

令和 2 年 6 月 8 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2019

課題番号：16K13657

研究課題名(和文)メカノエレクトロケミストリーに基づく弾性波によるイオン輸送促進とデバイス開発

研究課題名(英文) Ion migration enhancement and new device creation by elastic waves based on mechano-electro-chemistry

研究代表者

井口 史匡 (Iguchi, Fumitada)

東北大学・工学研究科・准教授

研究者番号：00361113

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：固体酸化物形燃料電池等の高温電気化学デバイスに用いられる酸化物イオン導電体の導電率に対する外部から加えられる歪みの影響について、超音波領域の弾性波により内部に生じる密度の粗密が、歪みと類似していることに着目し弾性波を用いて研究しました。高温で数十MPaの歪みに相当する弾性波を入射しながら電気化学測定が可能な実験系を構築し、酸化物イオン導電体の導電率が弾性波により変化することを世界で初めて明らかにしました。また導電率の粗密に対する変化率の違いにより、弾性波を導入するだけで流れるイオン電流が増加するという実験結果に基づき、弾性波を用いる高温電気化学デバイスの新しい性能向上手法を提案しました。

研究成果の学術的意義や社会的意義

歪みがイオン導電体のイオン導電率に与える影響は古くから知られています。しかし異方性、引張方向の歪みを加え制御することの困難さから、歪みの導電率に対する正の影響(歪み効果)は近年まで報告されませんでした。また、歪み印可手法は現在でも学術的に大きな課題となっています。弾性波による歪みの印可は、異方性の歪みを高い制御性でイオン導電体に加えることが可能であり、歪み効果の研究を一気に加速する可能性を持つと考えています。電気化学デバイスの内部には、製造時、運転時様々な歪みが導入されています。本研究により、現在は考慮されていない歪みの性能への影響を考慮可能となり、性能設計等においても進展を期待できます。

研究成果の概要(英文)：Strain effect, which is the phenomena that introduced strain influences ionic conductivity, in oxygen ionic conductors used for high temperature electrochemical devices such as solid oxide fuel cells was studied. We focused on the similarity of the density fluctuation by elastic waves (dynamic strain) to strain caused by applying forces (static strain), and evaluate the influence of dynamic strain produced by elastic waves to oxygen ionic conductivity of yttria stabilized zirconia (YSZ) using a house build apparatus. Based on the experimental results, and the analysis using mathematical models, we revealed the effect of dynamic strain to oxygen ionic conductivity for the first time in the world. Oxygen ionic conductivity changes according to dynamic strain, and the rate of change is similar to strain effect for static strain. Using the results, we proposed new performance improve method for high temperature electrochemical devices using elastic waves.

研究分野：無機材料科学

キーワード：歪み効果 イットリア安定化ジルコニア 弾性波 導電率 固体酸化物形燃料電池 動的歪み

## 1. 研究開始当初の背景

固体でありながら内部を水溶液に匹敵する導電率でイオンが伝導する固体電解質はポリマー型、固体酸化物形燃料電池や、その技術を転用した電解器、さらに構成材料を全固体化した全固体型リチウムイオン二次電池の最も重要な構成材料として、広く材料開発が行われている。材料開発はイオン導電性を備えた新たな結晶系と化学組成、すなわち新規化合物の探索と言っても過言ではない。日本においても高温プロトン導電体であるジルコン酸バリウム等が1983年に岩原に、酸化物イオン導電体であるガリウム酸ランタンが1994年に石原らに発見されるなど、多くの知見に支えられた長い歴史と実績を持っている。しかし、多くの結晶系、材料が既に探索されており、第一原理計算等を用いた計算科学を導入し、さらなる発展が試みられているものの、残された余地は多くはなく、従来の方法によらない新しい材料開発の手法が強く要求されているのも事実である(注:本研究の申請時には情報科学の導入による新しい化合物の探索は強くは考慮されていなかった)。

