

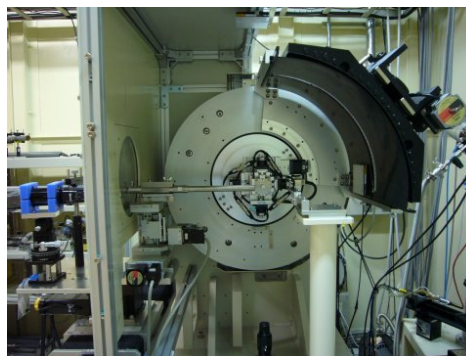
SPring-8グリーンエネルギー研究会(第2回)  
2009年12月4日

# 放射光、中性子を用いたSOFC材料の評価 — 回折、XAFS、準弾性散乱 —

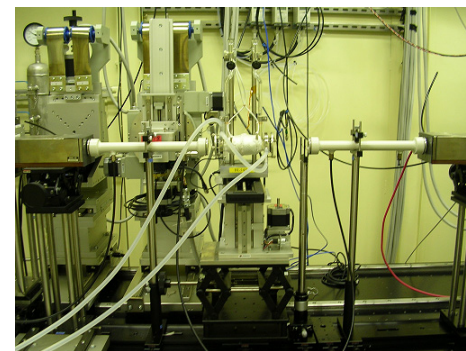
AGCセイミケミカル(株) FC事業推進部開発G  
伊藤孝憲  
tknitoh@seimichemical.co.jp



SPring-8



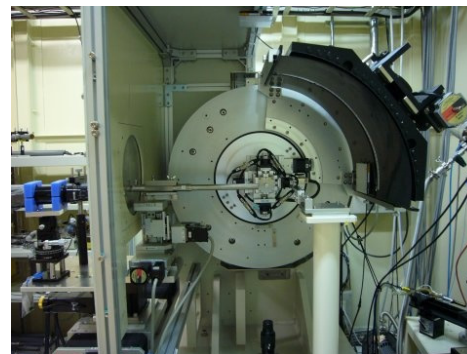
粉末回折計  
BL19B2



広帯域X線吸収測定  
BL14B2

# 内容

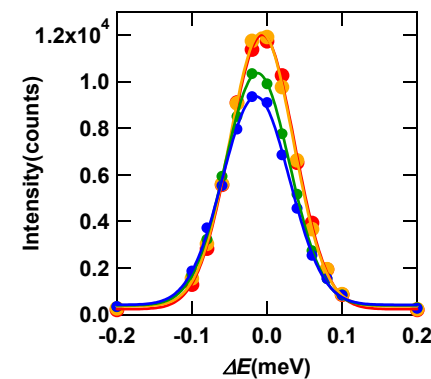
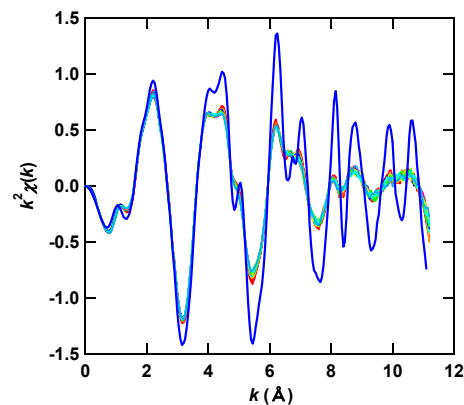
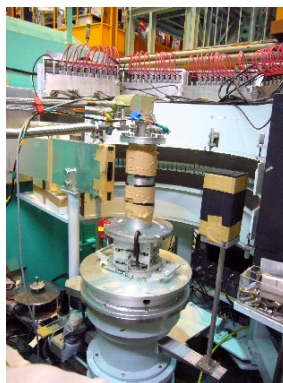
- ・固体酸化物型燃料電池 (SOFC)
- ・モチベーション
- ・放射光X線の特徴、利点 (SPring-8, BL19B2)



- ・放射光と中性子の比較

## 回折

- ・不純物分析
- ・複相解析
- ・リートベルト解析及び最大エントロピー法 (MEM)



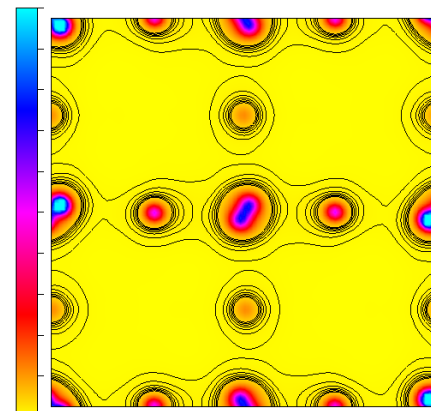
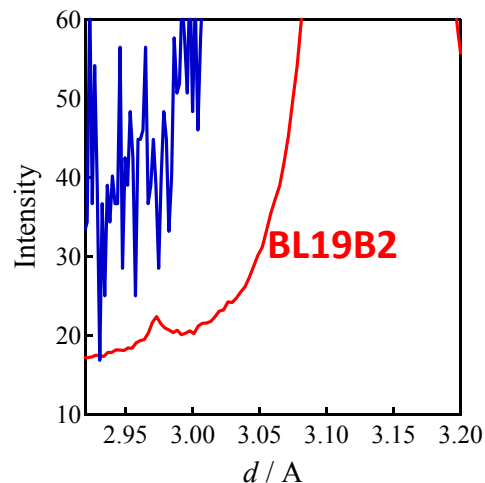
## X線吸収 (XAFS)

- ・酸素拡散と局所構造

## 中性子準弾性散乱

- ・イオン拡散

## まとめ



# 内容

- ・固体酸化物型燃料電池 (SOFC)
- ・モチベーション
- ・放射光X線の特徴、利点 (SPring-8, BL19B2)

- ・放射光と中性子の比較

## 回折

- ・不純物分析
- ・複相解析
- ・リートベルト解析及び最大エントロピー法 (MEM)

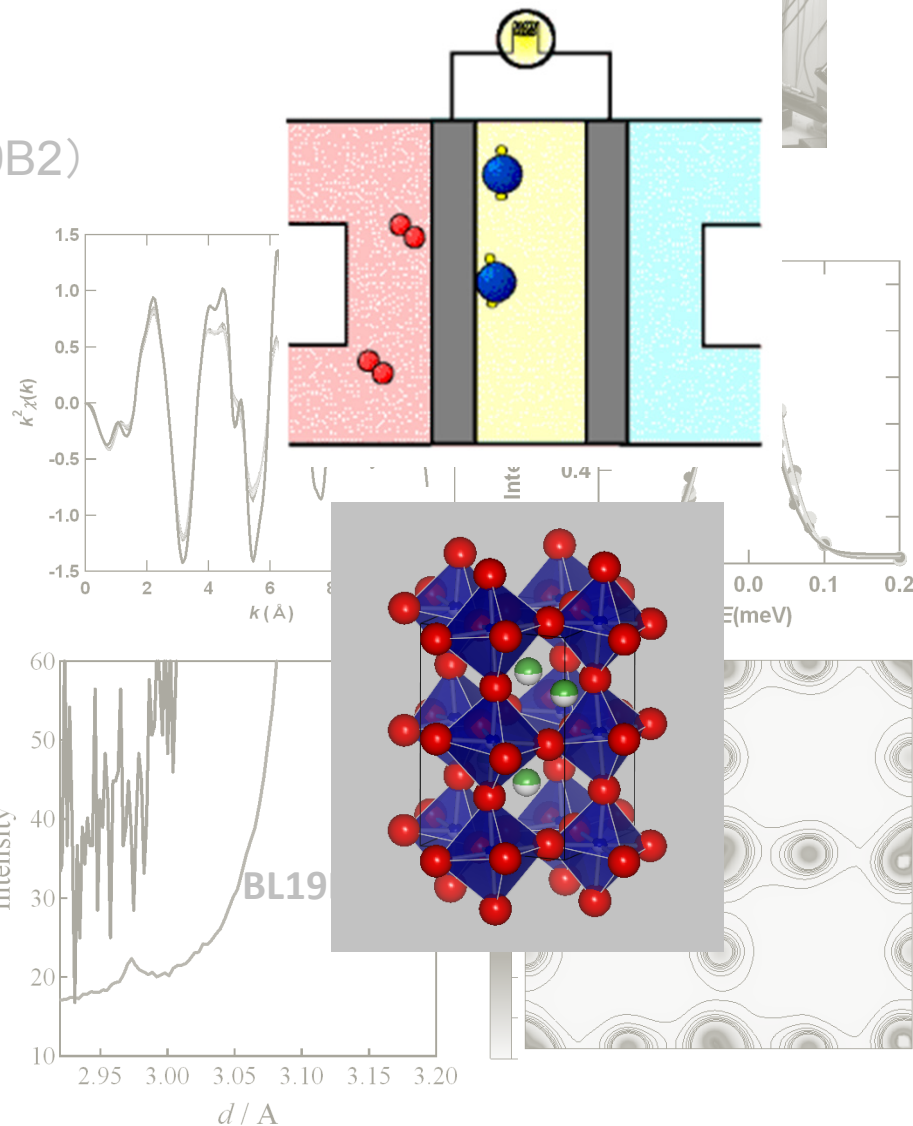
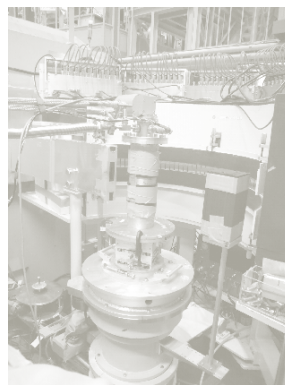
## X線吸収 (XAFS)

- ・酸素拡散と局所構造

## 中性子準弾性散乱

- ・イオン拡散

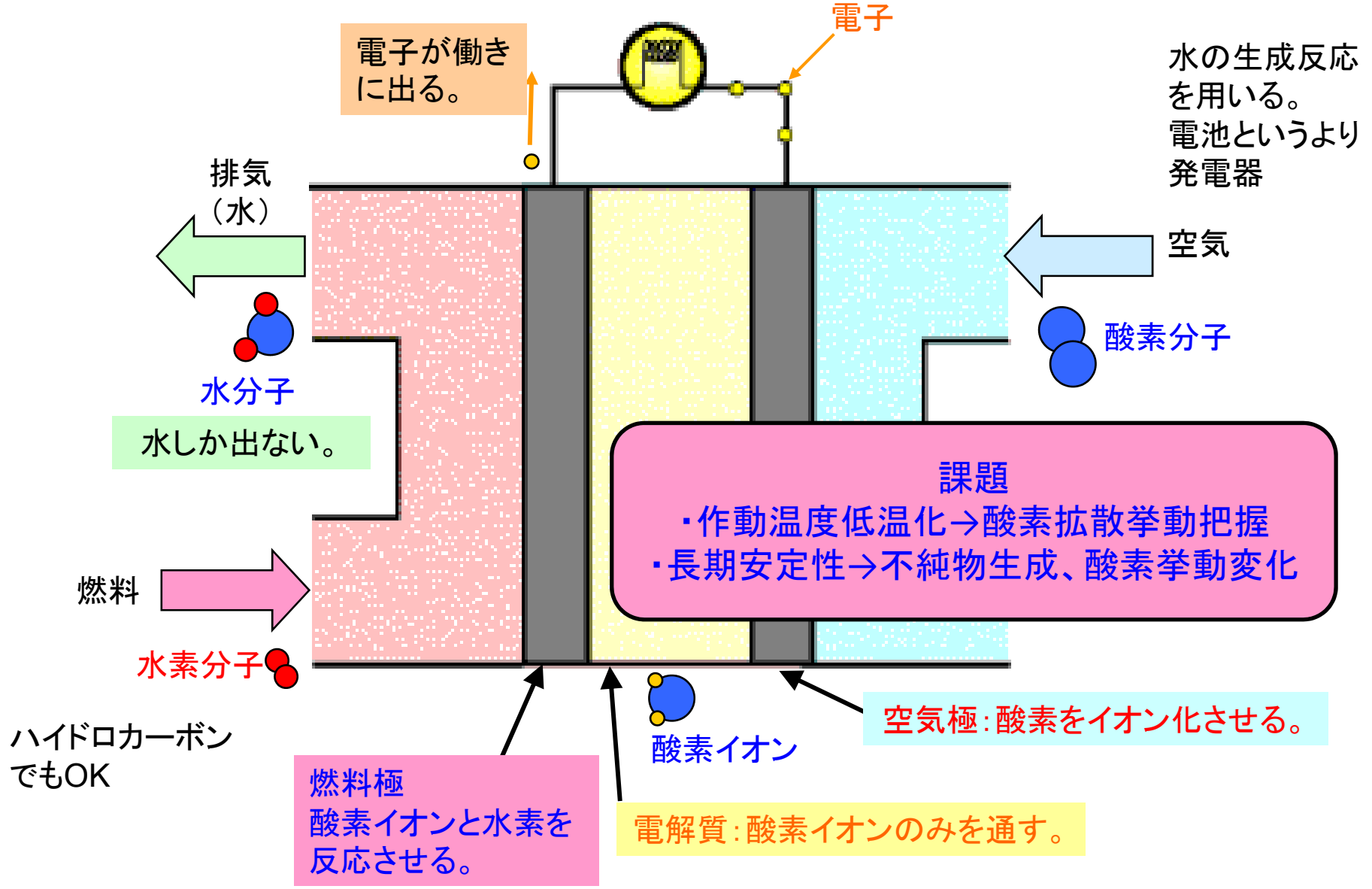
## まとめ



# 固体酸化物型燃料電池 (SOFC)

— 固体酸化物型燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell: SOFC) —

現状700-1000°Cで稼働  
貴金属触媒が不要



電子が働きに出る。

電子

水の生成反応を用いる。  
電池というより発電器

排気 (水)

水分子

水しか出ない。

燃料

水素分子

hidroカーボンでもOK

燃料極  
酸素イオンと水素を反応させる。

電解質: 酸素イオンのみを通す。

課題

- ・作動温度低温化→酸素拡散挙動把握
- ・長期安定性→不純物生成、酸素挙動変化

空気極: 酸素をイオン化させる。

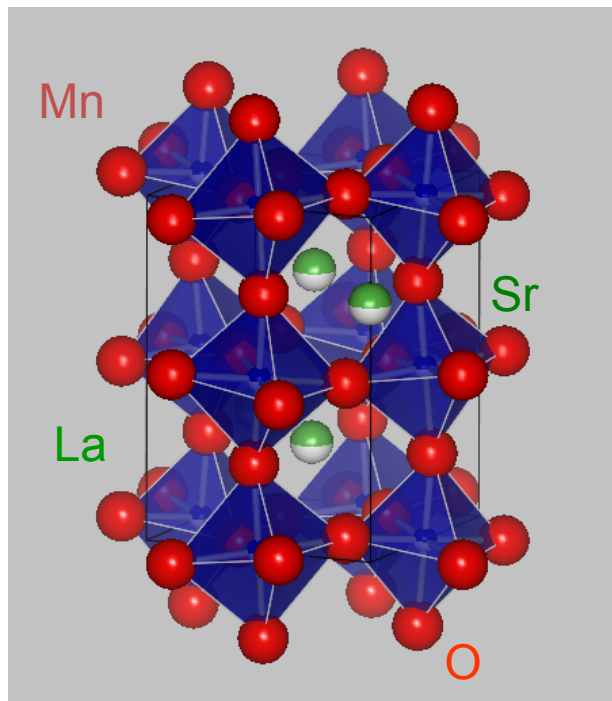
酸素イオン

空気

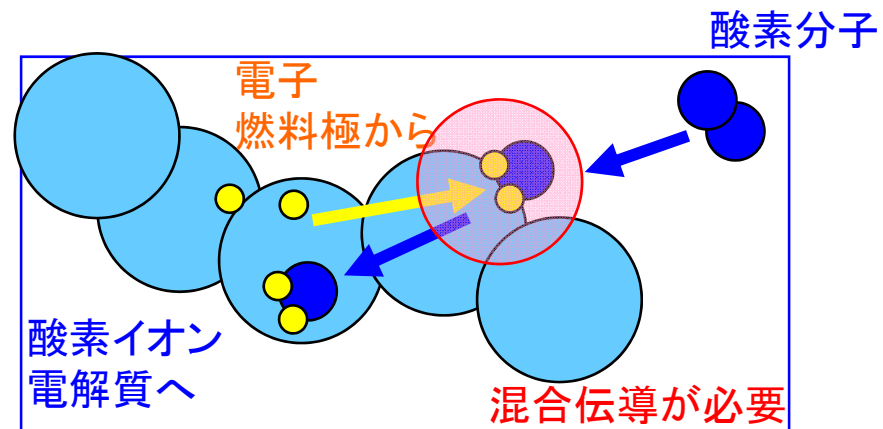
酸素分子

# 固体酸化物型燃料電池 (SOFC)

— 低温作動化、空気極が問題 —



$(A,M)(B,N)O_{3-\delta}$  ペロブスカイト型がメイン



- ・電子伝導 → 結合
- ・酸素拡散 → 酸素状態

低温作動化が課題  
空気極が問題!!

# 固体酸化物型燃料電池(SOFC)

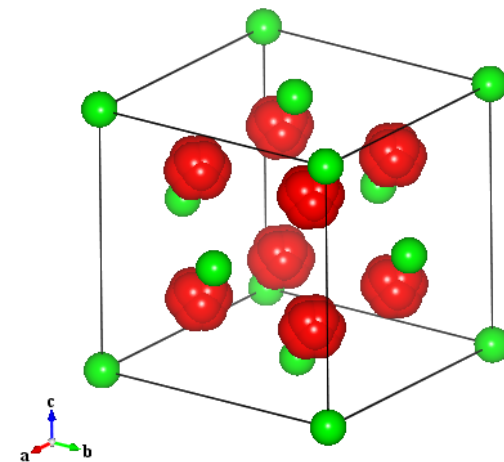
—合成温度と作動温度に大きな差。相変化しないのか？—

## 課題

現状利用されているZr系酸化物は合成時1400°C程度で焼成されている。しかし、作動温度は800～1000°Cであり、合成時の焼成温度と違うため長時間(将来的には10万時間保証)作動させた場合、相変化が懸念される。

## 現状

ラマン分光、X線回折等によって電解質の劣化解析が行われている。しかし、定量的な解析がなされていない。





# モチベーション

—酸素、結合、不純物の情報を得たい—

- ・空気極の性能と構造を関連づける研究はほとんどない。
- ・空気極がボトルネックになるのは確実である。
- ・混合伝導(電子伝導、酸素イオン拡散)が面白そう。

混合伝導を解明し、よりよい空気極材料を提案したい。

- ・長時間アニールで不純物の定量的な議論がなされていない。
- ・長時間アニールで電解質の酸素挙動に関する情報がない。

劣化挙動を解明したい。

電子の情報

→バンド計算(平面波基底)、放射光XRD(MEM)

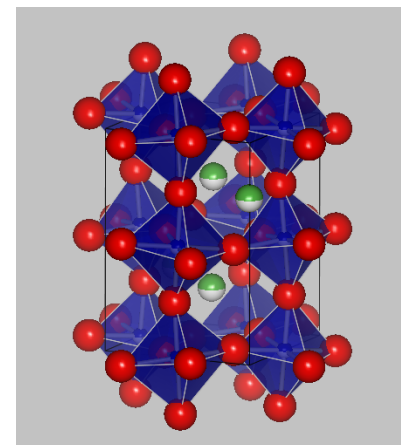
酸素の情報は?

こだわり

- ・周期境界構造。第一原理計算でも局在基底でなく平面波基底。
  - ・ミクロでなくマクロに見たい。
  - ・同一元素の不純物の区別が必要。
- X線、中性子で何がわかるの?

回折?散乱?  
X線  
or  
中性子

- ・ $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{MnO}_{3.0}$   
LSM 作動温度:1000°C(XRD)
- ・ $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{2.33}$   
BSCF 作動温度:600°C(XRD)  
Zr系、Ce系電解質
- ・YSZ、ScSZ-Ce、GDC  
作動温度:700–1000°C(XRD)
- ・ $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3.0}$   
LSCF 作動温度:700°C(XAFS)
- ・ $(\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1})\text{P}_2\text{O}_7$   
SIP 作動温度:500°C(準弾性散乱)



## 放射光X線、中性子の比較

—強み、弱み—

		放射光X線	中性子
相互作用		電子	原子核
強度		◎	× (○:BL-20,TOF)
物質との相互作用	軽元素	△	○
	重元素	◎	△
磁気散乱		△	○(電子)
等方性、異方性原子変位パラメータ (デバイ・ワラー因子)		○(異方性△)	○ (◎:BL-20,TOF)
準弾性、非弾性散乱 (拡散、格子振動)		△	◎
算出できる結晶構造因子数 (MEM解析)		◎	△ (◎:BL-20,TOF)
励起状態		◎	◎(スピン、フォノン)
元素選択性		○	×

現実……

放射光利用可能施設: SPring-8(兵庫)、Photon Factory(つくば)etc

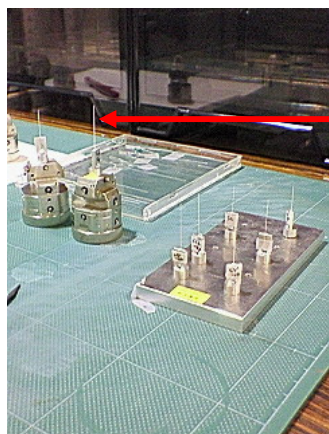
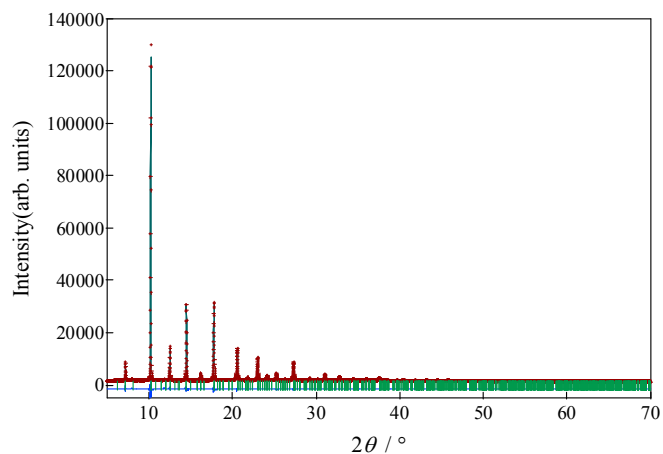
中性子利用可能施設: 日本原子力研究開発機構(東海)、J-PARC(東海)08年稼動予定



# X線、中性子の比較

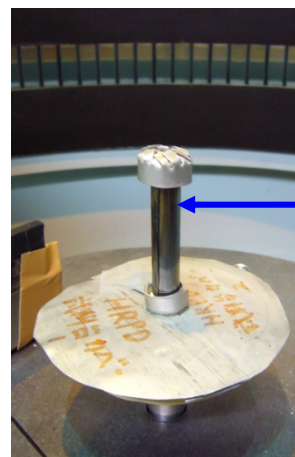
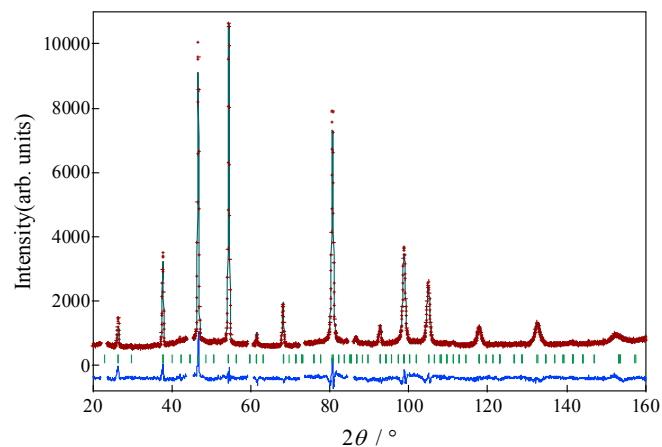
—現状—

昨年SPring-8の利用日数:4日間、  
測定回数400回、温度300K~1000K  
5分測定、13万カウント



直径0.2~0.5mm、高さ  
10mmのキャピラリーにサ  
ンプルング、数10mg

昨年HRPDの利用日数:8日間、測  
定回数10回、温度300K~700K  
12時間測定、1万カウント

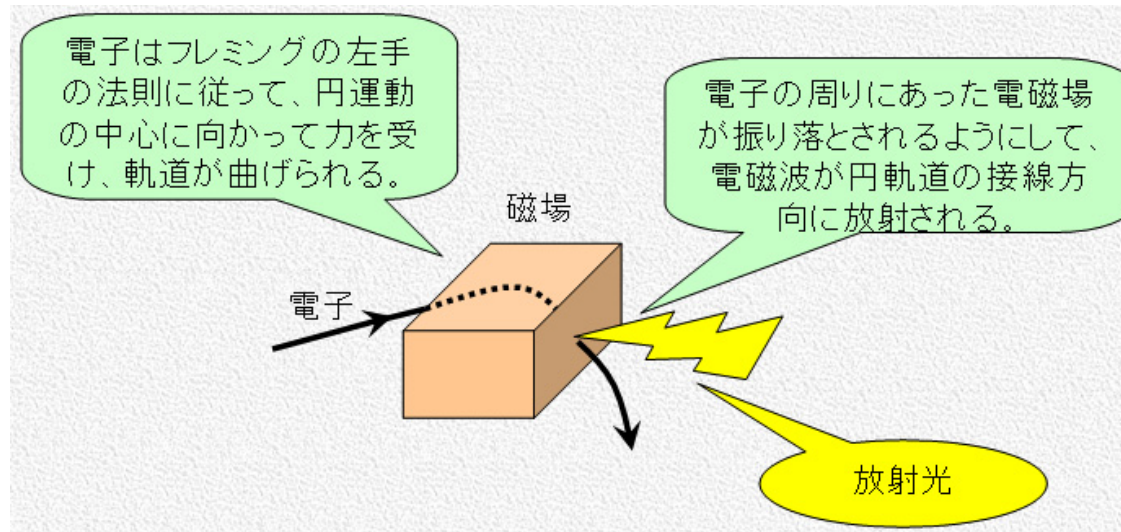


直径6~10mm、高さ  
40mmのバナジウム管に  
サンプルング、2~7g

XAFS、1日利用、80回測定 中性子3軸分光器4日利用、12回測定

# X線、中性子の比較

— SPring-8、世界最高の電子加速器 —



高輝度

実験室系で用いられるX線の $10^3 \sim 10^6$ 倍

→ 短時間測定、*in-situ*測定、微小分析、微量分析、透過法

平行光

平行ビーム光学系を採用でき、X線の位置に対して試料や検出器等の光学系の配置の自由度が大きい。

→ 解析しやすいデータ、精度の高い解析結果

単色光

波長の単色性が優れていることに加えて、ガウス分布関数に近い、対称性のよい、半値幅の小さい。

→ 解析しやすいデータ、精度の高い解析結果

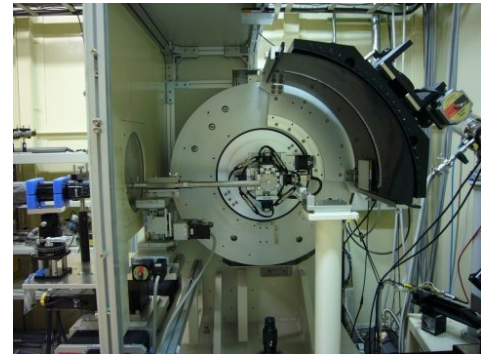
任意の波長のX線を使える

原子散乱因子の近い隣り合った原子番号の元素を区別することが出来る。蛍光X線、コンプトン散乱を抑制できる。高エネルギーX線利用による透過法測定が可能で、数多い結晶構造因子の算出が可能。

→ 元素選択性、サイト占有率、S/Nの高いデータ、精度が高い構造パラメータの算出

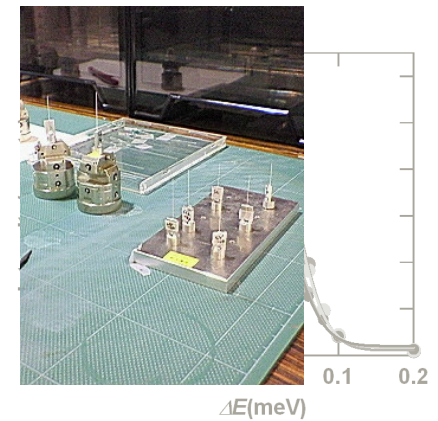
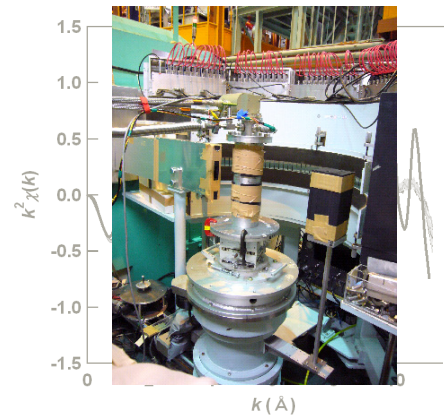
# 内容

- ・固体酸化物型燃料電池(SOFC)
- ・モチベーション
- ・放射光X線の特徴、利点(SPring-8, BL19B2)
- ・放射光と中性子の比較



## 回折

- ・不純物分析
- ・複相解析
- ・リートベルト解析及び最大エントロピー法(MEM)

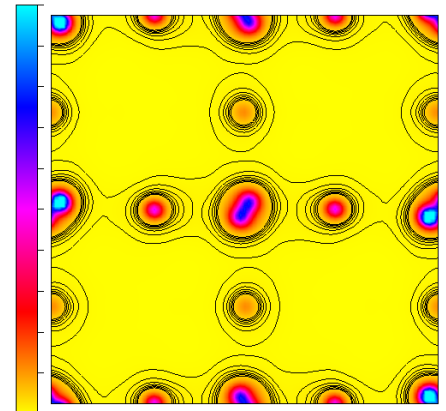
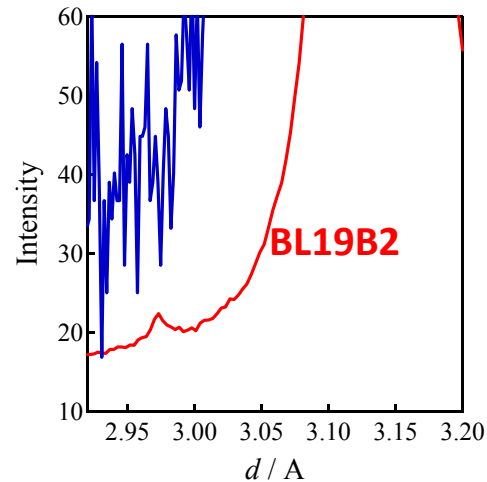


