-o, T. Kuriki, S. Imai, N. Hanada, and M. Yonemitsu: *J. Appl. Glycosci.* 51, 129-134 (2004).
- [7] N. Yagi, N. Ohta, T. Matsuo, T, Tanaka, Y. Terada, H. Kamasaka, K. To-o, K. Kometani, T, Kuriki: J. Synchrotron Rad. 16, 398-404 (2009).
- [8] T. Tanaka, N. Yagi, Y. Terada, N. Ohta, M. Matsuo, Y. Terada, H. Kamasaka, K. To-o, T. Kometani, T. Kuriki: *Caries Res.* 44, 253-259 (2010).

2011B3340, 2012B3340

BL08B2

融点以上で流動結晶化させたアイソタクチックポリプロピレンの構造と物性 の解析

Studies on Morphology and Thermal Property of Isotactic Polypropylene Crystallized under Shear Flow above Melting Temperature

花本 康弘, 國府田 衛, 板東 治* Yasuhiro Hanamoto, Mamoru Kokufuta, Osamu Bando*

> 株式会社三井化学分析センター Mitsui Chemical Analysis & Consulting Service Inc.

概要: 我々はアイソタクチックポリプロピレンの通常の融点 (164°C) 以上における流動結晶化を研究している. この研究の中で成形温度が 177°C まではせん断流動下において結晶配向層が形成されることがわかった. 形成された結晶配向層を TEM 観察すると明確なシシケバブ構造が観察された. DSC 測定すると何れの成形温 度においても 2 つの融解ピークが観測され,高温側の融解ピークは成形温度が高いほど高融点を示した. 177°C 成形体では 178.2°C であった. 小角 X 線散乱測定した結果,通常の融点以上でせん断印加して作製した成形 体には厚みの異なる 2 種類のケバブが存在し,高融点をもつ厚いケバブが形成されていることが示唆された.

キーワード: 小角 X 線散乱,ポリプロピレン,流動結晶化,シシケバブ構造

背景と研究目的

高分子材料はせん断流動や伸張流動に代表される 様々な流動プロセスや温度変化を経て成型加工されて いる.流動プロセスや温度変化を制御することで高分 子材料の機能や物性は改善可能であると考えられてお り,高分子の流動や温度による構造制御の観点から多 くの研究がなされている.

結晶性高分子は成型加工時に様々な流動過程,温度 変化を受け,結晶と非晶が組み合わさった複雑な階層 構造を形成することが知られている.せん断流動や伸 張流動などを印加して結晶化させた場合,Fig.1に 示されるような「シシケバブ構造」と呼ばれる特徴的 な高次構造が観察される.伸張鎖結晶であるシシとシ シからエピタキシー成長したと考えられているラメラ 晶であるケバブから成っている.シシケバブ構造は高 強度,高弾性率繊維の分子論的な起源と考えられてお り,シシケバブ構造の形成機構を明らかにすることは 高分子材料の高機能化,高強度化において非常に重要 である [1]. KANAYA らはアイソタクチックポリプ ロピレン (i-PP) やアイソタクチックポリスチレンは 通常の融点より十分高い温度でもせん断を印加するこ とにより配向前駆体を形成し,融点以下への降温によ り配向結晶へ成長するモデルを示した [3,4].



Fig. 1. Schematic drawing of shish-kebab structure [2].

我々は独自の金型を使用して通常の融点 (164°C) よ りも高い温度でせん断を印加して配向結晶を有する i-PP 成形体を作製し,その構造と熱物性について解 析している.本成形体の構造について以下説明する. i-PP 成形体断面の偏光顕微鏡 (POM) 観察により成

^{*}現在の所属:三井化学株式会社(Mitsui Chemical Inc.)

Status Report of Hyogo-Beamlines with Research Results, Vol. 3 (2014)

形温度 177 ℃までは結晶配向層が形成されているこ とを確認している (Fig. 2).結晶配向層を透過型電子 顕微鏡 (TEM) 観察すると明確なシシケバブ構造が見 られた (Fig. 3). DSC 測定の結果,作製した i-PP 成 形体には 2 つの融解ピークが観測された.高温側の融 解ピークは成形温度が高くなるほど高い融点を示した (Fig. 4). 177 ℃成形体では 178.2°C であった.同じ 金型,同じ熱履歴でせん断流動を印加せずに作製した 静置場での i-PP 成形体は何れの成形温度においても 164°C の融点を示した.これらの融点の違いは結晶配 向層の有無によるものと考えられる.

本報告では通常の融点よりも高い温度でせん断を印 加して作製した i-PP 成形体に形成されたシシケバブ 構造を小角 X 線散乱法により評価した結果と熱物性 との関係を考察した結果を報告する.



Fig. 2. POM image of moldings which was molded at 177°C.



Fig. 3. TEM image of the shish-kebab morphology which was molded at 177° C. Arrow indicates flow direction.

実験

実験装置には東邦マシナリー株式会社のプレス機 TBDM-50-2, 独自開発の金型を使用した. 樹脂を200°C



Fig. 4. Relation between melting temperature and molding temperature.

で融解させ、所定の成形温度 (157, 164, 177°C) ま で降温し、射出速度 200 mm/sec でせん断流動を加 えた. せん断印加後、室温まで冷却して i-PP 成形体 を得た. 樹脂には株式会社プライムポリマーのプラ イムポリプロ F133A($M_w = 405,000, M_w/M_n = 6.3, mmmm = 0.948, T_m = 164°C$)を用いた.

SAXS 測定は SPring-8 BL08B2 にて実施した. 検 出器はイメージングプレート (IP) で,X 線の波長は 0.1 nm とした.X 線を成形体表面に対して垂直に入 射して測定した.静置場で得た成形体も同様の測定を 実施した.

結果および考察

Fig. 5(a), (b), (c) にせん断流動を印加して作製 した成形体, (d) に静置場で作製した成形体の 2 次元 SAXS パターンを示す.静置場で得た成形体では球晶 に由来する等方性の散乱のみが観測された.せん断流 動を印加して得た成形体では何れもシシに由来するス トリーク状の散乱,ケバブに由来するスポット状の散 乱,球晶に由来する等方性の散乱が観測された.本結 果は POM, TEM の観察結果と一致している.通常 の融点以上である 164°C, 177°C 成形体に特徴的なの がスポット状の散乱が 2 種類観測されている点で,厚 みの異なるケバブが 2 種類存在していることを示して いる.また,低 q 側のスポット状散乱が 164°C 成形 体では $q = 0.12 \text{ nm}^{-1}$, 177°C 成形体では q = 0.085nm⁻¹ に位置しており,何れも厚いケバブが形成され



Fig. 5. 2-dimensional SAXS patterns of moldings which were applied flow at (a) 157°C, (b) 164°C, (c) 177°C.
(d) Molding was in quiescent state. Arrows indicate flow direction.

ていると推察される. TEM 像 (Fig. 3) においてもケ バブの中心部が厚くなっている様子が観察されており, 本結果を支持している. TEM 像からケバブ中心部の 厚みを見積もると 30 nm 程度であった. 球晶中など に見られる一般的な i-PP のラメラ厚は 10 nm 以下で あり,非常に厚いケバブが形成されていることがわか る. ラメラ厚と融点の関係を示す Gibbs-Thomson の 式から考えるとこの厚いケバブは高融点を示すと予想 される.

まとめと今後の課題

SAXS 測定から通常の融点以上でのせん断印加によ り厚いケバブが形成されることが示唆された.この知 見は流動結晶化における新たな発見であり,今後研究 の進展が期待される.また,本結果は DSC で観測さ れた高温側の融解ピークが厚いケバブに由来する可能 性を示しているが,従来より高温側のピークはシシの みに由来すると考えられており,今後 DSC と昇温速 度を同じくした WAXS/SAXS 時分割測定などを実施 して検証する必要がある.本検証はシシケバブ構造と 物性の関係を解釈する上で重要なものとなるであろう.

事業への貢献

本研究で得られた成果は,当社親会社の三井化学お よび傘下のグループ企業において,高強度かつ高温使 用に耐えうる高分子研究開発及び成形手法開発の大幅 加速を促すことになった.本成果をもとに更なる研究 開発を展開する予定である.また,本成果が与える同 業他社へのインパクトは非常に大きく企業を越えて討 議を重ねている.最後に,本研究に当たり京都大学金 谷利治教授にご指導いただきましたのでここに御礼申 し上げます.

- G. Matsuba, K. Nishida, T. Kanaya: *PF NEWS* 25 No. 1, 15 (2007).
- [2] G. Matsuba, K. Nishida, T. Kanaya: SPring-8 Information 12 No. 5, 398 (2007).
- [3] R. H. Somani, L. Yang, B. S. Hsiao: *Physica A* 304, 145 (2002).
- [4] Y. Hayashi, G. Matsuba, Y. Zhao, K. Nishida, T. Kanaya: *Polymer* 50, 2095 (2009).

2012B3204, 2013A3204, 2013B3204

BL24XU

リチウムイオン二次電池負極断面のマイクロビーム XRF 法による 元素マッピング

Elemental Mapping in the Anode Cross-Section of Lithium-Ion Rechargeable Batteries by Micro-Beam X-ray Fluorescence Spectroscopy

戸田 昭夫, 宮崎 孝, 弓削 亮太 Akio Toda, Takashi Miyazaki, Ryota Yuge

NEC スマートエネルギー研究所 Smart-Energy Research Laboratories, NEC Corporation

概要: マイクロ XRF を用いてリチウムイオン二次電池の負極断面における Mn 分布, P 分布を評価した. 電池動作に伴い正極から到達した Mn は,電極表面から集電体に向かって減衰する分布を持つことがわかった. また,電池の劣化度が大きいほど負極に到達した Mn 量は多かった.電解質の分解に起因する P は活物質表 面に多く分布し,電池の劣化に伴いその量が増加することがわかった.

キーワード: リチウムイオン二次電池, マイクロ XRF, Mn 溶出, 電解質の分解

背景と研究目的

リチウムイオン二次電池 (Lithium-ion rechargeable Batteries: LiB) はエネルギー密度,出力密度や動作 電圧が高いことなど優れた特性を持つ.このため,携 帯電話やノート型パソコンをはじめとする携帯型情報 端末や産業用機器に広く用いられている.近年,電気 自動車や電力貯蔵などへの応用に向けて大型化が期待 されており,研究開発が進められている.上記の応用 においては,高容量化,安全性の確保や長寿命化が課 題である.これらの課題の解決には電池劣化機構を明 らかにすることが欠かせない.

マンガン酸リチウムを正極に用いた LiB では,充 放電動作中や保存時に,一部の Mn イオンが電解液へ 溶出するという現象が知られており,溶出 Mn 量と容 量低下に相関があるという報告がある [1].また,電 解質の分解生成物が電解液と反応し,電極表面の被膜 形成に寄与するという議論もある [2].過度に厚い被 膜はリチウムイオンの活物質への挿入脱離に対する抵 抗となり,特性劣化の原因となりうる.

本研究ではこのような電池劣化機構を明らかにす る手段として,マイクロ XRF を用いた電極内の元素 マッピングを検討している.本報告では,正極から溶 出して負極へ到達した Mn や電解質の分解に起因する P の負極断面におけるマッピングについて検討した.

実験

劣化した負極の元素マッピングを行うため,LiPF6 を電解質に用いたマンガン(正極)/カーボン(負極)系 LiBを作製し,充放電試験を行った.その後,放電容 量の減少率が異なる2つの電池から負極を取り出して 測定に使用した.放電容量の減少率が20%の電池から 取り出した負極試料をsample B,同減少率が55%の 電池から取り出した負極試料をsample Cと呼ぶ.ま た参照試料として,試験していない電池から取り出し た負極も準備した(sample A).断面試料作製には,ク ロセクショナルポリッシャを用いた.負極試料を約1 cm×1 cm大に整形した後,その一辺の一部分に対 してアルゴンイオンによるポリッシング処理を行って 平坦な断面を得た.入射X線の進行方向の試料厚さ はおよそ1 cm である.

マイクロ XRF 測定は SPring-8 兵庫県ビームライ ン BL24XU にて行った. ゾーンプレートとスリット により形成した X 線マイクロビームのビームサイズ



Fig. 1. Micro-XRF maps of Mn in the cross-sections of (a) sample A, (b) sample B, and (c) sample C.



Fig. 2. Micro-XRF map of P in the cross-section of sample C.

は、横 (水平) 方向約 0.4 μ m, 縦 (垂直) 方向 約 0.1 μ m であった.また、入射 X 線のエネルギーは 10 keV であった.測定に当たっては、上述の方法で作製した 試料の断面法線が X 線の入射方向と反平行となるよう に試料をステージ上に配置した.そして、試料ステー ジを縦横方向に 0.5 μ m ないし 1.0 μ m ステップでス キャンしながら、各点からの蛍光 X 線をシリコンド リフト検出器 (Silicon Drift Detector: SDD) で検出 しスペクトルを測定した.SDD はその試料を見込む 方向と X 線の入射方向のなす角が水平方向に 80°と なるように設置された.測定の後 Mn K α 特性 X 線 強度および P K α 特性 X 線強度を二次元プロットし Mn, P 分布を得た.なお、測定は常温・常圧の大気 中で行われた.

結果および考察

Fig. 1は sample A から sample C における Mn Kα 特性 X 線のマッピングである. 左側の破線は電極表 面の位置,右側の破線は集電体表面の位置を表してい る.sample A では信号強度が小さいが,sample B, sample C と劣化度が大きくなるにつれ,信号強度が 大きくなっている.また,sample B,sample C とも に強度は電極表面で大きく,集電体に向かって減少す る.これは,正極由来である Mn が,正極に最も近い 負極表面に多く,遠ざかるにつれて減少して分布する ことを表していると理解される.

Fig. 2は sample C における P K α 特性 X 線のマッ ピングである. (a) が測定領域の SEM 像であり, (b) が対応する P 分布である.両者を比較すると,活物質 の外形に対応して, P が分布していることがわかる. 負極表面において,電解質の分解反応が起こり, P を 含む化合物が付着した結果であると考えられる.また, Mn K α 特性 X 線のマッピングにおいては電極表面側 と集電体側の強度差が大きかったが, P の場合は相対 的に差が小さい.これは Mn が正極由来であるのに対 し, P が電解質由来であり,電解液が達していれば電 Status Report of Hyogo-Beamlines with Research Results, Vol. 3 (2014)



Fig. 3. Micro-XRF maps of P in the cross-sections of (a) sample A, (b) sample B, and (c) sample C.

極表面でも集電体近傍でも概ね等量存在し,分解反応 が生じるためであると考えられる.

Fig. 3は3 試料の P K α 特性 X 線のマッピングである. Mn の場合 (Fig. 1) と同様に sample A では信号 強度が小さいが, sample B, sample C と劣化度が大 きくなるにつれ, 信号強度が大きくなっている. 電池 劣化度と電解質の分解量に相関があることがわかった.

まとめと今後の課題

リチウムイオン二次電池の劣化機構を解明する手段 として、マイクロ XRF を用いた負極断面における元 素マッピング (Mn, P分布の評価)を検討した.電池 動作に伴い正極から到達した Mn は電極表面から集 電体に向かって減衰する分布を持つ.また,電池の劣 化度が大きいほど負極に到達した Mn の総量は多かっ た.電解質の分解に起因する P は活物質表面に多く 分布し,電池の劣化度の増加の伴いその量が増えるこ とが明らかとなった.

リン等,電解液や電解質に起因する軽元素の分布評価は正極の劣化分析においても有効であると考えられる.この場合,条件によっては,軽元素からの特性 X線が正極活物質に主成分として含まれる遷移金属からの特性 X線の影響を受けるので,入射 X線のエネル

ギーの選択等,軽元素分布評価のための測定条件を検 討する必要がある.

謝辞

本研究は SPring-8 兵庫県ビームライン BL24XU に て行われました.実験全般において兵庫県立大学産学 連携・研究推進機構 放射光ナノテクセンター各位,兵 庫県立大学大学院物質理学研究科 篭島研究室各位に ご協力いただきました.深謝いたします.

事業への貢献

本研究により得られた,リチウムイオン二次電池電 極断面におけるマイクロメートルオーダーの元素分布 に関する知見は,リチウムイオン二次電池のサイクル 劣化メカニズムの解明に対し,重要な知見を与えたと 考える.今後,この成果が次世代製品の研究開発にお いて指針策定に寄与することが期待される.

- C. Delacourt *et al.*: J. Electrochem. Soc. 160, A1099 (2013).
- [2] V. A. Agubra and J. W. Fergus: J. Power Sources 268, 153 (2014).

放射光を用いたX線回折測定によるリチウムイオン二次電池の サイクル劣化解析

In situ XRD Analysis of Degradation Mechanism of Lithium Ion Batteries in Charge-Discharge Cycle Tests

武田 一樹¹,伊村 宏之² Kazuki Takeda¹, Hiroyuki Imura²

¹(株) 三菱化学科学技術研究センター,²(株) MCHC R&D シナジーセンター ¹Mitsubishi Chemical Group Science and Technology Research Center, Inc., ²MCHC R&D Synergy Center, Inc.

概要: *In situ* X 線回折測定により,充放電サイクル試験での容量劣化の度合いが異なるセルの電極活物質の相変化挙動を比較した.劣化が大きかったセル(異常劣化セル)では,負極活物質の相変化が起きていない部位が存在することがわかった.この不働部位の存在分布を確認するため,X線の照射位置を変えながらX線回折測定を行い,負極極板内の相分布マッピング図を得た.このマッピング図から,異常劣化セルの負極では相分布が面内で不均一であることがわかった.この反応進行の不均一な分布が容量低下に大きく影響しているものと推測される.

キーワード: X線回折, リチウムイオン二次電池

背景と研究目的

地球温暖化や化石燃料枯渇の危機を回避する取り組 みの一環として、リチウムイオン二次電池への期待が 高まっている.その応用範囲は、すでに実用化が進ん でいる携帯機器やノートパソコン向けの小型電池だけ ではなく、ハイブリッド自動車(HEV)や電気自動車 (EV)、更には夜間の余剰電力を貯蔵するための大型 電池などと非常に幅広い.このような幅広い用途に対 応するリチウムイオン二次電池を開発するためには、 様々な条件における電池特性の劣化原因を解明し、優 れた材料を開発することが非常に重要である.

当社では高い電池性能と安全性を併せ持つリチウ ムイオン二次電池用の電極材料の開発を行ってきてお り,種々の用途に対応できる電池特性を維持した上で, 総合的な電池性能を向上させるべく材料の改良検討を 重ねている.本検討では,電池の長寿命化を目的とし て,充放電サイクルにおける容量低下に着目した.電 極活物質の動的相変化を追跡し,その面内分布を可視 化することで,電池の容量劣化要因解析への適用を試 みた.

