



# 粉末X線回折ビームライン(BL5S2)

# -概要-

## 光学系・ビームライン概要



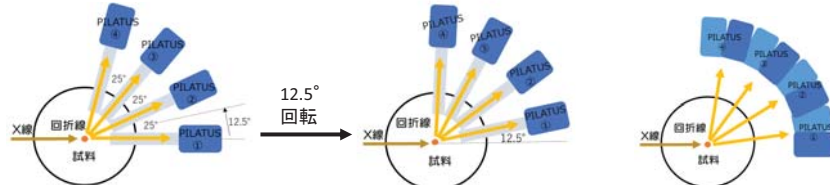
## 主な仕様

測定手法	粉末X線回折(透過法)	検出器	PILATUS100K 4連装配置 ( $2\theta = \sim 94 \text{ deg}$ [2shot], $\sim 132 \text{ deg}$ [4shot])
測定エネルギー範囲	7~20keV	カメラ長	340mm
ビームサイズ	0.5mm × 0.5mm	試料形態	粉末(ガラスキャピラリー封入)
光子数		プログラム	試料自動センタリングシステム、サンプルチェンジャー、連続測定プログラム。 (試料自動センタリングシステム、サンプルチェンジャーはSPring-8/JASRI産業利用推進室の協力を得て整備)
		高温・低温吹付装置	高温: RT ~ 650°C 低温: -150°C ~ 150°C

## PILATUS 4連装配置

### 【PILATUS4連装配置】

検出器:PILATUS100Kを水平0°を起点に25°間隔で4台配置。ただ、検出器間には隙間があるため、繋がった一連のデータにならない。繋がったデータにするため、以下のような流れで測定を行うことにより、一連のデータを取得する。



### 【測定の流れ】

- 1). [1shot目] PILATUS位置:0°, 25°, 50°, 75° で測定を行う(図1)
- 2). 各PILATUS間の隙間を補うため試料位置を中心に12.5°回転する
- 3). [2shot目] PILATUS位置:12.5°, 37.5°, 62.5°, 87.5° で測定を行う(図2)
- 4). 各結果を足し合わせることで2shot 2θ:~94degのデータが得られる(図3)
- 5). 4shotの測定で最大2θ:~132°の測定が可能となる

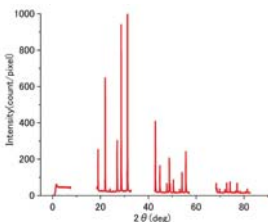


図1 1shot目

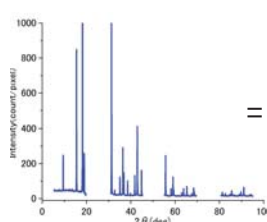


図2 2shot目

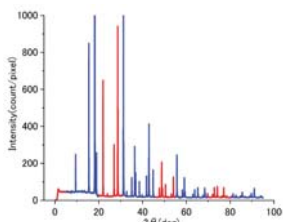
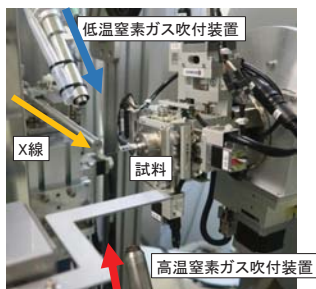


図3 1shot目+2shot目

## 測定事例

### 1). 温度変化測定

BL5S2ではサンプルに高温または低温の窒素ガスを吹き付けることで、サンプルの温度を変えながら測定することが可能である。



### 【窒素ガス吹付温度】

- ・高温: RT ~ 650°C
- ・低温: -150°C ~ 150°C

### 【測定事例】

- 試料 : 1. ニオブ酸カリウム(KNbO<sub>3</sub>) 0.1mmキャピラリー封入  
2. チタン酸バリウム(BaTiO<sub>3</sub>) 0.1mmキャピラリー封入
- 測定条件: X線エネルギー16keV 露光時間 54sec
- 温度条件: 1. KNbO<sub>3</sub>の測定では高温ガス吹付装置を使用し、150°C ~ 450°Cまで段階的に温度変化。  
2. BaTiO<sub>3</sub>の測定では低温ガス吹付装置を使用し、140°C ~ -100°Cまで段階的に温度変化。

