

令和 6 年 6 月 20 日現在

機関番号：84502

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14487

研究課題名（和文）高温合成過程のその場観測のための透過型高エネルギーX線構造解析システムの確立

研究課題名（英文）Development of a high-energy transmission X-ray diffraction system for in situ observation of high temperature synthesis processes

研究代表者

小林 慎太郎（Kobayashi, Shintaro）

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・研究員

研究者番号：10771892

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、機能性材料の合成過程を可視化するために、超高温加熱ステージを用いた透過型高エネルギーX線構造解析システムを開発した。具体的には、現実の合成過程に相当するガスフロー下での1000℃以上の高温に耐える計測用の試料セルを開発し、標準試料を用いて本セルを用いた際のステージ内部の温度精度を評価した。また、結晶粒成長が進行する高温下で高い統計精度のデータ取得を行うために、加熱ステージを揺動・並進させた条件での粉末回折測定を行うシステムを実装した。これらの開発内容をもとに、実材料を用いた合成過程観測を実施し、本システムが高温合成過程や材料相変化過程のその場観測に有用であることを実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

セラミックスや磁石等の社会基盤材料の高温合成プロセスを解明することは、これらの材料を効率的かつ合理的に設計するために必要不可欠である。今回の研究で開発した計測システムを用いることで、最高1400℃という高温でのさまざまなガス雰囲気下での粉末回折パターンの簡便な取得が可能となった。これにより、従来はブラックボックス化していた高温下での相変化に関する情報を取得可能とした。さらに、合成時に発生するガス成分を同時に分析するシステムも構築し、より多角的に高温材料のプロセス評価が可能となった。この研究で確立した手法を将来的には吸収分光などにも応用し、超高温下での材料分析手法をさらに拡張したい。

研究成果の概要（英文）：In this study, we developed a transmission high-energy X-ray diffraction (XRD) system using a high-temperature heating stage to observe the synthesis process of various functional materials. Specifically, we developed a measurement sample cell that can be used above 1000℃ under various gas flow conditions equivalent to actual synthesis processes. We then evaluated the temperature accuracy inside the stage from the measurement of standard samples using the developed sample cell. Additionally, to obtain XRD data with sufficient particle statistics in high-temperature regions where crystal grain growth progresses, we implemented a powder diffraction system with the heating stage oscillating and translating. The results of our development were demonstrated through the observation of the synthesis process of actual functional materials, proving that this system is useful for in situ observation of high-temperature synthesis processes and material phase transformation processes.

研究分野：無機固体化学

キーワード：放射光粉末回折 その場観測 高温計測技術 構造物性

1. 研究開始当初の背景

地球上の限られた資源を有効活用するサステナブル社会を実現するためには、環境負荷低減に寄与し、かつ希少元素の含有量の少ない機能性材料の合理的かつ効率的な開発が必要不可欠である。材料開発の効率化のためには、これらの材料の合成過程の理解が重要となるが、焼結・時効過程、固相反応、イオン拡散等は 1000 °C に近い高温でしばしば進行し、そのプロセスを直接的に調べる手法は限られている。このような場面で、放射光 X 線回折(XRD)測定による合成過程のその場観測は、短時間で結晶相変化を追跡可能であることから、有用な分析手法として多くの研究者に利用されている。一方で、高温での材料合成過程や、ガス浄化・タービン材料等の機能材料の高温劣化過程の理解のためには、1000 °C より高温におけるその場観測を短時間で行う必要がある。1000 °C 以上の高温下の各種プロセス観測を可視化する汎用的な計測手法を実現できれば、幅広い材料の開発を効率的に進めることが可能となる。

2. 研究の目的

本研究は、1000 °C 以上の高温領域における実材料の生成過程や相変化過程のその場観測のための透過型高エネルギー X 線構造解析システムを確立することを目的とする。小型の顕微鏡用の加熱ステージを加熱機構として組み入れた放射光粉末回折計測システムを構築し、さらに実環境に近い条件で加熱するための測定容器の開発も並行して行い、新しい高温材料解析法として確立することを目的とする。

3. 研究の方法

高温下において、信頼度の高い粉末回折データを簡便に取得するために、最高 1500 °C まで加熱可能な顕微鏡用ステージを(図 1)、放射光粉末回折ビームラインへと導入し、試料セルや計測手法の開発を行った。本加熱ステージを用いることで、真空、不活性ガス、大気中、還元ガス雰囲気・フロー下での高温粉末粉末回折データの取得が簡便になることが期待される。本計測手法を、実材料のプロセス観測に適用するために、以下の 4 点を中心とした開発を行った。