実験

測定試料には、回折X線の透過率が高い薄型のパウ チセル(負極面積:3 cm×4 cm)を用いた。負極活 物質に黒鉛,正極活物質に Li(Ni, Mn, Co)O₂,電解 液には LiPF₆を電解質とする電解液を用いた。充放 電サイクル試験の後,容量低下の小さいセル(①標準 セル,容量維持率:67%)と大きかったセル(②異常 劣化セル,容量維持率:16%)の2種類を分析試料と した。

X線回折測定は、放射光施設 SPring-8の兵庫県ビー ムライン BL08B2 にて実施した。検出器には回折線 を高感度に取り込むことができるフラットパネル検出 器を使用した。X線波長は 0.88Å (14.1 keV),ビー ムサイズは約 300 μ m×400 μ m,露光時間は 1 秒,測 定範囲は 2 θ = 2.0° ~ 27°(1.9Å~24.9Å) とした。

In situ X線回折測定では、電極にビームが垂直に 入射するようにパウチセルを固定し、セル電極端子と 接続した充放電試験器を実験ハッチ内に設置した.室 温下で 3.0~4.1 V の電圧範囲で充放電試験を実施し、



Fig. 1. XRD patterns of discharge and charge state for (a) cathode and (b) anode in the standard cell and for (c) cathode and (d) anode in the highly degraded cell.

その動作中に X 線回折パターンを 2 秒間隔で取得して、セル作動環境下での相変化を追跡した。

電極面内の相分布マッピングは, in situ X 線回折 測定と同様に試料を設置して, XZ ステージを用いて X 線の照射位置を変えながら X 線回折測定を実施し, 各箇所のX線回折パターンを取得した.マッピング測 定範囲は3 cm×4 cm, 測定箇所の移動ステップ幅は 2 mm とした.各セルにつき放電端の測定を行った後, 充電端まで充電して測定を実施した.

結果および考察

試料パウチセルの透過法での X 線回折測定の結果, 10.6°付近に正極活物質由来の R-3m 相 003 ピークが みられ,15.1°付近に負極活物質由来の黒鉛 002 ピー クが観測された.高エネルギーの放射光を利用し透過 率の高い短い波長を選択することで,パウチセルの正 極,負極の相変化を非破壊で同時にモニタリングする ことが可能であることを確認した.さらに最短 1 秒間 隔の時間ステップでデータを取得することに成功し, 速い相変化の詳細解析が可能であることがわかった.

容量低下の小さいセル(①標準セル)と大きかった セル(②異常劣化セル)の相変化挙動の違いを *in situ* X線回折測定により比較した.各試料の充電前後のX 線回折パターンを Fig. 1 に示す.

In situ XRD 測定の結果, ①標準セルでは, 正極活 物質 003 ピークは充電に伴い連続的に低角側にシフト し, 格子定数の変化が確認できた. また, 負極活物質 の黒鉛は充電過程でLi が層間に挿入されると,段階 的に相変化する黒鉛層間化合物を形成することが知ら れている [1,2]. Fig. 1(b)(d) には黒鉛層間化合物の ステージ構造の帰属を付記した.放電端では15°付近 のみにピークがみられ,Li がほぼ脱離している相で あると考えられる.充電するとステージ構造変化がみ られ,充電端では黒鉛のすべての層間にLi が挿入さ れたステージIが確認される程度まで相変化がみられ た.標準セルでは,正極,負極いずれも充電容量に対 応した相変化が確認された.

異常劣化セルは充電容量が小さいため変化は小さい が,正極では充電容量相当の格子定数変化が確認され た.一方負極では,放電端で低ステージ構造(ステー ジI,Ⅱ共存)が存在し,充電してもステージ変化は ほとんどみられなかった.このことより,相変化がみ られない負極部位が存在することを確認した.この相 変化を生じない部位が容量低下を引き起こしているも のと推察される.

上述の *in situ* X 線回折測定の分析領域は,パウチ セル (3 cm×4 cm)の中央部約 300 µm×400 µm の 範囲であり,その他の部分については相状態を未確認 であった.そこで,XZ ステージを用いて X 線の照射 位置を変えながら X 線回折測定を実施し,高い面分 解能での相分布マッピング測定を実施した.

相分布マッピング測定の結果,パウチセル内の測定 箇所によって負極活物質(黒鉛)の回折パターンが異 なる(黒鉛層間にインターカレーションしている Li



Fig. 2. Classification of XRD patterns of anodes for phase mapping.



Fig. 3. Phase maps of anodes in each cell collected at discharge and charge state.

Status Report of Hyogo-Beamlines with Research Results, Vol. 3 (2014)

量が異なる)ことがわかった.そこで観測された回折 パターンから帰属した黒鉛層間化合物の組成領域を大 きく7段階(Fig. 2)に分類し,パウチセル全域の黒 鉛層間化合物の組成領域マッピング図(Fig. 3)を作 成した.

マッピング結果から,①標準セルは充電過程で負極 面内にほぼ均一にLi挿入が進行していることがわかっ た.一方,②異常劣化セルは,測定場所によって黒鉛 層間化合物の組成領域が大きく異なっており,放電状 態でも黒鉛に挿入されたリチウムイオンが完全に脱離 していない部位が存在することがわかった.②異常劣 化セルの容量低下は,負極活物質の不均一な反応進行 に起因しているものと推測される.

放射光を利用した in situ XRD 測定により,セル 内部の電極活物質相変化の非破壊解析を達成した.さ らに,XYステージを用いてX線照射位置を制御する ことで,高い面分解能での相分布マッピング技術を確 立した.これらの手法を用いて劣化セルの負極面内の 不働化部位の可視化を達成し,本手法の有効性を確認 した.

今後の課題

放射光を用いることにより電池作動下でのセル内部 の活物質構造を解析することが可能となり、ラボ装置 では得難い情報が得られた.本検討で確立した相変化 及びその分布の解析技術を種々試験後のセルについて 適用し、各種劣化モードの現象理解を深めたい.また、 その他の電池特性評価への適用可能性も検討する予定 である.

事業への貢献

本研究により,電池内反応や電池劣化要因の現象理 解のために有効な解析技術を獲得できた.様々な試験 条件に適用を広げることで,さらなる特性向上に向け た知見拡充と,それによる材料開発加速に繋がり,当 社事業への貢献が期待される.

- [1] J. R. Dahn: Phys. Review B 44, 9170 (1991).
- [2] T. Ohzuku, Y. Iwakoshi, K. Sawai: J. Electrochem. Soc. 140, 2490 (1993).

BL08B2

水中での眼内レンズの分子構造解析

Structural Analysis of Intraocular Lens Material in Water

上野 勝之¹, 桑本 滋生², 中前 勝彦²

Katsuyuki Ueno¹, Shigeo Kuwamoto², Katsuhiko Nakamae²

¹参天製薬株式会社,²兵庫県立大学放射光ナノテクセンター

¹Santen Pharmaceutical Co., Ltd., ²Synchrotron Radiation Nanotechnology Laboratory, University of Hyogo

概要: 白内障手術で眼球の水晶体の代わりに挿入する眼内レンズには,内部に微小な数十ミクロンオーダー の水疱が発生するグリスニングと呼ばれる現象が生じるレンズがある.このグリスニングの発生メカニズムを 分子レベルで解明するために,眼内レンズの小角・広角X線散乱測定を実施し,分子構造との関係性について検 討した.

キーワード: 眼内レンズ, グリスニング, 小角 X線散乱, 広角 X線散乱

背景と研究目的

近年主流となっている眼内レンズは, 白内障患者の 眼球中の水晶体の代わりに埋植されるアクリル製のレ ンズである. 日本国内にて販売されている眼内レンズ には, 埋植期間中にレンズ内に数十ミクロンオーダー の微小な水泡が生じるグリスニング [1] と呼ばれる現 象が報告されているレンズが存在する. 近年, グリス ニングの発生しないレンズの製造方法研究が盛んに行 われている.

グリスニングは長期間の眼内埋植により発生する が、レンズを水に浸清し水の昇温・降温を繰り返すこ とで短期間に人工的にレンズ内にグリスニングを発生 させることができる.この発生メカニズムとして、温 度変化によりレンズの吸水率が変化し、レンズ内に水 泡が発生することが原因とする説が有力であるが、そ の詳細については必ずしも明らかにされていない.

本検討では,眼内レンズの小角・広角X線散乱測定 を実施し,グリスニング発生と分子鎖の相構造との関 係性を検討すると共に,水中で温度変化を与えた際の 眼内レンズの分子レベルでの構造変化を観察すること を目的とした.

実験

2種類の製造条件・分子組成の異なる眼内レンズ(レ ンズA及びB)を用いて,眼内レンズ中の微小な親水 性と疎水性の異なる相構造を小角X線散乱 (SAXS) 測定にて観察し,また,同時に分子レベルでの構造 変化を広角X線散乱 (WAXS)測定で観察した.この SAXS/WAXS同時測定を兵庫県ビームラインBL08B2 にて実施した.利用X線波長は0.10 nm, SAXSカメラ 長 2,300 nm, WAXSカメラ長 90 nm とし,検出器は イメージングプレートを利用した.2種類の眼内レンズ を適当な大きさに切断し,生理水で満たした溶液セル (窓材;合成石英,光路長;3 nm)に挿入し,溶液セル用 温調装置を用いて室温→50°C→30°C→50°C→30°C の順で温度変化させる人工的グリスニング発生条件に て測定を行った.この条件でレンズBにグリスニング が発生することが確認されている.

結果および考察

SAXS 測定の結果, レンズAとレンズB共に温度変 化による小角域の散乱強度の僅かな増加が観察された が, サンプルとブランクの散乱強度の差が非常に小さ く, 明確な散乱曲線の変化を捉えることができなかっ た (Fig. 1, 2). これは, 温度変化により生じるレン ズ中の親水性相のサイズが非常に大きく今回の SAXS 分解能で観察できない,あるいは,レンズ材と微小水 泡(生理水)との電子密度差が小さいために水泡間隙 構造由来の散乱を生じていない可能性がある.

SAXS 測定と同時に実施したレンズ A とレンズ B の WAXS 測定の結果、レンズのアモルファス構造由 来のピークやショルダーが観察され、レンズ A とレン ズBで明確な散乱曲線の差が観察された (Fig. 3). 散 乱角 $2\theta = 12.5^{\circ}(d = 0.46 \text{ nm})$ 付近のピークは分子鎖 サイズ由来のアモルファスピーク, 散乱角 $2\theta = 4 \sim$ 7°(d =0.82~1.43 nm) のピークならびにショルダーは 分子鎖間距離に由来するアモルファスピークであると 考える. レンズ B の散乱曲線は、レンズ A の散乱曲線 よりもピークが明瞭で幅も小さい. これはレンズ Bの 分子鎖サイズならびに分子間距離が揃っているためで ある.これに対しレンズ A の散乱曲線のピークの幅が 大きくなるのは、レンズ A が親水性・疎水性ユニット がレンズ内にランダムに分散したランダムコポリマー であり、レンズBと分子鎖の構造が異なるためである. 今回のWAXS測定から、レンズAとレンズBの分子 鎖の構造の違いを WAXS 測定により観察することが でき,グリスニングの発生するレンズ B の方が分子鎖 サイズならびに分子鎖間距離が比較的揃っていること が判明した.このことから、レンズAが有する親水性 疎水性分子鎖のランダム構造により、水分子がレンズ 内で分子分散することができると考えられる. このた め、レンズ中の微小水泡の形成すなわちグリスニング の発生を抑制していると考える.

レンズAとレンズBの温度変化(人工的グリスニン グ発生条件) 測定の結果を Fig. 4,5 に示す. 温度変化 による吸水率の変化から散乱曲線に変化を生じること が予想されたが、今回の測定からは明確な変化は観察 できなかった. グリスニングを発生するレンズ B でも WAXS 散乱曲線のアモルファスピークに変化が観察 されなかったことから、グリスニングと分子鎖構造に 関係性がないことが示唆された.しかしながら,今回 の実験では光路長3mmの溶液セルを用いて WAXS 測定を行ったため散乱曲線のピークがぼやけてしまっ ていること、散乱角 $2\theta = 4 \sim 15^{\circ}$ に生じる水の散乱 にアモルファス構造のピークやショルダーが埋もれて おり分離が難しいことから、温度変化に依存する僅か な散乱曲線の変化を観察できていない可能性がある. 今後,これらの問題点を解決し再度測定を行う予定で ある.



Fig. 1. Temperature dependence of SAXS profile of intraocular lens-A.



Fig. 2. Temperature dependence of SAXS profile of intraocular lens-B.



Fig. 3. WAXS profile of intraocular lens-A and lens-B.



Fig. 4. Temperature dependence of WAXS profile of intraocular lens-A.



Fig. 5. Temperature dependence of WAXS profile of intraocular lens-B.

今後の課題

今回の検討で、グリスニングの発生にはレンズ材料 の親水性疎水性分子鎖の構造が関係していることが分 かったが、温度変化による構造の明確な変化は SAXS、 WAXS 共に観察することができなかった. SAXS で は分解能 (カメラ長) と電子密度差の問題、WAXS で は試料セルの問題が考えられるため、今後これらを解 決して再度測定を行う予定である.

事業への貢献

本研究で得られた成果により, グリスニング発生メ カニズムの基礎的知見が得られた.今後, 新規眼内レ ンズ開発においてレンズ材料の開発・選定に応用する 予定である.

参考文献

 M. Dogru, K. Tetsumoto, Y. Tagami, K. Kato and K. Nakamae: J. Cataract Refract. Surg. 126, 571 (2000).

2011B3238

BL24XU

活物質特性に及ぼす電極構造の影響の解明

Study of the Influence of Electrode Structure on the Active Material Properties

末広 省吾, 福満 仁志, 高橋 照央, 島田 真一, 諸岡 幸一郎 Shogo Suehiro, Hitoshi Fukumitsu, Teruo Takahashi, Shinichi Shimada, Kouichirou Morooka

> 株式会社住化分析センター 技術開発センター Sumika Chemical Analysis Service, Ltd. Technology Innovation Center

概要: リチウムイオン電池 (LIB) 電極の空隙に電子密度が高く,流動性を持った元素を圧入・固定して CT 観察を実施した.空隙と電極活物質のコントラストが明瞭に区別できる CT 像が得られ,電極中の空隙の形状 や分布などを詳細に解析できる前処理,評価手法を確立した.

キーワード: リチウムイオン電池, 空隙, CT(Computed Tomography)

背景と研究目的

リチウムイオン電池 (LIB) の電極は電極活物質や バインダー,導電助剤等の複数の材料を混合・塗布し て製造される.利用される電極活物質がその特性を十 分に発揮するためには電極構造 (各種材料の混合状態, 接触状態,電極中の空隙の割合・サイズ,集電体上へ の塗布状態など)が最適化されることが極めて重要で あると指摘されている.つまりバインダーや導電助剤 により活物質が適切に保持され,個々の活物質に対し て導電パスが形成されていること,適切なサイズや形 状の空隙が形成され,リチウムイオンの移動経路が形 成されていることが必要である [1,2].

しかし,上記のような電極内部の材料や空隙の分布 と電池特性との相関は十分に把握されていないのが現 状である.この理由として,電極製造プロセスが複雑 であるために影響を受ける因子が多いことや,電極構 造の評価方法自体が未熟な点が挙げられる.電極構造 の評価は上記に示した材料分布など多岐にわたる.本 課題においては,リチウムイオンの移動経路となる電 極中の空隙を詳細に把握するための前処理,X線CT を利用した評価方法について検討を実施した.

実験

観察試料には天然黒鉛を活物質とする市販の負極 シートを利用した.電極シートを10 mm×500 µm 角 程度の短冊状に切り出した.この試料切片の空隙に 電子密度が高く,流動性を持つ元素を圧入,液体窒素 で冷却することで固定し観察試料とした.CT 観察は SPring-8 の兵庫県ビームライン BL24XU にて実施し た.X線のエネルギーは25 keV とした.対照試料と して圧入処理しない試料も作製し,同一条件にて観察 を行った.

結果および考察

複数の入射 X 線エネルギーを利用して LIB 電極の CT 観察を行った.その結果,25 keV のエネルギーを 利用した場合に電極に含まれる材料を明瞭に識別でき ると確認され,以降の実験ではこのエネルギーを利用 した.

Fig. 1にLIB 負極の集電体から電極層のカーボンの みを剥離して観察した結果,および空隙を可視化し易 くするため電子密度の高い元素を圧入した X 線 CT 測 定結果を示した.カーボンのみの場合では空隙とカー ボンの電子密度差が小さいために境界が不明瞭で,空 隙の立体的な把握が困難であった.一方の圧入試料で



Fig. 1. Cross section images of the X-ray tomography datasets of (a) pristine carbon anode and (b) carbon anode after heavy metal intrusion.

は、空隙に圧入された元素とカーボンの電子密度差が 大きいことから明瞭なコントラストが得られた. 圧入 された部分が空隙と考えられるので、こうした画像を 3次元構築することで電極中の複雑な空隙構造を精密 に可視化、数値化することが可能と考えられる.

まとめと今後の課題

LIB 電極の空隙構造を精密に可視化するための試料 前処理,観察方法を確立した.LIB 電極の空隙に電子 密度の高い元素を導入,固定する前処理手法と,ラボ 装置では利用できない高エネルギー、高輝度 X 線を 利用した CT 観察が空隙の可視化に有効であることが 確認された.

今後は空隙構造のパラメーター (サイズ分布など) の数値化や解析方法の検討を行う.

事業への貢献

現在では本課題で得られたノウハウを元に,電極の 空隙の電池特性との相関を把握し,高性能蓄電池の開 発支援のためのツールとして放射光 CT 以外の分析に おいても有効活用されている.

- F. Tariq, V. Yufit, M. Kishimoto, P. R. Shearing, S. Menkin, D. Golodnitsky, J. Gelb, E. Peled, N. P. Brandon: *Journal of Power Sources* 248, 1014 (2014).
- [2] M. Ender, J. Joos, A. Weber, E. I. Tiffee: Journal of Power Sources 269, 912 (2014).
2011B3324

小角 X 線散乱測定によるエネルギーデバイス材料のナノ構造解析 Structure Analysis of Energy Device Materials by Small Angle X-ray Scattering

中津 和弘, 高橋 照央, 霞 浩章 Kazuhiro Nakatsu, Teruo Takahashi, Hiroaki Kasumi

株式会社住化分析センター 技術開発センター Sumika Chemical Analysis Service, Ltd. Technology Innovation Center

概要: 燃料電池用プロトン伝導膜の面内および試料断面の周期構造を SAXS(小角 X 線散乱) 測定により評価した. 露光時間 30 秒で解析に十分な強度の SAXS パターンが得られ, ラボ装置では難しい試料断面の周期構造解析も可能であることが確認できた. その後, 同一試料を調温調湿環境下における *in situ* SAXS 測定で評価した. 高加湿環境においては親水部に水が取り込まれて周期構造のサイズが大きくなること, 結晶性成分の周期長も同時に広がることが確認できた.

キーワード: 燃料電池, SAXS, プロトン伝導膜

背景と研究目的

エネルギー問題の観点から,水のみを排出する燃料 電池 (FC: Fuel Cell) はエネルギーデバイスとして重 要である.FC は触媒として利用する貴金属の低減や 耐久性の向上などの課題があり,性能向上のための新 材料の研究開発も活発である.FC に用いられるプロ トン伝導膜はFC 中で電極間のプロトン移動を司る役 割を果たすキーマテリアルの一つである.プロトン伝 導膜の高性能化、長寿命化はFC における開発課題の 一つである.プロトン伝導膜の性能向上には,FC が 利用される温度,湿度環境下におけるプロトン伝導膜 の構造変化を把握して材料開発にフィードバックする ことが開発プロセスの効率化に非常に重要と考えら れる.

