

SPring-8ガラス・セラミックス研究会(第1回)

in situ XAFSを用いた酸化物セラミックス材料の研究 — 燃料電池特性としての酸素拡散と安定性 —

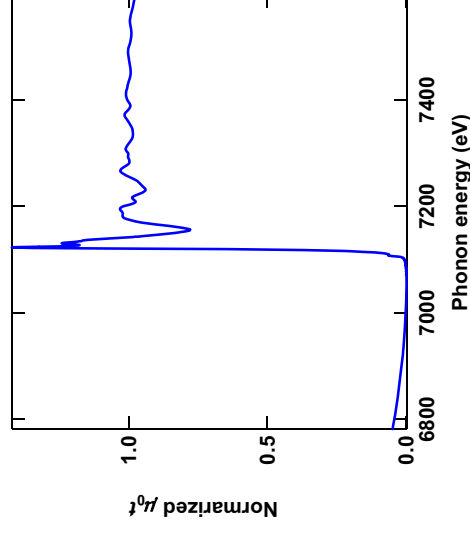
AGCセイメイケミカル株式会社 伊藤孝憲



SPring-8



産業利用 II ビームライン
BL14B2



X線吸収スペクトル

内容

- モチベーション
- X線吸収 (XANES、EXAFS)
- *in-situ* X線吸収スペクトル
- EXAFS解析
- 結果 (吸収端、動径分布、配位数)
- まとめ
- 課題



産業利用Ⅱビームライン
BL14B2

モチベーション

一局的な酸素の動的情報を得たい

- ・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。

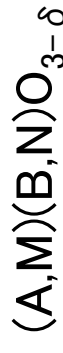
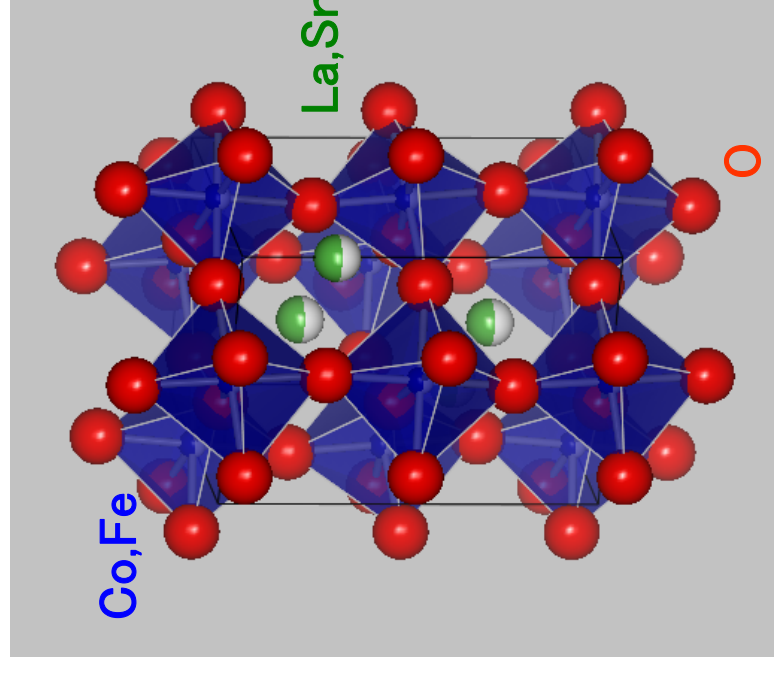
サンプル(今回はCo,Feを測定)

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

今回はサンプル+窒化ホウ素(BN)、厚さ0.3mm

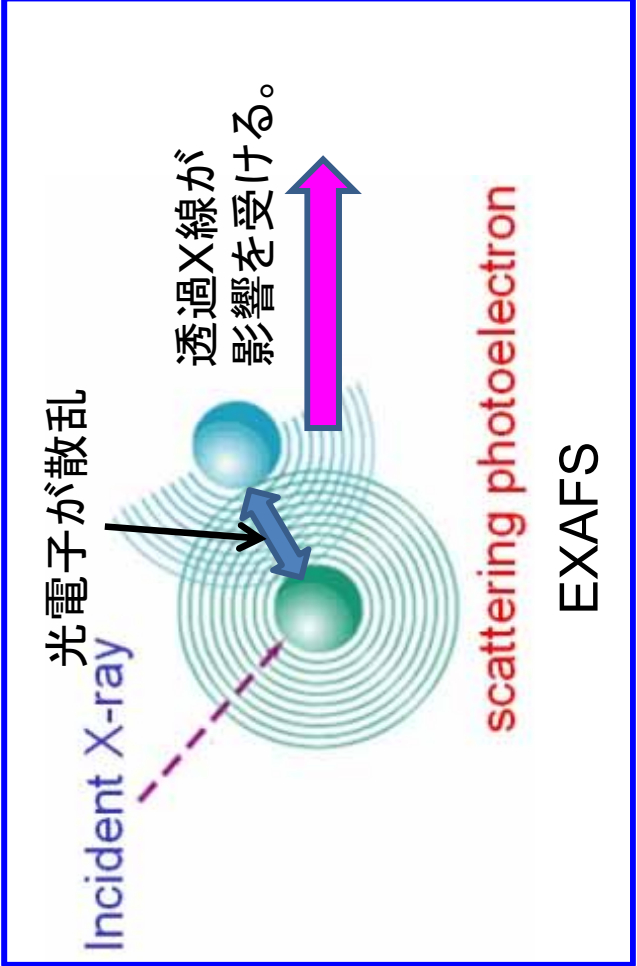
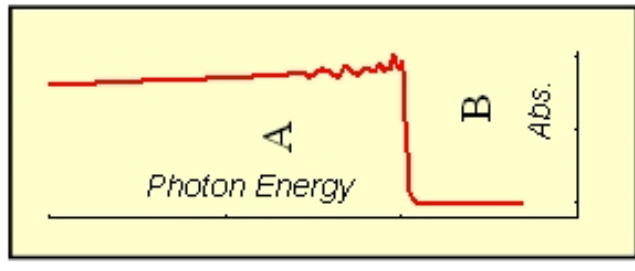
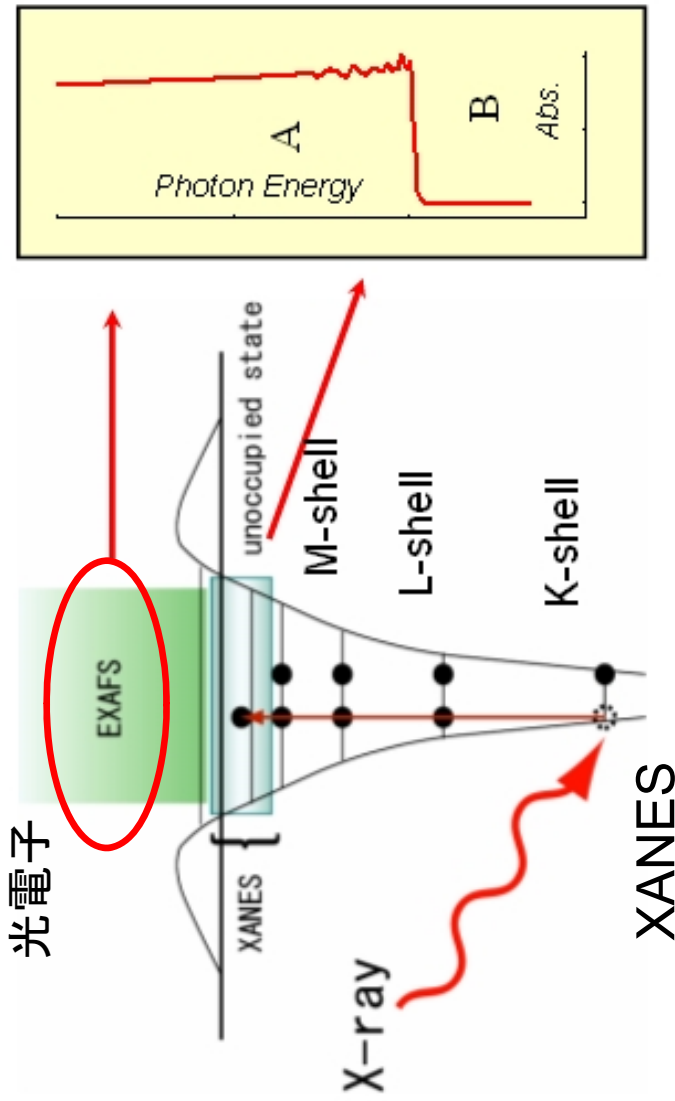
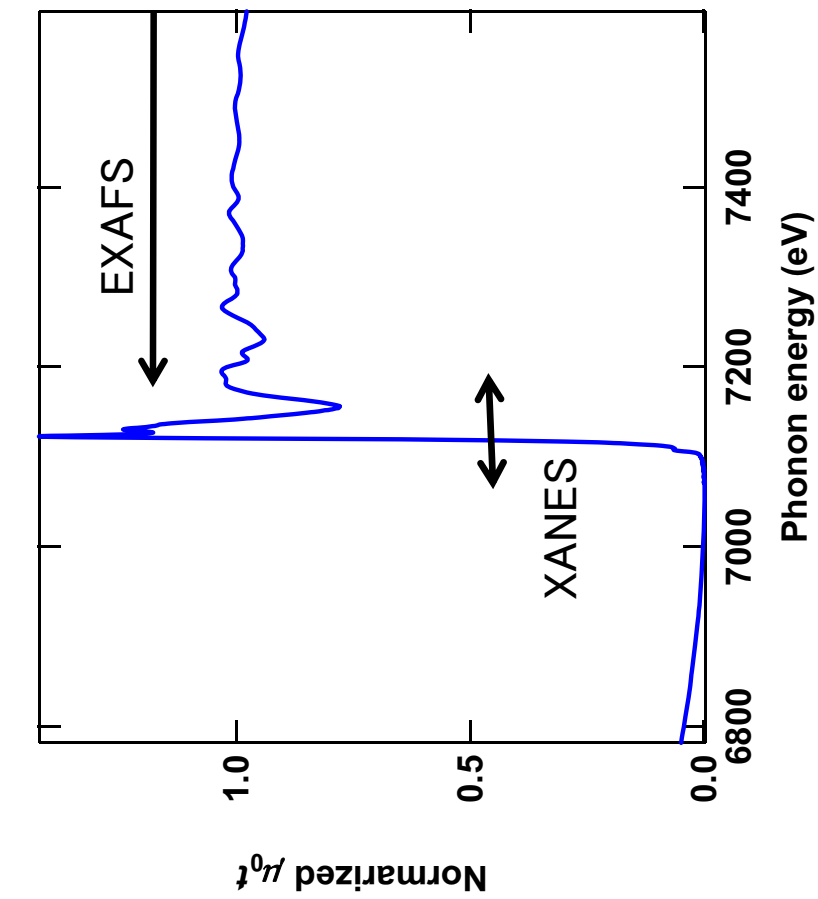
BNの影響など把握していない。焼結体切り出し研磨等行ったがNG。
理想的には厚さ10 μm 程度。測定に関しては課題が多い。

