科学研究費補助金研究成果報告書

平成21年5月29日現在

研究種目:特定領域研究 研究期間:2004-2008 課題番号:16079102 研究課題名(和文) ヘテロ接触界面のイオン移動現象とその設計

研究課題名(英文) Investigation of ion transport properties at hetero interface

研究代表者

内本 喜晴 (UCH1MOTO YOSH1HARU) 京都大学・大学院人間・環境学研究科・教授 研究者番号: 50193909

研究成果の概要:

高温へテロ接触界面におけるイオン移動現象を支配する因子を明らかにすることを目的とし、 下記の成果を得た。

・混合導電体電極/電解質へテロ接触界面における律速過程は、表面反応(吸着・解離)であり、急峻なポテンシャル勾配が気相/電極界面に存在することを初めて分光学的に明らかにすることに成功した。

・高温ナノイオニクス現象を支配する因子として、構造変調が、非常に大きな影響を与えている。構造変調を制御することにより、高活性電極作製が可能であると考えられる。

・量子ビームを用いた様々な最先端計測手段の確立に成功した。これは、今後のナノイオニクス研究の方法論として極めて有効であると考えられる。

交付額

(金額単位:円) 間接経費 直接経費 合 計 8,600,000 0 8, 600, 000 2008年度 10, 400, 000 0 10, 400, 000 2007年度 13,000,000 0 13,000,000 2006年度 2005年度 15,600,000 0 15,600,000 8, 600, 000 8, 600, 000 2004 年度 0 56, 200, 000 0 56, 200, 000 総計

研究分野:電気化学

科研費の分科・細目:

キーワード:表面・界面物性、セラミックス、エネルギー効率化、燃料電池、イオン結晶

1. 研究開始当初の背景

イオン移動現象は、様々なプロセスの中で 極めて意有用な位置を占めている。例えば、 固体内のイオン移動、液体内のイオン移動は 電気化学デバイスの構成成分として、あるい は腐食等の現象解明のためにこれまで盛ん に研究されてきている。一方、ある相と別の 相とのヘテロ接触界面におけるイオン移動 は、種々の電気化学デバイスを含む化学反応 の反応場であり、その現象解明が極めて重要 であるにも関わらず、これまでほとんど明ら かとなっていない。これを明らかにするため には、このヘテロ接触界面の新規な測定手法 の確立とそれを用いた反応解析が必要であ る。

2.研究の目的 本研究では、高温ヘテロ接触界面におけるイ オン移動現象を支配する因子を明らかにし、 ナノイオニクス現象を利用することにより、 イオン移動速度を制御した高機能電極の構築とその設計指針を確立することを目的としている。このためには、電解質(イオン伝導体)と電極(電子伝導体あるいは混合伝導体)とのヘテロ接触界面近傍におけるイオン移動現象に寄与する諸性質の包括的理解が必要不可欠である。

K₂NiF₄構造を持つ Ln₂NiO4₊な、高い酸 化物イオン/電子混合伝導性を示すことから、 低温作動型 SOFC のカソード材料として期 待されている。本年は、K2NiF4 構造を持つ 混合導電性電極を対象にし、ヘテロ接触界面 近傍におけるイオン移動現象に寄与する諸 性質(空間電荷層、力学的歪み等)の寄与を 検討した。特に、熱処理時の酸素分圧の変化 に伴うバルクの欠陥構造、酸素不定比量の変 化に着目し、これらの変化が電子・局所構造 に及ぼす影響について検討した。さらに、昨 年度に引き続き、電解質/電極ヘテロ接触界面 におけるイオン移動現象を、直接的に評価す ることのできる分析・観察手法として開発・ 確立を行った in situ X 線吸収分光(in situ XAFS)用いた評価手法により、反応の律速 過程を明らかにし、第3班山田グループとの 共同で、エピタキシャル薄膜に対して深さ分 解 in situ XAFS を適用して nm オーダーの 分解能でのヘテロ接触界面評価を行うこと により、イオン移動現象に寄与する諸性質 (空間電荷層、力学的歪み等)の寄与の明確 化を試みた。

