

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760616

研究課題名(和文)プロトン伝導性酸化物の結晶粒界伝導メカニズム解明のための分析法の確立および応用

研究課題名(英文)Establishment of method for analyzing grain boundary in proton conducting oxides and its application

研究代表者

今宿 晋 (Imashuku, Susumu)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：40606620

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、希土類元素を含む化合物に電子線を照射した際に可視光が発生するカソードルミネッセンス現象を利用して、希土類元素を含む化合物の分析法を確立させ、イットリウムをドープしたバリウムジルコネート(BZY)の結晶粒界近傍(微小領域)の元素分析法を確立させることを目指した。CL法を用いれば、ppmレベルで存在する希土類元素の分析が可能であり、特性X線を用いる分析法と異なり、複数の希土類元素が含まれていても、それぞれの希土類元素を識別することが可能であることがわかった。BZYの微小領域の分析は、今回使用した電子線のエネルギー(15 keV)では、電子線が広がるため、困難であった。

研究成果の概要(英文)：In this study, I tried to establish a method for analyzing compounds containing rare earth elements utilizing cathodoluminescence phenomenon (CL) in which visible light is emitted as the result of electronic transitions between the conduction and valence bands by the bombardment of electrons. After that, I tried to establish a method for analyzing a grain-boundary (micro-region) of yttrium doped barium zirconate (BZY) utilizing CL phenomenon. The CL analysis can detect rare-earth elements of ppm order in compounds. Also, the CL analysis can separate rare earth elements in compounds containing several rare earth elements. However, the CL analysis was not able to analyze micro-region of BZY because the electron beam was broadened due to the high energy of the electron beam (15 keV).

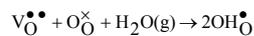
研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

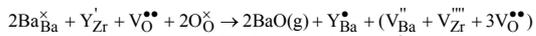
キーワード：分析 希土類元素

### 1. 研究開始当初の背景

プロトン伝導体であるイットリウム(Y)をドープしたバリウムジルコネート(BaZrO<sub>3</sub>) (以下、BZY と略す)は、加湿雰囲気下で、比較的高いプロトン伝導度(～10<sup>-3</sup> S cm<sup>-1</sup>)を示し、燃料電池の反応生成物であるCO<sub>2</sub>およびH<sub>2</sub>Oに対して安定であることから、600℃程度の中温型燃料電池の電解質への応用が期待されている。しかし、BZYは結晶粒界抵抗が大きく、これが実用化の障害となっている。これまでの研究の結果、結晶粒界が高い最大の原因は結晶粒界で優先的にBaOが蒸発し、粒界近傍の組成が化学量論比からずれているためであると考えられる。BZYは4価のZrサイトに3価のYが置換されることで、電荷を補償するために酸素空孔が生じる。系内に水蒸気が存在した場合、水蒸気は酸素空孔を消費する形で以下のように溶解する。



このように導入されたプロトンは酸素間をジャンプすることでプロトン伝導性を示す。ここで、焼結中(通常乾燥雰囲気)にBaOが蒸発すると以下のように、Yが2価のBaサイトに置換される。



この結果、酸素空孔が減少し、プロトン濃度が減少する。また、YがBaサイトに置換されることで、近傍の酸化物イオンの状態が変化して、プロトンが移動しにくくなると考えられる。以上のことから、BaOの蒸発によって、BZYの結晶粒界の抵抗が高くなると考えた。SEM-EDXやTEM-EDXを用いてBZYの結晶粒界近傍の元素分析は行われているが、結晶粒界近傍の組成のずれが結晶粒界抵抗を高くしているという発表は未だない。組成分析の際に用いられるYとZrの特性X線のエネルギーはそれぞれ1.92 keV (Y L<sub>α</sub>線)と2.04 keV (Zr L<sub>α</sub>線)と非常に近いため、ピークの分離が困難となり正確な定量化ができないことが原因であると考えられる。

また、希土類元素が共存する場合、共存する希土類元素の特性X線が互いに重なり、希土類元素を正確に検出することが難しい。

### 2. 研究の目的

本研究では、ピークの分離が困難な特性X線を用いた分析方法ではなく、希土類元素を含む絶縁性の化合物に電子線を照射した際に特定の可視光が発生するカソードルミネッセンス(CL)現象を利用して、まず希土類元素を複数含む絶縁性物質中の希土類元素の分析方法を確立および応用を目指す。その後、BZYの結晶粒界近傍の元素分析を行うための分析方法を確立させる。

CL現象は、外殻の電子の励起によって可視光が発生する現象であるため、内殻の電子の励起によって発生する特性X線とは異なり、複数の希土類元素が存在していてもお互いのピークが重なることは少ない。

