# ジルコニアのイオン伝導性に関する現状と今後の展望

馮			斌*1
幾	原	雄	* 2

# Ionic conductivity in ZrO<sub>2</sub>: current status and future perspective

Bin FENG Yuichi IKUHARA

Solid oxide fuel cells (SOFCs) is one of the most attractive clean and sustainable energy production technologies. When operating at intermediate temperatures, it is possible for both stationary and mobile energy production, however, it requires higher oxygen ionic conductivities for the electrolyte materials. In this article, we provide an overview of the recent progresses on the tailoring the ionic conductivities in ZrO<sub>2</sub>-based materials, which is the most suitable candidate for the electrolyte materials in SOFCs. Several key factors account for ionic conductivity, such as composition, strain and defects are discussed in detail. Future perspectives towards further improvement are also suggested.

# 1. はじめに

各種新技術が急速に発展している昨今、世界的なエ ネルギー需要が高まっている。その一方、石油など自 然エネルギー資源の枯渇や地球温暖化の問題も深刻さ を増しており、Society 5.0, SDGs や脱炭素社会の実現 に向けた種々の社会課題を解決するためには、高効率 にてクリーンなエネルギーの供給が求められている。 このような背景のもと、次世代のクリーンエネルギー システムでもある燃料電池が期待を集めており、特に 家庭用の小規模発電から事業用の大規模発電までの対 応が可能な固体酸化物型燃料電池(SOFC)が注目さ れている<sup>1</sup>。

SOFC は酸素分圧の差を用いて発電をするエネル ギー変換デバイスである。SOFC は一般的に 700-1000℃程度の高温域で運転を行う燃料電池であり、空 気極において、外部から供給された酸素分子は電子と 反応することで還元され酸素イオンとなり、電解質内 部を移動したのち、燃料極にて水素と反応し水と電子 が生成される。従って、電極、電解質材料の反応活性 やイオン伝導特性が SOFC の性能を決定づける大きな 要因である。特に、システムの起動時間の短縮、耐久 性向上の観点から、中低温領域にて高効率な SOFC の 開発が求められており、そのためには低温にて高い酸 素イオン伝導率を有する電解質材料の創製が必要不可 欠である。SOFC の電解質材料は高いイオン伝導性の みならず、低い電子伝導性や酸化・還元雰囲気下およ び作動温度における高い物理的・化学的安定性が求め られる。そのため、過去数十年にわたる精力的な電解 質材料の開発にも関わらず、上記の要求をすべて満た す材料は極めて限られているのが現状である。

立方晶イットリア安定化ジルコニア(YSZ)は優れ たイオン伝導性や化学安定性を有しており、これまで に提案された SOFC 電解質材料群の中でも、最も期待 されている材料であり、その研究、開発も活発に行わ れてきた。1899 年 Nernst により YSZ が酸素イオン伝

 <sup>\*1</sup> 東京大学 総合研究機構
 東京大学 総合研究機構 次世代ジルコニア創出社会連携講座
 \*2 東京大学 総合研究機構
 東京大学 総合研究機構 次世代ジルコニア創出社会連携講座
 ファインセラミックスセンター・ナノ構造研究所

導体であること発見して以来<sup>2</sup>、その研究歴史は100 年以上にも及ぶ。特に2000年以降、ナノ計測技術、 薄膜製造技術や計算科学が大きく進歩し、界面や転位 などのナノ構造を活用したYSZ酸素イオン伝導体の 開発も行われるようになってきた。本報ではこれまで のYSZ イオン伝導に関する研究について概説する。

