

2019 年度指定パートナーユーザー活動報告

外場変化物質科学研究を実現する 高エネルギーX線多目的次元回折

広島大学 大学院先進理工系科学研究科

森吉 千佳子

大阪公立大学 大学院理学研究科

久保田 佳基

筑波大学 数理物質系物理学域

西堀 英治

(1)

指定時PU 課題番号/ビームライン	2019A0068/BL02B2				
PU 氏名 (所属)	森吉 千佳子 (広島大学)				
研究テーマ	外場変化物質科学研究を実現する高エネルギーX線多目的次元回折				
高度化	外場変化物質科学研究を実現する高エネルギー粉末X線回折の多角化				
利用研究支援	当該装置を用いた利用実験の支援				
利用期	19A	19B	20A	21A	合計
PU 課題実施シフト数	44.375	41.75	47.875	39	173
支援課題数	13	9	8	4	34

(2) PU 活動概要

1. 目標

本パートナーユーザー（以下 PU）グループは、代表者森吉千佳子（広島大学教授）と、久保田佳基（大阪公立大学教授）、西堀英治（筑波大学教授）により構成される。2015A 期から 2018B 期の間に実施された共用ビームライン BL02B2 の PU 課題「粉末・多粒子 X 線回折によるその場構造計測基盤の構築」を受け、さらにこれを発展させるために 2019A 期に新たにスタートした。

X線粉末回折法は言うまでもなく物質研究の中心的な手法である。さらに、昨今のX線自由電子レーザー（XFEL）や次世代放射光源を用いた測定では、ナノメートルオーダーサイズの領域のフェムト秒オーダーの時間分解能の構造情報を引き出すことが可能になりつつあり、その場観察（in-situ）や実使用下観察（operando）等外場下での微小・大強度ビームによる測定が注目されている。前回の PU 課題がスタートする以前から、BL02B2 では、大型デバイセラーカメラと二次元イメージングプレート検出器を組み合わ

せ、試料周りの広い空間を活用して温度・電場・ガス雰囲気下等多様な外場変化用の機器が導入され、特色ある研究が実施されてきた。前回の PU 活動では、ノイズが小さくダイナミックレンジの大きいイメージングプレートに共存する形で新たに迅速データ収集のためのオンライン計測可能な次元半導体検出器システムを導入し、in-situ や operando などの多彩な外場下で物質の三次元構造決定を可能とする多粒子回折データ収集システムを構築した。今回の PU では、測定システムの自動化による利用効率の最大化と先端多目的実験の推進を軸とした高度化と利用研究を行うことにより、BL02B2 のポテンシャルをさらに引き出すことを目的とした。

2. 高度化への協力

期間中にビームライン担当者により、BL02B2 の利用効率の最大化を主たる目的とし、一軸ゴニオ（電気炉またはクライオスタットを設置）とオートサンプルチェンジャー切り替え型ステージの効率利用に関する立ち上げ、オートサンプルチェンジャーの試料パレツ

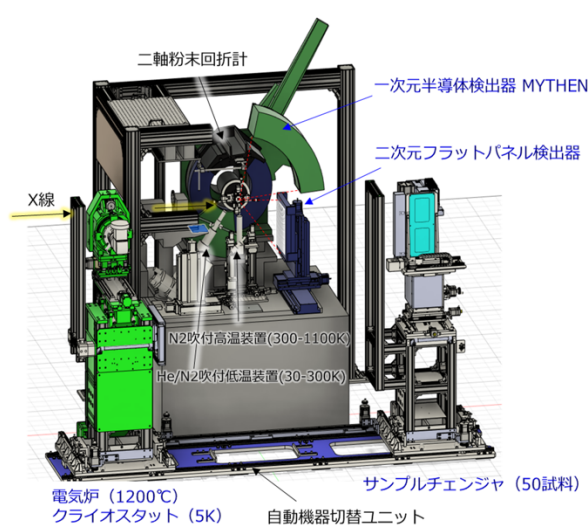


図1 BL02B2の実験ステーションの構成。

トの改良、デバイセラーカメラの架台上に設置された試料観察システムの再構築が行われた。PU は以下の2.1.から2.2.に示すような高度化に協力した。図1に今回のPU 期間終了後のBL02B2の実験ステーションの様子を示す。

