

放射光粉末回折装置の紹介と その場観測システムの利用事例

河 口 彰 吾¹⁾ 小 林 慎 太 郎²⁾

1. はじめに

粉末回折測定は物質の同定と材料機能の発現メカニズムを解明する上で不可欠な手段である。放射光を利用した計測では、角度分解能が高く、広い逆空間の粉末回折データの短時間取得が可能であり、多くの放射光粉末回折ビームラインが世界中に存在している。本稿では、金属関連材料に対する様々な計測のニーズを考慮しながら、大型放射光施設 SPring-8 の粉末結晶構造解析ビームライン BL02B2 と、X 線回折・散乱 I ビームライン BL13XU の第 3 ハッチ (EH3) に設置されている高分解能粉末回折装置について説明する。加えて、これらの粉末回折装置を利用したその場観測実験を中心として利用事例を紹介する。

2. BL02B2/BL13XU EH3 の放射光粉末回折装置

1999年に供用開始された SPring-8 の BL02B2 は (図 1 (a)), 偏向電磁石光源からの高い輝度を持つ放射光 X 線と大型デバイセラーカメラを利用して、高分解能の粉末回折データを得るための基盤となるビームラインとして開発され、これにより数多くの成果が創出された⁽¹⁾。BL02B2 の粉末回折装置と BL13XU の高分解能粉末回折装置では通常、内径 0.1–0.5 mm の範囲のガラスキャピラリーに少量の粉末試料を詰め (図 2(a)), 透過法により X 線回折データを取得する。X 線のエネルギー (BL02B2: 12–37 keV) やキャピラリーの直径は、試料に含まれる元素種や密度に応じて選択し、X 線吸収効果による回折強度の角度依存性が無視できるほど小さい条件下では、Rietveld 法による精密結晶構造解析が容易になる。

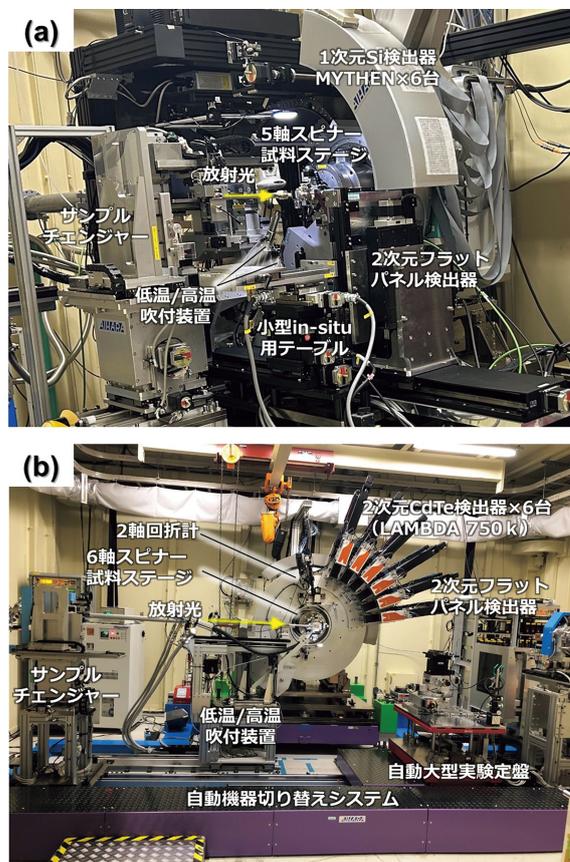


図 1 (a) BL02B2 の粉末回折装置 (b) BL13XU EH3 の高分解能粉末回折装置. (オンラインカラー)

一方で、多数の試料の温度可変かつ効率的な粉末回折データの測定はもちろん、様々な *in-situ* 計測のニーズが増大し、新たな回折データ検出システムの構築を必要となってい