## 2. ジルコニアの結晶構造とイオン伝導性

室温にてジルコニアは単斜晶構造を有しており、 1170 ℃以上で正方晶へ構造変化し、2370 ℃以上では 立方晶の構造となる。一方、異原子価の酸化物を添加 することにより、室温でも正方晶や立方晶構造を保つ ことが可能となる。その中で、希土類を添加して安定 化させた立方晶ジルコニアは高いイオン伝導性を示す ことが知られている。図1に異原子価酸化物を添加 した立方晶ジルコニアの原子構造を示す。立方晶ジル コニアは蛍石型構造を有しており、カチオンが面心立 方に配列し、その四面体サイトに酸素が配置する結晶 構造を有する。また4価である Zr に対して、3価や 2価を有する異種元素が一般的に添加されており、Zr の原子サイトを占有することが知られている。その際 に、材料の電気的中性を保つために添加元素の周囲に 酸素空孔(Vo)が配置されることで、安定な構造が形 成される。酸素ポテンシャル勾配下において、Vo と 酸素が位置を交換しながら拡散することにより、YSZ は酸化物イオン伝導体として機能する。すなわち、Vo の拡散がイオン伝導の原子論的起源であり、イオン伝 導性を向上させるには Vo 拡散を制御することが鍵と なる。従って、拡散する Vo の濃度を増やす、また Vo 拡散のエネルギー障壁を下げることで、イオン伝導性 の向上が期待される。後述するように、これまでの研 究ではまさしく上記の2点を軸に展開されてきた。



図1 立方晶ジルコニアにおける原子構造

### 3. ドーピングによるジルコニアイオン伝導性の向上

2000年頃までは、ドーパント添加がジルコニアイ オン伝導性に与える影響に関して研究が盛んに行われ ており、添加元素や添加濃度の観点から議論されてき た<sup>3,4</sup>。中でもイットリア(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)は最も一般的に使わ れている添加物であり、本章では YSZ を対象に添加 濃度依存性について説明する。図2にY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加濃度 とイオン伝導率の関係を示す<sup>3</sup>。イオン伝導率はY<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の濃度に依存し、0~8mol%のY2O3添加においては Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度の上昇に伴いイオン伝導率が増加する。イ オン伝導率の最大値は8-10mol%の添加時に見られ るが、更にY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加するとイオン伝導率は減少に 転じる。このような濃度依存性の理由として、以下の ような理由が考えられている。Y2O3 濃度が 10mol% 以 下である場合、Y2O3濃度の上昇に伴い、イオン伝導キャ リアである Vo の濃度が上昇することでイオン伝導率 は上昇する。しかしながら、さらに Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加すると、 生成された Vo と Y イオンの欠陥対(会合)の形成が 促進され、Yに拘束された Voの割合が高くなり、自 由に拡散することができる Vo は減少する。結果とし てイオン伝導率は低下することとなる。

次に添加元素の影響について説明する。図3に異な る元素を添加したジルコニアのイオン伝導率を示す<sup>4</sup>。 まず添加濃度が一定の場合、添加元素種によってイオ ン伝導率が異なることが分かる。またすべての添加元 素において、Y添加と同様にイオン伝導率は添加濃度 に依存し、イオン伝導率の最大値を示す添加濃度が存 在し、その濃度も元素によって異なる。このような添 加元素による影響は、ドーパントのイオン半径に強く 依存することが報告されており、イオン伝導率の最大 値を示すドーパント濃度はドーパントイオン半径の増 加に伴って減少する。ここに示すドーパントの中で、



図2 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 添加濃度とイオン伝導率の相関性<sup>3</sup>



図3 異なる添加元素、添加濃度とイオン伝導率の相関性4

ScはZrと最もイオン半径が近いが、最大のイオン伝 導率が得られていることが分かる。Kilnerらはドーパ ントとホストのイオン半径ミスマッチによる弾性歪エ ネルギーや会合体の結合エネルギーなどを考慮し、上 記の要因について議論しており、詳細はそれらの文 献<sup>5</sup>をご参考いただきたい。

以上のようにドーパントの種類や濃度の制御により ジルコニアのイオン伝導率を制御することは可能であ るが、その特性を劇的に変えることは困難である。ま たさらに多様なドーパント種が検討されてはいるもの の、材料の安定性、機械強度やコストなどを考慮する と、現段階でもYが最も優れたドーパントであると考 えられている。

