

研究種目：特定領域研究
 研究期間：2004～2008
 課題番号：16079201
 研究課題名（和文）ドライプロセスによる高速イオン伝導性ナノイオニクス電解質の創製
 研究課題名（英文）Fabrication of high performance ion-conducting nanoionics electrolytes by dry processes
 研究代表者
 湯上 浩雄（YUGAMI HIROO）
 東北大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号：60192803

研究成果の概要：本研究はイオンが内部を伝導する固体電解質においてしばしば観察される、ヘテロ界面の物質内への導入によるイオン導電率の向上(エンハンスメント)に着目し、その物性の解明、燃料電池やリチウムイオン電池等に用いられる固体電解質への応用を目的とした。研究を通してプロトン導電性固体酸化物やリチウムシリケート系固体酸化物にも1桁から数桁のエンハンスメントが存在することが新たに発見された。又、その原因として界面における空間電荷層のように直接的なものではなく、界面において導入されるさまざまな歪、欠陥が一因となっていることが判明した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2004年度	10,500,000	0	10,500,000
2005年度	17,300,000	0	17,300,000
2006年度	12,100,000	0	12,100,000
2007年度	6,900,000	0	6,900,000
2008年度	5,200,000	0	5,200,000
総計	52,000,000	0	52,000,000

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：

キーワード：プロトン導電体，リチウムイオン導電体，界面応力，PLD 法，導電率エンハンスメント，ナノイオニクス，固体イオニクス

1. 研究開始当初の背景

ヘテロ界面におけるイオン導電率が向上する現象はLiangらによりヨウ化リチウムとアルミナ混合体で初めて報告されて以来、様々な系において観察されてきた。特にフッ化カルシウム、フッ化バリウムの多層膜中のヘテロ界面密度とフッ化物イオン導電性の向上に関する体系的な研究を通して、このようなヘテロ界面の物質内への導入によるイオン導電率の向上(エンハンスメント)はヘテロ界面を構成する相互の物質の電子構造の

違いによりヘテロ界面に生じる厚さが数 nm の空間電荷層により生じていることが Maier らにより提唱された。

一方、研究開始当初において固体酸化物形燃料電池(SOFC)やリチウムイオン電池の電解質に用いることが期待され様々な種類のイオン導電性固体酸化物の研究が多くの研究者らにより行われてきた。しかし、それらのイオン導電性固体酸化物が示すイオン導電率は、実用的な電解質として用いるには低く、数桁のイオン導電率の向上が依然として

必要であった。

2. 研究の目的

前述の背景を受けた本研究の目的は、これらのエンハンスメントを、SOFC やリチウムイオン電池に適用可能なイオン導電性固体酸化物に適用し、電解質材料として実用可能な高いイオン導電率を持つイオン導電性固体酸化物を創成することであった。

具体的には、中低温作動固体酸化物形燃料電池(IT-SOFC)の電解質材料として有望視されているペロブスカイト型プロトン導電性固体酸化物の中でもジルコン酸バリウム系、また、全固体のリチウムイオン電池の電解質として有望と見なされているリチウムシリケート系のイオン導電性固体酸化物を用いた。ヘテロ界面を上記の固体酸化物内に導入する方法として、本研究ではドライプロセスであるパルスレーザーデポジション(PLD)法による薄膜化を用いた。PLD法は数 nm レベルでの厚さ制御が可能であり、背景で述べたように空間電荷層の効果を最大限に利用したナノ構造を持つ薄膜の作製が容易に行えると考えたためである。

3. 研究の方法

研究に用いたイオン導電性固体酸化物は、プロトン導電性固体酸化物として機能するためにイットリウムを添加したイットリウム添加ジルコン酸バリウム($\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-1/2x}$: BZY)と二種類のリチウムシリケート系固体酸化物(La_2SiO_5 :LSO, LaAlSiO_4 :LASO)である。薄膜化に用いたパルスレーザーデポジション法のレーザーにはNd-YAG レーザーの4倍波(波長266nm)やArF エキシマレーザー(波長193nm)等を用い、薄膜を作製する基板には石英ガラス、マグネシア単結晶基板、サファイア単結晶基板等を用いた。

