

平成 22 年 5 月 20 日現在

研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2008 ～ 2009
 課題番号：20760468
 研究課題名（和文） 時効による安定化ジルコニアの導電率低下メカニズムの光学的評価法に関する研究
 研究課題名（英文） A study on aging-induced conductivity-decrease mechanism in stabilized zirconia through optical property measurements
 研究代表者
 蜂谷 寛 (HACHIYA KAN)
 京都大学・大学院エネルギー科学研究科・助教
 研究者番号：90314252

研究成果の概要（和文）：固体酸化物型燃料電池の代表的な固体電解質である安定化ジルコニアのイオン伝導率は時効による低下と呼ばれる高温での時間経過に伴う劣化を起し、その度合いは添加イオン量で大きく変わる。スカンジウム、インジウムなどを添加することによって、時効による劣化が抑制される添加条件がある。これらの発光スペクトルはイオン伝導を引き起こす酸素空孔の状態を反映し、その添加条件ごとの測定によって、劣化の抑制メカニズムの研究を行った。

研究成果の概要（英文）：Stabilized zirconia is one of the most promising solid electrolyte in solid oxide fuel cell. Nevertheless, it suffers aging-induced conductivity decrease, time-dependent degradation at its high operating temperature. Suppression of the effect is known to be achieved by adding scandium or indium oxides. On the other hand, oxygen vacancies diffusing in ionic conduction reflect their structural changes in the electronic structures, which are confirmed by photoluminescence spectra. This research project investigates degradation and suppression mechanism of aging in oxides through optical property measurements.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2009 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 ・ 構造・機能材料

キーワード：イオン結晶、格子欠陥、燃料電池、物性実験、セラミックス

1. 研究開始当初の背景

固体酸化物型燃料電池 (SOFC) は高温作動による総合エネルギー効率の高い燃料電

池であり、イットリア安定化ジルコニア (YSZ) は SOFC の高い動作温度での熱力学・化学的安定性などのきびしい諸条件を満た

すもっとも代表的な固体電解質材料であるが、時効によるイオン伝導度の低下という材料劣化の問題を抱えている。たとえば理想的な作動温度 800°C において、8 mol% Y_2O_3 添加の 8YSZ では、400 時間で 20% のイオン伝導度の低下が観測されている。 O^{2-} イオン伝導体である YSZ におけるイオン伝導は、酸素空孔によって左右され、これまで、EXAFS, TEM, 電子回折, 内部摩擦等による研究から、時効の前後で酸素空孔複合構造の大きな変化が存在することが確かめられている。しかしながら、時効の進行に伴うこの空孔による局所構造変化を追跡し、導電率低下メカニズムを直接モニターする研究は、X 線等による手法を用いれば、試料の「着色」を伴うなどの困難を伴うこともあり、これまででは行われてこなかった。

一方、YSZ をはじめとするイオン性結晶の光物性の諸研究から、酸素空孔は、その局所構造に対応した多様な発光ピークを示すことが知られているため、酸素空孔による局所的な複合構造の変化は、この局在電子構造の変化による発光ピークの変化として捉えることができるはずである。しかしながら、ピーク帰属のための理論計算、実験との比較のいずれもが不足し、とくに時効を対象とした詳細な研究は行われていない。そこで、以上の背景をふまえて、酸素空孔のフォトルミネッセンス (PL) 測定による、時効に伴う局所構造変化メカニズムの解析を行うことにより、導電率低下メカニズムを直接モニターするという研究テーマを着想するに至った。