SPring-8重点産業利用課題：2008B1896 BL14B2



X線吸収

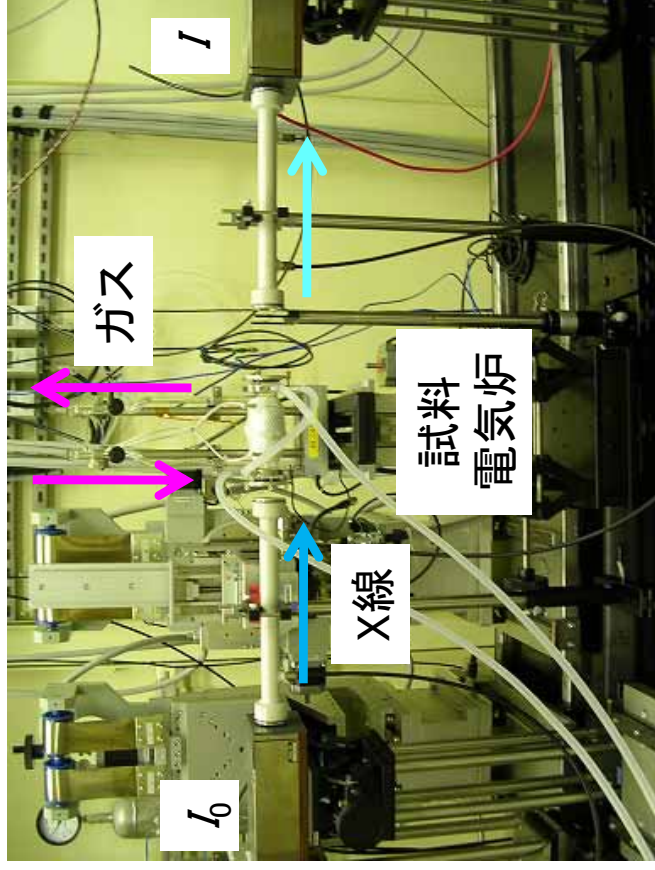
—XANES, EXAFS—



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。

in-situ X線吸収
一酸素圧変化における価数、動径分布変化がわかる一



測定方法
BL14B2

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(ファイアー
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)

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

μ : 吸収係数

t : サンプルの厚さ

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

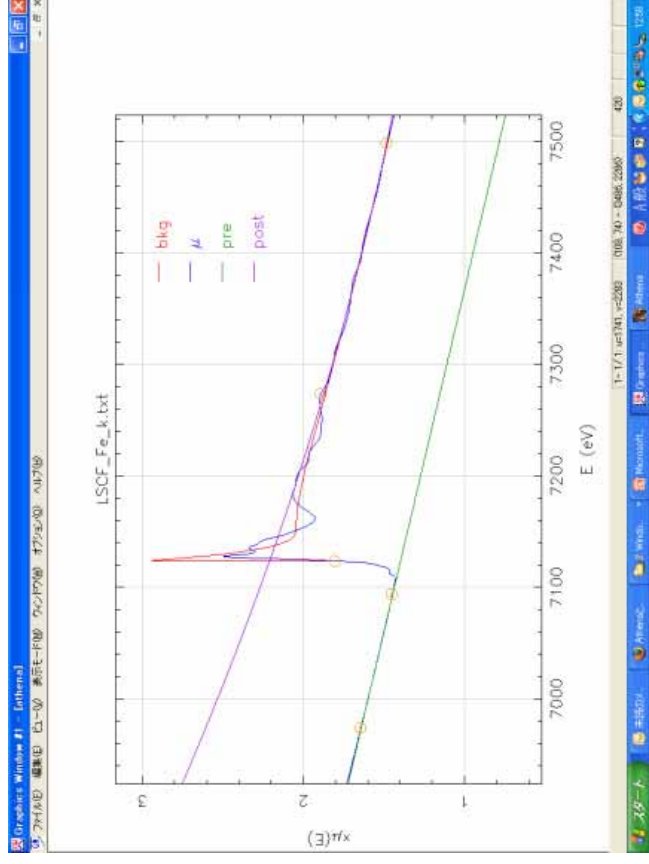
$\chi(k)$: EXAFS振動

μ : 吸収係数

μ_{pre} : 吸収端以下のバックグラウンド

μ_{post} : 吸収端以上のバックグラウンド

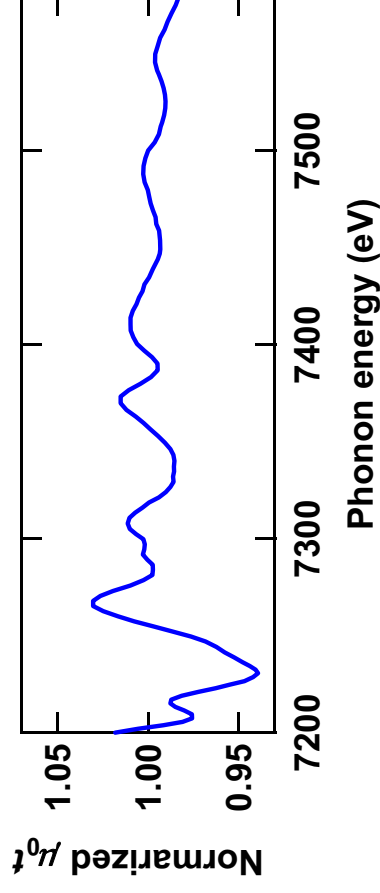
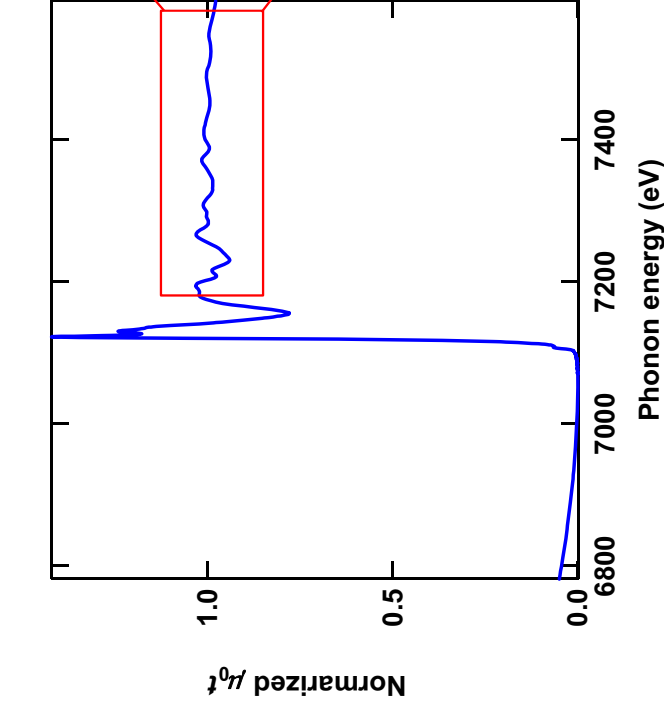
μ_0 : 吸収端でのギヤップ



