

 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report 2019.10.30
課題番号 Project No. 2014AM0013 実験課題名 Title of experiment 中性子線回折による酸素ポンプ素子(YSZ)の劣化過程の検討 実験責任者名 Name of principal investigator 内田 勝秀 所属 Affiliation エステー・ラボ株式会社	装置責任者 Name of responsible person 石垣 徹 装置名 Name of Instrument/(BL No.) BL-20 茨城県材料構造解析装置 実施日 Date of Experiment 平成26年6月6日

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)
 Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form.

図1に示すエステー・ラボ(株)社製酸素分圧制御装置を用い、200hr, 1000hr 運転後、王水によりYSZ素子表面の白金膜を除去し、十分に水洗後 105°Cで24hr 乾燥し、試料とした。調整した試料の外観を図2に示す。運転時間の経過により白色→茶褐色→黒褐色に変化した。

X線回折及び中性子回折測定試料として0hr, 200hr及び1000hr経過した素子を破砕または磨砕して測定に供した。

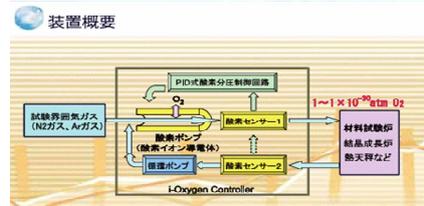


図1 エステー・ラボ(株) 酸素分圧制御装置



図2 試料の外観

2. 実験方法及び結果 (実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。)

Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

2.1 背景と目的

酸素分圧制御装置(図1)に使用している酸素イオン伝導体であるイットリア部分安定化ジルコニア管を酸素ポンプ素子(YSZ素子)として使用している。このYSZ素子が使用中に変色し、さらにクラックが生じ、破壊に至る現象が発生しているため、YSZ素子劣化原因の解明と対応策を見出し、酸素分圧制御装置の信頼性向上を図る必要がある。この劣化原因解明のため、中性子及びX線による回折実験と結晶構造解析を行い、使用条件による劣化状態を評価した。

また、X線回折及び中性子回折による結晶構造解析を補間するため、微小部X線回折及び顕微レーザーラマンによる結晶相評価を行った。

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

2.2 実験方法及び結果

2.2.1 X線回折

2.2.1.1 測定条件と結果

各試料は粗粉碎した後、めのう乳鉢にて十分に磨砕しX線回折試験に供した。測定条件を表1に示す。

表1 X線回折 測定条件

Goniometer	Ultima IV	発散スリット	1/2°
Attachment	ASC-10	発散縦制限スリット	10.00mm
Monochromater	固定モクロメータ(U4)	散乱スリット	1/2°
ScanningMode	2Theta/Theta	受光スリット	0.30mm
ScanningType	FT	モクロ受光スリット	0.8mm
X-Ray	50kV/40mA	Start/Stop	10--120°
Target	Cu	Step	0.02°
		FT	1sec