## X線吸収(XAFS)

- ・酸素拡散と局所構造

## 中性子準弾性散乱

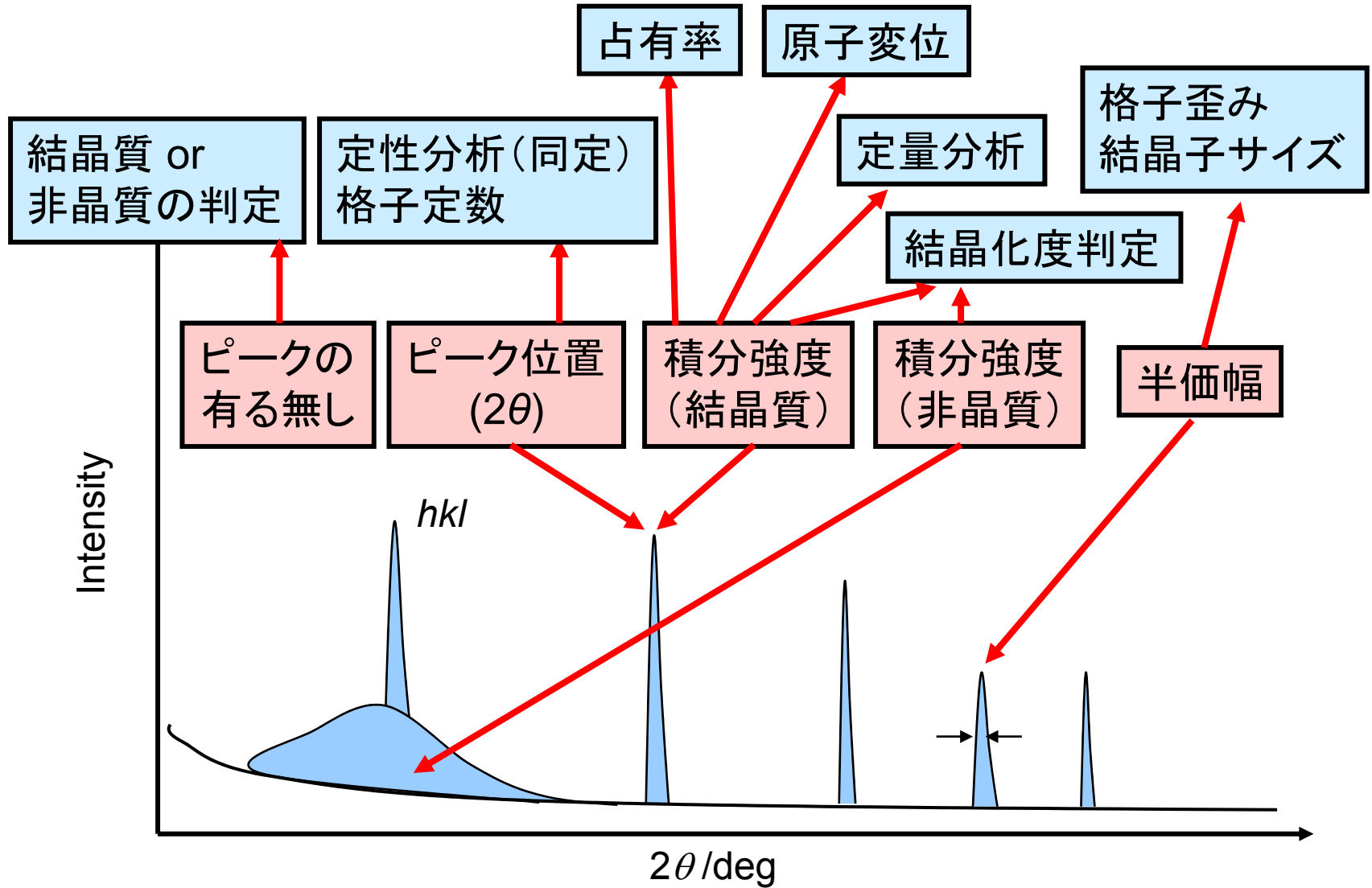
- ・イオン拡散



## まとめ

# 回折

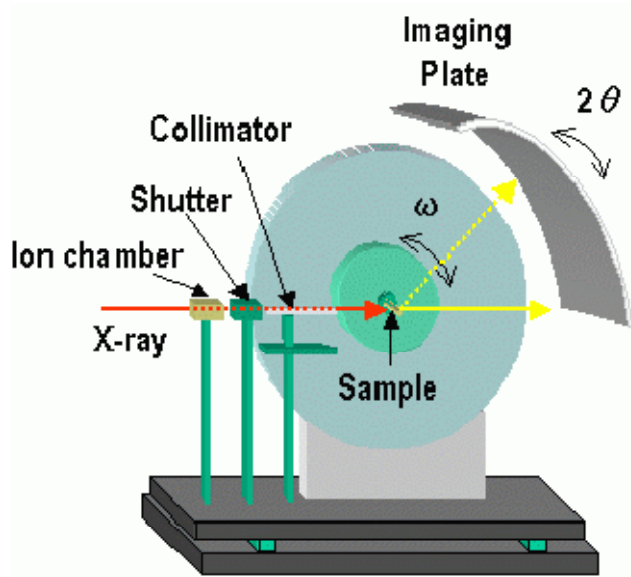
一回折パターンからの情報



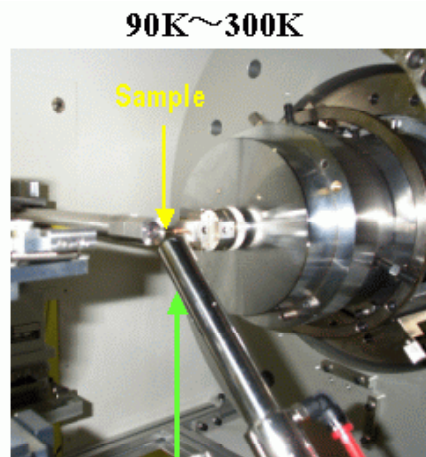
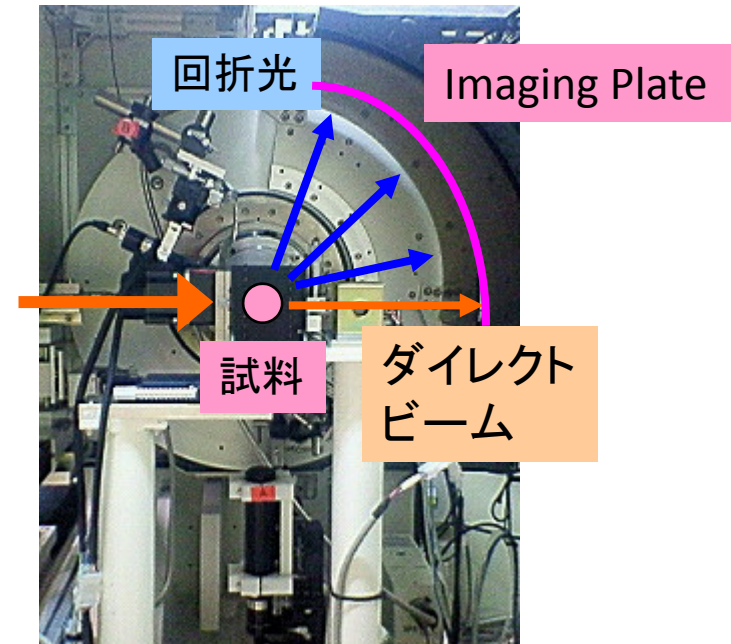


# 回折

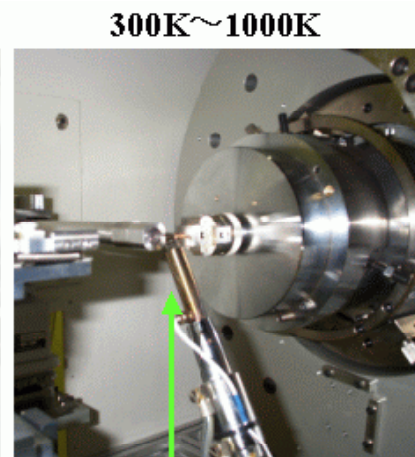
—BL19B2、効率的なデバイシェラー光学系—



(a) The schematic view



(b) Low temperature  
N<sub>2</sub> gas flow system



(c) High temperature  
N<sub>2</sub> gas flow system

# 内容

- ・固体酸化物型燃料電池(SOFC)
- ・モチベーション
- ・放射光X線の特徴、利点 (SPring-8, BL19B2)
- ・放射光と中性子の比較

## 回折

- ・不純物分析
- ・複相解析
- ・リートベルト解析及び最大エントロピー法(MEM)

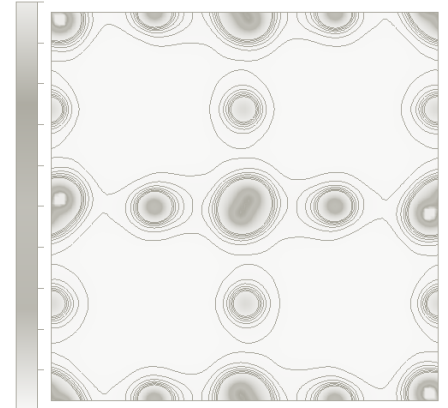
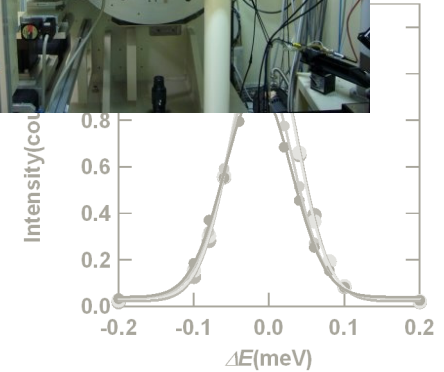
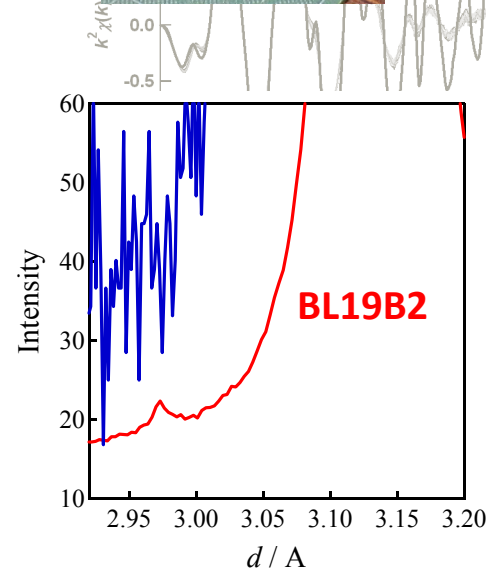
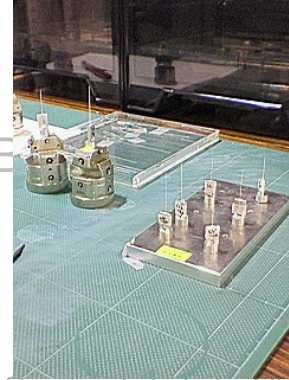
## X線吸収(XAFS)

- ・酸素拡散と局所構造

## 中性子準弾性散乱

- ・イオン拡散

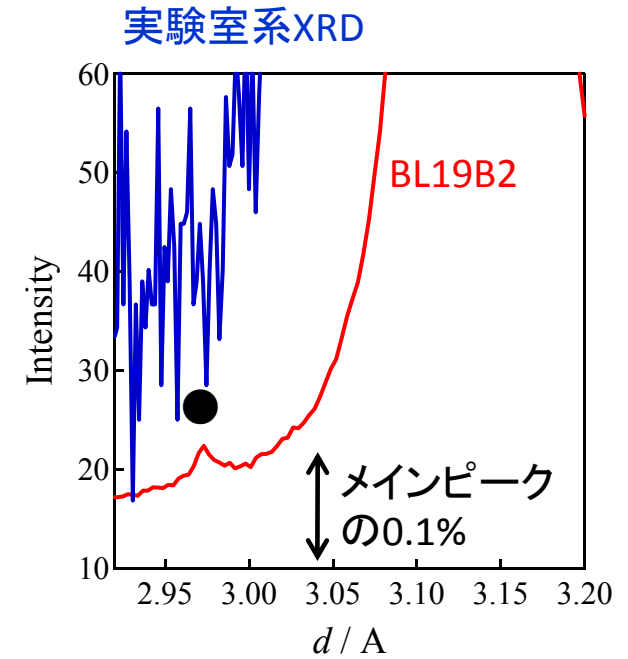
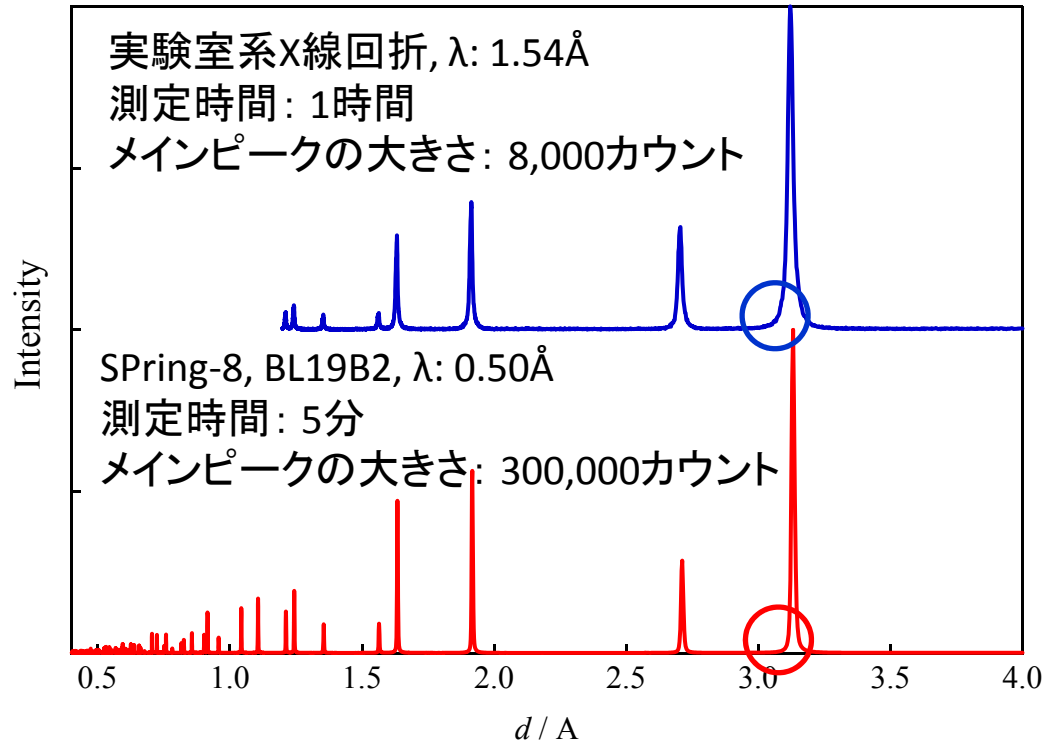
## まとめ





## 回折

—不純物分析、大強度、高S/N—



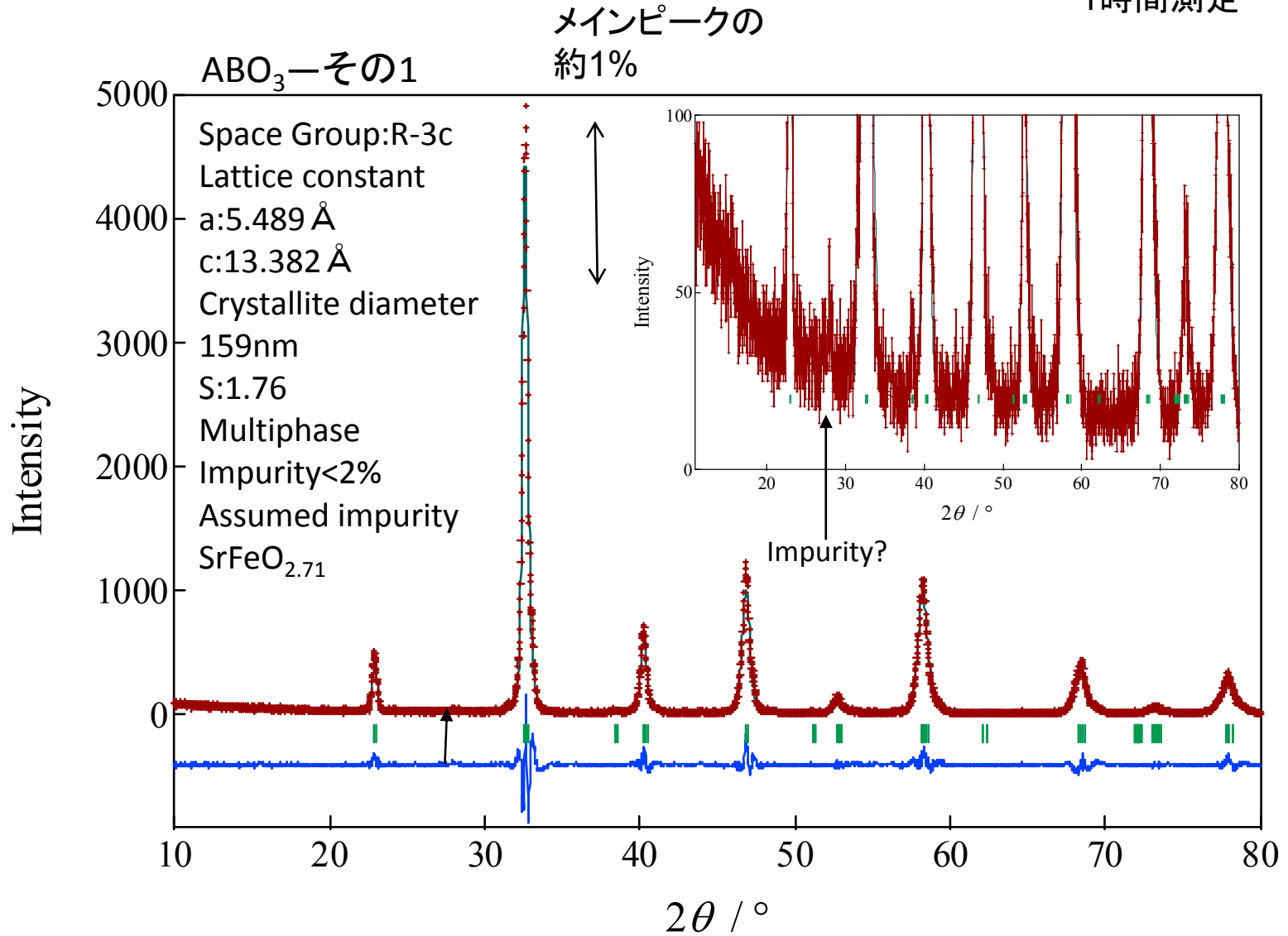
●: 不純物 約0.03wt%

図 GDCにおける実験室系X線回折装置とSPring-8, BL19B2の比較  
 メインピークを10,000カウントで規格化

## 回折

—不純物分析、大強度、高S/N—

1時間測定



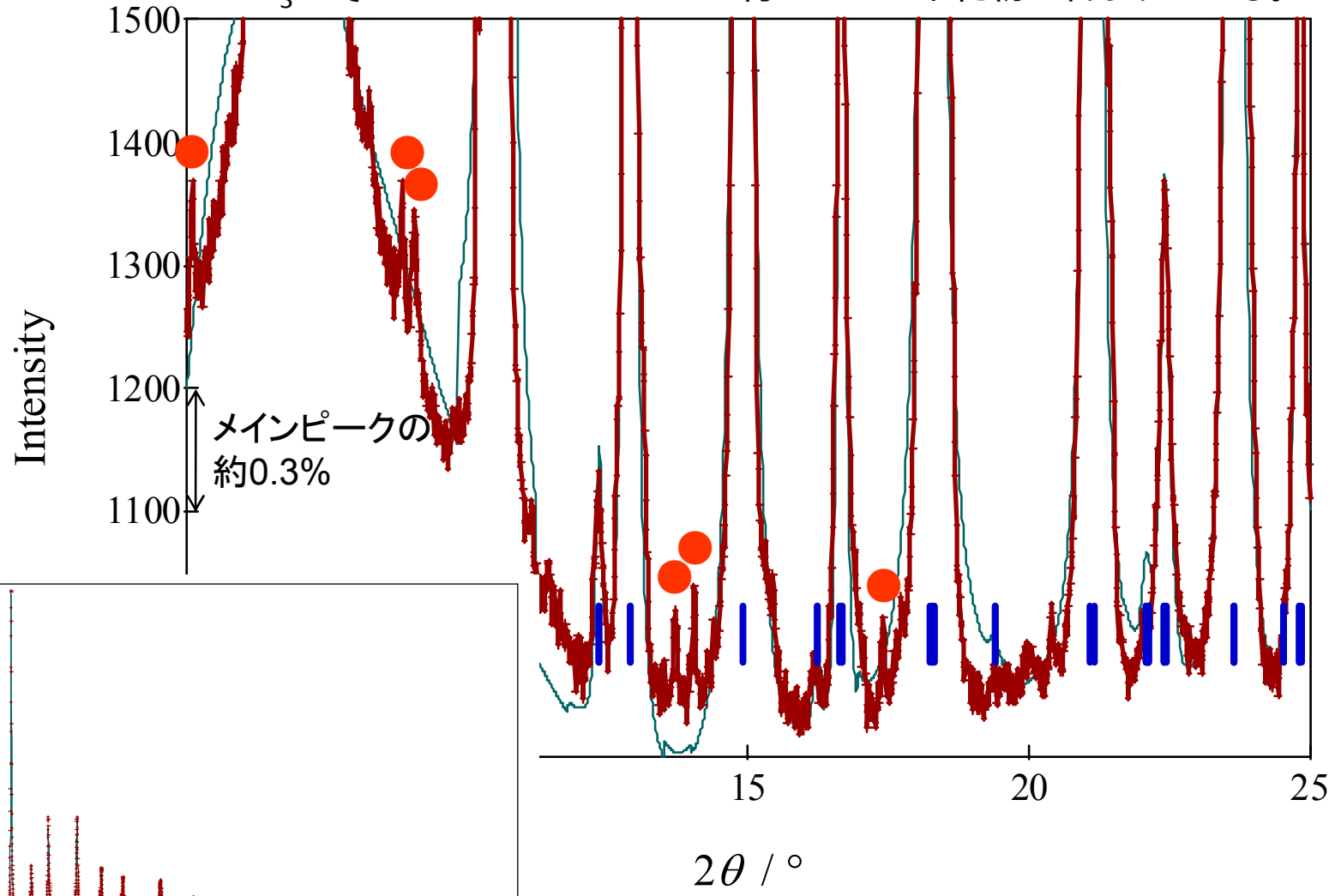
# 回折

—不純物分析、大強度、高S/N—

5分測定

ABO<sub>3</sub>—その1

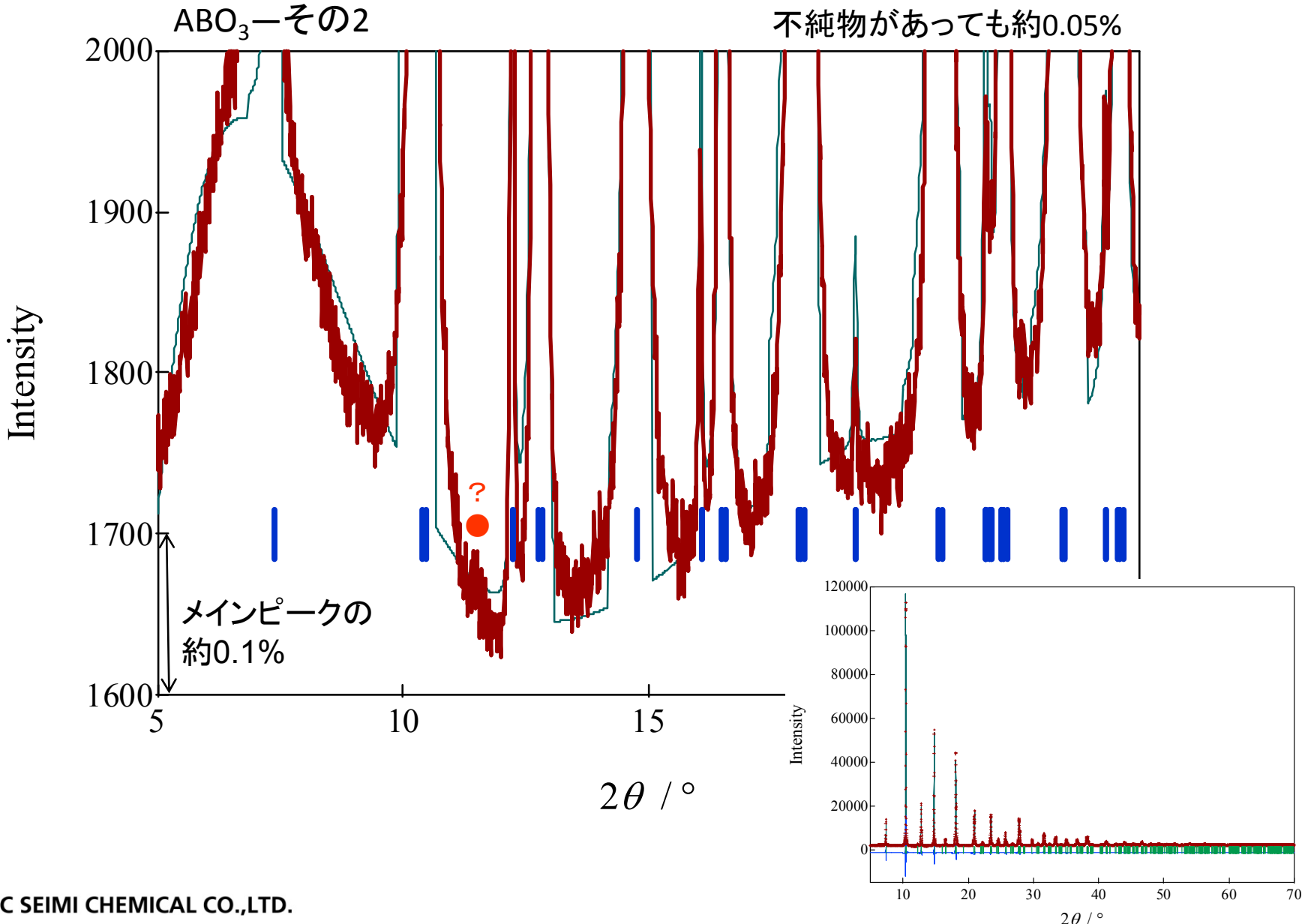
約0.3%ほど不純物が含まれている。



# 回折

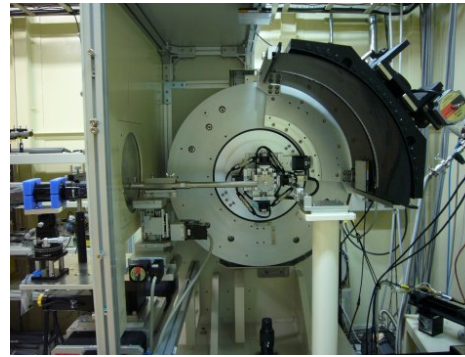
—不純物分析、大強度、高S/N—

5分測定



# 回折

ー不純物分析、大強度、高S/Nー



BL19B2

## まとめ

- ・YSZ: 変化なし
- ・ScSZ-Ce: 0.1mol%CeO<sub>2</sub>を検出
- ・GDC: 0.02mol%Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を検出

## BL19B2の特徴

- ・高エネルギーX線の利用
- ・数多くの構造因子の算出
- ・大強度、測定時間数分/1回

## 議論可能となる項目

- 粒形状に依存しない透過法での測定
- 高精度な解析
- 統計精度、温度変化、*In-situ*測定

## 内容

- ・モチベーション
- ・放射光X線、デバイ・シェラーカメラ
- ・リートベルト解析
- ・不純物解析(YSZ、ScSZ-Ce、GDC)
- ・まとめ
- ・課題

## 使用したリートベルト、MEM&3Dプログラム

- ・RIETAN-FP
- ・PRIMA
- ・VESTA

Ref.

F. Izumi and K. Momma, Solid State Phenom.  
Vol. 130 (2007) 15.

# 回折

－モチベーション、合成温度と作動温度に大きな差。相変化しないのか？－

## 現状

ラマン分光、X線回折等によって電解質の劣化解析が行われている。しかし、定量的な解析がなされていない。

## 本研究の目的

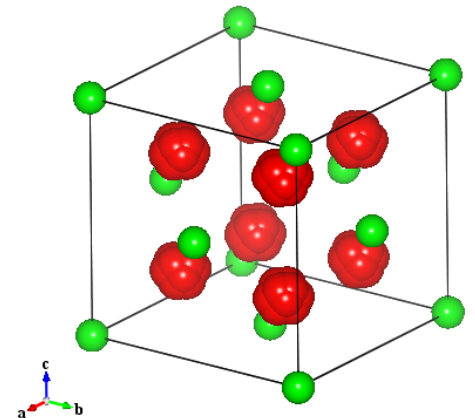
高輝度であるSPring-8の放射光X線を用い、統計精度が高いBL19B2デバイ・シェラーカメラを用いてX線回折測定を行い、リートベルト解析することで微小な不純物を高精度で定量化する。

## 方法

・試料： $(\text{Zr}_{0.835}\text{Y}_{0.165})\text{O}_{1.92}$  (YSZ: 電解質、作動温度800－1000°C),  $(\text{Zr}_{0.89}\text{Sc}_{0.1}\text{Ce}_{0.01})\text{O}_{1.95}$  (ScSZ-Ce: 電解質、作動温度700－800°C),  $(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{O}_{1.95}$  (GDC: 電解質、インターレイヤー、作動温度800°C)

## 電中研にて作製

- ・焼結条件: YSZ、ScSZ-Ce: 1400°C、6時間、GDC: 1200°C、6時間
- ・アニール温度: 600、800°C
- ・アニール時間: 500、1000、2000時間
- ・アニール雰囲気: 空气中
- ・各試料焼結体にてアニール





## 回折

—YSZ、600°C、500、1000、2000時間—

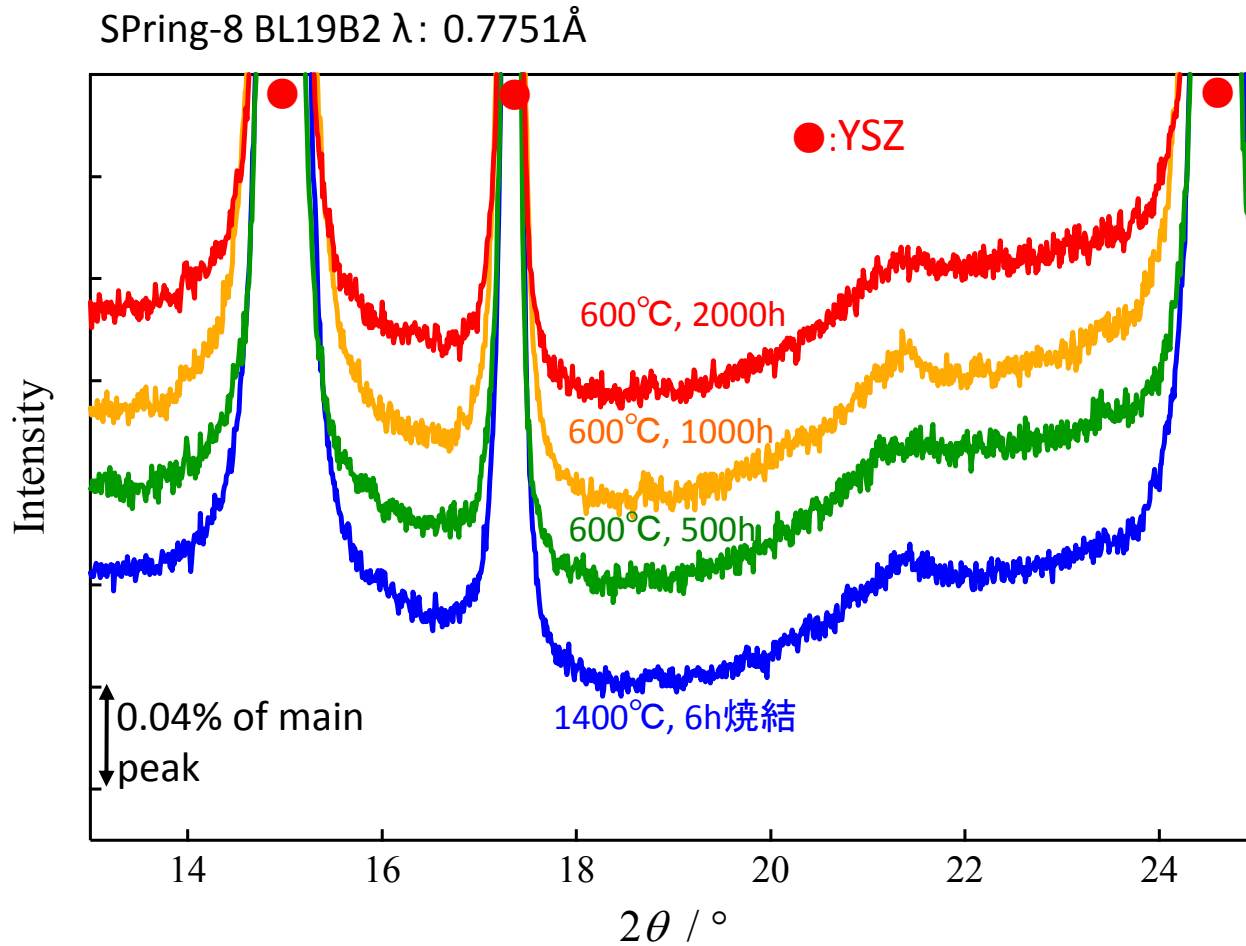
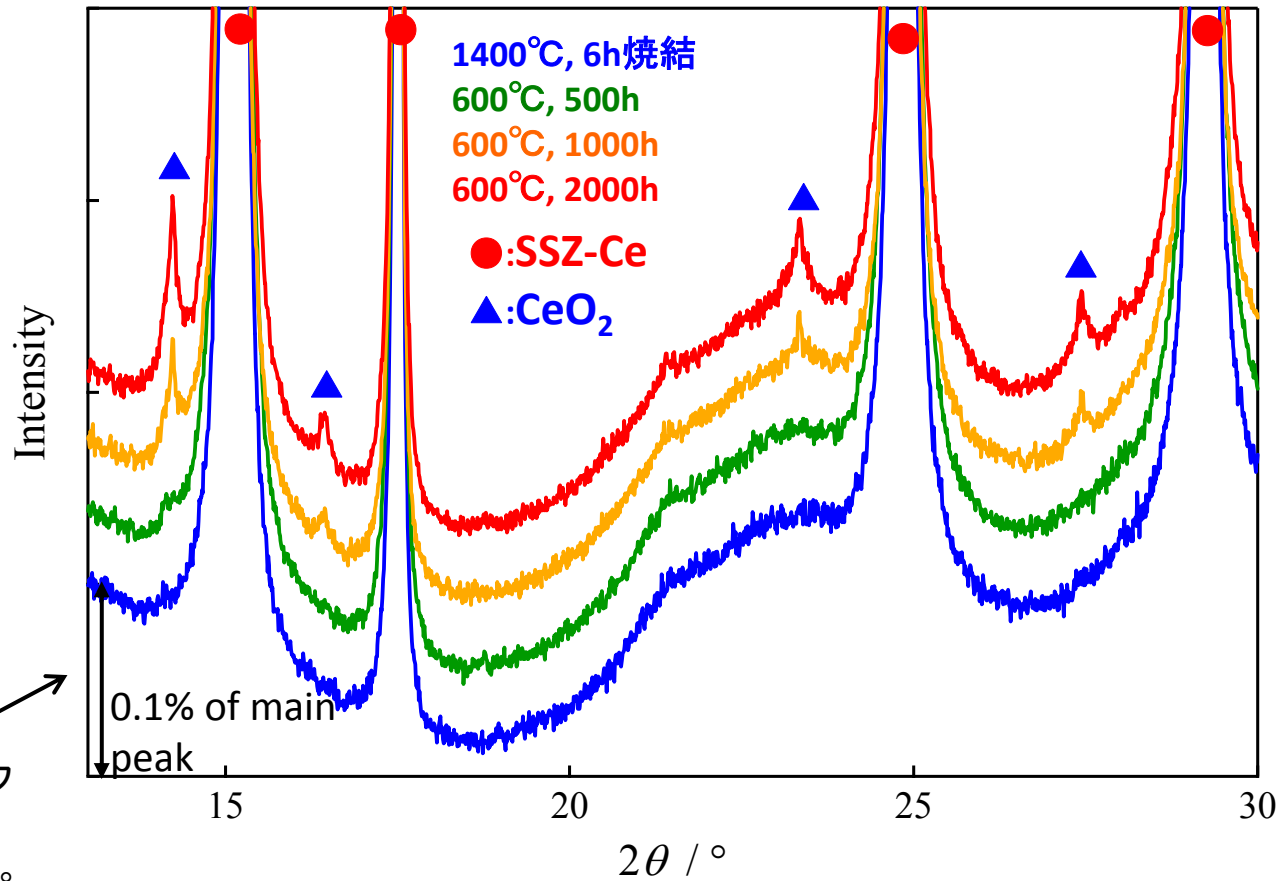


