

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 29 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656374

研究課題名(和文)高温デバイス用セラミックス材料分析のためのその場軟X線吸収分光測定技術の開発

研究課題名(英文)Development of in situ soft X-ray absorption spectroscopy for analysis of ceramics materials in high temperature devices

研究代表者

雨澤 浩史 (Amezawa, Koji)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：90263136

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、高温・制御雰囲気・通電状態下での機能性酸化物の電子構造評価を可能とするその場軟X線吸収分光測定技術を開発することを目的とした。大気圧環境下軟X線分光用差動排気システムに特殊環境測定用試料ホルダを搭載することにより、高温・制御雰囲気・通電状態下でのその場測定を可能とした。LaCoO<sub>3</sub>やLa<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>などをモデル酸化物に測定を試みた結果、温度873K、酸素分圧0.01bar以下の条件であれば、軟X線吸収分光測定が可能であることが確認された。本研究により開発された測定手法は、高温デバイス用機能性酸化物の電子構造を直接評価するための、有用かつ汎用的な分析手法として期待される。

研究成果の概要(英文)：In this work, in situ soft X-ray absorption spectroscopic technique, which can be used to analyze electronic structures of functionalized oxides under controlled atmosphere, temperature and polarization, was established. By applying the differential evacuation system for ambient pressure soft x-ray spectroscopy together with the specific sample holder developed in this work, in situ soft X-ray absorption spectroscopic measurements were made possible at high temperature while controlling atmosphere under polarization. Through measurements with LaCoO<sub>3</sub> and La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> as model oxides, it was found that absorption spectra could be clearly obtained below 873 K of temperature and 0.01 bar of oxygen partial pressure. The established in situ analytical technique can be a powerful and versatile tool for the direct observation of electronic structures of functionalized oxides used for high temperature devices.

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：無機材料・物性

キーワード：軟X線吸収分光 その場測定 機能性酸化物 電子構造

### 1. 研究開始当初の背景

固体酸化物形燃料電池 (SOFC) やセンサー等の高温電気化学デバイスには、電子、イオン導電性酸化物が性能を左右する主材料として使用されている。したがって、デバイスの性能向上には、諸物性に関与する酸化物の電子構造を把握することが重要とされている。各種機能性酸化物の電子構造の評価には、光電子分光 (XPS、UPS 等)、軟 X 線吸収分光等が広く用いられてきている。しかしこれらの評価手法は、酸素、水蒸気など雰囲気ガスによる吸収が顕著な電子や軟 X 線を使用しており、一般的には測定に超高真空が必要とされる。したがって、上述の高温電気化学デバイスが稼働時に晒される特殊環境 (高温、制御雰囲気、通電等) において、その構成材料の電子構造をその場 (*in situ*) で評価することは困難とされてきた。そのため、これまで、酸化物の電子状態は、導電率などの物性値の挙動や、室温・高真空 (*ex situ*) での分光測定の結果から間接的に類推するしかなかった。これに対し、申請者等はこれまでに、測定に高真空を要しない硬 X 線吸収分光に着目し、高温、制御雰囲気、通電状態での測定技術の確立に成功している。この技術・知見を活用することにより、特殊環境下での電子状態のその場評価技術の開発という着想に至った。

### 2. 研究の目的

以上の背景を踏まえ、本研究では、高温・制御雰囲気・通電状態下での電子構造評価を可能とするその場軟 X 線吸収分光測定技術を開発することを目的とした。高温電気化学デバイスには 3d 遷移金属酸化物が多用されるが、これら酸化物の物性に深く関与する電子状態を明らかにするには、伝導帯を形成する遷移金属 3d、酸素 2p 軌道の状態密度を直接評価する必要がある。そこで本研究では、電子状態の評価手法として、軟 X 線 (< 1 keV) 吸収分光に着目した。通常、軟 X 線吸収分光は高真空中で測定される。本研究では、JASRI・為則によって開発された大気圧環境下軟 X 線分光用差動排気システムを採用し、特殊環境測定用試料ホルダーを搭載することにより、特殊環境下でのその場軟 X 線分光測定を可能とするシステムを構築した。また、開発されたその場評価技術を用いて、SOFC 電極材料の候補である 3d 遷移金属酸化物をモデル材料に、これら酸化物の高温、制御雰囲気、通電下における電子構造を明らかにすることを目指した。

