

平成21年 5月6日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2004～2008

課題番号：16079203

研究課題名（和文） 高温固体表面の動的挙動の計測による nano-NEMCA 効果の検証

研究課題名（英文） Dynamic Measurement of High Temperature Solid Surface for Investigation of nano-NEMCA Effects

研究代表者

川田 達也 (KAWADA TATSUYA)

東北大学・大学院環境科学研究科・教授

研究者番号：10271983

研究成果の概要：

高温で酸化物イオンを伝導する固体材料について、気相から酸素がその表面でナノイオニクス材料の熱力学的・化学的存在状態を動的に把握する手法を開発し、「ナノNEMCA」効果発現の可能性を探ることを目的とした。本年度は、気固相酸素交換反応の特異な促進効果を見いだした La-Co-O 酸化物ヘテロ接合系について、類似の酸化物異相界面についても探索を行った。ヘテロ界面を形成が高酸素分圧下での安定性を向上させることを見いだした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2004 年度	10,400,000	0	10,400,000
2005 年度	10,300,000	0	10,300,000
2006 年度	12,800,000	0	12,800,000
2007 年度	8,800,000	0	8,800,000
2008 年度	5,500,000	0	5,500,000
総計	47,800,000	0	47,800,000

研究分野：固体電気化学

科研費の分科・細目：

キーワード：固体イオニクス，燃料電池，エネルギー材料

1. 研究開始当初の背景

固体電解質上の触媒では、通電によってその選択性や反応性が大きく変化する場合があります。この現象は Vayenas ら¹⁾によって見いだされ「NEMCA」効果 (Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity) として知られている。詳細な機構は不明だが、電極上に吸着する化学種が通電によって動的に変調を受けることが原因と考えられている。一方、本特定領域研究で取り扱う「ナノイオニクス」効果は、イオン導電体の界面近傍に形成される空間電荷や応力場により、欠陥濃度やその易動度が静的・空間的に変化するもので、固体電解質上の電

極反応はこの影響を受けると考えられる。このようなナノ効果=静的変調と NEMCA 効果=動的変調とを統合して制御することができれば、より高性能・高機能な電極触媒の設計が可能になると期待される。

2. 研究の目的

本研究は、高温の固体表面の現象を動的に評価する手法の開発を通して、nano-NEMCA 効果の検証を行うことを目的としている。このため、当初は、表面酸素ポテンシャル測定、偏光変調赤外分光測定、イオン放出測定をとりあげ、これらを用いて高温固体表面の動的な変化を捉えることを試みた。

さらに、領域内での共同研究により、同位体による表面反応場のイメージングや、その場 X 線吸収測定 (in situ XAFS) などの新手法の開発などを行った。

研究を進める過程で、La-Sr-Co-O 系のペロブスカイト型酸化物と同系の K_2NiF_4 型酸化物との界面近傍で、酸素の気固相交換反応が異常に高速化する現象を見いだした。これは、界面でのナノイオニクス効果を反映している可能性があると考え、上述の手法を用いて検証を行った。

3. 研究の方法

(1) 試料

本研究では、モデル物質として、ペロブスカイト型構造をとり電子/イオン混合導電体として知られる $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$ を用いた。これをパルスレーザー堆積法 (PLD) によって CeO_2 - Gd_2O_3 固溶体上に製膜したものを作用電極として、電気化学セルを構成した。標準的な堆積条件は $700^\circ C$, $1Pa$ 酸素とした。参照極 (白金) と対極 ($La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$ もしくは白金) は PLD 製膜に先立って $900^\circ C$ にて焼付を行った。必要に応じてこれらに種々の修飾を施して実験に用いた。

(2) 測定手法

① 電気化学測定

複素インピーダンス測定および直流分極測定は、酸素-Ar 混合ガス中 $500\sim 700^\circ C$ で行った。

② 表面酸素ポテンシャル測定

固体電極表面の酸素ポテンシャルを測定するために、ペレット状または微細プローブ化した多孔質イオン導電体を試料表面に接触させ、試料と反対の面に設置した Pt 電極と試料との間の起電力を測定した。

