

平成21年6月2日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2004～2008

課題番号：16079206

研究課題名（和文） ナノイオニクス組織の熱力学的・動力的安定性と組織制御

研究課題名（英文） Thermodynamic and Kinetic Stability of Nano-Structure in Ionic Materials and Its Control

研究代表者

丸山 俊夫 (MARUYAMA TOSHIO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：20114895

研究成果の概要：

イオニクス素子はイオンの流れの存在下、すなわち非平衡下で用いられる。そこでは材料中に化学ポテンシャルの勾配が常に形成しており、それに駆動された物質移動により、組織の変化が起こる。機能性を追及して形成したナノ組織を如何に維持するかが、高温ナノテクノロジーの解決すべき最も大きな問題である。本研究はイオン流れ下の組織変化を熱力学および動力的観点から、定量的に予測する概念を確立し、それをもとに高温でのナノ組織の維持に関わる技術を開発することを目的にして行った。

本研究期間内で以下の成果を得た。

- (1) イオン結晶中の化学ポテンシャル分布、イオン流束とその発散を表す理論式を導出した。
- (2) 金属の高温酸化組織の解析に応用して、導出した式の妥当性の検証し、以下の研究に応用した。
- (3) この手法を異相界面を有する系への拡張する方法を確立した。
- (4) イオン流束の発散と格子欠陥構造との間の一般的関係を導いた。
- (5) 3元系の金属酸化物への応用手法を開発した。
- (6) 組織解析のための金属酸化物表面の酸素ポテンシャルの実測法の確立。

交付額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|------------|------|------------|
| 2004年度 | 17,600,000 | 0 | 17,600,000 |
| 2005年度 | 12,400,000 | 0 | 12,400,000 |
| 2006年度 | 8,800,000 | 0 | 8,800,000 |
| 2007年度 | 5,500,000 | 0 | 5,500,000 |
| 2008年度 | 5,500,000 | 0 | 5,500,000 |
| 総計 | 49,800,000 | 0 | 49,800,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学，無機材料・物性

キーワード：化学ポテンシャル分布，イオン流束，発散，ボイド生成，格子欠陥，表面酸素ポテンシャル

1. 研究開始当初の背景

イオニクス材料をナノ化すると界面現象が大きく顕在化し、イオン導電性が飛躍的に向上するなど、機能の向上や新たな機能の発現が期待される。高温でのナノ組織の安定化は必須なものである。また、電池システムでは、これらの材料はイオンの流れの存在下、すなわち非平衡下で用いられる。そこでは材料中に化学ポテンシャルの勾配が常に形成しており、それに駆動された物質移動により、組織の変化が起こる。機能性を追及して形成したナノ組織を如何に維持するかが、高温ナノテクノロジーの解決すべき最も大きな問題である。しかし本研究の開始時期には、物質移動下における組織変化を定量的に理解する概念は存在していなかった。

2. 研究の目的

上記の背景から、本研究はイオン流れ下の組織変化を熱力学および動力学的観点から、定量的に予測する概念を確立し、それをもとに高温でのナノ組織の維持に関わる技術を開発することを目的にしている。

3. 研究の方法

化学ポテンシャル勾配下で、イオンの流れが存在する状態におけるイオン結晶中の組織変化を以下の方法で取り扱った。

- (1) オン結晶中の化学ポテンシャル分布、イオン流束とその発散を表す理論式の導出。
- (2) 金属の高温酸化組織の解析に応用して、導出した式の妥当性の検証。
- (3) 異相界面を有する系への拡張。
- (4) イオン流束の発散と格子欠陥構造との間の一般的関係の把握
- (5) 3元系の金属酸化物への展開
- (6) 組織解析のための金属酸化物表面の酸素ポテンシャルの実測法の確立

4. 研究成果

これまでイオン流れ下での組織変化を定量的に取り扱う方法は報告されていなかった。そこで、ナノ組織への応用を目指して、二元系イオン結晶のバルク体での手法の確立から始め、以下の成果を得た。

