

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 1 日現在

機関番号：15301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23750242

研究課題名（和文）

イオン伝導性酸化物における広帯域導電率測定による格子振動解析

研究課題名(英文) Phonon Analysis on Ion Conductive Oxides Using Broadband Conductivity Spectroscopy

研究代表者

寺西 貴志 (TERANISHI TAKASHI)

岡山大学・大学院自然科学研究科・助教

研究者番号：90598690

研究成果の概要（和文）：酸化物イオン伝導体セラミックスにおいて、電気領域(数 Hz 以上)から光領域(THz)に及ぶ広周波数帯域における複素導電率を連続的に評価する手法を開発した。本手法を用いて、代表的な酸化物イオン伝導体(イットリア安定化ジルコニア等)について評価を行い、格子振動の振る舞いとイオン導電率の関係を定量的に調べた。結果、格子振動定数のうちダンピングファクター(振動の減衰項)が小さいほど、イオン導電率が高いという一定の相関を見出すことができた。

研究成果の概要（英文）：The evaluation technique that provides a broadband conductivity spectra from low to THz frequencies for oxygen ion conductor ceramics was developed in this study. The relationship between the optical phonon behavior and the ion conductivity was quantitatively investigated by applying this technique to some oxygen ion conductors (ex. yttria-stabilized zirconia). As a result, the existence of the relation between these parameters; smaller damping factor of the optical vibration leads to higher ion conductivity, was found.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：無機工業材料

科研費の分科・細目：材料工学／無機材料・物性

キーワード：酸化物イオン伝導体，広帯域導電スペクトル法，安定化ジルコニア，バルク導電率，格子振動パラメータ

1. 研究開始当初の背景

現在、酸化物イオン伝導体を固体電解質とした固体酸化物燃料電池(SOFC)は、環境調和性に優れ、高効率発電が可能であることから、次世代エネルギー産業において担う役割は極めて大きい。安定化ジルコニアに代表される酸化物イオン伝導体は一般に室温付近では誘電的挙動を示し、数 100°C以上の高温でイオン伝導性を発現する。安定化ジルコニアにおいては、結晶における格子点位置の酸化物イオンが隣接する酸素欠陥との位置の交換により、イオン伝導を起こす。SOFC用固体電解質材料に要求される特性として、特に重要なのがキャリアイオン(O²⁻)の易動度であり、実用化には高いイオン導電率が必要となる。このイオン導電率の大きさは、イオン欠陥濃度、温度、あるいは結晶の微構造に大きく依存する。一般的にイオン導電率はイオン欠陥濃度や温度の増加に伴い高くなることが知られているが、微構造、具体的には結晶の格子振動レベルでみた構造との関係について定量的に明らかにしている研究例はない。今後、イオン伝導性酸化物の特性における一段のポテンシャルアップのためには、材料の微構造の観点で材料設計を行っていくことは不可避であり、そのための根幹的な手法が求められている。図 1 はイオン伝導性酸化物における導電率の交流周波数特性の概念図を示したものである。図 1 に示すように一般的に結晶の格子振動は THz(10¹²Hz)以上の交流周波数で観測され、ホッピングにより起こるイオン導電はそれよりも遥かに低い周波数である kHz(=10³Hz)から GHz(=10⁹Hz)で支配的となる。したがって、イオン伝導性と格子振動挙動とを定量的に関連付けるには、kHz から THz 以上までの広い周波数帯域で連続的に導電率測定を行う必要がある。

我々は既に、酸化物誘電体材料について、kHz から数 100THz (10³ ~ 10¹⁴Hz)に及ぶ広帯域誘電率の測定に成功している。低周波から

光領域まで、誘電率の周波数特性を理論式化し、この理論式を用いて電気・光領域の両方で実測した誘電率に最小二乗法によるフィッティングを行った。これにより、理論式上の全ての格子振動パラメータ(格子振動周波数・減衰項)を決定でき、未知領域であった数 10GHz~数 100GHz までの誘電率を、電気・光領域の両側から理論的に繋げることに成功している。本手法は、誘電体酸化物を扱うものであったが、これをイオン伝導性酸化物における広帯域複素導電率測定法へと展開することで、格子振動パラメータとイオン伝導性の関係を定量的に議論できると考えた。