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

σ_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

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

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

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

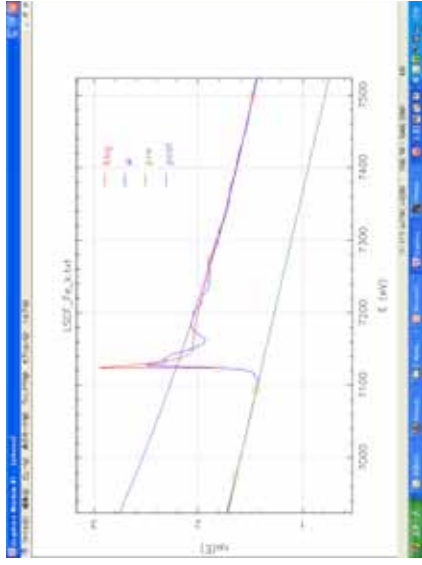
N_j 、 σ_j 、 r_j は最小二乗法により精密化

EXAFS解析

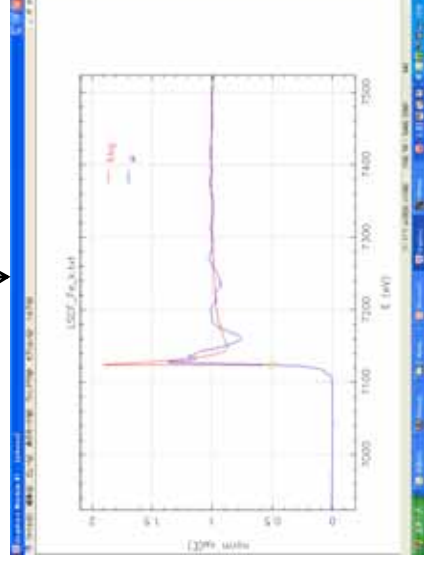
ー解析プロセスー

1. Athenaで処理

- ・吸収端前後のバックグラウンド

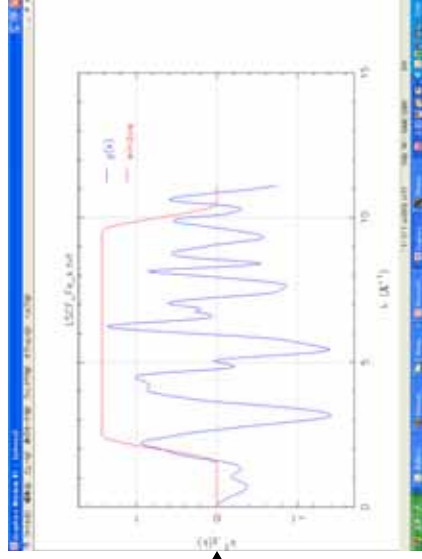


- ・規格化

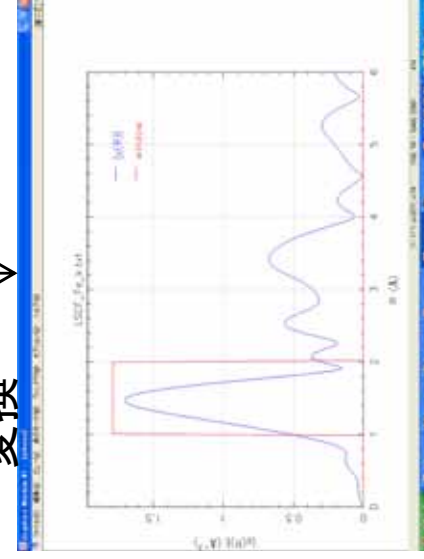


- ・XANESスペクトル

- ・EXAFS振動の抽出



