

令和 4 年 6 月 28 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K22038

研究課題名(和文) レーザ誘起プラズマ分光法による水素の3次元定量マッピング法の確立

研究課題名(英文) Three dimensional hydrogen mapping method using laser induced breakdown spectroscopy

研究代表者

今宿 晋 (IMASHUKU, SUSUMU)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：40606620

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、材料中の水素を簡便かつ迅速に同所分析できる手法として、レーザー誘起プラズマ発光分光(LIBS)法に着目し、LIBSによる水素の定量分析および水素の定量分布測定の可能性について調べた。試料表面の水分を充分除去して、ヘリウム減圧雰囲気下で試料からの656.08 nmの発光の強度を測定することで、0.2～7.7 mass%の範囲で水素の定量分析が可能であることがわかった。また、充放電試験を行うことで不均一な水素分布を持つニッケル水素電池正極にレーザーを照射して、試料台を移動させる操作を繰り返すことで水素の定量分布測定も可能であることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、レーザー誘起プラズマ発光分光法を用いて、固体材料中の水素濃度分布を測定する方法を確立した。この手法は、従来の水素分布測定法と異なり、簡便かつ迅速に測定できるため、材料の性能向上につながる知見(例えば、水素吸蔵合金における水素侵入経路、燃料電池電極における反応機構および鉄鋼材料の水素脆化機構を解明するための情報)を得るための汎用的な水素分析法として普及する可能性がある。

研究成果の概要(英文)：In the present study, we focused on laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) as a method for rapidly determining hydrogen contents in materials, and have established a method to determine the hydrogen content and provide the hydrogen mapping. We can determine hydrogen contents in the range from 0.2 to 7.7 mass% for MgH₂ by measuring the emission intensity at 656.28 nm from the sample in a helium atmosphere at 3000 pa and by reducing the water residues in both the sample and gas line of the LIBS system. We can also acquire a quantitative hydrogen mapping of a nickel-metal hydride battery cathode with inhomogeneous hydrogen distribution using a linear-transition automatic stage via LIBS.

研究分野：材料分析化学

キーワード：レーザー誘起プラズマ分光法 水素 定量分析 分布測定

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

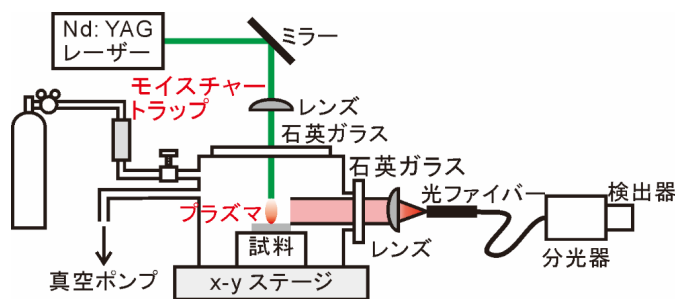
水素社会の実現に向けて、材料中の水素を簡便かつ迅速に局所分析できる手法の確立が近年求められている。ガス分析や二次イオン質量分析法といった従来の水素分析法はこれらの要求を満たす分析法とは言い難い。ガス分析は試料全体の組成の測定は可能だが、微小領域の分析ができない。二次イオン質量分析法は微小領域の分析が可能であるが、超高真空が必要なため、簡便な分析法とは言い難い。そのため、水素を簡便かつ迅速に局所分析できる手法の開発が望まれている。

2. 研究の目的

本研究では、上述の要求を満たす分析法として、レーザー誘起発光分光(Laser Induced Breakdown Spectroscopy: LIBS)法に着目した。LIBSは、高いエネルギー密度を有する集束したレーザー光を試料表面に照射することにより、試料表面近傍の気体をプラズマ状態にして、試料のサンプリング、原子化、励起を行う分析方法である。測定は大気中あるいはロータリーポンプで達成できる程度の減圧雰囲気で行われるので、複雑で高価な真空系を必要としない。そこで、LIBS法によって簡便かつ迅速に材料中の水素をマイクロメータスケールで3次元定量表示する手法の確立することを本研究の目的とした。具体的には、MgH₂を用いて、LIBSによるバルクの水素の定量法を確立し、その後、充放電を行うことで水素濃度の分布を持たせたニッケル水素電池正極を用いて、LIBSによる水素濃度分布測定法を確立した。

