混合による MAlH₄ 及び MBH₄ (M=Li、Na)の融点及び 構成原子の化学結合状態の変化に関する研究

東北大・金研 折茂慎一、中森裕子 関西大・エ 竹下博之、飯田遼、安達正人、高岡秀年、中村耕生

1. はじめに

MAlH₄、MBH₄(M:アルカリ金属)等の錯体型水素化物は理論水素貯蔵容量が高く、環境調和型エネルギーシステムと して普及が期待される水素エネルギーシステムにおける水素貯蔵媒体としての応用が期待されている。中でもLiやNaな どの軽量元素からなる錯体水素化物は燃料電池自動車等の移動体の水素燃料貯蔵材料としての応用が期待されている。こ れらを水素貯蔵媒体として適用する上で解決すべき問題点は、水素化・脱水素化温度が高く、反応速度が遅いことである。 これは、主として当該水素化物の水素化・脱水素化反応が、一般的な水素吸蔵合金と異なり、水素原子のみならず構成金 属原子の拡散・再配列をも必要とすることにある。

我々は、当該水素化物の構成金属原子の拡散能を改善し、脱水素化温度の低下を図るには、その融点の低下が極めて重 要であると考えている。これまでに行った予備検討より、LiAlH4にNaAlH4を加えて混合物とすると、LiAlH4単体と比べ て系の融解温度が約45K低下するとともに、LiAlH4の脱水素化温度も約45K低下することを見出した。よって本研究で は、融解温度と水素放出温度の変化に影響を及ぼす因子を抽出し、材料設計の指針を打ち立てることを目的とする。MBH4 に関しては、東北大金研の折茂らによるラマン分光法等を用いた研究により、その振動モードと融点の間に密接な関係が あることが示唆されていることから、これらの錯体水素化物の混合物においても振動モードによって示される化学結合状 態が融解温度や水素放出温度の変化に何らかの影響を及ぼしていることが期待される。よって本研究では、ラマン分光法、 FT-IR 分光法による振動モードの測定および第一原理計算に基づく振動モードの解析により、錯体水素化物の混合物の化 学結合状態に関する知見を得ることを主たる研究内容とする。

2. 研究経過

- ① NaAlH₄のラマンスペクトルの温度変化
 - Ti 無添加 NaAlH4の TG-DTA-MASS 測定結果から、
 - NaAlH₄(s) \rightarrow NaAlH₄(l) \sim の融解温度 ……… 180℃付近 NaAlH₄(l) \rightarrow Na₃AlH₆(s) \sim の分解反応 ……… 250℃付近 Na₃AlH₆(s) \rightarrow NaH(s) \sim の分解反応 ……… 280℃付近

であることが分かっている。そこで室温、NaAlH₄が融解していると考えられる 190℃、NaAlH₄が Na₃AlH₆(s)へ分解していると考えられる 260℃、同様に Na₃AlH₆(s)が NaH(s)へ分解していると考えられる 300℃の 4 つの温度でのラマンス ペクトルを測定した。測定点はそれぞれの温度で場所を変えながら 5 点測定した。

LiBH₄+NaAlH₄混合物の顕微ラマンスペクトルの温度変化

高容量水素貯蔵材料である LiBH₄と比較的融点が低く触媒添加により可逆的な水素貯蔵・放出特性を示す NaAlH₄との 混合物の水素放出特性について検討した。原料として LiBH₄ は試薬を1年ほどグローブボックス中で保管したもの、 NaAlH₄はハワイ大学で製造されたものであった。これをモル比で LiBH₄: NaAlH₄=6:4 となるように秤量し、メノウ 乳鉢とメノウ乳棒で手で混合した。このようにして作製した試料の分析では、約 50℃で吸熱ピークが、50~100℃にかけ てブロードな発熱ピークとともに 2.5mass%の重量減少が認められた。残留ガス分析計とジーベルツ装置を用いて放出ガ スの同定を行ったところ、放出ガスはほぼ全て水素であることが分かった。そこで、25℃(室温)、45℃、75℃、100℃に 加熱した試料を顕微ラマン分光分析で分析した。混合物の構成相の分布についての情報を得るために、各温度で 10 回の 測定を行った。

③ グローブボックス中で長期保存した LiBH4のラマンスペクトルの温度変化

②で用いた LiBH₄の温度による状態変化についての情報を得るため、25℃(室温)、150℃、300℃、305℃の温度にて 試料の状態を光学顕微鏡で観察するとともに、顕微ラマン分光分析を行った。室温まで冷却後、再びラマン分光分析を行 った。それぞれの温度で4点から10点程度分析を行った。

④ LiAlH₄+NaBH₄混合物の光学顕微鏡観察

LiAlH₄: NaBH₄=6:4 の混合物および原料の NaBH₄試料について、様々な温度で顕微鏡観察を行い、試料の融解・凝固 に関する情報を得ることを目的とした。原料として LiAlH₄ (Johnson Matthey Co.Ltd., 97%)および NaBH₄ (Aldrich Chem. Co. Ltd., 99%) を用いた。混合物は、LiAlH₄ と NaBH₄ をモル比で 6:4 となるよう秤量し、メノウ乳鉢を用いて 18 分混合して作製した。室温、80°C、130°Cの 3 つの温度で加熱保持し、その間の試料の様子を光学顕微鏡により観察し た。

