

平成21年6月26日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2004～2008

課題番号：16079210

研究課題名（和文）

ソフト化学的方法によるナノイオニクスバルク体の創製

研究課題名（英文）

Fabrication of nano-ionics bulk materials by soft chemical approach

研究代表者

森 利之 (MORI TOSHIYUKI)

独立行政法人物質・材料研究機構・燃料電池材料センター・副センター長

研究者番号：80343854

研究成果の概要：「ソフト化学的方法によるナノイオニクスバルク体の創製」研究を発展させるべく、バルク体中に埋もれたナノ構造が、酸化物イオン伝導特性に及ぼす影響を、 $M_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$  ( $M$ : 2価または3価カチオン、 $0 < x < 1$ )化合物について、系統的に検討し、かつ理論的な解析を行うことで、新しいナノイオニクス分野の発展に資する材料設計手法の確立を行うことを目的とする。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2004年度	6,800,000	0	6,800,000
2005年度	9,200,000	0	9,200,000
2006年度	9,200,000	0	9,200,000
2007年度	7,800,000	0	7,800,000
2008年度	7,800,000	0	7,800,000
総計	40,800,000	0	40,800,000

研究分野：

科研費の分科・細目：

キーワード：燃料電池、ナノ構造化、ナノ構造解析、バルク固体、高温ナノイオニクス

## 1. 研究開始当初の背景

固体電解質中のイオンの拡散現象を、ナノイオニクス効果（現象）を、とらえる視点から掘り下げることで、新規な固体電解質の創製を行い、もって高温ナノイオニクス現象の理解と、その産業界への応用（燃料電池への応用）に資する材料科学技術の育成と、基礎研究領域の水準の向上が強く求められていた。

## 2. 研究の目的

「ソフト化学的方法によるナノイオニクスバルク体の創製」研究を発展させるべく、バルク体及び薄膜体中に埋もれたナノ構造が、酸化物イオン伝導及びプロトン伝導に及ぼす影響を、系統的に検討し、かつ理論的な解析を行うことで、新しいナノイオニクス分野の発展に資する材料設計手法の確立を行う

ことを目的とする。

## 3. 研究の方法

易焼結性ナノサイズドープドセリア粉末は、炭酸アンモニウム共沈法により作成し、常圧焼結法及び通電焼結法を用いてバルク体の合成を行った。得られた試料中の構造の解析は、X-ray diffraction (XRD) 解析, Transmission electron microscope (TEM) 観察, Scanning transmission electron microscopy (STEM) 解析, Electron energy loss spectroscopy (EELS) 解析, Dispersive X-ray spectroscopy (EDS), Extended X-ray Absorption Fine (EXAFS) 解析を用いて行い、HR-TEM image や Energy Filtering TEM Image と EXAFS による解析結果をもとに、バルク体内部のナノ構造の特徴の解析を行っ

た。酸素欠陥構造のシミュレーションには、Static lattice point defect calculation (Mott-Littleton two-region approach)を用いて、ナノ構造解析結果をもとに、イオンの拡散現象を考察した。

また、試料の特性は、直流導電率の温度依存性や酸素分圧依存性、酸化物イオン輸率などの評価を行い、ナノ構造が3次元バルク固体中の導電特性に与える影響(ナノイオニクス効果)について検討し、材料設計法のまとめを行った。

#### 4. 研究成果

平成16年度から18年度にかけては、まず、ソフト化学的手法である共沈法を用いて、 $M_xCe_{1-x}O_{2-x/2}$  (M: Gd, Sm, La, Dy, Y, Yb, Ho, Tb;  $0.05 \leq x < 0.25$ ) 固溶体粉末を作成したうえで、高密度焼結体を作成した。

そして、そのすべてのバルク体試料中のナノ構造を解析した結果、高温(1400°C以上)における焼結処理を施した試料中には、ナノレベルにおけるドーパントの偏在が確認された。