4. 研究成果

(1) プロトン導電性固体酸化物におけるエンハンスメント

図1に観察されたエンハンスメントの一例を示す。図1はイットリウムを5mol%添加したBZY(BZY5)の単層膜をマグネシア単結晶基板上に製膜した試料の導電率の膜厚依存性をアレニウスプロットを用いて示している。膜厚が15nm, 59nmの単層膜における導電率は他の試料より一桁程度高い導電率と0.2eV程度小さい活性化エネルギーを示しており、プロトン導電体においても導電率のエンハンスメントが生じることを明確に示している。しかし、BZY5単層膜においてエンハンスメントが観察される膜厚は15nm~100nm程度であった。これは背景で記したようにマグネシア単結晶基板とBZY5薄膜間のヘテロ界面に存在する数nm以下の空間電荷層の影響

と考えると矛盾した結果となった。また、同様に10mol%, 15mol%イットリウムを添加したBZY単層膜(BZY10, BZY15)を作製した試料においても膜厚依存性を計測したが、導電率のエンハンスメントは観察されるもののBZY5ほど顕著な膜厚依存性は観察されなかった。これはヘテロ界面における空間電荷層とは異なる原因により導電率のエンハンスメントが生じていること強く示唆している。

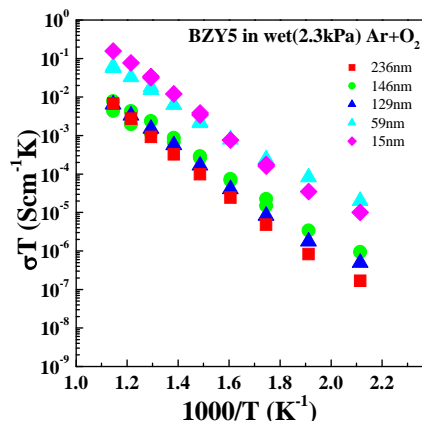


図1 BZY5 薄膜における導電率エンハンスメント

空間電荷層以外に導電率のエンハンスメントを生じさせる原因として注目したのが薄膜作製過程で導入される結晶格子の歪である。図2に作製した薄膜の常温における結晶の格子体積と導電率、活性化エネルギーの関係を示す。同時に破線で示しているのはセラミックスの格子体積である。図2より破線より左側すなわち格子体積が減少すると導電率が上昇し、活性化エネルギーが低下する傾向が窺える。

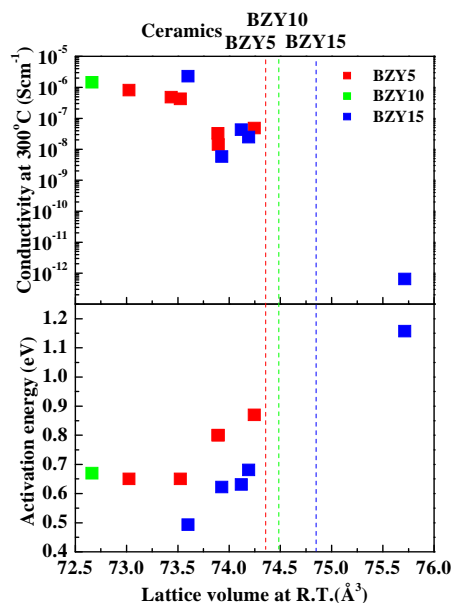


図2 格子体積と導電率、活性化エネルギーの関係
プロトン導電性固体酸化物内部における

ロトン伝導は結晶を構成するアニオンである酸素近傍に存在するプロトンが隣の酸素近傍にホッピングすることで生じる。そのため、図2に見られる傾向は格子体積の縮小に伴い結晶内の酸素-酸素間距離が減少したためであると考えられる。

(2) リチウムシリケート系固体酸化物におけるエンハンスメント

LSO, LASO のアモルファス単層膜においても同様に導電率のエンハンスメントが観察された。導電率のエンハンスメントが最も大きくなる膜厚は140nmでありリチウムシリケート系固体酸化物における導電率のエンハンスメントにも、空間電荷層以外の原因が関与していることが示唆された。

図3にA面で切断したサファイア単結晶基板上に存在するC軸に対して平行方向(SAcp)と垂直方向(SAcv)の導電率を示している。図3より膜厚が200nm以上の試料においてはどちらもほぼ同じ導電率を示しているが、膜厚が100nm以下の試料においては平行方向と垂直方向で平行方向の導電率が明確に高くなっている。この結果は、構造的に無秩序であるはずのアモルファス薄膜であっても基板の結晶方位等の影響を受けることを示唆している。