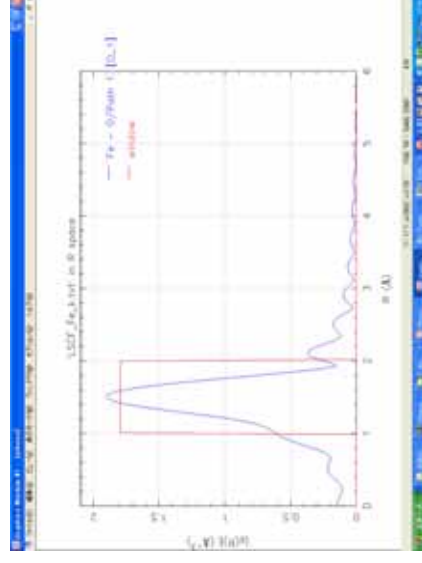
- ・フーリエ変換



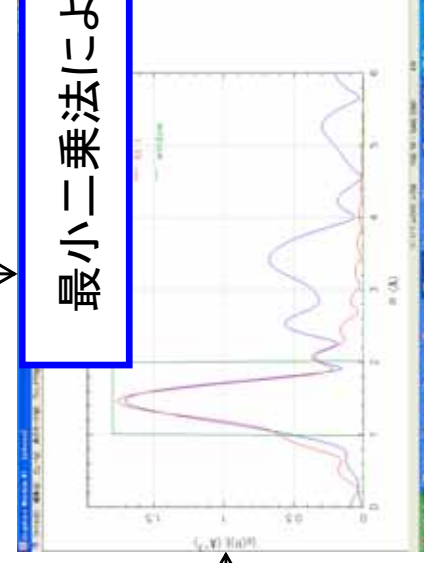
- ・動径分布

2. ArtemisでFitting

- ・結晶構造を入力しFEFF計算



- ・最小二乗法によりFitting



今回はR空間（動径分布）でFitting
R範囲を限定して逆フーリエ変換してFittingし
てもよい。Q空間でのFittingは必ず確認する。

結果

—EXAFS振動、室温、高温還元比較—

振動位置が変化していない。ピーク強度が
デバイワラー因子により小さくなっている。
→試料の分解などははない。

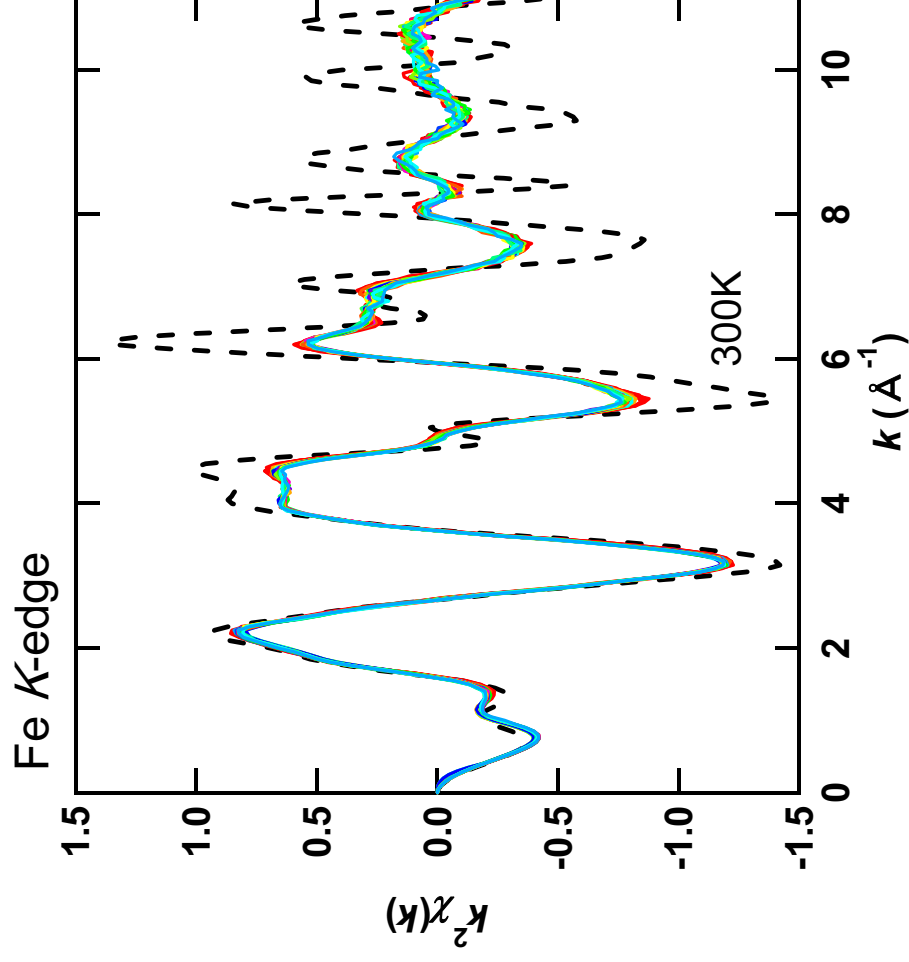
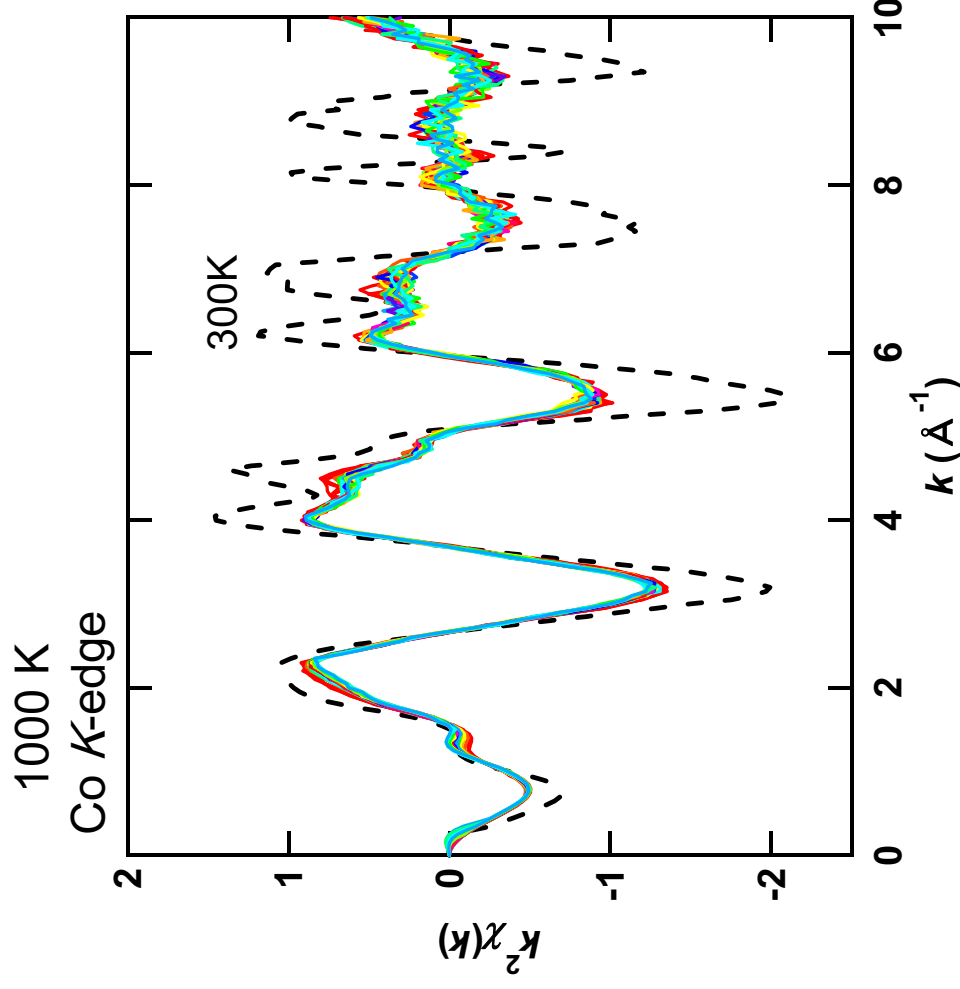


図 EXAFS振動

結果

—動径分布、室温、高温還元比較—

振動位置が変化していない。ピーク強度が
デバイワラー因子により小さくなっている。
→試料の分解などははない。

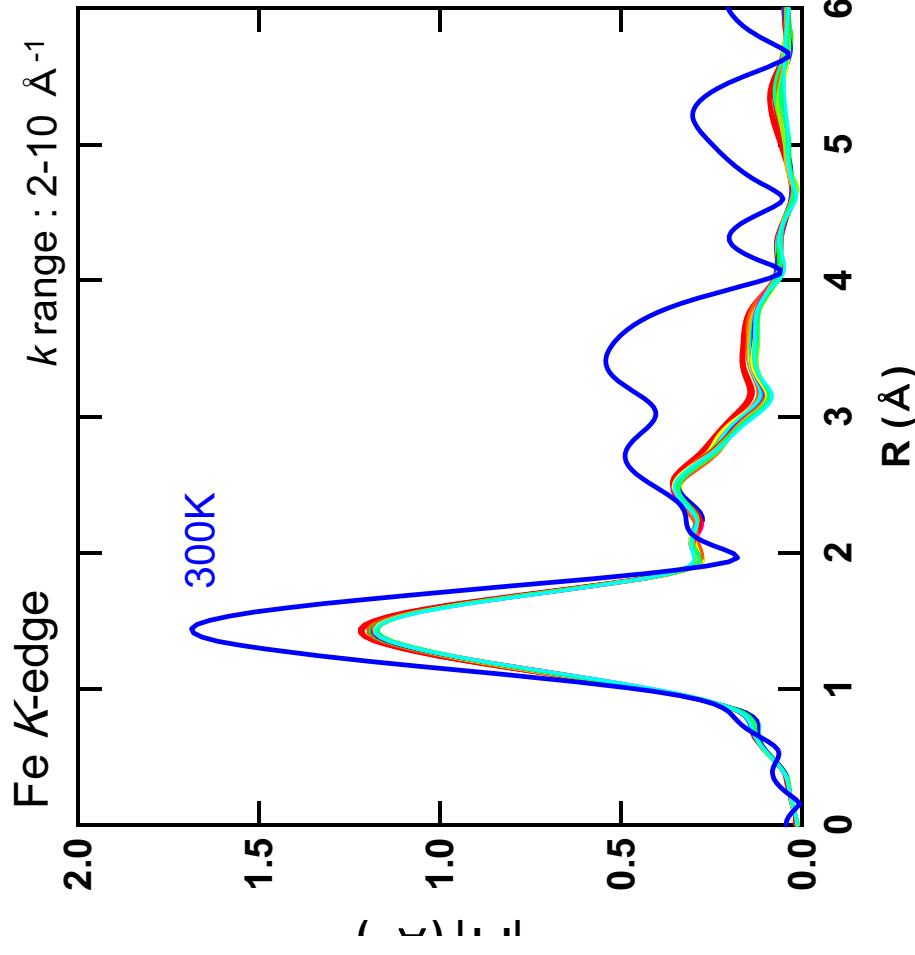
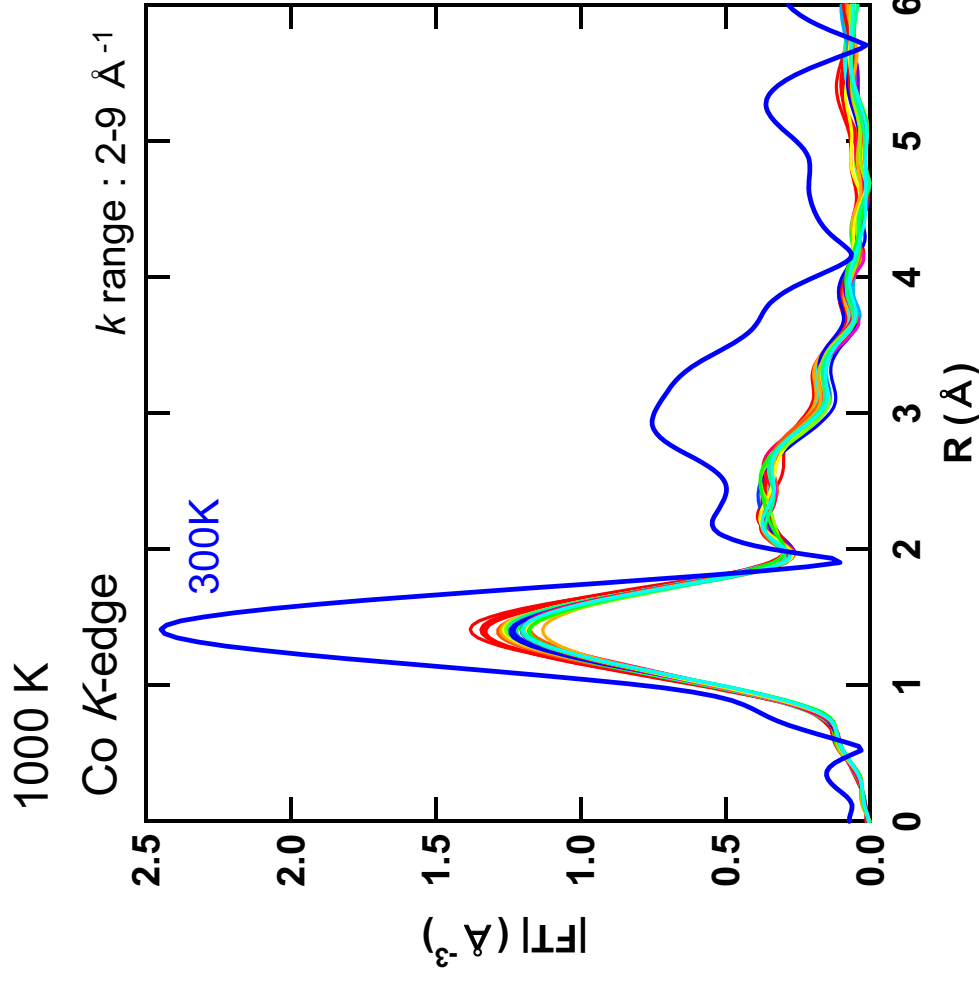