3. 研究成果

① NaAlH₄のラマンスペクトルの温度変化

図1に試料の各温度でのラマンスペクトルおよび調和振動子モデルと第一原理計算より得られた NaAlH₄、Na₃AlH₆のフォノンスペクトルを示す。190℃でのラマンスペクトルを室温でのスペクトルと比較すると、600cm⁻¹以下の結晶格子全体の振動に起因する低波数側のピークが無くなっている。このことから、Na⁺とAlH₄⁻がそれぞれ流動できる状態が考えられる。また試料によっては同じ温度で Na₃AlH₆の存在を示すピークが出現した。次に、260℃、300℃でのスペクトルには OH:結合に起因するピーク以外に有意なピークは観察されなかった。また、観察中、レーザーにより試料の色が灰色になるのが観察された。このことから試料がレーザーによりエネルギーを吸収し、本来ならば NaH に分解しない温度で、NaH に分解したと考えられる。

LiBH₄+NaAlH₄混合物の顕微ラマンスペクトルの温度変化

図2に各温度で測定した混合物のラマンスペクトルとLiBH4、NaBH4、NaAlH4、Li₃AlH₆のフォノンスペクトルを示 す。加熱により、Al·H ボンドの振動には顕著な違いは認められなかったが、B·H ボンドのストレッチングモードに起因 するピークが著しくブロードになることがわかった。100℃のスペクトルではわずかであるがLi₃AlH₆の存在を示すピー クが出現した。次にAl·H ボンドとB·H ボンドのストレッチングモードに起因するピークの強度比をNaAlH₄とLiBH4 の存在比の指標として使用し、ピーク強度比のばらつきの温度依存性を検討した。その結果を図3に示す。45℃以下では かなり大きなばらつきがある一方、75℃以上ではそのばらつきが極めて少なくなった。以上のことから、当該混合物は50℃ での吸熱ピークおよび 50℃~100℃での発熱ピークに対応する反応の過程で均一に混合されたと考えられ、後者では水素 放出が認められることから、前者において混合物の一部が融解し、後者ではLiAlH4 が生成してその分解によって水素を 放出したのではないかと考えられる。

③ グローブボックス中で長期保存した LiBH4のラマンスペクトルの温度変化

図4にLiBH4を構造変化(111℃)および融解温度(280℃)以上の305℃まで昇温した時のラマンスペクトルを示す。ここでF298Kとは305℃から降温して、再び室温で測定した時の温度を示す。1320 cm⁻¹、2300 cm⁻¹の波数に(BH4)・イオンのB・Hに由来するピークが存在した。融解現象を目視で確認することができたが、どういうわけか融解後直ちに再凝固したため、融解した状態におけるLiBH4のラマンスペクトルを測定できなかった。ただし、最凝固した資料のB・H結合のピークは図2の75℃以上におけるそれと同様、極めてブロードになっており、試料の履歴の類似性を示唆している。 ④ LiAlH4+NaBH4混合物のラマン分光分析

LiAlH4:NaBH4=6:4 の混合物を室温から 130℃まで加熱したところ、80℃→130℃への昇温中に試料の融解と思われる粉 末の動きと下方への落下現象を確認した。試料の完全融解は認められなかったが、少なくとも一部が融解したと考えられ る。当該試料は 120℃で加熱時に吸熱反応、冷却時に発熱反応と可逆的な反応を示すことから、この反応が混合物の融解・ 凝固に対応することが明らかになった。

4. まとめ

NaAlH₄および LiBH₄の加熱によるラマンスペクトルの変化を観察し、その結果を元に両者の混合物のラマンスペクト ルを測定、解析した。その結果、50℃付近での吸熱ピークが混合物の融解に対応すると考えられること、50℃~100℃にか けて生成した LiAlH₄の熱分解が起こっていることがわかった。一方、ラマンスペクトルからは B-H 結合に起因するピー クが著しく変化しており、この実験事実と混合物の水素放出特性の間の関係については更なる検討が必要である。当該混 合物は XRD 分析により LiAlH₄と NaBH₄の混合物に変化することがわかっており、このようなカチオンとアニオンの交 換に上述の現象が関連している可能性が高い。また、カチオンとアニオンの交換によって得られる LiAlH₄と NaBH₄の混 合物については、従来より 120℃付近で融解・凝固すると考えられたが、今回その挙動を目視にて直接観察することにより さらにその知見を補強することができた。