- (1) 化学ポテンシャル勾配下における組織変化(ポイド形成)の定量的取り

扱い方法の確立(①2成分系の単結晶中の1次元拡散, ②2成分系の多結晶中の1次元拡散)

- (2) 電流印加条件における組織変化の定量的取り扱い方法(単結晶, 1次元拡散)の確立
- (3) 化学ポテンシャル勾配下の多結晶体における結晶粒界近傍の化学ポテンシャル分布と組織変化
- (4) 異相界面に垂直なイオン流束下における組織変化
- (5) オン流束の発散と格子欠陥の化学の関係の一般化
- (6) 3元系(LaCrO₃)への拡張
- (7) 組織解析のための金属酸化物表面の酸素ポテンシャルの実測法の確立。

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18件)

- ① Toshio Maruyama, Kojiro Akiba, Mitsutoshi Ueda, Kenichi Kawamura, "Void Formation in Growing Oxide Scales with Schottky Defects and p-type Conduction", *Materials Science Forum*, 595-598, 1039-1046(2008), 有
- ② Kojiro Akiba, Mitsutoshi Ueda, Kenichi Kawamura, Toshio Maruyama, "Continuous Monitoring of Oxygen chemical Potential at the Surface of Growing Oxide Scales during High Temperature Oxidation of Metals", *Materials Transactions*, 49, 629-636(2008), 有
- ③ Kojiro Akiba, Mitsutoshi Ueda, Kenichi Kawamura and Toshio Maruyama, "Oxygen Chemical Potential at the Surface of Growing Oxide Scales during High Temperature Oxidation of Metals", *Materials Transactions*, 49, 629-636(2008), 有
- ④ Kojiro Akiba, Mitsutoshi Ueda, Kenichi Kawamura and Toshio Maruyama, "Quantitative Prediction of Voids Formation in a Growing Cobaltous Oxide Scale at 1373 K", *Materials Transactions*, 48, 2997-3006(2007), 有
- ⑤ Kojiro Akiba, Mitsutoshi Ueda, Kenichi Kawamura and Toshio Maruyama, "Quantitative

Prediction of Voids Formation in a Growing Nickel Oxide Scale at 1373 K”, Materials Transactions, 48, 2753-2761(2007), 有

⑥ Mitsutoshi Ueda, Kenichi Kawamura, Toshio Maruyama, “Void formation in Magnetite Scale Formed on Iron at 823 K -Elucidation by Chemical Potential Distribution-”, Materials Science Forum, 522-523, 37-44(2006), 有

⑦ T. Maruyama, M. Ueda, K. Kawamura, “MICROSTRUCTURE DEVELOPMENT IN IONIC CRYSTAL LINE MEMBRANE UNDER DIFFUSIONAL MASS TRANSPORT: CHEMICAL POTENTIAL DISTRIBUTION AND VOID FORMATION”, Proceedings of the 1st International Conference on Diffusion in Solids and Liquids, CD版(2005), 有

⑧ H. Kurokawa, Y. Oyama, K. Kawamura and T. Maruyama, “Hydrogen Permeation of Fe-16Cr Alloy Interconnect in Atmosphere Simulating SOFC at 1073 K”, J. Electrochem. Soc., 151 · 8, A1264-A1268(2004), 有

⑨ H. Kurokawa, K. Kawamura and T. Maruyama, “Oxidation Behavior of Fe-16Cr Alloy Interconnect for SOFC under Hydrogen Potential Gradient”, Solid State Ionics, 168, 13-21(2004), 有

⑩ T. Maruyama, N. Fukagai, M. Ueda and K. Kawamura, “Chemical Potential Distribution and Void Formation in Magnetite Scale Formed in Oxidation of Iron at 823 K”, Materials Science Forum, 461-464, 807-814(2004), 有
(その他, 8件)

[学会発表] (計 73 件)

