

■第26回日本放射光学会奨励賞受賞研究報告

ハイスループットその場粉末回折自動計測システムの開発

河口 彰吾 (高輝度光科学研究センター)

1. はじめに

粉末 X 線回折法は、物質の構造情報を得るための手法のなかでも汎用性が高く、物質科学研究・材料評価において欠かせない計測手法である。放射光を利用した粉末回折測定では、高い角度分解能と広い逆空間の粉末回折データを短時間で得ることが可能であり、世界中の多くの放射光施設において、粉末回折ビームラインが存在している¹⁻⁵⁾。筆者は、2014年より大型放射光施設 SPring-8 の粉末結晶構造解析ビームライン BL02B2 に担当者として勤め、これまで粉末回折の高速化とハイスループット化、そして自動化に取り組んでいる。共用ビームラインである BL02B2 は、1999年の共用開始から SPring-8 の高輝度 X 線とイメージングプレート (IP) 二次元検出器を搭載した大型デバイシユラーカメラによる手法をベースに無機・有機材料などの精密構造物性研究で多くの実績を挙げてきた⁶⁾。従来の計測システムは精度よく試料の粉末回折強度を計測できる一方、標準的な測定においても10分以上の時間を要することに加え試料交換、試料位置調整、外場制御機器の切替と、ほとんどの作業を手作業で行う必要があった。そのため、高速な事象の観察が難しいということのみでなく、一連の計測に必要な作業だけで、貴重な放射光実験のビームタイムのうち、多くの時間を費やしてしまうとともに、昨今の簡便な実験室設置型の装置と比較すると、利用者およびスタッフの負担は相当なものであった。

加えて近年、外場中での *in-situ/operando* 環境下での粉末回折計測のニーズが高まっており、特に、ガス雰囲気下での粉末回折実験は、ガス貯蔵・分離材料の結晶構造を調べるための強力なツールとして盛んに実験が行われている。現在でも、世界中で各々独自のガス雰囲気制御システムや試料セル⁷⁻¹¹⁾が開発され続けていることから、その需要の高さを知ることができる。このような状況下、筆者は従来行われてきた静的なガス雰囲気下状態での結晶構造を明らかにするだけでなく、ガス吸着や反応の不可逆過程における結晶構造の連続的な変化を可視化したいと常々考えていた。例えば、多孔性配位高分子における静的なガス飽和吸着状態や脱離 (degas) 状態は2000年代より粉末回折実験により調べられてきた¹²⁾。しかし、その吸着・脱離過程においてどのような骨格構造の変化が生じ平衡状態へと変化しているのか、どのような速度で状態が変化しているのか、計測による観察を実現した例は皆無である。そして従来の装置群を用いる場合、それら反応課程の解明を

目的とするような研究を含めた多種多様な *in-situ* 研究ニーズに対して不利な状況であった。ガス雰囲気下での粉末回折実験のみに着目した場合においてもビームライン内の機器の設置のみならず、ガスラインおよび試料セルのリークチェック等のセットアップに多くの時間を費やしてしまい、何よりガス雰囲気制御と回折測定を同期する方法が手動であったことに大きな課題があった。以上の実験的困難さから、これまで実現されていなかったガス吸着や反応の不可逆過程における結晶構造の連続的な時間変化を追跡することを目標に据え、粉末回折実験全体の自動化システム開発と試料環境周りの拡充に関して装置・計測手法の開発に取り組んできた。本稿では、これらの問題を解決するため自動計測システムとその場ガス雰囲気制御システムを組み合わせたハイスループットその場粉末回折自動計測システムの開発と経緯を述べ、本開発により整備された計測基盤を活用し得られた研究成果^{13,14)}についてご紹介し結びとさせていただきます。

2. ハイスループット自動粉末回折計測システム

自動粉末回折計測システムの開発目標として、粉末回折データの角度分解能は維持または向上しながら秒オーダーでの高速計測ができること、そして“誰でも簡便に測定できる”システムであることを重視して開発に取り組んだ。本開発は、(i) 自動高速計測・アライメントシステムの開発、(ii) 自動機器切替システムの開発、(iii) 粉末自動充填装置の開発の3項目で構成される。

