

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 23 日現在

機関番号：13903

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23686095

研究課題名(和文) 圧子圧入による GPa 級高圧インピーダンス測定法の確立と新規ガラス電解質の開発

研究課題名(英文) High-pressure (GPa) impedance measurements based on an indentation-induced local stress field and development of a new glass electrolyte

研究代表者

大幸 裕介 (Daiko, Yusuke)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：70514404

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,100,000 円、(間接経費) 3,930,000 円

研究成果の概要(和文)：球形圧子の圧子圧入時に圧子先端近傍に局所的に発生する高圧場を利用した、新しい高圧インピーダンス測定法について検討した。材料の弾性率など力学パラメータを決定すると同時に、導電率測定より活性化体積を算出した。圧子直下の局所域にのみ高圧場が発生するため、静水圧条件下で得られる V 値より過大評価する傾向が見られたものの、有限要素法などを取り入れて応力分布を加味することで、より精度の高い V 値の算出が可能であると考えられる。また、ダイヤモンドアンビルセルなどを用いた場合には測定雰囲気を任意に変化させることは難しいが、本手法では例えば水素分圧などを変化させて弾性率や活性化体積を評価することも可能である。

研究成果の概要(英文)：Electrical measurements of conducting and dielectric materials under high pressures (in the order of GPa) reveal important information regarding orbital overlaps, electronic states, changes in transition temperatures, and activation volumes. In this study, we demonstrate a new method for high-pressure impedance measurements, up to ~ 4 GPa, utilizing an indentation-induced local stress field. The current system does not require any pressure mediums or pressure calibrations. The ΔV for O^{2-} ion conduction in 10 mol% Y2O3-doped zirconia at 500°C was estimated to be $3.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. ΔV increased with increasing temperatures from 500 to 600°C. The technique also allows the concurrent determination of the effective elastic modulus by fitting the experimental data obtained from the indentation load-depth profile curves with the Hertzian elastic model. The experimental values were consistent with the theoretical values.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 無機材料・物性

キーワード：圧子圧入法 高圧インピーダンス アンビルセル 活性化体積 燃料電池 ガラス

1. 研究開始当初の背景

高いプロトン伝導性を示す電解質は、燃料電池や電気二重層キャパシタ、センサなどへの応用が可能であることから、盛んに研究が進められている。家庭用および車載用など小規模発電用途には、現在のところ、高分子膜が用いられている。しかしこの膜を用いた電池は動作温度が 80°C 前後と低いために、発電効率は 35% 前後と低い。燃料電池の高効率化・低コスト化には、300~500°C 程度の温度域で電池を稼働させることが有効であるが、当該温度域で高プロトン伝導性と熱的・化学的耐久性を兼ね備えた電解質はこれまでに開発されていない。

申請者は、スピノーダル分相と混合アルカリ効果を利用することで、250~600°C の温度域でプロトンのみが伝導する新しいガラス電解質を作製した(図 1 G. C)。燃料電池評価において、500°C での開回路電圧と出力はそれぞれ 1.1 V および 0.2 mW/cm² であった。重要な点として、ガラス作製直後のプロトン濃度は極めて低いが、燃料電池(水素)雰囲気電極間に電気化学ポテンシャル勾配がかかると、電極上で水素から解離したプロトンがガラス中に導入されることを赤外分光法により定性的に明らかにした(図 2)。

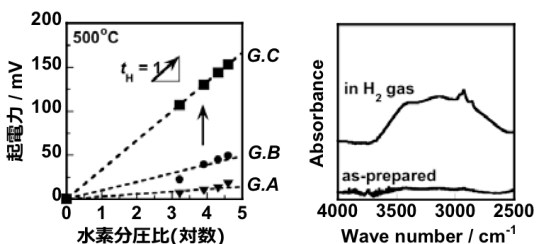


図 1(左). 水素分圧と起電力の関係 図 2(右) 水素処理前後の FT-IR スペクトル

イオン導電率 (σ) は、 $\sigma = \sigma_0 \exp[-(\Delta E + P\Delta V)/RT]$ (σ_0 : 前項因子, P : 圧力, R : 気体定数, T : 絶対温度) で表され、一定での温度可変測定より伝導の活性化エネルギー ΔE が、また T 一定での圧力可変測定より活性化体積 ΔV がそれぞれ求められる。 ΔV はイオンがホッピングにより伝導する際の構造緩和の指標である。そのため、様々なガラスについて ΔE と ΔV の両方を評価することが、プロトン伝導機構を解明し、優れた電解質ガラスを開発する上で必要である。しかしながら、固体電解質では、 ΔV の測定に~数 GPa オーダーの加圧が求められ、アンビルセルなどを用いた超高压装置が必要なため、先駆的に Allen や Samara, Ingram が ΔV 評価の重要性を指摘しているものの、温度を変化することで得られる ΔE に比べて、 ΔV 評価はほとんど行われていない。さらに閉鎖系のアンビルセルでは雰囲気制御できず、水素雰囲気導入されるプ