図 600°C、500h、1000h、2000hアニールしたYSZの放射光XRD (SR-XRD) パターン

## 回折

—ScSZ-Ce、600°C、500、1000、2000時間—

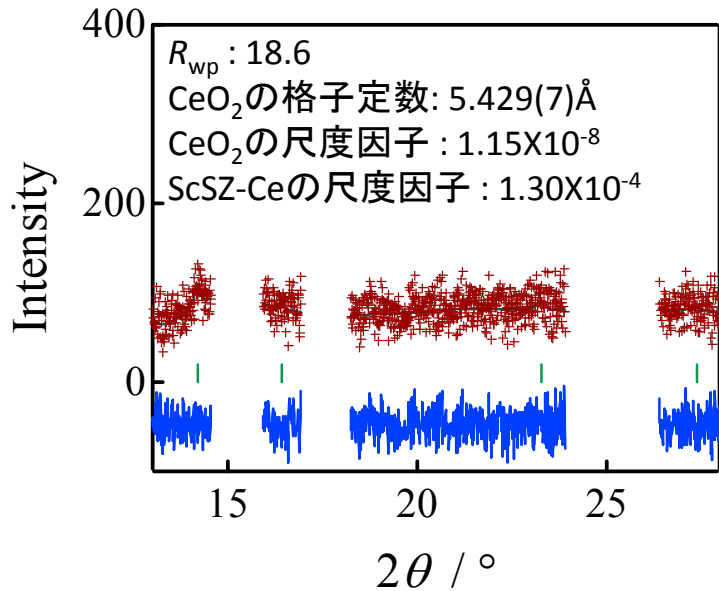
SPring-8 BL19B2  $\lambda$ : 0.7751Å

メインピーク1万カウントの場合、10カウントを議論している。

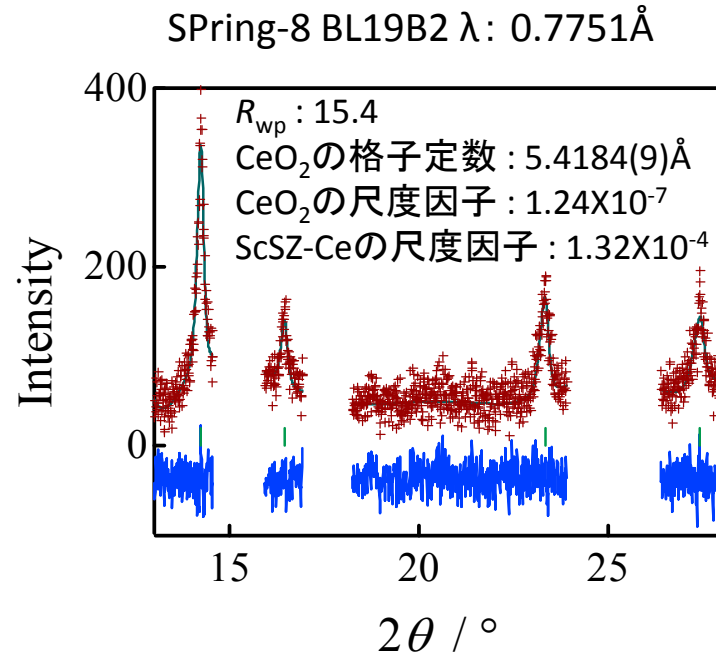
図 600°C、500h、1000h、2000hアニールしたScSZ-CeのSR-XRDパターン

## 回折

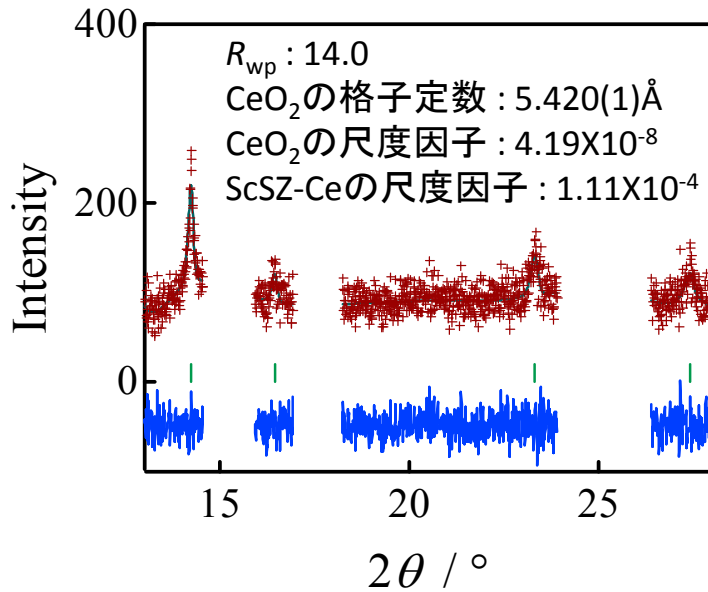
—ScSZ-Ce、600°Cアニールにおける不純物CeO<sub>2</sub>の解析—



(a) 500h



(c) 2000h



(b) 1000h

図 600°CアニールにおけるCeO<sub>2</sub>のリートベルト解析

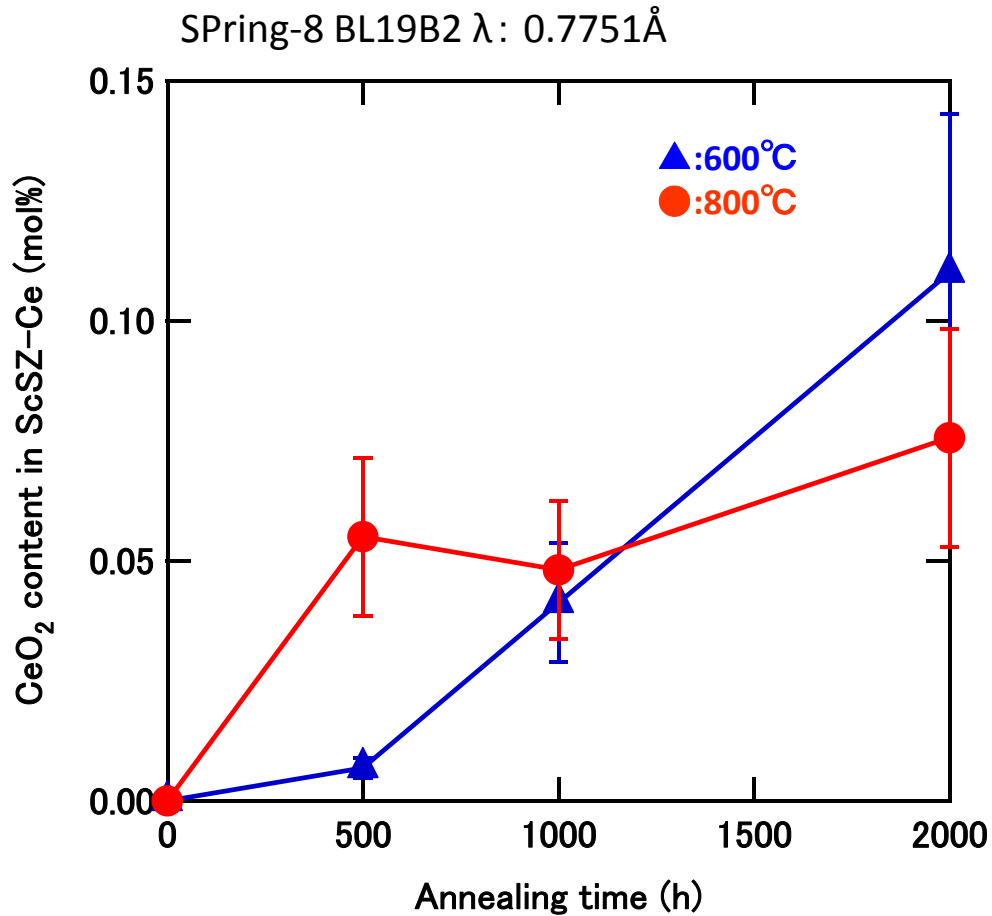
バックグラウンドを各データから1400°C、6h焼結のデータを差し引いている。

理由

- ・バックグラウンドが複雑なため
- ・CeO<sub>2</sub>量が少ないためScSZ-Ceのバックグラウンドに影響される。

## 回折

—ScSZ-Ce、アニールにおける不純物CeO<sub>2</sub>の解析—



以下の式よりCeO<sub>2</sub>のwt%を求めることができる。

$$W_p = \frac{s_p Z_p M_p V_p}{\sum_j s_j Z_j M_j V_j}$$

$s$ : 尺度因子

$Z$ : 格子体積中の基本分子数

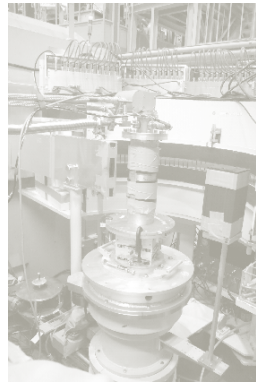
$M$ : 分子量

$V$ : 格子体積

図 600, 800°Cにおけるアニール時間とCeO<sub>2</sub>量の関係

# 内容

- ・固体酸化物型燃料電池 (SOFC)
- ・モチベーション
- ・放射光X線の特徴、利点 (SPring-8, BL)
- ・放射光と中性子の比較



## 回折

- ・不純物分析
- ・複相解析
- ・リートベルト解析及び最大エントロピー法 (MEM)

## X線吸収 (XAFS)

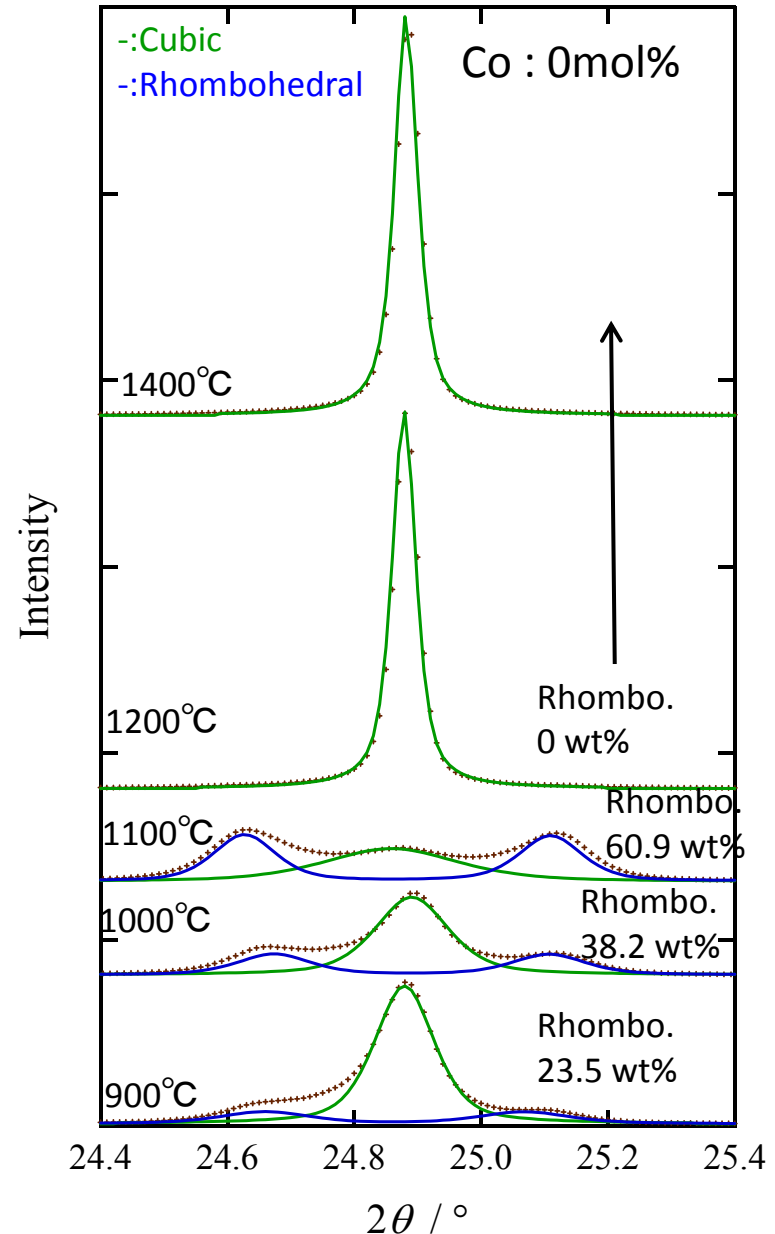
- ・酸素拡散と局所構造

## 中性子準弾性散乱

- ・イオン拡散

## まとめ

## X' Pert High Score Plus (PANalytical)



## 回折

—複相解析、CGO-Co、1000°C、Coなし—

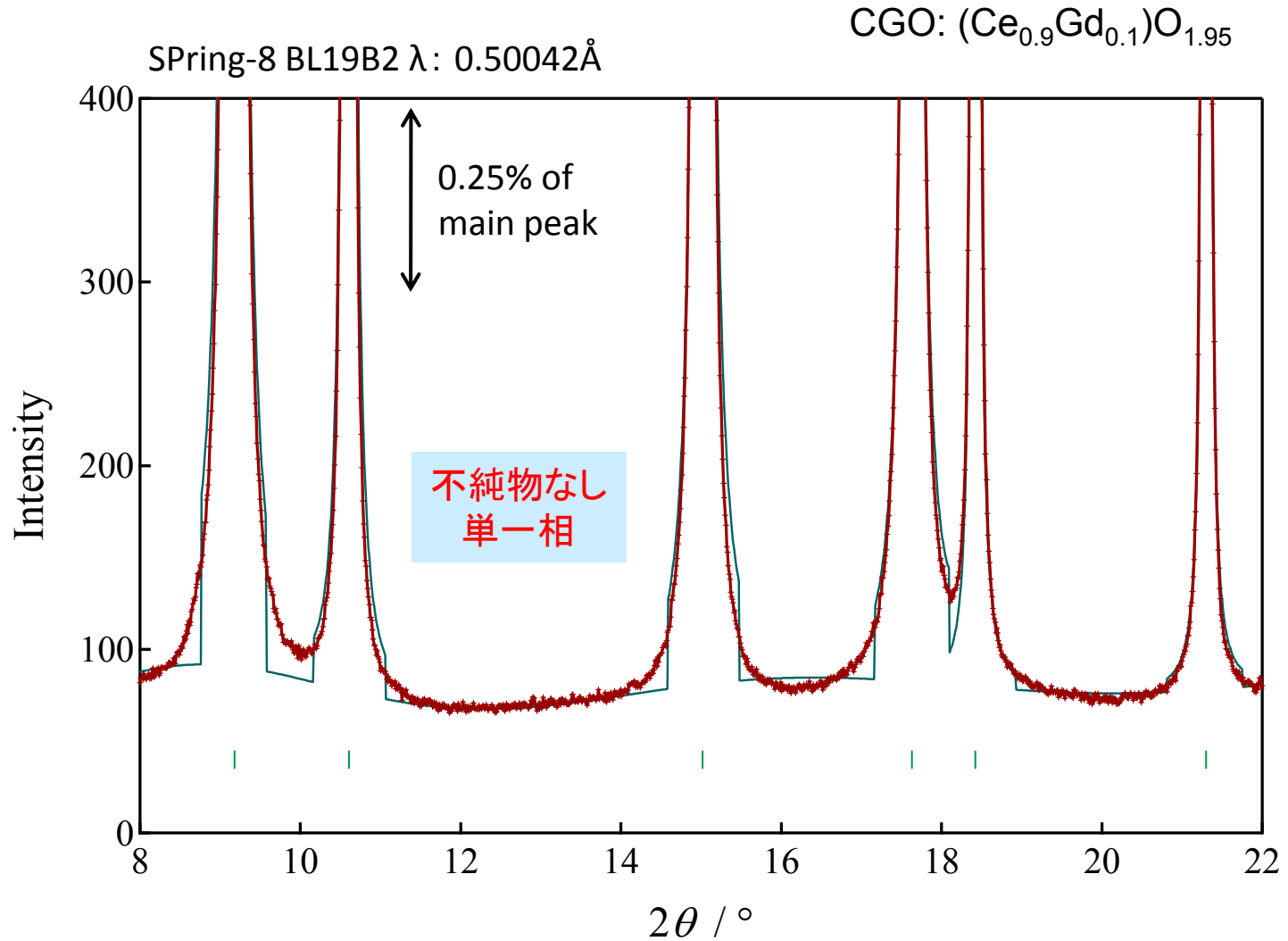


図 1000°C、6時間焼成CGOのリートベルト解析結果



## 回折

—複相解析、CGO-Co、1000°C、Co 3mol%—

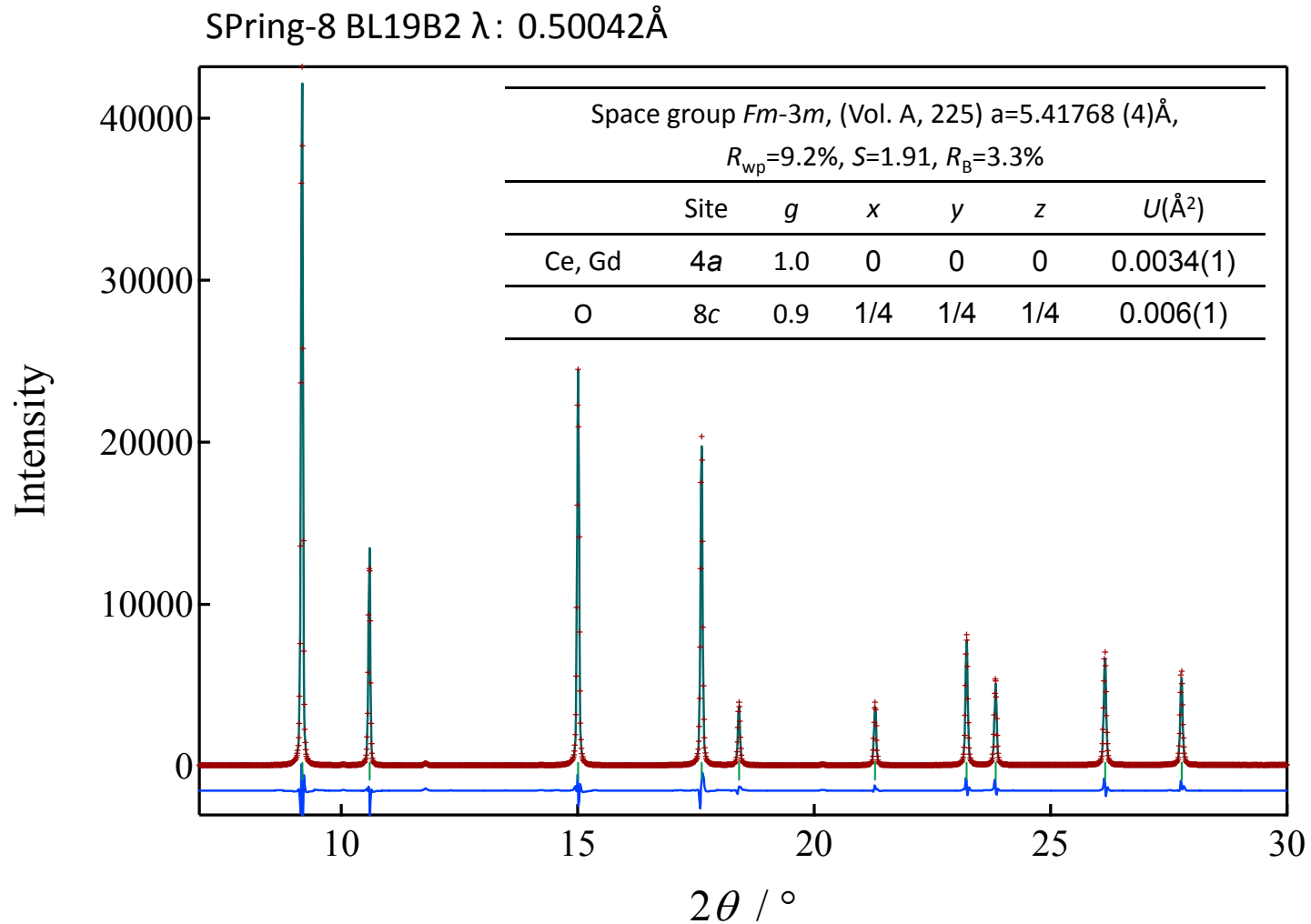


図 1000°C、6時間焼成CGO-Co3mol%のリートベルト解析結果

## 回折

—複相解析、CGO-Co、1000°C、Co 3mol%—

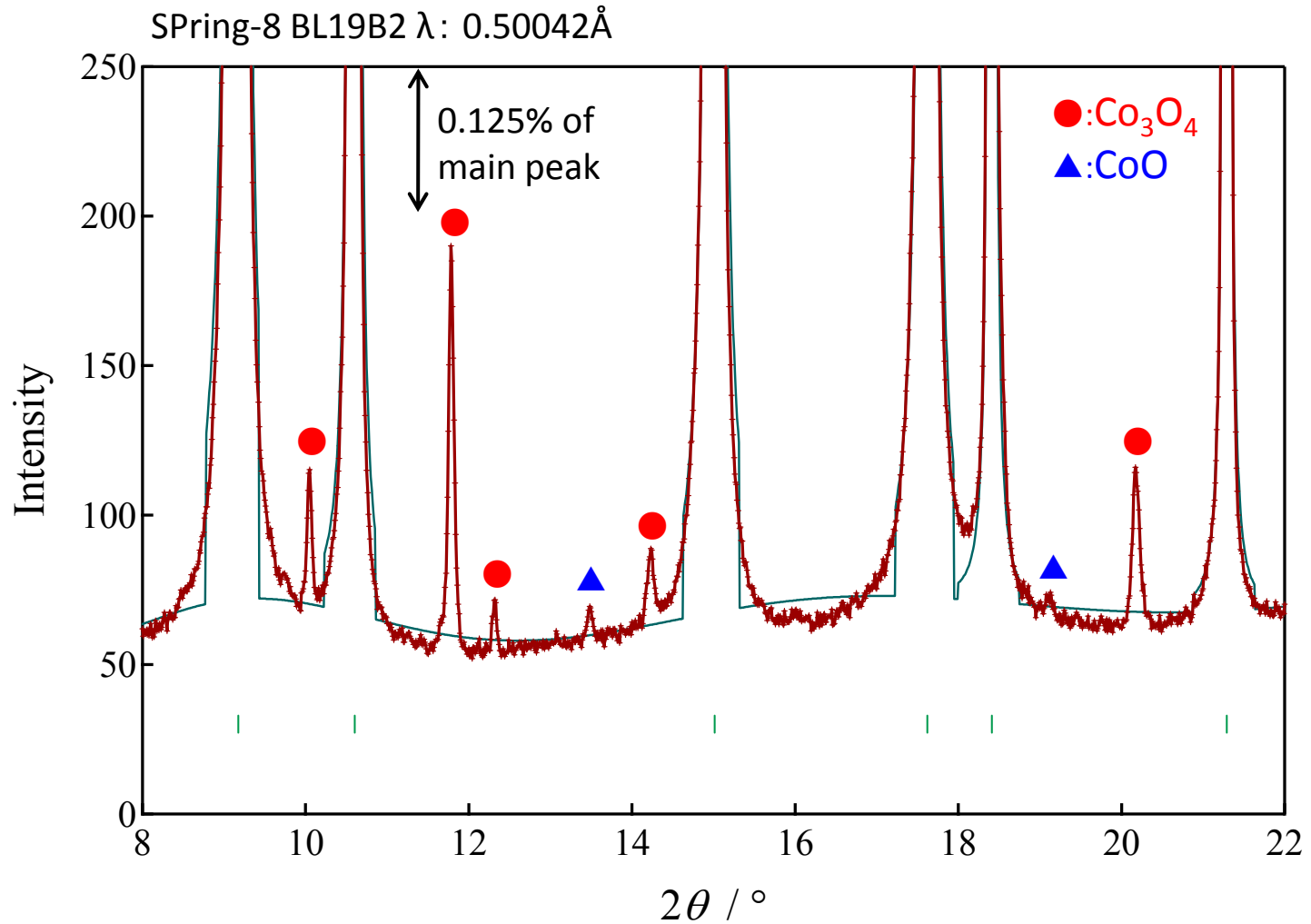


図 1000°C、6時間焼成CGO-Co3mol%のリートベルト解析結果

## 回折

—複相解析、CGO-Co、1000°C、Co 1-3mol%—

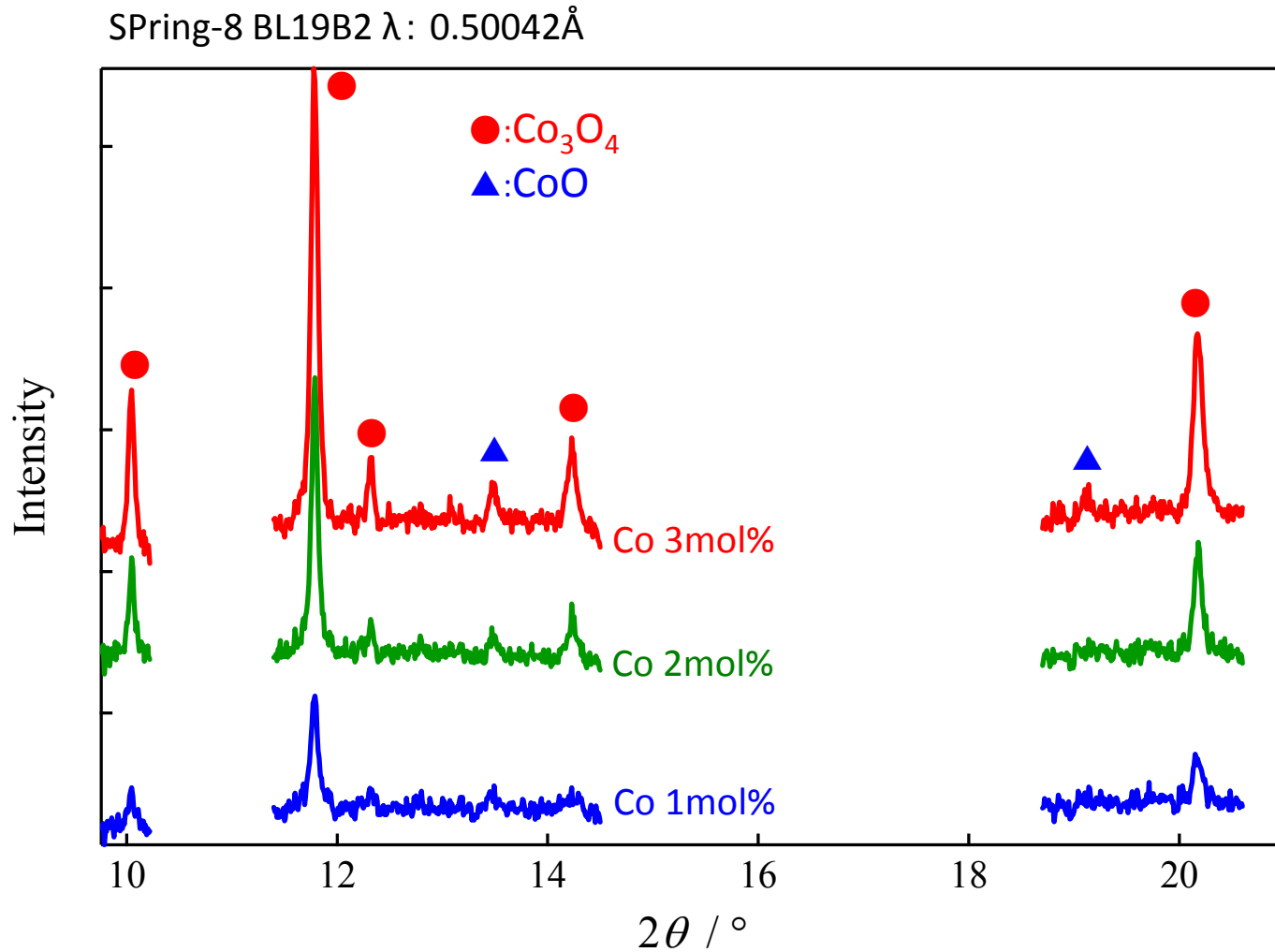


図 1000°C、6時間焼成CGOとCGO-Co1-3mol%の強度差

## 回折

—複相解析、CGO-Co、1000°C、Co 3mol%—

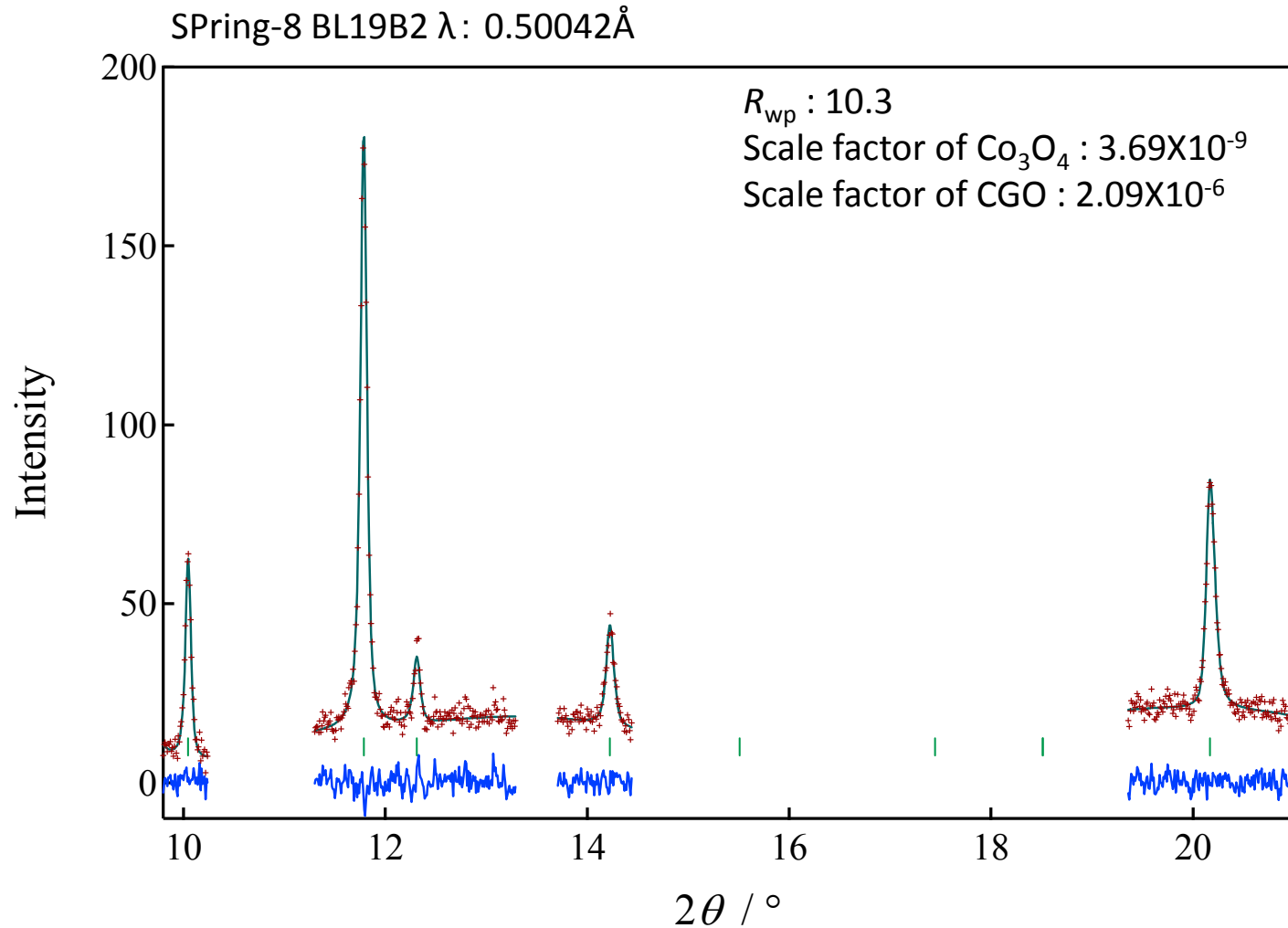


図 1000°C、6時間焼成CGOとCGO-Co3mol%の強度差のリートベルト解析結果  
( $\text{Co}_3\text{O}_4$ を解析)

