

プロトン伝導性リン酸ガラス-セラミックスの構造評価と電気伝導特性

環境システム学専攻 大友研究室 47-136673 門田 稔 (指導教員 大友 順一郎 准教授)

Keywords : glass ceramics , proton conductor , sol-gel method , fuel cell

1. 緒言 燃料電池は非常に発電効率が高く、次世代の高効率分散型電源として期待されている。特に固体酸化物形燃料電池(SOFC)はその発電効率の高さから注目されているが、高温作動に起因する材料劣化や耐久性の改善が必要である。本研究では、400~600℃の中温域で作動可能な燃料電池への適用を見据えた、プロトン伝導性無機固体電解質の開発に着目した。中温域で作動することによって、耐久性の向上が期待でき、プロトン伝導性に起因して、ネルンスト損失の低減が可能である。したがって、SOFCと同等以上の発電効率が見込まれる。プロトン伝導性電解質材料としてリン酸ガラスが提案されている^[1]。本研究ではさらに、ガラス-セラミックスに着目した。当研究室の先行研究^[2]において、リン酸ガラス試料に熱処理を施すことでリン酸ガラス-セラミックスを作製し、構造制御を行うことで導電率が大幅に向上することを報告している。その機構として、リチウムイオン伝導体では、結晶-非結晶界面において高伝導層を形成していること(界面効果)が指摘されている^[3]。しかし、リン酸ガラスにおけるイオン伝導機構は非架橋酸素を介したプロトンのホッピング伝導であり、界面効果は未確認である。そこで本研究では、バルクおよび薄膜でガラス-セラミックスを作製し、形態観察を行うことで、ガラス-セラミックスの微構造とプロトン伝導特性の相関をより詳細に検討することを試みた。

2. 研究目的・方針 ガラス-セラミックスは適切に構造制御を行うことで、ガラスやセラミックスに比べ、特異的に高い導電率を持つことが知られている。そこで本研究では、沈殿法およびゾル-ゲル法を用いて均一な $ZrO_2-P_2O_5$ ガラス、 $TiO_2-P_2O_5$ ガラスを合成し、熱処理により結晶化の制御を試みる(ガラス-セラミックス化)。導電率測定を併せて行うことで、微構造変化がイオン伝導に与える影響について検討を行う。はじめに $ZrO_2-P_2O_5$ ガラス-セラミックスの構造観察を行い、より詳細に観察を行うために、 $TiO_2-P_2O_5$ ガラス-セラミックスを薄膜で作製することで粒界を低減し、構造とプロトン伝導の相関を検討する。

3. 実験方法

3.1 $ZrO_2-P_2O_5$ ガラスの合成(沈殿法) Zr と P の比が 1 対 2 になるように $[CH_3(CH_2)_3O]_4Zr(ZTNB)$ とリン酸(H_3PO_4)を測り取り、2-PrOH 中に分散させた ZTNB にリン酸を滴下し $Zr(HPO_4)_2$ の沈殿を得た。室温で 1~2 週間乾燥させた後、700~1000℃で熱処理を行うことでピロリン酸ジルコニウム(ZrP_2O_7)微粒子の核生成、粒成長を起こしガラス-セラミックスを得た。

3.2 $TiO_2-P_2O_5$ ガラスの合成(ゾル-ゲル法)

3.2.1 Bu-P を用いた検討 Ti と P の比が 1 対 2 になるように $[CH_3(CH_2)_2O]_4Ti(TTIP)$ と Bu-P ($[CH_3(CH_2)_3O]_2P(O)OH/[CH_3(CH_2)_3O]P(O)(OH)_2$)を測り取り、2-PrOH 中で混合させゲル試料を得た。

3.2.2 P₂O₅を用いた検討 Ti と P の比が 1 対 2 になるように 2-メトキシエタノール中に TTIP と酸化リン(P₂O₅)を分散させる。超音波により透明になるまで攪拌しゲル試料を得た。

3.2.3 薄膜作製 3000rpm で回転させた Si 基盤上に 3.2.1 および 3.2.2 で得られたゲル試料を滴下することで薄膜状にし、室温または 90 °C 乾燥および 400~700 °C で熱処理を行うことで、ガラス-セラミックス薄膜を得た。

3.3 キャラクターゼーション 試料のキャラクターゼーションには X 線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)、走査型プローブ顕微鏡(SPM)、ラマン分光法および赤外分光分析(IR)を用いた。