試料0hrと200hrのプロファイルに大きな差異は見ら

れなかった。試料1000hrで約30°

の回折線の広がりが見られた。また、結晶相は、図3に示す同定結果から立方晶(Fm-3m)及び正方晶(P4₂/nmc)の2相の存在を確認した。

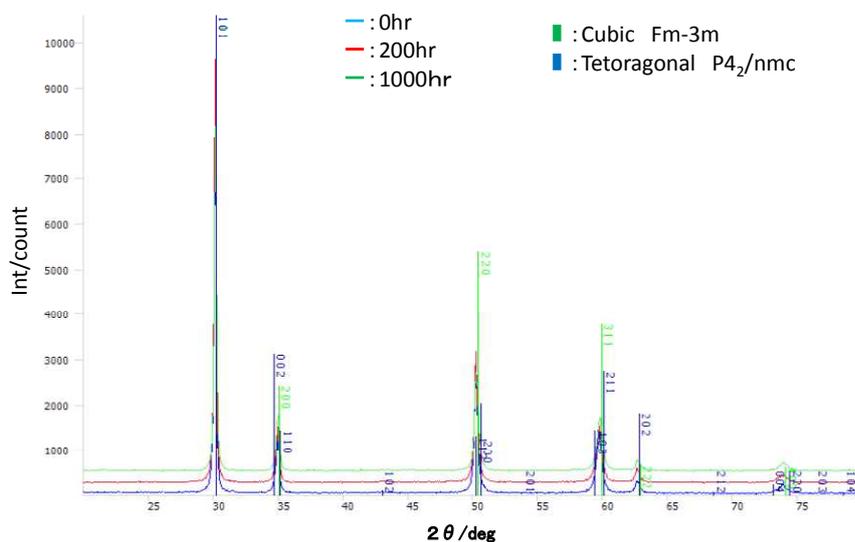


図3 X線回折 結晶相の同定結果

2.2 微小部X線回折

2.2.2.1 測定条件と結果

測定条件を表2に示す。なお、測定は図3に示す試料1000hrを樹脂に埋め込み切断した断面の3か所について行った。

測定結果を図3に示す。高酸素側の測定点2及び3に差異は観察されなかった。低酸素側の測定点1では、他の測定点と比較し約30°のプロファイルに大きな差異が観察された。

表2 微小部X線回折 測定条件

GONIO	SmartLab(In-plane)	SCAN_AXIS	2Theta/Omega
ATTACHMENT	標準ステージ	START	20deg
MONOCHRO	CBO-f	STOP	90deg
Collimator	0.20mm φ	STEP	0.01deg
PSA	0.5deg	SPEED	2sec
Sollerslit	5.0deg		
COUNTER	SC-70		
TARGET	Cu		
X-Ray	45kV/200mA		

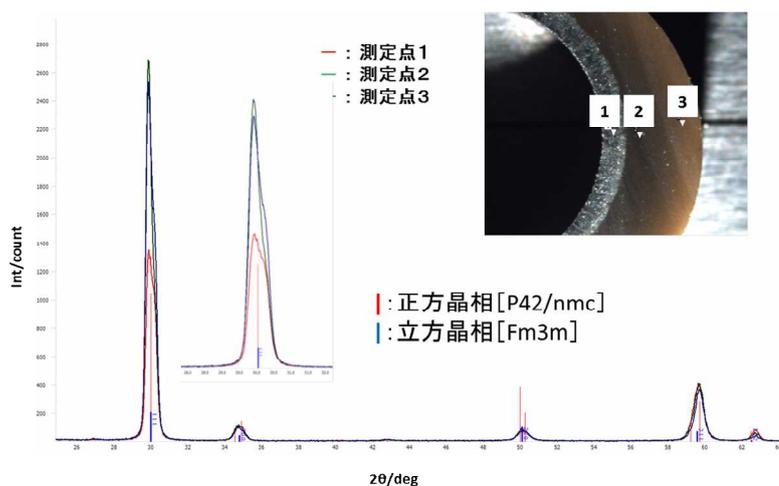


図4 微小部X線回折測定結果 試料1000hr(断面)

2.2.3 顕微レーザーラマン

2.2.2.1 測定条件

顕微レーザーラマンの測定条件を表3に示す。測定は、試料を樹脂に埋め込んだ後切断した断面を測定した。なお、測定試料及び部位は、試料1000hrの低酸素側、高酸素側及び試料0hrの中央部とした。

表3 顕微レーザーラマン測定条件

機種名	NRS-3100	励起波長	532 nm
シリアル番号	B004061032	分光器	シングル
露光時間	180 sec	グレーティング	1800 l/mm
積算回数	2	スリット幅	φ0.05mm
中心波数	600 cm ⁻¹	分解	2.12 cm ⁻¹ cm ⁻¹
ピニング上限	101	対物レンズ	UMPLFL 100x
ピニング下限	134	レーザー強度	13.5 mw
有効チャンネル範囲	1 - 1024	減光器	オープン

2.2.2.2 結果

顕微レーザーラマンの測定結果を図5に示す。

参考に立方晶ジルコニア (CubicZrO₂) のラマンスペクトルを併記した。

試料0hrと試料1000hrの高酸素側のラマンスペクトルは、ほぼ同じプロファイルが観察された。試料1000hrの低酸素側は、先の2試料とは大きく異なり、261cm⁻¹及び333cm⁻¹のラマン散乱がブロードになり、474cm⁻¹は散乱強度の増加とブロード化が、観察され、641cm⁻¹は消失した。