2.1 自動高速計測・アライメントシステム

まず、粉末回折計測の高速化では、一次元半導体検出器 (MYTHEN, Dectris 社製) を多連装型で導入し、新たな粉末回折計測システムを構築することにより、飛躍的な高速計測環境を実現した。本装置を利用することにより、数十秒の積算時間でも、十分に構造解析できるようなデータが得られるようになり、また、角度分解能についても、半値幅で約0.01~0.03°程度と、従来と比べ約2倍以上向上させることが可能となった。そして計測の高速化に伴い、1試料あたりの計測時間が短くなったことで、ビームタイム内での試料の交換回数が大幅に増加した。この問題に対応するべく、新たに50試料の自動試料交換が可能なサンプルチェンジャー (SC) を開発した。SC は、BL19B2/

SPring-8で開発されたJukeBoxを基に設計しているが、大きな変更点として、開発したSCは常時キャピラリー試料を水平に保持できる機構を有している。このことで、キャピラリーへ試料を充填した状態が精度よく保持される。さらに、試料位置でのフラックスの増強を図るため、水平集光ミラーや回折計の再アライメントなどビームライン機器全体の最適化を行い、粉末回折実験全体の自動化を行うとともに計測の高速化を目指した。その結果、18 keVのX線利用において、試料位置で3倍以上のフラックス増加、検出器の検出効率の向上などにより、標準試料と比較して、従来の10倍以上の測定効率が向上した。現在のBL02B2の実験ステーションの概略図と写真をFig. 1(a), (b)に示す。上記装置に加え、一次元半導体検出器と大面積二次元フラットパネル検出器を用いた同時測定が可能となっており、構造解析用の高分解能粉末回折データの取得とともに、二次元検出器による試料の結晶性などの簡易評価を同時実施できるシステムを実現している。試料環境周りについても吹付装置や新しいクライオスタット、電気炉など温度調整機器も整備し、5 K~1200°Cまでの温度制御下におけるX線回折計測が可能である。加えて、実際の測定に関する自動化のみでなく、測定前のアライメント作業の自動化にも取り組んだ。例えば、上記でご紹介したSCを活用し、回折計への調整用治具の自動着脱を行うこ

とにより、X線エネルギーの変更やそれに伴う回折計の調整を可能とし、さらに、標準試料の自動リートベルト解析による装置パラメータの取得など、粉末回折計測に関わる作業の全体を自動化システムの構築を進めた。これらの計測~アライメントの自動化は、一つのソフトウェア上で簡単に操作することが可能であり、利用者はエクセルシートに実験条件を記入するだけで、全てのアライメントと計測を行うことが可能である。これらの粉末回折実験の自動化により、従来、数時間要していた作業が数十分に短縮されるだけでなく、その間に、次の実験の準備を行うなど、より効率的な測定環境を実現した。

2.2 自動機器切替システム

ここまで計測~アライメントの自動化を進めてきたが、典型的なルーティン測定以外はどうだろうか。特に、冒頭でも述べたように粉末回折では*in-situ*計測のニーズが高まってきている。ルーティン測定基盤については自動で調整が可能となったとしても、いざ*in-situ*の計測を始める際には、その計測システムを撤去すべくSCや試料ステージの着脱を行い、*in-situ*計測に必要な試料環境を導入する必要がある。これらの作業は、技術・経験が必要であるとともに、その計測系を構築するステージ類の重量からなにより体力が必要な作業である。万が一調整でミスを起こすと、その後のビームタイムすべてが無駄になる恐れがある。これら装置の入替は、単純ではあるが利用者の測定に対する自由度を大きく奪っていた。この問題を解決するため、実験機器を自動で切替ができる自動機器切替システムを開発した。その装置の概略図をFig. 1(c)に示す。回折計の前にSCやクライオスタットや電気炉を搭載するためのゴニオステージや、*in-situ*計測用のステージを自動で切り替えるシステムを構築し、各種センサやロボット用のパレットグリッパなどを駆使して位置再現性を高めることで、機器の切替による調整はほぼ不要となった。本開発により、利用者が自在にセットアップを切り替えることが可能となるだけでなく、人的要因による誤操作をなくしたセットアップの自動化を実現した。このような機器の切替はPC上のソフトウェアのボタン一つを押すだけで利用頻度の高い試料回りのセットアップを自動で変更することが可能である。なお、複雑な作業が必要な場合でも、ガイダンスに従うことにより実施できる。以上、2.1によるルーティン化された計測のみでなく2.2により*in-situ*計測に必要な装置の入れ替えについても自動化を実現し、より効率的かつ効果的にビームタイムを活用できるようなビームラインの計測システムを実現することが出来たのである。

