



多元系ライブラリ XRD・XAFS 連続測定技術 およびビッグデータ高速処理技術の構築

藤本憲次郎¹・相見晃久¹・佐藤吉宣²・山本信雄²・吉田周平²・大木島俊²

1 東京理科大学・2 株式会社デンソー

キーワード：コンビナトリアル技術

ハイスループット合成および評価

マテリアルズインフォマティクス

1. 測定実施日

2017年8月25日	BL5S2	(1シフト)		
2017年10月13日	BL5S1	(1シフト)		
2017年11月30日	BL5S1	(1シフト)	BL5S2	(1シフト)
2017年12月14日	BL5S1	(1シフト)	BL5S2	(1シフト)

2. 概要

本実験では、近年着目されているマテリアルズインフォマティクス、すなわち膨大な材料の高速探索とそのビッグデータに基づく機能材料予測を可能にするためのひとつの要素として、放射光技術を活用した多元系化合物群（ライブラリ）の効率的な X 線回折および XAFS 測定技術（治具）を構築することを目指してきた。本申請で提案する技術が構築されれば、将来的には他のエネルギー創製材料、環境浄化材料等の創出に大きく寄与できると考えている。

3. 背景と研究目的

近年になり、マテリアルズインフォマティクス、すなわち計算化学によるシミュレーションやテキストマイニングなどにより得られたビッグデータから、機械学習などを利用して新しい機能材料を創出する方法が提案され研究が活発になってきている。また、2011年に当時のアメリカ・オバマ政権が出した Materials Genome Initiative (MGI) では、「Computational tool」「Digital data」のほかに「Experimental tool」が材料探索研究の加速に必要であることを提言している。このなかで「Experimental tool」は高速材料合成・評価装置のことを指し、R.B. Merrifield が提案¹⁾したコンビナトリアルケミストリーから発達してきた高速自動化システムを指している。東京理科大学・藤本の研究チームは、湿式プロセスに基づいたバルク・薄膜・液体試料群（ライブラリ）の合成および評価システムの構築を進めており、これまでにリチウムイオン二次電池正極材、酸化物熱電変換材料および固体酸化物型燃料電池用シール材の探索を進めてきた。バルクや薄膜ライブラリでは膨大なデータを読み込み、機械学習により相同定および混合相比率の計算をし、反応図として3次元可視化を可能にした「Combiview」²⁾ および「XRDSuite」³⁾ が効果的であり、Li-Ni-Co-Ti 系酸化物反応図の作製⁴⁾ ではブリズム型3次元反応図により層状岩塩型構造、スピネル型構造、岩塩構造およびその混合相の組成領域を直感的に確認することができるようになった。

Fig.1 は酸化物熱電変換材料探索における研究対象材料のペロブスカイト型 $\text{Ca}_{0.97}\text{Bo}_{0.03}\text{MnO}_{3-\delta}$ を、溶液プロセスのひとつである静電噴霧堆積法により作製し、その放射光 X 線回折パターン（あいち SR：BL5S2）およびリートベルト解析によるフィッティング結果を示したものである。実験室系の一般的な X 線回折装置ではペロブスカイト型 CaMnO_3 に基づく回折パターンのみ観察されていたが、放射光 X 線回折により 1%前後の CaMn_2O_4 型酸化物が第 2 相として観察された。

