

# X線回折法による研究支援と定量性の評価

○志田 賢二

(熊本大学工学部技術部 機器分析グループ)

k-shida@tech.eng.kumamoto-u.ac.jp

キーワード：X線回折、定量分析、RIR法、WPPF法

## 1. はじめに

熊本大学工学部技術部機器分析グループでは学部、学科、研究室所有の各種分析機器の保守管理、操作講習、学内外からの依頼分析に対応している。筆者は粉末X線回折装置2台、走査型電子顕微鏡3台、熱分析装置1台を担当している。X線回折法は既存のデータベースと測定スペクトルとを比較することにより物質を化合物として簡便に同定できる有用な分析手法である。また、X線回折は物質の結晶構造に依存するため、特に同質多形（化学組成が同じで結晶構造が異なる物質）を分別できる唯一の方法でもある<sup>1-3</sup>。近年では装置や解析ソフトの高機能化、低価格化で、より簡単に分析から解析まで行うことができるようになってきている。本発表では、X線回折装置を利用した研究支援について、共通装置の利用促進に向けた取組み、実際の分析事例を交えて報告する。また、平成28年熊本地震によるX線回折装置の被災状況についても報告する。

## 2. X線回折装置の利用促進対策

全学における研究の強化・促進を図るため設立された研究戦略・研究推進部門 研究サポート推進室の主催で「共同利用設備に関する利用促進セミナー」を開催している。各装置の保守管理を担当する技術職員が講師を務め、学内外の研究者、学生を対象に各種分析機器の基礎知識、有効な使用方法の紹介を行っている。X線回折装置については(1)測定原理、(2)装置概要、(3)測定事例、(4)フリーソフトの活用について説明している。フリーソフトの活用については測定データをユーザー自らのPC上で閲覧、定性解析(QualX)<sup>4</sup>、結晶構造の描画や回折パターンのシミュレーション(RIETAN-FP, VESTA)<sup>5</sup>などを行う事で、分析に関する理解を深める事ができる。このようなセミナーの実施により医学系、土木系といった、これまでX線回折装置の利用経験の無いユーザーからの利用希望や依頼分析が少しずつではあるが増えている。

## 3. 定量性の評価

X線回折法が最も活用される場面は、物質の同定、いわゆる定性分析ではないかと考えられる。測定より得られたスペクトルをデータベースと照合することにより結晶性の物質であれば簡単にその成分を確定することができる。さらに内部標準法や標準添加法といった方法により物質の絶対量を得る事が可能である。しかしながらこの方法では試料が粉末状であり、なおかつ標準試料が準備できる事が必須である。また、試料に標準物質を混合することから試料を別の評価に再利用する事ができない。現在、本学でX線回折に供される材料の一つに金属酸化物系のエネルギー関連材料がある。これらの研究においては、特殊な方法を用いて得られる試料は1バッチで0.2g程である。そこからX線回折、熱分析、SEM、TEMの分析をした後に電気化学セルを作製し、発電特性や充放電特性を評価するため、標準試料を添加せずに定量分析ができる事が望ましい。本研究では酸化

アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ : コランダム) と酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ : ルチル) の 2 元系混合粉末を用いて、標準試料を添加しない分析方法により定量性を評価した。実験は  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : $\text{TiO}_2$  が 2:3、1:1、3:2 (mass %) となるように秤量し、エタノール中で 30 分の湿式混合の後、乾燥させて X 線回折測定に供した。図 1 のように得られた 2 成分混合系の回折パターンについて RIR 法 (Reference Intensity Ratio: 参照強度比) および WPPF 法 (Whole Powder Pattern Fitting) にて行った。RIR 法では ICDD カード記載の RIR 値 ( $I/I_c$ ) を用いている。WPPF 法は ICDD データベース「PDF-4」より CIF (Crystal Information File) として得た結晶構造データを用い、リガク社製「統合粉末 X 線解析ソフトウェア PDXL」にて行った。表 1 に示すよう調製値に対して比較的良い一致を示した。材料合成の研究においては生成相の同定、混合相である場合はそれらの存在割合が簡便な解析により推定される事が好ましく、本手法は有用であると考えられる。

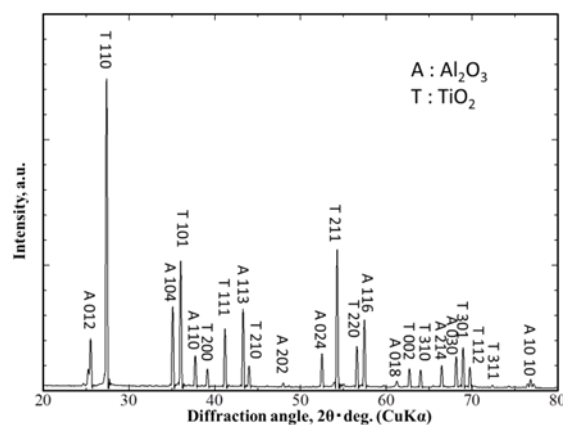


図 1 混合粉末の X 線回折パターン

表 1 定性分析結果

試料調製値 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ : $\text{TiO}_2$ )	解析法	
	WPPF法	RIR法
25.0:75.0	22.5:77.5	23.8:76.2
49.8:50.2	48.0:52.0	48.6:51.4
74.7:25.3	73.7:26.3	74.0:26.0

#### 4. 平成 28 年熊本地震被災状況 (X 線回折装置関係)

平成 28 年 4 月 14 日、16 日未明に熊本地方で発生した大きな地震で本学でも大きな被害を受けた。X 線回折装置群については図 2 に示すように揺れによる装置の破損、漏水による水濡れを受け使用不可の状況である。幸いにも利用可能時間外であったため人的被害はなかった。現在、復旧に向けて大学を挙げて取り組んでいる最中である。震災直後より装置メーカー、他大学、研究機関の皆様より賜りました多大なるご支援、激励に深く感謝いたします。



図 2 震災による X 線回折装置の被災状況

#### 参考文献

- (1) 中井 泉、泉 富士夫編、朝倉書店、2009 年、粉末 X 線解析の実際 第 2 版
- (2) 山中 高光著、講談社サイエンティフィック、1993 年、粉末 X 線回折による材料分析
- (3) 日本セラミックス協会編、1999 年、セラミックスのキャラクタリゼーション技術
- (4) Angela Altomare. *et al. J. Appl. Cryst.* **2015**, 48, 598–603.
- (5) 泉 富士夫、門馬 綱一、セラミックス、**2008**, 43, 902-908.

2016年度 名古屋大学機器・分析技術研究会にて発表