5. 発表(投稿)論文 現在、論文準備中である。



FePt 合金ナノ粒子の合成と電子構造解析

九工大・工 古 曵 重 美 物質・材料研究機構 三 留 正 則東北大・金研 奥 正 興、我 妻 和 明

1. はじめに

FePt ナノ粒子(4nm⁴)の自己組織化 3 次元集積膜は、窒素中で 600°C の熱処理を行うことにより強磁性(Ku = 5.9×10⁶J/m³)を示し、超高密度磁気メモリ開発に有望であると報告されている[Sun et al., Science 287, 1989 (2000)]。面心正方(FCT)構造の FePt 合金が大きな磁気異方性定数 Ku = $(6.6-10)\times10^{6}$ J/m³を持つことは既知で あったが[Inomata et al., J. Appl. Phys. 64, 2537 (1988)]、Sun et al の報告以降は特に FePt ナノ粒子自己組織化膜 の研究が盛んになった[Liu et al., J. Magn. Magn. Mater. 266, 96 (2003)]。自己組織化は簡便、安価なナノ粒子 の作製法であり、実用化には有力な手法であるが、FCT 構造化に必要な熱処理(600-700°C)によりナノ粒子 の凝集、粒径と粒径分布の増大が生じることが大きな問題となっている[Wang et al., J. Magn. Magn. Mater. 282, 127 (2004)]。そこで、我々は珪酸塩メソ多孔体 MCM-41 の細孔($\phi \approx 3$ nm)を FePt ナノ粒子合成の反応場に用い、メソ細孔中に生成した 3nm⁴の FePt ナノ粒子をアモ ルファス SiO₂で自動的にキャップした構造に造り込むことを発想した。このアモルファス SiO₂キャップ層 が拡散バリアとして働けば、熱処理を施して FCT 構造化しても、FePt ナノ粒子の粒径増大を防止できることになる。

一般にナノ粒子の電子構造はその粒子径に大きく影響される。バルクでは非磁性のAuがナノ粒子となると 強磁性を示すとの報告もあり、ナノサイズのFePt合金の磁気特性はその粒径の影響を免れ得ないと考えられ る。しかし、これまでFePt合金ナノ粒子の磁気特性とその電子構造について明らかにされているとは言い難 いのが現状である。そこで我々は上述のMCM-41のメソ細孔をナノ粒子合成場に用いて作製した∲≈3nmの アモルファス SiO₂キャップFePtナノ粒子を対象としてその磁気特性と電子構造を調べることとした。長期的 にはナノメートルからデカナノメートル、そしてマイクロメートルのサイズに亘ってFePt合金極微少粒子の 磁気特性と電子構造を調べる予定であるが、平成18年度は超高密度磁気記録媒体として焦眉のサイズとな っている 3nm⁶前後のFePtナノ粒子に的を絞り、その合成と電子顕微鏡を用いた構造解析を行い、磁気特性と 電子スペクトルの測定を行うこととした。

2. 研究経過

九州工業大学でアモルファスSiO₂キャップFePtナノ粒子(∮≈3nm)を合成し、超伝導量子干渉素子(SQUID)帯 磁率計を用いて磁場中冷却(FC)と零磁場冷却(ZFC)のDC磁化率温度依存性、AC磁化率温度依存性、非線形帯磁 率温度依存性、磁化の磁場依存性を測定した。透過型電子顕微鏡(TEM)による構造解析を行うにあたっては物 質・材料研究機構の協力を得た。東北大学金属材料研究所でこのFePtナノ粒子の高分解能光電子スペクトル測 定を行った。

3. 研究成果

先ず我々が水熱合成法を用いて合成した珪酸塩メソ多孔体 MCM-41 の TEM 像を Fig.1 に示す。TEM 像と 挿入した電子線回折図形より約 3nm 径の細孔が六方配列していることが分かる。この MCM-41 を合成場と して用いて作製したアモルファス SiO₂キャップ FePt ナノ粒子の 600℃ 熱処理後の TEM 像を Fig.2 に示す。 ¢≈3nm の粒子がアモルファス層によりそれぞれ分離されて存在している。これより、FCT 化熱処理による 凝集は生じておらず、SiO₂層が拡散バリアとして働いていることが分かる。それぞれのナノ粒子は FePt 合 金の(111)面間隔に相当する 0.22nm のフリンジを示しており、また各ナノ粒子の外形は球ではなく多角形をな しているように見えることから、各ナノ粒子中では FCT 構造化が進んでいることが分かる。

このアモルファス SiO₂ キャップ FePt ナノ粒子($\phi \approx 3$ nm)の FC と ZFC の DC 磁化率温度依存性を Fig.3 に示した。ZFC 磁化率の値が最大となる温度は 230K であり、これを超常磁性体のブロッキング温度とするとその磁気異方性定数の値は 5.7 x 10⁶ J/m³ と計算される。この値は Sun et al が報告した値(5.9 x 10⁶ J/m³)と一致しており独立した強磁性 FePt ナノ粒子が分散した系の合成に成功したものと考えられる。