3.4 導電率測定 ZrO₂-P₂O₅ ガラスにおいては試料を粉砕した後ペレット状に加圧成型し、焼結させ Au 電極を塗布し導電率測定用のセルとした。TiO₂-P₂O₅ ガラスにおいては、Si 基盤にあらかじめ Au または Pt 電極を塗布することによって導電率測定用のセルとした。測定にはロジウムで被覆し導電性を持たせた探針を使用した SPM を使い、図 1 に示すような装置で導電率測定を行った。測定雰囲気は 3%加湿 Ar または空気雰囲気下で交流インピーダンス法により導電率測定を行った。

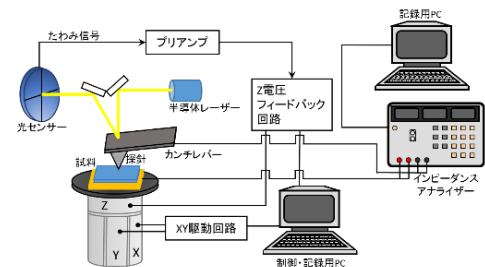


図 1 SPM を用いた導電率測定装置概略図

4. 実験結果と考察

4.1 ZrO₂-P₂O₅ ガラス-セラミックス 当研究室の先行研究において^[4]、ZrO₂-P₂O₅ 試料では結晶化の制御を行うことで導電率が大きく変化することが確認された。図 2 に様々な結晶化度を有する ZrO₂-P₂O₅ 試料の IR 測定結果を示す。XRD や TEM から、試料 A はアモルファスガラス、試料 D は結晶、試料 B,C はガラス-セラミックス試料であることがわかっている。2350 cm⁻¹ 付近のピークは-OH 基由来のものであり^[5]、試料内部におけるプロトン(H⁺)の有無を表している。この結果から、最も高い導電率を示した試料 B は試料内部のプロトン濃度が高く、結晶化の進行した試料 C,D では低いことが判明した。ここで ZrO₂-P₂O₅ 試料において、アモルファス相はリン酸水素ジルコニウム(Zr(HPO₄)₂)、結晶相はピロリン酸ジルコニウム(ZrP₂O₇)であり、構造的に結晶相はプロトン(-OH 基)を持ち得ない。つまり、結晶化の進行とともにプロトン濃度は低下するはずである。しかし一部結晶化の進行した試料 B においてアモルファス試料(A)よりも高いプロトン濃度を示した。試料 B はアモルファス相(Zr(HPO₄)₂)と結晶相(ZrP₂O₇)およびその界面で構成されている。アモルファス相においてプロトン濃度が高くなることは考えられず、結晶相にはプロトンが存在し得ないことを考えると、結晶-非結晶界面においてプロトン濃度が高くなっている可能性が考えられる。以上から、プロトン伝導体においても界面効果が存在する可能性が示唆された。

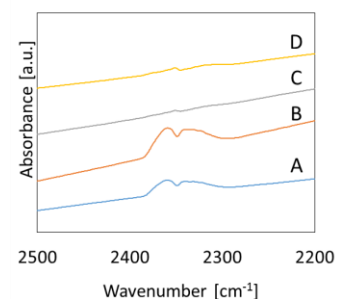


図 2 ZrO₂-P₂O₅ 試料の IR 測定結果

4.2 TiO₂-P₂O₅ ガラス-セラミックス

4.2.1 TiO₂-P₂O₅ ガラス-セラミックスの合成と構造評価(Bu-P を用いた系) ゼル-ゲル法によるガラス合成では、熱処理の際の試料の炭化が大きな問題となる^[6]。図 3 に TTIP と

Bu-P を用いたゾル-ゲル法における反応機構を示す。TTIP の反応性が非常に高く、TTIP 同士の重合が優先的に進み、そのネットワーク中に有機成分がトラップされ炭化の要因になる。そのため、TTIP の反応を抑えること、また、熱処理中の局所における急激な温度上昇を抑えることが炭化防止には重要であると考えられる。基盤の熱伝導度、溶媒量および熱処理条件を最適化することで、炭化を完全に抑制した試料を得た。図 4 に熱処理温度の異なる $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 試料の XRD 測定結果を示す。ピロリン酸チタン(TiP_2O_7)と基盤に電極として塗布した Au のピークが観測された。熱処理温度の低い試料では Au のピークのみ観測され、アモルファス相を形成していることが示唆された。