### 3. 研究の方法

希土類元素のCL現象を利用して、希土類元素を含む化合物の分析法を確立させ、BZYの結晶粒界近傍の元素分析法を確立させる。以下の研究項目を行った。

- (1) CL現象を利用した希土類化合物の元素分析手法の確立
- (2) CL現象を利用したBZYの結晶粒界近傍の元素分析

以下に具体的な方法を記述する。

- (1) CL現象を利用した希土類化合物の元素分析手法の確立

図1に示すように、汎用型走査型電子顕微鏡(日本電子製JSM-5610LVS)に光ファイバーを取り付け、光ファイバーの他端を小型分光器(Ocean Optics製USB2000+)に接続してCL測定を行った。また、光ファイバーの代わりに小型カメラを試料室内に導入して、画像の撮影も行った。測定には、希土類化合物(フッ化テルビウム(TbF<sub>3</sub>), フッ化ガドリニウム(GdF<sub>3</sub>))および希土類鉱石(ジルコン、モナズ石)を用いた。

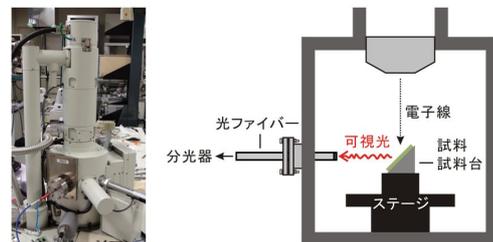


図1 CL測定に用いた装置の写真および模式図

- (2) CL現象を利用したBZYの結晶粒界近傍の元素分析

測定試料にはYを15%および40%ドープしたBaZrO<sub>3</sub> (BaZr<sub>0.85</sub>Y<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub> (BZY15), BaZr<sub>0.60</sub>Y<sub>0.40</sub>O<sub>3-δ</sub> (BZY40))を用いた。ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>OおよびY(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>Oを0.1 mol L<sup>-1</sup>の硝酸溶液に溶かした。これらの水溶液とBa(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>粉末を所定量混合し、超音波スプレーノズルを用いてこの混合水溶液を液体窒素上に噴霧した。その後、凍結した液滴を真空凍結乾燥することで前駆体の混合粉末を得た。この前駆体の混合粉末を真空中で10時間加熱した。このようにして得た合成粉末を粉砕するためにボールミルを10時間行った。その後、ディスク状に成形し、酸素雰囲気中1600℃で焼結した。試料は(1)で用いたSEM-CL装置で測定した。

BZY15の試料については透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて結晶粒界および結晶粒界の組成分析を行った。

### 4. 研究成果

- (1) CL現象を利用した希土類化合物の元素分析手法の確立

図 2 (a) に  $\text{SmF}_3$  (95wt%),  $\text{TbF}_3$  (0.5wt%) および  $\text{ErF}_3$  (4.5wt%) の混合粉末を測定した結果を示す。図に示すように、Sm、Tb および Er の元素を分離して検出することができた。一方、最も一般的な元素分析法の一つである蛍光 X 線装置でこの混合粉末を測定したところ、図 2 (b) に示すように Tb の  $L\alpha$  線と  $L\beta_1$  線がそれぞれ Sm  $L\beta_1$  線、Er  $L\alpha$  線と重なり、Tb の存在を確認することができなかった。この結果、複数の希土類元素が含まれる試料の元素分析では、CL 測定の方が蛍光 X 線分析より適していることがわかった。

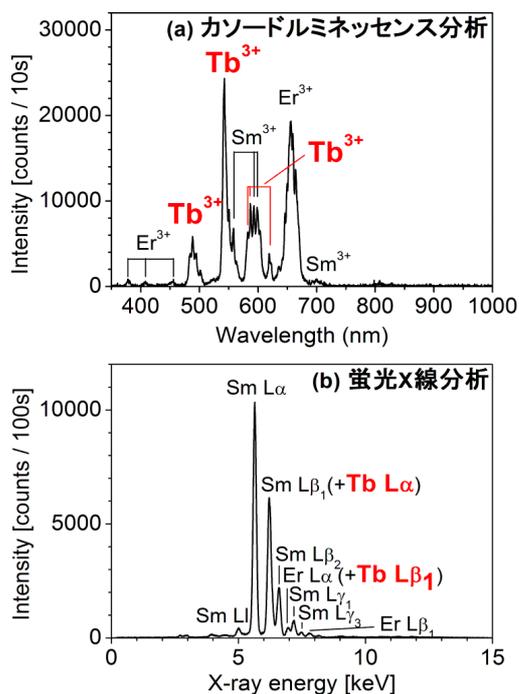


図 2  $\text{SmF}_3$  (95wt%),  $\text{TbF}_3$  (0.5wt%) および  $\text{ErF}_3$  (4.5wt%) の混合粉末を (a) CL 測定および (b) 蛍光 X 線測定した結果