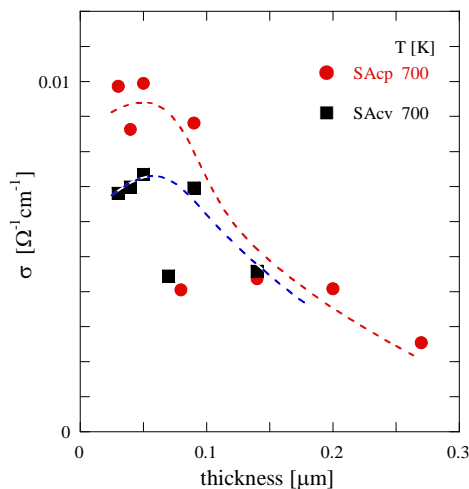


図3 LSO 薄膜の導電率の膜厚依存性

(3) まとめ

本研究では PLD 法を用いて薄膜を作製し、薄膜内に二次元的に広がるヘテロ界面の影響について研究を行った。その結果、従来フッ化物イオン導電体やリチウムイオン導電体で提唱されていた、ヘテロ界面における空間電荷層の影響以外にも、薄膜内における歪や、ヘテロ界面の導電体ではない側の結晶構造等によりエンハンスメントが生じることを発見した。このように歪や結晶構造に着目した研究例は世界的にも類が無く、イオン導電性固体酸化物の研究に大きく貢献するも

のである。

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24件)【査読あり】

- ① F. Iguchi, T. Tsurui, N. Sata, Y. Nagao, and H. Yugami, "The relationship between chemical composition distributions and specific grain boundary conductivity in Y-doped BaZrO₃ proton conductors," Solid State Ionics, 180, 563-568 (2009).
- ② J. Liu, and H. Yugami, "The status of solid oxide fuel cell technology," IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering, 4(1), 3-3 (2009).
- ③ T. Higuchi, Y. Nagao, J. Liu, F. Iguchi, N. Sata, T. Hattori, and H. Yugami, "Electronic structure of La_{1-x}Sr_xScO₃ probed by soft-x-ray absorption spectroscopy," Journal of Applied Physics, 104(7), art. no. 076110 (2008).
- ④ H. Kato, and H. Yugami, "Doping effect of Sr²⁺ on electrical conductivity in La_{1-x}Sr_xSc_{1-y}Al_yO₃ perovskite-type oxides," Electrochemistry, 76(5), 334-337 (2008).
- ⑤ K. Sato, K. Yashiro, T. Hashida, T. Kawada, H. Yugami, and J. Mizusaki, "Effect of chemically-induced expansion on damage of solid oxide fuel cell," Nihon Kikai Gakkai Ronbunshu, A Hen/Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Part A, 74(1), 68-74 (2008).
- ⑥ 井口史匡, 鶴井隆雄, 佐多教子, 湯上浩雄, 「プロトン導電性酸化エピタキシャル薄膜の作製とその構造及び導電特性評価」, 表面科学, 29(7), 396-400 (2008).
- ⑦ N. Sata, K. Ikeda, F. Iguchi, and H. Yugami, "Synthesis of La_{0.6}Sr_{0.4}FeO₃/La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃ mixed ion conducting superlattices by PLD," Solid State Ionics, 178 (29-30), 1563-1567 (2007).
- ⑧ J. Liu, and H. Yugami, "Proton diffusion in LaSrScO₃ single crystals studied by in-situ infrared absorption spectroscopy," Solid State Ionics, 178 (27-28), 1507-1511 (2007).
- ⑨ H. Kato, and H. Yugami, "Electrical conductivity of Nd_{1-x}Ca_xSc_{1-y}Mg_yO₃ perovskite-type oxides," Journal of Electroceramics, 18(3-4), 219-224 (2007).
- ⑩ F. Iguchi, N. Sata, T. Tsurui, and H. Yugami, "Microstructures and grain boundary conductivity of BaZr_{1-x}Y_xO₃ (x = 0.05, 0.10, 0.15) ceramics," Solid State Ionics, 178(7-10), 691-695 (2007).