## 4. 薄膜化によるジルコニアイオン伝導性の向上

基板材料上に厚さ数 nm-数 100nm の薄膜や超格子 を作製することにより、基板からの応力の影響を利用 し、通常プロセスでは合成できない準安定な物質や、 従来バルクとは異なる物性を示す材料の作製が可能と なる。薄膜や人工超格子は半導体や電子デバイスの分 野において非常に重要な役割を果たしてきたが、イオ ニクスの分野では 2000 年以降に活発な研究がなされ るようになった。

2000年にSataらは分子線エピタキシー(MBE)法 を用いてCaF<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub>の人工超格子を作製し、全体の膜 厚を一定に、CaF<sub>2</sub>層とBaF<sub>2</sub>層の膜厚を系統的に変化 させることでCaF<sub>2</sub>-BaF<sub>2</sub>界面密度を変化させ、イオ ン伝導性への影響について検討した<sup>6</sup>。その結果、各 層の厚みの減少(界面密度の上昇)に伴いイオン伝導 性は劇的に増加し、バルクCaF<sub>2</sub>やBaF<sub>2</sub>よりも2-3桁以上高いイオン伝導率を示すことが明らかになっ た。これにより、異相界面を活用することで、イオン 伝導性を劇的に向上させることが可能であると示唆さ れた。

同様に、YSZ薄膜の研究も行われており、2005年 に Kosacki らから興味深い結果が報告された。彼らは パルスレーザー堆積(PLD)法を用いて、MgO 基板 上にエピタキシャル YSZ 薄膜を作製し、膜厚と面内 イオン伝導率について解析した<sup>7</sup>。図4に異なる厚み を有する薄膜における温度―イオン伝導率の相関性を 示す。膜厚が2μmから60nmにある場合、薄膜はバ ルク結晶 YSZ と同じイオン伝導率になるが、膜厚が 60nm 以下においてイオン伝導率が急激に上昇し、膜 厚の減少に伴いイオン伝導が増加することが分かっ た。さらに、Kosackiらは一連の試料を界面成分と薄 膜 YSZ 成分に分けて考慮し、異なる膜厚のデータに 対してフィッティングすることで界面イオン伝導率を 算出した。その結果、界面のイオン伝導率はバルク YSZ より3-4 桁早くなることが示唆された。このよ うな高イオン伝導薄膜の作製に関する報告は多数なさ れており、基板材料、作製方法や作製条件が異なるも のの、薄膜化することでバルク YSZ より1-3 桁高 いイオン伝導率が得られている。また余談になるが、 2008年にスペインのグループが ZrO<sub>2</sub>/SrTiO<sub>3</sub>の人工 超格子を作製し、バルク YSZ より8 桁高いイオン伝 導率を達成したとの報告があったが<sup>8</sup>、他グループで は実験的に再現できず、イオニクスの業界では論争に なっている。

