

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 15 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23686020

研究課題名(和文)結晶格子変調はイオン伝導性固体の新規物質探索手法となりうるか？

研究課題名(英文)Development of solid state ionic conductors by crystal lattice modulation

研究代表者

井口 史匡 (Iguchi, Fumitada)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00361113

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 21,300,000円、(間接経費) 6,390,000円

研究成果の概要(和文)：イオン伝導性固体の結晶格子を外部から変調させることにより導電特性を制御可能か、そしてその方法が物質探索手法として意味のあるものを酸素イオンやプロトン導電体を例に検討した。外部から固体に熱膨張係数の差から生じる熱応力を印可し、結晶格子を変調させ同時にその導電特性を計測した。その結果、外部から応力を加え結晶格子が大きくなるように変調させた場合、導電特性が向上し、小さくなると低下するという結果が得られ、結晶格子変調を用いた新規物質探索への可能性が示された。

研究成果の概要(英文)：We evaluate the influence of crystal lattice modulation to electrical properties of solid state ionic conductors to clear the feasibility of the developing method based on crystal lattice modulation. Electrical conductivity of conventional oxygen ionic conductor yttria stabilized zirconia (YSZ) is measured under 2-axis stress conditions, which produced by thermal stress between YSZ and substrates or support rings. As a result, electrical conductivity is increased by tensile lattice modulation, and decreased by compressive lattice modulation. It shows the possibility of lattice modulation as the key technology in "developing method of new solid state ionic conductors".

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・機械材料・材料力学

キーワード：YSZ プロトン導電体 結晶格子変調 イオン伝導 熱応力 導電特性

1. 研究開始当初の背景

酸素イオン、プロトン、リチウムイオン等の各種イオンが化学ポテンシャル差や電位差により内部を伝導可能なイオン伝導性固体の固体は、ジルコニア酸素センサーや固体酸化物型燃料電池 (SOFC)、またリチウムイオンバッテリーの構成材料として広く用いられている。近年、それらの結晶格子が外部から加わる応力場により変調されることで電気化学的特性が大きく変化するという現象が多く論文で報告されるようになっていた。イオンは固体内においてホッピング伝導により伝導する。そのため、結晶格子が変調することに伴い、ホッピング距離やホッピングに必要なエネルギーが変化するためではないかと推測されており、この現象を利用し、結晶格子の変調を制御することが新たな新規物質探索手法となる可能性が示唆されていた。

2. 研究の目的

結晶格子変調を電気化学的特性の制御に適用できるかを明らかにするためには、結晶格子変調と電気化学的特性の変化を具体的に知る必要がある。そこで本研究においては、結晶格子の変調程度と電気化学的特性の変化、またそれ以外の電子構造の変化などを同時に評価するために各種 *in-situ* ハイブリッド計測法を開発し、それを用い結晶格子変調が真に新規物質探索手法として適用可能かを検討することを目的とした。

3. 研究の方法

図1に一般的なイオン伝導性固体 (ヤング率 200GPa, ポワソン比 0.3) における一軸、二軸、静水圧下における印可応力と結晶格子変調を示す。静水圧が圧縮方向、すなわち小さくなる方向のみ結晶格子を変調できるのに対して、一軸、二軸応力は格子を大小両方向に変調することができる。また、既に報告例がある機械試験機による一軸応力下と比較して、界面応力などの二軸応力を利用すれば格子の変調をより大きくすることが可能である。

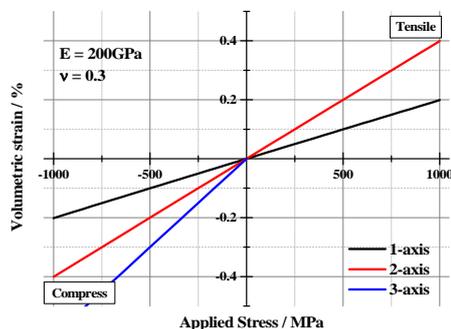


図1 応力の状態と結晶格子変調の関係

そこで本研究では結晶格子を二軸応力を用いて変調させ、その影響を評価することとした。評価に用いた系は以下の3つである。

バリウムジルコネート系プロトン伝導体 (BZ) の自立させた薄膜に外周の支持体から熱応力に起因する二軸の圧縮応力を印可する系 (図2)

イットリア安定化ジルコニア酸素イオン伝導体 (YSZ) の薄膜を異なる熱膨張係数を持つ基板に成膜し、界面に生じる熱応力を用いて薄膜に二軸の引張応力を印可する系 (図2)

YSZ の単結晶基板を異なる熱膨張係数を持つリングにはめ込み外周より熱応力に起因する二軸の圧縮応力を印可する系 (図2)