* 公益財団法人高輝度光科学研究センター; 1) 主幹研究員 2) 研究員 (〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1)
Introduction of Synchrotron X-ray Powder Diffraction System and Demonstration of *In-Situ* Observation System; Shogo Kawaguchi and Shintaro Kobayashi (Japan Synchrotron Radiation Research Institute, Sayo-gun, Hyogo)
Keywords: synchrotron radiation, x-ray, powder diffraction, *in-situ* measurements
2024年4月1日受理 [doi:10.2320/materia.63.457]

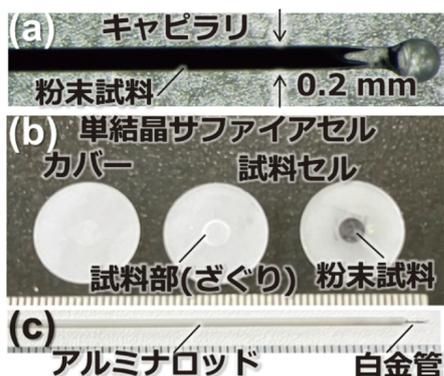


図2 高温粉末回折測定で利用可能な試料セル。(a)ガラスキャピラリ、(b)単結晶サファイアセル、(c)白金管。(オンラインカラー)

た。そこで、2015年以降、ユーザーフレンドリーかつ多様なニーズに応えられるビームラインの整備を目指し、オンラインでX線を検出可能な1次元検出器と2次元検出器の導入をはじめとする計測システムの再構築を開始してきた⁽²⁾。これらの開発により、計測自体が高速化されつつ、角度分解能の向上が実現し、数十秒でRietveld解析が可能なレベルのデータが取得可能になるなど、スループットが格段に向上した。しかし、測定のスループットが向上するにつれて、試料交換、試料位置の調整、機器・光学調整等の時間の、ビームタイムに占める割合が増大していた。そこで、サンプルチェンジャー等の導入および各種調整の自動化を進めた。これらの自動化はスループットの向上とともに実験における人的なエラーを避けることができ、データの質の向上に貢献している。

上述の1次元および2次元検出器は、秒～サブ秒オーダーの速度での回折データの計測を可能とし、この時間分解能を活かした、粉末回折による各種試料環境下での*in-situ*計測が近年展開されている。具体的には、材料が生成される固相反応⁽³⁾、水溶液中の物質の吸着やイオン交換反応⁽⁴⁾、超臨界水熱合成反応⁽⁵⁾、ボールミルによるメカノケミカル反応⁽⁶⁾のその場観測など多岐に渡る。中でも、リモートガスハンドリングシステムの開発およびビームラインへの常設により、実験ハッチ外からのバルブの開閉と圧力の制御・読取によりキャピラリ内のガス・蒸気雰囲気制御が容易となり、加えてこれらの操作と検出器制御システムとの同期も実現した⁽⁷⁾。本システムの開発は、サブ秒オーダーで進行するCO₂やCH₄などのガス吸着・分離過程⁽⁸⁾、触媒材料の水素インターカレーション合成反応⁽⁹⁾、金属・酸化物材料の酸化・還元反応⁽¹⁰⁾の時分割計測等へと広く展開されている。

一方で、より広い $Q(Q=4\pi\sin\theta/\lambda)$ 領域($Q>30\text{ \AA}^{-1}$)の粉末回折データの短時間計測、ミリ秒オーダーの高精度な粉末回折データ取得、様々なその場観測実験を行うための広い試料空間の確保、機器切り替えを含めより高度な自動化の達成等が課題として残っていた。上記の課題を解決しつつ、様々なユーザーのX線回折・散乱を用いた分析における多様な