- ⑪ D. Hondo, T. Tsurui, N. Kuwata, N. Sata, F. Iguchi, and H. Yugami, "Study of proton-conducting oxides by artificial modulation of dopant distribution," *Solid State Ionics*, 178(7-10), 685-690 (2007).
- ⑫ J. Liu, F. Iguchi, N. Sata, and H. Yugami, "Optical absorption of Sr-doped LaScO₃ single crystals," *Solid State Ionics*, 178(7-10), 521-526 (2007).
- ⑬ F. Iguchi, T. Tokikawa, T. Miyoshi, T. Tsurui, Y. Nagao, N. Sata, and H. Yugami, "Performance of BaZrO₃ based proton conductors as an electrolyte for intermediate temperature operating SOFC," *ECS Transactions*, 7 (1 PART 2), 2331-2336 (2007).
- ⑭ S. Furusawa, H. Tabuchi, and T. Tsurui, "Ionic Conductivity of Lithium Aluminosilicate Thin Films on SiO₂ Glass and Al₂O₃ Substrates," *Solid State Ionics*, 178, 1033-1038 (2007).
- ⑮ F. Iguchi, T. Yamada, N. Sata, T. Tsurui, and H. Yugami, "The influence of grain structures on the electrical conductivity of a BaZr_{0.95}Y_{0.05}O₃ proton conductor," *Solid State Ionics*, 177, 26-32 (2006).
- ⑯ F. Iguchi, N. Sata, H. Yugami, and H. Takamura, "Oxygen permeation properties and the stability of La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O₃ studied by Raman spectroscopy," *Solid State Ionics*, 177, 26-32 (2006).
- ⑰ J. Liu, Y. Chiba, J. Kawamura, and H. Yugami, "Proton conduction in LaSrScO₃ single crystals," *Solid State Ionics*, 177, 2329-2332 (2006).
- ⑱ N. Kuwata, N. Sata, T. Tsurui, H. Yugami, "Proton Transport and Microstructure Properties in Superlattice Thin Films Fabricated by Pulsed Laser Deposition," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44(12), 8613-8618 (2005).
- ⑲ T. Ishida, F. Iguchi, K. Sato, T. Hashida, H. Yugami, "Fracture properties of (CeO₂)_(1-x)(RO_{1.5})_x (R=Y, Gd, and Sm; x=0.02-0.20) ceramics," *Solid State Ionics*, 176(31-34), 2417-2421 (2005).
- ⑳ F. Iguchi, Y. Endo, T. Ishida, T. Yokobori, H. Yugami, T. Otake, T. Kawada, J. Mizusaki, "Oxygen partial pressure dependence of creep on yttria-doped ceria ceramics," *Solid State Ionics*, 176(5-6), 641-644 (2005).
- ㉑ N. Kuwata, N. Sata, T. Tsurui and H. Yugami, "Proton Transport and Microstructure Properties in Superlattice Thin Films Fabricated by Pulsed Laser Deposition," *Japanese Journal of Applied*, 44, 8613-8618 (2005).
- ㉒ S. Furusawa, H. Tabuchi, T. Sugiyama, S. Tao, and J.T.S. Irvine, "Ionic Conductivity of Amorphous Lithium Lanthanum Titanate Thin Film," *Solid State Ionics*, 176, 553-558 (2005).
- ㉓ K. Sato, H. Yugami, T. Hashida, "Effect of rare-earth oxides on fracture properties of ceria ceramics," *Journal of Materials Science*, 39(18), 5765-5770 (2004).
- ㉔ K. Sato, H. Yugami, and T. Hashida, "Mechanical and Electrical Properties of Rare earth-Doped Ceria Ceramics for SOFC Electrolytes," *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, 29(4), 1471-1474 (2004).

[学会発表] (計 15 件)