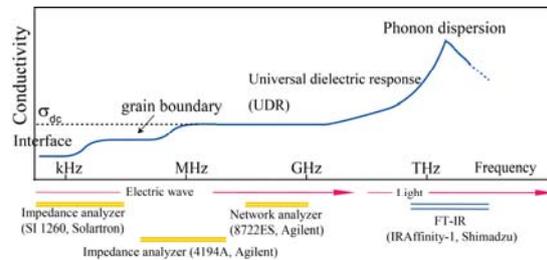


図 1 イオン伝導性酸化物における導電率交流周波数特性

2. 研究の目的

前述より研究目的は以下の 2 項目とした。

- (1)イオン伝導性酸化物に適用可能な広帯域複素導電率測定法を開発する。
- (2)広帯域複素導電率測定法を用いた格子振動解析により、イオン伝導性酸化物における、欠陥構造を含めた格子振動挙動とイオン伝導性との関係を定量的に解明する。

3. 研究の方法

(1) 評価試料

試料にはイオン半径の異なる種々の添加剤により安定化したジルコニアセラミックスを用いた。具体的には、イッテルビア(Yb₂O₃, r_{Yb} = 0.99 Å, イットリア(Y₂O₃, r_Y = 1.02 Å),

ガドリニア(Gd_2O_3 , $r_{\text{Gd}} = 1.06 \text{ \AA}$)をそれぞれ 8mol%, ジルコニアに対して添加したもの(それぞれ 8YbSZ, 8YSZ, 8GdSZ とする)を評価試料とした。

(2) 試料合成

試料は汎用の固相反応により合成した。各種原料粉 ZrO_2 , Y_2O_3 , Gd_2O_3 を遊星ボールミルを用いてエタノール中で 200rpm, 1 時間混合し、その後乾燥粉末を各条件で仮焼した。仮焼粉末は $100\mu\text{m}$ でふるいがけし、 $10\text{mm}\Phi$ のダイス鋼を用いて一軸加圧(13.6MPa, 1min)冷間等方圧加圧(70.1MPa, 1min)で行いペレットを成型した。各条件で焼成し理論値 95%以上の相対密度の焼結体を得た。相同定は粉末 X 線回折法を用い結晶構造と格子定数を求めた。

(3) 導電率測定

交流周波数 0.1Hz~10kHz においてはインピーダンスアナライザ Solartron IS 1260 を、40kHz~10MHz においてはインピーダンスアナライザ Agilent 4294A を用いて導電率を直接測定した。50MHz~500MHz の高周波数においてはネットワークアナライザ Agilent 8722ES で S パラメータを測定し、複素インピーダンスに変換した。光学測定にはフーリエ変換赤外分光光度計(FTIR)を用いて赤外反射率を測定した。

(4) 広帯域導電スペクトルの決定

本研究で検討した酸化物イオン伝導体における等価回路を図 2 に示す。等価回路から合成インピーダンスを計算した。図 2 に示すように、合成インピーダンスは電極-電解質界面における伝導・粒界伝導・フォノンとイオンホッピングを含むバルク伝導において各々コンダクタンス成分とキャパシタンス成分を持つとして計算した。イオンホッピング伝導の周波数関数には次式, Universal dielectric response (UDR)を導入した。

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} + \sigma_0 \omega^s, \quad (1)$$

$$\sigma''(\omega) = \tan\left(\frac{s\pi}{2}\right) \sigma_0 \omega^s + \omega \epsilon_0 \epsilon_\infty, \quad (2)$$

ここで、 σ_{dc} はバルク導電率；いわばセラミックス粒内の内因的イオン導電率である。 σ_0 は温度依存定数、指数 s は条件 $s < 1$ を満たす定数である。

一方、THz 以上の光学領域における複素導電率については格子振動分散式を導入した。最終的に合成インピーダンスから計算した複素導電率の理論式を、実測の複素導電率ならびに THz 反射率に対して非線形最小二乗フィッティングを行うことで、理論式上の全てのパラメータを決定した。温度は 200°C から 600°C までの範囲において 50°C 間隔で測定した。