図1には、代表的な例として、Yドーパセリア焼結体中に観察されたヘテロ組織の分布の様子を、EELSの元素マッピングを

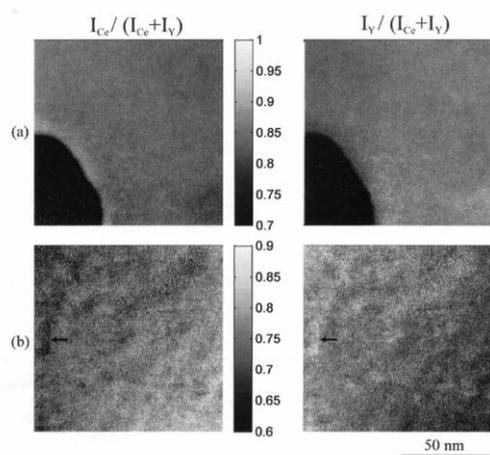


図1 EELSを用いた $Y_{0.25}Ce_{0.75}O_{2-x}$ 焼結体中の元素マッピング; 向かって左図は、Ceの元素マップ、向かって右図は、Yの元素マップ

を用いて検討した結果を示した。図中において黒い矢印で指し示した点は、ひとつの例であるが、Y元素が偏在している様子がうかがわれる。

本研究で検討した、その他のドーパドセリア $M_xCe_{1-x}O_{2-x/2}$  (M: Gd, Sm, La, Dy, Yb, Ho, Tb) 焼結体においても、同様なヘテロ組織が観察された。

このヘテロ組織をHR-TEMにより観察した結果を図2に示す。図中において、向かって左に見える、少し乱雑に格子点が配列して見える領域(白線で囲った領域)が、図1において、元素の偏在がおきていると思われる領

域であるが、この領域について、逆高速フーリエ変換を行った図では、HR-TEM観察結果と同じ特徴が明確に認められる。このことから、この微小な領域は、組織または構造が、マトリックスとは異なる領域であることが確認された。

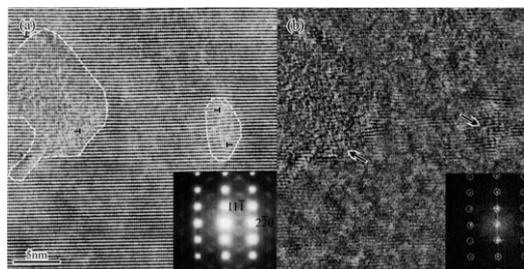


図2  $Y_{0.25}Ce_{0.75}O_{2-x}$  焼結体の高分解能TEM像とその逆高速フーリエ変換像

TEM-EELSにより観察されたドーパントの偏在領域の大きさは10nm以上であり、偏在したドーパントの量は、マトリックスであるホタル石構造中のドーパント濃度に対して、2-3atm%ほど高いものであった。

TEM-EELSの空間分解能を考慮すると、ドーパントの偏在する領域は、観察された領域よりも大きいものであると考察された。

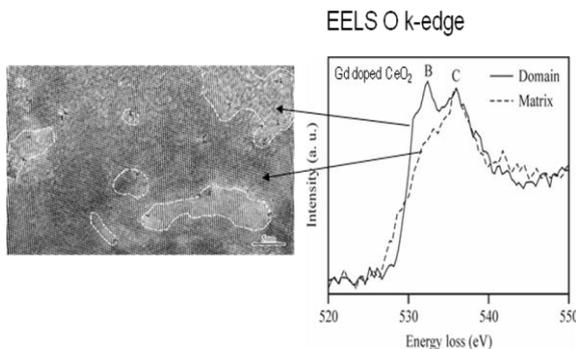


図3 Gdドーパセリア中のマイクロドメイン内酸素欠陥秩序化度合いの検討

図3には、Gdドーパセリア中に広がるドーパント微小へん在領域(以後、マイクロドメインと呼ぶ)中の酸素欠陥構造をより、詳細に検討するために、EELSの酸素kエッジスペクトルの比較を行った結果を示す。(他のドーパドセリアについても、同様な検討を行っているため、それらの結果については、主な発表論文成果にあげた文献を参照されたい。)