## 回折

—複相解析、CGO-Co、1000°C、Co 3mol%—

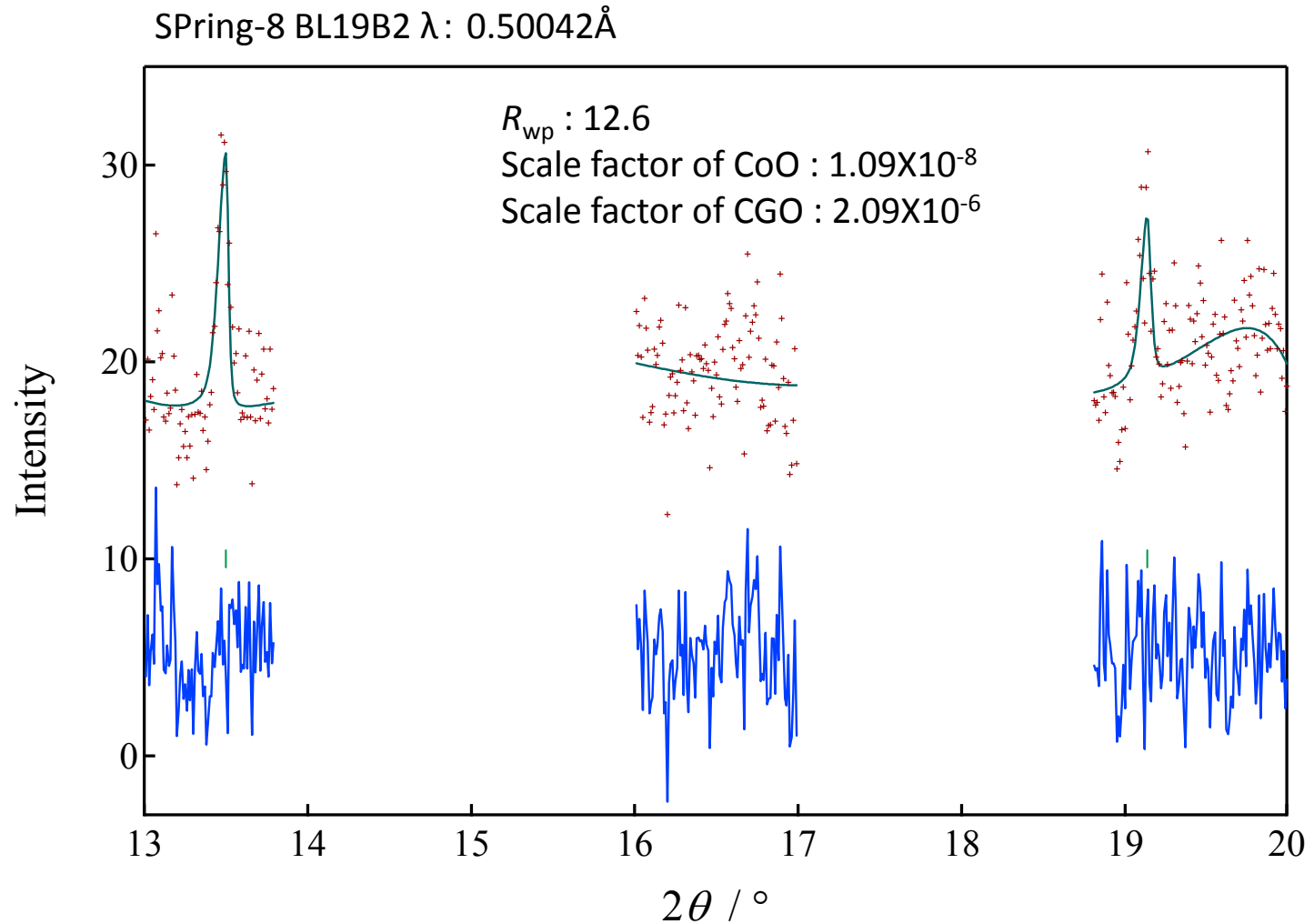


図 1000°C、6時間焼成CGOとCGO-Co3mol%の強度差のリートベルト解析結果  
(CoOを解析)

## 回折

—複相解析、CGO-Co、900-1100°C、Co 1-3mol%—

$$w_p = \frac{s_p Z_p M_p V_p}{\sum_j s_j Z_j M_j V_j}$$

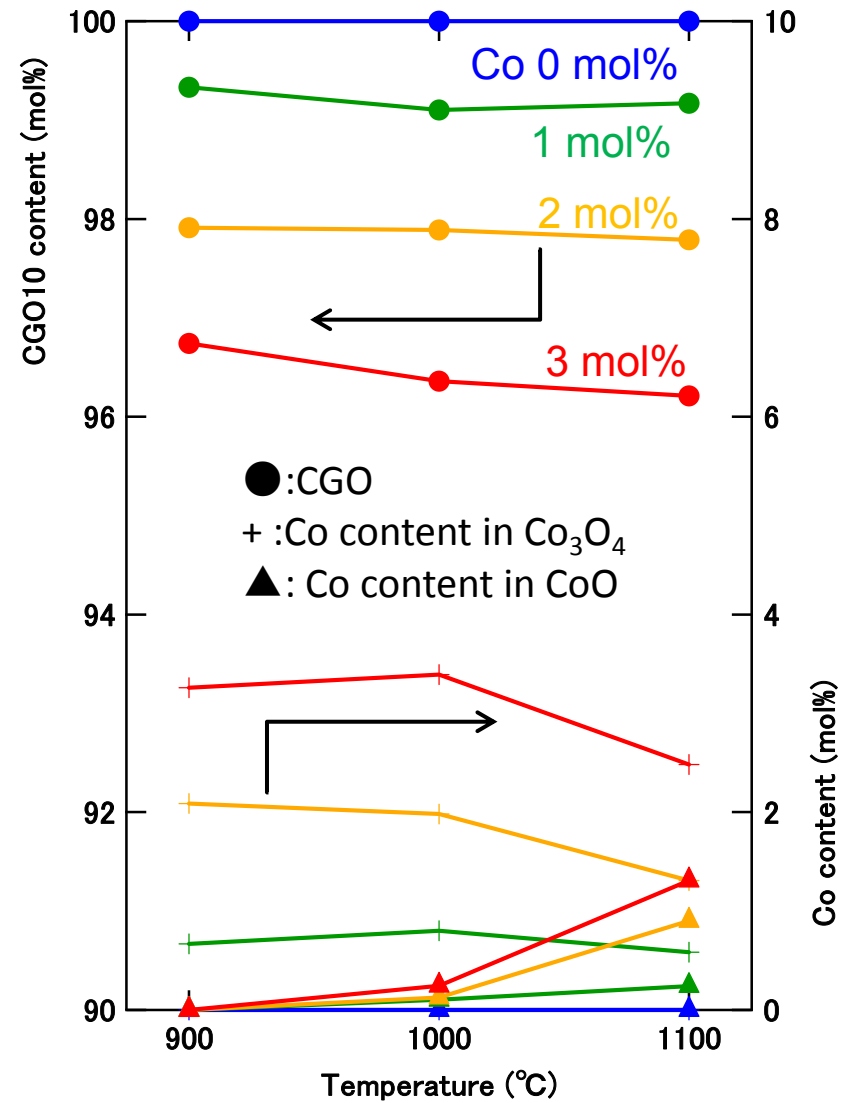
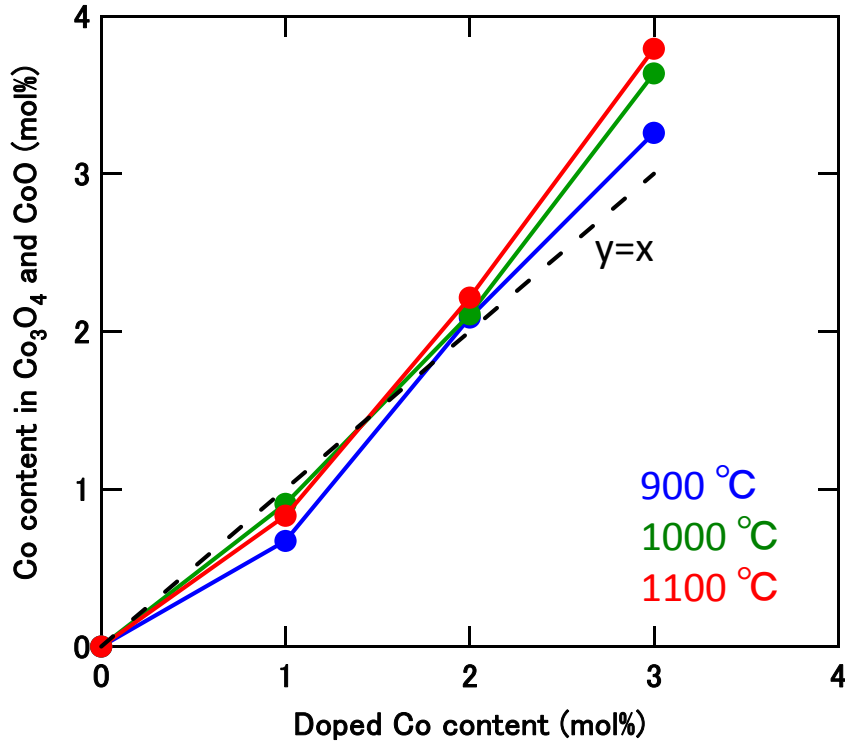
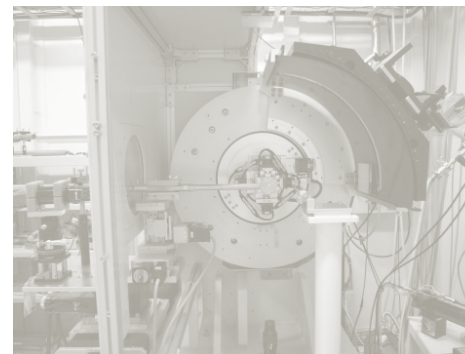
 $w_p$  : wt% $s$  : 尺度因子 $Z$  : 単位格子中の分子数 $M$  : 分子量 $V$  : 単位格子体積

図 CGO中のCo量

## 内容

- ・固体酸化物型燃料電池(SOFC)
- ・モチベーション
- ・放射光X線の特徴、利点 (SPring-8, BL19B2)
- ・放射光と中性子の比較



## 回折

- ・不純物分析
- ・複相解析
- ・リートベルト解析及び  
最大エントロピー法(MEM)

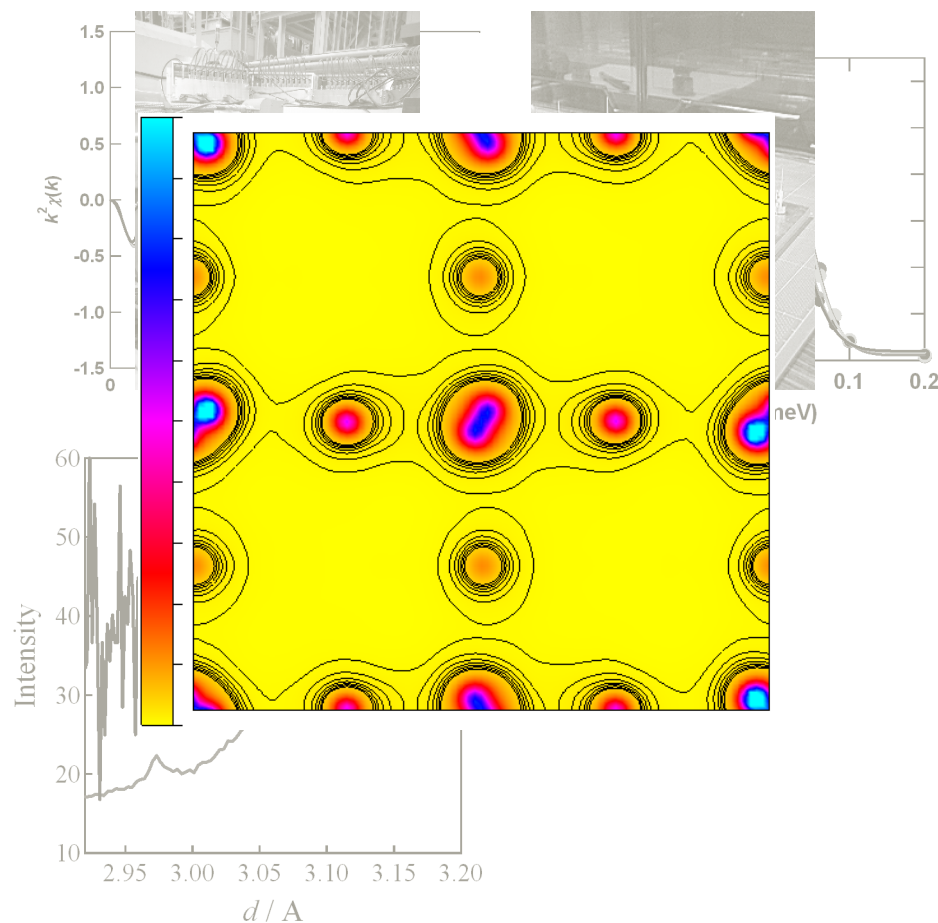
## X線吸収(XAFS)

- ・酸素拡散と局所構造

## 中性子準弾性散乱

- ・イオン拡散

## まとめ

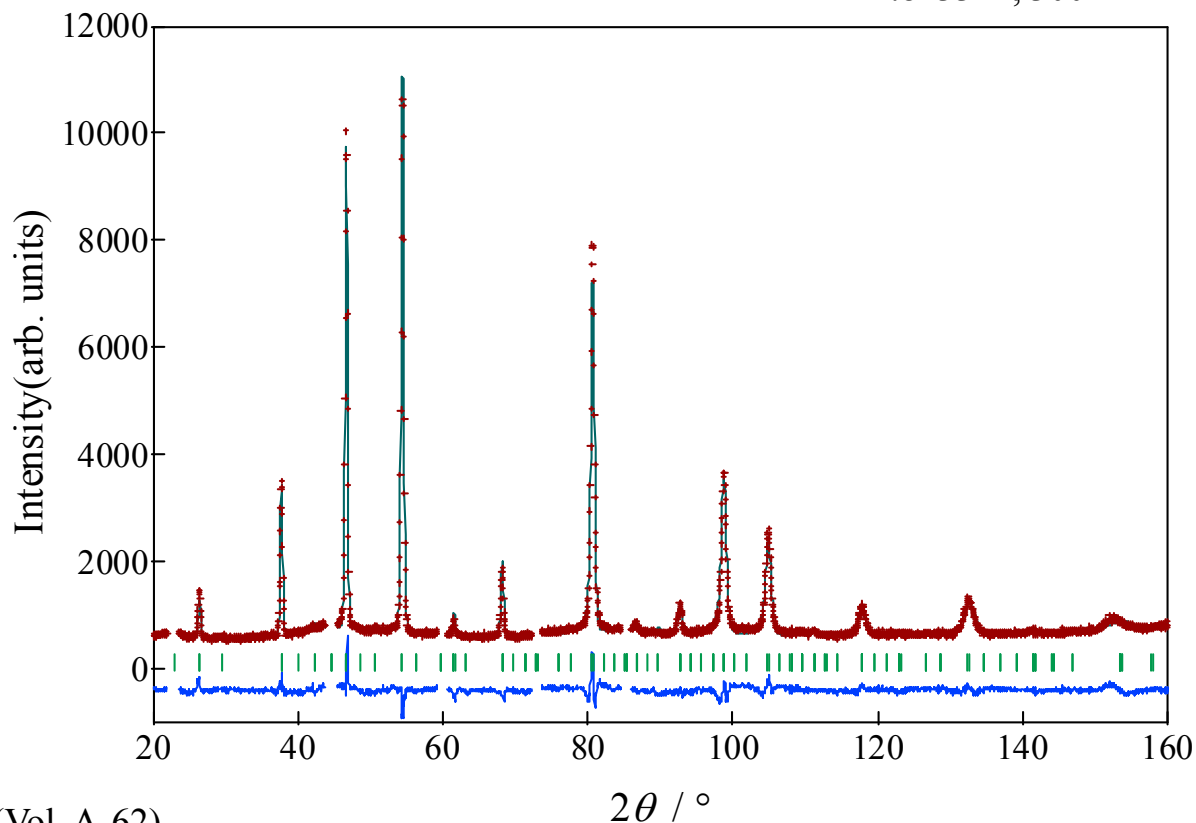




## リートベルト解析

—  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{2.33}$ 、中性子回折—

$\lambda: 1.8233 \text{ \AA}$ , 300K



Space group  $Pnma$  (Vol. A-62)

$a=5.570(2) \text{ \AA}$   $b=7.888(1) \text{ \AA}$

$c=5.571(1) \text{ \AA}$

$R_{\text{wp}}: 0.0623$   $S: 1.81$   $R_I: 0.0507$

Lab用XRDのデータを初期値として参照。

$g(\text{O1})=2.33-2g(\text{O2})$

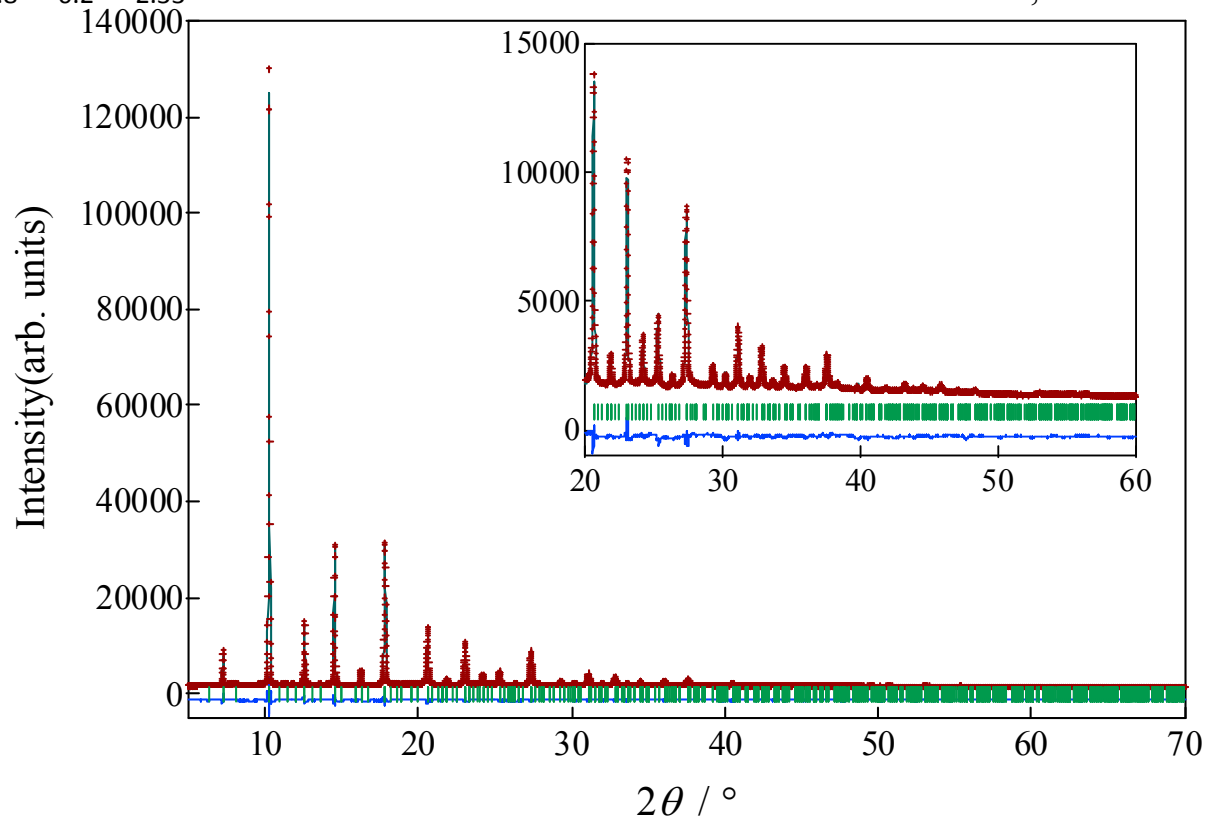
$g(\text{O1}), g(\text{O2})$ : Oサイト占有率

2.33: ヨードメトリによる酸素量

表 精密化した構造パラメータ

Atom	Site	Occupancy	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{ISO}} (\text{Å}^2)$
Ba/Sr	8d	0.5	0.0012(9)	0.2287(4)	0.0082(9)	0.00407(8)
Co/Fe	8d	0.5	0.4675(7)	0.006(2)	0.006(2)	0.0033(1)
O1	4c	<b>0.590</b>	0.4771(1)	1/4	0.0181(1)	0.0101(8)
O2	8d	<b>0.870(4)</b>	0.2389(1)	-0.0050(1)	0.7423(1)	0.0145(3)

## リトベルト解析

—  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{2.33}$ 、放射光X線回折— $\lambda: 0.5036 \text{ \AA}$ , 300K

Space group *Pnma* (Vol. A-62)  
 $a=5.5697(3) \text{ \AA}$   $b=7.8796(2) \text{ \AA}$   
 $c=5.5741(2) \text{ \AA}$

$R_{\text{wp}}: 0.0376$   $S: 1.69$   $R_1: 0.0280$

Oサイト占有率以外のOサイトのパラメータは中性子回折のデータを初期値として参照。各Oサイト占有率は中性子回折のデータで固定。

魅力が低下...

表 精密化した構造パラメータ

難しいがここに注目

Atom	Site	Occupancy	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{ISO}} (\text{Å}^2)$
Ba/Sr	8d	0.5	0.0032(5)	0.22575(8)	0.0045(3)	0.00498(8)
Co/Fe	8d	0.5	0.4632(3)	0.0149(3)	-0.0068(8)	0.0060(1)
O1	4c	0.590*	0.496(4)	1/4	-0.002(3)	0.0111(8)
O2	8d	0.870(4)*	0.219(1)	0.001(7)	0.741(2)	0.007(2)

## リットベルト解析

—等方性原子変位パラメータ、カチオンサイト、温度依存性—

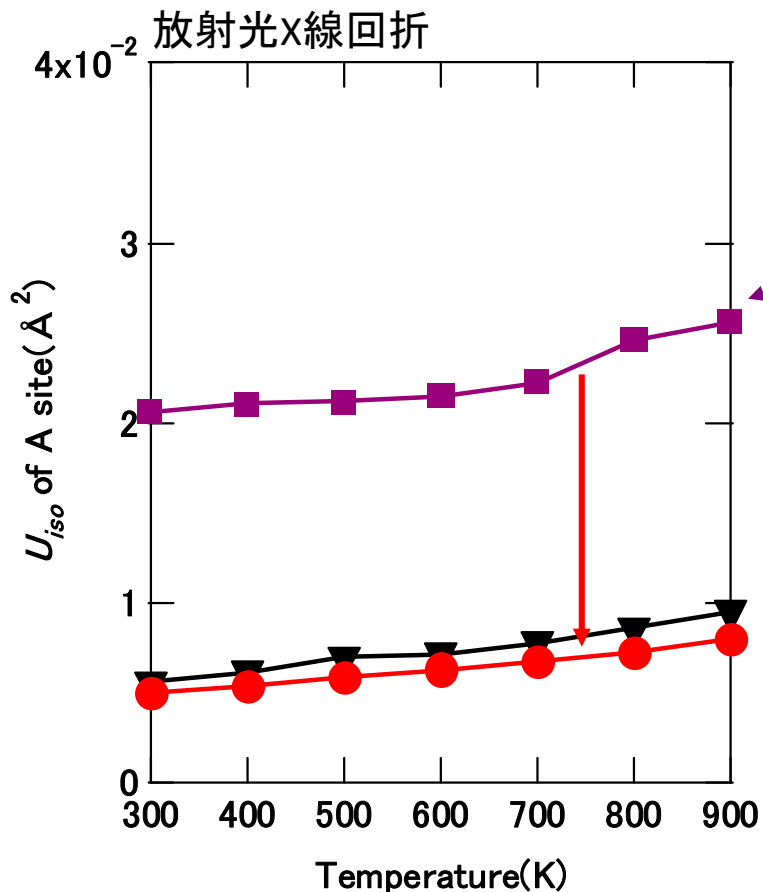


図  $U_{iso}$  の温度依存性 (Aサイト)

- : BSCF, Ba,Sr (4c) site
- : BSCF, Ba,Sr (8d) site in SAM
- ▼ : LSM, La,Sr (6a) site

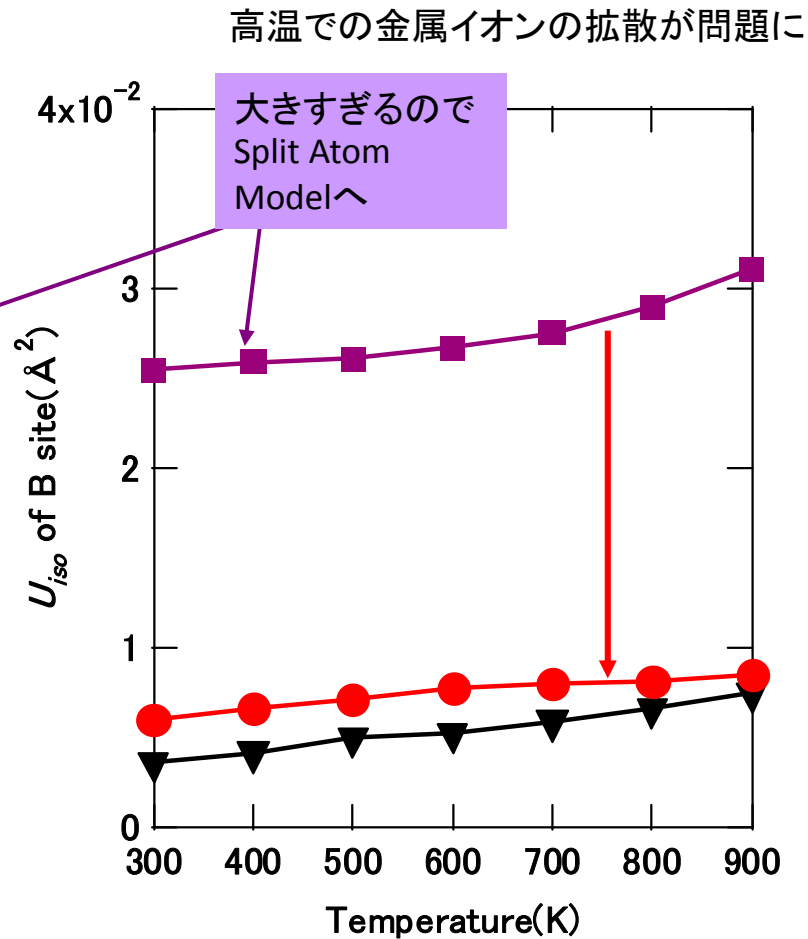


図  $U_{iso}$  の温度依存性 (Bサイト)

- : BSCF, Co,Fe (4b) site
- : BSCF, Co,Fe (8d) site in SAM
- ▼ : LSM, Mn (6b) site

## リットベルト解析

— 等方性原子変位パラメータ、カチオンサイト、温度依存性 —

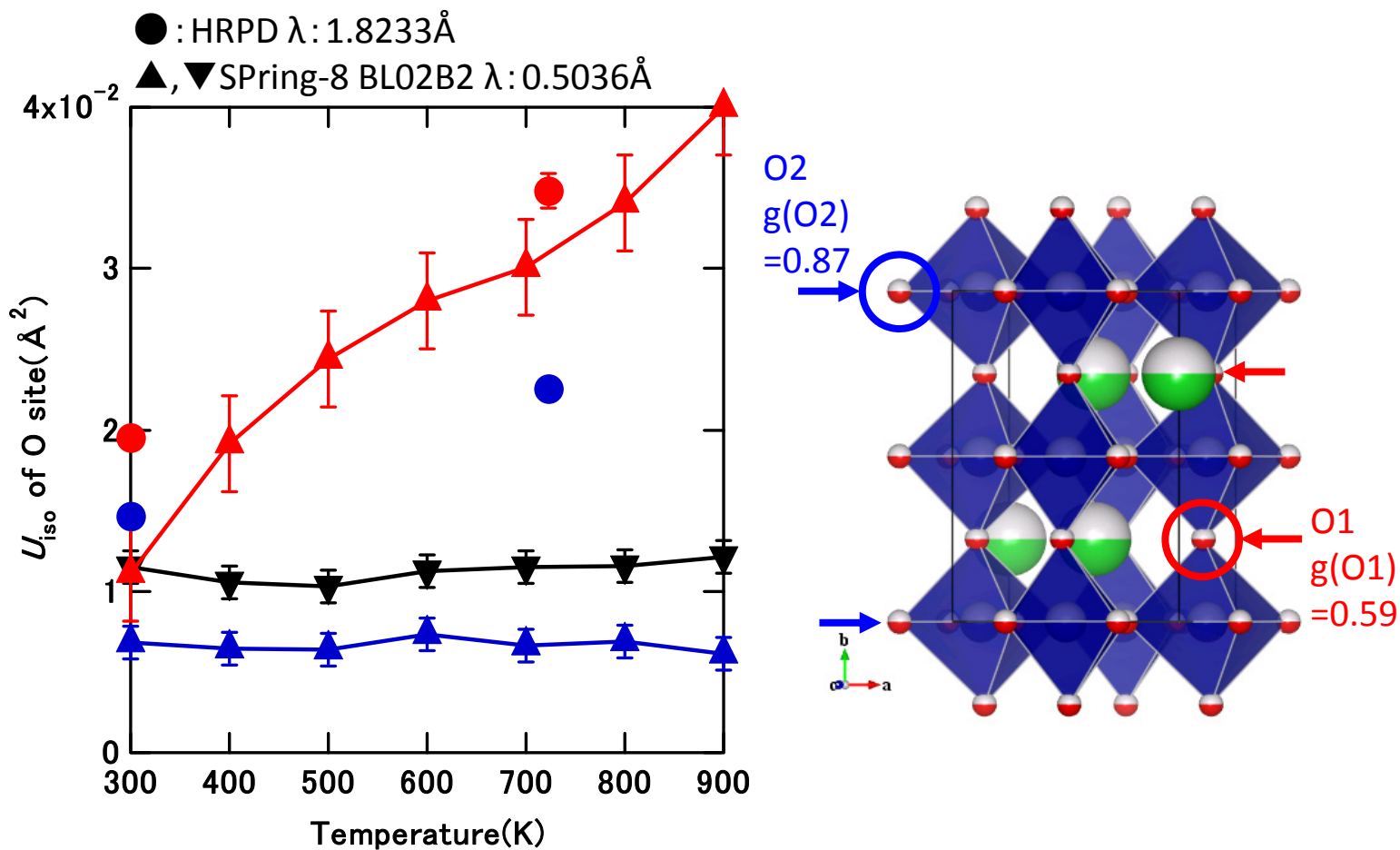


図  $U_{iso}$  の温度依存性 (酸素サイト)