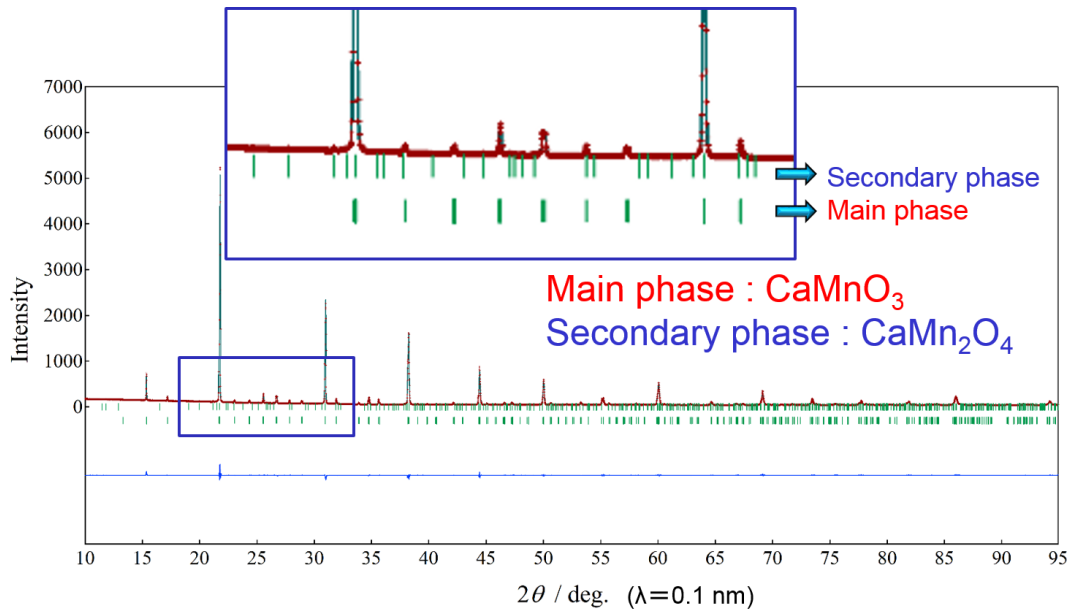


Fig.1 Pattern fitting of $\text{Ca}_{0.97}\text{Bi}_{0.03}\text{MnO}_{3-\delta}$ using Rietveld analysis (RIETAN-FP)

求める物性によっては、微量の不純物があると結晶構造と物性の相関の説明が成立しなくなるため、放射光施設における膨大なデータ収集とデータ解析技術の構築が必須となってくるはずである。薄膜ライブラリにおける前述の技術は、Kunse らの報告⁵⁾にみられるように技術開発が進み、既に運用が進んでいる。バルク試料については、一般的には極細のキャピラリー（たとえば $0.2 \text{ mm } \phi$ ）へ良く粉碎した粉末を充填し、溶封したのち、専用治具へセットする必要がある。そして試料交換ごとに、単結晶 X 線回折装置と同じく試料のセンタリング操作が必要になり、その操作に 3~4 分を要する場合もある。コンビナトリアル技術によるライブラリ作製では、1 日あたり 100 試料以上の合成を想定しており、合成処理能力と評価処理能力を同等にするのであれば、既存の試料充填方法に代わる新しい治具の開発が必要であると考えた。本研究課題では 3 次元プリンタによる治具の試作と、それを活用した測定結果について報告する。

4. 実験内容、結果および考察

Fig.2 は、試作と測定を経て、現状でのプロトタイプとライブラリセッティングの流れを示す写真群である。藤本の研究チームが開発・運用しているコンビナトリアル高速材料探索システムでは、 $35 \times 35 \times 5 \text{ mm}$ サイズの反応基板上に等間隔に 36 種類のライブラリを自動的に配置させることが出来る。当該システムを使わずとも、よく粉碎された粉体をこの基板上に載せ、それをテープ（写真はポリイミドテープ）へ転写し、コンタミ防止のためにもう一枚のテープで転写物を被覆する。これを Fig.2 中および右に見られるようにカセットテープの概念で試料を自動的に送り込める機構へセットさせるだけである。この治具を BL5S2 のステージへセットし測定する。

Fig.3 は既存のキャピラリーへ封入した粉体試料、およびプロトタイプ治具の X 線回折測定結果である。試料は全て $\text{Ca}_{0.97}\text{Bi}_{0.03}\text{MnO}_{3-\delta}$ である。Fig.3 左は二次元回折イメージ図である。既存の方法では Debye-Scherrer リングが観察されるのに対し、プロトタイプ治具を固定して X 線を透過させた場合には単結晶 X 線回折のような回折点となっていた。X 線照射範囲が狭いことから、そこに存在する粉体試料の配向状態にも偏りが生じたためと考えられる。Fig.3 右の X 線回折パターンの強度比の相違（黒と青）もそれが影響している。一方でプロトタイプ治具を固定しているステージを $\pm 5^\circ$ の範囲で揺動させると回折点が多く現れ、結果的に従来法で測定したものと同一強度比で X 線回折パターンを得ることができた。

