

61. セリア原子膜の精密設計・集積による高速酸化物イオン伝導体の開発

名古屋大学未来材料システム研究所 助教 山本 瑛祐

概要

セリア表面はバルクとは異なる原子配列や電子状態を示すが、その構造はバルクと不可分に結合しているため、表面に由来する構造状態を独立に選択的に取り出すことは本質的に困難であった。本研究では、我々の開発した厚さ約 1 nm の単結晶性セリアナノシートを精密設計、構造解析したのちに、稠密配列膜の構築およびイオン伝導率測定を行った。単結晶性セリアナノシートは、合成時に添加するアンモニウム塩の量により厚みが変わることが分かり、さらに約 1nm 厚みのセリアナノシートは非常に高い安定性を有することが明らかになった。得られたナノシートを用いてイオン伝導性測定をしたところ、バルクセリアと比べて有意に大きな伝導率を示すことが明らかとなった。

背景および目的

【背景・目的】

蛍石型酸化セリウム (CeO_2) は、可逆的な $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ の酸化還元特性と高い酸素移動能を併せ持つ代表的な酸化物であり、触媒やエネルギー材料として広く研究されている。この系においては、表面 Ce2 個分程度の深さの構造や歪みが、特に酸素空孔の生成エネルギーやイオン伝導性を大きく変化させることが知られている。1) しかしながら、ナノ粒子、多結晶膜、薄膜といった従来の形態では、表面の寄与はバルク成分と不可分であり、こうした表面構造は常にバルク構造と連続的に接続して存在するため、独立した構造状態として分離・評価することは本質的に困難であり、表面に由来する構造緩和や物性の寄与は平均化されて観測されてきた。

このような制約を克服するための有力なアプローチとして、原子層レベルの厚みを有するナノシートの利用が挙げられる。ナノシートでは、全体の大部分が表面に近い環境に置かれるため、表面構造の影響が顕在化する。本研究では単結晶性セリア"原子膜"(ここでは 1nm 程度の厚みを有する極薄膜と定義する)の精密設計を実施し、その構造の詳細な評価、厚みやラテラルサイズの厳密制御法の確立を目指した。最近、代表研究者は固体界面活性剤を鋳型とする独自技術を用いて厚み 1nm の単結晶性セリア原子膜を合成する新規手法を確立している。そこで、本研究課題では、代表研究者の開発した固体界面活性剤鋳型法を体系的な学問として確立し、厚み厳密制御を目指した。得られたセリア原子膜をそれぞれ集積膜化し、イオン伝導性測定を実施し、革新的イオン伝導性材料の創出を狙った。

方法

【実験方法】

水熱容器に、超純水および各種アンモニウム塩、有機溶媒、セリウムを含む界面活性剤結晶を入れ 120℃ で 5 日間水熱合成を行った。この際、厚み制御を目的として、添加するアンモニウム塩の種類や量を変化させた。さらに、得られた白色スラリーを吸引ろ過し、回収した白色固体を 40℃ のホットプレート上で減圧乾燥させた。

さらに、ナノシート界面活性剤複合体を N-メチルホルムアミド中で分散させた。得られたナノシートは精密集積により自立膜や稠密配列膜を形成させた。さらに、白金櫛形電極上にセリアナノシートを集積させ、電気化学インピーダンス法によりイオン伝導性を測定した。

結果および考察

【セリアナノシートの合成および構造評価、集積】

多様なアンモニウム塩の添加効果を確認したところ、硝酸アンモニウムやヨウ化アンモニウムの量に応じて僅かにセリアナノシートの厚みが変わることがわかった。さらに、得られたセリアナノシートの構造を TEM および In-plane XRD より確認したところ、蛍石型の単結晶性セリアナノシートであることがわかった。さらに、セリアナノシートの稠密配列体の構築を AFM より確認した。このセリアナノシート膜を複数積み重ねることで 1nm で厚みを制御したセリア膜を構築することにも成功した。

【セリアナノシートの熱安定性およびイオン伝導特性評価】

厚みが 1nm の単結晶性セリアナノシートの安定性および物性への影響を評価した。まず、単層ナノシートの熱的安定性を調べるため、Si 製 TEM グリッド上に転写した試料を 500-700℃ で加熱したところ、SAED パターンにおいて 700℃ まで単結晶性を保持することが確認された。次に、高次集積体である自立膜について同様の加熱試験を行った。XRD 測定の結果、集積状態においては歪み構造が現れることが示唆された。一方で、600℃ 以上ではスタック構造の乱れに伴い、歪み由来の構造が消失した。しかしながら、SEM 断面像からは 800℃ においてもシート状構造が維持されており、ナノシート形態自体は高温下でも安定に存在しうることが確認された。