2.1. ガス導入スピナーの利用実験への協力

ビームライン担当者が開発し試作したガス導入可能なスピナーを用いて多孔性配位高分子試料のガス吸着その場観察を行った。従来のガス導入用試料ホルダーの揺動に比べてスピナーの回転により、デバイセラー環の強度分布の均一性が著しく向上することを確認した。また、この装置がガス吸着過程の時間分解測定 (gas-shot モード) にも有効にはたらくことがわかった。

2.2. フラットパネル検出器のその場計測への適用のためのソフトウェア開発への協力

新規導入されたオンライン計測可能な二次元フラットパネル検出器については、コロナ禍で来所できなかった期間を活用し、PU が基本的なソフトウェア開発を行い、ビームライン担当者が現地でテスト測定を行うことにより、その場計測を効率的に行うためのシステム構築を行った。二次元回折像が測定されると1秒未満で一次元回折データを自動で作成するよう整備した。一般に、その場計測では数ミリ秒～数分の短時間計測が多い。フラットパネル検出器を用いて

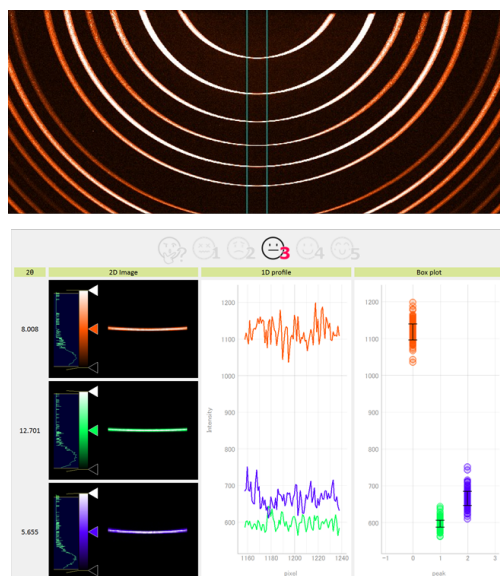


図2 上はフラットパネル検出器により観測された標準試料 LaB₆ 粉末のデバイリングの様子。30度の試料揺動条件で測定。下は強度の大きい3本の回折線を選び出し、デバイリング上の強度均一性をボックスプロットと箱ひげ図により表示したものの。

azimuth 方向の積分範囲を拡大する一次元データの出力により、これまでは強度が小さく S/N が乏しいデータであっても十分な S/N を確保できる場合が多くなった。さらに、ビームライン担当者により一次元検出器を用いた通常測定を行いながら二次元回折像を取得するようシステム改良が行われたことをうけ、デバイリング上の強度均一性を測定と同時に評価するルーチンもソフトウェアに組み込んだ。図2にその例を示す。

3. 研究成果

新しく導入された測定システムを活用した研究や支援を推進しながら、PU 独自の研究を行った。成果の一部を紹介する。

3.1. ガス雰囲気下その場計測システムによる実験

ビームライン担当者が開発したりモートガス・蒸気圧制御システムと回折測定システムを連動し、30～1473 K の温度範囲で、1 Pa～130 kPa のガス・蒸気圧下での高分解能粉末回折データを得ることができるようになった。加えてガス導入スピナーの開発によりガス導入時測定における粉末回折データの質が著しく向上した。PU はこれらの開発において実試料に

