

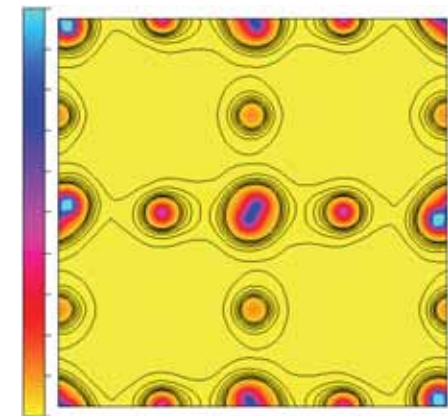
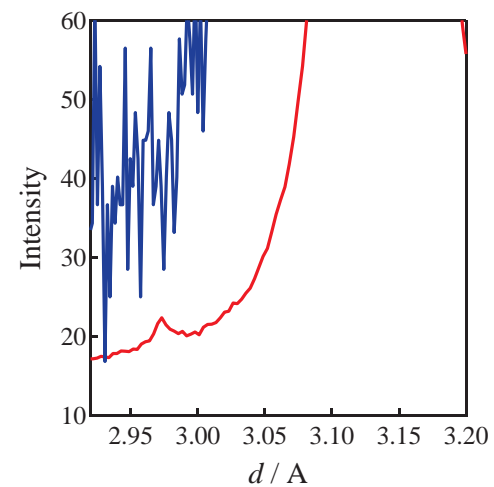
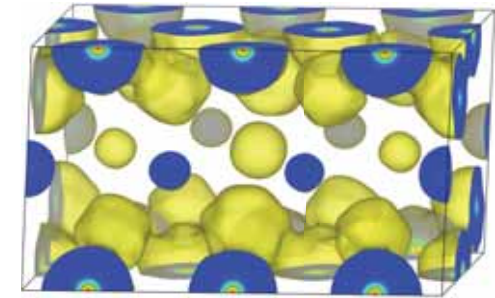
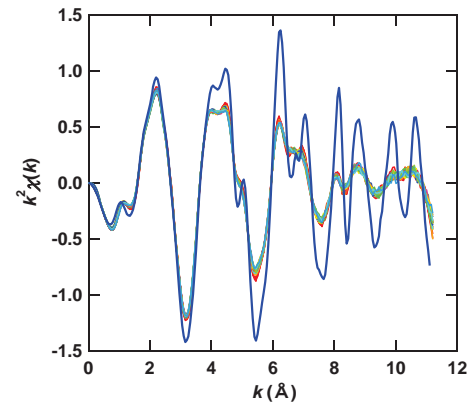
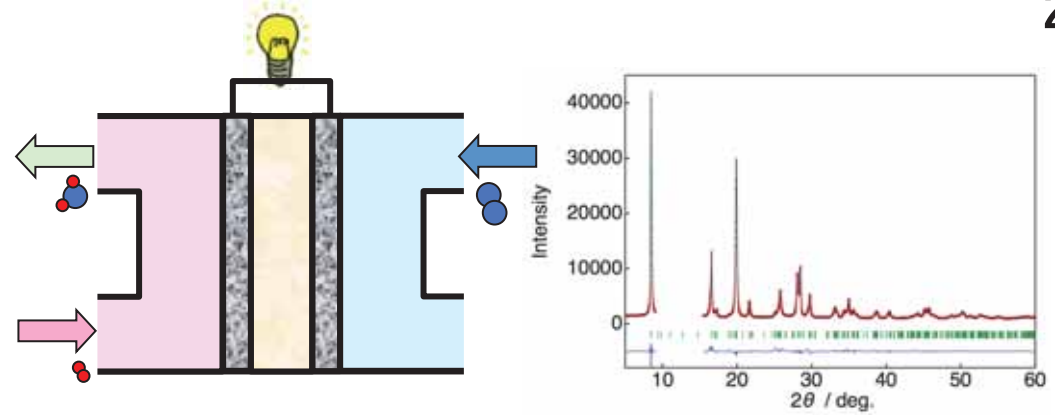
放射光を利用した 電池材料の構造解析

株式会社
日産アーク

伊藤孝憲

内容

- 量子ビームの意義
- マルチプローブ（中性子、放射光）
- 解析の重要性
- 計算化学による検証
- 量子ビームと他の分析
- 量子ビームの魅力
- 量子ビームを用いてできる分析、評価
- 具体的な結果の紹介
- 量子ビームの課題
- まとめ



- ・ 最先端技術の利用

→材料開発の促進

あいちSR、J-PARC、PF、SPring-8は世界で戦える施設

Photon Factory

- ・ 人材交流、情報交換

→様々な大学、研究所、メーカーの研究者が利用

J-PARC

測定試料、方法などの情報交換で課題解決促進

産業利用の充実

- ・ モチベーションの向上

→上記2つのことから研究者としてのモチベーションが

向上。世界で誰もできない研究が可能。特許や論文に。

JRR-3

マルチプローブ

様々な側面から検証
予想外の結果も面白い
あまりに予想外で凹む場合も...

第一原理計算

- ・ WIEN2k (全電子法、XAFSの解釈)
- ・ VASP (擬ポテンシャル法、構造最適化)

ブログ

AthenaとArtemisを用いたEXAFS解析

書籍

RIETAN-FPで学ぶ

リートベルト解析

材料性能

- ・ 導電率
- ・ 磁化率
- ・ 伝導度
- ・ 強度
- etcの測定

化学分析 形態観察 熱分析、定性

- ・ 組成 (ICP)
- ・ 滴定
- ・ SEM
- ・ XRD

合成

- ・ 固相法
- ・ 共沈法
- ・ ゾルゲル法
- ・ 焼成温度
- ・ 焼成雰囲気

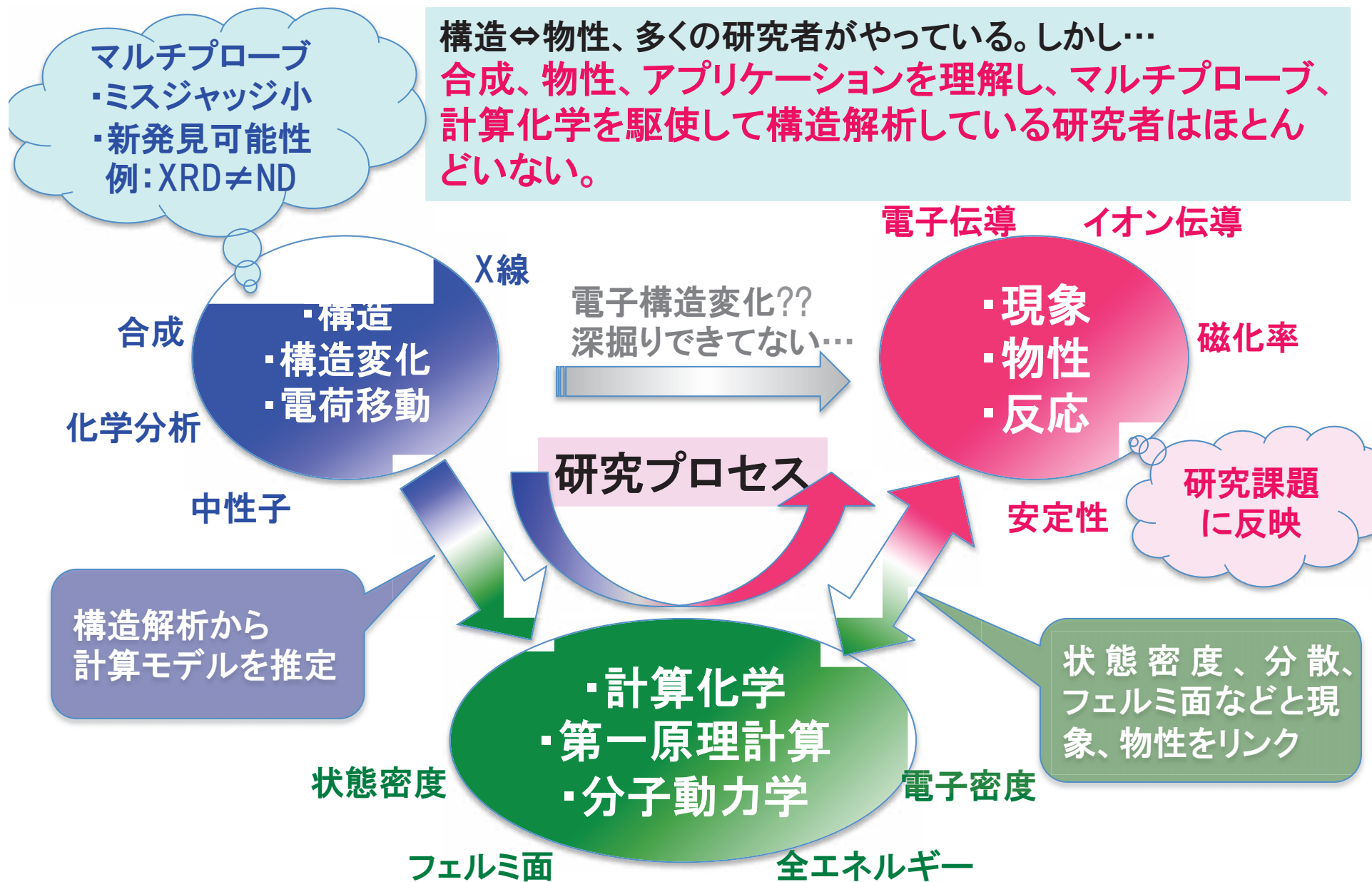
放射光X線

- ・ 回折
- ・ 吸収
- ・ 光電子
- ・ 全散乱
- ・ 非弾性
- ・ 赤外
- ・ トポ

中性子

- ・ 回折
- リートベルト解析
- 格子定数
- ・ 非弾性散乱
- 磁気構造
- フォノン

解析することで擬似的なマルチプローブ
それでも結果の解釈が困難に...



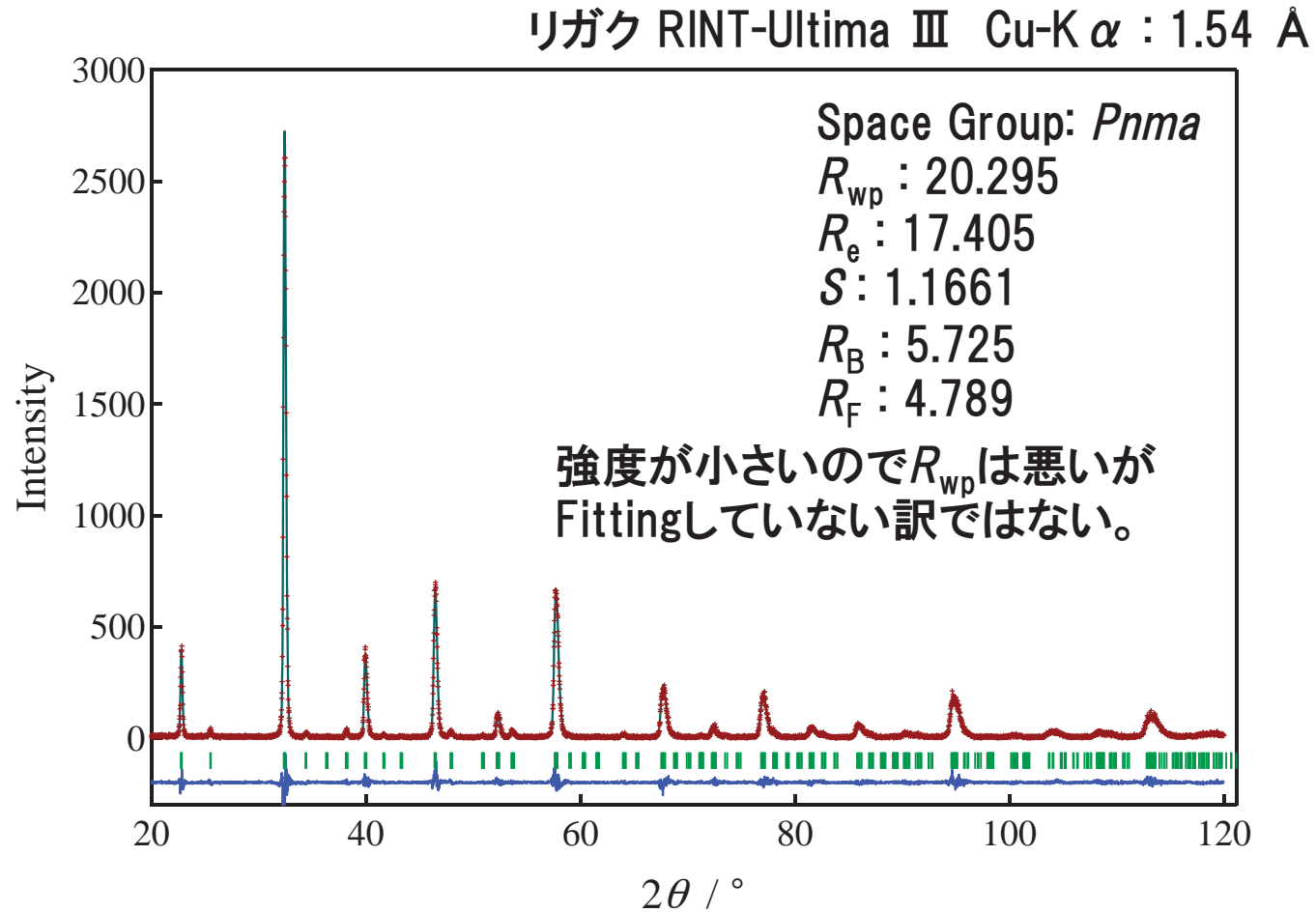
量子ビーム測定での定性的な議論
それでも十分意味はある。

しかし、
定性的な解析によって議論を深めることができる。
様々な測定(マルチプローブ)間での比較、議論が可能となる。

...