試料環境下でのプロセス解明など、多岐に渡るニーズに対応することを目的として、X線回折・散乱IビームラインBL13XUのEH3に高分解能粉末回折装置を開発してきた。本装置と、挿入光源からの高輝度かつ高エネルギーX線(16–72 keV)が利用可能であり、BL02B2と比較して100倍以上の輝度のX線の利用が可能である。さらに、高エネルギーX線利用に対応した6連装の2次元CdTe検出器LAMBDA750kが搭載されている(図1(b))⁽¹¹⁾。本計測システムを用いて、kHzオーダーの時間分解計測やより高い角度分解能の粉末回折パターンの計測を行うことで、これまで観測が困難であった高速の結晶構造・相変化、材料の動作挙動の計測が可能となる。また、透過力の高い高エネルギーX線の特徴を活かすことで、電池や実試料の合成に用いる容器の内部の結晶相情報の取得が可能となる。加えて、高精度の広い Q 領域のデータ取得により、結晶構造や電子密度解析に加えて、結晶性材料からナノ粒子に至るまでPair Distribution Function(PDF)解析による局所原子配列構造の評価も実施されている。自動機器切り替えシステムも搭載され、自動大型定盤ステージと広い試料空間を利用した様々な*in-situ/operando*実験が展開されている。

試料環境の開発にも力を入れており、試料温度は約5–1900 K、N₂やAr等の不活性、O₂、H₂ガス等の圧力制御(約1 Pa–1000 kPa)、ガス導入しながら試料の回転が可能なスピナー、400 MPa/180°CまでのMPaオーダーの圧力精密制御下での計測などを実現する装置を開発しており、これら装置の組み合わせにより多様な試料環境下での計測が実施できる。これらの試料環境を用いた時分割計測を行うために、多連装検出器を 2θ 軸の正負方向へ非対称に配置して回折データを取得する“シングルステップモード”を導入し、正負の角度範囲のデータを組み合わせて多連装検出器間のギャップ領域のデータを補完することで、BL02B2では百ミリ秒オーダー、BL13XUではミリ秒オーダーで 2θ 範囲の欠落なく、 2θ で0.6–38°までの回折データの取得が可能である。これらの放射光粉末回折装置の詳細は、文献をご参照いただきたい⁽²⁾⁽¹¹⁾。

3. その場観測を実現する多彩な高温試料環境

放射光粉末回折実験において、温度変化下での回折パターンの計測は頻繁に行われている。本誌に関連する金属関連材料についても、相転移挙動、アニール熱処理、溶融・凝固過程など実験のターゲットとなる材料や温度範囲も広い。これらの各種ニーズに合わせて、多様な加熱機構(図3)やそれに適した試料セルの開発を進めている。

放射光粉末回折測定において用いられる、石英製のキャピラリは、最大1100°C程度の加熱下で使用可能である。キャピラリ試料を、ビームラインに常設された高温N₂ガス吹付装置や電気炉を用いて加熱することで、それぞれ最高800°C、1100°C程度の加熱下での粉末回折パターンを取得できる。特に、高温吹付装置は、サンプルチェンジャーとの併用や低

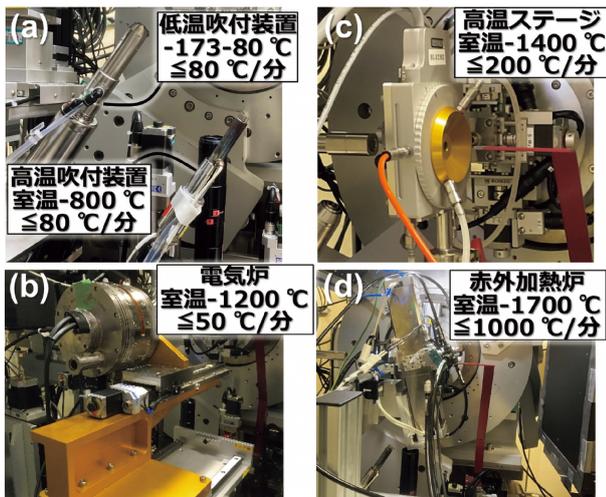


図3 BL02B2/BL13XU EH3で利用可能な(a)低温/高温吹付装置, (b)電気炉, (c)高温ステージ, (d)赤外加熱炉。(オンラインカラー)

温 N_2 ガス吹付装置との自動交換により, BL02B2 では最大50試料, BL13XU EH3 では100試料の, -173°C から 800°C の温度範囲の全自動測定が実施できる⁽²⁾⁽¹¹⁾.

