

令和 5 年 5 月 24 日現在

機関番号：63903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05279

研究課題名(和文) 軟X線顕微分光法を用いたレーザー加熱による固体材料の焼成過程の観察

研究課題名(英文) Observation of laser calcination process for solid materials by scanning transmission soft X-ray microscopy

研究代表者

湯澤 勇人 (Yuzawa, Hayato)

分子科学研究所・極端紫外光研究施設・技術職員

研究者番号：30636212

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：固体材料の焼成過程における電子状態分布観察は、良い材料を調製する指針を得るために重要である。走査型透過軟X線顕微鏡(STXM)は、試料の電子状態の二次元分布を30-50nm程度の分解能で取得することが可能だが、試料周りの光学系が非常に狭いため試料加熱による測定は適用しにくいという欠点がある。

本研究では、STXMに赤外レーザーの照射光学系を組み合わせることで安定的に試料加熱過程の観察を行うことに成功した。また、本手法を用いて酸化マンガンの還元過程を観察することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体材料の調製における焼成処理は、材料の物性を左右する重要な段階である。しかし、焼成過程の空間分解観察は、焼成後の形状的な変化や格子構造の変化などで議論されることが多く、電子状態を空間分解観察した結果を材料設計に役立てるアプローチは少ない。したがって、今回の研究で行われた基礎的な測定で確立された手法は、今後測定試料の種類を増やしていくことによって多くの情報が得られることが期待できると考えている。

研究成果の概要(英文)：Electronic state observation of solid materials during the calcination process is important to obtain guidelines of material preparation in better quality. Scanning transmission soft X-ray microscope (STXM) is powerful tool to get the two dimensional distribution of electronic state in target sample. However, observation of heating samples is difficult because the optical system of STXM around the sample position is very crowded. In this study, the stable measurement of heating was achieved by combining STXM and optical system of infrared laser. In addition, reduction process of Manganese(III) oxide is successfully observed.

研究分野：軟X線吸収分光

キーワード：軟X線顕微分光 赤外レーザー加熱 酸化物

1. 研究開始当初の背景

固体材料の調製における焼成処理は、材料の物性を左右する重要な段階である。しかし、焼成過程の空間分解観察は焼成後の形状的な変化や格子構造の変化などで議論されることが多く、電子状態を空間分解観察した結果を材料設計に役立てるアプローチは少ない。

本研究では、上記の課題に対し走査型透過軟X線顕微分光(STXM)に注目した。本手法は30~50 nmの空間分解能で得た軟X線吸収スペクトル(XAS)から試料の電子状態の二次元分布の議論が可能であるという強みがある。一方、この手法を試料の加熱測定に応用するには、図1に示すように試料周りの装置が非常に混み合っていることによる装置への悪影響および試料のドリフトが問題点であった。

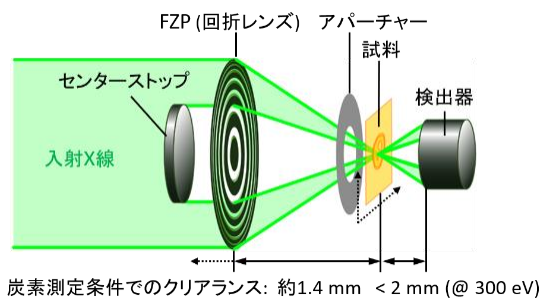


図1. STXMにおける試料周りの光学系

2. 研究の目的

本研究では、背景に挙げた問題点を解決し実験を行うことができるようにするために STXM チャンバーの外から赤外レーザーによる試料加熱装置を組み込むことで、試料加熱直後でも安定的に STXM 測定が行えるようにすることを目指した。また、本手法を実際の固体試料に適用することで、焼成過程の電子状態マッピングを行うための基礎の確立を目的とした。

3. 研究の方法

実験は、分子科学研究所 UVSOR-III アンジュレータービームライン BL4U の STXM を用いて行った。今回の実験で構築した赤外レーザーの光学系および試料ホルダーを図1に示す。