試料1000hrの低酸素側(図3 測定点1)で結晶構造の変化が起きていると考えられる。

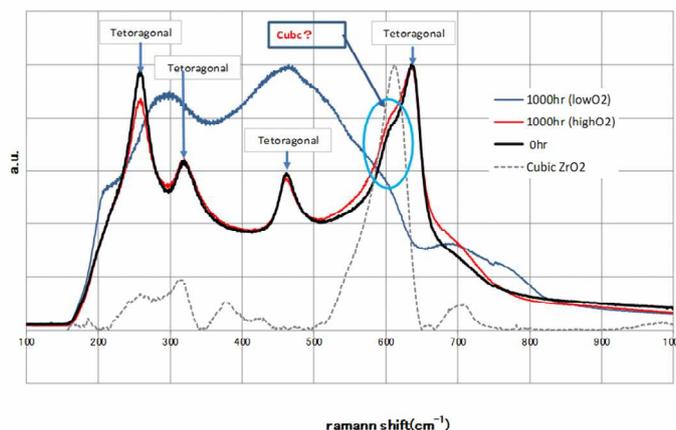


図5 試料0hr及び試料1000hr 顕微レーザーラマン測定結果[励起レーザー=532nm]

2.2.4 中性子回折

2.2.4.1 測定条件と試料

J-PARC BL-20 茨城物質構造解析装置 (iMATERIA) による中性子回折測定条件と測定試料を表4に示す。試料1000hrのみ長時間の測定を行った。

表4 中性子回折条件と試料

試料名	重量 (g)	密度 (g/cm ³)	組成	形状	測定時間 (min)
0 hr	4.4706	2.64	Zr:Hf:Y (0.84:0.025:0.135)	破砕片	8
200 hr	4.9633	2.93	Zr:Hf:Y (0.84:0.025:0.135)		7
1000 hr	4.6895	2.69	Zr:Hf:Y (0.84:0.025:0.135)		134

2.2.4.2 測定結果

測定結果を図6に示す。X線回折と同様に試料0hrと200hrの回折プロファイルに大きな差異は見られず、試料1000hrは、XRDの結果と同様にTOF25ms付近のプロファイルに差異が観察され、新たな相が生成していると思われた。

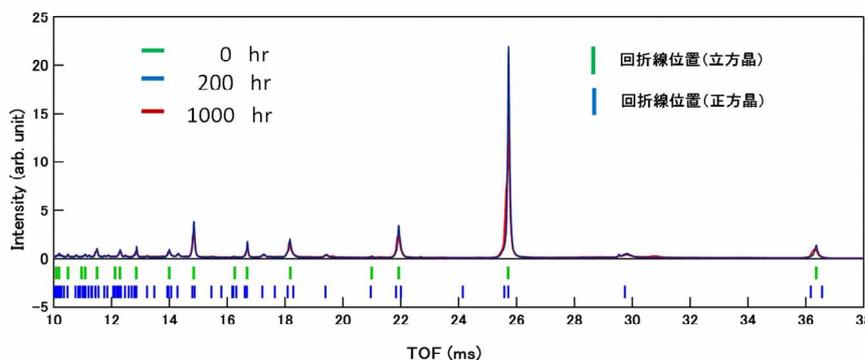


図6 試料0hr 200hr 1000hrの中性子回折プロファイル

2.2.5 リートベルト解析

別途実施した蛍光 X 線分析による組成比 (mol%) [Zr:Hf:Y=0.840 : 0.025:0.135] から、表 6 に示す結晶構造モデルを用いてリートベルト解析を行った。

表6 リートベルト解析に用いた結晶構造モデル¹⁾

Tetragonal A-137-1 $4_2/nmc$							Cubic A-225 $Fm-3m$						
a	b	c	α	β	γ	B	a	b	c	α	β	γ	B
3.61676	3.61676	5.16687	90	90	90		5.133	5.133	5.133	90	90	90	
	g	x	y	z		B		g	x	y	z		B
O	0.990	0	0.5	0.225		0.8	O	0.965	0.25	0.25	0.25		2.3
Zr	0.919	0	0	0		0.3	Zr	0.840	0	0	0		1.0
Y	0.047	0	0	0		0.3	Y	0.135	0	0	0		1.0
Hf	0.016	0	0	0		0.3	Hf	0.025	0	0	0		1.0