ロトンの ΔV を評価できない問題がある。

圧子圧入試験では、広い温度域で硬度や弾性率、降伏応力、粘性やガラスの場合は軟化挙動など、一連の力学物性を評価できる。球形圧子では、100 N 程度の荷重でも圧子直下の応力は 0.1~数 GPa に達する。これまで圧子直下の応力場の複雑さなどから、精度の高い応力の算出は困難だったが、逆井らの提唱する圧子力学の確立により、圧子近傍の応力解析も可能である。この圧子圧入試験下でインピーダンスを評価することができれば、ガラスの粘弾性挙動のみならず、超高压装置を用いなくてもイオン伝導に関する活性化体積 ΔV を決定することが可能になると考えた。

2. 研究の目的

本研究では、圧子圧入を利用した GPa 級超高压インピーダンス測定装置の開発および測定手法の確立を目的とした。また様々なガラスについて ΔV を測定し、プロトン注入量との相関を調べることを第二の目的とした。

3. 研究の方法

はじめに活性化体積の値が 2.1 cm³/mol と報告されているイットリアをドープしたジルコニアを対象に、実験装置の作製と検証を行った。10 mol% YSZ (TZ-10Y, TOSHO 製) を 1500°C で焼成・研磨した試料を測定対象に用いた。図 3 に作製した装置の概略図を示す。ロードセル(2)およびレーザー変位計(8)により、荷重と押し込み深さをモニタし、押し込み深さはピエゾアクチュエーター(1)により制御した。硬度および耐熱性に優れるインコネル 625 を用いて球形圧子(先端曲率半径 $R = 0.35 \sim 1.0$)を作製した。試料部は電気炉により 700°C 程度まで加熱できるようにした。

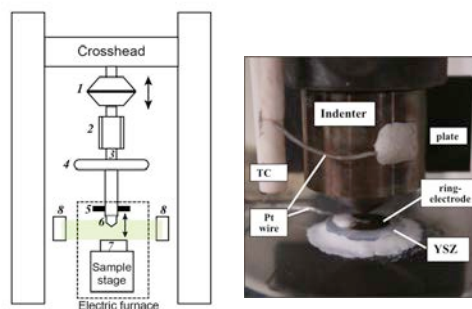


図 3. (左) 作製した装置および(右)圧子近傍写真

LabVIEW ソフトの PID 機能を利用して、荷重を任意に制御できるようにして、所定荷重に一定時間保持している間にインピーダンスを LCR メーターを用いて評価した(測定

周波数 20 kHz ~ 1 Hz)。図 4 に使用したリング電極の概略図を示す。

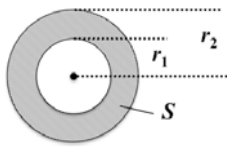


図 4. リング電極作製用に使用したスパッタマスクの概略図

圧子とリング電極間距離との関係を調査する目的で、リング内径(r_1)を 0.6~1.24 まで変化させた。またリング電極の面積 S は $25.9 \pm 0.1 \text{ mm}^2$ に収まるように r_2 をそれぞれ決定した。

4. 研究成果

(1) 鋭角圧子による観察

作製した装置の精度を確認する目的で、既に結果が報告されているダイヤモンド製のバーコビッチ圧子を用いて、YSZ を対象に圧子圧入試験を行った。最大圧入荷重を 5 から 20 N まで変化させたときの荷重-変位($p-h$)曲線を図 5 に示す。全ての荷重において $p-h$ 曲線は理論曲線(実線と白抜きで表示)に重なっており、マイヤー硬度(11 GPa)や相対残留深さ(0.63)は既報と等しい値であった。装置の可動部や梁、コネクタ部などの変位やコンプライアンス成分は考慮・補正の必要が無いと考えられる。またロードセル直下に水冷板を挿入して電気炉からの熱を遮ることで、温度を上昇させても再現性よくデータが取得可能であることを確認した。