しかし、多くの場合が多変数の解析になる。
解析の仕方によっては間違える場合がある。

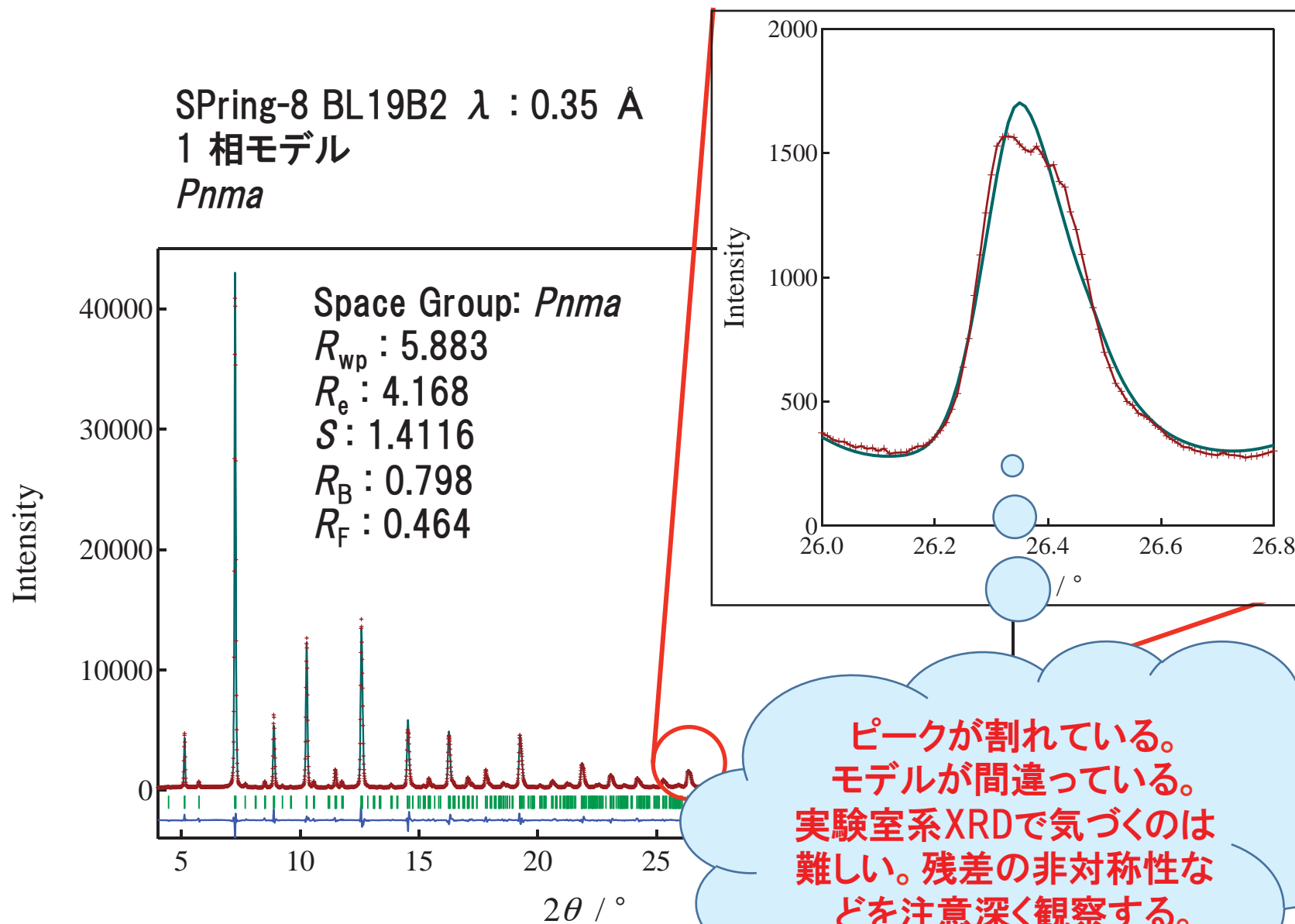
解析の重要性ーリートベルト解析ー



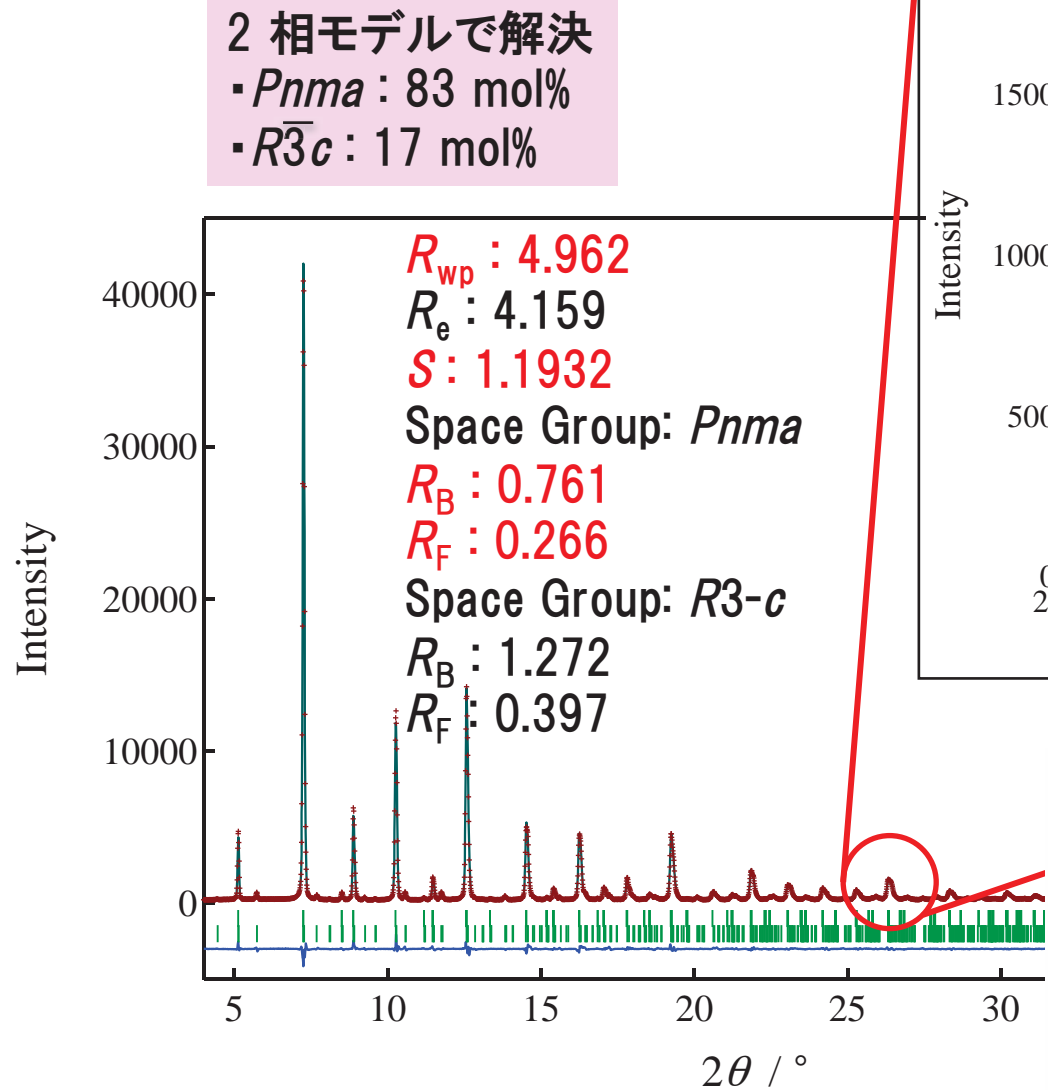
リートベルト解析
RIETAN-FPを使用

図 リートベルト解析結果

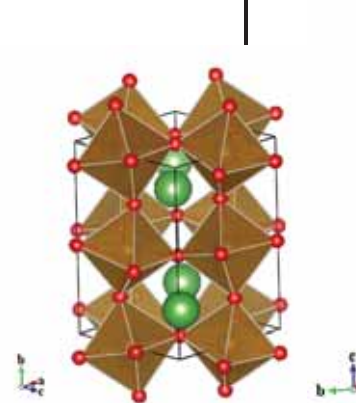
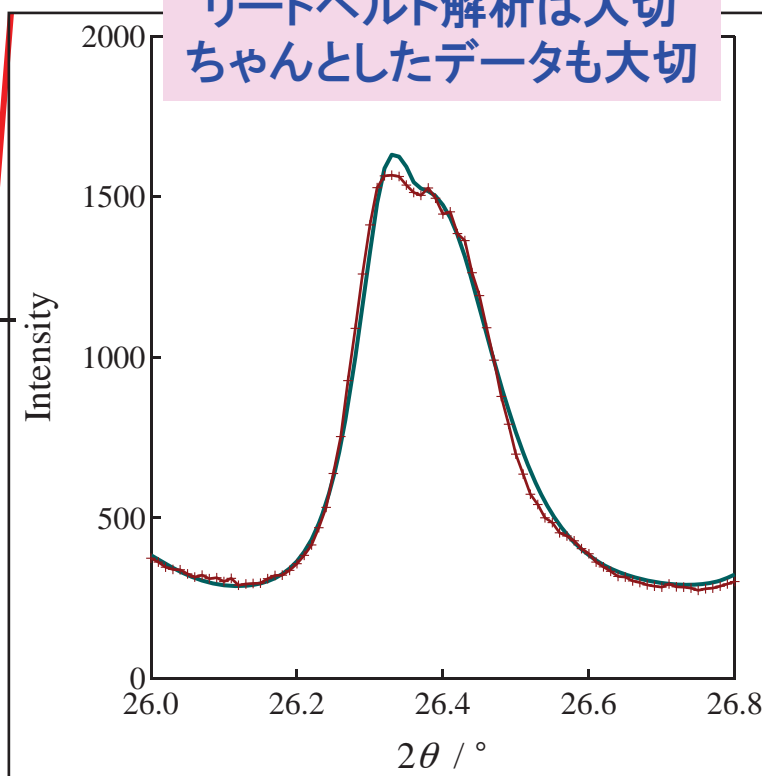
$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^N w_i [y_i - f_i(x)]^2}{\sum_{i=1}^N w_i y_i^2} \right\}^{\frac{1}{2}}$$



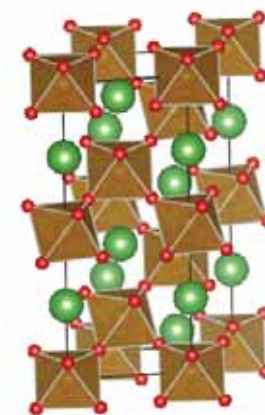
解析の重要性ーリートベルト解析ー



リートベルト解析は大切
ちゃんとしたデータも大切



Pnma

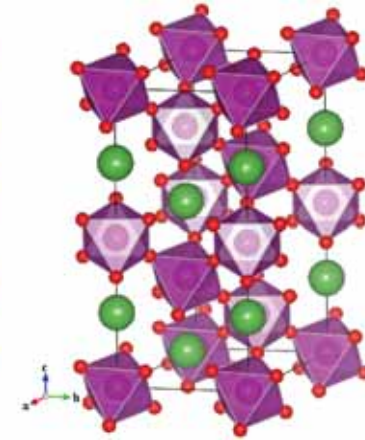
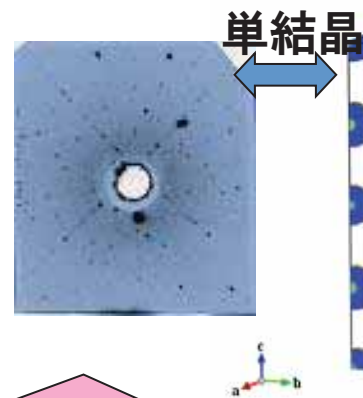
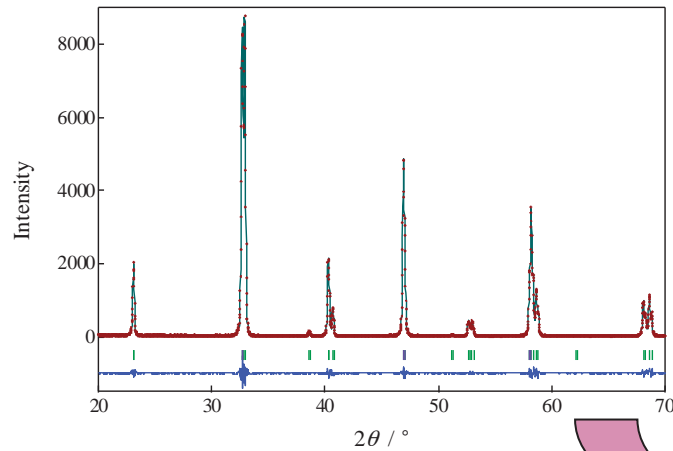


R3c

リートベルト解析

一回折データには様々な情報があり、それを引き出すー

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



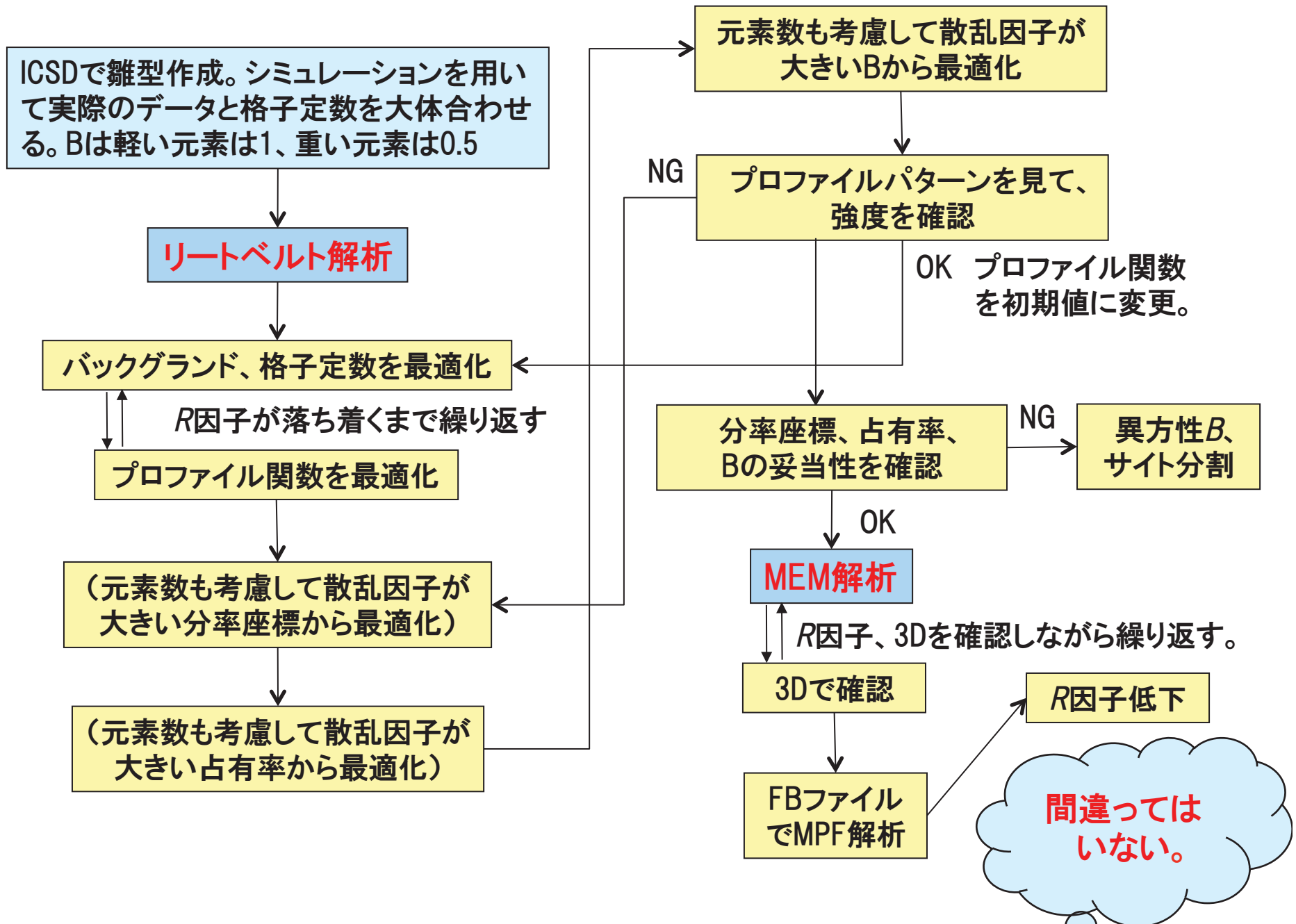
粉末結晶

回折に含まれる情報

- ・単位格子の対称性
- ・格子定数
- ・構成元素
- ・分率座標
- ・占有率
- ・原子振動
- ・原子無秩序
- ・結晶子径

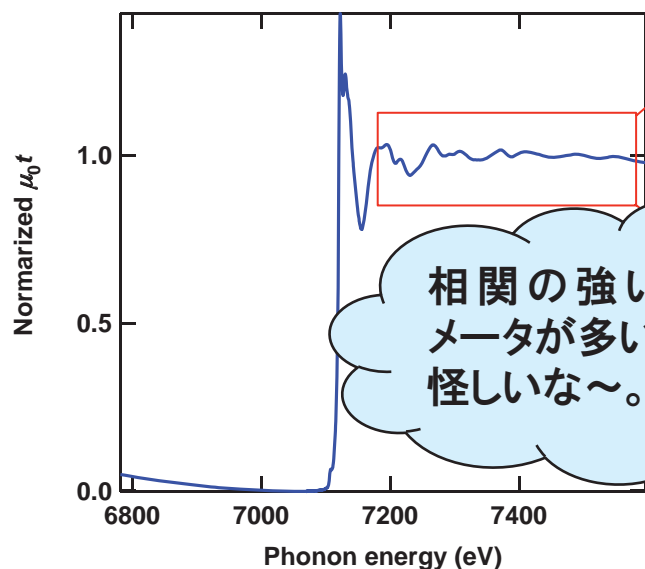
理想的なデータ($N_F = \infty$)が得られれば
理想的な解析が可能
(解析プロセスが変化しても
結果が変わることはないかも)
理想的でないデータを用いて解析する
ためにいろいろな工夫が必要

リットベルト解析—私の解析方法(例)、MEMまで—

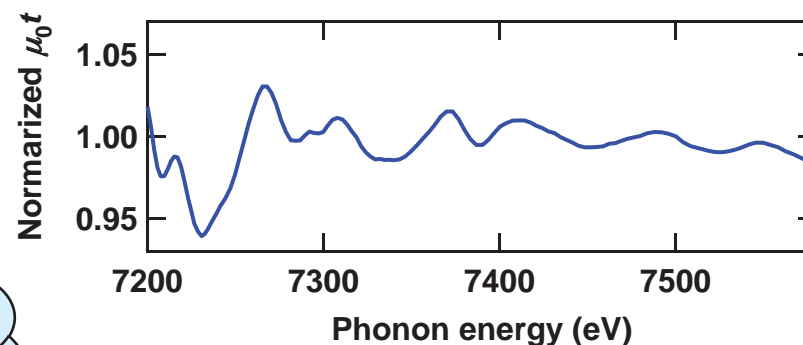


—原子間距離は得意。強度に関するパラメータは苦手—

EXAFS振動



相関の強いパラメータが多いな～。
怪しいな～。



$\chi(k)$: 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

$f_j(k)$: 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

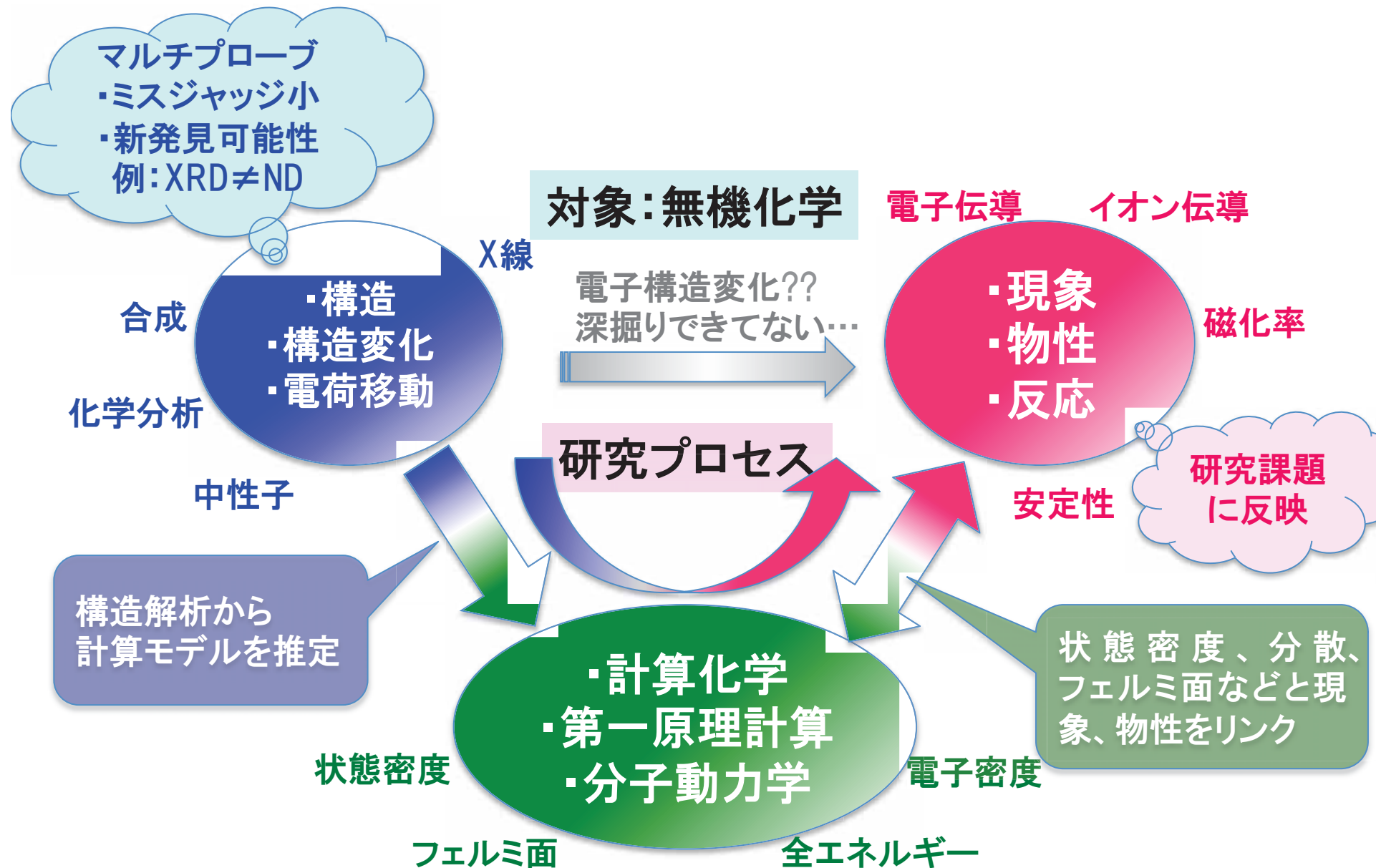
E_0 : 吸収端エネルギー

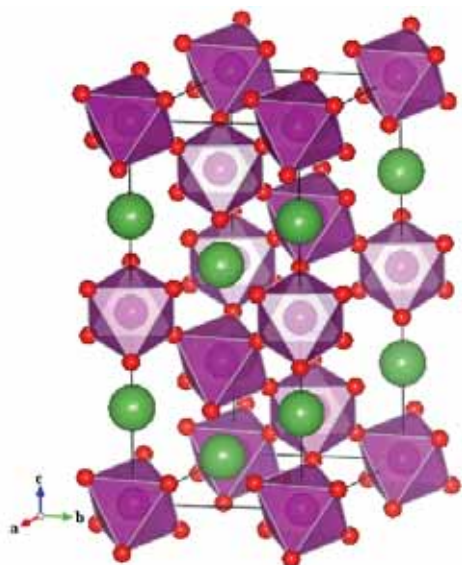
$$\chi(k) = S_0^2 \sum_i \frac{N_i F_i(k)}{k_i r_i^2} e^{-2k_i^2 \sigma_i^2} \sin(2k_i r_i + \phi_i(k))$$

