

令和 2 年 6 月 30 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K19186

研究課題名(和文) 高圧環境を利用した欠損構造安定化の試みと機能開拓

研究課題名(英文) Functional development by trying a defect-structure stabilization utilizing high-pressure environments

研究代表者

宮川 仁 (MIYAKAWA, Masashi)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主任研究員

研究者番号：40552667

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：タングステン酸複酸化物を対象に、酸素欠損を多く含んだペロブスカイト型化合物の探索を、高圧プロセスを用いて行った。結果、ダブルペロブスカイト型構造の物質と新規結晶構造をとる高圧相の物質を見出した。また全電気伝導度の温度依存性を測定し、格子定数が大きいほど、高い導電性を示すこと、更には、低温領域(500)において、YSZと同程度の導電性を示す物質があることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高い酸素イオン伝導のためには、酸素空孔を導入し、酸素イオンが移れる空サイトを用意する必要があるが、陰イオン数の減少は、必然、電荷中性条件を満たすために陽イオンの価数を減らすことに繋がり、同時に構造の低配位化を促し易い。本研究成果では、高配位化を促す高圧合成プロセスを利用することで、元の結晶構造を維持しつつ、置換ドーピングによる酸素欠損が導入できると、物質探索におけるアプローチの1つとして、高圧環境を利用したアプローチが有用である、と示せたことに学術的意義があると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Exploration of a new compound with perovskite-type structure containing abundant oxygen deficiency was carried out in tungsten complex oxides by using a high-pressure process. As a result, materials with double perovskite-type, and high-pressure phase with new structure were found in this study. From the results of the temperature dependences of the total electrical conductivities, conductivities in the observed materials were increased with increasing the lattice constants. Moreover, in the lower temperature region (500), there were substances which exhibited the same level of conductivity as YSZ.

研究分野：高圧合成

キーワード：高圧プロセス 高温電気伝導度 イオン伝導体

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

物質の新しい機能を見つけるには、それに応じた計測システムを組み、測定・評価を行えばよいが、新しい機能を発現させるためには、その物質になにがしかの細工を施す必要がある。高压合成プロセスはその名の通り、ダイヤモンドに代表される高压相(高密度相)を高压下で合成する手法である。このため高压合成プロセスを利用した物質探索は、組成と温度という合成パラメータに、さらに圧力というパラメータを加えることで、たとえ常圧相で同じ組成式から成る物質であったとしても、結晶構造が異なる新規物質が得られる、と期待のもと、利用されてきた。実際、液体窒素温度より高い超伝導転移温度を示す銅系超伝導体が発表された時代、高压合成プロセスを用い、常圧合成では得られない新規銅酸化物が多く見出されている。このような高压合成プロセスによる物質探索の歴史的背景から、高压による高配位構造の安定化を念頭に置いた新物質探索が高压合成を利用する主たる動機になっていた、と推測する。

これまで高压合成プロセスに携わってきた過程において、高压下での構造安定性を理論計算により検証したとき、単純には体積が小さい物質が高压下ではエネルギー的に安定であるが、高压合成で用いる圧力(< 20 GPa)では、まだ結晶中に隙間が存在しえる、と再認識したことがあった。つまり、結晶学的サイトが原子によって 100%占有されている必要は必ずしもないため、高配位構造でありながら、欠損を含む物質の合成にも高压合成プロセスが利用できるのではないかと思い至った。

圧力効果を考えると、物質に外部より圧力印加することは、物質を構成する原子・イオン間の距離を縮めることに相当する。例えば酸化物では、酸素イオンが陽イオンに比べ大きいことが多く、全イオンが占める体積の 90%以上が酸素イオンにより占められる。従い、酸化物に高い圧力をかけた時、占有体積が大きい酸素イオンが優先的に圧縮され、陽イオンは相対的に大きくなり、より多くの酸素イオンが陽イオンに配位した高配位構造が安定化される。この解釈から、高压合成を利用した物質探索では、高配位構造 = 高密度構造の探索である、と意識を囚われる。しかし単位胞当たりの体積が減少することが物質における圧力効果の本質であり、必ずしも全ての結晶学的原子位置が、構成元素により占有される必要はないのではないか? という動機が本研究を進める発端である。

