

## 卓上型粉末 X 線回折装置を用いた物質構造解析

松田 和之\*

### Structure Analyses of Materials Using Benchtop Powder X-ray Diffraction Instrument

Kazuyuki MATSUDA\*

#### 1. はじめに

当研究室では電氣的・磁氣的機能をもつ物質の合成、およびそれら物質を用いた機能デバイスを開発する研究に取り組んでいる。合成した物質の物性評価の手段としては、主に直流・交流電気伝導測定、誘電率測定、固体核磁気共鳴、原子間力顕微鏡観測、計算機シミュレーションなどを用いている。これら研究を推進していく上で、まず合成した物質の結晶構造を解明しておくことが必要不可欠であるが、そのための実験をこれまでは学外の研究教育機関での X 線回折に頼っていた。しかし、卓上型粉末 X 線回折装置「MiniFlex600 (株式会社リガク製)」(図 1) の導入により、当研究室内において試料合成後すぐに X 線回折実験を行う環境が整い、試料合成から物性評価までの一連の実験のスピードアップを図ることができた。さらに、マシンタイムを気にすることなく、X 線回折実験を行うことができることから、合成途中の試料の構造を随時解析することで試料合成条件を最適化し、不純物相を最小限に抑えた純良な試料の合成も可能になった。本稿では、この X 線回折装置の概要と本装置を用いて行っている研究と教育の一部を紹介する。

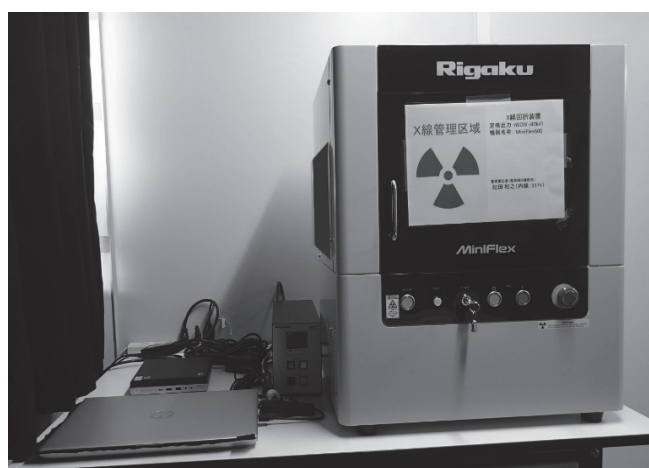


図 1. 卓上型粉末 X 線回折装置 (株式会社リガク製)

#### 2. 装置概要

本装置は、試料物質に照射した一定波長の X 線が、その物質を構成する原子・分子の配列により散乱されるために生じる X 線回折パターンを測定することで、物質の構造を調べる装置である。

物性実験で一般的に使用されている X 線回折装置に比較し、本装置はサイズが 1/10 程度のコンパクトなデスクトップ型 (幅 560×奥行き 460×高さ 700mm, 90kg) であり、かつ通常の AC 100 V 電源で動作し、高強度・高精度の粉末 X 線回折パターンが取得可能であることが特徴である。このコンパクトな本体内部に X 線発生部の冷却のために必要な循環水用の送水装置を内蔵しており、それほど大きな設置スペースを必要としない<sup>[1]</sup>。さらに、インターロック機構付 X 線カバー等の高い安全性により法令上の X 線作業主任者の選任が不要であるため、装置の安全管理が容易である。

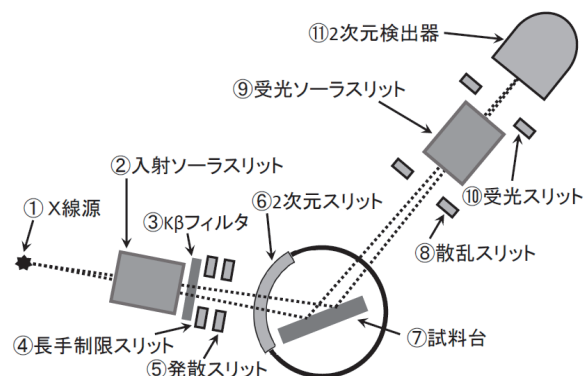
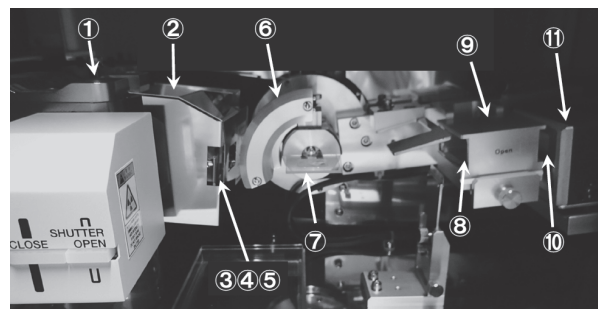


