



二次元検出器の調査

坪内 明¹

1(株)村田製作所 分析センタ

1. 背景と研究目的

村田製作所では、BL5S2 ビームラインを用いた粉末試料のX線結晶構造解析を行ってきた。今回、BL5S2 ビームラインに四連装の二次元検出器 (PILATUS 100K) が設定された。放射光施設における二次元検出器での測定はこれまで経験が無い。本実験は、二次元検出器を利用した測定を行い、X線結晶構造解析を行う際の測定条件や有効性を調査する。

2. 実験内容

今回の測定には、全固体電池の固体電解質材料である $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 及び $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ を粉砕し、0.3 mmφ のリンデマンガラスキャピラリーに充填した試料を用いた。入射 X 線波長は 1.0 Å (12.4 keV)、四連装の二次元検出器を最短の 340 mm にセットし測定した。測定時間は 1 ショット 300 sec の 2 ショット測定を行い、回折データを取得した。今回の実験では、二次元検出器による回折データの得られ方を確認するとともに、リートベルト法及び MEM 解析を試みることで、これら解析に必要な測定条件についても調査を行った。

3. 結果および考察

四連装の二次元検出器を用いた測定では、カメラ長を 340 mm から 1000 mm で設定でき、最低 2 ショット測定が必要であることが分かった。カメラ長を最短の 340 mm にし、2 ショット測定をした場合には測定角度範囲は約 $0^\circ \sim 95^\circ$ であった。これより高角側の角度範囲の情報が必要な場合には、1 ショット増やす必要があり、約 12.5° 高角の 107.5° 付近まで測定が可能である。このショット分測定時間が長くなる。

従来の IP (イメージングプレート) を使用した場合は、入射 X 線波長は、測定したい d 値の範囲と構成元素からの蛍光 X 線を考慮し波長を設定する必要があった。今回導入された二次元検出器では、検出器の閾値を任意に設定することで、蛍光 X 線の除去が可能で、測定したい d 値範囲に適切な X 線波長に設定しやすい可能性があることが確認できた。

次に、得られた測定データを基に、結晶性の良い $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ のリートベルト解析を行った。得られた解析結果は、 $R_{wp}=7.3\%$, $R_p=4.6\%$, $R_e=5.0\%$, $S=1.5$ と比較的良い収束が確認された。引き続き MEM 解析についても評価を進めているが、こちらについては残差が発生している。対応として今回よりも高角側までの測定と積算時間の延長が考えられる。

今回の実験により、結晶性の良い試料においては 1 ショット 300 sec の測定でもリートベルト法による精密な結晶構造解析が行えることが確認できた。

得られた測定条件を基に、現在開発中の電池材料についても、あいちSRの二次元検出器による評価を進めていきたい。

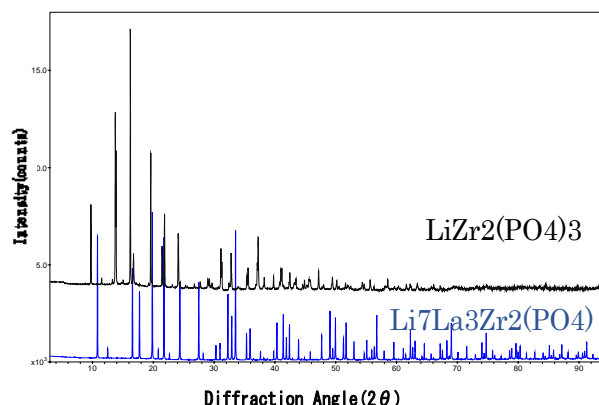


図 二次元検出器により得られた X 線回折パターン