

in situ XAFS 測定による燃料電池/リチウムイオン二次電池の反応解析 in situ XAFS Study on Electrochemical Reaction Mechanism of Fuel Cells and Lithium Ion Secondary Batteries

内本喜晴¹, 雨澤浩史², 山田淳夫³, 高垣昌史⁴, 宇留賀朋哉⁴,
谷田肇⁴, 豊川秀訓⁴, 寺田靖子⁴
Y. Uchimoto^{1*}, K. Amezawa², A. Yamada³, M. Takagaki⁴, T. Uruga⁴,
H. Tanida⁴, H. Toyokawa⁴, Y. Terada⁴

¹ Grad. Sch. of Human and Environmental Studies, Kyoto Univ., Kyoto 606-8501

² Grad. Sch. of Environmental Studies, Tohoku Univ., Sendai 980-8579

³ Interdisciplinary Grad. Sch. of Sci. and Eng., Tokyo Inst. of Tech., Yokohama 226-8502

⁴ Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI), Hyogo 679-5198

*e-mail: uchimoto@chem.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

1. 緒言

近年、燃料電池やリチウムイオン二次電池に代表される電気化学デバイスが、高効率かつクリーンなエネルギー源として注目されている。これらの電気化学デバイスの反応は、イオン導電体と電子導電体のヘテロ接触界面で進行する。これらヘテロ接触界面の情報は、高性能なデバイス設計のために必要であるにもかかわらず、ほとんど理解されていない。本研究では、主に固体酸化物形燃料電池(SOFC)を例にとりあげる。このヘテロ接触界面を理解するための材料評価手法として、高温、制御雰囲気下において、nmオーダーでの深さ分解測定を可能とする、その場XAFS測定法をにより、Nd₂NiO_{4+δ}エピタキシャル薄膜の電子・局所構造の解析を行った。

2. 実験方法

本研究では、イオン導電体を含むモデルヘテロ接触界面として、PLD法によって単結晶YSZ上に堆積させたNd₂NiO₄エピタキシャル薄膜を用いた。薄膜の膜厚は14 nmであった。SPring-8 BL37XUにおいて、二次元検出器PILATUSを用い、Ni K及びHf L_{III}吸収端について斜出射蛍光法により行った。斜出射蛍光法では、試料からの蛍光X線が発光点からの距離と共に減衰することから、低検出角ほど試料表面からの蛍光X線を選択的に検出する。そのため検出角度を変化させてスペクトルを測定することにより、深さ分解測定が可能となる。

3. 結果と考察

PILATUS二次元検出器を用いて得られた、(110)Nd₂NiO_{4+δ}//(100)YSZのX線吸収スペクトルをFig. 1に示す。図右に示したチャンネル番号が大きいほど、

低い検出角度に相当する。162以下のチャンネル番号ではNi K吸収端での吸収が観測された。その強度はチャンネル番号の減少と共に増加し、157以下ではほぼ一定となった。一方、158以下のチャンネル番号では、基板に不純物として含まれるHfのL_{III}吸収端での吸収が観測された。これらの結果は、少なくともチャンネル158~162では、薄膜からのみの蛍光X線を検出していることを示している。測定に用いた薄膜の膜厚が14nmであることを考慮すれば、本手法の深さ分解能は3nm以下であることが分かった。

(110)Nd₂NiO_{4+δ}//(100)YSZのNi K吸収端XANESスペクトルより、検出器のチャンネル番号が大きいほど、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。また薄膜では、バルク試料に比べ、低エネルギーに吸収端が観測された。以上の結果は、Nd₂NiO_{4+δ}薄膜における過剰酸素量が、バルク試料に比べて小さいこと、また薄膜-基板界面から薄膜表面になるにつれてバルク試料の過剰酸素量に近づくことを示唆している。当日の発表では、このような薄膜における異常酸素不定比性について、EXAFS解析の結果と共に詳細に議論する。

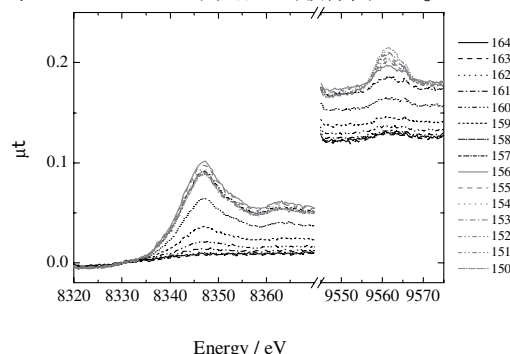


Fig. 1. Ni K-edge and Hf L_{III}-edge x-ray absorption spectra of the (100) oriented Nd₂NiO_{4+δ} film on the (100) YSZ substrate.