3. 研究の方法

XAFS 測定の試料として、電極/電解質界面 をモデル化した薄膜試料あるいは緻密焼結 体試料を用いた。薄膜試料としては、8YSZ 単結晶基板上に PLD 法を用いて作製された Nd₂NiO₄₊₈単一配向単結晶ナノ薄膜を用いた (A03 東工大山田班より提供)。標準物質と

(A05 東工人口由班より提供)。標準物質として同組成のバルク試料を用い、あらかじめ 所定の温度、p(O₂)条件下で熱処理後、急冷した。

XAFS 測定には、我々によって独自に開発さ れたセルを使用した、in situ XAFS 測定、深 さ分解 in situ XAFS 測定、in situ ナノ XAFS 測定の3通りの手法を用いた。いずれの測定 においても、温度および雰囲気はそれぞれ室 温~800℃、p(O₂) = 10~10⁵Pa の範囲で制御し た。in situ XAFS 測定は SPring-8、BL01B1 に おいて 19SSD を用いた蛍光法で、深さ分解 in situ XAFS 測定は、輝度の高いアンジュレー タービームラインである SPring-8、BL37XU において二次元ピクセル検出器 PILATUS を 用いた蛍光法で、in situ ナノ XAFS 測定は同 じく SPring-8、BL37XU において透過法で行 った。入射 X 線のビームサイズは、in situ XAFS 測定では 1 x 3mm、深さ分解 in situ XAFS 測定では1 x 1mm、 in situ ナノ XAFS 測定では 700 x 1200nm であった。なお標準試 料の XAFS 測定は、高エネルギー加速器研究 機構、Photon Factory、BL7C において、室温、 透過法で行った。

4. 研究成果

(1) Ln₂NiO₄ (Ln = La, Nd) の点欠陥構造に与え る因子

La₂NiO₄₊⁶は、La₂O₃、Ni(NO₃)₃·6H₂O を出発 原料に用い、錯体重合法により合成した。ま た、Nd₂NiO₄₊⁶は、Nd₂O₃、NiO を出発原料に 用い、固相法により合成した。得られた試料 を 1573 K、10hr で焼結した後、酸素分圧 *p*(O₂)



Fig. 1 Ni *K*-edge XANES spectra of $Ln_2NiO_{4+\delta}$ (Ln = La, Nd) annealed under various oxygen partial pressures at 1073 K.

= 10 - 10⁵ Pa で 1073 K、4hr 熱処理し、室温ま で急冷した。Ni *K-edge* の XAS 測定は Photon Factory、BL-7C にて透過法を用いて行った。 Fig.1 に Ln₂NiO_{4+δ} (Ln = La, Nd)の Ni

Kedge XANES スペクトルを示す。 La₂NiO_{4+ δ}Nd₂NiO_{4+ δ}のいずれの試料においても、酸素分圧の増加に伴い吸収端位置が高エネルギー側にシフトする傾向が観測された。また、酸素分圧変化に対する吸収端位置のシフト量は、Nd₂NiO_{4+ δ}の方がLa₂NiO_{4+ δ}よりも大きかった。一般に吸収端エネルギーの増加は吸収原子であるNiの平均価数の増加に対応している。また、Ln₂NiO_{4+ δ}は一般



Fig. 2 Radial structure functions around Ni atom in $Ln_2NiO_{4+\delta}$ annealed under various oxygen partial pressures at 1073 K.