上記のように薄膜化はイオン伝導性向上の重要なア プローチになるが、そのメカニズムについては長い間 議論が行われてきた。一般的に、薄膜は基板の拘束を



図4 異なる厚みを有する薄膜における温度-イオン伝導 率の相関性<sup>7</sup>

受けひずんだ状態になることから、格子ひずみがイ オン伝導に大きく影響するものと考えられる。しかし ながら、実際の薄膜の品質は基板材料や作製プロセス によって大きく異なり、薄膜の配向性、薄膜・基板界 面のミスフィット転位や膜中の貫通転位などイオン伝 導に影響を与えうる構造的要因が多いため、実験から 明確な結論を付けることは難しい<sup>10</sup>。そこで Kushima らは理論計算を用いてひずみの効果を検討した。彼ら は、まず第一原理計算を用いて、意図的に歪んだ YSZ を作製し、Nudged elastic band (NEB) 法により酸素 イオン拡散のエネルギー障壁を計算した<sup>11</sup>。その結果 引張応力下において、酸素拡散のエネルギー障壁が減 少し、酸素の拡散が容易になる結果が得られた。その 理由は以下のように説明される。まず、カチオン格子 間距離の増大に伴って、酸素の拡散空間が広がると同 時に、カチオンー酸素間の結合も弱くなり、酸素がよ り拡散しやすくなる。しかしながら引張応力が大きす ぎると、ジルコニアの構造が不安定となりその対称性 が崩れ、酸素はカチオンサイトに偏った構造となる。 その結果カチオンー酸素間の結合が逆に強くなり、拡 散がより困難となる。ひずみの効果をさらに検証する ため、KushimaらはKinetic Monte Carlo (KMC) を 用いてより大きい計算セルにて酸素拡散を評価した。 図5に引張ひずみとイオン伝導率の増加量の相関性を 示す。イオン伝導率の増加量は特定の引張ひずみにて 最大値を示しており、低温においてその効果がより顕 著になる。実際の材料において、図6に示すような大 きなひずみを与えることは困難であるが、引張ひずみ を与えることによりイオン伝導を促進することは確実 であると考えられる。すなわち、薄膜化することによ りひずんだ状態の YSZ が形成され、より顕著にイオ



図5 引張ひずみと相対的なイオン伝導率上昇の 相関性。D<sup>0</sup>0は400K,ひずみ=0の酸素拡 散率<sup>11</sup>

ン伝導性を向上させることが可能となる。

#### 5. 格子欠陥におけるイオン伝導

第3、4章におけるアプローチは、材料内部の微細 構造については考慮していないが、実際のセラミック ス焼結体や薄膜には大数の粒界や転位などナノスケー ルの格子欠陥が存在し、イオン伝導に大きな影響を与 えることが知られている。その一方、近年ナノ計測技 術の進展が目覚ましく、欠陥における構造や組成の原 子レベル直接観察が可能となり、欠陥の役割が解明さ れつつある。本章では YSZ 粒界と転位のイオン伝導 について紹介する。

#### [1] 転位におけるイオン伝導

転位とは1次元の線状欠陥であり(図6に模式図 を示す)、金属・無機材料中に普遍的に存在している。 金属中の転位においては、転位芯がパイプ状に連なっ ているため、転位線に沿う原子の自己拡散が速くなる こと(パイプ拡散)が一般的に知られている<sup>12</sup>。セラ ミックスの転位においてもこのような転位特有の現象 を利用することで、酸素イオン伝導の高速化が期待で きる。

筆者らのグループではこのようなパイプ拡散現象に 着目し、ジルコニア転位について検証を行った<sup>13,14</sup>。 図7aに実験の模式図を示す。本研究では、方位を制 御した単結晶YSZに対して、高温にて圧縮試験を行 うことでYSZの塑性変形を誘起し、転位線方位が揃っ た同じバーガスベクトルを有する転位を高密度に導入 した。図7bに示す圧縮試験後(ひずみ1%)の明視 野透過型電子顕微鏡(TEM)像からは、高密度の転 位(密度:8×10<sup>12</sup> m<sup>-2</sup>)が導入されている様子が分 かる。600℃において、この転位線に沿った方向のバ ルクのイオン伝導率を計測すると、塑性変形前に比べ イオン伝導が10%程度高くなっていることが分かっ た。一見するとこのイオン伝導率の変化は目立たない



図6 転位における原子構造



図7 a 単結晶 YSZ 高温圧縮試験の模式図。b 高温圧縮後の明視野 TEM 像<sup>13,14</sup>

が、試料中の刃状転位に着目し、また転位線周囲の半 径1nmまでの領域を転位1本が占める体積と定義し、 その領域あたりのイオン伝導率を算出すると、バルク と比較し3桁以上大きな値が得られた。すなわち、転 位は、酸素イオンの高速パスとなり、YSZのイオン伝 導率を劇的に高める可能性を示唆している。