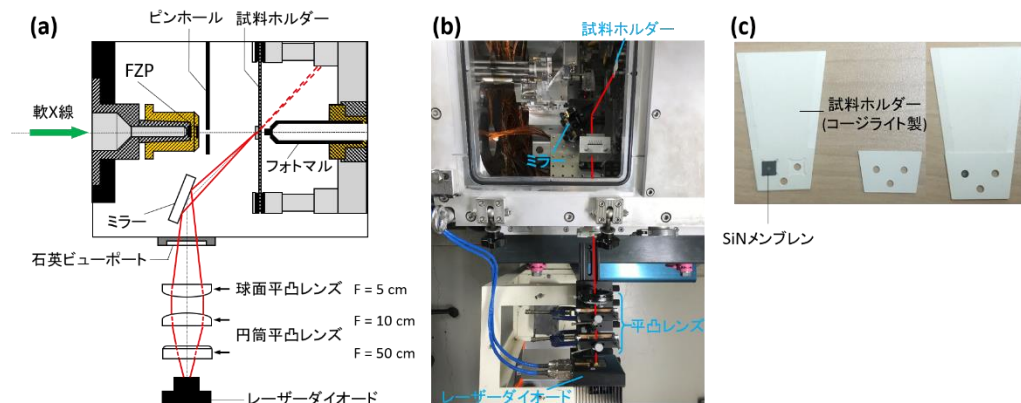


図1. (a) STXM チャンバーにおける赤外レーザー照射光学系, (b) (a)の実物の写真, (c) 試料加熱に用いた断熱性試料セルの写真

図1(a),(b)に示すようにチャンバーの外部から近赤外ダイオードレーザー(940 nm)の発散光をレンズで平行光化および集光し、チャンバーに取り付けた石英ビューポートを通して試料上に集光光を照射する形をとった。これは、試料以外の部分に可能な限り熱源を残さないようにするため、試料を透過した光を発散させることでチャンバー内の込み合っている他の機器類に影響を与えないようにするためである。また、試料ホルダーは熱伝導率の低いセラミックの物を使用し(図1c)、できるだけレーザーの出力を上げずに昇温できるようにした。試料温度は放射温度計で別に測定しており照射開始後2-3秒で300℃に到達し(4.研究成果の(2)の条件の場合)、照射を止めた後10秒以内で室温付近の温度に戻ることを確認した。STXM測定は、まず試料ステージを7cm後方に下げて真空排気条件下でレーザー加熱を行った後に試料測定位置に戻してデータを取得する手順で行った。

4. 研究成果

(1) 試料加熱測定における安定性の実証実験

図1に示した試料加熱方法で、試料加熱測定が確実にできるかを検討するためにカーボンナノチューブ(CNT)を試料として検討した。CNTは、分散度の高いものを得るために遠心分離を行うが、その際の添加材や分散剤である界面活性剤が精製物に混入する。そこで、この混入物の加熱除去によるスペクトル変化を利用して、加熱処理の妥当性や試料ドリフトなどの装置評価を行った。使用したCNTの熱重量分析より200℃から上記の混入物の脱離が始まることが分かっている^①ので試料加熱温度を280℃とした。測定結果を図2に示す。

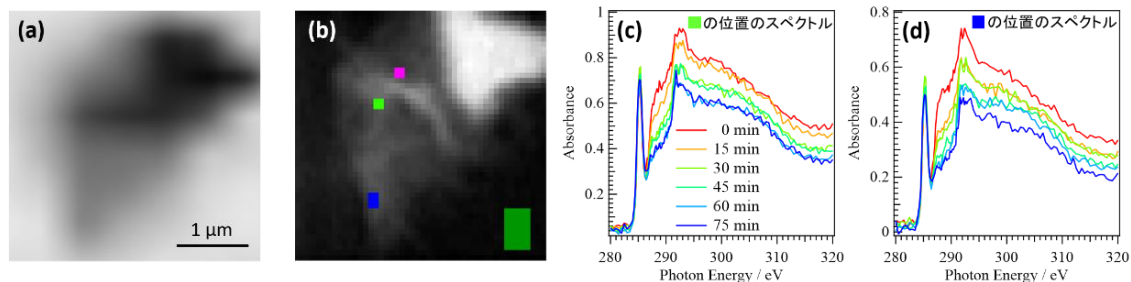


図 2. (a) 凝集したカーボンナノチューブの STXM 像, (b) (a)の透過像を吸光度に変換した像 (緑の領域は I_0 の取得場所), (c),(d) (b)の画像の中の 2 つの領域で C-K XAS スペクトルを 15 分のレーザー照射(試料温度: 280°C)毎に測定したもの

検討の結果, 加熱後に C-K 吸収端の STXM 測定過程で取得した像 (例: 図 2a,b) の試料ドリフトはおよそ 200 nm 以内に収まっており, 通常のビームライン利用実験におけるドリフトと大差ない結果を得ることができた. また, 図 2b に示した CNT の全領域においてレーザー照射時間ともなうスペクトルの強度減少・形状変化が観察された(例: 図 2c,d). 最終的に合計 75 分の照射で既報^②の CNT の吸収スペクトル形状に収束した. 以上の結果から, 試料ドリフトを抑制し, かつ加熱処理に成功していることを確認できた.