そこでまず注目されたのが、固体間のヘテロ界面近傍のナノ空間に生じるナノイオニクス現象である。佐多らが2000年に発表したCaF<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub>超格子薄膜における導電率増強効果は、ヘテロ界面近傍の数nmの領域に空間電荷層が生じ、局所的なキャリア濃度の増加を引き起こすことを示唆し、世界的な注目を集めた。日本においても2004年に特定領域研究“ナノイオニクス”が開始され多くのナノイオニクス現象が発見された。その中で注目されたのが、ヘテロ界面から導入される格子歪みがイオン伝導のキャリア濃度や易動度に与える影響“歪み効果”である。多くのイオン導電体のイオン伝導は空孔拡散によるホッピング伝導機構に支配されるため、伝導に際し、局所的な格子の膨張、収縮が起きる。そのため外力により格子が圧縮されると、膨張に要する格子変形エネルギーが増加するため、導電率が低下することが古くから知られている。それに対してナノイオニクス現象における歪み効果の特徴は、異方性歪み下における引張歪みによる導電率増強である。Garcia-Barriocanalらが2008年に報告したイットリア安定化ジルコニアとチタン酸ストロンチウムの多層膜が示した非常に大きな導電率増強は現在では、チタン酸ストロンチウムの電子伝導の寄与と考えられているが、当時はヘテロ界面から導入される数GPaに及ぶ大きな応力が引き起こす歪み効果によるものと考えられ、多くの再現試験、デバイスへの適用が試みられた。しかし、界面形成の困難さ、長期的安定性の欠如等もあり、このヘテロ界面を用いた歪みの導入による歪み効果を継続して研究しているのは日米欧で数件程度まで減少している。

申請者らは歪みを簡便に導入でき、さらに高い制御性と安定性を持つ系を確立し、歪み効果の基本的な知見の集積とその応用を目指し、超格子薄膜(特定領域ナノイオニクス)、MEMS技術の利用(若手研究A)や酸化物複合体の利用等様々な歪みの導入方法に挑戦してきた。しかし、いずれにおいても制御性や安定性を十分に備えた系を構築することはできなかった。大きな問題となったのは、いずれの形にせよ歪みの導入に界面を用いることは、構成元素の相互拡散等によりその物体の特性自体に影響を与えることである。機械試験機、ナノインデント等により外部から直接歪みを加えることは、歪みの有無における状況を直接比較できるため知見の集積という観点では大きな意味を持つが、引張歪みの印可は困難であり、さらに実際のデバイスへの適用は不可能である。

そこで本申請においては、上記の界面や機械試験を介して導入される歪みではなく、物質内を伝播する超音波(弾性波)に着目した。超音波は物質内を物質の微小変形の繰り返しにより伝搬し弾性波と呼称される。その中で変形と進行方向が合致する波に注目するとある瞬間において密度の粗密が生じており、その中で原子間距離は本来の距離より短くなるか長くなる。これは外力により変形を受けた状態と外見上は等しくなる。超音波は、圧電素子により容易に発信可能であり、発信機の音圧を制御することでその振幅を変化させることができるため、もし弾性波により物質内に生じるこの密度の粗密が界面から導入される歪みや機械試験機による歪みと同様に歪み効果を引き起こすのであれば、制御性、安定性に優れ、且つその導入も容易な非常に重要な歪み導入手法となる可能性がある。

## 2. 研究の目的

本研究は弾性波が引き起こす時間領域で変化する密度の粗密(動的な歪み)に着目し、ヘテロ界面や機械試験機により導入される時間領域で変化しない歪み(静的な歪み)と同様に歪み効果が生じるかを明らかにすることを第一の目的とし、歪み効果が生じるのであれば、その効果を利用したデバイスを提案することを第二の目的とした。

そのためには弾性波で静的歪みと同様の大きさまで歪みを加えられ、且つその状態で各種電気化学測定が行える実験系を確立する必要がある。荒木らの報告ではYSZに700℃付近で10MPaの引張応力を与えると導電率が10%程度増加したと報告している。そこで実際の研究はまずこの温度領域でYSZに10MPaの動的な歪みを印可し、電気化学測定が可能な実験系の構築を行い、その後、それを用い歪み効果の評価を行っていくこととした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 実験系