### 3. 研究の方法

本研究では、為則等による大気圧環境下軟 X 線分光用差動排気システムに、小型電気炉を有する自作の高温試料ホルダーを搭載し、さらに試料室を Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 薄膜の窓で差動排気部 (軟 X 線導入部) から隔離した。Fig.1 に、本研究で開発した高温試料ホルダーを示す。

ホルダー先端に小型の Pt-Ir 管状電気炉を設置し、この内部に試料を設置することにより、試料温度の昇温 (~1273K) を可能とした。ホルダー周囲の試料室内は、He-O<sub>2</sub> 混合ガスをフローすることにより、酸素分圧を規定したガス条件下での測定を可能とした。試料室内の酸素分圧は、アウトガス流路に設けた酸素センサーにより確認した。軟 X 線吸収分光測定は、SPring-8、BL27SU において行った。

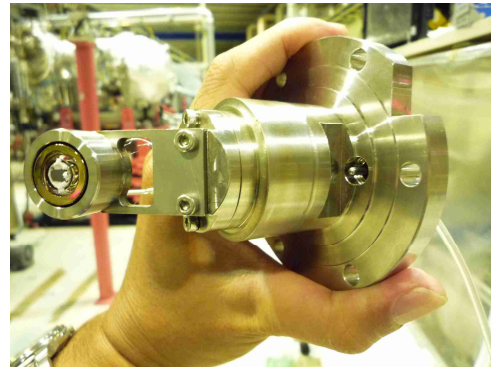


Fig.1. 本研究で開発された特殊環境下軟 X 線吸収分光測定用試料ホルダー。左先端部に Pt-Ir 管状電気炉と測定試料がセットされる。

まず、LaCoO<sub>3</sub> をモデル酸化物に、軟 X 線吸収分光測定が可能な温度、酸素分圧条件について検討すると共に、同材料における電子構造の直接評価を行った。測定は、Co L<sub>11</sub>、L<sub>111</sub> 吸収端、O K 吸収端について行った。p(O<sub>2</sub>) は 10<sup>-2</sup> ~ 10<sup>-4</sup> bar の範囲で、測定温度は室温 ~ 873 K の範囲で制御した。なお、X 線吸収量は、Si-PIN フォトダイオード検出器を用いた蛍光法により評価した。

次に、La<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> 緻密薄膜をモデル酸化物に、高温、酸素分圧制御、分極下における軟 X 線吸収分光測定が可能な技術の確立を試みた。La<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> 緻密薄膜は PLD 法で製膜した。電解質に Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> (GDC)、作用極に La<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> 緻密薄膜、対極・参照極に多孔質 Pt を用いた 3 電極セルを作製し、これを先と同様、Pt-Ir 管状電気炉の内部に設置した。軟 XAS 測定は、Ni L<sub>11</sub>、L<sub>111</sub> 吸収端、O K 吸収端について行った。

### 4. 研究成果

LaCoO<sub>3</sub> を用いたその場軟 X 線吸収分光測定の結果の一例として、温度：室温 ~ 873 K、酸素分圧：10<sup>-4</sup> bar の条件下で測定された Co L<sub>11</sub>、L<sub>111</sub> 吸収端 XAS スペクトルを、Fig.2 に示す。「1. 研究開始当初の背景」で述べた通り、通常の軟 X 線吸収分光測定では高真空が必要とされるが、本研究で開発された軟 X 線吸収分光測定用システムを用いることにより、大気圧環境下であっても、p(O<sub>2</sub>)、温度が一定程度低ければ、X 線吸収分光スペクトルの測定が可能であることがわかった。一方、p(O<sub>2</sub>) が 10<sup>-1</sup> bar 以上あるいは温度が 923 K 以上に