3. 研究の方法

LIBS測定に用いた装置の模式図を図1に示す。レーザーはNd:YAGレーザー(波長:532nm,パルス幅:16~18ns,エネルギー:30mJ/pulse)を用いた。レーザーを片凸レンズによって集光して、測定試料に照射した。試料はチャンバー内のステージに設置し、真空チャンバーの上部にある石英ガラスを通して試料にレーザー光を照射した。プラズマからの発光は側部にある石英ガラスを通して、片凸レンズで集光し、光ファイバーを通してツェルニター型分光器とICCDカメラを組み合わせた分光システムへと伝送し計測した。カメラのゲート幅と遅延時間はそれぞれ、500μsと100nsに設定した。チャンバーはロータリーポンプとガスポンプに接続されており、測定雰囲気の制御(ヘリウム,アルゴン)が可能となっている。ガス中の水分をできるだけ除去するために、モイスタートラップをバルブとガスシリンダーの間に取り付けた。また、チャンバーを自動ステージ上に設置することで、測定試料をXY方向に移動させることができる。



LIBSによるバルク試料の水素定量分析には、水素吸蔵合金であるMgH₂を測定試料に用いた。MgH₂は、



の反応によって水素の脱挿入が起こるので、定量分析のための検量線作成用試料として、MgH₂粉末とMg粉末の混合比を変化させた圧粉体を用いた。試料は表面の吸着水をできるだけ除去するために、シリカゲルを入れたデシケータ内に3日以上静置してからLIBS測定を行った。また、350℃のアルゴン雰囲気中で保持時間を変化させて熱処理を行ったMgH₂粉末を水素濃度が未知の試料として用いた。こちらの試料も圧粉体にして、デシケータ内で吸着水を充分除去してからLIBS測定を行った。

LIBSによる水素分布測定には、ニッケル水素電池の正極を用いた。正極はニッケル板上に電析した水酸化ニッケルを用いた。ニッケル板は電解研磨によって表面を平滑にし、その表面にニッケルめっきを行い、その後、陽極酸化によって水酸化ニッケル膜を作製した[2]。この水酸化ニッケル膜を正極に、対極に白金板を用い、6M LiOH + 15g/L KOH中で0.05 mA/cm²の電流密度で充放電を30分繰り返す操作を行った。充放電試験後は、シリカゲルを入れたデシケータ内に3日以上静置してからLIBS測定を行った。

4. 研究成果

4.1 バルク試料の水素定量分析[1]

図2に減圧(3000 Pa)ヘリウム雰囲気中で混合比が異なる Mg と MgH₂ の混合圧粉体を LIBS 測定し、それぞれの水素濃度における水素由来の 656.3 nm のピーク強度を示す。3000 Pa で測定したのは、656.3 nm の発光線強度が最も大きくなった真空度であるためである。図2のように、水素濃度と発光強度には良好な線形関係が得られた。検量線から定量限界を求めたところ、0.20 mass%となった。したがって、導入ガスの水分と試料表面の吸着水をできるだけ除去し、水素の発光線だけを LIBS 測定すれば、0.2~7.6 mass%の濃度範囲で水素の定量が可能であることがわかった。

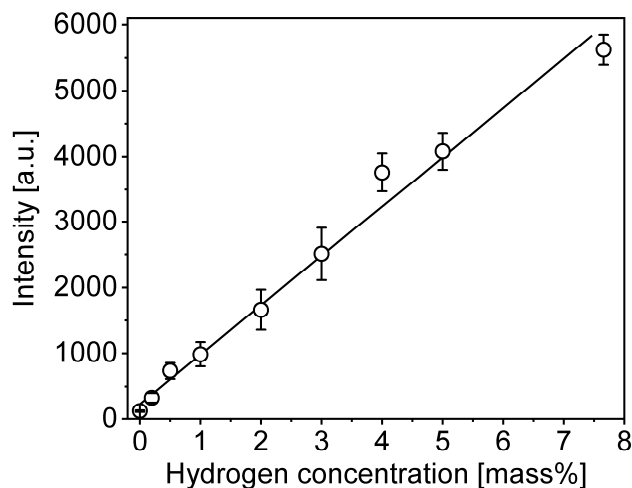


図2 減圧(3000 Pa)ヘリウム雰囲気中で混合比が異なる Mg と MgH₂ の混合圧粉体を測定した際の水素の発光線強度(656.3 nm)と水素濃度の関係[1]