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

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

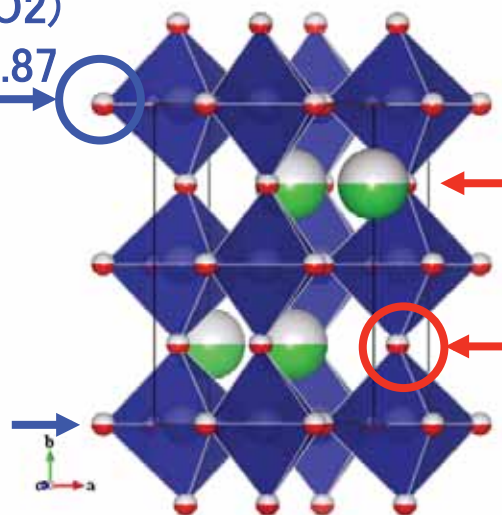
N_j 、 σ_j 、 r_j は最小二乗法により精密化





LaMnO_{3-δ}

O₂
g(O₂)
=0.87



(Ba_{0.5}Sr_{0.5})(Co_{0.8}Fe_{0.2})O_{3-δ}

化学分析、熱分析などの確立した分析法で分かることは可能な限りやっておく。

LaMnO_{3-δ}、酸素サイト1つ

ヨードメトリーなどの化学分析で酸素量を求め占有率を分析による値から求め固定し、原子変位パラメータを求める。酸素サイトが1つしかない場合、中性子回折などで求めるのは勧めない。

化学分析、熱分析（熱天秤：TGなど）が推奨

(Ba_{0.5}Sr_{0.5})(Co_{0.8}Fe_{0.2})O_{3-δ}、酸素サイト2つヨードメトリーなどの化学分析で酸素量を求め占有率に制約条件をかける。

$$g(O1) = 2.33 - 2g(O2)$$

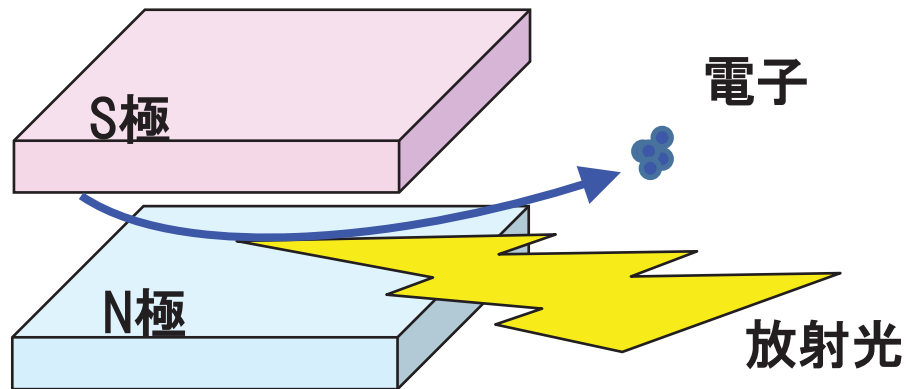
g(O1), g(O2): Oサイト占有率

2.33 : ヨードメトリによる酸素量

この制約条件を用いて中性子回折のリートベルト解析を行った。

量子ビームの魅力

—放射光X線—



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

単色平行光

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。

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

任意の波長のX線を使える（高いエネルギーまでOK）

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、精度が高い構造パラメータの算出、透過法



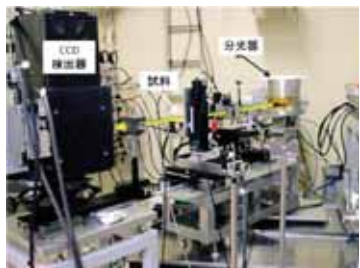

量子ビームを用いてできる分析、評価

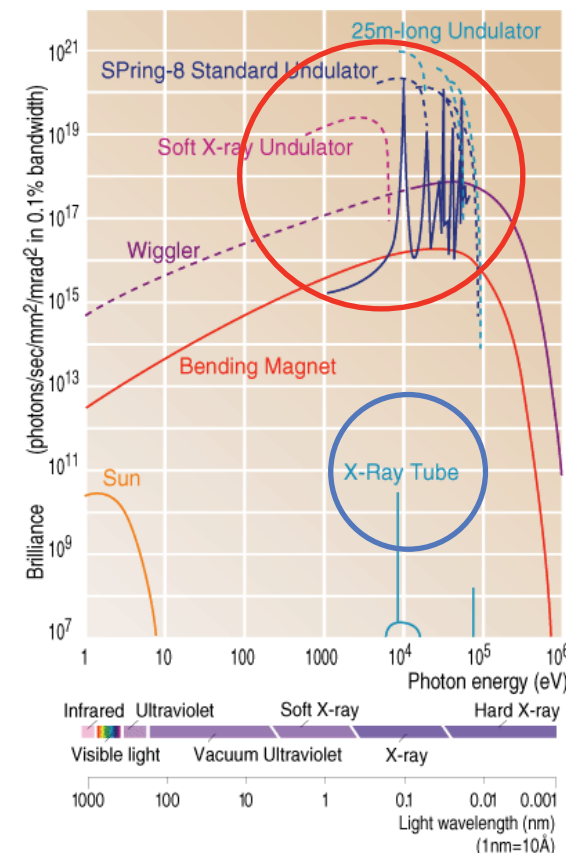
—放射光X線—

24



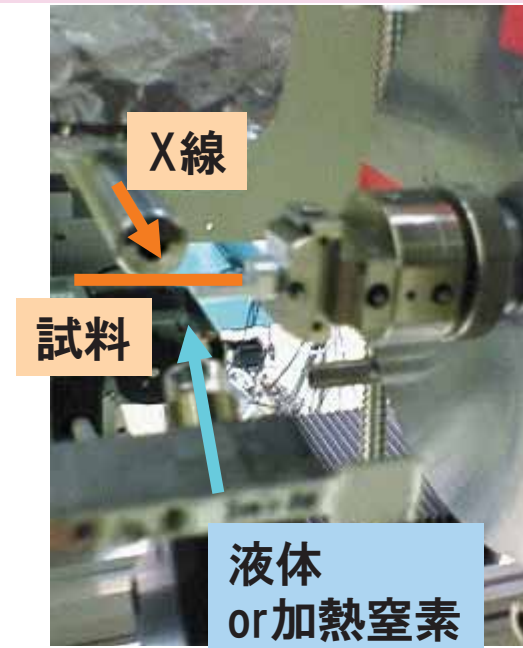
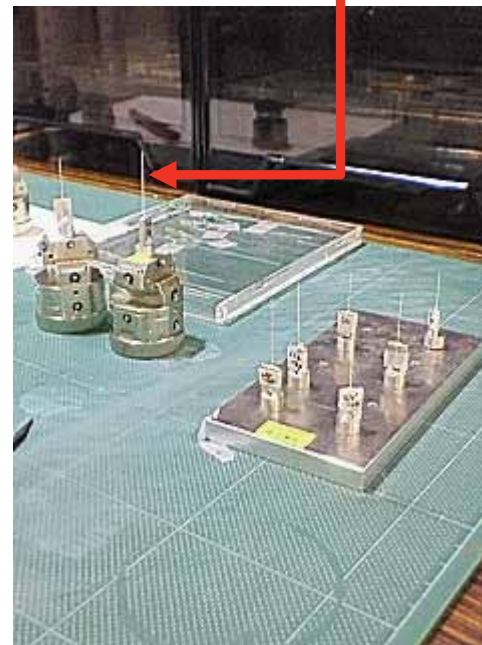
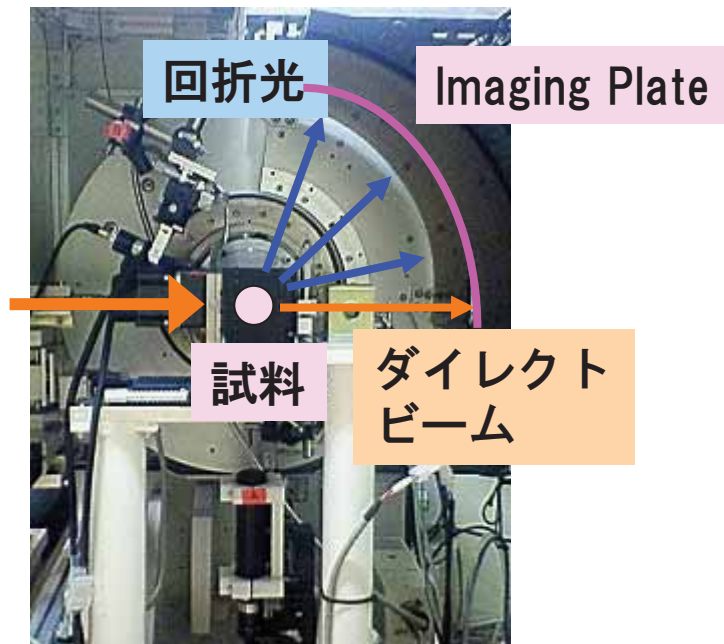
提供 理化学研究所

	ビームライン、装置	パラメータ
	BL19B2,粉末X線回折用大型 デバイシェラーカメラ ・低温高温測定(4 ~ 1000K) ・高エネルギーX線(~30keV)	<ul style="list-style-type: none"> ・微量不純物 ・詳細結晶構造 ・電子密度
	BL14B2,X線吸収測定装置 ・高温(~1000K) ・ガス <i>in situ</i> 測定 ・クイック測定(10秒~)	<ul style="list-style-type: none"> ・価数 ・動径分布 ・電子構造 (・反応解明)
	BL28B2,エネルギー分散型X線 吸収測定装置 ・時分解測定(1ミリ秒~) ・高温ガス <i>in situ</i> 測定	<ul style="list-style-type: none"> ・価数 ・動径分布 ・電子構造 ・反応解明
	BL4IR,赤外分光装置 ・絞りなし高平行 ・微小照射面積(10 μm ²) ・ <i>in situ</i> 測定	<ul style="list-style-type: none"> ・微小不純物 ・有機構造 ・バンド構造



SPring-8のX線強度は通常実験室系で用いられているX線装置の10億倍以上

0.2mmのガラス（高温の場合、石英）のキャピラリーにサンプリング（10mg以下）



有利な点

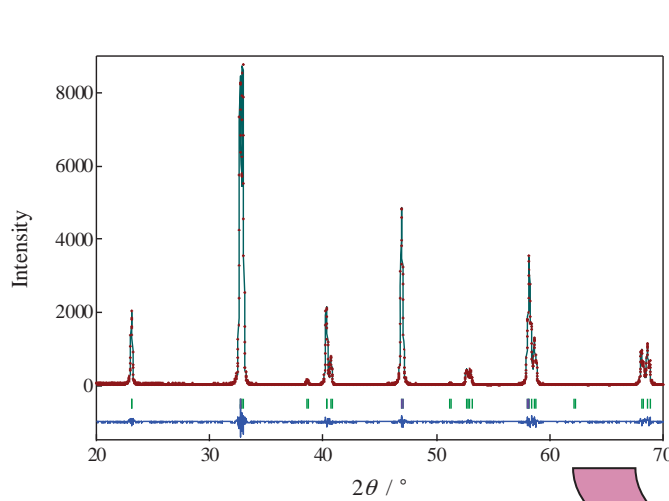
- ・ リートベルト解析、不純物分析に適している。
- ・ 効率的である。ダイナミックレンジが広い。
- ・ ビーム強度の変動に依存しない。

不利な点

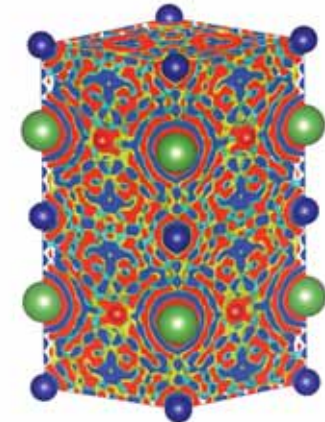
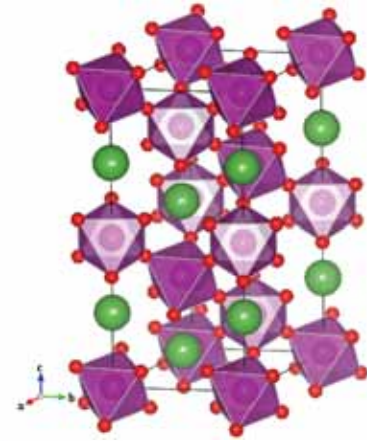
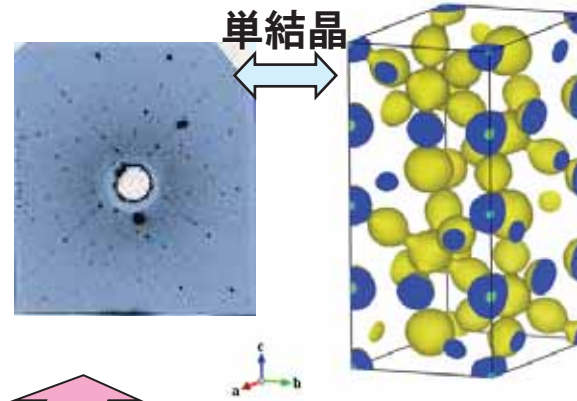
- ・ 角度分解能がダイレクトビームに依存する。
- ・ *in situ*でデータが確認できない。

リートベルト解析/MEM —最大エントロピー法(MEM)—

モチベーション
結合状態を議論する。→イオン - 電子混合導電性の理解



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



フーリエ合成

最大エントロピー法(Maximum Entropy Method)

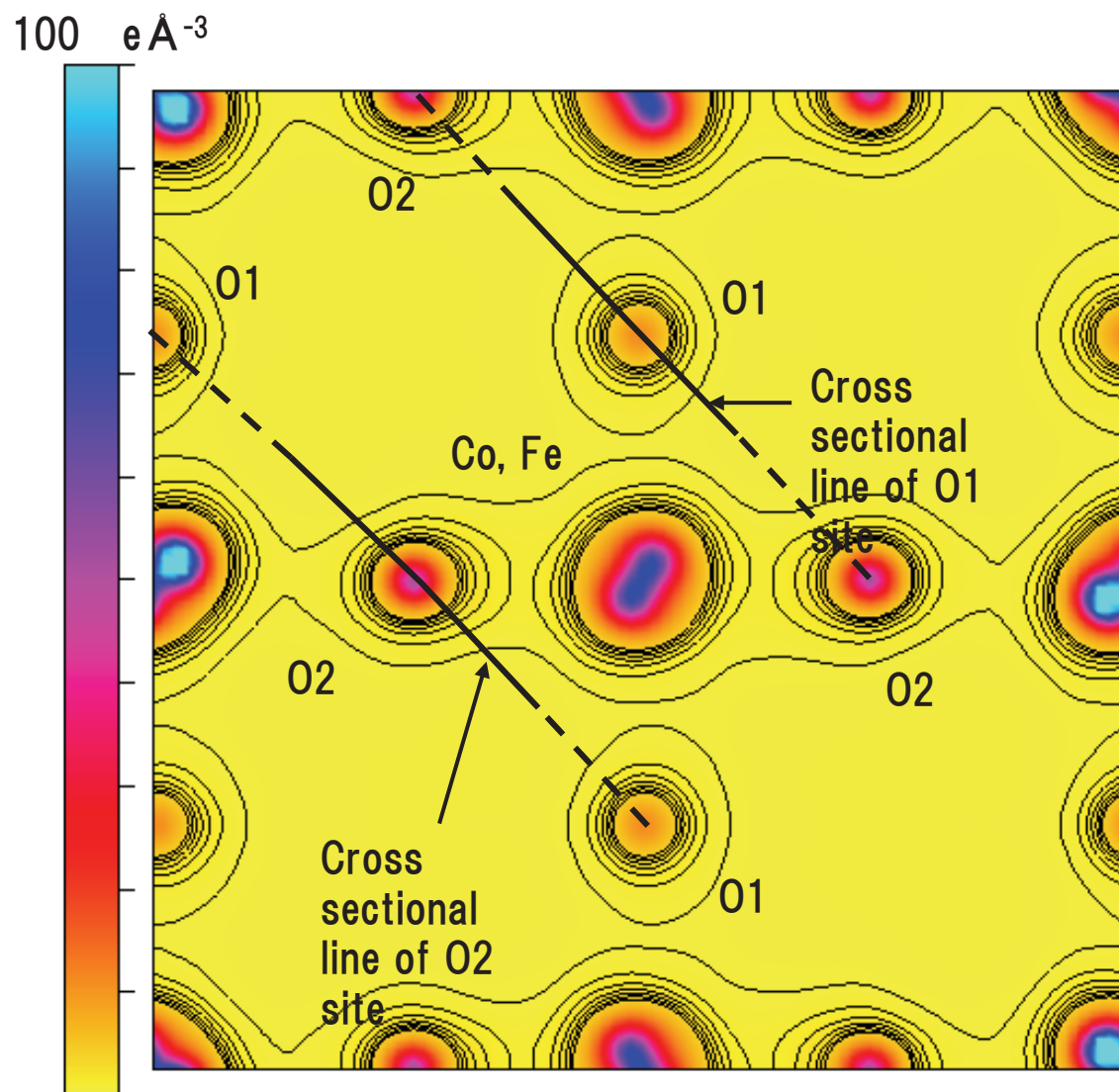
- ・ 情報エントロピーを最大に (1式)
- ・ 観測値から想定される構造因子の標準偏差内に電子をばらまく (2式)
- ・ 1式に2式を制約条件として、ラグランジュの未定乗数法より解く

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

S: 情報エントロピー
ρ: 電子密度

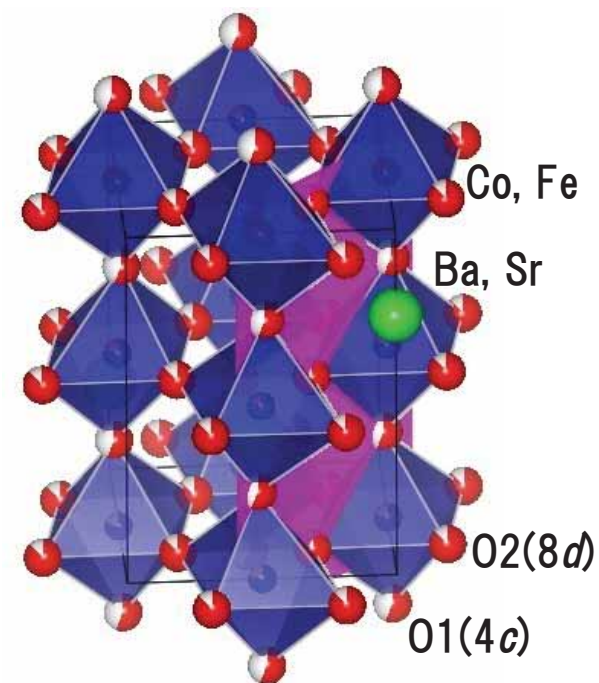
$$\frac{1}{M_F} \sum_{K=1}^{M_F} \left[\frac{F_C(h_K) - F_O(h_K)}{\sigma(|F_O(h_K)|)} \right]^2 = 1 \quad (2式)$$