③ 偏光変調赤外分光 (PMIRRAS)

固体上の吸着種の振動に特異的な感度を持つ手法として、偏光変調高感度赤外反射吸収分光を適用することを試みた (共同研究 A4 班 東北大水崎グループ)。(La,Sr)CoO₃ 薄膜電極をモデル試料として、この手法の高温その場測定への適用可能性を検討した。

④ イオンエミッション

試料表面と真空中に設置した電極との間に高電圧を印加することで、固体表面でイオン化した化学種を同定することを試みた。

⑤ 高温その場 XAFS

蛍光または透過法による X 線吸収測定を、高温、制御雰囲気中、場合に依っては試料に通電しながら行う装置を開発した。測定に当たっては、SPring8 の BL1 または BL37XU を用いた。

⑥ 同位体イメージング

酸素の気固相交換反応の特異点の存在を明らかにするために、 $^{18}O_2$ を富化した酸素中で試料をアニールした後に急冷し、二次イオ

ン質量分析計 (SIMS) を用いて固体内の ^{18}O の分布を測定した (共同研究 A3 班京大内本グループ, 産総研)。拡散係数が一樣であるとして、表面近傍の ^{18}O 分布から表面反応速度分布を推定した。

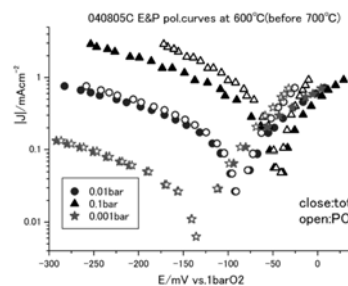
4. 研究成果

(1) 分極と実効酸素ポテンシャル変化

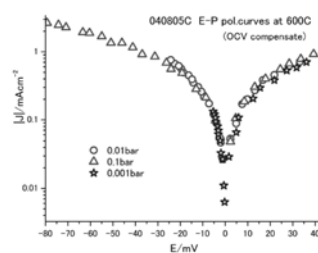
NEMCA 効果は、イオン電流によって生じる非平衡状態に起因するとされる。これを検証するため $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$ モデル薄膜電極に過電圧を印加し、内部および表面の酸素ポテンシャルの変化を測定した。

電極内部の酸素ポテンシャルは、in-situ XANES 測定による Co の価数変化から推定した。この系は、すでに電気化学測定や同位体交換プロファイルの解析から、表面反応が律速過程であることが知られている。予想されたように、過電圧 η を印加した際の Co の価数は、 $2F\eta$ に相当する値だけ雰囲気酸素ポテンシャルを変化させた場合とほぼ一致した。

一方、電極表面の酸素ポテンシャルをペレット状多孔質プローブで測定したところ、図 1 (a) に示すように、これも過電圧に追従して変化した。より詳細には、これらの値の間には若干の差がみられ、その差に相当する電圧は図 1 (b) のようにガス雰囲気によらずほぼ一致した。種々の条件で製膜した電極でも同様の傾向が見られた。ただし絶対値は、電極薄膜の微構造等に依存し、複雑な挙動を示した。これは、薄膜電極の表面反応が単純な経路でなく、特異点など二次元的な分布をもつことを示唆する。



(a)



(b)

図 1 (a) $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$ モデル薄膜電極の分極曲線 (中実) と表面酸素ポテンシャル (中空) (b) 分極と表面酸素ポテンシャルの差

(2) 表面吸着種

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ モデル薄膜電極の表面で高温その場 PMIRRAS 測定で得られた吸収スペクトルには、バルクの振動の影響と思われる 1000 cm^{-1} 付近の大きな吸収の他、 O_2 などの表面吸着種に起因すると思われる 1100 cm^{-1} , 1220 cm^{-1} 付近の小さな吸収が見られた。これらは温度の変化とともにその大きさと位置が変化した。通電による変化は見られなかった。

イオンエミッションの測定は、真空中で行う必要があるため、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ の測定は不可能であり、 CeO_2 ペレットを試料として用いた。 CeO_2 から真空中へのイオン放出は、主に O^- イオンによるものであることが分かった。したがって、少なくとも真空中の CeO_2 表面での主な吸着イオン種は O^- であることがわかる。