各温度に到達後3分保持した後、測定を行う。結果を図1,2に示す。

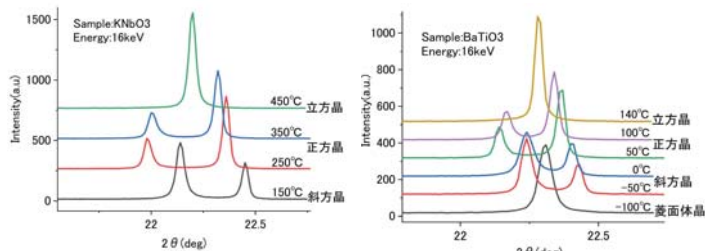


図1 KNbO<sub>3</sub> 高温XRD測定結果 (オフセット処理後)

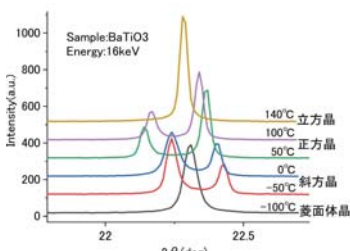


図2 BaTiO<sub>3</sub> 低温XRD測定結果 (オフセット処理後)

両試料とも温度によって結晶構造が相転移していく様子が観察された。温度を変化させながら測定することにより、相転移の挙動や温度変化中の構造解析、可逆的変化の検討を行うことが可能となる。

### 2). PDF解析

PDF解析とは回折および散乱パターンをフーリエ変換することで、実空間の情報を探る。試料原子の二体分布関数(Pair Distribution Function: PDF)を解析することにより、試料の短距離秩序、平均構造とのズレ、局所構造情報(原子間距離や配位数)を解析する手法である。非晶質材料の解析も可能で、半導体、医薬品材料、ポリマーなどの研究分野でも注目が高まっている。PDF解析では実空間分解能の高い、質の良いデータを取得するために広いQ範囲が必要であり、BL5S2では測定条件20keV 132degで Q値:18.5 まで測定可能である。

### 【測定事例】

- 試料 : 石英ガラス(粉末) 0.8mmポリイミドキャピラリーに封入
- 測定条件
1. X線エネルギー 20.0keV 露光時間 15min × 5shot (2θ: ~132deg) Q=11.5
  2. X線エネルギー 17.7keV 露光時間 15min × 4shot (2θ: ~132deg) Q=16.4
  3. X線エネルギー 12.4keV 露光時間 5min × 5shot (2θ: ~132deg) Q=18.5

同じ試料を用い、エネルギー違い、つまりQ値の違いによるPDF結果の変化について検討を行った。各エネルギーで測定した石英ガラスのX線回折パターンを図1に示す。補正、フーリエ変換を行った後のPDF結果を図2に示す。

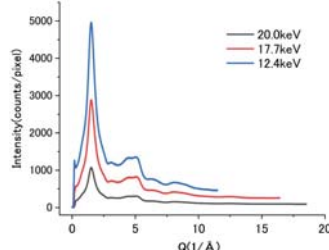


図1 石英ガラスX線回折パターン

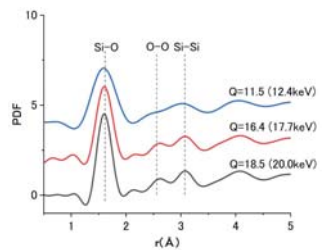


図2 石英ガラスのPDF(オフセット処理後)

図2より、2.5~3.1Å付近に現れるO-OやSi-Siに対応するピークがQ値の範囲が狭いほど明瞭に区別できなくなっていることがわかる。これはQ値が小さいほど実空間分解能が低く、またフーリエ変換時に打ち切り誤差を生じてしまうためと考えられる。

実空間分解能の高い質の良いデータを取得するには、広いQ値の範囲での測定が必要である。

## マイカ粉末中の結晶性シリカの微量定量分析 ※[1]

### 1. 背景

マイカ(mica)はケイ酸塩鉱物で化粧品、建材や塗料などに使用され、その中には微量ながら結晶性シリカ(SiO<sub>2</sub>)が含まれている。SiO<sub>2</sub>は有害性をもつため、その含有量が労働安全衛生法で定められた濃度を超過してはいけない物質である。ただ、その濃度は0.1 wt.%と微量であるため、実験室装置でその評価をすることが難しく、またmicaは配向しやすい性質を有するため、板状に敷き詰めて測定を行う反射法では、その影響を強く受けてしまい精度の良い測定はできない。これらの課題を解決するため、BL5S2を用いてシンクロtron光粉末X線回折測定(透過法)を試みた。