2. 研究の目的

高い酸素イオン伝導性を示す酸化物は、蛍石型構造、ペロブスカイト型構造、Mayenite 型構造、アパタイト型構造の 4 つに大別される。ペロブスカイト型構造をとる LaGaO_3 は、陽イオンの置換ドーピングにより組成を改変することで、高い酸素イオン伝導性が発現されることから、燃料電池分野への応用を目指した多くの研究がなされている。高濃度の酸素欠損を導入するためには、できるだけ多くの陽イオンを、価数のより低い陽イオン(3+ 2+等)に置換することが求められる。然しながら、高濃度の陽イオンの価数を減少させることは、陽イオンに配位する酸素イオン数が減少し、配位数の低下を促すため、母物質の構造を維持することが困難になることが推測される。そのため複雑な置換ドーピングを施すことで、母物質の結晶構造を維持しつつ、高いイオン伝導性が実現されていると考えられる。そこで、このプロセス的な問題に対し、高压合成プロセスの利点 - 高配位構造が安定化され易い - を利用することで、酸素欠損を多く含んだペロブスカイト型化合物の創製を通して、高酸素イオン伝導体の探索を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

背景・目的で記載した観点から、常圧合成では得られないであろう物質を探索するために、本研究では高压環境を利用した。一連の高压合成実験では、NIMS に設置されている FB30H ベルト型高压発生装置を利用し行った。原材料の調整は、高純度 Ar 雰囲気グローブボックス内で秤量・混合を行い、水分や二酸化炭素等の原料への吸着の影響を少なくした。混合した粉末はそのままグローブボックス内で Au/Pt カプセルに閉じ込み、高压セルへ組み込んだ。合成条件となる圧力・温度は、0.5~7.5 GPa、700~1400 の範囲で合成条件を振った。得られた試料の構造は、粉末 X 線回折測定、及び単結晶構造解析で決定した。電気特性評価は交流インピーダンス法を用い、2 端子法、空气中、300 ~ 600 の温度範囲で行った。

4. 研究成果

(1) 常圧下で準安定構造(高压相)のイオン伝導体としての可能性検証

世の中の知られている酸素イオン伝導体は、目的の節で記したように、結晶構造はおおよそ 4 つの構造の何れかに当てはまる。より良い酸素イオン伝導体を見つけるために、その範疇には当てはまらない物質を探索することを試みた。

高压プロセスを用いた場合、得られる物質の中には、高压下では安定な構造であり、常圧下でも回収可能であるが、常圧下では準安定な構造である物質が存在する。そのような高压相を凍結した物質は、常圧下では準安定であるが故に、構成イオンが動き易いことが予測される。つまり、温度などの外熱を与えることで、構成イオンが動くことに起因したイオン伝導体としての機能が発現される、と期待できる。もちろん、準安定構造であるが故に実用には不向きだが、このアプローチから蛍石型やペロブスカイト型とは異なる新しいイオン伝導体のホスト構造の発見に繋がることを期待し、高压プロセスを用いて、 $\text{Ca}_2\text{NaWO}_{5.5}$ の周辺物質の探索を行った。

まず酸素欠損が生じない Na 無しの組成 (Ca_3WO_6) を仕込み組成とし、圧力 5.0 GPa、温度 900-1200 の温度範囲にて探索を行ったが、既知物質であるダブルペロブスカイト型構造の Ca_2CaWO_6 のみしか生成が確認できず、未知の回折ピークは XRD パターンからは観測されず、新規な未知相の合成には至らなかった。次に、酸素欠損を導入するために、Ca イオンを Na イオンで置換ドーピングすることを試みた。 $\text{Ca}_{3-x}\text{Na}_x\text{WO}_{6-x/2}$ の仕込み組成での高压合成を 5 GPa、1000 で行った。

XRD 測定から、Na の仕込み量が増加するにつれ、 32° 付近に新たに生じた回折ピークの強度が増加することが観測され、 $x=0.5$ 付近において、 Ca_2CaWO_6 とは異なる XRD プロファイルが得られることがわかった。また合成圧力・温度の条件を振った結果、圧力 2~6 GPa の範囲内では、生成しないことが確認され、常圧下では準安定な高压相であることが示唆された。そこで、 $x=0.5$ の試料の単結晶構造解析を行った結果、単斜晶系の結晶構造をとる新物質であることがわかり、構造解析結果を基に計算した XRD パターンは、実験で得られたパターンと類似していることも確認された(図 1)。しかしながら未解決点もあり、構造解析結果から得られた組成から形式価数を当てはめ、電荷を計算するとゼロにはならず、電荷中性条件が満たされていない。