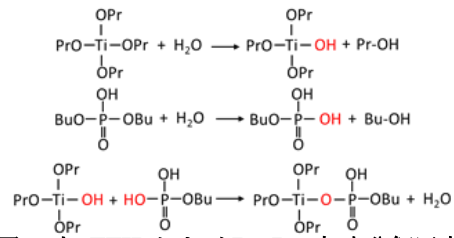


図 3 上: TTIP および Bu-P の加水分解反応
下: 加水分解した TTIP と Bu-P の重合反応

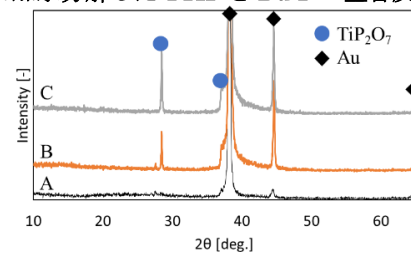


図 4 熱処理温度の異なる試料の XRD 測定結果
(熱処理温度は、(A) 400°C, (B) 600°C, (C) 700°C)

600 °C 以上の熱処理温度の高い試料は TiP_2O_7 のピークが観測され、熱処理温度とともにピーク強度が増加していることから、結晶化の進行が確認された。ラマン分光の測定結果からも 600°C 以上で熱処理した試料のみ TiP_2O_7 の生成が確認された。図 5 に 550 °C で熱処理を施した試料の SPM 観察像を載せる。100 nm 程度の孔が多数存在し、非常に多孔な構造を有していることが確認された。ゾル-ゲル法を利用したガラス合成の際に、有機成分の蒸発が原因で試料が多孔になったと考えられる。

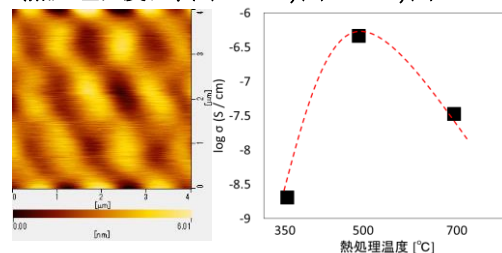


図 5 550 °C 熱処理試料の SPM 観察像

図 6 各試料の 25 °C における導電率

4.2.2 $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 試料の導電率測定 図 6 に熱処理温度の異なる薄膜試料の常温(25 °C)における導電率測定結果を示す。SPM を用いてインピーダンス測定を行ったが、ロジウム被覆シリコン探針を測定試料上に落とすだけでは電極面積が極端に小さく(50 nm × 50 nm 程度)インピーダンスアナライザ内部の抵抗値を測定してしまうため、薄膜試料上にカーボンペーストを塗着してその上に探針を落とし測定を行った。熱処理とともに試料の結晶化が進行し、結晶化に伴い導電率が大きく変化していることが示された。しかし、試料は多孔な形状を有し、薄膜もクラック(亀裂)が多いため、これ以上の検討は難しく、出発物質の検討から均一な薄膜作製を試みた。

4.2.3 $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ ガラス-セラミックスの合成と構造評価(P_2O_5 を用いた系) 図 7 に TTIP と P_2O_5 を用いた系における反応機構を示す。TTIP、 P_2O_5 ともに水で即座に加水分解され図 7 に示す重合反応を生じる。Bu-P を用いた検討と異なり、反応性を考慮する必要がなく炭化が生じにくいと考えられる。また、均一に反応が進行するため、クラックも抑止できる可能性がある。合成条件と熱処理条件を最適化することで、Bu-P を用いた検討で大きな課題となったクラックを完全に抑止した薄膜試料を作製することに成功した。図 8 に熱処理温度の異

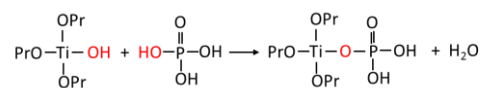


図 7 加水分解された TTIP と P_2O_5 の重合反応

なる薄膜試料のラマン分光測定結果を示す。熱処理温度は A:300 °C、B:400 °C、C:500 °C、D:600 °C、E:700 °Cである。950 cm^{-1} 付近のピークはピロリン酸チタン(TiP_2O_7)の結晶ピークであり^[7]、600 °C以上で熱処理を施した試料においては結晶化が進行していることが確認された。また、300~500 °Cで熱処理を施した試料は結晶のピークが確認できないため、アモルファス相を形成していると考えられる。以上から、熱処理を行うことで結晶化の制御が可能であることが示された。