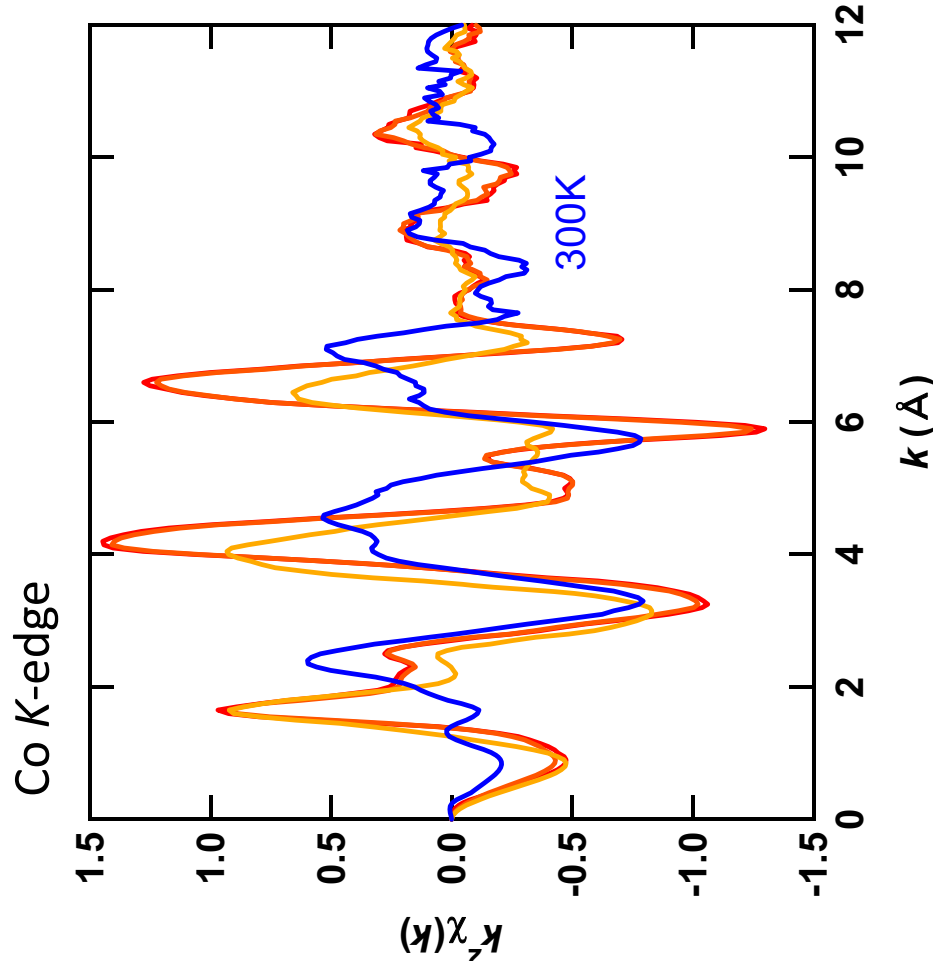
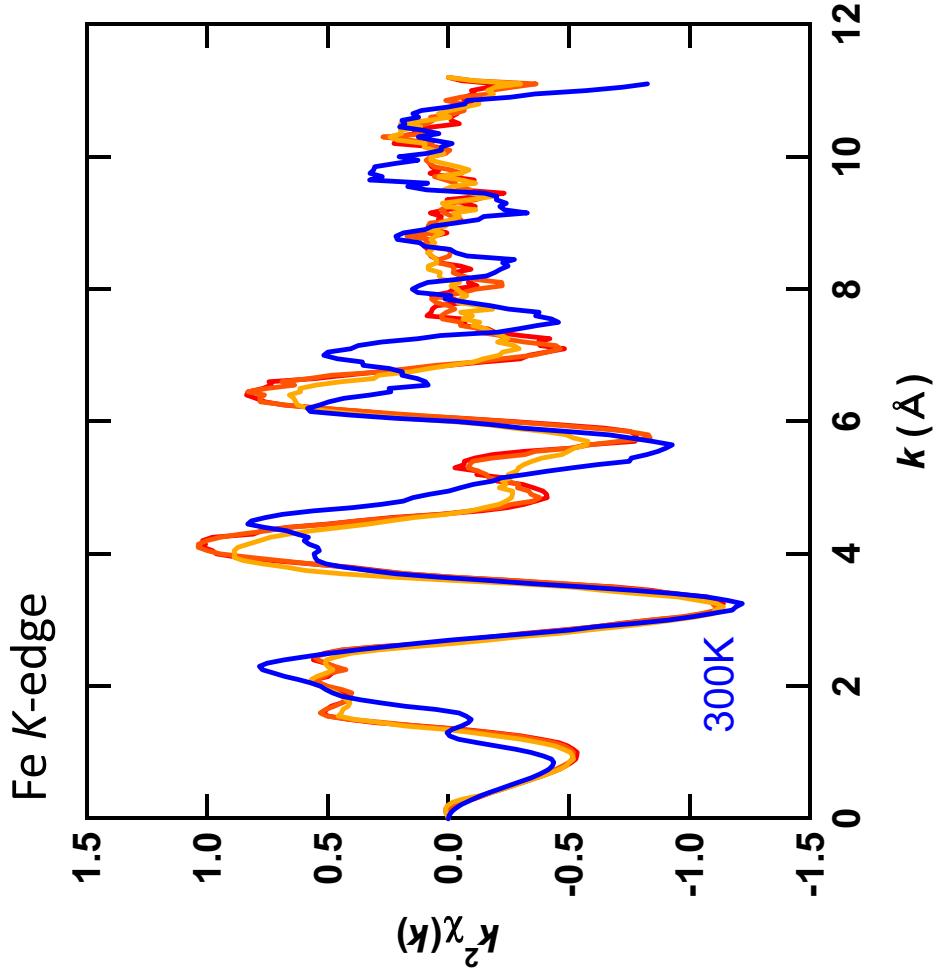
図 動径分布

結果

—EXAFS振動、室温、高温還元比較、BSCF—



1000 K



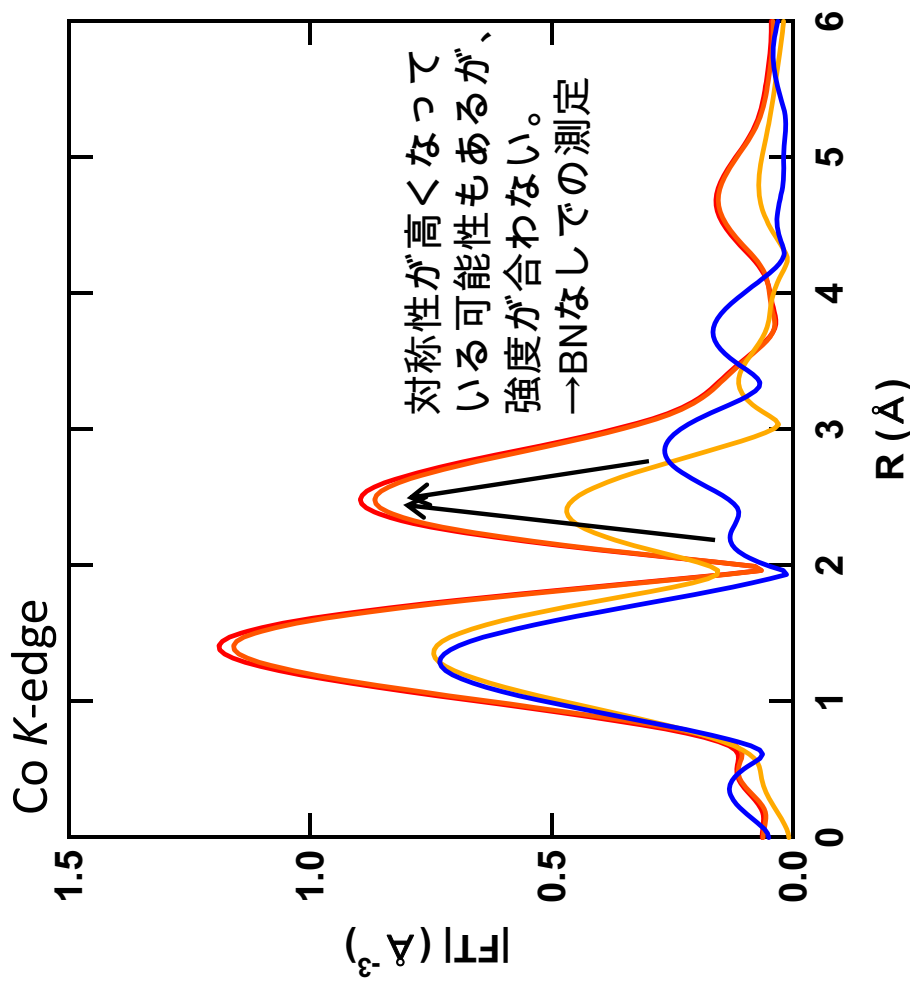
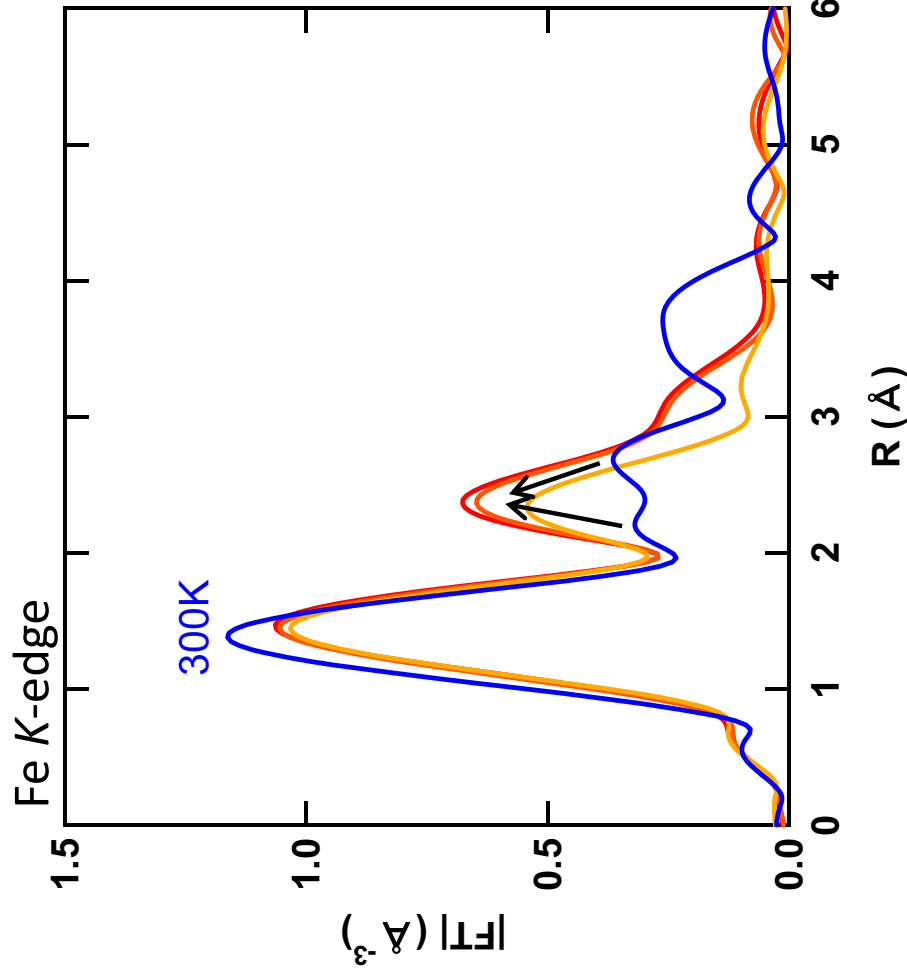
多分、試料が分解している。 k の違う振動が出てきている。対称性が高くなってきていることも考えられるが、追加実験が必要。