BSCF, O1(4c) site

BSCF, O2(8d) site

LSM O(18e) site

SPring-8重点産業利用課題

2007B1798

日本原子力研究開発機構

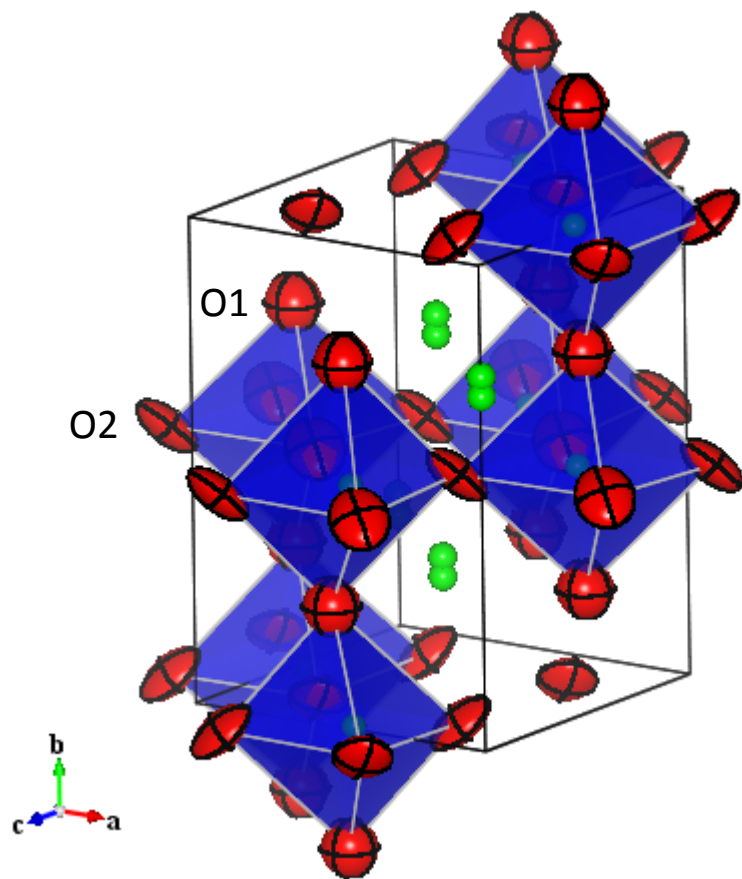
施設共用課題: 2008A-A01

# リートベルト解析

## —異方性原子変位パラメータ—

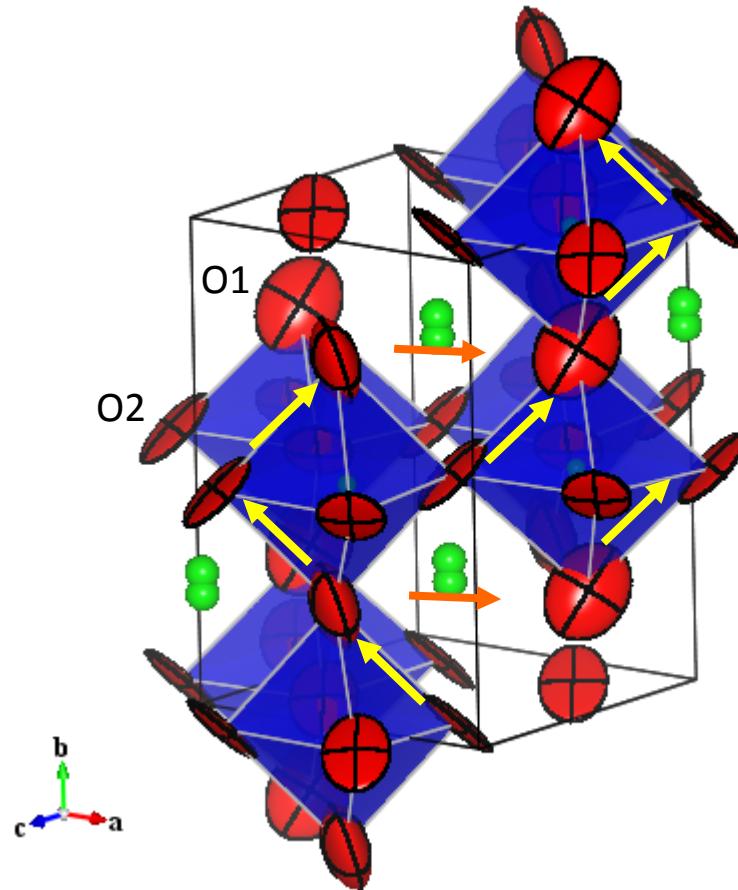
HRPD  $\lambda$ : 1.8233Å

日本原子力研究開発機構  
施設共用課題: 2008A-A01



300K

O1の原子変位パラメータは等方的



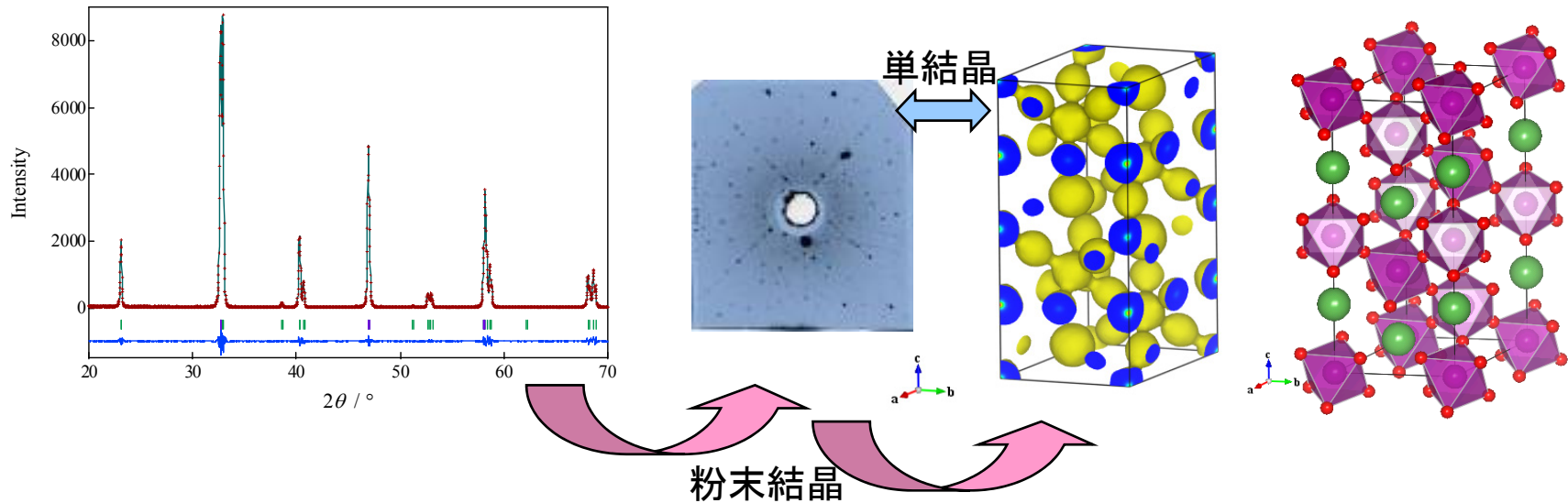
723K

O1の原子変位パラメータが異方的になり、酸素が八面体の嶺を移動すると考えられる。

# 最大エントピー法 (MEM)

— 電子密度 —

$$F(k) = \int \rho(r) \exp(2\pi ikr) dv$$



最大エントピー法 (Maximum Entropy Method)

- ・情報エントピーを最大に (1式)
- ・観測値から想定される構造因子の標準偏差内に電子をばらまく (2式)
- ・1式に2式を制約条件として、ラグランジュの未定乗数法より解く

$$S = - \sum_{j=1}^N \rho_j \ln \rho_j \quad (1式)$$

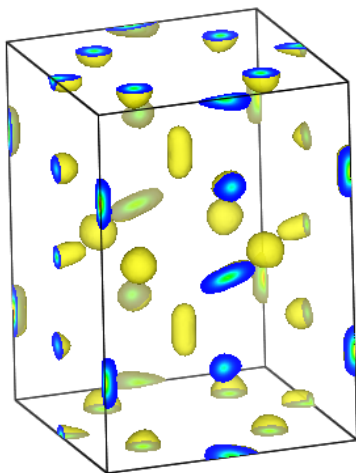
S: 情報エントピー

$\rho$ : 電子密度

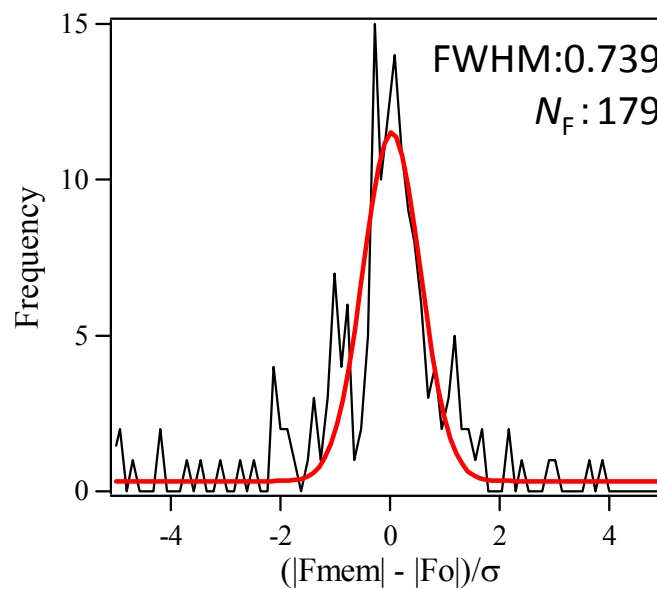
$$\frac{1}{M_F} \sum_{K=1}^{M_F} \left[ \frac{F_C(h_K) - F_O(h_K)}{\sigma(|F_O(h_K)|)} \right]^2 = 1 \quad (2式)$$

# 最大エントピー法 (MEM)

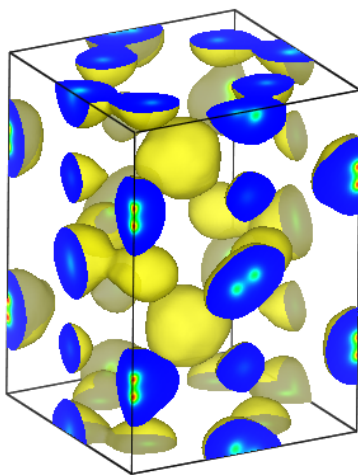
— BL19B2は十分な結晶構造因子が得られる—



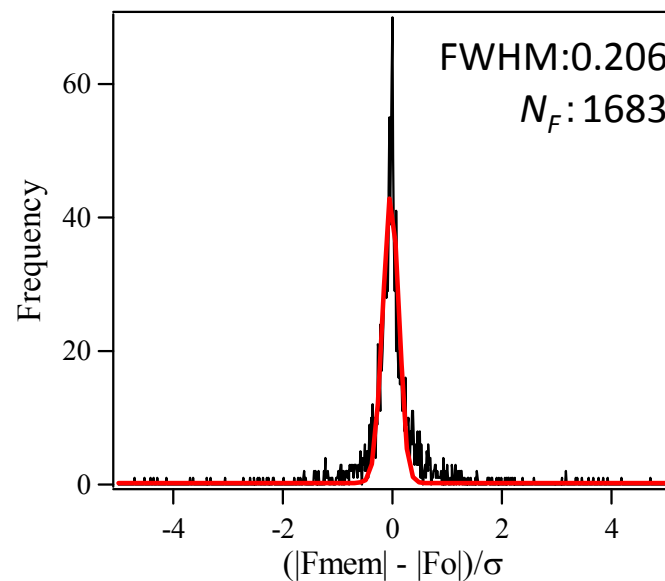
HRPD  $\lambda: 1.8233 \text{ \AA}$   $2\theta: 2.5-160^\circ$



統計的な議論ができる構造  
因子の数に達していない。



SPring-8 BL19B2  $\lambda: 0.5036 \text{ \AA}$   $2\theta: 3-70^\circ$

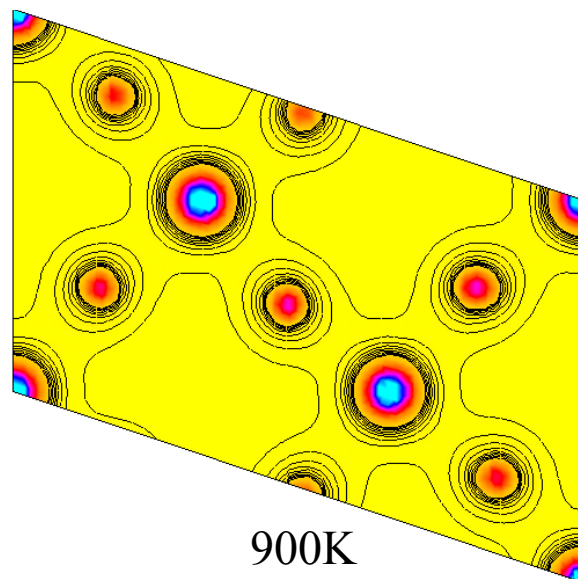
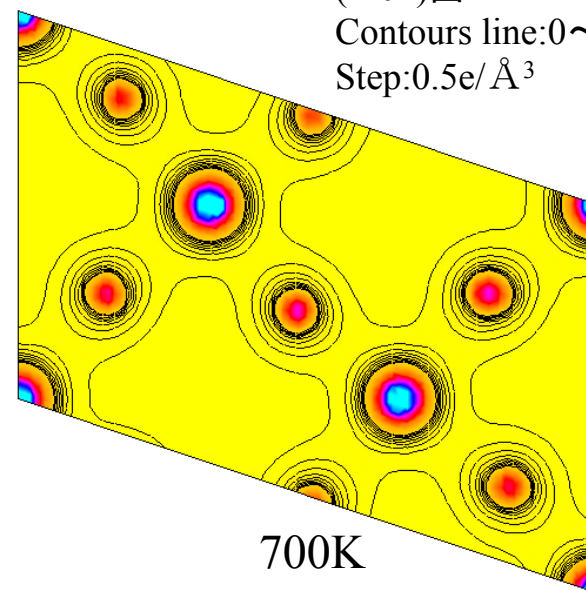
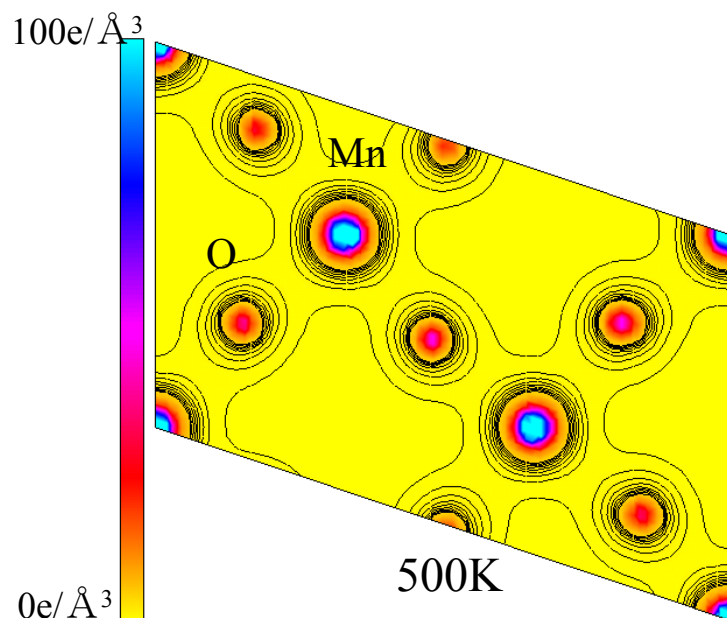




## MEM

—LSM, Mn-O<sub>2</sub>面—空間群:  $R-3c$  (Vol.A-167)

(-102)面

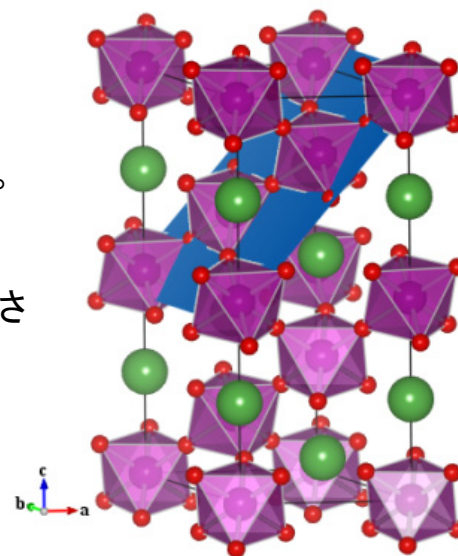
Contours line: 0~5e/Å<sup>3</sup>Step: 0.5e/Å<sup>3</sup>

- ・温度依存性あまりない。
  - ・強い共有結合性。
  - ・酸素欠損なし。
- 高い導電率の結果と一致。

しかし

酸素拡散 = 欠損 × 動きやすさ

- ・欠損なし。
  - ・ $U_{iso}$ (Oサイト)小さい。
- よって酸素拡散不利。  
→酸素拡散のデータと一致。



MEM

—酸素伝導パス、BSCF、Bサイト-O面—

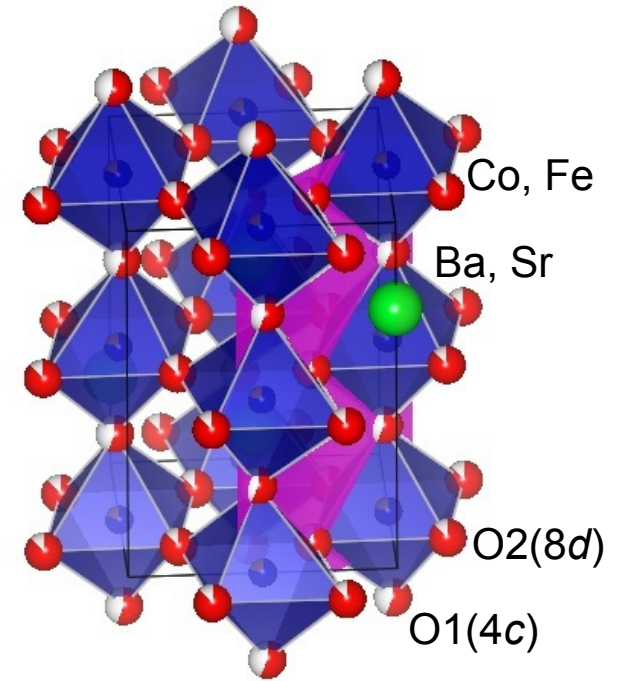
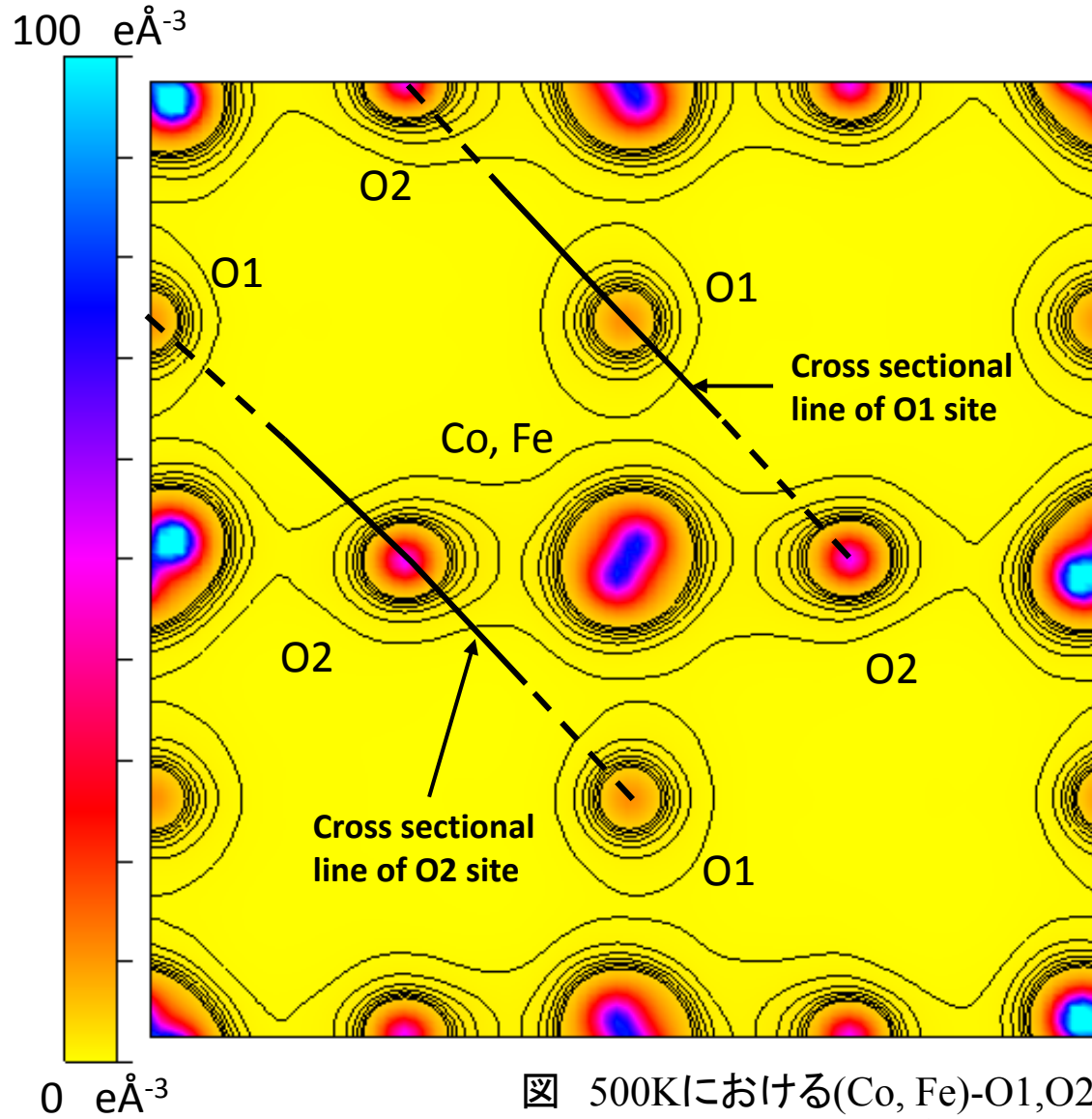


図 500Kにおける(Co, Fe)-O1, O2面の電荷密度  
contour line: 0–5  $e\text{\AA}^{-3}$ , Step: 0.6  $e\text{\AA}^{-3}$ .

MEM

—酸素伝導パス、BSCF、Bサイト-O2面—

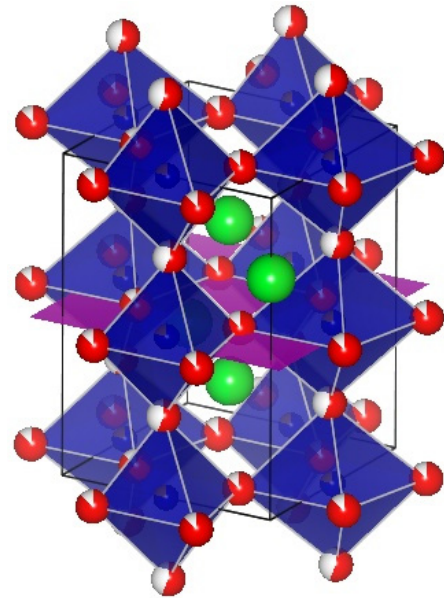
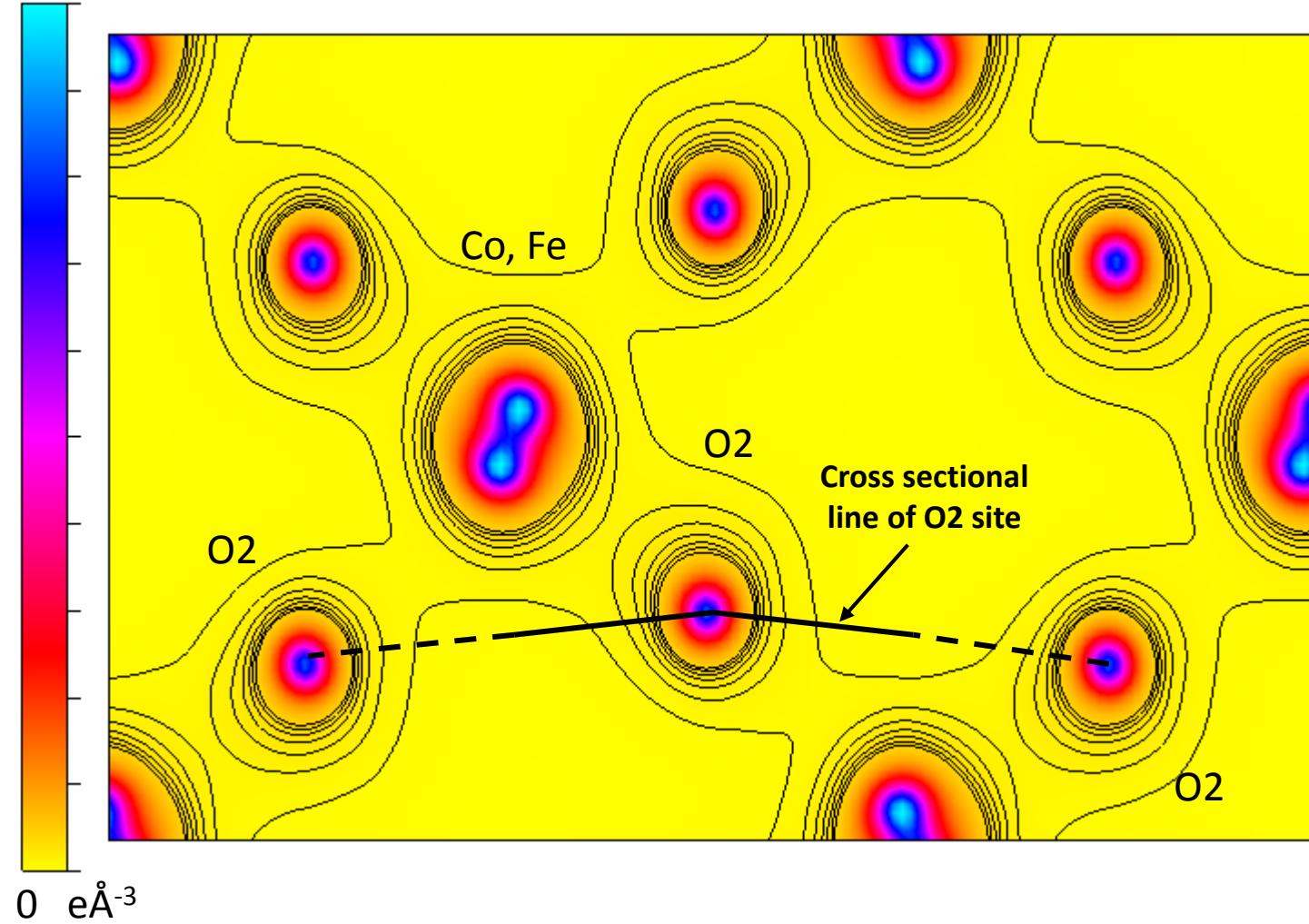
100  $e\text{\AA}^{-3}$ 

図 500Kにおける(Co, Fe)-O2面の電荷密度  
contour line: 0–5  $e\text{\AA}^{-3}$ , Step: 0.6  $e\text{\AA}^{-3}$ .

MEM

—酸素伝導パス、BSCF、Aサイト-O1面—

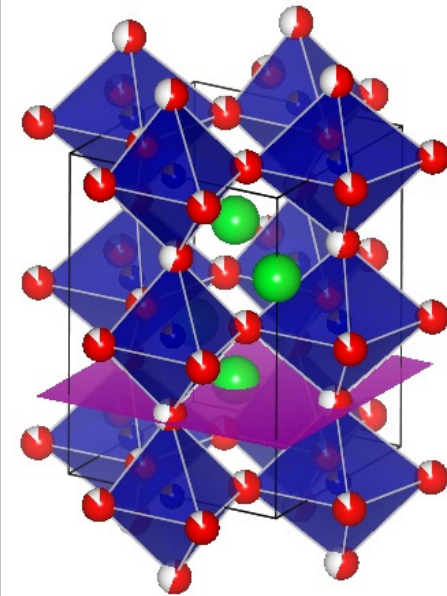
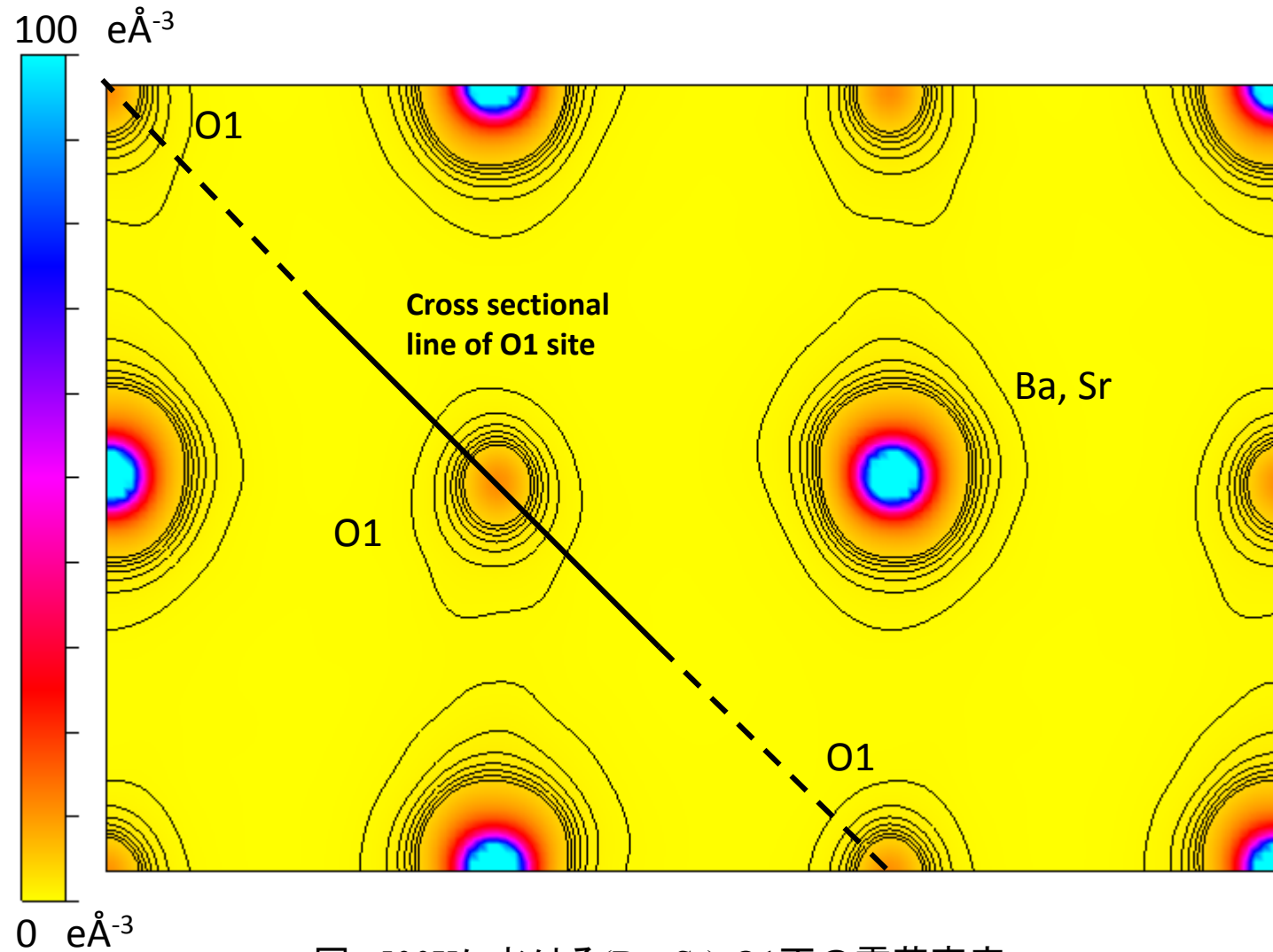


図 500Kにおける(Ba, Sr)-O1面の電荷密度  
contour line: 0–5  $e\text{\AA}^{-3}$ , Step: 0.6  $e\text{\AA}^{-3}$ .