(2) 酸化マンガンの加熱還元過程の観察

触媒化学において固体中の欠陥は基質の吸着点になったり, 反応の活性サイトになったりする可能性があるため重要な役割を持つ. したがって, 触媒の焼成条件を再現して欠陥のつき方を調べることができれば有益である. そこで, 本検討では Mn_2O_3 の還元過程の観察を行った. 結果を図 3 に示す.

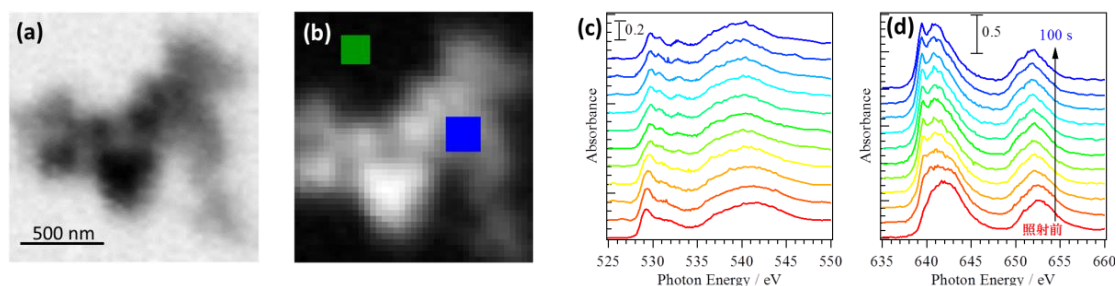


図 3. (a) 凝集した Mn_2O_3 粉末の STXM 像, (b)(a)の透過像を吸光度に変換した像 (緑の領域は I_0 の取得場所), (c),(d) (b)の青色の領域で O-K XAS および Mn-L XAS スペクトルを 10 秒のレーザー照射(試料温度: 300°C)毎に測定したもの

図 3b の粒子において特定の領域を抽出したスペクトル(図 3c, d)より, 初回のレーザー照射後から O-K と Mn-L スペクトルの形状変化が観察され, 積算照射時間 40~50 秒以降は変化が終了し同じスペクトルとなることが分かった. 変化後のスペクトルは既報^③より Mn_3O_4 のスペクトルに類似しており Mn_2O_3 の酸素が脱離していく過程をとらえられていることが分かった. また, 粒子内で変化の速度に不均一性があることも観察することができた.

当初の予定では, この後の展開としてドーピングの過程の観察を予定しており, 実験系として酸化チタンへの窒素ドーピング過程をターゲットとした. ヒドラジンを窒素源として酸化チタンへの窒素ドーピングを検討した結果, 窒素がドーピングされたことを示唆する吸収ピークを得ることはできたが, 吸収ピーク強度がまだ弱く明確でないため研究期間内に時間変化を観察できるところまでは到達できなかった. これに関しては, 実験条件を精査し今後再検討したいと考えている.

本研究では, STXM により固体試料の加熱による電子状態変化を観察する手法を確立することを目指して実験を行った. その結果, 研究計画の最後に挙げていた焼成によるドーピング過程の観察に関しては, 時間変化の観察には至らなかったが, 上記(1), (2)に示したように観察のための基礎は確立できた. したがって, 今回の成果は今後種々の固相反応への応用が期待できる結果となったと考えている.

<引用文献>

- ① NanoIntegris Technical Data Sheet (IsoNanotibes-M, IsoNanotibes-S, PureTubes).
- ② S. Banerjee et al., *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 8489.
- ③ B. Gilbert et al., *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 2839.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 H. Yuzawa, T. Ohigashi	4. 巻 2020
2. 論文標題 Study of STXM with IR Laser Optics Part I. In-Situ Removal of Organic Contamination from Carbon Nanotube	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 UVSOR Activity Report	6. 最初と最後の頁 42
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
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 -

1. 著者名 H. Yuzawa, T. Ohigashi	4. 巻 2020
2. 論文標題 Study of STXM with IR Laser Optics Part II. In-Situ Observation of Mn2O3 Calcination	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 UVSOR Activity Report	6. 最初と最後の頁 42
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
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 -

1. 著者名 Zhang Wenxiong, Hosono Eiji, Asakura Daisuke, Yuzawa Hayato, Ohigashi Takuji, Kobayashi Masaki, Kiuchi Hisao, Harada Yoshihisa	4. 巻 13
2. 論文標題 Chemical-state distributions in charged LiCoO ₂ cathode particles visualized by soft X-ray spectromicroscopy	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 4639
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-023-30673-1	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0件

〔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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------