研究開始時には、既有的の高出力超音波パルサーレーザーを用い、超音波探傷に用いられる発振器から導波管を用い超音波を炉内の試料に導入する比較的シンプルな実験系を構想していた。しかし、室温での予備的な超音波導入試験の結果、パルサーレーザーの最大出力で超音波を発振しても、歪みゲージの感度内で弾性波の導入を感知できなかった。それに加え、100 V を超える大きな交流信号を発振器に印可するため、歪みゲージの検出信号や電気化学測定時の測定電流に、導入されるはずの弾性波と同周期の電磁ノイズが混入した。予備試験の結果は、より強度の高い超音波の発振、超音波の減衰を防ぐため発振器から試料までに存在する界面を可能な限り少なく、そして超音波強度を高めるため、導波管の断面積は可能な限り小さくするという3点が重要であることが示された。それを受け最終的に構築した実験系を図1に示す。本実験系は試料を高温まで加熱する電気炉と、石英ガラスの薄板（長さ140 mm×幅5 mm×厚さ1 mm）の一部にパルスレーザー堆積法を用い厚さ数百 nm のイットリア安定化ジルコニア（YSZ）薄膜を堆積させ、そこに電極を焼結、電気化学測定セルとし、さらに端部に強度の高い超音波を発振可能な圧電アクチュエータを直接接着した試料という2つの構成要素からなる。本実験系では石英ガラスは熱伝導率が低いため、圧電アクチュエータが熱により損傷を受けることなく、700 まで昇温可能である。

関数発生器から出力される周波数30~60 kHzの正弦波をアンプにより振幅電圧2.5~15 Vの駆動信号に増強し、圧電アクチュエータを駆動、弾性波を発振、試料に導入する。連続的に弾性波を発振することで導波管となる石英ガラス内に定在波が生じる。弾性波の周波数を石英ガラスの固有振動と合致させることで、高調波を生じさせることで図2に示すように最大で110  $\mu\text{ε}$ を電気化学セルに導入可能である。YSZのヤング率は700 において140 GPaであるため、110  $\mu\text{ε}$ は約15 MPaに相当し、当初の目標値を満足した。

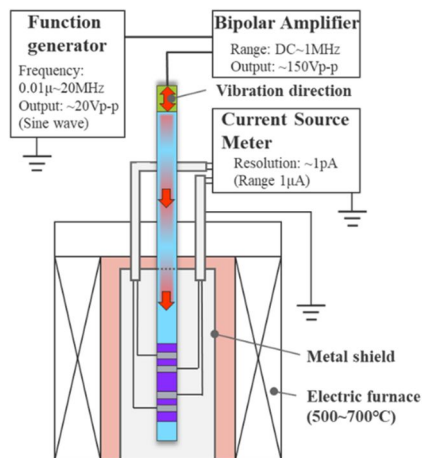


図1 構築した実験系

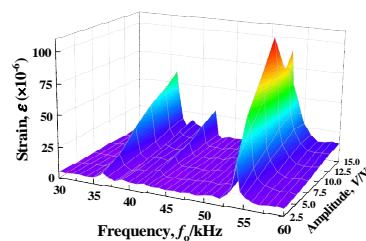


図2 試料に導入される歪み

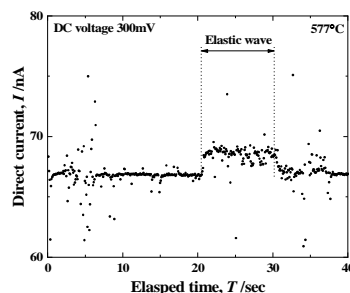


図3 弾性波導入による電流の変化

#### (2) 弾性波印可下における電気化学測定

弾性波により試料内に導入される動的な歪みは数十 kHzの周波数で変化するため、歪み効果が生じるのであれば、電気化学測定時に試料に流れる電流にも、この動的な歪みと同様の周期で電流値の変動が生じると考えられた。しかし、一般的な電気化学測定に用いるポテンショガルバノスタットや周波数応答解析器は、数十 kHzの電流変動を測定するのが難しいため、当初は既有的のナノアンペアメーターや、ロックインアンプでの検出、またはオシロスコープで直接波形観察を行うことを目指した。しかし、試料の形状をバルク体から薄膜に変更した結果、幾何学的形状の影響により電気化学セルの抵抗が数千Ωから数十 MΩに増加したため、これらの計測で電流の周期的変動を観察可能な測定を行うことはできなかった。加えて、圧電アクチュエータからの電磁ノイズ、商用周波数である50 Hzからの電磁ノイズが各所から混入するなど様々な課題が発生した。試行錯誤の末、最終的な実験は、図1に示すように内部インピーダンスが比較的高いソースメーターを用いた。電気化学セルに直流4端子法を用い一定電圧下で電流を計測、弾性波の導入、非導入時による電流値の違いを評価した。その際、商用周波数と同じ20ミリ秒で電流値を積分し、商用ノイズをキャンセルした。