### 2. 実験内容

- 試料 : ・純micaに対しSiO<sub>2</sub>の濃度が  
10, 5, 1, 0.5, 0.1 wt.%になるよう調製した粉末試料 5点  
・製品mica粉末試料 1点
- 測定条件 : ・X線エネルギー、12.4 keV(1Å)  
・露光時間、60min × 1shot

### 3. 結果および考察

- 測定により得られたmicaとSiO<sub>2</sub>のピークが重複していない回折角度領域(2θ=20-21: CuKα換算)を図1に示す。micaとSiO<sub>2</sub>のピークが明瞭に分離できていることがわかる。
- 実験室装置で測定したデータとの比較を図2に示す。BL5S2での結果は、実験室装置と比較してS/Nがよく、ピークの見分けも明瞭である。
- 図1の各ピークの強度比をプロットした結果を図3に示す。粗大粒子が含まれていたと考えられるSiO<sub>2</sub>濃度10 wt.%試料を除き、積分強度比(SiO<sub>2</sub>/mica)とSiO<sub>2</sub>濃度はほぼ比例関係にあることがわかった。
- 図3のSiO<sub>2</sub>低濃度部の拡大図を図4に示す。製品mica粉末試料の積分強度比(SiO<sub>2</sub>/mica)がSiO<sub>2</sub>濃度0.1 wt.%試料よりも低いことから、製品に含まれるSiO<sub>2</sub>濃度は0.1 wt.%以下であると算出された。

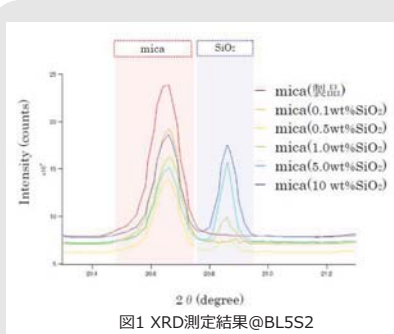


図1 XRD測定結果@BL5S2

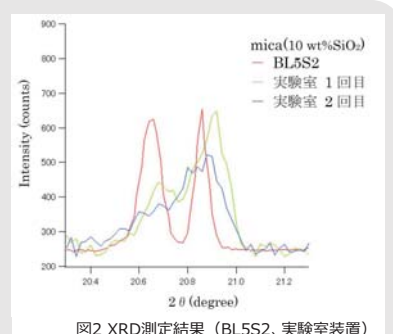


図2 XRD測定結果 (BL5S2, 実験室装置)

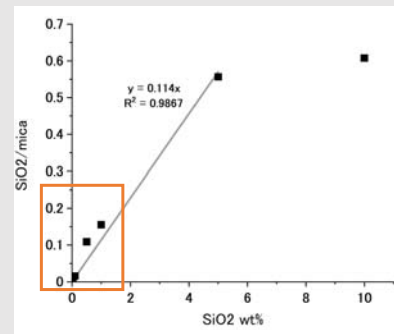


図3 積分強度比とSiO<sub>2</sub>濃度の相関

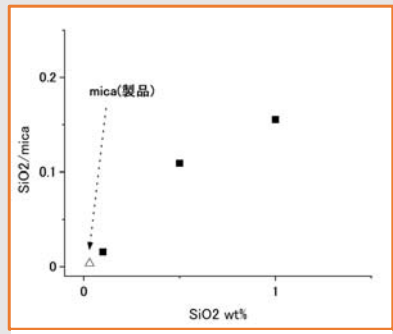


図4 製品mica中のSiO<sub>2</sub>濃度の推定

※[1] 2021年度愛知県実地研修「マイカパウダー中の結晶性シリカの評価」より。

chrome-extension://efaidnbmnnpbpcjpcglclefindmkaj/https://www.aichsr.jp/content/files/seikahoukoku/2021/5S2\_202106026.pdf

## 高温測定によるMg合金水素化物の構造変化の解析 ※[2]

### 1. 背景

Mg<sub>2</sub>NiなどのMg基合金やその水素化物は水素貯蔵能力の向上や吸脱着の改善を目指し、今もなお多くの研究がなされている。今回はMg<sub>2</sub>Niの水素化物であるMg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>に着目した。Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>は低温相(LT)と高温相(HT)の間で構造相転移を起こす物質で、LTではさらに2つの相(LT1, LT2)を有することが知られている(図1)。ただ、これらの相(LT1, LT2)の割合が相転移温度や結晶構造に与える影響は不明である。