CL 測定は複数の希土類元素が含まれる試料の分析に適していることがわかったので、希土類鉱石を CL 測定することで、希土類元素の定性分析を行った。希土類鉱石は一般的にはほぼすべての希土類元素を微量含む。図 3 に希土類鉱石であるジルコンおよびモナズ石を測定した結果を示す。ジルコンについては、 $\text{Er}^{3+}$  (405, 521 nm),  $\text{Tm}^{3+}$  (450 nm),  $\text{Tb}^{3+}$  (416, 489 nm),  $\text{Dy}^{3+}$  (489, 577 nm) および  $\text{Sm}^{3+}$  (565, 615 nm) によるピークが検出された。また、モナズ石については、 $\text{Dy}^{3+}$  (484, 575nm),  $\text{Tb}^{3+}$  (544 nm),  $\text{Sm}^{3+}$  (598, 618, 644nm) および  $\text{Nd}^{3+}$  (872 nm) のピークが検出された。測定したジルコンを誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) により測定したところ、Sm, Tb, Tm, Dy, Er がそれぞれ 2.2, 4.5, 40, 60, 130 ppm 含まれていた。この結果、鉱石中に含まれている数 ppm から数百 ppm 程度含まれる希土類元素を検出できることがわかった。

ここまでの研究では、複数の希土類元素を含む物質の可視光スペクトルを測定してき

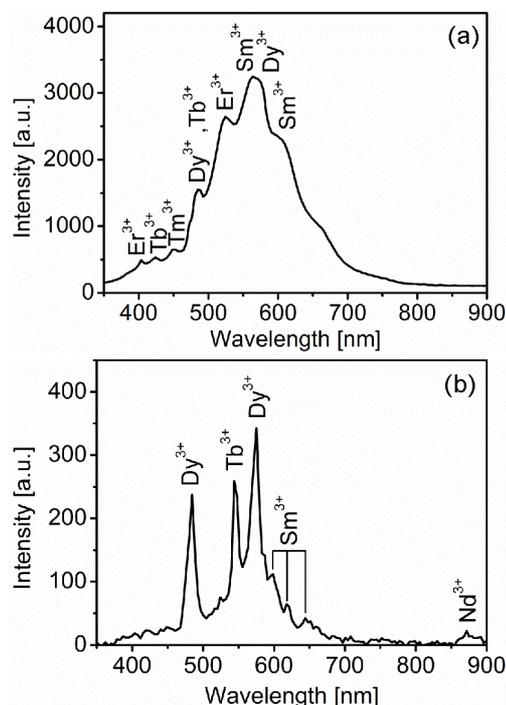


図 3 (a) ジルコンおよび (b) モナズ石の CL スペクトル

たが、検出器を分光器から CCD カメラに変えて、発光色の違いから希土類元素を含む複数の物質を識別できるかについて検討した。試料として  $\text{TbF}_3$  と  $\text{GdF}_3$  の粉末を用いた。分光器を用いて各試料のカソードルミネッセンススペクトルを取得したところ  $\text{TbF}_3$  のピークは 542nm、 $\text{GdF}_3$  のピークは 596nm であった。この結果から、 $\text{TbF}_3$  は緑色、 $\text{GdF}_3$  は橙色に発光すると予想できる。照射電流 130 nA で電子線を照射した際の試料の CL 像を図 4 (a) に示す。左側が緑色、右側が橙色であることから、左側の試料が  $\text{TbF}_3$ 、右側の試料が  $\text{GdF}_3$  であることがわかる。このように、希土類元素が一種類しか含まれていない場合、希土類元素の存在を CL 像から識別できることがわかった。

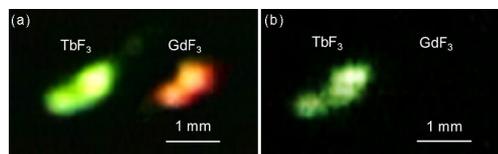


図 4  $\text{TbF}_3$  および  $\text{GdF}_3$  を照射電流を変化させたときの CL 像。(a) 130 nA, (b) 4 nA