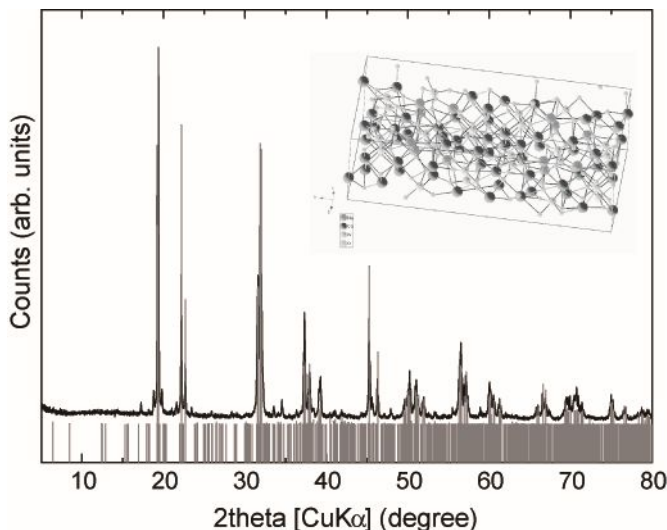


図1 粉末X線回折パターンと単結晶構造解析により得られた結晶構造図

異なる試料を用いて再測定及び構造解析を行ったがいずれの実験においても、電荷中性条件を満たす結果は得られなかった。EPMA による組成分析を行った結果は、ほぼ仕込み組成を反映した結果となった。以上、構造解析結果の精度を上げる必要があるが、得られた解析結果は、概ね作製した高压相の構造を反映していると考え、目的である電気伝導性が実際にどうであるか評価した。

試料の全電気伝導度の温度依存性を測定した結果(図 2)、300~500 の温度領域では、YSZ と同程度の電気伝導性を示すことがわかった。物質探索の起点としたダブルペロブスカイト型構造をとる Ca_2CaWO_6 は酸素欠損がほぼなく、電気伝導度も $\sim 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ @500 と低いが、その構造に Na の置換ドーピングにより、酸素欠損を導入することで $\sim 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ @500 と、3桁ほど電気伝導性が向上する。今回見出した物質は、昇温過程において、更に一桁程高い伝導度 $\sim 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ @500 を示し、降温過程では一桁程低い伝導度が観測され、その後、回収した試料が常圧相に変わっていることがわかった。DSC 曲線からも昇温による構造変化を示唆する結果が得られ、この電気伝導度の温度変化が高压相から常圧相への構造変化に起因すると考えられる。電気伝導度の温度依存性から見積もられた活性化エネルギーは $\sim 1.1 \text{ eV}$ と酸素イオン伝導による活性化エネルギーに近く、かつ本物質系では、酸素欠損を導入することにより電気伝導度が増加することから、酸素イオンの拡散により伝導性が生じていると推測される。

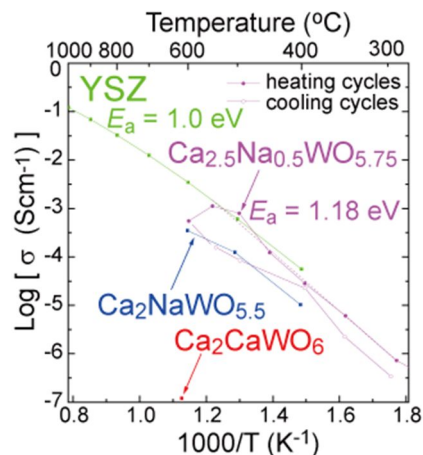


図2 全電気伝導度の温度依存性

以上の結果から、高压プロセスを用い、常圧下では準安定な構造である高压相を凍結することで物質探索を行うアプローチにより、高い酸素イオン伝導体のプロトタイプとなる結晶構造を新たに見出すことができる可能性を示せたのではないかと考える。