図3から分かるとおり、高分解能TEM像中において、破線で囲まれた領域を、ナノプローブを用いて分析した結果、マイクロドメイン領域では、酸素欠陥の秩序化度合いが大きいと、そのピーク強度が大きくなると思われるピークBが、マトリックス領域に比して、顕著に大きくなっていった。

以上のことから、ドーパドセラ焼結体内には、ドーパントが偏在した領域を中心に、酸素欠陥が秩序化した領域（マイクロドメイン領域）が、形成されていることが明確になった。

次に、なぜ、どのようにして、こうしたマイクロドメイン領域が、3次元バルク固体内に生成するのかを考察する目的で、焼結温度

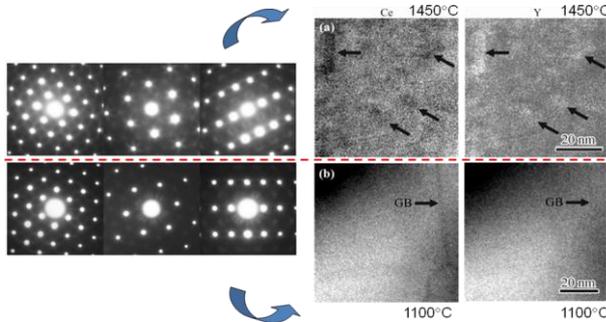


図4 焼結温度の異なる焼結体試料中のナノヘテロ構造の変化（イットリウムドーパセラ）

を 1000°C及び 1450°Cとした場合の、イットリウムドーパセラ焼結体中のナノ構造変化を、制限視野電子回折図と、EELSによる元素マッピングの結果を比較した。

図4から分かるとおり、焼結温度が 1000°Cと比較的低い温度で、高密度化した焼結体中では、微細構造は、きわめて均一であるのに対し、一方、焼結温度が、1450°Cと比較的高い温度において高密度化させた焼結体内では、ドーパントのへん在がおこり、ヘテロな微細構造が観察された。制限視野電子回折図にも、散漫散乱やかすかにエクストラリフレクションが観察され、微細な異種領域が、焼結体試料内に共存していることが示唆された。

通常、焼結温度は、高い場合に組織は、均一になると考えられるが、本研究におけるドーパドセラ焼結体では、まったく異なる結果が得られた。このことは、共沈法により作成した粉末中に、ナノレベルの不均一さが共存しており、このことが、焼結という過程において、強調され、マイクロドメインという形に成長したものと考察した。

ドーパドセラ系化合物の場合、均一固溶体の生成は、きわめて難しく、不均一さが残りやすい。特に、1200°C以上の温度では、こうしたナノヘテロ組織が、焼結体内に生じやすいことが、本研究によって、初めて明らかになった。

さらに、高分解能電子顕微鏡のほかに、放射光施設における EXAFS による構造解析においても、室温と 500°Cの両方の温度において、TEM によるナノ構造解析結果と同様なナノ構造の変化が観察された。このことは、TEM によるナノ構造解析の妥当性を裏づけるも

のである。

こうしたマイクロドメインをもつ、ドーパドセラ焼結体中のヘテロな酸素欠陥構造を、より正確に理解し、固体電解質特性との相関性を十分に（理論的に）考察する目的で、平成 19 及び平成 20 年度は、Mott-Littleton two-region approach を用いたヘテロ酸素欠陥構造のシミュレーションと、それまでの結果をもとにした、ナノヘテロ構造制御による特性の向上に関する検討を行った。

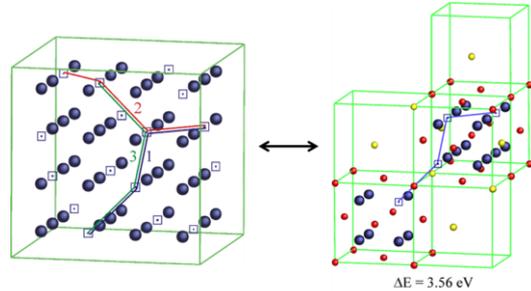


図5 酸素欠陥クラスター構造のモデル

図5には、本研究で用いた酸素欠陥クラスターのモデルを示す。図1-図4までで示したマイクロドメインは、X線回折試験などでは、見つけにくい構造であることから、酸素欠陥が短距離秩序構造をもつ（すなわちクラスター構造をもつ）ことが考えられた。そこで、各種酸素欠陥クラスターの安定性について、理論的考察を行った。