この強磁性 FePt ナノ粒子($\phi \approx 3$ nm)の Fe 2p 及び Pt 4f 電子のスペクトルを Fig.4 の上図と下図にそれぞれ示す。 これらの図中には参照試料として作製した FCT 構造強磁性 FePt 粉末(バルク)のスペクトルも併せて示した。 C1s = 284.6eV として帯電補正した Fe 2p_{3/2} と Pt 4f_{1/2} 電子の結合エネルギーはナノ粒子で 711.7eV と 72.6eV、バルク試料で 710.8eV と 71.3eV であった。Fe で 0.9eV だけ、Pt で 1.3eV だけ高結合エネルギー側にシフトしているが、これは FePt ナノ粒子が低誘電率のアモルファス SiO₂ 中に分散したためと考えられる。バルクのそれと異なるナノ粒子のスペクトルの特徴は Fe 2p の衛線が 10eV から 6eV ヘシフトすることと、Pt の 4f_{1/2} と 4f_{5/2}の間の落ち込みが減少することである。

4. まとめ

FePt ナノ粒子がバルクのそれと異なる電子構造を有することを示唆する光電子スペクトルが得られたが、その解析はまだ途上である。今後サイズの異なるナノ粒子の分散系を合成しサイズに依存する光電子スペクトルの変化を確認し、解析を進めていく必要がある。

5. 発表(投稿)論文

S.Kohiki, H.Shimooka, T.Yoshitomi, S.Nishi, K.Kawahara, M.Mitome, M.Oku, "Fabrication of size-controlled FePt nanoparticles using the MCM-41 molecular sieves", [to be submitted].



Fig.1 Representative TEM image of synthesized MCM-41 molecular sieves. Inset: ED pattern



Fig.2 TEM images of FePt nanoparticles dispersed in the MCM-41. Separated spheres with irregularities were observed. Size distribution of the nanoparticles is shown as the inset.



Fig.3 Normalized FC (closed symbol) and ZFC (open symbol) temperature-dependent susceptibilities measured in the *dc* field of 100 Oe with a Quantum Design MPMS 5S SQUID magnetometer. The arrow indicates blocking temperature where the ZFC branch reached the maximum.



Fig.4 XPS spectra of the FePt nanoparticles in the MCM-41 molecular sieves. The Fe 2p and Pt 4f electrons are depicted in the upper and lower panels, respectively.

レーザー誘起プラズマを利用したスパーク放電発光の安定化、高輝度化の研究

(名大・エコトピア科学研究所) 北川 邦行、 (東北大・金研) 松田 秀幸、我妻 和明

1. <u>はじめに</u>

製鋼過程の管理分析では迅速性が極めて重要であるが、広く用いられているスパーク放電発光分析装置の迅速化は、高速度発光、時間分解測光、コンピュータ利用によるシステム化などですでに限界に達しており、分析時間をなお一層短縮するには、分析時間の大半を占める試料調整の簡略化が必要となる。しかし試料調整を 簡略化するとスパーク放電が特定の場所で起きやすくなる。例えば特定の場所の一つである非金属介在物の析出した場所では、スパーク放電によりサンプリングされる試料中に分析対象である鉄鋼試料の平均組成とは大きく異なる非金属介在物の含まれる割合が大きくなるため、スパーク放電分析法による分析結果は、鉄鋼試料の平均組成からはずれたものになる。また放電の起きやすい欠陥や汚れがある場所の組成も試料の平均組成と は異なる傾向があるため、この場合も同様に分析結果のずれを生じ、分析値の正確さは低下する。またスパーク放電は毎回必ずしもその特定場所で起こるわけではないので、一発の放電ごとの分析値が大きく変動し、その結果として分析誤差(エラーバー)が大きくなり分析精度が低下する。

もし、スパーク放電の開始地点を自由に制御できれば、上に述べた問題を解決することができる。そこで本 研究では、鉄鋼試料表面にレーザーを照射してレーザー誘起プラズマを発生させ、スパーク放電を強制的にそ の場所から成長させることにより、スパーク放電開始点を制御することを目的として研究を行った。

2. 研究経過

実験は平成17年度の共同研究で開発した装置を用いて行った。試料(Fe板)と陽極(W針)の間隔は3 mmに設定し、YAGレーザー(パルス幅:10 ns)の倍波(532 nm、9 mJ以上)を平凸レンズ(焦点距離:100 mm)で陽極直下に集光し、試料上にレーザー誘起プラズマを発生させた。レーザーのトリガー信号は、スパーク放電の繰り返し信号(200 Hz)を1/20に分周して10 Hzとし、遅延を与えてスパーク放電と同期させた。発光スペクトルは ICCD 付の分光写真器で記録した。

3. 研究成果

本実験では鉄鋼試料表面にレーザー誘起プラズマを発生させているので、レーザー誘起破壊発光スペクトル(LIBS)も同時に測定できる。そこで、LIBSと本法(以後LIBS + Sparkと記述する)の比較 を含め発光スペクトルの特性を

nm), signal to background ratio (S / B) for each delay time of laser firing				
Delay time of laser firing ^a / μs	Signal ^b / 373.49 nm	Background / 378.4 nm	S / B	Spark discharge ^c
- 100	103496	3474	29.8	А
- 75	81254	2783	29.2	А
- 50	101834	3546	28.7	А
- 25	127107	4323	29.4	А
- 6	145604	5346	27.2	А
0	5262	23	228.8	NA
25	4940	24	205.8	NA

Table 1 Intensities of emission signal (Fe I 373.49 nm), background (378.4 nm), signal to background ratio (S / B) for each delay time of laser firing

a) Delay time of laser firing was measured from the onset time of high voltage applied by the ignitor circuit. Minus sign shows advancement

b) Signal intensity was calculated by subtracting a background intensity at 378.4 nm from an emission intensity at 373.49 nm

c) A: appeared, NA: not appeared.