プロトン伝導膜は骨格となる結晶性の疎水部とプロ トン伝導のパスとなる親水部で構成されており、疎水 部と親水部に相分離することが知られている.相分離 のサイズは数 nm から数十 nm であり、サイズや膜内 部での異方性の評価には SAXS(小角 X 線散乱測定) が有効である.SAXS はラボにおいても測定可能であ る.ラボにおける測定では使用する X 線の強度や平 行度の問題からフィルム試料断面の測定が難しい.ま た解析できる質のデータを得るためには積算が必要で あるため、時間分解測定が出来ないといった課題があ る.そこで本課題においては放射光 X 線を利用するこ とで,試料断面 (厚み数十 μm)の SAXS 測定が可能 かどうかの検討を行った.また、FC が利用される温 度湿度環境におけるプロトン伝導膜の *in situ* SAXS 測定系の構築、測定を実施した.

実験

(1) 大気雰囲気における SAXS 測定

試料には代表的なプロトン伝導膜である Nafion117 を利用した. 試料フィルムの法線方向から X 線を入 射させるスルー測定と, 試料断面から X 線を入射さ せるエッジ測定を実施した. SAXS 測定は兵庫県ビー ムライン BL08B2 で行い, 使用した X 線波長は 1.0 Å, カメラ長は 1616 mm, 検出器は IP(イメージング プレート)を利用した. 測定は大気中で行い, 露光時 間は 30 秒とした.

(2) in situ SAXS 測定

上記と同じ Nafion117 を試料として調温調湿環境 における周期構造変化を SAXS 測定により評価した. 温度,湿度を調整可能な測定チャンバーに Nafion117 をスルー配置にて 2 枚重ねで導入した.測定温度は 50°C,湿度は 30%RH から 80 %RH まで,10%RH ご



Fig. 1. SAXS images of Nafion117 (a) through view, (b) edge view.

とに設定し,測定を実施した.使用した X 線波長は 1.0 Å,カメラ長は 1401 mm,検出器は IP(イメージ ングプレート)を利用した.露光時間は 240 秒とした.

結果および考察

(1) 大気雰囲気における SAXS 測定

Fig. 1に Nafion117 の測定結果を示した.スルー 測定ではリングパターンを示したが、リングに強度分 布が見られ、周期構造が配向性を持つことが確認でき た.エッジ測定では、リングがわずかにゆがんだ形状 を示しており、周期構造が膜厚方向に異方性を持って いることを確認できた.

BL08B2における高輝度X線を利用することで,数 十秒で解析に十分な強度のSAXSプロファイルを取 得できた.特にエッジ測定はラボのSAXS装置にお いては数時間の積算を要していたこと,X線の平行性 に起因する光学調整の難しさなどから多検体測定やin situ測定は難しい.BL08B2におけるSAXS測定でこ れらの課題を解決できることを確認できた.

(2) in situ SAXS 測定

Fig. 2 にスルー配置における Nafion117 の *in situ* SAXS 測定結果を示した. 30%RH と 80%RH の二次 元散乱パターンを比較すると, 80%RH では散乱強度 が増加していることがわかる. 得られた二次元散乱パ ターンを周回積分した 1 次元プロファイルを Fig. 2(b) に示した. 湿度の上昇に伴い, 広角側に現れるアイオ ノマーピークが小角側にシフトし, 散乱強度が増加し ていくことがわかる. このピークはアイオノマーピー

クと呼ばれ, Nafion の親水部と疎水部の周期長を反映 している.結果に現れたピークの小角シフトは,親水 部に水が入り込んで膨潤したために周期構造の間隔が 大きくなったことを示している [1].また強度の増加 は親水部に入り込んだ水の持つ酸素原子により,親水 部と疎水部との電子密度差が大きくなったことに起因 する [1]. ピーク位置の解析により、周期長は 30%RH から 80%RH になるに伴い 3.3 nm から 3.6 nm へと 増加した.

低角側に現れるピークは結晶性ピークと呼ばれ、疎 水部を形成する炭化水素骨格部分の周期長を反映して いる.湿度の増加に伴い,わずかながら小角側へのシ フトが認められた.これは親水部の膨張に伴い疎水部 の間隔もわずかに広がるためと考察できる [2].

まとめと今後の課題

燃料電池用プロトン伝導膜の構造解析のために SPring-8 BL08B2 における高輝度 X 線の利用が非常に有効 であることが確認できた.特にラボでは難しいエッジ 測定が短時間で精度よく行えることは有用と考えら れる.さらに調温調湿環境における構造変化について *in situ* SAXS を利用して解析を実施し,湿度が材料 の構造に与える影響を評価できることを確認した.今 後はラボでは不可能なプロトン伝導膜断面における *in situ* SAXS 測定も行うことで,材料作成プロセスと膜 構造の相関について詳細な知見が得られると期待して いる.



Fig. 2. In situ SAXS results of Nafion117 (a) 2D-scattering images under 30% RH and 80%RH, (b) SAXS profiles that were obtained under humidity controlled condition.

事業への貢献

放射光を利用した in situ 測定だけでなく, ラボに おいてプロトン伝導膜を湿度環境下で測定する in situ SAXS 測定により伝導膜の開発支援に貢献することが できた.

参考文献

- M. Sugiyama, T. Mitsui, T. Sato, Y. Arai, Y. Soejima, H. Orihara, Y. H. Na, K. Ito, K. Mori, T. Fukunaga: *J.Phys.Chem. B.* **111**, 8667 (2007).
- [2] M. H. Kim, C. J. Glinka, S. A. Grot, W. G. Grot: *Macromolecules* **39**, 4775 (2006).

2011B3360

BL08B2

イオン液体前処理セルロースの微細構造解析

Structural Analysis of Cellulose Pretreated with Ionic Liquids by Means of Small-Angle X-ray Scattering

荻野 千秋¹, 桑本 滋生² Chiaki Ogino¹, Shigeo Kuwamoto²

¹神戸大学,²兵庫県立大学放射光ナノテクセンター ¹Kobe University, ²Synchrotron Radiation Nanotechnology Laboratory, University of Hyogo

概要: バイオマスを原料としたバイオエタノールの生産において,バイオマスの主成分である結晶性セルロースを効率良く酵素にて分解するための前処理溶媒としてイオン液体が注目されている.このイオン液体の前処理によってセルロースの結晶構造が破壊され,酵素による分解性向上に繋がると考えられるが,セルロース中の構造変化の詳細については分かってない.そこで本研究では,イオン液体による前処理によって生じるセルロース中の構造変化を小角X線散乱測定により検証した.

キーワード: イオン液体,バイオマス,セルロース,小角X線散乱

背景と研究目的

近年,化石燃料の枯渇や地球温暖化などの問題が深 刻化しつつあり、新たなエネルギーとしてリグノセル ロース系バイオマスを原料としたバイオエタノールの 生産に注目が集まっている. リグノセルロース系バイ オマスの主成分であるセルロースは、セルロース分解 酵素 (セルラーゼ) によってグルコースへと分解され、 酵母が発酵を行うことでエタノールが生産される.し かし、セルロースからのバイオエタノール生産におけ る問題点として、セルロースの結晶性の高さに起因す る難分解性が挙げられていた. そのため、セルラーゼ によるセルロース分解効率は極めて低く、これがバイ オエタノール生産における大きなボトルネックとなっ ている. そこで, セルロースの結晶構造を破壊して分 解効率を向上させるための前処理溶媒としてイオン液 体に着目した.イオン液体とは,100°C 未満で液体と して存在する有機塩であり,熱安定性が高く,不揮発 性・不燃性を示す「グリーン」な溶媒である. イオン 液体がセルロースを溶解することが報告されて [1] 以 来,イオン液体はセルロースの前処理剤として注目を 集めている.しかしながら、イオン液体の前処理が、セ ルラーゼの分解性向上に繋がるセルロースのどのよう な構造変化を伴うのかについてはよく分かっていない. そこで本研究では, 異なるイオン液体により前処理し たセルロースの分子構造を小角X線散乱測定 (SAXS) により検証することを目的とした.

実験

セルロースの前処理には、これまでにセルロース を溶解することが報告されている4種類のエチル-メチルイミダゾリウム系イオン液体([Emim][DEP], [Emim][OAc], [Emim][Cl], [Emim][EtSO₃])を用い た.それぞれのイオン液体(4 mmol/l)に結晶性セル ロース(Avicel PH-101)100 mgを加え,加熱・攪拌 することで完全に溶解させ、室温で放冷後、貧溶媒を 添加することでセルロースを再生させイオン液体膨潤 セルロース(以下膨潤セルロース)を得た.得られた膨 潤セルロースを滅菌水で洗浄しイオン液体を洗い流し て測定に利用した.また、非晶性セルロースをリン酸 水溶液にて膨潤させたリン酸膨潤セルロース PASC も 同時に測定した.それぞれのセルロース濃度は10%と なるように調整した.

SAXS 測定は兵庫県ビームライン BL08B2 にて実施 した.利用X線波長は 0.10 nm, SAXS カメラ長 6,000 mm とし,検出器はイメージングプレート((株)リ ガク R-AXIX-IV++)を利用した.得られた二次元散 乱像は, Fit2Dを用いて円環平均し一次元散乱像とし 解析に使用した. 膨潤セルロースの測定には, 溶液散 乱用セル (窓材;合成石英, 光路長;3 mm)を利用し た. 膨潤セルロースを適当な大きさに切断し, 水で満 たした溶液散乱用セルへ挿入し浸水状態で測定した.

結果および考察

SAXS測定から得られたリン酸膨潤セルロース PASC と4種類のイオン液体で前処理した膨潤セルロースの 散乱曲線を Fig. 1 に示す.イオン液体で前処理した 膨潤セルロースの散乱曲線はそれぞれ異なっており, 膨潤セルロースの構造が前処理するイオン液体の種類 に依存して変化することが判明した.また, SAXS 測 定によって膨潤セルロース中の構造変化を明確に捉え ることができることが分かった.

イオン液体による前処理により,結晶性セルロー スの結晶構造が部分的に破壊されることが広角散乱 (WAXS) 測定の結果から報告されており [2], SAXS 散 乱曲線の差は,イオン液体による前処理によって生じ る膨潤セルロース中の微結晶ミクロフィブリル構造に 由来すると考える.そこで,得られた散乱曲線にランダ ム二相系の構造解析で用いられる Debye-Bueche(DB) 関数 [3] によるフィッティングを当てはめて解析を行 う.この際に,膨潤セルロース中のミクロフィブリル が膨潤網目の階層構造を形成することを想定し,二つ の DB 関数の和による下記の関数でフィッティングを 行った.

$$I(q) = \frac{I(0)_{DB1}}{(1+c_1^2 q^2)^2} + \frac{I(0)_{DB2}}{(1+c_2^2 q^2)^2}$$
(1)

(1) 関数中の相関長 c₁ ならびに c₂ は, それぞれ膨潤 セルロース中の微結晶ミクロフィブリルのサイズ (幅) とミクロフィブリル間距離の指標と考える. Fig. 2に 得られた散乱曲線の DB プロット (q² vs I(q)^{-1/2}) な らびに DB フィッティングの結果を示す. DB プロッ トの結果, イオン液体で前処理した膨潤セルロースの 散乱曲線は, 広角度域で直線性を示し, (1) の関数によ り良いフィッティングを得られた. このことから, イオ ン液体で前処理した膨潤セルロースは, ミクロフィブ リルの膨潤網目による階層構造を形成していると考え る. これに対し PASC の散乱曲線は, 直線領域がなく (1) 関数によるフィッティングが不十分であった. これ は, PASC は完全な非晶構造であるため微結晶ミクロ



Fig. 1. SAXS profiles of celluloses pretreated with several ionic liquids.



Fig. 2. Debye-Bueche plot obtained from scattering of cellulose pretreated with ionic liquids.

フィブリル構造を形成していないためである.すなわ ち、イオン液体で前処理した膨潤セルロースのそれぞ れの SAXS 散乱曲線の差は、微結晶ミクロフィブリル 構造に由来することを示唆している. Fig. 2中の(1) 関数によるフィッティングから得られた相関長 c₁ と c₂ は、前処理イオン液体の種類により明確な差が観察 されており、膨潤セルロースのミクロフィブリル構造 と膨潤網目構造が前処理イオン液体の種類により異な ることが判明した.このことから、前処理イオン液体 の種類によって生じる膨潤セルロース中の微細構造の 変化によって、セルラーゼのセルロース内への透過性 が変化することが、セルロースの分解性の違いに関連 していると考える.

今後の課題

今回の SAXS 測定によって, イオン液体の前処理に よるセルロースのセルラーゼ分解効率の向上が, セル ロース中の微結晶性ミクロフィブリル構造と膨潤網目 構造の変化に関係していることが判明した. 今後は, セルラーゼ分解性に関係する物性データの取得を行い, 構造との相関性について考察を進めていくと共に, ブ チル-メチルイミダゾリウム ([Bmim]) 系イオン液体で の前処理についても検討を進めていく予定である.ま た,今回測定できなかった領域 (特に広角方向, Porod 領域) の SAXS 測定を行いミクロフィブリルの断面径 ならびに表面構造の検証を行うと共に, WAXS との同 時測定による結晶構造との同時解析を実施する.イオ ン液体の前処理によるセルロース構造の変化を更に詳 細に検証していく予定である.

参考文献

- Y. Fukuya, K. Hayashi, M. Wada and H. Ohno: Green Chem. 9, 44 (2008).
- [2] Uju, Y. Shoda, A. Nakamoto, M. Goto, W. Tokuhara, Y. Noritake, S. Katahira, N. Ishida, K. Nakashima, C. Ogino, N. Kamiya: *Biore*source Technology **103**, 446 (2012).
- [3] P. Debye and A. M. Bueche: J. Appl. Phys. 20, 518 (1949).

2012A3365

BL08B2

天然ゴム結晶の応力下での変形挙動の解析

Studies on the Crystal Deformation under the Stress by Wide Angle X-ray Diffraction

中前 勝彦, 竹田 晋吾, 横山 和司, 松井 純爾 Katsuhiko Nakamae, Shingo Takeda, Kazushi Yokoyama, Junji Matsui

兵庫県立大学放射光ナノテクセンター Synchrotron Radiation Nanotechnology Laboratory, University of Hyogo

概要: 天然ゴムはその特異な特性のためにタイヤ,ベルトをはじめとして日常的にも工業的にも古くから幅 広く使用されているが,その結晶物性は必ずしも解明されているとはいえない.特に,引っ張り変形過程にお ける結晶化挙動はゴムの力学的物性に大きな影響を与えることは古くから知られているが結晶相の力学物性は 報告されていない.本実験では引っ張り応力下での結晶相の変形過程を WAXS 法により観察し,結晶弾性率 算出のための解析をおこなった.

キーワード: 天然ゴム, 延伸, WAXS (広角 X 線散乱), 結晶弾性率

背景と研究目的

天然ゴムは過去 100 年以上タイヤ,ベルトをはじ め数多くの産業において使用されている.天然ゴム は引っ張り応力下では結晶化することは古くから知ら れており,結晶化がゴムの物性に大きな影響を与える ことが推定されているが,応力下での結晶構造変化と 結晶相の弾性率の測定はまだ報告されていない.結晶 弾性率は結晶相と非結晶相からなる高分子材料では その材料の極限の弾性率を表すものであり,結晶相中 の分子鎖の骨格構造と密接な関係にある.われわれは これまで数多くの高分子の結晶弾性率を測定してき た [1,2].しかし,天然ゴムの延伸応力下でのみ発生 する結晶相の弾性率はまだ報告されていないので,専 用引っ張り装置を作製し,天然ゴム試料を延伸しなが ら結晶相の変形を解析し,弾性率の算出を試みた.

実験

測定はビームライン BL08B2 においてエネルギー 12 keV の X 線をもちいて行った.

天然ゴムから厚さ1 mm のシートを作製し,延伸 器に幅2 mm,厚さ1 mm の天然ゴム試料を試料長 10 mm にセットし,15 mm/分の速度で延伸しながら (040)面間隔を算出し,延伸と共にどの様に結晶相が 変形するかを観察した.

結果および考察

Fig. 1 には延伸中に得られた (040) 反射の散乱パ ターンを示した. 延伸するにつれて (040) 面の 2θ は 低角度側に移動して結晶相が引き伸ばされていること が明らかである.



Fig. 1. Diffraction patterns and peak shift by different stress.

この延伸器には延伸中の力を測定するためにロード セルをセットしており WAXS 測定と同時に試料にか かる応力を連続的に検出した. Fig. 2 には (040) の 2θ と測定位置を表す番号 (位置によって応力が異なる)を示した.番号が大きくなるにつれて延伸倍率が増大し,大きな応力になる.



Fig. 2. 2θ of (040) and different numbers which mean the different stress.

Fig. 2の測定番号は各々異なる延伸倍率と延伸ゴム に掛かる応力を現している。本実験で使用した天然ゴ ムは約5倍延伸までは非結晶性であるが、それを過ぎ て結晶化が始まると共に延伸には大きな力が必要にな る。同時に測定した応力とその時の散乱曲線の(040) 反射のピーク位置から求めた結晶の歪を Fig. 3 に示 した.

Fig. 3の結果は延伸試料に掛かる応力とその時の (040)面間隔の歪みを示している.この勾配が延伸に より発生した配向結晶が更に大きな応力で引っ張られ る時の弾性率(約10 GPa)を意味している.今回の 測定では延伸試料の断面積を正確に計測することがで きずに、ゴムの変形において仮定される等体積変化を 仮定したので正確な弾性率を決定するには再度形状測 定を正確に計測することが必要であると考えられる.



Fig. 3. Stress-strain curve along to the c-axis of natural rubber crystal.

まとめと今後の課題

今回の実験に於いて最も問題になった点は試料に掛 かる応力の算出である.ゴムは5倍10倍と応力下で 大変形が可能であり,かかる力は計測できるが,応力 に換算するには断面積が必要になる.今回はこの天然 ゴムの変形には等体積変化を仮定して応力を算出し た点が問題として残った.計測中試料の断面積変化を 計測する手法の導入が必要であることが結論として言 える.

参考文献

- I. Sakurada, T. Ito and K. Nakamae: J. Polym. Sci. Part C: Polym. Symposia 15, 75-91 (1966).
- [2] T. Nishino, N. Miki, Y. Mitsuoka, K. Nakamae, T. Saito and T. Kikuchi: J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 37, 3294-3301 (1999).