本研究においてシミュレーションに用いた、酸素欠陥クラスター構造の例（図5中のタイプ1からタイプ3）と、タイプ1のクラスターの結合エネルギー計算結果例を示した（図6）。クラスターの安定性を評価する指標として、クラスターの結合エネルギーを計算したが、この値は、完全に酸素欠陥がランダムに分散した場合のエネルギーから、クラスターを形成した際のエネルギーを引き、そのエネルギーの差が大きければ大きいほど、その酸素欠陥クラスターは安定であることを示す。

図6から分かるように、図5中に例示したタイプ1の酸素欠陥クラスターの安定性が、最も高いことが分かる。ただし、その他のタイプのクラスターも、その安定性は、タイプ1に準ずる形で高い結果から、マイクロドメイン内部では、タイプ1の酸素欠陥クラスターが最も多く存在する可能性が高いものの、その他の酸素欠陥クラスターもある種の分布をもって存在する可能性があることが示唆された。

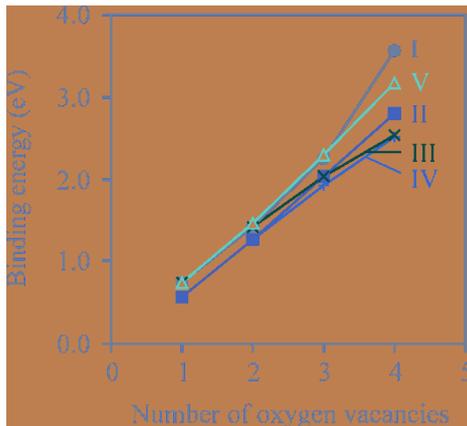


図6 酸素欠陥クラスターの違いと結合エネルギーの関係

先にもふれたように、ドーパントのへん在により、鎖状の短距離秩序をもつ酸素欠陥クラスターが、ある分布をもって高密度に存在する集団がマイクロドメインであると考えられることから、短距離秩序構造の集合体が点

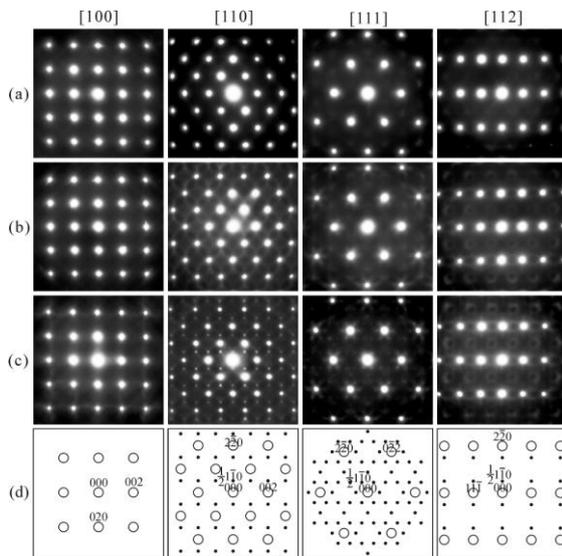


図7 Gd ドープ  $\text{CeO}_2$  系焼結体において、ドーパントの添加量を、(a):15atm%, (b):20atm%,及び(c): 25atm%と変化させた緻密焼結体において、各ゾーンから観察された制限視野電子回折図、(d)には観察結果をアサインしたデータを示してある

在すると仮定して、制限視野電子回折図をシミュレーションした結果と、実際に焼結体から観察された制限視野電子回折図を比較した結果を図7及び図8に示す。

ドーパントの量が増加するにしたがい、制限視野電子回折図のバックグラウンドには、マイクロドメインの存在を示唆する散漫散乱とエクストラリフレクションが明確に現れることが分かる。