結果

—動径分布、室温、高温還元比較、BSCF—



1000 K



2.3Å付近はCoまたはCoOの可能性が大きい。

結果
—吸収端、低価数へ変化—

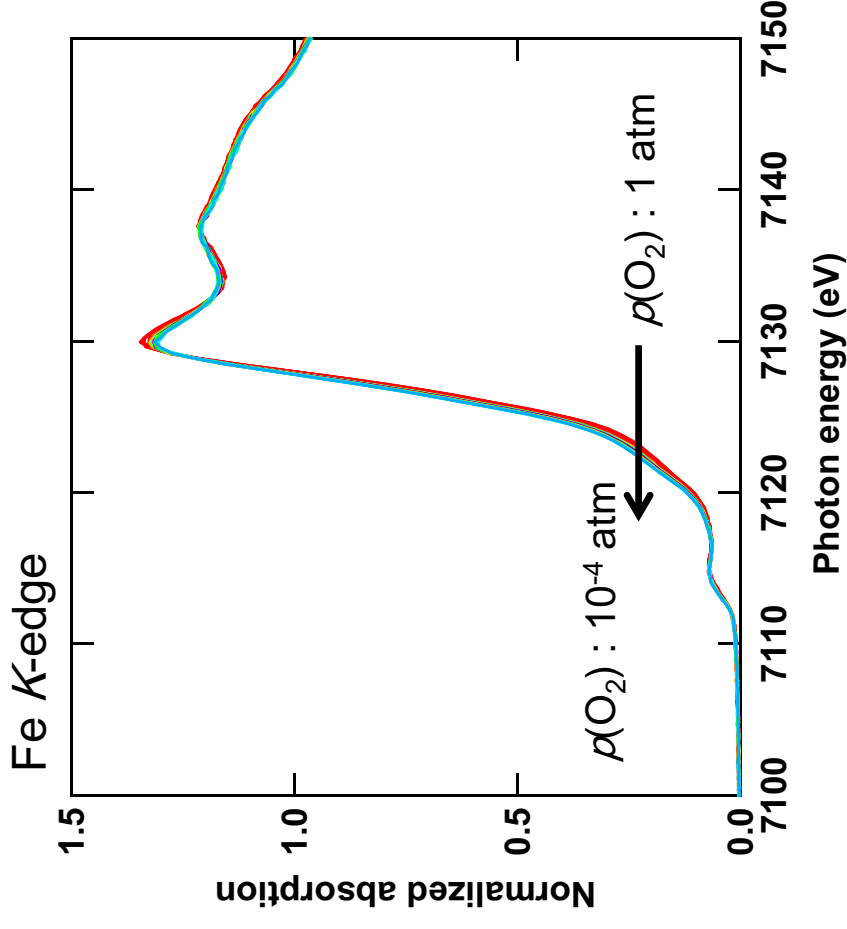
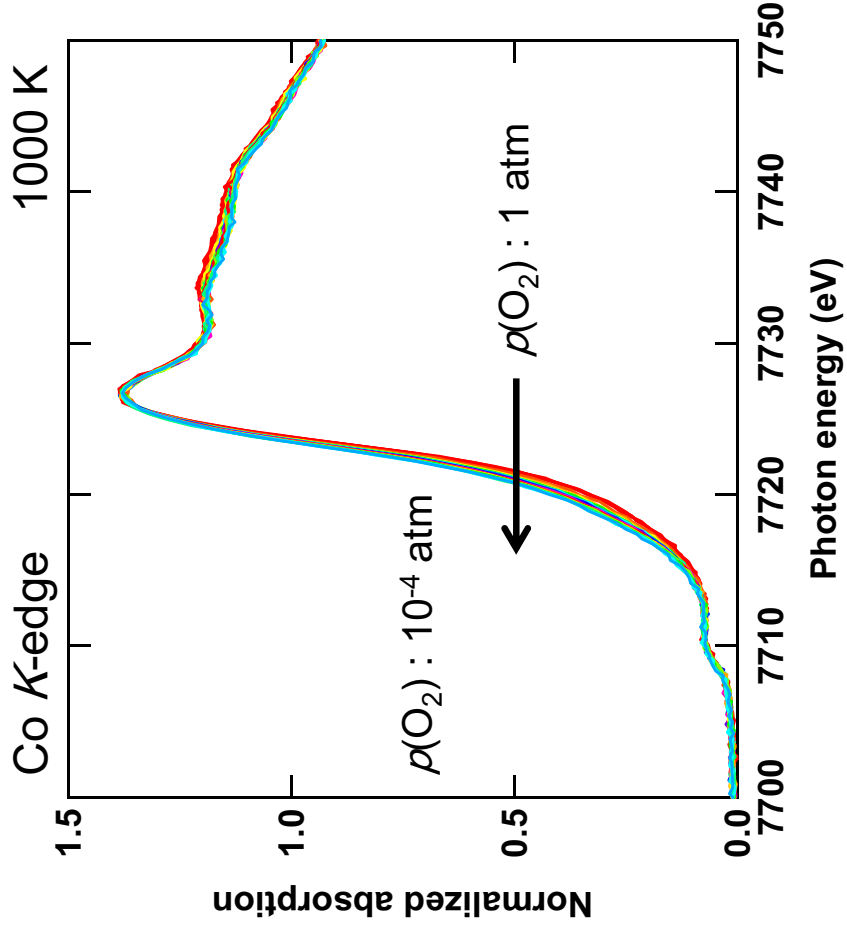


図 Co, Fe K吸収端

結果
— 吸収端、低価数へ変化 —

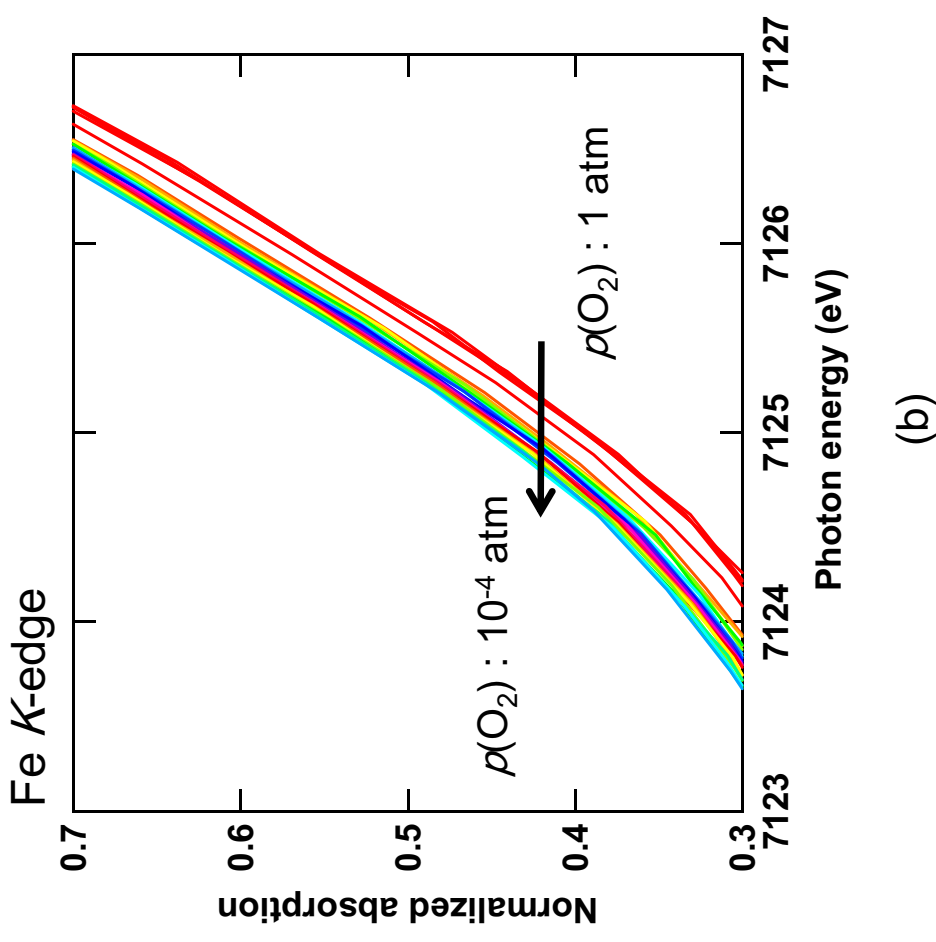
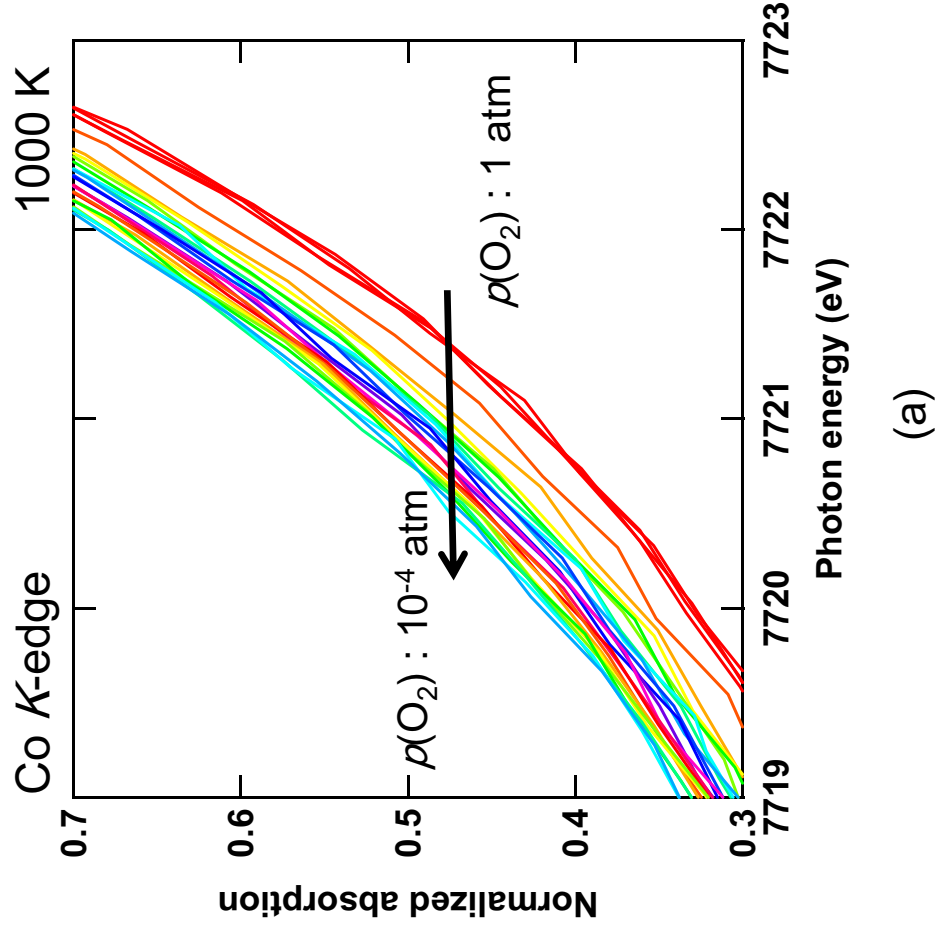