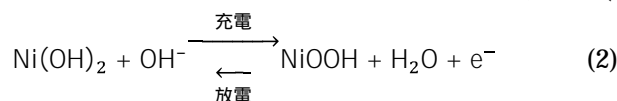
次に、図2の検量線を用いて、水素濃度が異なる MgH₂ 中の水素の定量分析を行った。MgH₂ は、加熱することで(1)の反応により、水素として放出されるので、加熱時間を変化させることで水素量の異なる MgH₂ 粉末のを作製した。作製した試料粉末の圧粉体を LIBS 測定し、水素量を求めた。MgH₂ 粉末の加熱は 350 °C のアルゴン雰囲気中で行った。また、比較のため、ガス分析によっても水素量を測定した。得られた結果を表1に示す。LIBS 測定で得られた水素量とガス分析で得られた値が良い一致を示していることから、本研究における LIBS 測定によって MgH₂ 中の水素を定量することができたと言える。

表1 LIBS およびガス分析によって求めた 350 °C のアルゴン雰囲気中で熱処理を行った MgH₂ の水素量[1]

熱処理時間 [時間]	LIBS		ガス分析
	発光強度 [a.u.]	水素濃度 [mass%]	水素濃度 [mass%]
2	5727 ± 130	7.3 ± 0.2	7.62 ± 0.05
3	5547 ± 289	7.1 ± 0.4	7.73 ± 0.04
4	1786 ± 261	2.0 ± 0.4	2.62 ± 0.11
6	366 ± 121	0.1 ± 0.2	0.43 ± 0.02

4.2 水素分布測定[3]

水素分布測定で用いた水酸化ニッケル正極は充放電反応によって、下式(2)のように反応する。



水酸化ニッケル(Ni(OH)₂)は水素濃度が 2.15 mass%に対応し、NiOOH は水素濃度が 1.09 mass%に対応するので、充放電試験後の正極は 1.09 ~ 2.15 mass%の水素濃度範囲になることが予想される。図2より、この濃度範囲では検量線は直線になるので、充放電試験前の Ni(OH)₂ 膜を水素濃度 2.15 mass%の参照試料に、めっきされていないニッケル板の部分を水素濃度 0 mass%の参照試料として作成した2点検量線を用いて、充放電試験後の水素分布測定を行った。充放電試験前の水酸化ニッケル正極は図3(a)に示すように、黒色であったが、充電を1回行うことで図3(b)のように正極は灰色に変化した。充電反応によって正極では NiOOH が生成するのでこの灰色は NiOOH によるものだと考えられる。充放電試験を3回繰り返した正極は図3(c)のように大部分が灰色であり、一部黒色の部分(矢印で示した領域)も存在した。図3(a), (b)の結果から、灰色の部分は NiOOH が多く存在し、黒色の部分は Ni(OH)₂ が多く存在することが推

測される。

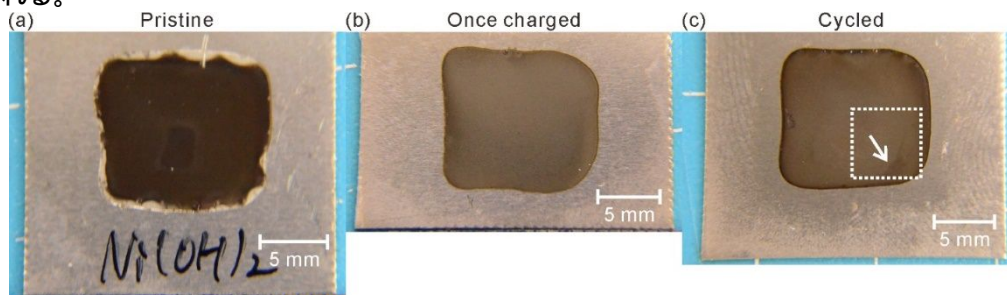


図 3(a)充放電前、(b)充電を 1 回、(c)充放電を 3 回行った後の正極の写真[3]