現在までに、低温 (~5K) での PL 測定と PL, PLE スペクトルのピーク分離によって、典型的な色中心、 F -type, F_A -type とされる欠陥構造を発光中心と特定しうる発光を観測した。これらの強度は時効時間に伴って大きく変化し、8YSZ では 両者からの発光変化が相補的である時間領域 (> 100 h) を見出したため、これを手がかりに時効に伴う局所構造変化メカニズムの解析を行うことが可能であることがわかった。また、8YSZ, 10YSZ とともに、強度変化の大きな乱れ—とくに前者では相補的变化の大きな攪乱—が観測され、その時間領域は抵抗率が大きく変化する時間帯に完全に一致することが明らかとなった。また、YSZ に関して得られた知見を、時効による導電率低下を示さない Sc_2O_3 および In_2O_3 添加 8YSZ (それぞれ Sc-8YSZ および In-8YSZ) に応用し、現在までに、Sc-8YSZ においては酸素空孔による新たな欠陥複合構造が、In-8YSZ においては 4 mol% In_2O_3 付近の特定の添加量において特異な増大を示す格子歪が、導電率低下の原因である格子緩和を抑制していることを示唆する結果が得られている。

2. 研究の目的

本申請の研究では、 Sc_2O_3 や In_2O_3 添加による導電率低下の抑制メカニズムの解明に光学的手法を適用することにより、時効による劣化を抑制するための方策、とくに高伝導度・劣化抑制のいずれにも優れた特性を示しながら非常にコストの高い Sc_2O_3 添加に代わる、低コストの添加剤による劣化抑制法の設計のために有効な方策を見出すための評価システムの確立を目指す。時効によるイオン伝導度低下抑制の原因となっているのは、 Sc_2O_3 や In_2O_3 添加による Sc^{3+} や In^{3+} イオンのドーピングであり、中でも Sc_2O_3 添加による Sc^{3+} ドーピングによって、高い伝導度を保ったままの抑制が可能であることが知られている。一方、 In_2O_3 添加は抑制効果には優れるが、高伝導度の実現・コストにおいて問題を抱えている。しかしながら、その添加量に対する非常に特異な挙動が、抑制効果のメカニズムの解明にあたって、重要な手がかりとなることが期待される。従って、酸素空孔複合構造の変化に着目すること、すなわち、レーザー誘起による酸素空孔からの発光に注目することによって複合構造変化を直接モニターする手法を確立することにより、YSZ におけるイオン伝導度低下を生じる酸素空孔複合構造変化のメカニズムが明らかになると考えられる。

3. 研究の方法

酸素空孔に起因する発光ピークの特定は、発光ピーク位置の過去の文献との比較と併せて、発光励起スペクトルのピーク位置の異同の有無による励起状態の弁別が大きな手がかりとなっている (K. Hachiya, H. Oku, J. Kondoh, *Phys. Rev. B* **71**, 064111/1-7 (2005))。また、励起-発光過程のメカニズム全体の解明のためには、この発光/発光励起スペクトルと併せて、光吸収スペクトルの測定と相互の比較が不可欠である。したがって、本申請における主要装置である紫外可視近赤外分光光度計を用いて反射スペクトル測定を行い、吸収スペクトルに変換し、これまでの発光/発光励起スペクトルと併せた光学特性の比較・検討を行うことにより、未だ発光中心の特定されていない発光の特定、発光機構の推定が可能となることが期待される。

(1) 本申請の主要設備を設置・稼働させ、紫外-可視-赤外光吸収スペクトル測定系を構築し Sc_2O_3 添加または In_2O_3 添加の YSZ を用いた測定を行う。

Y_2O_3 添加量でイオン伝導率およびその時効による低下の度合いは大きく変わるが、さらに Sc_2O_3 , In_2O_3 などを添加することによって、時効による劣化が抑制される添加条件があることがわかっている。8YSZ, 10YSZ 等を用いた上述の研究に引き続き、これらの添加試

料の発光スペクトルの測定によって、劣化の抑制メカニズムを明らかにし、新たな、より効果的な添加剤の提案のための評価法を確立する研究に既に着手しているが (K. Hachiya, K. Suzuki, Y. Tomii, J. Kondoh, *Electrochimica Acta* **53**, 66 (2007))、光学特性の検討を行った先行研究のほとんど無い物質であるために、上述のような発光励起スペクトル/光吸収スペクトルと併せた発光ピークの帰属、励起-発光過程の詳細な検討を、新たに行うことが不可欠である。共に時効による劣化を抑制する効果を持つにもかかわらず、添加にともなって導電率の値を低下させない Sc_2O_3 と低下させる In_2O_3 の違い、 In_2O_3 の添加量 4 mol% 付近での導電率の特異な振る舞いを、酸素空孔の局所構造と関連づけて説明することを目的とする。