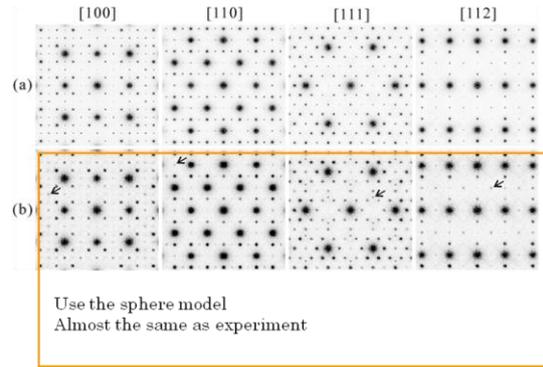


図7 酸素欠陥クラスターモデルを用いて計算された制限視野電子回折図

主として図6中にある、タイプ1の鎖状クラスターからなるマイクロドメインの集団（半径：1–3nm）を、ホタル石構造をもつ半径 10nm のマトリックス領域に分散させ、そのうえで、制限視野電子回折図を計算により求めた結果を図7に示した。

計算により求めた制限視野電子回折図には、そのバックグラウンドに、かすかに広がる散漫散乱及び、エクストラ・リフレクションが明確に示されている。

以上の結果から、ドーパントの微量なへん在により作られる、マイクロドメイン内部の状態が明らかになってきたが、バルク物性に与える影響を考察するためには、マイクロドメイン間の状態についての検討も必要になる。

そこで、マイクロドメイン間に広がる酸素欠陥クラスター構造を考察するために、これまでとは異なるモデルの酸素欠陥クラスターを考えることにした。

これまで述べてきたように、マイクロドメイン内部には、ドーパントの微量なへん在により生まれる鎖状酸素欠陥クラスターが、高密度に集合した状態が、形成されていると考えられるが、マイクロドメイン間には、そのような明瞭な痕跡が認めにくいことから、高密度に集積しやすい鎖状クラスターではなく、非鎖状のクラスターを仮定し、その結合エネルギーを計算により求めた。

図8に鎖状クラスターと、非鎖状クラスターのモデルを比較して示したが、非鎖状クラスターは、結合エネルギーが、17.0eVとなり、クラスタータイプ1の結合エネルギーの4倍以上の値を示した。また、このクラスターを仮定することで、非鎖状クラスターの周囲、10セル以内では、この17.0 eVを越える大きなエネルギー（たとえば、熱エネルギー）を加えなければ、新たに酸素欠陥を導入することができないことも分かった。この結果は、鎖状クラスターが密に集合したマイクロドメインとマイクロドメインの間には、低密度に分散するものの、酸素欠陥の秩序化に対して大きな影響力をもつ非鎖状クラスターが

点在し、氧化物イオンの拡散を大きく阻害する可能性があることを示唆している。

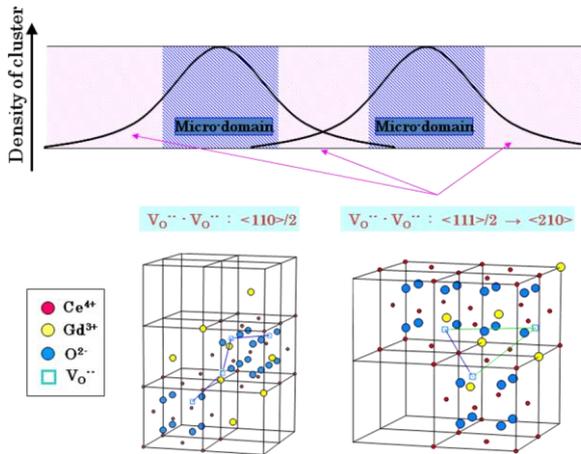


図8 3次元固体中の鎖状及び非鎖状酸素欠陥クラスター構造とその分布の例

こうした、ナノヘテロ構造の存在は、そもそも完全な均一固溶体粉末の合成が、極めて難しいことを意味しているが、実用材料の作製にあたっては、その影響を最小限に抑えることは可能であると期待される、

そこで、ナノレベルにおけるドーパントのへん在量やマイクロドメインの大きさと量を最小化し、氧化物イオン伝導度を向上させる目的で、パルス通電焼結法を用いて焼結を行い、焼結中の異常粒成長を抑制し、1200°C以下の温度で高密度化させることで、マイクロドメインの大きさと発生量の最小化、氧化物イオン伝導度の最大化をはかった。