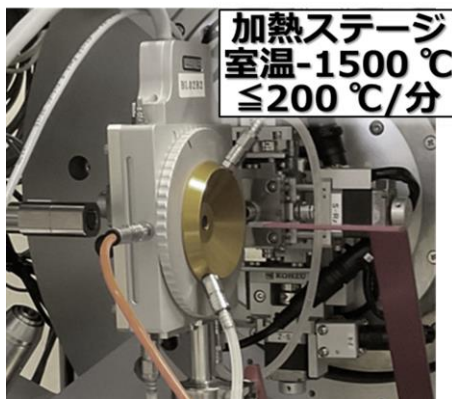


図 1. 本研究で用いた小型加熱ステージ。揺動・並進条件で測定するために SPring-8 BL02B2 の粉末回折計に取り付けた様子。

1) 高い耐熱性をもつ試料セルの開発

放射光粉末回折測定は、高温合成過程の結晶相変化を観測することに長けている一方で、1100 °C を超える合成過程のその場観測の実現には、測定容器や加熱機構の制約が存在する。特に、汎用的に用いられる石英キャピラリは、1000-1100 °C 以上の高温下で軟化・破損することがしばしばあり、さらに測定試料と高温接触反応を起こすことが多い。このような観点から、本研究では、耐熱性が高く、さらに各種ガスフロー雰囲気下で使用可能な試料セルの開発を推進した。

2) 高い温度精度・温度再現性の実現

本研究で用いた加熱ステージについては、試料直下の熱電対による温度計測により高い温度精度が期待できる一方で、海外の施設での計測例では、試料部と熱電対部での温度差や、ステージの最高温度よりも低い温度域での使用例が多い[1]。そこで、本研究では、加熱ステージ用に開発した試料セルを用いて、標準試料の相転移温度を評価することで、温度精度・再現性の実証を行った。

3) 高速 2 次元検出器と、ステージの揺動・並進による高粒子統計データの短時間取得

高温下においては、結晶粒成長が進行するため、回折条件を満たす粒子数の多い粒子統計の高い回折データの取得は困難となる。本研究では、加熱ステージを揺動および並進する機構を取り入れ、さらに大面積二次元検出器を用いることで、短時間で粒子統計の高い計測データの取得を試行した。

4) 多角的な合成過程評価の実現

加熱ステージを用いた放射光粉末回折測定に加えて、従来の使用法である顕微鏡観察、ガス分析システムを用いた排出ガス成分システムを取り入れ、合成プロセスを多角的に評価するシステムの構築を行った。

これらの開発結果について、プロトン伝導性酸化物 BaZrO₃ などの合成過程観測や金属材料の還元過程観測へと適用した。

4. 研究成果

1) 高い耐熱性をもつ試料セルの開発

多様な材料の幅広い温度域でのその場観測を実現するために、石英キャピラリを使用しない粉末回折用試料セルの開発を行った(図2)。その1つは単結晶サファイアセルである(図2(b))。ザグリ部に粉末充填を行い、カバーで挟むだけの簡便な試料マウントにより利用可能とした。また、格子欠陥の少ない単結晶製の試料セルを用いることで、粉末試料との高温接触反応の影響の軽減が可能となる。加えて、酸化・還元ガス雰囲気下での実験用途に合わせて、ガス流通穴を設けたカバーも設計した(図2(b)中央)。加えて、透過力の高い高エネルギーX線(60 keV)を用いることで、極薄の白金製のキャピラリ(内径0.45 mm, 外径0.5 mm)を用いた高温加熱も可能とした。



図2. (a)粉末回折測定に汎用的に用いられる石英キャピラリ。(b)本研究で開発した単結晶サファイア試料セル[2]。

2) 高い温度精度・温度再現性の実現

開発したサファイア試料セルを用いた標準試料の計測により、ステージ温度の評価を行った。サファイアセルについては、接触加熱である加熱ステージ内部において、均一加熱を行うために、カバー部を含めて厚みを0.65 mmとする薄い試料セルを設計した。温度評価として、粉末回折による相転移温度の計測に加えて、金属材料の融点の顕微鏡観察の結果を併用した。これらの結果から、温度校正曲線を作成したところ[2]、試料部の最高温度は、1400 °C(熱電対温度1450 °C)であり、先行研究[1]などと比べても温度差が小さく、高温下での計測が可能となった。

3) 高速2次元検出器と、ステージの揺動・並進による高粒子統計データの短時間取得

加熱ステージを用いた実験レイアウトを図1に示す。 ω 軸方向の揺動とXYZ軸方向の並進移動が可能な粉末回折測定用のゴニオメーターに取り付けることで、簡便に揺動・並進条件下での粉末回折データの取得が可能となった。図3に揺動条件下で計測した2次元粉末回折データを示す。材料の結晶粒成長の進行する高温下においても、均一度の高い2次元粉末回折パターンが取得可能であることが分かる。また、試料セルとして単結晶のサファイアセルを用いて、サファイア由来の単結晶スポットに対してマスク処理を施すことで、 2θ 領域の欠落のない1次元粉末回折データが取得可能であることを確認した。