に酸素過剰組成であることが報告されてい る。よって、Ni の価数の増加は格子間酸素量 の増加に対応していることが分かる。以上よ り、Ln₂NiO_{4+s}は酸素分圧が増大するにつれ て格子間酸素が導入され、それに対応して Ni の価数が増加することが分かった。また、 酸素分圧の変化に対する Ni の価数の変化が Nd₂NiO₄₊の方が大きいことから、酸素分圧 の変化に対して導入される格子間酸素量は Nd₂NiO₄₊の方が多いことが分かった。 Fig.2 に Ni K-edge EXAFS から得られた $Ln_2NiO_{4+\delta}$ (Ln = La, Nd)の動径構造関数を 示す。横軸は吸収原子 - 散乱原子間距離を、 縦軸は配位数と Debye-Waller (DW) 因子を 反映する。1[~]2 Å に見られるピークは第一近 接である Ni-0、2.7[~]3.3 Å に見られるピーク は第二近接である Ni-Ln、3.3[~]3.9 Å に見ら れるピークは第三近接である Ni-Ni 間相互作 用にそれぞれ対応していると考えられる。こ れらの動径構造関数をカーブフィッティン グすることにより、各相互作用に対する原子 間距離、DW 因子を定量化した。いずれの酸素 分圧においても Ni-0の DW 因子は Nd₂NiO₄₊₈の 方がより大きい値を示すことがわかった。 Ni-Ln (Ln = La, Nd)、Ni-Niのピークにおい ても同様の結果が得られた。以上より、いず れのピークにおいても、Nd₂NiO_{4+の}の方が La₂NiO₄₊₀より DW 因子が大きいことが分かっ た。DW 因子の増加は局所歪みの増加に対応す る。このことから、 $Nd_2NiO_{4+\delta}$ の方が $La_2NiO_{4+\delta}$ よりも大きな局所歪をもつことが分かった。 さらに、Nd₂NiO₄₊な La₂NiO₄₊よりも多くの格 子間酸素が導入されていることから、格子間 酸素の導入量が増えるに従い格子の歪みが 大きくなることを示していると考えられる。

(2) 格子間酸素を導電種とする Nd₂NiO₄ 電極 における電極反応機構の解明

K₂NiF₄構造を持つLn₂NiO₄ (Ln = La, Nd)は、 格子間に過剰酸素を有し、それによる高い酸 化物イオン/電子混合伝導性を示すことから、 高温電気化学デバイスの電極材料として期 待されている。しかし、その電極反応機構の 解析は電気化学測定の結果からの推定が主 なものであり、その評価方法の確立が求めら れる。本プロジェクトにおいて、高温電気化 学 in situ XAFS 測定により高温電気化学デ バイスの作動条件下での化学状態の直接観 測と、それを用いた電極反応機構の解明が可 能となっている。モデル電極として Nd₂NiO₄ を用い、作動条件下での XAFS 測定をするこ とにより電子構造解析から酸素ポテンシャ ル分布の評価を行い、同材料における電極反 応機構の解明を目指した。

in situ 測定で用いるモデル電極は PLD 法

で作製した。ターゲットに Nd₂NiO₄を用い、 YSZ 電解質上に約 300nm 成膜した。 Y_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}電解質上に約 300 nm 製膜した。 対極および参照極としてそれぞれ、 Pt/YDC/LSCF 混合物、Ptを用いた。高温測定 時の温度分布を少なくするため、この三極式セ ルを直径約 5mm の大きさで作製し、小型の電 気炉内に配置した。XANES 測定は Photon Factory, BL-7C において蛍光法で行った。測 定温度は 800°C、測定時の酸素分圧は $p(O_2) =$ 10~10⁵ Pa、印加電圧は参照極に対して-0.21 ~0.155 V であった。

Fig. 3 は開回路状態で酸素分圧を変化させ たときの Ni *K-edge* スペクトルにおける吸収



Fig. 3. Absorption edge energy of Ni *K*-edge XANES as a function of effective oxygen partial pressures.

端エネルギーおよび、酸素分圧を p(O2) = 10³ Pa に固定し、酸素分圧の変化に対応するよ う電圧を印加した Ni K-edge スペクトルの吸 収端エネルギーをプロットしたものである。 酸化物イオン伝導体における化学ポテンシ ャル勾配は酸素量と1:1に対応する酸素ポ テンシャル勾配として表現できるため、吸収 端位置のシフトは酸素ポテンシャルの変化 に対応する。開回路状態では電極内部に酸素 ポテンシャル勾配が生じないため、空気/電 極/電解質の酸素ポテンシャルは酸素分圧 に依存する。電圧印加時は、電極内に酸素ポ テンシャル勾配が発生し、律速過程に応じて 空気/電極または電極/電解質界面および 電極内部で変化すると考えられる。Fig.3に おいて二つの吸収端シフトはよい一致を示 した。これは、電極過電圧による酸素ポテン シャル変化が空気/電極の界面で急激に変 化していることを示しており、Nd2NiO4モデ ル電極における電極反応の律速過程が表面 反応であることを示している。