1. Toshio Maruyama, Kojiro Akiba, Mohd Hanafi Bin Ani, Mitsutoshi Ueda and Kenichi Kawamura, “Monitoring of chemical potential of oxygen on the surface of growing oxide scales in high temperature oxidation of metals and alloys”, Nonstoichiometric Compounds, 2009/03/12, Jeju Island (Korea)
2. Mitsutoshi Ueda, Kojiro Akiba, Kenichi Kawamura and Toshio Maruyama, “Quantitative estimation of volume fraction of void at metal/scale interface and at the interface of duplex scale formed during high temperature oxidation of metals and alloy”, Nonstoichiometric Compounds, 2009/03/09, Jeju Island (Korea)
3. Mitsutoshi Ueda, Kenichi Kawamura and Toshio Maruyama, “Quantitative Prediction of Void Formation at the Interface of the Duplex Scale formed on Fe-5Cr Alloy at 823 K PRiME2008 (Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science)”, High Temperature Corrosion and Materials Chemistry 7, 2008/10/14, Honolulu (USA)

4. Mitsutoshi Ueda, Kenichi Kawamura and Toshio Maruyama, “Elucidation of Microstructure Development in LaCrO₃ under Oxygen Chemical Potential Gradient in Demixing Region”, PRiME2008 (Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science), Solid State Ionics Devices 6 -Nano ionics, 2008/10/15, Honolulu (USA)
5. Mitsutoshi Ueda, Kenichi Kawamura and Toshio Maruyama, “Microstructure development of LaCrO₃ membrane under oxygen chemical potential gradient in demixing region”, The 4th Summer Seminar on Nanoionics, 2008/09/12, Sendai (Japan)
6. Lyta, Tatsunori Watanuki, Mitsutoshi Ueda, Kenichi Kawamura and Toshio Maruyama, “Microstructure Change of Single Crystal TiO₂ Membrane at 1273 K under Chemical Potential Gradient”, The 4th Summer Seminar on Nanoionics, 2008/09/12, Sendai (Japan)
7. Toshio Maruyama, Kojiro Akiba, Mitsutoshi Ueda and Kenichi Kawamura, “Void Formation in Growing Oxide Scales with Schottky Defects and p-type conduction”, High Temperature Corrosion and Protection of Materials, 2008/05/20, Les Embiez (France)
8. 上田光敏, 河村憲一, 丸山俊夫, 「823 K, Fe-5Cr 合金上に形成する 2 層酸化皮膜界面のボイドの体積分率とその経時変化」, 第 143 回日本金属学会秋期大会, 2008/09/24, 熊本
9. 富川聡, 上田光敏, 河村憲一, 丸山俊夫, 「823 K, Fe-9Cr 合金に生成する 2 層酸化皮膜におけるボイド形成量の定量的予測」, 第 143 回日本金属学会秋期大会, 2008/09/24, 熊本
10. 丸山俊夫, 上田光敏, 河村憲一, 「LaCrO₃ の Demixing 過程における組織変化の予測」, 第 33 回固体イオニクス討論会, 2007/12/8, 名古屋国際会議場
11. 秋葉浩二郎, 上田光敏, 河村憲一, 丸山俊夫, 「1373 K において Fe 上に形成する FeO 皮膜表面の酸素ポテンシャルと皮膜中の組織」, 第 141 回日本金属学会秋期大会, 2007/9/21, 岐阜大学
12. 丸山俊夫, 上田光敏, 河村憲一, 「酸素ポテンシャル勾配下における LaCrO₃ 中の化学ポテンシャル分布」, 2007 年電気化学会秋季大会, 2007/9/19, 東工大
13. Mitsutoshi Ueda and Toshio Maruyama, “Quantitative prediction of void formation in growing magnetite scale formed on iron at 823 K”, Materials Science & Technology 2007 Conference and Exhibition (MS&T'07), 2007/9/18, COBO Center Detroit
14. T. Maruyama, “Quantitative Elucidation of Void Formation at an Interface between Ionic Phases under Chemical Potential Gradients”,