よる測定を行いながら、より質の高いデータを効率的に取得できるよう測定システムやガス実験用アタッチメント等の改良について検討を行い、要望を担当者に提出した。このシステムを用いて従来の基本的なガス雰囲気下での平衡状態の測定だけでなく、例えば、多孔性配位高分子のガス吸着初期過程のサブ秒オーダーの時間分解データの測定 (gas-shot) が可能になった。初めは手法の確立を意識して、吸着や回折のプロファイルが良くわかっている多孔性配位高分子 CPL-1 のガス吸着データを取得し、動力学的手法のひとつである Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami 理論を用いた解析により吸着相の時間発展の圧力依存性を明らかにすることができた。図3はアルゴン吸着相の時間発展を Avrami 方程式でフィッティングした結果である。その後、同試料に対して二酸化炭素や酸素等の測定を継続しており、ガス種による動的構造変化の違いが見えてきた。これらの知見は、構造柔軟性を持つ多孔性配位高分子がガス分子を認識して取り込む機構の理解に有用であり、多孔性配位高分子の構造研究の新たな展開へとつながると考えられる。

このシステムの共用化により、従来はセットアップに手間と時間がかかっていたガス・蒸気雰囲気下での粉末回折実験が効率的に行えるだけでなく、データの質も向上した。そして、ポテンシャルユーザーの利用拡大が図られ、2019年度以降の利用ではその場計測や時間分解計測が全体の半分程度にまで増えている。さらに時間分解測定も高度化されたことにより、今後、ガス導入やガス雰囲気下での反応等変化の過程を観測する研究課題も増えていくことが期待される。

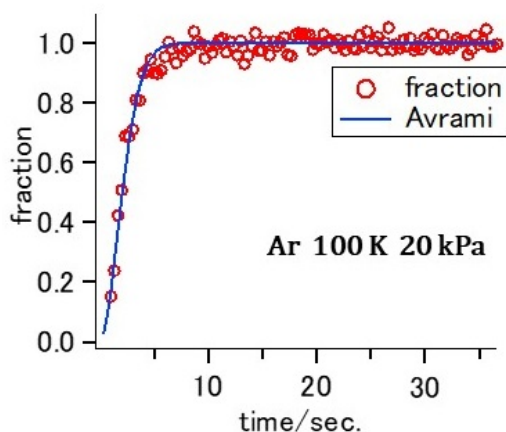


図3 CPL-1 のアルゴン吸着過程における 031 回折線の積分反射強度の時間発展。

3.2. 超臨界水熱合成のその場観察

前PU活動で開始した超臨界水熱合成のその場観察については、CeO₂を試料とした立ち上げを完成させた (J. Supercrit. Fluids, 2019)。BL02B2 が本来有する電子密度解析をも可能とする“質の高い回折データ”の利点を生かして、データのピーク位置変化などの議論だけでなく、データ自体を詳細に解析したうえでの議論が必要となる結晶成長プロセスに的を絞った研究を推進した。切り替え型ステージの導入により、その場観察装置の設置・退去にかかる時間が半分程度まで減少し、複数の研究を進めた。成果として、ジルコニア (ZrO₂)、酸化スズ (SnO₂) ナノ粒子の研究について述べる。

正方晶相と単斜晶相の ZrO₂ ナノ粒子の合成が、水熱合成法により複数報告されている。本研究では温度 623~673 K、圧力 20~33 MPa の 13 点について、超臨界領域の水熱合成のその場観察により結晶相と温度・圧力との関係を調べた。前駆体は組成・濃度・pH が同一の水溶液とした。

測定したデータをリートベルト解析し、正方晶と単斜晶のスケール因子の時間変化を求めた。温度や圧力と生成される結晶相の間の相関を見出すことはできなかった。測定した温度と圧力における水の物性と結晶相の相関を調べた。その結果図4に示すように水中の水素イオンおよび水酸化物イオン濃度の指標である水のイオン積が 10^{-14.8} から 10^{-11.8} では正方晶相が成長し、10^{-11.8} 以上では単斜晶相が成長することが分かった。