(2) Sc_2O_3 添加の安定化ジルコニア ScSZ を用いた測定を行う。

スカンジウム安定化ジルコニア (ScSZ) は、たとえばセリウム系の酸化物などと並んで、YSZ につづく高機能固体電解質材料として期待される材料であり、伝導特性を左右する欠陥構造の検討も行われはじめている。本申請者の協力研究グループにおいても ScSZ 酸化物試料の電気化学的・材料組織学的立場からの検討が進行中である。この新たな化合物について、とくにその酸素空孔を中心とした欠陥構造の示す発光ピークに着目し、その光学特性を詳細に検討することは非常に重要であると考えられる。したがって、本研究では、YSZ および Sc_2O_3 , In_2O_3 添加 YSZ における実験手法を ScSZ に応用し、時効による特性の変化の検討、および、 Sc_2O_3 添加量に対する欠陥構造の変化とそれに伴う光学特性の変化の検討を行う。ドープイオン (Sc^{3+}) に隣接しない酸素空孔については全く同じレーザー励起/発光過程を想定した測定システムを用いることがこの氧化物系に対しても妥当であるが、 Sc^{3+} イオンによる摂動を受ける酸素空孔からの発光の解析のためには、発光励起スペクトル・光吸収特性に、より重点を置いた光学特性の検討が重要であると考えられる。

4. 研究成果

主要設備である紫外-可視-近赤外分光光度計を設置・稼働させ、吸収スペクトル測定系を構築し、スカンジウム/インジウム添加 YSZ を用いた測定を行った。

また、スカンジウム安定化ジルコニア (ScSZ) の PL 測定による欠陥構造とその電子構造との関係のスカンジウム添加量に対する変化を明らかにした。また、YSZ, ScSZ の発光強度の温度依存性を調べ、実験を再現する温度-強度の式を与えるモデルを提示することにより、欠陥構造変化に対する依存性の異なる