調べた。 測光のための光ファイバー端 を、レーザー誘起プラズマの側方 100 mm 離れた場所に設置して発

2、レーサー 調ビノノス * の例方 100 mm 離れた場所に設置して発 光スペクトルを測定した。検出器 である ICCD のゲートは、パルス レーザー照射 1 µs 後に、1 ms の 間開けているので、LIBS 及びス パーク放電による発光信号は、そ れぞれ発光している期間ほとん どすべての信号が検出器上に蓄 積されている。

スパーク放電電極に高電圧が 印加される 6~100 μs 前、同時、 及び 25 μs 後にレーザー誘起プラ ズマを発生させた場合の Fe I 373.49 nm の発光強度、バックグ ラウンド強度 (378.4 nm)、S/B比、 スパーク放電の状態についてまと めた表を Table 1 に、また測定され た Fe の発光スペクトルの一例を

Fig.1 に示す。

LIBS のみの発光強度(スパーク放電が起こらない状態)に比べて、この実験条件の LIBS+Spark では、 i) スパーク放電による励起が加わることにより約30倍ほど発光強度が上昇する、ii) スパーク放電+レーザ ーアブレーションによる場合(Delay time: -6 µs)の Feの発光強度が、スパーク放電単独の場合(例えば Delay time: -100 µs)に比べて約1.5倍に増加する(つまり、レーザーアブレーションにより発光にかかわるサンプ リング量の増加分は高々50%程度である)、iii) S/B比は LIBSに比べて LIBS+Spark が、約1桁悪化してい ることがわかった。

今回の実験では a) 発光スペクトルは大気中で測定しており、この測定雰囲気はスパーク放電発光スペクトルにとって最適ではないこと、b) 測光は集光光学系を使わずに光ファイバーで直接行っているため、発光信号は最適条件で取り込めていないこと、c) 今回の実験では検出器 (ICCD) のゲート幅を1 ms と広く取ってあるため連続バックグラウンドが強調される傾向にあることを考慮すると、LIBS+Spark が LIBS に比べて1桁以上大きい発光強度を容易に得られることは、迅速分析という観点から本法は非常に魅力的な分析法であることがわかった。



Fig. 5 Fe emission spectra of LIBS (delay time of laser firing : $25 \ \mu$ s) and LIBS + Spark (delay time of laser firing: $-6 \ \mu$ s).

4. 発表(投稿)論文

"Stabilization of spark discharge point on sample surface by laser irradiation for steel analysis", Hideyuki MATSUTA, Kuniyuki KITAGAWA, and Kazuaki WAGATSUMA, Analytical Sciences **22** (2006)1275-1277.

減圧レーザ誘起プラズマを励起源とする分光分析の粒子組成評価への応用

東北大学金研 我妻 和明、松田 秀幸 岐阜大学 義家 亮

1. はじめに

石炭燃焼や廃棄物焼却の高温プロセスにおいて、Pb、Cd等の揮発性有害重金属はサブミクロン微粒子へ濃縮して大気中へ排出され、人体や環境へ悪影響を及ぼすことが懸念されている。よって粒径別に分級された飛灰の重金属濃度の定量的な評価は重要である。本研究では、カスケードインパクタの一種である ELPI (Electrical Low Pressure Impactor)と固体直接分析としての LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy)を組み合わせた簡便で短時間の粒径別元素分析を提案し、実灰を用いた分析実験によって、その実証を行ってきた。また、飛灰中の微量重金属を目的元素とした分析では、分析精度の観点からシグナル強度を増大させる工夫は不可欠である。よって、本年度は減圧下での発光分光分析に注目した。減圧下では雰囲気ガス由来のバックグラウンド光が低減し、測定対象元素の発光の緩和時間は長くなるため、SBR (Signal to Background Ratio)の増大が期待される。本研究で分析対象とした重金属元素の中から、常圧大気中での濃度評価が困難であった Cd について、分析試料の減圧チャンバー内設置による分析条件の改善を行った。

2. 研究経過

ELPI は粒径分布のオンライン測定が可能であり、粒子を 12 段階(0.03 ~ 10 μ m)に分級しつつ、最終的に粒子はプレート上で捕集される。よって、その元素分析により粒径別の重金属分配を調べることが可能となる。一方、LIBS はレーザ励起プラズマを用いた発光分光分析の一種である。レーザには Q スイッチ Nd:YAG レーザ(Spectron Laser Systems LTD. SL803G, laser wavelength: 532 nm, repetition rate: 10 Hz)を使用して試料表面にブレイクダウンプラズマを発生させて、各元素固有の線スペクトルを分光器(ORIEL, MS257)および ICCD 検出器(ORIEL, INSTASPEC IS520)により分光検出した。分析試料には一般廃棄物ガス化熔融焼却飛灰(平均粒径 16.9 μ m, Pb: 0.39wt%, Cd: 75ppm)を使用して、これを空気搬送によって浮遊させた上で ELPI に導入することにより、飛灰の分級試料を得た。そして ELPI によって測定される飛灰質量の粒径分布と、粒径毎に LIBS によって行われた粒子組成に関する直接分析の結果から、各粒径における Pb および Cd の重金属濃度評価を行った。これらの分析には内部標準元素として Y または Al に関する近傍線スペクトル強度を利用した相対発光強度による検量線法を用いた。測定波長は Pb の 405.8nm (Y: 410.2 nm), Cd の 228.8nm (Al: 226.9 nm), 480.0nm と 508.6nm (Y: 467.8 nm)である。