### 4. 研究成果

図3に電気化学セルに577 で300 mVの直流電圧を印可し、その電流を弾性波の導入を介しながら測定した一例を示す。弾性波非導入時の電流値は、薄膜の抵抗から計算される値とほぼ等しく、電流を規定しているのは薄膜の抵抗であることが確認されている。弾性波を20秒から30秒の間、48 kHz、10 Vの駆動信号で発信したところその領域のみ直流電流の増加が観察された。弾性波により生じる直流電流が増加する要因とし



て、断熱状態で密度変化が繰り返されることによる温度上昇が考えられたが、10秒間の弾性波印可では本測定結果を説明可能な上昇は観察されず、また、弾性波印可停止直後に電流が低下したところから、この電流の増加は温度上昇によらないことが確認された。図4は630において振幅10V、周波数47kHzから52kHzの間で駆動信号を変化させた弾性波を印可した際の直流電流値を示している。図では同時に電気化学セルに印可した直流電圧を100から300mVまで変化させた。図から明らかなようにほとんど全ての計測点で弾性波を印可しない状態より電流値が増加し、さらに各周波数において電流値の増加量は直流電圧の増加量とほぼ等しかった。実験に用いた電気化学セルは直流電圧に対してオームの法則に則した直流電流を示すため、この結果は弾性波の印可により電気化学セルのコンダクタンスが上昇し、弾性波、すなわち動的な歪みが静的な歪みと同様に歪み効果を示すことを示している。次に歪み効果の実際の応力依存性評価を試みた。駆動信号の周波数を38kHzに固定、振幅電圧を2.5~12.5Vまで増加させ動的な歪みの制御を行った。動的な歪みを応力値に換算、応力と直流電流の増加率の関係を図5に示した。図より応力値が2MPa以上の3点において線形的な関係が読み取れ、その傾きは0.68%/MPaであった。この結果より、弾性波印可により引き起こされる歪み効果は、コンダクタンスが導入される動的な歪みの大きさに応じて変化することが確認できた。

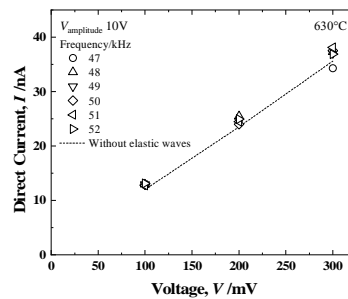


図4 弾性波印可時の直流電流の増加量が示す直流電圧依存性

観察された歪み効果の応力依存性を荒木らが報告した同じYSZにおける静的な歪み効果の応力依存性と比較すると、引張、圧縮応力に対しておおよそ1%/MPa、0.2%/MPaを示しており、依存性の大きさとしてはほぼ同等であった。そこで、静的な歪みと動的な歪みによる歪み効果の関係を、定在波に静的な歪み効果の影響を導入したモデルを用いて解析した。もし静的な歪みと同様の効果が動的な歪みにより引き起こされるのであれば、弾性波により密度が粗になる時間領域において電気化学セルのコンダクタンスが増加、密度が密になる時間領域においてコンダクタンスが低下し、直流電圧に対して変調された電流が生じる。この際、荒木らが報告したように引張応力と圧縮応力に対してコンダクタンスの変化率が異なると考えると、図6のように直流電流に上乘せされる変調電流が非対称になり、本実験で観察したような平均電流に変化が生じる。荒木らの値を基に圧縮と引張応力に対して異方性を導入し、計算を行ったところ、本実験において観察される歪み効果は0.28%/MPaとなり、極性は同じでその値はおおよそ半分の値となった。荒木らの試料がYSZ単結晶の001方向、本実験で用いた試料がパルスレーザ堆積法で作製した配向膜であることから考えると、この2倍の差は他の要因があるのではなく、静的な圧縮、引張応力に対する依存性がある程度異なったためと考えられる。