次に照射電流を 4nA にしたところ、 $\text{GdF}_3$  は発光せずに、 $\text{TbF}_3$  のみが発光した(図 4 (b))。  $\text{TbF}_3$  と  $\text{GdF}_3$  の CL スペクトルの強度を比較すると  $\text{TbF}_3$  の強度は  $\text{GdF}_3$  の 10 倍であった。そのため、照射電流が小さくなると、 $\text{GdF}_3$  の発光強度が小さくなり、発光が観測されなくなったと考えられる。そこで、照射電流を調整することで  $\text{GdF}_3$  と  $\text{TbF}_3$  が混合していても  $\text{TbF}_3$  を識別することができると考えた。 $\text{TbF}_3$

および  $TbF_3$  と  $GdF_3$  を等重量比で混合した試料に電子線を照射し、照射電流 130nA または 4nA で測定を行った結果を図 5 に示す。照射電流 130 nA では、 $TbF_3$  および  $TbF_3$  と  $GdF_3$  の混合粉末は異なる発光色であったが、照射電流 4 nA では、ともに同じ緑色になった。したがって、照射電流を調整することで、希土類元素を含む混合物の CL 像から、Tb の CL 像を分離することができた。

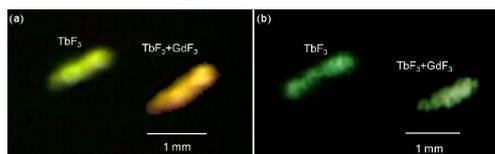


図 5  $TbF_3$  および  $TbF_3$  と  $GdF_3$  の混合粉末に電子線を照射し、照射電流(a)130nA または (b) 4nA で得られた CL 像

## (2) CL 現象を利用した BZY の結晶粒界近傍の元素分析

図 6 に BZY15 および BZY40 の CL スペクトルを示す。BZY15、BZY40 と同じようなスペクトルであったが、Y の濃度が高い BZY40 は BZY15 に比べて 44 nm 低波長側へずれていた。濃度変化と波長のずれが線形的であると仮定すると、Y 1%あたり 1.8 nm 波長がずれることになる。BaZrO<sub>3</sub> にドーピングされる Y の濃度が変化することで、外殻の電子のエネルギー準位が変化して、ピーク位置の波長が変化したと考えられる。

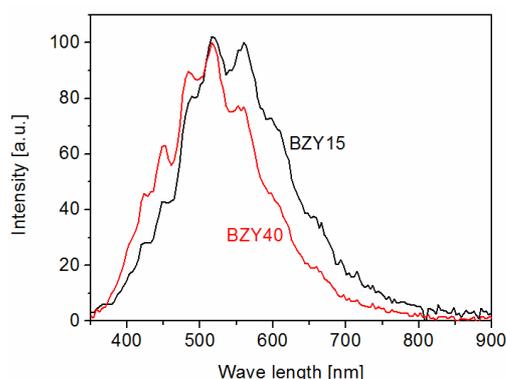


図 6 BZY15 および BZY40 の CL スペクトル

次に、粒界近傍の組成が化学量論比からずれていると予想される BZY15 の試料について、TEM-EDX による組成分析を行った。図 7 に分析を行った BZY15 の TEM 写真を示し、表 1 にエネルギー分散型 X 線分析(EDX)による組成分析の結果を示す。結晶粒界近傍と結晶粒内では濃度の偏りに傾向が見られなかった。また、SEM-CL 法で BZY15 の結晶粒界近傍と結晶粒内を測定した場合は、CL スペクトルに大きな違いは見られなかった。これらの原因は、電子線のエネルギーが高く (TEM: 300keV, SEM: 15 keV)、電子線が結晶粒

界近傍で広がって、得られる情報が結晶粒界と結晶粒内の情報の平均になっている可能性がある。したがって、照射する電子線のエネルギーをさらに低くすれば、結晶粒界のみの情報が得られる可能性がある。

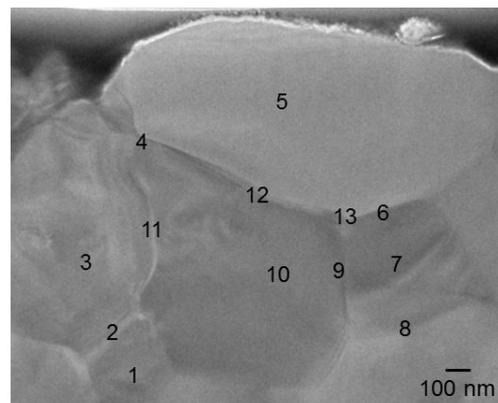


図 7 組成分析を行った BZY15 の TEM 写真

表 1 BZY15 の TEM-EDX による組成分析結果(カチオンの合計濃度を 100%とした)。(位置の番号は図 7 中の番号に対応する)