- The 5th Petite Workshop on Defect Chemical Nature of Advanced Materials, 2006/11/16-19, 京都
15. Toshio Maruyama, "Defect structure and divergence of ionic flux in the growing scale", 210th Meeting of The Electrochemical Society Meeting, 2006/10/31, Cancun (Mexico)
 16. Kojiro Akiba, Mitsutoshi Ueda, Kenichi Kawamura, Toshio Maruyama, "Voids Formation in a Growing Nickel Oxide Scale and Cobaltous Oxide Scale at 1373 K", 210th Meeting of The Electrochemical Society, 2006/10/31, Cancun (Mexico)
 17. Mitsutoshi Ueda, Nariaki Seike, Kenichi Kawamura, Toshio Maruyama, "Oxygen chemical potential distribution and void formation in duplex scales formed on Fe-5Cr alloy at 823 K", European Federation of Corrosion Workshop, 2006/10/12-13, Frankfurt (Germany)
 18. Kojiro Akiba, Mitsutoshi Ueda, Kenichi Kawamura, Toshio Maruyama, "Estimation of Voids Formation in a Growing NiO Scale at 1373 K", European Federation of Corrosion Workshop, 2006/10/12-13, Frankfurt (Germany)
 19. Kojiro Akiba, Mitsutoshi Ueda, Kenichi Kawamura, Toshio Maruyama, "Estimation of the Void Formation in Growing Cobaltous Oxide Scale at 1373 K", The 2nd Summer Seminar on Nanoionics, 2006/9/12-13, 淡路島
 20. Mitsutoshi Ueda, Nariaki Seike, Kenichi Kawamura, Toshio Maruyama, "Oxygen chemical potential distribution and void formation in the oxide scales which have the vertical interface for the flow of ion", The 2nd Summer Seminar on Nanoionics, 2006/9/12-13, 淡路島
 21. 丸山 俊夫, 「酸化スケール中の格子欠陥構造とボイドの生成 (基調講演)」, 第 53 回材料と環境討論会, 2006/9/28, 秋田
 22. 上田光敏, 清家斉顕, 河村憲一, 丸山俊夫, 「イオンの流れに垂直な異相界面を有する酸化皮膜中の酸素ポテンシャル分布とボイド形成」, 電気化学会秋季大会, 2006/9/14-15, 京都
 23. 秋葉浩二郎, 上田光敏, 河村憲一, 丸山俊夫, 「1373 Kにおける酸化コバルト皮膜中のボイド形成の予測」, 日本金属学会秋期大会, 2006/9/17, 新潟
 24. 秋葉浩二郎, 上田光敏, 河村憲一, 丸山俊夫, 「金属の高温酸化における NiO 皮膜中の酸素ポテンシャル分布とボイド形成」, 日本金属学会春期大会, 2006/3/21-23, 東京
 25. Mitsutoshi Ueda, Kenichi Kawamura and Toshio Maruyama, "Void Formation in Magnetite Scale Formed on Iron at 823 K – Elucidated by Chemical Potential Distribution –", International Symposium on High-Temperature Oxidation and Corrosion 2005, 2005/11/30-12/2, Nara (Japan).
 26. 河村憲一, 丸山俊夫, 上田光敏, 「化学ポテンシャル勾配下における酸化皮膜中のボイド形成」, 第 31 回固体イオニクス討論会, 2005/11/28-30 (新潟)
 27. 丸山俊夫, 上田光敏, 河村憲一, 「酸化物の格子欠陥構造と高温酸化皮膜中のボイド形成との関係」, 第 137 回日本金属学会秋期大会, 2005/9/28-30 (広島)
 28. 上田光敏, 河村憲一, 丸山俊夫, 「1300 K において Ni-Cr 合金上に形成する Cr_2O_3 皮膜中の平均的拡散係数と化学ポテンシャル分布」, 第 137 回日本金属学会秋期大会, 2005/9/28-30 (広島)
 29. 清家斉顕, 上田光敏, 河村憲一, 丸山俊夫, 「823 K において Fe-5Cr 上に形成する $\text{Fe}_3\text{O}_4/(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ 2 層皮膜中の化学ポテンシャル分布とボイド形成」, 第 137 回日本金属学会秋期大会, 2005/9/28-30 (広島)
 30. 丸山俊夫, 上田光敏, 河村憲一, 「化学ポテンシャル勾配下におけるイオン結晶の組織変化に関する一考察」, 2005 年電気化学会秋季大会, 2005/9/8-9 (千葉)
 31. Toshio Maruyama, Mitsutoshi Ueda and Kenichi Kawamura, "Quantitative Prediction of Void Formation in a Thermally Grown Scale", Gordon Research Conference, High Temperature Corrosion, 2005/7/24-29, New Hampshire (USA). (Invited)
 32. 上田光敏, 河村憲一, 丸山俊夫, 「化学ポテンシャル分布計算による Fe_3O_4 皮膜中におけるボイドの形成と平均的拡散係数」, 材料と環境 2005, 2005/5/26-28 (横浜)
 33. 上田光敏, 河村憲一, 丸山俊夫, 「純 Fe の高温酸化過程で成長する Fe_3O_4 皮膜中におけるボイドの形成位置とその体積分率」, 第 136 日本金属学会春期大会, 2005/3/29-31 (横浜)
 34. 上田光敏, 河村憲一, 丸山俊夫, 「純 Fe の高温酸化過程で成長する Fe_3O_4 皮膜中におけるボイドの形成位置とその体積分率」, 第 136 日本金属学会春期大会, 2005/3/29-31 (横浜)
 35. 仁戸部勤, 黒川英人, 上田光敏, 河村憲一, 丸山俊夫, 「電流供給時における Fe-25Cr 合金に形成する酸化皮膜の成長の定量的評価」, 第 136 日本金属学会春期大会, 2005/3/29-31 (横浜)
 36. 上田光敏, 河村憲一, 丸山俊夫, 「823K において純 Fe 上に形成する Fe_3O_4 皮膜中の組織形成とその定量的予測」, 固体化学の新しい指針を探る研究会第 50 回定例研究会, 2005/3/7 (東京)
 37. 丸山俊夫, 深貝直也, 上田光敏, 河村憲一, 「酸化皮膜中の化学ポテンシャル分布と