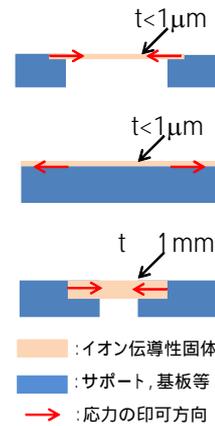


図2 応力の印可方法

4. 研究成果

(1) バリウムジルコネート系プロトン伝導体 (BZ) 薄膜の場合

図3に実際に用いた自立薄膜の光学写真及び温度を上昇させた場合の形状変化を示す。図において円形部が BZ 自立薄膜であり、外周部のサポートがアモルファス SiO₂ とシリコンである。室温においては成膜時の残留応力が影響し、複雑に変形しているが昇温すると 100 程度で平坦化する。熱膨張係数は BZ が $10 \times 10^{-6}/K$ 程度であるのに対してシリコンは $7 \times 10^{-6}/K$ と小さく昇温するにつれて二軸の圧縮応力が薄膜に加わる。その値は導電率を評価した 300 から 500 の範囲において 100 から 200MPa 程度である。

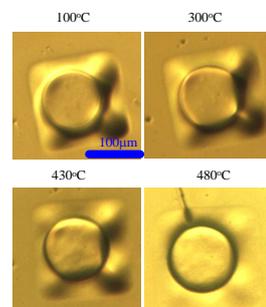


図3 BZ 自立薄膜の外観変化

二軸の圧縮応力下において BZ 自立薄膜の導電特性を二軸に対して垂直方向に測定した結果を図 4 に示す。図中にはイットリウム濃度が薄膜と同じ 15 mol%，そして 10 mol% のセラミックスの導電率も合わせて示している。図より、BZ 自立薄膜の導電率はこれらのセラミックスとほぼ同程度の値となっている。薄膜に印可されている 100 から 200MPa 程度の二軸圧縮応力下では導電特性が顕著に変化していないことがわかる。

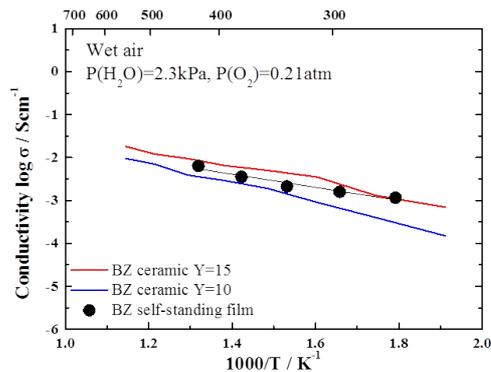


図 4 BZ 自立薄膜の導電率

(2) 基板上に作製したイットリア安定化ジルコニア (YSZ) 薄膜の場合

この系においては YSZ より熱膨張係数が小さい石英ガラス、アルミナ多結晶や窒化アルミの基板を用いた。図 5 にアルミナ基板上に基板温度 750, 825, 900 で YSZ を成膜した試料の室温時における残留応力を示す。有限要素法によるシミュレーション結果は、室温において 500MPa から 800MPa 程度の大きな二軸引張応力が印可されることを示しており、X 線回折による実測結果と良く一致している。機械試験機による一軸引張では応力の印可は数十～二百 MPa 程度が限界であるが、本手法ではそれを越えた非常に大きな引張応力が印可でき、結晶格子を大きく変調させることができている。

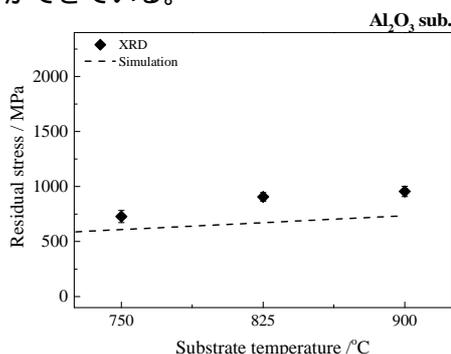


図 5 YSZ 薄膜内における残留応力

作製した YSZ 薄膜の導電率を基板に対して平行方向に測定した結果を図 6 に示す。図には薄膜の導電率に加え、YSZ セラミックスのデータも示している。3 つの薄膜間には導電特性の明確な違いが観察され、活性化エネルギーと導電率どちらも成膜温度が 900 の薄

膜が良好な結果となり、825, 750 と続く結果となった。測定温度における結晶格子の変調度は 900, 825, 750 の順に大きく、文献で報告されているように結晶格子が引張方向へ変調されると導電特性が向上するという結果と合致した。ただ、結晶格子の変調度が小さい 750 で作製した薄膜の方が YSZ セラミックスより高い活性化エネルギーと低い導電率を示し、逆に変調度の高い薄膜がより YSZ セラミックスに近い導電特性を示すなど、今後明らかにしていかなければならない点も残った。