ナノ粒子のサイズ減少に伴う格子膨張は多くの機能性酸化物等において観測されている。格子定数のサイズ依存性は表面応力に起因すると考えられ、実験

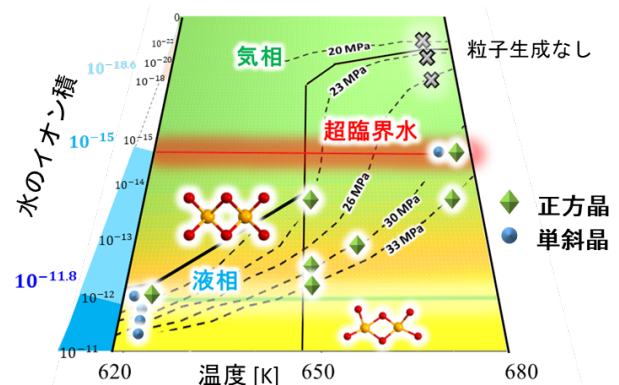


図4 ZrO₂ ナノ粒子の結晶相と水のイオン積の相関。

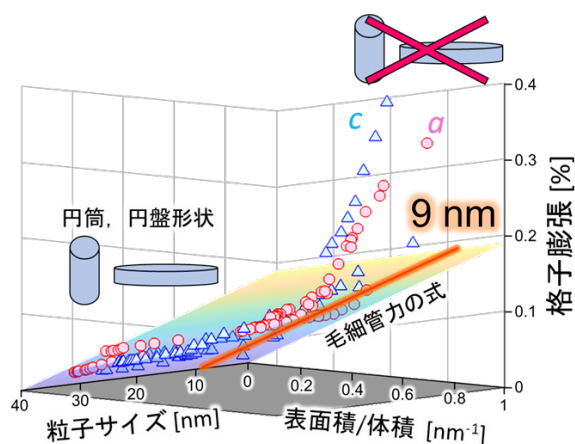


図5 格子膨張が毛細管力の式から外れて加速する臨界サイズ。

と理論で研究されている。BL02B2 で放射光 X 線回折を用いて SnO₂ のナノロッドとナノシートの水熱合成その場観察を行った。粒子成長の追跡によって、6 から 40 nm の粒子サイズと格子定数を系統的に調べた。528~638 K と 12~18 MPa の合成温度圧力下の格子定数は 587 K と 0 GPa の値に規格化し比較した。粒子の表面積/体積 (A/V) が 0.5 nm⁻¹ 以下の範囲において、原子あたりの体積 V_{atom} は A/V に線形に依存していた。毛細管力の式^[1]を用いて、表面応力は -1.7(2) N/m と見積もった。線形フィッティングの切片から見積もったバルクの $V_{\text{atom}} = 11.992(2) \text{ \AA}^3$ は文献値と一致した。一方、図5に示すようにその線形依存性は $A/V > 0.5 \text{ nm}^{-1}$ の範囲で変化した。 $A/V > 0.5 \text{ nm}^{-1}$ において円筒円盤形状を仮定したキャピラリの式が適用できないことがわかった。約 9 nm の粒子サイズがサイズ減少に伴う格子膨張の傾向が変化する境界であることが明らかになった。

3.3. メカノケミストリー等ボールミルを使った粉碎その場観察装置の開発

機械的エネルギーを用いるメカノケミストリーは、溶媒を全くあるいはほとんど用いないために廃棄物を出さない持続可能な生産システムとして注目されている。物質科学において物質の原子配列は基盤的な観測量であり、メカノケミカル反応中の原子配列の変化の観測はメカノケミストリーの学問の構築に不可欠である。結晶学的手法で解析可能な回折データを測定できるその場観察システムの開発を開始した。