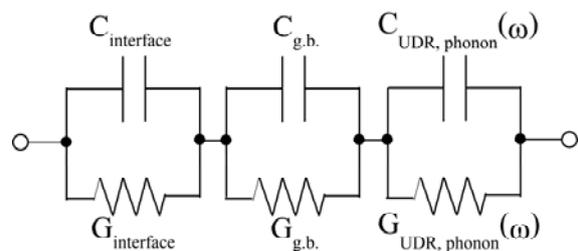


図 2 イオン伝導体セラミックスにおける等価回路

4. 研究成果

(1) 広帯域導電スペクトル

図 3 に 0.1Hz から 100THz において、8YbSZ, 8YSZ および 8GdSZ セラミックスについて $200\sim 600^\circ\text{C}$ の温度範囲で得た複素導電率(実部: σ')の広帯域スペクトルを示す。実測の複素導電率に対して計算値がよくフィッティングできている。前半の目的事項であった酸化物イオン伝導体についての広帯域導電スペクトルの測定に成功したといえる。低周波から GHz にかけて導電率に大きな温度依存性が見られたが、これはイオンホッピング伝

導における dc 導電率(σ_{dc})の温度変化でほぼ決定しており、格子振動の寄与は非常に小さいことが推察される。

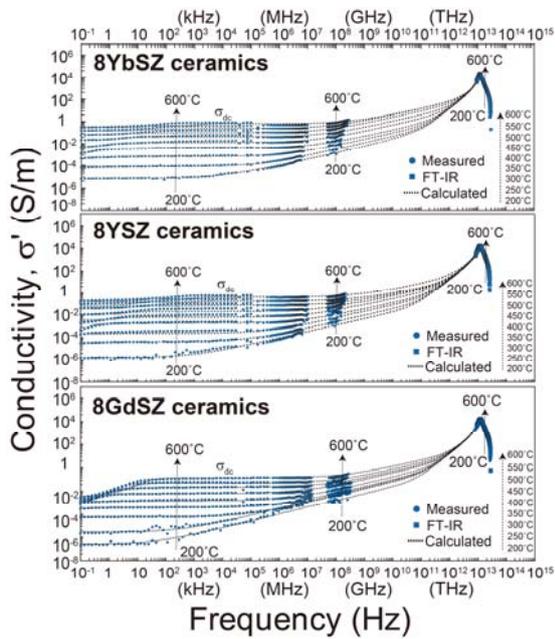


図3 8YbSZ, 8YSZ および 8GdSZ セラミックスにおける広帯域導電スペクトル

この広帯域導電スペクトルから、測定した全ての温度でのバルク導電率 σ_{dc} を得た。図4に3試料のアレーニウスプロットを示す。等温で比較した場合、 σ_{dc} は既報の結果と同様、全ての温度範囲で8YbSZ > 8YSZ > 8GdSZとなった。

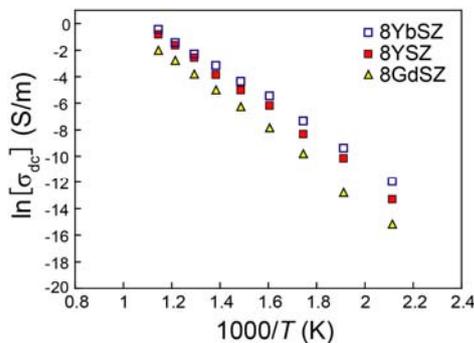


図4 8YbSZ, 8YSZ および 8GdSZ セラミックスにおける σ_{dc} のアレーニウスプロット

(2) 格子振動パラメータとイオン導電率

図5に、これらの試料の格子振動パラメータの温度依存性を示す。注目すべき点として、格子振動パラメータのうち横波フォノンの減衰項 γ_{1TO} においてのみ有意な差が見られ、8YbSZ < 8YSZ < 8GdSZ となっていることが分かる。一方、他のパラメータ(格子振動の振動周波数)については試料間でほとんど差は見られなかった。より詳細にこの結果を考察するべく、減衰項 γ_{1TO} について、導電率との関係を図6にプロットした。結果、減衰項 γ_{1TO} の増大に伴い、導電率が低下していることが明らかとなった。これは、格子振動における減衰項 γ とイオンホッピング導電率 σ_{dc} が相関関係にある可能性を示唆している。