MEMで得られた電子密度は本当の電子密度かは？
あくまでMEMの電子密度

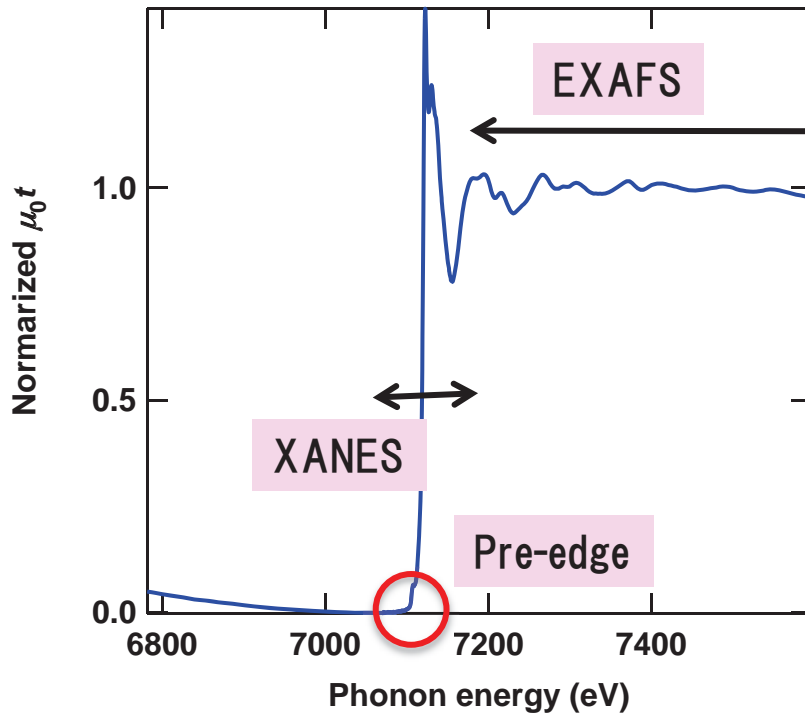


0 eÅ⁻³ 図 500Kにおける(Co, Fe)-O1,O2面の電荷密度

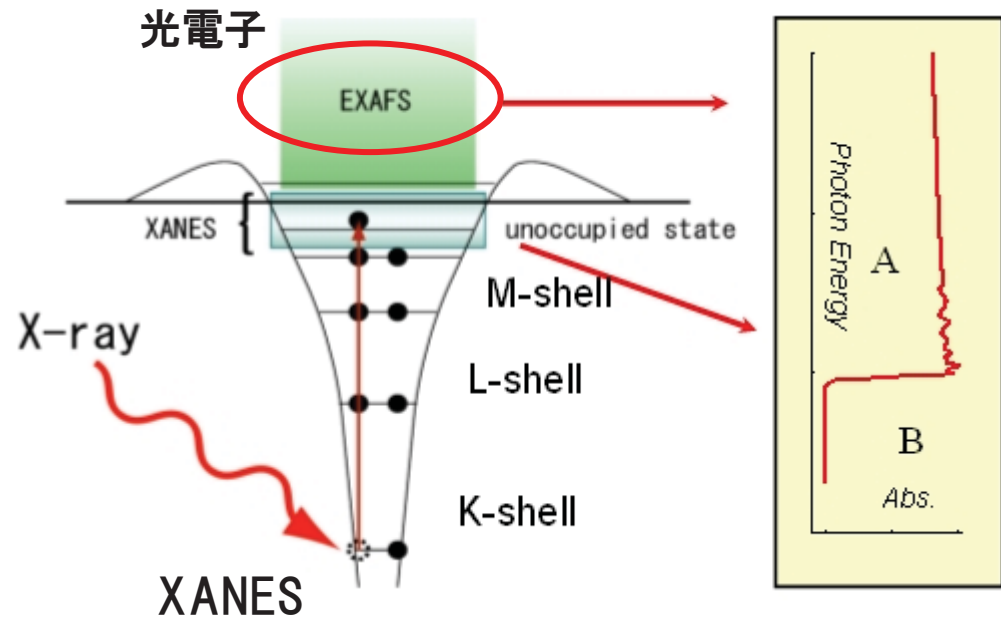
(Ba_{0.5}Sr_{0.5})(Co_{0.8}Fe_{0.2})O_{3-δ}
 中低温作動型正極材料として期待されている。
 酸素イオン伝導が高い。
 MEMによってその原因を考察する。



価数、局所構造—XANES, EXAFS—



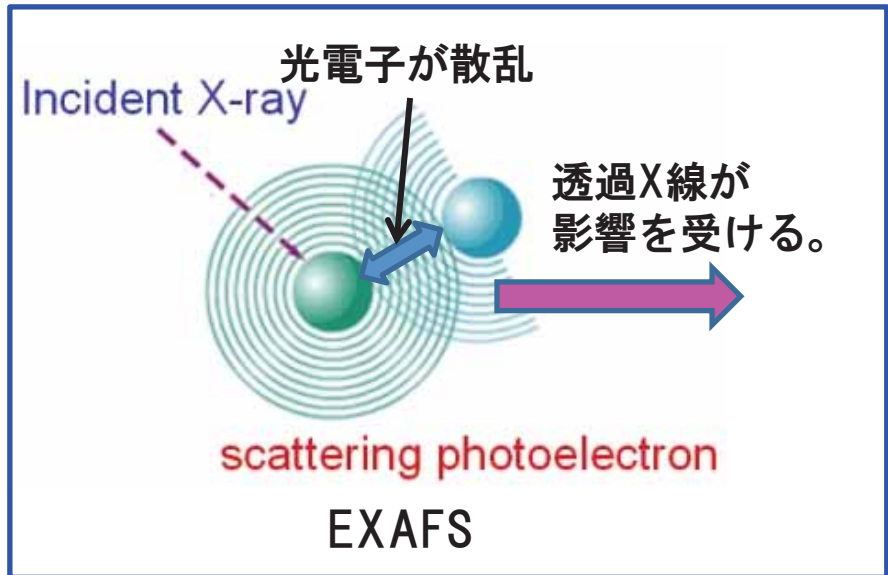
元素毎の情報



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。

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。

Pre-edge
1s-3d (4重極遷移) or 4p、2p (双極子遷移) 電子構造を議論できる。



X線吸収—透過法、蛍光X線吸収法—

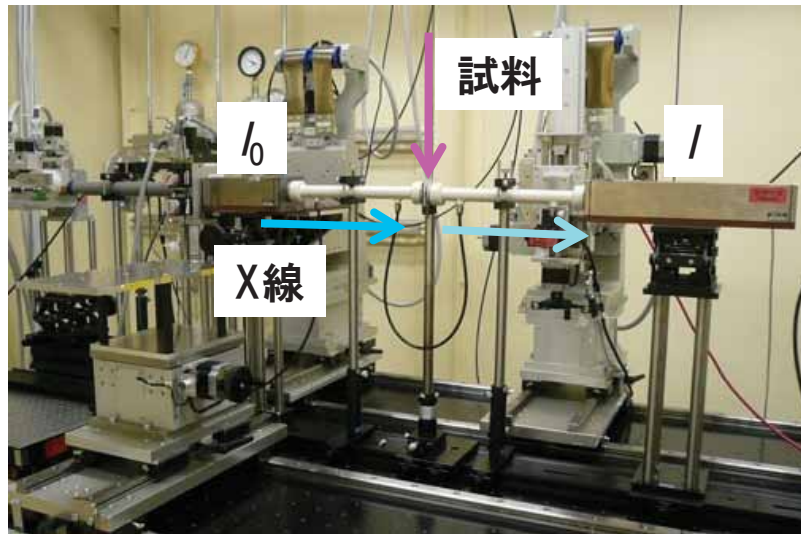
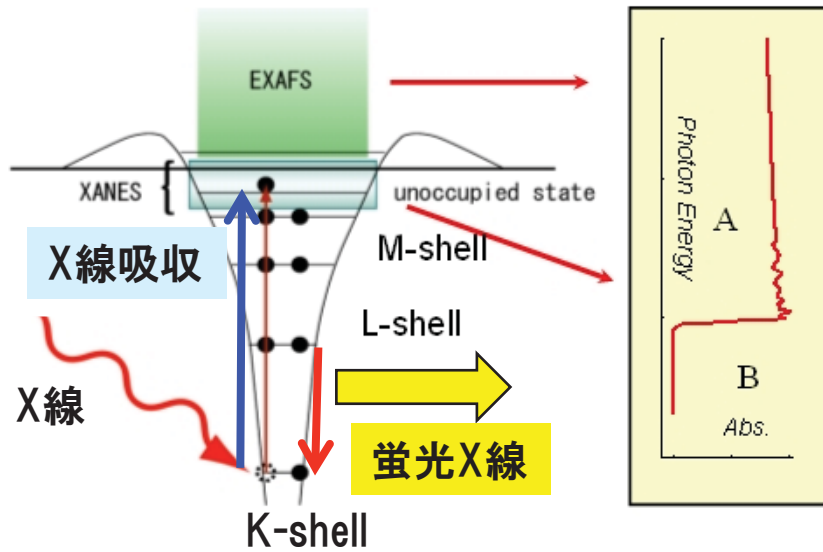
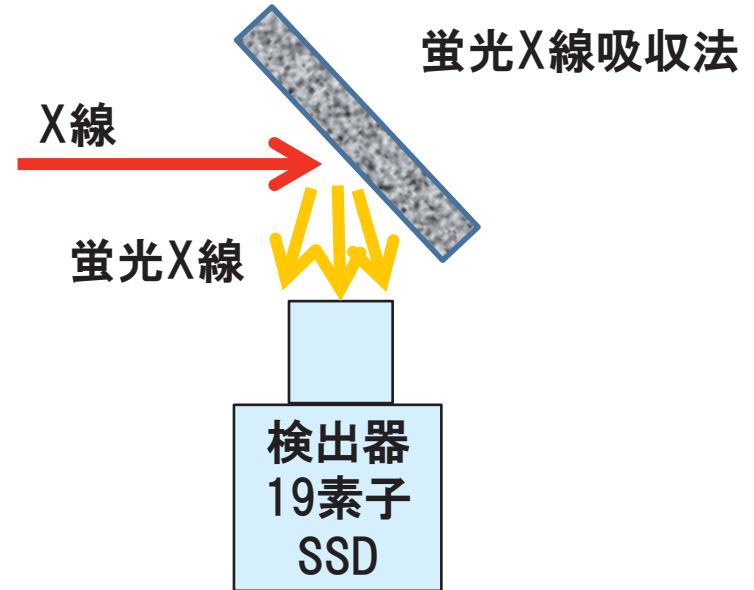
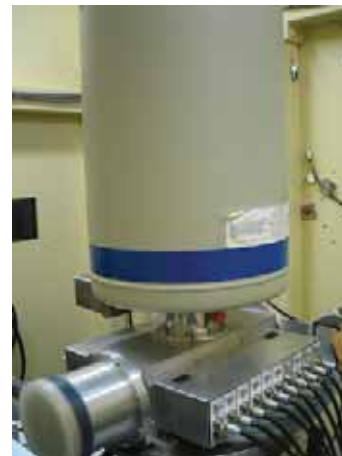


図 透過法
サンプルを透過するX線を観測
微量元素の観測に向かない



- ・ 積算することで微量元素を観察できる。
- ・ 主成分には向かない。
- ・ ピークがゆがむ。
- ・ 元素によるが0.1mol%のXANES,EXAFSを30分測定すれば議論できる。



19素子SSD
(SSD：固体検出器)
微量な蛍光X線を効率よくカウントするためにSSDが19素子付いている。

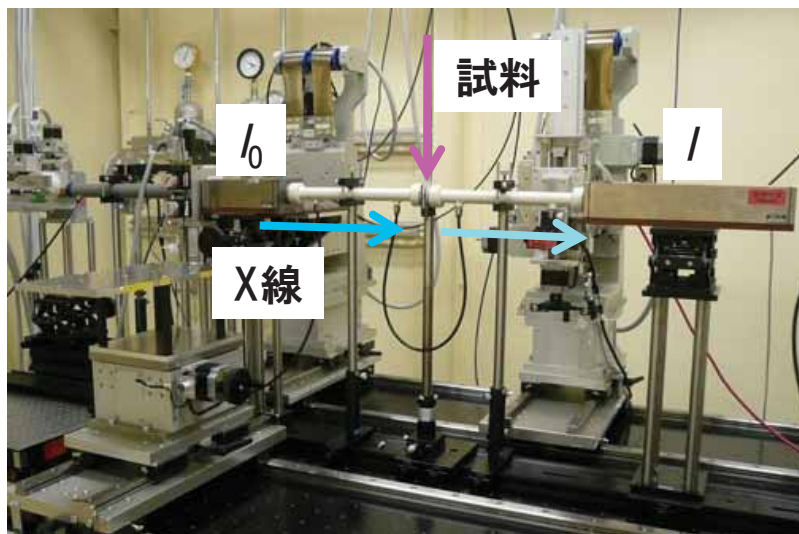


図 透過法

サンプルを透過するX線を観測（バルクの情報）

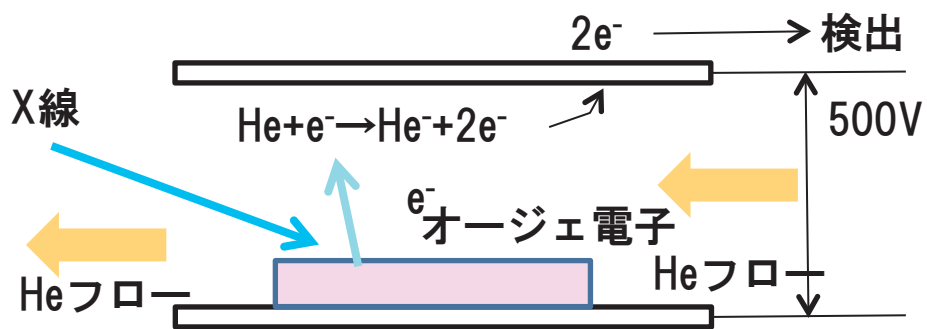


図 転換電子収量法のイメージ
オージェ電子を利用しているので
表面数10nm程度の情報

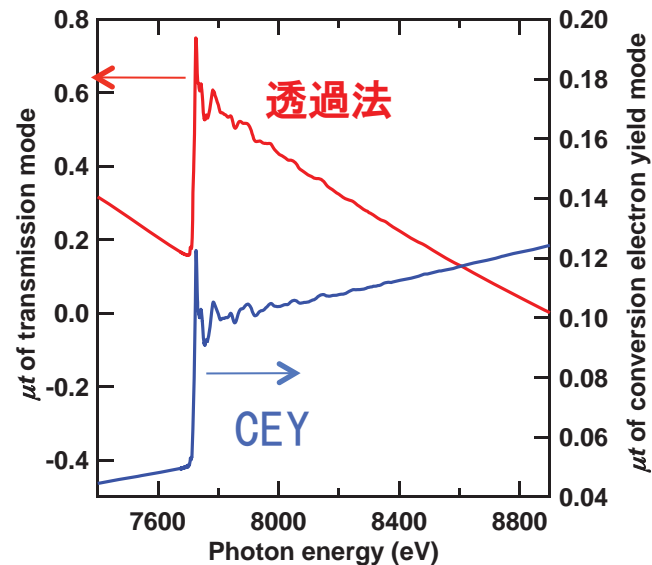


図 X線吸収スペクトル

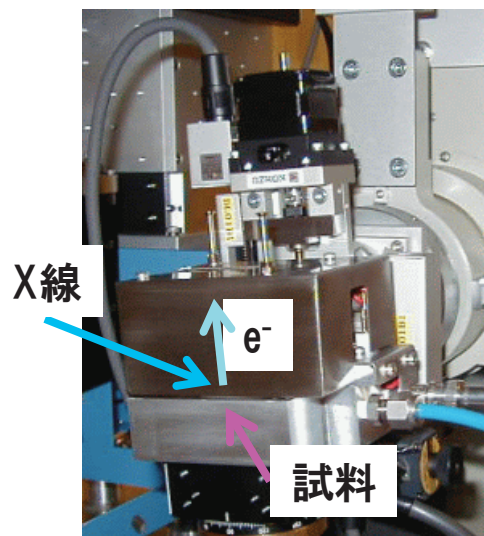
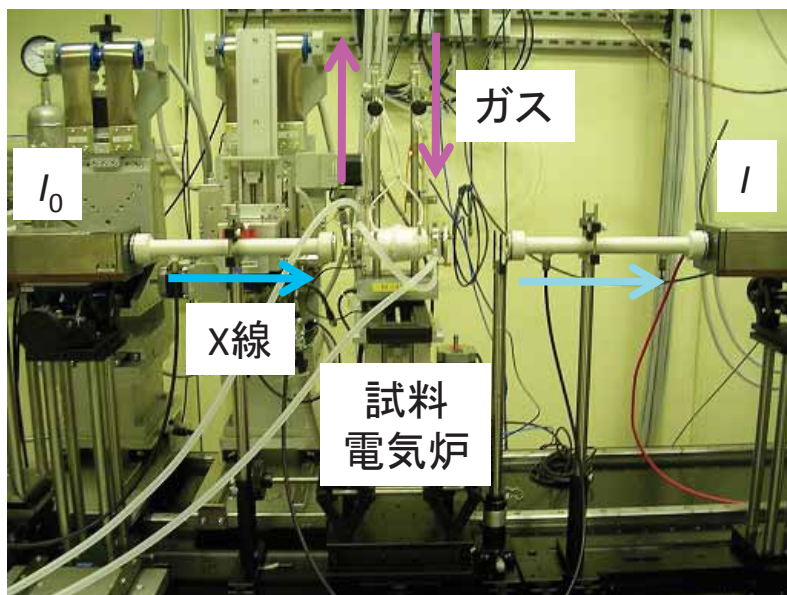


図 転換電子収量法 (CEY)



BL14B2

in situ XAFS測定方法

温度: 900、1000K

雰囲気: $P(O_2) = 0.0001, 0.001, 0.01, 0.1, 1 \text{ atm}$

排出ガスの酸素濃度を質量分析(ファイファース社製ガス分析装置)で確認

解析ソフト: Athena (BK処理、規格化)