一方,大気圧下での飛灰中 Cd の粒径別分析において,Cd 線スペクトルは窒素等のバックグランド光によ る妨害を受けて,その SBR は小さくなった。そこで,減圧チャンバーを利用して,雰囲気ガスを希ガスに変 更するとともに減圧条件を検討した。Fig.1 に減圧チャンバー付き LIBS 測定系の概要を示す。チャンバー内 をロータリーポンプ(ULVAC,G-10DA)で真空にした後にガスを導入し、マノメータ(COPAL electronics, PG-100-102-VP)を使用して所定の圧力に調整した。希ガスは不活性ガスであるために試料中の原子が励起 しやすい。その中でも電離ポテンシャルが小さいためにプラズマの緩和時間が長い Ar を使用した。圧力条件 の最適化においては、高周波放電プラズマに関する文献を参考にして 1 kPa 付近を中心に探索した。なお、 既往の研究成果から、レーザパルスエネルギーは 10 mJ/ Pulse、分光検出条件としては Gate Delay, Gate Width をそれぞれ 1 μs に固定した。



3. 研究成果

Fig.2(a)に ELPI により捕集された粒径別飛 灰の質量値(図中:◆),および内部標準物質Y を用いた検量線法により得られた粒径別飛灰 中 Pb の質量値(○)を重ねたグラフを示す。 図には検出限界値(Limit Of Detection: LOD) 以下であった測定値(×)と検量線の標準偏差 (エラーバー)も併せて示してある。グラフか ら,飛灰質量値の粒径分布は2µm付近にピー クを持つことがわかる。そして飛灰の質量値が 減少していくとともに,飛灰中 Pb の質量値も 減少していくが、その質量値は 0.2 µ m 以下の 2 点を除き LOD 以上であり、サブミクロン粒 子の Pb 質量測定に成功した。さらに、粒径別 飛灰中 Pb 質量値を飛灰全体の質量値で除する ことにより、粒径別飛灰中 Pb 濃度を求めるこ とが可能となる。これにより求められた粒径別 飛灰中 Pb 濃度を Fig.2(b)に示す。 LIBS により 得られた飛灰中 Pb 濃度を比較するために, ICP-AES により得られた飛灰のバルク平均の Pb 濃度(破線)を示す。破線を大きく上回る 濃度については Pb の濃縮傾向を表すと考えて よい。つまり、これより飛灰の粒径が1µm以 下の範囲における Pb の濃縮傾向を確認でき た。Pb は代表的な揮発性重金属であるため、 飛灰へ凝縮する可能性が十分に考えられる。

一方,分析条件が大気圧下での濃度評価が困難であった Cd において分析条件の検討を行った結果を Fig.3 に示す。大気圧空気と減圧(1 KPa) Ar とでの,それぞれの Cd スペクトルにおける SBR を比較した。図より,大気圧下空気と比較して減圧下Ar での全ての Cd線スペクトルにおける SBR は高く,最大で約 3.7 倍高







Fig.3 SBR of several Cd line spectra under atmospheric pressure air and reduced pressure Ar conditions

い SBR が得られた。これは希ガスが二原子分子から成る大気と比較して、反応性が低く安定であるため、線 スペクトルの形がシャープになること、減圧することによりバックグラウンド光が低下したことが挙げられ る。これらの結果より、飛灰中 Cd の粒径別元素分析を行うにあたり、大気圧空気より減圧 Ar の方が有効と なるということが確認された。

ただし、内部参照元素との相対発光強度による検量線を用いる本測定法では、測定対象元素の発光線スペクトルに関する SBR の増加が必ずしも直接的に分析精度の向上に結びつかない。実際に本研究においても上記の 480nm の線スペクトルを用いた検出限界の評価においては、大気圧空気条件の 0.52 倍までしか低減できなかった。つまり、バックグランド光の影響を抑制することには成功したが、ブレイクダウンプラズマ自体のばらつきに依存した測定対象元素と内部標準元素の発光強度間のゆらぎは今後解消すべき課題として残された。

4. まとめ

ELPIと LIBS を組み合わせた短時間且つ簡便な分析手法により,一般廃棄物焼却飛灰に含有される揮発性 重金属である Pb の微粒子への濃縮傾向を確認することができた。また,大気圧下空気での飛灰中粒径別重金 属濃度評価が困難であった Cd は,雰囲気ガスの変更(アルゴンの利用,減圧化)により Cd スペクトルの SBR を最大で 3.7 倍向上させることができた。

5. 発表(投稿)論文

"Simple and rapid analysis of heavy metals in sub-micron particulates in flue gas", <u>Ryo</u> <u>YOSHIIE</u>, Yusuke YAMAMOTO, Shigeyuki UEMIYA, Shinji KAMBARA and Hiroshi MORITOMI, *Powder Technology*, (2007) in press.