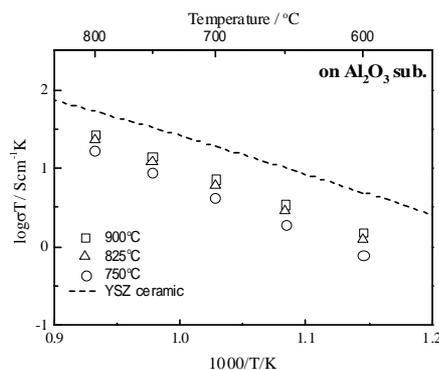


図 6 YSZ 薄膜の導電率

(3) リングにはめ込んだイットリア安定化ジルコニア単結晶の場合

この系においては YSZ より熱膨張係数の小さい窒化珪素、アルミナのリングに精密機械加工を用いて YSZ 単結晶を隙間 1 ミクロン以下ではめ込み、昇温時の熱膨張の差を利用して二軸圧縮応力を印可した。図 7 に室温との温度差により YSZ 単結晶に生じる二軸圧縮応力を示す。図より測定温度を 500 とすると窒化珪素の場合 800MPa、アルミナの場合でも 300MPa の圧縮応力を印可できることがわかる。

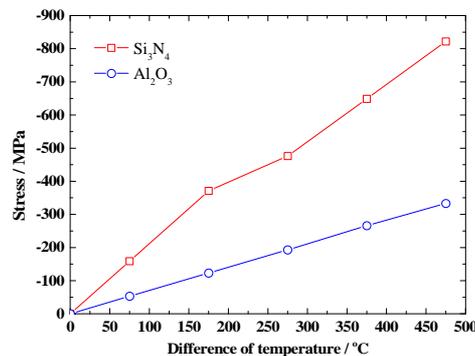


図 7 温度差により YSZ 単結晶に生じる応力

図 8 に二軸応力に対して垂直方向に導電率を測定した結果を示す。図には YSZ(100)単結晶を窒化珪素のリングにはめた試料と単なる YSZ 単結晶の測定結果が 200 で規格化して示してある。図より 200 付近から温度が上昇する、すなわち結晶格子の変調度が上がるほど、二軸圧縮応力下にある単結晶基板の

導電率は無応力の単結晶と比べて小さくなっており、600 Kにおいてその差は三分の一程度となった。

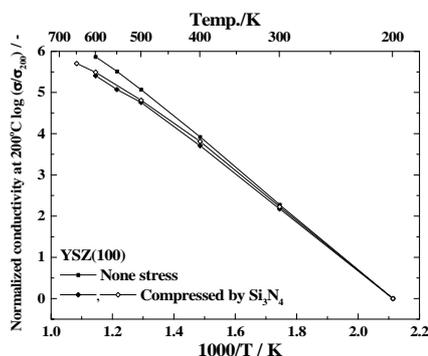


図 8 YSZ 単結晶の導電率

以上のように本研究ではプロトンや酸素イオン伝導性固体を 3 つの系において外部から応力を印可し結晶格子を変調させその導電特性に対する影響を評価した。結晶格子の変調方向と導電率の変化を考えると、 α は結晶格子が縮小する方向、 β は拡大する方向である。導電率はセラミックス試料との間で一致しない点はあるものの α において変調度が増加する、すなわち格子体積が拡大すると向上する傾向が見られ、逆に β においては変調度が増加するすなわち格子体積が縮小すると減少する傾向が見られた。

また、結晶格子の変調度を導電率の測定方向における変化で考えると、 α は二軸圧縮に対して垂直に計測しているため結晶格子が大きくなった方向、 β は平行方向に計測しているため結晶格子が小さくなった方向である。Araki らの報告では一軸引張応力に対して平行方向の導電率が増加すると報告されていたが、本研究では導電率と測定方向における結晶格子が大きくなることではなく、格子体積が変調され大きくなること導電特性の向上に繋がることが示唆された。この結果より例えば熱膨張係数がより小さい材料と複合化することにより導電特性を向上させることができるようになることが期待できる。

本研究の目的は結晶格子変調を新たな物質探索手法として用いることが可能か検討することであった。データの的にはまだ不十分な面も多いが、研究結果が示す限りでは十分に手法として適用可能であると考えられる。ただし、結晶格子変調を引き起こすカウンターパートも含めた検討が必要となるため、今後はその点も考慮した研究を行っていく必要がある。

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 6 件)

井口史匡, ラマン散乱分光法を用いた作

動状態の SOFC における応力状態の評価, 燃料電池, 査読無, 13, (2013), pp40-48.