なると、雰囲気中の酸素ガスによる X 線の吸収あるいは電気炉からの放射の影響により、今回のセットアップでは、軟 X 線吸収分光スペクトルの測定は困難であった。軟 X 線吸収分光測定は、よりエネルギーの低い 0 K 吸収端においても測定されたが、Co L 吸収端の場合と同様の温度、 $p(O_2)$  条件であれば、スペクトル観測が可能であることが分かった。特に、0 K 吸収端の場合、雰囲気中の酸素、水蒸気ガスによるノイズが懸念されたが、酸化物の電子構造を調べる際に最も重要な、Co 3d と 0 2p の混成軌道に相当するスペクトルが観測されるエネルギー領域では、雰囲気ガスによるノイズは重複しないことも明らかとなった。

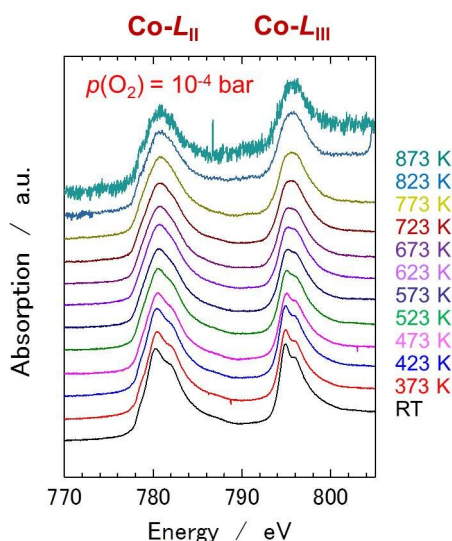


Fig.2. 温度:室温 ~ 873 K,  $p(O_2):10^{-4}$  bar の条件下で観測された  $LaCoO_3$  の Co  $L_{11}$ ,  $L_{111}$  吸収端におけるその場軟 X 線吸収分光スペクトル。

Fig.2 に示される通り、 $LaCoO_3$  の Co  $L_{11}$ ,  $L_{111}$  吸収端 X 線吸収分光スペクトルでは、573 K 以下の低温では少なくとも 2 本の明瞭なピークが見られたが、673 K 以上の高温では 1 本のブロードなピークのみが観測された。 $LaCoO_3$  中の Co イオンは、用いられた実験条件下では 3 価でほぼ安定であり、Fig.2 で見られたスペクトル形状の変化は Co イオンのスピン状態の変化に依ると考えられる。このスペクトル形状の変化から、 $LaCoO_3$  中の Co イオンは、室温付近では中間スピンを取ること、温度が上がるにつれて、中間スピンと高スピンの混合状態を取ること、が明らかにされた。このようなスピン状態の変化は、Asai 等による磁化率測定等の結果からも示唆されているが、Fig.1 は、これを実験的に直接評価した最初の結果である。

Fig.3 に、温度:773 K,  $p(O_2):10^{-3}$  bar において  $La_2NiO_{4+\delta}$  緻密薄膜電極をカソードおよびアノード分極させた際に観測された 0 K 吸収端の軟 X 線吸収分光スペクトルを示す。

Fig.3 に示した結果から、本研究で開発した測定システムを用いることにより、温度、制御雰囲気、通電状態下での軟 X 線吸収分光スペクトルの測定が可能であることが分かった。0 K 吸収端では、カソード分極により、Ni 3d 軌道との混成軌道に起因すると考えられる 528.5 eV 付近のピークの強度が減少した。これらのピーク強度の減少は、カソード分極に伴い、Ni イオンの一部の価数が 3 価から 2 価に変化したためと考えられる。混合導電性の  $La_2NiO_{4+\delta}$  における酸素還元反応では、表面での酸素ガスの吸着・解離が律速過程と考えられる。このような場合、電極での過電圧に相当する酸素ポテンシャルの低下が電極表面で発生すると考えられ、これにより  $La_2NiO_{4+\delta}$  中の酸素不足比量が減少し、Ni イオン価数も減少した。