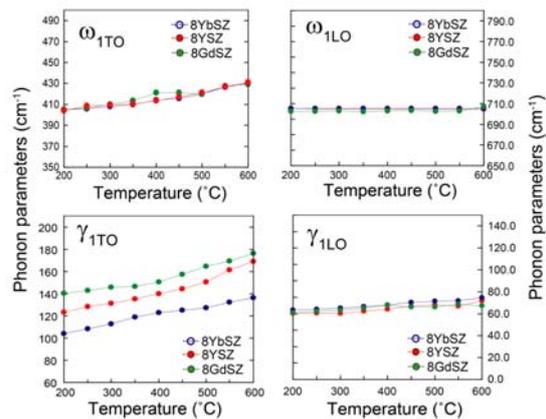


図5 イオン伝導体セラミックスにおける等価回路

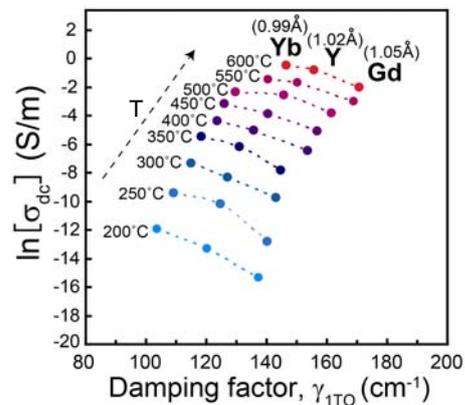


図6 γ_{1TO} および σ_{dc} の関係

本結果を解釈すると以下の通りになる。ジルコニアにおけるホストイオン(Zr^{4+})の半径は $\sim 0.84 \text{ \AA}$ であり、これに対して安定化イオンは $r_{Yb} = 0.99 \text{ \AA}$, $r_Y = 1.02 \text{ \AA}$, $r_{Gd} = 1.06 \text{ \AA}$ と、この順序で Zr^{4+} のイオン半径から遠ざかる。減衰項は格子振動における熱損失の大きさを表す。したがって、イオン半径のより大きい安定化イオンを Zr サイトに添加することで、格子中により大きな歪が生じ、格子振動が非対称性の高い崩れた熱損失の大きなモードになり、その結果、減衰項が大きくなったと推察される。

上述のとおり、本研究を通して、酸化物イオン伝導セラミックスにおいて電気領域(数 Hz 以上)から光領域(THz)に及ぶ広周波数帯域における複素導電率の評価が可能となった。さらに、本手法を種々の安定化ジルコニアについて適用し解析したところ、格子振動パラメータの減衰項 γ_{ITO} が小さいほど、イオン導電率が高くなり、微構造とイオン伝導性との間に一定の相関関係を見出すことができた。

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3件)

- ① T. Teranishi, K. Shimizu, N. Akiyama, H. Hayashi, A. Kishimoto, K. Fujimori, Complex Conductivity Using Wideband Spectroscopy for Ytria/Ytterbia-Stabilized Zirconia Ceramics, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 51巻, 2012, pp. 011102-1-6, DOI:10.1143/JJAP.51.011102.
- ② T. Teranishi, N. Akiyama, K. Ayano, H. Hayashi, A. Kishimoto, K. Fujimori, T. Hoshina, H. Takeda, T. Tsurumi, Quasi-millimeter-wave absorption behavior in Y/Yb-stabilized zirconia ceramics, Applied Physics Letters, 査読有, 100巻, 2012, pp. 242903-1-4, DOI: 10.1063/1.4729147.
- ③ T. Teranishi, H. Hayashi, A. Kishimoto, and T. Tsurumi, Broadband spectroscopy of the complex conductivity of polycrystalline yttria-stabilized zirconia, Materials Science and Engineering B, 査読有, 177巻, 2012, pp. 69-73, DOI: 10.1016/j.mseb.2011.09.039. [学会発表] (計4件)
- ① Takashi Teranishi, Analysis of Conduction Behavior in ZrO_2 -based Ceramics using Broadband Conductivity Spectroscopy, 29th KJ Ceramics Seminar, 2012年11月23日, Deagu (韓国)
- ② 寺西 貴志, 広帯域導電スペクトル法を用いたジルコニア基イオン伝導体の電気伝導挙動の解析, 第50回セラミックス基礎科学討論会, 2012年1月12日, 国際フアッションセンター (東京都)
- ③ 寺西 貴志, 広帯域導電率測定による ZrO_2 系酸化物イオン伝導体の電気伝導挙動の解析, 日本セラミックス協会 第25回秋季シンポジウム, 2012年9月19日, 名古屋大学(愛知県)
- ④ 寺西 貴志, 酸化物イオン伝導体 $M_2O_3-ZrO_2$ ($M = Al, Gd, Y, Yb$) における広帯域複素導電率, 第32回エレクトロセラミックス研究討論会, 2012年10月27日, 東京工業大学(東京都)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

寺西 貴志 (TERANISHI TAKASHI)

岡山大学・大学院自然科学研究科・助教

研究者番号: 90598690