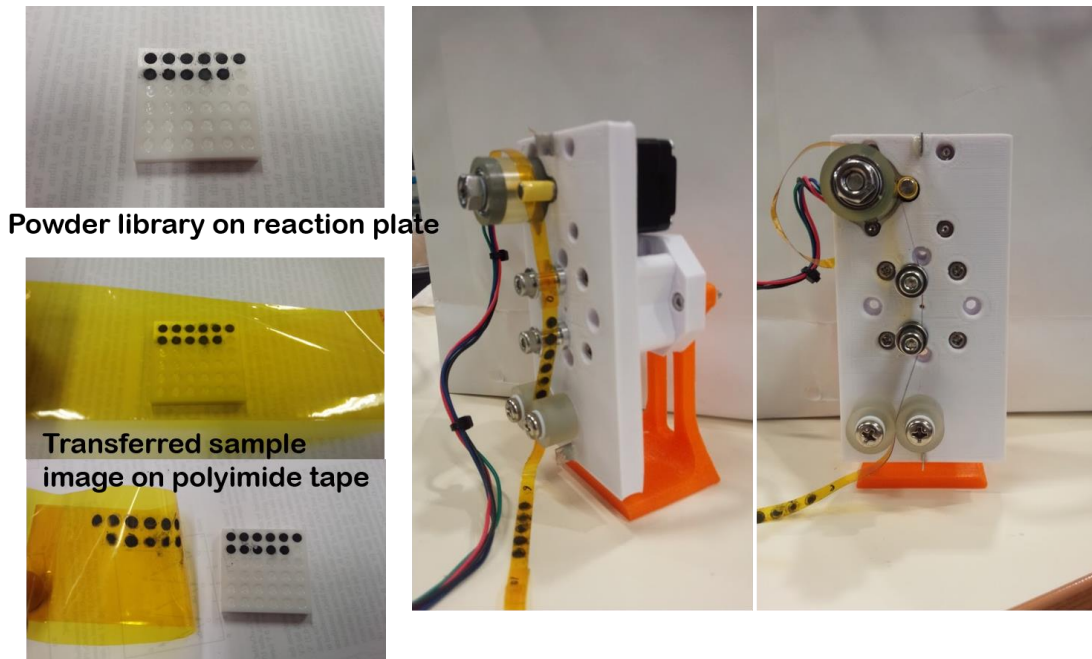


Fig.2 Fully automatic X-ray diffraction measurement tool for synchrotron radiation

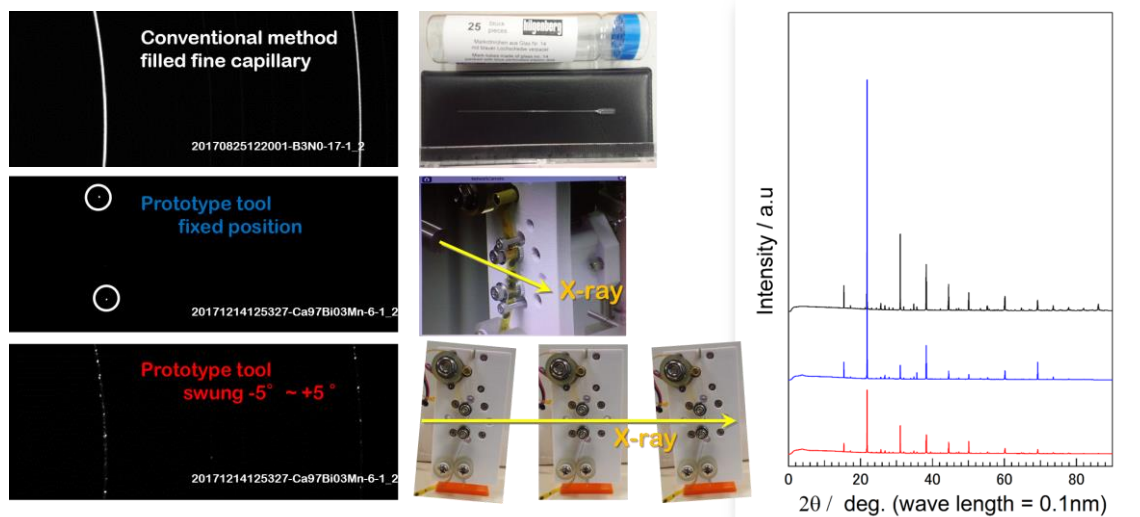


Fig.3 Diffraction image and powder X-ray diffraction patterns of $\text{Ca}_{0.97}\text{Bi}_{0.03}\text{MnO}_{3-\delta}$

なお、測定した回折強度データからリートベルト解析をし、信頼度因子の一例として R_{wp} 値を比較したところ、従来のキャピラリー充填では 2.77%、プロトタイプ揺動なしでは 18.9%、そしてプロトタイプ $\pm 5^\circ$ では 7.2%をそれぞれ示し、今回開発した治具が、揺動させる範囲を広範囲にすることでバルク試料における今後の高速高効率なデータ収集に有効であることを証明できた。

さらに、X線回折のみならず XAFS スペクトルの測定についても適用できるかどうか、今回の課題のなかで挑戦した。従来はよく粉碎した試料を BN により希釈したのちペレット化する必要があり、こちらも試料数が多いときには準備に時間を要した。Fig.4 に $\text{Ca}_{0.97}\text{Bi}_{0.03}\text{MnO}_{3-\delta}$ の XAFS スペクトルを示す。今回の方法 (赤) でもペレット化された既存の試料 (青) とほぼ同等の結果を示すこ