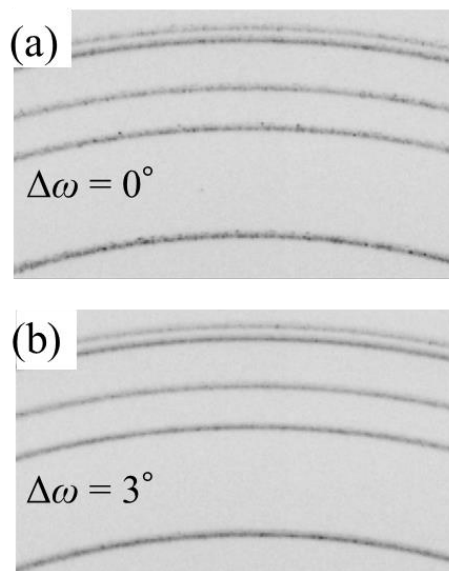


図3. 結晶粒成長の進行する高温下において、(a)揺動させない条件下と(b)3°揺動させた条件下で計測した2次元粉末回折パターン [2]。

4) 多角的な合成過程評価の実現

小型加熱ステージのガス導入口にリモートガスハンドリングシステムを、排出ガス部に質量分析計およびガスクロマトグラフィ分析計を接続することで、排出ガス成分を分析しながら高温下の粉末回折データの取得を可能とした。観測例として、プロトン伝導性酸化物質BaZrO₃の合成過程観測を行った。本対象物質の合成は、BaCO₃およびZrO₂を原料とした固相反応により、1100 °C以上の高温域において進行することが予測されており、かつ対象物質生成時にCO₂が生成することが想定される。図4に粉末回折パターンの温度変化を示す。800 °C以下の温度域では、原料であるBaCO₃とZrO₂により、すべての回折ピークは帰属された。一方で、850 °Cおよび1000 °CのBaCO₃の回折パターンが変化し、これは原料であるBaCO₃の逐次構造相転移

により説明可能である。さらに高温では、7°付近において、BaZrO₃で帰属されるブロードな回折ピークが現れ、温度上昇とともにその回折強度が増大した。図4右に、ガスクロマトグラフィ分析計で検知したCO₂由来の信号強度の温度依存性を示す。BaZrO₃に起因したブロードな回折ピークが観測され始める温度域において、CO₂に由来した信号強度が増大していた。つまり、BaCO₃の分解反応が起きた直後に、BaZrO₃相が生成されることが確認された。このように、高温下の材料の生成過程のその場観測の可視化が可能となった。

本研究では、開発した高温計測手法を用いて、鉄酸化物のAr/H₂フロー下での還元過程のその場観測、酸化物材料の高温下での構造相転移前後の構造解析などに適用した。さらに、本計測手法を用いたSPring-8での供与も開始しており、酸化物材料の酸素貯蔵・放出過程のその場観測、サーモクロミズム材料の可逆色変化過程における結晶相変化の解明[3]、電極材料の合成過程観測などへと適用が進んでいる。また、本研究で開発した耐熱性の高い試料セルについては、小型加熱ステージだけでなく、赤外加熱下の放射光粉末回折測定システムへの適用も可能となっており、最高温度1700℃での粉末回折測定も実現され、フェライト磁石材料の高温結晶相変化のその場観測に適用されている[2]。このように、これまで直接観測が困難であったガス雰囲気制御下かつ高温下での相変化に関する情報の簡便な取得が可能となった。本システムは、セラミックス、金属、電極、磁石等の社会基盤材料の高温合成過程の解明へと有用な材料分析ツールとして活用されることが期待される。開発した計測システムおよび研究成果の一部は、京都で開催された国際会議MRMや金属学会などの国際学会で発表を行うとともに、Rev. Sci. Instrum.誌や日本金属学会会報まてりあに掲載されている[2]。

に適用した。さらに、本計測手法を用いたSPring-8での供与も開始しており、酸化物材料の酸素貯蔵・放出過程のその場観測、サーモクロミズム材料の可逆色変化過程における結晶相変化の解明[3]、電極材料の合成過程観測などへと適用が進んでいる。また、本研究で開発した耐熱性の高い試料セルについては、小型加熱ステージだけでなく、赤外加熱下の放射光粉末回折測定システムへの適用も可能となっており、最高温度1700℃での粉末回折測定も実現され、フェライト磁石材料の高温結晶相変化のその場観測に適用されている[2]。このように、これまで直接観測が困難であったガス雰囲気制御下かつ高温下での相変化に関する情報の簡便な取得が可能となった。本システムは、セラミックス、金属、電極、磁石等の社会基盤材料の高温合成過程の解明へと有用な材料分析ツールとして活用されることが期待される。開発した計測システムおよび研究成果の一部は、京都で開催された国際会議MRMや金属学会などの国際学会で発表を行うとともに、Rev. Sci. Instrum.誌や日本金属学会会報まてりあに掲載されている[2]。