(3) in-situ XAS による Nd₂NiO₄ エピタキシャ ル薄膜の深さ分解 XAFS 測定 試料に入射X線が吸収されて内殻に空孔が 生じると、その空孔に外殻から電子が落ちる ことにより、吸収X線量に応じた蛍光X線が 放出される。この蛍光X線の脱出深度は、図 に示される通り、その出射角度によって異な る。すなわち、低角(**Fig.4**中①)では内部





の蛍光X線は材料により自己吸収するため試料表面近傍の蛍光X線のみが検出されるのに対し、高角(例えばFig.4中③)になるにつれて、より深いところからの蛍光X線も検出されるようになる。従って、出射角度を変化させて蛍光X線を検出することにより、深さ方向に分解能を有したXAFS測定が可能になる。

PLD 法によって YSZ 上に堆積させた Nd2NiO4+6単一配向薄膜、(110) Nd2NiO4+6 // (100)YSZ (真空中基板温度 700℃で成膜した もの。膜厚は14nm:気相法)を用いた。深 さ分解 XAS 測定は Spring-8 の BL37XU に おいて、二次元検出器 PILATUS を用いた。 Ni K吸収端(~8.33kV) だけでなく、基板 である YSZ 単結晶中に不純物として含まれ る Hfの LIII 吸収端 (~9.56keV) についても X線吸収測定を行った結果、チャンネル 163 以上では Ni K、Hf Lu 吸収端のどちらのエ ネルギーでも吸収は観測されなかった。この ことは出射角度が0度以下に相当する。チャ ンネル 162~158 では、Ni K吸収端では吸収 が観測されたのに対し、Hf Lm 吸収端では吸 収が観測されなかった。さらにチャンネル 157 以下になると、Ni K、Hf L m吸収端のい ずれにおいても吸収が観測された。以上の結 果は、チャンネル 162~158 では薄膜からの 蛍光 X 線を検出していることを示しており、 用いた薄膜が14nm厚であることを考慮する と、3-4 nm 程度の分解能での深さ分解 XAFS 測定が可能であることが明らかとなった。

測定温度は室温から 700℃、酸素分圧は 10 Pa から 10⁵ Pa で測定した。Fig. 5 に測定時 の概略図を示す。下側より放射光源からの入 射 X 線がセル内に導入され、試料に照射され る。その入射 X 線により試料の Ni 内殻電子 を励起させ、その際生じる蛍光 X 線を二次元 検出器 PILATUS で検出した。セルの X 線入 射部および蛍光検出部はアルミニウムを蒸 着したカプトン膜によって被い、チャンバ内 のガス雰囲気の制御を可能とした。





Fig. 6 に、Ni K-edgeの EXAFS 振動から 得られた気相法ナノ薄膜の動径構造関数を 示す。気相法膜では界面から表面に近づくに つれて、Ni-Nd 間結合距離は増加し、Ni-O 間結合距離は減少する傾向が見られた。前章 の結果との比較から、Ni-Nd、Ni-O間結合距 離のいずれも、薄膜表面になるほどバルクの 値に近づくことがわかる。以上の結果から、 前章で確認された単一配向ナノ薄膜におけ る酸素不定比量の減少が、基板との界面にお いて最も顕著であり、基板から離れて構造歪 が緩和されるにつれて、バルクの値へと近づ くことが明らかになった。ただし、本研究で 用いた薄膜では、表面においても構造歪は十 分には緩和されず、酸素不定比量もバルクの 値に比べると小さいことが示唆された。深さ 方向に分解能をもつ深さ分解 XAFS 測定を 適用させ、ナノオーダーの薄膜の詳細な分析 を試みた。電子構造の結果から、界面から薄



Fig. 6. Radial structural functions around Ni atom in (110) Nd₂NiO_{4+ δ} epitaxial thin film // (100)YSZ at room temperature.