図 Co, Fe K吸収端 (拡大図)

結果

— 吸収端、Coの方が変化量が大きい —

1000KでCoの E_0 が大きく変化する。

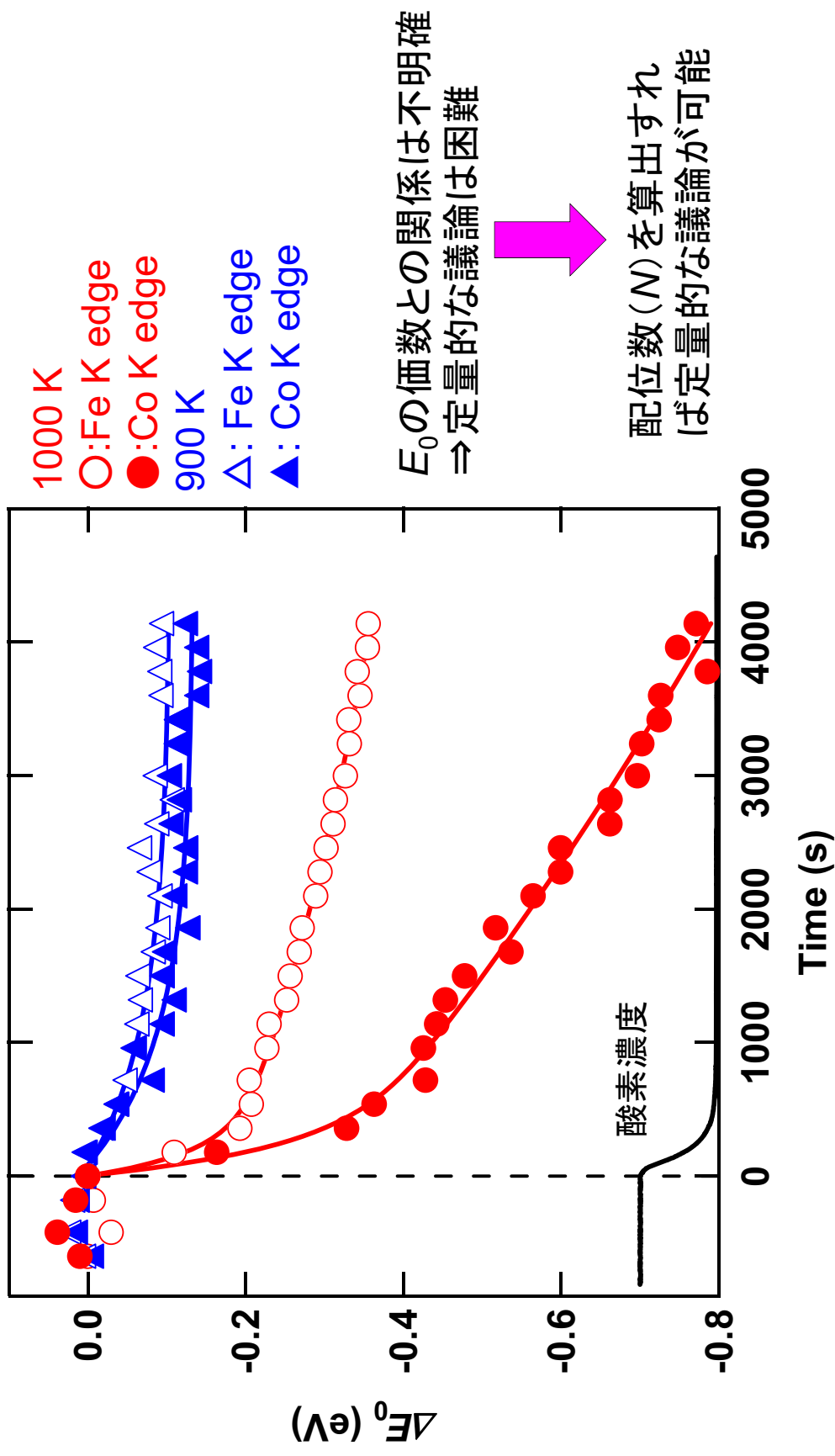


図 吸収端の経時変化

* $\Delta E_0 = E_0(t) - E_0(\text{time}: 0 \text{ s})$

XAFS

—結果、吸収端、対称性の変化—

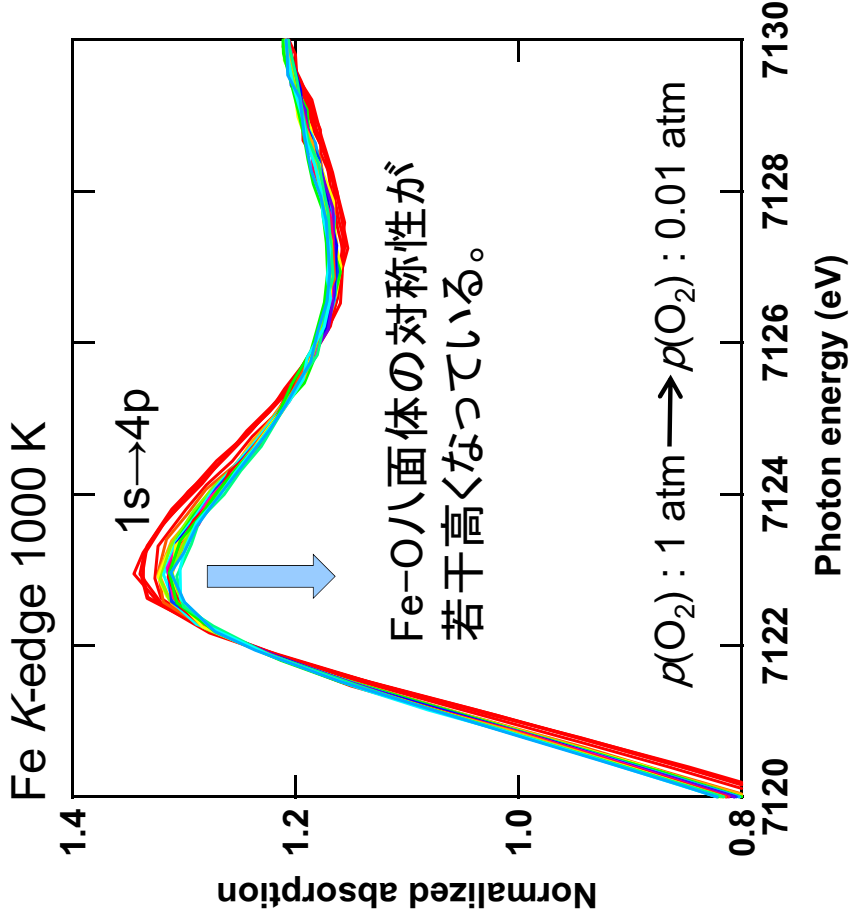


図 Fe吸収端のXANESスペクトル

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

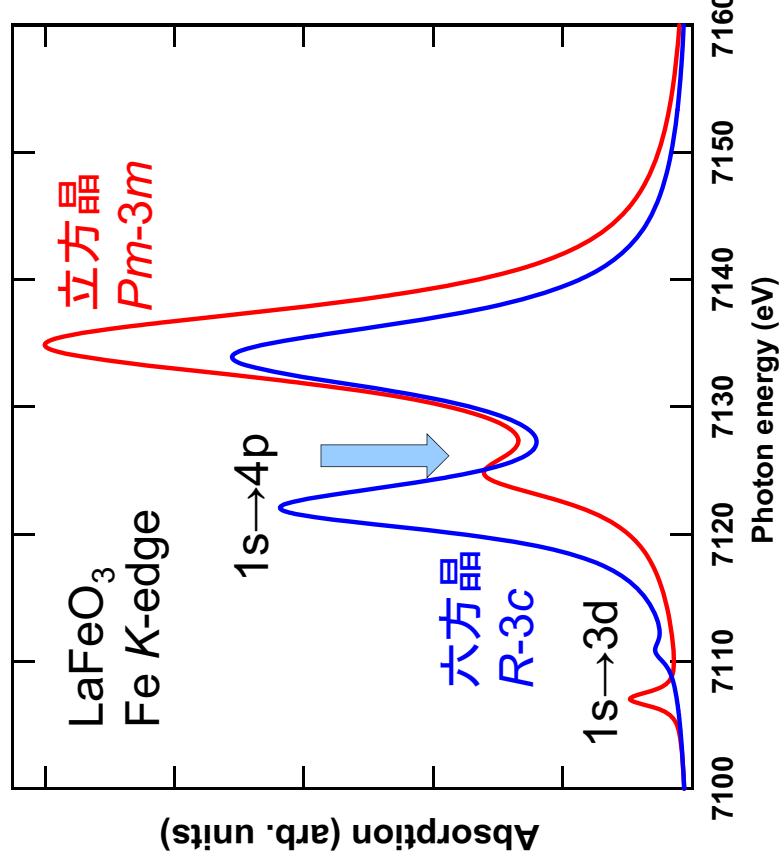
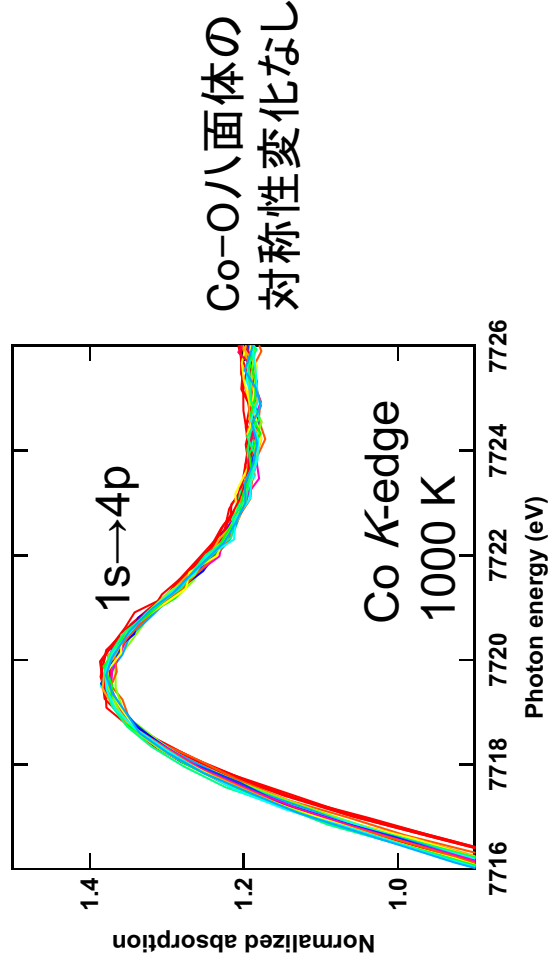


図 第一原理計算による吸収スペクトル

(平面波基底、EELS : 電子エネルギー損失)

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
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。

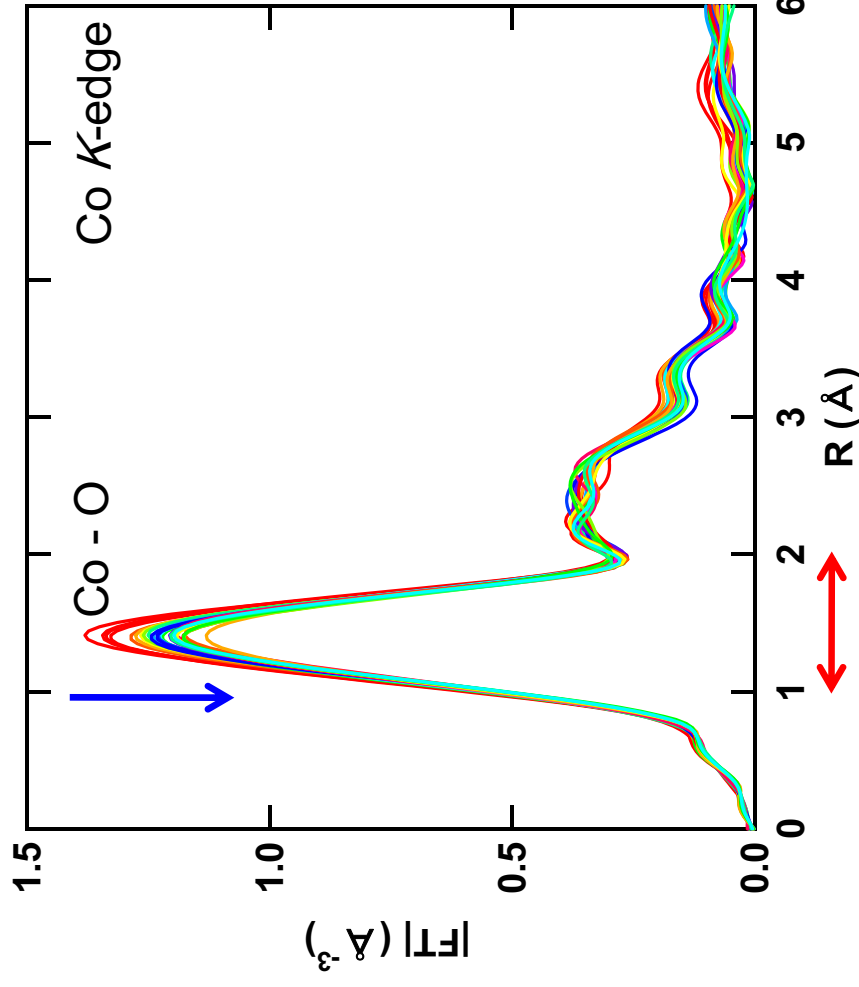
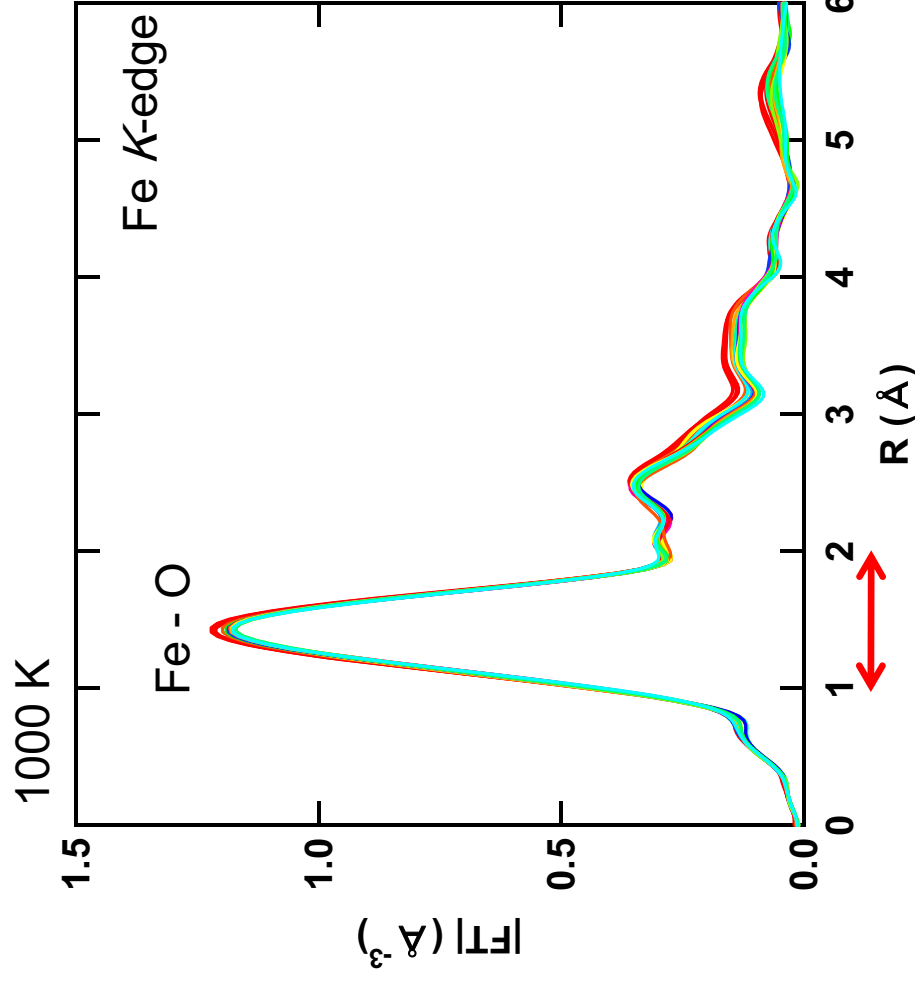


図 動径分布

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。))