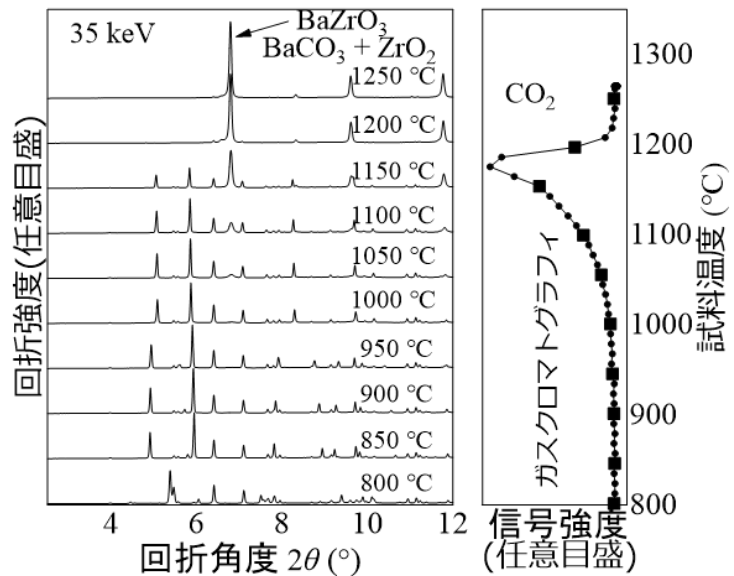


図4. BaZrO₃の合成過程のその場観測結果。左図は小型加熱ステージを用いて計測した粉末回折パターンの温度依存性。右図は粉末回折測定と同時にガスクロマトグラフィ分析計を用いて計測したCO₂に由来したガス成分の強度の温度変化[2]。

<引用文献>

- [1] B. Johannessen, Z. S. Hussain, D. R. East, and M. A. Gibson, *J. Phys. Conf. Ser.* **430**, 012119 (2013). L. D. Connor, P. M. Mignanelli, K. A. Christofidou, N. G. Jones, A. R. Baker, C. C. Tang, S. Guerinc and H. J. Stone *J. Synchrotron Rad.* **25**, 1371 (2018).など
- [2] S. Kobayashi, S. Kawaguchi and H. Yamada *Rev. Sci. Instrum.* **94**, 083103 (2023). 河口彰吾、小林慎太郎 まてりあ 第63巻7号 (2024).
- [3] M. Oshita, H. Murata, H. Yamamoto, S. Kobayashi, S. Kawaguchi, I. O.-B., Isaac, W. WANG, S. Yagi, K. Kimura in press.

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 0件）

1. 著者名 Kobayashi S., Kawaguchi S., Yamada H.	4. 巻 94
2. 論文標題 In situ high temperature powder x-ray diffraction technique using a sapphire single-crystal flat cell	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Review of Scientific Instruments	6. 最初と最後の頁 83103
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0150091	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 河口彰吾、小林慎太郎	4. 巻 63
2. 論文標題 放射光粉末回折装置の紹介とその場観測システムの利用事例	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 まてりあ	6. 最初と最後の頁 -
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 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 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 小林 慎太郎，河口 彰吾，山田 大貴
2. 発表標題 ガスフロー雰囲気・排出ガス成分分析条件下の透過型超高温粉末 XRD計測システムの開発
3. 学会等名 第 36回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 S. Kobayashi, S. Kawaguchi, H. Yamada
2. 発表標題 In-situ synchrotron X-ray powder diffraction measurement system for precise data acquisition at high temperatures above 1000
3. 学会等名 MRM2023/IUMRS-ICA2023z（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小林 慎太郎 , 河口 彰吾
2. 発表標題 1200 以上の結晶相変化観測のための放射光粉末回折手法の開発
3. 学会等名 令和5年度日本結晶学会年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小林 慎太郎 , 河口 彰吾 , 山田 大貴
2. 発表標題 超高温相変化過程のその場観測のための放射光粉末XRD計測手法の開発
3. 学会等名 2023年日本金属学会秋季講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小林 慎太郎 , 河口 彰吾
2. 発表標題 超高温・急速温度変化下のその場観測の実現のための 透過型放射光粉末回折手法の開発
3. 学会等名 第37回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2024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
---------	---------------------------	-----------------------	----

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