研究課題名

光カーゲート時間分解光学利得スペクトル測定法の開発とZnO 関連物質の キャリアダイナミクスの解明

東北大・金 研 八百隆文、 横浜国大・工学研究院 武田 淳

1. はじめに

半導体中に高密度に生成した励起子や電子・正孔対の再結合(発光)過程のダイナミクスを明らかにする ことは、半導体物理の基礎分野、半導体光デバイス開発の応用分野にとって極めて重要である。このために は、フェムト秒からピコ秒で生じる高密度光励起キャリアの非平衡過程を直接発光現象から捉える超高速分 光手法の確立が必要となる。

本共同研究では、申請者が開発した光カーゲート時間分解発光分光法を進展させ、200~300 フェムト秒の時間分解能を持つ「光カーゲート時間分解光学利得スペクトル測定法」を開発する。そして、II-VI 族ワイド ギャップ半導体 ZnO 及びそのナノ構造物質の励起直後の非平衡キャリアダイナミクス及び光学利得特性など を定量的に解明することを目的とする。

2. 研究経過

2-1. ZnOエピタキシャル薄膜の励起子--励起子散乱、励起子--LOフォノン散乱過程のダイナミクス

ZnO エピタキシャル薄膜の高密度励起子状態からの発光のダイナミクスを光カーゲート時間分解発光分光 法により測定した。その結果、励起子共鳴励起の場合(図 1a)には、励起子–励起子散乱発光(P 発光)は、 音響フォノン散乱による励起子の冷却を反映しながら励起直後から生じることがわかった。一方、バンド間 励起(図 1b)すると、まずは励起子ポラリトン分枝に沿ったカスケード的な多重 LO フォノン散乱による冷 却が~5 ピコ秒で生じ、それからはじめて励起子–励起子散乱過程が効率的に生じて P 発光が起こることを 見出した。また、このことを、簡単な理論計算から定量的に評価した。



図1 ZnO 薄膜の時間分解 P 発光

2-2. ZnOナノ構造体の高密度励起子からの誘導放出発光

この発光は励起光の偏光方向に強く偏光しており、挿入図にあるように、~44 mJ/cm²を閾値として非線形 的にその強度が増大する。このことから、この鋭い発光ピークは、P 発光が何らかの共振器構造によりレー ザー発振したものと思われる。また、レーザー発振の閾値や発振波長は、試料の場所、形態により異なるこ とがわかった。モード間隔からおよその共振器長を評価すると 10~30µm 程度であり、multipod 試料の針状 部分の長軸方向が共振器になっていることが示唆された。一方、ZnO nanowire においては、励起強度を上げ ても励起子—励起子散乱発光やレーザー発振は観測されなかった。



図 2 ZnO multipod の時間積分発光スペクトル

2-3. 光カーゲート時間分解光学利得スペクトル測定法の開発

申請者が開発したフェムト秒光カーゲート法の光学系に設計したプリズムを組み込むことにより、サブピ コ秒の時間分解能を持つ時間分解光学利得スペクトル測定法を立ち上げた。Ti:sapphire レーザーの第2高調 波(~400nm)の散乱光の時間幅を測定してみたところ、励起長の長さ*l*を数十ミクロン~200 ミクロンと変 えても、その値は~400フェムト秒と一定であることがわかった。このことは、プリズムを予め光学系に挟 むことにより、励起パルスの各場所に(設計通りの)適切な遅延時間をつけられたこと、そして励起長に沿 ったサンプル各場所での励起パルスの到達時間が散乱光の到達時間と一致するようにうまく調整できたこと を示している。今後、この光学系を用いて、ZnO薄膜やナノ構造物質の励起子–励起子散乱や電子–正孔プ ラズマからの誘導放出の時間分解光学利得スペクトルを計測したい。

3. 研究成果

- ✓ ZnO エピタキシャル薄膜の励起子→励起子散乱、励起子→LO フォノン散乱過程のダイナミクスを明らかにした。またその成果は、5に記した学術論文として公表した。
- ✓ ZnO ナノ構造体である ZnO multipod 試料において、励起子→励起子散乱からの誘導放出発光、レーザ 一発振を確認した。
- ✓ サブピコ秒(~400 フェムト秒)の時間分解能を持つ光カーゲート時間分解光学利得スペクトル測定 法を立ち上げた。

