エネルギー機能材料の機能発現機構の解明と応用

名古屋大学 大学院工学研究科 エネルギー理工学専攻 エネルギー機能材料工学研究グループ

Energy-Related Materials Research Group, Department of Energy Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University

〒464-8603 名古屋市千種区不老町 教授 長崎正雅, 准教授 山田智明

TEL : 052-789-3607

FAX : 052-789-4691

URL : <http://enemat.nucl.nagoya-u.ac.jp>E-mail : t-nagasaki@energy.nagoya-u.ac.jp

1. 研究室の概要

名古屋大学工学研究科エネルギー理工学専攻のエネルギー機能材料工学研究グループでは、エネルギーと関係の深い無機機能材料を対象として、それらのセラミックス、単結晶、薄膜、ナノ構造をさまざまな手法で作製し、原子スケール・ナノスケールでの解析評価・計算を行うことで、機能の発現や劣化のメカニズムを探るとともに、得られた知見を生かした新奇機能材料の創製を目指しています。

2. メンバー構成

本研究室では、教員4名、博士後期課程3名、修士課程10名、学部4年生4名の総勢21名(図1)で研究に取り組んでいます。修士課程や博士後期課程には留学生在籍しているほか、海外(スイス、ニュージーランド、フランス、ロシア、アメリカ等)からの訪問研究者や短期研究生

図1 (a) 研究室のメンバー, (b) 実験室の様子, (c) 海外研究者によるセミナーの様子

を積極的に受け入れています。

また、世界各地で行われている最先端の研究に幅広く触れる機会を設けるために、第一線で活躍する海外研究者の英語でのセミナーの開催や、学生の国際会議への参加・発表も積極的に行っています。

3. 研究テーマ

本研究室の研究テーマ(図2)は、エネルギー変換材料のメカニズムの解明・応用と、材料の劣化現象メカニズムの解明に大きく分かれます。前者については「プロトン伝導体」「圧電体」「熱電材料」「蛍光体」を、後者については「スパッタリング現象」や「水素脆化現象」を対象に研究を行っています。これらのうち、ここでは以下のテーマについて紹介します。

- ・プロトン伝導性酸化物の構造と物性の解明
- ・圧電体のナノサイズ化によるドメイン構造の制御
- ・金属のスパッタリング現象の解明

3.1 プロトン伝導性酸化物の構造と物性の解明

$\text{BaCe}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-x/2}$, $\text{SrZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-x/2}$, $\text{Ce}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Sm}_y\text{O}_{2-x/2-y/2}$ 等の酸素欠損酸化物は、水蒸気あるいは水素を結晶中に取り込むことで、プロトン(水素イオン)伝導体となります。そのため燃料電池の電解質として注目されているほか、水素センサ、化学ポンプ等への応用も期待されています。

これらの物質の結晶中で水素がどこに存在しているかは、プロトン伝導の機構を理解する上で基本的な情報ですが、それを実験的に調べた例は最近までほとんどありませんでした。そこでわれわれは、重水蒸気を溶解させた $\text{BaSn}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ を試料として、中性子回折実験を行いました。結果をリートベルト法および最大エントロピー法で解析することにより、 $\text{BaSn}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.75}\text{-D}_2\text{O}$ 結晶中の原子核密度分布を明らかにしました(図3)。分布の広がり、結晶構造に乱れがあることを示しています。

エネルギー機能材料の機能発現機構の解明と応用

メカニズム

【エネルギー変換】プロトン伝導体、圧電体、熱電材料、蛍光体
 【劣化現象】スパッタリング、水素脆化

作製

- ・セラミックス
- ・単結晶
- ・薄膜、ナノ構造

解析評価

- ・電子、X線、中性子回折
- ・電気、電気機械特性
- ・発光、吸収

計算

- ・第一原理計算
- ・古典力場計算
- ・熱力学計算

図2 研究テーマ

図3 プロトン伝導体 $\text{BaSn}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.75}\text{-D}_2\text{O}$ の原子核密度分布