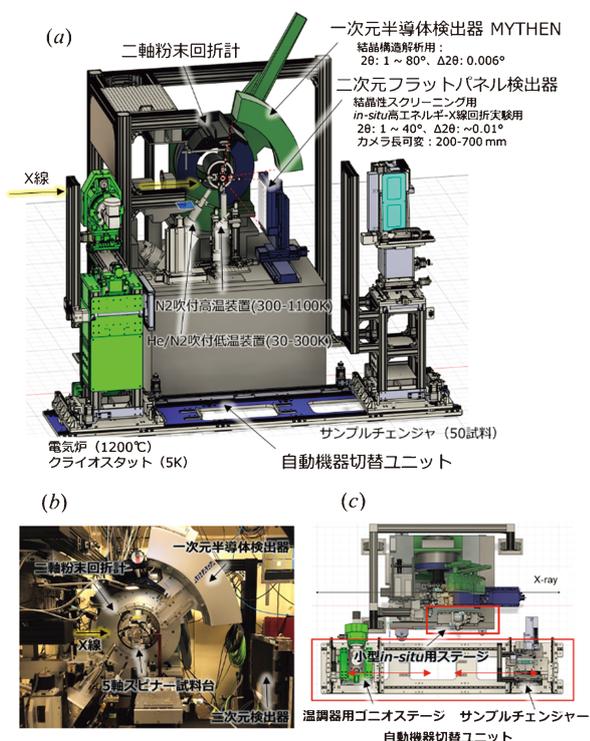


Fig. 1 (Color online) (a) The illustration of high-throughput *in-situ* powder diffraction measurement system at BL02B2. (b) Photograph of powder diffractometer. (c) The illustration of automatic equipment switching system to efficiently connect devices to the X-ray position.

2.3 粉末自動充填装置

さて、ここまではビームラインの計測にまつわる自動化についてご紹介してきたが、より一層の便利さ、何より実験精度の向上を叶えるにはどうすべきか悩んだ末、試料準

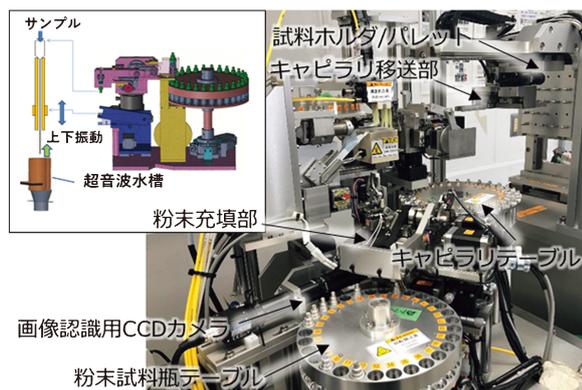


Fig. 2 (Color online) Photograph of automatic sample preparation system to fill powder into capillary. The inset shows schematic illustration of powder filling mechanism.