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

μ : 吸収係数

t : サンプルの厚さ

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

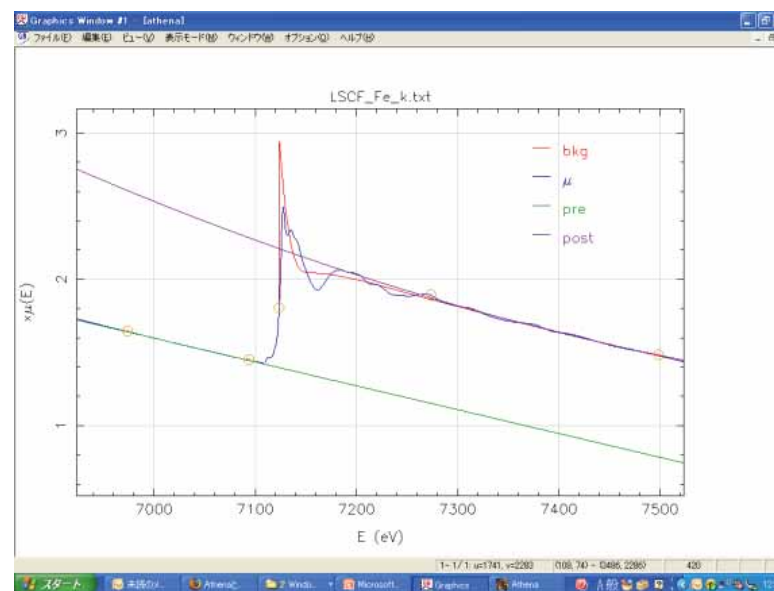
$\chi(k)$: EXAFS振動

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

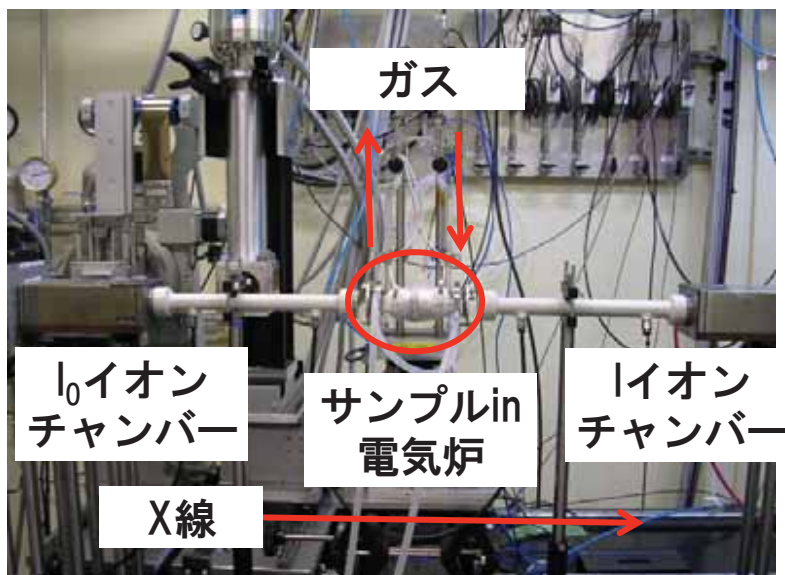
μ_0 : 吸収端でのギャップ



XANES

—厚さ50mm自立膜での測定—

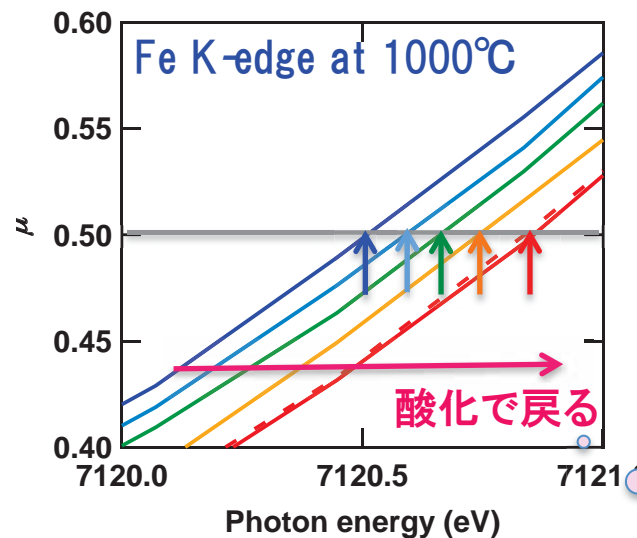
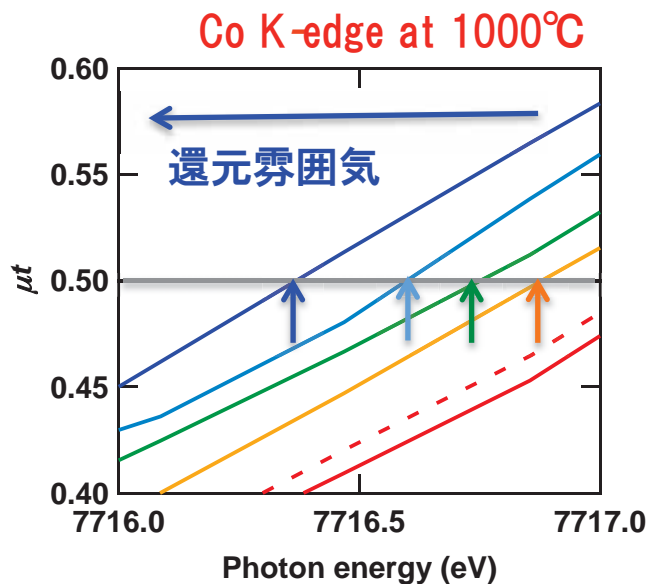
SPring-8
BL14B2
高音(~ 1000 °C)
XAFS system



現状自立膜では50mmが限界。それでも理想の5倍の厚さ。EXAFSの議論は困難。QXAFSで測定時間10分

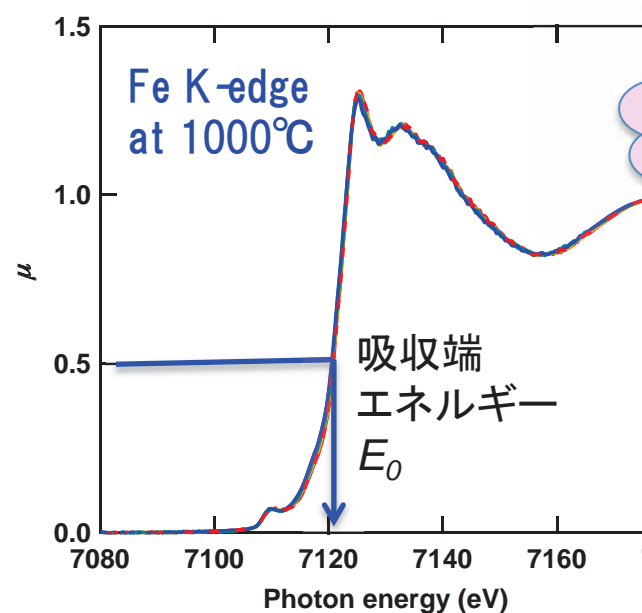
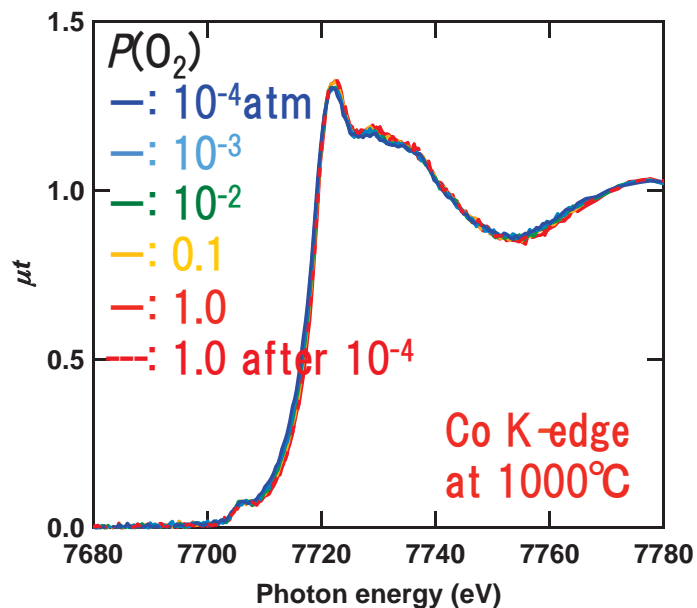
Special Thanks
セラテックジャパン





電荷中性の原理
酸素欠損
→価数低下

酸化雰囲気ではエネルギーが戻る。
→酸化還元に関係している。



酸素ノンストイキオメトリー

窒化ホウ素混合で反応した自立膜 50 μm 経験が...



電解質の耐久性

—合成温度と作動温度に大きな差。構造変化しないのか？—

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、酸素の挙動は議論されていない。

本研究の目的

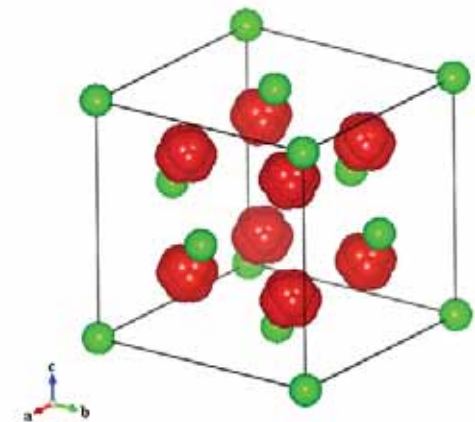
放射光X線を用いて、長時間アニール前後のZr系電解質の回折、XAFS測定を行い、長時間アニールによる酸素への影響を議論する。また、第一原理計算によりその現象を検証する。

アニールにより導電率低下

アニールにより導電率上昇

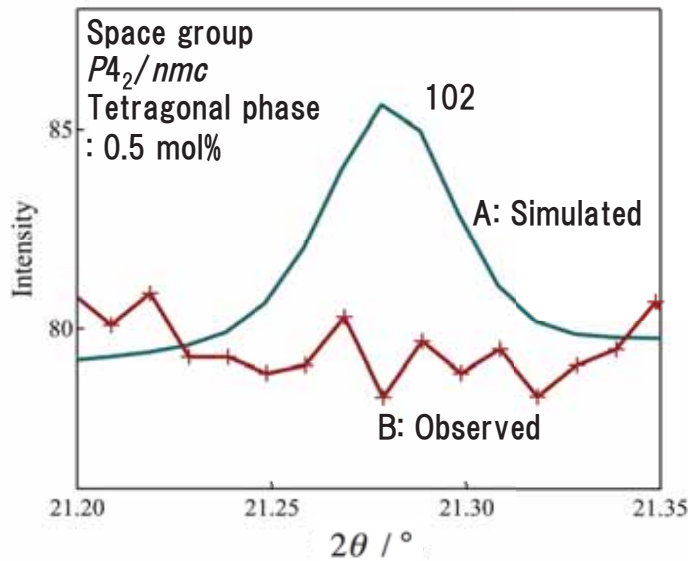
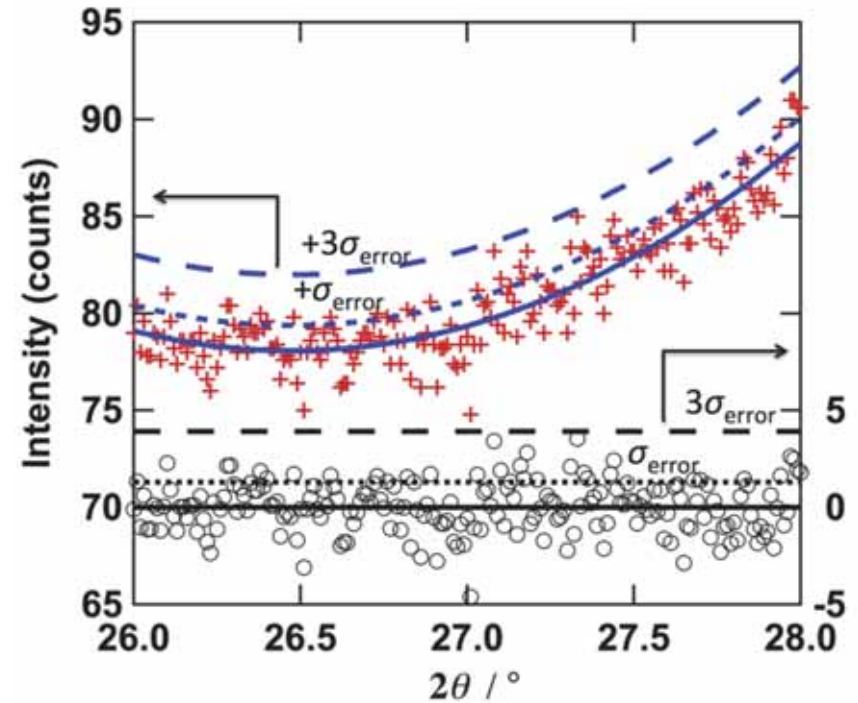
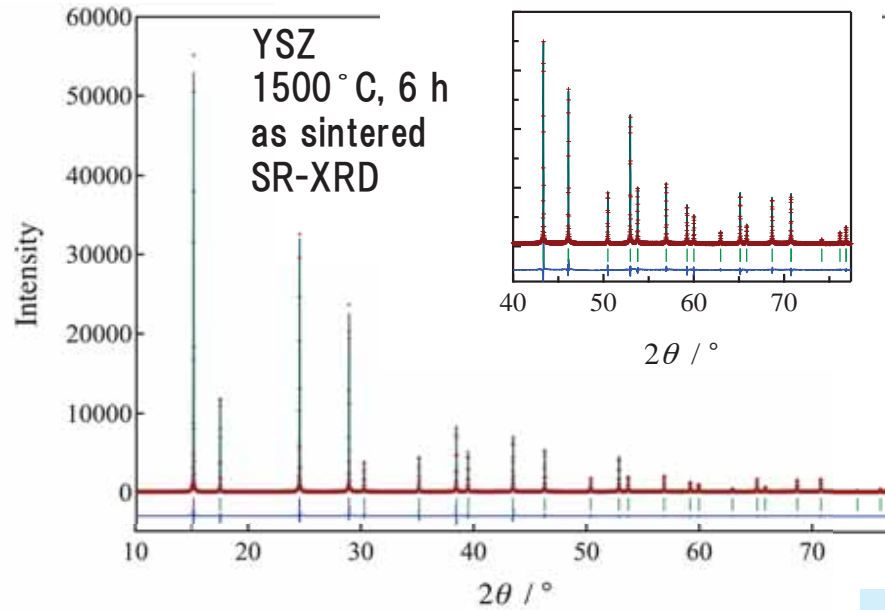
方法

- ・ 試料： $(\text{Zr}_{0.835}\text{Y}_{0.165})\text{O}_{1.92}$ (YSZ), $(\text{Zr}_{0.79}\text{Sc}_{0.2}\text{Ce}_{0.01})\text{O}_{1.9}$ (ScSZ)
- ・ 焼結条件：YSZ、ScSZ-Ce：1400°C、6時間
- ・ アニール温度：600°C
- ・ アニール時間：1000時間
- ・ アニール雰囲気：空气中
- ・ 各試料焼結体にてアニール



電解質の耐久性

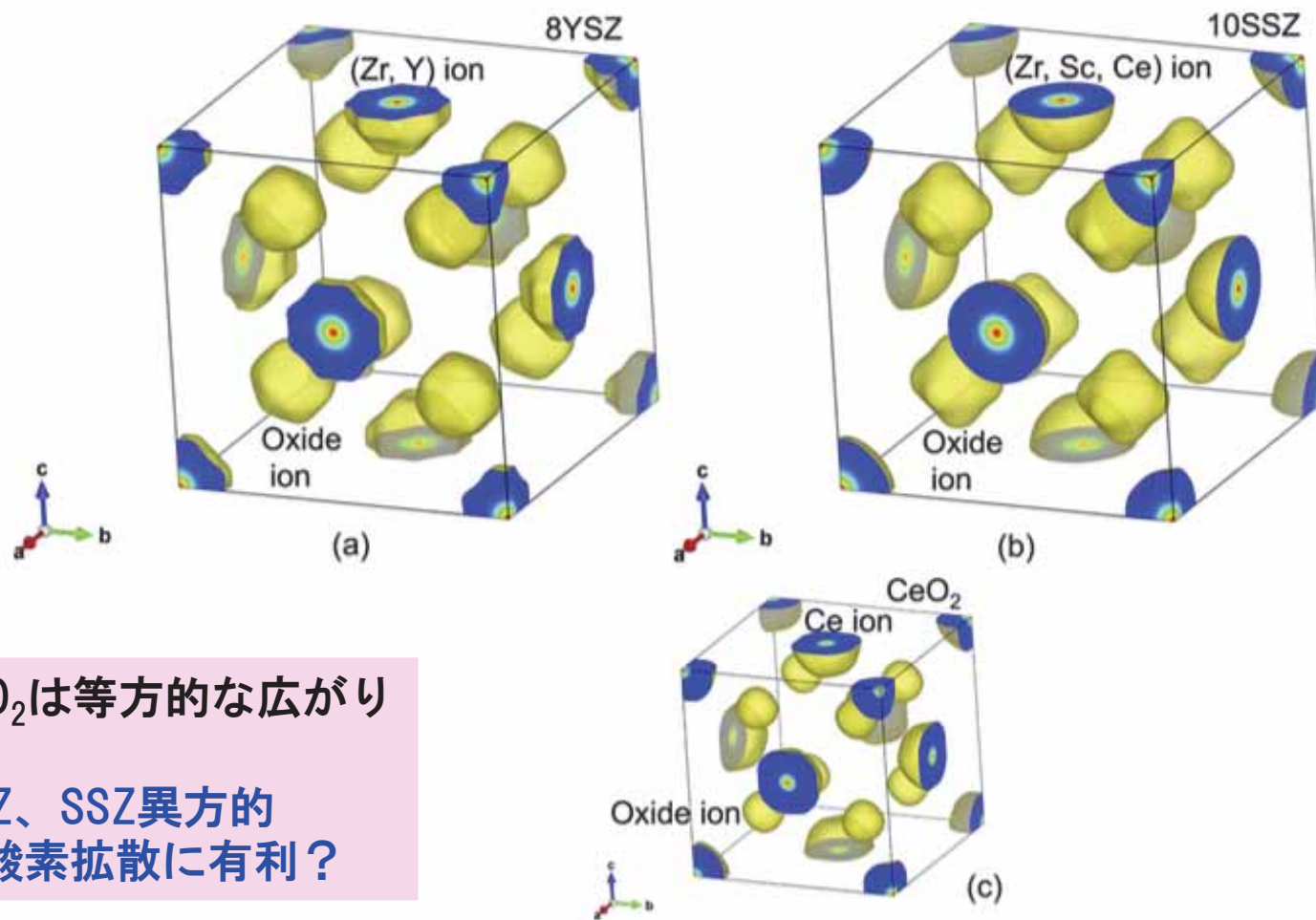
—相変化はしないのか?—



シミュレーションと観測値、誤差
より定量下限を考察

Table 1. Minimum Detectable Quantities (MDQs) of Other Phases Estimated by Simulation of the X-ray Diffraction Patterns of Annealed $(Zr_{0.85}Y_{0.15})O_{2-\delta}$ and $(Zr_{0.81}Sc_{0.18}Ce_{0.01})O_{2-\delta}$