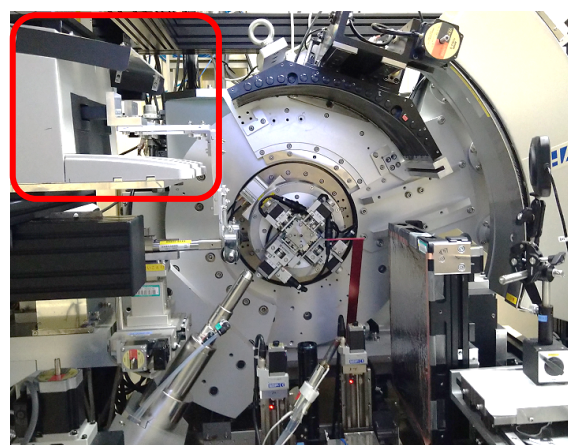


図6 BL02B2 に設置された MM400 ボールミル (赤枠の中)。

図6に示すように施設側の高度化により新たに設けられた入射 X 線側のステージを利用してレッチェ製ボールミル MM400 を設置できるようにした。フラットパネル検出器を用いて、粉碎中の金属粉末の回折データ測定に成功した。尚、この装置は PU 課題の後に大学院生提案型課題で開発を継続し、最初のメカノケミカル合成の成果は Angew. Chem. Int. Ed.誌^[2]に掲載された。

3.4. 溶液下その場計測システムによる実験

溶液滴下装置と連動した溶液反応過程における構造観測手法を確立した。PU 期間に、カフェインを除去する研究、触媒反応機構の研究、イオン交換機構の解明等の論文発表があり、3 件のプレスリリースが行われた。現在、海外を含めたさらなるユーザー拡大が進んでいる。

4. ユーザー支援

PU 及び PU グループのメンバーにより、国内外の学会等、SPRING-8 シンポジウムや SPRUC 構造物性研究会等で、BL02B2 のシステム紹介や成果発表を行った。学会誌への寄稿も積極的に行った。さらに、大学をはじめとする研究機関、材料合成に関わるいくつかの企業の研究者や開発担当者との打ち合わせを行い、BL02B2 の高度化内容及び性能を周知するとともに、ニーズの調査を行った。既に BL02B2 の利用経験のある既存ユーザーについても、MYTHEN 検出器や新規導入されたフラットパネル検出器を中心とする高効

率化された新しいシステムを活用するように促した。高分解能の放射光回折実験が従来よりもゆとりをもって実験できること、初心者でもより簡単に実験できるように整備されたこと等が認識され、高評価を得ることができた。新規ユーザー、既存ユーザー共に、フラットパネル検出器を利用したその場計測装置の使用希望が拡大しており、ユーザーがこれらを利用して実験を行う際に要望を収集してビームライン担当者にフィードバックすることにより、よりユーザーフレンドリーなシステムが構築されただけでなく、ガス反応や溶液反応、化学反応中の X 線回折によるその場観察等について、新たな研究テーマが開発された。

支援課題件数は、2019A~2021A 期の間は 34 課題であった。これら支援課題では、PU を構成するグループで分担して支援を行った。また、単純な温度変化測定だけではなく、電気炉中の固相反応合成 (SPring-8 Publication ID =42105 等) や様々な外場環境下での粉末回折計測に関する利用課題が増加している傾向がある。

課題申請の段階から実験計画について打ち合わせを行い、採択された課題については、ビームタイム前に具体的な実験内容を立案・提案した。放射光のエネルギーの選択や測定配置、温度制御装置の選択、試料の作成方法、ガス雰囲気等の条件を設定した。粉末試料の作成に慣れていないユーザーについては試料作成も支援した。ビームタイム中は、ユーザーに放射光実験の原理や BL02B2 の測定システムを説明し、ユーザー自身が放射光回折実験を習得して測定できるようにサポートした。測定されたデータの質をビームタイム中に判断し、再測定が必要なデータについては改善点を提案した。リートベルト解析については一般的なソフトウェアを用いた解析手法を指導した。ユーザー自身による解析が困難な場合には、PU が結晶構造決定までを支援した。論文執筆の際には、特に放射光実験に関係する部分について助言し、迅速な成果公表が行われるように努めた。

多孔性配位高分子のガス吸着実験、酸化物の基礎物性、新しい高温超伝導体の伝導メカニズムと結晶構造との相関、形状記憶合金の構造物性、触媒等の機能を示すナノシートの創出に向けた結晶化学、イオン交換物質、グリーンエネルギー変換材料の結晶化学、準結