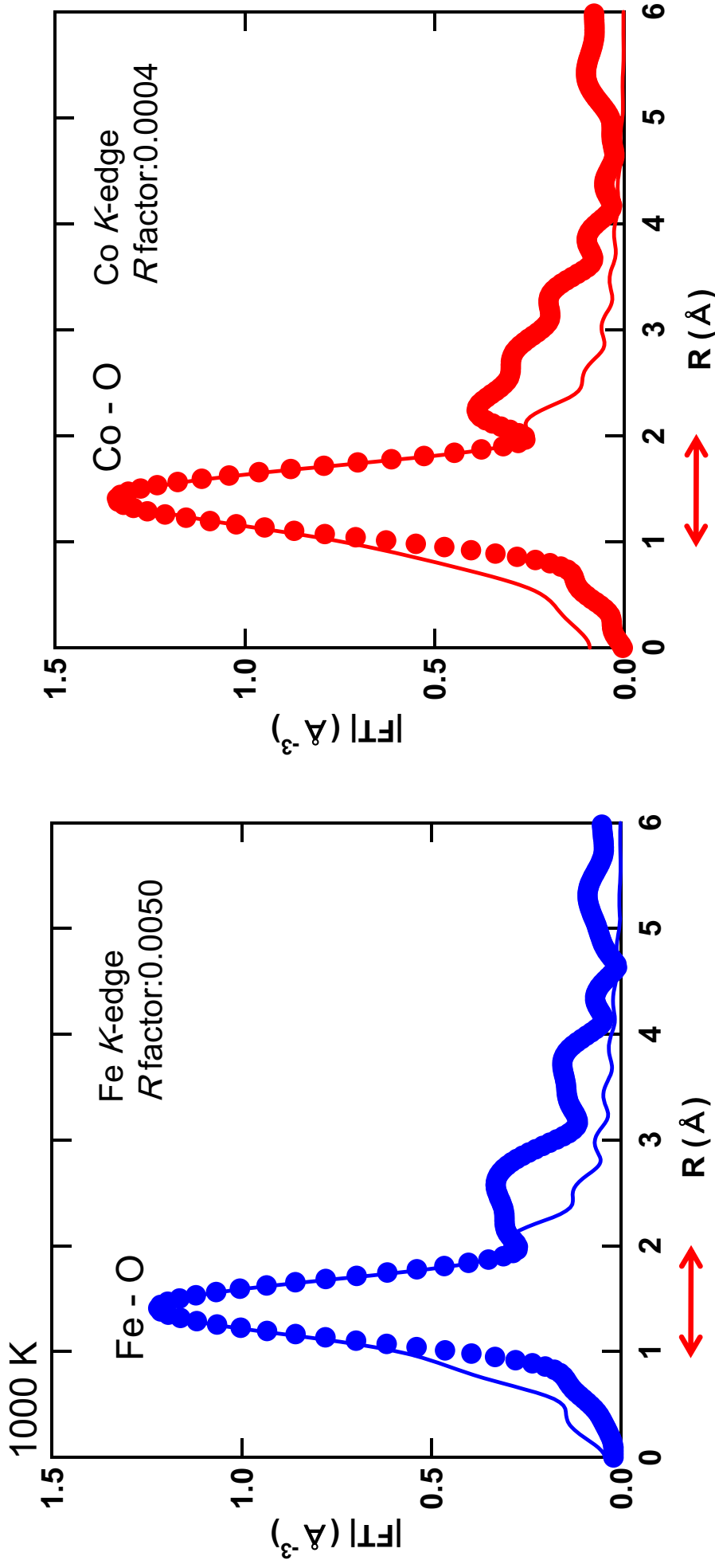


図 動径分布のFitting

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

結果

—EXAFS振動のFitting—

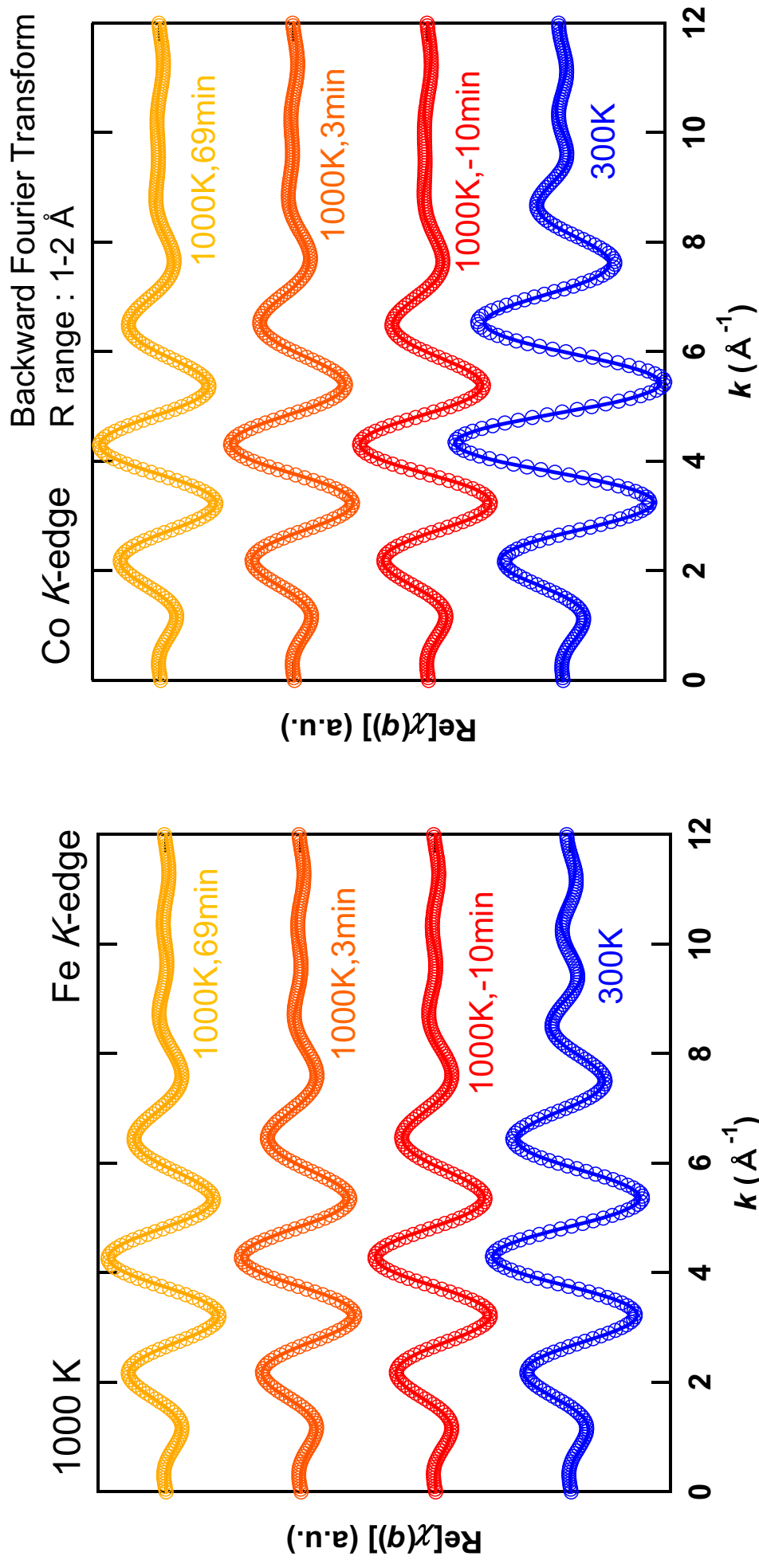


図 EXAFS振動のFitting

時間は酸素濃度変化後を示す。
-10minは酸素濃度変化前。
実線はFittingを示す。

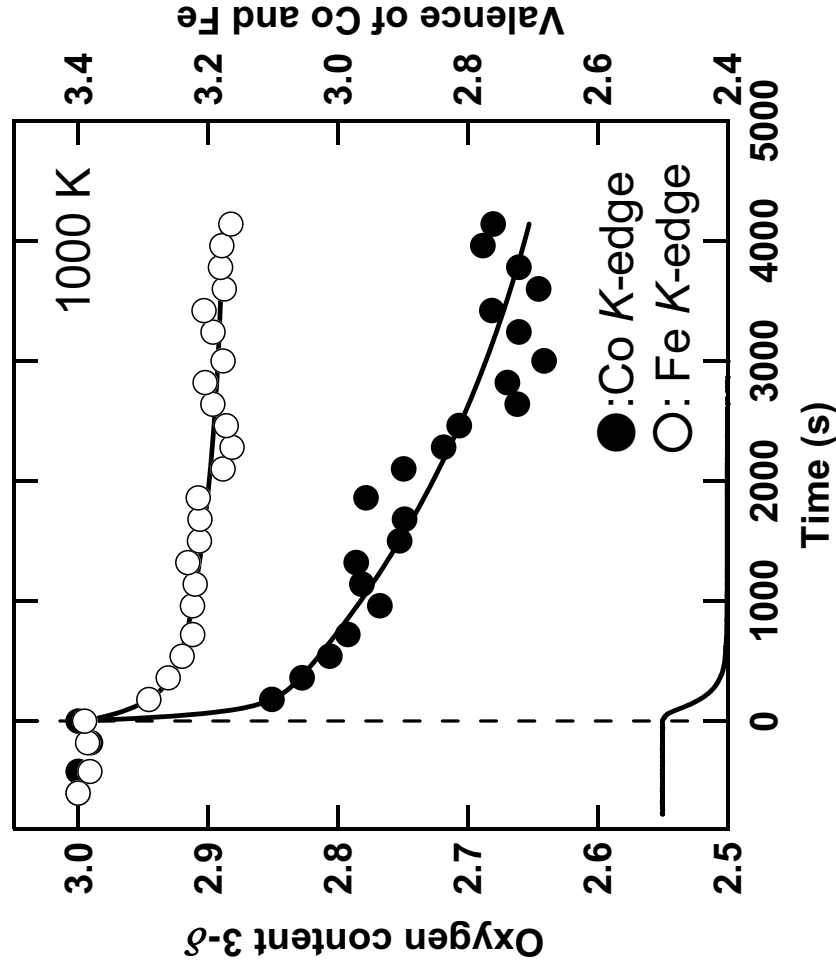
結果

一配位数、Coの酸素の配位数(酸素量)が低下—

- ・Co周りの酸素量が低下する。
- ・Fe周りの酸素量が若干低下する。
- ・温度依存性も確認できる。

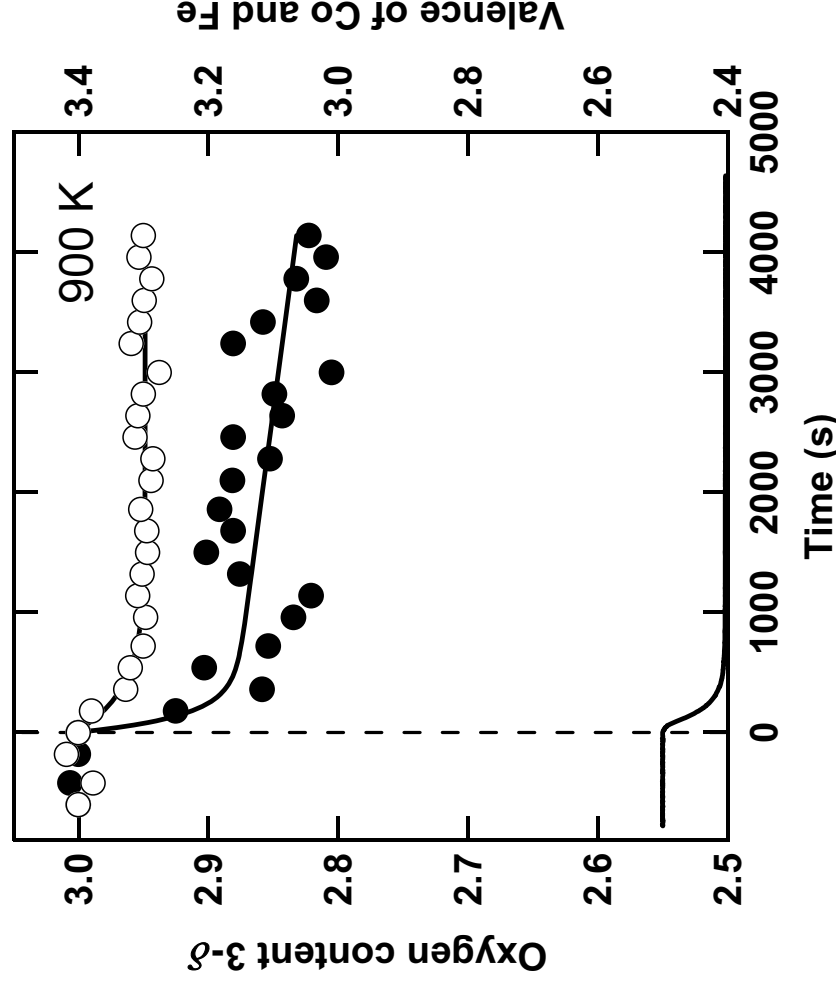
TG、ヨードメトリの結果から配位数を $N=6(3-\delta=3)$ としても問題ない。

図 配位数の経時変化



Co K-edge
 σ : 0.011(3)
 (原子変位パラメータ)
 R factor : 0.0004-0.0012

Fe K-edge
 σ : 0.010(3)
 R factor : 0.0041-0.0054



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

まとめ

- ・SPring-8, BL14B2で $(La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.2}Fe_{0.8})O_{3-\delta}$ を1000Kで酸素100%から1%に変化させた際のBサイトのX線吸収端、EXAFSを測定、解析した。
- ・Co吸収端はFe吸収端より経時変化が大きかった。
- ・Artemisを用いて配位数を計算したところ、Co近傍の酸素が減少することがわかった。

以上の結果より $(La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.2}Fe_{0.8})O_{3-\delta}$ 内の酸素拡散にはFeよりCoの関与が大きいと推測される。

今後の課題

測定方法の改善

- ・Self standing filmによる透過率測定
- ・基板上への薄膜作製による透過率測定
- ・蛍光法による測定



謝辞

本研究はSPring-8重点産業利用課題2008B1896の下に行われました。Athena, Artemisに関してはSPring-8主催XAFSデーター解析講習会2009にて習得しました。また、X線吸収に関しまして名古屋工業大学中山准教授にご教授頂きました。ここに感謝の意を表します。