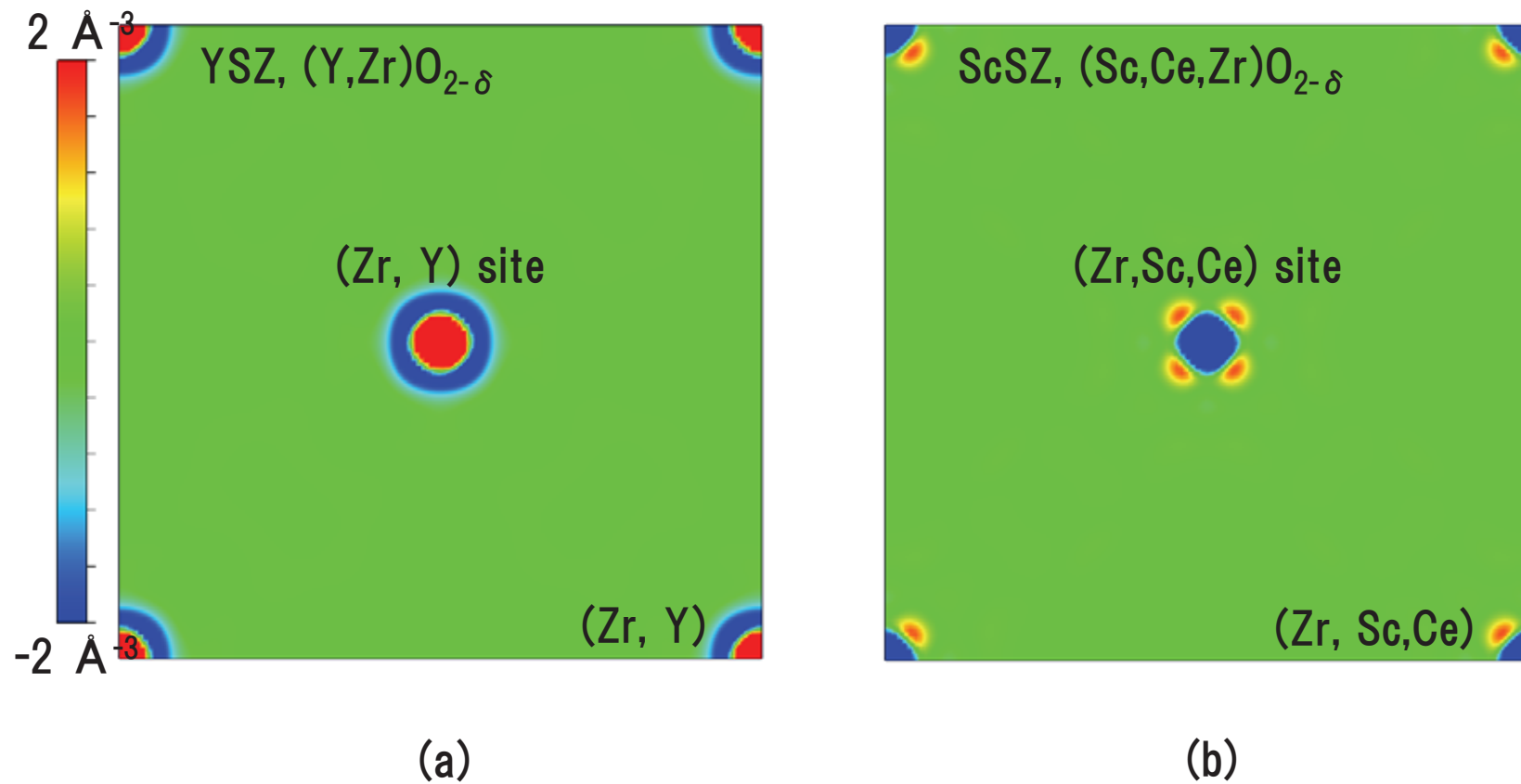
phase	space group	MDQ (mol %)
tetragonal ²¹	$P4_2/nmc$	<0.2
rhombohedral ⁴²	$R\bar{3}$	<0.01
monoclinic ⁴³	$P2_1/c$	<0.01



CeO₂は等方的な広がり

YSZ、SSZ異方的
→酸素拡散に有利？

T. Itoh et al., *J. Phys. Chem. C*, (2015) **119**, 8447.

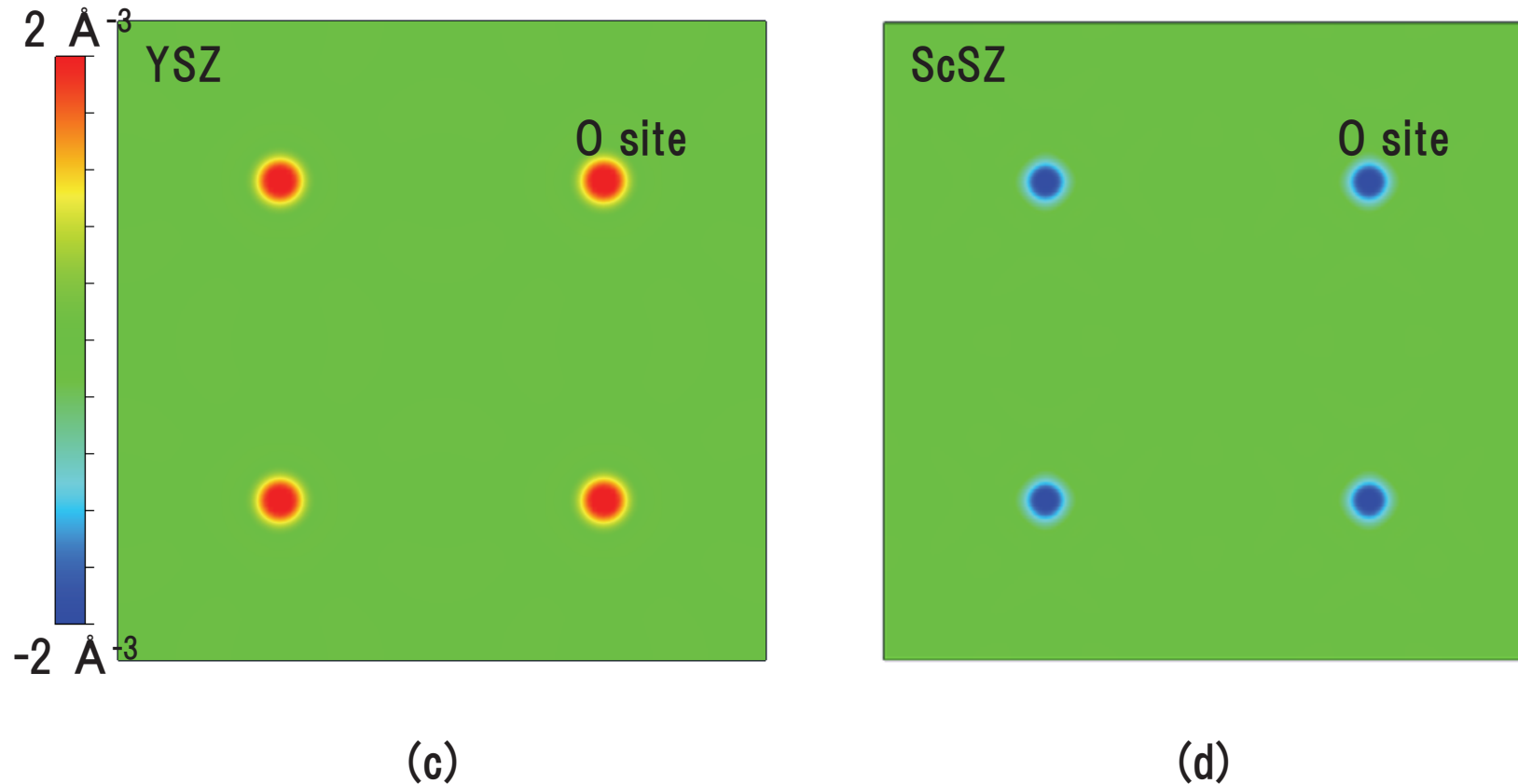


8YSZはアニールによって電子
(核)が安定サイトに集まる。

ScSZ-Ceはアニールによっ
て電子(核)が広がる。

図 600°C, 2000時間アニールの電子密度からas sinteredの電子密度の差 (Zr面)

T. Itoh et al., *J. Phys. Chem. C*, (2015) **119**, 8447.



傾向はZrサイトと同様

→8YSZは安定サイトに集まることで酸素が動きにくくなる？

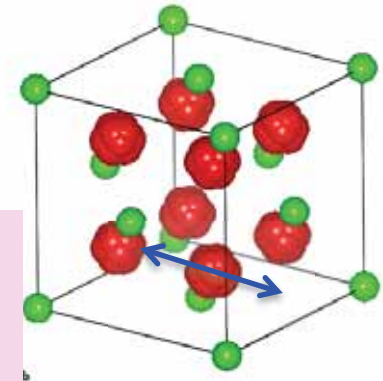
→ScSZ-CeはDisorderが大きくなり、導電率が増加？

図 600°C,2000時間アニールの電子密度からas sinteredの電子密度の差 (O面)

第一原理計算 (DFT) –酸素サイトのポテンシャル–

第一原理計算 (First Principle Calculation) と言われているが、実際はいろいろな仮定を含んでいる。

→本当は密度汎関数理論に基づく電子状態計算法 (Density Functional Theory: DFT)

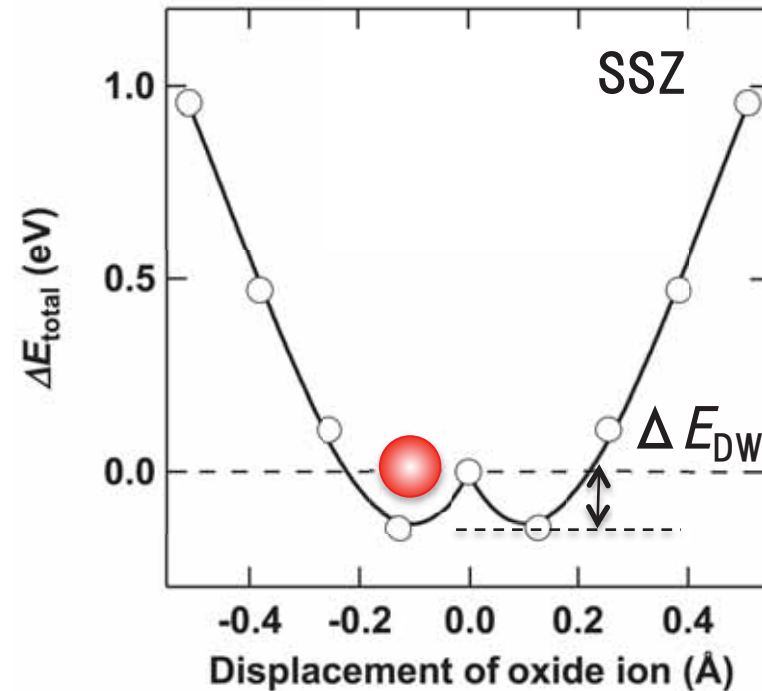
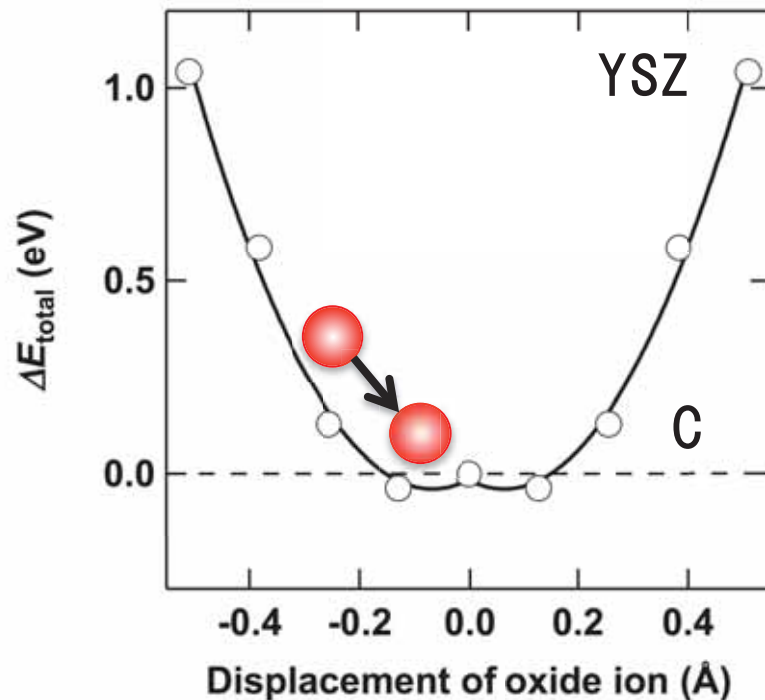


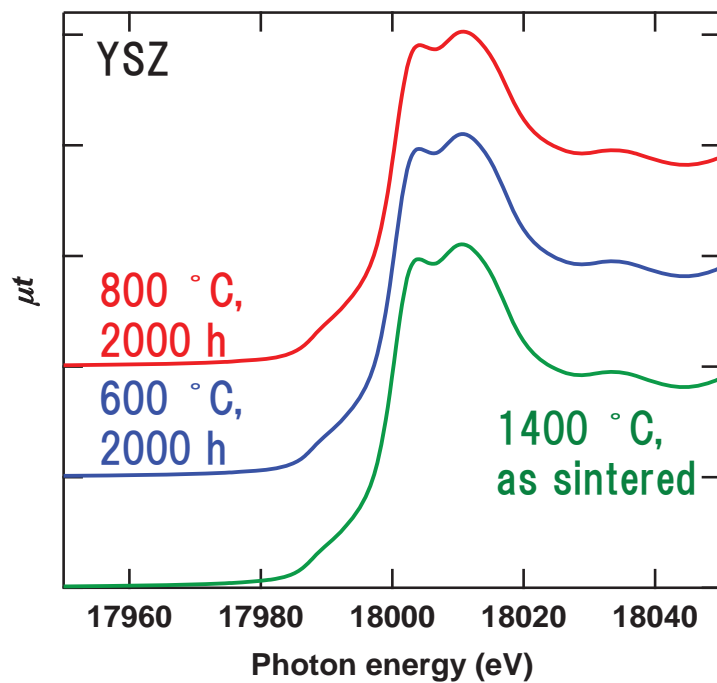
酸素の本来のサイトからズレた場合の全エネルギーを計算

YSZ : as sintered は酸素位置がズレていて、アニールで本来の位置へ

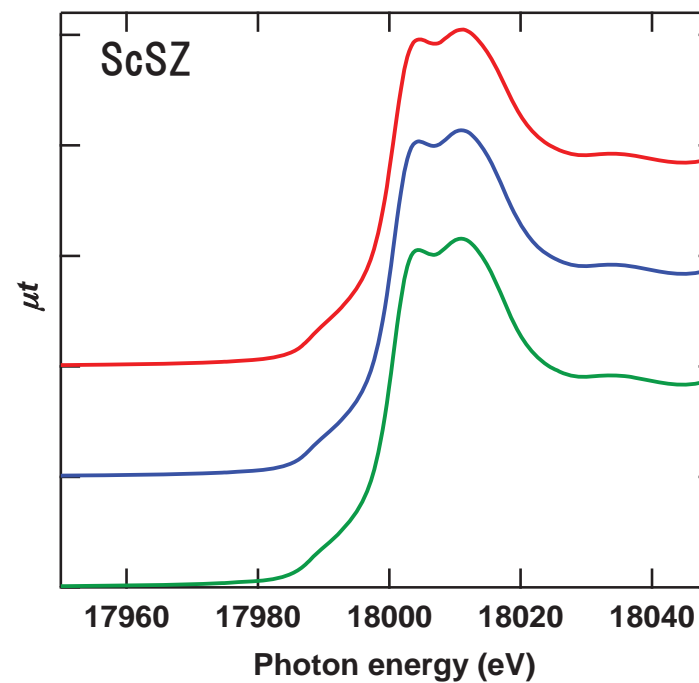
SSZ : 障壁の壁が高く、最安定位置が本来の座標から離れている

→アニールによって酸素の位置がそれほど変わらない。



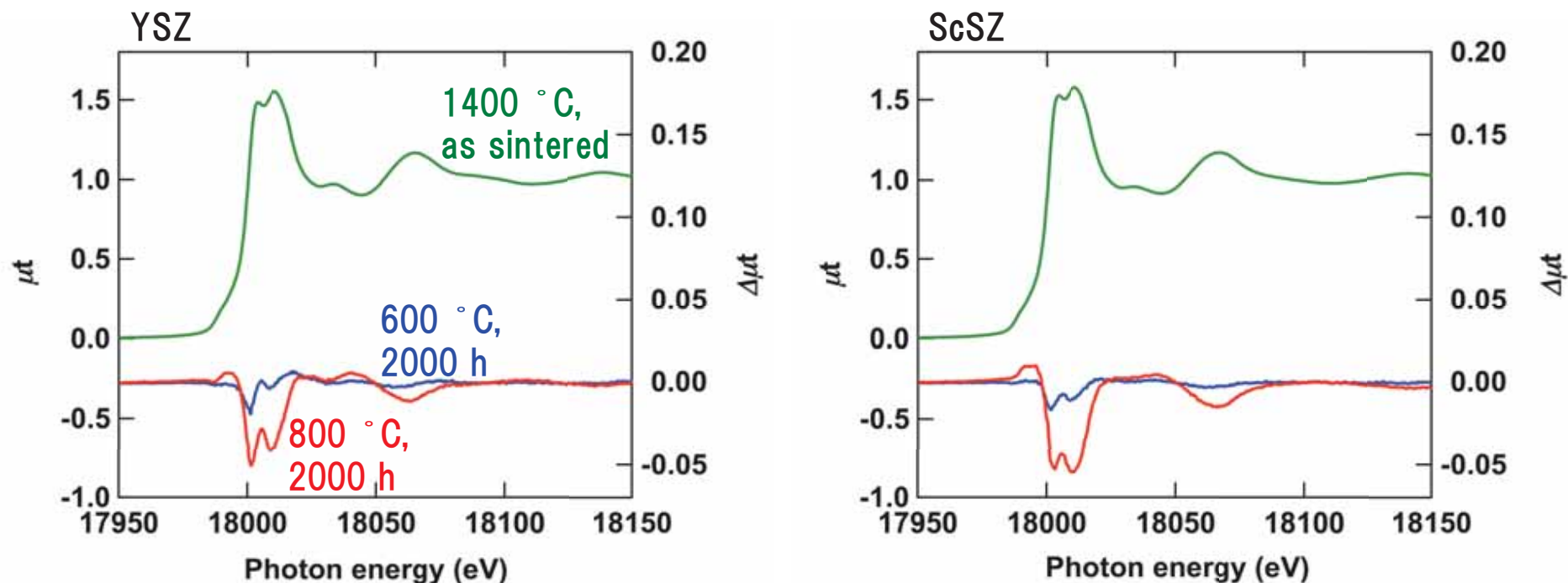


(a)



(b)