図4 (a) FIBで加工したPZTナノロッドと放射光X線回折実験、(b) サイズが異なるナノロッドのドメイン構造

3.2 圧電体のナノサイズ化によるドメイン構造の制御

中心対称性がないイオン結晶材料に応力を印加すると、材料表面に電荷が生じます。逆に材料に電場を印加すると、材料がひずみます。これを圧電効果と呼び、「機械エネルギー」と「電気エネルギー」の相互変換が可能であることから、振動や加速度を検知するセンサや、アクチュエータなどに使用されています。特に近年では、IoTセンサの自立電源として振動発電への応用が期待されています。

圧電体として最も広く利用されているチタン酸ジルコン酸鉛 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) は、その特性がドメイン構造(分極の向きの割合や配置)に大きく左右されることが知られています。これまで、材料の組成制御でドメイン構造を操作する試みが広く行われてきました。一方で、材料表面における分極と外界との静電的相互作用もドメイン構造に影響を及ぼすことが知られていましたが、研究例がほとんどありませんでした。そこでわれわれは、構造の異方性が大きな棒状の“ナノロッド”を対象に実験や理論計算を行っています。

これまでに、二つの方法で圧電体のナノロッドを作製しました。一つ目の方法は、サイズを正確に制御できる集束イオンビーム(FIB)を用いた方法です。まず、パルスレーザー堆積法で基板上にPZTの膜を作製し、次にFIB(愛知工業大学 生津研究室)で膜の一部をエッチングすることで、最小で幅200ナノメートルのロッドを切り出しました。これに高輝度な放射光X線(SPring-8 BL15XU)をレンズで集光することで、ナノロッド1本のX線回折測定に成功し、そのドメイン構造を明らかにすることができました(図4)。

図5 4 keV Ar^+ でスパッタしたNiの(a) 結晶方位マップ、(b) スパッタ収率マップ、(c) スパッタ収率の結晶方位依存性

二つ目の方法は、パルスレーザー堆積法を用いたナノロッドの大量合成です。高いガス圧力雰囲気を用いる独自の手法で、単結晶のナノロッドを基板上に大量に合成することに成功し、膜よりも高い圧電特性を達成しました。

3.3 金属のスパッタリング現象の解明

高エネルギーイオンを固体に照射すると、固体表面から原子がはじき出されます。この現象はスパッタリングと呼ばれ、薄膜作製や表面エッチングに広く利用されているほか、核融合炉における材料損耗の機構としても重要です。

スパッタ収率(入射イオン1個当たりにスパッタされるターゲット原子の数)は、ターゲットの結晶方位に依存することが古くから知られています。しかし、これまで結晶方位を網羅した測定結果はありませんでした。そこで、新しい方法—結晶方位解析装置と表面形状測定装置を用いて、多結晶の結晶粒ごとに結晶方位とスパッタ深さを測定する方法—を開発し、スパッタ収率の結晶方位依存性を調べました。図5(a)はNi試料の結晶方位マップ、(b)はスパッタ収率(深さ)マップで、結晶粒ごとにスパッタ収率が違うことが分かります。図5(c)は、図5(a)と(b)から求めた結晶方位とスパッタ収率の関係を逆極点図上に示したものです。さらに、理論計算やシミュレーションの結果と比較することで、金属のスパッタ収率の結晶方位依存性が、軸チャネリングおよび面チャネリングの確率の結晶方位依存性でほぼ決まっていることを明らかにしました。

4. おわりに

エネルギー発生・貯蔵・輸送・利用に関する現象や材料は非常に多岐にわたり、研究課題は無数にあると言っても過言ではありません。その中でわれわれのできることは限られていますが、応用を念頭に置きつつも、エネルギー機能材料の「機能」がなぜ発現・劣化するのかという基礎的な視点を大事に研究を進めていきたいと考えています。そうした研究を地道に続けていくことで、新たな応用の芽も生まれてくると信じています。