2012B3220, 2013A3220

BL24XU

各種材料のX線イメージングによる機構の解明

Investigation of Materials and Devices by X-ray Imaging

高原 達夫,高橋 照央,福満 仁志,木村 宏,東 遥介,中津 和弘

Tatsuo Takahara, Teruo Takahashi, Hitoshi Fukumitsu, Hiroshi Kimura, Yousuke Azuma, Kazuhiro Nakatsu

株式会社住化分析センター 技術開発センター Sumika Chemical Analysis Service, Ltd. Technology Innovation Center

概要: リチウムイオン電池電極断面における充放電の分布を,マイクロビーム X 線を利用した蛍光 X 線マッ ピングと XAFS 測定により評価した.急速放電後の電池電極では,正極活物質中のニッケルの価数が集電体か らの距離により異なる様子が観測された.

キーワード: リチウムイオン電池,マイクロビーム X 線, XAFS

背景と研究目的

リチウムイオン電池 (LIB) はリチウムイオンの移動 により特性を発揮することから,高性能電池の開発に はリチウムイオンの移動・貯蔵の把握,制御が重要で ある.リチウムイオン電池の充放電時には,電極構造 や導電ネットワークの影響により不均一に充放電反応 が進行すると考えられる.反応の均一性はレート特性 や電池容量といった電池性能に大きく影響すると考え られており,反応制御のためには充放電の不均一を把 握する分析手法が必要である.

LIB 電極面内における不均一の把握には2次元 XAFS が頻繁に利用されている [1]. 一方で電極断面の不均 一の観察についてはその数は少ないが,実際にリチウ ムイオン,電子の移動が起こる断面方向の不均一の観 察も重要であると考えられる.そこで本課題では LIB 電極断面の不均一を把握するためマイクロビーム X 線を利用した XAFS 測定による検討を行った.

実験

測定に利用する電極試料は以下の手順にて作製を行 った. 正極には NCA(Li(Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05})O₂), 負極 には天然黒鉛, 電解液に非水系電解液 (電解質 1 mol/l LiPF₆ を含むエチレンカーボネート (EC) とジエチル カーボネート (DEC) の体積比 1:1 混合溶液) を用い たコインセルを製作した.充放電は理論容量に対して 3 C(理論容量を有する電池が 20 分で充放電終了とな る電流値)の条件で実施した.放電後すぐにグローブ ボックス内部にてコインセルを解体し,電極を DEC で洗浄した.その後,アルゴンイオンリミングにより 電極断面を加工し,測定に供した.

マイクロビーム XAFS 実験は SPring-8 兵庫県ビー ムライン BL24XU にて実施した.ビームサイズ縦1 µm×横2µmのX線を試料に照射し,ライトル検出 器を利用して蛍光X線マッピングと蛍光XAFS 測定 を行った.蛍光X線マッピングはニッケルのK吸収 端付近の異なる2つのエネルギーで実施し,蛍光X線 強度の比を取ることでニッケル酸化状態を把握した. 蛍光XAFS 測定はマイクロビームX線を電極断面の 目的の位置に固定し,ニッケルのK吸収端における XANES 測定も実施した.

結果および考察

Fig. 1 に 3 C で放電した NCA 正極断面の分析結 果を示した.マイクロビーム X 線を利用し,ニッケ ルの吸収端前後のエネルギー (8342 eV, 8353 eV) で 試料断面の蛍光 X 線マッピング像を取得した.2つの マッピング像を演算処理して得た蛍光 X 線強度比率 を Fig. 2(a) に示した.蛍光 X 線マッピングの強度比 率が面内で異なっていることから,試料断面で充放電



Fig. 1. Fluorescence X-ray (Ni K α) images of the cross section of NCA cathode after the discharge at 3 C rate (a) E = 8342 eV (b) E = 8353 eV.



Fig. 2. (a) Fluorescence X-ray (Ni K α) intensity ratio image. (E = 8353 eV / E = 8342 eV) (b) Ni K-edge XANES spectra obtained at designated positions in Fig. 2(a).

深度に不均一が生じていると考えられる.集電体に近い領域は放電状態の活物質が多く,集電体から離れた 領域は充電状態を維持した活物質が残っている様子が 確認された.

電極断面の指定した位置においてマイクロビーム X線を利用して得られた XANES スペクトルを Fig. 2(b) に示した. 蛍光 X線マッピングの強度比率が不 均一であった結果と対応して吸収端がシフトしたスペ クトルが得られた. 特にポイント①の活物質において はマクロ的には放電後にもかかわらずニッケルの価数 が高価数であること, つまり充電状態が残っている状 態であると考えられる.

まとめと今後の課題

SPring-8 の高輝度 X 線の特徴を活かしたマイクロ ビーム X 線によるリチウムイオン電池断面のマッピ ング測定を行い,充放電不均一に関する情報を得るこ とができた.今後は面内における 2 次元的な充放電の 不均一を捉えるイメージング XAFS も実施すること で,リチウムイオン電池の充放電反応の不均一性を総 合的に分析する予定である.

事業への貢献

参考文献

本課題で得られた成果は電極材料の微小領域におけ る化学状態解析に利用することが可能であり,蓄電池 開発における評価手法として利用されている. [1] 山重 他: 第53回電池討論会要旨集 2C19, (2012).

2012B3325 2013A3325 2013B3325 2014A3325

BL08B2

XAFS によるエネルギーデバイス材料の局所構造解析 Structure Analysis of Energy Device Materials by XAFS

高原 達夫, 高橋 照央, 福満 仁志, 木村 宏, 東 遥介, 藤本 智成, 中津 和弘 Tatsuo Takahara, Teruo Takahashi, Hitoshi Fukumitsu, Hiroshi Kimura, Yousuke Azuma, Tomonari Fujimoto, Kazuhiro Nakatsu

> 株式会社住化分析センター 技術開発センター Sumika Chemical Analysis Service, Ltd. Technology Innovation Center

概要: ガス雰囲気下における排ガス浄化触媒の価数変化を *in situ* XAFS 測定により評価した. Pd/Al₂O₃ を試料として酸化,還元反応を QXAFS(Quick XAFS) により時間分解測定した. その結果,酸化,還元過程 で反応次数が異なることが確認できた.

キーワード: 排ガス浄化触媒, in situ XAFS

背景と研究目的

排ガス触媒をはじめとする不均一系触媒は,活性の 向上や貴金属低減などを目指して活発に研究開発が行 われている.近年では資源リスクに対応するために代 替材料を開発する必要性が高まっている.このような 課題を解決する手段の一つとして,触媒が利用される 実駆動環境における活性発現や構造変化などの挙動を 把握することが有効と考えられる.

X 線吸収微細構造 (XAFS) は着目元素の価数や元 素周辺の局所構造が観察できる手法である. X 線の高 い透過能力を活かした *in situ* XAFS 実験も盛んに行 われており,ガス雰囲気や温度を制御した環境下で, 価数や局所構造と活性の相関について議論されてい る [1].

in situ 実験で重要なポイントの一つとして, in situ セルのデッドボリュームの少なさが挙げられる. デッ ドボリュームの大きいセルを用いた場合, 流入させる ガスが切り替わる際にかかる時間が長くなってしまい, 速度論的議論が難しくなる可能性がある. そこで本課 題では, デッドボリュームが少ない in situ セルを利用 した in situ XAFS 実験系を構築し, Pd/Al₂O₃ を対象 試料として酸化、還元反応の QXAFS(Quick XAFS) 測定を実施した.

実験

試料として Pd(5w%)/Al₂O₃ を用いた. 粉末試料約 200 mg をペレット成形し, ガスのデッドボリューム が少ない *in situ* XAFS セルに導入した. セル内部を He ガスでパージしながら 400°C まで加熱した. 温度 を一定に保ち, O₂(5%) / He もしくは H₂(1%) / He ガスをセルに導入して Pd の酸化, 還元反応過程を時 間分解測定した.

QXAFS 測定は兵庫県ビームライン BL08B2 で Pd のK吸収端を利用して実施した.測定はスキャン時間 10秒,測定インターバル(測定を始めてから次の測定 が開始されるまで)を 20秒と設定した.検出器には イオンチャンバー (IC)を利用した.QXAFS 測定の 際のエネルギー軸校正には PdO 粉末を BN(窒化ホウ 素)に希釈した試料を利用した. I_0 チャンバーと I_1 の 間に *in situ* セル, I_1 チャンバーと I_2 チャンバーの間 に PdO を入れて測定した.得られたデータは Athena により解析した.

結果および考察

Fig. 1 に 400°C で酸化状態にある Pd 触媒が水素 により還元されていく過程の XANES スペクトルの 変化を示した.また Fig. 2 には還元状態にある Pd 触 媒に酸素を導入した時の XANES スペクトルの変化を



Fig. 1. A series of Pd K-edge XANES under the reaction of Pd/Al_2O_3 and $H_2(1\%)/He$.



Fig. 2. A series of Pd K-edge XANES under the reaction of Pd/Al_2O_3 and $O_2(5\%)/He$.

示した. それぞれの XANES スペクトルにおいて, 変 化量が大きい X 線エネルギーにおける吸光度 (図中に 点線で表示)を時間に対してプロットすると, ガス導 入直後の吸収スペクトルの経時的変化を確認できた.

これら時間に対するプロットによると、還元過程で は直線的に変化しているが、一方で酸化過程では曲線 的な吸光度の変化を示した。Pd の酸化反応は1次反 応であり、一方の還元反応は触媒表面への吸着過程が 律速にはならない0次反応であることを反映している と考えられる [2]. デッドボリュームの少ないセルを 利用して *in situ* 実験を行うことで、反応次数に関す る情報を取得できることが確認できた.

まとめと今後の課題

ガス雰囲気下における触媒の価数変化について, in situ XAFS を利用して解析を実施した. ガス雰囲気に おける測定系の構築を行い, SPring-8 BL08B2 で利 用できる高強度 X 線を用いた時間分解測定により,反 応次数に関する知見を得ることができた. 今後は Q-MS(四重極質量分析計) を利用したガス分 析を組み合わせることで, 価数と反応活性の詳細を把 握する測定を計画している.

事業への貢献

本課題で得られた技術の利用により,触媒反応において最も重要な因子の一つである価数がガス雰囲気, 温度によりどのような影響を受けるのかについて明らかにできる.この技術は弊社の触媒開発支援において 重要な役割を担う技術として利用されている.

参考文献

- [1] 例えば、Y. Nagai, K. Dhomen, Y. F. Nishimura, H. Kato, H. Hirata, N. Takahashi: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 8461 (2013). など
- M. Katayama, K. Doi, S. Yamashita, Y. Niwa, Y. Inada: *Photon Factory Activity Report 2012* 30 (2013) B.

2013A3373 2013B3373 2014A3373

BL08B2

放射光XRDによる機能性材料の精密構造解析

Structure Analysis of Functional Materials by X-ray Diffraction

高原 達夫, 高橋 照央, 福満 仁志, 木村 宏, 東 遥介

Tatsuo Takahara, Teruo Takahashi, Hitoshi Fukumitsu, Hiroshi Kimura, Yousuke Azuma

株式会社住化分析センター 技術開発センター

Sumika Chemical Analysis Service, Ltd. Technology Innovation Center

概要: 充放電中のリチウムイオン電池活物質の結晶構造を *in situ* XRD 測定により評価した.得られた XRD プロファイルを解析した結果,充放電レートにより生成される結晶構造に差異が生じていることが明らかになった.

キーワード: リチウムイオン電池, in situ XRD

背景と研究目的

再生エネルギーに対する社会的背景から,エネル ギーデバイスとしてリチウムイオン2次電池(LIB)に 対する期待・要望が高まっている.LIBの性能向上に は,電極材料の構造変化と電池性能の相関を理解する ことが重要と考えられる.詳細な構造変化を把握する ためには電池を解体することなく,駆動状態で材料の 変化を捉えることのできる *in situ*分析・解析技術が 必要不可欠である.そこで本課題では充放電中の電極 活物質の結晶構造変化を SPring-8 の高輝度 X 線を利 用した *in situ* XRD により解析した.

実験

測定に利用するラミネート電池は以下の手順にて 作製した.正極には NCA(Li(Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05})O₂), 負極には天然黒鉛,電解液に非水系電解液(電解質 1 mol/l LiPF₆を含むエチレンカーボネート(EC)と ジエチルカーボネート(DEC)の体積比 1:1 混合溶 液)を用いたラミネートセルを製作した.XRD 測定 は兵庫県ビームライン BL08B2にて大型デバイシェ ラーカメラを利用し,透過法で実施した.X線のエネ ルギーは 16 keV とし,検出器には 2 次元半導体検出 器(PILATUS)を利用した.ラミネート電池の充放電 は理論容量に対して 0.5 C(理論容量を有する電池が 2 時間で充放電終了となる電流値),もしくは 2 C(0.5 時間で充放電終了となる電流値) にて実施した.充放 電中に XRD 測定を連続的に行い,電極活物質の結晶 構造変化を評価した.

結果および考察

(1) 0.5 C 充電時

充電過程の XRD プロファイルの変化および充電 カーブを Fig. 1 に示した. 13° 付近に負極のカーボン に由来するピークが現れた. このカーボン (002) ピー クは充電に伴い低角側にシフトしており, リチウムの 挿入に伴うステージ構造の変化を確認することがで きた.

次に正極活物質の構造変化について考察する.高角 側のXRDプロファイル変化をFig.2に示した.(110) ピークの回折角度から,充電に伴い層状構造を持つ活 物質は面内方向(a,b軸)に収縮していることがわかる. 層に対して垂直な c 軸方向の変化については,9°付 近に現れる(003)ピークから解析できる.この(003) ピークは初期状態では1本であったが,充電開始後, 低角側と高角側の2本に分裂した.このような挙動は ニッケルを主体とした正極活物質において,同じ結晶 系(六方晶)であっても異なる結晶相を生成すること が原因との報告例がある[1-3].c 軸とa,b 軸にそれ ぞれ異なった格子定数を持つ3つの相の存在が示され ている[2].これらの報告を参考にすると,今回の実 験では(003)ピークの低角側のピークは Hexagonal 2



Fig. 1. in situ XRD patterns of (003) region of an NCA cathode and carbon anode during the charge at 0.5 C rate.



Fig. 2. in situ XRD patterns of (018) (110) region of an NCA cathode during the charge at 0.5 C rate.



Fig. 3. in situ XRD patterns of (003) region of an NCA cathode and carbon anode during the charge at 2 C rate.

相 (H2 相),高角側に分裂するピークは元の格子定数 に近い Hexagonal 1 相 (H1 相) であると考えられる. 充電終了後は,面内方向には収縮し面外方向にはほぼ 同じ格子定数を持つ H2 相に変化していると考えられ る [2].

(2) 2 C 充電時

充電過程の XRD プロファイルの変化を Fig. 3 に 示した. NCA(003) ピークは充放電に伴いピークシフ トが生じた. 0.5 C 条件 (Fig. 1) ではピークは 2 つに 分裂していたが, 2 C 充電では 1 つのピークのままで あった. 充放電レートにより観測される正極結晶相が 異なる研究例が報告されており [4],実験結果はこれ に類似した現象をとらえている可能性がある.

負極のカーボンに由来するピークでは、高レート充 電に伴い LiC₆ に帰属される 12° 付近のピーク強度が 0.5 C 条件に比べ増加した.一方で LiC₁₂ に帰属され る 12.7° 付近のピーク強度は、0.5 C 条件に比べ低下 した.高速充電により活物質の一部が優先的に反応し、 LiC₆ がより多く生成したと考えられる.

まとめと今後の課題

充放電レートが電池活物質の結晶構造に及ぼす影響について, *in situ* XRD を利用し解析を実施した. SPring-8 BL08B2 で利用できる高強度 X 線や 2 次元 検出器を用いることで,高レート充放電の *in situ* 実験 でも極めて良好なデータを得ることが可能であった.

事業への貢献

本課題において得られた技術を利用することで,負 極にカーボンを利用した場合には正極,負極両方の挙 動を同時に把握することができた.両極の結晶構造変 化や劣化の進行を同時に把握することが可能となり, 蓄電池開発において重要な知見を得ることのできる ツールとして有効に活用されている.

参考文献

- G. X. Wang, Z. P. Guo, X. Q. Yang, J. McBreen, H. K. Liu, S. X. Dou: *Solid State Ionics* 167, 183 (2004).
- [2] X. Q. Yang, J. McBreen, W. S. Yoon, C. P. Grey: *Electrochemistry Communications* 4, 649 (2002).
- [3] W. S. Yoon, K. Y. Chung, J. McBreen, X. Q. Yang: *Electrochemistry Communications* 8, 1257 (2006).
- [4] Y. Orikasa, T. Maeda, Y. Koyama, H. Murayama, K. Fukuda, H. Tanida, H. Arai, E. Matsubara, Y. Uchimono, Z. Ogumi: *J. Am. Chem. Soc.* 15, 135 (2013).

2011B3356

BL08B2

ネオジウム磁石の水素吸蔵脱離反応の解明

Study on the Process of Hydrogen Absorption and Desorption on the Neodymium Magnet

河辺 雅義, 柳澤 輝明, 近藤 祐一, 豊蔵 浩之 Masayoshi Kawabe, Teruaki Yanagisawa, Yuichi Kondo, Hiroyuki Toyokura

> 株式会社日東分析センター Nitto Analytical Techno-center Co., Ltd.

概要: Nd-Fe-B 系磁石等の希土類磁石のリサイクル処理等では,希土類金属への還元処理を施す.この場合のプロセス最適化には,処理の各段階における生成物を把握することが重要である.今回,粉末状ネオジウム磁石を試料とし,その高温水素による還元反応の生成物の確認を試みた.実験では BL08B2 粉末 X 線回折を利用し,生成物同定の可能性を検討した.

キーワード: ネオジウム磁石, HDDR(Hydrogen-Disproportionation-Desorption-Recombination) 反応, HD(Hydrogen-Disproportionation) 反応

背景と研究目的

高温条件下での水素雰囲気で還元処理を施した, 粉末状ネオジウム磁石の相構造の評価を行った. ラ ボの粉末 X 線回折装置を用いて結晶相の定性的 評価を試みたところ,NdH₂相と Fe 相の存在が 確認された.これは,Nd-Fe-B 系ボンド磁石など の製造工程において採用されている水素化-不均 化-脱水素-再結合(Hydrogen-Disproportionation-Desorption-Recombination,以下 HDDR と記す)反 応の途中に現れる相と同様である.このため,粉末状 ネオジウム磁石の還元処理工程においても,水素化-不均化(Hydrogen-Disproportionation,以下 HD と 記す)反応が生じている可能性が指摘された.

一般に,ネオジウム磁石の HD 反応は,次式で表される.

 $Nd_2Fe_{14}B+2H_2 \rightarrow 2NdH_2+12Fe+Fe_2B$ (1)

今回の評価対象とした粉末状ネオジウム磁石をラボ の粉末 X 線回折装置で評価した結果,NdH₂ および Fe の各結晶相の存在は確認されたが,Fe₂B 相に相当 する回折信号は検出されなかった. このラボ実験の結果から,以下の3つの仮説を立 てた.

(1) 仮説1

通常の予想の HD 反応とは異なる,別の化学反応が 生じている.この場合,式(1)で与えられる化学反応 とは異なる相が生成されている可能性がある. (2) 仮説 2

HD 反応と同様に Fe₂B 相が生成する.ただしラボ の粉末 X 線回折装置で評価を行った場合,装置が示 す角度分解能性能から,共存する α-Fe 相との分離評 価が不可能である.両者の回折信号が重なってしまい 分離評価できなかった.