備の自動化実施に着手したいと思に至った。粉末回折実験では微量のミリグラム程度の粉末から計測を行うことが可能であるが、粉末回折計測の準備として、粉末試料を0.1~0.5 mm程度のガラスキャピラリーへ充填する必要がある。上記自動化を進めた結果、1日に100試料以上を手作業で準備する場合もあり、多大な労力と時間が必要である。何より、キャピラリー内の粉末試料の充填具合はデータに大きな影響を与える。例えば、試料によってはキャピラリー内への密な充填が難しいものも多く、不慣れなユーザーが充填した場合と理想的な充填結果を比較すると、2倍以上回折強度が変化することもしばしばある。効率的な計測を行うためにはより密に粉末試料を充填する必要があることはお分かりいただけるだろう。そこで、我々は、ごく最近、自動で粉末試料を充填できる粉末自動充填装置を開発した (Fig. 2)。最大30試料を30本のキャピラリーに充填することができ、メカニカルな振動や超音波水槽、圧空の吐出を組み合わせることで、キャピラリー内に粉末試料を充填することが可能である。また、充填具合の確認には、画像認識を利用して、キャピラリーの径を計測した後に閾値を設けることにより、充填の合格判定や不具合の検査を行っている。充填したキャピラリーはSC用の試料ホルダにマウントされ、試料パレットに移送される機構を有しており、試料パレットをビームラインに持参すればすぐに自動計測が可能なシステムが実現した。現在、試験運用中である粉末充填装置は、試料の粒径や粘性などにも依存はするが約5分程度で充填可能であり、試料の粒系に合わせて、ふり機構を付与した試料瓶などの様々なオプションを付けることが可能である。また、機械で充填するため、常に同じ量の粉末を装填することが可能であり、非常に再現性の高い試料準備が可能となっている。キャピラリーへの再現性の高く密な試料充填は、*in-situ* 計測、特に後述するようなガス雰囲気下での実験に大きく貢献することが期待される。

3. その場ガス雰囲気制御システム

冒頭で述べたように、ガス雰囲気下における結晶構造の連続的な時間変化を観測するためには、開発した粉末回折計測システムとガス雰囲気制御システムを同期する必要がある。筆者はその場ガス雰囲気制御システムの開発も同時並行で取り組んできた。本システムの開発目標は、すべてのバルブ操作や圧力計測をPCからの外部制御を可能とし、手動操作を無くすこと、そして、数ミリ秒の繰り返しでの、粉末回折測定とリンクしての圧力制御を実現することである。実際の開発では、ガスハンドリングシステムのテストベンチ製作からすぐ共用利用を開始し、利便性と機能性を追求するために度重なる改良を行い、年々アップデートとブラッシュアップを図り続けた。最終形態として、現在運用されているガス雰囲気制御システムを Fig. 3 (a) に示す。本装置は、ガス圧力制御ユニット、溶媒蒸気制御ユニット、制御コントローラシステム、ソフトウェアから成る。ガス雰囲気に関しては O_2 , H_2 , N_2 , CO_2 , Ar, He など、有毒・腐食性のガス・溶媒蒸気以外が利用可能であり、 10^{-5} Pa 程度の真空度から指定した絶対圧 (1 Pa~1000 kPa) までを制御することが可能である。なお、装置や試料ガセルの詳細、ガス溶媒圧力制御下での自動計測については原著論文¹⁴⁾を参照して頂きたい。

本稿では、計測の一部を紹介させて頂く。試料は、多孔性配位高分子 [$\{Cu_2(pzdc)_2(py_2z)\}_n$ (pzdc = pyrazine-2,3-dicarboxylate; py₂z = pyrazine)] CPL-1 を用いた。この試料は、*a* 軸に沿って4.0~6.0 Åの1次元のナノ細孔が存在する結晶構造であり、これまでではじめて O_2 分子が吸着した結晶構造が解明されるなど多くの先行研究¹⁵⁻¹⁸⁾がある。本測定では、入射X線エネルギーは15.5 keVを用いて、各粉末回折データは0.3秒の露光時間で測定し、 $2\theta = 1 \sim 40^\circ$ までの粉末回折データを1200データ連続で撮像した。各データの露光時間を0.3秒と設定し、粉末回折パターンを連続的に取得している。そのデータの一部を Fig. 3 (b) に示す。測定開始から17.5秒後に、ガスハンドリングシステムから供給される3 kPaの O_2 ガスをガラスキャピラリー内の試料に導入した。ここで、バルブを開いた時間を t_{gate} と定義する (Fig. 3 (c))。Fig. 3 (d) は、031反射強度の時間依存性を示しており、degas 相のピーク強度は減少し、吸着相のピーク強度は徐々に増加していることがわかる。以上のことから、CPL-1 はガス導入後すぐに吸着が始まり、 t_{gate} から約10秒間、degas 相と吸着相が共存していることが明らかになった。この吸着過程における CPL-1 の骨格構造の変化を調べるため、各粉末回折データに対して Le Bail 法に基づく whole pattern fitting を行い、格子定数の変化を観測したところ、0.01 Å 以下と非常に小さいが、 t_{gate} 後、degas 相の体積と *b* 軸が徐々に増加している一方、吸着相の *a* 軸は t_{gate} から5秒後に増加から減少傾向を示す特異な挙動が観察された¹⁴⁾。本研究だけで