(3) ヘテロ界面効果

① 同位体交換

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 薄膜モデル電極を用いた実験から、表面に不均一に分散した活性サイトが存在すると予想したが、 500°C 、酸素 0.2 bar の雰囲気で行った $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ 同位体交換-SIMS 分析では、顕著な差は見られなかった。一方、 1300°C で熱処理した $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 焼結体試料は、熱分解によって生じた $(\text{La,Sr})_2\text{CoO}_4$ 相を含んでいたが、同位体交換後の SIMS 分析では、この析出相と母相との界面近傍で表面反応が非常に活発に進行することが明らかになった。

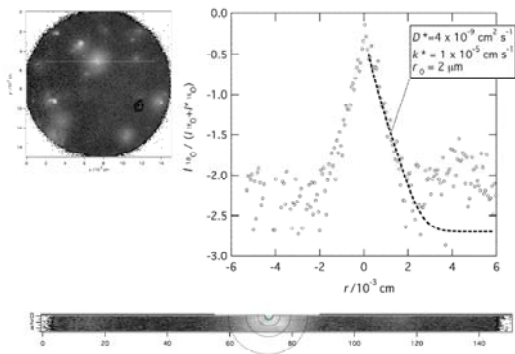


図 2 $(\text{La,Sr})_2\text{CoO}_4$ 相を含む $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 焼結体の同位体交換(500°C , 0.2 bar O_2)後の同位体比分布イメージと、析出相まわりの拡散プロファイルのフィッティング。

画像解析により見積もった表面反応速度定数は、界面領域(直径 $2\mu\text{m}$ の粒子表面が均一に酸素交換サイトとなると仮定)では母相表面の約 1000 倍の値となった。

さらに、この現象を検証するために、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 薄膜と、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ 薄膜とを PLD によって積層した試料を作製し、これらの界面での酸素の拡散プロファイルを

測定した。図 3 に $x=0.5$ の場合の結果を示す。明らかに、ペロブスカイト相と 2-1-4 層との界面が反応活性点となり、ペロブスカイト相を拡散し、基板の中まで酸素同位体が浸透しているのがわかる。このような同位体交換の促進効果は x が小さい試料ほど顕著であった。一方、2-1-4 相中にも特異的に同位体の表面濃度が高い部分が見られた。ただしこれらの点では 2-1-4 相中の酸素拡散が遅いため基板の同位体交換は進んでいない。

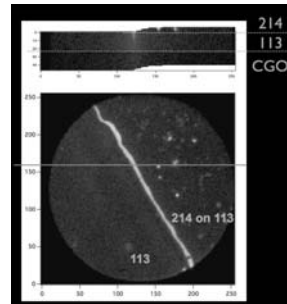


図 3 $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4/\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 積層膜試料の境界付近での同位体交換(500°C , 0.2 bar O_2)後の ^{18}O 分布

同様の同位体交換実験を、214 相/GDC 界面、積層順を変えた 113 相/214 相界面、および $\text{La}_2\text{NiO}_4/113$ 相界面についても実施したが、これらの試料では同位体の特異的な取り込みは見られなかった。

② 界面近傍の Co の価数測定

上記と同様に、GDC 上に 113 相、214 相を積層した複合膜試料について、 700°C 、空气中でマイクロ XAFS 測定を試みた。Fig.4 に、測定に用いた複合薄膜試料の光学顕微鏡写真を示す。この試料の蛍光 X 線マッピング(図 4(b))では 113 相単独部分(左上半分)に比べて、積層部分(右下半分)で Co の強度が低い。214 膜の厚さは 113 膜に比べて約 $1/3$ であるが、測定される蛍光 X 線には、上層である 214 層中の組成の影響がより強く現れていることを示している。