(3) 仮説3

Fe₂B は存在するが, 粒子サイズが小さく, アモル ファス構造となっている. このため, 回折ピークとし て捉えることができなかった.

仮説1であれば,HD 反応とは異なる化学反応が生 じている可能性が考えられる.仮説2であれば,より 角度分解能の高い粉末 X 線回折測定を実行すること で,近接する回折ピークどうしを分離評価できる可能 性がある.仮説3であれば,加熱アニール処理を施す ことで,結晶化が進む可能性がある.アニール処理の 結果,粉末 X 線回折測定で信号が検出される可能性 がある. 以上の仮説を検証する目的で,SPring-8 BL08B2 の 粉末 X 線回折装置を利用して実験を試みた.

実験

BL08B2での実験で使用した光学系は、シリコン二 結晶分光器および分光器前後に配置されたロジウム コート X 線ミラーの構成である. 試料位置における ビームサイズは、水平および鉛直それぞれの方向にお いて、0.6 mm および 1 mm である. 下流ミラーに よって鉛直方向におけるビーム集光を行っている. シ リコン二結晶分光器における Si 111 対称反射を用い て選択した X 線波長は 0.7698Å である. この波長値 についてはエネルギー校正を行った結果であり精密な 値である.

X線回折信号の測定には,実験ハッチ2の粉末X線 回折装置を使用した.測定配置としては,反射配置お よび透過配置の両方を利用した.

反射配置では、装置専用の平板型ホルダーを用い、 その表面に粉末試料を薄く搭載させた.透過配置は、 硝子キャピラリに充填したものを用いて測定を行った.

いずれもスピナー装置により、試料充填の仕方に伴 う結晶配向性の影響を低減するようにした.

回折信号の記録には、イメージングプレート(富士 フィルム製 BAS-SR2040)を用いたデバイーシェラー のカメラ配置を利用した. 試料からフィルムまでのカ メラ長は反射配置の場合 494.7 mm,透過配置の場合 497.6 mm であった. 回折角度の校正には NIST640C のシリコン粉末を用いた.

反射配置の試料については,平板型試料ホルダー上 に薄く載せた後,カプトンフィルムにて表面を封止し, 酸化反応が生じないように注意を払った.

試料は次の4種類のネオジウム磁石試料を準備した. 試料の前処理に関しては,酸素濃度等の条件をコントロールしたグローブボックス内で行っている. (1) 試料1

高温条件下で水素処理を施した粉末試料.

(2) 試料2

試料1と同じ条件で作成したもの.

これは作成条件の再現性確認の目的で準備した。 (3) 試料 3

↓ 試料1の粉末を,酸素遮断の下で 200°C で1時間,

アニール処理を施したもの.

(4) 試料4

試料1の粉末を,酸素遮断の下で200℃で4時間, アニール処理を施したもの.

試料3および4は、仮説3を検証する目的で準備し たものである.またキャピラリ充填試料として準備し たものは試料充填時の調整の失敗により試料1のみで あった.

結果および考察

反射配置で測定を行った結果を Fig. 1 に示す. α -Fe 相の 110 反射に相当する回折ピーク付近を拡大表示し たものである. Fe₂B 相が存在する場合,その相に帰 属される回折ピークが回折角 2 θ = 22° 付近に現れる はずである.

試料1および2に関しては、比較的対称性のあるプ ロファイルを示しているが、このプロファイル上では 複数ピークの重なりは認められなかった。メインピー クの裾野領域の歪んだプロファイルは、カプトンフィ ルムによる封止が十分ではないために酸化反応が生じ たためかも知れない。また横軸の回折角度方向におけ るピーク位置の不一致に関しては、試料相互の表面位 置の不一致が原因と考えられる。このため回折角度の 原点オフセットが試料ごとに異なった可能性がある。 以上の測定上の要因を補正処理するための追加実験や 検証実験までは今回は実行できなかった。

アニール処理を施した試料3については, 試料1お よび2に対してプロファイルの変化を確認した.メイ ンピークが2つに分かれており, 異なる結晶相の存在 を反映している可能性がある.さらにアニール処理時



Fig. 1. X-ray diffraction peak for samples (reflection mode diffraction).

Status Report of Hyogo-Beamlines with Research Results, Vol. 3 (2014)



Fig. 2. X-ray diffraction peak for sample 1 (transmission mode diffraction).

間を長く施した試料4でも2つの回折ピークが確認された.

以上の結果より仮説3の可能性が考えられたが, Fe₂B相の存在を議論するには,再現性の確認実験が 必要であると判断した.またアニール処理時間を更に 細かく変えた試料を準備し,プロファイルの変化の挙 動を確認する必要がある.角度位置を正確に決定する ためには,試料表面の高さ位置を揃えた条件下で測定 を行う必要があると考えられる.

透過配置において測定を行った試料1についても, 同じ角度領域を拡大表示したものをFig.2に示す. 横 軸方向の回折角度については校正済みの結果となって いる.やはりメインピークはシングルピークのプロ ファイルであり, Fe₂Bの角度位置においてピークは 確認されなかった.

今後の課題

反射配置により測定を行った結果では、アニール処 理による回折プロファイルの変化が認められた.しか しながら、仮説についての正確な結論を出すには、ア ニール処理時間に対するプロファイル変化の挙動を確 認するための実験や、透過配置法による測定の実行を 行うべきであると考えられる.特にキャピラリ充填試 料による透過配置の場合は、反射配置と比較しても精 度良く回折角度位置を決定可能であると考えられる. Fe₂B 相の同定を正確に行うためにも、キャピラリを 用いた透過配置を採用すべきである.今後仮説を検証 するための実験を検討したい.

事業への貢献

今回の結果では,期待した結論を導けなかったが, 粉末回折の試料準備に関する注意点・手順について明 らかにする事ができ,今後メカニズム解明に繋げて行 きたい.また,代行測定という手段を利用する事で, 測定専任者を置かずとも有用な知見が得られる為,こ ちらも今後活用したい.

兵庫県ビームライン成果発表一覧

(JASRI研究成果番号:21221以降,2015年1月末現在登録済み)

発表形式

- 原著論文 : 原著論文/博士論文/査読付プロシーディングス
- 公開技報 : 公開技術報告書
- 総説 : 総説
- 査読無 : 査読なしプロシーディングス
- 招待講演 : 招待講演
- 口頭/ホ゜: 口頭/ポスター発表

JASRI No.: JASRI 研究成果番号

論文発表等登録済みリスト(JASRI研究成果番号降順)

※塗りつぶしの成果は、成果公開の基準を満たす成果(査読付き論文または研究成果集)

| JASRI | 課題 | 種号 | BL | 実験責任者 所属機関 | 発表形式 | 発表先(出版) | タイトル |
|-------|--------------------------|--------------|--------------|--|------|--|---|
| 28149 | 11B | 3356 | 08B2 | 河辺 雅義 (株)日東分析セン ター | 公開技報 | 兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 3 号 1 発行年 2014 頁 64-66 | ネオジウム磁石の水素吸蔵脱離反応の解明 |
| 28147 | 12A 12B 12B | 3258 3371 | 24XU 08B2 | 平岩 美央里 パナソニック(株) | 原著論文 | Japanese Journal of Applied Physics 巻 54 号 2 発行年 2015 頁 025503 | Evaluation of a-type Screw Dislocations in m-GaN Film by Means of X-ray Diffractometry |
| 28057 | 13B 14A | 3346 | 08B2 | 戸田 昭夫 日本電気(株) | ロ頭/ポ | 第55回 電池討論会 2014.11.19-11.21、京都 | Li過剰層状正極0.2LiFeO2·0.2LiNiO2·0.6Li2MnO3の劣 化解析 |
| 28032 | 11B | 3238 | 24XU | 末広 省吾 (株)住化分析 センター | 原著論文 | Electrochemistry 巻 83 号 1 発行年 2015 頁 2-6 | Analysis of Three-dimensional Porous Network Structure of Li-ion Battery Electrodes |
| 28018 | 11A 12B | 3237 | 24XU | 土田 秀一 (一財)電力中央 研究所 | 招待講演 | SiC及び関連半導体研究 第22回講演会 2013.12.09-12.10、埼玉 | X線3Dトポグラフィーおよび非線形光学的手法による 4H-SiC拡張欠陥のイメージング |
| 28017 | 12B | 3237 | 24XU | 土田 秀一 (一財)電力中央 研究所 | 口頭/ポ | 2013 International Conference on Solid State Devices and Materials 2013.09.24-09.27、福岡 | Characterization of a Basal-Plane Dislocation in 4H- SiC by X-Ray Three-Dimensional Topography and Transmission Electron Microscopy |
| 28015 | 11B 12A | 3237 | 24XU | 土田 秀一 (一財)電力中央 研究所 | ロ頭/ポ | SiC及び関連ワイドギャップ半導体 研究会 第21回講演会 2012.11.19-11.20、大阪 | X線3Dトポグラフィーによる4H-SiC基底面転位および 貫通刃状転位の解析 |
| 28014 | 10В 11А | 3237 | 24XU | 土田 秀一 (一財)電力中央 研究所 | 公開技報 | 兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 1 号 発行年 2012 頁 83-85 | X線3Dトポグラフィーによる4H-SiC基底面転位および 貫通刃状転位のイメージング |
| 28013 | 11B 12A | 3237 | 24XU | 土田 秀一 (一財)電力中央 研究所 | ロ頭/ポ | 2012 International Conference on Solid State Devices and Materials 2012.09.25-09.27、京都 | X-Ray Three-Dimensional Topography Analysis of Basal-Plane Dislocations and Threading Edge Dislocations in 4H-SiC |
| 27993 | 13A 13B 14A | 3373 | 08B2 | 高原達夫 (株)住化分析 センター | 公開技報 | 兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 3 号 1 発行年 2014 頁 61-63 | 放射光 XRD による機能性材料の精密構造解析 |
| 27991 | 12B 13A 13B 14A | 3325 | 08B2 | 中津 和弘 高原達夫 (株)住化分析 センター | 公開技報 | 兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 3 号 1 発行年 2014 頁 59-60 | XAFS によるエネルギーデバイス材料の局所構造解析 |
| 27989 | 12B 13A | 3220 | 24XU | 末広省吾・高原達夫 (株)住化分析 センター | 公開技報 | 兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 3 号 発行年 2014 頁 56-58 | 各種材料の X 線イメージングによる機構の解明 |
| 27988 | 12A | 3365 | 08B2 | 中前 勝彦 兵庫県立大学 | 公開技報 | 兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 3 号 1 発行年 2014 頁 54-55 | 天然ゴム結晶の応力下での変形挙動の解析 |
| 27987 | 11B | 3360 | 08B2 | 荻野 千秋 神戸大学 | 公開技報 | 兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 3 号 1 発行年 2014 頁 51-53 | イオン液体前処理セルロースの微細構造解析 |
| 27779 | 118 | 3324 | 08B2 | 中津 和弘 (株) 住化分析 センター | 公開技報 | 兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 3 号 1 発行年 2014 頁 48-50 | 小角X線散乱測定によるエネルギーデバイス材料のナノ構 造解析 |
| 27778 | 118 | 3238 | 24XU | 末広 省吾 (株) 住化分析 センター | 公開技報 | 兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 3 号 発行年 2014 頁 46-47 | 活物質特性に及ぼす電極構造の影響の解明 |
| 27777 | 11B | 3363 | 08B2 | 上野 勝之 参天製薬(株) | 公開技報 | 兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 3 号 1 発行年 2014 頁 43-45 | 水中での眼内レンズの分子構造解析 |
| 27776 | 11B | 3326 | 08B2 | 伊村 宏之 (株)MCHC R&D シナジーセンター | 公開技報 | 兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 3 号 発行年 2014 頁 39-42 | 放射光を用いた X 線回折測定によるリチウムイオン二次 電池のサイクル劣化解析 |
| 27775 | 12B 13A 13B | 3204 | 24XU | 戸田 昭夫 日本電気(株) | 公開技報 | 兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 3 号 発行年 2014 頁 36-38 | リチウムイオン二次電池負極断面のマイクロビームXRF 法による元素マッピング |
| 27774 | 11B 12B | 3340 | 08B2 | 菅野 宏明 三井化学(株) | 公開技報 | 兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 3 号 1 発行年 2014 頁 33-35 | 融点以上で流動結晶化させたアイソタクチックポリプロ ピレンの構造と物性の解析 |
| 27770 | 118 | 3357 | 08B2 | 田中 智子 江崎グリコ(株) | 公開技報 | 兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 3 号 発行年 2014 頁 36-38 | エナメル質に形成された初期むし歯(初期う蝕)の再石 灰化過程におけるその微細構造回復に与えるリン酸化オ リゴ糖カルシウムの影響の時空間的解析 |
| 27667 | 11B 12A | 3250 | 24XU | 嶺重 温 兵庫県立大学 | 公開技報 | 兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 3 号 発行年 2014 頁 16-21 | アパタイト型イオン伝導体の粒界特性評価 |

兵庫県ビームライン年報・成果集

| 27666 | 11В 12В | 3209 | 24 | 菅野 宏明 三井化学(株) | 公開技報 | 兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 3 号 発行年 2014 頁 13-15 | マイクロビーム広角X線散乱法を用いたポリプロピレンの フィルムキャスティング計算機シミュレーションの評価 |
|-------|--------------------------|----------------------|--------------|--------------------------------|------|--|--|
| 27665 | 12A 12B | 3102 | 24XU | 尾身 博雄 NTT日本電信電話 (株) | 公開技報 | 兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 2 号 発行年 2013 頁 44-48 | Mixture Formation of Er _x Yb _{2-x} Si ₂ O ₇ and Er _x Yb _{2-x} O ₃ on Si for Broadening the C-band in an Optical Amplifier |
| 27641 | 11B 12B | 3209 | 24XU | 菅野 宏明 三井化学(株) | 公開技報 | 兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 3 号 発行年 2014 頁 13-15 | マイクロビーム広角X線散乱法を用いたポリプロピレンの フィルムキャスティング計算機シミュレーションの評価 |
| 27619 | 12B 13B | 3331 | 08B2 | 山本 友之 日本合成化学工業 (株) | 公開技報 | 兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 3 号 発行年 2014 頁 22-25 | ポリビニルアルコールを用いたアクリル系エマルション 皮膜の小角X線散乱(SAXS)による構造解析 |
| 27618 | 13A 13B | 3330 | 08B2 | 首藤 靖幸 住友ベークライト (株) | 公開技報 | 兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 3 号 発行年 2014 頁 26-28 | <i>In-situ</i> Quick-XANES測定による金属ナノ粒子焼結過程 における銅価数変化の観察 |
| 27605 | 12A 12B 13A | 3346 | 08B2 | 戸田 昭夫 日本電気(株) | 原著論文 | J. of the Electrochemical Society 巻 161 号 14 発行年 2014 頁 A2237- A2242 | Remarkable Charge-Discharge Mechanism for a Large Capacity in Fe-containing Li ₂ MnO ₃ Cathodes |
| 27531 | 14A | 3264 | 24XU | 伊藤 廉 (株)ミルボン | 招待講演 | 第11回産業利用報告会 2014.09.05、姫路 | 加齢に伴う毛髪内密度の変化とX線CTによる観察 |
| 27474 | 12B 13B | 3331 | 08B2 | 山本 友之 日本合成化学工業 (株) | ロ頭/ポ | 高分子討論会 2014.09.24-09.26、長崎 | 選択溶媒によるナノマトリックス構造を有するポリビニ ルアルコール保護コロイド皮膜のモルフォロジー変化 |
| 27405 | 11B 12B | 3230 | 24XU | 澤部 孝史 (一財)電力中央 研究所 | 公開技報 | 兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 3 号 発行年 2014 頁 7-12 | マイクロビームX線を利用した燃料被覆管材の酸化膜の局 所応力解析手法の検討 |
| 27404 | 11В | 3318 | 08B2 | 山崎 輝昌 旭化成(株) | 公開技報 | 兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 3 号 発行年 2014 頁 3-6 | 粉末X線回折における無機化合物の評価–Feの異常散乱– |
| 27328 | 09B | 3322 | 08B2 | 山口 聡 (株)豊田中央 研究所 | 原著論文 | ECS Journal of Solid State Science and Technology 巻 2 号 8 発行年 2013 頁 N3092- N3097 | Dislocation Conversion in 4H-SiC Crystals Grown by Metastable Solvent Epitaxy |
| 27184 | 12A | 3102 | 24XU | 尾身 博雄 NTT日本電信電話 (株) | 原著論文 | Optical Materials Express 巻 4 号 9 発行年 2014 頁 1747-1755 | Simultaneous Light Emissions from Erbium-Thulium Silicates and Oxides on Silicon in the Second and Third Telecommunications Bands |
| 27165 | 13A 13B | 3102 | 24XU | 尾身 博雄 NTT日本電信電話 (株) | 原著論文 | Nano Research Letters 巻 9 号 1 発行年 2014 頁 356 | Scandium Effect on the Luminescence of Er-Sc Silicates Prepared from Multi-Nanolayer Films |
| 26754 | 12A 12B 13A 13B | 3366 | 08B2 | 岸本 浩通 住友ゴム工業(株) | 原著論文 | Doctor Thesis (The University of Tokyo) | Study on Hierarchical Spatio-Temporal Structure of Rubber Composite with Synchrotron X-rays and Neutron |
| 26020 | 13A | 3326 | 08B2 | 鈴木 拓也 (株) 三菱化学 科技術研究センター | 公開技報 | 兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 2 号 発行年 2014 頁 25-27 | 有機薄膜材料のX線散乱構造解析 |
| 25945 | 10B 11A 11B | 3200 | 24XU | 篭島 靖 兵庫県立大学 | 公開技報 | 兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 2 号 発行年 2013 頁 35-43 | Inclined-incidence Microprism-array Optical Device for Prefocusing Hard X-ray Beams |
| 25902 | 10A 10B 11A 11B | 3200 | 24XU | 篭島 靖 兵庫県立大学 | 原著論文 | Journal of Synchrotron Radiation 巻 21 号 2 発行年 2014 頁 446-448 | Point Spread Function Measurement of an X-ray Beam Focused by a Multilayer Zone Plate with Narrow Annular Aperture |
| 25864 | 11B 11B | 3248 3359 | 24XU 08B2 | 鈴木 賢紀 大阪大学大学 | 公開技報 | 兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 2 号 発行年 2014 頁 53-57 | Crを含む酸化鉱物相におけるCrイオン近傍の局所微細構 造の解析 |
| 25762 | 12B | 3302 | 08B2 | 李 雷 (公財) ひょうご 科学技術協会 | 公開技報 | 兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 2 号 発行年 2014 頁 21-24 | BL08B2における空間分解XAFS整備現状 |
| 25755 | 11B 11B 12A 12B | 3353 3233 3253 | 08B2 24XU | 横山 和司 (公財)ひょうご 科学技術協会 | 公開技報 | 兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 2 号 発行年 2014 頁 58-62 | マイクロXAFS光学系と実験装置のスタディ |
| 25753 | 12A 12B 12B | 3229 3330 | 24XU 08B2 | 首藤 靖幸 住友ベークライト (株) | 公開技報 | 兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 2 号 発行年 2013 頁 31-34 | 小角X線散乱法と逆モンテカルロ法を用いた構造発色 フィルムの構造解析 |
| 25750 | 12B 13A | 3306 | 08B2 | 松下 忠史 旭化成(株) | 公開技報 | 兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 2 号 発行年 2014 頁 49-52 | 高立体規則性ポリプタジエン系材料の構造と特性 – X線 散乱解析による一軸伸長結晶化挙動の観察 – |
| 25749 | 11B 12A 12B | 3247 | 24XU | 中野 真也 日東電工(株) | 公開技報 | 兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 2 号 発行年 2014 頁 28-30 | 4 次元X線CTを用いたポリマーフォームの気泡形成挙動 観察 |