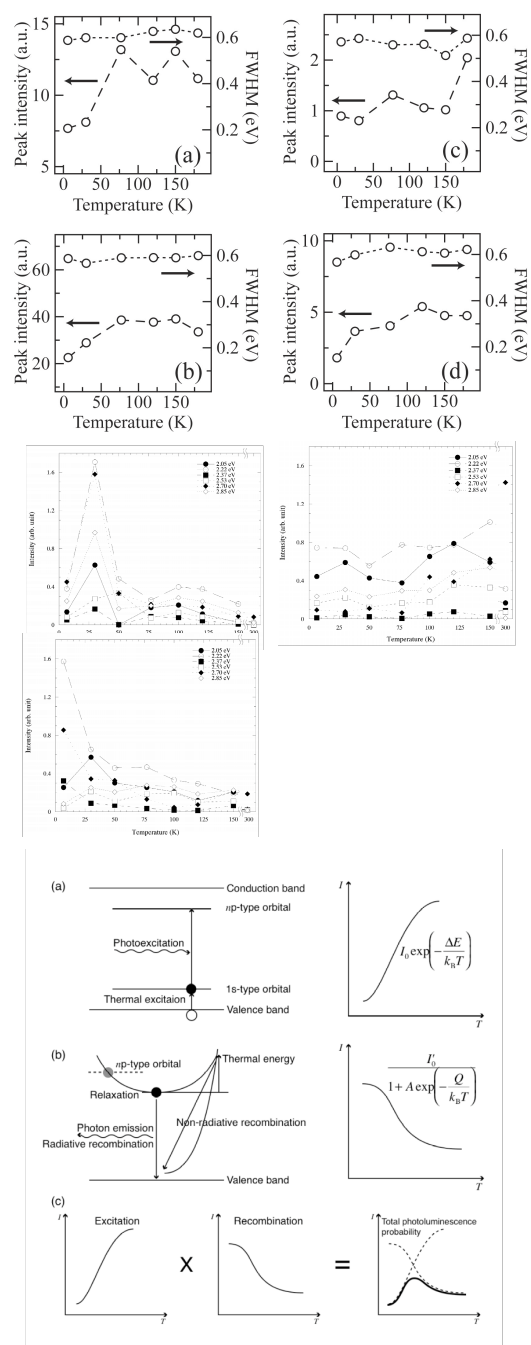


図 1: 3, 6, 8, 10YSZ (上図) 8, 11, 12ScSZ (中図) における各発光サブバンドの PL 測定温度依存性と、そのモデル (下図) . [K. Hachiya, J. Kondoh, *Trans. MRS-J*, vol. 35 (2010) 39]

各発光サブバンドを分類するための指針を得た。

これらのサブバンドの中で特に注目すべきは YSZ への Sc_2O_3 添加によって新たに出現した 2.70 eV におけるサブバンドであり、添加量の増加とともに導電率低下の抑制が始まる領域と本バンドが時効前後で発光強

度が低下しない領域が一致することがわかったが、このバンドが ScSZ におけるサブバンドとして一定の強度を持って観測されることがわかったため、Sc-YSZ における劣化抑制においては、この YSZ 本来の欠陥と異なり新たに Sc の添加量増大に伴ってより大きく出現し 2.70 eV の発光バンドを形成する添加カチオンを含む欠陥構造が、他方 In 添加においては In-YSZ における測定結果から結論される通り、導電率の大きく変化する 4 mol% における YSZ 母体の本来の欠陥の変化が、YSZ において明らかとなった時効における欠陥複合構造のやや大きなひずみの緩和を原因とするイオン伝導度低下を防いでいることが示唆された。

また、同じく酸化物イオン結晶であり酸素空孔構造を有する典型的な化合物である酸化チタンに対しても、バンドギャップ付近の紫外可視近赤外光吸収スペクトル測定と PL 測定を用いた励起-発光過程の検討による酸素空孔の電子構造の研究に着手し、とくにマイクロ波照射による電磁波と酸素空孔構造、酸素イオン輸送・放出とその促進に重点を置いて研究の新たな展開を図った。

以上の成果については、次項のリストの通り、国際学会、雑誌論文による成果発表を行った。また、「エネルギー機能酸化物における欠陥の電子構造と光学特性」と題して、2009 年度の関西電気化学研究会において、本課題の研究の解説と成果の説明を内容とする講演を行った。

今後の展望としては、酸素空孔が重要となる金属酸化物について、特異かつ有用な輸送現象の原因である空孔複合構造近傍における構成イオンの格子振動特性に着目し、ローカルな構造についてはラマン分光法を、より広がった構造については共同研究を準備中であるブリルアン散乱を用いた研究を進めていく予定である。

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 2 件)

① Kan Hachiya, Junya Kondoh
Photoluminescence properties of scandia-stabilized zirconia
Transactions of the Materials Research Society of Japan, 査読有, Vol 35 (2010) pp. 39-42

② Taro Sonobe, Tomohiko Mitani, Naoki Shinohara, Kan Hachiya, Susumu Yoshikawa
Plasma emission and surface reduction of titanium dioxides by microwave irradiation

Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 48 (2009) 116003/pp.1-7

[学会発表] (計 2 件)

① Kan Hachiya and Junya Kondoh,
Photoluminescence properties of scandia-stabilized zirconia
The IUMRS-ICA 2008 Conference
2008年12月9日 名古屋市 名古屋国際会議場

② 蜂谷 寛
エネルギー機能酸化物における欠陥の電子構造と光学特性
2009年度第1回 関西電気化学研究会
2009年7月4日 京都府宇治市 京都大学宇治キャンパス木質ホール

6. 研究組織

(1) 研究代表者

蜂谷 寛 (HACHIYA KAN)

京都大学・大学院エネルギー科学研究科・助教

研究者番号：90314252