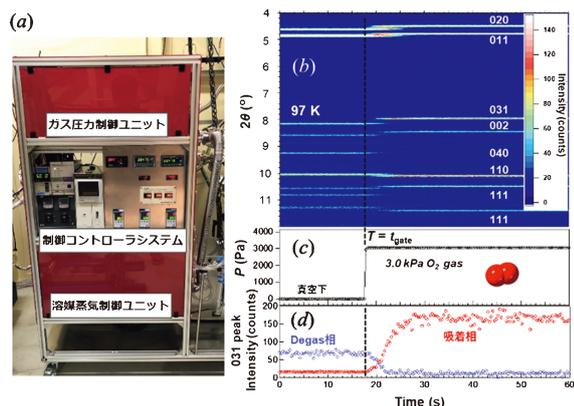


Fig. 3 (Color online) (a) Remote gas- and vapor-pressure control system for *in-situ* XRPD, (b) Time-resolved XRPD intensity map at 97 K. Time dependence of the (c) O₂ pressure and (d) the 031 Bragg intensity.

はこの格子定数の挙動について起源を解明することは困難であるが、今後、今回得られた情報から O₂ 吸着過程におけるより詳細な構造変化を明らかにするためにサブ秒〜ミリ秒スケールでのより高速かつ高強度なデータ取得が可能なシステムの開発を行い、改めて構造解析を行う必要があると考えている。このように、本研究開発により、従来のユーザーの経験に依存してしまうガス雰囲気実験から一転、利用者は試料を持参するだけで様々なガス雰囲気下、溶媒蒸気を制御した粉末回折実験を簡便にできるようになった。さらに、簡単に他のビームラインへ展開することも可能であり、静的な条件下での実験だけでなく、不可逆過程の構造変化を追跡すべくすでに他の X 線回折・散乱や XAFS ビームラインでも活用がはじまっている。

4. おわりに

本稿では、試料準備、試料環境周りの拡充から始まり装置・計測手法の開発を組み合わせたハイスループットその場粉末回折自動計測システムの開発について述べた。開発に取り組んできた中で、筆者の未熟なスキルも相絡まって様々な問題や壁に直面した。その間、本当に多くの方々からご助言、ご協力を頂いた。この場をお借りして厚く御礼申し上げます。今回、紹介した不可逆過程における粉末回折計測の時間分解能はサブ秒オーダーである。しかし、装置や試料環境回りの開発を進めていくことで数十ミリ秒スケールにおいても構造解析に耐えうる十分な強度データが得られるだろうと考えている。もちろん、それを実現するためにはより一層の努力、工夫が必要である。もちろん、自動化についても、そのデータ量を考慮すると計測のみならず、解析などを含めた一連の自動化かつハイスループット化も重要となるだろう。現在、試料環境周りのアップグレードだけでなく、高輝度 X 線の特徴を活かした高速の構造変化や従来観察が困難であった合成過程、材料の動作