Status Report of Hyogo-Beamlines with Research Results, Vol. 3 (2014)

| 25650 | 11A | 3203 | 24XU | 高野 秀和 兵庫県立大学 | 原著論文 | Applied Physics Letters 巻 104 号 2 発行年 2014 頁 023108 | Hard X-ray Nanoimaging Method Local Diffraction from Metal Wire |
|-------|--|--------------|--------------|--------------------------------------|-------|--|--|
| 25255 | 13A 12B 12A | 3203 | 24XU | 高野 秀和 兵庫県立大学 | 招待講演 | The 12th Symposium on X-ray Imaging Optics 2013.11.18-11.20、大阪 | Development of Total Reflection Zone Plate for Hard X-ray Focusing |
| 25254 | 12A 11B 12A 11B | 3247 3203 | 24XU | 中野 真也 日東電工(株) 高野 秀和 兵庫県立大学 | ·原著論文 | Journal of Physics: Conference Series 巻 463 号 発行年 2013 頁 012025 | Development of Real-Time X-ray Microtomography System |
| 25030 | 11В | 3330 | 08B2 | 首藤 靖幸 住友ベークライト (株) | ロ頭/ポ | The 5th RMC Conference 2012.09.20-09.22, Budapest, Hungary | Structures of Colloidal Silica in Acrylic Network Films |
| 25029 | 11A 10B 10A 09B 09A | 3330 | 08B2 | 佐藤 健太 妹尾 政宣 住友ベークライト (株) | ロ頭/ポ | 15th International Small-Angle Scattering Conference 2012.11.18-11.23, Sydney, Australia | Elucidation of Correlation between Structure and Optical Properties in Nanoslilica Composite |
| 25006 | 11B 10B 10A 09B | 3329 | 08B2 | 立石 純一郎 (株)アシックス | 公開技報 | 兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 1 号 発行年 2012 頁 41-43 | X線CTによるポリマーフォームのセル構造観察 |
| 24947 | 13A 12B | 3202 | 24XU | 津坂 佳幸 兵庫県立大学 | ロ頭/ポ | 秋季応用物理学会学術講演会 2013.09.16-09.20、京田辺 | 高平行度X線マイクロビームによる光導波路用Ge結晶の 結晶性評価 |
| 24936 | 12B 09B | 3200 | 24XU | 篭島 靖 丘庫県立大学 | ロ頭/ポ | 22nd International Congress on X- ray Optics and Microanalysis | Development of Linear and Circular Type MoSi ₂ /Si Multilayer Laue Lenses |
| 24899 | 12B 12A | 3326 | 08B2 | 鈴木 拓也 (株) 三菱化学 科技術研究センター | 公開技報 | 兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 1 号 発行年 2012 頁 39-40 | 有機半導体材料のX線散乱構造解析 |
| 24895 | 09B | 3322 | 08B2 | 山口 聡 (株)豊田中央 研究所 | ロ頭/ポ | 第13回サンビーム研究発表会/第10回 SPring-8産業利用報告会 2013.09.05-09.06、神戸 | 放射光トポグラフィによるSiCエピタキシャル膜中の転位 の観察 |
| 24885 | 12B 12A 11B | 3253 | 24XU | 横山 和司 (公財)ひょうご 科学技術協会 | 公開技報 | 兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 1 号 発行年 2012 頁 75-82 | マイクロXAFS光学系と実験装置のスタディ |
| 24881 | 12A 12A 11B | 3220 3325 | 24XU 08B2 | 中津 和弘 (株) 住化分析 センター | 公開技報 | 兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 1 号 発行年 2012 頁 51-53 | XAFSによるエネルギーデバイス材料の局所構造解析 |
| 24879 | 12A 11B | 3306 | 08B2 | 坂本 直紀 旭化成(株) | 公開技報 | 兵庫県ビームライン年報・成果集 巻1号 発行年 2012 頁 102-104 | 合成ゴムの構造と特性との相関性 — X線散乱解析によ る一軸伸長結晶化挙動の観察— |
| 24812 | 11B | 3249 3355 | 24XU 08B2 | 曽根 卓男 JSR(株) | 原著論文 | 日本ゴム協会誌 巻 86 号 8 発行年 2013 頁 249-255 | 小角X線散乱を用いた配合物中での充てん剤凝集構造の 解析-溶液重合SBR末端に導入した官能基の効果 |
| 24525 | 11B 11A | 3102 | 24XU | 尾身 博雄 NTT日本電信電話 (株) | 原著論文 | AIP Advances 巻 3 号 7 発行年 2013 頁 072122 | Light Emission from Lithium Silicates and Oxides for Optical Amplifiers on Silicon in the Extended Optical Communications Band |
| | 12B 12A | 3321 | 08B2 | | | | |
| 24494 | 12B 12A 11B 11A | 3237 | 24XU | 土田 秀一 (一財)電力中央 研究所 | 原著論文 | Journal of Applied Physics 巻 114 号 2 発行年 2013 頁 023511 | X-ray Microbeam Three-Dimensional Topography for Dislocation Strain-Field Analysis of 4H-SiC |
| 24360 | 11B 10A 09B | 3200 | 24XU | 篭島 靖 兵庫県立大学 | 総説 | 光学 巻 42 号 6 発行年 2013 頁 289-295 | ナノファブリケーション技術によるX 線光学素子開発 ―フレネルゾーンプレート系X 線集光素子について― |
| 23955 | 10B 11A | 3200 | 24XU | 篭島 靖 兵庫県立大学 | 原著論文 | Journal of Applied Physics 巻 113 号 21 発行年 2013 頁 214314 | Constant-Pitch Microprism-Array Optical Device for Beam Condensers in Hard X-ray Synchrotron Radiation Beamlines |
| 23797 | 12B 12A | 3202 | 24XU | 津坂 佳幸 兵庫県立大学 | ロ頭/ポ | 春季応用物理学関係連合講演会 2013.03.27-03.30、厚木 | 放射光X線によるNaフラックス法GaN単結晶基板の結晶 性評価 |
| 23769 | 11B 11A 10B 10A 09B 09A | 3202 | 24XU | 津坂 佳幸 兵庫県立大学 | 公開技報 | 兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 1 号 発行年 2012 頁 57-60 | 高平行度X線マイクロビームの形成とその応用研究 |
| 23768 | 118 | 3205 | 24XU | 中川 武志 (株) 東レリサーチ | 公開技報 | 兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 1 号 発行年 2012 頁 105-107 | リチウムイオン電池正極材の放電過程における局所構造 変化 |
| 23764 | 12A 11B | 3204 | 24XU | 戸田 昭夫 日本電気(株) | 公開技報 | 兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 1 号 発行年 2012 頁 98-101 | リチウムイオンニ次電池の負極におけるMn分布のマイク ロビームXRF法による評価 |

兵庫県ビームライン年報・成果集

| | 12A | 3256 | 24XU | | | | |
|---|---|--|--|---|--|---|---|
| 23760 | 12A 11B 11A | 3352 | 08B2 | 大江 裕彰 東洋ゴム工業 (株) | 公開技報 | 兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 1 号 発行年 2012 頁 48-50 | 放射光を利用したゴム材料中の階層構造追跡 |
| 23759 | 11B | 3255 | 24XU | 西野 孝 神戸大学 | 公開技報 | 兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 1 号 発行年 2012 頁 67-70 | 微小角入射X線回折法によるポリ-α-オレフィン/接着剤 界面の微細構造 |
| 23756 | 10B 10A 09B 11B 10B | 3229 | 24XU | 佐藤 健太 住友ベークライト | 公開技報 | 兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 1 号 発行年 2012 頁 44-47 | ナノフィラーコンポジット材の構造と物理特性との相関 解明 |
| | 10A 09B 09A | 3330 | 08B2 | (休) | | | |
| 23723 | 11B | 3203 | 24XU | 高野 秀和 兵庫県立大学 | 口頭/ポ | 日本放射光学会年会・放射光科学合同シ ンポジウム 2013.01.12-01.14、名古屋 | 軽元素試料観察のための走査型硬 X 線顕微鏡の開発 |
| 23468 | 08A 07B 07A | 3222 | 24XU | 向井 孝志 日亜化学工業(株) | 招待講演 | 第131回 結晶工学分科会研究会 2009.07.17、京都 | 放射光を利用した窒化物光半導体の評価 |
| 23451 | 12A 11B | 3102 | 24XU | 尾身 博雄 NTT日本電信電話 (株) | 原著論文 | AIP Advances 巻 3 号 4 発行年 2013 頁 042107 | Mixture Formation of $Er_xYb_{2*x}Si_2O_7$ and $Er_xYb_{2*x}O_3$ on Si for Broadening the C-band in an Optical Amplifier |
| 23340 | 11В 10В | 3331 | 08B2 | 山本 友之 日本合成化学工業 (株) | 公開技報 | 兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 1 号 発行年 2012 頁 33 | 小角X線散乱(SAXS)によるアクリル系エマルション粒子 および皮膜の構造解析 |
| 23323 | 11A 10B | 3203 | 24XU | 高野 秀和 兵庫県立大学 | 原著論文 | Japanese Journal of Applied Physics 巻 52 号 4 発行年 2013 頁 040204 | Simple Scanning Phase-Contrast X-ray Tomography Using Intensity Detectors |
| 23322 | 11B 11A 10B 10A 09B 09A | 3203 | 24XU | 高野 秀和 兵庫県立大学 | 公開技報 | 兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 1 号 発行年 2012 頁 61-66 | BL24XUにおけるマイクロビーム、マイクロイメージン グの高度化 |
| | 12A | | | 宮野 委和 | | 日本放射光学会年会・放射光科学会同シ | |
| 23320 | 11B | 3203 | 24XU | 兵庫県立大学 | 口頭/ポ | ンポジウム | リアルタイム4次元マイクロトモグラフィ法の開発 |
| 23320 | 11B 12A 11B | 3203 3203 | 24XU 24XU | 兵庫県立大学 高野 秀和 兵庫県立大学 | ロ頭/ポ | ンポジウム International Conference on X-ray Microscopy (XRM) 2012.08.05-08.10, Shanghai, China | リアルタイム4次元マイクロトモグラフィ法の開発 Development of Real-Time X-Ray Micro-CT System |
| 23320 23319 23318 | 11B 12A 11B 11A | 3203 3203 3203 | 24XU 24XU 24XU | 高野 秀和 兵庫県立大学 高野 秀和 兵庫県立大学 高野 秀和 兵庫県立大学 | □頭/ポ □頭/ポ □頭/ポ | ンボジウム International Conference on X-ray Microscopy (XRM) 2012.08.05-08.10, Shanghai, China 日本放射光学会年会・放射光科学合同シ ンボジウム 2012.01.06-01.09、鳥栖 | リアルタイム4次元マイクロトモグラフィ法の開発 Development of Real-Time X-Ray Micro-CT System X線ナノ集光用全反射ゾーンプレートの開発 |
| 23320 23319 23318 23149 | 11B 12A 11B 11A 10B 10A 09B | 3203 3203 3203 3203 | 24XU 24XU 24XU 24XU | 兵庫県立大学 高野 秀和 兵庫県立大学 高野 秀和 兵庫県立大学 高野 秀和 兵庫県立大学 電島 靖 兵庫県立大学 | □頭/ポ □頭/ポ □頭/ポ 公開技報 | ムー版A3J2F3AFA 版A3J2F4F3 しA3J2F4F3 しA3J2F4F3 しA3J2F4F3 しA3J2F4F3 しA3J2F4F4 UA3J2F4F4 UA3J2F4 UA3J2F4F4 UA3J2F4F4F4F4F4F4F4F4F4F4F4F4F4F4F4F4F4F4F4 | リアルタイム4次元マイクロトモグラフィ法の開発 Development of Real-Time X-Ray Micro-CT System X線ナノ集光用全反射ゾーンプレートの開発 硬X線ナノ集光用円形多層膜ゾーンプレートの製作と性能 評価 |
| 23320 23319 23318 23149 23052 | 118 12A 118 11A 10B 10A 09B 11B | 3203 3203 3203 3203 3200 3203 | 24XU 24XU 24XU 24XU 24XU | 兵庫県立大学 高野 秀和 兵庫県立大学 高野 秀和 兵庫県立大学 高野 秀和 兵庫県立大学 篭島 靖 兵庫県立大学 高野 秀和 兵庫県立大学 高野 秀和 兵庫県立大学 | □頭/ポ □頭/ポ □頭/ポ 公開技報 □頭/ポ | スポジウム International Conference on X-ray Microscopy (XRM) 2012.08.05-08.10, Shanghai, China 日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム 2012.01.06-01.09、鳥栖 兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 1 号 発行年 2012 頁 54-56 日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム 2013.01.12-01.14、名古屋 | リアルタイム4次元マイクロトモグラフィ法の開発 Development of Real-Time X-Ray Micro-CT System X線ナノ集光用全反射ゾーンプレートの開発 硬X線ナノ集光用円形多層膜ゾーンプレートの製作と性能 評価 硬X線集光ビームを用いたリソグラフィ法の研究 |
| 23320 23319 23318 23149 23052 23031 | 118 12A 118 11A 10B 10A 09B 11B 12B | 3203 3203 3203 3200 3200 3203 3202 | 24XU 24XU 24XU 24XU 24XU 24XU | 兵庫県立大学 高野秀和 兵庫県立大学 高野秀和 兵庫県立大学 電島 靖 兵庫県立大学 高野秀和 兵庫県立大学 高野秀和 兵庫県立大学 高野秀和 兵庫県立大学 高野秀和 兵庫県立大学 高野秀和 兵庫県立大学 | □頭/ポ □頭/ポ □頭/ポ 公開技報 □頭/ポ | スポジウム International Conference on X-ray Microscopy (XRM) 2012.08.05-08.10, Shanghai, China 日本放射光学会年会・放射光科学合同シンボジウム 2012.01.06-01.09、鳥栖 兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 1 号 発行年 2012 頁 54-56 日本放射光学会年会・放射光科学合同シンボジウム 2013.01.12-01.14、名古屋 日本放射光学会年会・放射光科学合同シンボジウム 2013.01.12-01.14、名古屋 2013.01.12-01.14、名古屋 | リアルタイム 4 次元マイクロトモグラフィ法の開発 Development of Real-Time X-Ray Micro-CT System X線ナノ集光用全反射ゾーンプレートの開発 硬X線ナノ集光用円形多層膜ゾーンプレートの製作と性能 評価 硬X線集光ビームを用いたリソグラフィ法の研究 ラウエゾーン型X線導波路の開発 |
| 23320 23319 23318 23149 23052 23031 22967 | 118 12A 118 11A 108 10A 09B 118 128 | 3203 3203 3203 3200 3200 3203 3202 3203 | 24XU 24XU 24XU 24XU 24XU 24XU 24XU | 兵庫県立大学 高野秀和 兵庫県立大学 高野秀和 京野秀和 兵庫県立大学 高野秀和 兵庫県立大学 高野秀和 兵庫県立大学 高野秀和 兵庫県立大学 高野秀和 兵庫県立大学 高野秀和 兵庫県立大学 高野秀和 兵庫県立大学 | □頭/ポ □頭/ポ □頭/ポ □頭/ポ □頭/ポ □頭/ポ | レボシウム International Conference on X-ray Microscopy (XRM) 2012.08.05-08.10, Shanghai, China 日本放射光学会年会・放射光科学合同シンボジウム 2012.01.06-01.09、鳥栖 兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 1 号 発行年 2012 頁 54-56 日本放射光学会年会・放射光科学合同シンボジウム 2013.01.12-01.14、名古屋 日本放射光学会年会・放射光科学合同シンボジウム 2013.01.12-01.14、名古屋 日本放射光学会年会・放射光科学合同シンボジウム 2013.01.12-01.14、名古屋 日本放射光学会年会・放射光科学合同シンボジウム 2013.01.12-01.14、名古屋 | リアルタイム4次元マイクロトモグラフィ法の開発 Development of Real-Time X-Ray Micro-CT System X線ナノ集光用全反射ゾーンプレートの開発 硬X線ナノ集光用円形多層膜ゾーンプレートの製作と性能 評価 硬X線集光ビームを用いたリソグラフィ法の研究 ラウエゾーン型X線導波路の開発 高感度硬X線結像顕微鏡光学系の開発 |
| 23320 23319 23318 23149 23052 23031 22967 22862 | 118 12A 118 118 11A 108 10A 09B 118 128 128 | 3203 3203 3203 3200 3200 3202 3202 3203 3203 | 24XU 24XU 24XU 24XU 24XU 24XU 24XU 24XU | 兵庫県立大学 高野秀和 兵庫県立大学 高野秀和 京野秀和 兵庫県立大学 高野秀和 兵庫県立大学 高野秀和 兵庫県立大学 高野秀和 兵庫県立大学 高野秀和 兵庫県立大学 高野秀和 兵庫県立大学 高野秀和 兵庫県立大学 高野秀丸 兵庫県立大学 高野秀丸 兵庫県立大学 高野秀丸 兵庫県立大学 | □頭/ポ □頭/ポ □頭/ポ □頭/ポ □頭/ポ □頭/ポ | レールなおりと子ムキム しなおりとう子(15) ンボジウム International Conference on X-ray Microscopy (XRM) 2012.08.05-08.10, Shanghai, China 日本放射光学会年会・放射光科学合同シンボジウム 2012.01.06-01.09、鳥栖 兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 1 号 発行年 2012 頁 54-56 日本放射光学会年会・放射光科学合同シンボジウム 2013.01.12-01.14、名古屋 日本放射光学会年会・放射光科学合同シンボジウム 2013.01.12-01.14、名古屋 日本放射光学会年会・放射光科学合同シンボジウム 2013.01.12-01.14、名古屋 日本放射光学会年会・放射光科学合同シンボジウム 2013.01.12-01.14、名古屋 日本放射光学会年会・放射光科学合同シンボジウム 2013.01.12-01.14、名古屋 | リアルタイム4次元マイクロトモグラフィ法の開発 Development of Real-Time X-Ray Micro-CT System X線ナノ集光用全反射ゾーンプレートの開発 硬X線ナノ集光用円形多層膜ゾーンプレートの製作と性能 評価 硬X線集光ビームを用いたリソグラフィ法の研究 ラウエゾーン型X線導波路の開発 高感度硬X線結像顕微鏡光学系の開発 高エネルギー用高アスペクト比多層膜ゾーンプレートの 設計 |
| 23320 23319 23318 23149 23052 23052 23031 22967 22862 22810 | 118 12A 118 11A 10B 10A 09B 11B 12B 12B 12B | 3203 3203 3203 3200 3200 3200 3202 3203 3200 33202 | 24XU 24XU 24XU 24XU 24XU 24XU 24XU 24XU | 兵庫県立大学 高野秀和 兵庫県立大学 高島、立大学 篭島、立大学 篭島、立大学 電島、立大学 低中県 研究所 | □頭/ポ □頭/ポ 公開技報 □頭/ポ □頭/ポ □頭/ポ □頭/ポ □頭/ポ | レールなおりと子ムキム しなおうじょ子とはシンボジウム International Conference on X-ray Microscopy (XRM) 2012.08.05-08.10, Shanghai, China 日本放射光学会年会・放射光科学合同シンボジウム 2012.01.06-01.09、鳥栖 兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 1 号 発行年 2012 頁 54-56 日本放射光学会年会・放射光科学合同シンボジウム 2013.01.12-01.14、名古屋 日本放射光学会年会・放射光科学合同シンボジウム 2013.01.12-01.14、名古屋 日本放射光学会年会・放射光科学合同シンボジウム 2013.01.12-01.14、名古屋 日本放射光学会年会・放射光科学合同シンボジウム 2013.01.12-01.14、名古屋 日本放射光学会年会・放射光科学合同シンボジウム 2013.01.12-01.14、名古屋 日本放射光学会年会・放射光科学合同シンボジウム 2013.01.12-01.14、名古屋 500び関連ワイドギャップ半導体研究 会第21回講演会 2012.11.19-11.21、大阪市 | リアルタイム4次元マイクロトモグラフィ法の開発 Development of Real-Time X-Ray Micro-CT System X線ナノ集光用全反射ゾーンプレートの開発 硬X線ナノ集光用円形多層膜ゾーンプレートの製作と性能 評価 硬X線集光ビームを用いたリソグラフィ法の研究 ラウエゾーン型X線導波路の開発 高感度硬X線結像顕微鏡光学系の開発 高エネルギー用高アスペクト比多層膜ゾーンプレートの 設計 4H-SiC中のc+aパーガースペクトルを有する貫通転位の 同定 |
| 23320 23319 23318 23149 23052 23052 23031 22967 22862 22810 22076 | 118 12A 118 12A 118 11A 108 10A 09B 118 12B 12B 12B 12B 12B 12B 12B | 3203 3203 3203 3200 3200 3202 3203 3202 33202 33202 33202 33222 | 24XU 24XU 24XU 24XU 24XU 24XU 24XU 24XU | 兵庫県立大学 高野秀和 兵庫県立大学 高島立大学 電島、立大学 電島、立大学 低牛県の一路 中央 研究所 戸田 昭夫 日本電気(株) | □頭/ポ □頭/ポ 公開技報 □頭/ポ □頭/ポ □頭/ポ □頭/ポ □頭/ポ 「頭/ポ 「 □頭/ポ 「 「 「 「 「 「 「 「 「 「 「 「 「 | レールなおりと子ムキム しなおうじょ子とはシンボジウム International Conference on X-ray Microscopy (XRM) 2012.08.05-08.10, Shanghai, China 日本放射光学会年会・放射光科学合同シンボジウム 2012.01.06-01.09、鳥栖 兵庫県ビームライン年報・成果集 巻 1 号 発行年 2012 頁 54-56 日本放射光学会年会・放射光科学合同シンボジウム 2013.01.12-01.14、名古屋 日本放射光学会年会・放射光科学合同シンボジウム 2013.01.12-01.14、名古屋 日本放射光学会年会・放射光科学合同シンボジウム 2013.01.12-01.14、名古屋 日本放射光学会年会・放射光科学合同シンボジウム 2013.01.12-01.14、名古屋 日本放射光学会年会・放射光科学合同シンボジウム 2013.01.12-01.14、名古屋 日本放射光学会年会・放射光科学合同シンボジウム 2013.01.12-01.14、名古屋 500.01.12-01.14、名古屋 500.01.12-01.14、名古屋 500.01.12-01.14、名古屋 50.02.01.12-01.14、名古屋 50.02.01.11.19-11.21、大阪市 50.02.01.11.19-11.21、大阪市 50.02.01.11.19-11.21、大阪市 50.02.01.11.19-11.21、大阪市 50.02.01.11.19.01.21.01.14.01.01.01.01.01.01.01.01.01.01.01.01.01. | リアルタイム 4 次元マイクロトモグラフィ法の開発 Development of Real-Time X-Ray Micro-CT System X線ナノ集光用全反射ゾーンプレートの開発 硬X線ナノ集光用円形多層膜ゾーンプレートの製作と性能 評価 で マンジーン型X線導波路の開発 高感度硬X線結像顕微鏡光学系の開発 高エネルギー用高アスペクト比多層膜ゾーンプレートの 設計 4H-SiC中のc+aパーガースペクトルを有する貫通転位の 同定 Drastically Improved Performances of Graphite/Li _{1.26} Mn _{0.52} Fe _{0.22} O ₂ Cell with Stepwise Pre- Cycling Treatment that Causes Peroxide Forming |

| 21466 | 11B 11A 11B 11A 3237 10B | 08B2 24XU | 土田 秀一 (一財)電力中央 研究所 | 原著論文 | Applied Physics Express 巻 5 号 6 発行年 2012 頁 061301 | X-ray Microbeam Three-Dimensional Topography Imaging and Strain Analysis of Basal-Plane Dislocations and Threading Edge Dislocations in 4H-SiC |
|-------|---|--------------|--------------------------|------|--|---|
| 21221 | 11B 11A 3200 | 24XU | 篭島 靖 兵庫県立大学 | ロ頭/ポ | 日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム | CT再構成法によるX線円形多層膜ラウエレンズの集光特性評価 |

利用実験課題リスト(BL08B2)

※JASRI No.の赤数字は、成果公開の基準を満たす成果(査読付き論文または研究成果集)

| 201 | 4 A |
|-----|------------|
|-----|------------|

| 課題番号 | 実験責任者 | 所属機関 | 課題名 | JASRI No. | | | | | | | |
|------|---------------|---------------|-------------------------|-----------|-------|-------|-------|-------|--------------------|------|-------|
| 2206 | 本 百 小十 | | 高立体規則性ポリブタジエン系材料のX線散 | | | | | | | | |
| 3306 | ラ永公大 | | 乱による構造解析 | | | | | | | | |
| 3319 | 津坂 佳幸 | 兵庫県立大学 | 次世代半導体基板のトポグラフィ観察 | | | | | | | | |
| 3320 | 東口 光春 | 旭化成(株) | XAFSによる複合金属酸化物の構造解析 | | | | | | | | |
| 2221 | ⊥⊓∓ | | トポグラフィ測定による4H-SiCエピタキシャ | | | | | | | | |
| 3321 | 工田 労一 | (公則)電力中央研究所 | ル膜中の欠陥評価 | | | | | | | | |
| 0004 | | | 小角X線散乱測定によるエネルギーデバイス | | | | | | | | |
| 3324 | 高原 達大 | (株) 住化分析センター | 材料のナノ構造解析 | | | | | | | | |
| 0005 | | | XAFSによるエネルギーデバイス材料の局所 | 07001 | | | | | | | |
| 3325 | 高原 | 局原 達天 | 局原 達天 | 局原 達天 | 局原 達天 | 局原 達天 | 局原 達天 | 高原 達大 | 高原 達大 (株) 住化分析センター | 構造解析 | 27991 |
| 2200 | | (株)三菱化学科学技術研究 | | | | | | | | | |
| 3320 | 莿不 拍也 | センター | 月 () () | | | | | | | | |
| 2220 | 关辞 诗中 | | 半導体パッケージ用封止樹脂の熱硬化過程に | | | | | | | | |
| 3330 | 目膝 項辛 | 住友ページライト(休) | おける高次構造変化その場観察 | | | | | | | | |
| 2240 | | | 次世代リチウムイオン二次電池材料の構造解 | 20057 | | | | | | | |
| 3340 | 户田 昭天 | | 析 | 28057 | | | | | | | |
| 3352 | 大江 裕彰 | 東洋ゴム工業(株) | 放射光を利用したゴム材料中の階層構造追跡 | | | | | | | | |
| 3354 | 横山 和司 | 兵庫県立大学 | 陶磁器釉薬の発色機構の解明 | | | | | | | | |
| 3366 | 岸本 浩通 | 住友ゴム工業(株) | ゴム中のフィラー階層構造のSAXS解析 | | | | | | | | |
| 3373 | 高原 達夫 | (株)住化分析センター | 放射光XRDによる機能性材料の精密構造解析 | 27993 | | | | | | | |
| 3381 | 久保渕 啓 | (株)日産アーク | DSC/USAXSによるポリマーの高次構造解析 | | | | | | | | |

| 課題番号 | 実験責任者 | 所属機関 | 課題名 | JASRI No. |
|------|--------|---------------|-------------------------|-----------|
| 3306 | 今泉 公夫 | 旭化成(株) | 高分子構造の小角X線散乱測定6 | |
| 3319 | 津坂 佳幸 | 兵庫県立大学 | 次世代半導体基板のトポグラフィ観察 | |
| 3320 | 東口 光春 | 旭化成(株) | XAFSによる複合金属酸化物の構造解析 | |
| 2221 | +田 禾二 | (八时) 雪力山山研究所 | トポグラフィ測定による4H-SiCエピタキシャ | |
| 5521 | | | ル膜中の欠陥評価 | |
| 2224 | 宣百 法土 | (株) 住化公析センター | 小角X線散乱測定によるエネルギーデバイス | |
| 5524 | 同尿 连入 | | 材料のナノ構造解析 | |
| 3325 | 三百 法丰 | (株) 住化分析センター | XAFSによるエネルギーデバイス材料の局所 | 27001 |
| 5525 | 同床 连八 | | 構造解析 | 21331 |
| 3326 | 鈴木 拓也 | (株)三菱化学科学技術研究 | 有機薄膜材料のX線散乱構造解析 | |
| | | センター | | |
| 3329 | 立石 純—郎 | (株) アシックス | 圧縮変形下におけるポリマーフォームのX線イ | |
| | | | メージング | |
| 3330 | 古藤 诗去 | 住友ベークライト(件) | ナノフィラーコンポジット材のフィラーの構 | 27618 |
| | 日旅 明干 | | 造および分散状態の解明 | 27010 |
| 3331 | 山木 友之 | 日本会成化学工業 (株) | ポリビニルアルコール系樹脂およびアクリル | 27474 |
| 3331 | | | 系樹脂のナノ構造解析 | 27619 |
| 22/6 | 百田 叼土 | 口木雪与(杵) | 次世代リチウムイオン二次電池向け電極材料 | 28057 |
| 5540 | | | の構造解析 | 20057 |
| 3352 | 大江 裕彰 | 東洋ゴム工業(株) | 放射光を利用したゴム材料中の階層構造追跡 | |

Status Report of Hyogo-Beamlines with Research Results, Vol. 3 $\left(2014\right)$

| 3366 | 岸本 浩通 | 住友ゴム工業(株) | ゴム中のフィラー階層構造のSAXS解析 | 26754 |
|------|-------|-------------|--------------------------------|-------|
| 3373 | 高原 達夫 | (株)住化分析センター | 放射光XRDによる機能性材料の精密構造解析 | 27993 |
| 3375 | 北原 周 | (株)コベルコ科研 | 異常小角散乱をもちいた、合金中の析出相の 観察(l) | |
| 3377 | 松井 純爾 | 兵庫県立大学 | フィルム以外の感光材を用いた高解像度X線 トポグラフィ | |

2013A

| 課題番号 | 実験責任者 | 所属機関 | 課題名 | JASRI No. |
|------|--------------|----------------|---|-----------|
| 3306 | 松下 忠史 | 旭化成(株) | 高分子構造の小角X線散乱測定5 | 25750 |
| 3319 | 横山 和司 | 放射光ナノテクセンター | 次世代半導体基板のトポグラフィ観察 | |
| 3320 | 東口 光春 | 旭化成(株) | XAFSによる複合金属酸化物の構造解析 | |
| 2221 | 上口 禾 | | トポグラフィ測定による4H-SiCエピタキシャ | |
| 3321 | 工田 労一 | | ル膜中の欠陥評価 | |
| 2225 | 立瓦 净土 | | XAFSによるエネルギーデバイス材料の局所 | 27001 |
| 3325 | 高原 连大 | (休)注化分析センター | 構造解析 | 27991 |
| 2226 | | (株)三菱化学科学技術研究 | 左機葉時は判めと約時も基本的に | 26020 |
| 3320 | 如个 抱也 | センター | 日 () 月) 日 () 月) 日 () 月) 日 () 月) 日 () 月) 日 () 日) 日 () 日) 日 () 日) 日 () 日) 日 | 20020 |
| 2220 | 关辞 辞子 | (なちゃ、 クライト (株) | ナノフィラーコンポジット材のフィラーの構 | 07610 |
| 3330 | 目膝 項羊 | 住友ページライト(休) | 造および分散状態の解明 | 27010 |
| 2246 | | | 次世代リチウムイオン二次電池向け電極材料 | 27605 |
| 3340 | 户田 昭天 | | の構造解析 | 27005 |
| 3352 | 大江 裕彰 | 東洋ゴム工業(株) | 放射光を利用したゴム材料中の階層構造追跡 | |
| 3366 | 岸本 浩通 | 住友ゴム工業(株) | ゴム中のフィラー階層構造のSAXS解析 | 26754 |
| | | | Ni基合金表面に形成される酸化物と水素の相 | |
| 3372 | 小林 高揚 | 三菱重工業(株) | 聞を解明するためのXAFS測定による考察そ | |
| | | | Ø 2 | |
| 3373 | 高原 達夫 | (株)住化分析センター | 放射光XRDによる機能性材料の精密構造解析 | 27993 |
| 2275 | | | 異常小角散乱をもちいた、合金中の析出相の | |
| 33/5 | 小尿同 | | 観察(I) | |

| 課題番号 | 実験責任者 | 所属機関 | 課題名 | JASRI No. |
|------|--------|-----------------------|-------------------------------------|----------------|
| 3302 | 李雷 | (公財)ひょうご科学技術協会 | BL08B2 XAFSステーションの調整 | 25762 |
| 3306 | 松下 忠史 | 旭化成(株) | 高分子構造の小角X線散乱測定4 | 25750 |
| 3318 | 東口 光晴 | 旭化成(株) | 粉末X線回折における無機化合物の評価 | |
| 3319 | 横山 和司 | (公財)ひょうご科学技術協会 | 次世代半導体基板のトポグラフィ観察 | |
| 3320 | 東口 光晴 | 旭化成(株) | XAFSによる複合金属酸化物の構造解析 | |
| 3321 | 土田 秀一 | (一財)電力中央研究所 | トポグラフィ測定による4H-SiCエピタ キシャル膜中の欠陥評価 | 24494 |
| 3325 | 中津 和弘 | (株)住化分析センター | XAFSによるエネルギーデバイス材料の局所 構造解析 | 27991 |
| 3326 | 鈴木 拓也 | (株)三菱化学科学技術研究セ ンター | 有機半導体材料のX線散乱構造解析 | 24899 |
| 3329 | 立石 純一郎 | (株)アシックス | プラスチックフォーム材のX線イメージング | |
| 3330 | 首藤 靖幸 | 住友ベークライト(株) | ナノフィラーコンポジット材における粒子分 散構造の変化の観察 | 25753 |
| 3331 | 山本 友之 | 日本合成化学工業(株) | ポリビニルアルコール系樹脂およびアクリル 系樹脂のナノ構造解析 | 27474 27619 |

兵庫県ビームライン年報・成果集

| 33/0 | 荷畅 安阳 | (株)三井化学分析センター | 合成触媒およびその触媒により合成された材 | 2777/ |
|------|--------------|----------------|------------------------|-------|
| 5540 | | (体)二升化子力初ピンター | 料の構造解析 | 21114 |
| 2245 | 尼白 捕姓 | 口木電信電手(株) | 希土類添加シリケイトの材料設計と発光増強 | |
| 5545 | 尼夕侍姓 | | 機構の解明 | |
| 2246 | | | 次世代リチウムイオン電池用電極材料の構造 | 27605 |
| 3340 | | | 解析 | 27005 |
| 3352 | 大江 裕彰 | 東洋ゴム工業(株) | 放射光を利用したゴム材料中の階層構造追跡 | |
| 2250 | | 土阪土営 | Crを含有する酸化物鉱物におけるCrイオンの | |
| 3309 | 聊个 貝札 | 八阪八子 | 近傍の配位構造の解析 | |
| 3366 | 岸本 浩通 | 住友ゴム工業(株) | ゴム中の階層構造解析 | 26754 |
| 3368 | 漆原 良昌 | (公財)ひょうご科学技術協会 | X線CTによる宝石サンゴの骨軸構造解析 | |
| 3371 | 平岩 美央里 | パナソニック(株) | X線トポグラフによるGaN中結晶欠陥の評価 | 28147 |
| | | | PWR原子力発電プラント一次系水中における | |
| 3372 | 小林 高揚 | 三菱重工業(株) | 溶存水素濃度に依存したニッケル基合金表面 | |
| | | | 酸化物の構造評価 | |

2012A

| 課題番号 | 実験責任者 | 所属機関 | 課題名 | JASRI No. |
|------|------------------|------------------|-----------------------|-----------|
| 3306 | 坂本 直紀 | 旭化成(株) | 高分子構造の小角X線散乱測定3 | 24879 |
| 3318 | 東口 光春 | 旭化成(株) | 粉末X線回折による無機化合物の評価 | |
| 2221 | 1 m 4 | | トポグラフィ測定による4H-SiCエピタ | 04404 |
| 3321 | 工田 労一 | (一別)電力中央研究所 | キシャル膜中の欠陥評価 | 24494 |
| 2225 | 山津 印2/ | (株)分化公長わいわ | XAFSによるエネルギーデバイス材料の局所 | 24001 |
| 3325 | 中洋和54 | (休)11115万111センター | 構造解析 | 24881 |
| 2226 | 终末 告告 | (株)三菱化学科学技術研究 | 方機半道休材料のV線勘利構造留析 | 24900 |
| 3320 | 파가 건 년 | センター | 有成十等体材料の入脉取む構造所加 | 24099 |
| 3329 | 立石 純一郎 | (株)アシックス | プラスチックフォーム材のX線イメージング | |
| 2246 | | | 次世代リチウムイオン電池用電極材料の構造 | 27605 |
| 3340 | | | 解析 | 27005 |
| 3352 | 大江 裕彰 | 東洋ゴム工業(株) | 放射光を利用したゴム材料中の階層構造追跡 | 23760 |
| 3365 | 中前 勝彦 | (公財)ひょうご科学技術協会 | 天然ゴム結晶の応力下での変形挙動の解析 | 27988 |
| 2266 | | (たちづん工業 (株) | SAXS法を用いたゴム中のフィラー分散状態 | 26754 |
| 3300 | 片中 后週 | | の解析 | 20704 |

| 課題番号 | 実験責任者 | 所属機関 | 課題名 | JASRI No. |
|------|--------|---------------|---------------------------|-----------|
| 3306 | 坂本 直紀 | 旭化成(株) | 高分子相分離構造の小角X線散乱測定2 | 24879 |
| 3318 | 山崎 輝昌 | 旭化成(株) | 粉末X線回折による無機化合物の評価 | 27404 |
| 2221 | 十日 未 | | トポグラフィ測定による4日-SiCエピタ | 21466 |
| 3321 | 工田 秀一 | (一刻)電力中关研究所 | キシャル膜中の欠陥評価(BL08-2011A) | 21400 |
| 2224 | 山津 知己 | (株) 付化公析センター | 小角X線散乱測定によるエネルギーデバイス | 27770 |
| 5524 | | (株)住宅方術センター | 材料のナノ構造解析 | 21119 |
| 2225 | 古津 知己 | (株) 付化公析センター | XAFSによるエネルギーデバイス材料の局所 | 2/001 |
| 5525 | | (株)住宅方術センター | 構造解析 | 24001 |
| 2226 | 伊杜 空之 | (株)三菱化学科学技術研究 | しょうしんオンニン電池in situV線回転測字 | 27776 |
| 3320 | 伊竹丛之 | センター | りアウムイオン二次電池III-SILUX線回折測定 | 21110 |
| 3329 | 立石 純一郎 | (株)アシックス | プラスチックフォーム材のX線イメージング | 25006 |
| 2220 | 水幕 钟中 | | ナノフィラーコンポジット材の変形挙動と物 | 25030 |
| 3330 | 日膝 绢羊 | 注反ハーシリイト(休) | 理特性との相関解明 | 23756 |