(2) ペロブスカイト型構造の類縁構造をもつタンゲステン複酸化物の探索

これまでダブルペロブスカイト型構造をとる WO_3 系複酸化物 ($\text{AE}_2\text{NaWO}_{5.5}$, AE=Ca, Sr, and Ba) において、低温領域 (500) で YSZ と同等以上の全電気伝導度を示す物質を見出してきた。その結果は、格子定数が大きな物質ほど、高い電気伝導性を示す傾向があることであった。そこで、Na をより大きなイオン半径を持つ K に変えた系において、物質探索を行えば、より高い伝導性の物質を得ることができるのではないかと考え、研究を行った。

仕込み組成を $\text{Sr}_2\text{KWO}_{5.5}$ とし、5.0 GPa、700~1300 で高温高压合成を行い、回収した試料を粉末 X 線回折により評価を行った。結果、1300 まで温度を上げることにより 20° 後半付近に弱い不純物ピークが認められたが、 $\text{Sr}_2\text{NaWO}_{5.5}$ と類似した XRD パターンを得ることに成功した。観

測された全てのピークが立方晶系で指数付けが可能であり、単相の試料が得られていることが示唆されたため、単結晶構造解析を試みた結果、 $\text{Sr}_2\text{NaWO}_{5.5}$ と同様にダブルペロブスカイト型構造であることがわかった。同様な合成実験をアルカリ土類金属元素が、CaとBaの物質に対しても行うことで、一連の物質合成($\text{AE}_2\text{KWO}_{5.5}$, $\text{AE}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)に成功した。またXRD測定結果から、CaからBaへと、イオンのサイズが大きくなるほど、格子定数が大きいことが確認された。

得られた試料の全電気伝導度の温度依存性を評価した結果(図3)、期待した通り、 $\text{AE}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ と格子定数が増加するにつれ、 $\sim 3 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}@500$ 、 $\sim 3 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}@500$ 、 $\sim 4 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}@500$ 、と桁でその電気伝導性も大きくなり、YSZと同等以上の伝導性を示すことがわかった。またいずれの試料における電気伝導度の活性化エネルギーが1.0 eV前後と、酸素イオン伝導の活性化エネルギーに近いことから、これら試料の伝導性は、酸素イオンが拡散することによると考えられる。

一連の試料における伝導性と結晶構造との相関から、格子定数が大きいことに加え、トレランスファクターが1に近いほど、高い伝導性を示す傾向が見られた。つまり、歪みが少ない格子定数の大きいダブルペロブスカイト型構造の物質ほど、高い伝導性が得られると推察される。つまり、各構成イオンのサイズを最適に選択することで、より高い伝導性を示す物質が合成できる可能性が今後の展望として示唆された。

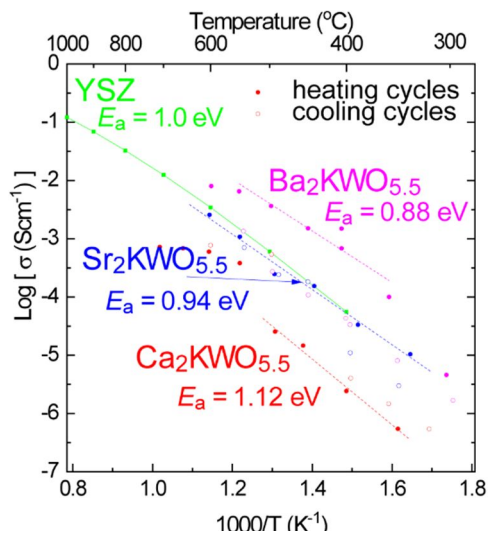


図3 全電気伝導度の温度依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 宮川仁, 小林清, 松下能孝, 山浦一成, 谷口尚
2. 発表標題 タングステン複酸化物の高圧合成とその電気特性評価II
3. 学会等名 第60回高圧討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮川 仁
2. 発表標題 ベルト型高圧装置を用いた機能性酸化物の合成
3. 学会等名 五セラミックス研究機関合同講演会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮川仁, 小林清, 松下能孝, 山浦一成, 谷口尚
2. 発表標題 Ca _{3-x} Na _x WO _{6-x/2} の高圧合成とその構造・電気伝導性評価
3. 学会等名 第59回高圧討論会
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
---------------------------	-----------------------	----