## MEM

—酸素伝導パス、O2サイトの電荷密度—

O2-O2-O2経路

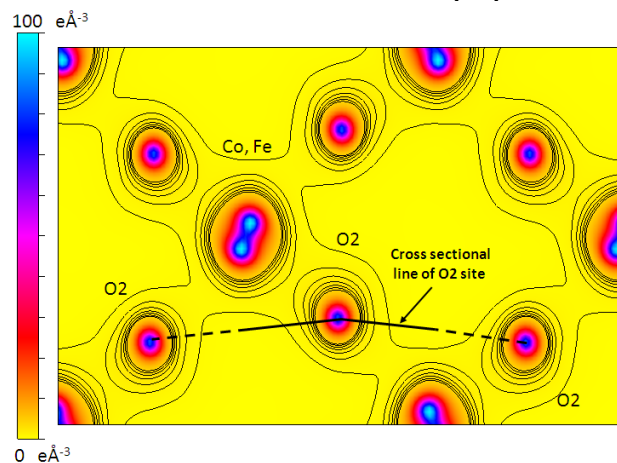
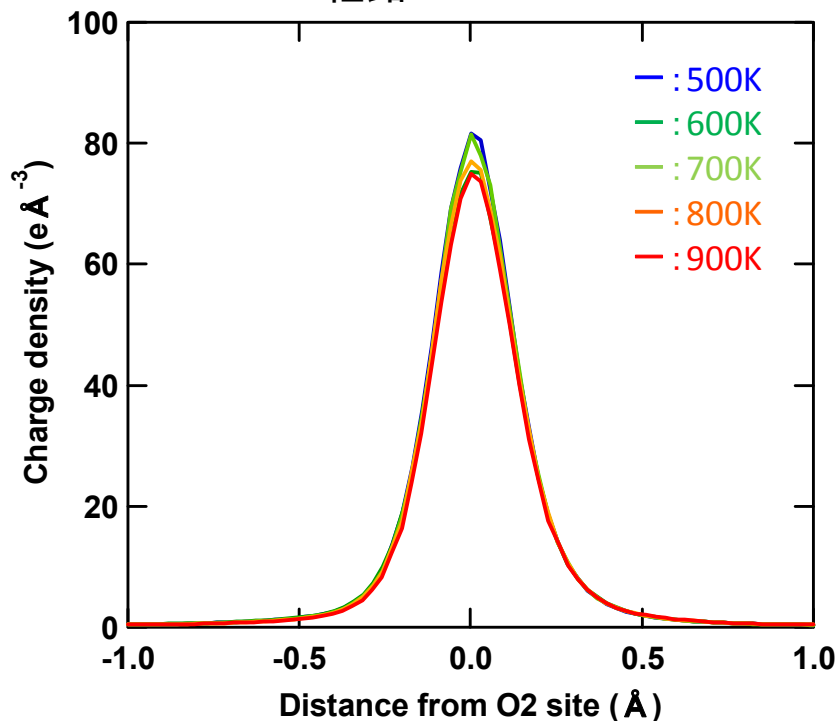
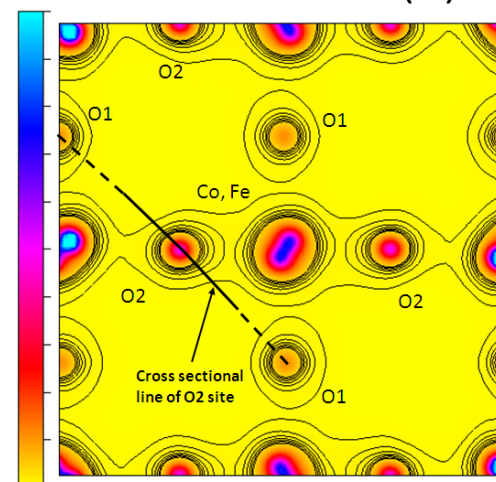
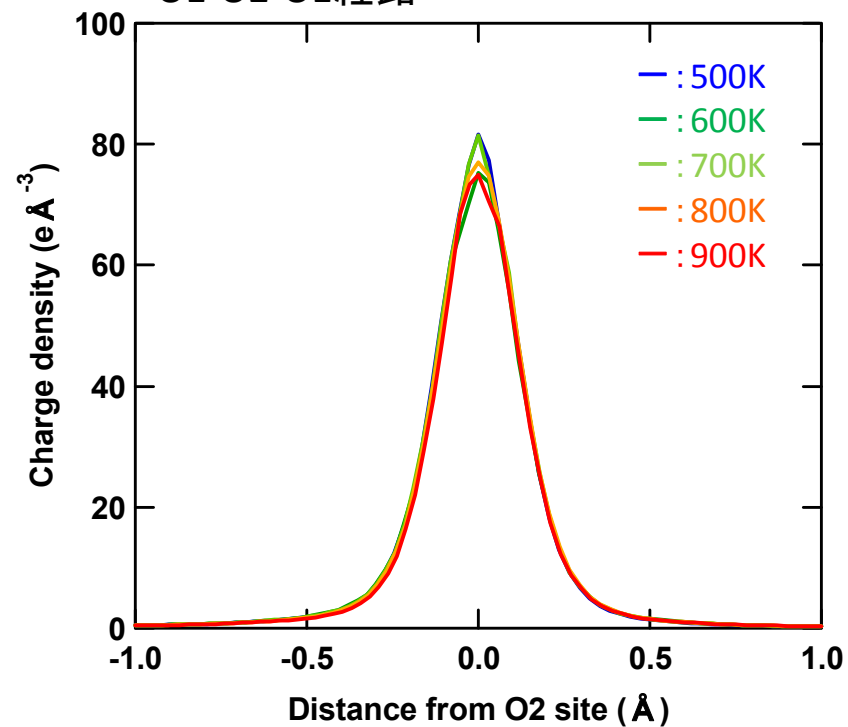


図 O2サイトの電荷密度の温度依存性

O1-O2-O1経路

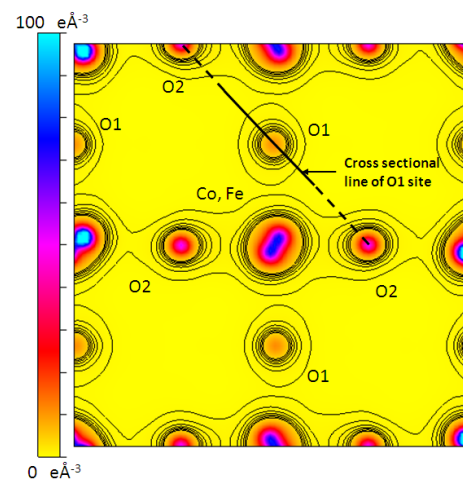
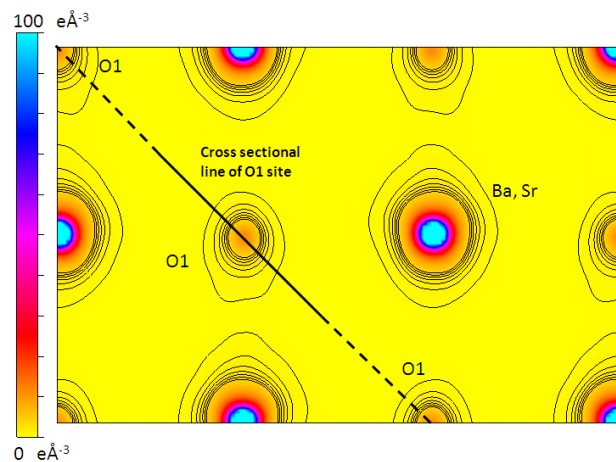
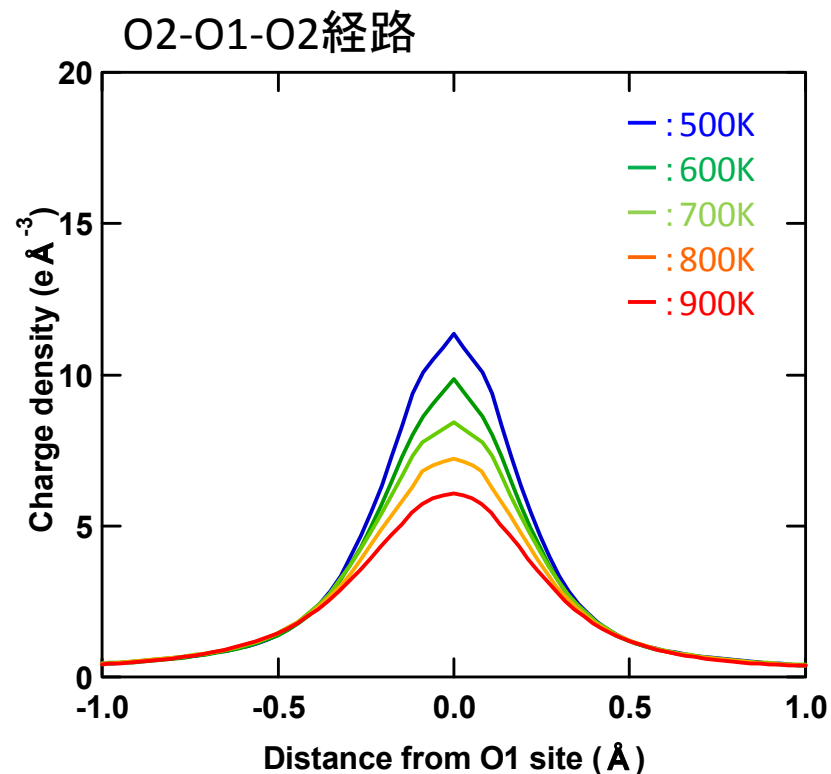
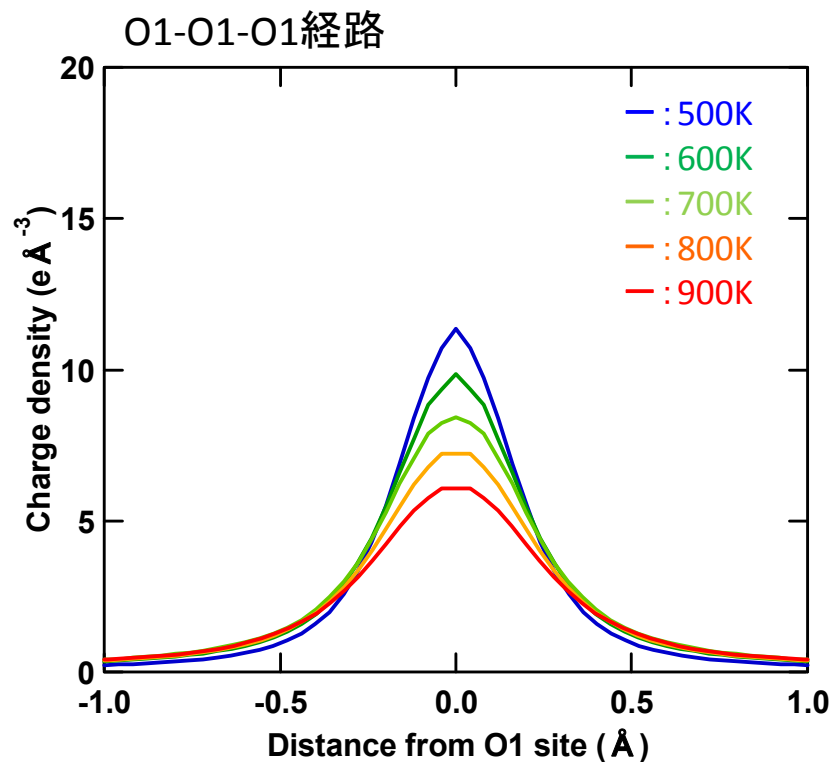




## MEM

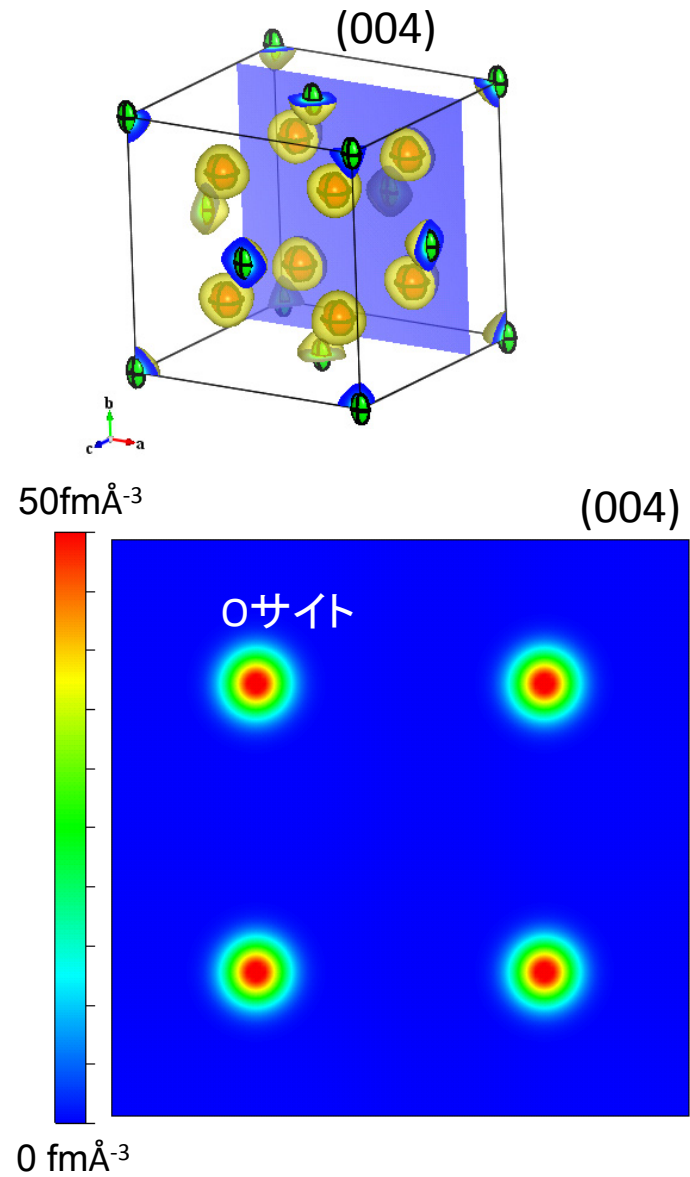
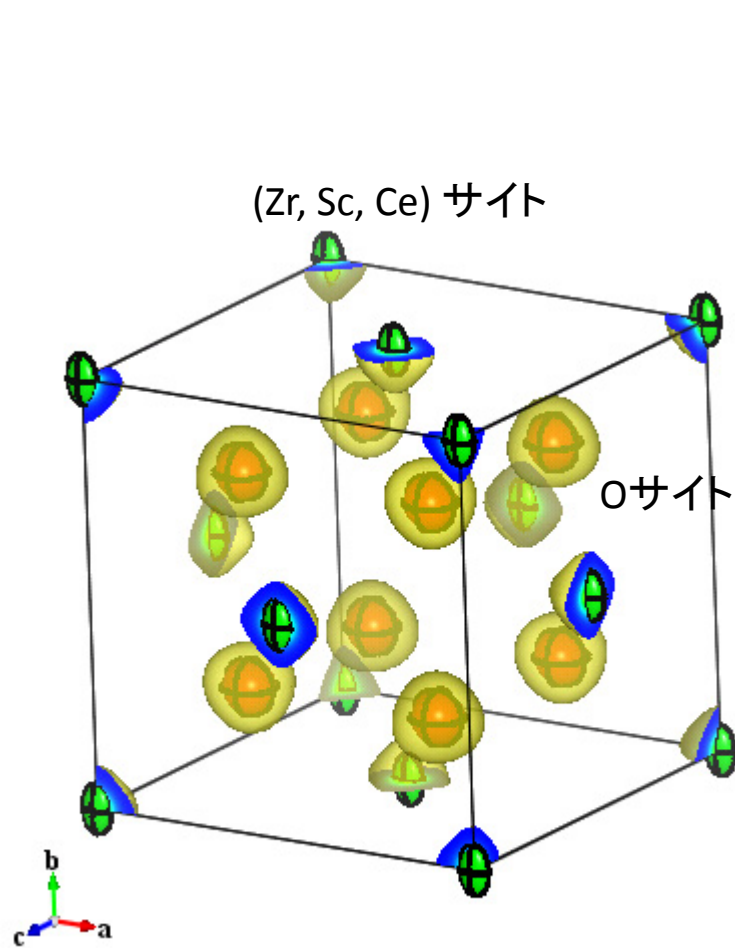
—酸素伝導パス、O1サイトの電荷密度—

図 O1サイトの電荷密度の温度依存性



## MEM

—長期アニールによる酸素核密度変化—





## MEM

—YSZ、長期アニール後でも高温で酸素が広がる—

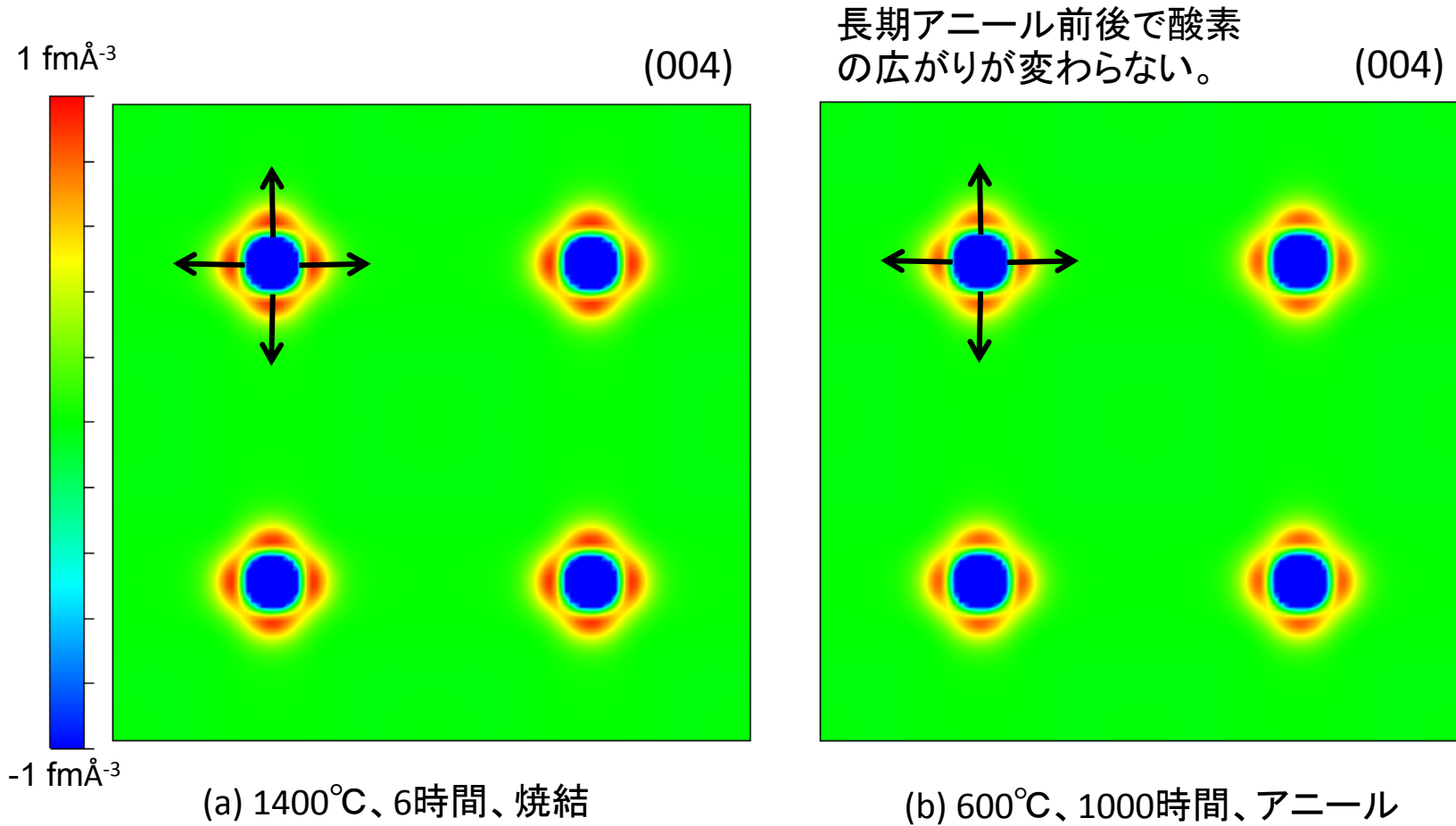


図 720Kから300Kの核散乱長密度分布差(YSZ)

## MEM

—ScSZ-Ce、長期アニール後では高温で酸素が広がらない—

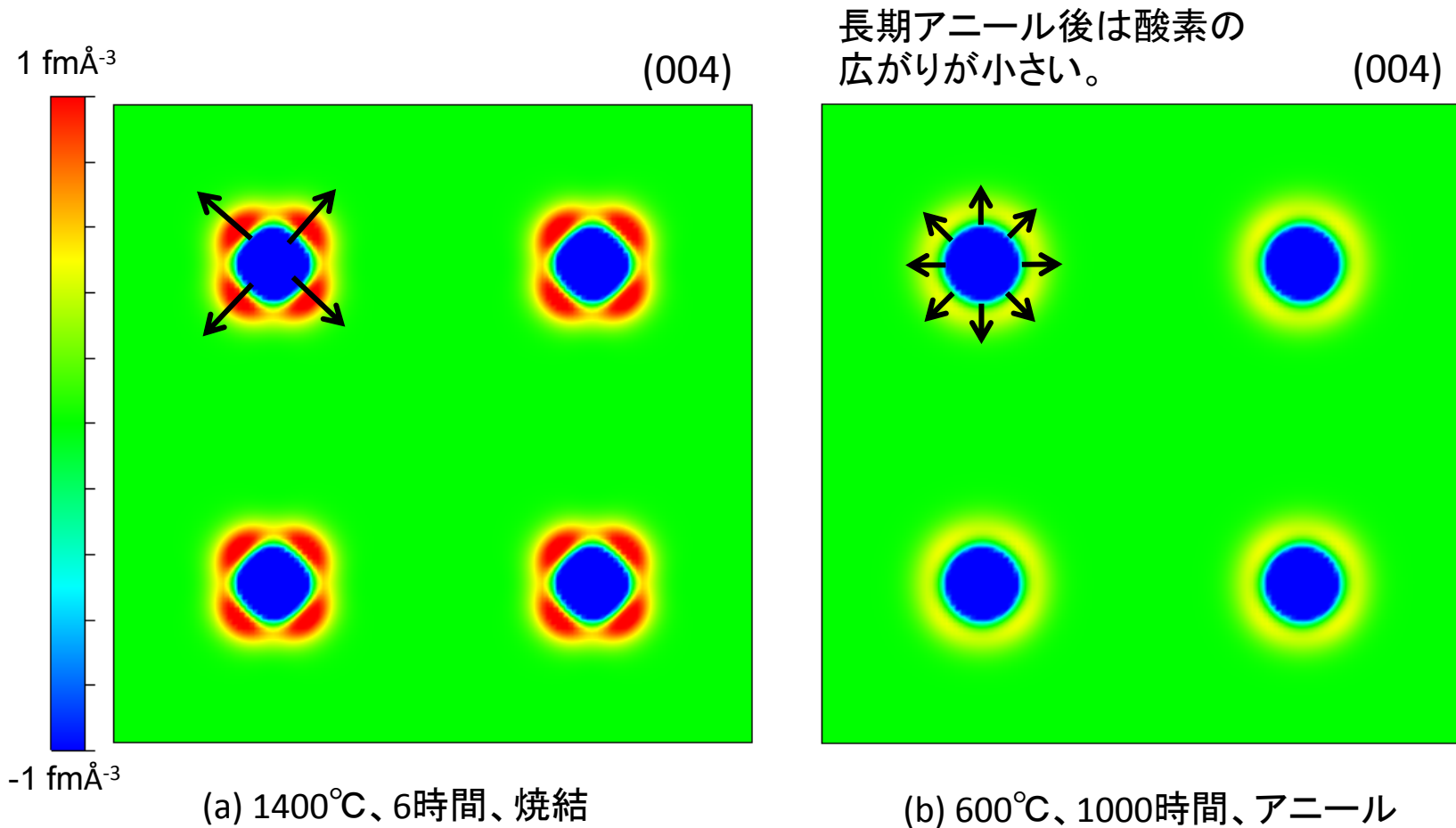


図 720Kから300Kの核散乱長密度分布差(ScSZ-Ce)

## 課題

- ・用いている結晶構造因子の数が少ない。  
TOF回折計での確認が必要
- ・更なる高温での測定

# 内容

- ・固体酸化物型燃料電池 (SOFC)

- ・モチベーション

- ・放射光X線の特徴、利点 (SP)

- ・放射光と中性子の比較

## 回折

- ・不純物分析

- ・複相解析

- ・リートベルト解析及び

- 最大エントロピー法 (MEM)

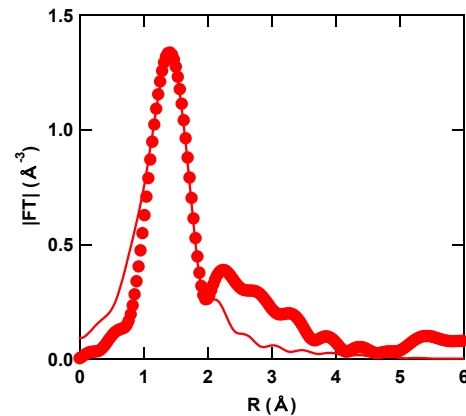
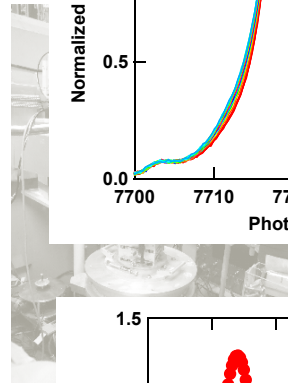
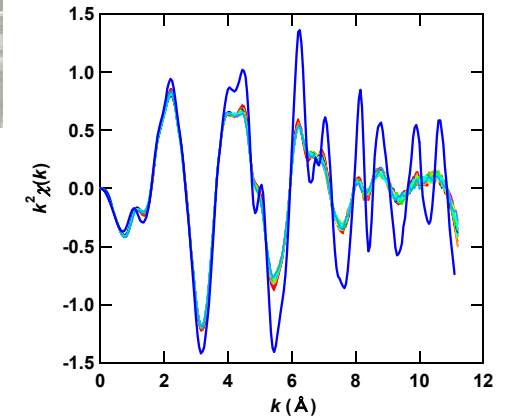
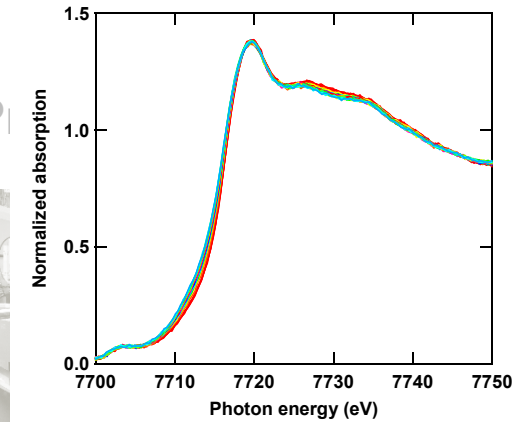
## X線吸収 (XAFS)

- ・酸素拡散と局所構造

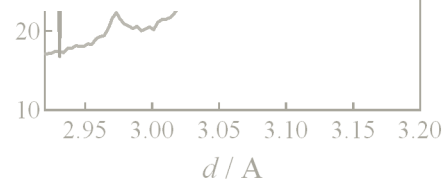
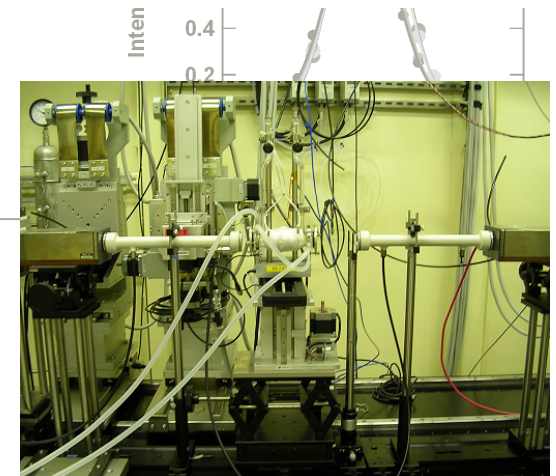
- 中性子準弾性散乱

- ・イオン拡散

まとめ



.19B2



## XAFS

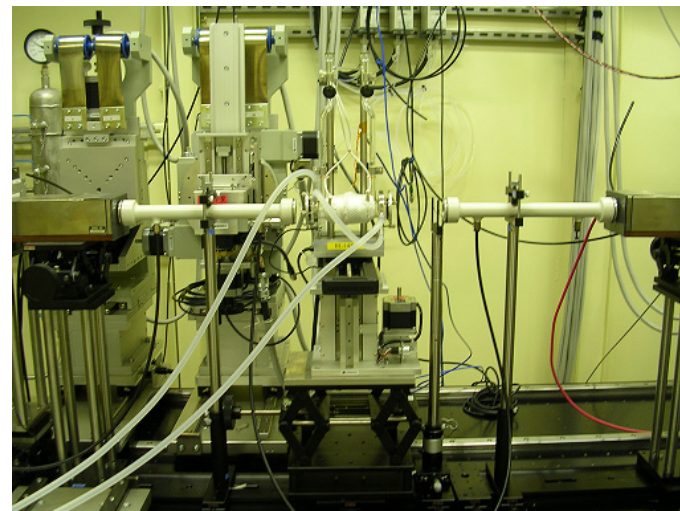
## －酸素拡散と局所構造－

## まとめ

- ・  $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) の1000Kで酸素100%から1%に変化させた際のBサイト (Co, Fe) のX線吸収端近傍構造 (XANES)、広域X線吸収微細構造 (EXAFS) の時間変化を測定、解析した。
- ・還元雰囲気の際、Co-K吸収端のエネルギーシフトが大きかった。Fe-K吸収端は変化が少なかった。
- ・配位数の算出から、還元雰囲気によって、Co周辺の方がFe周辺より酸素が減少すると考えられる。

## 内容

- ・モチベーション
- ・X線吸収 (XANES、EXAFS)
- ・*in-situ* X線吸収
- ・EXAFS解析
- ・結果 (吸収端、動径分布、配位数、原子間距離)
- ・まとめ
- ・課題



産業利用 II ビームライン  
BL14B2

# XAFS

ーモチベーション、局所的な酸素の動的情報を得たいー

- ・酸素拡散の動的な変化を捉えたい。
- ・酸素拡散とBサイト(遷移金属)との関係を明らかにしたい。
- ・元素置換の効果を明らかにしたい。

酸素拡散と構成元素の関係を明らかにし、よりよい空気極材料を提案したい。

## *in-situ* X線吸収分析

X-ray Absorption Fine Structure: XAFS

元素毎に議論できる。同サイトのCo,Feの違いが分かる。

サンプル(今回はCo,Feを測定)

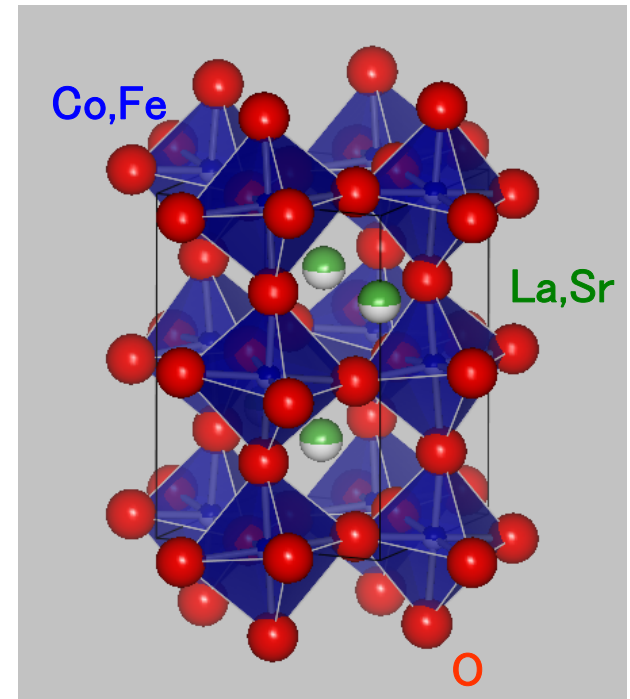
・ $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$ : LSCF

今回はサンプル+窒化ホウ素(BN)、厚さ0.3mm

BNの影響など把握していない。焼結体切り出し研磨等行ったがNG。

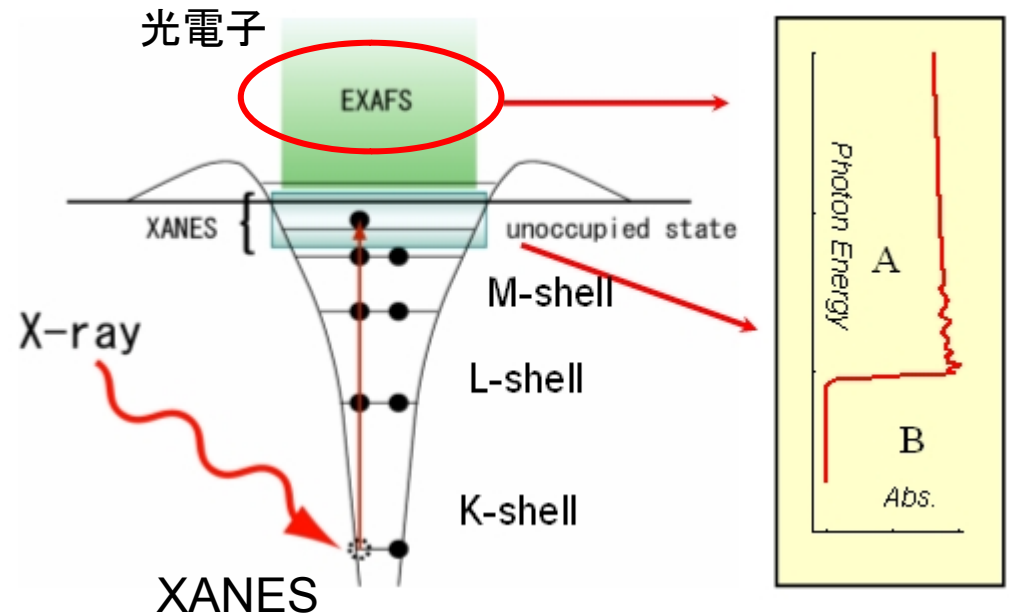
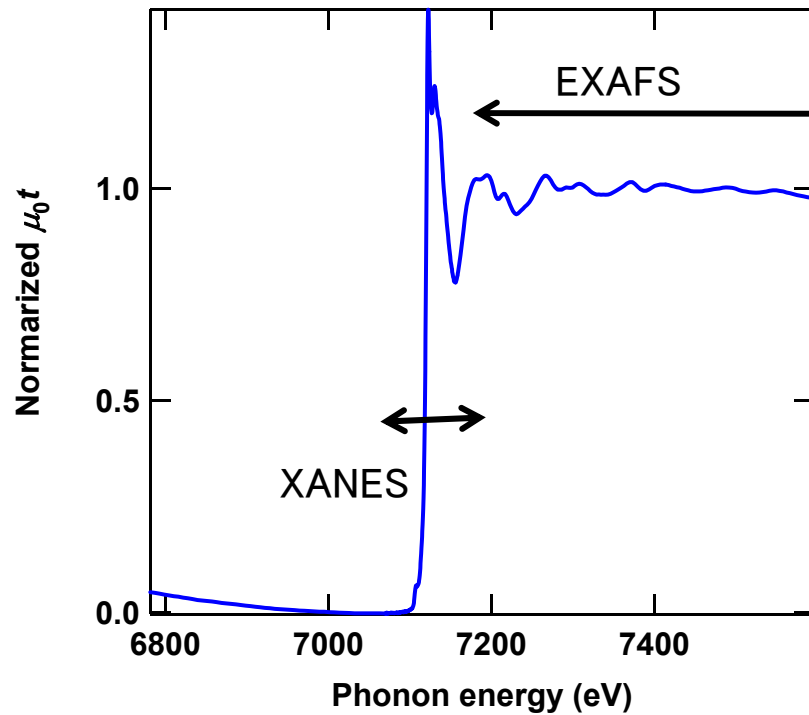
理想的には厚さ10  $\mu\text{m}$ 程度。測定に関しては課題が多い。