- ① F. Iguchi, "Contributions of Ga additive toward sintering and electrical properties on Y-doped BaZrO₃ proton conductors," *Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-state science (PRIME 2008)*, Oct. 16, 2008, Hawaii (U.S.A).
- ② H. Yugami, "Nanoionics Effects on Perovskite-type proton conducting thin films," *The 14th International Conference on Solid State Protonic Conductors (SSPC-14)*, Sep. 11, 2008, Kyoto (Japan).
- ③ N. Sata, "Proton Conductivity of Y-doped SrZrO₃ Epitaxial Thin Films Prepared by a Novel Low-Temperature PLD Process," *The 14th International Conference on Solid State Protonic Conductors (SSPC-14)*, Sep. 7-11, 2008, Kyoto (Japan).
- ④ F. Iguchi, "Electrode reaction and cell performances of IT-SOFC using BaZrO₃ proton conductors," *6th international fuel cell science, engineering & technology conference*, Jun. 16, 2008, Denver (U.S.A.).
- ⑤ H. Yugami, "Mechanical properties of ceria based oxygen ionic conductors for SOFC," *6th international fuel cell science, engineering & technology conference*, Jun. 16, 2008, Denver (U.S.A.).
- ⑥ F. Iguchi, "Grain boundary conductivity of Y-doped BaZrO₃ proton conductors," *The 2nd international conference on physics of solid state ionics (2nd ICPSSI)*, Dec. 18, 2007, Tokyo (Japan).
- ⑦ H. Yugami, "Interface effect on electrical properties of Y-doped BaZrO₃ ceramics and thin films," *The 58th annual meeting of the international society of electrochemistry*, Sep. 11, 2007, Banff (Canada).
- ⑧ J. Liu, "Proton dynamics in Sr-doped LaScO₃ single crystals studied by impedance and optical spectroscopy," *16th*

international conference on Solid State Ionics (SSI-16), Jul. 2-6, 2007, Shanghai (China).

- ⑨ F. Iguchi, "Structural and Electrical Properties of BaZrO₃ Proton Conducting Ceramics and Epitaxial Thin Films," Electrochemistry and thermodynamics on materials processing for sustainable production : Masuko symposium, Nov. 15, 2006, Tokyo (Japan).
- ⑩ F. Iguchi, "Preparation of Y-doped BaZrO₃ Epitaxial Thin Films by Pulsed Laser Deposition," 13th Solid State Proton Conductors Conference (SSPC-13), Sep. 5, 2006, St Andrews, (U.K.).
- ⑪ H. Yugami, "Structural and electrical properties of BaZrO₃ proton conducting oxides thin films and ceramics," European materials research society spring meeting (E-MRS), Jun. 1, 2006, Nice (France).
- ⑫ F. Iguchi, "The influence of grain structure on electrical conductivity of BaZr_{0.95}Y_{0.05}O₃ proton conductor," 15th International Conference on Solid State Ionics, Jul. 19, 2005, Baden-Baden (German).
- ⑬ F. Iguchi, "Investigation of oxygen permeation properties and stability of La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O₃ by raman spectroscopy," 15th International Conference on Solid State Ionics, Jul. 19, 2005, Baden-Baden (German).
- ⑭ H. Yugami, "Structural and electrical properties of LaSrCoO₃/LaSrFeO₃ superlattices," 9th Asian Conference on Solid State Ionics, Jun. 9, 2004, Jeju (Korea).
- ⑮ F. Iguchi, "Creep and Fracture Strength of Rare Earth Doped Ceria," 9th Asian Conference on Solid State Ionics, Jun. 9, 2004, Jeju (Korea).

[図書] (計 5 件)

- ① F. Iguchi, H. Yugami, "Proceedings of the ASME 2008 6th International Fuel Cell Science, Engineering, Technology Conference. (ASME2008 6th Fuel Cell Science, Engineering, and Technology International Conference)," American Society of Mechanical Engineers, 112p. (2008).
- ② 劉劉、湯上浩雄,「固体酸化物形燃料電池材料技術の現状」、電気学会誌、128 巻 6 号、347-347 頁、(2008)。
- ③ 湯上浩雄,「ナノイオニクスー最新技術とその展望ー」、シーエムシー出版、第 7 章、

71-79 頁、(2008)。

- ④ 湯上浩雄,「MGC材料の熱放射特性と熱光起電力発電への応用」、金属・アグネ技術センター、44-49 頁、(2006)。
- ⑤ S. Furusawa, "Physics of Solid State Ionics," Research Signpost, Chapter9, 271-302, (2006).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

湯上 浩雄 (YUGAMI HIROO)
東北大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：60192803

(2) 研究分担者

古澤 伸一 (FURUSAWA SHINICHI)
群馬大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：60219110

(3) 連携研究者

井口 史匡 (IGUCHI FUMITADA)
東北大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：00361113

鶴井 隆雄 (TSURUI TAKAO)
東北大学・金属材料研究所・産学官連携研究員
研究者番号：30466578