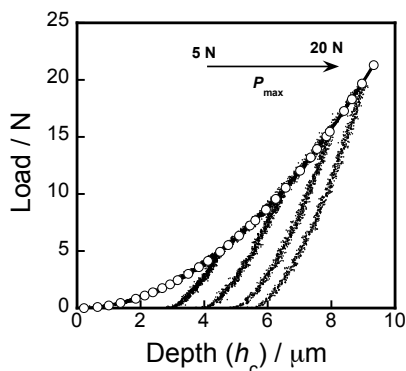


図 5. バーコビッチ圧子(ダイヤモンド製)を用いて測定した YSZ の $p-h$ 曲線

(2) YSZ の活性化体積評価

500°C において球形圧子(インコネル製)を用いて測定した $p-h$ 曲線を図 6 に示す。荷重

時と除荷時の曲線は互いに重なっており、このことからこの温度において YSZ は弾性変形していると判断した。また試験前後の光学顕微鏡観察より、圧子および YSZ にクラックなどは見られなかった。

得られたデータを Hertz モデル($P = 4/3 E^* R^{1/2} h^{3/2}$)を用いて解析した。ここで E^* , R および h はそれぞれ合成弾性率、圧子曲率半径および圧入深さを示す。フィッティングにより $E^* = 99 \text{ GPa}$ が得られ、この値は YSZ およびインコネルの弾性率とポアソン比より計算した値に一致した。

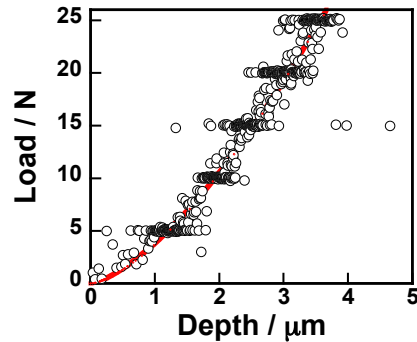


図 6. 球形圧子(インコネル製)を用いて測定した YSZ の $p-h$ 曲線(測定温度: 500°C)

圧子直下に発生する応力は圧子の接触半径(a_c)、圧入深さ(h)および荷重(P)より以下の方法で求めた。

$$a_c = (R'h)^{1/2}, \quad P_m = P / \pi a_c^2$$

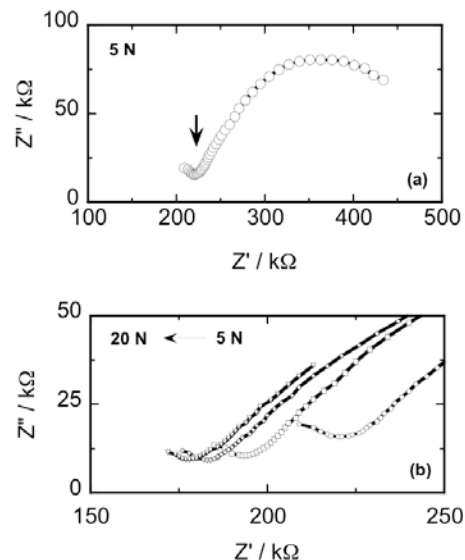


図 7. 500°C における Cole-Cole プロット(↓で示す抵抗値を導電率の計算に用いた)

また荷重を 5 から 20 N まで 5 N ずつ変化させて測定した Cole-Cole プロットを図 7 に示す。荷重に伴いプロットの円弧は小さくなった。焼結した YSZ を測定対象した場合、粒内、粒界および電極界面の抵抗などが観測され

る。本研究では、**図 7** に下矢印で示すバルク抵抗(粒内+粒界抵抗)と思われる最初の円弧部分を採用して導電率を算出した。本研究では、測定周波数範囲が 20 kHz から 1 Hz と狭かったが、周波数範囲を拡大することで、各成分を分離して計算することも可能になると考えられる。また本研究の電極配置では、導電率は圧子の接触面積およびリング電極面積のいずれによっても変化する。そのため使用した全てのリング電極の電極を設計上、可能な限り一致させた。