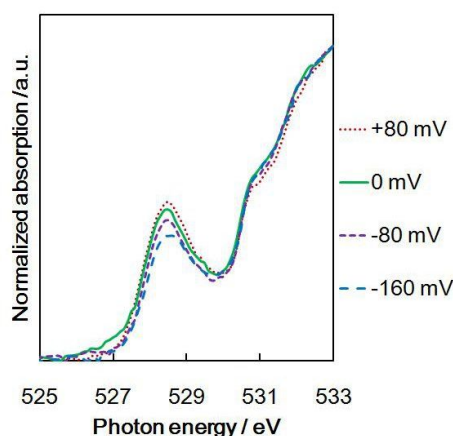


Fig.3. 温度:773 K,  $p(O_2):10^{-3}$  bar、印可電圧の条件下で観測された、 $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$  上の  $La_2NiO_{4+\delta}$  緻密薄膜電極の 0 K 吸収端におけるその場軟 X 線吸収分光スペクトル。

以上のように、酸化物の高温、制御雰囲気、分極下における電子状態の評価は、本研究で開発・確立されたその場軟 X 線吸収分光測定技術を用いることにより初めて可能となった。また、本研究で開発された技術は、一般的な機能性酸化物に対し適用可能な、汎用性の高い測定技術であり、電子構造の理解を深める革新的分析手法となると期待される。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

- (1) R. Oike, K. Amezawa, Y. Tamenori, K. Yashiro, T. Nakamura, T. Kawada, "Electronic Structures of  $LaCoO_3$ -Based Oxides Studied by Soft X-Ray Absorption Spectroscopy under Controlled Temperatures and Oxygen Partial Pressures.", *Electrochemical Society Transactions*, 57(1), 2051-2056 (2013). DOI: 10.1149/05701.2051ecst (査読有)
- (2) R. Oike, K. Amezawa, T. Nakamura, Y. Tamenori, K. Yashiro, T. Kawada,

“Development of in situ soft X-ray absorption spectroscopic technique under high temperature and controlled atmosphere.”, Solid State Ionics, *in press*. (査読有)

〔学会発表〕(計16件)

- (1) 大池諒, 為則雄祐, 藤巻義信, 中村崇司, 八代圭司, 川田達也, 雨澤浩史, その場軟X線吸収分光測定によるランタンニッケル酸化物緻密膜電極の電子状態の評価, 大阪, 2014年電気化学会第81回大会, 2014.3.29-31.
- (2) 大池諒, 為則雄祐, 藤巻義信, 中村崇司, 八代圭司, 川田達也, 雨澤浩史, 高温・雰囲気制御下での軟X線吸収分光測定技術の開発, 固体化学の新しい指針を探る研究会第74回定例研究会「若手研究者による研究発表会」, 東京, 2013.3.12.
- (3) K. Amezawa, T. Nakamura, In Situ Analysis of Solid State Ionics Devices, Sixth French Research Organizations-Tohoku University Joint Workshop on Frontier Materials (FRONTIER 2013), Sendai, 2013.12.1-5.
- (4) K. Amezawa, T. Nakamura, K. Yashiro, T. Kawada, Y. Orikasa, Y. Uchimoto, In Situ Analysis of Materials and Reactions in Solid Oxide Fuel Cells (Invited), First International Symposium on Innovative Energy Research, Sendai, 2013.11.25-26.
- (5) 大池諒, 雨澤浩史, 為則雄祐, 八代圭司, 中村崇司, 川田達也, 軟X線吸収分光を用いた固体酸化物形燃料電池材料のその場分析, 第39回固体イオニクス討論会, 熊本, 2013.11.20-22.
- (6) K. Amezawa, In situ analysis of materials for solid oxide fuel cells by X-ray absorption spectroscopy (Invited), 2013 Composites at Lake Louise, Lake Louise, Canada, 2013.11.3-7.
- (7) K. Amezawa, Y. Fujimaki, R. Oike, Y. Orikasa, T. Ina, T. Nakamura, K. Yashiro, Y. Uchimoto, T. Kawada, Electrochemical Oxygen Reduction Reaction on an Oxide Ion Conductor Investigated by In Situ X-ray Absorption Spectroscopy (Invited), Montreal, Canada, 2013.10.27-31.
- (8) R. Oike, K. Amezawa, Y. Tamenori, K. Yashiro, T. Nakamura, T. Kawada, Electronic Structures of LaCoO<sub>3</sub>-Based Oxides Studied by Soft X-Ray Absorption Spectroscopy under Controlled Temperatures and Oxygen Partial Pressures, 13th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XIII), Ginowan, 2013.10.6-11.
- (9) 大池諒, 雨澤浩史, 為則雄祐, 八代圭司, 中村崇司, 川田達也, 高温雰囲気制御軟X線吸収分光測定によるLa<sub>2</sub>NiO<sub>4+</sub> 緻密薄膜