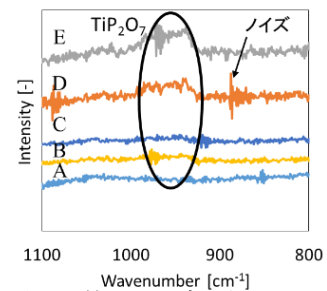


図 8 熱処理温度の異なる試料のラマン分光測定結果

4.2.4 $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 試料の導電率測定 図 9 に熱処理温度の異なる薄膜試料の常温(25 °C)における導電率測定結果を示す。測定は 4.2.2 節と同様に SPM を用いて行った。熱処理温度にともなって大きく導電率が変化していることがわかる。ラマン分光測定の結果から 300~500 °Cで熱処理をした試料はアモルファス試料であると考えられるが、300 °Cで熱処理を施した試料と 400,500 °Cで熱処理を施した試料とでは 2 桁近く導電率に差が生じた。600 °C、700 °Cで熱処理を施した試料の SEM 像を図 10 に示す。

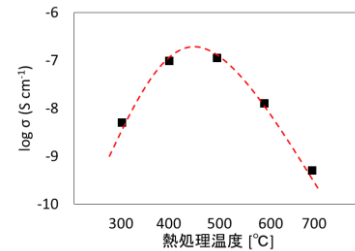


図 9 熱処理温度の異なる試料の 25 °Cにおける導電率測定結果

600 °C以上で熱処理を施した試料は結晶核を生成し、粒成長が進行していることが確認できる。また、TG-DTA 測定結果から P_2O_5 を用いた $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ ガラスの結晶化温度は 500 °C付近であることがわかっている。以上の結果から、

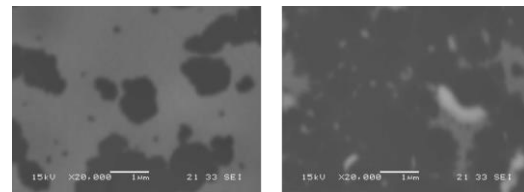


図 10 左: 600 °C、右: 700 °Cで熱処理を施した試料の SEM 像

SEM やラマンでは確認できなかったが、500 °Cで熱処理を施した試料において、微小領域で結晶核が生成していると考えられる。図 11 にそれぞれの試料の IR 測定結果を示す。2350 cm^{-1} 付近のピークは-OH 基に由来するものであり試料内部のプロトン濃度を表している。この結果から、最も高い導電率を示したガラス-セラミックス試料ではプロトン濃度が高いことが示された。つまり $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ ガラス-セラミックスにおいても試料内部のプロトン濃度が導電率に大きく関係している可能性が示された。

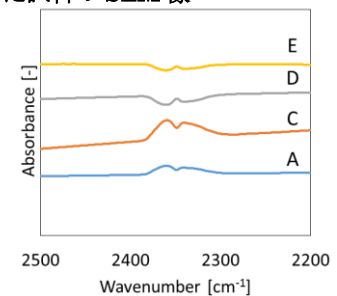


図 11 各試料の IR 測定結果 (熱処理: A:300°C、C:500°C、D:600°C、E:700°C)

5. 結言 $\text{ZrO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ ガラス-セラミックスの検討から、プロトン伝導体においても界面効果の存在が示唆された。 $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ ガラス-セラミックス薄膜の検討から、各種合成条件を最適化することで均一な薄膜を作製することに成功した。また、ガラス-セラミックス化の処理を施すことで試料内部のプロトン濃度が高くなり導電率に寄与した可能性が示された。

【参考文献】 [1] Y. Abe *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 144. [2] 川村ら, 化学工学会第 78 年会, A105 (2013). [3] J. S. Thokchom, B. Kumar, *Journal of Power Source*, **195** (2010) 2870. [4] 門田 稔 東京大学工学部卒業論文 (2013). [5] A. Tang *et al.*, *Materials Research Bulletin* **40** (2005) 55-66. [6] K. Okura *et al.*, *Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan* **14** (2007) 363-368. [7] Gamal A.H. Mekhemer., *Colloids and Surface A* **141** (1998) 227-235.