SPring-8重点産業利用課題: 2008B1896 BL14B2



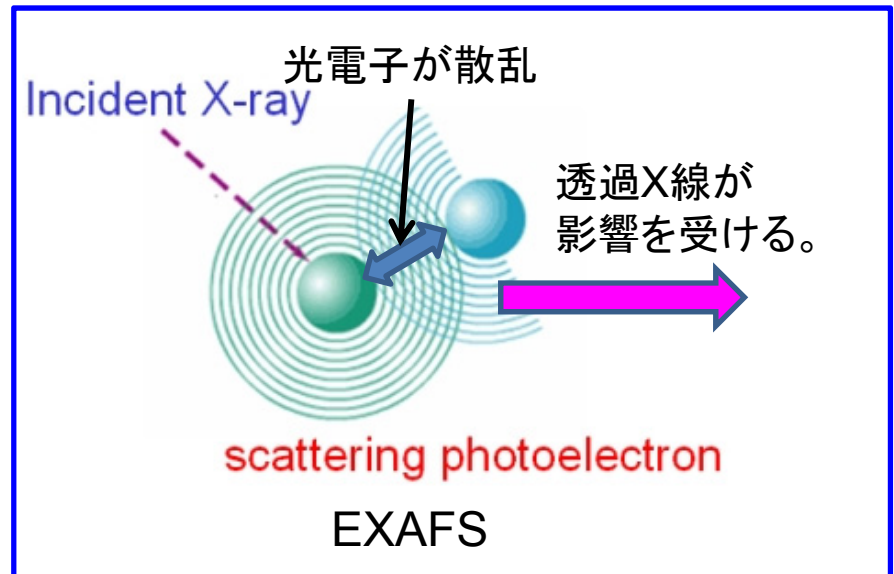
## XAFS

— XANES, EXAFS —



XANES(X-ray Absorption Near Edge Structure) 解釈はとても難しい。原子の配置の対称性、電子状態、価数などが分かる。将来的にはFEFFで議論。

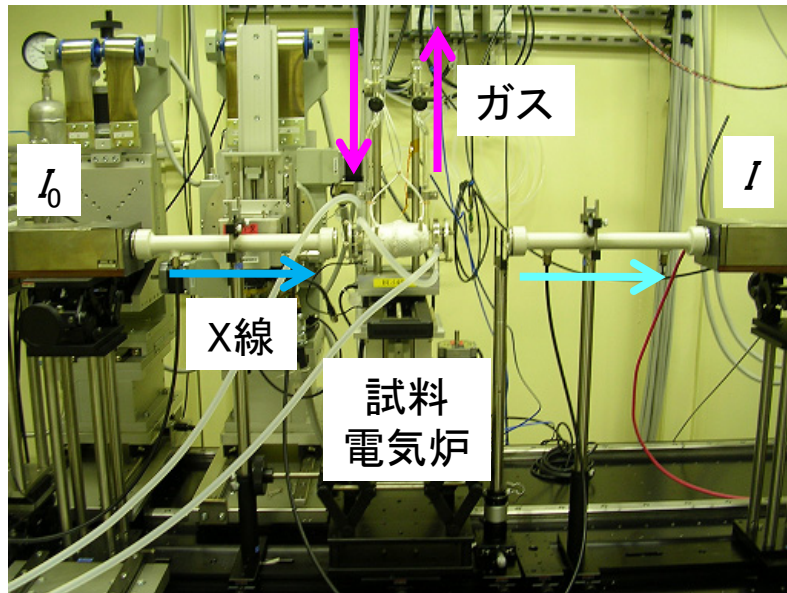
EXAFS(Extend X-ray Absorption Fine Structure) 動径分布、配位数、デバイ・ワラー因子が議論できる。ただしパラメータの相関は強い。今回は配位数まで算出。





## XAFS

— *In-situ*、酸素圧変化における価数、動径分布変化がわかる—



BL14B2

## 測定方法

温度: 900、1000K

雰囲気: 酸素100%から約1%へ

排出ガスの酸素濃度を質量分析(ファイファー社製ガス分析装置)で確認

測定: 測定時間2分、雰囲気変化前10分、変化後70分測定

解析ソフト: Athena (BK処理)、Artemis (Fitting)

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\mu t)$$

$\mu$ : 吸収係数

$t$ : サンプルの厚さ

$$\chi(k) = \frac{(\mu - \mu_{pre}) - \mu_{post}}{\mu_0}$$

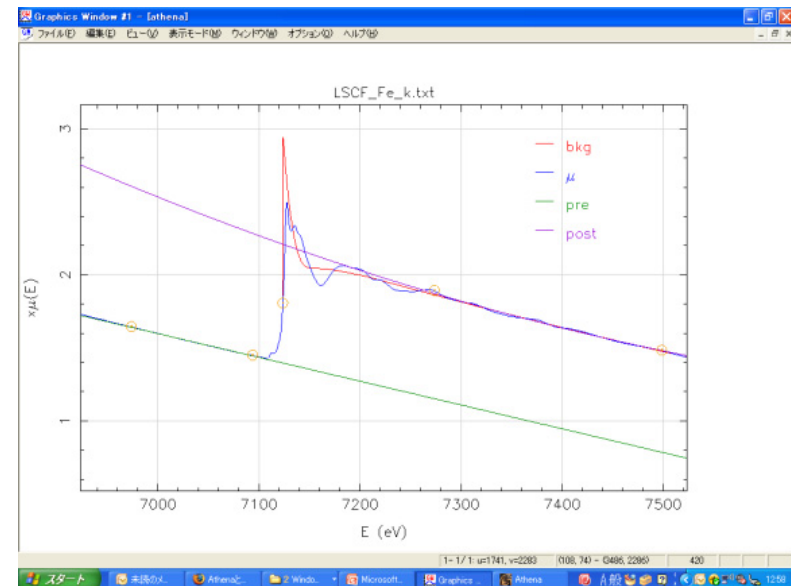
$\chi(k)$ : EXAFS振動

$\mu$ : 吸収係数

$\mu_{pre}$ : 吸収端以下のバックグラウンド

$\mu_{post}$ : 吸収端以上のバックグラウンド

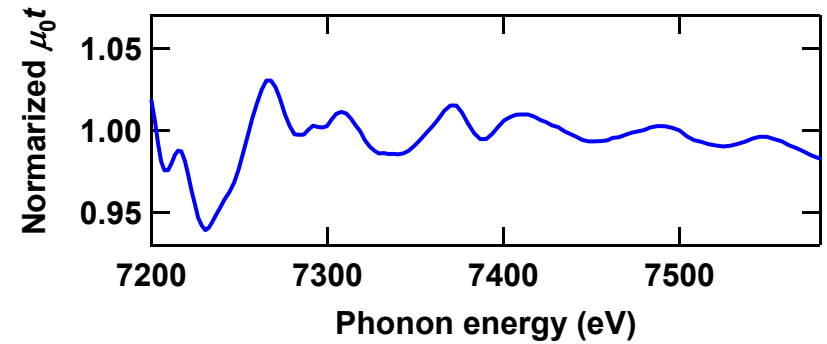
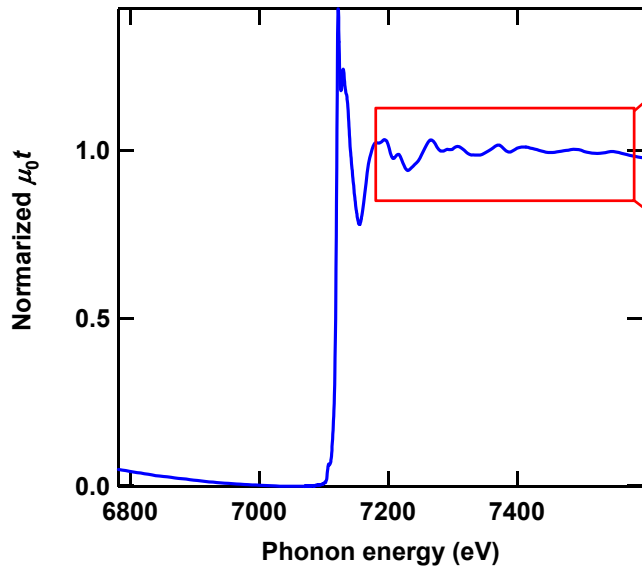
$\mu_0$ : 吸収端でのギャップ



## XAFS

—EXAFS解析、原子間距離は得意。強度に関するパラメータは苦手—

## EXAFS振動



$\chi(k)$ : EXAFSの振動成分

$N_j$ : 散乱原子の個数(配位数)

$F_j(k)$ : 散乱原子の後方散乱強度

$\sigma_j$ : 散乱原子の位置の揺らぎの大きさ

$\phi_j(k)$ : 散乱原子による光電子波の位相の変化

$S_0^2$ : 多体効果による効果

$r_j$ : 吸収原子と散乱原子の原子間距離

$k$ : 光電子の波数

$E_0$ : 吸収端エネルギー

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_i \frac{N_i F_i(k)}{k_i r_i^2} e^{-2k_i^2 \sigma_i^2} \sin(2k_i r_i + \phi_i(k))$$

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar} (E - E_0)}$$

$F_j(k)$ 、 $\phi_j(k)$ 、 $S_0^2$ は第一原理計算により算出(FEFF)

$N_j$ 、 $\sigma_j$ 、 $r_j$ は最小二乗法により精密化



# XAFS

—結果、吸収端、低価数へ変化—

1000 K

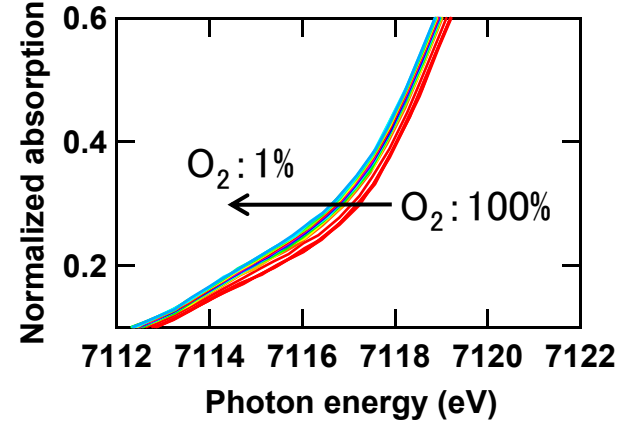
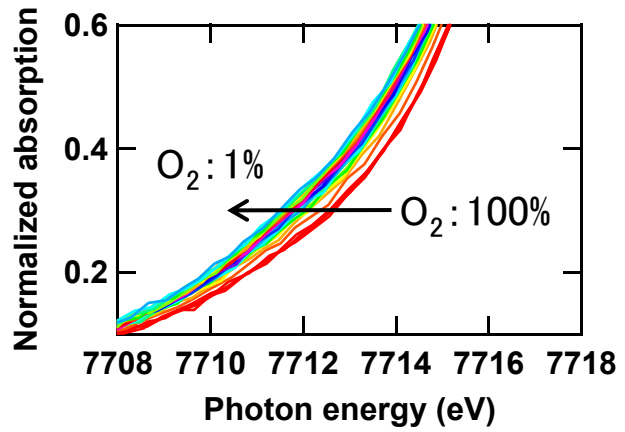
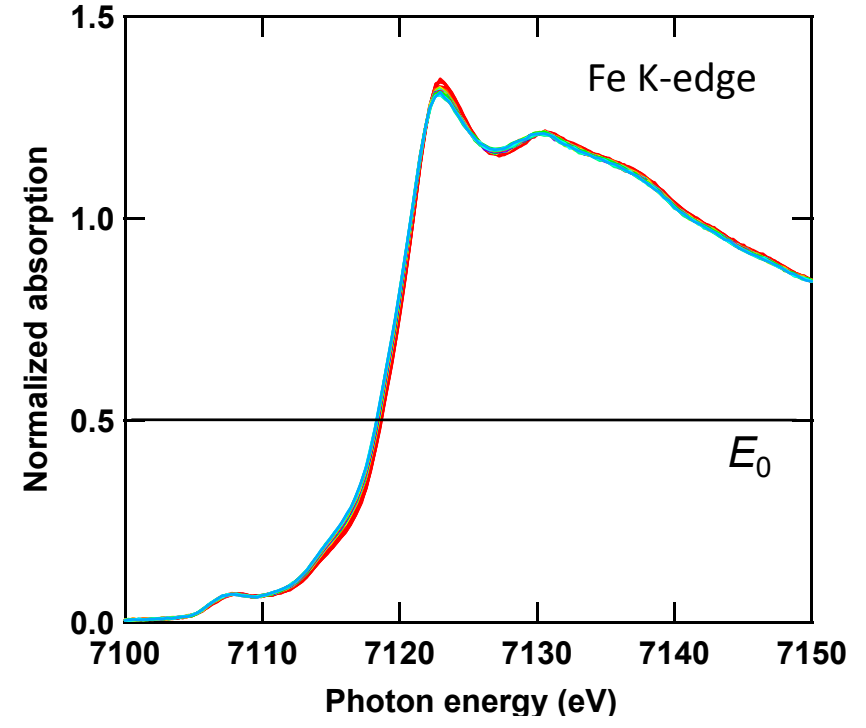
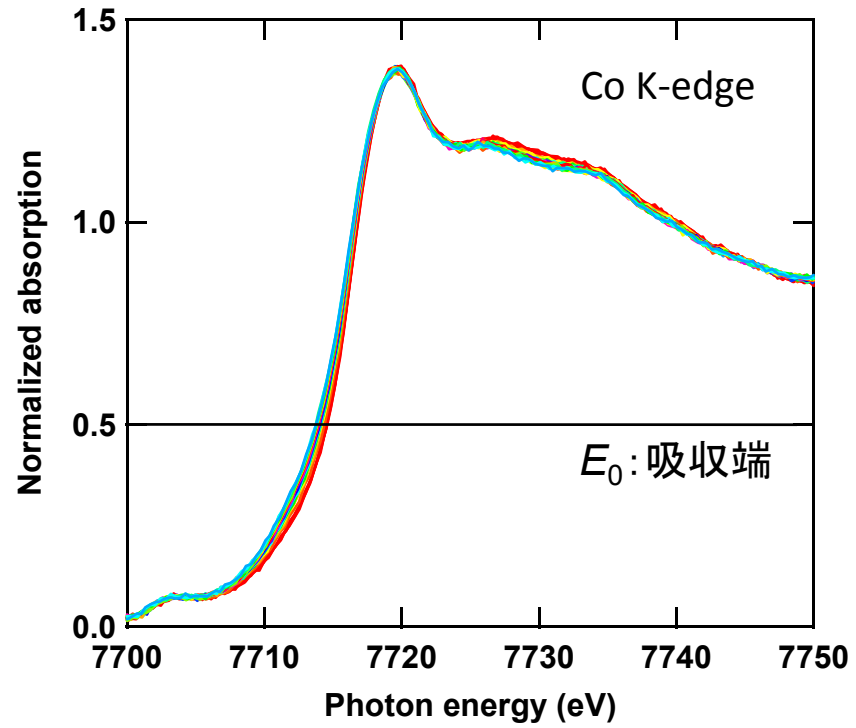


図 Fe,Co K吸収端

## XAFS

—結果、吸収端、Coの方が変化量が大きい—

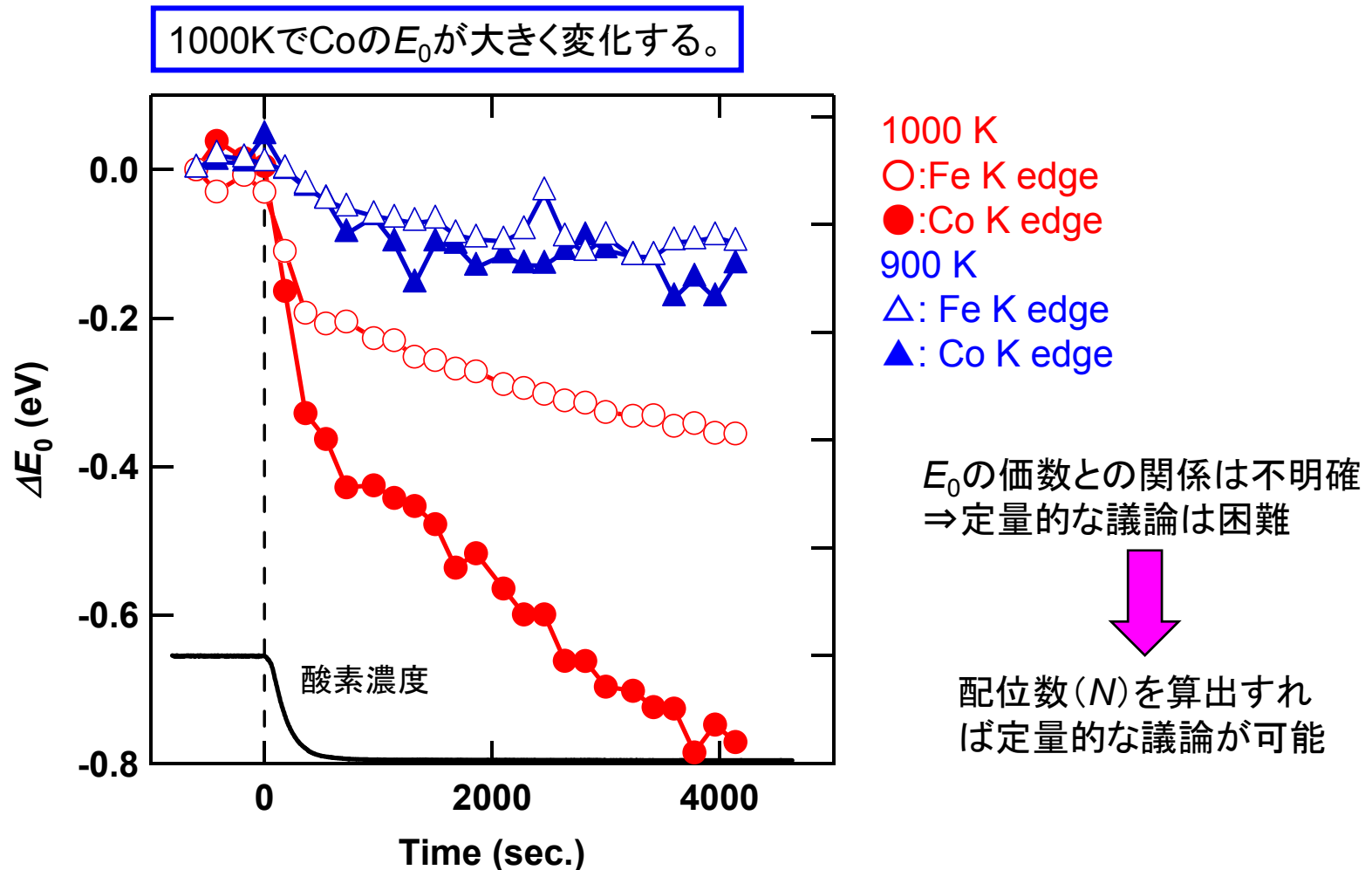


図 吸収端の経時変化

$$*\Delta E_0 = E_0(t) - E_0(\text{initial})$$

## XAFS

—結果、吸収端、対称性の変化—

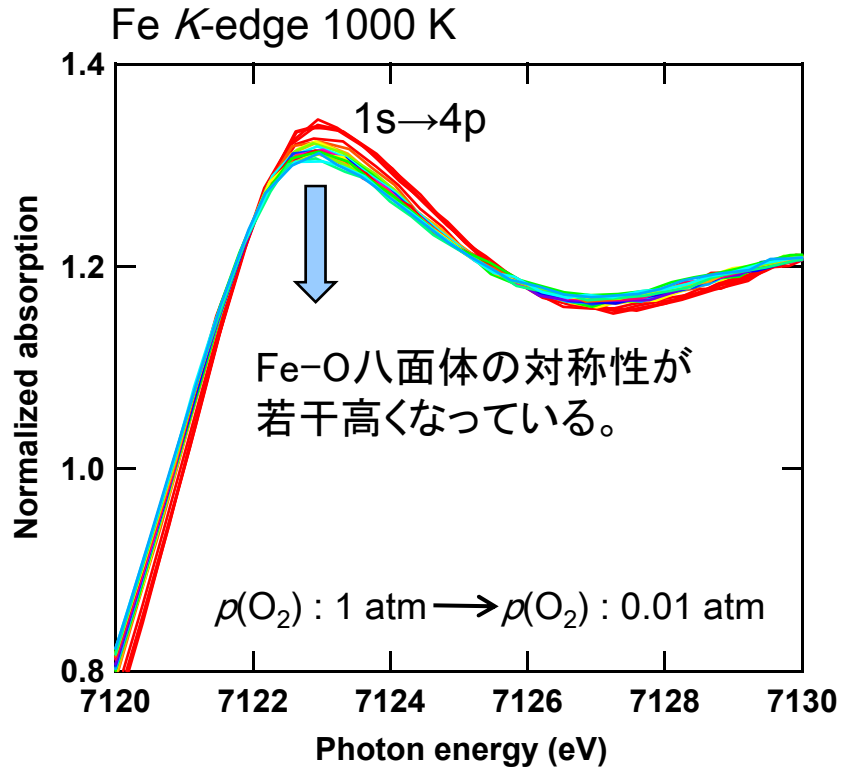


図 Fe吸収端のXANESスペクトル

XANESからの情報

Fe吸収端 価数変化:小  
対称性変化:若干高対称性へ

Co吸収端 価数変化:大  
対称性変化:なし

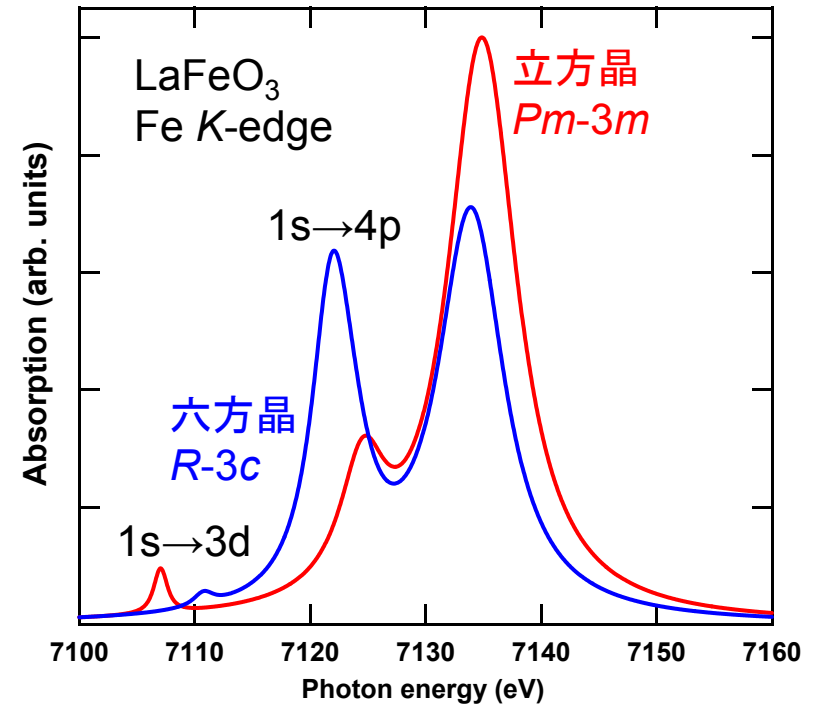
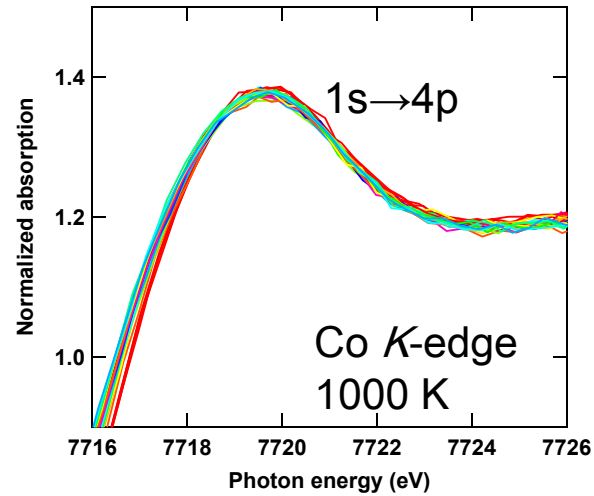


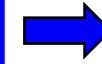
図 第一原理計算による吸収スペクトル

## XAFS

—結果、動径分布、Co-Oのピーク強度が減少—

- ・Co-Oのピーク強度が減少する。
- ・Fe-Oのピークは変化しない。

ピーク強度低下  
⇒N低下または  
σ増大の影響



他の実験から酸素  
が低下することは  
明確。よってNが減  
少すると考える。

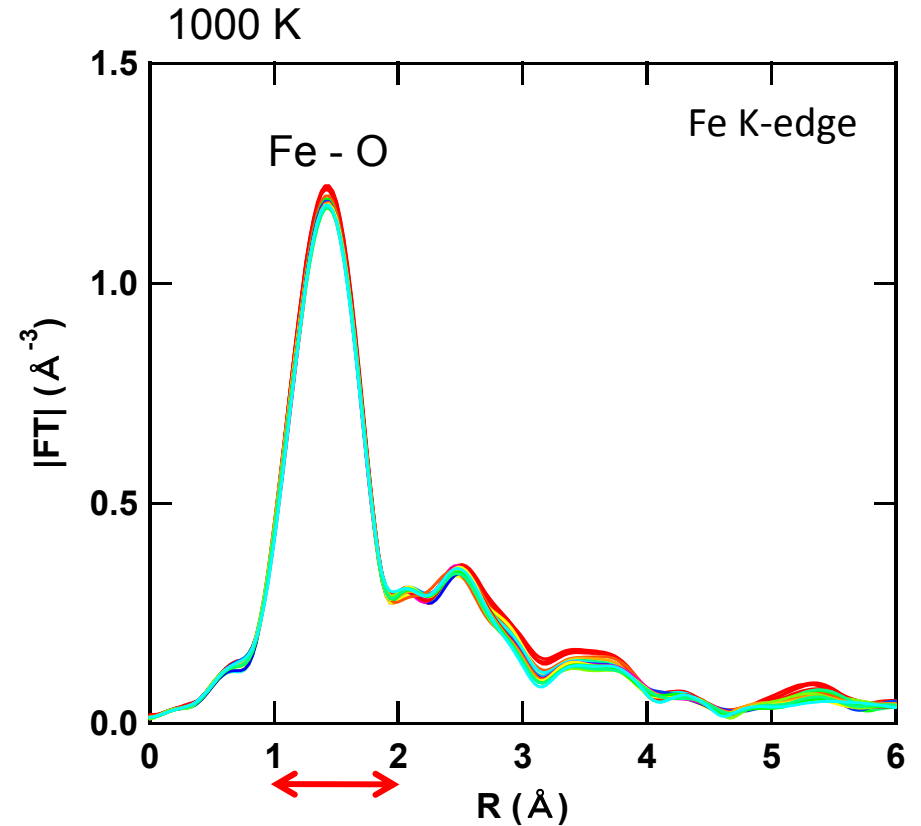
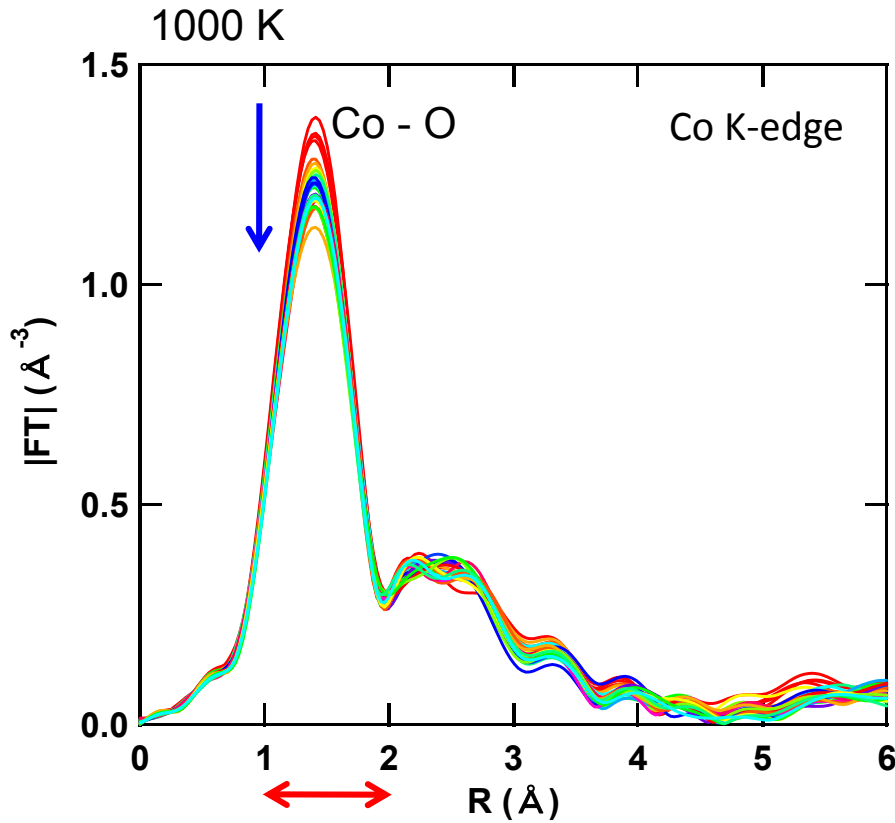


図 動径分布

## XAFS

## —結果、動径分布のFitting—

Co,Fe-Oピーク(動径分布:1-2Å)をArtemisを用いてFittingし、 $N$ (配位数を求める。)

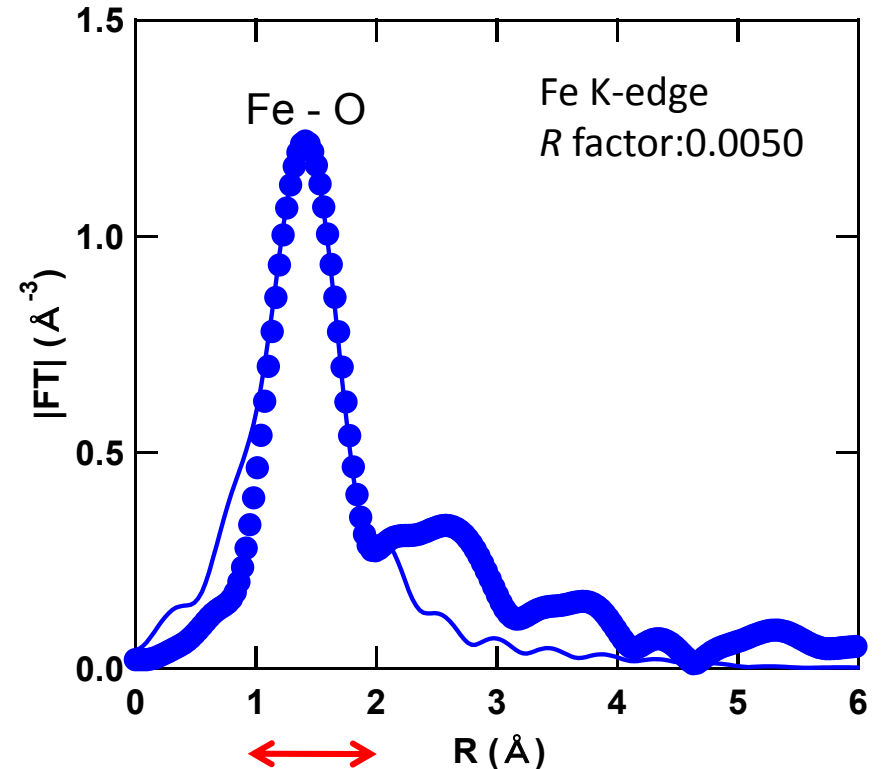
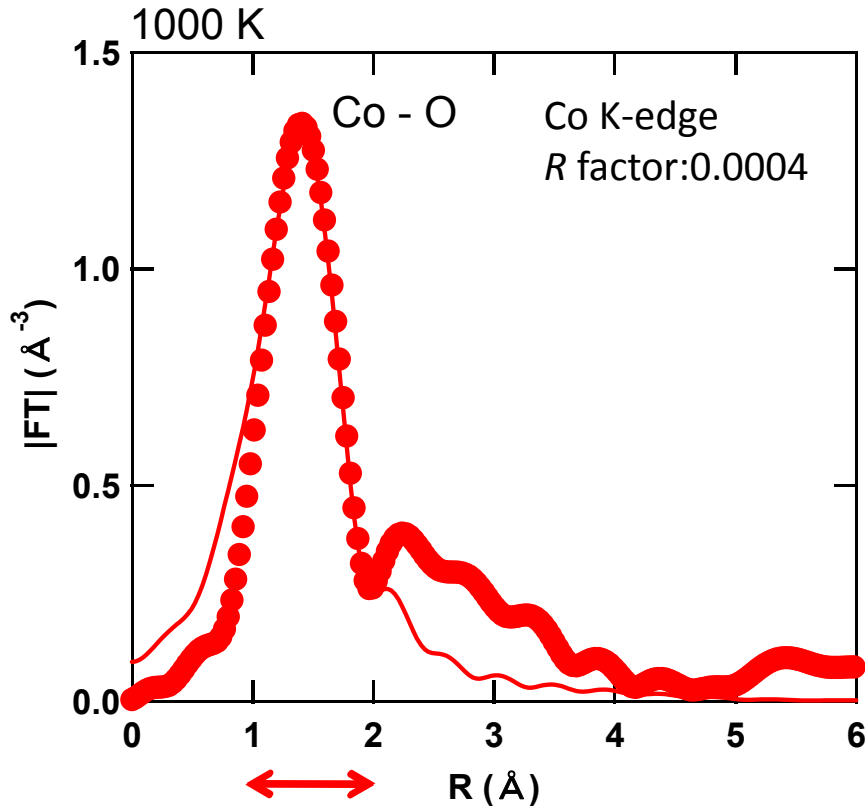