4. まとめ

フェムト秒光カーゲート法を用いて ZnO エピタキシャル薄膜の励起子--励起子散乱からの時間分解発光を 観測することにより、励起子--励起子散乱過程、励起子--LO フォノン散乱過程のダイナミクスを明らかにし た。一方、ZnO ナノ構造体では、ZnO multipod 試料において励起子--励起子散乱からの誘導放出発光、レー ザー発振を時間積分発光スペクトルから確認した。しかしながら、励起スポット中に様々なサイズや形状の ZnO multipod が混在するため、誘導放出発光やレーザー発振に関する明確な議論が行えないのが現状である。 そこで、来年度以降、立ち上げた光カーゲート時間分解発光分光法や光学利得スペクトル測定法に顕微分光 システムを組み込み、1 つの ZnO multipod からの誘導放出発光やレーザー発振に関する時間分解分光測定を 行っていく所存である。

5. 発表(投稿)論文

"Ultrafast Dynamics of Exciton-Exciton and Exciton-Longitudinal Optical-Phonon Scattering Processes in ZnO Epitaxial Thin Films", J. Takeda, N. Arai, Y. Toshine, H-J. Ko and T. Yao, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, pp. 6961-6963 (2006).

グロー放電・飛行時間型質量分析法を用いた有機材料の分析方法の開発

東北大·金研 朴賢國 産総研 津越 敬寿

1. はじめに

最近科学の進歩により機能性有機材料の技術が進歩し、有機発光ダイオード(OLED)のようなディスプレイ素 材から伝導性有機コーティング材料まで、産業全般にかけて使われている状態である。しかし、これらの有機 素材に対して物性を測定する装置は存在しているが、素材の化学的な成分や有機物の中に含まれている不純物 にたいしては分析方法がまだできてない状況である。本研究では、固体材料の極微量分析や金属薄膜の深さ方 向分析に使われたグロー放電プラズマを有機材料の質量分析に応用するために新しいイオン化源を開発する。 また、このイオン化源を 高感度・高分解能検出および広質量範囲である飛行時間型質量分析法と結合して、 高感度分析を行うことを目的とする。

分析化学においてプラズマは一般的に高いエネルギーを持っているため、これまで主に無機物の分光分析や 質量分析の励起源として応用されてきた。また電子衝撃など一般的に用いられているイオン化源では、試料に 大きなエネルギーが供給されるため、有機分子ではその電離と同時に分子解離(フラグメンテーション)が起 こることが避けられない。これにより得られる質量スペクトルは複雑なものとなり、試料分子の同定が難しく なると共に定量性の劣化が起こる。本研究では、新しい電極構造を持つグロー放電プラズマをイオン化源とし て用いることにより、電子の平均運動エネルギー(電子温度)が低いプラズマを安定に生成し、これにより有

機分子がプラズマ内に導入されてもその分子 の結合が切れないソフトイオン化が可能な質 量分析装置の開発を目標とする。右の図には、 ソフトイオン化プラズマの生成原理を示した。 本研究で開発されるソフトイオン化プラズマ 源は、従来装置にはない独創的なコンセプト (フラグメンテーションの抑制とイオン化の

両立、単純な分析情報の取得)から設計・製作 されるものであり、有機材料や有機薄膜の質量 分析に幅広く適用できると期待される。特に、 セラミックス製造プロセス等に用いられる有 機バインダーの加熱に伴う化学構造変化をト レースしうる手法となることも期待される。



2. 研究経過

本研究では、次の四つの課題に分けて研究を行う。また、本研究を遂行するため産業技術研究所から寄贈された飛行時間型質量分析装置により研究を行う。

1. ソフトイオン化プラズマの最適化

放電 パラメーターである電流、電圧、圧力などの変化によって安定なプラズマが得られる条件を検討して、 放電電圧270~320V、電流5~15mA、圧力1~2Torrで最適化条件が得られるのを確認した。

2. ソフトイオン化プラズマのメカニズム研究

互いに違う結合エネルギーを持つ有機物に対して質量スペクトラムのパターンを観測して次のようなイオン化メカニズムを持つと予想される。

Electron impact ionization (process in the outer region)

 $A + e^{-}$ (primary electron) $\rightarrow A^{+} + 2e^{-}$ (secondary electrons) ------ (1)

Penning ionization (process in the inner region)

 $A + G^m \longrightarrow A^+ + G + e^-$ (ultimate electron) ------ (2)

3. GD-MS の作製

イオン化プラズマ装置を質量分析器に結合するため、次の図に示したようにコンピューターシミュレーショ

ンを通じてインターフェース及びイオンガイドの最適化をおこなった。



4. <u>有機材料の質量分析</u>

PMMA および有機バインダーなどの有機材料の分析は今後行う予定である。

3. 研究成果

これまでの結果をまとめて、雑誌(TALANTA)に出して今年5月にACCEPTされた。

4. まとめ

本研究では有機材料の高感度質量分析のためにソフトイオン化プラズマを開発しそのメカニズムと質量分 析装置の作製を行った。これからは高感度のために試料の導入やイオン化の最適化なとを行い最終目的である 有機材料の高感度質量分析に適用する予定である。

5. 発表(投稿)論文

"Development of soft plasma ionization (SPI) source for analysis of organic compounds," Hyunkook Park, Ickhee Lee, Kyu Seong Choi, Kazuaki Wagatsuma, and Sang Chun Lee, Talanta, 2007, 5 (accepted)