このような構造的特徴が物性に与える影響を評価するため、櫛形電極上に膜を成膜してイオン伝導性を測定した。本課題開始前に測定していた伝導率測定にはアーティファクト由来の伝導も同時に観測されていたため、それらの影響を排除するために、ナノシート集積数を変更した際の抵抗変化なども確認した。その結果、無ドーブセリアでは通常顕著な伝導が現れない 500℃ 以下の温度領域においても、セリアナノシート稠密配列膜の場合には明確なイオン伝導が観測された。これらの結果は、ナノシートにおける構造歪みおよび集積状態がイオン伝導特性を強く支配していることを示している。以上の結果は、セリアナノシートにおいて、バルクとは異なる構造自由度が安定に維持され、その構造が物性発現に直接結びついていることを示している。

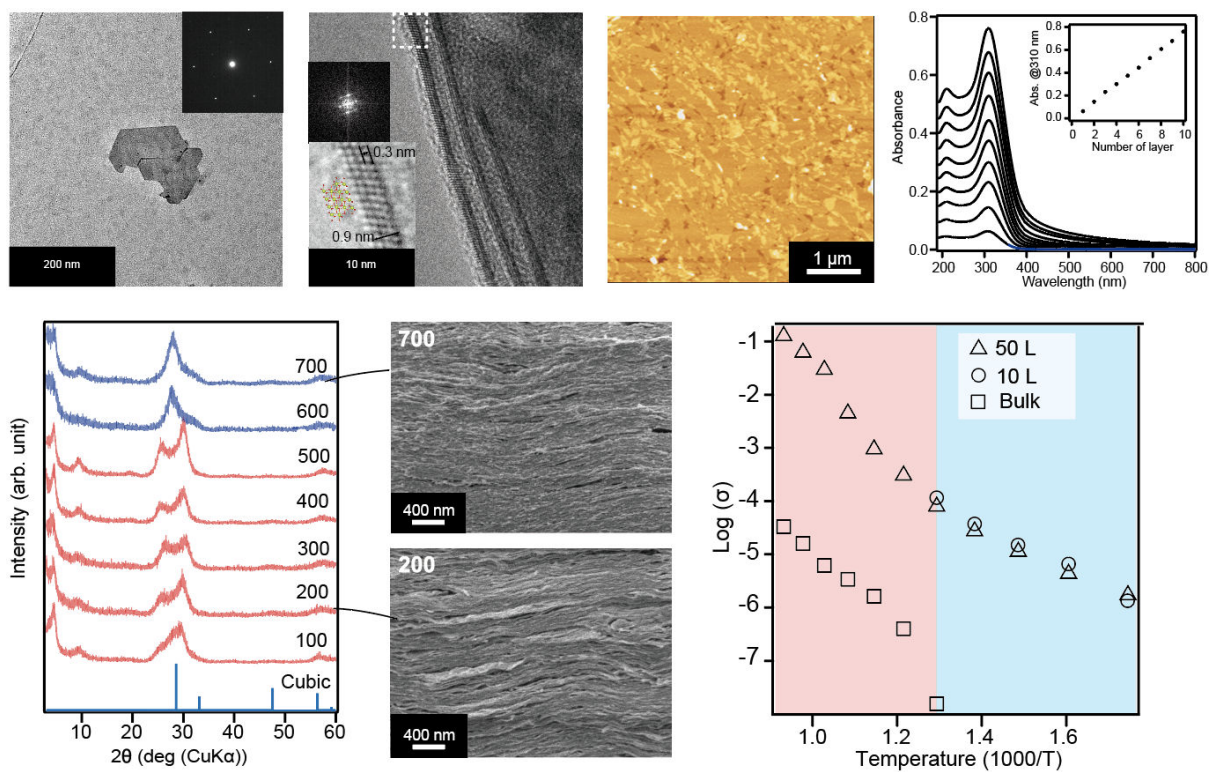


図 1. セリアナノシートの合成および集積、イオン伝導性評価

セリアナノシートの TEM 像、稠密配列膜の AFM 像、UV-Vis スペクトル、焼成時の XRD パターンの変化、イオン伝導特性

(完)

引用文献

- 1) Chem. Mater., 2016 28, 5652.