X 吸収端微細構造(XANES)の測定結果を図 5 に示す。214 相単独部分では、113 相に比べて吸収端位置が低エネルギー側にシフトしており、Co の平均価数が低下していることがわかる。この傾向は高温でより顕著であった。一方、214/113 複合膜部分では、検出された吸収端位置は 113 膜とほぼ同じであった。214 膜が 113 膜を覆っていること、また、上述したように、蛍光 X 線が上層の 214 膜の組成を反映していることを考慮すると、この部分で検出されるシグナルには 2-1-4 相中の Co からの寄与が大きいものと考えてよからう。この結果は、2-1-4 相中の Co の酸化状態が、 CeO_2 上と 1-1-3 相上とで異なることを示している。

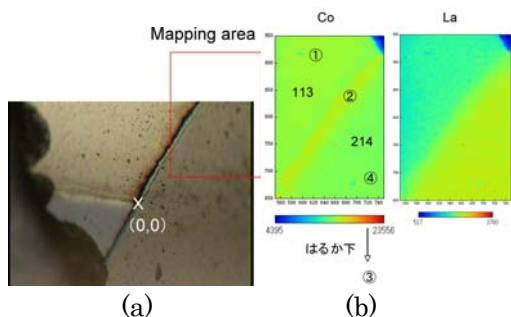


図 4 XAFS 測定に用いた $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4/\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 積層膜試料の (a) 写真と (b) 蛍光 X 線マップ

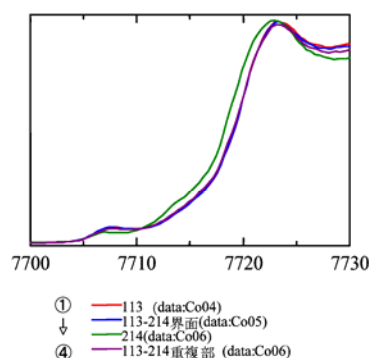


図 5 $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4/\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 積層膜の Co K 吸収端。図 4 中の①～④の $1 \times 2 \mu\text{m}^2$ の領域での測定値。

また、113 緻密焼結体上に 214 多孔質を塗布、 900°C で焼き付けて作製した試料の断面を薄片状に成形して透過法による測定を行ったところ、界面から $2\mu\text{m}$ 程度までの 214 層中では、上記と同様に Co の価数が 113 相での価数に近づく現象が見られた。

③ 113-214 界面の熱力学安定性の検証

上記の結果から、界面での電荷の移動が反応促進効果と密接な関連を持つことが示唆される。しかし、実験に用いた 113-214 界面は本来熱力学的に非平衡な接合であり、組成変化が起きている可能性がある。そこで 113 相-214 相界面の熱力学的な安定性について検証した。

まず、113 緻密焼結体上に 214 多孔質を塗布し 900°C で熱処理した試料の断面の EDX 分析を行ったところ、214 相の組成分布はごく界面近傍の粒子のみに限られており、界面から 2 ミクロン程度離れた 214 相中での価数変化を、組成変動のみで説明することは困難であることが示された。

また、種々の組成の 214 相と 113 相の粉末を混合し、熱処理による結晶相の変化を粉末 X 線回折によって分析したところ、 900°C の熱処理では、混合物の回折ピークは熱処理前とほぼ完全に一致していた。粉末の粒径は $1 \mu\text{m}$ 前後であるから、上述の EDX 分析で反応

相がごく界面のみに限られることと整合する。一方 1100°C で熱処理した試料では 113 相、214 相ともに回折ピークの顕著な変化が見られた。113 相と LaSrCoO_4 との混合粉末では 214 相の Sr が減少し 113 相の Sr が増大する傾向が、また、113 相と $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_4$ との混合粉末ではこの逆の傾向が見られた。ピーク位置のシフト幅から、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ と 1100°C で平衡な 214 相は、報告されている相図に比べて、Sr リッチ側であることが示唆された。

④ 113-214 界面の電気化学測定

電極反応におけるヘテロ界面導入効果について高温電気化学測定による評価を行った。ヘテロ界面導入電極は図 6 に示すように 214 相多孔体/113 相緻密体の二層構造とした。 700°C 酸素 10^5 Pa における積層電極のインピーダンスプロットを示す。 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 緻密単層電極における電極インピーダンスと比較すると積層電極では約 $0.05 \Omega\text{cm}^2$ と約 1/60 に減少していた。