図 動径分布のFitting

$\sigma$ は最初の解析求め、固定。 $N$ と $\sigma$ は相関が強いため同時に最適化不可能

## XAFS

—結果、配位数、初期値を $N=6$ と仮定—

- ・Coの酸素の配位数が低下する。
- ・Feの酸素の配位数は若干低下する。
- ・温度依存性も確認できる。

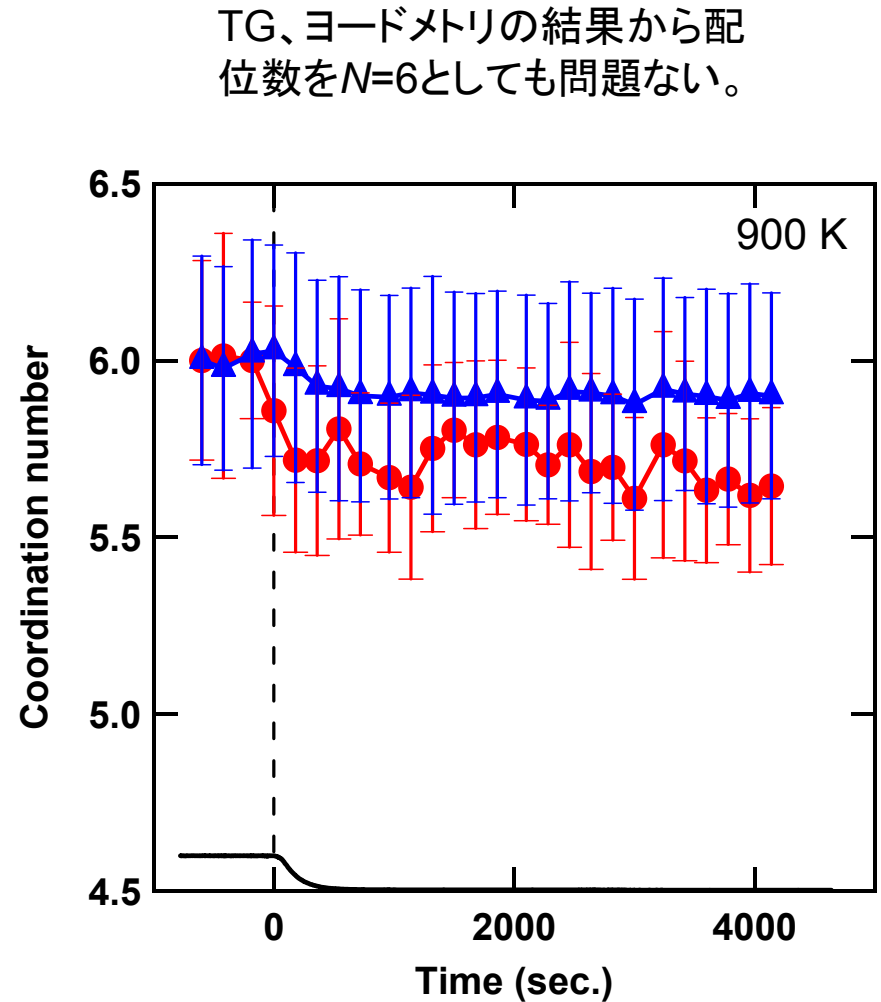
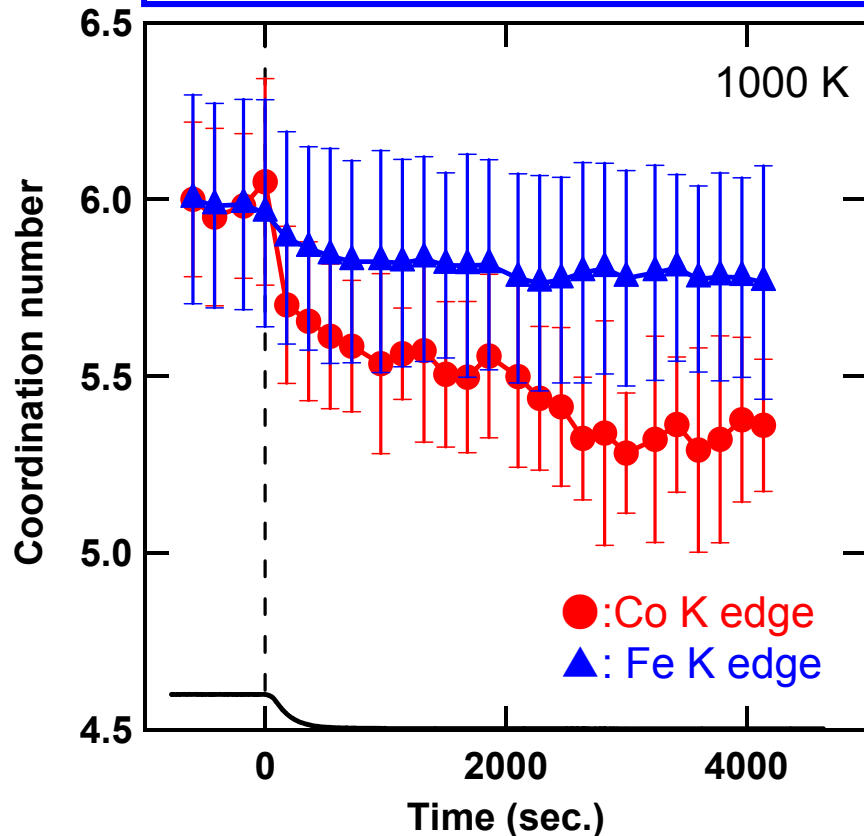


図 配位数の経時変化

# 内容

・固体酸化物型燃料電池(SOFC)

・モチベーション

・放射光X線の特徴、利

・放射光と中性子の比較

回折

・不純物分析

・複相解析

・リートベルト解析及び  
最大エントロピー法(ME)

X線吸収(XAFS)

・酸素拡散と局所構造

中性子準弾性散乱

・イオン拡散

まとめ

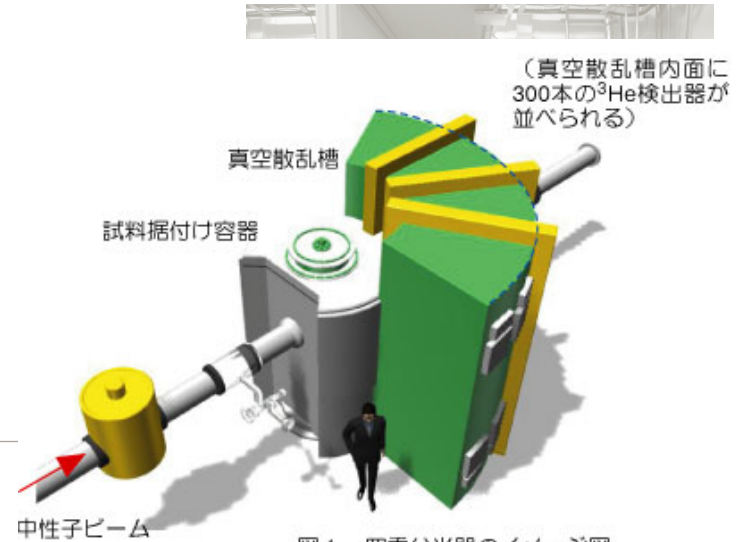
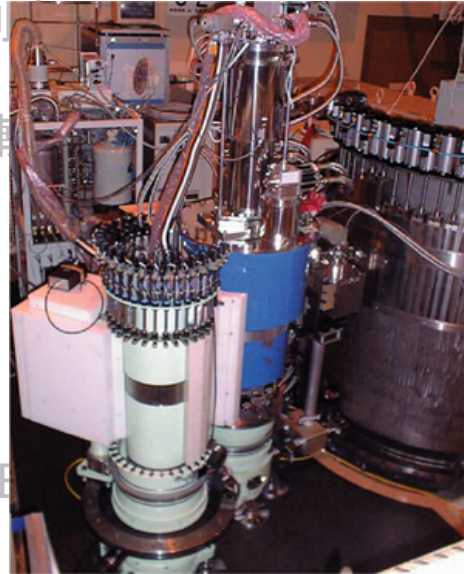
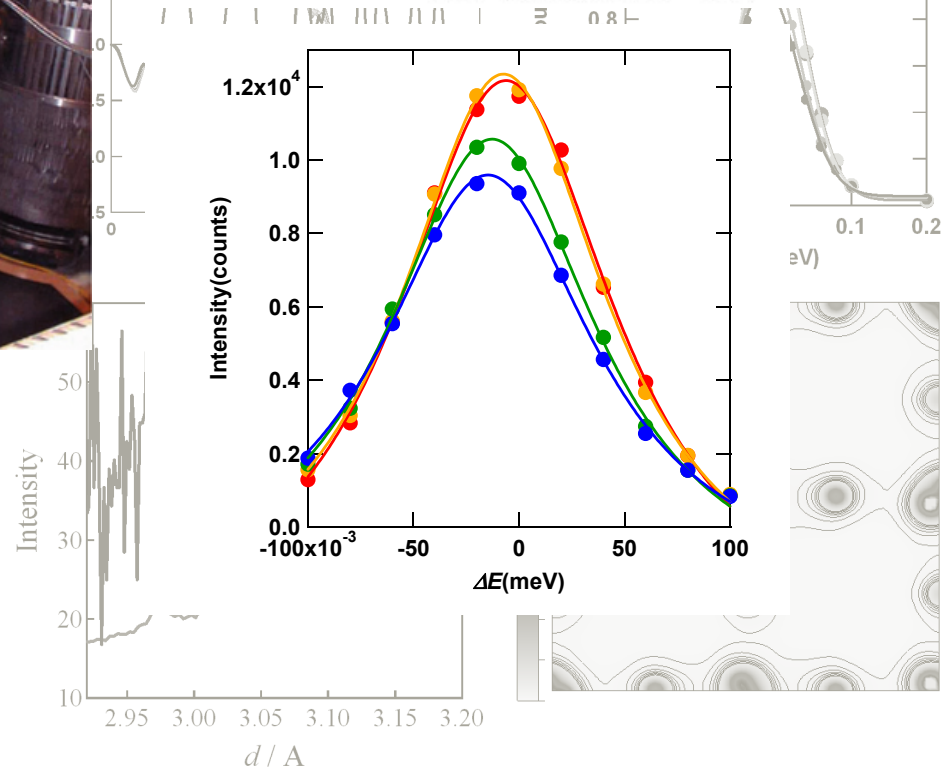
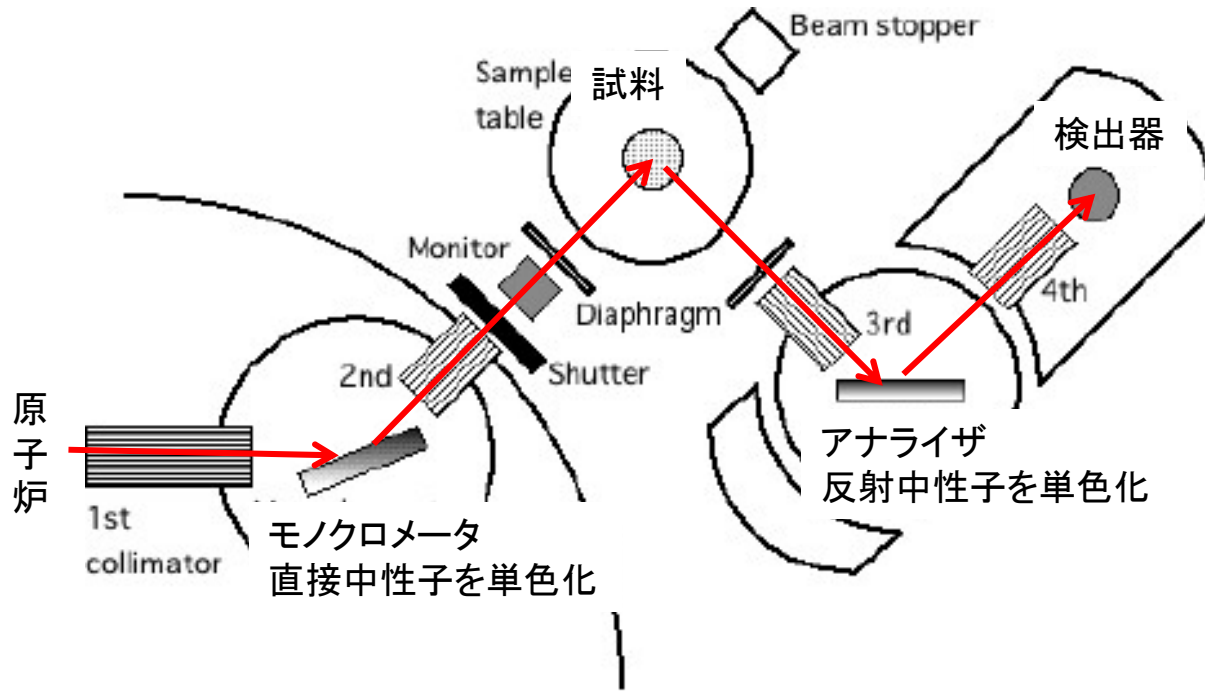


図1 四季分光器のイメージ図

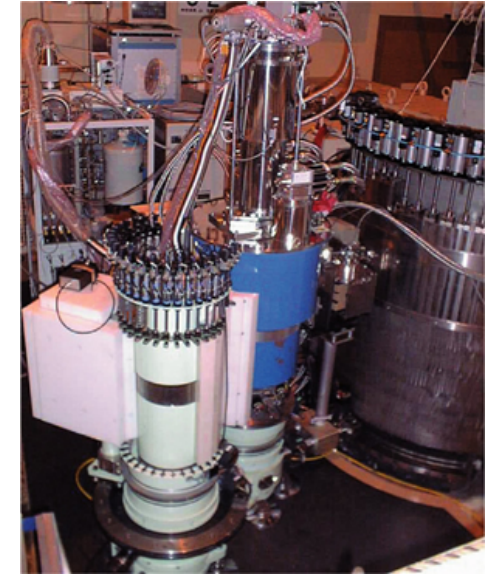


# 中性子準弾性散乱

— 三軸分光器による準弾性、非弾性散乱の測定、TOF型回折計で世界が変わる —



中性子三軸回折計の構造



三軸回折計(LTAS)

## 三軸回折計の特徴

- ・波長を変えた中性子を当てることができる。
- ・反射した中性子のエネルギー変化が見られる。
- ・格子振動、磁気励起などが観測できる。
- ・弾性散乱のみを取り出して見られる。

## 課題

- ・強度が弱い。とても20スキャンできない。
- ・分解能が悪い。0.05° は議論できない。
- ・レンジが狭い。0.5~数100meVを議論するためには装置を変えなければならない。
- ・一般の人はなかなか使えない。



# 中性子準弾性散乱

— 三軸分光器による準弾性、非弾性散乱の測定、TOF型回折計で世界が変わる —

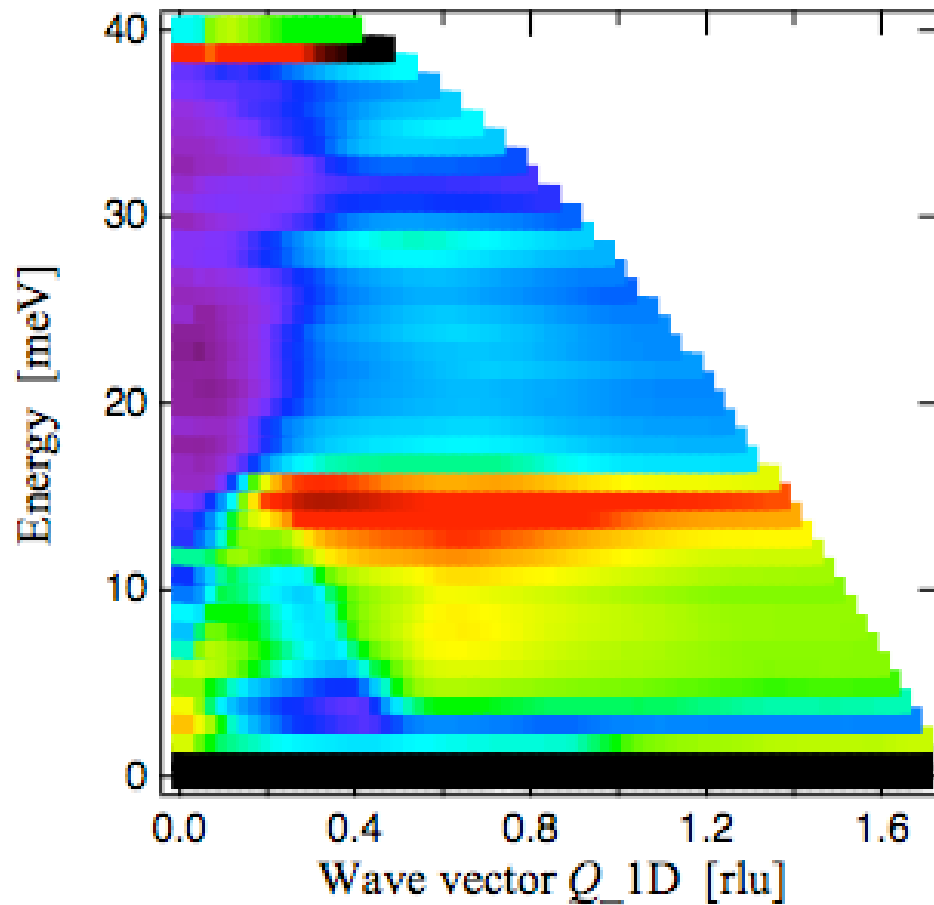
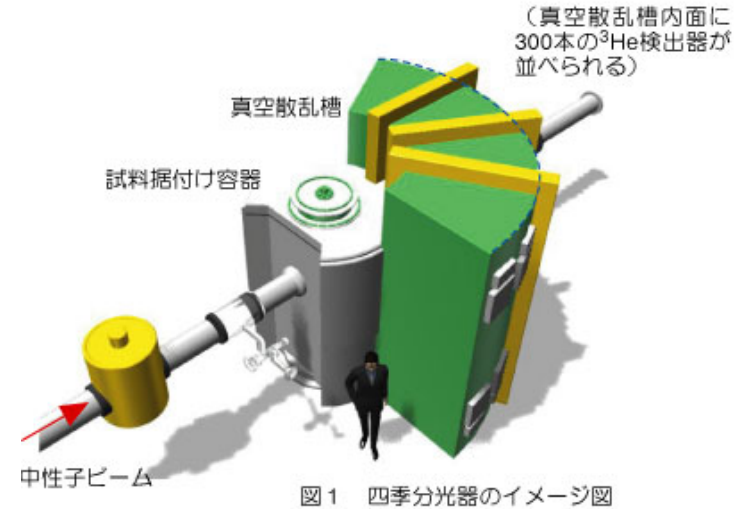


図 Q- $\Delta E$  mapping



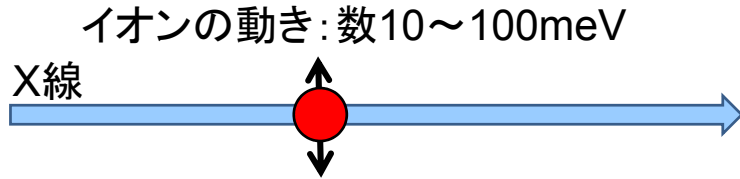
## J-PARC 四季分光器

- ・3軸回折計で何日かかるか分からないMappingが1日で測定。
- ・ダイナミックレンジは入射中性子のエネルギーで簡単にえられる。

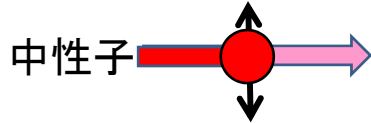
東北大・金材研・山田研究室  
研究室PR誌「しまもよう」より

## 中性子準弾性散乱

—プロトンの拡散係数を算出—



X線のエネルギー: 数10keV  
エネルギーが違いすぎて干渉困難



中性子のエネルギー: 数100meV  
エネルギーが近いので干渉可能

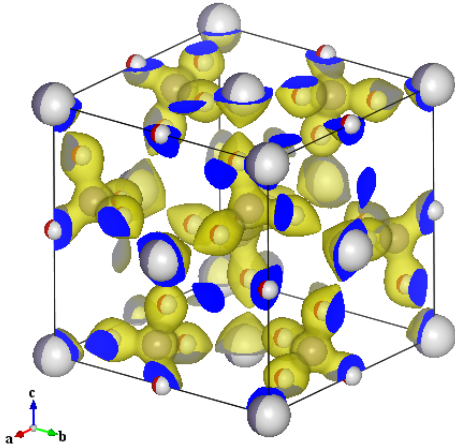


図 リン酸スズの結晶構造  
SPRING-8 BL02B2

H19年度中性子利用技術移転推進プログラム

FWHMが拡散係数に関係

$$\Gamma = 2\hbar \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 D$$

$\Gamma$ : 半値幅  
 $D$ : 拡散係数

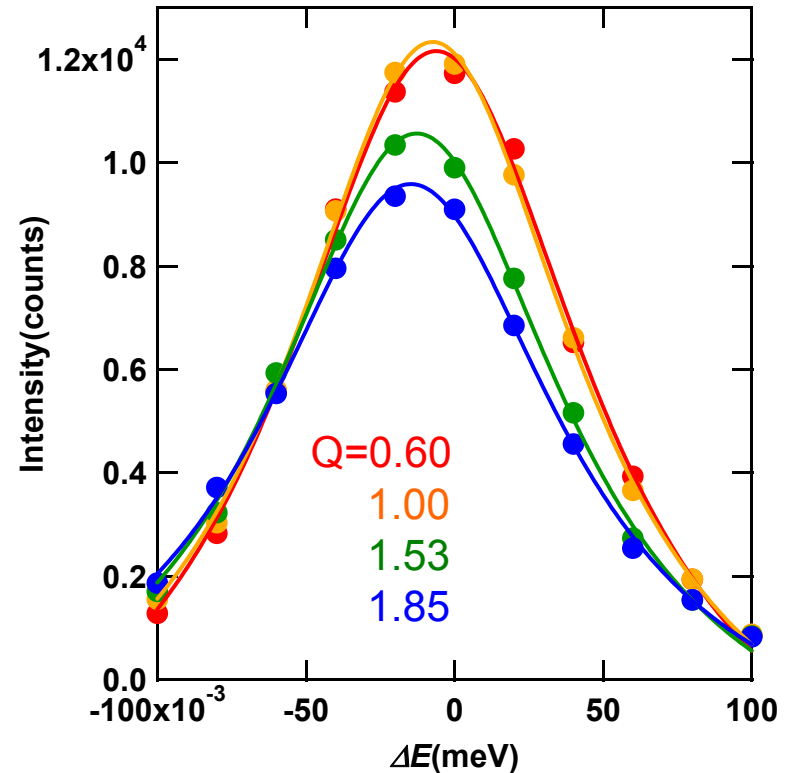
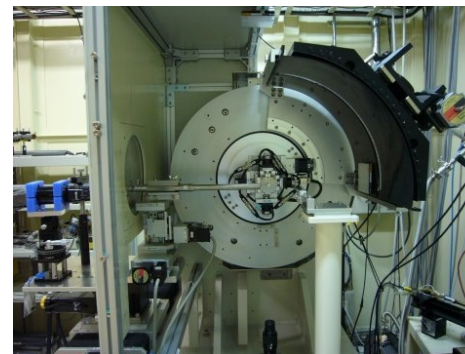


図 準弾性散乱のスペクトル  
JRR-3 LTAS  
温度依存性により活性化  
エネルギーを算出可能

# 内容

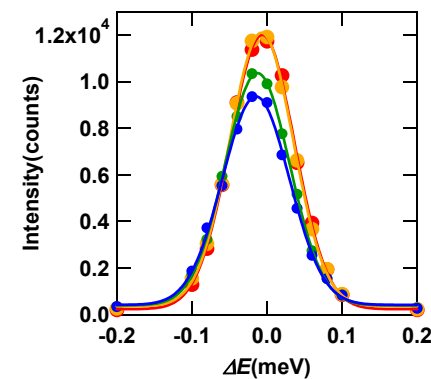
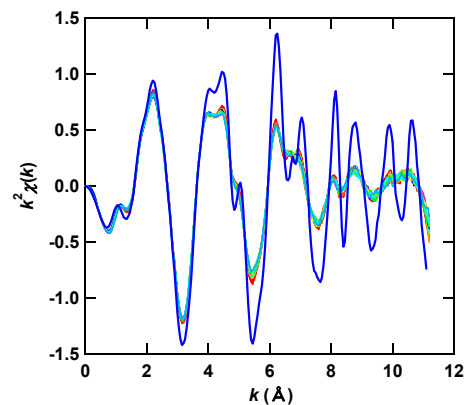
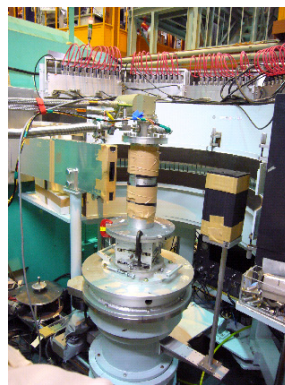
- ・固体酸化物型燃料電池 (SOFC)
- ・モチベーション
- ・放射光X線の特徴、利点 (SPring-8, BL19B2)



- ・放射光と中性子の比較

## 回折

- ・不純物分析
- ・複相解析
- ・リートベルト解析及び最大エントロピー法 (MEM)



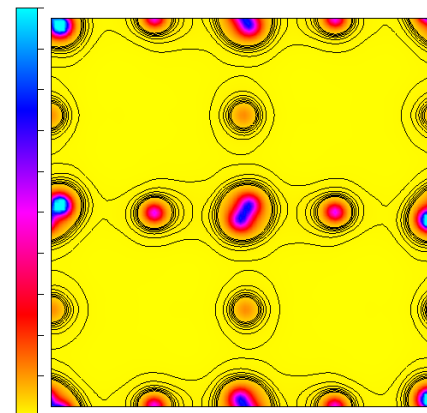
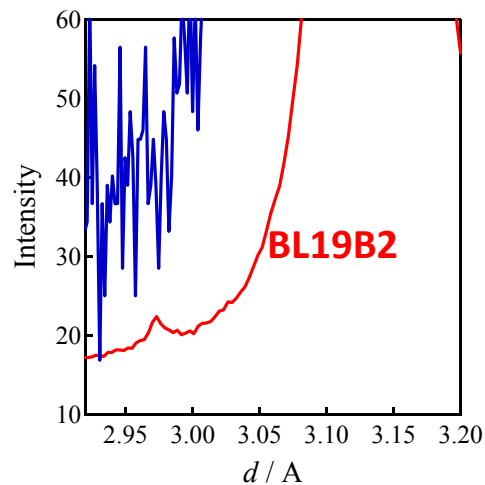
## X線吸収 (XAFS)

- ・酸素拡散と局所構造

## 中性子準弾性散乱

- ・イオン拡散

## まとめ



## まとめ

### 1.回折

放射光X線 (SPring-8, BL19B2)

- ・不純物分析(大強度、高S/N測定により0.02wt%まで議論が可能)
- ・複相解析(単色性が高い、ガウス分布がきれいなことで複雑な複相解析も可能)
- ・リートベルト解析(単色性、平行光、高エネルギーより精度の高い解析が可能)
- ・MEM(多くの構造因子から精密な電荷密度の議論が可能)

中性子 (JAEA,HRPD)

- ・軽元素の情報(干渉性核散乱長が原子番号に依存しない)
- ・デバイ・ワラー因子の議論(中性子の強度が $2\sin\theta/\lambda$ に依存しない)

### 2.XAFS (SPring-8, BL14B2)

- ・元素毎の情報(各元素の吸収端での測定)
- ・反応プロセスの議論(高温、雰囲気変化による*In-situ*測定が可能)
- ・時分解測定(高輝度による測定時間の短縮が可能)

### 3.中性子準弾性散乱 (JAEA,LTAS,TAS1,TAS2)

- ・イオン拡散係数の直接観測(中性子の低エネルギーを利用)

## 採択課題(SOFC関連)

### 重点産業利用課題(8件)

BL02B2

課題番号: 2007A1890

「固体酸化物燃料電池(SOFC)電解質材料の原子変位パラメータ温度依存性の考察」

BL19B2

課題番号: 2007B1915

「固体酸化物型燃料電池(SOFC)空気極材料のリートベルト、MEM解析による原子変位パラメータ、電子密度分布の温度依存性の考察」

課題番号: 2008A1779

「プロトン伝導体のリートベルト、MEM解析によるプロトン拡散挙動の考察」

課題番号: 2008B1877

「MEM解析による固体酸化物型燃料電池材料の長期アニールにおける安定性の考察」

課題番号: 2009A1797

「固体酸化物型燃料電池および硫黄サイクルハイブリッド用電極材料向けTi系酸化物の結晶構造、電荷密度の考察」

BL14B2

課題番号: 2008A1780

「固体酸化物型燃料電池(SOFC)空気極材料の高温におけるA,Bサイトの酸素配位数、金属-酸素結合長の考察」

課題番号: 2008B1896

「XAFSによる固体酸化物型燃料電池材料の酸素拡散挙動の考察」

BL43IR

課題番号: 2009B1837

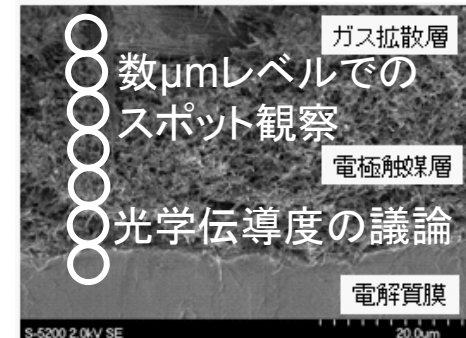
「赤外分光法を用いた固体酸化物型燃料電池材料の劣化挙動の考察」

### 成果公開優先利用課題(1件)

BL19B2

課題番号: 2009B1003

「低純度原料を用いた固体酸化物型燃料電池材料の合成検討における低純度原料、合成された材料の構造解析及び不純物の定量」(NEDO)



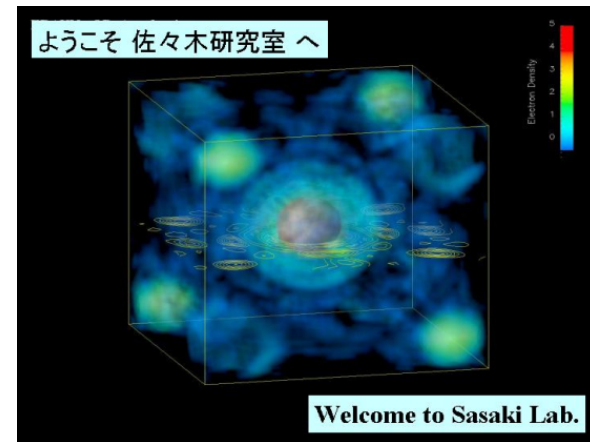
## 謝辞

## X線、中性子

・佐々木教授(東工大)・奥部助教(東工大)

## RIETAN-FP, PRIMA, VESTA

・泉氏(NIMS)・門馬氏(NIMS)



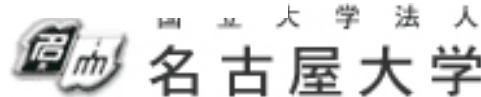
## X' Pert High Score Plus

・前原氏(PANalytical)



## リートベルト/MEM解析

・池田氏(名大)



## XAFS、X線回折

・中山准教授(名工大)



## 放射光X線回折、XAFS測定

・白崎氏(AGCセイミケミカル)  
・西田氏(AGCセイミケミカル)  
・富田氏(AGCセイミケミカル)

**AGC** AGCセイミケミカル株式会社

## アニール試料提供

・森氏(電中研)



## 中性子回折測定および実験結果の議論

・井川氏(原子力機構)



## 放射光X線回折、XAFS測定および実験結果の議論

・大坂氏(JASRI)  
・松本氏(JASRI)  
・大淵氏(JASRI)  
・平山氏(JASRI)  
・本間氏(JASRI)  
・廣沢氏(JASRI)



**AGC** AGC SEIMI CHEMICAL CO.,LTD.