晶の構造科学、高効率の誘電・圧電セラミックス材料開発のための構造物性研究、溶液反応実験のその場観察、超精密電子密度解析のための精密強度計測等、多種多様な分野の測定が行われ、成果が発表された。

5. 共用粉末回折ビームラインとして期待される BL02B2 の今後の発展

前回の PU と今回の PU 期間中に行われた BL02B2 の高度化により、溶媒蒸気・溶液その場計測システムや、超臨界水熱合成、ボールミルを用いたメカノケミストリー等、BL02B2 の特性を生かした研究の方向性を見出し、国際的に見ても独自性の高い成果を創出できたと考えている。他施設で行われているその場計測と比較して、BL02B2 はサンプルのセンタリング等基本的なビームラインの自動化技術が高いため、それらの性能を生かし、その場計測でありながらもできる限り質の高いデータを得ることが可能となった。これらの BL02B2 で培われた技術や新しい研究分野は、引き続き BL02B2 で実施されるだけでなく、新しく立ち上がった BL13XU の実験システムにも引き継がれ、さらなる発展が見込まれる。今後も両ビームラインが粉末・多粒子回折の基盤ステーションとして活用されることを期待する。

参考文献

- [1] J. Weissmüller, J. W. Cahn, "Mean stresses in microstructures due to interface stresses: a generalization of a capillary equation for solids." *Acta Mater.* **45** (1997) 1899-1906.
- [2] Y. Yano, *et al.*: "Multicomponent Crystals with Competing Intermolecular Interactions: In Situ X-ray Diffraction and Luminescent Features Reveal Multimolecular Assembly under Mechanochemical Conditions." *Angew. Chem. Int. Ed.* **61** (2022) e202203853.

(3) 成果リスト (査読付き論文)

SPring-8 利用研究成果登録データベースに登録済みで、PU 課題番号が関連付けられた査読付き論文のみを掲載します (その他、PU として支援した一般課題の発表論文やポスター発表、受賞歴など多数の成果がありますが、掲載スペースの都合上割愛しています)。