一方で, 1000°C 以上の温度域では, 石英キャピラリの軟化・破損や測定試料と石英の高温接触反応が, 計測の妨げになることがある. 多様な材料の幅広い温度域でのその場観測を実現するために, ガラスキャピラリーを使用しない粉末回折用試料セルとそれに合わせた加熱機構の開発も進めている⁽¹²⁾. その1つは, 図2(b)に示す単結晶サファイアセルである. ザグリ部に粉末充填を行い, カバーで挟むだけの簡便な試料マウントにより利用可能である. 酸化・還元ガス雰囲気下での実験用途に合わせて, ガス流通穴を設けたカバーも用意されている. 本セルを使用した際の最高加熱温度は, 高温ステージを使用した場合は常用 1300°C (最大 1400°C), 赤外加熱炉を用いた場合は, 1700°C である. これらの加熱装置は, 加熱速度も優れており, それぞれ $200^\circ\text{C}/\text{分}$, $1000^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇降温可能である. また, 大気, O_2 , 不活性, Ar/H_2 ガスフロー (900°C 以下) 等の雰囲気制御を行うことができる. 加熱装置に, ガスクロマトグラフィ分析計や質量分析計を接続することで, 加熱時の排出ガス成分分析を行いながら, 粉末回折データを取得するオプションも用意されている. 加えて, BL13XU EH3 では, 60 keV 程度の高エネルギー X 線を利用することで, 金属管内部の粉末試料の高温下の粉末回折パターンが取得可能である. 図2(c)に示す極薄の白金製のキャピラリー (内径 0.45 mm , 外径 0.5 mm) と赤外加熱炉を用いることで, 最高 1700°C 程度までの加熱測定が可能である. 本システムでは, スピナー機構を用いて試料を連続回転させながら計測することにより, 結晶粒成長が進行する高温下においても, 比較的均一なデバイリングを取得できる. これらの加熱機構に加えて, BL02B2 に常設されたヘリウム吹付装置の利用により最低 30 K の, クライオスタット冷凍機を用いることにより最低 5 K の極低温の回折測定が実施可能である.

4. その場観測の計測事例

(1) 圧電結晶材料の短時間温度変化測定

低温・高温吹付装置を利用した計測事例として, 圧電結晶材料として知られている KNbO_3 の結晶相の温度変化の測定結果を紹介する. KNbO_3 は昇温により菱面体晶から直方晶, 正方晶, 立方晶へと多段階の構造相転移を示す⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾. 今回は, BL13XU EH3 において, これらの構造相転移に伴う粉末回折パターンの変化を, シングルステップモードにより計測した⁽¹¹⁾. 各温度での露光時間は1秒とし, 昇温速度は $80^\circ\text{C}/\text{分}$ とした.

図4(a)に KNbO_3 の粉末回折パターンの温度変化を示す. 最大角度 38° まで回折ピークが, 高い S/N 比で観測されている. 加えて, -20°C , 233°C , 433°C において, 構造相転移に対応した回折ピークの変化が観測された. これらの温度は, 先行研究で報告された相転移温度とよい一致を示す⁽¹³⁾. 各相の粉末回折パターンは, 菱面体晶の空間群 $R3m$, 直方晶の $Amm2$, 正方晶の $P4mm$, 立方晶の $Pm-3m$ の結晶構造モデル⁽¹⁴⁾ で再現可能であり, Rietveld 解析において良好なフィッティング結果が得られた. 図4(b)に格子定数の温度依存性と各相の結晶構造を示す. 結晶構造の描画には VESTA ソフトウェアを使用した⁽¹⁵⁾. 構造変化に伴う格子定数の変化が明瞭に確認されている. 本測定は, わず