図 3(c)の点線で囲まれた領域について LIBS による水素マッピングを行った。測定は 0.5 mm ごとにレーザーを 1 発だけ照射した。レーザー 1 発の照射痕は直径約 300 μm であった。図 4 の水素マッピング結果から、多くの領域の水素濃度が 1.7 mass%程度であったのに対して、水素濃度が 2.1 mass%程度の領域が下部に存在していた。この水素濃度が高い領域は図 3(c)の矢印で示した領域つまり $\text{Ni}(\text{OH})_2$ が多く存在する領域対応している。 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ が多く存在する領域は NiOOH が多く存在する領域より水素濃度が高くなるので、水素マッピングによる結果は正極の写真から予想した結果と一致していると言える。以上の結果から、本研究で確立した LIBS 測定法によって水素濃度分布を測定できることがわかった。

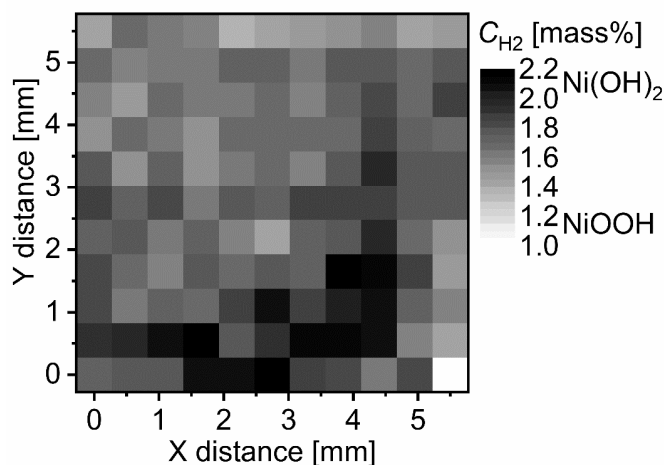


図 4 充放電試験を 3 回繰り返した正極の LIBS 測定による水素濃度マッピング[3]

< 引用文献 >

- [1] S. Imashuku, T. Kamimura, S. Kashiwakura, K. Wagatsuma: Anal. Chem., 92 (2020) 11171.
- [2] 吉沢 四郎, 竹原 善一郎, 加藤 充哉, 熊崎 邦彦: 電気化学, 34 (1966) 661.
- [3] S. Imashuku, T. Kamimura, T. Kawaguchi and T. Ichitsubo: E-j. Surf. Sci., 20 (2022) 7.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Imashuku Susumu, Kamimura Takumi, Kashiwakura Shunsuke, Wagatsuma Kazuaki	4. 巻 92
2. 論文標題 Quantitative Analysis of Hydrogen in High-Hydrogen-Content Material of Magnesium Hydride via Laser-Induced Breakdown Spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Analytical Chemistry	6. 最初と最後の頁 11171 ~ 11176
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.analchem.0c01479	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Imashuku Susumu, Kamimura Takumi, Kawaguchi Tomoya, Ichitsubo Tetsu	4. 巻 20
2. 論文標題 Evaluating the Validity of a Hydrogen Mapping Method Based on Laser-induced Breakdown Spectroscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 e-Journal of Surface Science and Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 7 ~ 12
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/ejssnt.2022-007	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 今宿 晋
2. 発表標題 レーザー誘起プラズマ発光分光法による軽元素分析
3. 学会等名 日本学術振興会 R026先端計測技術の将来設計委員会 第5回研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 今宿 晋
2. 発表標題 レーザー誘起プラズマ発光分光法による水素マッピング
3. 学会等名 日本鉄鋼協会シンポジウム「製品品質保証のためのプロセス改善に 有用な実用的分析・評価・解析」
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 今宿 晋
2. 発表標題 レーザー誘起プラズマ発光分光法による水素分析
3. 学会等名 製鋼第19委員会製鋼計測化学研究会第84回会議
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	我妻 和明 (Wagatsuma Kazuaki) (30158597)	東北大学・金属材料研究所・教授 (11301)	
研究協力者	上村 匠道 (Kamimura Takumi)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------