電極の電子状態評価, 第9回固体イオニクスセミナー, 下呂, 2013.9.8-10.

(10) 雨澤浩史, XAFSを用いた固体酸化物型燃料電池材料・反応のin situ解析(依頼講演), 薄膜・表面物理セミナー, 東京, 2013.8.6-7.

(11) K. Amezawa, R. Oike, Y. Tamenori, K. Yashiro, T. Nakamura, T. Kawada, Electronic structures of soft oxide cathodes studied by in situ soft x-ray absorption spectroscopy, The 19th International Conference on Solid State Ionics, Kyoto, 2013.6.2-7.

(12) K. Amezawa, “Overview of our research activities related to fuel cell and hydrogen technologies (Invited)”, Workshop on Hydrogen French Embassy, Tokyo, 2013.5.8.

(13) 雨澤浩史, 為則雄祐, 大池諒, 八代圭司, 中村崇司, 川田達也, 高温・制御雰囲気下における軟エックス線吸収分光測定技術の開発, 第38回固体イオニクス討論会, 京都, 2012.12.3-5.

(14) 雨澤浩史, 八代圭司, 中村崇司, 高温制御雰囲気下でのin situ X線吸収分光測定, 平成24年度新エネルギー材料・デバイスプロジェクトグループ研究会, 福岡, 2012.10.30.

(15) 雨澤浩史, in situ測定が切り拓く高温電気化学の新展開(招待講演), 平成24年度化学系学協会東北大会, 秋田, 2012.9.15-16.

(16) 雨澤浩史, 放射光を利用した高温作動型燃料電池のその場計測, 九州シンクロトロン光研究センター・東北大学多元物質科学研究所合同シンポジウム第6回九州シンクロトロン光研究センター研究成果報告会, 仙台, 2012.7.30.

〔図書〕(計2件)

(1) 雨澤浩史, 「SPring-8の高輝度放射光を利用したグリーンエネルギー分野における電池材料開発」, “in-situ XAFS測定による固体酸化物形燃料電池の電極反応機構解析”, p.252-259, CMC出版(2014).

(2) 雨澤浩史, 「in-situ測定/その場観察実例集~各種計測技術の実践テクニックおよび材料・デバイス別分析例~」, “1章4節: XAFS(X線吸収微細構造)によるin situ測定法とポイント”, p.35-41, “3章2節: 固体酸化物型燃料電池のin situ測定例”, p.265-270, 情報機構(2013).

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)  
なし

取得状況(計0件)  
なし

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/amezawa/research-j.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

雨澤 浩史 (AMEZAWA KOJI)  
東北大学・多元物質科学研究所・教授  
研究者番号：90263136

### (2) 研究分担者

八代 圭司 (YASHIRO KEIJI)  
東北大学・大学院環境科学研究科・准教授  
研究者番号：20323107

橋本 真一 (HASHIMOTO SHIN-ICHI)  
東北大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：605989473

### (3) 連携研究者

なし