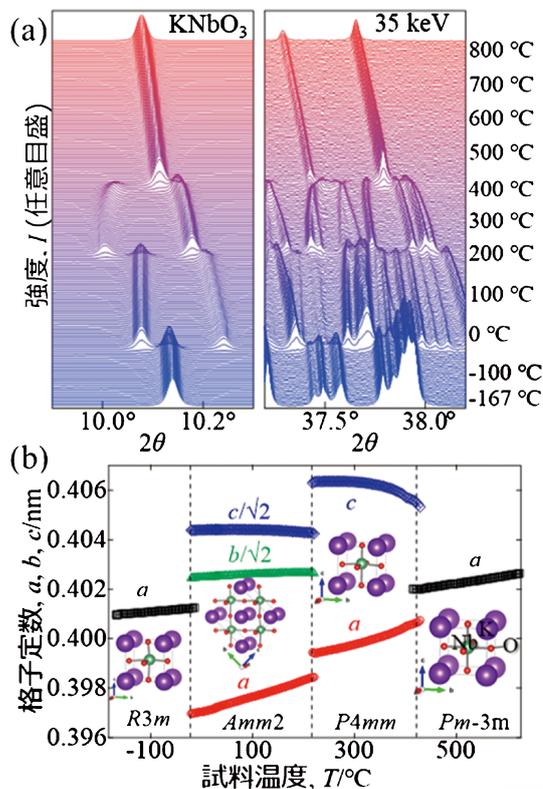


図4 KNbO_3 の(a)粉末回折パターンと(b)格子定数の温度依存。(オンラインカラー)

か20分程度で完了しており、約300点におよぶ幅広い温度の結晶構造データの短時間取得が実現されている。本計測法は、固溶量の異なる材料の温度・組成相図作成、熱量分析・物性測定や材料合成の条件に合わせた昇降温速度での結晶相変化の計測などを短時間で実現する強力な解析手法となりうる。

(2) プロトン伝導性酸化物における高温環境下での合成過程評価

BaZrO₃ は、元素添加により、数百度の温度域で高いプロトン伝導性を示すことから、固体酸化物燃料電池の候補として注目されている⁽¹⁶⁾。合成には、1100°C以上での加熱が必要であり、かつ合成原料であるBaCO₃は高温域で石英と反応するため⁽¹⁷⁾、キャピラリを用いた高温計測は困難である。また、BaZrO₃の生成は、BaCO₃およびZrO₂を原料として、以下の化学反応式のもと進行すると考えられる。



つまり、CO₂の発生を伴うBaCO₃の分解反応が合成時に進行する。本実験では、Arガスフロー下で昇温過程の回折パターンを取得し、同時にガスクロマトグラフィ分析計により排出されるCO₂の検知を試みた⁽¹²⁾。サファイアセルを用いることで、原料と試料セルの高温反応を軽減させ、かつ高温ステージを用いることで1100°C以上の加熱を行った。

図5に粉末回折パターンの温度変化を示す。800°C以下では、原料であるBaCO₃とZrO₂により、すべての回折ピークは帰属された。850°Cおよび1000°Cの、BaCO₃の回折パターンが変化しているが、これはBaCO₃の逐次相転移に起因する。さらに高温では、7°付近において、BaZrO₃で帰属されるブロードな回折ピークが現れ、温度上昇とともにその強度が増大した。図5右に、ガスクロマトグラフィ分析計で算出したCO₂由来の信号強度の温度依存を示す。7°のブロードな回折ピークが観測され始める温度域で、CO₂の信号