ポイド生成」, 第 135 回日本金属学会秋期大会, 2004/9/28-30 (秋田)

38. 深野恭大, 黒川英人, 上田光敏, 河村憲一, 丸山俊夫, 「1300K における Cr2O3 皮膜中の酸素ポテンシャル分布とポイド形成」, 第 135 回日本金属学会秋期大会, 2004/9/28-30 (秋田)
39. 仁戸部勤, 黒川英人, 上田光敏, 河村憲一, 丸山俊夫, 「SOFC インターコネク用 Fe-25Cr 合金の 1073K における高温酸化皮膜の成長におよぼす電流の影響」, SOFC 研究発表会, 2004/9/28-30 (東京)
(その他, 34 件)

[図書] (計 3 件)

- ① 丸山俊夫, 上田光敏, 耐火物 Vol.61.1 号/耐火物技術協会, 「耐火物技術者のための便利なダイアグラム—描き方と上手な利用法 第 25 回 金属酸化物の格子欠陥の化学—Brouwer 図の作成法— その 1 格子欠陥はなぜできるか? (内因的欠陥)」, 50-53(2009)
- ② 丸山俊夫, 上田光敏, 耐火物 Vol.61.2 号/耐火物技術協会, 「耐火物技術者のための便利なダイアグラム—描き方と上手な利用法 第 26 回 金属酸化物の格子欠陥の化学—Brouwer 図の作成法— その 2 格子欠陥濃度の酸素ポテンシャル依存性(ショットキー欠陥)」, 105-108(2009)
- ③ 丸山俊夫, 上田光敏, シーエムシー出版, 「ナノイオニクス—最新技術とその展望—」, 21-31(2008)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

丸山 俊夫 (MARUYAMA TOSHIO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 20114895

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

中村 吉男 (NAKAMURA YOSHIO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 00164351

河村 憲一 (KAWAMURA KENICHI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号: 50270830

上田 光敏 (UEDA MITSUTOSHI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 90376939

「研究協力者」

Manfred Martin

アーヘン工科大学・教授