膜表面に近づくにつれて格子間酸素量の増加あるいは酸素欠損の解消が起こることがわかった。また局所構造の結果から、界面から薄膜表面に近づくにつれて構造の歪みが緩和され、バルクの性質に近づくことが分かった。以上より、電極 - 電解質界面において最も電極と基板の不整合による構造歪みが大きいことが分かった。

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11件)

- Y. Orikasa, T. Ina, <u>T. Fukutsuka</u>, <u>K. Amezawa</u>, T. Kawada, and <u>Y. Uchimoto</u>, X-Ray Absorption Spectroscopic Studies on Electronic Structure in La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃₋₈ Perovskite-Type Oxides, ECS Transactions, 13, 201-205, 2008, 有
- ② T. Ina, Y. Orikasa, <u>T. Fukutsuka, K. Amezawa</u>, T. Kawada, and <u>Y. Uchimoto</u>, Studies on Defect Structures of (La, Sr)₂NiO₄ by Using X-ray Absorption Spectroscopy, ECS Transactions, 13, 195-200, 2008, 有
- ③ <u>K. Amezawa</u>, Y. Orikasa, T. Ina, A. Unemoto, M. Sase, H. Watanabe, <u>T. Fukutsuka</u>, T. Kawada, Y. Terada, and <u>Y. Uchimoto</u>, Electronic and Local Structures of La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} Studied by In-Situ Micro XAS Measurements, ECS Transactions, 13, 161-164, 2008, 有
- ④ N. Kitamura, <u>K. Amezawa</u>, <u>Y. Uchimoto</u>, Y. Tomii, and T. Hanada, Electrical conduction properties of Sr-doped Bi₄(SiO₄)₃ with the eulytite-type structure, Journal of Materials Science, 42, 6556-6571, 2007, 有
- (5) <u>K. Amezawa</u>, T. Goto, H. Tsujimura, <u>Y.</u> <u>Uchimoto</u>, R. Hagiwara, Y. Tomii, and Y. Ito, Morphologic and crystallographic studies on electrochemically formed chromium nitride films, Electrochimica Acta, 53, 122-126, 2007
- (6) K. Sotojima, RO. Suzuki, <u>K. Amezawa</u>, and Y. Tomii, Thermoelectric properties and phase transition of (Zn_xCu_{2-x})V₂O₇, Materials Transaction, 48, 2094-2099, 2007,
- T. Horita, H. Kishimoto, K. Yamaji, N. <u>Sakai</u>, YP. Xiong, ME. Brito, <u>H.</u> <u>Yokokawa</u>, M. Rai, <u>K. Amezawa</u>, and <u>Y.</u> <u>Uchimoto</u>, Active parts for CH₄ decomposition and electrochemical

oxidation at metal/oxide interfaces by isotope labeling-secondary ion mass spectrometry, Solid State Ionics, 177, 35-36, 2006, 有

- ⑧ <u>K. Amezawa</u>, <u>Y. Uchimoto</u>, and Y. Tomii, High temperature protonic conduction in Sr-doped LaP₃O₉, Solid State Ionics, 177, 26-32, 2006, 有,
- ⑨ N. Kitamura, <u>K. Amezawa</u>, <u>Y. Uchimoto</u>, Y. Tomii, T. Hanada, and N. Yamamoto, Electrical conduction properties of rare earth orthophosphates under reducing conditions, Solid State Ionics, 177, 26-32, 2006, 有
- ① <u>A. Mineshige</u>, J. Abe, M. Kobune, <u>Y.</u> <u>Uchimoto</u>, and T. Yazawa, Oxygen nonstoichiometry, mixed valency and mixed conduction in (La, Sr) (Co, Fe) 0_{3-δ}, Solid State Ionics, 177, 19-25, 2006, 有
- N. Sakai, K. Yamaji, T. Horita, H. <u>Kishimoto</u>, M.E. Brito, <u>H. Yokokawa</u>, and <u>Y. Uchimoto</u>, Application of SIMS analyses on oxygen transport in SOFC materials, Applied Surface Science, 252, 7045-7047, 2006, 有