しかしながら、転位線における拡散メカニズムは、 金属材料中の転位で提案されるパイプ拡散とは異な ると考えられる。Sunらは分子動力学シミュレーショ ン(MD)を用いて、ドーパント添加 CeO2(YSZ と 類似した構造)転位コアにおける酸素拡散の挙動を 計算した<sup>15</sup>。その結果、転位コアにおいて酸素の高速 拡散は起こらず、バルクと同様の拡散挙動を示すこと が示唆された。そこで転位イオン伝導の起源を解明 するため、筆者らは原子分解能走査透過型電子顕微 鏡(STEM)を用いて、YSZ 転位における原子構造を 解析することで、転位における酸素拡散促進メカニズ ムについて検討した<sup>16</sup>。図 8a に転位の高角度散乱暗 視野像(HAADF-STEM)を示す。この手法では原子 番号に依存した像強度が得られるので、図 8a におけ る明るいコントラストがカチオン原子カラムに対応す る。転位の上側に余剰半面が確認され、バーガスベク トルが 1/2a[110] であることが確認された。この像か ら転位周辺のひずみ分布を計算し、さらに図6に示す ようなひずみ―イオン伝導の相関関数に代入すること で、転位周辺のイオン伝導変化を計算した。その結果、 図8bに示すように、転位余剰半面の下側においてイ オン伝導が高くなることが分かった。この領域は引張 応力を受ける状態となっていることから、転位におけ る高速イオン伝導は転位コア周辺で形成されたひずみ 場に由来すると考えられる。

#### [2] 粒界におけるイオン伝導

焼結されたセラミックス材料は無数の結晶粒が集結 した多結晶体となっており、結晶粒同士間には粒界と 呼ばれる欠陥が存在する(図9a)。粒界は周期性の乱 れた原子構造を有しており(図9b)、材料の巨視的な 特性に決定的な役割を持つことも多い。YSZの場合、 粒界は酸素イオン伝導を阻害するものと一般的に認識 されている<sup>17</sup>。図10に交流インピーダンス法を用い て計測した多結晶 YSZ の典型的な Cole-Cole プロッ トの模式図を示す。この測定手法では、交流電圧を試



図8 a YSZ 転位における HAADF-STEM 像。b 転位におけるイオン伝導変化。
 スケール場はイオン伝導率の大きさに対応する<sup>16</sup>



図9 a 多結晶 YSZ における明視野 TEM 像。b YSZ 粒界における HAADF-STEM 像



図10 多結晶 YSZ における Cole-Cole プロット

料に印加し、周波数応答からインピーダンスを算出し ているため、粒界とバルクの抵抗は分離した円弧と なって現れる。その結果、粒界はバルクYSZよりイ オン伝導率が3-4桁低下することが報告されており、 多結晶YSZのイオン輸送性能向上において大きな課 題となっている。筆者らは原子分解能STEMと超高 感度エネルギー分散型X線分析(EDS)を用いて、粒 界イオン電導抵抗の原因について調査した<sup>18,19</sup>。図11 に粒界における HAADF-STEM 像と各元素の実空間 マッピングを示す。粒界において、Zrの濃度が減少し、 Yと酸素の濃度が上昇していることが確認された。粒 界における元素偏析挙動の詳細については参考文献<sup>19</sup> を参照していただきたいが、ここで挙げるべき重要な ポイントは、粒界において酸素の濃度が上昇すること により、イオン電導のキャリアである酸素空孔の濃度 が低下することである。すなわち、粒界における酸素 空孔の低下が高いイオン伝導抵抗の原因であると考え られる。

しかしながらその一方で、上記の理論と矛盾した報 告もある。Knoner らは二次イオン質量分析法 (SIMS)