図 8 に算出した圧子先端の応力と導電率の関係を示す。両者の間に良好な直線関係が得られ、応力が高くなるにつれて導電率は低下した。傾きから活性化体積は $3.0 \sim 3.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ と求められた。温度上昇に伴い ΔV 値は大きくなり、この傾向はその他のイオン伝導体 ($\alpha\text{-AgI}$) などと同様であった。現在のところ、荷重に伴う導電率の変化量(**図 8** の傾き)は高い再現性で精度よく評価可能であるが、一方で導電率の絶対値については電極が同一平面上に配置されていることから、厳密には電気力線の潜り込み深さなどを考慮する必要がある。本研究では、傾きに注目して ΔV を算出したが、今後は正確な導電率の算出に関しても検証する必要がある。

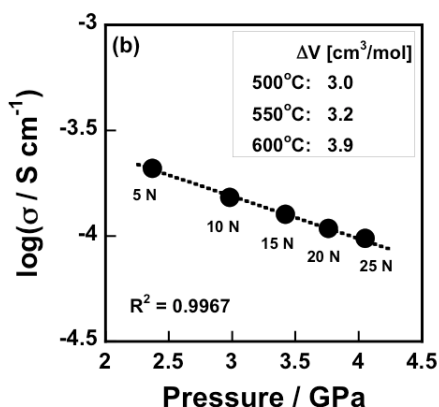


図 8. 応力と導電率の関係

文献(一軸圧縮)では、YSZ の活性化体積は $2.1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ と報告されており、本研究で得られた値は $3.0 \text{ cm}^3/\text{mol}$ とやや大きい。圧子圧入法では、圧子直下の局所領域にのみ高圧場が発生する。この点について、**図 9** を元に次のように考察した。簡単のため、非加圧、加圧領域それぞれの導電率を σ_0 , σ_1 とする。YSZ の ΔV は正の値であり、 $\sigma_1 < \sigma_0$ となる。圧子圧入法では、荷重とともに加圧領域のサイズも大きくなるため、より均一な応力場での測定値に近づくと考えられる。この加圧領域が荷重とともに変化するため、結果として均一応力場で測定した場合と比較して ΔV は大きく見積もられたと考えられる。

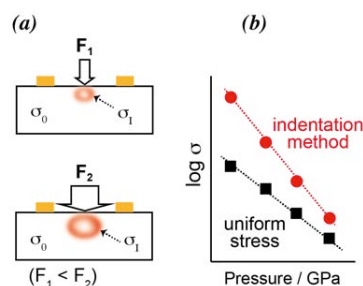


図 9. 圧子圧入により発生する高圧場と応力-導電率の関係

リング電極と圧子間の距離をより短くすることで、 σ_0 の影響を考察した。**図 10** にリング電極の半径と算出した ΔV の関係を示す。リングサイズを小さくすると共に、 ΔV の値がより $2.1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ に近づくことを確認した。

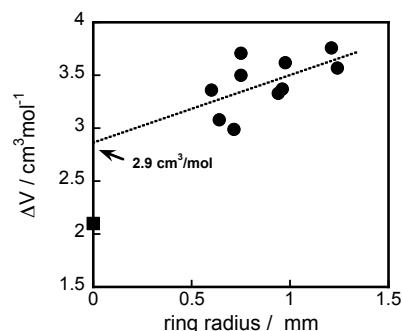


図 10. リング電極のサイズと活性化体積の関係

(3) ガラス試料の高圧インピーダンス測定

初年度に装置設計を開始して、次年度の中盤以降に YSZ を対象とした高圧インピーダンス評価を開始した。また最終年度は、ガラス試料に対する高圧インピーダンス評価を行った。しかしながら、ガラス試料に対しては塑性変形が顕著に表れ、Hertz モデルを適用することができなかった。そのため、圧子直下の応力算出や、圧子の接触面積の精密な決定に至らなかった。室温付近では弾性変形であったが、その場合はイオン導電率が低く、使用した LCR メーターでは抵抗値を測定できなかった。

同様の高圧インピーダンス測定を市販の強化ガラスに対して実施したところ、未強化ガラスの方が強化ガラスよりも 3 倍程度の高い導電率の値を示した。強化ガラスでは表面に高圧力層が形成されている。当該ガラスの ΔV が正であることから、この高圧力層によってイオン伝導が妨げられ、結果として導電率が低下したと考えられる。定性的ではある

が、強化層の状態を導電率から推測することが可能であることを示唆する結果であり、今後は表面の微小クラックの影響なども視野に入れて同様の評価を行う予定である。

(4) 有限要素法を利用した検証

本手法では、圧子先端近傍にのみ局所高圧場が発生し、そのため静水圧条件などと比較して ΔV を過大に見積もることが明らかとなった。有限要素法によって、応力分布を加味して電気抵抗を計算し、実験値と比較した。