アニール前後でXANESに大きな変化なし



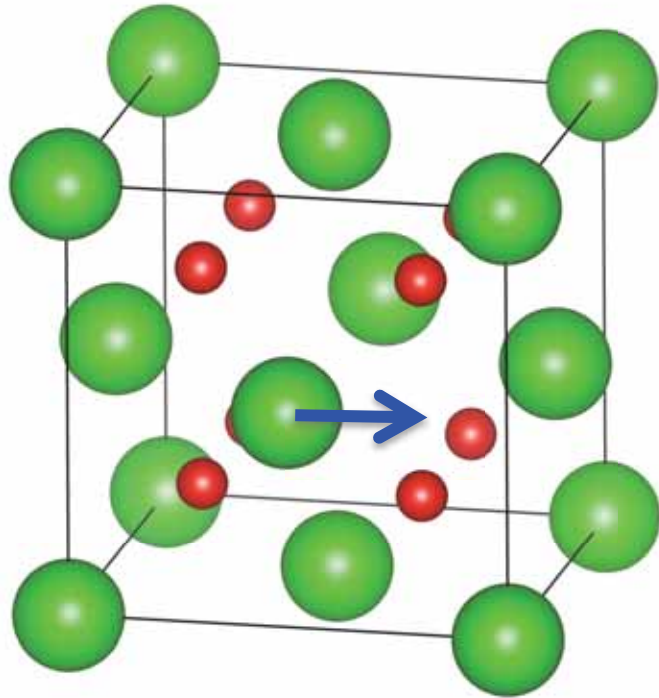
XANESに微妙な変化
アニールによって

- ・ ホワイトライン強度の低下
- ・ pre-edge強度の増加
- ・ 温度が高いほど変化が大きい。

何が起きているか
第一原理計算にて検証

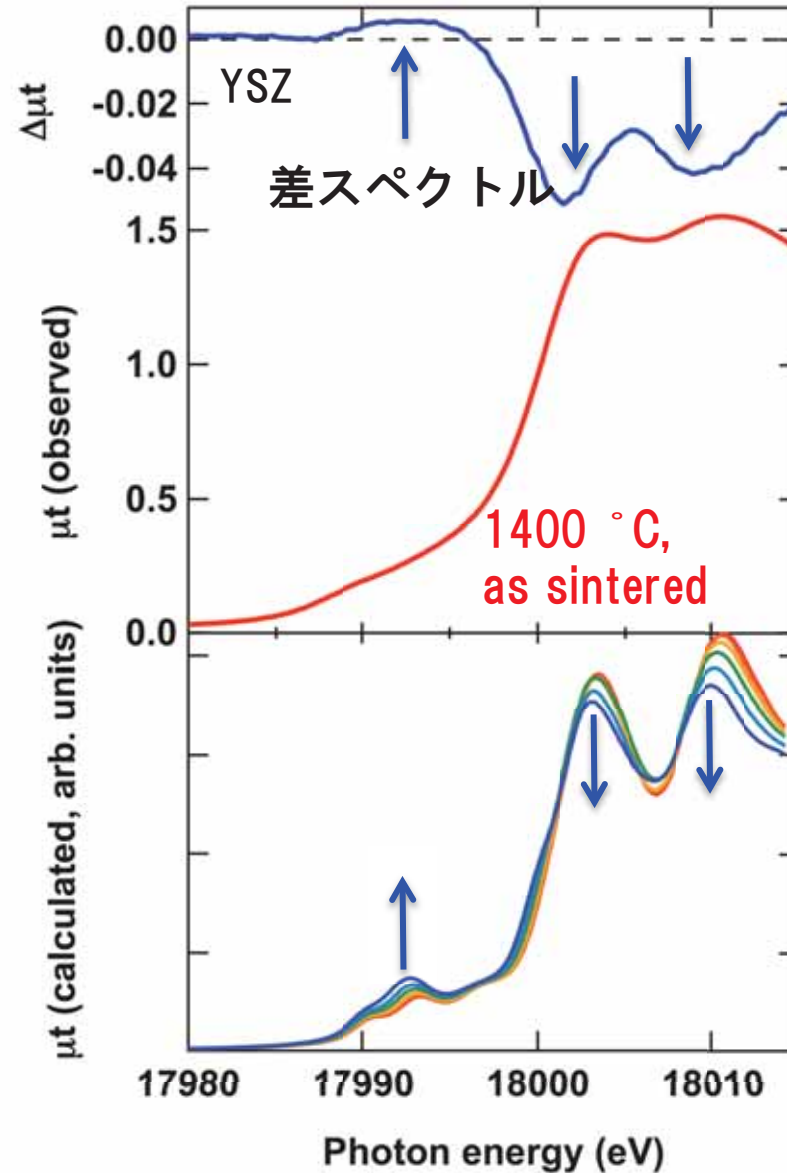
X線吸収スペクトル

— 第一原理計算で検証 —



P1にし、Zrの1つの分率座標を0.05ステップで変化

- WINE2k
- XSPEC

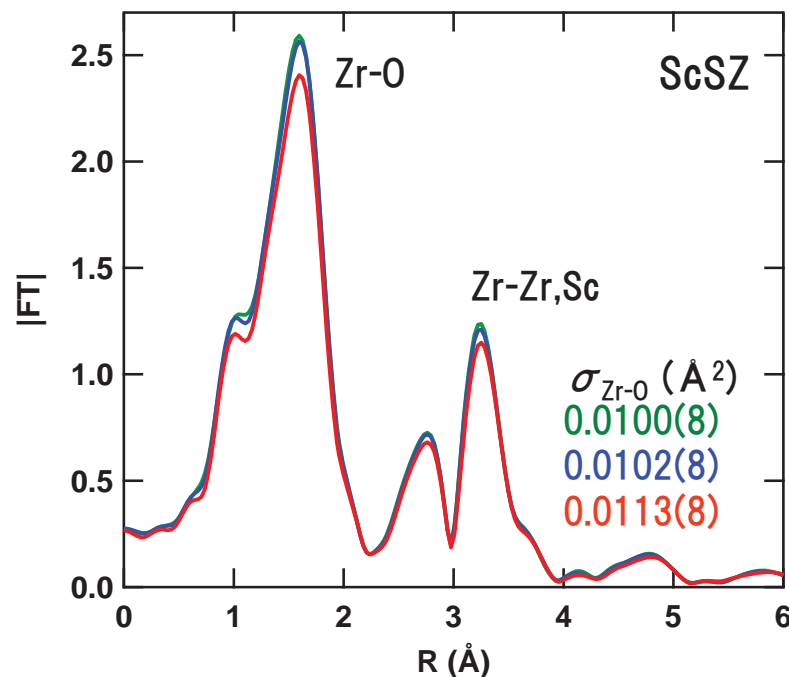
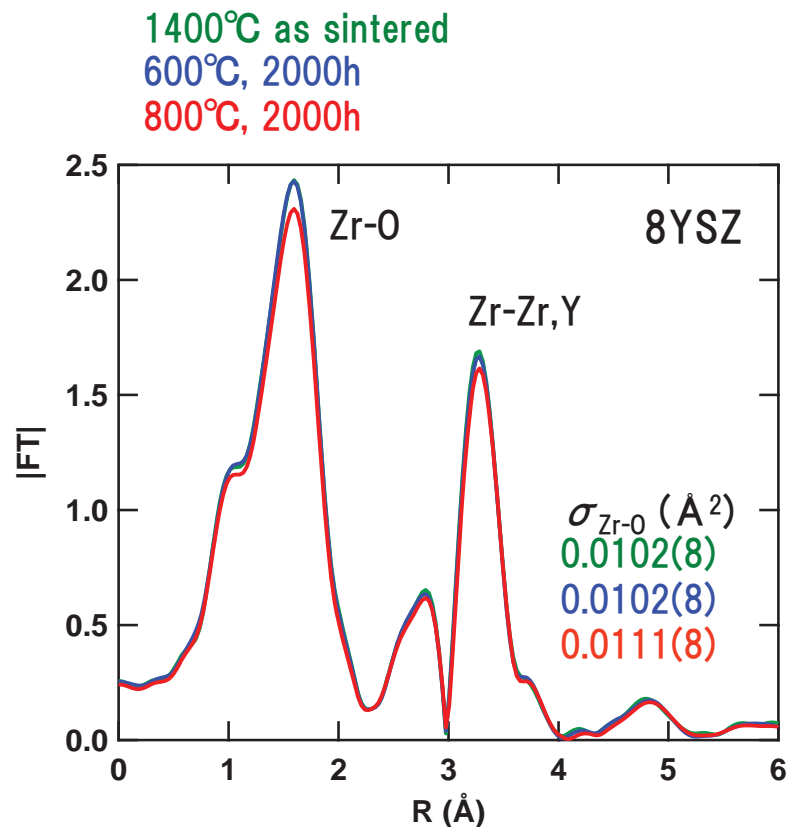
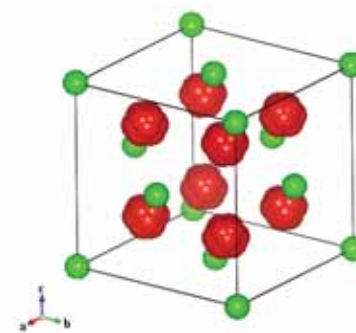


第一原理計算よりアニールによってZrO₈が歪むことが示唆される。

EXAFS

—アニールによって酸素のデバイ・ワラー因子増加—

50



800°C, 2000hでZr-Oピーク低下
→ZrO₈対称性の低下

長周期的なOrder→酸素イオン導電の低下
・リートベルト解析・MEMの結果から

微量不純物の定量解析

—BL19B2と実験室系X線回折装置との比較—

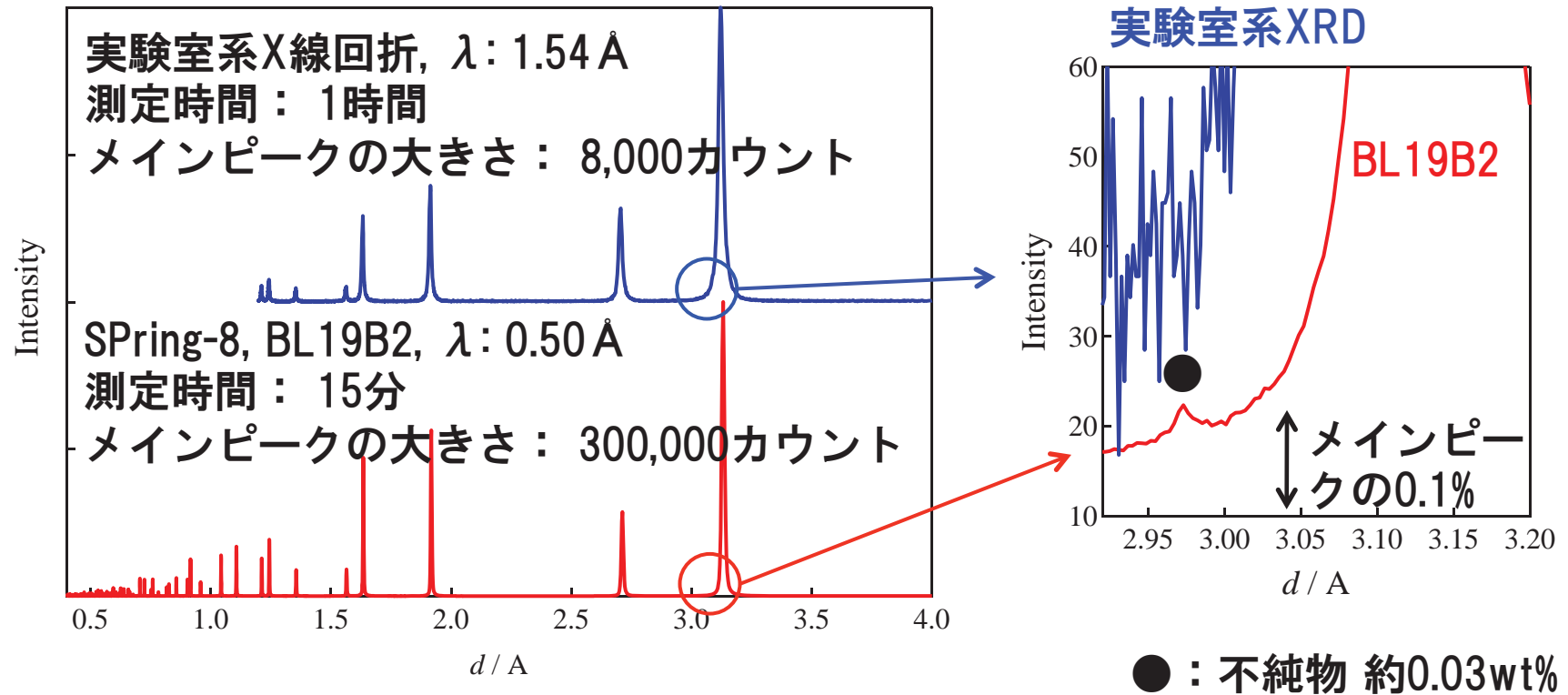


図 GDCにおける実験室系X線回折装置とSPring-8, BL19B2の比較
 メインピークを10,000カウントで規格化

微量不純物の定量解析

—YSZ, 600°C、500、1000、2000時間—

SPring-8 BL19B2 λ : 0.7751 Å ←蛍光X線を避けるため。

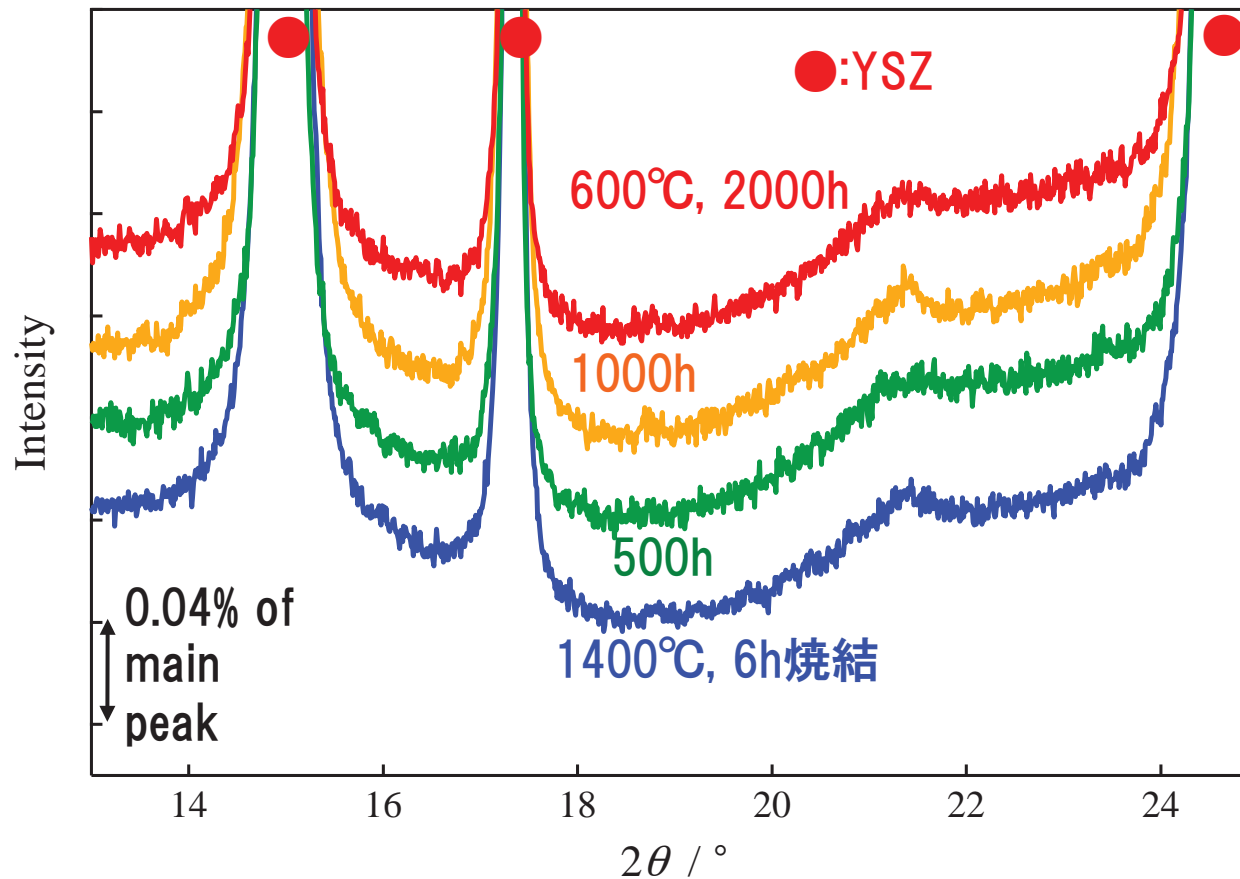


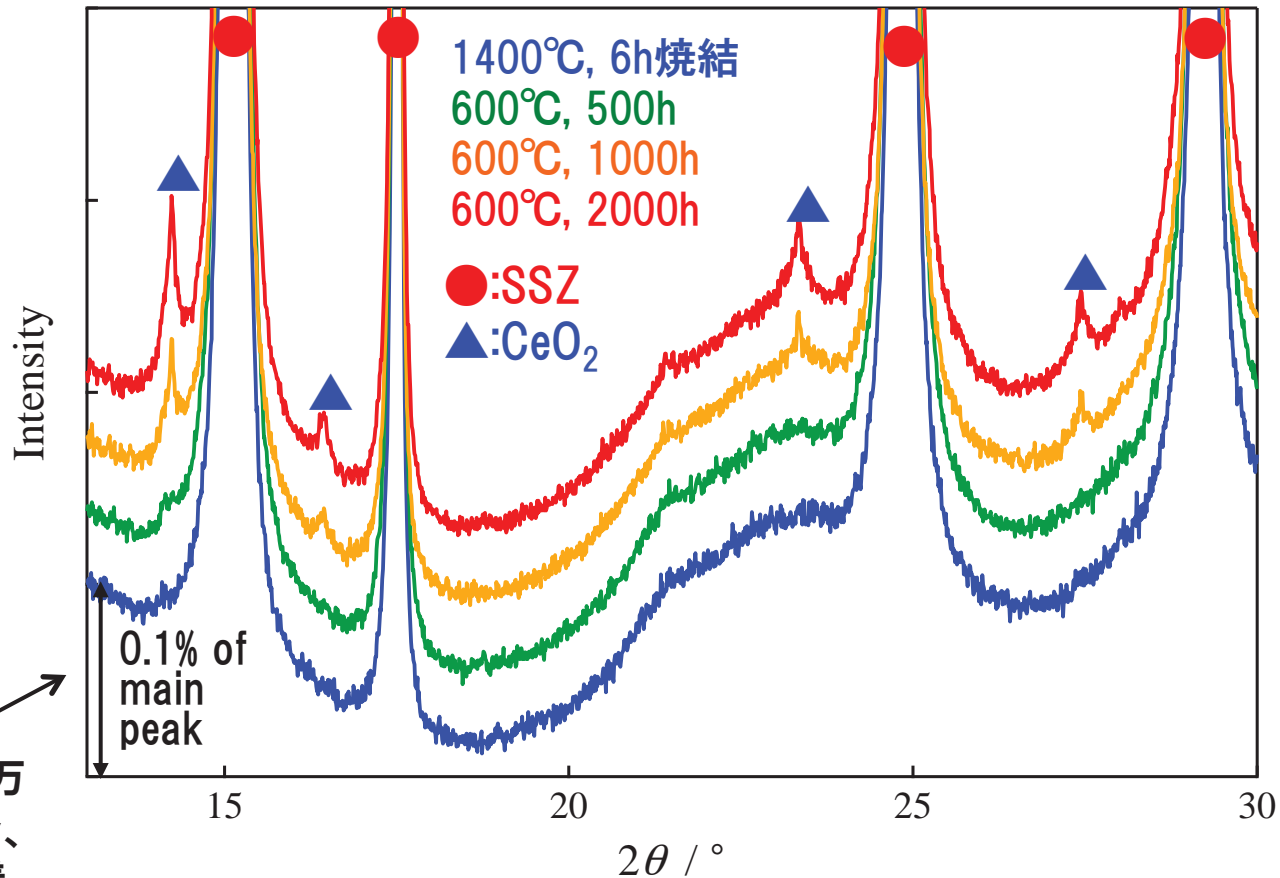
図 600°C、500h、1000h、2000hアニールしたYSZの放射光XRD (SR-XRD) パターン