位置	組成 (at%)		
	Y	Zr	Ba
1	5	46	48
2	7	41	51
3	5	43	50
4	7	46	47
5	9	45	46
6	9	45	47
7	4	42	52
8	7	43	49
9	6	44	50
10	8	42	49
11	9	41	49
12	10	42	48
13	8	42	49

以上のように、SEM-CL を用いれば、ppm レベルで存在する希土類元素でも分析が可能であることがわかった。さらに、この方法は、特性 X 線を用いる分析法と異なり、複数の希土類元素が含まれていても、それぞれの希土類元素を識別することが可能である。したがって、SEM-CL 法は、希土類元素を複数含む材料(リサイクル材料など)の識別に応用することができると考えている。

微小領域の分析については、今回使用した電子線のエネルギー(15 keV)では、電子線が広がるため、分析は困難であるが、電子線のエネルギーを低くして、高感度の分光器を用いれば測定可能であると考えている。

## 謝辞

BaZr<sub>0.85</sub>Y<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub> の透過電子顕微鏡による観察および組成分析を行っていただいた富山高等専門学校の喜多正雄准教授に感謝致します。

5. 主な発表論文等  
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計3件)

今宿 晋、大谷 一誓、河合 潤、焦電結晶を用いた小型元素分析装置、鉄と鋼、査読有、100巻、2014

Susumu Imashuku, Naoto Fuyuno, Kohei Hanasaki, and Jun Kawai, Portable rare-earth element analyzer using pyroelectric crystal, Review of Scientific Instruments, 査読有, Vol. 84, 2013, 126105

今宿 晋、小型カソードルミネッセンス装置、光アライアンス、査読無、24巻、2013、36-38

[学会発表](計9件)

Susumu Imashuku and Jun Kawai, Total reflection X-ray photoelectron spectroscopy of thin film, The 15<sup>th</sup> International Conference on Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods, 2013年9月、大阪(口頭発表)

Susumu Imashuku, Akira Imansishi, Kengo Ohira, and Jun Kawai, Microanalysis of Rare Earth Elements Using Pyroelectric Crystal, Devour X-ray Conference 2013, 2013年8月、デンバー(アメリカ)(口頭発表)

Susumu Imashuku, Naoto Fuyuno, Akira Imansishi, Kohei Hanasaki, Kengo Ohira, and Jun Kawai, Focused Electron Beam and Elemental Mapping of Palm-top EPMA (Scanning) Equipped with CL Spectrometer (Projection), Microscopy & Microanalysis (2013), 2013年8月、インディアナポリス(アメリカ)(口頭発表)

今宿 晋、今西 朗、大平 健悟、花咲 晃平、河合 潤、手のひら EPMA における電子線集束およびイメージング、第73回分析化学討論会、2013年5月、函館(口頭発表)

今宿 晋、今西 朗、花咲 晃平、河合 潤、手のひら EPMA-CL における電子線の集束および同時元素マッピング、日本鉄鋼協会際165回春季講演大会、2013年3月、東京(口頭発表)

今宿 晋、今西 朗、河合 潤、焦電結晶とクイックカップリングを用いた小型 EPMA の製作、第28回 PIXE シンポジウム、2012年11月、東京(口頭発表)

今宿 晋、冬野 直人、河合 潤、カソードルミネッセンス法を利用した酸化物中の希土類元素の分析、日本鉄鋼協会際164回秋季講演大会、2012年9月、松山(口頭発表)

大西 礼庸、今宿 晋、河合 潤、焦電 X線管中における浮遊電荷の運動メカニズム、資源・素材2012、2012年9月、秋田(ポスター発表)

Susumu Imashuku, Akira Imansishi, and Jun

Kawai, Application of pyroelectric crystal to metal ion beam, 22<sup>nd</sup> International Conference on the Application of Accelerators in Research and Industry (CAARI 2012), 2012年8月、フォートワース(アメリカ)(口頭発表、招待講演)

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計2件)

名称: 元素分析装置

発明者: 今宿 晋、冬野 直人、河合 潤

権利者: 今宿 晋、冬野 直人、河合 潤

種類: 特許

番号: PCT/JP2013/79428

出願年月日: 2013年7月25日

国内外の別: 外国

名称: 元素分析装置

発明者: 今宿 晋、冬野 直人、河合 潤

権利者: 今宿 晋、冬野 直人、河合 潤

種類: 特許

番号: 特願 2012-164968

出願年月日: 2012年7月25日

国内外の別: 国内

取得状況(計0件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

今宿 晋 (IMASHUKU, Susumu)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 40606620