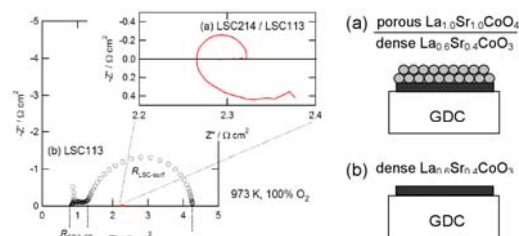


図 6 LaSrCoO_4 多孔質層/ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 緻密膜電極の交流インピーダンス

ただし、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 膜の反応抵抗は、製膜条件や処理履歴によって大きく変化し、絶対値としての比較は難しい。一方、214 相の組成について、113 相との平衡組成をはさむ、 LaSrCoO_3 と $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_4$ とを比較したところ、両者に差はみられなかった。

(4) ナノ NEMCA 効果の可能性について

本研究でモデル試料とした $(\text{La},\text{Sr})\text{CoO}_3$ 系ペロブスカイト型混合導電性酸化物電極では、過電圧によって内部および表面の酸素ポテンシャルが動的に制御されることが確認できた。一方、この酸化物が $(\text{La},\text{Sr})_2\text{CoO}_4$ と接触した界面付近では、酸素の表面交換反応速度が大幅に向上するという静的・空間的変調現象も確認された。後者の発現機構は、界面組成の変化のみでは説明しにくく、界面での電荷の移動が関与している可能性も示唆されるが、その範囲は想定される空間電荷層に比べて広く、詳細な機構の解明は今後の研究に委ねることとなった。

本研究の成果は、実用的には、固体酸化物形燃料電池の高性能空気極への応用や、 NO_x 分解などの酸化/還元触媒への利用が期待される。

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 16 件)