2.2.5.1 X線回折データのリートベルト解析

X線回折データのリートベルト解析は、Reitan-FP²⁾を用いて行った。中性子回折データの解析は、Z-Reitveld³⁾を用いて行った。

X線回折データのリートベルト解析結果を図 7.1 から 7.3 に示す。試料 0hr 及び 200hr の立方晶相では格子定数などに差は見られず、試料 1000hr では 0.013Å の減少が観察された。正方晶相では、格子定数 a 及び b とも変化が観察された。正方晶相と立方晶相比率は、正方晶相の増加が観察され、試料 1000hr は正方晶相 71.9%、立方晶相 28.1%と大きく変化した。試料 1000hr の低酸素側では、何らかの結晶構造変化及び立方晶相から正方晶相への変化が起きていると推察された。

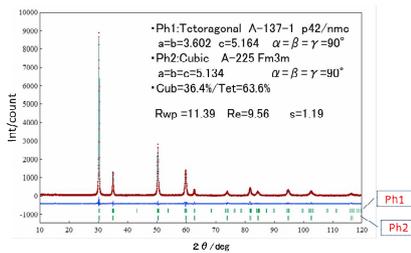


図7.1 リートベルト解析結果: 試料0hr

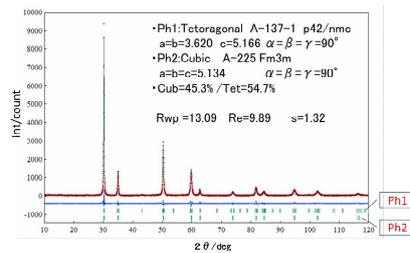


図7.2 リートベルト解析結果: 試料200hr

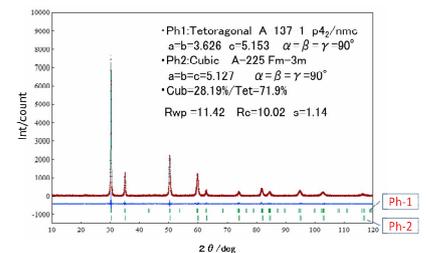


図7.3 リートベルト解析結果: 試料1000hr

2.2.5.2 中性子回折データのリートベルト解析

中性子回折のリートベルト解析結果を図 8.1 から図 8.3 に示す。各試料の解析は十分な精密化ができていず、特に最も重要な試料 1000hr は、不十分な状況である。試料 0hr 及び試料 200hr は、ほぼ XRD データの解析結果とほぼ同様の結果であった。試料 1000hr は、差異が大きい結果であった。

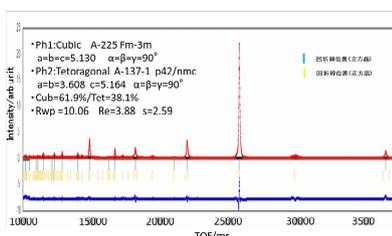


図8.1 試料0hr 中性子回折 リートベルト解析結果

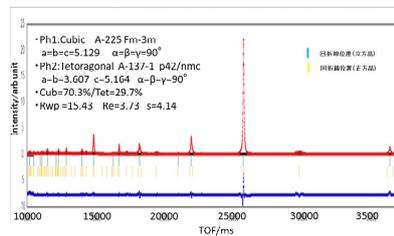


図8.2 試料200hr 中性子回折 リートベルト解析結果

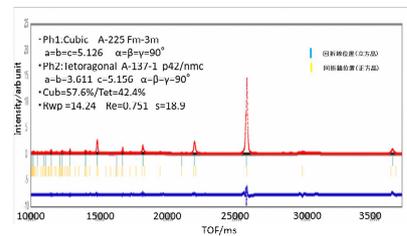


図8.3 試料1000hr 中性子回折 リートベルト解析結果

3. まとめ

微小部 X 線回折結果及び顕微レーザラマン測定結果から、低酸素側で観察された結晶相の変化は、X 線回折及び中性子回折では明確に差異は見いだせなかった。このため、下記仮説を検証することはできなかった。

1) Y S Z 素子組織の一部だけが、長期間 600°C DC10V の条件化で大気 (O₂≒21%) から N₂ ガス (または Ar ガス) 中に極低濃度の酸素を移す際に、格子定数など結晶構造変化や他の結晶相への転移などにより内部歪が発生し、素子の劣化及び破壊が発生する。

2) 結晶構造変化や他の結晶相への転移などは、YSZ 結晶構造中の酸素原子の挙動に関連する。今後、この仮説を検証するため以下の検討を行う計画である。

①結晶中の酸素の挙動を確認するため、今回測定した NRD データの再解析を進める。XRD データ解析結果のリートベルト解析結果で格子定数に大きな差異があり、この原因のひとつは、NRD の解析結果の指標 S が 2.59~18.9 と満足できるものではないことが挙げられ、今後さらに解析を進める必要がある。

②格子定数以外の結晶構造パラメータについては、酸素原子の席占有率 g, 等方性原子変異パラメータ B 及び分率座標について、特に NRD データの解析を進める。

③今回の実験で用いた結晶相の変化した試料 1000hr は、SEM 観察像から変化割合が約 30vol% 程度と少ないため XRD 及び NRD とも、変質相の回折線強度が不十分と考えられる。このため今回の実験では、変質相の結晶構造を明らかにできなかった。

今後の計画で、変質の進んだ試料を入手するか作成し、再度 J-PARC BL-20 茨城物質構造解析装置 (iMATERIA) による中性子回折測定を試みたい。

参考文献

1)(独)産業技術総合研究所 RIO-DB「電気化学デバイス用導電性固体材料データベース(Solid State Conductors Database for Electrochemical Devices: SSCED)」

<http://staff.aist.go.jp/nomura-k/japanese/itscgallery.htm>

2) F. Izumi and K. Momma, "Three-dimensional visualization in powder diffraction," Solid State Phenom., 130, 15-20 (2007).

3)R. Oishi-Tomiyasu, M. Yonemura, T. Morishima, A. Hoshikawa, S. Torii, T. Ishigaki, T. Kamiyama Application of matrix decomposition algorithms for singular matrices to the Pawley method in Z-Rietveld J. Appl. Cryst. (2012). 45, 299-308

謝辞

J-PARC BL20 iMATERIA での測定, X 線回折測定に当たり, 茨城大学フロンティア応用原子科学研究センター石垣徹先生他の方々にご支援・ご教示いただきました。

また, 中性子回折データ解析に当たり(一財)放射線利用振興協会 石井慶信様並びに(株)ひたちなかテクノセンター岡本周幸様のご支援・ご教示いただきました。

この場をお借りして謝意を表します。

以下は、MLFで内部資料として使用します。(日本語可)

The following sheet is for internal use only. Description in Japanese is acceptable.

○論文等による成果発表の予定 (Your publication plan)

a) 発表形式 ^(*1) Publication style ^(*1)	b) 発表先(誌名、講演先) ^(*2) Publication/Meeting information ^(*2) (Name of journal/book or meeting)	c) 投稿/発表時期 ^(*3) Date of paper submission or presentation ^(*3)
未定		

【記入要領】(Instructions)

- (*1) 原著論文、総説、プロシーディングス、単行本、特許、招待講演(国際会議)、その他口頭発表等、具体的な発表方法を示して下さい。
Please describe planned publication and/or presentation style; *ex.* refereed journal, review article, conference proceedings, book, patent, invited talk, oral presentation *etc.*
- (*2) 成果を発表する誌名、講演先を示して下さい。
Please describe the name of journal or book you are planning to submit, or name of meeting you will make a presentation.
- (*3) およその発表予定時期を示して下さい。(3月以内、6月以内、1年以内、2年以内、2年以上先、等)
Please describe the estimated date of paper submission or presentation; *ex.* within 3 months, within 6 months, within 1 year, within 2 years, beyond 2 years, *etc.*

○成果になる予定が立たない場合の理由と今後の計画を記述してください。

In case you can not publish your results, please describe reasons and future plan.

(例:「論文になる十分な結果が得られなかった」、「複数回の実験が必要で次回の課題終了後に発表予定」、等)

今回の実験で用いた結晶相の変化した試料 1000hr は、SEM観察像から変化割合が約30vol%程度と少ないため XRD 及び NRD とも、変質相の回折線強度が不十分と考えられる。このため今回の実験では、変質相の結晶構造を明らかにできなかった。

今後の計画で、変質の進んだ試料入手し、再度 J-PARC BL-20 茨城物質構造解析装置(iMATERIA)による中性子回折測定を試みたい。