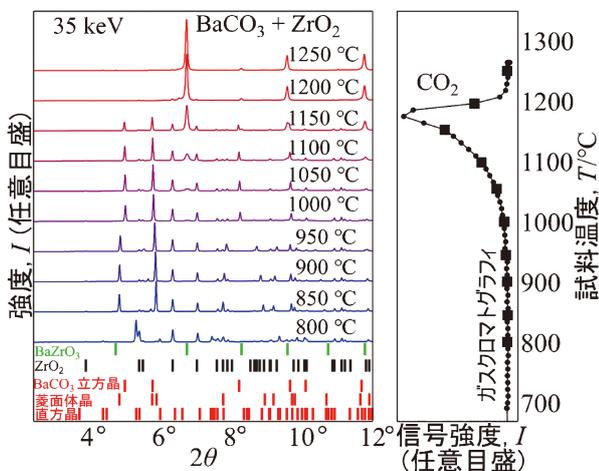


図5 BaCO₃とZrO₂の混合粉末試料の粉末回折パターンとガスクロマトグラフィ分析計で観測したCO₂由来の信号強度の温度依存。AIP Publishingの許諾を得て文献⁽¹²⁾から転載。(オンラインカラー)

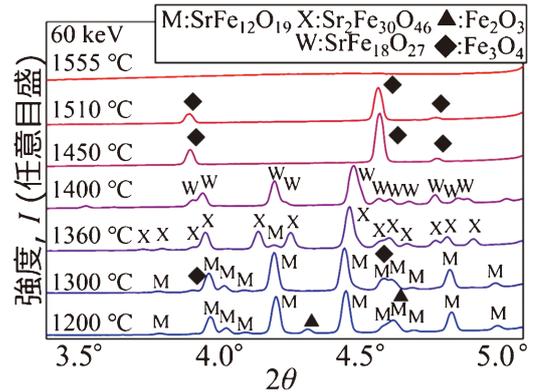


図6 M型フェライト材料とFe₂O₃混合試料の粉末回折パターンの温度依存。(オンラインカラー)

強度が増大していることが分かる。つまり、BaCO₃の分解反応が起きた直後に、BaZrO₃相が生成されることが確認された。実験レイアウトや解析の詳細は、文献をご参照いただきたい⁽¹²⁾。

(3) フェライト磁石材料の高温結晶相変化観測

最後に、フェライト磁石材料を題材に、超高温加熱下の結晶相変化観測を行った。フェライト磁石は重量比率でトップシェアを占める磁石であり、近年は、その高性能化を目指して、現在主流のM相フェライトをベースとしたものだけでなく、X型やW型フェライトなどの他構造の磁石の研究開発も行われている⁽¹⁸⁾。これらの結晶相は1300°C以上の高温で生成される高温安定相であり⁽¹⁹⁾、その相生成条件を直接検証することは困難である。

本研究では、X型やW型フェライト等の高温生成過程の直接観測を目的とし、BL13XU EH3にて赤外加熱炉を用いた粉末回折測定を行った。M型フェライトSrFe₁₂O₁₉とヘマタイトFe₂O₃を重量比9:1で混合した粉末を、白金管内に充填し、20°C/分の速度で加熱しながら回折データを取得した。

図6に粉末回折パターンの温度変化を示す。白金に由来した回折ピークも観測されたが、表示領域には存在していない。1200°Cの回折パターンは、原料であるM型フェライトとFe₂O₃で帰属可能である。その後温度を昇温すると、1360°CにおいてはX型フェライトが、1400°CにおいてはW型フェライトが、1450°CにおいてはFe₃O₄が主相として観測された。その後1555°Cにおいては白金以外の回折ピークが観測されず、試料が溶融したことが考えられる。これらの結果は、先行研究の相図⁽¹⁹⁾と矛盾しない。このように、赤外加熱炉を用いることで、1300°Cを超える温度域での結晶相変化の直接観測に成功した。

5. おわりに

本稿では、BL02B2/BL13XU EH3の粉末回折装置とその