1. A. Unemoto, N. Hirai, A. Kaimai, K. Sato, T. Otake, K. Yashiro, J. Mizusaki, T. Kawada, T. Tsuneki, Yoshinori Shirasaki, Isamu Yasuda, "Surface reaction and transport kinetics of hydrogen through palladium-based membranes under gas co-existence with hydrogen atmospheres", *Int. J. Nuclear Hydrogen Production and Applications*, 2 (2009) 55. 査読有
2. T. Nakamura, K. Yashiro, A. Kaimai, T. Otake, K. Sato, T. Kawada, J. Mizusaki, "Determination of the reaction zone in gadolinia-doped ceria anode for solid oxide fuel cell", *J. Electrochem. Soc.*, 155 (2008) B1244. 査読有
3. M. Sase, F. Hermes, K. Yashiro, K. Sato, J. Mizusaki, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, "Enhancement of oxygen surface exchange at the hetero-interface of (La,Sr)CoO₃/(La,Sr)₂CoO₄ with PLD-layered films", *J. Electrochem. Soc.*, 155 (2008) B793. 査読有
4. T. Nakamura, T. Kobayashi, K. Yashiro, A. Kaimai, T. Otake, K. Sato, J. Mizusaki, T. Kawada, "Electrochemical behaviors of mixed conducting oxide anodes for solid oxide fuel cells", *J. Electrochem. Soc.*, 155 (2008) B563. 査読有
5. K. Amezawa, Y. Oriksa, T. Ina, A. Unemoto, M. Sase, H. Watanabe, T. Fukutsuka, T. Kawada, Y. Terada, Y. Uchimoto, "Electronic and local structures of La_{1-x}Sr_xCoO_{3-d} studied by in-situ micro XAS measurements", *Electrochemical Society Transactions*, 13 (2008) 161. 査読有
6. Y. Oriksa, T. Ina, T. Fukutsuka, K. Amezawa, T. Kawada, Y. Uchimoto, "X-ray absorption spectroscopic studies on electronic structure in La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-d} perovskite-type oxides", *Electrochemical Society Transactions*, 13 (2008) 201. 査読有
7. T. Ina, Y. Oriksa, T. Fukutsuka, K. Amezawa, T. Kawada, Y. Uchimoto, "Studies on defect structures of (La,Sr)₂NiO₄ by using X-ray absorption spectroscopy", *Electrochem. Soc. Trans.*, 13 (2008) 195. 査読有
8. M. Sase, K. Yashiro, K. Sato, J. Mizusaki, T. Kawada, N. Sakai, K. Yamaji, T. Horita, H. Yokokawa, "Enhancement of oxygen exchange at the hetero interface of (La,Sr)CoO₃/(La,Sr)₂CoO₄ in composite ceramics", *Solid State Ionics*, 178 (2008) 1843-1852 査読有
9. J. R. Wilson, M. Sase, T. Kawada, S. B. Adler, "Measurement of oxygen exchange kinetics on thin-film La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-delta} using nonlinear electrochemical impedance spectroscopy", *Electrochem. Solid State Lett.*, 10(5), B81-B86 (2007) 査読有
10. A. Unemoto, A. Kaimai, K. Sato, T. Otake, K. Yashiro, J. Mizusaki, T. Kawada, T. Tsuneki, Y. Shirasaki, I. Yasuda, "The effect of co-existing gases from the process of steam reforming reaction on hydrogen permeability of palladium alloy membrane at high temperatures", *Int. J. of Hydrogen Energy*, 32 (14), 2881-2887 (2007) 査読有
11. T. Sakai, Y. Fujiwara, A. Kaimai, K. Yashiro, H. Matsumoto, Y. Nigara, T. Kawada, J. Mizusaki, "Emission characteristics of negative oxygen ions into vacuum from cerium oxide", *Journal of Alloys and Compounds*, 408-412, 1127-1131(2006) 査読有
12. Y. Fujiwara, T. Sakai, A. Kaimai, K. Yashiro, T. Kawada, J. Mizusaki, "Continuous emission of O-ions into a Vacuum from a bare surface of yttria-stabilized zirconia at elevated temperatures", *Journal of Vacuum Science and Technology*, 24(5), 1818-1822 (2006) 査読有
13. T. Sakai, A. Kaimai, T. Otake, K. Yashiro, T. Kawada, J. Mizusaki, M. Nishioka "Emission characteristics of F- ions into vacuum from CaF₂", *Solid State Ionics*, 177, 1601-1605 (2006) 査読有
14. M. Sase, J. Suzuki, K. Yashiro, T. Otake, A. Kaimai, T. Kawada, J. Mizusaki, H. Yugami, "Electrode reaction and microstructure of La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-delta} thin films", *Solid State Ionics*, 177, 1961-1964(2006) 査読有
15. T. Kawada, M. Sase, M. Kudo, K. Yashiro, K. Sato, J. Mizusaki, N. Sakai, T. Horita, K. Yamaji, H. Yokokawa, "Microscopic observation of oxygen reaction pathway on high temperature electrode materials", *Solid State Ionics*, 177, 3081- 3086 (2006) 査読有
16. T. Murai, K. Yashiro, A. Kaimai, T. Otake, H. Matsumoto, T. Kawada and J. Mizusaki, "Application of FT-IR for in situ investigation of high temperature electrode reactions", *Solid State Ionics*, 176(31-34) (2005) 2399-2403 査読有

[学会発表] (計 11 件)

1. A. T. DeMartini, A. Unemoto, T. Kawada, S. B. Adler, "Nonlinear analysis of the oxygen surface reaction and thermodynamic