〔学会発表〕(計10件)

- Y. Orikasa, X-Ray Absorption Spectroscopic Studies on Electrical and Local Structures in La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} Perovskite-Type Oxides, 213th Electrochemical Society Meeting, 2008/5/20, Phoenix (USA).
- ② T. Nakao, Ionic and electronic conductivities for Ln_{9.33+x}Si₆O_{26+1.5x} under various conditions, 213th Electrochemical Society Meeting, 2008/5/20, Phoenix (USA).
- (3) T. Ina, Relationship between Defect Structures and Electrochemical Properties of $(La, Sr)_2NiO_{4\pm\delta}$, 213th Electrochemical Society Meeting, 2008/5/20, Phoenix (USA).
- (4) K. Amezawa, Electronic and Local Structures of La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} Studied by In-Situ Micro XAFS Measurements, 213th Electrochemical Society Meeting, 2008/5/19, Phoenix (USA).
- (5) Y. Orikasa, In situ Electrochemical XAFS Studies on Cathode Reaction of LSCF / YDC Hetero-interface, 214th Electrochemical Society Meeting, 2008/10/13, Hawaii (USA).
- (6) T. Ina, Electronic and Local Structures of Ln₂NiO_{4+δ} (Ln=La, Nd) Bulk and Thin Film, 214th

Electrochemical Society Meeting, 2008/10/15, Hawaii (USA).

- K. Amezawa, Depth-Resolved In-Situ X-ray Absorption Spectroscopy Measurements of Nd₂NiO_{4+ 8}, Epitaxial Thin Films, 214th Electrochemical Society Meeting, 2008/10/13, Hawaii (USA).
- (8) T. Nakao, Effect of cation doping into $La_{9,33+x}T_6O_{26+1.5x}$ (T = Si or Ge) on its electrical properties and crystal structure, 214th Electrochemical Society Meeting, 2008/10/15, Hawaii (USA).
- (9) Y. Orikasa, Electric and local structure of La_{1-x}Sr_xCoO₃ studied by X-ray absorption spectroscopy, 16th International Conference on Solid State Ionics, 2007/07/10, Shanghai (China)
- H. Aoki, X-ray absorption spectroscopic studies on electronic and local structures of La_{1-x}Sr_xMnO₃, 210th Electrochemical Society Meeting, 2006/10/30, Cancun (Mexico).

〔図書〕(計1件)

 内本喜晴,雨澤浩史,酒井夏子,シーエ ムシー出版,ナノイオニクス―最新技術 とその展望―,2008,第1編第15章

6. 研究組織

- (1)研究代表者
- 内本 喜晴 (UCHIMOTO YOSHIHARU)
 京都大学・大学院人間・環境学研究科・
 教授
 研究者番号: 50193909
 (2)研究分担者
- 酒井 夏子 (NATSUKO SAKAI)
 産業技術総合研究所・エネルギー技術研究
 部門・主任研究員
 研究者番号: 30357082
 山地 克彦 (YAMAJI KATSUHIKO)
 産業技術総合研究所・エネルギー技術研究
 部門・研究員
- 研究者番号:60358249 堀田 照久(HORITA TERUHISA) 産業技術総合研究所・エネルギー技術研究
- 部門・主任研究員
- 研究者番号:80357962
- 岸本 治夫 (KISHIMOTO HARUO) 産業技術総合研究所・エネルギー技術研究 部門・研究員
- 研究者番号:40415667
- 中山 将伸(NAKAYAMA MASANOBU)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助手 研究者番号:10401530 雨澤 浩史(AMEZAWA KOJI) 東北大学・大学院環境科学研究科・准教授 研究者番号:90263136 嶺重 温(MINESHIGE ATSUSHI) 兵庫県立大学・大学院工学研究科・助教 研究者番号:00285339 福塚 友和(FUKUTSUKA TOMOKAZU) 京都大学・大学院人間・環境学研究科・助 教 研究者番号:90332965

(3)連携研究者