微量不純物の定量解析

—ScSZ, 600°C、500、1000、2000時間—

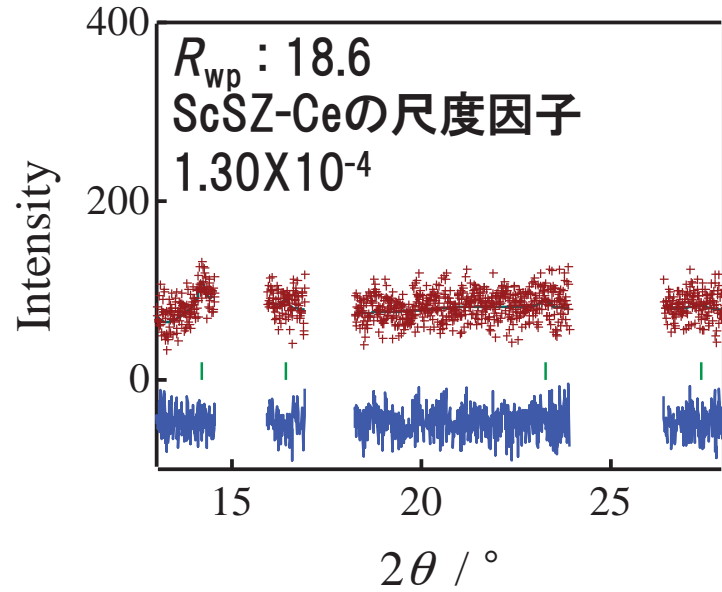
回折：複数のピークから定性できる。

SPring-8 BL19B2 λ : 0.7751 Å

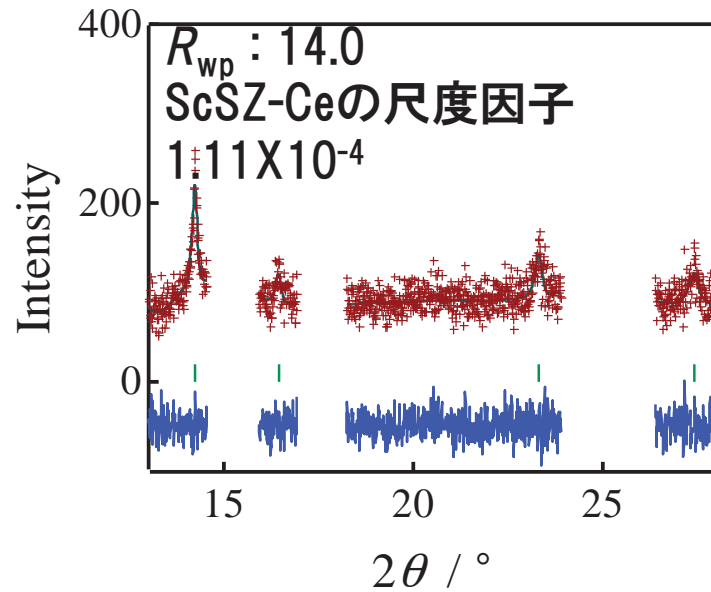


メインピーク1万
カウントの場合、
10カウントを議
論している。

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



(a) 500h

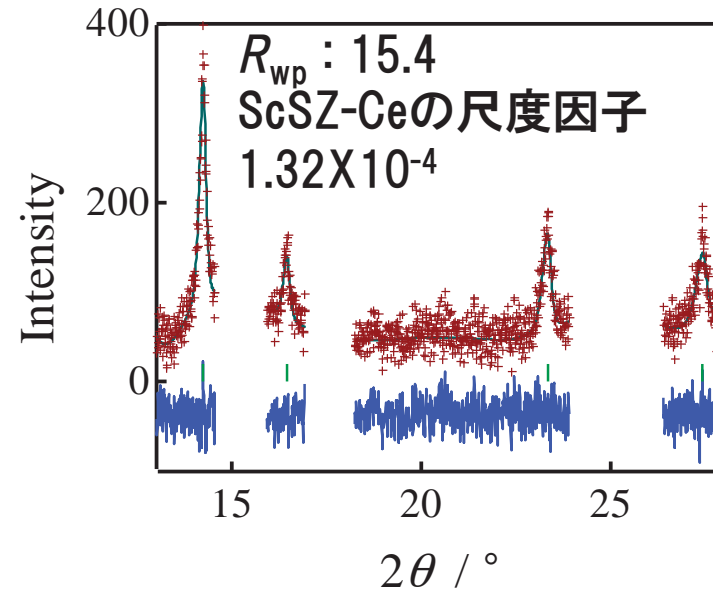


(b) 1000h

微量不純物の定量解析

—差スペクトルを解析—

SPring-8 BL19B2 $\lambda : 0.7751 \text{ \AA}$



(c) 2000h

図 600°Cアニールにおける
CeO₂のリートベルト解析

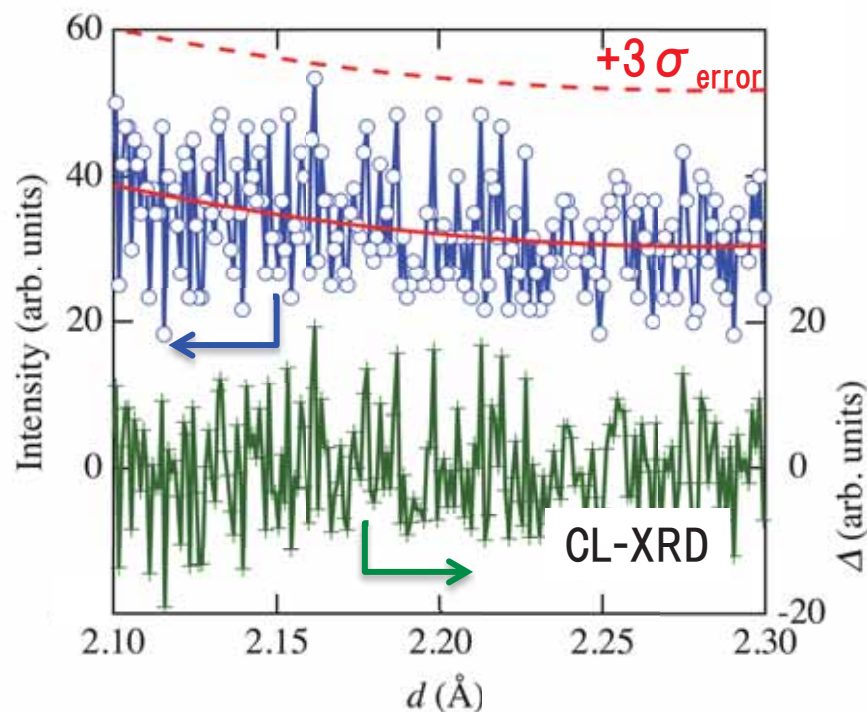
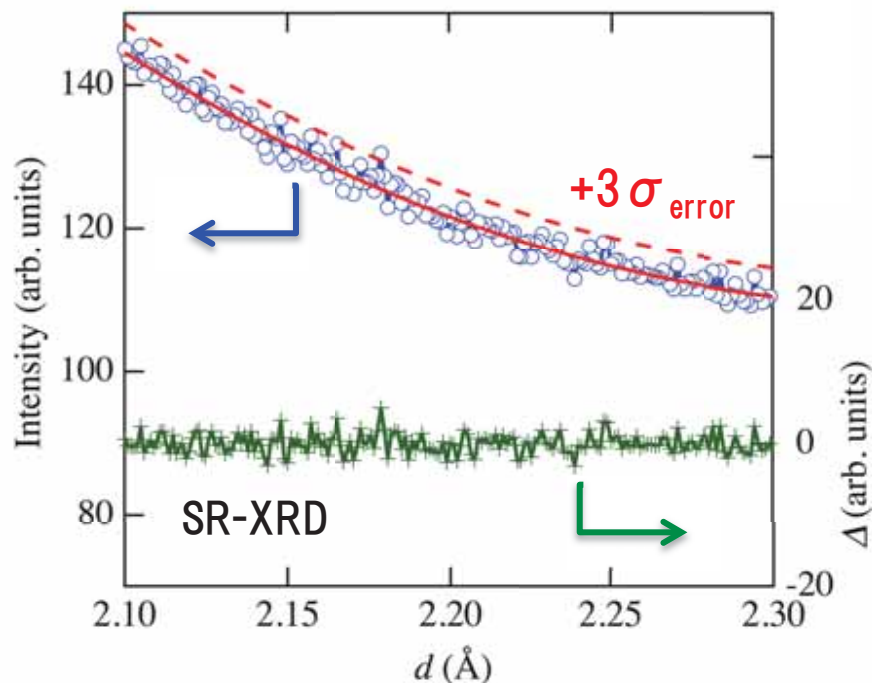
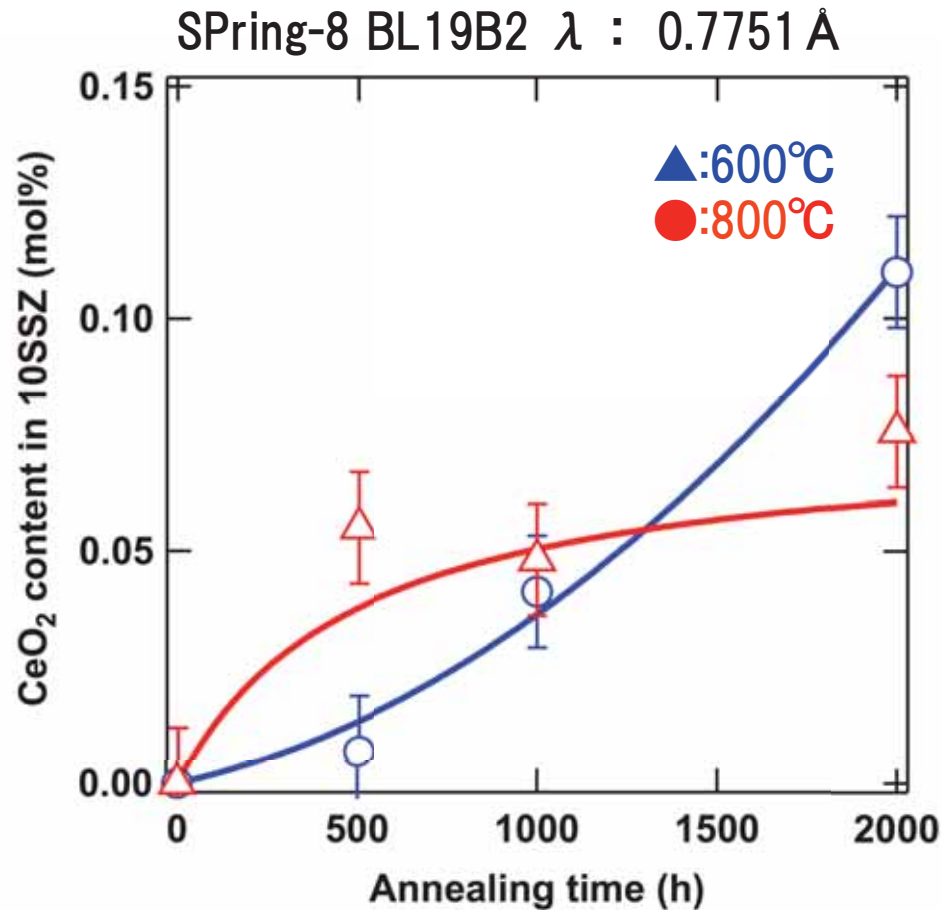


Table 4: Minimum Detectable Quantities of 2nd phase estimated by simulation of X-ray diffraction and observed pattern using Synchrotron X-ray diffraction (SR-XRD) and conventional laboratory X-ray diffraction (CL-XRD)

phase	SR-XRD (mol%)	CL-XRD (mol%)
Y ₂ O ₃	<0.002	<0.05
Sc ₂ O ₃	<0.006	<0.13
CeO ₂	<0.003	<0.05

微量不純物の定量解析



以下の式よりCeO₂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

600°C作動温度

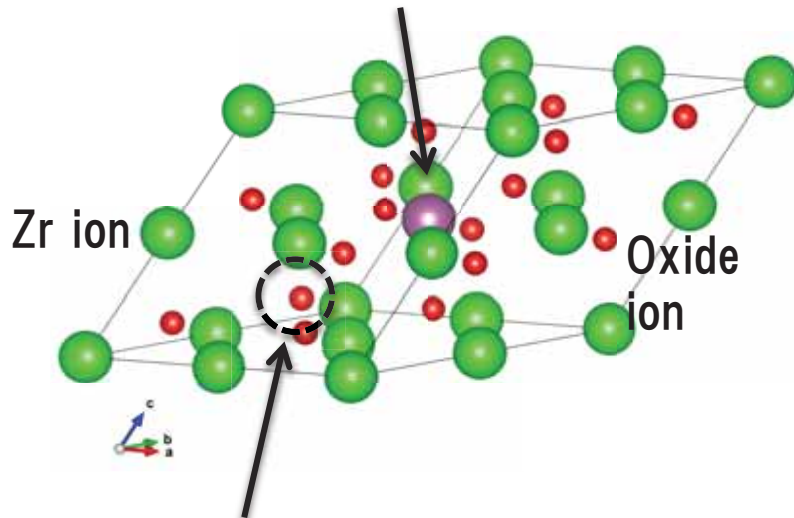
約20,000時間でScSZ中のCeが全てCeO₂になる。

→ ・ ScSZの不安定 ・ 導電率低下

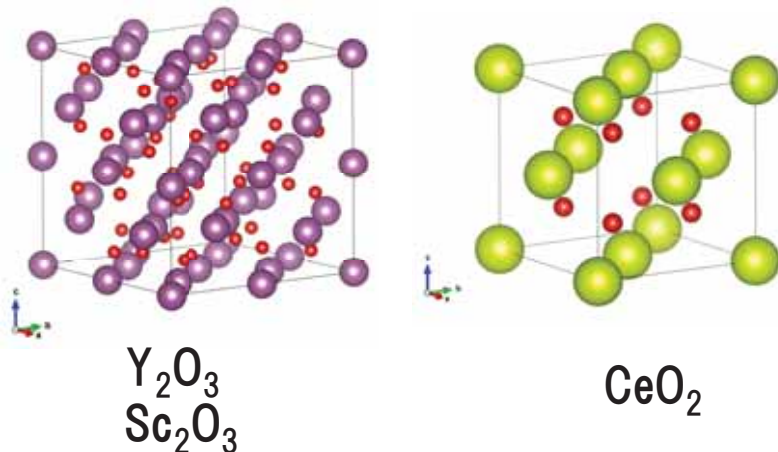
図 600, 800°Cにおけるアニール時間とCeO₂量の関係

第一原理計算—相の安定性の考察—

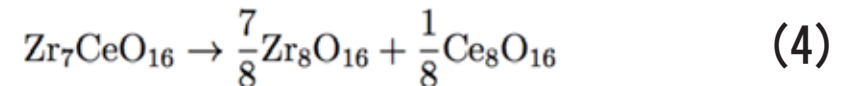
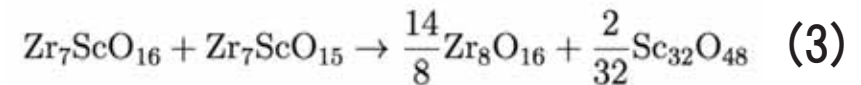
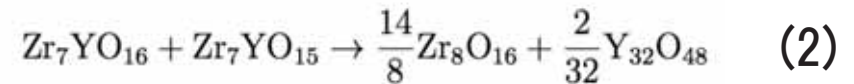
Zr or Y or Sc or Ce ion at (0.5, 0.5, 0.5)



Vacancy site at (0.125, 0.625, 0.125)



- ・ 固相反応なのでエントロピー (S) はそれほど変化なし。
- ・ エンタルピー (H) が支配的



例

Table 7: Enthalpy of Zr_7YO_{16} , Zr_7YO_{15} , Zr_8O_{16} , and $Y_{32}O_{48}$

Composition	Zr_7YO_{16}	Zr_7YO_{15}	Zr_8O_{16}	$Y_{32}O_{48}$
H (kJ/mol)	-4.5611	-4.5493	-4.5936	-8.5720

Table 9: Enthalpy difference of equations 2, 3, and 4

Equation	2	3	4
Product	Y_2O_3	Sc_2O_3	CeO_2
ΔH (kJ/mol)	0.5357	0.1343	-5.4586×10^{-6}

他の相と比べ生成しやすい
XRDの結果を説明できる。

成果が充分でない(全ての施設に言える)

なぜ、成果が出ないか？実験はそれなりに行われている。

原因

- 十分、解析されていない。
- 挑戦的な実験が多い。
- 定常的な測定、解析になっていない。
- 情報が少ない。誰に何を聞いていいか分からない。

対策

- 情報はそれなりにある。宣伝の仕方を工夫する。
- Conventionalな測定で結果、成果を出していく。
- ユーザーを利用する。(セミナー、OJT勉強会など)
- パワーユーザーを育てる。

まとめ

- ・ 放射光X線、中性子回折のデータをリートベルト解析することから詳細な構造解析、微量不純物の定量が可能である。
- ・ 放射光X線、中性子回折のデータをリートベルト/MEM解析することで電子、核密度分布が議論可能である。
- ・ X線吸収を用いることで、一つの材料中の元素毎の価数状態、自由エネルギーが議論可能である。

今後

- ・ リートベルト解析、XAFSの深化。これらの解析技術の普及への貢献
- ・ ダイナミクスの議論。回折、XAFSの時分階測定。中性子の準弾性散乱によるプロトン拡散係数の算出
- ・ 物性測定しながら回折、散乱測定（Operand測定）することで物性の機構解明
- ・ 第一原理計算による実験、モデルの裏付け
- ・ **偏極中性子を用いた粉末有機材料の構造解析**
- ・ 一番興味があるのは**中性子TOF型チョッパ分光器**