Status Report of Hyogo-Beamlines with Research Results, Vol. 3 (2014)

| 3331 | 山本 友之 | 日本合成化学工業(株) | ポリビニルアルコール系樹脂およびアクリル 系樹脂のナノ構造解析 | 23340 |
|------|-------|----------------|---|-------|
| 3340 | 菅野 宏明 | (株)三井化学分析センター | 合成触媒およびその触媒により合成された材料の構造解析 | 27774 |
| 3346 | 戸田 昭夫 | 日本電気(株) | 次世代リチウムイオン電池用電極材料の構造 解析 | 22076 |
| 3352 | 大江 裕彰 | 東洋ゴム工業(株) | 放射光を利用したゴム材料中の階層構造追跡 | 23760 |
| 3353 | 横山 和司 | (公財)ひょうご科学技術協会 | 電池電極材料の構造研究 | 25755 |
| 3355 | 曽根 卓男 | JSR(株) | 末端変性SBRを用いたゴム組成物中でのシ リカ凝集構造の解析 | 24812 |
| 3356 | 河辺 雅義 | (株)日東分析センター | ネオジム磁石の水素吸蔵離脱反応の解明 | 28149 |
| 3357 | 田中 智子 | 江崎グリコ(株) | エナメルに形成された初期虫歯の再石灰化過 程におけるその微細構造回復に与えるリン酸 オリゴ糖カルシウムの影響の時空間的解析 | 27770 |
| 3359 | 鈴木 賢紀 | 大阪大学 | Crを含有する酸化物鉱物におけるCrイオンの 近傍の配位構造の解析 | 25864 |
| 3360 | 荻野 千秋 | 神戸大学 | セルロース構造緩和試料の構造解析 | 27987 |
| 3363 | 上野 勝之 | 参天製薬(株) | 水中での温度変化による眼内レンズの分子構 造変化の解析 | 27777 |

利用実験課題リスト(BL24XU)

※JASRI No.の赤数字は、成果公開の基準を満たす成果(査読付き論文または研究成果集)

2014A

| 課題番号 | 実験責任者 | 所属機関 | 課題名 | JASRI No. |
|-----------|---------------------------------------|----------------|---------------------------------------|-----------|
| 2102 | 日白 博姓 | 口木雨/佘雨洋(株) | SiO ₂ -Si界面構造制御によるナノ構造形成に関 | |
| 5102 | 佬牙 時雄 | 口半电信电站(休) | する研究 | |
| 3200 | 篭島 靖 | 兵庫県立大学 | X線顕微鏡の高度化と応用に関する研究 | |
| 2202 | 爭苛 在中 | 反唐闾立十 贷 | 高平行度X線マイクロビームの形成とその応用 | |
| 3202 | 洋坝 住辛 | 共庫県立八子 | 研究 | |
| 2202 | 百眠 禾和 | F 唐圓立十尚 | X線マイクロイメージング技術の高度化及び応 | |
| 3203 高野 | ————————————————————————————————————— | 用15 | | |
| 3253 | 横山 和司 | 兵庫県立大学 | マイクロXAFS光学系と実験装置のスタディ | |
| 3264 | 伊藤 廉 | (株)ミルボン | 加齢毛髪の内部構造変化に関する研究 | 27531 |
| 2205 | 堀川 知う | グローバルウェーハズ・ | 放射光X線マイクロビームによるSiウェーハ表 | |
| 5205 | 地川 省之 | ジャパン(株) | 層深さ方向における結晶歪み解析 | |

2013B

| 課題番号 | 実験責任者 | 所属機関 | 課題名 | JASRI No. |
|------|-------|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------|
| 2102 | 日白 捕姓 | | SiO ₂ -Si界面構造制御によるナノ構造形成に関 | 27165 |
| 3102 | 尼夕 時畑 | 口半电信电站(休) | する研究 | 27100 |
| 3200 | 篭島 靖 | 兵庫県立大学 | X線顕微鏡の高度化と応用に関する研究 | |
| 2202 | 净垢 住寺 | 氏康俱去十尚 | 高平行度X線マイクロビームの形成とその応用 | |
| 3202 | 洋坝 住羊 | 兴津宗立入子 | 研究 | |
| 3203 | 宣略 禾和 | 氏康俱立大学 | X線マイクロイメージング技術の高度化及び応 | |
| 3203 | 同封乃们 | ————————————————————————————————————— | 用14 | |
| 3204 | 戸田 昭夫 | 日本電気(株) | 次世代リチウムイオン電池用電極の構造解析 | 27775 |
| 3247 | 中野 真也 | 日東電工(株) | フィラー含有高分子材料の内部構造観察 | |
| 2240 | 给未感幻 | 十四十世 | クロムを有する酸化物鉱物におけるクロム原 | |
| 3240 | 聊小 貝花 | | 子近傍の局所構造の解析 | |
| 3253 | 横山 和司 | 放射光ナノテクセンター | マイクロXAFS光学系と実験装置のスタディ | |

2013A

| 課題番号 | 実験責任者 | 所属機関 | 課題名 | JASRI No. |
|------|-------|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------|
| 2102 | 日白 博林 | | SiO ₂ -Si界面構造制御によるナノ構造形成に関 | 07165 |
| 3102 | 尾牙 降艇 | | する研究 | 27100 |
| 3200 | 篭島 靖 | 兵庫県立大学 | X線顕微鏡の高度化と応用に関する研究 | |
| 2202 | 爭苛 在中 | 氏库俱立士学 | 高平行度X線マイクロビームの形成とその応用 | 24047 |
| 3202 | 洋坝 住辛 | ————————————————————————————————————— | 研究 | 24947 |
| 2202 | 百眠 禾和 | 氏库俱立士学 | X線マイクロイメージング技術の高度化及び応 | 25255 |
| 3203 | 同封 乃和 | ————————————————————————————————————— | 用13 | 20200 |
| 3204 | 戸田 昭夫 | 日本電気(株) | リチウムイオン二次電池電極構造の物性評価 | 27775 |
| 3220 | 宣百 法土 | (株) 住化公析センター | 各種材料のX線イメージングによる機構の解 | 27080 |
| 3220 | 同尿 连入 | | 明 | 21909 |
| 3247 | 中野 真也 | 日東電工(株) | フィラー含有高分子材料の内部構造観察 | |
| 3253 | 横山 和司 | 放射光ナノテクセンター | マイクロXAFS光学系と実験装置のスタディ | |

| Status Repo | rt of Hyog | o-Beamlines | with R | lesearch | Results, | Vol. 3 | 8(2014) | |
|-------------|------------|-------------|--------|----------|----------|--------|---------|--|
|-------------|------------|-------------|--------|----------|----------|--------|---------|--|

| 2012B | | | | |
|-------|--------|----------------|---|-------------------------|
| 課題番号 | 実験責任者 | 所属機関 | 課題名 | JASRI No. |
| 3102 | 尾身 博雄 | 日本電信電話(株) | SiO ₂ -Si界面構造制御によるナノ構造形成に 関する研究 | 27665 |
| 3200 | 篭島 靖 | 兵庫県立大学 | X線顕微鏡の高度化と応用に関する研究 | 24936 22862 |
| 3202 | 津坂 佳幸 | 兵庫県立大学 | 高平行度X線マイクロビームの形成とその応用 研究 | 24947 23797 23031 |
| 3203 | 高野 秀和 | 兵庫県立大学 | X線マイクロイメージング技術の高度化及び応 用12 | 25255 22967 |
| 3204 | 戸田 昭夫 | 日本電気(株) | 次世代リチウムイオン電池用電極の構造解析 | 27775 |
| 3209 | 菅野 宏明 | (株)三井化学分析センター | マイクロビームを用いた有機材料の微小領域の結晶構造解析の研究 | 27641 27666 |
| 3220 | 中津 和弘 | (株)住化分析センター | 各種材料のX線イメージングによる機構の解 明 | 27989 |
| 3229 | 首藤 靖幸 | 住友ベークライト(株) | ナノフィラーコンポジット材の階層的粒子分 散構造と光学特性との相関解明 | 25753 |
| 3230 | 澤部 孝史 | (一財)電力中央研究所 | 軽水炉燃料被覆管材の耐食性向上に向けた酸 化皮膜・金属界面部のサブマイクロビームに よる微細構造・応力測定 | 27405 |
| 3237 | 土田 秀一 | (一財)電力中央研究所 | SiC半導体の結晶欠陥の歪み解析 | 24494 28017 28018 |
| 3247 | 中野 真也 | 日東電工(株) | フォーム材の多孔形成挙動の動的3次元観察 | 25749 |
| 3253 | 横山 和司 | (公財)ひょうご科学技術協会 | マイクロXAFS光学系と実験装置のスタディ | 24885 25755 |
| 3255 | 小寺賢 | 神戸大学 | すれすれ入射X線回折・散乱法によるポリ-α -オレフィン/接着剤界面の微細構造解析 | |
| 3258 | 平岩 美央里 | パナソニック(株) | X線マイクロビームによるGaN中の結晶欠陥の 評価 | 28147 |
| 3261 | 三浦 靖史 | (一財)電力中央研究所 | Fe-18Cr-16Niモデル合金の局所応力評価 | |

2012A

| 課題番号 | 実験責任者 | 所属機関 | 課題名 | JASRI No. |
|------|-------|-------------|------------------------------------|-----------|
| | | | | 23451 |
| 3102 | 尾身 博雄 | 日本電信電話(株) | SIU2-SI芥山伸迫前側によるノノ伸迫形成に関 | 27184 |
| | | | する研究 | 27664 |
| 3202 | 津坂 佳幸 | 兵庫県立大学 | 高平行度X線マイクロビームの形成とその応用 研究 | 23797 |
| | | | | 25255 |
| 2202 | 百昭 禾和 | 氏库俱立士学 | X線マイクロイメージング技術の高度化及び応 | 25254 |
| 5205 | 同封伤机 | | 用11 | 23320 |
| | | | | 23319 |
| 3204 | 戸田 昭夫 | 日本電気(株) | 次世代リチウムイオン電池用電極の構造解析 | 23764 |
| 3220 | 中津 和弘 | (株)住化分析センター | 各種材料のX線イメージングによる機構の解 明 | 24881 |
| 3229 | 首藤 靖幸 | 住友ベークライト(株) | ナノフィラーコンポジット材の階層的粒子分数構造を光常時代をの相関解明 | 25753 |
| | | | 舣伸迎と兀子付注との111 | |

兵庫県ビームライン年報・成果集

| | | | | 24494 |
|----------------|-----------|-----------------|------------------------|-------|
| 3237 | 土田 秀一 | (一財)電力中央研究所 | SiC半導体の結晶欠陥の歪み解析 | 28013 |
| | | | | 28015 |
| 22/7 | 山殿 直地 | 口声雷丁(株) | コォーム材の多引形成炭動の動的2次元銀家 | 25254 |
| 3247 | 中封莫也 | | ノイーム村の多北形成宇動の動的る次ル観奈 | 25749 |
| 3250 | 嶺重 温 | 兵庫県立大学(工学部) | アパタイト型イオン伝導体の粒界特性評価 | 27667 |
| 0050 ##.1. 193 | 楼山和司 | (公財)ひょうご科学技術協会 | マイクロXAFS光学系と実験装置のスタディ | 24885 |
| 3203 | 便山 11 り | | | 25755 |
| 3256 | 大江 裕彰 | 東洋ゴム工業(株) | 放射光を利用したゴム材料中の階層構造追跡 | 23760 |
| 3258 | 日月 10日 日日 | 岩 美央里 パナソニック(株) | X線マイクロビームによるGaN中の結晶欠陥の | 20147 |
| | 平石 美犬里 | | 評価 | 28147 |

| 課題番号 | 実験責任者 | 所属機関 | 課題名 | JASRI No. |
|------|------------------|----------------|-------------------------|-----------|
| 2102 | 日白 博姓 | | SiO2-Si界面構造制御によるナノ構造形成に | 24525 |
| 3102 | 尾牙 時雄 | | 関する研究 | 23451 |
| | | | | 25945 |
| 2200 | 笠白 詰 | 反唐周立十 尚 | 又須販漁途の支産化と広田に関すて研究 | 25902 |
| 3200 | 电石 坍 | 兵庫県立八子 | ス稼戦隊競り同度化と応用に関する切え | 24360 |
| | | | | 21221 |
| 3202 | 津坂 佳幸 | 兵庫県立大学 | 高平行度X線マイクロビームの形成とその応用 | 23769 |
| | | | 研究 | |
| | | | | 25254 |
| | | | | 23723 |
| 3203 | 高野 秀和 | 兵庫県立大学 | X線マイクロイメージング技術の高度化及び応 | 23322 |
| | | | 用10 | 23320 |
| | | | | 23319 |
| | | | | 23052 |
| 3204 | | | 次世代リチウムイオン電池用電極の構造解析 | 23764 |
| 3205 | 中川 武志 | (株)東レリサーチ | マイクロビームX線を用いた各種材料の評価 | 23768 |
| 3209 | 菅野 宏明 | (株)三井化学分析センター | マイクロビームを用いた有機材料の微小領域 | 27641 |
| | | | の結晶構造解析の研究 | 27666 |
| 0000 | | | 軽水炉燃料被復官材の耐良性回上に回げた酸 | 07405 |
| 3230 | 泽部 孝史 | (一財)電力中央研究所 | 化皮膜・金属界面部のサノマイクロビームに | 27405 |
| 2022 | | | | 05755 |
| 3233 | 们田音音 | (公別)ひょうご科学技術協会 | エイルキー局分解能XANES装直の開発 | 25755 |
| | | | | 28015 |
| 2027 | 1 m 7 | | | 28013 |
| 3237 | 工田 労一 | (一別)電力中央研究所 | 50年導体の結晶欠陥の主み辨析 | 24494 |
| | | | | 21825 |
| | | | | 21400 |
| 3238 | 末広 省吾 | (株)住化分析センター | 活物性特性に及ぼす電極構造の影響の解明 | 21110 |
| | | | | 25054 |
| 3247 | 中野 真也 | 日東電工(株) | フォーム材の多孔形成挙動の動的3次元観察 | 25749 |
| | | | クロムを有する酸化物鉱物におけるクロム盾 | 20170 |
| 3248 | 鈴木 賢紀 | 大阪大学 | 子近傍の局所構造の解析 | 25864 |
| | | | 末端変性SBRを用いたゴム組成物中でのシ | |
| 3249 | 皆根 皁男 | JSR(株) | リカ凝集構造の解析 | 24812 |

Status Report of Hyogo-Beamlines with Research Results, Vol. 3 $\left(2014\right)$

| 3250 | 嶺重 温 | 兵庫県立大学(工学部) | アパタイト型イオン伝導体の粒界特性評価 | 27667 |
|------|-------|----------------|---|-------|
| 3253 | 横山 和司 | (公財)ひょうご科学技術協会 | マイクロXAFS光学系と実験装置のスタディ | 24885 |
| 3255 | 西野孝 | 神戸大学 | 微小角入射X線回折・散乱法によるポリ-α- オレフィン/接着剤界面の微細構造解析 | 23759 |
編集後記

2011B 期の成果公開期限が 2015 年 2 月 3 日と迫っていた. Vol. 1 (2012) と Vol. 2 (2013) は全 原稿まとめての原稿募集・オンライン出版としたが、2011B 期の未公開課題が 12 課題も残っており、 このやり方では公開期限に間に合わない可能性が極めて高い.まず原稿提出の締め切りは大抵守ら れない.査読・改訂・T_EX 化・校正の一連の編集作業にはそれなりの時間を要する.T_EX 化作業は 一人 (YK) がやる.

この厳しい状況を回避するために、今巻 Vol. 3 (2014)から、課題毎の原稿随時受け付け・随時オ ンライン出版することにした。科学雑誌では当たり前に行われていることなので、むしろ時流に乗っ た方式であると考える。事務局に原稿催促を繰り返してもらいつつ、編集作業を地道に続けた.最後 の原稿を公開期限前の1月22日付けでオンライン出版することができ、心底安堵した。

そうこうしているうちに 2012A 期の成果公開期限が7月14日と迫ってくる.心休まる暇が無い. JASRIによる成果公開の厳格化にとやかく言うつもりは毛頭無い.多額の運転費用が税金で賄われ ている以上,成果公開課題の成果は速やかに公開すべきなのである.成果公開をもって実験課題の遂 行が完了する,という意識改革が必要であろう.

兵庫県ビームラインは、利用者によって支えられている.お忙しい中,原稿をお寄せ下さったユー ザーの皆様の方々,ならびに編集作業を支えて下さった放射光ナノテクセンターのスタッフの方々に この場を借りて厚く御礼申し上げます.

(篭島 記)

兵庫県ビームライン年報・成果集 Vol. 3 2014

2015年2月28日 オンライン発行

編集 兵庫県ビームライン成果集編集委員会

| 編集委員長 | 篭島 靖 | | | | |
|--------|--------|-------|-----------|---------|-----|
| 編集副委員長 | 横山和司 | | | | |
| 編集委員 | 松井純爾 | | | | |
| | 古宮 聰 | | | | |
| | 中前勝彦 | | | | |
| | 津坂佳幸 | | | | |
| | 坂田修身 [| 外部委員] | (独立行政法人 物 | 物質・材料研究 | 機構) |

発行・印刷 兵庫県立大学放射光ナノテクセンター

〒 679-5165 兵庫県たつの市新宮町光都1丁目 490-2 Phone: 0791-58-1415 Fax: 0791-58-1457 URL: http://www.hyogo-bl.jp