- [1] SPring-8 Publication ID = 39930

S. Kawaguchi *et al.*: "Fast continuous measurement of

- synchrotron powder diffraction synchronized with controlling gas and vapour pressures at beamline BL02B2 of SPring-8” *J. Synchrotron Rad.* **27** (2020) 616-624.
- [2] SPring-8 Publication ID = 40355
T. Abe *et al.*: “Synchrotron Radiation X-ray Diffraction Evidence for Nature of Chemical Bonds in Bi₄Ti₃O₁₂ Ceramic Powders and Grain-Orientation Mechanism of Their Films Formed by Aerosol Deposition Method” *Japanese Journal of Applied Physics* **59** (2020) SPPA04.
- [3] SPring-8 Publication ID = 40356
S. Kim *et al.*: “Electric-Field-Induced Structural Changes for Cubic System of Lead-Free and Lead-Based Perovskite-Type Oxides” *Japanese Journal of Applied Physics* **59** (2020) SPPA05.
- [4] SPring-8 Publication ID = 40360
H. Hara *et al.*: “Control of Crystal Structure and Performance Evaluation of Multi-Piezo Material of Li_{1-x}Na_xNbO₃:Pr³⁺” *Journal of the Ceramic Society of Japan* **128** (2020) 518-522.
- [5] SPring-8 Publication ID = 41520
Y. Nakahira *et al.*: “Size Effect of the Guest Cation on the AlO₄ Framework in Aluminate Sodalite-type Oxides M₈[Al₁₂O₂₄](SO₄)₂ (M = Sr²⁺ and Ca²⁺) in the I-43m Phase” *Acta Crystallographica Section B* **77** (2021) 186-192.
- [6] SPring-8 Publication ID = 41885
Q. Zhao *et al.*: “Charge Order of Bismuth Ions and Nature of Chemical Bonds in Double Perovskite-type Oxide BaBiO₃ Visualized by Synchrotron Radiation X-ray Diffraction” *Japanese Journal of Applied Physics* **59** (2020) 095505.
- [7] SPring-8 Publication ID = 42297
T. Okada *et al.*: “Important Roles of Water Clusters Confined in a Nanospace as Revealed by a Synchrotron X-ray Diffraction Study” *Langmuir* **37** (2021) 10469-10480.
- [8] SPring-8 Publication ID = 42734
R. Nakamura *et al.*: “Critical Length for Lattice Expansion of SnO₂ Nanorods and Nanosheets: Implications for Lithium-Ion Batteries” *ACS Applied Nano Materials* **4** (2021) 9938-9944.
- [9] SPring-8 Publication ID = 42735
T. Fujita *et al.*: “Ion Product Scale for Phase and Size Selective Crystal Growth of Zirconia Nanoparticles” *Crystal Growth & Design* **20** (2020) 5589-5595.
- [10] SPring-8 Publication ID = 42775
K. Matsumoto *et al.*: “Increased Electrical Conduction with High Hole Mobility in Anti-ThCr₂Si₂-type La₂O₂Bi via Oxygen Intercalation Adjacent to Bi Square Net” *Applied Physics Letters* **116** (2020) 191901.
- [11] SPring-8 Publication ID = 42917
T. Hara *et al.*: “Specific Lift-Up Behaviour of Acetate-Intercalated Layered Yttrium Hydroxide Interlayer in Water: Application for Heterogeneous Brønsted Base Catalysts toward Knoevenagel Reactions” *Catalysis Science & Technology* **12** (2022) 2061-2070.
- [12] SPring-8 Publication ID = 43779
R. Sei *et al.*: “Tetragonality induced superconductivity in anti-ThCr₂Si₂-type RE₂O₂Bi (RE = rare earth) with Bi square net” *Dalton Transactions* **49** (2020) 3321-3325.
- [13] SPring-8 Publication ID = 43780
K. Omoto *et al.*: “Thermosaliency in Macrocyclic-Based Soft Crystals via Anisotropic Deformation of Disilanyl Architecture” *Journal of the American Chemical Society* **142** (2020) 12651-12657.
- [14] SPring-8 Publication ID = 43781
H. Kusaka *et al.*: “Crystalline boron monosulfide nanosheets with tunable bandgaps” *Journal of Materials Chemistry A* **9** (2021) 24631-24640.
- [15] SPring-8 Publication ID = 43735
H. Ishibashi *et al.*: “Phase diagram and crystal structure of Ti-doped HoMnO₃ by high resolution synchrotron powder diffraction” *J. Solid State Chem.* **312** (2022) 123273 (8 pages).
- [16] SPring-8 Publication ID = 44224
久保田佳基, 森吉千佳子, 西堀英治, 河口彰吾,
“SPring-8 粉末回折のこの 10 年” *日本結晶学会誌* **64** (2022) 17-25.
- [17] SPring-8 Publication ID = なし
森吉千佳子, 河口彰吾, “粉末結晶構造解析ビームライン BL02B2 の測定環境と利用事例” *日本セラミックス協会誌* 掲載予定 (2022).

森吉 千佳子 MORIYOSHI Chikako

広島大学 大学院先進理工系科学研究科
〒739-8526 広島県東広島市鏡山 1-3-1
TEL : 082-424-7399
e-mail : moriyosi@hiroshima-u.ac.jp

久保田 佳基 KUBOTA Yoshiki

大阪公立大学 大学院理学研究科

〒599-8531 大阪府堺市中区学園町 1-1

TEL : 072-254-9193

e-mail : kubotayoshiki@omu.ac.jp

西堀 英治 NISHIBORI Eiji

筑波大学 数理物質系物理学域

〒305-8571 茨城県つくば市天王台 1-1-1

TEL : 029-853-6118

e-mail : nishibori.eiji.ga@u.tsukuba.ac.jp