今回、水素化条件が異なる試料3種類を用意し、水素雰囲気下での高温測定を行い、相の割合とMg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>水素化物の構造の変化について解析を行った。

### 2. 実験内容

- 試料 : 水素化条件の異なる試料3種類  
・試料A: 300°Cで水素化後、170°Cまで徐冷  
・試料B: 300°Cで水素化後、急冷  
・試料C: 190°Cで水素化後、徐冷
- 測定条件 : 水素雰囲気下で室温から260°Cまで段階的に昇温。  
昇温速度: 20°C/min、温度保持時間: 3分  
X線エネルギー 15.0 keV(試料A)、16.9 keV(試料B,C)  
露光時間 180sec × 2shot  
※水素雰囲気下での測定はBL5S2所有のガス雰囲気制御装置を使用した(図2)。

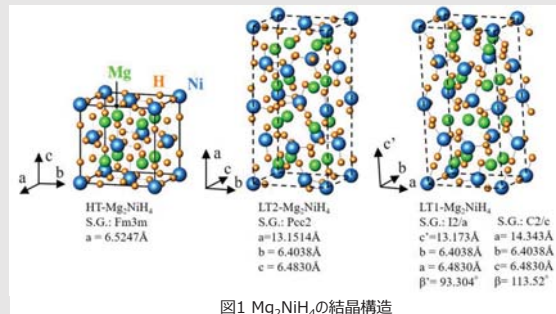


図1 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>の結晶構造

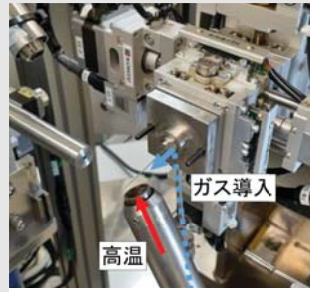


図2 BL5S2ガス雰囲気制御装置

表1 水素化試料の相組成

	sample A	sample B	sample C
Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub> (LT1)	74.4	80.3	65.2
Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub> (LT2)	12.4	5.1	3.6
Mg <sub>2</sub> NiH <sub>0.3</sub>	3.5	4.5	15
MgH <sub>2</sub>	3.4	3.8	4.6
MgNi <sub>2</sub>	6.2	6.3	11.7
LT1/(LT1+LT2)	0.857	0.94	0.948
LT2/(LT1+LT2)	0.143	0.06	0.052

(mass%)

### 3. 結果および考察

- リートベルト解析で求めた室温での結晶相の割合を表1に示す。低い温度で水素化を行うと、低温相のうちLT2よりLT1の方が生成しやすいと言われている通り、サンプルCはLT1が他と比べ多く生成していることがわかった。
- 昇温しながら測定を行った結果を図3に示す。サンプルCはBと比べ回折パターンの変化が緩やかで、また回折ピークがブロードである。これは低い温度で水素化を行ったことで、結晶内の歪みが緩和されなかったためと考えられる。
- 昇温によるLT1結晶相の含有割合の変化を図4に示す。室温時(表1)のLT1相の量が半減する温度を構造相転移温度と定義した場合、相転移温度はA(220°C)、B(228°C)、C(247°C)の順で高くなった。つまり、室温時にLT2の割合が多い試料ほど低い温度で相転移が起きていることがわかった。これは図1にあるようにLT2とHTの構造が似ているため、相転移を起こしやすくなったものと考えられる。

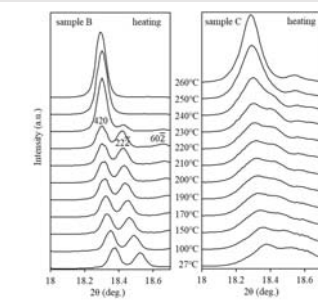


図3 昇温測定中のXRDプロファイルの変化

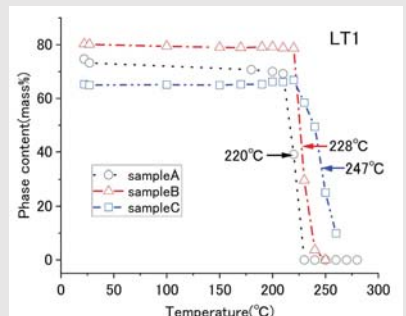


図4 昇温測定中のLT1含有割合の変化

※[2] S.Towata et al. Analysis of phase transformation in Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> via in situ synchrotron X-ray measurements, Journal of Alloys and Compounds 938(2023) 168594 より