図9には、常圧焼結法と、パルス通電焼結法を用いて、1100°Cの温度において、95%程度までに高密度化させた焼結体の走査型電子顕微鏡による微細構造観察結果と、そのデータを用いて画像解析ソフトを用いて、粒径分布を求めた結果を示した。

この図から、パルス通電焼結を行うことで、おなじ焼結温度においても、粒径分布がシャープな高密度焼結体ができることが分かった。

次に、得られた焼結体試料に、白金電極をやきつけ、直流3端子法により、導電率の違いを測定した。

焼結体中の粒径が等しい高密度常圧焼結体とパルス通電焼結体の伝導度を比較したところ、パルス通電焼結体の伝導度は、常圧焼結体の伝導度に比して、最大2桁の向上を示していた(図10)。また、この2種類の焼結体中のナノ構造の特徴を観察したところ、常圧焼結体中に観察された大きなマイクロドメインは、パルス通電焼結体中では最小化し、その発生量も少なくなっていることが分かった。

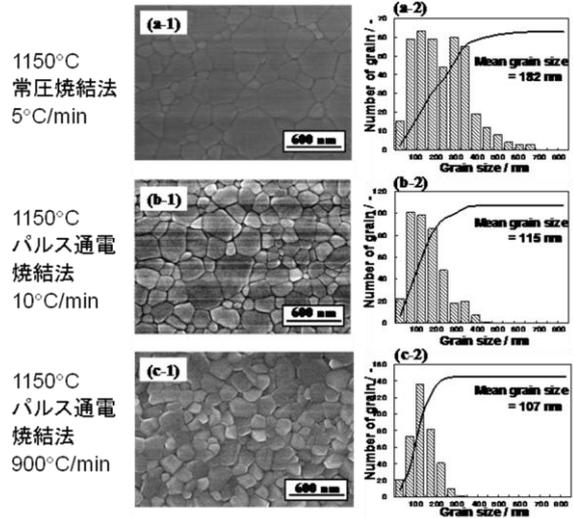


図9 常圧焼結とパルス通電焼結を用いて作成したドーパドセリア焼結体の微細構造観察結果と粒径分布の比較

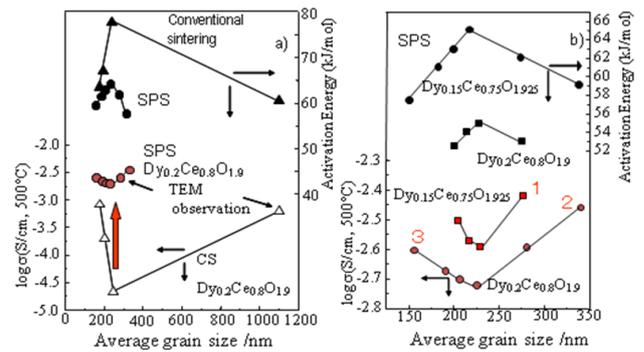


図10 常圧焼結法とパルス通電焼結法により作成したドーパドセリア焼結体の導電率及び活性化エネルギーの比較

さらに、こうして得られたドーパドセリア焼結体試料の燃料電池用固体電解質としての可能性を評価する目的で、図10中の試料番号1から3の試料については、導電率の酸素分圧依存性を検討した。

上記の導電率向上が、主として、氧化物イオン伝動によるのであれば、導電率の酸素分圧依存性は、酸素分圧によらず一定となり、逆に、n型半導体的特性が現れる場合には、酸素分圧の-1/4乗に比例して、導電率の増加が認められるはずである。

図11に、導電率の酸素分圧依存性測定結果を示すが、図10の向かって右側に示した

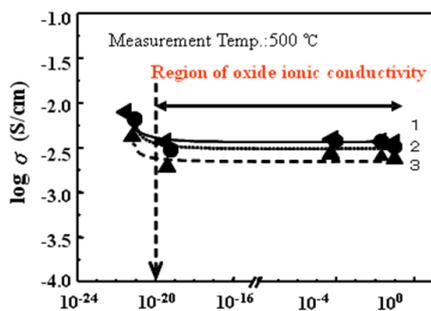


図 1-1 パルス通電焼結法により作成した焼結体試料の酸素分圧依存性 (図中の試料番号は、図 1-0 の試料番号に対応する)