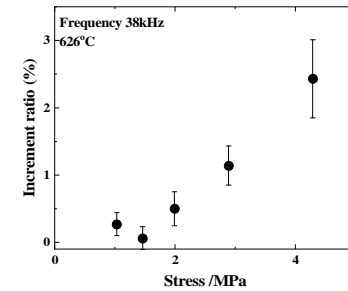


図5 弾性波印可による電流増加率の応力依存性

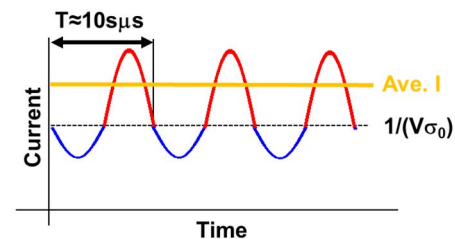


図6 静的な歪み効果に基づいた動的な歪み効果の概念図

最後にこれらの結果を基に、弾性波を用い電気化学デバイスの性能向上が可能であるか検討した。実用的な性能を示す固体酸化物形燃料電池や水蒸気電解器のセル抵抗に占める電解質抵抗の割合は相対的に大きい。本実験で印可可能であった最大14MPaの動的な歪みが最大で1割程度電解質の抵抗を低減可能である。弾性波の印可により発電により得られる電力を数%以上向上させることが可能であり、弾性波の導入方法等に課題はあるものの弾性波発生に要する消費電力以上の利得を得られることが判った。

以上本研究により得られた成果をまとめると第一に、弾性波を導入下で電気化学測定が可能で実験系の構築を行ったことである。第二に弾性波(動的な歪み)が歪み効果YSZにおいて引き起こすことを世界で初めて確認し、それが静的な歪みを基にしたものであることを示したことである。そして最後に弾性波による電気化学デバイスの性能向上の新しい可能性を示したことである。これらの成果は、エネルギー変換工学、電気化学等の発展に大きく貢献できるものである。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Y. Miyoshi, D. Watanabe, F. Iguchi	4. 巻 167
2. 論文標題 Strain effects on oxygen ionic conductivity of yttria-stabilized zirconia thin films subjected to elastic waves	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 24513
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1149/1945-7111/ab6bbe	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Y. Miyoshi, F. Iguchi	4. 巻 91
2. 論文標題 Strain Effects in YSZ Thin Films by Elastic Waves	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ECS Transactions	6. 最初と最後の頁 1121-1128
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1149/09101.1121ecst	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 R. Kuwabara, K. Yashiro, T. Nakamura, F. Iguchi	4. 巻 -
2. 論文標題 Residual Strain in the Composites of Oxygen Ionic Conductors and Oxides	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Proceedings of 16th Biennial Worldwide Congress (UNITECR 2019)	6. 最初と最後の頁 281-284
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 井口史匡
2. 発表標題 高温固体電解質の電気化学特性に対する弾性波の影響
3. 学会等名 日本機械学会2018年度年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 井口史匡
2. 発表標題 固体イオニクス材料の電気的特性に対する弾性波導入の影響
3. 学会等名 電気化学会第86回大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Fumitada Iguchi
2. 発表標題 Strain Effects in YSZ thin films by Elastic Waves
3. 学会等名 the 22nd International Conference on Solid State Ionics (SSI-22) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Fumitada Iguchi
2. 発表標題 Strain Effects in YSZ thin films by Elastic Waves
3. 学会等名 The 16th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XVI) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三由 雄太郎, 井口 史匡
2. 発表標題 イットリア安定化ジルコニアの電気化学的特性に対する弾性波の影響
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2018年 年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 阿部智也, 八代圭司, 中村崇司, 井口史匡
2. 発表標題 希土類添加セリア複合体における残留ひずみと電気化学的特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2018年 年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Abe, T. Nakamura, K. Yashiro, and F. Iguchi
2. 発表標題 Chemical expansion control in rare-earth doped ceria by mechanical effects
3. 学会等名 21st International Conference on Solid State Ionics (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 阿部智也, 八代圭司, 中村崇司, 井口史匡
2. 発表標題 希土類添加セリア複合体における残留ひずみとその電気的特性への影響
3. 学会等名 電気化学会第85回大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 井口史匡, 阿部知也, 八代圭司, 中村崇司
2. 発表標題 希土類添加セリア複合体における化学膨張特性
3. 学会等名 日本機械学会 2017年度年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Fumitada IGUCHI, Tomoya ABE, Takashi NAKAMURA, Keiji YASHIRO
2. 発表標題 Reduction Behavior in Rare-Earth Doped Ceria and Magnesia Composites
3. 学会等名 Joint Meeting of the Tohoku Area Chemistry Societies
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 三由雄太郎, 渡邊大吾, 井口史匡
2. 発表標題 酸化物イオン導電体において弾性波がもたらすひずみ効果
3. 学会等名 第45回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryosuke Kuwabara, Keiji Yashiro, Takashi Nakamura, Fumitada Iguchi
2. 発表標題 Residual Strain in the Composites of Oxygen Ionic Conductors and Oxide
3. 学会等名 UNITECR2019
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----