図11 YSZ 単一粒界における EDS マッピングと強度プロファイル<sup>19</sup>

を用いてナノ結晶 YSZ における酸素拡散を計測した 結果、粒界密度の上昇に伴い酸素拡散が速くなってお り、粒界は酸素拡散を加速させるとの結論に至ってい る<sup>20</sup>。このような矛盾が生じる理由として、SIMS や インピーダンスでは粒界の平均的な効果のみ計測さ れるため、個々の粒界原子構造やイオン伝導の異方性 など微視的な要因が考慮されていないことが考えられ る。粒界は図 9b に示すように、バルクよりも乱れた 原子構造を有することから、酸素の拡散が速くなる可 能性は十分にあり得ると考えられる。今後は、粒界に おけるイオン伝導率と原子構造の相関性を根本的に解 明し、合理的な粒界エンジニアリングによる高イオン 伝導 YSZ の設計が必要になる。

## 6. まとめと今後の展望

本解説ではジルコニアのイオン伝導特性に関する研 究の歴史と現状について紹介した。ジルコニアのイオ ン伝導性は添加物の種類や濃度に依存するものの、薄 膜化することでイオン伝導率の大幅な向上が可能とな る。また高速なイオン輸送経路として、転位などの格 子欠陥は高いポテンシャルを示しており、材料中に存 在する格子欠陥を有効に活用することができれば、今 後さらなるイオン伝導性の向上が期待できる。

# 参考文献

- 江口 浩一,固体酸化物形燃料電池 (SOFC)の 開発と展望,シーエムシー出版,(2005)
- 2. Nernst, W., Z. Elektrochem, 6, 41 (1899)
- Fergus, J. W., Journal of Power Sources, 162 (1), 30-40 (2006)
- 4. Arachi, Y.; Sakai, H.; Yamamoto, O.; Takeda, Y.; Imanishai, N., *Solid State Ionics*, 121, 133 - 139 (1999)
- 5. Kilner, J. A., *Solid State Ionics*, 129, 13-23 (2000)
- Sata, N.; Eberman, K.; Eberl, K.; Maier, J., *Nature*, 408, 946-949 (2000)
- 7. Kosacki, I.; Rouleau, C.; Becher, P.; Bentley, J.;
  Lowndes, D., *Solid State Ionics*, 176 (13-14), 1319
  -1326 (2005)
- Garcia Barriocanal, J.; Rivera Calzada, A.; Varela, M.; Sefrioui, Z.; Iborra, E.; Leon, C.; Pennycook, S.; Santamaria, J., *Science*, 321, 676 -680 (2008)
- 9. Guo, X., Science, 324, 465a (2009)

- 10. Yildiz, B., MRS Bulletin, 39 (02), 147-156 (2014)
- Kushima, A.; Yildiz, B., *Journal of Materials Chemistry*, 20 (23), 4809-4819 (2010)
- Anderson, P.; Hirth, J. P.; Lothe, J., Theory of dislocations 3rd edition (Cambridge University Press) (2017)
- Otsuka, K.; Kuwabara, A.; Nakamura, A.; Yamamoto, T.; Matsunaga, K.; Ikuhara, Y., *Applied Physics Letters*, 82 (6), 877 (2003)
- Otsuka, K.; Matsunaga, K.; Nakamura, A.; Ii, S.; Kuwabara, A.; Yamamoto, T.; Ikuhara, Y., *Materials Transactions*, 45, 2042–2047 (2004)
- 15. Sun, L.; Marrocchelli, D.; Yildiz, B., *Nature communications*, 6, 6294 (2015)
- Feng, B.; Ishikawa, R.; Kumamoto, A.; Shibata, N.; Ikuhara, Y., *Nano letters*, 19 (3), 2162-2168 (2019)
- Guo, X.; Waser, R., *Progress in Materials Science*, 51 (2), 151-210 (2006)
- Feng, B.; Yokoi, T.; Kumamoto, A.; Yoshiya, M.; Ikuhara, Y.; Shibata, N., *Nature communications*, 7, 11079 (2016)
- Feng, B.; Lugg, N. R.; Kumamoto, A.; Ikuhara,
   Y.; Shibata, N., *ACS Nano*, 11 (11), 11376-11382 (2017)
- Knoner, G.; Reimann, K.; Rower, R.; Sodervall, U.; Schaefer, H., *Proceedings of the National Academy* of Sciences, 100, 3870-3873 (2003)