図 2. 装置内部の光学系の構成。(a) の写真に番号で示した各部は、(b) の模式図中に番号で示した各分に対応する。

\*教授 物理学教室  
Professor, Institute of Physics

本装置ではX線発生部にはCu管球が使われ、最大定格出力 600 W で電流範囲 2~15 mA 内において 1 mA ステップで制御可能である。図 2 に装置内部の光学系の写真と説明図を示す。試料と検出部の回転を制御するゴニオメータ部は、回折角  $2\theta$  の可動範囲  $-3^\circ \sim 145^\circ$ 、最小ステップ角度  $0.005^\circ$  であり、再現性の高い高精度な回折角が確保されている。

検出部にはハイブリッド型 2 次元半導体検出器を採用しており、2 次元回折強度パターンが取得可能である。このため、試料の配向や粉末試料に含まれる粗大粒子の影響により 2 次元データ中のデバイリングに生じる濃淡や斑点が観測可能である。この機能は当研究室で行っているカーボンナノチューブの研究では必要不可欠である。また、2 次元データを解析することで、通常の 1 次元回折パターンを得ることもできる。

カーボンナノチューブのようなナノ細孔物質を測定する場合には、ナノ細孔中にガス分子が吸着されることで X 線回折パターンが大きく変化するため、物質構造を正確に解明できないことがわかっている。本装置では試料設置部に付属の汎用雰囲気セパレータを装着し試料雰囲気ガスを制御した状態で測定することで、ガス分子内包による影響を避けることができる。

### 3. 実験方法と結果

単層カーボンナノチューブ (SWCNTs: Single-walled Carbon Nanotubes) バンドルの構造を調べるために、本装置を用いて X 線回折実験を行った。SWCNT はグラフェンシート 1 枚を丸めた直径が数 nm の円筒構造をしている<sup>[2]</sup>。通常、SWCNT は数十~数百本が集合し、図 3 に示すような 2 次元三角格子 (六方晶) のバンドルを形成している。SWCNT は合成方法が異なる場合だけでなく、同じ合成方法であっても使用する金属触媒や雰囲気ガスなどの条件により、生成される SWCNT の平均直径が異なる。

ここでは、アーク放電法により合成された試料#A とスーパーグロース法により合成された試料#B の 2 種類の SWCNTs 試料について行った X 線回折実験の結果を紹介する。SWCNT は内部に均一性の高い 1 次元的ナノ空間を有しており、そこに原子や分子を内包することで、様々な機能をもつ複合ナノ構造物質を合成することが可能である<sup>[3,4]</sup>。この実験ではその前段階として分子を内包させる前の空の状態での SWCNTs バンドル構造を調べた。

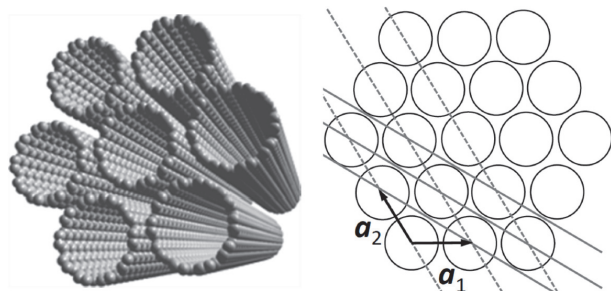


図 3. 単層カーボンナノチューブのバンドル構造 (左図) と指数標記したバンドル断面図 (右図)。右図の点線は (10) 面、実線は (11) 面を表す。

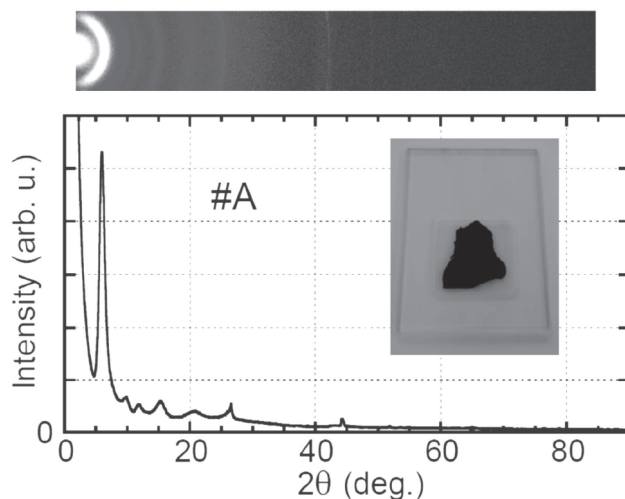


図 4. アーク放電法にて合成された単層カーボンナノチューブ試料について得られた 2 次元 X 線回折パターン (上図) と 1 次元回折パターン (下図)。下図の内部には X 線回折実験用のガラス基板上にセットした試料の写真を示す。

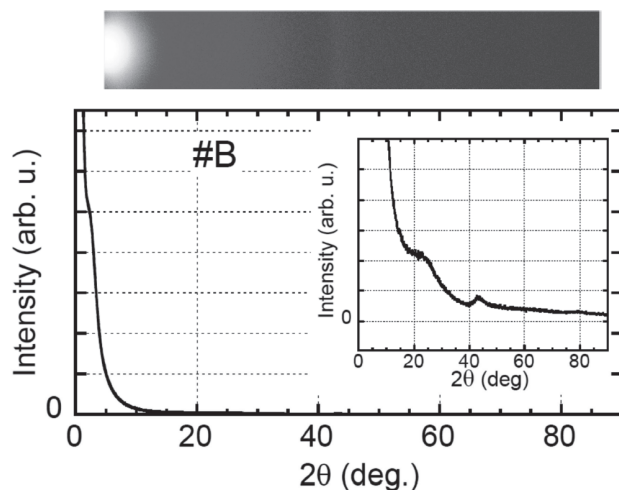


図 5. スーパーグロース法にて合成された単層カーボンナノチューブ試料について得られた 2 次元 X 線回折パターン (上図) と 1 次元回折パターン (下図)。下図の内部図には X 線回折強度を拡大したグラフを示す。

図 4 に、試料#A について得られた 2 次元 X 線回折パターン (上図) と、その 2 次元データをもとに得た 1 次元 X 線回折パターン (下図) を示す。図 4 内部に測定に用いた試料#A の写真を示す。一般に SWCNTs 試料は試料合成時に使用した薬品類や空気に含まれる水蒸気などを内包している。これら内包物質を除去するために、X 線回折実験の前に電気炉による  $600^\circ\text{C}$  の高温かつターボ分子ポンプによる減圧下 ( $\sim 10^{-5}$  Pa) で SWCNTs 試料の脱気処理を行った。図 4 に示す 1 次元回折パターンの回折角  $2\theta = 5^\circ$  付近にある大きなピークは、図 3 に示した 2 次元三角格子のバンドル結晶の指数 (10) のピークである。この (10) ピーク強度が十分に大きいことから、バンドル構造が発達していることがわかる。また、回折角  $2\theta = 26^\circ$  付近の鋭

いピークは、試料中に不純物としてわずかに含まれているグラファイトの面間隔 $\sim 3.4 \text{ \AA}$ に対応する指数(002)のピークである。これらグラファイトや金属触媒に起因する X 線回折成分を除いた SWCNTs 試料に由来する X 線回折パターンを解析することにより、試料#A の SWCNTs の平均直径が約  $1.45 \text{ nm}$  であること、SWCNTs の内部ナノ空間には分子や原子が内包されていない空の状態であることがわかった。

図 5 に試料#B で得られた X 線回折パターンを示す。図 5 の内部図には、高角側の回折パターンを見やすくするために X 線回折強度を拡大した 1 次元パターンを表す。試料#B ではバンドル構造の指数(10)のピークが試料#A に比較し低角側にシフトしているため、回折角  $2\theta = 0^\circ$  付近のバックグランド成分と重なり、ピークが明確には観測されない。この SWCNTs の正確な平均直径を求めるには X 線回折パターンの詳細な解析が必要であるが、試料#B は試料#A に比較し、含まれる SWCNT 直径が大きいことがわかる。

Y 系銅酸化物超伝導体の合成条件を調べるために、電気炉による熱処理温度が異なる合成途中の試料を用意し、それら試料の X 線回折実験を行った<sup>[5]</sup>。試料は、原材料を混合した粉末試料を油圧プレスを用いて押し固めたペレットを、空気中において所定の各温度で 15 時間加熱処理を行って作製した焼結体である。

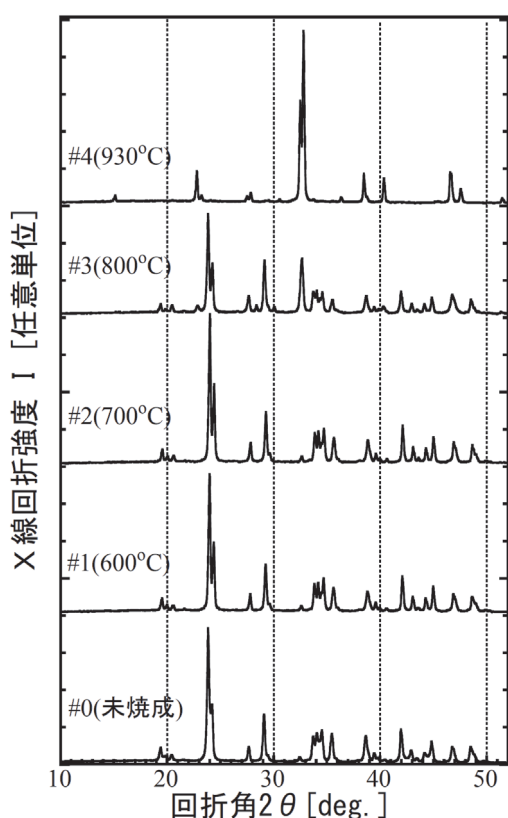


図 6. Y 系銅酸化物超伝導体の合成途中過程の試料について得られた X 線回折パターン。各試料は、原材料を化学量論比通りの組成比で混合したあと、図中に示した焼結温度で 15 時間熱処理した後に測定を行った。

各試料について得られた X 線回折パターンを図 6 に示す。700°C 以下の焼結温度では合成反応が進まず、800°C で反応が始まっていることがわかる。電気抵抗の温度依存性の測定結果からは、800°C で合成した試料#3 では超伝導は発現せず、半導体であることが判明した。930°C で熱処理した試料#4 では原材料に起因する回折ピークは完全に消失し、超伝導相からの回折成分のみ観測された。実際に電気抵抗測定から、転移温度 90 K の超伝導が発現していることが確認された<sup>[5]</sup>。

#### 4. まとめ

本研究では卓上型粉末 X 線回折装置 MiniFlex600 を用いて、アーク放電法により合成された試料#A とスーパーグロース法により合成された試料#B の 2 種類の SWCNTs 試料の構造を調べた。試料#A、B ともに SWCNTs がバンドルを形成していることを確認した。さらに、X 線回折パターンを詳細に解析した結果、試料#A の SWCNT 平均直径は  $1.45 \text{ nm}$  と求められた。また、試料#B に含まれる SWCNT 直径は試料#A に比較して大きいことがわかった。現在、科研費基盤研究 C「課題 22K04866」において、これらを含む数種類の試料について SWCNT ナノ空洞に内包したアルカンの構造と挙動を調べる研究を行っている。また、Y 系銅酸化物超伝導体の焼結過程での結晶構造の変化を調べた。これによりわかった合成条件に従い、学生実験「総合工学実験 D」では履修学生が自らの手で超伝導試料を合成し、そのゼロ電気抵抗や反磁性を調べる実験に取り組んでいる。

#### 謝辞

本装置は 2019 年度工学部特別予算重要機器整備費によって導入されたものであり、関係各位に深く感謝いたします。

#### 参考文献

- [1] デスクトップ X 線回折装置 MiniFlex (リガク) web ページ, <https://japan.rigaku.com/ja/products/xrd/miniflex>
- [2] S. Iijima and T. Ichihashi, Nature 363, 603-605 (1993).
- [3] Y. Maniwa, H. Kataura, M. Abe, A. Ueda, S. Suzuki, Y. Achiba, H. Kira, K. Matsuda, H. Kadowaki and Y. Okabe, Chem. Phys. Lett. 401, 534-538 (2005).
- [4] M. Hagiwara, T. Kida, K. Matsuda, H. Kyakuno, Y. Maniwa, Z. Honda, Y. Sakaguchi, M. Tashiro, M. Sakai, T. Fukuda, N. Kamata and K. Okunishi, open chem. J. 6, 27-33 (2019).
- [5] 高田俊作, 酸化物超伝導体の作製と X 線回折による構造解析, 神奈川大学工学部情報システム創成学科 2020 年度卒業論文梗概集 171-172 (2021).