時での計測、さらに、局所的な乱れを含む粉末結晶性材料を対象とした局所原子配列構造の評価・解析をも可能とする新たな粉末回折計測システムを開発に着手しはじめたところである。本装置により、自動化・遠隔利用実験が進むだけでなく、これまで広く活用されている *ex-situ* 構造解析に加えて、材料・製品開発というアウトプットにつながるオペランド構造解析、複合的な外場環境下において秒〜ミリ秒で進行するさまざまな条件下での一過性/不可逆過程の結晶構造変化の可視化が可能になると期待している。なにより高分解能の X 線回折散乱データを高速かつ簡便に測定できるように、そして、より多くの研究分野に貢献できるように今後より一層身を引き締め、研究・開発を行っていきたいと考えている。

謝辞

本研究開発は、杉本邦久先生、竹本道教氏、河口沙織博士、小林慎太郎博士、山田大貴博士、大坂恵一博士、木村滋先生、坂田修身先生、嶋津義昭氏、矢橋牧名先生をはじめここには書ききれない大変多くの SPring-8 関係の先生方のご協力により実現されました。BL02B2 の PU グループ (広島大学 森吉千佳子先生、筑波大学 西堀英治先生、大阪府立大学 久保田佳基先生) の先生方にも多くのご助言、ご協力を頂きました。また、多孔性配位高分子 CPL-1 粉末試料は、名古屋大学の松田亮太郎先生、京都大学の北川進先生、大竹研一先生から提供頂きました。信州大学の田中秀樹先生、京都大学の平出翔太郎先生からはガスシステムについても多くのご助言を頂きました。装置開発やキャピラリセルは(株)理学相原精機、(株)佐藤精機、(株)マイクロトラックベルのご協力頂きました。また、本研究の一部は科学研究費補助金 (Grant Nos. 20H04466) の補助のもと行われました。最後に、本研究は、ここには書ききれない大変多くの方々のご支援により結実した成果であり、これらの皆様のご協力とサポートに対し心より厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) J. Wang *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **79**, 085105 (2008).
- 2) A. Bergamaschi *et al.*: J. Synchrotron Rad. **17**, 653 (2010).
- 3) R. G. Haverkamp and K. S. Wallwork: J. Synchrotron Rad. **16**, 849 (2009).
- 4) S. P. Thompson *et al.*: J. Synchrotron Rad. **18**, 637 (2011).
- 5) C. Dejoie *et al.*: J. Appl. Cryst. **51**, 1721 (2018).
- 6) E. Nishibori *et al.*: Nucl. Instrum. Meth. A **467**, 1045 (2001).
- 7) M. Brunelli and A. N. Fitch: J. Synchrotron Rad. **10**, 337 (2003).
- 8) T. R. Jensen *et al.*: J. Appl. Cryst. **43**, 1456 (2010).
- 9) H. A. Hill: J. Appl. Cryst. **46**, 570 (2013).
- 10) N. V. Y. Scarlett *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **88**, 105104 (2017).
- 11) E. Fraga *et al.*: J. Synchrotron Rad. **26**, 1238 (2019).
- 12) Y. Kubota, M. Takata, T.C. Kobayashi and S. Kitagawa: Coord. Chem. Rev. **251**, 2510 (2007).

- 13) S. Kawaguchi *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **88**, 085111 (2017).
- 14) S. Kawaguchi *et al.*: J. Synchrotron Rad. **27**, 616 (2020).
- 15) R. Kitaura *et al.*: Science **298**, 2358 (2002).
- 16) R. Matsuda *et al.*: Nature **436**, 238 (2005).
- 17) Y. Kubota *et al.*: Angew. Chem. Int. Ed. **44**, 920 (2005).
- 18) R Kitaura *et al.*: J. Phys. Chem. B **109**, 23378 (2005).

● 著者紹介 ●



河口彰吾

公益財団法人 高輝度光科学研究センター 回折・散乱推進室 主幹研究員

E-mail: kawaguchi@spring8.or.jp

専門：放射光 X線回折, 構造物性

【略歴】

2014年大阪府立大学大学院物理科学専攻 博士後期過程修了・博士(理学), 2014年高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門 研究員, 2020年より, 現職。