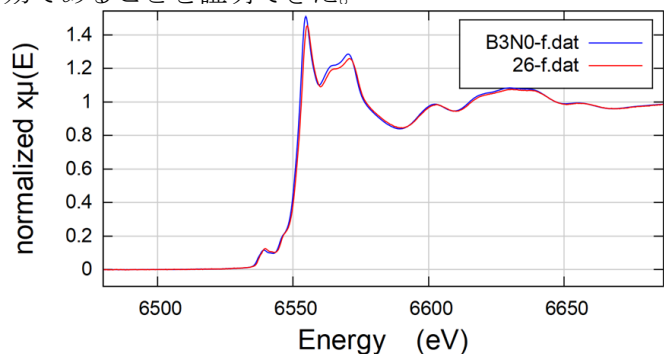


Fig.4 XAFS spectrum of $\text{Ca}_{0.97}\text{Bi}_{0.03}\text{MnO}_{3-\delta}$

とがわかった。

治具のプロトタイプ開発と並行して、得られる X 線回折強度測定をその場で連続的に自動解析を進めることを目指し、まずはひとつの試料に対するリートベルト解析の自動化を目指した。ソフトウェア開発環境として Microsoft Visual Studio Community 2015 を、開発言語として C++ を用いた。最小二乗法による粉末 X 線回折パターンのフィッティングは RIETAN-FP⁶⁾ を用い、リートベルト解析におけるプロファイル関数と最小二乗法は虎谷の分割 pseudo-Voigt 関数と修正 Marquardt 法をそれぞれ用いた。バックグラウンドパラメータおよびプロファイルパラメータの初期値は、典型的な値の範囲からランダムに生成させ、フィッティング結果の評価として、RIETAN-FP により出力される R_{wp} を用いた。各パラメータを精密化する際は、初期値の生成と精密化を繰り返し、最も良いフィッティングが得られたときの値を精密化された値として次の解析に用いた。また、非常に多くの測定データの解析を行うことを想定し、結晶構造パラメータの初期値入力の手間を省けるように、結晶構造パラメータの初期値の変動を行った。通常、少しずつ組成を変化させた場合など各試料間で XRD パターンが連続的に変化する。そのようなデータの解析の場合、プロファイルパラメータ及び構造パラメータの初期値として最もパターンに近い試料の解析結果を用いる。すなわち、測定試料数が多いほど解析ファイル作成の負担が大きくなり、また一つの試料に問題があると、その解析結果を初期値として使用した次の解析にも影響が出る。本ソフトウェアではプロファイルパラメータは完全ランダム生成であるため初期値を入力する必要はないが、構造パラメータは初期値の入力が必要となる。そこで、連続データの完全自動解析を実現するために、共通の構造パラメータを初期値として全ての測定点の解析を試みた。初期値と実際の値が大きくかけ離れていると解析不可能となるため、入力された初期値に $\pm 1\%$ の変動をランダムに加えた後、パターンフィッティングを行った。

初期値をランダムに生成する仕様上、計算時間にばらつきが生じ、1 試料につき約 5 分～32 分程度で解析が終了した。これは通常 1～3 時間程度要する手動解析に比べ非常に高速に解析できたといえる。また、格子定数の初期値として CaMnO_3 単成分の値を用いたが、変動を与えたことにより全ての組成で計算が収束し、組成に対する格子定数変化も妥当な傾向がみられた。

5. 今後の課題

今回開発した治具は、放射光施設を用いた X 線回折および XAFS 測定において、限られたシフトタイムでの取り扱い試料数を飛躍的に増大させるだけでなく、試料の準備や運搬方法についても、これまでより大幅に簡略・短縮化できると期待している。今後は並行して開発したリートベルト自動解析ソフトと併せて駆使して、データ収集と得られるビッグデータからの機械学習（材料探索・予測）に取り組みたい。

謝辞

放射光 X 線・XAFS 測定プロトタイプ作製にあたり、東北大学・丸山伸吾博士には多大な助言と 3D プリンタによる試作をして頂きました。ここに御礼申し上げます。

参考文献

- 1) R.B. Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2149–2154 (1963).
- 2) C. J. Long, et al. *Review of Scientific Instruments* **78**, 072217 (2007).
- 3) I. Takeuchi, et al. *Review of Scientific Instruments* **76**, 062223 (2005).
- 4) K. Fujimoto et al., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1024E**, 1204-A01 (2008).
- 5) Aaron Gilad Kusne, *Scientific Report* 4:6367 (2014).
- 6) F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.* **130**, 15 (2007).