試料は、燃料電池のカソード環境から、燃料電池のアノード環境まで、大きな変化はなく、酸化イオン伝導が支配的な伝導となっていることが分かった。

以上の結果から、ドーパドセラ焼結体中の酸化イオン伝導度は、ドメインサイズやドメインの量を最小化することで、最大化が可能であり、こうしたマイクロドメインの量とサイズは、焼結条件を注意深く検討することで、最小化することが可能であることが分かった。

よって、ナノスケールにおける注意深い構造解析、解析結果を理論的に考察するシミュレーション及び、プロセッシング・ルートの最適化により、ドーパドセラ焼結体の特性の向上は、十分に可能であると考察した。

#### 【結論】

ナノレベルの不均質性が、マイクロメートルスケールの不均質性にも影響を与え、マクロ物性にも大きな変化を与えることが分かった。

この 3 次元バルク固体におけるナノイオニクス効果を定量的に解析すること、より理論的に考察することで、新たな材料科学の分野の構築が可能であると考えられる。

#### 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下線)

〔雑誌論文〕 (計 3 件)

- ① Ou D R, Mori T, Ye F, Zou J, and Drennan J, Oxygen-vacancy ordering in lanthanide-doped ceria: dopant-type dependence and structure model, Physical Review B 77, (2008), article number 024108-1. 査読有
- ② Ye F, Mori T, Ou D R, Takahashi M, Zou J and Drennan J Ionic Conductivities and Microstructures of Ytterbium Doped Ceria, J. Electrochem. Soc., 154(2), B180-B185 (2007). 査読有
- ③ Mori T, Kobayashi T, Wang Y, Drennan J, Nishimura T, Li J G, and Kobayashi H, Synthesis and Characterization of

Nanohetero-structured Dy doped CeO<sub>2</sub> Solid Electrolytes using Combination Process of Spark Plasma Sintering and Conventional Sintering, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 88(7), pp. 1981-1984 (2005).

査読有

〔学会発表〕 (計 1 件)

- ① Mori T(invited), Drennan J, Ou D R, Ye F, Design of nano-structured doped CeO<sub>2</sub> solid electrolyte for fuel cell application, 211th Electrochemical Society Meeting, Electrochemical Society, Hilton Chicago, Chicago, Illinois, United State of America, 2007/05/06 - 2007/05/11.

〔図書〕 (計 1 件)

- ① 森 利之, ソフト化学的手法によるナノイオニクスバルク体の創製, 新材料・新素材シリーズ, ナノイオニクス —最新技術とその展望—, 山口 周 監修, 辻 賢司 発行, 株式会社シーエムシー出版(東京都千代田区), 第 9 章, pp. 96-110 (2008).

〔産業財産権〕 (ホームページ参照)

〔その他〕

ホームページ (全業績 (論文 56 件、発表 96 件他) が閲覧可能な URL)

<http://fuelcellmaterials.jp/modules/myinfo3/index.php?uid=101>

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

森 利之 (MORI TOSHIYUKI)

独立行政法人物質・材料研究機構・燃料電池材料センター・副センター長

研究者番号: 80343854

(2) 研究分担者

Ye Fei (YE FEI)

独立行政法人物質・材料研究機構・燃料電池材料センター・研究員

研究者番号: 10450298

小林 清 (KOBAYASHI KIYOSHI)

独立行政法人物質・材料研究機構・燃料電池材料センター・主任研究員

研究者番号: 90357020

Ou Ding Rong (OU DING RONG)

独立行政法人物質・材料研究機構・燃料電池材料センター・特別研究員

研究者番号: 20450299

Yarong Wang (YARONG WANG)

独立行政法人物質・材料研究機構・エコマテリアル研究センター・特別研究員

研究者番号: 99999999

(3) 連携研究者

なし