図11および図12に圧子近傍の分割メッシュ図と応力-抵抗の関係を示す。図12には実験値を合わせてプロットした。有限要素法により $\Delta V = 2.1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ と仮定した場合の抵抗値は、実測に非常に近い値であった。このことから、図8で得られる直線から算出した ΔV 値は、このような応力分布を加味していないため静水圧条件に比べて過大評価することが確認された。今後このような応力分布を加味したフィッティングを行うことにより、圧子圧入法によって簡便迅速により正確な ΔV を決定可能であると考えられる。また特に1~5 N程度の低荷重時の実験値がフィッティングにより ΔV を見積もる上で重要であることも明らかとなった。

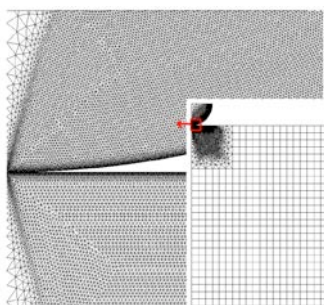


図 11. 有限要素法に用いたメッシュ図

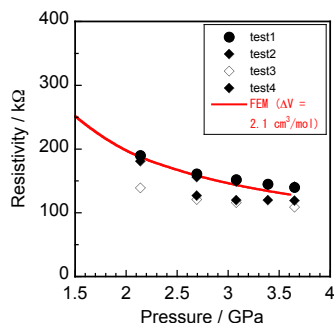


図 12. 応力と電気抵抗の関係

本研究では、球形圧子の圧子圧入時に圧子先端近傍に局所的に発生する高圧場を利用した、新しい高圧インピーダンス測定法について検討した。荷重-変位曲線のフィッティングより材料の弾性率など力学パラメータを

決定すると同時に、インピーダンス測定より活性化体積を求めることができた。圧子直下の局所域にのみ高圧場が発生するため、静水圧条件下で得られる ΔV 値より過大評価する傾向が見られたものの、有限要素法などを取り入れて応力分布を加味することで、より精度の高い ΔV 値の算出が可能であると考えられる。また、ダイヤモンドアンビルセルなどを用いた場合には測定雰囲気を変化させることは難しいが、本手法では例えば水素や酸素分圧を変化させて弾性率や活性化体積を評価することも可能である。当初はガラス電解質に対する活性化体積評価を目標としていたが、塑性変形の影響により、現在のところ精度の高い ΔV 値の決定には至っていない。この点についてはより高抵抗値まで評価できる測定機を導入することで解決すると思われる。引き続き圧子圧入を利用した高圧インピーダンス評価の検証を進めるとともに、マイクロクラックの検出への展開なども検討する予定である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3件)

"High-pressure (GPa) impedance measurements based on an indentation-induced local stress field", Y. Daiko, E. Takahashi, N. Hakiri, H. Muto, A. Matsuda, T. Rouxel, J.-C. Sangleboeuf, A. Mineshige, T. Yazawa, *Solid State Ionics*, **254**, 6-10 (2014).

"Proton conduction in glasses prepared via sol-gel and melting techniques", Y. Daiko, *J. Ceram. Soc. Jpn*, **121**, 539-543 (2013).

"The state of P=O_{nb} non-bridging oxygen and proton incorporation in binary MO·P₂O₅ (M=Ca, Mg) phosphate glasses", Y. Takamatsu, Y. Daiko, S. Kohara, K. Suzuya, A. Mineshige, T. Yazawa, *Solid State Ionics*, 245-246, 19-23 (2013).

[学会発表] (計 3件)

1. 第53回ガラスおよびフォトンクス材料討論会 北海道大学, 圧子圧入時の局所高圧場を利用した新規インピーダンス測定法の検討, 平成24年10月25日(木)~10月26日

2. 日本セラミックス協会 2013年年会, 東京工業大学, インデンテーション法によるGPa級高圧インピーダンス測定, 平成25年3月17日(日)~3月19日(火)

3. ISETS'13, 名古屋大学, The activation volume of Yttria-stabilized zirconia estimated utilizing indentation-induced local stress field, 平成25年12月14日(土)

6. 研究組織

(1)研究代表者

大幸裕介 ()

研究者番号 : 70514404