Taro Fukushige, Fumitada Iguchi, Makoto Shimizu, Hiroo Yugami, Stress Conditions Transition by Thermal Annealing in Barium Zirconate Based Proton Conducting Thin Films Fabricated Using PLD Method, Electrochemical Society Transactions (SOFC-13), 査読有, 57, (2013) pp1045-1052.

Yohei Osawa, Fumitada Iguchi, Makoto Shimizu, Hiroo Yugami, Relationship between Electrical Properties and Stress Field in Solid Electrolyte Thin Films, Electrochemical Society Transactions (SOFC-13), 査読有, 57, (2013), pp1097-1102.

北原大道, 井口史匡, 奥田倫也, 佐多教子, 川田達也, 湯上浩雄, SOFC 作動環境下における Ni-YSZ 系アノード材料の機械的特性, 日本機械学会論文集 A 編, 査読有, 78, 792 (2012), pp1198-1207.

Fumitada Iguchi, Syo Onodera, Noriko Sata, Hiroo Yugami, Study of Raman peak shift under applied isostatic pressure in rare-earth-doped ceria for evaluation of quantitative stress conditions in SOFCs, Solid State Ionics, 査読有, 225, (2012), pp99-103. DOI: 10.1016/j.ssi.2012.06.022

井口史匡, 奥田倫也, 北原大道, 佐多教子, 川田達也, 湯上浩雄, SOFC 作動環境下におけるランタンマンガンナイト系カソード材料のクリープ特性, 日本機械学会論文集 A 編, 査読有, 78, 787 (2012), pp523-530.

〔学会発表〕(計 9 件)

井口史匡, 山根拓也, 清水信, 湯上浩雄, 面内圧縮応力状態下における安定化ジルコニアの電気的特性, M&M2014 材料力学コンファレンス 2014 年 7 月 18 日 ~ 2014 年 7 月 21 日, 福島 (発表確定).

Taro Fukushige, Fumitada Iguchi, Makoto Shimizu, Hiroo Yugami, Stress Conditions Transition by Thermal Annealing in Barium Zirconate Based Proton Conducting Thin Films Fabricated Using PLD Method, 13th international symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XIII),

Oct.6-11,(2013),Okinawa, Japan.

Yohei Osawa, Fumitada Iguchi, Makoto Shimizu, Hiroo Yugami, Relationship between Electrical Properties and Stress Field in Solid Electrolyte Thin Films, 13th international symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XIII), Oct.6-11,(2013),Okinawa, Japan.

Fumitada Iguchi , Yohei Osawa, Taro Fukushige, Hiroo Yugami, Residual Stress and Strain in Thin Films Fabricated Using PLD Method, 19th international conference on Solid State Ionics (SSI-19), June.2-7,(2013),Kyoto, Japan.

Noriko Sata, Yuta Fujiwara, Yoshikazu Shibata, Yuki Nagao, Fumitada Iguchi, Hiroo Yugami, Katsuhiro Nomura and Hiroyuki Kageyama, CRYSTALLIZATION PROCESS OF BARIUM AND STRONTIUM ZIRCONATES BY PULSED LASER DEPOSITION , 19th international conference on Solid State Ionics (SSI-19), June.2-7,(2013),Kyoto, Japan.

井口史匡, 大沢洋平, 清水信, 湯上浩雄, YSZ 薄膜における残留ひずみが導電特性に与える影響, 第38回固体イオニクス討論会, 2012年12月3日~2012年12月5日, 京都, 日本.

Fumitada Iguchi, Yohei Osawa, Hiroo Yugami, Relationship between Electrical Properties and Stress Field in Solid Electrolyte Thin Films, Pacific rim meeting on electrochemical and solid-state science (PRIME2012) ,Oct.7-12,(2012),Hawaii, USA.

Hiroo Yugami, Fumitada Iguchi, Taro Fukushige, Noriko Sata, Residual stress in yttrium doped barium zirconate thin films fabricated by PLD method, 16th international conference on solid state proton conductors (SSPC-16), Sep.10-14,(2012),Grenoble, France.

T. Higuchi, F. Iguchi, Y. Nagao, N. Sata, ELECTRONIC STRUCTURE OF PROTON CONDUCTOR $BaZr_{1-x}Y_xO_3$ PROBED BY SOFT-X-RAYSPECTROSCOPY, Asian conference on solid state ionics 2012, July 17-20,(2012),Sendai, Japan.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕
出願状況(計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

井口 史匡 (IGUCHI, Fumitada)
東北大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 00361113

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: