

令和 2 年 7 月 13 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K18232

研究課題名(和文) 強酸化性雰囲気におけるプロセッシングによるプロトン伝導性酸化物の粒界抵抗制御

研究課題名(英文) Controlling grain-boundary resistance of proton-conducting oxides by processing under oxidizing environments

研究代表者

三好 正悟 (MIYOSHI, Shogo)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・エネルギー・環境材料研究拠点・主任研究員

研究者番号：30398094

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：イオン伝導体における粒界抵抗の起源解明と低減手法開発を目的とし、リチウムイオン伝導性酸化物を対象としてセラミックス材料のプロセッシング圧力や酸素活量が粒界抵抗に及ぼす影響を検討した。その結果、粒界抵抗の起源として仮定した空間電荷機構の証明には至らなかったものの、異相などによらない内因的な粒界抵抗がプロセス条件により様々に変化することを見出し、その発現機構解明と低減手法提案に繋がる知見を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

イオン伝導体は燃料電池や二次電池などのエネルギー変換・貯蔵デバイスを始めとする様々な応用が期待されるが、その実用形態である多結晶材料においては粒子同士の界面におけるイオン輸送抵抗が問題となるケースが多い。本研究では、次世代電池材料として期待されるリチウムイオン伝導性酸化物を対象とし、この粒界抵抗に及ぼす多結晶材料の作製条件の影響を調べることによってその本質的要因を探るとともに、粒界抵抗の低減手法の開発につながる知見を得た。

研究成果の概要(英文)：In order to understand the origin of grain-boundary resistance of ion-conducting ceramics, studied was the influence of processing parameters such as pressure and oxygen activity on the grain-boundary resistance. It was found that the grain-boundary resistance, which is ascribed to the nature intrinsic to respective substance rather than extrinsic causes such as impurity and phase-segregation, depends variously on processing conditions. While the decisive conclusions has not been reached with respect to the fundamental origin of the intrinsic grain-boundary resistance, the knowledge on the process-dependent grain-boundary resistance will contribute to the understanding and controlling of the grain-boundary resistance.

研究分野：固体イオニクス

キーワード：リチウムイオン伝導 セラミックス 粒界抵抗 空間電荷層 全固体電池

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

プロトン伝導性酸化物は、水や水素が結晶格子中に溶解し、伝導キャリアとしてのプロトンを生成して高いプロトン伝導性を示す物質である。600°C程度の比較的高い温度においてもプロトンを保持する酸化物も存在し、高分子系のプロトン伝導体と比較すると高温型のプロトン伝導体と位置付けられる。これらのプロトン伝導性酸化物は、その特徴を活かして次世代型固体酸化物型燃料電池 (SOFC) の電解質材料や、水素分離膜・膜型反応器などへの応用が期待されている。例えば、現在実用段階にある SOFC の酸素イオン伝導性電解質をプロトン伝導体に置き換えると、SOFC の特徴である炭化水素燃料の内部改質反応が燃料極から電解質へと水素を引き抜く反応により有利に進行する (改質反応の促進・低温化)、空気極におけるプロトンと酸素分子の直接反応により電極反応速度が向上する (電極過電圧の低減) など、様々な可能性が期待される。

これまでに多くのプロトン伝導性酸化物が報告されているが、これらの多結晶材料におけるプロトン伝導度は十分に高くはない。結晶粒内 (バルク) におけるプロトン移動の活性化エネルギーは概ね 0.5eV 前後の低い値であり [1]、類似の応用が期待される酸素イオン伝導体における伝導の活性化エネルギーが 1eV 程度である [2] こととの比較から、より低温 (具体的には 400-600°C 程度の中低温領域) におけるプロトン伝導の優位性が期待されてきた。実際、代表的なプロトン伝導性酸化物である Ba(Zr,Y)O₃ のバルクにおけるプロトン伝導度は 500°C 以下において CeO₂ 系蛍石型酸化物の酸素イオン伝導度を上回る [2]。しかし、多結晶材料におけるプロトン伝導度は粒界における抵抗に著しく制限されるため、バルクにおける伝導度より 1 桁以上低いことが珍しくない [3]。研究代表者がプロトン高濃度化により伝導度向上を図った新規ペロブスカイト酸化物 BaScO₂(OH) においても、大きな粒界抵抗のために飛躍的な伝導度向上は達成されなかった [4]。このためプロトン伝導性酸化物の SOFC などへの応用展開はほとんど進んでいない。プロトン伝導性酸化物の特徴を最大限に活かして次世代のシステムへと応用するためには、粒界抵抗を低減して多結晶材料におけるプロトン伝導度を向上させることが不可欠である。

近年、粒界抵抗が粒界近傍に形成されるプロトンの欠乏層に由来することが明らかとなってきた [5]。バルクにおけるプロトン濃度はプロトン溶解反応の擬化学平衡により規定される。一方、厚さ数原子間距離とされる粒界の中心 (コア) には局所的な電荷中性条件から逸脱した何らかの固定正電荷が存在し、これを補償するために粒界近傍においては正電荷をもつ欠陥であるプロトンの濃度がバルクと比較して低下する。すなわち粒界近傍にプロトンの欠乏層が生じるため、粒界近傍の伝導度が低下する (粒界抵抗)。これは半導体工学における半導体/金属接触界面などのキャリア欠乏層と同様に理解され、ZrO₂ 系酸化物などの酸素イオン伝導における粒界抵抗にも適用されている [6]。このメカニズムに基づくと、粒界コア正電荷を低減または緩和することにより、粒界近傍におけるプロトンの欠乏を抑制して粒界抵抗を低減することが可能である。

最近の TEM 観察や第一原理計算の結果から、粒界コア正電荷の実体が、正の相対電荷をもつ酸素イオン空孔の粒界コアにおける不可逆な集積として理解されることが提案されている [7]。すなわち、バルクにおける周期的な結晶構造が終端される結晶粒界コアにおいて、相対的に酸素イオン空孔濃度が上昇した構造となり、バルクに対して正の電荷を生じる。

以上の背景から、多結晶材料のプロセッシング (焼結等) における酸素活量を極度に上げることによって粒界コアにおける酸素イオン空孔の不可逆な集積、すなわち粒界コア正電荷を低減できる可能性があるとして着想した。粒界コアにおける高い酸素イオン空孔濃度は、空孔生成エネルギーがバルクと比較して負に大きいことを意味し、その差は 1eV 程度のスケールである [7]。例えばプロセッシング温度として 1000K における酸素イオン空孔生成の欠陥平衡を考えると、-1eV の空孔生成エネルギーの差は平衡定数にして約 4 桁の上昇に相当する。一方、酸素イオン空孔濃度は酸素活量に対して -1/2 乗の依存性を示すため、酸素活量を 8 桁上昇させれば粒界コアにおける過剰な空孔生成エネルギーを相殺出来ることになり、これは単純な高压ではなく化学・物理的な方法を併用すれば到達可能な高酸素活量であると推定した。

2. 研究の目的

本研究では Ba(Zr,Y)O₃ などのプロトン伝導性酸化物を対象とし、プロセッシング時の強酸化性雰囲気 が粒界抵抗に及ぼす影響を明らかにし、粒界抵抗が低減された多結晶材料を実現することを目的とした。具体的には、強酸化性雰囲気におけるプロセッシング手法により作製する試料のプロトン伝導特性を評価し、粒界抵抗の低減効果を明らかにする。更に、粒界およびその近傍の化学状態や構造を評価し、粒界抵抗低減のメカニズムを検証する。

3. 研究の方法

Ba(Zr,Y)O₃ 系プロトン伝導性酸化物を主な対象として、強酸化性雰囲気におけるプロセッシングが多結晶材料の粒界抵抗に及ぼす影響を明らかにするため、試料粉末を酸化剤とともに容器に封入して加圧・昇温する超高压焼成実験によりセラミックス試料を作製するとともに、通常焼結により作製したセラミックス試料を熱間等方加圧処理した試料を用意し、これらのイオン伝導特性や粒界構造の評価を行った。なお、研究期間初年度に研究代表者が研究機関を異動したことに伴い、対象とする材料系を粒界抵抗の発現に同様のメカニズムが働いていると推測されるリチウムイオン伝導性酸化物に切り替えて研究を遂行した。具体的にはペロブスカイト型酸化物 (Li,La)TiO₃ (LLT) を主な対象とし、以下の方法により研究を行った。

超高压焼成実験においては、LLT 粉末を試料容器となる Au カプセルに封入し、ベルト型高温高压装置を用いて加圧(約 5GPa)・昇温して焼結体を作製した。LLT 粉末のみで焼成した試料に加え、酸化剤を併せて Au カプセルに封入して酸化性雰囲気中で焼成を行った試料を作製した。

熱間等方加圧を用いる方法においては、通常の電気炉焼成で得られる焼結体に対し、Ar および O₂ 含有 Ar 雰囲気中で気体を媒体として加圧(最大 200MPa 程度)・昇温して試料を得た。

これらの強酸化性雰囲気におけるプロセッシングにより得られた試料および通常焼成したセラミックス試料に対し、交流法によるイオン伝導度およびその温度依存性を評価するとともに、XRD による結晶相の確認、SEM 観察による粒径評価、(S)TEM による粒界構造の観察などの分析を行った。

4. 研究成果

まず、通常の焼成方法により得られる LLT 焼結体のイオン伝導性の確認を行った。その結果、1100 における焼成によってほぼ緻密な焼結体を得られ、インピーダンス測定により評価したバルク(粒内)のイオン伝導度は $1 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ 程度であり、既報[8]と整合することを確認した。一方、粒界のイオン伝導度はバルクの 1/100 程度の値が複数の試料に対して安定して観測され、これらをベンチマークとしてバルク・粒界のイオン伝導度に及ぼすプロセッシング方法の効果を評価することとした。

ベルト型高温高压装置を用いた超高压焼成実験については、当初の条件では得られる焼結体に多くのクラックが入ること、試料と容器の間で固相関反応が認められ第二相が生成することが明らかとなり、これらを解消するための試料容器や保持温度・圧力、および温度・圧力の昇降速度などの条件最適化を行った。その結果、目的相(LLT)のほぼ単一相から構成され、イオン伝導性の評価に用いることが可能なサイズの緻密な焼結体を得ることが可能となった。

この超高压焼成実験において酸化剤を共存させて焼成した試料では、800 程度の焼成によっても相対密度が 90%を超える緻密体を得ることが出来たが、そのイオン伝導性は著しく低かった。特に粒界の伝導度が極めて低く、上記のベンチマークと比較すると 5 桁以上もの低下が観測された。粒界による抵抗が巨大であるために正確な評価が出来ていない可能性もあるが、この試料ではバルク伝導度についても 1 桁程度の低下がみられている。超高压焼成実験における焼成温度を上昇させることにより主に粒界伝導度が改善したが、ベンチマーク試料の焼成温度である 1100 で超高压焼成した試料においても粒界伝導度はベンチマークの 1/1000 程度に止まった。また、超高压焼成により得られた焼結体を大気中においてポストアニールすることによっても粒界伝導度が改善したが、ベンチマーク試料の焼成温度である 1100 におけるポストアニールによっても通常焼成試料の粒界伝導度に到達することは無かった。

超高压焼成により得られたこれらの焼結体の巨視的な結晶構造は、超高压焼成における温度条件に依らず LLT において標準的に観測される正方晶であることを確認している。従って、このような巨大な粒界抵抗は超高压プロセス特有の原因によりもたらされていると考えられる。通常の焼成では緻密化の進行には最低でも 1000 程度の温度が必要であり、超高压焼成で緻密体を得られる 800 程度では構成イオンの拡散能は極めて低いはずであることを考えると、超高压焼成における緻密化においては圧縮による粒子の破碎と空隙の充填が大きく寄与していると考えられる。すなわち上記の実験結果は、粒子の破碎により生成した表面同士の接合が不十分である、または本質的に高抵抗であることを意味している。したがって、本研究課題の対象とする良好に焼結された粒界における、空間電荷効果によるキャリア欠乏現象を起源と仮定したイオン伝導抵抗の検討に対しては超高压焼成により得られる試料は不適切であることが明らかになった。一方で、本実験により観測された現象は、高温焼成により粒子界面がイオン伝導性を獲得する過程を理解するために重要であると考えられ、この結果により着想を得た新たな研究課題を基盤研究(C)により遂行している。

熱間等方加圧では気体を圧力媒体としているため、試料の開気孔には作用しないが、閉気孔に対しては圧力が作用し、その消滅および付随する密度向上が期待される。本研究においても通常焼結により得られた相対密度 90%以上の焼結体に対して処理を行うことにより、1-2%程度の相対密度向上が観測された。これに伴い、閉気孔による光散乱が低減されるために透光性がわずかではあるが向上した。熱間等方加圧処理を行った試料のイオン伝導度について、バルク伝導度は変化しない一方で、粒界伝導度は確実に向上することが明らかになった。粒界伝導度の向上の程度は条件によるが、最大で 2 倍以上の向上が観測された。相対密度(充填率)の向上は伝導度に影響する可能性があるものの、1-2%程度の相対密度向上はほぼ影響がないと考えられ、実際にバルク伝導度は変化していないことから、熱間等方加圧による効果において相対密度向上の寄与はほぼ無視できると考えられる。一方、サーマルエッチングを施した試料の SEM 観察結果から、熱間等方加圧によって粒子径が大きくなっていることが確認された。本研究で評価している粒界伝導度は粒界 1 枚あたりの特性と粒界の存在頻度(粒径に依存)の双方に依存するため、熱間等方加圧の効果を評価するうえでは粒子径の変化を考慮する必要がある。上記により評価した粒子径の情報を用いて粒界 1 枚あたりの面積抵抗率を求めたところ、熱間等方加圧処理した試料の粒界面積抵抗率は明らかに通常焼結試料より低減されていることが明らかとなった。

熱間等方加圧処理により粒子径が大きくなることは、この処理において粒界が更新されることを意味する。したがって、通常焼結により得られる試料とは異なる、高压条件において形成される粒界構造が高いイオン伝導度を有していると考えられる。この起源を検討するため、通常焼

結晶試料と熱間等方加圧処理試料について FIB により薄片を作製して STEM および EDS による分析を行った。いずれに試料においても粒界における異相の生成や不純物の堆積などは確認されず、本研究において仮定する空間電荷効果を起源とした粒界抵抗の発現と矛盾しない。一方、通常焼結試料と熱間等方加圧処理試料の比較においては有意な相違は確認できなかった。上述のように、粒界面積抵抗率の相違は 2 倍以下であるため、粒界構造の本質的な相違が検出可能であるほど大きくなかった可能性がある。伝導度向上の目的のうえでも、熱間等方加圧による効果をさらに大きく発現させることが望まれるが、当該の処理装置では圧力媒体である気体の熱膨張を利用して加圧を達成しているため、降温過程において必然的に圧力が低下する。このため、一旦形成された高圧下における粒界構造が降温過程において緩和されることが考えられ、当該装置によって圧力による大きな効果を与えることは原理的に困難であると考察される。しかしながら、高圧力条件における粒界の構成により粒界伝導度が向上することは明らかであり、粒界抵抗低減技術の開発に資する重要な知見が得られた。

以上のように本研究では、イオン伝導体における粒界抵抗の起源解明と低減手法開発を目的とし、リチウムイオン伝導性酸化物を対象として検討を行ってきた。その結果、粒界抵抗の起源として仮定した空間電荷機構の証明には至らなかったものの、異相などによらない内因的な粒界抵抗が熱処理により様々に変化することを見出し、発現機構解明へと繋がる知見を得た。

参考文献

- [1] Nowick and Vaysleyb, Solid State Ionics 97 (1997) 17.
- [2] Kreuer et al., Solid State Ionics 145 (2001) 295.
- [3] Iguchi et al., Solid State Ionics 177 (2006) 2381.
- [4] Cervera et al., Chem. Mater. 25 (2013) 1483.
- [5] Kjøseth et al., Solid State Ionics 181 (2010) 268.
- [6] Guo et al., Prog. Mater. Sci. 51 (2006) 151.
- [7] De Souza, Phys. Chem. Chem. Phys. 11 (2009) 9939.
- [8] Stramare et al., Chem. Mater. 15 (2003) 3974.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yajima T., Oike G., Yamaguchi S., Miyoshi S., Nishimura T., Toriumi A.	4. 巻 8
2. 論文標題 Hydrogenation of the wide-gap oxide semiconductor as a room-temperature and 3D-compatible electron doping technique	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 115133 ~ 115133
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5055302	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 三好正悟
2. 発表標題 緻密および多孔(La,Sr)CoO ₃ におけるSr偏析
3. 学会等名 第14回固体イオニクスセミナー
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----