- behavior of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ", 214th Electrochemical Society Meeting, Honolulu, Hawaii, USA(2008.10.12-17)
2. T. Kawada, M. Sase, K. Amezawa, H. Watanabe, A. Unemoto, Y. Uchimoto, "Effect of surface modification on the properties of (La,Sr)CoO₃ electrode", Materials Science & Technology 2008: Conference and Exhibition, Pittsburgh, Pennsylvania, USA(2008.10.5-9)
 3. M. Sase, F. Hermes, K. Yashiro, K. Sato, J. Mizusaki, T. Kawada, N. Sakai, K. Yamaji, T. Horita, H. Yokokawa, "Enhancement of ¹⁸O Surface Exchange on the Hetero Phase Interface of (La,Sr)CoO₃/(La,Sr)₂CoO₄" 21st Century COE Program Fourth International Conference on Flow Dynamics, Sendai (2007.9.26-2007.9.28)
 4. K. Amezawa, A. Unemoto, T. Kawada, M. Sase, A. Kaimai, K. Sato, K. Yashiro, J. Mizusaki, M. Rai, Y. Orikasa, Y. Uchimoto, "Investigation on SOFC Cathodic Reaction by In Situ X-Ray Absorption Spectroscopy" 21st Century COE Program Fourth International Conference on Flow Dynamics, Sendai (2007.9.26-2007.9.28)
 5. T. Kawada, "Determination and Optimization of Reaction Sites of High Temperature Electrodes", International Conference on Electroceramics, July 31 - August 3, 2007, Arusha, Tanzania (2007.7.31)
 6. K. Yashiro, T. Nakamura, M. Sase, F. Hermes, K. Sato, T. Kawada, J. Mizusaki, "Electrode Performance at Hetero-interface of Perovskite-related Oxides, (La,Sr)CoO_{3-d} / (La,Sr)₂CoO_{4-d}" 10th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Nara, Japan (2007.6.3-2007.6.8)
 7. M. Sase, F. Hermes, T. Nakamura, K. Yashiro, K. Sato, J. Mizusaki, T. Kawada, N. Sakai, K. Yamaji, T. Horita, H. Yokokawa, "Promotion of Oxygen Surface Reaction at the Hetero-Interface of (La,Sr)CoO₃ / (La,Sr)₂CoO₄" 10th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Nara, Japan (2007.6.3-2007.6.8)
 8. K. Amezawa, A. Unemoto, M. Sase, T. Kawada, Y. Orikasa, H. Aoki, T. Ina, T. Fukutsuka, Y. Uchimoto, Y. Terada, "Electronic and Local Structures of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-d}$ Studied by In-Situ Micro XAFS Measurements" 213th Electrochemical Society Meeting, Phenix, Alizona, USA (2007.5.18-23)
 9. T. Kawada, M. Sase, H. Hosoi, K. Yashiro, K.

- Sato, J. Mizusaki, N. Sakai, T. Horita, K. Yamaji, H. Yokokawa, M. Rai, K. Kitamura, K. Amezawa, Y. Uchimoto, "Experimental Approach to the Dynamic Behaviors of High Temperature Electrodes", The 16th Iketani Conference (Masuko Symposium), Tokyo (2006.11.12-15)
10. M. Sase, F. Hermes, K. Yashiro, T. Otake, A. Kaimai, T. Kawada, J. Mizusaki, N. Sakai, K. Yamaji, T. Horita, H. Yokokawa "Fast 18O Incorporation Paths along the Hetero Phase Boundary with (La,Sr)CoO₃/(La,Sr)₂CoO₄", 7th European SOFC Forum (FUEL CELL FROUM 2006), Lucerne, Switzerland (2006.7.3)
 11. T. Kawada, M. Sase, M. Kudo, K. Yashiro, K. Sato, J. Mizusaki, N. Sakai, T. Horita, K. Yamaji, H. Yokokawa, "Microscopic observation of oxygen reaction pathway on high temperature electrode materials", European Material Research Society, Nice, France (2006.5.29- 2006.6.2)

〔図書〕 (計 1 件)

川田達也 (分担執筆), 監修: 山口周 「ナノイオニクス」, シーエムシー出版, (2008), 156-165 (第 14 章)

〔産業財産権〕

○取得状況 (計 1 件)

名称: 「固体イオン導電体を用いた負イオンビーム生成方法及びその方法を利用した負イオンビーム生成装置」

発明者: 川田達也, 水崎純一郎, 二唐裕, 藤原幸雄

権利者: 独立行政法人科学技術振興機構

種類: 特許

番号: 第 4253813 号

取得年月日: 平成 21 年 2 月 6 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川田 達也 (KAWADA TATSUYA)

東北大学・大学院環境科学研究科・教授

研究者番号: 10271983

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: